

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



BAKIR TAYİNİ İÇİN SPEKTROFOTOMETRİK AKIŞ ENJEKSİYON ANALİZ
YÖNTEMİ GELİŞTİRİLMESİ

SAMA OMAROVA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TC
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAKIR TAYİNİ İÇİN SPEKTROFOTOMETRİK AKIŞ ENJEKSİYON
ANALİZ YÖNTEMİ GELİŞTİRİLMESİ

SAMA OMAROVA

KİMYA ANABİLİM DALI

SAMSUN
2017

Her hakkı saklıdır.

TEZ ONAYI

Sama Omarova tarafından hazırlanan “Bakır tayini için spektrofotometrik akış enjeksiyon analiz yöntemi geliştirilmesi” adlı tez çalışması / / tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman Prof. Dr. Müberra Andaç

Kimya Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri

Başkan Prof. Dr.
..... Üniversitesi
..... Anabilim Dalı

Üye Prof. Dr.
..... Üniversitesi
..... Anabilim Dalı

Üye Prof. Dr.
..... Üniversitesi
..... Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım. .../.../2017

.....

Prof. Dr. Bahtiyar ÖZTÜRK

Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

23/09/2017

Sama OMAROVA

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BAKIR TAYİNİ İÇİN SPEKTROFOTOMETRİK AKIŞ ENJEKSİYON ANALİZ YÖNTEMİ GELİŞTİRİLMESİ

Sama Omarova

Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Müberra ANDAÇ

Tez çalışmasında, bakır tayini için yeni ve oldukça hassas bir UV-VIS spektrofotometrik yöntem önerilmektedir. Farmasötik ürünlerde, gıda ürünlerinde ve suda bakır tayini için hızlı ve güvenilir spektrofotometrik yöntem ve spektrofotometrik temelli akış enjeksiyon analiz yöntemi geliştirilmiştir. Çalışmada kromojenik reaktif olarak N,N'-o-fenilen-bis(3-metoksisalisilidenimin) (H_2IF) kullanıldı. Absorbans, $\lambda_{max} = 420$ nm'de ölçüldü. Kompleks oluşumunu etkileyen çeşitli faktörler, örneğin pH etkisi, reaktif konsantrasyonunun etkisi çalışıldı. Geliştirilen yöntemde çeşitli iyonların girişim etkileri incelendi. Yöntemde optimum koşullar altında, $3.18- 318 \mu g L^{-1}$ bakır (II) konsantrasyon aralığında Beer yasasına uyulmuştur.

Önerilen spektrofotometrik temelli akış enjeksiyon analiz yöntemi, gıda maddeleri, farmasötik numuneler ve su örneklerinde bulunan bakır (II) miktarının tespiti için başarıyla uygulanmıştır. Yöntemin doğruluğu ve uygulanabilirliği, AAS ve standart referans materyali SPS-WW2 (atık su) analizi ile doğrulanmıştır.

Ekim 2017, 52 sayfa

Anahtar Kelimeler: Spektrofotometri, N,N'-o-fenilen-bis(3-metoksisalisilidenimin),
bakır(II) tayini

ABSTRACT

Master's Thesis

DEVELOPMENT OF SPECTROPHOTOMETRIC FLOW INJECTION ANALYSIS METHOD FOR THE DETERMINATION OF COPPER

Sama Omarova

Ondokuz Mayıs University
Graduate School of Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr.Muberra ANDAC

In the thesis study, a new and highly sensitive UV-VIS spectrophotometric method for copper deposition is proposed. Rapid and reliable spectrophotometric method and spectrophotometric based flow injection analysis method for copper products in pharmaceutical products, food products and water have been developed. N, N'-o-phenylene-bis (3-methoxysalicylideneimine) (H_2IF) was used as a chromogenic reagent. Absorbance was measured $\lambda_{max} = 420$ nm. Several factors affecting complex formation, such as pH effect, reagent concentration, have been studied. The interaction of the various ions was investigated and the experimental results were reported. Optimum conditions, Beer's law was met in the range of 3.18-318 $\mu g L^{-1}$ copper (II) concentration.

The proposed spectrophotometric based flow injection analysis method has been successfully applied to determine the amount of copper (II) present in foodstuffs, pharmaceutical samples and water samples. The validity and applicability of the method was confirmed by AAS and standard reference material SPS-WW2 (waste water) analysis.

October 2017, 52 page

Key Words: Spectrophotometry, N, N'-o-phenylene-bis (3-methoxysalicylideneimine), copper(II) determination

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının araştırılmasında ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım sayın Prof. Dr. Müberra ANDAÇ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında desteklerini gördüğüm tüm hocalarıma, özellikle Prof. Dr. Ş. Fatma AYGÜN'e ve Prof. Dr. Ömer ANDAÇ'a, Arş. Gör. Taşkın BASILI'ya; sevgili arkadaşlarım Çiğdem DİKBAŞ'a, Kübranur BAYRAK'a ve Konul BABAYEVA'ya göstermiş oldukları destekten dolayı tüm içtenliğimle teşekkür ediyorum.

Her daim bana güvenen, hayatımın her alanında desteğini esirgemeyen aileme sevgi ve şükranlarımı sunarım.

Ekim 2017, SAMSUN

Sama OMAROVA

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
KISALTMALAR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGE DİZİNİ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Bakır.....	3
2.2. Bakırın sağlık üzerine etkileri.....	3
2.3. Ağır Metallerin Çevresel Etkileri.....	4
2.4. Bakırın İnsan Vücudundaki Rolü.....	4
2.4.1. Bakır birikimi.....	5
2.4.2. Bakır eksikliği.....	6
2.5. Bakırın Endüstride Kullanımı.....	6
2.6. Besinlerde Bakır Tayininin Önemi.....	7
2.7. İlaçlarda Bakır Tayininin Önemi.....	7
2.8. Analitik Yöntem Seçiminde Dikkate Alınması Gereken Özellikler.....	7
2.9. UV-VIS Spektrofotometresi.....	8
2.9.1. Bakırın UV-Gör spektrofotometrik yolla tayin yöntemleri.....	9
2.9.2. UV-VIS spektral analizlerde karşılaşılan genel problemler.....	10
2.10. Lambert-Beer Yasası.....	10
2.10.1. Absorbansın ölçülmesi.....	11
2.11. Job's Yöntemi (Sürekli Değişme Yöntemi).....	13
2.12. Metal İyonlarının Analizlerinde Karşılaşılan Temel Problemler ve Çözümleri.....	13
2.13. Metal - Şelat Komplekslerinin UV-VIS Spektroskopisi ile Analizi.....	14
2.14. Schiff Bazları.....	14
2.15. Akış Enjeksiyon Analizi (FIA).....	15
2.16. Numune Hazırlama Yöntemleri.....	16
2.16.1. Yaş yakma yöntemi.....	16
2.16.2. Kuru yakma yöntemi.....	17
2.17. Bakır Tayininde Kullanılan Reaktifler ve Bakır Bileşiklerinin Uygulamaları.....	17
3. MATERYAL VE METOT.....	22
3.1. Materyal.....	22
3.1.1. Kullanılan kimyasallar.....	22
3.1.2. Kullanılan cihazlar.....	22
3.2. Örnekler.....	23
3.2.1. İlaç örnekleri.....	23
3.2.2. Gıda örnekleri.....	23
3.2.3. Su örnekleri.....	23
3.3. Yöntem.....	23
3.3.1. Yaş yakma.....	23
3.3.2. Kuru yakma.....	24
3.3.3. N, N'-o-fenilen-bis (3-metoksisisilidenimin)'in sentezi ve karakterizasyonu.....	24

3.3.4. Ligant çözeltisinin hazırlanması	25
3.3.5. Metal çözeltilerinin hazırlanması	25
3.3.6. Standart bakır çözeltisinin hazırlanması	25
3.3.7. Tampon çözeltinin hazırlanması	25
3.3.8. Spektrofotometrik yöntem	26
3.3.9. Akış enjeksiyon analizi uygulamaları	26
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	28
4.1. Spektrofotometrik Yöntem Bulguları	28
4.1.1. Ligant ve kompleksin spektral özellikleri	28
4.2. Uygun Deney Koşullarının Araştırılması	29
4.3. Spektroskopik Metotla Kompleks Oluşumunun İncelenmesi	30
4.4. Cu-IF Kompleksinin Absorbansının Ölçülmesi ve Yöntemin Uygulanması	31
4.5. Kalibrasyon Grafiğinin Oluşturulması	33
4.6. Spektrofotometrik FIA Yöntemi Bulguları	35
4.6.1. Spektrofotometrik FIA yöntemi ile Cu(II) tayini için kalibrasyon grafiği oluşturulması	35
4.6.2. Vitamin numunelerinde Cu(II) tayini	39
4.6.3. Su numunelerinde Cu(II) tayini	40
Sonuç	43
KAYNAKÇA	46

KISALTMALAR

FIA	:Flow Injection Analysis (Akış Enjeksiyon Analizi)
HPLC	: High Pressure Liquid Chromatography (Yüksek Basınç Sıvı Kromatografi)
H ₂ IF	:N, N'-o-fenilen-bis (3-metoksisalisilidenimin)
IUPAC	:International Union of Pure and Applied Chemistry (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği)
LOQ	:Limit of Quantification (Kantitatif Ölçüm Sınırı)
LOD	:Limit of Detection (Tayin Sınırı)
LOL	:Limit of Linearity (Doğrusallık Sınırı)
UV	:Ultraviyole (Mor Ötesi)
WHO	:Dünya Sağlık Örgütü

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. UV-Vis Spektrofotometre cihazı	9
Şekil 3.1. H_2IF 'in yapısı.....	25
Şekil 4.1. $[Cu-IF]$ kompleksinin yapısı	28
Şekil 4.2. Serbest ligandın absorpsiyon spektrumu ve metal iyonlarıyla çözeltileri.....	29
Şekil 4.3. $[Cu-IF]$ kompleksinin absorpsiyonlarının pH üzerindeki bağımlılığı	30
Şekil 4.4. Metal/ligand oranının Job's yöntemi ile belirlenmesi	31
Şekil 4.5. $Cu(II)$ derişimine karşı absorbans grafiğı	33
Şekil 4.6. Bakır standartlarının FIA ile elde edilen flowgram eğrileri1	36
Şekil 4.7. Bakır standartlarının FIA ile elde edilen flowgram eğrileri2.....	36
Şekil 4.8. Spektrofotometrik FIA yöntemiyle $Cu(II)$ analizi için kalibrasyon grafiğı	38
Şekil 4.9. Supradyn All Day için FIA ile elde edilen flowgram eğrileri	39
Şekil 4.10. SPS-WW2 için FIA ile elde edilen flowgram eğrileri	41
Şekil 4.11. ALLOY için FIA ile elde edilen flowgram eğrileri	41

ÇİZELGE DİZİNİ

Çizelge 4.1. Metal/ligand oranının Job's yöntemi ile belirlenmesi	31
Çizelge 4.2. Cu-IF kompleksinin absorbands değerleri	32
Çizelge 4.3. Cu(II) tayini için deneysel koşullar ve analitik parametreler.....	34
Çizelge 4.4. Önerilen yöntemle örneklerde bakır iyonlarının tayini için elde edilen sonuçlar	35
Çizelge 4.5. Cu(II) standartları için elde edilen pik yükseklikleri	37
Çizelge 4.6. FIA analizlerinde Cu(II) tayini için deneysel koşullar ve analitik parametreler.....	38
Çizelge 4.7. Supradyn All Day vitamin numunelerinin pik yükseklikleri, hesaplanan derişim değerleri ve t-testi.....	39
Çizelge 4.8. Decavit Pronatal vitamin numunelerindeki absorbands değerleri, hesaplanan derişim değerleri ve t-testi	40
Çizelge 4.9. SPS-WW2 numunelerinin pik yükseklikleri, hesaplanan derişim değerleri ve t-testi.....	41
Çizelge 4.10. ALLOY numunelerinin pik yükseklikleri, hesaplanan derişim değerleri ve t-testi	42
Çizelge 4.11. Cu(II) tayini için mevcut spektrofotometrik verilerin diğerleriyle karşılaştırılması	44

1. GİRİŞ

Ağır metal kirliliği, tüm canlılarda genetik değişimi olumsuz etkilediğinden, ciddi bir küresel çevre problemidir. Günümüzde bu zararlı içeriklerin ortadan kaldırılmaları için çalışmalar hız kazanmıştır. Hızlı endüstrileşme ve teknolojinin gelişmesi yüksek saflıkta olan maddelere ihtiyacı artırmıştır. Hava, su ve toprak kirlenmesi, bu kirlenmenin tüm canlılar üzerindeki olumsuz etkileri çevre problemlerinin giderek önem kazanması eser element tayinlerinin önemini arttırmaktadır. Aynı zamanda eser düzeydeki elementlerin insan metabolizmasına etkileri eser element tayinlerini daha da önemli hale getirmiştir. Bakır analizleri endüstri, çevre, klinik, besin gibi birçok çeşitli alanlarla ilişkili olduğu için önemlidir. Uzun zamanlardan beri bilinçsiz sanayileşme çalışmaları sonucu kirlilik boyutları inanılmaz seviyelere gelmiştir. Doğada var olan tüm canlılar çeşitli yollarla zararlı kimyasallardan etkilenmektedirler. Bu maddeler hem insanlar tarafından, hem de doğal yollarla üretilebiliyorlar. İlaçlar, ticari amaçlı kullanılan kimyasallar, endüstriyel atıklar, tarım alanında kullanılmakta olan pestisidler, sanayi atıkları ve hidrokarbon yanma ürünleri, zararlı kimyasal maddelere örnek olarak verilebilir (Rozman ve Klaassen, 2001). Gelişen endüstriyle beraber kullanılan kimyasalların sayıları ve çeşitliliği arttığından insan ve çevre bu gibi kimyasal maddelere daha fazla maruz kalmaktadır. Birçok hastalığa sebep olan bu durum nedeniyle kimyasal maddelerin zehirsizleştirilmesi gün geçtikçe önemini artıran bir araştırma konusu olmaktadır.

İnsan sağlığı açısından metal zehirlenmelerinin önemi son derece büyüktür. Bu hastalıkların belirlenmesi için dokularda metallerin kalitatif ve kantitatif tayinlerine ihtiyaç duyulmakta ve metal tayinleri için pek çok spektroskopik yöntem geliştirilmektedir.

Atomik absorpsiyon spektrometresi (Welz, 1985; Do Carmo vd, 2013), indüktif çift plazma emisyon spektroskopisi (Ferreira vd, 2002), indüktif çift plazma kütle spektroskopisi, spektrofotometri, spektroflorimetri (McLaren vd, 1992) ve elektrokimyasal yöntemler (Tolg ve Klockenkamper, 1993; Andac vd, 2014) Cu(II) tayini için en yaygın kullanılan yöntemlerdir.

Bu yöntemler Cu(II) iyonunun saptanması için hızlı ve doğrudur, ancak bu teknikler pahalı aparatların kullanımını içerir ve karmaşık işlemler gerektirir. Bu

yöntemlerin diğer dezavantajları zaman alıcı, emek gerektiren ve yüksek miktarda organik çözücü kullanılması ve iyi kontrol edilen deneysel koşullara ihtiyaç duymasıdır.

Bununla birlikte, spektrofotometrik yöntemler, karmaşık matrislerdeki iz düzeylerindeki çok çeşitli analitlerin saptanması için sıklıkla kullanılır. Bu yöntemler, uygun kromojenik ayırıcılar bulunduğunda, kullanılacak cihazlar ucuzdur ve aynı zamanda basitlik, çok yönlülük ve yüksek hassasiyet sağlar (Santarossaa vd, 2017; Nalawade vd, 2015).

Literatürde spektrofotometrik bakır tayini için birçok hassas kromojenik yöntemler öne sürülmüştür. Bununla birlikte, birçok metal iyonu, özellikle kompleks matrislerde bakır(II) iyonunun belirlenme prosedürüne müdahale eder. Bazı kromojenik reaktifler tam renkli gelişme için daha fazla denge süresine veya ısıtmaya ihtiyaç duyar (Pratiwi vd, 2017; Dayou Fu, 2007). Bu nedenle, Cu(II) 'nin hızlı, hassas ve seçici spektrofotometrik tayini için yeni kromojen reaktiflerin kullanılması gereklidir.

Bu çalışmada, salofen tipli bir Schiff bazı olan N,N'-o-fenilen-bis(3-metoksisalisilidenimin) kullanarak, Cu(II) iyonlarının spektrofotometrik tayini için yeni bir yöntem geliştirilmesi amaçlandı. Elde edilen sonuçlar 5th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON INNOVATIVE TECHNOLOGIES IN ENGINEERING AND SCIENCE, 29 SEPT – 01 OCT, 2017 BAKU-AZERBAIJAN 'da sunuldu.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Bakır

Bakır canlılarda birçok biyokimyasal ve fiziksel fonksiyon için gerekli olan önemli eser elementlerden biridir (Kulman, 1968). Birçok önemli enzimin yapısında görev alan bakır sitokrom oksidaz enziminin aktivitesinde demirle birlikte rol oynar. Bu aktivitedeki görevi Cu^{1+} ve Cu^{2+} haline dönüşüp, elektronu oksijene taşımaktır. Demirin vücutta düzenli bir şekilde kullanılması için gerekli olan bakır demirin hemoglobine bağlanmasında rol oynar (Seymen ve Mengi, 1999). Bakır doğada cevher olarak bulunur ve genelde diğer elementlerle birlikte bulunur.

Bakır, çeşitli alanlarda kullanılan bir materyal olduğu için bu elementin oluşturduğu kirliliğin birçok kaynağı vardır. Bakırın paketlenme ve proseslerde kullanılması ürünleri kirletebilir ve çevreye zarar verebilir (Nuhoğlu vd, 2002). Bu elementin düşük konsantrasyonları bile tarımsal ürünlere, sudaki canlılara ve insan hayatına zehir etkisi gösterebilir. Bakırın antimikrobiyal özellikleri onu tıpta popüler bir metal yapmıştır. Hastane kaynaklı enfeksiyonların yayılmasını yavaşlatmak amacıyla birçok hastane bakır veya bakır alaşımı ile yatak rayları ve çağrı düğmeleri gibi sık dokunan yüzeyleri örtmeye çalışıyor. “Bakır, organizmaların hücre zarlarının elektrik yüküne müdahale ederek mikropları öldürür” (Cassandra, South Carolina Tıp Üniversitesi, bulaşıcı hastalıklar profesörü ve hastane epidemiyologu). 2013 yılında araştırmacılar, üç hastanedeki yoğun bakım ünitelerinde bakır yüzeyleri test ettiler. Bilim adamları, normal odalarda hastaların % 12,3'ünde antibiyotik dirençli enfeksiyonlar (MRSA, metisiline dirençli Staphylococcus aureus ve VRE, vankomisine dirençli Enterococcus) geliştirdiğini buldular. Bakıra modifiye edilmiş odalarda, hastaların yalnızca % 7,1'i potansiyel olarak ölümcül enfeksiyonlardan biriyle karşılaştı (Anonim, 2014).

2.2. Bakırın sağlık üzerine etkileri

Ağır metallerin en tehlikeli yanı toprakta birikerek, bitki yapısına girmeleri, buradan besin zinciriyle diğer canlılara geçmeleridir. Bakır gerekli besin maddesi olduğu için insanlar, yiyecek ve içme suyunda düşük bakır seviyelerine maruz kaldıkları zaman bunun yararlı olacağını düşünmektedir. Bakırın biraz yüksek düzeyde olması, sağlık üzerinde olumsuz etkiler oluşturabilir. Bir kaza sonucu veya mesleki bir ortamda

yüksek seviyede maruz kalma göğüs ağrılarına, kusma ve gözlerin ve burun tahrişine neden olabilir (Anonim). Ağır metaller serbest iyon haline geçtiklerinde, taban sularına kadar sızabiliyor ve sonuçta elde edilecek kullanma ve içme sularının niteliğini bozabiliyor (Gülersoy, 2014). Ayrıca, toprak canlılarına zarar vererek işlevlerine engel olmakta, dolayısıyla ekolojik döngüyü olumsuz yönde etkilemektedir. Havadaki gazların sadece % 1-1,5'lik kısmı uçucu ağır metaller olmasına rağmen bu maddelerin birikimleri birçok hastalığa neden olmaktadır. Bakırın çok düşük konsantrasyonları (iz miktarları) büyüme için öneme sahiptir fakat yüksek konsantrasyonları toksik etki yapmaktadır (El-Sheekh vd, 2003). Ağır metallerin toksisitesi doz, maruz kalma yolu ve kimyasal türler ile maruz kalmış bireylerin yaş, cinsiyet, genetik ve beslenme durumları gibi birkaç faktöre bağlıdır. Yüksek toksisitesi nedeniyle, bu metalik elementler, daha düşük maruz kalma seviyelerinde bile, çoklu organ hasarına yol açtığı bilinen sistemik toksik maddelerdir (Anonymous, 2014).

2.3. Ağır Metallerin Çevresel Etkileri

Çevre kirliliği hava, toprak ve su kirliliği olmak üzere üçlü bir çark halinde doğada oluşmakta ve sonuçta insanın da dahil olduğu tüm ekosistemi etkilemektedir. Termik santraller çevremize, hem katı ağır metallerle hem de gaz halindeki ağır metallerle büyük zarar vermektedirler. Ağır metaller canlıların büyümesi ve gelişmesi için gerekli olan, canlıdaki miktarı ağırlığının % 0,01'den az olan elementlerdir (Förstner ve Wittmann, 1981). Tüm organizmalar için esansiyel olan eser miktarlardaki metaller, biyokimyasal olayların tam olarak yürütülebilmesi için temel elementlerdir ve metabolize edilebilirler (Küçükgülmez, 2005).

Ağır metaller, atom ağırlıkları yüksek ve suyun yoğunluğundan en az 5 kat fazla olan doğal elementlerdir. Birden çok endüstriyel, evsel, tarımsal, tıbbi ve teknolojik uygulamalar çevreye yayılmalarına neden olmuştur ki, bu durum insan sağlığı ve çevre üzerindeki potansiyel etkileri konusunda endişeler yaratmaktadır (Anonymous, 2014).

2.4. Bakırın İnsan Vücudundaki Rolü

Yetişkin insan vücudundaki bakır miktarı 100-150 mg'dır (Lazarchick, 2012). İnsan vücudu bakır sentezleyemediği için günlük olarak bakır alması gerekir ve bakırın

günlük alım miktarı yetişkinler için 1,5-3,0 mg/gün, çocuklar için 0,7-2,5 mg/gün ve bebekler için 0,4-0,7 mg/gün'dür (Anonymous, 1990). İnsanlarda bakır emilimi duodenum, kısmen mide ve ince bağırsakta gerçekleşir (Sochet vd, 2013). Bakır, bazı vücut işlevlerine yardımcı olmak için katalizör görevi gören enzimler üretmek için bazı proteinlerle birleştirir ve biyokimyasal reaksiyonlar için gereken enerjiyi sağlar. Derinin pigmentasyonu için melaninin dönüştürülmesine katılır. Kollajen ve elastin içinde çapraz bağların oluşmasına yardımcı olur ve böylece bağ dokularını korur ve onarır. Bu, kalp ve arterler için özellikle önemlidir.

Araştırmalar sonucu, bakır eksikliğinin koroner kalp hastalığının gelişme riskinin artmasına neden olan bir faktör olduğu ileri sürülmüştür (Bremner, 2016). Aynı zamanda, içeriğinde bakır olan proteinler P ve B vitaminlerinin yaranmasına yardımcı olur (Memmedov vd, 2008).

Bakır göğüs yaralarının tedavisi için binlerce yıldır ilaç olarak kullanılmıştır. Yakın tarihli araştırmalar, bakırın artrit ve benzeri hastalıklarda iltihaplanmayı önlemeye yardımcı olduğunu belirtti. Bakır içeren anti-ülser ve anti-inflamatuar ilaçlar radyolojide ve konvülsiyonların ve epilepsinin tedavisinde kullanılmaktadır. Bakırın artriti önleyebileceğine dair epidemiyolojik bir kanıt bulunmamasına rağmen, bakır bileziklerin giyilmesinin semptomları hafiflettiği iddiaları vardır (Anonymous).

2.4.1. Bakır birikimi

Bakır fazlalığı bakır eksikliğine göre daha fazla görülür (Tezcan & Tezcan, 2007). İnsanlarda bakır tuzlarının yüksek miktarlarda alınması karın ağrısı, kusma, ishal, hematuri, proteunuri, yüksek tansiyon, çarpıntı, koma gibi belirtiler gösterir ve mide, bağırsak, karaciğer ve böbrek hastalıklarına sebep olabilir (Anonymous, 1990). Wilson hastalığı, siroz, Hint çocuk sirozu ve safra kanallarında tıkanıklık gibi ağır hastalıklar da bakır birikimi sonucu rastlanan hastalıklardır. Bu hastaların karaciğer, böbrekler, beyin, kemik ve kornealarında yüksek seviyelerde bakır bulunur (Scheinberg, 1984). Wilson hastalığı bakırın böbrek, beyin ve korneada aşırı depolanmasıyla karakterize edilen kalıtsal bakır metabolizma bozukluğuyla ilgili bir hastalıktır (Anonymous, 1960). Hintli çocuk sirozu veya Wilson Hastalığı gibi kalıtsal hastalıklardan muzdarip olanlar, vücutta aşırı miktarda bakır tutmakta ve ölümcül sonuçlar doğuran karaciğer hasarına maruz kalmaktadırlar (Bremner,2016).

2.4.2. Bakır eksikliği

Vücuda düşük seviyelerde bakır alımı ise Menke's sendromu ve nörodejeneratif bozukluklara sebep olur (Şahin, 2006). Bakır eksikliğinde anemi görülür. Vücutta bakır eksikliği demir emiliminin bozulmasına sebep olur (Olçay, 2015). Bakır eksikliği hayvanlarda ve insanlarda büyümede gecikme, solunum sisteminde enfeksiyonlar, kemik erimesi, saç ve deride renk kaybı gibi hastalıklara sebep olmaktadır. Bakır bakımından yoksun bir beslenme kemiklerde zayıflığa ve kansızlığa neden olur.

2.5. Bakırın Endüstride Kullanımı

Parlak, kırmızımsı bakır insanlar tarafından bilinip kullanılan ilk metallere biridir. ABD Jeolojik Araştırmasına göre, bakır dünyada demirden ve alüminyumdan sonra en fazla tüketilen sanayi metali olarak yerini almaktadır. Bakırın yaklaşık dörtte üçü ile elektrik telleri, telekomünikasyon kabloları ve elektronikler yapılmaktadır (Flanagan, 2016). Bakır, elektronik ve elektrik uygulamaları, ısı eşanjörleri, motorlar, bina inşaatı ve çatı kaplamaları, kimya ve deniz donanımları, pişirme kapları, odun koruyucuları gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılır. Bunun dışında boyalarda kirlenme önleyici maddeler ve hayvancılıkta çok az miktarda besin maddesi olarak kullanılmaktadır. Bakır elektronik uygulamalarda büyük bir rol oynamaktadır ve bolluğu ve düşük fiyat etiketi yüzünden araştırmacılar, metali giderek artan sayıdaki en yeni cihazlara entegre etmek için çalışmaktadırlar. Avustralya'daki Monash Üniversitesi'ndeki kimya mühendisliği profesörü Wenlong Cheng, bakırın fütüristik elektronik kağıt, giyilebilir biyosensör ve diğer "yumuşak" elektronikler üretmesine yardımcı olabileceğini bildirmiştir. Cheng ve meslektaşları, gözenekli, çok hafif ve kendi başlarına ayağa kalkacak kadar güçlü bir "aerojel monolit" oluşturmak için bakır nanotelleri kullandılar. Geçmişte bu aerojel monolitleri altın veya gümüşten yapılmıştır, ancak bakır daha ekonomik bir seçenektir. Araştırmacılar, bakır nanotellerin az miktarda poli (vinil alkol) ya da PVA ile karıştırılmasıyla, bir çeşit dilimlenebilir, şekillendirilebilir kauçuk haline dönüşebilen aerojel monolitleri oluşturmuşlardır. Bununla birlikte, bu lastik elektrik iletmektedir. Araştırmacılar bulgularını ACS Nano dergisinde bildirdiler. Cheng ve ekibi bakır aerojel monolitler dışında tansiyon ve vücut sıcaklık sensörleri yaparak

bakırın insan sağlığını iyileştirmesine yardımcı olabileceği başka bir yol için çalışmaktadırlar (Anonymous, 2014).

2.6. Besinlerde Bakır Tayininin nemi

Besin alanıyla ilişkili olan bakır tayinleri çeşitli yiyecek, baharat ve bitki örneklerinde, bira, likör (damıtılmış), süt, çay, şarap gibi içeceklerde yapılmaktadır (Sochet, 2013). Bitkisel kütle, kuru maddenin bir kilogram başına 3-15 mg bakır içerir (Kulman, 1968). En çok da organ etleri (r: karaciğer), kabuklu deniz ürünleri olan istiridye ve istakoz, kaju, pekmez, kakao, fındık, fıstık ve bademlerde ve deniz ürünlerinin çoğunda bulunmaktadır (Sochet vd, 2013). Buğday kepeği, tahıl ürünleri ve maya bakır bakımından oldukça zengindir (Memmedov, 2008). Buğday kepeğinin bir kilogramında yaklaşık 160 mg bakır bulunur (Kulman, 1968). Bitkilerin yetiştiği topraklardaki mineral miktarları değişkenlik gösterdiğinden, bitkilerdeki bakır miktarı da değişebilir. Bakır için belirlenen günlük alım miktarı, bakır eksikliğini önlemek için baz alınmıştır (Ursel, 2001). Bakır birikimi Wilson hastalığı, hint ocuk sirozu gibi ağır hastalıklara, bakır eksikliği ise Menke's gibi hastalıklara sebep olduğu için gıdalarda ve suda bakır tayini önem arz etmektedir

2.7. İlaçlarda Bakır Tayininin nemi

Günümüzde farklı nedenlerle birçok ilaç kullanılmaktadır. İmalat sırasında ilaçların etkili olan kısımlarının miktarlarının doğru olarak tayini kullanım açısından çok önemlidir. Gerekli etken madde içermeyen ilaçlar gereken yararı göstermemektedir. Fazla etken madde içeren ilaçlar ise birçok zararlı yan etkilere neden olmaktadır. Bu gibi sebeplerden ilaç tayinini yapmak bilimsel olarak da önemlidir (Küçükkolbaşı, 2004).

2.8. Analitik Yöntem Seçiminde Dikkate Alınması Gereken zellikler

Analitik yöntem seçiminde dikkate alınan özellikler duyarlık, kesinlik veya tekrarlanabilirlik, doğruluk, seçicilik, gözlenebilme sınırı, çalışma aralığı, analiz süresi, kolaylık, analiz maliyeti, donanım maliyeti ve araç gereç bulunabilirliğidir. Aynı zamanda analitik yöntemlerin evre dostu/çevreci olması önem kazanmış olup bu özellik de analiz yöntemini iyileştiren özellikler sırasında grlmektedir. Çevreye zarar veren maddelerin bir analiz yönteminde olmaması artık aranan bir durum

haline gelmiştir. Organik çözücülerin hem buharlaşmaları nedeniyle atmosferde, hem de atıkların suya karışmaları nedeniyle sularda kirlilik yapması bu organik çözücülerin kullanılmasının minimuma indirilmesini gerektirmektedir. Çevre dostu kimyasal yöntemlere yeşil kimya da denilir.

Duyarlılığı yüksek spektroskopik yöntemlerde elde edilen pikin şiddetinin daha fazla olması gerekir. Bu yolla daha yüksek absorplama katsayısı (ϵ) veya daha düşük gözlenebilme sınırı elde edilir. Elde edilen pikin seçiciliği dar olmasıyla mümkündür. Böylece örnekteki diğer türlerin absorpsiyon bandlarıyla çakışmaz veya çakışma olasılığı düşer.

Analitik yöntemlerde her zaman tercih edilen durum ölçümün doğrudan sulu ortamda yapılmasıdır. Ancak bu ortam seçicilik ve duyarlık taleplerini karşılayamamaktadır. Bu sebep analizcileri sıvı-sıvı ekstraksiyonuna yöneltmiştir. Metal kompleksleri genellikle suda çözünmedikleri için organik çözücülerde çözünmesi sağlanır ve farklı pH'larda yapılan ayırmalarla istenmeyen diğer türlerin girişimi engellenmiş olur.

2.9. UV-Gör Spektrofotometresi

Maddeler üzerine düşürülen ışıklardan bazılarını absorplayabilir. Görünür ve/veya UV ışın kaynağından gelen bir ışın demeti, bir prizma ile bileşen dalga boylarına ayrılır. Her maddenin hangi dalga boylarındaki ışınları absorplayacağı kendi özelliklerine göre değişir. Absorplayacağı ışın (ışık) şiddeti ise madde miktarı ile orantılıdır. Ultraviyole ve görünür ışık (UV-Gör) absorpsiyon spektroskopi herhangi bir ışın (ışık) demetinin bir nümuneden geçtikten veya bir nümune yüzeyinden yansıtıldıktan sonra zayıflatılmasının ölçümüdür. Işık şiddetinin azalması absorplamanın arttığını gösterir. Absorpsiyon ölçümleri tek bir dalga boyunda veya geniş bir spektral aralıkta olabilir. 110-1000 nm'lik bir tam absorpsiyon spektrumunun neredeyse anında görüntülenmesine olanak tanıyan, UV ve spektrumun görünür bölgeleri boyunca tüm dalga boylarının aynı anda algılanmasını sağlayan cihazlara UV ve Görünür Bölge Spektrofotometreleri denir. UV-Gör Spektrofotometre cihazı Şekil 2.1.'de gösterilmiştir. Ultraviyole absorpsiyon spektrumu, bir moleküldeki en üst enerji seviyesindeki elektronun daha yüksek bir enerji seviyesine geçişinden ortaya çıkar (Anonymous, 2014). Molekülde benzer etki yaptığı için UV ve görünür bölge ışınları birleştirilmişlerdir. Organik ve anorganik

moleküller bu bölgedeki ışınları absorplarlar ve iki grup molekülde de ışın absorpsiyonu elektron geçişi ile gerçekleşir. Ancak her ikisinin etkileşim mekanizmaları farklıdır. Organik moleküllerdeki absorpsiyon molekül orbital teorisine göre, anorganik moleküllerdeki absorpsiyon ise kristal alan teorisine göre açıklanır. UV-Gör spektroskopi genel olarak çözeltideki moleküller veya inorganik iyon ve komplekslerin ölçümünde kullanılır. Çoğu molekül UV veya Gör dalga boylarını absorplar. Farklı moleküller farklı dalga boylarını absorplarlar. Bir absorpsiyon spektrumu molekülün yapısını gösteren birçok absorplama bantlarından ibarettir.



Şekil 2.1. UV-Vis Spektrofotometre cihazı

UV-VIS Spektrofotometrenin su ve çevre analizleri, ilaç analizleri, biyokimyasal analizler gibi uygulama alanları vardır.

2.9.1. Bakırın UV-Gör spektrofotometrik yolla tayin yöntemleri

Metal iyonu tayini için en iyi yöntemin atomik absorpsiyon spektrofotometrik (AAS) yöntemi olduğu düşünülür. Ancak bu cihazın pahalı olması rutin analiz yapan laboratuarlarda UV-Gör Spektrofotometrik yöntemin daha tercih edilir hale getirir. Metal iyonlarının geleneksel UV-Gör spektrofotometrik yolla tayinlerinde metal iyonu bir ligantla kompleksleştirilir. Metal tayin yöntemlerinde genellikle sıvı-sıvı ekstraksiyonu yer alır.

2.9.2. UV-VIS spektral analizlerde karşılaşılan genel problemler

- Analit ve/veya onun renkli kompleksinin suda az çözünmesi ki bu durum organik çözücü ekstraksiyonunu gerektirebilir;
- Tayini yapılan analitlerin kararsız olması;
- Spektral örtüşmeden ileri gelen absorplayan ürün ile reaktif arasında düşük seçicilik;
- Nümunenin diğer bileşenlerinden gelen girişimleri;
- Tayini yapılacak analit ve reaktifler arasındaki tepkime hızları.

(Pramaura ve Pelizetti, 2008).

2.10. Lambert-Beer Yasası

Beer'e göre (1852) monokromatik bir ışın demetinin şiddeti çözeltinin konsantrasyonundaki artışla katlanarak azalır.

Absorbans ile derişim arasındaki doğrusal ilişki Lambert-Beer eşitliği ile verilir.

$$I=I_0 10^{-aC} \quad (a=b/2,303) \quad (2.1)$$

denklemleriyle verilir. I_0 çözeltiye gelen ışın şiddeti, a monokromatik ışının dalga boyuna ve çözeltinin türüne bağlı sabittir. C çözeltinin konsantrasyonudur.

Lambert'e göre (1760) ise monokromatik bir ışın demetinin şiddeti çözeltinin derinliği ile logaritmik olarak azalır.

Bu eşitlik logaritmik olarak,

$$I=I_0 10^{-al} \quad (a=b/2,303) \quad (2.2)$$

şeklinde ifade edilir. I çözeltiyi terkeden ışın şiddeti, I_0 gelen ışın şiddeti, a monokromatik ışının dalga boyuna ve çözeltinin türüne bağlı sabittir. l ise çözeltinin derinliğidir.

Bu iki yasa birleştirilerek,

$$I=I_0 10^{-elC} \quad (2.3)$$

şeklinde verilir ve bu kanun Lambert-Beer kanunu olarak bilinir. Bu eşitliğin eksi logaritması alınırsa eşitlik,

$$\log I_0/I = elC \quad (2.4)$$

şeklin alır. $\log I_0/I$ 'ye absorbans denir ve A ile gösterilir (Gündüz, 1990).

Eşitliğin son hali

$$A = \epsilon l C \quad (2.5)$$

şeklinde olur ve bu eşitlik analitik kimya uygulamalarında spektrofotometrenin en önemli denklem bağıntılarından biridir. Araştırmacıların bir kısmı absorbanstan sonra birim yazarlar fakat absorbans birimsizdir (Harris, 2015). ϵ (epsilon) molar absorplama katsayısını gösterir, l ışın yolunun uzunluğudur ve C çözeltinin konsantrasyonudur.

Absorbans değerlerinin 0 ile 1 arasında olması, derişim değerlerinin ise 10^{-3} ile 10^{-5} M olması istenir. Ancak Beer kanunu 10^{-2} - 10^{-7} M aralığında geçerlidir.

Beer kanunlarının gerçek sınırlaması sadece seyreltik çözeltiler için başarıyla uygulanmaktadır. Bu bakımdan sınırlayıcı bir kanun sayılabilir.

Lambert-Beer yasası, absorbans katsayısının ϵ , belirli dalga boyundaki bir maddenin konsantrasyonundan bağımsız olduğunu iddia eden yalnızca seyreltik çözeltiler için ($\leq 0,01$ M) geçerli bir yasadır. (Skoog, 1992; Perkampus, 1992).

Derişik çözeltilerde, çözünen moleküller yakın olmaları nedeniyle birbirlerinden etkilenirler ve özellikleri (molar absorplama da dahil) değişir (Harris, 2015).

Lambert-Beer yasasına göre sıcaklık ve dalga boyu sabittir. Sıcaklık değişirse, çözeltilerin konsantrasyonu, hacmi ve kırılma indeksi de değişebilir (Schwell ve Wachter vd, 2001).

Bir çözeltinin konsantrasyonu değişirse, absorbans eğrisinde de bazı değişiklikler olacaktır. Bu, bir çözünen madde ve bir çözücü arasındaki etkileşimlerle ortaya çıkar (Skoog, 1992).

2.10.1. Absorbansın ölçülmesi

Işın absorbansını ölçmek için kullanılan cihazlara spektrofotometre denir. Maksimum dalga boyunun belirlenmesi için ışın kaynağından gelen bir monokromatörden geçer. Bu monokromatik ışın, (l) ışık yolu kadar nümuneden geçer ve ışın şiddetindeki azalma ölçülür (Harris, 2015).

Genellikle görünür bölge spektroskopisinde sıvı nümune kenarları erimiş silikadan (SiO_2) hazırlanmış cam küvete yerleştirilir. Ancak UV bölgede morötesi

ışınmayı absorpladığı için cam küvet tercih edilmez. Piyasadaki küvetlerin çoğu 1,000 cm ışık yoluna sahiptir.

Tek ışın demetli spektrofotometrelerde, gelen ışının gücünü (P_0) doğrudan ölçmek mümkün değildir. Bunun için, bir tanık reaktif bulunan referans küvetinden geçen ışığı gelen ışının gücü (P_0) olarak kabul ederiz. Daha sonra bu küvet cihazdan çıkartılır. Nümune içeren küvet cihaza yerleştirilir. Nümuneden geçip, dedektöre ulaşan ışımının gücü P kadardır. P_0 ve P görüldükten sonra hesaplama kolaylıkla yapılır.

Çift ışın demetli spektrofotometrelerde ise ışık nümune ve referans küvetlerinden geçmek üzere bölünür.

Herhangi bir absorpsiyon spektrumu kaydedilirken, iki küvette de referans çözeltileri hazırlanır ve temel çizgi spektrumu alınır. Aslında temel çizginin 0 olması beklenir. Fakat çalışılan cihazların çoğunda temel çizgi küçük negatif ve küçük pozitif absorbans değerleri gösterir. Gerçek absorbansı görmek için her dalga boyunda nümune absorbansından temel çizgi absorbansını çıkartmamız gerekir.

Spektrofotometrik analizlerde absorbansın en yüksek olduğu dalga boyu kullanılır. Bunun iki sebebi vardır:

- 1) En fazla duyarlık en yüksek absorbansta elde edilir.
- 2) Görülen eğri tepe noktasında bağıl olarak düzdür. Çalışmalarda absorbansın sabit olması istenir. Eğer monokromatör sapması çok küçükse absorbansta çok az değişim olur. Aynı zamanda geçirgenlik bandının genişliği çok az değiştiğinde de absorbansta çok az değişim olur.

Piyasaya sunulan yeni spektrofotometreler $A \approx 0,3-2$ absorbans değerlerinde tekrarlanabilir sonuçlar verirler.

Her zaman iyi sonuçlar görebilmek için küvetlerin tozdan korunması gerekir. Küvetlerin tozlanması ışığın saçılmasına neden olur. Küvet temizliğine dikkat edilmeli, küvetlerin yüzeyinde parmak izinin kalmaması için yumuşak peçetelerle tutumalı ve silinmelidir.

Nümune ile karşılaştırma küvetleri arasındaki çok küçük uyumsuzluk bile sistematik hataya yol açabilir (Harris, 2015).

2.11. Job's Yöntemi (Sürekli Değişme Yöntemi)

Spektrofotometrik ölçümlerle ışığı absorplayan bir geçiş metali iyonu kompleksindeki, metal/ligand oranı belirlenebilir.

Job's yöntemi ile metal/ligand oranının belirlenmesi:

Koordinasyon kimyası genellikle, çözeltide oluşan kompleksleşme reaksiyonlarına dayanır. İki bileşikten (örneğin; A ve B'den) oluşan bir kompleks için iyi bir çözücü ve iyi bir absorpsiyon maksimumu bulunursa B/A oranı yani kompleksin bileşimi "Job's Yöntemi" ile belirlenebilir. Yöntem;

$$C + nB = CB_n \quad (2.6)$$

denge denklemindeki n'in tayini ile ilgilidir.

Ligand konsantrasyonu ile (C_L) metal iyonu konsantrasyonunun (C_M) toplamının sabit tutulup bunların yalnız oranlarının değiştirildiği kompleks çözeltiler hazırlanır. Daha sonra absorpsiyonları ölçülür. Mol kesrine karşı absorbanslar grafiğe geçirilir. En yüksek absorbans, baskın olan kompleksin stokiometrisine karşılık gelen bileşikte gözlenir (Harris, 2015).

Job's yöntemi uygulanırken gözardı edilmemesi gereken bazı noktalar vardır:

- 1) Kompleks Beer yasasına uygun olmalıdır.
- 2) Eger uygunsa, stabil iyonik şiddet ve pH kullanılmalıdır.
- 3) Birden çok dalga boyunda okutulmalıdır.
- 4) A+B'nin farklı toplam konsantrasyonlarında deneyler yapılmalıdır (Harris, 2015).

2.12. Metal İyonlarının Analizlerinde Karşılaşılan Temel Problemler ve

Çözümleri

- Eser ağır metal konsantrasyonunun direkt tayinin yapılamayacak kadar küçük olması. Bu problemi ortadan kaldırıp metodun tayin kapasitesini yükseltmek için, eser ağır metal derişiminin artırılması gerekir.
- Çok küçük miktarlardaki başlangıç örneğindeki eser elementlerin analizini yapmak çok zordur. Bu gibi durumlarda analizleri kolaylaştırmak için ortamdan gelebilecek girişimler giderilerek yöntemin duyarlılığı artırılabilir.

- Büyük nümune miktarları ile çalışıldığı zaman eser elementin ayrılması zorlaşır. Böyle bir problemle karşılaşıldığı zaman örneğin homojen olmayışından gelebilecek hatalar önlenir.

Eser elementlerin aletsel tayinlerinde gözlenebilir bir sinyalin belirlenmesi için eser element derişimlerinin tayin sınırının üstünde olması gerekmektedir. Birçok durumda eser elementin içinde bulunduğu ortam, tayin için istenmeyen etkiler yapar. Bu gibi ortamlarda gereken duyarlık, kesinlik ve doğrulukla sonuç alınması mümkün değildir. Eser analizde örnek alma aşamasında eser analiz problemi başlar. Katılar, genelde homojen olmayan eser element dağılımı gösterebilir. Böyle durumlarda örnek alma önemli bir problem oluşturabilir. Uygun örnek alındıktan sonra, tayinde kullanılacak aletsel tekniğin tayin sınırındaki sınırlamalar başka bir problemi oluşturur. Eğer eser derişimi tayin sınırının üstünde olmazsa gözlenebilir bir sinyal elde edilemez. Böyle durumlarda ayırma ve zenginleştirme işlemleri uygulanır (Tokalıoğlu, 1997; Çetin, 2006).

2.13. Metal - Şelat Komplekslerinin UV-VIS Spektroskopisi ile Analizi

Metal iyonlarının analizleri için en çok kullanılan spektrofotometrik yöntemler metalin, şelatlaşma indikatörü olan uygun ligantlarla kompleksleştirilmesi ile yapılır. Eğer enstrümental koşullar doğru seçilirse metal şelatları absorbandsının metal iyonu derişimiyle doğru orantılılığı elde edilebilir. Kompleksleşmeye dayalı bu spektral yöntemlerle ilgili karşılaşılan tipik problemler spesifik olmama ve düşük duyarlılık ve oluşan şelatların bazılarının suda az çözünmeleridir.

2.14. Schiff Bazları

Schiff bazları, son 150 yıldır esnek koordinasyon modları ve çoklu metal koordinasyon davranışları nedeniyle araştırmacıların önemli derecede dikkatini çekmiştir (Yamada, 1999). Schiff bazları aldehit ve ketonlarla primer aminlerin reaksiyonundan oluşan ürünleridir. Schiff bazları tarafından desteklenen komplekslerin, kataliz, manyetizma ve farmakoloji uygulamaları için belirli avantajları olduğu kanıtlanmıştır (Liu XL vd, 2007; Agrawal R vd, 2011; Ungur L vd, 2013). Schiff-baz metal komplekslerinin sentezi, manyetik ve biyolojik davranışları üzerine araştırmalar halen devam etmektedir. Bununla birlikte, literatürde termodinamik özellikleri hakkında nispeten daha az rapor bulunmaktadır.

Schiff bazlı ligandları içeren Cu(II) komplekslerinin son yıllarda ilgi çekici bir konu haline geldiğinden bahsetmek de önemlidir, buna sebep koordinasyon kimyası ve biyolojik sistemler alanlarındaki ilginç özelliklerinden kaynaklanmaktadır (Patel MN vd, 2013; Wilson TD vd 2013; Ghosh K. vd, 2013). Schiff bazları boya endüstrisinde, ilaç ve parfüm endüstrisinde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.15. Akış Enjeksiyon Analizi (FIA)

Son 50 yılda analitik kimyadaki en önemli gelişme, analizci müdahalesini minimuma indirerek, analitik verileri otomatik olarak analiz eden sistemlerden kullanılmaya başlanması oldu. Otomatikleştirilmiş analitik sistemlerin tekrarlanabilirliği ve doğruluğu yüksek ve uzun sürelidir. Akış esaslı teknikler akış enjeksiyon analizi, hava bölmeli, sürekli akışlı ve sıralı enjeksiyonlu olmak üzere dört teknikten oluşur. FIA ilk kez 1974 yılında Ruzicka ve Hansen tarafından Danimarka'da açılan bir patentte tanımlandı. Yöntemin kapsamı, seri tahlillerin otomasyonu için bir araçtan, spektroskopik ve elektrokimyasal araçların performansını artırmak için aranan bir yöntem haline gelmiştir (Anonymous). Akış enjeksiyon analiz sistemi (FIA), çokyönlülük ve yüksek hassasiyet gibi özellikleri ile kendini kanıtlamayı başarmıştır (Hsiang vd, 2003). Aynı zamanda hız, çözelti enjeksiyonu otomatikliği ve düşük maliyeti ile de kullanım kolaylığı sağlamaktadır (Harris, 2015). En son versiyon olan Programlanabilir Akış Enjeksiyonu, analitik okumayı optimize etmek amacıyla farklı akış oranlarını kullanırken, geleneksel FIA metodolojisi olan Akış Enjeksiyonu (FI) sürekli akış üzerine kurulmuştur (Anonymous).

FIA, fizikokimyasal özellikleri ile direkt tayin edilebilecek nünunelerin enstrümental analizleri için farklı olanaklar sunan, sürekli ayırma prosödürleri için bir araç olarak geliştirilmiştir (Valcárcel ve Castro, 1990). Cihaza verilen nümune hacmi mikrolitrenin sadece onda biri kadardır ve çoğunlukla analitik sinyal olarak pik alanı değil de pik yüksekliği öneme sahiptir (Harris, 2015).

Geleneksel Akış Enjeksiyon tekniği, sürekli bir akış hızında sürekli olarak hareket eden bir taşıyıcı çözeltiye numune çözelti enjeksiyonu üzerine kuruludur (Anonymous). Akış devam ederken başka reaktifler de eklenilebilir. Taşıyıcı akım, analiz edilen türün reaktörden detektör içine taşınmasını sağlar. Taşınma sırasında örnek bölgesi genişler. Bir ürün oluşumu için detektörün cevap vereceği reaktif ile reaksiyona girer (Harris, 2015).

Analitik doğruluk için tekrarlanabilirlik önemlidir. Detektöre gelen nümunenin derişimi nümune hacmi, akış hızı, reaksiyon hızı, sıcaklık gibi parametrelere bağlıdır (Harris, 2015).

Deneyisel çalışma aşağıdaki aşamaları içermektedir:

- 1) Numune enjeksiyonu, analit çözeltisinin kesin bir hacminin akışkan bir reaktif akışına ölçülmesi için tasarlanmıştır.
- 2) Örnek bölgesi akış aşağı doğru hareket ettikçe, dağılma işlemi, numuneyi bir reaksiyon ürünü oluşturan reaktif ile karıştırır.
- 3) Reaksiyon karışımı detektörden akarak bir analitik okuma elde eder. Analiz edilecek tüm standartlar ve numuneler aynen aynı şekilde işlendiğinden, kalibrasyon eğrisi, denenmesi gereken bilinmeyen numuneler için geçerlidir.

2.16. Numune Hazırlama Yöntemleri

Örneklerdeki organik maddelerin yüksek sıcaklıklarda yakılması sonucu elde edilen inorganik maddeler kül olarak tanımlanır. Analiz edilen örneklerin içerdiği kül miktarı ve bu külün bileşimi her örnekte farklıdır. Taze meyvelerde kül oranı % 0,2-0,9, kurutulmuş meyvelerde % 3,5, kuru baklagillerde % 4, kırmızı ette % 1, unda % 0,5, balıkta % 1,3 civarındadır.

Kül analizleri farklı amaçlarla yapılmaktadır. Şeker ve buğday unu gibi gıdaların ne kadar rafine olduğunu belirlemek için toplam kül miktarı bir indeks olarak kullanılmaktadır. Reçel, marmelat ve nektarlarda bulunan meyve oranını belirlemek için kül miktarından yararlanılmaktadır. Meyve sularına su eklenip eklenmediğinden emin olmak için kül miktarından yararlanılmaktadır.

Temel olarak iki yöntemle kül analizi yapılmaktadır: yaş yakma ve kuru yakma.

2.16.1. Yaş yakma yöntemi

Yaş yakma yöntemi makro ve mikro element, ağır metal analizleri için yapılır. Tayini yapılacak nümune, kuvvetli asit ve oksidanlarla okside edilerek organik bileşiklerden kurtarılır. Yaş yakma yönteminde organik nümunenin yakılması için nümuneyi sıvı ortamda erlenmayer içerisine alınır ve çeker ocak içinde “hot plate” üzerinde yakılır. Yaş yakmada genellikle nitrik asit (HNO_3), perklorik asit (HClO_4),

sülfürik asit (H_2SO_4) gibi çeşitli asit ve asit karışımları kullanılmaktadır (Anonymous).

Yakma zamanı erlenmayer hafifce çalkalanarak yerleri değiştirilir. Yakma erlenmayerin içindeki sıvı bitince durdurulur, soğutulduktan sonra üzerine uygun olarak asit ilave edilerek çözünülür (Anonymous).

2.16.2. Kuru yakma yöntemi

Kuru yakmada kurutulmuş ve öğütülmüş numunelerden alınarak porselen krozeeye alınır. Kül fırınına konularak önce düşük sıcaklıkta, sonra yavaş yavaş sıcaklık artırılarak $500-550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye yükseltilir. $500-550\text{ }^{\circ}\text{C}$ iyi bir kül elde etmek için uygun sıcaklıktır. Yaklaşık 2-2,5 saat kadar numuneler yakılır. Yakılan numune gri ve ya griye yakın renk aldığı anda işlem bitirilir (Anonymous).

2.17. Bakır Tayininde Kullanılan Reaktifler ve Bakır Bileşiklerinin

Uygulamaları

Literatürde bakırın spektrofotometrik yolla tayini ile ilgili birçok kaynak bulunmaktadır.

Cemalettin UYAN ve Yusuf ALTUN'ın 2012 yılında yapmış oldukları “Sodyumdodesilsülfat Miseli Ortamında 8-hidroksikinolin ile Kompleksleştirme Yoluyla Bakırın UV-VIS Spektrofotometrik Tayini” adlı çalışmada bakır tayini için bir UV-VIS spektrofotometrik yöntem önerilmektedir. Önerilen yöntemde sodyumdodesilsülfat (SDS) miseli ortamında 8-hidroksikinolin (oksin) ile kompleksleşmesinden yararlanılmıştır. Kompleks 399 nm dalga boyunda absorpsiyon ölçümü göstermiştir. Yöntemin pH 5,3 ve 399 nm dalga boyunda molar absorpsiyon katsayısının $3,4 \times 10^3\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$, gözlenebilirlik sınırının $0,2\text{ }\mu\text{g/mL}$, çalışma aralığının $0,8-6\text{ }\mu\text{g/mL}$ olduğu görülmüştür. Yöntem, pirinç alaşımı örneğinde bakır tayini için uygulanmıştır ve % 2,9 ve daha iyi bağıl standart sapma değerleri elde edilmiştir. Yöntemin doğruluğu önce standart ekleme yöntemi ile belirlenmiş ve % 99 geri kazanım elde edilmiştir. Sonra AAS ile karşılaştırma yöntemiyle % 94 geri kazanım görülmüştür.

Yusuf Altun'nın 2011 yılında “Bakırın Misel Destekli Ortamda UV-VIS Spektrometrik Yolla Analizi İçin Kompleksleştirici Olarak Oksin Kullanılması” adlı

çalışmasında yine pirinç alaşımında bakır tayini için bir UV-VIS spektrofotometrik yöntem önerilmektedir. Geliştirilen yöntem, sodyumdodesilsülfat (SDS) miseli ortamında 8-hidroksikinolin (oksin) ile kompleks oluşturmuş ve 399 nm dalga boyunda absorpsiyon ölçümü vermiştir. Yöntemin pH 5,3 ve 399 nm dalga boyunda molar absorpsiyon katsayısı $3,4 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ’dir. Gözlenebilirlik sınırı 0,2 µg/mL ve çalışma aralığı 0,8-6 µg/mL’dir. Bakır tayini için pirinç alaşımı örneğine uygulandığında, bağıl standart sapma % 1,6 olarak bulunmuştur. Yöntemin doğruluğu önce standart ekleme ile belirlenmiş ve % 94’ün üzerinde geri kazanım görülmüştür. Daha sonra AAS ile karşılaştırma yöntemiyle de % 94’ün üzerinde geri kazanım değeri görülmüştür.

Halide Şahin’in “Schiff bazları kullanarak bazı metal iyonlarının spektrofotometrik ve spektrofotometrik yöntemle tayini” adlı çalışmasında eser miktarda bakır tayini için yöntem geliştirilmiştir. 2006 yılında yapılan bu çalışmada bakırın 2-hidroksinaftalin-1-karbaldehidin (NANAL) ile NANAL-Cu kompleksi oluşturulmuştur. Tayin edilebilecek minimum bakır konsantrasyonu 0,635 ppm olarak bulundu.

Chrome azurol S ile bakır tayini için alternatif bir kinetik yöntem önerildi. 520 nm’de maksimum absorpsiyon yapan CAS-Cu(II) kompleksinin kompleksleşme reaksiyonu 25°C’de pH 5’de % 50 alkol-su ortamında tespit edildi. Arrhenius denkleminde aktivasyon enerjisi hesaplandı. Bakırın 2,54-6,35 ppb aralığında tayin edilebileceği tespit edildi.

2011 yılında Esin Kondakçı’nın yapmış olduğu “Polifenolik bileşiklerinde pro-oksidan aktivitelerinin ölçümü için yeni bir spektrofotometrik yöntem geliştirilmesi” adlı çalışmasında yumurta akı proteinleri ortamında modifiye CUPRAC yönteminin polifenolik bileşiklere uygulanması ile bu bileşiklerin pro-oksidan aktiviteleri belirlenmiştir. Ortamdaki serbest Cu(II) iyonlarının polifenolik bileşikler tarafından Cu(I)’e indirgenerek proteine bağlanması ve inkübasyon ürününe neokuproin (Nc)-amonyum asetat (NH_4Ac) karışımı ilave edilerek Cu(I)-Nc kelatının oluşturulmasıdır. Oluşan kelatın 450 nm’de maksimum absorpsiyon yapmasından faydalanılarak polifenolik bileşiklerin pro-oksidan aktiviteleri tayin edilmiştir. Gerçek örnek olarak nane, ada çayı, mercanköşk ve yeşil çay bitkileri ile kullanılmıştır. 5×10^{-4} - 10^{-4} M’lık karışım çözeltilerinin ölçülen ve beklenen pro-oksidan aktivitelerinin daha uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

Mustafa Yaman'ın 2007 yılında yaptığı “Schiff bazı ile bazı metallerin oluşturduğu komplekslerin özelliklerinin spektrofotometrik ve spektrofluorometrik yöntemle incelenmesi” adlı çalışmasında eser miktardaki bakır tayini yapılmıştır. Bakırın N,N'-Etilen-bis(salisilidenimin) (AS) ile kompleksi oluşturularak, AS-Cu kompleksi oluşturulmuş ve tayin edilebilecek minimum bakır derişiminin 0,635 ppm olduğu tespit edilmiştir.

Rekha A. Nalawade ve arkadaşlarının 2015 yılında yapmış olduğu “Hassas kromojenik reaktif N'',N'''-bis[(E)-(4-fluorofenil)metiliden]tiokarbonhidrazid kullanılarak bakırın(II) hızlı, sinerjik özümleme spektrofotometrik tayini” adlı çalışmalarında yeni sentezlenmiş kromojenik reaktif olan N'',N'''-bis[(E)-(4-fluorophenyl)methylidene]thiocarbonhidrazide[bis(4-fluoroPM)TCH] kullanılarak bakır(II)'in tayini için hızlı ve basit bir spektrofotometrik yöntem geliştirmiştir. Cu(II)-[bis (4-fluoroPM)TCH]-Py kompleksi için Beer yasası 2.0 ila 14 µg mL⁻¹ konsantrasyon aralığında uygulanmıştır. Cu(II)-bis(4-fluoroPM)TCH]-Py kompleksi için Molar absorptivite ve Sandell'in duyarlılık değerleri sırasıyla 0.42545x10⁵ ve 0.0014 µg/cm²'dir. Geliştirilen yöntemin seçiciliği, çeşitli yabancı iyonların mevcudiyetinde kontrol edilmiştir. Geliştirilen yöntem, n = 10 için % 0,13'lük standart sapma (R.S.D.) göstermiştir. Cu(II)-[bis(4-fluoroPM)TCH]-Py kompleksinin bileşimi, Job's yöntemi, mol oranı yöntemi ve eğim oranı yöntemi gibi bilinen yöntemlerle belirlenmiştir. pH, reaktif konsantrasyonu, sinerjik konsantrasyon, çözücü vb. kompleksleşme derecesini etkileyen çeşitli faktörler incelenmiştir. Yöntemin doğruluğu ve güvenilirliği AAS tarafından doğrulanmıştır. Bu yöntemin basit, hızlı ve tekrarlanabilir olduğu gözlenmiştir.

Sinan Nohut ve arkadaşlarının 1991 yılında yapmış olduğu “Cu(II)'nin S,S'-bis (2-aminofenil) oksalat ile ekstraksiyonu ve spektrofotometrik olarak tayini” adlı çalışmalarında bakırın ekstrakt spektrofotometrik tayini için yeni bir seçici reaktif olan S,S'-bis(2-aminofenil) oksalat (H₂L) hazırlanarak ligand H₂L'nin metanolde Cu(II) ile 1:1 kompleks oluşturmasına dayanır. Absorpsiyon değerinden hesaplanan kompleksin molar absorpsiyon gücü 504 nm'de 5365 M⁻¹ cm⁻¹ olarak bulunmuştur. Maksimum absorbansın dalga boyu 504 nm; tayin sınırı 111,5 µg ml⁻¹, molar absorpsiyonu 5365 M⁻¹cm⁻¹ olarak tespit edilmiştir. Supradyn, Vi-mineral ve Unicap terapötik tabletler gibi farmasötik numunelerde; pirinç, buğday unu, lahana ve muz

gibi gıda maddelerinde; biyolojik (çay, fındık) ve çevresel numunelerde Cu(II) mevcut yöntemle incelenmiştir.

Ayman A. Gouda ve arkadaşlarının 2014 yılında “Yiyecek, su ve biyolojik örneklerde az miktarda bakırın bulut-nokta ekstraksiyonu, ön konsantrasyonu ve spektrofotometrik belirlenmesi” çalışmalarında gıda, su ve biyolojik örneklerde Cu(II) iyonunun ön konsantrasyonu ve tayini için yeni, basit ve hassas bir bulut noktası çıkarma prosedürü sunulmuştur. Analit, yeni bir kompleks yapıcı reaktif olarak yeni sentezlenmiş reaktif olan 2-amino-4-(m-tolilazo) piridin-3-ol (ATAP) ve yüzey aktif madde olarak Triton X-114 ile kompleks hale getirildi. Bakır içerikleri λ_{max} 608 nm'de spektrofotometri ile ölçülmüştür. Doğrusallık, 4,0-115 ng mL⁻¹ Cu(II) iyonu aralığında tespit edilmiştir. Yöntemin saptama ve miktar sınırları sırasıyla 1,20 ve 3,94 ng mL⁻¹ Cu(II) iyonudur. Yöntem, gıda, su ve biyolojik numunelerde (0,5-5,0) $\times 10^{-5}$ M Cu²⁺ aralığında bakır tayini için uygulanmıştır.

Li Yuan ve arkadaşlarının 2008 yılında yapmış oldukları “Bakır(II)'nin bromosülfonazo III ile yeni bir spektrofotometrik yöntemle tayini” adlı çalışmalarında heksametilenetetramin-hidroklorik tampon çözeltisinde Cu(II) ve bromosülfonazo III (Br-SAZIII) içeren yeni bir kromojenik reaksiyon araştırılmıştır. Sonuçlar, Cu(II) ve bromosülfonazo III'ün mavi bir kompleksinin 1:1'lik bir molar oranda oluştuğunu gösterdi. Görünür molar absorpsiyon hızı $3,3 \times 10^5$ Lmol⁻¹cm⁻¹ ve maksimum absorpsiyon piki 616,8 nm görüldü. Önerilen prosedür, $7,03 \times 10^{-4}$ µg/mL (n=20) tayin sınırı (3σ) ile 0-1.024 µg/mL konsantrasyon aralığında Cu(II)'nin kantitatif tayini için kullanılmıştır. Bağlı standart sapmalar (RSD)% 0.56-4.68'dir. Optimize koşullar altında, sebzede ve çaydaki toplam bakır miktarı başarıyla tespit edilmiştir.

Pei Liang ve arkadaşlarının 2010 yılında yapmış oldukları “Kompleksleştirici reagent olarak amino asidi kullanarak gıda ve su numunelerinde bakırın bulut noktası ekstraksiyonu ön konsantrasyonu ve spektrofotometrik tayini” çalışmalarında eser bakır tayini için yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Yöntemde, kompleksleştirici madde olarak amino asit (izolösin) kullanılmış ve yüzey aktif madde olarak Triton X-100 seçilmiştir. Kalibrasyon grafiği, 10-1000 µg L⁻¹ aralığında doğrusal olduğu, 25 mL numunenin ön konsantrasyonu, 22 artış faktörü ve 5 µg L⁻¹ tayin limiti verdiği görülmüştür. Yöntem, gıda ve su örneklerinde bakırın tayin edilmesine başarıyla uygulanmıştır.

Dayou Fu ve Dong Yuan'ın 2007 yılında “Thiomichlersketone ile su numunelerinde eser bakırın spektrofotometrik olarak tayini” çalışmalarında su numunelerinde eser bakır tayini için basit ve hassas bir spektrofotometrik yöntem önermişlerdir. pH 4.6 HAc-NaAc tampon çözeltisi ve sürfaktan polietilen oktil fenil eter (OP) ortamında, bakır, kararlı bir 1:4 kompleksi oluşturmak üzere tiyomihlersketon (TMK) ile tepkimeye girmiştir. Cu(II)-TMK-OP kompleksi, $5,7 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ molar absorpsiyon değeri ile 500 nm'de maksimum absorbans göstermiştir. 0-15 µg/25 ml aralığındaki bakır konsantrasyonları için Beer yasası uygulanmıştır. Bakırın ortalama geri kazanım oranı % 95,8 ile % 106 arasında değiştiği bulunmuştur. Yöntem, farklı su numunelerinde eser Cu(II) tayini için tatmin edici sonuçlarla uygulanmıştır.

Ömer Dalman ve arkadaşlarının 2002 yılında yapmış oldukları “Farmasötik ve biyolojik numunelerde 3-{2-[2-(2-hidroksiimino-1-metil-propilidenamino)-(etilamino)-etil-imino]-butan-2-on oksim ile bakırın spektrofotometrik tayini” çalışmalarında 3-{2-[2-(2-hidroksiimino-1-metil-propilidenamino)-etilamino]-etil-imino}-butan-2-on oksim (H2mdo), Cu(II) ile tepkimeye girerek oda sıcaklığında alkalın ortamda oldukça kararlı bir 1:1 kompleks oluşturmuştur. Kompleks, $0,16 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ molar absorpsiyon katsayısı ile 570 nm'de maksimum absorpsiyon sağlanmıştır. Bakır tayini için (LOD)=0.19 mg L⁻¹, doğrusal çalışma aralığı 0.2-225 mg L⁻¹dir. Yöntem, birçok yabancı maddeye duyarlıdır ve kullanılan tüm reaktifler bu koşullar altında dengelidir. Farmasötik ve biyolojik numunelerde bakır tayini için yöntemin uygulanması kolaydır.

Bu çalışmada, spektrofotometri ile Cu(II) tayini için N,N'-o-fenilen-bis(3-metoksisalisilidenimin) (H₂IF) kullanıldı. Eser miktarda bakır tayini için, doğruluğu, kesinliği, güvenilirliği ve seçiciliği yüksek olan spektrofotometrik bir yöntem geliştirilmesi amacıyla yapıldı. Bu reaktif, selektif spektrofotometrik reaktiflerden biri arasında kolaylıkla önerilebilir ve sulu ortamda Cu(II) 'nin hızlı, seçici ve hassas algılanması için potansiyel bir uygulamaya sahiptir. Geliştirilen yöntem basittir ve 420 nm'lik bir dalga boyundaki kompleksin emilim yoğunluğunu ölçerek Cu(II)'ni oldukça doğru bir şekilde tespit etmenize izin verir. Geliştirilen metodoloji, gıda malzemeleri ve farmasötik numuneler gibi kompleks numunelerde bakır(II) tayininde uygulanmıştır.

3.MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasallar

SIGMA ALDRICH: metanol, etanol, sodyum asetat, bakır nitrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$)

MERCK: perklorik asit

EMPLURA: nitrik asit, asetik asit

EMSURE: hidroklorik asit, amonyum klorid,

J.T. BAKER: etanol

MBH Analytical Ltd: C12X3500

LGC Group: SPS-WW2

3.1.2. Kullanılan cihazlar

- 1) Analitik terazi (Avery Berkel VA 304)
- 2) Isıtıcı ve manyetik karıştırıcı (CHILTERN HOTPLATE MAGNETIC STIRRER HS31)
- 3) Etüv (HERAEUS)
- 4) pH metre (HANNA Instruments HI 8521)
- 5) UV-Visible Spektrofotometre (Thermo SCIENTIFIC EVOLUTION ARRAY UV-Visible Spectrophotometer)
- 6) HPLC (DIONEX ultimate 3000)
- 7) Yakma fırını (PROTHERM furnaces)
- 8) AAS (UNICAM 929 AA spectrometer)

3.2. Örnekler

3.2.1. İlaç örnekleri

Eczanelerden alınan Supradyn all day ve Decavit pronatal multi-vitaminleri havanda ezildi ve yakma fırınında 2 saat 400 °C’de yakıldı. Soğuması için desikatöre alındı.

3.2.2. Gıda örnekleri

Buğday unu ve pirinç numuneleri marketden satın alındı. Örnekler havanda ezilerek, bir miktarı 24 saat 90 °C’de etüvde kurutuldu ve soğuması için desikatöre konuldu.

Turp (*Raphanus sativus*), sarımsak (*Allium sativum*), zencefil (*Zingiber officinale*) ve patates (*Solanum tuberosum*) marketden satın alındı. Örnekler harç haline getirildikten sonra etüvde 2 saat 80 °C’de kurutuldu. Soğuması için desikatöre alındı.

3.2.3. Su örnekleri

Farklı kaynaklardan alınan su numuneleri, Millipore'dan (Milford MA) 0.45 m'lik bir filtreden süzüldü. Ölçüm için hazır hale getirildi.

3.3. Yöntem

3.3.1. Yaş yakma

5 gramlık gıda örnekleri (buğday unu 5,0086; pirinç 5,0100) üzerlerine 26 mL nitrik asit ve 4 mL perklorik asit ilave edildi. Yakma işlemine 25 °C ile başlandı. Yarım saat sonra 100 °C’de işlem devam etdirildi. Kahverengi duman çıkışı gözlemlendi. Balonun dibinde beyaz kalıntı görülene kadar işlem devam etdirildi. Elde edilen kül soğuduktan sonra üzerine 5 mL konsantre HCl ilave edildi, karıştırıldı. Cam pamuğu ile süzme işlemi yapıldı, berrak karışım elde edildi. Karışım üzerine ultra saf su ilave edilerek 100 mL’ye seyreltilti. Hazırlanan çözeltiler koyu renkli cam şişelerde dolapta muhafaza edildi.

Turp, sarımsak, zencefil ve patates örneklerinden 0,5 gram (turp 0,5075 gr; sarımsak 0,5055 gr; zencefil 0,5057 gr; patates 0,5085 gr) alındı. Her nümune üzerine 20 ml kral suyu (nitrik asit 1:3 hidroklorik asit) ilave edildi. Yakma işlemine 50 °C ile başlandı. Yarım saat sonra ısı giderek artan şekilde artırıldı. Balonun dibinde beyaz kalıntı görülene kadar işlem devam etdirildi. Elde edilen kül

soğutuldu. Kül üzerine 7 mL perklorik asit ilave edildi, karıştırıldı. Elde edilen karışım cam pamuğu ile süzüldü, ultra saf su ile 25 mL'ye seyreltilti. Hazırlanan çözeltiler koyu renkli cam şişelerde dolapta muhafaza edildi.

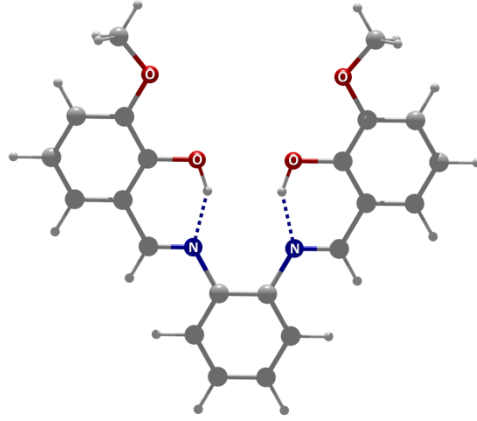
3.3.2. Kuru yakma

Supradyn All Day (1 tablet=1,3587 g) ve Decavit Pronatal (1 tablet=1,5490 g) multi-vitamin örnekleri havanda ezilip, süzgeçten geçirildikten sonra yanması için yakma fırınına verildi. 2 saat 400 °C'de yakıldı. Soğuması için desikatörde bekletildi. Kül örneklerinden 0,2 gram (Supradyn 0,2007 g; Decavit 0,2003 g) alınarak 5 mL HCl ilave edildi. Karışım cam pamuğu ile süzüldü. Ultra saf su ile 100 mL'ye seyreltilti. Hazırlanan çözeltiler koyu renkli cam şişelerde dolapta muhafaza edildi.

3.3.3. N, N'-o-fenilen-bis (3-metoksisalisilidenimin)'in sentezi ve karakterizasyonu

0,305 g (2 mmol) o-vanilin ve 0,108 g (1 mmol) o-fenilendiamin, mutlak metanol içerisinde geri soğutucu altında 30 dakika ısıtılması sonucunda Schiff bazının parlak turuncu renkli çökeleği oluştu.

Karışım soğutulduktan sonra süzüldü ve çökelti soğuk etanol ile yıkandıktan sonra havayla kurutuldu. Verim:% 93. Kullanılan ligantın yapısı Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Anal. Calc. C, 70.20; H, 5.36; N, 7.44. Bulunan: C, 69.21; H, 5.19; N 7.02. İR (KBr, cm⁻¹): 3463 vas (OH); 3058-3011 Numara (CH); 1623 v (C = N); 1490 v (C = C). ¹H-NMR (400 MHz, ppm, CDC13): 13.56 (m, 2H, (H6, O-H) N)) 8.66 (s, 2H, (H5, CH = N); 7.06-7.28 M, 6H, aldehit); 6.80-6.94 (m, 4H, diamin); 3.97 (s, 6H, metil).



Şekil 3.1. Kullanılan ligantın yapısı

3.3.4. Ligant çözeltisinin hazırlanması

Ligant 1×10^{-3} M derişimindeki stok çözeltisinin 0,0376 gram H_2IF 'in tartılarak etanol içerisinde çözünmesi ve 100 mL'ye tamamlanması ile hazırlandı. Çalışma standardı çözeltileri, stok çözeltisinin uygun oranlarda seyreltilmesi ile yapıldı.

3.3.5. Metal çözeltilerinin hazırlanması

Zn(II), Mn(II), Cd(II), Ni(II), Co(II), Pb(II) metal çözeltileri her bir metal tuzunu çözerek $2,5 \times 10^{-4}$ M derişimine seyreltilmesi ile hazırlandı. Metal çözeltileri üzerine ligand ilave edilerek absorpsiyon spektrumları alındı.

3.3.6. Standart bakır çözeltisinin hazırlanması

Standart bakır çözeltisi hazırlamak için 0,1 M (1,208 g) $Cu(NO_3)_2 \times 3H_2O$ saf su içinde çözüldü ve 50 mL'ye saf su ile tamamlandı. Çalışma çözeltileri stok çözeltisinin uygun oranlarda seyreltilmesi ile hazırlandı.

3.3.7. Tampon çözeltinin hazırlanması

Uygun pH aralığını belirlemek için 3,5'den 10'a kadar geniş bir pH aralığı incelendi.

Bazik tampon: 0,1 M 100 mL Amonyum klorür tamponu hazırlamak için, 0,5349 gram amonyum klorür tartılmıştır ve üzerine 90 mL ultra saf su eklenerek çözülmüştür. Çözeltinin pH'ı NaOH (1 M) çözeltisi ile 10.00'a ayarlanmıştır. Daha sonra hacmin 100 mL'ye seyreltilmesi ile hazırlandı.

Asidik tampon: 0,1 M 100 mL asetat tamponu hazırlamak için 1,3608 gram sodyum asetat tartılmıştır. Üzerine 90 mL ultra saf su eklenerek çözünmüştür. Çözeltinin pH'ı asetik asit ilave edilerek 3.50, 4.00 ve 4.50'e ayarlanmıştır ve deiyonize su ile 100 mL'ye seyreltilmiştir.

Asidik ve bazik tamponlar kullanılarak yapılan ölçümlerde en iyi absorbansın asidik ortamda olduğu görüldü.

3.3.8. Spektrofotometrik yöntem

Tez çalışmasında, bakır tayini için geliştirdiğimiz spektrofotometrik yöntemde ligant olarak H₂IF ilk defa kullanılmıştır. Bu yöntemde bakır tayini; Cu(II) iyonlarının H₂IF ile meydana getirdiği kompleksin kararlı olması ve 420 nm'de UV-Gör spektrofotometrede absorbansının ölçülmesi ile gerçekleştirilmiştir.

H₂IF'in hangi metalle kompleks oluşturacağını görmek için $2,5 \times 10^{-4}$ M Zn(II), Mn(II), Cd(II), Ni(II), Co(II), Pb(II), Cu(II) metal çözeltileri hazırlandı. Her 1 mL metal çözeltisi üzerine 1 mL ligand ilave edilerek absorbans ölçümleri yapılmıştır. Blank ölçümünde 1 mL metanol/etanol, 1 mL su karışımı kullanılmıştır.

İlaç ve gıda nümunelerinde bakır tayini yapılmadan önce 5×10^{-5} M derişimli bakır stok çözeltisinden ardışık seyreltmelerle hazırlanan standartların absorbansları ölçülerek yöntemin doğrusal çalışma aralığı belirlenmiştir. Küvet'e 1 mL tampon çözelti, 1 mL bakır çözeltisi ve üzerine 1 mL ligant çözeltisi ilave edilerek karıştırılmıştır ve hemen absorbansı ölçülmüştür. Blank (kör) çözelti olarak 3 mL ultra saf su kullanılmıştır. Hazırlanan farklı derişimlerdeki bakır ve ligant çözeltilerinin, aynı işlem gerçekleştirilerek absorbansları ölçülmüştür.

3.3.9. Akış enjeksiyon analizi uygulamaları

Akış enjeksiyon analizi uygulamalarında kullanılan hareketli fazın bileşimi ve akış hızı optimize edildi.

Geliştirilen spektrofotometrik FIA yöntemi ile stok çözeltiden ardışık seyreltme ile hazırlanan bakır standartlarının ölçümü yapılmıştır. Daha sonra vitamin ve su nümunelerini çözeltileri analiz edilmiştir. Yöntemde akış iki hattan sağlanmıştır, birinci hattan, stok ligant çözeltisinden seyreltilerek hazırlanan 5×10^{-6} M ligant çözeltisi (hareketli faz A) geçirilirken, ikinci hattan ise tampon çözelti

(hareketli faz B) geçirilmiştir. Akış hızı 2 mL/dk olarak belirlenmiştir ve pompanın birinci hattan %65, ikinci hattan %35 oranında çözelti çekmesi sağlanmıştır. FIA sisteminin UV-görünür dedektörü 420 nm dalga boyuna ayarlanmıştır.

Standart bakır ve nümune çözeltilerinin sisteme enjeksiyonu oda koşullarında, manuel olarak gerçekleştirilmiştir.

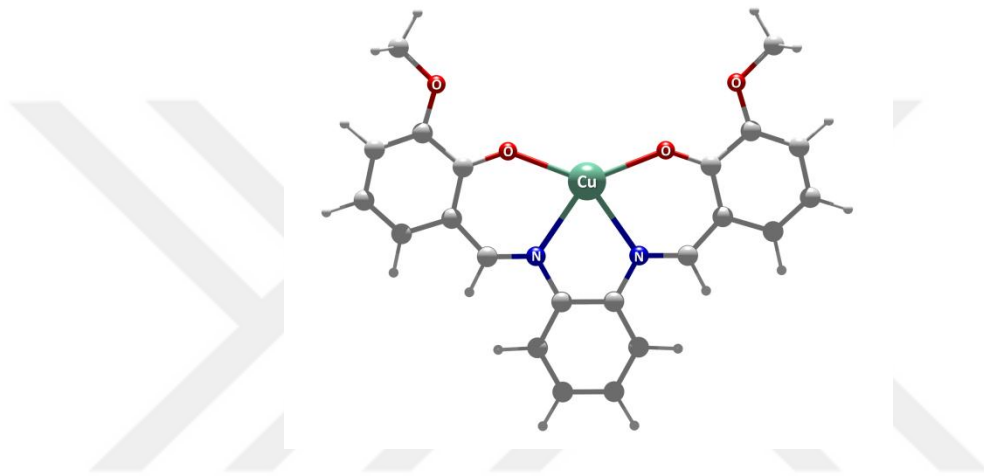


4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Spektrofotometrik Yöntem Bulguları

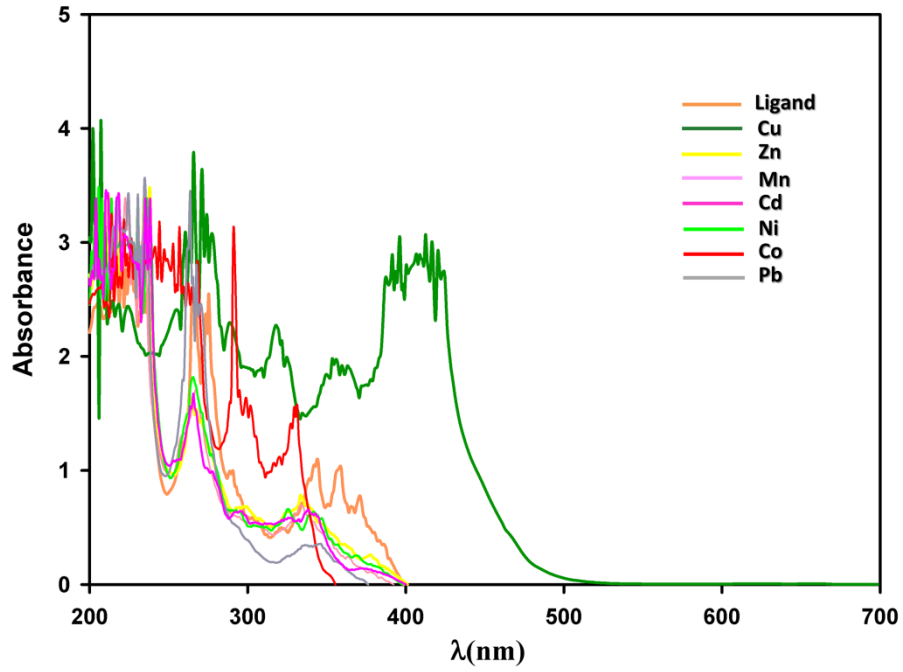
4.1.1. Ligant ve kompleksin spektral özellikleri

H₂IF ligandı, Cu(II) iyonu ile kararlı bir kompleks oluşturur. Kompleks nötrdür, çünkü ligand Cu(II) iyonuna bağlandığında verici hidroksil gruplarında deprotonasyona uğramıştır. Kompleks etanol-su karışımında oldukça çözünürdür. Kompleksin yapısı Şekil 4.1.'de gösterilmektedir.



Şekil 4.1. [Cu-IF] kompleksinin yapısı

Çalışmada kullanılan metal iyonları, kompleks oluşturmak üzere sulu ortamda H₂IF ile reaksiyona girmişlerdir. Serbest ligand ve Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺ ve Cd²⁺ iyonları ile komplekslerinin absorpsiyon spektrumları Şekil 4.2 'de verilmiştir.



Şekil 4.2. Ligandın ve ligand-metal komplekslerinin absorpsiyon spektrumu

H₂IF, 390-800 nm aralığında absorpsiyon göstermez. IF çözeltisine eser miktarda Cu(II) iyonu eklendikten sonra, çözeltinin rengi hemen bir kompleks oluşturarak açık kahverengiye dönüştü. Kompleks 320, 354 ve 420 nm'de üç ayrı absorpsiyon maksimumu gösterdi. Son iki maksimum, diğer iyonların eklenmesiyle de gözlenmez.

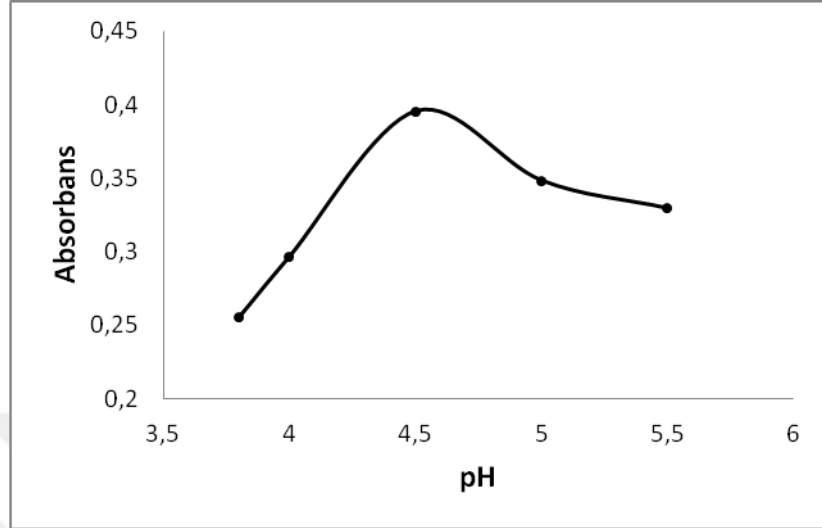
Özellikle 420 nm'de maksimize edilen ve 380-425 nm'de en üst düzeye çıkartılan absorpsiyon bandı, serbest ligand ve diğer iyonların katkı maddeleri ile ilgili absorpsiyonun hiçbiri bu aralıkta gözlenmediğinden Cu(II)'nin belirlenmesini mümkün kıldı. Bu sonuçlar, IF'nin sulu çözeltide Cu(II) iyonuna karşı yüksek bir hassasiyet gösterdiğini açıkça göstermektedir. Bu sonuçlar, aşağıdaki çalışmalar için seçilen 420 nm'de daha yüksek bir hassaslığın elde edilebileceğini göstermektedir.

4.2. Uygun Deney Koşullarının Araştırılması

Çalışılabilir pH aralığı, H₂IF konsantrasyonu, zamanın Cu(II) ve H₂IF arasındaki kompleks oluşum tepkimesine etkisi ve ortak etki eden iyonların Cu(II) analizine etkisi ayrıntılı olarak incelenmiştir.

pH'ın optimizasyonu için pH değerleri 3.00 ila 8.00 aralığında değişen birkaç tampon türü hazırlandı ve kullanıldı. 420 nm'de en yüksek absorbans veren optimum

tampon çözeltisi olarak asetat tamponu kullanıldı. pH değerleri, Şekil 4.3.'de gösterildiği gibi 3.50 ila 5.50 aralığında değiştirildi. Renkli kompleksin maksimum absorpsiyonu için optimum değer için 4.50'lık bir pH seçildi.



Şekil 4.3. pH'nın [Cu-IF] kompleksinin absorpsiyonuna etkisi

H₂IF konsantrasyonunun etkisi, 1×10^{-5} ila 1×10^{-4} M aralığında incelendi. Kromojenik reaktif konsantrasyonunun artırılması, kompleksin absorbansında bir artışa neden oldu. Renkli kompleksin maksimum absorpsiyonu, 5×10^{-5} M H₂IF'e karşılık geldiği bulundu.

Zamanın Cu(II) ve H₂IF arasındaki kompleks oluşum tepkimesine etkisi de araştırılmıştır. Çözelti rengi, H₂IF çözeltisine Cu(II) ilavesinden sonra açık sarıdan açık kahverengiye dönüştü ve sonra kompleksin 420 nm'deki absorbansı maksimuma ulaştı ve zamanla daha fazla artmadı.

Önerilen yöntemin Cu(II) tayini için seçiciliği çeşitli yaygın iyonlarla değerlendirildi. Tolerans limiti, Cu(II) tayininde $\pm\% 5$ absorbans hatasına neden olan miktar olarak alındı. Yaklaşık 1000 kat fazla NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, 400 kat fazla Co²⁺ ve 40 kat fazla Mn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺ fazlalığının Cu(II)'nin belirlenmesinde girişim yapmamıştır. İncelenen numunelerde bulunan inorganik bileşikler için tatmin edici tolerans gözlemlendi.

4.3. Spektroskopik Metodla Kompleks Oluşumunun İncelenmesi

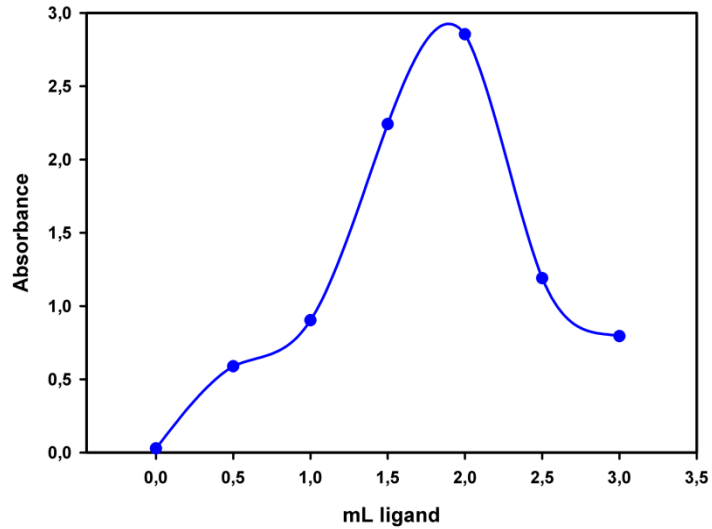
Cu(II) çözeltisi ve ligandın reaksiyona girdiği kabul edilerek; Cu(II) ve ligandın eşit molar konsantrasyonlu ($2,5 \times 10^{-4}$ M) çözeltileri Cu(II) ve ligandın toplam hacimleri 4

ml olacak şekilde karıştırıldı. Absorpsiyonu ölçüldü. Metal/ligand oranının Job's yöntemi ile belirlenmesi Çizelge 4.2.'de gösterilmiştir. Bu çözeltiler X mL Cu(II)'ye, (4-X) mL ligand ilave edilerek hazırlanır. Hazırlanan çözeltilerin absorbans değerleri 420 nm'de 4,5 sabit pH değerinde ölçülmüştür.

Çizelge 4.1. Metal/ligand oranının Job's yöntemi ile belirlenmesi

Cu(II) ($2,5 \times 10^{-4}$)	4 mL	3,5 mL	3 mL	2,5 mL	2 mL	1,5 mL	1 mL
Ligand ($2,5 \times 10^{-4}$)	0 mL	0,5 mL	1 mL	1,5 mL	2 mL	2,5 mL	3 mL
Absorbans	0,0276	0,5889	0,9029	2,2415	2,8554	1,1901	0,7949

Absorbans değerlerindeki değişiklikler Şekil 4.4.'de gösterilmiştir. Maksimum absorbans değeri, Şekil 4.4.'de gösterildiği üzere yaklaşık 2 mL ligand hacminde okundu. Bu grafikten [Cu-IF] kompleksi oluşum stokiometrisinin 1:1 oranda olduğu görülmüştür ve kompleksin [Cu-IF] yapısında olduğu önerilmiştir.



Şekil 4.4. Metal/ligand oranının Job's yöntemi ile belirlenmesi

4.4. Cu-IF Kompleksinin Absorbansının Ölçülmesi ve Yöntemin Uygulanması

H₂IF ligantı, Cu(II) iyonu ile reaksiyona girerek, etanolde çözünen kararlı bir kompleks oluşturur. Serbest ligant ve Cu(II) kompleksinin absorpsiyon spektrumu

kaydedilir. 420 nm dalga boyunda elde edilen maksimum absorpsiyon metalin spektrofotometrik tayinini mümkün kılmaktadır. Kompleks oluşumunu belirlemek için uygun olan araştırmalar yapıldı. pH etkisi, zamanın etkisi, derişim etkisi gibi değişkenlerin her birinin etkisi test edildi.

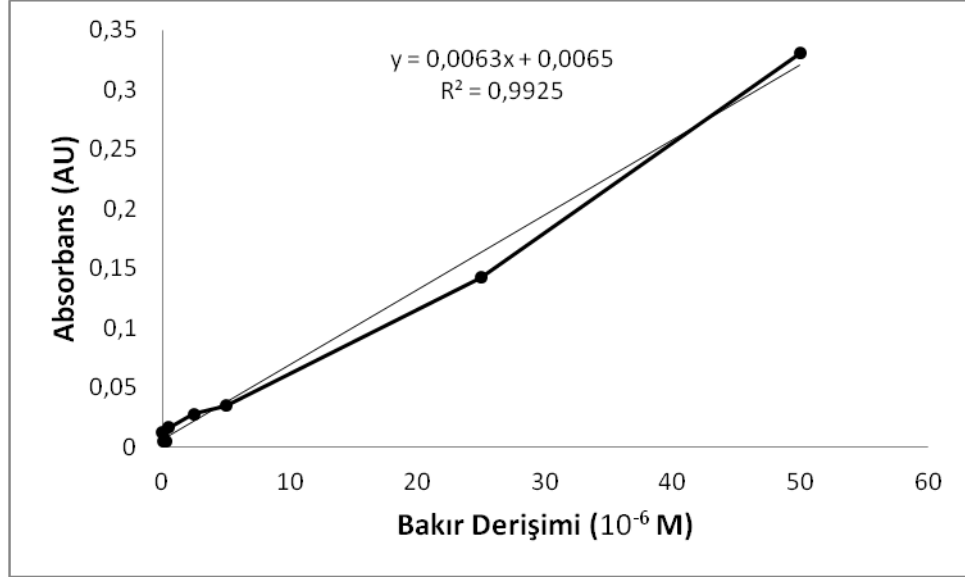
Cu(II) stok çözeltisinden ardışık seyreltmeler yapılarak hazırlanan Cu(II) çözeltilerinin tampon ortamında H₂IF ile oluşturdukları kompleksin 420 nm'deki absorbansları ölçülmüştür.

Ölçülen absorbans değerleri Çizelge 4.3.'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Farklı derişimlerde Cu-IF kompleksinin absorbans değerleri

Bakır(II) Çözeltisi	Absorbans
Derişimi (M)	(AU)
$2,5 \times 10^{-8}$	0,0126
5×10^{-8}	0,0048
$2,5 \times 10^{-7}$	0,0053
5×10^{-7}	0,0167
$2,5 \times 10^{-6}$	0,0275
5×10^{-6}	0,0347
$2,5 \times 10^{-5}$	0,1424
5×10^{-5}	0,3306

Çizelgedeki değerlerden faydalanılarak derişime karşı absorbans grafiği (Şekil 4.5.) oluşturulmuştur ve doğrusal aralık belirlenmiştir.



Şekil 4.5. Cu(II) derişimine karşı absorbans grafiğı.

4.5. Kalibrasyon Grafiğinin Oluşturulması

Cu(II) tayini için kalibrasyon eğrisi optimum koşullar altında elde edildi. Çizelge 4.3.'de, geliştirilen metodoloji için deneysel parametreler, optimum değerler ve kalite analitik parametreleri gösterilmektedir. Kalibrasyon eğrisinden, tayin sınırı LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$) ve gözlenebilme sınırı LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$) değerleri hesaplandı ve sırasıyla, $2,11 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} ve $7,06 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} olarak bulundu. Hesaplanan görelî standart sapma, $63,5 \mu\text{g L}^{-1}$ Cu(II) içeren standart bir çözelti için % 0,52 bulunmuştur.

Çizelge 4.3. Cu(II) tayini için deneysel koşullar ve analitik parametreler

Parametreler	Araştırma sonucu	Optimum koşullar
pH	3.0–8.0	4.50
Asetat tamponu derişimi	$1.0 \times 10^{-2} - 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$	$1.65 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$
H ₂ IF derişimi	$1.0 \times 10^{-5} - 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	$5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$
LOD		$2,11 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$
LOQ		$7,06 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$
LOL		$2,5 \times 10^{-8} - 5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$
R ²		0.9925

Önerilen yöntem, gıda maddeleri, farmasötik numuneler ve su örneklerinde Cu(II) tayini için başarıyla uygulanmıştır. Gerçek numunelerde Cu(II) içeriğini belirlemek için kalibrasyon eğrisi kullanıldı. Farmasötik numunelerin Cu(II) içeriği için elde edilen sonuçlar da AAS yöntemi ile doğrulanmıştır. Ayrıca, t-testi uygulanmıştır. AAS tayini, spektrofotometrik tayin için kullanılan aynı çözelti üzerinde uygulandı. Gıda maddeleri, farmasötik numuneler ve su örneklerinde Cu(II) konsantrasyonları Çizelge 4.4’de verilmiştir. Sonuçların karşılaştırılması, önerilen prosedür ile AAS yöntemi arasında iyi bir korelasyon olduğunu gösterir. Prosedür ve etiketli değerler arasında da iyi korelasyon vardı. Supradyn ve Decavit’e karşı AAS yöntemi ve etiket değerleri için hesaplanan t değerleri sırasıyla 1.15, 4.24 ve 0.91, 0.85 olarak bulundu (sonuçlar kritik değerden düşüktü ($t=4,30$, % 95 güven seviyesinde)).

Ayrıca, mevcut yöntemin geçerliliğini test etmek için önerilen yöntemi kullanarak Cu(II)’nin tayini için alaşım ve su numunesi de dahil olmak üzere sertifikalı referans malzemeleri test edilmiştir. Alaşım numuneleri için kritik değere göre daha düşük ($t=4.30$, % 95 güven seviyesinde) hesaplanan t değerleri 0.06 ve 1.65 bulundu. Analitik veriler Çizelge 4.4.’de yer almaktadır. Bunun anlamı, geliştirilen yöntem ile elde edilen sonuçlarla gerçek Cu(II) içeriği arasında yüksek bir korelasyon gözlemlendiği anlamına gelmektedir.

Bu tatmin edici sonuçlar, önerilen yöntemin gıda maddeleri, farmasötik numuneler ve su örneklerinde Cu(II)'nin hızlı ve hassas saptanması için kullanılabileceğini gösterdi.

Çizelge 4.4. Önerilen yöntemle örneklerde Cu(II) iyonlarının tayini için elde edilen sonuçlar

Numuneler	Cu iyonları (mg/g) ^a				
	Önerilen yöntem	AAS ölçümü	Etiket Değerleri	t değeri ¹	t değeri ²
Supradyn	1.31±0.27	1.13±0.25	1.16	1.15	0.91
Decavit	1.73±0.18	1.29±0.19	1.64	4.24	0.85
Su 1	1.42x10 ⁻³ ±3.51x10 ⁻⁵				
Su 2	1.20x10 ⁻³ ±3.42x10 ⁻⁴				
Gıda 1	5.32x10 ⁻⁴ ±2.89x10 ⁻⁴				
Gıda 2	2.95x10 ⁻⁴ ±2.30x10 ⁻⁴				
C12X3500	20.00±5.24		25.00		1.65
SPSWW-2	1999.85±41.36		2000.00		0.06

a üç tespitin ortalaması ± s.s.

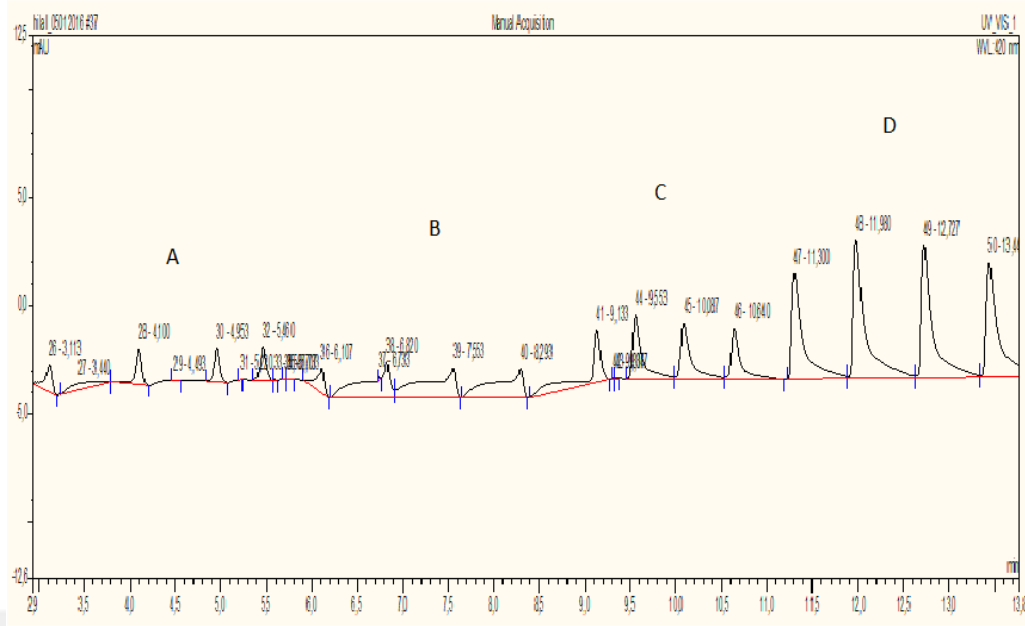
t değeri¹ hesaplanmış AAS ölçümüne göre

t değeri², etiket değerlerine göre hesaplanmıştır.

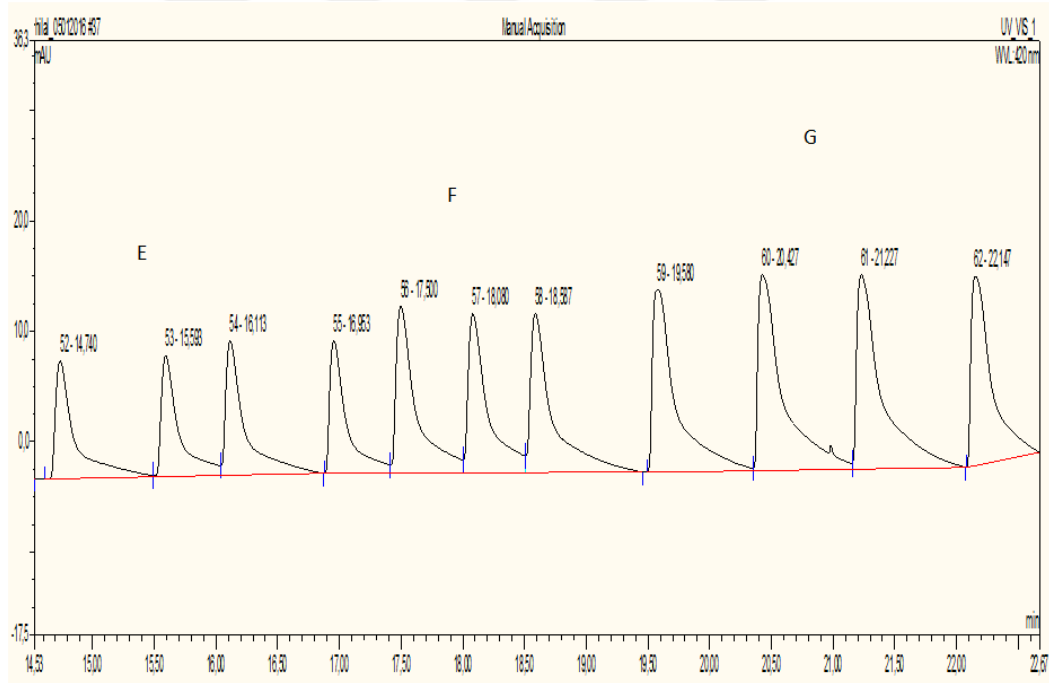
4.6. Spektrofotometrik FIA Yöntemi Bulguları

4.6.1. Spektrofotometrik FIA yöntemi ile Cu(II) tayini için kalibrasyon grafiği oluşturulması

Spektrofotometrik FIA ile vitamin ve su numunelerinde Cu(II) tayini yapmadan önce, yöntemin doğrusal çalışma aralığını belirlemek için 1.00×10⁻⁶-1.00×10⁻⁴ M derişim aralığındaki Cu(II) standart çözeltileri için ölçüm alınmıştır. Cu(II) standartlarının FIA ile elde edilen flowgram eğrileri Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de gösterilmiştir.



Şekil 4.6. Cu(II) standartlarının FIA ile elde edilen flowgram eğrileri-1. A: 1×10^{-6} M, B: 1×10^{-5} M, C: $1,25 \times 10^{-5}$ M, D: $2,5 \times 10^{-5}$ M.



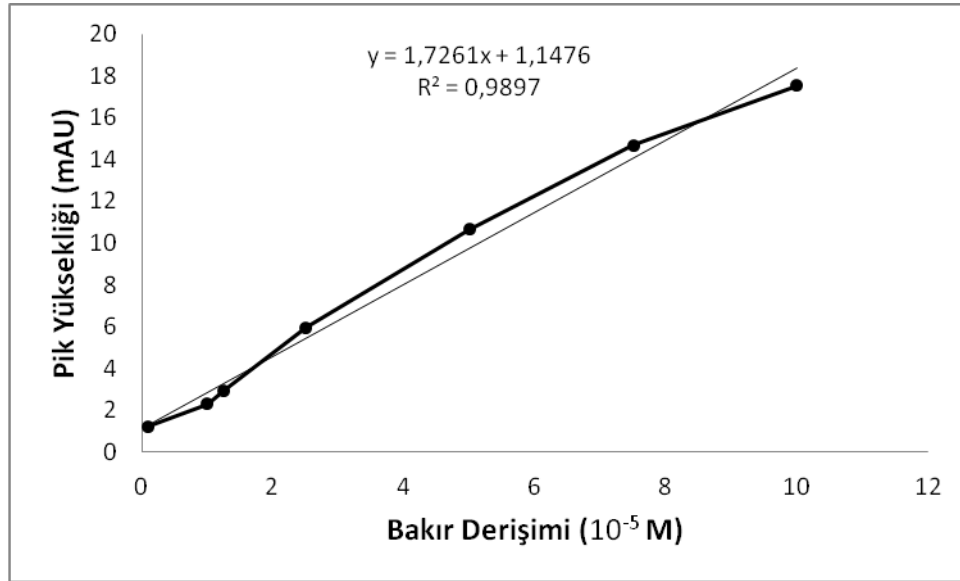
Şekil 4.7. Cu(II) standartlarının FIA ile elde edilen flowgram eğrileri-2. E: 5×10^{-5} M, F: $7,5 \times 10^{-5}$ M, G: 1×10^{-4} M.

Farklı Cu(II) derişimlerine karşı ölçülen pik yükseklikleri Çizelge 4.5’de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Cu(II) standartları için elde edilen pik yükseklikleri

Derişim	Pik Yüksekliği (mAU)			Ortalama Pik Yüksekliği (mAU)
	1	2	3	
1×10^{-6}	1,218	1,209	1,213	1,213
1×10^{-5}	2,583	1,906	2,411	2,3
$1,25 \times 10^{-5}$	2,953	2,997	2,87	2,94
$2,5 \times 10^{-5}$	6,392	6,114	5,307	5,938
5×10^{-5}	10,665	10,987	10,343	10,665
$7,5 \times 10^{-5}$	15,11	14,425	14,449	14,661
1×10^{-4}	17,8	17,613	17,16	17,524

Çizelge 4.5'deki değerlerle elde edilen kalibrasyon grafiği (derişim-pik yüksekliği) Şekil 4.8'da verilmiştir.



Şekil 4.8. Spektrofotometrik FIA yöntemiyle Cu(II) analizi için kalibrasyon grafiği.

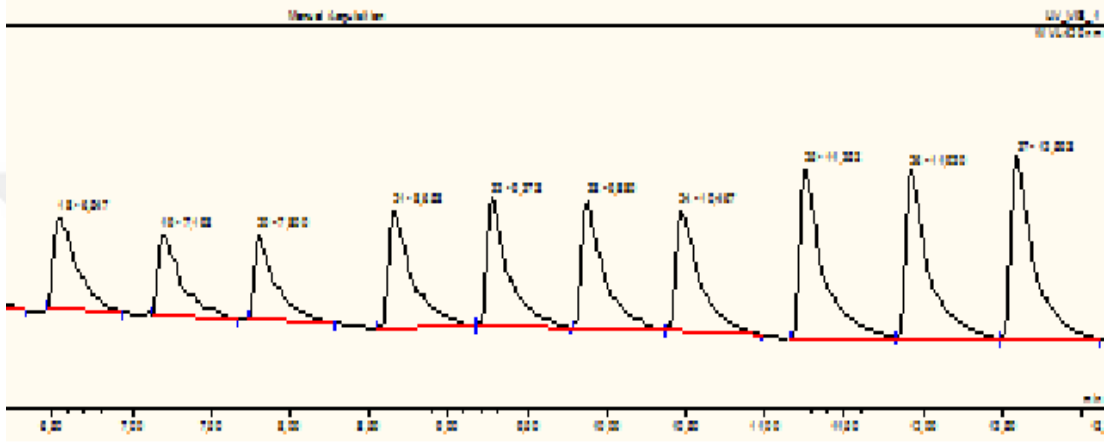
Cu(II) tayini için kalibrasyon eğrisi optimum koşullar altında elde edildi. Çizelge 4.6.'de, geliştirilen metodoloji için deneysel parametreler, optimum değerler ve kalite analitik parametreleri gösterilmektedir. Kalibrasyon eğrisinden, tayin sınırı LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$) ve gözlenebilme sınırı LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$) değerleri hesaplandı ve sırasıyla, $7,15 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ ve $2,38 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ olarak bulundu.

Çizelge 4.6. FIA analizlerinde Cu(II) tayini için deneysel koşullar ve analitik parametreler

Parametreler	Optimum koşullar
pH	4.50
Asetat tamponu derişimi	1.65×10^{-2} mol L ⁻¹
H ₂ IF derişimi	5×10^{-6} mol L ⁻¹
LOD	$7,15 \times 10^{-6}$ mol L ⁻¹
LOQ	$2,38 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹
LOL	1×10^{-6} - 1×10^{-4} mol L ⁻¹
R ²	0.9897

4.6.2. Vitamin numunelerinde Cu(II) tayini

Geliştirilen spektrofotometrik yöntem kullanılarak ticari olarak elde ettiğimiz 2 farklı vitamin numunesinde Cu(II) analizi gerçekleştirilmiştir. İki vitamin numunesinden de üçer ölçüm yapılmıştır. Elde edilen absorbans değerlerine karşı kalibrasyon grafiğinden derişim değerleri hesaplanmıştır ve gerçek değerle arasındaki ilişki incelenmiştir. Supradyn All Day için FIA ile elde edilen flowgram eğrileri Şekil 4.9.'da gösterilmiştir.



Şekil 4.9. Supradyn All Day için FIA ile elde edilen flowgram eğrileri.

Supradyn All Day vitamininden hazırlanan numunenin absorbans değerleri, hesaplanan derişim değerleri ve bu değerlerin gerçek derişim değeriyle olan ilişkisi Çizelge 4.7'da verilmiştir.

Çizelge 4.7. Supradyn All Day vitamin numunelerinin pik yükseklikleri, hesaplanan derişim değerleri ve t-testi

Bakır Derişimi (mg/L)	Absorbans	Hesaplanan Değer (mg/L)	Ortalama (mg/L)	Standart Sapma	t_{deneysel}	t_{kritik} ($p=0,05$)
1,157	0,1656	1,6158	1,3074	0,273286	0,9532	4,30
	0,1255	1,2111				
	0,114	1,0953				

Çizelgede görüldüğü gibi t_{deneysel} değer, t_{kritik} değerden küçüktür. Numune için hesaplanan değerle gerçek değer (1,157mg/L) arasında anlamlı bir fark olmadığı belirlenmiştir.

Decavit Pronatal vitamininden hazırlanan numunenin, absorbands değerleri, hesaplanan derişim değerleri ve bu değerlerin gerçek değerle arasındaki ilişki Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Decavit Pronatal vitamin numunelerindeki absorbands değerleri, hesaplanan derişim değerleri ve t-testi

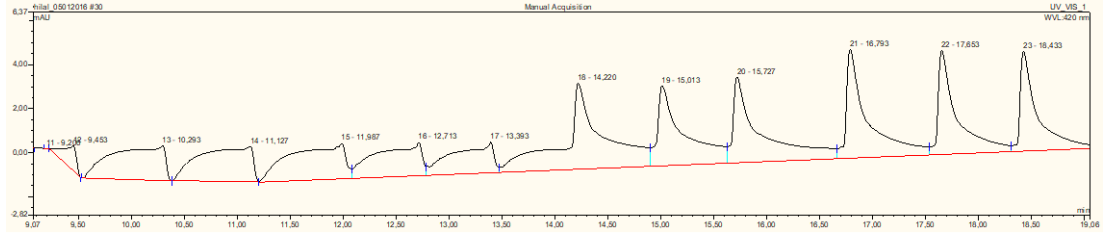
Bakır Derişimi (mg/L)	Absorbans	Hesaplanan Değer (mg/L)	Ortalama (mg/L)	Standart Sapma	t_{deneysel}	t_{kritik} (p=0,05)
1,64	0,1794	1,75395	1,7294	0,181475	0,8533	4,30
	0,1578	1,5369				
	0,1936	1,89735				

$T_{\text{deneysel}} < t_{\text{kritik}}$ olduğu Çizelge 4.8’de görülmektedir. Hesaplanan değerle gerçek değer (1,64 mg/l) arasında anlamlı bir fark olmadığı belirlenmiştir.

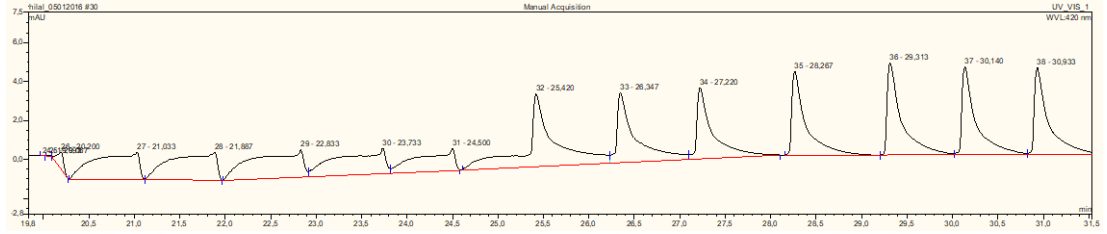
4.6.3. Su numunelerinde Cu(II) tayini

Ticari olarak elde ettiğimiz SPS-WW2 ve ALLOY su numunelerinde Cu(II) tayini gerçekleştirilmiştir. Her iki su numunesinden de üçer ölçüm alınmıştır. Elde edilen absorbands değerlerine karşı kalibrasyon grafiğinden derişim değerleri hesaplanmıştır ve gerçek değerle arasındaki ilişki incelenmiştir.

Su numuneleri için ölçülen flowgram eğrisi Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’de verilmiştir.



Şekil 4.10. SPS-WW2 için FIA ile elde edilen flowgram eğrileri.



Şekil 4.11. ALLOY için FIA ile elde edilen flowgram eğrileri.

SPS-WW2 su numunesinden hazırlanan numunenin absorbans değerleri, hesaplanan derişim değerleri ve bu değerlerin gerçek derişim değeriyle olan ilişkisi Çizelge 4.9’de verilmiştir.

Çizelge 4.9. SPS-WW2 numunelerinin pik yükseklikleri, hesaplanan derişim değerleri ve t-testi

Bakır Derişimi ($\mu\text{g/L}$)	Absorbans	Hesaplanan Değer ($\mu\text{g/L}$)	Ortalama ($\mu\text{g/L}$)	Standart Sapma	t_{deneysel}	t_{kritik} ($p=0.05$)
2000	0,2021	1983	1999,867	41,36488	0,00557	4,30
	0,2085	2047				
	0,2008	1969,6				

$T_{\text{deneysel}} < t_{\text{kritik}}$ olduğu Çizelge 4.9’de görülmektedir. Hesaplanan değerle gerçek değer (2000 $\mu\text{g/L}$) arasında anlamlı bir fark olmadığı belirlenmiştir.

ALLOY su numunesinden hazırlanan numunenin absorbans değerleri, hesaplanan derişim değerleri ve bu değerlerin gerçek derişim değeriyle olan ilişkisi Çizelge 4.10’de verilmiştir.

Çizelge 4.10. ALLOY numunelerinin pik yükseklikleri, hesaplanan derişim değerleri ve t-testi

Bakır Derişimi ($\mu\text{g/L}$)	Absorbans	Hesaplanan Değer ($\mu\text{g/L}$)	Ortalama ($\mu\text{g/L}$)	Standart Sapma	t_{deneysel}	t_{kritik} ($p=0.05$)
25	0,0217	24,9	20,2	5,23999	1,5867	4,30
	0,0192	21,15				
	0,0148	14,55				

$T_{\text{deneysel}} < t_{\text{kritik}}$ olduğu Çizelge 4.10’da görölmektedir. Hesaplanan değerle gerçek değer (25 $\mu\text{g/L}$) arasında anlamlı bir fark olmadığı belirlenmiştir.

Sonuç

Bu çalışmada, Cu(II)'nin tayini için yeni ve basit, seçici ve kolaylıkla uygulanabilir spektrofotometrik / akış enjeksiyon spektrofotometrik yöntem geliştirildi. Yöntem N, N'-o-fenilen-bis(3-metoksisalisilidenimin) (H₂IF)'yi yeni bir kromojenik reaktif olarak kullanılması ile Cu(II) iyonlarının spektrofotometrik olarak izlenmesine dayanmaktadır. Bu ligantın, Cu(II) iyonları için hassas ve seçici bir spektrofotometrik reaktif olduğunu bulmuştur. H₂IF diğer yaygın iyonlara göre Cu(II)'ye karşı daha iyi seçicilik ve hassaslık sergilemektedir.

Çalıştığımız yöntem, gıda maddeleri, farmasötik numuneler ve su örneklerinde Cu(II) tayini için başarıyla uygulanmıştır. Farmasötik numunelerin Cu(II) içeriği için elde edilen sonuçlar AAS yöntemi ve t-testi uygulanarak yapılmıştır. AAS tayini, spektrofotometrik tayin için kullanılan aynı çözelti üzerinde uygulandı. Sonuçların karşılaştırılması, önerilen prosedür ile AAS yöntemi arasında iyi bir korelasyon olduğunu, prosedür ve etiketli değerler arasında da iyi bir korelasyon olduğu görülmektedir. Supradyn ve Decavit'e karşı AAS yöntemi ve etiket değerleri için hesaplanan t değerleri sırasıyla 1.15, 4.24 ve 0.91, 0.85 olarak bulundu (sonuçlar kritik değerden düşüktü (t=4.30, % 95 güven seviyesinde)).

Ayrıca, mevcut yöntemin geçerliliğini test etmek için önerilen yöntemi kullanarak Cu(II)'nin tayini için alaşım ve su numunesi de dahil olmak üzere sertifikalı referans malzemeleri test edilmiştir. Alaşım numuneleri için kritik değere göre daha düşük (t=4.30, % 95 güven seviyesinde) hesaplanan t değerleri 0.06 ve 1.65 bulundu. Bunun anlamı, yöntemimiz ile elde edilen sonuçlar ile gerçek Cu(II) içeriği arasında yüksek bir korelasyon gözlemlendiği anlamına gelmektedir.

Bu tatmin edici sonuçlar, önerilen yöntemin gıda maddeleri, farmasötik numuneler ve su örneklerinde Cu(II)'nin hızlı ve hassas saptanması için kullanılabileceğini gösterdi. Çalışma kapsamında geliştirilen spektrofotometrik yöntemin literatürde mevcut olan spektrofotometrik yöntemlerle karşılaştırılması Çizelge 4.11'da sunulmuştur.

Çizelge 4.11. Cu(II) tayini için geliştirilen spektrofotometrik yöntemin mevcut yöntemlerle karşılaştırılması

ϵ (Lmol ⁻¹ cm ⁻¹)	Beer Kanunu Aralığı	$\lambda_{\max}$	Reaksiyon zamanı (dk)	Ref.	Kullanılan Reaktif
-	3 mg L ⁻¹	370	5,3	J. J. Pinto vd, 2004	Di-2-piridil keton benzoilhidrazon (DPKBH)
5.7×10 ⁴	1.0×10 ⁻² (µg/25ml)	500	-	Dayou Fu vd, 2007	Tiomiklersketon (TMK)
-	0,635 (mg mL ⁻¹)	520	2	H. Şahin 2006	2-hidroksinaftalin-1-karbaldehiden (NANAL)
5365	11.5 (µg mL ⁻¹)	504	-	S. Nohut vd, 1991	S, S'-bis (2-aminofenil) oksalat
1,46×10 ⁵	6.35- 318 µg L ⁻¹	410	1	K. Babayeva vd, 2017	N, N'-disalisiliden-2,3-diaminopiridin
3,3×10 ⁵	7.03×10 ⁻⁴ µg/MI	616,8	-	Li Yuan vd, 2008	Bromosülfonazo III
5,7×10 ⁴	0-15 µg/25 ml	500	-	Dayou Fu vd,2007	Thiomichlersketone
0.16×1 ⁴	0.2-225 mg L ⁻¹	570	-	Ömer Dalman vd, 2002	3-{2-[2-(2-hidroksiimino-1-metil-propilidenamino)- etilamino]-etil-imino}-butan-2-on oksim (H ₂ mdo)
3,4×10 ³	0,8-6 µg/mL	399	20	Yusuf Altun vd. 2011	8-hidroksikinolin (oksin)
6538	3.18- 318 µg L ⁻¹	420	1	Geliştirilen yöntem	N,N'-o-phenylene-bis (3methoxysalicylideneimine)

Bu çalışmada, Cu(II) miktar tayini için yeni ve basit, ucuz, hızlı bir metodoloji geliştirilmiştir. Uygulama ve doğrulama çalışmaları, önerilen yöntemi kullanarak Cu(II)'nin doğru olarak nicelleştirilebileceğini göstermiştir. DeneySEL sonuçlar, reaktifin seçici spektrofotometrik reaktiflerden birinde bulunabileceğini ve sulu ortamda Cu(II)'nin hızlı, seçici ve hassas algılanması için potansiyel bir uygulamaya sahip olduğunu belirtmiştir. Elde edilen analitik parametreler, hassasiyet, doğruluk ve seçicilik gibi önerilen metodolojiyi, Cu(II) iyonlarının tayininde daha önce bildirilen prosedürlerle rekabetçi alternatif bir analitik araç olarak göstermektedir. Çalışma kapsamında geliştirilen spektrofotometrik yöntemin, diğer mevcut yöntemlerden reaksiyon süresinin kısa olması yönü ile uygulanması açısından daha avantajlı olduğu görülmektedir (Pinto vd, 2004).

DeneySEL bulgular, sulu ortamda reaktifin Cu(II) 'nin hassas, hızlı ve seçici algılanması için potansiyel bir uygulama olduğunu göstermiştir.

Geliştirilen akış enjeksiyon analizi vitamin örnekleri ve su örneklerinde başarı ile uygulanmıştır.

KAYNAKÇA

- Andac, M., Coldur, F., Bilir, S., Birinci, A., Demir S and Uzun H (2014) Solid-contact polyvinyl chloride membrane electrode based on the bis[(2-(hydroxyethylimino)phenolato)copper(II) complex for trace level determination of copper ions in wastewater. *Can J Chem*; 92:324-328.
- Altun, Y (2011) Bakırın misel destekli ortamda UV-VIS spektrometrik yolla analizi için kompleksleştirici olarak oksin kullanılması. Yüksek Lisans tezi Kimya anabilim dalı, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Sivas
- Ayman, A., Gouda, A ve Amin, S (2014) Cloud-point extraction, preconcentration and spectrophotometric determination of trace quantities of copper in food, water and biological samples. *Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 88–96
- Agrawal, R., Sharma, J., Nandani, D., Batra, A and Singh, Y (2011) Triphenylarsenic(V) and antimony(V) derivatives of multidentate Schiff bases: synthesis, characterization, and antimicrobial activities. *J Coord Chem*;64:554–63.
- Anonim (2014) <http://www.livescience.com/29377-copper.html> (Erişim tarihi: 19.11.2016)
- Anonim AzoLab / Ağır metaller <http://www.azolab.com.tr/49-azolab/hizmetlerimiz/kimyasal-ve-ekolojik-testler/300-agir-metaller> (Erişim tarihi: 21.10.2016)
- Anonim Ziraatciyiz.biz / Bitki örneklerinin yakılması <http://www.ziraatciyiz.biz/bitki-rneklerinin-yakilmasi-t12319.html?s=cc83e77bd2ea9acb2aa274d539d6d9d4&mp> (Erişim tarihi: 14.01.2017)
- Anonim ODTÜ, Merkez Laboratuvarı <http://merlab.metu.edu.tr/uv-vis-spektrofotometresi> (Erişim tarihi: 26.11.2016)
- Anonim FIA lab Leaders in Flow Injection Technology http://www.flowinjection.com/images/Flow_Injection.pdf
- Babayeva, K., Demir, S and Andac, M (2017) A novel spectrophotometric method for the determination of copper ion by using a salophen ligand, N,N'-disalicylidene-2,3-diaminopyridine. *J. Journal of Taibah University for Science*. 808–814
- Bearn, A. G. A (1960) genetical analysis of thirty families with Wilson's disease (hepatolenticular degeneration). *Ann Hum Genet.*(<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1762287/>) (Erişim tarihi: 17.01.2017)

- Bremner, I (2016) Copper in Human Health, https://www.copper.org/consumers/health/cu_health_uk.html (Erişim tarihi: 11.10.2016)
- Brands, C. M. J., Wedzicha, B. L and Boekel M. A (1989), *International Congress Series*, 1245, 249-253
- Hsiang, C and Jennifer L. L (2003), HeMicro Sequential Injection Lab-OnValve for Process Monitoring and Bioanalytical Assays Process Analytical Technology, Amgen, Inc.
- Do Carmo, S. N., Damásio, F. Q., Alves, V. N., Marques, T. L and Coelho, N. M. M (2013) Direct determination of copper in gasoline by flame atomic absorption spectrometry after sorption and preconcentration on *Moringaoleifera* husks. *Microchem J*;110:320–325.
- Dalman, Ö., Tüfekçi, M., Nohut, S., Güner, S ve Karaböcek, S (2002) Spectrophotometric determination of copper in pharmaceutical and biological samples with 3-{2-[2-(2-hydroxyimino-1-methyl-propylideneamino)-(ethylamino)-ethyl-imino]-butan-2-one oxime}. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 183–189.
- Débora, G. S and Fernández, L. P (2017) Development of on-line spectrofluorimetric methodology for selenium monitoring in foods and biological fluids using Chrome azurol S quenching. *Talanta*;172:31–36
- Dayou, F and Dong, Y (2007). Spectrophotometric determination of trace copper in water samples with thiomichlersketone. *Spectrochimica Acta Part A* 2007;66:434–437.
- Daniel, C., Harris, çeviri editörü A.R. Türker (2015) Nicel kimyasal Analiz, Ankara; 321
- Dayou, F and Dong Y (2007) Spectrophotometric determination of trace copper in water samples with thiomichlersketone. *Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 434–437
- El-Sheekh, M. M., Elnaggar, A. H., Osman, M. E. H and El-Mazaly, E (2003). Effect of cobalt on growth, pigments and the photosynthetic electron transport in *Monoraphidium minutum* and *Nitzchia perminuta*, *Brazilian Journal of Plant Physiology*, 15;3, 159-166.
- Ferreira, S. L. C., Queiroz, A. S., Fernandes, M. S and Santos H. C (2002) Application of factorial designs and Doehlert matrix in optimization of experimental variables associated with the preconcentration and determination of vanadium and copper in seawater by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Spectrochim Acta B* 1939–1950.
- Flanagan, D. M (2016) Copper Statistics and Information, <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/copper> (Erişim tarihi: 11.10.2016)

- Förstner, G and Wittmann, T (1981). Metal pollution in the aquatic environment, Newyork Springer Verlag, U.S.A, 3, 21, 271-318
- Ghosh, K., Mohan, V., Kumar, P and Singh, U. P (2013). DNA binding, nuclease and superoxide scavenging activity studies on mononuclear cobalt complexes derived from tridentate ligands. *Polyhedron*; 49:167–76.
- George, A. C Copper and Human Health and Safety, International Copper Association Limited, 260 Madison Avenue, New York, NY 10016, USA.
- Gündüz, T (1990) İnrümentel Analiz. Ankara
- Heavy Metals Toxicity and the Environment, (2014).<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4144270> (Erişim tarihi 26.11.2016)
- Haswell, S. J (1991) https://books.google.com.tr/books?id=NeTvAAAAMAAJ&q=atomic+absorption+spectroscopy+theory&dq=atomic+absorption+spectroscopy+theory&hl=ru&sa=X&ved=0ahUKEwj1sdqsm7_TAUB8RQKHSrVBSUQ6AEITAA (Erişim tarihi: 13.01.2017)
- Gülersoy, A. E (2014). Yanlış Arazi Kullanımı *Elektronik Sosyal Bilgiler Eğitimi Dergisi*. 1;2
- Kulman, A. K (1968). Obşaya khimiya. *Kolos* 1968. 576 sayfa.
- Kondakçı, E (2011). Polifenolik bileşiklerin pro-oksidan aktivitelerinin ölçümü için yeni bir spektrofometrik yöntem geliştirilmesi. İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi Kimya Anabilim Dalı. İstanbul
- Küçükgülmez, E ve Akyatan, A (2005) Lagünü’nden avlanan pastörize edilmiş mavi yengeç (*Callinectes Sapidus*, Rathbun, 1896) etinin ağır metal ve mineral madde içerikleri, Yüksek lisans tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Su Ürünler Anabilim Dalı, Adana 70
- Küçükkolbaşı, S (2004) Tabletlerde Mebendazolün Spektroflorimetrik Tayini. GÜ, *Gazi Eğitim Fakültesi Dergisi*, 24;3 159-174; Selçuk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Konya
- Lazarchick, J (2012) Update on anemia and neutropeniain copper deficiency. *Department of Pathology and Laboratory Medicine*, Medical University of South Carolina, Charleston, South Carolina 29425, USA
- Liu, X. L., Shang, X. M., Tang, T. H., Pei, F. K., Cui, D. M., Chen, X. S and Jing, X. B (2007). A chiral lanthanide alkyl complexes bearing N,O multidentate ligands. Synthesis and catalysis of highly heteroselective ring-opening polymerization of rac-lactide. *Organometallics*;26:2747–57.
- Levinso, R Atomic absorption spectrometry. <http://www.liskeard.cornwall.sch.uk/images/Liskeard-Sixth-Form/Atomic-Absorption-Spectrometry.pdf> (Erişim tarihi: 13.01.2017)

- Laren, J. W., Jarni, K. E., Gray, A. L and Houk, R. S (1992) Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Glasgow: *Blackie & Son Ltd*.
- Memmedov, E., Abışov, N and Süleymanov, R (2008). Kimya temel ensiklopediyası. Bakı, *Şerq-Qerb*, 284-286
- Nalawade, R. A., Nalawade, A. M., Kamble, G. S and Anuse, M. A (2015). Rapid, synergistic extractive spectrophotometric determination of copper(II) by using sensitive chromogenic reagent N,N'-bis[(E)-(4-fluorophenyl) methylidene] thiocarbonohydrazide. *Spectrochim Acta A* 2015;146:297-306.
- Nohut, S., Karaböcek, S., Güner, S ve Gök, Y (1999). Extraction and spectrophotometric determination of copper(II) with S,S'-bis(2-aminophenyl). *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 309–314
- Nuhoğlu, Y., Malkoç, E., Gürses, A ve Canpolat, N (2002). Removal of Cu(II) from aqueous solution by *Ulothrix zonata*. *Bioresource Technology* 85,3,331-333.
- Olçay, L (2015) Bakır ve diğer eser element eksikliklerine bağlı anemi. *Türk Pediatrik Hematoloji Okulu: Nutrilayonel Anemiler*
- Pramaura, E and Pelizetti, E (1996). Surfactants in Analytical chemistry, Chapter 4, Hardbound, last update: 22 apr 2008, 203-211
- Perkampus, H. H (1992) UV-VIS Spectroscopy and Its Applications. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, *Springer Laboratory*, 3-24
- Pei, L and Juan, Y (2010). Cloud point extraction preconcentration and spectrophotometric determination of copper in food and water samples using amino acid as the complexing agent. *Journal of Food Composition and Analysis*. 95–99.
- Patel, M. N., Pate, C. R and Joshi, H. N (2013). Synthesis, characterization and biological studies of mononuclear copper(II) complexes with ciprofloxacin and N,O donor ligands. *Inorg Chem Commun*. 27:51–5
- Pratiwi, R., Nguyen, M. P., Slamet, I., Naoki, Y., Charles, S. H and Daryono, H. T (2017). A selective distance-based paper analytical device for copper(II) determination using a porphyrin derivative. *Talanta* 2017;174:493–499
- Pinto, J. J., Moreno, C., Manuel and Vargas, G (2004). A very sensitive flow system for the direct determination of copper in natural waters based on spectrophotometric detection *Talanta* 2004;64:562–565
- Rozman, K. K and Klaassen, C. D (2001). Absorption, distribution, and excretion of toxicants. In: Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons Klaassen CD (Ed), *The McGraw-Hill Companies*, New York
- Rekha, A., Nalawade, M., Nalawade, S., Kamble, S and Mansing, A. A (2015) Rapid, synergistic extractive spectrophotometric determination of copper(II) by using sensitive chromogenic reagent N'',N'''-bis[(E)-(4-fluorophenyl)

methylidene]thiocarbonohydrazide. *Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2015. 297–306

Seymen, H. O and Mengi, M (1999). Demir yüklemesinin plazma bakır ve çinko düzeylerine etkisi. *Elektronik Cerrahpaşa tıp dergisi*.

Subar AF1, et al-Dietary sources of nutrients among US adults, 1989 to 1991 (<https://examine.com/supplements/copper/>) (Erişim tarihi: 02.02.2017)

Sochet (2013) PediatricAnnals2013 http://tphd.org.tr/files/26-27-Aralik/Lale_Olcay.pdf (Erişim tarihi: 18.12.2016)

Scheinberg, I. H and Sternlieb, I (1984) Wilson's disease. Philadelphia, WB Saunders

Skoog, L (1992), Principles of Instrumental Analysis, Fourth Edition, Saunders College Publishing 1-28

Schwell, M., Wachter, N. K., Rice, J. H., Galaup, J. P., Leach, S., Taylor, R and Bensasson, R.V (2001). Coupling a dendrimer and a fullerene chromophore: A study of excited state properties of C61(poly(aryl)acetylene)2. *Chem. Phys. Lett.* 339, 29-35

Şahin, H (2006) Schiff bazları kullanarak bazı metal iyonlarının spektrofotometrik ve spektrofotometrik yöntemle tayini. Yüksek lisans tezi, Kimya Anabilim. Konya

Tolg, G and Klockenkamper, R (1993). The role of total-reflection X-ray fluorescence in atomic spectroscopy. *Spectrochim Acta B* 1993;48:111-127.

Tezcan, R ve Tezcan, H (2007). Metaller Kimyası. *Nobel Yayın Dağıtım*, 1080, 288s. Ankara

Tokaloğlu, Ş (1997) Sultansazlığı su ve sediment örneklerinde metal türlemesi ve faktör analizi, Doktora tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri

Ursel, A (2001) Natural care – Vitamins & Minerals Handbook. Dorling Kindersley, London. ISBN 80-89179-01-0.

Ungur, L., Thewissen, M., Costes, J. P., Wernsdorfer, W and Chibotaru, L. F (2013). Interplay of strongly anisotropic metal ions in magnetic blocking of complexes. *Inorg Chem.* 52:6328–37.

Uyan, C ve Altun, Y (2011) Sodyumdodesilsülfat Miseli Ortamında 8-hidroksikinolin ile Kompleksleştirme Yoluyla Bakırın UV-VIS Spektrofotometrik Tayini Cumhuriyet Üniversitesi, Anadolu Tıp Teknolojileri A.Ş. Organize Sanayi Bölgesi, Sivas

Valcárcel, M and Castro, L (1990), Flow injection analysis of pharmaceuticals 7;12, 1291-1300

- Yamada, S (1999). Advancement in stereochemical aspects of Schiff base metal complexes. *Coord Chem Rev.* 192:537
- Yuan, L., Huo, S. H., Xiao, N. R and Hui, C (2008). A novel spectrophotometric determination of copper(II) with bromosulphonazo III. *Chinese Chemical Letters* 92–94
- Yaman, M (2007) Schiff bazı ile bazı metallerin oluşturduğu komplekslerin özelliklerinin spektrofotometrik ve spektrofluorometrik yöntemle incelenmesi. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek lisans tezi Kimya Anabilim dalı. Konya
- Welz, B (1985). Atomic Absorption Spectroscopy. Amsterdam: VCH
- <http://www.livescience.com/29377-copper.html>
- Williams, D. H and Fleming, I (2002). The use of radiolabelled sugar to estimate the extinction coefficient of melanoidins formed in heated sugar-casein systems" "Spectroscopic Methods in Organic Chemistry, *Fourth Edition*, Mc.
- Wilson, T. D., Yu, Y and Lu, Y (2013). Understanding copper-thiolate containing electron transfer centers by incorporation of unnatural amino acids and the CuA center into the type 1 copper protein azurin. *Coord Chem Rev.* 257:260–76.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Sama Omarova
Doğum Yeri : Azərbaycan, Zagatala
Doğum Tarihi : 26.12.1991
Yabancı Dili : Rusca

Eğitim Durumu

Lise : Hümanitar Fenler Gimnaziyası (2010)
Lisans : Azərbaycan Devlet Pedagoji Universiteti /Kimya Fakültesi
/Kimya Öğretmenliğı (2014)
Yüksek Lisans : Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı (09. 2015 –...)

Yayınlar

5th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON INNOVATIVE TECHNOLOGIES IN
ENGINEERING AND SCIENCE, 29 SEPT – 01 OCT, 2017 BAKU -
AZERBAIJAN