

**SCHIFF BAZI TÜREVLERİ KULLANILARAK
METAL İYONUNA DUYARLI YENİ OPTİK
SENSÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

Asiye GÜNGÖR

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Programı

Prof. Dr. İbrahim YILMAZ

Mayıs-2017

**T.C
KARAMANOĞLU MEHMETBEY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SCHİFF BAZI TÜREVLERİ KULLANILARAK METAL İYONUNA DUYARLI
YENİ OPTİK SENSÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Asiye GÜNGÖR**

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Analitik Kimya

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İbrahim YILMAZ

KARAMAN-2017

TEZ ONAYI

Asiye GÜNGÖR tarafından hazırlanan “Schiff Bazı Türevleri Kullanılarak Metal İyonuna Duyarlı Yeni Optik Sensörlerin Geliştirilmesi” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: *Prof. Dr. İbrahim YILMAZ*

Juri Üyeleri

Prof. Dr. Fevzi KILIÇEL
(Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi,
Kamil Özdağ Fen Fakültesi, Kimya Bölümü)

Prof. Dr. İbrahim YILMAZ
(Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi,
Kamil Özdağ Fen Fakültesi, Kimya Bölümü)

Doç. Dr. Ecir YILMAZ
(Necmettin Erbakan Üniversitesi,
Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi, Kimya Eğitim Bölümü)

İmza



Tez Savunma Tarihi: 15.05.2017

Yukarıdaki sonucu onaylarım



Doç. Dr. Kamil ARI
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

Asiye GÜNGÖR

13-YL-15 NO'LU PROJE İLE, "KMÜ, BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJE KOMİSYONU" TARAFINDAN DESTEKLENMİŞTİR.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SCHIFF BAZI TÜREVLERİ KULLANILARAK METAL İYONUNA DUYARLI YENİ OPTİK SENSÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Asiye GÜNGÖR

Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. İbrahim YILMAZ

Mayıs, 2017, 63 sayfa

Bu çalışmada, schiff bazı türevi olan “4-(1-metil-1-ksilil-3-siklobütanil)-2-(2-hidroksi-1-naftalidenimino) tiyazol” kullanılarak Hg^{2+} iyonuna duyarlı kolorimetrik sensör geliştirilmiştir. Geliştirilen sensör, UV-görünür bölge spektroskopisi kullanılarak karakterize edilmiştir. Sensörün civaya duyarlı olduğu anlaşılmış ve ligand çözeltisinin renginin civa varlığında sarıdan turuncu renge değiştiği gözlenmiştir. Ayrıca ortam pH'sının kolorimetrik sensör üzerine etkisi incelenmiş ve optimum cevap süresi 60 saniye olarak belirlenmiştir. Ligand ile Hg^{2+} iyonu arasındaki gerçekleşen reaksiyonun stokiyometrik katsayısı, yapılan analizler neticesinde 1:1 olarak belirlenmiştir. Optimum koşullar altında, kolorimetrik sensörün tayin sınırı 8.5×10^{-7} M olarak bulunmuştur. Kolorimetrik sensör farklı ağır metal iyonları varlığında Hg^{2+} iyonuna karşı yüksek seçicilik göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Ağır metal, Hg^{2+} iyonu, Kolorimetrik sensör, Schiff bazı

ABSTRACT

Ms. Thesis

DEVELOPMENT OF NEW OPTICAL SENSORS FOR METAL ION SENSING BY USING SCHIFF BASE DERIVATIVES

Asiye GÜNGÖR

Karamanoglu Mehmetbey University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Chemistry

Supervisor: Assistant Prof. Dr. İbrahim YILMAZ
May, 2017, 63 pages

A colorimetric sensor based on schiff base derivative, *4-(1-methyl-1-xylylcyclobutane3-yl)-2-(2-hydroxy-1-naphthylideneimino) thiazole*, was developed for sensitive and selective determination heavy of metal ions. The developed sensor was characterized by UV-vis spectrophotometry. It was concluded that the colorimetric sensor was highly sensitive to mercury ions. Presence of mercury ions, it was observed solution color of ligand turns from yellow to orange. In addition, the effect of pH on colorimetric sensor was examined and the optimum response time was determined as 60 seconds. The stoichiometry of the reaction that occurs between the ligand and Hg²⁺ ions was determined as 1:1. Under optimum conditions, the detection limit of colorimetric sensor was found to be 8.5×10^{-7} M. The colorimetric sensor also displayed unique selectivity toward Hg²⁺ ions with respect to the common metal cations.

Keywords: Heavy metal, Hg²⁺ion, Colorimetric sensor, Schiffbase

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitim sürecinin her aşamasında ilgi ve alakasını esirgemeyen, bilgi birikimi ve tecrübeleriyle yol gösteren, yaptığım çalışmalarımın başarıya ulaşmasında büyük rolü olan danışmanım Prof. Dr. İbrahim YILMAZ' a, akademik olarak gelişimime katkı sağlayan, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Kamil Özdağ Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim elemanlarına,

Tez çalışmalarım boyunca benden desteğini esirgemeyen, tez çalışmasında büyük emeği olan sevgili Arş. Gör. Ş.Nihan KARUK'a,

Tez ve ders aşamasında manevi desteği ve tecrübesiyle bana destek olan Uzm. H. Sibel KARAPINAR'a,

Her zaman yanımda olan tüm süreçlerde sabırla destek ve yardımlarını eksik etmeyen sevgili eşim Ahmet GÜNGÖR'e,

Her daim maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ve beni bugünlere getiren sevgili aileme, teşekkürlerimi sunarım.

Asiye GÜNGÖR

Mayıs, 2017

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Ağır Metaller.....	3
2.1.1. Ağır metallerin birikimine neden olan etmenler.....	3
2.2. Cıva.....	4
2.2.1. Cıva (Hg)'nın insan sağlığına etkileri.....	7
2.2.2. Cıvanın eko toksikolojik etkileri.....	8
2.3. Sensörler	8
2.3.1.Sensörlerin sınıflandırılması	10
2.3.1.1. Fiziksel sensörler	11
2.3.1.2. Kimyasal sensörler.....	13
2.4. Schiff Bazları	20
2.4.1. Schiff bazlarının özellikleri	20
2.4.2. Schiff bazlarının metal kompleksleri.....	22
2.5. Spektroskopik Metotlar.....	22
2.5.1. Elektromanyetik ışımanın (EMI) genel özellikleri	23
2.5.2. Işımanın absorpsiyonu	24
2.5.2.1. Atomik absorpsiyon	25
2.5.2.2.Moleküler absorpsiyon	25
2.5.3. UV-Görünür bölgedeki geçişler.....	26
2.5.3.1. π , σ ve n orbitalleri arasındaki geçişler.....	26

2.5.4. Beer-Lambert kanunu	28
2.5.5. UV-Görünür bölge spektrofotometresi	30
2.5.5.1. Işın kaynakları.....	31
2.5.5.2. Monokromatör–Dalga boyu seçiciler	31
2.5.5.3. Numune kabı.....	31
2.5.5.4. Dedektörler	31
2.6. Literatür Taraması.....	33
3. MATERYAL VE METOT	38
3.1. Kullanılan Kimyasallar	38
3.2. Kullanılan Cihazlar	38
3.3. Kullanılan Çözeltiler	38
3.3.1. 4-(1-metil-1-ksililsiklobütan-il)-2-aminotiyazol (1) bileşiğinin sentez ve karakterizasyonu	39
3.3.2. 4-(1-metil-1-ksilil siklobütan-il)-2-(2-hidroksi-1-naftiliden imino) tiyazol,(2) bileşiğinin sentez ve karakterizasyonu	40
3.4. Ağır Metallerin Kolorimetrik Olarak Tayini	41
3.5. Sensörün Civa Analizi İçin Kullanılabilirliğinin İncelenmesi.....	41
3.5.1. Sensörün farklı metal iyonlarına cevaplarının incelenmesi	41
3.5.2. Sensör cevabına pH etkisinin incelenmesi.....	42
3.5.3. Sensörün cevap süresinin incelenmesi	42
3.5.4. Sensörün UV-vis titrasyonları	42
3.5.6. Sensörün seçiciliğinin incelenmesi	42
3.6. Kompleks Stokiyometrisinin Belirlenmesi	43
3.7. Sensörün Analitik Uygulaması	43
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	44
4.1. Sensörün Metal İyonlarına Cevabının Belirlenmesi	44
4.2.1. pH etkisinin incelenmesi.....	48
4.2.2. Cevap süresinin belirlenmesi	49
4.2.4. Çalışma aralığı ve tayin limitinin belirlenmesi	50
4.2.5. Kompleks stokiyometrisinin hesaplanması	51
4.2.6. Sensörün seçiciliği	52

4.2.7. Sensörün analitik uygulamaları	53
5. SONUÇ.....	55
6. KAYNAKLAR	57
ÖZGEÇMİŞ	63



ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2. 1. Temel endüstrilerdeki atık metal türleri	4
Çizelge 2. 2. Sensörlerin kullanıldığı alanlar	10
Çizelge 2. 3. Sensörlerin sınıflandırılması.....	10
Çizelge 2. 4. Optik sensörlerin kullanıldığı alanlar	16
Çizelge 4. 1. Fıсандun Barajından ve çeşme suyundan alınan numunelerin kolorimetrik sensör ile Hg^{2+} iyon tayin sonu.....	54

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2. 1. Genel anlamda sensörlerin çalışma mekanizması.....	9
Şekil 2. 2. Bazı sensör çeşitleri (a) Manyetik sensör (b) Basınç sensörü (c) Optik sensör (d) Ses sensörü.....	9
Şekil 2. 3. Bir ısı çift mekanizması.....	12
Şekil 2. 4. Kimyasal bir sensörün şematik gösterimi.....	13
Şekil 2. 5. Biyolojik sensörün şematik gösterimi.....	15
Şekil 2. 6. Schiff bazının oluşum mekanizması.....	20
Şekil 2. 7. Schiff bazlarının ayrılma-katılma reaksiyonu.....	21
Şekil 2. 10. Elektron arasında gerçekleşen olası geçişler.....	27
Şekil 2. 11. Bir ışın demetinin b genişliğindeki kuvvet içerisinden geçerken Beer-Lambert ışın absorpsiyonunun çizimi.....	28
Şekil 2.12. Absorbans-Geçirgenlik skalası.....	29
Şekil 3. 1. 4-(1-metil-1-ksilil siklobütan-il)-2-aminotiyazol (1) bileşiğinin sentezinin şematik gösterimi.....	39
Şekil 3. 2. 4-(1-metil-1-ksilil siklobütan-il)-2-(2-hidroksi-1-naftiliden imino) tiyazol, (2) bileşiğinin sentezinin şematik gösterimi.....	40
Şekil 4. 1. Sensörün Ag^+ ve Cd^{2+} iyonlarına olan seçiciliği.....	44
Şekil 4. 2. Sensörün Cr^{3+} ve Co^{2+} iyonlarına olan seçiciliği.....	45
Şekil 4. 3. Sensörün Fe^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarına olan seçiciliği	45
Şekil 4. 4. Sensörün Mg^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarına olan seçiciliği.....	46
Şekil 4. 5. Sensörün Pb^{2+} ve Sr^{2+} iyonlarına olan seçiciliği	46
Şekil 4. 6. 10^{-6} M'lık farklı metal iyonları varlığındaki ve (b) 10^{-5} M Hg^{2+} varlığındaki ligand çözeltisinin UV-vis absorpsiyon spektrofotometresi	47
Şekil 4. 7. 1×10^{-5} M Hg^{2+} iyon varlığındaki 10^{-5} M ligand çözeltisinin ortam pH değerine bağlı olarak absorpsiyon oranlarının (A_{510}/A_{420}) değişimi.....	48
Şekil 4. 8. 1×10^{-5} M Hg^{2+} iyon varlığındaki 10^{-5} M ligand çözeltisinin tepki süresine bağlı olarak absorpsiyon oranlarının (A_{510}/A_{420}) değişimi.....	49

Şekil 4. 9. 1×10^{-5} M ligand çözeltisinin Hg^{2+} iyonu ile UV-vis titrasyon grafiği	50
Şekil 4. 10. Kolorimetrik sensörün Hg^{2+} iyonuna derişimine bağlı olarak çizilen linear kalibrasyon eğrisi.....	51
Şekil 4. 11. Ligand ve Hg^{2+} iyonu arasında gerçekleşen reaksiyonun sitokiyometrik oranının belirlenmesi.....	52
Şekil 4. 12. 1×10^{-6} M derişiminde Hg^{2+} ve farklı ağır metal iyonları varlığında 1×10^{-6} M ligand çözeltisinin absorpsiyon oranındaki değişim.....	53



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
$(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$	Dimetil Cıva
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	Kadmiyum Nitrat
CH_3Hg	Monometil Cıva
CO_2	Karbondioksit
HCl	Hidrojen Klorür
$\text{Hg}(\text{CN})_2$	Cıva (II)Siyanür
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Cıva(II) Nitrat Dihidrat
$\text{Hg}(\text{SCN})_2$	Cıva (II)Tiyosiyanür
Hg_2Cl_2	Cıva (I) Klorit
HgCl_2	Cıva (II) Klorit
HgO	Cıva (II) Oksit
HgS	Cıva (II) Sülfür
$\text{Na}_2(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sodyum Difosfat Dihidrat
$\text{Na}_2(\text{HPO}_4)$	Sodyum Monofosfat
NaF	Sodyum Florür
NaOH	Sodyum Hidroksit
NH_3	Amonyak
nm	Nanometre
μg	Mikrogram
μm	Mikrometre

Kısaltmalar**Açıklama**

A	Absorbans
DNA	Deoksiribo Nükleik asit
EDTA	Etilen DiaminTetra Asetik asit
EMI	Elektro Manyetik Girişim
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
L	Ligand
LOD	Tayin Limiti
M.Ö	Milattan Önce
R²	Doğrusal Korelasyon Katsayısı
RTD	Dirençsel sıcaklık sensörler
UV - Vis	Ultraviyole-Visible(Görünür olan)

1. GİRİŞ

Son yıllarda, ağır metal iyonları çevresel kirliliğe neden olması sebebiyle, kimyasal sensör alanında ilgi çekici bir konu haline gelmiştir (Liao ve ark., 2015; Wong ve ark., 2007; Quang ve Kim 2010). Birçok endüstriyel ve zirai uygulamalardan dolayı cıva ve cıvalı bileşikler özellikle besin zincirinde biyobirikim hususunda önemli bir duruma gelmiştir (Leopold ve ark., 2009; Renzoni ve ark., 1998; Vil'pan ve ark., 2005). Toksik Maddeler ve Hastalık Kayıt Ajansına göre, cıva yeryüzündeki toksik ağır metaller arasından ikinci; tüm maddeler arasında ise üçüncü sıra yer almaktadır (Angupillai ve ark., 2015).

Son derece toksik olan cıva iyonu, enzim ve proteinlerde bulunan tiyol grupları ile hızlı bir şekilde etkileşime girebilmektedir. Bu nedenle de kolaylıkla insan hücresine nüfuz etmektedir. Bu durumda, minimata hastalığı, sinirsel bozukluklar ve mide delinmesi gibi ciddi rahatsızlıklara neden olmaktadır (Liao ve ark., 2015; Cheng ve Hu, 2012; Chemate ve Sekar, 2015).

Cıva metalinin tayini için; atomik absorpsiyon spektroskopisi (Liu ve ark. 2005), elektrokimyasal yöntemler (Liao ve ark., 2015), ICP-MS (Powell ve ark., 1992; Chen ve ark., 2013) gibi farklı yöntemler literatürde çokça yer almaktadır. Son yıllarda ise, cıva iyonlarının tayinine yönelik, optik kemosensörlerin geliştirilmesi için büyük çaba sarf edilmektedir. Optik kemosensörlerin, belirtilen diğer yöntemlere göre basit ön deneme süreci, yüksek seçicilik ve hassasiyet, düşük maliyet ve cevap süresinin kısalığı gibi birçok avantaja sahiptir (Angupillai ve ark., 2015; Chemosensors ve ark., 1994). Literatür çalışmaları incelendiğinde, son yıllarda peptit (Thirupathi ve Lee, 2013), tiyoasetal (Yu ve ark., 2016), tirozin (Kim ve ark., 2014), kinolin (Kahraman ve Güney, 2016), dansil (Zhou ve ark. 2015), benzotiyazol (Maity ve Bharadwaj 2015) ve rodamin (Maity ve Bharadwaj, 2015) gibi birçok bileşik kullanılarak Hg^{2+} iyonunun tayinine yönelik kolorimetrik kemosensör tasarımı konusunda çalışmalar yapıldığı görülmektedir.

Bu çalışmada 4-(1-metil-1-ksilil-3-siklobütanil)-2-(2-hidroksi-1-naftalidenimino) tiyazol bileşiği, ağır metal iyonlarının tespitinde kullanılmak üzere sensör olarak tasarlanmıştır. Söz konusu kompleksin hangi ağır metal iyonuna karşı duyarlı ve seçici olduğu, farklı

metal iyonları kullanılarak araştırılmış ve yapılan spektroskopik analizler sonucunda Hg^{2+} iyonuna karşı duyarlı olduğu saptanmıştır. Ayrıca ligand, Hg^{2+} iyonu ile reaksiyona girdiğinde çözelti renginin sarı renkten turuncu renge döndüğü gözlenmiş ve geliştirilen sensörün kolorimetrik sensör olduğu tespit edilmiştir.



2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Ağır Metaller

Yoğunluğu 5 g/cm^3 'ten fazla olan metallere “ağır metal” denir. Cr, Cd, Co, Ni, Cu, Zn, Hg ve Fe dâhil olmak üzere 60'tan fazla metal, bu grubun içerisinde yer almaktadır. Yapıları gereği bu elementler dünyada genellikle oksitleri, karbonatları, sülfürleri ve silikatları şeklinde bulunurlar (Cabrera ve ark., 1999).

Bütün canlılar normal aktivitelerini sürdürebilmek için ortamda bulunan ağır metallere ihtiyaç duymaktadır. Bitki metabolizması için Cu, Fe, Mn, Cd gerekli olan ağır metallerdir. Hayvanlar için Cu, Co, Fe, Mn, Mo, Zn, Se ve iyot (I) gerekli olan ağır metallerdir. Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Mo ve Zn aynı zamanda toksik maddeler grubundadır (Mellanby, 1981; Özbek, 2010).

2.1.1. Ağır metallerin birikimine neden olan etmenler

Endüstriyel atıklar ve asit yağmurlarının, ortamda bulunan ağır metal bileşiklerini çözmesiyle ortaya çıkan toksik ve zararlı ağır metaller nehir, göl ve yer altı sularına geçerler. Sulara aktarılan ağır metaller büyük oranda seyrelirler ve karbonat, sülfat formlarında katı bileşik oluşturarak su tabanına çöker ve bu bölgede zenginleşirler. Suların metal konsantrasyonu sediment tabakasının absorpsiyon kapasitesi sınırlı olduğundan dolayı da sürekli olarak yükselir (Kahvecioğlu ve ark., 2003). Ağır metallerin ekolojik sistemde yayılımları dikkate alındığında; doğal çevrimlerden daha fazla insanların sebep olduğu etkiler, çevreye yayılımı artırdığı tespit edilmiştir. Sürekli ve kullanıma bağlı kirlenmelerden ayrıca kazalar sonucu da ağır metallerin çevreye yayılımı önemli miktarlara ulaşabilmektedir (Rether, 2002).

Ağır metallerin çevreye yayılımında en önemli etken olan endüstriyel faaliyetler çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi, çöp ve atık çamur yakma tesisleridir. Çizelge 2.1'de çeşitli endüstrilerin sebep olduğu metal atıkları sınıflandırılmıştır (Kahvecioğlu ve ark., 2003).

Çizelge 2.1. Temel endüstrilerdeki atık metal türleri (Kahvecioğlu ve ark., 2003)

Endüstri	Çinko	Kalay	Nikel	Kurşun	Cıva	Bakır
Kağıt Endüstrisi	-	-	+	+	+	+
Petrokimya	+	+	-	+	+	-
Klor-Alkali Üretimi	+	+	-	+	+	-
Gübre Endüstrisi	+	-	+	+	+	+
Demir Çelik Sanayi	+	+	+	+	+	+
Enerji Üretimi	+	+	+	+	+	+

Doğanın dengesini olumsuz yönde etkileyen kirleticiler aşağıdaki gibi sınıflandırabilir;

- İnorganik maddeler,
- Endüstriyel atıklar,
- Petrol türevleri,
- Yapay tarımsal gübreler,
- Deterjanlar,
- Radyoaktivite,
- Pestisitler,
- İnorganik tuzlar,
- Atık ısı (Bradl, 2005)

Ağır metaller bu gruptandırılmaya göre, endüstriyel atıklar ve bazı pestisitler içerisinde bulunmaktadır (Şanlı, 1984).

2.2.Cıva

Cıva, yüzyıllar önce insanoğlu tarafından keşfedilmiş ve günlük yaşantının farklı alanlarında etkin olarak kullanılmaya devam etmektedir. İlk olarak, M.Ö 1500 yıllarında Mısırlılar tarafından kullanıldığı düşünülmektedir. Çünkü bu tarihlere ait mısır mezarlarında cıvaya rastlanmıştır. Oda sıcaklığında sıvı halde bulunan tek metal olarak bilinen cıva, eski zamanlarda ona verilen Latince ‘sıvı gümüş’ manasına gelen ‘*hydrargyrum*’ kelimesinden almıştır. Cıva, İngilizcede ise Merkür gezeni anlamına gelen “*Mercury*” den türemiştir (Suzuki ve ark., 1991; Hammond, 1996).

Cıvanın (Hg) atom numarası 80, atom ağırlığı 200.6 g/mol, erime noktası -38.8°C ve özgül ağırlığı 13.55 g/cm^3 'dür. Cıva, gümüş-beyaz renkte bir metaldir ve oda sıcaklığında sıvıdır. Ayrıca iyi bir elektrik iletkenidir. Oksitlenme durumuna bağlı olarak cıvanın özellikleri ve kimyasal davranışları değişmektedir. Yedi kararlı izotopu bulunmaktadır: 195 Hg (0.15%), 198 Hg (10.0%), 199 Hg (17.0%), 200 Hg (23.3%), 201 Hg (13.2%), 202 Hg (29.6%) ve 204 Hg (6.7%) (Bradl H, 2005). Atmosferde çoğu zaman elementler Hg buharı şeklinde bulunur. Toprakta veya suda bulunan cıva, organik tuz ya da kompleksleri formundadır. Hg'nin toprak ve sediment içindeki akıbeti Hg'nin uygulanan kimyasal formuna, inorganik reaktivitesine ve organik toprak kolloidlerine, toprak pH'sına, toprak organik maddesi ve redoks potansiyeline bağlı olarak değişmektedir. Bu etmenler arasında Hg absorpsiyon kontrolünde pH en önemlisidir. Özellikle pH tarafından belirlenen toprak parçacıklarının her iki yüzey yükü ve metal türleşmesidir (Bradl H, 2005).

Cıva, ekonomik olarak oldukça pahalı bir elementtir. Ayrıca bilindiği üzere sağlık açısından son derece zehirlidir. Termometre ve barometre gibi bilimsel araçlarda kullanılan cıva, zehirli bir madde oluşuna bağlı olarak göz önünde bulundurulmuş sağlık ve güvenlik konuları sebebiyle, tıbbi ve bilimsel ortamlardaki yerini alkol kullanan, sayısal ya da ısıya duyarlı direnç temelli araçlara sıklıkla bırakılmaktadır. Cıva uçucu bir element olduğundan dolayı oda sıcaklığında sürekli olarak buharlaşır. Buharlaştığı ortamda zehirli etkiye sebep olmaktadır. Herhangi bir alana cıva döküldüğü zaman üzerine toz kükürt serpilmesi gerekir (Marangoz, 2009; Hammond, 1996).

Cıva doğada en çok Latince "Cinnabar" adı verilen cıva sülfür-HgS formundadır ve nadir olarak bulunmaktadır. Cıvanın eldesi, çoğunlukla, doğal cıva sülfür mineralinden (Cinnabar) indirgenme ile gerçekleşir. Çok azda olsa kayalarda küçük parçalar biçiminde bulunabilir. Basınç ölçüm cihazlarında yüksek özgül ağırlığına sahip olmasından dolayı kullanılmaktadır. Cıva elementi, havaya kıyasla yaklaşık yedi kat daha yoğun bir fazda iken; suya göre ise yaklaşık 14 kat daha yoğundur. Ayrıca suda çözünmemektedir (Marangoz, 2009; Hammond, 1996).

Saf cıva oda sıcaklığında kararlı yapıdadır. Ancak, safsızlık bulunduran cıva numuneleri havada ince bir oksit zar ile kaplanır. Cıva 300 °C üzerinde bir sıcaklıkta oksijen ile tepkimeye girip birleşerek, cıva oksit (HgO) formuna dönüşür ve eğer ısıtmaya devam edilirse 400 °C'den sonra tekrar ayrışma gerçekleşir. Cıva, ortamda bulunan halojen ve kükürt ile bileşik oluşturur. Seyreltik nitrik asitte az miktarda çözünme gerçekleşirken; seyreltik hidroklorik asit ve sülfürik asitte çözünme gerçekleşmez (Li ve ark., 2015).

Cıva, (+1) ve (+2) değerlikte olan Hg^+ ve Hg^{2+} formunda bileşikler oluşturur. En çok bilinen cıva bileşikleri, Hg_2Cl_2 , $HgCl_2$, $HgSO_4$, HgO , HgS , $Hg(CN)_2$, $Hg(SCN)_2$ 'dir. Bu bileşikler arasından doğada cevher halinde bulunan cıva sülfür-HgS ısıtıldığında cıva oksit HgO formuna dönmektedir. HgO, termal bozunuma uğradığında elementel cıva formuna dönüşür. Cıvanın bilinen en toksik bileşikleri monometil cıva- $(CH_3)Hg$ ve dimetil cıva- $(CH_3)_2Hg$ 'dir. CH_3Hg , su içerisinde çözünürken; $(CH_3)_2Hg$, suda çözünmemektedir ancak oldukça uçucudur. Ayrıca doğada bulunan bazı mikroorganizmalar, cıvayı daha zehirli bir formu olan metil cıva katyonuna dönüştürebilir. Metil cıva içeren birinci derece cıvaya maruz kalınan besin maddesi balıktır. Metil cıva katyonu, mikroorganizmalarla birlikte, besin zincirinin daha üstünde yer alan organizmalarda birikir. Cıva, insanlarda gelişmekte olan sinir sistemlerini tahrip eder. Çevrede dağılmış bulunan cıva nedeniyle çoğu insan, dokularında eser miktarda cıva taşır. Cıvaya maruz kalan insanın, zarara uğrayıp uğramaması birçok faktöre bağlı olmakla birlikte genelde zehirleyicidir (Şanlı, 1984; Çiftçi, 2010).

Dünyada cıva üretimi sürekli olarak düşüş göstermektedir. Cıva ve cıva bileşikleri, insanlar için çok zehirli olmasına rağmen bitkiler için koruyucu özelliğindedir. Doğal olarak yeryüzünde bulunan cıvanın kaynakları kömür ve bakır cevheri ile birlikte toprak ve kayalardır (Bradl, H., 2005; Cabrera ve ark., 1999).

Büyük yakma kuruluşlarında kömür madeninin yanması ve bakır cevherinin işlenmesi neticesinde uçucu hale geçen cıva ve cıva bileşikleri baca vasıtasıyla atmosfere salınır. Yeterli arıtmanın sağlanmadığı yüksek yakma tesisleri ve bakır cevheri işleme tesisleri civarında cıva ihtiva eden uçucu kül toprakta veya yüzeysel sularda birikmesi sonucu cıva yüksek derişimlere çıkabilir. Yeterli baca gazı arıtması sağlamayan büyük yakma, demir

çelik sanayi, diğ er maden sanayi ve çöp yakma tesislerinden ortaya çıkan gazda bulunan cıva bileşikleri uzun mesafelere kadar taşınmaktadır. Amerika'da yapılan bir araştırma sonucunda cıva ve cıva bileşiklerinin önemli kaynaklarından birisi olarak tıbbi atık ve evsel katı atık yakma tesisleri olduğunu ortaya çıkmıştır (Çiftçi, 2010; Önder, 2012; Marangoz, 2009).

Laboratuvarlar ve hastaneler başta olmak üzere çeşitli sanayi dallarında kullanım alanlarında cıva yer almaktadır. Yerleşim yerlerinde kullanılan piller, termometreler ve termostatlı vanalar cıvanın evsel katı kaynaklarını oluşturmaktadır. Çöp depolama alanlarında bulunan cıva zaman geçtikçe katı fazdan gaz faza geçer ve atmosfer ve sızıntı suyollarıyla birlikte temiz su kaynaklarının kirlenmesine sebep olabilir. Bu tür atıkları ihtiva eden evsel atıkların arıtma süreci sonucunda oluşan arıtma çamurunda cıva bulunabilmektedir. Tıbbi atıklardaki cıva kaynaklarını; kullanılan termometre ve barometreler ile kullanılan cıvalı bileşikler, floresan lambalar oluşturmaktadır. Ayrıca, diş hekimliğinde de sıkça cıva ve cıva içeren bileşikler dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır ve bu da kirliliklere neden olmaktadır. Sık olarak kullanılan diş dolgu malzemesi atıkları da cıva ve cıvalı bileşikler içerebilir (Çiftçi, 2010; Bradl, 2005; Halka ve Nordstrom, 2010; Hammond, 1996).

2.2.1. Cıva (Hg)'nin insan sağlığına etkileri

Gıda malzemelerinde normal koşullarda cıva ve cıvalı bileşikler bulunmamaktadır. Ancak, insanlar tarafından tüketilen balık gibi gıdalar aracılığı ile besin zinciri içerisinde yer alırlar.

Cıvanın, insan metabolizmasına birçok olumsuz etkisi bulunmaktadır. Başlıca olumsuz etkilerini sıralarsak (Kahvecioğlu ve ark., 2003; Mellanby,1981; Suzuki ve ark., 1991):

- Sinir sistemi bozukluklarına neden olur.
- Alerjik reaksiyonlara, deri isiliklerine, yorgunluğa ve baş ağrısına neden olur.
- Beyin fonksiyonlarına zarar verir.
- DNA ve kromozomlara zarar verir,

- Üreme sistemini olumsuz yönde etkileyerek, spermilere zarar verir, sakat doğumlar ve düşük doğum olma olasılığını artırır.

Cıva; beyin fonksiyonlarının zarar görmesine, öğrenme bozukluğuna, kişilik değişikliklerine, titremeye, görünüm bozukluklarına, sağırlığa, kas koordinasyon kaybına ve hafıza kaybına sebebiyet vermektedir. Kromozomların zarar görmesi ise mongolizme neden olmaktadır. Cıvadan kaynaklanan zehirlenme kaynakları incelendiğinde, gıdalara bağlı cıva zehirlenmesi çok az miktardadır ancak, çevre kirliliğine bağlı zehirlenmeler neredeyse cıva kaynaklı zehirlenmelerin tamamını oluşturmaktadır. Günümüze kadar cıva ile teması etmiş gıda maddelerinin tüketilmesi neticesinde birçok zehirlenme olayı kayıtlarda bulunmaktadır (Marangoz, 2009; Suzuki ve ark., 1991).

2.2.2. Cıvanın eko toksikolojik etkileri

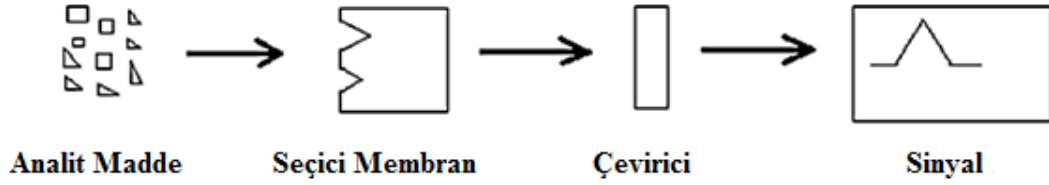
Cıva ve bileşikleri bitki kökleri tarafından absorbe edilir ve bu yolla diğer bitkilere ve bitki parçacıklarına geçişi gerçekleşir. Hg'nin topraktaki biyoyararlanımı oldukça düşük seviyededir ve Hg bitki köklerinde zamanla birikme yapmaktadır. Ayrıca, bitki hastalıklarının önlenmesi amacıyla kullanılan HgO, HgCl ve HgCl₂ gibi cıva bileşikleri cıvanın gıda zincirinde yer edinmesine neden olmaktadır (Bradl, H., 2005; Bradl, 2005).

Büyümede gecikme ve erken yaşlanma cıva ve bileşiklerinin bitkiler üzerindeki toksik etkileri arasında sayılabilir. Ayrıca Hg'nin bitki yapraklarında fotosentetik aktiviteyi azalttığı ve bitkisel protein sentezini inhibe ettiği gözlenmiştir. Kuşlar ve memelilerde akut cıva zehirlenmelerine ait belirtiler, bacak ve kanatlarda güçsüzlük, kasları kontrol etmede güçlük çekmektir (Bradl, 2005; Önder, 2012).

2.3. Sensörler

İngilizce kökenli sensör kelimesi Türkçe'de algılayıcı anlamına gelmektedir ve bu şekilde dilimizde kullanılmaktadır. Algılama işlemi yapan aletlere sensör (algılayıcı) denir (Hulanicki ve ark., 1991). ISA'ya (Instrument Society of America) göre sensör tanımı, algılanan fiziksel özellik, nicelik ve koşulları kullanılabilir elektriksel bir forma döndüren araçların genel adıdır. IUPAC'a göre sensör tanımı ise; maddelerin kimyasal ve fiziksel

özelliklerinden faydalanarak örnekteki bileşenlerin derişimlerini elektriksel veriye çeviren ve elde edilen veriyi yeniden kullanmaya olanak sağlayan cihazlardır (Hulanicki ve ark., 1991). Sensörlerin çalışma mekanizması Şekil 2.1’de gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Genel anlamda sensörlerin çalışma mekanizması (Parlatıcı, 2014)

Sensörler, ortam ile kullanılan elektriksel/elektronik cihazlar arasında bağlantı sağlayan cihazlardır ve kontrol, koruma ve görüntüleme gibi farklı ve geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Sensörlerin kullanıldığı alanları Çizelge 2.2’de gösterilmiştir. Şekil 2.2’de ise bazı sensör çeşitleri gösterilmektedir (Huang ve Zhou, 2011).



Şekil 2.2. Bazı sensör çeşitleri (a) Manyetik sensör (b) Basınç sensörü (c) Optik sensör (d) Ses sensörü (Parlatıcı, 2014)

Çizelge 2.2. Sensörlerin kullanıldığı alanlar

Sektör	Algılanan Bileşen
Otomotiv	O ₂ , H ₂ , CO, NO ₂
Gıda	Bakteri, biyolojik madde, kimyasallar
Tarım	NH ₃ , aminler, nem, CO ₂ ,pestisitler, herbisitler
Tıp	O ₂ , glukoz, üre, CO ₂ , pH, biyomoleküller, H ₂ , ketonlar, anestezi gazları
Su ve arıtımı	pH, Cl ₂ , CO ₂ , O ₂ , O ₃ , H ₂ S
Çevre	SO ₂ , CO ₂ , NO ₂ ,NH ₃ , H ₂ S, pH, ağır metal iyonları
Endüstriyel güvenlik	İç hava kalitesi, toksik gazlar, yanıcı gazlar, O ₂
Gaz ve elektrik üretimi	O ₂ , CO, NO ₂ , SO ₂ , CO ₂
Çelik	O ₂ , H ₂ , CO, genel kirleticiler
Havacılık	H ₂ , O ₂ , CO ₂ , nemlilik

Genel anlamda sensörlerde; duyarlılık, seçicilik, dayanıklılık, güç, ucuzluk gibi özellikler aranır. Son yıllarda bu konuda yapılan çalışmalar daha duyarlı, daha seçici, daha küçük ve daha ucuz sensörler üzerinde yoğunlaşmaktadır. Genel olarak sensörlerde aranan özellikler aşağıda sıralanmıştır (Parlatıcı, 2014).

2.3.1.Sensörlerin sınıflandırılması

Yaygın kullanım alanına sahip sensörler çalışma prensiplerine ve dönüştürücü yapılarına göre fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki ana gruba ayrılırlar. Sensörlerin ana gruplar ve alt gruplar olarak sınıflandırılması Çizelge 2.3’de gösterilmektedir (Kenan, 2014):

Çizelge 2.3. Sensörlerin sınıflandırılması

Fiziksel Sensörler	Kimyasal Sensörler
<ul style="list-style-type: none">• Termal Sensörler• Basınç Sensörler• Manyetik Sensörler	<ul style="list-style-type: none">• Biyolojik Sensörler• Elektrokimyasal Sensörler• Gaz Sensörler• Optik Sensörler

2.3.1.1. Fiziksel sensörler

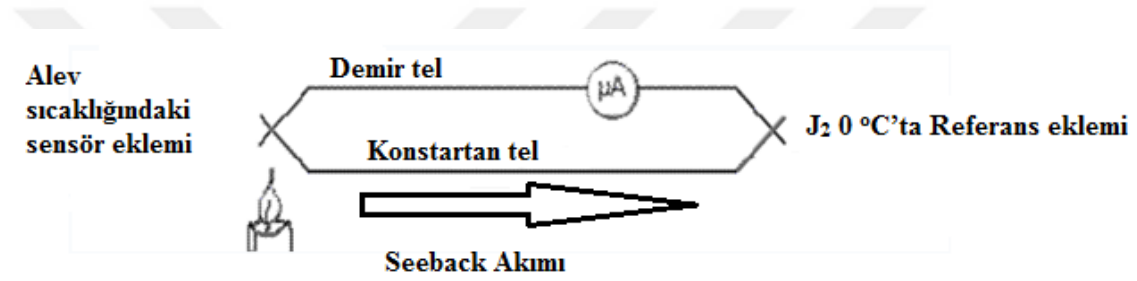
Basınç sensörleri: Gerçekleşen tüm fiziksel kuvvet ve basınç değerindeki değişimi algılayan ve bu değişimi elektriksel sinyale çeviren cihazlara basınç sensörü denir. Çalışma yöntemlerine göre basınç sensörleri, dört grupta irdelenebilir (Kenan, 2014):

- Kapasitif basınç ölçme sensörleri: Adından da anlaşılacağı üzere kondansatör yapıdaki basınç sensörleridir. Kondansatör plakalarının hareketine göre basınç değerini hesaplarlar.
- Strain gage (şekil değişikliği) sensörler: Direnç değişimini algılayarak basınç değerini hesaplayarak elektriksel sinyal üreten sensör çeşididir.
- Load cell (yük hücresi) basınç sensörleri: Çalışma prensipleri strain gage ile aynıdır. Algılama işlemini dört ayrı noktaya yerleştirilmiş yük hücreleri yapmaktadır. Endüstride elektronik terazilerde kullanılmaktadır.
- Piezoelektrik özellikli basınç ölçme sensörler: Piezoelektrik özellikli algılayıcılarda kuartz (quartz), roşel (rochelle) tuzu, baryum, turmalin gibi kristal yapılı maddeler kullanılır. Bu elemanlar, üzerlerine gelen basınca göre küçük değerli bir elektrik gerilimi ve akımı üretir. Bu elektrik akımının değeri basıncın değeri ile doğru orantılıdır. Piezoelektrik özellikli elemanlar hızlı tepki verdiklerinden ani basınç değişikliklerini ölçmede yaygın olarak kullanılır (Kenan, 2014; Huang ve Zhou, 2011).

Termal sensörler: Ortamdaki ısı değişimini algılayan termal sensörlerin çalışma prensipleri, sıcaklığa karşı duyarlı olan malzemelerin elektriksel dirençlerinin değişmesi esasına dayanır. Sıcaklık ile direnci değişen elektronik malzemelere termistör adı verilir ve genellikle yarı iletken malzemelerden üretilir (Huang ve Zhou, 2011; Kenan, 2014).

Fiziksel, elektronik, kimyasal, mekanik ve biyolojik birçok sistem sıcaklık değişiminden etkilendiği için sistemlerde sıcaklığın ölçülmesi ve sabit bir değerde tutulması büyük önem taşımaktadır. Termal sensörler aşağıdaki gibi üç ana grupta incelenebilirler (Budzier ve Gerlach, 2011):

- Dirençsel sıcaklık sensörleri (RTD- Direnç sıcaklık detektörü): Bir metalin gösterdiği direncin sıcaklık arttıkça artması, dirençsel sıcaklık sensörü RTD'lerin temelini oluşturmaktadır. Metal iletkenlerden yapılmış olan kısımların dirençleri sıcaklık ile doğru orantılıdır. Alaşım ve yarı iletkenlerde ise bu durum değişkenlik gösterebilmektedir. Pek çok yarıiletkenin direnci sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Kısaca, RTD'lerin direnç değerleri ne kadar yüksekse sensörün hata payı da o kadar düşük olacaktır. Demir, platin, nikel gibi maddeler RTD imalatında tercih edilen maddelerdir.
- Isıl çiftler (thermocouple): Thomas Seebeck tarafından 1821 yılında icat edilmiş iki farklı metalin ya da metal alaşımının her iki ucunun kaynakla birleştirilmesi sonucu oluşan sensörlerdir. Şekil 2.3'de bir ısıl çifti görseli bulunmaktadır.



Şekil 2.3. Bir ısıl çift mekanizması

Şekil 2.3' te de görülen J_1 noktasına sıcak nokta, J_2 noktasına ise referans noktası (soğuk nokta) denir. Sıcaklık farkı, bir elektromotor kuvvet meydana getirir ve referans nokta uçlarında bir gerilime neden olur. Isıl çiftlerin çalışma prensibi bu şekildedir.

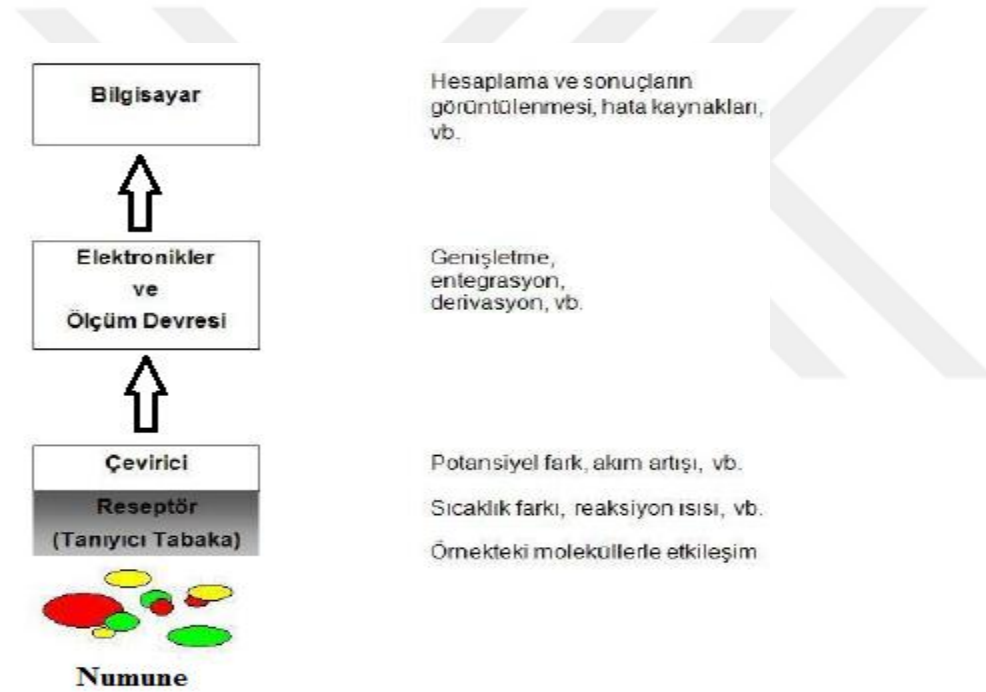
- Termistörler (NTC-Negatif Sıcaklık Katsayısı): Termistörler, dirençleri sıcaklık arttıkça azalan yarı iletken maddelerden yapılırlar. Termistörler, dirençsel sıcaklık sensörlerinden (RTD) daha yüksek dirence sahip olduğundan dolayı daha hassas ve hızlı ölçüm yapabilmektedirler. Sonuç olarak termistörler, RTD'lerden çok daha küçük sıcaklık değişimlerini hassas ve hızlı bir şekilde ölçmek için kullanılabilirler. Ancak sık kalibrasyon gerektirmeleri termistörlerin en büyük dezavantajıdır.

Manyetik sensörler: Manyetik sensörler, tel bir bobin içinde akım geçirilmesi neticesinde ortaya çıkan manyetik alanla bobinde oluşan hareket ve bobin çevresine yaklaştırılan metal malzemelerin bobinin indüktansı değiştirmesi prensibinden yararlanılarak geliştirilmiştir.

Kullanım alanları daha çok güvenliğin gerekli olduğu yerlerde metal malzemelerin aranmasında ve maden arama dedektöründe sıklıkla kullanılır. Bunların yanı sıra endüstride kumanda merkezlerinde, yer değişimlerinin hassas olduğu alanların ölçümünde kullanılırlar (Topkaya, 2015; Kenan, 2014; Hulanicki ve ark., 1991).

2.3.1.2. Kimyasal sensörler

Kimyasal sensör, kimyasal bilgiyi toplam analiz kompozisyonundan belirli bir örnek bileşeninin derişim analizine kadar analitik olarak yararlı bir sinyale çeviren cihazdır (Filik ve ark., 2011). Şekil 2.4’de kimyasal bir sensörün çalışma prensibi ve kısımları yer almaktadır.



Şekil 2.4. Kimyasal bir sensörün şematik gösterimi (Günaydın ve Mutlu, 2009)

Kimyasal sensör yapısındaki en önemli kısım algılayıcıdır ve bu kısım tanıyıcı tabaka olarak da isimlendirilir. Tanıyıcı tabaka genelde maddenin yapısında mevcut olan ve tanımak istediği kimyasala özel enerji yollu etkileşimleri ile tanımayı gerçekleştirir. Çevirinin görevi ise tanıyıcı tabakada meydana gelen sinyali ölçülebilir bir enerjiye çevirmektir. Son olarak, analitik sistem, ön güçlendirici, empedans dönüştürücü, multi-plexer, analog-dijital dönüştürücü vb. gibi elektronik birimler ile desteklenmekte, çeviricinin hemen arkasına yerleştirilmektedirler. Bu birimde dikkat edilmesi gereken, sisteme dışarıdan girişimde

bulunabilmesi olası manyetik, elektrik alanlarından sakınmaktır (Günaydın ve Mutlu, 2009).

Kimyasal sensörlerde en iyi ölçümü alabilmek için bazı parametrelerin uygun olması gerekmektedir. İdeal bir kimyasal sensörün karakteristik davranışları aşağıda verilmiştir (Günaydın ve Mutlu, 2009; Filik ve ark., 2011).

- **Duyarlılık:** Cihazın analitteki değişime (derişim bakımından) aynı oranda cevaplayabilmesi anlamına gelmektedir. Duyarlılık ne kadar yüksekse analitteki değişim miktarı o kadar net bir şekilde ölçülür.
- **Seçicilik:** Sensörün sadece ölçülecek malzemeye karşı özgünlüğünü ifade eder ve sensör ortamdaki reaktiflere ilgi göstermez.
- **Ölçüm aralığı:** Sensörün elektronik veriye dönüştürebileceği analit derişim aralığını ifade etmektedir. Analit belli bir derişim değerinden az veya çoksa sensör iyi bir duyarlılıkta ölçüm yapamayabilir.
- **Ölçüm süresi:** Analit derişimindeki değişime karşı sensörün ölçeceği değerin %63'lük kısmını ölçmek için gösterdiği ölçüm süresidir. Kısaca sensörün ölçme hızını ifade eder.
- **Tutarlılık:** Cihazın aynı analiti ölçüm sonuçlarının birbiriyle uyumlu olması demektir.
- **Tespit sınırı:** Sensörün ölçebileceği en düşük analit derişimdir.
- **Ömrü:** Sensörün ölçümlerinde hata değerlerinde bir artış olmadan, stabil bir şekilde ölçüm yapabileceği süredir.
- **Kararlılık:** Belirli bir süre içinde cihazın duyarlılığındaki veya baz çizgisinde değişimleri dikkate alan bir kalite ölçüm değeridir (Parlatıcı, 2014).

Biyolojik sensörler

IUPAC'a göre biyolojik sensörler; "Biyolojik sistemlerde meydana gelen bir olayı elektriksel, termal veya optik sinyaller aracılığıyla algılayan cihazlardır". Bu tanımdan da anlaşılacağı üzere biyosensörler, bir biyolojik kısımdan ve biyolojik kısımda meydana gelen olaya uygun elektriksel sinyale dönüştüren fiziksel kısımdan (transducer) meydana gelmektedir. Şekil 2.5'de biyosensörlerin genel bir gösterimi yer almaktadır (Kılıç, 2011).



Şekil 2.5. Biyolojik sensörün şematik gösterimi (Kılıç, 2011)

Elektrokimyasal sensörler

Elektrokimyasal sensörler, ortamda mevcut maddeler ile reaksiyona girerler ve maddenin derişimi ile doğru orantılı bir şekilde elektrik sinyali üretirler. Elektrokimyasal sensörler, amperometrik, potansiyometrik, kondüktometrik, voltametrik olarak sınıflandırılır.

- Amperometrik ölçümün çalışma prensibi, sabit gerilim altındaki elektrokimyasal hücreden geçen akımın yoğunluğunun ölçülmesine dayanmaktadır. Amperometrik ölçümde, ortamda referans ve ölçüm elektrotu olmak üzere iki tip elektrot kullanılmaktadır. Redoks tepkimeleri ölçüm elektrotunda gerçekleşmektedir. (Bakker ve Qin, 2006).
- Potansiyometrik sensörler genellikle akımın yok denecek kadar az geçtiği ya da geçmediği sistemlerde kullanılır. Çalışma prensipleri, referans elektrot ve çalışma elektrotu arasındaki derişim farkına bağlı olarak artan/azalan gerilimin ölçümüne dayanmaktadır.
- Kondüktometrik sensörlerin çalışma prensibi, elektrolit çözeltilerin elektrik akımını iletmelerinden yararlanılarak oluşturulan, referans ve çalışma elektrotu arasındaki çözeltilerin yük taşıma potansiyeline dayandırılarak geliştirilmişlerdir.
- Voltametrik sensörler ise daha çok sanayide ve araştırma geliştirme (Ar-Ge) çalışmalarında önemli malzemeleri belirlemek için geliştirilmişlerdir (Bakker ve Qin, 2006).

Gaz sensörleri

Gaz sensörlerinde yarı iletken temelli sensörler ve katalitik yanma temelli sensörler olmak üzere iki ana yöntemin kullanılmaktadır. Son yıllarda gaz sensörleri havadaki toksik gazların tayininde yaygın olarak yararlanılmaya başlanmıştır. İlâveten, çevre kirliliği ve araç emisyon ölçümlerinde, gaz kaçaıklarının tespitinde, toplu yaşam merkezlerinde iş güvenliği ve çalışan personelin korunmasında, savaşlarda zararlı kimyasal gazlardan korunmak gibi daha birçok alanda kullanılmaktadır (Kenan, 2014; Zhang ve Hoshino, 2013).

Optik sensörler

Ortama verilen ışık yardımıyla gerçekleşen algılama olayının elektrik sinyaline dönüşmesi esasına dayanan opto-elektronik kelimelerinin birleşmesiyle ifade edilen sensörler olup başlıca floresans, infrared, hiperspektral, lazer sensörler olarak sınıflandırılırlar.

Optik esaslı sensörlerde ölçüm sistemi, maddenin konsantrasyonuna bağlı olarak absorbans veya lüminesans şiddetinde değişim gösterir veya CO₂, O₂ veya pH değişimi gibi fizikokimyasal özelliklerden faydalanılır (Kenan 2014; Huang ve Zhou 2011).

Çizelge 2.4. Optik sensörlerin kullanıldığı alanlar

Tıbbi Teşhis	Çevresel İzleme		
Bileşen	Referans	Bileşen	Referans
Kanser işaretleyicileri	Prostat kanseri markeri olan prostata özel bir antijen	Pestisitler	Sulardaki bitki öldürücüler Organofosfat pestisit klorpirifos ve karbaril
İlaçlar ve ilaç kaynaklı antikolar	Morfin-3-glusuronid, İnsülin	Aromatik hidrokarbonlar	2-hidroksibifenil Benzo [a] pirin
Hormonlar	Gebeliğin belirteci olan insan koryonik gonadotropin hormonu (hCG)	Ağır metaller	Cu(II), Pb(II), Hg(II), Cr(III), Ni (II)
Alerjik işaretleyiciler	İmünoglobülin E (IgE)	Fenoller	Bisfenol A, 2,4-diklorofenol
Kalp krizi işaretleyicileri	Kalp kası travması belirteci olan troponin	Poliklorinli bifeniller	3,3',4,4',5-pentachlorobiphenyl
Diğer moleküler biyobelirteçler	Romatoid artrit ve osteoartrit hastalarının sinovyal sıvılarında yer alan 6-fosfat izomeraz glikoz (GPI)	Dioksinler	2,3,7,8-TCDD
		Boyarmadeler	Basic red 9

Çizelge 2.4’de görüldüğü üzere; optik sensörlerin birçok kullanım alanı olmasının yanı sıra son zamanlarda sulu çözeltilerde bulunan ağır metal iyonlarının tespitinde kullanımı çalışmaları oldukça ilgi görmektedir. Ağır metal iyonlarının tayini amacıyla kullanılan optik kimyasal sensörler aşağıdaki alt başlıklar altında toplanmaktadır (Filik ve ark., 2011).

1. İçsel Optik Özellikleri Temel Alan Sensörler
2. Kromofor (Renk) Oluşumunu Temel Alan Sensörler
3. Floresansı Temel Alan Sensörler
4. İyonoforları Temel Alan Sensörler
5. Enzim İnhibisyonu Esasına Dayanan Sensörler
6. Dinamik Seriler ve Tersinirlik

İçsel optik özellikleri temel alan sensörler: Ağır metal iyonlarının içsel optik özelliklerine dayanan bu sensörlerde kantitatif tayin, örnek çözeltilisinin lüminesans veya absorbansının ölçümü ile sağlanır. Bu tür ölçüm yönteminde uygun analitler, transisyon metal iyonları; Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , lantanid iyonları europiyum, terbiyum, uranyum ve plutonyum radyonüklidleridir.

Ölçümler, yerinde veya uzaktan bir örnek hücresinde yapılabilir. Bu gibi sensörler, bulanıklık ve kırınımdaki (kırınım indeks) değişikliklerde aynı etkiye sahip olacak, örnek ve analit gibi aynı dalga boyunda absorbans yapan negatif etki yapıcı türlerin varlığından dolayı spesifiklikten yoksundur. Absorbansa dayalı analizler, düşük olan molar absorptivitelelerinden dolayı yalnızca göreceli olarak daha yüksek derişimli ağır metal iyonlarına uygulanabilir (Kuswandi, 2000).

Kromofor (Renk) oluşumunu temel alan sensörler: Çoğunlukla ağır metal iyon sensörleri, iyonlar ile bağlanma reaksiyonu gerçekleştiren indikatör boyaların kullanımına dayanır. Bu reaksiyon, şelatlayıcılar gibi floresans veya absorbandsdaki 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 (Zhang ve Hoshino, 2013; Kuswandi, 2000).

Floresansı temel alan sensörler: Kromojenik indikatörlerin tersine floresans indikatörler, yalnızca bir türün floresans olduğu evet veya hayır tipi (kompleks oluşturan veya oluşturmayan) indikatörlerdir. Floresans indikatörler çoğunlukla (minyatür sensörlerde önemli olan) hassasiyetin gelişmesini sağlar. İndikatörler, analit kompleksi gibi aynı emisyon ve absorbanza sahip negatif etki edici tür olmadığında seçicilik de sağlar. Florimetri (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 ile 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 floroforlar, 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 (Zhang ve Hoshino, 2013; Kuswandi, 2000).

İyonoforları temel alan sensörler: Bilinen reaktiflerin yüksek kararlılık sabitlerinin neden olduğu kullanım sınırlarına bağlı olarak, optik kimyasal sensörlerde iyonlaşma özelliğine sahip olan (iyonofor) indikatörlerin kullanımı hızla artmaktadır. 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 kullanımınıdır. En iyi örnek,

potasyum iyonları için son derece spesifik nötral taşıyıcı Valinomycin'dir (Zhang ve Hoshino, 2013; Kuswandi, 2000; Huang ve Zhou, 2011).

Enzim inhibisyonu esasına dayanan sensörler: 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 tayin limiti ve seçicilik için özellikle önerilir.

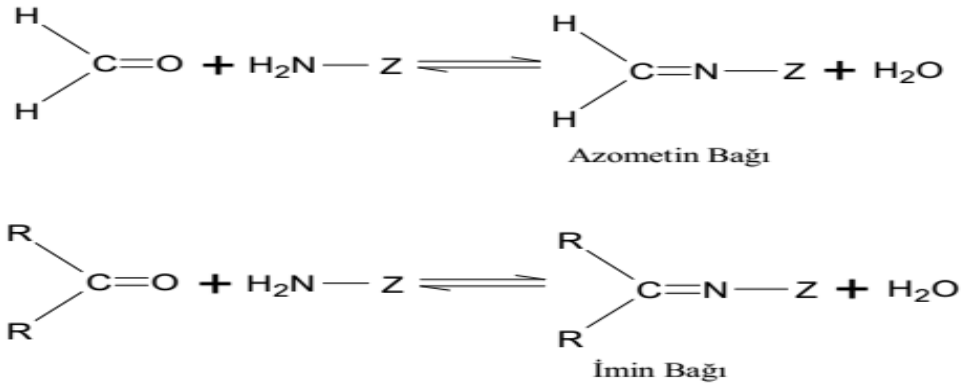
Metaller özellikle inhibitörler veya katalizörler (kofaktörler) olarak hareket eder. Bazı metali-enzimler ağır metal iyonları için iyi bağlanma seçiciliği sağlar ve metal iyonları katalizde kofaktör olarak rol alır. Daha sık kullanılan yöntem, ağır metal iyonlarının enzim aktivitesini inhibe etmesine dayanır. Bu gibi yaklaşımlarda, metal iyonun varlığında ve yokluğunda metal iyonunun derişimine bağlı olarak enzim aktivitesi incelenir. Enzim temelli sensörlerde reaksiyon kinetiği araştırılır. Enzim aktivitesi, enzimatik reaksiyon sırasında üretilen veya tüketilen düşük molekül ağırlıklı türlerin derişiminin izlenmesi ile belirlenebilir (Zhang ve Hoshino, 2013; Kuswandi, 2000).

Dinamik seriler ve tersinirlik: Şelat yapıcıları 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 şelatlayıcı reaksiyon iki nedenden dolayı geri dönüşümsüzdür. Birinci neden, denge sabiti sıklıkla ilgilenilen aralığın dışındadır. İkinci sorun ise, bağın yavaş kopmasıdır. Çoğu şelat yapıcı hızlı bağlanır, fakat yavaş serbest kalır. Bu nedenle geri dönüş reaksiyonu engellenir. Böyle reaktifler seyreltik asit ile muamele edilerek rejenere edilebilir. 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. Tüm bu nedenler bu tip sensörler iki moddan birinde çalışıldığında daha kullanışlıdır (Zhang ve Hoshino, 2013; Kuswandi, 2000).

2.4. Schiff Bazları

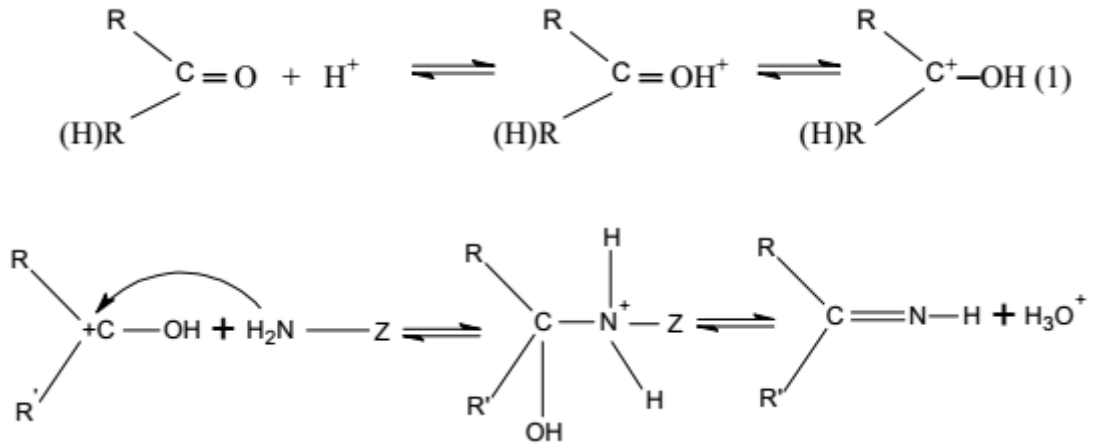
2.4.1. Schiff bazlarının özellikleri

Karbonil bileşikleri amino grupları (aldehit ve ketonlar) ile kondenzasyon reaksiyonu gerçekleştirirler ve karbon ile azot atomları arasında çift bağ verirler. Eğer kondenzasyon tepkimesi ortamda bulunan bir keton ile reaksiyona girerse “ketimin”, aldehit ile reaksiyona girerse “adlimin” olarak adlandırılır. Genel oluşumları itibari ile Schiff bazları Şekil 2.6’daki gibi reaksiyonlar vermektedir (Çiftçi, 2010).



Şekil 2.6. Schiff bazının oluşum mekanizması (Çiftçi, 2010)

Schiff bazlarının kararlılığı ile R’ler ve Z’nin elektron çekiciliği ve rezonans özelliği arasında doğru orantı vardır. Kondenzasyon reaksiyonlarının mekanizması katılma-ayırılma şeklinde yürümesinden dolayı Schiff bazlarının meydana gelmesindeki etkisi önemli ölçüdedir (Akul, 2012). Ayrılma-katılma reaksiyonu veren Schiff bazları Şekil 2.6’da gösterilmektedir.



Şekil 2.7. Schiff bazlarının ayrılma-katılma reaksiyonu (Çiftçi, 2010)

Şekil 2.7’de görüldüğü gibi, ayrılma-katılma tepkimesi esnasında ortamdaki bir mol su çıkmaktadır.

Schiff bazları oluşum reaksiyonları denge reaksiyonu olduğundan dolayı ortamda su bulunması istenmez. Eğer ortamda su bulunur ise reaksiyon dengesi sola kayar ki bu da istenmeyen bir durumdur. Bu sebeple, Schiff bazları sentezlenirken susuz ortam tercih edilir.

Schiff bazları, yapılarında ihtiva ettiği C=N bağlarından dolayı ligand gibi davranırlar. C=N gurubundaki azot atomunun boş elektronları ortamdaki metaller ile kompleks oluşturabilirler. Ayrıca Schiff bazları koordinasyon bileşiklerinde önemli bir yere sahiptir ve koordinasyon kimyasının geleceği açısından büyük rol oynamaktadır. Kompleks oluşturan Schiff bazlarının çoğu reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılır. Ayrıca fotokromik ve termokromik etki de gösterirler. Schiff bazlarının oluşturduğu kompleksler metal atomu ihtiva ettiklerinden dolayı manyetik özellikleri de sıklıkla incelenmektedir. İlaveten, Schiff bazlarının oluşturduğu kompleksler son derece kararlı ve dayanıklı bileşiklerdir ve boya, plastik gibi endüstriyel alanlarda sıklıkla kullanılmaktadır (Ribeiro ve ark., 1997; Akul, 2012; Çiftçi, 2010).

Schiff bazlarının özelliklerini aşağıdaki gibi sıralanabilir (Zishen ve ark., 1990; Salem ve ark., 2013; Yıldız ve ark., 2007):

- ✓ 1930'ların başından itibaren Schiff bazları, koordinasyon kimyasında önemli bir yere gelmiştir.
- ✓ Koordinasyon özellikleri nedeniyle indirgenme-yükseltgenme tepkimelerinde etkin rol oynamaktadır.
- ✓ Bilindiği kadarıyla, Schiff bazlarının yapısındaki bulunan hidrojen bağı bilinen en kısa hidrojen bağıdır.
- ✓ Yapısında bulundukları metal atomlarından dolayı manyetik özelliklere sahiptirler.
- ✓ Toksik yapıda değildirler.

2.4.2. Schiff bazlarının metal kompleksleri

Metal iyonlarının veya atomlarının bir ya da birden çok ligand ile reaksiyona girerek oluşturduğu bileşiklere “kompleks bileşikler” denmektedir. Söz konusu bileşikleri inceleyen bilim dalına da “koordinasyon kimyası” denmektedir. Koordinasyon bileşiklerinin kullanım alanlarının oldukça fazla olmasından dolayı, koordinasyon kimyası son yıllarda hızla gelişen bilim dallarından birisi olmuştur. Bu alanda, Schiff-bazlarının reaksiyonu sonucu meydana gelen komplekslerde koordinasyon kimyasında önemli bir yer tutmaktadır (Chohan ve ark., 2001; Wilkinson ve ark., 2016). Bu bileşiği, ilk olarak Alman bilim adamı Schiff tarafından sentezlendiğinden dolayı ismine Schiff-bazları denmektedir. Schiff-bazları, çoğunlukla keton ve aldehytlerin birincil amin grupları ile kondenzasyon reaksiyonuna girerler ve kompleks bileşikler oluştururlar. Bundan dolayı, Schiff-bazları kompleks bileşikler oluşturmada önemli bir yere sahiptir. Schiff bazlarının oluşum reaksiyonları ve komplekslerle reaksiyona girmeleri üzerine birçok araştırma yapılmaktadır (Yousif ve ark., 2013; Abu-Dief ve Mohamed, 2015).

2.5. Spektroskopik Metotlar

Spektroskopi, bir maddenin absorbe ettiği veya yaydığı elektromanyetik ışınlarını inceleyerek madde hakkında bilgi edinilmesine olanak sağlayan bilim dalıdır (Burgess ve Mielenz, 1987). Maddenin sahip olduğu atom, molekül veya iyonlarda, elektromanyetik ışınım nedeniyle “dönme, titreşim ve enerji seviyelerinde değişiklikler meydana gelmektedir. Spektroskopinin temelinde, bir maddenin elektromanyetik ışınım sonucu

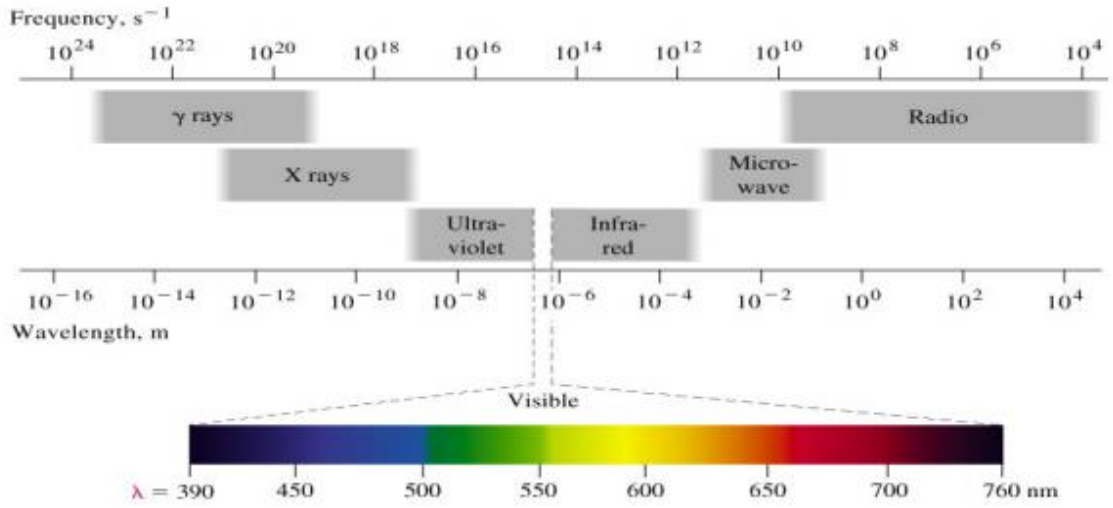
atom, molekül veya iyonlarının bir enerji düzeyinden diğere geçişi sırasında absorpladığı veya yaydığı ışım miktarının ölçülmesi prensibine dayanır (Scoog D.A., Holler F.J., 2007).

2.5.1. Elektromanyetik ışımın (EMI) genel özellikleri

Elektromanyetik ışım (EMI), uzayda hızlı bir şekilde hareket eden bir enerji formudur. EMI'nın farklı biçimlerde görülebilir. Çıplak göz ile algılanabilen görünür ışık ve ısı formunda algıladığımız infrared ışın, X-ışınları ve radyo dalgaları EMI'ya birer örnektir. Elektromanyetik ışımalar, uzayda dalgalar halinde hareket etmektedir. Bu ışımalardan gama ışınları, ultraviyole ışınları, mikrodalgalar varlıkları diğere ışım türlerine göre daha zor anlaşılabilir ışımalardır (Çiltas, 2014; Scoog D.A., Holler F.J., 2007).

Elektromanyetik ışım, dalga ve tanecik olmak üzere iki farklı karaktere sahiptir. Işın enerjisinin emilimi ile ilgili olaylarda dalga modeli başarılı olamamıştır. Bu nedenle de tanecik modeli geliştirilmiştir. Tanecik modelinde ışınlar foton adı verilen parçacıklardan ve ışın demetlerinden meydana gelmektedir. Elektromanyetik ışınların bu şekilde hem tanecik hem de dalga halinde, çift karakterde, görünmesi bu iki modelin birbirini destekler nitelikte olduğunu göstermektedir (Çiltas, 2014; Scoog D.A., Holler F.J., 2007).

Spektroskopi önceleri sadece görünür bölge ışınlarını, farklı dalga boylarına sahip spektrumlara ayırırken; son yıllarda elektromanyetik ışınların atom, molekül veya iyonlar ile etkileşimini de incelemektedir. Elektromanyetik ışımın, madde tarafından absorbe edilmesi inceleniyorsa absorpsiyon spektroskopisi; madde tarafından yayılması inceleniyorsa emisyon (yayma) spektroskopisi olarak isimlendirilir. Bu nedenle, spektroskopik çalışmalarda tüm dalga boylarını verebilecek ve hangi dalga boylarının absorbe edildiğini tayin edecek tek bir cihaz yapılamayacağından, belirli dalga boyları arasında çalışan cihazlar geliştirilmiştir (Çiltas, 2014; Scoog D.A., Holler F.J., 2007).



Şekil 2. 8. Elektromanyetik spektrum bölge göstergesi (Miroğlu, 2013)

Şekil 2.15’de görüldüğü üzere, yaklaşık 100-800 nm dalga boylarındaki ışınlarla çalışan cihazlara “ultraviyole ve görünür bölge”, 0.8-1000 μm dalga boylarındaki ışınlarla çalışan cihazlara “infrared” cihazları adı verilir.

2.5.2. Işının absorpsiyonu

Farklı dalga boylarına sahip bir ışın demeti şeffaf bir ortamdan geçirildiğinde bazı dalga boylarının kaybolduğu görülür. Bu duruma “ışının absorblanması” denir. Absorplanan enerji, maddeye aktarılır ve madde uyarılır. Bu yolla enerji atom, molekül ve iyonlara geçer. Uyarılan bir molekül çok kısa bir süre yaşayabilir. Daha sonra absorbe ettiği enerjiyi geri verip temel haline döner. Madde tarafından absorbe edilen ışın enerjisinin geri verilmesi çoğunlukla ısı formunda gerçekleşir ve madde azda olsa ısınır. Bazı durumlarda ise absorbe edilen ışın enerjisi daha uzun dalga boylu ışınlar olarak yayılır. Bu durum genel anlamda “lüminesans” olarak adlandırılır. Bu olayın çok kısa süreli olanına “floresans”, daha uzun süreli olanına “fosforesans” adı verilir. Maddenin ilk haliyle uyarılmış halleri arasındaki enerji farkları spesifik bir değerdir ve her maddenin birbirinden farklıdır. Absorpsiyon spektrumları atomik absorpsiyon ve moleküler absorpsiyon olmak üzere ikiye ayrılır (Elwell ve Gidley, 1966; Burgess ve Mielenz, 1987; Miroğlu, 2013).

2.5.2.1. Atomik absorpsiyon

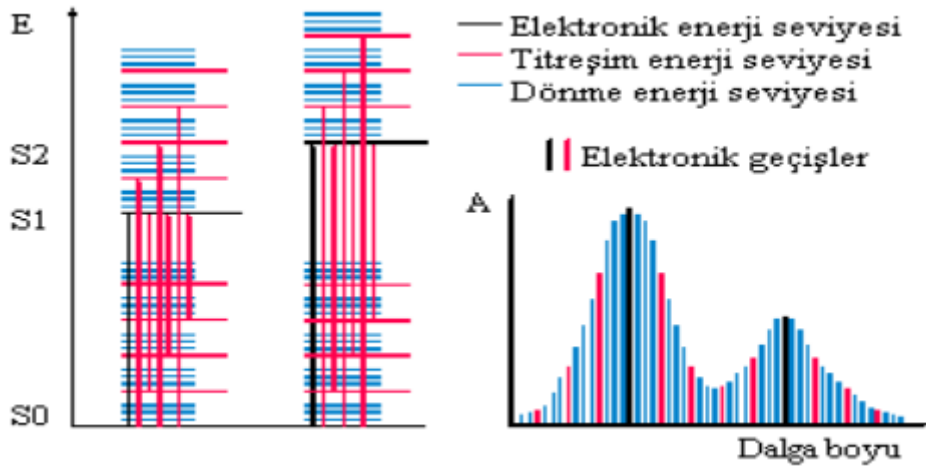
Atomik absorpsiyonda uyarılma, sadece atom düzeyinde gerçekleşir ve bir veya birden fazla elektronun üst enerji seviyelerine yükseltildiği elektronik bir süreçle meydana gelir. Atomların ışını absorbe etmesi sürecinde sadece elektronik geçişler söz konusudur. UV ve görünür bölge ışını, sadece en dış orbitaldeki elektronlardageçişlere neden olabilecek seviyede enerjiye sahiptir (Elwell ve Gidley, 1966).

2.5.2.2.Moleküler absorpsiyon

Moleküler absorpsiyon, UV, görünür bölge ve infrared ışınları ile düşük enerjiye sahip atomik ve moleküler orbitallerin daha yüksek enerji seviyelerine çıkarılması ile gerçekleşir. Moleküllerin absorpsiyon spektroskopisi, enerji seviyelerinin fazla olmasından dolayı atomlara kıyasla çok daha karmaşıktır. Moleküller, ışınla uyarıldıkları zaman gerçekleşebilecek üç geçiş tipi vardır. Bunlar elektronik geçişler ve ışın ile oluşturulabilen titreşim ve dönme geçişleridir.

$$E_{Toplam} = E_{dönme} + E_{titreşim} + E_{elektronik} \quad (2.5)$$

(2.5) nolu eşitlikte, “ $E_{elektronik}$ ”, molekülde bağ yapan elektrona ait enerji düzeyinden kaynaklanan elektronik enerjidir ve 200-800 nm dalga boylarında görülürler. Moleküler absorpsiyonu, atomik absorpsiyondan ayıran en önemli fark; atomik absorpsiyonda farklı dalga boylarına ait keskin çizgiler görülürken, moleküler absorpsiyonda geniş bir bant şeklide görülür. “ $E_{titreşim}$ ”, atomlar arası titreşimlerin toplam enerjisini ifade etmektedir ve 1000-1500 nm dalga boylarında görülürler. “ $E_{dönme}$ ” ise, molekül içindeki dönme halleri sonucu oluşan enerjidir ve 10000-100000 nm dalga boylarına görülürler (Scoog D.A., Holler F.J., 2007; Sommer, 1989). Moleküllerin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları ve elektronik geçişleri Şekil 2.16’da gösterilmektedir.



Şekil 2.9. Moleküllerin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları ve elektronik geçişler (Miroğlu, 2013)

2.5.3. UV-Görünür bölgedeki geçişler

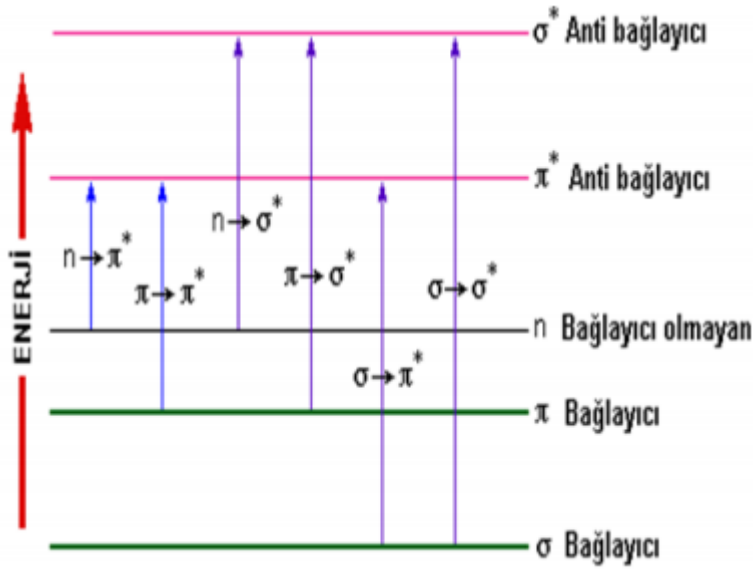
UV-görünür bölgede geçişler üç sınıfta ele alınmaktadır:

- π , σ ve n orbitallerinin aralarındaki geçiş (organik moleküllerde)
- d ve f orbitalleri arasındaki geçişler (koordinasyon komplekslerinde)
- Yük aktarım geçişleri (organik moleküller ve komplekslerde)

Burada, “ π , σ ve n ” orbitallerinin aralarındaki geçiş daha çok organik moleküllerde, “ d ve f ” orbitalleri arasındaki geçiş koordinasyon bileşiklerinin komplekslerinde ve yük aktarım geçişleri organik moleküller ile kompleks bileşiklerde görülmektedir (Görög, 2000).

2.5.3.1. π , σ ve n orbitalleri arasındaki geçişler

π , σ ve n orbitalleri arasındaki geçişler Şekil 2.17’de gösterilmektedir.



Şekil 2.8. Elektron arasında gerçekleşen olası geçişler (Miroğlu, 2013)

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ Geçişleri: Bu orbitaller arası geçişler çoğunlukla doymuş bileşiklerde görülür. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişinin gerçekleşmesi için, σ bağ orbitalindeki bir elektronun UV bölgesinde bulunan ışını absorbe edip antibağ orbitaline uyarması gerekmektedir. Bu geçiş için gereken enerji miktarı oldukça yüksektir.

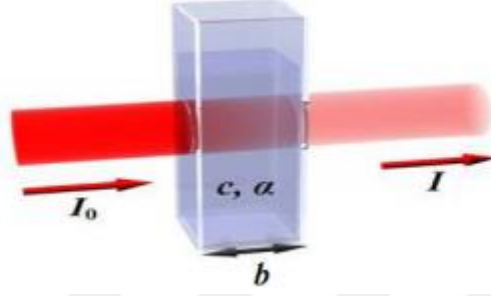
$n \rightarrow \sigma^*$ Geçişleri: Ortamda bağ yapmamış elektron çifti varsa $n \rightarrow \sigma^*$ geçişleri gerçekleşir ve çoğunlukla spektrumda 150-200 nm band aralığında görülürler.

$\pi \rightarrow \pi^*$ Geçişleri: Bu orbitaller arası geçişler sıklıkla doymamış bileşiklerde meydana gelir ve absorpsiyon spektrumunda 200-700 nm band aralığında görülürler. Moleküler UV spektroskopisinde en çok görülen geçiş türüdür.

$n \rightarrow \pi^*$ Geçişleri: Genellikle yapısında doymamış ve heteroatom ihtiva eden bileşikler de görülürler. Tıpkı $\pi \rightarrow \pi^*$ bağları gibi absorpsiyon spektrumunda 200-700 nm band aralığında görülen geçişlerdir. Moleküler UV spektroskopisinde yine en çok gözlenen ve en kullanışlı geçiştir (Miroğlu, 2013; Sommer, 1989; Scoog D.A., Holler F.J., 2007; Burgess ve Mielenz, 1987).

2.5.4. Beer-Lambert kanunu

Bir çözülden geçen ve tek dalga boyuna sahip (monokromatik) bir ışın demetinin şiddeti, ışığın çözelti içerisinde katettiği mesafe ve çözeltinin derişimi ile üstel ya da logaritmik olarak azalma eğilimi gösterir (Görög, 2000). Beer-Lambert yasasının grafiksel gösterimi Şekil 2.18’de gösterilmektedir.



Şekil 2.9. Bir ışın demetinin b genişliğindeki küvet içerisinde Beer-Lambert ışın absorpsiyonunun çizimi (Scoog D.A., Holler F.J., 2007)

Eğer Beer-Lambert yasası matematiksel olarak aşağıdaki gibi ifade edilmektedir (Akul, 2012).

$$\log \frac{I_0}{I} = a \cdot b \cdot c = A \quad (2.6)$$

(2.6) nolu eşitlikte I_0 ; değeri ışığın çözeltiye girmeden önceki şiddetini, I değeri; ışığın küvetten çıktıktan sonraki şiddetini, a değeri; orantı sabiti olup absorptivite olarak adlandırılır. “ b ” değeri ışık yolunu, c değeri; ışığı absorbe eden çözeltinin derişimini ifade etmektedir.

Ayrıca (2.6) nolu eşitlikte ifade edilen $\frac{I_0}{I}$ değerine “absorbans” denir ve A ile sembolize edilir. Tüm bu eşitliklerden Beer-Lambert Yasası kısaca (2.6) nolu eşitlikteki gibi ifade edilebilir.

$$A = a \cdot b \cdot c \quad (2.7)$$

Eşitlik (2.7)’dan eğer A değerine karşılık c değeri grafiğe geçirilirse, eğimi “ $a \cdot b$ ” olan ve orjinden geçen bir doğru elde edilir ve bu yolla istenen değerler bulunabilmektedir. Ancak

her zaman bu doğru istenildiği gibi çıkmamaktadır. Bu durum ise Beer-Lambert yasasından sapmaların olduğunun bir göstergesidir. Beer-Lambert yasasındaki sapmalar; gerçek sapma, çözelti etkileşiminden kaynaklı sapma ve cihazdan kaynaklı sapmalar olarak üç başlıkta değerlendirilmektedir (Miroğlu, 2013; Çiltas, 2014).

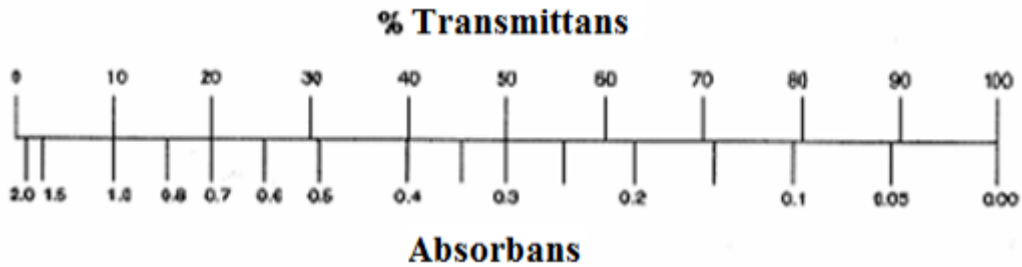
Işık demetinin çözülden geçme şiddetinin (I), ışığın çözülye girmeden önceki şiddetine oranına (I₀) “geçirgenlik” denir ve T ile sembolize edilir.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.8)$$

Ayrıca absorbans değeri (A) ile geçirgenlik arasında yapılan matematiksel hesaplar neticesinde (2.9) nolu bağlantılar çıkarılabilir (Akul, 2012).

$$-\log T = A \rightarrow A = \log \frac{1}{T} = \log \frac{100}{\%T} \quad A = \log 100 - \log \%T \rightarrow A = 2 - \log \%T \quad (2.9)$$

Geçirgenlik değerinin 100 ile çarpılması ile elde edilen değere “% geçirgenlik” denir ve çözülye gelen ışığın yüzde olarak kaçının çözülyi terk ettiğini ifade eder. “% geçirgenlik değeri ile absorbans değeri arasındaki ilişki (2.9) nolu eşitlikte ve Şekil 2.19’da gösterilmektedir. Buna göre; yüzde geçirgenlik değeri 0-100 arasında değişirken; absorbans değeri 0 ile sonsuz arasında değişmektedir.



Şekil 2.10. Absorbans-Geçirgenlik skalası (Scoog D.A., Holler F.J., 2007)

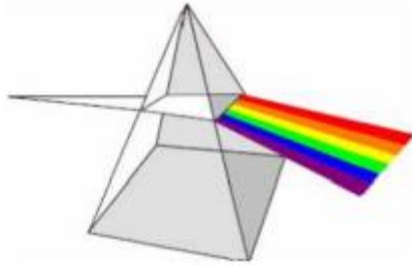
Beer-Lambert Yasasının kullanılabilmesi için bazı koşulların sağlanması gerekmektedir (Burgess ve Mielenz, 1987; Scoog D.A., Holler F.J., 2007).

Bu koşullar kısaca;

- ❖ Işın demetini absorbe eden maddenin kimyasal bileşimi tam olarak bilinmelidir.
- ❖ Kuvvet içerisinde kırılma, yansıma ve saçılma olmamalıdır.
- ❖ Işın demeti tek dalga boyuna sahip (monokromatik) olmalıdır.
- ❖ çözelti derişimi 0.01 M'den küçük olmamalıdır.
- ❖ Madde saf yapıda olmalı ve sadece miktarı belirlenecek madde tarafından absorbe edilmelidir.

2.5.5. UV-Görünür bölge spektrofotometresi

Çözelti içerisindeki bilinmeyen madde miktarını, çözeltiye gelen ışığın şiddeti ve çözeltiden geçen ışığın şiddetinden yararlanarak ölçme işlemine “fotometri”, bu yolla miktar belirleme işlemlerinde kullanılan cihazlara ise “fotometre” denmektedir. Miktarı belirlenecek madde üzerine ışınların bir kısmını prizma ya da yarıklar kullanarak ayıran ve gönderen cihazlara “spektrofotometre” denmektedir. UV-görünür bölge spektroskopisi ise; ışın olarak 180-800 nm dalga boylarındaki ışınların kullanıldığı cihazlardır. Burada 180-400 nm arasındaki ışınlar ultraviyole bölgeyi; 400-800 nm aralığndaki ışınlar ise görünür bölgeyi temsil etmektedir. şekil 2.20’de basit bir spektrofotometre prizması örneği gösterilmektedir (iltas, 2014; Perkampus, 1992).



şekil 2.13. Bir spektrofotometre prizmasından ışın demetinin geçiş örneği

Bir spektrofotometre temel olarak ışık kaynağı, dalga boyu seçici, numune kabı, dedektör ve okuyucudan meydana gelmektedir.

2.5.5.1. Işın kaynakları

UV-görünür bölgede, absorpsiyon bandında geniş bir dalga boyu aralığı olan ve Döteryum (D₂), Tungsten (W), Hidrojen (H₂) ve ksenon (Xe) gibi sürekli ışık kaynakları tercih edilmektedir.

Ultraviyole bölgede sıklıkla H₂ ve D₂ lambaları kullanılmaktadır ve spektrumda 180-380 nm bandında ışın yayarlar. İnfrared ve görünür bölgede ise daha çok W lambalar kullanılmaktadır. Tungstenin ısıtıldığı zaman gerçekleşen siyah cisim ışıması 320-3000 nm bant aralığında görülür. Ksenon ark lambası ise hem UV hem de görünür bölgenin tümünde kullanılabilir (Scoog D.A., Holler F.J., 2007; Çiltas, 2014; Miroğlu, 2013).

2.5.5.2. Monokromatör–Dalga boyu seçiciler

Çoklu dalga boylarına sahip bir ışın demetini (polikromatik), tekli ışın demetine çevirmek için kullanılan cihazlardır. Bu amaçla monokromatör adı verilen malzemeler kullanılmaktadır. Fotometrelerde dalga boyu seçici olarak filtreler kullanılırken; spektrofotometrelerde monokromatör kullanılmaktadır (Scoog D.A., Holler F.J., 2007; Çiltas, 2014; Miroğlu, 2013).

2.5.5.3. Numune kabı

İçerisine çözeltilinin yerleştirildiği ve çalışılan dalga boyundaki ışınları yansıtmayan maddelerden yapılmış özel kaplardır. Numune kabı olarak borasilikat cam, kuvars ve plastik küvetler kullanılır. Her birinin kullanım durumu farklıdır. Örneğin, cam küvetler görünür bölgede ve infrared bölgenin bir kısmında (350-2000 nm) kullanılırken; kuvars küvetler 3-350 nm band aralığında da kullanılmaktadır. Analiz yapılırken numune kaplarında dikkat edilmesi gereken en önemli husus yüzeylerinde geçirgenliği etkileyebilecek parmak izi veya diğer safsızlıkların bulunmamasıdır (Perkampus, 1992; Sommer, 1989; Miroğlu, 2013; Scoog D.A., Holler F.J., 2007).

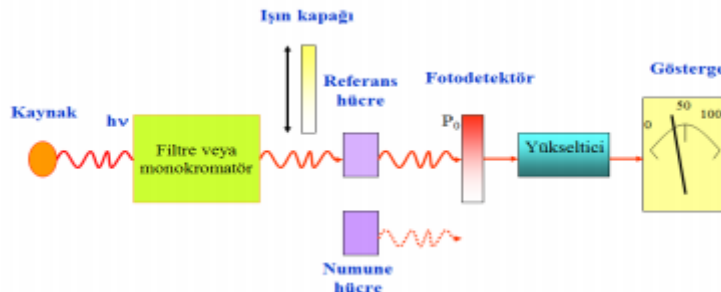
2.5.5.4. Dedektörler

Miktarı belirlenecek olan maddenin gelen ışın demetini absorbe edip etmediğini anlamak için küvete gelen ışığın şiddetini ölçmeye yarayan kısma dedektör denmektedir. Spektrofotometrelerde kullanılan dedektörlerin aşağıdaki özellikleri sağlaması gerekmektedir (Görög, 2000; Scoog D.A., Holler F.J., 2007; Çiltas, 2014).

- Kararlı bir yapıda olmalıdır.
- Gelen ışın demetine verdiği tepki süresi kısa olmalıdır.
- Gelen ışığın şiddeti ile orantılı olarak sinyal üretebilmelidir.
- Gelen ışığa karşı duyarlı olmalıdır.

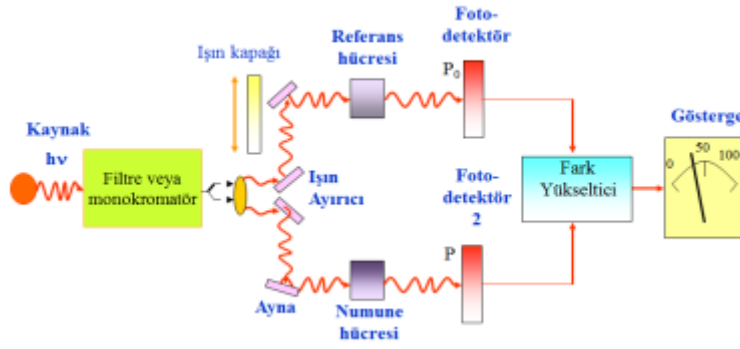
Günümüzde kullanılan spektrofotometreler, yapılarına göre tek ışın yollu ve çift ışın yollu spektrofotometreler olarak üzere ikiye ayrılırlar (Scoog D.A., Holler F.J., 2007; Perkampus, 1992).

- ✓ **Tek ışın yollu spektrofotometreler:** Şekil 2.21’de tek ışın yollu spektrofotometrelerin şematik yapısı gösterilmektedir. Şekilden de anlaşılacağı üzere tek ışın yolu spektrofotometreler ışın kaynağı, monokromatör, referans ve numune hücresi, detektör, yükseltici ile göstergeden oluşmaktadır. Tek ışın yollu spektrofotometrelerde tüm bu bileşenler aynı ışın yolu üzerindedir. Bu tür cihazlarda ölçüm yapmadan önce numune bölmesine önce referans madde yerleştirilir ve sıfırlama ve baseline işlemi yapılır. Ardından numune hücresi yerleştirilir ve referans maddeye göre ölçüm gerçekleştirilir (Scoog D.A., Holler F.J., 2007).



Şekil 2.14. Tek ışın yollu spektrofotometrenin şematik gösterimi (Miroğlu, 2013)

✓ **Çift ışın yollu spektrofotometreler:** Şekil 2.22’de ise çift ışın yollu spektrofotometrelerin şematik yapısı gösterilmektedir. Tek ışın yollu spektrofotometrelerden farkı bir ışın ayırıcının varlığıdır. Işın ayırıcı, gelen ışını iki ayrı ışına ayırır ve bu ışınlardan birisi referans hücreden; diğeri aynı anda numune hücrenden geçmektedir. Bu sayede tek ışın yollu spektrofotometrelerde gerçekleştirilen sıfırlama işlemi bu tür cihazlarda gerek kalmamaktadır. Ayrıca dalgalanmaları giderme, sapmaları minimize etme gibi avantajlara da sahiptir (Scoog D.A., Holler F.J., 2007).



Şekil 2.15. Çift ışın yollu spektrofotometrenin şematik gösterimi (Miroğlu, 2013)

2.6. Literatür Taraması

Zhu ve ark., yaptığı çalışmada, oldukça düşük derişimlerdeki Hg^{2+} iyonunun tespiti için kolorimetrik bir sensör geliştirilmiştir. Sensörün çalışması, Hg^{2+} iyonu varlığında katyonik polimer yönetiminde altın nano parçacıkların (Au NPs) kümeleşmesine dayandırılmaktadır. Çalışmada, altın nano parçacıkların içinde bulunduğu çözelti, tek sarmallı timin bakımından zengin DNA ftalik diglikol diakrilat (PDDA) ile karıştırılmıştır. Çözelti içindeki PDDA, Au NPs’ün kümeleşmesinde rol oynamaktadır ve bu durumun rengin değişmesine sebep olduğu belirtilmiştir. Hg^{2+} iyonu varlığında, Au NPs’ün kümelenmesiyle çözelti renginin şarap kırmızısından mavi-mora döndüğü ve absorbans değerinin 520 nm’den 680 nm’ye arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca, 0.25-500 nM aralığında lineer bir eğilim gözlenmiştir ve tayin limiti 0.15 nM olarak bulunmuştur. Diğer metal iyonları varlığında ise, elde edilen sensörün Hg^{2+} iyonuna seçici olduğu rapor edilmiştir (Zhu ve ark., 2015).

Hossain ve Brennan (2011), yaptıkları çalışmada; ağır metal iyonlarının tespitinde kullanılacak hızlı, seçici ve hassas katı-faz biyoaktif sol jel metodu ile hazırlanmış (β -galaktosidazın enzimatik aktivitesini artırmak için kolorimetik tayin amacıyla) mürekkep püskürtücü kağıt sensörü hazırlanmıştır. Bu çalışmada kullanılan sensörün hazırlanması ve ağır metal iyonu tespiti; kromojenik substrat, klorofenol kırmızısı β -galaktopiranosid (CPRG), kırmızı-magenta rengindeki ürün elde etmek amacıyla β -galaktosidazın (B-GAL) ile hidrolize edilmesiyle gerçekleştirilmiştir. B-GAL algılayıcı üst akım substrat bölgesi olarak yazdırılmıştır ve bu substrat sıvı örneğin akışı ile kâğıt sensör boyunca algılama bölgesine taşındığı belirtilmektedir. Sıvı örnekteki ağır metal varlığı kırmızı-magenta renginin derişime bağılı olarak azalmasına neden olmaktadır. Çalışmada, metal iyonu seçiciliğini artırmak amacı ile EDTA kullanılmıştır. Hg^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} ve Ni^{2+} iyonlarının analizi gerçekleştirilmiştir. Örneklerdeki ağır metal miktarı atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) ile belirlenmiştir. Yapılan analizler neticesinde, Hg^{2+} iyonu derişimi arttıkça renk yoğunluğu da azaldığı görülmüştür. Bu sonuçlara göre tayin limitleri Hg^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{6+} ve Ni^{2+} sırasıyla 0.001, 0.002, 0.020, 0.020, 0.140, 0.150 ve 0.230 ppm olduğu belirtilmiş ve izin verilen aralıkta oldukları saptanmıştır. Hazırlanan biyoaktif kağıt sensörün geleneksel AAS metoduyla karşılaştırıldığında; daha hızlı, kullanıcı dostu ve taşınabilir tespitte uygun olduğu sonucuna varılmıştır (Hossain ve Brennan, 2011).

He ve ark. (2005), Cu^{2+} varlığında altın nanoparçacıklar (Au NPs) ile N,N'-2,6-Di izoporpilfenil-1,7-bis(4-hidroksipiridin) perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik asit bisimit (DPPCA) kromoforu arasındaki fotoluminesans söndürme etkinliğine dayalı Cu^{2+} iyonu tayinine yönelik bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada; altın nanoparçacıkların, dodekil amin varlığında $AuCl_3$ 'ün tetrabütil amonyum borhidrid aracılığıyla indirgenmesi ile sentezlendiği ve partikül büyüklüğünün TEM analizi neticesin 3 nm olduğu ifade edilmiştir. Söz konusu AuNP'ların, DPPCA kromoforu ile modifiye edildiği ve değişimlerin floresans spektrumları ile karşılaştırıldığı belirtilmiştir. Yaptıkları çalışmalar sonucu AuNPs-DPPCA herhangi bir floresan emisyonu göstermezken; Cu^{2+} varlığında floresans etkinin yanı sıra modifiye edilmemiş AuNPs'e kıyasla daha 10^{-6} M gibi küçük derişimlerin tayini gerçekleştirilebildiği belirtilmiştir. Sensörün seçiciliğinin tespiti için Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ , Fe^{3+} ve Al^{3+} metal iyonları

ile çalışılmış ve floresans spektrumları karşılaştırılmıştır. Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ag^+ ve Al^{3+} iyonlarının eklenmesi söz konusu metal iyonları ile pridin reseptörlerinin zayıf koordine becerilerinden dolayı floresans emisyonu görülmediği belirtilmiştir. Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} varlığında ise floresans emisyonunun artmasına rağmen en yüksek floresans emisyonunun Cu^{2+} iyonlarının varlığında olduğu için bu sentezlenen sensörlerin Cu^{2+} iyonları için seçici olduğu tespit edilmiştir. Kolorimetrik tayinde ise algılama mekanizması, çözeltinin absorpsiyon spektrumunun DDCA-Au NPs'ün Cu^{2+} varlığında değişmesine dayandırılmaktadır. Au NP'nin 515 nm'de tipik pikini verdiği söylenirken, DPPCA 500 nm'de, DPPCA-Au NPs bunların ortalaması olan 525 nm'de, Cu^{2+} iyonlarının varlığında DPPCA-Au NPs ise DPPCA ve Au NPs birbirinden ayrılması ile çözelti 545'te karakteristik pik sergilemiştir. 500-550 nm arasında DPPCA'nın güçlü karakteristik pikinden dolayı Au NPs'nin tipik piki ayırt edilememiştir. Cu^{2+} varlığında çözeltinin absorpsiyon piki yükselmiş ve rengi mordan turuncuya dönmüştür. Ag^+ , Mg^{2+} ve Co^{2+} iyonları ise herhangi bir renk değişimine neden olmamıştır (He ve ark., 2005).

Kim ve ark. (2014), kurşun, kadmiyum ve cıva iyonlarının tespitinde kullanılacak basit bir kolorimetrik teknik üzerinde çalışmışlardır. Bu çalışmada, kromofor olarak 13.6 ± 0.4 nm büyüklüğünde "11-mercaptoundecanoic acid (MUA)" ile kaplanmış Au NPs kullanılmışlar ve Au NPs, 526 nm'de güçlü bir karakteristik bir pik gösterdiği ve kırmızı bir renge sahip olduğunu belirtmişlerdir. Yapılan çalışmada, fonksiyonel altın nano parçacıkların (Au NPs), ilgili metal iyonları varlığında şelatlama prosesi ile kümelenmesi ve bu kümeleşmenin partiküllerin absorpsiyon spektrumlarının değişmesine yol açtığı ve kolayca analiz edilmesine olanak sağladığı ifade edilmiştir. Ayrıca, bu kümeleşmenin Hyper-Rayleigh saçılma (HRS) tepkisini hızlandırdığı ve bu durumun doğal olarak daha hassas bir tespit yapılmasına olanak sağladığını ve rengin kırmızıdan maviye dönmesine yardımcı olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, çözeltinin renginin kullanılan ağır metal türüne bağlı olarak değiştiği ifade edilmiştir. Söz konusu çalışmada, mavi olan çözelti renginin, EDTA ilavesi yapıldıkça tersinir hale geldiği ve en son olarak kırmızı renge geri döndüğü söylenmiştir. Kim ve ark., maviden kırmızıya olan renk değişiminin Hg^{2+} ve Cd^{2+} içeren çözeltiler için geçerli iken Zn^{2+} içeren çözelti için geçerli olmadığını belirtmişlerdir. Ayrıca, Pb^{2+} iyonu tayin limiti ise $400 \mu\text{M}$ 'dir (Kim ve ark., 2014).

Sharif ve ark., (2015) izonikotinic asit hidrazid (INAH) ve sodyum sitrat ile hazırlanmış gümüş nanoparçacıklar (Ag NPs) kullanarak Cr^{3+} iyonunun kolorimetrik tespiti çalışmalarını UV-vis spektrofotometresi ile gerçekleştirmişlerdir. İzonikotinic asit hidrazid (INAH) ve sodyum sitrat ile modifiye edilmiş Ag NPs renginin altın sarısı renkte olduğu ve 403 nm'de karakteristik bir pik verdiği belirtilmiştir. Ag NPs'nin yüzey modifikasyonu Cr^{3+} iyonunun kolorimetrik tespitine olanak verdiği belirtilmiştir. INAH kullanılmadan hazırlanan Ag NPs'de bahsedilen şekilde bir kolorimetrik etkinin gözlenmediği bildirilmiştir. Çalışmada INAH kullanımındaki amacın izonikotinic asit hidrazid (INAH) ve sodyum sitratın Ag NPs yüzeyinde Cr^{3+} ile etkileşerek Ag NPs'nin kümeleşmesine neden olmaktır. Söylenen kümeleşmenin altın sarısı olan çözelti rengini kırmızıya döndürdüğü, aynı zamanda 403 nm'de olan pikin ortamda Cr^{3+} iyonu varlığında 511 nm'e yükseldiği (absorpsiyon oranı (A_{511}/A_{403}) ise azaldığı) belirtilmiştir. Renk değişiminin düşük Cr^{3+} derişimlerinde dahi gözle görülebildiği söylenmiştir. Karakterizasyon çalışmalarında spektral değişimler UV-vis spektrofotometresi ile ölçülmüştür. Optimum koşullarda Cr^{3+} derişimi ile absorpsiyon oranı arasında 1×10^{-6} - 5×10^{-5} M derişim aralığında 0.9993 R^2 ile lineer bir derişim elde edilmiş, Cr^{3+} iyonunu algılama limitinin 4.5×10^{-7} M olduğu ifade edilmiştir. Ayrıca yöntemin, diğer ağır metallerin varlığında Cr^{3+} iyonunun yüksek seçicilik ile hızlı bir şekilde tespitine olanak sağladığı bildirilmiştir (Sharif ve ark., 2015).

Hong ve ark., (2016), yeni rodamin temelli kolorimetrik ve floresans temelli Hg^{2+} iyonuna duyarlı sensör geliştirmişlerdir. Yapılan çalışma neticesinde, asetonitril ve su (CH_3CN/H_2O) karışımının hacimce 1/99 oranında karıştırıldığı bir ortamda elde edilen kolorimetrik ve floresan sensörün, absorpsiyon spektrumunda ortamda Hg^{2+} iyonu olduğunda yeni bir pik verdiği ve 586 nm dalga boyunda 32 kat daha fazla parlak renkte floresan etki gösterdiği görülmüştür. Absorbans ve floresans değeri, Hg^{2+} iyonunun 0-90 μM aralığında değiştiği bir ortamda lineer olarak artış göstermiştir. Kolorimetrik ve floresan tayin limitleri sırasıyla 6.36 M ve 60.78 nM olarak raporlanmıştır. Ayrıca elde edilen sensörün 6.01-8.87 pH aralığında çalıştığı ve düşük sitotoksositeye sahip olduğu bildirilmiştir (Hong ve ark., 2016).

Aksuner ve ark., (2011) yaptığı çalışmada, floresans özelliğe sahip yeni triazin-tion türevi olan membran sensör geliştirmişlerdir. Yaptıkları çalışmalar neticesinde geliştirilen sensörün Hg^{2+} iyonuna karşı seçici ve oldukça duyarlı olduğu belirtilmiştir. Sensörün, 5×10^{-5} M ile 5×10^{-10} M aralığında derişime sahip cıva çözeltilisine karşı oldukça seçici olduğu ve tayin limitinin ise 1.8×10^{-10} M olduğu ifade edilmiştir. Sensörün yeniden kullanılabilirliği konusunda araştırma yapılmış ve 1 M HCl çözeltisi içerisinde tiyoüre kullanıldığında sensörün yeniden ağır metal tayininde kullanılabileceğini bildirmiştir. Ayrıca, geliştirilen sensörün ortamda diğer ağır metal iyonları olduğunda dahi, Hg^{2+} iyonuna karşı oldukça hassas ve seçici olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmada, çeşme suyu ve insan saçı örneklerindeki cıva miktarı da geliştirilen sensör yardımı ile belirlenmiştir. Örneklerin soğuk buhar atomik floresans spektroskopisinden elde edilen gerçek değerleri ile sensör kullanılarak ölçülen değerler karşılaştırılmıştır. Yapılan karşılaştırma neticesinde bulunan değerlerin birbirine çok yakın olduğunu ifade edilmiştir (Aksuner ve ark., 2011).

Firooz ve ark., (2014), Hg^{2+} iyonunu belirlemede seçici ve oldukça hassas bir optik sensör geliştirmişlerdir. Optik sensör, bir iyonofor kullanılarak sentezlenmiştir. Hg^{2+} iyonunun tayininde, spektroskopik yöntemlerin kullanıldığı bildirilmiş ve yapılan analizler neticesinde geliştirilen optik sensörün 2.51×10^{-13} ve 1.02×10^{-5} M aralığında derişime sahip cıva çözeltilisine karşı oldukça seçici olduğu ve tayin limitinin 3.43×10^{-14} M olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca sensörün cevap süresinin 90 saniye olduğu bildirilmiştir. Elde edilen sonuçlardan geliştirilen optik sensörün Hg^{2+} iyon tayininde kullanılabileceği ve ortamdaki diğer metal iyonlarından etkilenmeyeceği ifade edilmiştir (Firooz ve ark., 2014).

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Cıva tayininde kullanılmak amacıyla geliştirilen kolorimetrik sensörün hazırlanmasında kullanılan tüm kimyasallar Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiştir. Satın alınan kimyasallar için ek bir saflaştırma işlemi yapılmamıştır.

Reaktiflerin ve tampon çözeltilerin hazırlanmasında saf su kullanılmıştır. Ayrıca, kullanılan tampon çözeltiler hazırlanırken sodyum dihidrojen fosfat ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), disodyum fosfat (Na_2HPO_4) ve saf su kullanılmıştır. Reaktiflerin pH'ları ayarlanırken ise daha asidik olması için 1 M'lık hidroklorik asit (HCl) çözeltisi, daha bazik olması için ise 1 M'lık sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Cihazlar

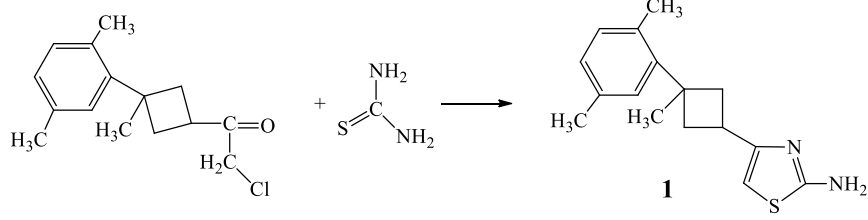
Cıva tayini için üretilen kolorimetrik sensörün karakterize çalışmalarında;

- **UV-vis Spektrofotometresi:** Üretilen kolorimetrik sensörün ağır metale olan duyarlılığını belirlemede Optizen marka 3220 model UV-vis spektrofotometresi kullanılmıştır.
- **NMR:** Proton nükleer manyetik rezonans (^1H -NMR) ölçümleri için Bruker marka 400 MHz AC Aspect 3000 spektrometre kullanılmıştır.
- **FT-IR:** İnfrared absorpsiyon spektroskopisi ölçümleri için Perkin-Elmer marka Spectrum One FT-IR spektrometresi kullanılmıştır.

3.3. Kullanan Çözeltiler

Cıva tayininde kullanılmak amacıyla geliştirilen kolorimetrik sensörün, farklı metal iyonlarına karşı karakterizasyonu için AgNO_3 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ kimyasallarının 0.01 M'lık stok çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan stok çözeltiler kullanılarak istenen derişimde metal çözeltileri elde edilmiştir.

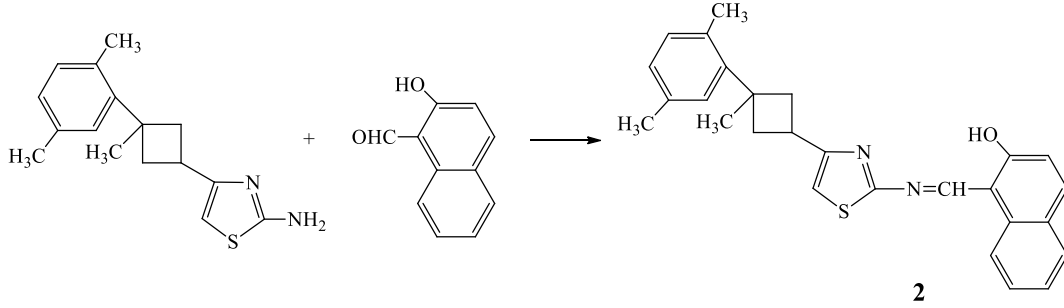
3.3.1. 4-(1-metil-1-ksililsiklobütan-il)-2-aminotiyazol (1) bileşiğinin sentez ve karakterizasyonu



Şekil 3.1. 4-(1-metil-1-ksilil 3-siklobütan-il)-2-aminotiyazol (1) bileşiğinin sentezinin şematik gösterimi

1mmol tiyüenin 50 mL etanol çözeltisine, 1mmol 1-metil-1-ksilil-3-(2-kloro-1-oksoetil) siklobütanın 20 mL etanoldeki çözeltisi 60-70 °C sıcaklıkta ilave edilerek reaksiyon takibi IR spektroskopisi ile yapılmıştır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra hedef ürün olan 4-(1-metil-1-ksililsiklobütan-il)-2-aminotiyazol (1) bileşiği %5'lik sulu amonyak çözeltisiyle çöktürülmüştür. Çöktürülen (1) bileşiği, Buchner hunusu kullanılarak süzölmüştür. Ardından saf su kullanılarak yıkanmış ve kurutulmuştur. Verim: %71, Erime Noktası: 232-234 °C; FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3310, 3285, 2981, 2931, 1604, 1079, 685. Karakteristik ¹H NMR pikleri (CDCl₃, 400 MHz, δ ppm): 1.49 (s, 3H, CH₃), 2.21 (s, 3H, *o*-CH₃), 2.31 (s, 3H, *p*-CH₃), 2.58 (d, 4H, -CH₂- siklobütan), 3.65 (q, 1H, >CH-,in siklobütan halkası), 5.44 (s, 2H, -NH₂), 5.64 (s, 1H, CH tiyazol halkası), 6.78-6.85 (s, 2H, ksilenin içindeki aromatik protonlar). ¹³C NMR (CDCl₃, 400 MHz, δ ppm): 169.76, 150.88, 136.25, 132.59, 127.88, 127.73, 122.13, 120.93, 101.70, 42.82, 32.07, 29.38, 22.55, 22.46, 20.93.

3.3.2. 4-(1-metil-1-ksilil siklobütan-il)-2-(2-hidroksi-1-naftiliden imino) tiyazol,(2) bileşiğinin sentez ve karakterizasyonu



Şekil 3.2. 4-(1-metil-1-ksilil-3-siklobütan-il)-2-(2-hidroksi-1-naftiliden imino) tiyazol,(2) bileşiğinin sentezinin şematik gösterimi

20 mL saf etanol içindeki 1 mmol 2-hidroksi-1-naftaldehit çözeltisi 30 mL saf etanol içerisindeki 1 mmol'luk aminotiyazol çözeltisi üzerine yavaş yavaş eklenmiştir. Elde edilen karışım 60-70 °C'de iki saat boyunca manyetik karıştırıcı kullanılarak karıştırılmış ve bir gece boyunca bekletilmeye bırakılmıştır. Çökelek, Buchner hunusu kullanılarak süzülmüş, soğuk etanol ile yıkanarak saflaştırılmış ve susuz CaCl₂ ortamında vakumlu desikatör içerisinde kurutulmuştur. Verim: %74, Erime Noktası: 225-226 °C. FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3464, 2981, 2931, 1618, 1600, 1338, 685. Karakteristik ¹H NMR pikleri (CDCl₃, TMS, δ ppm): 1.50 (s, 3H, CH₃), 2.19 (s, 3H, *o*-CH₃), 2.30 (s, 3H, *p*-CH₃), 2.60 (d, 4H, -CH- siklobütan halkası içindeki), 3.64 (q, 1H, >CH-, in siklobütan halkası), 5.58 (s, 1H, =CH-S- in tiyazol halkası), 6.78-7.83 (m, 9H, aromatikler), 8.17 (s, 1H, -N=CH-), 10.83 (s, 1H, OH). Karakteristik ¹³C NMR pikleri (CDCl₃, TMS, δ ppm): 171.06, 167.01, 161.39, 161.06, 138.00, 136.25, 135.13, 132.59, 131.31, 130.82, 130.27, 129.75, 127.88, 127.73, 127.40, 127.00, 126.82, 122.13, 120.93, 111.39, 42.71, 32.07, 29.38, 22.54, 22.46, 20.92.

3.4. Ağır Metallerin Kolorimetrik Olarak Tayini

Kolorimetrik sensör ile ağır metal iyonlarının tayini yapılırken, reseptör olarak “4-(1-metil-1-ksilil-3-siklobütanil)-2-(2-hidroksi-1-naftalidenimino) tiyazol” ligandı kullanılmıştır. Geliştirilen kolorimetrik sensörün Ag^+ , Cd^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , Hg^{2+} gibi farklı ağır metal iyonlarına olan seçiciliğini ve duyarlılığını belirlemek amacıyla, her bir ağır metal iyonu içeren 10^{-5} M’lık çözeltilerden (hazırlanan 0.01 M’lık stok çözeltilerin seyreltilmesiyle), 2 mL’lik ligand çözeltileri üzerine eklenmiştir. Yapılan çalışmalarda, UV-vis spektrofotometri absorpsiyon bandında 420 nm’deki pikde bir azalma gözlenirken; 510 nm yeni bir pik gözlenmiştir. Spektral çalışmalarda band aralığı yüksek seçicilik ve duyarlılık nedeniyle 420 nm ve 510 nm olarak belirlenmiştir. Yapılan spektrofotometrik ölçümler neticesinde hazırlanan sensörün Hg^{2+} iyonuna karşı oldukça duyarlı olduğu görülmüş ve diğer çalışmalar Hg^{2+} iyonu varlığında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, yapılan çalışmalarda ortamda Hg^{2+} iyonu varlığında, çözelti rengi gözle görülür biçimde sarı renkten turuncu renge dönmüştür. Bu da hazırlanan sensörün kolorimetrik bir sensör olduğunun kanıtıdır.

Çalışmanın sonraki adımında, Hg^{2+} iyonuna duyarlı sensörün, ortam pH’sına ve Hg^{2+} iyon derişimine olan duyarlılığı, cevap süresinin belirlenmesi gibi karakteristik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, elde edilen sensörün farklı derişimlerdeki Hg^{2+} iyonuna karşı kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur.

3.5. Sensörün Cıva Analizi İçin Kullanılabilirliğinin İncelenmesi

3.5.1. Sensörün farklı metal iyonlarına cevaplarının incelenmesi

Çalışmanın bu kısmında, geliştirilen kolorimetrik sensörün hangi ağır metal iyonuna duyarlı olduğu, farklı ağır metal iyonlarının sulu çözeltileri kullanılarak irdelenmiştir. Bu amaçla, Ag^+ , Cd^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , Hg^{2+} ağır metal iyonları kullanılmıştır. Hazırlanan kolorimetrik sensör ile ağır metal iyonlarının tayini yapılırken, ortamdaki ağır metalleri bağlayıp, kompleks bir bileşik oluşturmak amacıyla “4-(1-metil-1-ksilil siklobütan 3-il)-2-(2-hidroksi-1-naftiliden imino) tiyazol” ligandı kullanılmıştır.

UV-vis spektrumunda yaklaşık 420 nm absorpsiyon bandı, sarı renkli ligand çözeltisi karakteristiğini belirtmektedir.

3.5.2. Sensör cevabına pH etkisinin incelenmesi

Elde edilen kolorimetrik sensörün duyarlılığına, pH etkisi incelenirken ortam pH değerleri 5 ile 8 arasında değiştirilmiş ve Hg^{2+} iyonu ile ligand arasındaki etkileşim UV-vis spektrofotometresi kullanılarak incelenmiştir. Bu amaçla, absorbans değerlerinin ölçümleri için farklı pH değerlerine sahip tampon çözeltiler hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH ayarlamaları 1M'lık NaOH ve HCl çözeltileri kullanılarak yapılmıştır.

3.5.3. Sensörün cevap süresinin incelenmesi

Tüm sensör çalışmalarında, ligand ve metal iyonları arasındaki etkileşimlere, sensörün cevap süresi önemli bir karakteristik özelliktir. Bu nedenle, elde edilen kolorimetrik sensörün, ortamda bulunan Hg^{2+} iyonuna cevap süresi incelenmiştir. Bu doğrultuda, ligand çözeltisine 10^{-5} M Hg^{2+} iyonu içeren çözelti eklenmiş ve UV-vis spektrofotometresinde absorpsiyon oranlarındaki (A_{510}/A_{420}) değişim süresi incelenmiştir.

3.5.4. Sensörün UV-vis titrasyonları

UV-görünür bölge spektrofotometresi kullanılarak ligand çözeltisine farklı derişimlerde Hg^{2+} iyonu içeren çözeltiler eklenerek elde edilen kolorimetrik sensörün, Hg^{2+} iyon derişimi değişimine olan duyarlılığı tespit edilmiştir. Hazırlanan ligand çözeltilerine 1×10^{-6} M ile 10×10^{-6} M Hg^{2+} iyonu içeren çözeltiler eklenmiştir ve Hg^{2+} iyon derişimi ile dalga boyu arasındaki ilişki incelenmiştir.

3.5.6. Sensörün seçiciliğinin incelenmesi

Çalışmanın bu aşamasında, elde edilen kolorimetrik sensörün ortamda farklı metal iyonlarına karşı olan seçiciliği incelenmiştir. Seçiciliği gözlemlemek için UV-vis spektrofotometresi kullanılmıştır. Ligand çözeltileri üzerine her biri 10^{-5} M olan metal iyonları içeren çözeltiler eklenerek, absorpsiyon oranındaki (A_{510}/A_{420}) değişim incelenmiştir.

3.6. Kompleks Stokiyometrisinin Belirlenmesi

Job's metodu, kimyasal reaksiyon stokiyometrisinin belirlenmesinde etkili ve basit bir yöntemdir. Çalışmanın bu aşamasında, ligand ile Hg^{2+} iyonu arasındaki gerçekleşen reaksiyonun stokiyometrik oranının belirlenmesi amacıyla Job's metodu kullanılmıştır. Bu doğrultuda, 10^{-6} M ligand ile 10^{-6} M Hg^{2+} çözeltisi hacimce 9:1 oranındaki asetonitril:su karışımında pH 6.5 'da hazırlanmıştır. 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5, 4:6, 3:7, 2:8, 1:9 oranlarında ligand metal oranları içeren çözeltiler hazırlanmıştır ve absorbans ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

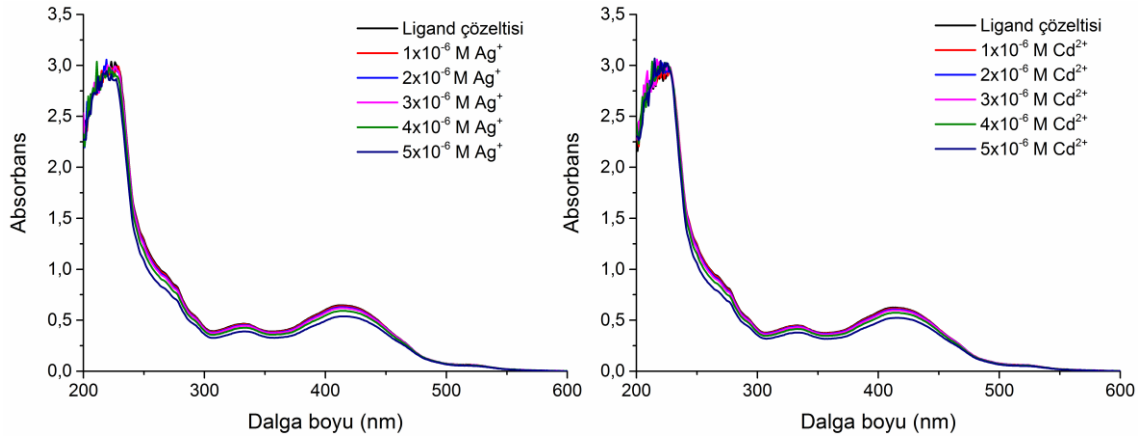
3.7. Sensörün Analitik Uygulaması

Çalışmanın bu aşamasında, Karaman'ın Fisandun Barajından ve kentin içme suyundan alınan su örneklerindeki Hg^{2+} iyon miktarı ölçülmüştür. Toplanan su örnekleri, Macherey-Nagel filtre kâğıdıyla süzölmüştür. Su örneklerinin içerdiği Hg^{2+} iyon miktarını belirlerken, ligand çözeltisi üzerine su örneği eklenmiş ve ardından standart ekleme metodu kullanılarak UV-vis spektrofotometresinde analizler gerçekleştirilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

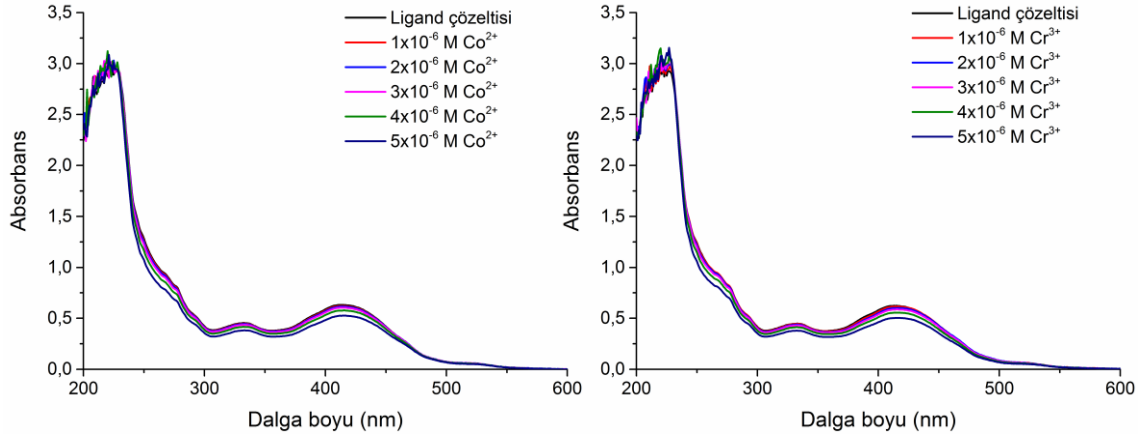
4.1. Sensörün Metal İyonlarına Cevabının Belirlenmesi

Şekil 4.1’de görüldüğü üzere farklı derişimlerdeki Ag^+ ve Cd^{2+} iyonlarının, geliştirilen sensöre karşı duyarlı olup olmadığı irdelenmiş ve her iki iyonun absorpsiyon spektrumunun ligand çözeltisinin absorpsiyon spektrumundan herhangi bir farklılık göstermediği görülmüştür. Ayrıca, ligand çözeltisine her iki metal iyonu eklendiğinde de ligand renginde bir değişim gözlenmemiştir.



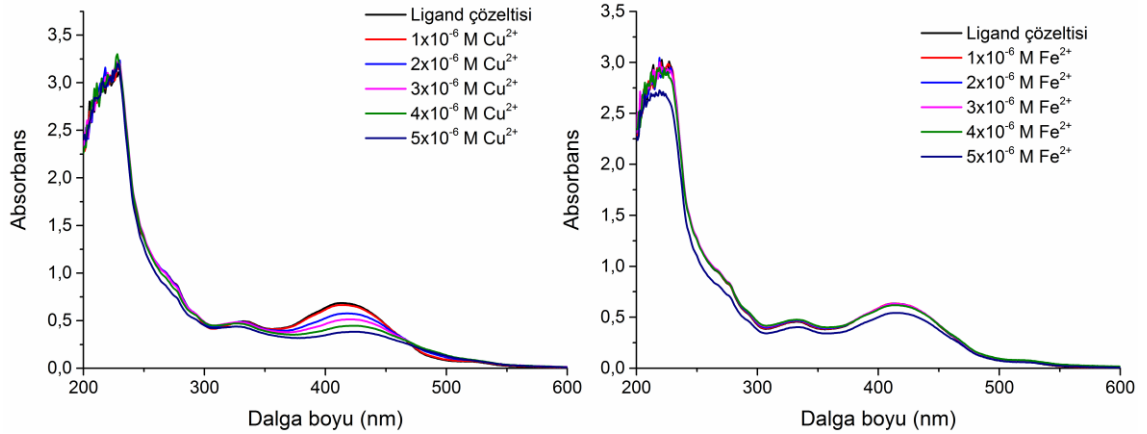
Şekil 4.1. Sensörün Ag^+ ve Cd^{2+} iyonlarına karşı cevabı

Sensörün farklı metal iyonlarına karşı duyarlılığının incelenmesi çalışmasında, farklı derişimlerdeki Co^{2+} ve Cr^{3+} iyonlarının geliştirilen sensöre karşı duyarlılığı incelenmiştir. Yapılan çalışma neticesinde, her iki metal iyonunun absorpsiyon spektrumunun, kullanılan ligand çözeltisinin absorpsiyon spektrumundan farklı olmadığı Şekil 4.2’de görülmüştür. Her iki metal iyonu, ligand çözeltisi içerisine eklendiğinde ise, ligand çözeltisinin renginde herhangi bir değişim görülmemiştir.



Şekil 4.2. Sensörün Cr^{3+} ve Co^{2+} iyonlarına karşı cevabı

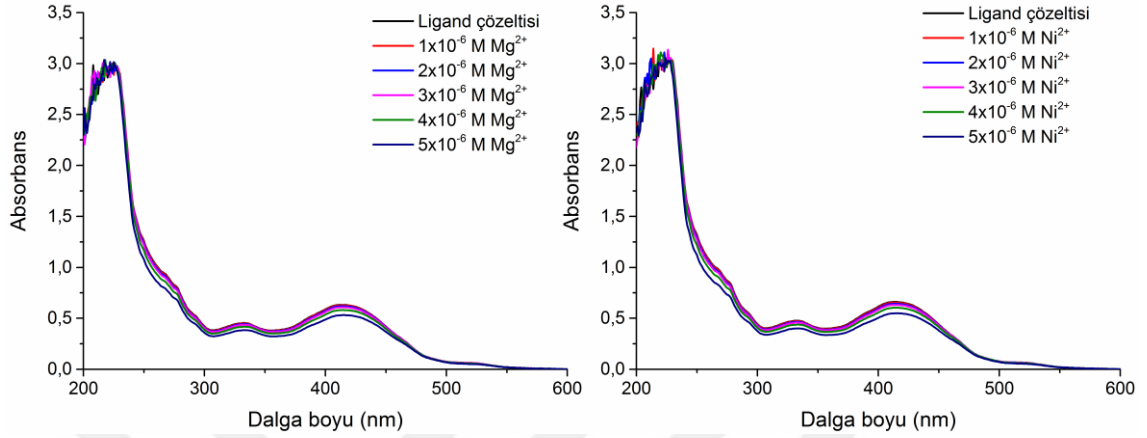
Önceki denemelerde olduğu gibi farklı derişimlerdeki Cu^{2+} ve Fe^{2+} iyonlarının sensöre karşı duyarlı olup olmadığı incelenmiş ve elde edilen sonuç Şekil 4.3'te gösterilmiştir. Şekil 4.3 incelendiğinde, metal iyonları ile ligand çözeltisinin absorpsiyon spektrumu birbirini ile uyum içerisindedir ve herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Ayrıca, söz konusu metal iyonları ligand çözeltisine eklendiğinde, ligand renginde bir değişim görülmemiştir. Sonuç olarak geliştirilen sensörün, her iki metal iyonuna karşı seçici olmadığı anlaşılmıştır.



Şekil 4.3. Sensörün Fe^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarına karşı cevabı

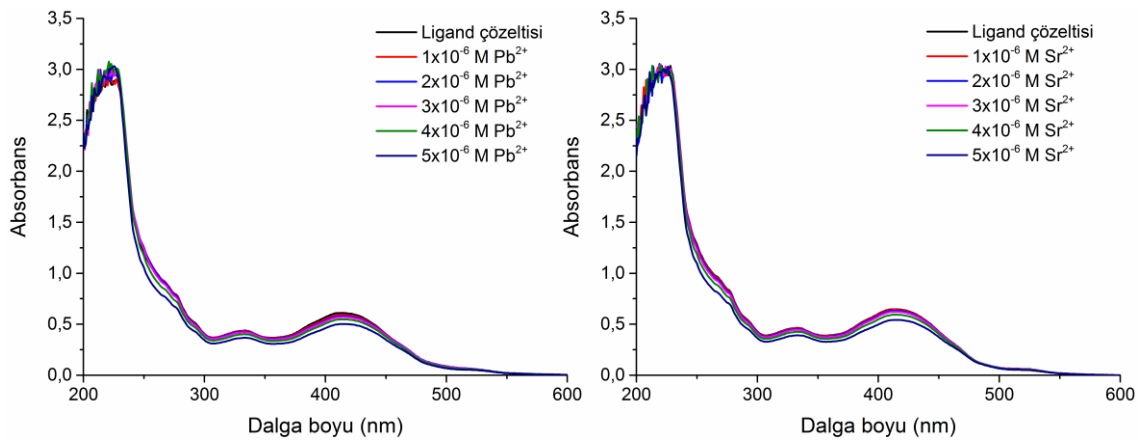
Geliştirilen sensörün farklı metallerine karşı duyarlılığının incelenmesi kapsamında, farklı derişimlerdeki Ni^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarının absorpsiyon spektrumları, kullanılan ligand çözeltisinin absorpsiyon spektrumu ile karşılaştırılmış ve elde edilen sonuç Şekil 4.4'te gösterilmiştir. Şekil 4.4'te görüldüğü üzere, spektrumlar arasında bir farklılık

gözlenmemiştir. Ayrıca, ligand çözeltisine her iki metal iyonu eklendiğinde de ligand renginde bir değişim gözlenmemiştir. Sonuç olarak geliştirilen sensörün her iki metal iyonuna karşı duyarlı olmadığı anlaşılmıştır.



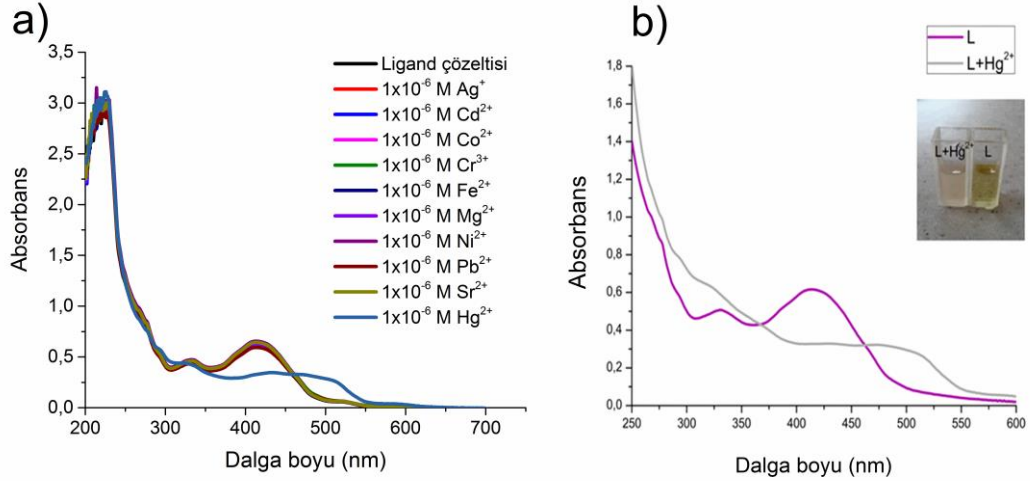
Şekil 4.4. Sensörün Mg^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarına karşı cevabı

Farklı derişimlerdeki Sr^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının geliştirilen sensöre karşı duyarlı olup olmadığı incelenmiş ve her iki iyonun absorpsiyon spektrumunun ligand çözeltisinin absorpsiyon spektrumundan herhangi bir farklılık göstermediği Şekil 4.5’de görülmüştür. Ayrıca, ligand çözeltisine her iki ağır metal iyonu eklendiğinde de ligand renginde bir değişim gözlenmemiştir. Yapılan analiz neticesinde, söz konusu ağır metal iyonlarına karşı geliştirilen sensörün seçici olmadığı anlaşılmıştır.



Şekil 4.5. Sensörün Pb^{2+} ve Sr^{2+} iyonlarına karşı cevabı

Son olarak, 10^{-6} M Hg^{2+} iyonu içeren çözelti, ligand çözeltisine eklenmiş ve ligand ile Hg^{2+} iyonu arasında herhangi bir bağlanmanın olup olmadığı önceki denemelerde olduğu gibi UV-görünür bölge spektroskopisi ile incelenmiştir. Hg^{2+} iyonu içeren çözelti ligandın üzerine eklendiğinde, çözelti renginin sarıdan turuncuya döndüğü Şekil 4.6 (b) 'de açıkça görülmektedir. Ayrıca, yine Şekil 4.6'dan Hg^{2+} iyonu içeren çözelti ligandın spektral karakteristiği incelendiğinde; 510 nm civarında yeni bir pik oluştuğu ve 420 nm'deki pikte bir azalma meydana geldiği gözlenmiştir. Şekil 4.6 (b) 'de mor eğri ligand çözeltisini; gri eğri ise Hg^{2+} iyonu içeren ligand çözeltisini temsil etmektedir. Spektrumdaki bu değişim, ligandın ortamdaki Hg^{2+} iyonu ile turuncu renkli kompleks oluşturduğunu göstermektedir. Yapılan bu çalışmada, titrasyon çalışmaları için yüksek seçiciliği ve hassasiyetinden dolayı dalga boyu olarak 510 nm seçilmiştir.



Şekil 4.6. (a) 10^{-6} M'lık farklı metal iyonları varlığındaki ve (b) 10^{-5} M Hg^{2+} varlığındaki ligand çözeltisinin UV-vis absorpsiyon spektrofotometresi

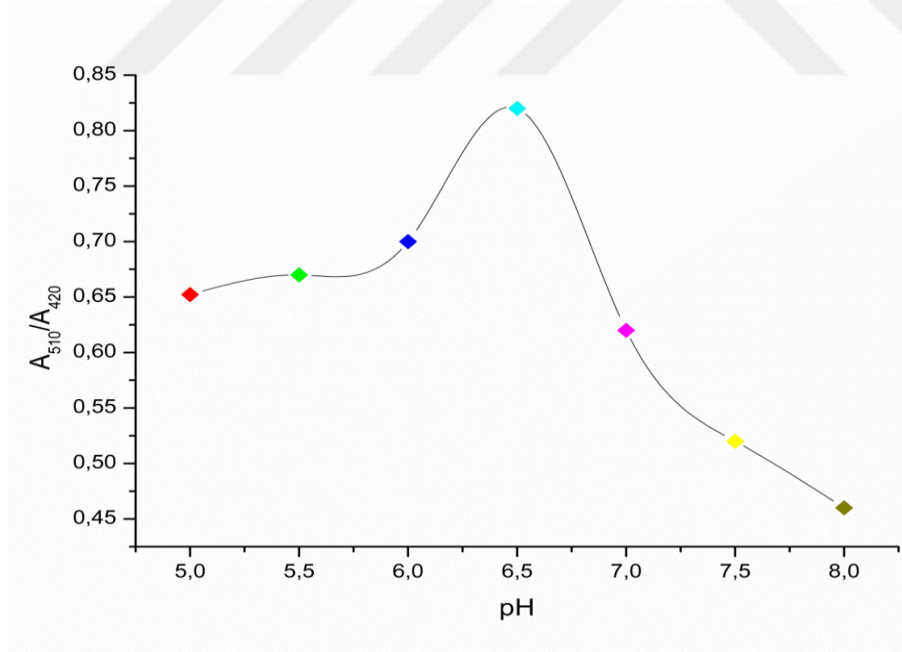
Yapılan analizler neticesinde, elde edilen sensörün Hg^{2+} iyonu içeren çözeltiye karşı kolorimetrik olarak duyarlı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, söz konusu duyarlılığın UV-vis spektroskopisinde dalga boylarında farklılıklara neden olduğu görülmüştür.

4.2. Hg²⁺ İyonunun Kolorimetrik Tayini Üzerine Çeşitli Parametrelerin Etkisi

Çalışmanın bu aşamasında, Hg²⁺ iyonu varlığında kolorimetrik sensörün duyarlılığını etkileyebilecek parametrelerin etkisi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar neticesinde optimize koşullar belirlenmiştir.

4.2.1. pH etkisinin incelenmesi

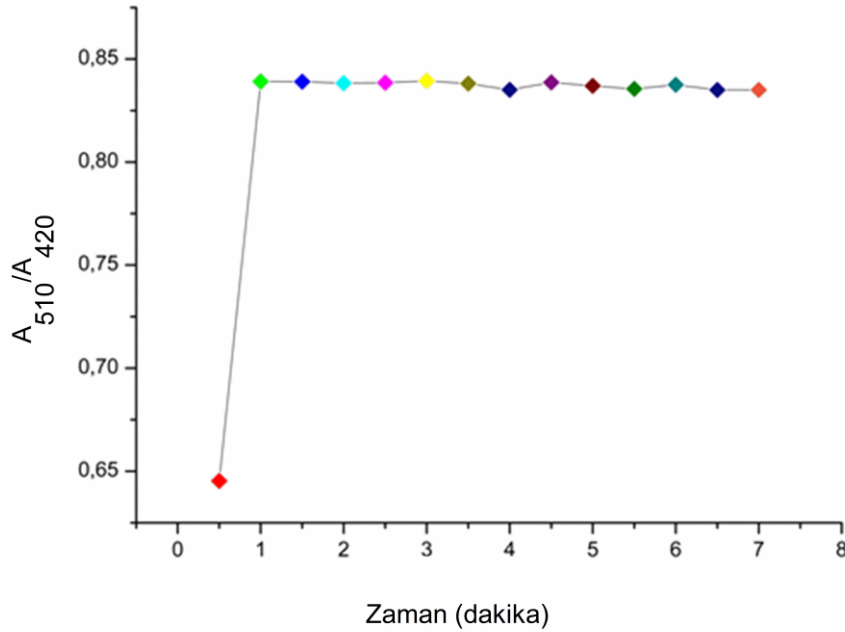
Kolorimetrik sensörün duyarlılığına, pH etkisi Şekil 4.7’de görülmektedir. Şekil 4.7’de, absorpsiyondaki oranının (A_{510}/A_{420}), pH’sının 6.5’da maksimum olduğu gözlenmiştir. pH değerinin 6.5 altında olduğu durumlarda, ligandların heteroatomları yapısına proton katılmış ve bunun sonucunda da metal iyonları ile herhangi bir kompleks bileşik oluşturmamıştır. pH değerinin 6.5’in üzerinde olduğu durumlarda ise; metal hidroksit bileşikleri oluşmuştur ki bu durum metal iyonları ile ligandın kompleks oluşturma ihtimalini azalmıştır. Bu nedenle, bundan sonraki deneysel çalışmalarında çözelti pH değeri 6.5 olarak optimize edilmiştir.



Şekil 4.7. 1×10^{-5} M Hg²⁺ iyon varlığındaki 10^{-5} M ligand çözeltisinin ortam pH değerine bağlı olarak absorpsiyon oranlarının (A_{510}/A_{420}) değişimi

4.2.2. Cevap süresinin belirlenmesi

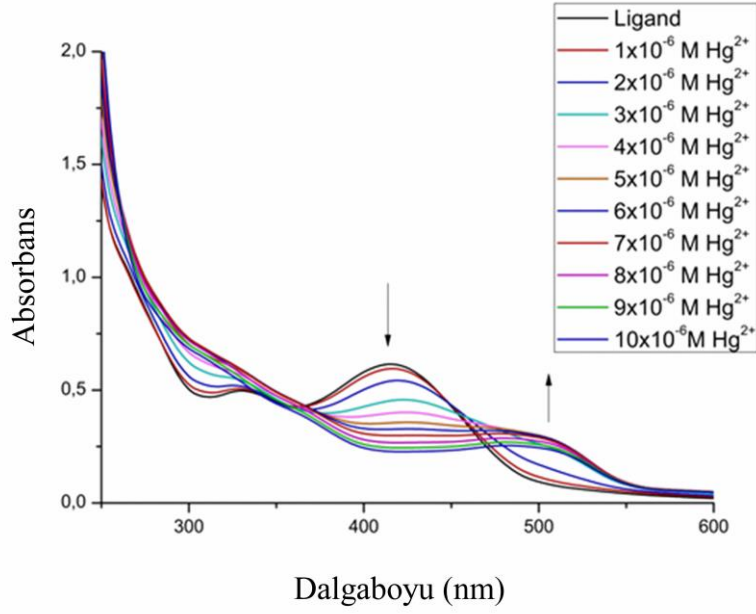
Tüm sensör çalışmalarında, ligand ve metal iyonları arasındaki etkileşimlere, sensörün cevap süresi önemli bir karakteristik özelliktir. Bu nedenle, elde edilen kolorimetrik sensörün, ortamda bulunan Hg^{2+} iyonuna cevap süresi incelenmiştir. Bu doğrultuda, ligand çözeltisine 10^{-5} M Hg^{2+} iyonu içeren çözelti eklenmiş ve UV-vis spektrofotometresinde absorpsiyon oranlarındaki (A_{510}/A_{420}) değişim incelenmiştir. Kolorimetrik sensörün yaklaşık bir dakikada maksimum absorbans değerine ulaştığı Şekil 4.8'den görülmektedir.



Şekil 4.8. 1×10^{-5} M Hg^{2+} iyon varlığındaki 1×10^{-5} M ligand çözeltisinin tepki süresine bağlı olarak absorpsiyon oranlarının (A_{510}/A_{420}) değişimi

4.2.3. UV-Vis titrasyonu

UV-görünür bölge spektrofotometresi kullanılarak ligand çözeltisine farklı derişimlerde Hg^{2+} iyonu içeren çözeltiler eklenerek elde edilen kolorimetrik sensörün, Hg^{2+} iyon derişimi değişimine olan duyarlılığı tespit edilmiştir. Şekil 4.9'da görüldüğü üzere, ligand çözeltisine 1×10^{-6} M - 10×10^{-6} M Hg^{2+} iyonu içeren çözelti eklenmiş ve Hg^{2+} iyon derişimi arttıkça 420 nm dalga boyundaki pikte bir azalma meydana gelirken; 510 nm dalga boyundaki pikte artma meydana gelmiştir.



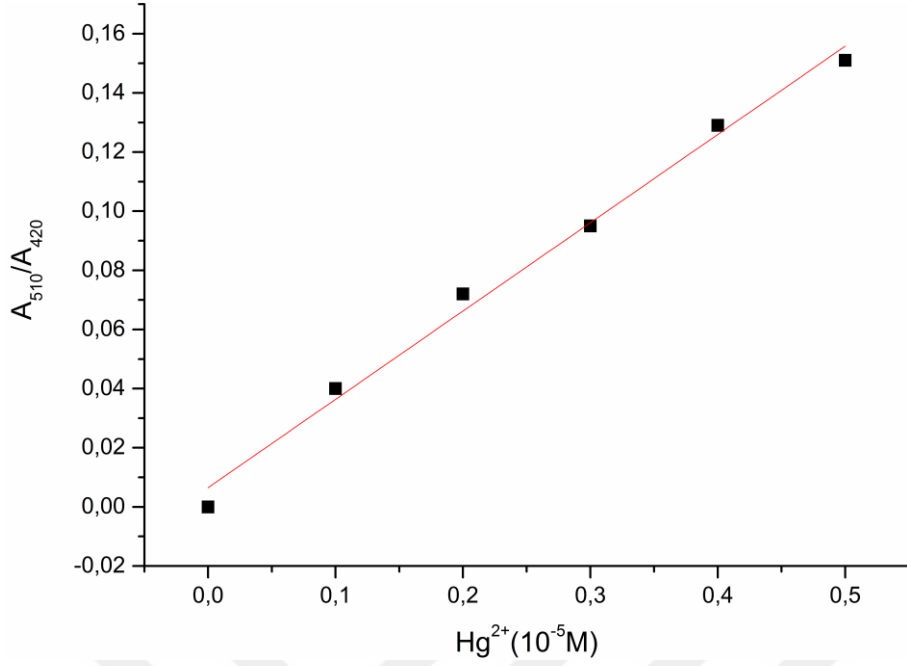
Şekil 4.9. 1×10^{-5} M ligand çözeltisinin Hg^{2+} iyonu ile UV-vis titrasyon grafiği

4.2.4. Çalışma aralığı ve tayin limitinin belirlenmesi

Çalışmanın bu aşamasında, elde edilen kolorimetrik sensörün Hg^{2+} iyonu varlığında kalibrasyon eğrisi çizilmiştir. Şekil 4.10'da görüldüğü üzere absorpsiyon oranı (A_{510}/A_{420}), farklı derişimlerdeki Hg^{2+} iyonları ile doğrusal bir artış göstermektedir. Elde edilen grafiğin doğrusal korelasyon katsayısı, R^2 değeri, 0.99026 olarak bulunmuştur. Doğru denklemi ise $y = 0.29857x + 0.00652$ olarak bulunmuştur.

$$LOD = 3\sigma/S \quad (4.1)$$

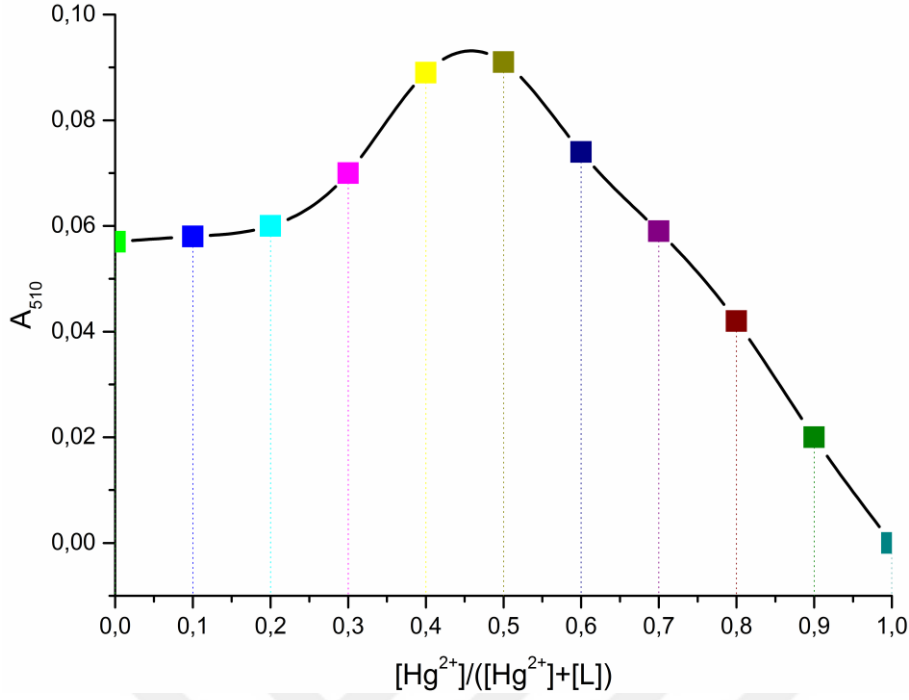
Eşitlik (4.1)'de, LOD ile ifade edilen tayin limiti, σ kör sinyalin standart sapmasını ve S ise kalibrasyon eğrisinin eğim değerini ifade etmektedir ve yapılan hesaplamalar neticesinde LOD değeri $8,5 \times 10^{-7}$ M olarak bulunmuştur.



Şekil 4.10. Kolorimetrik sensörün Hg²⁺ iyonuna derişimine bağlı olarak çizilen lineer kalibrasyon eğrisi

4.2.5. Kompleks stokiyometrisinin hesaplanması

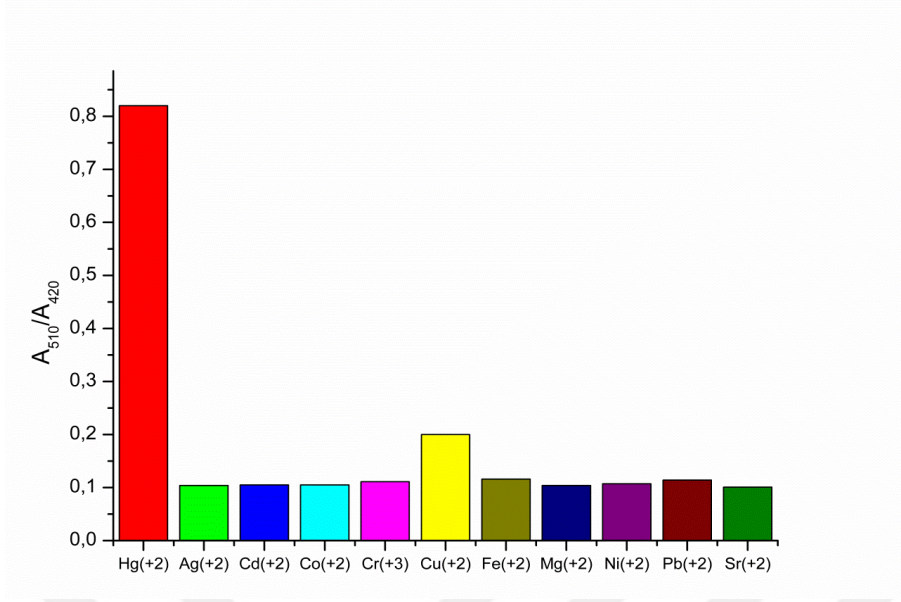
Job's metodu, kompleks stokiyometrisinin belirlenmesinde etkili ve basit bir yöntemdir. Çalışmanın bu aşamasında, ligand ile Hg²⁺ iyonu arasındaki gerçekleşen reaksiyonun stokiyometrik oranının belirlenmesi amacıyla Job's metodu kullanılmıştır. Bu doğrultuda, hacimce 9:1 oranındaki asetonitril:su karışımında pH 6.5'da 10⁻⁶ M ligand ile 10⁻⁶ M Hg²⁺ çözeltisi hazırlanmıştır. 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5, 4:6, 3:7, 2:8, 1:9 oranlarında ligand metal oranları içeren çözeltiler hazırlanmıştır ve absorbans ölçümleri gerçekleştirilmiştir. 510 nm de mol kesrine karşı absorbans değerleri grafiğe geçirilerek çizilen Job's grafiği Şekil 4.11'deki gibidir. Şekil 4.11'de görüldüğü üzere, maksimum absorbans değeri 0.5 noktasında gözlenmiştir ve ligand ile Hg²⁺ iyonu arasında gerçekleşen kompleksin, stokiyometrik olarak 1:1 oranında gerçekleştiği saptanmıştır.



Şekil 4.11. Ligand ve Hg²⁺ iyonu arasında gerçekleşen reaksiyonun sitokiyometrik oranının belirlenmesi

4.2.6. Sensörün seçiciliği

Çalışmanın bu aşamasında, elde edilen kolorimetrik sensörün ortamda farklı metal iyonlarına karşı olan seçiciliği incelenmiştir. Seçiciliği gözlemek için UV-vis spektrofotometresi kullanılmıştır. Ligand çözeltileri üzerine her biri 10⁻⁶ M olan metal iyonları içeren çözeltiler eklenerek, absorpsiyon oranındaki (A₅₁₀/A₄₂₀) değişim incelenmiştir. Hazırlanan sensörün, diğer metaller varlığında Hg²⁺ iyonuna karşı seçici olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.12’de, ortamda metal iyonları varlığında ligand çözeltilisinin absorpsiyon oranındaki değişimler gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar, sensörün Hg²⁺ iyonuna karşı son derece seçici olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.12. 1×10^{-6} M derişiminde Hg^{2+} iyonu içeren ve farklı ağır metal iyonları varlığında 10^{-6} M ligand çözeltisinin absorpsiyon oranındaki değişim

4.2.7. Sensörün analitik uygulamaları

Geliştirilen sensörün pratikte uygulanabilirliği, bölgemizde bulunan Fisandun Barajından alınan su örneği ile çeşme suyundan alınan su örnekleri üzerinde incelenmiştir. Her iki örnekte de Çizelge 4.1’de görüldüğü üzere Hg^{2+} iyonuna rastlanmamıştır. Daha sonra her iki su örneğine de sırasıyla 2 ve 4 μM Hg^{2+} iyonu eklenmiş ve kolorimetrik sensör ile ölçümü gerçekleştirilmiştir. Uv-vis ile gerçekleştirilen ölçüm neticesinde, geliştirilen sensörün çok düşük bağıl hatalar ile gerçek değere oldukça yakın ölçümler verdiği görülmüştür. Elde edilen bu verilerden, sensörün pratikte de uygulanabilir olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.1. Fisandun Barajından ve çeşme suyundan alınan numunelerin kolorimetrik sensör ile Hg^{2+} iyon tayini sonuçları

Örnek	Eklenen	Ölçüm Sonucu	Bağlı Hata (%)
	Hg(II) (μ M)	UV-Vis	
Çeşme Suyu	0	--	--
	2	2.048 \pm 0.068	2.400
	4	4.105 \pm 0.144	2.625
Baraj Suyu	0	--	--
	2	2.053 \pm 0.059	2.650
	4	4.119 \pm 0.125	2.975

5. SONUÇ

Ağır metaller bilindiği üzere endüstriyel atık ve asit yağmurları aracılığıyla nehir ve göl sularına, yer altı su kaynaklarına geçmektedir. Ağır metaller canlıların vücudunda kanserojen ve toksik etki gösterirler. Ayrıca canlıların vücudunda birikme eğilimi de göstererek zaman içerisinde ciddi hasarlara yol açmaktadır. Ağır metal olarak cıva laboratuvarlar, hastaneler, baca gazları, çöp toplama alanları, piller, termostatlı vanalar, termometreler gibi birçok alanda bulunmaktadır. Ayrıca cıva bitkilerin kökleri tarafından absorbe edilerek diğer bitkilere ve canlı vücuduna da girebilmektedir. Cıva insan vücudunda beyin fonksiyonlarının zarar görmesine, öğrenme bozukluğuna, kişilik değişikliklerine, titremeye, görünüm bozukluklarına, sağlığa, kas koordinasyon kaybına ve hafıza kaybına sebebiyet vermektedir. Kromozomların zarar görmesi ise mongolizme neden olduğu yapılan bilimsel araştırmalar sonucu bulunduğu bilinmektedir.

Bu sebeplerden dolayı cıvanın tayini ve giderimi bilimsel olarak üzerinde durulan bir konu haline gelmektedir. Bu çalışmada, Schiff bazı türevi olan “4-(1-metil-1-ksilil-3-siklobütanil)-2-(2-hidroksi-1-naftalidenimino) tiyazol ligandı kullanılarak cıva iyonuna duyarlı kolorimetrik sensör geliştirilmiştir.

Schiff bazı türevi olan “4-(1-metil-1-ksilil-3-siklobütanil)-2-(2-hidroksi-1-naftalidenimino) tiyazol” ligandı ve ağır metal iyonu içeren çözeltilerin UV visible spektrofotometresi ile 200-700 nm dalga boyu aralığında absorbansları ölçülmüş ve cıva metaline duyarlı olduğu tespit edilmiştir. Ardından uygun olan koşulları belirlemek için çeşitli deneysel çalışmalar yapılmıştır.

- ✓ Çalışmanın ilk kısmında, geliştirilen kolorimetrik sensörün hangi ağır metal iyonuna seçici olduğu farklı ağır metal iyonlarının sulu çözeltileri kullanarak irdelenmiştir. Bu amaçla, Ag^+ , Cd^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , Hg^{2+} ağır metal iyonları kullanılmıştır.
- ✓ İlk olarak uygun olan pH değeri ölçülmüş ve maksimum dalga boyunu elde edilen değer 6,5 olduğu tespit edilmiştir.
- ✓ Kolorimetrik sensörün cevap süresine bakılmış ve 1 dakikadan sonra absorbansın sabit kaldığı görülmüştür. Cevap süresi 1 dakika olarak belirlenmiştir.

- ✓ UV-vis titrasyonu ile kolorimetrik sensörün duyarlılığı ölçülmüştür. 10^{-6} M - 10×10^{-6} M aralığındaki metal çözeltileri varlığında, absorpsiyon değerleri ölçülmüş ve 420 nm dalga boyundaki pikte bir azalma meydana gelirken; 510 nm dalga boyunda artış gözlenmiştir.
- ✓ Kolorimetrik sensör Hg^{2+} iyonu varlığında kalibrasyon grafiği çizilmiş, oranın (A_{510}/A_{420}) farklı derişimlerdeki Hg^{2+} iyonları ile doğrusal bir artış gösterdiği saptanmıştır. Elde edilen grafiğin doğrusal korelasyon katsayısı, R^2 değeri, 0.99026 olarak bulunmuştur. Doğru denklemi ise $y = 0.29857x + 0.00652$ olarak bulunmuştur. Ayrıca yapılan hesaplamalar neticesinde LOD değeri $8,5 \times 10^{-7}$ M olarak bulunmuştur.
- ✓ Ligand ile Hg^{2+} iyonu arasındaki gerçekleşen reaksiyonun stokiometrik oranı belirlenmiştir. Maksimum absorbans değeri 0.5'te gözlenmiş ve ligand ile Hg^{2+} iyonu arasında gerçekleşen kompleksin stokiometrik oranının 1:1 olduğu saptanmıştır.
- ✓ Geliştirilen kolorimetrik sensörün ağır metal iyonları varlığında seçicilik çalışması için, ligand üzerine her biri 10^{-5} M olan ağır metal iyonları içeren çözelti eklenerek absorpsiyon oranındaki (A_{510}/A_{420}) değişim incelenmiştir. Kullanılan ağır metal iyonlarına kıyasla Hg^{2+} iyonunun absorpsiyon oranında büyük bir değişim gözlenmektedir. Elde edilen bu sonuç, sensörün Hg^{2+} iyonuna karşı son derece seçici olduğunu göstermiştir.
- ✓ Geliştirilen sensörün pratikte uygulanabilirliği, bölgemizde bulunan Fisandun Barajından alınan su örneği ile çeşme suyundan alınan su örnekleri üzerinde incelenmiştir. Her iki örnekte de Hg^{2+} iyonuna rastlanmamıştır. Daha sonra her iki su örneğine de sırasıyla 2 ve 4 μ M Hg^{2+} iyonu eklenmiş ve kolorimetrik sensör ile ölçümü gerçekleştirilmiştir. Uv-vis ile gerçekleştirilen ölçüm neticesinde, geliştirilen sensörün çok düşük bağıl hatalar ile gerçek değere oldukça yakın ölçümler verdiği görülmüştür. Elde edilen bu verilerden, sensörün pratikte de uygulanabilir olduğu anlaşılmaktadır.

6. KAYNAKLAR

- Abu-Dief, A.M. & Mohamed, I.M. a., 2015. A review on versatile applications of transition metal complexes incorporating Schiff bases. *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*, 4(2), 119–133.
- Akar, S., 2015. *2-Piridin Karboksaldehit İçeren Schiff Bazı ve Bazı Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Termal ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahraman Maraş.
- Aksuner, N. ve ark., 2011. Dyes and Pigments 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.
- Akul, M., 2012. Ultraviolet-Visible (UV-Vis) Spectroscopy – Limitations and Deviations of Beer-Lambert Law. <http://pharmaxchange.info/press/2012/05/ultraviolet-visible-uv-vis-spectroscopy---limitations-and-deviations-of-beer-lambert-law/>. (Erişim Tarihi: 13.10.2016)
- Angupillai, S. ve ark., 2015. Efficient rhodamine-thiosemicarbazide-based colorimetric/fluorescent “turn-on” chemodosimeters for the detection of Hg²⁺ in aqueous samples. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 214, 101–110.
- Bakker, E. ve Qin, Y., 2006. Electrochemical Sensors. *Anal. Chem*, 78(12), 3965–3984.
- Bradl, H. B., 2005. Interface science and technology. Part 6, Heavy metal in the Environment, Ed: H. B. Bradl, Academic Press, Amsterdam, 250-261.
- Bradl, H. B., 2005. Interface science and technology. Part 7, Heavy metal in the Environment, Ed: H. B. Bradl, Academic Press, Amsterdam, 138-155.
- Budzier, H. ve Gerlach, G., 2011. Thermal Infrared Sensors: Theory, Optimisation and Practice, Part 2, Thermal Infrared Sensors, 1nd ed., Ed: Budzier, H. ve Gerlach, G., *John Wiley & Sons Ltd*, West Sussex, United Kingdom, 149–251.
- Burgess, C. ve Mielenz, K.D., 1987. Advances in Standards and Methodology in Spectrophotometry, Part 2, Analytical Spectroscopy Library, 1nd ed., Ed: Burgess, C. ve Mielenz, K.D., *Elsevier*, Oxford, USA, 223-248.
- Cabrera, F. et al., 1999. Heavy metal pollution of soils affected by the Guadiamar toxic flood. *Science of the Total Environment*, 242(1–3), 117–129.
- Chemate, S. ve Sekar, N., 2015. A new rhodamine based OFF-ON fluorescent chemosensors for selective detection of Hg²⁺ and Al³⁺ in aqueous media. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 220, 1196–1204.

- Czarnik A, W., 1994. Fluorescent Chemosensors for Ion and Molecule Recognition. *Instrumentation Science & Technology*, 22(4), 405–406.
- Chen, X. ve ark., 2013. Determination of mercurial species in fish by inductively coupled plasma mass spectrometry with anion exchange chromatographic separation. *Analytica Chimica Acta*, 796, 7–13.
- Cheng, H. ve Hu, Y., 2012. Understanding the paradox of mercury pollution in China: High concentrations in environmental matrix yet low levels in fish on the market. *Environmental Science and Technology*, 46(9), 4695–4696.
- Chohan, Z.H., Munawar, A., Supuran, C.T., 2001. Transition Metal Ion Complexes of Schiff-bases. Synthesis, Characterization and Antibacterial Properties. *Metal-based drugs*, 8(3), 137–43.
- Çiftçi, M., 2010. Onno Tipi Schiff Bazı Metal (Cd, Hg) Komplekslerinin Sentezlenmesi, *Yüksek Lisans Tezi, Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Yozgat.
- Çiltas, U., 2014. Diklofenak Etkin Maddesinin Farmasötik Preparatlarda Analitik Yöntemlerle Miktar Tayini. *Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum.
- Elwell, W.T. ve Gidley, J.A.F., 1966. Atomic Absorption Spectrophotometry, *Pergamon Press*. 537 p, Amsterdam, Holland.
- Filik, H. ve ark., 2011. A novel fiber optic spectrophotometric determination of nitrite using Safranin O and cloud point extraction. *Talanta*, 85(4), 1818–1824.
- Firooz, A.R., Ensa, A.A. ve Sadat, K., 2014. Development of a highly sensitive and selective mercury optical sensor based on immobilization of bis (thiophenal) -4,4'-methylenedianiline on a PVC membrane., *Materials Science and Engineering C*, 38, 73–78.
- Görög, S., 2000. UV-VIS Spectroscopy and Fluorimetry. *Vibrational spectroscopy*, 28(1–2), 84–96.
- Günaydın, B., 2009. Preparation of Electrochemical Sensor by Plasma Polymerization Technique for Phenolic Compounds. *Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- Halka, M. ve Nordstrom, B., 2010. *Alkali and Alkaline Earth Elements*, Infobase Press, 209 p, New York, USA.
- Hammond, C.R., 1996. The Elements in Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 134 p, New York, USA.
- He, B.X. ve ark., 2005. Gold Nanoparticle-Based Fluorometric and Colorimetric Sensing of Copper (II) Ions. *Advanced Materials*, 17, 2811–2815.

- Hong, M. ve ark., 2016. Sensors and Actuators B : Chemical A novel rhodamine-based colorimetric and fluorescent sensor for Hg²⁺ in water matrix and living cell. *Sensors & Actuators: B. Chemical*, 232, 28–36.
- Hossain, S.M.Z. ve Brennan, J.D., 2011. β -Galactosidase-Based Colorimetric Paper Sensor for Determination. *Analytical Chemistry*, 83(22), 8772–8778.
- Huang, Z. ve Zhou, Y., 2011. *Advanced Topics in Science and Technology in China Advanced Topics*, Springer Open Ltd, 293 p, Berlin, Germany.
- Hulanicki, A., Glab, S., ve Ingman, F., 1991. Chemical sensors: definitions and classification. *Pure and Applied Chemistry*, 63(9), 1247–1250.
- Kahraman, U., ve Güney, O., 2016. Mercuric ion-induced signaling by a dual turn-off/on switching of a quinoline-based fluorescent sensor. *Journal of Luminescence*, 170, 155–160.
- Kahvecioğlu, Ö. ve ark., 2003. Metallerin Çevresel Etkileri -I. http://metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf. (Erişim Tarihi: 27.10.2016).
- Kenan, S., 2014. Au(III) Tayini için Polimer Esaslı Optik Sensör Geliştirilmesi. *Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Kılıç, T., 2011. Antikanser İlaç Olan Mitomycin-C'nin Dna'ya Etki Mekanizmasının Elektrokimyasal Nükleik Asit Biyosensörler ile Belirlenmesi. *Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir.
- Kim, D.H. ve ark., 2014. Ratiometric fluorescence detection of Hg(II) in aqueous solutions at physiological pH and live cells with a chemosensor based on tyrosine. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 196, 421–428.
- Kuswandi, B., 2000. Optical Chemical Sensors for the Determination of Heavy Metal Ions : A mini review. *Jurnal ILMU DASAR*, 1(2), 18–29.
- Leopold, K., Foulkes, M. ve Worsfold, P.J., 2009. Preconcentration techniques for the determination of mercury species in natural waters. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 28(4), 426–435.
- Li, G. ve ark., 2015. Comparative study of element mercury removal by three bio-chars from various solid wastes. *Fuel*, 145, m189–195.
- Liao, Y. ve ark., 2015. Development of a new electrochemical sensor for determination of Hg(II) based on Bis(indolyl)methane/Mesoporous carbon nanofiber/Nafion/glassy carbon electrode. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 215, 592–597.
- Liu, Y. ve ark., 2005. Highly selective determination of inorganic mercury(II) after preconcentration with Hg(II)-imprinted diazoaminobenzene-vinylpyridine

- copolymers. *Analytica Chimica Acta*, 538(1–2), 85–91.
- Maity, S.B. ve Bharadwaj, P.K., 2015. A polyamide receptor based benzothiazole derivative: Highly selective and sensitive fluorescent sensor for Hg²⁺ ion in aqueous medium. *Journal of Luminescence*, 161, 76–81.
- Marangoz, İ., 2009. Tekirdağ İl'i Sahillerinde Avlanan Su Ürünlerinin Ağır Metal İçeriklerinin Belirlenmesi. *Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.*
- Mellanby, K., 1981. *Effect Of Heavy Metal Pollution On Plants*, Volume 1, Effects of Trace Metals on Plant Function, Ed: N. W. Lepp, *Applied Science Publishers*, Essex, England, 1-159.
- Miroğlu, E., 2013. Farmasötik Preparatlarda Losartan Potasyumun Spektrofotometrik Yöntem İle Analizi. *Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.*
- Önder, S., 2012. Atıksular İle Sulanan Zirai Alanlardaki Ağır Metal Kirliliğinin Araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.*
- Özbek, Z., 2010. Topraktaki ağır metaller için sınır değerlerinin uygulanabilirliğinin araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.*
- Parlatıcı, P., 2014. Glukoz Analizi için Polimer Esaslı Optik Sensör Geliştirilmesi. *Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul.*
- Perkampus, H, H., 1992. *UV-VIS spectroscopy and Its Applications*. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/016599369387010U> (Erişim Tarihi: 17.10.2016).
- Powell, M.J. ve ark., 1992. Inductively coupled plasma mass spectrometry with direct injection nebulization for mercury analysis of drinking water. *Analytical Chemistry*, 64, 2253–2257.
- Quang, D. T. ve Kim, J. S., 2010. Fluoro- and Chromogenic Chemodosimeters for Heavy Metal Ion Detection in Solution and Biospecimens. *Chem. Rev.*, 6280–6301.
- Renzoni, A., Zino, F. ve Franchi, E., 1998. Mercury Levels along the Food Chain and Risk for Exposed Populations. *Environmental Research Section A*, 72(77), 68–72.
- Ribeiro, M.A. V ve ark., 1997. Energetics of metal–ligand binding in copper(II) and nickel(II) complexes of two Schiff bases, *Journal of Chemical Society Dalton Transactions*, 7, 1257–1262.
- Salem, A.E.M. ve ark., 2013. *Egyptian Journal of Pure and Applied Science Synthesis*

- and characterization of Mn (II), Cu (II) and Cd (II) complexes of bis-Schiff bases derived from diamionaphthalene and salicylaldehyde derivatives. *Egy. J. Pire and Appl. Sci.*, (3), 63–70.
- Scoog D.A., Holler F.J., 2007. Principles of Instrumental Analysis, *BrooksCole*, 958 p, New York, USA.
- Sharif, T. ve ark., 2015. Isonicotinic acid hydrazide-based silver nanoparticles as simple colorimetric sensor for the detection of Cr³⁺. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 216, 402–408.
- Skoog, D.A. ve ark., 2004. Fundamentals of Analytical Chemistry, *Cengage Learning*, 1051 p , Oxford, USA.
- Sommer, L., 1989. Studies in Analytical Chemistry, Volume 8, Analytical Absorption Spectrophotometry in the Visible and Ultraviolet. The Principles, Ed: Sommer, L., *Elsevier*, New York, USA.
- Suzuki, T., Imura, N., Clarkson, T.W., 1991. Advances in mercury toxicology, *Springer Science +Business Media*, 497 p, New York, USA.
- Şanlı, Y., 1984. Çevre Sorunları ve Besin Kirlenmesi. *Selçuk Üniversitesi Vet. Fak. Dergisi*, 2, 17–37.
- Thirupathi, P. ve Lee, K.H., 2013. A new peptidyl fluorescent chemosensors for the selective detection of mercury ions based on tetrapeptide. *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 21(24), 7964–7970.
- Topkaya, R., 2015. Yüksek Duyarlılıklı Manyetik Sensörlerde Kullanılan CoO Bazlı Exchange Bias Sistemlerinin Geliştirilmesi. *Doktora Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kocaeli.
- Vil'pan, Y., ve ark., 2005. Direct atomic absorption determination of mercury in drinking water and urine using a two-step electrothermal atomizer. *Journal of Analytical Chemistry*, 60(1), 38–44.
- Wagman, G. H., Weinstein, M, J., 1984. Chromatography of Antibiotics. *Elsevier Science*, 523 p, New York, USA.
- Wilkinson, S.M., Sheedy, T.M. ve New, E.J., 2016. Synthesis and Characterization of Metal Complexes with Schiff Base Ligands. *Journal of Chemical Education*, 93(2), 351–354.
- Wong, E.L.S., Chow, E. ve Justin Gooding, J., 2007. The electrochemical detection of cadmium using surface-immobilized DNA. *Electrochemistry Communications*, 9(4), 845–849.
- Yildiz, M., Kiraz, A., Dulger, B., 2007. Synthesis and antimicrobial activity of new

- crown ethers of Schiff base type. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 72(3), 215–224.
- Yousif, E. ve ark., 2013. Metal complexes of Schiff base: Preparation, characterization and antibacterial activity. *Arabian Journal of Chemistry*, 9(3), 23-29.
- Yu, Z. ve ark., 2016. A new chromogenic and fluorogenic chemosensor for Hg(II) with high selectivity based on the Hg²⁺-promoted deprotection of thioacetals. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 223, 172–177.
- Zhang, J.X.J. ve Hoshino, K., 2013. *Molecular Sensors and Nanodevices: Principles, Designs and Applications in Biomedical Engineering*, Elsevier, 500 p, Oxford, USA.
- Zhou, S. ve ark., 2015. A dansyl based fluorescence chemosensor for Hg²⁺ and its application in the complicated environment samples. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 148, 348–354.
- Zhu, Y. ve ark., 2015. Biosensors and Bioelectronics Highly sensitive colorimetric sensor for Hg²⁺ detection based on cationic polymer/DNA interaction. *Biosensors and Bioelectronics*, 69, 174–178.
- Zishen, W., Ziqi, G. ve Zhenhuan, Y., 1990. Synthesis, Characterization and Anticancer Activity of L-Alanine Schiff Base Complexes of Copper(II), Zinc(II), Nickel(II) and Cobalt(II). *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 20(3), 335–344.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Asiye GÜNGÖR
Doğum Tarihi ve Yeri : 22.01.1990 / KONYA
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce
Telefon : 0 554 822 25 11
e-mail : asiyecopurer@gmail.com

Eğitim:

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Karamanoğlu Mehmet Bey Üniv. Kamil Özdağ Fen Fakültesi- Kimya Bölümü	2017
Lisans	Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü	2012
Lise	Karaman Lisesi(Y.D.A.)	2008

İş Deneyimi:

Yıl	Yer	Görev
2012-2013	Som Ambalaj A.Ş	Kalite Kontrol Vardiya Şefi
2013-2015	Eko Karaman O.S.G.B.	İş Güvenliği Uzmanı
2016-	Mersin Erman Akademi O.S.G.B.	İş Güvenliği Uzmanı