



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



Cu(II) İYONU TAYİNİ İÇİN ÇEVRE DOSTU YENİ BİR YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ

NUR KOÇOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Programı

DANIŞMAN

Doç. Dr. Soner ÇUBUK

İSTANBUL, 2022



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



Cu(II) İYONU TAYİNİ İÇİN ÇEVRE DOSTU YENİ BİR YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ

NUR KOÇOĞLU

520419006

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Programı

DANIŞMAN

Doç. Dr. Soner ÇUBUK

İSTANBUL, 2022

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmamız boyunca bana yol gösteren, güven veren destekleyici tutumuyla, bilgisi ve tecrübesiyle yardımlarını esirgemeyen, kıymetli hocam, tez danışmanım Doç. Dr. Soner ÇUBUK'a sonsuz teşekkür ederim.

Hayatımın her anında olduğu gibi yüksek lisans sürecimde de bana her zaman güvenen, desteklerini hissettiren aileme, annem , babam , ağabeyim ve sevgili eşi 'na sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım.



Nur KOÇOĞLU

Nisan, 2022

İÇİNDEKİLER

	SAYFA
TEŞEKKÜR	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZET.....	V
ABSTRACT	VI
SEMBOLLER	VII
KISALTMALAR	VIII
ŞEKİL LİSTESİ	X
TABLO LİSTESİ	XI
BÖLÜM 1. GİRİŞ	1
1.1. BAKIR HAKKINDA GENEL BİLGİ	1
1.1.1. Bakırın Kullanım Alanları.....	2
1.1.2. Bakırın Biyolojik Etkileri.....	2
1.1.3. Sensörler ve Sensörlerin Sınıflandırılması.....	4
1.2. LÜMİNESANS SPEKTROSKOPİSİ.....	6
1.2.1. Floresansı Etkileyen Faktörler.....	8
1.2.1.1. Kuantum verimi ve geçiş tipi.....	8
1.2.1.2. Maddenin yapısı.....	8
1.2.1.3. Yapısal sertlik.....	8
1.2.1.4. Sıcaklık ve çözücü etkisi.....	9
1.2.1.5. pH etkisi.....	9
1.2.1.6. Çözünmüş oksijen etkisi.....	9
1.2.1.7. Konsantrasyon etkisi.....	10
1.3. BAKIR ANALİZİ İÇİN KULLANILAN YÖNTEMLER VE LİTERATÜRDE YÖNTEMİMİZİN YERİ.....	10
BÖLÜM 2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	13

2.1. MATERYAL	13
2.1.1. Kullanılan Kimyasallar	13
2.1.2. Kullanılan Cihazlar.....	14
2.2. YÖNTEM.....	15
2.2.1. Çözeltilerin Hazırlanması.....	15
2.2.1.1. Çözelti ortamlarının hazırlanması.....	15
2.2.1.2. Bakır çalışma çözeltisi ve standart çözeltilerin hazırlanması..	15
2.2.1.3. Yabancı iyon etkisinin araştırılması için kullanılan çözeltilerin hazırlanması.....	15
2.2.2. Polimer Esaslı Fluoresans Sensörün Hazırlanması.....	16
2.2.2.1. Akrillenmiş glisidiltrimetil amonyum klorüre ait FTIR analizi.....	16
2.2.2.2. Polimerik membranın yüzey morfolojisi.....	16
2.2.3. Polimerik Membranın Cu(II) İyon Tayinine Uygunluğunun Araştırılması.....	16
2.2.3.1. Spektral karakterizasyon çalışması.....	16
2.2.3.2. pH etkisinin araştırılması.....	17
2.2.3.3. Sensörün cevap verme süresi.....	17
2.2.3.4. Kalibrasyon aralığı, tespit ve tayin sınırı.....	17
2.2.3.5. Sensörün rejenerasyonu ve yeniden kullanılabilirliği.....	17
2.2.3.6. Sensörün ömrü, kararlılığı, tekrarlanabilirliği.....	18
2.2.3.7. Yabancı iyon etkisinin incelenmesi.....	18
2.2.3.8. Sensörün analitik uygulamaları.....	18
BÖLÜM 3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	19
3.1. POLİMER ESASLI FLUORESANS SENSÖRÜN HAZIRLANMASI.....	19
3.1.1. Akrillenmiş Glisidiltrimetil amonyum klorür (aGTAC) Eldesi.....	19
3.1.2. Polimer Esaslı Sensör Membranın Hazırlanması.....	19

3.2. POLİMER ESASLI SENSÖR MEMBRANIN KARAKTERİZASYONU.....	20
3.2.1. FTIR Analiz Sonuçları.....	20
3.2.2. Yüzey Morfolojisi İnceleme Sonuçları.....	20
3.3. HAZIRLANAN SENSÖR MEMBRANIN BAKIR ANALİZİNE UYGUNLUĞUNUN İNCELENMESİ.....	21
3.3.1. Spektral Karakterizasyon Çalışmaları.....	21
3.3.2. Sensör İçin En Uygun pH Değerinin Belirlenmesi.....	22
3.3.3. Sensörün Cevap Verme Süresinin Belirlenmesi.....	23
3.3.4. Kalibrasyon Aralığı, Tespit ve Tayin Sınırının Belirlenmesi.	24
3.3.5. Sensörün Rejenerasyonu ve Yeniden Kullanılabilirliği.....	24
3.3.6. Sensörün Ömrü, Kararlılığı ve Tekrarlanabilirliği.....	25
3.3.7. Yabancı Tür Etkisinin İncelenmesi.....	26
3.3.8. Sensörün Analitik Uygulamaları.....	27
BÖLÜM 4. SONUÇLAR.....	29
KAYNAKLAR.....	37
ÖZGEÇMİŞ.....	43

ÖZET

Cu(II) İYONU TAYİNİ İÇİN ÇEVRE DOSTU YENİ BİR YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ

Çalışmamızda Cu(II) iyon tayini için çevre dostu spektrofotometrik bir yöntem geliştirilmiştir. Cu(II) iyonu tayininde kullanmak için UV ışığı altında sertleşebilen fonksiyonel monomerler, çapraz bağlayıcı ve fotobaşlatıcı maddeler içeren yüksek seçiciliğe sahip polimerik floresans sensör membran hazırlanmıştır. Membranın karakterizasyonu yapıldıktan sonra Cu(II) iyon tayini için en uygun şartlar tespit edilmiştir. Sırasıyla 376 nm ve 455 nm uyarma ve emisyon dalga boylarında, pH:5 değerinde ve 20 saniye kadar kısa bir sürede tayin gerçekleştirilmiştir. Yöntemimizin kalibrasyon aralığı $7,86 \cdot 10^{-9}$ - $1,57 \cdot 10^{-7}$ M (0,5-10 ppb) olarak belirlenmiş olup, tespit sınırı $2,24 \cdot 10^{-9}$ M (0,142 ppb) olarak hesaplanmıştır. Sensörün ömrü, kararlılığı ve tekrarlanabilirliği araştırılmış ve geri kazanım çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Gerçek örnek uygulamaları için atık su numuneleri kullanılmıştır. Düşük konsantrasyonlardaki Cu(II) iyonu tayini, geliştirdiğimiz yöntem ile yüksek seçicilik ve hassasiyete sahip, hızlı ve güvenilir bir şekilde gerçekleştirilebilmektedir.

Nisan, 2020

Nur KOÇOĞLU

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF A NEW ENVIRONMENTAL-FRIENDLY METHOD FOR THE DETERMINATION OF Cu(II) ION

In our study, an environmentally friendly spectrofluorimetric method was developed for the determination of Cu(II) ions. A highly selective polymeric fluorescence sensor membrane containing functional monomers, crosslinkers and photoinitiators that can be cured under UV light was prepared for use in the determination of Cu(II) ions. After characterization of the membrane, the most suitable conditions for Cu(II) ion determination were determined. Detection was carried out at the excitation and emission wavelengths of 376 nm and 455 nm, respectively, at pH:5 and in as little as 20 seconds. The calibration range of our method was determined as $7.86 \cdot 10^{-9}$ - $1.57 \cdot 10^{-7}$ M (0.5-10 ppb), and the detection limit was calculated as $2.24 \cdot 10^{-9}$ M (0.142 ppb). The lifetime, stability and repeatability of the sensor were investigated, and recovery studies were carried out. Waste water samples were used for real sample applications. Determination of Cu(II) ions at low concentrations can be performed quickly and reliably with the method we have developed, with high selectivity and sensitivity.

April, 2022

Nur KOÇOĞLU

SEMBOLLER

I : Işık Şiddeti

pH : Çözeltideki hidrojen iyonu aktivitesinin eksi logaritması

λ : Lamda

π : Pi

σ : Sigma



KISALTMALAR

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

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

ŞEKİL LİSTESİ

		SAYFA
Şekil 1. 1.	Bir fotolüminesans sistem; absorpsiyon, fluoresans ve fosforesans için kısmi Jablonski (enerji) diyagramı.	7
Şekil 1. 2.	Fluoren ve bifenil moleküllerinin yapısı.	9
Şekil 3. 1.	aGTAC eldesine ait reaksiyon şeması	19
Şekil 3. 2.	(a) Glisidiltrimetil amonyum klorür (GTAC) ve (b) akrillenmiş glisidiltrimetil amonyum klorür (aGTAC)'a ait FTIR spektrumları.	20
Şekil 3. 3.	Cu(II) tayini için hazırlanan polimerik membranın SEM görüntüsü (10000x).	21
Şekil 3. 4.	(a) Polimerik sensörün $1,57 \cdot 10^{-8}$ M Cu(II) iyonu varlığında. (b) yokluğunda uyarma ve emisyon spektrumları ($\lambda_{uy} = 376$ nm, $\lambda_{em} = 455$ nm, yarık genişliği: 10 nm, fotoçoğaltıcı tüp voltajı: 600V).	22
Şekil 3. 5.	pH'ın fluoresans şiddeti üzerine etkisi.	23
Şekil 3. 6.	$1,57 \cdot 10^{-8}$ M Cu(II) iyonu varlığında sensörün fluoresans şiddetindeki zamana bağlı değişim.	23
Şekil 3. 7.	Standart çözeltiler kullanılarak hazırlanmış kalibrasyon grafiği ($\lambda_{uy}/\lambda_{em}$: 376 nm/455 nm; pH: 5.0; t: 20 saniye).	24
Şekil 3. 8.	$1,57 \cdot 10^{-8}$ M Cu(II) iyonu teması sonrası sensörün saf su ve pH:5,0 tamponu ile rejenerasyonunun fluoresans şiddetine etkisi.	25
Şekil 3. 9.	6 aylık süre içerisinde sensörün fluoresans şiddetindeki değişim ($\lambda_{uy}/\lambda_{em}$: 376 nm/455 nm; pH: 5.0; t: 20 saniye).	26

TABLO LİSTESİ

	SAYFA
Tablo 3. 1. Geliştirdiğimiz yöntemde Cu(II) tayinine imkan tanıyan e uygun şartlar altında girişime sebep olabilecek yabancı iyonların müsaade edilen konsantrasyon değerleri ($1,57 \cdot 10^{-8}$ M Cu(II)).	27
Tablo 3. 2. Geliştirdiğimiz yöntem ile yapılan gerçek örnek analizlerine ait sonuçlar ve bağıl hatalar (n=6).	27
Tablo 3. 3. Sensörün geri kazanım çalışmalarının sonuçları (n=6).	28
Tablo 3. 4. Geliştirdiğimiz yöntem ile seçilmiş bazı Cu(II) tayin yöntemlerinin karşılaştırılması.	32

1. GİRİŞ

1.1.BAKIR HAKKINDA GENEL BİLGİ

Bakır, temel formda, doğal olarak ortaya çıkması nedeniyle yaklaşık 10000 yıl önce altınla birlikte insanlar tarafından kullanılan ilk metallerden biridir. İlk çağlarda, bakırın dövülmesi ve ısıtılmasıyla şekillendirilerek basit aletlerin elde edilmesi Taş Devri'nin sonunun yaklaşmasına, yüzyıllar boyunca bakırın işlenmesi ve kullanımındaki ilerlemeler teknolojik gelişmelere katkı sağlamıştır. Bakır ve alaşımları, pişirme kapları, sanat eserleri, sıhhi tesisat altyapısı, mikroelektronik, ulaşım sanayi, kuyumculuk vb. için hala yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bakır, 63,546 g/mol kütleyle sahip bir geçiş metalidir. Yüzde bollukları sırasıyla %69,2 ve %30,8 olan ^{63}Cu ve ^{65}Cu olmak üzere iki kararlı izotopa sahiptir. Bakır, dört oksidasyon durumundan elde edilebilir: bakır(0), bakır(I), bakır(II) ve bakır(III). Ancak üç değerlikli bakır çok nadirdir. Bakır(II) iyonu, suda genellikle karşılaşılan, bakırın en önemli oksidasyon halidir. Çoğu mavi veya yeşil olan kuprik bileşikler ve kompleksler genellikle suda çözünürler.

Bakır atmosfere hem doğal yollarla hem de insan kaynaklı aktivitelerle yayılır. Atmosferdeki bakırın birincil doğal kaynağı rüzgarla savrulan tozdur. Önem sırasına göre diğer doğal kaynaklar; volkanlar, çürüyen bitki örtüsü, orman yangınları ve deniz serpintisidir. İnsan kaynaklı aktiviteler arasında demir dışı metal üretimi, odun üretimi, demir ve çelik üretimi, atık yakma, endüstriyel uygulamalar, kömür yakma, demir dışı metal madenciliği, petrol ve benzin yakma ve fosfat gübre üretimi bulunmaktadır (Georgopoulos, Roy, Yonone-Lioy, Opiekun ve Lioy, 2001).

Çevreye salınan bakırın tahmini %97'si toprakta bulunmaktadır. Topraktaki bakır kaynaklarından biri, bakır madenleri ve değirmenlerinden gelen atıklardır. Atıklardaki bakır, cevherden geri kazanılamayan ve genellikle çözünmeyen sülfidler veya silikatlar formundadır. Bunun yanında atık su arıtma tesislerinden gelen çamur, belediye atıkları, elektrokaplama kaynaklanan atıklar, geri dönüştürülmemiş bakır ürünler toprağa salınan bakırın kaynakları arasında gösterilebilir. Bunları kapsayan kentsel katı atıkların bakır içeriği yaklaşık %0,16 olarak tahmin edilmiştir.

Bir miktar bakır çevrede temel formda bulunsun da, çoğu sülfür veya oksit minerallerinden üretilir. Bakır üretiminde yaygın olarak kullanılan sülfid mineralleri, kalkosit (Cu_2S ; %79,8 bakır), kovelit (CuS ; %66,4 bakır) ve kalkopirittir ($\text{Cu}_2\text{S-Fe}_2\text{S}_3$; %34,5 bakır). Bakır, yaklaşık 50 ülkede çıkarılmaktadır. Dünyada 340 milyon ton bakır rezervinin olduğu tahmin

edilmektedir. Eski hurdaların rafine metal ve alaşımlara dönüştürülmesiyle, bakır tüketiminin bir kısmı karşılanabilmektedir (Georgopoulos, Roy, Yonone-Lioy, Opiekun ve Lioy, 2001).

1.1.1. Bakırın kullanım alanları

Bakır, benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikleriyle birçok uygulamada oldukça kullanışlıdır. Yüksek elektriksel ve termal iletkenlik, korozyona karşı yüksek direnç ve kolay işlenebilirlik bakırın tercih edilme sebepleri arasındadır. Bakır alaşımları, elektrik santrallerinde, tel üretiminde, denizcilik endüstrilerinde, soğutma sistemlerinde, boru hatlarında ve elektronik endüstrilerindeki levhalarda yaygın olarak kullanılır.

Yakın geçmişte bakır, bakterisit, yosun öldürücü ve fungusit olarak tarımsal kullanımı nedeniyle ekosisteme büyük miktarda salınmıştır. Bakır toksisitesi sadece artan endüstriyel faaliyetlere değil, metal işleme, çamur kullanımı, elektrokaplama, metal madenciliği, boyalar, gübreler, fungusitler ve böcek ilaçlarının kullanımıyla da artmıştır. Bakır içeren biyositler, mantar veya böceklerin neden olduğu biyolojik bozunmalardan korunmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca bakır oksiklorür, bakır sülfat ve bakır hidroksitler gibi böcek ilaçlarında yaygın olarak kullanılan temel bir elementtir. Bakır sülfat, bitki hastalıklarına karşı kullanılan ilk kimyasal maddedir.

Bakır, antimikrobiyal özelliklerinden dolayı nanopartiküller de dahil olmak üzere, hastanelerde enfeksiyonların yayılmasını engellemek için tıpta, klinik cihazlarda ve uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır (Shabbir ve ark., 2020).

1.1.2. Bakırın biyolojik etkileri

Eser elementler insanlarda vücut ağırlığının binde birinden daha az seviyelerde bulunur. İnsan vücudunda 70'den fazla eser element vardır. Bu elementlerin vücuttaki seviyeleri çok düşüktür ancak önemli biyolojik etkileri vardır. Eser elementler vücutta sentezlenemezler. Bunun için tamamı gıdalardan elde edilir (Wang ve ark., 2020).

Bakırın vücutta en yüksek konsantrasyonları karaciğer, beyin, kalp ve böbreklerdedir. Vücuttaki toplam bakırın yaklaşık %50'si kas ve kemik kütlelerinde bulunur. İnsanlarda, vücutta

alınan bakırın %30-60'ı mide ve ince bağırsakta emilir, daha sonra bağırsaktan kana taşınır ve karaciğer dahil tüm dokulara iletilir. Bakır, karaciğerden plazmaya geçer. Ayrıca karaciğerde bakır, boşaltım aşaması için aminoasit ve safra asidi kompleksleri olarak safraya atılır.

Yetersiz beslenme, bebeklerde ve çocuklarda uzun süreli ishal ve bakır takviyesi yapılmadan uzun süreli beslenme sonucu bakır eksikliği ortaya çıkabilir. Vücutta bakır dengesinin sağlanamaması, anemi, nötropeni, kan damarı kırılabilirliği, iskelet kusurları, merkezi sinir sisteminde fonksiyon bozuklukları gibi sorunlara yol açabilir. Aksine, akut bakır zehirlenmesi mide bulantısı, kusma ve ishal olarak kendini gösterir. Bakır fazlalığının toksisitesi, çoklu enzim sistemlerinin inhibisyonu, serbest radikal üretimi ve hücrel bileşenlerin doğrudan oksidasyonu ile ilişkilendirilebilir (Kaler, 2021).

Bakır, vücuttaki birçok enzim ve proteinin işlevinde rol oynar. Önemli bir bileşen ve katalitik maddedir. Lipit metabolizmasında hayati öneme sahiptir. Bu nedenle farklı mekanizmalar yoluyla insan sağlığını etkileyebilir. Diğer ağır metallere göre orta derecede toksik bir element olmasına rağmen, çeşitli sağlık sorunlarına yol açabilir. Bebek büyümesi, konak savunma mekanizmaları, kemik gücü, kırmızı ve beyaz kan hücresi olgunlaşması, demir taşınması, kolesterol ve glikoz metabolizması, miyokardiyal kasılma ve beyin gelişimi için bakır önemli bir elementtir. Bakırın biyolojik işlevlerine ve faydalarına dayanarak, kardiyovasküler sistemi korumada, kemik kırığı iyileşmesini desteklemede ve antibakteriyel etkilerde benzersiz özellikler gösteren yeni bakır içeren biyomateryaller geliştirilmektedir. Vücudun büyümesi ve gelişmesinde olduğu kadar sinir sistemi, kemikler ve diğer sistemlerin olgunlaşp gelişmesinde de rol oynar. Diğer eser elementlerde olduğu gibi bakırın vücutta dengede tutulması gerekir. Anormal bakır metabolizması veya içeriği, bozulmuş bağışıklık fonksiyonu, diyabet, koroner kalp hastalığı ve osteoporoz gibi birçok hastalığa neden olabilir (Hassan, Erbas, Alshana, ve Soylak, 2020; Wang ve ark., 2020).

Bakırın hem aşırı yüklenmesi hem de eksikliği insan sağlığını etkileyebilir. Bakırın aşırı yüklenmesiyle gerçekleşen bozukluklar; akut bakır toksisitesi (çok sayıda bakır içeren maddeye kısa sürede maruz kalmanın neden olduğu akut toksik reaksiyon) ve kronik bakır toksisitesi (kronik düşük doz bakır içeren maddelerin uzun süre tekrar tekrar vücuda girmesinden kaynaklanan toksik reaksiyon) olmak üzere iki yönlüdür. Akut bakır toksisitesi ile vücutta, bakır dozunun artmasıyla mide bulantısı, kusma, baş ağrısı, ishal, hemolitik anemi, gastrointestinal kanama ve karaciğer ve böbrek yetmezliği ile ölüm meydana gelebilir. Kronik

bakır toksisitesi durumunda Wilson hastalığı açığa çıkabilir. Bunların yanında insanlarda bakır eksikliğinden kaynaklanan çok sayıda klinik semptom vardır. Bakır eksikliğinin yaygın belirtileri anemi, lökopeni, nötropeni ve pansitopeni gibi hematolojik semptomlardır. Osteoporoz, kemik kırıkları ve kemik malformasyonları gibi kemik anormallikleri, bakır eksikliği olan düşük doğum ağırlıklı bebeklerde ve küçük çocuklarda da sıklıkla gözlenir (Wang ve ark., 2020; Wapnir, 1998).

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ortalama günlük bakır gereksiniminin yetişkinler için yaklaşık $12,5 \mu\text{g kg}^{-1}$ vücut ağırlığı ve bebekler için yaklaşık $50 \mu\text{g kg}^{-1}$ vücut ağırlığı olduğunu belirtmektedir. Vaşington Tıp Enstitüsü (IOM), yetişkinler için gıdalardan ve gıda takviyelerinden alınan, tolere edilebilir bakır üst seviyesini günlük 10 mg olarak önermiştir. Buna bağlı olarak, gıda numunelerinde bakırın belirlenmesi için basit, hızlı, uygun maliyetli ve doğru analitik yöntemlerin geliştirilmesi, bakır seviyelerinin izlenmesi için oldukça gereklidir (Hassan ve ark., 2020).

1.1.3. Sensörler ve sensörlerin sınıflandırılması

Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) tarafından yapılan tanımlamaya göre sensörler, maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinden yararlanarak numunedeki bileşenlerin derişimini kimyasal bilgiye dönüştürebilen ve tekrar tekrar kullanılabilen cihazlardır (Kosif, 2018).

Sensörler, belirli numune türlerinde, belirli analitler için tanımlanmış koşullar altında çalışmak üzere tasarlanmış düzeneklerdir. Dikkatlice kontrol edilen çalışma koşulları altında analit, diğer numune bileşenlerinden bağımsız bir sinyal verebilir, böylece numuneye herhangi bir önemli ön işlem yapılmadan analit belirlenebilir (Hulanicki, Glab ve Ingman, 1991).

Sensörlerin performansı ve karakterizasyonu için duyarlılık, seçicilik, kararlılık, tespit limiti, doğrusallık, çözünürlük, tepki süresi, çalışma sıcaklığı, sensör ömrü gibi önemli parametreler kullanılır.

İdeal bir sensör, yüksek hassasiyet, dinamik aralık, seçicilik ve kararlılığa sahip olmalıdır. Düşük algılama sınırı, doğrusallık, kısa tepki süresi ve uzun ömür sensörlerde istenen özelliklerdir. Ancak bu özelliklerin hepsinin tek bir sensörde bulunması gerekmez. Genellikle kullanılacak sensörde, uygulama alanına göre ihtiyaç duyulan özelliklere ulaşılmaya çalışılır.

Farklı uygulama alanlarında sensörlerden beklenen performans değişiklik gösterir. Örneğin endüstriyel alanda kullanılacak bir sensörde ppb seviyesinde düşük bir tespit limitine ihtiyaç duyulmazken yanıt süresinin saniyeden daha kısa olması istenebilir (Bochenkov, Sergeev, 2010).

Genel olarak sensörler reseptör (algılayıcı birim) ve transdüser (dönüştürücü birim) olmak üzere iki temel işlevsel birimden oluşur. Reseptör, analitten alınan bilgiyi transdüser tarafından algılanabilecek bir hale dönüştürür. Transdüser ise aldığı bu bilgiyi, analitik olarak kullanılabilir bir forma çevirir.

Sensörlerin sınıflandırılması, dönüştürücünün çalışma prensibine göre, yapısında bulunan duyarlı materyalin cinsine (polimerik, organik gibi) göre, üretim yöntemine (serigrafî, buhar biriktirme) göre veya uygulama alanına (otomotiv, sağlık, çevresel çalışmalar) göre çeşitli şekillerde yapılabilir (Çakır, 20014).

Örneğin, kimyasal sensörler örnek içindeki analitten elde ettikleri kimyasal bilgiyi analitik olarak anlaşılır bir sinyale dönüştüren sensörlerdir. Karmaşık örneklerde bile belirli bileşenlerin varlığına dair bilgi sağlayabilirler (Yağmuroğlu ve Diltemiz, 2020). Fiziksel sensörlerde, kimyasal sensörlerde olduğu gibi reseptörde kimyasal bir tepkime gerçekleşmez. Sensörde algılanan sinyal, sıcaklık, kütle, absorbans, kırıcılık indisi veya iletkenlik değişimlerinden kaynaklanır. IUPAC tanımına göre biyosensörler, kimyasal bileşikler genellikle elektriksel, termal veya optik sinyallerle tespit etmek için spesifik biyokimyasal reaksiyonları kullanan sensörlerdir (Griesche ve Baeumner, 2020). Elektrokimyasal sensörler, elektrolit içindeki analitin oksidasyon veya indirgeme tepkimesi ile iki elektrot arasında oluşan potansiyel farkı veya akımı ölçerek hedef gaz konsantrasyonunu algılayan sensörlerdir (Hong ve ark., 2021; Huang, Tian, Zhao, Liu, ve Guo, 2021). Gaz sensörleri, gaz molekülleri arasındaki hassas seçiciliği ile gazları dedekte etmek için kullanılan cihazlardır. Düşük maliyeti ve pratik kullanım olanaklarıyla akıllı sistemlerde kullanılan gaz sensörleri, endüstride, sanayide ve evlerde yaygın olarak tercih edilmektedir (Ertuğrul, 2019; Kızıl ve Aksu, 2018). Sıcaklık algılama, hastalıkları teşhis etmek, kazaları önlemek ve çevre hakkında bilgi sağlamak için önemli bir faktördür. Direnç, hacimsel genişleme, buhar basıncı gibi birçok fiziksel özellik sıcaklığa bağlıdır (Kuzubaşoğlu ve Bahadır, 2020). Sıcaklık sensörleri ortamdaki sıcaklık değişimini algılayan cihazlardır (Çavuşoğlu, Erdoğan ve Öztürk, 2017).

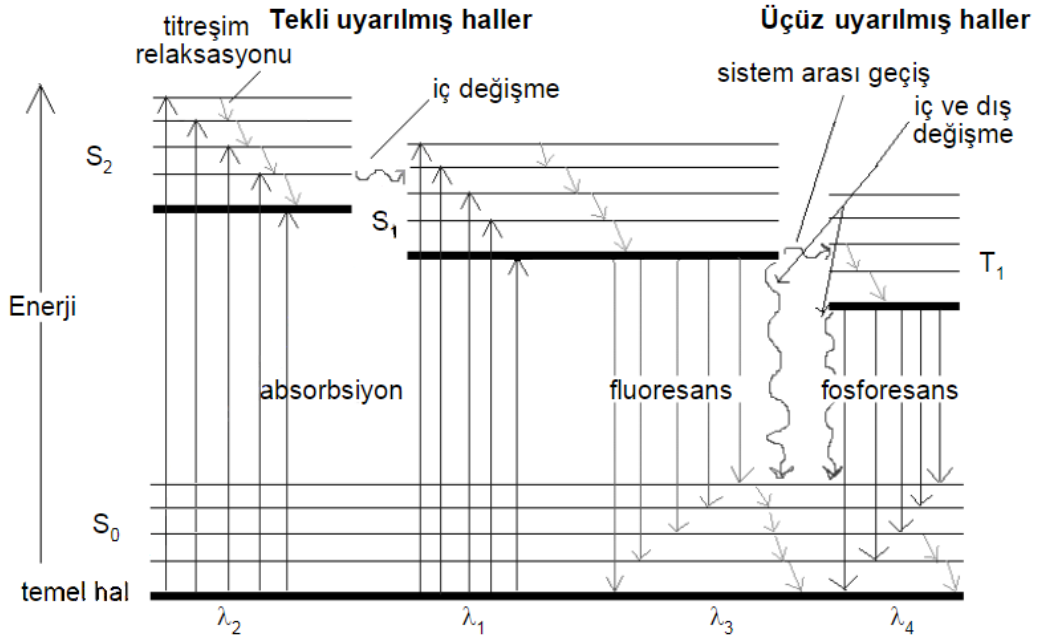
1.2.LÜMINESANS SPEKTROSKOPİSİ

Lüminesans, çeşitli şekillerde uyarılmış molekülün, uyarılma ile aldığı fazla enerjiyi ışıma yaparak kaybetmesi olayıdır. Lüminesans spektroskopisi, lüminesans gösteren maddenin elektronik ve titreşim geçişleriyle ilgilidir. Uyarılma süresi ve uyarılma şekline bağlı olarak lüminesans çeşitleri farklılık gösterir. Lüminesans, atom veya molekülün uyarılması sırasında alınan enerji kimyasal bir reaksiyondan kaynaklanıyorsa kemilüminesans, foton absorplanmasından kaynaklanıyorsa fotolüminesans olarak adlandırılır. Biyolüminesans ise biyolojik sistemlerde gözlenen lüminesans çeşididir.

Lüminesans çeşitleri arasında en yaygın olanı fotolüminesanstır. Optik olarak uyarılmış maddenin, absorpladığı ışığı aynı veya daha yüksek dalgaboyunda bir ışıma halinde kaybetmesine fotolüminesans denir. Fotolüminesans spektroskopisinde, bir molekül optik bir kaynak tarafından uyarıldığında düşük enerjili orbitaldeki elektron, yüksek enerjili orbitale yerleşir. Burada kararsız halde bulunan elektron temel hale dönmek için ışımalı bir geçiş yapar. Geçişlerin enerji seviyesine göre lüminesans, fluoresans ve fosforesans olarak ikiye ayrılır.

Fluoresans ışıma, madde uygun dalgaboyunda ışın ile karşılaştığında 10^{-4} - 10^{-8} saniye aralığında gerçekleşir ve uyarılma kesildiği anda sonlanır. Fosforesans ışıma ise daha uzun sürede (10^{-4} -10 saniye) gerçekleşir ve uyarılma kesildikten sonra bir süre daha ışımayı sürdürebilir (Burgaz, 2018; Özbek, 2016).

Pek çok molekülde elektrolar atomik ve moleküler orbitallerde çiftler halinde bulunur. Pauli dışlama ilkesine göre aynı orbitalde bulunan çiftleşmiş elektronların spinleri zıt yönlü olmalıdır. Tekli (singlet) veya üçüz (triplet) haller, molekülün elektronlarından birinin uyarılarak yüksek enerji seviyesine ulaşmasıyla oluşur. Tekli uyarılmış halde, temel haldeki elektron spini ile uyarılmış elektronun spini zıt yönlüdür. Bu durumda molekül paramanyetik özelliktedir. Üçlü uyarılmış halde elektronların spinleri birbirine paraleldir ve molekül diamanyetiktir.



Şekil 1.1. Bir fotolüminesans sistem; absorpsiyon, fluoeresans ve fosforesans için kısmi Jablonski (enerji) diyagramı.

Şekilde bir fotolüminesans molekülün absorpsiyon, fluoeresans ve fosforesans enerji seviyesi diyagramı verilmiştir. Molekülün temel hal enerji düzeyi S_0 ile gösterilen kalın yatay hattır. Üst kısımdaki kalın yatay çizgiler, uyarılmış elektronik hallerin enerji seviyeleridir. Solda S_2 ve S_1 ile gösterilen iki hat birinci ve ikinci elektronik tekli halleri gösterir. Birinci elektronik üçüz hal sağda T_1 ile gösterilen hattır. İnce yatay çizgiler ise her bir elektronik hal için titreşim enerji seviyelerini göstermektedir (Beşergil, 2015).

Optik olarak uyarılmış bir molekülün, tekli uyarılmış hal durumundan ışıma yapması olayı fluoeranstır. Üçüz uyarılmış hal durumundan ışıma yapılması ise fosfoeranstır. Tekli uyarılmış halden temel hale geçiş sırasında elektronlar zıt spinli olduklarından yönelim değiştirmeleri gerekmez. Ancak üçüz uyarılmış halden temel hale geçişte paralel spinli olan elektronların yönelim değiştirmesi zorunludur. Fluoeresans ve fosfoeresans geçişlerini açıklamak için kullanılan enerji seviyeleri diyagramı Alexander Jablonski tarafında hazırlanmıştır (Çapan, 2008).

1.2.1. Floresansı Etkileyen Faktörler

1.2.1.1.Kuantum Verimi ve Geçiş Tipi

Floresans olayında verim, ışıma gösteren moleküllerin, toplam uyarılan moleküllere sayıca oranını ifade eder. Belirgin bir ışıma göstermeyen moleküllerin verimi sıfıra yakınken floresans özelliği yüksek olan bir molekül için bu değer 1'e kadar ulaşabilir.

250 nm den düşük dalga boylarında gerçekleşen uyarılma sonucunda floresans ışıma gözlenemez. Bu nedenle düşük enerjili $\pi^* \rightarrow \pi$ ve $\pi^* \rightarrow n$ geçişlerinde floresans gözlenirken yüksek enerjili $\sigma^* \rightarrow \sigma$ geçişlerinde nadirdir.

$\pi^* \rightarrow \pi$ geçişlerinde floresans ile yarışan deaktivasyon işlemleri $\pi^* \rightarrow n$ geçişlerine göre daha azdır ve $\pi^* \rightarrow n$ geçişlerinin ortalama yaşam süresi $\pi^* \rightarrow \pi$ geçişlerinin yaşam süresinden daha uzundur. Bu nedenle kuantum verimi, $\pi^* \rightarrow \pi$ geçişlerinde daha yüksektir ve floresans davranış daha çok bu geçişlerde gözlenir.

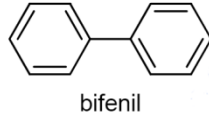
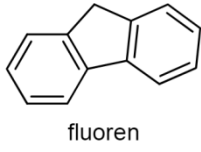
1.2.1.2.Maddenin Yapısı

$\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri sağlayan fonksiyonel gruplara sahip aromatik bileşiklerde yüksek floresans davranış gözlenir. Karbonil grubu içeren alifatik ve alisiklik bileşikler, konjuge çift bağ bulunduran yapılar da floresans özellik gösterebilir.

Süstitue olmamış aromatik hidrokarbonların birçoğu floresans özellik gösterir. Burada kuantum verimi yapıda bulunan halka sayısına ve halkaların durumuna göre değişir. Yapışık-halkalı yapılar floresans özellik gösterirken, tiyofen, pirrol, furan gibi basit heterosiklik yapılar floresans değildir.

1.2.1.3. Yapısal Sertlik

Floresans davranış, sert yapıllı moleküllerde daha fazladır. Örneğin, içerdiği metilen grubu köprüsüyle daha sert bir yapı oluşturan fluorenin kuantum verimi, benzer koşullarda bifenilin kuantum veriminden daha yüksektir.



Şekil 1.2. Fluoren ve bifenil moleküllerinin yapısı.

Molekül sertliği iç değişme hızını etkiler. Sertliği azalan molekülün iç değişme hızı artar ve ışıma göstermeden deaktivasyon işlemini gerçekleştirebilir. Bu da bu da floresans verimini azaltır.

1.2.1.4.Sıcaklık ve Çözücü Etkisi

Yüksek sıcaklıkta moleküler çarpışma olasılığı ve uyarılmış moleküllerin dönüşüm ile deaktivasyon ihtimali arttığı için floresans verimi azalır. Çözücü viskozitesinin azalması da floresansı azaltır. Çözücü polaritesi de floresans üzerinde etkilidir. Polar çözücülerde $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerin enerjileri artarken $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerin enerjisi azalır. Bazen $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş enerjisi, $n \rightarrow \pi^*$ geçiş enerjisinin altına kadar düşebilir. Bunun sonucunda floresans artar. Çözücü yapısında ağır atomlar bulunması floresansı azaltır.

1.2.1.5.pH Etkisi

Yapısında asidik veya bazik gruplar bulunduran bileşiklerin floresansı genellikle ortamın pH değerinden etkilenir. Bu durum, maddenin iyonize olmuş ve olmamış hallerinin emisyon şiddetlerinin ve dalga boylarının farklı olmasından kaynaklanır. Örneğin, 1-naftol-4-sülfanoik asidin floresans ışıması ultraviyole bölgede gerçekleşir ve gözle görülemez. Ancak bu maddeye baz ilave edilirse emisyon piki görünür bölge dalga boylarına kayar ve izlenebilir hale gelir. Bu nedenle floresansa dayanan işlemlerde pH kontrolü oldukça önemlidir.

1.2.1.6.Çözünmüş Oksijen Etkisi

Ortamda bulunan çözünmüş oksijen, fotokimyasal etki ile floresans tanecikleri oksitleyerek floresansı azaltabilir. Aynı zamanda çözünmüş oksijenin paramanyetik özelliği sistemler arası

geçişi hızlandırır. Bu etki uyarılmış moleküllerin tekli halden üçüz hale geçmesine sebep olur ve floresans azalır.

1.2.1.7.Konsatrasyon Etkisi

Fluoresans, emisyon gerçekleştiren moleküllerin konsantrasyonuyla doğru orantılıdır. Düşük konsantrasyonlarda çizilecek, floresans gücünün konsantrasyona göre eğrisi, doğrusal şekilde ilerler. Yüksek konsantrasyonlarda ise moleküller arası çarpışmaların artması ve kendini absorplama (bir absorpsiyon piki ve emisyon dalgaboyunun çakışması) olayı nedeniyle doğrusallıktan negatif sapma gerçekleşir (Beşergil, 2015).

1.3. BAKIR ANALİZİ İÇİN KULLANILAN YÖNTEMLER VE LİTERATÜRDE YÖNTEMİMİZİN YERİ

Önemli bir eser element olan bakır, vücudun gelişmesinde olduğu kadar sinir sistemi, kemikler ve diğer sistemlerin gelişmesinde de rol oynar. Bakırın vücutta diğer eser elementlerde de olduğu gibi dengede tutulması gerekmektedir. Anormal bakır metabolizması veya içeriği, bozulmuş bağışıklık fonksiyonu, diyabet, koroner kalp hastalığı ve osteoporoz gibi birçok hastalığa neden olabilmektedir (Wang ve ark., 2020). Bu nedenle de çevresel sistemler (toprak, hava ve su) ve insanlarda bu elementin değerlerinin tespit edilerek takip edilmesi son derece önemlidir. Cu(II) iyonu tayini için bildirilen pek çok çalışma vardır.

Tamer Awad Ali ve arkadaşları, ekran baskılı elektrot kullandıkları bir yöntem geliştirmişlerdir. Hazırlanan sensör geniş bir pH ve konsantrasyon aralığında kullanılabilmektedir. Yöntem oldukça düşük bir tespit sınırına sahiptir. Ancak tayin süresi oldukça uzundur. Sensör su örneklerinde Cu(II) iyonu tayini için kullanılmıştır (Ali, Abd-Elaal ve Mohamed, 2021).

Nur Aksüner ve ark., siklobütan fonksiyonalitesine sahip polimerik film kullandıkları bir yöntem geliştirmişlerdir. Yöntem siyah ve yeşil çay örneklerindeki Cu(II) iyonu tayini için kullanılmıştır. Yöntem pH:6'da yürütülmekte olup, aynı sensör 25 defa kullanılabilmektedir. Analiz süresi ise 2,5 dakikadır (Aksüner, Henden, Yılmaz ve Çukurovalı, 2008).

Saad S.M. Hassan ve ark., iyonofor temelli potansiyometrik bir yöntem geliştirmişlerdir. Yönteme ait tespit sınırı $7,5 \cdot 10^{-7}$ M olarak hesaplanmıştır. Cevap süresi 15-20 saniye aralığında bulunmuş olup, yöntem endüstriyel atık sulara tatbik edilmiştir (Hassan, Elnemma, ve Mohamed, 2005).

Muhammad Bilal ve ark., geliştirdikleri modifiye bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi ile göl suyu ve balık kası örneklerinde bakır tayini gerçekleştirmişlerdir. Yöntem düşük bir tespit limitine sahiptir ancak pH değeri çalışmanın kilit noktası olarak kabul edilmiştir. Optimum pH değerinden sapma gerçekleştiğinde geri kazanım yüzdelerinin büyük ölçüde etkilendiğı belirtilmiştir (Bilal ve ark., 2016).

Napakorn Poosinuntakul ve ark., geliştirmiş oldukları kolorimetrik yöntem ile $3,93 \cdot 10^{-6}$ - $9,4 \cdot 10^{-5}$ M aralığındaki Cu(II) iyonlarını tespit edebilmişlerdir. Yöntem pH:7’de yürütölmüş olup, analiz süresi 5 dakikadır (Poosinuntakul ve ark., 2020).

Yukarıdaki örneklere benzer şekilde, literatürde bakır tayini için spektrofotometre (Pourbasheer, Morsali, Azari, Karimi ve Ganjali, 2018), voltametre (Mohadesi ve Taher, 2007),indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometresi (ICP-AES) (Atanassova, Stefanova ve Russeva, 1998),indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) (Burger ve ark., 2017) ve alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) (Peronico ve RaposoJr, 2016) cihazları kullanılmaktadır.

Ancak yukarıda bahsedilen yöntemler oldukça nitelikli personele ve oldukça titiz bir numune hazırlık sürecine sahiptir. Bununla birlikte bu yöntemler her ne kadar geniş doğrusal aralığa ve düşük tespit limitlerine sahip olsalar da laboratuvar için pahalı ve gelişmiş cihazlar gerektirmektedir. Ayrıca numunenin analize hazırlık aşaması da bir hata kaynağı olabilmektedir.

Günümüze kadar, Cu(II) iyonu için floresans sensörlerden de faydalanılarak, gerek seçicilik ve duyarlılık gerekse cevap süresi bakımından oldukça önemli çabalar sarf edilmiştir. Kullanılan metotlar duyarlılık ve seçicilik açısından sınırlı olmakla birlikte, bu metotların çok azı tamamen sulu ortamla uyumlu olarak Cu(II) iyonu tayini için kullanılabilmektedir. Bu sebeple eser Cu(II) iyonlarının belirlenmesi için basit, yüksek doğruluğa sahip ve seçici tayin yöntemlerinin geliştirilmesi gereklidir.



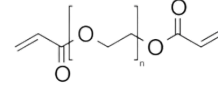
2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. MATERYAL

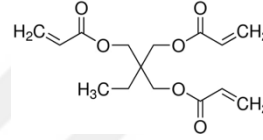
2.1.1. Kullanılan Kimyasallar

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

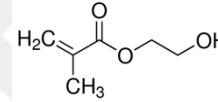
Polietilenglikol diakrilat (PEGDA)



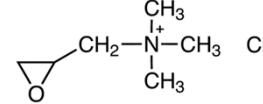
Trimetilolpropan triakrilat (TMPTA)



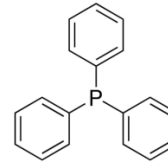
Hidroksietilmetakrilat (HEMA)



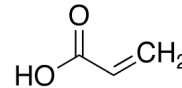
Glisidil trimetil amonyum klorür (GTAC)



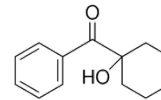
Trifenil fosfin (TPP)



Akrilik asit (AA)



1-hidroksi sikloheksil fenil keton (Irgacure 184)



Deneyisel işlemlerin yapıldığı ortamın pH değeri ayarlanırken, potasyum klorür (KCl), hidrojen klorür (HCl), sodyum asetat trihidrat (NaCH₃COO.3H₂O), asetik asit (CH₃COOH), sodyum dihidrojen fosfat monohidrat (NaH₂PO₄H₂O) ve dipotasyum hidrojen fosfat (K₂HPO₄)

kullanılmıştır. Tampon çözeltiler Britton Robinson sistemi kullanılarak hazırlanmıştır (Britton ve Robinson, 1931).

2.1.2. Kullanılan Cihazlar

Spektrofluorimetre: Bu çalışmada spektrofluorimetrik analizler Varian Carry Eclipse marka Spektrofluorimetre cihazı ile yapılmıştır.

Ultra saf su cihazı: Bu çalışmada Millipore Direct-Q®-3 Ultra Saf Su Cihazı kullanılarak saf su temin edilmiştir.

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

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

pH-metre: Çalışma için gereken tüm pH ölçümleri WTW inoLab® pH 7110 Masa Tipi pH-metre kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

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

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

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

ATR-FTIR Spektrofotometre: Bu çalışmada Perkin- Elmer Spectrum 100 marka ve model ATR- FTIR Spektrofotometre kullanılarak, hazırlanan polimerik esaslı filmlerin fonksiyonel gruplarının karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

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

2.2. YÖNTEM

2.2.1. Çözeltilerin Hazırlanması

2.2.1.1.Çözelti ortamlarının hazırlanması

Çalışmamızda kullanılan çözeltilerin pH değerlerinin ayarlanması için pH 1 ile 8 değerleri arasındaki çözelti sistemi ve tampon çözeltiler hazırlanmıştır. KCl/HCl çözelti sistemi pH: 1-2 değerlerine sahip çözeltiler için, pH: 3-6 değerlerine sahip tampon çözeltiler sodyum asetat/asetik asit ile ve pH: 7-8 değerlerine sahip tampon çözeltiler ise fosfat tampon çözelti sistemi ile hazırlanmıştır. Tampon çözeltilerin pH değerleri Britton Robinson tampon sistemi kullanılarak ayarlanmıştır.

2.2.1.2.Bakır çalışma çözeltisi ve standart çözeltilerinin hazırlanması

1000 ppm konsantrasyondaki stok Cu(II) çözeltisinden (F0) 1 mL alınarak saf su ilavesiyle son hacmi 10 mL olan 100 ppm konsantrasyonunda 1. ara çözelti (F1) hazırlanmıştır. F1 çözeltisinden alınan 1 mL, saf su ilavesiyle son hacmi 100 mL olacak şekilde ayarlanarak 1 ppm konsantrasyonunda 2. ara çözelti (F2) hazırlanmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılacak standart çözeltiler F2 çözeltisinden alınan uygun hacimlerin seyreltilmesiyle hazırlanmıştır. Seyreltme işleminde tampon çözeltiler kullanılarak pH 1-8 aralığında ve her bir pH serisi için $7,86 \cdot 10^{-9}$ M ile $1,57 \cdot 10^{-7}$ M konsantrasyon aralığında 6 adet olmak üzere toplam 48 standart çözelti elde edilmiştir.

2.2.1.3.Yabancı iyon etkisinin araştırılması için kullanılan çözeltilerin hazırlanması

Hazırlanan polimer esaslı membranın Cu(II) iyon tayininde elde edilecek floresans şiddetine etki edebilecek, ortamda bulunabilecek yabancı iyonların etkisinin araştırılması için Zn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Au^{3+} , Ag^{+} , Mn^{2+} ve Hg^{2+} iyonlarını içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Yabancı iyonların konsantrasyonu çözeltideki Cu(II) iyon konsantrasyonunun yaklaşık 1000 katı olacak şekilde ayarlanmıştır. Floresans ölçümleri yapılarak, analiz ortamında bulunmasına müsaade edilebilecek, floresans şiddetinde en fazla $\pm\%5$ değişime sebep olan yabancı iyonların etkisi belirlenmiştir.

2.2.2. Polimer Esaslı Floresans Sensörün Hazırlanması

Bu amaçla öncelikle Bayramoğlu ve ark. (2006) yöntemine göre akrillenmiş glisidiltrimetil amonyum klorür (aGTAC) hazırlanmıştır. Ardından elde edilen bu monomer ve PEGDA, HEMA ve TPMTA kullanılarak Irgacure 184 fotobaşlatıcı varlığında UV lamba altında sertleştirme yapılarak floresans membran elde edilmiştir (Bayramoğlu, Kahraman, Kayaman-Apohan, ve Güngör, 2006).

2.2.2.1. Polimerik membranın FTIR analizi

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

2.2.2.2. Polimerik membranın yüzey morfolojisi

Hazırlanmış olan polimerik membranın yüzey morfolojisinin belirlenmesi için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmış olup elde edilen SEM görüntüsü Şekil 3.3’te gösterilmiştir.

2.2.3. Polimerik Membranın Cu(II) İyon Tayinine Uygunluğunun Araştırılması

2.2.3.1. Spektral karakterizasyon çalışması

Cu(II) iyon tayinine imkan tanıyacak şartların belirlenmesi için, hazırlanan polimerik membranın uyarma dalgaboyuna karşılık gelen emisyon dalgaboyunda gerçekleşen floresans şiddetindeki değişim spektrofotometre cihazı ile ölçülmüştür. İlgili grafik Şekil 3.4’te verilmiştir. Uygun şartları belirleyebilmek amacıyla farklı pH ve konsantrasyonlarda hazırlanan Cu(II) iyonu içeren çözeltiler kullanılarak farklı yarı genişlikleri ve fotoçoğaltıcı tüp voltajlarında floresans ölçümleri yapılmıştır. Cu(II) iyonu varlığında ve yokluğunda gerçekleştirilen ölçümlerden elde edilen sonuçlar değerlendirilerek tayin için en uygun dalgaboyu, yarı genişliği ve fotobaşlatıcı tüp voltajı belirlenmiştir.

2.2.3.2.pH etkisinin araştırılması

Çalışmamızda floresans şiddeti üzerine pH etkisinin araştırılması için pH: 1-8 değerleri arasında hazırlanan çözelti sistemi ve tampon çözeltiler kullanılmıştır. Daha önce belirlenen şartlar altında Cu(II) iyonu içeren çözeltilerin floresans şiddetleri ölçülerek, polimerik membran üzerine pH etkisi incelenmiştir. pH değerleri ve ölçülen floresans şiddetleri kullanılarak çizilen grafik (Şekil 3.5) ile en uygun pH değeri belirlenmiştir.

2.2.3.3.Sensörün cevap verme süresi

Sensörün floresans şiddetindeki değişim, $1,57 \cdot 10^{-8}$ M Cu(II) iyonu varlığında 5 saniyelik periyotlar ile 200 saniye boyunca gözlemlenmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda elde edilen değerler ile floresans şiddeti-süre grafiği çizilerek analiz için en uygun süre belirlenmiştir (Şekil 3.6).

2.2.3.4.Kalibrasyon aralığı, tespit ve tayin sınırı

Tayin için belirlenen en uygun şartlarda 6 adet Cu(II) standart çözeltisinin floresans şiddetleri ölçülmüştür. Bu değerler kullanılarak çizilen kalibrasyon grafiği ile floresans şiddetindeki değişimin doğrusal olduğu konsantrasyon aralığı belirlenmiştir. İlgili grafik Şekil 3.7’de verilmiştir.

2.2.3.5.Sensörün rejenerasyonu ve yeniden kullanılabilirliği

Yapılan çalışmalar doğrultusunda tespit edilen en uygun şartlar altında sensörün rejenerasyonu için gerekli çözücü belirlenmiş ve tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.8’de gösterilmektedir.

2.2.3.6.Sensörün ömrü, kararlılığı, tekrarlanabilirliği

Hazırlanan polimerik membran karanlık bir ortamda ve desikatör içerisinde 10 ay süresince muhafaza edilmiştir. Bu süre zarfında belirli zaman aralıkları ile Cu(II) iyonu varlığında ölçümler yapılmıştır. Floresans şiddetindeki değişim incelenerek sensörün kararlılığı ve ömrü belirlenmiştir. Ayrıca $1,57 \cdot 10^{-8}$ M Cu(II) iyonu varlığında aynı formülasyona sahip 5 adet membranın floresans şiddetindeki değişim miktarları ölçülerek tekrarlanabilirlik özellikleri incelenmiştir.

2.2.3.7.Yabancı iyon etkisinin incelenmesi

Sensörün seçiciliğini belirlemek amacıyla tayin sırasında floresans şiddeti üzerine girişim yapabilecek yabancı iyonların etkisi Zn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Au^{3+} , Ag^{+} , Mn^{2+} ve Hg^{2+} çözeltileri kullanılarak incelenmiştir. $1,57 \cdot 10^{-8}$ M Cu(II) iyonu varlığında yabancı iyonları içeren çözeltilerin her biri Cu(II) iyon miktarının yaklaşık 1000 katı olacak şekilde ayarlanarak floresans şiddeti ölçümleri yapılmıştır. Floresans şiddetindeki değişim $\pm\%5$ 'i geçmeyecek şekilde, Cu(II) iyon tayinine imkan tanıyacak tolere edilebilir yabancı iyon miktarları belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.1'de verilmiştir.

2.2.3.8.Sensörün analitik uygulamaları

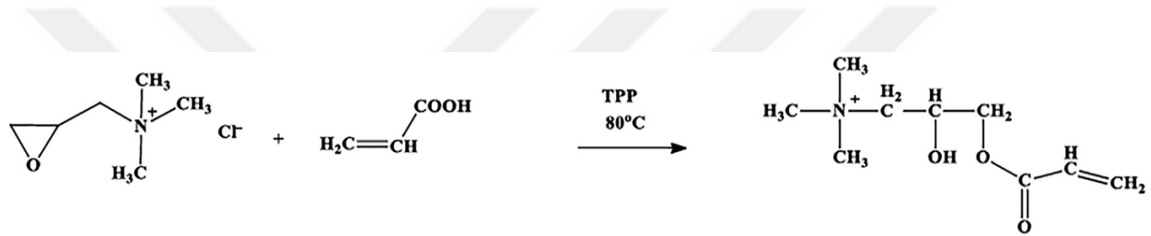
Hazırladığımız polimerik sensörün gerçek örnek uygulamaları için Cu(II) iyonu içeren sertifikalı standart referans çözeltileri (iki farklı atık su numunesi) kullanılmıştır. Ayrıca geri kazanım çalışmaları için bu çözeltilere belirli miktarlarda Cu(II) iyonu eklenerek ölçümler yapılmıştır. Elde edilen standart sapma ve geri kazanım değerleri Tablo 3.2'de verilmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1.POLİMER ESASLI FLUORESANS SENSÖRÜN HAZIRLANMASI

3.1.1. Akrillenmiş glisidiltrimetil amonyum klorür (aGTAC) eldesi

Azot atmosferi altında olmak üzere 500 mL hacmindeki 3 boyunlu bir reaksiyon balonuna konulan Glisidiltrimetil amonyum klorür (GTAC) ve Trifenil fosfin (TPP) 70°C’de 30 dakika süresince karıştırılır. Ardından damla damla olacak şekilde akrilik asit (AA) ilave edilir ve 4 saat süreyle 80 °C’de karıştırılır. Süre sonunda elde edilen ürün (akrillenmiş GTAC (aGTAC)) süzülür. Bu şekilde elde edilen aGTAC polimerik membranın hazırlanmasında kullanılmıştır (Bayramoğlu ve ark., 2006).



Şekil 3.1. aGTAC eldesine ait reaksiyon şeması

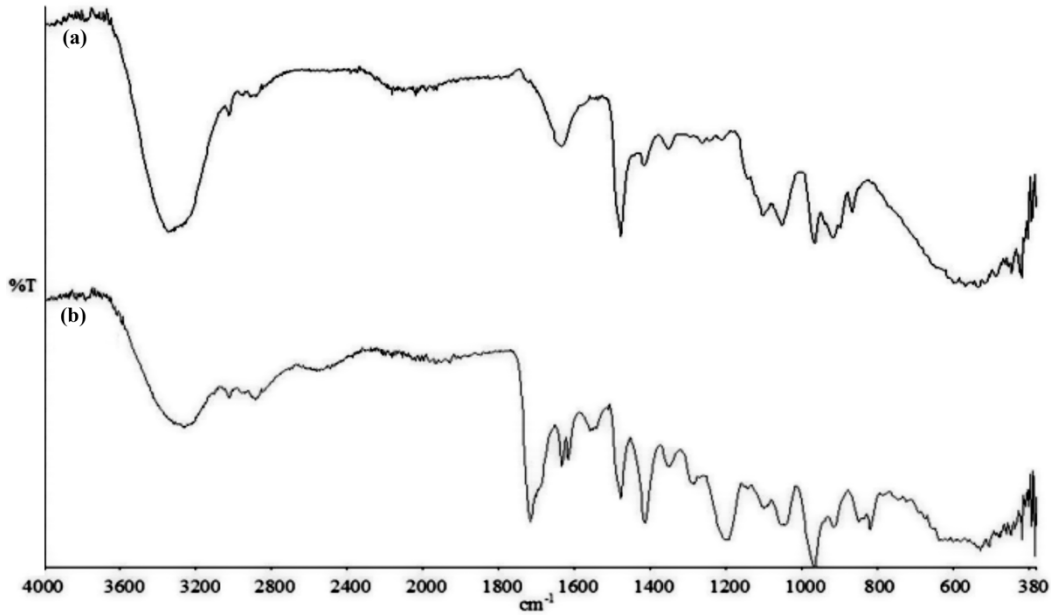
3.1.2. Polimer Esaslı Sensör Membranının Hazırlanması

Polimerik membranın hazırlanması amacıyla kullanılacak olan monomer yüzdelere karar vermek için farklı yüzdelerde monomerler alınmıştır. Elde edilen polimerik membranlardan kırksız, çatlaksız, sulu ortamda dağılma göstermeyen en uygun yüzde miktar olarak %40 polietilenglikol diakrilat (PEGDA), %15 trimetilolpropan triakrilat (TMPTA), %15 hidroksietilmetakrilat (HEMA) ve %30 akrillenmiş glisidiltrimetil amonyum klorür (aGTAC) ve toplam karışımın %3’ü olacak şekilde Irgacure184 fotobaşlatıcı içeren formülasyonun en uygun formülasyon olduğu belirlenmiştir. Gerekli tartımlar beher içerisine hassas bir terazi yardımıyla tartıldıktan sonra homojenizasyon işlemi yapılmıştır. Elde edilen homojen karışım bir Teflon® kalıp içerisinde (D:12 mm; U: 40 mm; K: 20 mm) 3 dakika süresince 300W gücündeki UV ışık altında bekletilmek suretiyle polimerleştirilmiştir. Elde edilen polimerik membran başlangıç maddelerinin uzaklaştırılması için bir gece saf su içerisinde bekletilmiş ve ardından membrana bir liyofilizatör yardımıyla kurutma işlemi yapılmıştır.

3.2.POLİMER ESASLI SENSÖR MEMBRANIN KARAKTERİZASYONU

3.2.1. FTIR Analiz Sonuçları

Şekil 3.2’de GTAC ve aGTAC’in FTIR spektrumu gösterilmektedir. (a) ile gösterilen GTAC’a ait spektrumunda OH grubuna ait bant 3360 cm^{-1} ’de ve C-N titreşim bandı 1477 cm^{-1} ’de görülmektedir. Bununla birlikte 929 cm^{-1} ’deki bant epoksieter grubuna ve 3025 cm^{-1} ’deki bant C-H bağına aittir (Şen, Uzunsoy, Baştürk, Kahraman, 2017). (b) ile gösterilen aGTAC’a ait spektrum incelendiğinde 3083 cm^{-1} ’deki bant C=C-H’e ait titreşim bandını göstermektedir. Epoksi bandına ait olan 928 cm^{-1} ’deki karakteristik bant kaybolmakla beraber, C=O bağına ait 1722 cm^{-1} ’deki ve C=C titreşimine ait 1634 cm^{-1} ’deki pikler akrilat grubuna ait karakteristik pikler olup yapıya akrilat grubunun bağlandığını göstermektedir (Gao ve Zeng, 2011).

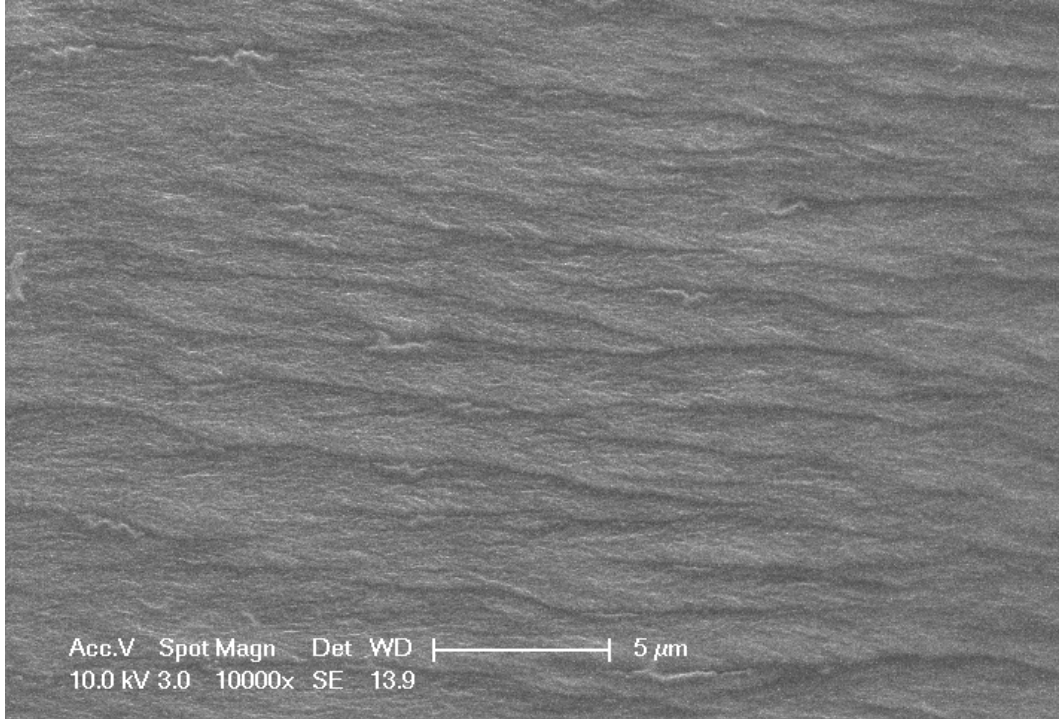


Şekil 3.2.(a) Glisidiltrimetil amonyum klorür (GTAC) ve (b) akrillenmiş glisidiltrimetil amonyum klorür (aGTAC) ’a ait FTIR spektrumları.

3.2.2. Yüzey Morfolojisi İnceleme Sonuçları

Cu(II) tayininde kullanılmak üzere hazırlanmış olan polimerik membranın yüzey morfolojisi SEM ölçümü ile belirlenmiş olup 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü Şekil 3.3’de verilmiştir. Elde edilen SEM görüntüsü incelendiğinde hazırlanmış olan polimerik membranın

homojen, pürüzsüz, kırıklı, çatlaksız ve istenilen şekilde gözeneksiz bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.

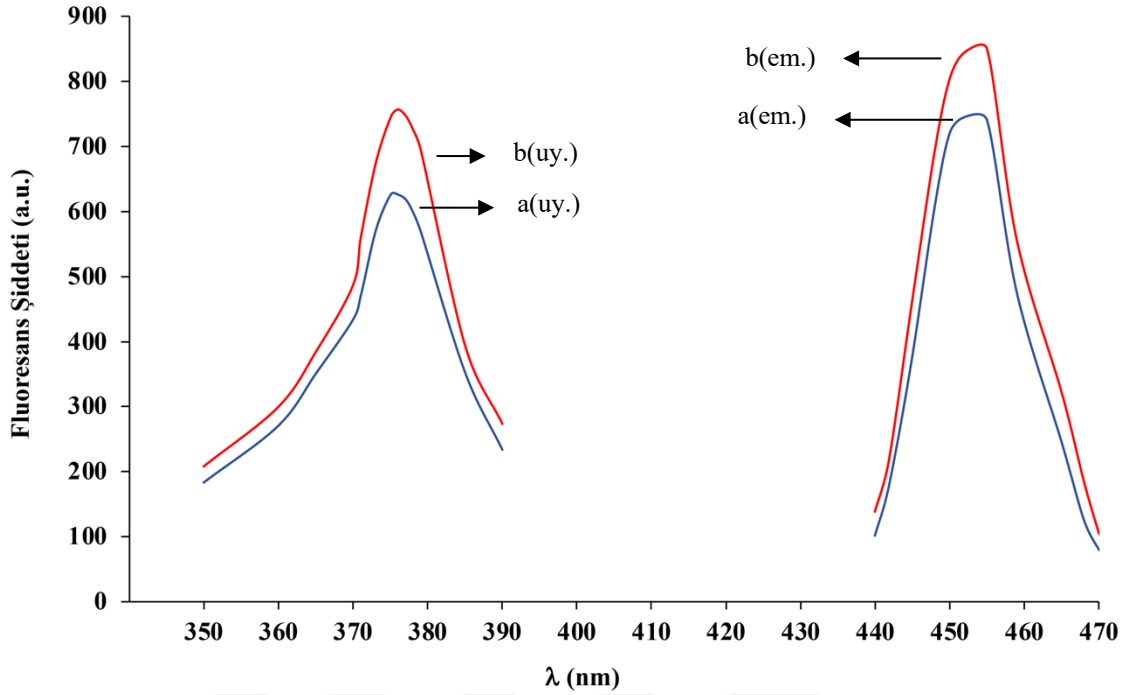


Şekil 3.3. Cu(II) tayini için hazırlanan polimerik membranın SEM görüntüsü (10000x)

3.3. HAZIRLANAN SENSÖR MEMBRANIN BAKIR ANALİZİNE UYGUNLUĞUNUN İNCELENMESİ

3.3.1. Spektral Karakterizasyon Çalışmaları

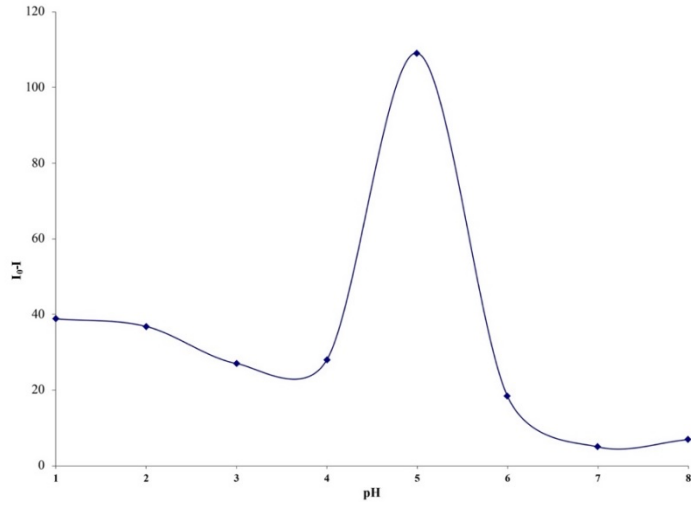
Polimerik sensörün uyarma ve emisyon dalga boylarını tespit etmek amacıyla $1,57 \cdot 10^{-8}$ M Cu(II) iyonu varlığında spektrum taraması yapılmıştır. Tarama sırasında farklı yarı genişlikleri ve fotoçoğaltıcı tüp voltajları denenerek uygun değerler belirlenmiştir. Ölçümler sonucunda Cu(II) iyonu varlığında floresans şiddetinde azalma olduğu görülmüştür. Tayin için en uygun uyarma dalgaboyu 376 nm, emisyon dalgaboyu 455 nm, uyarma ve emisyon yarı genişlikleri 10 nm ve fotoçoğaltıcı tüp voltajı 600V olarak belirlenmiştir. Elde edilen spektrum Şekil 3.4.'te verilmiştir.



Şekil 3.4. (a) Polimerik sensörün $1,57 \cdot 10^{-8}$ M Cu(II) iyonu varlığında. (b) yokluğunda uyarma ve emisyon spektrumları ($\lambda_{uy} = 376$ nm, $\lambda_{em} = 455$ nm, yarık genişliği: 10 nm, fotoçoğaltıcı tüp voltajı: 600V).

3.3.2. Sensör İçin En Uygun pH Değerinin Belirlenmesi

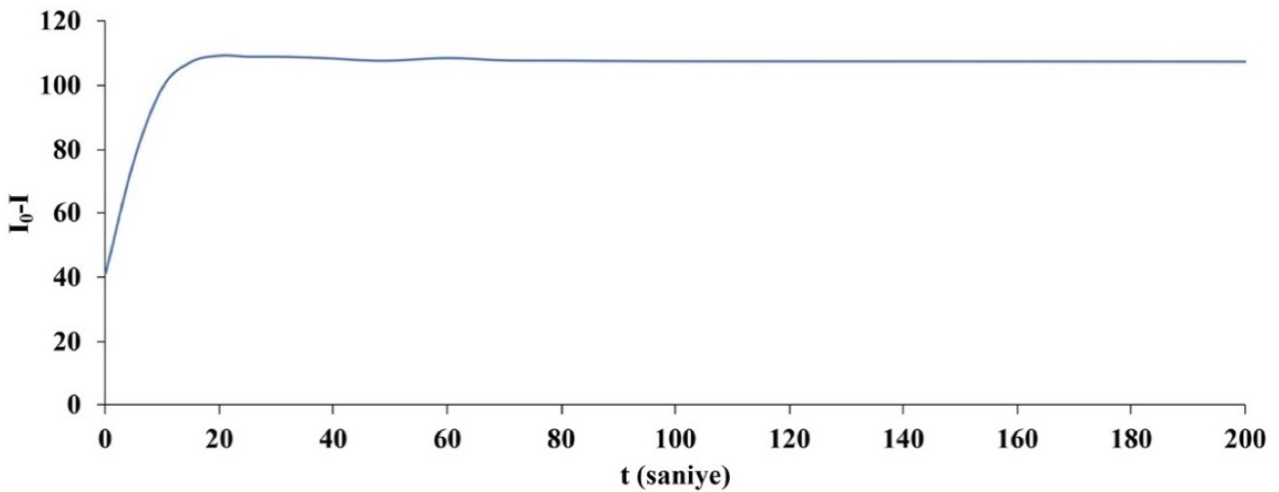
Hazırlanan polimerik sensör üzerine pH etkisini incelemek amacıyla pH 1 -8 değerleri arasında tampon çözeltiler kullanılarak, $1,57 \cdot 10^{-8}$ M Cu(II) iyonu varlığında, her bir pH değerinde ölçümler yapılmıştır. Ölçümler sonucu elde edilen pH değerine karşılık gelen floresans şiddetindeki değişim grafiğe aktarılmıştır (Şekil 3.5). Grafik incelendiğinde floresans şiddetinin pH:1-3 aralığında azaldığı, pH:3-5 aralığında artış eğilimi ve pH:5 değerinden sonra azalma eğilimi gösterdiği görülmektedir. Floresans şiddeti, pH:5 değerinde maksimum seviyeye ulaştığı için çalışmada bu pH değeri kullanılmıştır.



Şekil 3.5. pH'ın floresans şiddeti üzerine etkisi.

3.3.3. Sensörün Cevap Verme Süresinin Belirlenmesi

Polimerik sensörün floresans şiddetindeki zamana bağlı değişim $1,57 \cdot 10^{-8}$ M Cu(II) iyonu varlığında 5 saniyelik periyotlarla 200 saniye boyunca ölçüm yapılarak incelenmiştir. Elde edilen grafiğe göre (Şekil 3.6) floresans şiddeti ilk 20 saniyede artış göstermiş daha sonra 200 saniyeye kadar sabit bir şekilde ilerlemiştir. Buna göre floresans şiddetinin sabit kaldığı zaman aralığı 20-200 saniye olarak belirlenmiş, tayin için en uygun minimum bekleme süresinin 20 saniye olduğuna karar verilmiştir.

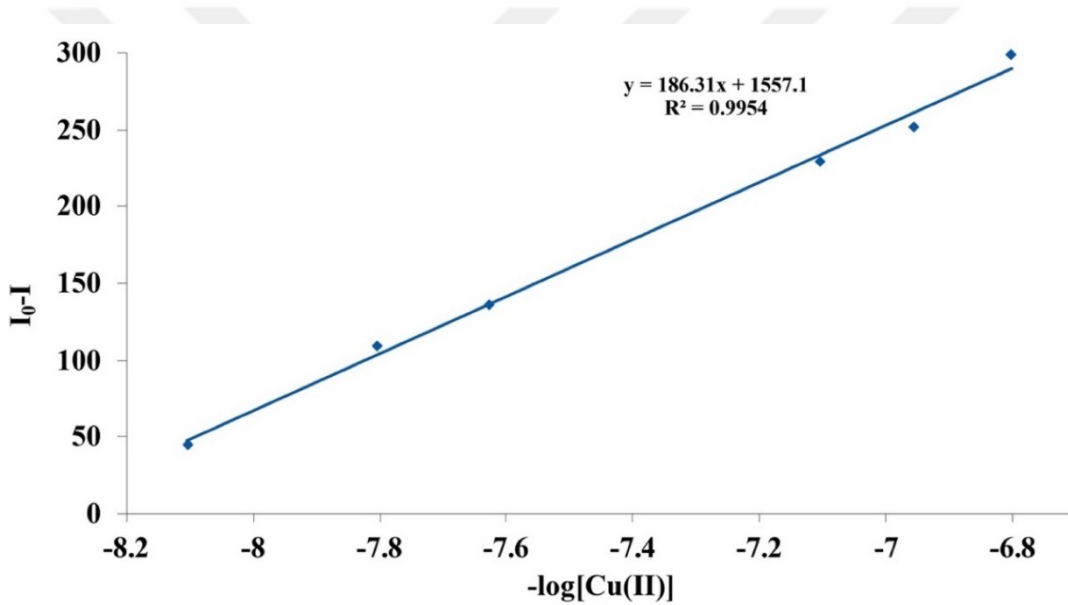


Şekil 3.6. $1,57 \cdot 10^{-8}$ M Cu(II) iyonu varlığında sensörün floresans şiddetindeki zamana bağlı değişim.

3.3.4. Kalibrasyon Aralığı, Tespit ve Tayin Sınırının Belirlenmesi

Yöntemimizin kalibrasyon aralığını belirlemek amacıyla 376 nm uyarma, 455 nm emisyon dalgaboyunda, pH:5 tamponu içerisinde hazırlanmış $7,86 \cdot 10^{-9}$ - $1,57 \cdot 10^{-7}$ M (0,5 - 10 ppb) konsantrasyon aralığında Cu(II) iyonu içeren 6 adet çözeltinin floresans şiddetleri ölçülmüştür.

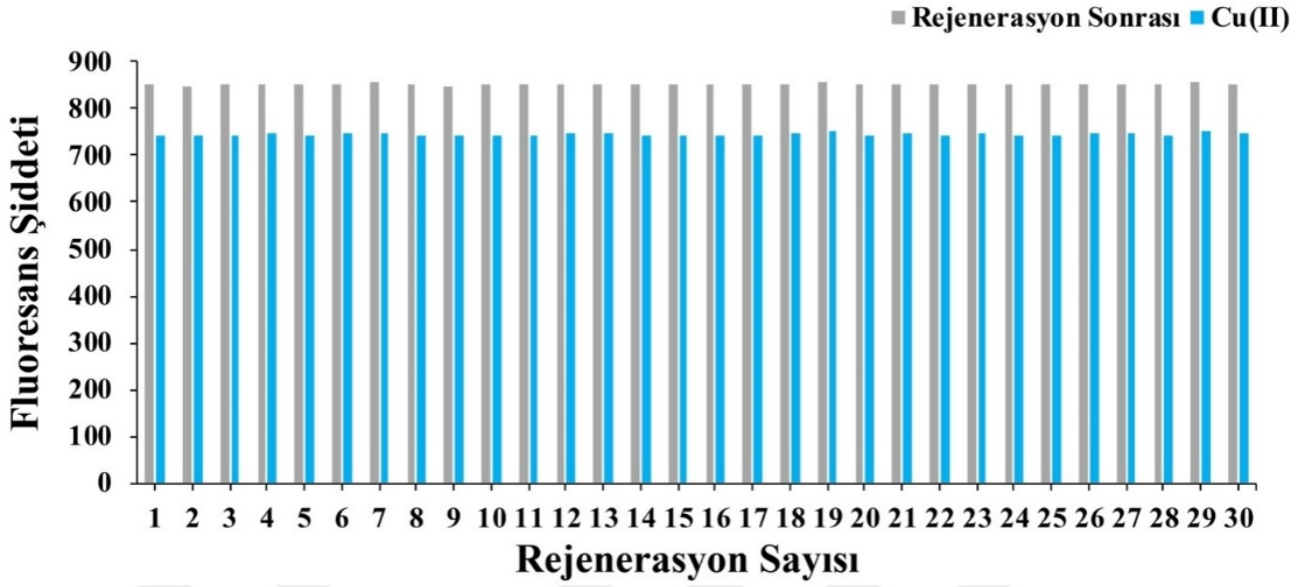
Yöntemin tespit sınırı hesaplanması için $7,86 \cdot 10^{-9}$ M (0,5 ppb) Cu(II) içeren 7 adet çözelti kullanılmıştır. Bu çözeltilerin karar verilen uyarma ve emisyon dalgaboyları, süre ve pH değerinde elde edilen ölçüm sonuçlarına ait standart sapma değerinin 3 katı (3ss) tespit sınırı olarak hesaplanmış olup değer $2,24 \cdot 10^{-9}$ M (0,142 ppb) olarak elde edilmiştir.



Şekil 3.7. Standart çözeltiler kullanılarak hazırlanmış kalibrasyon grafiği ($\lambda_{uy}/\lambda_{em}$: 376 nm/455 nm; pH: 5.0; t: 20 saniye).

3.3.5. Sensörün Rejenerasyonu ve Yeniden Kullanılabilirliği

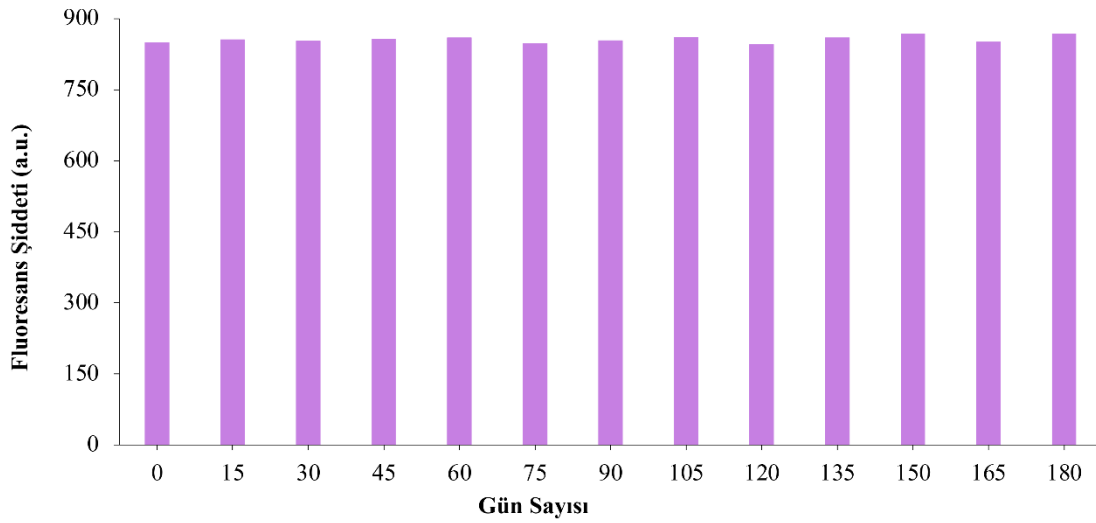
Polimerik membranın rejenerasyonu için saf su ile 1 dakikalık yıkama yapıldıktan sonra hazırlanan pH 5 tampon çözeltisi ile 30 saniyelik yıkama yapılmıştır ve başlangıçta elde edilen floresans şiddetine ulaşılarak sensörün rejenerasyonunun sağlandığı görülmüştür. Bu şekilde yıkama yapılarak sensörün en az 250 defa kullanılabilirliği tespit edilmiştir. Elde edilen rejenerasyon sonuçlarından 30 rejenerasyon sonucu Şekil 3.8’de gösterilmektedir. Sensöre ait ilk ve son okunan floresans şiddeti değerleri arasındaki standart sapma $\pm 3,7$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.8. $1,57 \cdot 10^{-8}$ M Cu(II) iyonu teması sonrası sensörün saf su ve pH:5,0 tamponu ile rejenerasyonunun floresans şiddetine etkisi.

3.3.6. Sensörün Ömrü, Kararlılığı ve Tekrarlanabilirliği

Sensörün ömrü ve kararlılığını belirlemek için hazırlanan polimerik membran ışık almayan bir ortamda, desikatör içerisinde bekletilerek belirli aralıklarla floresans şiddeti ölçümleri yapılmıştır. Yapılan ölçümler sonucunda elde edilen değerler doğrultusunda 6 aylık süre içerisinde sensörün ilk ve son floresans şiddetleri arasındaki değişimin $\pm\%5$ 'i geçmediği görülmüştür. Polimerik membranın kısa süreli kararlılığının tespit edilmesi amacıyla, daha önce belirlenen şartlar altında, $1,57 \cdot 10^{-8}$ M Cu(II) iyonu varlığında 10 saat süre ile 10'ar dakikalık aralıklarla floresans şiddeti ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara ait standart sapma değeri $\pm\%3,4$ olarak hesaplanmıştır. Sonuçların tekrarlanabilirliğinin tespit edilmesi amacıyla aynı formülasyona sahip 5 adet polimerik membran kullanılarak, tayin için belirlenen şartlar altında floresans şiddeti ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümlere ait standart sapma değeri $\pm\%2,3$ olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.9. 6 aylık süre içerisinde sensörün floresans şiddetindeki değişim ($\lambda_{uy}/\lambda_{em}$: 376 nm/455 nm; pH: 5.0; t: 20 saniye).

3.3.7. Yabancı Tür Etkisinin İncelenmesi

Hazırlanan sensör membranının Cu(II) iyon tayini sırasında floresans şiddeti üzerine girişim yapabilecek yabancı türlerin etkisi Zn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Au^{3+} , Ag^+ , Mn^{2+} ve Hg^{2+} çözeltileri kullanılarak yapılan incelemeler sonucunda tespit edilmiştir. Çözelti içerisinde yabancı iyon miktarı, $1,57 \cdot 10^{-8}$ M Cu(II) iyonunun mol miktarının 10 katı olacak şekilde ayarlanarak ölçümlere başlanmıştır. Floresans şiddetindeki değişimin en fazla $\pm 5\%$ olduğu konsantrasyona kadar yabancı iyon miktarı artırılarak ölçümler tamamlanmıştır. Cu(II) iyon tayini için müsaade edilen yabancı iyonların üst limit konsantrasyon değerleri tabloda verilmiştir. Elde edilen değerler incelendiğinde ortamdaki yabancı iyon mol miktarlarının, Cu(II) iyon miktarının yaklaşık 950-1150 katı aralığında olduğu görülmektedir. Buna göre, örneğin ortamda Cu(II) iyonunun 950 mol katı Hg(II) iyonu, 1000 mol katı Ni(II) iyonu, 1100 mol katı Cd(II) iyonu gibi oldukça yüksek konsantrasyonlu yabancı iyonlar bulunması halinde bile herhangi bir girişim olmaksızın tayin gerçekleştirilebilmektedir.

Tablo 3.1. Geliştirdiğimiz yöntemde Cu(II) tayinine imkan tanıyan en uygun şartlar altında girişime sebep olabilecek yabancı iyonların müsaade edilen konsantrasyon değerleri ($1,57 \cdot 10^{-8}$ M Cu(II)).

Yabancı Tür	Müsaade edilen üst limit ^a (mol L ⁻¹)
Fe ³⁺	$1,78 \cdot 10^{-5}$
Hg ²⁺	$1,49 \cdot 10^{-5}$
Zn ²⁺	$1,52 \cdot 10^{-5}$
Cd ²⁺	$1,77 \cdot 10^{-5}$
Mn ²⁺	$1,81 \cdot 10^{-5}$
Ag ⁺	$1,84 \cdot 10^{-5}$
Au ³⁺	$1,51 \cdot 10^{-5}$
Ni ²⁺	$1,70 \cdot 10^{-5}$

3.3.8. Sensörün Analitik Uygulamaları

Sensörün analitik uygulamaları kapsamında sertifikalı referans atık su (SPS-WW-1, SPS-WW-2) çözeltileri kullanılmıştır. Çözeltiler pH:5 tampon çözeltisi ile seyreltilerek tayin için daha önce belirlenen uygun şartlarda analiz edilmiştir. Analiz sonucunda sertifika değerleriyle uygun veriler elde edilmiştir. Ayrıca farklı konsantrasyonlarda 3 adet kirletilmiş musluk suyu örneği ile geri kazanım çalışmaları gerçekleştirilmiştir. İlgili sonuçlar Tablo 3.2’de verilmiş olup elde edilen tüm sonuçlar göz önüne alındığında, geliştirdiğimiz yöntemin, Cu(II) iyon tayinine imkan tanıyan diğer yöntemlere iyi bir alternatif olduğu görülmektedir.

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

Numune	Sertifika Değeri (mol L ⁻¹)	Bu Çalışma (mol L ⁻¹)	Bağıl Hata (%)
SPS-WW1	$(6,30 \pm 0,01) \times 10^{-6}$	$(6,49 \pm 0,08) \times 10^{-6}$	2,78
SPS-WW2	$(3,15 \pm 0,04) \times 10^{-5}$	$(3,25 \pm 0,11) \times 10^{-5}$	3,07

Tablo 3. 3. Sensörün geri kazanım çalışmalarının sonuçları (n=6).

Örnek	İlave edilen Cu(II) (mol L ⁻¹)	Bu çalışma (mol L ⁻¹)	Geri Kazanım (%)
Musluk Suyu	1,57.10 ⁻⁸	(1,61±0,10) .10 ⁻⁸	102,5
	4,71.10 ⁻⁸	(4,87±0,06) .10 ⁻⁸	103,3
	7,85.10 ⁻⁸	(8,17±0,08) .10 ⁻⁸	104,1

4. SONUÇLAR

Cu(II) tayini için çalışmamızda öncelikle sensör olarak kullanılacak olan polimerik membranın hazırlanması yapılmıştır. Bu amaçla Cu(II) ile kompleks yapabilen ve yapısında azot atomu içeren bir madde olan glisidiltrimetil amonyum klorür (GTAC) seçilmiştir. İlk olarak polimerleşmenin gerçekleşmesi için GTAC, akrilik asit ile akrillenerek aGTAC elde edilmiş ve yapısı FTIR ile aydınlatılmıştır. Elde edilen aGTAC reaktif monomer olarak kullanılmış olup çapraz bağlayıcı olarak ise PEGDA, TMPTA ve HEMA polimerik membran formülasyonunda yer almıştır. Bu monomerlerin farklı yüzdelere içeren formülasyonlar UV-kürleme tekniği ile Irgacure184 fotobaşlatıcı kullanılarak polimerleştirilmiştir. Bu şekilde elde edilen membranlardan farklı pH'lardaki çözeltiler ile dağılma göstermeyen, kısa bir sürede kuruyabilen, sulu ortamda aşırı bir şekilde şişme göstermeyen, çatlaksız ve kırıksız bir yapıya sahip membranın elde edildiği formülasyona karar verilmiştir. Aynı zamanda bu formülasyon için en uygun UV ışınlama süresi belirlenmiştir. Buna göre en uygun değerlerin %40 polietilenglikol diakrilat (PEGDA), %15 trimetilolpropan triakrilat (TMPTA), %15 hidroksietilmetakrilat (HEMA) ve %30 akrillenmiş glisidiltrimetil amonyum klorür (aGTAC) ve toplam karışımın %3'ü olacak şekilde Irgacure184 fotobaşlatıcı olduğu ve 3 dakika kadar bir süre sonunda sertleşme işleminin tamamlandığı belirlenmiştir.

Elde edilen polimerik membranın morfolojik ve yapısal özelliklerinin araştırılarak karakterizasyonunun yapılması çalışmamızın ikinci aşamasını oluşturmaktadır. Hazırlanmış olan polimerik membranlar 24 saat süresince bir liyofilizatörde kurutulduktan sonra ATR-FTIR ve SEM ölçümleri yapılmıştır (Şekil 3.2 ve Şekil 3.3).

Üçüncü aşamada ise hazırlanmış olduğumuz polimerik membranın Cu(II) tayininde kullanılabilmesi için gerekli olan uyarma ve emisyon dalga boyları, pH, süre, yabancı iyonların etkisi gibi parametreler sistematik olarak incelenmiştir. Bu amaçla polimerik membranın Cu(II) varlığında uyarma ve floresans dalga boyları belirlenmiş ve Cu(II) iyonlarının polimerik membranın floresans şiddeti üzerine etkisi araştırılmıştır. Elde edilen ölçüm sonuçlarından uyarma ve floresans dalga boylarının sırasıyla 376 nm ve 455 nm olduğu bulunmuş olup Cu(II) iyonu varlığında membrana ait floresans şiddetinin azaldığı tespit edilmiştir. Çalışmaya ait ölçümler pH:1-8 aralığında tekrarlanmış, dalga boylarının ve Cu(II) iyonlarının floresans şiddeti üzerine azaltıcı bir yönde etkisi olduğu görülmüştür. Her bir pH değerinde hazırlanmış olan ve farklı konsantrasyonlarda Cu(II) iyonu içeren çözeltiler ile polimerik membran ile temas

ettirilmiş ve belirlenmiş olan uyarma ve emisyon dalgaboylarında eş zamanlı olarak ölçümler yapılmıştır. Bu ölçümler sonucunda en uygun pH değerinin pH:5, en uygun ölçüm süresinin 20 saniye, konsantrasyon aralığının $7,86 \cdot 10^{-9}$ - $1,57 \cdot 10^{-7}$ M (0,5-10 ppb) olduğu bulunmuştur. Geliştirilen yöntemle ait tespit sınırı ise $2,24 \cdot 10^{-9}$ M (0,142 ppb) olarak hesap edilmiştir.

Fluoresans şiddetinin pH:5 değerinin altında düşük çıkmasının sebebi olarak hidroksonyum iyonlarının polimerik membran içine nüfuz etmesi suretiyle yapıdaki azot atomun protonlanması ve ayrıca yapıda mevcut olan konjuge bağlara ait π elektronlarının daha az hareket edebilir hale gelmesi olduğu düşünülmektedir. Bu değerden daha yüksek pH değerlerindeki floresans şiddetindeki azalmanın ise bakır(II) hidroksit oluşumuyla birlikte membranın çok az bir miktarda şişmesine bağlı olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Elde edilen bu sonuçlar literatür ile de (Shamsipur, ve ark.,2004) uyum göstermektedir.

Kullanılan sensör membranın rejenerasyonu için saf su ile 1 dakika ve ardından pH:5 tamponu ile 30 saniyelik bir yıkamanın ardından başlangıç floresans şiddetine döndüğü tespit edilmiştir. Bu şekilde aynı membranın en az 250 defa kullanılabildiği görülmüştür.

Karar verilen şartlar kullanılarak gerçekleştirilen Cu(II) iyonu tayini üzerine ortamda bulunması muhtemel yabancı iyonların etkisi incelendiğinde bu iyonların yaklaşık 1000 mol katı varlığında tayinin seçici bir şekilde yapılabildiği bulunmuştur. İlgili sonuçlar Tablo 3.1’de verilmiştir.

Çalışmamıza ait son aşamada ise gerçek örneklerdeki Cu(II) tayini yapılmıştır. Bu amaçla atık su sertifikalı referans materyalleri kullanılmış olup bağıl hata değerleri %2,78 ve %3,07 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca musluk suyu örnekleri kullanılarak yapılan geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Üç farklı konsantrasyonda Cu(II) iyonu ilave edilen musluk suyu numunelerine ait geri kazanım değerleri sırasıyla %102,5, %103,3 ve %104,1 olarak bulunmuştur.

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

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



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

Referans	Yöntem	Ortam	LOD	Doğrusal Aralık	Süre	Matris	Geri kazanım
Mahendra ve ark., 2002	Spektrofotometrik	pH:9,5	$1,6 \cdot 10^{-4}$ M (10 ppm)	$1,7 \cdot 10^{-4}$ - $2 \cdot 10^{-3}$ M (11 - 127 ppm)	2 dk.	-	-
Poosinuntakul ve ark., 2020	Kolorimetrik	pH:7	$3,4 \cdot 10^{-6}$ M (0,22 ppm)	$3,93 \cdot 10^{-6}$ - $9,4 \cdot 10^{-5}$ M (0,25 - 6 ppm)	5 dk.	Atık su	%93,48- 114,04
Pourbasheer ve ark., 2018	Spektrofotometrik	pH:6	$2,5 \cdot 10^{-7}$ M (0,015 ppm)	$7,0 \cdot 10^{-7}$ - $1,0 \cdot 10^{-4}$ M (0,04 - 6,35 ppm)	2 dk.	Musluk suyu, nehir suyu, göl suyu	%98,5-102,1
Steinberg ve ark., 2003	Spektrofluorimetrik	pH:6	$1,0 \cdot 10^{-6}$ M (0,064 ppm)	$1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ M (0,064-6,4 ppm)	10 dk.	İçme suyu	-
Peronico ve Raposo, 2016	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrik (FAAS)	-	$1 \cdot 10^{-5}$ M (635 ppb)	$7,9 \cdot 10^{-7}$ - $7,9 \cdot 10^{-5}$ M (0,05 - 5 ppm)	10 dk.	Yağlı tohum numuneleri	%95,5-102,7
Ali ve ark., 2021	Modifiye ekran baskılı (MSPE; elektrot VI) Potansiyometrik	pH:3-7	$8,8 \cdot 10^{-8}$ M (55,9 ppb)	$8,8 \cdot 10^{-8}$ - $1,0 \cdot 10^{-2}$ M (55,9 -6354.10 ² ppb)	3 s.	Musluk suyu, nehir suyu, kuyu suyu	%98,67-100,61

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

Referans	Yöntem	Ortam	LOD	Doğrusal Aralık	Süre	Matris	Geri kazanım
Hassan ve ark., 2005	Potansiyometrik	pH:5,5	$7,5 \cdot 10^{-7}$ M (47,6 ppb)	$1,0 \cdot 10^{-6}$ - $1,0 \cdot 10^{-2}$ M (63,5 - 6354.10 ² ppb)	15 -20 s.	Endüstriyel atık su	-
Yang ve ark., 2001	Voltametrik	pH:5,5	$5 \cdot 10^{-8}$ M (5 ppb)	$8 \cdot 10^{-8}$ - $1,0 \cdot 10^{-5}$ M (5 – 635,4 ppb)	5 dk.	Musluk suyu	-
Pinto ve ark., 2009	Akış Enjeksiyonlu Spektrofotometrik	pH:8	$7 \cdot 10^{-8}$ M (4,6 ppb)	$1,57 \cdot 10^{-6}$ - $4,7 \cdot 10^{-5}$ M (0,1 - 3 ppm)	-	Musluk suyu, nehir suyu	-
Oter ve ark., 2014	Spektrofluorimetrik	pH:4	$7 \cdot 10^{-8}$ M (4,3 ppb)	$1,0 \cdot 10^{-9}$ - $3 \cdot 10^{-4}$ M (0,06 - 19.10 ³ ppb)	4 - 7 dk.	-	-
Mei ve ark., 2007	Spektrofluorimetrik	pH:7	$3,7 \cdot 10^{-8}$ M (2,35 ppb)	$0,5 \cdot 10^{-8}$ - $8 \cdot 10^{-8}$ M (0,31 - 5 ppb)	20 dk.	Musluk suyu, havuz suyu	%95-106
Luo ve ark., 2007	Spektrofluorimetrik	pH:6 - 8	$5 \cdot 10^{-8}$ M (1,80 ppb)	$2 \cdot 10^{-8}$ - $1 \cdot 10^{-5}$ M (5,0-80 ppb)	5 dk.	Nehir suyu	-

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

Referans	Yöntem	Ortam	LOD	Doğrusal Aralık	Süre	Matris	Geri kazanım
Aksüner ve ark., 2008	Spektrofluorimetrik	pH:6	$2,6 \cdot 10^{-8}$ M (1,65 ppb)	$5,0 \cdot 10^{-8}$ - $1,0 \cdot 10^{-4}$ M (3,17 - 6354 ppb)	2,5 dk	Yeşil çay, siyah çay	-
Mohadesi ve Taher, 2007	Voltametrik	pH:4,6	$2 \cdot 10^{-8}$ M (1,29 ppb)	$5 \cdot 10^{-8}$ - $3,54 \cdot 10^{-6}$ M (3 - 225 ppb)	15 dk.	Nehir suyu, insan saçı	%95,97-98,22
Cassella ve ark., 2005	Alevli Atomik Absorbsiyon Spektrofotometrik (FAAS)	pH:9	$2 \cdot 10^{-8}$ M (1,1 ppb)	$1,6 \cdot 10^{-7}$ - $3,15 \cdot 10^{-6}$ M (10 - 200 ppb)	2 dk.	Musluk suyu, maden suyu, deniz suyu	%79,5-106
Atanassova ve ark., 1998	İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektrometrik (ICP-AES)	pH:5-7	$2 \cdot 10^{-8}$ M (1 ppb)	$3,93 \cdot 10^{-9}$ - $3 \cdot 10^{-8}$ M (0,25 - 2 ppb)	300 dk.	Atık su	%98
Durukan ve ark., 2011	Bulutlanma Noktası Ekstraksiyon/ Spektrofotometrik	pH:6	$8,9 \cdot 10^{-9}$ M (0,57 ppb)	$2 \cdot 10^{-8}$ - $5,5 \cdot 10^{-7}$ M (1 - 35 ppb)	15 dk.	Maden suyu, deniz suyu, marul, lahana, ıspanak, fındık, beyaz ekmek, domates	%95,6-104,3
Profumo ve ark., 2006	Voltametrik	pH:9	$5 \cdot 10^{-9}$ M (0,3 ppb)	$7,9 \cdot 10^{-9}$ - $7,9 \cdot 10^{-7}$ M (0,5-50 ppb)	240 s.	Musluk suyu, kaynak suyu	-

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

Referans	Yöntem	Ortam	LOD	Doğrusal Aralık	Süre	Matris	Geri kazanım
Shamsipur ve ark., 2001	Alevli Atomik Absorbsiyon Spektrofotometrik (FAAS)	pH: 7	3.10^{-9} M (0,2 ppb)	$7,9.10^{-8}$ - $1,57.10^{-6}$ M (5 - 100 ppb)	-	Musluk suyu, kuyu suyu, nehir suyu, kaynak suyu	%98,4-102
Bilal ve ark., 2016	Bulutlanma Noktası Ekstraksiyon/ Spektrofotometrik	pH:7	$2,2.10^{-9}$ M (0,140 ppb)	3.10^{-8} - $7,9.10^{-7}$ M (2 - 50 ppb)	10 dk.	Göl suyu, balık kası	%97-98,2
Ali ve ark., 2021	Modifiye altın nanopartikül ekran baskılı (GNP'ler,SPE; elektrot X) Potansiyometrik	pH:2-8,5	$5,3.10^{-10}$ M (0,03 ppb)	$5,3.10^{-10}$ - $1,0.10^{-2}$ M (0,03 - $6,35.10^5$ ppb)	7 sa.	Musluk suyu, nehir suyu, kuyu suyu	%99,78-100,2
Mashhadizadeh ve ark., 2008	Alevli Atomik Absorbsiyon Spektrofotometrik (FAAS)	pH:5-7,5	$4,7.10^{-10}$ (0,03 ppb)	2.10^{-8} - $2,36.10^{-6}$ M (1 - 150 ppb)	-	Nehir suyu, idrar, kan serumu, alaşım	%99,7- 100,2
Liu ve ark., 2006	Voltametrik	pH:7	3.10^{-10} M (0,02 ppb)	0 - 2.10^{-10} M (0-0,13 ppb)	10 dk.	Deniz suyu, musluk suyu, göl suyu	-
Bu çalışma	Spektrofluorimetrik	pH:5	$2,24.10^{-9}$ M (0,142 ppb)	$7,86.10^{-9}$ - $1,57.10^{-7}$ M (0,5-10 ppb)	20 s.	Atık su	%102,4-104,1



KAYNAKLAR

- Aksuner, N., Henden, E., Yilmaz, I., & Cukurovali, A. (2008). Selective optical sensing of copper (II) ions based on a novel cyclobutane-substituted Schiff base ligand embedded in polymer films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 134(2), 510-515.
- Ali, T. A., Abd-Elaal, A. A., & Mohamed, G. G. (2021). Screen printed ion selective electrodes based on self-assembled thiol surfactant-gold-nanoparticles for determination of Cu (II) in different water samples. *Microchemical Journal*, 160, 105693.
- Atanassova, D., Stefanova, V., & Russeva, E. (1998). Co-precipitative pre-concentration with sodium diethyldithiocarbamate and ICP-AES determination of Se, Cu, Pb, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Cr and Cd in water. *Talanta*, 47(5), 1237-1243.
- Bayramoğlu, G., Kahraman, M. V., Kayaman-Apohan, N., & Güngör, A. (2006). Synthesis and characterization of UV-curable dual hybrid oligomers based on epoxy acrylate containing pendant alkoxy silane groups. *Progress in Organic Coatings*, 57(1), 50-55.
- Beşergil, B. (2015). *Entrümantal analiz: temel ilkeler*. Ankara: Gazi Kitabevi
- 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.
- 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.
- Britton, HTS, Robinson, RA. (1931). Universal buffer solutions and the dissociation constant of veronal. *Journal of Chemical Society (Resumed)* 1456–1462.
- Burgaz, G. (2018). *Ce katkılı borogermanat camlarının spektroskopik karakterizasyonu*. Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Aydın, Türkiye.
- Burger, M., Glaus, R., Hubert, V., van Willigen, S., Wörle-Soares, M., Convertini, F., ... & Günther, D. (2017). Novel sampling techniques for trace element quantification in ancient copper artifacts using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Archaeological Science*, 82, 62-71.

Cassella, R. J., Magalhães, O. I., Couto, M. T., Lima, E. L. S., Neves, M. A. F., & Coutinho, F. M. B. (2005). Synthesis and application of a functionalized resin for flow injection/F AAS copper determination in waters. *Talanta*, 67(1), 121-128.

Çakır, M. C. (2014). Metal Oksit İnce Filmlerin Gaz Sensörü Uygulamalarının Araştırılması. Yüksek lisans tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye.

Çapan, A. (2008). 3-hidroksiflavon türevlerinin sentezi ve mikroheterojenik sistemlerle etkileşimlerinin floresans spektroskopi yöntemi ile incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.

Çavuşoğlu, A., ERDOĞAN, A., ÖZTÜRK, S. (2017). Isıtıcıli Manyetik Karıştırıcı. 2. Ulusal Biyomedikal Cihaz Tasarımı ve Üretimi Sempozyumu. İstanbul, Türkiye.

Durukan, İ., Şahin, Ç. A., Şatıroğlu, N., & Bektaş, S. (2011). Determination of iron and copper in food samples by flow injection cloud point extraction flame atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal*, 99(1), 159-163.

Ertuğrul, S. (2019). Reaktif manyetik alan sıçratma 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.

Gao, Q., Li, H., & Zeng, X. (2011). Preparation and characterization of UV-curable hyperbranched polyurethane acrylate. *Journal of coatings technology and research*, 8(1), 61-66.

Georgopoulos, A. Roy, MJ Yonone-Lioy, RE Opiekun, PJ Lioy, P. (2001). Environmental copper: its dynamics and human exposure issues. *Journal of Toxicology and Environmental Health Part B: Critical Reviews*, 4(4), 341-394.

Griesche, C., & Baeumner, A. J. (2020). Biosensors to support sustainable agriculture and food safety. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 128, 115906.

Hassan, M., Erbas, Z., Alshana, U., & Soylak, M. (2020). Ligandless reversed-phaseswitchable-hydrophilicity solvent liquid-liquid microextraction combined with flame-atomic absorption spectrometry for the determination of copper in oil samples. *Microchemical Journal*, 156, 104868.

- Hassan, S. S., Elnemma, E. M., & Mohamed, A. H. (2005). Novel potentiometric copper (II) selective membrane sensors based on cyclic tetrapeptide derivatives as neutral ionophores. *Talanta*, 66(4), 1034-1041.
- Hong, S., Wu, M., Hong, Y., Jeong, Y., Jung, G., Shin, W., Park, J., Kim, D., Jang, D., & Lee, J. (2021). FET-type gas sensors: A review. *Sensors and Actuators B-chemical*, 330, 129240.)
- Huang, L., Tian, S., Zhao, W., Liu, K., & Guo, J. (2021). Electrochemical vitamin sensors: A critical review. *Talanta*, 222, 121645.
- Hulanicki, A., Glab, S., & Ingman, F. (1991). Chemical sensors: definitions and classification. *Pure and applied chemistry*, 63(9), 1247-1250.
- Kaler, S. G. (2021). Inherited disorders of human copper metabolism. In Emery and Rimoin's *Principles and Practice of Medical Genetics and Genomics* (pp. 413-443). Academic Press.
- Kızıl, Ü., Aksu, S. (2018). Hava Kalitesi Ölçüm Amaçlı Kullanılan Metal-oksit Gaz Sensörlerinin Sıcaklık ve Nem Etkileşimlerinin Belirlenmesi. *ÇOMÜ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 6(1), 91-97.
- Kosif, M. (2018). Bor tayini için polimerik esaslı florimetrik sensör geliştirilmesi. Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.)
- Kuzubasoglu, B. A., & Bahadır, S. K. (2020). Flexible temperature sensors: A review. *Sensors and Actuators A: Physical*, 315, 112282.
- Liu, G., Nguyen, Q. T., Chow, E., Böcking, T., Hibbert, D. B., & Gooding, J. J. (2006). Study of Factors Affecting the Performance of Voltammetric Copper Sensors Based on Gly-Gly-His Modified Glassy Carbon and Gold Electrodes. *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, 18(12), 1141-1151.
- Luo, H. Y., Zhang, X. B., Jiang, J. H., Li, C. Y., Peng, J., Shen, G. L., & Yu, R. Q. (2007). An optode sensor for Cu²⁺ with high selectivity based on porphyrin derivative appended with bipyridine. *Analytical sciences*, 23(5), 551-555.
- Mahendra, N., Gangaiya, P., Sotheeswaran, S., & Narayanswamy, R. (2002). Investigation of a Cu (II) fibre optic chemical sensor using fast sulphon black F (FSBF) immobilised onto XAD-7. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 81(2-3), 196-201.

Mashhadizadeh, M. H., Pesteh, M., Talakesh, M., Sheikhshoaie, I., Ardakani, M. M., & Karimi, M. A. (2008). Solid phase extraction of copper (II) by sorption on octadecyl silica membrane disk modified with a new Schiff base and determination with atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 63(8), 885-888.

Mei, L., Xiang, Y., Li, N., & Tong, A. (2007). A new fluorescent probe of rhodamine B derivative for the detection of copper ion. *Talanta*, 72(5), 1717-1722.

Mohadesi, A., & Taher, M. A. (2007). Voltammetric determination of Cu (II) in natural waters and human hair at a meso-2, 3-dimercaptosuccinic acid self-assembled gold electrode. *Talanta*, 72(1), 95-100.

Oter, O., Ertekin, K., Kirilmis, C., & Koca, M. (2007). Spectral characterization of a newly synthesized fluorescent semicarbazone derivative and its usage as a selective fiber optic sensor for copper (II). *Analytica chimica acta*, 584(2), 308-314.

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

Peronico, V. C. D., & Raposo Jr, J. L. (2016). Ultrasound-assisted extraction for the determination of Cu, Mn, Ca, and Mg in alternative oilseed crops using flame atomic absorption spectrometry. *Food Chemistry*, 196, 1287-1292.

Pinto, J. J., Moreno, C., & García-Vargas, M. (2004). A very sensitive flow system for the direct determination of copper in natural waters based on spectrophotometric detection. *Talanta*, 64(2), 562-565.

Poosinuntakul, N., Parnklang, T., Sitiwed, T., Chaiyo, S., Kladsomboon, S., Chailapakul, O., & Apilux, A. (2020). Colorimetric assay for determination of Cu (II) ions using L-cysteine functionalized silver nanoplates. *Microchemical Journal*, 158, 105101.

Pourbasheer, E., Morsali, S., Azari, Z., Karimi, M. A., & Ganjali, M. R. (2018). Design of a novel optical sensor for determination of trace amounts of copper by UV–visible spectrophotometry in real samples. *Applied Organometallic Chemistry*, 32(3), e4110.

Profumo, A., Merli, D., & Pesavento, M. (2006). Self-assembled monolayer modified gold electrodes for traces Cu (II) determination. *Analytica chimica acta*, 557(1-2), 45-51.

Shabbir, Z., Sardar, A., Shabbir, A., Abbas, G., Shamshad, S., Khalid, S., Natasha, Murtaza, G., Dumat, C., & Shahid, M. (2020). Copper uptake, essentiality, toxicity, detoxification and risk assessment in soil-plant environment. *Chemosphere*, 259, 127436.

Shamsipur, M., Avanes, A., Rofouei, M. K., Sharghi, H., & Aghapour, G. (2001). Solid phase extraction and determination of ultra trace amounts of copper (II) using octadecyl silica membrane disks modified by 11-hydroxynaphthacene-5, 12-quinone and flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 54(5), 863-869.

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

Steinberg, I. M., Lobnik, A., & Wolfbeis, O. S. (2003). Characterisation of an optical sensor membrane based on the metal ion indicator Pyrocatechol Violet. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 90(1-3), 230-235.

Şen, F., Uzunsoy, İ., Baştürk, E., & Kahraman, M. V. (2017). Antimicrobial agent-free hybrid cationic starch/sodium alginate polyelectrolyte films for food packaging materials. *Carbohydrate polymers*, 170, 264-270.

Wang, P., Yuan, Y., Xu, K., Zhong, H., Yang, Y., Jin, S., Yang, K., & Qi, X. (2020). Biological applications of copper-containing materials. *Bioactive Materials*, 6(4), 916-927.

Wapnir, R. A. (1998). Copper absorption and bioavailability. *The American journal of clinical nutrition*, 67(5), 1054S-1060S.

Yağmuroğlu, O., & Diltemiz, S. E. (2020). Kimyasal Silahlarda Kullanılan Sinir Ajanlarının Tespitine Yönelik Nano AChE Enzim Sistemi Temelli Sensör Geliştirilmesi. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji*, 8(1), 205-223.

Yang, W., Gooding, J. J., & Hibbert, D. B. (2001). Characterisation of gold electrodes modified with self-assembled monolayers of L-cysteine for the adsorptive stripping analysis of copper. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 516(1-2), 10-16.

