



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**AĞIR METAL İYONLARININ TAYİNİ İÇİN OPTİK
SENSÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

**Kimya Müh. Ferda DONDURMACIOĞLU
Kimya Anabilim Dalı
Analitik Kimya Programı**

**Danışman
Prof.Dr. Hayati Filik**

Ağustos 2011

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**AĞIR METAL İYONLARININ TAYİNİ İÇİN OPTİK
SENSÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

**Kimya Müh. Ferda DONDURMACIOĞLU
Kimya Anabilim Dalı
Analitik Kimya Programı**

**Danışman
Prof.Dr. Hayati Filik**

Ağustos 2011

İSTANBUL

Bu çalışma 21/09/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya programında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



Prof. Dr. Hayati FİLİK (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Hüseyin AFŞAR
Yıldız Teknik Üniversitesi
Fen Edebiyat Fakültesi



Prof. Dr. Reşat APAK
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Birsen DEMİRATA ÖZTÜRK
İstanbul Teknik Üniversitesi
Fen Edebiyat Fakültesi



Prof. Dr. Kevser Saadet PABUCCUOĞLU
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin T 972 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Doktora çalışmamda her zaman desteğiyle yanımda olan, daima kendime örnek aldığım saygıdeğer hocam danışmanım Sayın Prof. Dr. Hayati FİLİK'e, tez izleme komitemde yer alan çok değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Reşat APAK'a ve Sayın Prof. Dr. Birsen DEMİRATA ÖZTÜRK'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam boyunca yardımlarını esirgemeyen İleri Analizler Laboratuvar Müdürü'm Sayın Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ'e, Analitik Kimya Anabilim Dalı hocalarıma, tüm İleri Analizler Laboratuvar ve Analitik Kimya Anabilim Dalı çalışma arkadaşlarıma, çalışmamın uygulama kısmını destekleyen İstanbul Üniversitesi'ne teşekkürü borç bilirim.

Gösterdikleri sonsuz anlayış, emek ve sabır için Çok Sevgili Annem'e, Babam'a, Kardeşim'e, Engin'e ve Yeğenlerim'e kısaca tüm aileme teşekkür ederim.

Ağustos, 2011

Ferda DONDURMACIOĞLU

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	V
TABLO LİSTESİ.....	VI
SEMBOL LİSTESİ.....	VII
ÖZET	VIII
SUMMARY	X
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR.....	7
2.1. SENSÖRLER	7
2.1.1. Kimyasal Sensörler	7
2.1.2. Kimyasal Sensörlerin Sınıflandırılması.....	8
2.1.3. Optik Sensörler.....	11
2.1.3.1. <i>Fiber Optik Sensörler.....</i>	<i>11</i>
2.1.3.2. <i>Fiber Optikler ve Çalışma Prensipleri.....</i>	<i>12</i>
2.1.3.3. <i>Fiber Optik Kimyasal Sensörler.....</i>	<i>14</i>
2.1.3.4. <i>Fiber Optik Kimyasal Sensörlerin Sınıflandırılması.....</i>	<i>15</i>
2.1.3.5. <i>Fiber Optik Kimyasal Sensörlerin Kullanım Alanları</i>	<i>16</i>
2.1.3.6. <i>Fiber Optik Kimyasal Sensör Enstrümantasyonun Temel Özellikleri.....</i>	<i>17</i>
2.1.3.7. <i>Fiber Optik Kimyasal Sensörlerin Uygulamaları</i>	<i>18</i>
2.1.3.8. <i>Fiber Optik Kimyasal Sensörlerin Avantajları ve Kullanım Sınırları.....</i>	<i>19</i>
2.1.4. Ağır Metal İyonlarının Tayini İçin Optik Kimyasal Sensörler	19
2.1.4.1. <i>İçsel Optik Özellikleri Temel Alan Sensörler</i>	<i>19</i>
2.1.4.2. <i>Kromofor (Renk) Oluşumunu Temel Alan Sensörler</i>	<i>20</i>
2.1.4.3. <i>Fluoresansı Temel Alan Sensörler</i>	<i>21</i>
2.1.4.4. <i>İyonoforları Temel Alan Sensörler.....</i>	<i>21</i>
2.1.4.5. <i>Enzim İnhibisyonunu Esasına Dayanan Sensörler</i>	<i>22</i>

2.1.4.6. Dinamik Seriler ve Tersinirlik.....	23
2.1.5. Polimerler ve Membran Tipleri	24
2.1.5.1. Camlar, Sol-Jeller ve Hidrofilik Destekler	24
2.1.5.2. Hidrofobik Destekler.....	25
2.2. Ağır Metal İyonları İçin Değişik Destek Materyalleri Ve Ligandlar İle Yapılan Sensör Çalışmaları.....	27
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	31
3.1. KULLANILAN CİHAZLAR	31
3.2. KİMYASAL MADDELER	31
3.2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	31
3.2.2. Çözeltilerin Hazırlanması	34
3.3. UYGULANAN YÖNTEMLER.....	35
3.3.1. Denemelerde Kullanılacak Algılayıcıların Hazırlanması	35
3.3.2. Sensör Tasarımı.....	35
3.3.3. Reflektans Ölçümleri	36
3.3.4. Sensörlerin Optimizasyonu	37
3.3.4.1. pH Etkisi.....	37
3.3.4.2. Ligand Konsantrasyonunun Etkisi	37
3.3.4.3. Reçine Seçimi	38
3.3.4.4. Adsorpsiyon Süresi.....	38
3.3.4.5. Cevap Süresi.....	38
3.3.4.6. Optik Sensörün Ömrü.....	39
3.3.4.7. Algılayıcı Sistemin Rejenerasyonu, Yeniden Kullanılabilirliği.....	39
3.3.4.8. Sensörlerin Analitik Parametreleri	39
3.4. GİRİŞİM YAPAN İYONLARIN ETKİSİ.....	40
3.5. ANALİTİK UYGULAMALAR	40
4. BULGULAR.....	41
4.1. REFLEKTANS SPEKTRUMLARI.....	41
4.1.1. Amberlit XAD-1180/TAN Sensörünün Reflektans Spektrumu	41
4.1.2. Amberlit XAD-1180/PF-Cr(VI) Kompleksinin Reflektans Spektrumu	42
4.1.3. Diaion HP 20SS/Br-PADAP-Fe(II) Kompleksinin Reflektans Spektrumu	43
4.2. DEĞİŞKENLERİN ETKİSİ	45
4.2.1. pH Etkisi.....	45

4.2.1.1. Amberlit XAD-1180/TAN-Cd(II) Kompleksi Üzerine pH Etkisi.....	44
4.2.1.2. Amberlit XAD-1180/PF-Cr(VI) Kompleksi Üzerine pH Etkisi	45
4.2.1.3. Diaion HP 20SS/Br-PADAP-Fe(II) Kompleksi Üzerine pH Etkisi	47
4.2.2. Ligand Değişimi Etkisi.....	48
4.2.2.1. TAN Değişimi Etkisi	48
4.2.2.2. PF Değişimi Etkisi.....	49
4.2.2.3. Br-PADAP Değişimi Etkisi.....	50
4.2.3. Sensörler için Reçine Seçimi	51
4.2.3.1. Cd(II) Tayini İçin Reçine Seçimi.....	51
4.2.3.2. Cr(VI) Tayini İçin Reçine Seçimi	52
4.2.3.3. Fe(II) Tayini için Reçine Seçimi.....	53
4.2.4. Ligandların Adsorpsiyon Süresi	54
4.2.4.1. TAN Adsorpsiyon Süresinin Etkisi	55
4.2.4.2. PF Adsorpsiyon Süresinin Etkisi.....	55
4.2.4.3. Br-PADAP Adsorpsiyon Süresinin Etkisi.....	56
4.2.5. Sensörlerin Cevap Süresi	57
4.2.5.1. Cd(II) Sensörünün Cevap Süresi.....	57
4.2.5.2. Cr(VI) Sensörünün Cevap Süresi	58
4.2.5.3. Fe(II) sensörünün Cevap Süresi.....	59
4.2.6. Optik Sensörlerin Ömrü	60
4.2.7. Fiber Optik Kimyasal Sensörlerin Rejenerasyonu ve Yeniden	
 Kullanılabilirliği	61
4.2.8. Sensörlerin Analitik Parametreleri.....	61
4.3. GİRİŞİM YAPAN İYONLARIN ETKİSİ.....	63
4.3.1. Cd(II) Tayini Üzerine Girişim Yapan İyonların Etkisi	64
4.3.2. Cr(VI) Tayini Üzerine Girişim Yapan İyonların Etkisi.....	64
4.3.3. Fe(II) Tayini üzerine Girişim Yapan İyonların Etkisi.....	65
4.4. ANALİTİK UYGULAMALAR	66
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	68
KAYNAKLAR	71
ÖZGEÇMİŞ.....	80

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1:	Üç farklı tipte fiber optik sensör	12
Şekil 2.2:	Optik fiber bileşenleri ve ışık iletiminin şematik gösterimi	13
Şekil 2.3:	Optik fiberdeki ışığın yayılma prensibi.....	14
Şekil 2.4:	Lüminesans sinyallerinin elde edilmesi için kullanılan tipik enstrümantel kurulum	18
Şekil 2.5:	Plastikleşmiş PVC hacimli membranlarda nötral iyon taşıyıcılar kullanılarak elde edilen optik sensörün iyon değişimi anlatım şeması.....	25
Şekil 2.6:	Koekstraksiyon mekanizmasının anlatım şeması.....	26
Şekil 3.1:	Reflektans ölçüm düzeneği	36
Şekil 4.1:	Amberlit XAD-1180/TAN algılayıcı sisteminin reflektans spektrumları	42
Şekil 4.2:	Amberlit XAD-1180/PF algılayıcı sisteminin reflektans spektrumları.....	43
Şekil 4.3:	Diaion HP 20SS/Br-Padap algılayıcı sisteminin reflektans spektrumları	44
Şekil 4.4:	Reaksiyon üzerine pH etkisi.....	45
Şekil 4.5:	Reaksiyon üzerine pH etkisi.....	46
Şekil 4.6:	CTAB derişiminin etkisi	47
Şekil 4.7:	Reaksiyon üzerine pH etkisi.....	48
Şekil 4.8:	Amberlit XAD-1180 reçinesinin 10 dakika ligand immobilizasyonunda ligand derişiminin etkisi.....	49
Şekil 4.9:	Amberlit XAD-1180 reçinesinin 10 dakika ligand immobilizasyonunda ligand derişiminin etkisi.....	50
Şekil 4.10:	Diaion HP 20 SS reçinesinin 10 dakika ligand immobilizasyonunda ligand derişiminin etkisi.....	51
Şekil 4.11:	TAN adsorpsiyonunda kullanılan farklı reçinelerin reflektans spektrumları	52
Şekil 4.12:	PF adsorpsiyonunda kullanılan farklı reçinelerin reflektans spektrumları.....	53
Şekil 4.13:	Br-PADAP adsorpsiyonunda kullanılan farklı reçinelerin reflektans spektrumları .	54
Şekil 4.14:	Amberlit XAD-1180'nin $1,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ TAN ile immobilizasyon süresi	55
Şekil 4.15:	Amberlit XAD-1180'nin $5,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ PF ile immobilizasyon süresi	56
Şekil 4.16:	Diaion HP 20 SS'in 5×10^{-5} mol L ⁻¹ Br-PADAP ile immobilizasyon süresi.....	57
Şekil 4.17:	Sensörün cevap süresi	58
Şekil 4.18:	Sensörün cevap süresi	59
Şekil 4.19:	Sensörün cevap süresi	60
Şekil 4.20:	Cd(II) çalışma eğrisi.....	62
Şekil 4.21:	Cr(VI) çalışma eğrisi.....	62
Şekil 4.22:	Fe(II) çalışma eğrisi	63

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1: Ağır Metal İyonları Tayin Yöntemleri.....	28
Tablo 4.1: Cd(II), Cr(VI) ve Fe(II) tayininde analitik parametreler (n=5).....	61
Tablo 4.2: Cd(II)'nin analizinde girişim yapan metal iyon etkisi.....	64
Tablo 4.3: Cr(VI)'nin analizinde girişim yapan metal iyonlarının etkileri.....	65
Tablo 4.4: Fe(II)'nin analizinde girişim yapan metal iyonlarının etkileri	66
Tablo 4.5: Amberlit XAD-1180/TAN-Cd Sensörünün Analitik Uygulamaları.....	67
Tablo 4.6: Amberlit XAD-1180/PF-Cr(VI) Sensörünün Analitik Uygulamaları	67
Tablo 4.7: Diaion HP 20SS/Br-PADAP-Fe(II) Sensörünün Analitik Uygulamaları.....	67

SEMBOL LİSTESİ

FAAS	: Alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi
GFAAS	: Grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometrisi
CVAAS	: Soğuk buhar atomik absorpsiyon spektrometrisi
AFS	: Atomik floresans spektrometrisi
HPLC	: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
ICP-OES	: İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometrisi
ICP-MS	: İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi
XRFS	: X-Ray floresans spektrometrisi
DPP	: Diferansiyel puls polarografisi
NAA	: Nötron aktivasyon analizi
ASV	: Anodik sıyırma voltametri
Prob	: Bir kez kullanılıp atılan sistemler
FOCs	: Fiber optik kimyasal sensör
PVC	: Polivinilklorür
PMMA	: Polimetilmetakrilat
Optod	: Optik kimyasal sensör
NN	: 1-nitrozo-2-naftol
PAR	: 4-(2-piridilazo)rezorsinol
DNR	: 2,4-dinitrosorezorsinol
PAN	: 1-(2-piridilazo)-2-naftol
Br-PADAP	: 2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-dietilamino-fenol
ACDA	: 2-amino-siklopenten-1-ditiyokarboksilik asit
FSBF	: Fast sulfon black
Cupron	: α -benzoinoksim
TAC	: 2-(2'-thiazolilazo)-p-kresol
TAR	: 4-(2-thiazolilazo)rezorsinol
TAM	: 2-(2-thiazolilazo)-5-dimetilaminofenol
TAN	: 1-(2-thiazolilazo)-2-naftol
NIR	: Yakın infrared
ATPPS	: 5-(4'-aminofenil)-10,15-20-tris(4'-sulfonatofenil) porfirin
CTAB	: N-setil-N,N,N-trimetilammonyum bromür
PF	: 9-fenil-2,3,7-trihidroksi-6-fluoron
LOD	: Tayin limiti
RSD	: Bağlı standart sapma
NAPL	: Susuz faz sıvıları
HDTA	: N-(2-Hidroksietil) etilen-diamin-N,N,N'-triasetik asit
EDTA	: Etilendiamintetraasetik asit disodyum tuzu
w/v	: Ağırlık/Hacim

ÖZET

AĞIR METAL İYONLARININ TAYİNİ İÇİN OPTİK SENSÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Ağır metallerin önemli bir kirlenici grubu oluşturdukları bilinmektedir. Bunların toksik ve kanserojen etkileri olduğu gibi, tüm canlı organizmalarda birikme eğilimi de söz konusudur. Eser miktarda bile toksik etkisi olan bu maddelerin çevresel ve biyolojik örneklerde tayinleri ile ilgili literatürlerde çok çeşitli teknikler bulunmaktadır. Bunlar arasında AAS, ICP-ES, NAA, XRFA, ASV teknikleri sayılabilir. Bu teknikler pahalıdır ve kullanıcının yeterli bilgi ve beceriye sahip olması gerekir. Aynı zamanda sadece laboratuvar ortamında kullanılabilir ve metallerin yerinde analizleri için pek uygun değildirler. Bunun için ucuz, hızlı portatif analitik tekniklere ihtiyaç vardır.

Bir örnek içinde tayin edilmek istenen analitin derişimini veya aktivitesini ölçmeye yarayan bir düzenek algılayıcı olarak tanımlanmaktadır. Günümüzde sensörler (algılayıcılar) oldukça önem kazanmıştır ve yaygın olarak kullanılmaktadır. Yerinde ölçümlerde ya da saha çalışmalarında sürekli ölçüm yapabilen sistemlerin (algılayıcı) önemi oldukça büyük olmasına karşın, pek çok kimyasal problemlerin çözümünde sadece bir kez ölçüm yapabilen, farklı nitelikteki “prob” denilen sistemler de oldukça önem arz etmektedir. Algılayıcı aygıtların, tüm diğer kimyasal analiz yöntemleri gibi duyarlı ve seçimli olması beklenir. Son yıllarda ağır metallerin tayini için optik kimyasal sensörlerin hazırlanması ve kullanılması artmıştır, çünkü optik sensörlerin hazırlanması oldukça kolay ve ucuzdur. İyi seçimlilik, duyarlılık, geniş dinamik derişim aralığı ve yeniden kullanılabilirlik sensörlerin genel özelliklerindedir.

Optik kimyasal sensörlerin en önemli özelliği, bu tür sensörlerde analit ile kolay ve hızlı reaksiyon verebilen bazı indikatör boya ların ya da redoks ligandlarının kullanılmasıdır. Fiber optik kimyasal sensörler (FOCs), taşıyıcı katı faz üzerine immobilize edilmiş duyarlı indikatör boyanın, analit varlığında renk değiştirmesi ya da optik özelliklerinin değişmesi ve bu değişimin bir fiber optik yardımıyla bilinen klasik yöntemlerle (absorbans, floresans, kemilüminesans ve reflektans) ölçülmesi esasına dayanır. Katı destek fazı olarak XAD reçineleri istenen özellikleri taşırlar, çünkü bunların porozite, düzgün gözenek boyutu dağılımı, yüksüz pek çok bileşimin tutulması için yüksek yüzey alanı ve yüksek soğurma yeteneği vb. olumlu fiziksel özellikleri vardır ve bu özelliklerinden ötürü bu reçineler, gerek kelatlayıcı ligandların gerekse metal komplekslerinin immobilizasyonu gayesiyle kullanılırlar.

Cd(II), Cr(VI) ve Fe(II) tayini için, 1-(2-thiazolilazo)-2-naftol (TAN), 9-fenil-2,3,7-trihidroksi-6-fluoron (fenilfluoron) (PF) ve (2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-dietilamino-fenol) Br-PADAP reaktiflerinin reçine üzerine immobilizasyonu yapılarak fiber optik sensör ve prob geliştirildi. Optimal ligand/katı faz bileşimleri olarak TAN/Amberlit XAD-1180, PF/Amberlit XAD-1180 ve Br-PADAP/Diaion HP-20SS üzerine immobilize edildi. Metaller sırasıyla; Cd(II) pH=10, Cr(VI) pH=3 ve Fe(II) pH=5'de

tain edildi. Amberlit XAD-1180/TAN-Cd(II), Amberlit XAD-1180/PF-Cr(VI) ve Diaion HP-20SS/Br-PADAP-Fe(II) komplekslerinin reflektans maksimum dalga boyları sırasıyla $\lambda=578,7$ nm, $\lambda=566$ nm ve $\lambda=712,3$ nm'dir. Cd(II) derişim aralığı 11,24-112,4 ng mL⁻¹, Cr(VI) derişim aralığı 2,08-10,4 ng mL⁻¹ ve Fe(II) derişim aralığı 5,6-56 ng mL⁻¹ bulundu. Tayin limitleri (LOD) ve yüzde bağıl standart sapmaları (% RSD); Cd(II): 7,22 ng mL⁻¹ ve 0,82, Cr(VI): 1,47 ng mL⁻¹ ve 1,5, Fe(II): 4,39 ng mL⁻¹ ve 0,1 olduğu gözlendi. Ayrıca tüm yöntemler için, interfere edici iyonların tolerans limitleri araştırıldı.

SUMMARY

DEVELOPMENT OF OPTICAL SENSORS FOR DETERMINATION OF HEAVY METAL IONS

It is well known that heavy metals constitute an important class of contaminants. They have toxic and carcinogenic effects as well as the ability to accumulate in living organisms. Various techniques exist in literature for the determination of these contaminants (having toxic effects even at minute amounts) in environmental and biological samples. AAS, ICP-MS, NAA, XRF, and ASV can be cited among these techniques. These techniques are of high-cost, and the user should be well informed and experienced about them. These techniques are more useful in the laboratory, and are not as appropriate for on-site analysis. For this purpose, low-cost, rapid and portable analytical technologic are necessary.

An apparatus designed for measuring the concentration or activity of a given analyte in a sample is called "sensor". Nowadays sensors have gained significant importance and are widely used. Although in-situ or on-site sensors capable of continuous measurement have an undeniable importance, the rather different one-time use "probes" gain an increasing importance for solving many chemical problems. All kinds of sensing devices are expected to be as sensitive and selective as in all chemical analysis methods. In recent years, the preparation and usage of optical chemical sensors for heavy metal determination show a distinct increase, because the preparation of such sensors is easy and cheap. Good selectivity, sensitivity, wide dynamic concentration range and reusability are among the general properties of sensors.

The most important property of optical sensors is that certain indicator dyes or redox ligands capable of rapid and easy reaction with analytes are used for their manufacture. The working principle of fiber optic chemical sensors (FOCs) is the change of color or optical properties of a sensitive indicator dye immobilized onto a solid support phase in the presence of an analyte so as to give a measurable absorbance, fluorescence, chemiluminescence or reflectance signal. XAD resins meet the requirements of solid phase supports, because they have good physical properties such as porosity, uniform pore size distribution, high surface area and good adsorbent properties for many uncharged compounds, and they have been used as supports for immobilisation of chelating agents and metal complexes.

Ligands such as 1-nitroso-2-naphthol (TAN), 2-(5-Bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol (5-Br-PADAP), and 9-phenyl-2,3,7-trihydroxy-6-fluorone (PF) have been used for heavy metal ions optrodes and their adsorption onto Amberlite XAD-1180 and Diaion HP-20SS ion-exchange resins has been investigated. The optimal ligand/solid support combinations selected were: TAN/Amberlite XAD-1180, PF/Amberlite XAD-1180, and Br-PADAP/Diaion HP-20SS. Fibre optic sensors has

been developed for the reflectance spectrometric determination of cadmium(II), chromium(VI) and ferrous ions. Amberlit XAD-1180/TAN-Cd(II), Amberlit XAD-1180/PF-Cr(VI) and Diaion HP-20SS/Br-PADAP-Fe(II) complexes showing an reflectance maximum wavelength at $\lambda=578,7$ nm, $\lambda=566$ nm, and $\lambda=712,3$ nm, respectively. The sensors were found to have an optimum response at pH=10, pH=3 and pH=5, The sensor response from different probes (n=5) gave an R.S.D. of 0,82 % at 45 ng mL^{-1} Cd(II). The dynamic working response of Cd(II) was found within the concentration range of $11,24\text{--}112,4 \text{ ng mL}^{-1}$, with a LOD of $7,22 \text{ ng mL}^{-1}$. For the other metal ions, the linear concentration ranges were: Cr(VI) $2,08\text{--}10,4 \text{ ng mL}^{-1}$ and Fe(II) $5,6\text{--}56 \text{ ng mL}^{-1}$. The corresponding LOD and RSD values, respectively, were: Cd(II): $7,22 \text{ ng mL}^{-1}$ and 0,82, Cr(VI): $1,47 \text{ ng mL}^{-1}$ and 1,5, Fe(II) $4,39 \text{ ng mL}^{-1}$ and 0,1. The tolerance limits of the metal ions for possible interferents were determined.

1. GİRİŞ

Metaller ve iyonları her yerde vardır. İnsan aktiviteleri, doğal siklusu engellemekte, değiştirmekte, su ve karasal sistemlere metal iyonları salınmasına sebep olmaktadır. Yoğunluğu 5 g cm^{-3} 'den daha büyük metaller için ağır metal tanımı kullanılır [1]. Ağır metaller, ekolojik özellikler üzerine önemli bir etkiye sahip olduklarından çevre kirliliğinin ana kaynaklarından biri olarak kabul edilmiştir [2]. Ağır metaller, atmosferik ve endüstriyel kirlenme nedeniyle yakındaki ekosistemi etkiler ve toprakta birikir [3]. Kurşun, kadmiyum, demir, bakır, mangan, çinko vb. iz metaller çevre kirliliğinin önemli bir göstergesi olarak seçilmiştir. Demir, bakır, çinko ve mangan gibi metaller, biyolojik sistemlerde önemli rol oynayan esansiyel metallerdir. Kurşun, kadmiyum, antimon, arsenik ve civa metallerinin eser miktarları bile toksiktir ve esansiyel değildir. Esansiyel metallerin fazla alımı da toksik etki yaratabilir [4, 5].

Ağır metallerin havaya salınmasındaki en büyük suçlular, madencilik, kimya, kağıt ve ulaşım şirketleridir. Motorlu araç emisyonları kurşun, civa, antimon ve arsenik ile havayı kirletir. Çoğumuzun her gün kullandığı güzellik ve kişisel bakım ürünlerinden örnek olarak antiperspirantlar, zaman içinde vücudumuzda biriken alüminyuma sahiptir. Büyük oranda civa içeren Thimerosal adlı madde aşıların içine koruyucu olarak eklenir. Amalgam dolgular civa içerir. Diş fırçalama ve çiğneme eylemiyle vücut içine salınır. Kurşun madenleri ve metal endüstrileri, akü ve pil fabrikaları, petrol rafinerileri, benzin katkısı, boya endüstrisi ve patlayıcı sanayi atık sularında da istenmeyen konsantrasyonlarda kurşun kirliliğine rastlanır [6]. Büyük otoyollara yakın yerlerde yetişen sebze ve meyvelerde kurşun birikir [7]. Kadmiyum sigaradan, arsenik sigara, pestisit ve endüstriyel kirlenmeden kaynaklanmaktadır [8].

Birçok gıda bileşeninde olduğu gibi metal iyonlarının dışarıdan fazla alınması tehlikeli olabilir. Metal protein sentezi gibi normal vücut fonksiyonlarını korumak için, demir ve bakır iyonları gibi iz metallerin alınması gereklidir. Ancak, iz metal iyonlarının (Fe ve Mn) dışarıdan fazla alımı Parkinson hastalığı riski yaratabilir [9]. Demir, bakır ve

mangan gibi redoks aktif metal iyonları oksidatif hasarı arttırır. Oksidatif stres (serbest radikal hasarı) kronik inflamatuvar hastalıkları [10], kronik yorgunluk sendromu, kanser [11], tiroid fonksiyon bozukluğu ve kardiyovasküler hastalıklar gibi birçok hastalığın ortaya çıkmasında önemli bir rol oynar [8]. Aynı zamanda erken yaşlanmayı da ortaya çıkaran patolojik rolleri vardır [12].

Ağır metallerin şimdiye kadar bahsedilen zararlarından dolayı, çeşitli alanlardaki (Çevresel analiz, proses kontrolü, biyolojik ve tıp) eser miktardaki tayinleri oldukça önemlidir [14].

Metallerin çevresel ve biyolojik örneklerde tayinleri ile ilgili literatürlerde çok çeşitli teknikler bulunmaktadır. Bunlar arasında uv-visible spektrometrisi [15], alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi (FAAS) [16], grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometrisi (GFAAS) [17], soğuk buhar atomik absorpsiyon spektrometrisi (CVAAS) [18], atomik floresans spektrometrisi (AFS) [19], yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) [20], indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometrisi (ICP-OES) [21], indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi (ICP-MS) [22], X-Ray floresans spektrometrisi (XRFS) [23], diferansiyel puls polarografisi (DPP) [24], nötron aktivasyon analizi (NAA) [25] ve anodik stripping voltametri (ASV) [26, 27] teknikleri sayılabilir. Bu teknikler pahalıdır. Kullanıcının yeterli bilgi ve beceriye sahip olması gerekir. Sadece laboratuvar ortamında kullanılabilir ve metallerin yerinde analizleri için pek uygun değildir. Bunun için daha ucuz, hızlı portatif analitik tekniklere ihtiyaç vardır [1, 14, 28-44].

Bir örnek içinde tayin edilmek istenen analitin konsantrasyonunu veya aktivitesini ölçmeye yarayan düzeneğe algılayıcı (sensör) denir. Son yıllarda algılayıcılar oldukça önem kazanmıştır ve yaygın olarak kullanılmaktadır. Yerinde ölçümlerde ya da saha çalışmalarında sürekli ölçüm yapabilen sistemlerin (algılayıcı) önemi oldukça büyük olmasına karşın, pek çok kimyasal problemlerin çözümünde sadece bir kez ölçüm yapan sistemler de oldukça önem arz etmektedir. Sürekli ölçüm yapabilen sistemler sensör, bir kez kullanılıp atılan sistemler ise prob olarak birbirinden ayrılmıştır. Bu algılayıcıların temel özellikleri, tüm kimyasal analiz yöntemlerinde olduğu gibi duyarlı ve seçici olmalarıdır. Son yıllarda ağır metallerin tayini için optik kimyasal sensörlerin

hazırlanması ve kullanılması artmıştır. Çünkü optik sensörlerin hazırlanması oldukça kolay ve ucuzdur. İyi seçicilik, duyarlılık, geniş dinamik aralık ve yeniden kullanılabilirlik sensörlerin genel özelliklerindedir [1, 14, 28-44].

Optik kimyasal sensörlerin en önemli özelliği, bu tür sensörlerde analit ile kolay ve hızlı reaksiyon verebilen bazı indikatör boyaların ya da redoks ligandlarının kullanılmasıdır [1, 14, 28-44]. Optik olarak belirlenmesi imkansız olan bazı kimyasal türlerin tanımlanması için ligand bir çeşit çevirici gibi davranır. Fiber optik kimyasal sensörler (FOCs), taşıyıcı katı faz üzerine immobilize edilmiş duyarlı indikatör boyanın, analit varlığında renk değiştirmesi ya da optik özelliklerinin değişmesi ve bu değişimin bir fiber optik yardımıyla bilinen klasik yöntemlerle (absorbans, floresans, kemilüminesans ve reflektans) ölçülmesi esasına dayanır [1, 14, 16, 28-44].

Kimyasal duyarlı algılayıcı sistemlerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan immobilizasyon yöntemi üç çeşittir. Fiziksel adsorpsiyon, kovalent immobilizasyon ve hapsedme (entrapment) yöntemi [14,16, 28-93].

Sensör sistemlerinde immobilizasyon yöntemlerine örnek olarak pH sensörlerini [53] verebiliriz. pH sensörleri, çeşitli bilimsel araştırma ve pratik uygulamalardaki pH ölçümünün önemi nedeniyle dikkat çekmektedir. pH sensörlerinde kullanılan immobilizasyon yöntemleri; adsorpsiyon yöntemi, kovalent bağlama ve hapsedmedir.

Adsorpsiyon yönteminde; bir pH indikatörü hidrofobik ve elektrostatik etkileşimlere bağlı olarak bir solid substrat üzerine fiziksel ve kimyasal olarak adsorplanır.

Kovalent bağlama yönteminde; pH indikatörü solid substrat üzerine kovalent olarak bağlanır [53].

Hapsedme yönteminde ise gözenekli polimerik substrata bir pH indikatörü hapsedilir.

Adsorpsiyon tekniği kolay uygulanmakla birlikte ligandın taşıyıcı faz üzerinden uzaklaşma olasılığı dezavantajıdır. Bundan dolayı sensör hazırlanmasında kullanılacak ligandın seçimi son derece önemlidir. Taşıyıcı faz olarak selüloz, silika, polivinilklorür

(PVC), Amberlit-XAD tipi polimerler, polimetilmetakrilat (PMMA), naylon band ve iyon değiştirici nafion membranlar vs., [14, 16, 28-93] kullanılır. Sensör uygulamalarında kullanılan polimer madde sensörün performansı ile yakından ilgilidir. Oehme ve Wolfbeis'e [1, 33] göre polimer maddeler boyar maddeyi yani ligandı taşıma görevlerinin dışında, seçimliliği artırmakla kalmayıp aynı zamanda ortamda bulunan diğer türlerin uzaklaştırmasına da yardımcı olmaktadır. Bilinen birçok boyar madde ve ligand optik kimyasal sensörlerin üretiminde kullanılamamaktadır. Bunun nedeni olarak; olumsuz analitik dalga boyları, zayıf stabiliteleri, düşük molar absorpsiyon katsayıları, seçimlilik ve analiz uygulamalarında kullanılacak kadar saf olmamalarını söyleyebiliriz [1, 28-93].

Optik kimyasal sensörlerin en önemli özelliği, bu tür sensörlerde analit ile kolay ve hızlı reaksiyon verebilen bazı indikatör boya ların ya da redoks ligandlarının kullanılmasıdır [1, 28-93]. Optik olarak belirlenmesi imkansız olan bazı kimyasal türlerin tanımlanması için ligand bir çeşit çevirici gibi davranır. Fiber optik kimyasal sensörler (FOCs), taşıyıcı katı faz üzerine immobilize edilmiş duyarlı indikatör boyanın, analit varlığında renk değiştirmesi ya da optik özelliklerinin değişmesi ve bu değişimin bir fiber optik yardımıyla bilinen klasik yöntemlerle (absorbans, floresans, kemilüminesans ve reflektans) ölçülmesi esasına dayanır [36].

Kimyasal analizler için optik teknikler belirlenmiştir, sensörler de bu teknikleri temel almışlardır. Sensörlerin, çevresel gözleme, biomedikal algılama, endüstriyel işlem kontrol gibi önemli uygulama alanları olmasından dolayı günümüzde oldukça fazla dikkat çekmektedirler. Sensör uygulamalarında indikatör boya lar ve ligandlar çoğunlukla immobilize formda kullanılırlar [1]. Optik sensörlerin hazırlanışı ve kullanımı oldukça kolaydır ve maliyeti ucuzdur. Ayrıca metalin yerinde analizleri için uygun ve pratik bir tekniktir. Kimyasal fiber optik sensörler duyarlılık ve güvenilirlik gibi istenilen özelliklerin sağlanmasında etkilidirler. Kimyasal sensörün fiber optik ile birleştirilmesinin büyük avantajı vardır. Fiber optik içindeki ışığın iletimi tamamen tam yansıma prensibine dayanır. Bu nedenle ışık enerjisi hiçbir kayba uğramaz [31]. Diğer avantajları ise kolaylık, esneklik, sağlamlık, çeşitli ortamlarda çalışmaya müsade etmesi ve anında hızlı izleme sayılabilir.

Ağır metaller için optodlar üzerine yapılan son çalışmalar, 1-nitroso-2-naftol (NN), 4-(2-piridilazo)rezorsinol (PAR), 2,4-dinitrozorezorsinol (DNR) [14, 76] and 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) [1, 14, 45, 47, 56, 86, 91], kalmagit [16], 5,10,15,20-tetra(p-sulfonatofenil)porfirin [46], 2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol (Br-PADAP) [48, 66], ksilenol oranj [52], ditizon [54], 1,2-Bis(kinolin-2-karboksamido)-4-klorobenzen [57], N'-[1-(2-furil)methyliden]-2-furohidrazid [59], 2-(4-amino-5-merkapt-4H-[1,2,4]triazol-3-il)-fenol [81], kaliks[4]aren [51, 89], rodamin-B [67], 2-amino-siklopenten-1-ditiyokarboksilik asit (ACDA) [64], Arsenazo III [49, 92], 4,7-difenil-1,10-fenantrolin [72], ferrozin [75], gallosiyanin [82], fast sulfon black F (FSBF) [85], α -benzoinoksim (cupron) [87], 5,10,15,20-tetra (4-N-metil piridil) porfirin [46], fenilhidrazin [90] gibi özel tek reaktiflerin kullanımı üzerine odaklanmıştır.

1-(2-thiazolilazo)-2-naftol (TAN) ligandı, geniş renk spektrumu sunan kromoforik azo grupları (-N=N-) ile karakterize edilen thiazolilazo boya grubuna dahildir. Bu thiazolilazo boya grubu içinde yer alan; 2-(2'-thiazolilazo)-p-kresol (TAC), 4-(2-thiazoliaz)rezorsinol (TAR), 2-(2-thiazolilazo)-5-dimetilaminofenol (TAM)'da en çok kullanılan reaktiflerdendir. TAN birçok metalin spektrofotometrik tayininde kullanılan hassasiyeti yüksek kromojenik bir reaktifdir [94, 95, 96, 97].

Fenil fluoron (PF) (9-fenil-2,3,7-trihidroksi-6-fluoron) reaktifi, metal iyonları ile özellikle yüzey aktif varlığında kompleks yapar. Metal türlerinin geniş çapta spektrofotometrik, spektroflorometrik ve polarografik tayinlerinde kullanılırlar [98-101].

2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol (Br-PADAP), 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) reaktifinin de yer aldığı piridilazo grubuna ait bir reaktifdir [97].

Ağır metal iyonlarında elektrokimyasal iyon duyarlı sensörler ticari olarak kullanılmakla beraber ayrı bir referans elektroda ihtiyaç göstermesi ve elektriksel veya elektromanyetik interferanslardan etkilenmesi gibi bazı dezavantajlara sahiptir [14].

Sensör uygulamalarında indikatör boyalar ve reaktifler çoğunlukla immobilize formda kullanılır [1]. Bu sistemler optik fiber uca eklenmiş, immobilize edilmiş indikatörlerin

metal iyonu varlığında optik özelliklerinde veya renginde değişiklik meydana gelmesi temeline dayanır [14].

İndikatör çeşitli katı destek materyallerine (hidrojeller, PVC, selüloz asetat, nafyon, Amberlit XAD reçineleri vb.) immobilize edilirler [1].

Vaughan ve Narayanaswamy yaptıkları çalışmada, [48] Br-PADAP'ı ağır metal iyonları için fiber optik reflektans sensörü geliştirilmesinde kullanmışlar. Reaktif Amberlit XAD-4 ve PVC kullanarak immobilize etmişler ve Cd(II), Hg(II), Pb(II) ve Zn(II) metal iyonlarını tayin etmişler.

Malcik ve arkadaşları [14] yaptıkları bir çalışmada; 1-nitrozo-2-naftol (NN), 4-(2-piridilazo)rezorsinol (PAR), 2,4-dinitrosorezorsinol (DNR) ve 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) ligandı ile sulu ortamda; Co(II), Cu(II), Ni(II), Fe(III), Cd(II), Zn(II), Pb(II) ve Hg(II) tayini için ağır metal optik sensörleri geliştirilmişler. Ligandlar; Amberlit XAD-4; XAD-7 ve DOWEX iyon değişim reçinesi (polimerik materyal) üzerine fiziksel adsorpsiyonla immobilize edilmiş. Reflektans ölçümleri alınarak değerlendirmeler yapılmış. Her bir metal iyonu için; pH, ölçümün yapıldığı dalga boyu, reaktif konsantrasyonu gibi parametreler optimize edilmiştir.

Yaptığımız çalışmada Cd(II), Cr(VI) ve Fe(II) analizleri için, TAN, PF, Br-PADAP reaktifleri ve destek materyali olarak kopolimer Amberlit XAD reçineleri kullanılarak fiber optik kimyasal sensörler geliştirildi. Her bir metal ve reaktif için, beş farklı reçine kullanıldı. Reaktifler reçine üzerine adsorpsiyon tekniği ile immobilize edildi. Optik sensörler daha sonra reflektans sistem ile birleştirildi. Yeni optik reflektans sensörlerimiz, literatürlerdeki optik sensörler ile seçimlilik, analiz aralığı, tayin limiti, cevap süresi, kararlılık özellikleri ile karşılaştırıldı. Geliştirilen sensörler, standart katkı yöntemiyle su örneklerine uygulandı. Başarılı sonuçlar elde edildi.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. SENSÖRLER

Yabancı bir kelime olan sensor (algılayıcı) dilimizde de aynen kullanılabilir. Elektrikle çalışan ölçüm cihazlarının ölçülecek büyüklükten etkilenen biriminin adıdır. Algılayıcı; ısı, ışık, nem, ses, basınç, kuvvet, elektrik uzaklık, ivme, pH gibi, fiziksel ya da kimyasal büyüklükleri elektrik sinyallerine çeviren düzeneklerdir [13].

2.1.1. Kimyasal Sensörler

Kimyasal sensör, kimyasal bilgiyi toplam analiz kompozisyonundan belirli bir örnek bileşeninin konsantrasyon analizine kadar analitik olarak yararlı bir sinyale çeviren cihazdır. Bahsedilen kimyasal bilgi, analitin kimyasal reaksiyonundan veya incelenen sistemin fiziksel özelliğinden kaynaklanabilir.

Kimyasal bir sensör analizörün değişmez parçasıdır. Analizör sensöre ek olarak, örnekleme, örnek iletimi, sinyal ve data işleme fonksiyonlarını da içerebilir. Analizör otomatik sistemin en temel kısmı olabilir.

Kimyasal sensörler, algılayıcı ve dönüştürücü iki temel fonksiyonel birimine sahiptir. Bazı sensörler, bir membran gibi ayırıcı içerebilir.

Sensörün algılayıcı kısmındaki kimyasal bilgi dönüştürücü ile ölçülebilen bir enerji formuna dönüştürülür.

Sensörün dönüştürücü kısmı, örnekle ilgili kimyasal bilgi enerjisinin taşınarak yararlı bir analitik sinyale dönüştürme yeteneğine sahiptir.

Kimyasal sensörlerin alıcı kısmı aşağıda sıralanan çeşitli ilkelere dayanabilir.

- Kimyasal reaksiyonun olmadığı **fiziksel ilkeler**. Fiziksel ilkelere dayanan tipik örnekler; absorpsiyon, refraktif indeks, iletkenlik, sıcaklık ve kütle değişim ölçümleridir.
- **Kimyasal ilke**; Bir analitin katılımı ile oluşan kimyasal reaksiyonun yol açtığı analitik sinyali içeren kimyasal ilke [28].
- **Biyokimyasal ilke**; Analitik sinyalin kaynağı olan biyokimyasal proseslerdir. Örnek olarak; mikrobiyal potansiyometrik sensörleri veya immunosensörleri verebiliriz. Kimyasal ilkeye sahip olanların alt grubu olarak kabul edilebilir. Bu sensörlere biyosensörler denir [29].

Sensörler, normalde belli örnek tiplerindeki analitler için iyi tanımlanmış koşullar altında çalışacak şekilde tasarlanmıştır. Bu nedenle belli bir analite cevap veren özel bir sensör daima gerekli değildir. Dikkatli olarak kontrol edilen çalışma şartlarında, analit sinyali diğer örnek bileşenlerine de bağlı olabilir. Böylece örneğin ön hazırlığı gerekmeden analit tayin edilir. Aksi durumda yeterli ama spesifik olmayan tekrarlanabilir sensörler, çok değişkenli kalibrasyon yazılımı ve sinyal işleme kullanarak çok bileşenli analizlerde kullanılabilir. Çok bileşenli analiz sistemleri gibi sistemler, sensör dizileri olarak adlandırılırlar [28].

2.1.2. Kimyasal Sensörlerin Sınıflandırılması

Enstrümantasyon, mikroelektronik ve bilgisayarların geliştirilmesi, kimyada çok kullanılan kimyasal, fiziksel ve biyokimyasal ilkelere sensör tasarımını mümkün kılar.

Kimyasal sensörler, dönüştürücünün çalışma prensibine göre sınıflandırılabilir.

1. Alıcı kısım ile analit etkileşimi sonucu optik olayların değişimini dönüştüren optik cihazlar. (Sensörler) Bu grup kimyasal sensörler de uygulanan optik özelliklerin tipine göre sınıflandırılabilir. Bu optik özellikler:
 - Analitin uygun indikatörle reaksiyonunun veya analitin kendisinin absorptivitesinin şeffaf bir ortamda ölçülen **absorbans**.
 - Genellikle immobilize olmuş indikatör kullanarak şeffaf olmayan ortamda ölçülen **reflektans**.

- Alıcı sistemdeki kimyasal reaksiyon sonucu yayılan ışığın şiddetini ölçmeye dayanan **lüminesans**.
- Işın yayınlanmasının neden olduğu emisyon etkisinin ölçüldüğü **fluoresans**. Ayrıca seçici fluoresans söndürümü bu gibi cihazların temeli olabilir.
- Çözelti kompozisyonundaki değişim sonucu ölçülen **refraktif indeks**.
- Işık absorpsiyonunun neden olduğu termal etkinin ölçümüne dayanan **optotermal etki**.
- Örnekteki belirli büyüklükteki parçacıkların neden olduğu etkilere dayanan **ışık saçılması**.

Farklı konfigürasyonlardaki optik fiberlerin kullanılmasıyla sensörlerde yukarıda bahsedilen bu olayların çoğunun uygulanması mümkün olabilir. Bu tür cihazlar optod olarak da isimlendirilir. Çeşitli ilkelere dayanan optik sensörlerin büyük kısmı uygulamaları olan teknik cihazlardır ve bunlar artık günümüzde yaygın olarak kullanılan fiber optiklerdir.

2. Elektrokimyasal cihazlar, analit-elektrod elektrokimyasal etkileşimini yararlı bir sinyale dönüştürür. Bu tür etkiler, elektriksel olarak uyarılmış veya kendiliğinden bir etkileşim olabilir. Aşağıdaki alt gruplara ayrılabilir.
 - Amperometrik cihazları içeren **voltametrik sensörler**, doğru veya alternatif akım modunda akımı ölçer. Bu alt grup kimyasal olarak inert, aktif ve modifiye elektrodları temel alan sensörleri kapsar. Bu gruba dış akım kaynağı olmayan (galvanik sensörler) ve olan sensörler dahildir.
 - İndikatör elektrodun (iyon duyarlı, redoks ve metal metal oksit elektrod) potansiyelini referans elektroda karşı ölçen **potansiyometrik sensörler**.
 - Analit ve aktif kaplama arasındaki etkileşimi kaynak tüketen akım değişikliğine dönüştüren **kimyasal duyarlı alan etkili transistör**. Kimyasal açıdan bakışla analit ve aktif kaplama arasındaki ilişki potansiyometrik iyon-duyarlı sensörlere benzer.
 - **Potansiyometrik katı elektrolit gaz sensörleri**, yüksek sıcaklıkta katı elektrolitlerle çalışması ve genellikle gaz duyarlı ölçümlerde uygulanması nedeniyle potansiyometrik sensörler sınıfından farklıdır.

3. Analit etkileşiminin neden olduğu elektriksel özelliklerin değişimiyle sinyal oluşur fakat elektrokimyasal bir süreç olmaz. Bu ölçümlere dayanan elektriksel cihazlar.
 - Analitin gaz bileşenlerinin tersinir redoks işlemine dayanan, genellikle gaz faz dedektörleri olarak kullanılan metal oksit yarı iletken sensörleri.
 - Yük taşıyıcı yoğunluğunu değiştiren yük transfer komplekslerinin oluşumuna dayanan organik yarı iletken sensörler.
 - Elektrolitik iletkenlik sensörleri.
 - Elektrik geçirgenlik sensörleri.
4. Destek materyalin özellik değişimini modifiye yüzeydeki kütle değişimine dönüştüren kütle duyarlı cihazlar.
 - Osilatördeki analitin kütle adsorpsiyonunun neden olduğu, kuarz osilatör plakasının frekans değişiminin ölçümüne dayanan, çözültide kullanılmayan fakat çoğunlukla gaz fazında kullanılan piezoelektrik cihazlar.
 - Analitin belirli bir kütlelerinin çökmesinin etkisiyle oluşan, akustik dalganın yayılma hızının değişikliğine dayanan yüzey akustik dalga cihazları.
5. Analiz edilen gazın paramanyetik özelliklerinin değişimine dayanan manyetik cihazlar. Bu cihazları belirli tür oksijen monitörleri temsil eder.
6. Belirli bir kimyasal reaksiyon veya analit içeren adsorpsiyonun ısı etkisinin, ölçümüne dayanan termometrik cihazlar. Isı etkisi çeşitli yollarla ölçülebilir. Örneğin katalitik reaksiyon olarak adlandırılan yanma reaksiyonunun veya enzimatik reaksiyonun ısısı termistör kullanılarak ölçülebilir.
7. Kimyasal bileşimin belirlenmesi için kullanılan kimyasal sensörlerin temel ilkesi X, β radyasyonu gibi diğer fiziksel özelliklerin kullanılmasına dayanabilir.

Sensörler, belirli bir analiti tespit etmesine göre de sınıflandırılabilirler. Örneğin pH, metal iyonları veya oksijen ve diğer gazları tespit eden sensörler.

Çeşitli sensörler setler halinde birleştirildiğinde genellikle multisensörler olarak adlandırılırlar [28].

2.1.3. Optik Sensörler

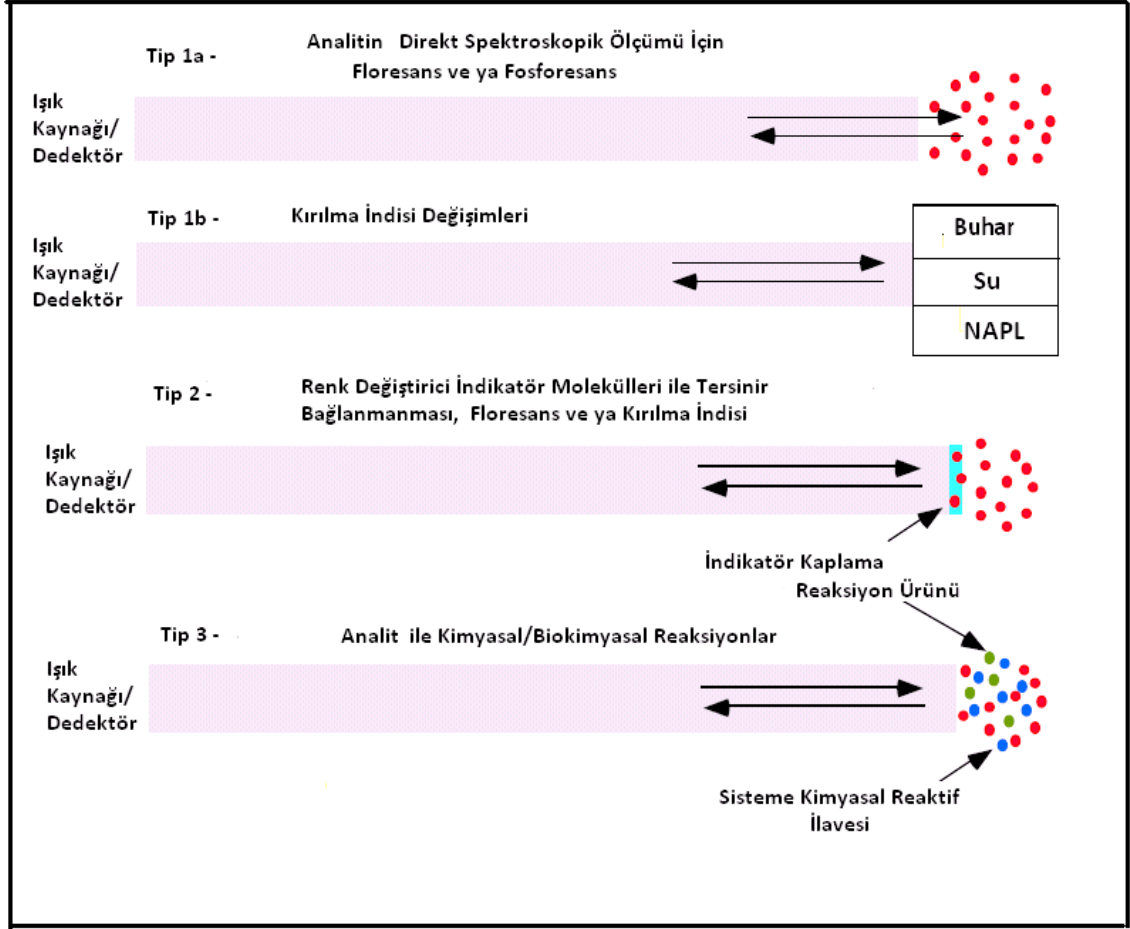
2.1.3.1. Fiber Optik Sensörler

Fiber optik sensörler, analitin optik fiberlerle belirlendiği sensör sınıfının bir üyesidir. Işık, ışık kaynağından meydana gelir ve optik fiberler boyunca iletilir. Daha sonra ışık tekrar optik fiberler vasıtasıyla geri döner ve bir ışık dedektörü vasıtasıyla yakalanır. Bazı fiber optik sensörler, tek optik fiber kullanmasına rağmen diğerleri ışık kaynağı ve dedektör için fiber optik sensörleri ayırır. Genel olarak üç ana fiber optik sensör sınıfı vardır [Şekil 2.1].

İlk sensör tipi tamamen pasif bir tiptir. Spektroskopik metot, analitin tek başına belirlenmesi amacıyla kullanılabilir. Bu metot, ışığın ışık kaynağından direkt olarak optik fiber vasıtasıyla gönderilmesine ve analite çarpan ve tekrar geri yansıyan ışığın analiz edilmesine göre çalışır. Optik fiberin bu tipinde, varolan fazların (buhar, su veya NAPL) analizi için materyalin kırılma indisi kullanılabilir.

İkinci tip fiber optik sensörler ise, ucuna kimyasal olarak etkileşime girebilen bir film eklenmiş fiber optik sensör içerir. Bu kimyasal film, bileşimi bilinen kimyasallara bağlı olarak formülize edilir. Analitin derişimi bu ince filmde meydana gelen rengin floresans özelliğinin ölçülmesiyle veya kırılma indisinin değişimiyle belirlenir.

Fiber optik sensörlerin üçüncü tipi ise sensörün yanından ayıraç püskürtülmesi esasına göre çalışır. Bu püskürtülen ayıraç analit ile biyolojik ve kimyasal olarak reaksiyona girer. Bu reaksiyonun ürünleri analitin derişiminin ölçülmesinde kullanılır.



Şekil 2.1: Üç farklı tipte fiber optik sensör

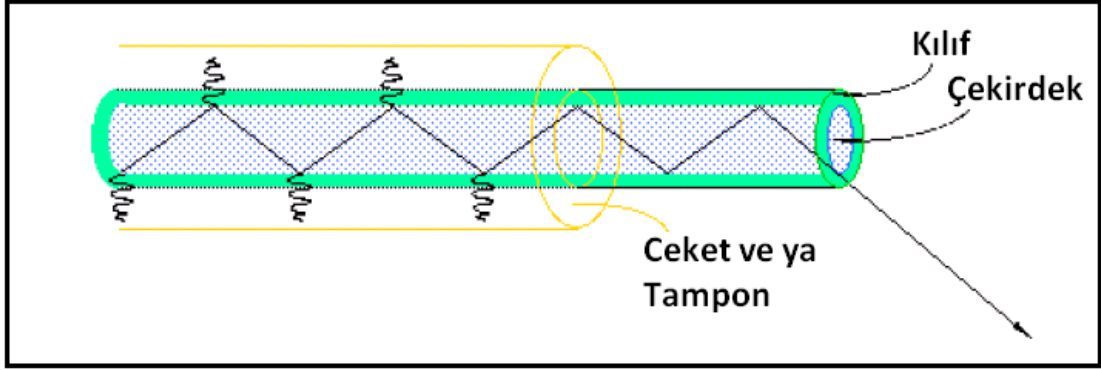
Avantajları; Düşük enerji gereksinimi ve çok düşük derişimlerde analiz yapabilmesi avantajlarıdır.

Dezavantajları; Uzak mesafelere fiber optiklerle ışığın taşınması limitlidir. Bazı organik kirlilikler UV-görünür bölge spektroskopisi kullanılarak kolaylıkla ayırt edilemez. Konsantrasyon aralığının hassaslığı bazı durumlarda yetersiz kalabilir. Kimyasallara karşı duyarlı kaplamalarla kaplanmış sensörlerin zamanla aşınmaları mümkündür [29].

2.1.3.2. Fiber Optikler ve Çalışma Prensipleri

Optik fiberler bir μm 'den yüzlerce μm 'ye kadar çapa sahip silindirik kablolardır. Fabrikasyonla üretilen fiber optiklerde genellikle plastik, cam ve kuvars kullanılır. Materyallerin seçimi fiber boyunca iletilecek ışımının spektral aralığına göre belirlenir. Örnek olarak, eğer görünür alandaki bir ışıma iletilecekse cam ve plastik fiberler uygun iken UV radyasyonu için daha pahalı olan kuvars veya eritilmiş silika fiberler

kullanılabilir. Şekil 2.2'de gösterildiği gibi iç gövdeye çekirdek, ikinci bir materyalle sarılan kısma ise kılıf adı verilir. Fibere mekanik dayanıklılık ve esneklik veren kısma ise ceket veya tampon denir. Genellikle polimerik ve esnek materyallerden yapılıdır.



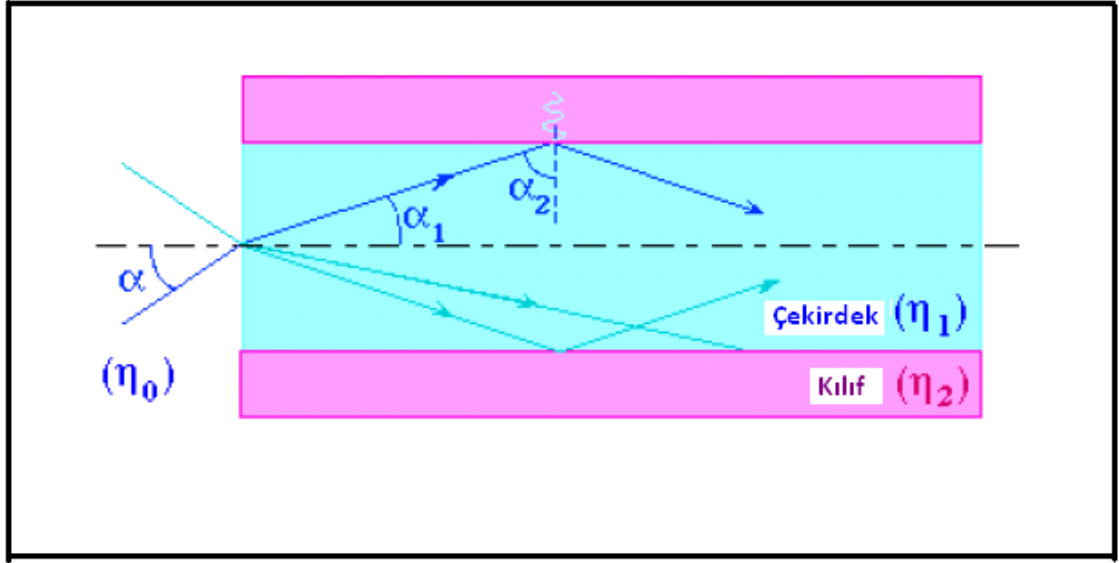
Şekil 2.2: Optik fiber bileşenleri ve ışık iletiminin şematik gösterimi

Fiber optik içindeki ışığın iletimi tamamen tam yansıma prensibine dayanır. Bu nedenle ışık enerjisi hiçbir kayba uğramaz [30].

Tam yansıma prensibi iki koşul sağlandığında gerçekleşir;

- Kritik açı gelme açısından daha küçük olmalıdır. (Kritik açı fiberin kılıfına ve çekirdek maddelerine bağlıdır.)
- Kılıf maddesinin yoğunluğu çekirdek maddesinin yoğunluğundan daha az olmalıdır [31].

Işığın fiber optik boyunca iletilme prensibi, şekil 2.3'de gösterildiği gibi farklı ışınlar kullanılarak tanımlanabilir ve toplam iç yansıma olarak adlandırılır. Işığın fiber çekirdek içerisinde tutulması için, çekirdek/kılıf ara yüzeyindeki girişimde oluşan α_2 açısı kritik açıdan α_c daha büyüktür. Bu kritik açı çekirdeğin η_1 ve kılıf η_2 kırılma indisleri ile ilişkili olup Snell yasası kullanılarak hesaplanabilir.



Şekil 2.3: Optik fiberdeki ışığın yayılma prensibi

$$\alpha_c = \arcsin(\eta_2/\eta_1) \quad (2.1)$$

Anlamı, fibere 0 ile $\pm\theta$ arasında α geliş açısıyla gelen herhangi bir ışının, fiber çekirdek boyunca yansıtılmasıdır. Bu θ açısı yarıçap açısı veya kabul açısı olarak bilinir ve NA ile ilişkilidir ve NA sayısal çap olarak adlandırılır. Hesaplanması aşağıdadır.

$$NA = \eta_0 \sin \theta = (\eta_1^2 - \eta_2^2) \quad (2.2)$$

η_0 , fiberin etrafındaki ortamın kırılma indisidir.

Radyasyon konisi çekirdek içinde yakalanır ve $\pm\theta$ çap açısıyla fiberden çıkar.

Radyasyonun (ışımının) iletimi ile ilgili bir görüşe göre, elektromanyetik bölge çekirdek/kılıf girişiminin olduğu yerde aniden sifıra düşmez. Bunun yerine, gelen ışınla örtüşür ve içsel olarak yansıtılan ışın çekirdeğin orta kısmına iletilir [30].

2.1.3.3. Fiber Optik Kimyasal Sensörler

Az kayıplı optik sensör gelişimi, 1970'lerin başlarında sadece modern iletişime olan bakış açısını geliştirmekle kalmamış, radyasyonun kimyasal ve fiziksel olarak şifrenmesini gerçekleştirecek bilim insanlarının da hayal güçlerini tetiklemiştir. Bu kimyasal ve fiziksel bilgiler, gelişmiş optik sistemler olmadan bu kadar ilerleme kaydedemezdi. Bunlara ek olarak, fiber kabloların küçük boyutları ve esnekliklerinden

dolayı, bilgilerin kazanımı yerinde yapılabilir. Ayrıca doğal koşullara karşı olan dayanıklılıkları da büyük bir avantaj sağlamaktadır [30].

2.1.3.4. Fiber Optik Kimyasal Sensörlerin Sınıflandırılması

Ölçümlerin belirli özelliklerinden biri, monitörün devamlı ve hızlı olarak sistemdeki değişiklikleri yansıtmasıdır. Optik fiberlerin ışığı iletme özelliğiyle optik spektroskopik analiz yöntemleri birleşerek, kimyasal analizde hızla yaygınlaşan fiber optik kimyasal sensörleri (FOCSs) meydana getirmiştir.

Fiber optik sensörler;

- içte etkileşimli veya aktif (instrinsik)
- dışta etkileşimli veya pasif (ekstrinsik) olmak üzere iki ana gruba ayrılabilirler.

Pasif tipte ışığın değişikliğe uğratılması, sadece ışığı taşıyan fiberlerin dışında olur. Aktif sensörlerde ise ölçülecek etki doğrudan fibere uygulanır ve ışığın değişikliğe uğratılması fiberin içinde olur [31].

Aktif sensörlerin çalışma biçimi, fiberlerin ışığı iletme özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin ölçülmesine dayanır. Sonuç olarak sistemin bunu algılaması ile birlikte fiber özelliklerinde bazı değişimler meydana gelir (örn.; kırılma indisi). Bu tip sensörler çoğunlukla reaksiyonların basınç, sıcaklık ve entalpi gibi fiziksel ve fizikokimyasal parametrelerin ölçümünde kullanılır [30].

Pasif sensörler ise ışımının kaynaktan örneğe veya örnekten ölçüm sistemine iletilmesi prensibine dayanır ve en çok fiber optik kimyasal yöntemde tercih edilir. Daha geniş bir sınıflandırma, algılama işlemlerinin ve aydınlatma modunun doğası temel alınarak yapılabilir. En basit algılama yaklaşımı, analitik sinyalin direk olarak spektroskopik bir biçimde ölçülmesidir. Bu tip sensörler geleneksel veya harici sensörler olarak bilinirler ve spektral bilgi analiti belirlemeye yeter. Analit, analitin spektroskopik özellikleri kullanılarak direk olarak algılanamıyorsa veya analizin seçiciliği arttırılmak isteniyorsa, kimyasal ayırma ve tanıma fazları da mutlaka fiber optik kimyasal sensörlerde bulunmalıdır. Bu kimyasal faz, kompleks matriksden analiti almak için analitle etkileşime girerek ölçülebilir spesifik bir spektral sinyal meydana getirir.

Eğer sınıflandırma kriteri aydınlatma modunu esas alırsa, pasif sensörler merkezden uzak kısım (distal) ve yanal kısım olmak üzere iki alt kısma ayrılır. Distal sensörlerde, örnek fiberlerin merkezden uzak kısmına yerleştirilir. Çıkan ışımalar örnekle etkileşerek spektral bir sinyal yaratır. Bu sinyal fiberler boyunca ilerler ve sonuç olarak algılanır. Yanal sensörlerde, gözle görünmeyen bölge fiber çekirdeğin içinde örnek ile etkileşime girer.

2.1.3.5. Fiber Optik Kimyasal Sensörlerin Kullanım Alanları

Spektral ışımaya alanının optik fiberler boyunca kayıplara uğramadan iletilebildiği spektroskopik yöntemler elverişlidir. Fiber optik kimyasal sensörlerin kullanıldığı spektral metotlar; UV-Vis, orta ve yakın infrared spektrometri, spektroflorimetri, spektrofosforimetri, geleneksel ve rezonans Raman saçılması ve kemilüminesanstır. Bununla birlikte FOCs uygulamalarının büyük çoğunluğu moleküler floresans analizini içermektedir. Buna ek olarak bu teknikle muhteşem hassasiyet sağlanmıştır. Lazer ışınları, optik fiberler ve ışımaya yüksek verim ile birleşmesini kolaylaştırır. Bunun sonucu olarak analit oldukça düşük konsantrasyonlarda olduğunda (nM- μ M) bile, kimyasal bilgi örneklerden kısa zamanda elde edilebilir [30].

Son yıllarda fiber optik kimyasal sensörleri esas alan Raman saçılması spektroskopisi uygulamalarında önemli gelişmeler olmuştur. Bu tip sensörlerin başarılı tasarımları ve uygulamalarına karşı olanlar, klasik Raman saçılması sinyallerinin doğasında bulunan zayıflığı ileri sürerler. Bu sensörlerde karşılaşılan en önemli sorunlardan biri de, Raman saçılması cihazında kullanılan materyalin güçlü arka plan girişimleri yapmasıdır. Fiber optik kimyasal sensörler; hızlı, güvenilir, çevrimiçi, kalitatif ve kantitatif özellikler gerektiren endüstriyel kullanımlarda NIR (yakın infrared) spektroskopisiyle birleştirilir ve yerinde yapılan analizlerde frekans arttırılabilir. Bu teknikte, ışımaya kat edeceği yol önceden bilinmelidir. Genel olarak kullanılan bir düzen, fiberin bitim noktasından (distal) $b/2$ mesafe uzaklıkta bir ayna bulundurmaktır. Böylece ışımaya fiberden geçer, örneğe ulaşır, yansıtılır ve örnekten tekrar geçer. Bu şekilde toplam yol uzunluğu b olur.

Fiber optik kimyasal sensörler ile en kolay olarak birleştirilen yöntem kemilüminesanstır. Bu teknikte ışımaya yaratmak için dışarıdan bir kaynağa ihtiyaç yoktur. Optik fiberler sadece kimyasal reaksiyon ile meydana gelen ışımaya ölçme cihazına yollamak için kullanılır. Fiber optik kimyasal sensörleri temel alan

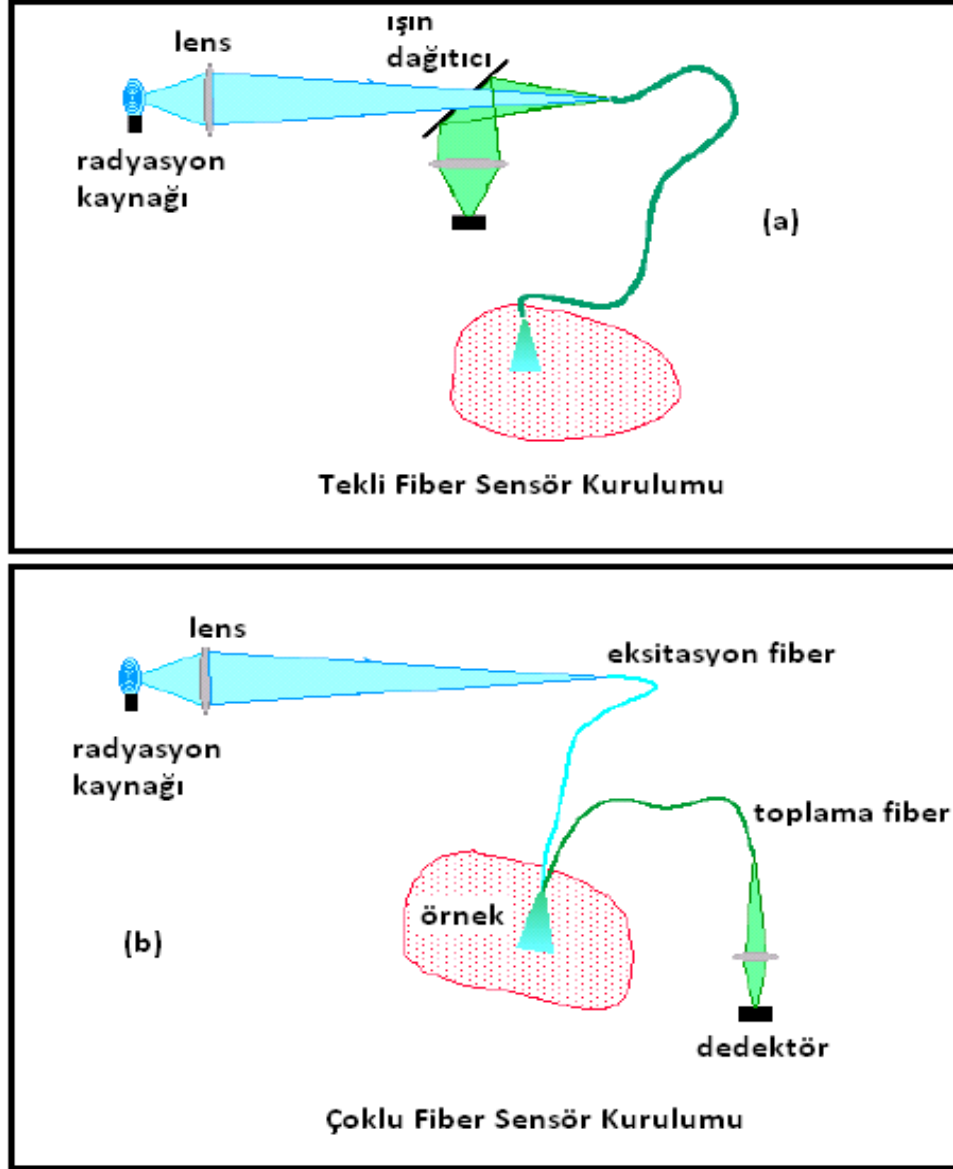
kemilüminesans, arka plan girişimlerinin olmadığı, seçiciliğinin ve ölçümleme özelliklerinin çok iyi olduğu bir teknik olmuştur.

2.1.3.6. *Fiber Optik Kimyasal Sensör Enstrümantasyonunun Temel Özellikleri*

Şekil 2.4'de fiber optik kimyasal sensörlerin kullanıldığı bir cihazda spektrokimyasal sinyallerin alınabilmesi için gerekli olan temel enstrümantasyon örneği gösterilmektedir. Kaynaktan gelen ışıma sensörün sonundaki kısım üzerine odaklanmıştır. Yüksek hassasiyet gerektiğinde (Örnek; floresans, fosforesans ve Raman saçılması), az miktarda ışının kaynaktan fiberlere girmesine rağmen lazer kullanılması gerekmektedir. Spektrofotometrik analizler için, kaynağın ışın yoğunluğu önemli değildir. Bu durumda, tungsten veya yüksek basınçlı ksenon ark lambaları gibi polikromatik kaynaklar kullanılır. Çünkü bunlardan kolaylıkla absorbands spektrumu elde edilebilir [30].

Sadece kemilüminesans uygulamalarında yayma (emisyon) ışınması fiber boyunca yönlendirilir. Diğer birçok spektrokimyasal teknik, sensör boyunca hem uyarma (eksitasyon) hem de emisyon ışınma iletimi gerektirir. İki tür ışınmayı ayırmada kullanılan yöntem sensörde kullanılan fiber sayısına bağlıdır. Tek fiber sensör şekil 2.4'de gösterilmiştir. Bu tip sensörler çok iyi bir verimliliğe sahiptirler. Çünkü uyarılma ve verimlilik örtüşür. Bununla birlikte yayılan enerjinin algılanması, uyarılma enerjisinden spektral bir ayırım gerektirir. Eğer uyarma (eksitasyon) ve yayma (emisyon) dalga boyları yeteri kadar farklıysa renk değişikliği flitreleri kullanılabilir. Eksitasyon ve emisyon dalga boylarını ayırmak için yüksek çözünürlük gerektiğinde, delikli aynalar kullanılabilir. İkili ya da çoklu fiber sensörlerde (Şekil 2.4 b), bir fiber uyarılma enerjisini örneğe taşıırken, diğer fiber yayılma veya saçılma enerjisini toplar. Ayrıca bu ikinci fiber ışınmayı dedektöre taşır. Birçok tasarımda fiberler birbirlerine paralel olarak yerleştirilirler. Bununla birlikte çoklu fiber sensörlerin fabrikalarda yapımı tek fiberli sensörlerin yapımından daha zordur.

Toplanan ışınma, taramalı monokromatör veya polikromatörün kullanımıyla genellikle spektral olarak analiz edilir. En sık kullanılan dedektör genellikle fotoçoğaltıcılı tüptür. CCD (charge-coupled device) kameralar zayıf sinyallerin belirlenmesinde yararlanılan en iyi cihazlardır. Bu cihazların bu kadar iyi olmasının sebebi çok küçük bir karanlık sinyallerinin olmasıdır.



Şekil 2.4: Lüminesans sinyallerinin elde edilmesi için kullanılan tipik enstrümantel kurulum
a) Tek fiberli sensör b) Çok fiberli sensör

2.1.3.7. Fiber Optik Kimyasal Sensörlerin Uygulamaları

Fiber optik kimyasal sensörler üzerine yapılan araştırmalar yıldan yıla artmaktadır. Süregelen araştırmalar, fiber optik kimyasal sensörlerin analiz seçiciliğini geliştirmeye odaklanmıştır. Böylece yerinde ve canlı dokular üzerinde araştırma yapmak mümkün olabilir. Daha hassas sensör konfigürasyonları ve hassasiyete etki eden faktörler üzerine yeni çalışmalar sürmektedir.

En ilginç araştırma alanlarından biride biyoanalizdir. Örneğin, canlı dokular içindeki oksijeni ve pH'ı ölçen FOCs tasarlanmıştır. Tasarlanan FOCs, analit etkileşimi ile meydana gelen spektral değişimleri algılayarak ölçer [32]. Çevresel analizler fiber optik kimyasal sensörlerin gelişiminde önemli bir rol oynamıştır. Sudaki kirlilik direk olarak bu yöntem kullanılarak yüksek hassasiyetle belirlenebilir. Ayrıca sensörler yüksek derecedeki asidik ve bazik kirlilikleri de ölçebilir. Bu durumdaki avantaj, çalışanın kimyasal kirlilikle direk olarak temasının engellenmesidir [30].

Fiber optik kimyasal sensörlerin verimli olmasının nedenleri özetle;

- 1) Fiberlerin küçük olmalarından dolayı canlı dokularda çalışmaya olanak sağlamaları,
- 2) Uzaktan ölçüme olanak sağlaması ve ışımının uzak mesafelere önemli bir kayıp olmadan taşınması,
- 3) Analizlerde yüksek hassasiyet ve seçicilik sağlayan tasarım olmasıdır.

2.1.3.8. Fiber Optik Kimyasal Sensörlerin Avantajları ve Kullanım Sınırları

Küçük boyutları ve esneklikleri fiber optik kimyasal sensörleri yerinde canlı doku analizlerinde en ideal araç haline getirir. Zararlı olan veya olmayan ortamlara kolaylıkla ulaşabilmesi, kimyasal olarak kodlanmış ışımayı uzaktaki bir örnek ile spektrofotometre arasında iletebilmesi FOCs gelişiminde itici bir güç olmuştur.

Ayrıca elektrik alanları ve radyoaktivite gibi gürültü kaynaklarına duyarsızlığından dolayı fiber optik ile elde edilen sinyaller, elektrik kabloları boyunca iletilen çevresel interferanslardan daha az etkilenir.

Fiber optikler; dalgaboyu, polarizasyon ve faz gibi yüksek bilgi yoğunluğuna sahiptirler. Bu parametrelerin her birinin analiz edilebilmesi, FOCs ile elde edilen nicel ve nitel kimyasal bilginin her ikisini de arttırır.

2.1.4. Ağır Metal İyonlarının Tayini İçin Optik Kimyasal Sensörler

2.1.4.1. İçsel Optik Özellikleri Temel Alan Sensörler

Genellikle istenilen analitin tayin edilmesinde kimyasal bir dönüştürücü olarak davranan, immobilize olmuş reaktifi esas alan optik sensörler tartışılmıştır. Bu tip optik sensörlerin yanında ağır metal iyonlarının içsel optik özelliklerine dayanan sensörler de vardır. Bu durumda kantitatif tayin, örnek çözeltisinin lüminesans veya absorbansının

ölçümü ile sağlanır. Bu tür ölçüm yönteminde uygun analitler, transisyon metal iyonları; Fe(II), Co(II), Cu(II), Cr(III), Ni(II), lantanid iyonları europiyum, terbiyum, uranyum ve plutonyum radyonüklidleridir.

Fiber optik cihazlarda fiber, analitin spektral özelliklerinin uzaktan incelenmesinde iletim hattı olarak görev yapar. Bunun gibi sensörlere basit fiber sensörler denir.

Ölçümler, yerinde veya uzaktan bir örnek hücrelerinde yapılabilir. Bu gibi sensörler, bulanıklılık ve kırınımdaki (refraktif indeks) değişikliklerde aynı etkiye sahip olacak, örnek ve analit gibi aynı dalga boyunda absorbanı yapan interfere edici türlerin varlığından dolayı spesifiklikten yoksundur. Absorbansa dayalı analizler, düşük olan molar absorptivitelelerinden dolayı yalnızca göreceli olarak daha yüksek konsantrasyonlu ağır metal iyonlarına uygulanabilir [34].

2.1.4.2. Kromofor (Renk) Oluşumunu Temel Alan Sensörler

Çoğunlukla ağır metal iyon sensörleri, iyonlar ile bağlanma reaksiyonu gerçekleştiren indikatör boyaların kullanımına dayanır. Bu reaksiyon, kelatlayıcılar gibi fluoresans veya absorbandaki değişiklik ile birlikte olur. Diğer bir deyişle indikatör, direk optik olarak tayin edilemeyen kimyasal türler için dönüştürücü olarak rol oynar. Burada analitin kendisinin yerine kantitatif olan indikatör türlerin derişimi önemli bir role sahiptir.

Birçok indikatör, ek reaktiflere ihtiyaç duyması, düşük molar absorptivitesi, zayıf ışık kararlılığı, elverişsiz dalga boyu nedeniyle optik sensörlerde kullanılamaz. Metal iyonu ile indikatörün bağlanması en çok geri dönüşümsüz ve sadece düşük ya da yüksek pH'dadır. Bu nedenle nötral pH yakınlarında sürekli algılama için kullanılamazlar.

Birçok indikatör metal iyonu ile bağlanırken, tek bir banttaki şiddet değişiminden daha çok bir bant yok olurken diğerinin gözükmesiyle renkte bir değişiklik meydana gelir.

Genellikle, hem kompleks yapan hem de yapmayan indikatör türlerinin her ikisi de şiddeti karşılaştırılabilen absorbanlara sahiptir. Bu indikatörler iki dalga boylu indikatörler olarak adlandırılır. Çift dalga boylu indikatörlerde, tek bant şiddetinden daha çok analitik sinyal olarak iki bant şiddeti oranı kullanılır [34].

2.1.4.3. Floresansı Temel Alan Sensörler

Kromojenik indikatörlerin tersine floresans indikatörler, yalnızca bir türün floresans olduğu evet veya hayır tipi indikatörlerdir (kompleks oluşturan veya oluşturmayan). Floresans indikatörler çoğunlukla (minyatür sensörlerde önemli olan) hassasiyetin gelişmesini sağlar. İndikatörler, analit kompleksi gibi aynı emisyon ve absorbanza sahip interfere edici tür olmadığında seçicilik de sağlar. Fluorimetri (ve geniş duyarlılıktaki lüminesans spektrometrisi), ölçümün süresi, enerji transferi ve polarizasyonunu içeren çeşitli spektroskopik teknikleri de sunar.

İndikatörlerin en önemli grubu, geçiş (transisyon) ve ağır metallerin lüminesansı soğurmasına dayanır. Statik soğurma durumunda, temel haldeki floresans ile bastırıcı (söndürücü) floresans özellik gösteren madde ilişkilidir.

Dinamik soğurmada (çarpışma sonrası), floresans ve metal iyonu (söndürücü) arasındaki ilişki sadece uyarılmış bir durum oluşturur ve hem bozulma zamanı hem de emisyon şiddetinde azalma olur. Dinamik soğurmanın foto fiziksel süreci tamamen geri dönüşümlüdür ve indikatör tüketilmez. Bu sebeple soğuran fluoroforlar, geri dönüşümlü sensörler için önemli bir indikatör sınıfını oluştururlar.

Çoğu ağır metal, atom ağırlığının etkisiyle soğurur. Birçok transisyon (geçiş) metali özellikle demir, kobalt ve nikelin soğurma etkinliğinin çok sayıda çiftleşmemiş spinlerine bağlı olduğu düşünülür [34].

2.1.4.4. İyonoforları Temel Alan Sensörler

Bilinen reaktiflerin yüksek kararlılık sabitlerinin neden olduğu kullanım sınırlarına bağlı olarak, optik kimyasal sensörlerde iyonlaşma özelliğine sahip olan (iyonofor) indikatörlerin kullanımında artış vardır. İyonoforlar, taşıyıcıların yer değiştirmesi ile organik membranların bir tarafından diğer tarafına taşınan, iyonlara geri dönüşümlü olarak bağlanabilen renksiz iyon kompleksi organik moleküller veya liyofilik iyon taşıyıcılardır. İyonoforların geniş çaplı uygulamaları alkali ve toprak alkali metal iyonlar için iyon seçici membranlarda kullanımındadır. En iyi örnek, potasyum iyonları için son derece spesifik nötral taşıyıcı Valinomycin'dir [34].

Birçok algılama şemasında optik okuma ile birleştirilmiş iyonlaşma seçiciliği kullanılır. Bunlar;

- a) Kromojenik veya florojenik parçaların iyonoforlara girişi ile kromoiyonoforlar veya floroionoforların elde edilmesi,
 - b) Hassas indikatörlerle iyonoforların birleştirilmesi,
 - c) Nötral iyon taşıyıcılar (iyon değişim) kullanarak iyonları membranlara çekme,
 - d) Bir iyonun karşıt iyon ile birlikte membran fazına çekilmesi (ko-ekstraksiyon).
- (a) tasarımı yalnız çözeltide uygulanmaz aynı zamanda bulk membran sistemlere de uygulanabilir. (b)-(d) plastikleştirici katılmış PVC (polivinil klorür) gibi hidrofobik polimerlerin aksine tercihen bulk membran sensörlerde uygulanır. İyonoforların kendisi son derece hidrofobik olduğundan genellikle hidrofobik çevrede bulunur.

Alkali ve toprak alkali metaller için optik sensör alanındaki yukarıda bahsedilen sensör tipleri üzerine geniş kapsamlı çalışmalar gerçekleştirilirken yalnızca (c) tasarımı (nötral iyonoforlar) metal iyonları için optik sensör olarak uygulanmıştır.

Ağır metallerin tanınması, metal iyonu bağlama kabiliyetine sahip nötral iyonoforlar ile sağlanır. Optik sinyal, proton seçimli kromoiyonofor tarafından sağlanır [1]. Ağır metal iyonlarının (yükü n) membrana ekstraksiyonunda, n protonları kromoiyonoforlar tarafından salınır. Bu da floresans veya renkte değişim ile sonuçlanır.

2.1.4.5. Enzim İnhibisyonu Esasına Dayanan Sensörler

Biyosensörler, sensörlerin tanınması veya dönüştürme işleminde biyomoleküller olarak görev alır. Son zamanlarda anorganik türlerin tanımlanması yeterli olmadığında, ağır metal iyonları enzimler gibi bazı proteinler ile enzim inhibisyonuna dayanan reaksiyon oluştururlar. Özel ve seçici biyomoleküllere metallerin bağlanması genel dedeksiyon limiti ve seçicilik için özellikle önerilir.

Metaller özellikle inhibitörler veya katalizörler (kofaktörler) olarak hareket eder. Bazı metali-enzimler ağır metal iyonları için iyi bağlanma seçiciliği sağlar ve metal iyonları katalizde kofaktör olarak rol alır. Daha sık kullanılan yöntem, ağır metal iyonlarının enzim aktivitesini inhibe etmesine dayanır. Bu gibi yaklaşımlarda, metal iyonun varlığında ve yokluğunda metal iyonunun derişimine bağlı olarak enzim aktivitesi incelenir.

Enzim temelli biyosensörlerde reaksiyon kinetiği araştırılır. Enzim aktivitesi, enzimatik reaksiyon sırasında üretilen veya tüketilen düşük molekül ağırlıklı türlerin derişiminin izlenmesi ile belirlenebilir [34]. Oksijen, amonyak ve karbon dioksit içeren türler gibi. Örneğin ürenin aktivasyonu. Çoğunlukla enzim duyarlı metallerin incelenmesi ortamın pH'na, amonyak, amonyum ve karbondioksitine bağlıdır.

2.1.4.6. Dinamik Seriler ve Tersinirlik

Kelat yapıcılarını temel alan iyon bağlama reaksiyonları prensip olarak geri dönüşümlüdür ve bu özellik sensörlerin sürekli olarak izlenmesine ihtiyaç duyulduğunda son derece arzu edilen bir özelliktir. Ancak pratikte ağır metallerle olan birçok kelatlayıcı reaksiyon iki nedenden dolayı geri dönüşümsüzdür. Birinci neden, (K_s) denge sabiti sıklıkla ilgilenilen aralığın dışındadır. Bu gibi sensörlerin cevap aralığı kabaca ($\log K_s \pm 1$) aralığını kapsar. Eğer ağır metal iyon derişiminin eksi logaritması ($\log K_s - 1$)'den daha az ise indikatör metal iyonları ile doymuştur. ($\log K_s - 1$)'den daha az değilse sinyalde değişim gözlenmez. Bu tip sensörler iki moddan birinde çalışıldığında daha kullanışlıdır. İlk modda reaktif faz ağır metal iyon çözeltisinin sabit hacmi ile işleme sokulur, belirgin bir denge kurulur ve örnek tükenmiş olur. (Örnekteki analitin toplam miktarı ile yönetilir.) Bu durumda analitik bilgi, denge sonrası oluşan toplam sinyal değişimidir. İkinci modda tüm reaktif, kompleks ortaya çıkarana kadar reaktif fazı sürekli olarak metal iyonlarına maruz kalır. Bu durumda analitik bilgi, reaktifin belli bir hacmi sabit bir süre geçtikten sonra cevap eğrisinin eğiminden bulunur. Geri dönüşlülük açısından ikinci sorun, bağın yavaş kopmasıdır. Çoğu kelat yapıcılı hızlı bağlanır, fakat yavaş serbest kalır. Bu nedenle geri dönüş reaksiyonu engellenir. Böyle reaktifler seyreltik asit ile muamele edilerek rejenere edilebilir. (Sıyrılabilir.) (Genellikle $< 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ kullanılır.) Ancak düşük maliyetli sensör stripleri göz önünde bulundurulduğunda tek kullanım uygulamaları çok yaygın hale gelmiştir ve bazı durumlarda daha caziptir. Bu nedenle geri dönüşlülük ve rejenerasyon sorunu çok önemli değildir.

Sensör geliştirilmesinde kullanılan destek materyalleri de çeşitlidir. Bu destek materyalleri aşağıda sınıflandırılmıştır.

2.1.5. Polimerler ve Membran Tipleri

Sensör uygulamalarında, indikatör boyalar ve reaktifler genellikle immobilize (bir yüzey üzerine sabitlenmiş olarak) formda kullanılırlar. Polimerler indikatör boyaların sadece üzerine tutturulduğu (immobilize) katı destek olarak rol almazlar. Aynı zamanda belli türler için duyarlı geçirgenlik de sağlar. Polimer materyalin seçiminin sensör performansı üzerine etkili olduğu bildirilmektedir. Numunenin polimer üzerindeki cevap süresi, büyük ölçüde difüzyon katsayısı ile kontrol edilecektir. İyon algılama (sensör) için hidrofilik destekler tercih edilir. Fakat diğerleri de kullanılmaktadır.

Sensör uygulamalarında polimerler genellikle ince film ve membran formunda kullanılır [45]. Polimer membranın yapısına göre, sırasıyla makro gözenekli, ince gözenekli ve gözeneksiz (bulk membran) olarak üçe ayrılabilir. Makro gözenekli materyallere tipik örnek olarak; 100-1000 Å⁰ gözenek çapına sahip hidrofobik iyon değiştiricileri ve nötral reçineleri verebiliriz. 10-50 Å⁰ gözenek çapına sahip ince gözenekli membranlara örnek; iyon değiştirici jeller, sol-jel camlar ve selüloz asetatdır. Gözenek yüzeyinde yerleşmiş reaktifler sadece örneği tamamen alabilir. Bulk membran durumunda ise indikatörlerin hareketi sınırlandırılmıştır. Fakat iyonların kelatlarla verdiği cevap süresi genellikle kısadır. Yani reaksiyon hızlıdır.

Gözenekli membranlara ek olarak, bulk membran olarak isimlendirilenlere son yıllarda ilgi artmıştır. Bulk membranlar (veya kaplamalar) homojendirler. Reaktifler kovalent olarak immobilize olmak veya hapsedilmekten daha çok çözümler. Bundan dolayı daha yüksek hareketliliğe sahiptir. Bulk membranlar hidrofobik veya hidrofilik olabilirler. Hidrofilik materyalli bulk membranlar hidrojeller olarak ifade edilir. Diğer hidrofilik matrisler gibi plastikleştirici etkiye sahip suyun belli fraksiyonunu içerirler [1].

2.1.5.1. Camlar, Sol-Jeller ve Hidrofilik Destekler

Camlar; cam fiberler ile uyumluluk, optik geçirgenlik ve mekanik kararlılıklarından dolayı destek materyal olarak oldukça sıklıkla kullanılır. Cam yüzeyi ve yüzeydeki boya analitten tam olarak etkilenirken camın kendisi herhangi bir analiti geçirmez.

Sol-jel formu camlara cazip bir alternatiftir. Sol-jeller tetraetoksisilanın hidrolitik polikondensasyonu ile elde edilir. Sayısız kelatlayıcı oda sıcaklığında sol jel camlara

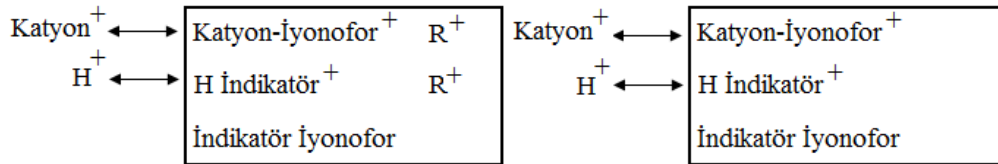
katılmaktadır. Sol-jeller küçük moleküllerin taşınmasını destekler. Sol-jeller yakın UV ve görünür alanda absorpsiyona sahip olmadığından, film ve fiber formunda boyalı materyalin üretimi için çok uygundur.

Sol-jeller ve camlardan daha fazla hidrofilik olan destekler, polimer zincirdeki çok sayıda karboksi, sülfö gibi yüklü grupların veya amino (R, H veya alkil içeren $-NR_2$) ve hidroksi gibi çok sayıda hidrojen köprü fonksiyonları ile karakterize edilir. Karakteristik örnekler; polisakkaridler (sellulozlar), poliakrilatlar, poliakrilamidler, poliiminler, poliglikoller ve hidrojjeller olarak adlandırılan türlerdir. Polimerizasyon ve çapraz bağlanma derecesine bağlı olarak suda çözünür veya çözünmezler.

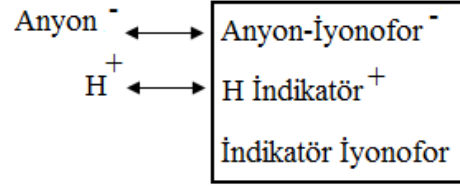
Polihidroksietilmetakrilat, poli-HEMA, polivinil alkoller ve poliglikoller çapraz bağlanmayan suda çözünen çok sayıda indikatör için iyi çözücülerdir. Bu polimerler ve suda şişmiş makro moleküler ağ formundaki benzerleri zaman zaman hidrojjeller olarak anılırlar [1].

2.1.5.2. Hidrofobik Destekler

Son zamanlarda polivinil klorür gibi hidrofobik materyallerin, dioktil ftalat veya trioktil fosfat gibi esterler ile (% 66 üzeri) plastikleştirilmesinin optik olarak iyon algılamada kullanışlı olduğu gösterilmiştir. Hidrofilik desteklerin aksine sulu örnek fazı ve hidrofobik ligand fazı arasında tam bir ayırım mevcuttur. Sonuç olarak, elektronötrallik koşulları sensör cevabı için modeller belirlendiğinde tam anlamıyla değerlendirilebilir. Plastikleştirilmiş polivinil klorür esasına dayanan sensörler için iki ana algılama şeması vardır. İyon değişim ve ko-ekstraksiyon şeması.



Şekil 2.5: Plastikleştirilmiş PVC hacimli membranlarda nötral iyon taşıyıcılar kullanılarak elde edilen optik sensörün iyon değişimi anlatım şeması



Şekil 2.6: Koekstraksiyon mekanizmasının anlatım şeması

Plastikleştirilmiş polivinil klorür (PVC)'ün, iyonları algılamak için kullanışlı hidrofobik materyal olduğu ortaya çıkmıştır. Mükemmel gaz geçirgenliği sağlayan silikonlar, iyonik türleri etkili olarak tutturmak için kullanışsızdır. İyon algılamada polistiren de uygun değildir. Kütlesinin % 40'na (üst limit) kadar plastikleştirilse bile iyon taşınma kapasitesi elverişsizdir.

Belli katyonik boyalar, tetrafenilborat gibi lipofilik (yağ tutan) karşı yüklü iyon ile birleştirilmeden polivinil klorür (PVC) çözeltisinde bir araya gelmeye eğilimlidir. Bu Hg(II)'nin değişik kinetik denemelerinin temel ilkesini oluşturur. Plastikleştirilmiş polivinil klorür matriks içindeki boya/borat iyon çiftinin floresansı, membran içine boyanın düzgün dağılması nedeniyle maksimumdur [1].

Amberlit XAD reçineleri kelatlayıcı ligandların immobilizasyonu için kopolimer olarak; gözeneklilik, özdeş gözenek boyut dağılımı, yüksek yüzey alanı, dayanıklılık, asitlere, bazlara ve yükseltgenlere karşı kimyasal dayanıklılık gibi fiziksel üstünlüklere sahiptir [104, 103].

İyon değiştirici ve/veya kelatlayıcı reçineler polimerik bir destek maddesi ve iyonlar ile etkileşen fonksiyonel gruplardan oluşurlar [103].

Hg(II) ve Ag(I) yumuşak metal iyonları olduğu için, birini etkileyen interferans diğerini de etkiler. Kompleks stabiliteleri de oldukça benzerlik gösterir. Hg(II) ve Ag(I)'in aksine Zn(II) ve Cd(II) yumuşak iyonlar olmadığından farklı davranırlar [104].

Metal iyonlarıyla seçimli kompleks oluşturmak için sert-yumuşak asit-baz teorisi [104] prensiplerinden yola çıkılarak bir çok değişik ligand seçilebilir. Kelat oluşumundan

sorumlu fonksiyonel gruplar genellikle oksijen, azot ve kükürt içerirler. Azot, primer ($R-NH_2$), sekonder (R_1, R_2-NH), tersiyer amin (R_1, R_2, R_3-N) grubu şeklinde olabileceği gibi nitro ($R-NO_2$), nitrozo ($R-NO$), azo ($-N N-$), diazo ($-N N-$), nitril ($R-CN$), amid ($R-CONH_2$) formlarında da olabilir. Oksijen, fenol (C_6H_5-OH), karbonil ($R-COH$ veya R_1R_2CO), karboksil ($R-COOH$), hidroksil ($R-OH$), eter (R_1-O-R_2), fosforil ($R-PO(OH)_2$) formlarından biri şeklinde bulunabilir. Kükürt ise tiyol ($R-SH$), tiyoeter (R_1-S-R_2) grupları şeklinde bulunabilir [103].

2.2. AĞIR METAL İYONLARI İÇİN DEĞİŞİK DESTEK MATERYALLERİ VE LİGANDLAR İLE YAPILAN SENSÖR ÇALIŞMALARI

Metal tayinlerinde özellikle de sensör geliştirdiğimiz $Cd(II)$, $Cr(VI)$ ve $Fe(II)$ metallerinin literatürlerdeki optik sensör çalışmaları tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1: Ağır Metal İyonları Tayin Yöntemleri

Metal	Ligand	Kullanılan Destek Maddesi	Yöntem- Süre	Lineer Aralık ve LOD	Referans
Cd(II)	5, 10, 15, 20-tetra(p-sulfonatofenil) porfirin	Polimerik Matriks	Absorbans	337,2 µg L ⁻¹	46
			Spektrumu		
	PAN	Polimetakrilat Matriks	Solid Faz Spektrofotometrisi 60 Dakika	0,10-0,70 mg L ⁻¹	47
	Br-PADAP	Amberlit XAD-4	Akış Sistemli Fiber Optik Reflektans Sensör	0,17 mg L ⁻¹	48
		PVC		0,50 mg L ⁻¹	
	NN, DNR, PAR ve PAN	Amberlit XAD-4	Fiber Reflektans Sensör 5 Dakika	1,0-10 mg L ⁻¹	14
		Amberlit XAD-7 DOWEX		0,1 mg L ⁻¹	
	ATPPS	POLİHEMA	Optokimyasal Sensör 10 Dakika	63 µg L ⁻¹	50
	Caliks[4]aren	Polimerik Membran	Fiber Optik Sensör	11,24 ng L ⁻¹	51
				11,24 ng L ⁻¹ - 112,4 mg L ⁻¹	
	5,10,15,20-meso-tetra(p-sulfonatofenil)porfirin	PVC	Optokimyasal Sensör 20 Dakika	2,1 mg L ⁻¹	55
	PAN	PVC-Selüloz Destek Materyal	Akış Sistemli reflektans Sensör	0,56-56,2 mg L ⁻¹	56
	1,2-bis(kinolin-2-karboksamido)-4-klorobenzen	PVC	Potansiyometrik	11,24 µg L ⁻¹ 112,40-11,24 g L ⁻¹	57
	Kinolin-8-ol-5-sulfonat	Anyon Değiştirici	Floresans Sensör	<112,40 µg L ⁻¹	58
	N'p-[1-(2-furil)metiliden]-2-furohidrazid	PVC-Membran Sensör	Potansiyometrik	82,06 µg L ⁻¹ 112,40 µg L ⁻¹ - 11,24 g L ⁻¹	59
	9-(1',4',7',10',13' pentaazasiklopentadesil) metilantrazen	Selofan	Floresans Sensör	4,5 µg L ⁻¹	60
	4-hidroksi salofen	Triasetil Seluloz	Spektrofotometrik 5 Dakikadan Kısa	0,06 µg mL ⁻¹ 112,40 µg L ⁻¹ - 5,62 g L ⁻¹	61

Cd(II)	PAR	MFMS	Absorbans 10 Dakika	1,967 $\mu\text{g L}^{-1}$ 0-20 $\mu\text{g L}^{-1}$	62
	ACDA	Triasetil Seluloz	Spektrofotometrik 6 Dakika	0,2 $\mu\text{g mL}^{-1}$ 38,22 mg L^{-1} - 337,2 $\mu\text{g L}^{-1}$	64
	5, 10, 15, 20-tetra(4-N-metilpiridil) porfirin	Nafyon	Absorbans Spektrumu 20 Dakika	6 $\mu\text{g L}^{-1}$ 10-100 $\mu\text{g L}^{-1}$	65
Cr(III) ve Cr(VI)	Rodamin-B	PVC	Potansiyometrik	52 $\mu\text{g L}^{-1}$ 5,2 g L^{-1} -260 $\mu\text{g L}^{-1}$	67
Cr(VI)	4',5'-dibromofluoreskin oktadesil ester ve Aliquat 336	PVC	Optik Sensör	0,572 mg L^{-1} - 52 mg L^{-1}	68
Cr(III)	DTPA	PVC	Potansiyometrik	10,4 $\mu\text{g L}^{-1}$ 36,4 $\mu\text{g L}^{-1}$ - 5,2 g L^{-1}	69
Fe(II)	4,7-difenil-1,10-fenantrolin	Polimetakrilat	10 Dakikadan Daha Kısa	0,03-1,0 mg L^{-1}	72
	TAN	Silikaya Bağlı C18	-	15 $\mu\text{g L}^{-1}$	73
	Kalsein Blue	Hidroforobik Destek Materyal	Akış Sistemli Fluoresans Sensör	560-56 $\mu\text{g L}^{-1}$	74
	Mylar	Polyester Film	Optik Sensör 5 Dakika 60 Dakika	41-300 $\mu\text{g L}^{-1}$ 4,0-50 $\mu\text{g L}^{-1}$	75
		Amberlit XAD-4	Fiber Reflektans Sensör, 4 Dakika	0,5 mg L^{-1} , 0,5-20 mg L^{-1}	
Fe(III)	NN	Amberlit XAD-7	2 Dakika	0,5 mg L^{-1} , 0,5-10 mg L^{-1}	14
		DOWEX	4 Dakika	0,5 mg L^{-1} , 0,5-15 mg L^{-1} ,	
		Amberlit XAD-4	Fiber Reflektans Sensör, 3 Dakika	0,5 mg L^{-1} , 0,5-15 mg L^{-1}	
Fe(III)	DNR	Amberlit XAD-7	4 Dakika	0,5 mg L^{-1} , 0,5-20 mg L^{-1}	14
		DOWEX	3 Dakika	0,5 mg L^{-1} , 0,5-15 mg L^{-1}	
		Amberlit XAD-4	Fiber Reflektans Sensör, 5 Dakika	0,5 mg L^{-1} , 0,5-20 mg L^{-1}	
Fe(III)	PAR	Amberlit XAD-7	3 Dakika	0,5 mg L^{-1} , 0,5-15 mg L^{-1}	14
		DOWEX	3 Dakika	0,5 mg L^{-1} , 0,5-20 mg L^{-1}	

		Amberlit XAD-4	Fiber Reflektans Sensör, 4 Dakika	0,5 mg L ⁻¹ , 0,5-20 mg L ⁻¹	
Fe(III)	PAN	Amberlit XAD-7	4 Dakika	0,5 mg L ⁻¹ , 0,5-15 mg L ⁻¹	14
		DOWEX	4 Dakika	0,5 mg L ⁻¹ , 0,5-15 mg L ⁻¹	
Fe(III)	DNR	Amberlit XAD-7	Fiber Reflektans Sensör	448 µg L ⁻¹	76
Fe(II) ve Fe(III)	SCN ⁻	DOWEX-1	Spektrofotometrik	80 µg L ⁻¹	77
Fe(II)	Batofenantrolin ve Dioktil Ftalat	Membran	Solid Faz Spektrofotometresi	2,80 mg L ⁻¹ 2,80 mg L ⁻¹ - 0,56 g L ⁻¹	78
Fe(III)	Pirokateşoldi- Sulfonik Asit	DEAE Sephadex	Reflektans Spektrofotometrisi	1,967 µg L ⁻¹ 0,01-1 mg L ⁻¹	79
Fe(III)	Kromazol S	Sol Jel Teknolojisi	Akış Sistemli Reflektans Spektrofotometrisi	10-500 µg L ⁻¹	80

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KULLANILAN CİHAZLAR

Denemelerde kullanılan cihaz şekil 3.1'de gösterildi. Reflektans ölçümleri için CCD temelli dedektöre sahip olan minyatür ve portatif fiber optik spektrofotometre (Ocean Optics Inc., HR4000CG-UV-NIR) kullanılarak gerçekleştirildi. Prob yüzeyinden yansıyan ışın, fiber optik kablo ile portatif fiber optik spektrofometreye ve oradan bilgisayara iletilir. Dedektör ve prob çevreden gelen ışıkların girişimini minimuma indirmek ve optik izolasyon için siyah kutu içinde tutuldu.

Tartım için Radwag As 220/C/2 analitik terazi, pH ölçümleri için Hanna HI 221 pH metre, kimyasal maddelerin çözünmesine yardımcı olmak için Bandelin Sonorex ultrasonik banyo, distile su üretimi için GFL distile su sistemi, Weston-S sıcak su banyosu ve Nüve mekanik çalkalayıcı kullanıldı.

3.2. KİMYASAL MADDELER

3.2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Sensör tasarımlarında Amberlit XAD-7HP (Sigma), Amberlit XAD-16 (Sigma); Amberlit XAD-1180N (Fluka), Diaion HP-2MG (Supelco) ve Diaion HP-20SS (Supelco) reçineleri kullanıldı. Kullanılan reçinelerin özellikleri aşağıda verilmiştir.

Amberlit XAD-7 HP reçinesi; akrilik ester kopolimeri, yüzey alanı: $450 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, gözenek çapı: 90 \AA^0 ve tanecik büyüklüğü: 20-60 mesh.

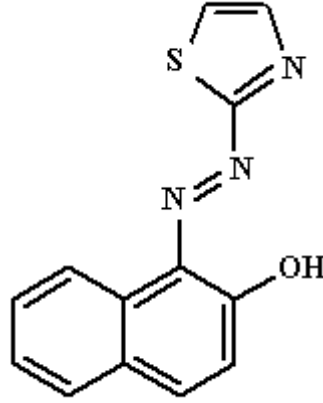
Amberlit XAD-16 reçinesi; polistiren kopolimeri, yüzey alanı: $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, gözenek çapı: 100 \AA^0 ve tanecik büyüklüğü: 20–60 mesh.

Amberlit XAD-1180N reçinesi; stiren divinilbenzen kopolimeri, yüzey alanı: $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$
gözenek çapı: 300 \AA ve tanecik büyüklüğü: 20-50 mesh.

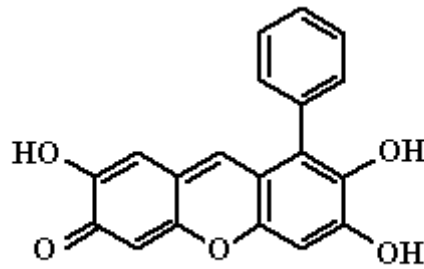
Diaion HP-20SS reçinesi; stiren divinilbenzen kopolimeri, yüzey alanı $\sim 500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$,
gözenek çapı: 260 \AA ve tanecik büyüklüğü: 75-15 μm .

Diaion HP-2MG reçinesi; polimetakrilat kopolimeri, yüzey alanı: $1,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, gözenek
çapı: 170 \AA ve tanecik büyüklüğü: 25-50 mesh.

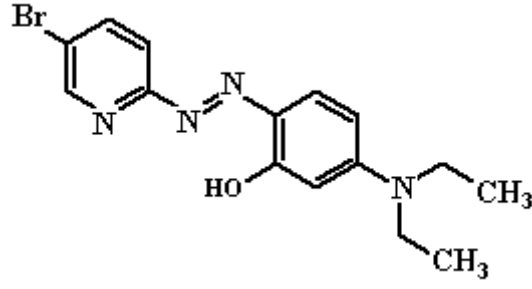
1-(2-thiazolilazo)-2-naftol (TAN) ($\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_3\text{OS}$) (Fluka):



N-setil-N,N,N-trimetilamonyum bromür GR (CTAB) ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$) (Merck), 9-
fenil-2,3,7-trihidroksi-6-fluoron (fenilfluoron) (PF) ($\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_5$) (Merck):



Br-PADAP % 97'lik (2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-dietilamino-fenol), ($\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{BrN}_4\text{O}$)
(Merck):



Potasyum kromat (K_2CrO_4) (Merck), etanol (C_2H_5OH) % 99,8 (Riedel), kadmiyum klorür ($CdCl_2 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$) (Merck), sodyum tetra borat dekahidrat ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) (Merck), hidroklorik asit % 37'lik (HCl) (Merck), nitrik asit % 65'lik (HNO_3) (Merck) sülfürik asit % 98'lik (H_2SO_4) (Merck), asetik asit (CH_3COOH) (Merck), amonyum asetat (NH_4COOO) (Merck), sodyum asetat ($NaCH_3COOH$) (Merck), teknik etil alkol % 96'lık (C_2H_5OH), sodyum hidroksit ($NaOH$) (Merck), bakır(II) klorür ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) (Merck), magnezyum klorür ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) (Merck), kurşun asetat ($Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$) (Merck), çinko klorür ($ZnCl_2$) (Merck), mangan klorür ($MnCl_2 \cdot 2H_2O$) (Merck), alüminyum klorür ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$) (Merck), kobalt klorür ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) (Merck), nikel klorür ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) (Merck), krom(III) klorür ($CrCl_3 \cdot 6H_2O$) (Merck), N-(2-hidroksietil) etilen-diamin-N,N,N'-triasetik asit (HDTA) (Sigma), titriplex III (EDTA) (disodyum dihidrojen etilendiamin tetraasetat, etilendiamin tetraasetik asid disodyum tuzu) ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$) (Merck), amonyum demir(II) sülfat heksahidrat ($FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$) (Merck), amonyum demir(III) sulfat dodekahidrat ($NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12(H_2O)$) (Merck), sodyum sülfat (Na_2SO_4) (Merck), sodyum nitrat ($NaNO_3$) (Merck), trisodyum fosfat ($Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$) (Merck), sodyum klorür ($NaCl$) (Merck), kalsiyum klorür ($CaCl_2$) (Merck)

3.2.2. Çözeltilerin Hazırlanması

Denemelerde analitik saflıkta kimyasal maddeler kullanıldı ve tüm çözeltiler distile su ile hazırlandı.

Denemelerde kullanılan metal stok çözeltileri; $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ 100 mL hazırlandı ve çözülürken 0,5 mL derişik HCl kullanıldı. Çalışma çözeltileri için stok çözeltilisinden gerekli seyreltmeler yapıldı.

50 mL $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ Fe(II) çözeltisi hazırlanırken $1,0 \times 10^{-1}$ mol L⁻¹ HCl kullanıldı. Seyreltmeler $1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ HCl ile gerçekleştirildi. Çözelti hazırlanırken ortamdan azot gazı geçirildi.

İnterfere edici metallerin etkisini gidermek için; $1,0 \times 10^{-1}$ mol L⁻¹ titripleks III ve % 0,1 (w/v)'lik HDTA çözeltileri hazırlandı.

Geliştirilen tüm yöntemlerde pH ayarlanmaları; pH=4-6 CH₃COOH/CH₃COONa, pH=7 CH₃COONH₄, pH=8-10 NH₃/NH₄Cl, pH=8-9 Na₂B₄O₇/HCl ve pH=10-12 Na₂B₄O₇/NaOH tampon çözeltileri ile yapıldı. pH=2-4 ayarlanmasında, 2,0 mol L⁻¹ CH₃COOH'den distile su ile seyreltilerek hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki CH₃COOH çözeltileri kullanıldı.

Algılayıcı sistem hazırlanmasında kullanılan tüm stok ligand çözeltileri, buzdolabında ve koyu renk balon jodede saklanmak şartıyla 1 hafta süreyle kullanıldı. Çalışma ligand çözeltisi hergün stoktan seyreltilerek taze hazırlandı.

Amberlit XAD-1180/TAN-Cd(II) sensöründe kullanılan TAN (ligand) stok çözeltisi $3,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ hazırlandı. Etil alkolde çözüldü. Denemelerde alkol ile seyreltilen $3,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ TAN çalışma çözeltisi kullanıldı.

Amberlit XAD-1180/PF-Cr(VI) algılayıcı sisteminde PF (ligand) çalışma çözeltisi $3,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ PF kullanıldı. Ligand, distile su ile yarı yarıya seyreltilmiş H₂SO₄'den 4-5 damla içeren etil alkol ile çözüldü.

Amberlit XAD-1180/PF-Cr(VI) algılayıcı sistem reaksiyonunda yüzey aktif olarak kullanılan $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ CTAB çalışma çözeltisi distile su ile çözülerek hazırlandı.

Diaion HP 20SS/Br-PADAP-Fe(II) algılayıcı sisteminde $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ Br-PADAP stok ligand çözeltisi alkol ile çözüldü. $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ Br-PADAP çalışma çözeltisi etil alkol ile seyreltilerek kullanıldı.

3.3. UYGULANAN YÖNTEMLER

3.3.1 Denemelerde Kullanılacak Algılayıcıların Hazırlanması

Denemelerde kullanılan Amberlit XAD-7, Amberlit XAD-1180 ve Amberlit XAD-16 reçineleri içerdikleri safsızlıklardan kurtarmak amacıyla, çalışmaya başlamadan önce sırasıyla etil alkol, distile su, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ HCl, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ HCl ve son olarak distile su ile nötral olana kadar yıkandı. Etüvde $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 4 saat kurutuldu.

Amberlit XAD-1180/TAN, Amberlit XAD-1180/PF ve Diaion HP-20SS/Br-PADAP algılayıcıları hazırlandı. Adsorpsiyon işlemi için her bir kuru reçineden 0,5 g tartım kullanıldı ve reçineler adsorpsiyon öncesi alkol ile ıslatıldı. Reçineler $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ TAN, $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ PF ve $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ Br-PADAP çözeltileri ile 2-60 dakika mekanik bir çalkalayıcıda çalkalanarak adsorpsiyon işlemi gerçekleştirildi. Çalkalama sonrası ligand ile immobilize edilmiş reçineler süzüldü ve distile su ile yıkama suları renksizleşene kadar yıkandı, üzerindeki reaktif fazlası giderildi. Hazırlanan algılayıcılar uygun şartlarda saklanarak kullanılmak üzere hazır hale getirildi.

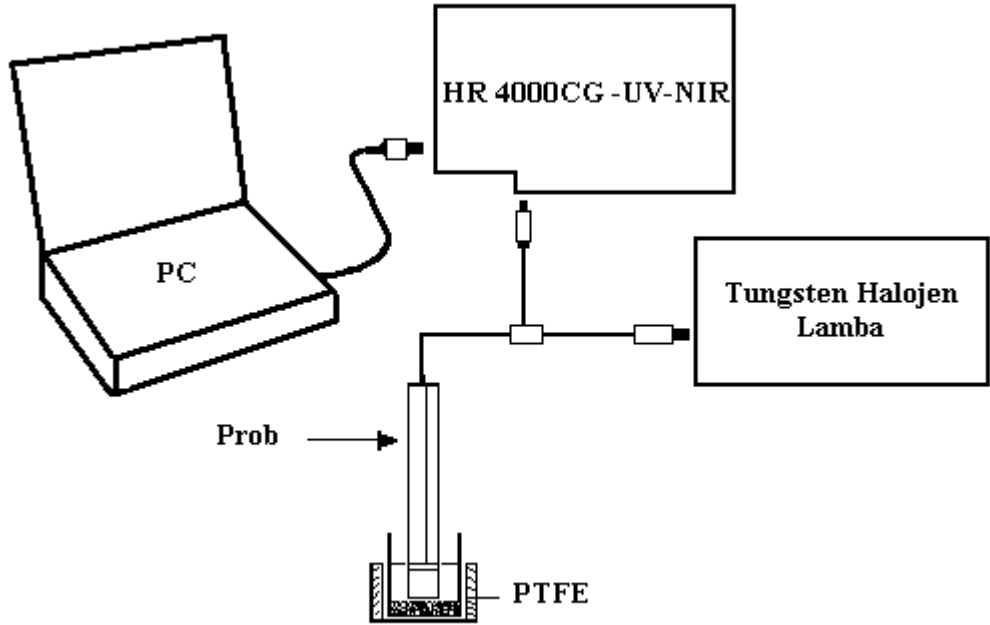
3.3.2. Sensör Tasarımı

Farklı ligandlar ile çalkalanarak hazırlanan algılayıcı sistemler süzüldükten sonra süzgeç kağıdı arasında bastırılarak fazla nemi alındı. 10 mL'lik plastik santrifüj tüplerine nemli 0,150 g algılayıcı reçine tartıldı. Reçine üzerine farklı derişimlerde metal çözeltileri, ortamın pH'nı ayarlamak için uygun tampon çözeltisi ve diğer gerekli çözeltiler ilave edildi. Reaksiyon şartlarına bağlı olarak karışım ya oda sıcaklığında ya da su banyosunda uygun sıcaklık ve zamanda çalkalandı. Reaksiyon sona erdiğinde üstteki çözelti fazı pipet ile çekilerek uzaklaştırıldı. Daha sonra tüp içine fiber optik prob daldırılarak reçine yüzeyinde reflektans ölçümü yapıldı. Işık yansımalarının önüne

geçmek için plastik tüpün etrafı teflon (PTFE) bant ile sarıldı. Tayin sırasında kullanılan parça ve dedektör, ortamdaki ışığın girişimini en aza indirmek amacıyla piyasadan temin edilebilen siyah plastik bir kutunun içine yerleştirildi. Ölçüm sırasında sistemin mümkün olduğunca dışarıdan doğal ışık alması engellenmeye çalışıldı.

3.3.3. Reflektans Ölçümleri

Reflektans ölçümlerinde daha önce belirtilen portatif fiber optik spektrofotometre (Ocean Optics Inc., HR4000CG-UV-NIR) kullanıldı ve ölçümler şekil 3.1'deki düzenekte gerçekleştirildi. Işık kaynağı olarak tungsten halojen lamba (Ocean Optics) ve CCD (charge-coupled-device) esaslı dedektör kullanıldı. Reflektans ölçümleri yüzde reflektans olarak okundu.



Şekil 3.1: Reflektans ölçüm düzeneği

3.3.4. Sensörlerin Optimizasyonu

Optimizasyon denemelerinde; Amberlit XAD-1180/TAN algılayıcı sistemi pH=10'da 45 ng mL^{-1} Cd(II) ile oda sıcaklığında 10 dakika çalkalanarak reaksiyon gerçekleştirildi. Reflektans ölçümleri $\lambda=578,7 \text{ nm}$ 'de Amberlit XAD-1180/TAN referansına karşı alındı.

Amberlit XAD-1180/PF algılayıcı sisteminde $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ CTAB ve 52 ng mL^{-1} Cr(VI) ile pH=3'de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 10 dakika muamele edildi. Ölçümler $\lambda=566 \text{ nm}$ 'de Amberlit XAD-1180/PF referansına karşı okundu.

Diaion HP-20SS/Br-PADAP algılayıcı sisteminde 28 ng mL^{-1} Fe(II) ile pH=5'de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ su banyosunda 5 dakika çalkalanarak reaksiyona sokuldu. Reflektanslar $\lambda=712,3 \text{ nm}$ 'de okundu.

3.3.4.1. pH Etkisi

Kompleks oluşumu çözeltinin pH'na bağlıdır. Amberlit XAD-1180/TAN ile Cd(II) Amberlit XAD-1180/PF ile Cr(III)-Cr(VI) ve Diaion HP-20SS/Br-PADAP ile Fe(II)-Fe(III) tayini için optimum reflektans pH'ı araştırıldı. Optimum pH değerlerini bulmak için, üç ayrı algılayıcı sistem için uygun tampon çözeltiler kullanılarak ortamın optimum pH'ı araştırıldı. Bu amaçla Cd(II) iyonu için pH=4-12 (Şekil 4.4), Cr(III)-Cr(VI) iyonu için pH=1-5 (Şekil 4.5) ve Fe(II)-Fe(III) iyonları için pH=3-7 (Şekil 4.7) arasında çalışıldı.

Ayrıca Amberlit XAD-1180/PF ile Cr(III)-Cr(VI) sisteminde kullanılan yüzey aktif (CTAB) derişiminin etkisi araştırıldı (Şekil 4.6). CTAB $0,63 \times 10^{-4}$ - $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ arasında çalışıldı.

3.3.4.2. Ligand Konsantrasyonunun Etkisi

Literatürlerde yapılan çalışmalarda sensör uygulamasında kullanılan ligandın reçine üzerindeki miktarının, reflektans sinyal şiddeti üzerinde etkili olduğu gösterilmiştir. Bu amaçla ligand konsantrasyonunun reflektans sinyali üzerine etkisi araştırıldı. Testlerde:

Amberlit XAD-1180/TAN algılayıcısı için $0,06 \times 10^{-4}$ - $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ TAN (Şekil 4.8), Amberlit XAD-1180/PF algılayıcısı için $1,25 \times 10^{-5}$ - $6,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ PF (Şekil 4.9) ve

Diaion HP-20SS/Br-PADAP algılayıcısı için $0,5 \times 10^{-5}$ - $6,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ Br-PADAP kullanıldı (Şekil 4.10).

3.3.4.3. Reçine Seçimi

Algılayıcı sistemlerinde kullanılan farklı reçineler farklı sonuçlar vermektedir. Denemelerde hangi reçinenin kullanılacağına karar verebilmek amacıyla beş çeşit reçine her bir yöntem için denendi. TAN, PF ve Br-PADAP ligandları kullanılarak hazırlanan algılayıcı sistemlerde; Amberlit XAD-7, Amberlit XAD-16, Amberlit XAD-1180, Diaion HP-2MG ve Diaion HP-20SS reçineleri denendi. Denemelerde 0,5 g reçine, optimum koşullarda TAN, PF ve Br-PADAP reaktifleri ile immobilize edildi. Sonra immobilize olmuş bu reçinelerden 0,150 g tartımlar alınıp optimum reaksiyon koşullarında metal iyonları Cd(II), Cr(VI) ve Fe(II) ile muamele edilerek maksimum reflektansları tayin edildi. Algılayıcıların reflektans spektrumları şekil 4.11, şekil 4.12 ve şekil 4.13'de gösterildi.

3.3.4.4. Adsorpsiyon Süresi

Algılayıcı hazırlamada ligandın reçine üzerine adsorpsiyon süresi önemli bir parametredir. Adsorpsiyon süresinin tespiti için yapılan denemelerde 0,5 g reçine 2-30 dakika zaman aralıklarında ligand (TAN, PF ve Br-PADAP) ile mekanik çalkalayıcıda çalkalanarak adsorpsiyon işlemi gerçekleştirildi. Hazırlanan algılayıcı reçinelerin 0,150 g'ı belli konsantrasyondaki metal iyonu ile optimum reaksiyon koşullarında muamele edildikten sonra reflektansları ölçüldü. Adsorpsiyon süresi ile yüzde reflektanslar arasında çizilen grafikten optimum ligand adsorpsiyon süresi tespit edildi.

Amberlit XAD-1180/TAN algılayıcı sistemi için $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ TAN, Amberlit XAD-1180/PF sistemi için $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ PF ve Diaion HP-20SS/Br-PADAP için $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ Br-PADAP kullanıldı. Optimum adsorpsiyon süresi için yapılan denemelerde; 2-30 dakika zaman aralıklarında adsorpsiyon gerçekleştirildi. Sonuçlar şekil 4.14, şekil 4.15 ve şekil 4.16'da sırasıyla gösterildi.

3.3.4.5. Cevap Süresi

Sensörler için algılama zamanı önemli bir parametredir. Cevap süresinin tespitinde her bir yöntem için 0,150 g algılayıcı katı faz ile iki farklı derişimde metal çözeltisi kullanıldı. Optimum reaksiyon koşullarında 1-15 dakika cevap süresi denendi. Cevap süresi ile yüzde reflektanslar arasında çizilen grafikten optimum cevap süresi tespit

edildi. Sonuçlar Cd(II), Cr(VI) ve Fe(II) için şekil 4.17, şekil 4.18, şekil 4.19'da sırasıyla gösterildi.

3.3.4.6. Optik Sensörün Ömrü

Hazırlanmış algılayıcı sistemlerin ömrü saklanma şekline doğrudan bağlı olduğu ifade edilmiştir. Amberlit XAD-1180/TAN, Amberlit XAD-1180/PF ve Diaion HP-20SS/Br-PADAP algılayıcı sistemleri kullanılmadığı zamanlarda kurumması engellenerek su içinde, karanlıkta ve 25 °C sıcaklıkta bekletilerek denemeler yapıldı. Algılayıcı sistemlerin 7 gün süreyle günlük reflektans değişimleri incelendi.

3.3.4.7. Algılayıcı Sistemin Rejenerasyonu, Yeniden Kullanılabilirliği

Sensörlerin özelliklerinden bir tanesi de sensörün yeniden kullanılabilirliği ve kısa sürede rejenere olabilmesidir. Bu amaçla rejenerasyon ajanı olarak $1,0 \times 10^{-1}$ - $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ HNO₃ ve HCl çözeltileri kullanıldı.

3.3.4.8. Sensörlerin Analitik Parametreleri

Algılayıcı sistemler optimize edildikten sonra yöntemlerin analitik parametreleri değerlendirildi. Kalibrasyon grafikleri farklı derişimlerde metal çözeltileri ile optimum koşullarda gerçekleştirildi. 5 kez aynı derişimdeki metal çözeltisi; 45 ng mL^{-1} Cd(II), $5,2 \text{ ng mL}^{-1}$ Cr(VI) ve 28 ng mL^{-1} Fe(II) çözeltileri kullanılarak yöntem tekrarlanabilirliği gerçekleştirildi. Yüzde bağıl standart sapma (% RSD) ve dedeksiyon limiti (LOD) belirlendi. Her bir yöntem kalibrasyon grafiğinin çizilmesinde kullanılan metal çözelti derişim aralığı ve yöntem tekrarlanabilirlik sonuçları tablo 4.1'de, şekil 4.20, şekil 4.21 ve şekil 4.22'de gösterildi.

3.4. GİRİŞİM YAPAN İYONLARIN ETKİSİ

Optimum koşullar altında tüm geliştirilen sensör sistemler üzerine girişim yapan iyonların etkileri ayrı ayrı incelendi. Sonuçlar tablo olarak gösterildi (Tablo 4.2- 4.4.).

3.5. ANALİTİK UYGULAMALAR

Çeşme suyu kimya bölümü laboratuvarından temin edildi. İçme suyu örnekleri piyasadan rastgele seçilerek temin edildi. Örneklerin analizi doğrudan ve standart katkı yöntemi kullanılarak gerçekleştirildi. Metal tayinleri için geliştirilen tüm algılayıcı sistemler, çeşme suyu ve içme suyu örneklerine uygulandı. Geliştirilen yöntemler analiz edilen örneklere doğrudan ve standart katkı yöntemi uygulanarak gerçekleştirildi. Sensörlerin uygulamalarında çeşme suyu ve içme suyu örneklerinden 5 mL kullanıldı.

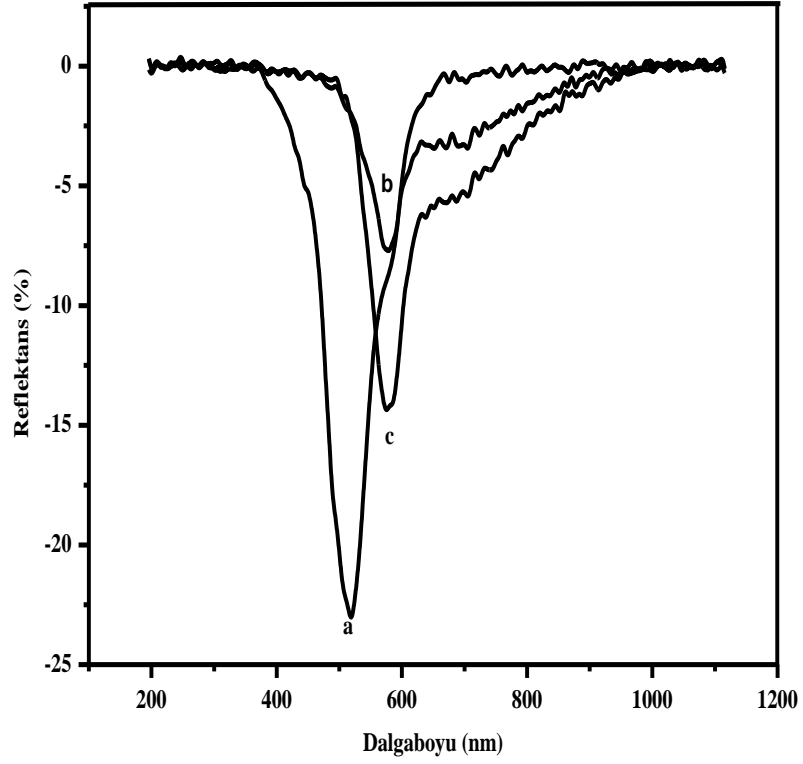
Özellikle çeşme suyu örneklerindeki girişim yapan iyonların etkisini gidermek için; Cd(II) tayininde $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ EDTA'dan 1 mL, Cr(VI) tayininde $1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ EDTA'dan 0,5 mL, Fe(II) tayininde $1,0 \times 10^{-1}$ mol L⁻¹ EDTA'dan 2 mL kullanıldı. Cd(II) tayin yöntemi, girişim yapan iyonlardan çok etkilendiği için içme suyu örneklerine de $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ EDTA'dan 1 mL eklendi. Sonuçlar tablo 4.5-4.7'de gösterildi.

4. BULGULAR

4.1. REFLEKTANS SPEKTRUMLARI

4.1.1. Amberlit XAD-1180/TAN Sensörünün Reflektans Spektrumu

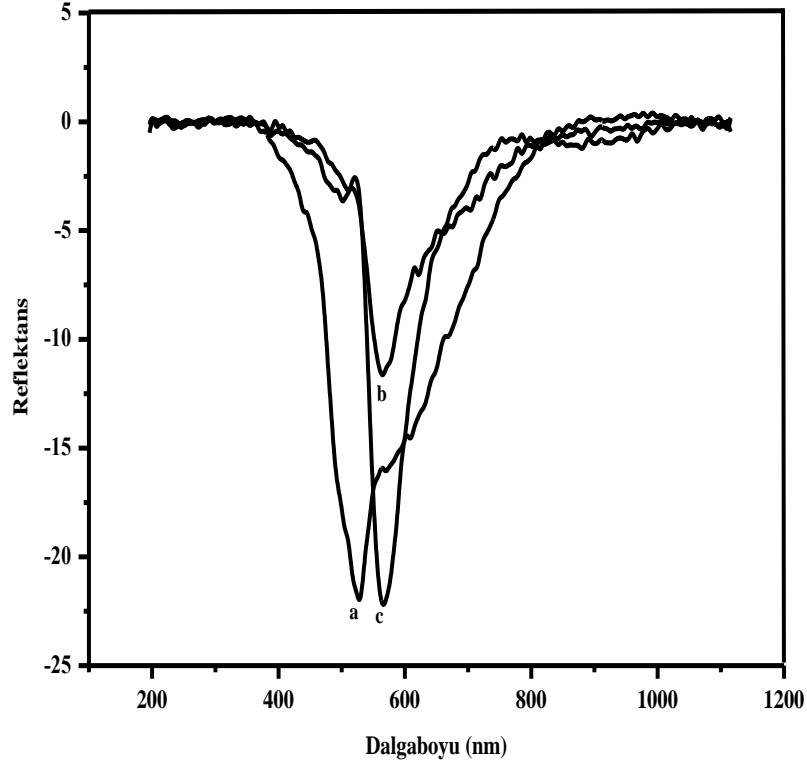
Bölüm 3.3.4'deki işlemler sonucu Amberlit XAD-1180/TAN algılayıcı sisteminin ve Amberlit XAD-1180/TAN-Cd(II) kompleksinin spektral özellikleri belirlendi. Amberlit XAD-1180 referansına karşı Amberlit XAD-1180/TAN algılayıcısının maksimum reflektans veren dalga boyu $\lambda=518,8$ nm ve Amberlit XAD-1180/TAN-Cd(II) kompleksinin maksimum reflektans veren dalga boyu ise $\lambda=578,7$ nm'dir. Bu maksimum reflektans dalga boyu sulu çözeltilerde TAN-Cd(II) kompleksinin dalga boyu ile uyumludur ($\lambda=600$ nm). TAN reaktifi solid faz ekstraksiyonu ve sulu çözeltilerde farklı metaller ile çeşitli kompleksler oluşturmaktadır [95, 96]. Sulu çözeltilerde 52 ng mL^{-1} Cd(II)'nin TAN ile verdiği maksimum adsorbans 0,1'dir. Maksimum adsorbans tayin sınırları (0,2-0,9) altındadır. Geliştirdiğimiz sensörün lineer aralığı ise 11,24-112,4 ng mL^{-1} dir [Tablo 4.1]. Şekil 4.1'de Amberlit XAD-1180/TAN algılayıcı sisteminin pH=10'da (a) reaksiyon öncesi (referansın), reaksiyon sonrası (b) $22,5 \text{ ng mL}^{-1}$ ve (c) $67,4 \text{ ng mL}^{-1}$ Cd(II) ile verdiği (Amberlit XAD-1180/TAN-Cd(II)) reflektans spektrumları görülmektedir.



Şekil 4.1: Amberlit XAD-1180/TAN algılayıcı sisteminin pH=10'da $\lambda=518,8$ nm'de (a) reaksiyon öncesi, (b) $22,5 \text{ ng mL}^{-1}$ ve (c) $67,4 \text{ ng mL}^{-1}$ Cd(II) ile reaksiyon sonrası $\lambda=578,7$ nm'deki reflektans spektrumları

4.1.2. Amberlit XAD-1180/PF-Cr(VI) Kompleksinin Reflektans Spektrumu

Amberlit XAD-1180/PF algılayıcı sisteminin referansa karşı (Amberlit XAD-1180) reflektans spektrumunun maksimumu $\lambda=528$ nm'dir. Amberlit XAD-1180/PF-Cr(VI)-CTAB kompleksinin maksimum reflektans spektrumunun dalga boyu $\lambda=566$ nm'dir. Sulu çözeltide PF:Cr(VI):CTAB kompleksinin maksimum absorban dalga boyu $\lambda=572$ nm'dir. PF reaktifinin sulu çözeltide Cr(VI) ile verdiği kompleksin lineer aralığı $83,2-676 \text{ ng mL}^{-1}$ 'dir [99, 101]. Geliştiren yöntemdeki Cr(VI)'nın lineer aralığı ise $2,08-10,4 \text{ ng mL}^{-1}$ 'dir [Tablo 4.1]. Amberlit XAD-1180/PF algılayıcı fazının pH=3'de (a) reaksiyon öncesi (referansın), (b) $2,08 \text{ ng mL}^{-1}$ ve (c) $10,4 \text{ ng mL}^{-1}$ Cr(VI) ile reaksiyon sonrası reflektans spektrumları şekil 4.2'de gösterilmiştir.



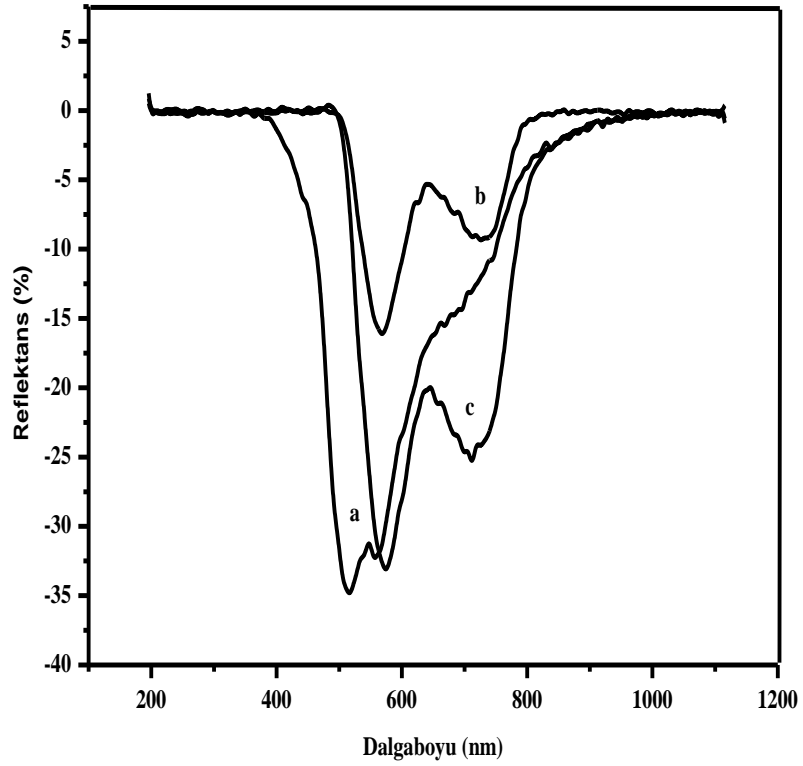
Şekil 4.2: Amberlit XAD-1180/PF algılayıcı sisteminin pH=3'de $\lambda=528$ nm'de (a) reaksiyon öncesi, (b) $2,08 \text{ ng mL}^{-1}$ ve (c) $10,4 \text{ ng mL}^{-1}$ Cr(VI) ile reaksiyon sonrası $\lambda=566$ nm'deki reflektans spektrumları

4.1.3. Diaion HP 20SS/Br-PADAP-Fe(II) Kompleksinin Reflektans Spektrumu

Bölüm 3.3.4'deki işlemler sonucu Diaion HP-20SS/Br-PADAP algılayıcısı reçine referansına karşı $\lambda=517,5$ nm ve $\lambda=559,7$ nm'de olmak üzere iki reflektans maksimumu vermektedir. Diaion HP-20SS/Br-PADAP algılayıcısı Fe(II) ile reaksiyon sonrası pH=5'de $\lambda=574,8$ nm ve $\lambda=712,3$ nm'de olmak üzere iki maksimum reflektans dalga boyu vermektedir. Sistemin $\lambda=574,8$ nm dalga boyunda duyarlılığı oldukça yüksek olmasına karşılık sistem $\lambda=712,3$ nm'de seçimlidir. Br-PADAP diğer tüm metal iyonları ile vermiş olduğu komplekslerin maksimum reflektans dalga boyları yaklaşık $\lambda=574,8$ nm'dir ve $\lambda=712,3$ nm'de reflektansları hemen hemen sıfırdır. Aynı zamanda Fe(II)-Br-PADAP kompleksi pH=5'de Fe(III)-Br-PADAP kompleksinden daha karardır ve bu pH değerinde Fe(III)-Br-PADAP kompleksi EDTA varlığında tamamen bozunur. Fe(II)-Br-PADAP kompleksi ise EDTA varlığında karardır ve bozunmaz [71, 106].

Deneysel çalışmalarda maksimum reflektans dalga boyu $\lambda=712,3$ nm seçildi. Diaion HP-20SS/Br-PADAP-Fe(II) kompleksinin Diaion HP-20SS/Br-PADAP referansına karşı reflektans spektrumları şekil 4.3'de gösterilmiştir.

Sulu çözeltide Fe(II)-Br-PADAP kompleksi $\lambda=560$ ve $\lambda=748$ nm'de maksimum absorptans vermektedir. $\lambda=748$ nm'de molar absorbtivite katsayısı $3,35 \times 10^4$ L mol⁻¹ cm⁻¹'dir [106]. Diaion HP-20SS/Br-PADAP-Fe(II) kompleksinin lineer aralığı 5,6-56 ng mL⁻¹'dir [Tablo 4.1].



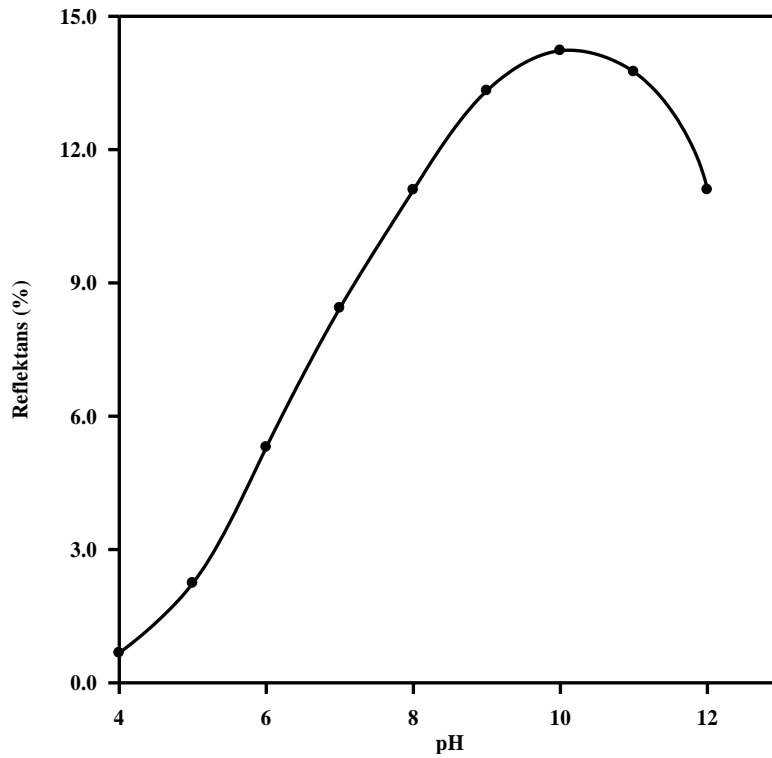
Şekil 4.3: Diaion HP 20SS/Br-Padap algılayıcı sisteminin pH=5'de (a) reaksiyon öncesi, (b) 11,2 ng mL⁻¹ ve (c) 44,8 ng mL⁻¹ Fe(II) ile reaksiyon sonrası reflektans spektrumları

4.2. DEĞİŞKENLERİN ETKİSİ

4.2.1. pH Etkisi

4.2.1.1. Amberlit XAD-1180/TAN-Cd(II) Kompleksi Üzerine pH Etkisi

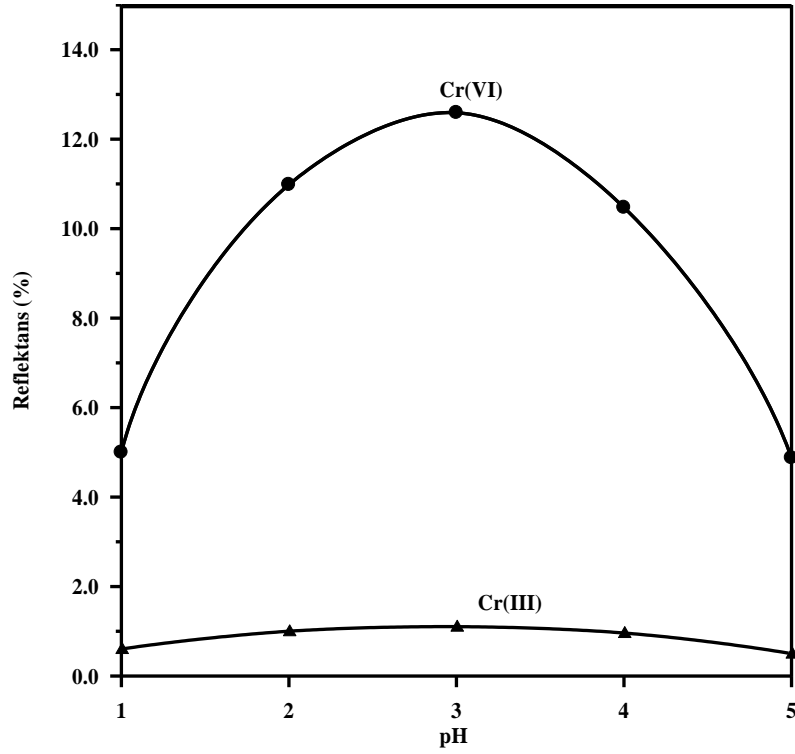
Reaksiyon üzerine pH etkisini araştırmak için yapılan bölüm 3.3.4.1'deki denemeler sonucunda elde edilen grafikten (Şekil 4.4) pH=10'da maksimum reflektans sinyali elde edildi. Daha düşük ve daha yüksek pH değerlerinde Amberlit XAD-1180/TAN-Cd(II) kompleksinin reflektans sinyalinin azaldığı gözlemlendi.



Şekil 4.4: Reaksiyon üzerine pH etkisi; $56,2 \text{ ng mL}^{-1}$ Cd(II) ile oda sıcaklığında 10 dakika, $\lambda=578,7 \text{ nm}$

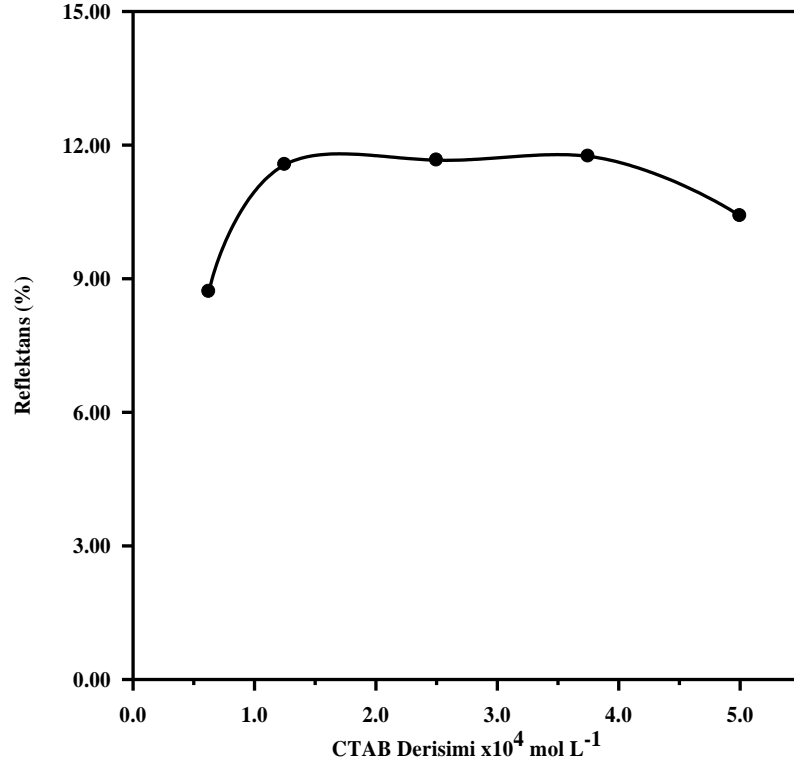
4.2.1.2. Amberlit XAD-1180/PF-Cr(VI) Kompleksi Üzerine pH Etkisi

Amberlit XAD-1180/PF algılayıcı sistemine bölüm 3.3.4.1'deki işlemler uygulanarak farklı pH'lardaki yüzde reflektans değişimleri incelendi. Cr(III) ve Cr(VI)'nın aynı miktarlarda ($5,2 \text{ ng mL}^{-1}$) yapılan denemelerinde, şekil 4.5'deki çizilen grafikten Cr(VI) reaksiyonu için en uygun pH'ın 3 olduğu tespit edildi. Cr(III)'ün ise aynı reaksiyon şartlarında reflektans sinyalinin zayıf ya da sinyal vermediği görüldü. Deneysel çalışmalar pH=3'de gerçekleştirildi.



Şekil 4.5: Reaksiyon üzerine pH etkisi; $5,2 \text{ ng mL}^{-1}$ Cr(VI) ve Cr(III), $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 10 dakika, $\lambda=566 \text{ nm}$

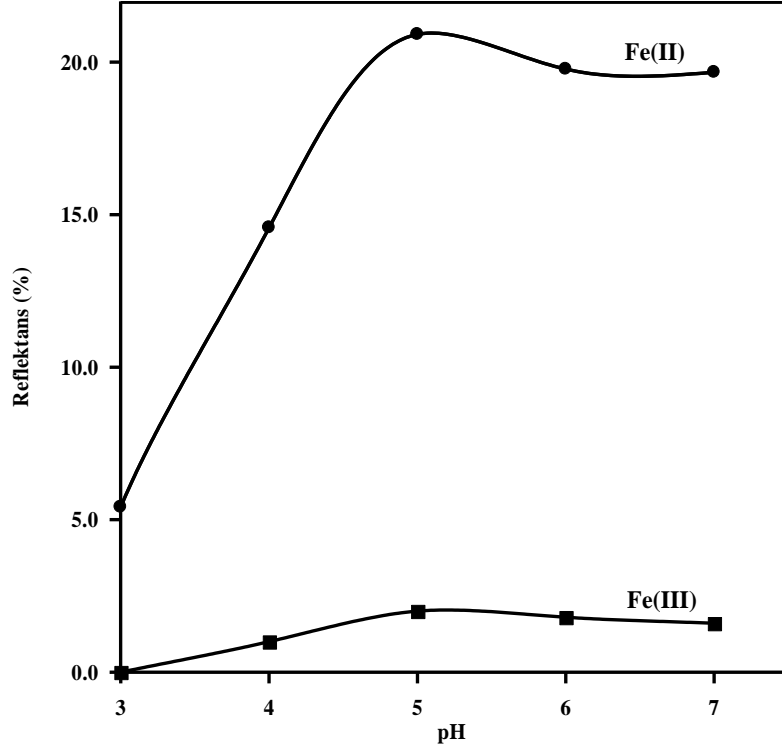
PF ile Cr(VI) sulu fazda yüzey aktif (CTAB) varlığında üçlü kompleks oluşturmaktadır. Üçlü kompleksin (PF:Cr(VI):CTAB=1:2:2) absorbansı PF:Cr(VI) kompleksinin absorbansından yüksektir. Katı faz üzerinde yani Amberlit XAD-1180/PF algılayıcı sisteminde, Cr(VI) iyonları aynı davranışı göstermiştir. Bu nedenle reaksiyonda kullanılacak CTAB derişimi çok önemlidir. Yeterli CTAB derişiminin tespiti için farklı derişimlerde, $0,63 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ - $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ CTAB çözeltisi $5,2 \text{ ng mL}^{-1}$ Cr(VI) ile pH=3'de 0,150 g algılayıcı reçine ile $100 \text{ }^\circ\text{C}$ su banyosunda 10 dakika çalkalandı ve reflektansları ölçüldü. CTAB derişimi ile yüzde reflektanslar arasında çizilen grafikten (Şekil 4.6) optimum CTAB derişimi tespit edildi.



Şekil 4.6: CTAB derişiminin etkisi; 5.0×10^{-5} mol L⁻¹ PF 10 dakika, 4.16 ng mL⁻¹ Cr(VI), pH=3, 100 °C'de 10 dakika, $\lambda=566$ nm

4.2.1,3. Diaion HP-20SS/Br-PADAP-Fe(II) Kompleksi Üzerine pH Etkisi

Diaion HP-20SS/Br-PADAP algılayıcısı ile pH=3-7 aralığında yapılan Fe(II) ve Fe(III) denemeleri sonucunda reaksiyon için en uygun pH'ın 5 olduğu tespit edildi. 712.3 nm dalga boyunda reflektans ölçümleri alındı (Şekil 4.7).



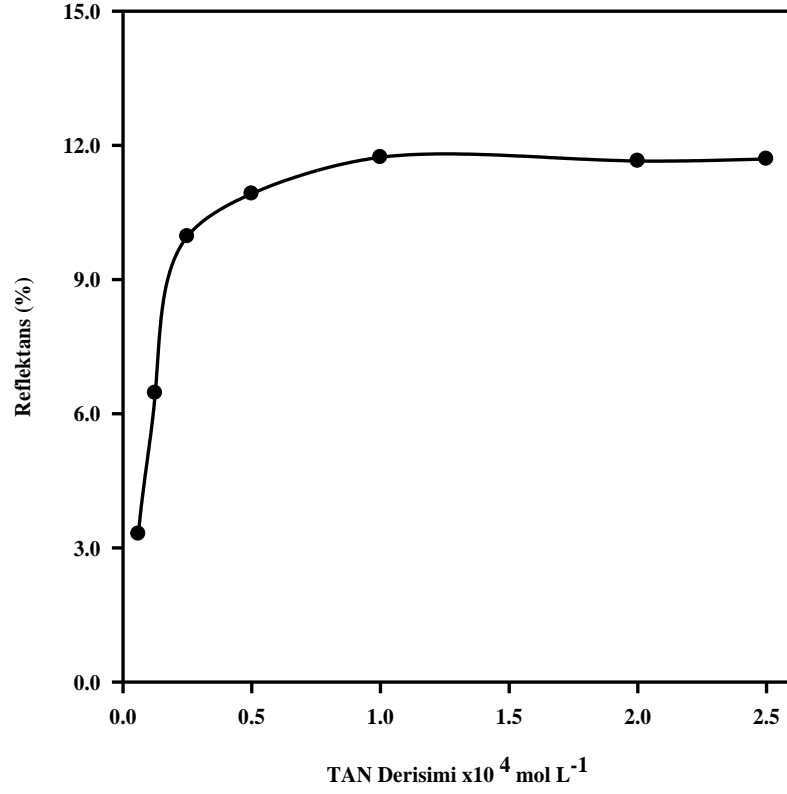
Şekil 4.7: Reaksiyon üzerine pH etkisi; 28 ng mL^{-1} Fe(II) ve Fe(III) ile $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 5 dakika, $\lambda=712,3 \text{ nm}$

4.2.2. Ligand Derişimi Etkisi

Bölüm 3.3.4.2'de belirtilen optimum ligand derişim tayin işlemlerinde anlatıldığı gibi çalışıldı. Her algılayıcı için 0,5 g reçine kullanıldı.

4.2.2.1. TAN Derişimi Etkisi

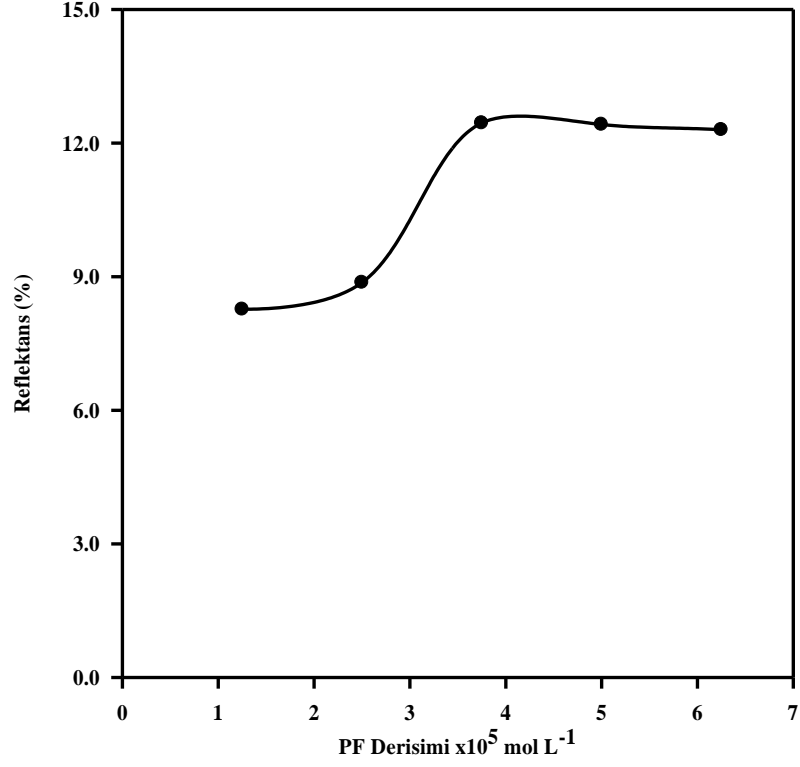
Şekil 4.8'de görüldüğü gibi immobilizasyon için kullanılan TAN derişimi artıkça reflektans sinyali $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ 'e kadar artmakta daha yüksek TAN derişiminde ise hemen hemen sabit kalmaktadır. Çizilen grafikten en uygun TAN derişiminin $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ olduğu tespit edildi.



Şekil 4.8: Amberlit XAD-1180 reçinesinin 10 dakika ligand immobilizasyonunda ligand derişiminin etkisi; oda sıcaklığında 10 dakika, 45 ng mL^{-1} Cd(II), pH=10, $\lambda=578,7 \text{ nm}$

4.2.2.2. PF Derişimi Etkisi

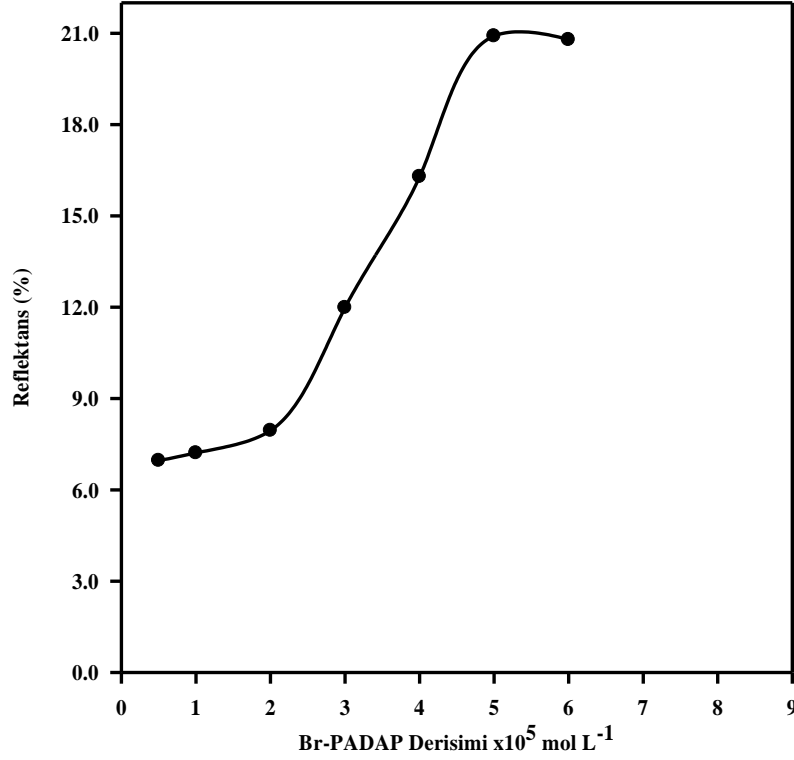
Şekil 4.9'da görüldüğü gibi PF derişiminin artmasına bağlı olarak reflektans sinyali $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ 'e kadar artmakta ve $4,0 \times 10^{-5}$ - $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ arasında sabit kalmakla birlikte daha yüksek PF derişimlerinde reflektans değerlerinde kademeli olarak düşme gözlenmektedir. Denemelerde 0,5 g Amberlit XAD-1180 reçinesi için $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ PF kullanımının uygun olduğuna karar verildi.



Şekil 4.9: Amberlit XAD-1180 reçinesinin 10 dakika ligand immobilizasyonunda ligand derişiminin etkisi; 100 °C'de 10 dakika, 5,2 ng mL⁻¹ Cr(VI), pH=3, $\lambda=566 \text{ nm}$

4.2.2.3. Br-PADAP Derişimi Etkisi

Şekil 4.10'da gösterilen grafikten Fe(II) tayininde kullanılacak olan Diaion HP 20 SS-Br-PADAP algılayıcı sisteminin hazırlanmasında uygun Br-PADAP derişiminin $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ olduğu tespit edildi.



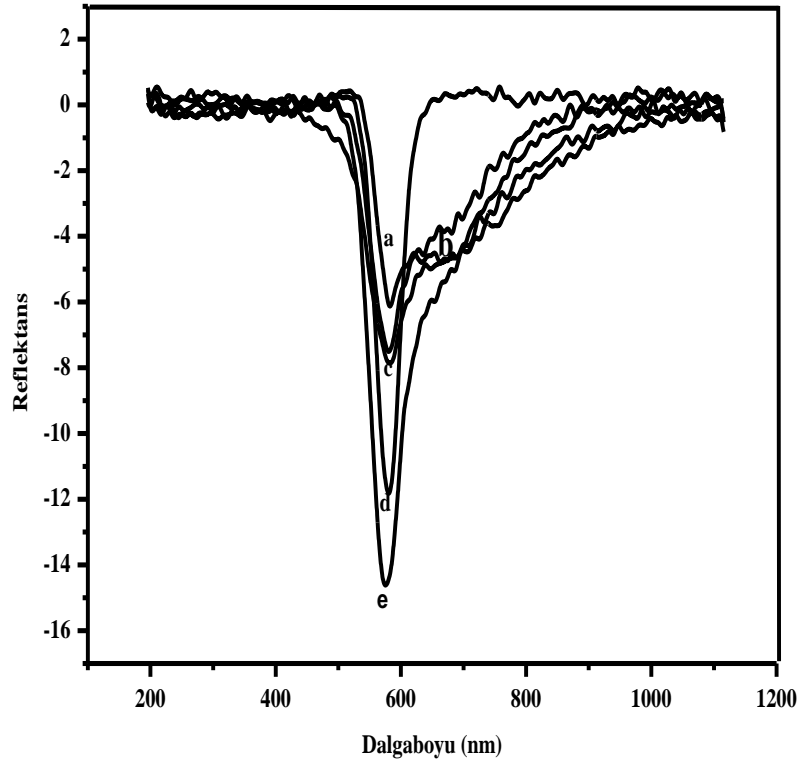
Şekil 4.10: Diaion HP 20 SS reçinesinin 10 dakika ligand immobilizasyonunda ligand derişiminin etkisi, 100 °C'de 5 dakika, 28 ng mL⁻¹ Fe(II), pH=5, $\lambda=712,3 \text{ nm}$

4.2.3. Sensörler İçin Reçine Seçimi

Polimer malzemeler sadece katı faz olarak değil, aynı zamanda sensör performansı üzerine de etkilidir. Özellikle sensörün seçicilik, cevap süresi ve iyonların polimer içine diffüzyonu üzerine etkili olduğu bulunmuştur. Bundan dolayı sensör uygulamalarında destek madde seçimi önemlidir. Metal iyon sensör uygulamalarında hidrofilik destek polimerleri tercih edilmekle birlikte diğer destek maddeleri de kullanılmaktadır [1].

4.2.3.1. Cd(II) Tayini İçin Reçine Seçimi

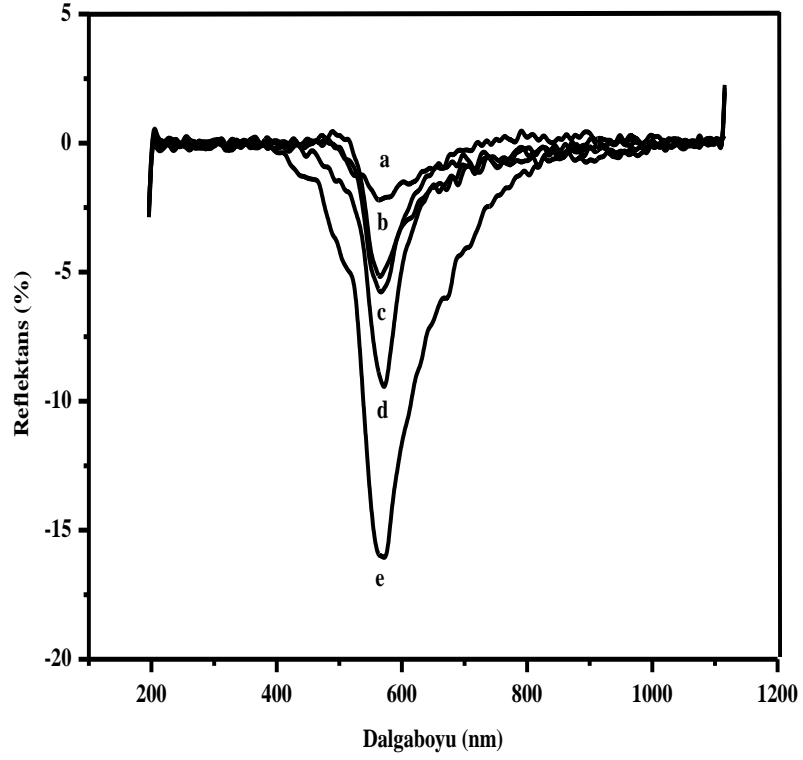
Bölüm 3.3.4.3'deki farklı reçineler ile yapılan çalışmalar sonucunda en iyi performansı yani reflektans sinyalini veren reçinenin araştırılması yapıldı. Deneyle sonunda Amberlit XAD-1180 polimerinin uygun olduğu belirlendi. Tüm reçineler ile hazırlanan algılayıcı sistemlerde 45 ng mL⁻¹ Cd(II) kullanıldı (Şekil 4.11).



Şekil 4.11: TAN adsorpsiyonunda kullanılan farklı reçinelerin reflektans spektrumları, $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ TAN 5 dakika, $56,2 \text{ ng mL}^{-1}$ Cd(II), pH=10, oda sıcaklığında 10 dakika, $\lambda=578,7 \text{ nm}$ (a) Amberlit XAD-7 (b) Amberlit XAD-16 (c) Diaion HP-2MG (d) Diaion-HP 20SS (e) Amberlit XAD-1180

4.2.3.2. Cr(VI) Tayini İçin Reçine Seçimi

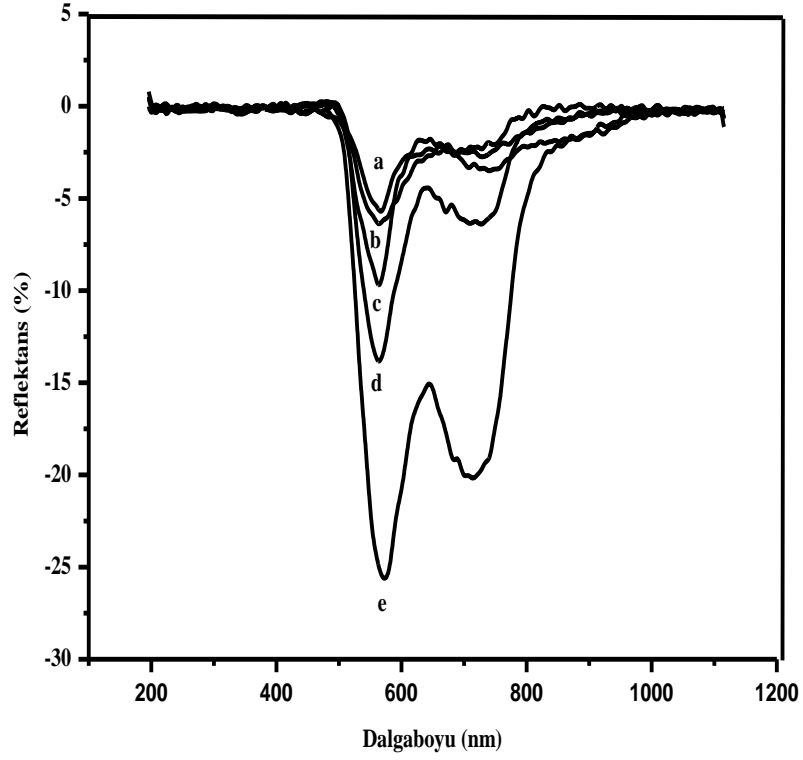
Bölüm 3.3.4.3'deki reçine seçim işlemleri sonunda, $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ PF ligandının 0,5 g farklı cinslerde reçineler ile adsorpsiyonu sonrası immobilize olmuş reçineler $5,2 \text{ ng mL}^{-1}$ Cr(VI) ile reaksiyona sokuldu. Cr(VI)'nın farklı reçineler ile verdiği reflektans spektrumları incelendi (Şekil 4.12). En yüksek spektrumu veren Amberlit XAD-1180/PF algılayıcı sistemi tercih edildi.



Şekil 4.12: PF adsorpsiyonunda kullanılan farklı reçinelerin reflektans spektrumları, $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ PF 10 dakika, $2,5 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ CTAB, $5,2$ ng mL⁻¹ Cr(VI), pH=3'de, 100 °C'de 10 dakika, $\lambda=566$ nm; (a) Amberlit XAD-7 (b) Amberlit XAD-16 (c) Diaion HP-2MG (d) Diaion HP-20SS (e) Amberlit XAD-1180

4.2.3.3. Fe(II) Tayini İçin Reçine Seçimi

Bölüm 3.3.4.3'deki beş farklı reçine ile yapılan çalışmalar sonucunda en iyi reflektans spektrumunu veren reçinenin bu yöntem için Diaion HP-20SS olduğu tespit edildi. Tüm reçinelerle oluşturulan algılayıcı sistemlerde 28 ng mL⁻¹ Fe(II) kullanıldı (Şekil 4.13).



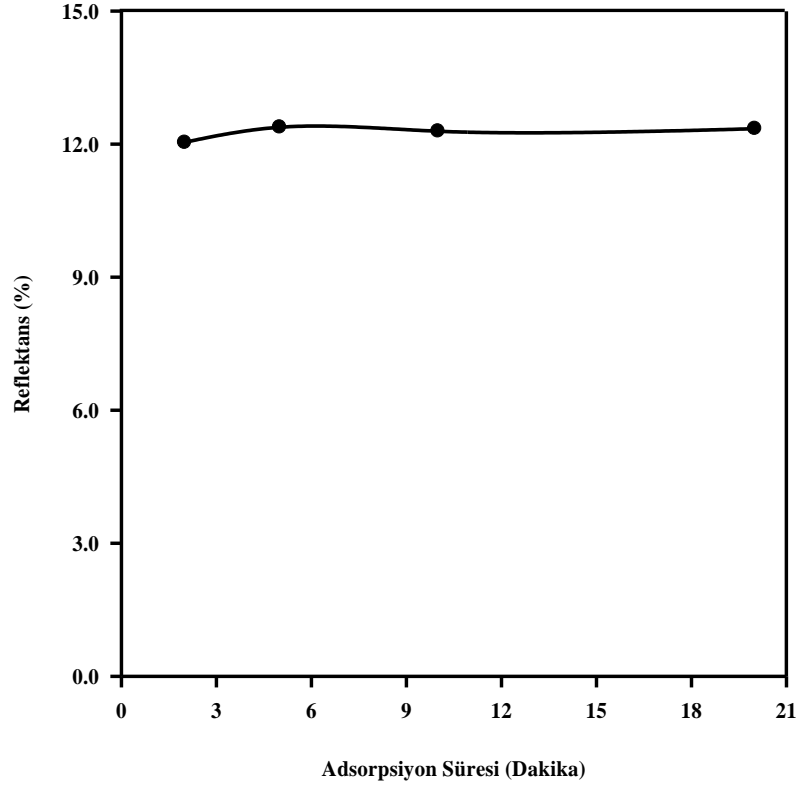
Şekil 4.13: Br-PADAP adsorpsiyonunda kullanılan farklı reçinelerin reflektans spektrumları, $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ Br-PADAP 5 dakika, 28 ng mL⁻¹ Fe(II), pH=5, 100 °C'de 5 dakika, $\lambda=712,3$ nm (a) Amberlit XAD-7, (b) Amberlit XAD-16, (c) Diaion HP-2MG, (d) Amberlit XAD-1180, (f) Diaion HP-20SS

4.2.4. Ligandların Adsorpsiyon Süresi

Algılayıcı olarak kullanılacak reaktiflerin polimer katı yüzeylere adsorpsiyon süresi sensörün cevap süresi ve tayin sınırları üzerinde etkilidir. Bundan dolayı araştırılması gereken önemli parametrelerden biridir. Denemelerde bölüm 3.3.4.4'deki işlemler uygulandı.

4.2.4.1. TAN Adsorpsiyon Süresinin Etkisi

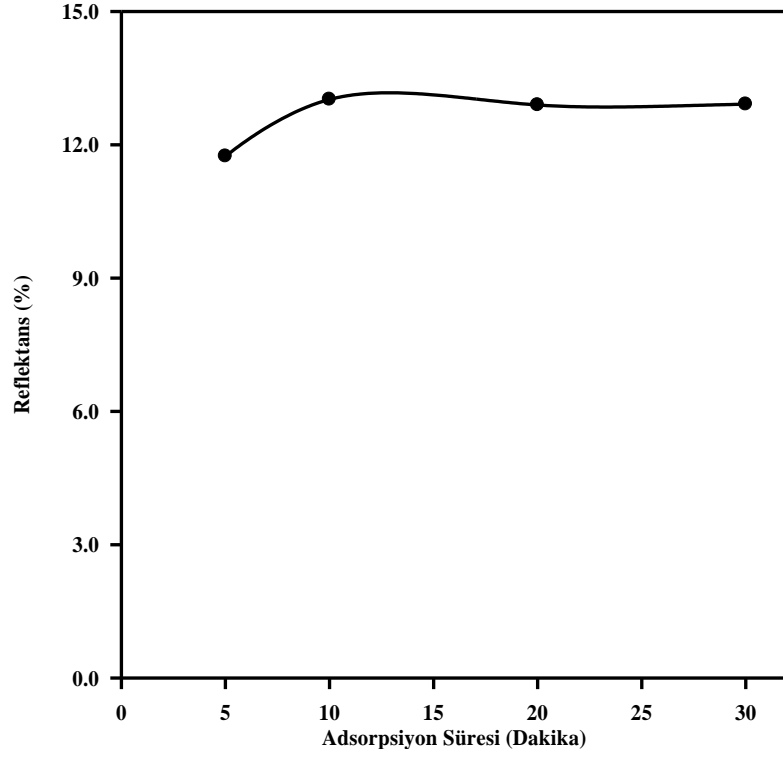
Amberlit XAD-1180-TAN algılayıcı sisteminin hazırlamada TAN adsorpsiyonu incelendi. Denemeler sonunda TAN'ın reçine üzerine adsorpsiyon süresinin kısa olduğu ve 5 dakikanın maksimum adsorpsiyon için yeterli olduğu sonucuna ulaşıldı (Şekil 4.14).



Şekil 4.14: Amberlit XAD-1180'in $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ TAN ile immobilizasyon süresi; 45 ng mL⁻¹ Cd(II) ile oda sıcaklığında 10 dakika, pH=10, $\lambda=578,7$ nm

4.2.4.2. PF Adsorpsiyon Süresinin Etkisi

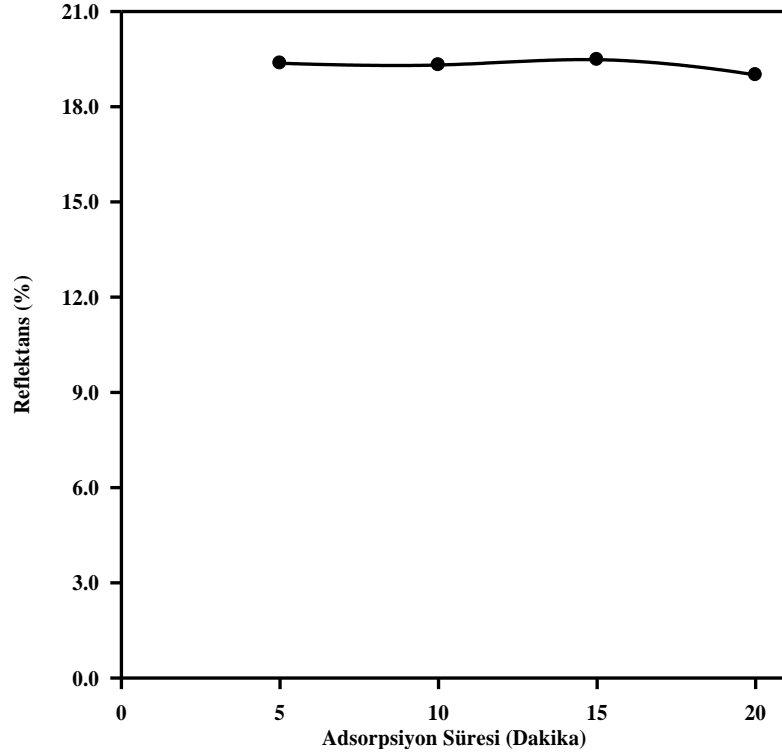
Amberlit XAD-1180 reçinesinin PF ile immobilizasyonunda en uygun adsorpsiyon süresinin 10 dakika olduğu tespit edildi (Şekil 4.15).



Şekil 4.15: Amberlit XAD-1180'in $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ PF ile immobilizasyon süresi; $5,2$ ng mL⁻¹ Cr(VI), pH=3, 100 °C'de 10 dakika, $\lambda=566$ nm

4.2.4.3. Br-PADAP Adsorpsiyon Süresinin Etkisi

Diaion HP-20SS üzerine Br-PADAP adsorpsiyonu için şekil 4.16'da görüldüğü gibi 5 dakikanın adsorpsiyon için yeterli olduğu bulundu.

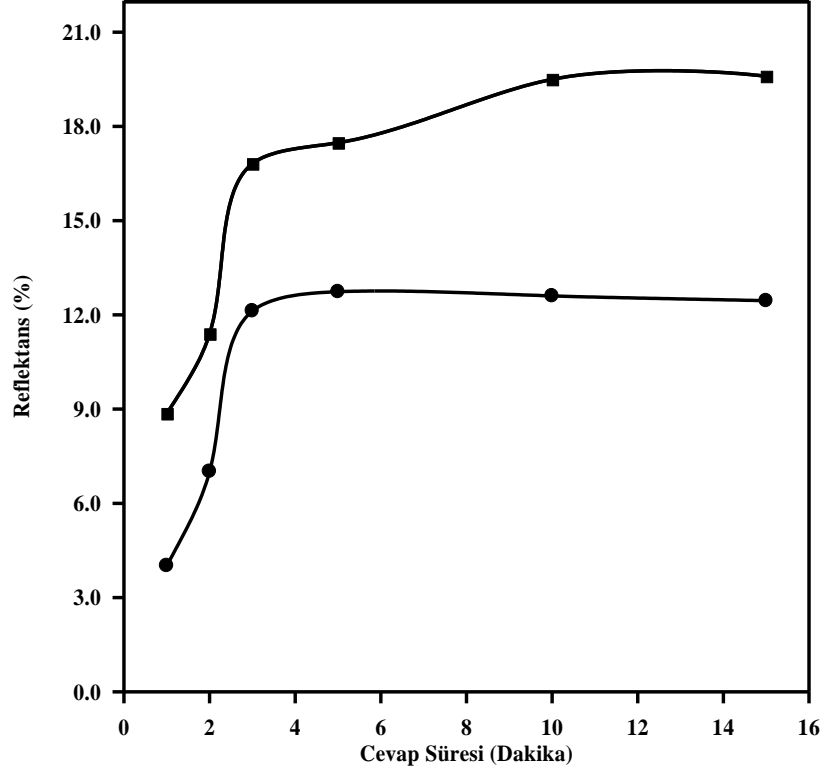


Şekil 4.16: Diaion HP 20-SS'in $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ Br-PADAP ile immobilizasyon süresi; 28 ng mL^{-1} Fe(II), pH=5, 100 °C'de 5 dakika, $\lambda=712,3 \text{ nm}$

4.2.5. Sensörlerin Cevap Süresi

4.2.5.1. Cd(II) Sensörünün Cevap Süresi

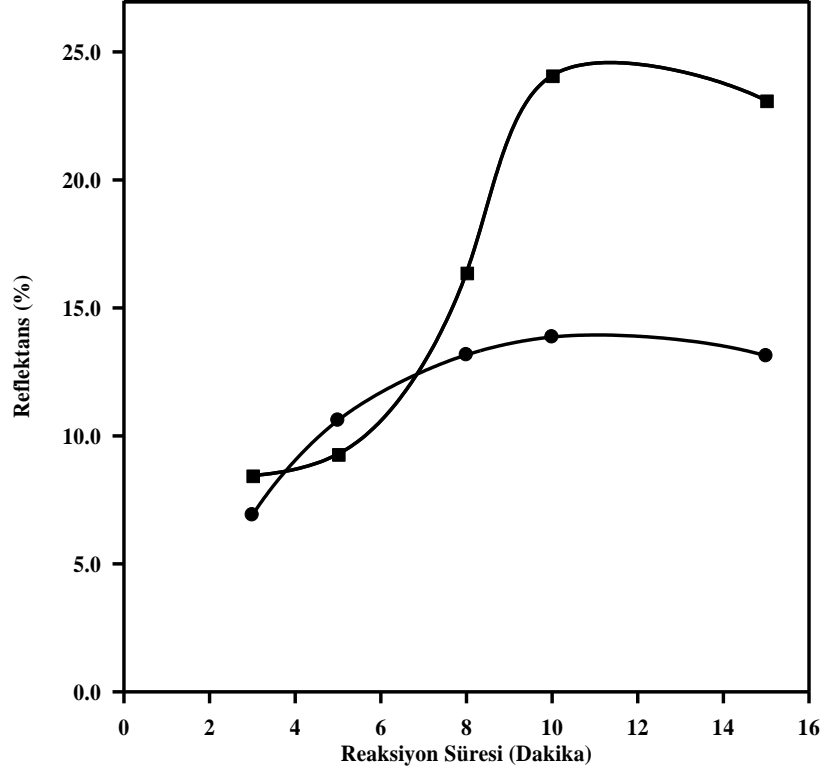
Algılayıcı sisteme bölüm 3.3.4.5'deki işlemler uygulanıp, iki farklı derişimde 45 ng mL^{-1} ve 90 ng mL^{-1} Cd(II) çözeltisi kullanılarak Cd(II) iyonlarının maksimum cevap süresi araştırıldı. $\lambda=578,7 \text{ nm}$ 'deki yüzde reflektanslar ile cevap süresi arasında grafik çizildi (Şekil 4.17). Düşük derişimde reaksiyon süresi arttıkça reflektans sinyalinin arttığı 3 dakika sonunda ise sabit kaldığı gözlenirken, yüksek Cd(II) derişiminde sensörün cevap süresinin 10 dakika olduğu görüldü. Bundan dolayı yüksek Cd(II) derişimlerinde TAN-Cd(II) kompleks oluşumunu garanti etmek için cevap süresi olarak 10 dakika seçildi.



Şekil 4.17: Sensörün cevap süresi; ●: 45 ng mL⁻¹ ■: 90 ng mL⁻¹ Cd(II), 1,0×10⁻⁴ mol L⁻¹ TAN, 5 dakika, oda sıcaklığı, pH=10, λ=578,7 nm

4.2.5.2. Cr(VI) Sensörünün Cevap Süresi

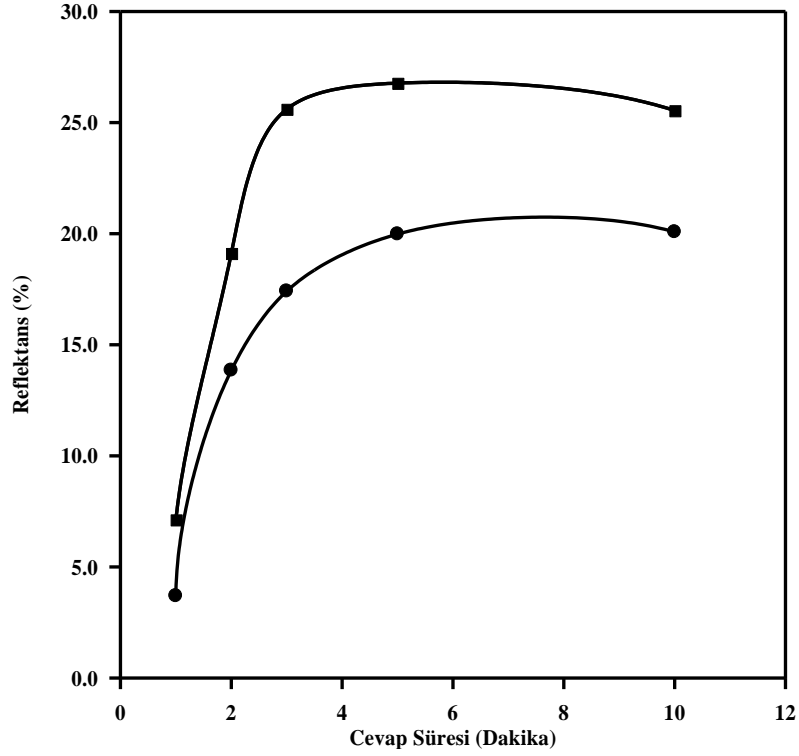
Bölüm 3.3.4.5'deki işlemler ile algılayıcı sistemin cevap süresi tespitinde iki farklı (8,32 ng mL⁻¹ ve 5,20 ng mL⁻¹) derişimde Cr(VI) kullanıldı. Şekil 4.18'deki grafikten anlaşıldığı gibi reaksiyon süresi arttıkça yüzde reflektans artmakta belli bir süre sonunda çalışılan her iki derişim için sabit kaldığı görülmektedir. Grafikten Cr(VI) tayini çalışmalarında kullanılacak optimum cevap süresi 10 dakika olarak seçildi.



Şekil 4.18: Sensörün cevap süresi, ■: 8,32 ng mL⁻¹ ve ●: 5,2 ng mL⁻¹ Cr(VI), $2,5 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ CTAB, $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ PF 10 dakika, 100 °C, pH=3, $\lambda=566$ nm

4.2.5.3. Fe(II) Sensörünün Cevap Süresi

Diaion HP 20-SS/Br-PADAP-Fe(II) kompleksinin 3.3.4.5'deki cevap süresi tespitinde iki farklı (28 ng mL⁻¹ ve 44,8 ng mL⁻¹) derişimde Fe(II) çözeltisi kullanıldı. Şekil 4.19'da çizilen grafikte görüldüğü gibi farklı Fe(II) derişimlerinde sensörün maksimum cevap süresinin 5 dakika olduğu ve bu süre sonunda her iki derişimde de sensörün reflektansının sabit kaldığı gözlemlendi. Bundan dolayı Fe(II) tayininde 5 dakika cevap süresinin farklı derişimler için yeterli olduğu bulundu. Sensör uygulamalarında 5 dakika cevap süresi optimum olarak kullanıldı.



Şekil 4.19: Sensörün cevap süresi, ■: 44,8 ng mL⁻¹ Fe(II) ●: 28 ng mL⁻¹ Fe(II), $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ Br-PADAP, 5 dakika, 100 °C, pH=5, $\lambda=712,3$ nm

4.2.6. Optik Sensörlerin Ömrü

Algılayıcı sistemler hazırlandıktan sonra su içinde; 7 gün süre ışık alması engellenerek karanlıkta, 25 °C sıcaklıkta saklandığında (Bölüm 3.3.4.6) 45 ng mL⁻¹ Cd(II) ve 3 gün süre 5,2 ng mL⁻¹ Cr(VI), 28 ng mL⁻¹ Fe(II) ile verdiği yüzde reflektanslarda önemli bir değişim gözlenmedi.

Böylece Amberlit XAD-1180/TAN algılayıcı sistem 7 gün süre ile Amberlit XAD-1180/PF ve Diaion HP-20SS/Br-PADAP ise 3 gün süre distile su içinde saklanarak kullanılabilceği bulundu.

Sonuç olarak hazırlanan algılayıcı sistemlerin belirtilen sürelerde, oda sıcaklığında, kapalı, ıslak olarak ve karanlıkta saklanmaları halinde sensörlerin performanslarında önemli bir değişiklik olmadığı bulundu.

4.2.7. Fiber Optik Kimyasal Sensörlerin Rejenerasyonu Ve Yeniden Kullanılabilirliği

Amberlit XAD 1180/TAN-Cd(II) kompleksinin rejenerasyonunda bölüm 3.3.4.7'deki işlemler uygulandı. Algılayıcı sistemin 1,0 mol L⁻¹ HNO₃'nin 2 mL'si ile 15 dakika rejenerasyonunun uygun olduğu bulundu. Tek bir Amberlit XAD-1180-TAN algılayıcı sistemi kullanılarak ardışık rejenerasyon işlemleri sonrasında algılayıcının 3 kez kullanılabilmesi görüldü. Tayinlerde doğru ve kesin sonuçlar elde edebilmek için tek kullanımın uygun olacağı sonucuna varıldı.

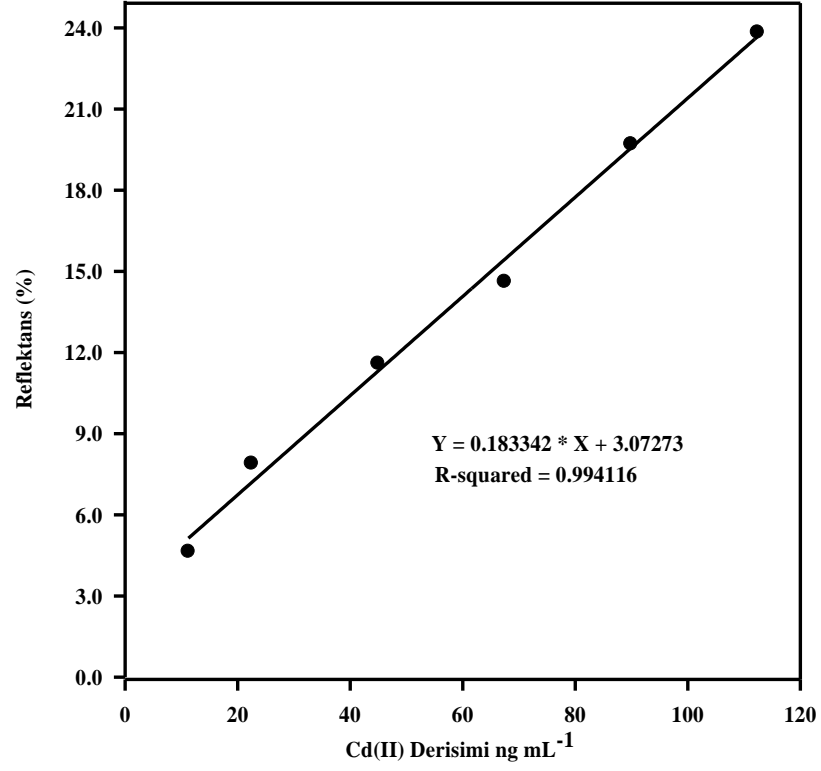
Bölüm 3.3.4.7'deki denemeleri ayrıca Cr(VI) ve Fe(II) sensörlerine uygulandı. Hem HCl (1,0×10⁻¹-1,0 mol L⁻¹) hem de HNO₃ (1,0×10⁻¹-1,0 mol L⁻¹) ile yapılan rejenerasyon işlemlerinde Cr(VI) ve Fe(II) iyonlarının polimer yüzeylerden kantitatif olarak elüe edilemediği bulundu. Dolayısıyla araştırılan sensör sistemlerin tek kullanımlıdır.

4.2.8. Sensörlerin Analitik Parametreleri

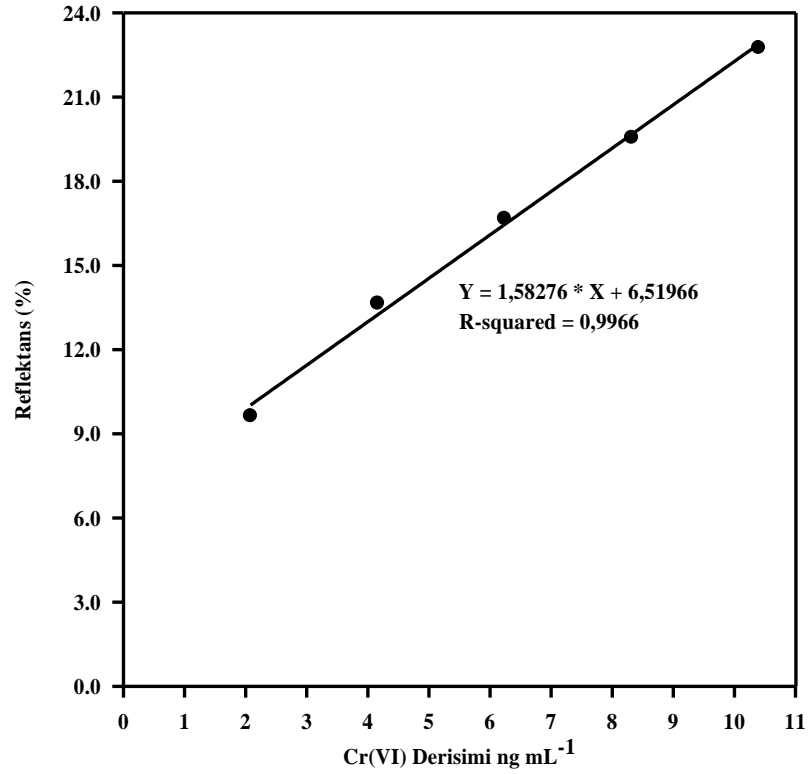
Sistem optimize edildikten sonra bölüm 3.3.4.8'deki işlemler uygulanıp yöntemlerin analitik parametreleri değerlendirildi. Kalibrasyon grafikleri şekil 4.20, şekil 4.21 ve şekil 4.22'deki grafiklerde ve elde edilen analitik parametreler Tablo 4.1'de gösterildi.

Tablo 4.1: Cd(II), Cr(VI) ve Fe(II) tayininde analitik parametreler (n=5)

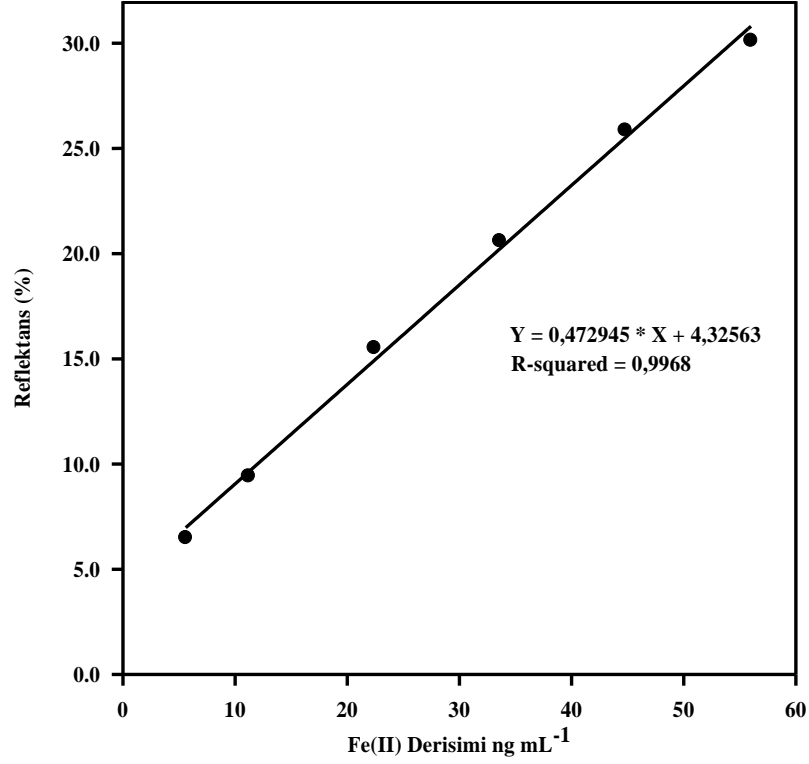
Yöntem	Lineer Aralık (ng mL ⁻¹)	Doğru Denklemi	Korelasyon Katsayısı	% RSD	LOD (ng mL ⁻¹)
TAN-Cd(II)	11,24-112,4	R=0,183C+3,07	r=0,9941	0,82	7,22
PF-Cr(VI)	2,08-10,4	R=1,583C+6,52	r=0,9966	1,5	1,47
Br-PADAP-Fe(II)	5,6-56	R=0,473C+4,32	r=0,9968	0,1	4,39



Şekil 4.20: Cd(II) çalışma eğrisi (Lineer aralık 11,24 ng mL⁻¹-112,4 ng mL⁻¹), $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ TAN 5 dakika, oda sıcaklığında 10 dakika, pH=10, $\lambda=578,7$ nm



Şekil 4.21: Cr(VI) çalışma eğrisi (Lineer aralık 2,08 ng mL⁻¹-10,4 ng mL⁻¹); $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ PF 10 dakika, $2,5 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ CTAB, 100 °C'de 10 dakika, pH=3, $\lambda=566$ nm



Şekil 4.22: Fe(II) çalışma eğrisi (Lineer aralık 5,6 ng mL⁻¹–56 ng mL⁻¹), $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ Br-PADAP 5 dakika, 100 °C'de 5 dakika, pH=5, $\lambda=712,3$ nm

4.3. GİRİŞİM YAPAN İYONLARIN ETKİSİ

Sensörlerin en önemli özelliklerinden birisi seçiciliktir. Bu amaçla sensör sistemler üzerine girişim yapan iyonlar araştırıldı. Sonuçlar toresans limitleri ve yüzde bağıl hata olarak verildi.

Yüzde Bağıl Hata: (Tayin edilen metal sonucu-interfere edici iyon sonucu)/Tayin edilen metal sonucu)×100

4.3.1 Cd(II) Tayini Üzerine Girişim Yapan İyonların Etkisi

Deneyle optimum deney koşullarında 45 ng mL^{-1} Cd(II) çözeltisi kullanılarak gerçekleştirildi. Metal iyonlarının tolerans limitleri tablo 4.2'de listelendi.

Tablo 4.2: Cd(II)'nin analizinde girişim yapan iyonların etkileri

Metal iyonları	Tolerans sınırı (ng mL^{-1})	Bağlı Hata (%)
Cd(II)	45	-
Pb(II)	270	-5
Al(III)	360	+5
Mg(II)	360	+4
Cr(VI)	225	+4
Ca(II)	225	+2
Fe(III)	45	-4
^a Ni(II)	90	-3
^a Co(II)	45	-2
^b Cu(II)	45	-2
^c Mn(II)	180	-4
Zn(II)	11,3	+4
PO ₄ ³⁻	135	-2
NO ₃ ⁻	225	-4
SO ₄ ²⁻	225	+2

a: $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ EDTA 0,5 mL **b:** % 0,1 Hidroksilamin hidroklorür 1,5 mL **c:** % 0,01 HDTA 0,5 mL maskeleyici ajanı olarak kullanıldı.

4.3.2. Cr(VI) Tayini Üzerine Girişim Yapan İyonların Etkisi

Denemelerde $4,2 \text{ ng mL}^{-1}$ Cr(VI) çözeltisi kullanıldı. Tablo 4.3'de girişim yapan metal iyonlarının tolerans limitleri gösterildi.

Tablo 4.3: Cr(VI)'nın analizinde girişim yapan iyonların etkileri

İyonlar	Tolerans sınırı (ng mL ⁻¹)	Bağlı Hata (%)
Cr(VI)	4,2	-
Cr(III)	84	+3
Mn(II)	84	+5
Cd(II)	84	+5
Zn(II)	105	-2
Al(III)	210	-1
Mg(II)	210	-2
Co(II)	210	+4
Ni(II)	210	+5
Ca(II)	105	+1
Cu(II)	42	-2
Pb(II)	105	+1
PO ₄ ³⁻	21	-4
NO ₃ ⁻	21	0
Cl ⁻	21	-2
SO ₄ ²⁻	12.6	+5

4.3.3. Fe(II) Tayini Üzerine Girişim Yapan İyonların Etkisi

Denemelerde 28 ng mL⁻¹ Fe(II) içeren çözelti kullanıldı. Girişim yapan iyonların tolerans limitleri tablo 4.4'de gösterildi.

Tablo 4.4: Fe(II)'nin analizinde girişim yapan iyonların etkileri

İyonlar	Tolerans sınırı (ng mL ⁻¹)	Bağlı Hata (%)
Fe(II)	28	-
^a Fe(III)	560	-5
^b Cr(VI)	140	+1
Cd(II)	2800	+4
Mn(II)	280	+4
Zn(II)	2800	+3
Al(III)	280	+5
Mg(II)	280	-1
^c Co(II)	28	-3
^d Ni(II)	28	+5
Ca(II)	280	-3
^e Cu(II)	140	+3
Pb(II)	280	+2
PO ₄ ³⁻	560	+3
NO ₃ ⁻	224	-4
SO ₄ ²⁻	140	-2

a: $2,5 \times 10^{-1}$ mol L⁻¹ EDTA 2 mL **b:** % 0,01 HDTA 1 mL **c:** % 0,01 HDTA 0,5 mL **d:** 1,5 mL $1,0 \times 10^{-1}$ mol L⁻¹ EDTA
e: $5,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ Askorbik Asit 1 mL + $1,0 \times 10^{-1}$ mol L⁻¹ EDTA 1,5 mL maskeleyen ajanı olarak kullanıldı.

4.4. ANALİTİK UYGULAMALAR

Geliştirilen sensör sistemleri çeşme ve içme suyuna uygulandı. Sonuçlar tablo 4.5-4.7'de gösterildi.

Tablo 4.5: Amberlit XAD-1180/TAN-Cd Sensörünün Analitik Uygulamaları

Örnek	Eklenen (ng mL ⁻¹)	Bulunan (ng mL ⁻¹)	Kazanım (%)
Çeşme suyu	-	-	-
	^a 28	44,24	158
	^a 56	90	160
İçme suyu	-	<LOD	-
	^a 28	27,80	99
	^a 56	56,70	101

a: $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ EDTA'dan 1 mL

Tablo 4.6: Amberlit XAD-1180/PF-Cr(VI) Sensörünün Analitik Uygulamaları

Örnek	Eklenen (ng mL ⁻¹)	Bulunan (ng mL ⁻¹)	Kazanım (%)
Çeşme suyu	-	<LOD	-
	^b 5,20	5,30	102
	^b 10,40	10,50	101
İçme suyu	-	<LOD	-
	5,20	5,20	100
	10,40	10,20	98

b: $1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ EDTA'dan 0,5 mL

Tablo 4.7: Diaion HP 20SS/Br-PADAP-Fe(II) Sensörünün Analitik Uygulamaları

Örnek	Eklenen (ng mL ⁻¹)	Bulunan (ng mL ⁻¹)	Kazanım (%)
Çeşme suyu	-	<LOD	-
	^c 14	14,30	102
	^c 28	28,39	101
İçme suyu	-	<LOD	-
	14	14,10	101
	28	28,20	101

c: 0,1 mol L⁻¹ EDTA'dan 2 mL

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Eser elementlerin çevresel ve biyolojik örneklerde tayinleri ile ilgili literatürlerde çok çeşitli teknikler bulunmaktadır. Eser elementlerin tayininde genel olarak atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), indüktif eşleşmeli plazma-atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES), indüktif eşleşmeli plazma-kütle spektroskopisi (ICP-MS) ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi gibi klasik enstrümental yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerde aletten alete ve elementten elemente değişen bir çok problem vardır. Ayrıca bu enstrümental yöntemler pahalıdır. Kullanıcının yeterli bilgi ve beceriye sahip olması gerekir. Sadece laboratuvar ortamında kullanılabilir ve metallerin yerinde analizleri için pek uygun değildir. Bunun için son yıllarda daha ucuz, hızlı portatif analitik tekniklere ihtiyaç vardır.

Son yıllarda ağır metallerin tayini için optik kimyasal sensörlerin hazırlanması ve kullanılması artmıştır. Çünkü optik sensörlerin hazırlanması oldukça kolay ve ucuzdur. Fiber optik kimyasal sensörler (FOCs), taşıyıcı katı faz üzerine immobilize edilmiş duyarlı indikatör boyanın, analit varlığında renk değiştirmesi ya da optik özelliklerinin değişmesi ve bu değişimin bir fiber optik yardımıyla bilinen klasik yöntemlerle (absorbans, floresans, kemilüminesans ve reflektans) ölçülmesi esasına dayanır [1, 14, 28-43]. Optik sensörlerin temel özellikleri, tüm kimyasal analiz yöntemlerinde olduğu gibi seçimlilik, geniş dinamik aralık, duyarlılık, yeniden kullanılabilirlik ve cevap süresidir [1, 14, 28-43].

Geliştirdiğimiz reflektans sensörleri literatürde mevcut olan Cd(II) [14, 46, 47, 48, 50, 55, 56, 65], Cr(VI) [67, 68, 69] ve Fe(II) [72, 73, 74, 75, 76, 77, 78] kimyasal sensörleriyle kıyaslandığı zaman lineer aralık, duyarlılık ve cevap süresi yönünden onlara önemli bir üstünlük sağladıkları görülmektedir (Tablo 2.1). Ayrıca sensör uygulamalarında kullanılan reaktiflerin polimer matrisler üzerine adsorpsiyon sürelerinin çok kısa (5 ve 10 dakika) olması geliştirilen sensörler için bir avantajdır.

Geliştirdiğimiz sensörlerin rejenerasyonları ve yeniden kullanılabilirliğinin Amberlit XAD-1180/TAN algılayıcı sistemi dışında mümkün olmadığı tespit edilmiştir. Amberlit XAD-1180/PF ve Diaion HP-20SS/Br-PADAP algılayıcı sistemleri çeşitli asitler kullanılarak rejenere edilmeye çalışıldı. Ancak rejenerasyon işlemlerinde Cr(VI) ve Fe(II) iyonlarının polimer yüzeylerden kantitatif olarak elüe edilemediği bulundu. Bu özellikler sensörlerin dezavantajlarıdır. Cd(II) tayini için geliştirilen Amberlit XAD-1180/TAN algılayıcı sistemi $1,0 \times 10^{-1}$ mol L⁻¹ HNO₃ ile ardışık rejenerasyon işlemlerinden sonra algılayıcının 3 kez kullanılabilceği bulundu. Ancak tayinlerde doğru ve kesin sonuçlar elde edebilmek için tek kullanımın uygun olacağı sonucuna varıldı. Dolayısıyla geliştirilen iki sensör sisteminin tek kullanımlık olduğu görüldü.

Yerinde ölçümlerde ya da saha çalışmalarında sürekli ölçüm yapabilen sistemlerin (algılayıcı) önemi oldukça büyük olmasına karşın, pek çok kimyasal problemlerin çözümünde sadece bir kez ölçüm yapan sistemler de oldukça önem arz etmektedir. [1, 14, 28-44].

Sensör uygulamalarında indikatör boyalar ve reaktifler çoğunlukla immobilize formda kullanılır [1]. Polimerler indikatör boyaların sadece üzerine tutturulduğu (immobilize) katı destek olarak rol almazlar. Polimer materyalin seçiminin sensör performansı üzerine etkili olduğu bildirilmektedir. Çalışmalarımızda görüldüğü gibi katı destek fazı olarak XAD tipi reçineleri istenen özellikleri taşırlar, çünkü bunların porozite, düzgün gözenek boyutu dağılımı, yüksüz pek çok bileşiğin tutulması için yüksek yüzey alanı ve yüksek soğurma yeteneği vb. olumlu fiziksel özellikleri vardır. Bu özelliklerinden ötürü bu reçineler, gerek kelatlayıcı ligandların gerekse metal komplekslerinin immobilizasyonu amacıyla kullanılırlar [102, 103]. İyon algılama (sensör) için genellikle XAD tipi hidrofilik destekler tercih edilmekle birlikte diğer destek polimerleri de kullanılmaktadır. Çalışmalardan görüldüğü gibi TAN/Cd(II) ve PF/Cr(VI) sensör uygulamalarında en iyi performans Amberlit XAD-1180 reçinesi destek maddesi olarak kullanıldığında ulaşılmışken, Fe(II)/Br-PADAP sensör sisteminde Diaion HP-20SS reçinesi ile en yüksek performansa ulaşılmıştır.

Geliştirilen tayin yöntemleri çeşme suyu ve içme suyu örneklerine uygulandı ve sonuçlar; tablo 4.5, tablo 4.6 ve tablo 4.7'de gösterildi. Tablo 4.5-4.7'de görüldüğü gibi

Cd(II) tayininde kullanılan sistemin çeşme suyu uygulamalarında matriks etkisi nedeniyle $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ EDTA'nın 1 mL'si yanında bile Cd(II) kazanımının % 158-160, Cr(VI) kazanımı; $1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ EDTA'nın 0,5 mL'si yanında % 101-102 ve Fe(II) kazanımı; $1,0 \times 10^{-1}$ mol L⁻¹ EDTA'nın 2 mL'si yanında % 101-102 olduğu görüldü. Öteyandan içme suyu uygulamalarında ise üç sensör sisteminin kazanımların % 98-101 arasında olduğu kantitatif olarak bulundu. İçme suyu uygulamalarında sadece Cd(II) tayininde $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ EDTA'nın 1 mL'si kullanıldı.

Sonuç olarak matriks etkisi nedeniyle geliştirilen Cd(II) sensör sisteminin (Amberlit XAD-1180/TAN) kompleks matrikslerdeki kantitatif tayinler için uygun olmadığı, nispeten daha az girişim yapan iyon içeren örneklerde EDTA yanında tayin yapılabileceği, Cr(VI) ve Fe(II) tayini için geliştirilen sistemlerin ise kantitatif tayinler için uygun olduğu ve kullanılabileceği sonucuna varıldı.

Geliştirilen Cd(II) sensörü seçimli olmamakla birlikte Cr(VI) ve Fe(II) için geliştirilen sensör sistemleri seçimli olup aynı zamanda Cr(VI)/Cr(III) ve Fe(II)/Fe(III) türlemesi için uygun olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

1. OEHME, I. and WOLFBEIS, O.S., 1997, Fundamental review. Optical sensors for determination of heavy metal ions, *Microchimica acta*, 126, 177-192.
2. SASTRE, J., SAHUQUILLO, A., VIDAL, M. AND RAURET, G., 2002, Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: Microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction, *Anal. Chim. Acta*, 462 (1), 59-72.
3. AL-RADADY, A.S., DAVIES, B.E., FRENCH, M.J., 1994, Distribution of lead inside the home: Case studies in the north of England, *Science of the total environment*, 145 (1-2), 143-156.
4. SCHROEDER, H.A., 1976, The trace elements in nutrition, Faber and faber, London, 36-46, 75, 109.
5. TÜZEN, M., 2003, Determination of heavy metals in soil, mushroom and plant samples by atomic absorption spectrometry, *Microchemical journal*, 74, 289–297.
6. <http://tr.wikipedia.org/wiki/Kur%C5%9Fun> [Ziyaret Tarihi:15/06/2011].
7. <http://www.heavymetalsymptoms.com/?p=155> [Ziyaret Tarihi: 15/06/2011].
8. http://www.nexhealth.ca/uploads/PDFs/nex_heavymetals.pdf [Ziyaret Tarihi: 10/06/2011].
9. POWERS, K.M., SMITH-WELLER, T., FRANKLIN, G.M., LONGSTRETH, W.T., SWANSON, P.D., CHECKOWAY, H., 2003, Parkinson's disease risks associated with dietary iron, manganese, and other nutrient intakes, *Neurology*, 60, 1761-1766.
10. HALLIWELL, B., GUTTERIDGE, J. M., 1999, Free radicals in biology and medicine, Oxford university press, Oxford, 0-19850-044-0.
11. VALKO, M., RHODES, C.J., MONCOL, J., IZAKOVIC, M., MAZUR, M., 2006, Free radicals, metals and antioxidants in oxidative stress-induced cancer, *Chem. Biol. Interact*, 160, 1-40.
12. NAUGHTON, D.P., PETROCZI, A., 2008, The metal ion theory of ageing: dietary target hazard quotients beyond radicals, *Immun. Ageing*, 5, 3.

13. <http://tr.wikipedia.org/wiki/Alg%C4%B1lay%C4%B1c%C4%B1> [Ziyaret Tarihi: 28.06.2011].
14. MALCIK, N., OKTAR, O., ÖZSER, M.E., ÇAĞLAR, P., BUSHBY, L., VAUGHAN, A., KUSWANDI, B. and NARAYANASWAMY, R., 1998, Immobilised reagents for optical heavy metal ions sensing, *Sensors and actuators B*, 53, 211-221.
15. JANKIEWICZ, B., PTASZYNSKI, B. and WIECZOREK, M., 2000, Spectrophotometric determination of cadmium(II) in soil of allotment gardens in lodz, *Polish journal of environmental studies*, 9 (2), 83-86.
16. SOYLAK, M., DİVRİKLİ, U., ELÇİ, L. and DOĞAN, M., 2002, Preconcentration of Cr(III), Co(II), Cu(II), Fe(III) and Pb(II) as calmagite chelates on cellulose nitrate membrane filter prior to their flame atomic absorption spectrometric determinations, *Talanta*, 56, 565-570.
17. NOWKA, R., MARR, I.L., ANSARI, T.M., and MULLER, H., 1999, Direct analysis of solid samples by GFAAS – Determination of trace heavy metals in barytes, *Fresenius journal of analytical chemistry*, 364 (6), 533-540.
18. KAN M., WILLIE S.N., SCRIVER C. and E.S., RALPH, 2006, Determination of total mercury in biological samples using flow injection CVAAS following tissue solubilization in formic acid, *Talanta*, 68 (4), 1259-1263.
19. STOCKWELL, P.B., CORNS, W.T., 1994, Environmental sensors based on atomic fluorescence, *Analyst*, 119, 1641–1645.
20. SHI Z., and FU, C., 1997, Porphyrins as ligands for trace metal analysis by high-performance liquid chromatography, *Talanta*, 44 (4), 593-604.
21. TIGHE M., LOCKWOOD P., WILSON S. and LISLE L., 2004, Comparison of digestion methods for ICP-OES analysis of a wide range of analytes in heavy metal contaminated soil samples with specific reference to arsenic and antimony, *Communications in soil science and plant analysis*, 35 (9-10), 1369-1385.
22. ALAM, M.G.M., SNOW, E.T. and TANAKA, A., 2003, Arsenic and heavy metal contamination of vegetables grown in samta village, bangladesh, *The Science of the total environment*, 308 (1-3), 83-96.
23. LAOHAUDOMCHOK, W., CAVALLARI, J.M., FANG, S.C., LIN, X., HERRICK, R.F., CHRISTIANI, D.C. and WEISSKOPF, M.G., 2010, Assessment of occupational exposure to manganese and other metals in welding fumes by portable X-Ray fluorescence spectrometer, *J. Occup. Environ. Hyg.*, 7 (8), 456-465.
24. KOMY, Z.R., 1993, Determination of trace metals in Nile river and ground water by differential pulse stripping voltammetry, *Microchimica acta*, 111 (4-6), 239-249.

25. RAO, R.R., CHATT A., 1993, Preconcentration neutron activation analysis of trace elements in seawater by coprecipitation with 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol, pyrrolidinedithiocarbamate and n-nitroso-phenylhydroxylamine, *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, 168 (2), 439-448.
26. INJANG, U., NOYROD, P., SIANGPROH, W., DUNGCHAI, W., MOTOMIZU, S. and CHAILAPAKUL, O., 2010, Determination of trace heavy metals in herbs by sequential injection analysis-anodic stripping voltammetry using screen-printed carbonnanotubes electrodes, *Analytica chimica acta*, 668, 54-60.
27. YUAN, X., CHAPMANB, R.L. and WUA, Z., 2011, Analytical methods for heavy metals in herbal medicines, *Phytochem. Anal.*, 22, 189–198.
28. HULANICKI, A., GLAB, S. and INGMAN, F., 1991, Chemical sensors definitions and classification, *Pure&apl. Chem.*, 63 (9), 1247-1250.
29. CLIFFORD, K.H., MICHAEL, T.I., MICHAEL, K. and ROBERT, C., 2001, Review of chemical sensors for in-situ monitoring of volatile contaminants, SANDIA REPORT, California, SAND2001-0643.
30. YAPPERT, M.C., 1996, A tutorial on fiber-optic chemical sensors, the chemical educator, *Springer-verlag*, New York , 1 (6), 1430–4171.
31. <http://www.obitet.gazi.edu.tr/sunular/fberoptik.ppt> [Ziyaret Tarihi: 05/04/2008].
32. SCHEPER, T., MULLER, C., ANDERS, K.D., EBERHARDT, F., PLOTZ, F., SCHELP, C., THORSEN, O. and SCHUGERL, K., 1994, Optical sensors for biotechnological applications, *Biosensors and bioelectronics*, 9 (1), 73-82.
33. WOLFBEIS, O.S., 1991, Spectroscopic techniques. Fiber optic chemical sensors and biosensors, Boca raton, CRC Press, Fla., 1, 25-60.
34. KUSWANDI, B., 2000, Optical chemical sensors for the determination of heavy metal ions: a mini review, *J. Ilmu dasar*, 1 (2), 18–29.
35. OJEDA, C.B., ROJAS, F.S., 2006, Recent development in optical chemical sensors coupling with flow injection analysis, *Sensors*, 6, 1245-1307.
36. WOLFBEIS, O.S., 2004, Fiber-optic chemical sensors and biosensors, *Anal. Chem.*, 76, 3269-3284.
37. MONK, D.J., WALT, D.R., 2004, Optical fiber-based biosensors, *Anal. Bioanal. Chem.*, 379, 931-945.
38. MARTINA, O., DIAMOND, D., 2008, Absorbance based light emitting diode optical sensors and sensing devices, *Sensors*, 8, 2453-2479.

39. NARAYANASWAMY, R., 2006, Optical chemical sensors and biosensors for food safety and security application, *Acta biologica szegediensis*, 50, (3-4), 105-108.
40. PETRUKHIN, O.M. and MAKSIMENKO, O.O., 2008, Sensors in analytical chemistry, *Russian journal of general chemistry*, 78 (12), 2413-2417.
41. SAAVVIN, S.B., KUZNETZOV, V.V., SHEMERETEV, S.V., MIKHAILOVA, A.V., 2008, Optical chemical sensors (micro-and nanosystems) for analysis of liquids, *Russian journal of general chemistry*, 78 (12), 2418-2429.
42. ZAPOROZHETS, O.A., GAVER, O.M., SUKHAN, V.V., 1997, Immobilisation of analytical reagents on support surfaces, *Russian chemical reviews*, 66 (7), 637-646.
43. JERONIMO, P.C.A., ARAUJO, A. N. and MONTENEGRO, M. C., 2007, Optical sensors and biosensors based on sol-gel films, *Talanta*, 72 (1), 13-27.
44. COO, L., DLC. and BELMONTE, C.J., 2002, Nafion/PAN optical chemical sensor: optimization by FIA, *Talanta*, 58, 1063-1069.
45. MADDEN, J.E., CARDWELL, T.J., CATTRALL, R.W., DEADY, L.W., 1996, Nafion-based optode for the detection of metal ions in flow analysis, *Analytica chimica acta*, 319 (1-2), 129-134.
46. CZOLK, R., REICHERT, J. and ACHE, H.J., 1992, An optical sensor for the detection of heavy metal ions, *Sensors and actuators B*, 7 (1-3), 540-543.
47. GAVRILENKO, N.A. and SARANCHINA N.V., 2009, Analytical properties of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol immobilized on a polymethacrylate matrix, *Journal of Analytical Chemistry*, 64(3), 226-230.
48. VAUGHAN, A.A., NARAYANASWAMY, R., 1998, Optical fibre reflectance sensors for the detection of heavy metal ions based on immobilised Br-PADAP, *Sensors and actuators B*, 51, 368-376.
49. KUZNETSOV, V.V. SHEREMET'EV, S.V., 2009, Analytical complexation reactions of organic reagents with metal ions in a solidified gelatin gel, *Journal of analytical chemistry*, 64 (9), 886-895.
50. RADLOFF, D., MATERN, C., PLASCHKE, M., SIMON, D., REICHERT, J., and ACHE, H.J., 1996, Stability improvement of an optochemical heavy metal ion sensor by covalent receptor binding, *Sensors and actuators B*, 35 (1-3), 207-211.
51. BENOUNIS, M., JAFFREZIC-RENAULT, N., HALOUANI, H., LAMARTINE, R. and DUMAZET-BONNAMOUR, I., 2006, Detection of heavy metals by an optical fiber sensor with a sensitive cladding including a new chromogenic calix[4]arene molecule, *Materials science and engineering: C*, 26 (2-3), 364-368.

52. KLIMANT, I. and OTTO, M., 1992, A fiber optical sensor for heavy metal ions based on immobilized xylenol orange, *Microchimica acta*, 108, 11-17.
53. LIN, J., 2000, Recent development and applications of optical and fiber-optic pH sensors, *Trends in analytical chemistry*, 19 (9), 541-552.
54. TAVALLALI, H. and KAZEMPOURFARD, F., 2009, Determination of cadmium ions by designing an optode based on immobilization of dithizone on a triacetylcellulose membrane in polluted soil and water samples, *Journal of the korean chemical society*, 53 (2), 144-151.
55. CZOLK, R., REICHERT, J. and ACHE, H.J., 1991, An optical sensor for the detection of Cd(II) ions, *Sensors and actuators A*, 26 (1-3), 439-441.
56. SANCHEZ-PEDRENO, C., GARCIA, M.S., ORTUNO, J. A., ALBERO, M. I., and EXPOSITO, R., 2002, Kinetic methods for the determination of cadmium(II) based on a flow-through bulk optode, *Talanta*, 56, 481-489.
57. REZAEI, B., MEGHDADI, S., BAGHERPOUR, S., 2008, Cadmium selective PVC-Membranes sensor based on 1,2-Bis(Quinoline-2-carboxamido)-4-chlorobenzene as a neutral carrier, *Sensors journal IEEE*, 8 (8), 1469-1477.
58. ZHUJUN Z. and SEITZ W. R., 1985, A fluorescent sensor for aluminum(III), magnesium(II), zinc(II) and cadmium(II) based electrostatically immobilized quinolin-8-ol sulfonate, *Analytica chimica acta*, 171, 251-258.
59. ZAMANI, H.A., GANJALI, M.R., ADIP, M., 2006, Cd(II) PVC-Based membrane sensor based on N'-[1-(2-furyl)methylidene]-2-furohydrazide, *Sensor Letters*, 4 (4), 345-350.
60. ERTAŞ, N., AKKAYA, E.U. and ATAMAN, O.Y., 2000, Simultaneous determination of cadmium and zinc using a fiber optic device and fluorescence spectrometry, *Talanta*, 51 (4), 693-699.
61. ENSAFI, A. A., MEGHDADI, S. and FOOLADGAR, E., 2008, Development of a new selective optical sensor for Cd(II) ions based on 4-hydroxy salophen, *IEEE Sensors journal*, 8 (11), 1794-1800.
62. BALAJI, T., SASIDHARAN, M. and MATSUNAGA, H., 2006, Naked eye detection of cadmium using inorganic-organic hybrid mesoporous material, *Anal. Bioanal. Chem.*, 384, 488-494.
63. PRABHAKARAN, D., YUEHONG, M., NANJO, H. and MATSUNAGA, H., 2007, Naked-eye cadmium sensor: Using chromoionophore arrays of langmuir-blodgett molecular assemblies, *Anal. Chem.*, 79, 4056-4065.

64. ENSAFI, A.A. and ISFAHANI, Z.N., 2011, A simple optical sensor for cadmium ions assay in water samples using spectrophotometry, *Journal of analytical chemistry*, 66 (2), 151-157.
65. MORALES-BAHNIK, A., CZOLK, R., REICHERT, J. and ACHE, H.J., 1993, An optochemical sensor for Cd(II) and Hg(II) based on a porphyrin immobilized on Nafion membranes, *Sensors and actuators B*, 13 (1-3) 424-426.
66. RAIMUNDO, JR.I.M., NARAYANASWAMY, R., 2003, Simultaneous determination of Zn(II), Cd(II) and Hg(II) in water, *Sensors and actuators B*, 90, 189-197.
67. HASSAN, S.S.M., EL-SHAHAWI, M.S., OTHMAN, A.M. and MOSAAD, M.A., 2005, A potentiometric rhodamine-B based membrane sensor for the selective determination of chromium ions in wastewater, *Analytical sciences*, 21, 673-678.
68. GUELL, R., FONTAS, C., SALVADO, V. and ANTICO, E., 2007, Development of a selective optical sensor for Cr(VI) monitoring in polluted waters, *Anal. Chim. Acta*, 594 (2), 162-168.
69. ZAMANI, H.A., 2007, Determination of chromium(III) in wastewater samples using potentiometric membrane sensor, A-1631-A-1637.
70. BAILEY, J.R., JULIAN, D.H., ARMSTRONG, A.J. and RICHARDSON, J.N., 2008, A simple optical sensor for chromium(VI) based on a cationic ion exchange film coupled with attenuated total reflectance spectroscopy, *International journal of environmental analytical chemistry*, 88 (2), 119-130.
71. FERREIRA, S.L.C., BANDEIRA, M.L.S.F., LEMOS, V.A., DOS SANTOS, H.C., COSTA, A.C.S., DE JESUS, D.S., 1997, Sensitive spectrophotometric determination of ascorbic acid in fruit juices and pharmaceutical formulations using 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol (Br-PADAP), *Fresenius J. Anal. Chem.*, 357,1174-1178.
72. LIU, X., XING, W., OU, G. and LIANG, J., 2000, A new reagent immobilization method for a portable fiber optic probe for determination of ferrous ions, *Analytical sciences*, 16, 473.
73. TEIXEIRA, L.S.G. and ROCHA, F.R.P., 2007, A green analytical procedure for sensitive and selective determination of iron in water samples by flow-injection solid phase spectrophotometry, *Talanta*, 71(4), 1507-1511.
74. NOIRE, M.H. and DUREAULT, B., 1995, A ferrous ion optical sensor based on fluorescence quenching, *Sensors and actuators B*, 29 (1-3), 386-391.
75. CAPITAIN-VALLVEY, L.F., ARROYO, E., BERENQUER, C., FERNANDEZ-RAMOS, M.D. and AVIDAD, R., 2001, Single-use optical sensor for the

- determination of iron in water and white wines, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 369 (2), 139-144.
76. MALÇIK, N. and ÇAĞLAR, P., 1997, The operational parameters of a new fibre-optic sensor for ferric ions in aqueous media, *Sensors and actuators B*, 39 (1-3), 386-389.
77. LOPES DA CONCEIÇÃO, A.C., TENA M.T., CORREIA DOS SANTOS, M.M., SIMOES GONÇALVES, M. L., LUQUE DE CASTRO, M.D., 1997, Flow injection-assisted optical sensor for determination of iron(II) and iron(III) in natural water, *Analytica chimica acta*, 343, 191-197.
78. YADOLLAH, Y. and ATEFEH, T., 2002, Sensing of iron ions by solid phase spectrophotometry, *Iran J. Chem. & Chem. Eng.*, 21, 2, 91-96.
79. JIANZHONG, L. and ZHUJUN, Z., 1994, A fiber-optic iron sensor with DEAE sephadex as a substrate, *Anal. Lett.*, 27, 2431-2442.
80. PULIDO P., BARRERO J.M., PEREZ-CONDE M.C. and CAMARA C., 1993, Evaluation of three supports for an optical fiber ferric ion sensor, *Quim. Anal.* 12, 45-52.
81. AKSUNER, N., 2011, Development of a new fluorescent sensor based on a triazolo-thiadiazin derivative immobilized in polyvinyl chloride membrane for sensitive detection of lead(II) ions, *Sensors and actuators B*, 157 (1), 162-168.
82. YUSOF, N.A., AHMAD, M., 2003, A flow-through optical fibre reflectance sensor for the detection of lead ion based on immobilised gallocynine, *Sensors and actuators B*, 94, 201-209.
83. AKSUNER, N., BAŞARAN, B., HENDEN, E., YILMAZ, İ. and ÇUKUROVALI, A., 2011, A sensitive and selective fluorescent sensor for the determination of mercury(II) based on a novel triazine-thione derivative, *Dyes and pigments*, 88 (2), 143-148.
84. AKSUNER, N., HENDEN, E., YENIGUL, B., YILMAZ, I., and ÇUKUROVALI A., 2011, Highly sensitive sensing of zinc(II) by development and characterization of a PVC-based fluorescent chemical sensor, *Spectrochimica acta part A: Molecular and biomolecular spectroscopy*, 78 (3), 1133-1138.
85. NIKITA, M.N., GANGAIYA, P., SOTHEESWARAN, S., and NARAYANSWAMY, R., 2002, Investigation of a Cu(II) fibre optic chemical sensor using fast sulphon black F (FSBF) immobilised onto XAD-7, *Sensors and actuators B*, 81, 196-201.
86. UEDA, K., KOSHINO, Y., YAMAMOTO, Y., 1985, Preconcentration of uranium in sea water with heterocyclic azo dyes supported on silica gel, *Anal. Lett.*, A18, 2345-2359.

87. MAHENDRA, N., GANGAIYA, P., SOTHEESWARAN S., NARAYANASWAMY, R., 2003, Investigation of a fibre optic copper sensor based on immobilised α -benzoinoxime (cupron), *Sensors and actuators B*, 90, 118-123.
88. FİLİK, H., HAYVALI, M., KILIÇ, E., APAK, R., AKSU, D., YANAZ, Z. and ÇENGEL, T., 2008, Development of an optical fibre reflectance sensor for p-aminophenol detection based on immobilised bis-8-hydroxyquinoline, *Talanta*, 77 (1), 103-109.
89. FİLİK, H., AKSU, D., APAK, R., ŞENER, İ. and KILIÇ, E., 2009, An optical fibre reflectance sensor for p-aminophenol determination based on tetrahydroxycalix[4]arene as sensing reagent, *Sensors and actuators B*, 136 (1), 105-112.
90. FİLİK, H., AKSU, D., APAK, R. and BOZ, İ., 2009, Rapid sensing of molybdenum by combined colorimetric solid-phase extraction-Reflectance spectroscopy, *Sensors and actuators B*, 141, (2), 491-497.
91. FİLİK, H., YANAZ, Z., 2009, A sensitive method for determining total vanadium in water samples using colorimetric-solid-phase extraction-fibre optic reflectance spectroscopy, *Journal of hazardous materials*, 172, 1297-1302.
92. YANAZ, Z., FİLİK, H. and APAK, R., 2010, Development of an optical fibre reflectance sensor for lead detection based on immobilised arsenazo III, *Sensors and actuators B*, 147 (1), 15-22.
93. FİLİK, H., AKSU D., GİRAY, D., APAK, R., 2011, Colourimetric solid-phase extraction coupled with fibre optic reflectance spectroscopy for determination of ascorbic acid in pharmaceutical formulations, *Drug testing and analysis*, inpress.
94. LEMOS, V.A., SANTOS, E.S., SANTOS, M.S. and YAMAKI, R.T., 2007, Thiazolylazo dyes and their application in analytical methods, *Microchim. Acta*, 158, 189-204.
95. MEHTA, S.K., MALIK, A.K., GUPTA, U., RAO, A.L.J., 2004, A spectrophotometric method for the determination of maneb using TAN as a complexing reagent in the presence of triton x-100 as a surfactant, *Electron. J. Environ. Agric. Food Chem.*, 3 (6), 784-791.
96. TOKALIOĞLU, Ş., YILMAZ V., KARTAL Ş., 2009, Solid phase extraction of Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II) and Mn(II) ions with 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol loaded Amberlite XAD-1180, *Environ. Monit. Assess.*, 152, 369-377.
97. SHARMA, C. D., NAGARKAR, S. G. and ESHWAR, M. C., 1986, Rapid spectrophotometric determination of scandium(III) with (pyridylazo) and (thiazolylazo)naphthols, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 59(5), 1662-1664.

98. GUO, Z., SHEN, H. and LI L., 1999, Analytical utilization of phenylfluorone as a hydrogen donor substrate for peroxidase, *Microchemical journal*, 61, 134-142.
99. QI, W.B., ZHU, L.Z., 1986, Spectrophotometric determination of chromium in waste water and soil, *Talanta*, 33 (8), 694-696.
100. WANDA, W., ARENHO VEL-PACULA A., 2000, The use of phenylfluorone in the presence of cetylpyridinium chloride and Triton X-100 for the spectrophotometric determination of copper(II) in blood serum, *Talanta*, 53, 277-283.
101. DONDURMACIOĞLU, F., and FİLİK, H., 2009, Application of a ternary complex of chromium(VI) with phenylfluorone for cloud point extraction-spectrophotometric speciation of Cr(VI) and Cr(III) in aqueous solutions, *Journal of analytical chemistry*, 64 (5), 455-461.
102. KANTIPULY, C., KATRAGADDA, S., CHOW, A., GESSER, H.D., 1990, Chelating polymers and related supports for separation and preconcentration of trace metals, *Talanta*, 37, 491-517.
103. GARG, B. S., SHARMA, R. K., BHOJAK, N., MITTAL, S., 1999, Chelating resins and their applications in the analysis of trace metal ions, *Microchem. J.*, 61, 94-114.
104. PEARSON, R.G., 1963, Hard and soft acid and bases, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 3533-3539.
105. SINGH, A.K., MEHTAB, S., SINGH, U.P. and AGGARWAL, V., 2007, Comparative studies of tridentate sulfur and nitrogen-containing ligands as ionophores for construction of cadmium ion-selective membrane sensors, *Electroanalysis*, 19 (11), 1213-1221.
106. COSTA A.C.S., SERGIO L.C.F., MARIA G.M.A., IVON P.L., 1993, Simultaneous spectrophotometric determination of nickel and iron in copper-base alloy with Bromo-PADAP, *Talanta*, 40 (8), 1267-1271.

ÖZGEÇMİŞ

İ. Ü. Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği'nden mezun olduktan sonra 1999 Eylül ayında İ.Ü. Mühendislik Fakültesi Analitik Kimya Anabilim Dalı'nda Kimyager olarak görev yapmaya başladım. Aynı Anabilim Dalı'nda 2000 yılında başlamış olduğum yüksek lisans eğitimimi 2003 yılında tamamladım. 2005 yılında Doktora'ya başladım. 2007 yılından itibaren İ.Ü. İleri Analizler Laboratuvar'ında çalışmaktayım.