

CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİMDALI

BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN TLC/İR-BİRLEŞİK SİSTEMİ İLE TUZ
KAMASI YÖNTEMİ KULLANILARAK AYRILMASI VE TANISI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

RAMAZAN GÜRKAN

ARALIK 1996

SİVAS

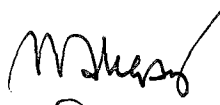
Bu tez çalışması, Cumhuriyet Üniversitesi Araştırma Fonu Saymanlığınca
desteklenmiştir.

CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE;

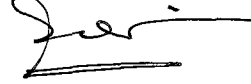
SİVAS

Bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Mehmet AKÇAY



Üye: Yrd.Doç. Dr. Şahin SAVAŞCI



Üye: Yrd. Doç. Dr. Nihat BALKI



Üye: -

Üye: -



ONAY

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

/ /1997

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Prof. Dr. Necati ÇELİK

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.



ÖZET**Yüksek Lisans Tezi****Bazı Metal Komplekslerinin TLC/IR-Birleşik Sistemi ile Tuz Kaması
Yöntemi Kullanılarak Ayrılması ve Tanısı**

Ramazan GÜRKAN

Cumhuriyet Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd.Doç.Dr. Şahin SAVAŞCI

Karışımları ayırmakta etkin bir analitik sistem olan TLC ile saf bileşenlerin kesin tanısını yapmakta ideal bir yöntem olan IR-spektroskopisiyle bazı metal komplekslerinin nitel ayrılma ve tanınma olanaklarının araştırılması amaçlanmıştır.

Sodyum-Dietilditiyokarbamat, 1,5-Difeniltiyokarbazon (Dithizon) ve 8-Hidroksi kinolin ligandları kullanılarak belli bir pH ya da pH aralığında bazı metal katyonlarının kompleksleri hazırlanmıştır. Bu metal komplekslerinin hazır ve laboratuarda hazırlanan TLC tabakaları üzerinde optimum ayrılma koşulları ve R_f değerlerinin tekrarlanabilirliği araştırılmıştır.

Adsorban olarak silika jel kökenli dört farklı Silika jel (Silika jel-60H, 60HF₂₅₄, 60PF₂₅₄ ve 60GF₂₅₄) ve çözücü sistemi olarak polariteleri farklı çözücü ve çözücü sistemleri kullanılmıştır. Nötral metal komplekslerinin bağıl olarak adsorpsiyona dayanan TLC ile ayrılmalarında, diklormetan, benzen, toluen ve ksilen gibi orta şiddette polariteye sahip çözücü ya da çözücü sistemleri yürütücü olarak kullanılmıştır.

Metal komplekslerinin R_f değerleri;

Aynı çözücü yada çözücü sistemiyle farklı adsorbanla kaplanmış TLC tabakaları üzerinde yürütülerek, aynı adsorbanla kaplanmış TLC tabakaları üzerinde farklı çözücü veya çözücü sistemiyle yürütülerek, aynı adsorbanla kaplanmış TLC tabakaları üzerinde çözücü sisteminin bileşimini değiştirerek yürütmeye, aynı adsorbanla kaplanmış TLC tabakaları üzerinde aynı çözücü veya çözücü sistemiyle tek boyutlu çoklu yürütme yapılarak belirlenmiştir.

Tek boyutlu çoklu yürütme, tabakanın aynı mobil fazla aynı yönde ve aynı göç uzaklığında tekrarlanır biçimde yürütüldüğü bir yürütme tekniğidir. Bu teknik, kromatogram üzerinde beneklerin daha düşük R_f aralığında (≤ 0.5) ayrılmasına imkan sağlar. Tabaka, mobil fazı buharlaştırmak için yürütmeler arasında yürütme tankından çıkartılır. Herbir yürütme sonunda bu işlem tekrarlanır. Bu işlemle bir dizi kromatografik ölçümün tekrarlanırlığı istatistiksel olarak belirlenir.

Aynı adsorban ve aynı çözücü veya çözücü sistemiyle $N=5$ veya 6 ölçüm serisi için tek boyutlu çoklu kromatogram yürütmelerinden elde edilen alıkonma faktörleri, R_f için standart sapmalar ve bağıl standart sapmalar belirlenmiştir. Standart sapma boyutunda aynı ve birbirine yakın R_f değerleri veren metal komplekslerinin kesin tanısı için,, komplekslerin Tuz Kaması ucunda zenginleştirilerek IR-spektrumları alınmıştır. Bu spektrumlardan herbir kompleks türün kendine özgü ayırdedici soğurma bandıyla ayrılabilceği görülmüştür. Herbir kompleks için spesifik olan bu ayırdedici soğurma bandlarının olası nicel çalışmalarda referans spektral bandlar olarak alınabileceği öngörülmüştür.

Ayrılmayan kompleks türler için IR-spektrofotometresinin TLC dedektörü olarak kullanılmasıyla daha etkin ve başarılı bir nitel analiz yapılabileceği sonucuna varılmıştır.

ANAHTAR KELİMELEER: TLC, Tuz Kaması, Karakterizasyon, Dedeksiyon, TLC/IR

II

SUMMARY

M.Sc. Thesis

Separation of Some Metal Complexes by TLC, and Its Identification IR-Spectroscopy After Preconcentration with The Use of Wick Stick.

Ramazan GÜRKAN

Cumhuriyet Üniversitesi

Graduate School of Natural

and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Yrd. Doç Dr. Şahin SAVAŞCI

It has been aimed to be investigated the possibilities of qualitative separation and determination of some metal complexes by combination of TLC which is an effective analytical system to separate mixtures and IR-spectroscopy which is an ideal method to make a precise identification of pure components.

It has been prepared complexes of some metal cations in a predetermined pH or pH range by using of sodium-diethyldithiocarbamate, 1,5-Diphenyl thiocarbasone (dithizone) and 8-Hydroxyl chinoline (oxine) ligands. It has been investigated the reproducibilities of R_f values and optimum separation conditions of this metal complexes on precoated TLC plates and homemade TLC plates by hand skill.

Four different adsorbent with Silica-gel origin were used as an adsorbent/stationary phase in this study.

This adsorbents are Silica gel-60H, 60HF₂₅₄, 60PF₂₅₄ and 60GF₂₅₄ sorbents. Solvent and solvent systems which have different polarities were used as a solvent systems/mobile phase.

It has been used solvent and solvent systems which have medium intensity polarity as benzen, toluen, xsilen as eluent.

R_f values of metal complexes were determined;

by developing on TLC plates which is coated with different adsorbent with same solvent or solvent system, by developing on TLC plates which is coated with same adsorbent with different solvent or solvent system, by developing on TLC plates which is coated with same adsorbent with changing the composition of solvent system,

by making unidimensional multiple development on TLC plates which is coated with same adsorbent with same solvent or solvent system.

Unidimensional multiple development is a development technique in which TLC plate is developed repeatedly for the same distance in the same direction with the same mobil phase. This technique improves the resolution of metal complexes on TLC plates. The plate is removed from the development tank between developments to evaporate the mobil phase. This operation is repeated after each development. The reproducibility of a series chromatographic measurement is statistically determined by this operation.

It has been determined standart deviations and relative standart deviations for retention factors, R_f values which is obtained from unidimensional multiple chromatogram developments for $N=5$ or 6 measurement series by using same adsorbent and same solvent or solvent system. In according to standart deviations of metal complexes, it has been taken to IR-spectrums after metal complexes are pre-concentrated at the end of Wick Stick for precise identifications of metal complexes which give overlapped bands, and give R_f values which is close to eachother, and give complexes which has same colour as metal complexes. It has been found to be separable of each complexes with specific absorbance bands by using this IR-spectrums. It has been kept in mind to will be able to use of this specific absorbance bands as referance spectral bands in the possible quantitative studies.

It has been concluded to will be made a very effective and successful qualitative analysis for unseparated complex compounds by using IR-spectrophotometer as TLC dedector.

Key Words: TLC, Wick Stick, Charecterisation, Dedection, TLC/IR

III

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada bana öncülük edip her konuda yardımını esirgemeyen danışmanım, Yrd. Doç. Dr. Şahin SAVAŞCI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince her konuda yardımını aldığım değerli hocam Prof. Dr. Mehmet AKÇAY'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince yardımlarını aldığım Arş. Gör. H. Bayram ZENGİN, Arş. Gör. Duran KARAKAŞ ve diğer tüm bölümümüz öğretim üyesi ve elemanlarına katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Tezimin bilgisayarla yazımı konusundada yardımlarını aldığım bölümümüz öğretim üyeleri ve elemanlarına, ayrıca gerek hayatım boyunca gerekse tezim süresince beklentilerimin üzerinde özveri göstererek bu konuda beni cesaretlendiren eşime teşekkür ederim.

Ramazan GÜRKAN

IV

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	I
SUMMARY	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ	V
ÇİZELGELER DİZİNİ	VI
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	VII

1 .GİRİŞ

2 .KURAMSAL TEMELLER

2.1 .Kromatografi, TLC/IR-Birleşik Sistemi

2.2 .Şelat-Adsorban Etkileşimi

2.3 .Şelatlandırıcı Seçimi

3 .MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 .TLC YÖNTEMİ

3.1.1 .Örneğin Hazırlanması

3.1.2 .Durgun Fazlar

3.1.3 .Mobil Fazlar

3.1.4 .Örnek Ve Standartların Uygulanması

3.1.5 .Kromatogram Yürütme

3.1.6 .TLC'de Benek Dedeksiyonu

3.1.7 .NİTEL VE NİCEL KROMATOGRAM DEĞERLENDİRME

3.1.7.1 .Nitel Kromatogram Değerlendirme

3.1.7.2 .Nicel Kromatogram Değerlendirme

3.1.8 . AYRILMAYAN VEYA ÖRTÜŞEN BENEKLERİN TANISININ IR-SPEKTRUMUNUN ALINMASI VE DEĞERLENDİRİLMESİ

3.1.8.1 . Örneğin Direkt Sıvı Hücreye Alınarak IR-Spektrumlarının Alınması

- 3.1.8.2. Uygun Bir Çözücüyle TLC Tabakaları Üzerinde Ayrılmış Şelatların Tuz Kamasında Zenginleştirilerek IR- Spektrumlarının Alınması**
- 3.2. Belirlenecek Metal Katyonları Ve Şelatların Oluşturulması**
- 3.3. Komplekslerin Önceden Hazırlanması**
- 3.4. Kromatografik Ayırmalar**
- 3.5. Kromatografik Alıkonma Faktörlerinin, R_f Belirlenmesi**
- 3.6. TUZ KAMASI YÖNTEMİ**
- 3.6.1. Tuz Kamasıyla IR-Spektral Veriler Almanın Avantaj Ve Dezavantajları**
- 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA**
- 5. KAYNAKLAR**
- 6. ÖZGEÇMİŞ**



ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil.1. Kompleksin Tuz Kamasiyla Çözeltiden Ayrılması	39
Şekil.2. Tuz Kamasiyla Zenginleştirilmiş Bazı Metal Komplekslerinin Bir Fotoğrafi	46

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
ÇİZELGE.1. Geleneksel Ve Modern TLC'nin Karşılaştırılması (TLC ve HP-TLC)	9
ÇİZELGE.2. Kompleks Oluşturmada Kullanılan Organik Reaktifler	21
ÇİZELGE.3. 20x20 cm boyutlu 0.5 mm kalınlığında çeşitli silika-jel adsorbentiyle kaplanmış TLC tabakaları üzerinde Benzenle yürütülen Metal-DEDTC komplekslerinin R _f değerleri	25
ÇİZELGE.4. 20x20 cm Boyutlu 0.5 mm Kalınlığında Çeşitli Silika jel Adsorbentleriyle Kaplanmış TLC Tabakaları Üzerinde Diklormetanla Yürütülmüş Metal-DEDTC Komplekslerinin R _f Değerleri	26
ÇİZELGE.5 .10x10 cm Boyutunda 0.20 mm Kalınlığında Silika jel-60F ₂₅₄ ile Kaplanmış Hazır/Ticari TLC Tabakası Üzerinde Diklormetan-Ksilen Solvent Sistemiyle Yürütülmüş Metal-DEDTC Komplekslerinin R _f Değerleri	27
ÇİZELGE.6. 10x10 cm Boyutunda 0.20 mm Kalınlığında Silika jel-60F ₂₅₄ Sorbentiyle Kaplı Hazır-Ticari TLC Tabakası Üzerinde Diklormetan-Petroleteri Sistemiyle Yürütülmüş Metal-DEDTC Komplekslerinin R _f Değerleri	27
ÇİZELGE.7. 10x10cm Boyutunda 0.20 mm Kalınlığında Silika.jel-60F ₂₅₄ Sorbentiyle Kaplı Hazır-Ticari TLC Tabakası Üzerinde Aseton-Benzen Sistemiyle Yürütülmüş Metal-DEDTC Komplekslerinin R _f Değerleri	28

ÇİZELGE.8. 10x10 cm Boyutunda 0.20 mm Kalınlığında Silika jel-60F ₂₅₄ Sorbentiyle Kaplı Hazır-Ticari TLC Tabakası Üzerinde Benzen-İBMK Sistemiyle Yürütülmüş Metal-DEDTC Komplekslerinin R _f Değerleri	28
ÇİZELGE.9. 10x10 cm Boyutunda 0.20 mm Kalınlığında Silika jel-60F ₂₅₄ Sorbentiyle Kaplı Hazır-Ticari TLC Tabakaları Üzerinde Etil asetat-Toltien Sistemiyle Yürütülmüş Metal-DEDTC Komplekslerinin R _f Değerleri	29
ÇİZELGE.10. 10X10 cm Boyutlu 0.20 mm Kalınlığındaki Hazır Silika jel-60F ₂₅₄ Adsorbentiyle Kaplı TLC Tabakasında Diklormetanla Yürütülen Metal-DEDTC Komplekslerinin N=5 Ölçüm Serisi İçin R _f Dğerleri	30
ÇİZELGE.11. 10x10 Boyutlu 0.20 mm Kalınlığındaki Hazır Silika jel-60F ₂₅₄ Adsorbentiyle Kaplanmış TLC Tabakasında Benzenle Yürütülen Metal-DEDTC Komplekslerinin N=5 Ölçüm Serisi İçin R _f Değerleri	30
ÇİZELGE.12. 10x10 cm Boyutunda 0.20 mm Kalınlığında Silika jel-60F ₂₅₄ Adsorbentiyle Kaplanmış Hazır-Ticari TLC Tabakası Üzerinde Çeşitli Solventlerle Yürütülmüş Metal-Dithizonat Komplekslerinin R _f Değerleri	31
ÇİZELGE.13. 10x10 cm Boyutunda 0.20 mm Kalınlığında Silika jel-60F ₂₅₄ Adsorbentiyle Kaplanmış Hazır-Ticari TLC Tabakası Üzerinde Benzen-Diklormetan Sistemiyle Yürütülmüş Metal-Dithizonat Komplekslerinin R _f Değerleri	32
ÇİZELGE.14. 5:1 (v/v) Toltien-Diklormetanla Silika jel-HF ₂₅₄ Adsorbentiyle Kaplanmış 0.5 mm Kalınlığında TLC Tabakasında Yürütülen Metal-Dithizonat Komplekslerinin R _f Değerleri	33
ÇİZELGE.15. 5:1 (v/v) Benzen-Diklormetanla Silika jel-HF ₂₅₄ Adsorbentiyle Kaplanmış 0.5 mm Kalınlığında TLC Tabakasında Yürütülen Metal-Dithizonat Komplekslerinin R _f Değerleri	33
ÇİZELGE.16. 20x20 cm Boyutlu 0.50 mm Kalınlığında Laboratuar Şartlarında Elle Yapılmış Çeşitli Adsorbentlerle Kaplı TLC Tabakası Üzerinde Benzenle Yürütülen Metal-Kinolinat Komplekslerinin R _f Değerleri	34
ÇİZELGE.17. 20x20 cm Boyutlu 0.50 mm Kalınlığında Laboratuar Şartlarında Yapılmış Çeşitli Adsorbentlerle Kaplı TLC Tabakasında Diklormetanla Yürütülen Metal-Kinolinat Komplekslerinin R _f Değerleri	35
ÇİZELGE.18. 10x10 cm Boyutlu 0.20 mm Kalınlığında Silika jel-60F ₂₅₄ Adsorbentiyle Kaplı Hazır TLC Tabakası Üzerinde Çeşitli Solventlerle (azalan polarite indeksine göre) Yürütülmüş Metal-Kinolinat Komplekslerinin	

R _f Değerleri	36
ÇİZELGE.19. 10x10 cm Boyutlu 0.2 mm Kalınlığındaki Hazır Silika jel-60F ₂₅₄ Adsorbentiyle Kaplı TLC Tabakalarında Diklormetanla N=5 Tekrarlanır Ölçüm Sonucu Örtüşen R _f Değerleri Veren Metal-DEDTC Kompleksleri	37
ÇİZELGE.20. 10x10 cm Boyutlu 0.20 mm Kalınlığındaki Hazır Silika jel-60F ₂₅₄ Adsorbentiyle Kaplanmış TLC Tabakalarında Benzenle N=5 Tekrarlanır Ölçüm Sonucu Örtüşen R _f Değerleri Veren Metal-DEDTC Kompleksleri	37
ÇİZELGE.21. 5:1 (v/v) Benzen-Diklormetan Sistemiyle Silika jel-60F ₂₅₄ Adsorbentiyle Kaplanmış 0.5 mm Kalınlığındaki TLC Tabakalarında N=6 Tekrarlanır Ölçüm Sonucu Örtüşen R _f Değerleri Veren Metal-Dithizonat Kompleksleri	38
ÇİZELGE.22 5:1 (v/v) Toltüen-Diklormetan Sistemiyle Silika jel-60F ₂₅₄ Adsorbentiyle Kaplanmış 0.5 mm Kalınlığındaki TLC Tabakalarında N=6 Tekrarlanır Ölçüm Sonucu Örtüşen R _f Değerleri Veren Metal-Dithizonat Kompleksleri	38
ÇİZELGE.23. Metal-DEDTC Komplekslerinin Tuz Kamasiyla Zenginleştirilip Katı Halde Alınan IR-Absorpsiyon Davranışları	40
ÇİZELGE.24. Katı Halde Ve Çözeltide Metal -DEDTC Komplekslerinin Karşılaştırmalı IR-Absorpsiyon Frekansları	41
ÇİZELGE.25. 1000 mg/L Metal Katyonu Üzerinden Hazırlanan Metal-Dithizonat Komplekslerinin IR-Soğurma Frekansları	42
ÇİZELGE.26. Metal-Dithizonat Komplekslerinin Tuz Kamasiyla Zenginleştirilmiş Katı Haldeki IR-Soğurma Frekansları	43
ÇİZELGE.27. Katı Halde Metal-8 Hidroksi-Kinolinat Komplekslerinin IR-Absorpsiyon Frekansları	44
ÇİZELGE.28. Metal-8.Hidroksi-Kinolinat Komplekslerinin Katı Ve Çözelti Fazında Karşılaştırmalı IR-Soğurma Fekansları	45
ÇİZELGE.29. Örtüşen Veya Standart Sapma Boyutunda R _f Değerlerine Sahip Metal-DEDTC Komplekslerinin Karekteristik IR-Soğurma Bandlarıyla Ayrılabilirliği I	53
ÇİZELGE.30. Örtüşen Veya Standart Sapma Boyutunda R _f Değerlerine Sahip Metal-DEDTC Komplekslerinin Karekteristik IR-Soğurma Bandlarıyla Ayrılabilirliği II	54

ÇİZELGE.31. Örtüşen Veya Standart Sapma Boyutunda R _f Değerlerine Sahip Metal-Dithizonat Komplekslerinin Karakteristik IR-Soğurma Bandlarıyla Ayrılabilirliği I	55
ÇİZELGE.32. Örtüşen Veya Standart Sapma Boyutunda R _f Değerlerine Sahip Metal-Dithizonat Komplekslerinin IR-Soğurma Bandlarıyla Ayrılabilirliği II	56

VII

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

TLC: Kapiler kuvvetlerinin denetim altında tutulduğu bir kromatografik ayırma yöntemi.(İnce Tabaka Kromatografisi)

R_f: TLC tabakası üzerinde ayrılan bir analitik tür için alıkonma faktörü

Metal-DEDTC: Metal-Dietilditiyokarbamat

Metal-HDz veya Metal (HDz)_n : Metal-Dithizonat

1.GİRİŞ

Şelatların etkin adsorpsiyon etkileşimleri, sorbentin elektron-verici aktif merkezleri ve metal atomu arasındaki tepkimeler ve yüzey hidroksil grupları ve ligand verici atomları arasındaki hidrojen bağı oluşumudur. Bu genel mekanizmaların hangisinin daha baskın olacağı, şelatın yapısına ve çoğunlukla şelatın koordinasyonca doygunluğuna bağlıdır.(Timerbaev and Petrukhin, 1984)

Koordinasyonca doygun şelatlarda metal doğrudan etkileşime katılmaz, metalin adsorpsiyon etkisi, şelat halkası üzerindeki elektron dağılımını değiştirme biçimindedir. Şelatlar hidrojen bağı oluşumuyla alıkonulurlar. Metalin elektron-alıcı özelliğinin bir ölçüsü olarak atomik elektronegativite kullanılır. Şelatın fonksiyonel grubunun dışında yeralan elektronegatif atomlar adsorpsiyona ya doğrudan ya da indüktif ve sterik etkilerin bir sonucu olarak verici atomların proton-alma özelliğini etkileyerek adsorpsiyona katılabilirler.(Timerbaev and Ark., 1986, 1987)

Koordinasyonca doymamış şelatlar durumunda, metal atomunun katılımıyla gerçekleşen adsorpsiyon etkileşimleri, ya iyon değişimiyle (Ligand yerdeğiştirme tepkimesi üzerinden) ya da bir donör-akseptör mekanizmasıyla (Parçalanma olmaksızın adsorpsiyon merkezinin kompleksin koordinasyon küresine katılmasıyla) gerçekleşir.(Timerbaev and Ark., 1987)

Genelde şelatların adsorpsiyon yeteneği doğrudan liganddaki verici atomların (N, O, S gibi) proton alma yeteneğiyle ilişkilidir.

TLC. organik ve inorganik birçok farklı bileşikleri ayırmada kullanılır. Benekleme, yürütme ve tabakayı kurutma sonrası, ayrılan analitik bileşenlerin göç ettikleri uzaklığın standartlarının göç ettikleri uzaklıkla karşılaştırılmasıyla belirlenir. Ayrılan örnek beneklerinin dedeksiyonu, iyot buharlarına maruz bırakmakla, H₂SO₄ ile yakmakla veya TLC tabakası UV-Fluoresans belirteç içeriyorsa UV- altında görselleştirmekle yapılabilir. Sprey reaktiflerinin kullanımında kromatografik olarak ayrılan maddenin tanısı konusunda bilgiler verir. Bilinmeyen bir beneki mümkün olduğunca tanılamak ve yapısal bilgi elde etmek için sıklık spektral ölçüm arzu edilir.

Bir TLC beneğinin spektral tanısı genellikle zaman alıcı ve bir okadar da problemlidir. Spektral bilgi elde etmek sıklıkla ayrılan maddenin kromatografik destekten uzaklaştırılmasını ve spektroskopik ölçüm öncesi örneğin yeniden analize hazırlanmasını gerektirir. Benzer işlem ilgili analitik türlerin kirlenmesine, parçalanmasına veya kaybına neden olabilir.

Alternatif olarak, TLC ile ayrılmış maddeler konusunda spektroskopik bilgi yerinde de elde edilebilir. TLC beneklerinin yerinde nicel ölçümü, ya yansıma ya da floresans modunda densitometri ile başarılabılır. (Touchstone, 1973)

Genellikle UV-spektral bölgede önceden ayarlanmış optimal dalga boyu kullanılır, ve böylece nicel ölçüm süresince dedektörden örnek hakkında sınırlı bilgi türetilir. Yerinde UV-Görünür ve Floresans spektrumu taramalı densitometri kullanılarak elde edilebilir. (Poole and Khatip, 1987)

IR-Spektral bölgeyi yerinde Diffuse Reflectance Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS) ile izleme, bir TLC beneğinin hem nicel hemde nitel karakterize edilmesine imkan sağlar. Bu nitel-nicel görüş özellikle TLC-DRIFTS birleşik sistemi diazوناftokinonlar gibi kararsız bileşikler izlemede kullanıldığında yararlıdır. (Beauchemin, 1986)

Bir FT-IR spektrometresinin kullanımıyla IR-spektrumunun optik ölçümü örnek ve zeminin ölçümünü gerektirir. (Griffiths, 1975)

Yerinde TLC benek ölçümü, analitten arınmış, tüm kromatografik koşullara maruz kalmış TLC desteğinin bir kısmının zemin ölçümünü gerektirir. Bir TLC beneğinin final IR-spektrumu ya örnek ve zemin ölçümlerini oranlamakla / karşılaştırmakla ya da örneğin spektrumundan zemin spektrumunu çıkarmakla elde edilir.

Kromatografik desteğin kuvvetli IR, soğurumu sıklıkla bu spektral bölgelerde örnek konusunda doğru spektral bilgi elde etmeyi engeller. TLC beneklerinin IR-spektrumunun FT-IR ölçümüne birçok yaklaşımlar, TLC tabakasındaki olası zemin girişimleriyle ilgili problemleri enaza indirmek için yapılmaktadır.

Bu çalışma, TLC ile ayrılmış beneklerin tuz kaması ucunda zenginleştirme sonrası IR-spektrumunun alınmasında yoğunlaşacaktır.

TLC ile ayrılan beneğin doğasına ve analizin amacına bağlı olarak, TLC beneğinin IR- ölçümünün seçimi ya yerinde ya da tuz kaması gibi IR-geçirgen bir maddeye transfer sonrası olabilir. TLC ile ayrılan madde ısı olarak veya fotokimyasal olarak kararsız ise, o zaman yerinde teknik arzu edilir. Nicel uygulamarda, yerinde

ölçüm yaklaşımı örnek kaybını enaza indirmek için gereklidir. Buna karşın nitel uygulamalar için beneğin IR-soğurucu olmayan bir maddeye transferi durgun faz girişimlerinden arındırılmış spektrum ölçümüne olanak sağlar.

TLC ile kromatogramı elde edilen kompleks türler nitel analiz için tuz kaması yöntemi ile silika jelden ayrılıp kama ucunda zenginleştirilerek IR-spektroskopisi için hazırlanır. Yürütülmüş benek tabakadan kazınarak kompleksi en iyi çözen çözücüye alınır ve tuz kamasının ucunda zenginleştirilir. Silika jelden çözücüye geçen kompleks çözücü ile tuz kamasına çıkıp kama ucunda birikirken çözücüsü sürekli buharlaşır. Kompleksin tamamı kama ucunda toplandıktan sonra kama çözeltiden çıkartılır, kurutulur ve uç kısmı alınarak IR-spektrumu için peletlenir. Bu peletin IR-spektrumu alınır. Bu yöntemle standart sapma boyutunda örtüşen ve ayrılmayan beneklerdeki komplekslere özgü ayırdedici soğurma bandlarıyla kromatografik davranışları aynı olan kompleksler ayırdedilip tanınır.

Bu çalışmada üç ayrı organik şelatlandırıcı reaktifle oluşturulan metal şelatlarının kromatografik TLC davranışı, aynı renkte, aynı ya da birbirine yakın Rf değerleri gösteren komplekslerin IR-spektrumlarının alınmasıyla nitel ayrılma ve tanınma olanakları araştırılmıştır.

2.KURAMSAL TEMELLER

2.1.Kromatografi, TLC/IR-Birleşik Sistemi

Kromatografi:

Örnekdeki bir bileşenin belirlenmesinde diğer türlerin girişimi söz konusu ise ilgilenilen bileşenin ayrılması ve analitin saflaştırılması gerekir. Ayırma ve saflaştırma teknikleri başlıca kristallendirme, ekstraksiyon, kılcal elektroforez ve kromatografidir. Ayırmanın başarısı seçilen ölçme yöntemine, örneğin miktarı ve doğasına, zaman sınırlamasına ve istenilen doğruluğa bağlıdır. Bileşenlerin ayrılması ve saflaştırılması için en güçlü teknik kromatografidir. Son yıllarda etkin kromatografik dedektörlerin geliştirilmesiyle tanı alanında kromatografinin etkinliği artmaktadır. Bu yönüyle

kromatografi çağdaş araştırma ve rutin laboratuarlardaki yerini sağlamlaştırmaktadır.(Douglas, 1985)

Kimyasal ve fiziksel özellikleri birbirine çok yakın bileşenlerden oluşan karışımları ayrımsal damıtmayla veya ayrımsal kristallendirmeye ayırmaya çalışmak boşa gidecek çabalardır. Polarize ışığı çevirme yönleri dışında tüm özellikleri aynı olan optik izomerler bile kromatografik yöntemlerle ayrılabilirler. Doymuş ve doymamış yağ asitlerinin, cis- ve trans- izomeriye sahip organik/inorganik maddelerin kromatografik ayrılması bile $AgNO_3$ emdirilmiş özel Silika-jel destekli tabakalar üzerinde kolayca yapılabilmektedir.

Güntümüzde ayırma için birçok durgun ve hareketli teknikler kullanılmaktadır. Bunların çoğunda analiz fiziksel ve kimyasal girişimlere uğramaktadır. Eğer yürütme olayında bir çözünenin göçme hızı diğerinden farklı olursa bu çözünenler sistemden çıkma süreleriyle ayırdedilebilirler. Kromatografi bu basit ilkeye dayanan geniş kapsamlı yöntemlerin adıdır. Tüm kromatografik yöntemlerde şu özellikler ortaktır. Karışmayan iki faz ortak bir arayüz oluşacak biçimde temas getirilir. Bunlardan biri (hareketli faz), diğeri (durgun faz) üzerinden akıtılır. Durgun fazın hareketli yüzeyle etkileşen yüzeyi genel olarak geniştir. Üçüncü bir bileşen (çözünen) enjeksiyonla sisteme verildiğinde bu iki faz arasında dağılarak dengeye gelir.(Ewing, 1985) Pratikte durgun faz sıvı ya da katı, hareketli faz sıvı, gaz yada süper kritik akışkandır.

TLC/IR-Birleşik Sistemi:

TLC, kılcal kuvvetlerle mobil faz göç hızının denetlendiği bir kromatografik ayırma tekniğidir. TLC yöntemi örnek hazırlama işlemleri çok ve zor olduğunda basits karışımların ucuz analizi için etkilidir. TLC ile kromatografik ayırmada mobil faz sıvı, durgun faz katı olduğunda adsorpsiyon etkileşimleri, durgun faz sıvı olduğunda dağılma etkileşimleri hakimdir. Dağılma kromatografisinde sıvı faz katı destek üzerindeki adsorbe ya da kimyasal bağlı olarak tutulur. Durgun faz polar (adsorbe su gibi) ise normal faz, durgun faz apolar (kimyasal bağlı alkil grupları gibi) olduğunda ise ters faz kromatografisinden söz edilir.(Touchstine and Sherma, 1985)

Bu çalışmada, adsorpsiyon etkileşimlerinin hakim olduğu normal faz sıvı adsorpsiyon kromatografisi ayırma amacıyla kullanılmıştır. Silika jel destekli TLC tabakalarının, enjeksiyon sırasında ortamın bağıl neminden kısmen etkilendiği

varsayımıyla adsorpsiyon yanında dağılmanın da etkileşime katkıda bulunduğu düşünülmektedir.

Kromatografi karışımları ayırmakta çok güçlü bir araçtır, fakat bileşenlerin tanısını yapmada sınırlı yeteneğe sahiptir.

IR-spektrometresi saf bileşenlerin kesin tanısını yapmakta güçlü bir araç olmasına karşın karışımların analizi için çok sınırlı bir yeteneğe sahiptir. TLC ile ayrıldığında aynı renkte, standart sapma boyutunda aynı ve birbirine yakın Rf değerleri (örtüşen Rf değerleri) veren kompleks türler için bu iki tekniğin yeteneklerinin uygun bir arayüzle birleştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla IR-spektrometresi, TLC'de kromatografik dedektör olarak kullanılmıştır.(Fuller and Griffiths, 1980)

FT-IR yaklaşımı ve yeni gelişen diğer kromatografik dedektörler (TLC/Kütle Spektrometresi, TLC/Yakın IR ve FT-IR Fotoakustik spektrometresi, TLC/Raman Spektrometresi ve TLC/Fluorometri) kromatografiye tanı yolunda da geniş boyutlar kazandırmaktadır.(Shafer and Griffiths, 1986)

2.2. Şelat-Adsorban Etkileşimi

Şelatların, hidroksil grubu içeren adsorbanlarla sıvı adsorpsiyon kromatografisi yaygın bir kullanıma sahiptir. Bu şelat etkileşimlerinde baskın kuvvet ligand vericir atomu ile, yüzey hidroksil grupları arasındaki hidrojen bağlanmaları, metal atomu ile adsorbanın elektron çifti verici aktif merkezleri arasındaki tepkimelerdir.

Bu mekanizmalardan hangisinin etkin olacağı şelat yapısına, özellikle şelatın koordinasyonca doygunluğuna bağlıdır. Koordinasyonca doygun şelatlar hidrojen bağlanmasıyla alıkonulurlar. Metal atomları, tutulma olayına doğrudan katılmamakla birlikte şelat halkasındaki elektron yoğunluğu dağılımını etkileyerek (metalin atomik elektronegativite artışına göre) etkin olurlar. Koordinasyonca doygun şelatlar ayırma için çok uygundur.

Koordinasyonca doymamış şelatlar durumunda metal atomunun baskın olarak katıldığı adsorpsiyon etkileşimleri vardır. Bu etkileşim ya iyon değişimi-ligand değişimi ya da donör-akseptör mekanizmasıyla olur. Bu durumda kuvvetli ve çoğu kez tersinmez adsorpsiyon kompleksin bozunmasıyla sonuçlandığından, koordinasyonca doymamış şelatlar sınırlı kullanılırlar. Koordinasyonca doygun O,O ve N,O tipi (betadiketonlar, dibenzoil-metanatlar, tenoiltrifloro-asetonatlar gibi ligandlarla oluşan)

şelatlar aynı ligandlı kompleksler durumunda yakın alıkonma faktörü, R_f değerleri göstermeleri ve metal etkisinin zayıflığı nedeniyle daha az kullanılırlar.

N,S ve O,S tipi ligandlarla (tiyobeta diketonlar, dialkil ditiyokarbamatlar, dietil ditiyofosfatlar ve 1,2-Difeniltiyokarbazonlar) metaller koordinasyonca doygun şelatlar oluştururlar.(Timerbaev and Ark., 1987)

Bu şelatlar yüksek hızları, kromatografik davranışın büyük ölçüde metal tarafından etkilenmesi nedeniyle metallerin ayrılması için en çok kullanılan şelat tipidir. Bu şelatlar kuvvetli polar alümina üzerinde polar çözücülerle hızlı yürürler, düşük polariteli çözücüler kullanıldığında hızları düşüktür. Bu tip şelatlarla çalışıldığında selüloz zayıf polar adsorban olduğundan kullanılmaz, kompleksler apolar hidrokarbonlarla bile çözücü önüne yakın hareket ederler.

Koordinasyonca doygun şelatlar için Silika-jel dışı adsorbanların kullanımı çok azdır. Nadir olarak bağlı Silika-jel tabakalarında kullanılır.

2.3.Şelatlandırıcı Seçimi

Bu yöntemle metallerin ayrılması ve belirlenmesi için kullanılan şelat konusunda temel sorun, en uygun şelatlandırıcı seçimidir. Metallerin eş anlı element belirlenmesi, kromatografik ayrılma ve grup ekstraksiyonu açısından en uygun şelatlandırıcının taşınması gereken özellikler şöyle sıralanabilir:

1 -Çok sayıda metalle nötral kompleks oluşturmalıdır.

Bu gereksinim yöntemin kendi doğasından kaynaklanmaktadır. Yöntemin ana avantajı çok bileşenli bir karışımın etkin ayrılmasıdır. Kompleks oluşum koşullarında kompleksler stokiyometrik oranda ve bilinen bir yapıda olmalıdır.

2 -Komplekslerin koordinasyonca doygun olmalıdır.

Böyle şelatların kromatografik davranışında metalin kendisi bizzat daha etkindir. Kural olarak koordinasyonca doygun şelatlar elektron verici aktif merkezlerin adsorbanla etkileşmesi nedeniyle yüksek adsorplanmaya uğrarlar. Koordinasyonca doymuş şelatlar büyük ölçüde sülfür içeren reaktiflerle hazırlanabilir.

3 -Elektron verici atomların toplam elektronegativiteleri düşük olmalıdır.

Ligand verici atomları ile yüzey hidroksil gruplarının oluşturduğu hidrojen bağları şelat adsorpsiyonunun temelidir. Bu nedenle komplekslerin adsorplanırlıkları bu atomların

toplam elektronegativiteleri ile orantılıdır. Verici atomların elektronegativiteleri yüksek olmalıdır (S,S, N,S ve O-S tipi şelatlar)

4-Bağlı grupların düşük indüksiyon ve sterik etki göstermeleri gerekir.

Reaktif molekülündeki bağlı gruplar genel olarak yüksek indüksiyon ve sterik etkiye sahip olmamalıdır. Aksi halde şelat halkası yakınındaki sterik engelleme komplekslerin tutunma farklılıklarını ortadan kaldırır. Eğer molekülün elektron yoğunluğu ligand verici atomlarına doğru ya da bunlardan uzaklaşacak yönde kayarsa tüm ayrılan komplekslerin hızları duruma göre ya çok düşecek ya da çok hızlanacaktır.

5-Şelat halkasının yakın komşuluğunda elektronegatif atomlar bulunmalıdırlar.

İstenilen bir durumdur. Bu şartlarda (örneğin dietilditiyokarbamatların ligand olması durumunda) böyle atomlar adsorpsiyon etkileşimlerine katılırlar. Diğer taraftan bu atomların şelat halkasına yakınlığı metal atomunun adsorplanırlığı etkilenir. Sonuç olarak ayırmanın seçiciliği dahada artar.

6-Kompleksler yüksek kararlılıkta olmalıdır.

Kompleksler yeterli termodinamik kararlılığa sahip olmalıdır. Kararlılığı düşük kompleksler kromatografik işlem sırasında ayrışma, indirgenme-yükseltgenme tepkimeleri, durgun ve mobil fazlarda hidroliz ile önemli derecede tutulma, tesinmez adsorpsiyon ve ligand değişme olaylarına uğrayabilirler. Kinetik olarak inert kompleksler bu tür istenmeyen olaylara daha az uğrarlar, aynı koşullarda kararsız komplekslerden daha iyi kromatogramlanırlar. Kararsızlık bazen olumlu rolde oynayabilir. Örneğin karışık ligandlar içeren kompleksler oluşabilir, bu ayırma seçiciliğinin artmasına yardımcı olur.

7-Kompleksler apolar çözücülerde oldukça fazla çözünmelidir (Şelatlandırıcı reaktifin aksine)

Bu yüksek dağılma katsayısı ve ekstraksiyon sırasında metallerin derişme faktörlerinin artmasını sağlar. pH değişmesi ya da maskeleme ile kompleks oluşum seçimliliğinin denetlenmesi olanağı çoğu metaller için ekstraksiyon pH aralığının genişliği ve koşullarının benzerliği bu özelliğe bağlıdır.

8-Kompleksler şiddetli UV-Görüntür bölge absorpsiyonuna sahip olmalıdır.

TLC'de densitometrik ölçümde yaygın mod yansıyan ışık ölçümü için bu özellikler eser metallerin belirlenmesi için önemlidir. Bu özelliklere en uygun ligandlar, S,S ve N,S tipi şelatlar oluşturan dietilditiyo karbamat ve dithizonatlarıdır.(Timerbaev and Ark., 1987)

3.MATERYAL VE YÖNTEM

3.1.TLC YÖNTEMİ

TLC ve HP-TLC son yıllarda çevresel kirliliklerin ayrılması, tanısı ve nicelleştirilmesi için yaygın biçimde kullanılmaktadır. Hava, içme suyu, atık su, toprak çökeltiler , uçucu kül, bitkiler ve balık gibi gerçek örneklerde mevcut pestisitler, polisiklik aromatik hidrokarbonlar, fenoller, inorganik türler ve diğer analitik türler, TLC ile belirlenmektedir.

Tüm kromatografik yöntemler, karışım halindeki maddelerin durgun ve mobil faz arasında farklı hızlarda göçüne dayanan bir ayrılmayı gerektirir. TLC , Kağıt kromatografisi ve HP-TLC, durgun fazın bir cam plaka veya plastik tabaka üzerinde çok ince tanecikler halinde homojen bir sorbentle kaplandığı düzlemsel sıvı kromatografi türüdür.(Stahl, 1965) TLC yönteminde, örneğin bir çözeltisi tabakanın alt ucundan 1.5-2.0 cm'lik yüksekliğe uygulanır ve tabaka genellikle bir çözücü yada çözücü karışımını içeren kapalı bir tanka enjekte edilen örnekler mobil faza girmeyecek biçimde daldırmak suretiyle yürütülür. Yürütme sonrası, tabaka tanktan çıkartılır ve R_f değerlerinin hesaplanması için mobil faz önü kurşun kalemle işaretlenir. Burada R_f değeri, benneğin ya da karışımı oluşturan bir bileşenin aldığı yolun çözücünün aldığı yola oranıdır. Daha sonra benekler, açığa çıkan kromatogramı değerlendirmek için dedekte edilir.

HP-TLC, ortalama 5-15 µm parçacık çaplı ve daha dar bir parçacık boyut dağılımlı sorbentten oluşan, 0.1-0.2 mm kalınlıkta olan 10x10 veya 10x20 cm boyutlarına sahip yüksek etkinlikte hazır plakaların piyasaya sürülmesiyle 1970'li yılların ortalarında başlamıştır. Geleneksel 20x20 cm boyutunda TLC tabakalarıyla karşılaştırıldığında, HP-TLC' de örnekler daha kısa göç uzaklığında yürütülür.

Yüksek edimli plakalar, etkin ayırma gücü, kısa analiz süresi, yüksek dedeksiyon duyarlılığı ve yerinde nicelleştirmede iyileştirme sağlar. Minimum düzeyde araç-gereç gerektiren, basit, hızlı, düşük maliyette nitel ve yarı-nicel analize imkan sağlayan geleneksel TLC, laboratuarda veya bazı durumlarda açık havada çevresel kirleticilerin belirlenmesi için yararlı biçimde kullanılabilir. Modern HP-TLC, doğru ve

kesin nicel sonuçlar elde etmek ve tanının doğrulanması için etkin bir çalışmayı ve bağıl olarak pahalı otomasyona dayalı enstrümantasyonu gerektirir. İki yaklaşım birbirini tamamlayıcı olup, seçim analizinin amacına bağlıdır. TLC, farklı basamakların birbirinden bağımsızca yürütüldüğü esnek, çok yönlü, ekonomik bir kromatografik ayırma yöntemidir.(Touchston and Sherma, 1979)

ÇİZELGE.1.Geleneksel Ve Modern TLC'nin Karşılaştırılması(TLC ve HP-TLC)

Parametreler	Geleneksel TLC	Modern TLC(veya HP-TLC)
Plaka boyutu (cm)	20x20	10x10;10x20
Tabaka kalınlığı (mm)	0.1-1.0	0.2
Tanecik boyutu(mm).		
Ortalama	0.02	0.005-0.015
Aralık	0.01-0.06	Dar bir aralık
Uygulama nokta çapı (mm)	3-6	1-1.5
Ayrılmış benek çapı (mm)	6-15	2-6
Çözücü göç uzunluğu (cm)	10-15	3-6
Yürütme zamanı(dak.)	30-200	3-20
Belirleme limiti		
Absorpsiyon ölçümü (ng)	1-1.5	0.1-0.5
Floresans ölçümü (pg)	50-100	5-10
Plakaya uygulanan örnek sayısı	10	18-30

-Her iki uçtan merkeze eşzamanlı yürütme tekniğinde uygulanan örnek sayısı iki katına çıkar.

TLC'nin Avantajları:

- Örnek hazırlama basamaklarının sayısını azaltmak suretiyle saflaştırılmamış örnekleri analiz etme olanağı sağlar.
- Kolondan hiçbir ayrılma olmaması nedeniyle bileşen kaybı olmaksızın, ve maksimum esneklikte bir sonraki aşamalarda nitel ve nicel değerlendirme için tüm kromatogramın tabaka üzerinde saklanmasına izin verir.
- Mobil faz için solvent seçimi, yüksek saflık veya düşük UV-geçirgenlik gereksinimleriyle sınırlı değildir.
- Ayırmaları optimize etmek için çok boyutlu ve çok modelli kromatografi oluşturma olanağı sağlar.

-HPLC-UV dedeksiyonu için (lipitler ve yüzey aktif maddeler gibi) uygun bir kromofor içermeyen analitler için özellikle önemli olan benek tanısının doğrulanması ve dedeksiyonunu iyileştirmek için tabakaya ardışık çoklu kromatografik dedeksiyon teknikleri uygulanabilir.

-Birçok örnek eşzamanlı olarak ayrıldığı için, yüksek örnek çıktısı, endüstriyel sağlık gibi çevresel alanlarda bir sonraki analizlerde kullanılmak üzere görüntülenip saklanma özelliği gösterir.

-Örnek başına mobil faz miktarı, çözücü maliyetini enaz düzeyde tutacak kadar düşüktür. Örnekler ve standartlar tek bir TLC tabakası üzerinde aynı şartlar altında kromatografik olarak ayrılıp ölçüldüğü için, nicelleştirmenin doğruluğu ve kesinliği yüksektir.

-Kolondan ayrılabilme koşulunun önceden belirlenebilmesine olanak sağlar.

Dezavantajları:

Kompleks karışımlar için ayırma kapasitesi daha düşüktür. Düşük ayırma kapasitesinden dolayı diğer yöntemlerle olan kombinasyonlarda otomasyona yatkınlık göstermez. Gaz kromatografisi kadar olmasa da, çevresel analitik laboratuvarlarda tamamlayıcı sıvı kromatografi yöntemleri olarak kullanılabilirler.

3.1.1.Örneğin Hazırlanması

TLC analizleri için çevresel örnekleri elde etme, taşıma ve saklama işlemleri HPLC ve GC gibi diğer analiz türleri için kullanılan yöntemler gibidir.

Örnekler, analit için temsilci ve uygun boyutta olmalı; analit aynı, özlü bir zon/benek olarak ayrılacak kadar yeterince kararlı yapıda olmalıdır. TLC ile analiz edilen çevresel örneklerdeki analit derişimleri %1-2 birimden ppm veya ppb düzeyine kadar değişebilir. Analit, bir çevresel örnekte düşük bir derişimde bulunuyorsa solvent ekstraksiyonu (ultrasonik dalgalarla muamele, homojenleştirme ve çalkalama), yıkama-arıtma ve deriştirme yöntemleri genellikle TLC ile ayırmadan önce gelmelidir. Yıkamanın amacı, deney çözeltisinde maksimum düzeyde analiti alıkoyarken mümkün olduğu kadar çok fazla girişim yapan ve birlikte ekstrakte edilen maddeyi uzaklaştırmaktır. Tabakalar yeniden kullanılmadığı için, tersinmez biçimde adsorplanan

safsızlıklar taşıyan örnekleri içeren bir GC veya HPLC kolonuna enjekte edilebilenden daha karışık örnek ayırmaları uygulamak mümkün olabilir. Bununla birlikte analitle göçeden ve analitin dedeksiyonunu düşürecek yönde etkileyen veya analit zonunu değiştiren (kuyruklanan veya band halinde yürüten) safsızlıklar, TLC ile yürütme öncesi uzaklaştırılmalıdır. Su örnekleri sıksık CHCl_3 veya CH_2Cl_2 gibi çözücülerle ekstrakte edilir. Bazı durumlarda, analitlerin gerikazanımı için asitlendirme veya demineralizasyona ihtiyaç duyulur. Geleneksel solvent ekstraksiyon yöntemleri, yavaş ve fazla miktarlarda solvent tükettiği için atılabilir kolonlar veya diskler kullanan katı faz ekstraksiyonu, TLC analizi öncesi su örneklerinden kirleticilerin yıkanması ve uzaklaştırılması için kullanılabilir.(Touchston and Sherma, 1979)

Ayırma gücü veya dedeksiyonu iyileştirmek için reaktifin aşırı oranda enjekte edilmesiyle uygulama yerinde veya enjeksiyon öncesi çözeltide analitin bir türevii oluşturulabilir. Bununla birlikte TLC'nin bir avantajıda TLC ile ayırma öncesi analitlerin türevlendirilmesine normal olarak ihtiyaç duyulmamasıdır.(Mc. Donald and Wiley, 1989)

3.1.2.Durgun Fazlar

Bu çalışmada kullanılan durgun faz, asidik polar bir sorbent olan silika jel ve bunun CaSO_4 gibi bir inorganik bağlayıcı ile UV-aktif madde içeren fluoresans katkılı değişik türevlerini içerir. Çevresel analizlerin çoğu, CHCl_3 - CH_3OH gibi daha düşük polaritede mobil faz ve silika jelle önceden kaplanmış hazır ticari plakalar kullanan Normal faz-TLC ile yapılmaktadır. Durgun faz olarak kullanılan Silika jel üzerindeki harfler bağlayıcının doğasını veya hiçbir yabancı bağlayıcının mevcut olmadığını gösterir (H-N gibi). Metanol-Su gibi daha polar sulu mobil fazla lipofilik C-18, C-8, C-2 ve fenille kimyasal olarak değiştirilen silika-jel durgun fazlarında Ters faz-TLC için kullanılmaktadır. Al_2O_3 , Magnezyum-Silikat, Poliamid, Selüloz, Ters faz amaçlı asitlendirilmiş selüloz, doğal olarak meydana gelen silisik asit (kieselguhr), iyon değiştiriciler ve bağlı $-\text{NH}_2$, $-\text{CN}$, diol ve tiyol grupları içeren polar silika jel tabakaları da TLC ile ayırmalarda hazır tabakalar olarak kullanılabilir. Tabakalar, özellikle nicel TLC analizi için örnek uygulama öncesi CH_2Cl_2 : CH_3OH (v/v, 1:1) veya kullanılan mobil fazla yıkanmalıdır.(Ewing, 1985)

3.1.3.Mobil Fazlar

Kromatografik ayırma için mobil faz, literatür verilerine ve ön çalışmalarla deneysel olarak seçilmiştir. Öte yandan, HPLC sonrası model alınan ve Synder'in çözücü kuvveti ve seçicilik sınıflandırmalarına dayanan farklı sistematik mobil faz optimizasyon diyagramlarından yararlanılmıştır.(Ewing, 1985) Çözücülerin seçicilik özelliklerine göre kullanılmakta olan genel çözücü sistemleri: Dietil-eter, diklormetan ve kloroformun Normal faz-TLC için ya tek tek ya da kuvvet ayarlayıcı çözücü olarak hegzanla birleştirilmesi. Ters faz -TLC'de ise, kuvvet ayarlama için metanol, asetonitril ve suyla karıştırılan THF kullanılır.(Kuvvet ayarlama, TLC'nin seçiciliğini arttırmak amacıyla çözücü sisteminin polaritesini değiştirmek için kullanılan bir kavramdır.) TLC'deki ayırıcı faktör, aktif Silika-jelle diferansiyel etkileşimlerin bir sonucu olarak yürütme süresince mobil fazın çözücü bileşenlerinin kromatografik fraksiyonlanmasından doğar. Bu durum , tabaka boyunca belli hacim oranlarında karıştırılan çözücülerin farklı bölgesel kompozisyonlarda dağılmasına neden olur. Bu da ayrılacak analitik türlerin seçici biçimde ayrılmasını sağlar.

Sıvı adsorpsiyon kromatografisiyle ayrılacak veya yürütülecek metal-komplekslerinin TLC ile ayrılmasında genellikle orta şiddette polariteye sahip çözücüler kullanılmıştır. Diklormetan, benzen, toluen, ksilen ve bunların belli hacim oranlarındaki karışımları nötral metal kompleksleri için seçici çözücü veya çözücü karışımları olarak kullanılmıştır.

3.1.4.Örnek Ve Standartların Uygulanması

Maksimum ayırma gücü ve güvenilir bir nicel analiz için, örnek ve standartların , tabaka kaplamasına zarar vermeden, küçük üniform ve konumları belli olacak biçimde uygulanmaları önemlidir.Örneğin uygulandığı çözücünün seçimi de bir kriter olabilir. Eğer çözücü çok kuvvetli ise (NP-TLC'de çok polar), zonlar yürütme öncesi çözücüyle mobilize olarak ayrılacaktır.Bu da, zayıf ayırma verimliliğine neden olacaktır.

Seçicilik ve zonun konumunun değiştirilmemesi için, örnek çözücüsü yürütme öncesi buharlaştırılarak uzaklaştırılmalıdır. Örneğin tamamı veya bir kısmı tabaka yüzeyinde

adsorplanır veya katılaşırsa, zonların kuyruklanması gibi istenmeyen bir durum ortaya çıkar .

Örnekler ve standartlar 5-25 μL 'lik mikropipetlerle tabaka orijinine elle uygulanır.

Çözeltilerin HP-TLC'ye uygulaması için birçok otomatik ve otomatik olmayan aygıtlar kullanılır. Örnekler tabakaya maksimum 1-2 mm çaplı benekler halinde verilir. Nicel uygulamalarda; band uygulaması, taramalı densitometriyle daha sıkı zonlar, ayırma gücü yüksek ayırmalar ve kesin nicel sonuçlar elde etmek için daha yararlıdır.

3.1.5.Kromatogram Yürütme

Durgun ve mobil fazlara ilave olarak, TLC'de elde edilen ayırmalar yürütme süresince kabın tipine, boyutuna ve doygunluk koşuluna bağlı olan buhar fazıyla etkilenir. Sıcaklık ve bağıl nem gibi diğer faktörler ile birlikte bu üç fazın etkileşimleri tekrarlanır TLC ayırmaları elde etmek için denetim altında tutulmalıdır.

Analizin amacına göre kromatogram çekme farklı farklıdır. Bunlar;

- Yükselen kapiler akışlı TLC
- İki boyutlu TLC
- Yatay Yürütme
- Sürekli yürütme
- Dairesel yürütme
- Çoklu yürütme
- Zorlanmış akıma dayanan yürütme

Analiz amacıyla, elde mevcut imkanlar doğrultusunda bu yürütmelerden sadece Yükselen kapiler akışlı TLC kullanılmıştır.

-Yükselen kapiler akışlı TLC:

Lineer yükselen yönde yürütmeye dayanan TLC ve HP-TLC yönteminde, cam kapaklı kaba veya tanka yürütücü çözücü konur. Örnek yüklenen tabaka, çözücü başlangıç çizgisine temas etmeyecek biçimde çözücüye daldırmak suretiyle kabın iç duvarına karşı eğilir. Kapiler akım nedeniyle, çözücü hemen başlangıç zonlarının içerisinden geçerek yükselmeye başlar. Tankın iç, uzayı, tabaka sokulmadan önce

çözücü buharlarıyla denge halinde olmalıdır. Doymamış kaplar, aynı mobil fazla doygun kaplarla karşılaştırıldığında farklı ve sıklık da daha yüksek ayırma güçlü ayırmalar sağlayabilir.

Kılcal akış denetimli tek boyutlu yürütme için, pik-pik ayrılması olarakda bilinen ayrılma gücü (R_s);

$R_s = (N R_{f,2})^{1/2} / 4(k_1/k_2 - 1)(1 - R_{f,2})$ eşitliğiyle verilir. Burada, N kuramsal plaka sayısı, $k = (1 - R_f) / R_f$ olup kapasite faktörü, ve R_f kromatografik alıkonma faktörüdür.

Bununla birlikte doymamış kapta zon teşhisini ve nicelleştirmeyi zorlaştıran ve kabın orta kısmıyla karşılaştırıldığında kenarlara yakın yerde bulunan bir madde için daha yüksek R_f değerlerine neden olan bir kıyı etkisi meydana gelebilir.

Bu durumdan kaçınmak için enjeksiyon sırasında örnek ve standartlar tabakanın iki ucundan enaz 1.5-2 cm içerden uygulanmalıdır. Yürütme öncesi, kabın su buharı ve çözücü buharlarıyla tamamen doygun hale gelmesi için çözücünün kaynama noktasına göre 0.5-1.5 saat arasında bekletilmesine izin verilmelidir.

3.1.6. TLC'de Benek Dedeksiyonu

Yürütme sonrası, tabaka mobil faz tamamen buharlaşınca kadar çözücünün kaynama noktasına ayarlanmış etüvde ısıtılır. Ayrılan bileşikler, tabaka üzerinde ya kendi doğal renkleriyle, doğal fluoresansla, fluoresansın söndürülmesi veya uygun bir reaktifle (burada dithizonun asetondaki %0.02'lik spreyleme çözeltisi) tepkime sonrası renklendirilerek, UV-soğurucu ya da fluoresans ışınımlı zonlar olarak tabaka üzerinde gözlenir. Tabakalar, dedeksiyonun dayandığı tepkimeyi tamamlamak için dedeksiyon reaktifini uygulama sonrası ısıtılabilir. Isıtma etüvde veya bir saç kurutma makinesinde yapılır. Doğal olarak renkli olan bileşikler çıplak gözle günışığında direkt olarak gözlenir. Dithizonat ve 8-Hidroksi kinolinat kompleksleri doğal fluoresans gösteren bir belirteç olmaksızın tabakalar üzerinde UV- ışığı altında parlak, renkli zonlar olarak dedekte edilir. Metal -DEDTC kompleksleri ise, yapılarında fenil gibi kuvvetli UV soğurucu gruplar taşımadığı için dithizonla renklendirilip NH_3 buharı altında tutulmak suretiyle kısa dalga boylu (254 nm) UV-lambası altında dedekte edilmiştir. Dedeksiyon mekanizması bazik ortamda Ligand yer değiştirmesine dayanır.

3.1.7.NİTEL VE NİCEL KROMATOGRAM DEĞERLENDİRME

3.1.7.1.Nitel Kromatogram Değerlendirme

TLC'de örnek ve standart beneklerin ayrı ayrı alıkonma faktörleri, R_f belirlenir. Örnek ve standartların R_f değerleri karşılaştırılarak aynı olup olmadığı kanısına varılır. Nitel kromatogram değerlendirmede, aynı durgun faz ve çözücü ile aynı reaktif kullanılarak bir dizi kromatogram çekilir. Bu ölçüm serisi için, R_f 'ye bağlı olarak herbir ayrılan bileşen için tekrarlanırlığın istatistiki verileri hesaplanır. (x_{ort} , SD , $x_{ort} \pm SD$, $\pm t.SD/N^{1/2}=G.A$) Herbir kompleks grubu için belirlenmiş çözücü veya çözücü karışımlarına göre alıkonma faktörlerinin tekrarlanırlığı belirlenir. Tekrarlanırlığın bir ölçüsü olarak standart sapma ve %95 Güven düzeyiyle güven aralığı alınır. Herbir metal kompleksinin alıkonma faktörleri standart sapma boyutunda dikkate alınıp ayrılan veya örtüşen R_f değerleri verip vermediği, $x_{ort} \pm SD$ ve $\pm t.SD/N^{1/2}=G.A$ verileriyle belirlenmiştir.

Bu verilerin ışığında ayrılan ve ayrılmayan analitik türler belirlenir. Ayrılmayan analitik türlerin tanısı için, TLC'de dedektör olarak kullanılan IR-spektrometresi ile alınan soğurma spektrumlarından ayırt edici titreşim frekanslarından yararlanılır.(Dietilditiyokarbamat kompleksleri durumunda $\overline{\nu}_{C=N}$, $\overline{\nu}_{C=S}$; 8-Hidroksi kinolin kompleksleri durumunda aromatik $\overline{\nu}_{C=N}$, $\overline{\nu}_{C=O}$; Dithizon kompleksleri durumunda $\overline{\nu}_{CN=S}$, $\overline{\nu}_{C=S}$ ve $\overline{\nu}_{C=N}$ titreşim frekansları)

3.1.7.2.Nicel Kromatogram Değerlendirme

1-Dolaylı Yöntem:

Ayrılan benekler kazınıp alınır ve analit uygun bir çözücü ile özütlenir. Özütler belli hacimlere tamamlanır ve GC yada HPLC ile analiz edilir. Kazıma ve çözücü ile yıkama işlemi genellikle elle yapılır.

2-Direk Yöntemler

a-) Görsel Tahmin:

Direkt nicelleştirme yöntemleri beneğin çözücüyle yıkanıp ayrılmasından ziyade yerinde yapılır. En basit direkt yöntem, örnek benek boyutlarının veya aynı tabaka üzerinde yürütülen karşılaştırma standartlarıyla optik görsel karşılaştırmasını gerektirir.

b-) Beneklerin Planimetrik Olarak Taranması

Örnek ve bir dizi standarttan oluşan (seyreltikten derişige doğru) çözeltilerle yürütülmüş bir TLC kromatogramında, ayrı ayrı örnek ve standartların planimetrik renk alanları taranır. Elde edilen verilerden standartlara özgü bir ayar eğrisi elde edilir. Ayar eğrisi, standartın derişimine karşı bunların kromatogram üzerindeki renk alanları temel alınarak yapılır.Örneğin nicel derişimi bu ayar eğrisi üzerinde interpolasyonla belirlenir.

c-) Densitometrik Değerlendirme:

Bir densitometrede, renkli benekleri taramak için kaynak olarak wolfram veya halojen lamba (görünür soğurum için), ve UV- soğurucu zonları direkt veya F- tabakaları üzerinde fluoresans sönümü döteryum lamba ile taranır.

Monokromatör, bir prizma veya daha sıklıkla bir girişim ağıdır. Dedektör ise yansıtmaya dayalı tarama için tabaka üzerinde kaynak olarak yerleştirilen bir fotoğaltıcı veya fotodiyottur. Fluoresans tarama için, kaynak olarak yüksek yoğunluklu xenon veya civalı lamba kullanılır. Uyarıcı UV- ışınımı tutmak ve yayınlanan görünür fluoresansı geçirmek için tabaka ve dedektör arasına bir kesme filtresi yerleştirilir. Tabakanın karşı tarafına yerleştirilen ikinci bir dedektör yardımıyla eşzamanlı yansıma veya yalnızca geçirgenlik ölçümü yapılabilir. Ayrılan bir beneğin yerinde UV- soğurum spektrumuyla tanısı için, aynı şartlar altında ve tabaka üzerinde ölçülen standartların spektrumuyla elde edilen saklı spektrumla bilinmeyen spektrumun karşılaştırılması yapılır. Tabaka üzerinde farklı zonlardan alınan spektrumun üstüste konmasıyla madde tanısının yapılmasına ve tek bir zonun farklı alanlarından alınan spektrumun üstüste çakıştırılmasıyla zon saflığının denetlenmesine de yardımcı olur. Herbir ölçüm için farklı uyarma ve emisyon dalga boyları kullanıldığı için, madde tanısı

için floresans yöntemi daha seçicidir. Yerinde soğurum spektrumundan belirlenen maksimum dalgaboyu, genellikle nicel analizler için standart ve örnek alanlarını taramak için optimum dalga boyu ($\lambda_{\text{mak}} = \lambda_{\text{optimum}} \text{ çal.}$) olarak kullanılır.

Densitometre, bir kaydedici, sinyal dönüştürücü veya bilgisayara bağlanarak tarama işleminin otomasyona bağlanmasıyla veri kazanımının maksimuma çıkarılmasına yardımcı hale de getirilebilir. Veri işlemleri: Herbir bileşenin yerini tayin etmek için taramanın optimizasyonu ve otomatik pik arama, çoklu dalga boyu tarama, temel çizgiyi yerleştirme ve düzeltme, örnek ve örneklerle birlikte yürütülen standartların pik alanlarının veya pik yüksekliklerinin hesaplanması, ayar eğrilerinin lineer veya eğrisel regresyonla hesaplanması, örnek derişimlerinin ayarla bulunması, tekrarlanırlığın bir ölçüsti olan standart sapma ve güven aralığı gibi verilerin analizi ve tüm analiz verilerinin sunumu ve saklanmasıyla sağlanır. (Touchston and Sherma, 1979)

3.1.8. AYRILMAYAN VEYA ÖRTÜŞEN BENEKLERİN IR-SPEKTRUMUNUN ALINMASI İLE DEĞERLENDİRİLMESİ

Bilinmeyen benekler, seçici dedeksiyon reaktifleriyle elde edilen renkler ve aynı tabaka üzerinde yürütülen standartlara göre R_f veya hR_f (düşük alıkonma değerlerine sahip analitik türler için, $100 \times R_f$) değerleri gibi kromatografik özelliklere göre dayanarak teşhis edilir.

Yapının doğrulanıp kanıtlanması, TLC'yi Görünür-UV, MS, FT-IR, Raman ve Floresans, veya GC ve HPLC gibi spektrofotometrik yöntemlerle birleştirerek elde edilir. TLC'nin otomasyona uygun olmaması, spektrometrik yöntemlerle kombinasyonuna yaklaşımlarda farklılıklara neden olur. Oysa GC ve HPLC gibi kromatografik yöntemler doğaları gereği spektrometrik yöntemlerle rahatlıkla birleştirilebilir. TLC ile ayırma tabaka üzerinde gerçekleşir, ve spektrometri en uygun zamanda (yerinde) yürütülebilir, ve gerekiyse ayırmanın meydana geldiği yerden farklı bir yerde yürütülebilir. Kromatogram, sinyal/gürültü oranını arttırmak için aynı yöntemle birçok kez, yada farklı yöntemlerle doğru zon teşhisindeki güven düzeyini arttırmak için ölçülebilir. Birçok spektrometrik yöntem (Yüzeyi zenginleştirilmiş Raman spektrometrisi, SERS) tabakanın varlığıyla ve ölçüm süresince çözücünün yokluğundan yararlanan diğer yöntemlerle (MS ve FT-IR) iyileştirilir. (Shafer and Griffiths, 1985)

TLC/FTIR-Spektrometrisi:

Beneklerin tanısı, TLC'nin FT-IR spektrometrisiyle birleştirilmesiyle gerçekleştirilebilir. FT-IR ölçümü, direk olarak sorbentin zemin absorpsiyonunun gözönüne alınması gerektiği durumda veya bileşiğin sorbentten IR-geçirgen bir maddeye (KBr) transferi sonrası tabaka üzerinde yapılabilir. Çok yaygın biçimde kullanılan yerinde yöntem (In situ TLC/FT-IR), DR-FTIR spektrometrisidir. (Fuller and Griffiths, 1980) Difüz Yansıma Fourier Dönüşüm Spektroskopisi (DRIFTS), TLC ile kromatografik olarak ayrılan maddeler konusunda daha zengin yapısal bilgi elde etmede kullanılır. Nitel ve nicel yerinde DRIFTS analizi, TLC beneklerinin optik ölçümü üzerine kromatografik TLC desteğinin etkisini dikkate almakla başarılabilir. Bu yöntem, TLC beneklerinin FT-IR analizinde zeminle ilgili spektral girişimlerin etkisini enaza indirmek için tasarlanmış bir yöntemdir. Çözücünün tamamen uzaklaştırılmasını ve örnek spektrumu olarak aynı plakada ölçülen tabakanın IR- spektrumunun çıkarılmasını gerektiren TLC/DR-FTIR sistemi için silika jel, alümina, selüloz ve ters faz tabakalar kullanılır. Yerinde spektrum, çözücünden elde edilen veya bir KBr peletinden elde edileninkinden farklı olabildiği için; yerinde standart ve örnek spektrumu zon teşhisi elde etmek için karşılaştırılmalıdır.

TLC/DR-FTIR birleşik sisteminin duyarlılığı, 0.1-10 µg aralığındadır.

FTIR geçirgenlik ve difüz yansıma ölçümü, TLC fraksiyonunu sıyırma, analiti uygun bir solventte çözme, KBr gibi IR-geçirgen bir maddeye transfer ve mikropelett olarak sıkıştırma sonrası yapılmaktadır.

3.1.8.1.Örneğin Direkt Sıvı Hücreye Alınarak IR-Spektrumunun Alınması

Bu amaçla, TLC'de ayrılan maddeler yıkıcı olmayan bir yöntemle (UV-dedeksiyonu veya uygun bir reaktifle renklendirme sonrası dedeksiyonla) dedekte edilir ve tabaka maddesinden uygun bir çözücüyle (burada CHCl₃) ayrılıp NaCl sıvı hücreye alınarak IR-spektrumu alınır. Çözelti fazında optimum IR-spektrumu almak için örnek derişimi genellikle ≤ 0.01 mol/L olmalıdır. Çözelti fazında girişimsiz pike sahip bir IR-spektrumu elde etmek mümkün değildir.

Bu çalışmada kompleksleri en iyi çözen çözücü olarak CHCl_3 alınmıştır.(Inchinoski, S and Yamazaki,M, 1985)

CHCl_3 , asidik bir protonu olan polar bir çözücüdür. Çözelti fazında alınan IR-spektrumları için, çözücü-çözünen etkileşimlerinden ileri gelen (Moleküller arası H-bağı oluşumu nedeniyle) frekans kaymaları için Na-DEDTC ligandı hariç ligandların kloroformdaki belli derişimlerdeki çözeltilerinin IR-spektrumları alınmıştır.

Seyrelmeyle, moleküllerarası H-bağı oluşumunun belli titreşim frekansını ne oranda düşürdüğü saptanmıştır. Bu kaymaların ligandın yapısıyla ilişkili olduğu gözlemlenmiştir.(Erdik, E.,1993)

3.1.8.2.Uygun Bir Çözücüyle TLC Tabakaları Üzerinde Ayrılmış Şelatların Tuz Kamasında Zenginleştirilerek IR-Spektrumlarının Alınması

Bu amaçla, TLC'de ayrılmış ve kurutulmuş örnekler sıyırılarak tuz kamasının bulunduğu bir hücreye alınır. Tuz kamasının ucunda 0.5-2.0 mg arasında örnek biriktirinceye kadar kloroformla sorbentten ayrılıp buharlaştırılır. Bu buharlaşma sırasında çözücüyle beraber difüzlenen kompleksler zamanla tuz kamasının ucunda birikerek zengileşir. Bu işleme, kompleksin tamamının sorbentten ayrılıp kamanın ucunda birikinceye kadar devam edilir. İşlem sonrası tuz kaması kurutulup (Çözücünün kaynama noktasının biraz üzerinde, $\geq 61^\circ\text{C}$) pelet yapılarak IR-spektrumu alınır. (Savaşçı, Ş., 1991)

Katı halde IR- spektrumu alınması sırasında, KBr diskinin ne çok kalın ne de çok ince olmamasına titizlikle önem verildi.

Diskin, optimum 1 cm çapında ve 1 mm kalınlığında olmasına dikkat edildi. Ayrıca KBr disklerin havadan gelecek nemi soğurmasından kaçınmak için hazırlanan peletler desikatörde saklandı. Katı halde alınan IR-spektrumları, çözelti fazında alınan spektrumlardan daha iyi spektral sonuçlar verdi. Bu, bandların daha keskin olması ve pik-pik ayrılmalarının daha açık görülmesindedir. Bandların varlığı sadece örneğin kendisinden kaynaklanır. Sıvı halde ise eser düzeydeki safsızlıklar ve çözücü bandın keskinliğini ve dolayısıyla ayrılmayı girişim yaparak düşürür. KBr için IR-absorbans sınır değeri 320 cm^{-1} 'dir. Bu dalgasayısının altındaki değerlerde IR-soğurucu olmaya başlar. $4000-325 \text{ cm}^{-1}$ arasında ise IR- geçirgendir.(Gündüz, T., 1988)

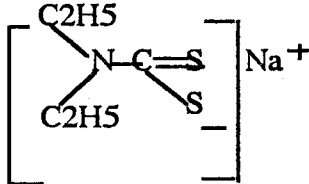
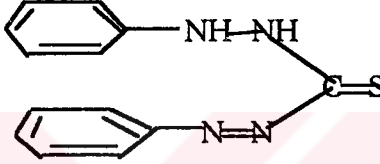
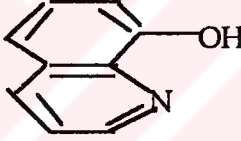
3.2.Belirlenecek Metal Katyonları VE Şelatların Oluşturulması

Bu çalışmada, koordinasyonca doymuş şelatlar veren Sodyum-Dietilditiyokarbamat ve 1,5-Difeniltiyokarbazon (Dithizon) yanında koordinasyonca doymamış ama kararlı şelatlar veren 8-Hidroksi kinolin (Oksin) ligand olarak kullanılmıştır. Ayrıca dithizon ve dietilditiyokarbamatlar ile Cr^{3+} katyonu hariç geçiş elementlerinin çoğu sulu çözeltide anında hızlı bir tepkime ile kararlı kompleksler oluştururlar. Bu kompleksler nötral ve görel olarak apolardır. Bu özellikler analitik ve özellikle kromatografik uygulamalar açısından önemlidir. Hidroksi-kinolin kompleksleri ise nötral olup görel olarak polardır. Bu çalışmada kullanılan organik reaktifler. Çizelge.2.de sunulmuştur.

Bu reaktiflerin , TLC'de yürütme için sudaki (Na-DEDTC için) ve kloroformdaki (Dithizon ve 8-Hidroksikinolin için) %0.1 (w/v)'lik çözeltileri ve metall komplekslerinin (çözelti ve katı halde) IR- spektrumlarını almak için %1.0 (w/v)'lik çözeltileri hazırlanmıştır. Standart katyon çözeltileri Merk Cu, Ni, Co, Fe, Cr, Mn, Al, Zn, Pb, Cd, Bi, As, Sb, Ag, nitrat ve klorürlerinden hazırlanmıştır.

TLC'de yürütme için bu metal katyonlarının 1000 mg/L'lik sulu çözeltileri; metal komplekslerinin IR-spektrumlarını almak için 1000-10000 mg/L'lik standart katyon çözeltileri hazırlanmıştır. Standart katyon çözeltilerindeki katyonlarla herbir ligand üzerinden kompleksler sulu fazda oluşturulup kloroform fazına ekstraktlanmıştır.

ÇİZELGE.2.Kompleks Oluşturmada Kullanılan Organik Reaktifler

Reaktif	Formül	Gösterim
Sodyum-Dietil ditiyokarbamat		Na-DEDTC
1,5-Difeniltiyo karbazon (Dithizon)		H2Dz
8-Hidroksi kinolin (Oksin)		HQ

3.3.Komplekslerin Önceden Hazırlanması:

1-Metal-dietilditiyokarbamat komplekslerinin oluşturulması için, katyon çözeltilerinin pH'sı Asetik asit-Sodyum asetat tamponu ile 4-6 arasında ayarlanmış ve ligandın aşırısı ile etkileştirilmiştir. Oluşturulan kompleksler kloroform fazına ekstraklanmış, ekstraksiyon hızını ve verimi arttırmak için pH değeri 7'nin altında tutulmuştur. Bu işlem büyük hacimli sulu örneklerin küçük hacimli organik faza ekstraklanması (deriştirilmesi), ekstraksiyon koşullarının denetlenmesi ile metal ya da metal gruplarının ayrılması (seçicilik) avantajları sağlamaktadır. Diğer taraftan komplekslerin organik fazda kümelenmesini önlemek, kromatografik kuyruklanma ve R_f değerlerinin saçılması sakıncaları ortadan kalkmaktadır. Farklı boyutlarda moleküll kümelerinin oluşması R_f değerlerinde farklanmasına yol açmaktadır.

2-Metal-Dithizonat komplekslerinin oluşturulması için; Ag^+ , Cu^{2+} , Hg^{2+} kation çözeltilerinin pH'sı seyreltik HCl ile pH=1-3'e; Cd^{2+} ve Bi^{3+} çözeltilerinin pH's 1M NaOH ile pH=13'e; Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} kation çözeltilerinin pH'si ise sitrat tamponuyla pH=7-9 aralığına ayarlanmış ve ligandın $CHCl_3$ 'deki çözeltisinin aşırısıyla etkileştirilmiştir. Oluşturulan kompleksler kloroform fazına ekstraktlanmıştır.

3-Metal-8-Hidroksikinolinat komplekslerinin oluşturulması için; Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Bi^{3+} , Zn^{2+} kation çözeltilerinin pH'sı Asetik asit-Sodyum asetat tamponuyla pH=4-6 aralığına, Pb^{2+} ve Cd^{2+} kation çözeltilerinin pH'sı 1/15M KH_2PO_4 /1/15M Na_2HPO_4 tamponuyla pH=6-7 aralığına, Co^{2+} ve Ni^{2+} kation çözeltilerinin pH'sı ise 0.05M $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ /1M HCl tamponuyla pH=8-8.5 aralığına ayarlanmış ve ligandın kloroformdaki çözeltisinin aşırısıyla etkileştirilmiştir. Oluşturulan kompleksler kloroform fazına ekstraktlanmıştır. Sulu fazdan organik faza ekstraktlamada tüm metal komplekslerine ek bir kararlılık kazandırması nedeniyle organik faz olarak kloroform seçilmiştir. (Inchinoski and Yamazaki, 1985)

Organik faza ekstraktlama işleminden sonra bu faz sulu fazdan ayrılmış ve susuz Na_2SO_4 ile kurutularak enjeksiyona hazırlanmıştır.

3.4.Kromatografik Ayırmalar

Bu çalışmada Merck Silika jel-60HF₂₅₄ , 60GF₂₅₄, 60PF₂₅₄ ve 60H'den 20x20 cm cam plaka üzerine 0.5 mm (R_f değerlerinin saptanması için) ve 0.75 mm (Tuz kaması için) kalınlığında hazırlanan çamurun-jelin (sırasıyla tabaka başına 10 g Adsorbent + 25 mL Saf su ve 15 g Adsorbent +37.5 mL Saf su) yayılması ile laboratuvar şartlarında hazırlanmış tabakalar ile 10x10 cm boyutunda alüminyum plaka üzerine 0.20 mm kalınlıkta Silika jel-60F₂₅₄ çekilmiş 20x20 cm boyutundaki plakadan kesilen hazır Merck plakalar kullanılmıştır.

Enjeksiyon işlemi 5-15 μ L plastik uçlarla ayarlanabilir Fisher pipet kullanılarak yapılmıştır. Yürütme diklormetan, benzen, toluen, ksilen ve petrol eteri gibi orta şiddette polariteye sahip çözücü ve çözücü karışımları ile metanol, aseton , etil asetat ve izobutilmetilketon gibi daha yüksek polariteye sahip çözücü ve çözücü karışımları hazırlanarak yürütülmüştür. TLC ile ayırmada en etkili çözücü ve çözücü karışımlarının orta şiddette polariteye sahip çözücü sistemleri olduğu görülmüştür.

Metal-DEDTC kompleksleri durumunda diklormetan, benzen ve diklormetan-petrol eteri sistemi (9:1, v/v) ayırmalar için en etkili sistem olarak kullanılabilceği öngörölmüştür.(Akçay and Savaşcı, 1993)

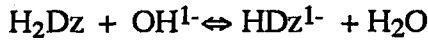
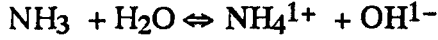
Metal-Dithizonat kompleksleri durumunda, Toluen-Diklormetan (5:1, v/v) sistemi ve Benzen-Diklormetan (5:1, v/v) sistemi ayırmalar için en etkin sistem olarak bulunmuş ve bu kompleksleri ayırmada yürütücü karışım olarak kullanılacağı öngörölmüştür. Koordinasyonca doymamış ama kararlı kompleksler olan Metal-Hidroksi kinolinat kompleksleri durumunda, tüm kompleks türler için hemen hemen aynı R_f değerleri veren yüksek polariteli çözücülerin TLC ile ayırmada kullanılamayacağı, diklormetan, benzen ve toluen gibi orta şiddette polariteye sahip çözücülerin ise kısmen kullanılabilceği öngörölmüştür.

3.5.Kromatografik Alıkonma Faktörlerinin, R_f Belirlenmesi

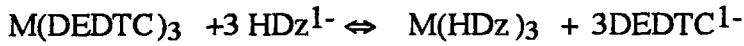
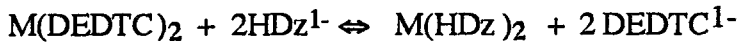
Yürütme sonrası, tabaka önce açık havada kurutulup mobil faz tamamen buharlaşınca kadar etüvde (çözücünün kaynama noktası civarında) ısıtılmıştır. Ayrılan bileşikler tabaka üzerinde doğal renkleriyle, doğal flouresansı ve flouresansın söndürölmesiyle ya da uygun bir reaktifle tepkime sonrası renkli, UV-soğurucu veya flouresans özellik taşıyan zonlar olarak gözlemlenir.

Tabakalar, sıksık dedeksiyonun dayandığı tepkimeyi tamamlamak için dedeksiyon reaktifini uygulama sonrası ısıtılır. Isıtma, bir etüvde veya saç kurutma makinesinde yapılır. Doğal olarak renkli olan bileşikler gün ışığında çıplak gözle gözlemlenir. Doğal flouresans özellik gösteren bileşikler (8-Hidroksi kinolin ve Dithizon) flouresans özellik gösteren bir madde taşımayan tabakalar üzerinde (Silika jel-60H) UV-ışığı altında karanlık bir zeminde parlak,renkli zonlar olarak gözlemlenir. Bu amaç için, kısa ve uzun dalga boylu UV-Lambaları (254 nm ve 366 nm) kullanılır. Kısa dalga boylu (254 nm) UV ışığını soğuran bileşikler (çoğunlukla aromatik halkalara ve konjüge çift bağlara sahip olan) Sodyum-Flouresein gibi bir flouresans indikatör içeren bir F-tabakası üzerinde gözlemlenir. 254 nm'lik uyarıcı UV-ışığıyla ışınlandığında, soğurucu bileşikler homojen tabaka flouresansını azaltırlar ve yeşil veya soluk mavi zemin üzerinde koyu mavi renkler olarak gözlemlenir.

Silika jel-60H ile kaplanmış TLC tabakası üzerinde yürütülen ve yapısında flouresans özellik gösteren grup taşımayan bazı renksiz Metal-DEDTC kompleksleri dithizonla spreyleneip, NH₃ buharlarına maruz bırakılmak suretiyle dedekte edilmiştir. Dedeksiyon, alkali ortamda ligand yer değiştirme mekanizmasına dayanır. Dithizon, yapısında aromatik iki benzen halkası taşıyan UV ışığı soğurucu kuvvetli bir ligandır. Ligand yer değiştirme tepkimesine dayanan dedeksiyonun mekanizması,



Dithizon



Metal-Dithizonat

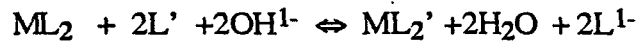
Herbir kompleks türe ait zonlar belirlendikten sonra, kromatogram üzerinde kompleks türün seyrettiği yolun çözücü yada çözücü sisteminin aldığı yola oranı bulunur. Bulunan bu değerler herbir kompleks türe ait alıkonma faktörünü oluşturur. Tüm kompleks türler için spesifik çözücü sistemi kullanılarak bir dizi kromatogram elde edilir. Bu kromatogramlardan aynı tür kompleksler için aynı çözücü sistemi ve adsorbent kullanılarak bir dizi R_f değerleri belirlenir.

TLC'de çeşitli adsorbentle kaplanmış tabakalar ve çeşitli çözücü ve çözücü sistemleriyle yürütülmüş farklı ligandlarla hazırlanmış metal komplekslerinin R_f değerleri ve bunların değişimleri Çizelge.3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, de sunulmuştur.

ÇİZELGE.3. 20x20 cm Boyutlu 0.5 mm Kalınlığında Çeşitli Silika-jel Adsorbentlerle Kaplanmış TLC Tabakaları Üzerinde Benzenle Yürütülen Metal-DEDTC Komplekslerinin R_f Değerleri

Kompleks /Adsorbent	Silika jel-60H	Kompleks rengi	Silika jel-60HF ₂₅₄	Silika jel-60PF ₂₅₄	Silika jel-60GF ₂₅₄
Ligand	0.62	-	0.65	0.70	0.64
AsL ₃	0.34	Sarı	0.34	0.41	0.34
SbL ₃	0.35	Sarı	0.33	0.42	0.34
PbL ₂	0.48	Turuncu kırmızı	0.45	0.54	0.48
ZnL ₂	0.72	Turuncu kırmızı	0.69	0.72	0.67
BiL ₃	0.37	Sarı	0.33	0.37	0.33
CuL ₂	0.71	Kahverengi	0.70	0.70	0.67
MnL ₂	0.29	Sarı	0.31	0.43	0.37
CdL ₂	0.35	Turuncu kırmızı	0.40	0.46	0.40
HgL ₂	0.57	Turuncu kırmızı	0.61	0.74	0.64
CrL ₃	0.30	Sarı	0.32	0.44	0.58
NiL ₂	0.50	Açık yeşil	0.54	0.63	0.45
CoL ₂	0.40	Yeşil	0.40	0.59	0.36

Silika jel-60H'de yürütülmüş renksiz komplekslere ait benekler, dithizonun asetondaki %0.02 (w/v)'lik saptama çözeltisiyle renklendirilip görünür hale getirilmiştir. Saptama sonrası beneklerin bulunduğu tabaka NH₃ buharına tutulmuştur. Alkali ortamda ligand yerdeğiştirme tepkimesi üzerinden kompleksler dithizonat komplekslerine dönüştürülüp renklendirilmiştir.



ÇİZELGE.4. 20x20 cm Boyutlu 0.5 mm Kalınlığında Çeşitli Silika jel Adsorbentleriyle Kaplanmış TLC Tabakaları Üzerinde Diklormetanla Yürütülmüş Metal-DEDTC Komplekslerinin R_f Değerleri

Kompleks/Adsorbent	Silika jel-60H	Kompleks rengi	Silika jel-60HF 254	Silika jel-60GF254	Silika jel-60PF254
Ligand	0.82	-	0.86	0.78	0.87
AsL ₃	0.74	Sarı	0.67	0.69	0.80
SbL ₃	0.73	Sarı	0.67	0.67	0.80
PbL ₂	0.85	Turuncu kırmızı	0.82	0.78	0.89
ZnL ₂	0.91	Turuncu kırmızı	0.94	0.89	0.96
BiL ₃	0.72	Sarı	0.68	0.67	0.78
CuL ₂	0.93	Kahverengi	0.95	0.88	0.97
MnL ₂	0.65	Sarı	0.69	0.67	0.77
CdL ₂	0.78	Turuncu kırmızı	0.82	0.77	0.84
HgL ₂	0.87	Turuncu kırmızı	0.92	0.90	0.92
CrL ₃	0.67	Sarı	0.68	0.69	0.77
NiL ₂	0.87	Açık yeşil	0.93	0.92	0.93
CoL ₂	0.76	Koyu yeşil	0.86	0.83	0.87

Silika jel-60H'de yürütülmüş renksiz komplekslere ait benekler, dithizonun asetonadaki %0.02 (w/v)'lik çözeltisiyle amonyak buharı altında renklendirilip görünür hale getirilmiştir.

ÇİZELGE.5 .10x10 cm Boyutunda 0.20 mm Kalınlığında Silika jel-60F₂₅₄ ile Kaplanmış Hazır/Ticari TLC Tabakası Üzerinde Diklormetan-Ksilen Sistemiyle Yürütülmüş Metal-DEDTC Komplekslerinin R_f Değerleri

Kompleks/ Çözücü sistemi	Diklormetan- Ksilen(1:1v/v)	Diklormetan- Ksilen(1:4v/v)	Diklormetan- Ksilen(4:1v/v)
Ligand	0.60	0.52	0.59
CuL ₂	0.60	0.45	0.67
BiL ₃	0.24	0.16	0.35
ZnL ₂	0.61	0.50	0.66
PbL ₂	0.37	0.25	0.48
SbL ₃	0.46	0.14	0.36
AsL ₃	0.57	0.16	0.38
CoL ₂	0.31	0.16	0.16
NiL ₂	0.42	0.29	0.69
CrL ₃	0.26	0.15	0.47
HgL ₂	0.55	0.41	0.75
CdL ₂	0.26	0.15	0.57
MnL ₂	0.27	0.17	0.51

ÇİZELGE.6 .10x10 cm Boyutunda 0.20 mm Kalınlığında Silika jel-60F₂₅₄ Sorbentiyle Kaplı Hazır-Ticari TLC Tabakası Üzerinde Diklormetan-Petroleteri Sistemiyle Yürütülmüş Metal-DEDTC Komplekslerinin R_f Değerleri

Kompleks/Çözücü sistemi	Diklormetan- Petroleteri(1:1v/ v)	Diklormetan- Petroleteri(4:1v/ v)	Diklormetan- Petroleteri(9:1v/v)
Ligand	0.35	0.56	0.78
CuL ₂	0.29	0.53	0.73
BiL ₃	0.14	0.21	0.47
ZnL ₂	0.34	0.53	0.73
PbL ₂	0.19	0.32	0.58
SbL ₃	0.15	0.23	0.67
AsL ₃	0.15	0.26	0.50
CoL ₂	0.20	0.30	0.68
NiL ₂	0.27	0.45	0.77
CrL ₃	0.17	0.24	0.52
HgL ₂	0.31	0.51	0.77
CdL ₂	0.17	0.25	0.64
MnL ₂	0.17	0.26	0.55

ÇİZELGE.7.10x10cm Boyutunda 0.20 mm Kalınlığında Silika.jel-60F₂₅₄ Sorbentiyle Kaplı Hazır-Ticari TLC Tabakası Üzerinde Aseton-Benzen Sistemiyle Yürütülmüş Metal-DEDTC Komplekslerinin R_f Değerleri

Kompleks/Çözücü sistemi	Aseton-Benzen(1:1v/v)	Aseton-Benzen(1:4v/v)	Aseton-Benzen(4:1v/v)
Ligand	0.97	0.89	0.77
CuL ₂	0.97	0.91	0.92
BiL ₃	0.97	0.91	0.92
ZnL ₂	0.96	0.91	0.92
PbL ₂	0.94	0.92	0.93
SbL ₃	0.94	0.91	0.93
AsL ₃	0.94	0.89	0.95
CoL ₂	0.96	0.89	0.95
NiL ₂	0.92	0.85	0.92
CrL ₃	0.96	0.88	0.93
CdL ₂	0.96	0.88	0.93
MnL ₂	0.97	0.91	0.92
HgL ₂	0.96	0.88	0.93

ÇİZELGE.8.10x10 cm Boyutunda 0.20 mm Kalınlığında Silika jel-60F₂₅₄ Sorbentiyle Kaplı Hazır-Ticari TLC Tabakası Üzerinde Benzen-İBMK Sistemiyle Yürütülmüş Metal-DEDTC Komplekslerinin R_f Değerleri

Kompleks/Çözücü sistemi	Benzen-İBMK(1:1v/v)	Benzen-İBMK(1:4v/v)	Benzen-İBMK(4:1v/v)
Ligand	0.93	0.92	0.73
CuL ₂	0.94	0.96	0.68
BiL ₃	0.96	0.96	0.62
ZnL ₂	0.94	0.93	0.69
PbL ₂	0.96	0.95	0.65
SbL ₃	0.94	0.93	0.65
AsL ₃	0.96	0.92	0.68
CoL ₂	0.97	0.93	0.75
NiL ₂	0.94	0.92	0.73
CrL ₃	0.97	0.93	0.70
CdL ₂	0.96	0.96	0.73
MnL ₂	0.96	0.94	0.71
HgL ₂	0.96	0.94	0.73

İBMK-İzobutilmetil ketonun kısaltılmışıdır.

ÇİZELGE.9. 10x10 cm Boyutunda 0.20 mm Kalınlığında Silika jel-60F₂₅₄ Sorbentiyle Kaplı Hazır-Ticari TLC Tabakaları Üzerinde Etil asetat-Toluen Sistemiyle Yürütülmüş Metal-DEDTC Komplekslerinin R_f Değerleri

Kompleks/Çözücü sistemi	Etil asetat-Tolüen(1:1v/v)	Etil asetat-Tolüen(1:4v/v)	Etil asetat-Tolüen(4:1v/v)
Ligand	0.85	0.83	0.91
CuL ₂	0.90	0.87	0.92
BiL ₃	0.90	0.82	0.92
ZnL ₂	0.90	0.83	0.92
PbL ₂	0.94	0.86	0.93
SbL ₃	0.92	0.83	0.93
AsL ₃	0.92	0.82	0.93
CoL ₂	0.94	0.84	0.93
NiL ₂	0.90	0.81	0.90
CrL ₃	0.93	0.81	0.92
CdL ₂	0.92	0.83	0.92
MnL ₂	0.92	0.83	0.93
HgL ₂	0.93	0.85	0.93

ÇİZELGE.10.10X10 cm Boyutlu 0.20 mm Kalınlığındaki Hazır Silika jel-60F₂₅₄ Adsorbentiyile Kaplı TLC Tabakasında Diklorometanla Yürütülen Metal-DEDTC Komplekslerinin N=5 Ölçüm Serisi İçin R_f Değerleri

Rf/Ko	Ligand	AsL ₃	SbL ₃	PbL ₂	ZnL ₂	BiL ₃	CuL ₂	MnL ₂	CdL ₂	HgL ₂	CrL ₃	CoL ₂	NiL ₂
1	0.75	0.63	0.72	0.77	0.84	0.63	0.88	0.60	0.69	0.77	0.55	0.68	0.76
2	0.80	0.59	0.58	0.77	0.87	0.66	0.84	0.67	0.76	0.86	0.64	0.78	0.84
3	0.60	0.67	0.75	0.79	0.86	0.64	0.88	0.65	0.76	0.84	0.62	0.75	0.82
4	0.75	0.68	0.78	0.68	0.79	0.58	0.82	0.48	0.58	0.68	0.45	0.56	0.66
5	0.65	0.66	0.76	0.75	0.85	0.62	0.87	0.65	0.76	0.83	0.63	0.76	0.82
Ort R _f	0.71	0.64	0.73	0.75	0.84	0.63	0.86	0.62	0.71	0.79	0.58	0.71	0.78
S.S	0.08	0.04	0.07	0.04	0.03	0.03	0.03	0.08	0.07	0.07	0.08	0.09	0.07
%BSS	11.56	6.39	10.15	5.66	3.69	4.73	3.12	13.60	11.08	9.17	13.66	12.72	9.42
%95GA	±0.10	±0.05	±0.09	±0.05	±0.04	±0.04	±0.03	±0.10	±0.09	±0.09	±0.09	±0.11	±0.09

ÇİZELGE.11.10x10 Boyutlu 0.20 mm Kalınlığındaki Hazır Silika jel-60F₂₅₄ Adsorbentiyile Kaplanmış TLC Tabakasında Benzenle Yürütülen Metal-DEDTC Komplekslerinin N=5 Ölçüm Serisi İçin R_f Değerleri

Rf/K	Ligand	AsL ₃	SbL ₃	BiL ₃	PbL ₂	ZnL ₂	CuL ₂	MnL ₂	CdL ₂	HgL ₂	CrL ₃	NiL ₂	CoL ₂
1	0.67	0.37	0.34	0.33	0.46	0.68	0.67	0.36	0.43	0.61	0.35	0.49	0.43
2	0.65	0.33	0.33	0.33	0.44	0.65	0.67	0.36	0.49	0.63	0.35	0.51	0.44
3	0.71	0.37	0.37	0.35	0.49	0.68	0.66	0.33	0.45	0.55	0.29	0.47	0.32
4	0.77	0.44	0.41	0.40	0.53	0.74	0.73	0.35	0.63	0.61	0.33	0.53	0.44
5	0.68	0.38	0.41	0.35	0.47	0.68	0.65	0.30	0.46	0.62	0.34	0.53	0.45
Ort R _f	0.69	0.38	0.37	0.35	0.48	0.69	0.68	0.34	0.49	0.60	0.33	0.51	0.42
SS	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.08	0.03	0.02	0.02	0.05
%BSS	6.69	10.47	9.06	8.13	7.15	4.78	4.63	7.50	16.28	5.18	7.47	5.18	13.00
%95GA	±0.06	±0.05	±0.04	±0.03	±0.09	±0.04	±0.04	±0.03	±0.10	±0.04	±0.03	±0.03	±0.06

ÇİZELGE.12. 10x10 cm Boyutunda 0.20 mm Kalınlığında Silika jel-60F₂₅₄ Adsorbentiyile Kaplanmış Hazır-Ticari TLC Tabakası Üzerinde Çeşitli Çözücülerle Yürütülmüş Metal-Dithizonat Komplekslerinin R_f Değerleri

Kompleks/ Çözücü sistemi	Aseton (P _i =5.4)	Etil-asetat (P _i =4.3)	2-Propanol (P _i =3.9)	Diklorometan (P _i =3.4)	Benzen (P _i =3.0)	Toluen (P _i =2.3)
Ligand	0.90	0.95	0.78	0.86	0.80	0.28
ZnL ₂	0.89	0.95	0.77	0.57	0.23	0.33
PbL ₂	0.91	0.95	0.79	0.68	0.39	0.37
CdL ₂	0.89	0.95	0.65	0.63	0.34	0.17
CuL ₂	0.91	0.97	0.72	0.63	0.55	0.45
HgL ₂	0.93	0.98	0.80	0.91	0.69	0.55
NiL ₂	0.93	0.97	0.82	0.74	0.35	0.24
CoL ₂	0.93	0.97	0.82	0.85	0.65	0.45
AgL	0.96	0.94	0.86	0.81	0.64	0.48
Bi ₂ L ₃	0.93	0.96	0.71	0.56	0.22	0.21
FeL ₂	0.94	0.96	0.86	0.58	0.38	0.28

ÇİZELGE.13. 10x10 cm Boyutunda 0.20 mm Kalınlığında Silika jel-60F₂₅₄ Adsorbentile Kaplanmış Hazır-Ticarî TLC Tabakası Üzerinde Benzen-Diklormetan Sistemiyle Yürütülmüş Metal-Dithizonat Komplekslerinin R_f Değerleri

Kompleks/ Çözücü Sistemi	Kompleks rengi	Benzen- Diklormetan (1:1v/v)	Benzen- Diklormetan (1:5v/v)	Benzen- Diklormetan (5:1v/v)
Ligand	Koyu yeşil	0.87	0.53	0.75
ZnL ₂	Eflaun	0.37	0.36	0.27
PbL ₂	Karmin kırmızısı	0.44	0.45	0.33
CdL ₂	Kırmızı	0.32	0.32	0.17
CuL ₂	Kahverengi- mor	0.77	0.62	0.52
HgL ₂	Turuncu	0.83	0.67	0.65
NiL ₂	Haki yeşil	0.53	0.63	0.36
CoL ₂	Mor-kırmızı	0.77	0.79	0.61
AgL	Turuncu- sarı	0.73	0.76	0.59
BiL ₃	Turuncu	0.27	0.36	0.19
FeL ₂	Kırmızı	0.43	0.53	0.32

ÇİZELGE.14.5:1 (v/v) Tolüen-Diklormetanla Silika jel-HF₂₅₄ Adsorbentiyile Kaplanmış 0.5 mm Kalınlığında TLC Tabakasında Yürütülen Metal-Dithizonat Komplekslerinin R_f Değerleri

R _f /Komp.	ZnL ₂	PbL ₂	CdL ₂	CuL ₂	HgL ₂	NiL ₂	CoL ₂	AgL	Bi ₂ L ₃	FeL ₂	Ligand
1	0.46	0.48	0.25	0.54	0.62	0.33	0.60	0.64	0.31	0.18	0.52
2	0.35	0.40	0.17	0.48	0.58	0.32	0.58	0.65	0.26	0.13	0.49
3	0.41	0.44	0.23	0.51	0.61	0.35	0.59	0.62	0.30	0.16	0.49
4	0.33	0.44	0.23	0.48	0.59	0.31	0.59	0.61	0.24	0.13	0.47
5	0.37	0.41	0.19	0.48	0.59	0.32	0.58	0.62	0.31	0.18	0.50
6	0.38	0.45	0.18	0.50	0.61	0.31	0.60	0.63	0.31	0.18	0.49
Ort. R _f	0.38	0.44	0.21	0.50	0.60	0.32	0.59	0.63	0.29	0.16	0.49
S.S	0.04	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.01	0.015	0.03	0.02	0.02
%B.SS	12.11	6.36	15.24	4.80	2.50	4.69	1.51	2.38	10.69	15.00	3.26
%95GA	±0.05	±0.03	±0.03	±0.02	±0.02	±0.02	±0.01	±0.02	±0.03	±0.02	±0.02

ÇİZELGE.15.5:1 (v/v) Benzen-Diklormetanla Silika jel-HF₂₅₄ Adsorbentiyile Kaplanmış 0.5 mm Kalınlığında TLC Tabakasında Yürütülen Metal-Dithizonat Komplekslerinin R_f Değerleri

R _f /Komp	ZnL ₂	PbL ₂	CdL ₂	CuL ₂	HgL ₂	NiL ₂	CoL ₂	AgL	Bi ₂ L ₃	FeL ₂	Ligand
1	0.71	0.72	0.30	0.72	0.80	0.57	0.82	0.86	0.54	0.42	0.77
2	0.49	0.53	0.25	0.60	0.72	0.46	0.72	0.80	0.39	0.27	0.82
3	0.49	0.53	0.30	0.59	0.73	0.51	0.71	0.77	0.33	0.29	0.54
4	0.47	0.48	0.21	0.55	0.71	0.46	0.71	0.76	0.28	0.24	0.56
5	0.54	0.55	0.26	0.59	0.71	0.45	0.71	0.77	0.42	0.34	0.59
6	0.53	0.54	0.27	0.61	0.74	0.47	0.72	0.76	0.38	0.28	0.58
Ort R _f	0.54	0.55	0.27	0.61	0.73	0.49	0.73	0.78	0.39	0.31	0.64
S.S	0.08	0.08	0.03	0.06	0.03	0.05	0.04	0.04	0.09	0.06	0.12
%95GA	±0.09	±0.08	±0.04	±0.06	±0.04	±0.05	±0.04	±0.04	±0.09	±0.07	±0.12
%B.S.S	15.61	15.04	12.83	9.34	4.66	10.00	5.89	5.00	22.56	20.64	18.59

ÇİZELGE.16. 20x20 cm Boyutlu 0.50 mm Kalınlığında Laboratuvar Şartlarında Elle Hazırlanmış Çeşitli Adsorbentlerle Kaplı TLC Tabakası Üzerinde Benzenle Yürütülen Metal-Kinolinat Komplekslerinin R_f Değerleri

Kompleks/Adsorbent	Silika_jel-60H	Silika_jel-60HF ₂₅₄	Silika_jel-60PF ₂₅₄	Silika_jel-60GF ₂₅₄
Ligand	0.36	0.37	0.38	0.31
CdL ₂	0.22	0.18	0.14	0.13
NiL ₂	0.32	0.34	0.33	0.25
AlL ₃	0.32	0.36	0.35	0.25
CoL ₂	0.34	0.35	0.34	0.27
FeL ₃	0.28	0.29	0.27	0.19
BiL ₃	0.20	0.14	0.13	0.08
PbL ₂	0.25	0.21	0.12	0.12
ZnL ₂	0.31	0.28	0.28	0.21
AsL ₃	0.36	0.29	0.39	0.29
CuL ₂	0.06	0.08	0.08	0.06
CrL ₃	0.37	0.37	0.36	0.28

ÇİZELGE.17. 20x20 cm Boyutlu 0.50 mm Kalınlığında Laboratuvar Şartlarında Hazırlanmış Çeşitli Adsorbentlerle Kaplı TLC Tabakasında Diklormetanla Yürütülen Metal-Kinoinat Komplekslerinin R_f Değerleri

Kompleks/ Adsorbent	Silika jel-60H	Silika jel-60HF ₂₅₄	Silika jel-60PF ₂₅₄	Silika jel-60GF ₂₅₄
Ligand	0.44	0.49	0.51	0.40
CdL ₂	0.28	0.25	0.23	0.17
NiL ₂	0.40	0.44	0.45	0.37
AlL ₃	0.40	0.46	0.48	0.40
CoL ₂	0.41	0.45	0.48	0.40
FeL ₃	0.35	0.35	0.36	0.32
BiL ₃	0.21	0.21	0.23	0.13
PbL ₂	0.28	0.17	0.27	0.18
ZnL ₂	0.37	0.38	0.42	0.32
AsL ₃	0.43	0.46	0.52	0.39
CuL ₂	0.08	0.07	0.11	0.07
CrL ₃	0.42	0.44	0.47	0.37

ÇİZELGE.18.10x10 cm Boyutlu 0.20 mm Kalınlığında Silika jel-60F₂₅₄ Adsorbentiyle Kaplı Hazır TLC Tabakası Üzerinde Çeşitli Çözücülerle (azalan polarite indeksine göre) Yürütülmüş Metal-Kinolinat Komplekslerinin R_f Değerleri

Kompleks/ Çözücü	Metanol (P _i =6.6)	Aseton (P _i =5.4)	Etil-asetat (P _i =4.3)	Diklormetan (P _i =3.4)	Benzen (P _i =3.0)	Toluen (P _i =2.3)
Ligand	0.77	0.81	0.87	0.56	0.42	0.30
CdL ₂	0.71	0.79	0.87	0.21	0.16	0.12
NiL ₂	0.75	0.87	0.84	0.39	0.33	0.25
AlL ₃	0.76	0.88	0.84	0.42	0.35	0.26
CoL ₂	0.74	0.87	0.84	0.42	0.35	0.26
FeL ₃	0.74	0.84	0.82	0.33	0.27	0.19
BiL ₃	0.71	0.74	0.82	0.17	0.12	0.09
PbL ₂	0.69	0.70	0.86	0.25	0.13	0.11
ZnL ₂	0.75	0.79	0.85	0.41	0.25	0.19
AsL ₃	0.77	0.85	0.88	0.57	0.36	0.28
CuL ₂	0.78	0.67	0.88	0.14	0.08	0.07
CrL ₃	0.77	0.82	0.85	0.56	0.35	0.27

ÇİZELGE.19.10x10 cm Boyutlu 0.2 mm Kalınlığındaki Hazır Silika jel-60F₂₅₄ Adsorbentiyile Kaplı TLC Tabakalarında Diklormetanla N=5 Tekrarlanır Ölçüm Sonucu Örtüşen R_f Değerleri Veren Metal-DEDTC Kompleksleri

Kompleks	R _{f,ort}	S.S	R _{f,ort} ± S.S
CoL ₂	0.71	0.09	0.71±0.09
CdL ₂	0.71	0.08	0.71±0.08
SbL ₃	0.73	0.07	0.73±0.07
PbL ₂	0.75	0.04	0.75±0.04
BiL ₃	0.63	0.03	0.63±0.03
AsL ₃	0.64	0.04	0.64±0.04
MnL ₂	0.62	0.08	0.62±0.08
HgL ₂	0.79	0.07	0.79±0.07
NiL ₂	0.78	0.07	0.78±0.07

ÇİZELGE.20.10x10 cm Boyutlu 0.20 mm Kalınlığındaki Hazır Silika jel-60F₂₅₄ Adsorbentiyile Kaplanmış TLC Tabakalarında Benzenle N=5 Tekrarlanır Ölçüm Sonucu Örtüşen R_f Değerleri Veren Metal-DEDTC Kompleksleri

Kompleks	R _{f,ort}	S.S	R _{f,ort} ±S.S
AsL ₃	0.38	0.04	0.38±0.04
SbL ₃	0.37	0.03	0.37±0.03
BiL ₃	0.35	0.03	0.35±0.03
MnL ₂	0.34	0.03	0.34±0.03
CrL ₃	0.33	0.03	0.33±0.03
PbL ₂	0.48	0.03	0.48±0.03
CdL ₂	0.49	0.08	0.49±0.08
NiL ₂	0.51	0.03	0.51±0.03
ZnL ₂	0.69	0.03	0.69±0.03
CuL ₂	0.68	0.03	0.68±0.03

ÇİZELGE.21.5:1 (v/v) Benzen-Diklormetan Sistemiyle Silika jel-60F₂₅₄ Adsorbentiyle Kaplanmış 0.5 mm Kalınlığındaki TLC Tabakalarında N=6 Tekrarlanır Ölçüm Sonucu Örtüşen R_f Değerleri Veren Metal-Dithizonat Kompleksleri

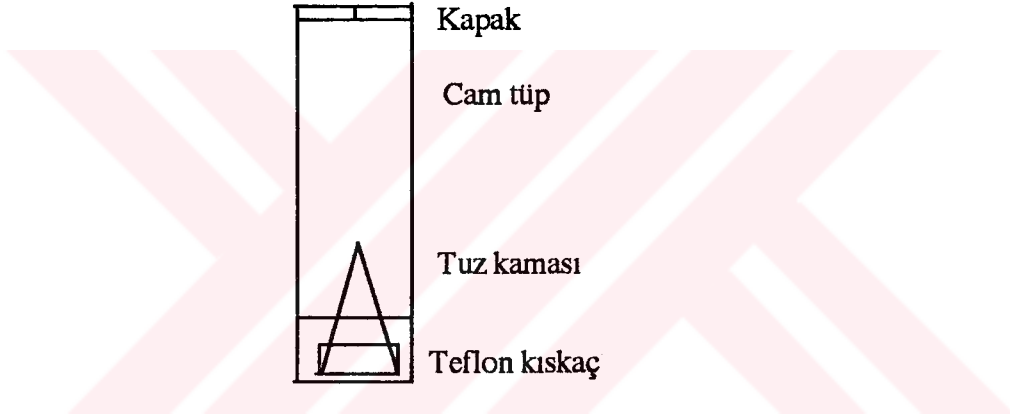
Kompleks	R _{f,ort}	S.S	R _{f,ort} ±S.S
ZnL ₂	0.54	0.08	0.54±0.08
PbL ₂	0.55	0.08	0.55±0.08
HgL ₂	0.73	0.03	0.73±0.03
CoL ₂	0.73	0.04	0.73±0.04
CdL ₂	0.27	0.03	0.27±0.03
FeL ₂	0.31	0.06	0.31±0.06

ÇİZELGE.22.5:1 (v/v) Tolüen-Diklormetan Sistemiyle Silika jel-60F₂₅₄ Adsorbentiyle Kaplanmış 0.5 mm Kalınlığındaki TLC Tabakalarında N=6 Tekrarlanır Ölçüm Sonucu Örtüşen R_f Değerleri Veren Metal-Dithizonat Kompleksleri

Kompleks	R _{f,ort}	S.S	R _{f,ort} ±S.S
HgL ₂	0.60	0.02	0.60±0.02
CoL ₂	0.59	0.01	0.59±0.01
AgL	0.63	0.02	0.63±0.02
NiL ₂	0.32	0.02	0.32±0.02
Bi ₂ L ₃	0.29	0.03	0.29±0.03

3.6.TUZ KAMASI YÖNTEMİ

TLC ile kromatogramı elde edilen kompleks türler nitel analiz için tuz kaması yöntemi ile silika jelden ayrılıp kama ucunda zenginleştirilerek IR-için hazırlanmıştır. Yürütülmüş benek tabakadan kazınarak alınıp 1.2 cm çapında ve 5 cm yüksekliğindeki cam tüpe konulur. Tüpün 1/8-3/8'ine kompleksi çok iyi çözen (burada CHCl_3) çözücü konulur. Teflon kısıkaça sivri ucu yukarıya gelecek biçimde yerleştirilmiş tuz kaması çözücüye daldırılarak tüpün dibine yerleştirilir. Cam tüpün ağzı çözücünün buharlaşmasına engel olmayan, ortasında küçük bir delik olan çelik kapak ile kapatılır. Bu düzeneğin basit bir gösterimi Şekil.1'de sunulmuştur.



Şekil.1.Kompleksin Tuz Kaması ile Çözücüden Ayrılması

Silika jelden çözücüye geçen kompleks çözücü ile tuz kamasına çıkıp kama ucunda birikirken çözücüsü sürekli buharlaşır. Kompleksin tamamı kama ucunda toplandıktan sonra kama çözücüden çıkartılır, kurutulur ve uç kısmı alınarak IR-spektrumu için peletlenir. Bu peletin IR-spektrumu alınır. Bu yöntemle ayrılan veya yürütülen beneklerdeki komplekslere ait $\bar{\nu}_{\text{C=N}}$, $\bar{\nu}_{\text{C=S}}$, $\bar{\nu}_{\text{C=O}}$ ve $\bar{\nu}_{\text{CN=S}}$ titreşim bantları aşağıda herbir ligandan oluşan komplekslere ait soğurma spektrumlarında, Çizelge.23, 24, 25, 26, 27, ve 28' de aşamalı olarak sunulmuştur.

Spektrumlar UNICAM MATTSON IR-SPEKTROMETER ile alınmıştır.

ÇİZELGE.23. Metal-DEDTC Komplekslerinin Tuz Kamasiyla Zenginleştirilip Katı Halde Alman IR-Absorpsiyon Davranışları

Kompleks/ Frekans, cm ⁻¹	$\bar{\nu}_{C-H}$ gerilme tit.	$\bar{\nu}_{C-N}$ gerilme tit.	$\bar{\nu}_{C=S}$ gerilme tit.
Ligand	2982, 2926, 2871, 2852	1478, 1409, 1262	1206, 1126, 1081, 1069
CuL2	2963, 2926, 2852.	1512, 1467, 1274	1206, 1149, 1092, 1081
CoL2	2963, 2926, 2852	1489, 1455, 1274	1217, 1149, 1138, 1081
NiL2	2963, 2926, 2852	1523, 1444, 1274	1206, 1149, 1092, 1069
SbL3	2963, 2926, 2852	1501, 1467, 1274	1194, 1149, 1092, 1081
BiL3	2963, 2926, 2852	1501, 1467, 1274	1240, 1194, 1115, 1092
MnL2	2963, 2926, 2852	1489, 1455, 1274	1206, 1149, 1092, 1035
PbL2	2963, 2926, 2852	1489, 1455, 1262	1206, 1138, 1092, 1069
ZnL2	2963, 2926, 2871	1501, 1433, 1274	1206, 1149, 1092, 1069
HgL2	2982, 2926, 2852	1489, 1455, 1262	1206, 1138, 1092, 1069
CrL3	2963, 2926, 2852	1501, 1455, 1274	1194, 1126, 1104, 1001
AsL3	2982, 2926, 2852	1501, 1455, 1274	1194, 1149, 1115, 1092, 1069, 1001
CdL2	2982, 2963, 2926, 2871	1501, 1455, 1274	1206, 1149, 1092, 1069

ÇİZELGE.24.Katı Halde Ve Çözeltilde Metal -DEDTC Komplekslerinin Karşılaştırmalı IR-Absorpsiyon Frekansları

Frekans /Kompleks	Katı halde $\bar{\nu}_{C=N}$	Katı halde $\bar{\nu}_{C=S}$	Çözeltilde $\bar{\nu}_{C=N}$	Çözeltilde $\bar{\nu}_{C=S}$	Frekans farkı, $\Delta\nu_{C=N}$	Frekans farkı, $\Delta\nu_{C=S}$
Ligand	1478	1069	-	-	-	-
CuL ₂	1512	1081	1488	1046	24	35
CoL ₂	1489	1081	1464	1030	25	51
NiL ₂	1523	1069	1490	1039	33	31
SbL ₃	1501	1081	1514	1021	-13	60
BiL ₃	1501	1092	1497	1012	4	80
MnL ₂	1489	1035	1473	1022	17	14
PbL ₂	1489	1069	1490	1030	-1.0	39
ZnL ₂	1501	1069	1490	1027	10	43
HgL ₂	1489	1069	1497	1029	-8	40
CrL ₃	1501	1104	1473	1022	27	82
AsL ₃	1501	1069	1490	1022	10	48
CdL ₂	1501	1069	1499	1022	2	40

ÇİZELGE.25. 1000 mg/L Metal Katyonu Üzerinden Hazırlanan Metal-Dithizonat Komplekslerinin IR-Soğurma Frekansları

Frekans, cm^{-1}	$\bar{\nu}_{\text{N-H}}$ gerilmesi ve katı tonları	Aromatik $\bar{\nu}_{\text{C-H}}$ gerilmesi	$\bar{\nu}_{\text{N-H}}$ gerilmesi	Fenil $\bar{\nu}_{\text{C=C}}$ gerilmesi	$\bar{\nu}_{\text{CN=S}}$ gerilmesi	$\bar{\nu}_{\text{C=S}}$ gerilmesi
Ligand	3694, 3617, 3438	3030, 3004, 2902	2391, 2417, 2366	1603	1160	1047
ZnL ₂	3694, 3617	3030, 3004, 2953	2391, 2366, 2417	1603	1138	1047
FeL ₂	3694, 3617, 3464	3030, 3004, 2953	2391, 2417, 2366	1603	1069	1047
CdL ₂	3694, 3617, 3438	3030, 3004, 2902	2391, 2417	1603	1081	1047
PbL ₂	3694, 3617	3030, 3004, 2979	2391, 2417	1603	1058	1047
BiL ₂	3694, 3617, 3464	3030, 3004, 2979, 2928	2391, 2417	1603	1069	1047
HgL ₂	3694, 3617, 3464	3030, 3004, 2979, 2902	2391, 2417	1603	1138	1047
CoL ₂ (1)	3694, 3617, 3464	3030, 3004, 2979, 2902	2391, 2417	1603	1081	1047
CoL ₂ (2)	3694, 3617	3030, 3004, 2902	2391, 2417	1603	1069	1047
NiL ₂ (1)	3694, 3617, 3464	3030, 3004, 2902	2391, 2417	1603	1069	1047
NiL ₂ (2)	3694, 3617, 3638	3030, 3004, 2902	2391, 2417	1603	1069	1047
CuL ₂	3694, 3617, 3438	3030, 3004, 2979, 2902	2391, 2417	1603	1058	1047
AgL	3694, 3617, 3464	3030, 3004, 2979, 2902	2391, 2417	1603	1138	1047

ÇİZELGE.26.Metal-Dithizonat Komplekslerinin Tuz Kamasiyla Zenginleştirilmiş Katı Haldeki IR-Sogurma Frekansları

Frekans, cm ⁻¹	$\bar{\nu}_{N-H}$ gerilmesi	Aromatik $\bar{\nu}_{C=C}$ gerilmesi	$\bar{\nu}_{NC=S}$ gerilmesi	$\bar{\nu}_{C=S}$ gerilmesi
Ligand	2366	1603	1523,1478,1447, 1345, 1243	1191, 1140
ZnL ₂	2355	1660, 1637, 1569	1535, 1489 1410, 1387	1092
FeL ₂	2355	1637, 1557	1501, 1467, 1399, 1296, 1 240	1092
CdL ₂	2355	1626, 1557	1512, 15011, 1421, 1353, 1217	1092
PbL ₂	2336	1637, 1603	1523, 1489, 1467, 1433, 1399, 1296	1092
Bi ₂ L ₃	2355, 2336	1671, 1603 1557	1489, 1421, 1342 1319	1178
HgL ₂	2355	1637, 1603	1535,1489,1421, 1353,1319,1217	1104
CoL ₂ (1)	2336	1637, 1603	1523, 1489, 1421, 1399, 1319	1104
CoL ₂ (2)	2355	1660, 1591	1523, 1489, 1433, 1330, 1251	1194, 1001
NiL ₂ (1)	2355, 2336	1671, 1591	1489, 1421 1342, 1319	1047
NiL ₂ (2)	2336	1637, 1591	1523, 1467, 1455, 1399, 1319, 1228	1149, 1115, 1092
CuL ₂	2355	1648, 1603, 1557	1512, 1489, 1410 1330	1160, 1104
AgL	2355, 2336	1660, 1591	1523, 1512, 1421 1410, 1342, 1206	1183, 1160

ÇİZELGE.27.Katı Halde Metal-8 Hidroksi-Kinolinat Komplekslerinin IR-Absorpsiyon Frekansları

Frekans, cm-1	Aromatik ν_{C-H}	Aromatik $\nu_{C=C}$	Aromatik ν_{C-O}	Aromatik $\nu_{C=N}$	Aromatik düzlem dışı ν_{C-H}
Ligand	3055	1600	1046	1523	1932
ZnL ₂	3106, 3055	1636, 1602	1024	1580	1908, 17273
CuL ₂	3055	1625, 1602	1035	1580	1784, 1886
CrL ₃	3132, 3081	1626, 1592	1023	1580	1899, 1728
FeL ₃	3183, 3055	1603	1035	1569	1898, 1818, 1728
BiL ₃	3055	1636, 1602	1012	1545	1715
NiL ₂	3055	1626, 1614	1013	1580	1909, 1818
AlL ₃	3055	1636, 1602	1024	1557	1976, 1897, 1727
PbL ₂	3081, 3055	1637, 1591	1024	1557	1977, 1728
CdL ₂	3234, 3081	1636, 1602	1012	1557	1976, 1727
CoL ₂	3157, 3055	1625, 1602, 1591	1035	1580	1908, 1727, 1693

ÇİZELGE.28. Metal-8. Hidroksi-Kinolinat Komplekslerinin Katı Ve Çözelti Fazında Karşılaştırmalı IR-Soğurma Fekansları

Frekans, cm ⁻¹	Katı halde $\bar{\nu}_{C-O}$	Katı halde $\bar{\nu}_{C=N}$	Çözeltide $\bar{\nu}_{C-O}$	Çözeltide $\bar{\nu}_{C=N}$	$\bar{\Delta\nu}_{C-O}$ 'deki fark	$\bar{\Delta\nu}_{C=N}$ 'deki fark
Ligand	1046	1523	1046	1511	0.00	12
ZnL ₂	1024	1580	1046	1522	-22	58
CdL ₂	1012	1557	1024	1523	-12	34
PbL ₂	1024	1557	1024	1523	0.00	34
BiL ₃	1012	1545	1035	1523	-23	23
AlL ₃	1024	1557	1047	1501	-23	57
CrL ₃	1023	1580	1036	1511	-13	69
FeL ₃	1035	1568	1047	1523	-11	45
CoL ₂	1035	1580	1035	1512	-0.34	68
NiL ₂	1012	1580	1024	1511	-11	69
CuL ₂	1035	1580	1046	1523	-11	57

TLC tabakaları üzerinde N=5 veya 6 tek boyutlu çoklu kromatogram yürütme sonrası, Tuz Kamasıyla zenginleştirilmiş bazı Metal-DEDTC komplekslerine ait bir fotoğraf Şekil.2.de sunulmuştur.



Şekil.2.Tuz Kamasıyla Zenginleştirilmiş Bazı Metal Komplekslerinin Bir Fotoğrafı

3.6.1.Tuz Kamasıyla IR-Spektral Veriler Almanın Avantajları

- Durgun faz girişimlerinden arındırılmış IR-spektral ölçüm imkanı sağlar.
- Spektral veri tabanlarının bilgisayarla araştırılıp değerlendirilmesine daha uygun nitelikte imkanlar sağlar.
- Örnek hakkında daha doğru ve kesin bir IR-spektral bilgi sağlar.
- TLC ile kromatografik olarak ayrılan maddenin spektroskopik ölçüm öncesi, örneğin yeniden işlenerek hazırlanması gibi zaman alıcı ve birçok problemlerden analizciyi uzak tutar. Benzer işlemler, ilgili analitik türlerin kirlenmesine, parçalanmasına ve kaybına neden olabilir.
- Analitik türün tabakadan sıyrılıp IR-geçirgen KBr'den oluşan tuz kamasına alınıp zenginleştirilmesi, daha az kimyasal reaktif kullanımı sağlar.

Dezavantajları :

- TLC ile ayrılan madde ısı olarak veya fotokimyasal olarak kararsız yapıda ise, tuz kamasına transfer sürecinde parçalanma riskinin olması. Bu çalışmada kararsız kompleks sentezlenip kullanılmadığı için bunun bir dezavantaj olması beklenemez.
- Nicel ölçümlerde, örnek kaybını minimum düzeyde tutmak için yerinde IR-ölçüm yaklaşımına gereksinim duyulması.
- Örneğin tuz kamasına transfer etkinliği bu yaklaşımın nicel uygulamalarını sınırlayabilir.

Transfer benegin solvent ekstraksiyonu ile yapılır ve IR-spektrumu transfer çözücüsü (CHCl_3) örnek kabından tamamen buharlaşıp ayrıldıktan sonra alınır. TLC beneklerinin IR-spektrumu üzerine silika jel gibi kuvvetli IR soğurucu matrikslerin etkisi bu yöntemle tamamen giderilmektedir. Bu yöntem örnek sınırlaması olmayan ve termodinamik olarak kararlı olan TLC ile ayrılmış kompleksler için iyi bir yöntemdir. TLC ile ayrılmış benekler minimum düzeyde spektral girişimlerle IR analizi için IR soğurucu olmayan KBr'den oluşan kamaya zenginleştirilmiş bir biçimde transfer edilir.

4.SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Komplekslerin adsorpsiyon mekanizmalarına dayanan ayrılmalarda kromatografik davranışlarının karmaşıklığı, adsorpsiyonda enaz bir ve birden fazla elektron aktif atomların (N,O gibi) eşzamanlı katılımının sonucudur. Burada şelatların kromatografik özellikleri ve yapıları arasındaki ilişkilerden yola çıkılarak, birbirine yakın veya örtüşen R_f değerleri sergileyen komplekslerin belirgin IR-soğurma bandlarının farklılığından yararlanarak nitel ayrılma ve tanınma olanakları araştırılmıştır. Şelat adsorpsiyon mekanizması ve adsorpsiyon etkileşimlerinin doğasının anlaşılması ayrılma için gerekli koşulların seçimini kolaylaştırmakta ve bunları tahmin etme olasılığı sağlamaktadır. Bu yüzden düşük elektronegativiteli donör atomlara sahip Dithizonat ve Dietilditiyokarbamat komplekslerinin hidroksil içeren silika jel üzerinde adsorpsiyonu için mobil fazlar klor içeren hidrokarbonlar (CH_2Cl_2) ve aromatik hidrokarbonlar (Benzen, Toluen, Ksilen ve Petroleteri) veya bunların karışımları gibi orta şiddette elüsyon yeteğine sahip olmalıdır.

Aynı ligandla oluşturulan komplekslerin TLC'de ayrılma koşulu olan

$$R_{f,2} - R_{f,1} \geq 0.1$$

$R_{f,2} - R_{f,1} \leq 0.05$ eşitlikleri kullanılarak örtüşen kompleksler belirlenmiştir. TLC'de $R_{f,2} - R_{f,1} \geq 0.1$ olduğunda ayırma kolaylaşır ve $R_{f,2} - R_{f,1} \leq 0.05$ olduğunda çok güç yada olanaksızdır. Bir TLC plakasının verimi yalnız bir özgül göç aralığı için sabittir. Geleneksel olarak TLC plaka verimi, R_f değeri 0.5 -1.0 arasında değerlere sahip bir madde için ölçülür veya hesaplanır. TLC'de en etkin ayrılma bölgesinin, 0.3 - 0.7'lik bir R_f aralığında olduğu belirtilmektedir.

Ayırma koşullarının daha ayrıntılı seçimi, şelat sisteminin doğasına ve ayrılan komplekslerin sayısına bağlıdır. Birçok durumda, ayırma problemi kromatografik sistemden ziyade ligandı değiştirmekle çok daha kolay biçimde çözülebilir.

Şelatların sıvı adsorpsiyon kromatografisiyle ayrılmasındaki güçlüklerin çoğu , komplekslerin farklı atom veya gruplarının (dithizonda olduğu gibi) tamamının adsorpsiyon etkileşimlerine katılma enerjisinin belirlenmesini ve bunların nicel düzeyde toplam adsorpsiyon enerjisine bağlı katkılarının saptanmasını gerektirir.

Suda çözünür bir ligand olan Na-DEDTC, sulu fazdan organik faza ekstraklanamadığından moleküller arası etkileşimden doğan frekans kayması belirlenememiştir. Çözelti fazında alınan IR-soğurma spektrumlarında, moleküller arası

etkileşimden ileri gelen (H-bağı oluşumu) bir $\overline{\nu}_{\text{NH}^+}$ gerilme titreşim bandı görülmüştür.

Bu titreşim frekansı 2409.93 ve 2428.37 cm^{-1} 'de iki ayrı band halindedir. Aynı frekansa karşılık gelen $\overline{\nu}_{\text{NH}^+}$ gerilmesi katı halde görülmemektedir. Bu yüzden ligand için etkileşmenin şiddeti hakkında bilgi sağlanamamıştır. 2850-3000 cm^{-1} bölgesinde görülen keskin pikler metil ve metilen gruplarına ait $\overline{\nu}_{\text{C-H}}$ gerilme titreşimlerini gösterir. Bu titreşim frekansları komplekslerin oluştuğunu gösterir. Şelatların fonksiyonel grubuna yakın elektron-donor N-atomunun çevresindeki sterik engeller (burada dietil grubu) metalin etkisini azaltma eğilimi gösterir.

Buda komplekslerin pik-pik ayrılmasını düşürür. Şelatlandırıcı fonksiyonel grubun azalan proton akseptör yeteneğinin başka bir sonucuda, liganddaki fonksiyonel gruptan uzakta yer alan elektronegatif N-atomunun silanol gruplarıyla H-bağı oluşturma eğiliminde olması gerçeğidir. N-atomunun adsorpsiyon etkileşimine katılımını doğrulamak ve komplekslerin $\overline{\nu}_{\text{C=N}}$ titreşim frekansındaki bağıl artma miktarlarının değişimine göre ayırmak için IR-spektroskopisi kullanılmıştır. Rezonans yapı gereğince, azotun serbest elektron çifti şelat halkasına doğru kayacak ve C-N bağı kısmen çift bağı karakteri taşıyacaktır. Doğal olarak bu kayma N-atomunun proton akseptör yeteneğini etkileyecek ve komplekslerin adsorpsiyonunda azotun katılma olasılığını belirleyecektir.

Bu kayma aynı zamanda merkezi metal atomunun doğasınada bağlıdır. Bu özellik Metal-DEDTC komplekslerinin yüksek seçicilikte ayrılma nedenlerinden biridir.

Çizelge.10,11,14,15,23 ve 26'daki kromatografik R_f değerleri ve spektrofotometrik $\overline{\nu}_{\text{C=N}}$, $\overline{\nu}_{\text{CS=N}}$ titreşim frekanslarıyla ilgili sonuçlardan, komplekslerin IR-spektrumunda C-N bağının gerilme titreşimleriyle ilgili adsorpsiyon bandının yeri bağın çift bağı karakterinin artmasını ve azot atomunun proton-akseptör yeteneğindeki azalmayı doğrulamaktadır. Komplekslerin kromatografik mobilitesi, liganda göre $\overline{\nu}_{\text{C=N}}$ titreşim frekansının daha yüksek frekansa kayması ile artmaktadır. Ayrıca moleküller arası etkileşmeden doğan $\Delta\overline{\nu}_{\text{C=N}}$ frekans farkı (polar CHCl_3 molekülleriyle H-bağı oluşumundan ileri gelen) komplekslerin bağıl polariteleri hakkındada bilgiler sağlar.

Metal-Dithizonat kompleksleri durumunda;

Moleküller arası etkileşimden doğan $\Delta\overline{\nu}_{\text{NH}_2}$ frekans farkı, katı ve çözelti fazlarında alınan IR-spektrumundan $\Delta\overline{\nu}=25.53 \text{ cm}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Aynı etkileşimin boyutu ligandın değişik derişimlerdeki çözeltilerinin (derişikten seyreltiğe doğru bir seri

çözelti için) IR-spektrumlarının alınmasıyla belirlenmiş ve bunun $\Delta\bar{\nu}=11.35 \text{ cm}^{-1}$ olduğu görülmüştür. Çözelti fazında, kompleksdeki -CN=S grubuna ait 1425-1550 cm^{-1} bölgesinde liganda göre komplekslerde hiçbir frekans artması görülmemiştir. Bu bölge aynı zamanda $\bar{\nu}_{\text{C=N}}$ titreşim frekansı bölgesi olduğundan şelatlandırıcı gruba yakın C-N bağında kısmen bir çift bağ karakteri gözlenmediğini gösterir. Kompleksler için ayırtedici frekansın, 1020-1200 cm^{-1} bölgesinde soğurma yapan $\bar{\nu}_{\text{C=S}}$ titreşimi ile 1100-1300 cm^{-1} bölgesinde soğurum yapan $\bar{\nu}_{\text{CN=S}}$ titreşimleri ölçü alınarak yapılacağı öngörülmüştür.

Çizelge.23,26 ve 27'de spektrofotometrik $\bar{\nu}_{\text{C=N}}$ titreşim frekansı ile ilgili verilerde görüleceği üzere; komplekslerin katı halde alınan IR-soğurma spektrumlarında, liganda göre komplekslerin $\bar{\nu}_{\text{C=N}}$ titreşim frekansları göstermesi liganda kısmen bir çift bağ karakterinin oluştuğunu gösterir. Ayrıca çözelti fazında ligandla aynı fenil gerilme frekansı veren komplekslerin, katı halde daha yüksek fenil gerilme frekansı göstermesi de kompleksler için zengin bir ayırtetme yeteneği sergiler. Merkez atomunun şelat halkası üzerindeki elektron yoğunluğunu değiştirerek fenil grubuna kazandırdığı delokalizasyon enerjisi IR-soğurma bölgesinde daha yüksek frekanslar kaymasına neden olmaktadır. Özellikle bu durum 1.Seri Geçiş metallerinin komplekslerinde artan elektronegativite artışıyla fenil gerilmesinde arttığının bir kanıtıdır. Farklı R_f değerleri gösteren Ni-Dithizonat ve Co-Dithizonat komplekslerinin katı halde alınan spektrumlarında farklı IR-soğurma frekansları göstermeside, rezonans nedeniyle fenil gerilme frekansında görülen artmanın bu komplekslerin ayırtedilmesinde iyi bir ölçü olacağını destekler.

Her iki komplekstede görülen bu artmanın nedeni, ya koordinasyon sayıları farklı komplekslerin oluşması (Co-Dithizonat) yada aynı koordinasyon sayısında kararlılıkları farklı (farklı geometrik yapıda, Ni-Dithizonat) komplekslerin oluşmasıdır.

Dithizon iki ve üç dişli ligand gibi davranan zayıf asidik karakterde kuvvetli bir ligandır. İki değerlikli metal kationlarıyla dört ve altı koordinasyonlu kompleksler oluşturur. Bir değerlikli metal kationlarıyla iki koordinasyonlu kompleksler (AgHDz veya Ag_2Dz), üç değerlikli metal kationlarıyla ise altı koordinasyonlu kompleksler ($\text{As}(\text{HDz})_3$, $\text{Sb}(\text{HDz})_3$ ve $\text{Bi}(\text{HDz})_3$ gibi) oluşturur.

Altı koordinasyonlu $\text{Bi}_2(\text{Dz})_3$ kompleksinde görülen 1670.92 cm^{-1} 'lik fenil gerilmesi, $\text{Ni}(\text{HDz})_2$ ve $\text{Co}(\text{HDz})_2$ komplekslerinde görülen fenil gerilmesi hakkında bilgiler verir. $\text{Bi}_2(\text{Dz})_3$ kompleksinde hidrazinik iki N-atomunun koordinasyona girmesi,

fenil grubundaki π -bağı elektronlarının daha yüksek enerjile rezonansına neden olur. Hidrazinik N-atomlarının halkadaki π -bağı elektronlarını çekmesi halkada bir kararsızlık oluşturur.

N-atomlarının koordinasyona girip kompleks oluşumuna katkıda bulunmasıyla bu kararsızlık ortadan kalkar. Bunun sonucu olarak fenil grubundan beklenen $\overline{\nu}_{C=C}$ gerilme frekansı daha yüksek frekanslara kayar.

8-Hidroksi-Kinolin kompleksleri durumunda;

Çözelti fazında moleküller arası etkileşimden doğan bir $\overline{\nu}_{NH^+}$ gerilme bandı mevcuttur. Bu band, 2391.49 ve 2417.02 cm^{-1} 'de şiddetli ve zayıf olmak üzere iki tanedir.

Bu etkileşimin şiddeti seyrelmeyle belirlenmiş ve $\Delta\overline{\nu}=12.04$ cm^{-1} olarak bulunmuştur. Aynı $\overline{\nu}_{NH^+}$ gerilme bandına katı fazda alınan IR-spektrumlarına rastlanmamıştır. 3050-3300 cm^{-1} bölgesinde görülen C-H gerilmesinden sorumlu soğurma bandları konjüge C=C bağı halkada bağı hidrojenlerin varlığını gösterir. Bu bandlar, genellikle molekülde doymamışlığın varolduğunun bir kanıtıdır.

1650-1575 cm^{-1} bölgesinde görülen soğurma bandları moleküldeki konjüge C=C bağlarının gerilmesinden ileri gelir. Bu bölgede soğurmanın olmaması, aromatik halkaya bağı hidrojenin olmadığını gösterir. 2000-1600 cm^{-1} bölgesinde görülen zayıf soğurma bandları halkadaki C-H düzlem dışı eğilme titreşimlerinin birleşik katlı tonlarıdır. Koordinasyonca doymamış 8-Hidroksi-kinolinat komplekslerinin kromatografisi mobil fazda polar bileşenlerin varlığını gerektirir. Bu yüzden komplekslerin adsorplanırlığı azalır ve oldukça mobil ve simetrik bandlar halinde alıkonma gösterirler. Mobil fazın artan polaritesinin en büyük dezavantajı, sorbent aktif merkezlerinin (-OH, -O- ve -O-) çözücünün polar molekülleriyle bağlanmasının neden olduğu ayrılmanın azalan seçiciliğidir.

Komplekslerin çözücü molekülleriyle solvatasyonu da, kromatografik davranışlarındaki farklılıkları birbirine yaklaştırır. Bu yüzden kompleksler aynı Rf değerlerine sahip olur. Metal-8-Hidroksi-kinolinat kompleksleri oldukça iyonik karakterlere sahip olduğu için, TLC ile ayrılmada mobil fazda orta şiddette polar bileşenlerin varlığını gerektirir. Polariteleri farklı çözücülerle yapılan yürütmelerde azalan polarite yönünde seçiciliğin artmakta olduğu görülmüştür.

İyonik karakterli komplekslerin çözücü molekülleriyle olan solvatasyonu da düştüğü için, komplekslerin kromatografik davranışındaki farklarda artmaktadır.

Böylece kompleksler aynı R_f değerleri yerine farklı R_f değerleri göstererek ayrılmaktadır. Düşük polariteli çözücüler durumunda ise kompleksler enjeksiyon noktası civarında mobilize olduğundan hep aynı R_f değerleri göstermektedir.

Metallerin metal kompleksleri olarak TLC ile ayrılması için, koordinasyonca doymamış 8-Hidroksi-kinolin komplekslerinin kullanımının silika jele olan kuvvetli ilgisinden dolayı sınırlı olduğu görülmüştür. İyonik karakterli 8-Hidroksi-kinolinat komplekslerinin polar silika jel sorbentiyle olan etkileşiminin yüksek olmasından dolayı, düşük ve yüksek polariteli solventlerin mobil faz olarak kullanılamayacağıda görülmüştür. Her iki durumdada kompleksler aynı R_f değerleri göstererek TLC tabakası üzerinde ayrılacaktır.

Spektral veriler, IR-soğurma spektrumu ve bağlanmanın türü arasında bazı ilişkilerin kurulabileceğini gösterir. $1450-1575 \text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki konjüge halkalı $\bar{\nu}_{C=N}$ gerilme titreşim pikinin liganda göre yüksek frekansa kayması, $1300-1020 \text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki aromatik $\bar{\nu}_{C-O}$ gerilme titreşim pikinin liganda göre düşük frekansa kayması komplekslerin kovalent ve iyonik karakteri hakkında bilgiler verir.

Ligand ve komplekslerin katı ve çözelti fazlarında alınan IR-soğurma spektrumlarından, komplekslerin bağıl olarak iyonik karakterde oldukları görülmüştür. Çözelti fazında moleküller arası etkileşime katılan grubun halkadaki $C=N$ olduğu, ligandın kloroformdaki bir seri çözeltilisinin IR-soğurma spektrumunun alınmasıyla belirlenmiştir. Ligand ve komplekslerin katı ve çözelti fazlarındaki IR-spektrumlarından, $\bar{\nu}_{C-O}$ ve $\bar{\nu}_{C=N}$ titreşim frekansları farkı kullanılarak komplekslerin liganda göre bağıl polarlığı-apolarlığı ve kararlılıkları hakkında da bilgiler elde edilebileceği sonucuna varılmıştır. Buradan hareketle, komplekslerin daha yüksek $\bar{\nu}_{C=N}$ frekanslarına kayması Metal-Ligand bağının kovalent karakterini, daha düşük $\bar{\nu}_{C-O}$ frekanslarına kaymasıda Metal-Ligand bağının iyonik karakterini, bu frekansların bağıl büyüklükleri arasındaki farkın büyüklüğünde komplekslerin iyonik veya kovalent karakterini yansıtacağı sonucu çıkarılmıştır. Komplekslerin kovalent karakterinde kararlılıkları üzerinde etkin bir rol oynayacağı sonucu çıkarılmıştır.

Metallerle koordinasyonca doymuş kararlı kompleksler veren Sodyum dietilditiyokarbamat ve Dithizon ligandları ve bunların metal komplekslerinin TLC/IR-Birleşik sistemiyle nitel ayrılma ve tanınma olanaklarıyla ilgili denel veriler ve bunların karşılaştırmalı sonuçları Çizelge.29, 30, 31, 32'de verilmektedir.

ÇİZELGE.29. Örtüşen Ve Standart Sapma Boyutunda R_f Değerlerine Sahip Metal-DEDTC Komplekslerinin Karakteristik IR-Soğurma Bandlarıyla Ayrılabilirliği

Kompleks	$R_{f,ort}$	$R_{f,ort} \pm S.S$	$\bar{\nu}_{C=N}, \text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_{C=S}, \text{cm}^{-1}$
CoL_2	0.71	0.71 ± 0.09	1489, 1455, 1274	1217, 1149, 1138, 1081
CdL_2	0.71	0.71 ± 0.08	1501, 1455, 1274	1206, 1149, 1092, 1069
SbL_3	0.73	0.73 ± 0.07	1501, 1467, 1274	1194, 1149, 1092, 1080
PbL_2	0.75	0.75 ± 0.04	1489, 1455, 1274	1206, 1138, 1092, 1069
BiL_3	0.63	0.63 ± 0.03	1501, 1467, 1274	1240, 1194, 1115, 1092
AsL_3	0.64	0.64 ± 0.04	1501, 1455, 1274	1194, 1149, 1115, 1092, 1001
MnL_2	0.62	0.62 ± 0.08	1489, 1455, 1274	1206, 1149, 1092, 1035
HgL_2	0.79	0.79 ± 0.07	1489, 1455, 1262	1206, 1138, 1092, 1069
NiL_2	0.78	0.78 ± 0.07	1523, 1444, 1274	1206, 1149, 1092, 1069

Durgun Faz: Silika jel-60F₂₅₄

Mobil Faz: Diklormetanla N=5 tek boyutlu çoklu kromatogram yürütme

Dedeksiyon: Renkli komplekslerin 254 ve 366 nm UV-ışığı altında gözlenmesi, renksiz komplekslerin ise Dithizonun asetonadaki %0.02'lik çözeltisiyle saptanması sonrası NH_3 buharı altında tutulmasına dayanır.

ÇİZELGE.30. Örtüşen Veya Standart Sapma Boyutunda R_f Değerlerine Sahip Metal-DEDTC Komplekslerinin Karakteristik IR-Soğurma Bandlarıyla Ayrılabilirliği

Kompleks	$R_{f,ort}$	$R_{f,ort} \pm S.S$	$\bar{\nu}_{C=N}, \text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_{C=S}, \text{cm}^{-1}$
AsL ₃	0.38	0.38±0.04	1501, 1455, 1274	1194, 1149, 1115, 1092, 1069, 1001
SbL ₃	0.37	0.37±0.03	1501, 1467, 1274	1194, 1149, 1115, 1092
BiL ₃	0.35	0.35±0.03	1501, 1467, 1274	1240, 1194, 1115, 1092
MnL ₂	0.34	0.34±0.03	1489, 1455, 1262	1206, 1149, 1092, 1035
CrL ₃	0.33	0.33±0.03	1501, 1455, 1274	1194, 1126, 1103, 1001
PbL ₂	0.48	0.48±0.03	1489, 1455, 1262	1206, 1149, 1092, 1069
CdL ₂	0.49	0.49±0.08	1501, 1455, 1274	1206, 1149, 1092, 1069
NiL ₂	0.51	0.51±0.03	1523, 1444, 1274	1266, 1149, 1092, 1069
ZnL ₂	0.69	0.69±0.03	1501, 1433, 1274	1206, 1149, 1092, 1069
CuL ₂	0.68	0.68±0.03	1512, 1467, 1274	1206, 1149, 1092, 1081

Durgun Faz: Silika jel-60F₂₅₄

Mobil Faz: Benzenle N=5 tek boyutlu çoklu kromatogram yürütme

Dedeksiyon: Renkli komplekslerin 254 ve 366 nm UV-ışığı altında gözlenmesi, renksiz komplekslerin ise Dithizonun asetondaki %0.02'lik çözeltisiyle saptanması sonrası NH₃ buharı altında tutulmasına dayanır.

ÇİZELGE.31. Örtüşen Veya Standart Sapma Boyutunda R_f Değerlerine Sahip Metal-Dithizonat Komplekslerinin Karakteristik IR-Soğurma Bandlarıyla Ayrılabilirliği

Kompleks	$R_{f,ort}$	$R_{f,ort} \pm S.S$	$\bar{\nu}_{CS=N}, \text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_{C=S}, \text{cm}^{-1}$
ZnL ₂	0.54	0.54±0.08	1535, 1489, 1410, 1387	1092
PbL ₂	0.55	0.55±0.08	1523, 1489, 1467, 1433, 1399, 1296	1092
HgL ₂	0.73	0.73±0.03	1535, 1489, 1421, 1353, 1319, 1217	1103
CoL ₂	0.73	0.73±0.04	1523, 1489, 1421, 1399, 1319	1104
CdL ₂	0.27	0.27±0.03	1512, 1501, 1421, 1353, 1217	1092
FeL ₂	0.31	0.31±0.06	1501, 1467, 1399, 1296, 1240	1092

Durgun Faz: Silika jel-60F₂₅₄.

Mobil Faz: 5:1 (v/v) Benzen-Diklormetan sistemiyle N=6 tek boyutlu çoklu kromatogram yürütme.

Dedeksiyon: 254 ve 366 nm UV-ışığı altında gözleme dayanır.

ÇİZELGE.32. Örtüşen Veya Standart Sapma Boyutunda R_f Değerlerine Sahip Metal-Dithizonat Komplekslerinin Karekteristik IR-Soğurma Bandlarıyla Ayrılabilirliği

Kompleks	R _{f,ort}	R _{f,ort} ±S.S	$\bar{\nu}_{CN=S}$, cm ⁻¹	$\bar{\nu}_{C=S}$, cm ⁻¹
HgL ₂	0.60	0.60±0.02	1535, 1489, 1421, 1353, 1319, 1217	1103
CoL ₂	0.59	0.59±0.01	1523, 1489, 1421, 1399, 1319	1103
AgL	0.63	0.63±0.02	1523, 1512, 1421, 1410, 1342	1183, 1160
NiL ₂	0.32	0.32±0.02	1523, 1467, 1455, 1399, 1319, 1228	1149, 1115, 1092
Bi ₂ L ₃	0.29	0.29±0.03	1489, 1421, 1342, 1319	1178

Durgun Faz: Silika jel-60F₂₅₄.

Mobil Faz: 5:1 (v/v) Toluen-Diklormetan sistemiyle N=6 tek boyutlu çoklu kromatogram yürütme.

Dedeksiyon: 254 ve 366 nm UV-ışığı altında gözleme dayanır.

Örtüşen veya standart sapma boyutunda R_f değerlerine sahip Metal-DEDTC ve Metal-Dithizonat komplekslerinin, katı halde Tuz kamasıyla zenginleştirme sonrası alınan IR-Soğurma spektrumlarından kendilerine özgü karakteristik titreşim frekansları ($\bar{\nu}_{C=N}$ ve $\bar{\nu}_{C=S}$) verdikleri, bunların da komplekslerin ayrılıp tanınmasında önemli ipuçları verdiği görülmüştür.

TLC'de Diklormetanla yürütüldüğünde aynı ve birbirine yakın R_f değerleri veren Metal-DEDTC komplekslerinin karakteristik IR titreşim bandlarıyla gerçekte farklı metal kompleksleri oldukları görüldü. $\overline{\nu}_{C=N}$ titreşim frekanslarıda örtüşen CoL_2 ve PbL_2 komplekslerinin $\overline{\nu}_{C=S}$ titreşim frekanslarının tamamen farklı olmasıyla ayırtedilebileceği Çizelge.29'dan rahatlıkla görülebilir. R_f değerleri örtüşen BiL_3 , AsL_3 ve MnL_2 'nin de hem $\overline{\nu}_{C=N}$ hemde $\overline{\nu}_{C=S}$ titreşim frekanslarıyla farkedildiği, bu bandlarla farklı kompleksler olarak karakterize edilebileceği görülebilir. Örtüşen R_f değerlerine sahip NiL_2 ve HgL_2 komplekslerinin, Silika jelle etkileşime giren C-N bağından ileri gelen $\overline{\nu}_{C=N}$ titreşim frekansının tamamen farklı karakterde olmasıyla ayırtedilebileceği görülmüştür. Örtüşen R_f değerlerine sahip bu metal komplekslerinin enaz bir ve birden fazla $\overline{\nu}_{C=N}$ ve $\overline{\nu}_{C=S}$ titreşim frekanslarına sahip olmaları bunların TLC/IR-Birleşik sistemiyle gerçek örneklerden ayrılıp tanısının yapılabileceği görülmüştür.

TLC'de Benzenle yürütüldüğünde standart sapma boyutunda örtüşen R_f değerleri veren ZnL_2-CuL_2 ; PbL_2-CdL_2 ve NiL_2 ; $AsL_3-SbL_3-MnL_2$ ve CrL_3 kompleks gruplarının, karakteristik $\overline{\nu}_{C=N}$ ve $\overline{\nu}_{C=S}$ titreşim frekanslarının farklılığıyla ayrılabilir oldukları Çizelge.30'dan görülebilir. Bu kompleksler için karakteristik $\overline{\nu}_{C=N}$ ve $\overline{\nu}_{C=S}$ titreşim frekansları ya tamamen yada kısmen farklı olduğu görülmektedir. Komplekslerin, IR-Spektroskopisiyle tanısı ya $\overline{\nu}_{C=N}$ titreşim frekansı yada $\overline{\nu}_{C=S}$ titreşim frekansıyla yapılabilmektedir. Her iki titreşim frekansı ya da grubunun aynı olduğu bir kompleks çifte rastlanmamıştır.

TLC'de 5:1 (v/v) Benzen-Diklormetan sistemiyle yürütüldüğünde örtüşen R_f değerleri veren Metal-Dithizonat komplekslerinin, IR-Soğurma spektrumlarından alınan karakteristik $\overline{\nu}_{CN=S}$ ve $\overline{\nu}_{C=S}$ titreşim frekanslarıyla ayrılıp tanısının yapılabileceği Çizelge.31'den görülebilir. Standart sapma boyutunda tamamen örtüşen ZnL_2-PbL_2 çiftinin, karakteristik $\overline{\nu}_{CN=S}$ titreşim frekanslarının birkaç bandının farklı olmasıyla ayrılıp tanısının yapılabileceği görülmektedir. R_f değerleri örtüşen HgL_2-CoL_2 ve CdL_2-FeL_2 çiftlerinin de karakteristik $\overline{\nu}_{CN=S}$ titreşim frekanslarının farklı boyutlarda olmasıyla tanısının yapılabileceği karakterize edilebileceği görülmüştür.

TLC'de 5:1 (v/v) Toluen-Diklormetan sistemiyle yürütüldüğünde örtüşen R_f değerleri veren Metal-Dithizonat komplekslerinin, IR-Soğurma spektrumlarından alınan karakteristik $\overline{\nu}_{CN=S}$ ve $\overline{\nu}_{C=S}$ titreşim frekanslarıyla ayrılıp tanısının yapılabileceği Çizelge.32'den görülebilir.

Standart sapma boyutunda örtüşen R_f değerlerine sahip HgL_2-CoL_2 ve AgL kompleks grubunun, hem $\bar{\nu}_{CN=S}$ hemde $\bar{\nu}_{C=S}$ titreşim frekanslarıyla ayrılıp tanısının yapılabileceği görülmüştür. (HgL_2 ve CoL_2 için $\bar{\nu}_{C=S}$ titreşim frekansı hariç) Standart sapma boyutunda örtüşen R_f değerleri veren NiL_2 ve Bi_2L_3 komplekslerinin ise hem $\bar{\nu}_{C=S}$ hemde $\bar{\nu}_{CN=S}$ titreşim frekanslarıyla ayrılıp tanısının yapılabileceği görülmektedir.

Bu iki ligandan yola çıkılarak oluşturulan metal-komplekslerinin çözelti fazında alınan IR-Soğurma spektrumlarıylada kısmen ayrılıp tanısının yapılabileceği görülmüştür.

Sonuç olarak, metallere koordinasyonca doygun kompleksler veren Dithizonun Ni^{+2} ve Co^{+2} metal katyonları hariç çalışmada kullanılan diğer tüm metal katyonlarıyla, Sodyum-Dietilditiyokarbamatın yüksek derişimlerde (≥ 1000 mg/L Cr^{+3}) Cr^{+3} katyonu hariç diğer metal katyonlarıyla gerçek örneklerde mevcut metallerin ayrılmasında kullanılabilceği çıkarılmıştır.

Metallerle koordinasyonca doymamış kompleksler veren 8-Hidroksi kinolinin ise bu yöntemle metallere ayrılmasında kullanılamayacağı sonucuna varılmıştır.

5.KAYNAKLAR

1. Stahl.E., Thin Layer Chromatography. A Laboratory Handbook. New York.(1965)
2. Touchstine,J.,Sherma,J., Techniques and Application of Thin Layer Chromatography.Philadelphia (1985)
3. Touchston, J.C.,Sherma,J; Quantitative Thin Layer Chromatography, New York (1979)
4. Mack Donald,J.C.,Wiley,J.Sons., İnorganic Chromatographic Analysis, New York (1989)
5. Shafer,K.H., Griffits, PL., Anal. Chem. Y 582578-81 (1986)
6. Timerbaev,A.R., Petrukhin,O.M., Analytica Chimica Acta 159229-44 (1984)
7. Timerbaev, A.R.,Petrukhin, O.M, Zolotov, Y.A., Zh. Anal. Khim.V41.No.2242-50 (1986)
- 8.Timerbaev, A.R., Petrukhin,O.M., Zolotov,Yu, A.Fresenius Z. Anal. Chem . V 32787-101 (1987)
9. Eving, G.W., Instrumental Methods of Chemical Analysis. 5th Ed.Mc.Graw Hill Book, New York (1985)
10. Douglas; Skoog. Principles of Instrumental Analysis 4th .Ed. USA (1985)
11. Cotton and Wilkinson; Advanced İnorganic Chemistry. A Comprehensive Text. Fourth Edition.(1987)
12. Kenneth H.Shafer and Peter.R.Griffiths; Analytical Chemistry, Vol.58,No.13, November (1986)
13. Michael P. Fuller and Peter. R. Griffiths; Applied Spectroscopy, V.34 No.5,1980.
14. Phllis.R.Brown and Bernard T.Beauchemin, Jr., Journal of Liquid Chromatography, 11(.5), 1001-1014 (1988)
15. K.G.Varshney, Asif A. Khan, and S. Anvar, Journal of Liquid Chromatography, 8 (7), 1347-1353 (1985)
16. Sergio Dilli, Kevin Robards, Journal of Chromatography, 270 (1983) 313-317
17. Jeffrey N. King and James S. Fruitz, Anal. Chem. 1987, 59, 703-708

18. David Nurok, Rose M. Becker, and Karen A. Sassic, *Anal. Chem.* 1982, 54, 1955-59
19. J. M. Hill, *Journal of Chromatography*, 76 (1973) 455-458
20. J. E. Futter; *Recent Advances in TLC* Edited by F. A. A Dallas, H. Read, R. J. Ruane, and I. D. Wilson Plenum Publishing Corporation, 1988
21. Nepal Singh, Meena Mehrotra and Kastogi and T. N. Srivastava. *Analyst*, January 1985, Vol.10.
22. R. K. Ray and George B. Kauffman, *İnorganica Chimica Acta*, 162 (1989) 45-48
23. G. E. Manoussakis and G. A. Bolos, *İnorganica Chimica Acta*, 108 (1985) 215-220
24. C. Fujimoto, T. Morita, and K. Jinno, and K. H. Shafer, *Journal of High Resolution Chromatography Communications*, 1988 Dr. Alfred Huethigg Publishers.
25. Prof. Dr. Turgut Gündüz, *İnstrumental Analiz*, A. Ü. Fen Fak. Yayınları, Ankara (1988)
26. Prof. Dr. Ender Erdik, *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, A. Ü. Fen Fak. Yayınları, Ankara (1993)
27. M. Akçay, Ş. Savaşçı, *Doğa Bilim Dergisi*, 1993.
28. Touchstone, J.C., *Quantitative Thin Layer Chromatography*, Wiley-İnterscience, New York, p.1-22, 1973.
29. Poole, C.F., and Khatip, *Quantitative Thin Layer Chromatography in Quantitative Analysis using Chromatographic Techniques.*, E.Katz, ed, Wiley, New York, p.233, 1987.
30. Beauchemin, B.t., *Study of Diazonaphthoquinones by TLC/DR-FTIR Spectrometry*, Msc. Thesis, University of Rhode Island at Kingston, Dec., 1986.
31. Griffiths, P.R., *Chemical Infrared Fourier Transform Spectroscopy*, *Chemical Analysis Vol.43*, Wiley-İnterscience, New York, p.256, 1975.
32. Inchinoski, S., Yamazaki, M. *Anal. Chem.* V57 2219-22 (1985)

6.ÖZGEÇMİŞ

1964 yılının Mart ayında Adana'nın Merkez Yağızlar Köyünde doğan Ramazan Gürkan, ilkokulu Yağızlar Köyü İlkokulu'nda, ortaokulu Merkezde Yavuzlar Ortaokulu'nda, liseyi Merkezde Karşıyaka Lisesi'nde tamamladı.

1981 yılında Üniversite Seçme Sınavlarına girerek Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne girdi. 1985 yılında dört yıllık bir öğrenim sürecinin sonunda Kimyager olarak mezun oldu.

1987-1989 yılları arasında iki yıl süreyle Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalıştı. Daha sonra Milli Eğitim Bakanlığı'nın açmış olduğu Öğretmen Yeterlilik sınavını kazanarak Sivas'a bağlı Divriği İmam Hatip Lisesin'de Kimya Öğretmenliğine başladı.(1990)

Üçbuçuk yıl Öğretmenlik yaptıktan sonra, 1994 Eylül'ünde C.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünün açmış olduğu Yüksek Lisans sınavını, hemen ardından Asistanlık sınavını kazanarak Üniversitede Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladı.

Evli ve bir çocuk sahibi olan Ramazan Gürkan, halen aynı kurumda Araştırma Görevlisi olarak çalışmalarını sürdürmektedir.