



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



YENİ BİR ÇEVRE DOSTU Nİ(II) İYONU TAYİN YÖNTEMİ GELİŞTİRİLMESİ

ZEYNEP UÇAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Programı

DANIŞMAN

Doç. Dr. Soner ÇUBUK

İSTANBUL, 2023



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



YENİ BİR ÇEVRE DOSTU Nİ(II) İYONU TAYİN YÖNTEMİ GELİŞTİRİLMESİ

ZEYNEP UÇAR

520419005

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Programı

DANIŞMAN

Doç. Dr. Soner ÇUBUK

İSTANBUL, 2023

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans öğretimim süresince ve tez çalışmamın her aşamasında bilgisini ve desteğini esirgemeyen, çok değerli hocam, yüksek lisans tez danışmanım Doç. Dr. Soner ÇUBUK'a vermiş olduğu emeklerden dolayı sonsuz teşekkür ediyorum.

Polimer membran oluşturma uygulamaları esnasında yardımcı olan, Prof. Dr. Memet Vezir KAHRAMAN'a teşekkür ediyorum.

Hayatımın her anında bana mutluluk ve destek veren canım aileme teşekkür etmek istiyorum.

Zeynep UÇAR

Nisan, 2023

İÇİNDEKİLER

	SAYFA
TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ÖZET.....	v
ABSTRACT	vi
SEMBOLLER	vii
KISALTMALAR	vii
ŞEKİL LİSTESİ	x
TABLO LİSTESİ	xi
BÖLÜM 1. GİRİŞ	1
1.1. NİKEL HAKKINDA GENEL BİLGİ	1
1.1.1. Nikelin Kullanım Alanları.....	3
1.1.2. Nikelin Biyolojik Etkileri.....	4
1.1.3. Sensörler ve Sensörlerin Sınıflandırılması.....	5
1.2. NİKEL ANALİZİ İÇİN KULLANILAN YÖNTEMLER VE LİTERATÜRDE YÖNTEMİMİZİN YERİ.....	9
BÖLÜM 2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	13
2.1. MATERYAL	13
2.1.1. Kullanılan Kimyasallar	13
2.1.2. Kullanılan Cihazlar.....	14
2.2. YÖNTEM.....	15
2.2.1. Kullanılacak Çözeltilerin Hazırlanma Prosedürleri.....	15
2.2.1.1. Kullanılacak Tampon çözeltilerin hazırlanması.....	15
2.2.1.2. Ni(II) iyonu çalışma çözeltisi ve standart çözeltilerin hazırlanması.....	15
2.2.1.3. Yabancı iyon içeren çözeltilerin hazırlanması.....	15
2.2.2. Polimer Esaslı Fluoresans Sensörün Hazırlanması.....	16

2.2.2.1. 3-(Metakriloksi)propil trimetokssilan (MEMO)’nın Ön Hidrolizi.....	16
2.2.2.2. Polimerik membranın hazırlanması.....	16
2.2.3. Polimerik membranın FTIR analizi	16
2.2.4. Polimerik membranın yüzey morfolojisinin belirlenmesi	17
2.2.5 Polimerik Membranın Ni(II) İyon Tayinine Uygunluğunun Araştırılması.....	17
2.2.5.1. Spektral karakterizasyon çalışması.....	17
2.2.5.2. pH etkisinin araştırılması.....	17
2.2.5.3. Sensörün cevap verme süresi.....	17
2.2.5.4. Kalibrasyon aralığı, tespit ve tayin sınırı.....	17
2.2.5.5. Sensörün rejenerasyonu ve yeniden kullanılabilirliği.....	18
2.2.5.6. Sensörün ömrü, kararlılığı, tekrarlanabilirliği.....	18
2.2.5.7. Yabancı iyon etkisinin incelenmesi.....	18
2.2.5.8. Sensörün analitik uygulamaları.....	18
BÖLÜM 3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	19
3.1. POLİMER ESASLI FLUORESANS SENSÖRÜN HAZIRLANMASI.....	19
3.1.1. FTIR Sonuçları.....	20
3.1.2.Yüzey Morfolojisi İnceleme Sonuçları.....	20
3.2. HAZIRLANAN SENSÖR MEMBRANIN NİKEL ANALİZİNE UYGUNLUĞUNUN İNCELENMESİ.....	21
3.2.1. Spektral Karakterizasyon Çalışmaları.....	21
3.2.2. Sensör İçin En Uygun pH Değerinin Belirlenmesi.....	22
3.2.3. Sensörün Cevap Verme Süresinin Belirlenmesi.....	23
3.2.4. Kalibrasyon Aralığı, Tespit ve Tayin Sınırının Belirlenmesi.	24
3.2.5. Sensörün Rejenerasyonu ve Yeniden Kullanılabilirliği.....	25
3.2.6 Sensörün Ömrü, Kararlılığı ve Tekrarlanabilirliği	26
3.2.7. Yabancı Tür Etkisinin İncelenmesi.....	27

3.2.8. Sensörün Analitik Uygulamaları.....	28
BÖLÜM 4. SONUÇLAR.....	30
KAYNAKLAR.....	33
ÖZGEÇMİŞ.....	37



ÖZET

YENİ BİR ÇEVRE DOSTU Nİ(II) İYONU TAYİN YÖNTEMİ GELİŞTİRİLMESİ

Önemli bir eser element olan nikel, başta metal sanayisinde olmak üzere kozmetik, mobilya, aydınlatma gibi sektörlerde de bol miktarda kullanılır. Canlı metabolizmasında fazla bir biyolojik görevi olmasa da vücuda girdiğinde zehirleyici, toksik, alerjik ve kanserojen etkisi bulunur. Bu yüzden Nikelin vücutta diğer eser elementlerde de olduğu gibi dengede tutulması gerekmektedir. Vücuttaki fazla Nikel miktarı veya içeriği, solunum yetmezliği ve bronşit, alerjik reaksiyonlar, kalp rahatsızlıkları, doğum kusurları ve kanser gibi birçok hastalığa neden olabilmektedir. Bu nedenle de çevresel sistemler (toprak, hava ve su) ve insanlarda bu elementin değerlerinin tespit edilerek takip edilmesi son derece önemlidir. Ni(II) iyonu tayini için yapılan pek çok çalışma vardır. Bu yöntemler geniş sonuç aralığı, iyi tespit limitleri ve sonuç kesinliği verse de, deney prosedürünün uzun sürüyor olması, pahalı cihaz ve kimyasal ekipmanların gerekliliği ve numune hazırlama sürecinde oluşabilecek potansiyel hatalar dezavantajlarındandır.

Çalışmamızda, UV ışınlarıyla sertleştirilerek hazırlanan polimerik bir membran kullanılarak Ni(II) iyonlarının tayini için yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Membranın yapısal ve morfolojik özellikleri incelenmiş ve daha sonra pH, kalibrasyon aralığı, hassasiyet, seçicilik, tepki süresi ve tekrar üretilebilirlik gibi parametreler detaylı olarak incelenmiştir. Hazırlanan bu sensör ile hızlı, güvenilir ve daha yüksek hassasiyette olacak yeni bir çevre dostu yöntem geliştirilmiştir.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF A NEW ENVIRONMENTALLY FRIENDLY Ni(II) ION DETECTION METHOD

Nickel, which is an important trace element, is used in large quantities in sectors such as cosmetics, furniture and lighting, especially in the metal industry. Although it does not have much biological role in living metabolism, it has toxic, toxic, allergic and carcinogenic effects when it enters the body. Therefore, Nickel should be kept in balance in the body, as in other trace elements. Excess Nickel amount or content in the body can cause many diseases such as respiratory failure and bronchitis, allergic reactions, heart diseases, birth defects and cancer. For this reason, it is extremely important to determine and monitor the values of this element in environmental systems (soil, air and water) and humans. There are many studies for the determination of Ni(II) ion. Although these methods give a wide range of results, good detection limits and result precision, the long test procedure, the necessity of expensive equipment and chemical equipment, and potential errors that may occur in the sample preparation process are disadvantages.

In our study, a new method has been developed for the determination of Ni(II) ions using a polymeric membrane prepared by curing with UV rays. The structural and morphological properties of the membrane were examined and then parameters such as pH, calibration interval, sensitivity, selectivity, response time and reproducibility were examined in detail. With this prepared sensor, a new environmentally friendly method has been developed that will be fast, reliable and with higher sensitivity.

SEMBOLLER

I : Işık Şiddeti

pH : Çözeltideki hidrojen iyonu aktivitesinin eksi logaritması

λ : Lamda

π : Pi

σ : Sigma



KISALTMALAR

AA	: Akrilik Asit
ATR- FTIR	: Zayıflatılmış Toplam Yansıma -Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi
aGTAC	: Akrillenmiş Glisidiltrimetil Amonyum Klorür
CH₃COOH	: Asetik Asit
em.	: Emisyon
FAAS	: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
FI	: Floresans Şiddeti
GTAC	: Glisidiltrimetil Amonyum Klorür
HCl	: Klorür asidi
HEMA	: Hidroksietilmetakrilat
Irgacure 184	: 1-Hidroksi Siklohekzilfenil Keton
IOM	: Vaşington Tıp Enstitüsü
ICP-AES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektrometresi
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (International Union of Pure and Applied Chemistry)
KCl	: Potasyum Klorür
K₂HPO₄	: Dipotasyum Hidrojen Fosfat
LOD	: Tespit Sınırı Değeri
M	: Molarite
NaH₂PO₄.H₂O	: Sodyum Dihidrojen fosfat Monohidrat
NaCH₃COOO.3H₂O	: Sodyum Asetat Trihidrat
nm	: Nanometre
·OH	: Hidroksit İyonu
PEGDA	: Polietilenglikol Diakrilat

ppb	: Milyarda Bir Kısım
ppm	: Milyonda Bir Kısım
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SPS-WW 1	: Seronorm Trace Elements Serum Level-1
SPS-WW 2	: Seronorm Trace Elements Serum Level-2
TMPTA	: Trimetilolpropan Triakrilat
TPP	: Trifenilfosfin
ssuy.	: Standart Sapma
UV	: Uyarma
WHO	: Ultraviyole
λ_{em}	: Dünya Sağlık Örgütü (World Health Organization)
λ_{max}	: Emisyon Dalgaboyu
λ_{uy}	: Maksimum Dalgaboyu
	: Uyarma Dalgaboyu

ŞEKİL LİSTESİ

		SAYFA
Şekil 1.1	Nikel elementinin sektörlere göre kullanım alanları ve yüzde değerleri	3
Şekil 3.1	hydMEMO eldesine ait reaksiyon şeması	19
Şekil 3.2	Polimerik membrana ait FTIR spektrumu	20
Şekil 3.3	Polimerik membrana ait 2500 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.	21
Şekil 3. 4	(a) Polimerik sensörün $5,11 \cdot 10^{-8}$ M Ni(II) iyonu varlığında. (b) yokluğunda uyarma ve emisyon spektrumları ($\lambda_{uy} = 376$ nm, $\lambda_{em} = 455$ nm, yarık genişliği: 10 nm, fotoçoğaltıcı tüp voltajı: 600V).	22
Şekil 3 5	Fluoresans şiddeti üzerine pH'ın etkisi ($C_{Ni(II)}: 5,11 \cdot 10^{-8}$ M)	23
Şekil 3.6	$5,11 \cdot 10^{-8}$ mol L ⁻¹ Ni(II) iyonu varlığında sensörün floresans şiddetindeki zamana bağlı değişim.	24
Şekil 3.7	Standart çözeltiler kullanılarak hazırlanmış kalibrasyon grafiği	25
Şekil 3.8	$5,11 \cdot 10^{-8}$ M Ni(II) iyonu teması sonrası (gri çubuk) ve sensörün saf su ve pH:6,0 tamponu ile rejenerasyonu sonrası (mavi çubuk) floresans şiddetlerinin rejenerasyon sayısına bağlı değişimi.	26
Şekil 3.9	Sensöre ait floresans şiddetinin 8 aylık süre içerisinde değişimi ($\lambda_{uy} = 254$ nm, $\lambda_{em} = 497$ nm, pH:6,0; süre: 30 s.).	27

TABLO LİSTESİ

	SAYFA
Tablo 1.1 Nikel Elementi Kimyasal Özellikleri	1
Tablo 1.2 Türkiye’de bulunan maden yatakları ve tipleri	2
Tablo 1.3 Geliştirdiğimiz yöntem ile seçilmiş bazı Ni(II) tayin yöntemlerinin karşılaştırılması.	11
Tablo 3. 1 Geliştirilem yöntem ile yapılan Ni(II) tayini için ortamda bulunabilecek yabancı iyonların izin verilen konsantrasyon değerleri ($5,11 \times 10^{-8}$ mol L ⁻¹ Ni(II)).	28
Tablo 3.2 Geliştirdiğimiz yöntem ile yapılan gerçek örnek analizlerine ait sonuçlar ve bağıl hatalar (n=6).	29
Tablo 3.3 Sensörün geri kazanım çalışmalarının sonuçları (n=6).	29

1. GİRİŞ

1.1.NİKEL HAKKINDA GENEL BİLGİ

Nikel doğada yaygın olarak bulunan ve geçmişten günümüze sıklıkla kullanılan bir elementtir. Nikelin çokça bulunması, elverişli fiziksel ve kimyasal özelliklerinin bulunması sebebiyle modern endüstride ilk tercihler arasındadır. Nikel doğada en çok bulunan 22. Elementtir. Doğada genellikle demir ve kobalt ile birlikte alaşımlar halinde bulunur, nadiren elementel halde bulunmaktadır. Nikelin oksitlenmeye karşı direnci sebebiyle otomotiv sanayi , tren sanayi, kaplama ve döküm sanayi gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Nikel bir metal elementidir ve atom numarası 28'dir. Geçiş metalleri arasında bulunur, gümüş- beyaz renkli parlak bir yapıya sahiptir. Bağlı atom kütlesi 58,69'dur. Periyodik tabloda 4. Periyot VIII B grubunda yer almaktadır. Nikelin bilinen 5 doğal izotopu vardır. ^{58}Ni (%68.27) ve ^{60}Ni (%26.10) ile en yaygın olanlarıdır. Ayrıca laboratuvar ortamında yapay yedi izotopu sentezlenmiştir. Nikel genellikle nikel(II) değerliklidir lakin nikel(I), nikel(III), nikel(IV) değerlikli de bulunmaktadır. (Sigword ve Smith, 1972; Çokadar ve ark., 2001).

Tablo 1.1 Nikel Elementi Kimyasal Özellikleri

Atom Numarası	28
Atom Yarıçapı	135 pm
Elektronik Konfigürasyonu	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
Elektron Sayısı (Yüksüz Hali)	28
Nötron Sayısı	30
Kaynama Noktası	2913 Celsius
Isıl İletkenlik	90,9 W/(m·K)
Elektrik Direnci	69,3 nΩ·m (20°C'de)

Nikel doğada nikel(II) formunda veya toprakta hidrate olmuş olarak $(\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2})$ bulunmaktadır. Nikel (II) iyonunun nötr sulu ortamdaki hidrate olmuş halleri yeşil renklidir. Nikel toprak ve atmosfer yapısına atık sular, endüstriyel atıklar ve fosil yakıtların kullanımı ile geçer. Nikel emisyonuna neden olan kömür ve madencilik faaliyetleri toprağı nikel bakımından kirletmektedir. Ayrıca kaplama ve cevher endüstrisinden gelen atık su ve katı atıklar nikel bakımından çevreyi kirletmektedir. Topraktaki nikelin diğer önemli sebeplerinden biri ise volkanlardır.(Pollard AJ ve ark, 2002)

Nikel genellikle dünyada endüstriyel anlamda iki tip maden yatağından elde edilmektedir. Bunlardan ilki temel minerallerin olduğu demir venikel içeren limonit , magnezyum silisyum nikel içeren garnierit olarak adlandırılan yataklardan; ikinci olarak ana elementi pentlandit olan nikel, demir ve sülfür içeren magmatik yataklardan elde edilmektedir.

En büyük nikel maden yataklarından biri Rusya’ da Norilsk bölgesinde diğeri ise Kanada’ nın Sudbury bölgesinde yer almaktadır. Dünyadaki nikel rezervlerinin toplam %40’ ını Rusya’da ve %30’unu Kanada’ da yer alan yataklardan nikel üretimi yapılmaktadır. Kalan rezervler ise Fransa, Avustralya, Küba ve Endonezya’dadır.

Tablo 1.2 Türkiye’de bulunan maden yatakları ve tipleri

Yer	Maden yatak türü
Bursa-(Orhaneli- Yapköydere)	Sülfidik maden yatağı
Sivas-Divriği- Gümüş	Sülfidik maden yatağı
Bolu-Mudurnu- Akçaalan	Lateritik maden yatağı
Hatay- Payas- Dört Yol	Lateritik maden yatağı
Manisa- Çaldağ	Lateritik maden yatağı
Manisa-Göğdes	Lateritik maden yatağı
Eskişehir- Mihalıççık- Yunus emre	Lateritik maden yatağı

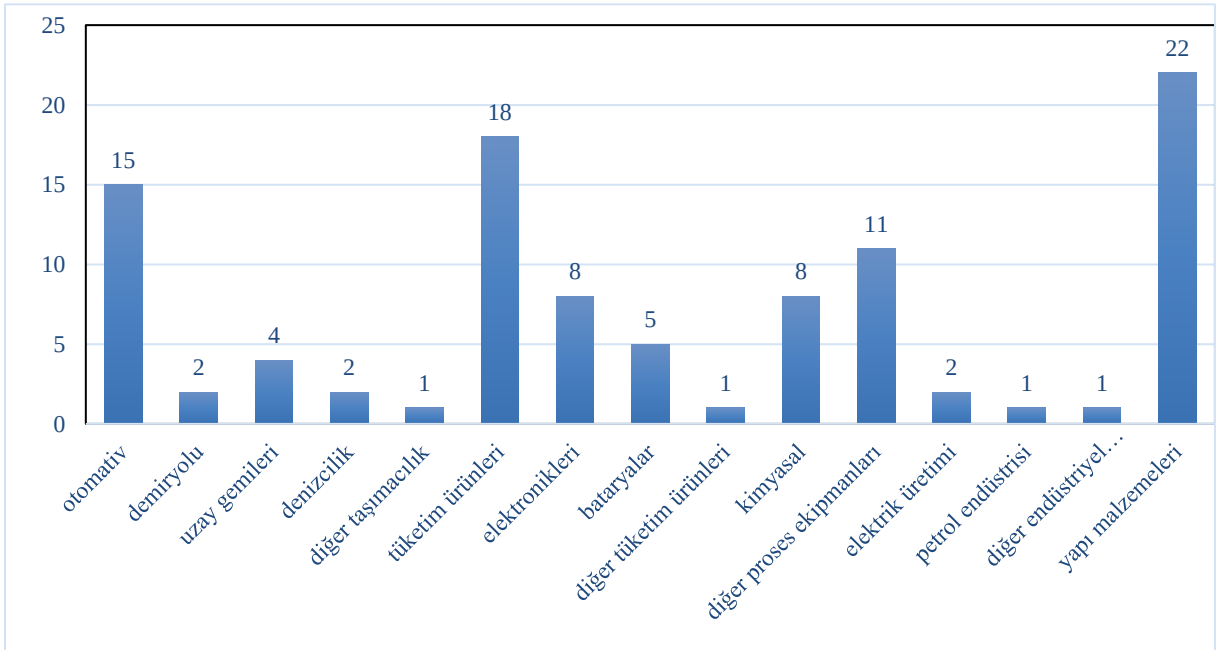
1.1.1. Nikelin kullanım alanları

Nikelin dünyada en çok kullanılan metaller arasında yer alır. Gerek kimyasal özellikleri gerekse fiziksel özellikleri bakımından modern endüstride sıkça tercih sebebi olmuştur. Nikel element olarak tanımlanmadan önce madeni paralarda ve alaşımlar halinde çeşitli gereçlerde kullanılmıştır. (Prof. Dr. Yüksel Örgün Togay, 1993)

Nikel dünyada çeşitli endüstrilerde kullanılmıştır. Nikelin paslanmaz oluşu, havayla oksitlenmemesi, ısıya dayanıklı olması ve deniz suyundan etkilenmemesi gibi sebeplerden dolayı nikel alaşım çelik üretiminde ve kablo endüstrisinde çokça tercih edilmektedir. (Cangul H. Ve ark, 2002)

Nikelin %85 lik kısmı diğer metallerle alaşım yapılarak kullanılmaktadır. Böylelikle nikel farklı kimyasal ve fiziksel özellikler eklenmektedir. Bina oluşumunda, altyapı tesisatlarında, kimyasal üretiminde, haberleşme araçlarında, pil gibi enerji üretiminde, çevre korunmasında, gıda hazırlanmasında, su arıtımında, paslanmaz çelik, kaplama üretiminde ve daha birçok alanda nikel kullanılmaktadır.

Mevcut çizelgede 2010 yılına ait nikel tüketiminin çeşitli kullanım alanlarındaki yüzde payları gösterilmiştir. Bu tablo bize nikelin ne kadar geniş kullanım alanına sahip olduğunu göstermektedir



Şekil 1.1. Nikel elementinin sektörlere göre kullanım alanları ve yüzde değerleri

1.1.2. Nikelin biyolojik etkileri

Metaller insan vücudunda çok az bir seviyede de olsa bulunurlar. İnsan vücudunda 65'ten fazla eser element bulunur. Bunların insan sağlığına çeşitli etkileri vardır. Bu metaller vücutta sentezlenemezler bu yüzden tamamı gıda, soluma veya temas yoluyla insan vücudunda birikmektedir. (Wang ve ark., 2020).

Nikel insan vücudunda serbest radikaller halinde bulunur. İnsan vücudunda eser miktarda bulunsa da belirli olumsuz etkilere sahiptir. Belirli bir miktarın üzerinde insan vücudunda nikel bulunması toksik etki göstermektedir. Nikel insan ve hayvan vücudunda DNA 'yı oksitleyerek mutasyona sebebiyet vermektedir. (Sigwordve Smith, 1972; Çokadar ve ark., 2001).

Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC) nikeli ve belirli nikel bileşiklerini kanserojen maddeler listesinde bulunmaktadır. Nikeli hem kansere yol açan ve yeterli miktarda kanıt bulunan maddeler listesine hem de kansere yol açma olasılığı olan maddeler listesine eklemiştir.(Akgöl S. Ve arkadaşları, 2006)

Nikelin insan vücudunda zehirleyici miktarı 7 ila 35 mg/kg olarak belirlenmiştir. Bu miktardan fazla alındığı takdirde bulantı, kusma, ishal, nefes darlığı, karaciğer ve böbrek hasarı oluşabilmekte, kronik zehirlenme ile de alerjik reaksiyonlar oluşabilmektedir. (Tunçok Y; 2008)

Nikel insan vücuduna solunum yoluyla alınabilir. Tütün kullanımı bu miktarı artırır. Bir kişinin günde iki paket sigara içtiği düşünülüğünde günde 3-15 µg nikel alması olasıdır. Solunum yolu ile günlük olarak alınabilecek nikel miktarı 0,05-5 mg limitleri arasında değişim gösterir. Nikel' in akciğerlerden emilimi hızla gerçekleşir ve akciğerlerde biriken partiküller yine buradan vücuda geçer. İçilen su da 0,5-5 µg aralığında nikel vardır, bu sudan 2 L tüketen bir kişinin günlük alabileceği nikel miktarı 1 ila 10 µg aralığındadır. Bitkisel gıdalar, hayvansal gıdalardan daha fazla nikel içermektedir. Vücuda alınan nikel kan dolaşımına geçer. Normal şartlarda insan vücudundaki toplam tüm sıvılarında nikel miktarı kanda 4,5 µg/kg, idrarda 2,7 µg/kg, akciğerde 7,4 µg/kg, böbrekte 13,6 µg/kg olarak belirlenmiştir. Vücuda alınan nikelin bir kısmı tırnakta ve bir kısmı da saçta birikir. Fizyolojik stres ve çeşitli hastalıklar, nikel metabolizma kinetiğini etkiler. (Home Personalisation Discussions Search Site Map, Exposure standart cadmium and compounds research ;2002)

Dünya Sağlık Örgütüne göre çeşitli hayvan ve bitki türlerinin yaşam süreçlerinde önemli bir eser element olan nikelin eksikliği ile oluşacak belirtileri hakkında kesin bilgi bulunmamaktadır. Vücuda alınan nikelin atılması en çok idrarla olur. Bundan başka salya ve ter ile de atılmaktadır. Vücutta emilmeyen nikel, gastrointestinal sistemden gaita ile atılır. Nikelin biyolojik yarılanma ömrü 17-53 saattir. Havadaki nikel bileşiklerinin aşırısının solunması durumunda, solunum savunma sisteminde trake tahrişi, immünolojik değişim, alveoler makrofaj hücre sayısında artış, silia aktivitesi ve immünite baskısında azalma gibi anormal fonksiyonlar oluşur. Deri ile temas sonucunda alerjik deri hastalıkları ortaya çıkmaktadır. Ortamdaki nikel ile uzun süreli temasta insan sağlığına olumsuz etkileri; nikel işinde çalışanlarda astım, burun ve gırtlak kanserlerine neden olduğu görülmüştür. (Fort D. J. ve arkadaşları; 1998)

1.1.3. Sensörler ve sensörlerin sınıflandırılması

Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) tanımlamasına göre sensörler, maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinden yararlanarak numunedeki bileşenlerin derişimini veya içeriğini kalitatif veya kantitatif olarak kimyasal bilgiye dönüştürebilen ve tekrar tekrar kullanılabilen cihazlardır. Bu cihazlar bir özelliğin başka bir özellik olarak yansıtılması olarakta görülebilmektedir. (Kosif, 2018).

Endüstri ilerledikçe herhangi bir maddenin içeriğindeki bileşenlerin tespiti konusunda hem ülkemizde hem de dünyada analizlere talep artmaktadır. Bazı maddelerin analizlerinin

yapılması bazen uzun bazen pahalı veya yerinde analizlenmesi gibi konulardan dolayı sıkıntı yaşatmaktadır. Bu problemlerin giderilmesinde sensörlerin büyük etkisi olduğu için sensör bilimine olan ilgi son yıllarda oldukça fazladır. Sensörler bir çok alanda kullanılmaktadır. Başlıca fizik, kimya, biyoloji, mühendislik, tıp gibi birçok alanda kullanılmaktadır. (Gürdal A.- Algılayıcılar ve Dönüştürücüler)

Sensörler belirli kısımlardan oluşur; Algılayıcı madde (analit) ve çevirici (transducer). Hangi madde ölçülecek ise bu analit ile ya fiziksel ya da kimyasal bir şekilde etkileşime girer ve analitte bir değişiklik meydana getirir. Bu değişiklik ardından bir çevirici bunu bir sinyale dönüştürerek algılamamızı sağlar. Bu sinyal genellikle elektrikseldir. Her sensörün belirli çalışma şartları vardır. Bazıları belirli pH, sıcaklık veya geçirgenlik ortamında çalışırken bazıları herhangi bir işleme gerek duyulmadan direk olarak ölçüm yapabilir. (Hulanicki, Glab ve Ingman, 1991).

Bir sensörde olması gereken başlıca özellikler; sensörün ölçüm hassasiyeti, seçicilik özelliği kısaca girişim yapmaması ve başka bir maddeden etkilenmemesi, kısa sürede hızlı ve doğru sonuç vermesi, çok az miktarda olsa bile düşük derişimdeki maddeleri algılayabilmesi, tekrar tekrar kullanılabilmesi, düşük maliyette olması küçük boyutlarda olması tespit limit sınırının geniş olması, çalışma sıcaklığının uygulanabilir olması, sensörün ömrünün uzun olması ve taşınabilir portatif olması bir sensörü ideal kılar.

Bir sensörün performansını genellikle algılayıcının çalışma şartlarına bağlı olduğu için bu konu üzerinde yoğunlukla çalışma yapılmaktadır. Örneğin endüstriyel alanlarda kullanılan sensörlerde çok düşük derişimleri belirlemesi beklenmez. Daha çok tespit süresinin kısa olması yani hızlı cevap vermesi beklenir. (Bochenkov, Sergeev, 2010). Lakin gıda endüstrisinde gıda kalite kontrolünde (nem, pH veya bakteri varlığı kontrolü) en ppb seviyelerinde bile olsa tespit edilmesi beklenir. Sağlık alanında ise hastanın günlük bakılan parametreleri bu sensörlerle takip edilebilmektedir. İlaç ve kozmetik sanayisinde kimyasal gazlar veya ağır metal iyonlarının tespitinde kullanılmaktadır. (Banica ve ark. 2012)

Sensörlerin sınıflandırılması

Sensörler çeşitli çalışma şekline göre ikiye ayrılmaktadır; kimyasal sensörler ve fiziksel sensörler.

Kimyasal Sensörler

Kimyasal sensörlerde madde analit ile kimyasal bir reaksiyona girerek kimyasal bir değişime sebebiyet verirler. Bu değişim de çevirici kısımda bir sinyale dönüşür ve bize sinyal olarak geri döner. Kimyasal sensörler kendi içinde dört ana gruba ayrılmaktadır.

- + Elektrokimyasal Sensörler
- + Optik Sensörler
- + Biyolojik Sensörler
- + Gaz Sensörleri

1) Elektrokimyasal Sensörler

Elektrokimyasal sensörlerde madde analit ile reaksiyona girerek orantılı bir elektrik sinyali oluşturur. İncelenen reaksiyonda, ölçülebilir bir akım (amperometrik algılama), ölçülebilir bir potansiyel veya yük birikimi (potansiyometrik algılama) veya elektrotlar arasında bir ortamın ölçülebilir iletkenlik değişimi (iletkenometrik algılama) üretecektir.

Madde analitle direkt olarak bir elektrokimyasal reaksiyon vermeyebilir. Bu gibi durumlarda birkaç kombin reaksiyon kullanılarak elektrokimyasal bir reaksiyon oluşacak ortam sergilenir. Bunların en bilindik örnekleri organik bileşiklerde glikoz ve üre'dir. (Council ve ark. , 1995)

2) Optik Sensörler

Optik sensörlerde ışık şiddetine veya miktarının azalıp artmasına bağlı olarak bunu tarafımızca anlaşılabilen bir sinyale dönüştürülmesiyle çalışan cihazlardır. Bir veya birden fazla ışık miktarını ölçebilir. Işık kaynağı olarak UV veya IR bölgesindeki dalgalar olabilir. Optik sensörler genellikle bir membran üzerine sabitlenerek analiz edilecek madde ile reaksiyonuna girip sinyale bu reaksiyonun sinyale dönüştürülmesi ile oluşur.(Kempen L. Ve ark. ,1999)

3) Biyolojik Sensörler

Biyolojik sensörler bir diğer adıyla biyosenörler biyolojik bir maddeyi dönüştürücü ve reseptör yardımı ile fizikokimyasal bir sinyale dönüştürerek ölçüm yapan sensörlerdir. Genellikle enzim, antikor, protein ve mikroorganizma ölçümünde kullanılırlar. Analit organik bir madde olduğundan çalışma koşulları, örneğin ortamın pH değeri sıcaklığı veya derecesi önemlidir. Bu dış etmenler sensörün ömrünü kısıtlamakta ve kısıtlamaktadır. (Yıldız A. Elektrokimyasal biyosensörler , 1999)

4) Gaz Sensörleri

Gaz sensörleri sulu çözelti içinde çözünen gazlar bir membran ile reaksiyona girerek bu kimyasal reaksiyondan çıkan bilgiyi(voltaj veya akım değişikliğini) elektrik sinyaline dönüştüren sensörlerdir. Gaz sensörleri gaz kaçaqları tespiti, çevre kirliliği ölçümleri, motorlu araçların emisyon ölçümleri ve hastaneler gibi bir çok alanda kullanılmaktadır. (Çapan R. 2017)

Fiziksel sensörler

Fiziksel sensörler ölçümü yapılacak olan maddenin fiziksel bir özelliğinin değişimini algılayarak bunu ölçüp bir enstrüman yardımıyla okumamızı sağlayacak olan bir sinyal oluşturan cihazlardır. Fiziksel sensörler kendi içerisinde üç ana gruba ayrılmaktadır.

+Başınç Sensörleri

+Termal Sensörler

+Manyetik sensörler

1) Basınç Sensörleri

Gaz maddelerde veya sıvı maddelerde Her bir fiziksel kuvveti ve basınç değişimini algılayarak bunu elektrik sinyaline çeviren sensörlere basınç sensörü denir. Kombin ölçümler yaparak kullanılmaktadır. Örneğin gazın hızı, sıvı yüksekliği veya su seviyesi gibi çeşitli parametrelerle beraber ölçülerek kullanılmaktadır. Günlük hayatta kontrol ve izleme maksadıyla çeşitli yerlerde kullanılmaktadır.

2) Manyetik Sensörler

Ortamın manyetik değişikliklerini algılayan ve buna bağlı olarak sinyal üreten cihazlara manyetik sensörler denir.

3) Termal Sensörler

Termal sensörler bulunduğu ortamdaki sıcaklığın değişimini algılayan ardından bunları bir elektriksel sinyale dönüştüren sensörlerdir. Genelde nikel, bakır, kobalt gibi maddelerden veya bunların karışımından yarı iletken malzemeler kullanılarak üretilir.

1.2. NİKEL ANALİZİ İÇİN KULLANILAN YÖNTEMLER VE LİTERATÜRDE YÖNTEMİMİZİN YERİ

Su içinde ve biyolojik numunelerde ağır metal atomlarının analizlenmesi geçmişte ve günümüzde çeşitli nedenlerden dolayı sıklıkla talep görmüştür. Yakın tarihte bu ağır metal atomlarının canlılar üzerindeki toksik etkisi arttıkça bu tip analizler çok yaygın hale gelmiş ve yoğun talep görmektedir. Nikel elementi insanlar içinde hayvanlar içinde gerekli olan bir atomdur, lakin aşırı alındığında veya gerekli eser miktarın üzerinde alındığında zehirleyici, ve canlı sağlığına olumsuz etki göstermektedir. Nikel elementi diğer ağır metal atomları ile kıyaslandığında canlı sağlığı için orta derecede zehirli bir elementtir. Örnek verecek olursak eğer nikel soluma halinde nazofarenks, akciğer rahatsızlıklarına ve çeşitli tümörlere sebep olduğu kanıtlanmıştır. Aşırı temas halinde ise nikel egzaması gibi cilt problemlerine sebebiyet vermektedir. Bu ve bunun gibi yapılan çalışmalar bize gösteriyor ki nikel elementinin doğru ve hızlı tespiti bizler için oldukça önemlidir. (Dadfarnia ve ark. 2010)

Bugüne kadar nikelin analizi için çeşitli yollar geliştirilmiştir. Bunlardan başlıcaları alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (FAAS), elektrotermal alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (ET-AAS), grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrofotometresi (GF-AAS), indüktif olarak eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES), enerji dispersif X-ışını floresans spektrometresi (ED-XRF)' dir. Bunlara ek olarak gravimetrik , kolorimetrik ve voltametrik yöntemler de en çok tercih edilen yöntemler arasındadır.(Baytak ve Türker,2006, Sadeghi ve ark., 2011, Dobrowolski ve Otto, 2012, Beiraghi ve ark., 2012, Teixeira ve ark., 2012).

Bu teknikler aslında seçici, hassas ve doğru ölçüm yapsa bile, yüksek maliyetler ve uzun deney süresi yüzünden tercih sebebi olmaktan çıkmakta ve yeni yöntemlerin aranmasına sebebiyet vermektedir. Bu cihazlar hassas cihazlar olduğu için bu cihazları kullanabilen yetişmiş personellere de ihtiyaç duyar. Genellikle alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (FAAS), elektrotermal alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (ET-AAS), grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrofotometresi (GF-AAS) gibi cihazlarda bir ağır metal analizi yapılacağı zaman numune miktarı fazla kullanılır ve fazla miktarda organik çözücü tüketilir. Numuneye analiz yapılacağı zaman ön işlem uygulanması gerekebilir ve bunların hepsi ayrı bir maliyettir. Hem insan gücü hemde maddi olarak düşünüldüğünde tekrarlanması zor hem maliyetli hemde külfetli olduğundan sensörlere bu alanda ihtiyaç artmaktadır. (Vallinathi ve Devanna, 2010). EDX-FS ve ICP-OES hem karışık hemde bu alanda uzman personel gerektirmektedir. Bunlara ek olarak voltametri ve kolorimetri tekrarlanabilir ve hassas sonuçlar vermez. Bu yöntemlerde de ön işlem gerekebilen yöntemlerdir. Bu sayılan sebeplerden dolayı hızlı ve seri sonuç alınması gereken yerlerde bu yöntemler yetersiz kalmaktadır. (Muthuselvi 2017). Örnekleri hazırlama işleminden biri olan sıvı-sıvı ekstraksiyon (LLE) yöntemi zaman alıcı bir yöntemdir. bunlara ek yapılacak analiz öncesinde önderişiklendirme işlemine gereksinim duyar. Çevre dostu olmayan zehirli çözücülerin kullanılması ve yüksek maliyetli olması bu yöntemin dezavantajları arasındadır.

Sıvı sıvı ekstraksiyona nazaran az çözücü gerektiren ve kısa süren katı faz ekstraksiyonu (SPE), bunlardan dolayı popüler olmuştur. Ancak analizde kullanılan kartuşların tekrar kullanılamaması ve tıkanması gibi birtakım istenmeyen durumlar mevcuttur. Kullanılan 17 yöntem içinde daha az organik çözücü gerektiren ve daha küçük örnek miktarlarına ihtiyaç duyan mikroekstraksiyon yöntemi ise son zamanlarda popüler hale gelmiştir. Ancak yüksek verimli olmasına rağmen uzun ekstraksiyon süresine ihtiyaç duyduğu için bu teknik dezavantajlı bir duruma gelmektedir. (Kiatkumjorn ve ark., 2014, Kumar ve ark, 2016).

Tablo 1.3. Geliştirdiğimiz yöntem ile seçilmiş bazı Ni(II) tayin yöntemlerinin karşılaştırılması.

Referans	Yöntem	Ortam	LOD	Doğrusal Aralık	Süre	Matris	Geri kazanım
Dadfarnia ve ark., 2010	Akış Enjeksiyonu-Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrik	pH:7	$2,13.10^{-7}$ M (12,5 ppb)	$8,52.10^{-7}$ - $8,52.10^{-6}$ M (50-500 ppb)	30 s.	Pirinç unu, siyah çay, musluk suyu, kuyu suyu, nehir suyu, deniz suyu	%96,9-102,0
Baytak ve Türker, 2006	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrik	pH:2-6	$2,42.10^{-8}$ M (1,42 ppb)	$8,52.10^{-5}$ – $1,63.10^{-3}$ M (5-80 ppm)	2,5 dk.	Maydanoz, yeşil sođan, atık su, deniz suyu	%97-101
Sadeghi ve ark., 2011	Elektrotermal Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrik	pH:7	$2,39.10^{-9}$ M (0,14 ppb)	$1,70.10^{-8}$ – $4,26.10^{-6}$ M (1-250 ppb)	10 dk	Sebze	%99,7
Dobrowolsk ve Otto, 2012	Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrik	pH:3,5	$3,41.10^{-7}$ M (20 ppb)	$8,52.10^{-7}$ – $6,81.10^{-7}$ M (5-40 ppb)	20 dk	Ispanak, ay yaprađı	-
Bidabadi ve ark., 2009	Katılaştırılmış Yüzen Organik Damla Mikroekstraksiyon- Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (SFODME-GFAAS)	pH:7	$3,41.10^{-10}$ M (0,02 ppb)	$8,52.10^{-11}$ – $8,52.10^{-10}$ M (5-50 ppt)	72,6 s.	Musluk suyu, kuyu suyu, nehir suyu, deniz suyu	%95-99
(Teixeria ve ark., 2012	Enerji Dispersif X-Işını Fluorasans (ED-XRF)	pH: 5-7,5	$2,56.10^{-7}$ M (15 ppb)	$4,26.10^{-7}$ – $1,06.10^{-5}$ M (25-625 ppb)	2 dk.	Hidrate etanol yakıt rneđi	%93-98

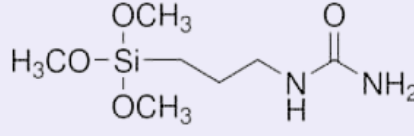
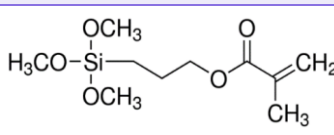
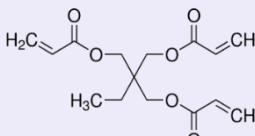
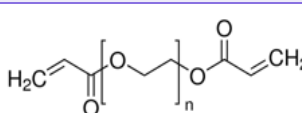
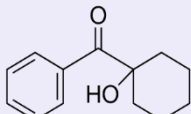
Referans	Yöntem	Ortam	LOD	Doğrusal Aralık	Süre	Matris	Geri kazanım
Kanchi ve ark., 2017	Diferansiyel Puls Polarografik Katalitik Hidrojen Dalga Tekniği	pH:3,0	$1,8 \cdot 10^{-6}$ M (0,106 ppm)	$3,2 \cdot 10^{-6} - 1,17 \cdot 10^{-3}$ M (0,188 -68,7 ppm)	7,5 dk	Kırmızı üzüm	%98,90-100
Amin ve Al-Attas, 2012	Spektrofotometrik	pH:6,8 Heksamin-HCl tamponu	$5,11 \cdot 10^{-8}$ M (3 ppb)	$1,70 \cdot 10^{-4} - 6,30 \cdot 10^{-3}$ M (10-370 ppm)	11 dk.	Musluk suyu, kuyu suyu, nehir suyu, toprak	%95,3-100,7
Kiatkumjorn ve ark., 2014	Kolorimetrik	pH:8,0 Fosfat tamponu	$1,2 \cdot 10^{-7}$ M (7,02 ppb)	$1,7 \cdot 10^{-7} - 2,56 \cdot 10^{-6}$ M (10-150 ppb)	6 dk.	Mücevher ve otomobil atıkları	-
Muthuselvi, 2017	Spektrofotometrik	pH: 9,0 Fosfat-Borat tamponu	$9,17 \cdot 10^{-6}$ M (0,538 ppm)	$2,69 \cdot 10^{-5} - 1,46 \cdot 10^{-4}$ M (1,74-8,56 ppm)	-	Musluk suyu	%99,4-101,2
Vallinathi ve Devanna, 2010	Türev Spektrofotometrik	pH:8,5-9,5	$1,40 \cdot 10^{-7}$ M (8,2 ppb)	$5,01 \cdot 10^{-6} - 5,01 \cdot 10^{-5}$ M (0,294-2,94 ppm)	-	Alaşım	-
Kumar ve ark., 2016	Spektrofotometrik	pH:4,7 Asetat Tamponu	$1,40 \cdot 10^{-8}$ M (0,82 ppb)	$1,43 \cdot 10^{-5} - 3,24 \cdot 10^{-4}$ M (0,84-19 ppm)	60 s.	Atık su, toprak	%96-99,8
Babae ve ark., 2016	Spektrofotometrik	pH:6,0	$1,7 \cdot 10^{-7}$ M (9,98 ppb)	$1,70 \cdot 10^{-6} - 8,52 \cdot 10^{-5}$ M (99,8-5000 ppb)	10 dk.	Mineralli su, nehir suyu, hidrojen peroksit örneği	%98-104
Shamsipur ve ark., 2004	Spektrofluorimetrik	pH:5,5 Asetat Tamponu	$8 \cdot 10^{-9}$ M (0,47 ppb)	$10^{-8} - 10^{-3}$ M (0,587ppb-58,7ppm)	40 s.	Atık su, yenilebilir yağ	-
Bu Çalışma	Spektrofluorimetrik	pH:5,0	$4,81 \cdot 10^{-9}$ M (0,282 ppb)	$1,70 \cdot 10^{-8} - 3,41 \cdot 10^{-7}$ M (1- 20 ppb)	20 s.	Atık su, tam kan, musluk suyu	%103,1-104,6

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. MATERYAL

2.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Deneyisel çalışmalarda ve polimer esaslı floresans sensörün hazırlanmasında aşağıdaki Sigma marka kimyasal maddeler kullanılmıştır.

Kimyasal Madde	Formüller
TMPSU	
MEMO	
TMPTA	
PEGDA	
IRG-184	

Deneyisel işlemlerin yapıldığı ortamın pH değeri ayarlanırken, potasyum klorür (KCl), hidrojen klorür (HCl), sodyum asetat trihidrat (NaCH₃COO.3H₂O), asetik asit (CH₃COOH), sodyum dihidrojen fosfat monohidrat (NaH₂PO₄H₂O) ve dipotasyum hidrojen fosfat (K₂HPO₄) kullanılmıştır. Tampon çözeltiler Britton Robinson sistemi kullanılarak hazırlanmıştır (Britton ve Robinson, 1931).

2.1.2. Kullanılan Cihazlar

Spektrofluorimetre: Tez kapsamında yapılan spektrofluorimetrik ölçümler için Varian marka Carry Eclipse model floresans spektrofotometresi kullanılmıştır.

Ultra saf su cihazı: Tez kapsamında kullanılan ultra saf su için Millipore markan Direct-Q®-3 model Ultra Saf Su Cihazı kullanılmıştır.

Hassas Terazı: Bu çalışmada kullanılan kimyasalların tartımı, 0,1 mg hassasiyetli Precisa XB 220A SCS marka ve model terazı ile yapılmıştır.

Magnetik Karıştırıcı: Çalışmada kullanılan çözeltilerin hazırlanması sırasında karıştırma aşamasında Velp marka ARE model ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

pH-metre: Tez kapsamın gerçekleştirilen pH değeri ölçümleri için WTW marka inoLab® pH 7110 model pH-metre kullanılmıştır.

Ultrasonik Banyo: Çözünmesi kısmen zor olan maddelere ait çözünme işleminin kolaylaştırılması amacıyla için Bandelin marka Sonorex Super RK 100H model ultrasonik banyo kullanılmıştır.

UV lamba: Bu çalışma için tasarlanan polimer esaslı floresans sensörün sertleşerek polimerik film haline gelmesi için 300W gücünde OSRAM marka ($\lambda_{max} = 365nm$) UV lamba kullanılmıştır.

Liyofilizatör: Bu çalışmada Alpha 1-2 LO plus marka ve model liyofilizatör kullanılarak, hazırlanan polimer esaslı membranın kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir.

ATR-FTIR Spektrofotometre: Tez kapsamında hazırlanan polimerik filmlerin fonksiyonel gruplarının belirlenmesi için Perkin- Elmer Spectrum 100 marka ve model ATR- FTIR Spektrofotometre kullanılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskobu: Bu çalışmada Philips XL30 ESEM-FEG/EDAX cihazı kullanılarak, hazırlanan polimerik esaslı filmlerin morfolojik özellikleri belirlenmiştir.

2.2. YÖNTEM

2.2.1. Kullanılacak olan Çözeltilerin Hazırlanma Prosedürleri

2.2.1.1. Kullanılacak Tampon Çözeltilerin Hazırlanması

Çalışmada kullanılan çözeltilerde pH değerlerinin ayarlanması için pH:2-8 değerleri arasındaki tampon ve çözelti sistemleri kullanılmıştır. pH: 2 ve pH:3 değerine sahip tampon çözeltiler için KCl/HCl çözelti sistemi, pH: 4-6 değerine sahip tampon çözeltiler için sodyum asetat/asetik asit çözelti sistemi ve pH: 7-8 değerine sahip tampon çözeltiler için fosfat tampon çözelti sistemi ile kullanılarak hazırlanmıştır.

2.2.1.2. Ni(II) iyonu çalışma çözeltilerinin ve standart çözeltilerin hazırlanması

1000 ppm konsantrasyonundaki stok Ni(II) çözeltisinden (S1) alınan belirli miktardaki çözelti uygun bir hacme seyreltilerek 1 ppm Ni(II) konsantrasyonundaki ara çözelti (S2) hazırlanmıştır. S2 çözeltisinden alınan belirli hacimler ile deneylerde kullanılan standart çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerin son hacme seyreltilmesi için kendi çözelti pH değerine ait tampon çözeltiler kullanılmıştır. Böylece 7 farklı pH tampon çözeltiye ait ve her bir çözelti seti 6 standart içerecek şekilde $8,52 \cdot 10^{-9} - 1,70 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ Ni(II) konsantrasyonu aralığında toplam 42 adet standart çözelti hazırlanmıştır. Bu çözeltiler ışıktan korunması amacıyla alüminyum folyo ile kaplanmış ve $+4^\circ\text{C}$ 'de buzdolabında saklanmıştır. Deneylerden önce bütün çözeltiler oda sıcaklığına getirilmiş ve ölçümleri yapılmıştır.

2.2.1.3. Yabancı iyon içeren çözeltilerin hazırlanması

Tez kapsamında hazırlanmış olan polimer esaslı membranın Ni(II) iyon analizinde floresans şiddetine etki edebilecek ve numunede bulunabilecek olan yabancı iyonların etkisinin araştırmak için Al^{3+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Au^{3+} , Ag^+ , Mn^{2+} , Hg^{2+} , CN^- , SCN^- ve $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ iyonlarını içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Yabancı iyonların konsantrasyonu çözeltideki Ni(II) iyon konsantrasyonunun yaklaşık 1000 katı olarak ayarlanmıştır. Floresans ölçümleri yapılırken analiz ortamında bulunmasına müsaade edilerek, floresans şiddetinde maksimum $\pm\%5$ değişime sebep olan yabancı iyonların etkisi belirlenmiştir.

2.2.2. Polimer Esaslı Floresans Sensörün Hazırlanması

2.2.2.1. 3-(Metakriloksi)propil trimetoksilan (MEMO)'nın Ön Hidrolizi

Polimerik membranın hazırlanması için öncelikle kullanılacak monomerlerden biri olan MEMO asidik koşullar altında hidrolize edilerek hidroliz MEMO elde edilmiştir (Aslı Beyler Çiğil ve ark.,2016). Bu amaçla, ilk olarak, 2,5 g MEMO (0,01 mol) temiz bir beher içine tartılmış, ardından MEMO'ya 0,54 g (0,03 mol) saf su ve etanol ilave edilmiştir. Bu karışım homojen hale gelinceye kadar oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra, son olarak hidroliz için asidik katalizör görevi gören 0,015 g p-toluensülfonik asit (pTSA) üç kısım halinde ilave edilmiştir. Etanol/su oranı 1:2 olarak alınmış ve su/silikon oranı $r=3$ olarak hesaplanmıştır. Oluşan karışım gece boyunca karışmaya bırakılmıştır. Elde edilen hydrolize MEMO (hydMEMO) polimerik membranın hazırlanmasında kullanılmıştır.

2.2.2.2. Polimerik Membranın Hazırlanması

Polimerik membranın hazırlanırken uygun formülizasyon belirlenmiş ve bu adımlar uygulanmıştır. Uygun adımlar belirlenirken polimer membranın düzgün şekilli olması, yüzeyinin pürüzsüz olması, suyun içinde şişmemesi, sudaki nikel iyonları ile geç etkileşim vermemesi ve uç pH değerlerinde dağılmaması gibi etkenlere dikkat edilmiştir. Polimerik membran, serbest radikal çapraz bağlama kopolimerizasyonu ile hazırlanmış olup reaktif monomer olarak 1-[3-(Trimetoksisilil)propil]üre (TMSPU) , hidrolize 3-(Metakriloksi)propil trimetoksilan (hydMEMO), çapraz bağlayıcı olarak Polietilenglikol diakrilat (PEGDA), trimetilolpropan triakrilat (TMPTA) ve fotobaşlatıcı olarak ise Irgacure-184 (Irg-184) kullanılmıştır. Hazırlanan bu karışım üzerinde 1 cmx4 cmx0,1 cm (GxUxD) oyukların olduğu bir Teflon® kalıba bir pastör pipet yardımıyla konulmuştur. Daha sonra uygun olan süre belirlenip UV ışık altında bekletilip sertleştirilmiştir.

2.2.3 Polimerik membranın FTIR analizi

ATR-FTIR spektrofotometre kullanılarak 400– 4000 cm^{-1} aralığındaki tarama ile polimerik membrana ait FTIR spektrumu elde edilmiş olup elde edilen FTIR spektrumu Şekil 3.2'de verilmiştir.

2.2.4 Polimerik membranın yüzey morfolojisinin belirlenmesi

Hazırladığımız polimerik membranın yüzey morfolojisinin belirlenmesinde taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Polimerin SEM görüntüsü Şekil 3.3'te gösterilmiştir.

2.2.5. Polimerik Membranın Ni(II) İyon Tayinine Uygunluğunun Araştırılması

2.2.5.1. Spektral karakterizasyon çalışması

Ni(II) iyon tayini için oluşan şartları belirlemek için hazırladığımız polimerik membranın uyarma dalga boyunu ve emisyon dalga boyunu belirlemek için spektrofotometre kullanılmıştır. $5,11 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ Ni(II) iyonu varlığında elde edilen grafik Şekil 3.4'te verilmiştir.

2.2.5.2. pH etkisinin araştırılması

Polimerik sensörün optimum şartları belirlenirken pH etkisi de araştırılmıştır. En uygun pH değerinin belirlenmesi amacıyla pH: 2-8 değerleri ve bu aralıkta olan tampon çözeltiler kullanılmıştır. Her pH değerinde çözelti içinde $5,11 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ Ni(II) iyonu içeren çözeltiler hazırlanmış ardından floresans şiddetleri ölçülmüştür. Çıkan sonuçlar pH değerine karşılık floresans şiddeti olacak şekilde grafiğe dökülmüş ve bu grafik Şekil 3.5'te görülmektedir.

2.2.5.3. Sensörün cevap verme süresi

Polimerik sensörün $5,11 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ Ni(II) iyonu içeren çözeltide zamana bağlı olarak floresans şiddeti değişimi incelenmiştir. 10 saniye aralıklarla toplam süre 300 saniye olacak şekilde floresans şiddetleri ölçülmüş ve bu değişimin zamana bağlı grafiği çizilmiştir. Bu grafik Şekil 3.6'da gösterilmiştir.

2.2.5.4. Kalibrasyon aralığı ve tayin sınırı

Yürütülecek deneyler için karar verilen uyarma ve emisyon dalga boyları, fotoçoğaltıcı tüp voltajı, yarı genişlikleri, süre ve pH değerlerinde hazırlanmış olan Ni(II) standart çözeltilerinin floresans şiddetleri ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar, konsantrasyona karşılık floresans şiddeti grafiği çizilmiştir. Bu çalışmanın grafiği Şekil 3.7'de gösterilmiştir.

2.2.5.5. Sensörün rejenerasyonu ve yeniden kullanılabilirliği

Yapılan çalışmalar sonucunda karar verilen en uygun koşullarda sensörün rejenerasyonu için en uygun çözücü belirlenmiş ve tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir. Şekil 3.8’de elde edilen sonuçlar gösterilmektedir.

2.2.5.6. Sensörün ömrü, kararlılığı, tekrarlanabilirliği

Hazırlanmış olan polimerik sensör, desikatörde 10 ay süresince karanlık bir ortamda bekletilmiştir. Bu süre içerisinde belirli zamanlarda Ni(II) iyonu varlığında floresans ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Floresans şiddetindeki değişimden yararlanarak sensöre ait kararlık ve sensörün ömrüne karar verilmiştir. Ayrıca, aynı formülasyona sahip beş adet membranın $5,11 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ Ni(II) iyonu varlığındaki floresans şiddetinde meydana gelen değişimin ölçülmesi ile ölçümlerin tekrarlanabilirliği incelenmiştir.

2.2.5.7. Yabancı iyon etkisinin floresans şiddeti üzerine etkisinin incelenmesi

Sensöre ait seçiciliğin belirlenmesi için Ni(II) iyonu yanında Al³⁺, Ba²⁺, Ca²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, Pb²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, Au³⁺, Ag⁺, CN⁻, SCN⁻ ve C₄H₄O₆²⁻ iyonlarının floresans şiddeti üzerine iyonların etkisi incelenmiştir. Bu amaçla $5,11 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ Ni(II) iyonunun öncelikle mol olarak 10 katı olacak şekilde ayarlanarak floresans şiddeti ölçümleri yapılmıştır. Floresans şiddetindeki değişim $\pm 5\%$ ’i geçmesi durumunda, az ise mol katı arttırılarak, fazla ise düşürülerek ölçümlere devam edilmiştir. Böylece geliştirilen yöntemle göre Ni(II) iyonu tayinini bozmayacak yabancı iyon konsantrasyonları belirlenmiştir. Tablo 3.1’de elde edilen sonuçları içermektedir.

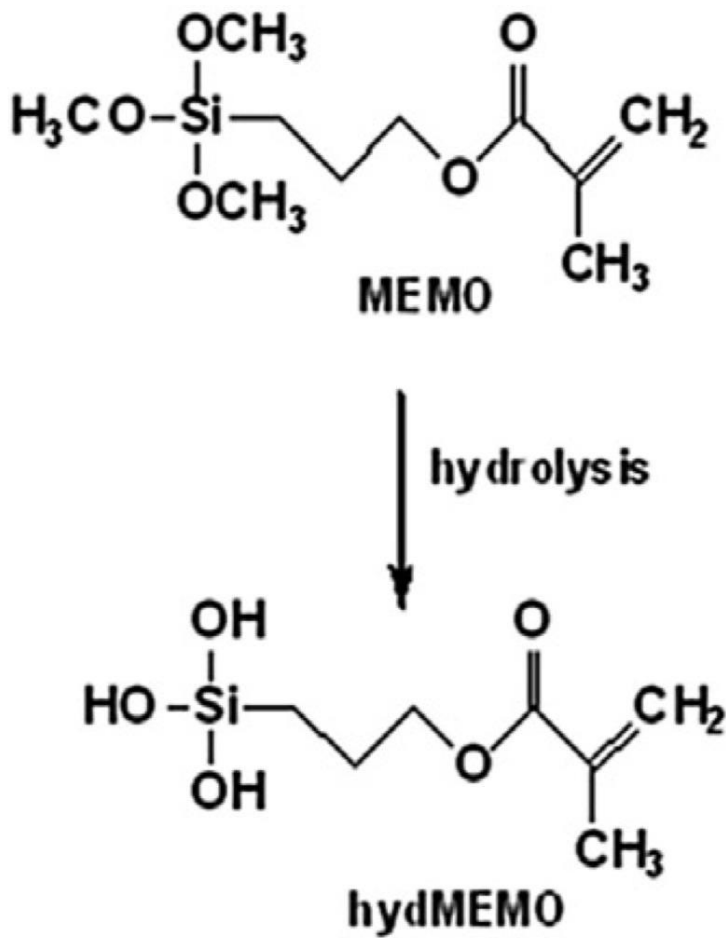
2.2.5.8. Sensöre ait analitik uygulamalar

Hazırlanmış olan polimerik sensöre ait gerçek örnek uygulamalarının yapılması amacıyla Ni(II) iyonu içeren iki farklı atık su numunesi ve sertifikalı standart referans çözeltiler kullanılmıştır. Bu çözeltilere belirli miktarlarda Ni(II) iyonu eklenerek yapılan ölçümler sonucunda Geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.2’de verilmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 POLİMER ESASLI FLUORESANS SENSÖRÜN HAZIRLANMASI

Hazırlanan membranların fiziksel özellikleri incelendiğinde uygun değerlerin formülasyon değerlerinin %60 PEGDA, %20 TMPTA, %10 TMPSU ve %10 hydMEMO ve toplam karışımın %3'ü olacak şekilde Irgacure184 fotobaşlatıcı olduğu ve ışınlama süresinin 3 dakika olduğu bulunmuştur.

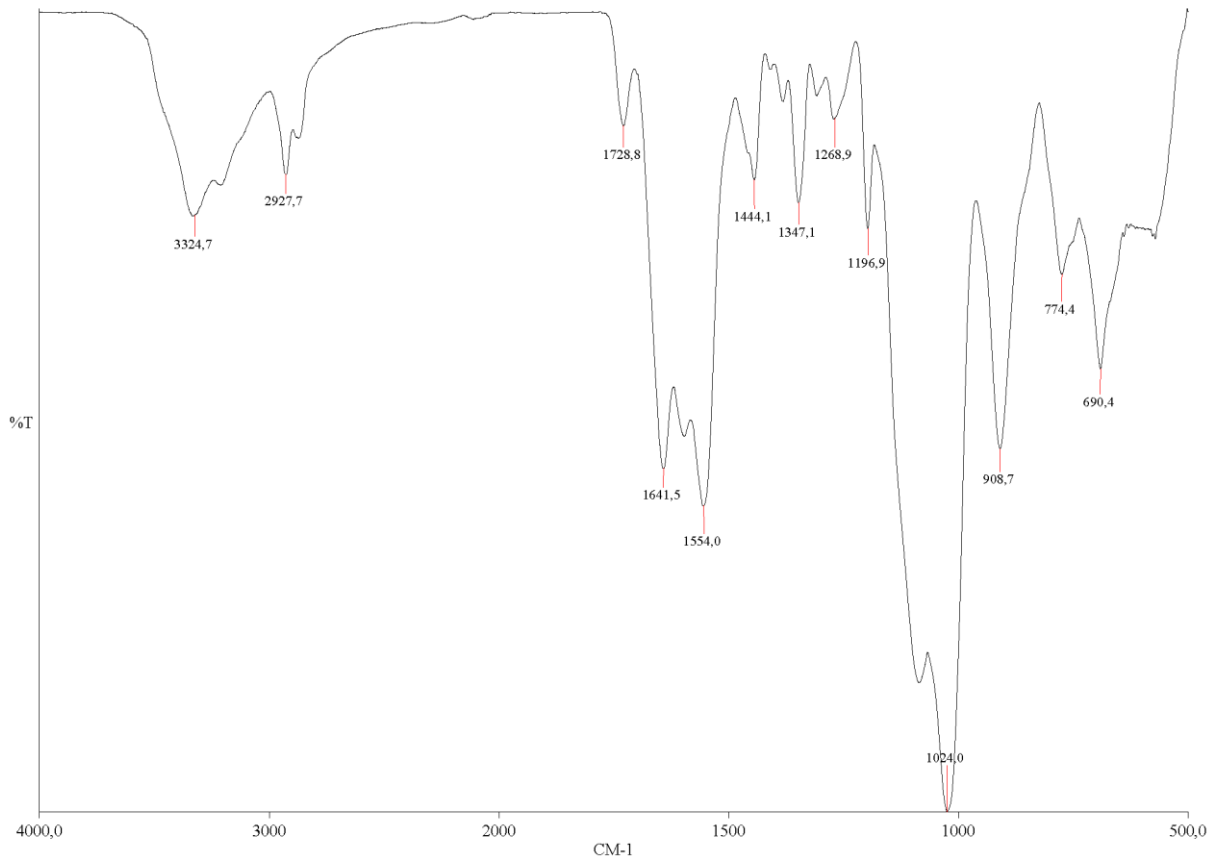


Şekil 3.1. hydMEMO eldesine ait reaksiyon şeması.

3.1.1. FTIR Sonuçları

Polimerik membrana FTIR spektrumu Şekil 3.3'te verilmiştir.

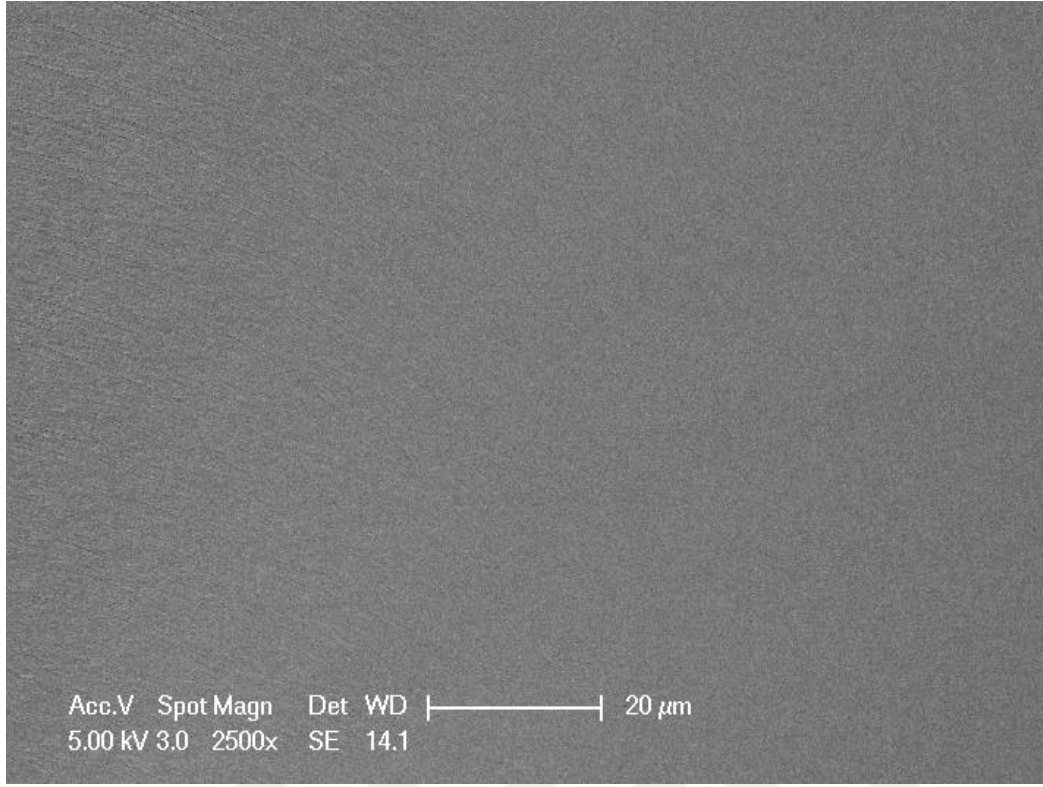
The ATR-FTIR spectrum of the membrane is demonstrated in Figure 1. 3324 cm^{-1} 'deki bant hydMEMO yapısındaki $-\text{OH}$ gruplarına aittir. 1728 cm^{-1} 'de görülen pik yapıda yer alan monomerlerden kaynaklı karbonil grubunu ($-\text{C}=\text{O}$) göstermektedir. Additionally, the spectrum shows a stretching vibration band of the $\text{C}-\text{N}$ bond at 1444 cm^{-1} 'de görülen pik TMPSU'da yer alan $\text{C}-\text{N}$ bağına ait gerilme titreşimine işaret etmektedir.



Şekil 3.2. Polimerik membrana ait FTIR spektrumu.

3.1.2. Yüzey Morfolojisi İnceleme Sonuçları

Ni(II) tayininde kullanılmak üzere hazırlanmış olan polimerik membranın yüzey morfolojisi SEM ölçümü ile belirlenmiş olup 2500 kat büyütülmüş SEM görüntüsü Şekil 3.2'de verilmiştir. Elde edilen SEM görüntüsü incelendiğinde hazırlanmış olan polimerik membranın homojen, pürüzsüz, kırıklı, çatlaksız ve istenilen şekilde gözeneksiz bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.

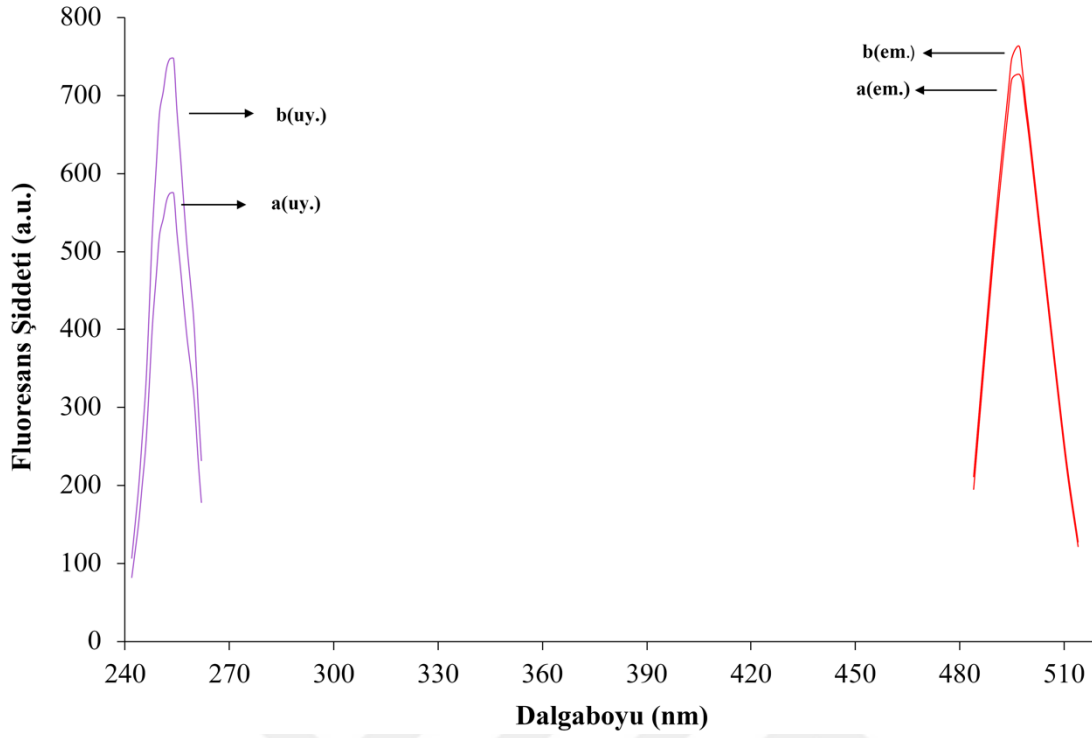


Şekil 3.3. Polimerik membrana ait 2500 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.

3.2 HAZIRLANAN SENSÖR MEMBRANIN Ni(II) ANALİZİNE UYGUNLUĞUNUN İNCELENMESİ

3.2.1 Spektral Karakterizasyon Çalışmaları

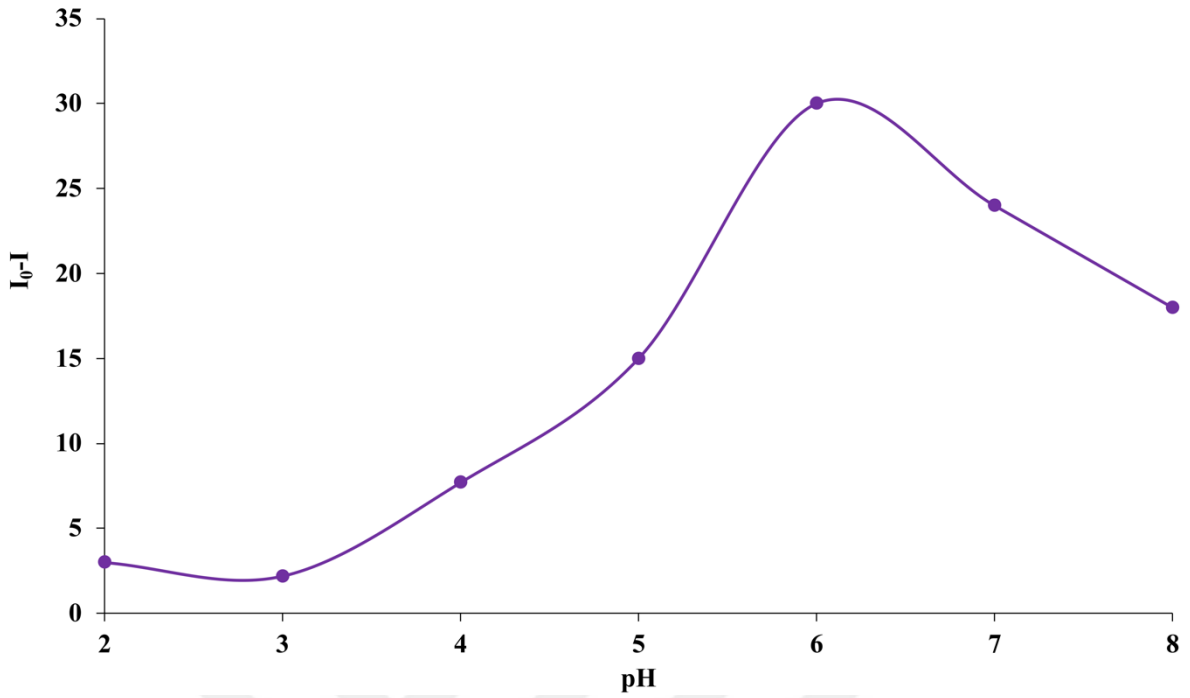
Optimum şartların belirlenmesi için farklı pH ve konsantrasyonlarda hazırlanmış olan Ni(II) iyonu olan çözeltilerinin farklı yarık genişliklerinde ve fotoçoğaltıcı tüp voltajlarında polimerik membranın floresans değerleri ölçülmüştür. $5,11 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ Ni(II) konsantrasyonunda polimerik membranın uyarma ve emisyon dalgaboyunu belirlemek için spektrum tarama yapılmıştır. Bu işlemler sonucunda Ni(II) iyonu içeren çözeltilerle doğru orantılı olarak floresans şiddetinin azaldığı görülmüştür. Uyarma dalgaboyunun 254 nm, emisyon dalgaboyunun 497 nm ve ayrıca en uygun yarık genişliklerinin 10 nm, fotoçoğaltıcı tüp voltajının 600 volt olduğu görülmüştür. Elde edilen spektrum Şekil 3.3'te görülmektedir.



Şekil 3.4. (a) Polimerik membranın uyarma ve emisyon spektrumları. (a) $5,11 \cdot 10^{-8}$ M Ni(II) iyonu varlığında, (b) Ni(II) iyonu yokluğunda. ($\lambda_{uy} = 254$ nm, $\lambda_{em} = 497$ nm, yarı genişliği: 10 nm, fotoçoğaltıcı tüp voltajı: 600V).

3.2.2 Sensör İçin En Uygun pH Değerinin Belirlenmesi

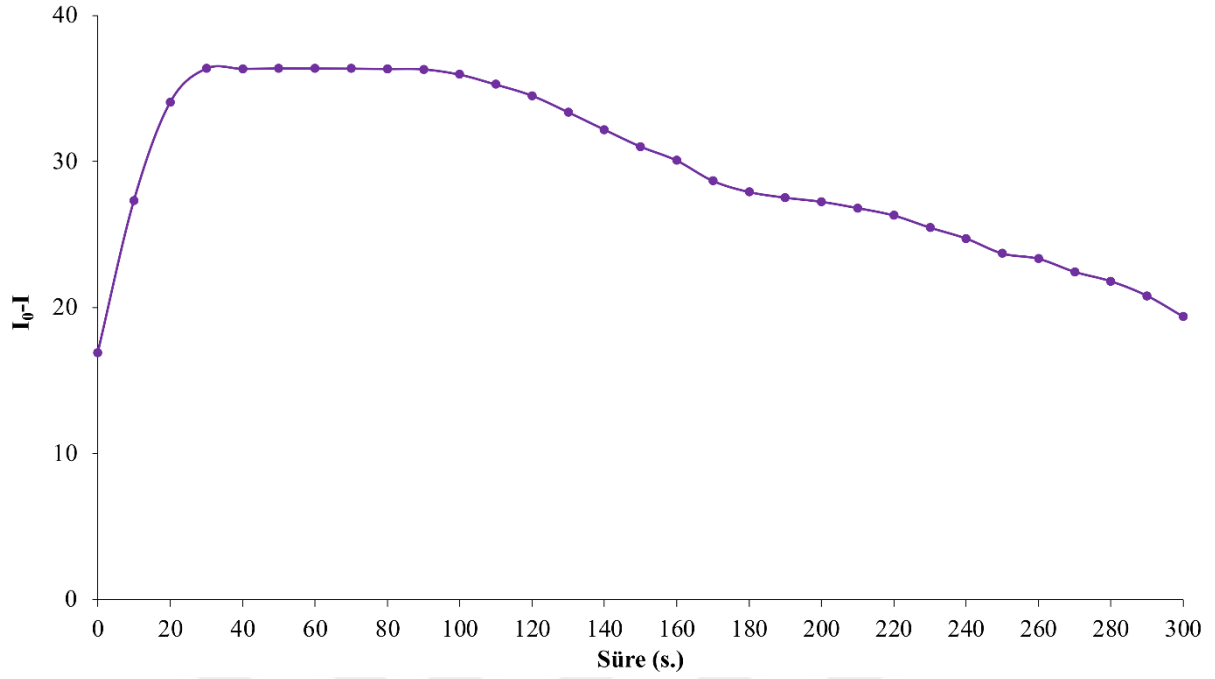
Hazırlanan polimerik membranın floresans şiddeti üzerine pH etkisinin incelenmesi amacıyla pH: 1-8 değerleri arasında hazırlanmış olan çözelti sistemleri ve tampon çözeltiler kullanılarak, $5,11 \cdot 10^{-8}$ M Ni(II) iyonu varlığında, ayrı ayrı ölçümler yapılmıştır. pH değerine karşılık gelen floresans şiddetindeki değişim miktarları grafiğe aktarılmıştır (Şekil 3.4). Grafikten pH:2-6 aralığında floresans şiddetinin artış eğiliminde olduğu, pH:6 değerinde en fazla floresans şiddeti değerini verdiği ve pH:6 değerinden azalma gösterdiği görülmektedir. pH:6 değerinde maksimum floresans şiddeti elde edildiği için çalışmada bu pH değeri kullanılmıştır.



Şekil 3.5. Floresans şiddeti üzerine pH'ın etkisi ($C_{Ni(II)}$: $5,11 \cdot 10^{-8}$ M)

3.2.3 Sensörün Cevap Verme Süresinin Belirlenmesi

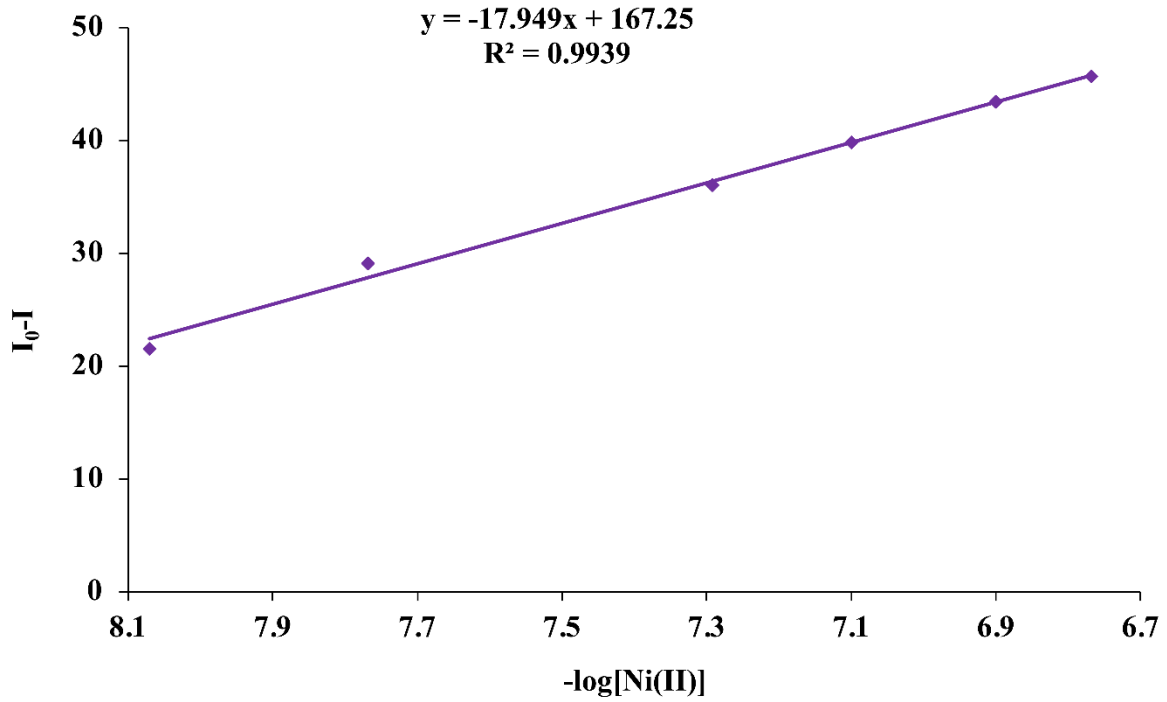
Bu amaçla $5,11 \cdot 10^{-8}$ M Ni(II) iyonu varlığında 10 saniyelik aralıklarla toplam 5 dakika süresince polimerik sensörün floresans şiddetindeki zamana bağlı değişim incelenmiştir. Şekil 3.5'te verilen grafikten de görüleceği gibi floresans şiddeti ilk 30 saniyede artış göstermiş daha sonra 100. saniyeye kadar sabit bir şekilde devam etmektedir. 100-300 saniye aralığında ise floresans şiddeti azalma göstermiştir. Buna sonuçlar ışığında floresans şiddetinin sabit kaldığı zaman aralığı 30-100 saniye olarak belirlenmiştir. Ni(II) iyonu tayini için en uygun bekleme süresi olarak 30. saniyeye karar verilmiştir.



Şekil 3.6. $5,11.10^{-8}$ mol L⁻¹ Ni(II) iyonu varlığında sensörün floresans şiddetindeki zamana bağlı değişim.

3.2.4 Kalibrasyon Aralığı, Tespit ve Tayin Sınırının Belirlenmesi

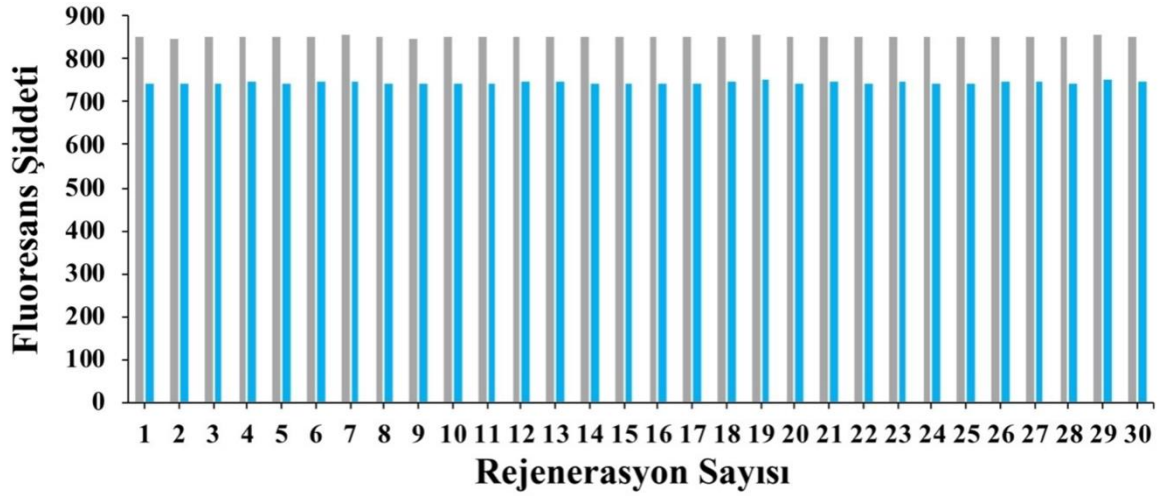
Bu aşamaya kadar yapılmış olan çalışmalar sonucunda karar verilen şartlar altında kalibrasyon aralığını belirlenmiştir. Bu amaçla pH:5 tamponu içerisinde hazırlanmış $8,52 \times 10^{-9} - 1,70 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ konsantrasyon aralığında Ni(II) iyonu içeren 6 adet çözeltinin floresans şiddetleri ölçülmüştür. Tayin sınırının belirlenmesi için en düşük kalibrasyon standartına ait konsantrasyondaki 6 adet çözelti kullanılmıştır. Yapılan ölçüm sonuçlarına ait standart sapma (ss) değerinin 3 katı olan $2,89 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹ konsantrasyonu tespit sınırı olarak hesaplanmıştır



Şekil 3.7. Standart çözeltiler kullanılarak hazırlanmış kalibrasyon grafiği ($\lambda_{uy}/\lambda_{em}$: 254 nm/497 nm; PMT voltajı: 600v, yarık genişlikleri: 10 nm, pH: 6,0; süre: 30 s.).

3.2.5 Sensörün Rejenerasyonu ve Yeniden Kullanılabilirliği

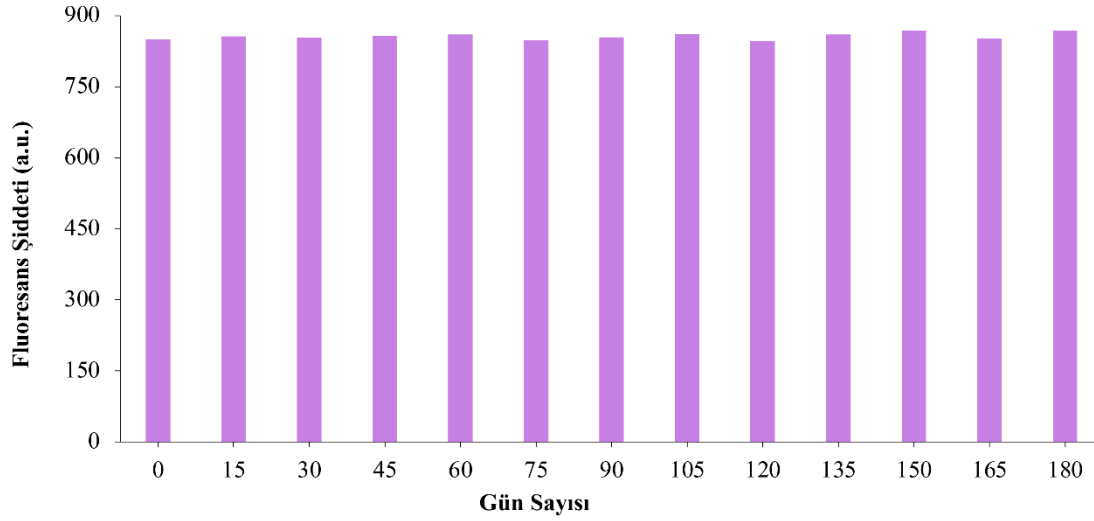
Polimerik sensörün rejenerasyonu amacıyla için öncelikle saf su kullanılarak 1 dakikalık yıkama yapılmış ve ardından pH:6 tampon çözeltisiyle yaklaşık 30 saniyelik bir yıkama gerçekleştirilmiştir. Böylece başlangıçta elde edilmiş olan floresans şiddetine ulaşarak sensörün rejenere edilebildiği görülmüştür. Rejenere edilebilen sensörün en az 300 defa kullanılabildiği belirlenmiştir. Rejenerasyon sonuçlarına ait 30 rejenerasyon sonucu Şekil 3.7’de verilmiştir. Sensörün ilk ve son olarak ölçülen floresans şiddetleri arasındaki standart sapma değeri $\pm 4,1$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.8. $5,11.10^{-8}$ M Ni(II) iyonu teması sonrası (gri çubuk) ve sensörün saf su ve pH:6,0 tamponu ile rejenerasyonu sonrası (mavi çubuk) floresans şiddetlerinin rejenerasyon sayısına bağlı değişimi.

3.2.6 Sensörün Ömrü, Kararlılığı ve Tekrarlanabilirliği

Bu amaçlar için yapılan floresans şiddeti ölçümleri sonucunda 8 aylık süre içerisinde sensöre ait ilk ve son floresans şiddetleri arasında farkın $\pm\%5$ 'i geçmediği tespit edilmiştir. Sensörün kısa süreli kararlılığının tespiti için, daha önce belirlenen şartlar altında, $5,11.10^{-8}$ M Ni(II) iyonu varlığında 12 saat süresince ve 15'er dakikalık periyotlarla floresans şiddetleri ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlara ait standart sapma değeri $\pm\%4,6$ olarak hesaplanmıştır. Sonuçların tekrarlanabilirliğinin tespiti amacıyla ise aynı formülasyondaki beş tane polimerik film kullanılarak, tayin için belirlenen şartlar altında floresans şiddeti ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümlere ait standart sapma değeri $\pm\%3,1$ olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.9. Sensöre ait floresans şiddetinin 8 aylık süre içerisinde değişimi ($\lambda_{uy} = 254$ nm, $\lambda_{em} = 497$ nm, pH:6,0; süre: 30 s.).

3.2.7 Yabancı Tür Etkisinin İncelenmesi

Bu amaçla Al^{3+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Au^{3+} , Ag^+ , CN^- , SCN^- ve $C_4H_4O_6^{2-}$ çözeltileri kullanılarak sensör membranının Ni(II) iyon tayini için analize müsaade edilen yabancı iyonların en üst limitlerine karar verilmiştir. Çözelti içerisinde yabancı iyon miktarı, $1,57 \cdot 10^{-8}$ M Ni(II) iyonunun mol miktarının 10 katı olacak şekilde ayarlanarak ölçümlere başlanmıştır. Floresans şiddetindeki değişimin $\pm 5\%$ olduğu konsantrasyon değerine kadar yabancı iyon konsantrasyonu artırılarak/azaltılarak ölçümlere devam edilmiştir. Tayin için yabancı iyonların izin verilen üst limit konsantrasyon değerleri Tablo 3.1’de verilmiştir. Elde edilen değerler incelendiğinde ortamdaki yabancı iyon mol miktarlarının, Ni(II) iyon miktarının yaklaşık 750-1100 katı aralığında olduğu görülmektedir. Buna göre, örneğin ortamda Ni(II) iyonunun 870 mol katı Cd(II) iyonu, 976 mol katı Hg(II) iyonu ve 1087 mol katı Al(III) iyonu gibi oldukça yüksek konsantrasyona sahip yabancı iyonların bulunması durumunda tayin işlemi girişim olmaksızın yapılabilmektedir.

Tablo 3.1. Geliştirilem yöntem ile yapılan Ni(II) tayini için ortamda bulunabilecek yabancı iyonların izin verilen konsantrasyon değerleri ($5,11 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ Ni(II)).

Yabancı Tür	Ni(II) mol sayısı/ Yabancı iyon mol sayısı	İzin verilen üst limit konsantrasyonu (mol L ⁻¹)
Al ³⁺	1087	$5,55.10^{-05}$
Ba ²⁺	998	$5,10.10^{-05}$
Ca ²⁺	978	$5,00.10^{-05}$
Cd ²⁺	870	$4,45.10^{-05}$
Hg ²⁺	976	$4,99.10^{-05}$
Co ²⁺	996	$5,09.10^{-05}$
Cu ²⁺	925	$4,73.10^{-05}$
Fe ²⁺	1048	$5,36.10^{-05}$
Fe ³⁺	1048	$5,36.10^{-05}$
Cr ³⁺	941	$4,81.10^{-05}$
Pb ²⁺	945	$1,85.10^{-05}$
Mg ²⁺	1223	$2,56.10^{-05}$
Mn ²⁺	1067	$5,45.10^{-05}$
Zn ²⁺	898	$4,59.10^{-05}$
Au ³⁺	994	$5,08.10^{-05}$
Ag ⁺	906	$4,63.10^{-05}$
CN ⁻	753	$3,85.10^{-05}$
SCN ⁻	1012	$5,17.10^{-05}$
C ₄ H ₄ O ₆ ²⁻	947	$4,84.10^{-05}$

3.2.8. Sensörün Analitik Uygulamaları

Sensörün analitik uygulamaları kapsamında sertifikalı referans atık su (SPS-WW1, SPS-WW2) çözeltileri kullanılmıştır. Çözeltiler pH:5 tampon çözeltisi ile seyreltilerek tayin için daha önce belirlenen uygun şartlarda analiz edilmiştir. Analiz sonucunda sertifika değerleriyle uygun veriler elde edilmiştir. Ayrıca farklı konsantrasyonlarda 3 adet kirletilmiş musluk suyu örneği ile geri kazanım çalışmaları gerçekleştirilmiştir. İlgili sonuçlar Tablo 3.2’de verilmiş olup elde

edilen tüm sonuçlar göz önüne alındığında, geliştirdiğimiz yöntemin, Ni(II) iyon tayinine imkan tanıyan diğer yöntemlere iyi bir alternatif olduğu görülmektedir.

Tablo 3.2. Geliştirdiğimiz yöntem ile yapılan gerçek örnek analizlerine ait sonuçlar ve bağlı hatalar (n=6).

Numune	Sertifika Değeri (mol L ⁻¹)	Bu Çalışma (mol L ⁻¹)	Bağlı Hata (%)
SPS-WW1	$(1,70 \pm 0,02) \times 10^{-6}$	$(1,76 \pm 0,07) \times 10^{-6}$	3,53
SPS-WW2	$(8,52 \pm 0,03) \times 10^{-5}$	$(8,89 \pm 0,08) \times 10^{-5}$	4,34

Tablo 3.3. Sensörün geri kazanım çalışmalarının sonuçları (n=6).

Örnek	İlave edilen Ni(II) (mol L ⁻¹)	Bu çalışma (mol L ⁻¹)	Geri Kazanım (%)
Musluk Suyu	$1,57 \cdot 10^{-8}$	$(1,61 \pm 0,10) \cdot 10^{-8}$	102,5
	$4,71 \cdot 10^{-8}$	$(4,87 \pm 0,06) \cdot 10^{-8}$	103,3
	$7,85 \cdot 10^{-8}$	$(8,17 \pm 0,08) \cdot 10^{-8}$	104,1

4. SONUÇLAR

Ni(II) tayini için çalışmamızda öncelikle sensör olarak kullanılacak olan polimerik membranın hazırlanması yapılmıştır. Bu amaçla Ni(II) ile kompleks yapabilen ve yapısında azot atomu içeren bir madde olan TMPSU kullanılmıştır. İlk olarak polimerleşmenin formülasyonda bulunan MEMO, asidik ortamda hidrolizlenmiştir. Elde edilen hydMEMO monomer olarak kullanılmış olup, reaktif monomer olarak TMPSU, çapraz bağlayıcı olarak ise PEGDA, TMPTA polimerik membran formülasyonunda yer almıştır. Bu monomerlerin farklı yüzdelere içeren formülasyonlar UV-kürlenme tekniği ile Irgacure184 fotobaşlatıcı kullanılarak polimerleştirilmiştir. Bu şekilde elde edilen membranlardan sulu ortamda aşırı bir şekilde şişme göstermeyen, farklı pH değerlerindeki çözeltilerle etkileştiğinde dağılma görülmeyen, kısa bir süre içerisinde kuruyabilen, kırık ve çatlaksız bir yapıda elde edildiği formülasyona karar verilmiştir. Ayrıca bu formülasyon için en uygun UV kürlenme süresine karar verilmiştir. Buna göre en uygun değerlerin %60 PEGDA, %20 TMPTA, %10 TMPSU ve %10 hydMEMO ve toplam karışımın %3'ü olacak şekilde Irgacure184 fotobaşlatıcı olduğu ve 3 dakika kadar bir süre sonunda sertleşme işleminin tamamlandığı belirlenmiştir.

Elde edilen polimerik membranın morfolojik ve yapısal karakterizasyonunun yapılması çalışmamızın ikinci aşamasını oluşturmaktadır. Hazırlanmış olan polimerik membranlar 24 saat süresince bir vakum etüvünde kurutulmuş ve ardından ATR-FTIR ve SEM ölçümleri yapılmıştır (Şekil 3.2 ve Şekil 3.3).

Üçüncü aşamada ise hazırlanmış olduğumuz polimerik membranın Ni(II) tayininde kullanılabilmesi için gerekli olan uyarma ve emisyon dalga boyları, pH, süre, yabancı iyonların etkisi gibi parametreler sistematik olarak incelenmiştir. Bu amaçla polimerik membranın Ni(II) varlığında uyarma ve floresans dalga boyları belirlenmiş ve Ni(II) iyonlarının polimerik membranın floresans şiddeti üzerine etkisi araştırılmıştır. Elde edilen ölçüm sonuçlarından uyarma ve floresans dalga boylarının sırasıyla 254 nm ve 497 nm olduğu bulunmuş olup Ni(II) iyonu varlığında membrana ait floresans şiddetinin azaldığı tespit edilmiştir. Çalışmaya ait ölçümler pH:2 ve pH: 8 değerleri arasında tekrarlanmış, dalga boylarının ve Ni(II) iyonlarının floresans şiddeti üzerine azaltıcı bir yönde etkisi olduğu görülmüştür. Her bir pH değerinde hazırlanmış olan ve farklı konsantrasyonlarda Ni(II) iyonu içeren çözeltiler ile polimerik membran ile temas ettirilmiş ve belirlenmiş olan uyarma ve emisyon dalga boylarında eş zamanlı olarak ölçümler yapılmıştır. Bu ölçümler sonucunda en uygun pH değerinin pH:6,0, en

uygun ölçüm süresinin 30 saniye, konsantrasyon aralığının $8,52 \times 10^{-9} - 1,70 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ olduğu görülmüştür. Geliştirilen yönteme ait tespit sınırı ise $2,89 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹ olarak hesap edilmiştir.

Fluoresans şiddetinin pH:6,0 değerinin altında düşük çıkmasının sebebi olarak hidroksonyum iyonlarının polimerik membran içine nüfuz etmesi suretiyle yapıdaki azot atomun protonlanması ve ayrıca yapıda mevcut olan konjuge bağlara ait π elektronlarının daha az hareket edebilir hale gelmesi olduğu düşünülmektedir. Bu değerden daha yüksek pH değerlerindeki floresans şiddetindeki azalmanın ise nikel(II) hidroksit oluşumuyla birlikte membranın çok az bir miktarda şişmesine bağlı olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Elde edilen bu sonuçlar literatür ile de (Shamsipur, ve ark.,2004) uyum göstermektedir.

Kullanılan sensör membranın rejenerasyonu için saf su ile 1 dakika ve ardından pH:6,0 tamponu ile 30 saniyelik bir yıkamanın ardından başlangıç floresans şiddetine döndüğü tespit edilmiştir. Bu şekilde aynı membranın en az 300 defa kullanılabildiği görülmüştür.

Karar verilen şartlar kullanılarak gerçekleştirilen Ni(II) iyonu tayini üzerine ortamda bulunması muhtemel yabancı iyonların etkisi incelendiğinde bu iyonların yaklaşık 1000 mol katı varlığında tayinin seçici bir şekilde yapılabildiği bulunmuştur. İlgili sonuçlar Tablo 3.2’de verilmiştir.

Çalışmamıza ait son aşamada ise gerçek örneklerdeki Ni(II) tayini yapılmıştır. Bu amaçla atık su ve sertifikalı referans materyaller kullanılmış olup bağıl hata değerleri %3,53 ve %4,34 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca musluk suyu örnekleri kullanılarak yapılan geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Üç farklı konsantrasyonda Ni(II) iyonu ilave edilen musluk suyu numunelerine ait geri kazanım değerleri sırasıyla %102,5, %103,3 ve %104,1 olarak bulunmuştur.

Tablo 3.4’te Ni(II) tayininde kullanılan yöntemler ile çalışmamızda geliştirdiğimiz yöntem özet bir şekilde belirli başlıklar altında karşılaştırılmıştır. Tabloda yer alan yöntemler incelendiğinden her ne kadar bazı yöntemlerin tespit sınırları yeterli gibi gözükse de cihazlanmanın pahalı olması, uzun analiz süresine sahip olması gibi birtakım dezavantajları bulunmaktadır. Hazırlanmış olduğumuz polimerik membranın en az 250 defa kullanılabilmesi ve ayrıca analizin 20 saniye kadar kısa bir sürede tamamlanması geliştirmiş olduğumuz yöntemin öne çıkan yanları olarak göze çarpmaktadır.

Sonuç olarak tez çalışmamızda geliştirmiş olduğumuz yöntemde TMPSU ve hydMEMO literatürde ilk defa Ni(II) tayininde kullanılmakla birlikte, yöntemimiz Ni(II) tayininin kısa bir sürede gerçekleştirilebilmesi, gerçek numunelere başarılı bir şekilde uygulanabilir olması, diğer yöntemlere nazaran daha düşük maliyetli olması; ayrıca ekstraksiyon basamağı ve analiz için organik çözücü içermemesi, atık üretimini minimum olması bakımlarında da çevreci bir yöntem olarak mevcut yöntemlere alternatif bir yöntem olabilecektir.

.



KAYNAKLAR

Sigword EA, Smith SB (1972) Adsorption of Inorganic Compounds by Activated Carbon. Journal AWWA, 386-391.

Pollard AJ, Powel KD, Harper HA, Smith JAC. The genetic basis of metal hyperaccumulation in plants. Crit Rev Plant Sci 2002; 21: 539–566

Aksuner, N., Henden, E., Yilmaz, I., & Cukurovali, A. (2008). Selective optical sensing of copper (II) ions based on a novel cyclobutane-substituted Schiff base ligand embedded in polymer films. Sensors and Actuators B: Chemical, 134(2), 510-515.

Home Personalisation Discussions Search Site Map, Exposure standart cadmium and compounds. Contact HISTORY home >OHS Information >Databases >Exposure Standart 2002

Örgün, Y., 1993, Topuk Göynükbelen (Bursa Orhaneli) Yöresi Nikel Oluşumlarının Kökense İncelenmsei, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

CANGUL H., BRODAY L, SALNİKOW K., SUTHERLAND J., PENG W., ZHANG Q., PLTARATSKY V., YEE H., ZORODDU M.A., COSTA M., Molecular mechanisms of nickel carcinogenesis. Toxicology Letters, 127, 69-75, 2002.

Çokadar H, İleri R, Artur R, İzgi B (2001) Sulu Ortamdan Çinko (II) iyonunun Granül Aktif Karbon ile Giderilmesi ve Kinetiği. Çevre Bilim & Teknoloji, 2, 15-22.

Akgol, S., Kusvuran, E., Kara, A., Şenel, S. and Denizli, A. (2006). Porous dye affinity beads for nickel adsorption from aqueous solutions: A kinetic study. Journal Applied Polymer Science 100

Tunçok Y., 2008. İçme suyunda ağır metaller ve insan sağlığına etkileri.

Home Personalisation Discussions Search Site Map, Exposure standart cadmium and compounds. Contact HISTORY home >OHS Information >Databases >Exposure Standart 2002

Fort D J, Stover E L, Bantle J A, Finch R A, Linder Gdumont J N, King M K, Phase III Interlaboratory Study of FETAX, Part 2: Interlaboratory Validation of an Exogenous Metabolic Activation System for Frog Embryo Teratogenesis Assay-Xenopus (FETAX). Drug and Chemical Toxicology 1998

Kosif, M. (2018). Bor tayini için polimerik esaslı florimetrik sensör geliştirilmesi. Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.)

Gürdal, O., Algılayıcılar ve Dönüştürücüler, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara, 2000

Hulanicki, A., Glab, S., & Ingman, F. (1991). Chemical sensors: definitions and classification. Pure and applied chemistry, 63(9), 1247-1250.

Bochenkov, V. E., & Sergeev, G. B. (2010). Sensitivity, selectivity, and stability of gas-sensitive metal-oxide nanostructures. Metal oxide nanostructures and their applications, 3, 31-52.

Bănică, F.G., Chemical Sensors and Biosensors: Fundamentals and Applications. Chichester, UK: John Wiley & Sons, p. 576, ISBN 9781118354230, 2012

Council, N.R., (1995), Expanding the Vision of Sensor Materials. Washington DC: The National Academies Press.

Kempen, L., Katarzin, A., Pizurion, Y., Corneli, C., Sahli, H. (1999) Digital Signal/Image Processing for Mine Detection, Part 2: Ground based Approach, in Proceedings Euro Conference on Sensor Systems and Signal Processing Techniques applied to the Detection of Mines and Unexploded Ordnance, 54-59.

Yıldız, A. (1999) Elektrokimyasal Biyosensörler, Biyokimya Lisansüstü Yaz Okulu, 66-80.

Çapan, R. Nano organik gaz sensörleri.ppt / 25 Eylül 2017

Stetter, J., Penrose, W., & Yao, S. (2003). Sensors, Chemical Sensors, Electrochemical Sensors, and ECS. Journal of The Electrochemical Society, 150(2), S11-S16.

Gündüz, T. (2002) İnrümental Analiz. Dokuzuncu baskı, Bölüm 12, Gazi Büro Kitabevi, Ankara

Burgaz, G. (2018). Ce katkılı borogermanat camlarının spektroskopik karakterizasyonu. Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Aydın, Türkiye.

Özbek, N. (2016). Kalkon türevi bir schiff bazı ile demir (III) tayini için yeni bir spektrofiorimetrik metot. Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, Türkiye.

Yıldız, A., Genç, Ö. (1993) Enstrümantal Analiz. Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.

http://www.profdrmehmetyaman.com/ders_notlari/ens.pdf / 10 Ağustos 2017

Beşergil, B. (2015). *Entrümantal analiz: temel ilkeler*. Ankara: Gazi Kitabevi

Dadfarnia, S., Shabani, A.M., Bidabadi, M.S., & Jafari, A.A. (2010). A novel ionic liquid/micro-volume back extraction procedure combined with flame atomic absorption spectrometry for determination of trace nickel in samples of nutritional interest. *Journal of hazardous materials*, 173 1-3, 534-8.

Baytak, S., & Türker, A. (2006). Determination of lead and nickel in environmental samples by flame atomic absorption spectrometry after column solid-phase extraction on Ambersorb-572 with EDTA. *Journal of hazardous materials*, 129 1-3, 130-6.

Sadeghi, O., Tavassoli, N., Amini, M.M., Ebrahimzadeh, H., & Daei, N. (2011). Pyridinefunctionalized mesoporous silica as an adsorbent material for the determination of nickel and lead in vegetables grown in close proximity by electrothermal atomic adsorption spectroscopy. *Food Chemistry*, 127, 364-368.

Dobrowolski, R., & Otto, M. (2012). Determination of nickel and cobalt in reference plant materials by carbon slurry sampling GFAAS technique after their simultaneous preconcentration onto modified activated carbon. *Journal of Food Composition and Analysis*, 26, 58-65.

Beiraghi, A., Babaee, S., & Roshdi, M. (2012). Simultaneous preconcentration of cadmium, cobalt and nickel in water samples by cationic micellar precipitation and their determination by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. *Microchemical Journal*, 100, 66-71.

Teixeira, L., Santos, E.S., & Nunes, L.S. (2012). Determination of copper, iron, nickel and zinc in ethanol fuel by energy dispersive X-ray fluorescence after pre-concentration on chromatography paper. *Analytica chimica acta*, 722, 29-33.

Vallinath, G.V., & Devanna, N. (2010). Derivative Spectrophotometric Determination Of Nickel (II) Using 3,5-Dimethoxy-4-Hydroxy Benzaldehyde Isonicotinoyl Hydrazone (DMHBIH).

Muthuselvi, R. (2017). Determination of Nickel (II) by Spectrophotometry in Micellar Media.

Kiatkumjorn, T., Rattanarat, P., Siangproh, W., Chailapakul, O., & Praphairaksit, N. (2014). Glutathione and L-cysteine modified silver nanoplates-based colorimetric assay for a simple, fast, sensitive and selective determination of nickel. *Talanta*, 128, 215-20.

Kumar, B., Kanchi, S., Sabela, M., Bisetty, K., & Jyothi, N. (2016). Spectrophotometric determination of nickel (II) in waters and soils: Novel chelating agents and their biological applications supported by DFT method. *Journal of modern science*, 2, 239- 250.

Britton, HTS, Robinson, RA. (1931). Universal buffer solutions and the dissociation constant of veronal. *Journal of Chemical Society (Resumed)* 1456–1462.

Shamsipur, M., Poursaberi, T., Karami, A., Hosseini, M., Momeni, A., Alizadeh, N., Yousefi, M., & Ganjali, M. (2004). Development of a new fluorimetric bulk optode membrane based on 2,5-thiophenylbis(5-tert-butyl-1,3-benzoxazole) for nickel(II) ions. *Analytica Chimica Acta*, 501, 55-60.