

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**2- [(1- ETİL- 6- METİL- 4- OKSO- 1, 4- DİHİDROKİNOLİN-3-İL) KARBONİL]-
N- FENİLHİDRAZİN KARBOKSAMİD BİLEŞİĞİ İLE DEMİR (III) İÇİN
YENİ BİR SPEKTROFLORİMETRİK METOT**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yeşim TOPALOĞLU

TEMMUZ 2019
TRABZON



**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**2- [(1- ETİL- 6- METİL- 4- OKSO- 1, 4- DİHİDROKİNOLİN-3-İL) KARBONİL]-
N- FENİLHİDRAZİN KARBOKSAMİD BİLEŞİĞİ İLE DEMİR (III) İÇİN
YENİ BİR SPEKTROFLORİMETRİK METOT**

Yeşim TOPALOĞLU

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“YÜKSEK LİSANS (KİMYA)”
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 06/05/2019
Tezin Savunma Tarihi : 09/07/2019**

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Miraç OCAK

Trabzon 2019

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Kimya Anabilim Dalında

Yeşim TOPALOĞLU Tarafından Hazırlanan

**2- [(1- ETİL- 6- METİL- 4- OKSO- 1, 4- DİHİDROKİNOLİN-3-İL) KARBONİL]-
N- FENİLHİDRAZİN KARBOKSAMİD BİLEŞİĞİ İLE DEMİR (III) İÇİN
YENİ BİR SPEKTROFLORİMETRİK METOT**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 14/06/2019 gün ve 1807 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak kabul edilmiştir.**

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Hasan GENÇ

Üye : Prof. Dr. Miraç OCAK

Üye : Prof. Dr. Hakan ALP

Prof. Dr. Asım KADIOĞLU

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum çalışmam boyunca bilimsel yönüyle ve bilgileriyle beni aydınlatan her an desteğini ve teşviklerini gördüğüm, her sohbetinden ve paylaştığı her anısından kendime ders çıkardığım değerli hocam tez danışmanım Prof. Dr. Miraç OCAK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam boyunca benden ilgi ve desteğini eksik etmeyen, yüksek lisans boyunca bilgi birikiminden ve tecrübesinden yararlandığım saygıdeğer hocam Prof. Dr. Ümmühan OCAK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisansım boyunca ve sonrasında sadece çalışma arkadaşı olmayıp her anlamda desteğini yanı başımda hissettiğim bana yoldaş olan güzel arkadaşım Elvan VANLI, dolu bilgi birikimi ve tecrübelerini benden hiçbir zaman esirgemeyen her anlamda destek veren merhametli ve sabırlı can arkadaşım Osman Can ÇAĞILCI ve burada bana aile olan VANLI ve ÇAĞILCI ailesine sonsuz minnet ve teşekkür ederim.

Yüksek lisansım boyunca yardımlarını ve arkadaşlıklarını esirgemeyen Nurhayat ÖZBEK ve Ece Çilten GÜN ve çalışma arkadaşım Abidin GÜMRÜKÇÜOĞLU'na, sonsuz teşekkür ederim.

Tüm eğitim hayatım boyunca sevgilerini, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, her karşılaştığım zorlukla mücadele eden, her an ve her zaman arkamda olan babam, annem, anneannem ve kardeşime sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK, Proje no:117Z552) tarafından 1002 programı kapsamında desteklenmiştir. TÜBİTAK'a teşekkür ederiz.

Yeşim TOPALOĞLU
Trabzon, 2019

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “2-[(1-Etil-6-metil-4-okso-1,4-dihidrokinolin-3-il)karbonil]-N-fenilhidrazin Karboksamid Bileşiğı Kullanılarak Demir(III) Tayini için Yeni Bir Spektroflorimetrik Metot” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Miraç OCAK’ın sorumluluğunda tamamladığımı, verileri kendim topladığımı, analizleri ilgili laboratuarlarda yaptığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 09/07/2019

Yeşim TOPALOĞLU

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VIVIII
SUMMARY	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
TABLolar DİZİNİ.....	XXI
SEMBOLLER DİZİNİ	XXII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş ve Çalışmanın Amacı.....	1
1.2. Karboksamid Bileşikler	2
1.2.1. Karboksamid Sentezi	2
1.3. Demir	3
1.3.1. Kullanım Alanları	4
1.3.2. Demir ve Yaşam	4
1.3.4. Demir Tayin Metotları	5
1.4. Işın Absorpsiyonu ve Lambert-Beer Kanunu	6
1.5. Spektroskopi	7
1.5.1. Moleküler Lüminesans Spektroskopisi.....	7
1.5.2. Floresans Spektroskopisi	8
1.5.3. Floresansın Teorisi.....	8
1.5.4. Floresans ve Elektronik Geçişler	10
1.5.5. Floresans Ömrü ve Kuantum Verimi.....	11
1.5.6. Floresansı Etkileyen Faktörler	11
1.5.7. Floresans ve Molekül Yapısı	112
1.5.7.1. Yapısal Rijitlik.....	112
1.5.7.2. Çözücü Etkisi.....	112
1.5.7.3. Sıcaklık Etkisi.....	112
1.5.7.4. pH Etkisi	13
1.5.7.5. Çözünmüş Oksijen Etkisi	13
1.5.7.6. Derişim Etkisi	13

1.5.8.	Floresans Ölçme Cihazı.....	13
1.5.9.	Floresans Cihazının Kısımları	15
1.5.9.1.	Işın Kaynağı.....	15
1.5.9.2.	Monokromatörler	15
1.5.9.3.	Dedektörler	15
1.5.9.4.	Hücreler ve Bölmeleri.....	16
1.5.10.	Floresansa Dayalı Analitik Yöntemler	16
1.5.11.	Floresansın Uygulama Alanları	16
1.6.	Eser Element Analizlerinin Önemi	17
1.7.	Kompleks Stokiyometrisi	17
1.8.	Metot Validasyonu.....	20
1.8.1.	Doğruluk	21
1.8.2.	Kesinlik ve Tekrarlanabilirlik.....	21
1.8.3.	Seçimlilik ve Duyarlılık.....	22
1.8.4.	Gözlenebilme Sınırı (GS, LOD).....	22
1.8.5.	Tayin Sınırı (TS, LOQ).....	22
1.8.6.	Çalışma Aralığı.....	222
1.9.	Literatür Özeti.....	23
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	25
2.1.	Kullanılan Cihazlar.....	25
2.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	25
2.3.	Kullanılan Ligand	26
2.4.	Spektroflorimetrik Çalışmalar	26
2.4.1.	Ligand Çözücüsünün Belirlenmesi.....	26
2.4.2.	Uyarıcı Dalga Boyunun Belirlenmesi.....	26
2.4.3.	Ligand Konsantrasyonunun Belirlenmesi.....	27
2.4.4.	Ligandların Floresans Spektrumuna Katyonların Etkisinin Belirlenmesi	27
2.4.5.	Kasyon Çözeltilerin Hazırlanması	27
2.4.6.	Standart Referans Materyalin Mikrodalga Çözünürleştirme Sistemi ile Çözünürleştirilmesi.....	28
2.5.	Spektroflorimetrik Titrasyonlar	28
2.6.	Kompleks Stokiyometrisinin Belirlenmesi.....	28
2.7.	Kompleks Kararlılık Sabitlerinin Belirlenmesi	29
3.	BULGULAR.....	30
3.1.	Spektrofotometrik Ölçümler.....	30

3.1.1.	QFO'nun Floresans Spektrumuna Katyonların Etkisi.....	30
3.1.2.	QFO'nun Katyonlarla Etkileşiminin Seçimliliği	30
3.1.3.	QFO ile Spektroflorimetrik Titrasyonlar	31
4.	TARTIŞMA.....	34
4.1.	Ligandın İyonsensör Özelliklerinin İncelenmesi.....	34
4.1.2.	QFO ile Fe ³⁺ Tayini İçin Metot Optimizasyonu.....	34
4.1.2.1.	Ligand Çözücüsü	34
4.1.2.2.	Uyarıcı Dalga Boyu	34
4.1.2.3.	QFO'nun Konsantrasyonu	34
4.1.2.4.	Ölçüm Dalga Boyu	35
4.1.2.5.	Sabit Fe ³⁺ Konsantrasyonu	35
4.1.2.6.	QFO ile Musluk Suyunda Fe ³⁺ Tayini için Önerilen Metot	35
4.1.2.7.	QFO ile Toprak-Kum Numunesinde Fe ³⁺ Tayini İçin Önerilen Metot	37
4.1.3.	QFO ile Fe ³⁺ Tayini İçin Metot Validasyonu	38
4.1.3.1.	Doğrusal Aralığın Belirlenmesi.....	38
4.1.3.2.	LOD ve LOQ Değerlerinin Belirlenmesi	38
4.1.3.3.	Doğruluğun Belirlenmesi.....	38
4.1.3.4.	Kesinliğin Belirlenmesi	39
5.	SONUÇLAR.....	40
6.	KAYNAKLAR	41
ÖZGEÇMİŞ		

Yüksek Lisans

ÖZET

2- [(1- ETİL- 6- METİL- 4- OKSO- 1, 4- DİHİDROKİNOLİN-3-İL) KARBONİL]- *N*-
FENİLHİDRAZİN KARBOKSAMİD BİLEŞİĞİ İLE DEMİR (III) İÇİN YENİ BİR
SPEKTROFLORİMETRİK METOT

Yeşim TOPALOĞLU

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Miraç OCAK
2019, 45 Sayfa

Bu çalışmada, karboksamid bileşiği 2-[(1-Etil-6-metil-4-okso-1,4-dihidrokinolin-3-il) karbonil]-*N*-fenilhidrazin, Fe³⁺ iyonunun spektrofiorimetrik tayininde seçimli ligand olarak kullanılmıştır. Ligandın 320 nm' de uyarıldığında 360 nm' de maksimum emisyon verdiği belirlenmiştir. Ligandın metanol:su (1:1) ortamında çeşitli katyonlarla etkileşimi spektrofiorimetrik metotla incelenmiştir. Yapılan spektrofiorimetrik titrasyonlarla ligandın floresans şiddetinde artan Fe³⁺ iyonu konsantrasyonu ile 0,1- 0,7 mg/L aralığında düzenli azalma gösterdiği tespit edilmiştir. Bu gözleme dayanarak önerilen ligand Fe³⁺ iyonunun tayininde kullanılmıştır. Yöntemin gözlenebilme sınırı 0,03 mg/L ve tayin sınırı 0,10 mg/L olarak hesaplanmıştır. Metodun doğruluğu musluk suyu ve toprak-kum sertifikalı referans materyalinin (CRM-SA-C Sandy Soil C) analizi ile belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Karboksamid, metal, demir (III), spektrofiorimetrik metot.

Master Thesis

SUMMARY

A SPECTROFLUORIMETRIC METHOD BASED ON 2-[(1-ETHYL-6-METHYL-4-OXO-1,4-DIHYDROQUINOLINE-3-YL)CARBONYL]-N-PHENYLHYDRAZINE FROM CARBOXAMIDE COMPOUND TO DETERMINE IRON (III)

Yeşim TOPALOĞLU

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Graduate Program
Supervisor: Prof. Dr. Miraç OCAK
2019, 45 Pages

A simple spectrofluorimetric method was developed using a carboxamide compound 2-[(1-Ethyl-6-methyl-4-oxo-1,4-dihydroquinoline-3-yl)carbonyl]-N-phenylhydrazine determine iron (III) ion. The method was validated by analyzing company's water and certified reference material (CRM-SA-C Sandy Soil C). Nitric acid and hydrogen fluoride and only nitric acid were used for digestion of the certified reference material, respectively, in a closed microwave system. Measurements were carried out using a modified standard addition method. Detection and quantification limits were 0,05 and 0,1 mg/L. The method is simple, time-saving, cost-effective and suitable for determination of iron content of soil and water.

Key Words: Iron determination; Spectrofluorimetric analysis; Soil; Carboxamide.

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.	Karboksamid oluşum reaksiyonu 3
Şekil 2.	Çalışmalarda kullanılan ligandın sentezi..... 3
Şekil 3.	Lambert-Beer Kanunu 6
Şekil 4.	Elektronik geçişlerin gösterimi 8
Şekil 5.	Jablonski diyagramı..... 9
Şekil 6.	Floresans cihazı blog diyagramı..... 14
Şekil 7.	Mol oranlar yöntemi grafiği 18
Şekil 8.	Job Yöntemi ile Kompleks stokiyometrisinin bulunması 20
Şekil 9.	Keskinlik ve tekrarlanabilirlik..... 21
Şekil 10.	Kullanılan ligand 26
Şekil 11.	QFO ’ nun $1,3 \times 10^{-5}$ M konsantrasyonu için floresans spektrumu..... 27
Şekil 12.	QFO ’ nun floresans spektrumuna katyonların etkisi 30
Şekil 13.	QFO ’nun katyonlarla etkileşiminin seçimliliği..... 31
Şekil 14.	QFO ile Fe^{3+} titrasyonu 32
Şekil 15.	Molar oranlar grafiği 32
Şekil 16.	Kararlılık sabitinin belirlenmesi 33
Şekil 17.	QFO ile Fe^{3+} konsantrasyonuna bağlı olarak Beer Kanunu’ndan sapma 35
Şekil 18.	Musluk suyu numunesinde Fe^{3+} tayini için modifiye standart ekleme metodu 37
Şekil 19.	Fe^{3+} tayini için modifiye standart ekleme metodu 37

TABLÖLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Job yöntemi ile hazırlanan tüplerin içerikleri.....	190
Tablo 2. QFO ile Fe ³⁺ tayini için analitik performans kriterleri	39



SEMBOLLER DİZİNİ

- F** : Floresans Şiddeti
BSS : Bağlı Standart Sapma
F₀ : Ligandın Floresans Şiddeti
mg : Miligram
K : Kompleks Kararlılık Sabiti
nm : Nanometre
M : Molar
pH : H⁺ İyonu Aktivitesinin Eksi Logaritması
R² : Korelasyon Katsayısı

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş ve Çalışmanın Amacı

Analitik kimyada yapılan önemli çalışma ve analizlerden biri, çevreden alınan numunelerdeki elementlerin ve bu elementlerin derişimlerinin tayin edilmesini amaçlayan kolay ve güvenilir metotlar geliştirmektir [1].

Floresans spektroskopisi çevre ve klinik kimyada, ilaç ve genetik analizde, biyomoleküler çalışmalarda ve diğer birçok alanda kullanılan yöntemdir. Florimetrik analiz yöntemleri, floresans cihazına dayalı teknikler tepkime oluşum ve reaksiyonlarına duyarlı ve etkili olduğu gibi sonuçlarında doğru, hassas, hızlı ve güvenilir olmasını sağlayan optik yöntemlerdir.

Floresans spektroskopisine dayalı ölçümler, seçimli ve duyarlı olmaları sebebiyle oldukça güncel metotlardır.

Floresant analitler ile direkt olarak spektroflorimetrik analiz yapmak mümkündür. Bu analitler aromatik hidrokarbonlar, proteinler, bazı ilaçlar olabilir. Ancak çoğu iyon ve molekül floresant özellikte değildir. Böyle durumlarda temel indirekt (dolaylı) yöntemler kullanılır. Bu yöntemler: 1) *Türevlendirme*; analiti floresant yapan bir bileşik ile reaksiyonu, floresans tayini ile kombine edilen sıvı kromatografisinde kullanılır. 2) *Floresant kompleks oluşumu*; iyon ve molekülü tanımak için kullanılan yöntemlerin temelidir. 3) *Floresans sönmü (quenching)*; analitin floresant özellikteki bir bileşik ile çarpışması sonucu meydana gelir [2].

Ağır metaller çevre kirliliğine sebep olan temel kaynaklardan biridir. Bu metallerin canlı hücrelerde ve çevrede birikmeleri asıl tehlikeyi oluşturur. Endüstriyel atıklar oldukça fazla ağır metal içerir. Bu atıkların toprakta birikmeleri ekosistemi kötü yönde etkiler. İnsanların yaptığı aktivitelerde ağır metal kirliliğini artırmaya yöneliktir [3]. Civanın toksik olması iyi bilinir ancak bileşikleri endüstriyel uygulamalarda oldukça fazla kullanılır. Sürekli olarak buna maruz kalan insan vücudunun fizyolojik ve nörolojik sistemleri etkilenir. Diğer ağır metallerden demir ve kobalt daha az toksiktir fakat belli bir dozu vardır. Bu dozun üstündeki miktarlar ciddi sağlık problemlerine sebep olur. Kurşun ve kadmiyumun çok az miktarı bile oldukça zehirlidir [4].

Bu tez çalışmasının amacı demir tayini için avantajlı, hızlı yeni bir yöntem geliştirmektir. Bu amaca yönelik literatürde analiz süresinin uzamasına sebep olan çeşitli ayırma veya ön deriştirme basamakları olan metotlar vardır. Bu çalışmada ligant demir iyonları ile seçimli olarak etkileştiği için böyle analiz süresini uzatan basamaklara gerek yoktur. Bu şekilde bir metot analiz süresini kısaltacaktır.

Yapılan ön çalışmalarda maddenin incelenen bir seri geçiş metali katyonundan sadece Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonları ile etkileşiminin olduğu gözlenmiştir. Bu etkileşmeye dayanarak maddenin çeşitli numunelerdeki toplam demirin spektrofotometrik tayinine yönelik bir yöntem geliştirilmiştir.

1.2. Karboksamid Bileşikler

Amidler yaşamsal faaliyetlerin devamlılığını sağlayan organizmaların temel bileşiklerinden biridir. Geçiş metalleri ile güçlü bağlar oluştururlar [5]. Son yıllarda bu bağların oluşturulmasına yönelik çalışmalar hızla artış göstermektedir. Çünkü bu reaksiyonlar bazı biyolojik aktiviteler içinde oldukça önemlidir [6]. Biyolojik aktivitelere ek olarak endüstriyel, farmakolojik anlamda da büyük öneme sahiptirler. Biyokimyasal açıdanda, bu metal ve amid grupları etkileşimleri çok amaçlı olarak kullanılmaktadır [7].

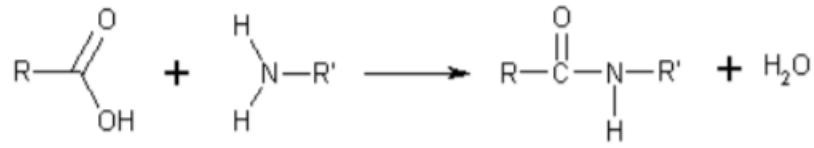
Çeşitli kompleksler oluşturan karboksamidler ve metallerin, birbirleriyle olan etkileşimleri bazı alanlarda önemli ölçüde dikkate alınarak yapıları potansiyometrik, spektroskopik ölçümler gibi analiz yöntemleri ile aydınlatılmıştır [8].

Özellikle heterosiklik azot atomu bulunduran karboksamid türleri antikanser etki gösterdiklerinden hastalık tedavisinde kullanılır [9].

1.2.1. Karboksamid Sentezi

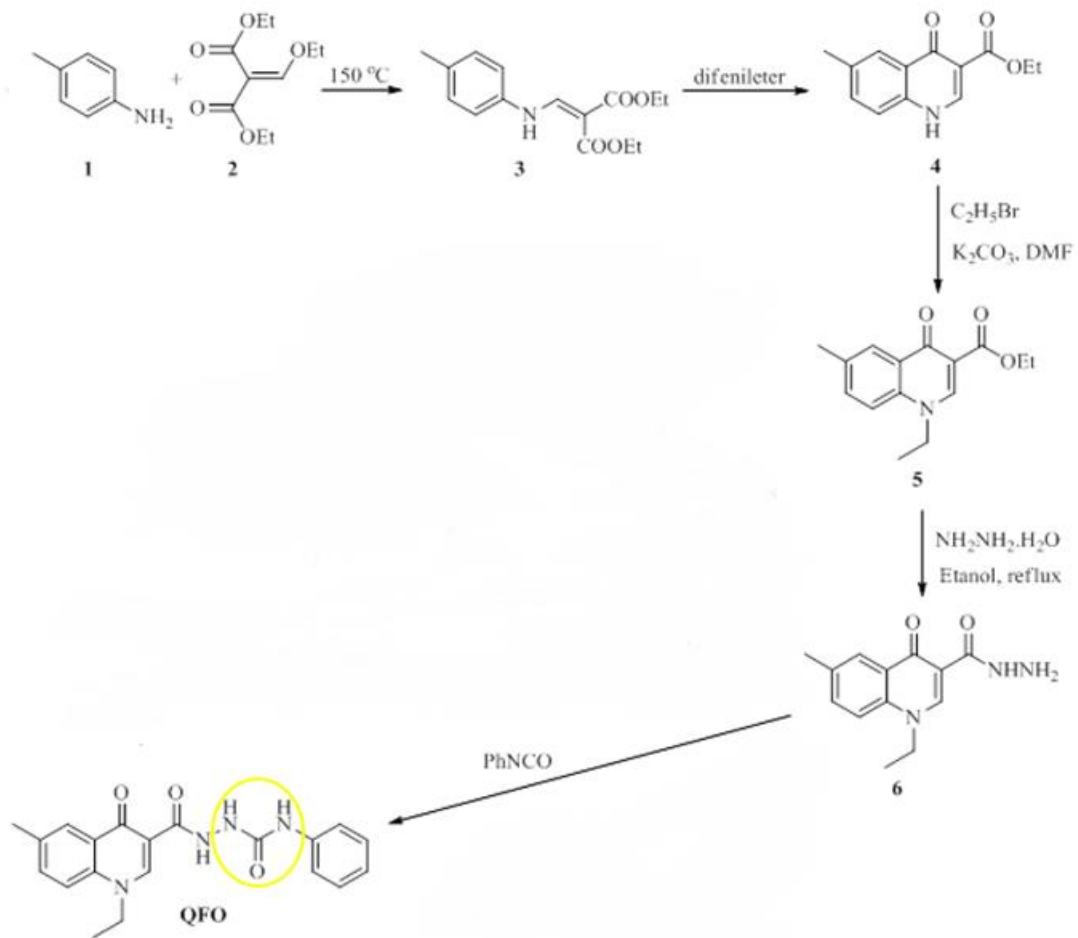
Amid bir amin türevidir ve genel olarak $R_1(CO)NR_2R_3$ formülü ile gösterilir. Aynı zamanda amidler bir karboksilik asit türevi olarak da karşımıza çıkabilir [10].

Bir başka anlamıyla amid, amid anyonudur ve $R-NH-CO-R$ formülü ile ifade edilir. Güçlü baz özelliği gösterir. Aşağıda Şekil 1'de karboksamidin oluşum reaksiyonu verilmiştir:



Şekil 1. Karboksamid oluşum reaksiyonu

Şekil 1'deki oluşum reaksiyonuna göre sentezlenen bazı karboksamidler Şekil 2'de örnek olarak verilmiştir.



Şekil 2. Çalışmalarda kullanılan ligandın sentezi

1.3. Demir

Kimyasal bir element olan demirin atom numarası 26 ve sembolü Fe' dir. Dünya üzerinde en yaygın dördüncü element ve yer kabuğunda en çok bulunan metaldir. Aynı zamanda yerkürenin merkezindeki çekirdeğin bir demir kristali olduğu tahmin edilmektedir.

Yerkürenin merkezindeki bu yüksek yoğunluktaki demir kütesinin yerkürenin manyetik alanına etki ettiği düşünülmektedir [11].

Doğada nadiren elementel halde bulunan demir, demir metali cevherlerinden elde edilir [12]. Yerkabuğunda bulunan demir cevherleri hemanit, limonit, siderit, manyetit ve pirittir. Hematit, Fe_2O_3 formunda demir mineralidir. Pigment olarak ve çelik üretiminde kullanılan temel mineraldir. Limonit, $Fe_3O_4.nH_2O$ formunda olup demirin az oranda üretiminin mümkün olduğu cevherdir. Dünya demir üretiminde oldukça önemli bir yüzde oluşturur. Aynı şekilde demir üretiminin az olduğu diğer cevher siderittir. Siderit, $FeCO_3$ formundadır ve limonit ile birlikte bulunur. Yaklaşık olarak %43 demir içerir. Manyetit, ferro-ferrik oksit olarak bilinir ve Fe_3O_4 formülüyle gösterilir. Saf halde iken %72 demir içerir. Pirit, FeS_2 formunda olan bir sülfür meralidir. Elektriği iyi iletir ve ısıtıldığı zaman zayıf bir elektrik akımı üretir. Yaygın olarak bulunan bu sülfür minerali, sülfürik asit üretiminde kullanılır [13].

1.3.1. Kullanım Alanları

Demir modern endüstrinin temel hammaddesi olup, toplumun gelişmişliğini gösterir. Metaller içinde yaygın olarak kullanılan demir, dünya genelinde üretilen metallerin ağırlık olarak %95' ini oluşturur. Demir ve demir bileşikleri endüstride yaygın olarak kullanılmasına ek olarak düşük fiyatlı ve yüksek dayanıklılığa sahiptir. Demirin diğer kullanım formları olduğu gibi çelik en çok bilinen ve yaygın olarak kullanılan demir alaşımıdır. Yapı materyallerinde, taşıtların gövde yapımında, elektronik aletlerin depolama ünitelerinde; su arıtmada pelteleştirici, plastik ve boyalarda pigment olarak kullanılır [14].

1.3.2. Demir ve Yaşam

Biyolojik sistemlerde önemli bir role sahip olan demir, insan vücudu için gerekli bir elementtir. Bazı minerallerin emilimi, kan hücrelerinin ve çeşitli enzimlerin üretimi için de gereklidir. Hemoglobin, miyoglobin, sitokrom gibi çoğu proteinin üretiminde ve kanda oksijenin taşınmasında önemli rol oynar. Bakır ve kalsiyum etkinliğini artırarak protein metabolizmasındaki enzimlere yardımcı olur. Demir eksikliği bağışıklık sisteminin

zayıflamasına neden olur. Hücrelere oksijen iletimi azalır ve yorgunluk artar. Demir eksikliğinin bebeklerde yaygın olarak gözlemlenmesi zihinsel gelişimi geciktirir.

Klorofil gibi önemli bileşiklerin yapı taşı olan demirin bitkilerde eksikliği fizyolojik bir bozukluk olan kloroza neden olur. Kloroz olan ağaçta sarılık nedeniyle yaprak dökümü başlar, asimilasyon alanı azaldığı için fizyolojik dengesi bozulur, gelişimi yavaşlayıp meyve verimi düşerek kurumanın olduğu görülür. Bu oldukça önemli bir problemdir.

Yetişkin bir bireyin vücudunda demir, hemoglobin şeklinde 4 g kadar bulunur. Gün içerisinde sistemsel durumlarda bir miktar demir kaybedilir. Bu kaybın dengelenmesi için demir alınması gerekir.

Aşırı yüksek dozda alınan demir zehirleyicidir. Böyle bir durumda vücuttaki bazı etken maddelerle tepkimeye girerek serbest radikallerin oluşmasına sebep olur. Bu serbest radikallerin zehirli etkileri sonucu depresyon, solunum yetersizliği, kasılma, baygınlık ve kalp krizi gibi önemli ve ciddi sağlık sorunlarına neden olabilir. Bu yüzden günlük alınması gereken demir miktarı aşılmamalıdır [15, 16, 17, 18].

1.3.3. Demir Tayin Metotları

Demir çevresel, biyolojik ve endüstriyel alanlarda önemli roller üstlenir. Bu nedenle nicel olarak tayin edilebilmesi gerekir.

Demiri tayin etmek için kullanılan yaygın metotlar alev ve grafit fırın atomik absorpsiyon spektroskopisidir. Maliyet ve sürekli analizlerde kullanılan cihazlar açısından avantajlı değildir [19]. Voltametrik yöntemlerde matriks girişimi meydana gelir, ICP ve ICP-AES/MS metotları ve ekstraksiyon metotları zaman alıcı ve karmaşık metotlardır [20, 21, 22]. Spektrofotometri ve spektroflorimetri en basit, hızlı, güvenilir ve maliyetinin uygun olması açısından dezavantajları fazla olan anlatılan metotların tersine en avantajlı metotlardandır [23].

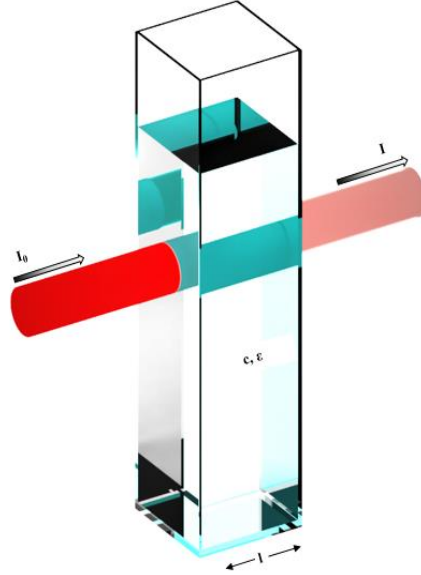
Başarılı bir tekniğin tayin limiti düşük ve seçiciliği yüksek olmalıdır. Küçük miktardaki derişim farklılıklarına cevap verebilmelidir [24]. Spektroflorimetrisinin bu özelliklere uygun olarak hassasiyeti ve seçiciliği yüksektir. Dolayısıyla floresansa dayalı yöntemler katyonların tayini için oldukça başarılıdır. Hassasiyeti, seçici olması, düşük maliyet, basit ve anlaşılabilirliği, hızlı bir teknik olması, numuneye zarar vermemesi floresans spektroskopisinin genel özellikleri arasındadır [25, 26].

1.4. Işın Absorpsiyonu ve Lambert-Beer Kanunu

Farklı dalga boylarındaki bir ışın demeti, şeffaf olan bir ortamdan geçirildiğinde aralarından bazı dalga boyları kaybolur. Buna absorpsiyon denir [27].

Dalga boyunun numune tarafından ne kadar absorplandığı Lambert-Beer Kanunu ile ifade edilir.

Lambert-Beer Kanunu'na göre bir numune çözeltisinden geçirilen ışık miktarı, ışığın çözelti içerisinde katettiği yol ve çözeltinin konsantrasyonu ile logaritmik olarak ters orantılı, çözelti tarafından absorplanan ışık miktarı ile doğru orantılıdır.



Şekil 3. Lambert-Beer Kanunu

Lambert-Beer Kanunu olarak adlandırılan eşitlik aşağıda verilmiştir:

$$\text{Log}(I_0/I) = \epsilon.C.l \quad (1)$$

Bu denklemdeki C; çözeltinin molar konsantrasyonu (mol/L), ϵ ; çözeltinin molar absorptivite katsayısı ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) ve l; ışığın çözelti içinde kat ettiği yol (cm) olarak ifade edilir. Bu denklemde ifade edilen birimlerin çarpılması ile de absorbansa ulaşılır.

Eşitlik 1'e göre yol uzunluğu (l) ve çözelti konsantrasyonu (C) artarsa, çözelti içinden geçen ışın şiddeti (I) azalacaktır.

1.5. Spektroskopi

Spektroskopi, bir enerji seviyesinden diğerine geçiş sırasında atom, molekül ya da iyonların absorpladığı ya da yaydığı elektromanyetik ışımının ölçülmesi olarak tanımlanır [28].

İnfrared ışınlar görünür ışık ve ısı olarak algıladığımız elektromanyetik ışıma türüdür. Bu ışımının iki özelliği vardır. Bunlar dalga ve tanecik özellikleridir. Elektromanyetik ışıma, dalga özelliğine sahip olması ile interferens (girişim) ve difraksiyon (kırınım), tanecik özelliği ile de fotoelektrik olay, ışımının madde tarafından absorplanması (soğurulma) ve yayılması olayları açıklanır [29].

Spektroskopik analizlerde numune üzerine uyarıcı tanecik gönderilerek, taneciğe karşı olan davranışı ölçülür [30].

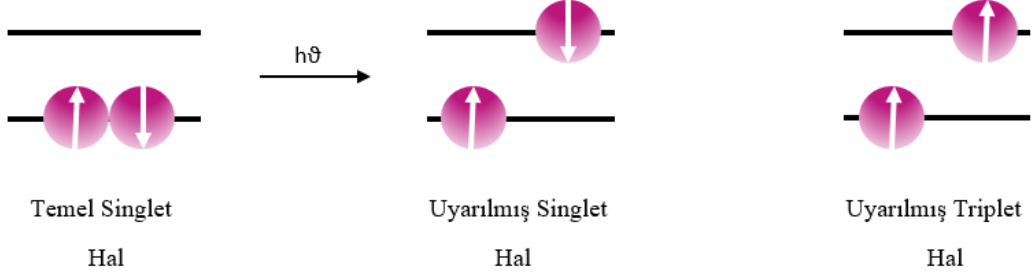
1.5.1. Moleküler Lüminesans Spektroskopisi

Bir atom veya molekül uyarılmış enerji düzeyinden temel enerji düzeyine dönerken sahip olduğu fazla enerjiyi foton olarak yayar. Enerjiyi ışıma enerjisi olarak geri vermesine emisyon ya da lüminesans denir [27].

Moleküler floresans, moleküler fosforesans ve kemilüminesans özelliklerinin her birine lüminesans denir. Floresansta maddenin çözeltisinin üzerine uzun dalga boylu ışın gönderildiği anda floresans özelliği başlar ve ışın kesildiği anda özellik kaybolur. Fosforesans özelliğinde ise maddenin çözeltisinin üzerine uygun olan bir dalga boyunda ışın gönderildiği anda fosforesans özelliği başlar ve ışın kesildikten sonra bir süre daha devam eder. Maddenin bu özelliklerle uyarılıp eski haline dönmesi sırasında davranışları incelenir. Bunun sonucunda madde ile ilgili nitel (kalitatif) ve nicel (kantitatif) bilgilere ulaşılabilir. Madde çözeltisinin üzerine gönderilen ışınlar ise, ultraviyole, görünür bölge ve infrared ışınlarıdır [31].

Bir molekül tarafından ultraviyole ya da görünür bölge ışınlarının soğurulmasıyla, düşük enerjili orbitaldeki elektron daha yüksek enerjili boş bir orbitale geçerek uyarılmış

olur [32]. Kararsız olduğu uyarılmış halden, temel hale dönmek ister. Molekül temel hale dönerken, ışımasız geçiş yapıp aldığı enerjiyi çevreye ısı olarak verir ya da ışımalı geçiş yapar. Işımalı geçişler ise floresans ve fosforesans olarak bilinir [31].



Şekil 4. Elektronik geçişlerin gösterimi

Floresans, singlet uyarılmış halden temel hale olan elektronik geçişleri, fosforesans ise triplet uyarılmış halden singlet temel hale olan geçişleri temsil eder (Şekil 4).

Spinler uyarılmış singlet halde iken zıt yönlü, uyarılmış triplet halde iken paralel yönlüdür [32].

1.5.2. Floresans Spektroskopisi

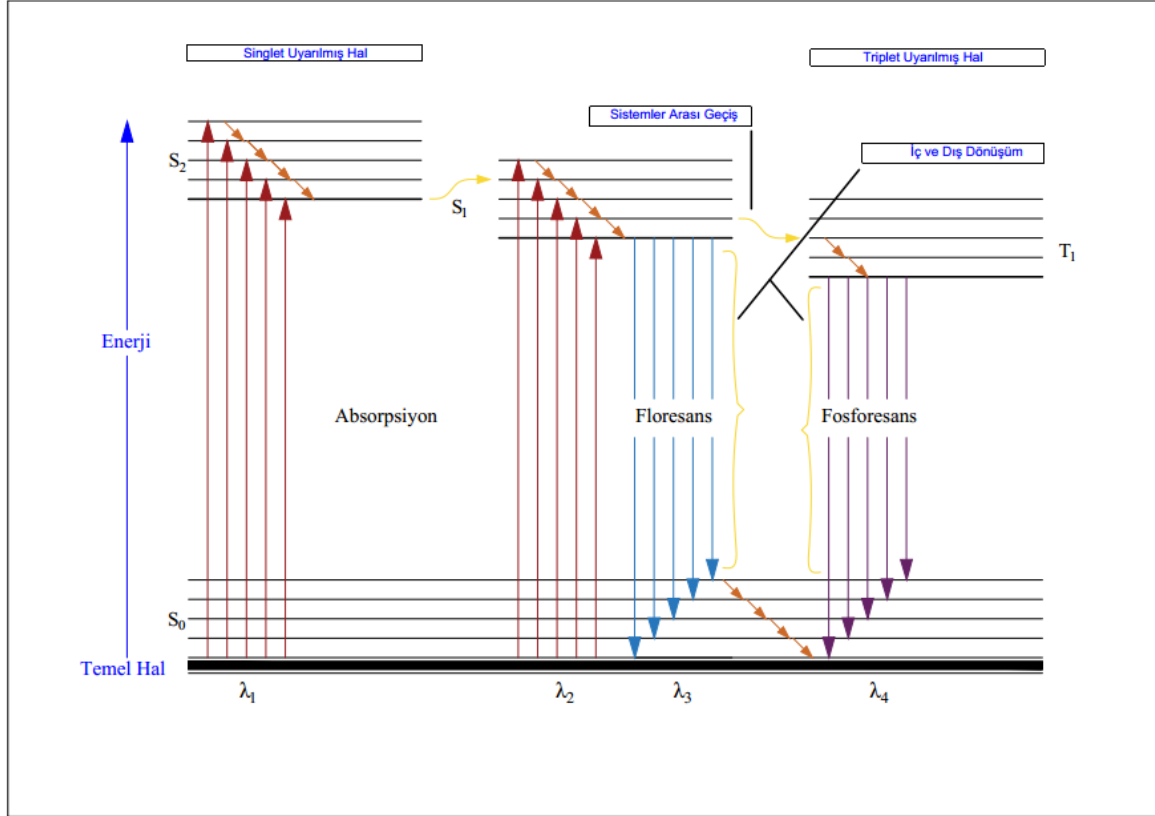
En eski analitik yöntemlerden biri olan lüminesansın geçmişi İspanyol fizikçi ve Botanikçi Nicolas Baustista Monardes'in 1565' teki gözlemine dayanır.

Monardes, idrar söktürücü özelliği olup kullanılan Lignum nephriticium'un ışık emisyonunu rapor etmiştir. Monardes'ten sonra Brewster'da klorofilin ışık emisyonunu gözlemlemiş ancak bu gözlem 1852 yılında Sir G.G Stokes tarafından rapor edilmiştir. Aynı zamanda Stokes floresansın genel mekanizmasını da açıklamıştır [33].

1.5.3. Floresansın Teorisi

Lüminesansın yaygın proseslerinden olan floresans olayında molekül, üzerine gönderilen kısa dalga boylu ışını 10^{-14} saniye kadar absorplar ve bir üst enerji düzeyine çıkar. Bazı mekanizmalarla uyarılmış halden temel hale dönerken ışın yayar [27].

Floresans ve fosforesans olaylarını ve bu olaylarla rekabet eden sönüm şekillerini incelemek gerekir [31].



Şekil 5. Jablonski diyagramı

Molekülün uyarılıp temel hale dönmesi mekanizmalar ile basite indirgenip bu diyagramda verilmiştir.

Başlıca elektronik enerji düzeyleri temel (S₀) ve uyarılmış (S₁, S₂,..., S_n) singlet ve uyarılmış triplet (T₁, T₂) enerji düzeyleridir.

Molekülün uyarılması, S₀ temel singlet enerji düzeyinden S₁ uyarılmış singlet enerji düzeyine λ₁; yine S₀'dan S₂ uyarılmış singlet enerji düzeyine λ₂ (daha kısa) dalga boyundaki ışınların soğurulmasıyla gerçekleşir.

Temel singlet enerji düzeyinden (S₀), uyarılmış triplet enerji düzeyine (T₁) uyarılma gözlenmez [34].

Molekül uyarıldığında fazladan enerji yüklenir. Bu enerji, titreşim ve elektronik olmak üzere iki şekilde geri verilebilir. Molekül uyarılmış singlet enerji seviyesine uyarıldığında, ilk aşamada enerjisinin bir kısmını titreşim enerjisi olarak geri verir (IC) ve ilk uyarılmış singlet

enerji seviyesinin (S_1) elektronik enerji seviyesine gelir. Bu seviyeden temel singlet enerji düzeyine (S_0) geçmek için üç yol izleyebilir:

1. Temel singlet enerji düzeyine floresans ışın yayarak inebilir (F).
2. Titreşim yaparak inebilir, bu durum iç geçiş (IC) olarak açıklanır.
3. Sistemler arası geçiş (ISC) olarak adlandırılan sönmüş şekliyle spin değişikliği yaparak inebilir.

Moleküllerin çoğu temel hale titreşim yaparak inerler [34].

Titreşimsel durulma, iç geçiş, dış geçiş ve sistemler arası çapraz geçişler Şekil 5' te gösterilen Jablonski diyagramından da inceleyebilir.

- 1) Titreşim Relaksasyonu (Temel Hale Yönelme): Floresans olayını ortadan kaldırmaya çalışan olaylardan birisidir. Molekül elektronik uyarılma sırasında titreşim düzeylerinden birine uyarılabilir. Moleküldeki uyarılmış türler birbirleriyle ve diğer çözücü molekülleriyle çarpışabilir ve bu esnada titreşim enerjisi kaybedebilir. Titreşim enerjisini kaybettiğinde uyarılmış halin elektronik enerji seviyesine iner. Tekrar titreşim seviyesine dönebileceğinden molekülün spektrumunda birbirine çok yakın pikler oluşur. Bu sebeple titreşim relaksasyonu ile temel halin en düşük enerjili elektronik enerji seviyesine iner.
- 2) İç Geçiş: Molekül içi bir olay olan iç geçiş, molekülün ışımaya yapmaksızın daha düşük enerjili elektronik enerji seviyesine inmesini ifade eder. Enerji düzeyleri üst üste çakışacak kadar yakınsa Şekil 5'te görüldüğü gibi S_2 enerji seviyesinden S_1 'e iç dönüşüm gerçekleşir.
- 3) Dış Geçiş: Uyarılmış olan molekülün çözücüsüyle veya diğer çözünenlerle etkileşimi olaylarına denir.
- 4) Sistemler Arası Çapraz Geçişler: Uyarılmış molekül önce spin değişikliği yaparak uyarılmış triplet (T_1) enerji düzeyine geçer. Bu durum sistemler arası geçiş olarak ifade edilir. Sonra fosforesans ışınması yaparak temel singlet elektronik enerji düzeyine (S_0) iner [35].

1.5.4. Floresans ve Elektronik Geçişler

Dalga boyları 250 nm'den daha büyük dalga boylu ışınlarda uyarılan molekülde dissosiyasyon ve parçalanma meydana gelir. Bunlar enerjileri çok yüksek olan $\sigma \rightarrow \sigma^*$

geçişleridir. Enerjilerinin yüksek olması sebebiyle moleküller 250 nm'nin üstündeki ışınlarla uyarılırlar.

Moleküllerde floresans ışınlarından kaynaklanan, $\pi^* \rightarrow \pi$ ve $\pi^* \rightarrow n$ geçişleri de gözlenir. Ancak floresans ışınması daha çok $\pi^* \rightarrow \pi$ geçişlerinde görülür. Floresans ışınmaları bu geçişlerde oldukça şiddetlidir [28, 30].

1.5.5. Floresans Ömrü ve Kuantum Verimi

Floresans ışınmalarının gerçekleştiği $\pi^* \rightarrow \pi$ geçişlerinde kuantum verimleri oldukça yüksektir. Bu durumun başlıca iki nedeni vardır:

1. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi, $n \rightarrow \pi^*$ geçişinin 100-1000 katı kadardır. Buna bağlı olarak $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinin ömrü 10^{-7} - 10^{-9} saniye iken $\pi^* \rightarrow n$ elektronik geçişinin ömrü 10^{-5} - 10^{-7} saniyedir.
2. Sistemler arası geçiş $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde oldukça zayıftır. Yani $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde singlet- triplet geçişler tercih edilmez.

Kuantum verimi (Φ), floresans ışınması yapan moleküllerin toplam uyarılmış moleküllere oranıyla ifade edilir [34, 36].

1.5.6. Floresansı Etkileyen Faktörler

Floresansı etkileyen başlıca faktörler molekülün yapısı, yapısal rijitlik (katılık), pH etkisi, çözücü etkisi, sıcaklık etkisi, çözünmüş oksijen etkisi, konsantrasyon etkisi olarak sıralanır.

1.5.7. Floresans ve Molekül Yapısı

Aromatik fonksiyonel grup içeren bileşiklerde düşük enerjili $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri görülür. Bu sayede etkili floresans ışıması gerçekleşir. Konjuge çifte bağ içeren fonksiyonel gruplarda da floresans özellik gözlemlenir. Furan, piridin, pirol ve tiyofan gibi, $n \rightarrow \pi^*$ en düşük enerjili geçişin gerçekleştiği, heterosiklik gruplarda floresans gözlemlenmez. Eğer bu gruplardan birine fenil halkası bağlanırsa $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi olacağından floresans ışıması gerçekleşebilir ve bu durum gözlemlenebilir.

1.5.7.1. Yapısal Rijitlik

Moleküllerin esnek olması çarpışma olasılıklarını artıracaktır, bu durum da floresans özelliklerini düşürecektir. Esnekliği olmayan sert yapılarda bu olasılık daha düşük olup, floresans potansiyelleri daha düşük olacaktır.

1.5.7.2. Çözücü Etkisi

Floresans davranışında çözücü etkilerine bakıldığında çözücünün polaritesi, viskozitesi ve ağır atom etkisinden bahsetmek gerekir. Polaritesi yüksek çözücüler floresans şiddetini artırır. Yine akışkanlığı yüksek çözücüler floresans şiddetini artırır. Ancak ağır atom içeren çözücüler floresans şiddetini azaltıcı yönde etkinlik gösterirler [34, 36].

1.5.7.3. Sıcaklık Etkisi

Sıcaklık artarsa moleküller arasında çarpışma ve sistemler arası geçişler artacaktır. Aynı zamanda bu durum floresansın kuantum verimini de azaltacaktır [37].

1.5.7.4. pH Etkisi

Asidik ve bazik gruplar içeren aromatik bileşimin ve iyonlaşan veya iyonlaşmamış haldeki aromatik bileşiklerin floresansı pH'a bağlıdır. Bu sebeple, pH'a bağlı olarak floresans özellik gösteren titrasyonlarda indikatörelere yararlanılmalıdır [38].

1.5.7.5. Çözünmüş Oksijen Etkisi

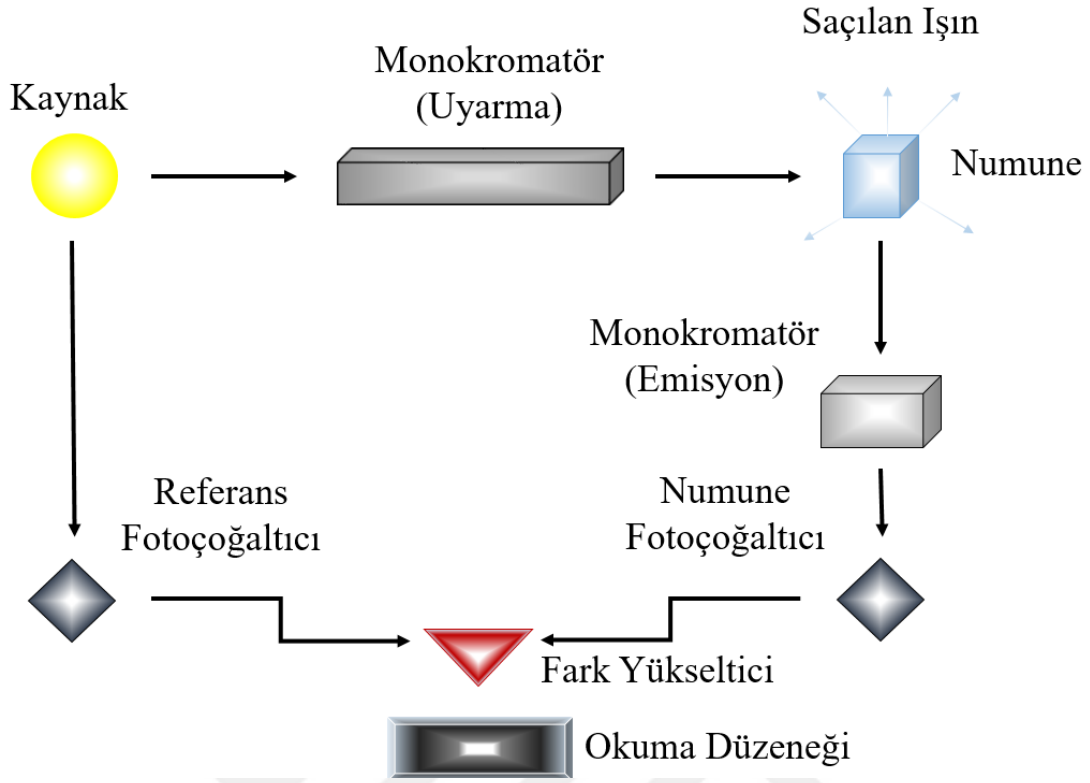
Oksijen ve onun gibi maddeler, sistemler arası geçişe neden olur. Böyle bir etkide floresans şiddeti azalacaktır.

1.5.7.6. Derişim Etkisi

Numunenin konsantrasyonu ne kadar yüksek ise floresans şiddeti o kadar yüksek olacaktır. Yani floresans şiddeti numunenin konsantrasyonu ile doğru orantılıdır [34, 36].

1.5.8. Floresans Ölçme Cihazı

Floresans cihazında, güç kaynağında oluşan dalgalanmalara engel olmak amacıyla çift ışın yollu spektrofotometreler kullanılır. Şekil 6'da bir spektroflorimetrenin blok diyagramı verilmiştir.



Şekil 6. Floresans cihazı blog diyagramı

Işın kaynağından çıkan ışınlar, uyarma filtresine veya monokromatöre gelir, numuneyi uyaracak ışın monokromatörden çıkarak numuneye ulaşır. Gelen ışınla uyarılan numune, çeşitli dalga boylarında floresans ışınları yayar. Bu ışınlardan en uygun olan ışın, numuneyi uyardığında kullanılan ışınla dik açıda bulunan floresans emisyon ışınlarıdır. Dik açıda bulunan ışının dışındaki farklı açılardan gelen ışınlar saçılmaları oluşturup büyük hatalara sebep olurlar [34, 36].

Floresans ışınları yayılan ışın filtresinden geçerek numune fotoyükleyicisine gelir. Diğer yandan bu ışınmaya dik olan ışın emisyon ayarlayıcısından geçerek referans fotoyükselticisine ulaşır. Kaynaktan çıkan ışın, ışın şiddeti ayarlayıcısında referans ışınının şiddetinin 100 defa düşürülmesiyle ayarlanır. Fark yükselticisinde, iki ışın kaynağının enerjilerinin farkı alınır ve kaydediciye gönderilir [39].

1.5.9. Floresans Cihazının Kısımları

1.5.9.1. Işın Kaynağı

Floresans cihazında absorpsiyon ölçümlerinde ışın kaynağı olarak tungsten ya da hidrojen lambaları kullanılır. Ancak uygulamaların çoğunda bu lambalardan daha şiddetli ışın kaynağına ihtiyaç duyulur. Bir civa ya da ksenon ark lambası bu uygulamalar için uygun olabilir.

Ksenon ark lambası, yüksek şiddetli ışın üreterek, spektrumda 250-600 nm civarlarında pikler verir.

Civa ark lambaları ise yüksek şiddetli hat spektrumu verirler. 366, 405, 436, 546, 577, 691 ve 773 uyarılma dalga boylarında oldukça faydalı çizgiler oluşturur. Her oluşan çizgi, uygun koşullardan geçirilerek diğerinden ayrılabilir.

Ek olarak, son yıllarda florimetride lazer kaynakları da kullanılmaya başlanmıştır [40, 41, 42].

1.5.9.2. Monokromatörler

Işın kaynağından numune üzerine gelen ışın demetinin dalga boylarına göre ayrılmasını sağlarlar. Uyarıcı ve emisyon dalga boyunun seçilebilmesi için girişim ve absorpsiyon filtrelerinin ikisi de kullanılır.

Spektrofluorometrelerde genellikle bir, ancak bazen iki optik ağı monokromatörler bulunur [40, 41, 42].

1.5.9.3. Dedektörler

Düşük floresans sinyalinin şiddetini kuvvetlendirmeye ihtiyaç duyulur. Bunun için de dedektörler kullanılır. Dedektör olarak en çok kullanılan fotoçoğaltıcı tüpler floresans sinyalini kuvvetlendirir [43].

1.5.9.4. Hücreler ve Bölmeleri

Floresans ya da fosforesans ölçümlerinde cam veya silikadan yapılmış olan hücreler (numune kapları) kullanılır. Bu hücreler silindirik ya da dikdörtgen prizması şeklindedir. Hücre bölmeleri herhangi bir kaçak ışını absorplayacak şekilde yapılmıştır [43].

1.5.10. Floresansa Dayalı Analitik Yöntemler

Floresans spektroskopisi çeşitli alanlardaki kimyasal analizlerde oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir. Hassas, basit, anlaşılabilir ve seçiciliğinin yüksek olması avantajlı olduğunu gösteren en önemli özelliklerindedir. Floresansa dayalı florimetrik analizlerde direkt ve indirekt metotlar kullanılır. Örnek olarak, kan serumunda bulunan proteinler, flavonlar, kumarinler ve bitki ekstraktı numunelerinde bulunan klorofiller direkt florimetrik analizler için oldukça uygun şartlardadır. Floresans özellik göstermeyen moleküller için ise indirekt florimetrik analizler tercih edilir. İndirekt analiz, analitin floresans özellik göstermesi çeşitli reaksiyonlarla sağlanarak gerçekleştirilir.

Organik moleküller ele alındığında çoğu floresans özellik gösterir ve direkt florimetrik analiz metotlarıyla ppb seviyesinde bile analiz edilebilirler.

Çözeltideki inorganik iyonlar için bazı analizler önerilebilir:

- 1) İyonun direkt olarak floresansının ölçülebilmesi için iyon, uygun olan inorganik bir reaktif içeren çözeltiye ilave edilir.
- 2) İyon organik bir ligandla etkileşime sokularak floresans özellik gösteren bir metal şelat halkası oluşturulur ve bu sayede floresansı ölçülebilir ve analizi yapılabilir.

İyon floresans şiddetini azaltıcı veya artırıcı etkisi olan bir ligandla birleştirilirse, bu şekilde iyon analiz edilebilir [33-34].

1.5.11. Floresansın Uygulama Alanları

Biyokimya ve ilaç alanlarında; protein yapısının aydınlatılması ve antikor etkileşimlerinin incelenmesi, proteinlerdeki enzimsel davranış aktivitelerinin incelenmesi, membranlardaki geçirgenlik, iyonların etkileşimi ve iyon iletimi, fotosentez mekanizması, nükleik asitlerin yapısının incelenmesinde, petrol araştırmalarında; ham petrolün

karakterizasyonunun aydınlatılmasında, çevresel analizlerde; çevre kirliliğinin nedenlerinin araştırılması ve tanımlanmasında, analitik kimyada; floresans özellik gösteren maddelerin kompleks oluşum yapılarının analiz edilmesi ve eser element tayinlerinin yapılmasında, farmakolojide; ilaçların etkilerinin araştırılıp incelenmesinde kullanılan floresans analizlerinin uygulama alanları oldukça geniştir [37].

1.6. Eser Element Analizlerinin Önemi

Konsantrasyonu 100 µg/g'ın altında olan elementlerin analizi eser element analizi olarak tanımlanır. Uygun teknik ve yöntemler yardımıyla ng/l ve pg/g seviyelerinde bile doğru ve kesin tayin gerçekleştirmek olasıdır.

Eser elementler tarım, tıp, biyoloji alanlarında, doğal sular, topraklar, bitki gibi gerçek numunelerde, hayvan ve insanların besinlerinde, hayvan ve insan kanı, idrarı ve dokularında sıkça tayin edilir.

Toprak ve doğal sularda yapılan eser element analizleri çevre araştırmalarında oldukça önemlidir.

Sanayi ve endüstri açısından da eser element analiz ölçümleri doğru bilgilere ışık tutar.

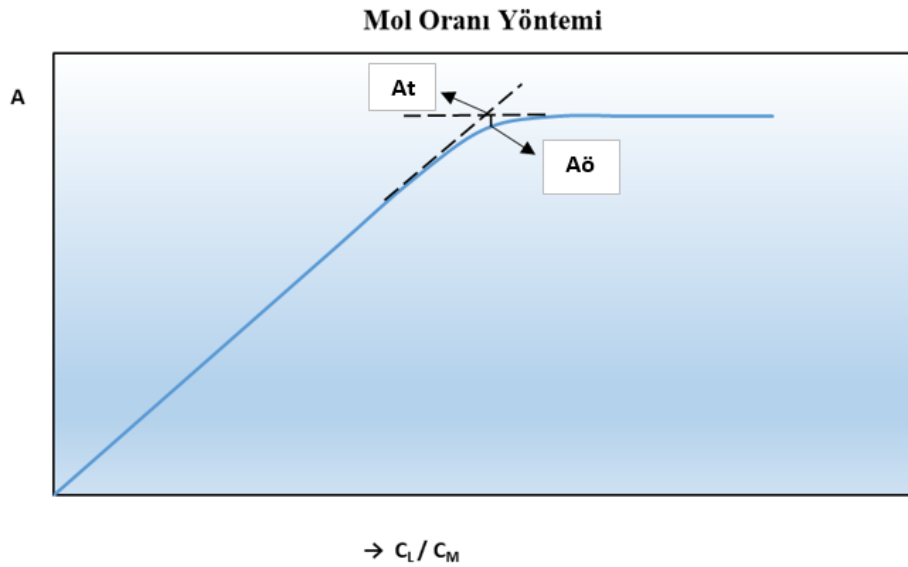
Tasarlanan çoğu yeni materyallerin üretimi ve geliştirilmesi açısından önemli ve gerekli olan eser element analizleri, kalite ve proses kontrolünde, çevre düzenlemelerinde, araştırma ve geliştirme çalışmalarında geniş bir yere sahiptir [44].

1.7. Kompleks Stokiyometrisi

Bir ligant ile bir geçiş metalinin oluşturduğu kompleksin metal-ligant oranı karmaşık stokiyometrisini verir. Bir geçiş metali ile ligandan meydana gelen bir kompleks stokiyometrisi (metal/ligant oranı) üç yöntemle bulunabilir [36].

1. Mol Oranları Yöntemi: Oluşan komplekste katyon M ile ligant ise L ile gösterilecektir. Kompleks stokiyometrisinde oranı bilinmeyen katyon yani geçiş metalinin uygun konsantrasyonda çözeltisi hazırlanarak, absorpsiyon spektrumu alınır. Yine oranı bilinmeyen ligandın da uygun konsantrasyonda çözeltisi hazırlanarak spektrumu alınır. Daha sonra hazırlanan bu çözeltilerden belirli ve eşit hacimde alınarak karıştırılır ve bu karışımında absorpsiyon spektrumu alınır.

Metal/ligant kompleksine ait olan absorpsiyon piklerinden en şiddetlisinin dalga boyu belirlenir. $[L]/[M]$ oranı (1,2,3..) belli olan bir seri çözelti hazırlanır. Belirlenmiş olan dalga boyunda çözeltilerin absorpsiyonları ölçülür. Ölçülen absorpsanslar $[L]/[M]$ 'ye karşı grafiğe kaydedilir (Şekil 7). Oluşan doğrular ekstrapolasyon eğrisi elde etmemizi sağlar. Doğruların kesiştiği noktanın, karşılık geldiği x eksenindeki değeri L/M değerini verir. Bu şekilde kompleks stokiyometrisi bulunmuş olur [36].



Şekil 7. Mol oranlar yöntemi grafiği

2. Eğim Oranı Yöntemi: Zayıf ve kararsız bir kompleks için bu yöntem uygulanır. İki seri çözelti hazırlanır. İlkinde ligant büyük ve sabit konsantrasyonda tutularak, metal konsantrasyonu değiştirilir. Diğerinde ise, metal büyük ve sabit tutularak ligant konsantrasyonu değiştirilir. Kompleksin bir spektrumu alınarak en yüksek absorpsiyon yapmış olduğu dalga boyuna karar verilir. Bütün ölçümler bu dalga boyuna göre yapılır. Kompleks;



dengesine göre oluşur.

Ligandın büyük tutulduğu ilk durumda konsantrasyonu C_M olan M katyonunun tamamen kompleksleşmesi sağlanır. Bu durum,

$$[M_xL_y] = C_M/x \quad (3)$$

Eşitliği ile ifade edilir. Hazırlanan çözeltinin belirlenen dalga boyunda ölçülerek, absorpsiyonu kaydedilir. (A1);

$$A_1 = \varepsilon[M_xL_y] = \varepsilon C_M/x \quad (4)$$

Eşitlik 4' te C_M ile değiştiğini gösterir.

İkinci durumda ise konsantrasyonu C_L olan L ligandının tamamen kompleksleşmesi sağlanır ve bu durum

$$[M_xL_y] = C_L/y \quad (5)$$

Eşitliği ile ifade edilir. Hazırlanan bu çözeltinin de belirlenen dalga boyunda ölçümü yapılarak absorpsiyonu A_2 olarak kaydedilir. (A2);

$$A_2 = \varepsilon[M_xL_y] = \varepsilon C_L/y \quad (6)$$

Eşitlik 6'da C_L ile değiştiğini gösterir.

Oluşturulan eşitlikler ve eğimler birbirine oranlanıp taraf tarafa bölündüğünde Eşitlik 7 elde edilir. Bu eşitlikten y/x kompleks stokiyometrisi belirlenir [36].

$$A_1C_L / A_2C_M = y/x \quad (7)$$

3. Job Yöntemi: Bir metal ve bir ligandın oluşturduğu kompleksin spektrumu alınır ve en yüksek absorpsiyon yapmış olduğu dalga boyu seçilir.

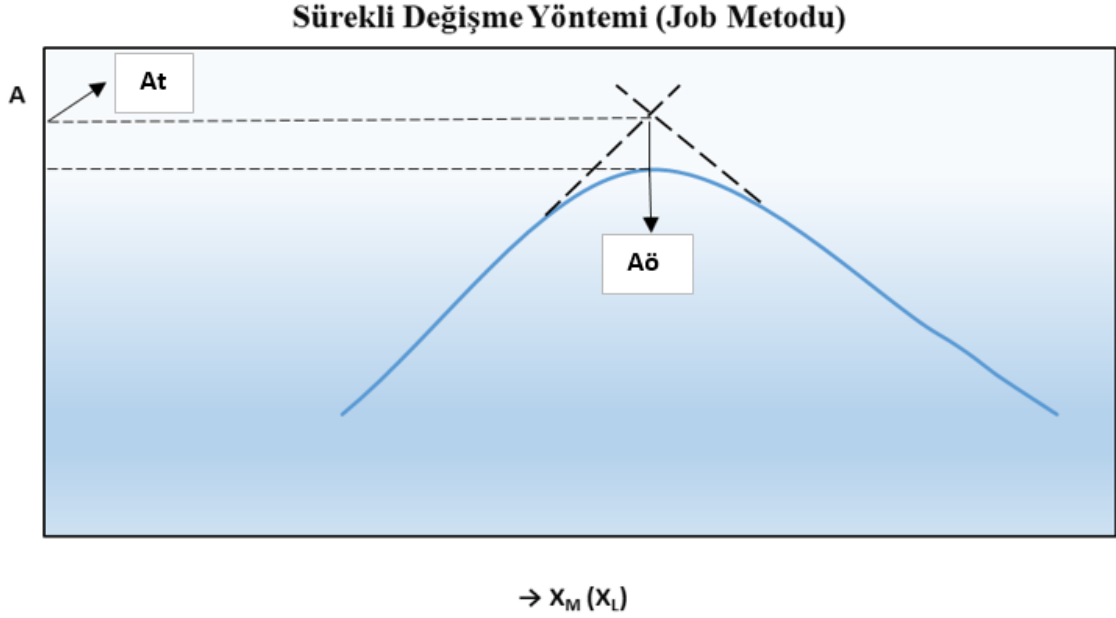
Aynı çözücüde ligant ve metalin aynı konsantrasyonda birer çözeltisi hazırlanır. Daha sonra aşağıdaki tabloya göre hazırlanmış olan çözeltilerin absorpsiyonları ölçülür.

Tablo 1. Job yöntemi ile hazırlanan tüplerin içerikleri

M(mL)	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
-------	----	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

L(mL)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0
-------	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

Ölçülen absorpsiyon değerleri ligandın hacmine karşılık grafiğe kaydedilir [36, 45].



Şekil 8. Job Yöntemi ile Kompleks stokiyometrisinin bulunması

Oluşan eğrilerin ekstrapolasyonu ile elde edilen doğruların kesiştiği noktanın, karşılık geldiği x eksenindeki değeri L/M değerini verir. Böylece kompleks stokiyometrisine ulaşılmış olur.

1.8. Metot Validasyonu

Metot validasyonuna göre, uygulanan analiz yönteminin doğrulanıp onaylanabilir olması gerekir. Ayrıca uygulanan yöntemin istenilen amaca yönelik olduğu test edilip yazılı olarak kaydedilmesi gerekir [46, 47].

Metot validasyonunun amacı, bilimsel olarak yapılan araştırma ve geliştirme çalışmalarında gerekli bütünlük ve uygunluğun sağlanması, amaca yönelik doğru, kesin, güvenilir ve tekrarlanabilir sonuçların alınmasıdır [48].

Metot validasyonu kimyasal bir analiz için oldukça önemlidir. Uygulanan analiz yönteminin de doğrulanması bazı metot validasyonu parametrelerine bağlıdır. Bu

parametreler doğruluk, kesinlik ve takrarlanabilirlik, seçimlilik ve duyarlılık, gözlenebilme sınırı, tayin sınırı ve çalışma aralığıdır.

1.8.1. Doğruluk

Uygulanan analiz yöntemi ile elde edilen sonuçların gerçek değere olan yakınlığıdır. Gerçek değere yakınlık toplam hata ile ifade edilir. Toplam hata ise sistematik ya da rastgele hataların toplamıdır.

Gerçek değer elde edilebilmesi için yapılan çalışma, aynı şartlarda çalışılan yöntemlerden birinin sonuçlarıyla karşılaştırılabilir veya sertifikalı referans materyaller ile kontrol edilmelidir [49, 50, 51].

1.8.2. Kesinlik ve Tekrarlanabilirlik

Kesinlik, uygulanan analiz yöntemi ile elde edilen sonuçların birbirine olan yakınlığıdır. Kesinlik analizi yapılacak olan maddenin derişimine ve analizin tekniğine bağlıdır. % bağıl standart sapma ile verilen kesinlik %2 ve %20' den fazlaya kadar çeşitlilik gösterir [52, 53].

Tekrarlanabilirlik, aynı kişi tarafından aynı şartlarda, aynı araç-gereçlerle ve aynı reaktifle aynı miktardaki numunenin belli bir yöntemle yapılan bir dizi işlemin kesinliği olarak ifade edilir. Yani, tekrarlanabilirliğin, kesinlik için bir gösterge olduğu kabul edilir [54, 55].



Şekil 9. Kesinlik ve tekrarlanabilirlik

1.8.3. Seçimlilik ve Duyarlılık

Seçimlilik, uygulanan metodun, numune matriksindeki bileşenlerin varlığında herhangi bir girişim olmadan istenilen analitin doğru ve spesifik olarak tayin edilebilmesidir. Seçimlilik birbirinden ayrılabilen ya da ayrılamayan kimyasal maddelere uygulanan metot için kullanılır. Bu yönüyle özgüllükten ayrılır. Çünkü özgüllük tek bir analite çözüm üreten bir metot için kullanılır.

Duyarlılık test edilen işlemin derişimindeki küçük değişimleri kaydetmesidir. İşlemin sonuçlarına göre oluşturulan kalibrasyon eğrisinin eğimine eşittir [56, 57].

1.8.4. Gözlenebilme Sınırı (GS, LOD)

Analitik yöntemin performansı gözlenebilme sınırı ile elde edilir. Analitik yöntemin ölçümlerinde konsantrasyon çok düşük ise tanık ile aynı değerde cevap alınır [58].

Numunede ölçülebilen ancak kesin olarak miktarı belirlenemeyen en düşük miktardır ve limit of detection (LOD) ile ifade edilir [59].

1.8.5. Tayin Sınırı (TS, LOQ)

Gözlenebilme sınırında tekrarlanabilirlik çok düşük olduğundan kör numuneye, tayin limitine en yakın konsantrasyonda madde ilave edilerek on tane okuma yapılır ve bu okumaların standart sapması alınır. Kabul edilebilir doğruluk ve tekrarlanabilirlikte ölçümü yapılan en düşük derişime tayin sınırı denir ve limit of quantitation (LOQ) ile ifade edilir [59].

1.8.6. Çalışma Aralığı

Çalışılan analitin konsantrasyon aralığıdır. Analit için belirlenen bu konsantrasyon uygulanan metodun validasyon parametrelerini karşılayabilir [60].

1.9. Literatür Özeti

Mao vd., 2010 yılında floresent özellikteki bileşik ile Fe^{3+} iyonunun tayin metodunu önermiştir. HEPES tamponu kullanılarak çalışılabilecek en uygun pH ayarlanmıştır. Çözeltiler 500 nm dalga boyunda uyarılarak, 522 nm'deki floresans şiddetleri ölçülmüştür. Fe^{3+} iyonunun tayini için önerilen metotta numune olarak musluk suyu ve atık sular kullanılmıştır. ICP- AES metodu ile musluk suyunda 78,5 mol/L, atık su numunesinde 189,3 mol/L Fe^{3+} miktarı bulunmuştur. Mao vd.' nin, önerdiği metotla 187,3 mol/L Fe^{3+} miktarı bulunmuştur. Tayin aralığı 3,4 $\mu\text{g/L}$ - 0,4 mg/L olan metodun gözlenebilme sınırı 0,8 $\mu\text{g/L}$ ' dir [61].

Cha vd., 1998 yılında salisilik asitle Fe^{3+} 'ün etkileşmesi sonucunda floresans şiddetinde azalma olduğu gözlemlenmiştir. Bunun sonucunda Fe^{3+} iyonunun tayini için spektrofotometrik bir metot önermiştir. Salisilik asit için belirlenen dalga boyu 299 nm olup, Fe^{3+} miktarının artmasıyla floresans şiddetinde 409 nm' de ölçülen düzenli bir azalma meydana gelmiştir. Fe^{3+} iyonun tayini için numune olarak musluk suyu ve doğal su numuneleri kullanılmıştır. Önerilen metotta tayin aralığı 1×10^{-6} - 10×10^{-6} M, gözlenebilme sınırı ise 5×10^{-8} M' dir [62].

Huang vd., 2013 yılında Fe^{3+} tayinini sitozan polimeri ile gerçekleştirmiştir. Sitozanın floresans şiddeti artırılmış ve pH'ı 6'ya tamponlanmıştır. Isıtılarak artırılan floresans şiddeti için ısıtma öncesi ve sonrasında uyarıcı dalga boyları belirlenmiş ve floresans şiddetleri 432 nm'de ölçülmüştür. Önerilmiş olan bu yöntemi geliştirerek doğrusal aralığın $1,96 \times 10^{-8}$ - $2,0 \times 10^{-5}$ M olduğuna karar verilmiştir [63].

Lee vd., 2014 yılında benzimidazole ve antrasen bileşikleri ile Fe^{3+} tayini yapmıştır. Bu tayin için geliştirilen yöntemde iki florofor grup aynı uyarıcı dalga boyu ile uyarılmış ve floresans şiddetlerinin davranışları incelenmiştir. Çözücü olarak belirlenen asetonitril-su karışımının ligand ile karışımı 367 nm'de uyarılarak 424 nm'de maksimum emisyon şiddeti gözlenmiştir. Yapılan bu çalışmada pH 7'ye tamponlanmıştır. Gerçek numunelerle çalışılmamıştır [64].

Zhang vd., 2010 yılında floresans özellik gösteren doğal numuneleri ligand olarak kullanıp bu doğal molekülleri iyon tayininde kullanmıştır. Çalışmada kullanılan doğal molekül üzüm kabuğudur ve Fe^{3+} iyonu için seçici özellik göstermiştir. pH'ı 5,0 olarak belirlenen çalışmada ligand, $1,0 \times 10^{-8}$ - $1,0 \times 10^{-5}$ M ($R^2=0.9888$) ve $3,2 \times 10^{-5}$ - $3,2 \times 10^{-4}$ M

($R^2=0.9856$) olmak üzere iki farklı tayin aralığında Fe^{3+} tayini için bir kalibrasyon cevabı vermiştir. Gerçek numunelere uygulanmamıştır [65].

Yi vd., 9,9-bis(3'-fosfonik asit propil)-2,7-difenilflore ve 2,7-difenilflore-9- ilfosfonik asit ligandları ile Fe^{3+} tayini yapmışlardır. Her iki ligand için floresans ölçümleri yapılmış ve uyarıcı dalga boyu 330 nm olduğunda 377 ve 359 nm dalga boylarında sönüm olduğu gözlenmiştir. Fe^{3+} tayini için kullanılan ligandlarda tayin aralığı 1-8 μM , gözlenebilme sınırı 0,02 μM ilk ligandla yapılan tayin değerleridir. İkincisinde ise tayin aralığı 1-5 μM , gözlenebilme sınırı 0,01 μM olarak hesaplanmıştır. Bulunan Fe^{3+} miktarları sırasıyla 1,218 ve 1,382 μM ' dir [66].

Casanueva-Marengo vd., 2012 yılında Fe^{3+} tayinini 2-hidroksi-1-naftaldehit ve 4-feniltiyosemikarbaziti tepkimeye sokarak, tepkime sonucu oluşan bileşik ile gerçekleştirmiştir. Bileşiğin çözücüsü THF:su (9:1) olarak belirlenmiş ve 1×10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanmıştır. Fe^{3+} iyonunun tayini için tayin aralığı 1,0 - 2,1 mg/L olarak belirlenmiştir. Gerçek numuneler için herhangi bir çalışma yapılmamıştır [67].

Sayour vd., 2011 yılında Fe^{3+} tayini için 1-naftol-2-sülfonatın potasyum tuzunu kullanarak bir yöntem geliştirmiştir. Bu yöntem için belirlenen 283 nm dalga boyunda Fe^{3+} iyonu 1-naftol-2-sülfonatın potasyum tuzunun floresans şiddetinde düzenli azalmaya neden olmuştur. 0,1 - 18 $\mu g/mL$ aralığı düzenli azalmanın olduğu tayin aralığıdır ve gözlenebilme sınırı 3,4 ng/mL olarak bulunmuştur. Bu yöntem endüstriyel atık ve kanalizasyon numunelerinde uygulanmıştır [68].

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Cihazlar

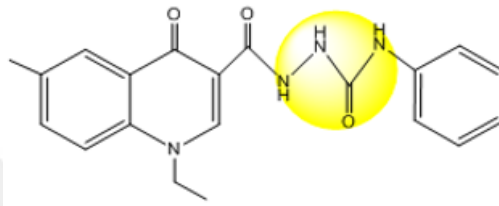
PTIQ Spektroflorimetresi:	QM-4-2006 PTI QM-4 Spektroflorimetre (K.T.Ü Kimya Bölümü)
UV-Vis Spektroflorimetresi:	Analytic Jena Specond 210 Plus Spektrometresi (K.T.Ü Kimya Bölümü)
pH Metre:	Eutech Instruments pH 510 Cyberscan (K.T.Ü Kimya Bölümü)
Analitik Terazi:	Sartorius Ed224s (K.T.Ü Kimya Bölümü)
Vorteks Çalkalayıcı:	Heidolph Instruments D-91126 (K.T.Ü Kimya Bölümü)
Deiyonize Su Cihazı:	Merck Milipore Direct-Q 8 UV (K.T.Ü Kimya Bölümü)
Ultrasonik Banyo:	Bandelin DT 102H (K.T.Ü Kimya Bölümü)

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada çözücü olarak spektroskopik saflıkta metanol, tedariki Merck firmasından sağlanan $H(AuCl)_4$, $Al(NO_3)_3$, Sb_2O_3 , H_3AsO_4 , $Ba(NO_3)_2$, H_3BO_3 , $Bi(NO_3)_3$, $NaBr$, $Be_4O(C_2H_3O_2)_6$, $Cd(NO_3)_2$, $NaCl$, $Cr(NO_3)_3$, $Co(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, K_2CrO_4 , NaF , KNO_3 , $Ca(NO_3)_2$, $Hg(NO_2)_2$, $LiNO_3$, $Fe(NO_3)_3$, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, $Mg(NO_3)_2$, $Mn(NO_3)_2$, $NaNO_3$, NH_4Cl , $Ni(NO_3)_2$, $Pd(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, KH_2PO_4 , $NaNO_2$, $AgNO_3$, Na_2SO_4 , Sc_2O_3 , $SnCl_4$, $Sr(NO_3)_2$, $TiNO_3$, SeO_2 , $(NH_4)_2WO_4$, NH_4VO_3 , $(NH_4)_2TiF_6$, $Y(NO_3)_3$, $Zn(NO_3)_2$ 'nin 1000 mg/L'lik standart çözeltileri kullanıldı. Çözeltiler için seyreltme işlemi saf su ile sağlandı. Numune olarak kullanılan toprak-kum standart referans materyali (CRM-SA-C Sandy soil C) High Purity Standard Inc. firmasından temin edildi.

2.3. Kullanılan Ligand

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde Prof. Dr. Neslihan DEMİRBAŞ'ın laboratuvarında doktora öğrencisi Arif MERMER tarafından sentezlenmiş ve karakterizasyonu yapılmış olan 2-[(1-Etil-6-metil-4-okso-1,4-dihidrokinolin-3-il)karbonil]-N-fenilhidrazin karboksamid bileşiği, Fe^{+3} iyonunun spektrofotometrik tayininde ligand olarak kullanılmıştır. Şekil 10'da ligandın sentezlenme aşaması verilmiştir. Bu ligandan çalışmalarda **QFO** olarak bahsedilecektir.



Şekil 10. Kullanılan ligand

2.4. Spektrofotometrik Çalışmalar

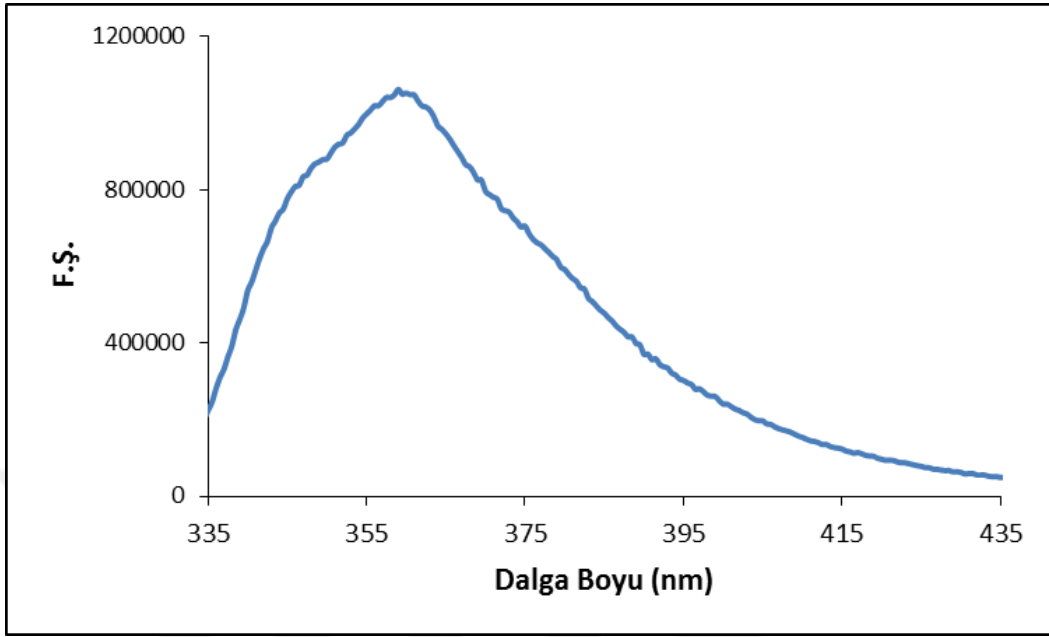
2.4.1. Ligand Çözücüsünün Belirlenmesi

Ligand çözücüsü olarak su ile karışan aseton, asetonitril, etanol, metanol, DMSO, DMF, THF gibi çözücüler denendi. Bu çözücüler ile konsantrasyonları 10^{-5} M olan ligand çözeltileri hazırlandı ve spektrofotometrik ölçümleri yapılarak floresans spektrumları alındı. Elde edilen floresans şiddetlerinden maksimum şiddet gösteren çözücü belirlendi. Metanol'ün en uygun çözücü olduğuna karar verildi.

2.4.2. Uyarıcı Dalga Boyunun Belirlenmesi

Çözücüsü belirlenen ligandın belirlenen konsantrasyon aralığında çözeltileri hazırlandı. Bu ligand çözeltileri 300-400 nm arasındaki ışınlar ile uyarılarak spektrumları alındı. Maksimum floresans şiddetinin elde edildiği uyarıcı dalga boyu belirlendi ve yapılan ölçümlerde bu dalga boyu kullanıldı.

2.4.3. Ligand Konsantrasyonunun Belirlenmesi



Şekil 11. QFO' nun $1,3 \times 10^{-5}$ M konsantrasyonu için floresans spektrumu

2.4.4. Ligandların Floresans Spektrumuna Katyonların Etkisinin Belirlenmesi

Belirlenen konsantrasyonda hazırlanan ligand çözeltisinin maksimum floresans şiddeti elde edilen dalga boyunda alınan floresans spektrumu ile ligandın 10 katı konsantrasyondaki kation içeren çözeltilerinin floresans spektrumları karşılaştırıldı. Böylece ligandların floresans spektrumuna 10 kat fazla miktardaki kation konsantrasyonlarının etkisi belirlendi.

2.4.5. Kation Çözeltilerin Hazırlanması

Kationların 1000 mg/L'lik standart çözeltilerinden 1×10^{-3} M konsantrasyonda saf su ile stok çözeltileri hazırlandı ve istenilen konsantrasyona seyreltilerek kullanıldı. Hazırlanan kation çözeltileri polietilen şişelerde 4°C ' de buzdolabında korundu.

2.4.6. Standart Referans Materyalin Mikrodalga Çözünürleştirme Sistemi ile Çözünürleştirilmesi

0,5 g CRM-SA-C Sandy Soil C cihazın kabına konulduktan sonra çözünürleştirme reaktifi olarak 2,0 mL HCl, 3,0 mL HNO₃ ve 5,0 mL HF kullanıldı. Numuneler kapalı sistem mikrodalga çözünürleştirme sisteminde 400-1800 W, 800 atm ve 200°C olan program izlenerek çözünürleştirildi. Çözelti karışımları kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Sonra bu kalıntılar belirlenen hacme saf su ilavesi ile seyreltildi. Herhangi bir kalıntı kalması olasılığına karşı 0,45 µm' lık gözenek boyutuna sahip membrandan süzüldü.

2.5. Spektroflorimetrik Titrasyonlar

Floresans spektrumunda ligandla etkileştiği gözlemlenen katyonlar ile spektroflorimetrik titrasyonlar yapıldı. Değişiklik gösteren katyon/ligand çözeltisinin değişen konsantrasyonlarda bir seri çözeltileri hazırlandı ve floresans spektrumları alındı. Bu çözeltileri hazırlanırken ligand konsantrasyonunun 10 katı konsantrasyondaki metal katyonlarının stok çözeltilerinden kullanıldı. Her tüp için 2 mL ligand çözeltisi konuldu. Üzerlerine artan konsantrasyonda metal katyonu içerecek şekilde metallerin stok çözeltilerinden ilave edildi. Tüpün son hacmi 4 mL olacak şekilde saf su ile tamamlandı. Hazırlanan çözeltilerin son hacmi 4 mL olup metanol:su (1:1) bileşimine sahiptir. Çözeltilerin spektroflorimetrik titrasyonu yapılmadan önce sadece metanole ait floresans için ölçüm yapılarak referans olarak kaydedildi. Sonrasında çözeltilerin de 1 cm'lik kuvars küvette floresans spektrumları alındı. Karşılaştırma yapılarak gözlenen değişimlerin ligand kaynaklı olup olmadığı belirlendi. Uygun dalga boyundaki floresans şiddetleri konsantrasyona karşı grafiğe geçirilerek doğrusal aralıklar belirlendi.

2.6. Kompleks Stokiyometrisinin Belirlenmesi

Ligand ve metal katyonunun oluşturduğu komplekslerin bileşimleri “molar oranlar metodu“ ile belirlendi. “Sürekli değişmeler metodu“ (Job Metodu) kullanılarak da kompleks bileşimleri doğrulandı. Yapılan titrasyonlara dayanılarak molar oranlar grafikleri çizildi. Oluşan eğimlerin ekstrapolasyonunun kesim noktalarından x eksenine inilen dikmeden kompleksin bileşimi (M/L) tespit edildi. Sürekli değişmeler metodunda ise aynı konsantrasyonda kullanılan katyon ve ligand stok çözeltileri kullanıldı. Katyon konsantrasyonunun artıp ligand konsantrasyonunun azaldığı bir seri çözelti hazırlandı.

Hazırlanan bu çözeltilerin floresans spektrumları kaydedildi. M/L mol kesrine karşı floresans şiddetleri grafiğe geçirildi. Grafiklerin oluşturduğu tepe noktasından kompleksin bileşimi belirlendi.

2.7. Kompleks Kararlılık Sabitlerinin Belirlenmesi

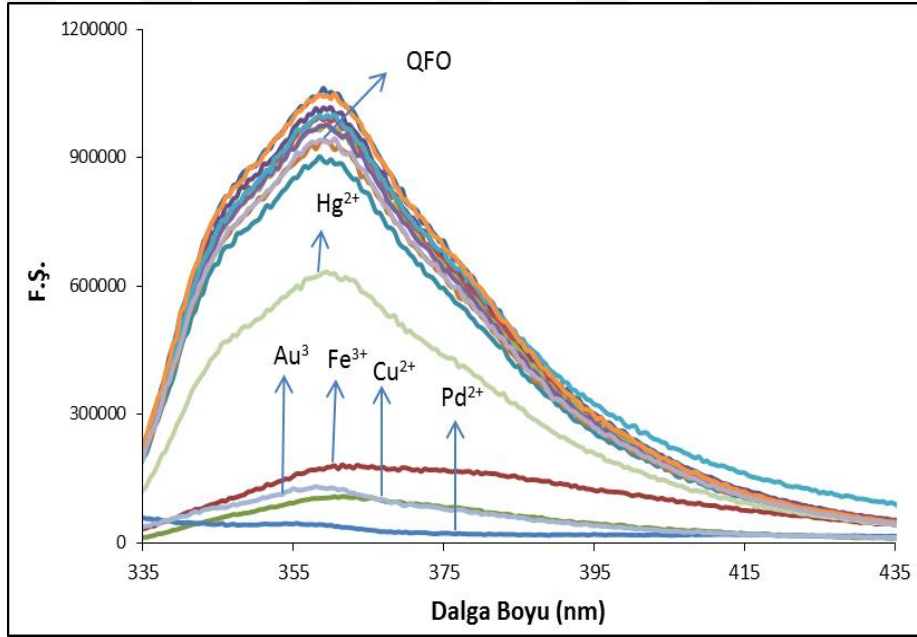
Kompleks kararlılık sabitleri literatürdeki metoda göre Bourson ve Valeur (1989) ile belirlendi. Bu metotta spektrofotometrik titrasyon verileri kullanılarak $1/[M]$ ' ye karşı $I_0/(I_0 - I)$ grafikleri çizildi. Grafikteki I_0 metal iyonu olmadan floresans şiddetini, I metal iyonu varlığındaki floresans şiddetini temsil eder. Grafikte belirlenen doğru denklemlerinde eğimin kesim noktasına oranı ile elde edilen sonuçtan kararlılık sabitleri belirlendi.

3. BULGULAR

3.1. Spektrofotometrik Ölçümler

3.1.1. QFO'nun Floresans Spektrumuna Katyonların Etkisi

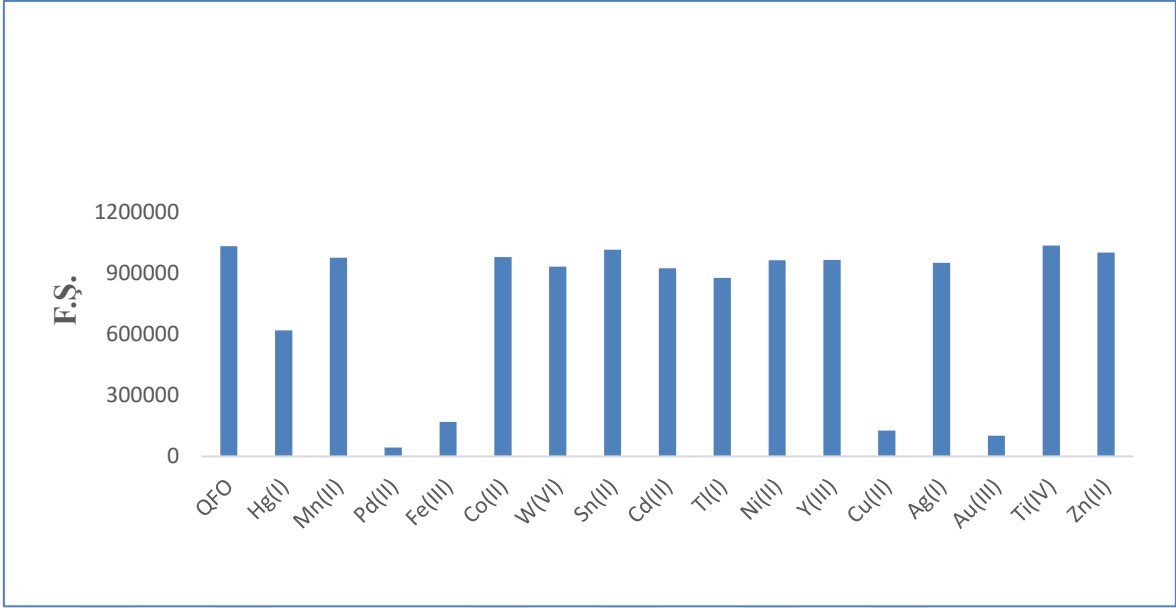
Ligandın metanol:su (1:1) ortamında floresans spektrumuna katyonların etkisi Şekil 12'de verilmiştir. $5,0 \times 10^{-5}$ M ligand konsantrasyonu, katyon konsantrasyonu $5,0 \times 10^{-4}$ M ve uyarıcı dalga boyu 320 nm'dir.



Şekil 12. QFO'nun floresans spektrumuna katyonların etkisi

3.1.2. QFO'nun Katyonlarla Etkileşiminin Seçimliliği

Ligandın metanol:su ortamında floresans spektrumuna katyonların 360 nm emisyon dalga boyundaki etkisi Şekil 13'te verilmiştir. $5,0 \times 10^{-5}$ M ligand konsantrasyonu, katyon konsantrasyonu $5,0 \times 10^{-4}$ M ve uyarıcı dalga boyu 320 nm'dir.

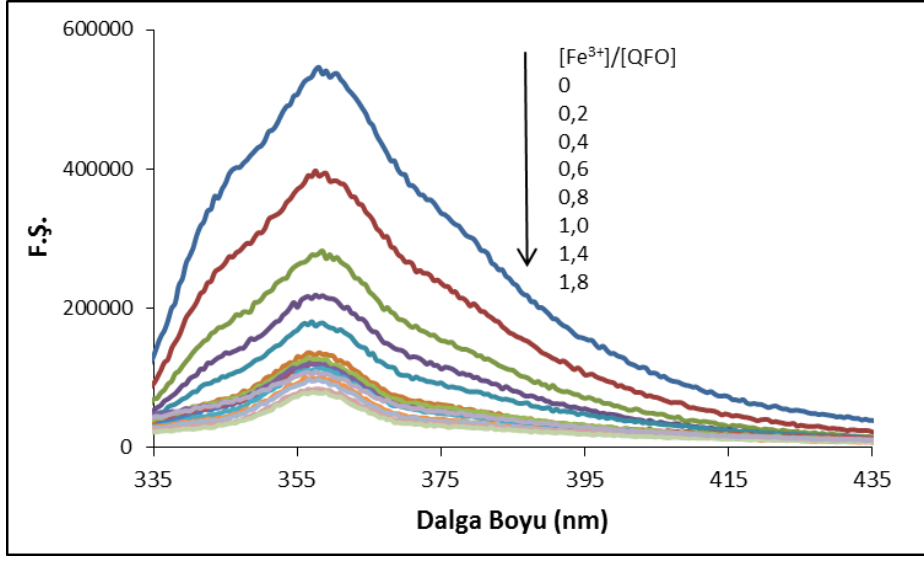


Şekil 13. QFO'nun katyonlarla etkileşiminin seçiciliği

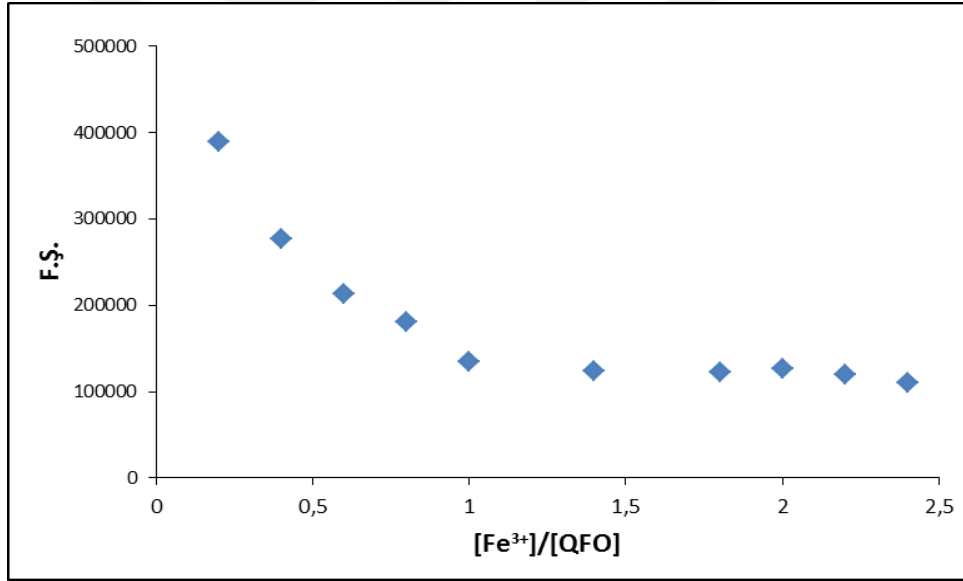
3.1.3. QFO ile Spektroflorimetrik Titrasyonlar

Cu^{2+} , Hg^{2+} , Au^{3+} , Fe^{3+} ve Pd^{2+} katyonlarının ligand ile spektroflorimetrik titrasyonları gerçekleştirildi. Elde edilen verilerden sadece Fe^{3+} ile ligandın kompleks oluşumu belirlenebildi.

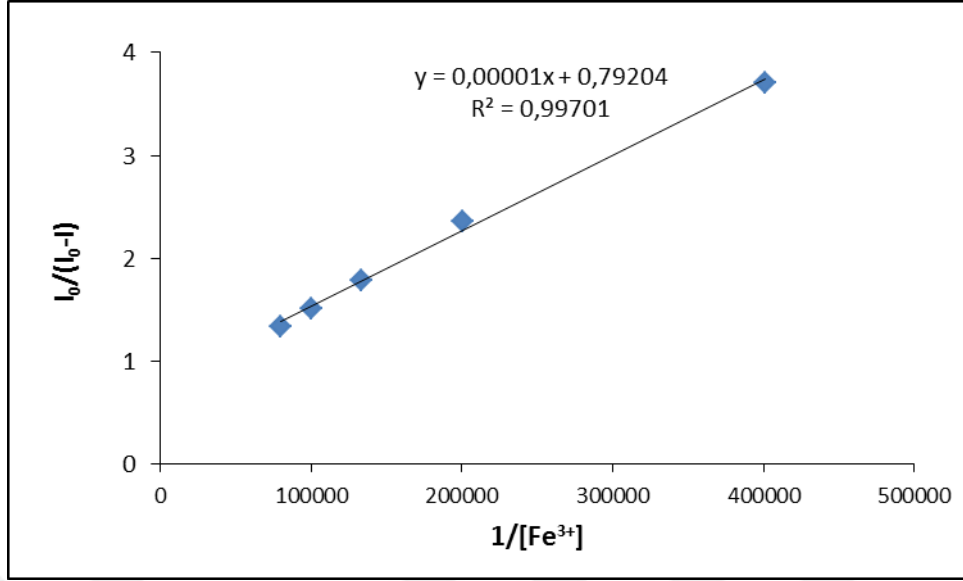
Şekil 14'te verilen spektrumdaki değişiklikler Fe^{3+} ile yapılan titrasyona aittir. Fe^{3+} ile ligandın kompleks bileşiminin belirlendiği molar oranlar grafiği Şekil 15 ve kompleks kararlılık sabitine ait veriler de Şekil 16'daki grafikte verilmiştir. Titrasyonda ligand konsantrasyonu $1,3 \times 10^{-5}$ M, uyarıcı dalga boyu 320 nm ve emisyon dalga boyu da 357 nm'dir.



Şekil 14. QFO ile Fe³⁺ titrasyonu



Şekil 15. Molar oranlar grafiği



Şekil 16. Kararlılık sabitinin belirlenmesi

4. TARTIŞMA

4.1. Ligandın İyonsensör Özelliklerinin İncelenmesi

Sentezlenen ligandın katyonlarla etkileşimi spektrofotometrik yöntemle incelenmiştir. Önce ligandın floresans spektrumlarının ölçüleceği şartlar (ligand çözücüsü, konsantrasyonu ve uyarma dalga boyu) optimize edilmiştir. Bu belirlenen şartlardaki floresans spektrumlarına etkisi incelenen Fe^{3+} katyonudur.

4.1.2. QFO ile Fe^{3+} Tayini İçin Metot Optimizasyonu

4.1.2.1. Ligand Çözücüsü

Ligand ile Fe^{3+} tayini için metot geliştirilmesi çalışmalarında en uygun ligand çözücüsünün metanol olduğu belirlendi.

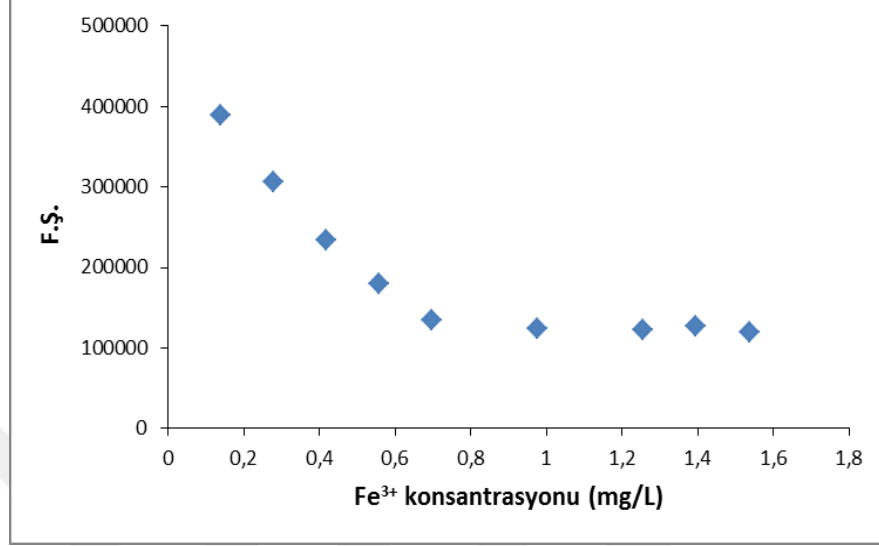
4.1.2.2. Uyarıcı Dalga Boyu

Ligand konsantrasyonu 10^{-5} M olacak şekilde hazırlandı. 10^{-5} M konsantrasyondaki ligand 300-400 nm arasında değişen dalga boyları ile uyarıldı. Uyarıcı dalga boyu 320 nm olarak ayarlanarak okuma yapıldığında 360 nm'de maksimum floresans şiddeti verdiği görüldü. Bu sonuçlara göre seçimlilik çalışmalarında uyarıcı dalga boyu olarak 320 nm kullanıldı.

4.1.2.3. QFO'nun Konsantrasyonu

Ligand için $1,0 \times 10^{-5}$ ile $1,0 \times 10^{-6}$ M arasında değişen konsantrasyonlar kullanılarak Fe^{3+} ile spektrofotometrik titrasyonlar yapıldı. Bu konsantrasyon aralığında artan Fe^{3+} konsantrasyonları ile $1,3 \times 10^{-5}$ M ligand kullanıldığında, 360 nm emisyon dalga boyundaki floresans ölçümleri grafiğe geçirildiğinde düzenli bir azalma gözlemlendi (Şekil 17). Şekil 17'de

görüldüğü gibi yaklaşık 0,7 mg/L Fe^{3+} konsantrasyonundan sonrası için Beer Kanunu'ndan sapma belirlendi.



Şekil 17. QFO ile Fe^{3+} konsantrasyonuna bağlı olarak Beer Kanunu'ndan sapma

4.1.2.4. Ölçüm Dalga Boyu

Fe^{3+} katyonu için metot geliştirme çalışmalarında spektrofotometrik ölçümlerin yapılacağı dalga boyu maksimum emisyon şiddetinin olduğu 360 nm olarak belirlenip kullanıldı.

4.1.2.5. Sabit Fe^{3+} Konsantrasyonu

Geliştirilen ve uygulanan modifiye standart ekleme metodunda doğru sonuçlar için önemli bir parametre olan sabit analit konsantrasyonu için, 0,05-1,0 mg/L arasında değişen sabit Fe^{3+} konsantrasyonları denendi. Bu konsantrasyonun 0,05 mg/L olduğu belirlendi.

4.1.2.6. QFO ile Musluk Suyunda Fe^{3+} Tayini İçin Önerilen Metot

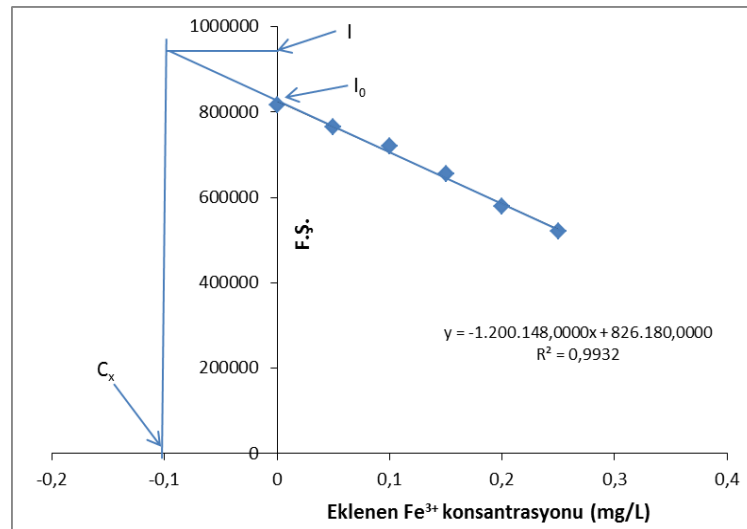
K.T.Ü Kampüs suyundan kullanılan musluk suyu numunesine Fe^{3+} iyonu spayk edilmeden önce 1/5 oranında saf saf su ile seyreltildi. Sonrasında Fe^{3+} iyonu spayk edilmiş musluk suyu numuneleri modifiye standart ekleme yöntemi kullanılarak analiz edildi.

Bu çalışma için bir seri tüpe $2,6 \times 10^{-5}$ M ligandın metanolde hazırlanan stok çözeltisinden 2 mL ve 2×10^{-5} M standart Fe^{3+} çözeltisinden 0,05 mg/L olacak şekilde konuldu. İkinci tüpten itibaren bütün tüplere 0,1 mg/L Fe^{3+} olacak şekilde spayk edilmiş musluk suyu numunesi eklendi. Üçüncü tüpten itibaren artan konsantrasyonda standart Fe^{3+} çözeltisi ilave edilerek, bütün tüplerin son hacmi saf su ile 4 mL'ye tamamlandı. Hazırlanan bu çözeltilerin floresans spektrumları kaydedildi. Artan standart Fe^{3+} konsantrasyonuna karşı floresans şiddetleri grafiğe geçirildi. Numunedeki Fe^{3+} konsantrasyonu için Eşitlik 8'de C_x hesaplandı.

$$C_x = (I - I_0)/m \quad (8)$$

Eşitlik 8'deki I birinci tüpün, I_0 ikinci tüp için okunan floresans şiddetini m ise kalibrasyon grafiğinin eğimini göstermektedir.

Şekil 18, musluk suyu numunesinde ligand ile Fe^{3+} tayini için kullanılan modifiye standart ekleme metodunun grafiğini göstermektedir. $1,3 \times 10^{-5}$ M ligandın konsantrasyonu, 320 nm uyarıcı dalga boyu ve emisyon dalga boyu 360 nm' dir. Bu metotla aranan Fe^{3+} konsantrasyonu 0,1 mg/L'dir.



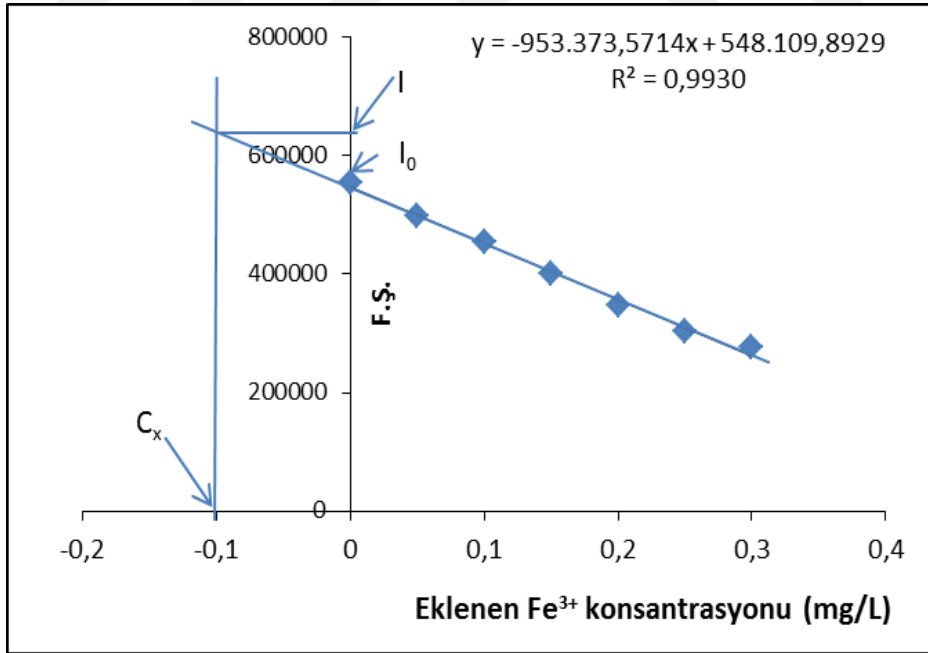
Şekil 18. Musluk suyu numunesinde Fe^{3+} tayini için modifiye standart ekleme metodu

4.1.2.7. QFO ile Toprak-Kum Numunesinde Fe³⁺ Tayini İçin Önerilen Metot

Mikrodalga fırında çözünürleştirilen toprak-kum standart referans materyali modifiye standart ekleme metodu ile analiz edildi.

Bu çalışma için bir seri tüpe $2,6 \times 10^{-5}$ M ligandın metanolde hazırlanan stok çözeltisinden 2 mL ve 2×10^{-5} M standart Fe³⁺ çözeltisinden 0,05 mg/L olacak şekilde konuldu. İkinci tüpten itibaren bütün tüplere 0,1 mg/L Fe³⁺ içecek şekilde numune çözeltisi ilave edildi. Üçüncü tüpten itibaren Fe³⁺ ün artan konsantrasyonlarında ilave edilerek, tüplerin son hacmi saf su ile 4 mL'ye tamamlandı. Hazırlanan bu çözeltilerin floresans spektrumları kaydedildi. Artan Fe³⁺ konsantrasyonuna karşı floresans şiddetleri grafiğe geçirildi. Eşitlik 8'den numunedeki Fe³⁺ konsantrasyonu C_x hesaplandı.

Şekil 19 toprak-kum standart referans materyalinde ligand ile Fe³⁺ tayini için kullanılan modifiye standart ekleme metodunun grafiğini göstermektedir. $1,3 \times 10^{-5}$ M ligandın konsantrasyonu, uyarıcı dalga boyu 320 nm ve emisyon dalga boyu 360 nm'dir. Bu metotla aranan Fe³⁺ konsantrasyonu 0,1 mg/L'dir.



Şekil 19. Fe³⁺ tayini için modifiye standart ekleme metodu

4.1.3. QFO ile Fe³⁺ Tayini İçin Metot Validasyonu

4.1.3.1. Doğrusal Aralığın Belirlenmesi

Metot optimizasyonunun sağlandığı şartlarda ligand ile Fe³⁺ konsantrasyonunun floresans şiddetinin düzenli olarak azaldığı doğrusal aralık belirlendi. Belirlenen bu doğrusal aralıkta 0,1-0,7 mg/L arasında artan Fe³⁺ konsantrasyonu ile ligandın floresans şiddetinde düzenli bir azalma vardır. Şekil 16 belirlenen doğrusal aralığı ve bu düzenli azalmayı göstermektedir. Çalışması yapılan modifiye standart ekleme yönteminde de aynı konsantrasyon aralığında doğrusallık belirlenmiştir.

4.1.3.2. LOD ve LOQ Değerlerinin Belirlenmesi

LOD değeri ($3 \times S_d/m$) ve LOQ değeri ($9 \times S_d/m$) ile, 11 tane kör (blank) numunenin standart sapması (S_d) ve uygulanan modifiye standart ekleme yöntemi grafiğinin eğimi (m) kullanılarak hesaplandı.

4.1.3.3. Doğruluğun Belirlenmesi

Uygulanan metot için musluk suyu ve standart toprak-kum referans materyali ile çalışıldı. Metodun doğruluğunun tespit edilmesi için, 1/5 oranında seyreltilmiş musluk suyu numunelerine bilinen konsantrasyonda Fe³⁺ katyon çözeltisi ilave edilerek ekleme geri kazanım ölçümleri yapılarak ve standart toprak-kum referans materyali analiz edildi. Musluk suyu numunesi ile uygulanan metodun sonuçlarından Fe³⁺ için geri kazanım değerleri hesaplandı. Eklenen 0,1 mg/L Fe³⁺ % 5 hata oranı ile bulundu. Fe³⁺'ün geri kazanım değeri üç numunenin analiz ortalamasından % 96,6 olarak hesaplandı. Standart toprak-kum referans materyali numunesi ile uygulanan metot için analiz sonuçları t-student testi ile karşılaştırıldığında referans olarak alınan değerlerden istatistiksel olarak farklı değildi.

4.1.3.4. Kesinliğin Belirlenmesi

0,1 mg/L Fe³⁺ spayk edilmiş üç adet musluk suyu numunesinin *Gün içi* ve *Günler arası* kesinlikleri önerilen modifiye standart ekleme metodu ile analiz edilerek hesaplandı. Yüzde bağıl standart sapma (%BSS); gün içi ölçümler için %3,32, günler arası ölçümler için %3,53 olarak hesaplandı. Aynı Fe³⁺ konsantrasyonunda standart toprak-kum materyali için yapılan analiz ölçümlerinde %BSS; günler içi ölçümler için %1,69, günler arası ölçümler için %2,94 olarak hesaplandı.

Tablo 2' de ligand ile Fe³⁺ tayini için uygulanan modifiye standart ekleme metodunun analitik performans değerleri özetlenmektedir.

Tablo 2. **QFO** ile Fe³⁺ tayini için analitik performans kriterleri

Uyarıcı dalga boyu (nm)	320
Floresans dalga boyu (nm)	360
Gözlenebilme sınırı (LOD) (mg/L)	0,03
Tayin sınırı (LOQ) (mg/L)	0,10
Doğrusal aralık (mg/L)	0,1-0,7
Sabit Fe ³⁺ konsantrasyonu (mg/L)	0,05
Ligand konsantrasyonu (Mol/L)	1,3x10 ⁻⁵ M
Ligand hacmi (mL)	2
Toplam hacim (mL)	4
Çözücü	metanol:su (1:1)
Ölçüm öncesi süre	1-2 dak.
Korelasyon katsayısı (R ²)	0,9930

5. SONUÇLAR

Birçok metal katyonu ve anyonun insan hayatı üzerindeki bilinen etkileri bu iyonların çeşitli çevrelerdeki kontrolünü ve tayinini zorunlu kılmaktadır. Özellikle metal iyonlarının tayininde kullanılan atomik metotların pahalı oluşu ve tayin öncesinde ayırma ve zenginleştirme gibi ön işlemlerin gerekliliği alternatif ucuz ve basit metotların geliştirilmesi ihtiyacını gündemde tutmaktadır. Floresans şiddetinin ölçümüne dayalı metotların ekonomik olması ve ölçümlerin basit oluşu metal tayinleri için bu metotlara avantaj sağlamaktadır. Ayrıca floresans metotlarının kendine has seçiciliği ve hassasiyeti atomik metotlara karşı üstünlük kazandıracaktır.

Bu çalışmada sentezlenen ve karakterize edilen karboksamid bileşiği kullanılmıştır. Bu ligandın bir seri metal katyonu ile etkileşimi spektrofotometrik yöntemle metanol:su (1:1) ortamında incelenmiştir.

Fenil grubu taşıyan karboksamid bileşiği ligand Fe^{3+} iyonu ile kompleks oluşturmuştur. Ligand bileşiğinin musluk suyu ve toprak-kum örneklerinde demir tayininde floresant sensör olarak kullanılabilmesi belirlenmiştir. Fe^{3+} iyonunun tayini için geliştirilen yöntemler 1/5 oranında seyreltilen gerçek musluk suyu numunelerine uygulanmıştır. Ligand ile demir tayini için önerilen metotların doğruluğu toprak-kum standart referans materyali analiz edilerek ve musluk suyuna spayk edilen Fe^{3+} iyonunun geri kazanım değerleri hesaplanarak gösterilmiştir. Matriks etkisinin giderilmesi için modifiye standart ekleme yöntemi kullanılmıştır.

Karboksamid türevi bileşikler literatürde bulunmasına rağmen bu bileşiklerin floresans özelliklerine dayanan analitik amaçlı çalışmaların sayısı son derece sınırlıdır. Bu tür bileşiklerle metal tayinleri için önerilen floresans metotlar literatürde mevcut değildir. Yapılan bu çalışma, literatürdeki bu boşluğu doldurmaktadır. Karboksamid bileşiklerinin analitik amaçlı uygulamalarda uygun olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar analitik amaçlı tasarlanacak olan yeni ligandlar için yol gösterici olacaktır.

6. KAYNAKLAR

1. Mizuike, A., Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis, Springer-Verlag, 144 s., New York, 1983.
2. Valeur, B., ve Berberan-Santos, M. N., Molecular Fluorescence Principles and Applications, Wiley-VCH, 2 (2002) 381.
3. Al-Radady, A.S., Davies, B.E. ve French, M.J., Distribution of Lead Inside the Home: Case Studies in the North of England, Sci. Total Environ., 145 (1994) 143-156.
4. Ansari, T.M., Marr, I.L. ve Tariq, N., Heavy Metals in Marine Pollution Perspective, J. Appl. Sci., 4 (2004) 1-20.
5. Ravinder, V., Swamy, S. J., SriHari, S. ve Lingaiah, P., Synthesis and spectral studies of copper (II) complexes with amide group ligands, Polyhedron, 4 (1985) 1511.
6. Scheller-Krattiger., V., Scheller, K. H., Sinn, E. ve Martin, R. B., Zinc complexes of dipridyl-triazoles, Inorganic Chemistry Acta, 60 (1982) 45.
7. Drago, R., Wentz, S.A. ve Carlson, R.L., Thermodynamic Data for Iodine Adducts with a Series of Substitued N,N-Dimethylamides, Journal of the American Chemical Society, 84 (1962) 1106.
8. Balaban, A., Çolak, N., Ünver, H., Erk, B., Durulu, T.N. ve Zengin, M.D., Synthesis, spectroscopic studies and crystal structure of N,N-bis((thiophene-2-carboxamido)propyl)piperazine, Journal of Chemical Crystallography, 38 (2008) 369-372.
9. Rybalova, T.V., Krivopalov, V.P., Gatilov, Yu. V., Nikulicheva, O.N. ve Shkurko, O.P., Supramoleculer structure of 6-phenyl-2-chloropyrimidine-4-carboxamide and its complexes and its complexes with dioxane and ethanol, Journal of Structural Chemistry, 48 (2007) 318-324.
10. Kalagouda, B. ve Siddappa, A., Synthesis and spectral studies of Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), Zn(II), and Cd(II) complexes of a new macrocyclic ligand N,N'-bis(2-benzothiazolyl)-2,6-pyridinedicarboxamide, Journal of the Serbian Chemical Society, 71 (2006) 529-542.
11. https://tr.wikipedia.org/wiki/Demir_Demir, 25 Mart 2016
12. Ovalıoğlu, R., Marin Sedimanter Demir Yataklarının Önemi ve Jönezleri Hakkında Yeni Düşünceler, Madencilik Dergisi, 3 (1969) 181-184.

13. Atkins, P. ve Jones, L., 1997. Chemistry, New York.
14. Takaji, K. ve Toshikatsu, Otani., Properties of Various Pure Irons: Study on pure Iron, Tetsu-to-Hagane, 50 (1964) 42-47.
15. www.jmo.org.tr/, Demir. 24 Şubat 2014.
16. Sheftel, A.D., Mason, A.B. ve Ponka, P., The Long History of Iron in the Universe and in Health and Disease, Bichim. Biophysic. Acta, 1820 (2012) 161-187.
17. Mao, J., He, Q. ve Liu, W., An Rhodamine-based Fluorescence Probe for Iron(III) Ion Determination in Aqueous Solution, 80 (2010) 2093-2098, Talanta.
18. Chen, Y. ve Barak, P., Iron Nutrition of Plants in Calcareous, Adv. Argon., 35 (1982) 217-240.
19. Canfranc, E., Abarca, A., Sierra, I. ve Marina M.L., Determination of Iron and Molybdenum in A Dietetic Preparation by Flame AAS After Dry Ashing, J. Pharm Biomed. Anal., 25 (2001) 103-108.
20. Lu, G. H., Yao, X., Wu, X. G. ve Zhan, T., Determination of the Total Iron by Chitosan-modified Glassy Carbon Electrode, Microchem. J., 69 (2001) 81-87.
21. Hofmann, H., Hofmann, P. ve Lieser, K. H., Transition Metals in Atmospheric Aqueous Samples, Analytical Determination and Speciation, Fresenius J. Anal. Chem., 340 (1991) 591-597.
22. Babu, D. R. ve Naidu, P. R., A Solvent Extraction-atomic Absorption Technique for the Simultaneous Determination of Low Concentrations of Iron, Nickel, Chromium and Manganese in Drinking Water, 38 (1995) 175-179.
23. Demertzis, M.A., Low Detection Limit Spectrophotometry, Anal. Chim. Acta., 505 (2004) 73-76.
24. Kim, J.S. ve Quang, D. T., Calixarene-Based Fluorescent Probes, Chem. Rev., 107 (2007) 3780-3799.
25. Valeur, B., 2001. Molecular Fluorescence: Principles and Applications, Wiley-VCH Verlag GmbH ISBNs: 3-527-29919-X (Hardcover); 3-527-60024-8 (Electronic), <http://physweb.bgu.ac.il/>, 24 Şubat 2014.
26. Sharma, A. ve Schulman, S. G., Introduction to Fluorescence Spectroscopy, New York, 1999.
27. Lacowicz, J. R., Principles of Fluorescence Spectroscopy, Springer Science+Business Media, (2007) 980.
28. Erdik, E. ve Sarıkaya, Y., Temel Üniversite Kimyası, 1998.

29. Beiser, A., Modern Fiziğin Kavramları, 1997.
30. Lacowicz, J. R., Principles of Fluorescence Spectroscopy, Plenum Press, New York and London, 1986.
31. Gündüz, T., İnrümental Analiz, Altıncı Baskı, Gazi Kitap Evi Tic. Ltd. Şti, Ankara, (2002) 1357.
32. Turro, N. J., Modern Molecular Photochemistry, Benjamin/Cummings Publishing Company, New York, (1978) 286.
33. Guilbault, G. G., Practical Fluorescence Spectroscopy, Florida 1990.
34. Sharma, A. ve Schulman, S. G., Introduction to Fluorescence Spectroscopy, Florida, 1999.
35. Koçdan, D., Spektroflorimetrik Yöntemle Farmasötik Formülasyonlardan Somon Kalsitonin Miktar Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2010.
36. Skoog, A. D., Holler, F. J. ve Nieman, T.A., Enstrümental Analiz İlkeleri, Kılıç, E., Köseoğlu, F. ve Yılmaz, H., 1. Baskı, Bilim Yayıncılık, Ankara, 1998.
37. Türker, Şener, L., Floresans Spektroskopisi Yöntemlerinin Biyolojik Etkileşimlerinin ve Enzimatik Etkinliklerinin İncelenmesinde Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Tıp Fakültesi, İstanbul 2006.
38. Ozturk, T., Klymchenko, A. S., Capan, A., Oncul, S., Cıkrıkçı, S., Taskıran, S., Tasan, B., Kaynak, F. B., Ozbey, S. and Demchenko A. P., New 3-hydroxyflayone Derivatives for Probing Hydrophobic Sites in Microheterogeneous Systems, Tetrahedron, 63 (2007) 10290-10299.
39. Küçüköz, B., Aza-Bodipy Bileşiklerinin Ultra Hızlı Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2012.
40. Skoog, D. A. and West, D. M., Principles of Instrumental Analysis, II. Ed.
41. Rendell, D., 1987. Fluorescence and Phosphorescence, Published on be half of ACOL, Thames Polytechnic, (1981) 419.
42. https://abs.mehmetakif.edu.tr/upload/1127_905_dosya.pdf, Moleküler Lüminesans Spektroskopisi, 24 Mart 2017.
43. Skoog, D. A., Holler F. J., Nieman, T. A., Enstrümental Analiz İlkeleri, 1. Baskı, Bilim Yayıncılık, Ankara, 1998.
44. Prichard, E., MacKay, M. and Points, J., Trace Analysis: A Structured Approach to Obtaining Reliable Results, Royal Society of Chemistry, 2-3 (1996) 98-99.

45. Harevey, A. E. ve Manning, D. L., Spectrophotometric Methods of Establishing Empirical Formulas of Colored Complexes in Solution, J. Am. Chem. Soc., 72 (1950) 4488-4493.
46. Lang, J. R. and Bolton, S.A.. Comprehensive Method Validation Strategy for Bioanalytical Applications in The Pharmaceutical Industry, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 5 (1991) 357-361.
47. Pasteelnick, L. A., Drug and The Pharmaceutical Sciences, New York and Basel: Marcel Dekker Inc., (1994) 23.
48. Chan, C. C., Lam, Lee, Y.C. and Zhang X.M., Analytical Method Validation and Instrument Performance Verification, New Jersey: Wiley-Interscience, (2004) 51.
49. (ICH),. International Conference on Harmonization of Technical Requirements for The Registration of Pharmaceuticals for Human Use, Validation of Analytical Procedures, ICH-Q2A, 1995.
50. US FDA,. General Principles of Validation, Center for Drug Evaluation and Research (CDER). Rockville, Maryland, 1987.
51. Green, J. M., A Practical Guide to Analytical Method Validation, Anal. Chem. News&Features, 5 (1996) 1.
52. Renger, B., Jehle, H., Fischer, M. and Funk, M., Validation of Analytical Procedures in Pharmaceutical Analytical Chemistry: HPTLC Assay of Theophylline in an Effervescent Tablet, J. Planar Chrom., 8 (1995) 269-361.
53. Lang, J.R., and Bolton, S.,. A Comprehensive Method Validation Strategy for Bioanalytical Applications in The Pharmaceutical Industry-1, Experimental Considerations, J. Pharm. Biomed. Anal., 9, 5 (1991) 357-361.
54. Ertas, Sogut, O., Evaluation of The Analytical Validation Parameters of Atomic Absorption Spectrometry, Ph. D. Thesis Ege University, Graduate School of Health Sciences, Analytical Chemistry Advisor: Prof. Dr. Aycil Kayalı, 1997.
55. Gardner, J.A., Coleman, S. and Farrow, S.G.,. Why Worry About Your Analytical Methods, Analytical Proceedings, 30 (1993) 183-185.
56. EURACHEM Guidance Document No. 1/WELAC Guidance Document No. WGD 2. Accreditation for Chemical Laboratories: Guidance on the Interpretation of The EN 450000 Series of Standards and ISO/IEC Guide, 25, 1993.
57. US EPA,. Guidance for Methods Development and Methods Validation for The Resource Conservation and Recovery Act (RCRA) Programme, Washington 1995.

58. Harris, D.C., Quantitative Chemical Analysis, W. H. Freeman, 750 s., New York. 'Metot Validasyonu'. izhsl.ihsm.gov.tr/images/file/MetotValidasyonu.pdf. 12 Mart 2017. TİTCK/Destek ve Laboratuvar Hizmetleri Başkan Yardımcılığı/ Analiz ve Kontrol Laboratuvar Daire Başkanlığı, 'Validasyon Prosedürü' <http://www.titck.gov.tr/PortalAdmin/Uploads/Titck/Dynamic/094f6de610029.pdf>. 1 Nisan 2014.
59. Mao, J., He, Q. ve Liu, W., An Rhodamine-Based Fluorescence Probe for Iron (III) Ion Determination in Aqueous Solution, 80 (2010) 2093-2098, *Talanta*.
60. Cha, K., ve Park, K.W., Determination of Iron (III) with Salicylic Acid by The Fluorescence Quenching Method, 46 (1998) 1567-1571.
61. Huang, H., Liu, F., Chen, S., Zhao, Q., Liao, B., Long, Y., Zheng, Y. ve Xia, X., Enhanced Fluorescence of Chitosan Based on Size Change of Micelles and Application to Directly Selective Detection Fe³⁺ in Human Serum, *Biosensors and Bioelectronics*, 42 (2013) 539-544.
62. Lee, D.Y., Singh, N. ve Jang, D.O., Fine Tuning of a Solvatochromic Fluorophore for Selective Determination of Fe³⁺: A New Type of Benzimidazole-based Anthracene-coupled Reseptor, *Fuel*, 117 (2014) 520-527.
63. Zhang, M., Zheng, B., Yunan, H. and Xiao, D., A Spectrofluorimetric Sensor Based on Grape Skin Tissue for Determination of Iron (III), *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, 24, 1 (2010) 31-37.
64. Yi, C., Tian, W., Song, B., Zheng, Y., Qi, Z., Qi, Q. and Sun, Y., A New Turn-off Fluorescent Chemosensor for Iron (III) Based on New Diphenylfluorenes with Phosponic Acid, *J. Lumin.*, 141 (2013) 15-22.
65. Casanueva-Marenco M.J., Fowley, C., Hyland, B., Hamilton, G.R.C., Galindo-Riano, D. ve Callan, J.F., A New Use for an Old Molecule: N-Phenyl-2-(2-Hydroxynaphthalenylmethylene) Hydrazinecarbothioamide as a Ratiometric 'Off-On' Fluorescent Probe for Iron, *Tetrahedron Lett.*, 53 (2012) 670-673.
66. Sayour, H.E.M., Razeq, T.M.A. ve Fadel K.F., Flow Injection Spectrofluorimetric Determination of Iron Industrial Effluents Based on Fluorescence Quenching of 1-Naphthol-2-Sulfonate, *Journal of Fluorescence*, 46 (2011) 567-1571.

ÖZGEÇMİŞ

29 Nisan 1992'de İstanbul'da doğdu. Üsküdar İbrahim Hakkı Konyalı İlköğretim Okulu'nda ilköğrenimi tamamladı. Orta öğrenimini Üsküdar Çengelköy Lisesi Fen Bilimleri alanında tamamlayarak 2010 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü'nü kazandı. 2015-2016 yılında mezun oldu. Lisans eğitimi bitirdikten hemen sonra Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalı alanında Tezli Yüksek Lisans yapmaya başladı. Yüksek lisansı 1. Sınıfından itibaren TÜBİTAK bursu almaya başladı. Gezmeyi, eğlenmeyi sever; müzik, moda ve gastronomi ilgi alanlarıdır.

