

**NİKELİN SPEKTROFOTOMETRİK
METOTLA TAYİNİ**

Dilek POLAT
Yüksek Lisans Tezi

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Ağustos-2004

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Dilek Polat'm 'Nikelin Spektrofotometrik Metotla Tayini' başlıklı Kimya Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 12-08-2004 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye	: Doç. Dr. Göksel ALTIOKKA	
Üye	: Doç. Dr. Yücel ŞAHİN	
Üye (Tez Danışmanı)	: Yard. Doç. Dr. Ülkü Dilek UYSAL	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 08.09.2004 tarih ve ...29/4....sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Altuğ İFTAR
Fen Bilimleri Enstitüsü
Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

NİKELİN SPEKTROFOTOMETRİK METOTLA TAYİNİ

DİLEK POLAT

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yard. Doç. Dr. Ülkü Dilek UYSAL

2004, 49 sayfa

Bu çalışmada 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfo-5'-nitroazobenzen (tetrahidroksiazon SN) ligandı ile Ni(II) iyonunun sulu ortamda renkli kompleksi oluşturularak bir spektrofotometrik tayin metodu geliştirilmiştir.

Bu kompleksin optimum şartları belirlenerek zamana ve sıcaklığa karşı dayanıklılığı incelenmiştir.

Geliştirilen bu spektrofotometrik metotla Ni(II) tayini için kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Bu metot 0,2-2,1 µg/mL aralığında Lambert Beer Kanununa uymaktadır. Kompleksin 490 nm dalga boyunda molar absorplama katsayısı (ϵ) $1,59 \times 10^4$ L.mol⁻¹.cm⁻¹ 'dir. Tayin sınırı ve saptama sınırı sırasıyla $6,04 \times 10^{-4}$ µg/mL ve $2,00 \times 10^{-4}$ µg/mL olarak hesaplanmıştır.

Ayrıca metodun seçiciliği de incelenmiştir. Bu metot Cd(II), Cr(II), Na(I) ve Ni(II) içeren suni karışımda Ni(II) tayinine uygulanmıştır.

Anahtar kelimeler: Tetrahidroksiazon SN, Ligand, Ni(II), Spektrofotometrik tayin, Azo boyar maddeler

ABSTRACT**Master of Science Thesis****DETERMINATION OF NICKEL BY SPECTROPHOTOMETRIC
METHOD****DİLEK POLAT****Anadolu University****Graduate School of Natural and Applied Sciences Chemistry Program****Supervisor: Assist. Prof. Dr. Ülkü Dilek UYSAL****2004, 49 pages**

In this study, a spectrophotometric determination method was developed by forming colored complex of Ni(II) with 2,2',3,4-tetrahydroxy-3'-sulfo-5'-nitroazobenzene (tetrahydroxyazone SN) ligand in aqueous solution.

The optimum conditions of the complex were determined and effects of the standing time and temperature were investigated.

A calibration curve was performed for the developed spectrophotometric method. This method obeys Lambert Beer Law in of 0.2-2.1 $\mu\text{g/mL}$ Ni(II) range. The molar absorptivity of the complex is $1.59 \times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ at 490 nm. The limit of detection and limit of quantification were calculated as $6.04 \times 10^{-4} \mu\text{g/mL}$ and $2.00 \times 10^{-4} \mu\text{g/mL}$, respectively.

The selectivity of the method was also investigated. This method was applied to the Ni(II) determination in a synthetic mixture including Cd(II), Cr(II), Na(I) and Ni(II).

Keywords: Tetrahydroxyazone SN, Ligand, Ni(II), Spectrophotometric determination, Azo dyes

TEŞEKKÜR

Değerli bilgi ve tecrübeleriyle çalışmalarımın her aşamasında yardımcı olan, desteğini ve sabrını esirgemeyen sayın danışman hocam Yard. Doç Dr. Ülkü Dilek Uysal'a sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmalarında ilgisini ve desteğini hep hissettiğim, aynı zamanda çalışmalarım için gerekli olan tüm cihaz ve malzemeleri sağlayan Bölüm Başkanımız sayın Prof. Dr. Lale Zor'a teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca çalışmamın başlangıcında yardımlarını eksik etmeyen sayın Doç.Dr. Rıdvan Say'a ve emeği geçen tüm bölüm hocalarıma teşekkürler ederim.

Manevi desteğiyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan aileme de sonsuz teşekkürler ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Nikelin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	3
1.2. Nikel Tayin Metotları	6
1.2.1. Spektrofotometrik Tayin Metodu	6
2. MATERYAL VE YÖNTEM	19
2.1. Kullanılan Maddeler ve Çözücüler.....	19
2.1.1. Standart Nikel Çözeltisi (0,001 M).....	19
2.1.2. 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfo-5'-nitroazobenzen Çözeltisi	19
2.1.3. Tampon Çözeltileri	19
2.1.4. Diğer Kimyasal Maddeler.....	20
2.2. Ölçümler ve Cihazlar	20
2.2.1. Ultraviyole Görünür Bölge Spektrofotometresi	20
2.2.2. pH metre	20

3. DENEYSEL BULGULAR.....	21
3.1. Tetrahidroksiazon SN Ligandın Optimum Dalga Boyunun ve pH Ortamının Belirlenmesi	21
3.2. Tetrahidroksiazon SN Lligandı ile Ni(II) İyonunun Kompleks Oluşumu.....	22
3.2.1. Kompleks Oluşumunun Optimum Şartlarının Belirlenmesi..	22
3.2.2. Ligand Konsantrasyonunun Kompleks Oluşumuna Etkisi....	29
3.2.3. Kompleks Kararlılığına Zamanın Etkisi	30
3.2.4. Kompleks Kararlılığına Sıcaklığın Etkisi.....	31
3.3. Kompleks Stokiyometrisinin (M:L) Belirlenmesi	32
3.3.1. Job (İzomolar Seriler) Metodu.....	32
3.4. Nikel Tayini İçin Kalibrasyon Eğrisinin Çizilmesi ve Nikel Tayin Aralığı.....	33
3.5. Metodun Seçiciliği.....	35
3.6. Suni Karışımda Ni(II) Tayini.....	37
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	38
KAYNAKLAR	41

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1. Tetrahidroksiazon SN ligandının yapısı	2
1.2. Dimetilglioksimin nikel iyonu ile reaksiyonu	7
3.1. Tetrahidroksiazon SN ligandının farklı pH'larda UV-Vis spektrumu ..	20
3.2. Absorpsiyon spektrumu, pH 1	21
3.3. Absorpsiyon spektrumu, pH 2	22
3.4. Absorpsiyon spektrumu, pH 3	22
3.5. Absorpsiyon spektrumu, pH 4	23
3.6. Absorpsiyon spektrumu, pH 5	23
3.7. Absorpsiyon spektrumu, pH 6	24
3.8. Absorpsiyon spektrumu, pH 7	24
3.9. Absorpsiyon spektrumu, pH 8	25
3.10. Absorpsiyon spektrumu, pH 9	25
3.11. Absorpsiyon spektrumu, pH 10	26
3.12. Absorpsiyon spektrumu, pH 11	26
3.13. Absorpsiyon spektrumu, pH 12	27
3.14. Absorpsiyon spektrumu, pH 13	27
3.15. Ni(II) ile tetrahidroksiazon SN ligandının oluşturduğu kompleksin absorpsiyonuna ligand konsantrasyonunun etkisi	28
3.16. Kompleksin zamana bağlı olarak absorpsiyon şiddetindeki değişim	29
3.17. Kompleksin sıcaklığa bağlı olarak absorpsiyon şiddetindeki değişim	30
3.18. Job metodu ile Ni(II)-tetrahidroksiazon SN kompleks stokiyometrisinin tayini	32
3.19. Ni(II) iyonunun spektrofotometrik tayini için kalibrasyon eğrisi	34

ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1. Nikel elementinin başlıca fiziksel özellikleri	4
1.2. Nikelin sıfır değerliğindeki bileşikleri ve özellikleri.....	5
1.3. Nikelin +2 değerliğindeki bileşikleri ve özellikleri.....	5
1.4. 1970 yılından bu yana yapılan başlıca çalışmalar	11
3.1. Job metodu ile Ni(II)-tetrahidroksiazon SN kompleks stokiyometrisinin tayini	31
3.2. Kalibrasyon eğrisi verileri için istatistiksel hesaplamalar	33
3.3. Kompleks oluşumuna bazı katyonların etkisi.....	35
3.4. Kompleks oluşumuna bazı anyon ve moleküllerin etkisi	35
3.5. Suni karışımda Ni(II) tayini.....	36

1. GİRİŞ

Nikel tabiiatta doğal olarak bulunan bir metaldir. Bu metal 250 yıl öncesine kadar çok az tanınan bir kimyasal element olmakla birlikte, demir ve kobaltın çeşitli alaşımlarında yaklaşık 3000 yıldan beri kullanılmaktadır. Aynı bir element olarak ilk defa 1803 yılında Rusça kimya ders kitabında tanımlanmıştır [1]. Nikel ve diğer VIII. grup elementleri D. I. Mendeleev'in periyodik yasasının oluşturulması ve geliştirilmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Nikel elementinin tanınması kimyasal alanda önemli olan bilimsel buluşlardandır. Bu elementin özellikleriyle ilgili yapılan çalışmalar, kimya ve teknolojiadaki gelişmeleri etkilemektedir.

Nikel havada, suda, toprakta yer kabuğunda ve göktaşlarında bulunan bir metaldir. Yer kabuğunda yaklaşık olarak % 0,008 oranında bulunmaktadır. İşlenebilir topraklarda 3-1000 mg Ni(II)/kg arasında, doğadaki sulara 2-10 µg/L (taze su) ve 0,2-0,7 µg/L (denizde) seviyelerinde bulunmaktadır. Atmosferik nikel konsantrasyonu çok küçük bir aralıkta (< 0,1-3 ng/m³)'dir.

Elementlerin dünyadaki jeokimyasal dağılımından, dünyanın çekirdeğinin en çok demir grubu metallerini (Fe-%90,67, Ni-% 8,50 ve Co- % 0,59) içerdiği sanılmaktadır.

Nikel ve benzeri elementler meteorlar içinde yer alan en baskın ögelerdir. Demir meteorları özellikle yüksek miktarda nikel içerir.

Nikel endüstrisindeki gelişme, nikelin bir element olarak tanınmasından yaklaşık 100 yıl sonra başlamıştır. Ultra bazik kayalarda veya magmanın birinci kristalizasyon basamağındaki ürünlerde yüksek konsantrasyonda nikel rastlanması, maden yataklarının bulunması için başlangıç noktası olmuştur.

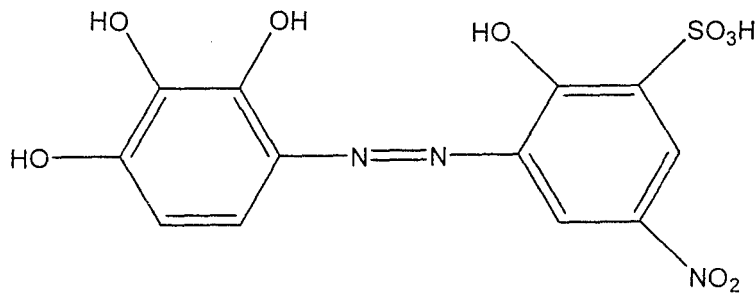
Günümüzde nikel ve çeşitli nikel esaslı alaşımların pratikte geniş bir kullanım alanı bulunmaktadır. Nikel genellikle paslanmaz çelik yapımında kullanılır. Bazı nikel alaşımları korozyon ve yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklıdır. Sağlık ve dayanıklılık veren bu alaşımlar taşıt, makine prosesleri, silah, elektriksel araç-gereçler, ev aletleri ve madeni para yapımında kullanılır. Nikel bileşikleri katalizör ve renk maddesi olarak, ayrıca bataryalarda da kullanılır [2, 3].

Nikel tuzları metal kaplama işlerinde kullanılır. Çelik parçalarının bakır alaşımlı ve alüminyum alaşımlı parçalarının kaplanmasında elektrolit çözelti halinde kullanılır. Yüzey ve yer altı sularına kaplama banyolarından yapılan deşarj, sulardaki nikel miktarını artırır. Elektrikli ısıtıcı bobinlerin, mıknatısların, kimya endüstrisinde, cerrahi ve fizik aletlerinin yapımında, paranın üretiminde atık olarak çevreye nikel verilir. İnorganik kirleticilerden olan nikel ortamda düşük miktarda bulunsa bile canlılar üzerine olumsuz etkilere sahiptir ve belli bir değerin üzerinde bulunduğu toksik etki gösterir [4, 5].

Nikelden yapılmış eşyalar alerjiye de neden olabildiği gibi alg ve balıklar için de toksiktir. İnsanlara ise sulu yiyeceklerden geçer ve zamanla akciğer, bağırsak, deri gibi dokularda birikebilir. Nikel rafinasyonu yapan işçiler üzerinde yapılan bir çalışmada, mide ve akciğer kanserine yakalanma oranının yüksekliği dikkate alınması gereken bir konudur [6, 7, 8].

Nikelin endüstrideki öneminden, insan ve çevreye karşı tüm sözü edilen bu etkilerinden dolayı tayini için yeni metotların geliştirilmesine ihtiyaç duyulmuştur.

Ni(II) tayini için geliştirilen metotlarda ise suda çözünürlüğü yüksek, geniş pH aralıklarında -özellikle asidik bölgede- kompleks oluşturabilen, seçici, görünür bölgede absorpsiyon veren, eser miktarının tayini için düşük gözlenebilirlik sınırı sağlayabilen ligandlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu amaçla tez kapsamında azo boyar madde olan 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfo-5'-nitroazobenzen (tetrahidroksiazon SN) (Şekil 1.1) ligandı kullanılmıştır. Bu ligandın tercih edilme nedeni benzer monoazo sistemlerinin çeşitli metallerin tayininde başarılı sonuçlar vermesidir (Bölüm 1.3.1), [9, 10, 11].



Şekil 1.1. Tetrahidroksiazon SN ligandının yapısı

Bu çalışma kapsamında Ni- tetrahidroksiazon SN kompleksinin özellikleri belirlenmiş, kalibrasyon eğrisi oluşturulmuş, seçiciliği incelenmiş, suni karışımda Ni(II) tayini yapılmıştır. Bu yöntemin analizlerde Ni(II) tayini için kullanılabilirliğinin araştırılması planlanmaktadır.

1.1. Nikelin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Nikel, kobalt ve demir periyodik tabloda VIII. gruba ait elementlerdir ve benzer elektronik yapıya sahiptirler.

Nikelin çeşitli durumlarda dayanıklı olan doğal ve yapay izotopları vardır. Nikelin radyoaktif izotoplarının yarı ömürleri 2,654 saat (^{65}Ni) ile $7,5 \cdot 10^4$ yıl (^{59}Ni) aralığındadır. Nikelin yapay izotoplarının radyoaktiviteleri kimyasal tepkimelerin mekanizmaları ile ilgili çalışmalarda oldukça önemlidir. Özellikle ^{65}Ni izotopik yer değiştirme reaksiyonlarındaki çalışmalarda kullanılır.

Nikelin fiziksel, mekaniksel ve kimyasal özellikleri atomik yapısına bağlıdır. Bu özellikler nikelin periyodik tablodaki konumundan yararlanılarak tahmin edilebilir. Nikelin özelliklerindeki ve diğer elementlerle etkileşimlerindeki farklılıklar atomda bulunan tam dolmamış 3d-elektron kabuğuyla ilgilidir. Nikel iyonu kromoforik özelliktedir ve pek çok reaktifle renkli reaksiyonlar verir.

Nikelin atomları arasındaki kuvvetli bağlar, bu metalin diğerlerine göre düşük buhar basıncı yapmasına neden olur. Bu yüzden hem erime hem de kaynama noktası yüksektir ve mekaniksel olarak yüksek dayanıklılıktadır.

Metallerin özellikleri pek çok faktöre bağlıdır. Saflık derecesi en önemli faktörlerden biridir. Saflık derecesi % 99,99 olan nikelin bazı fiziksel özellikleri Çizelge 1.1'de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Nikel elementinin başlıca fiziksel özellikleri

Safılık derecesi (%)	99,99
Atom numarası	28
Atom kütlesi	58,69
Atom yarıçapı (Å^0)	2,49
Kristal formu	yüzey merkezli kübik
Elektrot potansiyeli (v)	0,231
Erime noktası (^0C)	1455
Erime özgül ısı (cal/g)	73,0
Kaynama noktası (^0C)	3080
Buharlaşma özgül ısı (cal/g)	1450
Yoğunluk (g/cm^3)	8,907
Lineer genleşme katsayısı ($\alpha \cdot 10^6$) ($20-100^0$)	13,3
Elektriksel özdirenç (mikroohm/cm)	6,84
Özgül ısı iletkenlik (cal/cm.sn, $0-100^0$)	$1,428 \cdot 10^{-4}$
Magnetik özellik (Curie noktası, ^0C)	360
Sıkışabilirlik ($\text{kg/cm} \cdot 10^7$)	5,40
Yenilenme modülü (kg/mm^2)	22,000
Sertlik (Brinell) (kg/mm^2)	65-70
Elementsel dayanıklılık (kg/mm^2)	28-30
Uzama (gerilimle) (%)	35-40
Soğuk işlenebilirlik	iyi

Nikelin, diğer elementlerle reaksiyon verme yeteneği, korozyona karşı dayanıklılığı, katalitik özelliği ve belirli ölçüde diğer elementlerin nikel içine difüzlenebilmesi veya nikelin diğer elementlerin içine difüzlenebilmesi en önemli kimyasal özelliklerindedir. Havada ve kimyasal korozyon ortamlarında nikel yüksek dayanıklılığa sahiptir. $600-800^0\text{C}$ 'a kadar ısıtıldığında bu özelliğini korur. Bu yüzden nikel pratikte korozyon önleyici materyal olarak, kimyanın pek çok alanında ve petrol endüstrisinde ise katalizör olarak kullanılır.

Nikelin tüm kimyasal özelliklerini atomik yapısı belirler. Bu atomda dolmamış 3d-elektron kabuğu ve 2 elektronu bulunan 4s-kabuğu vardır. Bu durum nikelin değişik değerlikler almasını ve nikel içeren metalik oluşumlarda ve kimyasal bileşiklerde değişik atomik oranlarda bulunmasını sağlar.

Nikel değişik kimyasal bileşiklerinde 0, +1, +2, +3 ve +4 değerliklerini alabilir. Nikelin daha yüksek değerliklerdeki bileşikleri bulunamamıştır. En yaygın değerliği +2'dir. Nikelin çeşitli değerlikteki bileşikleri Çizelge 1.2 ve Çizelge 1.3'de verilmiştir. Demir grubu metallerinin sıfır basamağındaki bileşiklerine örnek olarak karbonilleri verilebilir. Metal-karbon monoksit bileşiklerinden ilk olarak nikel karbonil bulunmuştur (1888). Bu bileşiğin formülü $\text{Ni}(\text{CO})_4$ şeklindedir.

Sıfır basamağındaki dört karbonil grubu diğer gruplarla yer değiştirir. Bu kompleksler çizelgede verilmiştir. Sıfır basamağındaki nikel bileşiklerinden biri olan $K_4Ni(CN)_4$ bileşiği, $K_2Ni(CN)_3$ bileşiğinin sıvı amonyakta potasyum veya kalsiyumla indirgenmesi sonucu oluşur. Bu bileşik $Ni(CO)_4$ ile izoelektroniktir. Dört siyanür iyonu dört karbonille yer değiştirmiştir. Bileşiğin elektronötrallığı dört potasyum atomuyla sağlanır.

Çizelge 1.2. Nikelin sıfır değerliğindeki bileşikleri ve özellikleri

Bileşik	Formül	Erime noktası ($^{\circ}C$)	Kaynama noktası ($^{\circ}C$)	Bozunma sıcaklığı ($^{\circ}C$)	Oluşum ısısı (kkal/mol)
Nikel karbonil	$Ni(CO)_4$	-	-	-	44,9

Nikel karboniller:					
Monosubstitue	$(C_6H_5)_3AsNi(CO)_3$	-	-	-	-
Disubstitue	Diarsin $Ni(CO)_2$	-	-	-	-
Trisubstitue	$(CH_3N\equiv C)_3NiCO$	-	-	-	-
Tetrasubstitue	$Ni(PCI_3)_4$	120	-	120	-
"	$Ni(PF_3)_4$	-55	70,7	-	-
"	$K_4Ni(CN)_4$	*	-	-	-

* kristal yapıdaki bu madde havada hızla bozunur.

Çizelge 1.3. Nikelin +2 değerliğindeki bileşikleri ve özellikleri

Bileşik	Formül	Erime noktası ($^{\circ}C$)	Kaynama noktası ($^{\circ}C$)	Oluşum ısısı (kkal/mol)
Nikel(II) florür	NiF_2	-	-	158,0
Nikel(II) klorür	$NiCl_2$ $NiCl_2 \cdot 6H_2O$	-	-	75,0
Nikel(II) bromür	$NiBr_2$; $NiBr_2 \cdot 3H_2O$	bozunur	-	52,0
Nikel(II) iyodür	NiI_2	süblimleşir	-	22,3
Nikel oksit	NiO	1960	-	58,4
Nikel sülfür	NiS	793	-	20,4
Nikel selenür	$NiSe$	-	-	14,0
Nikel tellür	$NiTe$	-	-	11,0
Nikel sülfat	$NiSO_4$	-	-	215,0
" "	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	280	-	-
" "	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	31,5	-	-
Nikel nitrat	$NiNO_3$	-	-	-
" "	$NiNO_3 \cdot 6H_2O$	56,5	136,5	-
Nikel karbonat	$NiCO_3$	bozunur	-	163,0
Nikel klorat	$Ni(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$	bozunur	-	-
Nikel bromat	$Ni(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$	200	-	-
Nikel iyodat	$Ni(IO_3)_2$	-	-	-
Nikel format	$Ni(HCO_2)_2 \cdot 2H_2O$	bozunur	-	-
Nikel fosfat	$Ni_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	-	-	-
Nikel siyanür	$Ni(CN)_2 \cdot 4H_2O$	200	-	-
Nikel asetat	$Ni(C_2H_3O_2)_2$	bozunur	-	-
Nikel okzalat	NiC_2O_4	-	-	-

+1 değerliğindeki bileşiklere NiCN ve +3 değerliğindeki bileşiklere örnek olarak Ni₂O₃ (kararsız), + 4 değerlikli bileşiklere BaNiO₃ örnek olarak verilebilir.

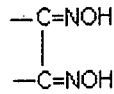
Metalik bağ içeren pek çok nikel bileşiği (intermetalik bileşikler) değerlik kuralına uymaz ve elektron dağılımları değerlik teorisi varsayımlarının dışında kalanlar kristal yapıları ile nitelendirilirler [2].

1.2. Nikel Tayin Metotları

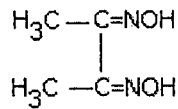
Nikelin tayini için literatürde UV-görünür bölge spektrofotometriden başka pek çok metot önerilmiştir. Nikel konsantrasyonu elektro termal atomik absorpsiyon spektroskopisi (EAAS), diferansiyel puls voltametri (DPV), indüktif-çiftleşmiş plazma atomik absorpsiyon spektroskopisi (ICP-AES) , alev atomik absorpsiyon spektroskopisi (FAAS) gibi yöntemlerle duyarlı ve seçici bir şekilde tayin edilebilmektedir. Ancak bu yöntemler UV-görünür bölge spektrofotometrik yöntemle göre daha yüksek maliyetli araç, bu araçların kullanımında daha fazla ustalık ve zaman gerektirmektedir [12, 13, 14].

1.2.1. Spektrofotometrik Tayin Metodu

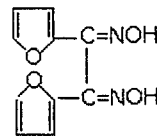
Nikelin tayininde en çok kullanılan spektrofotometrik reaktiflerden biri dioksimlerdir. Oksimlerde var olan grup nikel seçici gruptur.



Nikelin spektrofotometrik tayininde en çok dimetilglioksim (I) ve α -furildioksim (II) reaktifleri kullanılır.

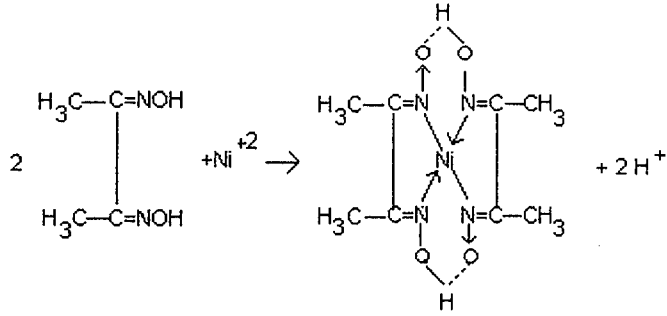


(I)



(II)

Dimetilgliksim (H_2Dm , diasetildioksım, Chugaev's reaktifi) nikel iyonlarıyla nötr veya amonyaklı ortamda aşağıdaki reaksiyonu vererek pembe çökelek oluştururlar (Şekil 1.2.).



Şekil 1.2. Dimetilgliksimin nikel iyonu ile reaksiyonu

Nikel dimetilgliksimat şelatı kloroform ve bazı apolar çözücülerde çözünür. Ortamda kobalt varsa, bu element $Ni(HDm)_2$ ekstraksiyondan önce kararlı siyanür kompleksi halinde maskelenir. Dimetilgliksim ile spektrofotometrik tayin tam seçici değildir. Nötr veya amonyaklı ortamda ekstraksiyon işlemi gerektirdiği için dezavantajlıdır.

α -furildioksım (neonickelon) nikel ile dimetilgliksim ve bazı α -oksimler gibi reaksiyon verir. Suda çözünmeyen ancak kloroform ve benzer çözücülerde ekstre edilebilen şelatlar oluşturur. Bu metot dimetilgliksim metoduna göre daha kolay olmasına rağmen ekstraksiyon işlemi gerektiren ve yine seçici olmayan bir metottur [15].

Bu iki reaktif dışında son 30 yılda nikel tayininde kullanılan ligandlar incelenmiş [16-116] ve kullanılan başlıca ligandlar ve ilgili metotlar Çizelge 1.4'de verilmiştir.

Çizelge 1.4'den görüldüğü gibi nikel tayininde kullanılan ligandların hepsi çok dişli yapıdadır. $Ni(II)$ iyonunun ara asit olması, azotun da bir ara baz olması nedeniyle nikel azotlu ligandlarla kompleksleşme yatkınlığındadır [117]. Bu nedenle nikel tayininde kullanılan ligandların büyük bir kısmını azo boyar maddeler oluşturmaktadır [16, 17, 23, 26, 27, 32, 34, 41, 44, 46, 49, 51, 52, 54, 55, 56-59, 61-63, 65, 66, 68-70, 72, 74, 76, 77, 81, 83, 85, 87, 89, 91, 93, 94, 95, 98, 100, 103-105, 109, 111, 113, 115].

Tayinlerde aranan en iyi ligandın suda yüksek çözünürlüğe sahip olması, özellikle de asidik bölgede kompleks oluşturması, oluşturduğu kompleksin kararlı olması, geniş tayin aralığına sahip olması, kompleksinin görünür bölgede absorpsiyon vermesi, seçiciliğinin iyi olması gibi özelliklerinin olması gereklidir. Ancak maalesef bütün bu özellikleri bir arada bulunduran ligand yoktur. Literatürdeki ligandlar benzer yapıdadır. Bu nedenle ligandların ana yapılarını bozmadan küçük değişikliklerle iyileştirme yoluna gidilmiştir.

Her bir ligandın avantajlarının yanı sıra bazı dezavantajları da vardır. Örneğin bazı ligandlar asidik pH aralıklarında kompleks oluşturmalarına rağmen düşük tayin aralıklarına sahiptir [60, 71, 84]. Bazıları geniş tayin aralıklarına sahip olmalarına rağmen görünür bölgede absorbans vermezler [19, 96, 108, 109]. Bir kısmında yüksek pH aralıklarında çalışılmıştır [16-18, 25, 27, 29, 35, 41, 42, 45, 47, 49, 54,55, 58, 61, 64,77, 79, 83,91, 93, 99]. Bir kısmı ise seçici değildir [17, 47, 48, 51, 55, 107, 110, 116]. Bazılarında yüzey aktif maddeler kullanılarak hassasiyet artırılmıştır [97, 103, 108, 110, 116]. Bir kısım metot ekstraksiyon gerektirdiği için dezavantajlıdır [18, 29, 32, 35, 39, 40, 42, 44, 45, 47, 48, 53, 60, 65-67, 72-74, 76, 79, 84, 86, 89, 95, 105, 112, 113].

Çizelgedeki bu metotlardan son yıllara ait olan bazı çalışmalar seçilerek özetlemeleri aşağıda verilmiştir. Diğerleri için ayrıntılı bilgi Çizelge 1.4'de mevcuttur.

M. Kompany-Zareh ve arkadaşları bir yüzey aktif madde olan dodesil sülfat (SDS) katkısıyla dietilditiyokarbamat (DDTC) ile bakır ve nikeli aynı anda tayin etmişlerdir. Yüksek pH bölgesinde çalışmışlardır. Bakır kompleksinin optimum dalga boyu 430 nm olmasına rağmen nikel kompleksinin 320 nm'dir. Pb(II), Fe(II), Fe(III), Co(II) ve Cd(II) iyonları şiddetle bozucu etki yapmaktadır. Yüksek pH bölgesinde çalışıldığından Pb(II)'un bozucu etkisi artmıştır. Metodun tayin aralığı 0-286 $\mu\text{mol Cu/mL}$ ve 0-619 $\mu\text{mol Ni(II)/mL}$ 'dir. Metodun hassasiyetini yüzey aktif maddeyle arttırmışlar ve metodu bakır bazlı alaşımlara uygulamışlardır [108].

T. Khayamian ve arkadaşları Co(II), Ni(II) ve Cu(II)'in aynı anda tayinlerini 2-amino-1-sikloheksan-1-ditiyokarbamat kullanarak yapmışlardır. Co(II), Ni(II) ve Cu(II) için dedeksiyon limitleri sırasıyla 0,072, 0,021 ve 0,063

$\mu\text{g/mL}$ 'dir. Çözücü aseton-su karışımı (1:1)'dir. Çalışmada en küçük kareler metodu kullanılmıştır. Metotla ilgili seçicilik deneylerine rastlanamamıştır. Metot suni karışım ve alaşımlara uygulanmıştır. Co(II) ve Cu(II)'ın optimum dalga boyları arasında ~ 25 nm fark gözlenmiştir [107].

Jinsook Yun ve arkadaşları da 1-nitrozo-2-naftol ligandı ile Fe(III), Co(II), Ni(II) ve Cu(II)'ı aynı anda tayin etmişlerdir. Tayin Tween 80 yüzey aktif madde varlığında gerçekleştirilmiştir. Fe(III), Co(II), Ni(II) ve Cu(II) için dedeksiyon limitleri sırasıyla 0,024, 0,016, 0,039, 0,023 $\mu\text{g/mL}$ olarak bulunmuştur. Metodun seçiciliği incelenmiş, Fe(III), Co(II), Ni(II) ve Cu(II)'ın diğer türlerden daha çok bozucu etki yaptığı gözlenmiş, bu etkiler pH ayarlanarak ve maskeleyici ajanlar kullanılarak kaldırılmıştır. Fe(III) için optimum pH 1,0, Co(II) için 5,0, Ni(II) için 8,0 ve Cu(II) için 9,0 olarak belirlenmiştir. Çalışmalar Tween 80 ve kloroform varlığında tekrarlanmış, her iki durumda da görünür bölgede absorbans verdiği gözlenmiştir. Molar absorblama katsayıları (ϵ_{max}) (0,89-2,82). 10^4 aralığındadır. Ni(II) ve Cu(II) tayinleri bazik bölgede yapıldığı için metodun seçiciliği kötüdür. Metodun doğruluğu standart ilave metoduyla kontrol edilmiştir. Metot çelik alaşımlarında Fe(III) ve pirinç numunesinde Cu(II) tayinine uygulanmıştır [110].

Co(II) ve Ni(II) iyonlarının aynı anda tayinleri Birsen Öztürk ve arkadaşları tarafından da yapılmıştır. Ditizon su-tetrahidrofuran ortamında pH 12'de Co(II) ve Ni(II) kompleksleri oluşturulmuştur. Co-ditizon kompleksi 620 nm, Ni-ditizon kompleksi 740 nm dalga boyunda absorbans vermiştir. Kompleks oluşumu 30 dk'da gerçekleşmiştir ve en az 2 saat dayanıklı olduğu gözlenmiştir. Türev spektrumu kullanıldığında her iki kompleksin optimum dalga boyları arasında 20 nm fark gözlenmiştir. Bozucu etki yapan türler Co(II) ve Ni(II) kompleksleri için ayrı ayrı incelenmiştir. Birçok geçiş metali, alkali ve toprak alkali metalleri, birçok anyon önerilen metoda bozucu etki yapmamıştır. Co(II) tayini için Fe(III) ve Cr(VI) maskelenebilmiştir. Ni(II) tayini için sadece Cr(VI) maskelenebilmiştir. Metot Ni-Cr bazlı dış alaşımlarına, Co(II) içeren suni çözeltilere uygulanabilmiştir [112].

Yüzey aktif maddeler varlığında Co(II), Ni(II), Pd(II), Cu(II), Ru, Mo tayinleri de A. K. Malik ve grubu tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada sodyum izoamilksantat ligandı kullanılmıştır. Bu ligandın kompleksleri suda çözünmezler.

Misel ortamında bu kompleksler çözülmüştür. Yüzey aktif madde olarak sodyum lauril sülfat (SLS), triton X-100 (TX100) ve setil trimetil amonyum bromür (CTAB) kullanılmıştır. Her bir yüzey aktif madde varlığında her metalin izoamilksantatla oluşturduğu kompleksin optimum dalga boyları, pH aralıkları, tayin edilebileceği aralıklar, molar absorblama katsayıları verilmiştir. Bu katsayılar $(0,95-2,06) \cdot 10^4$ aralığındadır. Metodun seçiciliği incelenerek metot çeşitli çevresel numunelere uygulanmıştır [116].

Ni(II)'nin spektrofotometrik tayininde kullanılan (azosaliks [4] aren) de bir azo boyar maddedir. Ni(II) bu azo boyar madde ile 1:1 kompleksi oluşturur. Kompleks 10 dk'da oluşur ve en az 3 saat kararlıdır. 580 nm ve pH 10,7'de oluşturulan kompleksin molar absorblama katsayısı $1,28 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 'dir. Bu metot oldukça hassastır. Dedeksiyon limiti de $1,4 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ 'dir. metodun seçiciliği incelenmiştir. Cd(II), Fe(III), Ag(I), Co(II), Cu(II), Cr(III) metoda bozucu etki yapmaktadır. Metot alaşımlara uygulanmıştır [115].

Çizelge 1.4. 1970 yılından bu yana yapılan başlıca çalışmalar

Ligand adı (L)	Ortam (pH)	Dalga Boyu (λ_{max}) (nm)	ϵ (10^4) (L/mol.cm)	Ni:L	Bozucu Etkisi Yapan Türler	Tayin aralığı	Referans
4-(2-piridilazo)rezorsinol	8	495	7,64±0,03	1:3	-	0,024-0,82 μ g	16
4-(2-piridilazo)rezorsinol	9,5	496	7,3.	-	Co(II)	1,95-14,8 μ M	17
0,001M tiyotenoiltrifloroaseton	6,5	480	1,174	-	Mn(II), Th \leq 96 saat	0,5-5 μ g/mL	18
Fenilditiyoasetat	3,5-5,8 8,0-10,5	303	-	-	-	-	19
Monotiyo- β -diketonatlar	-	-	-	-	-	50 ng	20
m-dimetilaminofenol	-	-	10	-	-	-	21
-	-	-	-	-	-	$5 \cdot 10^{-4}$ -0,1 mg/100mL	22
Bipiridilokzal ditiyosemikarbazon	5,2	410	1,17	-	Mo	~5 ppm	23
4-sülfo-1,2-naftokinon ve 9,10-fenantrenkinon	-	480-456	2,03-2,49	-	-	-	24
1-(2-karboksi-5-sülfonatofenil)-3-hidroksi-3-feniltriazen	9,8	410	3,4375	-	-	0,125-1,5 ppm	25
Ditiyozon, rodamin B, 4-(2-piridil azo) rezorsinol, kromazurol S, 1-nitrozo-2-naftol, α -fural dioksim	-	-	-	-	-	-	26
6-karboksi-6'-hidroksi-3',5'-dimetilazobenzen-4-sülfonik asit	7,5	520	0,87	1:2	-	2,1ppm	27

Triuranyum oktoksit	-	-	-	-	-	0,64-23,3 ppm; 25-58 ppm	28
Tiyobenzoilaseton	8,4-9,1	460-500	1,27	-	-	0,20-4,58 µg/mL	29
2',4'-dihidroksivalerofenon oksim	-	580	-	-	-	38-70 ppm	30
3-hidroksipikolinaldehit azin	-	480	4,2	-	-	-	31
4-(2-piridilazo)rezorsinol	-	500	-	-	-	≥1 µg	32
LIX-64N	-	-	-	-	-	-	33
Pikolinaldehit 4-fenil-3-tiyo semi karbazon	-	-	-	-	-	0,1-1,5 ppm	34
Tiyobenzoilaseton	8,8-9,4	500	-	-	-	0,5-10 µg/mL	35
Nioksim-Hekzasiyanoferrat (III)	-	460	1,36	-	Fe(III) (tartarat)	30-400 µg	36
Alizarin	3-5	460-520	0,2-0,54	1:1	-	-	37
1,5-bis[2-(karboksimetoksi)aril] formazanlar	-	-	-	1:1	-	-	38
6-nitrokinokzalin-2,3-ditiol	2,1	710	2,07	1:2	-	0,15-3 ppm	39
2-nitrozo-1-naftol-4-sülfonik asit	-	-	-	-	-	-	40
Furoin tiyosemikarbazon	9	-	-	-	-	-	41
Molten naftalinli ksantatlar	5,5-7,5	420	-	-	-	-	42

α -furildioksim	-	438	1,6	-	-	2-35 $\mu\text{g}/10\text{mL}$	43
4-kloro-2-nitrozo-1-naftol	-	611	8,2	-	-	0-10-5 m	44
Kinolin-2-aldehit tiyosemikarbazon	7,5	460	1,58	1:2	Fe(III) (EDTA)	0,5-2,5 $\mu\text{g}/\text{mL}$	45
2-(4-benzimidazolilazo)-r; 5-(4-benzimidazolilazo)-8-hidroksikinolin	-	-	-	1:1 1:2	-	-	46
2-hidroksi aseto fenon oksim	6,6-7,8	375	0,41 \pm 0,1	-	Co(II) (tiyosiyanat); Th(IV), Zr(IV), Al(III), Fe(III) (florür); Cr(III)	1-6 $\mu\text{g}/\text{mL}$	47
Karboksibenzen S	-	720	15	1:2	Dimetillglioksim (2×10^3 kat) Fe(III), Cu(II) (tartarat, tiyosülfat)	-	48
2-(2-piridilazo)-5-metoksifenol	9	520	11,3	-	-	1-8 μg	49
1-(o-karboksifenil)-3-hidroksi-3-feniltriazin	-	-	-	-	-	-	50
2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol	5,5	560	1,26	1:2	Cu(II), Fe(III), Al(III), Zr(IV) (tiyosülfat, metafosfat, florür) Co(II)	0-15 μg	51
1-(1,2,4-triazolil-3-azo)-2-naftol	5	523	3,7	1:2	-	0,2-2,8 ppm	52
N,N-bis[(dietoksitiyokarbonil)tiyometil]anilin	6;4	320-520	1,98;9,8	1:1;1:1:1	-	-	53

5-metilfurfural-1-ftalazinohidrazon	7,2-10,4	470-503	3,7	1:2	Co(II) (tiyosiyanat), Cr(III), Cu(II) (tiyosülfat ve tartarat)	15,3 µg	54
2-(2-tiazolilazo)- ve 2-(2-benzotiazolilazo)-5-dimetilaminobenzoik asitler	5-9,5	640	9,5;12	1:1	Cr (hidrojen peroksit), Pd, Cu, Fe (tiyoüre), Co	0,05-0,5 ppm	55
1-(2-piridilazo)-2-naftol-6- ve 2-(2-piridilazo)-1-naftol-7-sülfonik asit	-	570	5,6	1:2:2	-	1-10 µg	56
2-[2-(3,5-dibromopiridil)azo]-5-dimetilaminobenzoik asid	4-10	618	0,15	-	Cu,Pd,V (tiyoüre)	0,04-0,4 ppm	57
Fenantrenquinon monotiyosemikarbazon	7,0-9,2	520	-	1:3	-	0,43-2,1 ppm	58
1-(2-pyridylazo)-2-naftol	-	-	-	-	-	-	59
1,10-fenantrolin	-	505	1	-	-	0-2,5 µg/5mL CHCl ₃	60
4,4'-dihidroksibenzofenon tiyosemikarbazon-hidrojen peroksit-Cu(II)	10,4	415	-	-	-	10-120 µg	61
di-2-piridinilmetanon 2-benzotiazolilhidrazon	4,0-10,3	480	5,5	1:2	-	0,5-11 µg	62
Sülfonat azo boyarlar	-	-	-	-	-	-	63
Sikloheksilidenamonyum 2-aminosikloheksiliden-1-sikloheksen-1-ditiyokarboksilat	6-9	550	2,5	1:2	-	0,012-1,8 mg/mL	64

Tetraazamakrosiklik ligandlar ve azo boyar anyonları	-	422	5,0-5,5	-	-	-	65
2-[2-(3,5-dibromopiridil)azo]-5-dimetilaminobenzoik asit	6	618	14,5	-	Fe (tiron)	-	66
3-(4-metoksifenil)-2-merkaptopropenoik asit	-	400-410-415	1,95(su); 0,95(izoamil alkol); 1,9 (oktanol)	1:2	-	-	67
1-(2-tiazolilazo)-2-naftol-3,6-disülfonik asit ve 2-(2-tiazolilazo)-4,5-dihidroksi-2,7-nafatindisülfonik asit	-	-	-	-	-	-	68
3-(pikolinoil)benzen Sülfonik asit 2-hidroksibenzoilhidrazon	4,7	375	1,4-3,6	1:2	Zn, Bi, Cu(II), Fe, In, Ti, S ²⁻	0,05-2,0 mg/L	69
Anti-2-furaldehit 2-piridilhidrazon (anti-FAPH)	-	-	-	1:3	-	0-0,9 µg/mL	70
1,5-bis(di-2-piridilmetilen)tiyokarbonhidrazit	4,3	410	-	-	-	5-20 µg/25mL	71
2-(2-benzotiazolilazo)-5-dimetilaminobenzoik asit	-	635	0,117	1:2	Fe (kupferon)	-	72
o,o'-dietilditiyofosfat	1-7	385	0,084	1:2	-	0,04-1,4 mmol/dm ³	73
2-piridinkarboksialdehit 2-(5-nitro)piridilhidrazoni	-	-	-	-	-	-	74
Zincon	-	470	2,4	-	-	0-42 µg/10cm ³	75
di-2-piridilmetanon 1-ftalazinil hidrazon	4,3-10,7	500	5,4	1:2	-	0,1-1,0 µg/cm ³	76
Benzil-2-piridilketon 2-piridilhidrazon	10,4	453	-	1:1	-	0,01-2,5 µg/mL	77
Dimetilglioksim	-	470	-	-	-	-	78
2-merkapt-4-tert-bütülfenol	6 veya 7-8	490-500	1,65	1:2	-	≤20 µg/5mL	79

1-hidroksi-2-karboksiantrakınon	-	510,5	-	-	-	0,5;3,0 µg/mL	80
2-(2-tiazolilazo)-p-kresol	5,7	580	2,6	-	Fe(II), Fe(III), Co(II); Cu(II), Bi, Sn(IV), Mn(II), Cd, Mo(IV), Pb, Al (sodyum tartarat, sodyum tiyosülfat)	20-70 µg/50mL	81
Dimetil glioksim	-	530	-	-	Al, Fe, Mn, Zn (pirofosfat)	2,0-20,0 µg/25mL	82
3-(4',5'-dimetil-2'-tiazolilazo)-2,6-dihidroksibenzoik asit/siyanür	9,2	538	3,53	-	-	-	83
3-(2-piridil)5,6-difenil-1,2,4-triazin ve etil tetrabromofenolftaleynı	6,8;6,3	610	0,221	1:3	Ru(III) (sitrat), Cu(II) (2,2'-bikuinolil), Pd(I), Cr(IV), Ti(IV) (iyodür) Co(II) (tartarat) Fe(III), Al(III) (%0,1 tiron)	0-0,05 µg/mL	84
4-(2-piridilazo)rezorsinol	3	840	-	1:1	-	-	85
8-hidroksikinolin	5,5	400-460	-	-	-	0,128 mM	86
4,4'-biazobenzendiazoaminobenzen	-	540	0,2	-	-	-	87
Amonyum 2-amino-1-siklohekzen-1-ditiyokarboat	3,0-8,0	535	2,8	1:2	-	10 ng/mL	88
5-(2'-karboksifenil)azo-8-kinolin	5,2-6,1	540	5,5	-	-	0,04-0,6 µg/mL	89
o-hidroksihidrokinonftaleyn	-	545	0,126	-	-	0-7,0 µg/10mL	90
α-(2-benzimidazolil)-α-(5-nitro-2-piridil)hidrazon-3-toluensülfonik asit	6,5-8,9	498	8,67	1:2	-	0,02-0,8 µg/cm ³	91
N,N'-bis(salisilaldehit) etilendiamin, N,N'-bis (salisilaldehit) ö-fenilendiamin ve N,N'-bis (2-hidroksi-1-naftaldehit)-o-fenilen diamin	-	-	-	-	-	-	92

Distülfonat (2-benzimidazolil) (fenil)metanon 5-nitro-2-piridilhidrazon	7,2-8,5	501	8,86	1:2	-	60-700 ng/mL	93
1-(2-piridilazo)-2-naftol	5	530;590	-	-	-	13,7 µg	94
2-[2-(4-metilkinolil)azo]-5-dietilaminofenol	9	547;584	>10	-	Cu(II), Zn(II), Cd(II), Fe(III)	0,4-7,2 µg	95
Siyanür	-	268	-	-	-	0,55-6,8 µg/mL	96
Bromo-PADAP	4,0-5,7	560	8,2	-	-	0,40 µg/mL	97
β-rezorsil azomerkapto triazin (metriarez-β) ve γ-rezorsil azo merkaptotriazol (metriarez-γ) asit	-	-	-	1:2	-	-	98
Sodyum dietilditiyokarbamat	12	440	-	-	-	2.10 ⁻⁶ -3.10 ⁻⁵ M	99
2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol ve 4-(2-piridilazo)rezorsinol	-	-	-	-	-	-	100
p-asetilarsenöz	6	630	6,5	1:2	-	0,08 µg/mL	101
Hidroksinaftol mavisi	5,2-6,0	563	1,38	-	Ca(II),Mg(II),Ba(II), Sr(II),Cd(II), Pb(II), Mn(II), Bi(III), Mo(IV) (100:1); Ti(IV),Al(III),Zr(IV), Fe(III) (florür) Hg(II), Cu(II) (tiyosülfat veya tiyöüre)	3,2 µg/mL	102
2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol	5,0-6,0	530;562	-	-	Co	0,2 ng/mL	103
2-[2-(6-metilbenzotiazolil)azo]-5-dietilaminobenzoik asit	-	650	0,167	1:2	-	0-0,4 µg/mL	104
Di-2-piridil keton benzoilhidrazon	-	406	-	-	-	0,3-9,4 µg/l	105

1,5-bis (di-2-piridil metilen) tiyokarbonhidrazid	4	390-510	-	-	Hg(I), Ag(I), Hg(II), Cd(II) (tiyosülfat), Mn(II), Pb(II) (sitrat)	0,1-1,2 µg/mL	106
Amonyum 2-amino-1-sikloheksan-1-ditiyokarbamat	3-9,5	535	-	-	-	0,021 µg/mL	107
Sodyum dietilditiyokarbamat	4-10	320	-	1:2	-	0-619 µmol/mL	108
4-(piridil-2-azo)-rezorsinol	7-9	255;320	-	-	-	<1,5 mg/L	109
1-nitrozo-2-naftol	-	376	-	-	-	0,039 µg/mL	110
2-(2-tiazolilazo)-5-dimetilaminobenzoik asit	3,4-8,8	695	-	-	-	0,07-1,6 µg/mL	111
Ditizon	12	740	-	-	-	2x10 ⁻⁵ - 2x10 ⁻⁴ M	112
Tribütülfosfat ve 2,4-dinitro fenilazo pirokatekol	10,5-14	-	-	-	-	-	113
Pirolidin	-	-	-	-	-	0,005 µg/mL	114
Azosaliks[4]aren, 5,17-bis(quinolil-8-azo)-25,26,27,28 tetrahidroksisalik[4]-aren	10,7	580	12,8	1:1	-	8,5x10 ⁻⁷ mol/L	115
Sodyum izoamilksantat	6-8	360	1,2	1:2	-	2,0-37 µg/mL	116

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan Maddeler ve Çözücüler

2.1.1. Standart Nikel Çözeltisi (0,001 M)

Standart Ni(II) çözeltisi hazırlanırken 0,2908 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzu (% 99, Merck) öncelikle 5 mL 14 M'lık HNO_3 çözeltisinde (% 65, $d=1,391\text{g/mL}$) çözülüp daha sonra saf suyla 100 mL'ye seyreltilmiştir. Bu çözeltideki nikel konsantrasyonu gravimetrik olarak tayin edilmiştir [118]. Çalışmalar için gerekli olan 0,001 M'lık Ni(II) çözeltisi, bu ayarlı çözeltinin seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

2.1.2. 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfo-5'-nitroazobenzen (tetrahidroksiazon SN) Çözeltisi

Bu çözelti, 0,0928 g tetrahidroksiazon SN (% 98, Moskova Voykov) maddesinin suda çözülüp 250 mL'ye tamamlanmasıyla hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltinin konsantrasyonu 0,001 M'dır.

2.1.3. Tampon Çözeltiler

pH 1 ve pH 2 çözeltileri HCl çözeltisinden (% 37, $d=1,18\text{ g/mL}$) hazırlanmıştır. pH:3-12 tampon çözeltileri ise iki farklı yolla hazırlanmıştır. 0,1 M asetik asit ve 0,1 M amonyak çözeltilerinin belirli hacim oranlarında karıştırılmalarıyla hazırlanmıştır. 2,69 mL % 85 fosforik asit, 2,29 mL asetik asit ve 2,472 g borik asit alınıp suyla 1 L'ye tamamlanmasıyla da hazırlanmıştır. Her iki tampon türüyle alınan spektrumlar kontrol edildiğinde fark olmadığı görüldüğü için bu çözeltilere bahsedilen birinci tampon eklenerek pH metre yardımıyla ayarlanmıştır. pH 13 çözeltisi 0,1 M'lık NaOH (% 97, Fluka) çözeltisinden hazırlanmıştır.

2.1.4. Diğer Kimyasal Maddeler

Çalışmada kullanılan diğer bütün kimyasal maddeler analitik saflıktadır.

2.2. Ölçümler ve Cihazlar

2.2.1. Ultraviyole Görünür Bölge Spektrofotometresi

Ultraviyole-görünür bölge spektrofotometrik ölçümleri Shimadzu UV2101 PC UV-Vis spektrofotometresi ile 200-800 nm dalga boyu aralığında ve 1 cm'lik ışık yollu kuartz hücrelerde alınmıştır.

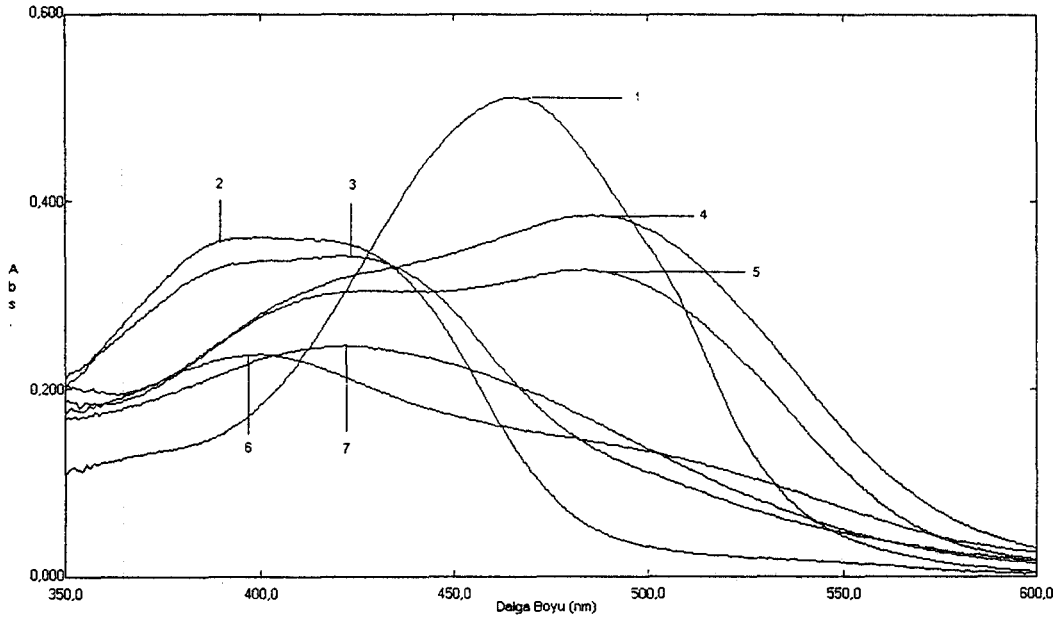
2.2.2. pH metre

pH ölçümleri için Corning pH/ion analyzer 350 cihazı ve Mettler Toledo marka elektrot kullanılmıştır.

3. DENEYSEL BULGULAR

3.1. Tetrahidroksiazon SN Ligandının Optimum Dalga Boyunun Saptanması ve pH Etkisinin İncelenmesi

25 mL'lik balon jöjeye 1.10^{-3} M konsantrasyonundaki tetrahidroksiazon SN çözeltisinden 0,5 mL alınıp üzerine 18 M H_2SO_4 çözeltisi eklenerek 25 mL'ye seyreltilmiştir. Aynı şekilde 14 M HNO_3 , 11 M HCl çözeltileri ve pH tamponları (3-12) kullanılarak bir seri çözelti hazırlanmıştır. Spektrofotometrede bu çözeltilerin karşılaştırma standardı olarak su kullanılmıştır. Ligandın çeşitli pH'lardaki UV-Vis spektrumları Şekil 3.1' de verilmiştir.



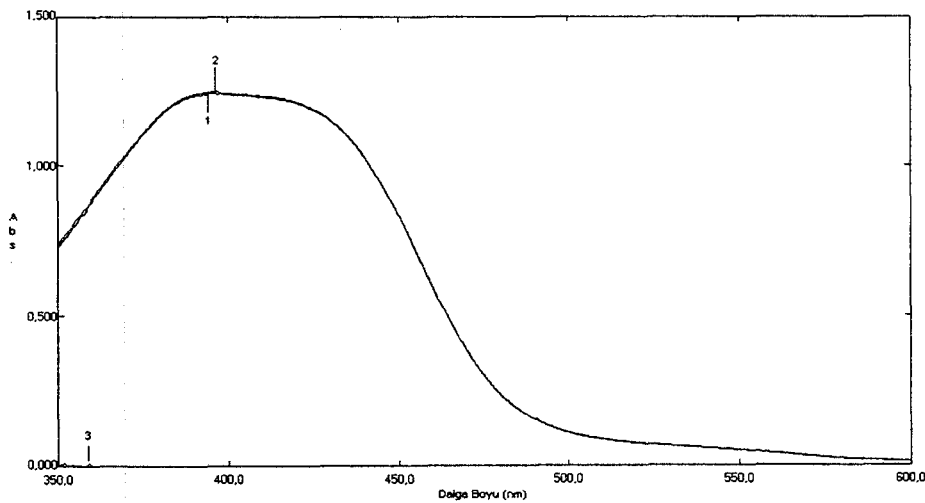
Şekil 3.1. Tetrahidroksiazon SN ligandının farklı pH'larda UV-Vis spektrumu
 $C_{Ligand}=2.10^{-5}$ M, $l=1$ cm, karşılaştırma standardı su
 (1) 11 M HCl , (2) pH 1, (3) pH 4, (4) pH 6, (5) pH 8, (6) pH 10, (7) pH 13

3.2. Tetrahidroksiazon SN Ligandı ile Ni(II) İyonunun Kompleks Oluşumu

3.2.1. Kompleks Oluşumunun Optimum Şartlarının Belirlenmesi

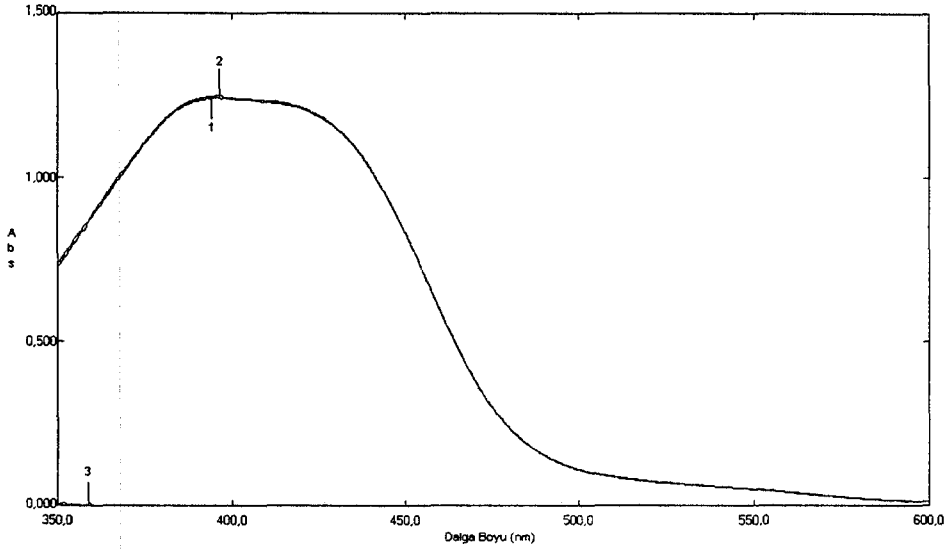
Tetrahidroksiazon SN ligandının Ni(II) iyonu ile oluşturduğu kompleks bileşiğin absorbansının pH'a ve dalga boyuna bağlılığı incelenmiştir. Bu amaçla 25 mL'lik balon jöjeye, 1.10^{-3} M'lık Ni(II) çözeltisinden 0,5 mL konulmuştur. Üzerine 2 mL 1.10^{-3} M ligand çözeltisi ilave edildikten sonra pH'ı ayarlı tampon çözeltileri ve farklı konsantrasyonlardaki HCl, H₂SO₄, HNO₃ çözeltileriyle 25 mL'ye seyreltilmiştir. Hazırlanan çözeltilerin pH'ı pH metre kullanılarak ayarlanmıştır. Ölçümler karşılaştırma standardı olarak su ve ligand kullanılarak yapılmıştır. Bunun için ligand karşılaştırma standardı hazırlanırken 2 mL ligand çözeltisi ve uygun tampon çözeltileri kullanılmıştır. Ligandın suya karşı, kompleks çözeltisinin suya karşı ve kompleks çözeltisinin ligand karşılaştırma standardına karşı ölçümleri alınmıştır. Komplekslerin absorpsiyon spektrumu ve pH'a bağlılığı Şekil 3.2-3.14'de verilmiştir.

Şekillerden de görüldüğü gibi Ni(II) iyonunun tetrahidroksiazon SN ligandı ile oluşturduğu kompleks bileşik pH 4'de ve 490 nm dalga boyunda maksimum absorbans vermiştir.



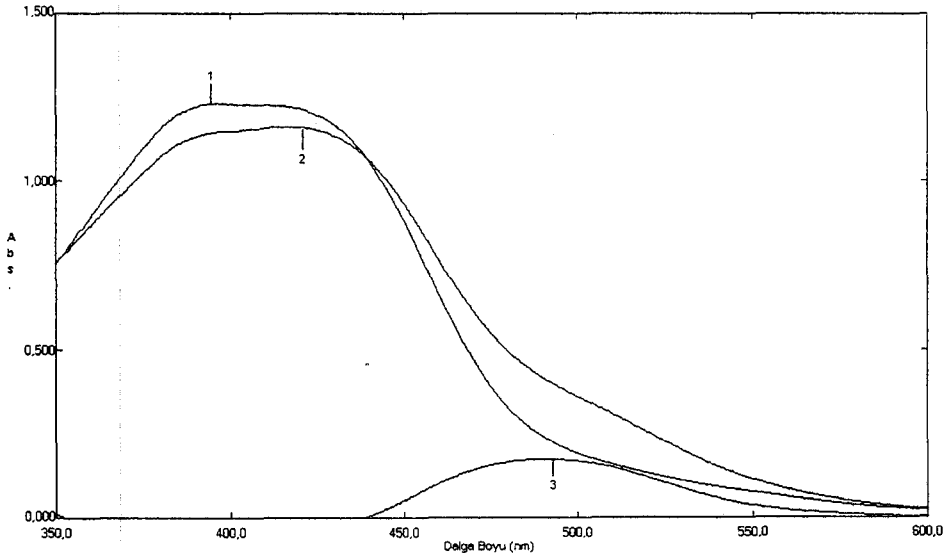
Şekil 3.2. Absorpsiyon spektrumu, pH= 1

- (1) Tetrahidroksiazon SN ligandı (karşılaştırma standardı su), $C_{Ligand} = 8.10^{-5}$ M
- (2) Nikel(II) iyonu ile oluşturduğu kompleksi (karşılaştırma standardı su),
 $C_{Ni(II)} = 2.10^{-5}$ M, $C_{Ligand} = 8.10^{-5}$ M
- (3) Nikel(II) iyonu ile oluşturduğu kompleksi (karşılaştırma standardı ligand),
 $C_{Ni(II)} = 2.10^{-5}$ M, $C_{Ligand} = 8.10^{-5}$ M, $l = 1$ cm



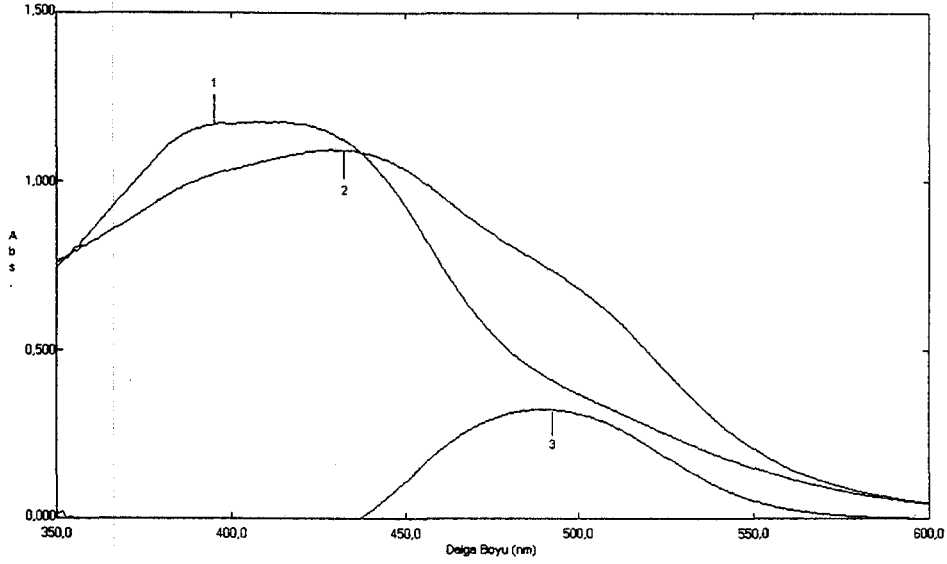
Şekil 3.3. Absorpsiyon spektrumu, pH= 2

- (1) Tetrahidroksiazon SN ligandı (karşılaştırma standardı su), $C_{\text{Ligand}} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$
 (2) Nikel(II) iyonu ile oluşturduğu kompleksi (karşılaştırma standardı su),
 $C_{\text{Ni(II)}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{Ligand}} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$
 (3) Nikel(II) iyonu ile oluşturduğu kompleksi (karşılaştırma standardı ligand),
 $C_{\text{Ni(II)}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{Ligand}} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $l=1 \text{ cm}$



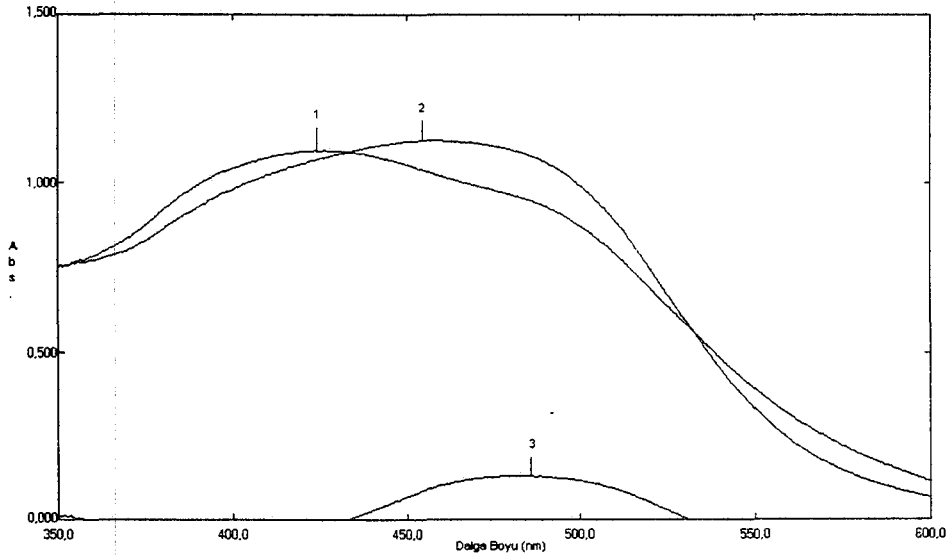
Şekil 3.4. Absorpsiyon spektrumu, pH= 3

- (1) Tetrahidroksiazon SN ligandı (karşılaştırma standardı su), $C_{\text{Ligand}} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$
 (2) Nikel(II) iyonu ile oluşturduğu kompleksi (karşılaştırma standardı su),
 $C_{\text{Ni(II)}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{Ligand}} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$
 (3) Nikel(II) iyonu ile oluşturduğu kompleksi (karşılaştırma standardı ligand),
 $C_{\text{Ni(II)}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{Ligand}} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $l=1 \text{ cm}$



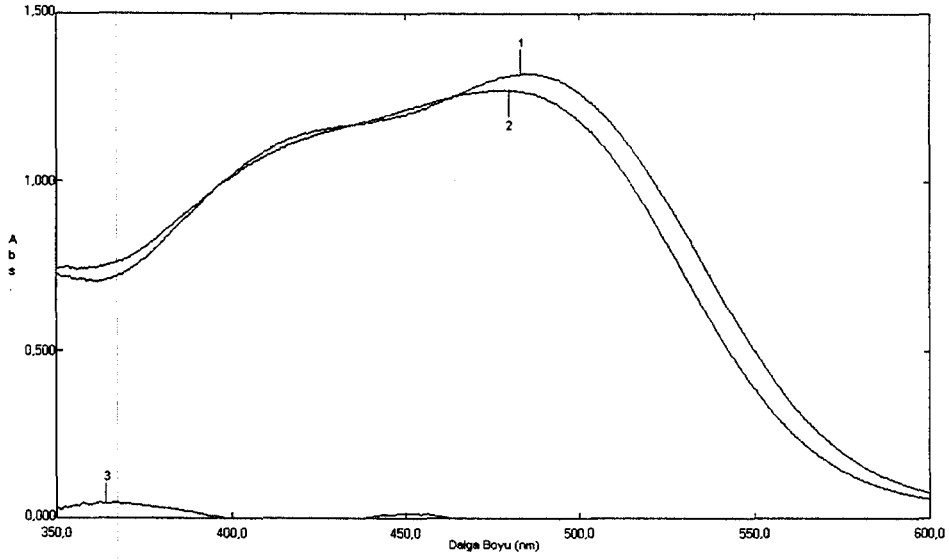
Şekil 3.5. Absorpsiyon spektrumu, pH= 4

- (1) Tetrahidroksiazon SN ligandı (karşılaştırma standardı su), $C_{Ligand} = 8 \cdot 10^{-5}$ M
- (2) Nikel(II) iyonu ile oluşturduğu kompleksi (karşılaştırma standardı su), $C_{Ni(II)} = 2 \cdot 10^{-5}$ M, $C_{Ligand} = 8 \cdot 10^{-5}$ M
- (3) Nikel(II) iyonu ile oluşturduğu kompleksi (karşılaştırma standardı ligand), $C_{Ni(II)} = 2 \cdot 10^{-5}$ M, $C_{Ligand} = 8 \cdot 10^{-5}$ M, $l = 1$ cm



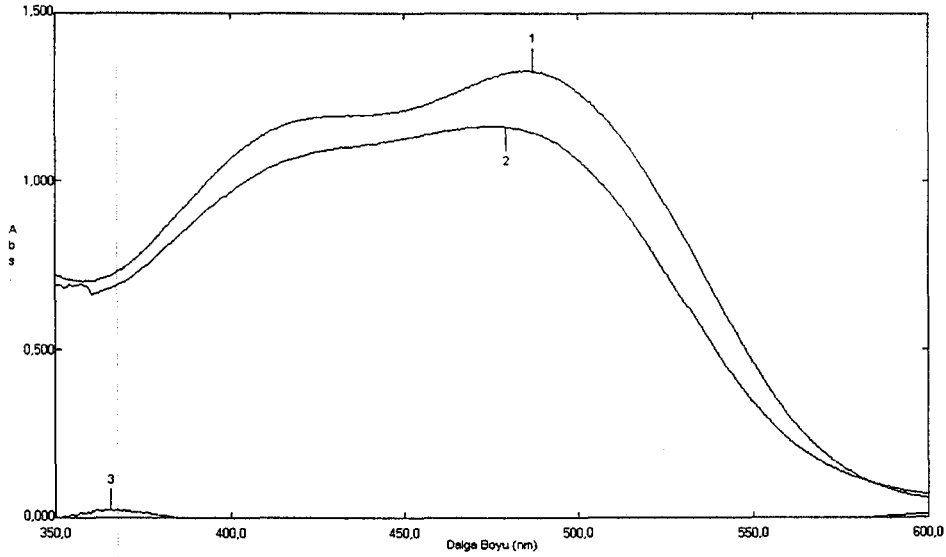
Şekil 3.6. Absorpsiyon spektrumu, pH= 5

- (1) Tetrahidroksiazon SN ligandı (karşılaştırma standardı su), $C_{Ligand} = 8 \cdot 10^{-5}$ M
- (2) Nikel(II) iyonu ile oluşturduğu kompleksi (karşılaştırma standardı su), $C_{Ni(II)} = 2 \cdot 10^{-5}$ M, $C_{Ligand} = 8 \cdot 10^{-5}$ M
- (3) Nikel(II) iyonu ile oluşturduğu kompleksi (karşılaştırma standardı ligand), $C_{Ni(II)} = 2 \cdot 10^{-5}$ M, $C_{Ligand} = 8 \cdot 10^{-5}$ M, $l = 1$ cm



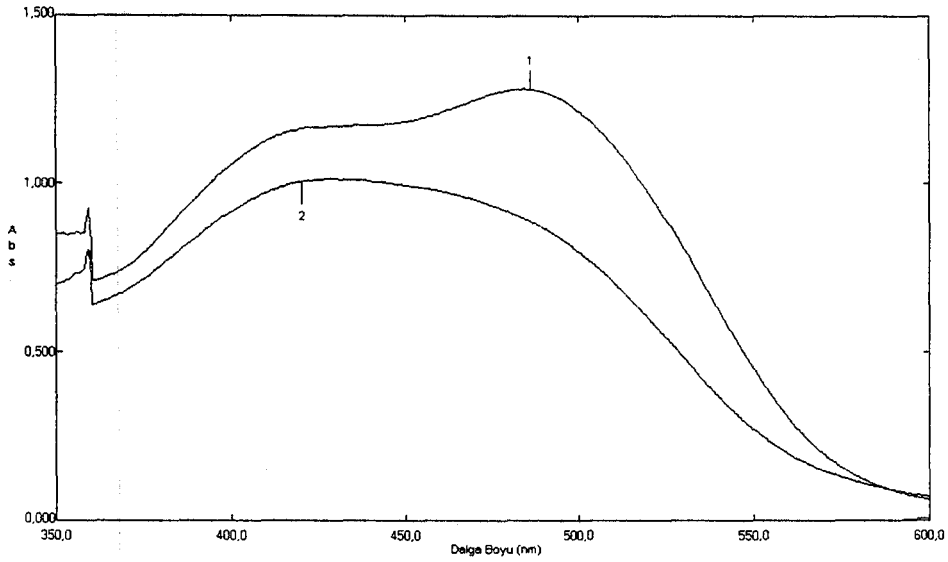
Şekil 3.7. Absorpsiyon spektrumu, pH= 6

- (1) Tetrahidroksiazon SN ligandı (karşılaştırma standardı su), $C_{Ligand} = 8.10^{-5} M$
 (2) Nikel(II) iyonu ile oluşturduğu kompleksi (karşılaştırma standardı su),
 $C_{Ni(II)} = 2.10^{-5} M$, $C_{Ligand} = 8.10^{-5} M$
 (3) Nikel(II) iyonu ile oluşturduğu kompleksi (karşılaştırma standardı ligand),
 $C_{Ni(II)} = 2.10^{-5} M$, $C_{Ligand} = 8.10^{-5} M$, $l=1 cm$



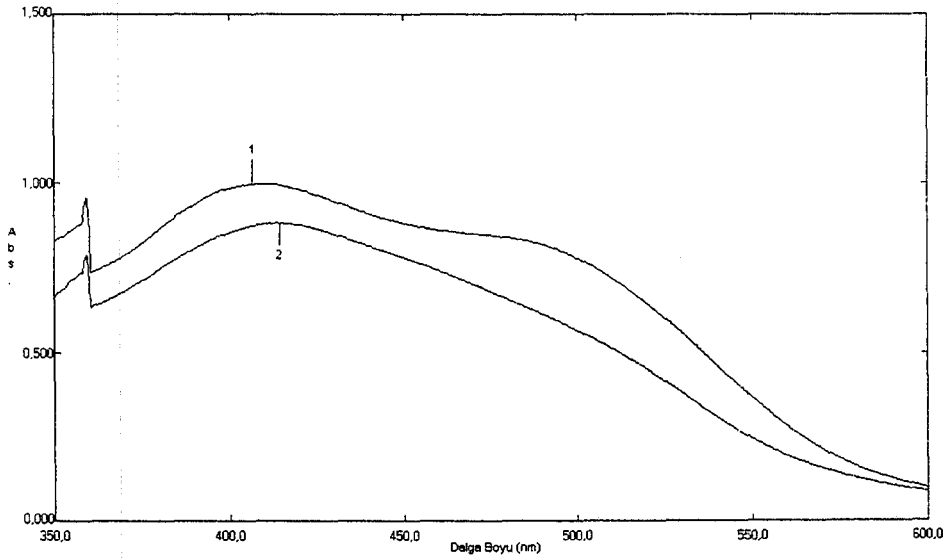
Şekil 3.8. Absorpsiyon spektrumu, pH= 7

- (1) Tetrahidroksiazon SN ligandı (karşılaştırma standardı su), $C_{Ligand} = 8.10^{-5} M$
 (2) Nikel(II) iyonu ile oluşturduğu kompleksi (karşılaştırma standardı su),
 $C_{Ni(II)} = 2.10^{-5} M$, $C_{Ligand} = 8.10^{-5} M$
 (3) Nikel(II) iyonu ile oluşturduğu kompleksi (karşılaştırma standardı ligand),
 $C_{Ni(II)} = 2.10^{-5} M$, $C_{Ligand} = 8.10^{-5} M$, $l=1 cm$



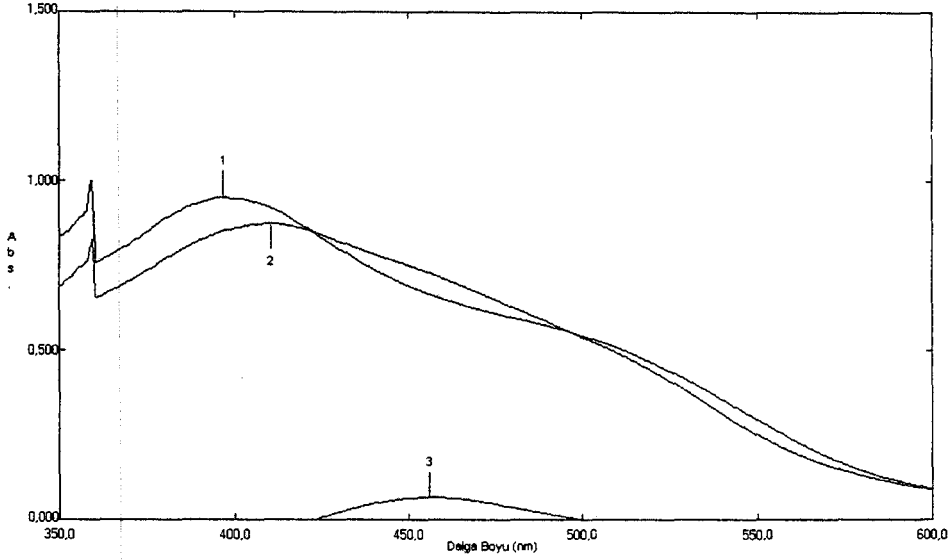
Şekil 3.9. Absorpsiyon spektrumu, pH= 8

- (1) Tetrahidroksiazon SN ligandı (karşılaştırma standardı su), $C_{\text{Ligand}} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$
- (2) Nikel(II) iyonu ile oluşturduğu kompleksi (karşılaştırma standardı su), $C_{\text{Ni(II)}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{Ligand}} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$
- (3) Nikel(II) iyonu ile oluşturduğu kompleksi (karşılaştırma standardı ligand), $C_{\text{Ni(II)}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{Ligand}} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $l=1 \text{ cm}$



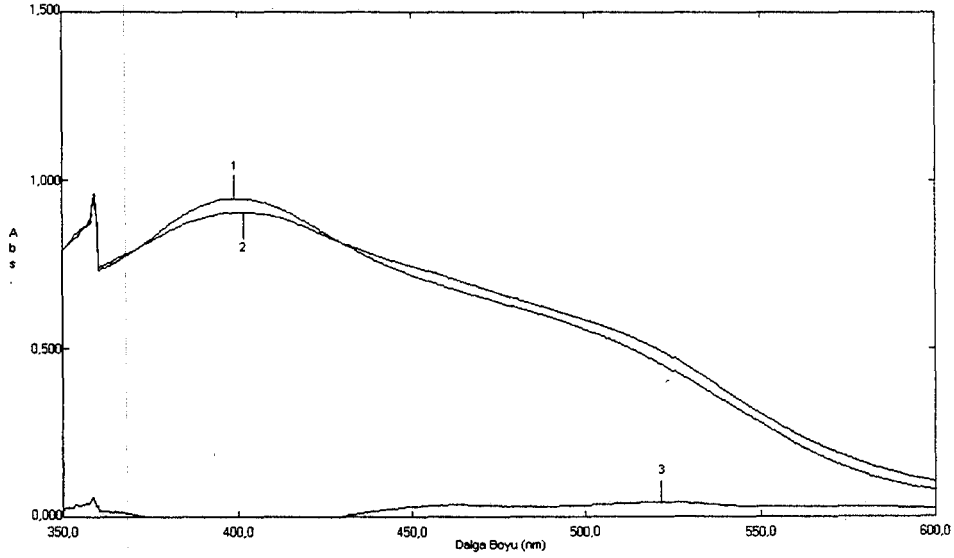
Şekil 3.10. Absorpsiyon spektrumu, pH= 9

- (1) Tetrahidroksiazon SN ligandı (karşılaştırma standardı su), $C_{\text{Ligand}} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$
- (2) Nikel(II) iyonu ile oluşturduğu kompleksi (karşılaştırma standardı su), $C_{\text{Ni(II)}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{Ligand}} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$
- (3) Nikel(II) iyonu ile oluşturduğu kompleksi (karşılaştırma standardı ligand), $C_{\text{Ni(II)}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{Ligand}} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $l=1 \text{ cm}$



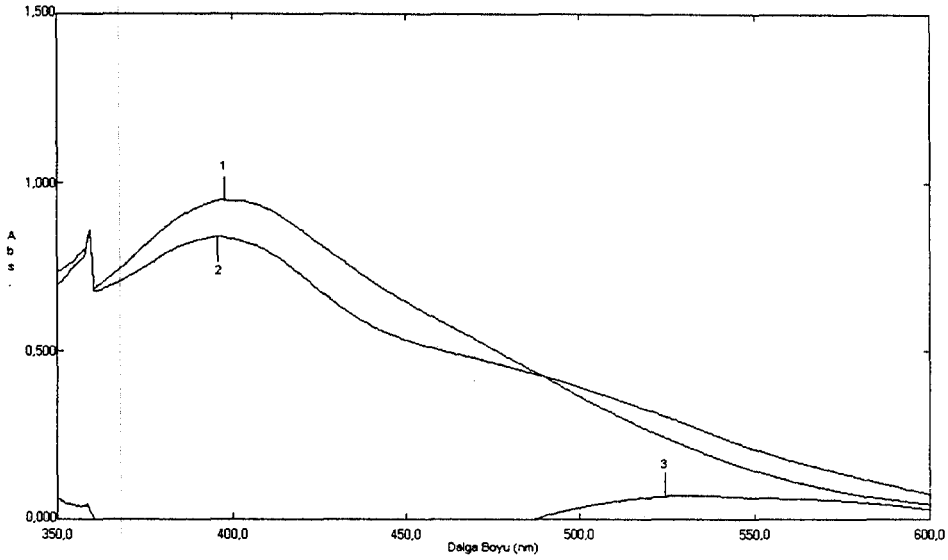
Şekil 3.11. Absorpsiyon spektrumu, pH= 10

- (1) Tetrahidroksiazon SN ligandı (karşılaştırma standardı su), $C_{\text{Ligand}} = 8.10^{-5} \text{ M}$
 (2) Nikel(II) iyonu ile oluşturduğu kompleksi (karşılaştırma standardı su),
 $C_{\text{Ni(II)}} = 2.10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{Ligand}} = 8.10^{-5} \text{ M}$
 (3) Nikel(II) iyonu ile oluşturduğu kompleksi (karşılaştırma standardı ligand),
 $C_{\text{Ni(II)}} = 2.10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{Ligand}} = 8.10^{-5} \text{ M}$, $l=1 \text{ cm}$



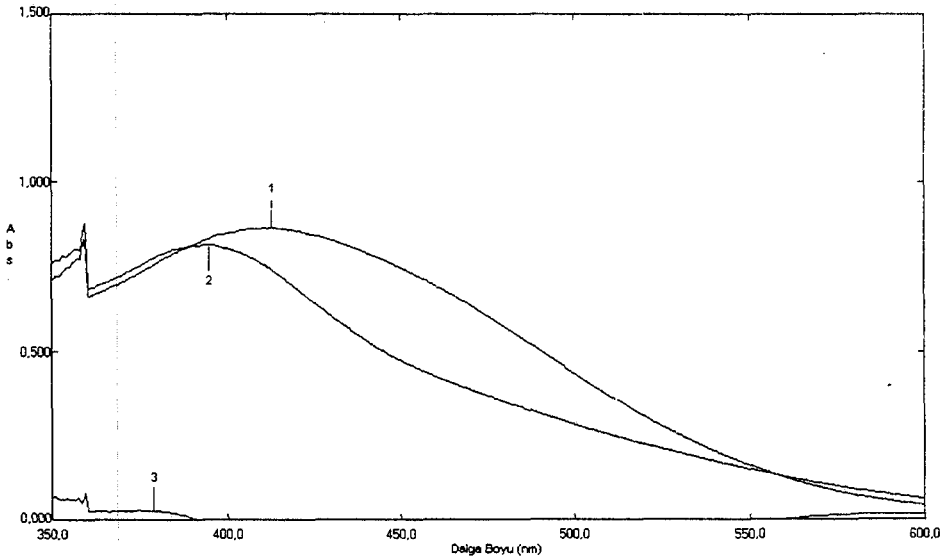
Şekil 3.12. Absorpsiyon spektrumu, pH= 11

- (1) Tetrahidroksiazon SN ligandı (karşılaştırma standardı su), $C_{\text{Ligand}} = 8.10^{-5} \text{ M}$
 (2) Nikel(II) iyonu ile oluşturduğu kompleksi (karşılaştırma standardı su),
 $C_{\text{Ni(II)}} = 2.10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{Ligand}} = 8.10^{-5} \text{ M}$
 (3) Nikel(II) iyonu ile oluşturduğu kompleksi (karşılaştırma standardı ligand),
 $C_{\text{Ni(II)}} = 2.10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{Ligand}} = 8.10^{-5} \text{ M}$, $l=1 \text{ cm}$



Şekil 3.13. Absorpsiyon spektrumu, pH= 12

- (1) Tetrahidroksiazon SN ligandı (karşılaştırma standardı su), $C_{\text{Ligand}} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$
 (2) Nikel(II) iyonu ile oluşturduğu kompleksi (karşılaştırma standardı su),
 $C_{\text{Ni(II)}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{Ligand}} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$
 (3) Nikel(II) iyonu ile oluşturduğu kompleksi (karşılaştırma standardı ligand),
 $C_{\text{Ni(II)}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{Ligand}} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $l = 1 \text{ cm}$

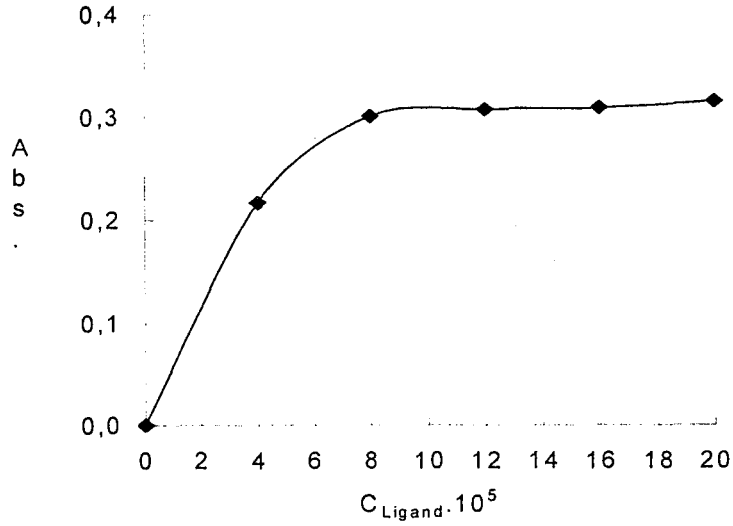


Şekil 3.14. Absorpsiyon spektrumu, pH= 13

- (1) Tetrahidroksiazon SN ligandı (karşılaştırma standardı su), $C_{\text{Ligand}} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$
 (2) Nikel(II) iyonu ile oluşturduğu kompleksi (karşılaştırma standardı su),
 $C_{\text{Ni(II)}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{Ligand}} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$
 (3) Nikel(II) iyonu ile oluşturduğu kompleksi (karşılaştırma standardı ligand),
 $C_{\text{Ni(II)}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{Ligand}} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $l = 1 \text{ cm}$

3.2.2. Ligand Konsantrasyonunun Kompleks Oluşumuna Etkisi

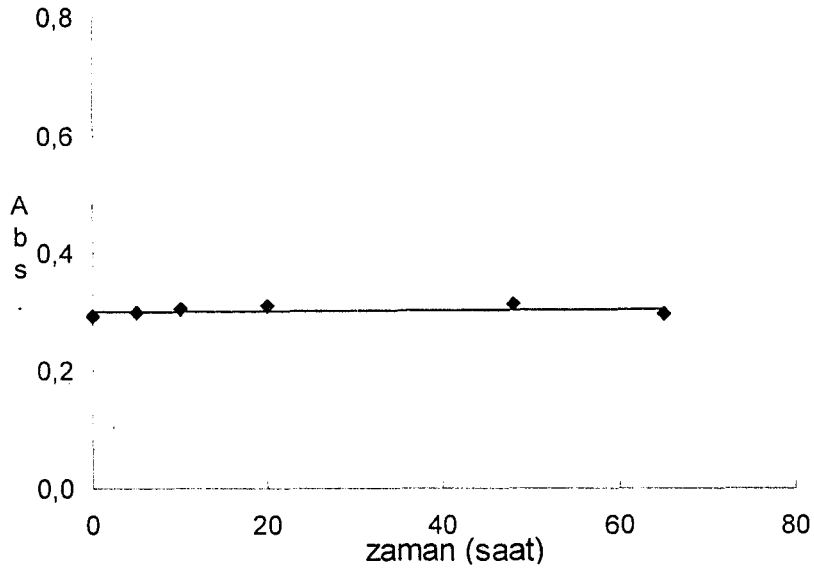
0,5 mL 1.10^{-3} M'lık Ni(II) çözeltisi 25 mL'lik balon jøjeye alınarak 1.10^{-3} M'lık ligand çözeltisinden 1 mL ilave edilmiştir. Çözelti pH 4 tampon çözeltisi ile seyreltilerek pH'ı pH metre ile ayarlanmıştır. Karşılaştırma standardı olarak aynı miktarda ligand içeren pH 4 tampon çözeltisi kullanılmıştır. Karşılaştırma standardına karşı optimum şartlarda kompleksin spektrumu alınmıştır. Ni(II) konsantrasyonu sabit tutularak ligand miktarının 2, 3, 4 ve 5 mL gibi artan değerleri için bu işlemler tekrarlanmıştır. Artan ligand konsantrasyonuna karşı ölçülen absorbans değerleri grafiğe geçirilmiştir. Şekil 3.15'den anlaşılacağı gibi ligand konsantrasyonundaki değişim, metalle kompleks oluşumu tamamlanincaya kadar etkili olmuştur. Ligandın fazlasının kompleks oluşumuna etkisi olmamış ve absorbans belli bir konsantrasyon değerinden sonra sabit kalmıştır. Kompleks oluşumunun tamamlandığı bu konsantrasyon değeri ise 8.10^{-5} M'dır.



Şekil 3.15. Ni(II) ile tetrahidroksiazon SN ligandının oluşturduğu kompleksin absorbansına ligand konsantrasyonunun etkisi
 $C_{Ni(II)}=2.10^{-5}$ M'da sabit, pH 4, l=1 cm, 490 nm, karşılaştırma standardı ligand

3.2.3. Kompleks Kararlılığına Zamanın Etkisi

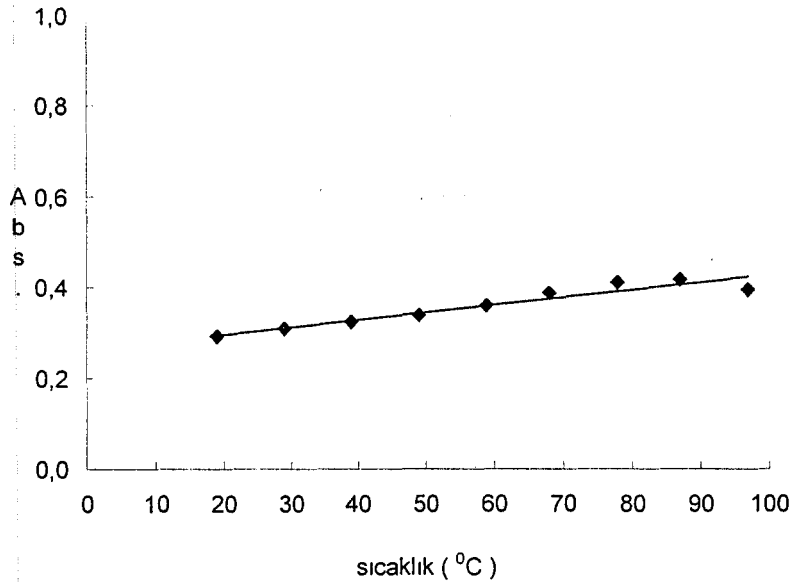
0,5 mL 1.10^{-3} M'lık Ni(II) çözeltisi, 25 mL'lik balon jöjeye alınmıştır. Üzerine 1.10^{-3} M'lık ligand çözeltisinden 2 mL ilave edilerek pH 4 tampon çözeltisiyle 25 mL'ye seyreltilmiştir. Bu çözeltinin pH'ı pH metre ile ayarlanmıştır. Karşılaştırma standardı olarak aynı konsantrasyonda pH'ı 4 olan ligand çözeltisi kullanılmıştır. Kompleks bileşiğin absoransı, hazırlandıktan hemen sonra oda sıcaklığında ölçülmüştür. Aynı kompleks çözeltisiyle, belirli zaman aralıklarında ölçümler tekrarlanmıştır. Sonuçlar Şekil 3.16'da verilmiştir. Bu ölçüm sonuçlarından kompleksin hemen oluştuğu ve 48 saate kadar kararlı olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 3.16. Kompleksin zamana bağlı olarak absorans şiddetindeki değişim
 $C_{Ni(II)}=2.10^{-5}$ M, $C_{Ligand}=8.10^{-5}$ M, pH 4, $l=1$ cm, 490 nm, karşılaştırma standardı ligand

3.2.4. Kompleks Kararlılığına Sıcaklığın Etkisi

25 mL'lik balon jøjeye alınan 0,5 mL 1.10^{-3} M'lık Ni(II) çözeltilisinin üzerine 2 mL 1.10^{-3} M'lık ligand çözeltilisinden ilave edilmiştir. Çözeltiye pH 4 tampon çözeltilisi eklenip pH'ı ayarlandıktan sonra 25 mL'ye seyreltilmiştir. Karşılaştırma standardı olarak, pH 4 tampon çözeltilisiyle 25 mL'ye seyreltilmiş 2 mL 1.10^{-3} M'lık ligand çözeltilisi kullanılmıştır. Kompleks bileşiğın absorbansı, hazırlandığı anda oda sıcaklığında ölçülmüştür. Sıcaklık artırılarak farklı sıcaklıklara kadar su banyosunda ısıtılıp daha sonra oda sıcaklığına soğutulan kompleks bileşiğın absorbansı tekrar ölçülmüştür. Sonuçlar Şekil 3.17'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi kompleks bileşiği 40°C 'a kadar dayanıklıdır.



Şekil 3.17. Kompleksin sıcaklığa bağı olarak absorbans şiddetindeki değişim $C_{\text{Ni(II)}}=2.10^{-5}$ M, $C_{\text{Ligand}}=8.10^{-5}$ M, pH 4, $l=1$ cm, 490 nm, karşılaştırma standardı ligand

3.3. Kompleks Stokiyometrisinin (M:L) Belirlenmesi

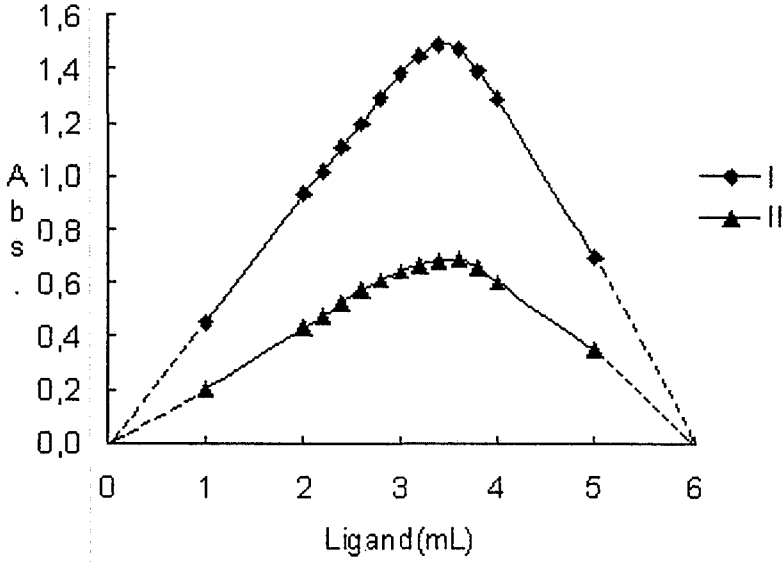
Ni(II) iyonunun tetrahidroksiazon SN ligandıyla oluşturduğu kompleks bileşiğin kompleks oluşum stokiyometrisinin belirlenmesi için job metodu kullanılmıştır [119].

3.3.1. Job (İzomolar Seriler) Metodu

Metal ve ligand hacimlerinin toplamı sabit kalacak şekilde farklı oranlarda 1.10^{-3} M konsantrasyonundaki metal ve ligand çözeltileri karıştırılarak optimum şartlarda komplekslerin absorpsanları ölçülmüştür. Daha sonra metal ve ligandın 5.10^{-4} M'lık çözeltileri hazırlanarak aynı şekilde absorpsanları alınmıştır. Elde edilen absorpsanlar, bileşenlerin hacim veya konsantrasyonlarının oranına karşı grafiğe geçirilmiştir (Çizelge 3.1, Şekil 3.18).

Çizelge 3.1. Job metodu ile Ni(II)-tetrahidroksiazon SN kompleks stokiyometrisinin tayini pH=4, l=1 cm, 490 nm

Ligand hacmi, mL	Metal hacmi, mL	Absorbans $C_{\text{Ligand}}=C_{\text{Ni(II)}}=5.10^{-4}$ M	Absorbans $C_{\text{Ligand}}=C_{\text{Ni(II)}}=1.10^{-3}$ M
1,0	5,0	0,2031	0,4527
2,0	4,0	0,4336	0,9377
2,2	3,8	0,4743	1,0200
2,4	3,6	0,5275	1,1089
2,6	3,4	0,5694	1,2000
2,8	3,2	0,6097	1,2982
3,0	3,0	0,6447	1,3836
3,2	2,8	0,6700	1,4495
3,4	2,6	0,6863	1,4940
3,6	2,4	0,6884	1,4783
3,8	2,2	0,6563	1,3953
4,0	2,0	0,6028	1,2910
5,0	1,0	0,3483	0,6950



Şekil 3.18. Job metodu ile Ni(II)-tetrahidroksiazon SN kompleks stokiyometrisinin tayini
 I- $C_{\text{Ligand}}=C_{\text{Ni(II)}}=1.10^{-3}$ M, pH=4
 II- $C_{\text{Ligand}}=C_{\text{Ni(II)}}=5.10^{-4}$ M, pH=4

3.2. Kalibrasyon Eğrisinin Çizilmesi ve Ni(II) Tayin Aralığı

Kalibrasyon eğrisi çizimi için, öncelikle 25 mL'lik balon jöjelere 5,869; 11,738; 17,607; 23,477; ...; 52,824 μg Ni(II) iyonu içerecek şekilde Ni(II) çözeltisi konulup üzerine 2 mL 1.10^{-3} M ligand çözeltisi ilave edilerek pH 4 tampon çözeltisi ile seyreltilip pH'ı ayarlanmıştır. Daha sonra bu çözeltilerin absorbansları, liganda karşı, 490 nm'de ölçülmüştür. Bu ölçümler her bir nikel konsantrasyonu için 5 kez tekrarlanmıştır. Metodun hataları istatistiksel olarak hesaplanmıştır. Deneysel sonuçlar Çizelge 3.2 ve Şekil 3.19'da gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. Kalibrasyon eğrisi verileri için istatistiksel hesaplamalar * (N=5, güven seviyesi %95, t=2,78)

Alınan numune (µg/25mL)	Absorbans (x _i)	Ortalama absorbans (\bar{x})	Standart sapma (s)	Bağıl standart sapma (BSS)	Güven aralığı (GS)
5,869	0,050-0,049-0,048-0,045-0,049	0,048	0,0019	0,0396	0,048 ± 0,002
11,738	0,131-0,132-0,132-0,137-0,128	0,132	0,0032	0,0245	0,132 ± 0,002
17,607	0,192-0,194-0,190-0,192-0,193	0,192	0,0015	0,0078	0,192 ± 0,002
23,477	0,250-0,250-0,247-0,254-0,249	0,250	0,0025	0,0100	0,250 ± 0,003
29,346	0,316-0,315-0,314-0,312-0,314	0,314	0,0015	0,0047	0,314 ± 0,002
35,215	0,377-0,376-0,373-0,379-0,376	0,376	0,0073	0,0190	0,376 ± 0,009
41,085	0,447-0,448-0,450-0,446-0,449	0,448	0,0016	0,0035	0,448 ± 0,002
46,954	0,474-0,473-0,472-0,475-0,471	0,473	0,0016	0,0033	0,473 ± 0,002
52,824	0,518-0,522-0,521-0,520-0,519	0,520	0,0016	0,0030	0,520 ± 0,002

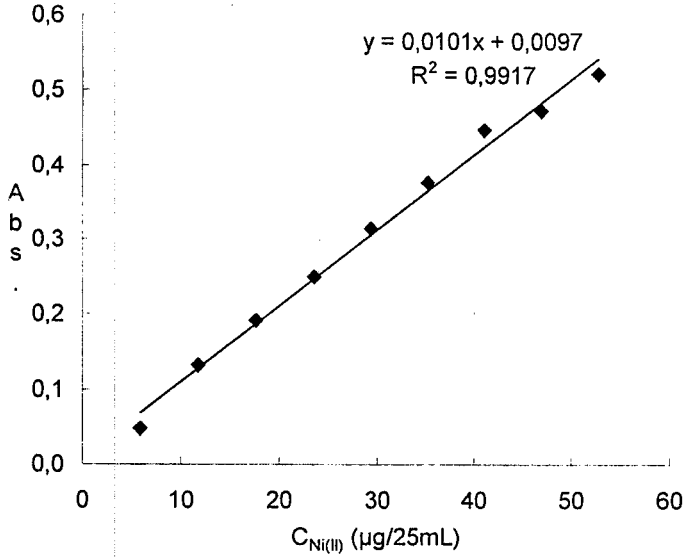
* Bu veriler için \bar{x} (I), s (II), BSS (III) ve GS (IV) değerleri aşağıdaki formüllerden bulunmuştur:

$$\bar{x} = \frac{x_{i1} + x_{i2} + x_{i3} + \dots + x_{iN}}{N} \quad (I)$$

$$s = \sqrt{\frac{(x_{i1} - \bar{x})^2 + (x_{i2} - \bar{x})^2 + \dots + (x_{iN} - \bar{x})^2}{N - 1}} \quad (II)$$

$$BSS = \frac{s}{\bar{x}} \quad (III)$$

$$GS = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} \quad (IV)$$



Şekil 3.19. Ni(II) iyonunun spektrofotometrik tayini için kalibrasyon eğrisi

3.5. Metodun Seçiciliği

Herhangi bir metodun seçiciliğinin öğrenilmesi için öncelikle kalibrasyon eğrisinin orta noktasında kalibrasyon şartlarında kompleksin absorbansı ölçülür. Daha sonra bozucu etki yapan katyonik, anyonik veya moleküler türlerin ilavesiyle oluşturulan kompleksin absorbansı tekrar ölçülür. Bu amaçla 25 mL'lik balon jöjeye 0,5 mL $1 \cdot 10^{-3}$ M Ni(II) çözeltisi konulmuştur. Üzerine 2 mL $1 \cdot 10^{-3}$ M tetrahidroksiazon SN ligand çözeltisi ilave edilip pH 4 tampon çözeltisiyle seyreltilerek pH'ı ayarlanmıştır. Hazırlanan bu kompleksin absorbansı optimum şartlarda, karşılaştırma standardı olan ligand çözeltisine karşı ölçülmüştür. Aynı şekilde hazırlanan kompleks çözeltisine, etkisi incelenen farklı türün çeşitli konsantrasyonlardaki çözeltilerinden ilave edilmiştir. Daha sonra aynı şartlarda absorbans ölçümü yapılmıştır. Deneysel çalışmanın bu bölümünde ortama ilave edilen çözeltilerin, metal iyonu-etkisi incelenen tür-ligand-pH 4 sıralamasında olmasına dikkat edilmiştir. Etkisi incelenen tür varlığında ölçülen absorbansla sadece kompleksin absorbansı arasındaki farkın en fazla $\Delta A_{\max} = \pm 0,04$ olduğu aralık esas alınarak türlerin bozucu etki yapıp yapmadıkları belirlenmiştir. İncelenen katyonik, anyonik ve moleküler türler ve bu türlerin bozucu etki yaptığı konsantrasyon değerleri Çizelge 3.3 ve Çizelge 3.4'de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Kompleks oluşumuna bazı katyonların etkisi, 490 nm, $\Delta A_{\max} = \pm 0,04$, pH 4

Bozucu etki yapan katyonlar	Bozucu etki yapma sınırı (Ni:katyon kütle oranları)
Al ³⁺	1:34
Cu ²⁺	1:34
Co ²⁺	1:34
K ⁺	1:4089
Mg ²⁺	1:341
Sr ²⁺	1:341
Cd ²⁺	1:341
Ca ²⁺	1:205
Mn ²⁺	1:188
Cr ³⁺	1:102
Ce ⁴⁺	1:19
Zn ²⁺	1:34
Ag ⁺	1:17
Na ⁺	1:4089
La ³⁺	1:34

Çizelge 3.4. Kompleks oluşumuna bazı anyon ve moleküllerin etkisi, 490 nm, $\Delta A_{\max} = \pm 0,04$, pH4

Bozucu etki yapan anyon ve moleküller	Bozucu etki yapma sınırı (Ni:bozucu tür kütle oranları)
Cl ⁻	1:2726
Br ⁻	1:579
I ⁻	1:3748
C ₂ O ₄ ²⁻	1:34
MoO ₄ ²⁻	1:3,4
SO ₄ ²⁻	1:3408
B ₄ O ₇ ²⁻	1:1534
AsO ₂ ⁻	1:157
NO ₃ ⁻	1:3748
ClO ₃ ⁻	1:34
HSO ₄ ⁻	1:2045
HPO ₄ ²⁻	1:750
CH ₃ COO ⁻	1:1704
Cr ₂ O ₇ ²⁻	1:34
SCN ⁻	1:4089
H ₂ O ₂	1:5111
NH ₄ Cl	1:6815
Üre	1:6645
Tartarik asit	1:102
L-alanin	1:1704
EDTA	1:17
Aspartik asit	1:2556
Askorbik asit	1:1704
Tiyöre	1:1363
Etanolamin	1:1704
Dietanolamin	1:136
Trietanolamin	1:341
Trietilamin	1:170

3.6. Suni Karışımda Ni(II) Tayini

Nikel tayini yapabilmek için 50 mL balon jodede 5 mg Cr(III), 10 mg Cd(II), 15 mg Na(I) ve 0,1 mg Ni(II) içerecek şekilde bir suni karışım hazırlanıp pH 4 tampon çözeltisi ile 50 mL'ye seyreltilmiştir. 25 mL'lik balon jöyeye bu çözeltiden 10 mL alınarak üzerine 2 mL 1.10^{-3} M tetrahidroksiazon SN ligandı ilave edilmiştir. Bu çözelti pH 4 tamponuyla 25 mL'ye seyreltilerek 490 nm'de absorbansı ölçülmüştür. Başka bir 25 mL'lik balon jöyeye suni karışımdan 10 mL alınarak üzerine 0,280 $\mu\text{g/mL}$ standart Ni(II) içerecek şekilde ilave edilmiştir. Daha sonra aynı miktarda ligand eklenerek pH 4 tamponuyla 25 mL'ye seyreltilmiştir ve 490 nm'de absorbansı ölçülmüştür. Bu işlemler 12 ve 14 mL suni karışım kullanılarak tekrarlanmıştır. Sonuçlar Çizelge 3.5'de verilmiştir.

Çizelge 3.5. Suni karışımda Ni(II) tayini, N=3

Alınan numune, mL	İçerdiği Ni(II), $\mu\text{g/mL}$	İlave edilen Ni(II), $\mu\text{g/mL}$	Bulunan Ni(II), $\mu\text{g/mL}$, \bar{x}_i	Standart sapma, s	Bağıl standart sapma, BSS (s/\bar{x})	Mutlak hata $X_i - X_{\text{gerçek}}$
10	0,800	-	0,870	0,018	0,075	0,070
10	0,800	0,280	1,050	0,021	0,075	-0,030
12	0,960	-	0,950	0,007	0,029	-0,010
12	0,960	0,280	1,150	0,004	0,012	-0,090
14	1,120	-	1,260	0,010	0,028	0,140
14	1,120	0,280	1,450	0,021	0,054	0,050

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada Ni(II) iyonu ile tetrahidroksiazon SN ligandının sulu ortamda renkli kompleksi oluşturulup yeni bir Ni(II) tayin metodu geliştirilmiştir.

Spektrofotometrik Ni(II) tayini için literatürde kullanılan metotların çoğu azo bileşikleridir. Nikelin azotlu ligandlarla kompleksleşme yatkınlığının olmasından, benzer çeşitli monoazo sistemlerinin Ni(II) tayininde başarılı sonuçlar vermesinden ve daha önce Ni(II) tayininde hiç kullanılmamasından dolayı bir azo bileşiği olan tetrahidroksiazon SN ligand olarak seçilmiştir.

Çalışmada öncelikle ligandın çeşitli asidik ve bazik ortamlarda alınan UV-Vis spektrumlarından dalga boyu 466 nm ve ortamı 11 M HCl olarak belirlenmiştir (Bölüm 3.1). Daha sonra Ni(II) iyonu ile bu ligand arasındaki kompleks oluşumu için gerekli olan optimum şartlar ayrıntılı bir şekilde araştırılmıştır. Bu amaçla kompleks bileşiğin absorbansının asitliğe, pH'a ve dalga boyuna bağlılığı incelenmiştir. Sonuçta kompleksin pH 4 ve 490 nm'de maksimum absorbans verdiği bulunmuştur. Ayrıca ligandın Ni(II) iyonu ile pH 3-6 aralığında sulu ortamda kompleks oluşturduğu gözlenmiştir (Bölüm 3.2.1).

Bölüm 3.2.1'de belirlenen bu optimum şartlarda ligand konsantrasyonunun kompleks oluşumuna etkisi incelenmiştir. Ligand konsantrasyonundaki değişim, kompleks oluşumu tamamlanıncaya kadar etkili olmuş ve absorbans belli bir konsantrasyon değerinden sonra sabit kalmıştır. Kompleks oluşumunun tamamlandığı bu konsantrasyon değeri $8 \cdot 10^{-5}$ M olarak bulunmuştur (Bölüm 3.2.2).

Kompleks oluşumuna zamanın ve sıcaklığın etkisi incelenmiş ve hemen oluşturduğu belirlenen kompleksin en az 48 saat ve yaklaşık 40°C 'a kadar dayanıklı olduğu anlaşılmıştır (Bölüm 3.2.3 ve Bölüm 3.2.4).

Ni(II) iyonunun tetrahidroksiazon SN ligandı ile oluşturduğu kompleks bileşiğin stokiyometrisi job metodu kullanılarak belirlenmiştir [123] (Bölüm 3.3.1). Komplekste M:L oranı 1:1 olarak bulunmuştur (Çizelge 3.1 ve Şekil 3.18). Ancak vakit darlığı yüzünden bu tez kapsamında kompleksin katı halde sentezi ve geometrisi ile ilgili çalışmalara değinilememiştir.

Ni(II) iyonunun tayini için kalibrasyon eğrisi oluşturulmuş ve eğrinin 0,2-2,1 µg/mL aralığında Lambert Beer Kanununa uyduğu gözlenmiştir.

Kalibrasyon eğrisi için istatistiksel hesaplamalar yapılmış ve standart sapmalar (0,0015-0,0073), bağıl standart sapmalar ise (0,0030-0,0396) aralığında bulunmuştur. Ek 1'de verilen kalibrasyon eğrisi için doğru denklemi aşağıdaki gibidir:

$$A=0,0101C(\mu\text{g}/25\text{mL})+0,0097 \quad R^2=0,9917$$

Her bir kalibrasyon noktası için %95 güven seviyesinde güven aralığı değerlerinde hesaplanmıştır (Çizelge 2.3 ve Bölüm3.4).

Kalibrasyonun orta noktasında bir değer ve bu değer dikkate alınarak pH 4'de ve 490 nm'de molar absorplama katsayısı (ϵ) $1,59 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Geliştirilen bu spektrofotometrik analiz yöntemiyle Ni(II) iyonunun saptama sınırı (Limit of detection, LOD) $\text{LOD}=(3,3 \times \text{Standart Sapma})/\text{Eğim eşitliği}$ kullanılarak $2,00 \cdot 10^{-4} \mu\text{g}/\text{mL}$ olarak hesaplanmıştır. Bu değer belirlenirken sinyal/gürültü oranı $3,3(S/N=3,3)$ olarak alınmıştır. Tayin sınırı (Limit of quantification, LOQ) $\text{LOQ}=(10 \times \text{Standart Sapma})/\text{Eğim eşitliğine göre}$ $6,04 \cdot 10^{-4} \mu\text{g}/\text{mL}$ olarak hesaplanmıştır. Burada da sinyal/gürültü oranı $10(S/N=10)$ olarak alınmıştır.

Bu metot ile Ni(II) tayininde bulunan tayin aralığı, molar absorplama katsayısı, saptama sınırı ve tayin sınırının literatürde verilen birçok metot kadar iyi olduğu gözlenmektedir (Çizelge 1.4).

Ayrıca metodun seçiciliği de incelenmiştir. Bu amaçla bozucu etki yapan katyonik, anyonik veya moleküler türlerin varlığında ölçülen absorbans ile sadece kompleksin absorbansı arasındaki farkın en fazla $\Delta A_{\text{max}} = \pm 0,04$ olduğu aralık esas alınarak türlerin bozucu etki yapıp yapmadıkları belirlenmiştir. İncelenen türler ve bu türlerin bozucu etki yaptığı konsantrasyon değerleri Çizelge 3.3 ve Çizelge 3.4'de verilmiştir. Seçicilik deneyleri de optimum pH olan pH 4'de yapılmıştır. Düşük pH değerinde çalışılıysaydı seçicilik daha da artardı. Ancak böyle bir yol

izlenmemiştir. Seçicilik değerleri literatürdeki verilerle karşılaştırıldığında oldukça makuldür. Metot seçicidir denilebilir.

Çalışmada son geliştirilen spektrofotometrik metot kullanılarak Ni(II) içeren suni karışımlarda Ni(II) tayini yapılmıştır (Bölüm 3.6). Bu metot tayine başarıyla uygulanmıştır. Aynı zamanda bu metodun doğruluğu standart ilave metodu ile kontrol edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 3.5'de verilmiştir. Bu çalışmanın son aşamasında alaşımlarda Ni(II) tayini hedeflenmesine rağmen tez kapsamında bu çalışma yetiştirmemiştir. İleriki dönemlerde gerçekleştirilmesi düşünülmektedir.

Geliştirilen bu spektrofotometrik metotla tetrahidroksiazon SN ligandı kullanılarak herhangi bir ekstraksiyon işlemine gerek kalmadan Ni(II) tayini kolayca yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] SHERER, S. ve RUKOVODSTVO K PREPODAVANIYU PO KHIMII, *Manual for the teaching of chemistry*, Izlanie Meditsinskoi tipografii (1903).
- [2] KORNIKOV, I. I., *Nickel and its alloys*, Izdatel'stvo Akademi Nauk SSSR, Moskva (1958).
- [3] HERTEL, R.F., MAASS, T. ve MULER, V.R., *Nickel*, World Health Organization, Geneva (1991).
- [4] SIGWORD E.A. ve SMITH S.B., *Adsorption of inorganic compounds by activated carbon*, Journal AWWA, 386-391 (1972).
- [5] ÇOKADAR H., İLERİ R., ARTIR R. ve İZGİ B., *Sulu ortamdan çinko (II) iyonunun granül aktif karbon ile giderilmesi ve kinetiği*, Çevre Bilim & Teknoloji, 2, 15-22 (2001).
- [6] ANONYMOUS, *Standart methods for the examination of water and wastewater*. Sixteenth Edition, APHA, (1985).
- [7] CEBE M., *Fizikokimya*. Cilt I, Uludağ Üniversitesi, Bursa (1987)
- [8] ÇOKADAR H., İLERİ R., ATEŞ A., İZGİ B., *Bakır (II) iyonunun sulu ortamdan granül aktif karbon ile giderilmesi*, Arıtım Dünyası, 13, 77-83 (1999).
- [9] UYSAL, Ü.D., *Pirogalloldan çıkılarak sentezlenen monoazo bileşiklerinin Zr(IV) ile verdiği komplekslerin kararlılıklarının incelenmesi ve zirkonyum tayini*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye (2001).
- [10] ATILIR, A., *2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfo-5'-nitroazobenzen reaktifinin sularda bakırın spektrofotometrik tayinindeki etkinliğinin saptanması*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (2002).
- [11] HÜSEYİNLİ, A.A., KÖSEOĞLU, F. ve UYSAL, Ü.D., *Rapid spectrophotometric determination of zirconium(IV) with 2,2',3,4-tetrahydroxy-3'-sulpho-5'-chloroazobenzene in alloys*, Analytical Sciences, 17, 793-96 (2001).
- [12] SUNDERMAN, F.W. JR, SHEN, S.K, REID, M.C. ve ALLPASS, P.R., *Teratogenicity and embryotoxicity of nickel carbonyl in syrian hamsters*, Teratog. Carcinog. Mutagen., 1, 2, 223-233, (1980).
- [13] MEYER, A. ve NEEB, R., *Determination of cobalt and nickel in some biological matrices-comparison of chelate gas-chromatography and adsorption voltammetry*, Fresenius Z. Anal. Chem., 321, 3, 235-241, (1985).
- [14] AKAGI, T., FUWA, K. ve HARAGUCHI, H., *Simultaneous multi-element determination of trace metals in seawater by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after coprecipitation with galium*, Anal. Chim. Acta, 177, 139-155, (1985a).
- [15] MARCZENKO, Z., *Spectrophotometric determination of elements*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warsaw, Poland (1976).
- [16] NONOVA, D. ve EVTIMOVA, B., *Spectrophotometric study of the reaction of nickel(II) with 4-(2-pyridylazo) rezorcinol in alkaline media*, Anal. Chim. Acta, 49, 1, 103-8(1970).

- [17] YAMAMOTO, K., OHASHI, K. ve HIRAKO, I., *Spectrophotometric determination of nickel(II) in a solution containing cobalt(II), utilizing EDTA and bismuth as the masking reagent and the demasking reagent*, Bull. Chem. Soc. Jap., 44, 8, 2254-5 (1971).
- [18] MULYE, R.R. ve KHOPKAR, S.M., *Solvent extraction and spectrophotometric determination of nickel(II) with thiothenoyltrifluoroacetone*, Separ. Sci., 7, 5, 605-10 (1972).
- [19] APSITIS, A. ve JANSONS, E., *Spectrophotometric study of iron(III), cobalt(III), and nickel(II) phenyldithioacetate*, From Ref. Zh., Khim., Abstr. No.11G21, (1971).
- [20] MUELLER, H. ve ROTHER, R., *Thin-layer chromatographic separation and spectrophotometric determination of some transition metals as monothio- β -diketonate complexes*, Anal. Chim. Acta, 66, 1, 49-55 (1973).
- [21] SHIBATA, S., FURUKAWA, M. ve TOEI, K., *Synthesis and spectrophotometric studies of azo dyes containing m-dimethylaminophenol as analytical reagents*, Anal. Chim. Acta, 66, 3, 397-409 (1973).
- [22] LEROY, V.M. ve LINCOLN, A.J., *Spectrochemical method for the determination of 36 elements in industrial effluent*, Anal. Chem., 46, 3, 369-73 (1974).
- [23] BAHAMODE, J.L., PEREZ BENDITO, D. ve PINO, F., *Application of spectrophotometric determination of nickel and cobalt in mixtures with bipyridylglyoxal dithiosemicarbazone to the analysis of catalysts*, Analyst (London), 99, 1179, 355-9 (1974).
- [24] KUSE, S., MOTOMIZU, S. ve TOEI, K., *o-diketone dioxime compounds as analytical reagents for the spectrophotometric determination of nickel*, Anal. Chim. Acta, 70, 1, 65-76 (1974).
- [25] CHAKRABORTI, D., *1-(2-carboxy-5-sulfonatophenyl)-3-hydroxy-3-phenyltriazene, a reagent for spectrophotometric analysis*, Anal. Chim. Acta, 70, 1, 207-12 (1974).
- [26] KRASIEJKO, M. ve MARCZENKO, Z., *Separation and spectrophotometric determination of trace elements in high-purity cadmium*, Mikrochim. Acta, 5-6, 585-96 (1975).
- [27] SHARMA, O.P. ve KHARAT, R.B., *Chelates of nickel(II) and copper(II) with 6-carboxy-6'-hydroxy-3',5'-dimethylazobenzene-4-sulfonic acid*, India J. Chem., 13, 8, 848-9 (1975).
- [28] KORKISCH, J. ve HUEBNER, H., *Analysis of nuclear raw materials. VII. Spectrophotometric determination of nickel in triuranium octoxide and yellow cake samples*, Mikrochim. Acta, 2, 2, 219-26 (1975).
- [29] MURTI, M.V.R. ve KHOPKAR, S.M., *Extraction and spectrophotometric determination of cobalt(II) with thiobenzoylacetone, and simultaneous determination of cobalt and nickel*, Talanta, 23, 3, 246-8 (1976).
- [30] SINGH, J., GUPTA, S.P. ve MALIK, O.P., *Spectrophotometric and electrometric studies of iron(III), copper(II), nickel(II), and cobalt(II) complexes of 2',4'-dihydroxyvalerophenone oxime*, Indian J. Chem., 13, 11, 1217-20 (1975).
- [31] GARCIA DE TORRES, A., VALCARCEL, M. ve PINO, F., *Simultaneous spectrophotometric determination of nickel and cobalt in mixtures with 3-hydroxypicolinaldehyde azine*, Anal. Chim. Acta, 79, 257-63 (1975).

- [32] YOTSUYANAGI, T., YAMASHITA, R., HOSHYINO, H., AOMURA, K., SATO, H. ve MASUDA, N., *Extraction spectrophotometric determination of nickel in crude oil with 4-(2-pyridylazo)resorcinol*, Anal. Chim. Acta, 82, 2, 431-4 (1976).
- [33] KOPPIKER, K.S. ve CHAKRABORTY, A.B., *Spectrophotometric determination of nickel in ammoniacal leach liquors using LIX-64N*, Indian J. Technol., 13, 11, 529-31 (1975).
- [34] GOMEZ ARIZA, J.L. ve CANO PAVON, J.M., *The spectrophotometric determination of nickel and cobalt in mixtures with picolinaldehyde 4-phenyl-3-thiosemicarbazone*, Anal. Lett., 9, 7, 677-86 (1976).
- [35] MURTI, M.V.R. ve KHOPKAR, S.M., *Thiobenzoylacetone as an extracting and colorimetric reagent for nickel(II)*, Indian J. Chem., Sect. A, 14A, 6, 455-6 (1976).
- [36] GONZALEZ PEREZ, C., POLO DIEZ, L. ve SANCHEZ PEREZ, A., *Spectrophotometric determination of nickel by oxidation of nickel(II)-nioxime complex with hexacyanoferrate(III) in sodium hydroxide medium*, Anal. Chim. Acta, 87, 1, 233-7 (1976).
- [37] ISAKHANOVA, A.T. ve TATAEV, O.A., *Study of thereaction of alizarine complexone with some inorganic ions*, Fiz.-Khim. Metody Anal. Kontrolya Proizvod., Mezhvuz. Sb., 2, 111-15 (1976).
- [38] OSTROVSKAYA, V.M., BIGMA, V.V., MOVSESOV, E.E., DZIOMKO, V.M., ZHUKOVA, T.E. ve ZELICHENOK, S.L., *Some 1,5-bis[2-(carboxymethoxy)aryl]formazans as analytical reagent*, Org. Reagenty. Anal. Khim., Tezisy Dokl. Vses. Konf., 4th, 1, 65-6 (1976).
- [39] BHASKARE, C.K. ve JAGADALE, U.D., *Extractive spectrophotometric determination of nickel(II) and simultenaous determination of cobalt(II) and nickel(II) with 6-nitroquinoxaline-2,3-dithiol*, Anal. Chim. Acta, 93, 335-9 (1977).
- [40] MOTOMIZU, S. ve TOEI, K., *Spectrophotometric determination of nickel in iron and steel with 2-nitroso-1-naphthol-4-sulfonic acid. Improvement of sensitivity by extracting excess of reagent*, Anal. Chim. Acta, 97, 2, 335-42 (1978).
- [41] BHASKARE, C.K. ve DEVI, S., *Furoin thiosemicarbazone as an analytical reagent for nickel(II), palladium(II) and copper(II)*, Talanta, 25, 9, 544-5 (1978).
- [42] GAUTAM, M. ve PURI, B.K., *Spectrophotometric determination of bismuth, cobalt, and nickel after extraction of their xanthates withmolten naphthalene*, Microchim. Acta, 1, 5-6, 515-23 (1979).
- [43] SATAKE, M., MATSUMURA, Y. ve FUJINAGA, T., *Spectrophotometric determination of nickel after separation by adsorbition of its α -furildioxime complex on naphthalene*, Talanta, 25, 11-12, 718-20 (1978).
- [44] TOEI, K., MOTOMIZU, S. ve YOKOSU, H., *Extraction-spectrophotometric determination of nickel with 4-chloro-2-nitroso-1-naphthol and crystal violet*, Anal. Chim. Acta, 110, 2, 329-34 (1979).
- [45] KHASNIS, D.V. ve SHINDE, V.M., *Quinoline-2-aldehyde thiosemicarbazone (QAT) as spectrophotometric reagent for palladium and nickel*, Talanta, 26, 7, 593-5 (1979).

- [46] KHATER, M.M. ISSA, Y.M., SHOUKRY, A.F. ve EL-SEIFY, F.A.A., *Spectrophotometric studies on complexes of cobalt(II), nickel(II) and copper(II) with benzimidazolylazo derivatives* Mikrochim. Acta., 2, 5-6, 501-6 (1979).
- [47] REDDY, T., SREENIVASUŞU, R. ve S. BRAHMAJI, *Extraction and spectrophotometric determination of nickel with 2-hydroxyacetophenone oxime and simultaneous determination of copper and nickel*, Talanta, 26, 10, 968-9 (1979).
- [48] PETROVA, T.V., SAVVIN, S.B. ve DZHERAYAN, T.G., *Spectrophotometric determination of nickel with carboxybenzene S in chloroform extracts after extraction by dimethylglyoxime*, Zh. Anal. Khim., 35, 4, 695-701 (1980).
- [49] OHSHITA, K., WADA, H. ve NAKAGAWA, G., *Some pyridylazo compounds as sensitive reagents for the spectrophotometric determination of nickel*, Anal. Chim. Acta, 124, 1, 193-200 (1981).
- [50] CHAKRABORTI, D. ve SUCHA, L., *Spectrophotometric determination of copper(II), palladium(II), nickel(II), titanium(IV), vanadium(V) and iron(III) with 1-(o-carboxyphenyl)-3-hydroxy-3-phenyltriazene in their ternary mixtures*, Anal. Chem., H 14, 263-72 (1979).
- [51] FU-SHENG, W., PEI-HUA, Q., NAI-KUI, S. ve FANG, Y., *Sensitive spectrometric determination of nickel(II) with 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol*, Talanta, 28, 3, 189-91 (1981).
- [52] CACHO, J. ve NERIN, C., *Spectrophotometric determination of nickel with 1-(1,2,4-triazolyl-3-azo)-2-naphthol with application to steel*, Anal. Chim. Acta, 131, 1, 277-80 (1981).
- [53] AKHMEDLI, M. K., GAMBAROV, D. G., AYUBOVA, A. M. ve AZIMOVA, S. R., *Extraction-photometric determination of nickel with N,n-bis[(diethoxythiocarbonyl)thiomethyl]aniline in the presence of dithizone*. Azerb. Khim. Zh., 3, 98-102 (1981).
- [54] ISHII, H., ODASHIMA, T. ve IMAMURA, T., *Synthesis and chromogenic properties of phthalazinohydrazones and spectrophotometric and analog derivative spectrophotometric determination of microamounts of nickel with 5-methylfurfural-1-phthalazinohydrazone*, Analyst (London), 107, 1277, 885-95 (1982).
- [55] FURUKAWA, M., *Synthesis and spectrophotometric studies of 2-(2-thiazolyazo)- and 2-(2-benzothiazolyazo)-5-dimethylaminobenzoic acids as analytical reagents. Determination of nickel*, Anal. Chim. Acta, 140, 1, 281-9 (1982).
- [56] OHSHITA, K., WADA, H. ve NAKAGAWA, G. *Sulfonated 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol-6- and 2-(2-pyridylazo)-1-naphthols as spectrophotometric reagents. Determination of nickel*, Anal. Chim. Acta, 140, 1, 291-300 (1982).
- [57] FURUKAWA, M. ve SHIBATA, S., *Synthesis and spectrophotometric study of 2-[2-(3,5-dibromopyridyl)azo]-5-dimethylaminobenzoic acid as an analytical reagent. Determination of nickel*, Anal. Chim. Acta, 140, 1, 301-7 (1982).

- [58] SHINA, P.P., KAMIL, F., SINDHWANI, S.K. ve SINGH, R.P., *Selective spectrophotometric determination of nickel using phenanthrenequinone monothiosemicarbazone*, *Microchim. Acta*, 1, 3-4, 243-7 (1983)
- [59] PER'KOV, I.G. ve DROZD, A.V., *Simultaneous spectrophotometric determination of nickel, copper, and manganese in steels using 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol*, *Zh. Anal. Khim.*, 37, 10, 1800-8 (1982).
- [60] SHEN, N.K., WEI, F.S., QI, Q.P. ve CHU, W.T., *Extraction and spectrophotometric determination of nickel based on the formation of a ternary complex with cadion and 1,10-phenanthroline*, *Mikrochim. Acta*, 2, 5-6, 405-14 (1983).
- [61] RAYA-SARO, T. ve PEREZ-BENDITO, D., *Semiautomatic catalytic titration of aminopolycarboxylic acids and metal ions with the 4,4'-dihydroxybenzophenone thiosemicarbazone-hydrogen peroxide-copper(II) system*, *Analyst (London)*, 108, 1288, 857-63 (1983).
- [62] ISHII, H., SINGH, R. B. ve ODASHIMA, T., *Determination of microamounts of nickel by extraction spectrophotometry with di-2-pyridinylmethanone 2-benzothiazolyldrazone and increase of its sensitivity by analog-derivative spectrophotometry*, *Mikrochim. Acta*, 3, 1-2, 49-58 (1983).
- [63] PESAVENTO, M. ve SOLDI, T., *Spectrophotometric study and analytical applications of the complexes of copper(II) and zinc(II) with some sulfonated azo dyes*, *Analyst (London)*, 108, 1290, 1128-34 (1983).
- [64] SAFAVI, A., PARHAM, H., *Spectrophotometric determination of nickel with cyclohexylideneammonium 2-aminocyclohexylidene-1-cyclohexene-1-dithiocarboxylate*, *Anal. Chim. Acta*, 157, 2, 369-72 (1984).
- [65] NAZARENKO, A. Y. ve BYKH, T. A., *Extraction of mixed-ligand complexes of copper, nickel, and cobalt with tetraazamacrocyclic ligands and azo dye anions*, *Zh. Anal. Khim.*, 38, 11, 1946-9 (1983).
- [66] KATAMI, T., HAYAKAWA, T., FURUKAWA, M. ve SHIBATA, S., *Extraction and spectrophotometric determination of nickel in coal fly ashes and stack gas using 2-[2-(3,5-dibromopyridyl)azo]-5-dimethylaminobenzoic acid*, *Analyst (London)*, 109, 6, 731-3 (1984).
- [67] IZQUIERDO, A. ve CARRASCO, J., *Selective spectrophotometric determination of nickel in hydrogenated greases, steels, and solders by solvent extraction with 3-(4-methoxyphenyl)-2-mercaptopropenoic acid*, *Analyst (London)*, 109, 5, 605-9 (1984).
- [68] PESAVENTO, M., SOLDI, T. ve BERTOGLIO, C.R., *Spectrophotometric investigation of the reactions of nickel(II) with some sulfonated azo dyes*, *Ann. Chim. (Rome)*, 74, 3-4, 203-13 (1984).
- [69] GARCIA-VARGAS, M., MILLA, M., ANTEQUERA, I. ve PAREZ-BUSTAMENTE, J. A., *Simultaneous spectrophotometric determination of binary mixtures of nickel, cobalt and vanadium with 3-(picolinoyl)benzenesulphonic acid 2-hydroxybenzoylhydrazone*, *Anal. Chim. Acta.*, 171, 313-23 (1985).
- [70] HERNANDEZ LOPEZ, M. ve GARCIA SANCHEZ, F., *Selective spectrophotometric determination of nickel with photochemically generated anti-2-furaldehyde 2-pyridylhydrazone*, *Mikrochim. Acta*, 2, 5-6, 309-17 (1985).

- [71] CANO, PAVON, JOSE M., GARCIA DE TORRES, A. ve BOSCH OJEDA, C., *Spectrophotometric determination of cobalt and nickel with 1,5-bis(di-2-pyridylmethylene)thiocarbonohydrazide*, Analyst (London), 110, 9, 1137-40 (1985).
- [72] KATAMI, T., HAYAKAWA, T., FURUKAWA, M. ve SHIBATA, S., *Extraction-spectrophotometric determination of nickel(II) in steel and residual fuel oil with 2-(2-benzothiazolylazo)-5-dimethylaminobenzoic acid*, Anal. Sci., 1, 1, 33-6 (1985).
- [73] HAYASHI, K., SASAKI, Y., TAGASHIRA, S. ve NAKASHIMA, M., *Analytical applications of o,o'-dialkyldithiophosphates. part III. Extraction-spectrophotometric determination of nickel(II) and palladium with o,o'-diethyldithiophosphate*, Anal. Sci., 1, 1, 51-4 (1985).
- [74] ISHII, H., ODASHIMA, T. ve HASHIMOTO, T., *Synthesis of sensitive pyridylhydrazone reagents and extraction-spectrophotometric determination of trace nickel with 2-pyridinecarboxaldehyde 2-(5-nitro)pyridylhydrazone*, Anal. Sci., 3, 4, 347-52 (1987).
- [75] MORI, I., FUJITA, Y., FUJITA, K., TANAKA, T., YANO, Y. ve ASADA, M., *Improved spectrophotometric determination of cobalt(II) and nickel(II) with zincon in the surfactants micelle*, Bull. Chem. Soc. Jpn., 60, 8, 3077-9 (1987).
- [76] ODASHIMA, T., YAMADA, M., YONEMORI, N. ve ISHII, H., *Synthesis and chromogenic properties of some phthalazinylhydrazones and extractive spectrophotometric and analog-derivative spectrophotometric determination of trace amounts of nickel with di-2-pyridylmethanone 1-phthalazinylhydrazone*, Bull. Chem. Soc. Jpn., 60, 9, 3225-31 (1987).
- [77] GARCIA SANCHEZ, F., HERNANDEZ LOPEZ, M. ve MARQUEZ GOMEZ, J. C., *Isodifferential derivative approach to the spectrophotometric determination of nickel and cobalt mixtures*, Anal. Chim. Acta, 197, 275-80 (1987).
- [78] ZINCHUK, V.K., MAL'TSEVA, G.S. ve GRISHCHUK, G. V., *Photometric determination of nickel with dimethylglyoxime using diperoxy acids as oxidants*, Zh. Anal. Khim., 42, 6, 1088-91 (1987).
- [79] BASHIROV, E.A. ve MAMEDOV, M.M., *Extraction-photometric determination of nickel in various materials*, Azerb. Khim. Zh., 1, 128-32 (1987).
- [80] MURILLO, J.A., LEMUS, J.M., MUNOZ DE LA PENA, A. ve SALINAS, F., *Simultaneous determination of cobalt and nickel by first-derivative spectrophotometry*, Analyst (London), 113, 9, 1439-42 (1988).
- [81] FERREIRA, S.L.C., *Spectrophotometric determination of nickel in copper-base alloy with 2-(2-thiazolylazo)-p-crecol*, Talanta, 35, 6, 485-6 (1988).
- [82] ZINCHUK, V. K., MAL'TSEVA, G. S. ve GRISHCHUK, G. V., *Photometric determination of nickel in aluminum alloys*, Zavod. Lab., 54, 8, 11-12 (1988).

- [83] SANCHEZ, MARIA J., RODRIGUEZ, M. A. ve GARCIA MONTELONGO, F., *Ternary complex nickel(II)/3-(4',5'-dimethyl-2'-thiazolylazo)-2,6-dihydroxybenzoic acid/cyanide. Spectrophotometric determination of nickel*, Anal. Lett., 22, 9, 2075-82 (1989).
- [84] SAKAI, T., OHNO, N., ICHINOBE, N. ve SASAKI, H., *Extraction-spectrophotometric determination of nickel in steels and aluminium metal with 3-(2-pyridyl)5,6-diphenyl-1,2,4-triazine and ethyl tetrabromophenolphthalein*, Anal. Chim. Acta, 221, 1, 109-15 (1989).
- [85] PILIPENKO, A.T., SAFRONOVA, V.G. ve ZAKREVSKAYA, L.V., *Modification of ku-23 cation exchanger with 4-(2-pyridylazo)rezorcinol for preconcentration and photometric determination of heavy metals*, Zh. Anal. Khim., 44, 9, 1594-8 (1989).
- [86] BLANCO, M., COELLO, J., GONZALEZ, F. ve ITURRIAGA, H., MASPOCH, S., *Simultaneous determination of metal ions. Spectrophotometric determination of binary, ternary and quaternary mixtures of aluminum, iron, copper, titanium, and nickel by extraction of with 8-hydroxyquinoline*, Anal. Chim. Acta, 226, 2, 271-9 (1989).
- [87] WEI, F., JIANG, W., TENG, E., ZHU, Y. ve LIU, J., *Analytical properties of 4,4'-biazobenzenediazoaminobenzene and its applications in spectrophotometry*, Anal. Lett., 23, 7, 1181-90 (1990).
- [88] SAFAVI, A., ENSAFI, A. A. ve MASSOUMI, A., *Spectrophotometric determination of nickel in vegetable oil with ammonium 2-amino-1-cyclohexene-1-dithiocarboate*, Talanta, 38, 2, 229-31 (1991).
- [89] SARA, R., SHANKAR, V.U. ve RAMANAI AH, G.V., *5-(2'-carboxyphenyl)azo-8-quinolinol as a sensitive reagent for extractive spectrophotometric determination of nickel*, Anal. Lett., 23, 12, 2291-302 (1990).
- [90] MORI, I., FUJITA, Y., TOYODA, M., OBANA, A. ve MAKAMURA, M., OKA, S., *Spectrophotometric determination of nickel(II) with o-hydroxyhydroquinonephthalein in the mixed micellar media of zephiramine and tween 20*, Anal. Lett., 23, 12, 2303-14 (1990).
- [91] ISHII, H., ODASHIMA, T. ve KAWAMONZEN, Y., *Spectrophotometric studies on complexation reaction of some water-soluble 5-nitro-2-pyridylhydrazones with nickel(II) and determination of trace nickel with α -(2-benzimidazolyl)- α -(5-nitro-2-pyridyl)hydrazono-3-toluenesulfonic acid*, Bull. Chem. Soc. Jpn., 63, 12, 3405-9 (1990).
- [92] EL-SHAHAWI, M. S., *Spectrophotometric determination of nickel(II) with some schiff base ligands*, Anal. Sci., 7, 3, 443-6 (1991).
- [93] ODASHIMA, T., YAMAGUCHI, M. ve ISHII, H., *Synthesis and properties of disulfonated (2-benzimidazolyl) (phenyl)methanone 5-nitro-2-pyridylhydrazone (S₂BINPH) and spectrophotometric determination of trace amounts of nickel S₂ BINPH*, Mikrochim. Acta, 1, 5-6, 267-77 (1991).
- [94] BLANCO, M., COELLO, J., ITURRIAGA, H., MASPOCH, S. ve BERTRAN, E., *Simultaneous spectrophotometric determination of zinc(II) and nickel(II) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol*, Mikrochim. Acta, 108, 1-2, 53-9 (1992).

- [95] ISHIZUKI, T., TSUZUKI, M., YUCHI, A., OZAWA, T., WADA, H. ve NAKAGAWA, G., *Synthesis of 2-[2-(4-methylquinoyl)azo]-5-diethylaminophenol and its use for the spectrophotometric determination of nickel*, Anal. Chim. Acta, 272, 1, 161-7 (1993).
- [96] WANG, N. ve LIANG, W., *Simultaneous third-derivative spectrophotometric determination of copper and nickel in iron alloys and aluminum alloy*, Talanta, 40, 6, 897-9 (1993).
- [97] COSTA, A.C.S., FERREIRA, S.L.C., ANDRADE, M.G.M. ve LOBO, I.P., *Simultaneous spectrophotometric determination of nickel and iron in copper-base alloy with bromo-PADAP*, Talanta, 40, 8, 1267-71 (1993).
- [98] ZAREBA, S., *Triazole derivatives as analytical reagents. part V. Analytical studies of β -resorcylozomercaptotriazole (METRIAREZ- β) and γ -resorcylozomercaptotriazole (METRIAREZ- γ) acids*, Mikrochim. Acta., 112, 1-4, 119-26 (1993).
- [99] SAN ANDRES, M. P., MARINA, M. L. ve VERA, S., *Spectrophotometric determination of copper(II), nickel(II) and cobalt(II) as complexes with sodium diethyldithiocarbamate in cationic micellar medium of hexadecyltrimethylammonium salts*, Talanta, 41, 2, 179-85 (1994).
- [100] NI, Y., *Trace metal determination by spectrophotometry with a double chromogenic system and a chemometric approach*, Anal. Chim. Acta, 284, 1, 199-205 (1993).
- [101] ZHAO, S., XIA, X., MA, H. ve XI, H., *Spectrophotometric determination of nickel with p-acetylarsenazo*, Talanta, 41, 8, 1353-6 (1994).
- [102] FERREIRA, S.L.C., SANTOS, B.F., DE ANDRADE, J.B. ve COSTA, A.C.S., *Spectrophotometric and derivative spectrophotometric determination of nickel with hydroxynaphthol blue*, Mikrochim. Acta, 122, 1-2, 109-15 (1996).
- [103] FERREIRA, S.L.C., SPINOLA C.A.C. ve DE JESUS, D.S., *Derivative spectrophotometric determination of nickel using Br-PADAP*, Talanta, 43, 10, 1649-1656 (1996).
- [104] FAN, X.H. ve ZHU, C.H., *2-[2-(6-methylbenzothiazolyl)azo]-5-diethylaminobenzoic acid (6-me-BTAEB) as a new analytical reagent for the spectrophotometric determination of nickel*, Mikrochim. Acta., 126, 1-2, 59-62 (1997).
- [105] TERRA, L.H.S.A., DA CUNHA AREIAS, M.C., GAUBEUR, I. ve SUAREZ-IHA, M.E.V., *Solvent extraction-spectrophotometric determination of nickel(II) in natural waters using di-2-pyridyl ketone benzoylhydrazone*, Spectrosc. Lett., 32, 2, 257-271 (1999).
- [106] RODRIGUEZ, A.M.G., DE TORRES, A.G., PAVON, J.M.C. ve OJEDA, C.B., *Simultaneous determination of iron, cobalt, nickel and copper by UV-visible spectrophotometric with multivariate calibration*, Talanta, 47, 2, 463-470 (1998).
- [107] KHAYAMIAN, T., ENSAFI, ALI A. ve HEMMATEENEJAD, B., *Simultaneous spectrophotometric determination of cobalt, nickel and copper using partial least squares based on singular value decomposition*, Talanta, 49, 3, 87-96 (1999).

- [108] KOMPANY-ZAREH, M., MASSOUMI, A. ve TAVALLALI, H., *Simultaneous spectrophotometric determination of copper(II) and nickel(II) as complexes with sodium diethyldithiocarbamate in an anionic micellar using partial least-squares regression*, *Microchem. J.*, 63, 2, 257-265 (1999).
- [109] SALDEANHA, T.C.B., DE ARAUJO, M.C.U., NETO, B.B. ve CHAME, H.C., *Simultaneous analysis of Co^{+2} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} in the ultraviolet region using 4-(pyridyl-2-azo)-resorcinol and multivariate calibration*, *Anal. Lett.*, 33, 6, 1187-1202 (2000).
- [110] YUN, J. ve CHOI, H., *Micellar colorimetric determination of iron, cobalt, nickel and copper using 1-nitroso-2-naphthol*, *Talanta*, 52, 5, 893-902 (2000).
- [111] BHALOTRA, A. ve PURI, B.K., *Simultaneous first derivative spectrophotometric determination of palladium and nickel using 2-(2-thiazolylazo)-5-dimethylaminobenzoic acid as an analytical reagent*, *Mikrochim. Acta*, 134, 3-4, 139-143 (2000).
- [112] ÖZTÜRK, B.D., FİLİK, H., TUTEM, E. ve APAK, R., *Simultaneous derivative spectrophotometric determination of cobalt(II) and nickel(II) by dithizone without extraction*, *Talanta*, 53, 1, 263-269 (2000).
- [113] RUSTAMOV, N. KH., *Extraction-spectrophotometric determination of cobalt and nickel with Tributylphosphate and 2,4-dinitrophenylazopyrocatechol*, *Azerb. Khim. Zh.*, 4, 34-38 (1998).
- [114] REZAEI, B., ENSAFI, A.A. ve SHANDIZI, F., *Simultaneous determination of cobalt and nickel by spectrophotometric method and artificial neural network*, *Microchem. J.*, 70, 1, 35-40 (2001).
- [115] MA, Q., MA, H., SU, M., WANG, Z., NIE, L. ve LIANG, S., *Determination of nickel by a new chromogenic azocalix[4]arene*, *Anal. Chim. Acta*, 439, 1, 73-79 (2001).
- [116] MALIK, A.K., KAUL, K.N., LARK, B.S., FAUBEL, W. ve RAO, A.L.J., *Spectrophotometric determination of cobalt, nickel, palladium, copper, ruthenium and molybdenum using sodium isoamylxanthate in presence of surfactants*, *Turk. J. Chem.*, 25, 1, 99-105 (2001).
- [117] TUNALI, N.M. ve ÖZKAR, S., *Anorganik kimya*, Gazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Ankara, Türkiye (1997).
- [118] JEFFERY, G.H., BASSETT, J., MENDHAM, J., ve DENNAY, R.C., *Vogel's textbook of quantitative chemical analysis*, 5th ed., Longman Scientific, Technical, (1989).
- [119] HILL, Z. D., ve MACCARTY, P., *Novel approach to job's method*, *J. Chem. Education*, 63, 162-167, 2 (1986).