

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

78286

KİMYA ANABİLİM DALI

İLAÇ, GIDA VE ÇEVRESEL ÖRNEKLERDE
BAZI LİGANDLAR KULLANILARAK
SPEKTROFOTOMETRİK BAKIR TAYİNİ

Sinan NOHUT

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
"Doktor"
Ünvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 05.03.1998

Tezin Sözlü Savunma Tarihi : 24.04.1998

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Serdar KARABÖCEK

Jüri Üyesi : Prof.Dr.Hasan Basri ŞENTÜRK

Jüri Üyesi : Prof.Dr.Samih BAYRAKÇEKEN

Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Asım KADIOĞLU

TRABZON - 1998

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı Doktora programında yapılmıştır.

Doktora tez çalışmalarım süresince bana yön veren, hem deneysel ve hem de teorik çalışmalar sırasında oldukça büyük emek harcayan ve tezin yazımında desteklerini esirgemeyen hocam sayın Doç.Dr.Serdar KARABÖCEK'e en içten şükran ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmanın şekillenmesinde engin bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım hocam sayın Doç.Dr.Mehmet TÜFEKÇİ'ye ve sayın Doç.Dr.Saadettin GÜNER'e ayrı ayrı teşekkür ederim.

Ayrıca tüm eğitim-öğretim ve akademik hayatım boyunca bütün olumsuzluklara rağmen sevgilerini, maddi desteklerini ve kıymetli zamanlarını benim için harcayan sevgili anneme, sevgili babama, sevgili eşime ve sevgili kardeşlerime çok şeyler borçlu olduğuma inanıyorum.

Trabzon, Nisan 1998

Sinan NOHUT

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	II
ÖZET	V
SUMMARY	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
TABLolar DİZİNİ	VIII
SEMBOLLER DİZİNİ	XII
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş	1
1.2. Bakırın Genel Özellikleri	3
1.3. Bakırın Analiz Yöntemleri	7
1.3.1. Spektrofotometrik-Kolorimetrik Analiz	7
1.3.2. Florimetrik Analiz	9
1.3.3. Nötron Aktivasyon Analizi	11
1.3.4. Polarografi	12
1.3.5. X-Işınları Floresans Spektroskopisi	12
1.3.6. Emisyon ve Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	13
1.3.7. Anodik Sıyırma Voltametresi	15
1.3.8. Bakırın Gravimetrik Tayini	16
1.3.9. Bakırın Volumetrik Tayini	17
1.4. UV-Vis. Spektroskopisi	18
1.5. Işığın Absorpsiyon Kuralları	20
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	24
2.1. Kullanılan Cihazlar	24

2.2. Kullanılan Reaktifler	24
2.3. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	24
2.4. 3,3'-(1,3-propandiildiimin)-bis[3-metil-2-butanon] Dioksim, PnAO Ligandının Sentezi	25
2.5. S,S'-bis(2-aminofenil) Okzalit, H ₂ L Ligandının Sentezi	27
2.6. Yöntem	27
2.6.1. Sulu Ortamda Doğrudan Bakır Tayini	28
2.6.2. Ekstraksiyon ile Bakır Tayini	28
2.7. İlaç Örneklerinin Analizi	28
2.8. Gıda ve Çevresel Örneklerin Analizleri	29
2.9. Bozucu İyon Etkisinin İncelenmesi	29
3. BULGULAR	31
3.1. Çalışılacak Maksimum Dalga Boyunun Tespit Edilmesi	32
3.2. Oluşan Komplekslerin Kararlılığı	32
3.3. pH Çalışma Aralığının Tespit Edilmesi	33
3.4. Uygun Ekstraksiyon Çözücüsünün Seçimi	34
3.5. Lambert Beer Kanunu ve Hassasiyet	35
3.6. Doğruluk ve Hassaslık	38
3.7. Bozucu İyon Etkisi	39
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	87
5. KAYNAKLAR	92
6. ÖZGEÇMİŞ	97

ÖZET

Bu çalışmada; ilaçlarda, gıdalarda ve çevresel örneklerde bakırın spektrofotometrik olarak tayini için iki farklı ligandın 3,3'-(1,3-propandiildiimin)-bis[3-metil-2-butanon] dioksim, (PnAO) ve S,S'-bis(2-aminofenil) okzalat, (H₂L) analitik amaçlı kullanılıp kullanılmayacağı araştırıldı. Bunlardan PnAO ile doğrudan doğruya sulu ortamda Cu(II) iyonunun spektrofotometrik olarak tayin edilebileceği gösterildi. Ayrıca oluşan kompleksin suda çözünürlüğünün çok yüksek olması nedeniyle PnAO ligandı ile ekstraksiyon yapılamayacağı gözlemlendi. Bu ise bakırın oluşturduğu kompleksin iyonik karakterinin yüksek olduğuna yorumlandı. Diğer ligand H₂L ile bakırın oluşturduğu kompleks kloroformla sulu ortamdan ekstraksiyon yapılarak çekildi. Sonuçta elde edilen ekstraktın bakır konsantrasyonu spektrofotometrik olarak tayin edildi.

Her iki ligand ile elde edilen sonuçlardan çok geniş bir konsantrasyon aralığında (PnAO için; 0.5-350 µg/mL, H₂L için 0.4-150 µg/mL) bakır(II)'nin tayin edilebileceği tespit edildi. Her iki yöntemle de bakırın spektrofotometrik olarak tayinine yabancı iyon etkisi araştırıldı ve elde edilen sonuçlarda, yabancı iyonların varlığında tayin edilen bakır miktarlarının en fazla ±%2 hata ile tayin edilebileceği bulundu.

Elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığı zaman birbirine yakın değerler olduğu görüldü. Ancak ekstraksiyon yönteminin biraz daha iyi sonuçlar vermesine rağmen, diğer yöntemin (PnAO ile yapılan tayin) daha pratik, daha kısa sürede sonuç alınması ve daha geniş konsantrasyon aralığında tayin yapılabilmesi kayda değer avantajlar olarak görüldü.

Anahtar Kelimeler : Spektrofotometrik bakır tayini, ekstraksiyon, kompleksleşme, zenginleştirme, bozucu iyon etkisi

SUMMARY

Spectrophotometric Determination of Copper in Pharmaceutical, Food and Environmental Samples Using Some Ligands

In this work, two different ligands, 3,3'-[1,3-propanediyl-diimine)-bis(3-methyl-2-butanone]dioxime (PnAO) and S,S'-bis(2-aminophenyl)oxalate (H₂L), have been investigated for the analytical use of extraction of copper from pharmaceuticals, foods and environmental samples. The direct spectrophotometric determination of copper(II) in aqueous media has been feasible using PnAO ligand. However, the extraction using this ligand is not possible in common organic solvents since the PnAO-Cu(II) complex formed is extremely soluble in water, and the complex possesses very high ionic character. The extraction using the other ligand H₂L, on the contrary, was successful using chloroform in aqueous media. The amount of copper(II) in the organic phase was quantified by visible spectrophotometry.

The results have shown that the concentration ranges for copper(II) ions using PnAO and H₂L are within 0.5-350 mg/mL and 0.4-150 mg/mL, respectively. The effect of diverse ions on the spectrophotometric copper(II) determination was investigated for both ligands and maximum error was within limits ($\pm 2\%$). The results obtained using both ligands were highly compatible with each other. The spectrophotometric copper(II) determination using PnAO is very practical, not time-consuming, and could be applied to wide concentration range although extraction method using H₂L was found to be more advantageous than the method using PnAO from the point of the effect of diverse ions, selectivity, specificity for copper(II).

Key words : Spectrophotometric determination of copper, extraction, complexation, preconcentration, diverse ion effects

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1. Hayat için gerekli olan elementlerin konsantrasyonu ile sağlık etkileri arasındaki ilişki	2
Şekil 2. Bakır tayininde yaygın olarak kullanılan ligandların formülleri	10
Şekil 3. Tek ışın yollu UV-Vis spektrofotometresi	19
Şekil 4. Çift ışın yollu UV-Vis spektrofotometresi	20
Şekil 5. Işının numune tarafından absorpsiyonu	21
Şekil 6. 3,3'-(1,3-propandiildiimin)-bis[3-metil-2-butanon] dioksim, (PnAO) Ligandının Sentezi	26
Şekil 7. S,S'-bis(2-aminofenil) okzalot, (H ₂ L) ligandının sentezi	27
Şekil 8. PnAO ligandına ve Cu:PnAO kompleksine ait absorbanz spektrumları (A: PnAO ligandı, B: Cu:PnAO kompleksi)	31
Şekil 9. H ₂ L ligandına ve Cu: H ₂ L kompleksine ait absorbanz spektrumları (A: H ₂ L ligandı, B: Cu:H ₂ L kompleksi)	32
Şekil 10. PnAO ligandına ait pH-absorbanz eğrisi	33
Şekil 11. H ₂ L ligandına ait pH-absorbanz eğrisi	34
Şekil 12. PnAO:Cu kompleksine ait kalibrasyon grafiği	35
Şekil 13. H ₂ L:Cu kompleksine ait kalibrasyon grafiği	36

TABLolar DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1. Bakırın fiziksel ve kimyasal özellikleri	5
Tablo 2. Biyolojik materyallerde bakır analiz metotları	8
Tablo 3. Bazı bakır komplekslerinin bağıl duyarlılıkları	15
Tablo 4. Cu(II)'nin spektrofotometrik olarak tayini için gerekli şartlar	37
Tablo 5. İlaç, gıda ve çevresel örneklerde PnAO ligandı ile optimize edilen metodun atomik absorpsiyon metodu ile karşılaştırılması	38
Tablo 6. İlaç, gıda ve çevresel örneklerde H ₂ L ligandı ile optimize edilen metodun atomik absorpsiyon metodu ile karşılaştırılması	38
Tablo 7. PnAO ligandı ile Cu(II)'nin tayini üzerine yabancı iyon etkisi	40
Tablo 8. H ₂ L ligandı ile Cu(II)'nin tayini üzerine yabancı iyon etkisi	41
Tablo 9. PnAO ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Ni ⁺² iyonunun (NiSO ₄ .7H ₂ O) bozucu etkisi	42
Tablo 10. PnAO ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Fe ⁺³ iyonunun (FeCl ₃) bozucu etkisi	43
Tablo 11. PnAO ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Fe ⁺² iyonunun (FeSO ₄ .(NH ₄) ₂ SO ₄ .6H ₂ O) bozucu etkisi	43
Tablo 12. PnAO ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Zn ⁺² iyonunun (ZnSO ₄ .7H ₂ O) bozucu etkisi	44
Tablo 13. PnAO ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Al ⁺³ iyonunun (Al(NO ₃) ₃) bozucu etkisi	45
Tablo 14. PnAO ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Co ⁺² iyonunun (Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O) bozucu etkisi	46
Tablo 15. PnAO ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Pb ⁺² iyonunun (Pb(NO ₃) ₂) bozucu etkisi	47
Tablo 16. PnAO ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Mn ⁺² iyonunun (MnSO ₄ .4H ₂ O) bozucu etkisi	48

Tablo 17. PnAO ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Cr ⁺³ iyonunun (K ₂ Cr ₂ O ₇) bozucu etkisi	49
Tablo 18. PnAO ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Mg ⁺² iyonunun (MgSO ₄) bozucu etkisi	49
Tablo 19. PnAO ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Ca ⁺² iyonunun (CaCl ₂) bozucu etkisi	50
Tablo 20. PnAO ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Sr ⁺² iyonunun (SrCl ₂ .6H ₂ O) bozucu etkisi	51
Tablo 21. PnAO ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Ba ⁺² iyonunun (BaCl ₂ .2H ₂ O) bozucu etkisi	52
Tablo 22. PnAO ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Cd ⁺² iyonunun (CdSO ₄) bozucu etkisi	53
Tablo 23. PnAO ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Sn ⁺² iyonunun (SnCl ₂ .2H ₂ O) bozucu etkisi	54
Tablo 24. PnAO ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen S ₂ O ₃ ⁻² iyonunun (Na ₂ S ₂ O ₃ .2H ₂ O) bozucu etkisi	55
Tablo 25. PnAO ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen PO ₄ ⁻³ iyonunun (Na ₃ PO ₄) bozucu etkisi	56
Tablo 26. PnAO ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen C ₂ O ₄ ⁻² iyonunun (H ₂ C ₂ O ₄) bozucu etkisi	57
Tablo 27. PnAO ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen NO ₃ ⁻ iyonunun (NaNO ₃) bozucu etkisi	58
Tablo 28. PnAO ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Cl ⁻ iyonunun (NaCl) bozucu etkisi	59
Tablo 29. PnAO ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen SO ₄ ⁻² iyonunun (Na ₂ SO ₄) bozucu etkisi	60
Tablo 30. PnAO ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen F ⁻ iyonunun (NaF) bozucu etkisi	61
Tablo 31. PnAO ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen tartarat iyonunun (HOOC(CHOH) ₂ COOH) bozucu etkisi	62

Tablo 32. PnAO ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen EDTA iyonunun (EDTA.2Na) bozucu etkisi	63
Tablo 33. H ₂ L ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Ni ⁺² iyonunun (NiSO ₄ .7H ₂ O) bozucu etkisi	64
Tablo 34. H ₂ L ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Fe ⁺³ iyonunun (FeCl ₃) bozucu etkisi	65
Tablo 35. H ₂ L ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Fe ⁺² iyonunun (FeSO ₄ .(NH ₄) ₂ SO ₄ .6H ₂ O) bozucu etkisi	66
Tablo 36. H ₂ L ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Zn ⁺² iyonunun (ZnSO ₄ .7H ₂ O) bozucu etkisi	67
Tablo 37. H ₂ L ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Al ⁺³ iyonunun (Al(NO ₃) ₃) bozucu etkisi	68
Tablo 38. H ₂ L ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Co ⁺² iyonunun (Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O) bozucu etkisi	69
Tablo 39. H ₂ L ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Pb ⁺² iyonunun (Pb(NO ₃) ₂) bozucu etkisi	69
Tablo 40. H ₂ L ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Mn ⁺² iyonunun (MnSO ₄ .4H ₂ O) bozucu etkisi	70
Tablo 41. H ₂ L ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Cr ⁺³ iyonunun (K ₂ Cr ₂ O ₇) bozucu etkisi	71
Tablo 42. H ₂ L ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Mg ⁺² iyonunun (MgSO ₄) bozucu etkisi	72
Tablo 43. H ₂ L ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Ca ⁺² iyonunun (CaCl ₂) bozucu etkisi	73
Tablo 44. H ₂ L ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Sr ⁺² iyonunun (SrCl ₂ .6H ₂ O) bozucu etkisi	74
Tablo 45. H ₂ L ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Ba ⁺² iyonunun (BaCl ₂ .2H ₂ O) bozucu etkisi	75
Tablo 46. H ₂ L ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Cd ⁺² iyonunun (CdSO ₄) bozucu etkisi	76

Tablo 47. H ₂ L ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Sn ⁺² iyonunun (SnCl ₂ .2H ₂ O) bozucu etkisi	77
Tablo 48. H ₂ L ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen S ₂ O ₃ ⁻² iyonunun (Na ₂ S ₂ O ₃ .2H ₂ O) bozucu etkisi	78
Tablo 49. H ₂ L ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen PO ₄ ⁻³ iyonunun (Na ₃ PO ₄) bozucu etkisi	79
Tablo 50. H ₂ L ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen C ₂ O ₄ ⁻² iyonunun (H ₂ C ₂ O ₄) bozucu etkisi	80
Tablo 51. H ₂ L ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen NO ₃ ⁻ iyonunun (NaNO ₃) bozucu etkisi	81
Tablo 52. H ₂ L ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Cl ⁻ iyonunun (NaCl) bozucu etkisi	82
Tablo 53. H ₂ L ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen SO ₄ ⁻² iyonunun (Na ₂ SO ₄) bozucu etkisi	83
Tablo 54. H ₂ L ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen F ⁻ iyonunun (NaF) bozucu etkisi	84
Tablo 55. H ₂ L ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen tartarat iyonunun (HOOC(CHOH) ₂ COOH) bozucu etkisi	85
Tablo 56. H ₂ L ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen EDTA iyonunun (EDTA.2Na) bozucu etkisi	86
Tablo 57. Mevcut metotlarla diğerk bazı bakır tayini ile ilgili metotların karşılaştırılması	90

SEMBOLLER DİZİNİ

Å	: Angström
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
AES	: Atomik Emisyon Spektroskopisi
ASV	: Anodik Sıyırma Voltametri
Bathocuproine disulfonic acid	: 2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolin disülfonik asit
Cuprizone	: Bis-sikloheksanon oksalidihidrazon
Dicupral	: Tetraetil tiyoüredisülfür
DMSO	: Dimetil sülfoksit
e.n.	: Erime Noktası
en	: etilendiamin
eV	: Elektron volt
H ₂ L	: S,S'-bis(2-aminofenil) okzalat
mmol	: Milimol
mL	: Mililitre
Neocuproin	: 2,9-dimetil-1,10-fenantrolin
PnAO	: 3,3'-(1,3-propandiildiimin)-bis[3-metil-2-butanon] dioksim
ppm	: mg/L
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
λ_{max}	: Maksimum Dalga Boyu
WHO	: World Health Organization (Dünya Sağlık Örgütü)

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Bakır elementi insan sağlığı açısından oldukça öneme sahip olup, belirli miktarları canlı organizmaların çok çeşitli biyokimyasal ve fizyolojik işlemleri için gerekli iken, canlı organizmalar tarafından normal seviyelerden daha az veya fazla alınması durumunda ise organizmalara karşı çok çeşitli toksik etkiler de yapabilmektedir. Dolayısıyla gıdalarda, insanların kullandığı çeşitli materyallerde, ilaç örneklerinde ve çevresel örneklerde bakır konsantrasyonunun bilinmesi gerekmektedir. Aynı zamanda bakır miktarının tayin edilmesi işleminin hızlı toksik etkisinden dolayı zehirlenme gibi durumlarda çok çabuk ve pratik olması şarttır. Bunun için bakır[1,2,3,4,5,6,7] yanında demir[8], nikel[9], krom[10,11], mangan[12,13,14], kurşun[15,16], civa[17,18], kobalt[19,20], alüminyum [21], çinko[22], kadmiyum [23,24] gibi metallerin tayini için de çok sayıda yöntem geliştirilmiş olup son yıllarda bu türden toksik metallerin tayininde kullanılacak yeni, güvenilir, pratik ve hızlı tekniklerin geliştirilmesi yönünde çeşitli araştırmalar devam etmektedir.

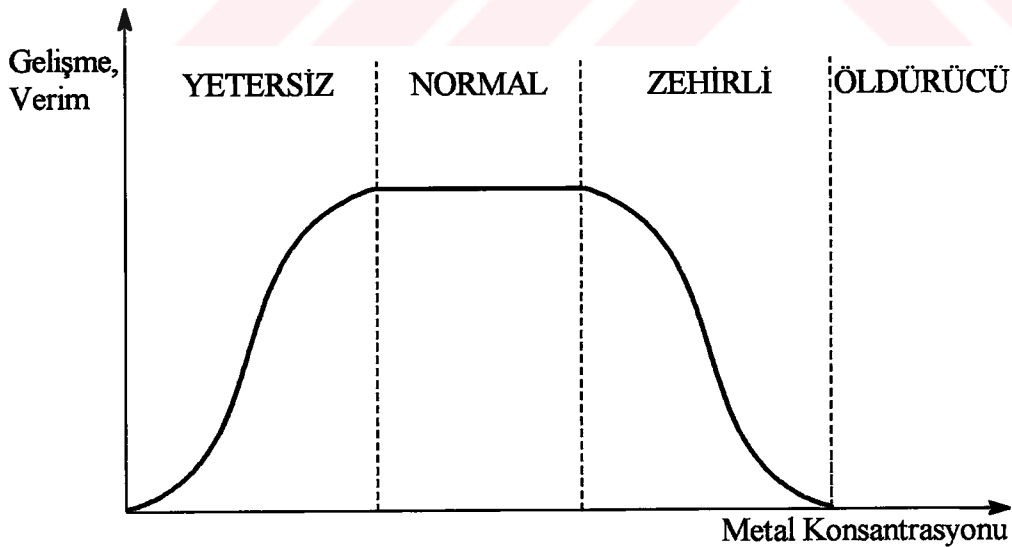
İnsan hayatında büyük öneme sahip olan bakır, biyosferde yaşayan tüm bakteri ve yosunlar dahil hayvan, bitki ve insan hücrelerinin çok çeşitli biyolojik fonksiyonlarında ve özellikle biyokimyasal reaksiyonları katalizleyen enzimlerin birer prostetik grubu olarak çok önemli fonksiyonları yerine getirir.

70 kg ağırlığındaki bir insan vücudu, metabolik faaliyetlerin düzenli bir şekilde gerçekleşebilmesi için yaklaşık 80 mg bakıra ihtiyaç duyar [25]. Bunun 1/3'ü kaslarda geri kalanı diğer doku ve vücut sıvılarında bulunur. Bakır +2 değerlikli halde (Cu^{+2}), pekçok proteinlerde kompleks oluşturma kapasitesine sahiptir. Sıcakkanlı hayvanlarda kan proteini hemoglobinde bulunan demirin üstlendiği, dokulara oksijen taşıma görevini, soğukkanlı yumuşakçalar ile kabuklularda kan proteini olan hemosiyaninin bileşimindeki bakır yerine getirir. İnsanlarda eser element halinde bulunan bakır, kanın oksijen taşıyıcı bileşeni olan hemoglobinin oluşumunda katalizör işlevi gördüğünden eksikliği anemiye neden olur. Bakır içeren proteinler karaciğerde, kalpte, beyinde, böbrekte ve saç dokularında normalden daha

yüksek miktarlarda üretilirler. Karaciğerde normalden fazla seviyede bakır bulunması insanda Wilson hastalığı denilen rahatsızlığa neden olur [26]. Karaciğerde bakır konsantrasyonunun arttığı durumlarda talasemi (Akdeniz anemisi), hemokromatozis, siroz, karaciğer atrofisi (zayıflaması), tüberküloz (verem) ve kanser hastalıkları ortaya çıkar. İnsan vücudu günlük bakır ihtiyacını et (özellikle karaciğer), istiridye, balık, tahıllar, kabuklu yemişler ve baklagillerden karşılayabilir. Normal insanlarda bakır seviyesi genellikle bayanlarda erkeklerden daha yüksek olup, bunun nedeni bazı hormonal etkilerden kaynaklanmaktadır [26].

Askorbik asit oksidaz, tirozinaz, lakkaz, süperoksit dismutaz ve monoamin oksidaz gibi yükseltgeyici enzimlerin (%0.05-%0.35 Cu içeren yüksek molekül ağırlıklı enzimler) fonksiyonel bir merkezini oluşturan bakır, birçok bitki ve hayvanda çok az miktarda bulunur ve bu sistemlerin sağlıklı gelişimi için gereklidir. Bakır bu proteinlerde, oksijen, kükürt ya da azot atomları içeren d6n6r atomlarla koordine olur.

İnsan vücudunda toksik etkiye neden olan bakırın belirli düzeyleri zehirli değildir. Bu miktarların altında organizma için gerekli olan bazı elementler yeterli miktardan fazla veya uzun süre alınmaları halinde toksik etki gösterebilmektedirler [27]. Hayat için gerekli olan elementlerin konsantrasyonu ile sağlık arasındaki böyle bir ilişki Şekil 1’de gösterilmiştir.



Şekil 1. Hayat için gerekli olan elementlerin konsantrasyonu ile sağlık etkileri arasındaki ilişki [27]

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından gıdalarda bulunabilecek maksimum bakır miktarı 0.1-5.0 mg/kg olarak verilmiştir. Günlük bakır ihtiyacı yetişkin insanlarda vücut ağırlığına göre 2-3 mg/gün, gençlerde ve çocuklarda ise 0.08 mg/kg/gün olarak alınması gereklidir. 10 g bakır sülfat (CuSO_4) insanda ölüme sebep olduğu halde az miktardaki CuSO_4 çözeltisi, bazı zehirlenmelerde kusturucu olarak kullanılabilir. Yiyecek ve içeceklerin bulunduğu mutfaktaki bakır eşyalar çok iyi ve uygun şekilde kalaylanmadığı takdirde çok tehlikeli zehirlenmeye yol açarlar. Uzun süre kalaylanmayan bakır kaplarda yeşil renkli $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ oluşur. Buradaki reaksiyonda, kalayı çıkmış olan kısımlarda önce havanın oksijeni ile CuO oluşmakta, sonra oluşan oksit havanın CO_2 'i ile bakır karbonata dönüşmektedir. Bu kaplarda bulunan yiyecek veya içeceklere geçen $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$, vücuda alındığında zehirlenmeye hatta ölüme bile sebep olabilmektedir. Bakır sülfat zehirlenmelerinde 0.6 g potasyum hekzasiyanoferratin sulu çözeltisi ağızdan verilir. Ayrıca sodyum-kalsiyum EDTA iğnesi yapılarak toksitenin etkisi azaltılır.

Gıda maddelerinde doğal halde bulunan elementler genellikle sağlığa zararlı olacak düzeyde değildirler. Canlı organizmadaki yararlı elementler eser miktarda (ppm seviyesinde) bulunsalar bile biyolojik bakımdan önemli rol oynarlar. Bu elementler fizyolojik faaliyetlerin devamı için gereklidirler ve yetersiz ya da eksik miktarlarda alınmaları halinde vücutta bir takım hastalıklara neden olmaktadır. Söz konusu bu elementlerle zehirlenme olayları, doğal miktarların bulaşma yolu ile yükselmesinden ileri gelir [28]. Kimyasal bulaşmalar doğal, çevresel ve teknolojik kaynaklı olabilmektedir. Gıdaların kirlenmesinin önüne geçilmesi ve denetimi güç olduğundan sonuçları uzun sürelerde ortaya çıkmakta ve sağlık açısından daha da tehlikeli olabilmektedir.

1.2. Bakırın Genel Özellikleri

Periyodik tablonun 4.periyodunda ve IB grubunun başında yer alan bakır, gümüş ve altın ile aynı grupta olup, atom numarası 29 ve atom ağırlığı 63.546 olan bir geçiş elementidir [29]. Latince adı *cuprum* olup, bu adı Roma döneminde büyük bir bölümü Kıbrıs adasından çıkarıldığı için, Kıbrıs'ın latince adı olan Cypria'dan almıştır. Bakırın bulunuş ve kullanılış tarihi açıkça belli olmayıp, bulunuşu M.Ö.5000 yıllarına dayanmakta ve o tarihten bugüne kadar çeşitli alanlarda çok yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Parlak,

dövülebilen, korrozyona ve çekmeye karşı dayanıklı, ısıyı ve elektriği iyi ileten kırmızımsı renkli bir metaldir. Altın metali dışında kendine has rengi olan tek metaldir [30]. Hidrojenden daha inert olup, civa, gümüş, altın ve platinden aktiftir. Yerkabuğunda %0.0001 gibi çok küçük bir oranda, deniz suyunda ise milyonda 0.02-0.001 oranında bulunur. Kübik kristal yapılı olması sebebiyle soğuk olarak şekillendirilebilir. Diğer metallere nazaran daha çok bulunması, dövülerek işlenmesi sonucunda sertlik kazanması ve kolayca alaşım yaparak sert bir maddeye dönüşmesi bakırı kullanım bakımından ön sıraya getirmiştir. İnsanlar tarafından kullanılan ilk metal, tarih boyunca kullanım açısından da demirden sonra ikinci metaldir ve gümüşten sonra direnci en düşük elementtir. Birçok izotopu bulunan bakırın iki izotopu ^{63}Cu ve ^{65}Cu radyoaktif olmayıp, radyoaktif izotoplarının kütle numaraları ise; 58, 59, 60, 61, 62, 64, 66, 67 ve 68'dir. Elektron dizilişi genellikle alkali metallere, özellikle potasyumunkine benzemesine karşılık, davranışı alkali metallerekinden oldukça farklıdır. Çünkü, alkali metallerde, dış elektronun çekirdek tarafından çekilmesi bakırdan daha güçlüdür.

Bakır, oksijensiz asitlerden etkilenmez, oksijenli asitler de yükseltgeyici olarak etki ederler. Hidrojenden daha az indirgen olduğu için, yükseltgen olmayan seyreltik asitler (sülfürik asit, asetik asit, v.b) tarafından etkilenmez. Seyreltik yükseltgen nitrik asit, azot oksitli (özellikle NO) dumanlar çıkararak, bakır tarafından indirgenir. Ayrıca, derişik ve sıcak sülfürik asit de kükürt dioksit (SO_2) çıkararak indirgenir. Havada kalan bakır zamanla korrozyona uğrar, yüzeyi bakır pası (jingar) da denilen yeşil renkli bazik bakır karbonatla kaplanır ve bakırın yüzeyine yapışır. Bu şekilde bakırın daha fazla korrozyona uğramasını önler. Tabiatta sülfür ve oksit filizleri halinde bulunur [31]. Bakır içeren 160'tan çok mineral bilinmektedir. Başlıca sülfür filizleri kalkosit (Cu_2S), kalkopirit (prinç sarısı renginde) (CuFeS_2), kovellit (CuS), bornit (kızılımsı kahverengi (Cu_5FeS_4) ve tetrahedrit (kurşuni renginde) (Cu_3SbS_3); oksit filizleri ise kuprit (kırmızı) (Cu_2O), malahit (yeşil) [$\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$], tenorit (CuO), azurit (mavi) [$2\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$] ve turkuaz [$\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8$] dır [32]. En önemli sülfür minerallerinde, demir ve bakır sülfürleri ile birleşmiş halde bulunur. Bir mineral %6'dan fazla bakır bulunduruyorsa zengin sayılır. Tablo 1'de bakırın fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir.

Tablo 1. Bakırın fiziksel ve kimyasal özellikleri

Sembolü	Cu
Atom numarası	29
Atom kütlesi	63.546
Atom yarıçapı	1.28 Å (Angström)(10^{-8} cm)
Kristal şekli	kübik
Birinci iyonlaşma potansiyeli	7.6 eV (elektron volt)
Elektron dağılımı	[2, 8, 18] s ¹
Elektronegatifliği	1.9
Yoğunluğu (20°C'de)	8.93 g/cm ³
Spesifik (özgül) ısısı	0.0919 cal/g/°C
Spesifik direnci	1.682 mikroohm-cm 20°C
Yükseltgenme dereceleri	+1 ve +2, nadiren +3
İzotopları	58-68 arası
Kararlı izotopları	63 ve 65
Erime sıcaklığı	1083.4 °C
Kaynama sıcaklığı	~ 2595°C
Isı iletkenliği	0.934 W/mK (metre kelvinde vat)
Sertliği	3.0 Mohs skalası
Doğal bakır	⁶³ Cu: %69.1, ⁶⁵ Cu: %30.9

Bakır, daha çok sülfür filizlerinden %97-99 safılıkta elde edilmektedir. Bundan daha saf bakır elektrolizle elde edilir. Filizleri genellikle %1-2 civarında bakır ihtiva ettiklerinden, bakırın eldesinde filizlerin zenginleştirilmesi metodu ile uygulanır. Flotasyon ile zenginleştirilmiş sülfürlü cevherlere kavurma işlemi uygulanır [32]. Yarım saat hava üflenerek oluşan cüruf alınır ve sonra bu işlemler tekrarlanarak 200-300 tonluk bakır tabakası 60-120 tona inerek blister bakır elde edilir [33]. Bakırın elektriksel iletkenliği, safsızlık olarak bulunan metaller varlığı ile azaldığından elektroliz ile saflaştırılarak iletkenliği artırılır.

Bakır bileşiklerinde +1 ve +2 yükseltgenme basamaklarında bulunur [34]. Özel durumlarda +3 değerlikli bileşikler oluşturabilir. Fakat sulu çözeltilerinde bu değerini yalnızca birkaç saniye koruyabilir. +1 değerlikli bakır iyonu (Cu^+), kendi kendini yükseltgeyip indirgediğinden sulu ortamda serbest halde bulunamaz. Disproporsiyonasyon denilen bu reaksiyonda bir yandan Cu^{+2} iyonu diğer yandan da metalik Cu meydana gelir [29].

Bakır(I) bileşiklerinin tümü diamagnetiktir ve birkaçı dışında hepsi renksizdir. Sanayi açısından en önemli +1 değerli bakır bileşikleri bakır(I) oksit (Cu_2O), bakır(I) klorür (Cu_2Cl_2) ve bakır(I) sülfürdür (Cu_2S). Kırmızı ya da kırmızımsı kahverengi toz ya da kristaller halindeki bakır(I) oksit, doğada kuprit minerali olarak bulunur. Saf bakır(I) oksit suda çözünmez, fakat NH_3 ve HCl 'de kompleks iyon oluşturarak çözünür.

Bakır(I) klorür doğada nantokit minerali halinde bulunur. Kuru havada kararlıdır, nemli havada yükseltgenerek yeşilimsi renkte $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ 'e, ışık etkisiyle de bakır(II) klorüre dönüşür. Suda çözünmez, ama derişik HCl ve NH_3 'de yine kompleks iyon oluşturarak çözünür. Amonyaklı CuCl çözeltilisinden asetilen geçirilirse kırmızı $\text{Cu}(\text{I})$ asetilenür çöker, bileşik patlayıcıdır. Hidratlaşmış $\text{Cu}(\text{I})$ tuzlarının çoğu ve $\text{Cu}(\text{II})$ tuzlarının çözeltileri $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{+2}$ iyonundan dolayı mavimsi yeşil renklidirler. Bakır(I) sülfür doğada kalkozit minerali olarak, siyah toz ya da topraklar halinde bulunur. Suda çözünmez, NH_4OH ve HNO_3 'de çözünür.

Başlıca bakır(II) bileşikleri; bakır(II) oksit (CuO), bakır(II) klorür (CuCl_2) ve bakır sülfattır (CuSO_4). Bakır(II) oksit doğada tenorit ve paramelakonit mineralleri halinde bulunan siyah bir tozdur. Sanayide, bakır oksit cevherleri karışımının fırında 1030°C 'nin altında kavrulmasıyla elde edilir. Saf haldeki bileşik, asitlerde ve alkali siyanürlerde çözünebilir. Bakır(II) klorür sarımsı ile kahverengi arası renkte bir toz olup, havanın nemi ile yeşilimsi mavi renkli hidratına ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dönüşür. Bu bileşik 100°C 'ye kadar ısıtılarak susuz bakır(II) klorür elde edilir. Bakır(I) klorür gibi bakır(II) klorür de hidrokarbonların klorlanması gibi bazı organik reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılır. Ayrıca kereste ve ağaç eşyayı korumak için, kumaşların boyanmasında ve basma işleminde mordan olarak, mikrop öldürücü, yem katkı maddesi ve camlara ve seramiklere renk verici olarak kullanılır.

Bakır sülfat, sülfürik asidin bakır(II) oksitle reaksiyonundan elde edilen bir tuzdur ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Bakır sülfata piyasada göz taşı veya mavi vitriyol de denir [35,36]. Bu tuz $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar ısıtılarak susuz bakır sülfat elde edilir. Daha çok tarım alanında, böcek ve mikrop öldürücü yem ve toprak katkısı olarak kullanılır. Tıpta ise deri üstünden uygulanan mantar öldürücü, bakteri öldürücü ve doku büzücü olarak yararlanılmaktadır. Elektrokimyada pillerde ve elektrolitik kaplama banyolarında elektrolit olarak da kullanılmaktadır. Bakır(II) karbonat [$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$] ise, bakır sülfat çözeltisine sodyum karbonat ilâvesinden sonra karışımın süzülerek kurutulmasıyla elde edilir.

1.3. Bakırın Analiz Yöntemleri

Bakır çok çeşitli teknikler yardımıyla tayin edilebilmesine rağmen, bu tekniklerin çabukluk ve ekonomi özelliklerine bağlı olarak birbirlerine göre avantajları vardır. Bu tekniklerden bazıları Tablo 2'de özetlenmiştir. Spektrofotometrik tayinlerin pek çoğu renkli bakır komplekslerinin oluşumu esasına dayanır. Bunlar alev ve alevsiz atomik absorpsiyon spektrofotometresi, emisyon spektrofotometresi, nötron aktivasyon analizi ve anodik voltametredir. Fakat biyolojik materyallerde bakır ölçmek için anodik voltametrenin kullanımı yaygın değildir. Kolorimetrik, atomik emisyon (AES) veya atomik absorpsiyon (AAS) metotları yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte kolorimetrik metotlar genellikle tercih edilirler. Çünkü onlar daha düşük fiyatlı veya daha ucuz aletler ve daha az emek gerektirirler. Sıvı ekstraksiyonu ile zenginleştirme yapıldığından diğer metotlardan daha hassastırlar.

1.3.1. Spektrofotometrik-Kolorimetrik Analiz

Bilinmeyen konsantrasyondaki renkli bir çözeltinin konsantrasyonunun, aynı maddenin konsantrasyonu bilinen bir sıra çözeltisiyle karşılaştırılıp tayin edilmesine kolorimetri, bu amaçla kullanılan alete de kolorimetre denir. Kolorimetreye sadece renkli maddeler değil, renklendirilebilen maddeler de tayin edilebilir.

Tablo 2. Biyolojik materyallerde bakır analiz metotları [37]

No	Metot	Prensip	Uygulanılan örnekler	Açıklamalar
1	Spektrofotometrik	Şelat yapılarla bakır kompleksleri kuvvetli bir kromojenik kompleks oluşturur. Molar absorpsiyonlar ve dalga boyları Tablo 3'de gösterilmiştir.	Serum, idrar, nadiren de dokular	İdrar ve doku için gerekli olan serum miktarı 0.5 - 1.0 mL dir.
2	Alev Atomik Absorpsiyon	Cu iyonları alevde indirgenir; Cu ⁰ 'ın ışık konsantrasyonla orantılıdır.	Cu ⁰ 'a absorpladığı ve çok dokular	Serum, idrar Doku için gerekli olan örnek miktarı; idrardaki bakırı konsantre etmek ve ekstrakte etmek için 0.5 mL serum gerekir
3	Alevsiz Atomik Absorpsiyon	Metot 2'ye gelince, burada oluşturmak için elektrotermal atomizasyon kullanılır.	Serum, idrar, genel dokular	Dokular için gerekli miktar, safsızlıkları engellemek amacıyla 10 µL hacimde ve 1-2 µg/mL örnek enjekte edilir.
4	Anodik Sıyırma voltametri	Bakır iyonları anot üzerine amalgam olarak yerleştirilir. Voltaj daha pozitif bir değere ayarlanarak bakırın anottan ayrılması ya da tekrar çözünür olması sağlanır. Oluşan akım bakır konsantrasyonu ile orantılıdır.	Nadiren serum	Çevresel örneklerin analizinde yaygın olarak kullanılmasına rağmen serum analizleri için herhangi bir bilgi mevcut değildir.
5	Nötron Aktivasyon Analizi	⁶³ Cu nötronlarla kararlı olmayan ⁶⁴ Cu'ya dönüştürülür. ⁶⁴ Cu 1.34 MeV'de sayılan gama ışınlarının ayrılmasıyla bozunur.	Serum, idrar dokular	Çok özel araştırma merkezlerinde kullanılmaktadır.

Bakırın tayini için herhangi bir ligandla reaksiyona girerek renkli bileşikler oluşturması temeline dayanan kolorimetrik metotlar geliştirilmiştir. Eskiden beri geliştirilen kolorimetrik metotların tümü geçirgenlik esasına dayanır. Bakır tayini için kolorimetrik metotlar oldukça hassastır. Örneğin bu metotlardan bazıları şunlardır; ditizon [38], 5-bromsalisilaldoksim

[39], *N-m-tolil-p-methoksibenzohidroksamik asit* [40], *biasetil bis(2-kinolhidrazon)* [41], *1-pentil-4,4,6-trimetil(1H,4H)pirimidin-2-tiol* [42], *pikolinamidoksim* [43], *bis(2,4,4-trimetil pentilditiyofosfinik asit)* [44], *bis-sikloheksanon oksalildihidrazon (Kuprizon)* [45] ve *p-klorobenzaldehit-4-(2'-karboksi-5'-sülfofenil)-3-tiyosemikarbazon* [46].

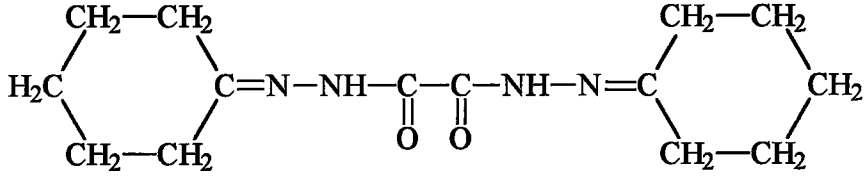
Bununla birlikte mevcut metotların birçoğunda tayin aralıkları genellikle sınırlıdır. Tayin için çoğu kez bir indikatöre ihtiyaç duyulur. Elde edilen kompleksler çoğu kez uzun süre kararlı değildir. Ekstraksiyon işleminde faz ayrılması için [37,38] bazen uzun zamana ihtiyaç vardır. Dolayısıyla bu tür dezavantajları ortadan kaldırabilmek için daha yeni metotların geliştirilmesine çalışılmaktadır. Bakır tayininde kullanılan bazı ligandların formülleri Şekil 2'de gösterilmiştir.

1.3.2. Florimetrik Analiz

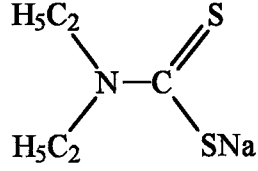
İnorganik maddeler arasında doğrudan doğruya floresans özelliği veren maddeler oldukça azdır. Katyonlar uygun şelatlaştırıcı maddelerle floresant kompleksler verebilir. Bu şekilde floresant kompleksler veren katyonlar renksiz katyonlardır ve bunların kompleksleri de genellikle renksizdirler. Renkli kompleksler bilindiği gibi absorpsiyon yaparlar. Renksiz kompleksleri de tayin etme imkânı vermesi nedeniyle florimetreye spektrofotometrenin tamamlayıcısı da denebilir.

Besin endüstrisinde, farmakolojide ve klinik numunelerde önemli olan pek çok organik madde floresant özelliği gösterdiklerinden, florimetri bu alanda çok büyük bir uygulama potansiyeli bulmuştur.

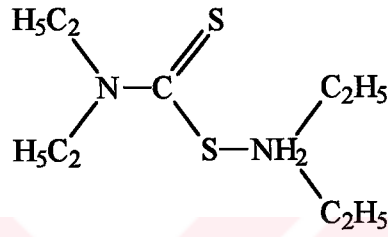
Biyolojik sistemlerde florimetrik bakır analizleri daha tatminkar bir şekilde ispatlanmıştır. Biyolojik sistemlerde bakır tayini için 1,1,3-trisiyano-2-amino-1-propen bakır ile aşırı asidik ortamda muamele edilir. Reaksiyon basit ve oldukça hassastır. Deri ekstraktlarında ve diğer biyolojik materyallerdeki bakır tayininde bakır-sistein kompleksinin floresansından yararlanılır.



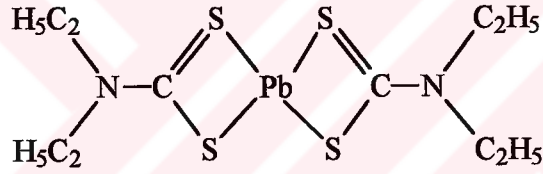
Bis-sikloheksanon-okzaldihidrazon



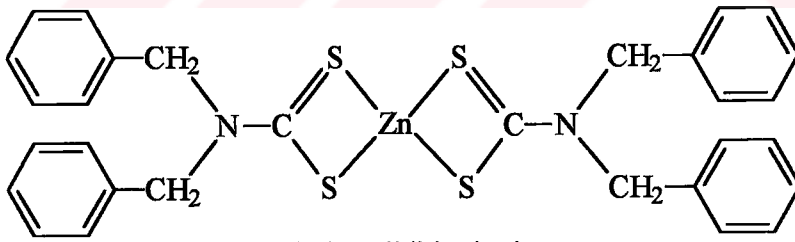
Sodyumdietilditiyokarbamat



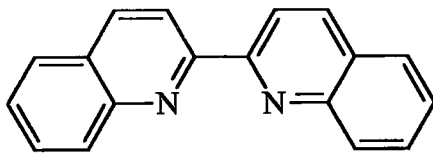
Dietilamonyumdietilditiyokarbamat



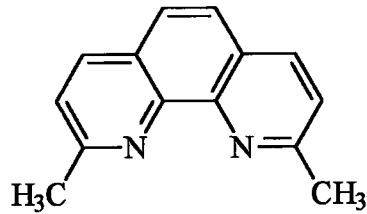
Kurşundietilditiyokarbamat



Çinkobenzilditiyokarbamat

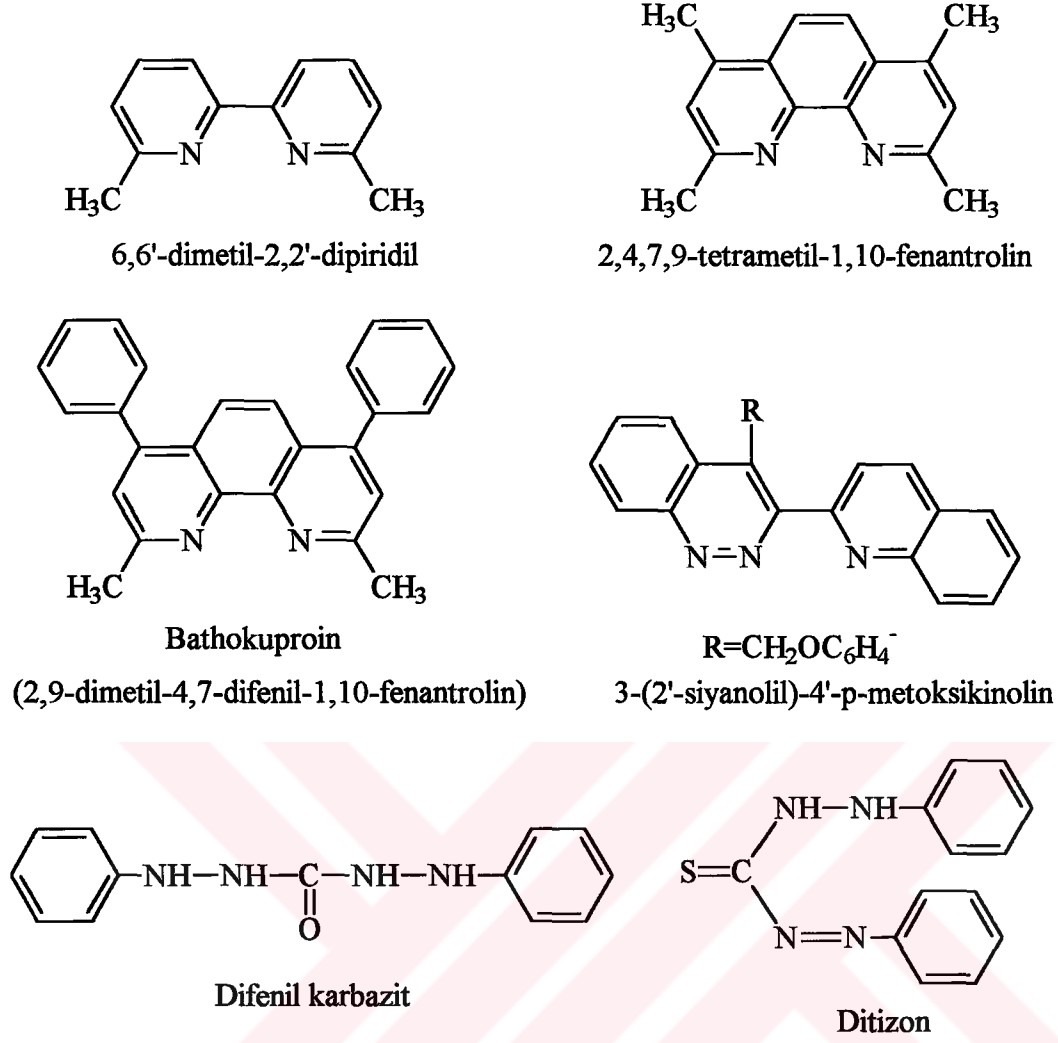


Kuproin (2,2'-Dikolinil)



Neokuproin (2,9-dimetil-1,10-fenantrolin)

Şekil 2. Bakır tayininde yaygın olarak kullanılan ligandların formülleri (devam)

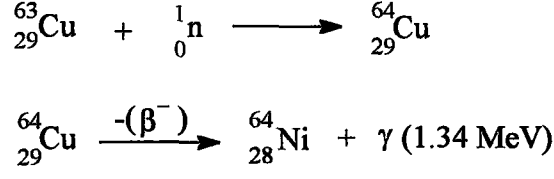


Şekil 2. Bakır tayininde yaygın olarak kullanılan ligandların formülleri

1.3.3. Nötron Aktivasyon Analizi

Farklı biyolojik materyallerde bakırı tayin etmek için nötron aktivasyon uygulamaları atomik absorpsiyon spektrometresi uygulamalarına sayıca eşittir. Nötron aktivasyon analizi ile saç, doku, siğiller, sedefli cilt, bitkiler, v.s. gibi çeşitli materyallerin ölçümleri yapılabilmektedir. Bazı örneklerde biyolojik yapıyı bozmayan analiz yöntemleri kullanılmıştır. Kullanılan diğer yöntemler kül etme teknikleri ya da ekstraksiyon metotlarıdır. Maziere ve arkadaşları, nötron aktivasyon analizinden önce iyon değiştirici reçinelerle bakırı diğer elementlerden ayırmıştır [26].

Bakırın nötron aktivasyon analizi, (Metot 5, Tablo 2) ^{63}Cu 'nun ^{64}Cu izotopuna dönüşümünü esas alır [37].



İzotopun yarılanma süresi 12.9 saattir ve 1.34 MeV enerjide gama ışını yayınlarken $^{64}_{28}\text{Ni}$ 'e parçalanır (dönüşür).

Smayers-Verbeke ve arkadaşları, biyolojik materyallerin analizinde nötron aktivasyon analiziyle, atomik absorpsiyon spektroskopisini mukayese etmiştir. İki enstrümental tekniğin de iyi olduğu kabul edilmektedir [26].

1.3.4. Polarografi

Polarize olabilen bir katotda, potansiyel-akım şiddeti bağıntısı üzerine kurulmuş olan elektroanalitik metoda polarografi denir. Polarize olabilen katot, genellikle mikro civa damlalıdır. Anot ise ya bir kalomel elektrot veya bir civa haznesidir. Her iki tür anot da polarize olmaz.

Polarografi, kalitatif, kantitatif analizlerde ve yapı tayininde kullanılabilen bir metottur. Bu metotla üzerinde çalışma yapılacak maddenin (organik veya inorganik) uygun konsantrasyonda bir çözeltisinin hazırlanması gerekir. Uygun konsantrasyon genellikle $10^{-2} - 10^{-6} \text{ M}$ 'dir. Kullanılacak çözelti hacmi de cihazın yapım tekniğine bağlı olmak üzere 50 mL'den birkaç damlaya kadar değişebilmektedir. Biyolojik sistemlerde polarografik bakır tayini için çok az çalışma yapılmıştır.

1.3.5. X-Işınları Floresans Spektroskopisi

Tayin yapılacak olan numunedeki atomlar üzerine gönderilen X-ışınları yardımıyla iç tabaka elektronları uyarılması, uyarılan bu elektronların yerine dış tabaka elektronlarının geçmesi esnasında yayınlanan x-ışınlarının ölçülmesi esasına dayanan bir metottur. Bu metot

ile katı, sıvı ve gaz halindeki örneklerde konsantrasyon tayini yapılabilir. Gaz ve katı haldeki numunelerin tayinlerinin yapılabilmesi için, katı numunenin önce toz haline getirilmesi ve bir bağlayıcı ile preslenmesi, gaz numuneler için ise yüksek basınca dayanıklı kapların kullanılması gerekir. Bu metoda göre numuneye gönderilen x-ışınlarının enerjisi, numune tarafından yayınlanan x-ışınlarının enerjisinden daha büyüktür. Yani floresans ışımalarının şiddeti, numune tarafından absorplanan ışımaların bir fonksiyonu olup, numunenin konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. Bu metod yardımıyla yapılan analizde floresans şiddetinin logaritmasına karşı dalga boyu grafikleri çizilmekte ve referans spektrumlarla karşılaştırılarak aranan maddenin konsantrasyonu bulunmaktadır [47]. Örneğin, insan saçının içermiş olduğu çok az miktarlardaki Au, Cu, Ge, v.b. gibi elementler bu metod ile tayin edilebilmektedir [48].

Hassas bir metod olmasına rağmen, biyolojik materyallerde bakır tayini için X-ışın floresansı uygulamalarından çok az sayıda çalışma yayınlanmıştır. Örneğin Campbell ve arkadaşları, x-ışın floresansı ile kayda değer bir çalışma yapmıştır [26].

1.3.6. Emisyon ve Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, yüksek sıcaklıkta gaz halinde bulunan element atomlarının elektromagnetik ışınları absorplaması üzerine kurulmuştur. Absorplanan elektromagnetik ışınlar genellikle ultraviyole ve görünür alan ışınlarıdır. Bir elementin atomik absorpsiyon spektroskopisiyle analizini yapmak için o elementin önce nötral hale, sonra buhar haline gelmesi, daha sonra da bir kaynaktan gelen elektromagnetik ışın demetinin yoluna dağılması gerekir. Bu işlem, ya elementi bileşik halinde ihtiva eden bir çözeltinin sis halinde yüksek sıcaklıktaki bir alev içine püskürtülmesi veya elementi bileşik halinde içeren numunenin karbon numune kabına konarak kabın elektrik arkıyla akkor haline getirilmesi suretiyle gerçekleştirilir.

324.8 nm'de sulu çözeltide bakır için tayin sınırı alev emisyonla 0.1 µg/mL ve atomik absorpsiyonla 5 ng/mL'dir. Tayin sınırları alevsiz atomizasyonla yaklaşık on kat genişletilmiştir. Alev atomizasyonla serumdaki bakırı tam ve doğru analiz etmek için, bakırın şelat ekstraksiyonla matriksten izole edilmesi tercih edilir. Proteinler yakılarak ya da trikloroasetik asitle çözülerek uzaklaştırılır. Metilzobutilketon içinde spesifik bir bakır

çözeltisi alev püskürtüldüğünde aynı konsantrasyonda sulu çözeltinin verdiği kadar yaklaşık dört katı büyüklüğünde bir absorpsiyon sinyali verir. Bu sinyaller orta büyüklükte ve eşdeğerdirler [26].

Grafit fırında analiz yapmak için sadece proteinlerin çöktürülmesi gereklidir. Sulu standartlar 1:5 oranında trikloroasetik asitle muamele edilir. Bakırınkinden birkaç saniye önce spesifik olmayan moleküler absorpsiyon sinyalleri ortaya çıktığı için standart ayarlama yapmak gerekli değildir. İdrarda bulunan sodyum miktarı bakır miktarının yaklaşık 10^5 katı olduğu için her iki alev ya da fırın analizlerinde de metal şelatın ekstraksiyonu ile izole edilmektedir.

Atomik absorpsiyon spektrofotometresinin biyolojik materyallerdeki geçiş metallerinin analizine uygulanması Sunderman tarafından gerçekleştirilmiştir [49]. Tam ve doğru sonuçlar için geliştirilmiş aletlerden başka günümüzde kullanılan teknikler de esasen aynıdır.

Alev atomik absorpsiyon spektrofotometresinde bir hallow-katot bakır lambasından gelen ışık ince bir hava-asetilen alevi içindeki temel haldeki atom tarafından absorplanır. 324.7 nm'de absorplanan ışık miktarı, ışık yolu üzerinde gaz halde bulunan atomların konsantrasyonu ile ve dolayısıyla çözeltideki bakır konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. Duyarlılık, kullanılan yakıt çeşidine bağlı olarak değişir ve toplam yakıt tüketimine bağlı olarak daha çok olacaktır. Alet için optimum şartları, kullanılacak yakıtı belirlemek ve bu şartlara tam olarak uymak iyi verim elde edilebilmesi için çok önemlidir.

Vücut sıvıları ya da dokularda bakır ölçmek için en çok kullanılan yöntem alevli ya da alevsiz atomik absorpsiyon spektroskopisidir. İdrardaki bakır, organik bir çözücü içinde şelat oluşturup ekstrakte etme ve ekstraksiyondan sonra da alev atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile ölçme metotları Sunderman tarafından gerçekleştirilmiştir. Birçok yayında, idrar ve serumdaki bakır alevsiz atomik absorpsiyon spektrofotometresiyle ölçmek için pek çok metot tanımlanmıştır (Metot 3, Tablo 2).

Bazı ligandların bakır komplekslerinin maksimum absorpsiyon verdiği dalga boyları ve kompleks yapıları ile ilgili bilgiler Tablo 3'de verilmiştir.

Tablo 3. Bazı bakır komplekslerinin bağıl duyarlılıkları [37]

No	Kompleksleştirme reaktifi	Dalga boyu (nm)	Molar absorptans (1 cm ışık yolunda)	Açıklamalar
1	Dietilditiyokarbamat	440	12.700	Kompleks asitte kararlı değil, ışığa duyarlı
2	4,4-Difenil-1,10-fenantrolin	420	12.000	Çok spesifik değil
3	2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolin (bathokuproin)	480	14.200	Bakır için çok spesifik, demir aynı örnek üzerinde ölçülebilir.
4	Bissikloheksanon okzalil dihidrazon (kuprizon)	600	16.000	Yüksek hassasiyet
5	Okzalildihidrazid	542	29.500	Yüksek duyarlıklı spesifikliğinin doğrulanması gerekir

Bu metodun duyarlılığı doğrudan idrarda ölçme yapmak için veya 10-50 kez seyreltilmiş serumda ölçme yapmak için yeterlidir. İdrarda bir çökme mevcutsa, homojen örnek almak için örneği almadan önce iyice çalkalamak gereklidir ya da çökelekte bakır olmadığını göstermek gereklidir. Böylece santrifüj edilmiş örnekten ölçme yapılabilir. Kişisel deneyimler, sulu standartların 50 mM nitrik asitle asitlendirilmedikçe, idrarda hazırlanmış standartlardan daha düşük absorptanslar verdiğini göstermektedir. L-alanin (%0.5) ya da EDTA (%0.5) da hazırlanmış standartlarla yapılan deneyde elde edilen standart eğrileri idrar örneklerinin standart eğrileri paralellik gösterir. Böylece örneğin matriks modifikasyonu gerekli değildir [37].

1.3.7. Anodik Sıyırma Voltametri

Anodik Sıyırma Voltametri (ASV, Metot 4, Tablo 2) elektrokimyasal analizler için kullanılır. Bu yöntemde iki adım vardır: Önce civa elektrot üzerinde metal kaplama ya da metal iyonlarının indirgenmesi gerçekleşir. Buna elektrot potansiyeli ölçülecek metal iyonlarının indirgenmesi için gerekli olan değerden daha negatif bir değerde tutulur. İkinci adımda elektrot potansiyeli pozitif (ya da anodik) yönde lineer (doğrusal) bir oranda hızla değişir. Metal iyonları ya da metal çiftleri potansiyelinde, metal yeniden oksitlenir ve

çözeltiye geçer. Bu noktada, oluşacak akımın büyüklüğü örnekteki bakır konsantrasyonu ile orantılıdır. Akımın büyüklüğü elektrokimyasal hücrede dış devrede ölçülen kadardır. Metal-iyon/metal çifti potansiyeli verilen bir metalin tek bir karakteristik özelliği olduğu için pek çok metali kendiliğinden ölçmek mümkün olmak zorundadır.

Franke ve de Zeeuw farklı bir idrarda bakır tayini yapmıştır [26]. Wilson hastalığı tedavisinde kullanılan penisilaminin analize etki etmediği (bozmadığı) bulunmuştur.

Jones ve arkadaşları, Anodik Sıyırma Voltametriyle besinlerde bakır, kadmiyum, kurşun ve çinkoyu tayin etmiştir. Bu tayinde örnekler analizden önce yakılarak kül haline getirilmiş ve daha sonra bir miktar nitrik asitte çözülerek çözeltinin pH'ı 4.3'e asetat tamponu ile tamponlanmıştır. Burada tahmin edilen tayin sınırı 5 ng/g'dır [26].

1.3.8. Bakırın Gravimetrik Tayini

Bakır, muhtelif metotlarla gravimetrik olarak tayin edilebilir. Bu metotlar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1. Bakır etilendiamin ve kompleks civa(II) iyodürler çöktürüp aynı bileşimde sabit tartıma getirmek,
2. Bakır α -benzoinoksimat halinde çöktürüp aynı bileşimde sabit tartıma getirmek,
3. Bakır salisiladoksimat halinde çöktürüp aynı bileşimde sabit tartıma getirmek,
4. Bakırı elektroliz etmek suretiyle tayin etmek,
5. Bakır(II) iyonlarının bakır(I) iyonlarına dönüştürülüp, bakır-I sülfosiyanyür halinde çöktürülmesi ve aynı bileşimde sabit tartıma getirilmesidir.

Bu metotlardan en yaygın olarak kullanılanı bakırın etilendiamin ile tayin yöntemi olup, bu metoda göre tayin aşağıdaki şekilde yapılır. Yaklaşık 0.1 g kadar bakır ihtiva eden çözeltin hacmi 100 mL'ye tamamlanır. Sonra çözeltinin üzerine damla damla %5'lik etilendiamin çözeltisi karıştırılarak ilâve edilir. Bundan sonra çözeltiye yaklaşık olarak 2 g amonyum nitrat ve 2 gramda potasyum iyodür ilâve edildikten sonra karışım kaynamaya başlayıncaya kadar ısıtılır. Bu çözeltiye derişik sıcak potasyum civa(II) iyodür kompleksi damla damla ilâve edilir. Oluşan çökelek bir süre bekletilerek soğuması sağlanır ve cam krozedden süzülür. Çökelek 3 damla etilendiamin çözeltisi, 0.1 gram civa(II) klorür, 1 gram

amonyum nitrat ve 2 gram potasyum iyodür içeren 100 mL'lik çözeltiyle birkaç kez yıkanır. Daha sonra çökelek önce 2-3 mL %95'lik alkolle ve ardından da yine 2-3 mL kuru eterle yıkanır. Kroze vakum deskiatörüne alınarak 10-15 dakikalık süreyle vakum uygulanarak sabit tartıma getirilir. Tartılan çökelekteki bakır miktarı 0.0714 ile çarpılarak hesaplanır. Elde edilen kompleksin formülü $[Cu en_2] [HgI_4]$ şeklinde gösterilmektedir [50,51].

1.3.9. Bakırın Volumetrik Tayini

Bakır volumetrik metotla yaygın olarak;

1. İyodimetrik olarak
2. Kompleksometik olarak EDTA ile tayin edilir.

Bakırın iyodimetrik olarak tayininde ortam zayıf asidik olmalıdır. Bu nedenle bakır çözeltisine, bakır karbonat halinde çökünceye kadar sodyum karbonat ilâve edilir, daha sonra oluşan çökelek çözününceye kadar buzlu asetik asit ilâve edilir. Bu tayinde reaksiyon eşitliği aşağıdaki şekildedir. Açığa çıkan iyot ortama ilâve edilen potasyum iyodürün aşırında çözünür ve potasyum triiyodür iyonunu oluşturur. Tayin aşağıdaki şekilde yapılmaktadır:



Suda çözünebilir bakır numunesi dördüncü hanesine kadar hassas olarak yaklaşık 2 gram tartılır ve 250 mL'lik bir balon jöjeye alınır. Üzerine yaklaşık yeterli miktarda su ilâve edilerek iyice karıştırılır ve saf su ile 250 mL'ye tamamlanır. Sonra bu çözeltiden 50 mL'lik bir kısım alınarak 250 mL'lik bir erlene aktarılır. Açık yeşilimsi bir çökelek meydana gelinceye kadar derişik sodyum karbonat çözeltisi ilâve edilir. Daha sonra oluşan çökelek çözününceye kadar buzlu asetik asit ilâve edilir. Daha sonra bu çözeltiye yaklaşık 1 gram potasyum iyodür ilâve edilir ve yaklaşık 5 dakika kadar karanlıkta ağzı kapalı olarak bekletilir. Açığa çıkan iyot nedeniyle çözeltinin rengi koyu kahverenkli olur. Oluşan bu renk açık sarıya dönünceye kadar ayarlı tiyosülfat çözeltisiyle titre edilir. Bundan sonra yaklaşık 1 mL kadar nişasta çözeltisi ilâve edilerek oluşan koyu mavi renkli çözelti renk açılıncaya kadar tiyosülfatla titre edilir. Bu işlemden sonra yaklaşık 1 gram potasyum veya amonyum

rodanür ilâve edilir. Eğer renkte tekrar koyulaşma olursa koyu mavi renk tamamen berraklaşmıncaya kadar titrasyona devam edilir. Sarfiyat okunur. Aşağıdaki formülden bakır miktarı hesaplanır [50].

$$g_{Cu} = N \times mL \times meg_{Cu} \times 5 \quad (Cu \text{ için } meg = 0.06354)$$

1.4. UV-Vis. Spektroskopisi

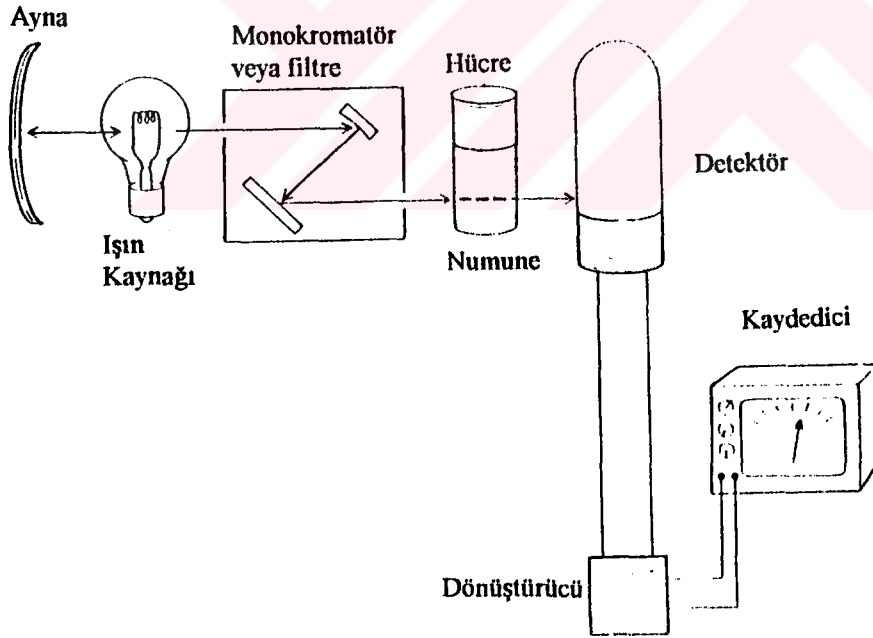
Ultraviyole ve görünür bölge spektroskopisi, ışığın bir bileşik tarafından absorplanması sonucu bileşik moleküllerinin elektronik enerji seviyeleri arasındaki elektron geçişleri temeline dayanan bir spektroskopi tekniğidir. Ultraviyole spektrometreleri ise, genellikle ultraviyole ve görünür bölge absorpsiyonlarını (200-1000 nm) kaydeden cihazlardır. Bu bölgedeki ışık, infrared ışıktan daha düşük dalga boylu, dolayısıyla daha yüksek frekanslı ve daha büyük enerjili ışıktır. Gözle görünür spektrum bölgesi olan 400-800 nm dalga boyundaki ışığı absorplayan bileşikler insan gözüne renkli olarak görünürler, ki bu renk aslında absorplanan dalga boylarının komplementar rengi niteliğindedir. Birçok bileşiğin spektrumunda ultraviyole bölgesinde kuvvetli absorpsiyon bantları mevcuttur. Dolayısıyla, bazı bileşiklerde bu bantlar gözle görünür bölgenin -beyaz ışık spektrumununun ucuna kadar uzanabilmektedir. Morun beyaz ışıktan çıkarılması, geriye komplementar renkleri bırakır ve bu nedenle, pekçok organik bileşiğin rengi sarı-turuncu arasındadır. 400 nm'den 800 nm'ye doğru tedricen ilerleyen absorpsiyon, renkte sarı, turuncu, kırmızı, yeşil, mavi, mor ve siyaha varan bir değişikliğe yol açar [52, 53, 54].

Bir molekül bir dalga boyundaki ışığı absorpladığı zaman, elektronlar daha yüksek enerjili orbitallere yükseltilir. Buna yol açan $E_1 \rightarrow E_2$ enerji geçişi ise, absorblanan dalga boyunun enerjisine tamamen eşdeğer olan enerji absorpsiyonuna karşılıktır. Bir molekülün belirli bir enerjiye sahip ultraviyole veya görünür bölge ışığı absorplayarak daha yüksek bir elektronik seviyeye yükseltildiği ifade edildiği zaman, bu sadece bir elektronun bir orbitalden daha yüksek enerjili bir diğer orbitale geçtiği ve diğer tüm elektronların bu durumdan etkilenmediği anlamını taşır. Bu şekilde oluşan "uyarılmış hal" çok kısa ömürlü olup 10^{-6} - 10^{-9} saniye mertebesindedir. Bir elektronun bir orbitalden daha yüksek enerjili bir diğer orbitale geçiş yapan elektron, bir σ , bir π veya bağ yapmayan molekül orbitaline ait bir

elektron olabilir. Bir σ orbitalindeki elektron, sıkıca tutulmuş bir elektrondur ve uyarılma için daha fazla enerjiyi gerektirir, ki bu enerji çok kısa dalga boylu ultraviyole ışık bölgesine (uzak ultraviyole) düşer. Bu bölge birçok spektrometrenin inceleme alanı dışında kalır. Bununla birlikte, karşılaşılan bazı uyarılmalar, nisbeten daha gevşek olan n ve π elektronlarına ilişkin uyarılmalardır, ki bunlar da genellikle “yakın ultraviyole” bölgesinde gözlenir [52, 53, 54].

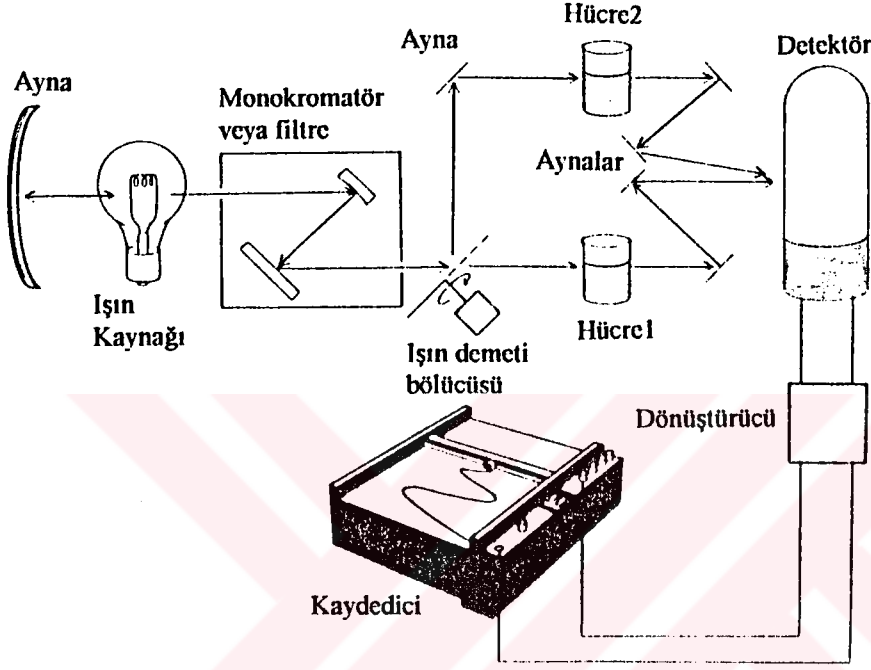
UV-Vis spektrofotometreleri iki kısma ayrılırlar: Bunlar;

1. Tek ışın demetli spektrofotometreler: Bu spektrofotometrelerde ışın kaynağından çıkan ışık demeti bir mercek yardımıyla toplanarak monokromatöre gönderilir. Daha sonra dalgaboyu seçicisinden geçerek bir filtreye ulaşır. Oradan da çözelti veya çözücü hücresine gönderilir. Işığın bir miktarı burada absorplanır, numunenin ışığı absorplama miktarı detektörle ölçülür ve galvanometreden okunur. Tek ışın yollu bir spektrofotometre Şekil 3’de gösterilmiştir.



Şekil 3. Tek ışın yollu UV-Vis spektrofotometresi [55].

2. Çift ışın demetli spektrofotometreler: Bu tip spektrofotometrelerde monokromatörden çıkan ışık, eşit şiddette iki ayrı demete bölünür. Bunlardan birisi numune hücrelerine, diğeri ise çözücünün bulunduğu hücreye gönderilir. Numune ve çözücü hücrelerinden çıkan ışınlar iki farklı detektöre gelir. Detektörlerde oluşan sinyallerin oranı ölçülür. Çift ışın yollu bir spektrofotometre Şekil 4’de gösterilmiştir.



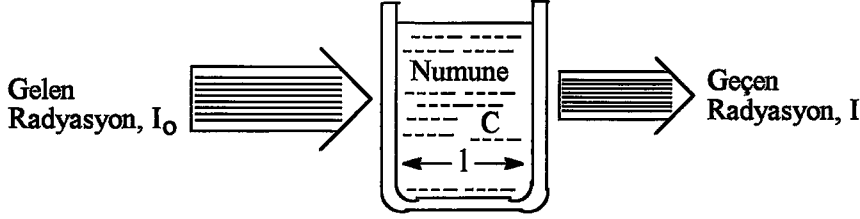
Şekil 4. Çift ışın yollu UV-Vis spektrofotometresi [55]

1.5. Işığın Absorpsiyon Kuralları

Işığın moleküller tarafından absorpsiyonu ile ilgili iki kural vardır: Bunlardan birincisi olan Beer Kuralı’na göre absorpsiyon, absorplayan maddenin konsantrasyonu ile ilgilidir. Lambert Kuralı’na göre ise absorplanan ışık miktarı ışığın katettiği mesafe ile ilgilidir ve ışık kaynağının şiddetine bağlı değildir.

Bir ışın demeti ışık geçiren bir ortamdan geçerken o ortamda bulunan moleküllerle etkileşir. Beer Kanununa göre; ışık geçiren bir ortama gönderilen radyasyon enerjisinin absorplanması, ışığın geçtiği ortamda bulunan çözünmüş madde moleküllerin konsantrasyonu ile doğru orantılıdır.

Işık geçiren bir ortam tarafından absorplanan radyasyon enerjisinin oranı gelen ışığın şiddetinden bağımsızdır. Bir çözeltilen geçen radyasyon enerjisinin şiddeti, numunenin derinliğiyle üstel veya logaritmik olarak azalır. Bu özellik Şekil 5’de gösterilmiştir.



Şekil 5. Işının numune tarafından absorpsiyonu

Monokromatik ışığın belli bir dalga boyunda girdiği bir ortamda saçılma veya absorplanma yoluyla akış yoğunluğunun azalması aşağıdaki matematiksel eşitlikle ifade edilir.

$$I = I_0 10^{-\epsilon l C}$$

şeklindedir. Burada;

I_0 = Gelen radyasyon demetinin şiddeti

I = Geçen radyasyon demetinin şiddeti

ϵ = Molar absorplama katsayısı

l = Hücre kalınlığı veya ışığın içinden geçtiği çözeltinin kalınlığı

C = Çözeltinin konsantrasyonudur.

Yukarıda verilen eşitliğin (-) eksi logaritması alındığında aşağıda verilen eşitlik elde edilir.

$$\text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon l C$$

Bu eşitlikte $\text{Log}(I_0/I)$ oranına absorbans denir ve A ile gösterilir. Buna göre eşitlik;

$$A = \epsilon l C$$

şekline dönüşür. Bu eşitliğe göre; eğer konsantrasyonu ölçülecek olan bir çözeltinin molar absorplama katsayısı belli ise bu çözeltinin absorbansı spektrofotometrede ölçülür, hücre kalınlığı da belli olduğundan konsantrasyon hesaplanır.

Lambert-Beer Kanununa göre konsantrasyon ile absorbans arasında çizilen grafik sıfırdan geçen bir doğrudur. Fakat her zaman bir doğru elde edilemeyebilir. Buna çalışma esnasındaki bazı hatalar sebep olurlar. Bu hatalar genel olarak üç başlık altında toplanır;

1. Çalışan kişiden kaynaklanan hatalar
2. Kullanılan spektrofotometre cihazından kaynaklanan hatalar
- 3 . Ölçümü yapılan çözeltiden kaynaklanan kimyasal hatalar

Deney esnasında ölçümü yapılan çözeltinin yüksek konsantrasyonlarda olması hatalı sonuçlar alınmasına sebep olur. Bunun için daima düşük konsantrasyonlarda çalışılmalıdır. Çalışma esnasında kullanılan cam malzemelerin temiz olmaması hatalı sonuçların alınmasına sebep olur. Ölçüm yapılırken kuvarz hücre içinde hava kabarcığı bulunmamalıdır. Aynı şekilde herhangi bir çökelek veya askıda katı madde bulunmamalıdır. Bu tür kirlilikler hatalı ölçümlere sebep olur. Ölçüm yapılırken kullanılan kuvarz hücrenin ışık geçen saydam kısımlarına el değdirilmesi, bu kısımların çizik olması veya kuru olmaması hatalı ölçümlere sebep olur.

Bir spektrofotometrik tayin yapılırken kullanılan spektrofotometreden de bazı hatalar meydana gelebilir. Bu hatalar kullanılan spektrofotometrenin özelliğine göre değişir. Yani çift ışın demetli cihazlarda tek ışın demetli cihazlara nazaran daha az hata meydana gelir. Tek ışın demetli cihazlar da göz önüne alınarak bu hatalar aşağıda sıralanmıştır:

- Cihazın monokromatörünün arızalı olması
- Cihazı besleyen elektrik akımının değişken olması
- Cihazın slit aralığının yanlış ayarlanması
- Cihazın ışın kaynağının verimli çalışmaması ve kaçak ışınların olması
- Cihazın detektör sisteminin arızalı olması.

Spektrofotometrede ölçüm yapılırken çözelti içinde bir takım kimyasal olaylar meydana gelebilir. Bu da hatalı ölçümlere dolayısıyla da hatalı sonuçlara sebep olacaktır. Bu hatalar birleşme, ayrışma, pH, çözücü değişmesi, sıcaklık, fosforesans ve floresans gibi etkilere bağlı olarak değişebilir.

Bu çalışmada, hazırlanan iki ligandın, 3,3'-(1,3-propandiildiimin)-bis[3-metil-2-butanon] dioksim, (PnAO), ve S,S'-bis(2-aminofenil) okzalat, (H₂L), çeşitli örneklerde bakırın spektrofotometrik tayini için kullanılabilirlikleri araştırılmıştır. Söz konusu ligandlar ile zenginleştirme yapılarak ve bakır iyonu bozucu ortamdan ayrılarak tayinin yapılıp yapılamayacağı kontrol edilmiştir. Elde edilen verilere göre, 3,3'-(1,3-propandiildiimin)-bis[3-metil-2-butanon] dioksim, (PnAO) ligandı ile ekstraksiyon yapılamayacağı ancak doğrudan ve H₂L ligandı ile ise zenginleştirme yapıp dolaylı yoldan bakırın spektrofotometrik olarak tayin edilebileceği gösterilmiştir.



2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Cihazlar

Deneysel çalışmalarda, Unicam UV2-100 marka çift ışın yollu ve hücre kalınlığı 10 mm olan kuvarz hücreli Ultraviyole-Visible Spektrofotometresi, Perkin-Elmer 1600 Series Fourier Transformed Infrared Spektrofotometresi (FTIR), Varian T60A Nükleer Mağnetik Rezonans Spektrometre (NMR), Unicam 929 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) ve Orion 610/A model pH metre kullanılmıştır.

2.2. Kullanılan Reaktifler

Dimetil sülfoksit (DMSO), dimetil formamid, metilenklorür, metanol, *o*-amino tiyofenol, asetonitril, aseton, *n*-hekzan, karbontetraklorür, kloroform, CuCl₂, NH₄CH₃COO, NH₃, NiSO₄.7H₂O, FeCl₃, CaCl₂, ZnSO₄.7H₂O, FeSO₄.(NH₄)₂SO₄.6H₂O, Al(NO₃)₃, Co(NO₃)₂.6H₂O, Pb(NO₃)₂, CdSO₄, MnSO₄.4H₂O, K₂Cr₂O₇, MgSO₄, SrCl₂.6H₂O, BaCl₂.2H₂O, SnCl₂.2H₂O, Na₃PO₄, Na₂S₂O₃.2H₂O, NaNO₃, NaCl, Na₂SO₄, NaF, tartarik asit ve okzalik asit kullanılmış olup, bu kimyasal maddelerin tümü Merck ve BDH firmalarından temin edilmiştir.

2.3. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

3,3'-(1,3-propandiildiimin)-bis[3-metil-2-butanon] Dioksim Çözeltisinin Hazırlanması: 0.915 g (0.0157 M) 3,3'-(1,3-propandiildiimin)-bis[3-metil-2-butanon] dioksim, (PnAO), 20 mL DMSO 'da ısıtılarak çözüldü ve metanol ile 250 mL 'ye tamamlandı.

S,S'-bis(2-aminofenil) Okzalat Çözeltisinin Hazırlanması: 1.19 g (0.0157 M) S,S'-bis(2-aminofenil) okzalat, (H₂L), metanolde çözülerek 250 mL 'ye tamamlandı. Bu çözülden uygun miktarlar seyreltilerek deneylerde kullanıldı.

Tampon Çözeltinin Hazırlanması : Tampon çözeltiyi hazırlamak için (pH 5.5) 400 g amonyum asetat bir miktar suda çözülerek üzerine 350 mL konsantre amonyak ilâve edildi. Elde edilen çözelti saf su ile 1 litreye tamamlandı.

Stok Standart Cu(II) Çözeltisinin Hazırlanması: Stok standart Cu(II) çözeltisinin hazırlanması için 0.6993 g (0.0157 M) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ saf suda çözüldü ve balon jodede 250 mL 'ye tamamlandı. Çözelti titrimetrik olarak bilinen bir metotla tiyosülfata karşı ayarlandı [55].

2.4. 3,3'-(1,3-propandiildiimin)-bis[3-metil-2-butanon] Dioksim, PnAO Ligandının Sentezi

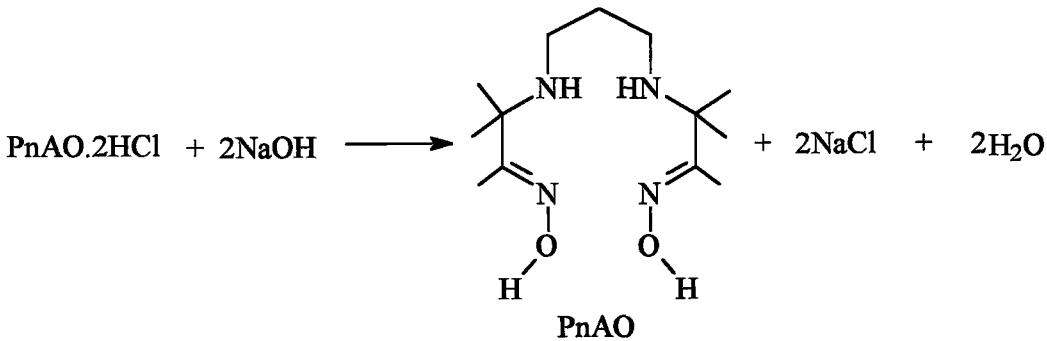
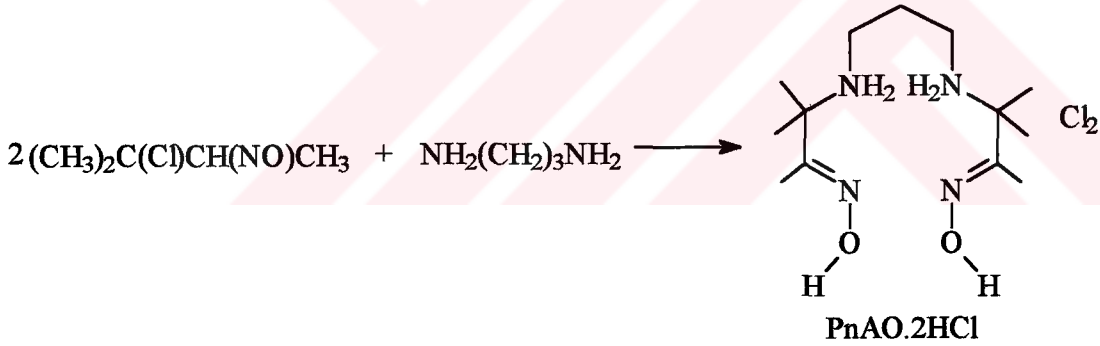
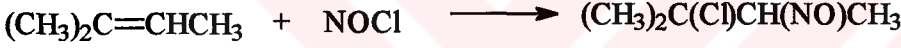
Ligand (PnAO), aşağıdaki şekilde ve literatüre uygun olarak elde edildi [57]. Hacimce %40 lık H_2SO_4 ve tert-pentil alkolün 1:1 oranındaki karışımı yavaşça destillendi ve buhar basıncı yüksek olan ürün 2-metil-2-buten, 41-55 °C arasındaki destilat ana ürün olarak toplandı. Oluşan alken, -78 °C 'deki kuru buz-aseton banyosunda soğutularak su ve alkol karışımından süzülerek ayrıldı. Kalan ürün yeniden destillenerek 38-45 °C arasındaki destilat %98 verimle toplandı.

Bir manyetik karıştırıcı üzerinde -10 °C de kuru buz-aseton karışımı banyosuna yerleştirilen 500 mL 'lik erlene 100 mL (0.72 mol) izopentil nitrit (3-metil-1-butanol nitrit) ilâve edildi. Bunun üzerine 75 mL (0.71 mol) alken ilâve edildikten sonra damla damla yavaşça derişik HCl ilâve edildi. Reaksiyon karışımı hızlıca karıştırılmaya başlandı ve muhtevanın sıcaklığının 0 °C 'nin üzerine çıkmamasına dikkat edildi. Sıcaklık, asit ilâvesi süresince -5 °C ile 0 °C arasında tutuldu. Çözeltiyeye 20 mL asit ilâvesinden sonra renk yeşile dönüştü ve 25-30 mL asit ilâvesinden sonra tabanda beyaz çökelek oluştu. 120 mL asit ilâvesinden sonra karışım 1 gece -5 °C 'de buzdolabında bekletildi. Mavimsi-beyaz katı, 3-metil-3-klor-2-nitrozobutan, cam krozedden süzülerek 3 kez 50 'şer mL 'lik kısımlar halinde (-5 °C de) soğutulmuş kuru metanolla yıkandı.

3-metil-3-klor-2-nitrozobutan (76 g, 0.56 mol) kuru buz-aseton banyosuna daldırılmış yuvarlak dipli bir balona konuldu ve balon manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 400 mL soğuk (-5 °C) kuru metanol ilâve edildi. Üzerine 1,3-diaminopropan (21 g, 0.28 mol)

5 dakika boyunca yavaş yavaş ilâve edildi. Karışım 15 saat geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra oluşan açık yeşil renkli çözelti yavaşça oda sıcaklığına soğutuldu. Renk zamanla açık sarıya dönüştü. Elde edilen katı aminoksim hidroklorürü (PnAO.2HCl) süzüldü ve 50 mL 'lik asetonitril ile yıkandı ve açık havada kurutuldu.

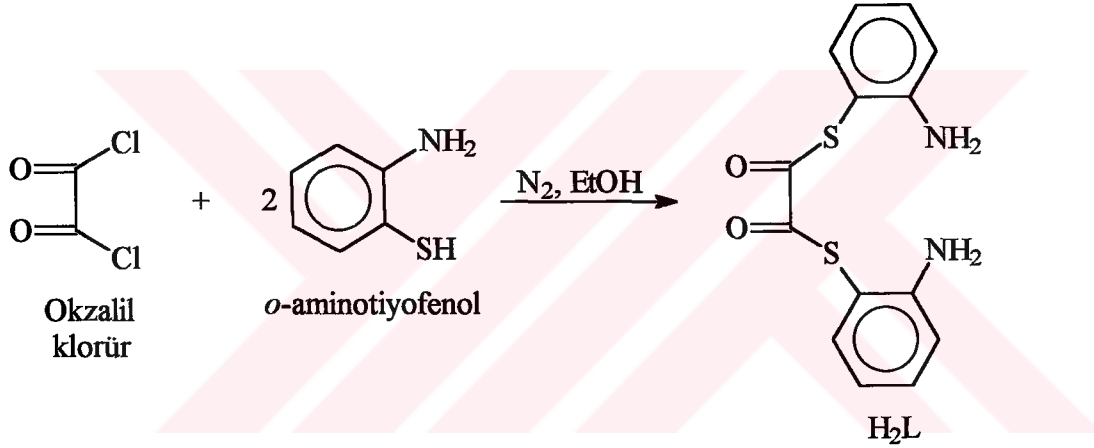
PnAO üzerine 500 mL su ilâve edilerek karışım asidik oluncaya kadar (pH 3-4) yavaşça seyreltik HCl ilâve edildi. Karışım süzildükten sonra süzüntüye pH 9 oluncaya kadar doygun K_2CO_3 çözeltisi ilâve edildi. Daha sonra birkaç mL 10 M NaOH çözeltisi ilâve edilerek pH 10-11 'e ayarlandı. Birkaç saat bekletildikten sonra beyaz çökelek süzüldü ve soğuk suyla yıkanarak vakumda 70 °C de kurutuldu. %44 verimle 33.5 g 3,3'-(1,3-propandiildiimin)-bis[3-metil-2-butanon] dioksim, (PnAO) elde edildi. Reaksiyon mekanizması Şekil 6 'da gösterilmiştir.



Şekil 6. 3,3'-(1,3-propandiildiimin)-bis[3-metil-2-butanon] dioksim, (PnAO) ligandının sentezi

2.5. S,S'-bis(2-aminofenil) Okzalal, H₂L Ligandının Sentezi

H₂L ligandı literatüre uygun olarak elde edildi [58]. 1.56 g (40 mmol) elementel potasyum, 50 mL mutlak etanole ilâve edilerek azot atmosferi altında oluşturulan potasyum etoksite 5.01 g (40 mmol) 2-aminotiyofenol ilâve edildi. Bu çözeltiye 2.6 g (20 mmol) okzalil klorür parça parça karıştırılarak ilâve edildi. 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra 2 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Bu süre sonunda çöken KCl sıcak haldeyken süzüldü, süzöntü evaporatörde çekildi ve etilalkolden kristallendirildi. %80 verimle açık sarı renkli kristal 5 g madde elde edildi. E.n. 90-92 °C. IR (ν ; cm⁻¹) 3377-3295 (NH₂), 1608 (C=O). ¹H-NMR, δ (ppm/CDCl₃): 4.10(NH₂, 4H); 6.30-7.20(Ar-H, 8H). Reaksiyon mekanizması Şekil 7 de gösterilmiştir.



Şekil 7. S,S'-bis(2-aminofenil) okzalal ligandının (H₂L) sentezi

2.6. Yöntem

Bu çalışmada iki yeni analitik ligand kullanıldı. Bu ligandlardan 3,3'-(1,3-propandiüimin)-bis[3-metil-2-butanon] dioksim (PnAO) ile sulu ortamda doğrudan Cu(II) tayininde kullanıldı. Diğer ligand, S,S'-bis(2-aminofenil) okzalal (H₂L) ile ise oluşan bakır kompleksi kloroformla ekstrakte edilerek Cu(II) tayin edildi. Bu iki ligandla yapılan doğrudan veya ekstraksiyonla bakır tayin işlemleri aşağıda iki başlık altında verilmektedir.

2.6.1. Sulu Ortamda Doğrudan Bakır Tayini

Tayin sınırları içerisinde Cu(II) ihtiva eden çözelti 25 mL 'lik erlene alındı. Üzerine 1 mL tampon çözelti ve 5 mL 0.0157 M PnAO ligandı ilâve edilerek yaklaşık 10 dakika karıştırıldı. Bu işlemin ardından spektrofotometrenin dalga boyu 525 nm 'ye ayarlanarak çözeltinin absorbans değerleri ölçüldü. Referans olarak ligand çözeltisi kullanıldı. Elde edilen absorbans değerlerinden çözeltideki bakır miktarı hesaplandı.

2.6.2. Ekstraksiyon ile Bakır Tayini

Bu tayin için; tayin sınırları içerisinde Cu(II) ihtiva eden sulu çözeltiye 1 mL tampon çözeltisi ve uygun miktarda H₂L çözeltisi ilâve edildi. 45 dakika karıştırıldıktan sonra 3 defa 10 'ar mL 'lik kısımlar halinde kloroformla ekstrakte edildi ve ekstraktlar birleştirildi. Toplanan organik fazlar susuz sodyum sülfat üzerinden kurutuldu. Kurutulan ekstraktın absorbans değeri spektrofotometrede 504 nm 'de birkaç kez tekrarlanarak ölçüldü. Referans olarak ligand çözeltisi kullanıldı. Elde edilen absorbans değerinden çözeltideki bakır miktarı hesaplandı.

2.7. İlaç Örneklerinin Analizi

Supradyn, Vi-mineral ve Unicap-T tabletleri gibi ilaç örneklerindeki bakırın tayini için 2.6.1 ve 2.6.2 de açıklanan yöntemler kullanılmıştır. Her defasında, ilaç örneklerinden alınan 10 tablet toz haline getirildi. Toz haline getirilen numunelerden 1.0000 g hassas olarak tartılarak fırında 400 °C de 2 saat yakıldı. Oluşan kül 5 mL derişik HCl çözeltisinde çözüldü ve karışım süzöldü. Daha sonra saf su ile hacim 100 mL 'ye tamamlandı. Hazırlanan numuneden 25 şer mL 'lik kısımlar halinde alınan örneklerdeki bakır miktarı H₂L ligandı ile ekstraksiyon yöntemiyle ve direkt olarak da PnAO ligandı ile ayrı ayrı tayin edildi.

2.8. Gıda ve Çevresel Örneklerin Analizleri

Un, muz, pirinç, çay yaprağı, tütün yaprağı, fındık, domates yaprağı gibi gıda örneklerindeki bakırın tayini için 2.6.1 ve 2.6.2 de açıklanan yöntemler kullanılmıştır Her iki metotla da tayin için, 5 g gıda numunesi 24 saat 90 °C 'de kurutulduktan sonra (1:1) HNO₃-HClO₄ ile parçalandı ve karışım ısıtıcı üzerinde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Kalıntı 5 mL derişik HCl ile çözülerek süzöldü ve süzöntünün hacmi saf su ile 100 mL 'ye tamamlandı. Hazırlanan numuneden 25 mL alındı. Üzerine 1 ml tampon çözelti ve yeterli miktarda H₂L ligandı ilâve edilerek bir müddet karıştırıldı. Oluşan kompleks üç defa 10 'ar mL 'lik kloroform ile ekstrakte edildi. Ekstraktlar birleştirildi ve susuz sodyum sülfat üzerinden kurutuldu. Bu işlemin ardından kurutulan organik fazın, spektrofotometrede 504 nm 'de absorbanşı ölçölerek ilgili denklemden bakır konsantrasyonu hesaplandı.

Trabzon-Değirmendere tortusu ve Trabzon-Değirmendere nehir atık maddesi gibi çevresel örneklerden alınan 20-50 g 'lık numune perklorik ve nitrik asidin aşırısı ile muamele edildi. Karışım santrifüjlendi ve süzöldü. Süzöntü kuruluğa kadar buharlaştırılıp kalıntı 1 M HCl 'de çözöldü ve 100 mL 'ye saf su ile seyreltildi. Bu şekilde hazırlanan çözeltiden 25 mL alınarak üzerine 1 mL tampon çözelti ve yeterli miktarda H₂L ligandı ilâve edildikten sonra karışım 45 dakika karıştırıldı. Oluşan kompleks 3 defa 10 'ar mL 'lik kloroform ile ekstrakte edildi. Ekstraktlar birleştirilip kurutuldu ve 504 nm 'de absorbanşı ölçölerek örnekteki bakır konsantrasyonu hesaplandı. Bir diğér 25 mL çözelti üzerine yine 1 mL tampon çözelti ve yeterli miktarda PnAO ligandı ilâve edildi. Karışım 15 dakika karıştırıldı ve oluşan kompleks çözeltisinin absorbanşı 525 nm 'de ölçölerek örnekteki bakır konsantrasyonu hesaplandı.

2.9. Bozucu İyon Etkisinin İncelenmesi

Bozucu iyon etkisini incelemek üzere çok çeşitli anyon ve katyonları içeren aşağıdaki tuzlar kullanılmıştır. Bunlar; NiSO₄.7H₂O, FeCl₃, FeSO₄.(NH₄)₂SO₄.6H₂O, ZnSO₄.7H₂O, Al(NO₃)₃, Co(NO₃)₂.6H₂O, Pb(NO₃)₂, MnSO₄.4H₂O, K₂Cr₂O₇, MgSO₄, CaCl₂, SrCl₂.6H₂O, BaCl₂.2H₂O, CdSO₄, SnCl₂.2H₂O, Na₂S₂O₃.2H₂O, Na₃PO₄, H₂C₂O₄, NaNO₃, NaCl, Na₂SO₄, NaF, tartarik asit ve disodyumetilendiamintetraasetik asit şeklinde

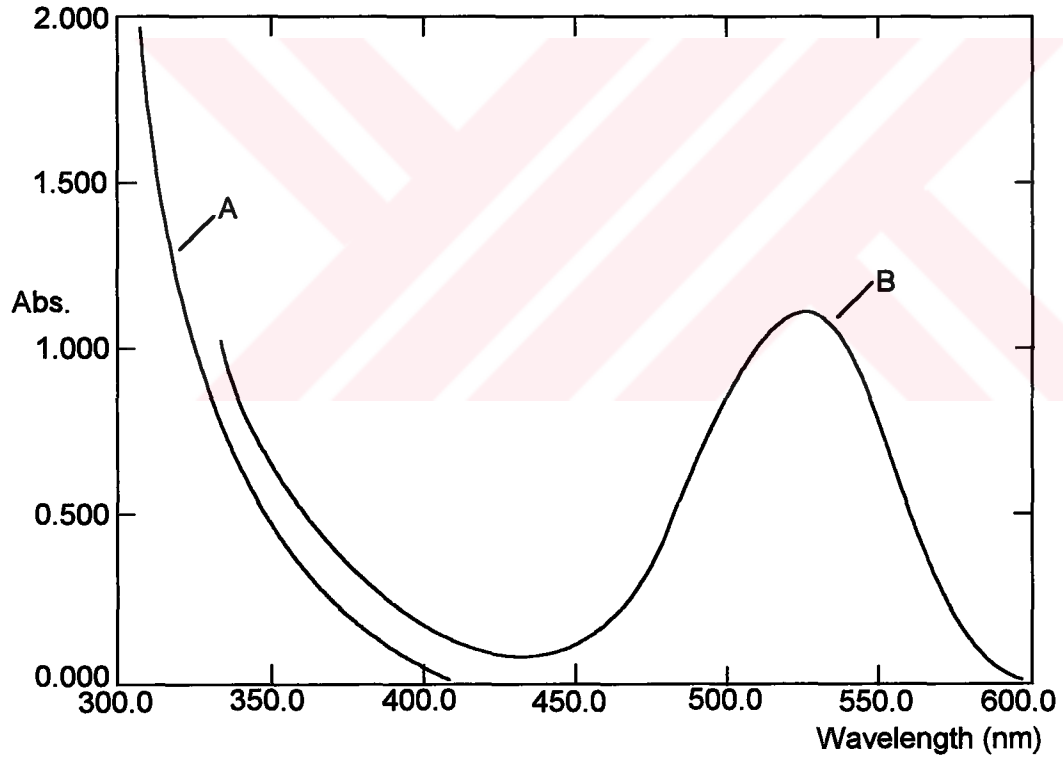
sıralanabilir. Bu tuzların bakır çözeltilisindeki konsantrasyonları 1 'er $\mu\text{g/mL}$ artırılarak her defasında absorbansı okundu ve bakır miktarları hesaplandı. Hesaplanan değerlerdeki hata $\% \pm 2$ sınırlarının üzerine çıkıncaya kadar ölçümler alındı. Hata $\% \pm 2$ 'nin üzerine çıktığı andan itibaren iki konsantrasyon aralığında tekrar 0.1 ppm 'lik artışlarla ölçümler yapılarak $\pm \% 2$ doğruluk sınırları içerisinde kalabilecek yabancı iyonun bakır tayinine izin verdiği maksimum konsantrasyonlar tayin edildi. Bu işlem için her defasında 40 $\mu\text{g/mL}$ 'lik standart bakır çözeltilisi hazırlandı. Ayrıca bozucu iyon etkisi araştırılacak tuzların 2, 4, 6, 8,... $\mu\text{g/mL}$ 'lik çözeltileri hazırlandı. 40 $\mu\text{g/mL}$ lik standart bakır çözeltilisi ile bozucu iyon etkisi araştırılacak olan tuz çözeltilerinden eşdeğer hacimlik kısımlar alınarak iyice karıştırıldı. Elde edilen çözeltilerin daha önce bahsedilen deney şartlarında absorbans ölçümleri alındı.



3. BULGULAR

3.1. Çalışılacak Maksimum Dalga Boyunun Tespit Edilmesi

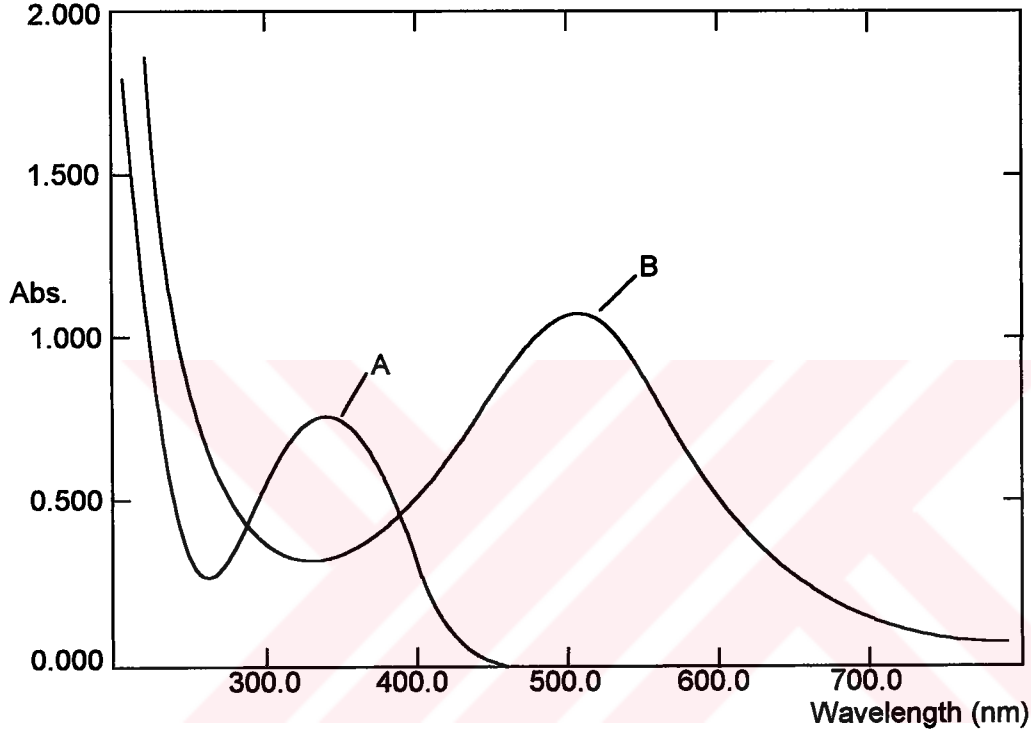
Bu işlem için; DMSO'da çözülen PnAO ligandı ile 20 µg/mL lik Cu(II) içeren Cu(II):PnAO kompleks çözeltisi ayrı ayrı hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltiler UV-Vis cihazında 300-600 nm arasında taranarak maksimum absorbanı verdiği dalga boyları tayin edildi. Bu spektrumlardan ligandın 325 nm'de, Cu(II):PnAO kompleksinin ise 525 nm'de maksimum absorbanı gösterdiği tespit edildi. Spektrumlar Şekil 8 'de gösterilmiştir.



Şekil 8. PnAO ligandına ve Cu:PnAO kompleksine ait absorbanı spektrumları
(A: PnAO ligandı, B: Cu:PnAO kompleksi)

Ayrıca H₂L'nin stok çözeltisinden uygun miktarda alınarak 20 µg/mL Cu(II) içerecek şekilde Cu(II):H₂L kompleks çözeltisi hazırlandı. Ligandın ve kompleksin çözeltileri ayrı

ayrı UV-Vis cihazında 200-800 nm arasında taranarak, ligandın maksimum absorpsiyonu verdiği dalga boyu ve bakırla verdiği kompleksin maksimum absorpsiyon gösterdiği dalga boyu tayin edildi. Bu spektrumlarından ligandın 350 nm’de, Cu(II):H₂L kompleksinin ise 504 nm’de maksimum absorpsiyon gösterdiği tespit edildi. Spektrumlar Şekil 9 ’da gösterilmiştir.



Şekil 9. H₂L ligandına ve Cu: H₂L kompleksine ait absorpsiyon spektrumları
(A: H₂L ligandı, B: Cu:H₂L kompleksi)

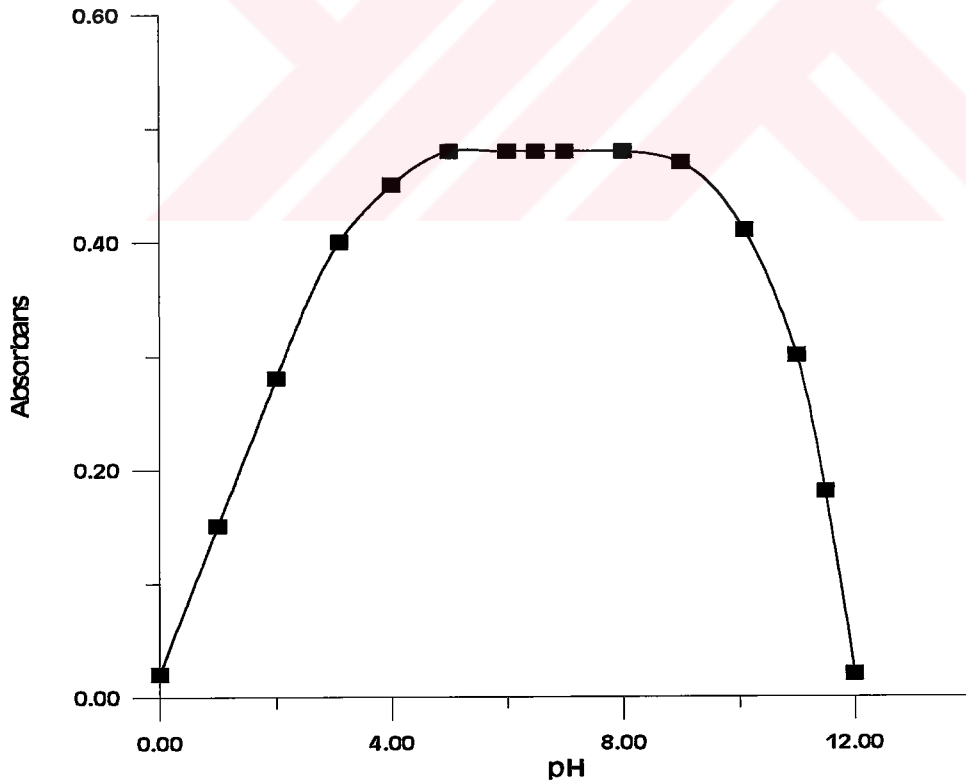
3.2. Oluşan Komplekslerin Kararlılığı

Job Metodu [54] kullanılarak her iki ligandın oluşturduğu komplekslerin stokiometrik bileşimi incelenmiştir. Komplekslerde Cu:L oranlarının 1:1 olduğu gözlemlenmiştir. Her iki kompleksin de çözeltileri hazırlanarak 1-60 dakikalık zaman periyotları içerisinde absorpsiyon değerlerindeki değişimler incelenerek komplekslerin oluşum kararlılığı araştırılmıştır. PnAO ligandı ile 525 nm ve H₂L ligandı ile de 504 nm deki absorpsiyon değerleri okundu. Bu dalga boylarındaki absorpsiyon değerleri PnAO ligandı durumunda 10

dakika sonra, H₂L durumunda ise 45 dakika sonra sabit değerlere ulaşp bu değerler PnAO ligandı durumunda en azından 24 saat ve H₂L durumunda ise 14 saat kararlı bir şekilde sabit kalabilmiştir.

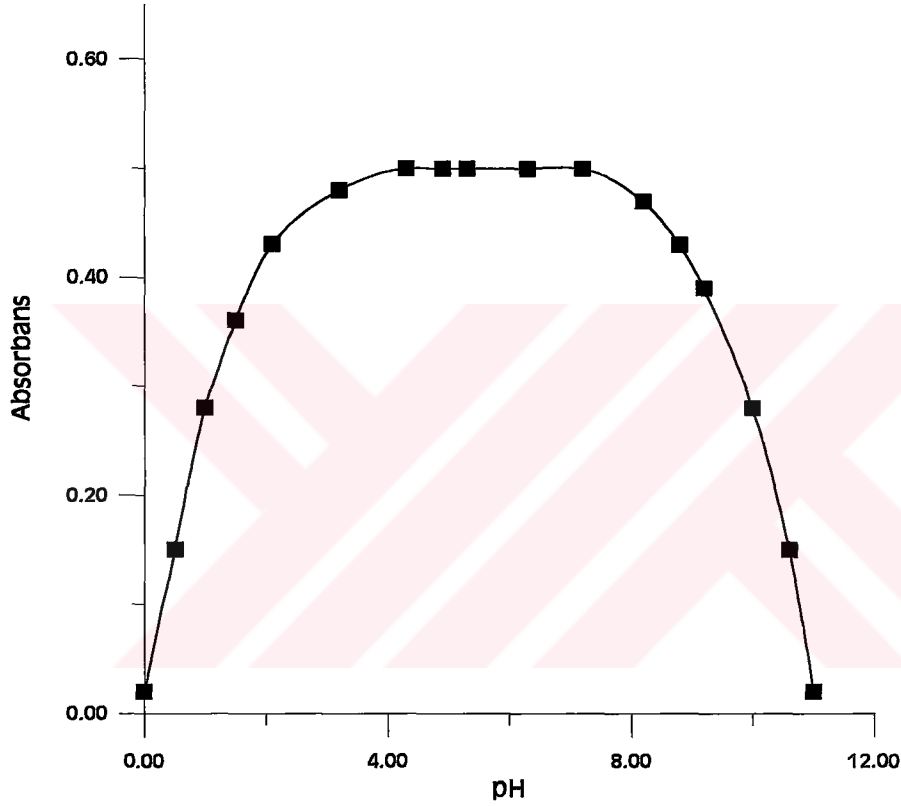
3.3. pH Çalışma Aralığının Tespit Edilmesi

Spektrofotometrik olarak bakırın tayinine pH 'ın etkisi araştırıldı. Bunun için mL sinde 20 µg Cu(II) ihtiva eden Cu(II):PnAO kompleks çözeltisi hazırlandı. Daha önce maksimum absorbans 525 nm olarak tespit edildiğinden UV-Vis spektrofotometresi bu absorbansa ayarlandı. Hazırlanan kompleks çözeltinin pH değeri 0-14 aralığında değiştirilerek her pH değeri için bir absorbans değeri ölçüldü. Elde edilen değerlerden bir pH-absorbans eğrisi çizildi. Çizilen eğri Şekil 10 ve Şekil 11 'de gösterilmiştir. Şekil 10 'dan da açıkça görüleceği gibi pH 4-10 arasında bakır tayininin yapılabilceği, dolayısıyla da geniş bir pH aralığı olmasının çalışmada kolaylık sağlayacağı tespit edilmiştir.



Şekil 10. PnAO ligandına ait pH-absorbans eğrisi

H_2L ligandının bakır kompleksi için yukarıdaki işlemler aynen tekrarlanarak bu defa spektrofotometrenin dalga boyu 504 nm 'ye ayarlandı. Hazırlanan kompleks çözeltinin pH'ı 0-14 aralığında değiştirilerek çözeltinin her pH değeri için bir absorbans değeri ölçüldü. Elde edilen değerlerden bir pH-absorbans eğrisi çizildi (Şekil 11). Burada çalışmadan pH 3-8 aralığında çalışılabileceği açıkça görülmektedir. Bu pH aralığı PnAO ligandına göre biraz daha dar bir pH aralığı olmakla birlikte yine de kolaylıkla çalışılabilecek geniş bir pH aralığı olarak dikkate alınabilir.



Şekil 11. H_2L ligandına ait pH-absorbans eğrisi

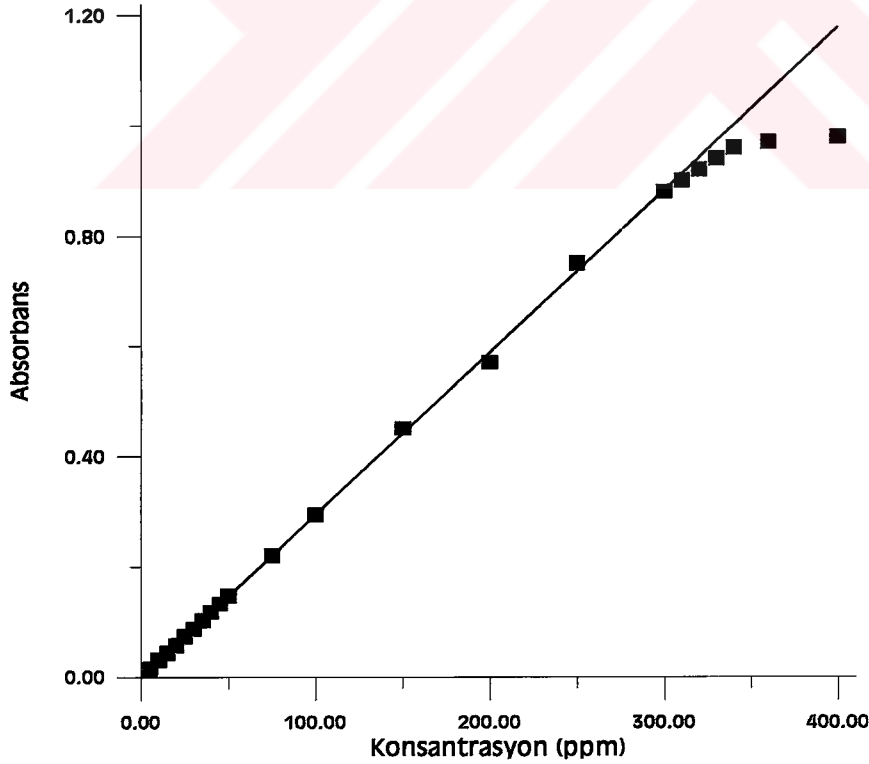
3.4. Uygun Ekstraksiyon Çözücüsünün Seçimi

Bu çalışmada bakır(II)'nin tayini için kullanılan iki yeni analitik reaktifin biri olan PnAO ligandının sudaki çözünürlüğünün yüksek olması nedeniyle yaygın olarak kullanılan organik çözücülerle ekstraksiyon işlemi denendi ancak başarılı bir ekstraksiyon gerçekleştirilemedi. Diğer ligand olan H_2L 'nin bakır(II) ile vermiş olduğu kompleks ise suda çözünmediğinden değişik çözücülerle ekstraksiyon verimi araştırıldı. Bunlardan

kloroform ile yapılan ekstraksiyondan %99.7, metilenklorürden %99.5, karbontetraklorürden %40.2 ve hekzandan ise de %30 verim elde edildi. Yapılan bu işlem sonucunda ekstraksiyon işleminin en yüksek verimle elde edilen kloroformla yapılabileceği sonucuna varıldı.

3.5. Lambert Beer Kanunu ve Hassasiyet

Cu(II)'nin tayini için PnAO ve H₂L ligandları ile ayrı ayrı birer kalibrasyon eğrisi çizilerek optimum deney şartları araştırıldı. PnAO ligandının (1 mL tampon çözelti, pH = 5.5, 0.0157 M PnAO) bakırla verdiği kompleks çözeltisinden değişik konsantrasyonlarda standart çözeltiler hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltilerin 10 dakika bekletildikten sonra 525 nm 'deki absorbanları ayrı ayrı ölçüldü. Her çözelti için 5 'er defa tekrarlanmak suretiyle ölçüm yapılarak bu beş ölçümün ortalama değerleri alındı. Bu değerler konsantrasyona karşı en küçük kareler yöntemi uygulanarak grafiğe geçirildi ve bir kalibrasyon grafiği elde edildi (Şekil 12).



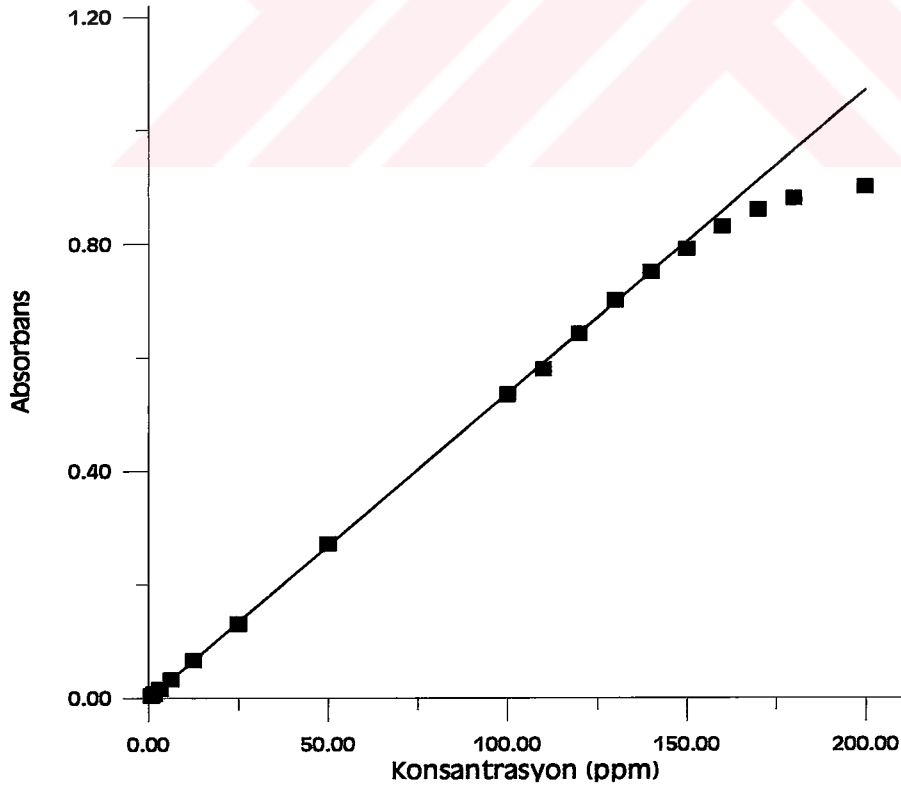
Şekil 12. PnAO:Cu kompleksine ait kalibrasyon grafiği

Elde edilen bu grafikten PnAO ligandı ile Cu(II) 'nin 0.5-350 $\mu\text{g/mL}$ aralığında tayin edilebileceği gözlemlendi. Kalibrasyon grafiğinden elde edilen doğrunun eğimi en küçük kareler metodu ile yapılan analiz sonucu aşağıdaki gibi tespit edilmiştir.

$$y = 0.002947x - 0.00084 \quad (r^2=0.9999)$$

Yukarıdaki denklemde y, absorpsiyon; x, Cu(II)'nin $\mu\text{g/mL}$ olarak konsantrasyonu ve r de korelasyon katsayısıdır. Molar absorpsiyon katsayısı $2947 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ve Sandell duyarlılığı ise $0.02 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ olarak hesaplanmıştır [59].

H_2L ligandı için ise (1 mL tampon çözelti pH = 5.5, 0.0157 M H_2L) Cu(II) çözeltisi ile vermiş olduğu kompleksin benzer şekilde yüksek konsantrasyonlu bir çözeltisi hazırlandı. Daha sonra bu çözeltilerden seyreltilmek suretiyle değişik konsantrasyonlardaki çözeltiler hazırlandı ve bu çözeltilerin bir müddet bekletildikten sonra 504 nm'deki absorpsiyonları ölçüldü. Her konsantrasyon için 3-5 arasında ölçüm yapılarak oluşabilecek hatalar bertaraf edildi ve ölçülen absorpsiyonların ortalaması alındı. Bu değerler konsantrasyona karşı en küçük kareler yöntemi uygulanarak bir kalibrasyon grafiği elde edildi (Şekil 13).



Şekil 13. $\text{H}_2\text{L}:\text{Cu}$ kompleksine ait kalibrasyon grafiği

Bu eğri yardımıyla 504 nm'de Cu(II)'nin 0.4-150 µg/mL aralığında tayin edilebileceği gözlenmiştir. Kalibrasyon grafiğinden elde edilen doğrunun eğimi en küçük kareler metodu ile yapılan analiz sonucu aşağıdaki gibi tespit edilmiştir.

$$y = 0.005365x - 0.00122 \quad (r^2=0.9998)$$

Yukarıdaki denklemde y, absorbans; x, Cu(II)'nin µg/mL olarak konsantrasyonu ve r de korelasyon katsayısıdır. Molar absorpsiyon katsayısı $5365 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ve Sandell duyarlılığı ise $0.015 \text{ µg} \cdot \text{cm}^{-2}$ olarak hesaplanmıştır.

Bu çalışmada bakır tayini için kullanılan her iki ligand (PnAO ve H₂L) ile yapılan ve yukarıda da detaylı olarak verilen çeşitli parametreler açısından optimize edilen deney şartları Tablo 4'de verilmiştir.

Tablo 4. Cu(II)'nin spektrofotometrik olarak tayini için gerekli şartlar

Parametreler	PnAO	H ₂ L
Maksimum Absorbans Dalga Boyu (nm)	525	504
Tayin Sınırı (µg/L)	10	30
Tayin Aralığı (µg/mL)	0.5 - 350	0.4 - 150
Molar absorpsiyon katsayısı (ϵ , $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	2.947×10^3	5.365×10^3
Optimum pH	4-10	3-8
Kalibrasyon eğrisi		
Eğim	0.002947	0.005365
Doğrunun y eksenini kestiği nokta	-0.00084	-0.00122
Korelasyon katsayısı (r^2)	0.9999	0.9998
Relatif standart sapma (%)	0.67	0.66

3.6. Doğruluk ve Hassaslık

PnAO ligandı ile optimize edilen bakır tayin metodunun hassaslığı her defasında 2 µg Cu(II) ihtiva eden çözeltilerin 10 tekrarlı ölçülerek kontrol edildi. Relatif standart sapma 10 tekrar için %95 güvenilirlik sınırı içinde $\pm\%0.67$ olarak bulunmuştur. Bu metodun tayin limiti (2σ) ise 10 µg Cu/L olarak tespit edilmiştir.

H₂L ligandı ile optimize edilen bakır tayin metodunun hassaslığı her defasında 2 µg Cu(II) ihtiva eden çözeltiler 10 defa tekrarlı ölçülerek kontrol edildi. Relatif standart sapma 10 tekrar için %95 güvenilirlik sınırı içinde $\pm\%0.66$ olarak bulunmuştur. Bu metodun tayin limiti (2σ) ise 30 µg Cu/L olarak tespit edilmiştir.

Metodun doğruluğu atomik absorpsiyon metodu ile elde edilen verilerle regresyon analizi yapılarak kontrol edildi [60]. Elde edilen deneysel sonuçlar Tablo 5 ve Tablo 6 'da verilmiştir. Her iki metot ile elde edilen sonuçların atomik absorpsiyon metodu ile elde edilenlerle uyumlu olduğu gözlenmiştir.

Tablo 5. İlaç, gıda ve çevresel örneklerde PnAO ligandı ile optimize edilen metodun atomik absorpsiyon metodu ile karşılaştırılması

Örnek	Bulunan Cu/(µg/g) ^a	
	Geliştirilen Metot ($\bar{X}\pm\%RSD$)	AAS Metodu ($\bar{X}\pm\%RSD$)
Değirmendere tortusu (Trabzon)	264.0(7.4)	258.0(6.1)
Nehir atık maddesi (Trabzon) ^b	468.0(5.7)	457.0(5.0)
Domates yaprağı	13.0(2.4)	12.0(1.8)
Çay yaprağı	7.1(2.7)	7.08(2.1)
Türk çay yaprağı	68.4(3.8)	64.2(2.6)
Fındık (<i>c.Avellena</i> var. <i>Pontica</i>)	13.8(2.1)	14.5(1.2)
Türk tütünü	24.3(2.8)	21.2(1.8)
Supradyn (Roche, Türkiye) ^b	1.1(8.7)	0.95(6.5)

^a Beş tayinin ortalaması, ^b mg/g, \bar{X} : Ortalama değer, %RSD: Yüzde bağıl standart sapma, SD: Standart sapma,

Tablo 6. İlaç, gıda ve çevresel örneklerde H₂L ligandı ile optimize edilen metodun atomik absorpsiyon metodu ile karşılaştırılması.

Örnek	Bulunan Cu/(µg/g) ^a	
	Mevcut metot ($\bar{X} \pm \%RSD$)	AAS Metodu ($\bar{X} \pm \%RSD$)
Domates yaprağı	12.0(2.5)	12.0(1.8)
Türk çay yaprağı	67.5(4.2)	64.2(2.6)
Fındık (<i>c.Avellena</i> var. <i>Pontica</i>)	14.7(2.2)	14.5(1.2)
Türk tütünü	25.4(1.6)	21.2(1.8)
Supradyn (Roche, Türkiye) ^b	0.94(1.7)	0.95(6.5)
Vi-Mineral (Deva, Türkiye) ^b	0.12(2.5)	0.15(3.2)
Unicap (Eczacıbaşı, Türkiye) ^b	0.45(3.3)	0.46(2.9)
Pirinç	30.25(2.2)	29.76(2.5)
Beyaz un	19.5(2.05)	19.19(1.75)
Muz	15.15(3.21)	13.98(2.7)

^aBeş tayinin ortalaması, ^b mg/g, \bar{X} : Ortalama değer, %RSD: Yüzde bağıl standart sapma, SD: Standart sapma,

3.7. Bozucu İyon Etkisi

Her iki analitik ligand için de standart 20.00 µg/mL Cu(II) ihtiva eden çözelti yabancı iyon etkisi araştırılması için kullanıldı. Her bir tür iyonun değişik konsantrasyonları ilâve edilerek bakır tayinine söz konusu iyonların hangi sınırlara kadar bozucu etki yapıp yapmayacağı araştırıldı. Sonuçlar PnAO ligandı için Tablo 7 'de, H₂L ligandı için de Tablo 8 'de verilmiştir.

Tablo 7. PnAO ligandı ile Cu(II)'nin tayini üzerine yabancı iyon etkisi

İyon	İlave edilen bileşimi	İyonların tayine izin verdiği sınır değer (bozucu iyon/mg Cu)
Ni ⁺²	NiSO ₄ .7H ₂ O	0.5
Fe ⁺³	FeCl ₃	0.5
Fe ⁺²	FeSO ₄ .(NH ₄) ₂ SO ₄ .6H ₂ O	1.0
Zn ⁺²	ZnSO ₄ .7H ₂ O	2.5
Al ⁺³	Al(NO ₃) ₃	5.0
Co ⁺²	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	0.5
Pb ⁺²	Pb(NO ₃) ₂	2.5
Mn ⁺²	MnSO ₄ .4H ₂ O	2.5
Cr ⁺⁶	K ₂ Cr ₂ O ₇	1.0
Mg ⁺²	MgSO ₄	5.0
Ca ⁺²	CaCl ₂	15.0
Sr ⁺²	SrCl ₂ .6H ₂ O	20.0
Ba ⁺²	BaCl ₂ .2H ₂ O	10.0
Cd ⁺²	CdSO ₄	7.5
Sn ⁺²	SnCl ₂ .2H ₂ O	5.0
S ₂ O ₃ ⁻²	Na ₂ S ₂ O ₃ .2H ₂ O	2.5
PO ₄ ⁻³	Na ₃ PO ₄	7.5
C ₂ O ₄ ⁻²	H ₂ C ₂ O ₄	7.0
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	5.0
Cl ⁻	NaCl	5.0
SO ₄ ⁻²	Na ₂ SO ₄	10.0
F ⁻	NaF	15.0
Tartarat	Tartarik Asit	5.5
EDTA	EDTA.2Na	1.0

Tablo 8. H₂L ligandı ile Cu(II)'nin tayini üzerine yabancı iyon etkisi

İyon	İlave edilen bileşimi	İyonların tayine izin verdiği sınır değeri (bozucu iyon/mg Cu)
Ni ⁺²	NiSO ₄ .7H ₂ O	7.5
Fe ⁺³	FeCl ₃	10.5
Fe ⁺²	FeSO ₄ .(NH ₄) ₂ SO ₄ .6H ₂ O	12.4
Zn ⁺²	ZnSO ₄ .7H ₂ O	6.5
Al ⁺³	Al(NO ₃) ₃	15.0
Co ⁺²	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	0.5
Pb ⁺²	Pb(NO ₃) ₂	1.0
Mn ⁺²	MnSO ₄ .4H ₂ O	5.5
Cr ⁺⁶	K ₂ Cr ₂ O ₇	2.5
Mg ⁺²	MgSO ₄	15.0
Ca ⁺²	CaCl ₂	15.0
Sr ⁺²	SrCl ₂ .6H ₂ O	10.5
Ba ⁺²	BaCl ₂ .2H ₂ O	15.0
Cd ⁺²	CdSO ₄	2.5
Sn ⁺²	SnCl ₂ .2H ₂ O	5.5
S ₂ O ₃ ⁻²	Na ₂ S ₂ O ₃ .2H ₂ O	2.6
PO ₄ ⁻³	Na ₃ PO ₄	6.4
C ₂ O ₄ ⁻²	H ₂ C ₂ O ₄	6.0
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	4.5
Cl ⁻	NaCl	5.5
SO ₄ ⁻²	Na ₂ SO ₄	9.5
F ⁻	NaF	14.0
Tartarat	Tartarik Asit	5.5
EDTA	EDTA.2Na	10.0

Her bir bozucu iyon etkisi, araştırılan iyon miktarı tedricen 1'er $\mu\text{g/mL}$ artırılarak $\pm\%2$ hata sınırlarının dışına çıkıldığında aradaki değerler 0.1 $\mu\text{g/mL}$ artırılarak yabancı iyonun bakır tayinine izin verdiği sınırlar tespit edildi. Sonuçlar aşağıda her bir iyon için ayrı ayrı verilmiştir (Tablolar 9-56).

Tablo 9. PnAO ligandı ile Cu(II)'nin (20 $\mu\text{g/mL}$) tayini üzerine ilâve edilen Ni^{+2} iyonunun ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) bozucu etkisi

Ni^{+2} Konsantrasyonu ($\mu\text{g/mL}$ olarak)	Okunan Absorbans Değeri ($\lambda=525$ nm)	Bulunan Cu(II) Miktarı ($\mu\text{g/mL}$)	Bağlı Hata (%)
0.1*	0.059	20.31	1.53
0.2	0.059	20.31	1.53
0.3	0.058	19.97	0.17
0.4	0.058	19.97	0.17
0.5**	0.057	19.63	1.87
0.6	0.055	18.95	5.26
1.0	0.051	17.59	12.05

* 1.0 $\mu\text{g/mL}$ Ni^{+2} varlığında hata $\pm\%2$ 'yi geçtiğinden 0-1.0 $\mu\text{g/mL}$ aralığındaki ölçümler tedricen 0.1 $\mu\text{g/mL}$ Ni^{+2} artışıyla alınmıştır.

** Ni^{+2} iyonunun PnAO ligandı ile Cu(II) tayinine izin verdiği sınır değer.

Tablo 10. PnAO ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Fe⁺³ iyonunun (FeCl₃) bozucu etkisi

Fe ⁺³ Konsantrasyonu (µg/mL olarak)	Okunan Absorbans Değeri (λ=525 nm)	Bulunan Cu(II) Miktarı (µg/mL)	Bağlı Hata (%)
0.1*	0.058	19.97	0.17
0.2	0.058	19.97	0.17
0.3	0.057	19.63	1.87
0.4	0.057	19.63	1.87
0.5**	0.057	19.63	1.87
0.6	0.056	19.29	3.56
1.0	0.052	17.93	10.35

* 1.0 µg/mL Fe⁺³ varlığında hata %±2'yi geçtiğinden 0-1.0 µg/mL aralığındaki ölçümler tedricen 0.1 µg/mL Fe⁺³ artışıyla alınmıştır.

** Fe⁺³ iyonunun PnAO ligandı ile Cu(II) tayinine izin verdiği sınır değer.

Tablo 11. PnAO ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Fe⁺² iyonunun (FeSO₄.(NH₄)₂SO₄.6H₂O) bozucu etkisi

Fe ⁺² Konsantrasyonu (µg/mL olarak)	Okunan Absorbans Değeri (λ=525 nm)	Bulunan Cu(II) Miktarı (µg/mL)	Bağlı Hata (%)
1.0**	0.057	19.63	1.87
1.1*	0.056	19.29	3.56
1.2	0.055	18.95	5.26
2.0	0.049	16.91	15.44

* 2.0 µg/mL Fe⁺² varlığında hata %±2'yi geçtiğinden 1.0-2.0 µg/mL aralığındaki ölçümler tedricen 0.1 µg/mL Fe⁺² artışıyla alınmıştır.

** Fe⁺² iyonunun PnAO ligandı ile Cu(II) tayinine izin verdiği sınır değer.

Tablo 12. PnAO ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Zn⁺² iyonunun (ZnSO₄.7H₂O) bozucu etkisi

Zn ⁺² Konsantrasyonu (µg/mL olarak)	Okunan Absorbans Değeri (λ=525 nm)	Bulunan Cu(II) Miktarı (µg/mL)	Bağlı Hata (%)
1.0	0.059	20.31	1.53
2.0	0.058	19.97	0.17
2.1*	0.058	19.97	0.17
2.2	0.058	19.97	0.17
2.3	0.057	19.63	1.87
2.4	0.057	19.63	1.87
2.5**	0.057	19.63	1.87
2.6	0.056	19.29	3.56
3.0	0.055	18.95	5.26

* 3.0 µg/mL Zn⁺² varlığında hata %±2'yi geçtiğinden 2.0-3.0 µg/mL aralığındaki ölçümler tedricen 0.1 µg/mL Zn⁺² artışıyla alınmıştır.

** Zn⁺² iyonunun PnAO ligandı ile Cu(II) tayinine izin verdiği sınır değer.

Tablo 13. PnAO ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Al⁺³ iyonunun (Al(NO₃)₃) bozucu etkisi

Al ⁺³ Konsantrasyonu (µg/mL olarak)	Okunan Absorbans Değeri (λ=525 nm)	Bulunan Cu(II) Miktarı (µg/mL)	Bağlı Hata (%)
1.0	0.059	20.31	1.53
2.0	0.059	20.31	1.53
3.0	0.059	20.31	1.53
4.0	0.058	19.97	0.17
5.0**	0.057	19.63	1.87
5.1*	0.056	19.29	3.56
6.0	0.054	18.61	6.96

* 6.0 µg/mL Al⁺³ varlığında hata %±2'yi geçtiğinden 5.0-6.0 µg/mL aralığındaki ölçümler tedricen 0.1 µg/mL Al⁺³ artışıyla alınmıştır.

** Al⁺³ iyonunun PnAO ligandı ile Cu(II) tayinine izin verdiği sınır değer.

Tablo 14. PnAO ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Co⁺² iyonunun (Co(NO₃)₂.6H₂O) bozucu etkisi

Co ⁺² Konsantrasyonu (µg/mL olarak)	Okunan Absorbans Değeri (λ=525 nm)	Bulunan Cu(II) Miktarı (µg/mL)	Bağlı Hata (%)
0.1*	0.059	20.31	1.53
0.2	0.059	20.31	1.53
0.3	0.058	19.97	0.17
0.4	0.057	19.63	1.87
0.5**	0.057	19.63	1.87
0.6	0.056	19.29	3.56
1.0	0.054	18.61	6.96

* 1.0 µg/mL Co⁺² varlığında hata %±2'yi geçtiğinden 0-1.0 µg/mL aralığındaki ölçümler tedricen 0.1 µg/mL Co⁺² artışıyla alınmıştır.

** Co⁺² iyonunun PnAO ligandı ile Cu(II) tayinine izin verdiği sınır değer.

Tablo 15. PnAO ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Pb⁺² iyonunun (Pb(NO₃)₂) bozucu etkisi

Pb ⁺² Konsantrasyonu (µg/mL olarak)	Okunan Absorbans Değeri (λ=525 nm)	Bulunan Cu(II) Miktarı (µg/mL)	Bağlı Hata (%)
1.0	0.059	20.31	1.53
2.0	0.058	19.97	0.17
2.1*	0.058	19.97	0.17
2.2	0.058	19.97	0.17
2.3	0.057	19.63	1.87
2.4	0.057	19.63	1.87
2.5**	0.057	19.63	1.87
2.6	0.056	19.29	3.56
3.0	0.055	18.95	5.26

* 3.0 µg/mL Pb⁺² varlığında hata %±2'yi geçtiğinden 2.0-3.0 µg/mL aralığındaki ölçümler tedricen 0.1 µg/mL Pb⁺² artışıyla alınmıştır.

** Pb⁺² iyonunun PnAO ligandı ile Cu(II) tayinine izin verdiği sınır değer.

Tablo 16. PnAO ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Mn⁺² iyonunun (MnSO₄.4H₂O) bozucu etkisi

Mn ⁺² Konsantrasyonu (µg/mL olarak)	Okunan Absorbans Değeri (λ=525 nm)	Bulunan Cu(II) Miktarı (µg/mL)	Bağlı Hata (%)
1.0	0.059	20.31	1.53
2.0	0.058	19.97	0.17
2.1*	0.058	19.97	0.17
2.2	0.057	19.63	1.87
2.3	0.057	19.63	1.87
2.4	0.057	19.63	1.87
2.5**	0.057	19.63	1.87
2.6	0.056	19.29	3.56
3.0	0.055	18.95	5.26

* 3.0 µg/mL Mn⁺² varlığında hata %±2'yi geçtiğinden 2.0-3.0 µg/mL aralığındaki ölçümler tedricen 0.1 µg/mL Mn⁺² artışıyla alınmıştır.

** Mn⁺² iyonunun PnAO ligandı ile Cu(II) tayinine izin verdiği sınır değer.

Tablo 17. PnAO ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Cr⁺³ iyonunun (K₂Cr₂O₇) bozucu etkisi

Cr ⁺³ Konsantrasyonu (µg/mL olarak)	Okunan Absorbans Değeri (λ=525 nm)	Bulunan Cu(II) Miktarı (µg/mL)	Bağlı Hata (%)
1.0**	0.057	19.63	1.87
1.1*	0.056	19.29	3.56
1.2	0.055	18.95	5.26
2.0	0.049	16.91	15.44

* 2.0 µg/mL Cr⁺³ varlığında hata %±2'yi geçtiğinden 1.0-2.0 µg/mL aralığındaki ölçümler tedricen 0.1 µg/mL Cr⁺³ artışıyla alınmıştır.

** Cr⁺³ iyonunun PnAO ligandı ile Cu(II) tayinine izin verdiği sınır değer.

Tablo 18. PnAO ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Mg⁺² iyonunun (MgSO₄) bozucu etkisi

Mg ⁺² Konsantrasyonu (µg/mL olarak)	Okunan Absorbans Değeri (λ=525 nm)	Bulunan Cu(II) Miktarı (µg/mL)	Bağlı Hata (%)
1.0	0.059	20.31	1.53
2.0	0.059	20.31	1.53
3.0	0.059	20.31	1.53
4.0	0.058	19.97	0.17
5.0**	0.057	19.63	1.87
5.1*	0.056	19.29	3.56
5.2	0.056	19.29	3.56
6.0	0.054	18.61	6.96

* 6.0 µg/mL Mg⁺² varlığında hata %±2'yi geçtiğinden 5.0-6.0 µg/mL aralığındaki ölçümler tedricen 0.1 µg/mL Mg⁺² artışıyla alınmıştır.

** Mg⁺² iyonunun PnAO ligandı ile Cu(II) tayinine izin verdiği sınır değer.

Tablo 19. PnAO ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Ca⁺² iyonunun (CaCl₂) bozucu etkisi

Ca ⁺² Konsantrasyonu (µg/mL olarak)	Okunan Absorbans Değeri (λ=525 nm)	Bulunan Cu(II) Miktarı (µg/mL)	Bağlı Hata (%)
1.0	0.059	20.31	1.53
2.0	0.059	20.31	1.53
3.0	0.059	20.31	1.53
4.0	0.059	20.31	1.53
5.0	0.059	20.31	1.53
10.0	0.058	19.97	0.17
15.0**	0.057	19.63	1.87
15.1*	0.056	19.29	3.56
16.0	0.056	19.29	3.56
20.0	0.054	18.61	6.96

* 16.0 µg/mL Ca⁺² varlığında hata %±2'yi geçtiğinden 15.0-16.0 µg/mL aralığındaki ölçümler tedricen 0.1 µg/mL Ca⁺² artışıyla alınmıştır.

** Ca⁺² iyonunun PnAO ligandı ile Cu(II) tayinine izin verdiği sınır değer.

Tablo 20. PnAO ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Sr⁺² iyonunun (SrCl₂.6H₂O) bozucu etkisi

Sr ⁺² Konsantrasyonu (µg/mL olarak)	Okunan Absorbans Değeri (λ=525 nm)	Bulunan Cu(II) Miktarı (µg/mL)	Bağlı Hata (%)
1.0	0.059	20.31	1.53
2.0	0.059	20.31	1.53
3.0	0.059	20.31	1.53
4.0	0.059	20.31	1.53
5.0	0.059	20.31	1.53
10.0	0.058	19.97	0.17
15.0	0.058	19.97	0.17
20.0**	0.057	19.63	1.87
20.1*	0.056	19.29	3.56
20.2	0.056	19.29	3.56
21.0	0.056	19.29	3.56
25.0	0.055	18.95	5.26

* 21.0 µg/mL Sr⁺² varlığında hata %±2'yi geçtiğinden 20.0-21.0 µg/mL aralığındaki ölçümler tedricen 0.1 µg/mL Sr⁺² artışıyla alınmıştır.

** Sr⁺² iyonunun PnAO ligandı ile Cu(II) tayinine izin verdiği sınır değer.

Tablo 21. PnAO ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Ba⁺² iyonunun (BaCl₂.2H₂O) bozucu etkisi

Ba ⁺² Konsantrasyonu (µg/mL olarak)	Okunan Absorbans Değeri (λ=525 nm)	Bulunan Cu(II) Miktarı (µg/mL)	Bağlı Hata (%)
1.0	0.059	20.31	1.53
2.0	0.059	20.31	1.53
3.0	0.059	20.31	1.53
4.0	0.059	20.31	1.53
5.0	0.058	19.97	0.17
10.0**	0.057	19.63	1.87
10.1*	0.056	19.29	3.56
11.0	0.056	19.29	3.56
15.0	0.054	18.61	6.96

* 11.0 µg/mL Ba⁺² varlığında hata %±2'yi geçtiğinden 10.0-11.0 µg/mL aralığındaki ölçümler tedricen 0.1 µg/mL Ba⁺² artışıyla alınmıştır.

** Ba⁺² iyonunun PnAO ligandı ile Cu(II) tayinine izin verdiği sınır değer.

Tablo 22. PnAO ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Cd⁺² iyonunun (CdSO₄) bozucu etkisi

Cd ⁺² Konsantrasyonu (µg/mL olarak)	Okunan Absorbans Değeri (λ=525 nm)	Bulunan Cu(II) Miktarı (µg/mL)	Bağlı Hata (%)
1.0	0.059	20.31	1.53
2.0	0.059	20.31	1.53
3.0	0.059	20.31	1.53
4.0	0.058	19.97	0.17
5.0	0.058	19.97	0.17
6.0	0.058	19.97	0.17
7.0	0.057	19.63	1.87
7.1*	0.057	19.63	1.87
7.2	0.057	19.63	1.87
7.3	0.057	19.63	1.87
7.4	0.057	19.63	1.87
7.5**	0.057	19.63	1.87
7.6	0.056	19.29	3.56
8.0	0.055	18.95	5.26

* 8.0 µg/mL Cd⁺² varlığında hata %±2'yi geçtiğinden 7.0-8.0 µg/mL aralığındaki ölçümler tedricen 0.1 µg/mL Cd⁺² artışıyla alınmıştır.

** Cd⁺² iyonunun PnAO ligandı ile Cu(II) tayinine izin verdiği sınır değer.

Tablo 23. PnAO ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Sn⁺² iyonunun (SnCl₂.2H₂O) bozucu etkisi

Sn ⁺² Konsantrasyonu (µg/mL olarak)	Okunan Absorbans Değeri (λ=525 nm)	Bulunan Cu(II) Miktarı (µg/mL)	Bağlı Hata (%)
1.0	0.059	20.31	1.53
2.0	0.059	20.31	1.53
3.0	0.059	20.31	1.53
4.0	0.058	19.97	0.17
5.0**	0.057	19.63	1.87
5.1*	0.056	19.29	3.56
6.0	0.054	18.61	6.96

* 6.0 µg/mL Sn⁺² varlığında hata %±2'yi geçtiğinden 5.0-6.0 µg/mL aralığındaki ölçümler tedricen 0.1 µg/mL Sn⁺² artışıyla alınmıştır.

** Sn⁺² iyonunun PnAO ligandı ile Cu(II) tayinine izin verdiği sınır değer.

Tablo 24. PnAO ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen $S_2O_3^{2-}$ iyonunun ($Na_2S_2O_3 \cdot 2H_2O$) bozucu etkisi

$S_2O_3^{2-}$ Konsantrasyonu (µg/mL olarak)	Okunan Absorbans Değeri ($\lambda=525$ nm)	Bulunan Cu(II) Miktarı (µg/mL)	Bağlı Hata (%)
1.0	0.059	20.31	1.53
2.0	0.058	19.97	0.17
2.1*	0.057	19.63	1.87
2.2	0.057	19.63	1.87
2.3	0.057	19.63	1.87
2.4	0.057	19.63	1.87
2.5**	0.057	19.63	1.87
2.6	0.056	19.29	3.56
3.0	0.055	18.95	5.26

* 3.0 µg/mL $S_2O_3^{2-}$ varlığında hata ± 2 'yi geçtiğinden 2.0-3.0 µg/mL aralığındaki ölçümler tedricen 0.1 µg/mL $S_2O_3^{2-}$ artışıyla alınmıştır.

** $S_2O_3^{2-}$ iyonunun PnAO ligandı ile Cu(II) tayinine izin verdiği sınır değer.

Tablo 25. PnAO ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen PO₄³⁻ iyonunun (Na₃PO₄) bozucu etkisi

PO ₄ ³⁻ Konsantrasyonu (µg/mL olarak)	Okunan Absorbans Değeri (λ=525 nm)	Bulunan Cu(II) Miktarı (µg/mL)	Bağlı Hata (%)
1.0	0.059	20.31	1.53
2.0	0.059	20.31	1.53
3.0	0.058	19.97	0.17
4.0	0.058	19.97	0.17
5.0	0.058	19.97	0.17
6.0	0.057	19.63	1.87
7.0	0.057	19.63	1.87
7.1*	0.057	19.63	1.87
7.2	0.057	19.63	1.87
7.3	0.057	19.63	1.87
7.4	0.057	19.63	1.87
7.5**	0.057	19.63	1.87
7.6	0.056	19.29	3.56
8.0	0.054	18.61	6.96

* 8.0 µg/mL PO₄³⁻ varlığında hata %±2'yi geçtiğinden 7.0-8.0 µg/mL aralığındaki ölçümler tedricen 0.1 µg/mL PO₄³⁻ artışıyla alınmıştır.

** PO₄³⁻ iyonunun PnAO ligandı ile Cu(II) tayinine izin verdiği sınır değer.

Tablo 26. PnAO ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen C₂O₄⁻² iyonunun (H₂C₂O₄) bozucu etkisi

C ₂ O ₄ ⁻² Konsantrasyonu (µg/mL olarak)	Okunan Absorbans Değeri (λ=525 nm)	Bulunan Cu(II) Miktarı (µg/mL)	Bağlı Hata (%)
1.0	0.059	20.31	1.53
2.0	0.059	20.31	1.53
3.0	0.059	20.31	1.53
4.0	0.058	19.97	0.17
5.0	0.058	19.97	0.17
6.0	0.057	19.63	1.87
7.0**	0.057	19.63	1.87
7.1*	0.056	19.29	3.56
8.0	0.055	18.95	5.26

* 8.0 µg/mL C₂O₄⁻² varlığında hata %±2'yi geçtiğinden 7.0-8.0 µg/mL aralığındaki ölçümler tedricen 0.1 µg/mL C₂O₄⁻² artışıyla alınmıştır.

** C₂O₄⁻² iyonunun PnAO ligandı ile Cu(II) tayinine izin verdiği sınır değer.

Tablo 27. PnAO ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen NO₃⁻ iyonunun (NaNO₃) bozucu etkisi

NO ₃ ⁻ Konsantrasyonu (µg/mL olarak)	Okunan Absorbans Değeri (λ=525 nm)	Bulunan Cu(II) Miktarı (µg/mL)	Bağlı Hata (%)
1.0	0.059	20.31	1.53
2.0	0.059	20.31	1.53
3.0	0.059	20.31	1.53
4.0	0.058	19.97	0.17
5.0**	0.057	19.63	1.87
5.1*	0.056	19.29	3.56
6.0	0.054	18.61	6.96

* 6.0 µg/mL NO₃⁻ varlığında hata %±2'yi geçtiğinden 5.0-6.0 µg/mL aralığındaki ölçümler tedricen 0.1 µg/mL NO₃⁻ artışıyla alınmıştır.

** NO₃⁻ iyonunun PnAO ligandı ile Cu(II) tayinine izin verdiği sınır değer.

Tablo 28. PnAO ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Cl⁻ iyonunun (NaCl) bozucu etkisi

Cl ⁻ Konsantrasyonu (µg/mL olarak)	Okunan Absorbans Değeri (λ=525 nm)	Bulunan Cu(II) Miktarı (µg/mL)	Bağlı Hata (%)
1.0	0.059	20.31	1.53
2.0	0.059	20.31	1.53
3.0	0.059	20.31	1.53
4.0	0.058	19.97	0.17
5.0**	0.057	19.63	1.87
5.1*	0.056	19.29	3.56
6.0	0.054	18.61	6.96

* 6.0 µg/mL Cl⁻ varlığında hata %±2'yi geçtiğinden 5.0-6.0 µg/mL aralığındaki ölçümler tedricen 0.1 µg/mL Cl⁻ artışıyla alınmıştır.

** Cl⁻ iyonunun PnAO ligandı ile Cu(II) tayinine izin verdiği sınır değer.

Tablo 29. PnAO ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen SO₄⁻² iyonunun (Na₂SO₄) bozucu etkisi

SO ₄ ⁻² Konsantrasyonu (µg/mL olarak)	Okunan Absorbans Değeri (λ=525 nm)	Bulunan Cu(II) Miktarı (µg/mL)	Bağlı Hata (%)
1.0	0.059	20.31	1.53
2.0	0.059	20.31	1.53
3.0	0.059	20.31	1.53
4.0	0.059	20.31	1.53
5.0	0.058	19.97	0.17
6.0	0.058	19.97	0.17
7.0	0.058	19.97	0.17
8.0	0.057	19.63	1.87
9.0	0.057	19.63	1.87
10.0**	0.057	19.63	1.87
10.1*	0.056	19.29	3.56
11.0	0.056	19.29	3.56

* 11.0 µg/mL SO₄⁻² varlığında hata %±2'yi geçtiğinden 10.0-11.0 µg/mL aralığındaki ölçümler tedricen 0.1 µg/mL SO₄⁻² artışıyla alınmıştır.

** SO₄⁻² iyonunun PnAO ligandı ile Cu(II) tayinine izin verdiği sınır değer.

Tablo 30. PnAO ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen F⁻ iyonunun (NaF) bozucu etkisi

F ⁻ Konsantrasyonu (µg/mL olarak)	Okunan Absorbans Değeri (λ=525 nm)	Bulunan Cu(II) Miktarı (µg/mL)	Bağıl Hata (%)
1.0	0.059	20.31	1.53
2.0	0.059	20.31	1.53
3.0	0.059	20.31	1.53
4.0	0.059	20.31	1.53
5.0	0.059	20.31	1.53
10.0	0.058	19.97	0.17
11.0	0.058	19.97	0.17
12.0	0.058	19.97	0.17
13.0	0.058	19.97	0.17
14.0	0.057	19.63	1.87
15.0**	0.057	19.63	1.87
15.1*	0.056	19.29	3.56
16.0	0.056	19.29	3.56
17.0	0.056	19.29	3.56

* 16.0 µg/mL F⁻ varlığında hata %±2'yi geçtiğinden 15.0-16.0 µg/mL aralığındaki ölçümler tedricen 0.1 µg/mL F⁻ artışıyla alınmıştır.

** F⁻ iyonunun PnAO ligandı ile Cu(II) tayinine izin verdiği sınır değer.

Tablo 31. PnAO ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen tartarat iyonunun (HOOC(CHOH)₂COOH) bozucu etkisi

Tartarat Konsantrasyonu (µg/mL olarak)	Okunan Absorbans Değeri (λ=525 nm)	Bulunan Cu(II) Miktarı (µg/mL)	Bağlı Hata (%)
1.0	0.059	20.31	1.53
2.0	0.059	20.31	1.53
3.0	0.058	19.97	0.17
4.0	0.058	19.97	0.17
5.0	0.057	19.63	1.87
5.1*	0.057	19.63	1.87
5.2	0.057	19.63	1.87
5.3	0.057	19.63	1.87
5.4	0.057	19.63	1.87
5.5**	0.057	19.63	1.87
5.6	0.056	19.29	3.56
6.0	0.056	19.29	3.56

* 6.0 µg/mL tartarat varlığında hata %±2'yi geçtiğinden 5.0-6.0 µg/mL aralığındaki ölçümler tedricen 0.1 µg/mL tartarat artışıyla alınmıştır.

** Tartarat iyonunun PnAO ligandı ile Cu(II) tayinine izin verdiği sınır değer.

Tablo 32. PnAO ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen EDTA iyonunun (EDTA.2Na) bozucu etkisi

EDTA Konsantrasyonu (µg/mL olarak)	Okunan Absorbans Değeri (λ=525 nm)	Bulunan Cu(II) Miktarı (µg/mL)	Bağlı Hata (%)
1.0**	0.057	19.63	1.87
1.1*	0.056	19.29	3.56
2.0	0.052	17.93	10.35

* 2.0 µg/mL EDTA varlığında hata %±2'yi geçtiğinden 1.0-2.0 µg/mL aralığındaki ölçümler tedricen 0.1 µg/mL EDTA artışıyla alınmıştır.

** EDTA iyonunun PnAO ligandı ile Cu(II) tayinine izin verdiği sınır değer.

Tablo 33. H₂L ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Ni⁺² iyonunun (NiSO₄.7H₂O) bozucu etkisi

Ni ⁺² Konsantrasyonu (µg/mL olarak)	Okunan Absorbans Değeri (λ=504 nm)	Bulunan Cu(II) Miktarı (µg/mL)	Bağlı Hata (%)
1.0	0.107	20.17	0.86
2.0	0.107	20.17	0.86
3.0	0.107	20.17	0.86
4.0	0.106	19.99	0.07
5.0	0.106	19.99	0.07
6.0	0.105	19.80	1.01
7.0	0.104	19.61	1.94
7.1*	0.104	19.61	1.94
7.2	0.104	19.61	1.94
7.3	0.104	19.61	1.94
7.4	0.104	19.61	1.94
7.5**	0.104	19.61	1.94
7.6	0.103	19.43	2.87
8.0	0.102	19.24	3.80

* 8.0 µg/mL Ni⁺² varlığında hata %±2'yi geçtiğinden 7.0-8.0 µg/mL aralığındaki ölçümler tedricen 0.1 µg/mL Ni⁺² artışıyla alınmıştır.

** Ni⁺² iyonunun H₂L ligandı ile Cu(II) tayinine izin verdiği sınır değer.

Tablo 34. H₂L ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Fe⁺³ iyonunun (FeCl₃) bozucu etkisi

Fe ⁺³ Konsantrasyonu (µg/mL olarak)	Okunan Absorbans Değeri (λ=504 nm)	Bulunan Cu(II) Miktarı (µg/mL)	Bağlı Hata (%)
1.0	0.107	20.17	0.86
2.0	0.107	20.17	0.86
3.0	0.107	20.17	0.86
4.0	0.106	19.99	0.07
5.0	0.106	19.99	0.07
6.0	0.106	19.99	0.07
7.0	0.105	19.80	1.01
8.0	0.105	19.80	1.01
9.0	0.105	19.80	1.01
10.0	0.104	19.61	1.94
10.1*	0.104	19.61	1.94
10.2	0.104	19.61	1.94
10.3	0.104	19.61	1.94
10.4	0.104	19.61	1.94
10.5**	0.104	19.61	1.94
10.6	0.103	19.43	2.87
11.0	0.103	19.43	2.87

* 11.0 µg/mL Fe⁺³ varlığında hata %±2'yi geçtiğinden 10.0-11.0 µg/mL aralığındaki ölçümler tedricen 0.1 µg/mL Fe⁺³ artışıyla alınmıştır.

** Fe⁺³ iyonunun H₂L ligandı ile Cu(II) tayinine izin verdiği sınır değer.

Tablo 35. H₂L ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Fe⁺² iyonunun (FeSO₄.(NH₄)₂SO₄.6H₂O) bozucu etkisi

Fe ⁺² Konsantrasyonu (µg/mL olarak)	Okunan Absorbans Değeri (λ=504 nm)	Bulunan Cu(II) Miktarı (µg/mL)	Bağlı Hata (%)
1.0	0.107	20.17	0.86
2.0	0.107	20.17	0.86
3.0	0.107	20.17	0.86
4.0	0.106	19.99	0.07
5.0	0.106	19.99	0.07
6.0	0.106	19.99	0.07
7.0	0.106	19.99	0.07
8.0	0.105	19.80	1.01
9.0	0.105	19.80	1.01
10.0	0.105	19.80	1.01
11.0	0.104	19.61	1.94
12.0	0.104	19.61	1.94
12.1*	0.104	19.61	1.94
12.2	0.104	19.61	1.94
12.3	0.104	19.61	1.94
12.4**	0.104	19.61	1.94
12.5	0.103	19.43	2.87
13.0	0.103	19.43	2.87

* 13.0 µg/mL Fe⁺² varlığında hata %±2'yi geçtiğinden 12.0-13.0 µg/mL aralığındaki ölçümler tedricen 0.1 µg/mL Fe⁺² artışıyla alınmıştır.

** Fe⁺² iyonunun H₂L ligandı ile Cu(II) tayinine izin verdiği sınır değer.

Tablo 36. H₂L ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Zn⁺² iyonunun (ZnSO₄.7H₂O) bozucu etkisi

Zn ⁺² Konsantrasyonu (µg/mL olarak)	Okunan Absorbans Değeri (λ=504 nm)	Bulunan Cu(II) Miktarı (µg/mL)	Bağlı Hata (%)
1.0	0.107	20.17	0.86
2.0	0.106	19.99	0.07
3.0	0.106	19.99	0.07
4.0	0.105	19.80	1.01
5.0	0.105	19.80	1.01
6.0	0.104	19.61	1.94
6.1*	0.104	19.61	1.94
6.2	0.104	19.61	1.94
6.3	0.104	19.61	1.94
6.4	0.104	19.61	1.94
6.5**	0.104	19.61	1.94
6.6	0.103	19.43	2.87
7.0	0.103	19.43	2.87

* 7.0 µg/mL Zn⁺² varlığında hata %±2'yi geçtiğinden 6.0-7.0 µg/mL aralığındaki ölçümler tedricen 0.1 µg/mL Zn⁺² artışıyla alınmıştır.

** Zn⁺² iyonunun H₂L ligandı ile Cu(II) tayinine izin verdiği sınır değer.

Tablo 37. H₂L ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Al⁺³ iyonunun (Al(NO₃)₃) bozucu etkisi

Al ⁺³ Konsantrasyonu (µg/mL olarak)	Okunan Absorbans Değeri (λ=504 nm)	Bulunan Cu(II) Miktarı (µg/mL)	Bağlı Hata (%)
1.0	0.107	20.17	0.86
2.0	0.107	20.17	0.86
3.0	0.107	20.17	0.86
4.0	0.107	20.17	0.86
5.0	0.106	19.99	0.07
10.0	0.105	19.80	1.01
15.0**	0.104	19.61	1.94
15.1*	0.103	19.43	2.87
16.0	0.103	19.43	2.87

* 16.0 µg/mL Al⁺³ varlığında hata %±2'yi geçtiğinden 15.0-16.0 µg/mL aralığındaki ölçümler tedricen 0.1 µg/mL Al⁺³ artışıyla alınmıştır.

** Al⁺³ iyonunun H₂L ligandı ile Cu(II) tayinine izin verdiği sınır değer.

Tablo 38. H₂L ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Co⁺² iyonunun (Co(NO₃)₂.6H₂O) bozucu etkisi

Co ⁺² Konsantrasyonu (µg/mL olarak)	Okunan Absorbans Değeri (λ=504 nm)	Bulunan Cu(II) Miktarı (µg/mL)	Bağlı Hata (%)
0.1*	0.106	19.99	0.07
0.2	0.105	19.80	1.01
0.3	0.105	19.80	1.01
0.4	0.104	19.61	1.94
0.5**	0.104	19.61	1.94
0.6	0.103	19.43	2.87
1.0	0.101	19.05	4.73

* 1.0 µg/mL Co⁺² varlığında hata %±2'yi geçtiğinden 0.1-1.0 µg/mL aralığındaki ölçümler tedricen 0.1 µg/mL Co⁺² artışıyla alınmıştır.

** Co⁺² iyonunun H₂L ligandı ile Cu(II) tayinine izin verdiği sınır değer.

Tablo 39. H₂L ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Pb⁺² iyonunun (Pb(NO₃)₂) bozucu etkisi

Pb ⁺² Konsantrasyonu (µg/mL olarak)	Okunan Absorbans Değeri (λ=504 nm)	Bulunan Cu(II) Miktarı (µg/mL)	Bağlı Hata (%)
1.0**	0.104	19.61	1.94
1.1*	0.103	19.43	2.87
2.0	0.100	18.87	5.67

* 2.0 µg/mL Pb⁺² varlığında hata %±2'yi geçtiğinden 1.0-2.0 µg/mL aralığındaki ölçümler tedricen 0.1 µg/mL Pb⁺² artışıyla alınmıştır.

** Pb⁺² iyonunun H₂L ligandı ile Cu(II) tayinine izin verdiği sınır değer.

Tablo 40. H₂L ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Mn⁺² iyonunun (MnSO₄.4H₂O) bozucu etkisi

Mn ⁺² Konsantrasyonu (µg/mL olarak)	Okunan Absorbans Değeri (λ=504 nm)	Bulunan Cu(II) Miktarı (µg/mL)	Bağlı Hata (%)
1.0	0.107	20.17	0.86
2.0	0.107	20.17	0.86
3.0	0.106	19.99	0.07
4.0	0.106	19.99	0.07
5.0	0.105	19.80	1.01
5.1*	0.105	19.80	1.01
5.2	0.105	19.80	1.01
5.3	0.104	19.61	1.94
5.4	0.104	19.61	1.94
5.5**	0.104	19.61	1.94
5.6	0.103	19.43	2.87
6.0	0.102	19.24	3.80

* 6.0 µg/mL Mn⁺² varlığında hata %±2'yi geçtiğinden 5.0-6.0 µg/mL aralığındaki ölçümler tedricen 0.1 µg/mL Mn⁺² artışıyla alınmıştır.

** Mn⁺² iyonunun H₂L ligandı ile Cu(II) tayinine izin verdiği sınır değer.

Tablo 41. H₂L ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Cr⁺³ iyonunun (K₂Cr₂O₇) bozucu etkisi

Cr ⁺³ Konsantrasyonu (µg/mL olarak)	Okunan Absorbans Değeri (λ=504 nm)	Bulunan Cu(II) Miktarı (µg/mL)	Bağlı Hata (%)
1.0	0.106	19.99	0.07
2.0	0.105	19.80	1.01
2.1*	0.105	19.80	1.01
2.2	0.105	19.80	1.01
2.3	0.104	19.61	1.94
2.4	0.104	19.61	1.94
2.5**	0.104	19.61	1.94
2.6	0.103	19.43	2.87
3.0	0.102	19.24	3.80

* 3.0 µg/mL Cr⁺³ varlığında hata %±2'yi geçtiğinden 2.0-3.0 µg/mL aralığındaki ölçümler tedricen 0.1 µg/mL Cr⁺³ artışıyla alınmıştır.

** Cr⁺³ iyonunun H₂L ligandı ile Cu(II) tayinine izin verdiği sınır değer.

Tablo 42. H₂L ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Mg⁺² iyonunun (MgSO₄) bozucu etkisi

Mg ⁺² Konsantrasyonu (µg/mL olarak)	Okunan Absorbans Değeri (λ=504 nm)	Bulunan Cu(II) Miktarı (µg/mL)	Bağlı Hata (%)
1.0	0.107	20.17	0.86
2.0	0.107	20.17	0.86
3.0	0.107	20.17	0.86
4.0	0.107	20.17	0.86
5.0	0.107	20.17	0.86
10.0	0.105	19.80	1.01
11.0	0.105	19.80	1.01
12.0	0.104	19.61	1.94
13.0	0.104	19.61	1.94
14.0	0.104	19.61	1.94
15.0**	0.104	19.61	1.94
15.1*	0.103	19.43	2.87
16.0	0.103	19.43	2.87

* 16.0 µg/mL Mg⁺² varlığında hata %±2'yi geçtiğinden 15.0-16.0 µg/mL aralığındaki ölçümler tedricen 0.1 µg/mL Mg⁺² artışıyla alınmıştır.

** Mg⁺² iyonunun H₂L ligandı ile Cu(II) tayinine izin verdiği sınır değer.

Tablo 43. H₂L ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Ca⁺² iyonunun (CaCl₂) bozucu etkisi

Ca ⁺² Konsantrasyonu (µg/mL olarak)	Okunan Absorbans Değeri (λ=504 nm)	Bulunan Cu(II) Miktarı (µg/mL)	Bağlı Hata (%)
1.0	0.107	20.17	0.86
2.0	0.107	20.17	0.86
3.0	0.107	20.17	0.86
4.0	0.107	20.17	0.86
5.0	0.106	19.99	0.07
10.0	0.105	19.80	1.01
11.0	0.105	19.80	1.01
12.0	0.104	19.61	1.94
13.0	0.104	19.61	1.94
14.0	0.104	19.61	1.94
15.0**	0.104	19.61	1.94
15.1*	0.103	19.43	2.87
16.0	0.103	19.43	2.87

* 16.0 µg/mL Ca⁺² varlığında hata %±2'yi geçtiğinden 15.0-16.0 µg/mL aralığındaki ölçümler tedricen 0.1 µg/mL Ca⁺² artışıyla alınmıştır.

** Ca⁺² iyonunun H₂L ligandı ile Cu(II) tayinine izin verdiği sınır değer.

Tablo 44. H₂L ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Sr⁺² iyonunun (SrCl₂.6H₂O) bozucu etkisi

Sr ⁺² Konsantrasyonu (µg/mL olarak)	Okunan Absorbans Değeri (λ=504 nm)	Bulunan Cu(II) Miktarı (µg/mL)	Bağlı Hata (%)
1.0	0.107	20.17	0.86
2.0	0.107	20.17	0.86
3.0	0.107	20.17	0.86
4.0	0.107	20.17	0.86
5.0	0.106	19.99	0.07
6.0	0.106	19.99	0.07
7.0	0.106	19.99	0.07
8.0	0.105	19.80	1.01
9.0	0.105	19.80	1.01
10.0	0.104	19.61	1.94
10.1*	0.104	19.61	1.94
10.2	0.104	19.61	1.94
10.3	0.104	19.61	1.94
10.4	0.104	19.61	1.94
10.5**	0.104	19.61	1.94
10.6	0.103	19.43	2.87
11.0	0.103	19.43	2.87

* 11.0 µg/mL Sr⁺² varlığında hata %±2'yi geçtiğinden 10.0-11.0 µg/mL aralığındaki ölçümler tedricen 0.1 µg/mL Sr⁺² artışıyla alınmıştır.

** Sr⁺² iyonunun H₂L ligandı ile Cu(II) tayinine izin verdiği sınır değer.

Tablo 45. H₂L ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Ba⁺² iyonunun (BaCl₂.2H₂O) bozucu etkisi

Ba ⁺² Konsantrasyonu (µg/mL olarak)	Okunan Absorbans Değeri (λ=504 nm)	Bulunan Cu(II) Miktarı (µg/mL)	Bağlı Hata (%)
1.0	0.107	20.17	0.86
2.0	0.107	20.17	0.86
3.0	0.107	20.17	0.86
4.0	0.107	20.17	0.86
5.0	0.106	19.99	0.07
10.0	0.105	19.80	1.01
11.0	0.105	19.80	1.01
12.0	0.104	19.61	1.94
13.0	0.104	19.61	1.94
14.0	0.104	19.61	1.94
15.0**	0.104	19.61	1.94
15.1*	0.103	19.43	2.87
16.0	0.103	19.43	2.87

* 16.0 µg/mL Ba⁺² varlığında hata %±2'yi geçtiğinden 15.0-16.0 µg/mL aralığındaki ölçümler tedricen 0.1 µg/mL Ba⁺² artışıyla alınmıştır.

** Ba⁺² iyonunun H₂L ligandı ile Cu(II) tayinine izin verdiği sınır değer.

Tablo 46. H₂L ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Cd⁺² iyonunun (CdSO₄) bozucu etkisi

Cd ⁺² Konsantrasyonu (µg/mL olarak)	Okunan Absorbans Değeri (λ=504 nm)	Bulunan Cu(II) Miktarı (µg/mL)	Bağlı Hata (%)
1.0	0.107	20.17	0.86
2.0	0.105	19.80	1.01
2.1*	0.105	19.80	1.01
2.2	0.105	19.80	1.01
2.3	0.104	19.61	1.94
2.4	0.104	19.61	1.94
2.5**	0.104	19.61	1.94
2.6	0.103	19.43	2.87
3.0	0.102	19.24	3.80

* 3.0 µg/mL Cd⁺² varlığında hata %±2'yi geçtiğinden 2.0-3.0 µg/mL aralığındaki ölçümler tedricen 0.1 µg/mL Cd⁺² artışıyla alınmıştır.

** Cd⁺² iyonunun H₂L ligandı ile Cu(II) tayinine izin verdiği sınır değer.

Tablo 47. H₂L ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Sn⁺² iyonunun (SnCl₂.2H₂O) bozucu etkisi

Sn ⁺² Konsantrasyonu (µg/mL olarak)	Okunan Absorbans Değeri (λ=504 nm)	Bulunan Cu(II) Miktarı (µg/mL)	Bağlı Hata (%)
1.0	0.107	20.17	0.86
2.0	0.107	20.17	0.86
3.0	0.106	19.99	0.07
4.0	0.106	19.99	0.07
5.0	0.105	19.80	1.01
5.1*	0.105	19.80	1.01
5.2	0.105	19.80	1.01
5.3	0.104	19.61	1.94
5.4	0.104	19.61	1.94
5.5**	0.104	19.61	1.94
5.6	0.103	19.43	2.87
6.0	0.102	19.24	3.80

* 6.0 µg/mL Sn⁺² varlığında hata %±2'yi geçtiğinden 5.0-6.0 µg/mL aralığındaki ölçümler tedricen 0.1 µg/mL Sn⁺² artışıyla alınmıştır.

** Sn⁺² iyonunun H₂L ligandı ile Cu(II) tayinine izin verdiği sınır değer.

Tablo 48. H₂L ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen S₂O₃⁻² iyonunun (Na₂S₂O₃.2H₂O) bozucu etkisi

S ₂ O ₃ ⁻² Konsantrasyonu (µg/mL olarak)	Okunan Absorbans Değeri (λ=504 nm)	Bulunan Cu(II) Miktarı (µg/mL)	Bağlı Hata (%)
1.0	0.107	20.17	0.86
2.0	0.105	19.80	1.01
2.1*	0.105	19.80	1.01
2.2	0.105	19.80	1.01
2.3	0.104	19.61	1.94
2.4	0.104	19.61	1.94
2.5	0.104	19.61	1.94
2.6**	0.104	19.61	1.94
2.7	0.103	19.43	2.87
3.0	0.102	19.24	3.80

* 3.0 µg/mL S₂O₃⁻² varlığında hata %±2'yi geçtiğinden 2.0-3.0 µg/mL aralığındaki ölçümler tedricen 0.1 µg/mL S₂O₃⁻² artışıyla alınmıştır.

** S₂O₃⁻² iyonunun H₂L ligandı ile Cu(II) tayinine izin verdiği sınır değer.

Tablo 49. H₂L ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen PO₄⁻³ iyonunun (Na₃PO₄) bozucu etkisi

PO ₄ ⁻³ Konsantrasyonu (µg/mL olarak)	Okunan Absorbans Değeri (λ=504 nm)	Bulunan Cu(II) Miktarı (µg/mL)	Bağlı Hata (%)
1.0	0.107	20.17	0.86
2.0	0.107	20.17	0.86
3.0	0.106	19.99	0.07
4.0	0.106	19.99	0.07
5.0	0.105	19.80	1.01
6.0	0.105	19.80	1.01
6.1*	0.104	19.61	1.94
6.2	0.104	19.61	1.94
6.3	0.104	19.61	1.94
6.4**	0.104	19.61	1.94
6.5	0.103	19.43	2.87
7.0	0.102	19.24	3.80

* 7.0 µg/mL PO₄⁻³ varlığında hata %±2'yi geçtiğinden 6.0-7.0 µg/mL aralığındaki ölçümler tedricen 0.1 µg/mL PO₄⁻³ artışıyla alınmıştır.

** PO₄⁻³ iyonunun H₂L ligandı ile Cu(II) tayinine izin verdiği sınır değer.

Tablo 50. H₂L ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen C₂O₄⁻² iyonunun (H₂C₂O₄) bozucu etkisi

C ₂ O ₄ ⁻² Konsantrasyonu (µg/mL olarak)	Okunan Absorbans Değeri (λ=504 nm)	Bulunan Cu(II) Miktarı (µg/mL)	Bağlı Hata (%)
1.0	0.107	20.17	0.86
2.0	0.106	19.99	0.07
3.0	0.106	19.99	0.07
4.0	0.105	19.80	1.01
5.0	0.105	19.80	1.01
6.0**	0.104	19.61	1.94
6.1*	0.103	19.43	2.87
7.0	0.102	19.24	3.80

* 7.0 µg/mL C₂O₄⁻² varlığında hata %±2'yi geçtiğinden 6.0-7.0 µg/mL aralığındaki ölçümler tedricen 0.1 µg/mL C₂O₄⁻² artışıyla alınmıştır.

** C₂O₄⁻² iyonunun H₂L ligandı ile Cu(II) tayinine izin verdiği sınır değer.

Tablo 51. H₂L ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen NO₃⁻ iyonunun (NaNO₃) bozucu etkisi

NO ₃ ⁻ Konsantrasyonu (µg/mL olarak)	Okunan Absorbans Değeri (λ=504 nm)	Bulunan Cu(II) Miktarı (µg/mL)	Bağlı Hata (%)
1.0	0.107	20.17	0.86
2.0	0.106	19.99	0.07
3.0	0.105	19.80	1.01
4.0	0.105	19.80	1.01
4.1*	0.104	19.61	1.94
4.2	0.104	19.61	1.94
4.3	0.104	19.61	1.94
4.4	0.104	19.61	1.94
4.5**	0.104	19.61	1.94
4.6	0.103	19.43	2.87
5.0	0.103	19.43	2.87

* 5.0 µg/mL NO₃⁻ varlığında hata %±2'yi geçtiğinden 4.0-5.0 µg/mL aralığındaki ölçümler tedricen 0.1 µg/mL NO₃⁻ artışıyla alınmıştır.

** NO₃⁻ iyonunun H₂L ligandı ile Cu(II) tayinine izin verdiği sınır değer.

Tablo 52. H₂L ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen Cl⁻ iyonunun (NaCl) bozucu etkisi

Cl ⁻ Konsantrasyonu (µg/mL olarak)	Okunan Absorbans Değeri (λ=504 nm)	Bulunan Cu(II) Miktarı (µg/mL)	Bağlı Hata (%)
1.0	0.107	20.17	0.86
2.0	0.107	20.17	0.86
3.0	0.106	19.99	0.07
4.0	0.106	19.99	0.07
5.0	0.105	19.80	1.01
5.1*	0.105	19.80	1.01
5.2	0.105	19.80	1.01
5.3	0.104	19.61	1.94
5.4	0.104	19.61	1.94
5.5**	0.104	19.61	1.94
5.6	0.103	19.43	2.87
6.0	0.102	19.24	3.80

* 6.0 µg/mL Cl⁻ varlığında hata %±2'yi geçtiğinden 5.0-6.0 µg/mL aralığındaki ölçümler tedricen 0.1 µg/mL Cl⁻ artışıyla alınmıştır.

** Cl⁻ iyonunun H₂L ligandı ile Cu(II) tayinine izin verdiği sınır değer.

Tablo 53. H₂L ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen SO₄⁻² iyonunun (Na₂SO₄) bozucu etkisi

SO ₄ ⁻² Konsantrasyonu (µg/mL olarak)	Okunan Absorbans Değeri (λ=504 nm)	Bulunan Cu(II) Miktarı (µg/mL)	Bağlı Hata (%)
1.0	0.107	20.17	0.86
2.0	0.107	20.17	0.86
3.0	0.107	20.17	0.86
4.0	0.106	19.99	0.07
5.0	0.106	19.99	0.07
6.0	0.105	19.80	1.01
7.0	0.105	19.80	1.01
8.0	0.104	19.61	1.94
9.0	0.104	19.61	1.94
9.1*	0.104	19.61	1.94
9.2	0.104	19.61	1.94
9.3	0.104	19.61	1.94
9.4	0.104	19.61	1.94
9.5**	0.104	19.61	1.94
9.6	0.103	19.43	2.87
10.0	0.103	19.43	2.87

* 10.0 µg/mL SO₄⁻² varlığında hata %±2'yi geçtiğinden 9.0-10.0 µg/mL aralığındaki ölçümler tedricen 0.1 µg/mL SO₄⁻² artışıyla alınmıştır.

** SO₄⁻² iyonunun H₂L ligandı ile Cu(II) tayinine izin verdiği sınır değer.

Tablo 54. H₂L ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen F⁻ iyonunun (NaF) bozucu etkisi

F ⁻ Konsantrasyonu (µg/mL olarak)	Okunan Absorbans Değeri (λ=504 nm)	Bulunan Cu(II) Miktarı (µg/mL)	Bağıl Hata (%)
1.0	0.107	20.17	0.86
2.0	0.107	20.17	0.86
3.0	0.107	20.17	0.86
4.0	0.107	20.17	0.86
5.0	0.106	19.99	0.07
6.0	0.106	19.99	0.07
7.0	0.106	19.99	0.07
8.0	0.106	19.99	0.07
9.0	0.105	19.80	1.01
10.0	0.105	19.80	1.01
11.0	0.105	19.80	1.01
12.0	0.104	19.61	1.94
13.0	0.104	19.61	1.94
14.0**	0.104	19.61	1.94
14.1*	0.103	19.43	2.87
15.0	0.103	19.43	2.87

* 15.0 µg/mL F⁻ varlığında hata %±2'yi geçtiğinden 14.0-15.0 µg/mL aralığındaki ölçümler tedricen 0.1 µg/mL F⁻ artışıyla alınmıştır.

** F⁻ iyonunun H₂L ligandı ile Cu(II) tayinine izin verdiği sınır değer.

Tablo 55. H₂L ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen tartarat iyonunun (HOOC(CHOH)₂COOH) bozucu etkisi

Tartarat Konsantrasyonu (µg/mL olarak)	Okunan Absorbans Değeri (λ=504 nm)	Bulunan Cu(II) Miktarı (µg/mL)	Bağlı Hata (%)
1.0	0.107	20.17	0.86
2.0	0.106	19.99	0.07
3.0	0.106	19.99	0.07
4.0	0.105	19.80	1.01
5.0	0.105	19.80	1.01
5.1*	0.105	19.80	1.01
5.2	0.104	19.61	1.94
5.3	0.104	19.61	1.94
5.4	0.104	19.61	1.94
5.5**	0.104	19.61	1.94
5.6	0.103	19.43	2.87
6.0	0.103	19.43	2.87

* 6.0 µg/mL tartarat varlığında hata %±2'yi geçtiğinden 5.0-6.0 µg/mL aralığındaki ölçümler tedricen 0.1 µg/mL tartarat artışıyla alınmıştır.

** Tartarat iyonunun H₂L ligandı ile Cu(II) tayinine izin verdiği sınır değer.

Tablo 56. H₂L ligandı ile Cu(II)'nin (20 µg/mL) tayini üzerine ilâve edilen EDTA iyonunun (EDTA.2Na) bozucu etkisi

EDTA Konsantrasyonu (µg/mL olarak)	Okunan Absorbans Değeri (λ=504 nm)	Bulunan Cu(II) Miktarı (µg/mL)	Bağlı Hata (%)
1.0	0.107	20.17	0.86
2.0	0.107	20.17	0.86
3.0	0.107	20.17	0.86
4.0	0.106	19.99	0.07
5.0	0.106	19.99	0.07
6.0	0.106	19.99	0.07
7.0	0.105	19.80	1.01
8.0	0.105	19.80	1.01
9.0	0.104	19.61	1.94
10.0**	0.104	19.61	1.94
10.1*	0.103	19.43	2.87
11.0	0.103	19.43	2.87

* 11.0 µg/mL EDTA varlığında hata %±2'yi geçtiğinden 10.0-11.0 µg/mL aralığındaki ölçümler tedricen 0.1 µg/mL EDTA artışıyla alınmıştır.

** EDTA iyonunun H₂L ligandı ile Cu(II) tayinine izin verdiği sınır değer.

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

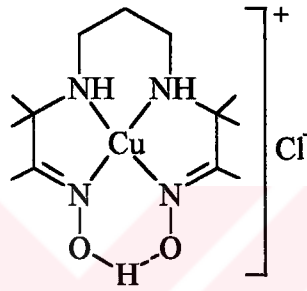
Biyolojik sistemlerdeki rolü yanında ilaç, boya, zirai gibi çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanımından dolayı bakır çok çeşitli şekillerde ve potansiyel uygulama alanları mevcuttur. Organizmalarda belirli düzeylerde bakırın bulunması çeşitli biyokimyasal ve fizyolojik fonksiyonlar için zorunlu olmasına karşın bu düzeylerin altında veya üstünde organizmalara toksik etki yapabilmektedir. Dolayısıyla, endüstriyel kullanımlarından dolayı gerekli tedbirler alınmadığı takdirde bakır çok çeşitli çevresel problemler oluşturabilmektedir. Bu problemlerin teşhisi ve çözüme ulaştırılabilmesi ve çoğu kez de kontrol edilebilmesi için gıda, ilaç ve zirai endüstriler yanından ve çevresel potansiyel kullanım alanlarında bakırın düzeylerinin mutlaka bilinmesi ya da periyodik olarak tespit edilmesi gereklidir.

Günümüzde sağlıkla ilgili kuruluşlar ve çevre konusu ile ilgilenen çeşitli kurumların da uyguladığı muhtelif bakır tayin metotları kullanılmakta olup halen yeni ve çeşitli avantajları olan teknikler de geliştirilmektedir. Bu tekniklerin bir çoğu ya çok uzman bir teknik eleman ya da çok pahalı enstrümantasyon gerektirmesine karşın çok daha ekonomik, pratik ve hızlı teknikler de mevcuttur. Bunlardan en yaygın olanları doğrudan veya dolaylı yolla bakırın kantitatif tayinini içeren spektrofotometrik tekniklerdir.

Bu çalışmada iki yeni ligandın spektrofotometrik bakır tayininde kullanılabilirliği, deney şartlarının optimizasyonu, ve geliştirilen metodun bazı gıda, ilaç ve çevresel örneklerde bakırın tayinine uygulanmasını içermektedir. Ligandlardan birisi olan 3,3'-(1,3-propandiilimin)-bis[3-metil-2-butanon] dioksim, PnAO ile doğrudan doğruya sulu ortamda bakır tayini gerçekleştirilmiş, diğer bir ligand S,S'-bis(2-aminofenil) okzalat, H₂L ile de ekstraksiyon yöntemiyle zenginleştirme yapılarak tayin yapılabilmektedir. Her iki ligand ile zenginleştirme yapılarak tayinin yapılması planlanmış ancak, PnAO ligandının bakırla vermiş olduğu kompleksin suda çözünmesinden dolayı bu ligand ile ekstraksiyon yapılamamıştır. Bunun üzerine zenginleştirme yapılmadan bakırın tayini araştırılmış ve elde edilen sonuçlardan bakır tayininin son derece güvenilir bir şekilde yapılabileceği gözlenmiştir. Her

iki ligand ile yapılan tayinler sonucunda bakırın en az %95 doğrulukta tayin edilebileceği görülmüştür.

Başlangıçta PnAO ve H₂L ligandları ile ekstraksiyon işlemi ile ve bakır iyonu bozucu ortamdan ayrılarak tayininin yapılması planlanmış olmasına rağmen çalışma sonucunda PnAO ligandı ile oluşan kompleksin sudaki çözünürlüğünün çok yüksek olması nedeniyle ekstraksiyon yapılamayacağı gözlenmiştir. Oluşan kompleksin sudaki çözünürlüğünün yüksek olması kompleksin iyonik karakterinin yüksek olduğuna yorumlanabilir. Muhtemel kompleks oluşumunun yapısı da aşağıdaki gibi olacağı önerilmiştir.

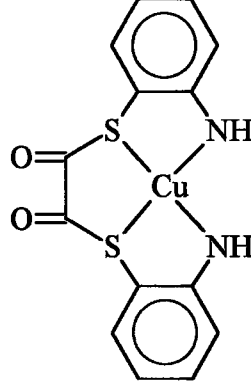


Cu : PnAO

Bunun üzerine bakırın söz konusu ligand (PnAO) ile oluşturduğu sulu ortamdaki kompleksin çözünürlüğünün yüksekliğinden yararlanılarak bakır sulu ortamda direkt tayin edilmeye çalışıldı. Elde edilen sonuçlar bakırın sulu ortamdan doğruya tayin edilebileceğini göstermiştir. Üstelik geniş bir pH aralığında (4-10) ve geniş bir tayin aralığı içinde metot başarı ile uygulanabilmektedir. Doğruluğu ve hassaşlığı da yüksek olmakla birlikte diğer metotlarla [59] karşılaştırdığımız zaman özellikle geniş tayin sınırları içinde (0.5-350 µg/mL) uygulanabilir olması, kompleksin uzun süre kararlı olması ve ayrıca renklendirici olarak herhangi bir indikatörün kullanılmaması gibi birçok avantajları vardır. Sonuçlar diğer bazı metotlarla karşılaştırmalı olarak Tablo 57'de verilmiştir. Yine geliştirilen yöntem yukarıdaki avantajlar yanında günümüzde doğrudan sulu ortamda bakırın tayinini sağlayan ligandların kullanıldığı metotların sınırlı sayıda olması sebebiyle ayrı bir önem arz etmektedir.

H₂L ligandının bakır ile vermiş olduğu kompleksin sulu ortamdan kloroformla ekstrakte edilip edilemeyeceği de araştırılmıştır. Yapılan deneysel çalışmaların sonucunda; bu ligand (H₂L) ile zenginleştirme yapılabileceği ve kloroformla ekstrakte edilerek bakırın

spektrofotometrik olarak tayin edilebileceği görülmüştür. Bu ligandın bakır kompleksi, kloroformla sulu ortamdan ekstraksiyon yapıldıktan sonra elde edilen ekstraktın bakır konsantrasyonu UV-Vis ile spektrofotometrik olarak tayin edildi. H₂L ile bakır kompleksine ait muhtemel yapı ise aşağıdaki gibi önerilmiştir.



Cu : H₂L

Her iki ligand ile elde edilen değerler karşılaştırıldığında birbirleri ile oldukça uyumlu oldukları gözlenmiştir. H₂L ligandı ile ekstraksiyon yönteminin daha iyi sonuçlar vermesine rağmen PnAO ligandı ile yapılan çalışmanın ise daha pratik ve daha hızlı olması, ayrıca geniş bir konsantrasyon aralığında tayin yapılabilmesi kayda değer avantajlardır.

Tablo 7 dikkatli bir şekilde incelendiğinde PnAO ligandı ile yapılan tayinlerde özellikle geçiş metallerinin ortamda çok küçük konsantrasyonlarda bulunması taktirinde bile bozucu etki yaptığı görülmektedir. Bu ise PnAO ligandının geçiş metalleri ile yarışmalı bir reaksiyon verdiğini gösterir. Dolayısıyla bakır tayinini etkilememesi için ligandın aşırısı ilâve edilerek bu dezavantaj ortadan kaldırılmıştır. Çünkü diğer geçiş metallerinin PnAO ligandı ile verdiği komplekslerin maksimum dalga boyları (örneğin; Co⁺² için $\lambda_{\max} = 485 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 4.40 \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$; Ni⁺² için $\lambda_{\max} = 438 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 4.10 \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$; Fe⁺³ için $\lambda_{\max} = 460 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 5.64 \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) bakırinki ile aynı dalga boyuna karşılık gelmemektedir. Bununla birlikte birçok iyonun bozucu etki yapmadığı görülmektedir. Bir iyonun tolerans sınırı $\pm\%2$ hatadan daha fazla değildir. H₂L ligandının ise geçiş metalleriyle yarışmalı herhangi bir reaksiyonunun olmadığı görülür (Tablo 8). Bununla birlikte H₂L ligandının

bakıra karşı seçici olduğu yalnızca Co^{+2} ile reaksiyon verdiği gözlenmiştir (Co^{+2} için $\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{max}} = 257 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Sonuç olarak, bu çalışmada geliştirilen ve her iki ligandında kullanıldığı yöntemler günümüzde kullanılmakta olan metotlara göre çeşitli avantajlara sahiptir (Tablo 57). Öncelikle, PnAO ligandı basit bir etanol-kristalizasyonu ile ham maddelerden kolaylıkla hazırlanabilen bir ligandır. Bu ligand sulu ortamda bakır ile oldukça kararlı 1:1 kompleksi oluşturabilmektedir. Bu ligand ile çeşitli geçiş metalleri kompleksler oluşturmalarına rağmen oluşan bu kompleksler bakır ile oluşan kompleksin absorpladığı dalga boyundan farklı bölgelerde absorpsiyon yapmaktadırlar. Dolayısıyla bakır tayinini bozacak herhangi bir etkide bulunmadıkları açıktır. Yukarıda sebeplerden dolayı PnAO ligandı ile geliştirilen bakır tayin yöntemi çeşitli çevresel ve biyolojik örnekler kolayca uygulanmıştır. Ayrıca, diğer yaygın spektrofotometrik tekniklere göre oldukça hızlı ve tekrarlanabilir sonuçlar verdiği için bakırın otomatik tayinine de kolayca uygulanabilir.

Tablo 57. Mevcut metotlarla diğer bazı bakır tayini ile ilgili metotların karşılaştırılması

Metotlar	Dalga Boyu (λ)	ϵ_{max} ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Tayin Aralığı ($\mu\text{g/mL}$)	Tayin Sınırı ($\mu\text{g/L}$)	pH
PnAO	525	2.947×10^3	0.5-350	10	4-10
H_2L	504	5.365×10^3	0.4-150	30	3-8
Dikupral ⁺	430-435	2.30×10^4	1.0-10	90	~1
Neokuproin ^{+,*}	457	8.60×10^3	0.4-12	20	4-6
Bathokuproin disülfonik asit ⁺	484	1.25×10^4	0.4-4.0	20	3.5-8
Kuprizon ⁺	595	1.66×10^4	0.6-5.4	30	9

* Çözücü olarak kloroform kullanılmıştır.

⁺ [61] nolu kaynaktan yararlanılmıştır.

H_2L ligandı ile geliştirilen tekniğin de diğer yaygın metotlara göre çeşitli üstünlükleri vardır (Tablo 57). Bu ligand tek basamaklı bir reaksiyonla yüksek verimle (%85)

edilebilmekte ve etanol-kristalizasyonu ile kolayca saflaştırılabilmektedir. Dolayısıyla ilâve saflaştırılma işlemlerine ihtiyaç duyulmamaktadır. Bu ligand da PnAO gibi bakır ile oldukça kararlı 1:1 kompleksleri oluşturmakta ve bu kompleks yaygın olarak kullanılan organik çözücülerde çözünebilmektedir. Kobalt ile kompleks oluşturmakta fakat bu kompleks bakırın oluşturduğu kompleksten farklı bir dalga boyunda absorpsiyon yapmaktadır. Diğer bozucu etkileri araştırılan iyonların ise yöntem üzerine bozucu bir etkisi gözlenmemiştir. Bu ligand da çeşitli kaynaklardan sağlanan örneklerdeki bakırın ekstraksiyonu ve tayinine başarı ile uygulanmış ve oldukça tekrarlanabilir sonuçlar elde edilmiştir. Dolayısıyla, bu ligand ile geliştirilen metot farmasötik, biyolojik ve çevresel örneklerde bakırın tayinine uygulanabilecek hızlı, basit, ve duyarlı bir metot olarak önerilebilir.



5. KAYNAKLAR

1. Serin, S., Gök, Y., Karaböcek, S. ve Gültekin, N., Determination of Nickel and Copper Using *vic*-Dioximes and Potentiometric Titration, Analyst, 119 (1994) 1629-1631.
2. Vircavs, M., Rone, V. ve Vircava, D., Coprecipitation Study of As(III), Cu(II) and Cd(II) From Aqueous Solution Using 5-Bromo and 2-Methylthioquinoline-8-Thiol, J. Anal. Chem., 350 (1994) 650-651.
3. Macit, M., Batı, B. ve Özdemir, M., Synthesis of N-(2,6-Dimethylphenyl) Aminoglyoxime and Its Use For Spectrophotometric Determination of Nickel(II) and Copper(II), Turkish Journal of Chemistry, 19 (1995) 127-134.
4. Fernández-Alba, A. R., Martínez-Vidal, J. L., Aguilera, P., Freniche, F. ve Agüera, A., Simultaneous Second Derivative Spectrophotometric Determination of Manganese and Copper, Analytical Letters, 25, 8 (1992) 1581-1593.
5. Beinrohr, E. ve Garaj, J., Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Copper After Pre-concentration with Thiuram Disulphide, Analyst, 111 (1986) 979-981.
6. Tabata, M. ve Kaneko, K., Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Copper(II) Using the Homolysis Reaction of the Copper(II)-N-*p*-Nitrobenzyl-5,10,15,20-Tetrakis(4-Sulphonatophenyl) Porphine Complex, Analyst, 116 (1991) 1185-1188.
7. Agrekar, A. P., Shetty, A. K., Extraction and Spectrophotometric Determination of Copper(II) with Bis(2,4,4-trimethylpentyl) Dithiophosphinic Acid, Analytical Sciences, 12 (1996) 255-258.
8. Abe, S., Mochizuki, J. ve Sone, T., Liquid-Liquid Extraction of Iron(III) and Gallium(III) with Macrocyclic Schiff Bases Containing Bisphenol A Subunits, Analytica Chimica Acta, 319 (1996) 387-392.
9. El-Shahawi, M. S., Spectrophotometric Determination of Nickel(II) with Some Schiff Base Ligands, Analytical Sciences, 7 (1991) 443-446.
10. Koshima, H. ve Onishi, H., Extraction of Chromium(VI) with a Crown Ether, Analytical Sciences, 9 (1993) 141-142.

11. Burns, D. T., Harriott, M. ve Barakat, S. A., Spectrophotometric Determination of Chromium(VI) by Extraction of Benzyltributylammonium Dichromate, Analytica Chimica Acta, 259 (1992) 33-35.
12. Kamburova, M., The Determination of Manganese By Means of Tetrazolium Violet, Analytical Letters, 27, 10 (1994) 1999-2009.
13. Billah, M., Honjo, T. ve Terada, K., Preconcentration and Determination of a Trace Amount of Manganese as Its Thenoyltrifluoroacetone Complex with Dibenzo-18-crown-6 by Means of Synergistic Extraction and Atomic Absorption Spectrometry, Analytical Sciences, 9 (1993) 251-254.
14. Zhou, H. ve Mitamura, S., The Spectrophotometric Determination of Mn(III) in The Presence of Mn(IV), Analytical Letters, 25, 5 (1992) 911-918.
15. Hayashita, T., Oka, H., Noguchi, H. ve Igawa, M., Specific Sorption of Cadmium(II) and Lead(II) Chloride Complexes on Crown Ether Resin, Analytical Sciences, 5 (1989) 101-103.
16. Bale, M. N., Dave, D. P. ve Sawant, A. D., Extraction and Spectrophotometric Determination of Lead(II) with Pyridine-2-acetaldehyde Salicyloylhydrazone, Talanta, 42 (1995) 1291-1296.
17. Saad, B. ve Sultan, S. M., Extraction Spectrophotometric Determination of Mercury(II) Using Thiocrown Ethers and Bromocresol Green, Talanta, 42 (1995) 1349-1354.
18. Nambiar, D. C. ve Shinde, V. M., Analytical Determination of Mercury, in Medicinal and Waste Water Samples, J. Anal. Chem., 350 (1994) 652-653.
19. Al-Nuri, M. A., Abu-Eid, M., Zatar, N. A., Khalaf, S. ve Hannoun, M., Spectrophotometric Determination of Cobalt in Aqueous Solution Using di-2-Pyridyl Ketone Derivatives, Analytica Chimica Acta, 259 (1992) 175-179.
20. Abbasi, S. A., Nipanay, P. C. ve Soni, R., Environmental Status of Cobalt and Its Microdetermination with 7-Nitroso-8-hydroxyquinoline-5-sulfonic Acid in Waters, Aquatic Weeds and Animal Tissues, Analytical Letters, 22, 1 (1989) 225-235.
21. Ahmed, M. J. ve Hossan, J., Spectrophotometric Determination of Aluminium By Morin, Talanta, 42 (1995) 1135-1142.

22. Agrawal, Y. K. ve Desaj, T. A., Liquid-Liquid Extraction and Spectrophotometric Determination of Zinc, Analyst, 110 (1985) 815-817.
23. Agrawal, Y. K. ve Desai, T. A., Extraction-Spectrophotometric Determination of Cadmium, Analyst, 111 (1986) 305-307.
24. Chakravarty, S. ve Mishra, R. K., Extraction-Spectrophotometric Determination of Cadmium with N-Hidroxy-N,N'-diphenylbenzamidine and 4-(2-Pyridylazo) Resorcinol, Analytical Sciences, 8 (1992) 609-612.
25. Latner, A. L., Cantarow and Trumper Clinical Biochemistry, Seventh Edition, W. B. Saunders Company, Philadelphia, USA, 1975.
26. Berman, E., Toxic Metals and Their Analysis, Heyden & Son Ltd., London, Great Britain, 1980.
27. Delves, H. T., The Determination of Trace Metals and Their Significance in Clinical Chemistry, Atomic Absorption Newsletter, 12, 2 (1973) 50-54.
28. Tüfekçi, M., Türk Çaylarında Bazı Toksik Metallerin (Kurşun, Kadmiyum, Civa) Araştırılması, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 1989.
29. Charles, E. M., Chemistry, Sixth Edition, Wadsworth Publishing Company, Belmont, California, USA, 1987.
30. Brescia, F., Arents, J., Meislich, H. ve Turk, A., Fundamentals of Chemistry, Fourth Edition, Academic Press, New York, USA, 1980.
31. Sienko, M. J. ve Plane, R. A., Chemistry, Third Edition, Mc-Graw-Hill, Inc., USA, 1976.
32. Nebergall, W. H., Schmidt, F. C. ve Holtzclaw, H. F., General Chemistry, Fourth Edition, D. C. Heath and Company, USA, 1972.
33. Choppin, G.R., Jaffe, B., Summerlin, L. ve Jackson, L., Chemistry, General Learning Co., USA, 1970.
34. Garret, A.B., Haskins, J.F. ve Sisler, H.H., Essentials of Chemistry, Second Edition, Ginn and Company, USA, 1959.

35. Moeller, T., Bailar, J. C., Kleinberg, J., Guss, C. O., Castellion, M. E. ve Metz, C., Chemistry with Inorganic Qualitative Analysis, Second Edition, Academic Press, Inc., USA, 1984.
36. Brown, T. L. ve Lemay, H. E., Chemistry The Central Science, Third Edition, Prentice-Hall, Inc., USA, 1985.
37. Pesce, A. J. ve Kaplan, L. A., Methods in Clinical Chemistry, The C. V. Mosby Company, USA, 1987.
38. Sandell, E.B. ve Onishi, H., Photometric Determination of Traces of Metals, Part-1, Fourth Edition, Wiley Interscience Publication, New York, 1978.
39. Yamaguchi, S. ve Uesugi, K., Extraction-Spectrophotometric Determination of Copper with 5-Bromosalicylaldoxime, Bunseki-Kagaku, 31 (1982) 338-341.
40. Verma, A. N., Bhoyare, V. K. ve Ghose, S.B., N-m-Tolyl-p-Methoxybenzohydroxamic Acid: A New Reagent For The Solvent Extraction of Copper(II), J. Indian Chem. Soc., 64, 4 (1987) 232-234.
41. Berger, S. A. ve Rothchil, R., The Solvent Extraction of Copper(II), Cobalt(II), and Nickel(II) with Biacetyl Bis-(2-quinolyldrazone), Microchem. J., 37, 2 (1988) 181-189.
42. Puri, B. K., Jackson, K. W. ve Katyal, M., Spectrophotometric Determination of Copper After Adsorption of Its 1-phenyl-4,4,6-trimethyl(1H,4H) Pyrimidine-2-Thiol Complex on to Microcrystalline Naphthalene, Mikrochim. Acta, I(3-4) (1989) 213-220.
43. Lorenzo, E., Losada, J. ve Vicente-Perez, S., Spectrophotometric Determination of Copper With Picolinamide Oxime, Quim. Anal., 6 (1987) 489-494.
44. Argekar, A. P. ve Shetty, A. K., Extraction and Spectrophotometric Determination of Copper(II) with Bis(2,4,4,-Trimethylpentyl) Dithiophosphinic Acid, Analytical Sciences, 12, 2 (1996) 255-258.
45. Johnson, W. C., Organic Reagents for Metals, Vol. 1., Hopkins and Williams Ltd., Chadwell Heath, Essex, England, 1955.
46. Bhatt, G. H., Patel, I. J. ve Desai, K. R., Spectrophotometric Determination of Cu(II) with *p*-chlorobenzaldehyde-4-(2'-carboxy-5'-sulphophenyl)-3-thiosemicarbazone, J. Inst. Chem., 65, 6 (1993) 190.

47. Yıldız, A., Genç, Ö., Enstrümental Analiz, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-64, Ankara, 1993.
48. Spektroskopi Dergisi, Cilt: 1, Sayı: 1, İzmir, 1975.
49. Sunderman, F. W., Atomic Absorption Spectrophotometry of Trace Metals in Clinical Pathology, Hum. Pathol., 4 1973 549-582.
50. Gündüz, T., Kantitatif Analiz Laboratuvar Kitabı, Bilge Yayıncılık, Ankara, 1990.
51. Ayça, E., Analitik Kimya, Teknik Üniversite Matbaası, İstanbul, 1983.
52. Skoog, D. A., Principles of Instrumental Analysis, Third Edition, Saunders College Publishing, International Edition, 1985, USA.
53. Moleküler Spektroskopi, Spektroskopi'88 Yaz Okulu-Seminer, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 5-16 Eylül, Trabzon, 1988.
54. Gündüz, T., İnstümental Analiz, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Ankara, 1988.
55. Braun, R.D., Introduction to Instrumental Analysis, McGraw-Hill Book Company, USA, 1987.
56. Vogel, A. I., A Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis, 3rd Edition, Longmans, London, 120.
57. Vassian, E. G. ve Murmann, R. K., 3,3'-(1,3-propandyldiimin)-bis[3-methyl-2-butanon] dioxime, (PnAO) and its Nickel and Copper Complexes, Inorg. Chem., 6 (1967) 2043.
58. Gök, Y., Yayınlanmamış çalışma.
59. Sandell, E. B., Colorimetric Determination of Traces of Metals, Third Edition, Interscience Publishers, Inc., New York, USA, 1959.
60. Christian, G. D. ve Feldman, F. J., Atomic Absorption Spectroscopy, Applications in Agriculture, Biology, and Medicine, Wiley-Interscience, New York, USA, 1970.
61. West, T. S. ve Nürnberg, H. W., The Determination of Trace Metals in Natural Waters, Blackwell Scientific Publications, London, Great Britain, 1988.

6. ÖZGEÇMİŞ

1965 yılında Trabzon'un Akçaabat ilçesi Helvacı Köyü'nde doğdu. Liseyi Trabzon Endüstri Meslek Lisesi'nde tamamladı. 1988 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden Kimyager ünvanı ile mezun oldu. Aynı yıl Kimya Bölümüne Araştırma Görevlisi olarak girdi. 1994 yılında Yüksek Lisansını tamamladı. Yabancı dili İngilizce olup halen bu görevine devam etmektedir.

