

**SURFAKTAN
ORTAMDA BAZI AZO GRUBU İÇEREN
BİLEŞİKLERLE ESER DÜZEYLERDE CİVANIN
SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEMLERLE
BELİRLENMESİ
Tuğba CESUR ÇEPKEN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
2010**

**SURFAKTAN ORTAMDA BAZI AZO GRUBU İÇEREN
BİLEŞİKLERLE ESER DÜZEYLERDE CİVANIN
SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEMLE BELİRLENMESİ**

Tuğba CESUR ÇEPKEN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Danışman: Doç. Dr. Ramazan GÜRKAN

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ'NE

Bu çalışma, jürimiz tarafından, Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Mehmet AKÇAY

Üye : Doç. Dr. Ramazan GÜRKAN

Üye : Y. Doç. Dr. Bünyamin KARAGÖZOĞLU

ONAY

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylıyorum.

/ / 2010

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Prof. Dr. Sezai ELAGÖZ

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosunun 05.01.1984 tarihli toplantısında kabul edilen ve daha sonra 30.12.1993 tarihinde C.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğünce hazırlanan ve yayınlanan “Yüksek Lisans ve Doktora tez yazım Kılavuzu” adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.

Bu proje, Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından F-227 numaralı Araştırma Projesi olarak desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	vii
ABSTRACT	ix
TEŞEKKÜR	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Civanın Doğada Bulunuşu ve Kullanım Alanları	1
1.1.1. Kimyası ve Etki Mekanizması	1
1.1.2. Metabolizması	2
1.1.3. Toksik Etkileri.....	2
1.1.4. Civa Zehirlenmeleri.....	2
1.2. Yüzey Aktif Madde Misellerinin Özellikleri ve Etkileri	3
1.2.1. Yüzey aktif madde misellerinin oluşumu.....	3
1.2.2. Misel yapısı ve özellikleri	4
1.2.3. Misel yapı içinde madde çözünürleştirilmesi.....	6
1.2.4. Misellerdeki çözünme bölgeleri	7
1.2.5. Çözünürleştirmeye etki eden faktörler	7
1.2.6. Misellere karşıt iyon bağlanması.....	7
1.2.7. Misel etkilerinin mekanizmaları.....	8
1.3. HSAB (sert-yumuşak asit-baz) Teorisi	10
1.3.1. Teorisi.....	10
1.3.2. Kimyasal sertlik.....	13
1.4. Job's Yöntemi ile Kompleksin Bileşiminin Belirlenmesi	15
2. YÖNTEM VE TEKNİKLER	16
2.1. Kimyasallar ve Enstrümantal Cihazlar	16
2.2. Genel Yöntem	17
2.2.1. Sürfaktan Varlığında Yapılan Çalışmalar	17
2.2.2. Sürfaktan Bulunmayan Durumda Yapılan Çalışmalar	17
2.3. Misel Destekli Spektrofotometrik Ditizon Yöntemi	17

2.4.	Girişim Çalışmaları	18
2.5.	Gerçek Örneklerdeki Civanın Belirlenmesi	19
2.5.1.	Musluk Suyunda Civanın Belirlenmesi.....	19
2.5.2.	Şişelenmiş İçme Suyunda Civanın Belirlenmesi	19
2.5.3.	Yapay Deniz Suyu Örneğinde Civanın Belirlenmesi.....	19
3.	HESAPLAMALAR VE BULGULAR	20
3.1.	Surfaktan seçimi.....	20
3.2.	pH' nin Etkisi	21
3.3.	Tampon Derişiminin Etkisi	22
3.4.	Ligant Derişiminin Etkisi	22
3.5.	CPC Derişiminin Etkisi.....	23
3.6.	İyonik Şiddetin Etkisi.....	24
3.7.	Sıcaklığın Etkisi	25
3.8.	Zamanın Etkisi	26
3.9.	Surfaktan Ortamda Hg ²⁺ Derişiminin Etkisi	27
3.10.	Sulu Ortamda Hg ²⁺ Derişiminin Etkisi	28
3.11.	Job's Yöntemi İle Kompleksin Bileşiminin Belirlenmesi.....	29
3.12.	Kompleks Oluşum Sabitlerinin Hesaplanması.....	30
3.13.	Yöntemin Analitik Uygulamaları.....	33
3.14.	Girişim Çalışmaları	35
3.15.	Yöntemin Gerçek Örneklerle Uygulanabilirliği.....	35
3.16.	Yapay Örneklerde Türleme.....	37
4.	TARTIŞMA VE SONUÇ.....	40
5.	KAYNAKLAR.....	45
6.	ÖZGEÇMİŞ	53

ÖZET

SURFAKTAN ORTAMDA BAZI AZO GRUBU İÇEREN BİLEŞİKLERLE ESER DÜZEYLERDE CİVANIN SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEMLE BELİRLENMESİ

Tuğba CESUR ÇEPKEN

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ramazan GÜRKAN

2010, 53 sayfa

Mevcut tezde, yapay olarak hazırlanmış deniz suyu, musluk suyu ve şişelenmiş içme suyu örneği gibi bazı çevresel su örneklerindeki civanın belirlenmesi için çok basit, duyarlı ve bağıl olarak seçici spektrofotometrik bir yöntem önerilmektedir. Yöntem, pH 9.50 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ tampon çözelti ortamında şelatlandırıcı bir reaktif olan TAC ve katyonik bir surfaktan olan CPC ile Hg(II) iyonlarının koyu turuncu renkli kompleks oluşumuna dayanır. Sulu ortamda 530 nm'de turuncu renkli anyonik $\text{Hg}(\text{OH})_2\text{L}_2^{2-}$ kompleksi $1.34 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 'lik bir soğurma katsayısı ile maksimum absorbans gösterirken, surfaktan ortamda koyu turuncu renkli üçlü $\text{Hg}(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{CPC})_2$ kompleksi, 548 nm'de $4.69 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 'lik bir soğurma katsayısı ile maksimum absorbans göstermektedir. Doğrudan spektrofotometrik yöntemin seçme ve nicelleştirme sınırı 29.650 ve 98.73 ng mL^{-1} iken, surfaktan duyarlı yöntemin seçme ve nicelleştirme sınırı 6.095 ve 20.30 ng mL^{-1} dir. Mevcut analitik sistem sulu surfaktan ortamda yaklaşık olarak 10.0 mg L^{-1} 'ye kadar Beer yasasına uymaktadır. Aynı zamanda, her iki yöntem için 0.001'lik absorbans değişimine dayanan Sandell's duyarlılığı da ölçülmüş ve surfaktan ve sulu ortam için bu değerler 0.0668 ve 0.2338 $\mu\text{g cm}^{-2}$ olarak saptanmıştır. Her iki yöntemin doğruluğu ve kesinliği, her biri 1 mg L^{-1} Hg(II) içeren çözeltiler için on tekrarlı ölçüme dayanan bağıl hata ve bağıl standart sapmayı bulmak suretiyle kontrol edilmiştir. Doğrudan spektrofotometrik yöntemin BH ve BSS değerleri 11.20% ve 4.35%, iken, surfaktan duyarlı yöntemin BH ve BSS değerleri sırasıyla 2.20% ve 3.19% olarak bulunmuştur. Yöntemin analitik uygulaması ve geçerliliği çevresel su örneklerindeki civanın belirlenmesi için 3.0 ve 5.0 mg L^{-1} 'lik standart Hg(II) çözeltilerini örneğe eklemek suretiyle incelenmiştir. Geri kazanım çalışmalarının hem

surfaktan duyarlı mevcut yöntem hem de surfaktan modifiye dithizon yöntemi için oldukça iyi olduğu bulunmuştur. Aynı zamanda, bilinen derişim oranlarında Hg(I) ve Hg(II) içeren karışımlar için türleme çalışması da yapılmıştır. Asidik ortamda aşırı KMnO4 çözeltisi ile Hg(I) iyonlarının ön yükseltgenmesi sonrası, karışımın Hg(I) veya Hg(II) içeriği, regresyon eşitliği aracılığıyla toplam Hg(I)+Hg(II) miktarından Hg(I) veya Hg(II) miktarını çıkarmakla belirlenmiştir. 0.5 mg L⁻¹'den daha düşük derişimler hariç, gerçek analit içerikleri için BSS değerleri 0.31-1.42% arasında değişmektedir.

Anahtar kelimeler: Surfaktan ortam, Spektrofotometri, TAC, Civa (I, II), Türleme, Çevresel su örnekleri

ABSTRACT

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF MERCURY AT TRACE LEVELS BY USING CHELATING COMPOUNDS CONTAINING AZO GROUP IN SURFACTANT MEDIA

Tuğba CESUR ÇEPKEN

Master of Science Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Ramazan GÜRKAN

2010, 53 pages

A very simple, sensitive and relatively selective spectrophotometric method in the present thesis is purposed for the determination of mercury in some artificially prepared seawater samples and environmental water samples such as tap water and the bottled drinking water samples. The method is based on the formation of an orange colored complex species of Hg(II) with 2,2'-thiazoilylazo-p-cresol (TAC) and a cationic surfactant, cetylpyridinium chloride (CPC) at pH 9.5 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ buffer media. The deep orange colored ternary $\text{Hg}(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{CPC})_2$ complex in surfactant medium shows maximum absorbance at 548 nm with molar absorptivity value of $4.69 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, while The orange colored anionic $\text{Hg}(\text{OH})_2\text{L}_2^{2-}$ complex in aqueous medium shows maximum absorbance at 530 nm with molar absorptivity value of $1.34 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. The detection limit and quantification limit of the surfactant sensitized method is 6.095 and 20.30 ng mL^{-1} , while The detection limit and quantification limit of the direct spectrophotometric method is 29.650 and 98.73 ng mL^{-1} . The present analytical system obeys Beer's law approximately up to 10.0 $\mu\text{g Hg(II) mL}^{-1}$ in aqueous surfactant media. Also, the Sandell's sensitivity, which is based on an absorbance change of 0.001, has been measured as 0.0668 $\mu\text{g cm}^{-2}$ in surfactant media while it is measured as 0.2338 $\mu\text{g cm}^{-2}$ in aqueous media. The accuracy and precise of both method were checked by finding relative error and relative standard deviation (RE and RSD, for ten replicate measurements) values for solutions each containing 1.0 $\mu\text{g Hg(II) mL}^{-1}$. The RE and RSD values of the surfactant sensitized method was found to be 2.20% and 3.19%, respectively while the similar values for the direct spectrophotometric method

are 11.20% and 4.35%, respectively. The analytical application and validity of the method have been examined by adding standard Hg(II) ion solutions of 3 and 5 mg L⁻¹ for the determination of mercury in environmental water samples. It was found that their recovery results are highly good for both surfactant sensitized method and surfactant-modified dithizone method. Also, the speciation studies for mixtures containing both Hg(I) and Hg(II) ions at known concentration ratios were made. After Hg(I) ions are pre-oxidized with excess KMnO₄ in acidic media, the Hg(I) or Hg(II) content of mixture was determined by the subtraction of Hg(I) or Hg(II) amount from total Hg(I)+Hg(II) amount by means of regression equation. The RSD value for the actual analyte content has ranged between 0.31 to 1.42% except for lower concentrations than 0.5 mg L⁻¹.

Keywords: Surfactant media, Spectrophotometry, TAC, Mercury (I, II), Speciation, Environmental water samples

TEŞEKKÜR

Bu alıŐma sűresince bilgi ve deneyimlerinden faydalandıđım danıŐman hocam Sayın Do. Dr. Ramazan GŪRKAN' a en iten teŐekkűrlerimi sunarım. Ayrıca tez yazımında bana yardımcı olan ve yűksek lisansım sűresince emeđini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili eŐim H. Alper ÇEPKEN' e ve bugűnlere gelmemde en bűyűk paya sahip olan aileme de en içten teŐekkűrlerimi sunarım.

Tuğba CESUR ÇEPKEN

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Bir küresel iyonik miselin iki boyutlu şematik gösterimi.....	5
Şekil 3.1. $\lambda_{\max} = 548$ nm dalga boyunda CPC varlığında Hg(II) - TAC kompleksinin absorbansına pH etkisi.....	21
Şekil 3.2. $\lambda_{\max} = 548$ nm dalga boyunda CPC varlığında Hg(II) - TAC kompleksinin absorbansına tampon bileşiminin etkisi.....	22
Şekil 3.3. $\lambda_{\max} = 548$ nm dalga boyunda CPC varlığında Hg(II) - TAC kompleksinin absorbansına ligant derişiminin etkisi.....	23
Şekil 3.4. $\lambda_{\max} = 548$ nm dalga boyunda Hg(II) - TAC kompleksinin absorbansına CPC derişiminin etkisi.....	23
Şekil 3.5. $\lambda_{\max} = 548$ nm dalga boyunda CPC varlığında Hg(II) - TAC kompleksinin absorbansına iyonik şiddet etkisi.....	24
Şekil 3.6. $\lambda_{\max} = 530$ nm dalga boyunda sulu ortamda Hg(II) - TAC kompleksinin absorbansına iyonik şiddet etkisi.....	24
Şekil 3.7. $\lambda_{\max} = 548$ nm dalga boyunda CPC varlığında Hg(II) - TAC kompleksinin absorbansına sıcaklığın etkisi.....	25
Şekil 3.8. $\lambda_{\max} = 530$ nm dalga boyunda sulu ortamda Hg(II) - TAC kompleksinin absorbansına sıcaklığın etkisi.....	25
Şekil 3.9. $\lambda_{\max} = 548$ nm dalga boyunda CPC varlığında Hg(II) - TAC kompleksinin absorbansına zamanın etkisi etkisi.....	26
Şekil 3.10. $\lambda_{\max} = 530$ nm dalga boyunda sulu ortamda Hg(II) - TAC kompleksinin absorbansına zamanın etkisi.....	26
Şekil 3.11. $\lambda_{\max} = 548$ nm dalga boyunda CPC varlığında Hg(II) - TAC kompleksinin absorbansına Hg ²⁺ derişiminin etkisi.....	27
Şekil 3.12. $\lambda_{\max} = 548$ nm dalga boyunda CPC varlığında civa için türetilen kalibrasyon eğrisi.....	27
Şekil 3.13. $\lambda_{\max} = 530$ nm dalga boyunda sulu ortamda Hg(II) - TAC kompleksinin absorbansına Hg ²⁺ derişiminin etkisi.....	28
Şekil 3.14. $\lambda_{\max} = 530$ nm dalga boyunda sulu ortamda civa için türetilen kalibrasyon eğrisi.....	28
Şekil 3.15. Job yöntemi ile pH = 9,5' de $\lambda_{\max} = 548$ nm dalga boyunda CPC varlığında Hg(II) - TAC kompleksinin bileşiminin belirlenmesi.....	29

Şekil 3.16. Job yöntemi ile pH = 9,5' de $\lambda_{\max} = 548$ nm dalga boyunda CPC varlığında Hg(II)-TAC-CPC üçlü kompleksinin bileşiminin belirlenmesi..... 30

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Sert ve Yumuşak Asitler ve Bazlar.....	12
Çizelge 1.2. Kimyasal sertlik verileri	14
Çizelge 2.1. Yapay deniz suyu örneği bileşimi	19
Çizelge 3.1. Farklı surfaktan ortamda ve optimum koşullarda Hg(II)-TAC kompleksinin UV-görünür absorpsiyon özellikleri	20
Çizelge 3.2. CPC ortamında ve sulu ortamda hesaplanan kompleks oluşum sabitleri ...	30
Çizelge 3.3. Farklı sıcaklıklar için CPC' li ve sulu ortamda kompleks oluşum sabitleri 31	
Çizelge 3.4. Optimum koşullar altında 548 nm' de CPC varlığında yapılan analiz sonuçları.....	34
Çizelge 3.5. Optimum koşullar altında 530 nm' de sulu ortamda yapılan analiz sonuçları	34
Çizelge 3.6. Sulu ve surfaktan duyarlı spektrofotometrik yöntemin analitik parametreleri	34
Çizelge 3.7. Optimal koşullarda 0,50 mg L ⁻¹ Hg (II) iyonunun misel duyarlı spektrofotometrik belirlenmesinde girişimci iyonların tolerans sınırı.....	35
Çizelge 3.8. Optimum koşullar altında musluk suyu için yapılan analiz sonuçları.....	36
Çizelge 3.9. Optimum koşullar altında markası bilinen şişelenmiş içme suyu için yapılan analiz sonuçları	36
Çizelge 3.10. Optimum koşullar altında markası bilinen şişelenmiş diğer bir içme suyu için yapılan analiz sonuçları	36
Çizelge 3.11. Optimum koşullar altında yapay olarak hazırlanan deniz suyu için yapılan analiz sonuçları	36
Çizelge 3.12. Optimum koşullar altında önerilen surfaktan duyarlı spektrofotometrik yöntem ve modifiye ditizon yöntemi ile bilinen derişim oranlarında Hg(I) ve Hg(II) içeren iki bileşenli karışımlarda ön yükseltgeme sonrası civa türleme sonuçları	39
Çizelge 4.1. Önerilen misel duyarlı spektrofotometrik yöntemin daha önce yayınlanmış bazı spektrofotometrik ve spektroskopik analitik yöntemlerle karşılaştırılması	44

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Cmc	Kritik Miselleşme Derişimi
K_s	Bağlanma Sabiti
SDS	Sodyum dodesilsulfat
HCTAB	Hekzadesil-trimetil amonyum bromür
CPC	Setilpiridinyumklorür
Triton X-100	Oktilfenol poli-(etilenglikol eter)
Triton X-114	Polietilen glikol tersiyer-oktilfenil eter
TAC	2,2-Tiazoilazo-p-kresol
R^2	Regresyon Katsayısı
ϵ_{max}	Molar Absorpsiyon Katsayısı
BSS	Bağıl Standart Sapma

1. GİRİŞ

Civa gerek bir metal olarak gerekse oluşturduğu bileşikler açısından, canlı organizmalar üzerinde toksik etkisi olduğu bilinen bir elementtir. Sanayi alanında, fotoğrafçılıktan dericilik ve boyacılığa kadar birçok yerde kullanılan civadan, ziraat, kimya endüstrisi ve tıp alanlarında da yararlanılmaktadır. Bu nedenle, civalı sanayi atıkları oldukça yaygındır ve civanın çevre kirliliğinde önemli bir payı vardır [1].

1.1. Civanın Doğada Bulunuşu ve Kullanım Alanları

Civa, doğada kısmen serbest olarak ve damlacıklar halinde fakat genellikle kırmızı renkli bir cisim olan civa sülfür (HgS) şeklinde bulunur [2]. Civanın asıl kaynakları, aşınan kayalar, volkanik faaliyetler, doğal enerji formları ve endüstriyel kirliliktir [3]. Bu nedenle civaya hemen her yerde hatta tüm bitki ve hayvan türlerinde, eser miktarda da olsa rastlamak mümkündür [4]. Civa sanayide yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Fotoğrafçılık, dericilik, boyacılık, tekstil gibi birçok alanın yanı sıra kimya ve orman endüstrileri ve ziraat önemli ölçüde civa ve civa bileşikleri ile ilgilenmektedir. Ayrıca, civanın elementer, organik ve inorganik formlarının tıpta da dezenfektan, antiseptik, diüretik, kostik, herbisid, fungusid ve antiparaziter olarak kullanılmaktadır [5]. Civanın sodyum, alüminyum, gümüş, altın ve platin gibi metaller ile amalgam adı verilen alaşımları oluşturabilme özelliğinden diş hekimliğinde diş dolgularının yapımında yararlanılmaktadır [6].

1.1.1. Kimyası ve Etki Mekanizması

Periyodik cetvelin IIB grubunda yer alan civa, oda ısısında sıvı halde bulunan tek ağır metaldir. Civanın elementer formu düşük bir kimyasal etkinliğe sahiptir. Buna karşın civa kükürt kolaylıkla tepkimeye girerek merkaptanları oluşturabilir. Civa bileşikleri düşük yoğunluklarda bile sülfidril grubu içeren enzimleri inaktive edebilir ve bundan dolayı da hücre metabolizması ve fonksiyonlarını etkileyebilirler. Civanın toksik etkilerinin temeli de genel anlamda, civa-kükürt etkileşimine dayandırılmaktadır. Civa, kükürtün yanı sıra fosforil, karboksil, amid ve amin grupları ile de birleşerek hücre membranlarının geçirgenliğini değiştirebilmektedir [7]. Civa bileşiklerinin toksik etkilerini; değişik hücre reseptörlerine olan ilgileri, ayrışabilirlikleri, çözünürlükleri, dağılım ve atılımları gibi çeşitli etkenlerle kimyasal yapıları arasındaki ilişki belirlemektedir [8].

1.1.2. Metabolizması

Cıva ve oluşturduğu bileşiklerin emilim, dağılım ve vücuttan atılımları, metalin kimyasal yapısına bağlı olarak bir hayli değişiklik göstermektedir. Genellikle elementer cıvanın barsak yoluyla emilmediği ve atmosferden sülfid veya oksit formları şeklinde alınan cıvanın da zehirlenme ve orta şiddetli diürece yol açtığı belirtilmiştir. Ancak elementer cıvanın çok miktarda alınmasından sonra belirtilerin ortaya çıkmadığı durumlar da bildirilmiştir. Bununla birlikte, solunan cıva buharı yeterli düzeydeyse, cıva zehirlenmeye neden olacak şekilde hemen oksitlenmektedir. Solunan cıva buharı akciğerleri kısa sürede terk ederken, cıva dokularda büyük bir olasılıkla da merkaptid formunda kademeli olarak birikmektedir. Cıvanın serbest formda bulunduğu bakır amalgamlı diş dolgularından vücuda sürekli olarak eser miktarda cıva girdiği, buna karşın bağlı formda yer aldığı, kalay-gümüş amalgamlı dolgularda pratik olarak bu durumun söz konusu olmadığı bildirilmiştir [9].

Çözünbilir inorganik cıva bileşikleri ağız yoluyla alındığında, dolaşıma kolaylıkla katılmalarına karşın vücuda giren cıvanın çoğu barsakta ve sindirim sistemine ait diğer mukozalarda tutulmaktadır. Kalomel gibi çözünemeyen inorganik cıva bileşikleri ise çözünür ve emilir hale gelebilmek için oksidasyona uğramaktadır. Cıva iyonu kandan dokulara kolayca geçer ve birkaç saatte başta böbrek olmak üzere sırasıyla karaciğer, kan, kemik iliği, dalak, üst solunum yolu mukozaları, barsak mukozaları, deri, tükürük bezleri, kalp, iskelet kası, beyin ve akciğerde bulunur. Cıvanın vücuttan atılımı, emilimin hemen sonrasında esas olarak böbrek ve barsaktan, daha az miktarda da safra ve tükürük yoluyla olmaktadır. Cıvanın inorganik bileşikleri gibi organik bileşiklerinin de emilimi, dağılımı ve vücuttan atılımı bileşiğin kimyasal yapısına göre büyük oranda değişmektedir [10].

1.1.3. Toksik Etkileri

Cıva ve cıva bileşiklerinin bazı enzimlerin etkinliklerini değiştirdikleri, DNA kırılmalarına ve mitokondriyal bozukluklara yol açtıkları teratojenik etkileri ve kromozom anomalileri başta olmak üzere genetik etkileri teşvik ettikleri bildirilmiştir [11].

1.1.4. Cıva Zehirlenmeleri

Cıvaya bağlı zehirlenmeler akut ya da kronik tipte meydana gelmektedir. Akut zehirlenmeler, genellikle ilaç formundaki inorganik cıva bileşiklerinin ağız yoluyla aşırı

dozda alınmalarının bir sonucu olsa da bazen elementer civanın solunmasıyla, organik civa bileşikleri ve civalı merhemlerin lokal uygulanımı ile de oluşabilmektedir [12].

Kronik zehirlenme ise genellikle endüstriyel kaynaklıdır ya da civanın tıbbi amaçlı kullanımıyla ortaya çıkmaktadır [12, 13].

1.2. Yüzey Aktif Madde Misellerinin Özellikleri ve Etkileri

1.2.1. Yüzey aktif madde misellerinin oluşumu

Miseller ampifilik yüzey aktif molekülleri tarafından oluşturulan dinamik koloidal kümelerdir [14]. Böyle moleküller ampifilik karakterdedirler; yani yapılarında hidrofilik ve hidrofobik kısımlar bulunur. Yüzey aktif molekülleri küçük bir polar baş grup ile uzunca bir hidrokarbon zincirinden oluşurlar. Ampifiller baş gruplarının yapısına bağlı olarak iyonik (katyonik, anyonik), zwitteriyonik veya iyonik olmayan olarak adlandırılırlar. Oluşturdukları miseller de yapılarına bağlı olarak benzer şekilde sınıflandırılabilir.

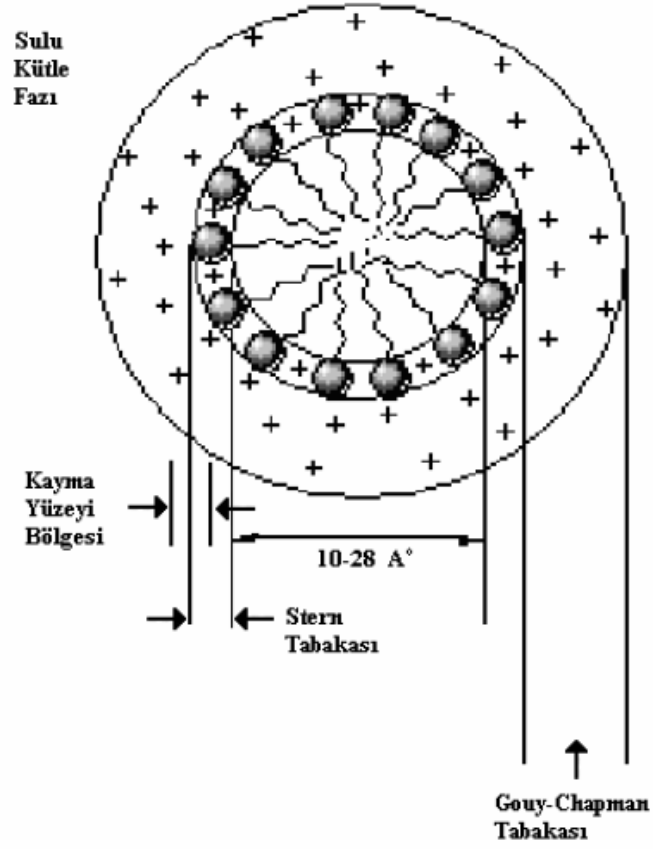
Seyreltik çözeltilerde, ampifilik moleküller ortamda tek moleküller olarak bulunurlar ve böyle çözeltiler ideal fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptirler. Ampifil derişimi artarken, fiziksel ve kimyasal özellikler de ideallikten giderek uzaklaşır ve monomerlerin misel oluşturmak üzere bir araya toplandığı bir derişimde belirgin değişiklikler gösterirler. Bu derişim kritik miselleşme derişimi (CMC) olarak adlandırılır. Deneysel olarak CMC, yüzey aktif madde çözeltisinin uygun bir fiziksel özelliği ile derişimi arasında çizilen grafiğin dönüm noktasından bulunur [15] ve CMC değerleri sıcaklık, hidrokarbon kuyruğunun uzunluğu, karşıt iyonun yapısı, tuz veya organik ilavelerin varlığı gibi farklı faktörlerden etkilenir. Ampifiller belli koşullarda karakteristik CMC değerine sahiptirler. Bununla birlikte; belli bir yüzey aktif madde için farklı yöntemlerle belirlenen CMC değerleri arasında küçük farklar gözlenebilmektedir [16]. Misellerin oluşumu sırasında baş grup itmeleri, hidrofobik çekim kuvvetleri ile iyonik miseller için baş gruplar ve karşıt iyonlar arasındaki çekimlerle dengelenir. Komşu baş grupları arasında hidrojen bağları da oluşabilir [17]. CMC' nin altındaki derişimlerde ortamda iyon çiftleri ya da yüzey aktif moleküllerinin misel öncesi kümeleri bulunabilir. Misellerin kümeleşme sayıları çok sayıda faktörden etkilenir [18]. Miseller oldukça dinamik yapılar olduklarından çözeltideki miseller belirli bir kümeleşme sayısına sahip değildirler ve miseller çözeltide polidisperstirler.

Bir çözücü, yüzey aktif ve miselerde çözünürleşecek bir maddeden oluşan üçlü sistemlerde miselleşme yüzey aktifin karakteristik CMC' sinde gerçekleşmez. Çünkü çözünen madde monomer-misel dengesinde bir değişikliğe yol açar. Bu nedenle; kinetik ifadelerde kullanılacak miselleşme derişimleri reaksiyon koşullarında. Kendiliğinden kümeleşen iki bileşik aynı çözeltide aynı zamanda bulunurlarsa, karşılıklı çözünme sonucunda karışık misel ya da komisel oluşumu gerçekleştirir. Komiseller bazen miselde çözünürleştirilmiş madde veya katalizörlerle de oluşur. Böyle miseller her iki maddenin moleküllerinden oluşurlar. Benzer yükteki iyonik yüzey aktifler ve noniyonik olanlarla iyonik olanlar birbirleri ile belirli oranlarda karışık misel oluştururlar. Ters yüklü yüzey aktifler ise yalnızca belirli oranlarda karışık misel oluşturabilirler[19-21].

1.2.2. Misel yapısı ve özellikleri

Su gibi polar çözücülerde monomerler hidrokarbon kuyrukları miselin merkezinde toplanarak sudan korunacak ve baş grupları polar çözelti içine yani dışa doğru yönlendirilerek misel-su ara yüzeyinde yerleşecek şekilde kümeleşirler[22] (Şekil 2.1). "Normal misel" olarak adlandırılan bu miseller, % 100 H₂SO₄, D₂O ve sol-jel sisteminde olduğu kadar 1,2-dioller ve formamit gibi çözücülerde de oluşabilmektedir [23].

Misel üzerindeki elektriksel yük, etrafındaki elektriksel çift tabakadaki karşıt iyonlar tarafından nötralize edilir. Misel yüzeyine en yakın tabaka Stern tabakası olarak isimlendirilir [24]. Bu tabakada karşıt iyonlar misellere, termal hareketler yapamayacakları ve bir elektrik alanda koloidal misellerle birlikte hareket edecekleri şekilde sıkıca bağlıdır. Geniş ölçüde kabul edilen görüşe göre yüzey aktif moleküllerinin baş grupları da bu tabakada yer alır. Çift tabakanın geri kalan kısmı termal hareketin sonucu olarak bu bölgedeki iyonların çözeltiye difüzyonları nedeniyle Difüzyon tabaka (Gouy - Chapman tabakası) olarak isimlendirilir. Bu tabakada karşıt iyon derişimi misel yüzeyinden olan uzaklıkla üstel olarak azalır [25]. Misel merkezinin çapı yaklaşık olarak amfifilin açık zincir uzunluğuna eşittir ve iç ve dış merkez olarak isimlendirilen iki bölgeden oluşur. Dış merkez yaklaşık olarak ilk dört metilen grubunu içerir. Miselde tanımlanan bir diğer bölge ise, birkaç metilen grubunu ve baş grupları içeren manto tabakasıdır. Hartley modeline göre bir miselin tüm hacmi Stern tabakasının yaklaşık iki katıdır [26].



Şekil 1.1. Bir küresel iyonik miselin iki boyutlu şematik gösterimi

CMC' ye yakın derişimlerde miseller küçük, küresel veya küre benzeri şekillidir. Yüzey aktif derişimi arttıkça miseller büyür ve belli bir derişimden (2. CMC) sonra uzayarak çubuğumsu misellere dönüşürler. Tuz veya inorganik maddelerin varlığı da bu dönüşüme yol açabilir veya ilave maddelerin yapısına bağlı olarak dönüşüm derişimini etkileyebilir. Misel büyüklüğü organik çözücü ilavesiyle ve sıcaklığa bağlı olarak da değişir [27, 28].

Kümler apolar çözücülerde de oluşabilir. Böyle durumlarda yüzey aktif moleküllerinin baş grupları bir polar merkez oluşturmak üzere iç kısımda yerleşir ve hidrokarbon kuyrukları miselin dış kabuğunu oluşturmak üzere çözücü kütlesine doğru yönelirler. Bu yapıdaki miseller " ters" veya "tersinmiş misel" olarak isimlendirilir [29]. Ortamda az miktarda su da bulunursa misellerin merkezinde tutularak bir su havuzu oluşturur ve böyle ters miseller "mikroemülsiyon" olarak da isimlendirilirler [30].

Miselin farklı bölgelerindeki polarite ve su içeriği bu bölgelerdeki reaksiyon hızlarında önemli bir rol oynar. Bir miselin yüzey tabakası, dielektrik sabiti suyunkinden daha düşük olan bir derişik elektrolit çözeltilisine benzer. Misel fazı sudan daha az polardır ve iyonik miseller Stern tabakasında bile saf etil alkole yakın bir polariteye sahiptirler. Misel yüzeyi ya da yakınındaki elektriksel potansiyel kütle fazınıninkinden bir kaç yüz milivolt daha düşüktür. Kümeleşme sayısındaki artış yüzey polaritesinde azalmaya neden olur [31]. Kümeleşmiş moleküllerle monomerler arasında dinamik bir denge vardır. Misellerle kütle çözücüsü arasında su molekülleri ve karşıt iyonlar da değiştirilir. Miseller o kadar hızlı oluşur ve bozunurlar ki monomerlerin kümeleşmesi ve dağılması aynı zamanda gerçekleşir. Bu nedenle misel sınırı terimi keyfidir ve misellerin bazı özelliklerini açıklamak için kullanılır. Miseller dinamik kümeler olduklarından bir misel çözeltilisine kütle etkisi kanunu uygulanabilir [32]. Üçüncü bir bileşen (çözünen) sisteme ilave edildiğinde monomer-misel dengesini etkiler. Ancak çözünenin misellerle çözücü kütlesi arasındaki dağılımı değerlendirilirken miselleri ayrı bir faz olarak değerlendirmek gerekmektedir.

1.2.3. Misel yapı içinde madde çözünürleştirilmesi

Reaksiyonlar üzerindeki misel etkisine yol açan en önemli işlemlerden birisi reaktiflerin misel içinde çözünürleştirilmesidir. Suda çözünmeyen maddelerin sulu miselli çözeltilerde çözünürleştirilmesi veya az çözünen maddelerin çözünürlüğünün artırılması mümkündür. Bu maddeler misellerin hidrokarbon benzeri merkezlerine doğru nüfuz ederek çözünürleşirler [33]. Çözücü molekülleri polar baş gruplardan öteye nüfuz ettikleri için çözücü fazındaki madde hem yüzey aktif moleküllerinin polar olmayan zincirleri ile hem de polar baş grupları ile etkileşebilir. Bu nedenle misel fazının hem polar hem de polar olmayan türlere ilgi duyan ampifilik yapıya sahip olduğu düşünülebilir. Misel merkezi organik faz gibi davranır ve buradaki çözünürleştirme işleminde hidrofobik kuvvetler önemli bir rol oynar. Bu nedenle polar olmayan maddeler organik çözücülerden sulu miselli çözeltilere ekstrakte edilebilirler [34]. Ters misellerin değişik bölgelerinde ise hem miselin hem de maddenin yapısına bağlı olarak polar maddeler çözünürleştirilebilir [35]. Maddelerin misel ortamında çözünürleştirilmesi çözünenin misel ve kütle fazı arasında dinamik bir denge oluşturmasına yol açar. Çözünen madde misellerin içindeki hidratasyon suyunun yerini alır. Misele dahil olan maddeler su ile H bağı oluşturur yani maddeler misel içinde de su

ile temas halindedirler. Genelde çözünenin varlığı hem misel boyutunun artmasına hem de küreselden elipsoide veya çubuğumsuya bir şekil dönüşümüne neden olur, hacimli bir madde misel yapısını bozabilir [36, 37].

1.2.4. Misellerdeki çözünme bölgeleri

Çözünürleştirilen moleküller misellerin polar baş grupları ile etkileşime girerler ve merkeze doğru difüzenirler. Bu moleküller iç merkezde [38], dış merkezde [39], manto tabakasında [40] veya polar baş gruplar arasında [41] yerleşirler. Çözünenin misele bağlanma yerinin belirlenmesinde hem elektrostatik hem de hidrofobik kuvvetler rol oynar. Bu nedenle çözünürleşmenin derecesinin ve çözünenin misel içine difüzenmesinin belirlenmesinde hem amfifilin hem de çözünenin yapısı büyük önem taşır. Birisinin hidrofobluğu artarsa çözünenin birleşme sabiti de artar ve çözünen misel içinde daha derine nüfuz eder [42]. Yüzey aktif baş grubunun boyutundaki artış da çözünenin misel içine nüfuz derinliğini artırır [43]. Eğer çözünen bileşik hem polar hem hidrofobik uç içeriyorsa, polar kısım yüzey aktif moleküllerinin baş gruplarına doğru yönelir, diğer uç ise miselin iç kısmındaki hidrofob kuyruklara katılır. Aromatik anyonların misel-su ara yüzeyine yakın yer aldıkları gözlenmiştir. Yüklü kısımlar su tarafından solvatize olabilecekleri şekilde misel ara yüzeyine yakın yerleşirken, molekülün aromatik kısmı manto tabakasına yerleşir [44, 45].

1.2.5. Çözünürleştirmeye etki eden faktörler

En önemli faktör yüzey aktif maddenin hidrofobluğudur. Misele maddenin bağlanma sabiti (K_s) yüzey aktifin yapısından alkil gruplarının uzunluğunun azalması ile hızla azalacak şekilde etkilenir. K_s değeri maddenin hidrofobikliği ölçüsünde de büyük olur ve misel içinde daha derine difüzenme gerçekleşir. Çözünenin molekül kütlesi, zincir uzunluğu, amfifilin baş grup yapısı, sıcaklık ve ortamda ilave tuzların varlığı K_s ' yi etkileyen diğer faktörlerdir. Çözünecek bileşiğin derişimi ve kütle fazının pH' sı da çözünme miktarını etkiler. İlave tuzlar maddenin yapısına bağlı olarak K_s değerlerinde artma veya azalmaya neden olabilir [46, 47].

1.2.6. Misellere karşıt iyon bağlanması

Miseller kataliz veya inhibisyonda rol oynayan diğer bir önemli işlem de misele karşıt iyon bağlanmasıdır. Miseller baş grupların elektriksel yüküne bağlı olarak reaktif

iyonları çeker ya da iterler. Böylece miseller çözünürleştirilmiş maddelerle reaktif iyonları reaksiyonların hızlandırılacağı ya da yavaşlatılacağı şekilde bir araya getirebilir ya da ayrı tutabilirler. Bazen substratlar da misellere karşıt iyon olarak bağlanırlar. İyonik misellerin baş grupları genellikle yaklaşık olarak % 30 oranında iyonizedir, yani % 70'i Stern tabakasındaki karşıt iyonlar tarafından nötralize edilmiştir. Bununla beraber, misellerin cmc' lerindeki iyonizasyon derecesi için elde edilen deneysel veriler % 10-70 arasındadır. Karşıt iyon bağlanmasının derecesi bazı faktörlere bağlıdır [48]. Karşıt iyonlar baş gruplar ile yalnızca elektrostatik olarak değil aynı zamanda hidrofobik olarak da etkileşir. Halojen iyonları gibi bazı iyonların bağlanmasını hem spesifik hem elektrostatik etkileşimler kontrol ederken SO_4^{2-} iyonları gibi bazı iyonlar büyük ölçüde elektrostatik etkileşimlerle bağlanır. Hem anyonların hem de katyonların misellere olan bağl ilgileri için bazı seriler oluşturulmuştur [49]. Miselli çözeltilerde bir tuz ilave edildiğinde tuzun karşıt iyonu çözeltilerde var olan yüzey aktifin karşıt iyonu ile misellerin baş grupları için yarışır. Bu nedenle baş grup ve karşıt iyonların yapılarına yani karşıt iyonların baş gruplarına olan bağl ilgilerine bağl olarak yer değiştirme gerçekleşebilir [50]. İlave edilen karşıt iyonlar reaktif iyonlar olduğunda, yer değiştirmeden sonra miseller reaksiyon hızı arttırması gözlenir. Tersine, ilave edilen iyonlar inert olduklarında ve reaktif iyonlar yüzey aktif karşıt iyonları olduğunda reaktif iyonları misel yüzeyinden uzaklaştırarak inhibisyona neden olurlar.

1.2.7. Misel etkilerinin mekanizmaları

1.2.7.1. Ayırma ve Deriştirme/Zenginleştirme etkisi

Kinetik incelemeler ve madde çözünürleştirilmesi verilerine göre, deterjanlar reaksiyon hızlarını suyun çözücü özelliklerini değiştirmekten ziyade, maddeyi misel kümesine katarak etkilerler. Yani iki moleküllu reaksiyonların hız arttırımındaki ana faktör reaksiyona giren maddelerin hidrofobik ve elektrostatik etkileşimlerle küçük bir hacimde derişikleştirilmeleridir [51].

Maddenin misel fazına dahil edilmesi onu misellere elektrostatik olarak çekilmiş olan reaktifle yakınlaştırır. Bu nedenle madde çözünürleştirilmesini ve reaktif karşıt iyonların misellere bağlanmasını etkileyen her faktör miselli çözeltilerdeki reaksiyon hızlarını da etkiler. Misele bağlanmış olan madde ile karşıt iyonlar Stern tabakasında reaksiyona girerler. Misellerin substratı çözünürleştirdikleri fakat reaktif iyonları elektrostatik olarak ittikleri veya etkin olarak çekemedikleri durumlarda reaktifler ayrı tutulacaklarından miseller inhibisyona neden olurlar. İnhibisyonun derecesi maddenin

misel içindeki yerleşme konumuna bağlıdır ve misel içinde derinlere yerleştiği ölçüde büyük olur [52].

1.2.7.2. Ortam etkisi

Zenginleştirme etkisinin yanında miseller hem maddenin hem de reaktif iyonun reaktivitesini değiştiren bir ortam etkisi gösterirler. Bu etki kafes, ön yönlendirme, mikroviskozite, polarite ve elektriksel yük etkilerinin bir kombinasyonu ile oluşur.

Miseller iki reaktif türü homojen çözeltilerinden daha uzun bir zaman içinde bir arada tutma kabiliyetindedirler. Bu kafes etkisinin bir sonucu olarak reaksiyon olasılığı ve böylece reaktiviteler artar [53, 54].

Ön yönlendirme etkisi, yani misellerin maddeleri özel yönlendirmeye sahip olacak şekilde çözebilme kabiliyetleri, reaksiyonları kolaylaştıran ve stereo seçimlilik üzerinde kontrol sağlayan en önemli faktörlerden birisidir. Yapılarında elektriksel yük taşıyan gruplar bulunan maddeler misellerdeki zıt yüklü baş gruplarının arasına yüklü grupları misel-su ara yüzeyine yönelecek şekilde yerleşirler. Böylece maddenin reaktif grubu, dolayısıyla madde misel ara yüzeyine elektrostatik çekimle bağlanmış olan reaktif karşıt iyonlarla en kolay reaksiyon vereceği şekilde yönlendirilmiş olur ki bu misellerin iki molekülle reaksiyonların hızlarını arttırmalarında en önemli faktördür [55]. Misel içinde çözüldürülmüş maddeler polarite ve akışkanlık bakımından çözücü kütesinden çok farklı bir mikro çevreye sahip olurlar. Miselin iç kısımlarında dielektrik sabiti kütle fazınınkinden oldukça düşüktür. Misel yüzeyinde ise nisbeten yüksek bir polarite vardır. Bunun sonucunda çözünen maddelerin, çözünürlük, asitlik sabiti, denge sabiti, fotofiziksel özellikler, reaksiyon hızları gibi fizikokimyasal özelliklerinde önemli değişiklikler oluşur.

Misel içindeki mikroviskozite miseli çevreleyen homojen çözücünün viskozitesinden çok daha yüksek olduğu için misellerde çözünürleştirilen madde molekülleri daha az dönme ve öteleme serbestliğine sahip olurlar ve bu onların reaktiviteleri ile ürün ve stereo seçimliliklerine yansır [56]. Misel fazının polaritesinin kütle fazınınkinden yani suyunkinden farklı olması iyonik maddelerin yanında apolar maddelerin de misellerle etkileşime girmelerine ve böylece reaksiyon hızlarının ve dengelerinin değiştirilmesine imkan verir [57]. Elektrostatik veya hidrofobik kuvvetlerle yüzey aktif madde misellerince çözünürleştirilen kompleks oluşturu maddelerin iyonlaşma sabitlerinin değişmesi [58] nedeniyle misel fazında oluşan komplekslerin oluşma dengeleri ve buna bağlı olarak oluşma sabitleri ve stokiyo metrikleri de

değişebilir. Bundan kompleks oluşumuna dayanan analitik yöntemlerin ve ayırma - zenginleştirme yöntemlerinin duyarlılığının artırılmasında yararlanır [59].

HSAB (sert-yumuşak asit-baz) Teorisi

HSAP görüşü, “sert ve yumuşak asitler-bazlar” için her bir sözcüğün baş harflerinden oluşan bir sözcük grubudur. Pearson asit-baz kavramı olarak da bilinen HSAP, komplekslerin kararlılığını, tepkime mekanizmalarını ve çevrim yollarını açıklamak için kimyada yaygın olarak kullanılmaktadır. Kimyasal tür(ler)e sert veya yumuşak ve asit veya baz terimlerini verir. Sert küçük olan, yüksek yük basamağına (yük kriteri esas olarak asitlere uygulanır, daha düşük oranda ise bazlara uygulanır), ve zayıf polarize olabilen türlere uygulanır. Yumuşak ise büyük olan, düşük yük basamağına sahip olan ve kuvvetli polarize olabilen türlere uygulanır [60]. Teori, daha çok kantitatif tanımlamadan ziyade kalitatif bir tanımlamanın kimyasal özellikleri ve tepkimeleri kullanan baskın faktörlerin anlaşılmasında yardımcı olacak konularda kullanılmaktadır. Bu özellikle sertlik ve yumuşaklıkları bakımından ligantların ve geçiş metal iyonlarının bağıl düzenlenmesini belirlemek için pek çok sentez ve karakterizasyona dayanan deneyin yapıldığı geçiş metal kimyasında işlerlik kazanır. HSAP teorisi aynı zamanda metatez tepkimelerinin ürün ya da ara ürünlerini tahmin etmede yararlıdır. Son zamanlarda, hatta patlayıcı maddelerin duyarlılığı ve performansının HSAP teorisine dayanarak da açıklanabildiği gösterilmiştir [61]. Ralp Pearson, HSAP’ın ilkesini 1960’lı yılların başlarında organik ve inorganik tepkime kimyasını birleştirmek için yapılan bir girişim olarak takdim etmiştir [62-65].

1.3.1. Teorisi

Bu teorinin özü, diğer tüm faktörler eşit olmak koşuluyla yumuşak asitlerin yumuşak bazlarla daha hızlı tepkimeye girmeleri ve daha kuvvetli bağlar oluşturmaları; buna karşın sert asitlerin sert bazlarla daha hızlı tepkimeye girmeleri ve daha kuvvetli bağlar oluşturmaları gerçeğinde yatar [65]. Orijinal çalışmanın sınıflandırılması çoğunlukla iki Lewis bazının bir Lewis asidiyle yarışmacı tepkimesi için denge sabitlerinin büyüklüğüne dayandırılmıştır.

Sert asitler ve sert bazlar;

- Küçük atomik/iyonik çap
- Yüksek oksidasyon basamağı

- Düşük polarlanma yeteneği
- Yüksek elektronegativite ve
- Düşük enerjili halde kalma HOMO (bazlar) ve yüksek enerjili halde kalma (asitler) gibi özelliklere sahip olmaya eğilimlidir [65].

Sert asitlere örnekler H^+ , alkali iyonlar, Ti^{4+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , BF_3 verilebilir. Sert bazlara örnekler ise OH^- , F^- , Cl^- , NH_3 , CH_3COO^- , CO_3^{2-} verilebilir. Sert asitler ve sert bazların birbirine affinitesi esas olarak doğası gereği iyoniktir.

Yumuşak asitler ve yumuşak bazlar;

- Büyük atomik/iyonik çap
- Düşük veya sıfır oksidasyon basamağı
- Yüksek polarlanma yeteneği
- Düşük elektronegativite ve
- Yüksek enerjili halde kalma HOMO (bazlar) ve düşük enerjili halde kalma LUMO (asitler) gibi özelliklere sahip olmaya eğilimlidir [65].

Yumuşak asitlere örnekler CH_3Hg^+ , Pt^{2+} , Pd^{2+} , Ag^+ , Au^+ , Hg^{2+} , Hg_2^{2+} , Cd^{2+} ve BH_3 verilebilir. Yumuşak bazlara ise H^- , R_3P , SCN^- ve I^- verilebilir. Yumuşak asit ve bazların birbirine göre affinitesi esas olarak doğası gereği kovalenttir.

Çizelge 1.1. Sert ve Yumuşak Asitler ve Bazlar

Asitler				Bazlar			
Sert		Yumuşak		Sert		Yumuşak	
Hidronyum	H ⁺	Civa	CH ₃ Hg ⁺ , Hg ²⁺ , Hg ₂ ²⁺	Hidroksit	OH ⁻	Hidrit	H ⁻
Alkali metaller	Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺	Platin	Pt ²⁺	Alkoksit	RO ⁻	Tiyolat	RS ⁻
Titanyum	Ti ⁴⁺	Paladyum	Pd ²⁺	Halojenler	F ⁻ , Cl ⁻	Halojenler	I ⁻
Krom	Cr ³⁺ , Cr ⁶⁺	Gümüş	Ag ⁺	Amonyak	NH ₃	Fosfin	PR ₃
Bor triflorür	BF ₃	p- Kloroanilin	Cl- C ₆ H ₅ - NH ₂	Karboksilat	CH ₃ COO ⁻	Tiyosiyanat	SCN ⁻
Karbokasyon	R ₃ C ⁺	Büyük hacimli metaller	M ⁰	Karbonat	CO ₃ ²⁻	Karbonmonoksit	CO
		Altın	Au ⁺	Hidrazin	N ₂ H ₄	Benzen	C ₆ H ₆
		Boran	BH ₃				

Sınır durumlar da belirtilmektedir: sınır durumdaki asitler trimetil boran, kükürt dioksit ve Fe²⁺, Co²⁺, ve Pb²⁺ katyonları. Sınır durumdaki bazlar ise anilin, piridin, azot (N₂) ve azid (N₃⁻), brom (Br₂), nitrat NO₃⁻) ve sülfat (SO₄²⁻) anyonlarıdır. Genel olarak konuşmak gerekirse asitler ve bazlar etkileşirler ve en kararlı etkileşimler sert-sert (inorganik karakter) ve yumuşak-yumuşak (kovalent karakter) uyumlu etkileşimlerdir. Bir bazın yumuşaklığını nicelleştirme girişimi aşağıdaki denge için denge sabitini belirlemekten meydana gelir.



Burada CH₃Hg⁺ (metil-civa) çok yumuşak bir asit ve H⁺ ise bazik B ligandı ile yarışmaya giren sert bir asittir. Teorinin etkinliğini açıklayan bazı örnekler:

- Büyük hacimli metaller yumuşak asitlerdir ve fosfin ve sülfürler gibi yumuşak bazlarla zehirlenir.

- HF, H₂O ve protik çözücüler gibi sert çözücüler florür (F⁻) ve oksijen (O²⁻) anyonları gibi kuvvetli çözücüler analit bazları solvatasyona uğratma eğilimi gösterir. Diğer taraftan aseton ve dimetilsülfoksit gibi dipolar aprotik çözücüler büyük anyonları ve yumuşak bazları solvatasyona uğratma için tercihi yumuşak çözücülerdir.
- Koordinasyon kimyasında yumuşak-yumuşak ve sert-sert etkileşimleri metal merkezleri ve ligantlar arasında mevcuttur.

1.3.2. Kimyasal sertlik

1983 yılında Robert Parr ile birlikte Pearson kalitatif HSAP teorisini sabit bir çekirdek çevresinde elektron sayısındaki değişikliklere göre bir kimyasal sistemin toplam enerjisinin ikinci türeyle orantılı olacak biçimde kantitatif kimyasal sertlik (η) tanımıyla daha da genişletmiştir [67].

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_Z \quad (2)$$

1/2 faktörü keyfidir ve Pearson'un sıkça belirttiği gibi kullanılmaktadır [66]. Kimyasal sertlik için işletimsel bir tanımlama ikinci türe ve üç noktalı bir sınır farkı yaklaşımını uygulamakla elde edilmektedir [10]:

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{E(N+1) - 2E(N) + E(N-1)}{2}, \\ &= \frac{(E(N-1) - E(N)) - (E(N) - E(N+1))}{2}, \\ &= \frac{1}{2}(I - A), \end{aligned} \quad (3)$$

Burada I iyonlaşma potansiyeli ve A elektron affinitesidir. Bu ifade, bir geçiş var olduğunda kimyasal sertliğin, bir kimyasal sistemin band geçişiyle orantılı olduğunu ima eder. Enerjinin elektron sayısına göre birinci türe sistemin kimyasal potansiyeline eşittir,

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_Z, \quad (4)$$

Kimyasal potansiyel için bir işletimsel tanımın aşağıdaki eşitlik yardımıyla birinci dereceden türe bir sınır farkı yaklaşımından elde edilir.

$$\begin{aligned}
\mu &\approx \frac{E(N+1) - E(N-1)}{2}, \\
&= \frac{-(E(N-1) - E(N)) - (E(N) - E(N+1))}{2}, \\
&= -\frac{1}{2}(I + A),
\end{aligned} \tag{5}$$

Bu değer, $\mu = -\chi$ olarak Mullikan skalası üzerindeki elektronegativitenin (χ) negatifine eşittir. Sertlik ve Mullikan elektronegativitesi ise

$$2\eta = \left(\frac{\partial\mu}{\partial N}\right)_Z \approx -\left(\frac{\partial\chi}{\partial N}\right)_Z, \tag{6}$$

eşitliği ile ilişkilendirilmektedir ve bu bağlamda sertlik değişime veya deformasyona direncin bir ölçüsüdür. Benzer biçimde, yumuşaklığın sertliğin tersi olarak tanımlandığı yerde sıfırlık bir değer maksimum yumuşaklığı ifade eder. Sertlik değerlerinin derlenmesinde sadece hidrür anyonu için bu değer sapma gösterir. Orijinal 1983 yılında yayınlanan bir makalede belirtilen başka bir aykırılık ise Tl^+ 'e göre Tl^{3+} 'ün gözlenen daha yüksek sertliğidir [67].

Çizelge 1.2. Kimyasal sertlik verileri

Kımyasal sertlik, eV					
Asitler			Bazlar		
Hidrojen	H^+	Sınırsız	Florür	F^-	7.0
Aluminyum	Al^{3+}	45.8	Amonyak	NH_3	6.8
Lityum	Li^+	35.1	Hidrür	H^-	6.8
Skandiyum	Sc^{3+}	24.6	Karbonmonoksit	CO	6.0
Sodyum	Na^+	21.1	Hidroksil	OH^-	5.6
Lantanyum	La^{3+}	15.4	Cıyanür	CN-	5.3
Çinko	Zn^{2+}	10.8	Fosfan	PH_3	5.0
Karbondioksit	CO_2	10.8	Nitrit	NO_2^-	4.5
Kükürtdioksit	SO_2	5.6	Hidrojen Sülfür	HS-	4.1
İyot	I_2	3.4	Methan	CH_4	4.0

1.4. Job's Yöntemi ile Kompleksin Bileşiminin Belirlenmesi

Bu yöntemde toplam miktarları sabit olan çeşitli molar konsantrasyonlardaki iki reaktifin bir seri çözeltisinin ölçümüne dayanır.

Her bir çözeltinin absorbansı uygun dalga boyunda ölçülür. Eğer hiç tepkime oluşmuyorsa bir reaktifin mol kesrine karşı absorbansı grafiğe geçirilir. Maksimum absorbansın olduğu dalga boyundaki mol oranı reaktiflerin birleşme oranını verir.

2. YÖNTEM VE TEKNİKLER

2.1. Kimyasallar ve Enstrümantal Cihazlar

Kullanılan tüm reaktifler analitik saflıktadır ve analiz süresince çift destile su kullanılmıştır

Civa (II) nitrat Çözeltisi: $\text{HgN}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ' dan 0,1010gram alınarak suda çözüldü ve 100mL' ye tamamlandı.

Sodyum dodesilsülfat (SDS) Çözeltisi: 0,1020 gram SDS alınarak suda çözüldü ve 100 mL' ye tamamlandı.

Hekzadesil-trimetil amonyum bromür (HCTAB) Çözeltisi: HCTAB' den 0,1041 gram alınarak suda çözüldü ve 100 mL' ye tamamlandı.

Triton X-100 Çözeltisi: Triton X-100' den 1mL alınarak suda çözüldü ve 1000 mL' ye tamamlandı. Çözeltide bulanıklık olduğu takdirde ısıtılmıştır.

Triton X-114 Çözeltisi : Triton X-114' den 1mL alınarak suda çözüldü ve 1000 mL' ye tamamlandı. Çözeltide bulanıklık olduğu takdirde ısıtılmıştır.

Setilpiridinyumklorür (CPC) Çözeltisi : 0,1041g. CPC alınarak suda çözüldü ve 100 mL' ye tamamlandı.

2,2-Tiazoilazo-p-kresol (TAC) Çözeltisi : TAC' den 0,1031g. alınarak 30 mL etil alkolde çözüldü ve su ile 100 mL' ye tamamlandı.

Amonyak- Amonyumklorür Tamponunu (0,25 M, pH = 9,5) : 4,95 mL mL derişik NH_3 çözeltisi bir miktar saf suda seyreltildi ve üzerine 0,4815 g katı NH_4Cl eklendi. Karışım çözme sonrası 100 mL' ye saf suyla tamamlandı. Yine istenilen pH' lerdeki tamponu hazırlamak için NH_3 ve NH_4Cl bileşenlerinden uygun miktarlarda karıştırılmış, çözelti pH' si pH metre ile kontrol edilmiştir.

H_2SO_4 Çözeltisi : Derişik H_2SO_4 ten 13,6 mL alınarak saf su ile 250 mL' ye seyreltildi.

Sodyum azit (NaN_3) Çözeltisi : 2,53 gram NaN_3 alınarak suda çözüldü ve 10 mL' ye tamamlandı.

KMnO_4 Çözeltisi : KMnO_4 ' den 1,01 gram alınarak suda çözüldü ve 100 mL' ye seyreltildi.

Ditizon (1,5-Difenil Tiyokarbazon) Çözeltisi : 0,38 M' lik stok çözeltiden 0,5 mL alınarak izoamil alkol ile 1000 mL' ye tamamlandı.

Katyonic girişimcilerin etkilerini incelemek için katyonların nitrat tuzları kullanılmış, anyonik girişimciler için ise anyonların sodyum ve potasyum tuzları kullanılmıştır. Bu tuzlardan istenilen girişimci türün 500–25000 ppm' lik stok çözeltileri hazırlanmış, daha seyreltik çözeltileri de bu stok reaktiflerin ardışık seyreltilmeleri ile hazırlanmıştır.

Tez kapsamında absorpsiyon ölçümleri ve spektrumları için 200-800 nm dalga boyu aralığında Agilent 8453 Uv – Görünür bölge spektrofotometresi kullanılmıştır. pH ölçümleri ise $\pm 0,1$ pH birimlik doğruluğa sahip Sartorius Basic marka pH metre ile yapılmıştır. pH metrenin kalibrasyonu için standart pH= 4.00 , 7.00 , ve 10.00 tampon çözeltileri kullanılmıştır. Tepkime sıcaklığını kontrol etmek için Nüve marka (BM302(s)) harici sıcaklık kontrollü su banyosu kullanılmıştır. Tepkime zamanını izlemek için bir kronometre kullanılmıştır.

2.2. Genel Yöntem

2.2.1. Sürfaktan Varlığında Yapılan Çalışmalar

10 mL' lik bir balonjojeye 0,5 – 20 mg L⁻¹ derişim aralığında Hg²⁺ iyonu içerecek şekilde Hg²⁺ çözeltilisinin bir kısmını, 2 mL 250 mg L⁻¹ TAC çözeltilisi, 1 mL 150 mg L⁻¹ CPC çözeltilisi ve 1 mL 0.25 M pH 9,5 NH₃ / NH₄Cl tampon çözeltilisi aktarıldı. Çift destile su ile 10 mL ye tamamlandı. Aynı yolla hazırlanan Hg(II) katyonu içermeyen reaktif boşuna karşı 1 cm ışık yollu bir kuvartz hücrede $\lambda_{\max} = 548$ nm çalışma dalga boyunda absorbans ölçümleri yapıldı.

2.2.2. Sürfaktan Bulunmayan Durumda Yapılan Çalışmalar

10 mL' lik bir balonjojeye 0,5 – 20 mg L⁻¹ derişim aralığında Hg²⁺ iyonu içerecek şekilde Hg²⁺ çözeltilisinin bir kısmını, 2 mL 250 mgL⁻¹ TAC çözeltilisi ve 1 mL 0.25 M pH 9,5 NH₃ / NH₄Cl tampon çözeltilisi aktarıldı. Çift destile su ile 10 mL ye tamamlandı. Aynı yolla hazırlanan Hg(II) katyonu içermeyen reaktif boşuna karşı 1 cm ışık yollu bir kuvartz hücrede $\lambda_{\max} = 530$ nm çalışma dalga boyunda absorbans ölçümleri yapıldı.

2.3. Misel Destekli Spektrofotometrik Ditizon Yöntemi

10 mL' lik ayarlı bir kaba 0,5 μ g – 100 μ g Hg (II) içeren hafif asidik çözeltilinin 0,1 – 1 mL' si, 5mL 0,6 M SDS ve 1 mL 1 M H₂SO₄ ile karıştırılmış, bu karışıma daha

sonra civaya göre 20- 100 kat ditizon çözeltisinin molar aşırısı (tercihen 1 mL $1,95 \times 10^{-4}$ M) ilave edilmiştir. Karışım daha sonra çift destile suyla çizgiye kadar seyreltilmiştir. Absorbans, benzer bir biçimde hazırlanan reaktif boşuna karşı (civasız) $\lambda_{\max} = 490$ nm' de ölçülmüştür. Bilinmeyen örnekteki Hg(II) içeriği optimum koşullarda hazırlanan kalibrasyon grafiği yada regresyon eşitliği kullanılarak belirlenmiştir.

Ditizon çözeltisi ($1,95 \times 10^{-4}$ M) bilinen hacimde izoamilalkolde difeniltiyokarbon' un gerekli miktarını (%0,005) çözmek suretiyle hazırlanmıştır.

Karışımlarda Hg(I), Hg(II) türlemesinin belirlenmesi 25 mL' lik bir erlene Hg(I) ve Hg(II) karışımının (1:1, 1:5, 1:10, 1:15 oranlarında) uygun kısımları (1-2 mL) alınmıştır. Hg(I)' i Hg(II)' ye yükseltgemek için bu karışıma birkaç damla 1M H₂SO₄ ve 1-2 mL %1(w/v)' lik KMnO₄ çözeltisi eklenmiştir. Daha sonra karışıma 5 mL su ilave edilmiş, kademeli olarak yavaş yavaş çalkalanarak 10-15 dakika süreyle buhar banyosunda ısıtılıp, sonra oda sıcaklığına soğutulmuştur.

Daha sonra yeni hazırlanmış sodyum asit çözeltisinin (2,5 % (w/v)) 3-4 damlası ilave edilmiş ve 2-3 mL su ilavesi ile yavaşça ısıtılmıştır. Gerektiğinde fazla sodyumaziti (NaN₃) uzaklaştırmak için 5 dakika süreyle ısıtma sonrası oda sıcaklığında soğutulmuştur. Tepkime karışımları kantitatif olarak 10 mL' lik ayarlı kaplara edilmiş ve buna 5 mL 0,6 M SDS ilave edilmiştir. Bunu takiben 1mL 1 M H₂SO₄ ve 1mL $1,95 \times 10^{-4}$ M ditizon reaktif çözeltisi eklenmiştir. Kap damıtık su ile çizgiye kadar tamamlanmış, reaktif boşuna karşı 490 nm' de absorbans ölçülmüştür. Toplam civa içeriği kalibrasyon grafiği yardımıyla hesaplanmıştır. Yukarıdaki Hg(I) ve Hg(II) karışımının eşit bir kısmı 10 mL' lik ayarlı bir kaba alınmış, sonra 5 mL 0,6 M SDS ilave edilmiş bunu 1mL 1M H₂SO₄ asit ve 1 mL $1,95 \times 10^{-4}$ M ditizon ilavesi izlemiştir. Benzer biçimde ölçekli kap çift destile su ile çizgiye kadar tamamlanmıştır. Absorbans önceki gibi reaktif boşuna karşı aynı dalga boyunda ölçülmüştür. Civa derişimi kalibrasyon grafiği yardımıyla mg L⁻¹ veya µg L⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bu değer karışımda orijinal olarak mevcut Hg(II)' nin bir ölçüsünü vermiştir. Bu değer karışımda mevcut Hg(I)' i belirlemek için toplam civanın değerinden [68, 69].

2.4. Girişim Çalışmaları

CPC varlığında civa belirlenmesine girişim etkisini incelemek için önerilen yöntemle göre hem civa hem de girişimci katyon ve anyonları içeren çözeltiler ayrı ayrı analiz edilmiştir. Optimal koşullar altında girişimciler tek tek 0,5mgL⁻¹' lik Hg(II) iyonu derişiminin farklı ve artan derişim oranlarında çözeltiliye eklenmiş ve girişimci ionların

etkisi incelenmiştir. Tolerans oranı ölçüm dalga boyunda ($\lambda_{\max} = 548 \text{ nm}$) üçlü kompleksin absorbandında $\pm 5 \%$ lik değişime neden olan girişimci iyon miktarı olarak dikkate alınmıştır.

2.5. Gerçek Örneklerdeki Civanın Belirlenmesi

2.5.1. Musluk Suyunda Civanın Belirlenmesi

10 mL lik balon jöjeye 2 mL 250 mg L⁻¹ TAC, 1 mL 150 mg L⁻¹ CPC çözeltisi ve 1 mL 0.25 M pH 9,5 NH₃ / NH₄Cl tampon çözeltisi eklendi. Final hacimde Hg (II) derişimi 1, 3, 5 mg L⁻¹ olacak şekilde stok çözeltiden Hg(II) çözeltisi eklendi. Musluk suyuyla 10 mL ye tamamlandı ve reaktif boşuna karşı 5 tekrarlı absorband ölçümü yapıldı.

2.5.2. Şişelenmiş İçme Suyunda Civanın Belirlenmesi

10 mL lik balon jöjeye 2 mL 250 mg L⁻¹ TAC, 1 mL 150 mg L⁻¹ CPC çözeltisi ve 1 mL 0.25 M pH 9,5 NH₃ / NH₄Cl tampon çözeltisi eklendi. Final hacimde Hg (II) derişimi 1, 3, 5 mg L⁻¹ olacak şekilde stok çözeltiden Hg(II) çözeltisi eklendi. Şişelenmiş ticari içme suyuyla 10 mL' ye tamamlandı ve reaktif boşuna karşı 5 tekrarlı absorband ölçümü yapıldı.

2.5.3. Yapay Deniz Suyu Örneğinde Civanın Belirlenmesi

Yapay deniz suyu örneği hazırlanırken gerçek deniz suyuunda en çok bulunan iyonlar referans alınarak benzer bir numune hazırlanmaya çalışıldı. Yapay örnek içeriği aşağıdaki Çizelge 2.1 de verildiği gibi oluşturuldu. Deniz suyuındaki civa düzeyi, yöntemin tayin edebileceği sınırın altında olduğu için final çözeltiliye civa derişimi 1, 3, 5 mg L⁻¹ olacak şekilde Hg(II) stok çözeltiden eklenmiş, referans boşuna karşı 5 tekrarlı absorband ölçümü yapılmıştır.

Çizelge 2.1. Yapay deniz suyu örneği bileşimi

İyon	Derişim / mg L ⁻¹
Cl ⁻	1000
Na ⁺	550
HCO ₃ ⁻	25
Mg ²⁺	75
Ca ²⁺	20
Br ⁻	4

3. HESAPLAMALAR VE BULGULAR

3.1. Sürfaktan seçimi

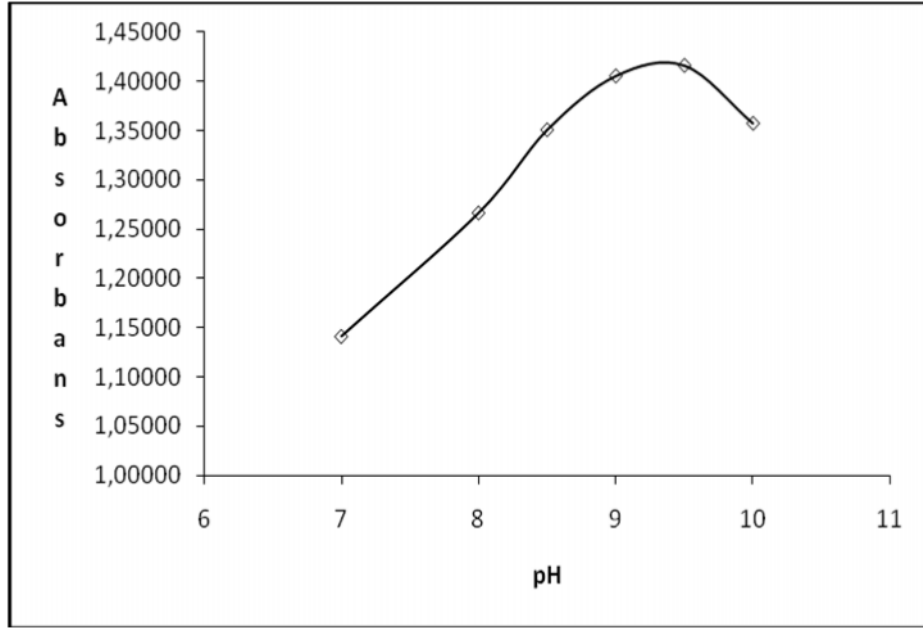
Duyarlılığı iyileştirmek için kompleks oluşum tepkimesine farklı surfaktanların doğası ve etkisi incelenmiştir. Kompleksin absorbansı üzerine surfaktan tipinin etkisini araştırmak için final hacimde aynı derişimde olacak biçimde noniyonik surfaktan olarak Triton X-100 ve Triton X-114, anyonik surfaktan olarak SDS, katyonik surfaktan olarak Hekzadesiltrimetil amonyum bromür ve CPC kullanılmıştır. Elde edilen bulgular Çizelge 3.1’ de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Farklı surfaktan ortamda ve optimum koşullarda Hg(II)-TAC kompleksinin UV-görünür absorpsiyon özellikleri

Surfaktan	Surfaktanın Doğası	Maksimum Soğurma Dalga Boyu $\lambda_{max} / \text{nm}$	Dalga Boyu Kayması $\Delta\lambda / \text{nm}$	Absorbans	Molar Soğurma Katsayısı ($\epsilon_{max} = \text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
TAC	-	430	-	0,0725	$8,93 \times 10^2$
Suda	-	530	-	1.2367	$1,34 \times 10^4$
SDS	Anyonik	539	9	1.3594	$4,07 \times 10^4$
HCTAB	Katyonik	541	11	1.3803	$4,35 \times 10^4$
CPC	Katyonik	548	18	1.4059	$4,69 \times 10^4$
Triton - X 100	Noniyonik	539	9	1.3466	$4,20 \times 10^4$
Triton - X 114	Noniyonik	539	9	1.3639	$4,22 \times 10^4$

3.2. pH' nin Etkisi

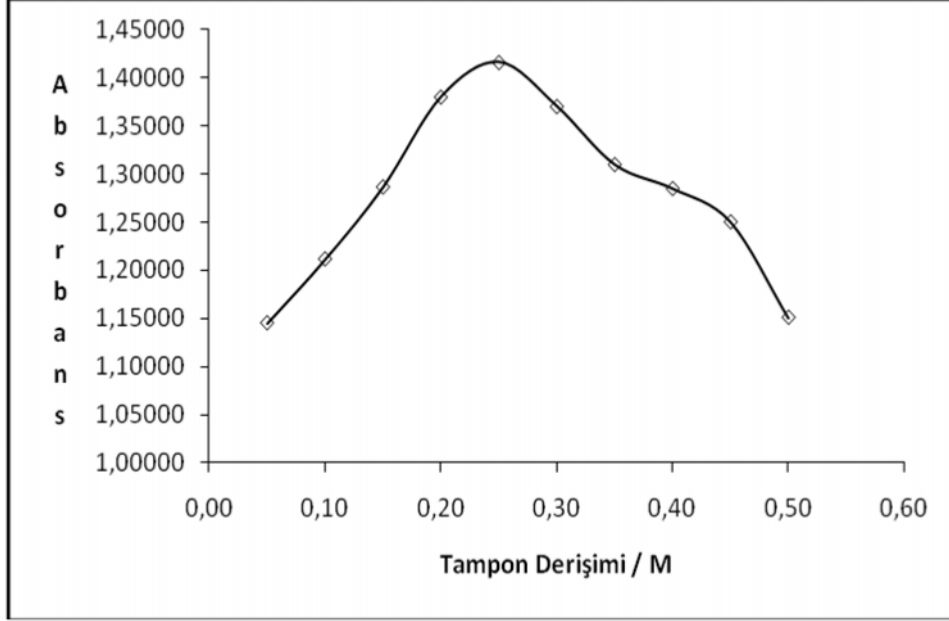
CPC varlığında Hg(II) - TAC sistemine pH etkisi, uygun derişimlerde NaOH ve HCl kullanmak ve pH metre ile izlemek suretiyle 7-10 aralığında incelenmiş ve sistemin pH 9,5 değerinde maksimum bir absorbans gösterdiği bulunmuştur. Bu amaçla farklı tamponlar kullanılmıştır (Fosfat, NH₃/NH₄Cl, borat ve HCO₃⁻/CO₃²⁻ sistemleri). En uygun tamponun maksimum duyarlık veren NH₃/NH₄Cl tamponu olduğuna karar verilmiştir. pH' yi bu değerde kontrol etmek için NH₃ / NH₄Cl tampon çözeltisi kullanılmıştır.



Şekil 3.1. $\lambda_{\max} = 548$ nm dalga boyunda CPC varlığında Hg(II) - TAC kompleksinin absorbansına pH etkisi

3.3. Tampon Derişiminin Etkisi

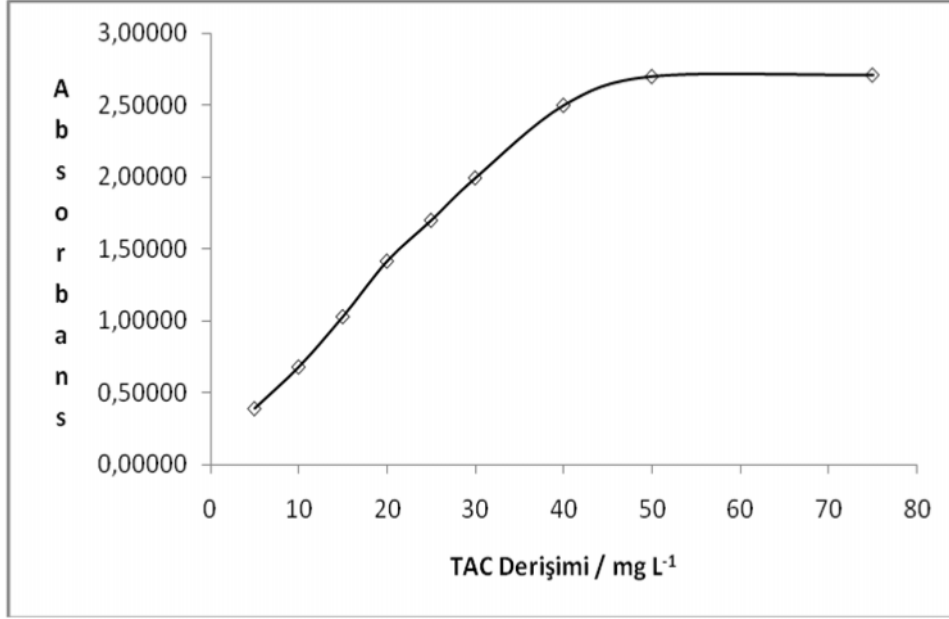
CPC varlığında Hg(II)-TAC sistemine 0,05 – 0,50 M derişim aralığında tampon derişimlerinin etkisi incelenmiş ve 0,25 M derişim değerinde maksimum absorbans elde edilmiştir. 0,25 M tampon derişimi optimal değer olarak seçilmiştir.



Şekil 3.2. $\lambda_{\max} = 548$ nm dalga boyunda CPC varlığında Hg(II) - TAC kompleksinin absorbansına tampon derişiminin etkisi

3.4. Ligant Derişiminin Etkisi

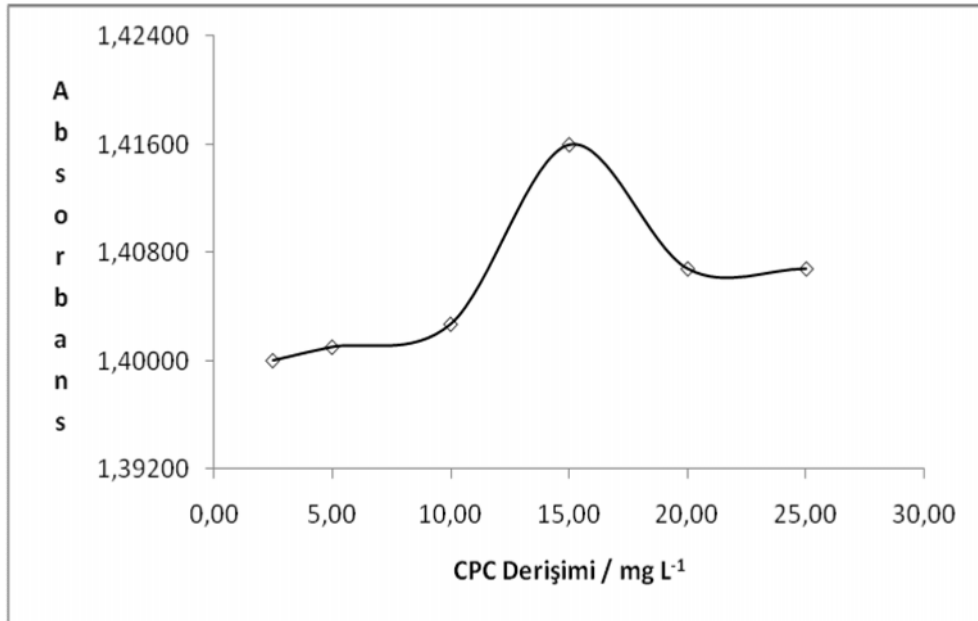
CPC varlığında diğer tüm değişkenler sabit tutularak TAC derişiminin etkisi 5-75 mg L⁻¹ aralığında incelenmiş ve maksimum ve sabit absorbans 50 mg L⁻¹ de elde edilmiştir. 5-50 mg L⁻¹ derişim aralığında, artan TAC derişimiyle absorbansın arttığı, buna karşın daha yüksek derişimlerde absorbansın doygunluk sınırına maksimum bir değerde ulaştığı ve sabit kaldığı gözlenmiştir. Daha sonraki uygulamalar için 50 mgL⁻¹ lik bir ligant derişimi optimum derişim olarak dikkate alınmıştır.



Şekil 3.3. $\lambda_{\max} = 548$ nm dalga boyunda CPC varlığında Hg(II) - TAC kompleksinin absorbansına ligant derişiminin etkisi

3.5. CPC Derişiminin Etkisi

Civanın belirlenmesi üzerine CPC' nin etkisi diğer tüm değişkenler sabit tutularak 2,5 - 25 mg L⁻¹ aralığında incelenmiş maksimum absorbans 15 mg L⁻¹ CPC varlığında elde edilmiştir. Bu değer optimal değer olarak seçilmiştir.

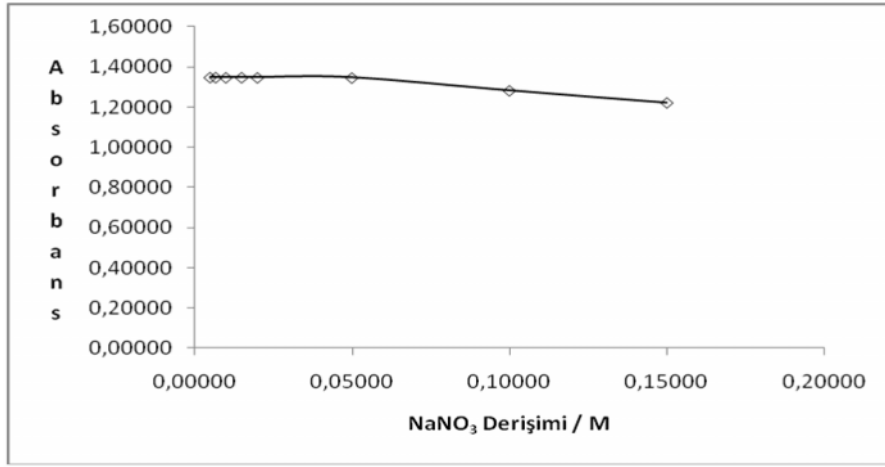


Şekil 3.4. $\lambda_{\max} = 548$ nm dalga boyunda Hg(II) - TAC kompleksinin absorbansına CPC derişiminin etkisi

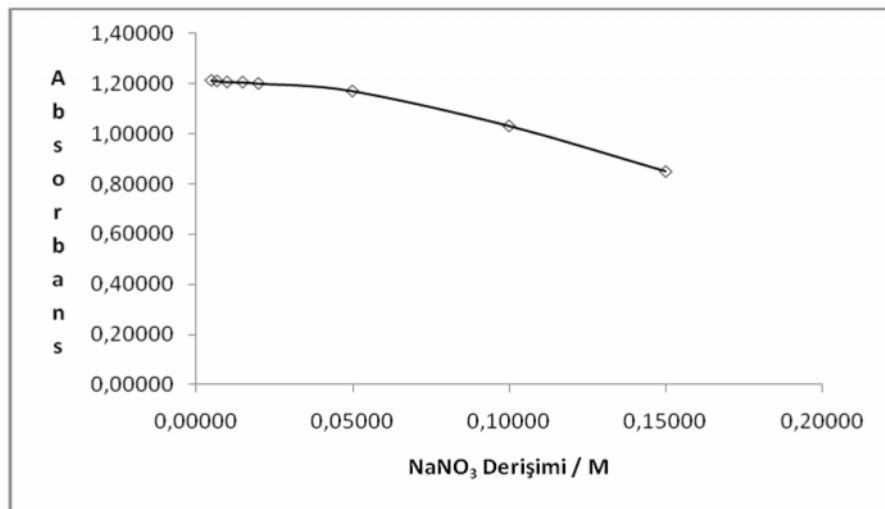
3.6. İyonik Şiddetin Etkisi

Optimum koşullarda CPC varlığında ve sulu ortamda iyonik şiddetin kompleks oluşumu üzerine etkisi incelenmiştir. Diğer tüm değişkenler sabit tutularak NaNO_3 çözeltisi 0,005 – 0,15 M aralığındaki derişimlerde tepkime ortamına eklenmiş ve reaktif boşuna karşı 530 ve 548 nm’ lerde absorban ölçümü yapılmıştır. Elde edilen bulgular Şekil 3.5 ve Şekil 3.6 da hem surfaktanlı hem de surfaktansız ortam için grafiğe geçirilmiştir.

Şekil 3.5 ve 3.6 da görüldüğü gibi surfaktansız ortamda 0,05 M NaNO_3 ilavesinden sonra absorbansta meydana gelen düşüş, surfaktanlı ortamdaki düşüğe göre daha keskin ve daha fazladır. Bu eğilim, surfaktam ortamda oluşan kompleksin kararlılığın yüksek olması ve surfaktanın tuz etkisine karşı yüksek oranda direnç göstermesinin bir sonucudur.



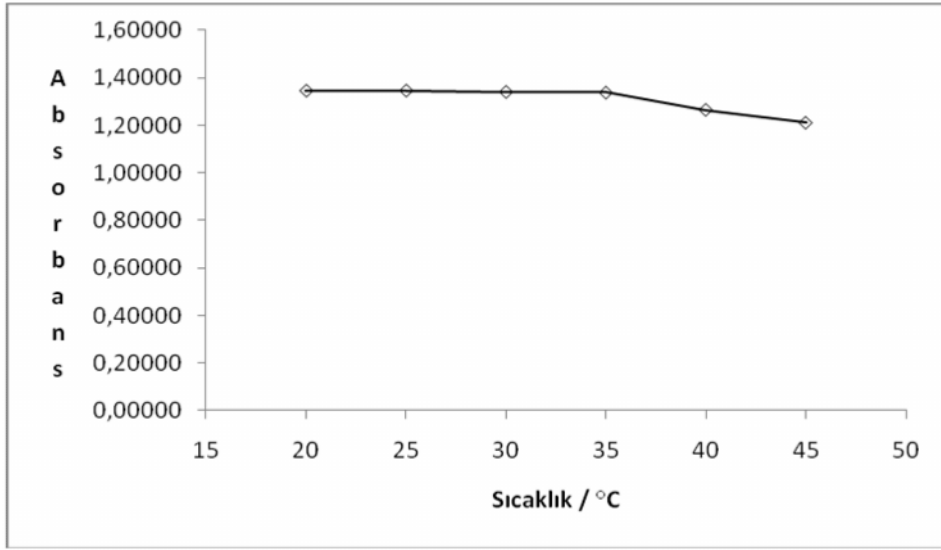
Şekil 3.5. $\lambda_{\text{max}} = 548$ nm dalga boyunda CPC varlığında Hg(II) - TAC kompleksinin absorbanına iyonik şiddet etkisi



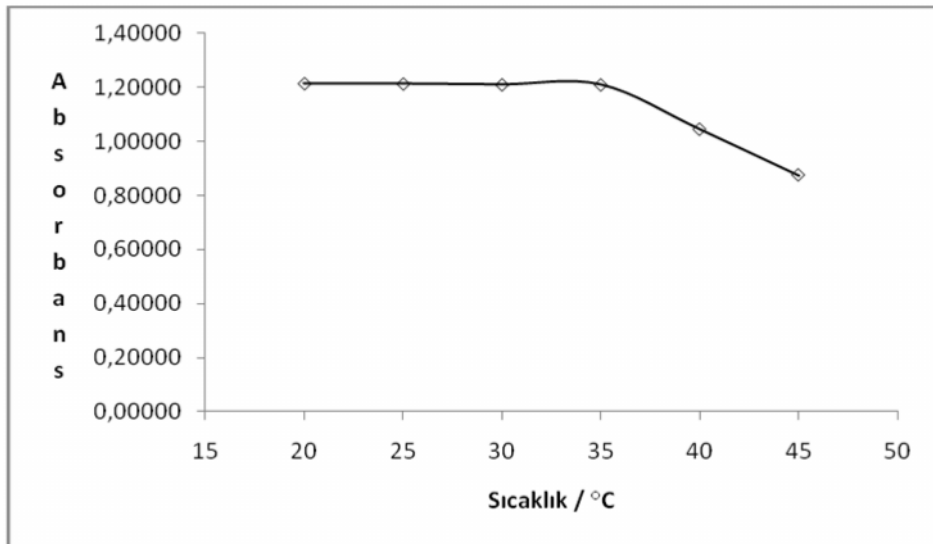
Şekil 3.6. $\lambda_{\text{max}} = 530$ nm dalga boyunda sulu ortamda Hg(II) - TAC kompleksinin absorbanına iyonik şiddet etkisi

3.7. Sıcaklığın Etkisi

CPC varlığında ve sulu ortamda 20-45 °C aralığında sıcaklığın kompleks oluşum tepkimesi üzerine etkisi optimum koşullarda incelenmiştir. Diğer tüm değişkenler sabit tutularak sıcaklık kademeli olarak artırılıp reaktif boşuna karşı absorbans ölçümü yapılmış ve elde edilen bulgular Şekil 3.7 ve 3.8 de gösterilmiştir. Şekil 3.7 ve 3.8 de görüldüğü gibi 35°C ve üzerindeki sıcaklıklarda surfaktansız çözeltinin absorbansındaki düşüşün daha fazla ve keskin olduğu görülmüştür. Bu durum, surfaktan ortamda oluşan üçlü kompleks kararlılığının yani kompleks oluşum sabitinin daha büyük olmasıyla açıklanabilir.



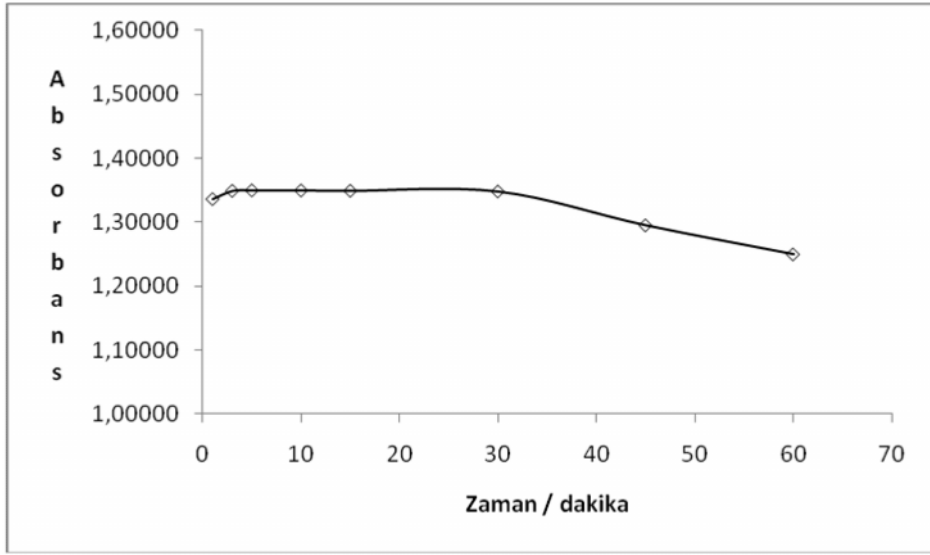
Şekil 3.7. $\lambda_{\max} = 548$ nm dalga boyunda CPC varlığında Hg(II) - TAC kompleksinin absorbansına sıcaklığın etkisi



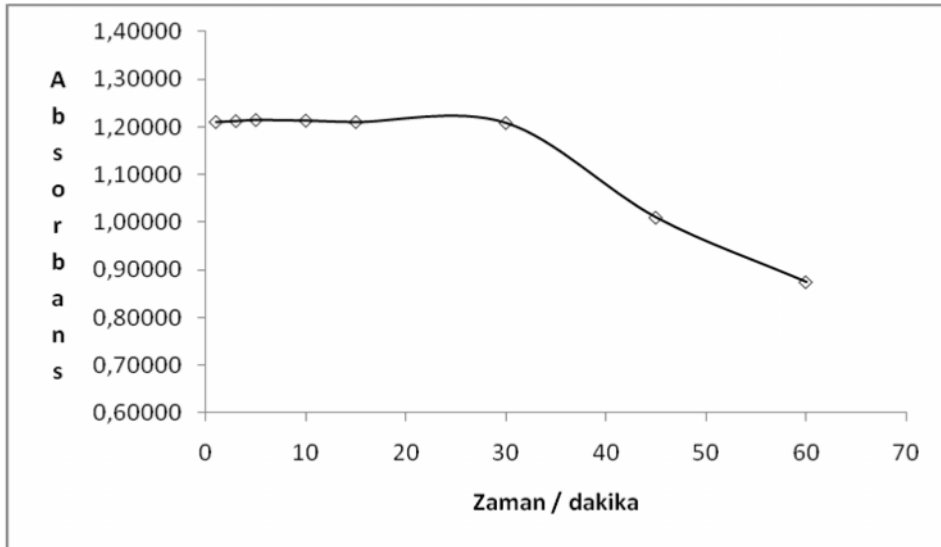
Şekil 3.8. $\lambda_{\max} = 530$ nm dalga boyunda sulu ortamda Hg(II) - TAC kompleksinin absorbansına sıcaklığın etkisi

3.8. Zamanın Etkisi

CPC varlığında ve sulu ortamda kompleks oluşum tepkimesi üzerine zamanın etkisi optimum koşullar altında 1- 60 dakika aralığında incelenmiştir. Her iki yöntem için de 5 – 10 dakika arası uygun zaman aralığı olarak belirlenmiştir. Ancak sulu ortamda 30 dakikalık tepkime zamanı sonrası absorpsiyonun keskin bir eğimle düştüğü gözlenmiştir. Bu durum, sulu ortamda oluşan ikili Hg(II)-TAC kompleksinin zamanla bozunmasının bir sonucu olabilir. Kompleks oluşum dengesinin, serbest Hg(II) iyonları verecek biçimde geri yönde ilerlemesi sonucu ölçüm dalga boyunda absorpsiyonun düşmesiyle açıklanabilir.



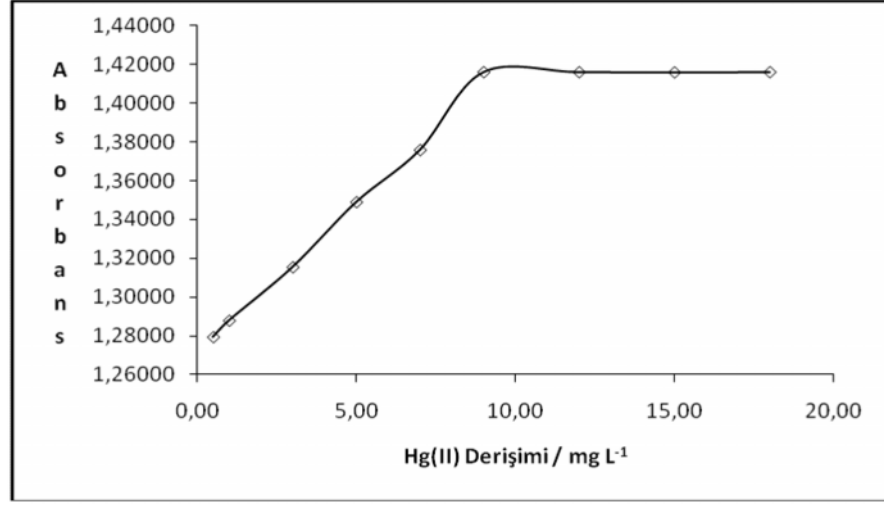
Şekil 3.9. $\lambda_{\max} = 548$ nm dalga boyunda CPC varlığında Hg(II) - TAC kompleksinin absorpsiyonuna zamanın etkisi



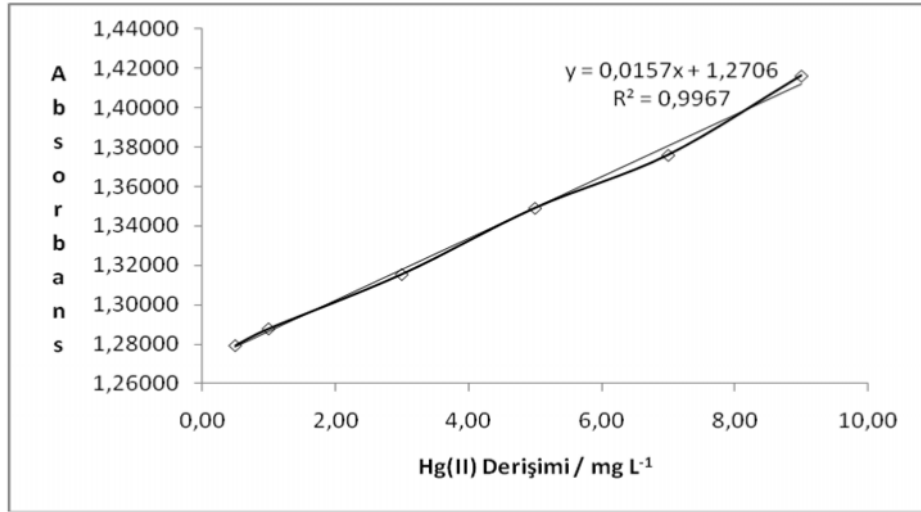
Şekil 3.10. $\lambda_{\max} = 530$ nm dalga boyunda sulu ortamda Hg(II) - TAC kompleksinin absorpsiyonuna zamanın etkisi

3.9. Sürfaktan Ortamda Hg²⁺ Derişiminin Etkisi

CPC varlığında Hg(II)-TAC kompleksi üzerine diğer tüm değişkenler optimum koşullarda sabit tutularak 548 nm’ de civa derişiminin etkisi incelenmiş ve 8 mg L⁻¹ de maksimum ve sabit bir absorbans elde edilmiştir. Doğrusallığın görüldüğü aralık için lineer regresyon analizi yapılmış ve Şekil 3.12 de gösterilmiştir.



Şekil 3.11. $\lambda_{\max} = 548$ nm dalga boyunda CPC varlığında Hg(II) - TAC kompleksinin absorbansına Hg²⁺ derişiminin etkisi

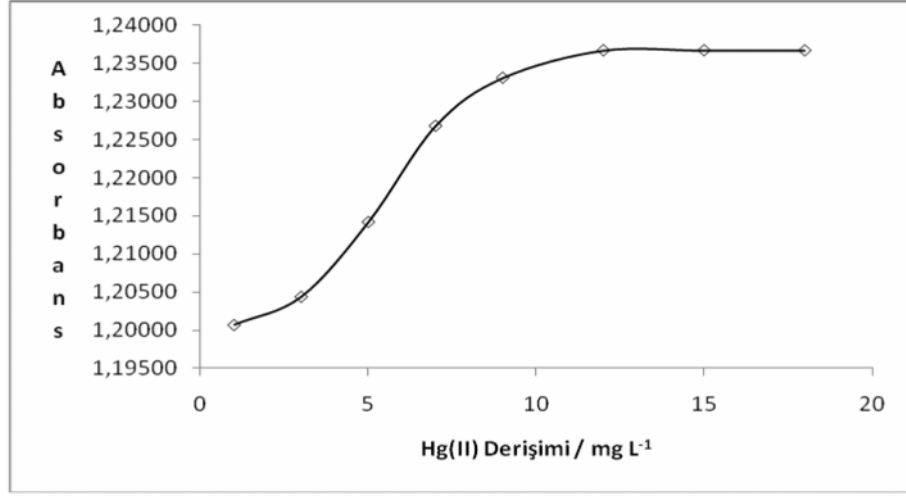


Şekil 3.12. $\lambda_{\max} = 548$ nm dalga boyunda CPC varlığında civa için türetilen kalibrasyon eğrisi

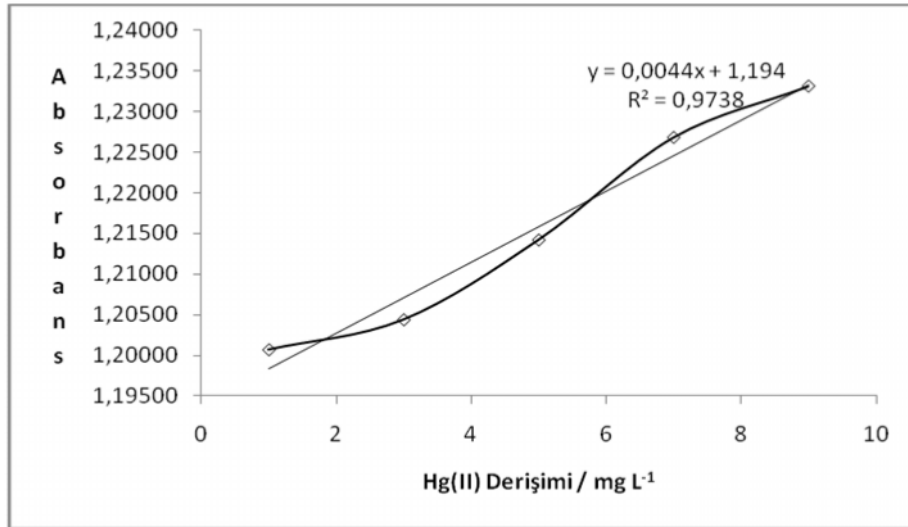
CPC varlığında elde edilen ölçümler sonucunda kalibrasyon eşitliği $y = 0,0157x + 1,2706$ olarak türetilmiştir. Regresyon katsayısı, $R^2 = 0,9967$ olarak bulunmuştur. $A = 0,0157 [\text{Hg(II)}, \text{mgL}^{-1}] + 1,2706$

3.10. Sulu Ortamda Hg²⁺ Derişiminin Etkisi

Sulu ortamda Hg(II) - TAC kompleksi üzerine diğer tüm değişkenler optimum miktarlarda sabit tutularak 530 nm’ de civa derişiminin etkisi incelenmiş ve 12 mgL⁻¹ de maksimum ve sabit bir absorbans elde edilmiştir. Doğrusallığın görüldüğü aralık için lineer regresyon analizi yapılmış ve Şekil 3.14 de gösterilmiştir.



Şekil 3.13. $\lambda_{\max} = 530$ nm dalga boyunda sulu ortamda Hg(II) - TAC kompleksinin absorbansına Hg²⁺ derişiminin etkisi

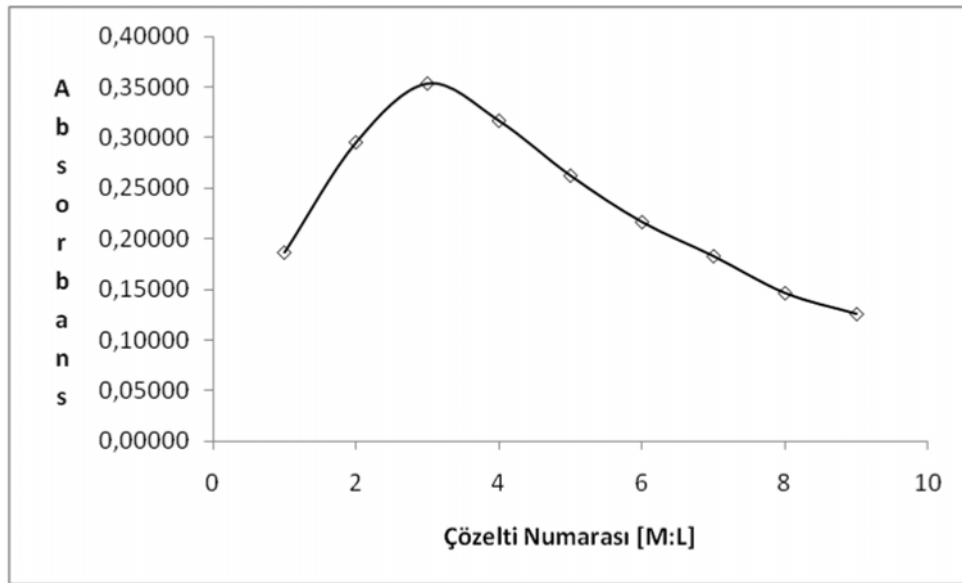


Şekil 3.14. $\lambda_{\max} = 530$ nm dalga boyunda sulu ortamda civa için türetilen kalibrasyon eğrisi

Surfaktan bulunmayan ortamda elde edilen ölçümler sonucunda kalibrasyon eşitliği $y = 0,0044x + 1,194$ olarak türetilmiştir. Regresyon katsayısı, $R^2 = 0,9738$ bulunmuştur. $A = 0,0044 [\text{Hg(II)}, \text{mgL}^{-1}] + 1,194$

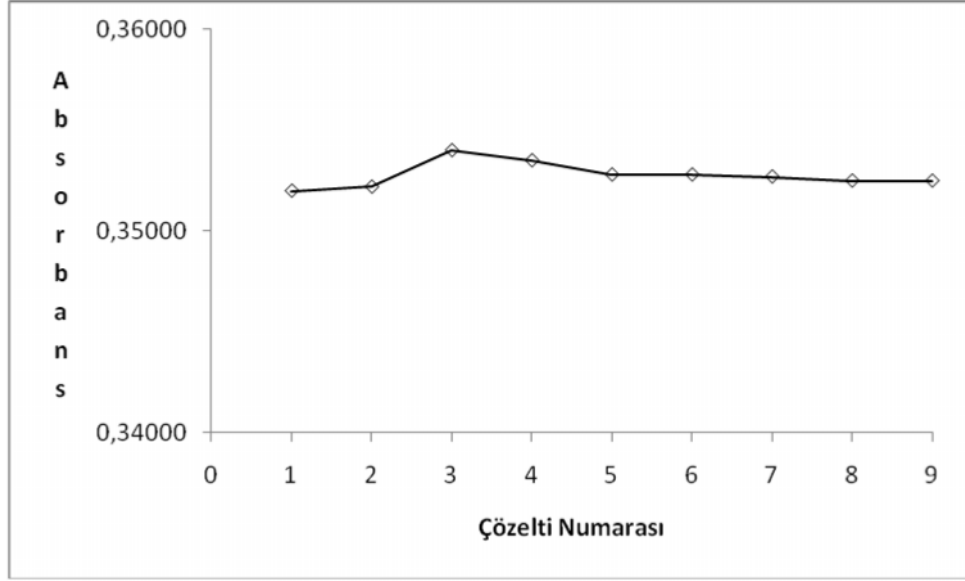
3.11. Job's Yöntemi İle Kompleksin Bileşiminin Belirlenmesi

Hg(II) - TAC kompleksinde Hg(II)' nin TAC ye molar derişim oranı Job's yöntemi ile belirlenmiş ve 1:2 oranı bulunmuş ve Şekil 3.15 te gösterilmiştir. Üçlü kompleksin bileşiminin belirlenmesi için 10 mL' lik final hacim için eş molar derişimde hazırlanan çözeltideki Hg(II) - TAC kompleksi ve CPC oranı değiştirilerek elde edilen bulgular grafiğe geçirilmiş, 1:2 oranı bulunmuş ve üçlü kompleksin bileşiminin 1:2:2 mol oranına sahip bir Hg(II)-TAC-CPC kompleksi olduğu sonucuna varılmış ve Şekil 3.16 da gösterilmiştir.



Çözelti Numarası	1	2	3	4	5	6	7	8	9
M /mL	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ligant / mL	9	8	7	6	5	4	3	2	1

Şekil 3.15. Job yöntemi ile pH = 9,5' de $\lambda_{\max} = 548$ nm dalga boyunda CPC varlığında Hg(II) - TAC kompleksinin bileşiminin belirlenmesi



Çözelti Numarası:	1	2	3	4	5	6	7	8	9
M-L /mL:	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Surfaktan / mL:	9	8	7	6	5	4	3	2	1

Şekil 3.16. Job yöntemi ile pH = 9,5' de $\lambda_{\max} = 548$ nm dalga boyunda CPC varlığında Hg(II)-TAC-CPC üçlü kompleksinin bileşiminin belirlenmesi

3.12. Kompleks Oluşum Sabitlerinin Hesaplanması

Sulu ve surfaktan ortamda sırasıyla 530 nm ve 548 nm ölçüm dalga boyunda 10 kat ligantın aşırısı varlığında 4 farklı civa derişimi için reaktif boşuna karşı absorbans ölçümü yapılmış, Beer yasasının geçerli olduğu denge hesaplamasına dayanan derişim aralığında kompleks oluşum sabitleri belirlenmiş ve Çizelge 3.2 de verilmiştir.

Çizelge 3.2. CPC ortamında ve sulu ortamda hesaplanan kompleks oluşum sabitleri

Hg ²⁺ Derişimi / mg L ⁻¹	CPC Ortamda Kompleks Oluşum Sabiti	Sulu Ortamda Kompleks Oluşum Sabiti
1	8,29 x10 ⁷	2,37 x 10 ⁷
3	8,96 x10 ⁷	2,56 x 10 ⁷
5	10,50 x10 ⁷	3,02 x 10 ⁷
7	11,00 x10 ⁷	3,12 x 10 ⁷
K _{ort}	(9,69 ± 1,27) x10 ⁷	(2,77 ± 0,36) x 10 ⁷

Sulu ve surfaktan ortamda kompleks oluşum tepkimelerinin kendiliğinden olup olmadığı; aşağıdaki eşitlikler dikkate alınmak suretiyle 20, 25, 30, 35 ve 40°C’ de ΔG° , ΔH° , ΔS° değerleri belirtilerek termodinamik olarak incelenmiştir.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_f \quad (7)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (8)$$

$$-RT \ln K_f = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (9)$$

$$\log K_f = -\frac{\Delta H^\circ}{2,303R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{2,303R} \quad (10)$$

Çizelge 3.3. Farklı sıcaklıklar için CPC’ li ve sulu ortamda kompleks oluşum sabitleri

$1/T \times 10^3$	3,411	3,354	3,298	3,245	3,193
$K_{1,f}$ (sulu ortam)	$2,770 \times 10^7$	$2,690 \times 10^7$	$2,630 \times 10^7$	$2,490 \times 10^7$	$2,300 \times 10^7$
$K_{2,f}$ (CPC’ li ortam)	$9,690 \times 10^7$	$9,580 \times 10^7$	$9,390 \times 10^7$	$9,200 \times 10^7$	$8,770 \times 10^7$

En az kareler yöntemi ile sulu ortam için;

$$y = -Ax + B \quad r^2 = -0,9619$$

$$A = 0,354$$

$$B = 6,242$$

$$A = -\Delta H / 2,303R \text{’ den} \quad \Delta H = 1,620 \text{ kal mol}^{-1}$$

$$B = \Delta S / 2,303R \text{’ den} \quad \Delta S = 28,56 \text{ kal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{f,1} \text{ (25}^\circ\text{C için)}$$

$$\Delta G^\circ = -1,01 \times 10^4 \text{ kal mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = -10,1 \text{ kkal mol}^{-1}$$

En az kareler yöntemi ile CPC’ li ortam için;

$$y = -Ax + B \quad r^2 = -0,9585$$

$$A = 0,188$$

$$B = 7,349$$

$$A = -\Delta H / 2,303R' \text{ den}$$

$$\Delta H = 0,860 \text{ kal mol}^{-1}$$

$$B = \Delta S / 2,303R' \text{ den}$$

$$\Delta S = 33,63 \text{ kalmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

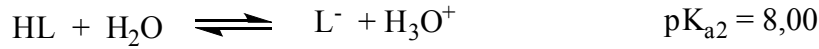
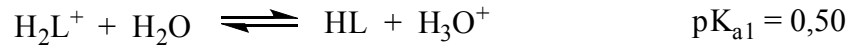
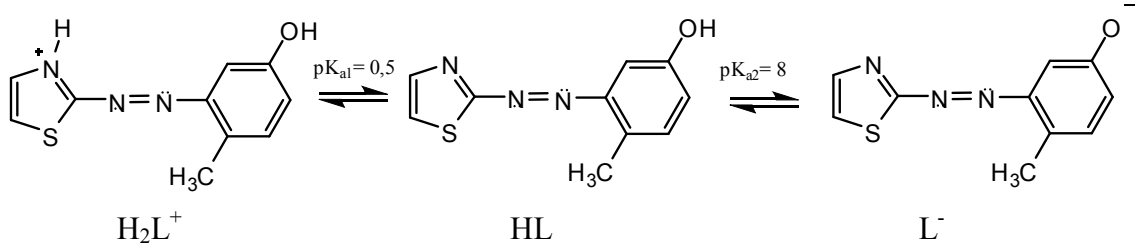
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{2,f} \text{ (25}^\circ\text{C için)}$$

$$\Delta G^\circ = -1,09 \times 10^4 \text{ kal mol}^{-1}$$

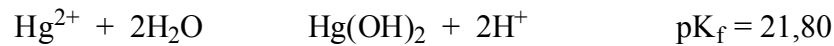
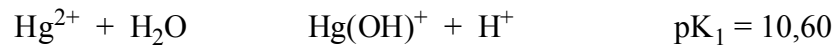
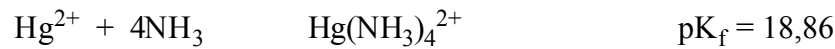
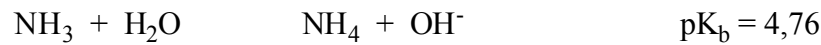
$$\Delta G^\circ = -10,9 \text{ kalmol}^{-1}$$

Bu veriler ışığında, kompleks oluşum tepkimesinin CPC ortamında daha hızlı gerçekleştiği ve tamamlandığı söylenebilir.

Civanın surfaktan duyarlı spektrofotometrik belirlenmesinde seçici şelatlandırıcı reaktif olarak kullanılan TAC' ın pH' ya bağlı asit-baz dengesi aşağıdaki gibidir.



pH = 9,5 NH₃/NH₄Cl tampon ortamda olası asit-baz, kompleksleştirme ve hidroliz dengeleri ise;



Burada K_f ilk iki tepkimenin toplamının bir sonucudur. Yani;

$pK_f = \log \beta_2 = \log K_1 K_2$ ye eşdeğerdir.

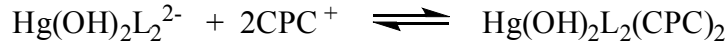
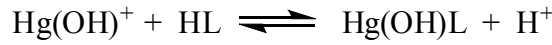
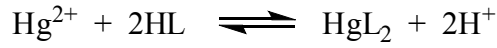
Kompleks oluşum tepkimesine katılan ligant ve Hg(II) iyonlarının çalışma pH'ında bulunma olasılıkları bunların baskın formları ise aşağıdaki gibidir.

pH < 8 ise Hg^{2+} iyonları Hg^{2+} ve $Hg(OH)^+$ halinde,

pH > 8 ise Hg^{2+} iyonları $Hg(OH)_2$ halindedir.

pH > 8 ise Ligant ise L^- anyon formundadır.

Olası Tepkime Mekanizmaları



Hg (II) iyonu yumuşak bir asit olması nedeniyle, Pearson sınıflandırmasına göre yumuşak-yumuşak ve sert-sert uyumu gereğince ligandın yumuşak tarafından, yani hetero S- üzerinden bağlanmayı tercih eder [70]. Ek olarak, Hg(II) iyonlarının d^{10} -orbitaliyle, kükürdün p-orbitallerinin d^{10} pi- etkileşimiyle geri bağlanma üzerinden daha kararlı bağ yapma eğilimine sahiptir. d^{10} konfigürasyonlu olması nedeniyle, Hg(II) iyonlarının TAC ile oluşturduğu kompleks tetrahedral geometride mevcut olmalıdır. tüm bunların sonucunda, Hg(II) iyonlarının sulu ortamda TAC ile 1:2 oranında anyonik tetrahedral bir geometri oluşturması muhtemeldir. Surfaktan varlığında bu anyonik tetrahedral kompleks katyonik CPC ile 1:2:2 oranında iyon çifti kompleksin oluşumuna dayanan oldukça kararlı bir üçlü kompleks vermiştir. Surfaktan duyarlı spektrofotometrik yöntemin temeli bu üçlü kompleksin oluşumuna dayanır.

3.13. Yöntemin Analitik Uygulamaları

Yöntemin analitik uygulanabilirliğini, doğruluğu ve kesinliği bakımından kontrol etmek için yöntem hem CPC' li hem de sulu ortamda bilinen Hg (II) derişimlerine uygulanmıştır. Kalibrasyon aralığına düşen iki ayrı derişim için % 95

güven düzeyinde 5 tekrarlı ölçüm sonucunda bulunan değerler Çizelge 3.4 ve 3.5’ de verilmiştir.

Çizelge 3.4. Optimum koşullar altında 548 nm’ de CPC varlığında yapılan analiz sonuçları

Metal İyon	Eklene Miktar / mgL ⁻¹	*Bulunan Miktar / mg L ⁻¹	% BH	%BSS
Hg (II)	3,00	3,06	2,20	1,72
Hg(II)	5,00	5,09	1,80	2,02

*%95 güven düzeyinde, n=5 tekrarlı ölçüm için ortalama değerdir.

Çizelge 3.5. Optimum koşullar altında 530 nm’ de sulu ortamda yapılan analiz sonuçları

Metal İyon	Eklene Miktar / mgL ⁻¹	*Bulunan Miktar / mg L ⁻¹	% BH	%BSS
Hg (II)	4,00	3,55	11,20	2,18
Hg(II)	6,00	6,31	5,10	5,74

*%95 güven düzeyinde, n=5 tekrarlı ölçüm için ortalama değerdir.

Çizelge 3.6. Sulu ve surfaktan duyarlı spektrofotometrik yöntemin analitik parametreleri

	CPC Ortamında	Sulu Ortamda
Kalibrasyon Eşitliği	$y = 0,0157x + 1,2706$ $A=0,0157[\text{Hg(II), mgL}^{-1}] + 1,2706$	$y = 0,0044x + 1,1940$ $A=0,0044[\text{Hg(II), mgL}^{-1}] + 1,1940$
Regresyon Katsayısı, R²	0,9967	0,9738
Kesinlik	0,0319 ng mL ⁻¹	0,0435 ng mL ⁻¹
Seçme Sınırı (3S_b/m)	6,095 ng mL ⁻¹	29,650 ng mL ⁻¹
Doğruluk	%2,20	%11,20
Analitik Duyarlılık (S_b/m)	2,031 ng mL ⁻¹	9,886 ng mL ⁻¹
Nicelleştirm Sınırı (10S_b/m)	20,31 ng mL ⁻¹	98,86 ng mL ⁻¹
Sandell’s Duyarlılığı	0,0668 µgcm ⁻²	0,2338 µgcm ⁻²
ε_{max} / L mol⁻¹cm⁻¹	4,69x10 ⁴	1,34x10 ⁴
Kalibrasyon Aralığı	0,0203 – 9 mgL ⁻¹	0,1 – 12 mgL ⁻¹

3.14. Girişim Çalışmaları

Optimal koşullarda Hg (II) tayinine girişim yapan türlerin belirlenmesi için çeşitli anyonik ve katyonik türler incelenmiştir. Girişimci türlerin tolerans sınırları çizelge 3.7 de verilmiştir.

Çizelge 3.7. Optimal koşullarda 0,50 mg L⁻¹ Hg (II) iyonunun misel duyarlı spektrofotometrik belirlenmesinde girişimci iyonların tolerans sınırı

Girişimci iyonların Hg(II)' ye tolerans oranları	İyonlar
2500	CO ₃ ²⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , SO ₄ ²⁻
1000	NH ₄ ⁺ , Na ⁺ , K ⁺
200	Al ³⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺
100	SCN ⁻ ,
50	Zn ²⁺
25	Cd ²⁺ , Fe ³⁺ Hg ₂ ²⁺
10	Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Pb ²⁺ , Cr ²⁺
5	Cu ²⁺ , Bi ²⁺

3.15. Yöntemin Gerçek Örneklerle Uygulanabilirliği

Yöntemin analitik uygulanabilirliğini kontrol etmek için yöntem gerçek örneklerdeki ve yapay örneklerdeki civa tayinleri için de uygulanmıştır. Örneklerde bulunan Hg(II) derişimi yöntemin seçme sınırının altında olduğu için bilinen derişimlerde farklı Hg (II) standart çözeltileri örneklerle eklenerek analiz edilmiştir. Standart eklenmiş bu örnekler için yapılan beş tekrarlı ölçüm sonuçları % BH, % BSS, ve % Geri kazanım değerleriyle değerlendirilmiştir.

Çizelge 3.8. Optimum koşullar altında musluk suyu için yapılan analiz sonuçları

Metal İyon	Eklene n Miktar / mgL⁻¹	*Bulunan Miktar / mg L⁻¹	% BH	%BSS	Geri Kazanım (%)
Hg (II)	3,00	3,08	2,66	2,02	102,66
Hg(II)	5,00	5,10	2,00	2,18	102,00

*%95 güven düzeyinde, n=5 tekrarlı ölçüm için ortalama değerdir.

Çizelge 3.9. Optimum koşullar altında markası bilinen şişelenmiş içme suyu için yapılan analiz sonuçları

Metal İyon	Eklene n Miktar / mgL⁻¹	*Bulunan Miktar / mg L⁻¹	% BH	%BSS	Geri Kazanım (%)
Hg (II)	3,00	2,89	3,66	2,50	96,33
Hg(II)	5,00	5,14	2,80	2,20	102,80

*%95 güven düzeyinde, n=5 tekrarlı ölçüm için ortalama değerdir.

Çizelge 3.10. Optimum koşullar altında markası bilinen şişelenmiş diğ er bir içme suyu için yapılan analiz sonuçları

Metal İyon	Eklene n Miktar / mgL⁻¹	*Bulunan Miktar / mg L⁻¹	% BH	%BSS	Geri Kazanım (%)
Hg (II)	3,00	3,09	3,00	2,72	103,00
Hg(II)	5,00	4,92	1,60	3,10	98,40

*%95 güven düzeyinde, n=5 tekrarlı ölçüm için ortalama değerdir.

Çizelge 3.11. Optimum koşullar altında yapay olarak hazırlanan deniz suyu için yapılan analiz sonuçları

Metal İyon	Eklene n Miktar / mgL⁻¹	*Bulunan Miktar / mg L⁻¹	% BH	%BSS	Geri Kazanım (%)
Hg (II)	1,00	1,12	12,00	2,50	112,00
Hg (II)	3,00	3,09	3,00	2,72	103,00
Hg(II)	5,00	4,92	1,60	3,10	98,40

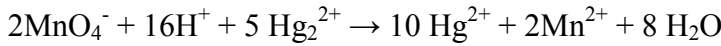
*%95 güven düzeyinde, n=5 tekrarlı ölçüm için ortalama değerdir.

3.16. Yapay Örneklerde Türleme

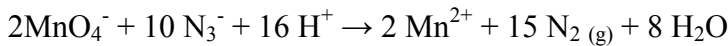
Karışımlarda Hg(I), Hg(II) türlemesinin belirlenmesi 25 mL' lik bir erlene Hg(I) ve Hg(II) karışımının (1:1, 1:5, 1:10, 1:15 oranlarında) uygun kısımları (1-2 mL) alınmıştır. Hg(I)' i Hg(II)' ye yükseltgemek için bu karışıma birkaç damla 1M H₂SO₄ ve 1-2 mL %1(w/v)' lik KMnO₄ çözeltisi eklenmiştir. Daha sonra karışıma 5 mL su ilave edilmiş, kademeli olarak yavaş yavaş çalkalanarak 10-15 dakika süreyle buhar banyosunda ısıtılıp, sonra oda sıcaklığına soğutulmuştur.

Daha sonra yeni hazırlanmış sodyum asit çözeltisinin (2,5 % (w/v)) 3-4 damlası ilave edilmiş ve 2-3 mL su ilavesi ile yavaşça ısıtılmıştır. Gerektiğinde fazla sodyumaziti (NaN₃) uzaklaştırmak için 5 dakika süreyle ısıtma sonrası oda sıcaklığında soğutulmuştur. Tepkime karışımları kantitatif olarak 10 mL' lik ayarlı kaplara edilmiş ve buna 5 mL 0,6 M SDS ilave edilmiştir. Bunu takiben 1mL 1 M H₂SO₄ ve 1mL 1,95x10⁻⁴ M ditizon reaktif çözeltisi eklenmiştir. Kap damıtık su ile çizgiye kadar tamamlanmış, reaktif boşuna karşı 490 nm' de absorbans ölçülmüştür. Toplam civa içeriği kalibrasyon grafiği yardımıyla hesaplanmıştır. Yukarıdaki Hg(I) ve Hg(II) karışımının eşit bir kısmı 10 mL' lik ayarlı bir kaba alınmış, sonra 5 mL 0,6 M SDS ilave edilmiş bunu 1mL 1M H₂SO₄ asit ve 1 mL 1,95x10⁻⁴ M ditizon ilavesi izlemiştir. Benzer biçimde ölçekli kap çift destile su ile çizgiye kadar tamamlanmıştır. Absorbans önceki gibi reaktif boşuna karşı aynı dalga boyunda ölçülmüştür. Civa derişimi kalibrasyon grafiği yardımıyla mg L⁻¹ veya µg L⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bu değer karışımda orijinal olarak mevcut Hg(II)' nin bir ölçüsünü vermiştir. Bu değer karışımda mevcut Hg(I)' i belirlemek için toplam civanın değerinden [68, 69].

Türleme çalışmasında kullanılan Hg(I)'i Hg(II)'ye ön yükseltgeme tepkimeleri aşağıdaki gibidir:



(Aşırı)



(Fazla)

Bölüm 2' de ön hazırlığı anlatılan örnekler hem mevcut yöntemle hem de ditizon modifiye yöntem ile analiz edilmiş ve sonuçlar Çizelge 3.12 de ayrıntılı olarak verilmiştir.

Çizelge 3.12. Optimum koşullar altında önerilen surfaktan duyarlı spektrofotometrik yöntem ve modifiye ditizon yöntemi ile bilinen derişim oranlarında Hg(I) ve Hg(II) içeren iki bileşenli karışımlarda ön yükseltgeme sonrası civa türleme sonuçları

Karışım (1)	Oran	Eklenen Hg(I), mg L⁻¹	Toplam Hg(I)+Hg(II), mg L⁻¹	*Bulunan Hg(I), mg L⁻¹	% Hata	% BSS	% Gerikazanım	ÖNERİLEN YÖNTEM
0.5 mg L ⁻¹ Hg(II)	1:1	0.50	1.02	0.52±0.037	4.00	7.12	104.00	
	1:5	2.50	3.08	2.58±0.036	3.20	1.40	103.23	
	1:10	5.00	5.63	5.13±0.032	2.60	0.62	102.65	
	1:15	7.50	8.12	7.6±0.025	1.60	0.33	101.68	
Karışım (2)	Oran	Eklenen Hg(I), mg L⁻¹	Toplam Hg(I)+Hg(II), mg L⁻¹	Bulunan Hg (I), mg L⁻¹	% Hata	% BSS	% Gerikazanım	MODİFİYE DİTİZON YÖNTEMİ
0.5 mg L ⁻¹ Hg(II)	1:1	0.50	0.98	0.48±0.035	4.00	7.29	96.00	
	1:5	2.50	2.97	2.47±0.035	1.20	1.42	98.82	
	1:10	5.00	5.53	5.05±0.037	0.60	0.54	100.65	
	1:15	7.50	7.98	7.58±0.023	0.27	0.31	99.70	

*Her bir civa türü için, Hg(I) ve Hg(II) üç tekrarlı ölçüm sonucunun ortalama değeri ve standart sapmasıdır.

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Misel duyarlı spektrofotometrik civa tayini üzerine yapılan literatür araştırmaları sonucu TAC (seçici ve duyarlı bir şelatlandırıcı reaktif olacağı düşünölen) varlığında çeşitli yüzey aktif maddelerle (SDS, HCTAB, CPC, Triton-X100, Triton- X114) ön denemeler yapılmıştır. Bu ön denemeler sonucu maksimum absorbands artışına dolayısıyla duyarlılık artışına ve maksimum dalga boyu kaymasına neden olan CPC bu yöntemde surfaktan olarak seçilmiştir. Optimum koşullar altında CPC varlığında Hg (II) iyonları TAC ile 548 nm' de maksimum soğurma dalga boyuna sahip turuncu renkli bir kompleks oluşturur. Surfaktan olarak CPC nin kullanımı absorbands sinyalinde bir artışa yol açar ve sonuç olarak ortamda surfaktanın varlığı spektrofotometrik belirlemenin duyarlılığını artırır.

Yapılan çalışmalarda çeşitli tampon sistemleri denenmiş, tampon sistemlerinin kompleks oluşum tepkimesi üzerine etkileri araştırılmış ve en yüksek duyarlılığın NH₃ / NH₄Cl tamponu ile elde edildiği gözlenmiştir. pH etkisi 7 – 10 aralığında incelenmiş ve sistemin pH 9,5 değerinde maksimum absorbands gösterdiği bulunmuştur. Hg(II) – TAC sistemine 0,05 – 0,50 M tampon derişim aralığında tampon derişiminin etkisi de incelenmiş ve 0,25 M derişim değerinde maksimum absorbands elde edilmiştir. Bu nedenle 0,25 M tampon derişimi ve pH 9,5 optimal değer olarak belirlenmiştir.

CPC varlığında Hg(II) derişiminden en az 6 kat fazla TAC derişimiyle çalışıldığında maksimum ve sabit bir absorbands değeri elde edilmiştir.

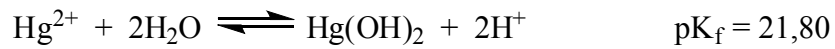
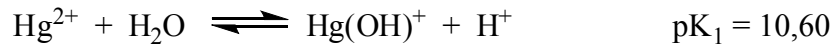
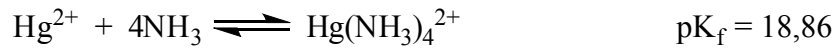
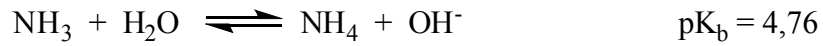
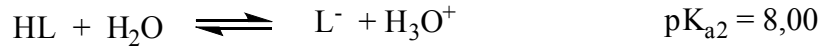
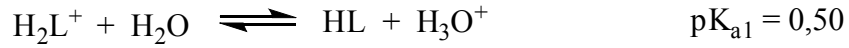
Civanın belirlenmesi üzerine CPC derişiminin etkisi 2,5 – 25 mg L⁻¹ aralığında incelenmiş, kompleksin absorbandsı 15 mg L⁻¹ e kadar artan CPC derişimiyle artmakta, daha yüksek derişimlerde bir artış görülmemiştir. Bu nedenle 15 mg L⁻¹ CPC derişimi optimal değer olarak kabul edilmiştir.

Bu yöntemle civanın belirlenmesi üzerine iyonik şiddetin etkisi incelenmiştir. Surfaktansız ortamda 0,05 M NaNO₃ ilavesinden sonra absorbanda meydana gelen düşüş, surfaktanlı ortamdaki düşüşe göre daha keskin ve daha fazla olduğu görölmüştür. Bu durum CPC varlığında oluşan kompleksin daha kararlı olduğunu göstermektedir. Aynı şekilde sıcaklık ve zamanın kompleks oluşumu üzerine etkisi incelenmiş ve CPC varlığında oluşan kompleksin artan sıcaklık ve zaman parametrelerine karşı daha kararlı olduğu görölmüştür.

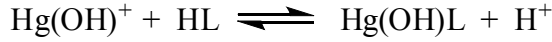
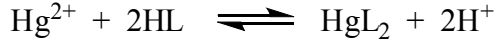
İkili metal – şelat kompleksinde Hg (II) nin TAC' a molar derişim oranı sürekli değişim yöntemi olarak ta bilinen Job's yöntemiyle 1:2 bulunmuştur. Üçlü kompleksin bileşimi de aynı yöntemle 1:2:2 olarak belirlenmiştir.

Sulu ve CPC' li ortamda Beer yasasının geçerli olduğu aralıkta dengeye dayalı hesaplamalar aracılığıyla farklı civa derişimleri için kompleks oluşum sabitleri hesaplanmıştır. CPC varlığındaki kompleks oluşum sabitinin CPC olmayan durumdaki oluşum sabitine göre daha büyük bulunmuştur. Bu da CPC varlığında kompleks oluşum tepkimesinin daha hızlı ve tamamlanır yönde yürüdüğünü göstermektedir. Kompleks oluşum tepkimesinin kendiliğinden olup olmadığı sıcaklığın bir fonksiyonu olan K_f ye bağlı olarak termodinamik yönden incelenmiş ve tepkimenin standart entalpisi (ΔG°) hesaplanmıştır. Her iki ortamda da $\Delta G^\circ < 0$ olduğundan tepkimenin kendiliğinden yürüdüğüne karar verilmiştir.

Olası tepkime mekanizmalarının belirlenmesi için aşağıdaki tepkimeler incelenmiştir.



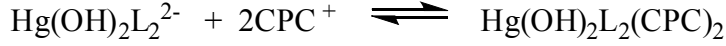
pH > 8 ise Hg^{2+} iyonları $\text{Hg}(\text{OH})_2$ halindedir. pH > 8 ise Ligant L^- anyon formundadır. Optimum çalışma pH' sı 9,5 olduğundan ortamda ligant L^- , civa (II) iyonları $\text{Hg}(\text{OH})_2$ şeklinde bulunur. Buna göre sulu ve surfaktan ortamda olası tepkime mekanizmalarının aşağıdaki gibi yürüdüğü ön görülmüştür.



Sulu ortamda;



Surfaktan ortamda ise;



Kalibrasyon grafiği daha önce verilen optimal koşullarda oluşturulmuştur. Önerilen yöntem CPC varlığında %95 güven düzeyinde 5 tekrarlı ölçüm için 6,095 ng mL⁻¹ lik bir seçme sınırı ve 0,0319 ng mL⁻¹ kesinlik ile 0,0203 – 9 mg L⁻¹ derişim aralığında Beer yasasına uymaktadır. Kalibrasyon grafiğinden regresyon katsayısı R² = 0,9967 olarak bulunmuştur. CPC bulunmayan ortamda ise seçme sınırı 29,650 ng mL⁻¹ ve kesinlik 0,435 ng mL⁻¹ olarak hesaplanmıştır. CPC varlığında seçme sınırının yaklaşık 1/5 oranında daha düşük olduğu ve kesinliğin daha yüksek olduğu görölmektedir. Sulu ortamda regresyon katsayısı R² = 0,9738 olarak hesaplanmış ve CPC varlığının kolerasyon katsayısına (R²) sağladığı iyileştirme görölmüştür. Yöntemin duyarlılığının bir ölçüsü olarak molar absorpsiyon katsayısı (ϵ_{max}) ve Sandell's duyarlılığı hesaplanmış ve CPC yokluğunda 530 nm dalga boyunda 1,34x10⁴ L mol⁻¹cm⁻¹, lik molar absorpsiyon katsayısı ve 0,2338 $\mu\text{g cm}^{-2}$, lik Sandell duyarlılığı; CPC varlığında ise 548 nm dalga boyunda 4,69x10⁴ L mol⁻¹cm⁻¹, lik bir molar absorpsiyon katsayısı ve 0,0668 $\mu\text{g cm}^{-2}$, lik bir Sandell duyarlılığı bulunmuştur. Yani bu yöntem CPC varlığında 3,5 kat duyarlılık kazanmıştır.

Bu yöntem musluk suyu, farklı ticari markalardaki içme suyu ve yapay deniz suyu örneklerindeki civanın belirlenmesine başarılı bir biçimde uygulanmıştır. Hesaplanan geri kazanımlar önerilen yöntemin gerçek örneklerdeki civanın belirlenmesi için yararlı olduğunu göstermektedir.

Önerilen yöntem civanın belirlenmesi için değişik örneklere uygulanabilen, basit, duyarlı, düşük maliyetli ve bağıl olarak da seçici spektrofotometrik bir yöntemdir. Civanın belirlenmesi için önerilen bu yöntemin mevcut yöntemlerle karşılaştırılması Çizelge 4.1 de verilmiştir. Önerilen surfaktan duyarlı yöntem, civanın belirlenmesi için mevcut literatürde geçen spektrofotometrik yöntemlerle rekabet edebilecek düzeyde analitik özelliklere sahiptir. 6,09 ng mL⁻¹,lik bir seçme sınırıyla genişçe bir kalibrasyon

aralığında yeterli doğruluk ve kesinliğe sahiptir. Üstelik geliştirilen yöntem, yüzey suları gibi çevresel su örneklerinde Hg_2^{2+} ve Hg^{2+} türlerinin birbiri yanında belirlenmesi içinde uygundur. Modifiye ditizon yöntemi ile yapılan türleme çalışmalarının sonuçlarının bağıl hata, bağıl standart sapma ve yüzde geri kazanım bakımından birbiriyle uyumlu olması da, geliştirilen yöntemin analitik uygulanabilirliğinin yeterince iyi olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.1. Önerilen misel duyarlı spektrofotometrik yöntemin daha önce yayınlanmış bazı spektrofotometrik ve spektroskopik analitik yöntemlerle karşılaştırılması

Şelatlandırıcı Reaktif	Sorbent ya da Misel Ortam	Analitik Yöntem	Seçme Sınırı / ng mL⁻¹	Referans
5,7-Dikloro 8 – Hidroksi kinolin	Naftalen	Spektrofotometri	5,00	[71]
8 – Hidroksi kinolin	Silika jel	ICP - AES	1,00	[72]
1,2-(Pridilazo)-2 -naftol	Benzofenon	Spektrofotometri	5,00	[73]
o-Vanilin semikarbazon	Amberlite XAD-4	ICP – AES ve GF - AAS	100,00	[74]
8 – Hidroksi kinolin	Amberlite XAD-4	Spektrofotometri	2,00	[75]
Dibromosüksinik asit	Amberlite XAD-4	Spektrofotometri	2,00	[76]
Dibenzoilmetan	Triton X-114	Spektrofotometri	11,00	[77]
2,2-Tiazoilazo-p-kresol (TAC)	CPC	Spektrofotometri	6,09	Bu çalışma

5. KAYNAKLAR

- [1] Bose, S., Mukhopadhyay, B., Chaudhury, S. and Bhattacharya, S. (1994). Correlation of metal distribution reduced glutathione and metallothionein levels in liver and kidney of rat, *Indian J. Exp. Biol.*, 32, 679-681.
- [2] Breusch, F. L., Ulusoy, E. (1987). Genel ve Anorganik Kimya, Fatih Yayınevi, İstanbul, ss. 295-299.
- [3] Eide, R. and Wesenberg, G. R., (1993). Mercury contents of indicators and target organs in rats after long-term, low level mercury vapor exposure, *Environ. Res.*, 61, 212-222.
- [4] Lecavalier, P. R., Chu, I., Villeneuve, D. and Valli, V. E. (1994). Combined effects of mercury and hexachlorobenzene in the rat, *J. Environ. Sci. Health, B 29*, 951-961.
- [5] Harvey, C. S., (1969). Heavy metals. in the pharmacological basis of therapeutics, Edited by S.L.Goodman and A.Gilman, Collier-Mac Millan Limited, London, ss. 958-986.
- [6] Friedman, H. L., (1957). Relationship between chemical structure and biological activity in mercurial compounds, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 65, 461-470.
- [7] Vallee, B. L. and Ulmer, D. D., (1972). Biochemical effects of mercury, cadmium and lead, *Annu. Rev. Biochem.*, 41, 91-128.
- [8] Hughes, W. L., (1957). A physicochemical rationale for the biological activity of mercury and its compounds, *Ann.N.Y., Acad. Sci.*, 65, 454-460.
- [9] Hayashi, H., Yamamoto, K. and Yoshimura, M., (1993). Effects of fasting on distribution and excretion of lead following longterm lead exposure in rats, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 24, 201-205.

- [10] Goldwater, L. J., (1957). The Toxicology of inorganic mercury, *Ann. NY. Acad. Sci.*, 65, 498-503.
- [11] Clarkson, W. T., (1972). The pharmacology of mercury compounds, *Annu. Rev. Pharmacol.*, 12, 375-460.
- [12] McNeill, I.S., Bhatnagar, M.T. and Turner, C.J., (1988). Combined toxicity of ethanol and methylmercury in rat, *Toxicology*, 53, 345- 363.
- [13] Gunnarsson, G., Joensson, B., Wennerstroem, H., (1980). Surfactant association into micelles. An electrostatic approach, *J. Phys. Chem.*, 84, 3114-3121.
- [14] Stein, T. M., Geilman, S. H., (1992). Synthesis and aggregation properties of a new family of amphiphiles with an unusual headgroup topology, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 3943-3950.
- [15] Mukarjee, P., Mysels, K. J., (1971). Critical micelle concentrations of aqueous surfactant systems, *Nat. Stand. Ref. Data Ser. Nat. Bur. Stand. (US)*, 36.
- [16] Venkatesen, P., Cheng, Y., Kahne, D., (1994). Hydrogen Bonding in Micelle Formation, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 6955-6956.
- [17] Bunton, C.A., Bacaloglu, R., (1987). Effects of submicellar aggregates on nucleophilic aromatic substitution and addition, *J. Coll. Int. Sci.*, 115, 288.
- [18] Wilk, K. A., Burczyk, B., Kubica, H., (1990). Micellar degree of dissociation of hydroxy functionalized quaternary ammonium bromides, *Coll. Surf.*, 50, 363-371.
- [19] Kano, K., Tatemoto, S., Hashimoto, S., (1991). Specific interactions between sodiumdeoxycholate and its water-insoluble analogues: mechanisms for premicelle and micelle formation of sodium deoxycholate, *J. Phys. Chem.*, 95, 966-970.

- [20] Li, X., Zhao, G., (1992). The effects of oxyethylene and methylene groups on the interaction between anionic and cationic surfactants, *Colloids Surf.*, 64, 185.
- [21] Villar, V. P., Vazquez-Lglesias, M. E., Geyer, A., (1993). Small-angle neutron scattering studies of chlorpromazine micelles in aqueous solutions, *J. Phys. Chem.*, 97, 5149-5154.
- [22] Lee, Y. S., Woo, K. W., (1993). Micellization of dodecyltrimethylammonium bromide in D2O as probed by proton longitudinal magnetic relaxation and chemical shift measurements, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 14, 392-398.
- [23] Rathman, J. F. Scamehorn, J. F. (1984). Counterion binding on mixed micelles, *J. Phys. Chem.*, 88, 5807-5816.
- [24] Mandal, A. B., Nair, B. U., (1991). Cyclic voltammetric technique for the determination of the critical micelle concentration of surfactants, self diffusion coefficient of micelles, and partition coefficient of an electrochemical probe, *J. Phys. Chem.*, 95, 9008-9013.
- [25] Mahieu, N., Tekely P., Canet D., (1993). Heteronuclear Overhauser effect measurements in surfactant systems. 3. Average location of water with respect to surfactant polar head in micellized sodium octanoate and sodium dodecanoate, *J. Phys. Chem.*, 97, 2764-2766.
- [26] Yu, Z. J., Neuman, R. D., (1992). Light-scattering measurements of surfactant solutions, *Langmuir*, 8, 2074-2076.
- [27] Prasad, C. D. Singh, H. N., (1990). Effect of alcohols and temperature on the structural transitions of CTAB micelles in aqueous potassium bromide solution, *Coll. Surf.*, 50, 37-45.
- [28] Leodidis, E. B., Bommarius, A. S., Hatton, A. T., (1991). Amino acids in reversed micelles. 3. Dependence of the interfacial partition coefficient on excess phase salinity and interfacial curvature, *J. Phys. Chem.*, 95, 5943-5956.

- [29] Ichikawa, S., Imai, M., Shimizu, M., (1992). Solubilizing water involved in protein extraction using reversed micelles, *Biotech. And Bioeng.*, 39, 20-26.
- [30] Warr, G. G., Evans, D. F., (1988). Spectroscopic determination of the effective dielectric constant of micelle-water interfaces between 15 and 85.degree C, *Langmuir*, 4, 217-224.
- [31] Frindi, M., Michels, B., Zana, R., (1994). Ultrasonic absorption studies of surfactant exchange between micelles and bulk phase in aqueous micellar solutions of amphoteric surfactants, *J. Phys. Chem.*, 98, 6607-6611.
- [32] Abuin, E, Lissi, E., (1980). Partition coefficient of naphthalene between water and cetyltrimethylammonium bromide micelles, *J. Phys. Chem.*, 84, 2605-2607.
- [33] Jonnson, B., (1992). Solubilization of uncharged molecules in ionic surfactant aggregates. 1. The micellar phase, *J. Phys. Chem.*, 96, 945-950.
- [34] Lemert, R. M., Fuller, R., Johnston, P., (1990). Reverse micelles in supercritical fluids. 3. Amino acid solubilization in ethane and propane, *J. Phys. Chem.*, 94, 6021-6028.
- [35] Barzykin, A. V., Tachiya, M., (1994). Reaction kinetics in microdisperse systems with exchange, *J. Phys. Chem.*, 98, 2677-2687.
- [36] Bachofer, S. J., Simonis, U., Nowicki, T. A., (1991). Orientational binding of substituted naphthoate counterions to the tetradecyltrimethylammonium bromide micellar interface, *J. Phys. Chem.*, 95, 480-488.
- [37] Komives, C. F., Osborne, D. E., Russell, A. J., (1994). Spherical to wormlike micelle transition in CTAB solutions, *J. Phys. Chem.*, 98, 369-376.

- [38] Aamodt, M., Landgren, M., Joensson, B., (1992). Solubilization of uncharged molecules in ionic surfactant aggregates, *J. Phys. Chem.*, 96, 945-950.
- [39] Rao, U. R., K., Manohar, C, Valaulikar, B. S., Iyer, R. M., (1992). Micellar chain model for the origin of the viscoelasticity in dilute surfactant solutions, *J. Phys. Chem.*, 91, 3286- 3291.
- [40] Ascone, I., D'Angelo, P., Pavel, N. V., (1994). XAS study of solubilization loci of brominated molecules in aqueous micellar solutions, *J. Phys. Chem.*, 98, 2982-2990.
- [41] Mc Manus, H. J. D., Kang, Y. S., Kevan, L., (1992). Electron spin resonance, electron spin echo, and electron nuclear double resonance studies of the photoreduction yield of a series of alkylmethylviologens in sodium dodecyl sulfate and dodecyltrimethylammonium chloride micelles: effect of the alkyl chain length of the viologen", *J. Phys. Chem.*, 96, 562-568.
- [42] Bacaloglu, R., Bunton, C. A., Cerichelli, G., Ortega, F., (1989). NMR study of the location of bromide ion and methyl naphthalene-2-sulfonate in cationic micelles: relation to reactivity, *J. Phys. Chem.*, 93, 1490-1497.
- [43] Bacaloglu, R., Bunton, C. A. Ortega, F., (1989). Micellar enhancements of rates of SN2 reactions of halide ions: the effect of head group size, *J. Phys. Chem.*, 93, 1497-1502.
- [44] Kallick, D.A., (1993). Conformation of dynorphin A(1-17) bound to dodecylphosphocholine micelles, *J. Am. Chem. Soc*, 115, 9317-9318.
- [45] Gao, Z, Wasylishen, R. E., Kwak, J. C. T., (1991). Distribution equilibrium of poly(ethylene oxide) in sodium dodecyl sulfate micellar solutions: an NMR paramagnetic relaxation study, *J. Phys. Chem.*, 95, 462-467.

- [46] Bravo, C., Leis, J. R., Pena, M. E., (1992). Effect of alcohols on catalysis by dodecyl sulfate micelles, *J. Phys. Chem.*, 96, 1957-1961.
- [47] Piunski, P., Nitsch, W., (1992). Kinetics of the interfacial ion exchange in Winsor II microemulsion systems, *J. Coll. Int. Sci.*, 154, 104.
- [48] Ortega, F., Rodenas, E., (1987). An electrostatic approach for explaining the kinetic results in the reactive counterion surfactants CTAOH and CTACN, *J. Phys. Chem.*, 91, 837-840.
- [49] Boecker, J., Brickmann, J., Bopp, P., (1994). Molecular dynamics simulation study of an n-decyltrimethylammonium chloride micelle in water, *J. Phys. Chem.*, 98, 712-717.
- [50] Zoltewicz, J. A., (1993). Bloom, L. B., "Paramagnetic nickel(II)-induced changes in proton T1 relaxation as an aid in studying binding of adenine nucleosides to SDS micelles, *J. Phys. Chem.*, 97, 2755-2758.
- [51] Correia, V. R., Cuccovia, I. M., Stelmo, M., Chaimovich, H., (1992). Electrostatic micellar effects on the rate of spontaneous decomposition of m-nitrophenyl 9-fluorene-carboxylate, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 2144-2146.
- [52] Baglioni, P., Rivara-Minten, E., Stenland, C., Kevan, L., (1991). Photoionization of N,N,N',N'-tetramethylbenzidine in a mixed micelle of ionic and nonionic surfactants: electron spin-echo modulation and electron spin resonance studies, *J. Phys. Chem.*, 95, 10169-10172.
- [53] Evans, C. H., Scaino, J. C., Ingold, K. U., (1992). Influence of micellar size on the decay of triplet-derived radical pairs in micelles, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 140-146.
- [54] Ranganathan, D., Ranganathan, S., Singh, P., Patel, B. K., (1993). Demonstration of exclusive a-peptidation at the micellar interface, *Tetrahedron Lett.*, 34, 525-528.

- [55] Yamashita, K., Chiba, M., Ishida, O. K., (1991). Micellar promoted photoreduction of ethylenediaminetetraacetatocobaltate(III) by 1-benzyl- 1,4-dihyronicotin amide, *J. Chem. Soc Perkin Trans.*, 2, 367-372.
- [56] Cerichelli, G., Mancini, G., Luchetti, L., Savelli, G., Bunton, C. A., (1991). Specific micellar rate effects on unimolecular decarboxylation and cyclization, *J. Phys. Org. Chem.*, 4, 71-76.
- [57] Minero, C., Pelizzetti, E. (1992). Quantitative treatments of protonation equilibria shifts in micellar systems, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 37, 319-34.
- [58] Ikeya, A., Okada, T., (2003). Complexation of a hydrophobic thiazorylazophenol with Ni^{2+} at SDS micellar surface, *J. Colloid Interface Sci.*, 264, 496-501.
- [59] Shafiee, G., Ghaedi, M., Taphusmanesh, A., Mohamadizadeh, A., (2007). Sensitized spectrophotometric determination of Cu(II) ion using alpha-benzoin oxime in surfactant media, *Asian J. Chem.*, 19, 1065-1074.
- [60] Jolly, W. L. (1984). *Modern Inorganic Chemistry*. New York: McGraw-Hill. ISBN 0070327602.
- [61] Koch, E.C. (2005). Acid-Base Interactions in Energetic Materials: I. The Hard and Soft Acids and Bases (HSAB) Principle-Insights to Reactivity and Sensitivity of Energetic Materials, *Prop., Expl., Pyrotech*, 30, 5.
- [62] Pearson, Ralph G. (1963). Hard and Soft Acids and Bases, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 3533–3539.
- [63] Pearson, Ralph G. (1968). Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental principles (subscriber access). *J. Chem. Educ.*, 45, 581–586.
- [64] Pearson, Ralph G. (1968). Hard and soft acids and bases, HSAB, part II: Underlying theories (subscriber access), *J. Chem. Educ.*, 45, 643–648.

- [65] Pearson, R. G. (1997). *Chemical Hardness-Applications From Molecules to Solids*, Wiley-VCH, Weinheim, 198 pp.
- [66] IUPAC, Glossary of terms used in theoretical organic chemistry, accessed 16 Dec 2006.
- [67] Robert, G. P. and Pearson R. G. (1983). Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 7512–7516.
- [68] Ahmed, M. J. and M.S. Alam, (2003). *Spektroskopy*, 17, 45.
- [69] Khan, H., M. J. Ahmed, M. I. Bhangar, (2005). *Analytical Sciences*, 21, 507-512.
- [70] Gary L. Miessler, Donald A. Tarr, (2002). *İnorganik Kimya*, Palme Yayınları, Ankara.
- [71] Gladis , J. M. and T. P. Rao, (2002). *Anal. Bioanal. Chem.* 373, 867.
- [72] K. Bunger, (1973). *Organic reagents in metal analysis*, Permagon, Sydney.
- [73] Laespada, M. E. F., J. L. P. Pavon and B. M. Cordero, (1993). *Analyst*, 118, 209.
- [74] L. Sommer, V. M. Ivanov, (1967). *Talanta*, 14, 171.
- [75] B. Budesinsky, (1969). *Chelates in analytical chemstriy*, 1, 15-44.
- [76] O. Navratil, R. W. Frei, (1970). *Anal. Chim. Acta*, 52, 221.
- [77] F. Shemirani, R. R. Kozani and M. R. Jamali, (2005). *Sep. Sci. Technol*, 40, 2527

6. ÖZGEÇMİŞ

1981 Sivas doğumludur. İlk ve orta öğrenimini Sivas' ta tamamladıktan sonra 2000 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı ve 2004 yılında mezun oldu. Halen Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine devam etmektedir.