

DIRECT DETERMINATION OF COPPER WITH THIOSEMICARBAZIDE BY UV-VIS SPECTROPHOTOMETRIC METHOD AND EFFECT OF PRESENCE SOME OTHER CATIONS

Halit ARSLAN* ve Erdoğan HASDEMİR

Gazi Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü 06500, Ankara, TÜRKİYE,
e-mail: halit@gazi.edu.tr

ABSTRACT

Direct determination of copper at the presence of Pb^{2+} , Cd^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , As^{3+} , As^{5+} ions was carried out using thiosemicarbazide as complexing agent by UV-VIS spectrophotometry. The peak of Cu^{2+} -thiosemicarbazide complex at 356 nm in 0.1 M HNO_3 (aq) was taken to be reference. With the application of same method to the tap water, the amount of Cu^{2+} in tap water was determined to be 0.11 ± 0.03 mg/L. This method is important as it requires no pre-separation technique and it is sensitive upto 1.0×10^{-6} M.

Key Words: Direct determination, Copper, UV-VIS spectrophotometry, Thiosemicarbazide.

BAKIRIN TİYOSEMİKARBAZİT İLE UV-GB SPEKTROFOTOMETRİK METODLA DOĞRUDAN TAYİNİ VE BU TAYİNE DİĞER BAZI KATYONLARIN ETKİSİ

ÖZET

Cu^{2+} nin UV-GB spektrofotometresi ile Pb^{2+} , Cd^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , As^{3+} , As^{5+} iyonları varlığında doğrudan tayini kompleksleştirici reaktif olarak tiyosemikarbazit kullanılarak yapıldı. Burada Cu^{2+} -tiyosemikarbazit kompleksinin 0,1 M HNO_3 'li ortamda vermiş olduğu 356 nm'deki absorpsiyon pikinden yararlanıldı. Bu metod çeşme suyuna uygulandığında, çeşme suyundaki bakır $0,11 \pm 0,03$ mg/L olarak bulundu. Metod hiç bir ön ayırma işlemi gerektirmemesi ve 10^{-6} M'a kadar hassas oluşu bakımından önemlidir.

Anahtar Kelimeler: Doğrudan tayin, bakır, UV-GB spektrofotometrisi, Tiyosemikarbazit

1. GİRİŞ

Katyon analizleri diferansiyel puls polarografisi, anodik ve katodik sıyırma voltametri, atomik absorpsiyon spektroskopisi, kromatografi, spektrofotometri vb. gibi çeşitli yöntemlerle yapılmaktadır. Bu çalışmaların çoğunda bir kaç katyon bir arada iken analizlerin yapıldığı, katyon sayısının artmasıyla analiz sonuçlarının çeşitli girişimlerden etkilendiği bilinmektedir (1-4). Analiz sonuçlarının diğer katyonlardan etkilenmemesi için maskeleyme, ekstraksiyon, çöktürerek ayırma, flotasyon, iyon değiştirici reçinelerle tutarak ayırma vb. gibi işlemler çok yaygın olarak kullanılmaktadır (5-9).

Bakır hem çevre açısından, hem de organizma açısından, vazgeçilmez bir element olmasına karşın yüksek dozda bulunması çevre ve organizma için oldukça tehlikelidir. Bakırın organizmada 1,3 mg/L den fazla

1. INTRODUCTION

Cation analysing is done by various techniques such as differential puls polarographic, anodic and cathodic stripping voltammetric, atomic absorption spectrophotometric, chromatographic and spectrophotometric. In most of these studies it is known that analysis is done while some cations are together and analysis results are affected by some attempts (1-4).

Masking, extracting, separation by precipitation, flotation, separation by holding ion exchanger resins are widely used in order for the results of analyses not to be effected by other cations. (5-9).

Despite copper, being an indispensable element for the environment and the organism it is dangerous for the environment and the organism if it occurs in high dosages. If copper is more than 1.3 mg/L in the organism, it will

bulunması karaciğerde, böbreklerde tahribata ve anemiye yol açar (10). Avrupa topluluğu rakamlarına göre içme sularındaki bakır miktarının 2mg/L den daha az olması gerekmektedir (11).

Bakır, demir, krom gibi geçiş metallerinin alkollü ortamlarda tiyosemikarbazit ile kompleks yaptığı uzun yıllardan beri bilinmektedir (12). Bu kompleksler bizim çalıştığımız HNO₃'li ortamda pH ile seçici olmaktadır. Bu çalışmada, pH seçiciliğinden yararlanılarak bakırın, beraberinde çok sayıda katyon bulunduğu ortamlarda, doğrudan tayininin yapılıp yapılamayacağı araştırılması amaçlandı.

2. DENEYSEL KISIM

Çözeltiler

Deneyde kullanılan katyonların çözeltileri analitik saflıktaki tuzlarından, deiyonize su kullanılarak hazırlandı. Tiyosemikarbazit çözeltisi, katı tiyosemikarbazitin metanolde çözülmesiyle hazırlandı. Derişik HNO₃ (Merck marka) kullanıldı. Çeşme suyuyla yapılan analizlerde, 100 mL çeşme suyunun üzerine bir miktar derişik HNO₃ ilave edilip, kaynatılıp soğutulduktan sonra pH'sı yine derişik HNO₃ ile 1'e ayarlanmış çeşme suyu kullanıldı.

Materyal

Absorbsiyon ölçümleri UNICAM UV2-100 UV/VISIBLE Spectrometer v3.32 ile yapıldı. pH ölçümleri HANNA instrument HI 8521 model cihazla yapıldı.

İşlem

Pb²⁺, Cd²⁺, Sn²⁺, Sn⁴⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, Cr⁶⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, As³⁺, As⁵⁺ ve Cu²⁺ iyonlarının tiyosemikarbazit ile etkileşip etkileşmedikleri nötr (pH 7) ortamda incelendi. Bunun için önce 1,0x10⁻³ M tiyosemikarbazitin nötr ortamda 200-800 nm arasında UV-GB spektrumu alındı. Aynı şekilde her katyon için ayrı ayrı 1,0x10⁻³ M katyon ve 1,0x10⁻³ M tiyosemikarbazit karışımının 200-800 nm aralığında spektrumları alındı. Bu katyonlar içinde sadece Cu²⁺, Cr⁶⁺ ve Fe³⁺ ün tiyosemikarbazit ile etkileşerek tiyosemikarbazit pikinin dışında ikinci bir pik verdikleri gözlemlendi. Sonra çalışmada adı geçen bütün katyonların karışımının tiyosemikarbazit ile etkileşimleri incelendi.

Ortama HNO₃ ilavesiyle asitlik artırılarak bu etkileşimlerdeki değişimler yeniden incelendiğinde, asitliğin artmasıyla Cr⁶⁺ ve Fe³⁺ ün pH 2'den sonra pik vermedikleri görüldü.

Çözelti içerisinde 4,0x10⁻⁵ M – 2,0x10⁻⁶ M olacak şekilde çeşitli bileşimlerde katyon karışımları hazırlandı. Derişik HNO₃'le pH 1'e ayarlandı (Cr⁶⁺ ve Fe³⁺ ün girişimini tamamen engellemek için Sn²⁺ diğer katyonlardan biraz fazla ilave edildi (13,14). Bu karışım üzerine aşırı 1,0x10⁻³ M tiyosemikarbazit ilave edildikten sonra, standart Cu²⁺ ilavelerine karşı absorbanş ölçümleri yapılarak katyon karışımları içerisindeki Cu²⁺, standart ekleme metoduna göre tayin edildi.

100 mL çeşme suyu alındıktan sonra derişik HNO₃ ile pH 1'e ayarlandı. Bir süre kaynatıldı. Soğutulduktan sonra üzerine bir miktar Sn²⁺ ve aşırı tiyosemikarbazit ilave edildi ve çeşme suyundaki Cu²⁺ miktarı standart ekleme metoduna göre tayin edildi.

cause damage in the liver and kidney and cause anaemia. (10) According to The European community numbers, the amount of copper in drinking water has to be less than 2 mg/L (11). It has been known that transition metals such as copper, iron, chrome make complex with thiosemicarbazide in alcohol media (12). These complexes are selectors with pH in the HNO₃ media. In this study it is aimed to search whether direct determination of copper by benefiting from pH selector in the environment with many cations can be done or not.

2. EXPERIMENTAL PART

Solutions

Solutions of the cations that were used in the experiment were prepared by analytical grade salts and by using deionised water. The thiosemicarbazide solution was prepared by dissolution of solid thiosemicarbazide in methanol. Concentrated HNO₃ (Merck) was used. In the analyses that were done with tap water, some concentrated HNO₃ was added into 100mL tap water and after it was boiled and cooled again concentrated HNO₃ and tap water adjusted to pH=1 was used.

Material

UNICAM UV2-100 UV/VISIBLE Spectrometer v3.32 were used for absorption measurements. pH measurements were used as HANNA instrument HI 8521 model.

Process

Whether Pb²⁺, Cd²⁺, Sn²⁺, Sn⁴⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, Cr⁶⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, As³⁺, As⁵⁺ and Cu²⁺ ions and thiosemicarbazide interact in a neutral (pH 7) medium or not were examined. For this firstly 1.0x10⁻³ M thiosemicarbazide's UV-VIS spectrum was taken between 200-800 nm in a neutral medium. In the same way for each cation 1.0x10⁻³ cation and 1.0x10⁻³ M thiosemicarbazide spectrum of mixture between 200-800nm was taken. In these cations only Cu²⁺, Cr⁶⁺ and Fe³⁺ interacted with thiosemicarbazide and it was observed that they gave a second peak besides the thiosemicarbazide peak. Afterwards, interactions of cation mixtures and thiosemicarbazide were examined.

When the changes were examined again by increasing acid by adding HNO₃ to the medium it was observed that with the increasing acid, Cr⁶⁺ and Fe³⁺ didn't give peak after pH 2.

In the solution cation mixture were prepared with various compositions in order to be 4.0x10⁻⁵ M – 2.0x10⁻⁶ M. The pH=1 was adjusted with concentrated HNO₃ (In order to completely prevent the attempt of Cr⁶⁺ and Fe³⁺, Sn²⁺ was added a little more than the other cations (13,14). After adding too much 1.0x10⁻³ M thiosemicarbazide on this mixture, the Cu²⁺ values in the cation mixtures were determined according to the standard adding method by doing absorption measurement against standard Cu²⁺ addings.

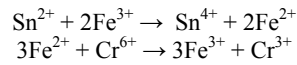
After taking 100mL of tap water, pH was adjusted to 1 with concentrated HNO₃. It was boiled for some time. After it was cooled some Sn²⁺ and excessive amounts at thiosemicarbazide were added and The Cu²⁺ amount in the tap water was determined according to the standard adding method.

3. SONUÇLAR

Tiyosemikarbazitin Pb^{2+} , Cd^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , As^{3+} , As^{5+} ve Cu^{2+} iyonları ile etkileşip etkileşmedikleri nötr ve HNO_3 lü ortamda (pH 1 – pH 7) incelendiğinde, nötr ortamda tiyosemikarbazit in tek başına 244 nm de bir absorpsiyon piki verdiği görüldü (Şekil 1). Yine nötr ortamda tiyosemikarbazit- Cu^{2+} karışımının 317 nm’de, tiyosemikarbazit- Fe^{3+} karışımının 333 nm de birer pik verdikleri, tiyosemikarbazit- Cr^{6+} karışımının 350 nm’de ligant-metal arası yük transfer bandına ait bir pik verdiği ve bu piklerin birbirleriyle çakıştıkları görüldü (Şekil 2,3,4). Tiyosemikarbazit üzerine Mn^{2+} ilavelerinde ise, her Mn^{2+} ilavesiyle tiyosemikarbazitin 244 nm’deki pikinde küçülmeler olduğu görüldü. Diğer katyonların ise tiyosemikarbazit ile etkileşmedikleri görüldü.

Tiyosemikarbazitin, asitliğin artışıyla iyonik forma dönüşmesi nedeniyle 244 nm’deki pikinin 302 nm’ye doğru kaydığı görüldü (Şekil 5), aynı nedenle tiyosemikarbazit- Cr^{6+} arasındaki yük transfer bandına ait pikte ve tiyosemikarbazit- Fe^{3+} ’ün absorpsiyon piklerinde küçülmelerin olduğu ve pH 2’den sonra pik vermedikleri görüldü (Şekil 6,7). Tiyosemikarbazit- Cu^{2+} karışımının ise asitliğin artmasıyla büyüyen 356 nm’de bir pik verdiği görüldü (Şekil 8). Diğer katyonların ise asitlikten etkilenmedikleri görüldü. Çalışmada adı geçen bütün katyonlar karıştırıldıktan ve pH 1’e ayarlanıp aşırı tiyosemikarbazit eklendikten sonra alınan UV-GB spektrumunda 302 ve 356 nm de olmak üzere iki pik gözlemlendi (Şekil 9).

Ayrıca 356 nm’de ki pikin standart Cu^{2+} ilavelerine cevaplar verdiği görüldü. Bu çalışmalardan 356 nm’de pH 1’de yapılacak absorpsiyon ölçümleriyle Pb^{2+} , Cd^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , As^{3+} , As^{5+} iyonları varlığında Cu^{2+} nin tayin edilebileceği görülmektedir. Ayrıca ortama ilave edilecek fazla Sn^{2+} nin asidik ortamda aşağıdaki tepkimelerle Cr^{6+} ve Fe^{3+} ’ün girişimini tamamen engelleyeceği bilindiğinden (13,14) Cu^{2+} tayini pH 1’de 356 nm de yapılmıştır.



Tiyosemikarbazit - Cu^{2+} karışımları ile pH 1’de 356 nm’de yapılan çalışmalarda çözelti içerisindeki $1,0 \times 10^{-6}$ M Cu^{2+} ’ın dahi absorbansta değişimlere yol açtığı görüldü. Bunun üzerine $4,0 \times 10^{-5}$ M ile $2,0 \times 10^{-6}$ M aralığında katyon karışımları hazırlanarak içerisindeki Cu^{2+} standart ekleme metoduna göre tayin edildi. Yöntemin istatistiksel değerlendirmesi Çizelge 1’de verilmiştir.

Yöntemin doğruluğu görüldükten sonra, bilinmeyen olarak 100 mL’lik çesme suyu alınıp, yine standart ekleme metoduyla tayinler yapıldığında (Şekil 10) çesme suyundaki Cu^{2+} miktarı % 90 güvenle $0,11 \pm 0,03$ mg/L olarak bulundu.

3. RESULTS

It was observed that in the neutral medium thiosemicarbazide gave on absorption peak once every 244 nm (Figure 1) when it was examined whether thiosemicarbazide and Pb^{2+} , Cd^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , As^{3+} , As^{5+} and Cu^{2+} ions interact or not in a neutral and HNO_3 medium (pH 1-7).

It was observed again that in a neutral medium thiosemicarbazide Cu^{2+} mixture gave one peak once every 317 nm and thiosemicarbazide Fe^{3+} mixture gave one peak, once every 333 nm, thiosemicarbazide Cr^{6+} mixture gave one peak at 350 nm it was observed that belonging to ligand-metal charge transfer band and it was observed that these peaks were fitted snugly in to each other. (Figures 2,3,4). In the additions of Mn^{2+} on to thiosemicarbazide, it was seen that each Mn^{2+} adding resulted in the underrating in the peak of thiosemicarbazide at 244 nm. It was seen that the other cations did not interact with thiosemicarbazide.

It was observed that the peak of thiosemicarbazide at 244 nm turned towards 302 nm as a result of its turning into ionic form due to increasing acid. (Figure 5), and for the same reason some underrating in the peak belonging to the charge transfer band between thiosemicarbazide - Cr^{6+} and in the absorption peaks of thiosemicarbazide - Fe^{3+} was seen and it was observed that they did not give peak after pH 2 (Figures 6,7).

It was observed that thiosemicarbazide - Cu^{2+} mixture gave growing peak once every 356 nm due to the increasing acid amount. (Figure 8). It was seen that the other cations were not effected from the acid. Two peaks at 302 nm and 356 nm were observed in the UV-VIS spectrum taken after mixing and adjusting all the cations in this study in to pH 1 and adding excessive amounts of thiosemicarbazide (Figure 9).

It was also seen that the peak at 356 nm responded to the standard adding of Cu^{2+} . From these studies it was observed that Cu^{2+} could be determined in the existence of Pb^{2+} , Cd^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , As^{3+} , As^{5+} ions with the help of absorption measurements done at 356 nm and pH 1.

Cu^{2+} determination was done in pH 1 at 356 nm as it was known that interference of Cr^{6+} and Fe^{3+} would be prevented by the reactions in the acidic medium of too much Sn^{2+} that would be added in the medium.

In the studies made with thiosemicarbazide Cu^{2+} mixture in pH 1 and 356 nm it was observed that, even $1,0 \times 10^{-6}$ M Cu^{2+} in the solution caused changes in the absorbance. By preparing cation mixtures between $4,0 \times 10^{-5}$ M and $2,0 \times 10^{-6}$ M thereupon, Cu^{2+} in this was determined according to the standard adding method. The techniques statistical assessment of the technique is given in Table 1.

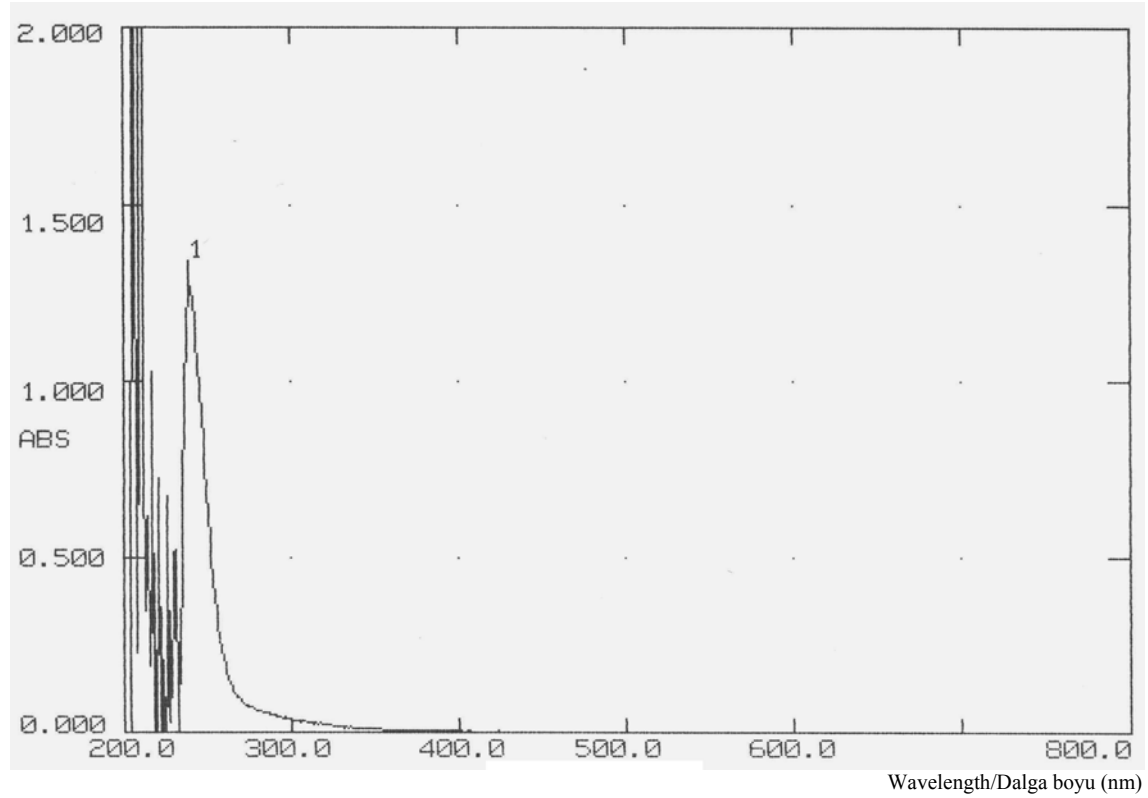
After observing the rightness of the technique is 100 mL of tap water was taken the unknown and again when determinations were done with the adding technique (Figure 10) the amount of Cu^{2+} in the tap water was found with a confidence level of 90% as $0,11 \pm 0,03$ mg / L.

Table 1. Determination of copper in the samples that have copper with a known amount.**Çizelge 1.** Bilinen miktarda bakır ihtiva eden örneklerdeki bakırın tayini

Sampel No:/ Numune no:	Cu ⁺² in ion mixture/ İyon karışımı içindeki Cu ²⁺ (mol/L)x10 ⁶	Found/ Bulunan (Cu ²⁺) (mol/L)x10 ⁶	Mean value/ Ortalama değer \bar{X}	Standart deviation/ Standart sapma s x10 ⁶	$\bar{x} \pm \frac{t^*s}{\sqrt{n}}$ x10 ⁶	Error/ Hata %
1	2.0 2.0 2.0	2.10 2.20 2.20	2.17	0.058	(2.17±0.10)	8.50
2	8.0 8.0 8.0	8.20 7.80 7.90	7.97	0.21	(7.97±0.35)	-0.37
3	10.0 10.0 10.0	10.05 10.10 9.0	10.2	0.10	(10.2±0.17)	-2.00
4	20.0 20.0 20.0	19.0 21.0 18.0	19.3	0.15	(19.3±0.26)	-3.50
5	40.0 40.0 40.0	40.0 39.0 39.0	39.3	5.77	(39.3±0.10)	-1.75

* 90 % confidence level

* %90 güven aralığıyla

**Figure 1.** UV-VIS spectrum of thiosemicarbazide in the neutral medium**Şekil 1.** Tiyosemikarbazitin nötr ortamdaki UV-GB spektrumu.

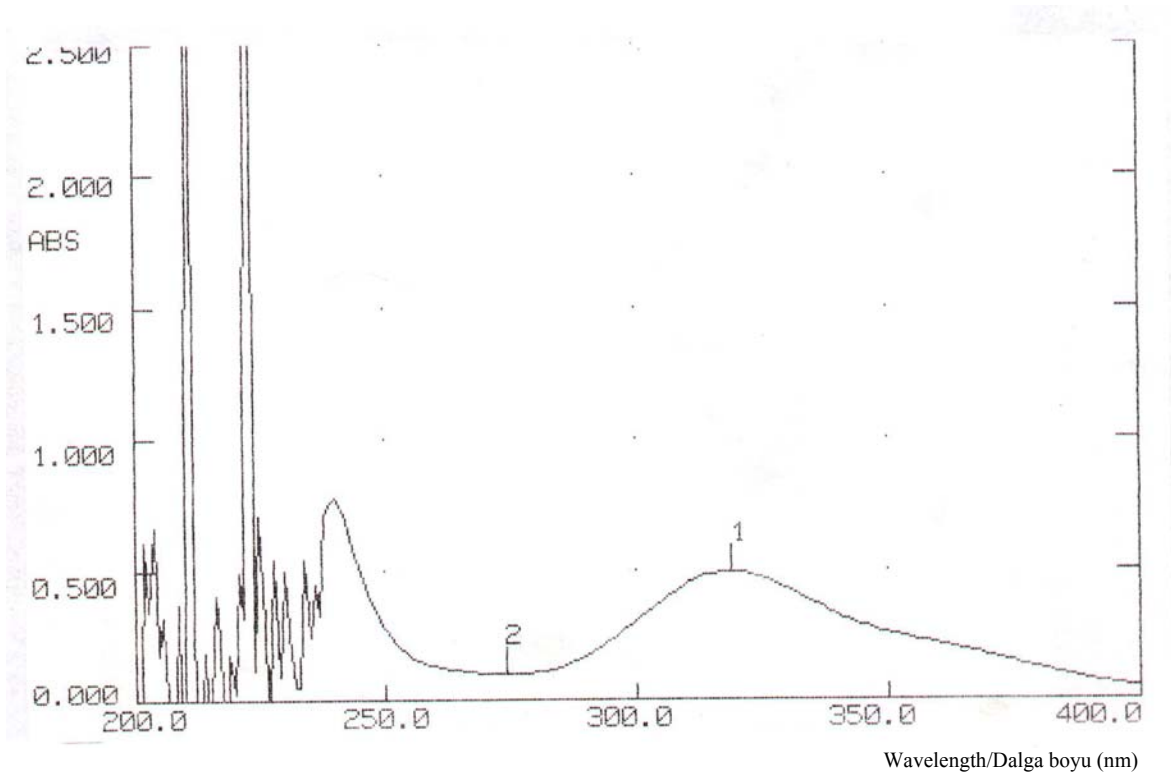


Figure 2. UV-VIS spectrum of thiosemicarbazide-Cu²⁺ mixture in neutral medium
Şekil 2. Tiyosemikarbazit-Cu²⁺ karışımının nötr ortamdaki UV-GB spektrumu

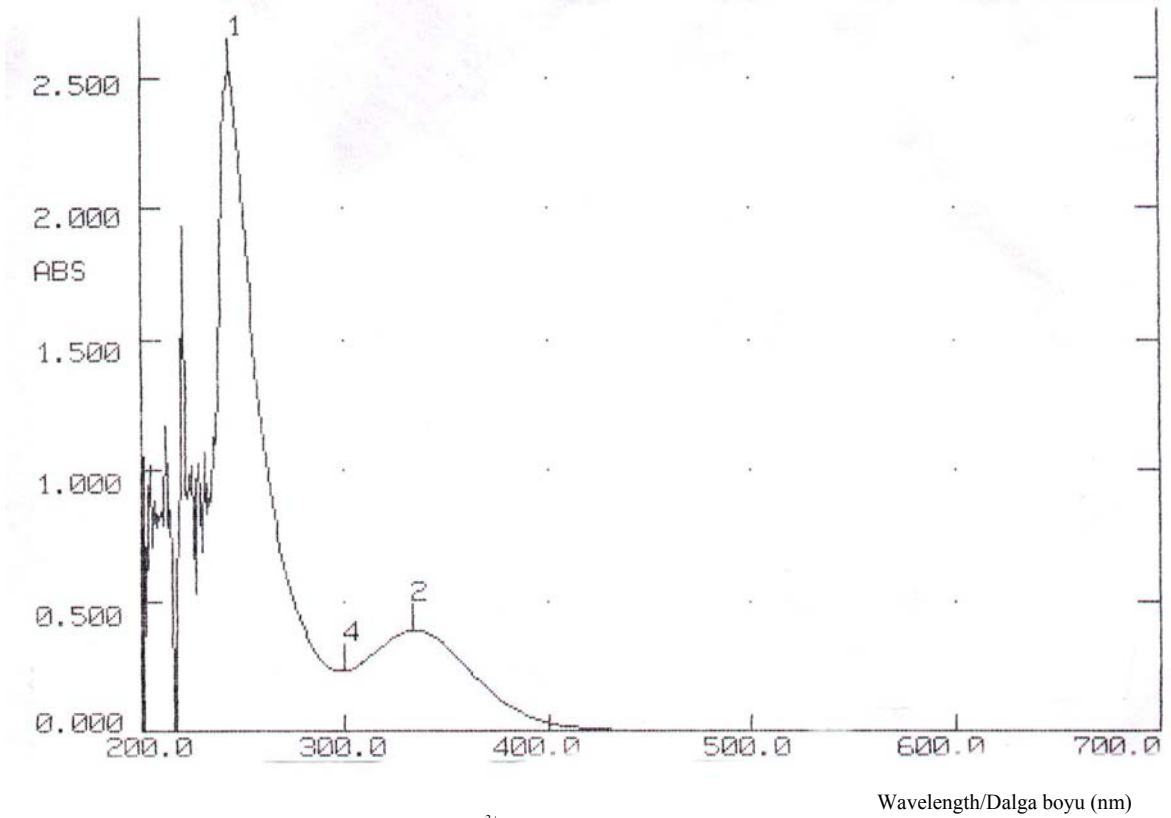


Figure 3. UV-VIS spectrum of thiosemicarbazide-Fe³⁺ mixture in neutral medium
Şekil 3. Tiyosemikarbazit-Fe³⁺ karışımının nötr ortamdaki UV-GB spektrumu

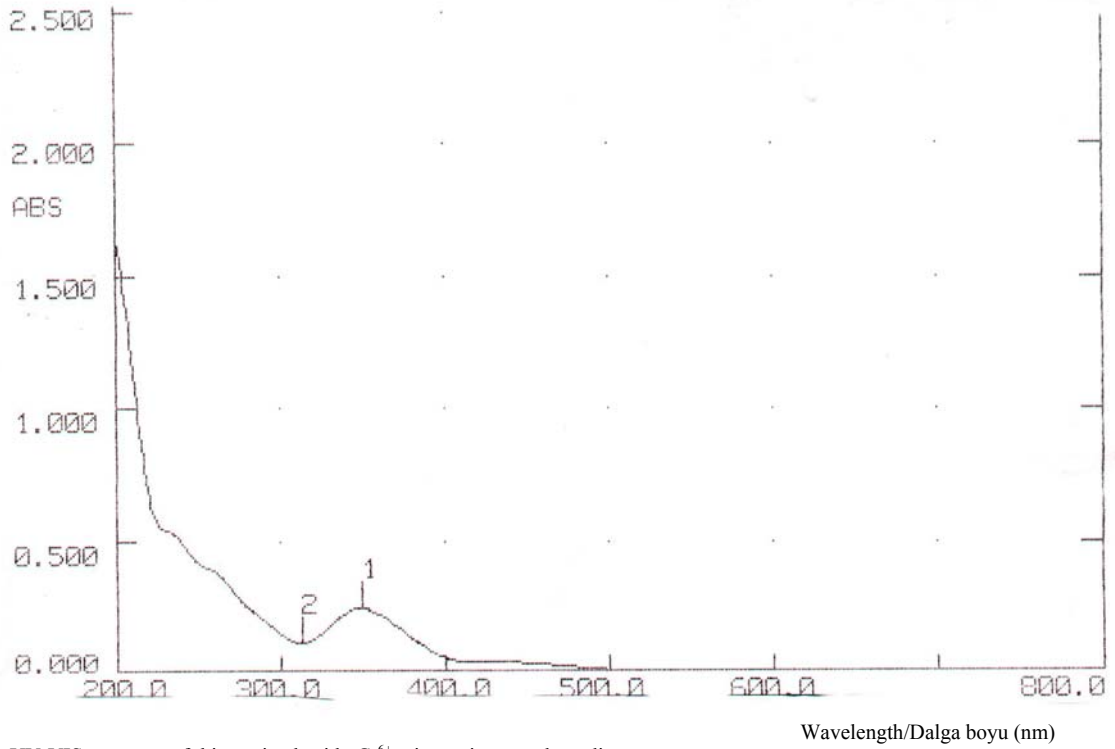


Figure 4. UV-VIS spectrum of thiosemicarbazide-Cr⁶⁺ mixture in neutral medium
Şekil 4. Tiyosemikarbazit-Cr⁶⁺ karışımının nötr ortamdaki UV-GB spektrumu

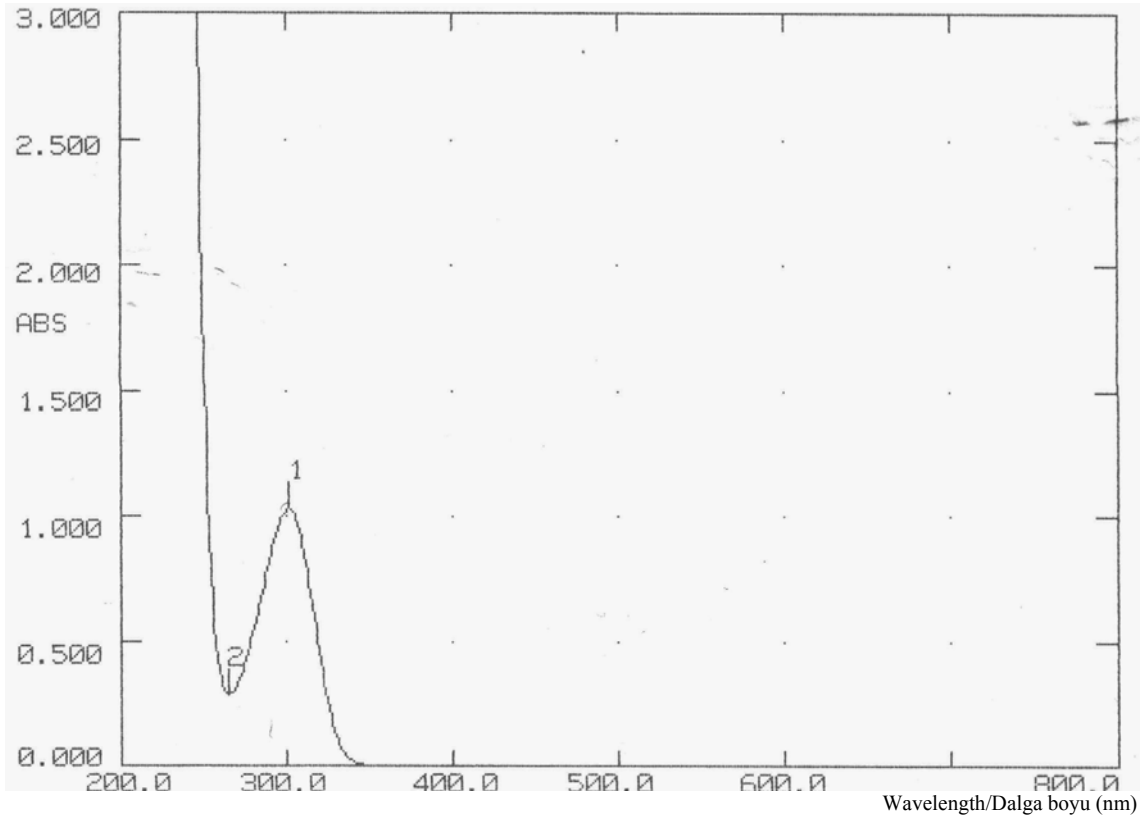


Figure 5. UV-VIS spectrum of thiosemicarbazide in pH 1 HNO₃ medium
Şekil 5. Tiyosemikarbazitin pH 1 HNO₃'lü ortamdaki UV-GB spektrumu

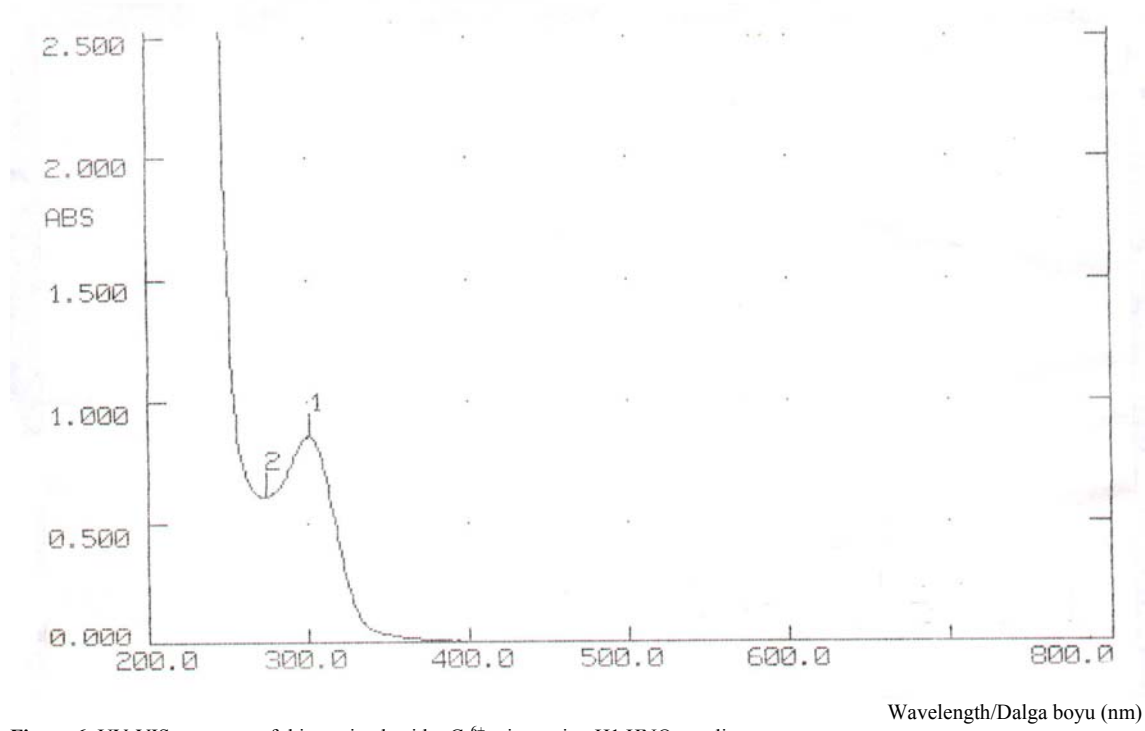


Figure 6. UV-VIS spectrum of thiosemicarbazide- Cr⁶⁺ mixture in pH 1 HNO₃ medium
Şekil 6. Tiyosemikarbazit-Cr⁶⁺ karışımının pH 1 HNO₃'lü ortamdaki UV-GB spektrumu

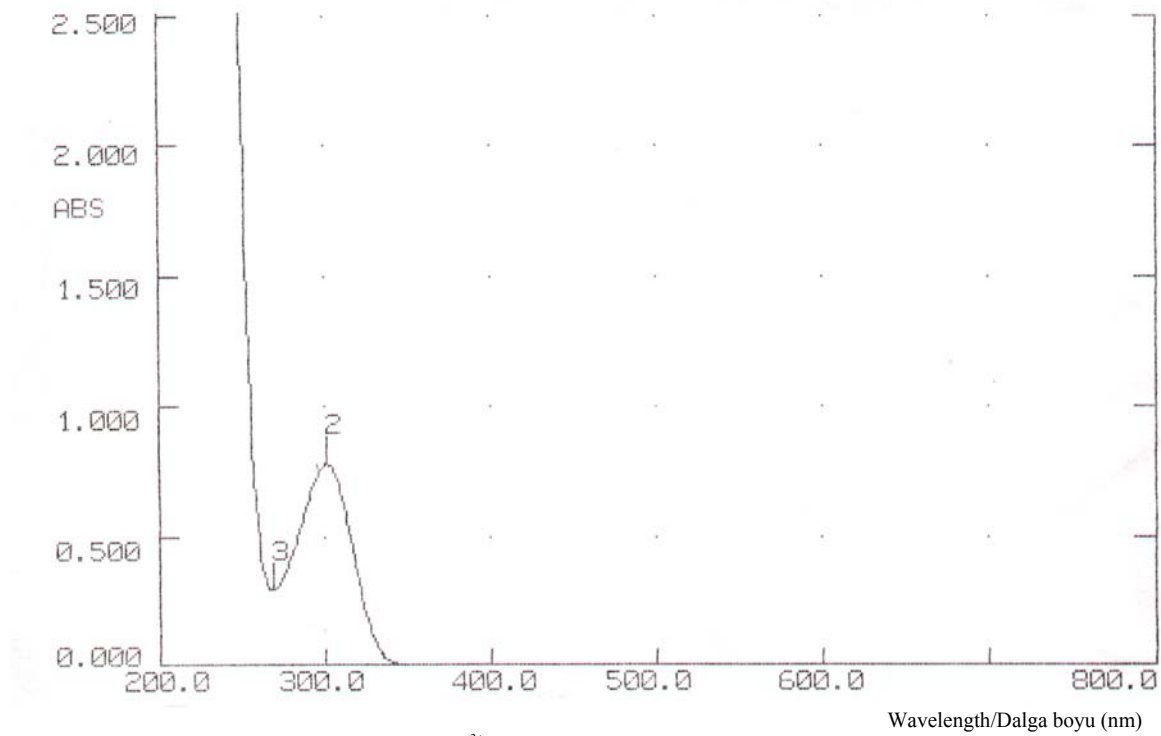


Figure 7. UV-VIS spectrum of thiosemicarbazide- Fe³⁺ mixture in pH 1 HNO₃ medium
Şekil 7. Tiyosemikarbazit-Fe³⁺ karışımının pH 1 HNO₃'lü ortamdaki UV-GB spektrumu

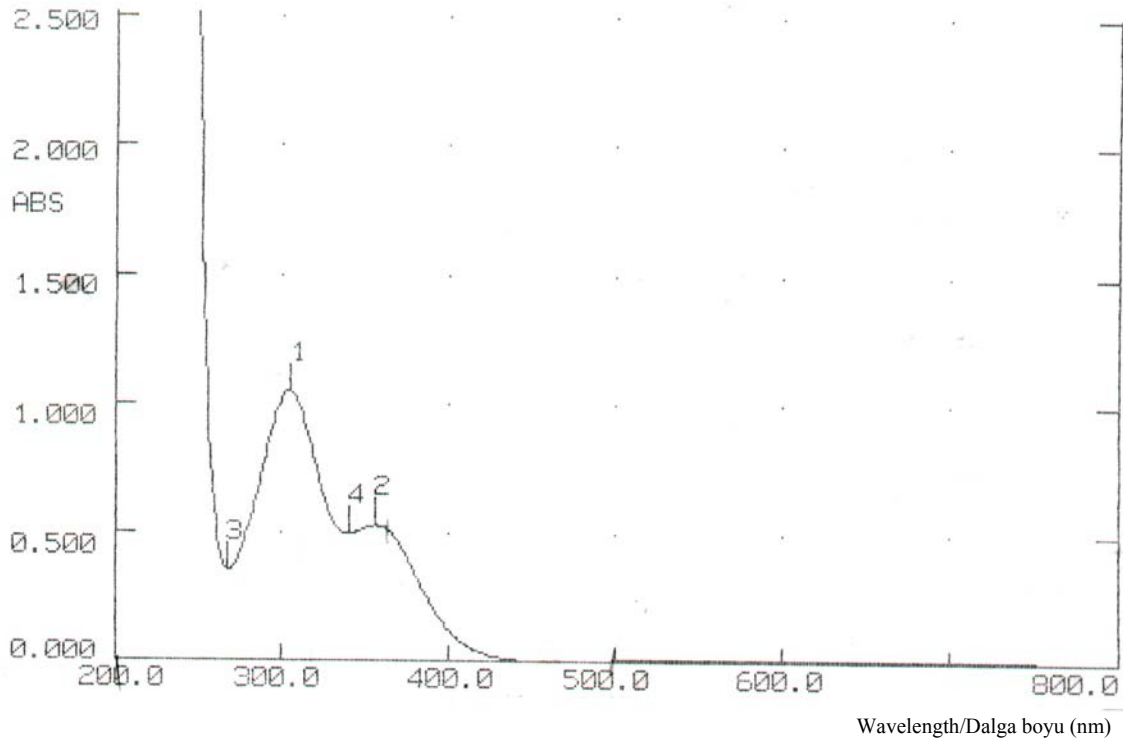


Figure 8. UV-VIS spectrum of thiosemicarbazide- Cu^{2+} mixture in pH 1 HNO_3 medium
Şekil 8. Tiyosemikarbazit- Cu^{2+} karışımının pH 1 HNO_3 'lü ortamdaki UV-GB spektrumu

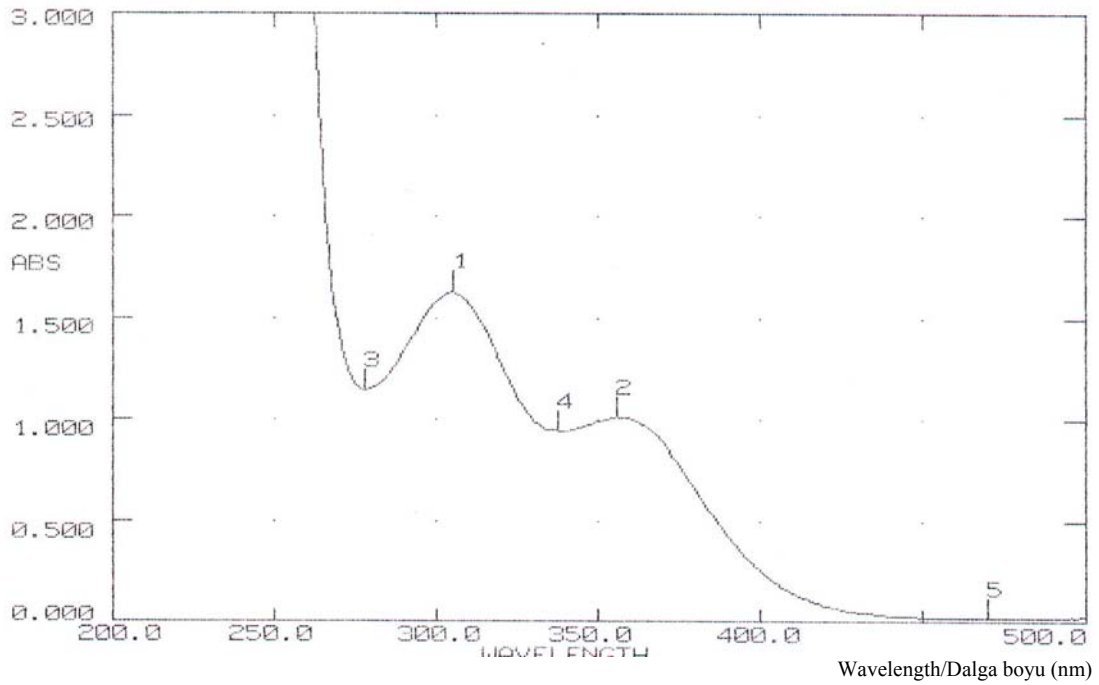


Figure 9. UV-VIS spectrum of all cations that are mentioned in the experiment thiosemicarbazide- mixture in pH=1 HNO_3 medium
Şekil 9. Deneyde adı geçen bütün katyonların ve tiyosemikarbazit karışımının pH=1 HNO_3 lü ortamdaki UV-GB Spektrumu

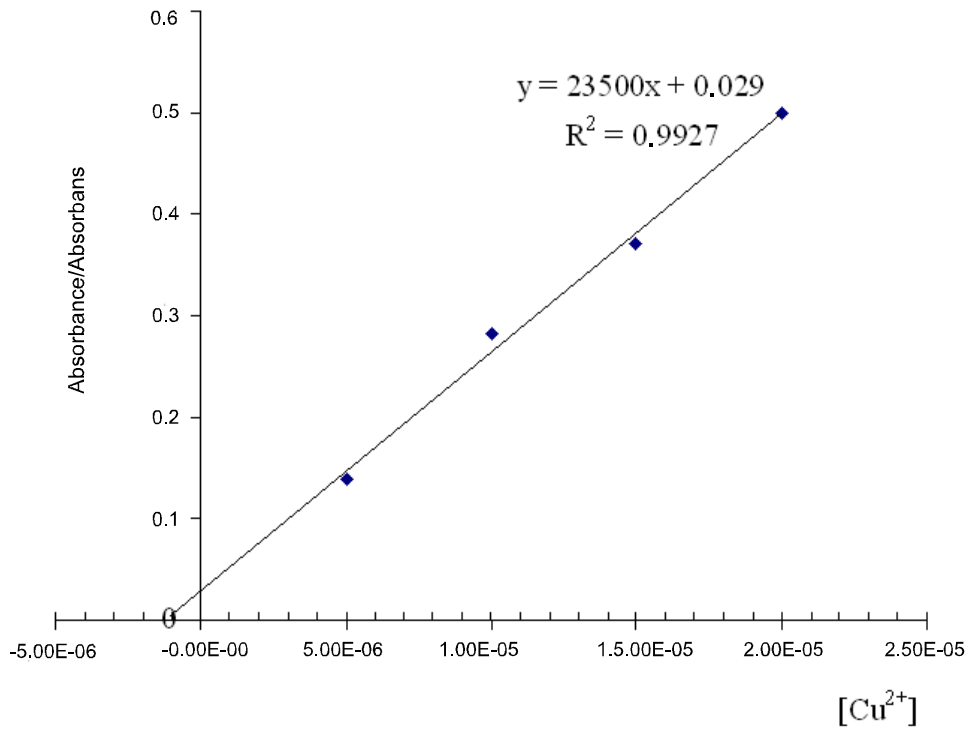


Figure 10. A sample graph that is used in the determination of copper in the tap water by adding method.

Şekil 10. Çeşme suyundaki bakırın standart ekleme metoduyla tayininde kullanılan örnek bir grafik.

REFERENCES/ KAYNAKLAR

1. Hasdemir, E.; Somer, G., "Polarographic Determination of Selenium in the Presence of Copper Ion" *Analyst*, 115, 297-299 (1990).
2. Locatelli, C., Torsi, G., "Determination of Se, As, Cu, Pb, Cd, Zn, and Mn by anodic and cathodic stripping voltammetry in marine environmental matrices in the presence of reciprocal interference. Proposal of a new analytical procedure" *Micro. Chem. J.*, 65, 293-303 (2000).
3. De Campos, R. C., Grinberg, P., Takase, I., Luna, A. S.; "Minimization of Cu and Ni interferences in the determination of Sb by hydride generation atomic absorption spectrometry: the use of picolinic acid as masking agent and the influence of L-cysteine", *Spectrochim. Acta.*, 57, 463-472 (2002).
4. Van Staden, J.F. and Matoetoe, M.C. "Simultaneous determination of copper, lead, cadmium and zinc using differential pulse anodic stripping voltammetry in a flow system", *Anal. Chim. Acta*, 411, 201-207 (2000).
5. Mendiguchia, C., Moreno, M., Garcia-Vargas, "Determination of copper in seawater based on liquid membrane preconcentration system" *Anal. Chim. Acta*, 460: 35-40 (2002).
6. Pal Singh., R., "New masking procedure for selective complexometric determination of copper(II)", *Talanta*, 19: 1421-1427 (1972).
7. Nonova, D. and Stoyanov, K., "Extraction-spectrophotometric determination of copper(II) with 4-(2-pyridylazo)resorcinol and a long-chain quaternary ammonium salt", *Anal. Chim. Acta*, 138: 321-328 (1982).
8. Belcher, R., Gibbons, D. and West, T.S. "The determination of copper by complexometric titration with ethylenediaminetetraacetic acid", *Anal. Chim. Acta*, 13: 226 (1955).

9. Narayana, B., Bhat, N.G. and et. Al. "Selective complexometric determination of copper in ores and alloys using 2,2'-bipyridyl as masking agent., *Micro chem. J.*, 64: 221-225 (2000).
10. United States Environmental Protection Agency Consumer Fact Sheet on Copper (2001).
11. Water Quality Directive 98/83, *European Commission Brussels* (1998).
12. Atalay, T. ve Akgemci, E.G., "Bazı tiyosemikarbazon-metal komplekslerinin spektrofotometrik metodla incelenmesi" *XI. Kimya Kongresi*: 455 (1997).
13. Skoog, D.A., West D.M. and Holler, F.J., *Analitik Kimya, 3. baskı*, Kılıç E., ve Köseoğlu, F., Ankara, 371 (1999).
14. Skoog, D.A., West D.M. and Holler, F.J., *Analitik Kimya, 3. baskı*, Kılıç E., ve Köseoğlu, F., Ankara, 373 (1999).

Received/ Geliş Tarihi: 11.10.2002 Accepted/ Kabul Tarihi: 11.08.2003