MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER ESASLI YENİ BİR Pb(II) SENSÖRÜ GELİŞTİRİLMESİ

NIDA H. A. SALAH

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Ece Kök YETİMOĞLU

EŞ-DANIŞMAN

Doç. Dr. Soner ÇUBUK

İSTANBUL, 2023

MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER ESASLI YENİ BİR Pb(II) SENSÖRÜ GELİŞTİRİLMESİ

NIDA H. A. SALAH

520420991

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Ece Kök YETİMOĞLU

EŞ-DANIŞMAN

Doç. Dr. Soner ÇUBUK

İSTANBUL, 2023

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğretimim süresince ve tez çalışmamın her aşamasında bilgisini ve desteğini esirgemeyen, bana her türlü imkanı sağlayan ve değerli zamanını bana ayıran çok değerli hocamlarım, yüksek lisans tez danışmanım Prof. Dr. Ece Kök YETİMOĞLU ve tez eş danışmanım Doç. Dr. Soner ÇUBUK'a vermiş oldukları emeklerden dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Onun bir parçası olduğum için gurur duyduğum sevgili vatanım Filistin'e,

Her zaman yanımda olan, bana güvenen, ümit veren, öğrenim hayatımın ilk gününden bugüne kadar sürekli beni destekleyen, umut dolu gözleriyle başarımı bekleyen canım aileme tüm kalbimle sonsuz teşekkürler.

NIDA H. A. SALAH

Temmuz, 2023

İÇİNDEKİLER **SAYFA**

TEŞEKKÜR ..... İ

İÇİNDEKİLER ii

ÖZET..... vi

ABSTRACT vii

SEMBOLLER vii

KISALTMALAR viii

ŞEKİL LİSTESİ ix

TABLO LİSTESİ xii

BÖLÜM 1. GİRİŞ 1

1.1. PB HAKKINDA GENEL BİLGİ…….. 1

1.1.1.Kurşunun Endüstriyel Alanda Kullanımı……. 2

1.1.2. Kurşunun Biyolojik Rolü- Metabolik Etkileri…… 3

1.2. SENSÖRLER HAKKINDA GENEL BİLGİ..... 4

1.2.1. Kimyasal Sensörler..... 4

1.2.1.1. Elektrokimyasal Sensörler……..... 5

1.2.1.2. Optik Sensörler..... 5

1.2.1.3. Biyosensörler..... 6

1.2.1.4. Gaz Sensörleri..... 6

1.2.2.Fiziksel Sensörler…… 6

1.2.2.1.Manyetik Sensörler…… 7

1.2.2.2. Basınç Sensörleri…….. 7

1.2.2.3.Sıcaklık Sensörleri……. 7

1.3. LUMİNESANS SPEKTROSKOPİSİ……..... 7

1.3.1.Fluoresansı Etkileyen Faktörler…… 9

1.3.1.1. Yapısal Rijidite…… 9

1.3.1.2. Maddenin Kimyasal Yapısı…….. 10

1.3.1.3. pH Etkisi…….. 10

1.3.1.4. Sıcaklık Ve Çözücü Etkisi…….. 10

1.3.1.5. Konsatrasyon Etkisi…… 11

1.3.1.6. Cözünmüş Oksijen Etkisi……... 11

1.3.1.7. Kuantum Verimi ve Geciş Tipi……. 11

1.4.KURŞUN ANALİZİ İCİN KULLANILAN YÖNTEMLER VE LİTERATÜRDE YÖNTEMİMİZİN YERİ……. 12

BÖLÜM 2. MATERYAL VE YÖNTEM..... 13

2.1. MATERYAL 13

2.1.1. Kullanılan Kimyasallar 13

2.1.2. Kullanılan Cihazlar..... 14

2.2. YÖNTEM……..... 16

2.2.1. Çözeltilerin Hazırlanması..... 16

2.2.1.1. Tampon çözeltilerin hazırlanması..... 16

2.2.1.2. Kurşun çalışma ve standart çözeltilerinin hazırlanması…..... 16

2.2.1.3. Yabancı iyon etkisinin araştırılması icin kullanılan çözeltilerin hazırlanması…….. 16

2.2.2. Polimer Esaslı Fluoresans Sensorun Hazırlanması..... 17

2.2.3. Polimerik Sensör Membranın Karakterizasyonu……. 17

2.2.3.1. FTIR spektrumu..... 17

2.2.3.2. Yüzey morfolojisi..... 17

2.2.4.Polimerik Membranın Pb(II) İyon Tayinine Uygunluğunun Araştırılması……..... 18

2.2.4.1. Spektral karakterizasyon çalışması…..... 18

2.2.4.2. pH etkisinin araştırılması…….. 18

2.2.4.3. Sensörün cevap verme süresi..... 18

2.2.4.4. Sensörün ömrü, kararlılığı, tekrarlanabilirliği……... 18

2.2.4.5. Sensörün rejenerasyonu ve yeniden kullanılabilirliği……..... 19

2.2.4.6. Kalibrasyon aralığı, tespit ve tayin sınırı…….. 19

2.2.4.7. Yabancı iyon etkisinin incelenmesi…….. 19

2.2.4.8. Sensörün analitik uygulamaları…… 19

BÖLÜM 3. BULGULAR VE TARTIŞMA..... 20

3.1. POLİMERİK FLUORESANS SENSÖRÜN HAZIRLANMASI …… 20

3. 2. POLİMERİK SENSÖR MEMBRANIN KARAKTERİZASYONU …….. 20

3.2.1. FTIR Analiz Sonuçları..... 20

3.2.2. Yüzey morfolojisi inceleme sonuçları..... 21

3.3. HAZIRLANAN SENSÖR MEMBRANIN KURŞUN ANALİZİNE UYGUNLUĞUNUN İNCELENMESİ…… 22

3.3.1. Spektral Karakterizasyon Calışmaları..... 22

3.3.2. Hazırlanan Sensör İçin En Uygun pH Değerinin Belirlenmesi…. 23

3.3.3. Sensörün Cevap Verme Süresinin Tespit Edilmesi..... 23

3.3.4. Sensörün Ömrü, Kararlılığı, Tekrarlanabilirliği…… 24

3.3.5. Sensörün Rejenerasyonu ve Yeniden Kullanılabilirliği..... 25

3.3.6. Kalibrasyon Aralığı, Tespit ve Tayin Sınırının Belirlenmesi..... 26

3.3.7. Yabancı tür etkisinin incelenmesi..... 27

3.3.8. Sensörün Analitik Uygulamaları..... 28

BÖLÜM 4. SONUÇLAR..... 33

KAYNAKLAR……..... 36

ÖZGEÇMİŞ……..... 41

ÖZET

POLİMER ESASLI YENİ BİR Pb(II) SENSÖR GELİŞTİRİLMESİ

Çalışmamızda Pb(II) iyon tayini için çevre dostu spektrofluorimetrik bir yöntem geliştirilmiştir. Pb(II) iyonu tayininde kullanmak için UV ışığı altında sertleşebilen fonksiyonel monomerler, çapraz bağlayıcı ve fotobaşlatıcı maddeler içeren yüksek seçiciliğe sahip polimerik fluoresans sensör membran hazırlanmıştır. Membranın karakterizasyonu yapıldıktan sonra Pb(II) iyon tayini için en uygun şartlar tespit edilmiştir. Sırasıyla 277 nm ve 488 nm uyarma ve emisyon dalga boylarında, pH:6 değerinde ve 40 saniye kadar kısa bir sürede tayin gerçekleştirilmiştir. Yöntemimizin kalibrasyon aralığı $4{,}83\times10^{-9}$- $9{,}66\times10^{-8}$ M (1-20 ppb) olarak belirlenmiş olup, tespit sınırı $1{,}42\times10^{-9}$ M (0,29 ppb) olarak hesaplanmıştır. Sensörün ömrü, kararlılığı ve tekrarlanabilirliği araştırılmış ve geri kazanım çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Gerçek örnek uygulamaları için atık su numuneleri kullanılmıştır. Düşük konsantrasyonlardaki Pb(II) iyonu tayini, geliştirdiğimiz yöntem ile yüksek seçicilik ve hassasiyete sahip, hızlı ve güvenilir bir şekilde gerçekleştirilebilmektedir.

Temmuz, 2023 **NIDA H. A. SALAH**

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF A NEW POLYMER BASED Pb(II) SENSOR

In our study, an environmentally friendly spectrofluorometric method has been developed for the determination of Pb(II) ions. A polymeric fluorescence sensor membrane with high selectivity, containing functional monomers that can be cured under UV light, cross-linking agents, and photoinitiators, has been prepared for the determination of Pb(II) ions. After the characterization of the membrane, the optimum conditions for the determination of Pb(II) ions have been determined. The determination was carried out at excitation and emission wavelengths of 277 nm and 488 nm, respectively, at pH 6, within a short time period of approximately 40 seconds. The calibration range of our method has been determined as 4.83×10-9 to 9.66×10-8 M (1-20 ppb), and the detection limit was calculated as 1.42×10-9 M (0.29 ppb). The lifetime, stability, and repeatability of the sensor have been investigated, and recovery studies have been performed. Waste water samples have been used for real sample applications. The determination of Pb(II) ions at low concentrations can be achieved rapidly and reliably with high selectivity and sensitivity using the method we have developed.

July, 2023 **NIDA H. A. SALAH**

SEMBOLLER

I : Işık Şiddeti

pH : Çözeltideki hidrojen iyonu aktivitesinin eksi logaritması

λ : Lamda

π : Pi

σ : Sigma

KISALTMALAR

AA : Akrilik Asit

ATR- FTIR : Zayıflatılmış Toplam Yansıma -Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi

aGTAC : Akrillenmiş Glisidiltrimetil Amonyum Klorür

CH_3COOH : Asetik Asit

em. : Emisyon

FAAS : Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi

FI : Fluoresans Şiddeti

GTAC : Glisidiltrimetil Amonyum Klorür

HCl : Klorür asidi

HEMA : Hidroksietilmetakrilat

Irgacure 184 : 1-Hidroksi Siklohekzilfenil Keton

IOM : Vaşington Tıp Enstitüsü

ICP-AES : İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektrometresi

IUPAC : Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (International Union of Pure and Applied Chemistry)

KCl : Potasyum Klorür

K_2HPO_4 : Dipotasyum Hidrojen Fosfat

LOD : Tespit Sınırı Değeri

M : Molarite

$NaH_2PO_4.H_2O$: Sodyum Dihidrojen fosfat Monohidrat

$NaCH_3COOO.3H_2O$: Sodyum Asetat Trihidrat

nm : Nanometre

^-OH : Hidroksit İyonu

PEGDA : Polietilenglikol Diakrilat

ppb : Milyarda Bir Kısım

ppm : Milyonda Bir Kısım

SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu

SPS-WW 1 : Seronorm Trace Elements Serum Level-1

SPS-WW 2 : Seronorm Trace Elements Serum Level-2

TMPTA : Trimetilolpropan Triakrilat

TPP : Trifenilfosfin

ss : Standart Sapma

uy. : Uyarma

UV : Ultraviyole

WHO : Dünya Sağlık Örgütü (World Health Organization)

λem : Emisyon Dalgaboyu

λmax : Maksimum Dalgaboyu

λuy : Uyarma Dalgaboyu

ŞEKİL LİSTESİ

		SAYFA
Şekil 1. 1.	Bir fotoluminesans sistem; absorpsiyon, fluoresans ve fosforesans icin kısmi Jablonski (enerji) diyagramı.	8
Şekil 1. 2.	Fluorescein ve fenolftaleyn molekullerinin yapısı.	9
Şekil 3. 1.	Polimerik membranın ATR- FTIR spektrumu.	21
Şekil 3. 2.	Polimerik membrana ait SEM görüntüsü (2500x).	21
Şekil 3. 3.	(a) Pb(II) yokluğunda ve (b) $3,38x10^{-8}$ mol L^{-1} Pb(II) varlığında sensörün uyarma ve emisyon şiddetlerini gösteren spektrumlar; (λuy = 277 nm, λem = 488 nm, yarık genişlikleri: 30 nm, fotoçoğaltıcı tüp voltajı: 600V) .	22
Şekil 3. 4.	Fluoresans şiddeti üzerine pH etkisi.	23
Şekil 3. 5.	$3,38x10^{-8}$ mol L^{-1} Pb(II) iyonu varlığında sensörün fluoresans şiddetindeki zamana bağlı değişim.	24
Şekil 3. 6.	Sensöre ait fluoresans şiddetinin 8 aylık süre içerisinde değişimi (λuy = 277 nm, λem= 488 nm, pH:6,0; süre: 40 s.).	25
Şekil 3. 7.	$3,38x10^{-8}$ M Ni(II) iyonu teması sonrası (gri çubuk) ve sensörün saf su ve pH:6,0 tamponu ile rejenerasyonu sonrası (mavi çubuk) fluoresans şiddetlerinin rejenerasyon sayısına bağlı değişimi.	26
Şekil 3. 8.	Standart cözeltiler kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafiği (λuy/λem: 277 nm/488 nm; pH: 6.0; t: 40 saniye)	27

TABLO LİSTESİ

SAYFA

Tablo 3.1	Geliştirdiğimiz yöntemde Pb(II) tayinine imkan tanıyan en uygun şartlar altında girişime sebep olabilecek yabancı iyonların müsaade edilen konsantrasyon değerleri ($3,38x10^{-8}$M Pb(II)).	28
Tablo 3.2	Geliştirdiğimiz yöntem ile yapılan atık su sertifikalı referans materyallerine ait sonuçların ve bağıl hatalar (n=6).	29
Tablo 3.3	Geri kazanım çalışmalarına ait sonuçlar (n=6).	29
Tablo3.4	Geliştirdiğimiz yöntem ile seçilmiş bazı Pb(II) tayin yöntemlerinin karşılaştırılması	30

1.GİRİŞ

1.1.Pb HAKKINDA GENEL BİLGİ:

Kurşun, yer kabuğunda küçük miktarlarda bulunan doğal olarak oluşan bir ağır metaldir(Nur Aksuner,2011). Yer kabuğunda bulunma sıklığı 12,5 g/tondur. Yeryüzünde konsantrasyonu az olmasına rağmen, eski zamanlarda insanoğlu tarafından çok iyi bilinen ve kullanılan elementlerdendir, Kurşun, eski Mısır'da çömleklerin sırlanmasında kullanılmış (MÖ 7000-5000); Babil'in Asma Bahçeleri nemi tutmak için levha kurşunla döşenmiş ve Romalılar kurşunu su boruları ve sıhhi tesisat için yaygın olarak kullanmışlardır (GREENWOOD, EARNSHAW, 1997). Finikeliler, Kıbrıs, Sardunya ve İspanya'da kurşun madenleri işletmişlerdir.Bunun en büyük nedeni kurşunun kullanım kolaylığı ile açıklanılır. Kısaca özetlersek:

1. Kurşun, Erime noktası düşük olması nedeniyle daha kolay istenilen şekilde döküm yapılabilir ve sıvı hale getirilebilir.

2. Nemli havalarda kimyasal aktivitesinden dolayı koruyucu bir tabaka ile kaplanır ve sayede uzun süre dayanabilir.

3. Fiziksel olarak yumuşak ve dövülebilir olması sebebiyle farklı farklı şekillere sokulabilir.

4. Birçok metal ile alaşımlar oluşturur. Oluşan bu alaşımlar kıymetlidir ve bu alaşımların özellikleri kurşunun fiziksel ve kimyasal özelliklerinden çok farklıdır.

5. Yoğunluğu yüksek , civa ve altından sonraki sırayı alır.

Kurşunun erime noktası 327,4o C, atom ağırlığı 207,19 g/mol, özgün ağırlığı 11,34 g/cm^3 ve atom numarası 82'dir. 500 °C'nin üzerinde yandığında duman veya tütsü yayar, kaynma noktası 1740 °C'dir. Periyodik cetvelinin 4A grubundan kurşun en metalik elementtir. Dört izotopu vardır ve 206, 208, 204 ve 207 bu izotoplara ait kütle numaralarıdır. Karbonat içeren serüsit (PbCO3), sülfür içeren galen (PbS) ve sülfat içeren anglesittir (PbSO4) doğada en çok bulunan kurşun bileşikleri (Gülüzar Özbolat , Abdullah Tuli, 2016). Bu mineraller arasında en önemli olanı galendir.

Kurşun, elemental, inorganik ve organik bileşikler dahil olmak üzere çeşitli formlarda yaygın olarak bulunur.(Reza Azadbakht ne ark. 2014)

Yumuşak metal olan kurşun, saf halinde kolayca bıçak ile kesebilen mavimsi gri bir metaldir. Kesildiğinde canlı bir metal parlaklığı oluşur. Doğada bulunduğu PbO2 kurşun hemioksit ve hidrokarbonat tabakasıyla kaplandığından dolayı kararır. Kâğıt üzerinde gri bir iz bırakır.Çok yumuşak olduğundan dolayı telleştirilebilir ve dövülgendir . X ve Y ışınlarını soğurabilmesi sebebiyle, bu ışınlardan korunmada kullanılır.

Kurşun bileşiklerinde 2+ ve 4+ yükseltgenme değerliklerine sahiptir. 4+ olan yükseltgenme basamağı kararsızdır. Kurşun monoksit (PbO) iki çeşidi vardır. Masiko, rengi sarı ve toz halindedir. Mürdesenk ise rengi kırmızı pullar halindedir.

1.1.1. Kurşunun endüstriyel alanda kullanımı

Korozyona en dayanıklı metaller arasında olması, yumuşak olması, işlenme kolaylığı, yüksek kaynama noktası, yüksek özgül ağırlığı, düşük erime noktası, aşınmaya karşı direnci, enerji absorbsiyonu, ve kısa dalga ışınları geçirmeme özellikleri ona birçok kullanım alanında üstün bir yer yaratmaktadır. Son yıllarda kurşun yerine farklı malzemeler kullanılmaya başlanmasına rağmen halen sanayinin önemli bir girdisini oluşturmaktadır (Anonim, 2001).

Kurşun, endüstriyel olarak ençok kullanılan metallerden birisidir. Kurşun bileşikleri, akümülatör ve otomobil sanayi için en temel maddelerdendir (yaklaşık %50), inşaat malzemelerinde tankı kaplamaları, borular, aşındırıcı gazların ve petrol arıtma, halojenasyon, sülfonasyon, ekstraksiyon, yoğuşma, metalurjide kullanılan aşındırıcı gazların ve sıvıların taşınması için ekipman ve boyalar için pigmentler için kullanılır. Ayrıca seramik, plastik, elektronik aletlerde, kimyasal aletler ve ışın yayan aletlerin korunmasında, kurşun pillerin bileşeni olarak, mühimmat, lehim, sürtünme önleyicilerin üretimi, kablo kaplama ve kurşun levha üretiminde kullanılır. Ayrıca kurşun toprakta, suda ve besinlerde de eser miktarda bulunmaktadır. (Reza Azadbakht ne ark.2014; Dündar, Aslan, 2005)

1.1.2. Kurşunun Biyolojik Rolü- Metabolik Etkileri

Kurşun nörotoksin olup insan sağlığını tehdit eden en önemli ağır metallerden biridir. Insanlar tarafından binlerce yıllardan beri kullanılan, bilinen ve önemli bir metaldır (Okcu ve ark. 2009; Özbolat ve Tuli, 2016).

İnsan kurşuna çevresel ve endüstriyel yollar ile maruz kalabilmektedir. Kurşunlu benzin, boya maddelerinin, yiyecekler ve su da kurşun kaynağı olabilmektedir. Sigara, kozmetik malzemelerdeki pigmentler ve böcek ilaçları da kurşun içermektedir. (Kahvecioğlu ve ark., 2007; Özbolat ve Tuli, 2016)

Kurşun toksik bir elementtir ve insan vücudundaki hemen hemen her organı veya sistemi etkileyebilir. Kurşun toksisitesinin ana hedefi sinir sistemidir. Kurşun ayrıca kan basıncını yükseltir ve parmaklarda, bileklerde ve ayak bileklerinde güçsüzlüğe neden olur. Ayrıca, yüksek düzeyde kurşuna maruz kalmak böbreklere ve beyne ciddi şekilde zarar verebilir. Son yıllarda, içme ve doğal sulardaki kurşun içeriği konusunda artan bir endişe vardır. Dünya Sağlık Örgütü (WHO: World Health Organization), içme suyunda 10 mg L^{-1} kurşun sınırı önermiştir.(Nur Aksuner,2011)

Kurşun bir nevi nörotoksindir ve bundan dolayı anormal beyin ve sinir sistemi fonksiyonlarına neden olmatadır. Nörotoksin özelliğine sahip olan kurşun, sınır sistemindeki iletimin azalmasına neden olmaktadır (Kahvecioğlu ve ark., 2007).

Akut zehirlenmesi ise insanlarda kurşun zehirlenmesi neticesi ortaya çıkar, ağız metalık tat, adalelerde zaıyflık, kusma, şiddeltli durumlarda böbrek, beyin hasarı ve ölüm gibi belirtiler görülebilir. Küçük yaşta kurşuna maruz kalmak zeka geriliği, öğrenme güçlükleri ve hiperaktivitenin yanı sıra özellikle çocukların hassas olduğu kronik zehirlenme durumlarında yüksek tansiyon, kronik anemi ve periferik sinir hasarına neden olabilir (Denizli ve Yavuz, 2001; Çağlarırmak ve Hepçimen, 2010).

Kurşun, çözünür halde toprağa geçtiğinde, topraktan yıkanarak çıkabilir ve yeraltı suyuna girerek su kaynağını kirletebilir. Mikroorganizmalar veya topraktaki diğer ağır metaller, organik maddeler ve toprakta bulunan çözünebilir haldeki kurşun hareketsiz hale dönüştürülebilir . Bitkiler, Kurşunun alınımını azaltmak amacıyla

kalsiyum ve fosfor içeren gübreler kullanılabilir. Hücre duvarlarının stabilitesini, hücre turgoru, yaprak alanı ve stomaların açılma ve kapanma döngülerinin tümü kurşun toksistesinden olumsuz etkilenir. Bitkinin fotosentezi, besin alımı ve su alımı bu olumsuz etkilenme ile azalır. Bir bitki yeterli su ve besin alamayınca büyümesi zayıflar.(YERLİ ve ark.2020)

1.2. SENSÖRLER HAKKINDA GENEL BİLGİ

Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) tarafından tanımlandığı şekliyle sensörler, bir numunedeki bileşenlerin konsantrasyonunu kimyasal bilgilere çevirmek için maddelerin hem fiziksel hem de kimyasal özelliklerini kullanabilen tekrarlanabilir cihazlardır (Kosif, 2018; Bochenkov, Sergeev, 2010)

Yüksek hassasiyet, dinamik aralık, seçicilik ve kararlılık, bir sensör için istenen özelliklerdir. Sensörler düşük algılama limitlerine, doğrusallığa, hızlı yanıt sürelerine ve uzun ömürlere sahip olmalıdır. Ancak tüm bu özelliklerin tek bir sensörde bulunması gerekmez. Genel olarak kullanılacak sensörde uygulama alanı için gerekli özelliklerin sağlanmasına çalışılır. Çeşitli uygulama alanları, sensörlerden farklı düzeylerde performans gerektirecektir. Örneğin bir sensörün endüstriyel ortamda kullanılabilmesi için ppb seviyesindeki algılama limitinin düşük olması gerekmezken, bir saniyeden kısa tepki süresi tercih edilebilir (Bochenkov, Sergeev,2010).

Sensörler kimyasal ve fiziksel olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır:

1.2.1.Kimyasal Sensörler

Kimyasal sensör için kullanışlı bir tanım, "analit gaz ile sensör cihazı arasındaki kimyasal etkileşim veya işlemin sonucu olarak, niceliksel veya niteliksel türdeki kimyasal veya biyokimyasal bilgileri analitik olarak kullanışlı bir sinyale dönüştüren küçük bir cihazdır" şeklindedir.

Kimyasal sensörler, yoğun bakım, güvenlik, endüstriyel hijyen, proses kontrolleri, ürün kalite kontrolleri, ev güvenlik alarmları ve son zamanlarda ülke güvenliği gibi uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu uygulamalarda kimyasal

sensörlerin hem ekonomik hem de sosyal faydalar sağladığı görülmüştür (Stetter, Penrose ve Yao ,2003).

Alıcı ve dönüştürücü, kimyasal sensörlerin çalışma mekanizmasını oluşturan iki ana bileşendir. Ortamdaki kimyasal bilgi, seçici alıcı tarafından alınır ve dönüştürücü bileşene aktarılır, burada analitik bir sinyale dönüştürülür ve okunur veriler elde edilir(Kosif, 2018).

Kimyasal sensörler tipik olarak seri olarak bağlanmış iki temel parçadan oluşur: bir fizikokimyasal dönüştürücü ve bir kimyasal (moleküler) tanıma sistemi (reseptör). Reseptör, kimyasal sensörlerin çoğunda analit molekülleri ile etkileşime girerek, ek dönüştürücünün elektrik sinyalini alabilmesi için fiziksel özellikleri değiştirir.

1.2.1.1.Elektrokimyasal sensörler

İletkenlik veya direnci ölçen (kondüktometrik), gerilimi ölçen (potansiyometrik) ve elektrik akımını ölçen (amperometrik) çalışma moduna bağlı olarak sensörler olarak kategorize edilebilirler. Bütün bu tekniklerinde, kimyasal bir reaksiyonun meydana geldiği veya reaksiyonun yük transferini modüle ettiği özel elektrotları kullanır(Gürdal, 2015)

1.2.1.2.Optik sensörler

Bir optik sensör kullanılarak, ışık elektronik bir sinyale dönüştürülebilir. Optik sensörün birincil işlevi, ışık miktarını algılayarak onu cihazın okuyabileceği bir forma dönüştürmektir. Optik sensörler parçaların yerleştirmesi, sayması ve temassız algılaması için kullanılır. Optik sensörler iç veya dış kısımlara yerleştirilebilir. İçteki sensörler öncelikle yönelimdeki küçük değişiklikleri algılamak için kullanılırken, dıştaki sensörler yeterince ışık topladıktan sonra iletir.

Optik yöntemlerin iki ana dezavantajı vardır: i) ışıkla ağartma vb. nedeniyle fotoaktif moleküllerin bozulması da dahil olmak üzere (elektromanyetik hariç) çevresel enterferansa duyarlılık ve ii) dikkatli kullanım gerektiren kırılgan (ve bazen pahalı) optiklerin kullanımı. Bununla birlikte, optik tekniklerin avantajları, dezavantajlara ağır basar; hızlı, hassas, güvenilir, (çoğunlukla) tahribatsız ve

çoğullamaya izin verirler. Bu nedenle optik yöntemler, özellikle akıllı telefonlarla birlikte tek kullanımlık sensörler için giderek daha fazla kullanılmaktadır. Optik algılama için en önemli işlevsel malzemeler arasında boyalar, altın ve gümüş nanopartiküller, kuantum noktaları, fotonik kristaller ve grafen nanomalzemeler bulunur(Dincer, 2019).

1.2.1.3.Biyosensörler

Biyosensörler, biyolojik reaksiyonlarda hedef analit bileşenlerini düzenlemek için kullanılan algılama yeteneklerine sahip olan cihazlardır. Bağlantılı elektrokimyasal ve biyolojik özelliklere sahip olan iki ana yapıdan oluşur. Biyokimyasal bileşen, çalışılan madde ile etkileşime girer ve tanımlanmasına yardımcı olur. Bu işlem sırasında biyokimyasal bir ürün üretilebilir. Tanıma olayı sonucunda toplanan veriler, biyosensörlerin elektrokimyasal kısmında okunabilir (ölçülebilir) sayısal bir değere dönüştürülür(TÜYLEK, 2017).

Günümüzde biyosensörler, gıda, ilaç, kimyasallar, askeri sahada, çevre analizi ve sağlık ile ilgili olanlar da dahil olmak üzere çeşitli endüstrilerde kullanılmaktadır(Kökbaş, Kayrın ve Tuli, 2013).

1.2.1.4. Gaz sensörleri

Gaz molekülleri arasındaki duyarlı seçicilikleri ile gazları tespit etmek için kullanılan cihazlardır. Akıllı sistemlerde kullanılan gaz sensörleri, ucuz maliyeti ve kullanışlı uygulama seçenekleri nedeniyle endustri, sanayi ve konutlarda tercih edilmektedir (Ertuğrul, 2019; Kızıl ve Aksu, 2018).

1.2.1. Fiziksel sensörler

Fiziksel sensörlerde, alıcıda hiçbir kimyasal reaksiyon gerçekleşmez ve sinyal, kütle, soğurma, kırılma indisi, sıcaklık veya iletkenlik değişikliği gibi fiziksel bir sürecin sonucudur(Bochenkov, Sergeev, 2010).

1.2.2.1.Manyetik Sensörler

Manyetik sensörler, çevrelerindeki manyetik değişiklikleri tespit eder ve bunun sonucunda çıkışta voltaj üretir. Işık, basınç ve sıcaklık gibi belirli özelliklerle çalışabilen çeşitli algılama sensörleri vardır. Bu sensörlerin iki grubu vardır. Birincisi kullanılarak toplam manyetik alan, ikincisi kullanılarak alanın vektör bileşenleri hesaplanır(Stetter 2003).

1.2.2.2. Basınç sensörleri

Basınç sensörleri, fiziksel kuvvet ve basınçtaki çeşitli değişimleri algılayabilen ve bu değişimleri bir elektriksel sinyale çevirebilen elemanlardır.

Robot bir yere çarptığında veya dokunduğunda, basınç sensörleri doğan basıncın algılanmasını ve ölçülmesini sağlar (IŞIK, 2013).

1.2.2.3. Sıcaklık sensörleri

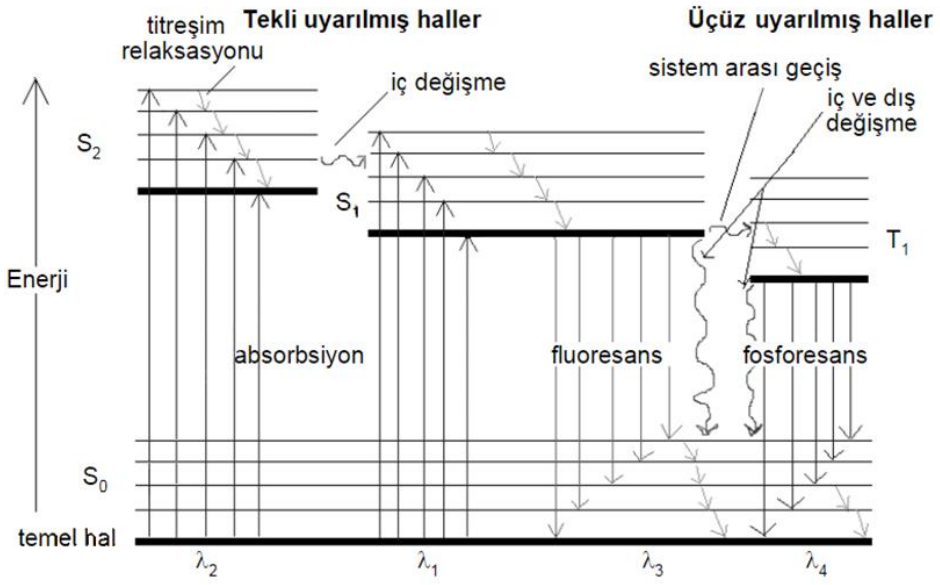
Isı veya sıcaklık sensörleri, ortam sıcaklığındaki değişiklikleri algılayan cihazlardır. Birçok maddenin elektriksel özdirençte sıcaklığa bağlı değişiklikler yaşar. Bu maddeler sıcaklık kontrolü ve sıcaklık ölçümü için kullanılır(IŞIK, 2013).

1.3.Luminesans Spektroskopisi

Bir atomun veya molekülün enerjisinin bir kısmının veya tamamının uyarılmış enerji seviyesinden temel enerji seviyesine dönerken ışımaenerjisi olarak geri vermesine olayına lüminesans adı verilir. Bir atom veya molekülün enerjisini uyarma sırasında kimyasal bir işlemden almasıyla ortaya çıkan kemilüminesans, enerjisini foton absorpsiyonundan aldığında meydana gelen fotolüminesanstan olarak adlandırılır. Biyolüminesans ise canlı sistemlerde bulunan lüminesansı terimdir.

Birçok molekülün atomik ve moleküler orbitallerinde elektronlar çiftler halinde bulunur. Pauli dışlama ilkesine göre aynı yörüngedeki elektron çiftlerinin zıt spinlere sahip olması gerekir. Molekülün elektronlarından birinin yüksek bir enerji seviyesine uyarıldığında, Tekli (singlet) veya ücüz (triplet) haller oluşur. Tekli

uyarılmış durumda, temel haldeki elektronunun ve uyarılmış elektronun spinleri zıttır. Molekül bu durumda paramanyetik özelliktedir. Elektron spinleri birbirine paraleldir ve molekül üçlü uyarılmış durumda diyamanyetiktir.



Şekil 1.1. Bir fotoluminesans sistem; absorpsiyon, fluoresans ve fosforesans icin kısmi Jablonski (enerji) diyagramı.

Şekilde, bir fotolüminesan molekülün absorpsiyon, floresans ve fosforesans enerji düzeylerinin bir şemasını göstermektedir. Molekülün S_0 olarak gösterilen kalın yatay çizgisi, temel durum enerji seviyesini temsil eder. Uyarılmış elektronik durumların enerji seviyeleri üstte kalın yatay çizgilerle gösterilir. Birinci ve ikinci elektriksel tekli durumlar solda iki satır S_2 ve S_1 tarafından görüntülenir. Sağda T_1 ile işaretlenen çizgi, ilk elektronik üçüz (triplet) durumunu temsil eder. Her elektronik durum için titreşimsel enerji seviyeleri ince yatay çizgilerle temsil edilir(Beşergil, 2015).

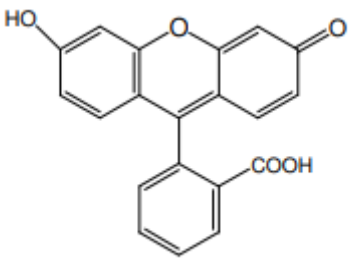
Bir molekül optik olarak uyarıldığında ve tek bir uyarılmış halden enerji yaydığında buna floresans denir. Fosforesans, üçüz uyarılmış durumdan enerji yayılmasıdır. Elektronların yön değiştirmesine gerek yoktur, çünkü tek uyarılmış durumdan temel duruma geçiş boyunca zıt spinli sahiptirler. Fakat, elektronlar üçüz uyarılmış

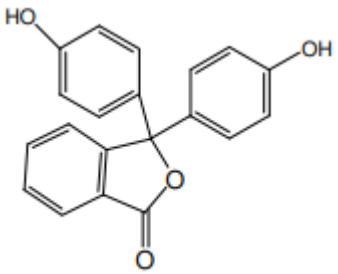
durumdan temel duruma geçişte paralel spinlere sahip olduğu için yönlerini değiştirmesi gerekmektedir. Alexander Jablonski, floresan ve fosforesans arasındaki geçişleri göstermek için kullanılan enerji seviyelerinin grafiğini hazırlamıştır (Capan,2008).

1.3.1.Fluoresansı Etkileyen Faktörler

1.3.1.1.Yapısal rijidite

Sistemler arası geçişler ve moleküller arası çarpışmalar gibi ışınımdan triplet duruma geçiş olasılıklar, moleküler sertlik hareketin esnekliğini azalttığı için azalır. Örneğin,benzer yapıya sahip olan fluorescein ve fenolftaleyn bileşiklerinden fenolftaleyn moleküler sertlik göstermemesine ve çözelti içinde zayıf bir şekilde floresans yaymasına rağmen, fluorescein çözelti içinde kuvvetli bir floresans gösterir.





Fluorescein Fenolftaleyn

Şekil 1.2: Fluorescein ve fenolftaleyn molekullerinin yapısı.

Molekül sertliği titreşimleri azalttığından, metal iyonları ile şelat oluşturma da floresansı artırır. Şelat oluşumunun ardından, molekül düzlemsel, katı bir hale geçer ve güçlü bir floresansı gösterir(Çapan, 2008).

1.3.1.2. Maddenin kimyasal yapısı

Moleküllerin floresans verimini tipik olarak halka sayısı, düzlük, konjugasyonun ve rotasyonun engellenmesi artmasıyla artar.Substitüentler, Halkada elektron yoğunluğunu arttırır ve bu da floresans veriminin artmasına sebep olur. Sistemler arası geçişin artmasına nedenolan yapıda halojenlerin substitüsyonu floresans düşürür(ÖZBEK, 2016).

Floresanın en sık tespit edildiği sistemler, düşük enerjili aromatik halkalara sahip sistemlerdir. Heterosiklik molekül benzen halkasıyla birleştiğinde fluoresansı arttırır. Ek olarak, çok sayıda çift bağa sahip konjuge sistemler floresans özellikleri gösterir.

1.3.1.3. pH etkisi

Genellikle pH, asidik veya bazik bir halka sübstitüentine sahip olan aromatik bir molekülün floresansını etkiler. Bunun sebebi, asidik veya bazik gruplar içeren bileşiklerin iyonize ve iyonize olmayan formlarının farklı dalga boyları ve floresan emisyon yoğunlukları göstermesidir. Bu nedenle fluoresansa dayanan işlemlerde pH değerlerini control edilmesi oldukça önemlidir (Beşergil, 2015).

1.3.1.4. Sıcaklık ve çözücü etkisi

Çarpışma frekansı yüksek sıcaklıklarda arttığından ve dış dönüşümle deaktivasyon olasılığı arttığından, sıcaklık arttıkça birçok molekül için fluoresansın kuantum etkinliği düşer.Aynı sonuca sahip olan çözücünün viskozitesi azaldığında dış değişim olasılığı artar. Ek olarak, Çözücü polaritesinin de büyük bir etkisi olabilir. Polar çözücülerde, n®p* geçiş enerjilerini artırırken p® p* geçişini azaltır. Bazan, p® p* geçişinin enerjisini n®p**geçişinin altına kardar düşürecek fluoresansı artırılır. Yapısında ağır atomlar içeren çözücüler fluoresansı azaltır, ağır atomlu bileşiklerde, yüksek floresans gerektiğinde maddeye uygun bir çözücü eklenir (Beşergil, 2015).

1.3.1.5. Konsatrasyon Etkisi

Emisyon yapan moleküllerinin konsantrasyonu ile Fluoresans şiddeti doğru orantılıdır. Düşük konsantrasyonlarda, konsantrasyon eğrisine karşı doğrusal bir floresan gücü çizilebilir. Ancak yüksek konsantrasyonlarda, moleküller arası çarpışmalardaki ve kendi kendine soğurmadaki artış (bir soğurma tepe noktasının ve emisyon dalga boyunun örtüşmesi), doğrusallıktan negatif bir sapmaya neden olur(Beşergil, 2015).

1.3.1.6. Cözünmüş Oksijen Etkisi

Floresans tanecikleri, ortamdaki çözünmüş oksijen tarafından fotokimyasal etkisi ile oksitlenerek fluoresansı azabilir. Ayrıca sistemler arası geçiş, çözünmüş oksijenin paramanyetik özelliği ile hızlanır. Uyarılmış moleküllerin tekli durumdan üçlü duruma geçmesine neden olan bu işlem sonucunda floresans azalır (Beşergil, 2015).

1.3.1.7. Kuantum Verimi ve Geciş Tipi

Fluoresans olayındaki kuantum verimi, ışıma yayan moleküllerin sayısının, toplam uyarılmış moleküllere sayısına oranı olarak tanımlanır. Çok yüksek fluoresans özelliği sahip olan bir molekül için bazı koşullarda kuvantum verimi 1'e ulaşıken, Hissedilir derecede bir ışıma gostermeyen molekullerin verimi sıfıra yakındır.

Floresans ışıma , 250 nm'den daha düşük dalga boylarında uyarılma nedeniyle görülemez. Floresans bu sebeple düşük enerjili $\pi^* \rightarrow \pi$ ve $\pi^* \rightarrow n$ geçişlerinde görülür, ancak yüksek enerjili $\sigma^* \rightarrow \sigma$ geçişlerde yaygın değildir.

n geçişte n geçişte floresanla rekabet eden daha az deaktivasyon mekanizması vardır ve n geçişin ortalama ömrü n geçişinkinden daha uzundur. Floresans davranışı bu nedenle daha yüksek kuantum verimliliğine sahip geçişlerde daha belirgindir.

$\pi^* \rightarrow$ n geçişlerinin ortalama ömrü $\pi^* \rightarrow \pi$ geçişlerinin daha uzundur ve $\pi^* \rightarrow \pi$ geçişlerinde fluoresans ile yarışan deaktivasyon işlemleri $\pi^* \rightarrow$ n geçişlerine göre daha azdır. Floresans davranışı bu nedenle daha yüksek kuantum verimliliğine sahip geçişlerde daha belirgindir (Beşergil, 2015).

1.4.KURŞUN ANALİZİ İÇİN KULLANILAN YÖNTEMLER VE LİTERATÜRDE YÖNTEMİMİZİN YERİ

Eser element analizlerine yapılan vurgu, Teknolojik ve endüstriyel alanda ilerlemenin hızlanmasına paralel olarak artmıştır. Bu eser elementlerden sadece biri olan kurşun, pek çok bilimsel alanda (kimya, tıp, fizik, biyoloji, ziraat bilimleri, çevre, kalite kontrol vb.) araştırmalar için çok önemlidir. Suda, toprakta, havada, gıdada, oyuncaklarda, hayvan dokularında, bitki dokularında ve diğer pek çok ortamda bulunabilen kurşun iyonlarını incelemek için kimyasal araştırmalar kullanılır(Baytak ve Türker,2005; Kahvecioğlu ve ark., 2009).

Eser elementler grubunun bir üyesi olan kurşun, bulunduğu ortamda çok az miktarlarda bulunmaktadır. Bu sebeple sadece enstrümental analiz teknikleriyle saptanabilir. Analizin yapılması için gereken koşulların verilmesi de çok önemlidir. Çünkü bazı bileşenlerin ilgili metalin bulunduğu ortamı bozucu etkileme yapabilmektedir (Tüzen ve ark.,2010).

Ancak kullanılacak yöntemin istenilen hedefe uygun olması durumunda analizler doğru, hassas ve tekrarlanabilir sonuçlar verecektir. Kullanılacak yöntem, incelenecek numunenin kirlenmiş olmasına veya analit kaybetmesine izin vermemelidir. Analitin, Ligand ile olan bağlantısının bir sonucu olarak, uygun kompleksleri vererek ölçülebilir bir %100 oranıda hale dönüştürülmesi gerekmektedir. Çeşitli numunelerdeki kurşun miktarı, çeşitli yöntemler kullanılarak belirlenir. bu yöntemler;

- UV – Görünür Bölge Spektrometresi
- İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektrometresi (ICP – OES)
- Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS)
- İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP – MS)
- Moleküler Floresans Spektrometresi
- Voltametri'dir.

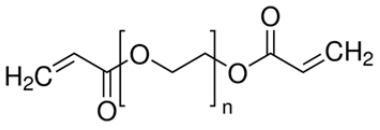
2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. MATERYAL

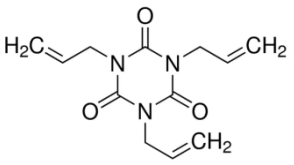
2. 1 .1. Kullanılan Kimyasallar

Deneysel çalışmalarda Sigma'dan temin edilen aşağıda yer alan kimyasal maddeler kullanılmıştır.

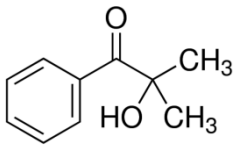
Polietilen glikol diakrilat (**PEGDA**)



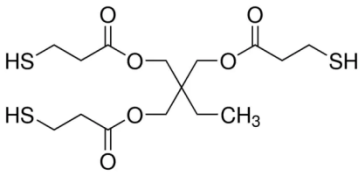
1,3,5-Triallyl-1,3,5-triazine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione (**TAT**)



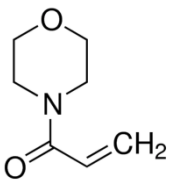
2-hidroksi-2-metilpropiofenon



Trimetilolpropantris(3-Merkaptopropiyonat (**3-SH**)



4-Acryloylmorpholine (**AMPS**)



Deneysel işlemlerinde potasyum klorür (KCl), hidrojen klorür (HCl), sodyum asetat trihidrat ($NaCH_3COO.3H2O$), asetik asit (CH_3COOH), sodyum dihidrojen fosfat

monohidrat ($NaH_2PO_4H_2O$) ve dipotasyum hidrojen fosfat (K_2HPO_4) tampon çözeltileri Britton Robinson sistemi kullanılarak ortamdaki pH değeri ayarlanmasında kullanılmıştır (Britton ve Robinson, 1931).

2.1.2. Kullanılan Cihazlar

Spektrofluorimetre: Çalışmamızdaki fluoresans ölçümleri için Varian Carry Eclipse marka ve model spektrofluorimetre kullanılmıştır.

UV lamba: 300W gücünde OSRAM marka (λmax =365nm) UV lamba kullanılarak bu çalışma için hazırlanan polimer esaslı fluoresans sensörün sertleşerek polimerik film haline getirilmesini sağlanmıştır.

Hassas Terazi: Bu çalışmada, 0,1 mg Precisa XB 220A SCS marka ve model hassasiyetli terazi kullanılarak tüm kullanılan kimyasalların tartımı yapılmıştır.

pH-metre: WTW inoLabR pH 7110 Masa Tipi pHmetre kullanılarak Çalışmamızda kullandığımız tüm çözeltilerin ve örneklerin pH ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

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

Ultrasonik Banyo: Bandelin Sonorex Super RK 100H ultrasonik banyo ile çalışmamızda Çözünmesi zor olan maddelerin çözünmesini kolaylaştırabilmesi için kullanılmıştır.

ATR-FTIR Spektrofotometre: Çalışmamızda Perkin- Elmer Spectrum 100 marka ve model ATR- FTIR Spektrofotometre ile, hazırladığımız polimerik esaslı filmlerin fonksiyonel gruplarının karakterizasyon calışmaları gercekleştirilmiştir.

Liyofilizator: hazırladığımız polimer esaslı membranın kurutma işlem, Alpha 1-2 LO plus marka ve model liyofilizator ile gerçekleştirilmiştir.

Ultra saf su cihazı: Çalışmalarımızda kullanılan ultra saf su için Direct-Q®- 3 (Millipore) kullanılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM): hazırlanmış olduğumuz polimerik esaslı filmlerin morfolojik özellikleri belirlenmesi, Philips marka XL30 model ESEM-FEG/EDAX cihazı ile yapılmıştır.

2.2.YÖNTEM

2.2.1.Çözeltilerin Hazırlanması

2.2.1.1. Tampon çözeltilerin hazırlanması

Britton Robinson tampon sistemi kullanılarak çalışmamızda yer alan çözeltilerin pH değerlerinin ayarlanması icin pH 1 ile 8 değerleri arasındaki ve tampon çözeltiler sistemleri hazırlanmıştır. pH-metre ve manyetik karıştırıcı kullanılarak pH: 1-2 değerlerine sahip olan çözeltiler için KCL/ HCL çözelti sistemi, pH: 3-6 sodyum asetat /CH3COOH ve pH: 7-8 değerleri ise fosfat tampon çözelti kullanılarak hazırlanmıştır.

2.2.1.2. Kurşun çalışma ve standart çözeltilerinin hazırlanması

1000 ppm konsantrasyondaki olan stok Pb(II) çözeltisinden (FO) 1 mL alınarak saf su ilavesiyle son hacmi 10 mL olacak şekilde ayarlanarak 100 ppm konsantrasyonunda 1. ara çözelti (F1) hazırlanmıştır. F1 cözeltisinden 1 mL alınarak saf su ilavesiyle son hacmi 100 mL olan1 ppm konsantrasyonunda 2. ara çözelti (F2) hazırlanmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılacak olan standart çözeltiler F2 çözeltisinden alınan uygun hacimlerin seyreltilerek hazırlanmıştır. Seyreltme işleminde tampon çözeltiler kullanmasıyla pH 1-8 aralığında ve her bir pH serisi için aralığı $4{,}83.10^{-9}$ M $9{,}66.10^{-8}$M konsantrasyon aralığında 6 adet olacak şekilde toplam 48 standart çözelti elde edilmiştir. Elde edilen çözeltiler ışıktan korunması için alüminyum folyo ile kaplanarak +4°C'de buzdolabında saklanmış olup deneylerden önce bütün çözeltiler oda sıcaklığına getirilmiştir.

2.2.1.3.Yabancı iyon etkisinin araştırılması için kullanılan çözeltilerin hazırlanması

Hazırlanan polimer esaslı membranın Pb(II) iyon tayininde elde edilecek fluoresans şiddetine etki edebilecek, ortamda bulunması muhtemel yabancı iyonların etkisinin araştırılmak üzere Zn^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Ca^{2+}, Cr^{3+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+} ve Hg^{2+} iyonlarını içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Pb(II) iyon konsantrasyonunun, yabancı iyonların konsantrasyonu çözeltileri varlığında yaklaşık 1000 katı olacak şekilde ayarlanmıştır. Fluoresans ölçümleri yapılırken, analiz ortamında bulunmasına musaade

edilen, fluoresans şiddetinde en çok %5 değişime sebep olan yabancı iyonların etkisi belirlenmiştir.

2.2.2.Polimer Esaslı Fluoresans Sensörün Hazırlanması

(%50) Polietilen glikol diakrilat (PEGDA), (%25) 1,3,5-Triallyl-1,3,5-triazine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione (**TAT**), Trimetilolpropantris(3-Merkaptopropiyonat (**3-SH**), (%25) 4-Acryloylmorpholine (**AMPS**) membranın hazırlanması için kullanılmış olup, ışıktan korunması için alüminyum folyo sarılı bir beher içine tespit edilen miktarlarda her biri hassas terazide tartılmış, ardından karıştırılarak homojen hale getirilmiştir. 2-hidroksi-2-metilpropiofenon fotobaşlatıcı olarak kullanılmıştır. İstenilen ölçülerde bir membran elde edilebilmesi için bir pastör pipeti kullanılarak hazırlanan bu karışım üzerinde uygun oyukların olduğu bir Teflon® kalıba aktarılmıştır. Ardından UV ışık altında 3 dakika bekletilerek sertleşmesi sağlanmıştır. Başlangıç maddelerinin, bu işlemler sonucunda elde edilen polimerik membranlar bir gece saf su içinde bekletilerek uzaklaştırılmasını sağlanmış ve daha sonra bir liyofilizatörde kurutulmuştur.

2.2.3.Polimerik Sensör Membranın Karakterizasyonu

2. 2. 3. 1. FTIR spektrumu

Hazırlanmış olan polimerik membranda bulunan fonksiyonel gruplar 4000 cm^{-1} - 500 cm-¹ aralığında ATR-FTIR spektrofotometre cihazı kullanılarak tarama yapılmak suretiyle elde edilen FTIR spektrumu Şekil 3.1'de verilmiştir.

2.2.3.2. Yüzey morfolojisi

Polimerik membranın yüzey morfolojisi belirlenmesi amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) Şekil 3.2'te sensöre ait olan SEM görüntüsü verilmiştir.

2.2.4.Polimerik Membranın Pb(II) İyon Tayinine Uygunluğunun Araştırılması

2.2.4.1.Spektral karakterizasyon calışması

Hazırlanan polimerik membranın fluoresan şiddeti ölçümleri Pb(II) iyonlarının belirlenmesi için en uygun koşulları belirlemek amacıyla yapılmıştır. Belirlenen dalga boylarında floresan şiddetindeki değişimler (artış/azalış) Pb(II) iyonlarının varlığında ölçülmüştür. Çalışmamızda, farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış Pb(II) iyonları içeren çözeltiler ve farklı pH tamponları ile yarık genişlikleri ve fotoçoğaltıcı tüp voltajları değiştirilerek belirli zaman aralıklarında tekrarlanmıştır. Şekil 3.3'te elde edilen ölçüm sonuçlarına göre belirlenen en uygun dalga boylarını, fotoçoğaltıcı tüp voltajı ve yarık genişlikleri gösteren bir grafik verilmiştir.

2.2.4.2. pH etkisinin araştırılması

Çalışmamızda fluoresans şiddeti üzerine pH'ın etkisinin belirlenmesi için pH: 1-8 değerleri arasında hazırlanmış olan çözelti sistemi ve tampon çözeltiler kullanılarak, Pb(II) iyonu içeren çözeltilerin fluoresans şiddetleri ölçülerek, polimerik membran üzerine pH etkisi incelenmiştir. Sonuçlara ait grafik Şekil 3.4'te verilmiştir.

2.2.4.3. Sensörün cevap verme süresi

Sensör tarafından sağlanan flüoresan şiddetindeki değişim, $3{,}38 \times 10^{-8}$ M Pb(II) iyonu varlığında 300 saniye boyunca 10 saniye aralıklarla izlenmiştir. Analiz için en uygun süre belirlenmesi için yapılan ölçümler sonucunda elde edilen değerler kullanılarak fluoresans şiddeti / süre grafiği çizilerek tespit edilmiştir (Şekil 3.5).

2.2.4.4. Sensörün ömrü, kararlılığı, tekrarlanabilirliği

Hazırlanan Sensör membranın kararlılığı incelenmek için karanlık bir ortamda 8 ay boyunca bir desikatörde bekletilmiştir. Belirli zaman aralıklarında Pb(II) iyonu varlığında fluoresans şiddetindeki değişim ölçülerek sensörün ömrü belirlenmiştir. Sensörün tekrarlanabilirliği, $3{,}38.10^{-8}$M Pb(II) varlığında aynı formülasyonla hazırlanan beş polimerik membranın floresans şiddetleri ölçülerek araştırılmıştır(Şekil 3.6).

2.2.4.5. Sensörün rejenerasyonu ve yeniden kullanılabilirliği

Yapılan çalışmalar sonucunda belirlenen en uygun koşullarda sensörün rejenerasyonu için gereken çözücü seçilmiş ve yeniden kullanılabilirliği belirlenmiştir (Şekil 3.7).

2.2.4.6. Kalibrasyon aralığı, tespit ve tayin sınırı

Tayin için en uygun koşullar altında, Pb(II) içeren 6 standart çözeltinin floresans şiddetleri ölçülmüştür. Ve bu değerler kullanılarak bir kalibrasyon grafiği çizilerek floresans şiddetindeki lineer olarak değiştiği konsantrasyon aralığı tespit edilmiştir (Şekil 3.8).

2.2.4.7. Yabancı iyon etkisinin incelenmesi

Pb(II) tayini esnasında floresan şiddetine müdahale edebilen iyonların etkisini araştırmak için Fe^{3+}, Hg^{2+}, Cu^{2+}, Cr^{3+}, Cd^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Ca^{2+}, Co^{2+} ve Ni^{2+} çözeltileri kullanılmıştır. Yabancı iyon içeren çözeltilerin her biri fluoresans şiddeti ölçümleri yapılması için $3{,}38.10^{-8}$ M Pb(II) iyonu varlığında, Pb(II) iyon konsantrasyonunun mol olarak yaklaşık 1000 katı olacak şekilde ayarlanarak yapılmıştır. Pb (II) iyonlarının belirlenmesini sağlamak için floresan şiddetindeki değişiklik %5'i aşmayan tolere edilebilir yabancı iyon konsantrasyonları belirlenmiştir Tablo 3.1'de elde edilen sonuçlar verilmiştir.

2.2.4.8.Sensorun analitik uygulamaları

Bu amaç doğrultusunda musluk suyu ve Pb(II) içeren bir Sertifikalı Referans Atık Su örnek çözeltiler kullanılmıştır. Bu çözeltilere belli miktarlarda Pb(II) ilave edilmesiyle geri kazanım çalışması yapılmıştır. Tablo 3.2'de Elde edilen standart sapma değerleri ve Tablo 3.3'te Elde edilen geri kazanım değerleri ve sonuçlar verilmiştir.

3.BULGULAR VE TARTIŞMA

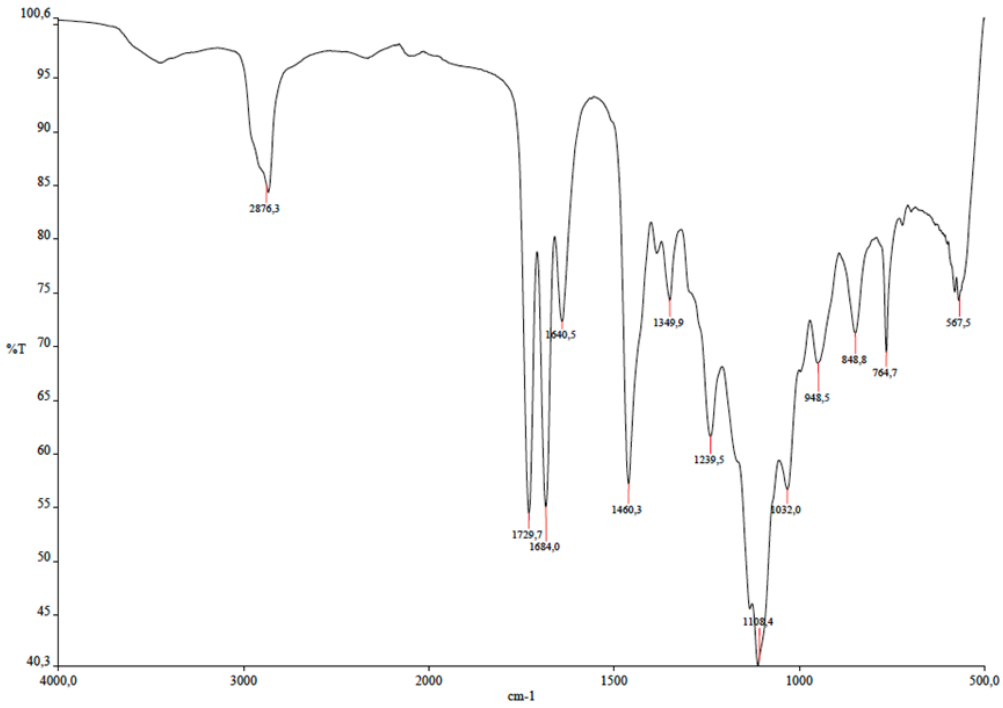
3. 1. POLİMERİK FLUORESANS SENSÖRÜN HAZIRLANMASI

Hazırlanacak olan polimerik membranlardan şeffaf, catlaksız, kırıksız, sulu ortamda dağılmayan en uygun yüzde miktar olarak %50 polietilenglikol diakrilat (PEGDA), %25 1,3,5-Triallyl-1,3,5-triazine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione(**TAT**),Trimetilolpropantris(3 Merkaptopropiyonat(3-SH) ve %25 4-Acryloylmorpholine (**AMPS**) ve toplam karışımın %3'ü olacak şekilde 2-hidroksi-2-metilpropiofenon fotobaşlatıcı olarak içerenformülasyonun en uygun formülasyon olduğu tespit edilmiştir. İstenen tartımlar hassas bir terazi yardımıyla tartılıp alüminyum folyo kaplı bir beher içerisinde homojen olacak şekilde karıştırılmıştır. Elde edilen homojen karışım beher içeriği 40mm×12mm×1mm boyutlarındaki Teflon® kalıba dökülmüştür. Teflon® kalıbın üzeri polyester film ile kapatılmıştır ve filmin üzerine düzgün bir membran elde edebilmek için cam parçası yerleştirilmiştir. Polimerleşme reaksiyonu için kalıp yaklaşık 3 dakika 300 W'lık UV lamba altında tutulmuştur. Reaksiyona girmeden kalan kısımları uzaklaştırmak için membran 1 gece boyunca saf su içerisinde bekletilmiştir ve buradan alınan membran liyofilizatörde kurutularak kullanıma hazır hale getirilmiştir.

3. 2. POLİMERİK SENSÖR MEMBRANIN KARAKTERİZASYONU

3. 2. 1. FTIR Analiz Sonuçları

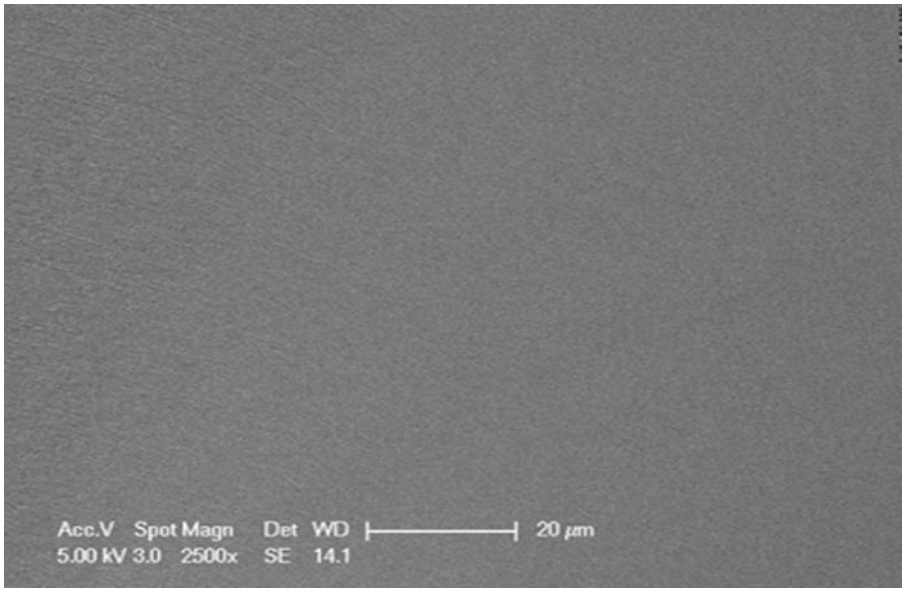
Şekil 3.1, 500-4000 cm^{-1} dalga sayıları arasında tarama yapılarak elde edilen polimerik membranın ait ATR-FTIR spektrumunu göstermektedir. 2876,3 cm^{-1}'deki pik C-H bandını, 1729,7 cm^{-1}'deki keskin pik karbonil gruplarının varlığını, 1108,4 cm^{-1}'deki şiddetli pik ester gruplarından gelen C-O-C simetrik gerilmesini, 1349,9 cm^{-1}'deki ve 1460,3 cm^{-1}'deki orta şiddetli pikler alifatik C-H eğilmelerinin varlığını göstermektedir. C=C titreşimine ait 1640,5 cm^{-1}'deki pik akrilat grubuna ait karakteristik pikler olup yapıya akrilat grubunun bağlandığını göstermektedir.



Şekil 3.1 Polimerik membran sensöre ait ATR- FTIR spektrumu.

3.2.2. Yüzey morfolojisi inceleme sonuçları

Hazırlanan polimer esaslı membranın yüzey morfolojisi 2500 kat büyütülerek incelenmiş ve homojen, kırıksız, çatlaksız ve gözeneksiz bir yapıya sahip olduğu SEM görüntüsü ile belirlenmiştir. Şekil 3.2'te sensöre ait olan SEM görüntüsü verilmiştir.

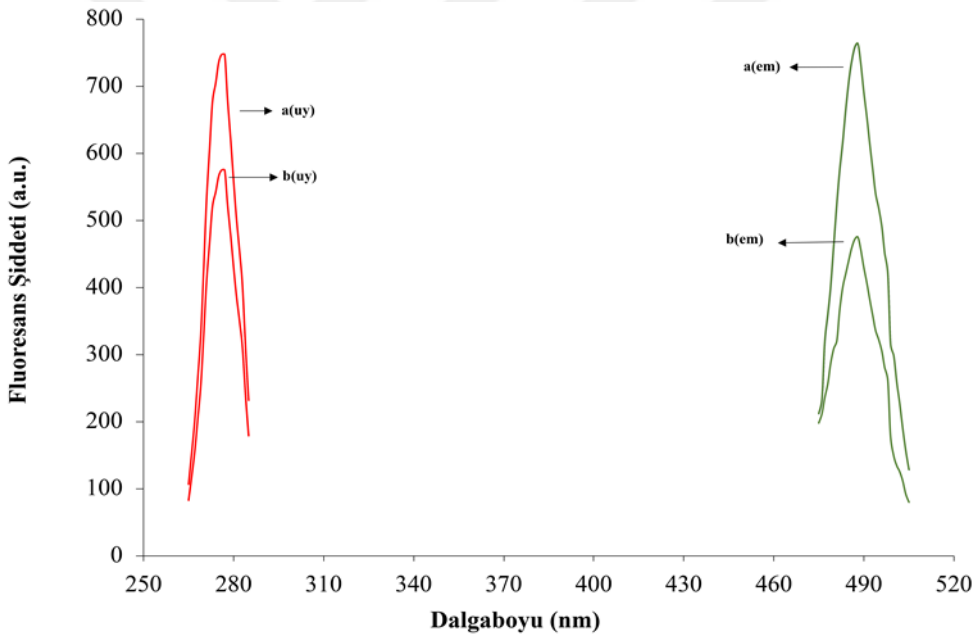


Şekil 3.2 Polimerik membrana ait SEM görüntüsü (2500x).

3.3. HAZIRLANAN SENSÖR MEMBRANIN KURŞUN ANALİZİNE UYGUNLUĞUNUN İNCELENMESİ

3.3.1. Spektral Karakterizasyon Calışmaları

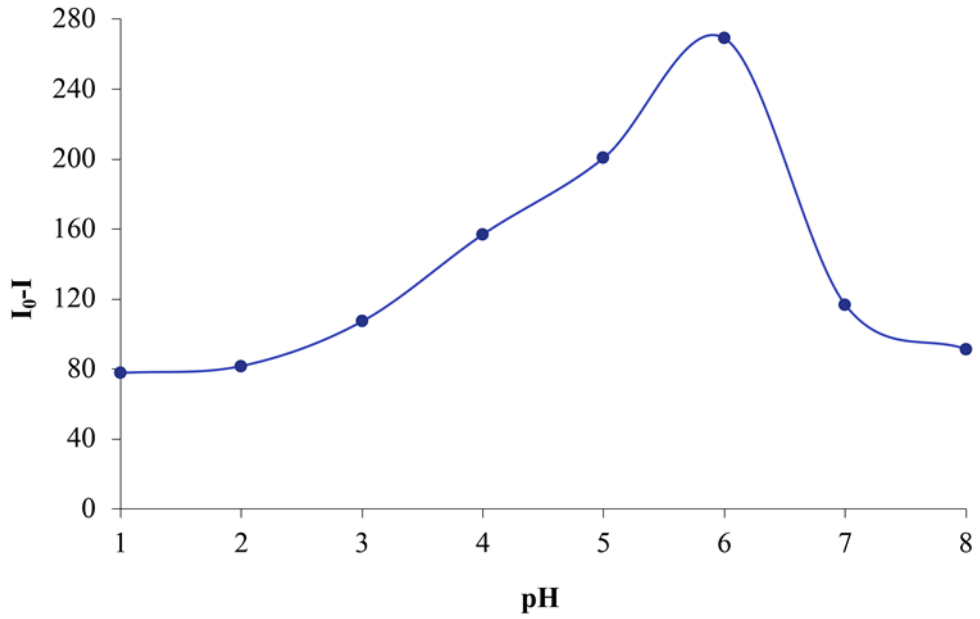
Hazırlanan sensörün 3,38.10^{-8} mol L^{-1} Pb(II) varlığında fluoresans şiddeti emisyon ve uyarma dalga boylarını tespit etmek için spektrum taraması yapılarak belirlenmiştir. Spektrum tarama esnasında, fotoçoğaltıcı tüp voltajları ve en uygun uyarma ve emisyon yarık genişlikleri de belirlenmiştir. Yapılan tarama sonucunda Pb(II) iyonu varlığında fluoresans şiddetinin düşüş olduğu görülmüştür. Tayin icin en uygun uyarma dalgaboyunun (uy.) 277 nm ve emisyon dalgaboyunun (em.) 488 nm ve ayrıca en uygun yarık genişliklerinin 30 nm ve fotoçoğaltıcı tüp voltajının 600 volt olarak tespit edilmiştir. Şekil 3.3.'te Elde edilen spectrum verilmiştir.



Şekil 3.3 (a) Pb(II) yokluğunda ve (b) 3,38x10^{-8} mol L^{-1} Pb(II) varlığında sensörün uyarma ve emisyon şiddetlerini gösteren spektrumlar; (λuy = 277 nm, λem = 488 nm, yarık genişlikleri: 10 nm, fotoçoğaltıcı tüp voltajı: 600V) .

3.3.2. Hazırlanan Sensör İçin En Uygun pH Değerinin Belirlenmesi

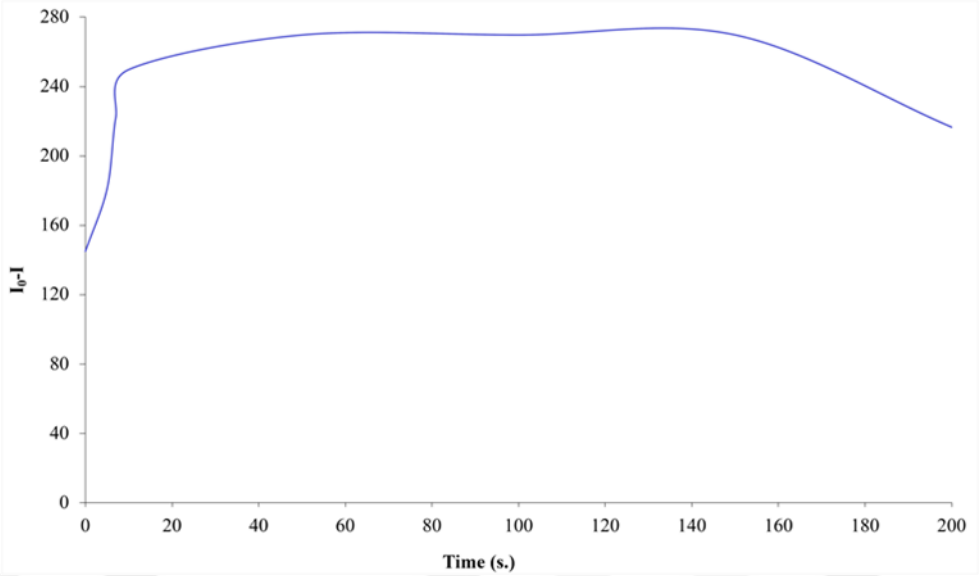
Hazırlanmış olan polimerik sensörün, $3{,}38.10^{-3}$ mol L^{-1} Pb(II) varlığında pH'in fluoresans şiddeti üzerine etkisini araştırmak pH 1,0-8,0 aralığında $3{,}38.10^{-3}$ mol L^{-1} Pb(II) içeren ayrı ayrı hazırlanmış tampon çözeltiler kullanılarak fluoresans şiddetleri ölçülmüştür. Yapılan ölçümler sonucunda 3.4. Şekilde de görüldüğü gibi pH 1,0-6,0 aralığında fluoresans şiddetinde artış, pH 6,0'dan sonra düşüş olduğu görülmüştür. pH:6,0'de fluoresans şiddetinin maksimum olduğu için geri kalan çalışmalar pH 6,0 tampon sistemi kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 3.4 Fluoresans şiddeti üzerine pH etkisi.

3.3.3. Sensörün Cevap Verme Süresinin Tespit Edilmesi

Hazırlanan polimerik sensörün fluoresans şiddetindeki zamana bağlı olarak değişimi $3{,}38.10^{8}$ mol L^{-1} Pb(II) içeren çözeltinin fluoresans şiddeti 10'ar saniye aralıklarla 5 dakika boyunca ölcüm yapılarak izlenmiştir. Şekil 3.5. 'daki grafikten de görüldüğü üzere sensörün maksimum fluoresans verdiği süre 40-140 saniye aralığıdır. Çalışma sonuçlara göre sensörün cevap süresi 40 saniye olarak belirlenmiştir.



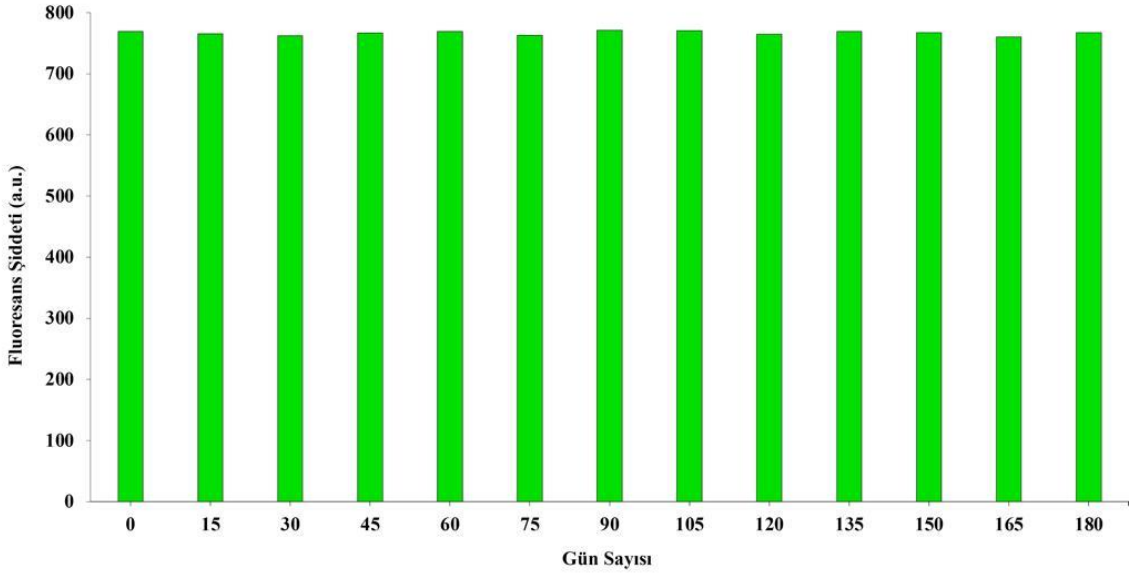
Şekil 3.5: $3{,}38.10^{-8}$ mol L^{-1} Pb(II) iyonu varlığında sensörün fluoresans şiddetindeki zamana bağlı değişim.

3.3.4. Sensörün Ömrü, Kararlılığı, Tekrarlanabilirliği

Hazırlanan Sensör membranın kararlılığı incelenmek için karanlık bir ortamda 8 ay boyunca bir desikatörde bekletilmiştir. Belirli zaman aralıklarında Pb(II) iyonu varlığında fluoresans şiddetindeki değişim ölçülerek sensörün ömrü belirlenmiştir. Ölçüm sonuçlarına göre, sensörün ilk ve son floresans şiddetleri arasındaki farkın 8 ay boyunca ±%5'i geçmediği görülmüştür.

Sensörün kısa süreli kararlılığının tayini için $3{,}38.10^{-8}$ M Pb(II) iyonu varlığında daha önce belirlenmiş olan koşullar altında 5 dakika süre ile 5'er saniye zaman aralıklarıyla yapılmış olan fluoresans şiddeti ölçüm sonuçlarına ait standart sapma değeri ±%3,1 olarak hesaplanmıştır.

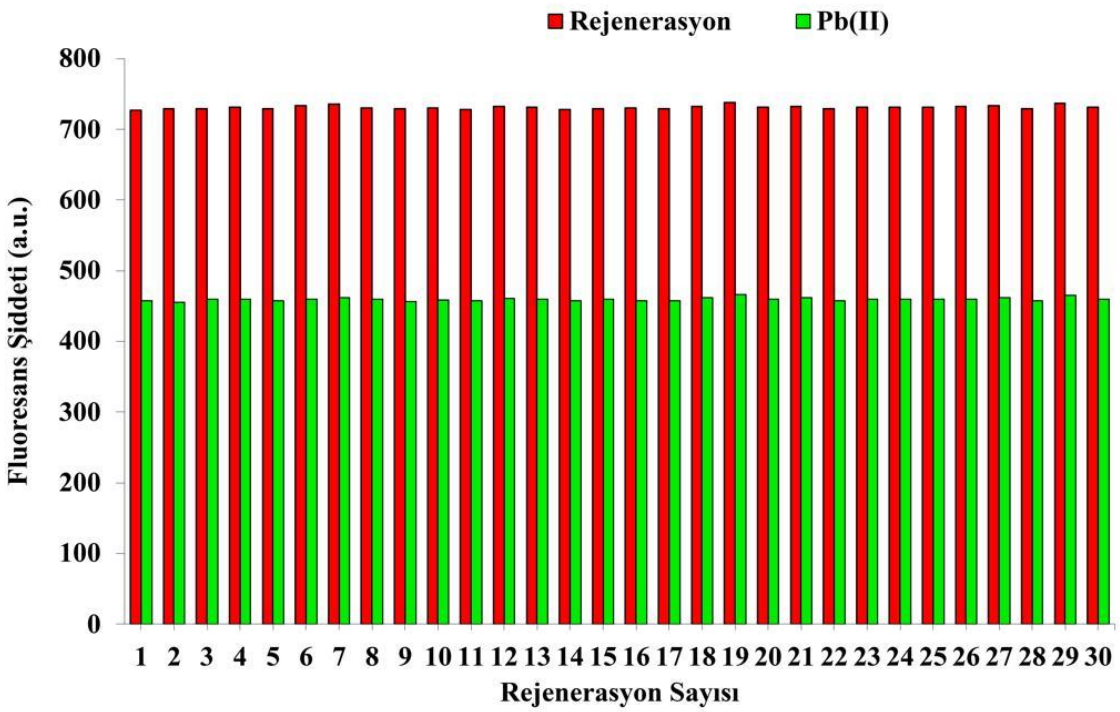
Sonuçların tekrarlanabilirliğini değerlendirmek için aynı formülasyonla hazırlanan beş polimerik membranın sensörü kullanılarak ölçümler önceden belirlenen koşullar altında yapılmış ve sonuçların standart sapma değeri %2,3 olarak bulunmuştur (Şekil 3.6).



Şekil 3.6: Sensöre ait fluoresans şiddetinin 8 aylık süre içerisinde değişimi (λuy = 277nm, λem= 488 nm, pH:6,0; süre: 40 s.).

3.3.5. Sensörün Rejenerasyonu ve Yeniden Kullanılabilirliği

Polimerik membranin rejenerasyonu amacıyla saf su ile 1 dakikalık bir yıkama yapılarak birlikte başlangıçtaki fluoresans şiddetinin sağladığı görülmüştür. Yapılan yeniden kullanılabilirlik çalışmalarında ise hazırlanan bir sensörün 100 ölçüme kadar tekrar kullanılabildiği tespit edilmiştir. Şekil 3.7'da rejenerasyon sonuçlarına ait sadece ilk otuz rejenerasyon sonucunu gösterilmiştir. Sensöre ait ilk ve son okunan fluoresans şiddeti değerleri arasındaki standart sapma değeri %4,2 olarak hesaplanmıştır.

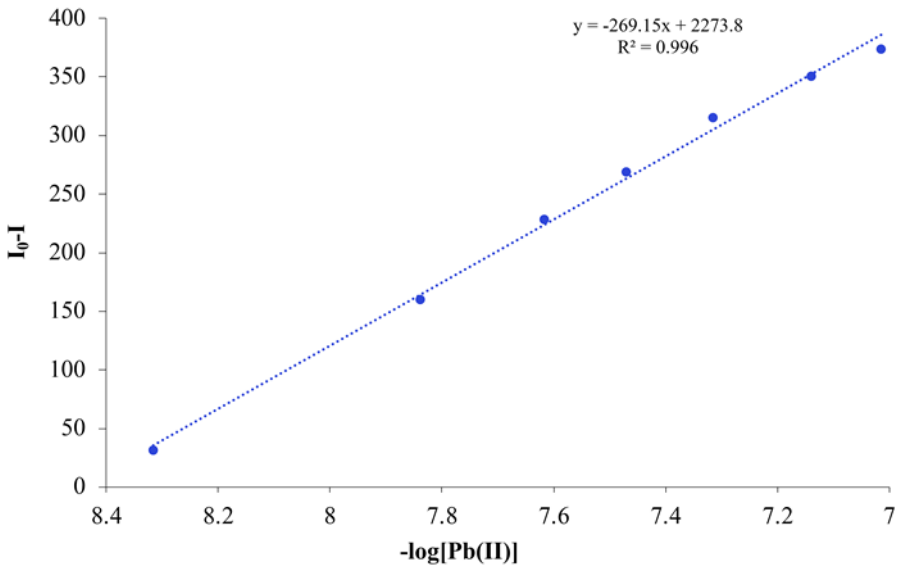


Şekil 3.7: 3,38.10^{-8} Pb(II) iyonu teması sonrası (kırmızı çubuk) ve sensörün saf su ve pH:6,0 tamponu ile rejenerasyonu sonrası (yeşil çubuk) fluoresans şiddetlerinin rejenerasyon sayısına bağlı değişimi.

3.3.6. Kalibrasyon Aralığı, Tespit ve Tayin Sınırının Belirlenmesi

Yöntemin kalibrasyon aralığını tespit etmek amacıyla deneyin belirlenen koşullar altında 277 nm uyarma, 488 nm emisyon dalgaboyunda, pH:6 tamponu içerisinde hazırlanmış 4,83.10^{-9}-9,66.10^{-8} M (1-20 ppb)konsantrasyon aralığında Pb(II) iyonu içeren 6 adet çözeltinin fluoresans şiddetleri ölçülmüştür.

Yöntemin tespit sınırı değerinin (LOD) belirlenmesi amacıyla pH:6 tampon çözelti sisteminde 4,83.10^{-9}mol L^{-1} Pb(II) iyonu içeren çözeltiden 7 tane hazırlanmış ve yapılan ölçümler sonucu tespit sınırı (LOD) 1,42.10^{-9} mol L^{-1} (0,29 ppb) olarak ölçüm sonuçlarından elde edilen standart sapma değerinin 3 katı (3ss) şeklinde hesaplanmıştır. Şekil 3.8'da Standart cözeltiler kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafiği (uy/hem: 277 nm/488 nm; pH: 6,0; t: 40 saniye) verilmiştir.



Şekil 3.8: Standart çözeltiler kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafiği (λuy/λem: 277 nm/488 nm; pH: 6,0; t: 40 saniye).

3.3.7. Yabancı tür etkisinin incelenmesi

Hazırlanan sensör membranın Pb(II) iyonu tayinini bozabilecek ve çoğu ortamda birlikte bulunabilecek iyonlardan olan Zn^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Cr^{3+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Ca^{2+}, Mn^{2+} ve Hg^{2+}'nın etkisinin incelenmesi amacıyla, hazırlanan polimer esaslı membranın fluoresans şiddetindeki değişimler ölçülmüştür. Bu çalışmalar $3{,}38.10^{-8}$ mol L^{-1} Pb(II) iyonu bulunan çözeltilere belirli katlarda metal iyonları ilave edilerek yapılmış olup bu değişimlerin en fazla ±%5 oldukları yabancı iyon konsantrasyonları kabul edilebilir limitler olarak belirlenmiştir. Çoğu ortamda Pb(II) iyonuyla aynı anda bulunabilen pek çok iyonunun 1000 katı varlığında bile Pb(II) iyonu seçimli olarak tayin edilebilmektedir. Tablo 3.1'de bu yabancı iyon konsantrasyon değerleri tayinde müsaade edilen limit değerler olarak verilmiştir.

Tablo 3.1 Geliştirdiğimiz yöntemde Pb(II) tayinine imkan tanıyan en uygun şartlar altında girişime sebep olabilecek yabancı iyonların müsaade edilen konsantrasyon değerleri($3{,}38.10^{-8}$ M Pb(II)).

Yabanci iyon	Müsaade edilen üst limit (mol L^{-1})
Hg^{2+}	$3{,}43.10^{-5}$
Cu^{2+}	$3{,}34.10^{-5}$
Fe^{3+}	$2{,}95.10^{-5}$
Mn^{2+}	$2{,}99.10^{-5}$
Co^{2+}	$2{,}64.10^{-5}$
Ni^{2+}	$2{,}74.10^{-5}$
Ca^{2+}	$4{,}16.10^{-5}$
Zn^{2+}	$3{,}80.10^{-5}$
Cd^{2+}	$2{,}86.10^{-5}$
Cr^{3+}	$2{,}67.10^{-5}$

3.3.8. Sensörün Analitik Uygulamaları

Sensörün analitik uygulamaları kapsamında sertifikalı referans atık su (SPS-WW-1, SPS-WW-2) çözeltilerinden yararlanılmıştır. pH:6 tampon çözeltisi ile seyreltildikten sonra çözeltiler tayin için önceden belirlenmiş uygun koşullar altında analiz edilmiştir. Yapılan analiz sonucunda sertifika değerleri ile uygun bir veriler elde edilmiştir. Ek olarak, geri kazanım çalışmalarında her biri farklı bir konsantrasyonda olmak üzere üç kirli musluk suyu örneği kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.2'de gösterilmektedir ve tüm sonuçlar dikkate alınarak geliştirdiğimiz yöntemin Pb (II) iyonu tayinini sağlayan mevcut yöntemlerin yerine iyi bir alternatif olduğu göstermektedir.

Tablo 3.2 Geliştirdiğimiz yöntem ile yapılan atık su sertifikalı referans materyallerine ait sonuçların ve bağıl hatalar (n=6).

Numune	**Sertifika Değeri (mol L^{-1})**	**Bu Calışma (mol L^{-1})**	**Bağıl Hata (%)**
SPS-WW1	$(4,83\pm 0,24) .10^{-7}$	$(5,03\pm 0,16) .10^{-7}$	3,92
SPS-WW2	$(2,42 \pm 0,02).10^{-6}$	$(2,53 \pm 0,04).10^{-6}$	4,27

Tablo 3.3 Geri kazanım çalışmalarına ait sonuçlar (n=6).

Örnek	**İlave edilen Pb(II) (mol L^{-1})**	**Bu çalışma (mol L^{-1})**	**Geri Kazanım (%)**
Musluk Suyu	$3,38.10^{-8}$	$(3,38\pm 0,11).10^{-8}$	102,4
	$1,01.10^{-7}$	$(1,05\pm 0,09).10^{-7}$	103,8
	$1,69.10^{-7}$	$(1,77\pm 0,06).10^{-7}$	104,5

Tablo 3.4 Geliştirdiğimiz yöntem ile seçilmiş bazı Pb(II) tayin yöntemlerinin karşılaştırılması.

Referans	Yöntem	Ortam	LOD	Doğrusal Aralık	Süre	Matris	Geri kazanım
Mohadesi ve ark., 2010	Voltametrik	pH:3	$4{,}83.10^{-10}$ M (0,1 ppb)	$3{,}86.10^{-9}$–$1{,}1.10^{-6}$M (0,8 – 220,4 ppb)	150 sn.	Musluk suyu, İçme suyu ve Atık su	%100,4-102,6
Qi ve ark., 2012	Kolorimetrik	pH: 5-9	$1{,}3.\ 10^{-8}$ M (2.7 ppb)	$(\ 0{,}4 – 8)\ .10^{-6}$ M (82,88 – 1657,6 ppb)	-	musluk suyu ve üre örnekleri	%93,7-98,6
Baytak ve Türker, 2006	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrik (FAAS)	pH: 2-6	$1{,}76.10^{-8}$ M (3,65 ppb)	$8{,}52.10^{-5}$ –$1{,}63.10^{-3}$M (5–80 ppb)	2,5 dk.	Maydanoz, yeşil soğan, atık su, deniz suyu	%99-101
Chen ve ark., 2005	Grafit fırın atomik absorpsiyon Spektrometresi (GFAAS)	pH:8	$3{,}65.10^{-10}$M (0,08 ppb)	-	15 dk.	musluk suyu, yeraltı suyu, nehir suyu ve SRM 1640.	%97,8-104,5
Anthemidis ve ark., 2010	Akış Enjeksiyonu-Alevli AtomikAbsorpsiyon Spektrofotometrik Bulutlanma Noktası	-	2,41.10-7 M (50 ppb)	$1{,}74.10^{-8}$–$1{,}45.10^{-6}$ M (3,6 - 300 ppb)	2 dk.	CRM 1643e (trace element water), IAEA-433 (marine sediment)ve BCR 278-R(mussel tissue)	%95-97,3
Bilal ve ark., 2016	Ekstraksiyon/ Spektrofotometrik	pH:7	$2{,}7.10^{-9}$ M (0,560 ppb)	3.10^{-8} - $7{,}9.10^{-7}$ M (2 - 50 ppb)	10 dk.	Göl suyu, balık kası	%98.4-99.5

Tablo 3.4 Geliştirdiğimiz yöntem ile seçilmiş bazı Pb(II) tayin yöntemlerinin karşılaştırılması (Devam).

Referans	Yöntem	Ortam	LOD	Doğrusal Aralık	Süre	Matris	Geri kazanım
Shamsipur ve ark., 2009	Spektrofluorimetrik	pH:5,5	$2{,}0.10^{-7}$M (41,44 ppb)	$3{,}0.10^{-7}$- $2{,}5.10^{-2}$M ($0{,}062–5{,}2.10^{3}$ ppm)	5dk	Plastik oyuncaklar ve musluk suyu	%102
Guo ve ark.,2008	Spektrofluorimetrik	pH:9	$8{,}3.10^{-8}$M (17,2 ppb)	$1{,}9.10^{-7}$ – $1{,}9.10^{-4}$ M (0,039 – 39,4 ppm)	15 dk.	-	-
Prabhu ve ark., 2015	Spektrofluorimetrik	pH:7,4	$9{,}4.10^{-7}$M (194,8 ppb)	2.10^{-5} - 4.10^{-5} M (4–8 ppm)	5 dk.	Atık su ve yeraltı su	-
Marbella ve ark., 2009	Spektrofluorimetrik	pH: 4–10	$4{,}8.10^{-8}$ M (10 ppb)	$4{,}8.10^{-9}$ – $2{,}4\ .10^{-7}$M (1-50ppb)	4 - 7 dk.	Kurşun standardı (NIST SRM3128)	-
Li ve ark., 2013	Spektrofluorimetrik	pH: 7.2	6.10^{-8}M (12,4 ppb)	0 – 2.10^{-4}M (0 – 41,44 ppm)	-	-	-
Nur Aksuner, 2011	Spektrofotometrik	pH:5,5	$2{,}2\times10^{-8}$ M (4,56 ppb)	$5{,}0.10^{-8}$ -$3{,}8.10^{-4}$M ($10{,}36–78{,}7.10^{3}$ppb)	3 dk.	musluk suyu ve nehir suyu örnekleri	%98-101

Tablo 3.4 Geliştirdiğimiz yöntem ile seçilmiş bazı Pb(II) tayin yöntemlerinin karşılaştırılması (Devam).

Referans	Yöntem	Ortam	LOD	Doğrusal Aralık	Süre	Matris	Geri kazanım
Çubuk ve ark., 2016	Spektrofotometrik	pH:4,5	$1,87.10^{-8}$ (3,87 ppb)	$4,83.10^{-8}$-$4,83.10^{-}$M (10 - 100 ppb)	5 dk.	Musluk su	%101,2-102,7
Azadbakht ve ark., 2015	Spektrofotometrik	pH:7,4	$5,0.10^{-7}$M (103,6 ppb)	-	-	-	-
Wu, Liang ve Han, 2007	Spektrofluorimetrik	pH:9	$2,7.10^{-7}$M (55,9 ppb)	$2,0.10^{-6}$ – $1,0.10^{-4}$ M (0,414 – 20,72ppm)	-	patlamış mısır ve hazır erişte	-
Wang ve ark., 2017	Spektrofluorimetrik	pH:7,4	$8,47.10^{-9}$ M (1,75 ppb)	$2,5.10^{-8}$ – $2,5.10^{-4}$M ($5,18 – 51,8.10^{3}$ ppb)	-.	sığır serum örneği	%95.34–105.48
Bu çalışma	Spektrofluorimetrik	pH:6	$1,42.10^{-9}$ M (0,29 ppb)	$4,83.10^{-9}$- $9,66.10^{-8}$ M (1-20 ppb)	40 s.	Musluk su ve Atık su	%102,4-104,5

4. SONUÇLAR

Tez çalışmasında Pb(II) 'yi tayini için polimer bazlı bir spektroflorimetrik sensör geliştirilmiştir. Literatürdeki diğer araştırmalarla karşılaştırıldığında, tasarlanan bu sensör kullanılarak Pb(II) 'nin daha hassas, daha ekonomik , daha güvenilir ve daha hızlı bir yöntem olduğu ortaya konmuştur. Tez araştırması yapılırken yapılan işleri maddeler halinde sıralanırsa;

- İlk olarak, Pb(II) tayininde kullanılacak sensörün hazırlanması için Pb(II) iyonları ile güçlü kompleksler oluşturabilen azot atomlarına sahip monomerler seçilmiştir. Daha sonra bu fonksiyonaliteyi içeren Trimetilolpropantris(3-Merkaptopropiyonat (**3-SH**), polietilenglikol diakrilat (PEGDA), 1,3,5-Triallyl-1,3,5-triazine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione (**TAT**), ve 4-Acryloylmorpholine (**AMPS**) çapraz bağlama monomerlerinin çeşitli konsantrasyonlarını içeren formülasyonlar kullanılarak, 2-hidroksi-2-metilpropiofenon fotobaşlatıcıların varlığında UV sertleştirme işlemi kullanılarak polimerik membranlar hazırlanmıştır. Farklı pH'lardaki çözeltilerle dağılmayan, çabuk kuruyabilen, sulu ortamlarda fazla genleşmeyen, kırılmayan ve çatlamayan bir yapıya sahip membranın hazırlandığı formülasyona karar verilmiştir. Bu formülasyon için en iyi UV maruz kalma süresi de aynı zamanda belirlenmiştir. Buna göre (%50) Polietilen glikol diakrilat (PEGDA), (%25) 1,3,5-Triallyl-1,3,5-triazine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione (**TAT**), Trimetilolpropantris(3-Merkaptopropiyonat (**3-SH**), (%25) 4-Acryloylmorpholine (**AMPS**) içeren formülasyonun en etkili formülasyon olduğunuvelirlenmiştir. Ve toplam karışımın %3'ü olacak şekilde 2-hidroksi-2-metilpropiofenon fotobaşlatıcı olduğu ve 3 dakika kadar bir süre sonunda sertleşme işleminin tamamlanmiştir.

- Polimerik membranın morfolojik ve yapısal özellikleri araştırılmıştır. Hazırlanan membran bir liyofilizatör kullanılarak 24 saat süresince kurutulduktan sonra yapısı ATR- FTIR (Şekil 3.2), morfolojisi ise SEM (Şekil 3.3) ölçümleri sonucunda kırık ve çatlak bulunmayan, homojen bir membran elde edildiği görülmüştür.

- Pb(II) iyonlarının polimerik membranın fluoresans şiddeti üzerine etkisi araştırılarak polimerik membranın Pb(II) varlığında uyarma ve fluoresans dalgaboyları belirlenmiştir. Elde edilen ölçüm sonuçlarına göre Pb(II) iyonu varlığında membrana ait fluoresans şiddetinin azaldığı görülmüştür. Uyarma ve fluoresans dalgaboylarının sırasıyla 277 nm ve 488 nm olduğu tespit edilmiştir.

- Fluoresans şiddetinin üzerine pH ve süre etkisi araştırıldığında ise sensör materyalinin pH:6'de 40 saniyede Pb(II)'e cevap vermiştir.

- Pb(II) iyonun tayininde kullanılan hazırlamış sensör membranın saf su ile yıkanarak başlangıçtaki fluoresans şiddetinin sağladığı görülmüştür ve Yapılan yeniden kullanılabilirlik çalışmalarında ise hazırlanan bir sensörün 100 ölçüme kadar tekrar kullanılabildiği tespit edilmiştir.

- Sensörün $4{,}83.10^{-9}$- $9{,}66.10^{-8}$ mol L^{-1} konsantrasyon aralığında çalışabildiği görülmüş ve tespit sınırı $1{,}42.10^{-9}$ mol L^{-1} olarak hesaplanmıştır.

- Hidroksonyum iyonlarının polimerik membrana girmesiyle yapıdaki azot atomunun protonlanması ve konjuge bağlardaki p elektronlarının hareketliliğinin azalmasının pH:6'in altındaki düşük floresans şiddetinin sebepleri olduğu düşünülmektedir. Bu değerden daha yüksek pH seviyelerinde floresan şiddetinin azalması, membranın bir miktar genleşmesine neden olan Pb(II) hidroksit oluşumu ile açıklanmıştır. Elde edilen bulgular literatur ile uyum göstermektedir (Shamsipur, ve ark.,2004).

- Belirlenen koşullar kullanılarak gerçekleştirilen Pb(II) iyonlarının tayininin, ortamdaki bulunabilen yabancı iyonların etkisi değerlendirildiğinde, bu iyonların yaklaşık 1000 mol katı varlığında seçici olarak yapılabileceği belirlenmiştir. Tablo 3.1 ilgili bulguları sunmaktadır.

- Pb(II) tayini, çalışmamızın son aşamasında gerçek örneklerde yapılmıştır. Bu amaçla atık su sertifikalı referans materyalleri kullanılarak bağıl hata değerleri %3,92 ve %4,27 olarak bulunmuştur. Geri kazanım çalışmaları için musluk suyu ornekleri kullanılarak yapılmıştır. Pb(II) iyonları musluk suyu örneklerine üç farklı konsantrasyonda ilave edilmiş ve geri kazanım değerleri sırasıyla %104,5, %102,4 ve %103,8 olarak bulunmuştur.

- Tablo 3.4'de Pb(II) iyonu ile ilgili daha önce yapılmış olan yöntemler ve geliştirdiğimiz yöntem ile karşılaştırıldığında bazı yöntemlerin tayin sınırları yeterli gibi görünse bile cihazlanmanın pahalı olması, analiz süresi uzun olması gibi dezavantajları nedeniyle yöntemimizin gerisinde kalmaktadır. Hazırlanan polimerik membranın en az 100 defa kullanılabilir olması ve tekrarlanabilir sonuçlar vermesi ve analizin 20 saniye kadar kısa bir sürede tamamlanması geliştirdiğimiz yöntemin üstünlükleri arasında sayılabilir.

Sonuç olarak çalışmamızda geliştirmiş olduğumuz yöntemde hazırladığımız polimerik membran literatürde ilk defa Pb(II) tayininde kullanılmıştır. Yöntemimiz Pb(II) tayininin kısa bir sürede gerçekleştirilebilmesi, gerçek numunelere başarılı bir şekilde uygulanabilmesi, diğer yöntemlere nazaran daha düşük maliyetli, yüksek seçicilik ve hassasiyet, düşük tespit limiti olması, ayrıca analiz için organik çözücü ve ekstraksiyon basamağı içermemesi, atık üretimini minimum olması bakımlarında da çevreci bir yöntem olması bakımlarından mevcut yöntemlere alternatif bir yöntem olabilecektir.

Kaynaklar

Aksuner, N.,(2011). Development of a new fluorescent sensor based on a triazolo-thiadiazin derivative immobilized in polyvinyl chloride membrane for sensitive detection of lead(II) ions. Sensors and Actuators B 157, 162– 168.

Özbolat, G., Tuli, A., (2016). Ağır Metal Toksisitesinin İnsan Sağlığına Etkileri. Arşiv Kaynak Tarama Dergisi. 25(4):502-521.

Greenwood, N., Earns, A., (1997). Chemistry of the Elements, 2nd Edition. Butterworth-Heinemann, Madras, India.

Kurşunun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri, (2011) http://www.yardimcikaynaklar.com , 5 Eylül 2015.

Azadbakht,R., V isi, H., Mohamadvand, H., & Khanabadi, J., (2015). A new fluorescent chemosensor for Pb2+ ions based on naphthalene derivatives. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 145, 575–579.

Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Metal Madenler Alt Komisyonu Kurşun-Çinko-Kadmiyum Çalişma Grubu Raporu, (2001). ISBN 975 – 19 – 2858 – 3, Ankara, Türkiye.

DÜNDAR, Y., ASLAN, R.,(2005). Yaşamı Kuşatan Ağır Metal Kurşunun Etkileri. Kocatepe Tıp Dergisi, 6(2).

Okcu, M., Tozlu, E., Kumlay, A. M., & Pehluvan, M., (2009). Ağır Metallerin Bitkiler Üzerine Etkileri. Alentri dergisi, 17 (B), 14-26.

Kosif, M. (2018). Bor tayini icin polimerik esaslı florimetrik sensor geliştirilmesi. Doktora Tezi, Marmara Universitesi Fen Bilimleri Enstitusu, İstanbul, Turkiye.

Yerli, C., Çakmakci, T., Şahin, Ü., & Tüfenkçi, Ş., (2020). Ağır Metallerin Toprak, Bitki, Su ve İnsan Sağlığına Etkileri. Türk Doğa ve Fen Dergisi, 9, (Özel Sayı), 103-114.

Çağlarırmak, N., Hepçimen, A. Z., (2010). Ağır Metal Toprak Kirliliğinin Gıda Zinciri ve Đnsan Sağlığına Etkisi. Akademik Gıda, 8(2), 31-35.

Denizli, A., Yavuz, H., (2001). Ağır Metal Toksikolojisi. Standart Dergisi, 76-82.

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

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

Gürdal, O., (2015). Algilayicilar & Dönüştürücüler. Bursa Orhangazi Üniversitesi Yayinlari, Bursa, Türkiye.

Dincer, C., Bruch, R., Costa-Rama, E., Fernández-Abedul, M. T., Merkoçi, A., Manz, A., … Güder, F. (2019). Disposable Sensors in Diagnostics, Food, and Environmental Monitoring. Advanced Materials, 1806739.

Tüylek, Z., (2017). Biyosensörler ve Nanoteknolojik Etkileşim. BEÜ Fen Bilimleri Dergisi, 6(2), 71-80.

Kökbaş, U., Kayrın, L., & Tuli, A., (2013). Biyosensörler ve Tıpta Kullanım Alanları. Arşiv Kaynak Tarama Dergisi, 22(4), 499-513.

Kızıl, U., Aksu, S. (2018). Hava Kalitesi Olcum Amaclı Kullanılan Metal-oksit Gaz Sensorlerinin Sıcaklık ve Nem Etkileşimlerinin Belirlenmesi. COMU Ziraat Fakultesi Dergisi, 6(1), 91-97.

Ertuğrul, S. (2019). Reaktif manyetik alan sıcratma sistemi ile üretilen W(1-x)MoxO3 ince filmlerin karakterizasyonu ve gaz sensörü özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Necmettin Erbakan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, Türkiye.

IŞIK A. S.,(2013). Sensör Çeşitleri, Robotik Alanda Kullanilan Sensörler Ve Fsr Sensör Uygulamasi. Yüksek Lisans Tezi, Balikesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balikesir, Türkiye.

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

Ünal, M., (2008). Bazi Benzimidazol Türevlerinin Florimetrik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, Türkiye.

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

Güven, A., Kahvecioğlu, Ö. Kartal, G. & Timur S. (2009) Metallerin Çevresel EtkileriIII. Metalurji Dergisi (137-138), 136.

Baytak, S., & Turker, A. (2006). Determination of lead and nickel in environmental samples by flame atomic absorption spectrometry after column solid-phase extraction on Ambersorb-572 with EDTA. Journal of Hazardous Materials, 129(1-3), 130–136.

Çubuk, S., Taşci, N., Kahraman, M. V., Bayramoğlu, G., & Yetimoğlu, E. K., (2016). Reusable fluorescent photocrosslinked polymeric sensor for determining Lead ions in aqueous media. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 159, 106–112.

Chen, J., Xiao, S., Wu, X., Fang, K., & Liu W., (2005). Determination of lead in water samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry after cloud point extraction. Talanta, 67, 992 996.

Bilal, M., Kazi, T. G., Afridi, H. I., Arain, M. B., Baig, J. A., Khan, M., & Khan, N. (2016).
Application of conventional and modified cloud point extraction for simultaneous enrichment
of cadmium, lead and copper in lake water and fish muscles. Journal of industrial and

engineering chemistry, 40, 137-144.

Shamsipur, M., Sadeghi, M., Alizadeh, K., Bencini, A., Valtancoli, B., Garau, A., Lippolis, V., (2009). Novel fluorimetric bulk optode membrane based on 5,8-bis((5_-chloro-8_- Hydroxy-7_ quinolinyl)methyl)-2,11-dithia-5,8-diaza-2,6-pyridinophane For selective detection of lead(II) ions. Talanta, 80, 2023–2033.

Mohadesi, A., Motallebi, Z., & Salmanipour, A. (2010). Multiwalled carbon nanotube modified with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol for stripping voltammetric determination of Pb(II). The Analyst, 135(7), 1686-1690.

Qi, L., Shang, Y., & Wu, F. (2012). Colorimetric detection of lead (II) based on silver nanoparticles capped with iminodiacetic acid. Microchimica Acta, 178(1-2), 221–227.

Wu, H., Liang, J., & Han, H. (2007). A novel method for the determination of Pb2+ based on the quenching of the fluorescence of CdTe quantum dots. Microchimica Acta, 161(1-2), 81–86.

Wang, Z.-X., Yu, X.-H., Li, F., Kong, F.-Y., Lv, W.-X., Fan, D.-H., & Wang, W. (2017). Preparation of boron-doped carbon dots for fluorometric determination of Pb(II), Cu(II) and pyrophosphate ions. Microchimica Acta, 184(12), 4775–4783.

Marbella, L., Serli-Mitasev, B., & Basu, P., (2009). Development of a Fluorescent Pb2+ Sensor. Angew. Chem. Int. Ed., 48, 3996 –3998.

Li, X., Xu, B., Lu, H., Wang, Z., Zhang, J., Zhang, Y., Dong, Y., Ma, K., Wen, S., & Tian, W., (2013). Label-free fluorescence turn-on detection of Pb2+based on AIE-active quaternary ammonium salt of 9,10-distyrylanthracene. Anal. Methods, 5(2), 438–441.

Prabhu, J., Velmurugan, K., & Nandhakumar, R. (2015). Development of fluorescent lead II sensor based on an anthracene derived chalcone. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 144, 23–28.

Guo, L., Hong, S., Lin, X., Xie, Z., & Chen, G. (2008). An organically modified sol–gel membrane for detection of lead ion by using 2-hydroxy-1-naphthaldehydene-8-

aminoquinoline as fluorescence probe. Sensors and Actuators B: Chemical, 130(2), 789–794.

Anthemidis, A. N., Adam, I. S. I., & Zachariadis, G. A. (2010). Poly(etheretherketone)-turnings a novel sorbent material for lead determination by flow injection flame atomic absorption spectrometry and factorial design optimization. Talanta, 81(3), 996–1002.

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