



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



KADMIYUM İYONU ANALİZİ İÇİN FLUORİMETRİK
SENSÖR GELİŞTİRİLMESİ

ÖZGE YILMAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Ece KÖK YETİMOĞLU

II. DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Soner ÇUBUK

İSTANBUL, 2017



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



KADMIYUM İYONU ANALİZİ İÇİN FLUORİMETRİK
SENSÖR GELİŞTİRİLMESİ

ÖZGE YILMAZ
520414001

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Anabilim Dalı
Analitik Kimya Programı

DANIŞMAN
Prof. Dr. Ece KÖK YETİMOĞLU
II. DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. Soner ÇUBUK

İSTANBUL, 2017

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

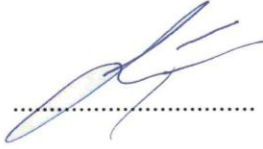
Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Öğrencisi Özge YILMAZ'ın “**Kadmiyum İyonu Analizi İçin Fluorimetrik Sensör Geliştirilmesi**” başlıklı tez çalışması, 10/04/2017 tarihinde savunulmuş ve jüri üyeleri tarafından başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Ece KÖK YETİMOĞLU (Danışman)
Marmara Üniversitesi


.....

Prof. Dr. M. Vezir KAHRAMAN (Üye)
Marmara Üniversitesi


.....

Doç. Dr. Özgen ERCAN (Üye)
Tübitak


.....

ONAY

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 24/04/2017 tarih ve 2017/6-02 sayılı kararı ile Özge YILMAZ'ın Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü
Prof. Dr. Uğur YAŞI




ÖNSÖZ

Bu Yüksek Lisans tez çalışması, Marmara Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya programında gerçekleştirilmiştir

Yüksek Lisans çalışmam süresince, öğrettiği bilgiler, deneysel katkılar ve tecrübelerini benimle paylaşarak çalışmanın tamamlanmasında büyük emeği bulunan tez danışmanım Prof. Dr. Ece KÖK YETİMOĞLU'na,

Tüm analiz ve laboratuvar sürecinde hiç desteğini esirgemeyen, sabırla, hoşgörüsüyle hep yanımda olan eş danışmanım Yrd. Doç. Dr. Soner ÇUBUK'a,

Laboratuvar çalışmamda bilgisiyle destek olan Prof. Dr. M. Vezir KAHRAMAN'a,

Çalışmalarım sırasında hep yanımda olan, desteklerini hiç eksik etmeyen anneme, babama, kardeşime, tüm aileme ve arkadaşlarıma,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım...

NİSAN, 2017

Özge YILMAZ

İÇİNDEKİLER

	SAYFA
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER.....	ii
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
SEMBOLLER.....	vii
KISALTMALAR.....	viii
ŞEKİL LİSTESİ	x
TABLO LİSTESİ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Sensörler ve Sınıflandırılması	1
1.1.1. Sensörler Hakkında Genel Bilgi.....	1
1.1.2. İdeal Bir Sensörün Sahip Olması Gereken Özellikler.....	2
1.1.3. Sensörlerin Sınıflandırılması.....	2
1.1.3.1. Kimyasal Sensörler	2
1.1.3.1.1. Elektrokimyasal Sensörler	2
1.1.3.1.2. Gaz Sensörler	3
1.1.3.1.3. Gravimetrik Sensörler	3
1.1.3.1.4. Biyosensörler	3
1.1.3.1.5. Optik Esaslı Sensörler	3
1.1.4. Optik Algılama Prensipleri	4
1.2. Siklodekstrin.....	6
1.2.1. Siklodekstrinlerin Kompleksleşme Reaksiyonları	7
1.3. Kadmiyum.....	7
1.3.1. Kadmiyum Hakkında Genel Bilgi.....	7
1.3.2. Kadmiyum Metalinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	8
1.3.3. Kadmiyumun Tarihçesi ve Kullanım Alanları	8
1.3.4. Kadmiyumun Çevre Sağlığı Üzerine Etkisi	10
1.3.4.1. Toprakta Kadmiyum	10
1.3.4.2. Suda Kadmiyum	11
1.3.4.3. Bitkilerde Kadmiyum	11

1.3.4.4. Gıdalarda Kadmiyum	12
1.3.5. Kadmiyumun Canlılar Üzerindeki Etkisi	13
1.3.6. Kadmiyum Analizinin Önemi	14
1.3.7. Ülkemizdeki Durum.....	14
1.4. Kadmiyum Analizinde Kullanılan Yöntemler	16
1.4.1. Kadmiyum Analiz Yöntemimizin Diğer Yöntemlerle Kıyaslanması	16
2. MATERYAL ve YÖNTEM	19
2.1. Materyal	19
2.1.1. Kullanılan Cihazlar	19
2.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	20
2.2. Yöntem	22
2.2.1. Kullanılan Çözeltiler	22
2.2.2. Reaktif Monomerin Sentezlenmesi	22
2.2.3. Sensörün Hazırlanması	22
2.2.4. Gerçek Örneklerin Hazırlanması.....	23
2.2.5. Sensörün Karakterizasyonu.....	23
2.2.5.1. Spektral Karakterizasyon Çalışmaları.....	23
2.2.5.2. IR Ölçümleri.....	23
2.2.5.3. Yüzey Özellikleri	24
2.2.6. Sensörün Kadmiyum Analizi İçin Kullanılabilirliğinin Araştırılması	24
2.2.6.1. Sensör Cevabına pH Etkisinin Araştırılması.....	24
2.2.6.2. Sensörün Cevap Verme Süresi	24
2.2.6.3. Sensörün Regenerasyonu ve Yeniden Kullanılabilirliği	24
2.2.6.4. Kalibrasyon Aralığı, Tespit ve Tayin sınırı.....	24
2.2.6.5. Sensörün Ömrü.....	25
2.2.6.6. Girişim Yapan Maddelerin Etkileri.....	25
2.2.7. Sensörün Analitik Uygulamaları.....	25
2.2.7.1. Gerçek Örnekte Kadmiyum Analizi.....	25
3. BULGULAR ve TARTIŞMA	26
3.1. Spektral Karakterizasyon Çalışmaları	26
3.1.1. IR Ölçümleri.....	27
3.1.2. SEM Görüntüleri Sonuçları.....	28

3.2. Sensör Cevabına pH Etkisinin Araştırılması.....	30
3.3. Sensörün Cevap Verme Süresi.....	30
3.4. Sensörün Rejenerasyonu ve Yeniden Kullanılabilirliği	31
3.5. Kalibrasyon Aralığı, Tespit ve Tayin Sınırları.....	31
3.6. Sensörün Ömrü.....	32
3.7. Girişim Yapan Maddelerin Etkileri.....	33
3.8. Sensörün Analitik Uygulamaları.....	33
4. SONUÇLAR.....	35
KAYNAKLAR.....	37

ÖZET

KADMIYUM İYONU ANALİZİ İÇİN FLUORİMETRİK SENSÖR GELİŞTİRİLMESİ

Kadmiyum son derece toksik bir metal olup, plastiklerde, atık sularda, su kaynaklarında, kozmetiklerde, gıdalarda bulunabilir. Akciğer rahatsızlıkları, prostat, kanser gibi ciddi sağlık sorunlarına bunun yanı sıra çevre sorunlarına sebep olabilir. Böyle zararlı bir elementin takibinin yapılması gerekir. Bunun için sensörler oldukça uygun bir analiz yöntemidir.

Çalışmamızda kadmiyum iyonu tayini için polimerik floresans bir membran hazırlanmıştır. Hazırlanan polimerik membran SEM ve FTIR ile karakterize edilmiştir. Analiz için gerekli olan pH, cevap süresi, çalışma aralığı, hassasiyet, seçicilik, tekrar edilebilirlik gibi faktörler de sistematik olarak incelenmiştir. Doğrusal çalışma aralığı ise $4,45 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ - $4,45 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Geliştirilen metodun tespit sınırı $6,23 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ tayin sınırı ise $1,77 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (n=7). Yöntem musluk suyu, bisküvi ve ruj örneklerine başarıyla tatbik edilmiştir. Çalışmamızda hazırlanan sensör ile kadmiyum analizi kısa bir cevap süresinde, oldukça seçici ve hassas bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Çalışmamız ‘Determination of Cd(II) Ions by Using Cyclodextrin Based Polymeric Fluorescence Sensor’ başlığıyla Journal of the Turkish Chemical Society’de yayına kabul edilmiştir. Aynı zamanda 19-22 Mayıs tarihleri arasında Sakarya Üniversitesi tarafından düzenlenen IV. Eser Analiz Kongresi’nde (Es-An 2016) ‘Kadmiyum İyonu Tayini İçin Fluorimetrik Sensör Geliştirilmesi’ başlığıyla poster bildirisi olarak sunulmuştur.

Nisan, 2017

Özge YILMAZ

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF FLUORIMETRIC SENSOR FOR ANALYSIS OF CADMIUM ION

Cadmium is a highly toxic metal and can be found in plastics, waste water, water resources, cosmetics, and food. Lung disorders can cause serious health problems like prostate, cancer, as well as environmental problems. Following such a harmful element requires validity. For this, sensors for this are a very suitable method of analysis.

In our work, a polymeric fluorescent membrane was prepared for cadmium ion detection. The prepared polymeric membrane was characterized by SEM and FTIR. Factors such as pH, response time, working range, sensitivity, selectivity and reproducibility required for the analysis were systematically examined. The linear working range was found to be $4.45 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ - $4.45 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. The detection limit of the developed method was calculated as $6.23 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ and limit of quantitation was $1.77 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ ($n = 7$).

The method has been successfully applied to tap water, biscuits and lipstick samples. The cadmium analysis with the sensor prepared in our study has been carried out in a very selective and precise manner with a short response time. Our study has been accepted with the title ‘Determination of Cd (II) Ions by Using Cyclodextrin Based Polymeric Fluorescence Sensor’ will be published by the Journal of the Turkish Chemical Society. In addition, it was presented as a poster presentation with the title ‘Kadmiyum İyonu Tayini İçin Fluorimetrik Sensör Geliştirilmesi’ at the IV. Eser Analiz Congress organized by Sakarya University between 19th-22nd May.

APRIL, 2017

Özge YILMAZ

SEMBOLLER

A	: Absorbans
I	: Işık Şiddeti
λ	: Lamda
°C	: Santigrat

KISALTMALAR

ATR-FTIR	: Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spektroskopi
HDDA	: Hekzendiol diakrilat
HEMA	: 2-Hidroksietil Metakrilat
AC	: Akroil klorür
TEA	: Trietilamin
B-SD	: Beta siklodekstrin
DMF	: Dimetilform amid
IR	: Kızılötesi (Infrared) Işınım
NIR	: Yakın Kızılötesi (Infrared) Işınım
DPASV	: Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry Diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi
FAAS	: Flame atomic absorption spectroscopy Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi
ICP-OES	: Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry İndüktif Olarak Birleştirilmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometri
ICP-AES	: Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry İndüktif Eşleşmiş Plazma - Atomik Emisyon Spektrometrisi
IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry
PMT	: Fotoçoğaltıcı Tüp
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
UV	: Ultraviyole
$\lambda_{maks.}$	: Maksimum Dalga Boyu
$\lambda_{min.}$	: Minimum Dalga Boyu
F.I.	: Floresans Şiddeti
FDA	: U.S. Food and Drug Administration Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi
JECFA	: The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives

Gıda Katkıları Ortak Uzmanlar Komitesi

IARC : International Agency For Research On Cancer

Uluslar arası Kanser Araştırmaları Ajansı

EPA : Environmental Protection Agency

Çevre Koruma Ajansı

TSE : Türk Standartları Enstitüsü

ŞEKİL LİSTESİ

	SAYFA
Şekil 1.1. Sensörün çalışma mekanizması	1
Şekil 1.2. Optik sensörün çalışma prensibi	5
Şekil 1.3. Siklodekstrin yapıları	6
Şekil 1.4. Kadmiyum Metali	7
Şekil 1.5. Kadmiyum Kullanım Alanları	9
Şekil 3.1. Akrillenmiş β -SD FTIR Spektrumu	26
Şekil 3.2. Sensörün FTIR spektrumu	27
Şekil 3.3. Uyarma ve emisyon dalga boyu taraması	28
Şekil 3.4. Membranın farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri, (a) 2500 kat (b) 5000 kat	29
Şekil 3.5. Floresans – pH grafiği	30
Şekil 3.6. Sensörün floresans şiddetinin zaman bağlı değişimi.	31
Şekil 3.7. Kadmiyum iyonu tayini için oluşturulan optik sensör membranın kalibrasyon grafiği ($\lambda_{uy/em} = 374 \text{ nm} / 422 \text{ nm}$)	32

TABLO LİSTESİ

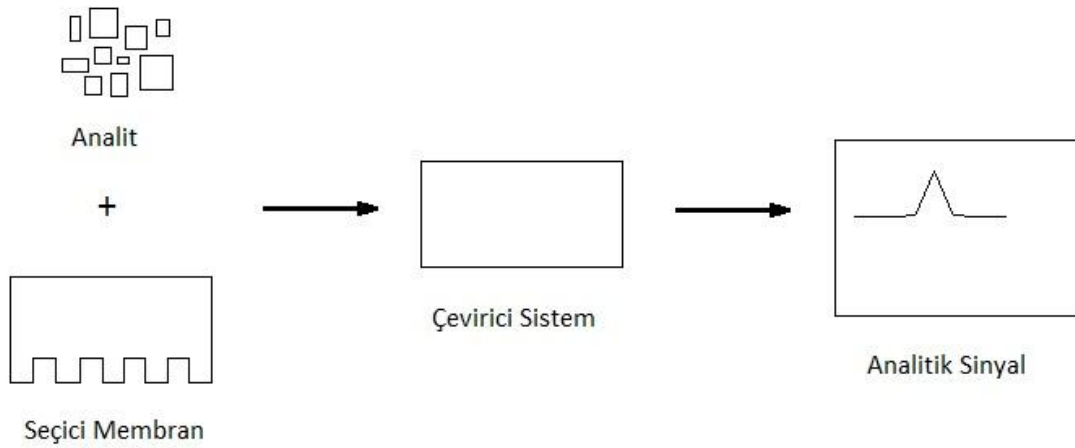
	SAYFA
Tablo 1.1. Siklodekstrin türevlerinin özellikleri	6
Tablo 1.2. Ham fosfat kayalarında Cd İçerikleri	10
Tablo 1.3. Bazı ülkelerde sulama sularında kadmiyum sınır değerleri.....	11
Tablo 1.4. Besinlerde Kadmiyum	13
Tablo 1.5. Bazı kaynaklarda izin verilen maksimum Cd(II) Limiti.....	14
Tablo 1.6. Kadmiyum Analiz Yöntemimizin Diğer Yöntemlerle Kıyaslanması.....	17
Tablo 2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	20
Tablo 3.1. Girişim yapabilecek maddelerin kabul edilebilir üst limitleri	33
Tablo 3.2. Gerçek Örnek ve Geri Kazanım Sonuçları	34

1. GİRİŞ

1.1. Sensörler ve Sınıflandırılması

1.1.1.Sensörler Hakkında Genel Bilgi

İdeal kimyasal sensör, herhangi bir istenen analit konsantrasyonunda ölçülebilir bir sinyal çıkışı üretmek için istenen herhangi bir ortamda bulunan belirli bir hedef kimyasal maddeyle (analit) mükemmel ve anlık seçicilik ile tepki veren, ucuz, portatif, kusursuz bir cihazdır. Kimyasal sensörler, analizi yapılacak olan bileşene karşı seçici olarak hazırlanmış olup bir numunedeki hedef madde konsantrasyonundan yararlanarak elde edilen kimyasal veriyi analitiksel olarak yararlı bir sinyale dönüştüren sistemlerdir. Kimyasal sensörler fiziksel dönüştürücü ve kimyasal ara yüzey tabakası olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Analit bu kimyasal ara yüzey tabakası ile etkileşime girmektedir. Bu etkileşim sonucu bazı özelliklerde kimyasal bir değişme oluşmaktadır. Bu değişikliklerin ölçülmesi için fiziksel dönüştürücü ile uygun hale getirilmektedir. Oluşan değişikliklerin monitörden bir sinyal aracılığıyla okunması sağlanmaktadır.



Şekil 1.1.Sensörün çalışma mekanizması

1.1.2.İdeal Bir Sensörün Sahip Olması Gereken Özellikler

- Seçicilik
- Duyarlılık
- Kısa cevap süresi
- Tekrarlanabilirlik
- Kararlılık
- Geniş çalışma aralığı
- Kullanım ömrü
- Tayin sınırı
- Küçültülebilirlik
- Düşük maliyet

1.1.3.Sensörlerin Sınıflandırılması

1.1.3.1.Kimyasal Sensörler

Kimyasal sensörler beş farklı grupta incelenebilir:

- 1.Elektrokimyasal Sensörler
- 2.Gaz Sensörler
- 3.Gravimetrik Sensörler
- 4.Biyosensörler
- 5.Optik Sensörler

1.1.3.1.1. Elektrokimyasal Sensörler

Elektrokimyasal sensörler ölçüm şekillerine başlıklara ayrılabilir:

Voltametrik Sensörler: Voltaj ve akım ölçümünde kullanılmaktadır. En yaygın olanı oksijen sensörleridir.

Kondüktometrik Sensörler: İletkenlik ölçümünde kullanılmaktadır. Elektrolit çözeltilerin iletlediği akımın ölçülmesi temeline dayanmaktadır.

Amperometrik Sensörler: Akım ölçümünde kullanılmaktadır.

Potansiyometrik Sensörler: Voltaj ölçümünde kullanılmaktadır. Akımın çok az geçtiği ya da akım geçmeyen sistemlerde indikatör elektrotun referans elektrota karşı gösterdiği derişim değerine bağılı olarak değışen potansiyelin ölçüldüğü bir metoda dayanmaktadır.

1.1.3.1.2. Gaz Sensörler

En yaygın kullanım şekli havadaki toksik, zehirli gazların tayinidir. En çok kullanılan gaz sensörler CO, CO₂, SO₂ sensörleridir. Bu sensörlerin seçiciliği gaz membranın geçirgenliğine bağlı olarak değişmektedir.

1.1.3.1.3. Gravimetrik Sensörler

Sensör yüzeyinde çok küçük kütle farklarını tayin edebilen, hassas sensörlerdir. Çalışma ilkesi piezoelektrik etkiye dayanmaktadır.

1.1.3.1.4. Biyosensörler

Biyosensörler, bir biyomolekül, bir biyolojik yapı veya bir mikroorganizma gibi bir biyolojik analitin varlığını veya konsantrasyonunu tespit etmek için kullanılan cihazlardır. Biyosensörler analiti tanıyan ve bir sinyal, bir sinyal dönüştürücü ve bir okuyucu cihaz olmak üzere üç bölümden oluşmaktadır.

Biyosensörler ya da diğer bir adıyla biyoalgılayıcılar, içerisinde bir algılayıcı bulunduran ve fizikokimyasal bir çevirici ile bütünleştirilmiş analitik cihazlar olarak tanımlanmaktadır. Bu sensörlerin amacı, diğer sensörlerdeki gibi analitin miktarı ile orantılı olarak elektrik sinyali üretebilmektir. Çevirici ve elektrik sinyallerini üreten elektronik bölümlerden oluşmaktadırlar [1].

Sensörler analizi yapılacak olan madde ile etkileşime giren bir biyoaktif bileşenin etkileşimi ile oluşan sinyali ileten sistemle birleştirilmesi ve bu sinyallerin ölçülmesi sisteminden oluşmaktadırlar.

Günümüzde, sağlık sektörü başta olmak üzere gittikçe yaygınlaşan yere sahiptirler.

Biyosensörlere ilginin artmasının en belirgin nedeni, metabolitin veya tedavi amaçlı kullanılan ilacın konsantrasyonunu elektrokimyasal cihazlar sayesinde sürekli takip olanağı sağlamasıdır.

1.1.3.1.5. Optik Esaslı Sensörler

Optik sensörler kimyasal sensörlerin bir grubunu temsil etmektedir. Tipik olarak, bir optik kimyasal sensörde kimyasal tanıma fazı oluşmaktadır (bağlanmış eleman veya bir reseptör). Verilen bir bileşiğin konsantrasyon, pH'ı gibi reseptörü tanımlayan parametreler bulunmaktadır. Bu parametredeki optik sinyalin büyüklüğü bunlara göre değişmektedir. Reseptörünün fonksiyonu; bir ince tabaka ile analit moleküllerinin

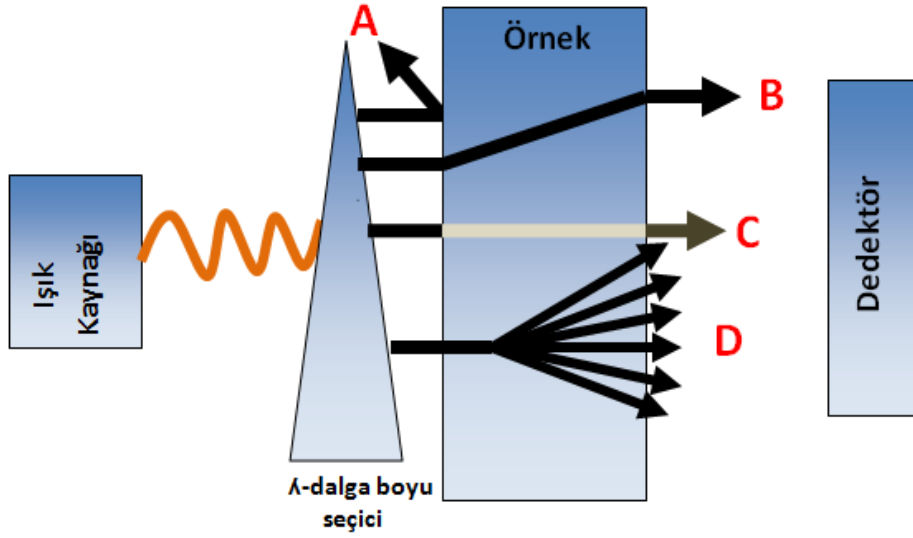
etkileşimi, bir reaksiyonun seçiciliğini kataliz etmek ya da bir analitin kimyasal eşitliğine katılmasını sağlamaktır [2]. Dönüştürücü, optik sinyali bir reseptör sayesinde büyütme, filtreleme, kayıt ile işleme için uygun olan bir ölçülebilir sinyale dönüştürmektedir. Optik sensörler, çeşitli görüntü prensiplerine dayanmaktadır (absorbans, reflektans, lüminesans, fluoresans)(Ultraviyole, Görünür Alan, Kızıl ötesi ışınım, yakın kızılötesi ışınım, yansıma dayalı olabilir, spektrumları farklı bölgelerini kapsayan ışım, fluoresan). Tek ölçüm hassasiyeti ışıkla alakalı değildir, diğer ilgili olan faktörler; yaşama ömrü, kırılma indeksi, saçılma, kırınım ve polarizasyon gibi özelliklerdir. Bir örnek olarak, bir lüminesans sensör ışının enerjisini ölçülebilir bir sinyale çeviren bir fotodiyot yardımıyla yayılan ışık spesifik analit ile ölçülen elementin birleşmesi esasına dayanmaktadır. Optik kimyasal sensörler geleneksel elektrik bazlı sensörlere göre sayısız avantaja sahiptir. Seçicilik, elektromanyetik girişime, yanıcı ve patlayıcı bileşiklere çalışırken güvenlik gibi özellikleri sayılabilmektedir. Optik sensörler aynı zamanda hassas, ucuz, yıkıcı olmayan birçok özelliğe sahiptirler. Daha da fazlası optik sensörler kolaylıkla küçültülebilir ve tek bir kontrol enstrümanı ile defalarca analiz yapılabilir [3].

1.1.4. Optik Algılama Prensipleri

Sensör uygulamaları için spektroskopik dalga boyu aralığı çok kullanışlıdır.

Aşağıdaki yollar (Şekil. 1.2.) en iyi analit örneğini seçmek için kullanılmaktadır:

- 1) absorpsiyon
- 2) emisyon (fluoresans veya fosforesans)
- 3) yansıma veya kırılma



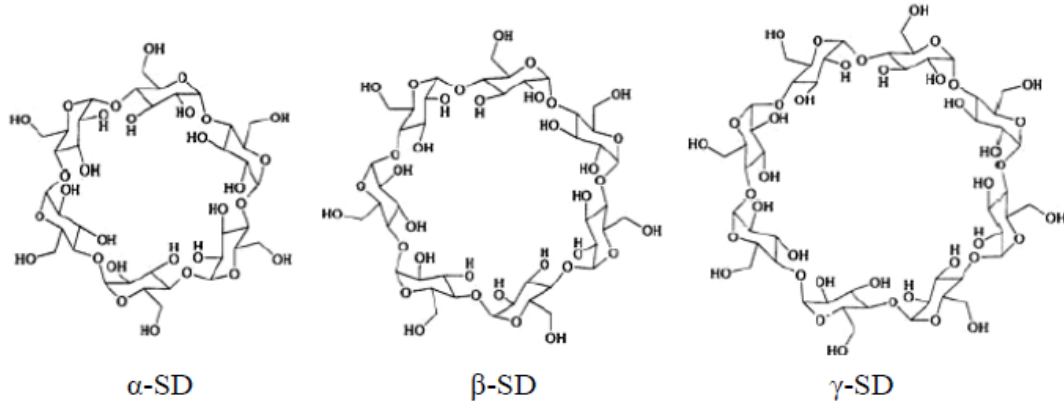
Şekil 1.2. Optik sensörün çalışma prensibi

Ayrıca, optik algılamada kullanılan yöntemler ışık absorpsiyonu ve ışık emisyonu temeline dayanmaktadır. Moleküler emisyon (fluoresans, fosforesans, genel adıyla lüminesans) metotları absorpsiyon temelli metotlarla karşılaştırıldığında daha önemlidir çünkü çok daha hassas ve spesifiktir. Lüminesans metotlarının hassaslığı spektrofotometrik metotların hassaslığından 1000 kat fazladır. Buna ek olarak, istenilen analitlerde çok düşük miktarlarda çalışılabilmektedir.

Emisyon yoğunluğunun ölçülmesi basit ve ucuz olduğu için en popüler olarak kullanılan enstrümental yöntemdir. Bununla birlikte ışık emisyon yoğunluğunun ölçülmesi emisyon ömrünün ölçülmesine kıyasla bazı dezavantajlara sahiptir. Mesela örnek EM denilen bir hücreye verilmektedir. Lüminesans hassasiyetine dayalı programların şiddeti ve doğruluğu ışık kaynağının yoğunluğu, dalgalanmalar, dedektör hassasiyeti, iç filtre efektleri, gösterge, konsantrasyon, örnek bulanıklığı, algılama tabakasının kalınlığından büyük ölçüde etkilenmektedir. Bununla birlikte, bu problemlerin bir kısmını minimize edilerek ya da lüminesans ömürleri ve yoğunlukları ölçülerek aşılabilmesi mümkün olmaktadır.

1.2. Siklodekstrin

Bir siklodekstrin (SD), R-D- glukozun siklik bir oligomeridir. α -SD, β -SD, γ -SD olmak üzere üç siklodekstrin türevi vardır. α -SD altı glukoz ünitesine, β -SD yedi glukoz ünitesine, γ -SD sekiz glukoz ünitesine sahiptir. Altı glukoz ünitesinden daha az ünitesi olan SD'lerin sterik olarak üretilmediği belirtilmiştir. Şekilde α -SD, β -SD, γ -SD molekülleri gösterilmiştir.



Şekil 1.3.Siklodekstrin yapıları

Siklodekstrinler molekül yapıları konik silindir şeklindedir. Sandalye formunda olmalarından dolayı konik şekil almaktadırlar. İçerisinde bulunan hidroksil grupları en dışta yer almaktadır. Hidroksil gruplarının bu şekilde bulunuşu SD moleküllerinin suda çözünmesini sağlamaktadır. Molekülün içersindeki boşlukta bulunan glikozidik bağlar apolar özellik göstermesinin sebebidir. Boşluğun bu özelliği SD moleküllerinin inklüzyon kompleksleri oluşturmasını sağlamaktadır.

Tablo 1.1.Siklodekstrin türevlerinin özellikleri [4]

Özellik	α -SD	β -SD	γ -SD
Glukoz ünitesi	6	7	8
Molekül ağırlığı	972	1135	1297
25°C'de sudaki çözünürlüğü	14,50	1,85	23,20
Dış Çapı (Å)	14,6	15,4	17,5
Boşluk Çapı (Å)	4,7-5,3	6,0-6,5	7,5-8,3
Boşluk Hacmi (Å ³)	174	262	427

Tabloda da görüldüğü gibi β -SD'in sudaki çözünürlüğü daha azdır. Bu özellik sayesinde kolayca çöktürülüp ortamdan uzaklaştırabilmektedir. Kolay elde edilmesi sebebiyle en çok kullanılan SD türevidir.

1.2.1. Siklodekstrinlerin Kompleksleşme Reaksiyonları

SD'lerin kompleksleşme reaksiyonlarına inklüzyon kompleksleşmesi denir. Bu kompleksleşme türünde arada bir kovalent bağ oluşmadan konak molekülü, boşluklu yani boşluğu olan molekülün içinde tutulması şeklinde ifade edilebilmektedir. Siklodekstrinlerin yapısı bu kompleksleşme türüne çok uygundur. SD moleküllerinin sulu ortamda boşluklarda su molekülleriyle arasında bir etkileşim olmaktadır. Eğer sulu sisteme apolar yapıda bir bileşik eklenirse boşluktaki su molekülleri boşluğu terk etmektedir ve bileşikle boşluk arasında etkileşim olmaktadır [5].

1.3.Kadmiyum

1.3.1.Kadmiyum Hakkında Genel Bilgi

Kadmiyum atom numarası 48 kütle numarası 112.4 olan,5.periyot II B grubunda bulunan bir ağır metaldir. Kadmiyum elementi yerkabuğunda yaklaşık 0,2 g/ton gibi çok az bir oranda bulunmaktadır. En çok bulunan 2 tane izotopu vardır (110,114).Kadmiyum en çok kaplamacılıkta kullanılmaktadır, kolay kaplanır ve oksidasyona karşı dirençli bir metaldir [6].



Şekil 1.4.Kadmiyum Metali

1.3.2. Kadmiyum Metalinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Kadmiyum yumuşak halde bulunan, mavimsi bir metaldir. Kadmiyumun erime noktası 1538°C, kaynama noktası 2861°C, yoğunluğu 7,86 g/cm³'tür. Bileşiklerinde 2+ yükseltgenme basamağına sahiptir [7]. Hacim merkezli kübik kristal bir yapıya sahip bir metal olan kadmiyum büküldüğünde kalayinkine benzer bir ses çıkarmaktadır. En çok bilinen kadmiyum bileşiği CdS (grinokin)'tir. Kadmiyum nemli havada yavaş oksitlenmektedir. Asitlerle hızlı reaksiyon vererek kadmiyum tuzları oluşturmaktadır. Elde edilen tuzlar H₂S ten geçirilirse CdS olarak çökmektedir. Eğer bu tuzlara baz ilave edilirse Cd(OH)₂ oluşması sağlanmaktadır. Havada yüksek sıcaklıkta ısıtıldığında CdO oluşmaktadır. 7A grubu elementleri sıcakta kadmiyum ile bileşik oluşturabilir, aynı koşullarda hidrojen ve azotla bileşik oluşturmadığı görülmüştür. Bazı kadmiyum bileşik türevleri floresans ve fosforesans göstermektedir.

1.3.3. Kadmiyumun Tarihçesi ve Kullanım Alanları

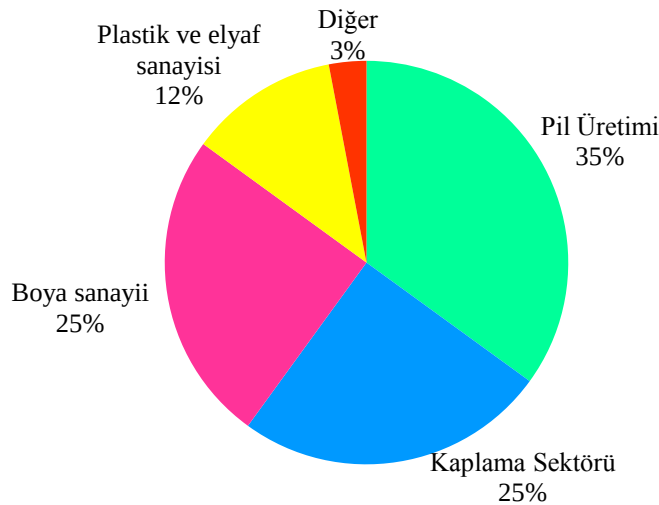
Friedrich Strohmeyer tarafından kalamın örneği içerisinde 1817 yılında keşfedilmiştir. Strohmeyer elindeki numuneleri ısıttığında bazılarının sarı bir renkte parladığını bazılarının parlamadığını fark etmiştir. İncelemeye devam edildiğinde renk değişimi gözlenen kalamın numunelerinin yeni bir element ihtiva ettiği görülmüştür. Kadmiyum eldesinde çinko cevherleri kullanılmaya başlandı ve günümüzde de üretilen kadmiyumun büyük miktarı çinko madenlerinin rafine edilmesinden yan ürün olarak oluşmaktadır. Diğer bir elde şeklinde ise, çinko cevherlerinden çinko metalinin distilasyonu esnasında yan ürün şeklinde çıkmaktadır [7].

Çelik kaplamacılığında kadmiyum tercih edilmektedir. Bunun en önemli sebebi oksidasyona olan direncidir, kaplandığı materyalin korozyonunu önlemektedir. Kaplama elektroliz ve buhar kaplama metodu olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilmektedir. Kadmiyum, özellikle deniz ve alkali ortam korozyonuna gösterdiği yüksek direnci sebebiyle kolay korozyona uğrayan demir, çelik gibi maddelerin kaplamasında kullanılmaktadır. Elektrik, elektronik, otomotiv ve uzay sanayinde kadmiyum kaplamaları yaygın olarak kullanılmaktadır. Bilye yatakları gibi sürtünmenin fazla olduğu yerlerde sürtünmeyi azaltması sebebiyle kadmiyum tercih edilmektedir. Kadmiyumun en çok kullanıldığı alan Hg-Cd, Ni-Cd ve Ag-Cd pilleridir.

Özellikle Ni-Cd pilleri günlük hayatta kullanılan elektronik cihazlarda, yüksek verimliliğe sahip olanları ise uçaklar, gemiler gibi geniş bir kullanım platformu bulmuştur. Kadmiyum nötronları kolayca absorbe etmektedir ve bunun için reaktör çubuklarında tercih edilmektedir. Bunların yanı sıra üretilen kadmiyumun %25 i boya üretiminde kullanılmaktadır, bu boyalar daha özeldir çünkü kadmiyum sülfür bileşiklerinden elde edilen pigmentler aşınmaya dayanıklı oldukları için endüstrideki yerleri önemlidir. Pigment olarak sarı ve kırmızı boyalarda, rose metal denilen alaşımda bileşen olarak kullanılmaktadır[8].

Kadmiyum, lehim oluşturmak için gümüş ile alaşımı oluşturulup, erime noktası nispeten düşük olan bir metal, elektrikli bileşenler, borular ve diğer metalik öğeleri birleştirmek için kullanılmaktadır.

Kadmiyum bileşiklerinden biri olan sulu kadmiyum sülfat ($3\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), tıbbi ve Laboratuvar ekipmanlarını kalibre etmek için kullanılan hassas bir voltaj üreten bir batarya türü olan Wheatstone hücresi olarak adlandırılan bir cihazda kullanılmaktadır. Aynı zamanda Kadmiyum sülfat bileşiğinden tıp alanında mikrop önleyici (antiseptik) olarak yararlanılmaktadır. Diğer kadmiyum bileşikleri, siyah beyaz televizyonların fosforlarında ve renkli televizyonlardaki mavi ve yeşil fosforlarda kullanılmaktadır. Fotoğrafçılıkta kullanılan gümüş nitrat plakalarında gümüş iyodürün oluşması için kadmiyum bromür ile kadmiyum iyodür gereklidir. Kadmiyum, plastik ve sentetik elyaf sanayinde stabilizatör olarak ta kullanılır. Floresan lamba ve televizyon tüpü üretiminde de kadmiyumdan faydalanılmaktadır.



Şekil 1.5. Kadmiyum Kullanım Alanları [9]

1.3.4. Kadmiyumun Çevre Sağlığı Üzerine Etkisi

1.3.4.1. Toprakta Kadmiyum

Kadmiyumun toprağa geçişine endüstriyel aktiviteler, fosforlu gübre kullanımı gibi faaliyetler sebep olmaktadır. Bu geçişte fosforlu gübrelerin payı %54-58 arasında, atmosferik depolamanın payı %39-41, %2-5'lik pay da atıklardandır. Yerkabuğunda ortalama 0,1 mg/kg kadmiyum bulunmaktadır [10]. Toprakta bulunan kadmiyum miktarı ise 0,53 mg/kg'dır, topraktaki kadmiyum miktarı 3 mg/kg ve üzerine çıkarsa zehirli etkilere yol açmaktadır. Son 25-35 yıldır topraktaki kadmiyum miktarı gelişen endüstri ile artış göstermiştir. Yapılan çalışmalarda Danimarka da kadmiyum konsantrasyonunun her yıl %0,6 arttığı bulunmuştur [11].

Ülkemizde Güneydoğu Bölgesi'nde önemli fosfat kaynakları olmasına karşılık, yeterli olmadığı için fosfat kayası şeklinde Orta Doğu ve Afrika ülkelerinden ithalat yapılmaktadır. Önemli fosfat kaynaklarındaki kadmiyum içerikleri tabloda verilmiştir.

Fosfat kayaları gübre üretiminde kullanılmaktadır. Üretilen gübredeki kadmiyum ürünlere geçmektedir. Ülkemizde fosforlu gübre üretimi yapan altı fabrikada fosforik asit ve fosfat kayası kullanılmaktadır. Ağır metal içerikleri kontrol edildiğinde fosfat kayasının 358 mg/kg ile en yüksek kadmiyum içeriğine sahip olduğu, fosforik asidin ise 95 mg/L Cd içerdiği tespit edilmiştir.

Tablo 1.2.Ham fosfat kayalarında Cd İçerikleri [12]

Fosfat Kayası	Cd(II) konsantrasyonu (ppm)
Kola	0,2
Güney Afrika	4,0
Türkiye (Mazıdağ)	31,9
Ürdün	6,0
Avustralya	7,0
İsrail	12,0
Tunus	38,0
Amerika (Florida)	16,0
Fas (Bou-Craa)	38,0
Christmas Adaları	16,0
Amerika (Kuzey Carolina)	47,0
Togo	51,0
Senegal (Taiga)	90,0
Neuru	100,0

1.3.4.2. Suda Kadmiyum

Atık sularda metal konsantrasyonu yüksek orandadır. Bu atık sular arıtma işleminden geçmeden deniz, nehir, göl, barajlara bırakıldığından ağır metaller çevreyi tehdit etmektedir. Suda düşük konsantrasyonda bile bulunsa sudaki canlıların bünyesinde birikebilmektedir. Denizlere, göllere bırakabilecek arıtma sularında kadmiyum üst sınırı 0.05 mg/L'dir. Bazı bölgelerde su problemi yaşandığı için tarımda sulamada atık sular kullanılabilir. Bu alanlarda yetiştirilen tarım ürünlerine suda bulunan kadmiyum gibi ağır metaller geçmektedir. Bazı ülkelerin sulama için kullandıkları sularda bulunan kadmiyum konsantrasyonları tabloda verilmiştir.

Tablo 1.3. Bazı ülkelerde sulama sularında kadmiyum sınır değerleri [13].

Ülke	Kadmiyum (mg/L)
Almanya	0,02
ABD	0,005
İngiltere	0,02
Hollanda	0,01
FAO	0,01
Japonya	0,005

1.3.4.3. Bitkilerde Kadmiyum

Kadmiyum hiçbir canlı için faydalı bir element değildir. Canlılar için diğer ağır metallere göre daha fazla toksiktir. Bitki bünyesinde bulunan kadmiyumun toprak ve atmosfer olmak üzere iki kaynağı vardır.%90 oranında kadmiyum topraktan, %10 kadmiyum atmosferden bitkiye geçmektedir. Bitkinin yetiştiği bölge eğer endüstrinin yaygın yapıldığı bir bölge ise kadmiyum büyük oranda havadan geçmektedir. Aynı yerde yetişen bitkilerde de kadmiyum aynı miktarda birikmeyebilir, kereviz, lahana, ıspanak ve marul gibi bitkilerde fazla birikirken, fasulye, bezelye gibi bitkilerde daha az birikmektedir[14].

Kadmiyum bitkilerde CO₂ Emilimini azalttığı için fotosentezi olumsuz etkilemektedir. Bitkilerin su ve iyon almasını azaltmaktadır. Çünkü bitkinin kökünün büyümesini engellemektedir. Bitkinin kadmiyum konsantrasyonunun artması Mn(II) ve Fe(III)

iyonlarının bitkide azalmasına neden olmaktadır. Bu da bitkinin besin taşıma mekanizmasını negatif yönde etkilemektedir.

1.3.4.4. Gıdalarda Kadmiyum

Gıdalardaki kadmiyum seviyeleri, gıda türüne, tarımsal ve ekili uygulamalara ve atmosferik çökeltme miktarına ve diğer insandan kaynaklanan kontaminasyona bağlı olarak büyük ölçüde değişebilmektedir. Genel olarak, marul ve ıspanak gibi yapraklı sebzeler ve patatesler ve tahıllar gibi gıdalar nispeten yüksek kadmiyum içermektedir. Yerfıstığı, soya fasulyesi ve ayçiçeği tohumları doğal olarak yüksek kadmiyum düzeylerine sahiptir.

ABD Gıda ve İlaç Dairesi (FDA) Toplam Diyet Araştırması kapsamında, 14 gıda grubundaki ortalama kadmiyum konsantrasyonları, 56 Amerikan kentinde toplanan örneklerden analiz edilmiştir. Kadmiyum neredeyse tüm örneklerde çeşitli konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Genel olarak yumurta, süt ve peynir, çeşnilere ve tatlandırıcılar, içecekler ve yağlar ve soslama grupları, düşük konsantrasyonda kadmiyum ($\leq 0,004$ mg / kg) içermektedir. Kadmiyum seviyesi yüksek olan gıda maddeleri kuru kavrulmuş fıstık (0,054 mg / kg), kıyılmış buğday tahılları (0,050 mg / kg), haşlanmış ıspanak (0,124 mg / kg), buzdığı marulu (0,051 mg / kg), yaprak marulu 0,064 mg / kg ve patates cipsi (0,057 mg / kg) dir. Kabuklu deniz hayvanları, karaciğer ve böbrek etleri, diğer balık veya etlerden (1 ppm'e kadar) daha yüksek konsantrasyonlara sahiptir. Deniz kabuklu deniz hayvanlarının yenilebilir kahverengi etinde 2-30 mg / kg (ppm) taze ağırlığa sahip özellikle yüksek konsantrasyonda kadmiyum bulunmaktadır. Somon etinde 3 μ g / g'a kadar kadmiyum konsantrasyonları bulunduğu belirtilmiştir. [15].

Tablo 1.4. Besinlerde Kadmiyum [16]

Besinler	Ortalama konsantrasyon aralığı (mg/kg)
Süt ve peynir	Tayin edilemedi- 0,002
Yumurta	Tayin edilmedi-0,0003
Et, balık	0,07
Fındık	0,001-0,054
Tahıl ürünleri	0,0001-0,028
Meyve	Tayin edilemedi-0,015
Sebzeler	0,001-0,124
Tatlandırıcılar	0,001
Yağlar ve soslar	0,001

1.3.5. Kadmiyumun Canlılar Üzerindeki Etkisi

Son zamanlar ağır metallerin yarattığı sorunlar gittikçe artmaktadır, sorunlara sebep olan metallere birisi de kadmiyumdur. Yüksek toksik etkiye sahip olan kadmiyum, canlı vücudunda birikebilme özelliği göstermektedir. Kadmiyumun insan vücuduna alımı genellikle yiyecekler yoluyla olmaktadır. Kadmiyum oranı yüksek olan gıdaların tüketilmesi, vücuttaki kadmiyum konsantrasyonunu arttırmaktadır. Kadmiyum bileşiklerinin emilimi bileşiklerinin çözünürlüğüne bağlıdır [17]. Kadmiyum öncelikle böbreklerde ve ciğerlerde birikmektedir. Uzun bir yarılanma ömrüne sahiptir. Dünya Sağlık Örgütü'ne göre insanlardaki yarılanma ömrü 10-35 yıl arasındadır. Organlardaki kadmiyum miktarı yaş ile artmaktadır. Karaciğer, mantar, kabuklu deniz mahsulleri, kakao tozu, deniz yosunu kadmiyum içeren örneklerdir. Tolere edilebilir kadmiyum alımı $7 \mu\text{g kg}^{-1}$ 'dir. Kadmiyum vücutta, solunum yollarında iltihaplanma, kaslarda ağrı, ateş, böbrek rahatsızlıklarına yol açmaktadır. Kadmiyum ve kadmiyum bileşiklerinin kanserojen olduğunun kanıtları inhalasyon rotası ve Uluslararası Kanseri Araştırmaları Ajansı(IARC) kaynaklarında mevcuttur [18]. Böbrek kadmiyum toksitesinin ana hedef organıdır. Gıda Katkı Maddeleri Ortak Uzmanlar Komitesi (JECFA) yaptığı son çalışmada biyolojik işaretleyici olan β_2 ile idrardaki kadmiyum konsantrasyonu belirlenmiştir [19].

Yakın tarihte kadmiyum zehirlenmesinin en belirgin örneklerinden biri Japonya’da pirinç nedeniyle gerçekleşmiştir. Üretilen bu pirinçte yüksek konsantrasyonda kadmiyum olduğu tespit edilmiştir.

1.3.6.Kadmiyum Analizinin Önemi

Tüm bu çevre ve canlı üzerinde toksik ve zararlı etkileri tespit edilmiş olan kadmiyumun kolay bir şekilde tespit edilebilir olması gerekli hale gelmiştir. Bunun için en düşük konsantrasyonların tayin edebileceği, kısa cevap süresine sahip, ekonomik yöntemlerin geliştirilmesi şarttır.

1.3.7.Ülkemizdeki Durum

Türk Gıda Kodeksi’ne göre izin verilen Cd(II) üst limitleri Tablo 1.5.’ te verilmiştir [20].

Tablo 1.5. Bazı kaynaklarda izin verilen maksimum Cd(II) Limiti [20]

Bulunduğu Yer	Maksimum limit (1 kg yaş numunedeki mg Cd(II) miktarı)
Sığır, koyun, kanatlı eti (sakatat hariç)*	0,050
Sığır, koyun, kanatlı hayvan karaciğeri*	0,5
Sığır, koyun, kanatlı hayvan böbreği*	1,0
Balık eti **	0,050
Torik **	
Karagöz	
Kefal	
İstavrit	0,10
Uskumru türleri	
Sardalya	
Orkinos	
Dil balığı	
Bullet tuna balığı eti **	0,20
Kılıç balığı **	0,30
Hamsiler	
Kabuklular ***	0,50
Çift kabuklu yumuşakçalar ***	1,00
Tahıllar	0,10
Kepek, buğday ve pirinç	0,20
Soya fasulyesi	0,20

Tablo 1.5. Devam

Bulunduğu Yer	Maksimum limit (1 kg yaş numunedeki mg Cd(II) miktarı)
Sebzeler ve meyveler (taze otlar, yapraklı sebzeler, yapraklı lahanalar, saplı, köklü ve yumrulu sebzeler, mantarlar) ****	0,05
Kereviz ve saplı sebzeler hariç yumrulu ve köklü sebzeler ****	0,10
Oystermantarı, Shiitake mantarı	0,20
Diğer mantar türleri	1,0
Gıda takviyeleri	1,0

* Kurutulup tuzlanmış ya da salamura edilmiş balıklar; tütsülenmiş balıklar - önceden veya tütsüleme sırasında pişirilmiş olsun olmasın-; insanların yemesine uygun balık unları, ezmeleri ve pelletleri

* Kabuklu hayvanlar (canlı, taze, dondurulmuş, kurutulmuş, tuzlanmış veya salamura edilmiş); buharda veya suda pişirilmiş soğutulmuş, dondurulmuş, kurutulmuş, tuzlanmış veya salamura edilmiş kabuklu hayvanların insanların yemesine elverişli unları, ezmeleri ve pelletleri

* Canlı, taze ya da soğutulmuş, dondurulmuş, kurutulmuş, tuzlanmış yumuşakçalar; kabuklu hayvanlar ve yumuşakçaların dışında kalan suda yaşayan omurgasız hayvanlar; suda yaşayan omurgasız hayvanların yenilen ezmeleri.

* Hazırlanmış ya da konservelenmiş kabuklu hayvanlar, yumuşakçalar ve diğer su omurgasızları

** Taze ya da soğutulmuş balıklar, canlı balıkları ifade etmektedir.

** Taze soğutulmuş veya dondurulmuş balık filetoları ve diğer balık etleri

*** Kabuklu hayvanlar (taze, soğutulmuş, canlı, dondurulmuş, tuzlanmış); kabuklu hayvanlar (suda pişirilmiş soğutulmuş ya da buharda pişirilmiş, salamura edilmiş dondurulmuş, tuzlanmış, kurutulmuş); kabuklu hayvanların insanların yemesine elverişli ezmeleri, unları

*** Yumuşakçalar ve suda yaşayan omurgasız hayvanlar (taze, soğutulmuş, canlı, dondurulmuş, tuzlanmış); suda yaşayan omurgasız hayvanların yenebilen ezmeleri.

**** Hazırlanmış ya da konservelenmiş yumuşakçalar ya da kabuklu hayvanlar

**** Gıda katkı maddelerini göstermektedir.

1.4.Kadmiyum Analizinde Kullanılan Yöntemler

Kadmiyumun nicel tayini gıda ürünleri, su analizlerinde çok önemlidir. UV ve kolorimetri, adsorpsiyon gibi geleneksel analiz yöntemlerinin seçimliliği yoktur ve hassasiyet düşüktür. Son yıllarda yapılan çalışmalar incelendiğinde dünyada optik sensör teknolojisine yönelimin arttığını göstermektedir.

1.4.1.Kadmiyum Analiz Yöntemimizin Diğer Yöntemlerle Kıyaslanması

Kadmiyum analizi için farklı yöntemlerle birçok çalışma yapılmıştır. İnsan sağlığı ve çevre üzerinde büyük etkileri olan kadmiyumun belirlenmesi günümüzde çok önemli hale gelmiştir. Bu nedenle, diferansiyel pulsanodik sıyırma voltametrisi (DPASV) (8,9), alev atomik absorpsiyon spektrofotometrisi (FAAS) (10), indüktif olarak eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometrisi(ICP-OES) (11), potansiyometre (12,13), spektrofotometri(14,15), spektrofotometri (16,17) ve indüktif olarak eşleşmiş plazma atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES) (18) içeren yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler geniş doğrusal aralık değerleri ve iyi tespit limitleri sağlayabilir, ancak bunlar laboratuvarında kullanmak için çok pahalı cihazlara ve uygulama için kalifiye bir personele ihtiyaç duymaktadır. Çalışmamızda geliştirdiğimiz yöntem ile kadmiyum analizi, hızlı, hassas, ekonomik bir şekilde yapılabilmektedir. Bu yöntem kadmiyum analiz çalışmalarına faydalı olacak ve alandaki eksik yönleri giderecektir. Yöntemde kullanılan UV sertleştirme tekniği ile elde edilen polimer hem ekonomik hem de kısa sürede elde edildiği için bu alana yönelik çalışmalara alternatif bir yöntem olmaya adaydır.

Tablo 1.6. Kadmiyum Analiz Yöntemimizin Diğer Yöntemlerle Kıyaslanması

Reaktif	Yöntem	pH	Çalışma Aralığı (mol L ⁻¹)	LOD (mol L ⁻¹)	Kaynak
CB-18-crown-6-GEC	DPASV	4,5	1,7x10 ⁻⁶ -7,03x10 ⁻⁸	2,14x10 ⁻⁸	[21]
Nafyon kaplı bizmut film elektrot	DPASV	4,5	3,56x10 ⁻⁸ – 3,20x10 ⁻⁷	1,51x10 ⁻⁹	[22]
Dowex Marathon C reçine	FAAS	3,5	8,90x10 ⁻⁹ – 8,90x10 ⁻⁷	1,16x10 ⁻⁹	[23]
2,2`-bipiridil ve eritrosin	ICP-OES	3,5	1,78x10 ⁻⁷ - 3,56x10 ⁻⁶	3,56x10 ⁻⁸	[24]
1,13-bis(8kinoil)-1,4,7,10,13-pentaoksatridekan	Potansiyometrik iyon selektif membran	1-6	1×10 ⁻⁵ - 1×10 ⁻¹	8,4×10 ⁻⁶	[25]
Tetrakis (4-nitrofenil) porpirin	Spektrofluorometri	Etanol	1,0x10 ⁻⁶ –1,0x10 ⁻⁵	2,46x10 ⁻⁹	[26]
Gliksal-bis-(2-hidroksanil)	Spektrofluorometri	12-13	5,78×10 ⁻⁶ mol L ⁻¹	5,78×10 ⁻⁹	[27]
2-nitrofeniloktil eter	Potansiyometrik sensör	4-7	1,0×10 ⁻⁷ mol L ⁻¹	1,0×10 ⁻⁷	[28]
Alizarin Red S	Spektrofotometrik	0,05M sülfat asidi	8,90x10 ⁻⁷ - 3,60x10 ⁻⁴	2,67x10 ⁻⁷	[29]
p,p'-Dinitro-SYM-Difenilkarbazid	Spektrofotometri	11,8-12,0	4,45x10 ⁻⁶ - 5,34x10 ⁻⁵	1,16x10 ⁻⁶	[30]
1,5-bis(di-2-piridil)metilentiokarbohidrazin (DPTH-jel)	ICP-AES	9,0	4,45x10 ⁻⁸ - 8,90x10 ⁻⁷	9,79x10 ⁻⁹	[31]
Akrillenmiş β-SD (Bu çalışma)	Spektrofluorimetri	5,0	4,45x10 ⁻⁹ – 4,45x 10 ⁻⁸	6,23x10 ⁻¹⁰	

Bu tekniklerle ilgili pahalı enstrümantasyon, uzman operatör ve uzun analiz süresi gibi sorunlar vardır. Bunların yanı sıra spektrofotometrik ve spektrometrik yöntemler de kullanılmaktadır. Fluoresans ve kolorimetrik temelli kimyasal sensörler çözeltilerde kadmiyum iyonu miktarını tayin etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Benzersiz özelliklerin dolayı floresans yöntemler tercih edilmiştir. Bu sensörler, hassasiyeti, yüksek seçiciliği, hızlı yanıt süresi ve hasar görmeden uzun süre kullanabilir olmaları gibi etkileri ile cazip özelliklere sahiptir. Bunun yanı sıra siklodekstrinler metal iyonlarıyla kolaylıkla kompleks oluşturan makrosiklik bileşiklerdir. Cd(II) gibi ağır metal iyonlarıyla bu kompleksleşme reaksiyonlar hızlı gerçekleşebilmektedir. Bu çalışmada gerçekleştirilen metotla Cd(II) iyonları için seçici, düşük tespit sınırına sahip, maliyeti düşük bir sensör hazırlanmıştır.

2. MATERİYAL ve YÖNTEM

2.1. Materyal

2.1.1. Kullanılan Cihazlar

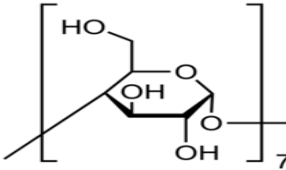
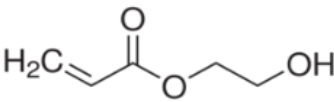
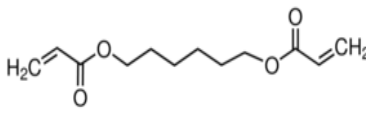
- Spektrofluorimetre: Bu tezde yapılan spektrofluorimetrik analizler Varian Eclipse marka Xenon ark lamba içeren Spektrofluorimetre ile yapılmıştır.
- Ultra saf su cihazı :Yapılan deneylerde kullanılan saf su Millipore Direct-Q®-3 Ultra Saf Su Cihazı'ndan temin edilmiştir.
- Terazi: Yapılan çalışmalardaki alınan tartımlar için Presica (en fazla 410 gram, hassasiyet 0,0001 gram) marka terazi kullanılmıştır.
- pH-metre: Hazırlanan çözeltilerin ve örneklerin pH ölçümleri WTW marka pH 7110 set 2 model masa üstü pH metre kullanılarak yapılmıştır.
- Magnetik Karıştırıcı: Deneylerde kullanılacak çözeltilerin hazırlanmasında karıştırma işlemi IKA marka RH Basic 2 model magnetik karıştırıcı kullanılmıştır.
- UV lamba: Çalışmalarda kullanılacak polimer karışımın sertleştirilerek jel haline getirilmesinin sağlanması için OSRAM (300 W, $\lambda_{\max}=365$ nm) UV lamba kullanılmıştır.

- Vakum etüvü: Sentezlenmiş olan polimerik membranın kurutma işleminin gerçekleştirilmesi için vakum etüvü kullanılmıştır.
- ATR-FTIR Spektrofotometre: Hazırlanmış olan jellerin fonksiyonel gruplarının karakterizasyonu için Perkin-Elmer marka ATR-FTIR Spektrofotometre kullanılmıştır.
- SEM: Hazırlanmış olan jellerin morfolojik özelliklerinin belirlenmesi için Philips XL30 ESEM- FEG/EDAX cihazı kullanılmıştır.
- Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (GF-AAS): Gerçek örneklerdeki Cd(II) konsantrasyonunun hazırlanan sensör kullanılarak bulunan miktarının doğrulanması için Perkin Elmer AAnalyst 700 marka Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre kullanılmıştır.

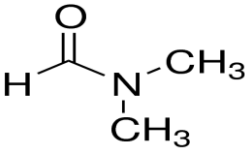
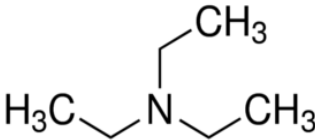
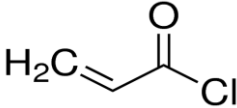
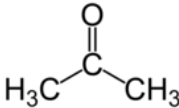
2.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmalarımızda kullanılan kimyasal maddeler Tablo 2.1’ de verilmiştir.

Tablo 2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kimyasal Madde	Formül
β -SD	
2-Hidroksietil Metakrilat (HEMA)	
Hekzendioldiakrilat (HDDA)	

Tablo. 2.1. Devam

Kimyasal Madde	Formül
Dimetilformamid (DMF)	
Trietilamin (TEA)	
Akriolil Klorür (AC)	
Aseton	
Hidroklorik asit	HCl
Potasyum klorür	KCl
Asetikasit	CH ₃ COOH
Sodyum asetat	CH ₃ COONa
Sodyum dihidrojen fosfat	NaH ₂ PO ₄
Disodyum hidrojen fosfat	Na ₂ HPO ₄

2.2. Yöntem

2.2.1. Kullanılan Çözeltiler

Tampon Çözeltilerin Hazırlanması:

Deney için pH 1,0-8,0 arasında tampon çözeltiler hazırlanmıştır. pH 1,0- 2,0 için HCl-KCl sistemi, pH 3,0-6,0 için CH₃COOH-NaCH₃COO. 3H₂O sistemi, pH 7,0-8,0 için NaH₂PO₄.H₂O-Na₂HPO₄.7H₂O tampon sistemi kullanılmıştır.

Cd(II) Standart Çözeltisi ($8,89 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$)

Merck'ten temin edilen 1000 ppm ($8,89 \times 10^{-3}$) konsantrasyonundaki Cd(II) çözeltisinden 100 mikrolitre alınıp balonjojede 10 mL'ye tamamlanmıştır.

2.2.2.Reaktif Monomerin Sentezlenmesi

Bu çalışma için geliştirilen metotta kullanılacak olan sensörün hazırlanması için ilk basamakta β -SD molekülünün akrillenmesi gerekmektedir. Akrillenme için Constantin ve arkadaşlarının makalesinden faydalanılmıştır [32]. 11,38 gram β -SD tartılarak üstüne 30 mL dimetilformamid (DMF) ilave edilmiştir. Çözünme işleminin gerçekleşmesi için magnetik karıştırıcıda 50 °C' de yaklaşık olarak 1 saat bekletilmiştir. 50 mL DMF içinde 10,8 gram Akroil klorür (AC) eklenip bir karışım hazırlanmıştır. Bu karışım 12 gram trietilamin (TEA) çözeltisi üzerine yavaş yavaş 2 saat süreyle ilave edilmiştir. Karışım süzgeç kağıdından geçirilerek tuzun ayrılma işlemi gerçekleştirilmiştir. Geride kalan süzüntüye damlalıkla aseton eklenmiştir. Süzüntünün aseton yardımıyla çökmesi sağlanmıştır. Oluşan çökeğin kuruması için liyofilizatör kullanılmıştır. Akrillenmenin doğruluğunun kontrolü için FTIR spektrumu çekilip kontrol edilmiştir. İlgili grafik Şekil 3.1'de verilmiştir.

2.2.3. Sensörün Hazırlanması

Sensör hazırlanırken %1 β -SD- Akrilat, %49 oranında HEMA, %50 oranında HDDA kullanılmıştır. Reaksiyonun başlaması için eklenen fotobaşlatıcı 2-Hidroksi-2-metilpropiyofenon dur.

Bir beher alınarak dışı alüminyum folyo ile kaplanmıştır. Bütün maddeler, yukarıda belirtilen miktarlarda tartıldıktan sonra çözünme gerçekleşene kadar bir cam bagetle

karıştırıldı. Homojenlik sağlandıktan sonra bir pastör pipeti kullanılarak teflon kalıbın içerisine bölmelerden taşmayacak halde maksimum hacimde olacak şekilde dökülmüştür. Hazırlanan çözelti kalıba transfer edildikten sonra üstüne kalıbın kendi boyutu kadar bir polyester film yerleştirilmiş ve onun üzerine de aynı boyutta ince bir cam koyularak yaklaşık olarak 5 dakika UV lamba altında polimerleşmesi sağlanmıştır. Süre tamamlandığında hazırlanan polimerler kalıptan çıkarılmıştır. Polimerleşmeden kalan monomer varsa bunun polimerden ayrılmasını sağlamak amacıyla 1 gün boyunca destile suda bekletilmiştir. 1 gün sonra membranlar sudan çıkarılarak kuruması için vakum etüvünde 30°C’de 3 gün bekletilmiştir. Polimer membranların homojen olduğu, içerisinde kabarcık ve safsızlık içermediği tespit edilmiştir.

2.2.4. Gerçek Örneklerin Hazırlanması

Geliştirilen yöntemi doğrulamak için, Cd (II) iyonları için üç farklı gerçek örnek analizi yapılmıştır. Bunlar bisküvi, ruj, musluk suyu örnekleridir. Bisküvi ve ruj örnekleri halk pazarından alınmış ve musluk suyu şebeke suyundan temin edilmiştir. Bisküvi numunelerinin çözünmesi için mikrodalga çözünürleştirme yöntemi kullanılmıştır. Bu numuneler, BS EN 13804: 2013 metoduna göre analiz için hazırlanmıştır. Çözeltilerdeki Cd(II) iyonlarının konsantrasyonları geliştirilmiş sensör ve GF-AAS yöntemi ile ölçülmüştür [33].

2.2.5. Sensörün Karakterizasyonu

2.2.5.1. IR Ölçümleri

Hazırlanan polimerik membranın FTIR spektrumu, ATR-FTIR spektrofotometresi kullanılarak $4000\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$ aralığında tarama yapılarak elde edilmiştir. İlgili FTIR spektrumu Şekil 3.2’de verilmiştir.

2.2.5.2. Spektral Karakterizasyon Çalışmaları

Sensörle yapılan tüm floresans ölçümleri Varian Cary Eclipse spektrofotometre kullanılarak yapılmıştır. Cihazda ışık kaynağı olarak Xenon lamba kullanılmıştır. Kullanılan sensörün kadmiyuma vereceği cevabın ölçülmesi bir uyarma dalga boyuna karşılık gelen emisyon dalga boyunda floresans şiddetinde meydana gelen değişimin belirlenmesi için farklıslit aralıkları ve farklı fotoçoğaltıcı tüp (PMT) voltajlarında

gerçekleştirilmiştir. Kadmiyum analizi için kullanılan membranın $8.89 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ kadmiyum çözeltisi varlığında uyarma ve emisyon dalga boyları belirlendi. Yapılan çalışma sonucunda Cd(II) iyonu varlığında floresans şiddetindeki değişim kontrol edilmiştir. Grafik Şekil 3.3' te gösterilmiştir.

2.2.5.3. Yüzey Özellikleri

Kadmiyum iyonu analizinde kullanılacak olan sensörün yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak belirlenmiştir. Platin kaplanan membranların farklı büyütme faktörleriyle görüntü alınmış ve elde edilen SEM görüntüleri şekil 3.4'te verilmiştir.

2.2.6. Sensörün Kadmiyum Analizi İçin Kullanılabilirliğinin Araştırılması

2.2.6.1. Sensör Cevabına pH Etkisinin Araştırılması

İlgili çalışmalar tampon çözeltileri kullanılarak oda sıcaklığında pH 1,0 – 8,0 aralığında hazırlanmış olan $8.89 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ konsantrasyonundaki kadmiyum çözeltisi kullanılarak en uygun pH değerine karar verilmiştir, ilgili grafik Şekil 3.5'te verilmiştir.

2.2.6.2. Sensörün Cevap Verme Süresi

Sensörün kadmiyuma karşı vermiş olduğu floresans şiddetindeki değişim 15 saniye aralıklarla 10 dakika boyunca ölçülmüş olup polimerik floresans sensörün kullanılabileceği en uygun bekleme süresine karar verilmiştir. İlgili grafik Şekil 3.6'da verilmiştir.

2.2.6.3. Sensörün Rejenerasyonu ve Yeniden Kullanılabilirliği

Saf suyla yıkanmış sensörün $8.89 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ konsantrasyondaki kadmiyum çözeltisine karşı vermiş olduğu floresans şiddeti ölçülmüş ve sensörün rejenerasyonu ve yeniden kullanılabilirliği gözlemlenmiştir.

2.2.6.4. Kalibrasyon Aralığı, Tespit ve Tayin sınırı

Bu amaçla $4.45 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ – $4.45 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ aralığındaki 5 adet Cd(II) çözeltisinin daha önce karar verilen şartlarda floresans ölçümleri yapılmıştır (n=7,%95 güven aralığı).Elde edilen sonuçlar doğrultusunda sensöre ait kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. İlgili grafik Şekil 3.7'de verilmiştir.

2.2.6.5. Sensörün Ömrü

10 Ay boyunca karanlıkta, desikatör içinde saklanan sensörün $8,89 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹ konsantrasyonundaki kadmiyum çözeltisine karşı floresans şiddeti farklı zaman aralıklarında ölçülerek sensörün kullanım ömrü belirlenmiştir.

2.2.6.6. Girişim Yapan Maddelerin Etkileri

Sensörün en uygun koşullarda elde edilen floresans değerine girişim yapabilecek olan Fe³⁺, Cr³⁺, Hg²⁺, Ni²⁺, Au³⁺, Ag⁺, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ iyonlarının etkileri incelenmiş olup tolere edilebilir limitler Tablo 3.1’ de verilmiştir.

2.2.7. Sensörün Analitik Uygulamaları

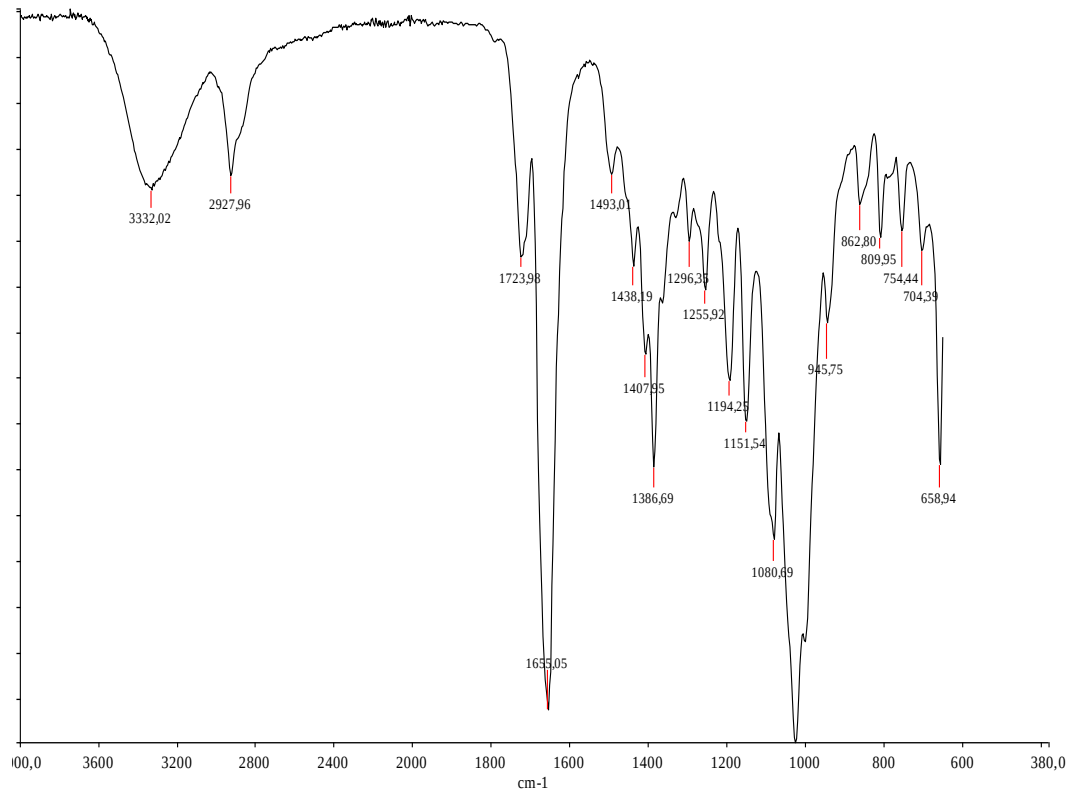
2.2.7.1. Gerçek Örnekte Kadmiyum Analizi

İçerdiği Cd(II) miktarları GF-AAS ile belirlenmiş olan bisküvi, ruj ve musluk suyu numuneleri uygun miktarlarda seyreltildikten sonra belirlenen optimum şartlarda önerilen yöntemle analizi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.2’ de verilmiştir.

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

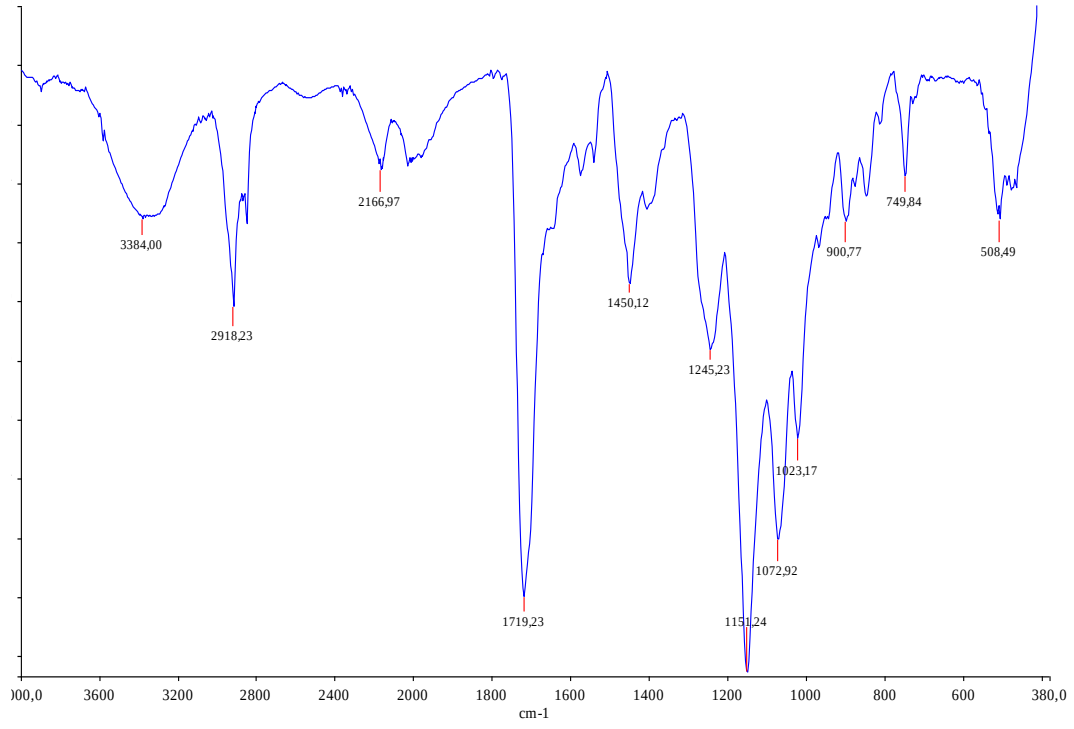
3.1. IR Ölçümleri

400-4000 cm^{-1} dalga boyunda tarama yapılarak elde edilen polimerik membranın ATR-FTIR spektrumu Şekil 3.1'de gösterilmektedir. 3333 cm^{-1} deki pik β -SD' deki O-H titreşimlerini, 1728 cm^{-1} 'deki pik C=O bağı, 1204 cm^{-1} 'deki pik C-O ester grubunu ve 810 cm^{-1} deki pik çifte bağları temsil etmektedir.



Şekil 3.1. Akrillenmiş β -SD FTIR Spektrumu

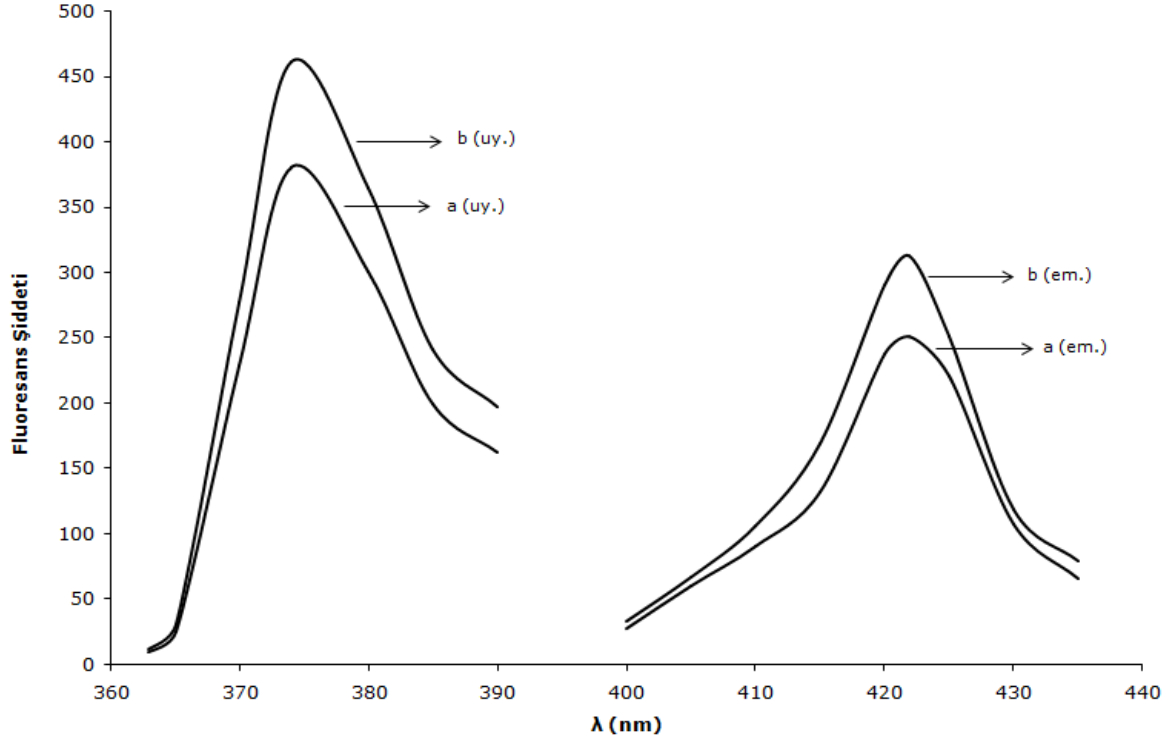
400-4000 cm^{-1} dalga boyunda tarama yapılarak elde edilen polimerik membranın ATR-FTIR spektrumu Şekil 3.2'de gösterilmektedir. Spektrumda görülen β -SD ve HEMA yapılarında tipik O-H titreşimleri 3384 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. C-O gerilme titreşimine karşılık gelen pikler, sırasıyla 1023 cm^{-1} , 1072 cm^{-1} , 1151 cm^{-1} , 1245 cm^{-1} ve 2166 cm^{-1} 'de görülür. Buna ek olarak, asimetrik $-\text{CH}_2-$ titreşim zirvesi 2918 cm^{-1} 'dir. C = O bağlarının titreşimi 1719 cm^{-1} 'de gözlemlenir. 2918 cm^{-1} ve 1450 cm^{-1} 'deki tepe noktaları C-H bağı temsil eder.



Şekil 3.2. Sensörün FTIR spektrumu

3.1.1. Spektral Karakterizasyon Çalışmaları

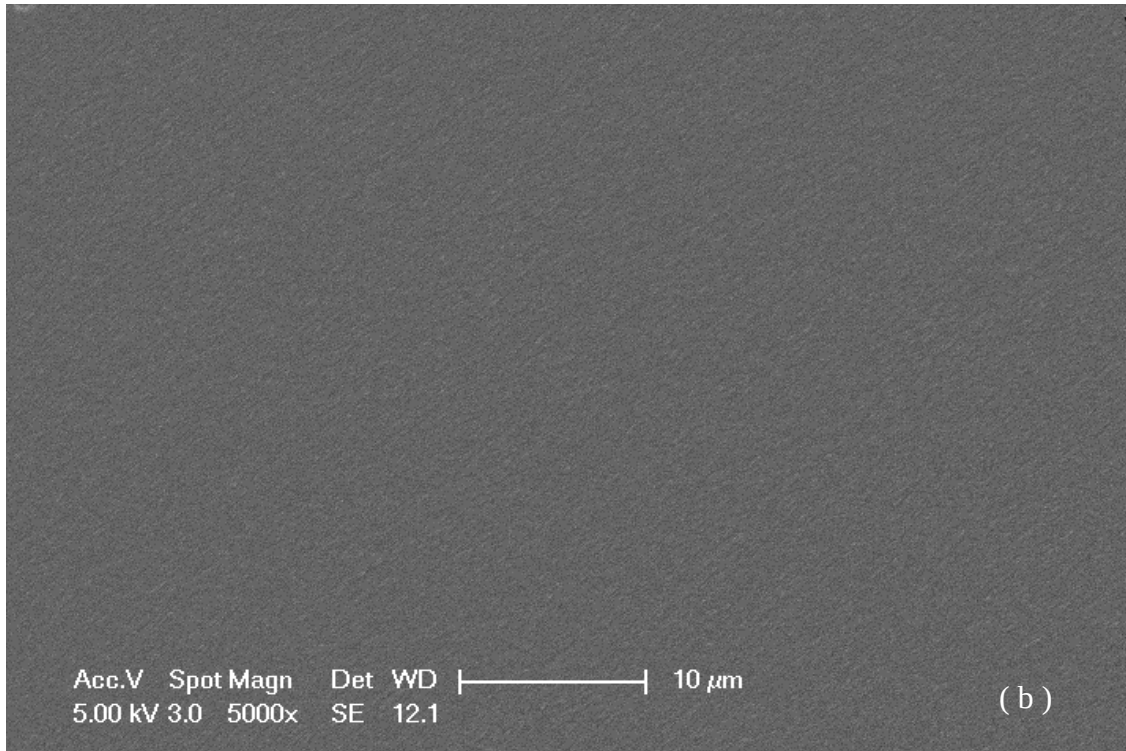
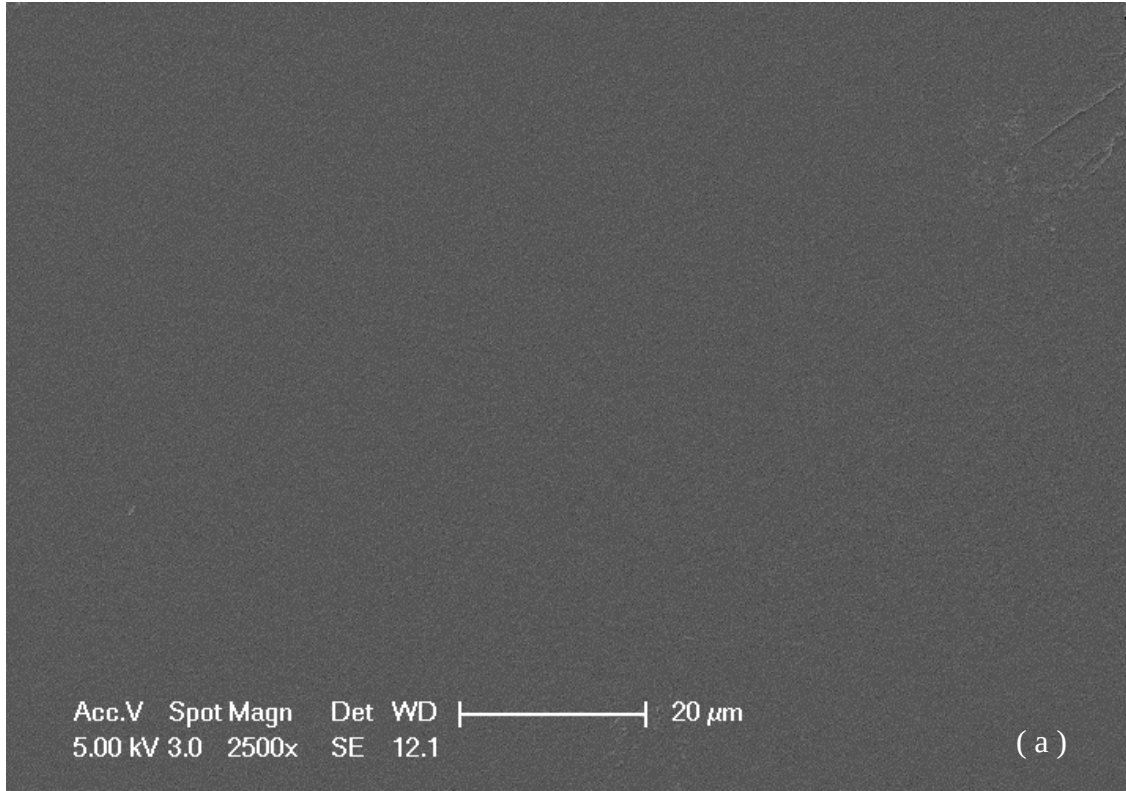
Sensörün $8,89 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹ kadmiyum çözeltisi varlığında floresans şiddeti dalga boyuna karşı ölçülmüş ve elde edilen spektrum taramasını gösterir grafik şekil 3.3'te verilmiştir. Grafikte de görüldüğü gibi λ_{uy} :374 nm, λ_{em} : 422nm olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.3. Uyarma ve emisyon dalga boyu taraması ($8,89 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ kadmiyum varlığında). a(uy) ve b(uy) sırasıyla Cd(II) yokken ve $8,89 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ Cd(II) varlığındaki uyarma spektrumları; a(em) ve b(em) sırasıyla Cd(II) yokken ve $8,89 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ Cd(II) varlığındaki emisyon spektrumları

3.1.2. SEM Görüntüleri Sonuçları

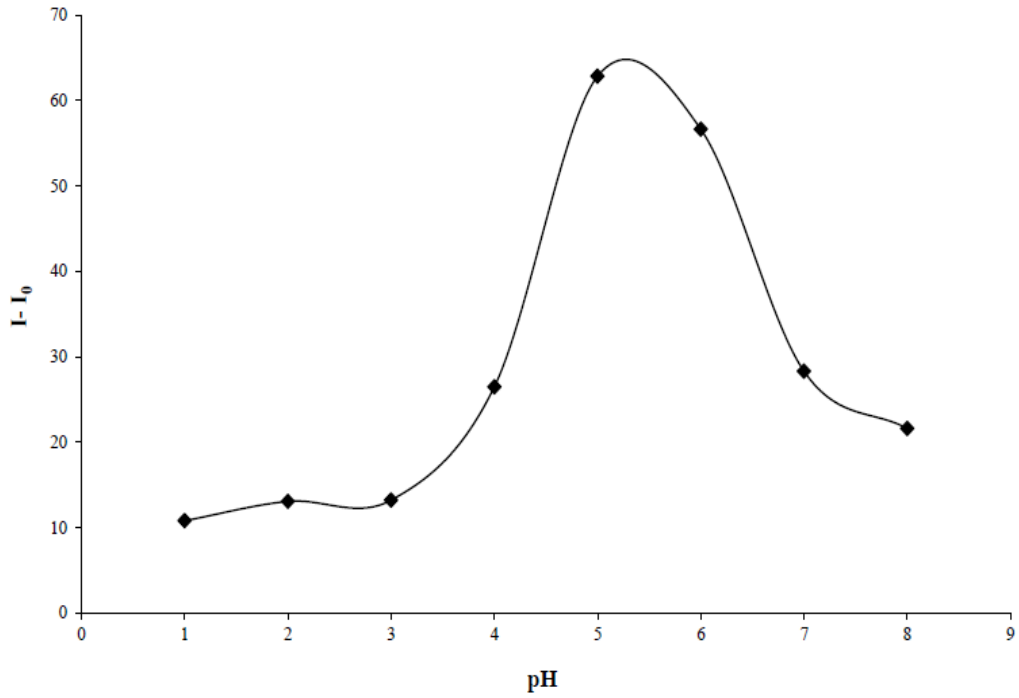
Polimerik membranın yüzey morfolojisi 2500x - 5000x kat büyütme faktörleriyle incelenmesi ile tamamen homojen ve kıraksız, pürüzsüz olduğunu gösteren SEM görüntüleri Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.4. Membranın farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri, (a) 2500 kat (b) 5000 kat

3.2. Sensör Cevabına pH Etkisinin Araştırılması

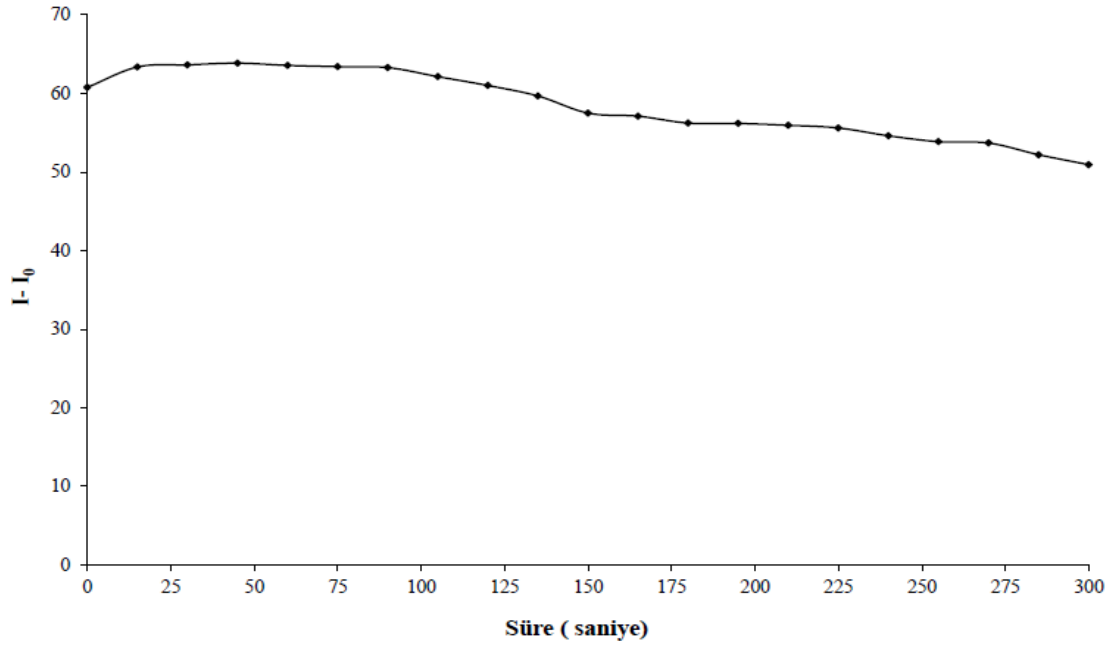
Britton Robinson tampon çözeltileri kullanılarak oda sıcaklığında pH değerleri 1,0 - 8,0 aralığında ve $8,89 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹ Cd (II) konsantrasyonunda ayrı ayrı hazırlanmış çözeltilerle yapılan çalışmalar sonucunda 3,0-5,0 pH değerinde floresans şiddetinin artış gösterdiğini, pH değeri 6,0 dan fazla olduğunda ise floresans şiddetinde Şekil 3.5'te görüldüğü gibi azalma meydana geldiği belirlenmiş, en yüksek floresans şiddetine pH: 5' te ulaşılmıştır. Çalışmanın kalan kısmı pH:5 de sürdürülmüştür.



Şekil 3.5. Floresans – pH grafiği

3.3.Sensörün Cevap Verme Süresi

$8,89 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹ konsantrasyonundaki kadmiyum çözeltisine karşı sensörün floresans şiddetinin zamana karşı ölçülmesiyle elde edilen grafik Şekil 3.6'da verilmiştir. Maksimum floresans şiddetinin elde edildiği aralık olan 15-90 saniye çalışmada floresans şiddeti ölçümlerinin yapılacağı süre olarak belirlenmiştir.



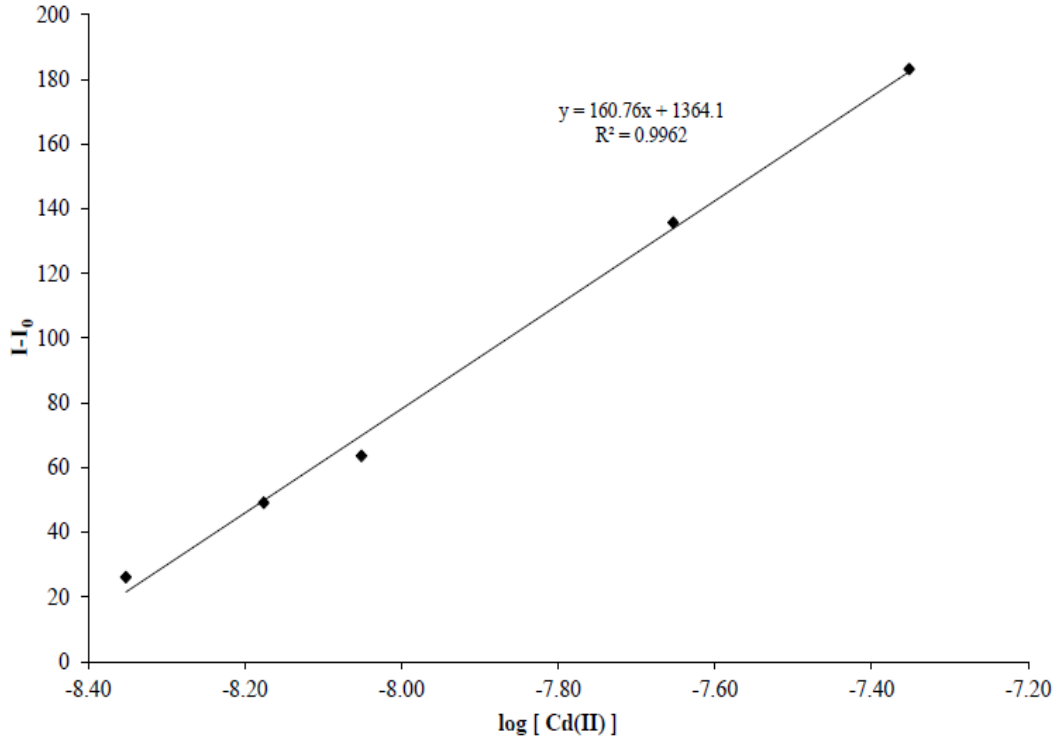
Şekil 3.6.Sensörün floresans şiddetinin zaman bağlı değişimi.

3.4.Sensörün Rejenerasyonu ve Yeniden Kullanılabilirliği

Sensörün yeniden kullanılırken sadece 1 dakika boyunca saf su ile yıkanması sonucu başlangıçtaki floresans şiddetinin elde edilebilir olduğu bulunmuştur. Aynı zamanda bu şekilde tek bir membran sensörün 200 defa kullanılabildiği tespit edilmiştir (%95 güven aralığı, n=7).

3.5.Kalibrasyon Aralığı, Tespit ve Tayin Sınırları

Kalibrasyon grafiğini oluşturabilmek için farklı miktarlarda kadmiyum içeren çözeltilerin konsantrasyonlarının floresans şiddetiyle değişimini gösteren grafiğe aktarılmasıyla en uygun çalışma aralığı $4,45 \times 10^{-9}$ - $4,45 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ olarak belirlenmiştir. Şekil 3.7’de gösterilmiştir. $4,45 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ kadmiyum çözeltisi konsantrasyonundan daha fazla konsantrasyonlarda grafik doğrusallıktan sapmıştır. Geliştirilen yöntemle ait tespit ve tayin sınırı değerlerinin belirlenmesi için $8,89 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹ konsantrasyonlarda kadmiyum içeren pH:5 tampon çözeltisi ile tamamlanan 7 farklı çözeltiyle yapılan deneylerde tespit sınırı $6,23 \times 10^{-10}$ mol L⁻¹, tayin sınırı $1,77 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹ olarak bulunmuştur.



Şekil 3.7.Kadmiyum iyonu tayini için oluşturulan optik sensör membranın kalibrasyon grafiği ($\lambda_{uy/em} = 374 \text{ nm}/ 422 \text{ nm}$)

3.6.Sensörün Ömrü

Sensörün kararlılığının belirlenmesi için membran karanlık bir ortamda bekletilmiştir. Belli zamanlarda sensörün karar verilen optimum şartlarda gerçekleştirilen fluorensans şiddeti ölçüm sonuçlarında 10 ay sonrasına kadar başlangıç değerinden $\pm\%5$ değişim göstermediği belirlenmiştir.

Sensörün yenilenmesi, geri döndürülebilirliği ve tekrarlanabilirlik deneyleri yapılmıştır. Sensör, $8,89 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1} \text{ Cd (II)}$ çözeltisiyle temastan sonra, başlangıç fluorensans şiddeti sadece bir dakikadan kısa bir süre yıkanarak elde edilmiştir. Bu nedenle, sensörün rejenerasyonu için saf su kullanılmıştır. Bu sonuçlar, polimerik membranın yeniden kullanılabilir olduğunu göstermiştir. Yaklaşık 200 kez tek bir sensör ve % 2,1'lik çok düşük bir standart sapma ile tekrarlanabilir sonuçlar elde edilmiştir (% 95 güven seviyeleri, $n = 6$). Buna ek olarak, aynı polimerik sensörün en az 250 gün boyunca kararlı olduğu bulunmuştur.

3.7.Girişim Yapan Maddelerin Etkileri

$8,89 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹ konsantrasyonuna sahip kadmiyum çözeltisine belirli miktarlarda girişim yapabilecek yabancı iyonlar eklenmesiyle hazırlanan çözeltilerin floresans şiddetleri ölçülmüştür. Floresans şiddetlerinde yabancı iyon içermeyen çözeltinin floresans şiddetinde $\pm 5\%$ değişikliğe sebep olan yabancı iyonların tolere edilebilir üst limitleri Tablo 3.1' da gösterilmiştir.

Tablo 3.1. Girişim yapabilecek maddelerin kabul edilebilir üst limitleri ($8,89 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹ Cd (II) konsantrasyonu varlığında)

Yabancı Madde	Kabul Edilebilir Limit(mol L ⁻¹)
Au(III)	$5,07 \times 10^{-6}$
Fe(III)	$1,78 \times 10^{-5}$
Cr(III)	$1,92 \times 10^{-5}$
Pb(II)	$4,82 \times 10^{-6}$
Ag(I)	$9,25 \times 10^{-6}$
Co(II)	$1,7 \times 10^{-5}$
Mn(II)	$1,8 \times 10^{-5}$
Zn(II)	$1,54 \times 10^{-5}$
Cu(II)	$1,56 \times 10^{-5}$
Mg(II)	$4,16 \times 10^{-5}$
Hg(II)	$2,49 \times 10^{-6}$
Ni(II)	$8,53 \times 10^{-6}$
Ca(II)	$1,25 \times 10^{-5}$

3.8.Sensörün Analitik Uygulamaları

İçerisindeki gerçek değeri belirli olan bisküvi örnekleri 1000 kat 2000, kat 2500 kat, ruç örneği 1000 kat, musluk suyu örnekleri 1000 kat seyreltilerek kullanılmıştır. Hazırlanmış olan örneklerin karar verilen şartlar olan 374 nm ve 422 nm uyarma ve emisyon dalga boylarında, pH:5 değerinde, 15-90 saniye aralığında floresans şiddeti ölçülmüştür. Bu örneklerin Cd(II) iyonu içeriği aynı zamanda GF-AAS'da ölçülmüştür.

Elde edilen sonuçlar ve % bağıl hatalar Tablo 3.2’de verilmiştir. Sonuçlar kontrol edildiğinde sensörün bağıl hatası tabloda gösterilmiştir.

Geri kazanım değerlerini tespit edebilmek için saf su ve musluk suyu kullanılmıştır. Musluk suyu numuneleri hazırlanırken 1000 kat seyreltilmiş musluk suyu örneğinden 10 mL alınarak üzerine $2,31 \times 10^{-8}$ M (2,6 ppb) ve $4,09 \times 10^{-8}$ M (4,6 ppb) Cd(II) ilave edilmiştir. 10 mL saf su üzerine $2,67 \times 10^{-8}$ (3ppb) Cd (II) ilave edilmiştir. Geliştirilen metotla içersindeki Cd(II) iyonları konsantrasyonu tespit edilmiş ve GF-AAS metotla kıyaslanmıştır. Sonuçlar Tablo 3.2’de verilmiştir. Çevre Koruma Ajansı (EPA) verilerine göre musluk suyunda olması gereken maksimum Cd(II) konsantrasyonu $1,6 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ (1,8 ppb) dir [34]. Türk Standartları Enstitüsü (TSE) verilerine göre bu üst sınır $4,45 \times 10^{-8}$ M (5 ppb) dir [35].

Tablo 3.2.Gerçek Örnek ve Geri Kazanım Sonuçları

Örnek	İlave edilen Cd(II) (mol L ⁻¹)	Geliştirilen metot (mol L ⁻¹)	GF-AAS (mol L ⁻¹)	Bağıl hata (%)	Geri Kazanım (%)
Musluk suyu	—	$(1,47 \pm 0,08) \times 10^{-8}$	$(1,44 \pm 0,06) \times 10^{-8}$	1,81	—
Musluk suyu	$2,31 \times 10^{-8}$	$(2,40 \pm 0,05) \times 10^{-8}$	$(2,34 \pm 0,04) \times 10^{-8}$	2,23	103,8
Musluk Suyu	$4,09 \times 10^{-8}$	$(4,21 \pm 0,13) \times 10^{-8}$	$(4,13 \pm 0,07) \times 10^{-8}$	1,92	102,9
Saf su	—	—	—	—	—
Saf su	$2,67 \times 10^{-8}$	$(2,79 \pm 0,09) \times 10^{-8}$	$(2,70 \pm 0,10) \times 10^{-8}$	3,26	104,3
Bisküvi	—	$(1,02 \pm 0,06) \times 10^{-9}$	$(1,01 \pm 0,04) \times 10^{-9}$	0,79	—
Ruj	—	$(7,39 \pm 0,13) \times 10^{-8}$	$(7,12 \pm 0,11) \times 10^{-8}$	3,71	—

Tablo 3.2’ deki verilere bakıldığında bu membran ile yapılan çalışmada bağıl hata değerleri çok düşük olarak hesaplanmış, bu da bu sensörün kadmiyum içeren gerçek örneklerde tercih edilebileceğini göstermiştir.

4.SONUÇLAR

Yaptığımız çalışmada kadmiyum iyonunun tayini için fluoresans verebilen yeni bir optik sensör geliştirilmiştir. Literatürdeki çalışmalarla karşılaştırıldığında geliştirdiğimiz yöntemin seçiciliği yüksek, çok daha hızlı, maliyeti düşük ve yüksek performansa sahip ve aynı zamanda kullanılan materyalin kolay hazırlanabildiği bir yöntem olduğu gözlemlenmiştir.

Bulunan verileri sıralayacak olursak;

- ☞ Sensör olarak kullanılacak polimerik membran kimyasallardan, HEMA, HDDA , β -SD-Akrilat kullanılarak UV ışık altında sertleştirilerek elde edilmiş olup 5 dakika gibi kısa bir sürede hazırlanmıştır.
- ☞ Polimerik membranın yüzey morfolojisi incelendiğinde homojen, pürüzsüz, gözeneksiz ve çatlaksız bir yapıya sahip olduğu görülmüştür.
- ☞ Spektral karakteristikler incelendiğinde sensörün 374 nm uyarma dalga boyunda ve 422 nm emisyon dalga boyunda fluoresans şiddeti verdiği ve kadmiyum iyonu varlığında fluoresans şiddetini arttırıcı yönde etkide bulunduğu gözlemlenmiştir.
- ☞ Hazırlanan optik sensörün kadmiyum varlığında maksimum fluoresans şiddetine ulaştığı pH değeri 5 olarak tespit edilmiştir. Sensörün cevap verme süresi 15-90 saniye aralığındadır.
- ☞ Sensörün yeniden kullanılması amacıyla sadece saf su ile yapılan 1 dakikalık bir yıkama işleminin yeterli olduğu görülmüştür. Ayrıca hazırlanan bir membranın 200 kez kullanılabildiği gözlenmiştir.
- ☞ Sensörün çalışma aralığı olarak $4,45 \times 10^{-9}$ - $4,45 \cdot 10^{-8}$ mol L⁻¹ kadmiyum konsantrasyonu bulunmuş olup tespit ve tayin sınırları sırasıyla $6,23 \times 10^{-10}$ mol L⁻¹ ve $1,77 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹ olarak hesaplanmıştır. (n=7 ,%95 güven aralığında).
- ☞ Sensör 10 ay boyunca saklanıp tekrar ölçüm yapıldığında fluoresans şiddetinde anlamlı bir farklılık oluşmamıştır.
- ☞ Sensörün ne kadar seçici olduğunu tespit etmek için girişim yapabilecek iyonların tolere edilebilir üst limitleri seçiciliğinin belirlenmesi amacıyla 1 ppb Cd(II) varlığında Au(III) Fe(III) , Cr(III) , Pb (II), Ag(I) , Co(II), Mn(II) , Zn(II), Cu(II) ,Mg(II) iyonları için 1000 kat; Hg(II) , Ni(II) , Ca(II) için 500 kat olarak bulunmuştur.

☞ Hazırlanan polimerik membran kadmiyum iyonu tayini için bisküvi, ruj ve musluk suyu numunelerine başarıyla uygulanmıştır. Sonuçlar gerçek değerden sırasıyla %0,79, %3,71 , %1,81 fark göstermiştir.

Sonuç olarak geliştirdiğimiz yöntem seçiciliği yüksek, hızlı, güvenilir ve hassas bir yöntemdir. Aynı zamanda bu alanda yapılan çalışmalara katkı sağlamakla birlikte alternatif olarak da bu konuda yapılacak diğer çalışmalara yol gösterici niteliktedir.

KAYNAKLAR

- [1] Lourdes Basabe-Desmonts, David N. Reinhoudt, Mercedes Crego-Calama (2007). Design of fluorescent materials for chemical sensing; Chemical Society Reviews.
- [2] Demchenko A. P. (2009). Design and properties of fluorescence reporters; In :Fluorescence Sensing, pp. 119-196, Springer, Netherlands.
- [3] Frasco, M.F., Chaniotakis N. (2009). Semiconductor quantum in chemical sensors. Sensors, Vol.9, pp. 7266-7286
- [4] Avcı, A. ve Dönmez, S. (2010).Siklodekstrinler ve gıda endüstrisinde kullanımları. Gıda; 35(4), 305-312.
- [5] Demir S, Kahraman MV, Bora N, Kayaman Apohan N, Ogan A.(2008). Preparation, Characterization, and Drug Release Properties of Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) Hydrogels having β -Cyclodextrin Functionality. J. Appl. Polym. Sci.; 109:1360–1368.
- [6] Akman Süleyman, Özbek Nil (2016) Determination of lead, cadmium and nickel in hennas and other hair dyess old in Turkey. Regulatory Toxicology and Pharmacology 79 , 49-53.
- [7] www.mta.gov.tr / 3 Nisan 2017
- [8] Zhang Jingya, Fang Jinliang, Duan Xuchuan(2016) Determination of cadmium in watersamplesbyfastpyrolysis–chemical vapor generation atomic fluorescence spectrometry. Spectrochimica ActaPart B 122 , 52-55.
- [9] Sherlock JC. Cadmium in food sand the diet. Experientia. (1984);40(2):152–156.
- [10] Rutyna S., Korolczuk M.,(2014). Determination of lead and cadmium by anodic stripping voltammetry at bismuth film electrodes following double deposition and stripping step . Sensors and Actuators B: Chemical 204, 136-141
- [11] Thongsaw A.,Chaiyasith C.W., Sananmuang Ratana,Ross M.G., Bonney Ampiah J.R.,(2017) Determination of cadmium in herbsby SFODME with ETAAS detection” Food Chemistry, 219, 453-458.
- [12] Saltalı, K., (2004).Fosforlu Gübrelerde Ağır Metal (Kadmiyum) Sorunu ve Önerileri. Türkiye 3. Ulusal Gübre Kongresi, Tarım-Sanayi- Çevre, 11-13 Ekim. Tokat.
- [13] Wisemana C.L.S., ParniabA., Chakravarttryb D., Archboldc J., Zawarb N., Copesb E.,Colea D.C.(2017) Blood cadmium concentrations and Environmental exposure sources in new comer South and East Asian women in the Greater Toronto Area,Canada. Envorimental Research, 154, 19-27.

- [14] Dasary S.R. Samuel, Jones K. Yolanda, Barnes L. Sandra, Ray P.C., Singh K. Anant(2016) Alizarin dye based ultrasensitive plasmonic SERS probe for trace level cadmium detection in drinking water. *Sensors And Actuators B : Chemical*, Volume 224,1 March ,65-72.
- [15] EC (European Commission), (2004) Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment (CSTEE). Opinion on the results of the risk assessment of: cadmium metal human health.
- [16] <https://www.fda.gov/Safety/Recalls/ArchiveRecalls/2010/> 3 Nisan 2017
- [17] Norton J. G.,Deacon M.C., MestrotAdrien, FeldmannJoerg, JenkinsPaul, Baskaran Christina, Meharg Andrew (2015) Cadmium and lead in vegetable and fruit produce selected from specific region alareas of the UK. *Science of the Total Enviroment* 533 520-527.
- [18] <https://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol100C/mono100C-8.pdf>
- [19] <http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecmono/v52je22.htm> 3 Nisan 2017
- [20] <http://www.tarim.gov.tr/Mevzuat/Turk-Gida-Kodeksi> /3 Nisan 2017
- [21] Serrano N, González-Calabuig A, Valle M.(2015) Crown ether- modified electrodes for the simultaneous stripping voltammetric determination of Cd(II), Pb(II) and Cu(II). *Talanta*; 138:130–137.
- [22] Xu H, Zeng L, Huang D, Xian Y, Jin L. (2007) A Nafion-coated bismuth film electrode for the determination of heavy metals in vegetable using differential pulse anodic stripping voltammetry: An alternative to mercury-based electrodes. *Food Chem.*2008; 109:834–839.
- [23] Daşbaşı T, Saçmacı Ş, Ülgen A, Kartal A. (2014) A solid phase extraction procedure for the determination of Cd(II) and Pb(II) ions in food and water samples by flame atomic absorption spectrometry. *Food Chem.* 2015; 174:591–596.
- [24] Feist B, Mikula B, Pytlakowska K, Puzio B, Buhl F.(2008) Determination of heavy metals by ICP-OES and F-AAS after preconcentration with 2,2'-bipyridyl and erythrosine. *J. Hazard. Mater* ; 152: 1122–1129.
- [25] Ghaemi A, TavakkoliH,Mombeni T. (2014) Fabrication of a Highly Selective Cadmium (II) Sensor Based on 1,13-bis(8quinolyl)-1,4,7,10,13-pentaoxatridecane as a supramolecularionophore, *Mater. Sci. Eng.* 38:186-191.
- [26] IviriASR,Darroudi A.(2013) Ion Imprinted Polymer Based Potentiometric Sensor for the Trace Determination of Cadmium (II) Ions. *Arabian J. Chem.*

- [27] Khani R, Ghiamati E, Boroujerdi R, Rezaeifard A, Zaryabi MH. (2016) A new and highly selective turn-on fluorescent sensor with fast response time for the monitoring of cadmium ions in cosmetic, and health product samples. *Spectrochim. Acta, Part A*.
- [28] Dong Y, Gai K. (2006) The Application of Glyoxal-bis-(2-hydroxyanil) to the Determination of Trace Amounts of Cadmium by Spectrofluorimetry. *J. Braz. Chem. Soc.*; 17(1): 135-138.
- [29] Ulah MR, Enamul Haque M.(2010) Spectrophotometric Determination Of Toxic Elements(Cadmium) In Aqueous Media.*J. Chem. Eng.*; 25(1):1-12.
- [30] Bulgariu L, Bulgariu D, Sarghie I.(2005) Spectrophotometric Determination of Cadmium(II) Using p,p'-Dinitro-SYM-Diphenylcarbazid in Aqueous Solution. *Anal. Lett.* ; 38: 2365–2375.
- [31] Zougagh M, Garcia de Torres A, Cano Pavon JM. (2002) Determination of cadmium in water by ICP-AES with on-line adsorption preconcentration using DPTH-gel and TS-gel microcolumns. *Talanta*.; 56: 753–761.
- [32] Constantin M, Bucatariu S, Ascenzi P, Simionescu BC, Fundueanu G. (2014). Poly(NIPAAm-co- β -cyclodextrin) Microgels with Drug Hosting and Temperature-Dependent Delivery Properties. *React. Funct. Polym.*; 84: 1-9.
- [33] BS EN 13804:2013; Foodstuffs. Determination of elements and their chemical species. General considerations and specific requirements.
- [34] <https://www.epa.gov/wqc/national-recommended-water-quality-criteria-aquatic-life-criteria-table> / 3 Nisan 2017
- [35] <http://www.teknikaritma.com.tr/tr/iss.asp> / 4 Nisan 2017

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı :Özge YILMAZ
Doğum Yeri ve Tarihi : İstanbul/08.05.1991
Yabancı Dili :İngilizce
E-Posta :ozzgeyilmaz.ozge@gmail.com

Öğrenim Durumu

Derece	Bölüm/Program	Üniversite/Lise	Mezuniyet Yılı
Lise	Sayısal	Mustafa Kemal Anadolu Öğretmen Lisesi	2009
Üniversite	Kimya Öğretmenliği	Marmara Üniversitesi	2014
Y. Lisans	Analitik Kimya	Marmara Üniversitesi	2017

MAKALE/DERLEME

KONGRE/SEMPOZYUM

YILMAZ Ö., ÇUBUK S., YETİMOĞLU E.K., KAHRAMAN M.V. (2016). *Kadmiyum İyonu Tayini İçin Fluorimetrik Sensör Geliştirilmesi*. IV. Eser Analiz Kongresi. Sakarya, Türkiye.