

**TC  
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**N, N'- BİSSALİSİLİDEN - 2,3 - DİAMİNOPİRİDİN İLE  
BAKIR(II)'NİN SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEMLERLE TAYİNİ**

**KONUL BABAYEVA**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**SAMSUN  
2017**

**Her hakkı saklıdır.**

## TEZ ONAYI

Konul Babayeva tarafından hazırlanan “N, N'-bissalisiliden-2,3-diaminopiridin ile Bakır (II)'nin Spektrofotometrik Yöntemle Tayini” adlı tez çalışması 14/07/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

**Danışman** Prof. Dr. Müberra Andaç  
Kimya Anabilim Dalı

### Jüri Üyeleri

**Başkan** Prof. Dr. Hasan CESUR  
Ondokuz Mayıs Üniversitesi  
Kimya Anabilim Dalı



**Üye** Prof. Dr. Müberra ANDAÇ  
Ondokuz Mayıs Üniversitesi  
Kimya Anabilim Dalı



**Üye** Yrd.Doç.Dr. Serkan DEMİR  
Giresun Üniversitesi  
Endüstri Mühendisliği Bölümü



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

.....  
**Prof. Dr. Bahtiyar ÖZTÜRK**

**Enstitü Müdürü**

## **ETİK BEYAN**

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

10/06/2017

Konul BABAYEVA

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### N,N'- BİSSALİSİDEN – 2,3 – DİAMİNOPİRİDİN İLE BAKIR(II)'NİN SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEMLE TAYİNİ

Konul Babayeva

Ondokuz Mayıs Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Müberra ANDAÇ

Bu çalışmada, yeni bir reaktif olan N, N'-bissalisiliden-2,3-diaminopiridin (H<sub>2</sub>IF)'in ilk defa kullanılması ile bakır(II) tayini için yeni, seçici ve oldukça hassas bir spektrofotometrik yöntem geliştirildi. Bakır ile ligantın oluşturduğu kompleksin  $\lambda_{max}$  değeri 414 nm'de ölçüldü. Deneysel koşullar optimize edildiğinde 6.35 -318  $\mu\text{g L}^{-1}$  bakır derişimi aralığında Beer yasasına uygunluk gözlemlendi. Kompleksin molar absorptivite katsayısı  $1.46 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplandı. Tayin ve gözlenebilme sınırları sırasıyla 6.38  $\mu\text{g L}^{-1}$  ve 21.27  $\mu\text{g L}^{-1}$  olarak bulundu. 63.5  $\mu\text{g L}^{-1}$  bakır(II) içeren standart bir çözelti için hesaplanan bağıl standart sapma (n = 5)% 0,62 olarak bulundu. Yabancı iyonların girişim etkileri incelendi ve elde edilen sonuçların istatistiksel değerlendirmesi sunuldu. Geliştirilen metodun akış enjeksiyon analizi uygulamaları gerçekleştirildi. Spektrofotometrik ve akış enjeksiyon spektrofotometrik metot su örneklerinde bakır tayini için uygulandı. Yöntemlerin güvenilirliği ve doğruluğu, atık su standardının analizi ile test edildi.

**Anahtar Kelimeler:** Spektrofotometri, N,N'-Bissalisiden-2,3-Diaminopiridin, bakır(II) tayini

## ABSTRACT

Master's Thesis

### SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF COPPER (II) WITH N,N'-BISSALICYLIDENE-2,3-DIAMINOPYRIDINE

Konul Babayeva

Ondokuz Mayıs University  
Graduate School of Sciences  
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Muberra ANDAC

In this study, a novel, selective and highly sensitive spectrophotometric method has been developed for the determination of copper(II) by using a new chromogenic reagent N,N'-bissalicylidene-2,3-diaminopyridine (H<sub>2</sub>IF). The absorbance is measured at  $\lambda_{\text{max}}$  414 nm. Experimental conditions were optimized and Beer's law was observed in the concentration range 6.35- 318  $\mu\text{g L}^{-1}$  of copper. The molar absorptivity of the complex was calculated and found to be  $1.46 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . The detection and quantification limits were calculated and found to be 6.38  $\mu\text{g L}^{-1}$  and 21.27  $\mu\text{g L}^{-1}$  respectively. The calculated relative standard deviation (n=5) was 0,62 % for a standard solution including 63.5  $\mu\text{g L}^{-1}$  copper(II). The interference effects of the common ions have been studied and the statistical assessment of the obtained results is presented. The developed spectrophotometric and flow injection spectrophotometric methods were applied for determination of copper in water samples. The reliability and accuracy of the developed methods were proved by the analysis of waste water standard.

**Key Words:** Spectrophotometry, N,N' Bissalicylidene-2,3-Diaminopyridine, copper(II) determination

## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Eğitim süresince hep yanımda olan, bilgi ve deneyimleriyle yardımcı olan, yoluma ışık tutan, gerektiğinde güleryüzü, sıcak kalbiyle bir aile şefkatini göstererek bana huzur veren, gurbetde olduğumu hissettirmeyen çok değerli hocam, tez danışmanım sayın Prof. Dr. Müberra ANDAÇ' a, her anımda yanımda olan, bana sonsuz sevgi katan canım aileme - anneme babama, ve abime, laboratuvar çalışmalarında birlikte olduğum ve beni her zaman, her konuda motive eden, destek olan değerli arkadaşlarım sayın Hilal KANBOLAT' a, sayın Çiğdem DİKBAŞ' a, Yüksek lisans öğrenimim boyunca ilgi ve yardımlarını gördüğüm Kimya bölümü değerli hocalarına, başta çok değerli hocam Prof. Dr. Bekir BATI' ya, Prof. Dr. Ömer ANDAÇ' a ve diğer tüm hocalara ve personele sonsuz saygı ve sevgiyle teşekkürlerimi sunarım.

Temmuz 2017, SAMSUN

Konul BABAYEVA

## İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
KISALTMALAR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	vii
ÇİZELGE DİZİNİ.....	viii
1. GİRİŞ .....	1
2. GENEL BİLGİLER .....	5
2.1. Spektrokimyasal Metotlara Giriş .....	5
2.2.1. Geçirgenlik ve absorbans .....	7
2.2.2. Absorptivite ve molar absorptivite.....	8
2.2.3. Absorpsiyon yapan türler (Tanecikler) .....	8
2.2.4. Organik bileşiklerin absorpsiyonu .....	9
2.2.5. İnorganik bileşiklerin absorpsiyonu.....	10
2.2.6. Absorpsiyon olayının gerçekleştiği elektronlar .....	11
2.2.7. UV-görünür uygulamaları .....	13
2.2.8.Cihazla ilgili bilgi .....	14
2.3. Schiff Bazları .....	16
2.3.1. Schiff bazlarının genel özellikleri.....	17
2.3.2 Schiff bazlarının oluşum mekanizması .....	17
2.3.3 Schiff bazlarının metal kompleksleri ve kullanım alanları .....	17
2.4. Akış Enjeksiyon Analizi (FIA).....	18
2.4.1 FIA Cihazı .....	18
2.4.2. FIA cihazında numune ve reaktif taşıma sistemleri.....	19
2.4.3. FIA'nın uygulamaları.....	20
2.5. Bakır.....	20
2.5.1. Doğa'da bakır .....	21
2.5.2. Günlük yaşamımızda ve vücudumuzda bakır.....	22
2.5.3. Bakır eksikliği ve fazlalığı .....	22
2.5.4. Sular'da bakır.....	22
2.6. Çevre Kirliliği ve Çevre Suları .....	23
2.6.1.Atık sular .....	25
2.7. Bakır Tayininde Kullanılan Reaktifler ve Bakır Bileşiklerinin Uygulamaları.....	26
3.MATERYAL VE METOT.....	30
3.1. Materyal.....	30
3.1.1. Kullanılan kimyasallar .....	30
3.1.2. Kullanılan cihazlar .....	30
3.2. Yöntem.....	30
3.2.1. Kullanılan çözeltilerin hazırlanması .....	30
3.2.2. Schiff bazının sentezi ve karakterizasyonu .....	31
3.2.3. Kalibrasyon prosedürü .....	31
4.BULGULAR VE TARTIŞMA.....	32
4.1.Ligant ve Kompleksin Spektral Özellikleri.....	32
4.3. Beer Kanununun Uygulanabilirliği ve Duyarlılığı .....	35
4.5. Kompleksin Stokiometrinin Belirlenmesi .....	37
4.6. Spektrofotometrik FIA Yöntemi Bulguları .....	38

4.6.1. Spektrofotometrik FIA yöntemiyle Cu(II) tayini için kalibrasyon grafiği oluşturulması.....	38
4.6.2.Spektrofotometrik FIA yöntemiyle numunelerde Cu(II) tayini ....	40
Sonuç.....	43
KAYNAKÇA .....	46



## KISALTMALAR

HPLC	:High Pressure Liquid Chromatography (Yüksek Basınç Sıvı Kromatografi)
FIA	:Flow Injection Analysis (Akış Enjeksiyon Analizi)
WHO	:Dünya Sağlık Örgütü
IUPAC	:International Union of Pure and Applied Chemistry (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği)
UV	:Ultraviyole (Mor Ötesi)
LOQ	:Limit of Quantification (Kantitatif Ölçüm Sınırı)
LOD	:Limit of Detection (Tayin Sınırı)
CFA	:Continous Flow Analysis (Sürekli Akış Analizi)

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Elektromanyetik spektrum.....	6
Şekil 2.2. Absorplayan bir çözeltiye giren $P_0$ şiddetindeki ışın demetinin $P$ şiddetine düşmüş olarak çıkması .....	9
Şekil 2.3. UV-görünür cihazı şematik görünümü.....	15
Şekil 2.4. Tek ışın yollu spektrofotometre .....	15
Şekil 2.5. Çift ışın yollu spektrofotometre .....	16
Şekil 2.6. FIA'nın akış şeması.....	19
Şekil 2.7. Peristaltik pompanın görünüş .....	20
Şekil 3.1. $H_2IF$ 'in planar intramoleküler H-bağlı optimum yapısı.....	33
Şekil 4.1. $H_2IF$ (mavi) ve $H_2IF$ -bakır(II) kompleksinin (kırmızı) absorbands spektrumu .....	35
Şekil 4.2. $H_2IF$ -bakır(II) kompleksinin absorpsiyonlarının pH'ya bağımlılığı.....	36
Şekil 4.3. Bakır(II) spektrofotometrik tayin için kalibrasyon eğrisi.....	37
Şekil 4.4. $H_2IF$ ve $Cu(II)$ çözeltilerinin karışımları için Job metodu.....	39
Şekil 4.5. $Cu(II)$ standartlarının FIA ile elde edilen flowgram eğrileri. A: $15.87\mu g L^{-1}$ , B: $31.75\mu g L^{-1}$ , C: $63.50\mu g L^{-1}$ .....	40
Şekil 4.6. $Cu(II)$ standartlarının FIA ile elde edilen flowgram eğrileri.D: $158.75\mu g L^{-1}$ , E: $317.50\mu g L^{-1}$ , F: $635.00\mu g L^{-1}$ , G: $15.87\mu g L^{-1}$ .....	40
Şekil 4.7. Spektrofotometrik FIA yöntemiyle $Cu(II)$ analizi için kalibrasyon grafiği.....	41
Şekil 4.8. İki ayrı numunede yapılan ardışık ölçümlerin flowgram eğrileri .....	42
Şekil 4.9. Sentetik çözeltilerin flowgram eğrileri.....	43
Şekil 4.10. Çizelge 4.5'de verilen numunelerin flowgram eğrileri .....	43

## ÇİZELGE DİZİNİ

Çizelge 2.1. Bakırın fiziksel özellikleri .....	21
Çizelge 2.2. Cu değerleri (Ayşe Güneri 2012) .....	24
Çizelge 4.1. Su örneklerinin analitik sonuçları ve ilave edilmiş analitin geri kazanımı ve standart referans malzemeler .....	38
Çizelge 4.2. Cu(II) standartları için elde edilen pik yükseklikleri.....	41
Çizelge 4.3. Atık su ve Su std 1/10 nünunelerinde yapılan analiz sonuçları .....	42
Çizelge 4.4. Sentetik çözeltilerin analizinden elde edilen pik yükseklikleri ve hesaplanan Cu(II) derişimleri .....	42
Çizelge 4.5. Numunelerin pik yükseklikleri ve hesaplanan Cu(II) derişimleri.....	43
Çizelge 4.6. C12X3500 ve SPSWW-1 referans standartlarının hesaplanan derişim değerleri ve t-testi.....	44
Çizelge 4.7. Bakır(II) tayini için mevcut spektrofotometrik verilerin diğerleriyle karşılaştırılması.....	45

## 1. GİRİŞ

Daha iyi yaşama ortamı oluşturmak, gün geçtikçe gelişen teknoloji ve en önemlisi hızlı nüfus artışı beraberinde çevre kirliliği sorunlarını getirmekte ve doğamızı gün geçtikçe olumsuz yönde etkilemektedir. Doğadaki bu denge bozulması, ciddi anlamda insan sağlığını tehdit etmektedir (Kara S vd, 2006).

Hava, su ve atık suda karşılaşılan kirleticilerin çoğu toksiktir. Bu nedenle, toksik metal kirleticiler, toksik gazlar ve toksik organik kirleticiler gibi farklı gruplar halinde değerlendirmek faydalı olacaktır. Kirliliğin, toksikolojik belirtilerini, analiz yöntemlerini ve insan üzerindeki olumsuz etkilerini kontrol altına almanın yollarını dikkate almalıyız (Khopkar, 2004).

Halen aktif araştırma alanı olarak kullanılmakta olan spektroskopik metotlar 200 yılı aşkın bir süredir varlığını sürdüren metotlar topluluğudur (Cossel, 2014).

Günümüzde klasik yöntemlerle yapılamayan pek çok analiz enstrümental metotlar kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Bu analizlere, yapı aydınlatılmasını, az miktardaki numunelerin analizini, eser maddelerin tayinlerini vb analizleri örnek gösterebiliriz (Gündüz, 2007).

Bakır, teknolojik ve biyolojik önemi nedeniyle büyük ilgi gören metaldir. Bakır derişimi, birçok biyolojik sistem için canlılığını ve toksisitesini belirlemek için önemli bir rol oynamaktadır. Toksik bakır türleri  $Cu(OH)^+$ ,  $Cu_2(OH)_2^{2+}$  ve  $CuCO_3$ 'tür. Bu nedenle, çeşitli sulu sistemlerde bulunan bakır iyonlarının çözünmüş bakır türlerinin en toksik olduğu düşünülmektedir. Çevresel kirliliğe olan ilginin artması nedeniyle Cu(II) derişimleri gittikçe önem kazanmaktadır (Lutfullah, 2010).

Bu yüzden, su arıtma tesisleri ve su kaynağı rezervuarları için koruma önlemleri gereklidir. Su temini ve kirliliğinin kontrolü hem yüzey, hem de yeraltı sular için çok kritik bir haldir (Viessman, 2009).

Suların fiziksel ve kimyasal parametrelerinin analizlerinde bir sıra spektroskopik yöntemler kullanılmıştır (Güler & Çobanoğlu, 1994).

Çeşitli reaktifler kullanılarak sularda bazı metallerin spektrofotometrik tayinleri gerçekleştirilmiştir. Örnek olarak, Cu(II) tayini için 1-fenil-1,2-propandiyon-2-oksime tiyosemi-karbazon (PPDOT) reaktifi kullanılmış ve analitik özellikleri incelenmiştir. PPDOT, sodyum asetat-asetik asit tamponu ortamında

bakır(II) ve nikel(II) ile renkli koordinasyon bileşikleri oluşturur. Bakır kompleksi 465 nm'de maksimum absorbans gösterirken, nikel kompleksinin maksimum absorbansı 395 nm'de gözlenmiştir. Bu nedenle, bu renk reaksiyonları, yenilebilir yağlar ve tohumlardaki bakır(II) ve nikel(II)'nin aynı anda spektrofotometrik olarak tayininde kullanılmıştır (Reddy, 2003).

Mori vd (1995) ligant olarak N-etil-2-naftilamin (NENA) kullanarak bakır(II) 'nin spektrofotometrik tayini için yeni bir yöntem geliştirmiştir. Bakır(II) tayini için hassas ve seçici spektrofotometrik FIA yöntemi önerilmiştir.

Vadiraj & Belagali (2013) tarafından endüstriyel atık su örneklerinde bakır(II) tayini için yeni bir UV-görünür spektrofotometrik yöntem geliştirilmiştir. Yöntem oda sıcaklığında asidik ortamda bakır(II)'nin sülfanilik asit ile kompleks oluşumuna dayanmaktadır.

Zhang vd (2013) tarafından yeni bir floresein türeviden olan furfuraldehit floresein hidrazon (FFH), sentezlendi ve karakterize edildi. FFH çözeltisi ile  $Cu^{2+}$  çözeltisi karıştırıldığında, UV-görünür absorpsiyon spektrumunda 502 nm'de görünen yeni bir bant ortaya çıkmıştır. Deneysel sonuçlar, FFH'nin  $Cu^{2+}$  'ya hızlı, seçici ve hassas bir cevap verebileceğini, doğrusal çalışma aralığının 6.6-330  $\mu\text{mol/L}$ 'yi olduğu gözlemlendi.

Nalawade vd (2015) tarafından, yeni sentezlenmiş kromojenik reaktif N'', N'''-bis [(E) -(4-florofenil) metiliden] tiokarbonhidrazid [bis (4-floroPM) TCH] kullanılarak bakır(II)'nin tayini için hızlı ve basit bir spektrofotometrik yöntem geliştirilmiştir. pH 2,5'de bakır(II), ligant ve piridin (1:1:2 bileşimde) ile sarı renkli kompleks oluşturmaktadır. Renkli kompleksin absorpsiyon maksimumu  $\lambda_{\text{max}}375$  nm'de ölçülmüştür. Geliştirilen yöntemin seçiciliği, çeşitli yabancı iyonların girişim etkileri incelenmiştir. Kompleksin 24 saatten fazla sabit kaldığı bulunmuştur. bakır(II) - [bis (4-floroPM) TCH] -Py kompleksi için Beer yasasının  $2,0 \cdot 10^{-4}$   $\mu\text{g mL}^{-1}$  derişim aralığında olduğu bulunmuştur.

Gouda & Amin, (2013) tarafından, yeni bir reaktif 2-amino-4- (m-tolilazo) piridin-3-ol (ATAP) sentezlenerek, gıda, su ve biyolojik örneklerde bakır(II) iyonlarının tayini için yeni, basit ve hassas bir yöntem geliştirilmiştir. 2-amino-4- (m-tolilazo) piridin-3-ol (ATAP) ve yüzey aktif madde olarak Triton X-114 ile kompleks hale getirilmiştir. Santrifüjden sonra, faz ayrımı sonrasında yüzey aktif

madde bakımından zengin fazın 1.0 M HNO<sub>3</sub> ile asitlendirilmiş 0.4 mL etanol ile seyreltilmesi gerçekleştirilmiş ve bakır içerikleri  $\lambda_{\max}$  608 nm'de ölçülmüştür. 4.0-115 ng mL<sup>-1</sup> derişim aralığında Cu(II) iyonları için doğrusallık bulunmuştur. Yöntem, gıda, su ve biyolojik numunelerde bakır tayini için uygulanmıştır.

Kamble vd (2011) tarafından, bakır(II) nin tayini için kromojenik reaktif olarak 1- (2', 4' -dinitro aminofenil) -4,4,6-trimetil-1, 4-dihidropirimidin-2-tiyol [2',4'-dinitro APTPT] kullanılarak basit ve seçici bir spektrofotometrik yöntem geliştirilmiştir. Yöntem, pH 8.7-10.5 aralığında, 0.5 mol L<sup>-1</sup> piridin varlığında, 1:2:2 oranında, yeşil renkli üçlü kompleks vermek üzere, Cu(II) nin 2',4'-dinitro APTPT ile ekstraksiyonuna dayanmaktadır. Renkli kompleks 445 nm ve 645 nm'de maksimum absorpsiyon göstermektedir. Önerilen yöntem hızlı, tekrar edilebilir ve ikili ve sentetik karışımlar, alaşımlar, farmasötik formülasyonlar, çevre ve gübre örneklerine uygulanmıştır. Yöntemin geçerliliğini elde edilen sonuçların atomik absorpsiyon spektrofotometre kullanılarak elde edilen sonuçlarla karşılaştırılması ile test edilmiştir.

Ramanjaneyulu vd (2008) tarafından, sulu DMF ortamında bakır(II) tayini için 5-bromo salisilaldehit tiyosemikarbazon (5-BSAT) kullanılarak hızlı ve hassas bir spektrofotometrik yöntem geliştirilmiştir. Metal iyonu, asidik ortamda 5-bromo salisilaldehit tiyosemikarbazon (5-BSAT) ile açık yeşil-sarı renkli bir kompleks oluşturmaktadır. Kompleks, 390 nm'de maksimum absorpsiyon gösterir. Yöntemin 0.31-6.35 µg mL<sup>-1</sup> bakır(II) derişimi aralığında Beer yasasına uyduğu gözlemlenmiştir. Geliştirilen yöntem, üzüm yaprakları ve alüminyum esaslı alaşım numunelerindeki bakır tayini için başarıyla uygulanmıştır.

Panahi vd (2008) tarafından, Cu(II) miktarının tayini için alizarin red S kullanarak basit ve hızlı spektrofotometrik yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntem, organik ve sulu fazlar arasında yer alan kırmızı bir kompleks oluşturmak için pH 8.5 tamponunda alizarin red S ve borik asit arasındaki reaksiyona dayanmaktadır. Cu(II) 'nin varlığında, alizarin red S ve borik asit arasında yeni kompleks oluşmaktadır. Tüm değişkenler, reaksiyon koşullarını optimize etmek için incelenmiştir. Geliştirilen yöntemde 0.6-15 µg mL<sup>-1</sup> Cu(II) derişim aralığında doğrusallık elde edilmiştir.

Literatürde farklı reaktifler kullanılarak bakır tayini için geliştirilmiş spektrofotometrik metotlar bulunmaktadır Fakat Cu(II) tayininde reaktif olarak Schiff bazının kullanıldığı metotlara az rastlanılmaktadır. Bu çalışmada, yeni bir ligant olan N,N'-bissalisiden-2,3-diaminopiridin kullanarak, Cu(II) iyonlarının spektrofotometrik tayini için yeni bir yöntem geliştirilmesi amaçlandı. N,N'-bissalisiden-2,3-diaminopiridin daha önceki çalışmalarda sentezlenip metal iyonları ile verdiği komplekslerin özellikleri incelenmiştir. Ancak bu ligant Cu(II) nin spektrofotometrik tayini için daha önce kullanılmamıştır. N,N'-bissalisiden-2,3-diaminopiridin ligant çözeltisine Cu(II) çözeltisi ilave edildiğinde sarıdan açık kahverengiye hızlı bir şekilde renk değişikliği gözlenmektedir. Bakır ile ligantın oluşturduğu kompleksin 414 nm'de şiddetli absorpsiyon piki verdiği gözlenmiştir. Bunun sonucunda, N,N'-bissalisiden-2,3-diaminopiridin'in Cu(II) iyonlarının spektrofotometrik tayinininde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Ayrıca Cu(II) tayini için geliştirilen spektrofotometik yöntem akış enjeksiyon analiz (FIA) sistemine uygulanmıştır.

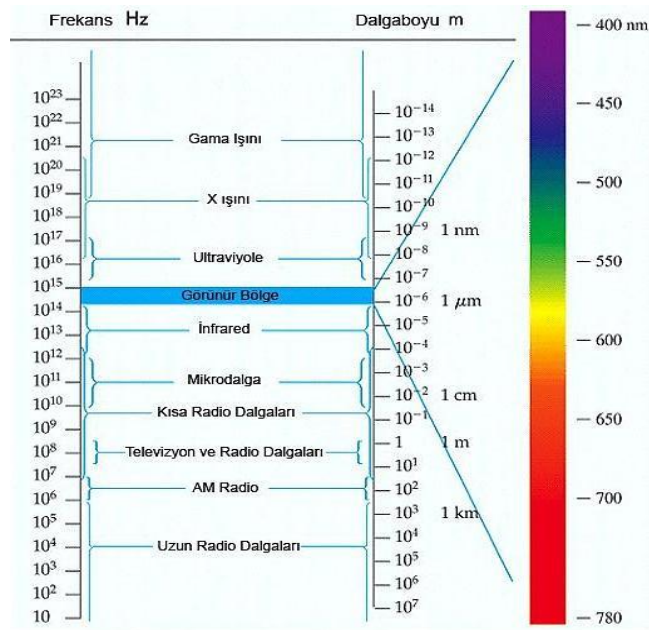
## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Spektrokimyasal Metotlara Giriş

Spektroskopi terimi görünür ışınlarını dalga boylarına ayırarak spektrumlar almak için kullanılan bilim dalının adıdır. Frekanslara ve dalga boylarına karşı ışımaya şiddetini gösteren grafiklere *spektrumlar* denilir. Eskiden bu terim genellikle görünür ışınlarla elde edilen spektrumlar için kullanılmakta olsa da, günümüzde X-ışınlarını, ultraviyole ve infrared bölgelerini de içine almaktadır.

Spektroskopi modern atom teorisinin gelişmesinde büyük rol oynamıştır. *Spektrokimyasal metotlar* inorganik ve organik bileşiklerin nicel ve nitel tayininde ve molekül yapılarının aydınlatılması yönünde önemli rol oynamaktadır.

Spektrometrik yöntemlerin çoğu elektromanyetik ışımaya ile madde etkileşimine dayanmaktadır. Elektromanyetik ışımaya, yüklü parçacıklar tarafından salınan ve emilen bir enerji şeklidir. Bu ışımaya belirli elektriksel ve manyetik özellikleri vardır. Elektromanyetik spektrum (Şekil 2.1) elektromanyetik ışımaya karşılık gelen dalga boyu aralığıdır. Elektromanyetik spektrumun herhangi bir madde ile etkileşime girme şekli, çeşitli maddelerin nitel ve nicel analizlerinde kullanılabilir. Dolayısıyla, çoğu kez gıda ve tarımsal maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini değerlendirmek için kullanılır (Skoog vd, 1999).



Şekil 2.1. Elektromanyetik spektrum.



Elektromagnetik spektrum çok geniş bir enerji aralığını kapsamaktadır. Görünür bölge diğer bölegelere göre çok dardır. Sadece görünür bölge ışınları değil, aynı zamanda ultraviyole ve infrared ışınlarının kullanıldığı spektrokimyasal metotlarada optik metotlar denilmektedir. Spektroskopi dilinde absorpsiyon, saydam ortamda kimyasal bir türün elektromagnetik ışımının bazı frekanslarının seçimli olarak şiddetinin azaltılması sürecinin adlandırılmasıdır (Skoog vd, 1999).

Spektroskopik metotları içerisinde Ultraviyole ve görünür bölge ışınlarının absorpsiyon ölçümleri çok sayıda bileşğin kantitatif analizinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Skoog vd, 1998).

## 2.2. Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi

Moleküler absorpsiyon spektroskopisi b cm ışın yoluna sahip geçirgen bir kapdan geçen çözeltinin ışını absorplamasına ve ışın şiddetinin azalmasını dayalı olarak, geçirgenliğinin (T) veya absorbansının (A) ölçülmesine dayanır (Skoog vd, 1998). Beer-Lambert yasasına göre absorbans, çözeltideki maddenin derişimi ile orantılıdır ve sonuç olarak bir numunenin derişiminin ölçülmesinde UV-görünür spektroskopi kullanılabilir.

$$A = \epsilon bc \quad (2.1)$$

Bu eşitlik *Beer yasasının* matematiksel gösterimidir ( Anonymous, 2009).

Absorpsiyon olayında tayin edilen bileşik ışığı absorplamalı ve bu absorpsiyon örnekte bulunan diğer maddelerden kaynaklanan absorpsiyona göre fark edilebilir olmalıdır. Bileşiklerin çoğu morötesi ışımayı absorpladığı için bu bölgedeki ölçümleri zor ola bilir. Bu yüzden analizler genellikle görünür bölge spektrumunda uygundur. Fakat, eğer bileşikde girişim yapan türler yoksa, morötesi absorpsiyon da uyarlanabilir (Harris, 1994).

Moleküler absorpsiyon spektroskopisinde çözeltinin absorbansının (A) veya geçirgenliğinin (T) ölçümü, 160-780 nm dalga boyları arasında gerçekleştirilmektedir (Silku,2014).

### 2.2.1. Geçirgenlik ve absorbans

Çözeltiden polikromatik ışın demeti geçirildiğinde bazı ışınlar madde tarafından absorplanarak şiddetini kaybeder. Yani,  $P_0$  şiddetinde giren ışın demeti,  $P$  şiddetinde çözeltiyi terk eder (Şekil 2.2) Işının şiddeti  $P_0$  dan  $P$  ye düşer. Ve ışın demetinin çözeltiden geçme oranı  $P/P_0$  olur. Bu orana geçirgenlik ( $T$ ) denir. Geçirgenlik,

$$T = \frac{P}{P_0} \quad (2.2)$$

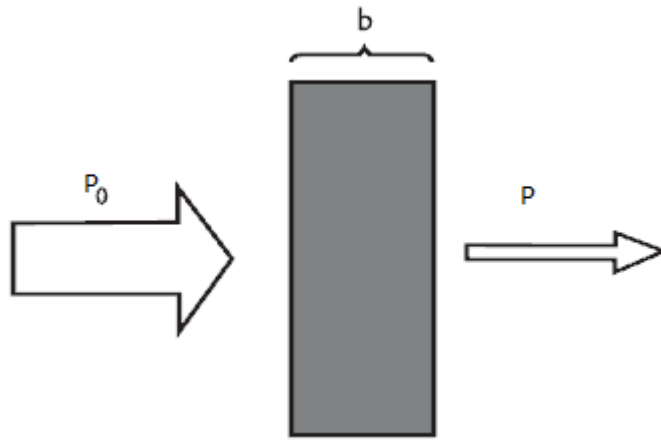
şeklinde gösterilir. Ancak, geçirgenlik daha çok yüzde geçirgenlik olarak verilir, ve

$$\%T = \frac{P}{P_0} \times 100 \quad (2.3)$$

şeklinde ifade edilir.

(A) geçirgenliğin – logaritması olarak tanımlanır ve aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$A = -\log \frac{P}{P_0}, \text{ veya } A = \log \frac{P_0}{P} \quad (2.4):$$



Şekil 2.2. Absorplayan bir çözeltiye giren  $P_0$  şiddetindeki ışın demetinin  $P$  şiddetine düşmüş olarak çıkması.

Ayrıca absorbans ışının çözelti içinde aldığı yol ( $b$ ) ve çözeltide absorpsiyon yapan türlerin derişimi ( $c$ ) ile doğru orantılıdır. Absorbans (1.7) şeklinde de verilebilir. Burada ( $a$ ), sabit bir değerdir (Anonymous, 2009).

$$A = abc \quad (2.5)$$

### 2.2.2. Absorptivite ve molar absorptivite

Eşitlik 2.5’de, a sabitine absorptivite denir ve birimi, b cm, c de litrede gram olarak verildiğinde,

$$a = \frac{A}{bc} \quad (2.6)$$

bağıntısından, L/g.cm olur. Fakat eşitlikde derişim litrede gram olarak değil de, litrede mol oarak verilirse, bu durumdaki absorptiviteye molar absorptivite denir.

Molar absorptivite  $\epsilon$ (epsilon) ile gösterilir ve molar absorptivitenin birimi,

$$\epsilon = \frac{A}{bc} \quad (2.7)$$

bağıntısından, L/mol.cm olur. Yukarıdaki eşitlikden absorbans yazılırsa;

$$A = \epsilon bc \quad (2.8)$$

olur. Bu eşitlikteki A, molar absorbans olarak adlanır ve spektroskopik çalışmalar da molar absorbans kullanılır. (Gündüz, 2007)

### 2.2.3. Absorpsiyon yapan türler (Tanecikler)

Ultraviyole ve görünür alanlarda ışın ( $h\nu$ ) absorplayan bir iyon veya molekül (M) uyarılmış hale ( $M^*$ ) gelerek yaklaşık  $10^{-8}$  saniye kadar kaldıktan sonra ışın enerjisini ortama vererek, eski haline döner. Bu olaya relaksasyon denir.

Eğer absorpsiyon yapan türün parçalanmasıyla sonuçlanırsa bu olaya fotokimyasal reaksiyon denir. Işın absorplayan türler bunların yanısıra floresans ışınlar veya fosforesan ışınlar yayarak, eski haline veya temel haline dönebilir.

Uyarılan taneciklerin ömrü oldukça azdır bu yüzden herhangi bir andaki derişim çok azdır. Absorbans ölçülmesi (fotokimyasal parçalanma hariç ) tayini yapılan maddeyi genel olarak çok az etkiler.

Bir maddenin ışığı absorplaması, bağ elektronları üzerinden gerçekleşir. Yani her absorpsiyon piki üzerinde çalışılan maddenin kimyasal bir bağını temsil eder. Fonksiyonel grupları tespit etmek için moleküler absorpsiyon spektroskopisi kullanılır. Bütün bunların ötesinde, ultraviyole ve görünür alan spektroskopisi

yardımıyla ışın absorplayan maddeler kantitatif olarak tayin edilebilir (Skoog vd, 1999).

Absorpsiyon yapan molekülün dipol momentı büyür. Dipol momentı olmayan moleküller bile geçici de olsa *dipollük* kazanır ve absorpsiyon yaparlar.

Geçici dipol momentı kazanan bir molekülün ömrü yaklaşık  $10^{-8}$  saniye kadardır. Böyle, bir molekülün dipol momentı kazanması ve ya büyümesi haline molekülün uyarılmış hali denir. Hidrojen molekülünün ışını absorplaması moleküler orbital teorisine göre (MO) elektronun  $\sigma$  orbitalinden  $\sigma^*$  orbitaline geçmesiyle gerçekleşir. Sigma ( $\sigma - \sigma^*$ ) geçişleri çok atomlu moleküllerde de hidrojen molekülünde olduğu gibidir. MO teorisine göre, moleküllerde sigma orbitallerden başka, üç çeşit daha moleküler orbital bulunur.

Bu orbitaller  $\pi$ ,  $\pi^*$  ve n orbitalleridir.  *$\pi$ -orbitali*,  $\pi$  bağları elektronlarının içinde bulunduğu, n orbitali ise ortaklanmamış elektronların bulunduğu orbitaldir. Molekül orbitaller içinde sadece n orbitalinin karşı orbitali yoktur. Diğer orbitallerin ise karşı bağ orbitali vardır.

*Sigma elektronları* sigma orbitalinde bulunur. Elektronlarını en kuvvetli tutan sigma orbitalidir. Bu orbitali sırasıyla  $\pi$ , n  $\pi^*$  ve  $\sigma^*$  orbitalleri izler. Yalnız  $\sigma$  ile  $\pi$  ve  $\sigma^*$  ile  $\pi^*$  orbitalleri arasında kesin sınır yoktur.

Bazı  $\pi$  orbitalleri,  $\sigma$  orbitallerinden daha sağlamdır. Aynı şekilde bu  $\pi^*$  ile  $\sigma^*$  arasında da görülür. Elektronlarını kuvvetle tutması ve enerjisinin düşük olması, bir orbitalin sağlam olmasını belirten özelliktir (Gündüz, 2007).

#### **2.2.4. Organik bileşiklerin absorpsiyonu**

Organik moleküllerin hepsi absorpsiyon yapar, bunun sebebi valans elektronların veya bağ elektronlarının bulunmasıdır (Gündüz, 2007).

Tüm organik bileşikler 160- 400 nm bölgesi mor ötesi, 400-780 nm bölgesinde ise görünür bölge ışınmasını soğururlar (Erdik, 2008).

Tek veya sigma ( $\sigma$ ) bağı olan moleküller sağlam yani, yüksek enerjili olduklarından, *vakum ultraviyole ışınlarını* absorbe ederler. Bu ışınların dalga boyu

( $\lambda$ ) 185 nm nin altında olduğundan dolayı, havanın temel bileşenleri azot ve oksijen tarafından da absorplanırlar.

Oksijenin absorpladığı ışının dalga boyu 200 nm, azotun absorpladığı ise 160 nm dir. Bu moleküllerin ışını absorplama durumunu önlemek için, *vakumlu cihazlar* kullanılır. Vakumlu cihazların maliyeti oldukça yüksektir ve çalıştırılması oldukça güçtür ( Gündüz, 2007)

Mor ötesi ışınması, bir elektronun temel düzeyden uyarılmış düzeye geçmesiyle soğurulsa bile, bu ışınmanın dalga boyu, atomların bağlanma türüyle ilgilidir. Bu uyarılmanın enerjisi elektronlardan çok bu elektronları içeren atom gruplarının özelliği ile ilişkilidir. Absorpsiyon yapan elektronların bulunduğu atom gruplarına *kromofor* denir. Kromofor, mor ötesi-görünür bölgede absorpsiyon yapan izole fonksiyonlu grup olarak tanımlanır. Kromofor üzerinde soğurulan ışının dalga boyunu veya şiddetini değiştiren substituent olarak açıklanır. Oksokrom 200 nm den yüksek dalga boyunda absorpsiyon yapamayan bir fonksiyonlu gruptur (Erdik 2008).

Genellikle, doymamış organik moleküller daha faydalı spektrumlar verir. Çünkü, ikili ve üçlü bağlarındaki elektronların uyarılması daha az enerji ister (Skoog vd, 1999).

Kromofor grupların elektronları, çok düşük enerjili olduklarından dolayı kolayca uyarılırlar. Bu yüzden bunların elektronik spektrumları oldukça karışıktır. Bunun sebebi her elektronik geçişin, pek çok sayıda titreşim geçişini içermesidir. Sonuç olarak, elektronik geçişleri karıştırırlar ve hatta onları geniş bant haline getirirler. Bu nedenle de elektronik absorpsiyonların teorik yönden incelenmesi zorlaşır. Fakat, böyle absorpsiyon bantlarının *moleküler orbital teorisıyla* incelenmesi yarı kantitatif ve kalitatif sonuçlar verebilir (Yıldız, 1997).

### **2.2.5. İnorganik bileşiklerin absorpsiyonu**

İlk iki sıra geçiş elementlerinin iyonları ve kompleksleri, yükseltgenme basamaklarının en az birinde, geniş görünür ışınları absorpladıklarından dolayı renklidirler. Bu iyonlarda absorpsiyon olayı, enerjileri katyona bağlanana liganta göre değişen d orbitalleri arasındaki geçişlerle ilgilidir.

Elementin periyodik sistemdeki yeri, ligantın doğası ve yükseltgenme basamağı, d orbitalleri arasındaki enerji farkı ve absorpsiyon piklerinin konumu değişir (Skoog, 1999).

### 2.2.6. Absorpsiyon olayının gerçekleştiği elektronlar

Absorpsiyon yapan elektronların bulunduğu iki farklı çevre vardır :

1. İki tarafında da atom bulunan bağ elektronları,
2. Bir tarafında atom bulunan bağ yapmayan elektronlar veya ortaklanmamış dış elektron çiftleri.

İki atom arasında bulunan ortaklanmamış elektronlar kovalent bağı meydana getirir. Bu bağı oluşması sonucu iki bağ arasındaki yük itmesi en aza iner. İki elektronun da içinde bulunduğu atom orbitallerinin üst üste gelmelerinden meydana gelen lokalize olmamış elektrik alanlarına *moleküller orbitaller* denir.

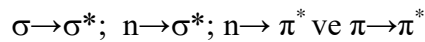
İki atom bağlandığı zaman, düşük enerjili bağ ve yüksek enerjili karşı bağ orbitalleri oluşur. Ve normal halde elektronlar düşük enerjili bağ orbitalinde yerleşirler.

Organik moleküllerde tek bağı meydana getiren orbitallere, *sigma* ( $\sigma$ ) *bağ orbitalleri* denir. Bu orbitalde yerleşen elektronlara da *sigma elektronları* denir.

Çifte bağda ise iki çeşit moleküler orbital bulunur. Bunlar sigma ( $\sigma$ ) moleküler orbitali ve pi ( $\pi$ ) moleküler orbitalidir. Sigma ve pi moleküler orbitallerinden her birinde ikişer tane elektron bulunuyor. Atomik p orbitallerinin paralel olarak üst üste gelmesinden molekül pi ( $\pi$ ) orbitalleri meydana gelir.

Organik maddelerin birçoğunda, sigma ve pi moleküler orbitallerinden başka, bağ yapmayan n moleküler orbitali vardır.

Bağ yapmayan n elektronlarının enerji seviyeleri genellikle bağ yapan orbitallerle karşı bağ orbitalleri arasında yer alırlar. Moleküler orbitallerde bulunan elektronlar kendilerine uygun ışın enerjisini absorplayarak seviyyelerin birinden ötekisine geçerler. Bu geçişler genel olarak 4 çeşittir.



$\sigma \rightarrow \sigma^*$  geçişleri  $\sigma$  bağ orbitalindeki elektron ışını absorplayarak  $\sigma^*$  karşı bağ orbitaline geçiş yapar. Bu geçiş için gereken enerji çok büyük olduğu için gereken dalga boyu 125 nm olup vakum ultraviyole ışınlarıyla gerçekleşir.

$n \rightarrow \sigma^*$  geçişleri  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  geçişleri için gerekli olan enerjiden daha düşüktür.  $n \rightarrow \sigma^*$  geçişler dalga boyu 150-200 nm olan ışınlarla gerçekleşir. Böyle bir geçişin enerjisi büyük ölçüde atomun bağ kuvvetine, bir dereceye kadar da molekül yapısına bağlıdır.

UV-görünür absorpsiyon spektrumları maddenin gaz halinde, bu olmadığı zaman apolar bir çözücüde ve seyreltik ortamda yapılır. Çözücü olarak su, alkol gibi polar çözücüler kullanıldığı zaman bu geçişler daha kısa dalga boylarına kayar. Buna *maviye kayma* denir.

Organik moleküllerde en çok  $n \rightarrow \pi^*$  ve  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri tespit edilebilir. Moleküler ultraviyole ve görünür alan spektroskopisi en çok bu geçişlerle ilgilidir. Bu geçişlerin absorpsiyon pikleri polar çözücülerde bir birinden farklıdır.  $n \rightarrow \pi^*$  geçişleri polar çözücülerde maviye kayar.  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerinde absorpsiyon dalga boyları her zaman olmasa da genel olarak büyür. *Maviye kayma* olayının olması  $n$  orbitalinin enerji seviyesinin düşmesinden kaynaklanır. Polar çözücüler  $n$  orbitalindeki ortaklanmamış elektronları iyice koordine ettiğinden dolayı *maviye kayma* meydana gelir. Maviye kayma en çok 30 nm kadar olur. Su, alkol gibi polar çözücülerde en büyük kaymalar görülür. Bunun nedeni ortaklanmamış elektron çiftleri ve çözücü molekülleri arasında *hidrojen bağları* oluşumudur. Hidrojen bağı ne kadar kuvvetliyse, maviye kayma o kadar büyük olur. Eğer  $n$  elektronlarından birisi uyarılırsa, geride kalan elektron hidrojen bağı vermez ve bu durumda maviye kayma bozulur.

$n \rightarrow \pi^*$  geçişinin olması için  $\pi^*$  orbitalinin  $n$  orbitaline yakın veya aynı atomda olması gereklidir.  $n \rightarrow \pi^*$  ve  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri üzeri çözücü etkisi kırmızıya kaymaya neden olur. Bunun nedeni induktif polarlaşmalardır. Söz konusu molekülün polarlaşması çözücünün polarlaşmasından daha fazla olur. Çünkü, çözücü moleküllerinin sayısı çok daha fazladır. Yalnız bu şekilde bir kırmızıya kayma maviye kaymadan çok daha küçük olduğundan çoğu zaman farkedilmez.

Mor ötesi ve Görünür bölge (UV-görünür) spektroskopisi moleküllerdeki elektronik geçişlerin verdiği spektrumları inceler ve elektronik spektroskopi olarak adlandırılır (Anonim, 2011).

### **2.2.7. UV-görünür uygulamaları**

UV-görünür absorpsiyon spektroskopisi, nicel analizlerde ve kimyasal reaksiyonların kinetiklerinin karakterize edilmesinde yaygın olarak yaygın şekilde kullanılır (Erdik 2008).

UV-görünür bölge spektrometreleri bir örnek için ultraviyole veya görünür ışığın soğurulmasını tek bir dalga boyunda ölçmek veya spektrumda bir aralık üzerinde tarama yapmak için kullanılabilir. UV bölgesi 190 ila 400 nm arasında ve görünür bölge 400 ila 800 nm arasında değişmektedir. Teknik hem nicel hem de nitel olarak kullanılabilir.

UV-görünür spektroskopisi ultraviyole ve görünür ışınları absorbe eden tüm moleküllerin kantitatif analizi için öğretim, araştırma ve analitik laboratuvarlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca çevresel ve tarımsal alanlarda, tatlı sular, organik maddelerin ve ağır metallerin analizleri, UV-görünür spektroskopi kullanılarak yapılabilir (Anonymous, 2009).

Ağır metallerin analizinde UV-görünür spektroskopi kullanılarak birçok çalışmalar yapılmıştır. Lutfullah, Saurabh Sharma, Nafisur Rahman ve arkadaşları sentetik karışım ve su numunelerinde Cu(II) tayini için yeni bir UV spektrofotometrik yöntem geliştirmişler. Yöntem oda sıcaklığında 1,4-dioksan ile damıtılmış su ortamında Cu(II)'nin sefiksime ile birlikte kompleks oluşumuna dayanır. Kompleks 336 nm dalga boyunda maksimum absorpsiyon göstermiş (Yıldız, 1997).

Bakırın tayini için 2-piridilaldehit floresein hidrazonu (FHP) reaktifi araştırılmış ve canlı hücrelerdeki uygulamaları yapılmıştır (Huo, 2012).

Atık sularda Cu(II) tayinine dair başka bir spektrofotometrik çalışmada, yapılmıştır. Cu(II) nin sulfanilik asitle asidik ortamda oluşturduğu kompleksten faydalanmıştır. Kompleks maksimum absorpsiyonu 380 nm dalga boyunda göstermiştir (Vadiraj & Belagali 2014).

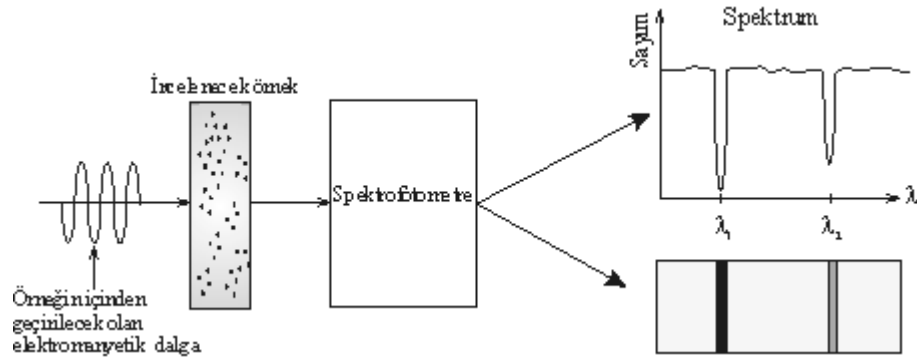


Farmasötik numunelerde ve doğal sularda Cu tayini için çeşitli spektrofotometrik metotlar önerilmiştir. UV-görünür spektrofotometrisi ağır metal iyonlarının belirlenmesi için hala önemli bir enstrümantal yöntemdir.

UV-görünür spektrofotometresi ile eser miktarda bakır(II) tayini için hassas ve basit bir yöntem, bakır(II)-kloro (fenil) glioksim kompleksinin oluşumuna dayanarak tarif edilmiştir (Türkoğlu & Soylak 2005).

### 2.2.8.Cihazla ilgili bilgi

Spektroskopi yöntemlerinde kullanılan UV-görünür cihazın genel şeması (Şekil 2.3) gösterilmiştir:

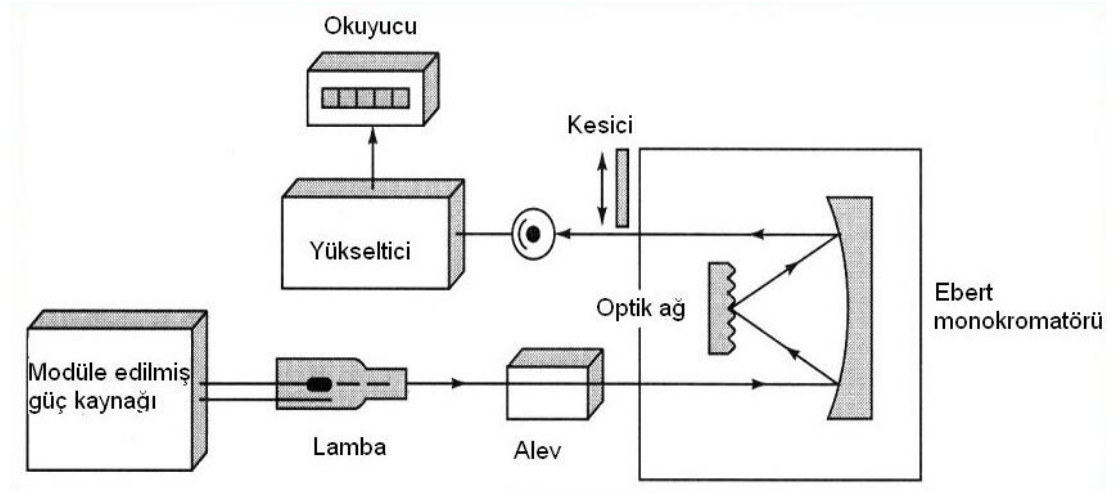


Şekil 2.3.UV-görünür cihazı şematik görünümü.

Ultraviyole ve görünür bölgede moleküler absorpsiyonu incelemek için değişik marka ve modelde cihazlar üretilmiştir. Bu cihazlarda ışınların absorpsiyonunu ölçmek için bir ve ya çok sayıda ışın kaynağı, dalga boyu seçici, nümune kabı, ışın transduserleri, sinyal işlemcileri ve dedektörler vardır.

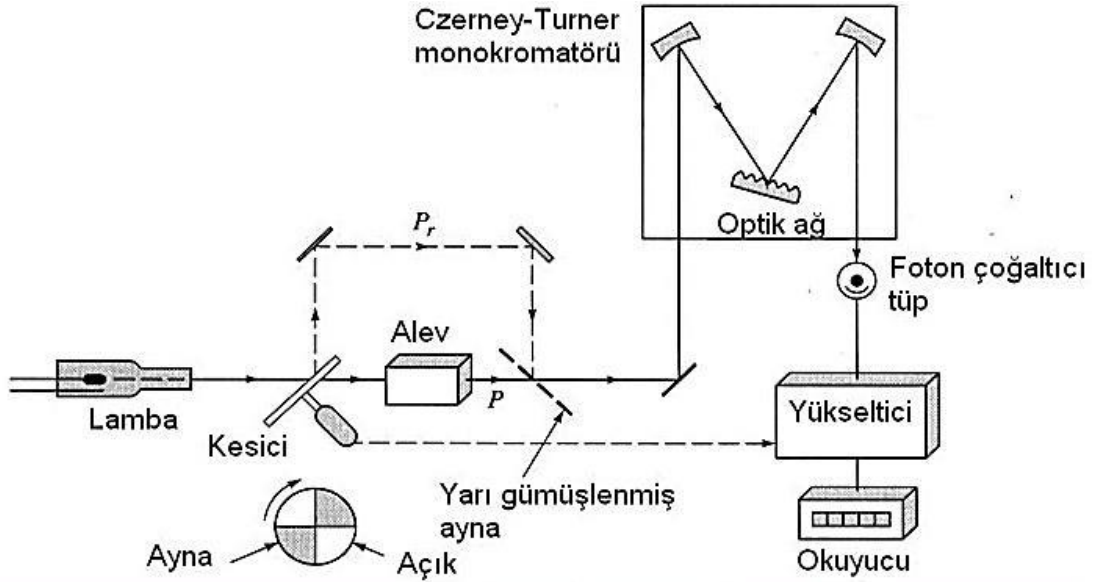
Spektrofotometrelerin bazıları sadece görünür bölge için, diğerleri ultraviyole ve görünür bölge için kullanılmaktadır. Cihaz üreticilerinin çoğu ultraviyole ve görünür bölge için kullanılabilen tek ışın yollu cihazlar Şekil 2.4'de gösterilmiştir. Lakin günümüzde ultraviyole ve görünür bölgede çalışan çok sayıda çift-ışın yollu spektrofotometre cihazı şematize edilmiştir Şekil 2.5 (Skoog vd, 1998).

Tek ışın yollu spektrofotometrelerde (Şekil 2.4) aynı dalga boyunda çözücüye karşı ışın yolu kapatılarak sıfır geçirgenlik ayarı ve de ışık yolu açılarak %100 geçirgenlik ayarı yapılır. Aynı dalga boyunda numune içeren çözeltinin absorpsiyonu ölçülür.



Şekil 2.4. Tek ışın yollu spektrofotometre

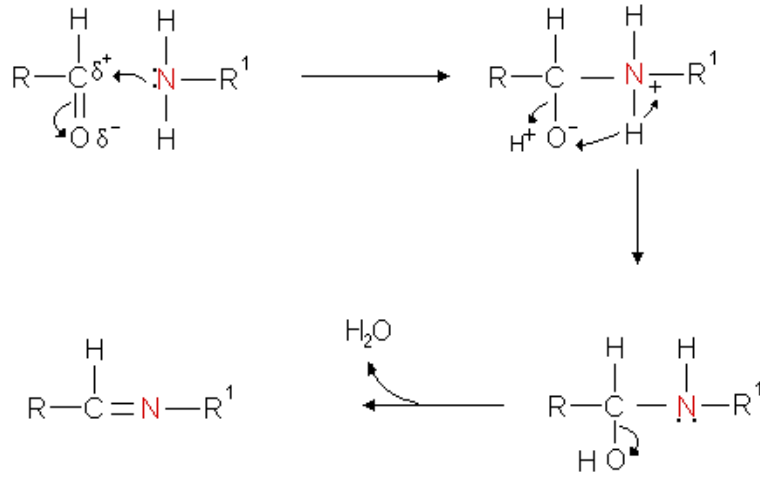
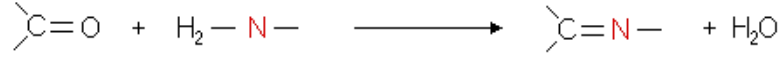
Çift ışın yollu cihazlarda Şekil 2.5’ de gösterildiği gibi her dalga boyu için ayrı ayrı 0 ve 100 ayarları yapmak yerine, monokromatörden çıkan ışık eşit şiddete iki demete bölünerek birinin ölçülecek numuneye diğerinin çözücünün bulunduğu kaba gönderilmesiyle ölçüm süresi azaltılır. Böylece, örnekteki geçirgenlik değeri sürekli olarak çözücününki ile karşılaştırılmış olur (Bağdu, 2009).



Şekil 2.5. Çift ışın yollu spektrofotometre

### 2.3. Schiff Bazları

Schiff bazları primer aminlerin, aldehit ve ketonlarla reaksiyonundan oluşan kondenzasyon ürünleridir. Reaksiyon;



olarak gerçekleşmektedir. Yapılarında bulunan karbon–azot çift bağından oluşan bileşiklere azometin bileşikleri denir. Schiff bazları  $\text{RCH=NRI}$  genel formülüyle gösterilebilir, bu formülde R ve R<sub>1</sub> alkil veya aril substituentlerdir (Karakaya, 2012).

Schiff bazları 1860 yılında Alman kimyacı Schiff. H tarafından elde edilmiştir. Schiff bazları ve metal komplekslerinin günümüzde çok kullanım alanları vardır. Yapısından dolayı Schiff bazı ligantları çok dişli (polidentat) ligant olarak davranırlar. Schiff bazları ligant olarak ilk defa 1930'larda Pfeiffer tarafından kullanılmıştır. Schiff bazları koordinasyon kimyası alanına 1932 yılında ilk defa girmiştir. Ligant olarak kullanılmasının Analitik kimya ve Koordinasyon kimyasında önemi çok büyüktür (Çınarlı, 2012).

Schiff bazları ve metal komplekslerinin çeşitli kalitatif ve kantitatif tayinlerde ve endüstride bu maddelerle ilgili çalışmalar büyük önem kazanmaktadır. Genellikle renkli maddeler olmaları nedeniyle (fenilen mavisi ve naftol mavisi gibi) boya endüstrisinde geniş kullanım alanlarına sahiptir. Ayrıca parfüm ve ilaç endüstrisinde de oldukça fazla kullanılırlar. Bu bileşiklerin sentetik oksijen taşıyıcı, enzimatik

reaksiyonlarda ara ürün oluşturuucu gibi özelliklerinin yanında bazı metal iyonlarına karşı seçici ve özel reaksiyon vererek spektrofotometrik reaktif olarak analitik kimyada kullanımları da önem taşımaktadır (Küçükduumlu, 2010).

### **2.3.1. Schiff bazlarının genel özellikleri**

Karbon-azot arasında olan çift bağ etrafında dönme karbon-karbon çift bağ etrafındaki dönmeden daha kolaydır. Bu sebepten stereoizomerlerin birbirine dönüşmesini sağlar. Buna neden ise polarizasyon olayıdır. Schiff bazı stereoizomerlerinin aralarında enerji farkı düşük olduğundan dolayı, birkaç istisna dışında izole etmek mümkün değildir. Fakat azot atomuna birleşik elektronegatif grup bulunursa böylece azot atomunun negatif yükleri karbona doğru iter. Bu durumda polarizasyon azalır ve dolayısı ile azometin grubundaki kovalent çift bağının karakterinin artmasına neden olur. Azot atomunda elektronegatif grubun yerleşmesi azometin bağ etrafında dönmeyi azaltır ve stereoizomerler izole edilebilir (Greenward & Earnshaw, 1984).

### **2.3.2 Schiff bazlarının oluşum mekanizması**

Bu mekanizma iki basamaklı bir yol izler. Bu mekanizma hidrazonların, semi karbazonların ve oksimlerin oluşum mekanizmalarının benzeridir. İmin vermek hususunda ketonlar aldehitlerden az reaktiftirler. Asit katalizi kullanarak yüksek reaksiyon sıcaklığında ve çok uzun reaksiyon süresinde teşekkül eden suyun uzaklaştırılmasıyla, iyi verimle Schiff bazları elde edilebilir.

### **2.3.3 Schiff bazlarının metal kompleksleri ve kullanım alanları**

Schiff bazları  $RCH=NR_1$  genel formuluyla gösterilebilir. Azot atomları üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftleri sayesinde metal ile kompleks oluşturmaktadır. Hemen hemen tüm geçiş metalleri ile kompleksler oluştururlar. Bu kompleksler daha önceleri metallerin koordinasyon özelliklerinin incelenmesinde kullanılmıştır. Kullanılan metal ve liganta bağlı olarak bu özellikler değişmektedir. Schiff bazlarının geçiş metalleri ile oluşturdukları komplekslerin özelliklerinin incelenmesi teorik ve uygulamalı bilim dallarında ve teknikte gün geçtikçe önem kazanmaktadır (Çelikbilek, 2011).

Schiff bazı kompleksleri boyar maddelerin üretiminde, elektronik endüstrisinde, plastik sanayinde, bazı ilaçların hazırlanmasında, tarım alanında, kozmetik ve polimer üretiminde, analitik kimyada ve başka çeşitli dallarda gittikçe artan öneme sahip maddelerdir (Birbiçer, 1998).

Son dönemlerde ise Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivite göstermesi özelliğinden dolayı tıpta önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması incelenmektedir (West & Pannel, 1989).

## **2.4. Akış Enjeksiyon Analizi (FIA)**

Çok sayıda rutin analizin yapıldığı laboratuvarlar da otomatikleştirilmiş cihazlar büyük bir avantaj sağlar. Aynı zamanda, üretilen ürünlerin sürekli olarak izlenmesini sağlar.

Bu sistemler genel olarak iki tipe ayrılır: ayrı analizörler ve sürekli-akış analizörleri. Sürekli-akış analizörleri bir sıra yönleriyle kesikli-akış işlemlerinden daha avantajlıdır. Sürekli akış yöntemleri daha basit ve daha az pahalıdır (Skoog vd, 1998).

Sürekli akış, akış enjeksiyonu ve ayrı analizörler, Uv-Vıs spektrometri artı otomasyon prensibine dayanılarak geliştirildi. CFA ilk olarak 1950'lerin sonlarında teknikon otoanalizörü olarak tanıtıldı ve 1970'lerde akış enjeksiyon analizörleri (FIA) izledi (Li & Migliaccio, 2011).

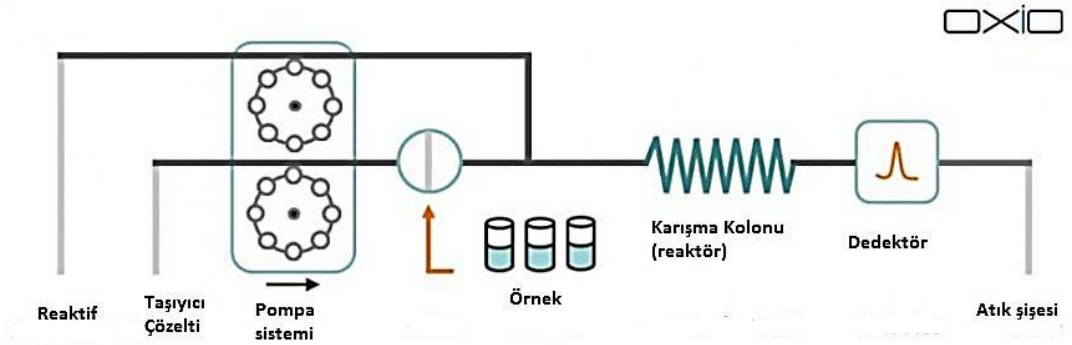
Akış-enjeksiyon sistemleri 1960-1970'li yıllarında klinik laboratuvarlarda kan ve idrardaki bileşenlerin rutin olarak tayin edilmesi için, kesikli-akış sistemleri kullanılarak geliştirilmiştir.

İlk olarak, 1970'li yılların ortalarında Ruzicka ve Hansen tarafından Danimarka da, Stewart tarafından Amerika Birleşik Devletlerin'de geliştirilmiştir (Skoog vd, 1998).

### **2.4.1 FIA Cihazı**

Sürekli-analiz sistemlerinden en yaygın olarak kullanılanı Flow Injection Analiz yöntemidir. FIA kısa olarak, akışkan sisteme yapılan örnek enjeksiyonu olarak tanımlanır ve örnek akışkan sıvı içerisinde bir zon oluşturularak, örneğin reaktifle

verdiği ürüne dair bir sinyali sürekli kaydeden bir detektöre taşır. FIA'nın akış şeması Şekil 2.6'da gösterilmiştir (Ayyıldız, 2010).

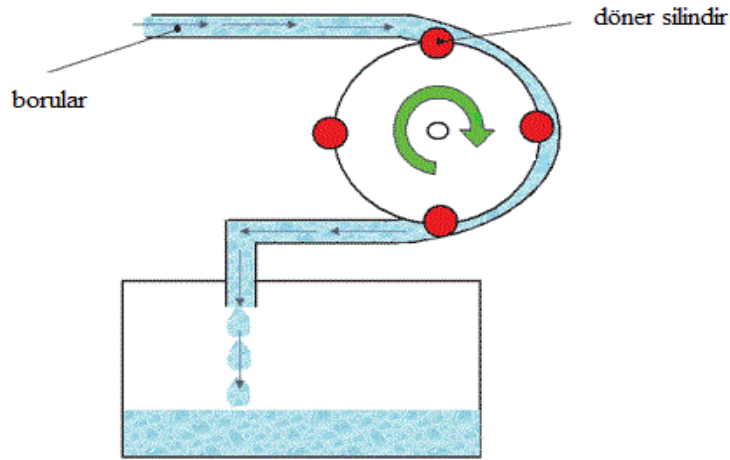


Şekil 2.6. FIA'nın akış şeması

#### 2.4.2. FIA cihazında numune ve reaktif taşıma sistemleri

Günümüzde yaygın olarak kullanılan pompa türü peristaltik pompalar olup, eksik olan yönü hız sınırının uzun süre kararlılığının tutulması ve aynı zamanda pompa kolonlarının organik çözümlere ve kuvvetli asitlere karşı dayanıksız olmasıdır.

Akış hızı motor ve kullanılan boruların iç çapı ile ayarlanmaktadır. Piyasada değişik iç boyutlarda borular vardır. Böylelikle 0,005-40 mL/dakika aralığında hızlar elde edilmektedir. Peristaltik pompa sisteminde birden çok reaktiflerin eklenmesine yönelik çalışmalar yapılması için sisteme birkaç kolon bağlanabilir (Gündüz, 2007)



Şekil 2.7. Peristaltik pompanın görünüşü

### 2.4.3. FIA'nın uygulamaları

Bu analiz tekniğini çeşitli kirlilik oluştura bilecek maddelerin tayininde kullanıla bilir. Akış enjeksiyon analiz tekniği, klinik kimyanın gereksinimlerine uyarlanabilirliğiden dolayı tıpta da çok geniş uygulama alanına sahiptir.

Bu alandaki uygulamalar; Hansen tarafından gerçekleştirilen kan serumunda kalsiyum tayini, idrarda sülfat tayini, karaciğer koması ve Reye sendromunun tanısında kullanılan, kandaki amonyak düzeyi tayini, Mottala ve Rmasemy tarafından gerçekleştirilen insan serumunda bakır tayini şeklinde özetlenebilir.

Bunlara ek olarak, psikiyatride sinir hastalıklarının tedavisi için uygulanan lityum tedavisinde, lityum tayini amacıyla da kullanılmaktadır (Karlberg vd, 1989).

### 2.5. Bakır

1B geçiş grubu elementlerine dahil olan bakırın en dış elektron kabuğunda bir elektronu vardır. Bu yönüyle alkali metallere benzeyen bu metalin özellikleri çok farklıdır. Mesela, K ile Cu nun özellikleri arasında büyük farklar vardır. Bu fark, d elektronlarının bulunmasından doğar ( Tunalı & Özkar, 2009).

Kırmızımsı renkli, yumuşak, dövülebilir, aynı zamanda çekilebilir bir metaldir. Yükseltgenme basamakları +1 ve +2 dir. Bakır kolaylıkla kompleks oluşturma eğilimindedir (Emre &Mürşit, 2014).

Kıbrıs'ta kaynakları bolca rastlandığından tüm dillerdeki isimlerinin Cyprus kelimesinden türediği tahmin edilmektedir (Ramazan & Habibe, 2007)

Bakır bileşikleri atmosferik etkenlere az dayanıklıdır. Hava etkisiyle aşınmaya uğrar ve koruyucu bir bazik karbonat tabakasıyla kaplanır. Aynı zamanda yağlı maddelerle zehirli tuzlar oluşturur. Bundan dolayı mutfak eşyası olarak kullanılması uygun değildir (Pendias, 2011).

Bakırın fiziksel özelliğini çizelge 2.1 den inceleyelim.

Çizelge 2.1.Bakırın fiziksel özellikleri.

Sembol	Cu
Atom numarası	29
Atom ağırlığı	63,54 g/mol
Erime noktası	1084,62 °C
Kaynama noktası	2562 °C
Kristal yapısı	Kübik
Buharlaşma ısısı	300,4 KJ/mol
Maddenin hali	Katı
Element serisi	Geçiş metalleri
Erime ısısı	13,26 kJ/mol

### 2.5.1. Doğa'da bakır

Bakır Yer kabuğunda 25-75 mg/kg, ortalama 55 mg/kg derişimlerde görülür (Pendias, 2011).

Doğada, daha çok bileşikler halinde ama aynı zamanda metalik halde de bulunur. Esas mineralleri karbonat, sülfür ve oksitlerdir. Kuprit, Azurit, Kalkopirit, Bornit, Kalkozit, Malahit ve Tetrahedrit belli başlı kükürtlü, karbonatlı filizlerdir Aynı şekilde Sfalerit, Pirit, Galena da kükürtlü bileşikleridir.

Ağır metal derişimleri, topraktaki derişimiyle doğrudan ilişkilidir, ancak seviyeleri bitki türleri ile önemli ölçüde farklıdır ve aynı türdeki genotiplerden bile etkilenebilir (Pendias, 2011).

Deniz suyunda bakır(II) derişimi 0,6 µg/L civarında bulunur. Deniz araçları boyalarından denizlere karışır. (Kasım & Bayram, 2005).



### **2.5.2. Günlük yaşantımızda ve vücudumuzda bakır**

Günümüzde bakırdan yararlanmanın önemi çoktur. Özellikle, sanayi metalleri arasında en iyi elektrik iletkenliğine sahip olduğundan elektrik kablolarının ve cihazların yapımında kullanılır.

İnsan vücudunda yaklaşık 100-150 g bakır bulunur. Bunun %90 nı kanda, geri kalanı karaciğer ve beyindedir. Bakır kanda, demir ile beraber hemoglobini oluşturur.

Günlük bakır ihtiyacı 1,5-3 mg arasında değişir. Vücut tarafından ancak %5 i alınır (Ramazan & Habibe, 2007).

### **2.5.3. Bakır eksikliği ve fazlalığı**

Bakırla zengin olan besinler fındık, kuru üzüm, ıstiridiye, midye ve mürekkep balığı, tahıllar, yapraklı sebzeler bakırca zengindir. Bakır eksikliği kemik yapısında bozukluk ve kansızlık gibi sorunlar ortaya çıkarır.

Bakırın zararlı etkilerinin olduğu da bildirilmektedir. Bakırın vücuttaki beta-amiloid proteinin atılmasını engelleyerek Alzheimer riskini çoğalttığı gösterilmiştir.

Bakır eksikliği durumunda halsizlik, iştahsızlık, saç dökülmesi vb. sorunlar oluşur. Kemik yapısını ve sinirleri etkiler. Fazla çinko alımı da bakır eksikliğini oluşturur.

Bakır fazlalığı bakır eksikliğinden daha çok görülen durumdur. Vücutta fazla birikimi, ruhsal sorunlar, hafıza zayıflığı, kekemelik olarak görülür (Pendias, 2011).

### **2.5.4. Sular'da bakır**

Sudaki bakır, bakır boruların korozyonundan, atmosferik çökelmeden, fungusidlerden ve endüstriyel kullanımda bulunan kimyasallardan gelebilir.

Yüzey sularında bulunan bakır derişimi ortalama 4-12 µg/L, yeraltı sularında < 1µg/L, ve deniz sularında 3 µg/L dir. Bakır, bitkiler, hayvanlar ve insanlar için gerekli besin maddelerinden biridir, ancak yüksek Cu derişimleri toksiktir. USEPA ikincil içme suları için Cu derişimi 1 mg/L, aynı zamanda MCL için 4,8 µg/L ve tuzlu sular için 3,1 µg/L dir. ( Li & Migliaccio, 2011)

Bakır bir çok enzimin gelişimi için eser miktarda gerekli olan temel elementtir. Fakat, fazla miktarı toksik etki yapar.

Doğal sulara rastlanan az miktarda bakırın insan sağlığına zararlı etkisi yoktur. Sulara 1,0 mg/L den fazla bakırın olması tadında değişiklik oluşmasına sebep olur. Dünya Sağlık Teşkilatının belirlediği sınır 0,05-1,5 mg/L dir. Bu sınırlama her ülkede bulunmamaktadır (Yalçın & Gürü, 2002).

Dünya sağlık Örgütü (WHO) 1999, Avrupa Birliği (EC) 1998 ve Türk Standartları Enstitüsü (TSE) 266/2005 yönetmenliklerinde kabul edilebilen derişim değerleri Çizelge 2.2 de gösterilmiştir. Dünya sağlık örgütü (WHO) 1999, Avrupa birliği (EC) 1998 göre içme suyunda bulunmasına izin verilen maksimum bakır derişimi 2 mg/L, Türk Standartları Enstitüsü 266/2005 yönetmeliğine göre ise 1.5 mg/L'dir.

Çizelge 2.2. Cu değerleri (Ayşe Güneri 2012)

Element	TSE 266/2005	Avrupa birliği (EC)1998	Dünya sağlık teşkilatı (WHO)1999
Cu	1.5	2	2
Ni	0.02	0.02	0.02
Pb	0.05	0.01	0.01

## 2.6. Çevre Kirliliği ve Çevre Suları

Günümüzde nüfus artışı ve ekonomik etkinlik artımının dünyanın değişik biyofiziksel sistemler üzerindeki olumsuz etkisi bu sistemlerin kendilerini yenileme ve onarma kapasitelerini aşmaya başlamıştır. Geniş kapsamdaki çevresel değişiklikler insan varlığını da tehlikeye düşürecek boyutlara ulaşmıştır (Güler, 2012).

Doğal kaynaklar olarak güneş enerjisi, hava, su, toprak ve besin maddeleri tüm canlıların yaşam temellerini oluştururlar. Böylece, anakaradan atmosfere, yeraltı sularından okyanuslara, mikroorganizmalardan insanlara kadar tüm canlı ve cansız doğal varlıklar arasında karmaşık bir etkileşim ve ilişkiler ağı oluşmaktadır. Bu ilişkiler ağı yaşamsal düzeyde önemli olan duyarlı bir denge üzerine oturmuş bulunmaktadır. Yaşanabilir bir dünya için söz konusu bu dengenin korunması

gerekir. Bu dengeyi korumak için çevreye her zaman duyarlı yaklaşmak gerekir. Çevre kirliliği, ekosistemlerde doğal dengeyi bozan ve insandan kaynaklanan ekolojik zararlardır. Günümüzde çevre kirliliği veya çevre kirlenmesi, zarar derecesi bakımından, belki bütün dünyada en önde gelen temel ekolojik sorunlardan biridir. Bu sorunun ortaya çıkıp gelişmesinde en büyük etken, son 40-50 yıl içinde yaşadığımız hızlı teknolojik gelişim ve buna bağlı cereyan eden ekonomik değişimdir (Çepel, 2003 ).

Doğal çevrenin önemini, onu kirletip, dengesini bozarak kaybetmeye başladığımız andan itibaren anlamaya başlamış ve yaklaşık kırk yıldır da hataları telafi etmeye, bozulan dengeyi yeniden tesis etmeye çalışılmaktadır.

Bu sorunların nedeni olarak bir çok kaynak gösterilebilir. Mesela, ekocoğrafyadan kaynaklanan sorunlara örnek: nüfus artışı ve sorunları, kentleşme sorunları, hava kirliliği, çöp sorunu, içme suyu kirlenmesi vb. örnekler gösterilebilir (Türk, 2013).

Çevre kirlilikleri içerisinde yaşam için çok ağır sonuçlara sebep olan kirliliklerden biri su kirliliğidir. Bütün canlıların yaşayıp gelişmesi için mutlak surette gerekli olan su varlığının, kullanılabilir ve içilebilecek miktarı, çeşitli nedenlerden gittikçe azalmaktadır. Su kirliliğine sebep olan bir çok kaynak vardır. Mesela, gübreler yeraltı sularına karışan çeşitli kimyasal zararlı maddeler, konutlar, endüstri kuruluşları, termik santrallardan arıtılmadan çevrelere verilen kirli sular ( atık sular ), tarımsal sanayinin atık suları ve b. bunun gibi kaynaklar su kirliliğine yol açmaktadır ( Çepel, 2003).

WHO tarafından belirtilen kirleticiler aşağıdaki şekilde sınıflandırılmıştır:

1. Bakteri, virüs vs. hastalık yapan canlılar
2. Organik maddeler
3. Endüstri atıkları
4. Yapay organik kimyasal maddeler
5. Atık ısı
6. Pestisitler
7. Yağlar vb. maddeler

8. Radyoaktif maddeler

9. Gübreler

10. Sentetik deterjanlar

11. Anorganik tuzlar.

Ağır metallerin çoğu endüstride kullanılmakta olup, su ortamlarında ve canlılarda önemli sorunlar oluşturmaktadır. Özellikle, besin zinciri yoluyla artan oranlarda canlılarda birikmekte ve insana kadar ulaşan süreçte zararlı olmaktadır.

Bakır dahil olmak üzere bir dizi metaller ve onların bileşikleri Avrupa Birliğince tehlikeli maddeler olarak gri liste şeklinde belirlenmiştir (Göksu, 2015).

Ağır metallerin, parçalanmamalarından dolayı doğada kalıcı olmaları en önemli özelliklerindedir (Aslan vd, 2014).

Dünya nüfusunun yarısından çoğu sağlıklı içme suyu bulunmayan 35 ülkede yaşamaktadır (Türk, 2013).

### **2.6.1. Atık sular**

Dünya genelinde 884 milyon kişinin güvenli içme suyuna erişim imkanı bulunmamaktadır.

Su kullanıcıları olarak, sanayiler su kalitesine nispeten daha az ilgi duyar, ancak madencilik, petrol üretimi, kimya fabrikaları, otomobil ve bilgisayar fabrikaları gibi endüstriler büyük miktarlarda katı atık ve toksik kimyasal içeren atık su üretir (Li & Migliaccio 2011). Farklı endüstriyel prosesler için büyük miktarda su gerektiğinde, ürünlerinin sadece küçük bir kısmı buharlaşma ile kaybedilirken geri kalanlar su kanallarına atık su olarak girer. Su kirliliğinin bir çok kaynağı vardır, ancak iki genel kategoriden ibarettir: doğrudan ve dolaylı kirleticiler. Sanayi, rafineriler, atık arıtma tesisleri vb. doğrudan kirleticilerdir. Dolaylı kaynaklar toprak / yeraltı suyu sistemlerinden ve atmosferden yağmur suyu yoluyla su kaynaklarına giren kirleticilerdir. Çeşitli kimyasal endüstrilerin atık suyunda bulunan ağır metal iyonlarının, atık suları arıtma yöntemlerinin performansı üzerinde olumsuz etkileri olduğundan dolayı, bu konu üzerinde dikkatli olunması gerekmektedir. Ağır metaller içeren atık suların çevreye pervasız ve kontrolsüz olarak boşaltılması, insanlar, hayvanlar ve bitkiler için zararlı etkiler yaratacaktır.

Sonuç olarak, biyolojik arıtma işlemine tabi tutulmadan önce endüstriyel atık suların ağır metallerin uzaklaştırılması ve geri kazanılması çevreyi korumak için son yıllarda büyük ilgi görmüştür (Rao vd, 2013).

Birçok endüstride oluşan ağır metallerle kirlenmiş atık sular çevreye ciddi tehdit oluşturmaktadır. Metal kaplama, demir-çelik, tekstil, madencilik, petrokimya ve rafineri endüstrisi bu kirliliğe sebep olan başlıca işletmelerdir (Aslan vd, 2014).

Bakır üretim tesisleri, petrol, kağıt, boya ve tarım koruma ilaçları sanayisi atık sularında fazla miktarda bakır iyonu bulunur. (Yalçın & Gürü, 2010).

## **2.7. Bakır Tayininde Kullanılan Reaktifler ve Bakır Bileşiklerinin Uygulamaları**

Koordinasyon bileşiklerinin kullanımı son 70-80 yılından beri hızla gelişmeye başlamıştır. Kompleks bileşikler sentezlenerek, bir sıra analitik yöntemlerle incelenmiş ve gerekli tayin yöntemlerinde kullanılmıştır. Bu çalışmalarda örnek olarak sentezlenen bakır kompleksleri gösterebiliriz.

Propranolol ditiyokarbamat (PDTC) ve Cu(II) ile kompleksi sentezlenmiş ve incelenmiştir. Komplekslerin stokiometri ile ilgili bilgiler, sürekli değişim yönteminden elde edilmiştir. PDTC metal komplekslerinin termal ayrışma davranışı, azot atmosferi altında TG ve DTA teknikleri kullanılarak araştırılmış ve metal komplekslerinin antimikrobiyal aktivite çalışmaları incelenmiştir (Gölcü, 2006).

Cu(II), Co(II), Co(III), ve Ni(II) in paramagnetik Schiff bazları ile kompleks bileşikleri sentezlenmiş ve onların manyetik özellikleri incelenmiştir (Medzhidov, 1976).

Polivinilpirolidon ve NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KNO<sub>3</sub> ve Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ilavelerinin fotometrik reaktifin kimyasal analitik karakteristikleri üzerine olan etkisi araştırılmış ve içme suyundaki Cu(II) miktarı tayin edilmiştir (Chmilenko 2006).

Patel vd (1989) tarafından, karışık Schiff Bazı ligantları ve bunların Cu(II), Ni(II), komplekslerini sentezleyerek spektral, magnetik, antifungal aktiviteleri araştırılmıştır.

Bir diğer çalışmada, Cu ve diğer metallerin iki dişli Schiff bazı (Bis(2-((E)-[(4-bromophenyl)imino] methyl} phenolate) ile kompleksleri sentezlenmiştir ve

komplekslerin antioksidan aktiviteleri ve DNA bağlama kabiliyeti araştırılmıştır (İbrahim, 2017).

2-amino-5-ikameli-aril-1,3,4-oksadiazol (L1-L6)'dan türetilen yeni Schiff bazlı yedi mono ve binükleer Cu(II) kompleksleri sentezlenerek, elementel analiz, termal analizler, spektral ve manyetik verilerle karakterize edilmiştir. IR, <sup>1</sup>H NMR ve UV-görünür spektrumu, iki dişli ve dört dişli modlarda, L1-L6'nın oktahedral, kare düzlem veya kare piramit kompleksleri oluşturan Cu(II) iyonlarına koordine oluşunu ortaya koymuştur. Sentezlenen ligantların ve komplekslerin, bakterilere (E. coli ve S. aureus) ve mantarlara (A. flavus ve C. albicans) karşı aktivite gösterdiği belirlenmiştir (Khedr & Marwani, 2012).

Wen vd (2013) tarafından, polietilenimin kullanarak sulu ortamda bakır(II) iyonu tayini için kolay, hassas ve hızlı bir spektrofotometrik yöntem geliştirmiştir. Polietilenimin 250-800 nm dalgaboyu aralığında absorpsiyon yapmayan katyonik bir polimerdir. Renksiz polietilenimin çözeltisine az miktarda bakır(II) iyonu eklendiğinde, bakır(II) iyonu polimetilenimin amino grupları ile reaksiyona girerek koyu mavi bir kuprammonyum kompleksi oluşturarak 275 nm ve 630 nm de absorpsiyon pikleri göstermiştir. Polietilenimin'in farklı metal iyonları ile kompleksleşme reaksiyonları araştırılmış ve polietilenimin, bakır(II) iyonuna karşı yüksek seçicilik gösterdiği tespit edilmiştir.

Abdollahi vd (2003) tarafından, 1- nitrozo-2-naftol kullanılarak Cu tayini için yeni bir misel kolorimetrik yöntem geliştirilmiştir. Fe, Co ve Cu üçlü karışımlarının analizi için kısmi en küçük kareler çok değişkenli kalibrasyon yöntemi kullanarak sentetik alaşım çözeltisinde Fe, Co ve Cu'nun tayini gerçekleştirilmiştir.

Reddy vd (2000) yapılan diğer bir çalışma da Cu(II), V(V) ve Fe(III) içeren üç bileşenli bir sistemin, 2-hidroksi-1-naftaldehit benzoilhidrazon reaktifi kullanılarak analiz edilmesi için basit ve eş zamanlı spektrofotometrik bir yöntem geliştirilmiştir. Yöntem doğal sularda V(V), Cu(II) ve Fe(III) tayini için uygulanmıştır.

Attah (2009) tarafından, demir, bakır ve vanadyumun aynı anda analizi için yeni bir reaktif olan 2-ketobütirikasit tiyosemikarbazon (KBAT) kullanılmıştır. KBAT sırasıyla pH 6.5'te demir ve bakır ile renkli kompleksler ve pH 5.5'te vanadyum ile sarı renkli bir kompleks oluşturmaktadır. İkinci türev spektrofotometri ile kalibrasyon grafikleri elde edilmiştir. Geliştirilen yöntem 387.2 nm de, 0.25-2.56

mg / L'de Beer yasasına uymaktadır. Önerilen yöntemi, pirinç ve yer fıstığı örneklerinde, vanadyum ve bakır sentetik ikili karışımlarında, fosfor bronz alaşımlarında, demir ve vanadyum endüstriyel alaşımlarında demir, bakır ve vanadyumun tayini için uygulanmıştır.

Nazaratah, (2001) tarafından, 4- vanilidenamino-3-metil-5-merkaptol-1, 2,4-triazol (VAMMT) kullanılarak bakır(II) tayini için hızlı ve duyarlı bir spektrofotometrik yöntem geliştirilmiştir. VAMMT, pH 8.5'te bakır(II) ile reaksiyona girerek, 430 nm'de maksimum absorpsiyon gösterir ve yeşil renkli bir kompleks oluşturur. Kompleksin molar absorptivite katsayısı  $9.929 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Yabancı iyonların ve diğer deneysel değişkenlerin etkisi incelenmiş, çeşitli alaşım numunelerinde Cu(II) tayin edilmiştir.

Muralikrishna & Sivaramakrishna (2001) tarafından, reaktif olarak amonyaklı dimetilgloksim çözeltisi kullanılarak, karışımlardaki bakır(II) ve nikel(II)'nin aynı anda tayini için yeni yöntem geliştirilmiştir. 590 nm ve 440 nm'de bakır(II) ve nikel(II) için doğrusal çalışma aralığı sırasıyla 5.1-91.6 ve 0.2-2.5  $\mu\text{g} / \text{mL}$  olarak bulunmuştur. 440 nm'de nikel (II) için molar absorptivite katsayısı  $2.42 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  ve 590 nm'de bakır(II) için molar absorptivite katsayısı  $1.44 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntem yabancı iyonların etkisi incelenerek, yöntem bazı alaşımlarda ve sentetik karışımlarda bakır(II) ve nikel (II)'nin analizi için uygulanmıştır.

Radu & Vladescu (2012) tarafından, Organik Solokrom Sarı 2GS (2-hidroksi-5-[(4-sülfofenil) azo] -benzoik asit ile Cu(II) 'yi doğrudan tayin etmek için hızlı, güvenilir ve ucuz bir yöntem rapor edilmiştir. Yöntem içme suyu ve şarap numunelerinde bakır(II) iyonlarını belirlemek için uygulanmıştır.

Daniel vd (2016) tarafından, Cu(II)'nin spektrofotometrik belirlenmesi için iki seçici ve duyarlı reaktif, 2-asetilpiridin tiyosemikarbazon (2-APT) ve 3-asetilpiridin tiyosemikarbazon (3-APT) kullanılmıştır. Her iki reaktifin, pH 8.0-10.0 aralığında Cu(II) ile sarı renkli kompleks verdiği gözlemlenmiştir. Yöntem, toprak ve sebze örneklerinde Cu(II) tayini için kullanılmıştır.

Kavitha vd (2013) tarafından, ligant olarak piperazin kullanılarak, amonyum asetat ortamında Cu(II) tayini için yeni bir spektrofotometrik yöntem geliştirilmiştir.

Geliştirilen yöntem, alaşım numunelerindeki Cu(II) derişiminin tayini için uygulanmıştır. Metodun, basit, hızlı ve uygulanabilir olduğu bulunmuştur.

Jankiewicz vd (1998) tarafından, toprakta bakır iyonlarının analizi için spektrofotometrik yöntem geliştirilmiştir. Yöntem; bakırın sodyum(I) dietilditiyokarbamat ile kompleks oluşturmaya dayanmaktadır. Bu yöntemle bakır tayini üzerinde ekstraksiyon solventi, maskeleye maddesi ve girişim yapan elementlerin etkisi araştırılmıştır

Bu tez çalışmasında, yeni bir Schiff bazı kullanılarak Cu(II) iyonunun tayini için yeni bir spektrofotometrik ve akış enjeksiyon spektrofotometrik yöntem geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Bunun için, reaktif olarak Schiff bazı N,N' – bissalisiden – 2,3 – diaminopiridin sentezlenmiştir. Sentezlenen schiff bazı N,N' – bissalisiden – 2,3 – diaminopiridin kullanarak metanol-su ortamında Cu(II) iyonunun spektrofotometrik tayini için yeni, oldukça hassas, basit ve uygulanabilir bir yöntem geliştirilmiştir. Sentezlenen ligant Cu(II) nin spektrofotometrik tayini için daha önce uygulanmamıştır. N,N'–bissalisiden–2,3–diaminopiridin ligant çözeltisine Cu(II) ilavesi sarıdan açık kahverengiye hızlı bir renk değişikliği ile sonuçlandığı gözlenmektedir. Geliştirilen spektrofotometik ve akış enjeksiyon analiz (FIA) yöntemlerini kullanarak atık sularda ve çeşitli su numunlerinde Cu tayini yapılmıştır.



### **3.MATERYAL VE METOT**

#### **3.1. Materyal**

##### **3.1.1. Kullanılan kimyasallar**

SIGMA-ALDRICH:  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3 \text{H}_2\text{O}$ , metanol,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{NaOH}$ .

MERCK:  $\text{NH}_4\text{Cl}$

##### **3.1.2. Kullanılan cihazlar**

- 1) Analitik terazi (Avery Berkel VA 304)
- 2) Isıtıcı ve manyetik karıştırıcı (CHILTERN HOTPLATE MAGNETIC STIRRER HS31)
- 3) pH metre (HANNA Instruments HI 8521)
- 4) UV-Visible Spektrofotometre (Thermo SCIENTIFIC EVOLUTION ARRAY UV-Visible Spectrophotometer)
- 5) HPLC (DIONEX ultimate 3000)

#### **3.2. Yöntem**

##### **3.2.1. Kullanılan çözeltilerin hazırlanması**

Çalışma boyunca, analitik saflıkta kimyasallar kullanıldı Metal tuzlarının çözeltileri, ilgili katyonlarla hazırlandı. Her bir katyon için önce  $10^{-1}$  M stok çözeltileri hazırlandı ve daha sonra stok çözeltinin adım-adım seyreltilmesi ile diğer çözeltiler ( $1 \times 10^{-2}$  ile  $1 \times 10^{-9}$  M) hazırlandı.

Tampon çözeltileri, pH 2.20-5.60 aralığında sodyum asetat çözeltisi (0.1 M) ve asetik asit (0.2 M) çözeltisinin uygun miktarları karıştırılarak hazırlandı.

$1 \times 10^{-3}$  M  $\text{H}_2\text{IF}$  çözeltisi, 10.0 mL metanolde reaktifin uygun miktarının çözünmesiyle hazırlandı ve daha sonra metanol ile 50 mL'lik balona dolduruldu.

Çeşitli kaynaklardan toplanan nehir ve deniz suyu örnekleri, Millipore'dan (Milford MA)  $0.45 \mu\text{m}$ 'lik bir filtreden süzüldü. Sertifikalı malzemeler C12X3500 ve SPS-WW1, MBH Analytical Ltd ve LGC Group (UK)'dan temin edildi.

### 3.2.2. Schiff bazının sentezi ve karakterizasyonu

H<sub>2</sub>IF, önceki çalışmalarımızda gerçekleştirilen yöntemle sentezlenmiştir (Serkan vd 2013). Etanol (20 mL) içindeki 2,3-diaminopiridin (0.44 g, 4 mmol), etanol içerisindeki salisilaldehit çözeltisine (20 mL) (0.98 g, 8 mmol) damla damla ilave edildi. Karışım, 50 ° C'de 4 saat karıştırıldı. Soğutulduktan sonra hemen oluşan katı turuncu ürün süzülür, etanol, eter ile yıkandı ve havada kurutuldu. Verim:% 85. Anal. hesap. C, 71.91; H, 4.76; N, 13.24. Bulunan: C, 71.92; H, 4.82; N, 13.67. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3476 ν<sub>as</sub>(OH); 3043 ν<sub>ar</sub>(CH); 1615-1606 ν(C = N); 1553 ν(C = C). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, ppm, CDCl<sub>3</sub>) 9.54 (s, 1H, -OH) 8.67 (s, 1H, imin) 8.45 (s, 1H, imin- piridin azotu tarafı) 7.28-7.75 (m, 4H, benzen) 6.89-7.15 (m, 3H, piridin). ESI-MS (m/z, pozitif mod): 318 (H<sub>2</sub>IF<sup>2+</sup>,% 64); 301 (H<sub>2</sub>IF-OH<sup>2+</sup>,% 100). Yoğunluk fonksiyonel teori hesaplamalarına dayanan ligantın optimize edilmiş yapısı Şekil 3.1 'de verilmiştir.



Şekil 3.1.H<sub>2</sub>IF'in planar intramoleküler H-bağlı optimum yapısı

### 3.2.3. Kalibrasyon prosedürü

1 mL 5×10<sup>-5</sup> M H<sub>2</sub>IF ve 1 mL asetat tamponu (pH 4.8), 4 mL'lik cam tüp içine eklenmiştir. 0.0 - 635 µg L<sup>-1</sup> Cu(II) içeren 1 ml'lik çözelti tüp içine aktarılmış ve iyice karıştırılmıştır. Daha sonra çözeltinin absorbansı, 410 nm'de kör çözeltiliye karşı ölçülmüştür. Kör çözeltili, benzer bir şekilde ancak ortamda bakır olmadan hazırlandı. Tüm absorbans ölçümleri oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Numunelerdeki Cu(II) miktarı aynı şekilde hazırlanan kalibrasyon grafiğinden hesaplandı.

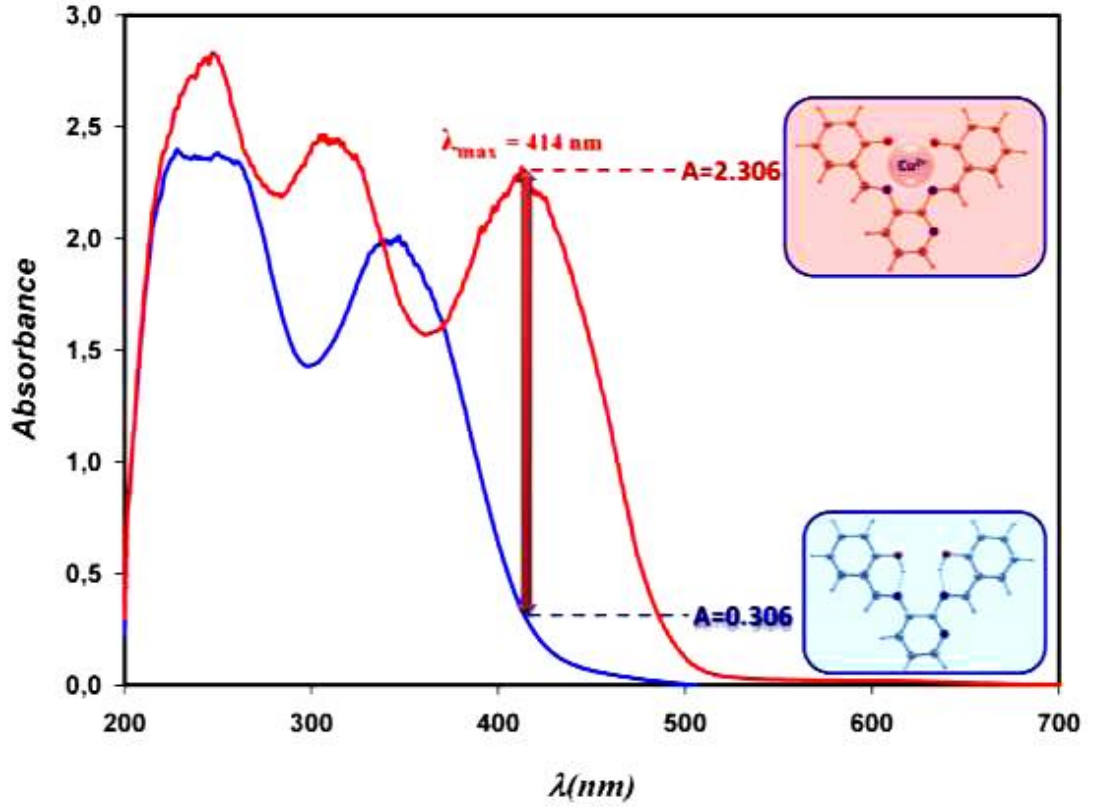
### 3.2.4. Akış enjeksiyon analizi uygulamaları

Akış enjeksiyon analizi uygulamalarında kullanılan hareketli fazın bileşimi ve akış hızı optimize edildi. Hareketli faz olarak %10 oranında  $5 \times 10^{-4}$  M ligant, % 90 oranında pH sı 4.8 olan tampon çözelti kullanıldı. Akış hızı 2 mL/dk olarak seçildi.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Ligant ve Kompleksin Spektral Özellikleri

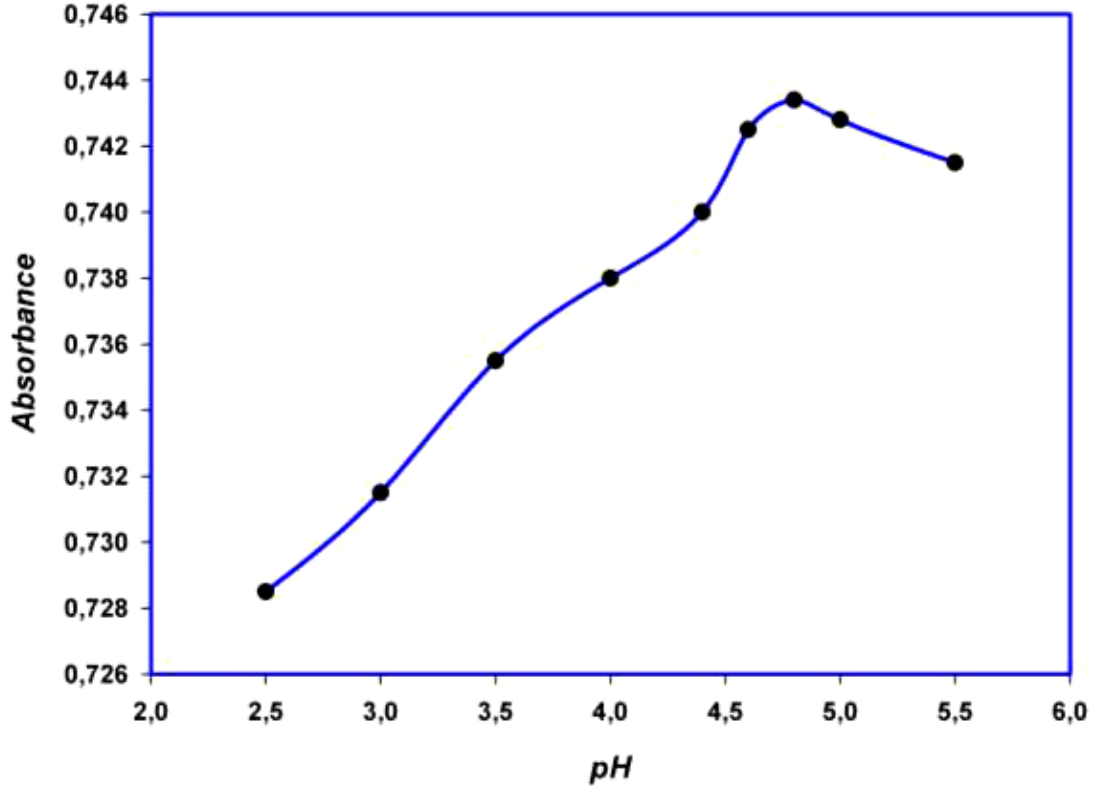
H<sub>2</sub>IF ligantı, Cu(II) iyonu ile reaksiyona girerek, metanol-su karışımında yüksek oranda çözünen, kararlı bir kompleks oluşturur. Serbest ligant ve Cu(II) kompleksinin absorpsiyon spektrumu Şekil 4.1'de verilmiştir. Spektrumlar 200-600 nm aralığında  $5 \times 10^{-4}$  M H<sub>2</sub>IF ve Cu(II)-H<sub>2</sub>IF kompleksinin metanol-su ortamda kaydedildi. H<sub>2</sub>IF absorpsiyon spektrumun 200-400 nm aralığında gerçekleşirken, Cu(II) kompleksinin 400-450 nm aralıkta, ayrıca 414 nm aralığında maksimumda (Şekil 4.1) belirgin bir bant gösterir. Şekil 4.1'e baktığımızda, 414 nm dalga boyunda elde edilen maksimum absorpsiyon metalin spektrofotometrik tayinini mümkün kılmaktadır. Kompleks oluşumu için en uygun koşulları belirlemek için araştırmalar yapıldı. pH ve zamanın etkisi, reaksiyona reaktif miktarının etkisi gibi değişkenlerin her birinin etkisi test edildi. Tek değişkenli optimizasyon yöntemi her değişken için optimum değeri elde etmek için kullanıldı. Bu yöntemde seçilen parametre diğer değişkenler sabit tutulurken değiştirildi.



Şekil 4.1. H<sub>2</sub>IF (mavi) ve H<sub>2</sub>IF-bakır(II) kompleksinin (kırmızı) absorpsiyon spektrumu

#### 4.2. Uygun Deneş Koşullarının Araştırılması

Cu(II) tayini için uygulanabilir pH aralığı incelenmiş ve tespit edilmiştir. Asetat ve fosfat tampon çözeltileri hazırlandı ve denendi. Optimum tampon çözelti olarak asetat tamponu kullanıldı. Bu tampon en yüksek absorbans değeri verir. Diğer koşulları sabit tutmak için, pH değerleri 2.20 - 5.60 aralığında Şekil 4.2'de gösterildiği gibi değiştirildi. Elde edilen grafiğe göre pH 4.60-5.00'da neredeyse sabit kalmıştır. Belirtilen tüm çalışmalar pH 4.80'de gerçekleştirildi. Her koşulda, absorpsiyon, 1 mL numune için 1 mL tampon ilave edilerek ölçülmüştür.



Şekil 4.2. H<sub>2</sub>IF-bakır(II) kompleksinin absorpsiyonlarının pH'ya bağımlılığı

H<sub>2</sub>IF derişimi, çözeltideki kompleksin absorbands değerini etkileyebilecek bir başka önemli değişkendir. H<sub>2</sub>IF derişim etkisi,  $1 \times 10^{-5}$  ila  $1 \times 10^{-4}$  M aralığında incelendi. Kromojenik reaktif derişiminin arttırılması, kompleksin absorbandsında bir artışa neden oldu. Reaktif derişiminin  $5.0 \times 10^{-5}$  ila  $5.2 \times 10^{-5}$  M aralığında olduğu gözlemlendi. Renkli kompleksin maksimum absorbandsının,  $5 \times 10^{-5}$  M H<sub>2</sub>IF'e karşılık geldiği bulundu. Sonraki araştırmalarda,  $5 \times 10^{-5}$  M H<sub>2</sub>IF hacmi 1.0 mL'de sabitlenmiştir. Cu(II) ve H<sub>2</sub>IF arasındaki kompleks oluşum tepkimesinde zamanın etkisi araştırıldı. Çözeltiye Cu(II) eklenmesiyle çözelti rengi hemen açık sarıdan açık kahverengiye değişti. Bir dakika sonra 414 nm'de sistem absorbandsı çözeltiye Cu(II) ilave edilerek maksimuma ulaştı ve zamanla daha fazla artış olmadı.

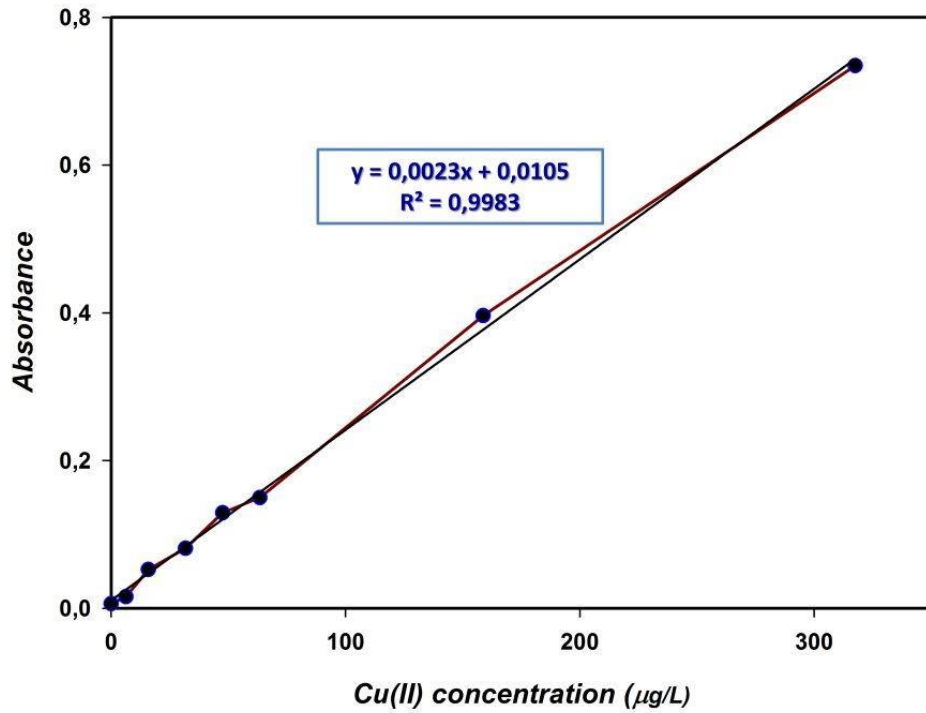
Bu sonuç deneysel koşullar altında H<sub>2</sub>IF' nin Cu(II) ile bir dakika içerisinde hızlı etkileşimine işaret etmektedir. Metot, Cu(II) 'nin hızlı analizi için uygulanabilir ve sinyalin ölçülmesinden önce maksimum absorbands değeri elde etmek için uzun bir etkileşim süresine gerek yoktur.

Burada yapılan çalışmada, girişim yapan iyonların Cu(II) analizine etkisi de ayrıntılı olarak incelenmiştir. Tolerans limiti,  $63.5 \mu\text{g L}^{-1}$  Cu(II) tayininde  $\pm\% 5$

absorbans hatasına neden olan miktar olarak alındı. Büyük miktarlarda  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , 5000 kat fazla  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , 2000 kat fazla  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , 10000 kat fazla  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  ve  $\text{Ni}^{2+}$  'nin  $\text{Zn}^{2+}$  ve  $\text{Mg}^{2+}$  1000 kat fazlası bakır(II) analizinde girişim yapmamıştır.

### 4.3. Beer Kanununun Uygulanabilirliği ve Duyarlılığı

Optimum koşullar altında bakır(II) tayini için kalibrasyon eğrisi elde edildi ve Şekil 4.3'de gösterildi. Elde edilen grafiğe göre Beer yasası  $6.35\text{-}318 \mu\text{g L}^{-1}$  bakır(II) derişim aralığında gözlenmiştir. Elde edilen doğrunun regresyon denklemi:  $A = 0.002 + 0.010C \text{ Cu } (\mu\text{g L}^{-1})$  idi. Korelasyon katsayısı 0.997 idi. Molar absorptivite katsayısı ( $\epsilon$ ), kalibrasyon eğrisinin eğiminden hesaplandı ve  $1.46 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  olarak bulundu. Tayin sınırı ( $\text{LOD} = 3S_a / b$ ) ve gözlenebilme sınırı ( $\text{LOQ} = 10S_a / b$ ) değerleri hesaplandı ve sırasıyla  $6.38 \mu\text{g L}^{-1}$  ve  $21.27 \mu\text{g L}^{-1}$  olarak bulundu. (Burada  $S_a$ , yanıtın standart sapması ve  $b$ , kalibrasyon eğrisinin eğimi). Hesaplanan görelî standart sapma ( $n = 5$ ),  $63.5 \mu\text{g L}^{-1}$  Cu(II) içeren standart bir çözelti için % 0,62 idi. Kalibrasyon eğrisi Şekil 4.3'de gösterildiği gibidir.



Şekil 4.3. Bakır(II) spektrofotometrik tayin için kalibrasyon eğrisi

#### 4.4. Gerçek Örnekler İçin Uygulama

Geliştirilen yöntemin analitik uygulanabilirliği, deniz ve nehir su numunelerinde bakır tayini için uygulanarak değerlendirilmiştir. Çeşitli kaynaklardan toplanan numuneler filtrelendi, 25 veya 50 µg L<sup>-1</sup> Cu ilave edildi ve yeniden analiz edildi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1'de verilmiştir. Bu numunelerde Cu(II) için geri kazanımlar (% 98.80-100.86) elde edilmiş ve geliştirilen yöntemin doğruluğunu ortaya koymuştur. Başka bir doğrulama protokolü olarak referans standartları C12X3500 ve SPS-WW1 test edildi. Elde edilen analiz sonuçlarının, sertifikalı bakır derişimleri ile iyi uyum içinde olduğu bulunmuştur ve Çizelge 4.1' de belirtilmiştir.

Çizelge 4.1. Su örneklerinin analitik sonuçları ve ilave edilmiş analitin geri kazanımı ve standart referans malzemeler.

Örnek	Eklenen (µg L <sup>-1</sup> )	Bulunan <sup>b</sup> (µg L <sup>-1</sup> )	Geri kazanım (µg L <sup>-1</sup> )	Onaylı (µg L <sup>-1</sup> )	t <sub>deneyse</sub>	t <sub>kritik</sub> (p=0.05)
Nehir suları <sup>a</sup>	–	60.72(0.32)			–	–
	25.00	86.46(0.24)	100.86		–	–
Deniz suları <sup>a</sup>	–	50.45(0.35)			–	–
	50.00	99.25(0.18)	98.80		–	–
C12X3500	–	24.82(0.27)		25.00	1.15	4.30
SPS-WW1	–	392.45(8.12)		400.00	1.61	4.30

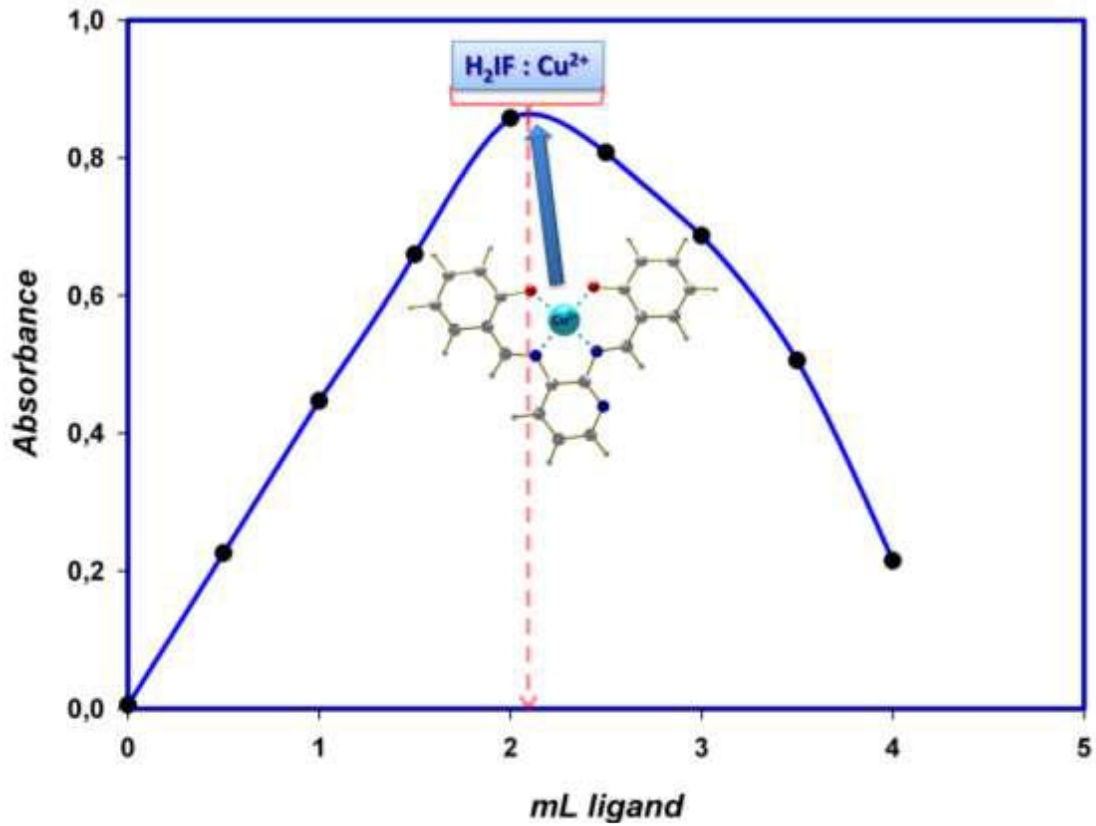
<sup>a</sup>Örnekler Samsun'da toplanmıştır.

<sup>b</sup>Parantez içindeki değerler, n = 3 için görece standart sapmalar olup, % 95 güven aralığındadır.

Referans standartlarla bulunan değerler arasındaki ilişki t-testi uygulanarak incelenmiştir.  $t_{deneyse} < t_{kritik}$  ise belirtilen güven seviyesinde gerçek değer ile hesaplanan değer birbirinden derecede farklı değildir. Çizelge 4.1' teki sonuçlara bakılarak % 95 güven seviyesinde hesaplanan değer ile gerçek değer arasında anlamlı derecede bir fark olmadığı belirlenmiştir.

#### 4.5. Kompleksin Stokiyometrinin Belirlenmesi

Cu(II) - H<sub>2</sub>IF kompleksinin bileşiminin saptanması için Job metodu kullanılmıştır. Cu(II) ve H<sub>2</sub>IF'nin eşmolar ( $1 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>) çözeltileri hazırlandı. Metal (II) ve reaktif çözeltileri, metal ve ligantın toplam hacminin 4.0 mL'de sabit kalmasını sağlayarak, sabit oranlarda karıştırıldı. Asetat tamponu ilave edilerek pH 4.8' de sabit bir değerde tutuldu. Açık kahverengi bir renk oluşturan kompleksten kaynaklanan absorbans 414 nm'de ölçülmüştür. Elde edilen değerler Şekil 5'de gösterilmektedir. Maksimum absorbans değeri, 2 ml Ligant hacminde okundu. Cu(II) -H<sub>2</sub>IF için stokiyometrik oranın 1: 1 [Cu(II)]: [H<sub>2</sub>IF] olduğu bulundu.



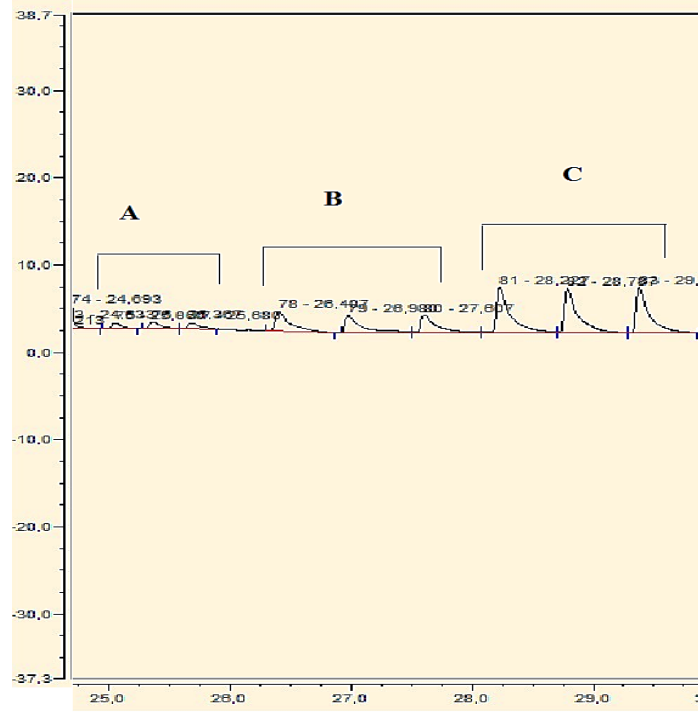
Şekil 4.4. H<sub>2</sub>IF ve Cu(II) çözeltilerinin karışımları için Job metodu



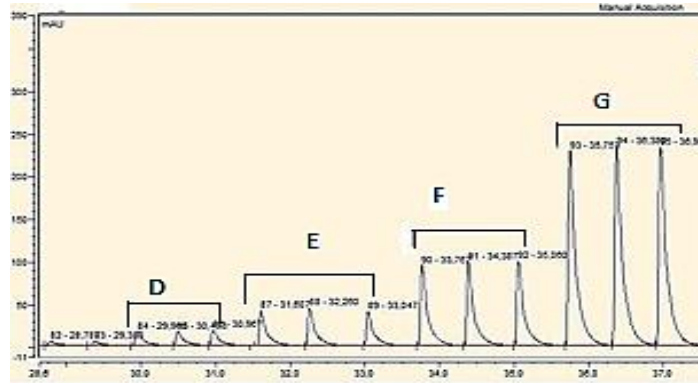
## 4.6. Spektrofotometrik FIA Yöntemi Bulguları

### 4.6.1. Spektrofotometrik FIA yöntemiyle Cu(II) tayini için kalibrasyon grafiği oluşturulması

Spektrofotometrik FIA ile su numunelerinde Cu(II) tayini yapılmadan önce, yöntemin doğrusal çalışma aralığını belirlemek için ölçümler alınmıştır. Farklı Cu(II) derişimlerine karşı ölçülen flowgram eğrileri sırasıyla, Şekil 4.5, Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.5. Cu(II) standartlarının FIA ile elde edilen flowgram eğrileri. A:  $15.87 \mu\text{g L}^{-1}$   
B:  $31.75 \mu\text{g L}^{-1}$ , C:  $63.50 \mu\text{g L}^{-1}$ .



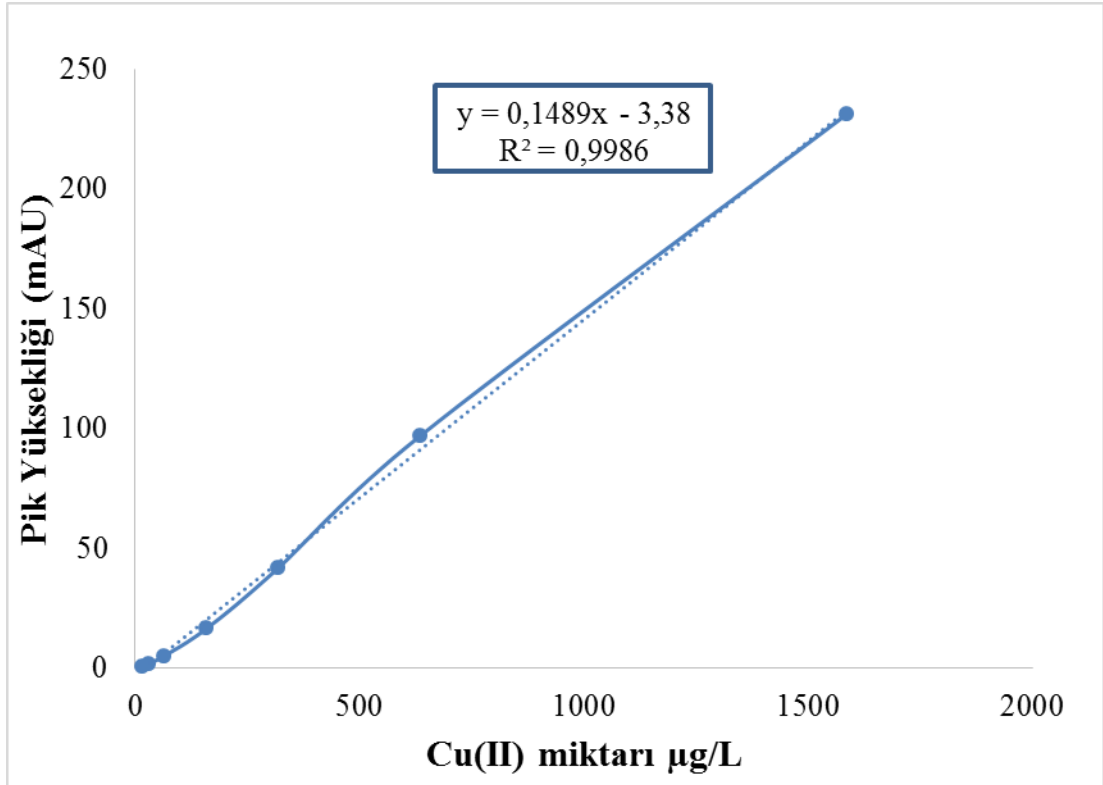
Şekil 4.6. Cu(II) standartlarının FIA ile elde edilen flowgram eğrileri. D:  $158.75 \mu\text{g L}^{-1}$   
E:  $317.50 \mu\text{g L}^{-1}$ , F:  $635.00 \mu\text{g L}^{-1}$ , G:  $1587.50 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Farklı Cu(II) derişimlerine karşı ölçülen pik yükseklikleri Çizelge 4.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.2. Cu(II) standartları için elde edilen pik yükseklikleri

Cu(II) Derişimi ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Pik Yüksekliği (mAU)			Ortalama Pik Yüksekliği (mAU)
	1	2	3	
1587.50	228.333	233.337	232.512	231.394
635.00	93.967	98.379	98.683	97.009
317.50	41.07	44.027	39.947	41.681
158.75	15.836	16.332	17.781	16.649
63.50	5.219	5.059	5.198	5.159
31.75	2.224	1.958	2.023	2.068
15.87	0.593	0.747	0.625	0.655

Çizelge 4.2’deki değerlerle elde edilen kalibrasyon grafiği (derişim-pik yüksekliği) Şekil 4.7’ de verilmiştir.



Şekil 4.7. Spektrofotometrik FIA yöntemiyle Cu(II) analizi için kalibrasyon grafiği.

Akış enjeksiyon analiz sonucu elde edilen kalibrasyon grafiğinde;  $15.875 \mu\text{g L}^{-1}$ - $1587.50 \mu\text{g L}^{-1}$ değer aralığında doğrusallık elde edilmiştir. LOD ve LOQ değerleri sırasıyla, 32.87 ve 109.56 bulunmuştur.  $R^2$ değeri 0,9986'dır.

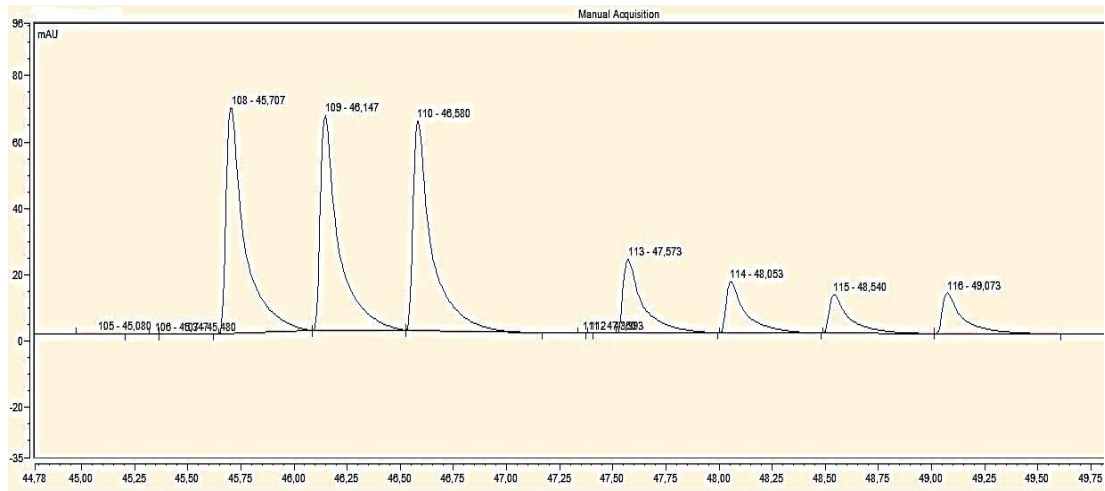
$1587.50 \mu\text{g L}^{-1}$  derişimindeki Cu(II) standardının üç tekrar analizi sonucu ölçülen pik yükseklikleri 228.333, 233.337, 232.512'dir. Ortalama, 231.394 ve standart sapma 2.682 olarak bulunmuştur. % 95 Güven sınırları  $231.394 \pm 8.154$  şeklinde belirlenmiştir.

#### 4.6.2.Spektrofotometrik FIA yöntemiyle numunelerde Cu(II) tayini

Farklı su numunelerinde, sentetik çözeltilerde ve standartlarda Cu(II) tayini için ölçümler alınmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3, Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.5'de verilmiştir. Ve analizden elde edilmiş flowgram eğrileri Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10' da gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. Atık su ve SPS-WW2 (1/20) numunelerinde yapılan analiz sonuçları.

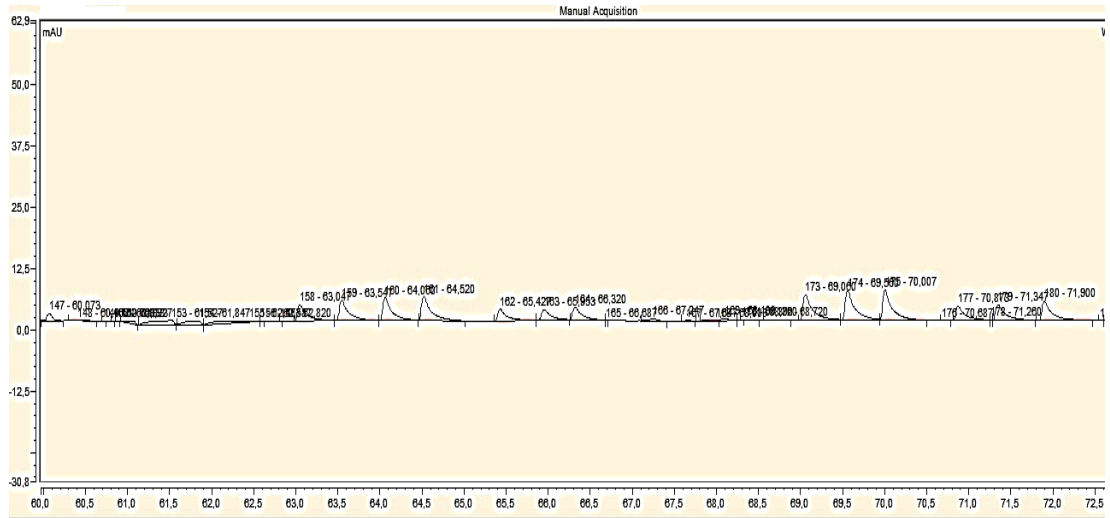
Örnekler	Pik yüksekliği (mAU)			Ortalama Pik Yüksekliği (mAU)	Hesaplanan Cu(II) derişimi ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
	1	2	3		
Atık su	68.117	65.098	63.179	65.465	462.357
SPS-WW2	15.487	11.612	12.224	13.108	2214.640



Şekil 4.8. İki ayrı numunede yapılan ardışık ölçümlerin flowgram eğrileri.

Çizelge 4.4. Sentetik çözeltilerin analizinden elde edilen pik yükseklikleri ve hesaplanan Cu(II) derişimleri.

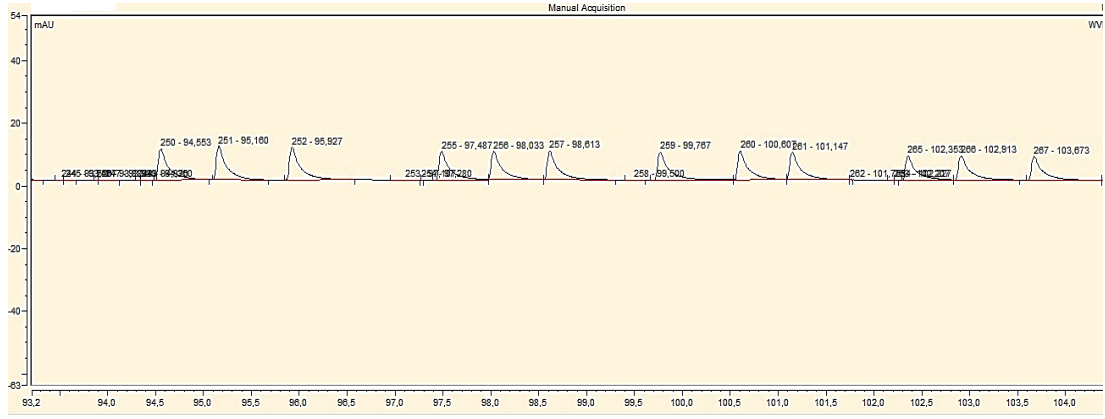
Sentetik çözeltiler	Pik yükseklikleri (mAU)			Ortalama Pik Yüksekliği (mAU)	Hesaplanan Cu(II) derişimi ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
	1	2	3		
Çözelti 1	4.023	4.541	4.84	4.468	52.70
Çözelti 2	2.406	2.135	2.537	2.359	38.54
Çözelti 4	5.168	5.919	6.199	5.762	61.39
Çözelti 5	2.943	3.188	3.909	3.346	45.17



Şekil 4.9. Sentetik çözeltilerin flowgram eğrileri.

Çizelge 4.5. Numunelerin pik yükseklikleri ve hesaplanan Cu(II) derişimleri.

Numune	Pik yükseklikleri (mAU)			Ortalama Pik Yüksekliği (mAU)	Hesaplanan Cu(II) derişimi ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
	1	2	3		
C12X3500	0.596	0.887	0.622	0.701	27.411
Cu(2)	10.071	10.642	10.404	10.372	92.350
Cu(3)	9.238	9.107	9.197	9.181	84.350
Cu(4)	8.994	9.315	8.831	9.046	83.350
Cu(1)	7.769	7.689	7.642	7.700	74.410



Şekil 4.10. Çizelge 4.5’de verilen numunlerin flowgram eğrileri.

Geliştirilen akış enjeksiyon analiz yönteminin doğruluğu referans standartların analizi ile test edilmiştir. Referans standartlarla bulunan değerler arasındaki ilişki t-testi uygulanarak incelenmiştir.  $t_{deneyse} < t_{kritik}$  ise belirtilen güven seviyesinde gerçek değer ile hesaplanan değer birbirinden derecede farklı değildir. Çizelge 4.2’ teki sonuçlara bakılarak % 95 güven seviyesinde hesaplanan değer ile gerçek değer arasında anlamlı derecede bir fark olmadığı belirlenmiştir. Elde edilen hesaplamalar çizelge 4.6’ da verilmiştir.

Çizelge 4.6. C12X3500 ve SPSWW-2 referans standartlarının hesaplanan derişim değerleri ve t-testi.

C12X3500	Hesaplanan Değer (µg/L)	Ortalama	Standart Sapma	Gerçek Değer (µg/L)	$t_{deneyse}$	$t_{kritik}(p=0.05)$
1	26.702	27.411	1.08	25.000	3.86	4.30
2	28.656					
3	26.877					
SPSWW-2						
1	2534.8	2214.6	279.87	2000.00	1.32	4.30
2	2014.2					
3	2096.4					

## Sonuç

Bu çalışmada, Cu(II)'nin tayini için yeni, oldukça seçici ve kolaylıkla uygulanabilir spektrofotometrik / akış enjeksiyon spektrofotometrik yöntem geliştirildi. Yöntem N, N'-disalisiliden-2,3-diaminopiridin (H<sub>2</sub>IF) 'yi yeni bir kromojenik reaktif olarak kullanılması ile Cu(II) iyonlarının spektrofotometrik olarak izlenmesine dayanmaktadır. Ligantın, Cu(II) iyonları için oldukça hassas ve seçici bir spektrofotometrik reaktif olduğunu bulmuştur. Cu(II) varlığında, H<sub>2</sub>IF çok kısa bir zaman diliminde açık sarıdan açık kahverengiye değişen bir renk gösterir. H<sub>2</sub>IF diğer yaygın iyonlara alkali, toprak alkali ve geçiş metali iyonlarına göre Cu(II) 'ye karşı iyi seçicilik ve hassaslık sergilemektedir.

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

Çalışma kapsamında geliştirilen spektrofotometrik yöntemin literatürde mevcut olan spektrofotometrik yöntemlerle karşılaştırılması çizelge 4.7'de sunulmuştur.

Çizelge 4.7. Bakır(II) tayini için mevcut spektrofotometrik verilerin diğerleriyle karşılaştırılması

$\epsilon$ (L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	Beer kanunu aralığı	$\lambda_{max}$	Reaksiyon zamanı (dk.)	Ref.	Kullanılan Reaktif
2.7x10 <sup>4</sup>	6.6–330 $\mu$ mol L <sup>-1</sup>	502	2	Zhang vd, 2014	Furfuraldehit floresein hidrazon (FFH)
0.4x10 <sup>5</sup>	2.0–14 $\mu$ g mL <sup>-1</sup>	375	5	Nalawade vd, 2015	N'', N'''-bis [(E) - (4-florofenil) metiliden] tiokarbonhidrazid
4.37 x10 <sup>5</sup>	4.0–115 ng mL <sup>-1</sup>	608	10	Gouda & Amin, 2014	2-amino-4- (m-tolilazo) piridin-3-ol
0.87x10 <sup>3</sup>	10–80 $\mu$ g mL <sup>-1</sup>	445	15	Kamble vd, 2011	1- (2', 4' -dinitro aminofenil) -4,4,6-trimetil-1, 4- dihidropirimidin-2-tiyol [2',4'-dinitro APTPT
1.08 x10 <sup>4</sup>	0.31-6.35 mg L <sup>-1</sup>	390	–	Ramanjaneyulu vd, 2008	5-bromo salisilaldehit tiyosemikarbazon (5-BSAT)
2.8x10 <sup>3</sup>	0.15-0.6 mg L <sup>-1</sup>	240	–	Panahi vd, 2008	Alizarin red S
0.158x10 <sup>4</sup>	1-10 mg L <sup>-1</sup>	398	–	Lokhande vd 2011	Hydrazine Carboxamide-2-[(2- Hydroxy-1-Naphthalenyl)
<b>1.46 x10<sup>5</sup></b>	<b>6.35- 318 <math>\mu</math>g L<sup>-1</sup></b>	<b>410</b>	<b>1</b>	<b>Geliştirilen yöntem</b>	<b>N, N'-disalisiliden-2,3-diaminopiridin</b>

Çizelge 4.7'deki tüm parametreler, makul bir veri aralığında karşılaştırılabilir niteliktedir ve genel eğilimde birbirinden üstünlükleri görünmemektedir. Bununla birlikte, çalışma kapsamında geliştirilen spektrofotometrik yöntemin, mevcut yöntemler arasından reaksiyon süresinin en kısa olması yönü ile pratik olarak uygulanması açısından avantajlı olduğu görülmektedir. Bu yönü ile akış enjeksiyon analizlerine imkan sağlamıştır. Geliştirilen akış enjeksiyon analizi, su örneklerinde başarı ile uygulanmıştır.



## KAYNAKÇA

- Ayyıldız H F (2010). Otomatikleştirilmiş akış enjeksiyon sistemleriyle yağ analiz metotlarının geliştirilmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 32-41.
- Abdollahi H, Panahi M S & Khoshayand M R (2003). Simultaneous Spectrophotometric Determination of Iron, Cobalt and Copper by Partial Least-Squares Calibration Method in Micellar Medium. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*, 207-212.
- Anonim (2011). Biyoküre. <http://biyokure.org/uv-vis-bolgesinde-elektronik-gecisturleri/5637/>. (Erişim tarihi: 12.01.2017).
- Anonymous (2009). The Royal Society of Chemistry. <http://www.rsc.org/learn-chemistry/resource/res00000941/spectroscopy-in-a-suitcase-uv-vis-teacher-resources?cmpid=CMP00001304>. (Erişim tarihi: 15.12.2016).
- Aslan Ş, Polat A & Topçu U S (2014). Atık sularda ağır metalgideriminde biyosorban kullanımı. Uluslararası Katılımlı Çevre Sempozyumu, 24-26 Ekim, Bildiri Özetleri Kitabı, 435, Gümüşhane, Türkiye.
- Attah L E (2009). Second derivative spectrophotometry for simultaneous determination of iron (II) and copper(II) using 2-ketobutyric acid thiosemicarbazone. *Indian Journal of Chemical Technology* 16, 351-356.
- Bağdu Talyak C, (2009). Bazı geçiş metallerinin birlikte spektrofotometrik tayininde çok bileşenli kalibrasyon tekniklerinin uygulanması. Yüksek Lisans Tezi Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, 94, Ankara.
- Birbiçer N (1998). Suda çözünülebilir boyar maddelerin metak komplekslerinin sentezi ve boyar madde özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, 69, Adana.
- Chmilenko F A, Mikulenko O V, Chmilenko T S & Matorina E V (2006). Spectrophotometric determination of Cu(II) in water with Phenylfluorone in the presence of Polyvinyl-pyrrolidone and inorganic electrolytes. *Journal of Water Chemistry and Technology* 29 (3); 139-143. doi: 10.3103/IS1063455X07030058.
- Cossel K C (2014). Techniques in molecular spectroscopy: from broad bandwidth to highresolution. Doctora Dissertation, California Institute of Technology, 319, United States.
- Çelikkbilek Ş (2011). s-triazin merkezli schiff bazlarının sentezi ve bazı metal komplekslerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, 104, Konya.
- Çepel N (2003). Ekolojik sorunlar ve çözümleri (İkinci Baskı). Aydoğdu Matbaası, 14-33, Ankara.

- Çınarlı M (2012). Diasetilmonoksim schiff bazının sentezlenmesi ve bazı metal komplekslerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, 79, Samsun.
- Daniel A, Reddy D N & Mekonen K N (2016). Spectrophotometric determination of Cu(II) in soil and vegetable samples collected from Abraha Atsbeha, Tigray, Ethiopia using heterocyclic thiosemicarbazone. *Springerplus*,5(1): 1169.doi: 10.1186/s40064-016-2848-3.
- Emre D, Mürşit P, 2014. Kalitatif Analiz uygulamaları, 3.baskı, Marmara Üniversitesi Yayınevi, İstanbul, 165-166.
- Erdik D E (2008). *Organik kimyada spektroskopik yöntemler* (Beşinci Baskı). Gazi Kitabevi,10-60, Ankara.
- Gouda A A & Amin A A (2014). Cloud-point extraction preconcentration and spectrophotometric determination of trace quantities of copper in food, water and biological samples. *Spectrochim. Acta A*120, 88–96.
- Göksu Z L (2015). *Su kirliliği* (İkinci Baskı).Akademisyen Kitabevi, 28-40,Ankara.
- Gölcü A (2006). Transition metal complexes of propandol dithiocarbamate synthesis, characterization, analytical properties and biological activity. *Transition Metal Complexes* 31 (3); 405-412. doi: 10.007/s11243-006-0009-1.
- Greenwood N N & Earnshaw A (1984). *Chemistry of the elements* (Second Edition). Pergamon Press, 1077, Oxford.
- Güler Ç & Çobanoğlu Z (1994). *Su kirliliği* (Birinci baskı). Aydoğdu Ofset, 70-71, Ankara.
- Güler Ç (2012). *Çevre sağlığı* (Birinci Baskı).Yazıt Yayıncılık,3-5, Ankara.
- Gündüz T (2005). Koordinasyon Kimyası (üçüncü baskı). Gazi kitabevi,1-10, Ankara.
- Gündüz T (2005). Koordinasyon Kimyası (Üçüncü Baskı). Gazi Kitabevi, 1-10, Ankara.
- Gündüz T, 2007. *İnstrümental analiz* (Onuncu Baskı). Gazi Kitabevi, 12-13, 101-124, 229-283, Ankara.
- Güneri A (2012). Bakır tayininde atom tuzaklı atomik absorpsiyon spektrometresi metodunun kullanılması ve yöntemin interfer çalışmaları. Yüksek Lisans Tezi Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, 76, Diyarbakır.
- Huo F J, Yin C X, Yang Y-T, Su J, Chao J-B, Liu D-S (2012). UV-Vis reversible but fluorescence irreversible chemosensor for copper in water and its application in living cells, *Analytical Chemistry*, 84, 2219-2223

- Ibrahim M, Khan A, Faiz B, Ikram M, Nabi N, Shah M & Ahuchaogu A A (2017). In Vitro Antioxidant evaluation and DNA binding ability of Ni(II), Co(II), Cu(II) and Zn(II) metal complexes containing bidentate Schiff base. *IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC)*, 10 (3), 6-14.
- Jankiewicz B, Ptaszyński B & Turek A (1998). Spectrophotometric Determination of Copper(II) in Samples of Soil from Selected Allotment Gardens in Lodz. *Polish Journal of Environmental Studies* 8 (1), 35-38.
- Kabata - Pendias A & Pendias H (2011). Trace elements soils and plants (Third Edition). CRC Press, 120-130, USA.
- Kamble G S., Kolekar S S & Anuse M A (2011) Synergistic extraction and spectrophotometric determination of copper(II) using 1-(2,4-dinitro aminophenyl) 4,4,6-trimethyl-1,4 dihydropyrimidine-2-thiol: analysis of alloys, pharmaceuticals and biological samples. *Spectrochim. Acta A* 78,1455–1466.
- Kara S, Döğeroğlu T, Çabuk A, Çiçek A, Banar M, Gaga E, Malkoç S, Yay O D, Özkan A, Gerek E E, Özden Ö, Çokaygil Z, Köse B M & Çınar H (2006). *Çevre Sağlığı* (Birinci Baskı) Web-Ofset, 92-93, Eskişehir.
- Karakaya C (2012). Yeni Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin sentezi, spektroskopik özelliklerinin incelenmesi, Yüksek lisans tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Karlberg B & Pacey G E (1989). Flow Injection Analyses : A Practical Guide. *Elsevier Science Publishers* ,140-210, Amsterdam.
- Kasım C G, Bayram Ö, (2005). Deniz Kirliliği Temel Kirlenmeler ve Analiz Yöntemleri., Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsü., TÜDAV Yayınları, No:21.,53.
- Kavitha Ch, Sarath Babu M & Saraswathi K (2013). Spectrophotometric determination of copper as copper Piperazine. *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, 8 (3), 205-209.
- Khedr A M & Marwani H M (2012). Synthesis, spectral, thermal analyses and molecular modeling of bioactive Cu(II)-complexes with 1,3,4-thiadiazole schiff base derivatives. their catalytic effect on the cathodic reduction of oxygen. *International Journal of Electrochemical science*, 7, 10074-10093.
- Khopkar S M (2004). *Environmental pollution monitoring and control* (First Edition). New Age International (P) Limited Publishers, 74-84, Mumbai.
- Küçükdumlu A (2010). Bazı oksim ve Schiff bazları ile metal komplekslerinin incelenmesi. Doktora Tezi Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, 190, Trabzon.
- Li Y & Migliaccio K (Editörler) (2011). *Water quality concepts, sampling and analyses*. CRC Press, 51-52, New York.

- Lokhande R S, Sonawane R P, Chavan U (2011). Development of Method for Extractive Spectrophotometric Determination of Cu(II) with of Hydrazine Carboxamide-2-[(2-Hydroxy-1-Naphthalenyl) Methylene] as an Analytical Reagent, 9(2) 503-509.
- Lutfullah, Sharma S, Rahman N, Azmi S N, Iqbal B, Amburk M I & Al Barwani Z M (2010). UV Spectrophotometric Determination of Cu(II) in Synthetic Mixture and Water Samples. *Journal of the Chinese Chemical Society*.57: 622-631.
- Medzhidov A A, Shapiro A B, Mamedova P Sh, Musaev A M & Razanstev E G (1976). Complexes of Cu(II), Co(II), Co(III) and Ni(II) transition-metal compounds with paramagnetic Schiff Bases. *Russian Chemical Bulletin*,26(3); 483-486. doi:10.1007/BF01179448.
- Mori I, Fujimoto T, Fujita Y Matsuo T (1995). Selective and Sensitive spectrophotometric Determination of Copper (II) and Benzoylperoxide with N-ethyl-2-Naphthylamine. *Talanta*, 42(1): 77-81.
- Muralikrishna U & Sivaramakrishna A (2001). Simultaneous spectrophotometric determination of copper(II) and nickel(II) using dimethylglyoxime as a reagent. Erişim adresi: <https://www.researchgate.net/publication/289427764>.
- Nalawade R A, Nalawade A M, Kamble G S & Anuse M A (2015). Rapid synergistic extractive spectrophotometric determination of copper(II) by using sensitive chromogenic reagent N'',N''' -bis [(E)-(4-fluorophenyl) methylidene] thiocarbonohydrazide, *Spectrochim. Acta A* 146 (2015) 297–306.
- Nazareth R A, Narayana B & Sreekumar N V (2001). Spectrophotometric determination of copper(II) using 4-vanillideneamino- 3-methyl-5-mercapto-1,2,4-triazole (VAMMT). *Indian Journal of Chemistry*,40 A, 1016-1018.
- Panahi H.A, KarimiM,. Moniri E & Soudi H(2008). Development of a sensitive spectrophotometric method for determination of copper. *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, 2 (10) 96–99.
- Patel V K, Vasanvala A M & Jejurkar C R (1989). Synthesis of mixed schiff base complexes of Cu(II) and Ni(II) and their spectral, magnetic and antifungal studies *Indian Journal Of Chemistry* 28a,719-721.
- Radu C F & Vladescu L (2012). Spectrometric method for copper (II) determination at trace level. *Revista De Chimie*, 63 (2); 2-14.
- Ramanjaneyulu G, Reddy P R, Reddy V K, & Reddy T S(2008). Direct and derivative spectrophotometric determination of copper(II) with 5-bromosalicylaldehyde thiosemicarbazone. *The Open Analytical Chemistry Journal*, 2 78–82. doi.org/10.2174/1874065000802010078.
- Ramazan T & Habibe T (2007). *Metaller kimyası* (Birinci Baskı). Nobel Basımevi, 247, Ankara.

- Rao D G, Senthilkumar R, Byrne J A, Feroz S (Editors) (2013). Wastewater Treatment, Advanced Processes and Technologies (First Edition). CRC Press, 1-11, New York.
- Reddy K H , Prasad N B L & Reddy T S (2003). Analytical properties of 1-phenyl-1,2-propanedione-2-oximethiosemicarbazone simultaneous spectrophotometric determination of copper(II) and nickel(II) in edible oils and seeds. *Talanta* , (59): 425-433.
- Reddy S P, & Reddy H K (2000). Transition Metal Complexes of benzil- $\alpha$ -monoxime (BMO); X-Ray structure determination of Co(BMO)<sub>3</sub>, *Polyhedron*, 19, 1687-1692.
- Demir S, Yılmaz H Dilimulati M & Andac M (2014). An efficient ab initio DFT and PCM assessment of the potentiometric selectivity of a salophen type Schiff base *J Mol Model* (2014) 20:2258 DOI 10.1007/s00894-014-2258-9
- Silku P (2014). Bazı yeni imin bileşiklerinin eldesi, spektroskopik özelliklerinin belirlenmesi ve inhibitör özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, 115, Çorum.
- Skoog D A, Holler F J & Nieman T A (2000). *Enstrümantal analiz ilkeleri*.(Çev.: Kılıç E, Köseoğlu F & Yılmaz H). Bilim Yayıncılık, 299-351, Ankara.
- Skoog D A, West D M & Holler F J (1999). *Analitik kimya temelleri*.(Çev. Kılıç E & Köseoğlu F). Bilim Yayıncılık.(Orijinal eserin yayın tarihi, 1996), 497-598, Ankara.
- Tunalı N K, Özkar S, 2009. Anorganik Kimya, 7.baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 431-432.
- Türk M (2013). Çevre Bilinci (Üçüncü Baskı). Nobel Yayın, 27-36, Ankara.
- Türkoğlu O, Soylak M (2005). Spectrophotometric determination of copper in natural waters and pharmaceutical samples with chloro (phenyl) glyoxime, *Journal of Chinese Chemical Society*, 52, 575-579.
- Vadiraj K T & Belagali S L (2014). Spectrophotometric determination of copper (II) in industrial effluent samples using sulfanilic acid as a ligand system. *Bulgarian Chemical Communications*, 46( 3): 447–451.
- Viessman W, Hammer M J, Perez E M & Chadik P A (2009). *Water supply and pollution control (Eight Edition) Pearson Prentice Hall*, 44-45.
- Wen T, Qu F, Bing Li N & Luo H Q (2013) (in press). A facile, sensitive, and rapid spectrophotometric method for copper(II) ion detection in aqueous media using polyethyleneimine. *Arabian Journal of Chemistry*, Erişim adresi: [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com).

West D X, Pannel L K (1989). Transition metal ion complexes of Thiosemicarbazones Derived from 2-Acetylpyridine N-oxide 2. The N-4-Dimethyl derivative, *Transition Metal Chemistry*, 14 (6) : 457-462.

Yalçın H & Gürü M (2010). Su teknolojisi (İkinci Baskı). Palme Yayıncılık, Ankara.

Yıldız A & Genç Ö (1993). *Enstrümantal analiz* (Birinci Baskı). Hacettepe Üniversite Yayınları A-64, 6-40, Ankara.

Zhang J G, Zhang L, Wei Y L, Ma J, Shuang S M, Cai Z W & Dong C (2015) A selectively fluorescein-based colorimetric probe for detecting copper(II) ion, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (146) 297–306.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Konul Babayeva  
Doğum Yeri : Azerbaycan, Zagatala  
Doğum Tarihi : 25.09.1992  
Yabancı Dili : İngilizce

### Eğitim Durumu

Lise : Çökekoba (2009)  
Lisans : Azerbaycan Devlet Pedagoji Universitesi Kimya Fakültesi Kimya  
Öğretmenliği (2013)  
Yüksek Lisans : Ondokuz Mayıs Universitesi Kimya Anabilim Dalı (02.2014 –..)

### Yayınlar

Babayeva K, Demir S & Andac M (2017). A novel spectrophotometric method for the determination of copper ion by using a salophen ligant, N,N'-disalicylidene-2,3-diaminopyridine. *Journal of Taibah University for Science*, 361. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtusci.2017.02.001>.