

İlaç ve Çevre Numunelerinde Eser Miktardaki Cu(II) İyonunun Seçici UV-VIS Spektrofotometrik Tayini

Berrin TOPUZ 

Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Gölköy Kampüsü, Bolu, Türkiye

Geliş / Received: 11/10/2018, Kabul / Accepted: 14/03/2019

Öz

Mikrokristal naftalin (MN) üzerinde pH 3.0-8.0 aralığında potasyum 2,6-dimetilmorfolinditiyokarbamat (KMDMDTC) ligandı kullanılarak büyük hacimli sulu çözeltilerden Cu(II) iyonu önderiştirilmiştir. Cu(II)-DMMDTC kompleksi içeren MN, 5 mL asetonda çözülerek Cu(II) iyonu kör çözeltiliye karşı 431 nm'de spektrofotometrik metot ile tayin edildi. pH, numune çözeltisinin hacmi, DMMDTC yüklü MN miktarı, çalkalama süresi, yabancı iyon etkisi gibi katı faz ekstraksiyon (SPE) metodunun temel parametreleri incelendi. Aseton çözeltisinde 0,09 µg mL⁻¹ tayin sınırı ile lineer kalibrasyon aralığı 0,05-5,0 µg mL⁻¹'dir. Sudaki potansiyel yabancı iyonların etkisi araştırıldı ve önerilen metot ilaç ve çevresel numunelerden Cu(II) iyonunun tayini için uygulanarak % 90 üzerinde geri kazanım değerleri elde edildi. Doğruluk, sertifikalı referans madde NW-TMDA-70.2 analizi ve geri kazanım deneyleri ile değerlendirildi.

Anahtar Kelimeler: İlaç ve çevresel numune analizi, katı faz ekstraksiyonu, UV-VIS spektrofotometrik metot, Eser Cu(II) tayini.

Selective UV-VIS Spectrophotometric Determination of Trace Cu(II) in Pharmaceutical and Environmental Samples

Abstract

Cu(II) ion was preconcentrated from a large volume of its aqueous solutions using potassium 2,6-dimethylmorpholinedithiocarbamate (KMDMDTC) as reagent on microcrystalline naphthalene (MN) in the pH range of 3.0-8.0. After filtration, the solid mass consisting of the Cu(II) complex and MN was dissolved in 5.0 mL of acetone and copper was determined by spectrophotometric method at 431 nm against the reagent blank. The main factors affecting the sorption efficiency of solid-phase extraction (SPE) (such as pH, volume of sample solution, amount of microcrystalline naphthalene coated with dithiocarbamate, effect of some foreign ions and shaking time) were studied. The linear calibration range for copper was 0.05-5.0 µg mL⁻¹ in acetone solution with a detection limit of 0.09 µg mL⁻¹. The effect of potential interfering ions was investigated with the proposed method which was applied to the determination of Cu(II) ion in Pharmaceutical and environmental samples and recovery values above 90% was obtained. The accuracy was assessed through the analysis of certified reference materials NW-TMDA-70.2 and recovery experiments.

Keywords: Pharmaceutical and environmental sample analysis, Solid phase extraction, UV-VIS spectrophotometric method, Trace Cu(II) determination.

1. Giriş

Bakır, hayvan ve bitkilerin gelişimi kadar insan sağlığı için de önemli ve gerekli elementlerden biridir. Elektrik endüstrisinde ve endüstriyel olarak faydalı alaşımlarda kullanılmaktadır. Biyolojik olarak bakır

hemoglobin sentezi için eser miktarlarda gereklidir. Bakır eksikliği anemi gibi rahatsızlığa sebep olurken, aşırısı ise sarılık ve Wilson hastalığına sebep olmaktadır. Bakır doğal sularda bulunan yaygın elementlerden olup, kirletici olarak suda yaşayan organizmalar üzerinde yüksek toksik

etkisinden dolayı önemlidir. İçme suyundaki çoğu bakır kirliliği, bakır boruların veya bağlantı parçalarının korozyonu sonucu su dağıtım sisteminde gerçekleşmektedir (Türkoğlu ve Soylak, 2005; Lutfullah vd., 2010; Dalman vd., 2002; Yamini ve Tamaddon, 1999; Shabani vd., 2007). Enstrümantal tekniklerdeki son gelişmelere ve analitik tekniklerin yeterlilik ve hassasiyetindeki artışlara rağmen, örneklerde eser elementlerin doğrudan belirlenmesi hala zor olmaktadır. Bu nedenle, eser elementlerin biyolojik ve doğal su örneklerinden ön konsantrasyonu ve seçici olarak ayrılması çok önemlidir ve tayini daha fazla dikkat gerektirir.

Cu(II) iyonunun ön deriştirilmesi ve ayrılması için sıvı-sıvı ekstraksiyonu (LLE) Diniz vd., (2004); Alonso vd., (2003), bulanıklık noktası ekstraksiyonu (CPE) Liang ve Yang, (2010); Lemos vd., (2006) birlikte çöktürme Peker vd., (2007), yüzdürme metodu Karimi vd., (2008) ve katı faz ekstraksiyonu (SPE) Topuz ve Macit, (2011); Cassella vd., (2005); Kendüzler ve Türker (2003); Morales vd., (2007); QuanMin vd., (2007); Mashhadizadeh vd., (2008) gibi farklı analitik yöntemler önerilmiştir. Bu teknikler, İndüktif Eşleşmiş Plazma-Atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES) Ramesh vd., (2002); Rao vd., (2006), İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektroskopisi (ICP-MS) Zereen vd., (2014); Morales ve Toral, (2007), Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) Zendelovska vd., (2001); Knežević vd., (1998); Rezaei vd., (2009); Gholivand vd., (2007); Liu vd., (2005); Marahel vd., (2011), Ultraviyole-görünür (UV-VIS) Spektroskopisi Fu ve Yuan, (2007); Endo vd., (1998); Hejazi vd., (2004); Kaur vd., (2007); Karaböcek vd., (2000); Reddy vd., (2007) gibi enstrümantal metotlarla birlikte uygulanmaktadır.

Ön deriştirme ve ayırma yöntemleri arasında SPE'nin bazı avantajları vardır. Bunlar: (i)

katı fazın kolayca yenilenebilmesi; (ii) yüksek ön deriştirme faktörü; (iii) adsorbanın yeniden kullanılabilirliği; (iv) düşük reaktif tüketimi; (v) otomasyon kolaylığı; (vi) kullanım kolaylığıdır. SPE uygulamaları ile numuneleri ayırmak ve konsantrasyonla etmekle birlikte aynı zamanda kalibrasyon çözeltileri ile benzer, içeriği bilinen örneklerin elde edilmesi de sağlanmaktadır.

SPE yöntemiyle Cu (II) iyonunun önderiştirilmesi ve ayrılması için, farklı ligantlarla modifiye edilmiş oktadesil silica Mashhadizadeh vd., (2008); Shamsipur vd., (2000) ve Amberlite XAD reçineleri Topuz ve Macit (2011); Ramesh vd., (2002); Liu vd., (2005); Marahel vd., (2011), aktif karbon Ghaedi vd., (2008), ditiyokarbamat ile modifiye edilmiş çokduvarlı karbon nanotüpler Tuzen vd., (2008), poliüretanköpük Tarley vd., (2007), Bacillus sphaericus yüklü Diaion SP-850 reçinesi Tuzen vd., (2007), naftalin Shishehbore vd., (2005); Shabani vd., (2007); Rezaei vd., (2009); Pancras ve Puri, (2002) gibi katı adsorbanlar kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, katı adsorban olarak potasyum 2,6-dimetilmorfoliditiokarbamat (KDMMDTC) ile yüklenen mikrokristal naftalin kullanılarak Cu(II) iyonunun spektrofotometrik tayini için oldukça seçici ve hassas bir ön deriştirme yöntemi geliştirilmiştir. Yöntemi etkileyen çeşitli parametreler değerlendirilerek prosedürün geçerliliği, geri kazanım deneyleri ve sertifikalı standart su numunelerinin analizi ile test edilmiştir. Bazı ilaç ve çevre numunelerinde Cu(II) iyonunun belirlenmesi için yöntem başarıyla uygulanmıştır.

Ditiokarbamat reaktifleri, çevre örneklerinde oldukça bol miktarda bulunan birçok metal (alkali, toprak alkali ve Al ve Cr gibi diğer metaller) ile reaksiyona girmezler ve Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Hg(II) gibi ağır metallerle zenginleştirme faktörleri genellikle yüksektir (Cesur 2003). Morfolin

ditiyokarbamatın metal komplekslerinin çözünmezliği ile birleşen güçlü metal bağlama özelliği, tuzlu sulardaki metallerden ön deriştirilmesi ve ayrılması için eser elementler için yüksek sorpsiyon kapasitesinden dolayı avantajlıdır (Rao vd., 2006).

2. Materyal ve Metot

2.1. Kullanılan cihaz, reaktif ve standart çözeltiler

Cu(II) tayini için 190-1100 nm dalga boyu aralığında 1 cm'lik bir kuartz hücreesine sahip Merck Pharo-300 UV-VIS spektrofotometresi, pH ölçümleri için ISOLab pH metre cihazı kullanılmıştır. Cu(II) iyonunun kahve renkli DMMDTC kompleksinin dalga boyu 431 nm olarak belirlenmiştir. Tartımlar RADWAG marka analitik terazi (0.00001 g duyarlılıkta) ile gerçekleştirilmiştir. Çevresel su numunelerinin süzülmesi işleminde 0.45 µm gözenekli (MerckMillipore) selüloz membran filtre kullanılmıştır. Tüm çözeltileri hazırlamak için MERCK MILLIPORE Q Ultra Sistem cihazından üretilen deiyonize su kullanılmıştır. Tüm cam malzemeler % 10'luk nitrik asitle temizlenip ardından deiyonize su ile yıkanarak kullanılmıştır.

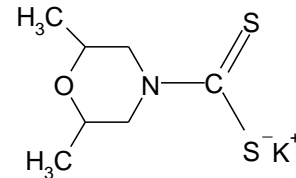
Önderiştirme parametreleri için uygulanan deneyler ve cihaz ölçümlerinde kullanılan kalibrasyon çözeltileri için Cu(II)'nin 0,5 molL⁻¹ HNO₃'teki 1000 mgL⁻¹ (Merck) stok çözeltisi kullanılmıştır. Cu(II) iyonunun KDMMDTC yüklü MN adsorbanı üzerinde sorpsiyonuna pH'nın etkisinin incelenmesi amacıyla yükleme çözeltilerinin pH ayarlamalarında 0,5 molL⁻¹ HNO₃, NH₃ ve derişik çözeltileri kullanılmıştır.

Önerilen yöntemle belirlenen optimum 4-6 aralığındaki pH ayarlamaları için 1 molL⁻¹ CH₃COONa çözeltisine 1 molL⁻¹ CH₃COOH çözeltisinin uygun hacminin eklenmesi ile hazırlanan CH₃COOH/CH₃COONa tampon çözeltisi kullanılmıştır. Yöntemin

doğruluğunun belirlenmesi amacıyla bir sertifikalı su numunesi (NW-TMDA-70.2, Environmental Matrix Reference Material Canada) kullanılmıştır.

2.2. KDMMDTC Yüklü Mikrokrystal Naftalin (MN)'nin Hazırlanması

Potasyum 2,6 dimetilmorfolinditiyokarbamat (KDMMDTC) daha önceki çalışmamızda önerilen yöntemle göre hazırlanmıştır (Topuz ve ark., 2017). KDMMDTC'nin açık yapısı Şekil 1'de verilmiştir. 20 g naftalin, 0,2 g potasyum 2,6 dimetilmorfolinditiyokarbamat (KDMMDTC) ve 60 mL aseton 40 °C'de mağnetik karıştırıcıda berrak bir çözelti elde edilene kadar karıştırılmıştır. Çözelti oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcıda yüksek hızda karıştırılan 1000 mL deiyonize su içerine mikropipetle aktararak çöktürülen karışım 1 saat karıştırıldıktan sonra elde edilen çökelek 30 dak. bekletilerek süzölmüş ve deiyonize su ile yıkanarak oda sıcaklığında kurutularak kullanım için kahverenkli cam şişede saklanmıştır.



Şekil 1. Potasyum 2,6 dimetilmorfolinditiyokarbamat (KDMMDTC)'nin açık moleküler yapı formülü.

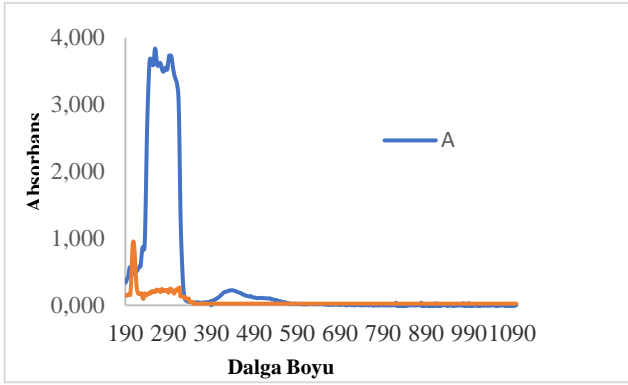
2.3. Yöntem

10 µg Cu(II) içeren bakır çözeltisi 50 mL hacimli etekli tüplere alınarak 2 mL asetat tamponu ile pH 2'ye ayarlanmıştır. Çözelti deiyonize su ile 10 mL'ye tamamlanarak üzerine 0,05 g KDMMDTC yüklü MN ilave edilmiş ve karışım roller mikser karıştırıcıda 15 dak. karıştırılmıştır. Metal kompleks içeren katı adsorban cam pamuk üzerinden süzölüp 5 mL aseton eklenerek çözülmüş ve kahverenkli Cu(II)-DMMDTC kompleksinin absorbansı 431 nm'de kör çözeltiye karşı ölçölmüştür.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Absorpsiyon Spektrumu

Aseton çözeltisi içindeki Cu(II)-DMMDTC kompleksinin absorpsiyon spektrumu 190–1100 nm dalga boyu aralığında incelenmiştir. Kör absorbansının gözlenmediği 431 nm dalga boyunda, Cu(II)-DMMDTC kompleksinin maksimum absorpsiyonu gözlenmiştir (Şekil 2). Absorbans ölçümlerinden elde edilen verilerle Cu(II)-DMMDTC kompleksinin 431 nm'deki molar absorptivitesi $1,3 \times 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

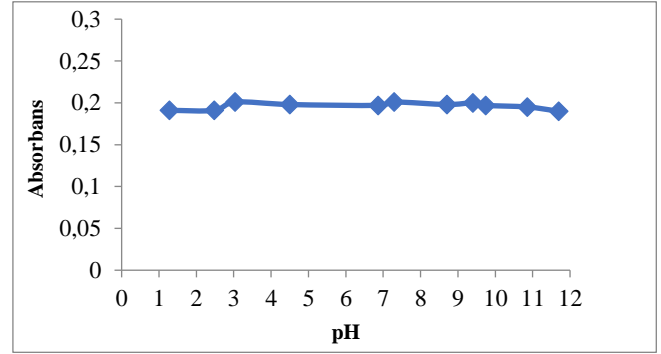


Şekil 2. Cu(II)-DMMDTC kompleksi ve DMMDTC ligantının absorpsiyon spektrumu. (A: Kör çözeltisine karşı Cu(II)-DMMDTC kompleksi B: deiyonize suya karşı DMMDTC çözeltisi, Cu(II) 3 mgL^{-1} , % 0,01 (w/v) KDMMDTC).

3.2. pH Etkisi

Metal komplekslerinin sulu ortamda oluşumunu ve kararlılığını etkilemesinden dolayı ön deriştirme işleminin verimini etkileyen en önemli parametrelerden birisi çözeltinin pH'ıdır. Önerilen çalışma, HNO_3 ve NH_3 çözeltileriyle pH'sı 1-12 aralığındaki farklı pH noktalarına ayarlanan Cu(II) içeren yükleme çözeltilerine uygulanarak Cu(II)-DMMDTC kompleksinin absorpsiyonu 431 nm'de ölçülmüştür (Şekil 3). Elde edilen sonuçlardan, pH 3-8 geniş bir aralıkta Cu-DMMDTC kompleks oluşumu değişmemektedir. Bu amaçla çalışmada pH

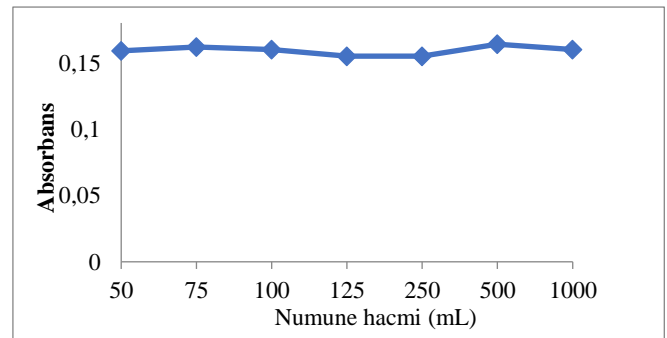
4-6 aralığında asetat tampon çözeltisi kullanılmıştır.



Şekil 3. Sulu ortamda Cu(II)-DMMDTC kompleks oluşumuna pH'nın etkisi.

3.3. Sulu Çözelti Hacminin Etkisi

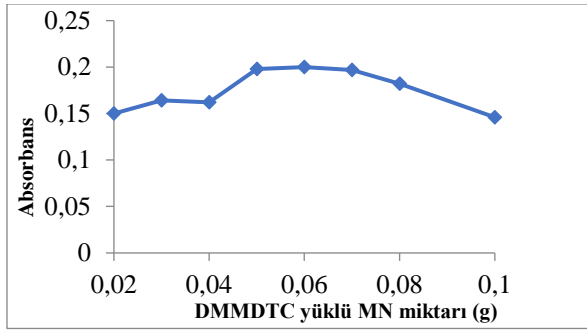
SPE yönteminde yüksek önderiştirme faktörü elde etmek için sorbent ile etkileşime geçirilebilen numune hacmi önemlidir. Bu numune hacmi, kantitatif olmaksızın, verilen sorbent kütlesi başına süzulebilecek maksimum numune hacmidir. Sulu fazın hacmi, 50-1000 mL hacim aralığında ayarlanarak bölüm 2.3' de önerilen yöntem, uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlardan Cu(II)-DMMDTC kompleksinin absorbans değerleri 1000 mL'ye kadar aynı düzeylerde kalmıştır. Numune hacmine karşı absorbans değişimleri Şekil 4'te verilmiştir. Buna göre 5mL ölçüm çözeltisiyle önderiştirme faktörü 200 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4. Numune hacminin Cu(II)-DMMDTC adsorpsiyonuna etkisi

3.4. DMMDTC Yüklü MN Miktarının Etkisi

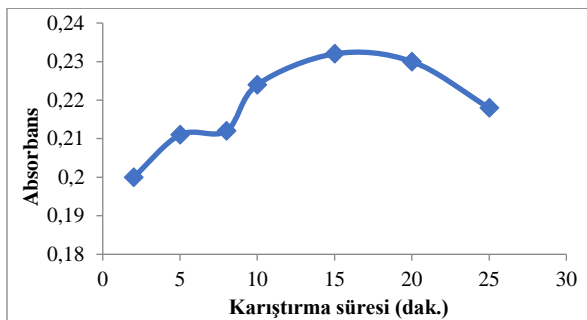
DMMDTC yüklü MN'nin 0,01-0,1 g aralığındaki farklı miktarları diğer değişkenler sabit tutularak örnek çözeltilere eklenerek bölüm 2.3'de verilen yöntem uygulanmıştır. DMMDTC yüklü MN miktarına karşı absorbands değerlerinde 0,05 g adsorban miktarında Cu(II)-DMMDTC kompleksinin en yüksek absorbandsı verdiği gözlemlenmiştir (Şekil 5).



Şekil 5. DMMDTC yüklü MN miktarının Cu(II)-DMMDTC kompleksinin absorbandsına etkisi

3.5. Ekstraksiyon Süresinin Etkisi

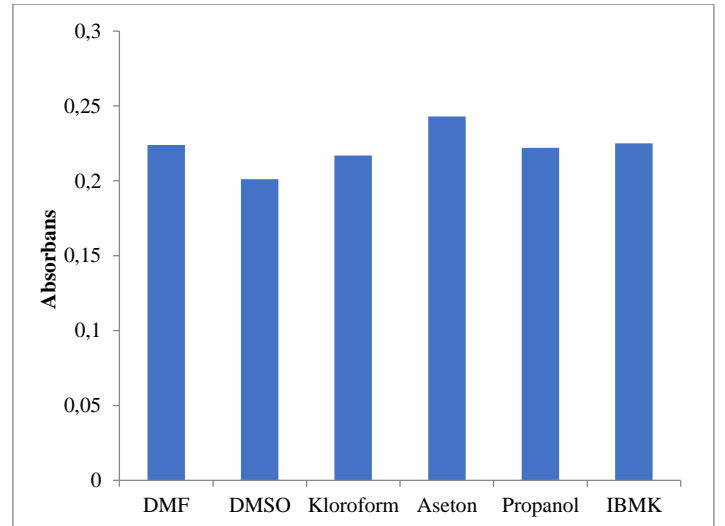
10 µg Cu(II) içeren 100 ml'lik çözeltilere 1-25 dak. aralığındaki karıştırma süreleri ile bölüm 2.3'de verilen yöntem uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlardan DMMDTC yüklü MN üzerine Cu(II)-DMMDTC kompleksinin kantitatif ekstraksiyonunun 15 dakikada tamamlandığı görülmüştür (Şekil 6).



Şekil 6. Cu(II)-DMMDTC kompleksinin adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisi.

3.6. Elüsyon Çözeltilisinin Etkisi

Yüksek ekstraksiyon verimi elde etmek için SPE yönteminde katı adsorban üzerinde sorplanan metal kompleksinin küçük bir çözücü hacminde çözünmesi ve hassas UV-VIS spektrofotometrik ölçümlerinin gerçekleştirilmesi için geri kazanım çözeltilisinin türü önemlidir. Bu amaçla DMMDTC yüklü MN üzerinde adsorplanan Cu(II) iyon kompleksini çözerek UV-VIS spektrofotometrik tayini için dimetilformamid (DMF), dimetilsülfoksit (DMSO), kloroform, propanol, izobütilmetilketon (IBMK) ve aseton gibi geri kazanım çözeltilerinin verimi araştırılmıştır (Şekil 7). Elde edilen sonuçlardan Aseton içinde Cu(II)-DMMDTC kompleksinin absorbandsı en yüksek olarak gözlemlenmiştir. Ayrıca yüksek zenginleştirme veriminin geri kazanım çözeltisi hacminin küçük olmasına bağlı olduğundan 5 mL aseton miktarının MN üzerindeki Cu(II)-DMMDTC kompleksini çözmek için yeterli olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 7. Geri kazanım çözeltilerinin Cu(II)-DMMDTC kompleksinin absorbandsı üzerine etkileri.

3.7. Yabancı İyon Etkisi

Önerilen yöntemin çevresel numunelerde bulunabilecek iyonlara karşı seçiciliğini belirlemek için yabancı iyon etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla 10 µg Cu(II) iyonu

içeren çözeltilere Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Cl^- , I^- , CO_3^{-2} , NO_3^- iyonlarının 1000 kat aşırısı, Zn^{+2} , Ni^{+2} , Pb^{+2} iyonlarının 100 kat aşırısı ayrı ayrı ilave edilerek önerilen yöntemle Cu(II)-DMMDTC miktarları tayin edilmiştir. Ayrıca analiz edilecek ilaç ve gübre numunelerinde bulunan Mn^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , PO_4^{-3} yabancı iyonlarının etkisi, numunelerde bulunan miktarları alınarak önerilen yöntemle Cu(II) iyonunun geri kazanımına etkisi araştırıldı. Bir yabancı iyonunun tolerans sınırı, iyon eklenmeyen standart çözelti absorpsiyonunu % 5'ten büyük olmayan bir hataya neden olan maksimum miktar (mg) olarak alınmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, bu iyonlardan Fe^{+3} ve PO_4^{-3} iyonları dışındaki iyonların tolerans sınır değerleri içerisinde Cu(II)-DMMDTC kompleksinin absorpsiyonunu etkilemediğini belirlenmiştir. Önerilen yöntem girişim etkisi olan Fe^{+3} iyonları % 5 NaF çözeltisinden 2 mL ilave edilerek (Connick ve ark.,1956), PO_4^{-3} iyonları ise 3 mgL^{-1} Al^{+3} ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) çözeltisi ilave edilerek maskelenmiştir .

3.8. Metodun Geçerliliği

Cu(II) iyonunun batch tekniği kullanılarak önerilen katı faz ekstraksiyon yöntemiyle tayini için kalibrasyon grafiği hazırlanmıştır. Kalibrasyon grafiği kullanılarak gözlenebilir kör sinyali, absorpsiyon değerinin üç katına karşılık gelen konsantrasyon değeri olarak 0,09 $\mu\text{g mL}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Çalışma aralığı 0,9972 korelasyon katsayısı ile 0,05-5,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Yöntemin Bağlı standart sapması 2,0 μg Cu(II) iyonu için 5,0 mL asetonda 10 tekrar ölçümü ile % 2,1 olarak bulunmuştur.

3.9. Metodun Uygulamaları

3.9.1. Sertifikalı ve Sentetik Su numunesi

Önerilen yöntemin doğruluğunu ve kesinliğini daha iyi değerlendirmek için, sertifikalı referans madde NW-TMDA-70.2 ve sentetik su numunesi, optimum koşullar altında önerilen yöntem kullanılarak analiz edilmiş ve sonuçlar Çizelge 1'de verilmiştir. Sonuçlar, araştırılan Cu(II) iyonu için sertifikalı ve eklenen değerlerin birbiriyle uyumlu ve yöntemin su örneklerinde Cu(II) iyon tayini için güvenilir olduğunu göstermektedir.

3.9.2. Su numuneleri

Önerilen metot, Bolu Gököy bölgesi göl ve laboratuvar musluk suyu örneklerinde, gübre ve ilaç numunelerinde Cu(II) tayini için de uygulanmıştır. Analiz edilecek çevresel su numuneleri 0,45 μm gözenekli selüloz-nitrat filtreden vakumla süzölmüştür. Süzöntü asit ve deiyonize suyla yıkanmış polietilen şişelere alınarak geliştirilen yöntemle analiz edilmiştir. Ön konsantrasyon işleminin doğruluğunu değerlendirmek için, bilinen miktarlarda (10 μg) bakır 1000 mL su örneğine eklenmiş ve daha sonra önerilen yöntem uygulanmıştır. Çizelge 2'den görülebileceği gibi, eklenen bakır iyonları su örneklerinden kantitatif olarak geri kazanılmıştır.

Çizelge 1. Sertifikalı referans madde ve sentetik su örneğindeki Cu(II) iyonu tayini.

Numune	Sertifikalı/eklenen Cu(II) miktarı (mgL ⁻¹)	Bulunan miktar ^a	% Geri kazanım
Sertifikalı referans madde NW-TMDA-70.2	0,409±0,032	0,433±0,074	105,8
Sentetik su numunesi ^b :Na ⁺ ,Ag ⁺ ,Ca ⁺² ,Zn ⁺² ,Fe ⁺² , Cr ⁺³ ,Mn ⁺² ,Pb ⁺² ,Cd ⁺² ,Ni ⁺²	3	3,11±0,098	103,6

^a % 95 güven aralığında 5 (beş) ölçümün sonucu ($x \pm ts / \sqrt{N}$); ^b,herbir katyondan 2 mg ilave edildi.

Çizelge 2. Çevresel su örneklerinde Cu(II) tayini.

Numune	Cu(II) (µgL ⁻¹)		(%) Geri kazanım
	Eklenen	Bulunan*	
Göl suyu	-	4,45±0,7	-
	10	14,52±0,5	100,7
Musluk suyu	-	<T.S	-
	10	9,81±0,8	98,1

*% 95 güven aralığında 5 (beş) ölçümün sonucu ($x \pm ts / \sqrt{N}$)

3.9.3. Gübre ve İlaç numuneleri

Önerilen yöntemle Cu(II) iyonunun tayini için olarak ticari olarak satılan Supradyn ve Decavit ilaç numuneleri kullanılmıştır. Bilinen ağırlıkta toz haline getirilen ilaç numuneleri 400°C'de 2 saat süreyle kül fırınında yakılmıştır. Kalıntı 5 mL HCl çözeltisinde çözülerek Whatman filtre kağıdından (No.1) ile süzülerek deiyonize suyla 50 mL'ye seyreltilmiş (Omarova ve ark., 2018) ve yöntem uygulanmıştır (Çizelge 3).

Cu(II) iyonunun tayini için olarak ticari olarak satılan Favor NPK gübre numunesi 1 g tartılarak 10 ml nitrik asit ve 4 mL hidroklorik asit içerisinde 30 dak.

kaynatılarak kuruluğa kadar buharlaştırıldıktan sonra 20 mL 0,1 M HCl ilave edilerek kaynatılmıştır. Çözelti soğutulduktan sonra Whatman filtre kağıdından (No.1) süzülerek kalıntının tekrar 0,1 M HCl ile yıkanmasıyla deiyonize suyla hacim 100 mL'ye tamamlanmıştır. (Modaihsh ve ark., 2004). Hazırlanan gübre numunesine önerilen yöntem uygulanarak ve sonuçlar Çizelge 3'de verilmiştir.

Çizelge 3. İlaç ve gübre numunesinde Cu(II) tayini.

Cu(II) iyonu			
Numune	Etiket değeri	Yöntemle bulunan	% Geri Kazanım
Supradyn (mg/g)	1,16	1,05 ± 0,15*	90,6
Decavit (mg/g)	1,64	1,63 ± 0,74	98,9
Favor NPK gübre numunesi (mgL ⁻¹)	0,88	0,90 ± 0,28	103,1

*% 95 güven aralığında 3(üç) ölçümün sonucu ($x \pm ts / \sqrt{N}$)

4. Sonuç

Önerilen katı fazlı ekstraksiyon yönteminin, Cu(II) iyonunun farklı matriks iyonları içeren ilaç ve çevresel örneklerden ayrılması, önderiştirilmesi ve tayini için hassas, düşük maliyetli ve güvenilir bir yöntem olduğu görülmüştür. Önerilen prosedürün başlıca avantajları şunlardır: (1) sorbentin hazırlanmasının basit ve hızlı olması; (2) yüksek konsantrasyonda matriks iyonların varlığında bile yüksek önderiştirme faktörü (200)'nün elde ediliyor olması; (3) çalışma pH aralığının oldukça geniş olması ile pH'ın tampon ile dikkatli bir şekilde ayarlanmasına gerek kalmaması ve böylece çözeltinin kirlenme olasılığı en aza indirilmesi; (4) çalışma pH'ında birçok katyon ve anyonun girişim etkisi yapmamasıdır.

5. Teşekkür

Bu çalışmaya desteğini veren mezun lisans öğrencimiz Gizem OKUR'a teşekkür ederiz. Bu çalışmanın bir bölümü 31 Ağustos-3 Eylül 2016 tarihlerinde Giresun'da yapılan 1st International Black Sea Congress on Environmental Sciences kongresinde sözlü sunum olarak sunulmuş ve kongre tam metin kitabında yayınlanmıştır.

6. Kaynaklar

- Alonso, A., Almendral, M.J., Curto, Y., Porras, M.J. 2003. "Spectrophotometric determination of copper in waste water using liquid-liquid extraction in a flow-injection system", *Microchimica Acta*, 143 (4), 217-220.
- Cassella, R.J., Magalhães, O.I.B., Couto, M.T., Lima, E.L.S., Neves, M.A.F.S., Coutinho, F.M.B. 2005, "Synthesis and application of a functionalized resin for flow injection/FAAS copper determination in waters", *Talanta*, 67 (1), 121-128.
- Cesur, H. 2003. "Determination of manganese, copper, cadmium and lead by faas after solid-phase extraction of their phenylpiperazine dithiocarbamate complexes on activated carbon", *Turkish Journal of Chemistry*, 27(3), 307-314.
- Connick, R.E., Hepler, L.G., Hugus Jr, Z. Z., Kury, J. W., Latimer, W. M., Tsao, M. S. 1956. "The complexing of Iron (III) by fluoride ions in aqueous solution: free energies, heats and entropies", *Journal of the American Chemical Society*, 78(9), 1827-1829.

- Dalman, Ö., Tufekci, M., Nohut, S., Güner, S., Karaböcek, S. 2002. "Spectrophotometric determination of copper in pharmaceutical and biological samples with 3-{2-[2-(2-hydroxyimino-1-methyl-propylideneamino)-ethylamino]-ethyl-imino}-butan-2-one oxime", *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 27(1-2), 183-189.
- Diniz, M.C.T., Filho, O.F., Rohwedder, J.J.R. 2004. "An automated system for liquid-liquid extraction based on a new micro-batch extraction chamber with on-line detection preconcentration and determination of copper(II)", *Analytica Chimica Acta*, 525(2), 281-287.
- Endo, M., Suzuki, K., Abe, S. 1998. "Novel preconcentration technique for trace metal ions by aggregate film formation. Spectrophotometric determination of copper(II)", *Analytica Chimica Acta*, 364(1-3), 13-17.
- Fu, D., Yuan, D. 2007. "Spectrophotometric determination of trace copper in water samples with thiomichlersketone. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*", 66(2), 434-437.
- Ghaedi, M., Ahmadi, F., Tavakoli, Z., Montazerzohori, M., Khanmohammadi, A., Soylak, M. 2008. "Three modified activated carbons by different ligands for the solid phase extraction of copper and lead", *Journal of Hazardous Materials*, 152(3), 1248-1255.
- Gholivand, M.B., Ahmadi, F., Rafiee, E. 2007. "Solid Phase Extraction and Determination of Ultra Trace Amounts of Copper using Activated Carbon Modified by N,N'-Bis(Salicylidene)-1,2Phenylenediamine", *Separation Science and Technology*, 42(4), 897-910.
- Hejazi, L., Mohammadi, D.E., Yamini, Y., Brereton, R.G. 2004. "Solid-phase extraction and simultaneous spectrophotometric determination of trace amounts of Co, Ni and Cu using partial least squares regression", *Talanta*, 62(1), 183-189.
- Karaböcek, S., Nohut, S., Dalman, Ö., Güner, S. 2000. "A new spectrophotometric reagent for copper:3,30-(1,3-propanediylidimine)bis-[3-methyl-2-butanone]dioxime. *Analytica Chimica Acta*, 408 (1-2), 163-168.
- Karimi, H., Ghaedi, M., Shokrollahi, A., Rajabi, H.R., Soylak, M., Karami, B. 2008. "Development of a selective and sensitive flotation method for determination of trace amounts of cobalt, nickel, copper and iron in environmental samples", *Journal of Hazardous Materials*, 151(1), 26-32.
- Kaur, V., Malik, A.K., Verma, N. 2007. "Derivative Spectrophotometric Determination of Copper and Palladium Simultaneously by Using MDTC as a Reagent", *Analytical Letters*, 40(12): 2360-2373.
- Kendüzler, E., Türker, A.R. 2003. "Atomic absorption spectrophotometric determination of trace copper in waters, aluminium foil and tea samples after preconcentration with 1-nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonic acid on Amborsorb 572, *Analytica Chimica Acta*, 480(2), 259-266.
- Knežević, S., Milačić, R., Veber, M. 1998. "ETAAS determination of aluminium and copper in dialysis concentrates after microcolumn chelating ion-exchange preconcentration", *Fresenius'*

- Journal of Analytical Chemistry, 362(1), 162-166.
- Lemos, V.A, Santos, J.S, Baliza, P.X. 2006. "Me-BTABr Reagent in Cloud Point Extraction for Spectrometric Determination of Copper in Water Samples", Journal of the Brazilian Chemical Society, 17(1), 30-35.
- Liang, P., Yang, J. 2010. "Cloud point extraction preconcentration and spectrophotometric determination of copper in food and water samples using amino acid as the complexing agent". Journal of Food Composition and Analysis, 23(1), 95-99.
- Liu, Y., Guo, Y., Chang, X., Meng, S., Yang, D., Din, B., 2005. "Column Solid-Phase Extraction with 2-Acetylmercaptophenyldiazoaminoazobenzene (AMPDAA) Impregnated Amberlite XAD-4 and Determination of Trace Heavy Metals in Natural Waters by Flame Atomic Absorption Spectrometry", Microchimica Acta, 149(1-2), 95-101.
- Lutfullah, Sharma, S., Rahman, N., Azmi, S.N.H., Iqbal, B., Amburk, M.I.B.B., Barwani, Z.M.H.A. 2010. "UV Spectrophotometric Determination of Cu(II) in Synthetic Mixture and Water Samples", Journal of the Chinese Chemical Society, 57(4A), 622-631.
- Marahel, F., Ghaedi, M., Montazerzohori, M., Biyareh, M.N., Kokhdan, S.N., Soylak, M. 2011. "Solid-phase extraction and determination of trace amount of some metal ions on Duolite XAD 761 modified with a new Schiff base as chelating agent in some food samples", Food and Chemical Toxicology, 49(1), 208-214.
- Mashhadizadeh, M.H., Pesteh, M., Talakesh, M., Sheikhshoaie, I., Ardakani, M.M., Karimi, M.A. 2008. "Solid phase extraction of copper (II) by sorption on octadecyl silica membrane disk modified with a new Schiff base and determination with atomic absorption spectrometry", Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 63(8), 885-888.
- Modaihsh, A. S., Al-Swailem, M. S., Mahjoub, M. O. 2004. "Heavy metals content of commercial inorganic fertilizers used in the Kingdom of Saudi Arabia", Journal of Agricultural and Marine Sciences, 9(1), 21-25.
- Morales, L., Toral, M.I. 2007. "Simultaneous determination of Au(III) and Cu(II) with 1-phenyl-1,2-propanedione-2-oximethiosemicarbazone (PPDOT) on solid phase". Minerals engineering, 20(8): 802-806.
- Pancras, J.P., Puri, B.K. 2002. "Column preconcentration and FAAS determination of copper, iron, nickel and zinc using 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5diethylaminophenol-tetraphenylborate-naphthalene adsorbent", Analytical and Bioanalytical Chemistry, 374(7-8), 1306-1311.
- Peker, D.S.K., Turkoglu, O., Soylak, M. 2007. "Dysprosium(III) hydroxide coprecipitation system for the separation and preconcentration of heavy metal contents of table salts and natural waters", Journal of Hazardous Materials, 143(1-2), 555-560.
- Omarova, S., Demir, S., Andac, M. 2018. "Development of a New spectrophotometric based flow injection analysis method for the determination of copper (II)", Journal of Taibah University for Science, 12(6), 820-825.

- QuanMin, L., XiaoHong, Z., Kai, J., GuoGuang, L. 2007. "Study of spectrophotometric method for determination of trace copper after the separation and enrichment with solid phase extractant-microcrystalline phenolphthalein", *Chinese Science Bulletin*, 52(1), 65-70.
- Ramesh, A., Mohan, K.R., Seshaiyah, K. 2002. "Preconcentration of trace metals on Amberlite XAD-4 resin coated with dithiocarbamates and determination by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry in saline matrices", *Talanta*, 57(2), 243-252.
- Rao, G.P.C., Veni, S.S., Pratap, K., Rao, Y.K., Seshaiyah, K. 2006. "Solid phase extraction of trace metals in seawater using morpholine dithiocarbamate-loaded amberlite XAD-4 and determined by ICP-AES". *Analytical Letters*, 39(5), 1009-1021.
- Reddy, K.J., Kumar, J.R., Narayana, S.L., Ramachandraiah, C., Thriveni, T., Reddy, A.V. 2007. "N-ethyl-3-carbazolecarboxaldehyde-3-thiosemicarbazone: a new extractive spectrophotometric reagent for the determination of copper(ii) in environmental and pharmaceutical samples", *Environmental Monitoring and Assessment*, 124(1-3): 309-320.
- Rezaei, B., Sadeghi, E., Meghdadi, S. 2009. "Nano-level determination of copper with atomic absorption spectrometry after pre-concentration on N,N-(4-methyl-1,2-phenylene)diquinoline-2-carboxamide-naphthalene". *Journal of Hazardous Materials*, 168(2-3), 787-792.
- Shabani, A.M.H., Dadfarnia, S., Nasirizadeh, N., Shishehbore, M.R. 2007. "Preconcentration of Copper with Dithizone-Naphthalene for Subsequent Determination by Atomic Absorption Spectrometry", *Journal of Analytical Chemistry*, 62(1), 46-50.
- Shamsipur, M., Ghiasvand, A.R., Sharghi, H., Naeimi, H., 2000. "Solid phase extraction of ultra trace copper(II) using octadecyl silica membrane disks modified by a naphthol-derivative Schiff's base", *Analytica Chimica Acta*, 408(1-2), 271-277.
- Tarley, C.R.T., Dos Santos, W,N,L., Dos Santos, C.M., Arruda, M.A.Z., Ferreira, S.L.C. 2004. "Factorial design and doehlert matrix in optimization of flow system for preconcentration of copper on polyurethane foam loaded with 4-(2-pyridylazo)-resorcinol". *Analytical Letters*, 37(7), 1437-1455.
- Topuz, B, Macit, M. 2011. "Solid phase extraction and preconcentration of Cu(II), Pb(II), and Ni(II) in environmental samples on chemically modified Amberlite XAD-4 with a proper Schiff base", *Environmental Monitoring and Assessment*, 173(1-4), 709-722.
- Topuz, B., Adanur, Ş.M, Yalcuk, A. 2017. "A new method for simultaneous determination of trace amounts of Cu (II) and Ni (II) ions by preconcentration and spectrophotometric analysis", *Turkish Journal of Chemistry*, 41(5), 619-629.
- Turkoglu, O., Soylak, M. 2005. "Spectrophotometric Determination of Copper in Natural Waters and Pharmaceutical Samples with Chloro(phenyl) glyoxime", *Journal of the Chinese Chemical Society*, 52(3), 575-579.
- Tuzen, M., Uluozlu, O.D., Usta, C., Soylak, M. 2007. "Biosorption of copper(II), lead(II), iron(III) and cobalt(II) on

- Bacillus sphaericus-loaded Diaion SP-850 resin”. *Analytica Chimica Acta*, 581(2), 241-246.
- Tuzen, M., Saygi, K.O., Soylak, M. 2008. “Solid phase extraction of heavy metal ions in environmental samples on multiwalled carbon nanotubes”, *Journal of Hazardous Materials*, 152(2), 632-639.
- Yamini, Y., Tamaddon, A. 1999. “Solid-phase extraction and spectrophotometric determination of trace amounts of copper in water samples”, *Talanta*, 49(1), 119-124.
- Zendelovska, D., Pavlovska, G., Cundeve, K., Stafilov, T. 2001. “Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of cobalt, copper, lead and nickel traces in aragonite following flotation and extraction separation”, *Talanta*, 54(1), 139-146.
- Zereen, F., Yilmaz, V., Arslan, Z. 2014. “Multielement Solid Phase Preconcentration Using a Chelating Resin of Styrene Divinylbenzene Copolymer and Application for the Analysis of Seawater and Fish Otoliths by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)”, *Analytical Letters*, 47(1), 58-76.