



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



Ni(II) İYONU TAYİNİ İÇİN FLUORESANS SENSÖR GELİŞTİRİLMESİ

TUTKU DEMİRTAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı
Analitik Kimya Programı

DANIŞMAN

Doç. Dr. Soner ÇUBUK

İSTANBUL, 2020



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



Ni(II) İYONU TAYİNİ İÇİN FLUORESANS SENSÖR GELİŞTİRİLMESİ

TUTKU DEMİRTAŞ
520417004

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı
Analitik Kimya Programı

DANIŞMAN
Doç. Dr. Soner ÇUBUK

İSTANBUL, 2020

TEŞEKKÜR

Öğrencisi olduğum için kendimi her zaman şanslı hissettiğim, lisans ve yüksek lisans öğretimim süresince ve tez çalışmamın her aşamasında bilgisini ve desteğini esirgemeyen, çok değerli hocam, yüksek lisans tez danışmanım Doç. Dr. Soner ÇUBUK'a vermiş olduğu emeklerden dolayı sonsuz teşekkür ediyorum.

Polimer membran oluşturma uygulamaları esnasında yardımcı olan, Prof. Dr. Memet Vezir KAHRAMAN'a teşekkür ediyorum.

Hayatımın her anında bana mutluluk ve destek veren canım aileme teşekkür etmek istiyorum. Yüksek lisans sürecinde bana desteğini her an hissettiren sevgili eşim Batuhan DEMİRTAŞ'a, yaşadığım süre boyunca benden desteklerini esirgemeyen annem Ayşegül YILMAZ ve babam Bülent YILMAZ'a bana olan inançları için teşekkürlerimi sunarım.

Tutku DEMİRTAŞ

Ekim, 2020

İÇİNDEKİLER

SAYFA

TEŞEKKÜR.....	İ
İÇİNDEKİLER.....	İİ
SAYFA.....	ii
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
SEMBOLLER.....	vii
KISALTMALAR.....	viii
ŞEKİL LİSTESİ	x
TABLO LİSTESİ.....	xi
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
1.1. LÜMİNESANS SPEKTROSKOPİSİ	2
1.1.1. Fluoresansı Etkileyen Faktörler	3
1.1.1.1. Maddenin kimyasal yapısı.....	3
1.1.1.2. Yapısal rijidite	3
1.1.1.3. Konsantrasyon etkisi	3
1.1.1.4. Sıcaklık ve çözücü etkisi	4
1.1.1.5. pH etkisi	4
1.1.1.6. Gelen ışının dalga boyunun ve şiddetinin etkisi.....	4
1.1.1.7. Çözünmüş oksijen etkisi.....	4
1.2. AĞIR METALLER HAKKINDA GENEL BİLGİ	5
1.2.1. Ağır Metal Limitleri	5
1.2.2. Ağır Metallerin Zararları	6
1.3. NİKEL HAKKINDA GENEL BİLGİ.....	8
1.3.1. Nikelin Kimyasal Özellikleri	8
1.3.2. Nikelin Tarihçesi	8
1.3.3. Nikelin Kullanım Alanları	9
1.3.4. Nikelin Biyolojik Rolü- Metabolik Etkileri.....	9
1.3.5. Nikelin Zararları	10

1.4. SENSÖRLER HAKKINDA GENEL BİLGİ	12
1.4.1. Kimyasal Sensörler.....	13
1.4.1.1. Elektrokimyasal sensörler	13
1.4.1.2. Optik sensörler	14
1.4.1.3. Biyolojik sensörler	14
1.4.1.4. Gaz sensörleri.....	14
1.4.2. Fiziksel Sensörler.....	14
1.4.2.1. Basınç sensörleri	14
1.4.2.2. Sıcaklık sensörleri	15
1.4.2.3. Manyetik sensörler	15
1.5. LİTERATÜRLER IŞIĞINDA YÖNTEMİMİZİN YERİ.....	15
2. MATERYAL VE YÖNTEM	18
2.1. MATERYAL	18
2.1.1. Kullanılan Kimyasallar	18
2.1.2. Kullanılan Cihazlar	19
2.2. YÖNTEM	20
2.2.1. Çözeltilerin Hazırlanması	20
2.2.1.1. Tampon çözeltilerin hazırlanması	20
2.2.1.2. Nikel çalışma ve standart çözeltilerinin hazırlanması	20
2.2.1.3. Yabancı tür etkisinin araştırılması için çözeltilerin hazırlanması	20
2.2.2. Polimerik Floresans Sensörün Hazırlanması	21
2.2.3. Polimerik Sensör Membranın Karakterizasyonu	21
2.2.3.1. FTIR spektrumu	21
2.2.3.2. Yüzey morfolojisi.....	22
2.2.4. Polimer Esaslı Sensörün Nikel Tayininde Kullanıma Uygunluğunun Araştırılması.....	22
2.2.4.1. Sensörün spektral karakterizasyon çalışmaları	22
2.2.4.2. pH etkisinin araştırılması	22
2.2.4.3. Sensörün cevap verme süresi	22
2.2.4.4. Sensörün rejenerasyonu ve yeniden kullanılabilirliği	23

2.2.4.5. Kalibrasyon aralığı, tespit ve tayin sınırı	23
2.2.4.6. Sensörün ömrü, kararlılığı, tekrarlanabilirliği	23
2.2.4.7. Yabancı iyon etkisinin incelenmesi	23
2.2.4.8. Sensörün analitik uygulamaları	24
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	25
3.1. POLİMERİK FLUORESANS SENSÖRÜN HAZIRLANMASI	25
3.2. POLİMERİK SENSÖR MEMBRANIN KARAKTERİZASYONU	25
3.2.1. FTIR Analiz Sonuçları	25
3.2.2. Yüzey morfolojisi inceleme sonuçları	26
3.3. POLİMER ESASLI SENSÖRÜN NİKEL ANALİZİNDE KULLANIMINA	
UYGUNLUĞUNUN ARAŞTIRILMASI	27
3.3.1. Spektral Karakterizasyon Çalışmaları	27
3.3.2. Hazırlanan Sensör İçin En Uygun pH Değerinin Tespiti	27
3.3.3. Sensörün Cevap Verme Süresinin Tespit Edilmesi	28
3.3.4. Sensörün Rejenerasyonu ve Yeniden Kullanılabilirliği	29
3.3.5. Kalibrasyon aralığı, Tespit ve Tayin sınırının Belirlenmesi	30
3.3.6. Sensörün Ömrü, Kararlılığı, Tekrarlanabilirliği	31
3.3.7. Yabancı tür etkisinin incelenmesi	32
3.4. SENSÖRÜN ANALİTİK UYGULAMALARI	34
SONUÇLAR	35
KAYNAKLAR	44

ÖZET

Ni(II) İYONU TAYİNİ İÇİN FLUORESANS SENSÖR GELİŞTİRİLMESİ

Çalışmamızda Ni(II) iyonları için bir polimerik floresans sensör geliştirilmiştir. Bu amaçla UV sertleştirme tekniğiyle bir polimerik membran hazırlandıktan sonra yapısal ve morfolojik özellikleri FTIR ve SEM yöntemleri ile incelenmiştir. Ardından sensörün floresans karakteristikleri ve Ni(II) iyonlarının tayini için uygun şartlar belirlenmiştir. Uyarma ve emisyon dalga boyları sırasıyla 374 nm ve 423 nm olarak tespit edilmiş ve Ni(II) iyonları varlığında floresans şiddetinde azalma olduğu görülmüştür. Tayin için gerekli olan pH, süre ve yabancı iyonların floresans şiddeti üzerine etkileri de ayrıntılı olarak incelenmiş olup en uygun pH'ın ve sürenin sırasıyla pH:5,0 ve 20 saniye olduğu bulunmuştur. Geliştirdiğimiz yönteme ait doğrusal aralık $1,70 \cdot 10^{-8} - 3,41 \cdot 10^{-7}$ M (1- 20 ppb) olup tespit sınırı $4,81 \cdot 10^{-9}$ M (0,282 ppb) olarak hesaplanmıştır. Yöntem atık su ve tam kan ve musluk suyu numunelerine başarıyla tatbik edilmiştir. Ni(II) iyonları çalışmamızda geliştirmiş olduğumuz sensör ile oldukça kısa bir sürede seçici ve hassas bir şekilde tayin edilebilmektedir. Çalışmamız “Development of Fluorescence Sensor for Determination of Ni(II) Ions” başlığıyla 19-20 Şubat 2020 tarihleri arasında Paris’te düzenlenen 13.Uluslararası Akıllı Malzemeler ve Polimer Teknolojisi Konferansı’nda sunulmuş ve en iyi poster ödülü almıştır.

Ekim, 2020

Tutku DEMİRTAŞ

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF FLUORESCENCE SENSOR FOR DETERMINATION OF Ni(II) IONS

In our study, a polymeric fluorescence sensor has been developed for Ni (II) ions. For this purpose, after a polymeric membrane was prepared by UV hardening technique, its structural and morphological properties were examined by FTIR and SEM methods. Then, the fluorescence characteristics of the sensor and suitable conditions for the determination of Ni (II) ions were determined. Excitation and emission wavelengths were determined as 374 nm and 423 nm, respectively, and a decrease in fluorescence intensity was observed in the presence of Ni (II) ions. The effects of pH, time and foreign ions on fluorescence intensity required for the determination were also examined in detail, and it was found that the optimum pH and time were pH: 5.0 and 20 seconds, respectively. The linear range of the method we developed is $1.70 \cdot 10^{-8}$ - $3.41 \cdot 10^{-7}$ M (1- 20 ppb) and the detection limit is calculated as $4.81 \cdot 10^{-9}$ M (0.282 ppb). The method has been successfully applied to wastewater and whole blood and tap water samples. Ni (II) ions can be determined selectively and precisely in a very short time with the sensor we have developed in our study. Our study was presented at the 13th International Conference on Smart Materials and Polymer Technology held in Paris between 19-20 February 2020 with the title of "Development of Fluorescence Sensor for Determination of Ni (II) Ions" and received the best poster award.

October, 2020

Tutku DEMİRTAŞ

SEMBOLLER

I : Işık Şiddeti

pH : Çözeltideki hidrojen iyonu aktivitesinin eksi logaritması

λ : Lamda

π : Pi



KISALTMALAR

2-SH	: 2,5-Dimerkapto-1,3,4-Tiyadiazol
4-SH	: Pentaeritrol Tetrakis(3-Merkaptopropiyonat)
AAD	: Amerikan Dermatoloji Akademisi
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
ATR- FTIR	: Zayıflatılmış Toplam Yansıma - Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi
C	: Konsantrasyon
CH₃COOH	: Asetik Asit
CQ	: Camphorquinone
DLLPME	: Dispersif Sıvı Sıvı Faz Mikroekstraksiyon
DNA	: Deoksiribo Nükleik asit
Doracure 1173	: 2-Hidroksi-2-Metil Propiyofenon
ED-XRF	: Enerji Dispersif X-Işını Fluorasans
em.	: Emisyon
ET-AAS	: Elektrotermal Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
FAAS	: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
FI	: Flouresans Şiddeti
GF- AAS	: Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
HCl	: Klorür Asidi
I	: Fluoresans Şiddeti
IARC	: Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı
ICP-OES	: İndüktif Olarak Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi
KCl	: Potasyum Klorür
LLE	: Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon
LOD	: Tespit Sınırı Değeri
M	: Molarite
NaH₂PO₄.H₂O	: Sodyum Dihidrojenfosfat Monohidrat
NIOSH	: Ulusal İş Sağlığı ve Güvenliği Enstitüsü
NiPERA	: Nikel Sağlık ve Çevre Bilimleri
nm	: Nanometre

MS	: Kütle Spektrometresi (Mass Spectrometry)
NTP	: Ulusal İş Sağlığı Ve Güvenliği Enstitüsü
OH⁻	: Hidroksit İyonu
OSHA	: İş Sağlığı Ve Güvenliği İdaresi
PEGDA	: Polietilen Glikol Diakrilat
PGE	: Platin Grubu Elementleri
PVC	: Polivinildiklorür
ppb	: Milyarda Bir Kısım
ppm	: Milyonda Bir Kısım
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SDOFME	: Katılaştırılmış Yüzen Organik Damla Mikroekstraksiyon
SPE	: Katı Faz Ekstraksiyonu
SPS-WW 1	: Seronorm Trace Elements Serum Level-1
SPS-WW 2	: Seronorm Trace Elements Serum Level-2
SQ-FAAS	: Yarıklı Kuartz Tüp-Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
SQT-FAAS	: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
ss	: Standart Sapma
SS-LPME	: Değişebilir Çözücülü Sıvı Faz Mikroekstraksiyon
TMPTA	: Trimetilolpropan Triakrilat
uy.	: Uyarma
UV	: Ultraviyole
λ_{em}	: Emisyon Dalga Boyu
λ_{max}	: Maksimum Dalga Boyu
λ_{uy}	: Uyarma Dalga Boyu

ŞEKİL LİSTESİ

	SAYFA
Şekil 1. 1. Singlet ve Triplet Haller.	2
Şekil 3. 1. Polimerik membranın ATR- FTIR spektrumu.	25
Şekil 3. 2. Polimerik membrana ait SEM görüntüsü.	25
Şekil 3. 3. (a) Ni(II) yokluğunda ve (b) $1,19 \cdot 10^{-7}$ M Ni(II) varlığında sensörün uyarma ve emisyon şiddetlerini gösteren spektrumlar; ($\lambda_{uy} = 374$ nm, $\lambda_{em} = 423$ nm, yarık genişlikleri:10 nm, fotoçoğaltıcı tüp voltajı: 600V) .	26
Şekil 3. 4. Floresans şiddeti üzerine pH etkisi.	27
Şekil 3. 5. Sensörün floresans şiddetindeki zamana bağlı değişim grafiği.	28
Şekil 3. 6. Sensörün floresans şiddetinin Ni(II) iyonu ile teması ardından saf su ve pH:5,0 tamponu ile rejenerasyonu sonrası floresan şiddetindeki değişim sonuçları.	29
Şekil 3. 7. Ana grafik: 374 nm uyarma dalgaboyu kullanılarak elde edilen Ni(II) standart çözeltilerine ait floresans spektrumları; İç kısımda yer alan grafik: Standart çözeltiler kullanılarak hazırlanmış kalibrasyon grafiği ($\lambda_{uy}/\lambda_{em}$: 374 nm/ 423 nm; pH:5,0; t :20 saniye).	30

TABLO LİSTESİ

	SAYFA
Tablo 1. 1. Ağır Metal Maksimum Limitleri.	6
Tablo 2. 1. Ağır metallerin insan vücuduna zararları.	7
Tablo 3. 1. Geliştirdiğimiz yöntemde Ni(II) tayini için karar verilen en uygun şartlarda girişime sebep olabilecek muhtemel iyonların müsaade edilen konsantrasyon değerleri.	32
Tablo 3. 2. Geliştirdiğimiz yöntem ile analizi yapılan sertifikalı referans materyallere ait sonuçlar ve bağıl hatalar.	33
Tablo 3. 3. Geri kazanım çalışmalarına ait sonuçları	33
Tablo 3. 4. Geliştirdiğimiz yöntem ile seçilmiş bazı Ni(II) tayin yöntemlerinin karşılaştırılması.	37-42

1. GİRİŞ VE AMAÇ

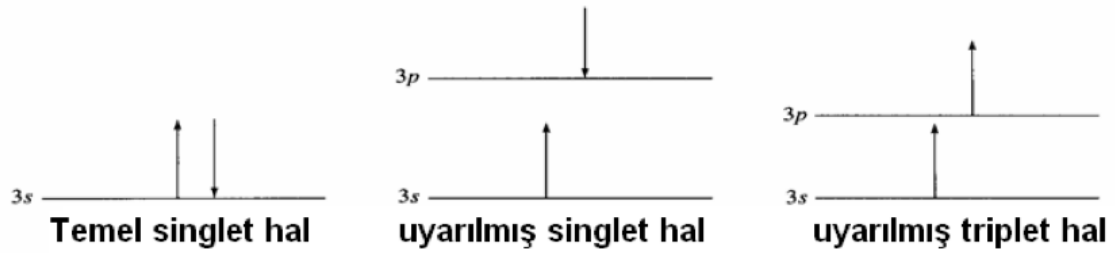
Nikel, doğada çoğunlukla sülfür, oksit ve silikat mineralleri olarak yaklaşık %0,01 oranında bulunmaktadır. Yanardağlar ve yerkabuğunu oluşturan kayaçların yüzey kısımlarının fiziksel ve kimyasal etkenlerle meydana gelen bozunması gibi doğal jeolojik aktiviteler doğal çevrelerde orta düzeyde nikel dağılımına yol açmaktadır. Metalik nikel ve nikel bileşikleri, paslanmaz çelik ve diğer nikel alaşımlarında, elektrokaplama, dökümhaneler, katalizörler, bataryalar, elektronik cihazlar, seramikler, pigmentler ve madeni paralar gibi çeşitli endüstriyel ve ticari uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu metalin modern kullanımda büyük bir uygulaması olmasına rağmen, çevre ve insan sağlığına büyük çapta olumsuz etkileri de bulunmaktadır. Madencilik, öğütme, eritme ve diğer metalürjik işlemler gibi endüstriyel prosesler ve aynı zamanda fosil yakıtların yanması, özellikle hava ve su sistemleri başta olmak üzere çevreye insan kaynaklı nikel emisyonu ile sonuçlanmaktadır. Havadaki nikel taşıyan parçacıklar yüzey sularına ve toprağa çökelebilmekte ve böylece nikel bitkiler ve hayvanlar tarafından alınabilmektedir. Besin yoluyla günlük yaklaşık 0,1-0,3 mg kadar nikel maruz kalınabilmekle birlikte; soluma yoluyla sigara içmeyen şehir sakinleri için günlük alım miktarı 0,0008 mg'dır. Sigara tütünü ise günde 0,023 mg kadar (yaklaşık 40 sigara) nikel alımına katkı sağlamaktadır. Nikel başka bir maruziyet yolu da paslanmaz çelik, mücevher ve madeni paralarla derinin temas etmesidir. Organizmalar ve biyokimyasal süreçlerle ilgili nikelin biyoyararlanımı çok büyük ölçüde elementin kimyasal ve fiziksel formuna bağlıdır (Schaumlöffel, D., 2012). Nikel, aminoasitler, peptidler, fosfatlar ve nükleik asitler gibi diğer ligandlar ile kompleks oluşturarak hidrojenazlar, süperoksit dismutazlar, asireduktion dioksijenazlar, asetil koenzim, karbonmonoksit dehidrojenazlar ve katalitik süreçler gibi çeşitli enzim aktivitelerinde önemli rollere sahip olabilmektedir. Bununla birlikte, insanların nikel ihtiyacı sınırlıdır ve organizmada nikel iyonunun fazlalığı dermatitler, nikel egzaması/alerjisi olarak bilinen deri hastalığı, alerji, karsinogenez ve hatta hücre ölümü gibi olumsuz sağlık etkilerine yol açabilmektedir. Ayrıca, böbrek, dalak, karaciğer gibi farklı organlar nazofarenks ve akciğer kanserlerine sebep olabilecek Ni(II)'yi kolayca absorbe edebilmektedir (Han ve ark., 2017; Chowdhury ve ark., 2018). Diğer geçiş metalleri ile kıyaslandığında ortalama derecede zehirli olan ve çevre ve insan sağlığına olumsuz etkileri bulunan nikelin, endüstriyel, çevre ve gıda örneklerindeki

tespiti ve tayini oldukça önemlidir. Çalışmamızın amacı, sulu ortamdaki Ni^{2+} iyonlarının tayini için gerekli fonksiyonel monomerler ve uygun çapraz bağlayıcılar yardımıyla UV ışık yardımıyla polimerleşebilen bir membran hazırlanması ve bu polimerik membranın floresans özelliklerinden yararlanarak sulu ortamdaki Ni^{2+} miktarının tayin edilmesidir. Geliştireceğimiz yöntem ile hızlı bir şekilde Ni^{2+} iyonlarının tayininin mümkün olması, hazırlanan sensör materyalinin tekrar kullanılabilir, kolay hazırlanabilir ve aynı zamanda mevcut cihazlanmalar düşünüldüğünde nispeten ekonomik olması, yöntemin düşük tespit sınırına sahip olması ve seçici bir şekilde Ni^{2+} tayininin yapılabilmesi bakımlarından mevcut yöntemlere iyi bir alternatif yöntem olacağı düşünülmektedir. Ayrıca çalışmamız gelecekte yapılacak olan çalışmalara katkı sağlayarak bu alandaki eksikliği de giderecektir.

1.1. LÜMİNESANS SPEKTROSKOPİSİ

Lüminesans ışığın bir madde tarafından yayılmasıdır. Bir elektron uyarılmış bir durumdan elektronik zemin durumuna döndüğünde ve foton olarak enerjisini aşırı kaybettiğinde ortaya çıkmaktadır.

Moleküle ait temel singlet hal, uyarılmış singlet hal ve uyarılmış triplet haller aşağıdaki gibi göstermektedir;



Şekil 1.1. Singlet ve Triplet Haller (Skoog ve ark. 2016).

Moleküler floresans, Moleküler fosforesans ve Kemilüminesans, Lüminesans Spektroskopisinin çeşitleridir.

UV (Ultraviyole) radyasyonunun bir molekül tarafından absorplanması, onu temel singlet halindeki titreşim seviyesinden elektronik uyarılmış haldeki birçok titreşim seviyesinden birine uyarmaktadır. Bu uyarılmış durum genellikle ilk uyarılmış singlet halidir.

Uyarılmış durumun yüksek titreşim seviyesindeki bir molekül, çarpışma yoluyla diğer moleküllere enerji kaybederek hızla bu durumun en düşük titreşim seviyesine düşmektedir. Floresans, molekül uyarılmış singlet halden, bir foton emisyonu ile temel singlet haline döndüğünde meydana gelmektedir.

Uyarılmış triplet durumdaki bir molekül, zemin durumuna dönmek için her zaman sistemler arası geçişi kullanamaz. Fosforesans molekül uyarılmış triplet halden, temel singlet haline döndüğünde meydana gelmektedir. Triplet halden temel hale geçiş, uyarılmış singlet halden, temel singlet hale geçişten daha az olasıdır.

Kemilüminesans, kimyasal reaksiyon, zemin durumuna ulaşmak için bir foton yayan elektronik olarak uyarılmış bir tür ürettiğinde ortaya çıkmaktadır. Bu tür reaksiyonlara biyolojik sistemlerde rastlanabilir; bu durum biyolüminesans olarak da bilinmektedir. Kemilüminesans üreten kimyasal reaksiyonların sayısı azdır.

1.1.1. Floresansı Etkileyen Faktörler

Bir bileşiğin floresans gösterip göstermemesi hem molekül yapısı hem de kimyasal çevreye bağlı olmaktadır.

1.1.1.1. Maddenin kimyasal yapısı

İçinde düşük enerjili aromatik halkalar bulunan bileşikler floresans özelliğinin en sık gözlemlendiği sistemlerdir. Heterosiklik bileşiğin benzen halkasına füzyonu floresansı arttırmaktadır. Ayrıca çift bağ sayısı fazla olan konjuge sistemler de floresans özellik göstermektedirler.

1.1.1.2. Yapısal rijidite

Molekül yapısı rijid (sabit) olan moleküller floresans için daha avantajlıdır. Çünkü rijidite molekülün serbestçe hareket edebilmesini kısıtlar ve triplet duruma sistemler arası geçiş olasılığının azalmasını sağlamaktadır.

Bir molekülün metal iyonu ile şelat oluşturması molekülün floresanı arttırmaktadır. Çünkü şelat oluşturma moleküle titreşimleri azaltan bir moleküler katılık sağlamaktadır.

1.1.1.3. Konsantrasyon etkisi

Fluoresans ışımasının şiddeti, maddenin konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. Fluoresans, konsantrasyon arttıkça artmaktadır. Belli bir noktada konsantrasyon çok fazla arttırıldığında, floresans konsantrasyonla orantılı olarak artmaz ve neredeyse sabit kalmaktadır.

1.1.1.4. Sıcaklık ve çözücü etkisi

Sıcaklığın artması ile uyarılmış moleküllerin çarpışma olasılığı da artacağından dönüşüm olayının daha kolay gerçekleşmesini sağlamakta ve bu da floresans verimi azaltmaktadır. Ayrıca çözücünün viskozitesinin azalması da çarpışmayı kolaylaştırmakta ve floresans ışımasını azaltmaktadır.

Fluoresans şiddeti üzerinde etkisi olan bir diğer parametre ise çözeltinin polarlığıdır. Çözelti ne kadar polarsa floresans şiddeti de o oranda yüksek olmaktadır. Polar çözücüler $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerindeki enerji farkını artırarak floresans şiddetini arttırmaktadırlar; $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerindeki enerji farkını ise azaltarak floresans şiddetini azalttırmaktadırlar.

1.1.1.5. pH etkisi

Asidik veya bazik gruplar içeren maddenin floresansı ortamın pH'ına bağlıdır. Bunun nedeni asidik veya bazik gruplar içeren maddelerin iyonik ve iyonlaşmamış hallerinin floresans ışımlarına ait dalga boyu ve şiddetlerinin birbirinden farklı olmasıdır.

Maddenin floresans özelliğinden yararlanılmak istendiğinde pH kontrolü mutlaka yapılmalıdır.

1.1.1.6. Gelen ışının dalga boyunun ve şiddetinin etkisi

Lüminesans verimi uyarılmış düzeylerde meydana gelebilecek bağ kopması (fotoayırışma) ve ürün oluşması (fotokimyasal reaksiyon) gibi olaylar sebebiyle azalmaktadır. Ayrıca gelen ışının şiddetinin artması floresansı arttırmaktadır.

1. 1.1.7. Çözünmüş oksijen etkisi

Çözünmüş oksijen genellikle floresans ışımasının şiddetini azalttığından floresans ölçümleri oksijenin olmadığı bir ortamda yapılmalıdır. Bu etkinin nedeni oksijenin

paramanyetik yapısıdır. Bu yapı, singlet halin triplet hale dönüşmesini kolaylaştırıp floresansı azaltmaktadır. Diğer paramanyetik maddelerde benzer şekilde davranmaktadırlar (Skoog ve ark., 2016).

1. 2. AĞIR METALLER HAKKINDA GENEL BİLGİ

Metaller yüksek elektrik, ısı iletkenliği ve kendine özgü parlaklığı olan, şekillendirilebilir, katyon oluşturma eğilimli, oksijenle birleştğinde çoğunlukla bazik oksitler veren elementlerdir. Fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre kategorilere ayrılabilirler. Ağır metaller bu kategorilerden yalnızca biridir. Ağır metaller, yüksek atomik ağırlığa, yüksek atom numarasına ve suyun yoğunluğundan en az 5 kat daha fazla yoğunluğa sahip yer kabuğunun doğal elementleridir (Fergusson 1990). Çeşitli çevresel matrislerde eser konsantrasyonlarda (ppb aralığı 10 ppm'den az) bulunmasından dolayı eser elementler olarak da kabul edilmektedir (Kabata ve Pendias 2011). Biyolojik olarak birikme eğilimlerinden dolayı tehlikelidirler.

Ağır metaller yer kabuğunda doğal olarak bulunmalarına rağmen, çevresel kirlilik ve insan maruziyetinin çoğu madencilik ve ergitme işlemleri, endüstriyel üretim ve kullanım, metallerin ve metal içeren bileşiklerin evsel ve tarımsal kullanımı gibi antropojenik faaliyetlerden kaynaklanmaktadır (Shallari ve ark., 1998; He ve ark., 2005).

Çevresel kontaminasyon metal korozyonu, atmosferik birikim, metal iyonlarının toprak erozyonu ve ağır metallerin filtrelenmesi ve su kaynaklarından toprak veya yeraltı sularına metallerin buharlaşması ile da meydana gelebilmektedir. Kayaçların ayrışması ve volkanik patlamalar gibi doğal olayların da ağır metal kirliliğine önemli ölçüde neden olduğu bildirilmiştir (Nriagu 1989; He ve ark., 2005; Shallari ve ark., 1998).

1. 2. 1. Ağır Metal Limitleri

Bitkilerde ve suda ağır metallerin birikmesi, dünya çapında karşılaşılan en önemli sorunlardan biridir ve dikkat edilmesi gerekmektedir. Çünkü normal aralıklarının üzerindeki ağır metaller hem bitki hem de hayvan yaşamı için oldukça tehdit oluşturmaktadır. WHO (Dünya Sağlık Örgütü) standartları tarafından belirlenen bitkilerde ve suda olması gereken maksimum ağır metal konsantrasyonları Tablo 1.1' de verilmektedir.

Tablo 1. 1. Ağır Metal Maksimum Limitleri (WHO, Zigham Hassan ve ark 2012).

Ağır Metal	Sulardaki Maksimum Limit (mg/L)	Bitkilerdeki Maksimum Limit (mg/kg)
Nikel	0,2	10
Krom	0,1	1,3
Kadmiyum	0,01	0,02
Bakır	2	10
Kurşun	0,05	2
Demir	1	20
Çinko	5	50

1. 2. 2. Ağır Metallerin Zararları

Ağır metaller atmosfer, litosfer, hidrosfer ve biyosferde bulunmaktadırlar (Krishna ve ark., 2016). Kobalt, krom, bakır, magnezyum, demir, molibden, manganez, selenyum, nikel ve çinko gibi bu ağır metallerden bazıları, vücuttaki çeşitli fizyolojik ve biyokimyasal işlevler için gerekli olan ve eksiklikleri hastalık veya sendromlar ile sonuçlanabilecek temel besinlerdir (Parr 1996). Ancak yüksek dozlarda akut veya kronik toksisitelere neden olabilmektedirler.

Bu ağır metaller ekosistemde mevcut olmasına rağmen, insanların maruziyeti çeşitli antropojenik aktivitelerden kaynaklanmaktadır. Yerkabuğundaki bu ağır metaller, madencilik faaliyetleri sırasında mineral olarak geri kazanılan cevherlerde bulunmaktadır. Çoğu cevherde arsenik, demir, kurşun, çinko, altın, nikel, gümüş ve kobalt gibi ağır metaller sülfür olarak bulunmakta, manganez, alüminyum, selenyum altın ve antimon gibi diğerleri de oksit olarak bulunmaktadır. Bakır, demir ve kobalt gibi bazı ağır metaller hem sülfür hem de oksit cevherleri olarak bulunabilmektedirler.

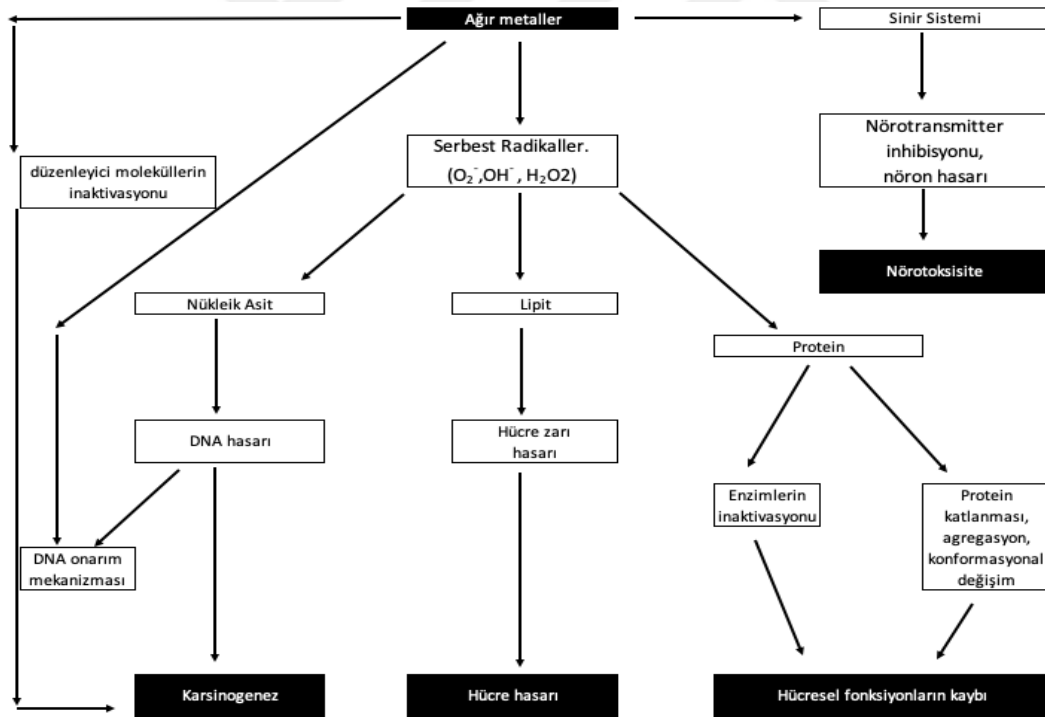
Ağır metallerin kontaminasyon zinciri genellikle sanayiden atmosfere, toprağa, suya, yiyeceklere ve insanlara olacak şekilde bir döngüsel düzen izlemektedir (Krishna ve Mohan 2016). Ağır metaller, beslenme yoluyla ağızdan, solunum yoluyla ve cilt

tarafından emilerek vücuda girmektedir. Ayrıca, bu ağır metaller endüstride çeşitli endüstriyel amaçlar için kullanıldığında, bu elementlerin bir kısmı yanma sırasında havaya veya atık su olarak toprağa veya su kütlelerine salınmaktadır. Boyalar, kozmetikler, böcek ilaçları ve herbisitler gibi endüstriyel ürünler de ağır metal kaynaklarındandır. Ağır metaller erozyon, akma veya asit yağmuru ile toprak ve su kütleleri üzerindeki farklı yerlere taşınabilmektedir.

Bazı ağır metallerin oksidatif strese yol açabilecek ve diğer hücresel hasarlara neden olabilecek serbest radikaller ürettiği bilinmektedir (Valko ve ark., 2005). Serbest radikal üretim mekanizması ağır metal türüne özgüdür. Örneğin demir $\text{OH}\cdot$ radikalini ürettiği bilinen ağır metallerden biridir. $\text{OH}\cdot$ proteinler, lipitler ve DNA gibi biyolojik moleküller ile reaksiyona girerek ve onlara zarar verebilmektedir.

Ağır metallerin insan vücuduna verdiği zararlar Tablo 1.2’ de verilmektedir.

Tablo 1.2. Ağır metallerin insan vücuduna zararları (Engwa ve ark., 2019).



Ağır metaller, canlı organizmalarda ve insan vücudunda olumsuz etkilere neden olan çeşitli süreçler yoluyla biyoakümülyasyon yapmaktadır. Tablo 1.1’de verildiği gibi insan vücudunda, ağır metaller serbest radikal oluşmasına sebep olarak insan vücudundaki nükleik asit, lipit ve proteinlere zarar verebilmektedir. Bazı ağır metaller veya ağır

metallerin bileşikleri ile uzun süreli temas, nükleik asitlere zarar verip mutasyona neden olarak endokrin ve üreme sistemini bozabilmekte ve sonunda kansere yol açabilmektedir (Jarup, 2003). Lipit yapısının zarar görmesi hücre zarının ve ardından hücrenin hasar görmesine neden olabilmektedir. Protein yapısının zarar görmesi enzimlerin inaktive olmasına, proteinlerin yanlış katlanmasına, agregasyonuna ve konformasyonel değişimlerine neden olarak hücresel fonksiyonların kaybına sebebiyet vermektedir. Ağır metaller, akıl sağlığının bozulmasına yol açan merkezi sinir fonksiyonlarını etkileyebilmekte, kan bileşenlerine zarar verebilmekte ve akciğerlere, karaciğere, böbreklere ve çeşitli hastalık durumlarını destekleyen diğer hayati organlara zarar verebilmektedir (Monisha ve ark., 2014). Ayrıca vücutta uzun süreli ağır metal birikimi, Parkinson hastalığı ve Alzheimer hastalığı gibi bazı hastalıkları taklit eden fiziksel ve nörolojik dejeneratif süreçlerin ilerlemesinin yavaşlamasına neden olabilmektedir (Monisha ve ark., 2014).

1. 3. NİKEL HAKKINDA GENEL BİLGİ

1. 3. 1. Nikelin Kimyasal Özellikleri

Nikel, Ni sembolüne ve 28 atom numarasına sahip geçiş metallerindendir. Serttir ve eğilip bükülme özelliğine sahiptir. Nikel, dünyanın kabuğunda genellikle küçük miktarlarda bulunmaktadır ve oda sıcaklığında ferromanyetik olarak bilinmekte olan dört element arasında sayılmaktadır. Ayrıca ultramorfik kayalarda, nikel ve demir içeren ve atmosfer dışında oksijen ile temas etmeyen meteoritlerin iç kısımlarında da yer almaktadır (Cardarelli 2000). Nikel oda sıcaklığında hava ile fazla olmayan bir şekilde oksitlenmektedir, bu yüzden korozyona dayanıklı olarak kabul edilmektedir (Coey ve Skumryev, 1999).

1. 3. 2. Nikelin Tarihçesi

Nikelin kullanılabilirliğinin anlaşılması yakın zamanlar olmuştur. Bunun sebebi nikel cevherlerinin gümüşe ait olanlarla kolaylıkla karıştırılabilmesidir. Nikel kullanımı oldukça eski olmakla birlikte MÖ 3500 tarihlerine dayanmaktadır. Günümüzde Suriye'den gelen bronzlardaki nikel içeriğinin %2 civarlarında olduğu bulunmuştur (Rosenberg, 1968). MÖ 1700 ile 1400 yılları arasına ait bazı eski Çin el yazmalarında da

nikelin kullanıldığını görülmüştür. O tarihlerde beyaz bakır olarak bilinen bu bakır-nikel alaşımı, 17. yüzyıla kadar Britanya'ya ihraç edilmiştir ama içerdiği nikel 19. yüzyılın ilk çeyreğine kadar keşfedilmemiştir (McNeil 1990).

Nikel, ilk olarak 1751 yılında İsveçli kimyager Axel Cronstedt tarafından bir element olarak tanımlanmış ve izole edilmiştir (Cronstedt 1751, 1953; Gusenius 1969).

1.3.3. Nikelin Kullanım Alanları

Nikel içeren ürünler günlük hayatımızda oldukça önemli bir role sahiptir. Günümüzde nikel üretimi %68 paslanmaz çelik; %10 demir dışı alaşımlar; %9 elektro kaplama; %7 alaşımlı çelik; %3 dökümhaneler; %4 piller dahil diğer kullanımlar olmak sınıflandırılabilir. Metalik nikel ve nikel bileşikleri, paslanmaz çelik ve diğer nikel alaşımlarında, elektrokaplama, dökümhaneler, katalizörler, bataryalar, elektronik cihazlar, seramikler, pigmentler ve madeni paralar gibi çeşitli endüstriyel ve ticari uygulamalarda kullanılmaktadır (Middleton ve Brandon 2011).

Dekoratif gümüş yerine korozyona karşı dirençli yapısı olduğundan dolayı nikel kullanıldığı olmuştur. Ancak 1900 yılların sonlarında, Kanada ve Amerika Birleşik Devletleri haricindeki ülkelerde yerini nispeten daha ucuz olan paslanmaz çelik veya demir içeren diğer alaşımlara bırakmıştır.

Çimento içeren tungsten karbür ve sert metal sanayiinde bağlayıcı rolünü üstlenmekte olup %6-12 civarında kullanılmaktadır. Tungsten karbür, nikel sayesinde manyetik hale gelmektedir. Ayrıca, böylelikle çimentolu kısımların korozyona karşı direnci artmaktadır (Cheburavea 1992).

1. 3. 4. Nikelin Biyolojik Rolü- Metabolik Etkileri

Yirminci yüzyılın son çeyreğine kadar pek tanınmamasına rağmen, nikelin bazı mantarların, bitkilerin ve bazı bakterinin biyolojisinde önemli bir rolü bulunmaktadır. Bazı nikel enzimleri (örn. Üreaz) bazı organizmalar için virülans faktörleri olarak kabul edilmektedir (Covacci ve ark., 1999; Cox ve ark., 2000). Üreazın görevi amonyak ve karbamat oluşturmak üzere üre hidrolizini için katalizlemektir. NiFe hidrojenazları, proton ve elektronlar oluşturmak üzere hidrojenin oksidasyonunu katalize edebilir ve

ayrıca, hidrojen gazı oluşturmak için protonların indirgenmesini de katalize edebilmektedir (Ragsdale, 2008; Sydor ve Zamble, 2013; Wang ve ark., 2011).

Yiyecekler yoluyla insan vücuduna giren nikel, kendisine bağımlı bakteriler sebebiyle oluşan enfeksiyonlar yoluyla insan sağlığını etkileyebilmektedir (Sigel ve ark., 2013). Amerika Birleşik Devletleri Tıp Enstitüsü, bir besin maddesi olarak insanlar için önemli olduğunu doğrulamadığı için insanların yiyecek yoluyla alması gereken miktar belirtilmemiştir. Yiyeceklerle alınan nikelin en yüksek alınabilir miktarı çözünür nikel tuzu olarak günlük 1 mg'dır. Nikel paslanmaz çelik ile pişirilen gıdalara da sızabilmektedir. Örneğin, 10 pişirmeden sonrasında, bir porsiyon domates sosu için paslanmaz çelik malzemeden sızmış olan nikel miktarı yaklaşık 88 µg'dır (Flint ve Packirisamy 1997; Kamerud ve ark. 2013).

Sibirya Tuzakları volkanik patlamalarından çıkan nikelin, dünya tarihinde bilinen en büyük yok olma olayı olarak kabul edilen Permiyen-Triyas yok oluşunda metan gazı üreten Methanosarcina'nın (bir euryarchaeote archaea cinsi) büyümesine yardımcı olduğuna dair bir şüphe bulunmaktadır (Schirber 2014).

1. 3. 5. Nikelin Zararları

Madencilik, öğütme, eritme ve diğer metalürjik işlemler gibi endüstriyel prosesler ve aynı zamanda fosil yakıtların yanması, özellikle hava ve su sistemleri başta olmak üzere çevreye insan kaynaklı nikel emisyonu ile sonuçlanmaktadır. Havadaki nikel taşıyan parçacıklar yüzey sularına ve toprağa çökelebilmekte ve böylece nikel bitkiler ve hayvanlar tarafından alınabilmektedir. Besin yoluyla günlük yaklaşık 0,1-0,3 mg kadar nikel maruz kalınabilmekle birlikte; solunum yoluyla sigara içmeyen şehir sakinleri için günlük alım miktarı 0,0008 mg'dır. Sigara tütünü ise günde 0,023 mg kadar (yaklaşık 40 sigara) nikel alımına katkı sağlamaktadır. Nikel başka bir maruziyet yolu da paslanmaz çelik, mücevher ve madeni paralarla derinin temas etmesidir. Organizmalar ve biyokimyasal süreçlerle ilgili nikelin biyoyararlanımı çok büyük ölçüde elementin kimyasal ve fiziksel formuna bağlıdır (Haber ve ark., 2017; Colditz 2015). Nikel, aminoasitler, peptidler, fosfatlar ve nükleik asitler gibi diğer ligandlar ile kompleks oluşturarak hidrojenazlar, süperoksit dismutazlar, asiredukton dioksijenazlar, asetil koenzim, karbonmonoksit dehidrojenazlar ve katalitik süreçler gibi çeşitli enzim

aktivitelerinde önemli rollere sahip olabilmektedir. Bununla birlikte, insanların nikel ihtiyacı sınırlıdır ve organizmada nikel iyonun fazlalığı dermatitler, nikel egzaması/alerjisi olarak bilinen deri hastalığı, alerji, karsinogenez ve hatta hücre ölümü gibi olumsuz sağlık etkilerine yol açabilmektedir. Ayrıca, böbrek, dalak, karaciğer gibi farklı organlar nazofarenks ve akciğer kanserlerine sebep olabilecek Ni(II)'yi kolayca absorbe edebilmektedir. Epidemiyolojik çalışmalarda, sülfür cevheri rafineri işçilerinde gözlenen solunum kanseri risklerine bağlı olarak nikel bileşikleri insan kanserojenleri olarak sınıflandırılmaktadır (Doll ve ark., 1990; IARC 2012). Bu, sıçanlarda ve farelerde Nikel sub sülfür ve Nikel oksit ile yapılan NTP (Ulusal İş Sağlığı ve Güvenliği Enstitüsü) biyo-tahlillerinin pozitif sonuçlarıyla desteklenmektedir (NTP 1996).

Nikele sürekli olarak oral yol ile maruz kalınması, insan ve hayvanlarda bulunan verilere göre, nikel bileşiklerinin inhalasyonu ile akciğer tümörü için karsinojen etki göstermektedir (Cogliano ve ark., 2011; Heim ve ark., 2007).

Sıçanlar üzerine yapılan çalışmalarda, hamile hayvanlar tarafından suda çözünür nikel tuzlarının oral yoldan yutulmasının perinatal ölümü tetikleyebileceğini göstermektedir (Spring Laboratories 2000). Bu etkilerin insanlarla ilgili olup olmadığı belirsizdir. Çünkü bu duruma maruz kalan kadın işçiler üzerinde toksisite etkileri gözlenmemektedir (Vaktskjold ve ark., 2006; 2007; 2008a; 2008b). İnsanlar işyerinde soluma, yutma ve cilt veya göz ile temas yoluyla nikel maruz kalabilmektedir. İş Sağlığı ve Güvenliği İdaresi (OSHA), 8 saatlik iş günü başına çalışma alanı için yasal sınırı (izin verilen maruz kalma sınırı) 1 mg/m^3 belirlemiştir. Nikel karbonil hariç bu yasal sınırın uygulanması gerektiğini belirtmektedir. Ulusal İş Sağlığı ve Güvenliği Enstitüsünün günlük 8 saatlik bir iş için önermiş olduğu maruz kalma sınırı $15 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ 'tür. 10 mg / m^3 'te nikel Hayat ve sağlık için tehlikeli olan nikel miktarı 10 mg/m^3 olarak bildirilmiştir (NIOSH, 2017). Açık havada patlayıcı olan ve aşırı derecede zehirli bir gaz olan nikel karbonil $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ bu derece zehirliliğin sebebi hem nikel aile zehirlilik hem de karbonil grupları kaynaklı karbon monoksit gazı sebebiyledir (Stellmani 1998; Barceloux, 1999).

Nikel ile cilt temas edildiğinde duyarlı insanlar kontakt dermatit olarak bilinen alerji belirtileri gösterebilmektedir (Warshaw ve ark., 2011-2012). Pomfoliks hastalarında da nikel duyarlılık gözlenebilmektedir. Nikel, küpe olarak takılarda kullanıldığında alerji yaptığı en çok bilinen metaldir (Thyssen ve ark., 2007). Günümüzde birçok küpe herhangi

bir alerjiye sebebiyet vermemesi için nikel içermeyen veya düşük miktarda nikel içerecek şekilde üretilmektedir (NİPERA 2016).

Avrupa Birliğinin belirlediği standartlara göre insanların maruz kalabileceği nikel miktarı delinmiş kulaklara ve insan vücudunun diğer delinmiş kısımlarına yerleştirilen takılar için haftada 0,2 $\mu\text{g} / \text{cm}^2$, cilt ile doğrudan ve uzun süreli temas etmesi amaçlanan diğer ürünler için haftada 0,5 $\mu\text{g} / \text{cm}^2$ olarak belirlenmiştir (Nestle ve ark., 2002).

2008 yılında nikel, Amerikan Temas Dermatit Derneği tarafından yılın allerjisi olarak seçilmiştir (Dow 2008). 2015 yılı Ağustos ayında, Amerikan Dermatoloji Akademisi (AAD), nikel kaynaklı kontakt dermatitten yaklaşık 73 milyon kişinin etkilendiğini ve bunun tedavisi için 2 milyar dolara yakın bir para harcadığını bildirmiştir (American Academy of Dermatology, 2015).

1. 4. SENSÖRLER HAKKINDA GENEL BİLGİ

Sensör, fiziksel bir ortamdaki herhangi bir girişi tespit edebilen ve buna cevap verebilen bir aygıttır. Bu girişi birçok şekilde olabilmektedir, örneğin hareket, nem, sıcaklık, ışık, basınç veya birçok başka çevrede meydana gelen değişikliklerden biri olabilmektedir. Bu fiziksel veya kimyasal büyüklükler sensör tarafından bir sinyale çevrilmektedir.

Bir sensörün performansı seçicilik, doğruluk, tekrarlanabilirlik, duyarlılık, spesifiklik, stabilite, tayin sınırı, geniş ölçüm aralığı, hızlı cevap verme, maliyet gibi parametrelere bağlıdır.

Kimya, biyoloji ve mühendislik gibi alanlarında geliştirilen sensörlerden genellikle sağlık, kozmetik, endüstri, üretim, gıda, otomotiv, haberleşme ve güvenlik alanlarında faydalanılmaktadır.

Sensörler, gıda endüstrisinde gıdaların tazeliğinin kontrolünde, bakteri varlığının tespitinde, pH'ın belirlenmesinde ve nem kontrolünde, endüstriyel cihazların titreşim durumlarının kontrolünde kullanılmaktadır. Sağlık alanında hastanın günlük aktivitesi sensörler vasıtası ile takip edilebilmektedir. Ayrıca hastada meydana gelen anlık değişimler tespit edilebilmekte ve buna ilave olarak hastanın durumunun tahmini sensörler sayesinde yapılabilmektedir. İlaç ve kozmetik sanayiinde kalite kontrol işlemleri sensörler sayesinde gerçekleştirilebilmektedir. Sensörler ayrıca çeşitli kimyasal gazlar ve ağır metal iyonlarının ölçümlerinde kullanılmaktadır.

Sensörler çalışma prensiplerine göre fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki grupta sınıflandırılmaktadır.

Kimyasal sensörler şu şekilde sınıflandırılmaktadır;

- ✓ Elektrokimyasal Sensörler
- ✓ Optik Sensörler
- ✓ Biyolojik Sensörler
- ✓ Gaz Sensörleri

Fiziksel sensörler şu şekilde sınıflandırılmaktadır;

- ✓ Basınç Sensörleri
- ✓ Manyetik Sensörler
- ✓ Sıcaklık Sensörleri

1. 4. 1. Kimyasal Sensörler

Kimyasal sensör, belirli bir numune bileşeninin konsantrasyonundan toplam bileşim analizine kadar değişen kimyasal bilgileri analitik olarak faydalı bir sinyale dönüştüren cihaz olarak tanımlanmaktadır. Bir analitin kalitatif ve kantitatif analizinde kullanılmaktadırlar.

Kimyasal sensörler genellikle birbirine seri olarak bağlanan bir kimyasal (moleküler) tanıma sistemi (reseptör) ve bir fizikokimyasal dönüştürücü olmak üzere iki temel bileşen içermektedir. Kimyasal sensörlerin çoğunda, reseptör analit molekülleri ile etkileşime girmekte ve sonuç olarak, fiziksel özellikleri, eklenen dönüştürücünün elektrik sinyali alabileceği şekilde değiştirmektedir.

1. 4. 1. 1. Elektrokimyasal sensörler

Elektrokimyasal sensörlerde hedef gaz, bir akım üreterek elektrokimyasal reaksiyonlara neden olan bir elektrolit ile etkileşime girmektedir. Bu akım hedef gazın konsantrasyonuna bağlıdır (doğrusal veya logaritmik bir ilişki ile) ve ölçülebilmektedir. Tanıma olayının transdüksiyonu için kullanılan elektriksel büyüklüğe bağlı olarak farklı elektrokimyasal sensör çeşitleri kullanılabilmektedir: potansiyometrik (membran potansiyelinin değişmesi); kondüktometrik (iletkenlik değişimi); impedimetrik (empedans değişikliği); ve voltametrik veya amperometrik (akım değişikliği).

1. 4. 1. 2. Optik sensörler

Işık, optik sensör vasıtasıyla elektronik sinyale dönüştürülebilmekte olup, temel amaç ışığın miktarını ölçmek ve ardından bunun cihaz yoluyla okunabilen bir tür haline dönüştürmektir. Optik Sensörler, parçaların temassız tespiti, sayımı veya konumlandırılması için kullanılmaktadır. Optik sensörler, iç veya dış kısımlarda olabilmektedirler. Dış sensörler yeterli ışığı topladıktan sonra iletmektedir, bununla birlikte iç sensörler daha çok az miktardaki yön değişikliklerini tespit etmek amacıyla kullanılmaktadır.

1. 4. 1. 3. Biyolojik sensörler

Bir biyolojik sensör, biyolojik bir bileşeni fizikokimyasal bir dedektörle birleştirerek kimyasal bir maddenin tespiti için kullanılan analitik bir cihazdır (Turner ve ark., 1987; Bănică 2012; Dincer ve ark., 2019).

Biyosensör olarak da adlandırılırlar. Biyosensörler genel olarak klinikten, tarım alanına ve gıda endüstrisine kadar kullanılarak geniş bir yelpazeye yayılmışlardır. Biyosensörlerin öne çıkan özellikleri stabilite, maliyet, hassasiyet ve tekrarlanabilirliktir.

1. 4. 1. 4. Gaz sensörleri

Gaz sensörleri sulu çözeltide çözünen gazların konsantrasyonlarına cevap vermektedirler. Gaz, membran içinden geçtiğinde çözeltinin ince tabakasında meydana gelen değişim, elektrot tarafından algılanarak ölçülmektedir.

1. 4. 2. Fiziksel Sensörler

Fiziksel sensör, fiziksel bir miktarı (sıcaklık gibi) ölçen ve bunu bir gözlemci veya bir enstrüman tarafından okunabilen bir sinyale dönüştüren bir cihazdır.

1. 4. 2. 1. Basınç sensörleri

Her türlü fiziki kuvvet ve basınç değişimini algılayan ve bu değişimi elektriksel sinyale çeviren elemanlara basınç sensörü denir. Basınç sensörü genellikle bir transduser gibi çalışır. Basınca bağlı genellikle 4-20 mA büyüklüğünde bir fonksiyon sinyali oluşturur.

Bu sinyal dijital basınç ölçerde analog değere dönüştürülmekte ve değeri ekranda görülmektedir.

1. 4. 2. 2. Sıcaklık sensörleri

Sıcaklık sensörleri görüntüleme yöntemi olarak gözle görülmeyen infrared ışın enerjisini (ısıyı) esas alan ve görüntünün genel yapısını infrared ışın enerjisine göre oluşmuş renkler ve şekillerin belirlendiği görüntüleme sistemidir.

1. 4. 2. 3. Manyetik sensörler

Manyetik sensörler, ortamdaki manyetik değişiklikleri algılamakta ve buna bağlı olarak çıkışında gerilim üretmektedirler. Işık, basınç, sıcaklık gibi bazı özelliklerde çalışabilen farklı algılama sensörü türleri bulunmaktadır. Bu sensörler iki gruba ayrılır. Birincisi toplam manyetik alanı hesaplamak için ikincisi alanın vektör bileşenlerini hesaplamak için kullanılmaktadır (Stetter 2003).

1. 5. LİTERATÜRLER IŞIĞINDA YÖNTEMİMİZİN YERİ

Su ve biyolojik numuneler gibi çevresel numunelerde ağır metallerin belirlenmesi ve su sistemlerinin değerlendirilmesi çevre bilimciler tarafından analitik kimyacılar tarafından sıklıkla talep edilmektedir. Son yıllarda eser elementlerin zehirliliği ve insan sağlığı ve çevre üzerindeki etkisi, kirlilik ve beslenme çalışmalarında giderek artan bir ilgi görmektedir. Nikel; bitkiler, hayvanlar ve insanlar için gerekli mikro besinlerden biridir. Ancak yüksek konsantrasyonlarda toksiktir. Diğer geçiş metalleri ile karşılaştırıldığında nikel, orta derecede toksik bir elementtir. Örneğin nikel, nikel egzaması olarak bilinen bir cilt rahatsızlığına neden olabilmektedir. Ayrıca nikel ve bileşiklerinin solunmasının nazofarenks, akciğer hastalıkları ve habis tümörler dahil olmak üzere ciddi sorunlara yol açabileceği bilinmektedir. Bu nedenlerden dolayı nikelin doğru ve hassas tespiti oldukça önemlidir (Dadfarnia ve ark. 2010).

Günümüzde nikel tayini için alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (FAAS), elektrotermal alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (ET-AAS), grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrofotometresi (GF-AAS), indüktif olarak eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES), enerji dispersif X-ışını floresans spektrometresi (ED-XRF), kolorimetre ve voltametre kullanılan yöntemler gibi çeşitli analitik yöntemler geliştirilmiştir (Baytak ve Türker,2006, Sadeghi ve ark., 2011, Dobrowolski ve Otto, 2012, Beiraghi ve ark., 2012, Teixeira ve ark., 2012).

Bu tekniklerin çoğu metallerin oldukça seçici, hassas ve doğru bir şekilde ölçülmesini sağlasa da genellikle yüksek cihazlanma maliyetine sahip olup zaman alıcı yöntemlerdir. Aynı zamanda bu yöntemler gelişmiş cihazlanmaya ve yetişmiş personele ihtiyaç duymaktadır. Bununla birlikte genellikle numune için ön işlem gerektirmektedirler. Bu nedenlerden dolayı çok sayıda çevresel numunenin rutin analizi için çok uygun değildir.

Bununla birlikte, bu yöntemlerden bazıları, büyük numune miktarı ve/veya organik çözücü tüketimi gerektirmekte, bu da onları zaman alıcı ve yetersiz zenginleştirme faktörleri ile maliyetli hale getirmektedir. Ayrıca yine bu yöntemlerin çoğu pahalı ekipman ve zaman alan numune hazırlama prosedürleri içermekte, bazıları da düşük tekrarlanabilirliğe sahip olup sensör hazırlığı için oldukça fazla dikkate ihtiyaç duymaktadır (Vallinathi ve Devanna, 2010).

EDX-FS ve ICP-OES içeren yöntemler çalışmak için özel bir uzman gerektirir ve aynı zamanda karmaşık ve maliyetli yöntemlerdir. Bunun yanı sıra voltametri ve kolorimetri yeniden üretilebilir sonuçlar vermez ve zaman alıcı yöntemlerdir. Bu nedenle, bu teknikler hızlı analizin gerekli olduğu büyük numune setlerinin rutin analizi için uygun değildir (Muthuselvi 2017).

Örnek hazırlama işlemlerinden olan sıvı-sıvı ekstraksiyon (LLE) yöntemi zaman alıcı bir yöntem olmakla birlikte yorucudur ve analiz öncesinde önderişiklendirme işlemine ihtiyaç duyar. Bununla birlikte çevre için zararlı olan yüksek maliyetli, zehirli çözücülerin büyük miktarlarına gereksinim duyması bu yöntemin en büyük dezavantajlarında biri olarak gösterilmektedir. Sıvı sıvı ekstraksiyona göre nispeten daha az çözücü gerektiren ve daha az zaman alan katı faz ekstraksiyonu (SPE), bu özellikleri ile yukarıda bahsedilen dezavantajlardan uzak olduğu için popüler olmuştur. Ancak kullanılan kartuşların tekrar kullanılamaması ve tıkanması gibi birtakım istenmeyen durumlara sahiptir. Mevcut

yöntemlere kıyasla daha az organik çözücüye ve daha küçük örnek miktarına ihtiyaç duyan mikroekstraksiyon yöntemleri ise son zamanlarda bunlara alternatif olarak geliştirilmiştir. Fakat yüksek verimlere sahip olmasına rağmen uzun ekstraksiyon süresine ihtiyaç duyması, tekniği dezavantajlı bir duruma getirmektedir. Bu yöntemin otomasyonu oldukça zor görünmekte olup bu konuda henüz herhangi bir gelişme kaydedilememiştir (Kiatkumjorn ve ark., 2014, Kumar ve ark, 2016).



2. MATERİYAL VE YÖNTEM

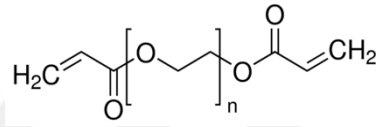
2. 1. MATERİYAL

2. 1 .1. Kullanılan Kimyasallar

Polimer esaslı floresans sensörün hazırlanması aşamalarında ve deneysel çalışmalarda Sigma marka aşağıdaki kimyasal maddeler kullanılmıştır.

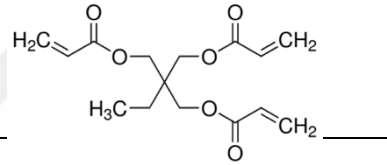
Polietilen glikol diakrilat

(PEGDA) (M_A : 700 g/mol)



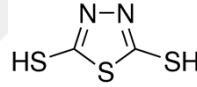
Trimetilolpropan triakrilat

(TMPTA) (M_A : 296,32 g/mol)



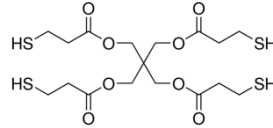
2,5-dimerkapto-1,3,4-tiyadiazol

(2-SH)

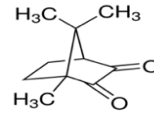


Pentaeritrol tetrakis(3-

merkaptopropiyonat) (4-SH)

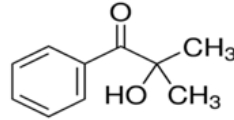


Camphorquinone (CQ) (M_A :
166,22 g/mol)



2-Hidroksi-2-metil propiyofenon

(Doracure 1173) (M_A : 164,20 g/mol)



Deneysel çalışmalarda ortamdaki pH değeri ayarlamasında tampon çözelti olarak Merck firmasından temin edilen sodyum asetat trihidrat ($\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), asetik asit (CH_3COOH), potasyum klorür (KCl), klorür asidi (HCl) ve sodyum dihidrojenfosfat

monohidrat ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır. Bu çözeltiler Britton Robinson yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır (Britton ve Robinson, 1931).

2. 1. 2. Kullanılan Cihazlar

Spektrofluorimetre: Çalışmamızdaki spektrofotometrik ölçümler Varian Carry Eclipse marka Spektrofluorimetre cihazı ile yapılmıştır.

Hassas Terazi: Çalışmamızda yapılan tüm tartımlar için 0,1 mg hassasiyete sahip Precisa XB 220A SCS marka ve model terazi kullanılmıştır.

Ultra saf su cihazı: Çalışmamızda kullanılan saf su, Millipore Direct-Q®- 3 Ultra Saf Su Cihazı'ndan temin edilmiştir.

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

pH-metre: Çalışmamızda kullanılan tüm çözeltilerin ve örneklerin pH ölçümleri WTW inoLab® pH 7110 Masa Tipi pH-metre ile yapılmıştır.

UV lamba: : Çalışmamız için hazırlanan polimer karışımın sertleştirilerek polimerik bir film haline getirilmesi sağlamak için UV lamba olarak 300 W gücünde OSRAM marka ($\lambda_{\text{max}}=365\text{nm}$) lamba kullanılmıştır.

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

Liyofilizatör: Hazırlanan polimerik membranın kurutma işlemi Alpha 1-2 LO plus marka ve model Liyofilizatör ile sağlanmıştır.

ATR-FTIR Spektrofotometre: Çalışmamız için hazırlanan polimerik esaslı filmlerin fonksiyonel gruplarının karakterizasyon çalışmaları Perkin- Elmer Spectrum 100 marka ve model ATR- FTIR Spektrofotometre ile gerçekleştirilmiştir.

SEM: Çalışmamızda kullanılan polimerik filmlerin morfolojik özelliklerinin belirlemesi Philips XL30 ESEM-FEG/EDAX cihazı ile sağlanmıştır.

2. 2. YÖNTEM

2. 2. 1. Çözeltilerin Hazırlanması

2. 2. 1. 1. Tampon çözeltilerin hazırlanması

Çalışmamızda yer alan bütün deney çözeltilerine ait pH değerlerinin ayarlanması için Britton Robinson tampon sistemleri kullanılmıştır. Bu amaçla her biri uygun konsantrasyonda olmak üzere, KCl/ HCl çözelti sistemi pH: 1-2 değerlerine sahip çözeltiler için; sodyum asetat /asetik asit pH: 3-6 ve fosfat tampon çözelti sistemi ise pH: 7-8 değerleri için kullanılmış olup hazırlama işlemleri için pH-metre ve manyetik karıştırıcıdan yararlanılmıştır.

2. 2. 1. 2. Nikel çalışma ve standart çözeltilerinin hazırlanması

1000 ppm konsantrasyonundaki stok Ni(II) çözeltisinden (S-1) alınan belirli miktardaki çözelti uygun bir hacme seyreltilerek 1 ppm Ni(II) konsantrasyonundaki ara çözelti (S-2) hazırlanmıştır. S-2 çözeltisinden alınan uygun hacimler ile deneylerde kullanılacak standart çözeltiler elde edilmiştir. Hazırlanan çözeltilerin son hacme seyreltilmesi için kendi çözelti setlerine ait tampon çözeltiler kullanılmıştır. Böylece 8 farklı pH tampon çözeltiye ait ve her bir çözelti seti 6 standart içerecek şekilde $1,7 \cdot 10^{-8}$ M ile $3,4 \cdot 10^{-7}$ M Ni(II) konsantrasyonu aralığında toplam 48 adet standart çözelti hazırlanmıştır. Bu çözeltiler ışıktan korunması amacıyla alüminyum folyo ile kaplanmış halde $+4^{\circ}\text{C}$ 'de buzdolabında saklanmış olup deneylerden önce bütün çözeltiler oda sıcaklığına getirilmiştir.

2. 2. 1. 3. Yabancı tür etkisinin araştırılması için çözeltilerin hazırlanması

Polimerik membranın Ni(II) iyonu varlığında daha önce karar verilen şartlar kullanılarak elde edilen floresans şiddeti üzerine ortamda bulunması muhtemel iyonların (Fe^{3+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Au^{3+} , Ag^{+} , Ba^{2+} ve Mg^{2+}) etkisinin araştırılması amacıyla Ni(II) konsantrasyonunun en fazla 1000 katı olacak şekilde çözeltileri hazırlanmıştır. Floresans şiddetinin sabit bir Ni(II) konsantrasyonu varlığında en fazla $\pm\%5$ değiştiği, analizde varlığına müsaade edilen, yabancı iyon miktarının belirlenmesi için floresans şiddeti ölçümleri yapılmıştır. Çözeltilerin ışıktan korunması

ve saklanması için, analiz öncesinde ve analiz sırasında nikel çözeltisine uygulanan sistem uygulanmıştır.

2. 2 .2. Polimerik Floresans Sensörün Hazırlanması

Polimerik membranın hazırlanma sırasında tam kurumama, şeklen düzgün durmayıp kıvrılma, aşırı hidrofilik olup sulu ortamda çok hızlı şişme ya da sulu çözeltiyle geç etkileşme, suda veya farklı pH'larda dağılma gibi istenmeyen özelliklerden birine veya birden fazlasına sahip olması gibi olumsuzlukların olmadığı en uygun formülasyon belirlenmiş ve çalışmanın ilerleyen aşamalarında bu formülasyona ait yüzdelerdeki monomer miktarları kullanılmıştır.

Membranın hazırlanması için Polietilen glikol diakrilat (PEGDA), Trimetilolpropan triakrilat (TMPTA), 2,5-dimerkapto-1,3,4-tiyadiazol (2-SH), pentaeritrol tetrakis(3-merkaptopropiyonat) (4-SH) kullanılmış olup her biri hassas terazide ışıktan korunacak şekilde alüminyum folyo sarılı bir beher içine tespit edilen miktarlarda tartılmış, ardından karıştırılarak homojen hale getirilmiştir. Fotobaşlatıcı olarak Kamforkinon (CQ) ve 2-Hidroksi-2-metil propiyofenon (Doracure 1173) kullanılmıştır. Hazırlanan bu karışım üzerinde istenilen ölçülerde bir membran elde edilebilmesi için uygun oyukların olduğu bir Teflon® kalıba bir pastör pipeti kullanılarak aktarılmıştır. Daha sonra UV ışık altında karar verilen süre içinde bekletilerek sertleşmesi sağlanmıştır. Bu işlemler sonucunda elde edilen polimerik membranlar bir gece saf su içinde bekletilerek başlangıç maddelerinin uzaklaştırılması sağlanmış ve sonrasında bir liyofilizatörde kurutulmuştur.

2. 2 .3. Polimerik Sensör Membranın Karakterizasyonu

2. 2. 3. 1. FTIR spektrumu

Hazırlanmış olan polimerik membranda bulunan fonksiyonel gruplar ATR-FTIR spektrofotometre cihazında 4000 cm^{-1} - 380 cm^{-1} aralığında tarama yapılarak elde edilen FTIR spektrumu (Şekil 3.1) kullanılarak belirlenmiştir.

2.2.3.2. Yüzey morfolojisi

Hazırlanan polimerik sensör membranın yüzey morfolojisinin belirlenmesi amacıyla kullanılan taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri, Şekil 3.2’de verilmektedir.

2. 2. 4. Polimer Esaslı Sensörün Nikel Tayininde Kullanıma Uygunluğunun Araştırılması

2. 2. 4. 1. Sensörün spektral karakterizasyon çalışmaları

Polimerik membranın floresans karakteristiklerinin ve Ni(II) iyonlarının tayini için uygun şartların belirlenmesi amacıyla öncelikle polimerik membranın uyarma ve emisyon dalgaboylarının ve bunlara ait floresans şiddetlerinin tespiti yapılmıştır. Bunu takiben Ni(II) iyonlarının varlığında bu belirlenen dalgaboylarındaki floresans şiddetinde meydana gelen değişim (artış/azalış) ölçülmüştür. Bu çalışma farklı pH tamponlarını içeren ve farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış olan Ni(II) iyonu içeren çözeltiler ile ayrı ayrı ve belirli bir zaman aralığında farklı yarık genişlikleri ve fotoçoğaltıcı tüp voltajlarında olmak üzere tekrarlanmıştır. Elde edilen ölçüm sonuçları değerlendirildikten sonra en uygun dalgaboylarına, fotoçoğaltıcı tüp voltajı ve yarık genişliklerine karar verilmiştir (Şekil 3.3).

2. 2. 4. 2. pH etkisinin araştırılması

Çalışmamız için en uygun pH değeri/değerlerinin bulunması amacıyla farklı pH değerlerindeki tampon çözeltiler kullanılarak hazırlanan Ni(II) çözeltilerinin floresans şiddetleri ölçülmüş ve böylece polimerik membranın floresans şiddeti üzerine pH’ın etkisi incelenmiştir. pH değerlerine karşılık ölçülen floresans şiddetleri kullanılarak elde edilen grafik Şekil 3.4’te verilmiştir.

2. 2. 4. 3. Sensörün cevap verme süresi

$1,19 \cdot 10^{-7}$ M Ni(II) iyonu varlığında sensörün vermiş olduğu floresans şiddetindeki değişim 5 saniyelik periyotlar ile 200 saniye boyunca ölçülmüştür. Elde edilen değerler kullanılarak çizilen süre/floresans şiddeti grafiği ile sensör için en uygun analiz süresi belirlenmiştir. İlgili grafik Şekil 3.5’te yer almaktadır.

2. 2. 4. 4. Sensörün rejenerasyonu ve yeniden kullanılabilirliği

Yaptığımız çalışmalar sonucunda karar verilen şartlarda sensörün rejenerasyonu için en uygun çözücünün tespiti yapılarak tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir (Şekil 3.6)

2. 2. 4. 5. Kalibrasyon aralığı, tespit ve tayin sınırı

Ni(II) iyonu varlığında floresans şiddetindeki değişimin doğrusal olarak kaldığı konsantrasyon aralığının belirlenmesi amacıyla 6 adet Ni(II) standart çözeltisi kullanılmıştır. Bu çözeltilerin floresans şiddetleri daha önce belirlenmiş olan çalışma şartlarında ölçülmüştür. İlgili kalibrasyon grafiği Şekil 3.7’de yer almaktadır.

2. 2. 4. 6. Sensörün ömrü, kararlılığı, tekrarlanabilirliği

6 ay süresince karanlık bir ortamda ve bir desikatör içerisinde bekletilen membran sensörün Ni(II) iyonu varlığında floresans şiddetindeki değişim belirli zaman aralıklarında ölçülmüştür. Böylece sensörün ömrü ve kararlılığı incelenmiştir. Ayrıca her biri aynı formülasyona sahip olmak kaydıyla 5 adet membran sensörün $1,19 \cdot 10^{-7}$ M nikel iyonu varlığında floresans şiddetleri ölçülerek kısa süreli kararlılık ve tekrarlanabilirlik özellikleri araştırılmıştır.

2. 2. 4. 7. Yabancı iyon etkisinin incelenmesi

Nikel tayini sırasında floresans şiddeti üzerine girişim yapabilecek olan iyonların etkisini incelemek amacıyla Fe^{3+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Au^{3+} , Ag^{+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} ve Mg^{2+} çözeltileri kullanılmıştır. Bu amaçla $1,19 \cdot 10^{-7}$ M nikel iyonu varlığında yabancı iyonların her biri ortamda mevcut Ni(II) konsantrasyonun mol olarak 1000 katı olacak şekilde ölçümlere başlanmıştır. Floresans şiddetinde $\pm 5\%$ ’lik bir değişimin olduğu durumlarda yabancı iyon miktarı azaltılmıştır. Böylece analit varlığında elde edilen floresans şiddetinde en fazla pozitif veya negatif yönde 5% ’lik bir değişimin olabileceği kriteri göz önünde bulundurularak (Ojeda ve ark., 1987); Ni(II) iyonu tayini için tolere edilebilir yabancı iyon miktarları belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.1’de verilmiştir.

2. 2. 4. 8. Sensörün analitik uygulamaları

Bu amaçla gerçek örnek olarak Ni(II) iyonu içeren sertifikalı standart referans çözeltileri (tam kan ve atık su) ve musluk suyu numunesi kullanılmıştır. Ayrıca bu çözeltilere belirli miktarlarda Ni(II) iyonu ilave edilerek geri kazanım çalışması yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar, standart sapma ve geri kazanım değerleri Tablo 3.2 ve Tablo 3.3'te verilmiştir.



3. BULGULAR VE TARTIŞMA

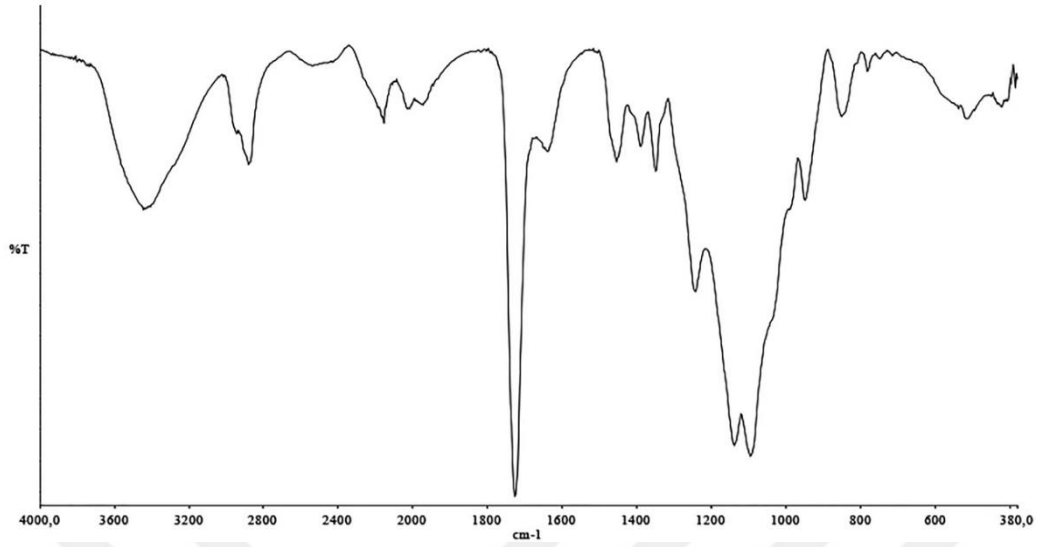
3. 1. POLİMERİK FLUORESANS SENSÖRÜN HAZIRLANMASI

Polimerik membranlar hazırlandıktan sonra elde edilen membran filmlerde çatlama, sulu ortamda dağılma gibi bir takım istenmeyen durumlar ortaya çıkabilmektedir. Böyle bir durumda çapraz bağlayıcı monomerlerinin konsantrasyonları ve yüzde oranları ve UV ışık altında sertleştirme süresi değiştirilerek istenen özelliklerde polimerik membran elde edilebilmektedir Bu tür olumsuzlukların olmadığı en uygun formülasyon % 60 PEGDA, % 40 TMPTA, %1 2SH, %20 4SH olacak şekilde tespit edilmiştir. Fotobaşlatıcı olarak ise % 1 CQ ve %2 Doracure 1173 kullanılmıştır. Elde edilen karışım sertleştirme amacıyla 3 dakika süresince maruz bırakılacağı UV ışığından (OSRAM 300 W, $\lambda_{\max} = 365$ nm) önce 1,2 cm x 4,0 cm x 0,2 cm (genişlik x uzunluk x derinlik) ölçülerinde olan teflon bir kalıba alınmıştır. Başlangıç maddeleri saf su içerisinde bir gece bekletmek suretiyle uzaklaştırılan membranlarda bu işlem sırasında dağılma, şişme, şeklen bozulma vb olumsuzluklar gözlenmemiştir. Sensör özellikleri araştırılacak olan membranlar ölçüm öncesinde 24 saat liyofilizatörde bekletilmiş, böylece membranların hem kurutulması hem de gözeneklerinin açılması sağlanmıştır.

3. 2. POLİMERİK SENSÖR MEMBRANIN KARAKTERİZASYONU

3. 2. 1. FTIR Analiz Sonuçları

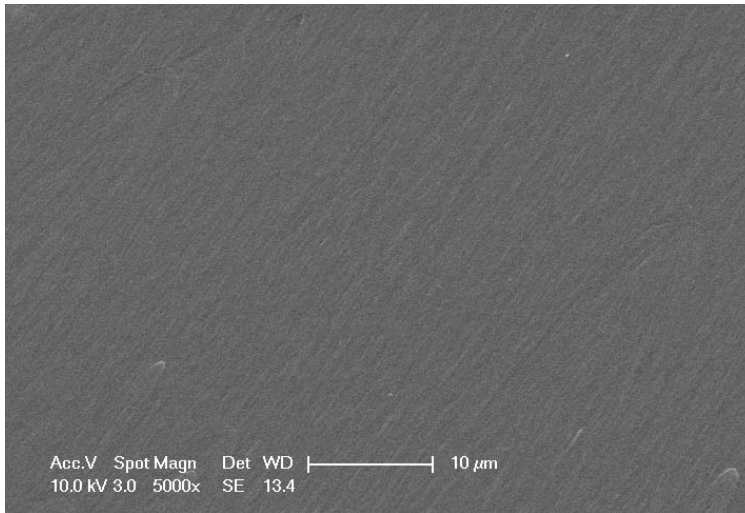
Polimerik membranın 380-4000 cm^{-1} dalga boyu aralıklarınca yapılmış olan taramalar sonucu elde edilen ATR-FTIR spektrumu Şekil 3.1'de gösterilmektedir. 2949 cm^{-1} ve 2883 cm^{-1} 'de görülen pikler TMPTA'daki asimetric -C-H titreşimini göstermektedir. 1727 cm^{-1} 'deki pik 4SH, PEGDA ve TMPTA'daki karbonil grubuna aittir. 1100 cm^{-1} 'lerde görülen pik C-O gerilmesini göstermektedir. 1389 cm^{-1} ' deki pik tiyadiazol halka titreşimine aittir. Ayrıca 1637 cm^{-1} 'de gözlenen pik C=N bağını işaret etmektedir. Aynı zamanda 1619 cm^{-1} 'deki akrilat grubuna ait karakteristik pikin ve 2476 cm^{-1} 'deki S-H titreşimine ait pikin kaybolması ve 513 cm^{-1} 'de gözlenen S-S titreşimine ait pik çapraz bağlanmanın gerçekleştiğini göstermektedir (Çubuk ve ark. 2014, Çubuk ve ark., 2016, Chang ve ark. 2018).



Şekil 3. 1. Polimerik membranın ATR- FTIR spektrumu.

3. 2. 2. Yüzey morfolojisi inceleme sonuçları

Hazırlanmış olan membran sensörün yüzey morfolojisinin belirlenmesi SEM ile yapılmıştır. edilen Şekil 3.2’de yer alan 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü incelendiğinde membranın pürüzsüz ve gözeneksiz bir yapıda ve ayrıca homojen, çatlaksız, kırıksız bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.

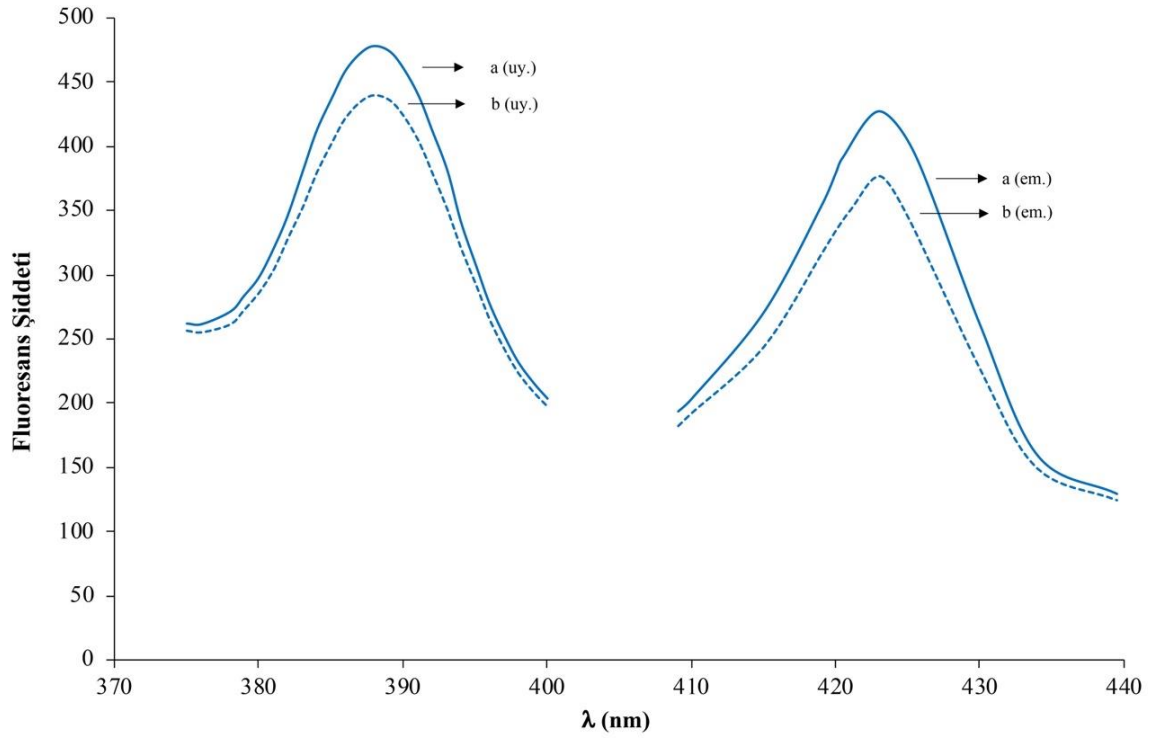


Şekil 3. 2. Polimerik membrana ait SEM görüntüsü (5000x).

3. 3. POLİMER ESASLI SENSÖRÜN NİKEL ANALİZİNDE KULLANIMINA UYGUNLUĞUNUN ARAŞTIRILMASI

3. 3. 1. Spektral Karakterizasyon Çalışmaları

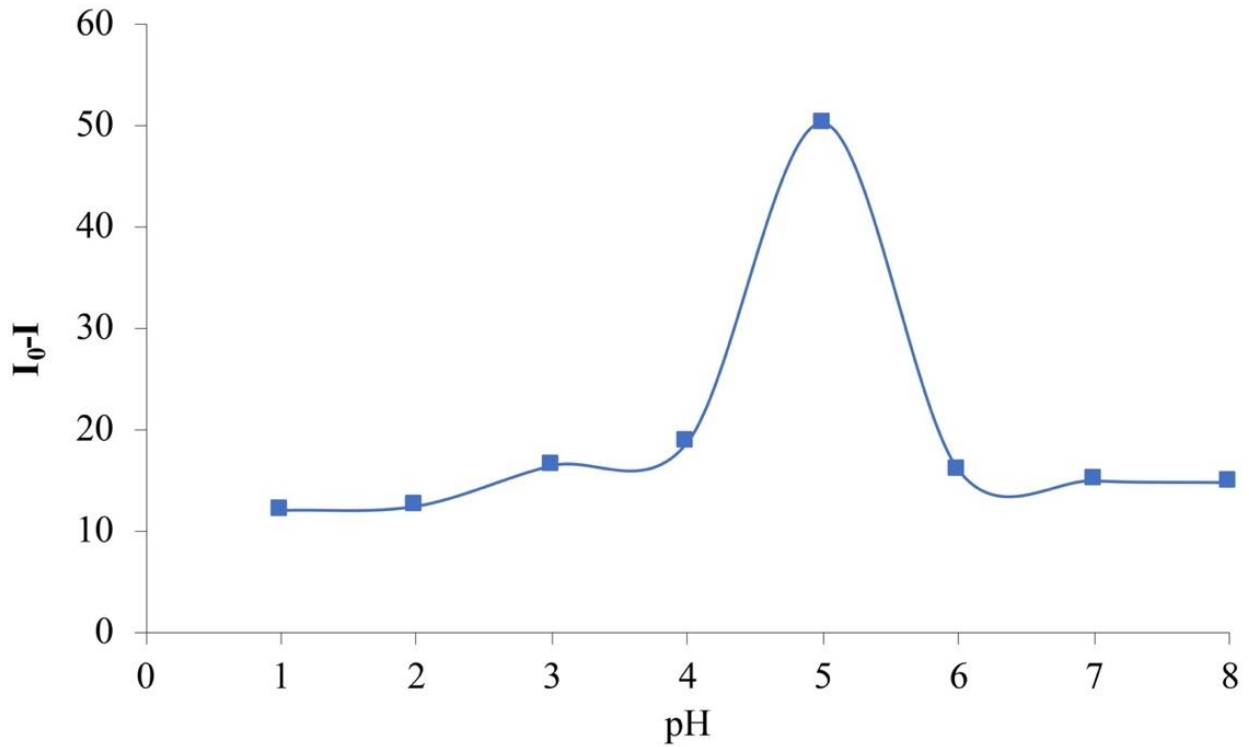
$1,19.10^{-7}$ M nikel varlığında polimerik membranın uyarma ve emisyon dalgalıboyılarını belirlemek amacıyla spektrum taraması yapılmıştır. Spektrum taraması sırasında en uygun uyarma ve emisyon yarık genişlikleri ve fotoçoğaltıcı tüp voltajları da belirlenmiştir. Çalışma sonucunda Ni(II) iyonu varlığında floresans şiddetinin azaldığı görülmüştür. Uyarma dalgalıboyunun 374 nm ve emisyon dalgalıboyunun 423 nm ve ayrıca en uygun yarık genişliklerinin 10 nm ve fotoçoğaltıcı tüp voltajının 600 volt olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen spektrum Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3. 3. (a) Ni(II) yokluğunda ve (b) $1,19.10^{-7}$ M Ni(II) varlığında sensörün uyarma ve emisyon şiddetlerini gösteren spektrumlar; ($\lambda_{uy} = 374$ nm, $\lambda_{em} = 423$ nm, yarık genişlikleri:10 nm, fotoçoğaltıcı tüp voltajı: 600V) .

3. 3 .2. Hazırlanan Sensör İçin En Uygun pH Değerinin Tespiti

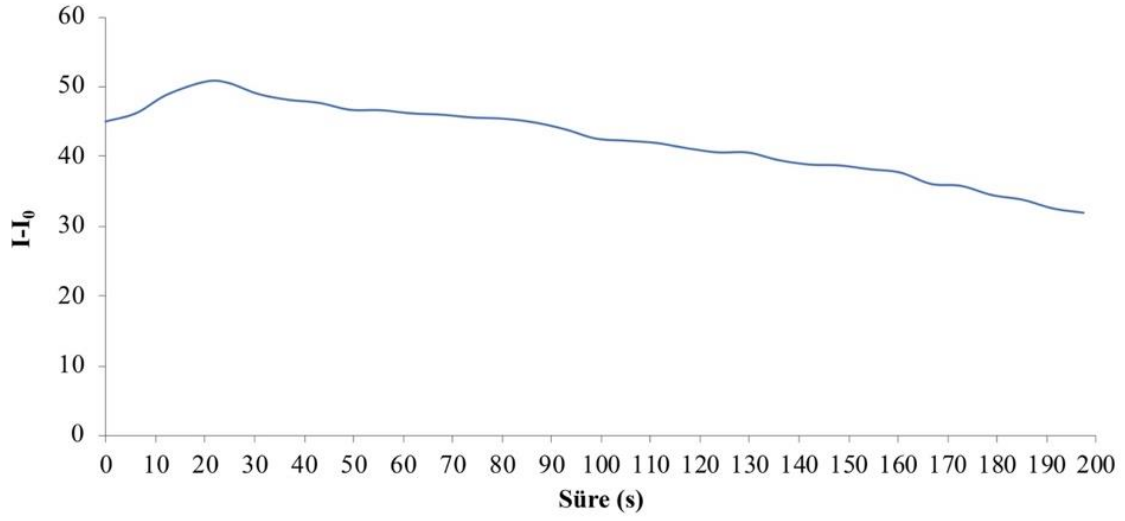
Elde edilen polimerik sensörün, Ni(II) iyonu varlığında pH'ın floresans şiddeti üzerine etkisini incelemek amacıyla pH 1,0- 8,0 aralığında tampon çözeltiler içinde ayrı ayrı $1,19 \cdot 10^{-7}$ M Ni(II) iyonu çözeltileri hazırlanmış ve floresans şiddetleri ölçülmüştür. Sonuçlar pH'a karşı floresans şiddeti olacak şekilde grafiğe aktarılmıştır (Şekil 3.4). Grafik incelendiğinde floresans şiddetinin pH:5,0 değerinde en büyük değere ulaştığı, pH:1,0 - 5,0 aralığında arttığı ve pH:5,0 değerinden sonra azalma gösterdiği görülmektedir. Bu nedenle en uygun pH değerinin pH 5,0 olduğuna karar verilmiştir.



Şekil 3. 4. Floresans şiddeti üzerine pH etkisi.

3. 3 .3. Sensörün Cevap Verme Süresinin Tespit Edilmesi

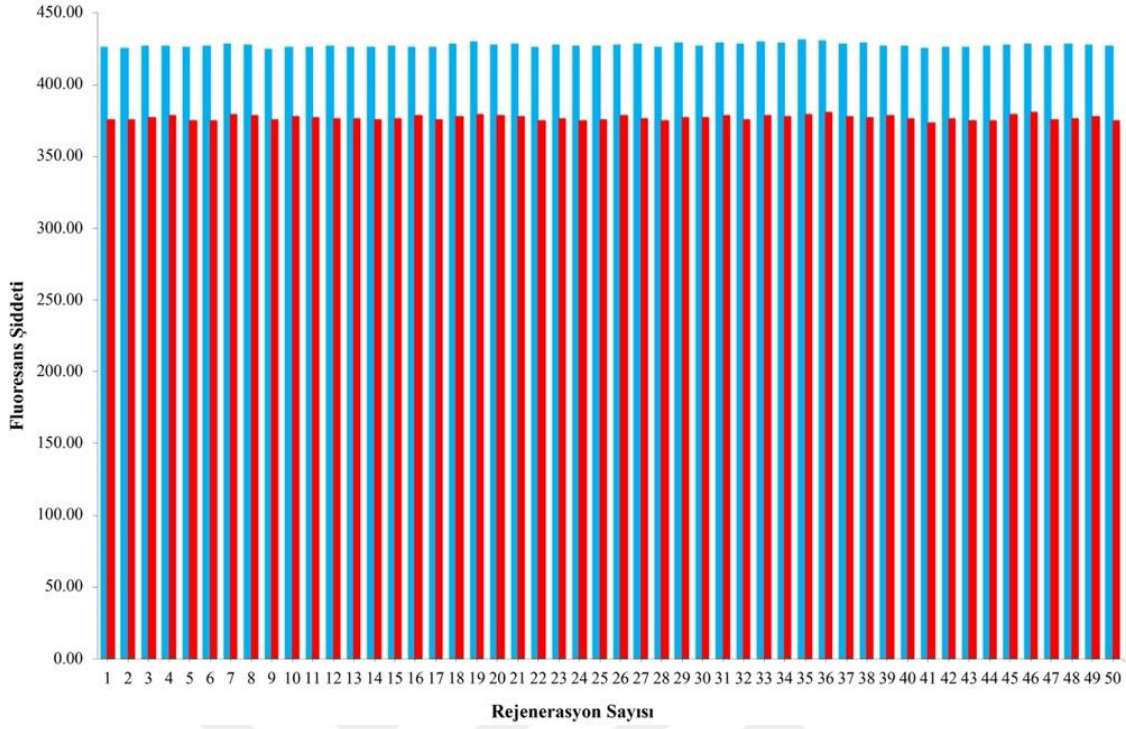
Sensörün floresans şiddetindeki değişim $1,19 \cdot 10^{-7}$ M Ni(II) iyonu varlığında zamana bağlı olarak incelenmiştir. Bu amaçla 5'er saniyelik periyotlarla 200 saniye boyunca floresans şiddeti ölçümü gerçekleştirilmiştir. Şekil.3.5'teki grafikten floresans şiddetinin ilk 20 saniyede arttığı ve 20-200. saniye aralığında ise belirgin bir şekilde düşüş gösterdiği görülmektedir. En fazla floresans şiddetinin görüldüğü 20.saniye analiz için seçilmiş olup yöntemimizde 20 saniyelik bir bekleme süresinin analiz için yeterli olduğuna karar verilmiştir.



Şekil 3. 5. Sensörün floresans şiddetindeki zamana bağlı değişim grafiği (pH:5,0; $C_{Ni(II)}$: $1,19 \cdot 10^{-7}$ M).

3. 3 .4. Sensörün Rejenerasyonu ve Yeniden Kullanılabilirliği

Sensörün rejenere edilmesi için saf su ile 1 dakikalık bir yıkama sonrasında kullanılan pH:5,0 tamponu ile 30 saniyelik bir yıkama yapılarak başlangıçtaki floresans şiddetine ulaşılabildiği tespit edilmiştir. Ayrıca Ni(II) iyonu teması sonrasında bu şekilde bir yıkama yapılarak aynı sensörün en az 150 defa kullanılabilir olduğu görülmüştür. Rejenerasyon sonuçlarına ait sadece 50 rejenerasyon sonucunu gösteren grafik Şekil 3.6’da verilmiştir. İlk ve son okunan değerler arasında membrana ait floresans şiddetlerinin standart sapması $\pm 1,62$ olarak hesap edilmiştir.

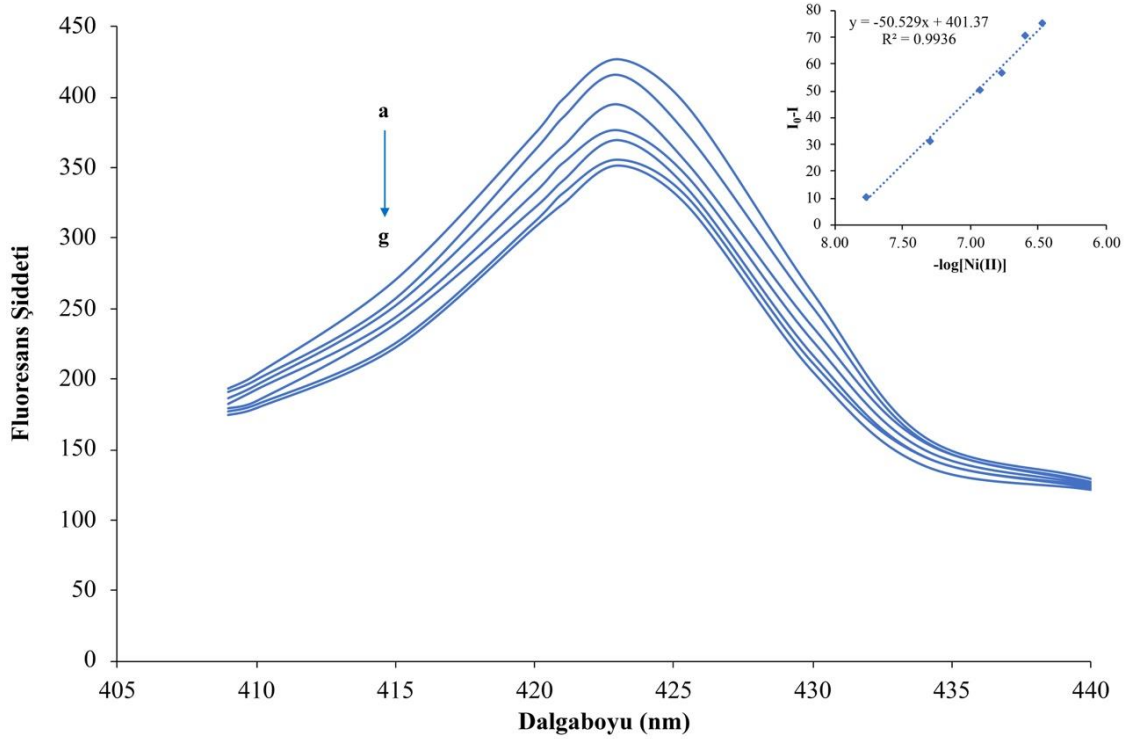


Şekil 3. 6. Sensörün floresans şiddetinin Ni(II) iyonu ile teması ardından saf su ve pH:5,0 tamponu ile rejenerasyonu sonrası floresans şiddetindeki değişim sonuçları (Mavi sütun: Rejenerasyon; Kırmızı sütun: $1,19.10^{-7}$ M Ni(II)).

3. 3. 5. Kalibrasyon aralığı, Tespit ve Tayin sınırının Belirlenmesi

Bu amaçla, yapılan çalışmalar sonucunda karar verilmiş olan deneysel şartlar altında (374 nm uyarma dalgaboyuna karşılık 423 nm emisyon dalgaboyunda ve süre 20 saniye olacak şekilde) $1,70.10^{-8}$ - $3,4.10^{-7}$ M (1-20 ppb) Ni(II) konsantrasyon aralığında pH:5,0 tampon çözeltisi içerisinde hazırlanmış 6 adet standart çözeltinin floresans şiddeti ölçülmüştür. Aynı zamanda bu çözeltilere ait olan emisyon dalgaboyu taramaları da yapılmıştır. Her iki grafik, ana grafik olarak emisyon spektrumları ve iç kısımda kalibrasyon grafiği olacak şekilde tek bir grafik halinde Şekil 3.7’de sunulmuştur. Grafiklerde “T” ortamda Ni(II) iyonun bulunduğu, “I₀” ise bulunmadığı durumlara ait floresans şiddetlerini göstermektedir. Grafikte yer alan harflendirme sistemine göre standart çözeltiler içerdiği Ni(II) konsantrasyonları (a) 0 ; (b) $1,70.10^{-8}$ M, (c) $5,11.10^{-8}$ M, (d) $1,19.10^{-7}$ M, (e) $1,70.10^{-7}$ M , (f) $2,56.10^{-7}$ M ve (g) $3,41.10^{-7}$ M olacak şekilde hazırlanmıştır. Yönteme ait tespit sınırı değerinin (LOD) belirlenmesi için şahit çözelti olarak kullanılan pH:5 asetik asit/ sodyum asetat tampon çözelti sistemi ile son hacme tamamlanan 6 farklı

çözeltiyle ölçümler yapılmıştır. Tespit sınırı bu ölçüm sonuçlarından elde edilen standart sapma değerinin 3 katı (3ss) olarak hesaplanmış olup değerler sırasıyla $4,81 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ ($0,282 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) olarak elde edilmiştir.



Şekil 3. 7. Ana grafik: 374 nm uyarma dalgaboyu kullanılarak elde edilen Ni(II) standart çözeltilerine ait floresans spektrumları; İç kısımda yer alan grafik: Standart çözeltiler kullanılarak hazırlanmış kalibrasyon grafiği ($\lambda_{uy}/\lambda_{em}$: 374 nm/ 423 nm; pH:5,0; t :20 saniye).

3. 3. 6. Sensörün Ömrü, Kararlılığı, Tekrarlanabilirliği

Bu amaçla hazırlanmış olan polimerik sensör membran karanlıkta ve bir desikatör içerisinde bekletilmiş ve belirli aralıklarla floresans şiddeti ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre sensörün floresans şiddetinde 6 ay süresince ilk ölçüm sonucunun $\pm 5\%$ 'ini geçen bir değişme olmadığı görülmüştür.

Sensörün kısa süreli kararlılığının tespiti için $1,19 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ Ni(II) iyonu varlığında daha önce belirlenmiş olan şartlarda 12 saat süreyle 10 dakikalık zaman aralıklarıyla yapılan floresans şiddeti ölçüm sonuçlarına ait standart sapma değeri $\pm 1,25$ olarak bulunmuştur.

Sonuçların tekrarlanabilirliğini belirlemek için aynı formülasyona sahip 5 tane membran sensör kullanılmıştır. Yapılan ölçümler daha önce karar verilen şartlar altında gerçekleştirilmiş ve sonuçlara ait standart sapma değeri $\pm\%3,35$ olarak hesaplanmıştır.

3. 3. 7. Yabancı tür etkisinin incelenmesi

Hazırlanmış olan sensör ile Ni(II) iyonu tayini sırasında girişim yapabilecek iyonlardan olan Fe^{3+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Au^{3+} , Ag^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} ve Mg^{2+} 'nın floresans şiddeti üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla bir dizi ölçüm yapılmıştır. Ortamda bulunan $1,19 \cdot 10^{-7}$ M Ni(II) iyonunun mol katı olarak 10 katından başlanarak, floresans şiddetinde maksimum $\pm\%5$ kadar değişim görülen konsantrasyona kadar yabancı iyon miktarı arttırılmıştır. Bu yabancı iyon konsantrasyon değerleri tayinde müsaade edilen limit değerler olarak Tablo 3.1'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde görüleceği gibi ortamda Ni(II) iyonu yanında mol katı olarak örn. 900 kat Co(II), Cu(II), Hg(II), 1100 kat Fe(III) varlığında bile analiz herhangi bir girişim olmaksızın yapılabilmektedir.

Tablo 3.1. Geliştirdiğimiz yöntemde Ni(II) tayini için karar verilen en uygun şartlarda girişime sebep olabilecek muhtemel iyonların müsaade edilen konsantrasyon değerleri ($1,19 \cdot 10^{-7}$ M Ni(II)).

Yabancı Tür	Müsaade edilen üst limit ^a (mol L ⁻¹)
Fe ³⁺	$1,31 \cdot 10^{-4}$
Hg ²⁺	$1,07 \cdot 10^{-4}$
Cu ²⁺	$1,07 \cdot 10^{-4}$
Co ²⁺	$1,07 \cdot 10^{-4}$
Cr ³⁺	$1,31 \cdot 10^{-4}$
Al ³⁺	$1,31 \cdot 10^{-4}$
Cd ²⁺	$1,19 \cdot 10^{-4}$
Mn ²⁺	$1,19 \cdot 10^{-4}$
Zn ²⁺	$1,07 \cdot 10^{-4}$
Pb ²⁺	$1,07 \cdot 10^{-4}$
Au ³⁺	$1,07 \cdot 10^{-4}$
Ag ⁺	$1,31 \cdot 10^{-4}$
Ba ²⁺	$1,90 \cdot 10^{-4}$
Ca ²⁺	$1,79 \cdot 10^{-4}$
Mg ²⁺	$1,79 \cdot 10^{-4}$

3. 4. SENSÖRÜN ANALİTİK UYGULAMALARI

Bu amaçla atık su (SPS-WW-1, SPS-WW-2) ve tam kan (Seronorm Trace Elements Serum Level-1, Seronorm Trace Elements Serum Level-2) sertifikalı referans çözeltiler pH:5,0 tampon çözeltisi ile uygun miktarlarda seyreltilerek kullanılmıştır. Analizi yapılan çözeltilere ait sonuçlar incelendiğinde sertifika değerleriyle uyum içinde olduğu görülmüştür. Ayrıca geri kazanım çalışmaları için 3 farklı konsantrasyonda kirletilen musluk suyu örnekleri ile çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar geliştirdiğimiz yöntemin mevcut Ni(II) tayin yöntemlerine iyi bir alternatif olabileceğini göstermektedir.

Tablo 3. 2. Geliştirdiğimiz yöntem ile analizi yapılan sertifikalı referans materyallere ait sonuçlar ve bağıl hatalar (n=6).

Numune	Sertifika Değeri (mol L ⁻¹)	Bu Çalışma (mol L ⁻¹)	Bağıl Hata (%)
SPS-WW1	$(1,70 \pm 0,01) \times 10^{-5}$	$(1,66 \pm 0,12) \times 10^{-5}$	2,41
SPS-WW2	$(8,52 \pm 0,04) \times 10^{-5}$	$(8,33 \pm 0,09) \times 10^{-5}$	2,29
Seronorm Trace Elements Serum Level-1	$(9,88 \pm 1,19) \times 10^{-8}$	$(9,51 \pm 0,27) \times 10^{-8}$	3,89
Seronorm Trace Elements Serum Level-2	$(1,67 \pm 0,10) \times 10^{-7}$	$(1,59 \pm 0,11) \times 10^{-7}$	4,79

Tablo 3. 3. Geri kazanım çalışmalarına ait sonuçları (n=6).

Örnek	İlave edilen Ni(II) (mol L ⁻¹)	Bu çalışma (mol L ⁻¹)	Geri Kazanım (%)
	-	$(4,82 \pm 0,18) \cdot 10^{-8}$	-
Musluk	$4,26 \cdot 10^{-8}$	$(9,24 \pm 0,12) \cdot 10^{-8}$	103,8
Suyu	$8,52 \cdot 10^{-8}$	$(1,36 \pm 0,05) \cdot 10^{-7}$	103,1
	$1,70 \cdot 10^{-7}$	$(2,26 \pm 0,07) \cdot 10^{-7}$	104,6

SONUÇLAR

Çalışmamızın ilk aşamasında Ni(II) tayininde kullanılacak olan sensörün hazırlanması için öncelikle yapısında Ni(II) iyonlarıyla güçlü kompleks oluşturabilen azot ve kükürt atomları içeren monomerler seçilmiştir. Ardından bu fonksiyonalityi içeren 2,5-dimerkapto-1,3,4-tiyadiazol (2-SH) ve pentaeritrol tetrakis(3-merkaptopropiyonat) (4-SH) monomerlerinin ve polietilen glikol diakrilat (PEGDA), Trimetilolpropan triakrilat (TMPTA) çapraz bağlayıcı monomerlerin farklı yüzdelere sahip formülasyonlar kullanılarak UV sertleştirme tekniği ile kamforkinon ve Doracure 1173 fotobaşlatıcıları varlığında polimerik membranlar hazırlanmıştır. Bu hazırlama sırasında karşılaşılabilecek olan, tam olarak kuruyamama, kıvrılma, sulu ortamda aşırı şekilde şişme, farklı pH'taki çözeltiler varlığında dağılma veya sulu çözeltiyle geç etkileşme gibi bazı istenmeyen durumlar ortaya çıkabildiği için membran hazırlama işlemi kullanılacak olan monomerlerin farklı oranlarını içeren formülasyonlardan istenmeyen durumların gerçekleşmediği en uygun formülasyona ve UV ışınlama süresine karar verilmiştir. Buna göre % 60 PEGDA, % 40 TMPTA, %1 2SH, %20 4SH ve fotobaşlatıcı olarak ise % 1 CQ ve %2 Doracure 1173 içeren formülasyonun en uygun yüzdelere sahip olduğu ve sertleşmenin 3 dakika sonunda tamamlandığı tespit edilmiştir.

İkinci aşama polimerik membranın yapısal ve morfolojik özellikleri incelenerek karakterizasyon işleminin yapılmasını içermiştir. Hazırlanan membran bir liyofilizatör yardımıyla bir gün süresince kurutulduktan sonra yapısı ATR- FTIR (Şekil 3.1), morfolojisi ise SEM- FEG, SEM-EDAX (Şekil 3.2) ölçümleri ile aydınlatılmıştır.

Çalışmamızın üçüncü aşaması polimerik membranın floresans karakteristiklerinin ve Ni(II) iyonlarının tayini için uygun şartların belirlenmesini içermektedir. Bu amaçla polimerik membranın uyarma ve floresans dalgaboylarının tespitini takiben Ni(II) iyonlarının varlığında bu belirlenen dalgaboylarındaki floresans şiddetinde meydana gelen değişim farklı yarık genişlikleri ve fotoçoğaltıcı tüp voltajları kullanılarak ölçülmüştür. Ölçüm sonuçlarından bu değerlerin sırasıyla 374 nm, 423 nm, 10 nm ve 600 volt olduğu tespit edilmiştir (Şekil 3.3). Ayrıca floresans şiddetinin Ni(II) iyonu varlığında azaldığı görülmüştür. Bu çalışma farklı pH tamponlarını içeren ve farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış olan Ni(II) iyonu içeren çözeltiler ile ayrı ayrı ve belirli bir zaman aralığında tekrarlanmıştır. Böylelikle eş zamanlı olarak yapılan çalışmalarla en

uygun pH'ın pH:5,0, sürenin 20 saniye ve konsantrasyon aralığının ise $1,70.10^{-8}$ - $3,41.10^{-7}$ M (1- 20 ppb) olduğu tespit edilmiştir. Yönteme ait tespit sınırı ise $4,81.10^{-9}$ M (0,282 ppb) olarak hesaplanmıştır. İlgili grafikler sırasıyla Şekil 3.4, Şekil 3.5 ve Şekil 3.7'da verilmiştir. pH:5,0'dan daha düşük pH değerlerinde floresans şiddetinin azalmasının H^+ iyonlarının membranın içerisine nüfuz etmesi ve dolayısıyla 2SH'taki azot atomlarının protonlanması ve sahip olduğu konjuge çifte bağ sistemindeki π -elektronlarının hareketliliğinin azalması sebebiyle olduğu düşünülmektedir. Diğer taraftan pH:5'ten daha yüksek pH'lardaki floresans şiddetindeki azalmanın Ni(II) iyonlarının hidroksitinin oluşmasının yanı sıra polimerik membranın zayıf da olsa bir miktar şişmesinden kaynaklı olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Sonuçlar literatür ile de uyumlu bulunmuş (Shamsipur, ve ark.,2004) ve çalışmanın diğer aşamalarında pH:5,0 değeri esas alınmıştır.

Sonraki basamak sensörün rejenerasyonu için farklı yıkama çözeltileri ile yıkanacak polimerik membranın tayine başlamadan önceki floresans şiddetinden en fazla $\pm\%5$ değişim gösterdiği durum göz önünde bulundurularak membranın rejenere edilebilirliğinin ve yeniden kullanılabilirliğinin araştırılacağı basamak olmuştur. Bu sınır değer sayesinde polimerik membranın ne kadar süreyle ve hangi konsantrasyondaki rejenerasyon çözeltisi ile muamele edilerek yıkanacağı ve tekrar kullanılarak Ni(II) iyonlarının tayinine kaç defaya kadar izin vereceği hakkında bilgi sahibi olunmuştur. Yapılan denemeler sonucunda sensörün saf su ile 1 dakikalık bir yıkama sonrasında kullanılan pH:5,0 tamponu ile 30 saniyelik bir yıkama yapılarak rejenere edilebildiği ve aynı sensörün en az 150 defa kullanılabildiği gözlenmiştir (Şekil 3.6). Ayrıca 6 ay süreyle hazırlanmış olan sensörün floresans şiddetinde herhangi bir değişme olmadığı ve sensörün özelliklerini kaybetmeden saklanabileceği bulunmuştur.

Beşinci aşamada sensör özellikleri belirlenmiş olan polimerik membranın karar verilen en uygun dalga boyu, süre ve pH değerlerinde sulu ortamda yaygın olarak bulunabilecek iyonlardan etkilenebilirliği incelenmiştir. Bu amaçla Ni(II) iyonlarının varlığında bu yabancı iyonları içeren bir çözelti serisi hazırlanmış ve böylece bu iyonların floresans şiddeti üzerine etkisi incelenerek sensörün seçiciliği belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.1'de verilmiştir.

Çalışmamızın altıncı ve son aşamasında ise sensörün gerçek örneklerdeki Ni(II) iyonlarının tayini yapılmıştır. Bu amaçla sertifikalı referans materyaller (atık su ve tam kan) kullanılmıştır. Gerçek örneklerle ait bağıl hata değerleri %2,29-%4,79 arasında bulunmuştur. Geri kazanım çalışması için ise 3 farklı konsantrasyonda kirletilmiş olan musluk suyu örnekleri kullanılmış olup geri kazanım değerleri ise %103,1-104,6 arasında hesap edilmiştir (Tablo 3.2 ve Tablo 3.3).

Ni(II) iyonu ile ilgili daha önce yapılmış olan ve Tablo 3.4'te özetlenen yöntemler incelendiğinde bazı yöntemlere ait tayin sınırları yeterli gibi görünse de pahalı cihazlanma, analiz süresinin uzunluğu gibi dezavantajları sebebiyle yöntemimizin gerisinde kalmaktadır. Hazırlamış olduğumuz sensörün herhangi bir hasar olmaksızın en az 150 defa kullanılabilir olması ve tekrarlanabilir sonuçlar vermesi, 20 saniye gibi kısa bir sürede Ni(II) iyonlarının tayinine imkan tanınması yöntemimizin üstünlükleri arasında sayılabilir.

Sonuç olarak geliştirdiğimiz yöntem, daha önce bildirilen yöntemlere göre yüksek seçicilik ve hassasiyet, düşük tespit limiti ve düşük maliyetinin yanı sıra herhangi bir ekstraksiyon gerektirmemesi ve organik zararlı çözücü kullanılmaması gibi avantajlara da sahip olup Ni(II) iyonu tayini için alternatif bir yöntem olarak umut vaat etmektedir. Ayrıca polimerik sensörün gerçek numunelere de başarıyla uygulandığı görülmektedir.

Tablo 3. 4. Geliştirdiğimiz yöntem ile seçilmiş bazı Ni(II) tayin yöntemlerinin karşılaştırılması.

Referans	Yöntem	Ortam	LOD	Doğrusal Aralık	Süre	Matris	Geri kazanım
Dadfarnia ve ark., 2010	Akış Enjeksiyonu-Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrik	pH:7	$2,13 \cdot 10^{-7}$ M (12,5 ppb)	$8,52 \cdot 10^{-7}$ - $8,52 \cdot 10^{-6}$ M (50-500 ppb)	30 s.	Pirinç unu, siyah çay, musluk suyu, kuyu suyu, nehir suyu, deniz suyu	%96,9-102,0
Baytak ve Türker, 2006	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrik	pH:2-6	$2,42 \cdot 10^{-8}$ M (1,42 ppb)	$8,52 \cdot 10^{-5}$ - $1,63 \cdot 10^{-3}$ M (5-80 ppm)	2,5 dk.	Maydanoz, yeşil soğan, atık su, deniz suyu	%97-101
Sadeghi ve ark., 2011	Elektrotermal Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrik	pH:7	$2,39 \cdot 10^{-9}$ M (0,14 ppb)	$1,70 \cdot 10^{-8}$ - $4,26 \cdot 10^{-6}$ M (1-250 ppb)	10 dk	Sebze	%99,7
Dobrowolsk ve Otto, 2012	Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrik	pH:3,5	$3,41 \cdot 10^{-7}$ M (20 ppb)	$8,52 \cdot 10^{-7}$ - $6,81 \cdot 10^{-7}$ M (5-40 ppb)	20 dk	Ispanak, çay yaprağı	-
Bidabadi ve ark., 2009	Katılaştırılmış Yüzen Organik Damla Mikroekstraksiyon- Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (SFODME-GFAAS)	pH:7	$3,41 \cdot 10^{-10}$ M (0,02 ppb)	$8,52 \cdot 10^{-11}$ - $8,52 \cdot 10^{-10}$ M (5-50 ppt)	72,6 s.	Musluk suyu, kuyu suyu, nehir suyu, deniz suyu	%95-99
(Teixeria ve ark., 2012)	Enerji Dispersif X-Işını Fluorasan (ED-XRF)	pH: 5-7,5	$2,56 \cdot 10^{-7}$ M (15 ppb)	$4,26 \cdot 10^{-7}$ - $1,06 \cdot 10^{-5}$ M (25-625 ppb)	2 dk.	Hidrate etanol yakıt örneği	%93-98
(Beiraghi ve ark., 2012)	Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu/ ICP-OES	pH:7,0	$6,81 \cdot 10^{-7}$ M (4 ppb)	$1,70 \cdot 10^{-10}$ - $1,36 \cdot 10^{-5}$ M (0,01-800 ppb)	35 s.	Mineralli su ve deniz suyu	%97-102

Tablo 3. 4. Geliştirdiğimiz yöntem ile seçilmiş bazı Ni(II) tayin yöntemlerinin karşılaştırılması (Devam).

Referans	Yöntem	Ortam	LOD	Doğrusal Aralık	Süre	Matris	Geri kazanım
Silva ve ark., 2009	ICP-OES	pH:5	$1,07 \cdot 10^{-7}$ M (6,3 ppb)	$6 \cdot 10^{-4}$ - $1,6 \cdot 10^{-3}$ M (35,32-93,92 ppm)	120 s.	İçme suyu, göl suyu, mineralli su	%97,5-107,1
Kanchi ve ark., 2017	Diferansiyel Puls Polarografik Katalitik Hidrojen Dalga Tekniği	pH:3,0	$1,8 \cdot 10^{-6}$ M (0,106 ppm)	$3,2 \cdot 10^{-6}$ – $1,17 \cdot 10^{-3}$ M (0,188 -68,7 ppm)	7,5 dk	Kırmızı üzüm	%98,90-100
Korolczuk, 2000	Voltametik	pH:9,0 Amonyak tamponu	$2 \cdot 10^{-9}$ M (0,119 ppb)	$5 \cdot 10^{-9}$ – $1 \cdot 10^{-7}$ M (0,294-5.87 ppb)	30 s.	Musluk suyu, deniz suyu	%96-103
Amin ve Al-Attas, 2012	Spektrofotometrik	pH:6,8 Heksamin-HCl tamponu	$5,11 \cdot 10^{-8}$ M (3 ppb)	$1,70 \cdot 10^{-4}$ – $6,30 \cdot 10^{-3}$ M (10-370 ppm)	11 dk.	Musluk suyu, kuyu suyu, nehir suyu, toprak	%95,3-100,7
Kiatkumjorn ve ark., 2014	Kolorimetrik	pH:8,0 Fosfat tamponu	$1,2 \cdot 10^{-7}$ M (7,02 ppb)	$1,7 \cdot 10^{-7}$ - $2,56 \cdot 10^{-6}$ M (10-150 ppb)	6 dk.	Mücevher ve otomobil atıkları	-
Anjos ve ark., 2018	ICP-OES	-	$1,07 \cdot 10^{-7}$ M (0,63 ppm)	$1,24 \cdot 10^{-4}$ – $5,66 \cdot 10^{-4}$ M (7,30-33,21 ppm)	90 s.	Ham petrol	-
Nakhei ve ark., 2019	Solvent Yardımlı Dispersif Katı Faz Ekstraksiyonu- Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrik	pH: 8 Fostaf tamponu	$1,19 \cdot 10^{-8}$ M (0,7 ppb)	$3,41 \cdot 10^{-8}$ – $2,56 \cdot 10^{-6}$ M (2-150 ppb)	60 s.	Musluk suyu, kuyu suyu, nehir suyu, deniz suyu	%97-101
Reclo ve ark., 2017	Ligandsız Değişebilir Çözücü Esaslı Sıvı Faz Eksraksiyonu- Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrik	pH:4,0	$8,86 \cdot 10^{-8}$ M (5,2 ppb)	$2,56 \cdot 10^{-7}$ - $1,19 \cdot 10^{-5}$ M (15-700 ppb)	10,5 dk.	Çay, sigara	%94-104

Tablo 3. 4. Geliştirdiğimiz yöntem ile seçilmiş bazı Ni(II) tayin yöntemlerinin karşılaştırılması (Devam).

Referans	Yöntem			Ortam	LOD	Doğrusal Aralık	Süre	Matris	Geri kazanım
Zarei ve Shemirani, 2012	İyonik	Likit	Esaslı	pH:5	1,02.10 ⁻⁸ M	3,41.10 ⁻⁸ – 1,36.10 ⁻⁶ M	5 dk.	Deniz suyu, Kabak	%96-98,5
	Mikroekstraksiyon-	Alevli	Atomik		(0,6 ppb)	(2-80 ppb)			
	Absorpsiyon		Spektrofotometrik						
Tuzen ve ark., 2009	Alevli	Atomik	Absorpsiyon	pH:8	1,75.10 ⁻⁸ M	0-8,52.10 ⁻⁵ M	41,4 dk	Musluk suyu, kaynak suyu, nehir suyu	%94-99
	Spektrofotometrik				(1,03 ppb)	(0-5,0 ppm)			
Fan ve Zhu, 1997	Spektrofotometrik			pH:6 Asetat tamponu	-	0-6,81.10 ⁻⁵ M (0-0,4 ppm)	5 dk.	Alüminyum alaşımı	-
Lemos ve ark., 2008	Katı Faz Ekstraksiyon-			pH: 7,5 Borat tamponu	3,58.10 ⁻⁸ M (2,1 ppb)	1,07.10 ⁻⁷ - 3,41.10 ⁻⁶ M (10-200 ppb)	180 s.	Tütün	%92-108
Ramachandraiah ve ark., 2008	Spektrofotometrik			pH:6,0	9,01.10 ⁻⁸ M (5,29 ppb)	2,04.10 ⁻⁵ - 9,54.10 ⁻⁵ M (1,2-5,6 ppm)	3 dk	Endüstriyel atık, toprak	-
Muthuselvi, 2017	Spektrofotometrik			pH: 9,0 Fosfat-Borat tamponu	9,17.10 ⁻⁶ M (0,538 ppm)	2,69.10 ⁻⁵ - 1,46.10 ⁻⁴ M (1,74-8,56 ppm)	-	Musluk suyu	%99,4-101,2
Garole ve Sawant, 2005	Spektrofotometrik			pH: 9,0	3,27.10 ⁻⁷ M (19,2 ppb)	3,41.10 ⁻⁶ – 1,70.10 ⁻⁴ M (0,5-10 ppm)	180 s.	Paslanmaz çelik	-
Vallinathi ve Devanna, 2010	Türev Spektrofotometrik			pH:8,5-9,5	1,40.10 ⁻⁷ M (8,2 ppb)	5,01.10 ⁻⁶ – 5,01.10 ⁻⁵ M (0,294-2,94 ppm)	-	Alaşım	-

Tablo 3. 4. Geliştirdiğimiz yöntem ile seçilmiş bazı Ni(II) tayin yöntemlerinin karşılaştırılması (Devam).

Referans	Yöntem	Ortam	LOD	Doğrusal Aralık	Süre	Matris	Geri kazanım
Kumar ve ark., 2016	Spektrofotometrik	pH:4,7 Asetat Tamponu	$1,40.10^{-8}$ M (0,82 ppb)	$1,43.10^{-5} - 3,24.10^{-4}$ M (0,84-19 ppm)	60 s.	Atık su, toprak	%96-99,8
Erulaş, 2020	Değişebilir Çözücülü Sıvı Faz Mikroekstraksiyon/ Yarıklı Kuartz Tüp-Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrik (Ss-Lpme/Sq- Faas)	pH:7,0	$3,07.10^{-8}$ M (1,80 ppb)	$8,52.10^{-8} - 1,36.10^{-6}$ M (5,0-80 ppb)	120 s.	Nehir suyu	%85 -103
Safavi ve ark., 2004	Bulutlanma Noktası Ekstraksiyon/ Spektrofotometrik	pH:5,0	$1,07.10^{-7}$ M (10 ppb)	$3,41.10^{-7} - 8,52.10^{-6}$ M (20-500 ppb)	10 dk.	Musluk suyu, deniz suyu, nehir suyu, atık su	%99,5-105,9
Babae ve ark., 2016	Spektrofotometrik	pH:6,0	$1,7.10^{-7}$ M (9,98 ppb)	$1,70.10^{-6} - 8,52.10^{-5}$ M (99,8-5000 ppb)	10 dk.	Mineralli su, nehir suyu, hidrojen peroksit örneği	%98-104
Liu ve ark., 2014	Spektrofotometrik	DMSO:H ₂ O (1:1); HEPES pH:7,4	$2,2. 10^{-7}$ M (12,9 ppb)	$5.10^{-7} - 2,16.10^{-5}$ M (0,0294- 1,27 ppm)	12 s.	-	-
Goswami ve ark., 2014	Spektrofotometrik	CH ₃ CN:HEPES (9:1) pH:7,4	$5,59.10^{-6}$ M (0,328 ppm)	$1.10^{-6} - 1,2. 10^{-5}$ M (58,7- 704 ppb)	-	-	-
Huang ve ark., 2010)	Spektrofluorimetrik	CHCl ₃	$1,1. 10^{-7}$ M (6,46 ppb)	$0 - 10^{-5}$ M (0-0,646 ppm)	-	-	-

Tablo 3. 4. Geliştirdiğimiz yöntem ile seçilmiş bazı Ni(II) tayin yöntemlerinin karşılaştırılması (Devam).

Referans	Yöntem	Ortam	LOD	Doğrusal Aralık	Süre	Matris	Geri kazanım
Shamsipur ve ark., 2004	Spektrofluorimetrik	pH:5,5 Asetat Tamponu	$8 \cdot 10^{-9}$ M (0,47 ppb)	10^{-8} - 10^{-3} M (0,587ppb-58,7ppm)	40 s.	Atık su, yenilebilir yağ İdrar, sütlü çikolata, elektrokaplama atığı	-
Jain ve ark., 2005	Potansiyometrik	pH:2,2-5,9	$3,41 \cdot 10^{-6}$ M (0,2 ppm)	$3,2 \cdot 10^{-6}$ - $5 \cdot 10^{-2}$ M (188-2,94.10 ⁶ ppb)	10 s.		-
Lin ve ark., 2016	Spektrofluorimetrik	pH:7 HEPES Tamponu; CH ₃ OH/H ₂ O	$3,2 \cdot 10^{-7}$ M (18,8 ppb)	$5,2 \cdot 10^{-7}$ - $5,24 \cdot 10^{-6}$ M (30,5-308 ppb)	-	-	-
Khan ve ark., 2018	Spektrofluorimetrik	pH: 7,54 Fosfat Tamponu	$2,5 \cdot 10^{-7}$ M (14,7 ppb)	$0-4 \cdot 10^{-6}$ M (0-235 ppb)	1 saat	İnsan servikal kanser hücresi	-
Şaylan ve ark., 2020	Dispersif Sıvı Sıvı Faz Mikroekstraksiyon/ Yarıklı Kuartz Tüp-Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrik (DLLPME/SQT- FAAS)	pH:8	$8,35 \cdot 10^{-8}$ M (4,9 ppb)	$4,26 \cdot 10^{-8}$ - $3,41 \cdot 10^{-6}$ M (2,5-200 ppb)	210 s.	Papatya, kahve	%88,1-113,2 ; %102,1- %120,2
Madden ve ark., 1996	Ardışık Akış Enjeksiyon Sistemi- Spektrofotometrik	pH:6,50 Asetat tamponu	$1,7 \cdot 10^{-5}$ M (1 ppm)	$2 \cdot 10^{-8}$ – $1,2 \cdot 10^{-7}$ M (1,2-7,2 ppm)	120 s.	-	-
Amini ve ark., 2004	Akış Enjeksiyon Sistemi- Spektrofotometrik	pH:6,50 Asetat tamponu	$1,19 \cdot 10^{-6}$ M (0,07 ppm)	$1,70 \cdot 10^{-6}$ – $2,73 \cdot 10^{-4}$ M (0,1-16 ppm)	330 s.	Çikolata, bitkisel yağ	%97,2-98,3

Tablo 3. 4. Geliştirdiğimiz yöntem ile seçilmiş bazı Ni(II) tayin yöntemlerinin karşılaştırılması (Devam).

Referans	Yöntem	Ortam	LOD	Doğrusal Aralık	Süre	Matris	Geri kazanım
Ensafi ve Bakhshi, 2003	Spektrofotometrik	pH:6,50	$5,2 \cdot 10^{-7}$ M (30,5 ppb)	$5,0 \cdot 10^{-6}$ - $1,0 \cdot 10^{-3}$ M (294 ppb-58,7 ppm)	10 dk.	Hidrojiyon bitkisel yağ	-
Bu Çalışma	Spektrofluorimetrik	pH:5,0	$4,81 \cdot 10^{-9}$ M (0,282 ppb)	$1,70 \cdot 10^{-8}$ - $3,41 \cdot 10^{-7}$ M (1- 20 ppb)	20 s.	Atık su, tam kan, musluk suyu	%103,1-104,6

KAYNAKLAR

- Amin, A., & Al-Attas, A. (2012). Study of the solid phase extraction and spectrophotometric determination of nickel using 5-(4'-chlorophenylazo)-6-hydroxypyrimidine-2,4-dione in environmental samples. *Journal of Saudi Chemical Society*, 16, 451-459.
- Amini, M., Momeni-Isfahani, T., Khorasani, J.H., & Pourhossein, M. (2004). Development of an optical chemical sensor based on 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-(diethylamino)phenol in Nafion for determination of nickel ion. *Talanta*, 63 3, 713-20.
- Anjos, S.L., Alves, J.C., Soares, S.A., Araujo, R.O., Oliveira, O.M., Queiroz, A.F., & Ferreira, S. (2018). Multivariate optimization of a procedure employing microwave-assisted digestion for the determination of nickel and vanadium in crude oil by ICP OES. *Talanta*, 178, 842-846.
- Babae, S., Pakdehi, S.G., & Nabavi, A.S. (2016). An Optical Chemical Sensor For Determination of Nickel in Water and Hydrogen Peroxide Samples. *Barceloux D. (1999). Nickel Clinical Toxicology*. 37 (2): 239-258.
- Bănică, F.G., *Chemical Sensors and Biosensors: Fundamentals and Applications*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, p. 576, ISBN 9781118354230, 2012
- Baytak, S., & Türker, A. (2006). Determination of lead and nickel in environmental samples by flame atomic absorption spectrometry after column solid-phase extraction on Ambersorb-572 with EDTA. *Journal of hazardous materials*, 129 1-3, 130-6.
- Beiraghi, A., Babae, S., & Roshdi, M. (2012). Simultaneous preconcentration of cadmium, cobalt and nickel in water samples by cationic micellar precipitation and their determination by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. *Microchemical Journal*, 100, 66-71.
- Bidabadi, M.S., Dadfarnia, S., & Shabani, A. (2009). Solidified floating organic drop microextraction (SFODME) for simultaneous separation/preconcentration and determination of cobalt and nickel by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS). *Journal of hazardous materials*, 166 1, 291-6.
- Britton, HTS, Robinson, RA. (1931). Universal buffer solutions and the dissociation constant of veronal. *Journal of Chemical Society (Resumed)* 1456–1462.
- Cardarelli, F. (2000). *Materials Handbook: A Concise Desktop Reference*.
- Chang, M., Hsiao, Y., Hsu, C., & Lai, P. (2018). Photo-Crosslinked Polymeric Matrix with Antimicrobial Functions for Excisional Wound Healing in Mice. *Nanomaterials*, 8.
- Cheburaeva, R.F., Chaporova, I.N., & Krasina, T.I. (1992). Structure and properties of tungsten carbide hard alloys with an alloyed nickel binder. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 31, 423-425.
- Chowdhury, B., Karar, M., Paul, S., Joshi, M., Choudhury, A., & Biswas, B. (2018). Salen Type Ligand as a Selective and Sensitive Nickel(II) ion Chemosensor: A Combined Investigation with Experimental and Theoretical Modelling. *Sensors and Actuators B-chemical*, 276, 560-566.

- Coey J.M.D., Skumryev V. (1999). Rare-earth metals: Is gadolinium really ferromagnetic?. *Nature*. 401 (6748): 35–36.
- Cogliano, V. J., Baan, R., Straif, K., Grosse, Y., Lauby-Secretan, B., El Ghissassi, F., Bouvard, V., Benbrahim-Tallaa, L., Guha, N., Freeman, C., Galichet, L., Wild, C. P. (2011). Preventable Exposures Associated with Human Cancers. *JNCI Journal of the National Cancer Institute*, 103 (24): 1827–39.
- Colditz, G. (2015) . Nickel Compounds. *The Sage encyclopedia of cancer and society*, 828-831.
- Covacci, A., Telford, J., Giudice, G.D., Parsonnet, J., & Rappuoli, R. (1999). *Helicobacter pylori* virulence and genetic geography. *Science*, 284 5418, 1328-33.
- Cox, G., Mukherjee, J., Cole, G., Casadevall, A., & Perfect, J. (2000). Urease as a Virulence Factor in Experimental Cryptococcosis. *Infection and Immunity*, 68, 443 - 448.
- Cronstedt A.F. (1751). Rön och försök, Gjorde Med en Malm-art från Los Kobolt Grufvor i Farila Socken och Helsingeland. *Kongl. Svenska Veenskapas Academians Handlingar*12, 287-292.
- Cronstedt A.F. (1953). *Journal of Chemical Education*. Bartow, Virginia, 30, (5):247.
- Çubuk, S., Firlak, M., Taşci, N., Yetimoğlu, E.K., & Kahraman, M.V. (2016). Phosphonic acid based polymeric fluorescent sensor for Hg(II) analysis. *Sensors and Actuators B-chemical*, 224, 640-647.
- Çubuk, S., Kahraman, M.V., Yetimoğlu, E.K., & Kenan, S. (2014). Photocured thiol-ene based optical fluorescence sensor for determination of gold(III). *Analytica chimica acta*, 812, 215-21 .
- Dadfarnia, S., Shabani, A.M., Bidabadi, M.S., & Jafari, A.A. (2010). A novel ionic liquid/micro-volume back extraction procedure combined with flame atomic absorption spectrometry for determination of trace nickel in samples of nutritional interest. *Journal of hazardous materials*, 173 1-3, 534-8.
- Dincer, C., Bruch, R., Costa-Rama, E., Fernández-Abedul, M.T., Merkoçi, A., Manz, A., Urban, G., & Güder, F. (2019). Disposable Sensors in Diagnostics, Food, and Environmental Monitoring. *Advanced materials*, e1806739.
- Dobrowolski, R., & Otto, M. (2012). Determination of nickel and cobalt in reference plant materials by carbon slurry sampling GFAAS technique after their simultaneous preconcentration onto modified activated carbon. *Journal of Food Composition and Analysis*, 26, 58-65.
- Doll R, Andersen A, Cooper WC, Cosmatos I, Cragle DL, Easton D, Enterline P, Goldberg M, Metcalfe L, Norseth T, Peto J, Rigaut JP, Roberts R, Seilkop SK, Shannon H, Speizer F, Sunderman Jr FW, Thornhill P, Warner JS, Weglo J, Wright M (1990). Report of the International Committee on Nickel Carcinogenesis in Man. *Scand J Work Environ Health* 16:1–84.
- Dow, L. (2008). Nickel Named 2008 Contact Allergen of the Year.
- Engwa, G.A.; Ferdinand, P.U.; Nwalo, F.N.; Unachukwu, M.N. (2019). Mechanism and Health Effects of Heavy Metal Toxicity in Humans. In *Poisoning in the Modern World- New Tricks for an Old Dog?* Karcioğlu, O., Arslan, B., Eds.; Intechopen: London, UK.

Ensafi, A.A., & Bakhshi, M. (2003). New stable optical film sensor based on immobilization of 2-amino-1-cyclopentene-1-dithiocarboxylic acid on acetyl cellulose membrane for Ni(II) determination. *Sensors and Actuators B-chemical*, 96, 435-440.

Environmental Research Association NiPERA. (2016) *Dermal Exposure: Nickel Alloys Nickel Producers*.

Erulaş, F. (2020). Sensitive determination of nickel at trace levels in surface water samples by slotted quartz tube flame atomic absorption spectrometry after switchable solvent liquid-phase microextraction. *Environmental Monitoring and Assessment*, 192, 1-7.

Fan, X., & Zhu, C. (1997). 2-[2-(6-Methylbenzothiazolyl)azo]-5-Diethylaminobenzoic acid as a new analytical reagent for the spectrophotometric determination of nickel. *Microchimica Acta*, 126, 59-62.

Ferguson, J. E., 1990, *The Heavy Elements*, In: *Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*, Oxford, Pergamon Press.

Flint, G., & Packirisamy, S. (1997). Purity of food cooked in stainless steel utensils. *Food additives and contaminants*, 14 2, 115-26.

Garole, D.J., & Sawant, A.D. (2005). Extractive spectrophotometric determination of nickel (II) using 4-methyl 2,3-pentanedione dioxime (H 2 MPDDO). *Journal of Scientific & Industrial Research*, 64, 581-584.

Goswami, S., Chakraborty, S., Adak, M.K., Halder, S., Quah, C.K., Fun, H., Pakhira, B., & Sarkar, S. (2014). A highly selective ratiometric chemosensor for Ni²⁺ in a quinoxaline matrix. *New Journal of Chemistry*, 38, 6230-6235.

Gusenius E.M. (1969). Beginnings of Greatness in Swedish Chemistry (II) Axel Fredrick Cronstedt. *Transactions of the Kansas Academy of Science*. 72(4):476-485.

Haber, L., Bates, H., Allen, B., Vincent, M., & Oller, A. (2017). Derivation of an oral toxicity reference value for nickel. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 87, S1–S18.

Han, Z., Yan, J., Tang, H.Q., He, Y., Zhu, Y., & Ge, Y.Q. (2017). Novel simple fluorescent sensor for nickel ions. *Tetrahedron Letters*, 58, 1254-1257.

He Z.L., Yang X.E., Stoffella P.J. (2005). Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *J Trace Elem Med Biol.* 19(2–3):125–140.

He Z.L., Yang X.E., Stoffella P.J. (2005). Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *J Trace Elem Med Biol.* 19(2–3):125-140.

Heim, K.E., Bates, H., Rush, R.E., & Oller, A. (2007). Oral carcinogenicity study with nickel sulfate hexahydrate in Fischer 344 rats. *Toxicology and applied pharmacology*, 224 2, 126-37.

Huang, X., Dong, Y., Meng, J., Cheng, Y., Zhu, C. (2010). Fluorescence Polymer Incorporating Triazole and Benzo[2,1,3]thiadiazole Moieties for Ni²⁺ Detection. *Synlett*, 12, 1841-1844.

IARC (2012). *Nickel and Nickel Compounds*. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 169-218.

- Jain, A., Gupta, V., Ganeshpure, P.A., & Raison, J. (2005). Ni(II)-selective ion sensors of salen type Schiff base chelates. *Analytica Chimica Acta*, 553, 177-184.
- Jarup L. (2003). Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin*. 68(1):167-182.
- Kabata,A., Pendias. (2011). Trace Elements in Soils and Plants. Boca Raton, FL, USA, 55.
- Kamerud, K.L., Hobbie, K.A., & Anderson, K. (2013). Stainless steel leaches nickel and chromium into foods during cooking. *Journal of agricultural and food chemistry*, 61 39, 9495-501.
- Kanchi, S., Sabela, M.I., Singh, P., & Bisetty, K. (2017). Multivariate optimization of differential pulse polarographic?catalytic hydrogen wave technique for the determination of nickel(II) in real samples. *Arabian Journal of Chemistry*, 10.
- Khan, R.I., Ramu, A., & Pitchumani, K. (2018). Design and one-pot synthesis of a novel pyrene based fluorescent sensor for selective “turn on”, naked eye detection of Ni²⁺ ions, and live cell imaging. *Sensors and Actuators B-chemical*, 266, 429-437.
- Kharton, VV. (2011) Solid state electrochemistry II: electrodes, interfaces and ceramic membranes. Wiley-VCH, Weinheim.
- Kiatkumjorn, T., Rattanarat, P., Siangproh, W., Chailapakul, O., & Praphairaksit, N. (2014). Glutathione and L-cysteine modified silver nanoplates-based colorimetric assay for a simple, fast, sensitive and selective determination of nickel. *Talanta*, 128, 215-20.
- Korolczuk, M. (2000). Voltammetric method for direct determination of nickel in natural waters in the presence of surfactants. *Talanta*, 53 3, 679-86.
- Krishna A.K., Mohan K.R. (2016). Distribution, correlation, ecological and health risk assessment of heavy metal contamination in surface soils around an industrial area, Hyderabad, India. *Environment and Earth Science*. 75:411.
- Kumar, B., Kanchi, S., Sabela, M., Bisetty, K., & Jyothi, N. (2016). Spectrophotometric determination of nickel (II) in waters and soils: Novel chelating agents and their biological applications supported by DFT method. *Journal of modern science*, 2, 239-250.
- Kumar, B., Kanchi, S., Sabela, M., Bisetty, K., & Jyothi, N. (2016). Spectrophotometric determination of nickel (II) in waters and soils: Novel chelating agents and their biological applications supported by DFT method. *Journal of modern science*, 2, 239-250.
- Lemos, V.A., Novaes, C.G., Lima, A.S., & Vieira, D.R. (2008). Flow injection preconcentration system using a new functionalized resin for determination of cadmium and nickel in tobacco samples. *Journal of hazardous materials*, 155 1-2, 128-34.
- Li, H., Cui, Z., & Han, C. (2009). Glutathione-stabilized silver nanoparticles as colorimetric sensor for Ni²⁺ ion. *Sensors and Actuators B-chemical*, 143, 87-92.
- Lin, L., Hu, S., Yan, Y., Wang, D., Fan, L., Hu, Y., & Yin, G. (2016). A highly selective chemosensor for nickel(II) based on fluorescence quenching of a bispyrazole derivative. *Research on Chemical Intermediates*, 43, 283-295.

- Liu, X., Lin, Q., Wei, T., & Zhang, Y. (2014). A highly selective colorimetric chemosensor for detection of nickel ions in aqueous solution. *New Journal of Chemistry*, 38, 1418-1423.
- Madden, J.E., Cardwell, T., Cattrall, R., & Deady, L. (1996). Nafion-based optode for the detection of metal ions in flow analysis. *Analytica Chimica Acta*, 319, 129-134.
- McNeil I. (1990). The Emergence of Nickel. *An Encyclopaedia of the History of Technology*. 96-100.
- Middleton, P. H., Brandon, N. P. (2011). A New Cathode Design for Alkaline Fuel Cells (AFCs)., Imperial College London.
- Monisha J., Tenzin T., Naresh A., Blessy B.M., Krishnamurthy N.B. (2014). Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary Toxicology*. 7(2):60-72.
- Muthuselvi, R. (2017). Determination of Nickel (II) by Spectrophotometry in Micellar Media.
- Nakhaei, J.M., Jamali, M.R., Sohrabnezhad, S., & Rahnema, R. (2019). In-syringe solvent-assisted dispersive solid phase extraction followed by flame atomic absorption spectrometry for determination of nickel in water and food samples. *Microchemical Journal*, 144, 88-92.
- National Toxicology Program (1996). NTP toxicology and carcinogenesis studies of nickel subsulfide (CAS No. 12035-72-2) in F344 rats and B6C3F1 mice (inhalation studies). *Natl. Toxicol. Program Tech. Rep. Ser.*, 453: 1–365.
- Nestle, O., Speidel, H., Speidel, M. O. (2002). "High nickel release from 1-and 2 euro coins". *Nature*. 419 (6903):132.
- Nriagu J.O. (1989). A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*. 338:47–49.
- NTP (National Toxicology Program). (2016). Report on Carcinogens, Fourteenth Edition.; Research Triangle Park, NC: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- Ojeda, C.B., Torres, A.G., Rojas, F.S., & Pavón, J.M. (1987). Fluorimetric determination of trace amounts of gallium in biological tissues. *The Analyst*, 112 11, 1499-501.
- Oller, A., Kirkpatrick, D., Radovsky, A., & Bates, H. (2008). Inhalation carcinogenicity study with nickel metal powder in Wistar rats. *Toxicology and applied pharmacology*, 233 2, 262-75.
- Ragsdale, S. (2008). Nickel and Its Surprising Impact in Nature. *Metal Ions in Life Sciences*, Vol. 2. Edited by Astrid Sigel, Helmut Sigel, and Roland K. O. Sigel. *Angewandte Chemie*, 47, 824-826.
- Ramachandraiah, C., Kumar, J.R., Reddy, K.J., Narayana, S.L., & Reddy, A.V. (2008). Development of a highly sensitive extractive spectrophotometric method for the determination of nickel(II) from environmental matrices using N-ethyl-3-carbazolecarboxaldehyde-3-thiosemicarbazone. *Journal of environmental management*, 88 4, 729-36.

Rečlo, M., Yilmaz, E., Soylak, M., Andruch, V., & Bazel, Y. (2017). Ligandless switchable solvent based liquid phase microextraction of nickel from food and cigarette samples prior to its micro-sampling flame atomic absorption spectrometric determination. *Journal of Molecular Liquids*, 237, 236-241.

S. J. Rosenberg, S.J. (1968). Nickel and Its Alloys, Monograph 106, National Bureau of Standards.

Sadeghi, O., Tavassoli, N., Amini, M.M., Ebrahimzadeh, H., & Daei, N. (2011). Pyridine-functionalized mesoporous silica as an adsorbent material for the determination of nickel and lead in vegetables grown in close proximity by electrothermal atomic adsorption spectroscopy. *Food Chemistry*, 127, 364-368.

Safavi, A., Abdollahi, H., Nezhad, M.R., & Kamali, R. (2004). Cloud point extraction, preconcentration and simultaneous spectrophotometric determination of nickel and cobalt in water samples. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, 60 12, 2897-901.

Şaylan, M., Zaman, B.T., Bakırdere, E.G., & Bakırdere, S. (2020). Determination of trace nickel in chamomile tea and coffee samples by slotted quartz tube-flame atomic absorption spectrometry after preconcentration with dispersive liquid-liquid microextraction method using a Schiff base ligand. *Journal of Food Composition and Analysis*, 88, 103454.

Schaumlöffel, D. (2012). Nickel species: Analysis and toxic effects. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 26(1), 1-6.

Schirber M., (2014). "Microbe's Innovation May Have Started Largest Extinction Event on Earth". *Astrobiology Magazine*.

Shallari S., Schwartz C., Hasko A., Morel J.L. (1998). Heavy metals in soils and plants of serpentine and industrial sites of Albania. *Sci Total Environ.* 19209:133–142.

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.

Sigel, A., Sigel, H., & Sigel, R. (2013). Interrelations between Essential Metal Ions and Human Diseases. *Metal Ions in Life Sciences*.

Silva, E.L., Roldan, P.S., & Giné, M. (2009). Simultaneous preconcentration of copper, zinc, cadmium, and nickel in water samples by cloud point extraction using 4-(2-pyridylazo)-resorcinol and their determination by inductively coupled plasma optic emission spectrometry. *Journal of hazardous materials*, 171 1-3, 1133-8.

Skoog, D.A., Holler, F.J., Crouch, S.R. (2016). *Principles of Instrumental Analysis*. USA, 355-377.

Springborn Laboratories, Inc., SLI (2000). An oral (gavage) two-generation reproduction toxicity study in Sprague-Dawley rats with nickel sulphate hexahydrate. Prepared by Springborn Laboratories, Inc., Spencerville, OH, for Nickel Producers Environmental Research Association, Durham, NC (Study No. 3472.2).

Stellman J.M. (1998). *Encyclopedia of Occupational Health and Safety: Chemical, Industries and Occupations*. 133.

- Stetter, J., Penrose, W., & Yao, S. (2003). Sensors, Chemical Sensors, Electrochemical Sensors, and ECS. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(2), S11-S16.
- Sydor, A.M., & Zamble, D. (2013). Nickel metallomics: general themes guiding nickel homeostasis. *Metal ions in life sciences*, 12, 375-416.
- Teixeira, L., Santos, E.S., & Nunes, L.S. (2012). Determination of copper, iron, nickel and zinc in ethanol fuel by energy dispersive X-ray fluorescence after pre-concentration on chromatography paper. *Analytica chimica acta*, 722, 29-33.
- Thyssen, J., Linneberg, A., Menné, T., & Johansen, J. (2007). The epidemiology of contact allergy in the general population – prevalence and main findings. *Contact Dermatitis*, 57.
- Turner A., Wilson G., Kaube I. (1987). *Biosensors: Fundamentals and Applications*. Oxford, UK. 770.
- Tuzen, M., Soylak, M., Çitak, D., Ferreira, H.S., Korn, M.A., & Bezerra, M.A. (2009). A preconcentration system for determination of copper and nickel in water and food samples employing flame atomic absorption spectrometry. *Journal of hazardous materials*, 162 2-3, 1041-5.
- Vaktskjold, A., Talykova, L., Chashchin, V., Nieboer, E., Thomassen, Y., & Odland, J.O. (2006). Genital malformations in newborns of female nickel-refinery workers. *Scandinavian journal of work, environment & health*, 32 1, 41-50.
- Vaktskjold, A., Talykova, L., Chashchin, V., Odland, J.O., & Nieboer, E. (2007). Small-for-gestational-age newborns of female refinery workers exposed to nickel. *International journal of occupational medicine and environmental health*, 20 4, 327-38.
- Vaktskjold, A., Talykova, L., Chashchin, V., Odland, J.O., & Nieboer, E. (2008b). Maternal nickel exposure and congenital musculoskeletal defects. *American journal of industrial medicine*, 51 11, 825-33.
- Vaktskjold, A., Talykova, L., Chashchin, V., Odland, J.Ø., & Nieboer, E. (2008a). Spontaneous abortions among nickel-exposed female refinery workers. *International Journal of Environmental Health Research*, 18, 115 - 99.
- Valko M., Morris H., Cronin M.T.D. (2005). Metals, toxicity and oxidative stress. *Current Medicinal Chemistry*. 12:1161-1208.
- Vallinath, G.V., & Devanna, N. (2010). Derivative Spectrophotometric Determination Of Nickel (II) Using 3,5-Dimethoxy-4-Hydroxy Benzaldehyde Isonicotinoyl Hydrazone (DMHBIH).
- Wang, V.C., Ragsdale, S., & Armstrong, F. (2014). Investigations of the efficient electrocatalytic interconversions of carbon dioxide and carbon monoxide by nickel-containing carbon monoxide dehydrogenases. *Metal ions in life sciences*, 14, 71-97.
- Warshaw, E.M., Maibach, H.I., Taylor, J.S., et al. North American contact dermatitis group patch test results. (2011-2012). *Dermatitis*. 2015; 26: 49-59.
- www.cdc.gov (Erişim Tarihi: Eylül 2020). Nickel metal and other compounds. The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH).

Zarei, Z., & Shemirani, F. (2012). Determination of nickel in food samples by flame atomic absorption spectroscopy after preconcentration and microextraction based ionic liquids using full factorial and central composite design. *Journal of food science*, 77 12, C1242-8.



ÖZGEÇMİŞ

1994 yılında İstanbul’da doğdu. İlköğretim ve lise eğitimini İstanbul’da tamamladı. 2012-2017 yılları arasında Marmara Üniversitesi, Fen / Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü’ nü bitirdi. 2017 yılında Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Programı, Analitik Kimya Anabilim Dalı’nda lisansüstü eğitimine başladı ve halen devam etmektedir.

En İyi Poster Ödülü

ÇUBUK S., KAHRAMAN M.V., YILMAZ T. (2020). *Development of fluorescence sensor for determination of Ni(II) ions*. 13th International Conference on Smart Materials and Polymer Technology.

Tezden Türetilen Sunumlar

ÇUBUK S., KAHRAMAN M.V., YILMAZ T. (2020). *Development of fluorescence sensor for determination of Ni(II) ions*. 13th International Conference on Smart Materials and Polymer Technology

.

ÇUBUK S., KAHRAMAN M.V., DEMİRTAŞ T. (2020). *Development of fluorescence sensor for determination of Ni(II) ions*. 32. Ulusal Kimya Kongresi.

Tutku DEMİRTAŞ