

171022

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**CROWN ETER BİLEŞİKLERİNE DAYALI
KATI-HAL POTANSİYOMETRİK İYON SENSÖRLER**

Kimyager Barış KEMER

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
"Yüksek Lisans (Kimya)"
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 24.12.2004

Tezin Sözlü Savunma Tarihi : 26.01.2005

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mustafa ÖZDEMİR

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Hasan Basri ŞENTÜRK

Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Dr. Hasan GENÇ

Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Emin Zeki BAŞKENT

TRABZON - 2005

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasındaki iyonofor maddeler Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Lisansüstü laboratuvarında sentezlenmiştir. İyon seçici elektrotlarla ilgili çalışmalar ise Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Lisansüstü laboratuvarında ve Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Lisansüstü çalışmalarım süresince her türlü yönlendirme ve desteğini gördüğüm danışman hocam sayın Prof. Dr. Mustafa ÖZDEMİR' e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bütün deneysel çalışmalarım boyunca her türlü yardım ve desteği benden esirgemeyen çok değerli hocam Prof. Dr. İbrahim İŞILDAK'a ve Arş.Gör. T.Murat YOLCU'ya, tez çalışmamda maddi ve manevi her türlü yönlendirme ve desteklerini benden hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocalarım Y.Doç.Dr. Ümmühan OCAK ve Arş.Gör.Dr. Miraç OCAK' a sonsuz teşekkür ederim.

Tezin yazımında ve düzenlenmesinde emeğini benden esirgemeyen değerli hocam Arş.Gör.Dr. Sinan NOHUT ve değerli babam Uzman Turgut KEMER'e ve ayrıca Biyoanalitik Kimya laboratuvarında birlikte çalıştığımız değerli hocalarım Y.Doç.Dr. Sevgi KOLAYLI, Y.Doç.Dr.Murat KÜÇÜK ve Arş.Gör. Esra ULUSOY'a tez çalışmamda beni yalnız bırakmadıkları için teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında bana her konuda yardımcı olan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ailemin her bir ferdine sevgi ve şükranlarımı sunarım.

Barış KEMER

Trabzon 2005

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER	III
ÖZET	VI
SUMMARY	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ	VIII
TABLolar DİZİNİ	XI
SEMBOLLER DİZİNİ	XIII
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş	1
1.2. Elektrokimya	2
1.3. Potansiyometri	3
1.4. Potansiyometrik Tayin İlkesi	4
1.5. Referans Elektrotlar	7
1.5.1. Kalomel Elektrot	7
1.5.2. Gümüş/Gümüş Klorür Elektrot	8
1.6. İyon-Seçici Elektrotlar	10
1.7. İyon-Seçici Elektrotların Sınıflandırılması	10
1.7.1. Cam İyon-Seçici Elektrotlar	10
1.7.2. Metalik (Katı-Hal) İyon-Seçici Membran Elektrotlar	13
1.7.2.1. I. Sınıf Elektrotlar	14
1.7.2.2. II. Sınıf Elektrotlar	15
1.7.2.3. III. Sınıf Elektrotlar	15
1.7.3. Kaplama Tel İndikatör Elektrotlar	15
1.7.4. Sıvı-Hal İyon-Seçici Elektrotlar	16
1.7.5. Gaz ve Enzim Elektrotlar Sistemi	16
1.7.6. İyon Seçici Alan Etki transistörleri (ISFET)	17
1.7.7. Kompozit Elektrotlar	17
1.7.8. Sıvı-Membran İyon-Seçici Elektrotlar	18
1.7.8.1. Pozitif Yüklü İyon-Değiştiriciler	18

1.7.8.1.1. Moleküler Kovalent Tanıma	22
1.7.8.2. Negatif Yüklü İyon-Değiştiriciler	27
1.7.8.3. Nötral Taşıyıcı İyon-Değiştiriciler	34
1.8. İyon Seçici Elektrotların Farklı Bir Sınıflandırılması	34
1.8.1. Cam İyon-Seçici Elektrotlar	35
1.8.2. Çözünmeyen İnorganik Tuzlardan Yapılan İyon-Seçici Elektrotlar	35
1.8.3. Organik Materyallerden Yapılan İyon-Seçici Elektrotlar	35
1.9. İyon-Seçici Elektrotların Performansına Etki Eden Faktörler	35
1.9.1. Cevap Zamanı	35
1.9.2. Tayin Limiti (Ölçümlerin Duyarlılığı)	36
1.9.3. Seçicilik	37
1.10. İyon Seçici Elektrotların Avantaj ve Dezavantajları	38
1.11. İyon-Seçici Elektrotların Uygulamaları	39
1.11.1. Doğrudan Ölçümler	39
1.11.2. Potansiyometrik Titrasyonların Dönüm Noktalarının Tayini	41
1.11.3. Denge Sabiti ve Buna Bağlı Fiziksel Sabitlerin Hesaplanması	41
1.11.4. İyon-Seçici Elektrotların Hareketli Ortamlarda Kullanılması	41
1.12. Çalışmanın Amacı	43
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR	46
2.1. Kullanılan Materyaller	46
2.2. Standart Çözeltilerin Hazırlanması	46
2.3. Katı-Hal kontakt Katyon-Seçici PVC-Membran Elektrotların Hazırlanması	47
2.4. Çalışma Yöntemi	48
3. BULGULAR	49
3.1. İyonofor 1 Kullanılarak Hazırlanan Elektrot Membranlarının Davranışları	49
3.1.1. Elektrot Membranlarının Hazırlanışı	49
3.1.1.1. 1.Membran Kokteyli	49
3.1.1.2. 2.Membran Kokteyli	49
3.1.2. 1.Membran Kokteyli İle Yapılan Çalışmalar	49
3.1.3. 2.Membran Kokteyli İle Yapılan Çalışmalar	52
3.2. İyonofor 2 Kullanılarak Hazırlanan Elektrot Membranının Davranışları ..	56

3.2.1.	İyonofor 2 Kullanılarak Hazırlanan Elektrot Membranı İle Fe ³⁺ Seçici Elektrot Çalışmaları	57
3.2.2.	İyonofor 2 Kullanılarak Hazırlanan Elektrot Membranı İle H ⁺ Seçici (pH sensör) Elektrot Çalışmaları	59
4.	TARTIŞMA	63
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	66
6.	KAYNAKLAR	67
	ÖZGEÇMİŞ	72



ÖZET

İyonofor 1; 4,4'-Bis[4''-fenoksi(15-crown-5)metil]benzil

İyonofor 2; 2,3-(4'-Aminobenzo)-8,9:14,15-dibenzo-7,16-ditia-1,4-dioksa-10,13-diazasiklooktadekan gibi crown-eter bileşikleri (nötral iyonoforlar) kullanılarak tamamıyla katı-hal kontakt PVC-membran iyon-seçici elektrotlar hazırlandı. Elektrotların potansiyometrik performans karakteristikleri bilgisayarlı bir ölçüm sisteminde araştırıldı. İyonofor 1 ile hazırlanan elektrotun özellikle K^+ iyonuna karşı oldukça seçici olduğu; iyonofor 2 ile hazırlanan elektrodun H^+ iyonuna karşı yani pH sensör ve Fe^{3+} iyonuna karşı seçici olduğu sonucuna varıldı.

İyonofor 1 ile hazırlanan elektrotların K^+ çözeltisine karşı Nernst davranışı gösterirken ($\geq 55(\pm 15)$ mV/her 10 kat değişim), cevap zamanları kısa (< 10 s) ve kullanım ömürleri uzundur (en az 1-2 ay). Tüm elektrotlar 1.10^{-2} - 1.10^{-5} mol.L⁻¹ konsantrasyon aralığında ana iyon çözeltisine karşı doğrusal davranış sergilemektedir.

İyonofor 2 ile hazırlanan elektrot da ise her 10 birimlik konsantrasyon farkı içeren Fe^{3+} çözeltisi için oluşan potansiyel farkı (58 ± 30) mV civarındadır. Cevap zamanları kısa (< 15 s) ve kullanım ömürleri uzundur (en az 1-2 ay). Hazırlanan elektrotlar 1.10^{-1} - 1.10^{-5} mol.L⁻¹ konsantrasyon aralığında ana iyon çözeltisine karşı doğrusal davranış sergilemektedir.

İyonofor 2 ile geliştirilen PVC-membran H^+ -seçici elektrot pH 2-11 arasında elektrot doğrusal bir davranış sergilerken, her bir pH farkı için oluşan potansiyel farkı (69 ± 20) mv civarındadır. Cevap zamanları kısa (< 10 s) ve kullanım ömürleri uzundur (en az 1-2 ay).

Elektrotların ana iyon yanında girişim yapan iyonlara karşı seçicilik katsayıları “ayrı çözelti metodu” ile hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: İyon-Seçici Elektrot, Katı-Hal Elektrot, Crown-Eter, PVC-membran Elektrot.

SUMMARY

Solid-State Potentiometric Ion Sensor Base On Crown-Ether Compounds

In this work, a novel absolutely solid-state contact PVC-membrane ion-selective electrodes were produced. For this by using crown-ether compounds (neutral ionophore) such as Ionophore 1; 4,4'-Bis[4''-phenoxy(15-crown-5)methyl]benzyl and Ionophore 2; 2,3-(4'-Aminobenzo)-8,9:14,15-dibenzo-7,16-dithia-1,4-dioxa-10,13-diazacyclooctadecane the electrodes were prepared. The potentiometric performance characteristics of the electrodes were investigated in a computerised measurement system. It was concluded that the electrode prepared with ionophore 1 was especially selective towards K^+ ion; the electrode prepared with ionophore 2 was selective towards H^+ ion; meaning it is a pH sensor; and selective towards Fe^{3+} .

While the electrode prepared with ionophore 1 shows Nernst behaviour towards K^+ solution ($\geq 55(\pm 15)$ mV/per 10 times change), the response times are short (< 10 s) and the life times are long (at least 1-2 months). All electrodes show linear behaviour towards main ion solution in the concentration interval 1.10^{-2} - 1.10^{-5} mol.L $^{-1}$.

On the electrode prepared with ionophore 2 the potential differences, which occurs for each Fe^{3+} solution containing a concentration difference of 10 units are around (58 ± 30) mV. The response times are short (< 15 s) and the life times are long (at least 1-2 months). The prepared electrodes show linear behaviour towards main ion solution in the concentration interval 1.10^{-1} - 1.10^{-5} mol.L $^{-1}$.

While the PVC-membrane H^+ selective electrode which was developed with ionophore 2 shows linear behaviour between pH 2-11, the potential difference occurring for each pH difference is around (69 ± 20) v. The response times are short (< 10 s) and the life times are long (at least 1-2 months).

The electrodes' selectivity coefficients relating to the ions which do interference besides the main ion were calculated with "separate solution method".

Key words: Ion selective electrode, solid-state electrode, crown-ether, PVC-membrane electrode

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. Potansiyometrenin çalışma prensibinin şematik olarak gösterilimi	3
Şekil 1.2. Basit bir potansiyometrik sistem	4
Şekil 1.3. Membran-çözelti ara yüzeyindeki iyon değişimi (cam membran)	6
Şekil 1.4. Kalomel elektrotlar	8
Şekil 1.5. Gümüş/gümüş klorür elektrot	9
Şekil 1.6. Gümüş/gümüş klorür referans elektrotlu kombine cam elektrot	9
Şekil 1.7. H ölçüm hücresinin diyagramı	11
Şekil 1.8. Bir cam membranın analit çözeltisinden iç referans çözeltisine doğru, bir yandan diğerine potansiyel profili. Referans elektrot potansiyelleri gösterilmemiştir	12
Şekil 1.9. Cam elektrotta asit-baz hatası	13
Şekil 1.10. Yaygın olarak kullanılan katı-hal tipi iyon seçici elektrot	13
Şekil 1.11. Gaz duyarlı bir elektrot sistemi	16
Şekil 1.12. Bir ISFET'in yandan görünüşü (1 boşaltım, 2 kaynak, 3 p-tipi substrat, 4 membran, 5 yalıtkan, 6 metal kontakt)	17
Şekil 1.13. Halojenlere seçici diaza-makrobisiklik alkan molekülü	19
Şekil 1.14. Küresel makrotri halkalar	20
Şekil 1.15. Cl ⁻ kompleksinin şematik gösterimi	20
Şekil 1.16. Bir azide bis-tren'in şematik görünüşü	20
Şekil 1.17. Poliamin makrobisiklik anyon tutucular	21
Şekil 1.18. Guanidinyum içeren makrohalkalar	21
Şekil 1.19. Anyon kompleksleşmesi için dizayn edilen polyaza makrohalkalar	21
Şekil 1.20. Bis (N, N'-tetrametilen benzidin)	22
Şekil 1.21. Kaliksaren bileşikleri	23
Şekil 1.22. Bir kaliksaren'in toluen ile yaptığı kompleksin X-ışını kristal yapısı	24
Şekil 1.23. Değişik kaliksaren yapıları	24
Şekil 1.24. Kavitandlar	25
Şekil 1.25. 2CS ₂ ile bir kavitand arasındaki kompleksin X-ışını yapısı	26
Şekil 1.26. Kriptofanlar	26
Şekil 1.27. Kuaterner amonyum ve sülfonyum içeren siklofan moleküller	27

Şekil 1.28. Suda çözünen kaliksarenlar	27
Şekil 1.29. Makrosiklik polieterler	28
Şekil 1.30. [K-2-benzo-15-crown]'nun K^+ ile oluşturduğu sandviç tipi kompleks .	29
Şekil 1.31. Bis-Crown-eterlerin molekül içi sandviç tipi kompleksi	30
Şekil 1.32. Lipofilik kriptandlar	30
Şekil 1.33. Piridin içeren kriptandlar	31
Şekil 1.34. Fotoaktif kriptandlar	31
Şekil 1.35. Bir fotoaktif kriptand bileşiğinin K^+ ile oluşturduğu kompleksin X-ışınları kristal yapısı	31
Şekil 1.36. Çeşitli kriptandlar	32
Şekil 1.37. Lariat eterler	32
Şekil 1.38. Spherandlar	33
Şekil 1.39. Küre tipi makrotrisiklik kriptand ve NH_4^+ kriptand	34
Şekil 1.40. IUPAC'a göre cevap zamanı	35
Şekil 1.41. IUPAC'a göre tayin limiti	36
Şekil 1.42. Seçicilik katsayısının kalibrasyon grafiği ile gösterimi	38
Şekil 1.43. Basit bir kalibrasyon grafiği	40
Şekil 1.44. Standart ekleme metodu ile iyon tayini	40
Şekil 1.45. Hareketli ortamlarda kullanılan potansiyometrik akış hücresi.a) PVC-membran b) Katı-hal kontakt c) Teflonboru tubing d)Metalik bağlantı (indikatör elektrot) e) Referans elektrot	42
Şekil 1.46. Hareketli ortamda ölçüm sistemia) Peristaltik pompa b) hareketli faz (deiyonize su) c) Rhodyne enjeksiyon vanası d) Teflon boru tubing e) İyon seçici elektrodun kullanıldığı ölçüm sistemi f) atık	43
Şekil 1.47. Klasik ve katı-hal kontakt PVC-membran elektrotlar	44
Şekil 1.48. İyonofor 1 maddesinin görünümü	45
Şekil 1.49. İyonofor 2 maddesinin görünümü	45
Şekil 3.1. 10^{-1} M Na^+ çözeltisinde 24 saat şartlandırılan ve iyonofor 1 ile hazırlanan tamamıyla katı-hal kontakt K^+ -seçici membran elektrodun farklı katyonlara karşı potansiyometrik davranışı	50
Şekil 3.2. 10^{-1} M K^+ çözeltisinde 6 saat şartlandırılan ve iyonofor 1 ile hazırlanan tamamıyla katı-hal kontakt K^+ -seçici membran elektrodun farklı katyonlara karşı potansiyometrik davranışı	51
Şekil 3.3. a) 10^{-1} M K^+ çözeltisinde 24 saat şartlandırılan ve iyonofor 1 ile hazırlanan tamamıyla katı-hal kontakt K^+ -seçici membran elektrodun 10^{-1} - 10^{-7} M aralığında 10 seri potansiyel ölçümüne karşı potansiyometrik davranışı	53

Şekil 3.3.	b) 10^{-1} - 10^{-5} M aralığında değerlerin ortalamasının pH- mv grafiği, eğim çizgisi, denklemleri ve R^2 değeri	53
Şekil 3.4.	10^{-1} M K^+ çözeltisinde 24 saat şartlandırılan ve iyonofor 1 ile hazırlanan tamamıyla katı-hal kontakt K^+ -seçici membran elektrodun farklı katyonlara karşı potansiyometrik davranışı	54
Şekil 3.5.	10^{-1} M K^+ çözeltisinde 24 saat şartlandırılan ve iyonofor 1 ile hazırlanan tamamıyla katı-hal kontakt K^+ -seçici membran elektrodun potansiyometrik cevap zaman grafiği (10^{-4} M K^+ çözeltisinden 10^{-3} M K^+ çözeltisine geçiş)	55
Şekil 3.6.	İyonofor 1 ile hazırlanan tamamıyla katı-hal kontakt iyon-seçici membran elektrotların pH'ya karşı potansiyometrik davranışı	56
Şekil 3.7.	10^{-1} M Pb^{2+} çözeltisinde 24 saat şartlandırılan ve iyonofor 2 ile hazırlanan tamamıyla katı-hal kontakt Fe^{3+} -seçici membran elektrodun farklı katyonlara karşı potansiyometrik davranışı	57
Şekil 3.8.	10^{-1} M Pb^{2+} çözeltisinde 24 saat şartlandırılan ve iyonofor 2 ile hazırlanan tamamıyla katı-hal kontakt Fe^{3+} -seçici membran elektrodun potansiyometrik cevap zaman grafiği (10^{-2} M Fe^{3+} çözeltisinden 10^{-3} M Fe^{3+} çözeltisine geçiş)	58
Şekil 3.9.	a ve b 10^{-1} M Fe^{3+} çözeltisinde 24 saat şartlandırıldıktan sonra 10^{-1} M HCl çözeltisinde de 24 saat şartlandırılan ve iyonofor 2 ile hazırlanan tamamıyla katı-hal kontakt H^+ -seçici (pH sensör) membran elektrodun farklı pH değerlerine (pH 2-12) karşı seri ölçümlerinin potansiyel katyonlara karşı potansiyometrik davranışı	60
Şekil 3.10.	10^{-1} M Fe^{3+} çözeltisinde 24 saat şartlandırıldıktan sonra 10^{-1} M HCl çözeltisinde de 24 saat şartlandırılan ve iyonofor 2 ile hazırlanan tamamıyla katı-hal kontakt H^+ -seçici (pH sensör) membran elektrodun farklı katyonlara karşı potansiyometrik davranışı	61
Şekil 3.11.	10^{-1} M Fe^{3+} çözeltisinde 24 saat şartlandırıldıktan sonra 10^{-1} M HCl çözeltisinde de 24 saat şartlandırılan ve iyonofor 2 ile hazırlanan tamamıyla katı-hal kontakt H^+ -seçici (pH sensör) membran elektrodun potansiyometrik cevap zaman grafiği	62

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1.1. Bazı katı-hal iyon-seçici membranlar	14
Tablo 1.2. Anyon yarıçapları	19
Tablo 1.3. Katyon ve boşluk yarıçaplarının karşılaştırılması	29
Tablo 2.1. Hazırlanan elektrotların katı-kontakt kompozisyonları	47
Tablo 3.1. İyonofor 1 ile hazırlanan tamamıyla katı-hal kontakt membran elektrodun farklı iyonların değişen konsantrasyonlarına karşı potansiyel değerleri (Elektrotlar 10^{-1} M NaNO_3 çözeltisinde 24 saat şartlandırıldı)	50
Tablo 3.2. İyonofor 1 ile hazırlanan tamamıyla katı-hal kontakt membran elektrodun farklı iyonların değişen konsantrasyonlarına karşı potansiyel değerleri (Elektrotlar 10^{-1} M K^+ çözeltisinde 6 saat şartlandırıldı)	51
Tablo 3.3. İyonofor 1 ile hazırlanan tamamıyla katı-hal kontakt membran elektrodun 10^{-1} - 10^{-7} M aralığında 10 seri K^+ potansiyel ölçüm değerleri	52
Tablo 3.4. İyonofor 1 ile hazırlanan tamamıyla katı-hal kontakt membran elektrodun farklı iyonların değişen konsantrasyonlarına karşı potansiyel değerleri (Elektrotlar 10^{-1} M KNO_3 çözeltisinde 24 saat şartlandırıldı)	54
Tablo 3.5. İyonofor 1 ile hazırlanan tamamıyla katı-hal kontakt K^+ -seçici membran elektrotların farklı iyonlara karşı seçicilik katsayıları	55
Tablo 3.6. İyonofor 1 ile hazırlanan elektrotların pH'ya karşı potansiyel değişimleri	56
Tablo 3.7. İyonofor 2 ile hazırlanan tamamıyla katı-hal kontakt membran elektrodun farklı iyonların değişen konsantrasyonlarına karşı potansiyel değerleri (Elektrotlar 10^{-1} M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisinde 24 saat şartlandırıldı)	57
Tablo 3.8. İyonofor 2 ile hazırlanan tamamıyla katı-hal kontakt Fe^{3+} -seçici membran elektrotların farklı iyonlara karşı seçicilik katsayıları	58
Tablo 3.9. İyonofor 2 ile hazırlanan tamamıyla katı-hal kontakt membran elektrodun farklı pH değerlerine (pH 2-12) karşı seri ölçümlerinin potansiyel değerleri (Elektrot 10^{-1} M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ çözeltisinde 24 saat şartlandırıldıktan sonra 10^{-1} M HCl çözeltisinde de 24 saat şartlandırıldı)	59

Tablo 3.10. İyonoför 2 ile hazırlanan tamamıyla katı-hal kontakt membran elektrodun farklı iyonların değişen konsantrasyonlarına karşı potansiyel değerleri (Elektrot 10^{-1} M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ çözeltisinde 24 saat şartlandırıldıktan sonra 10^{-1} M HCl çözeltisinde de 24 saat şartlandırıldı)	61
Tablo 3.11. İyonoför 2 ile hazırlanan tamamıyla katı-hal kontakt H^+ -seçici (pH sensör) membran elektrodun farklı iyonlara karşı seçicilik katsayıları	62



SEMBOLLER DİZİNİ

Å	: Amgstrong
a_i	: İyon aktivitesi
a_x	: Ölçülecek iyonun aktivitesi
a_y	: Girişim yapan iyonun aktivitesi
C	: Konsantrasyon
DOS	: Dioktil sebacate
E	: İndikatör elektrot potansiyeli
E°	: Standart elektrot potansiyeli
EMK	: Elektrostatik motor kuvveti
F	: Faraday sabiti = 96486 J.volt ⁻¹
IGFET	: İzole-geçiş-alan etki transistörleri
ISE	: İyon seçici elektrot
ISFET	: İyon-seçici alan etki transistörleri
IUPAC	: The International Union of Pure and Applied Chemistry
Kç	: Çözünürlük sabiti
K_d	: Denge sabiti
K_f	: Oluşum sabiti
K_i, K_a, K_b	: İyonlaşma sabitleri
KTCIPB	: Potasyumtetrakis(p-kloro)fenilborat),
MOSFET	: Metal-oksit alan etki transistöründe
mV	: Milivolt
n	: Alınıp-verilen elektron sayısı veya membrandaki aktif iyon yükü.
NaTPB	: Sodyumtetrafenilboron
NPOE	: o-nitrofeniloktiletler)
n_x, n_y	: Herbir türün yükü
pH	: -Log[C]
PVC	: Yüksek molekül ağırlıklı polivinilklorür
R	: Gaz sabiti, 8,314 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
T	: Sıcaklık, kelvin (0 °C için 273,15 K)

THF : Tetrahidrofuran
 $k_{x,y}^{pot}$: Seçicilik katsayısı
 μm : Mikrometre



1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Günümüzde çok çeşitli çevresel veya biyolojik numunelerde anyon ve katyonların doğru, hassas ve güvenilir tayini büyük önem arz etmektedir. Başvurulan modern yöntemlerin başında kromatografik yöntemler gelmektedir [1-3]. Bu tayin yöntemlerinin çoğunun oldukça pahalı olması ve uygulanmasının zorluğu nedeniyle son yıllarda bu tür tayinlerin farklı yöntemlerle gerçekleştirilmesi üzerine çalışmalar artmaktadır. Bu tayin yöntemlerinden sıklıkla kullanılan potansiyometrik yöntemlerdir.

Potansiyometrik yöntemler sulu çözeltilerdeki iyonik türlerin tayinlerinde iyon-seçici elektrotların (ISE) kullanımıyla yaygın olarak uygulanmaktadır [2-6]. İyon-seçici elektrotlarla ilgili yapılan araştırmaların önemli bir bölümü, bir çok iyon yanında sadece bir iyon seçicilik gösteren elektrotlar üzerinedir. Bunun yanında yalnızca bir tür gruba (ağır metaller) seçicilik gösteren ISE'lerin avantajları da bulunmaktadır.

İlk iyon-seçici elektrot olarak hidrojen iyonuna duyarlı cam membran elektrot geliştirilmiştir. Bu elektrot, modern pH cam elektrodun temelini oluşturmuştur. Daha sonraları camın kompozisyonu değiştirilerek Na^+ , K^+ ve Li^+ gibi iyonlara duyarlı cam membran elektrotlar da geliştirilmiştir. Elektrotlar ile ilgili çalışmalar, dizayn edilebilmeleri daha kolay olan iyon-seçici polimer membran elektrotların ortaya çıkmasıyla çeşitlilik kazanmıştır. Polimer matriks içinde çeşitli polimerler yanında genellikle PVC kullanılmaktadır. Polimer matriks, PVC, plastikleştirici, sensör veya iyonofor madde ve direnç düşürücü gibi katkı maddeleri de bulundurmaktadır. Daha sonraki yıllarda değişik kompozisyonlarda mineral membranlar geliştirilerek diğer katyonlara duyarlı elektrotlar hazırlandı. Fakat bu membranların fazla seçici olmaması ve yavaş cevap vermeleri, çok sayıda anyon ve katyona yüksek duyarlılık gösteren sıvı-membran elektrotların geliştirilmesine neden olmuştur. Günümüzde artık sıvı-membran ISE ve bunlara alternatif olarak son yıllarda uygulama alanı bulan tamamiyle katı-hal kontakt ISE vasıtasıyla çok sayıda anyon ve katyon hassas, doğru, kolay ve seçici olarak tayin edilebilmektedir [2,6-8].

İyon-seçici elektrot teknolojisindeki gelişmeler, çalışma mekanizmalarının anlaşılması, ekonomik oluşları ve akış hücrelerinin hazırlanabilmesi nedeni ile bu tür

elektrotların akış-enjeksiyon analizi ve kromatografik sistemlerde dedektör olarak da yaygın bir biçimde kullanılmasına imkân sağlamaktadır. [2,9-13].

Bu çalışmada, Crown-eter türevleri olan iki farklı organik iyonofor madde kullanılarak, bütünüyle katı-hal kontakt iyon-seçici PVC-membran elektrotlar geliştirildi. Elektrotların durgun ortamda çeşitli katyonlara karşı potansiyometrik performans karakteristikleri araştırıldı.

1.2. Elektrokimya

Elektrokimya temelde iki tip olayı inceleyen fizikokimyanın önemli bir dalıdır. Bunlardan birincisi elektrolitler içindeki olayları inceleyen; iletkenlik, kondüktometrik titrasyon, taşıma sayıları, elektrolitik ayrışma, elektroforez, katoforez gibi konulardır. Bu konularda temel ilke uygulanan elektrik alanın şiddeti ya da gerilimin etkisi altında iyonların iletkenlikleri, taşıma sayıları, elektrolitlerin ayrışma dereceleri elektrolitler hakkında hem kalitatif hem de kantitatif bilgiler edinilmesini sağlamaktır. Elektrolit sınıfına giren bu tür iletkenlere *elektrolit* ya da *ikinci sınıftan iletkenler* adı verilir.

İkinci tip olaylarda ise elektrokimyasal enerjinin elektrik enerjisine ya da tersi olan yani elektriksel enerjinin kimyasal enerjiye dönüştüğü durumlar incelenir. Bu tip olaylarda bir elektrokimyasal reaksiyon söz konusudur ve genellikle reaksiyonlar elektron alış-verişiyle yürür.

Elektrokimyasal reaksiyon; ya ikinci sınıftan iletken denen elektrolitlerde ya da birinci sınıf iletken diye adlandırılan metalik iletkenlerde veya her ikisinin arasında yer alır. İkinci tip olaylar diye adlandırılan ve elektrokimyanın temelini oluşturan konuları da iki sınıfa ayırmak mümkündür.

1) Birincisi, elektromotor kuvvet ölçümüne dayanan, termodinamik bakımdan dengede olan durumlar ele alınır. Bir başka ifadeyle kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştüğü olayları inceler. Çoğunlukla geri dönüşümlü (reversibl) olayları içerir ve genelde bu olaylara *potansiyometrik olaylar* denir.

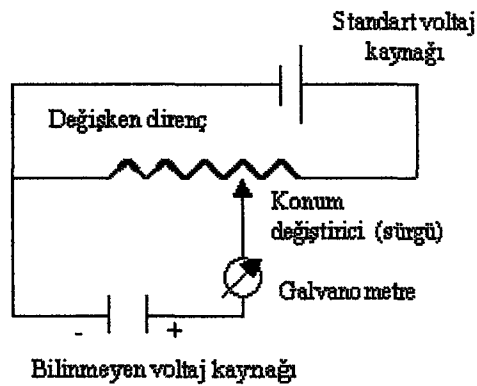
2) İkincisi, elektrolizi, yani elektriksel enerji yardımıyla oluşan kimyasal olayları inceler. Bu olayların hızı, uygulanan akımın şiddetine bağlı olup çoğunlukla geri dönüşümsüz (irreversibl) olaylardır. Bu olaylara elektroliz, amperometri, polarografi, kronoamperometri girer.

Özetlenecek olursa, elektrokimya; uygulanan bir gerilimin etkisi altında birinci ve ikinci sınıf iletkenlerde meydana gelen değişiklikleri ayrıca dışardan bir gerilim uygulamadan yine birinci ve ikinci sınıf iletkenlerde meydana gelen değişiklikleri inceleyen bir bilim dalıdır. Çalışmalarımızın temelini oluşturan ve elektrokimyanın kapsamında yer alan potansiyometri üzerinde duracağız.

1.3. Potansiyometri

Akımın çok az geçtiği veya hiç geçmediği sistemlerde, indikatör elektrodun referans elektroda karşı gösterdiği, konsantrasyon değişimine bağlı olarak değişen potansiyelin ölçüldüğü tayin yöntemidir.

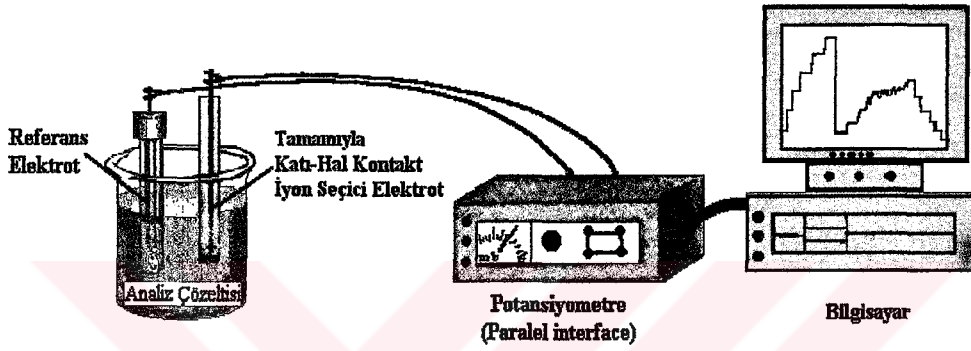
Potansiyel ölçümüne dayalı analitik metotlar *potansiyometrik metotlar* olarak adlandırılır. Potansiyel ölçümlerinde genellikle iki tür cihaz kullanılır. Bunlar potansiyometre ve pH metredir. Potansiyometre düşük dirençli devre ölçümleri için kullanılırken, pH metre yüksek dirençli cam elektrotların kullanımı için dizayn edilmiştir. Cam elektrotla pH ölçümleri, potansiyel ölçümünü de içine alır. Şekil 1.1' de bir potansiyometrenin çalışma prensibi şematik olarak gösterilmiştir. Değişken direncin ayarlanması ile, standart voltajın bilinen kısmı bilinmeyen voltaja karşı işaretlenir. İki voltaj eşit olduğu an, galvanometreden herhangi bir akım geçmez. Böylelikle bilinmeyen voltaj, değişken direncin pozisyonundan okunabilir.



Şekil 1.1. Potansiyometrenin çalışma prensibinin şematik olarak gösterilmesi

Potansiyometrik sistem; bir test hücresi (analit çözeltisi), buna bağlantılı olan indikatör elektrot (değişken potansiyel) ve referans elektrot (sabit potansiyel) ile kararlı bir potansiyometreden oluşur. Bunlara *potansiyometrik hücre elemanları* da denir. Şekil 1.2’de basit bir potansiyometrik sistem görülmektedir.

Analit çözeltisine daldırılan indikatör elektrotta, mevcut iyon veya iyonların konsantrasyonuna bağlı olan bir potansiyel değişimi meydana gelir. Bu potansiyel değişimi ölçülerek iyonların konsantrasyonları tayin edilebilir.



Şekil 1.2. Bilgisayar kontrollü potansiyometrik ölçüm sistemi

1.4. Potansiyometrik Tayin İlkesi

Modern bir iyon-seçici elektrotta, iyon-seçici membran iç standart ve test çözeltisindeki iyonları birbirinden ayırır. Elektronlar, basit iyonlar veya test edilen iyonun yüklü ya da nötral kompleksleri, membranın iç kısımlarına doğru iç standart çözeltinin kompozisyonuyla orantılı olarak taşınırlar. Böylece oluşan elektrostatik motor kuvveti (EMK), standart referans elektrot yarı hücresiyle membran elektrot yarı hücresi birleştirilerek ölçülür.

Konsantrasyon ile elektrot potansiyeli arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir:



tersinir yarı reaksiyon denklemi ele alındığında, bir elektrodun potansiyel farkı (E), Nernst (Nernstian) Eşitliğiyle (1) verilmiştir [3]:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots} \quad (2)$$

E = İndikatör elektrot potansiyeli

E^0 = Standart elektrot potansiyeli

R = Gaz sabiti, $8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

T = Sıcaklık, kelvin (0°C için 273.15 K)

F = Faraday sabiti = $96486 \text{ J.volt}^{-1}$

n = Alınır-verilen elektron sayısı veya membrandaki aktif iyon yükü

[A], [B], [C] ve [D] = Elektrottaki iyon konsantrasyonları

a, b, c ve d = yarı reaksiyonda yer alan her bir türün mol sayısı

a_i = iyon aktivitesi olmak üzere, eşitlik tek bir iyon için yazılırsa, aşağıdaki gibi olur:

$$E = E^0 \pm \frac{RT}{nF} \ln a_i \quad (3)$$

(\pm) = Anyonlar için (-), katyonlar için (+) anlamına gelir.

Eğer iyon aktivitesi a_1 ' den a_2 ' ye değişirse potansiyel değişimi aşağıdaki gibi olur:

$$E = E^0 \pm \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (4)$$

Ondalık logaritma cinsinden ise;

$$E = E^0 \pm \frac{2,303RT}{nF} \log \frac{a_2}{a_1} \quad (5)$$

ile verilir.

Eğer ölçümler 25°C 'de alınırsa, sabit sayılar yerine yazıldığında Nernst Eşitliği aşağıdaki gibi olur:

$$E = E^0 \pm \frac{0,0592}{n} \log \frac{a_2}{a_1} \quad (6)$$

Buna göre 25°C 'de E-log(a) ilişkisinin teorik değişimi n yüklü iyonlar için $59.2/n$ mV'dur. Bu değişim genel olarak katyonlar için pozitif anyonlar için negatiftir. Dolayısıyla

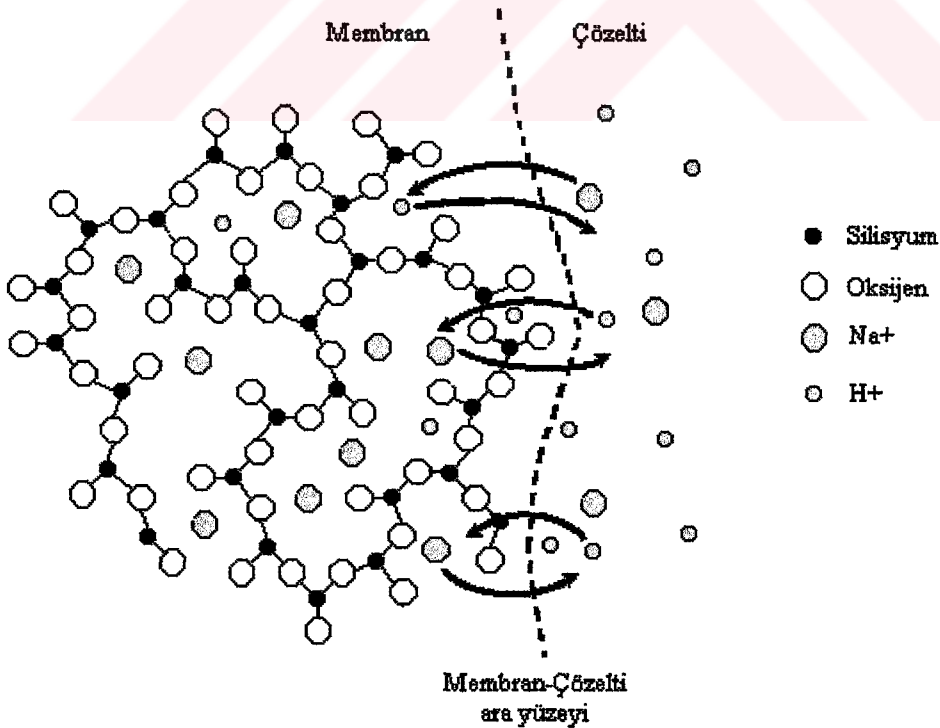
tek yüklü, iki yüklü ve üç yüklü iyonlar için bu değer sırasıyla 59.2, 29.6, ve 19.8 mV'dur[4].

Bir iyon-seçici elektrot hücresindeki potansiyel değişimi şematik olarak aşağıdaki gibi gösterilebilir:

İç referans elektrot / İç referans çözelti // İyon-seçici membran elektrot // Test çözeltisi / Dış referans elektrot, veya;

İç referans elektrot (bakır tel) / Katı-hal kontakt // İyon-seçici membran elektrot // Test çözeltisi / Dış referans elektrot

Örnek olarak, Şekil 1.3'de cam membran için membran-çözelti ara yüzeyinde iyon değişiminin nasıl sağlandığı görülmektedir. Protonlar cam membranın silikat yapısındaki hareketli hidrojen ve sodyum iyonlarıyla yer değiştirir [14]. Böylece membranın iç ve dış yüzeyindeki H^+ konsantrasyonu değişimiyle bir potansiyel farkı oluşur. Dolayısıyla oluşan bu potansiyel farkı ölçülerek Nernst Eşitliğinden H^+ konsantrasyonu (pH) hesaplanabilir.



Şekil 1.3. Membran-çözelti ara yüzeyindeki iyon değişimi (cam membran)

1.5. Referans Elektrotlar

Bir hücrede, kullanımı sırasında potansiyeli değişmeden kalabilen elektrotlara *referans elektrotlar* denir. Bu elektrotlara *standart elektrotlar* da denir. Diğer bir deyişle elektrot potansiyeli tam olarak bilinen bir yarı hücredir. Referans elektrotların potansiyeli, üzerinde çalışma yapılan çözeltiliye bağlı değildir. Yani incelenen çözeltilide bulunan analitin veya diğer iyonların konsantrasyonundan etkilenmez. Fakat sıcaklık değişmelerinde referans elektrotların potansiyelleri bir miktar değişir. İdeal bir referans elektrot, kolay kullanılabilir, tekrarlanabilen sonuçlar vermeli, küçük akımların geçmesiyle potansiyelde bir değişme meydana gelmemelidir. En yaygın kullanılan referans elektrotlar, kalomel elektrot ve gümüş/gümüş klorür elektrotlardır.

1.5.1. Kalomel Elektrot

Kalomel elektrot referans olarak çok kullanılan bir elektrottur. Elektrotta gerçekleşen reaksiyon şu şekildedir;

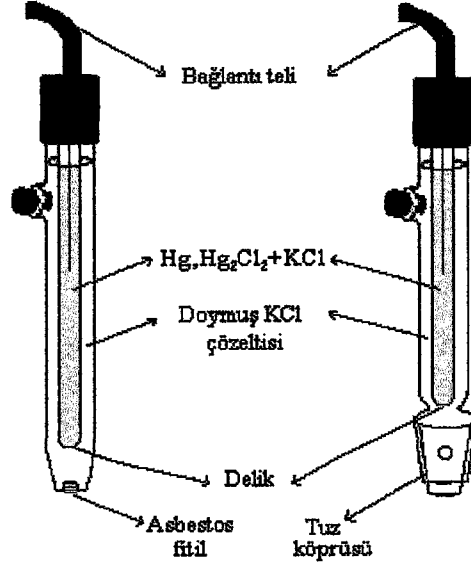


Reaksiyonda potansiyel, klor iyonu derişimine bağlıdır.

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{2} \log [\text{Cl}^-]^2 \quad (8)$$

Kalomel elektrodun potansiyeli sadece sıcaklıkla değişir ve sıcaklık değişmediği sürece sabit kalır. Yukarıdaki tepkimeye göre elektrotta oluşan klorür, ortamda bulunan Hg(I) iyonu ile tepkimeye girer ve klorür derişiminin sabit kalmasını sağlar. Bunun sonucu olarak da Nernst Eşitliğine göre potansiyelinin sabit kalması sağlanmış olur.

KCl ile doymuş kalomel elektroda, *doymuş kalomel elektrot* denir. Doymuş KCl çözeltisi kullanılmasının avantajı bir miktar sıvı buharlaşsa dahi klorür konsantrasyonunun değişmemesidir. Böyle bir elektrot Şekil 1.4' de görülmektedir.



Şekil 1.4. Kalomel Elektrotlar

1.5.2. Gümüş/Gümüş Klorür Elektrot

Gümüş/gümüş klorür elektrot, genellikle bir gümüş veya platin tel yüzeyine gümüş klorür kaplanmasıyla hazırlanır. Elektrodun hücre ile ilişkisini gözenekli cam sağlamaktadır. Basit bir gümüş/gümüş klorür elektrot Şekil 1.5’de görülmektedir.

Elektrot reaksiyonu şu şekildedir:



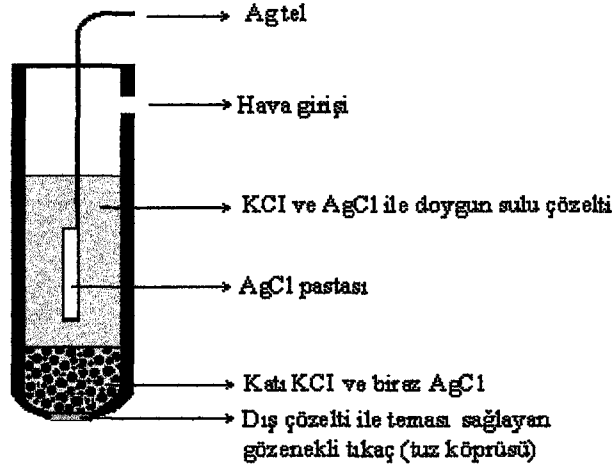
$$E = E^\circ_{\text{AgCl/Ag}} - 0,059 \log [\text{Cl}^-] \quad (10)$$

Elektrot potansiyeli görüldüğü gibi klorür derişimine bağlıdır. Elektrotta indirgenme veya yükseltgenme tepkimeleri sonucu oluşabilecek potansiyel değişimine karşı, ortamda bulunan potasyum klorür tampon görevi yapar.

Gümüş/gümüş klorür elektrot, standart hidrojen elektroduna karşı 0.197 voltluk bir potansiyel gösterir. Gümüş/gümüş klorür elektrot 275°C’de bile kullanılabilir. Bu elektrot kalomel elektrottan daha çok tercih edilir. Çünkü;

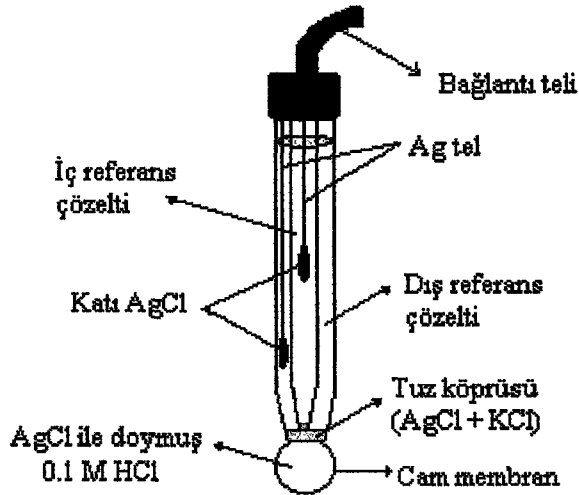
1. Kalomel elektrotta civa kullanılır. Civa oldukça zehirlidir.

2. Çok küçük ebatlarda gümüş/gümüş klorür elektrot yapılabilir. Bu da bir çok çalışmada avantaj sağlar.



Şekil 1.5. Gümüş/gümüş klorür elektrot

Kalomel ve gümüş/gümüş klorür elektrotlar bir hücreye indikatör elektrotlara karşı konabildikleri gibi son zamanlarda kombine elektrotlar yapımında da kullanılmaktadır. Kalomel ile indikatör elektrot veya gümüş ile indikatör elektrot yanyana bir tüp içine yerleştirilerek Şekil 1.6'da gösterilen kombine elektrot sistemleri yapılmıştır.



Şekil 1.6. Gümüş/gümüş klorür referans elektrotlu kombine cam elektrot

1.6. İyon-Seçici Elektrotlar

Birçok iyon yanında sadece tek bir iyonla cevap sergileyen elektrotlara *iyon-seçici elektrotlar (ISE)* denir. İyon-seçici elektrotlar, serbest iyonun aktifliğine duyarlıdır. İyonik şiddet sabit tutulursa, konsantrasyon aktiflikle doğru orantılı olduğundan ISE ile konsantrasyonlar ölçülmüş olur. İyon seçici elektrotlar az veya çok birden fazla iyonla cevap verebilir, fakat bir iyonla karşı üstün bir seçicilik gösterirler.

1.7. İyon-Seçici Elektrotların Sınıflandırılması

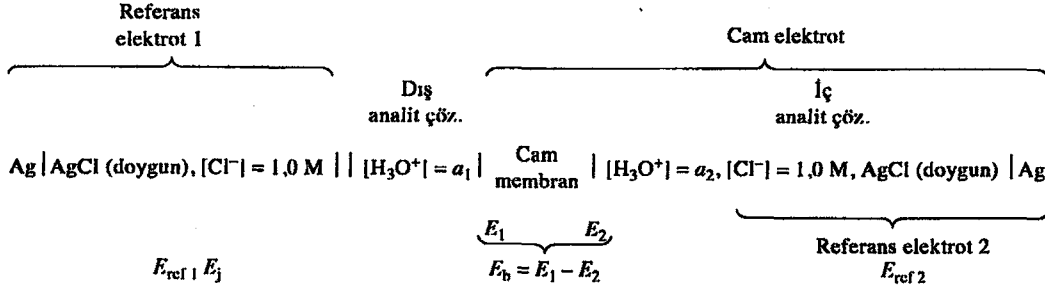
1. Cam iyon-seçici elektrotlar
2. Metalik (katı-hal) iyon-seçici membran elektrotlar
 - 2.1. I. Sınıf elektrotlar
 - 2.2. II. Sınıf elektrotlar
 - 2.3. III. Sınıf elektrotlar
3. Kaplama tel elektrotlar
4. Sıvı-hal iyon-seçici elektrotlar
5. Gaz ve enzim elektrotlar
6. İyon-seçici alan etki transistörleri (ISFET)
7. Kompozit elektrotlar
8. Sıvı-membran iyon-seçici elektrotlar (polimer-membran elektrotlar)

1.7.1. Cam İyon-Seçici Elektrotlar

Cam elektrot H^+ iyonuna karşı duyarlıdır. Konsantrasyonları farklı iki asit çözeltisi özel olarak hazırlanmış bir cam membran ile ayrılırsa, protonlar cam membranın silikat yapısındaki hareketli sodyum iyonlarıyla yer değiştirir [14]. Böylece membranın iç ve dış yüzeyindeki H^+ konsantrasyonu değişimiyle bir potansiyel farkı oluşur. Dolayısıyla oluşan bu potansiyel farkı ölçülerek Nernst Eşitliğinden H^+ konsantrasyonu hesaplanabilir. Bu potansiyel farkı ;

$$E_H = k(\text{sbt}) - 0.059 \text{ pH} \quad \text{şeklinde gösterilir.} \quad (11)$$

Bu eşitlikten yararlanarak pH tayinleri yapılır. Bir pH ölçüm sistemi Şekil 1.7'de gösterilmiştir.

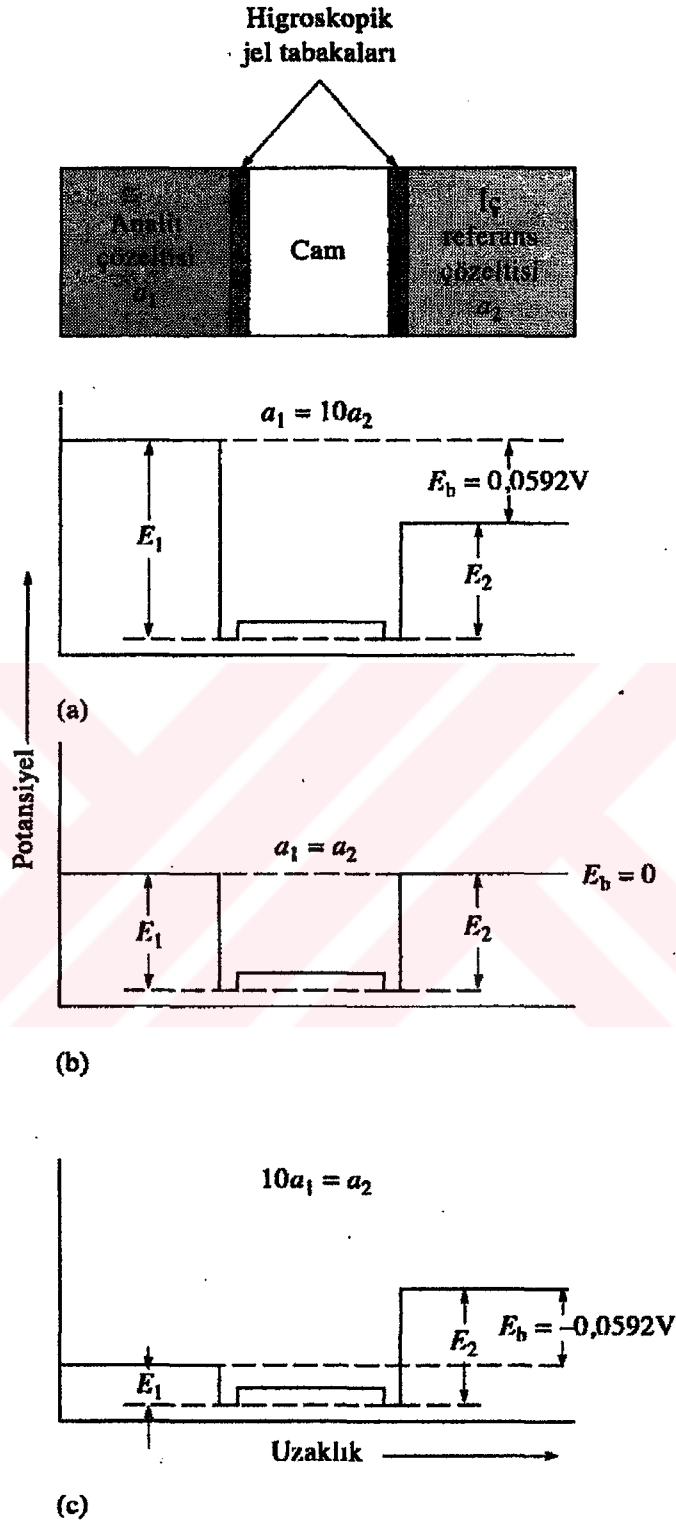


Şekil 1.7. pH ölçüm hücresinin diyagramı

İç ve dış konsantrasyonlara bağlı olarak bir cam membran sistemi Şekil 1.8'de verilmiştir.

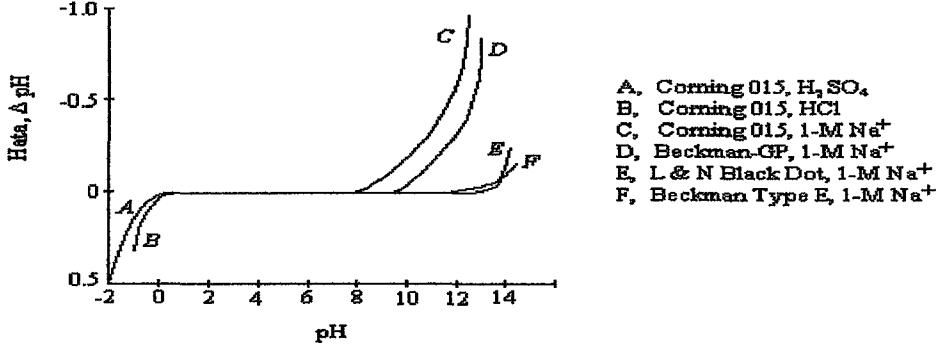
Bir çok cam elektrot 1-10 pH aralığında kullanılır. pH 10' u geçtiği zaman elektrot alkali iyonlarına özellikle de Na^+ , K^+ gibi iyonlara duyarlı olduğundan hatalı sonuçlar verir. Bu hataya *Negatif Hata (Alkali Hatası)* denir. Çok düşük pH' larda ise çözeltinin pH'ı beklenenden düşük çıkar. Bu hataya *Pozitif Hata (Asit Hatası)* denir.

Alkali ve asit hatalarını gösteren grafik Şekil 1.9'da görülmektedir. Bu hataları en aza indirmek ve girişim yapan iyonun varlığında elektrodun ölçülen iyona duyarlılığını artırmak amacıyla yeni cam kompozisyonları önerilmiştir. Camın bileşimi değiştirilerek hidrojen iyonuna olduğu gibi Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ gibi tek yüklü katyonlara duyarlı cam elektrotlar da yapılmıştır [14].



Şekil 1.8. Bir cam membranın analit çözeltisinden iç referans çözeltisine doğru, bir yandan diğerine potansiyel profili. Referans elektrot potansiyelleri gösterilmemiştir.

Cam elektrotlar, organik ve inorganik asitlerin pH'larının doğrudan tayininde ve çözünebilen anyon ve katyonların dolaylı olarak tayininde kullanılabilir.

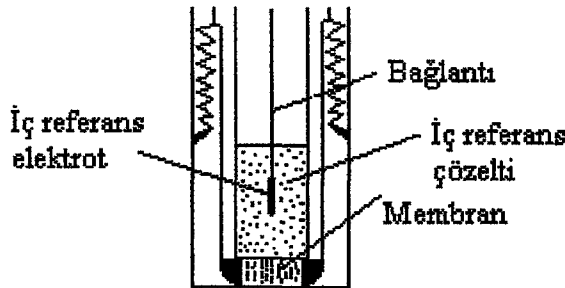


Şekil 1.9. Cam elektrotta asit-baz hatası

1.7.2. Metalik (Katı-Hal) İyon-Seçici Membran Elektrotlar

Bu tür elektrotlar, özel bir yolla hazırlanan iyonik kristallerden ibarettir. Katı-hal veya kristal membran iyon-seçici elektrotlarda, katı materyal, iç çözelti ile dış çözelti arasında bir iyon seçici zar gibi davranır.

Bu elektrotların herhangi bir iyon duyarlılığı, bu iyonun membran matrisi içinde bağıl hareketliliğine ve membranın iyon değişim kapasitesine bağlıdır [14,16]. Şekil 1.8’de yaygın olarak kullanılan katı-hal tipi iyon seçici elektrot görülmektedir.



Şekil 1.10. Yaygın olarak kullanılan katı-hal tipi iyon seçici elektrot

Tablo 1.1’de bazı katı-hal membran iyon-seçici elektrotlar ve ölçülebilen iyonlar görülmektedir [14].

Tablo 1.1. Bazı Katı-Hal İyon-Seçici Membranlar

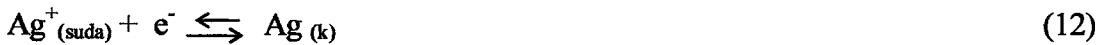
Ölçülen İyon	Membran	Ölçüm Aralığı, M	Girişim Yapan İyonlar
F ⁻	LaF ₃	Doygun-1.10 ⁻⁶	OH ⁻
Cl ⁻	AgCl(Ag ₂ S)	10 ⁰ -5.10 ⁻⁵	Br ⁻ , I ⁻ , S ²⁻ , NH ₃ , CN ⁻
Br ⁻	AgBr(Ag ₂ S)	10 ⁰ -5.10 ⁻⁶	I ⁻ , S ²⁻ , NH ₃ , CN ⁻
I ⁻	AgI(Ag ₂ S)	10 ⁰ -5.10 ⁻⁸	S ²⁻ , CN ⁻
SCN ⁻	AgSCN	10 ⁰ -5.10 ⁻⁶	Br ⁻ , I ⁻ , S ²⁻ , NH ₃ , CN ⁻
CN ⁻	AgI	10 ⁻² -1.10 ⁻⁶	I ⁻ , S ²⁻
Cu ²⁺	CuS	10 ⁻¹ -1.10 ⁻⁸	Hg ²⁺ , Ag ⁺
Pb ²⁺	PbS	10 ⁻¹ -1.10 ⁻⁷	Hg ²⁺ , Ag ⁺ , Cu ²⁺
Cd ²⁺	CdS	10 ⁻¹ -1.10 ⁻⁷	Hg ²⁺ , Ag ⁺ , Cu ²⁺
S ²⁻ , Ag ⁺	Ag ₂ S	Ag ⁺ : 10 ⁰ -1.10 ⁻⁷ S ²⁻ : 10 ⁰ -1.10 ⁻⁷	Hg ²⁺

Katı-hal iyon-seçici membran elektrotlar üç sınıfta ele alınabilirler;

1.7.2.1. I. Sınıf Elektrotlar

Gümüş, kurşun, civa, bakır, çinko, kadmiyum gibi yumuşak metallere yapılmış elektrotlardır. Bunların reaksiyonları tersinir ve tekrarlanabilir olduğundan, tuzlarının çözeltilerine daldırılarak elde edilen potansiyel ile aktivitelerini ölçmeye yarar. Krom, demir, nikel, kobalt gibi sert metallere elektrotları tekrarlanabilen potansiyel vermedikleri için, indikatör elektrot olarak kullanılamazlar. Çünkü kristal yapıları gergindir ve yüzeyleri bir oksit tabakasıyla kaplıdır.

Gümüş metali ile oluşturulan I. sınıf elektrotta potansiyel-konsantrasyon ilişkisi aşağıdaki gibidir:



$$E = E^\circ - 0.059 \log (1/[\text{Ag}^+]) \quad (13)$$

1.7.2.2. II. Sınıf Elektrotlar

I. sınıf elektrotların yapımında kullanılan metaller, az çözünen bileşikler veren anyonlarla birleştirilirse, II. sınıf elektrotlar elde edilir. Gümüş elektrotta olduğu gibi, kendi iyonundan başka bir iyonun aktivitesini de tayin etmeye yarıyorsa bu elektrotlara *II. sınıf elektrotlar* denir.

Gümüş klorürle kaplanmış bir gümüş elektrotta,



$\text{AgCl}_{(k)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$, (K_ç) reaksiyonları gerçekleşir.

$$E = E^\circ - 0,059 \log (1/[\text{Ag}^+]) \quad K_{\text{ç}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \text{ 'den } [\text{Ag}^+] \text{ yerine yazılırsa;}$$

$$E = E^\circ - 0,059 \log [\text{Cl}^-] + 0,059 \log K_{\text{ç}}$$

$$E = 0,220 - 0,059 \log [\text{Cl}^-] \quad (15)$$

denkleminde $[\text{Cl}^-]$ tayin edilir.

1.7.2.3. III. Sınıf Elektrotlar

Örneğin, az çözünen civa (I) okzalat ile yine az çözünen kalsiyum okzalat tuzları civa ile karıştırılıp bir pasta haline getirilir ve bundan elektrot yapılırsa kalsiyum tayini yapılabilir. Bu şekilde hazırlanan elektrotlara, *III. sınıf elektrotlar* denir. III. sınıf elektrotlarda tayini yapılacak katyonun tuzunun, elektrot asıl metal katyon tuzundan daha çok çözünmesi gerekir. Bu tür elektrotlarda denge çok zor kurulur.

1.7.3. Kaplama Tel İndikatör Elektrotlar

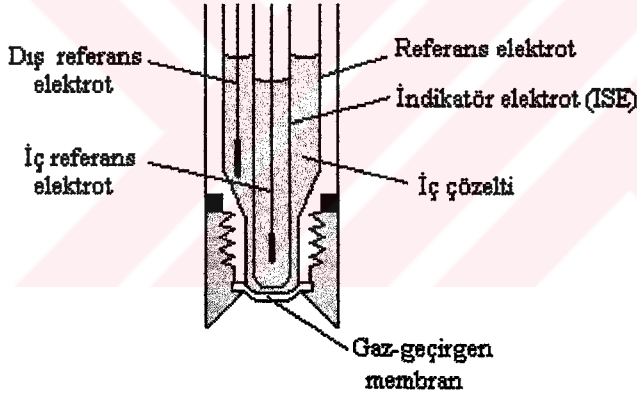
Kaplama tel elektrotlar kullanılarak oldukça faydalı potansiyometrik tayinler gerçekleştirilmiştir. Bu tip elektrotlarda çok az çözünen inorganik ve organik tuzlar kaplama maddeleri olarak kullanılabilirler. Örneğin; az çözünen gümüş tuzları, AgCl, AgBr, AgI, Ag₃PO₄, Ag₂S ve AgSCN ve bazı polimer veya hazırlanan sıvı membranlar bir metal tel üzerine kaplanarak indikatör elektrot olarak kullanılabilir.

1.7.4. Sıvı-Hal İyon-Seçici Elektrotlar

Bunlar iyon-seçici mikroelettrotlar olarak da bilinirler. Genellikle iyon değiştirici veya kompleks yapıcı organik bileşiklerin uygun bir çözücüde çözümlüp viskoz bir sıvı oluşturulmasıyla hazırlanan sıvı-hal elektrotlar çok küçük (yaklaşık 1 μm) ölçüm hacmine sahip hazırlanabilmektedir. Özellikle canlıların yaşayan hücrelerinde ölçümler almak için kullanılmaktadırlar.

1.7.5. Gaz ve Enzim Elektrotlar sistemi

Gaz duyarlı ve enzim esaslı elektrotlar sistemi genellikle yaygın bir elektrodun yüzeyine ilave bir membranın birleştirilmesiyle hazırlanır. Gaz duyarlı bir elektrot sistemi Şekil 1.11' de görölmektedir;



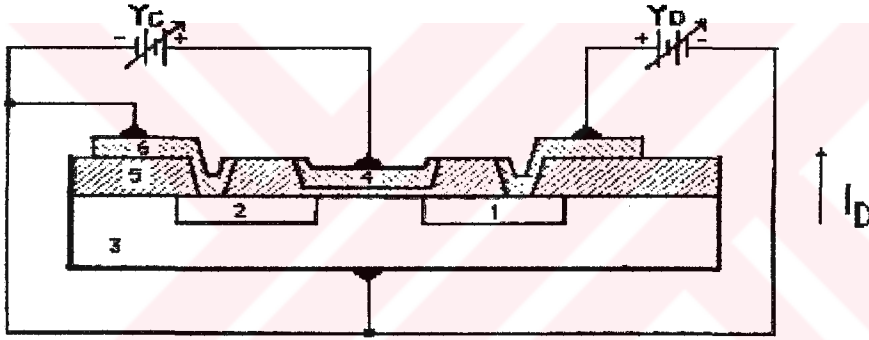
Şekil 1.11. Gaz duyarlı bir elektrot sistemi

Bu elektrot sistem kauçuk, teflon veya polietilenden yapılmış yarı geçirgen bir zarla kaplanmış normal bir cam pH elektrodu ve elektrolit çözeltisine daldırılmış gümüş/gümüş klorür elektrotundan ibarettir. Burada gümüş/gümüş klorür elektrot referans görevi yapar. Örneğin, gaz elektrot sistemi CO_2 yarı geçirgen zardan difüzlendiğinde, elektrolitin pH' ını değiştirir. Cam elektrodun pH değişimine cevabı ölçülerek CO_2 tayini yapılır. NH_3 , SO_2 , H_2S ve NO_x (azot oksitler) gibi diğer asidik ve bazik gazlar da benzer şekilde tayin edilebilmektedir. Bu elektrot sistemleri, çoğunlukla gaz fazındaki veya çözeltide çözünmüş gazları ölçmek için kullanılmaktadır.

Biyolojik önem arz eden çok sayıda bileşik için enzimlerin kullanıldığı, elektrotlar yapılmıştır. Bu tür elektrotlar çoğunlukla ölçüm çözeltisindeki maddenin reaksiyonunu katalizleyen bir enzimin yaygın olarak kullanılan membran elektrotlardan biri yüzeyine kaplanmasıyla hazırlanır. Reaksiyon ürünü elektrotla izlenerek tayinleri yapılabilmektedir.

1.7.6. İyon Seçici Alan Etki Transistörleri (ISFET)

1980'li yıllarda katı-hal tipi entegre devrelerindeki teknolojik gelişmelerle iyon-seçici elektrotların önemli ölçüde minyatürizasyonu mümkün olmuştur. Gelişmeler sonucunda iyon-seçici alan etki transistörleri (ISFET) ortaya çıkmıştır. Şekil 1.12'de bir ISFET'in şematik diyagramı görülmektedir.



Şekil 1.12. Bir ISFET'in yandan görünüşü (1 Boşaltım, 2 Kaynak, 3 p-tipi substrat, 4 Membran, 5 Yalıtkan, 6 Metal kontakt)

Bu katı-hal entegre devrelerindeki metal-oksit alan etki transistöründe (MOSFET) bulunan metal bölüme, referans elektroda da komşu olarak, bir iyon seçici membran yerleştirilmiştir. Tüm bu tanımlanan isimleri IGFET (izole-geçiş-alan etki transistörleri) kapsar, ancak iyon seçiciliği ISFET' de kesin belirtildiğinden bu tercih edilir. Bu tür elektrotlar toprak, insan ve hayvan fizyolojisi ve çevre örneklerinde iyonik türlerin tayini için uygulama bulmaktadır [14].

1.7.7. Kompozit Elektrotlar

İyon-seçici elektrotların yeni bir türü olarak 1980' li yıllarda üretilmeye başlanmıştır. Bu tür elektrotlara *geleneksel olmayan katı-hal iyon-seçici elektrotlar* da denilmektedir.

Son yıllarda bu tip elektrotların hazırlanması üzerine çalışmalarda yoğunluk gözükmemektedir. Bu elektrotlar karbon ve polimerik inert bir matris içine organik veya inorganik iyon-değişim reçinesinin dope edilmesi yoluyla hazırlanmaktadır [17]. Minyatürize edilebilmesi ve uzun ömürlü oluşları en büyük avantajlarıdır.

1.7.8. Sıvı-Membran İyon-Seçici Elektrotlar

Sıvı esaslı iyon-seçici elektrotların çalışma prensibi katı-hal ve cam elektrotları ile aynıdır. İyona bağlı bir membran potansiyelinin oluşabilmesi için, membranın her iki yüzeyinde bir iyon değişim dengesi mevcut olmalıdır ve potansiyelin ölçülebilmesi için membrandan çok küçük bir elektrik akımının herhangi bir şekilde geçebilmesi gerekir. Cam elektrotta bu akım, cam içerisindeki hareketli H^+ iyonları ile olur. Sıvı membranlarda ise, membran içinde hareketli anyon veya katyonlar vasıtasıyla akım taşınır.

Sıvı-membran elektrotlarda membran, hidrofobik bir iyon değiştirici emdirilmiş bir sıvıdır. İyon değiştiricilerin genel özelliği zıt işaretli yüklü bölgelerinden ve organik nötral bölümlerinden küçük iyonları bağlama yeteneğine sahip olmalarıdır. Membran yüzeyinde iyon-değişim işlemi daha hızlıdır. Elektrodun seçiciliği özellikle bu iyon değişim işlemi sırasında oluşan kompleksin kararlılığına bağlıdır.

Genellikle membran içerisinde iyon değişimini sağlayan aktif maddeler; organik iyon-değiştiriciler, şelat halkalı yapılar ve iyonofor özellikteki maddelerdir [16]. Bu maddeler yüklerine göre üç grupta toplanırlar;

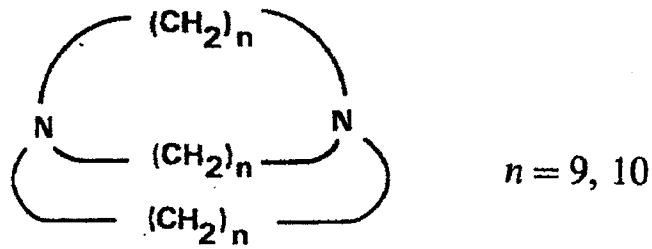
1.7.8.1. Pozitif Yüklü İyon-Değiştiriciler

Anyonların seçici olarak tanınması üzerine dizayn edilen ve sentezlenen bileşikler koordinasyon kimyasında yeni bir alan oluşturmuştur. Anyonlar metallerle kıyaslandığında daha büyük hacme sahiptirler. Örneğin en küçük anyon olan F^- iyonu (1.36\AA), yaklaşık olarak K^+ (1.33\AA) iyonuna karşılık gelmektedir (Tablo 1.2.).

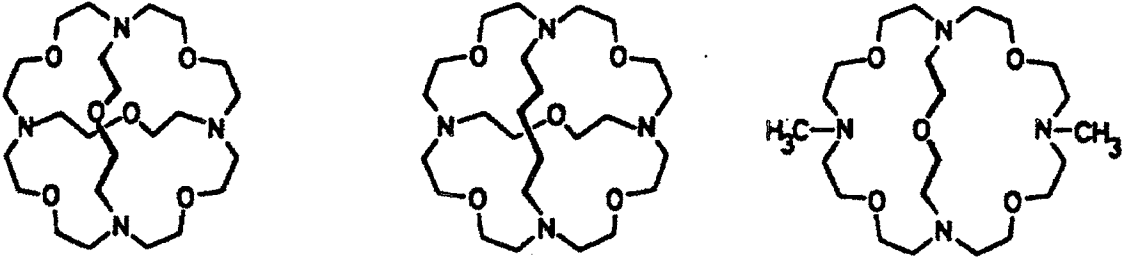
Tablo 1.2. Anyon Yarıçapları

Anyon	Yarıçap (Å)	Anyon	Yarıçap (Å)	Anyon	Yarıçap (Å)	Anyon	Yarıçap (Å)
F ⁻	1.36	OH ⁻	1.40	NO ₂ ⁻	1.55	CO ₃ ²⁻	1.85
Cl ⁻	1.81	CN ⁻	1.82	NO ₃ ⁻	1.89	SO ₄ ²⁻	2.30
Br ⁻	1.95	IO ₃ ⁻	1.82	MnO ₄ ⁻	2.40	PO ₄ ³⁻	2.38
I ⁻	2.16						

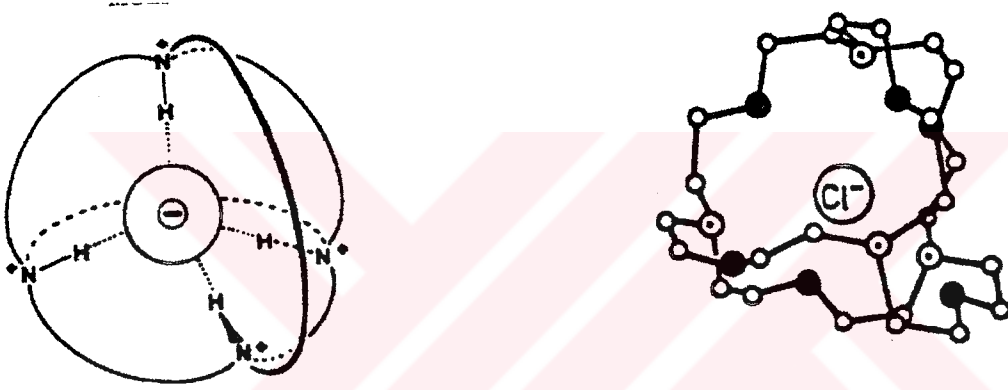
Anyonlar katyonlara göre farklı geometri ve büyüklüklere sahiptirler [(F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻ küresel), (NO₃⁻, CO₃²⁻, RCO₂⁻ düzlemsel), (N₃⁻, CN⁻, SCN⁻ çizgisel), (PO₄³⁻, SO₄²⁻, ClO₄⁻, MnO₄⁻ tetrahedral), (Fe(CN)₆⁴⁻, Co(CN)₆³⁻ oktahedral)] ve anyonların çoğu pH etkisindedir, belirli pH değerlerinde mevcuttur. Örneğin pH = 5-6'nın üzerinde karboksilatlar bulunur. Dolayısıyla iyi bir anyonik tanıma sağlayan bir reseptör, anyonların büyüklük, geometri ve pH etkisini kapsayan niteliklere sahip olmalıdır. Biyolojik sistemlerde anyonik birleşim Lisin'in amonyum kısmı ve arginin'in guanidinyum kısmı tarafından tutulmaktadır. Dolayısıyla anyon tanımada kullanılmak üzere sentezlenen koordinasyon bileşiklerinin büyük bir kısmı amonyum ve guanidinyum içeren makrosiklik veya makropolisiklik yapıdadırlar. Bazı amonyum ve guanidinyum içeren reseptör bileşiklerin yapıları Şekil 1.13-2.19'de gösterilmiştir.



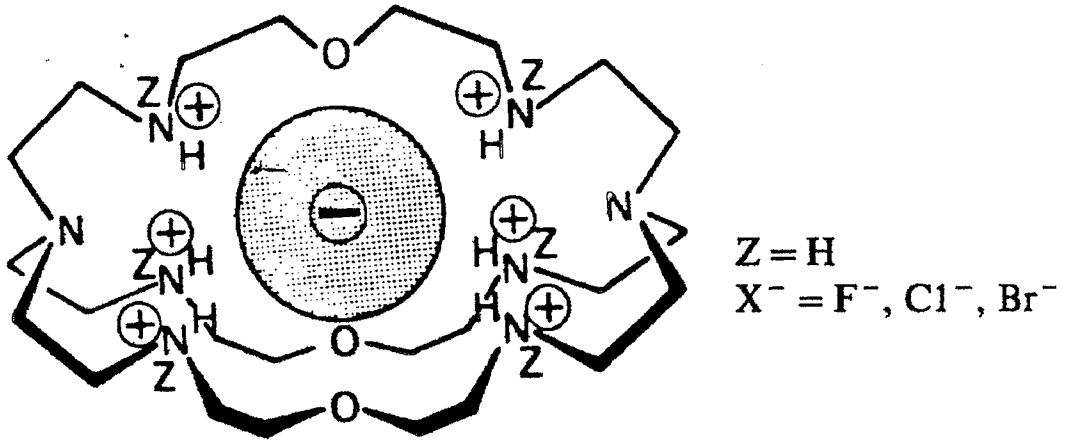
Şekil 1.13. Halojenlere seçici diaza-makrobisiklik alkan molekülü



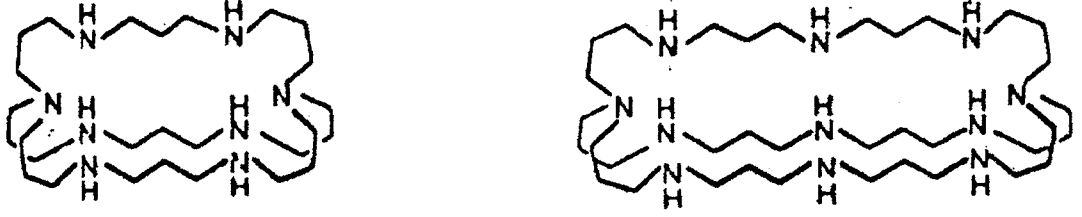
Şekil 1.14. Küresel makrotri halkalar



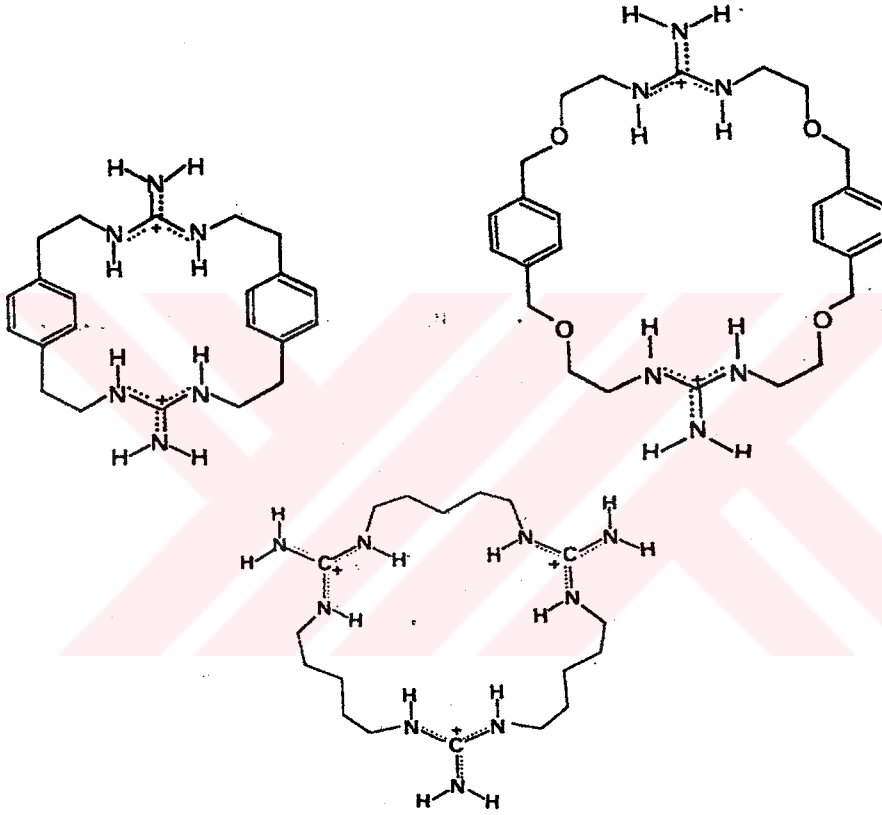
Şekil 1.15. Cl⁻ kompleksinin şematik gösterimi



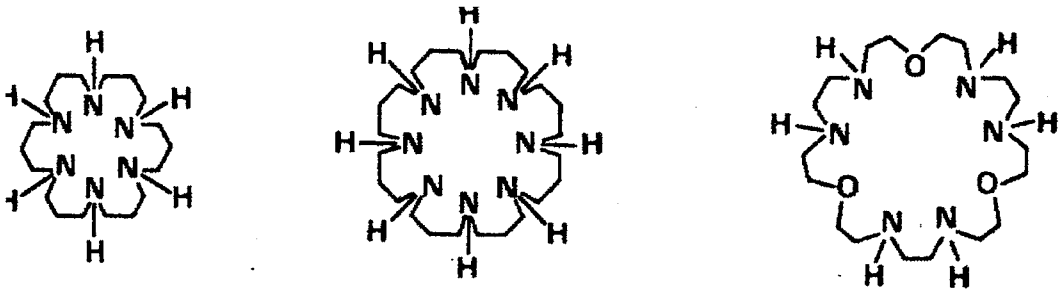
Şekil 1.16. Bir azide bis-tren'in şematik görünüşü



Şekil 1.17. Poliamin makrobisiklik anyon tutucular



Şekil 1.18. Guanidinyum içeren makrohalkalar



Şekil 1.19. Anyon kompleksleşmesi için dizayn edilen polyaza makrohalkalar

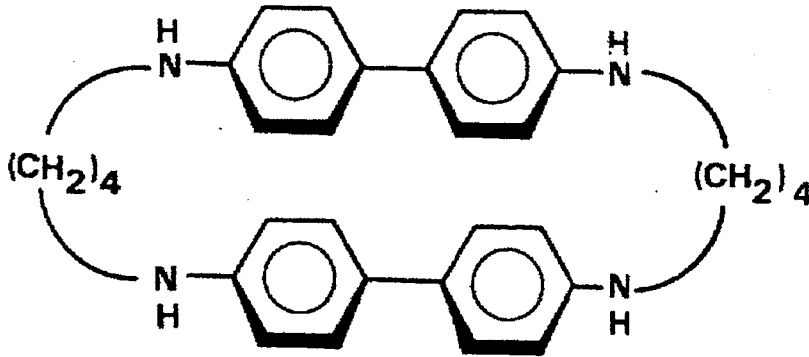
1.7.8.1.1. Moleküler Kovalent Tanıma

Biyolojik olmayan (abiyotik) reseptörlerin nötral (yüksüz) moleküllerle kompleksleşmesi ve onları tanınması kimyanın yeni konularındandır. Bu tip kompleksleşmeler biyolojik sistemlerdeki benzer (enzim-substrat etkileşimleri veya nükleik asitlerin-bazlarla verdiği çiftler) şekilde gösterilmiştir.

Hidrofobik etkileşimler nötral apolar reseptör moleküllerin yüksüz moleküllerle kompleks oluşmasında bağlanmayı sağlayan (X-ışınları kristolografi ile belirlenir) güçlerdir. Bu etkileşimler düşük polariteye sahip çözücülerde önemli hale gelir. Kompleksleşmeler genelde molekül içi kavite sayesinde meydana gelir. Bu tip moleküler yapıların başında *Siklofanlar*, *Kaliksarenler*, *Kavitandlar*, *Kriptofanlar* ve *suda çözünen siklofanlar* gelmektedir.

a) Siklofanlar

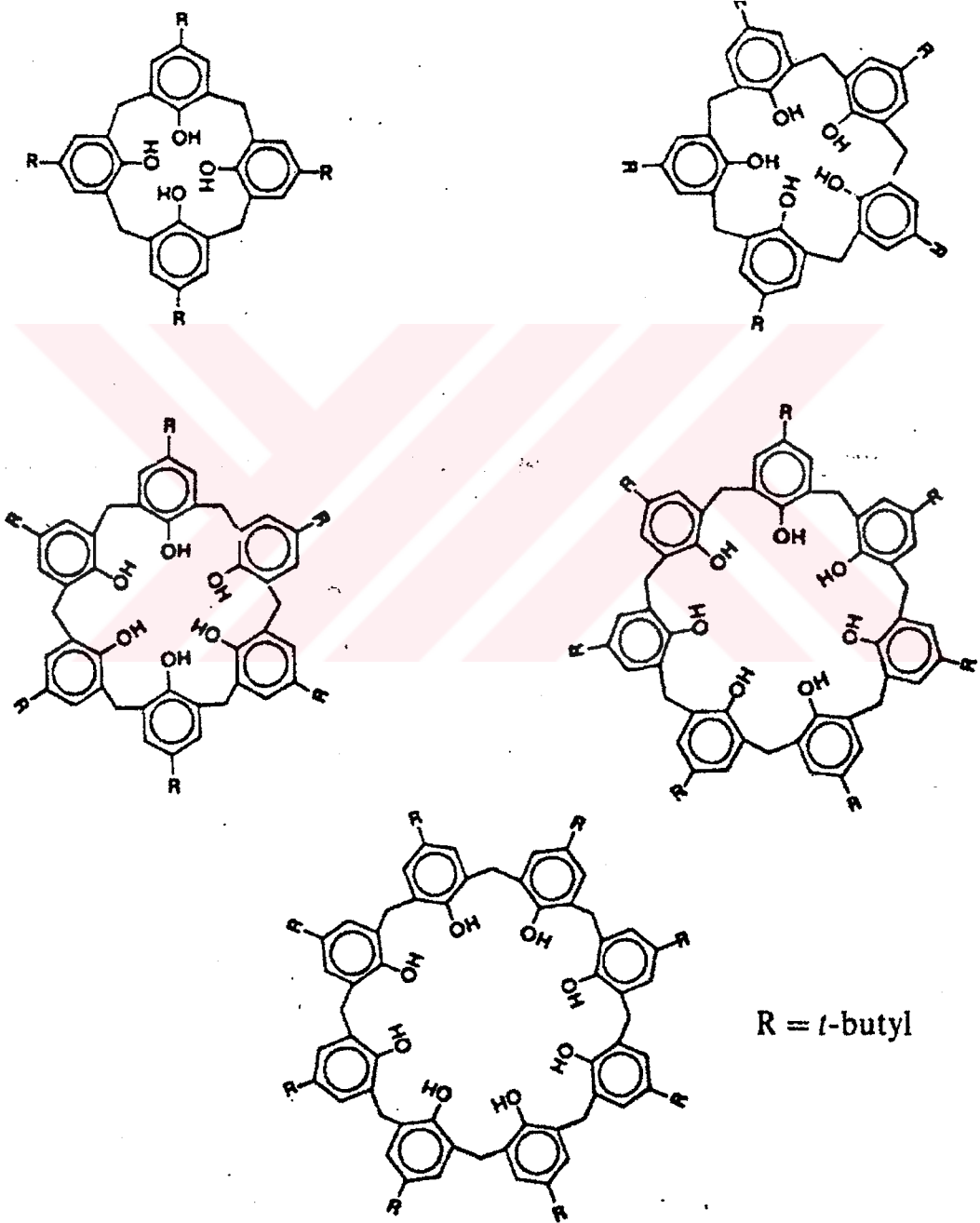
Siklofanlar aril, alkil, naftil, binaftil grupların makrosiklik yapıya eklenmesiyle oluşurlar. Örnek olarak; Şekil 1.20'de bir siklofan bileşiği olan bis (N, N'-tetrametilen benzidin)'in yapısı gösterilmiştir.



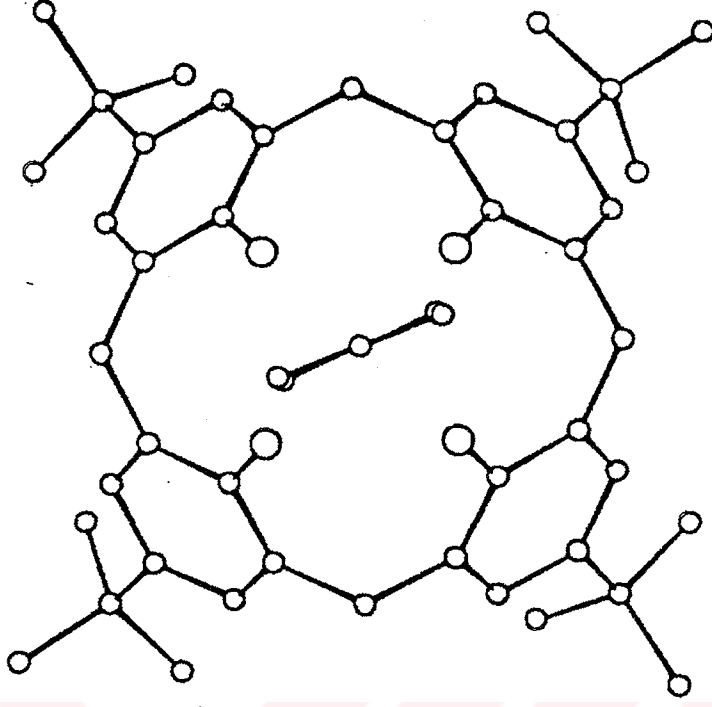
Şekil 1.20. Bis (N, N'-tetrametilen benzidin)

b) Kaliksarenler

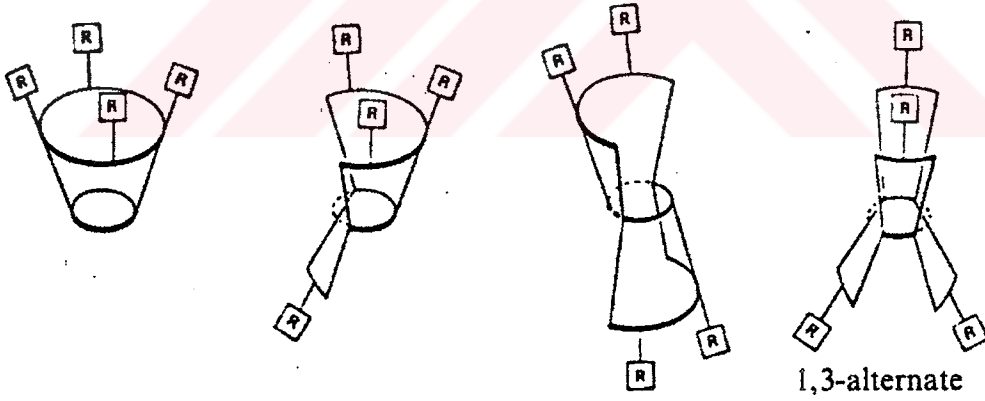
Kaliksarenler siklofanlara fenolik grupların bağlanmasıyla elde edilirler. Çoğu organik moleküllerle sağlam kovalent kompleksler oluştururlar. Şekil 1.21, Şekil 1.22 ve Şekil 1.23'de bazı temel ve kompleks kaliksaren bileşiklerinin yapıları gösterilmiştir.



Şekil 1.21. Kaliksaren bileşikleri



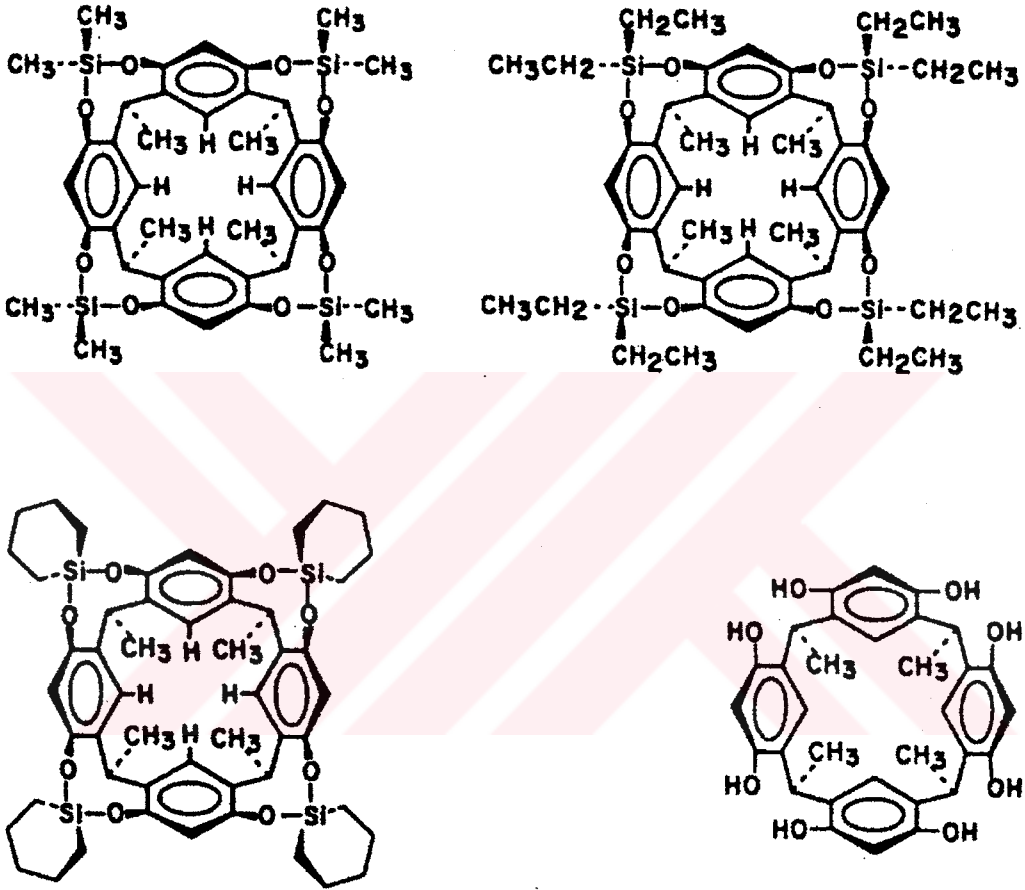
Şekil 1.22. Bir kaliksaren'in toluen ile yaptığı kompleksin X-ışını kristal yapısı



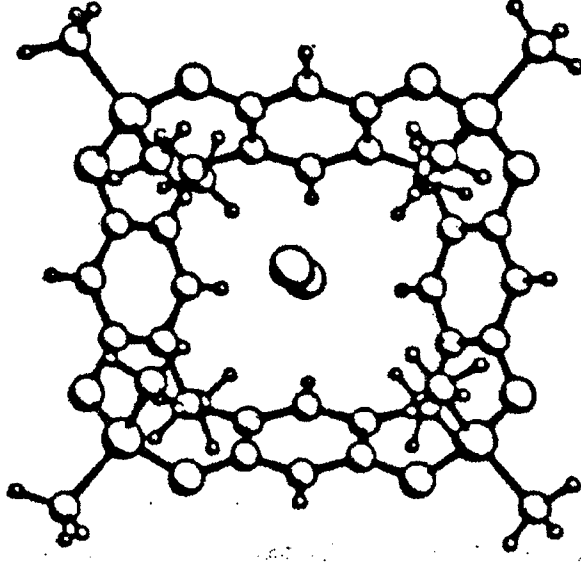
Şekil 1.23. Değişik kaliksaren yapıları

c) Kavitandlar

Kriptand bileşiklerinin daha "sert" (rijid) türleri *kavitand* denmektedir. Şekil 1.24 ve Şekil 1.25'de bazı kavitand bileşiklerinin yapıları gösterilmiştir.



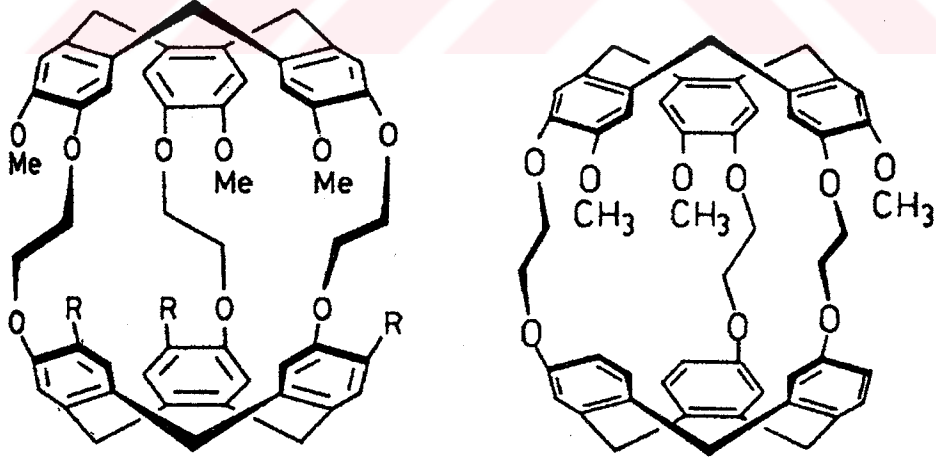
Şekil 1.24. Kavtandlar



Şekil 1.25. 2CS₂ ile bir kavitedeki kompleksin X-ışını yapısı

d) Kriptofanlar

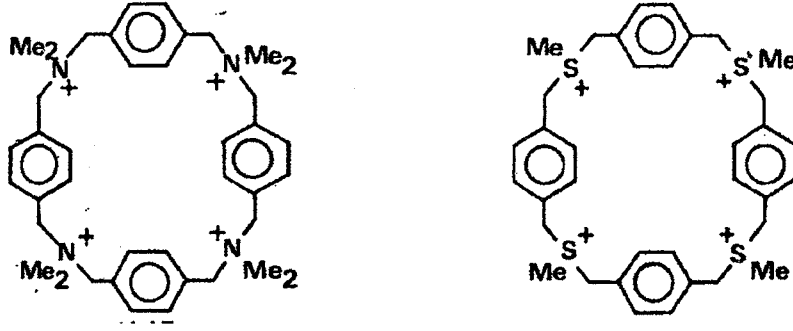
Kriptofan bileşikleri kavitandların iki veya üç köprülü hale getirilmesiyle oluşturulmaktadır (Şekil 1.26).



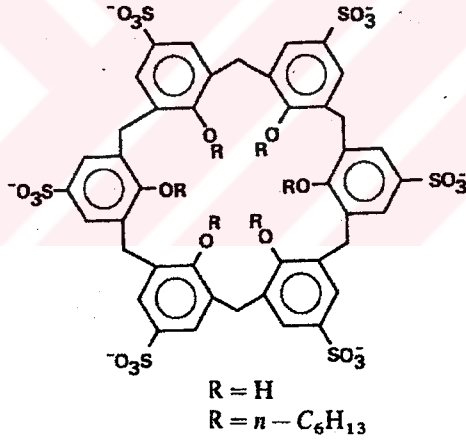
Şekil 1.26. Kriptofanlar

e) Suda çözünen siklofanlar

Siklofanlara kuaterner amonyum veya sülfonyum grupları bağlanarak suda çözünürlük sağlanabilmektedir (Şekil 1.27 ve Şekil 1.28).



Şekil 1.27. Kuaterner amonyum ve sülfonyum içeren siklofan moleküller



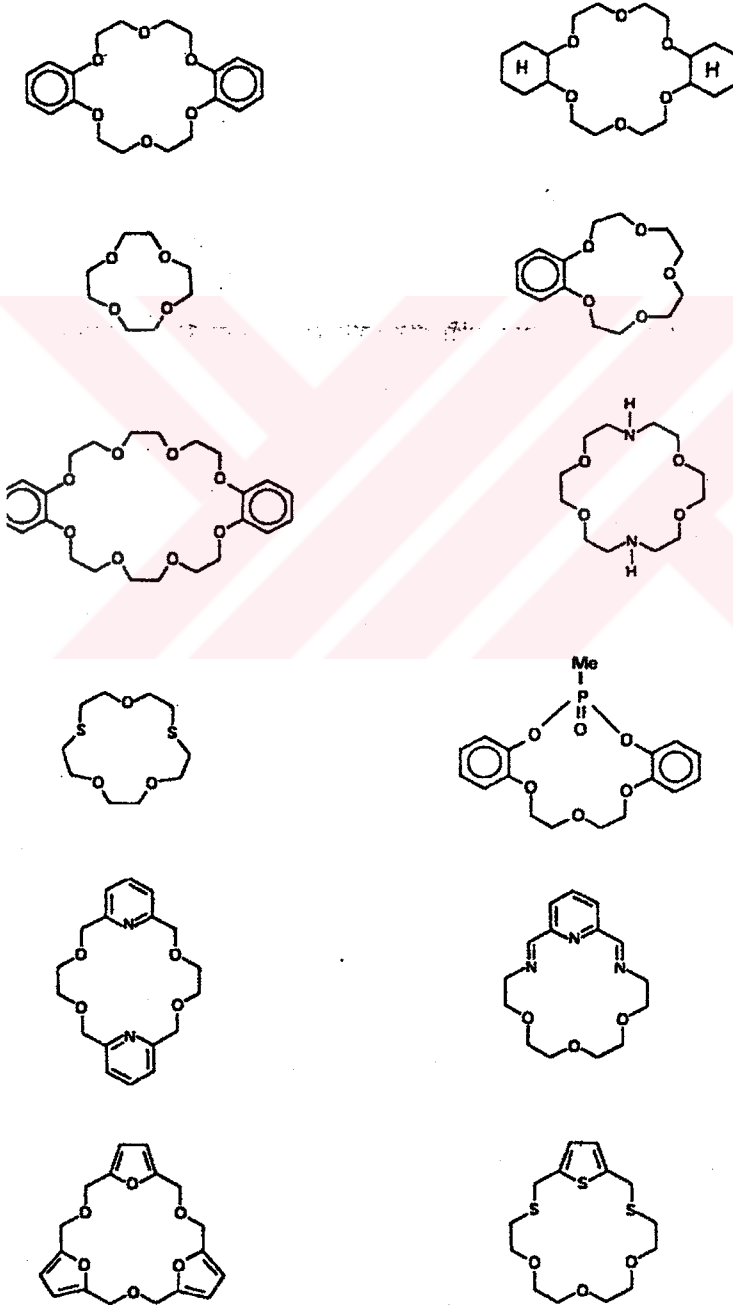
Şekil 1.28. Suda çözünen kaliksarenlar

1.7.8.2. Negatif Yüklü İyon-Değiştiriciler

Seçici katyon tanımada en yaygın kullanılan bileşiklerin başında makrosiklik polieterler (crown-eterler) gelir. Makrosiklik polieterler genel olarak alkali ve toprak alkali metalleri seçici olarak tanır. İlk ortaya çıkarıldıktan sonra sentezi ve koordinasyon kimyası üzerinde yoğun çalışmalar yapılmıştır ve Şekil 1.29'da örnekleri gösterilen

makrosiklik polieterler alkali ve toprak alkali tanınmasında kullanılmak üzere sentezlenmiştir.

Yapılan çalışmalarda, makrosiklik polieterlerle katyon seçicilik arasındaki ilişkiyi, oksijen atomlarının sayısı, halka büyüklüğü, $(CH_2)_n$ köprüsünün uzunluğu ve halka üzerindeki elektron verici atomların tipi (O,N,S,P), aromatik veya heteroaromatik sistemlerin olup olmadığı belirlediği ortaya konmuştur.



Şekil 1.29. Makrosiklik polieterler

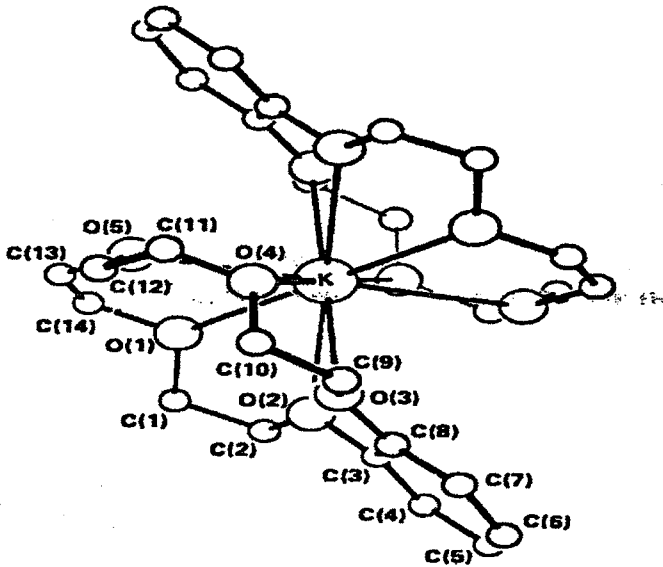
Tablo 1.3'de bazı katyonların iyonik yarıçapları ile bazı crown-eter bileşiklerinin boşluk (kavite) yarıçapları karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.

Tablo 1.3. Katyon ve boşluk yarıçaplarının karşılaştırılması

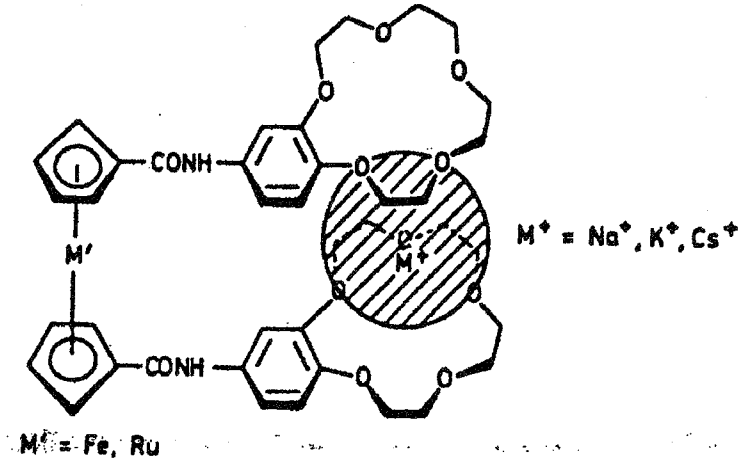
Katyon	Yarıçap (Å)	Crown-eter	Boşluk yarıçapı (Å)
Li^+	0.76	12-crown-4	0.60-0.75
Na^+	1.02	15-crown-5	0.86-0.92
K^+	1.38	18-crown-6	1.34-1.43
Cs^+	1.67	21-crown-7	1.70-2.10

a) Bis Crown-eterler

Makrosiklik polietelerlerin diğer bir türü bis crown-eterlerdir. Bis crown-eter bileşikleri iki crown-eter birimi içerir ve 1:2 sandviç tipi kompleksler oluşturur. Örneğin; Şekil 1.30'da 2-benzo-15-Crown-eter bileşiğinin K^+ iyonu ile oluşturduğu sandviç tipi kompleksin yapısı gösterilmiştir. Şekil 1.31'de de bir bis-crown-eter bileşiğinin yapısı gösterilmiştir.



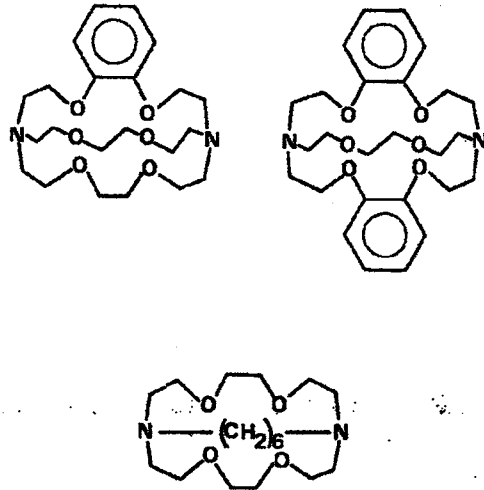
Şekil 1.30. [K-2-benzo-15-crown]'nun K^+ ile oluşturduğu sandviç tipi kompleks



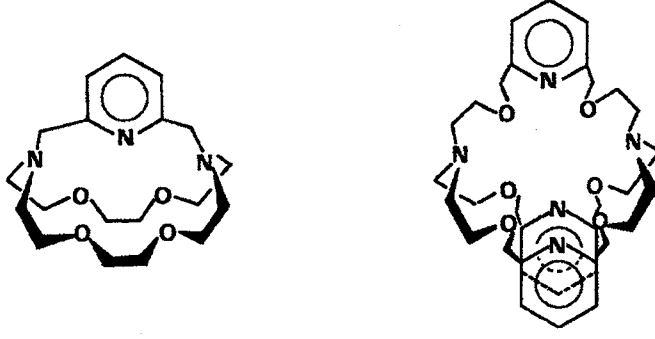
Şekil 1.31. Bis-crown-eterlerin molekül içi sandviç tipi kompleksi

b) Makrobisiklik Ligantlar (Kriptandlar)

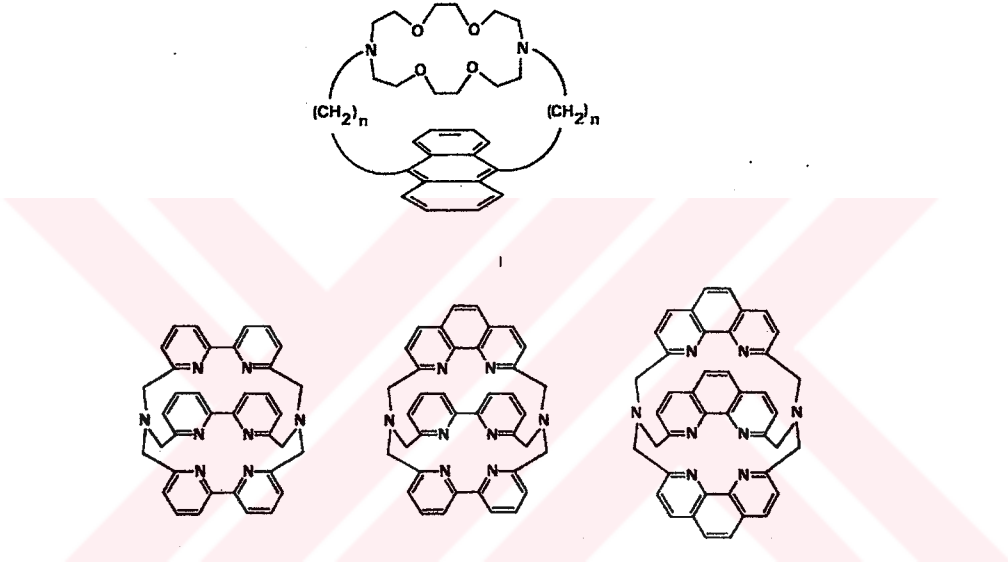
İki boyutlu monosiklik bir crown-eter ile bir oligoeter zincirinin köprü oluşturmasıyla elde edilen bu bileşikler oldukça yeni ve bisiklik üç-boyutlu reseptör moleküller olarak ortaya çıkmıştır. Kriptandlar çeşitli metal iyonları ile oldukça kararlı kompleksler oluşturmaktadır. Şekil 1.32 – Şekil 1.36’da çeşitli yapı ve özelliklere sahip kriptand türü bileşikler gösterilmiştir.



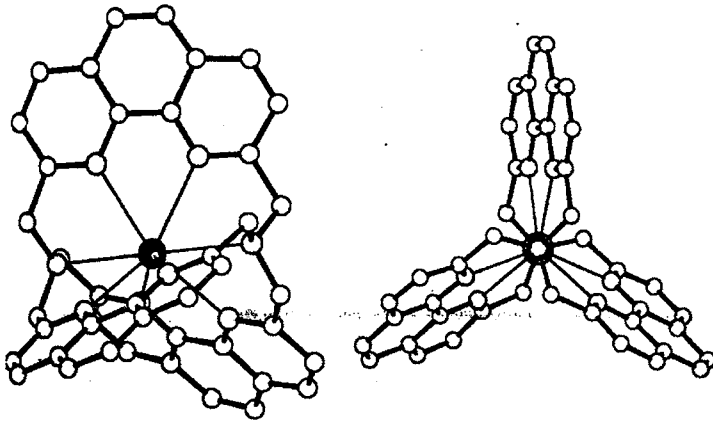
Şekil 1.32. Lipofilik kriptandlar



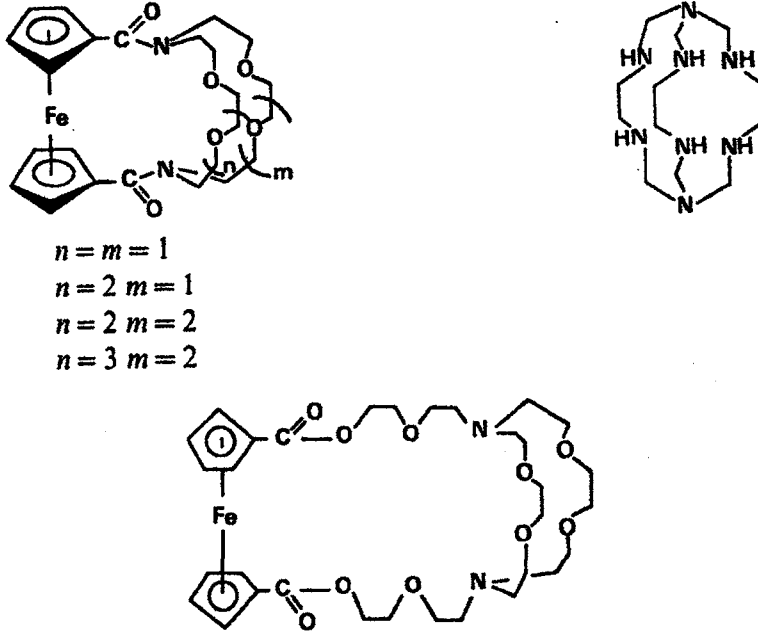
Şekil 1.33. Piridin içeren kriptandlar



Şekil 1.34. Fotoaktif kriptandlar



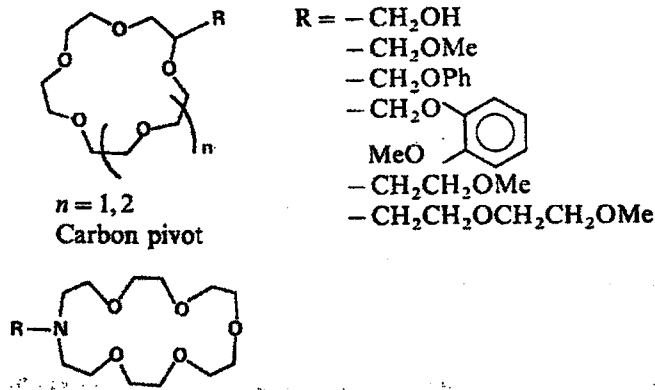
Şekil 1.35. Bir fotoaktif kriptand bileşiğinin K^+ ile oluşturduğu kompleksin X-ışınları kristal yapısı



Şekil 1.36. Çeşitli kriptandlar

c) Lariat Eterler

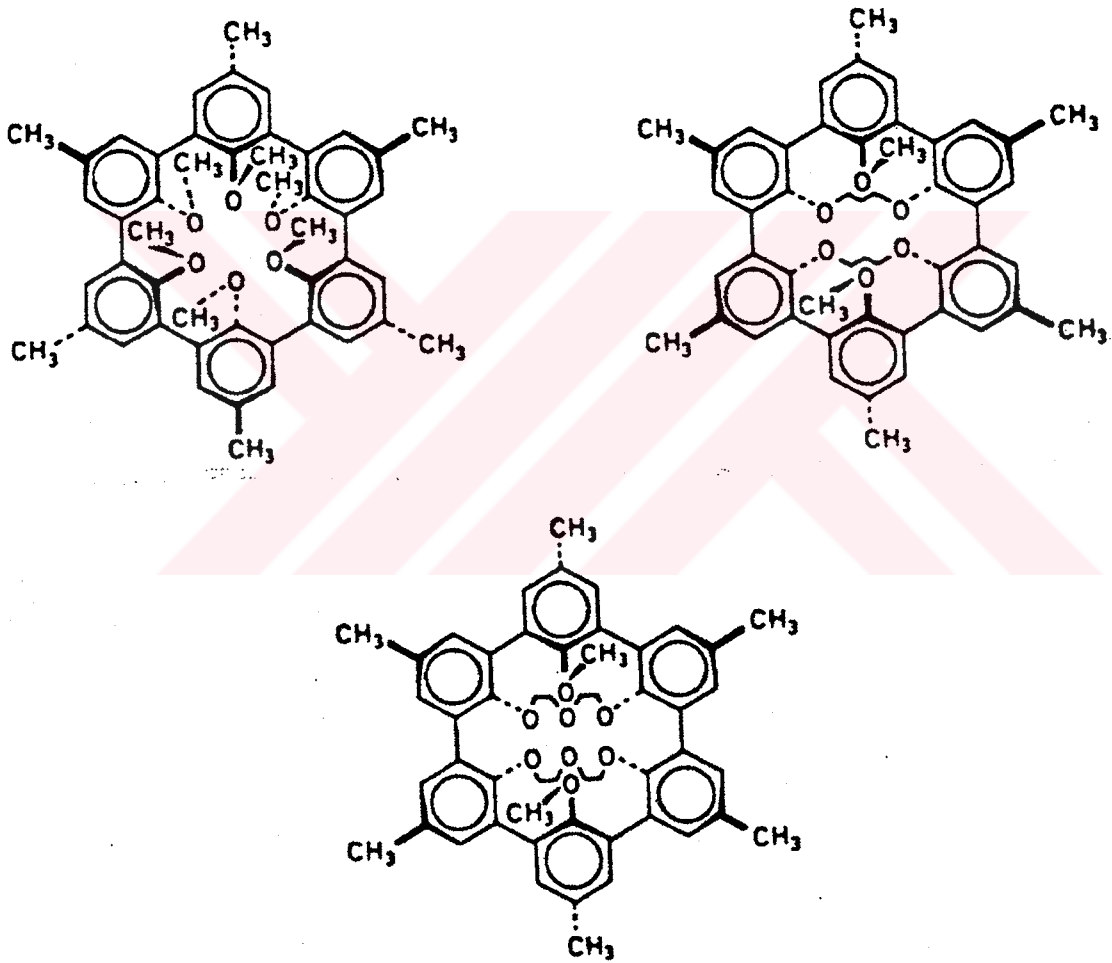
Lariat eterler makrosiklik bir polietere (crown-eter) bir pendant yan kol bağlanmasıyla oluşmaktadır ve bu yan kol bir veya daha fazla Lewis bazı verici grupları içerir. Katyon tanıma crown-eter vasıtasıyla olur ancak yan kol vasıtasıyla bağlanmanın sağlanması düşünülmüştür. Lariat eter bileşiklerinin bir örneği Şekil 1.37'de gösterilmiştir.



Şekil 1.37. Lariat eterler

d) Spherandlar

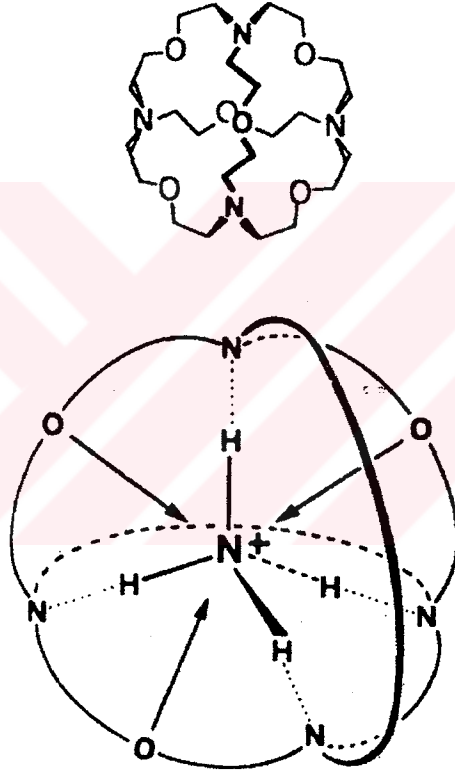
Spherandlar makrosiklik bileşiklerin daha yeni bir türüdür. Kompleksleşme sırasında değil de sentez sırasında yapısı organize olmuş bileşiklerdir. Yapılarında crown-eter veya kriptand tipi bileşikler içerir. Katyon seçicilikleri crown-eter veya kriptand yapılarla benzemekle birlikte kendileri daha rijid bir konformasyona sahiptirler. Şekil 1.38’ da spherand bileşiklerinin yapıları gösterilmiştir.



Şekil 1.38. Spherandlar

1.7.8.3. Nötral Taşıyıcı İyon-Değiştiriciler

En basit moleküler katyon NH_4^+ iyonudur ve K^+ iyonundan büyüklük bakımından ayrılması çok zordur. Bununla birlikte farklı yük dağılımlarına sahiptirler (K^+ küresel, NH_4^+ tetrahedral). Bu nedenle tetrahedral tanıma bölgelerine sahip bileşikler (moleküller) sentezlenerek NH_4^+ için seçici tanımayı sağlayabilmek için araştırılmıştır. Bu, makrotrisiklik bir kriptand yapısı oluşturularak başarılabilmektedir. Şekil 1.39'da küre tipi makrotrisiklik kriptand ve NH_4^+ iyonu ile oluşturduğu bileşiğinin yapıları gösterilmiştir.



Şekil 1.39. Küre tipi makrotrisiklik kriptand ve NH_4^+ kriptand

1.8. İyon Seçici Elektrotların Farklı Bir Sınıflandırılması

İyon seçici elektrotlar, kullanılan aktif maddelere göre aşağıdaki gibi de sınıflandırılabilir.

1.8.1. Cam İyon-Seçici Elektrotlar

Aktif madde camın kendisidir. Elektrot hidrojen iyonuna (H^+) karşı duyarlıdır.

1.8.2. Çözünmeyen İnorganik Tuzlardan Yapılan İyon-Seçici Elektrotlar

Bu elektrotlar katı-hal membranlar olarak bilinir. AgCl gibi çok az çözünen inorganik tuzların kristalinin veya kompakt diskinin aktif bileşen olarak kullanımını içerir.

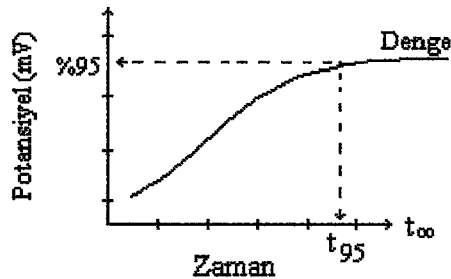
1.8.3. Organik Materyallerden Yapılan İyon-Seçici Elektrotlar

Bu grupta, uzun zincirli iyon-değiştiriciler, kompleks yapan bileşikler, siklik ve asiklik nötral bileşikler aktif bileşen olarak kullanılmaktadır.

1.9. İyon-Seçici Elektrotların Performansına Etki Eden Faktörler

1.9.1. Cevap Zamanı

İyon-seçici elektrotlarda cevap zamanı temel olarak elektrodun fiziksel yapısıyla ilgili bir özelliktir. Cevap zamanı, genel olarak membranın duyarlı kısmıyla çözeltideki iyonun dengeye gelmesi için geçen zaman olarak bilinir. IUPAC'a göre (18) ise; dengeye gelme zamanının % 95'i olarak alınır ve t_{95} olarak gösterilir (denge potansiyelinin de %95'ine karşılık gelir). Şekil 1.40'da IUPAC'a göre cevap zamanı grafiksel olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.40. IUPAC'a göre cevap zamanı

Girişim yapan iyonlar, bir Nernst potansiyel farkı oluşması için taşınması gereken iyonların aktif elektrot yüzeyine ulaşmalarını geciktirir ve cevap zamanını etkiler.

Cevap zamanı aşağıdaki işlemlerle azaltılabilir;

1. Etkili karıştırma veya akış hızının artırılması
2. Membran yüzeyinden kirliliklerin uzaklaştırılması veya çok küçük membran yüzeyli mikroelektrotlar kullanılması

3. Ölçüm sırasında çözelti konsantrasyonunun düşükten yükseğe doğru olması.

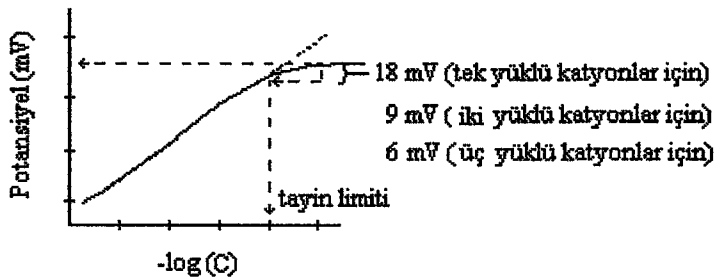
Nötral taşıyıcı membranlarda, aktif maddeye (ligant veya kompleks) çözeltideki iyonun tutunma hızı, cevap zamanını etkileyen en önemli faktördür. Bunun dışında;

1. İyon ekstraksiyon kapasitesi
2. Difüzyona karşı direnç
3. Membran kalınlığı
4. Membrandaki çözücünün polaritesi de cevap zamanını etkileyen faktörlerdir.

1.9.2. Tayin Limiti (Ölçümlerin Duyarlılığı)

İyon-seçici elektrotların tayin limiti, membran ara fazında ölçülebilir bir potansiyel farkı meydana getiren en düşük iyon konsantrasyonu olarak tanımlanır.

IUPAC'a göre [18]; çoğunlukla tayin limiti, tek yüklü anyon ve katyonlara duyarlı elektrotlarda elektrodun sabit potansiyel sergilediği potansiyel değerinden ± 18 mV farklılık gösterdiği potansiyel değerine karşılık gelen madde miktarı alınırken, bu potansiyel farkı iki yüklü anyon ve katyonlar için ± 9 mV olarak kabul edilmiştir. Şekil 1.41'de IUPAC'a göre tayin limiti grafiksel olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.41. IUPAC'a göre tayin limiti

Çoğu iyon-seçici elektrot için tayin limiti 10^{-5} mol.L⁻¹ civarındadır. Bazılarında ise 10^{-7} mol.L⁻¹' e kadar düşebilir. Bu limitler, ortamda bulunan girişim yapan iyonlar ve moleküller ile ters yönde etkilenebilir (konsantre sulu çözeltilerde su molekülleri iyonların hidrofobik membrana girişini önler ve tayin limiti ters yönde etkilenir).

1.9.3. Seçicilik

Sadece tek bir iyonla duyarlı bir elektrot yoktur. X iyonunu ölçmek için kullanılan bir elektrot Y iyonuna da duyarlı olabilir. Diğer iyonların varlığı elektrot performansını önemli ölçüde zayıflatır. Bu iyonların girişimi, elektrot membranının yapısına bağlı olarak çeşitli şekillerde olabilir.

Seçicilik ilk kez Nicolsky tarafından hidrojen ve sodyum iyonlarına duyarlılık gösteren cam elektrot için kullanılmış ve aşağıdaki eşitlikle verilmiştir. Pek çok ISE çoğunlukla aşağıdaki eşitliğe uygun davranır [17].

$$E = E^0 + \frac{0,0592}{n} \log \left[a_x + \sum \left(k_{x,y}^{\text{pot}} a_y^{n_x/n_y} \right) \right] \quad (16)$$

a_x = Ölçülecek iyonun aktivitesi

a_y = Girişim yapan iyonun aktivitesi

n_x, n_y = Herbir türün yükü

$k_{x,y}^{\text{pot}}$ = Seçicilik katsayısı

Denklem, bir elektrodun ölçülecek iyonu X' e ve bütün girişim yapan iyonlara cevabını gösterir. Elektrodun farklı iyonik türlere karşı duyarlılığı seçicilik katsayısı ile belirlenir (17):

$$k_{x,y}^{\text{pot}} = \frac{\text{Y'ye duyarlılık}}{\text{X'e duyarlılık}} = a_x / a_y^{n_x/n_y} \quad (17)$$

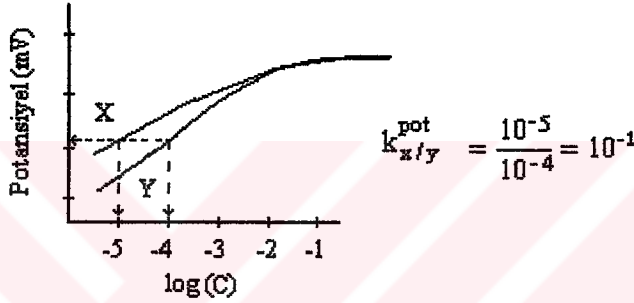
Seçicilik katsayısı ($k_{x,y}^{\text{pot}}$) büyüdükçe elektrodun ölçülecek iyonla duyarlılığı azalır ve log a_x -potansiyel grafiği yataya doğru gider (Şekil 1.42). Örneğin; kalsiyum seçici bir elektrot için Na⁺ girişimi söz konusu ise ve $k_{\text{CaNa}}=10^{-3}$ ise elektrotun Ca²⁺ iyonuna Na⁺

iyonundan 1000 kez daha duyarlı olduğu sonucu çıkarılır. Girişim yapan iyonun yokluğunda Nernst davranışı gözlenir.

Seçicilik katsayısı;

1. Ayrı çözelti metodu,
2. Ana iyonun girişim yapan iyon çözeltisine ilavesi metodu,
3. Girişim yapan iyonun ana iyon çözeltisine ilavesi metodu ile hesaplanabilir.

Seçicilik katsayısının hesaplanmasında metotlardan herhangi birisi kullanılabilir. Bizim çalışmamızda ayrı çözelti metodu kullanıldı. Ayrı çözelti metodunda, elektrodun hem ana iyonla karşı hem de girişim yapan iyonla karşı kalibrasyonu alınır ve Şekil 1.42'de gösterildiği gibi kalibrasyon grafikleri karşılaştırılarak seçicilik katsayısı hesaplanabilir.



Şekil 1.42. Seçicilik katsayısının kalibrasyon grafiği ile gösterimi

1.10. İyon Seçici Elektrotların Avantaj ve Dezavantajları

İyon seçici elektrotlar aşağıdaki avantajlara sahiptirler;

1. Elektrotlar, pek çok kimyasal tür için geniş bir konsantrasyon aralığında doğrusal olarak değişim gösterirler.
2. Bilinmeyen numunenin bozunmasına neden olmazlar. Sadece numuneyi ihmal edilebilir ölçüde kirletirler.
3. Elektrotların cevap süreleri genellikle kısadır (saniye ve dakika seviyelerinde). Bu nedenle klinik ve endüstriyel numunelerin tayininde kullanılırlar.
4. Spektrofotometrik ölçümlere uygun olmayan, koyu renkli ve bulanık çözeltiler elektrotlarla kolaylıkla ölçülebilirler.
5. Özel olarak hazırlanan elektrotlar ile canlı hücrelerin içi gibi değişik yollarla ulaşılamayan zor ortamlarda ölçüm yapılabilir.

6. Elektrotlar, kromatografik ve akış yolu-enjeksiyonu analiz yöntemlerinde dedektör olarak kullanılabilirler.

Bu avantajlarının yanısıra elektrotların bazı dezavantajları da vardır;

1. Elektrotlarla çalışılırken olumlu sonuç elde edebilmek için çok dikkatli olmak gerekir.

2. İyon seçici elektrotlarla yapılan ölçümlerin kesinliği nadiren % 1' den daha iyi olup, genellikle daha düşüktür.

3. Elektrotlar, potansiyellerin kararsız olmasına ve kaymasına yol açacak şekilde, proteinler ve diğer organik maddeler vasıtasıyla kirlenebilirler.

4. Bazı iyonik türler girişim yapar veya elektrotları zehirlerler.

1.11. İyon-Seçici Elektrotların Uygulamaları

İyon-seçici elektrotlar genellikle dört farklı analitik uygulamada yaygın olarak kullanılır. Bunlar;

1. Doğrudan ölçümlerde,
2. Potansiyometrik titrasyonların dönüm noktalarının tayininde,
3. Denge sabiti ve buna bağlı fiziksel sabitlerin hesaplanmasında,
4. Hareketli ortamlarda dedektörler olarak kullanılırlar.

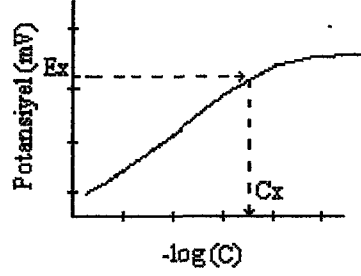
1.11.1. Doğrudan Ölçümler

İyon-seçici elektrotlar analit konsantrasyonlarını doğrudan ve seçimli olarak ölçmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Doğrudan ölçüm yöntemlerinden en sık kullanılanı, ölçümü yapılan bir iyonun konsantrasyonuna karşı ölçülen potansiyelin grafiğe geçirilmesiyle alınan kalibrasyon eğrisini içerir. Kalibrasyon eğrisini;

1. Kullanılan ölçüm sistemi,
2. Test çözeltisinin iyonik şiddetindeki ve pH'daki değişimler veya yabancı kimyasal bileşiklerin konsantrasyonu,
3. Girişim yapan iyonlar ve sıcaklık değişimleri etkilemektedir.

Kalibrasyon eğrisi yöntemi oldukça doğru sonuç verir. Fakat yorucudur, fazlaca ölçüm gerektirir. Kalibrasyon almak için kullanılan standart çözeltilerin

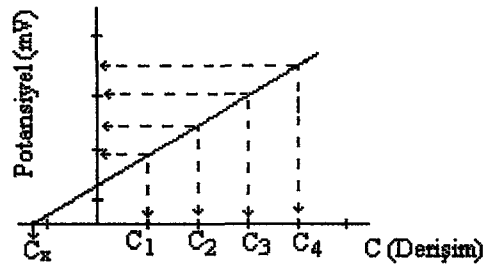
konsantrasyonlarının test çözeltilerinde ölçümü yapılan iyonun konsantrasyonuna yakın olması doğruluğu daha da artırabilir. Şekil 1.43'de basit bir kalibrasyon grafiği görülmektedir. Bu yöntemle iyon-seçici elektrot ile doğrudan ölçülen analit potansiyeline (E_x) karşılık gelen bilinmeyen konsantrasyon (C_x) kalibrasyon grafiği ile tayin edilebilir.



Şekil 1.43. Basit bir kalibrasyon grafiği

Doğrudan ölçüm yöntemlerinden bir diğeri de standart ekleme metodudur. Bu metot, bilinen hacimdeki bir analit çözeltilisine standart çözeltinin bilinen hacimde ilâvesinden önce ve sonra elektrot sisteminin potansiyelinin tayinine dayanır.

Standart ekleme yönteminin kalibrasyon yöntemine göre avantajı; matriks etkisinden kaynaklanabilecek girişimlerin en aza indirgenmiş olmasıdır. Numune içeriği kalibrasyonda birbirinden farklı iken, standart eklemede aynı ortam şartları sağlanır. Şekil 1.44'de standart ekleme metodu ile iyon tayini grafiksel olarak görülmektedir.



Şekil 1.44. Standart ekleme metodu ile iyon tayini

1.11.2. Potansiyometrik Titrasyonların Dönüm Noktalarının Tayini

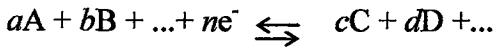
Potansiyometrik titrasyonlar, titrant hacminin fonksiyonu olarak uygun bir iyon-seçici elektrot ile potansiyel değişiminin ölçülmesi olayı olarak bilinir. Kimyasal indikatörlerin kullanıldığı titrasyonlardan elde edilen verilerden daha makul sonuçlar verirler ve özellikle renkli veya bulanık çözeltilere de uygulanabilirler. Bu yolla;

1. Potansiyometrik çöktürme titrasyonları
2. Kompleks oluşum titrasyonları
3. Nötralleşme titrasyonları
4. Yükseltgenme/indirgenme titrasyonlarının dönüm noktaları tayin edilebilmektedir.

1.11.3. Denge Sabiti ve Buna Bağlı Fiziksel Sabitlerin Hesaplanması

İyon-seçici elektrotlar ile hücre potansiyelleri ölçülerek; çözünürlük çarpımı sabitleri ($K_{\text{ç}}$), iyonlaşma sabitleri (K_i , K_a , K_b) ve oluşum sabitleri (K_f) için sayısal değerler kolayca elde edilebilir. Bu tekniğin önemli bir yönü, ölçümlerin çözeltide mevcut olabilen diğer dengelerden önemli ölçüde etkilenmeden yapılabilmesidir.

Aşağıdaki reaksiyonun denge sabiti (K_d) elektrot potansiyeli ölçülerek Nernst Eşitliği'den ve türetilen diğer eşitliklerden de yararlanılarak hesaplanabilir;



$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots} \quad K_d = \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln K_d \quad \ln K_d = \frac{nF\Delta E}{RT} \quad \log K_d = \frac{n\Delta E}{0,059}$$

1.11.4. İyon-Seçici Elektrotların Hareketli Ortamlarda Kullanılması

Elektrotların potansiyometrik bir dedektör olarak hareketli ortamlarda kullanımı yaygınlaşmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda, PVC'de temel teşkil eden ve iç

referans çözeltinin kullanılmadığı katı-hal kontakt tipi sıvı-membran iyon seçici elektrotların yaygınlık kazandığı gözlenmektedir. İyon kromatografi ve akış yolu-enjeksiyonu yöntemleri ile potansiyometrik tayinlerde en fazla iyon-seçici elektrotlar kullanılmaktadır.

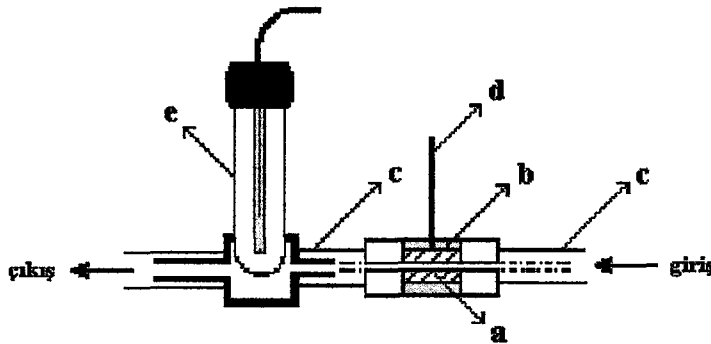
Anyon ve katyona duyarlı iyon-seçici elektrotlar aşağıdaki yollarla üretilmektedirler.

1. İç referans çözeltinin kullanıldığı sıvı membran elektrotlar; iç referans çözelti kullanımı bu tip elektrotların minyatürize olmasına ve uygun hücre tasarımına engel teşkil etmektedir. Bu elektrotlar iyon kromatografide dedektör olarak kullanılabilir.

2. Tamamıyla katı-hal kontakt üzerine sıvı membran kaplanmış elektrotlar; minyatür akış hücresi oluşumuna izin verir ancak sıvı membranın katı-kontakta iyi yapışmaması ve çözeltiyle doğrudan temas halinde olması ömrünün kısa olmasına neden olmaktadır. Bu elektrotlar da iyon kromatografide dedektör olarak başarıyla uygulanabilmektedir.

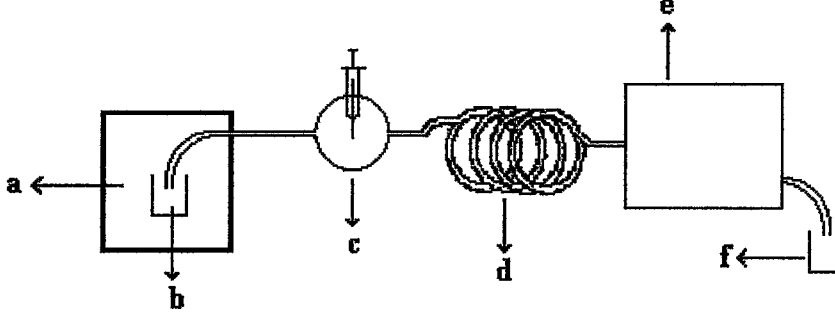
3. Sıvı-membranın veya az çözünen bir inorganik veya organik tuzun katı-hal kontakt içinde kullanımıyla oluşturulan kompozit türü elektrotlar; bu şekilde hazırlanan bir elektrodun, görev yapması halinde, ömrünün uzun olacağı ve kolayca minyatürize edilebileceği düşünülmektedir. Bu elektrotlar henüz hareketli ortamlarda kullanılmamıştır.

IUPAC'a göre düşünüldüğünde yukarıda bahsi geçen katı-hal kontakt PVC-membran elektrotların ölçüm yapılan tek yüklü iyonlara karşı tayin limitleri (her iyon için bir miktar değişmekle beraber) $5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ civarında seyretmektedir. Bu elektrotların özellikle hareketli ortamlarda dedektör gibi kullanılması amacıyla Şekil 1.45'de gösterilen çok küçük hücre hacmine sahip ($\leq 5.0 \mu\text{l}$) potansiyometrik akış hücreleri kullanılmaktadır.



Şekil 1.45. Hareketli ortamlarda kullanılan potansiyometrik akış hücresi.
a) PVC-membran, b) Katı-hal kontakt, c) Teflonboru tubing, d) Metalik bağlantı (indikatör elektrot), e) Referans elektrot

İyon seçici elektrotların hareketli ortamlarda potansiyometrik dedektör olarak kullanılabilirdiği yapılan çalışmalar sonucunda ortaya çıkmıştır. İSE kullanılarak hazırlanan hareketli ortam ölçüm sistemi Şekil 1.46'da görülmektedir.



Şekil 1.46. Hareketli ortamda ölçüm sistemi

a) Peristaltik pompa, b) hareketli faz (deiyonize su), c) Rhodyne enjeksiyon vanası, d) Teflon boru tubing, e) İyon seçici elektrodun kullanıldığı ölçüm sistemi, f) atık

1.12. Çalışmanın Amacı

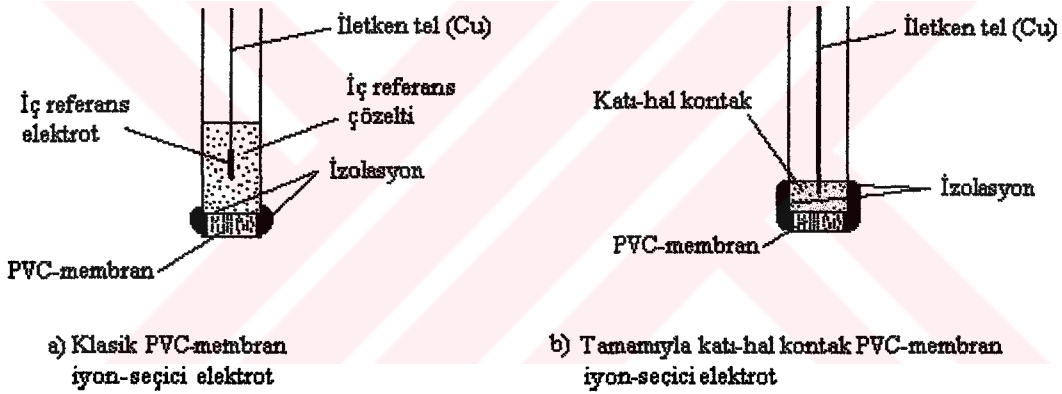
Analitik kimyada, basit metotlarla iyonik türlerin çok küçük miktarlarının hızlı tayin edilebilmeleri büyük öneme sahiptir. Potansiyometrik tayinde temel teşkil eden iyon seçici elektrotlar geniş, doğrusal, dinamik, aktif membran metaryellerinin kararlı seçiciliği sayesinde kabul edilebilir seçicilik, oldukça hızlı cevap zamanı, hazırlama ve işleminin hızlı olması gibi üstünlüklerinin yanında çok basittir ve maliyeti çok düşüktür. Bu özellikler bir çok iyonik tür için sensörleri kaçınılmaz kılmaktadır ve mevcut elektrotların listesi her geçen gün hızla artmaktadır. PVC-membran iyon-seçici elektrotlar çoğunlukla bilinen klasik yollarla hazırlanmaktadır. Bu yöntemde, uygun bir aktif maddenin uygun plastikleştiricilerle PVC-tetrahidrofuran karışımında çözülmesiyle elde edilen kokteyl bir petri disk (tabak) içinde çözücüsü uzaklaştırılarak, membran oluşturulmakta ve uygun boyutlarda parçalar alınarak bir elektrot gövdesine tutturulmaktadır. Bu yolla hazırlanan bir elektrot iç referans elektrot ve iç referans çözeltiye sahiptir. Bu yüzden minyatürizasyonu oldukça zordur.

Potansiyometrik sensörler, iletken grafit veya metal üzerine elektroaktif türleri kapsayan polimer filmler kaplanarak hazırlanmakta ve elektrot iç referans çözelti içermemekte, inorganik ve organik anyon ve katyonların geniş bir çeşitliliği için çok etkili olmaktadır[26, 31]. Bu tür elektrotlar çok basittir, dayanıklıdır ve pahalı değildir. Aynı

zamanda geniş bir konsantrasyon aralığında güvenilir cevaba ve kısa cevap zamanına sahiptir.

Ondokuzmayıs Üniversitesi Kimya Bölümü Sensör Araştırma Laboratuvarında hazırlanan bütünüyle katı-hal kontakt PVC-membran elektrotlar, klasik yöntemlerle hazırlanan elektrotlardan farklılık göstermektedir. Elektrotlar, membran kokteylinin bir iletken polimer grafit katı-hal kontakt yüzeyine yapıştırılmasıyla hazırlanmaktadır. Klasik yollarla hazırlanan PVC-membran elektrotlarla aynı performansı gösteren bu yeni tip elektrotlar, tümüyle katı-hal olduklarından (iç referans elektrot ve iç referans çözelti bulundurmamakta) istenilen küçüklükte ve tipte hazırlanmaya olanak sağlamaktadır. Bu sayede çok daha basit ve ekonomik iyon-seçici elektrotlar hazırlamak mümkün olmaktadır.

Şekil.1.47'de klasik ve katı-hal kontakt PVC-membran elektrotlar karşılaştırmalı olarak görülmektedir.

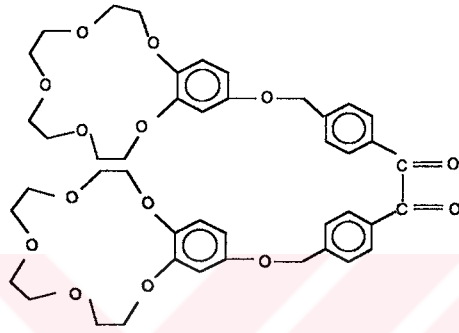


Şekil 1.47. Klasik ve katı-hal kontakt PVC-membran elektrotlar

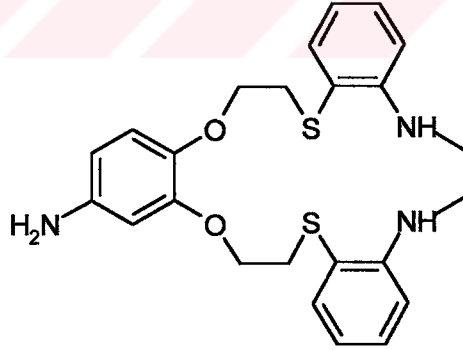
Makrosiklik bileşikler yüksüzdür ve bir katyonu ihtiva ettikleri kavite içinde tutarlar. Bu bileşiklerin oluşturduğu kompleksler analitik olarak önem arz ederler. Crown-eterler ve onların metal kompleksleri ilk kez Pedersen tarafından 1967'de sentezlenmiştir. O tarihten bugüne sentetik crown-eterler tüm kimyacıların ilgisini çekmektedir. Sadece Pedersen, halkadaki oksijen sayısı 3-10 arasında değişen 60'dan fazla crown-eter sentezlemiştir. Crown-eterler; alkali, toprak alkali, NH_4^+ , bazı alkil amonyum tuzları, Tl^+ , Ag^+ , Au^+ , Ra^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Hg^+ , Hg^{2+} , lantanitler ve geçiş metali katyonlarıyla değişen konformasyonlarda kompleksler oluştururlar. Genel olarak komplekslerin kararlılığı katyonun yük çapının crown-eterin sahip olduğu kaviteye eşit olması halinde artar. Kavitenin büyük veya küçük olması halinde de kompleks oluşur ama kararlılık azalır.

Çalışmamızda, O donörlü ve O, S, N içeren iki tür crown-eter kullanılarak, yukarıda da sözünü ettiğimiz tamamıyla katı-hal kontak PVC-membran tipinde iyon-seçici elektrotlar Ondokuzmayıs Üniversitesi Kimya Bölümü Sensör Araştırma Laboratuvarında hazırlandı. Hazırlanan bu elektrotların durgun ortamda çeşitli katyonlara karşı Potansiyometrik davranışları ölçümler alınarak araştırıldı.

Şekil.1.48 ve Şekil 1.49’da çalışmamızda kullanılan iyonofor maddeler görülmektedir.



Şekil 1.48. İyonofor 1 maddesinin geometrik yapısı



Şekil 1.49. İyonofor 2 maddesinin geometrik yapısı

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Materyaller

Tetrahidrofuran (THF), yüksek molekül ağırlıklı polivinilklorür (PVC), dioktilsebacat (DOS), potasyumtetrakis(p-kloro)fenilborat (KTCIPB) veya sodyumtetrafenilboron (NaTPB) ve grafit, Fluka firmasından (Bucks, Switzerland), temin edilmiştir.

İyonofor maddeler;

İyonofor 1; 4,4'-Bis[4''-fenoksi(15-crown-5)metil]benzil

İyonofor 2; 2,3-(4'-Aminobenzo)-8,9:14,15-dibenzo-7,16-ditia-1,4-dioksa-10,13-diazasiklooktadekan bileşikleri, Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü Anorganik lisansüstü araştırma laboratuvarında sentezlenmiştir.[51,52]

Katı-kontakın hazırlanmasında kullanılan epoksi (Macroplast Su 2227) Henkel (İstanbul A.Ş.) ve sertleştirici (Desmodur RFE) Bayer AG (Germany) firmasından temin edildi. Çalışmada kullanılan bütün tuzlar Merck (Darmstadt, Germany) firmasından sağlandı.

Potansiyometrik ölçümler, bilgisayar kontrollü potansiyometre (Molspin Instr. England), Olivetti-286 PC ve Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Bölümü Sensör Araştırma laboratuvarında geliştirilen bir bilgisayar programı vasıtasıyla ve ilgili laboratuvarında gerçekleştirildi. Bütün potansiyel ölçümlerinde referans elektrot olarak çift hücreli doygun kalomel elektrot (Russell, Scot) kullanıldı.

2.2. Standart Çözeltilerin Hazırlanması

Kullanılan standart anyon ve katyon çözeltileri, anyon ve katyonların klorür, sülfat ve nitrat tuzlarından hazırlandı. Katyonların bütün standart stok çözeltileri deiyonize su ile analitik saflıkta maddelerden 0,1 M olacak şekilde hazırlanmış ve sonradan istenilen konsantrasyonlara seyreltilmiştir.

2.3. Katı-Hal Kontakt Katyon-Seçici PVC-Membran Elektrotların Hazırlanması

En uygun katı-hal kontakt kompozisyonunu için daha önce yapılan çalışmalar referans alınarak [26], değişen oranlarda grafit, epoksi ve sertleştirici kullanılarak farklı katı-hal kontaktlar hazırlandı. Tablo 2.1' de hazırlanan elektrotların katı-hal kontakt bileşimleri görülmektedir. Bu bileşimlerde hazırlanan katı-hal kontakt elektrotlar test edildi ve ölçümler sonucunda, "8" nolu katı-hal kontakt elektrodun en uygun kompozisyona sahip olduğu tespit edildi.

Tablo 2.1. Hazırlanan elektrotların katı-kontakt kompozisyonları

Katı-hal kontakt	Grafit		Epoksi		Sertleştirici	
	%	miktar (g)	%	miktar (g)	%	Miktar (g)
1	70	0.7	27	0.27	3	0.03
2	70	0.7	24	0.24	6	0.06
3	70	0.7	21	0.21	9	0.09
4	60	0.6	34	0.34	6	0.06
5	60	0.6	30	0.30	10	0.10
6	60	0.6	24	0.24	16	0.16
7	50	0.5	40	0.40	10	0.10
8	50	0.5	35	0.35	15	0.15
9	50	0.5	30	0.30	20	0.20
10	40	0.4	51	0.51	9	0.09
11	40	0.4	36	0.36	24	0.24

* Grafit + epoksi + sertleştirici karışımı 1 g olarak hazırlandı.

THF çözücüsü içerisinde iyice karıştırılarak hazırlanan katı-hal kontakt karışımı 20-30 dk. beklemeye bırakıldı. Uygun bir viskozite sağlandığında bir bakır tel (yaklaşık 0.5-1 mm kalınlık ve 5-15 cm uzunluğunda) bu karışıma 5-10 defa daldırılarak üzeri kaplandı ve 50-60°C de bir gece beklemeye bırakıldı.

En uygun katı-kontakt tespit edildikten sonra membranların hazırlanması ve kaplanması aşamasına geçildi. Genel olarak hazırlanan membran kokteylleri; % 4 (a/a)

aktif madde (iyonofor), % 67 (a/a) plastikleştirici (DOS), % 28 (a/a) PVC, % 1 (a/a) KTCIPB veya NaTPB (gerektiğinde) kompozisyonuna sahipti. Farklı kompozisyonda membran kokteylleri de hazırlanmıştır: % 4 (a/a) aktif madde (iyonofor), %55 (a/a) plastikleştirici (DOS), % 40(a/a) PVC, % 1 (a/a) KTCIPB

Bakır tele kaplanan katı-hal kontakt yüzeyi, yukarıda kompozisyonu verilen THF-membran kokteyline 5 defa daldırma yoluyla kaplandı. Elektrotların her biri için, bakır telin açıkta kalan kısmı PVC veya yapıştırıcı ile kaplandı. Kaplama yapılan katyon duyarlı elektrotların membranları açıkta 3-4 saat kurumaya bırakıldı. Daha sonra elektrotlar 10^{-1} veya 10^{-2} mol.L⁻¹ konsantrasyonlarına sahip ana iyon çözeltilerinde 3-24 saat doyurulmak (şartlandırma) üzere bekletildi. Doyurma işleminden sonra ölçümler alındı.

2.4. Çalışma Yöntemi

Hazırlanan tamamıyla katı-hal kontakt elektrot membranlarının farklı kompozisyonları, duyarlılık ve seçicilik özellikleri dikkate alınarak durgun ortamlarda test edildi. Bütün elektrotlar, kullanılmadan önce ana iyon çözeltilerinde 3-24 saat şartlandırıldı (doyuruldu). Elektrotlar kullanıldıkları süre içerisinde kuru olarak veya deiyonize su içinde saklandı. Tekrar kullanıldıklarında, kullanmadan önce, yukarıdaki şartlandırma işlemi aynen tekrarlandı. Durgun ortamlarda alınan ölçümlerde elektrotlardaki potansiyel değişimleri, indikatör ve referans elektrotların bir hücrede, sabit bir hızda karıştırılan 50 mL'lik çözeltiliye aynı derinlikte daldırılmasıyla yapıldı.

Her ölçümden önce indikatör elektrot ve referans elektrot çifti deiyonize su ile yıkandı. Ölçümler çoğunlukla katyonların 10^{-1} - 10^{-7} mol.L⁻¹ çözeltileri kullanılarak yapıldı.

3. BULGULAR

3.1. İyonofor 1 Kullanılarak Hazırlanan Elektrot Membranlarının Davranışları

3.1.1. Elektrot Membranlarının Hazırlanışı

3.1.1.1. 1.Membran Kokteyli

20 mg iyonofor 1 (% 4 a/a), 335 mg DOS (% 67 a/a), 140 mg PVC (% 28 a/a) ve 5 mg KTCIPB (% 1 a/a) maddeleri tartılarak 4 ml THF'de çözüldü. Uygun bir vizkozite sağlanıncaya kadar bekletilen membran kokteyli katı-hal kontakt elektrotların yüzeyine daha önceden anlatıldığı gibi kaplandı.

3.1.1.2. 2.Membran Kokteyli

8 mg iyonofor 1(% 4 a/a), 110 mg DOS (% 55 a/a), 80 mg PVC (% 40 a/a) ve 2 mg KTCIPB (% 1 a/a) maddeleri tartılarak 2.5 ml THF'de çözüldü. Uygun bir vizkozite sağlanıncaya kadar bekletilen membran kokteyli katı-hal kontakt elektrotların yüzeyine daha önceden anlatıldığı gibi kaplandı.

3.1.2. 1.Membran Kokteyli İle Yapılan Çalışmalar

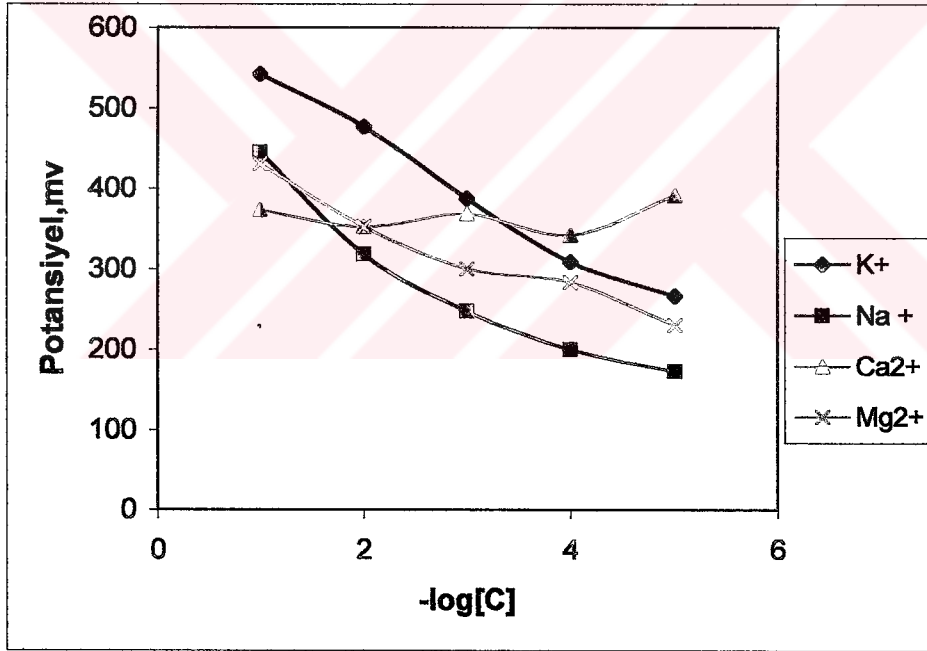
Kaplanan elektrotlar 3-4 saat bekletildikten sonra Na^+ (10^{-1}M) ve K^+ (10^{-1}M) çözeltilerinde 24 saat şartlandırıldı. Daha sonra ölçümler alındı.

Na^+ (10^{-1}M) çözeltisinde şartlandırılan tamamıyla katı-hal kontakt elektrotların farklı katyonların değişen konsantrasyonlarına karşı elde edilen potansiyel değerleri Tablo 3.1'de ve bu değerlere ait potansiyel-derişim grafiği de Şekil 3.1'de görülmektedir.

Tablo 3.1. İyonofor 1 ile hazırlanan tamamıyla katı-hal kontakt membran elektrodun farklı iyonların değişen konsantrasyonlarına karşı potansiyel değerleri (Elektrotlar 10^{-1} NaNO₃ çözeltisinde 24 saat şartlandırıldı)

Çözelti	Potansiyel, mV				
	10^{-1} M	10^{-2} M	10^{-3} M	10^{-4} M	10^{-5} M
K ⁺	542(±1)	477(±1)	387(±6)	309(±7)	267(±1)
Na ⁺	445(±3)	318(±3)	248(±4)	200(±8)	173(±1)
Ca ²⁺	373(±6)	352(±6)	368(±7)	342(±8)	391(±3)
Mg ²⁺	430(±1)	352(±1)	300(±7)	283(±8)	230(±4)

Not : n = 5 ölçüm için ortalama standart sapma değerleri parantez içinde verilmiştir



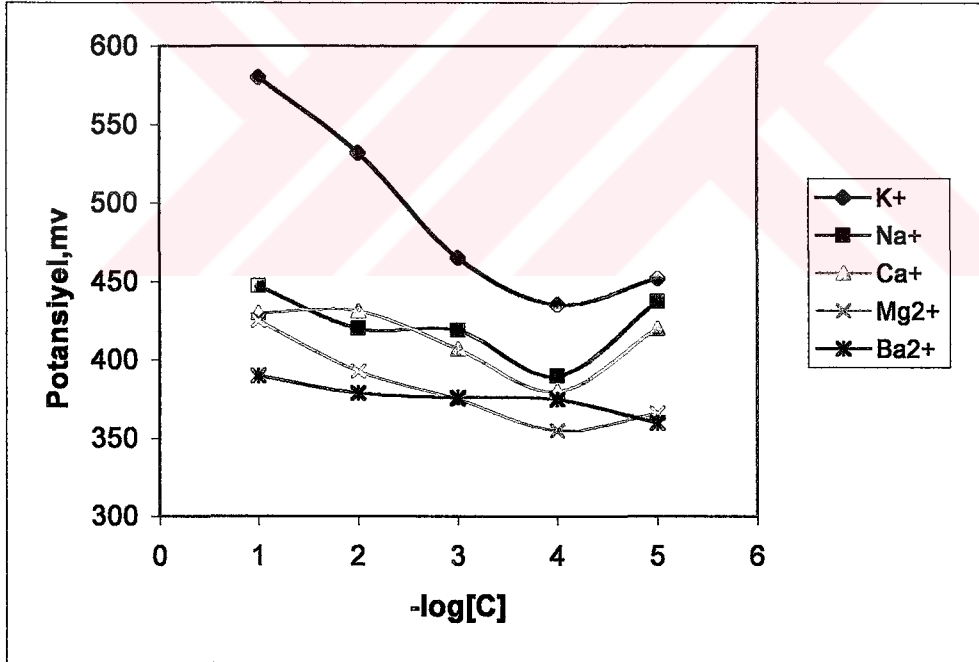
Şekil 3.1. 10^{-1} M Na⁺ çözeltisinde 24 saat şartlandırılan ve iyonofor 1 ile hazırlanan tamamıyla katı-hal kontakt K⁺-seçici membran elektrodun farklı katyonlara karşı potansiyometrik davranışı

İyonofor 1 ile hazırlanan elektrotlar farklı katyon çözeltileri ile de şartlandırılarak test edildi. K⁺ (10^{-1} M) iyonu çözeltisinde 6 saat şartlandırılan tamamıyla katı-hal kontakt elektrodun farklı katyonlara karşı elde edilen potansiyel değerleri Tablo 3.2'de ve bu değerlere ait potansiyel-derişim grafiği de Şekil 3.2'de görülmektedir.

Tablo 3.2. İyonofor 1 ile hazırlanan tamamıyla katı-hal kontakt membran elektrodun farklı iyonların değişen konsantrasyonlarına karşı potansiyel değerleri (Elektrotlar 10^{-1} M K^+ çözeltisinde 6 saat şartlandırıldı)

Çözelti	Potansiyel, mV				
	10^{-1} M	10^{-2} M	10^{-3} M	10^{-4} M	10^{-5} M
K^+	580(± 1)	532(± 1)	465(± 1)	435(± 8)	452(± 10)
Na^+	447(± 1)	420(± 1)	419(± 1)	390(± 3)	437(± 1)
Ca^+	430(± 3)	431(± 1)	407(± 1)	380(± 3)	420(± 1)
Mg^{2+}	425(± 1)	393(± 3)	375(± 1)	355(± 7)	366(± 6)
Ba^{2+}	390(± 3)	379(± 1)	376(± 6)	375(± 1)	360(± 7)

Not : n = 5 ölçüm için ortalama standart sapma değerleri parantez içinde verilmiştir



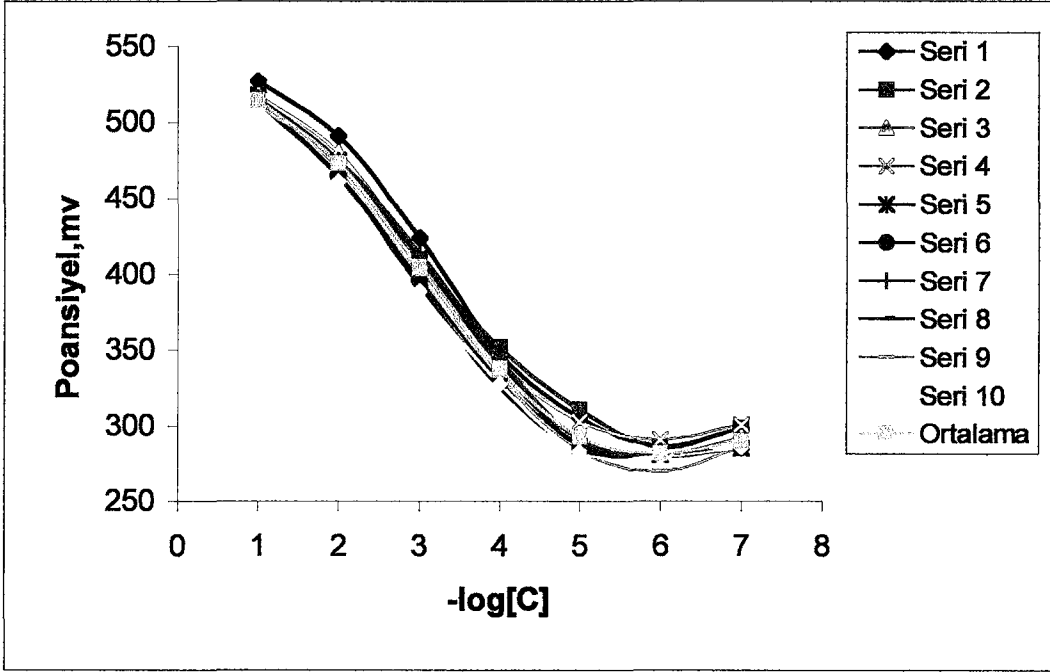
Şekil 3.2. 10^{-1} M K^+ çözeltisinde 6 saat şartlandırılan ve iyonofor 1 ile hazırlanan tamamıyla katı-hal kontakt K^+ -seçici membran elektrodun farklı katyonlara karşı potansiyometrik davranışı

3.1.3. 2.Membran Kokteyli İle Yapılan Çalışmalar

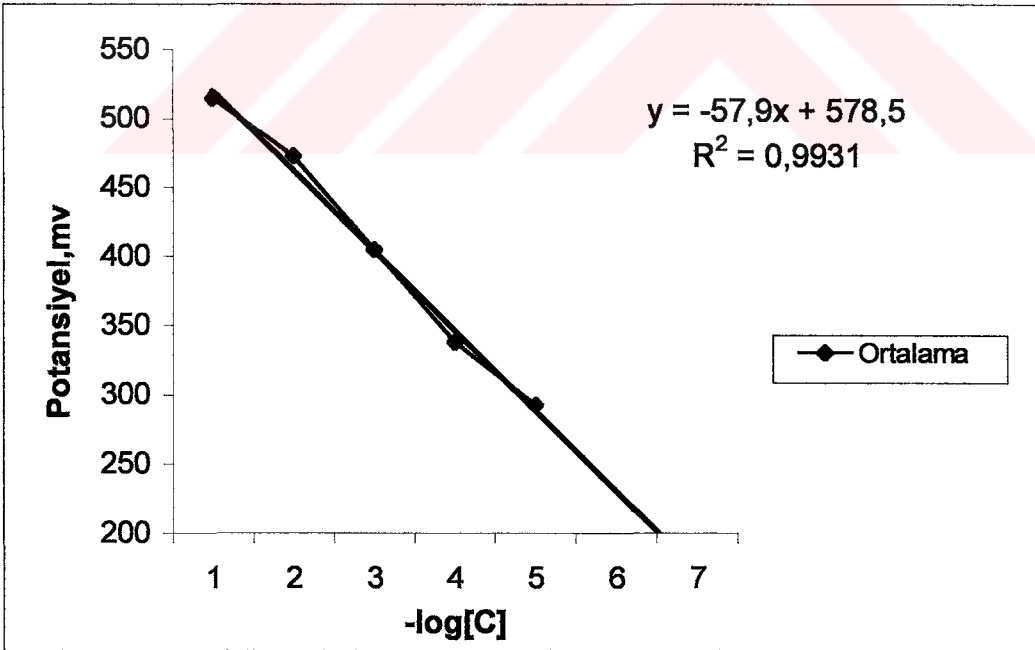
2.Membran kokteyli ile kaplanan elektrotlar 3-4 saat bekletildikten sonra K^+ ($10^{-1}M$) çözeltilerinde 3-24 saat şartlandırıldı. Daha sonra $10^{-1}-10^{-7}$ M aralığında 10 seri potansiyel ölçüm değeri tespit edildi. Bu veriler Tablo 3.3'de ve bunlara ait grafikler ise Şekil 3.3.a ve Şekil 3.3.b'de verilmiştir. Şekil 3.3.b grafiğinde Tablo 3.3'de verilen değerlerin ortalamasının pH- mv grafiği, eğim çizgisi, denklemi ve R^2 değeri verilmiştir.

Tablo 3.3. İyonofor 1 ile hazırlanan tamamıyla katı-hal kontakt membran elektrodun $10^{-1}-10^{-7}$ M aralığında 10 seri K^+ potansiyel ölçüm değerleri (Elektrotlar 10^{-1} M KNO_3 çözeltisinde 24 saat şartlandırıldı)

K^+ Ölçümleri	Potansiyel, mV						
	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}
Seri 1	527	491	424	348	306	287	299
Seri 2	518	474	410	352	311	286	299
Seri 3	518	480	409	338	290	281	292
Seri 4	516	470	401	342	303	291	301
Seri 5	516	475	411	341	287	281	285
Seri 6	514	465	396	332	288	282	285
Seri 7	514	475	414	344	291	280	285
Seri 8	511	462	392	326	284	280	285
Seri 9	511	474	400	333	284	270	286
Seri 10	510	461	389	328	283	280	286
Ortalama	515	473	405	338	293	282	290



Şekil 3.3. a) 10⁻¹ M K⁺ çözeltisinde 24 saat şartlandırılan ve iyonofor 1 ile hazırlanan tamamiyla katı-hal kontakt K⁺-seçici membran elektrodun 10⁻¹-10⁻⁷ M aralığında 10 seri potansiyel ölçümüne karşı potansiyometrik davranışı.



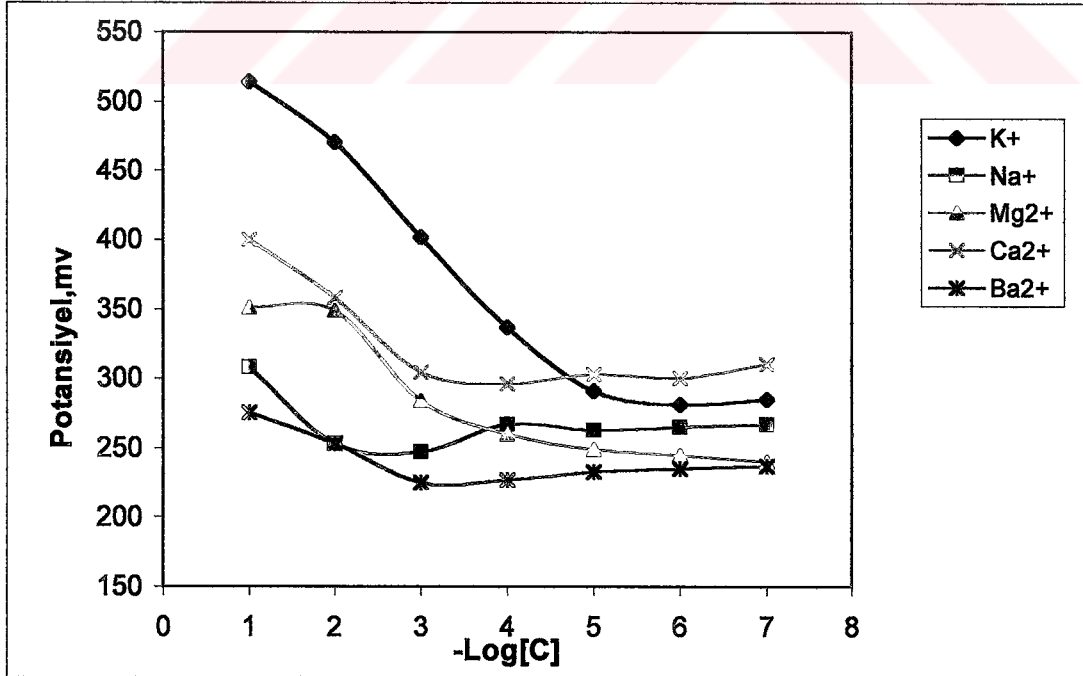
Şekil 3.3. b) 10⁻¹-10⁻⁵ M aralığında değerlerin ortalamasının pH- mv grafiği, eğim çizgisi, denklemleri ve R² değeri.

K^+ ($10^{-1}M$) çözeltisinde şartlandırılan tamamıyla katı-hal kontakt elektrotların farklı katyonların değişen konsantrasyonlarına karşı elde edilen potansiyel değerleri Tablo 3.4'de ve bu değerlere ait potansiyel-derişim grafiği de Şekil 3.4'de görülmektedir.

Tablo 3.4. İyonofor 1 ile hazırlanan tamamıyla katı-hal kontakt membran elektrodun farklı iyonların değişen konsantrasyonlarına karşı potansiyel değerleri (Elektrotlar $10^{-1} M KNO_3$ çözeltisinde 24 saat şartlandırıldı)

Çözelti	Potansiyel, mV						
	$10^{-1} M$	$10^{-2} M$	$10^{-3} M$	$10^{-4} M$	$10^{-5} M$	$10^{-6} M$	$10^{-7} M$
K^+	515(± 5)	473(± 8)	405(± 10)	338(± 8)	293(± 10)	282(± 5)	290(± 6)
Na^+	308(± 3)	253(± 7)	247(± 5)	267(± 4)	263(± 3)	265(± 8)	267(± 10)
Mg^{2+}	351(± 1)	349(± 7)	284(± 6)	260(± 8)	249(± 3)	245(± 4)	240(± 6)
Ca^{2+}	400(± 4)	358(± 5)	304(± 3)	296(± 5)	303(± 6)	300(± 7)	310(± 8)
Ba^{2+}	275(± 5)	253(± 8)	225(± 4)	227(± 7)	233(± 3)	235(± 8)	237(± 7)

Not : n = 5 ölçüm için ortalama standart sapma değerleri parantez içinde verilmiştir

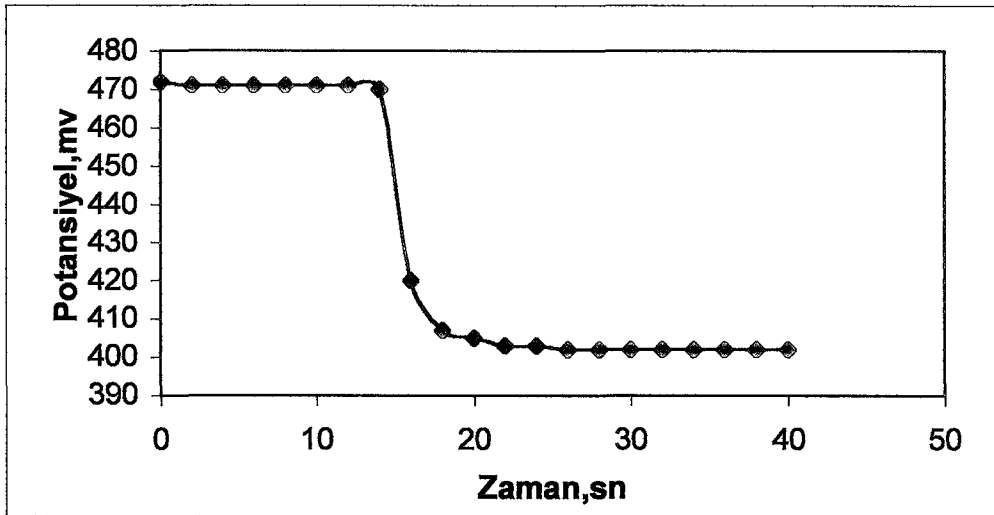


Şekil 3.4. $10^{-1} M K^+$ çözeltisinde 24 saat şartlandırılan ve iyonofor 1 ile hazırlanan tamamıyla katı-hal kontakt K^+ -seçici membran elektrodun farklı katyonlara karşı potansiyometrik davranışı

İyonofor 1 ile hazırlanan tamamıyla katı-hal kontakt membran elektrotların performansları, K^+ iyonu yanında diğer iyonlara karşı seçicilik katsayıları ve cevap zamanları hesaplanarak ortaya konuldu. Tablo 3.4'de K^+ -seçici elektrot için ayrı çözelti metoduyla hesaplanan seçicilik katsayıları görülmektedir. Elektrotların performansını ortaya koyan bir özellik de onların cevap zamanlarıdır. Şekil 3.5'de 10^{-2} M K^+ çözeltisinden çıkarıldıktan sonra 10^{-3} M K^+ çözeltisine daldırılan elektrodun zamana karşı potansiyometrik davranışı grafiksel olarak görülmektedir.

Tablo 3.5. İyonofor 1 ile hazırlanan tamamıyla katı-hal kontakt K^+ -seçici membran elektrotların farklı iyonlara karşı seçicilik katsayıları

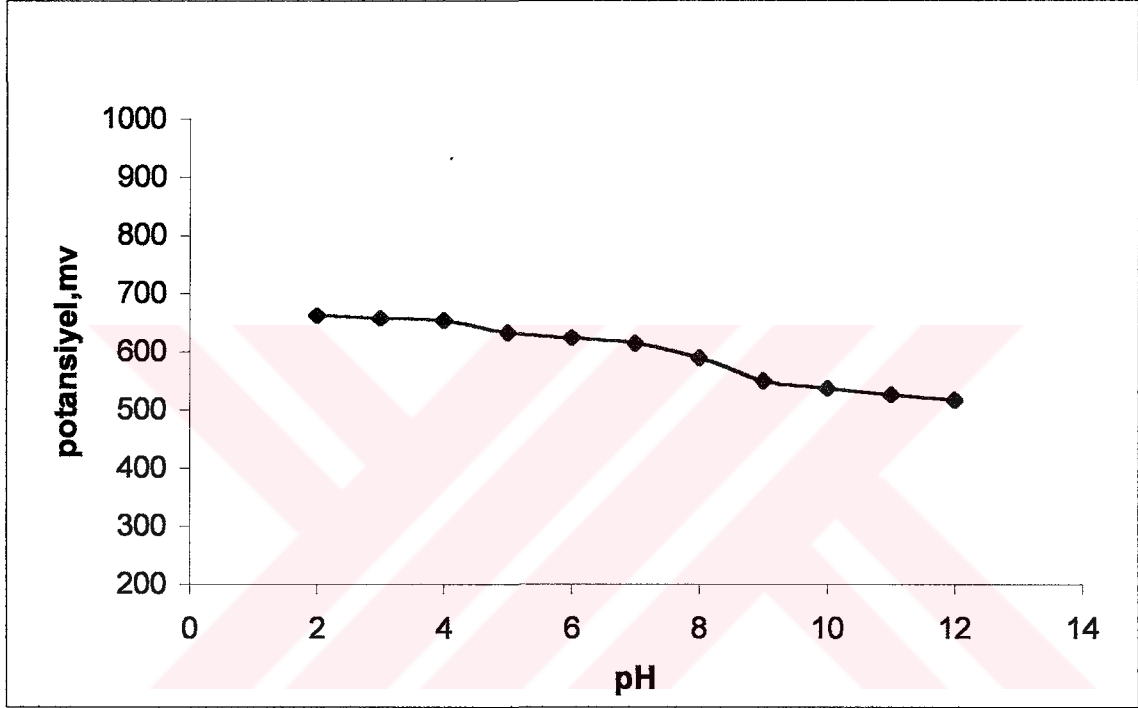
Girişim Yapan İyon	$k_{K, M^{n+}}^{pot}$	$\log k_{K, M^{n+}}^{pot}$
Ca^{2+}	1.10^{-2}	-2,0
Mg^{2+}	$1,25.10^{-3}$	-2,9
Na^+	$2,51.10^{-4}$	-3,6
Ba^{2+}	$6,30.10^{-5}$	-4,2



Şekil 3.5. 10^{-1} M K^+ çözeltisinde 24 saat şartlandırılan ve iyonofor 1 ile hazırlanan tamamıyla katı-hal kontakt K^+ -seçici membran elektrodun potansiyometrik cevap zaman grafiği (10^{-2} M K^+ çözeltisinden 10^{-3} M K^+ çözeltisine geçiş)

Tablo 3.6. İyonofor 1 ile hazırlanan elektrotların pH'ya karşı potansiyel değişimleri

Elektrot membranı	pH										
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
İyonofor 1	662	658	654	633	624	615	589	550	537	526	517



Şekil 3.6. İyonofor 1 ile hazırlanan tamamıyla katı-hal kontakt iyon-seçici membran elektrotların pH'ya karşı potansiyometrik davranışı

3.2. İyonofor 2 Kullanılarak Hazırlanan Elektrot Membranının Davranışları

10 mg iyonofor 2 (% 4 a/a), 168 mg DOS (% 67 a/a), 70 mg PVC (% 28 a/a) ve 2,5 mg KTCIPB (% 1 a/a) maddeleri tartılarak 2,5 ml THF'de çözüldü. Uygun bir viskozite sağlanıncaya kadar bekletilen membran kokteyli katı-hal kontakt elektrotların yüzeyine daha önceden anlatıldığı gibi kaplandı.

Kaplanan elektrotlar 3-4 saat bekletildikten sonra Pb^{2+} ($10^{-1}M$) çözeltilerinde 3-24 saat şartlandırıldı. Daha sonra ölçümler alındı.

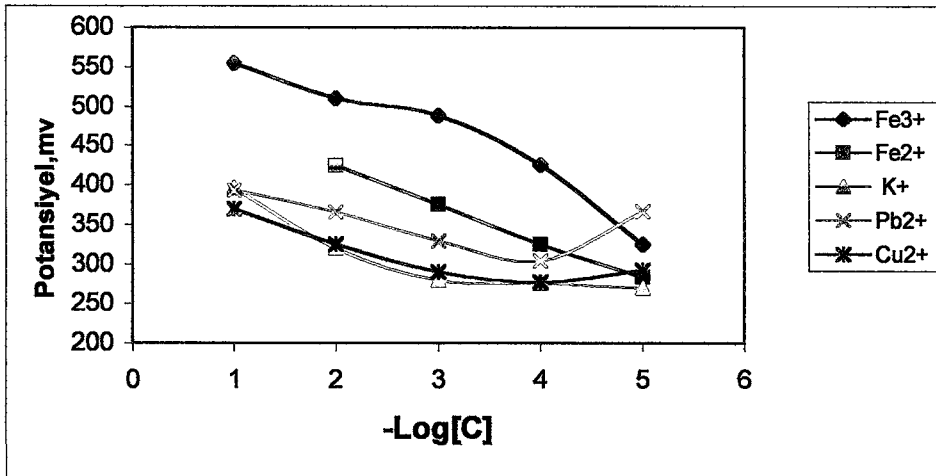
3.2.1. İyonofor 2 Kullanılarak Hazırlanan Elektrot Membranı İle Fe^{3+} Seçici Elektrot Çalışmaları

Pb^{2+} (10^{-1}M) çözeltisinde şartlandırılan tamamıyla katı-hal kontakt elektrotların farklı katyonların değişen konsantrasyonlarına karşı elde edilen potansiyel değerleri Tablo 3.7'de ve bu değerlere ait potansiyel-derişim grafiği de Şekil 3.7'de görülmektedir.

Tablo 3.7. İyonofor 2 ile hazırlanan tamamıyla katı-hal kontakt membran elektrodun farklı iyonların değişen konsantrasyonlarına karşı potansiyel değerleri (Elektrotlar 10^{-1}M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisinde 24 saat şartlandırıldı)

Çözelti	Potansiyel, mV				
	10^{-1}M	10^{-2}M	10^{-3}M	10^{-4}M	10^{-5}M
Fe^{3+}	555(± 4)	510(± 6)	488(± 10)	425(± 18)	325(± 18)
Fe^{2+}		424(± 5)	375(± 8)	325(± 7)	283(± 10)
K^+	396(± 3)	320(± 4)	279(± 7)	276(± 6)	270(± 8)
Pb^{2+}	393(± 4)	365(± 6)	329(± 9)	304(± 10)	366(± 7)
Cu^{2+}	369(± 3)	325(± 4)	290(± 10)	277(± 9)	292(± 8)

Not : n = 5 ölçüm için ortalama standart sapma değerleri parantez içinde verilmiştir

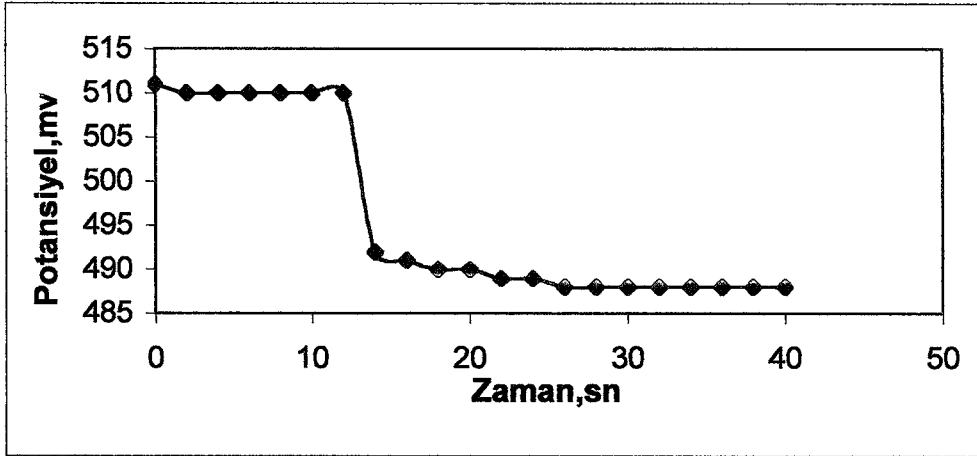


Şekil 3.7. 10^{-1}M Pb^{2+} çözeltisinde 24 saat şartlandırılan ve iyonofor 2 ile hazırlanan tamamıyla katı-hal kontakt Fe^{3+} -seçici membran elektrodun farklı katyonlara karşı potansiyometrik davranışı

İyonofor 2 ile hazırlanan tamamıyla katı-hal kontakt membran elektrotların performansları, Fe^{3+} iyonu yanında diğer iyonlara karşı seçicilik katsayıları ve cevap zamanları hesaplanarak ortaya konuldu. Tablo 3.8’ de Fe^{3+} -seçici elektrot için ayrı çözelti metoduyla hesaplanan seçicilik katsayıları görülmektedir. Elektrotların performansını ortaya koyan bir özellik de onların cevap zamanlarıdır. Şekil 3.8’de 10^{-2} M K^+ çözeltisinden çıkarıldıktan sonra 10^{-3} M Fe^{3+} çözeltisine daldırılan elektrodun zamana karşı potansiyometrik davranışı grafiksel olarak görülmektedir.

Tablo 3.8. İyonofor 2 ile hazırlanan tamamıyla katı-hal kontakt Fe^{3+} -seçici membran elektrotların farklı iyonlara karşı seçicilik katsayıları

Girişim Yapan İyon	$k_{K, M^{n+}}^{pot}$	$\log k_{K, M^{n+}}^{pot}$
Fe^{2+}	1.10^{-2}	-2,0
Pb^{2+}	$2,51.10^{-2}$	-2,6
Cu^{2+}	1.10^{-3}	-3,0
K^+	1.10^{-3}	-3,0



Şekil 3.8. 10^{-1} M Pb^{2+} çözeltisinde 24 saat şartlandırılan ve iyonofor 2 ile hazırlanan tamamıyla katı-hal kontakt Fe^{3+} -seçici membran elektrodun potansiyometrik cevap zaman grafiği (10^{-2} M Fe^{3+} çözeltisinden 10^{-3} M Fe^{3+} çözeltisine geçiş)

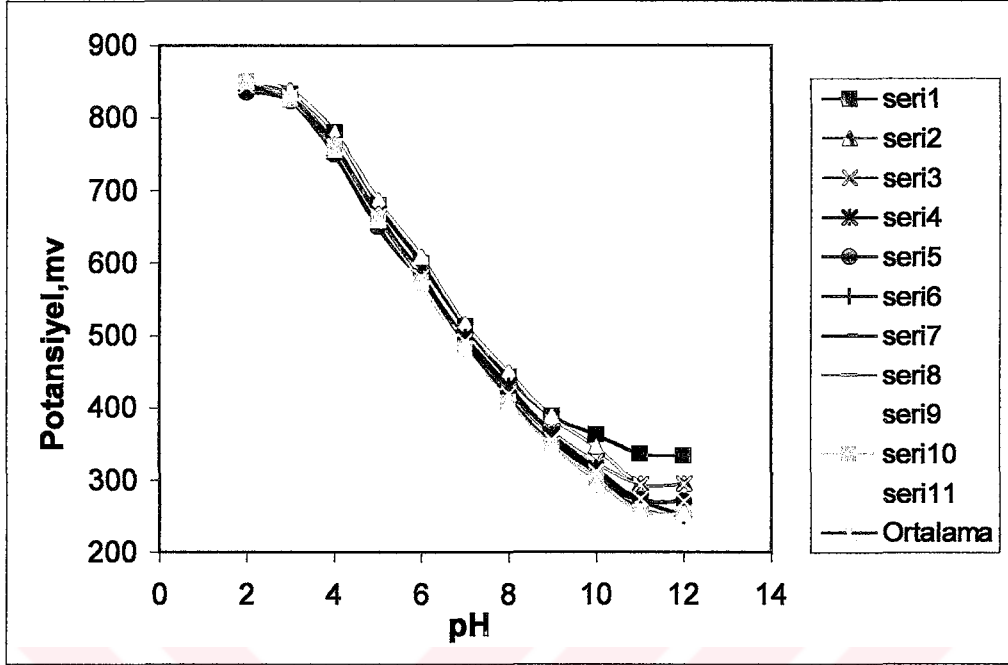
3.2.2. İyonofor 2 Kullanılarak Hazırlanan Elektrot Membranı İle H⁺ Seçici (pH sensör) Elektrot Çalışmaları

İyonofor 2 ile hazırlanan tamamıyla katı-hal kontakt membran elektrot 10⁻¹ M Fe³⁺ çözeltisi ile doyurulduktan sonra 10⁻¹ M HCl çözeltisinde 24 saat şartlandırıldı ve pH 2-12 aralığında 11 seri potansiyel ölçüm değeri tespit edildi. Bu veriler Tablo 3.9'da ve bunlara ait grafikler ise Şekil 3.9.a ve Şekil 3.9.b'de verilmiştir. Şekil 3.9.b grafiğinde Tablo 3.9'da verilen değerlerin ortalamasınının pH- mv grafiği, eğim çizgisi, denklemi ve R² değeri verilmiştir.

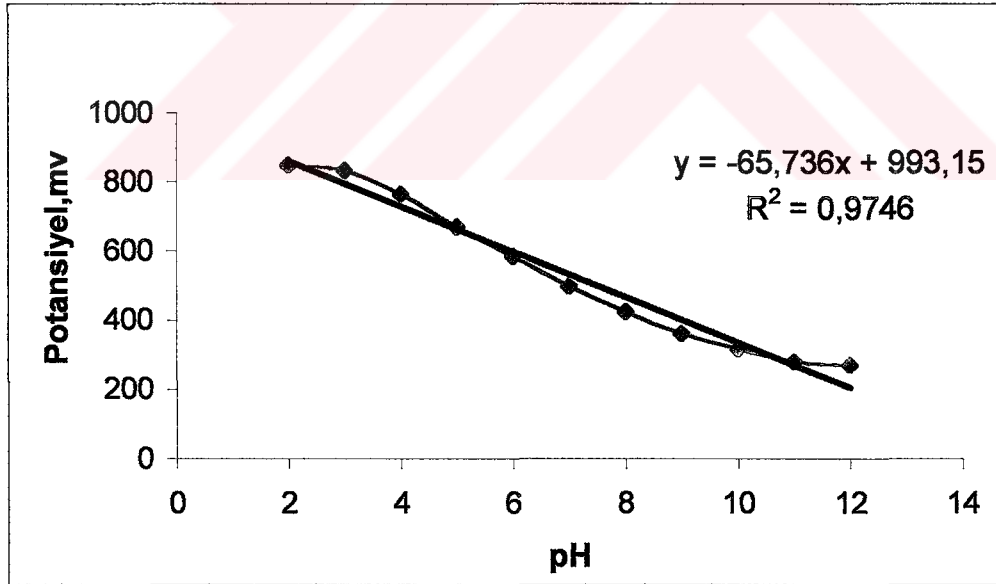
Tablo 3.9. İyonofor 2 ile hazırlanan tamamıyla katı-hal kontakt membran elektrodun farklı pH değerlerine (pH 2-12) karşı seri ölçümlerinin potansiyel değerleri (Elektrot 10⁻¹ M Fe(NO₃)₃ çözeltisinde 24 saat şartlandırıldıktan sonra 10⁻¹ M HCl çözeltisinde de 24 saat şartlandırılmıştır)

pH ölçüm serileri	Potansiyel,mv										
	10 ⁻² M	10 ⁻³ M	10 ⁻⁴ M	10 ⁻⁵ M	10 ⁻⁶ M	10 ⁻⁷ M	10 ⁻⁸ M	10 ⁻⁹ M	10 ⁻¹⁰ M	10 ⁻¹¹ M	10 ⁻¹² M
Seri 1	848	833	780	680	600	513	443	388	363	337	334
Seri 2	848	838	779	686	609	516	449	387	346	295	295
Seri 3	844	830	763	665	577	496	423	367	325	294	295
Seri 4	844	827	754	668	580	498	431	363	316	271	271
Seri 5	835	823	750	650	576	493	416	347	297	273	271
Seri 6	835	824	751	662	584	485	415	343	303	271	251
Seri 7	842	825	756	661	577	491	407	344	301	260	251
Seri 8	842	829	755	661	574	487	409	348	297	259	253
Seri 9	850	826	762	667	573	480	410	342	291	254	253
Seri 10	850	824	760	661	573	483	408	347	302	257	254
Seri 11	849	835	756	659	574	482	404	343	294	253	254
Ortalama	844	828	760	665	581	493	419	356	312	274	271

a)



b)

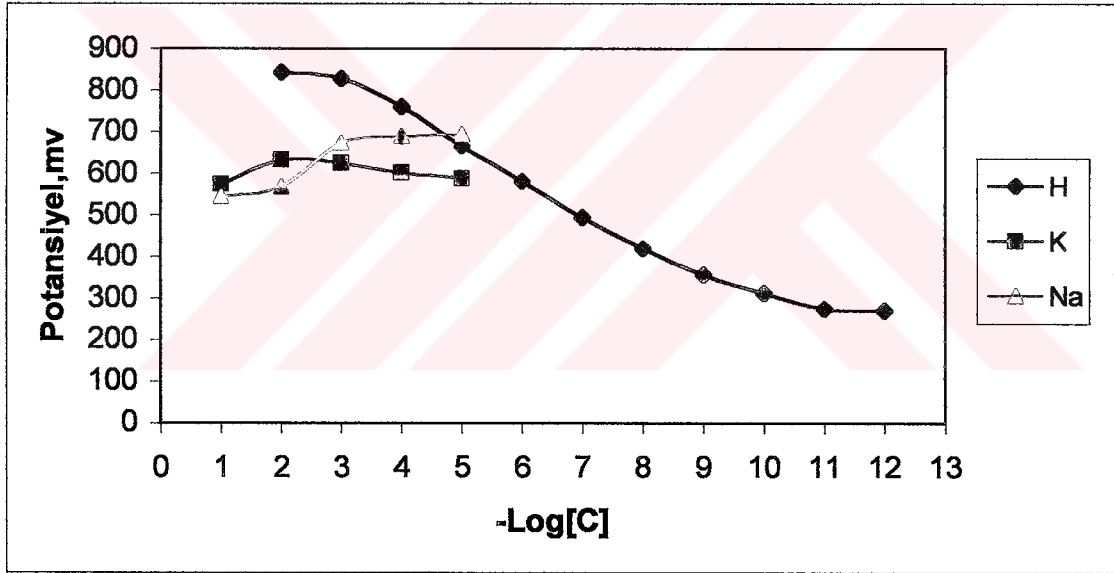


Şekil 3.9. a ve b 10^{-1} M Fe^{3+} çözeltisinde 24 saat şartlandırıldıktan sonra 10^{-1} M HCl çözeltisinde de 24 saat şartlandırılan ve iyonofor 2 ile hazırlanan tamamiyla katı-hal kontakt H^+ -seçici (pH sensör) membran elektrodun farklı pH değerlerine (pH 2-12) karşı seri ölçümlerinin potansiyel katyonlara karşı potansiyometrik davranışı

Tablo 3.10. İyonofor 2 ile hazırlanan tamamıyla katı-hal kontakt membran elektrodun farklı iyonların değişen konsantrasyonlarına karşı potansiyel değerleri (Elektrot 10^{-1} M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ çözeltisinde 24 saat şartlandırıldıktan sonra 10^{-1} M HCl çözeltisinde de 24 saat şartlandırılmıştır)

Çözelti	Potansiyel, mV											
	10^{-1} M	10^{-2} M	10^{-3} M	10^{-4} M	10^{-5} M	10^{-6} M	10^{-7} M	10^{-8} M	10^{-9} M	10^{-10} M	10^{-11} M	10^{-12} M
H^+		844(± 5)	828(± 4)	760(± 10)	665(± 9)	581(± 11)	493(± 11)	419(± 15)	356(± 17)	312(± 22)	275(± 24)	271(± 25)
K^+	574(± 6)	635(± 1)	624(± 10)	601(± 10)	588(± 8)							
Na^+	544(± 10)	568(± 1)	673(± 10)	690(± 3)	694(± 1)							

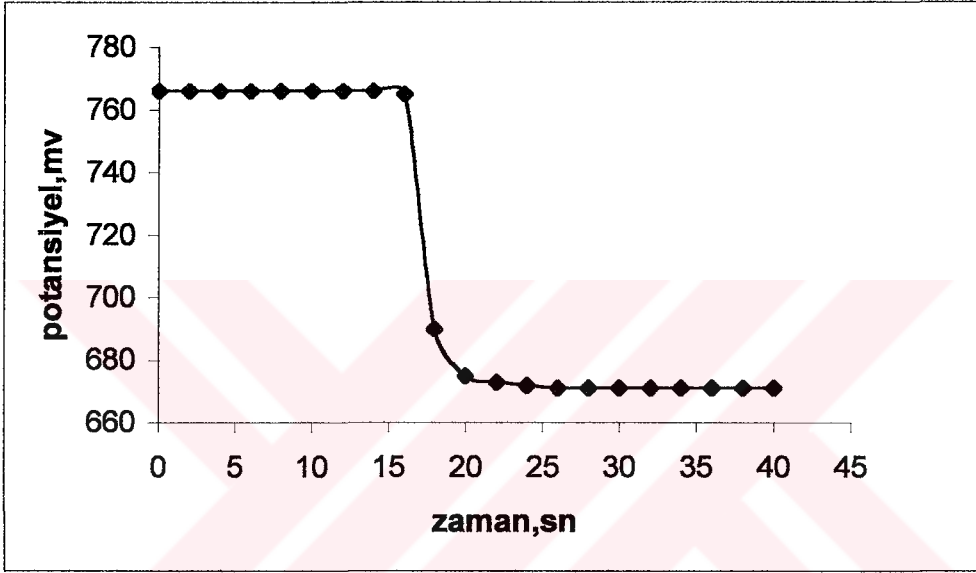
Not : n = 5 ölçüm için ortalama standart sapma değerleri parantez içinde verilmiştir



Şekil 3.10. 10^{-1} M Fe^{3+} çözeltisinde 24 saat şartlandırıldıktan sonra 10^{-1} M HCl çözeltisinde de 24 saat şartlandırılan ve iyonofor 2 ile hazırlanan tamamıyla katı-hal kontakt H^+ -seçici (pH sensör) membran elektrodun farklı katyonlara karşı potansiyometrik davranışı

Tablo 3.11. İyonofor 2 ile hazırlanan tamamıyla katı-hal kontakt H^+ -seçici (pH sensör) membran elektrodun farklı iyonlara karşı seçicilik katsayıları

Girişim Yapan İyon	$k_{K,M^{n+}}^{pot}$	$\log k_{K,M^{n+}}^{pot}$
K^+	$3,98 \cdot 10^{-4}$	-3,4
Na^+	$7,94 \cdot 10^{-5}$	-4,1



Şekil 3.11. 10^{-1} M Fe^{3+} çözeltilisinde 24 saat şartlandırıldıktan sonra 10^{-1} M HCl çözeltilisinde de 24 saat şartlandırılan ve iyonofor 2 ile hazırlanan tamamıyla katı-hal kontakt H^+ -seçici (pH sensör) membran elektrodun potansiyometrik cevap zaman grafiği

4. TARTIŞMA

Bir iyon-seçici elektrodun performansının incelenmesinde, elektrodun bir iyona karşı seçicilik özelliği, cevap zamanı, kullanım ömrü, tayin sınırı, doğrusal cevap aralığı ve optimum pH aralığının tespit edilmesi gerekmektedir. Çalışmamızda, değişik tipteki crown-eterlerin iyonofor madde olarak kullanılmasıyla hazırlanan bütünüyle katı-hal kontakt PVC-membran elektrotlar için bu parametreler araştırıldı.

İyonofor 1 kullanılarak hazırlanan elektrotlar için iki tür membran kokteyli ile çalışıldı. Elde edilen verilerden, 2. membran kokteyli ile hazırlanan elektrotun daha iyi performans sergilediği sonucuna varıldı. Bu durum 2. membran kokteylinde plastikleştirici (DOS) oranının daha düşük ve PVC oranının daha yüksek olmasından kaynaklanabilir.

1. membran kokteyli ile hazırlanan ve K^+ (10^{-1} M) çözeltisi ile şartlandırılmış elektrodun potansiyel davranışı (Şekil 3.2) ile 2. membran kokteylinde hazırlanan ve 10^{-1} M K^+ çözeltisi ile şartlandırılan elektrodun potansiyel davranışı (Şekil 3.3) karşılaştırıldığında; Şekil 3.2'de doğrusal cevabın $10^{-1} - 10^{-4}$ M aralığında olduğu ve 10^{-5} M için ise cevabın bozulduğu, fakat Şekil 3.3'de ise doğrusal cevabın $10^{-1}-10^{-5}$ M aralığında ve nispeten daha doğrusal olduğu görülmektedir.

İyonofor 1 kullanılarak hazırlanan tamamıyla katı-hal kontakt PVC-membran elektrotlar K^+ iyonuna karşı diğer iyonlar yanında oldukça yüksek seçicilik sergilemektedir. İyonofor 1 ile geliştirilen PVC-membran K^+ -seçici elektrot K^+ iyonunun çok düşük konsantrasyonlarına (10^{-5} M) duyarlılık göstermektedir. K^+ iyonunun $1,5 \times 10^{-1} - 10^{-5}$ M konsantrasyon aralığında elektrot doğrusal bir davranış sergilerken, her 10 birimlik konsantrasyon farkı için oluşan potansiyel farkı (55 ± 15) mV civarındadır. Şekil 3.5 de elektrot için pH çalışma aralığının 5-7 civarında olduğu görülebilir.

Tablo 3.5'deki seçicilik katsayılarından ortaya konulabileceği gibi iyonofor 1 ile geliştirilen tamamıyla katı-hal kontakt PVC-membran K^+ -seçici elektrot K^+ iyonuna diğer tüm iyonlar (muhtemel girişim yapacak türler) yanında seçici davranmaktadır. Elektrot K^+ iyonuna, test edilen iyonların tamamına gösterdiği duyarlılıktan, yaklaşık 100 kat daha fazla duyarlılık göstermektedir. Geliştirilen elektrodun K^+ iyonu için tayin sınırı IUPAC' a göre [25] hesaplandığında $1,5 \times 10^{-5}$ M, cevap zamanı ise 10 s' den daha kısa (Şekil 3.4) ve kullanım ömürleri uzundur (en az 1-2 ay).

K^+ -seçici elektrotlarda en önemli girişim yapan iyon Na^+ iyonudur. Tablo 3.5 deki seçicilik katsayılarına bakıldığında, K^+ -seçici-elektrodun Na^+ iyonuna karşı $-\log k_{K,Na}^{pot}$ değerinin 3,6 olduğunu görülmektedir. Literatürde K^+ -seçici iyonofor olarak kabul edilen valinomycin maddesi ile hazırlanan elektrot için; $-\log k_{K,Na}$ değerinin 4,3-5,1 aralığında olduğu bilinmektedir [49]. Dolayısıyla elektrotlar karşılaştırıldığında, geliştirdiğimiz elektrodun kıyaslanabilir seçicilik gösterdiği sonucuna varılabilir.

İyonofor 2 kullanılarak hazırlanan elektrotlar için elde edilen sonuçlardan, bu elektrodun hem Fe^{+3} hem de pH^+ a karşı duyarlı davrandığı görülmektedir. Bu durum 2 nolu elektrotta kullanılan iyonoforun kimyasal yapısına bakıldığında, yapıda bulunan fonksiyonel gruplar nedeniyle H_3O^+ iyonuna, ve N, O veya S atomlarının oluşturduğu düzlem (kavite boşluğu v.b.) nedeniyle de Fe^{3+} iyonuna karşı seçici davrandığı ifade edilebilir. Elektrotun potansiyel değişimi incelendiğinde H_3O^+ ya karşı daha etkili çalıştığı görülmektedir. (+800 mV H_3O^+ için). Fe^{3+} e iyonuna karşı duyarlılık, Fe^{3+} çözeltisinin ortamın pH^+ 'sına etkisi nedeniyle de oluşmuş olabilir.

İyonofor 2 ile geliştirilen PVC-membran Fe^{+3} -seçici elektrot Fe^{+3} iyonunun çok düşük konsantrasyonlarına (10^{-5} M) duyarlılık göstermektedir. Fe^{+3} iyonunun 10^{-1} - 10^{-5} M konsantrasyon aralığında elektrot doğrusal bir davranış sergilerken, her 10 birimlik konsantrasyon farkı için oluşan potansiyel farkı (58 ± 30) mV civarındadır.

Tablo 3.8'deki seçicilik katsayılarından ortaya konulabileceği gibi iyonofor 2 ile geliştirilen tamamıyla katı-hal kontakt PVC-membran Fe^{+3} -seçici elektrot Fe^{+3} iyonuna diğer tüm iyonlar (muhtemel girişim yapacak türler) yanında seçici davranmaktadır. Elektrot Fe^{+3} iyonuna, test edilen iyonların tamamına gösterdiği duyarlılıktan, yaklaşık 100 kat daha fazla duyarlılık göstermektedir. Geliştirilen elektrodun Fe^{+3} iyonu için tayin sınırı IUPAC 'a göre [25] hesaplandığında $1,7 \cdot 10^{-5}$ M, cevap zamanı ise 15 s'den daha kısa (Şekil 3.7.) ve kullanım ömürleri uzundur (en az 1-2 ay).

İyonofor 2 ile geliştirilen PVC-membran H_3O^+ -seçici elektrot pH 2-11 arasında doğrusal bir davranış sergilerken, her bir pH farkı için oluşan potansiyel farkı (69 ± 20) mv civarındadır.

Tablo 3.11'deki seçicilik katsayılarından ortaya konulabileceği gibi iyonofor 2 ile geliştirilen tamamıyla katı-hal kontakt PVC-membran H_3O^+ -seçici elektrot H_3O^+ iyonuna K^+ ve Na^+ iyonları (muhtemel girişim yapacak türler) yanında seçici davranmaktadır. Elektrot H^+ iyonuna, test edilen iyonların tamamına gösterdiği duyarlılıktan, yaklaşık 3000

kat daha fazla duyarlılık göstermektedir. Geliştirilen elektrodun H^+ iyonu için tayin sınırı IUPAC' a göre [25] hesaplandığında 6×10^{-10} M, cevap zamanı ise 10 s'den daha kısa (Şekil 3.11) ve kullanım ömürleri uzundur (en az 1-2 ay).



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

İyonofor 1 (4,4'- Bis [4"- fenoksi (15-crown-5) metil]benzil), O-dontürlü crown-eter ve iyonofor 2 (2.3-(4'-Aminebenzo)-8,9:14,15-dibenzo-7,16-ditia-1,4-dioksa-10,13-diazasiklooktadekan), S₂ O₂ N₂ tipi crown-eter bileşikleri iyon seçici elektrot yapımında iyonofor maddeler olarak kullanıldı. Bu iyonofor maddeler ile hazırlanan tamamıyla katı-hal kontakt PVC-membran ISE' ların potansiyometrik performansları araştırıldı.

İyonofor 1 ile hazırlanan ISE K⁺ iyonuna karşı oldukça seçici davranmaktaydı.

İyonofor 2 ile hazırlanan ISE ise Fe⁺³, e ve H⁺ a karşı seçici davranmaktaydı.

Geliştirilen elektrotların, gerçek numune analizleri için (çevresel, tıbbi v.b.) kullanılabilceğini ve bu sayede K⁺, Fe³⁺ ve H⁺ iyonlarının hızlı, pratik ve kolay tayinlerinin yapılabilceğini düşünmekteyiz.

Geliştirilen ISE' ların cevap zamanlarının kısa (≤ 10 sn) ve hareketli ortam hücre dizaynı için minyatürizasyonunun mümkün olması bu sensörlerin iyon kromatografi veya akış-enjeksiyon analiz sistemlerinde dedektör olarak kullanılmasını sağlayabilir.

6. KAYNAKLAR

1. Koch W.F., 1988. Ion Chromatography from Anions to Metals, Research of the National Bureau of Standart, 93(3), 411.
2. Isildak I. and Asan A., 1999. Simultaneous Detection of Monovalent Anions and Cations using all Solid-State Contact PVC Membrane Anion and Cation Selective Electrodes as Detectors in Single Column Ion Chromatography, Talanta, 48, 967-978.
3. Deelder R.S., Linnsen H.A., Koen J.G. and Beeren A.B., 1981. A Potentiometric Membrane Cell as Detector in Liquid Chromatography, J. Chromatogr., 203, 153.
4. Suzuki K., Tohda K. and Shirai T., 1987. Response Amplification of an Ion-Selective Electrode, Anal. Lett., 20(11), 1773-1779.
5. Jovanovic V.M. and Jovanovic M.S., 1988. Determination of Low Sulfide and Cyanide Levels in Biochemical and Enviromental-Control using a Deposited-on-wire Ag-Ag₂S Electrode, Analyst, 113, 71.
6. Nomura T., Hikichi Y. and Nakagawa G., 1988. Determination of Iodide-Ion using Alkali-Free Lead Phosphate-Glasses as Potentiometric Detector Sensors in Non Suppressed Ion Chromatography, Bull. Chem. Soc. Jpn, 61, 2993-2995.
7. Lindner E., Horvarth M., Toth K., Pungor E., Bitter I. and v.d., 1992. Zinc Selective Ionophores for Potentiometric and Optical Sensors, Anal. Lett., 25(3), 453-470.
8. Moody G.J. and Thomas J.D.R., 1988. Chracterization of Polyvinyl-Chloride Barium Ion-Selective Electrodes without an Internal Reference Solution, Analyst, 113(7), 1023-1027.
9. Nomura T., Masui K. and Nakagawa G., 1990. Anion-Selective Properties of Alkali Metal-Free Lead Phosphate Glasses containing Silver Chloride and Their Application in an Ion-Selective Electrode, Anal. Chim. Acta., 237, 135-140.
10. Alegret S., Alanso J., Batroli J. and Martinez-Fabregas E., 1989. Chloride Determination in Serium by a Flow-Injection Analysis Precipitation Pseudotitration Technique using a Flow-Through all Solid-State Silver Electrode, Analyst, 114, 443.
11. Kolycheva N. and Muller H., 1991. Flow-Through Calcium-Selective Electrode Application in Flow-Injection Analysis and Ion Chromatography, Anal. Chim. Acta., 242, 65-72.

12. Smith R.M. and Beck S., 1984. High-Performance Liquid Chromatographic Analysis of Eugenol in Pimento using Ultraviolet and Electrochemical Detection, Anal. Chim. Acta, 291, 424-427.
13. Isildak I. and Covington A.K., 1993. Ion-Selective Electrode Potentiometric Detection in Ion-Chromatography, Electroanalysis, 5, 815-824.
14. Skoog D.A., West D.M. and Holler F.J., 1990. Fundamentals of Analytical Chemistry, Saunders College Publishing, Rinehart and Winston Inc., 496 p.
15. Pandey S.D. and Tripathi, 1982. Investigation of Some New Solid Cation-Exchange Membrane Electrodes for Activity Determination of Monovalent Cations, J. Electrochim. Acta, 27(12), 1715-1721.
16. Covington A.K., 1974. Ion-Selective Electrodes, Anal. Chem., CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry, 355-406.
17. Edmonds T. E., 1988. "Chemical Sensors", Blackie and Son, USA, 17-69 and 75-115.
18. Fabre B. and Simonet J., 1998. Electractive Polymers containing Crown Ether or Polyether Ligands as Cation-Responsive Materials, Coordination Chemistry reviews, 178-180, 1211-1250
19. Memon S. and Yılmaz M., 2001, A Complimentary Study of Calixarene based Bifunctional Receptors for Alkali or Transition Metal Cations and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ Anions, Journal of Molecular Structure 595, 101-109
20. Muller R. S., 1991, "Microsensors" , IEEE press. , 328-438.
21. Janata J, 1989. "Principles of Chemical Sensors", Plenum Press, New York, 91-116.
22. Ryan T. H., 1984. "Electrochemical Detectors", Plenum Press, New York, 61-69.
23. Baulescu E. and Coşofret V., 1977. "Applications of Ion-Selective Membrane Electrodes in Organic Analysis", New York, USA, 178-190.
24. Haddad P. R., Jackson P. E., 1990. "Ion Chromatography Principles and Applications", New York, USA, 323-341.
25. IUPAC Analytical Chemistry Division, Commission on Analytical Nomenclature, 1976. Recommendations for Nomenclature of Ion-selective Electrodes, Pure Appl. Chem., 48, 127.
26. Yolcu M., 2001. Yeni Aza Taç Eter Nötral İyonoforları İle Katyon-Seçici Elektrotlar ve Potansiyometrik Performans Karakteristikleri, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 57 s

27. Alpaut O., 1978. Elektrokimya, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 256 s.
28. Çubuk O, 2001. Yeni Tip Potansiyometrik Üre Biyosensörlerin Hazırlanması ve Biyolojik Numunelere Uygulanması, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 71 s
29. Isildak I., Yigit C. and Bati H., 1996. Construction and Response Characteristics of a Sulfite/Hydrogensulfite-Selective all-Solid-State Contact Electrode based on the 4-Methylpiperidinedithiocarbamate Complex of Mercury (II), Analyst, 121, 1873-1876.
30. Bühlmann P., Pretsh E. and Bakker E., 1998. Carrier-Based İon-Selective Electrodes and Bulk Optodes. 2. İonophores For Potentiometric and Optical Sensors, Chem. Rev, 98, 159.
31. Catrall R. W. and Freiser H., 1971. Coated Wire İon-Selective Electrodes, Anal. Chem. 43, 1905-1906
32. Kazarinov V. E., Levi M. D., Skundin A. M. and Vorotyntsev M. A., 1989 Phenomenological Description of Dark Redox Reactions at Electrodes Covered with Conducting Polymer Films : Part I. Mechanism and Kinetics of Ferrocene Oxidation at Polythiophene, Journal of Electroanalytical Chemistry, 271,1-2, 193-211
33. Lee Y. K., Park J. T., Kim C. K. and Whang K.J., 1986. Carbon Paste Coated Wire Selective Electrode for Nitrate İon, Anal. Chem. 58, 2101-2103
34. Ađar E., 1995. Aza Makrosiklik Grup İçeren Bir ve Dokuz Çekirdekli (Metalli) Ftalosiyanin Komplekslerinin Spektroskopik Özellikleri ve Elektriksel İletkenliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 107 s
35. Reynolds J. E. F. and Martindale, 1993. The Extra Pharmacopoeia, 31 st ed. , Royal Pharmaceutical Society of Great Britain, London, 735
36. Bressolle F., Bres J. and Mourad G., 1989. Pharmacokinetics of Sulpiride after İntravenous Administration in Patients with İmpaired Renal Function, Clin. Pharmacokinet. 17(5) , 367-73
37. Bressolle F., Bres J., Brun S. and Rechencq E., 1979. Dosage des médicaments par spectrophotométrie in situ des chromatogrammes en vue de leur étude pharmacocinétique : I. Sulpiride et autres benzamides, vincamine, naftazone, Journal of Chromatography A, 174(2), 421-433
38. Staveris S., Jung L., Jamet G. and Koffel J. C., 1985. Quantitative Analysis of Veralipride in Plasma and Urine by Gas Chromatography—Mass Spectrometry and Gas Chromatography with Flame-İonization Detection, Journal of Chromatography: Biomedical Applications, 338, 79-88

39. Verbièse-Genard N., Hanocq M. and Molle L., 1980. High Performance Liquid Chromatographic Determination of Sulpiride (Dogmatil) in Urine, *J. Pharm. Belg.*, 35(1), 24-30
40. Bressolle F. and Bres J., 1985. Dosage Du Sulpiride Et Du Sultopride Par Chromatographie Liquide à Haute Performance En Vue De Leur Etude Pharmacocinetique, *J. Chromatgr.* 341, 391
41. Norman T. R., James R.H. and Gregory M. S., 1986. Determination of Tiapride in Plasma by High-Performance Liquid Chromatography, *J. Chromatgr.*, 375, 197-201
42. Alfredsson G., Sedvall G. and Wiesel F. A., 1979. Quantitative Analysis of Sulpiride in Body Fluids by High-Performance Liquid Chromatography with Fluorescence Detection, *J. Chromatgr.*, 164, 187-193
43. Nicolas P., Fauvelle F., Ennachachibi A., Merdjan H. and Petitjean O., 1986, Improved Determination of Sulpiride in Plasma by Ion-Pair Liquid Chromatography with Fluorescence Detection, *J. Chromatgr.*, 381, 393-400
44. Walily A. F. M. E., Gindy A. E. and Bedair M. F., 1999. Application of First-Derivative UV-Spectrophotometry, TLC-Densitometry and Liquid Chromatography for the Simultaneous Determination of Mebeverine Hydrochloride and Sulpiride, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 21, 3, 2 535-548
45. Frigerio A. and Pantarotto C., 1977. Quantitative Determination of Sulpyrid in Biological Samples from Rats by Gas-liquid Chromatography and Chemical Ionization-mass Fragmentography, *J. Chromatgr.*, 130, 361-367
46. Jinno V, Nakagawa K., Saito Y., Ohta H., Nagashima H., Itoh K., Archer J. and Chen Y.-L., 1995. Nano-Scale Design of Novel Stationary Phases to Enhance Selectivity for Molecular Shape and Size in Liquid Chromatography, *Journal of Chromatography A*, 691, 1-2 , 91-99
47. Farghaly O. A. E., 2000. Adsorptive Stripping Voltammetric Determination of The Antidepressant Drug Sulpiride, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 23, 783-791.
48. Tokunaga H., Kudo K., Jitsufichi N., Ohtsuka Y. and Imamura T., 1997. Sensitive Determination of Sulpiride in Human Plasma by High-Performance Liquid Chromatography, *Journal of Chromatography B*, 691, 203-207.
49. Johan B., Ari I. and Andrzej L, 1999. Plasticizer-Free all-Solid-State Potassium-Selective Electrode based on poly (3-octylthiophene) and valinomycin, *Anal. Chim. Acta*, 385 195-202.

- 50 Turak C, 2003. Bütünüyle Katı-Hal Kontakt Amonyum-Seçici PVC-Membran Kondüktometrik Elektrotlar ve Performans Karakteristikleri, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 70 s
- 51 Gök Y., Ocak Ü. and Sentürk H. B., 1999. Synthesis and Characterization of Novel vic-dioxime containing Crown Ether Moieties, Indian Journal of Chemistry, 38B, 1208-1210.
- 52 Kantekin H., Ocak Ü., Gök Y. and Acar İ., 2004. The Synthesis and Characterization of a Novel vic-dioxime and Its Mononuclear Complexes bearing an 18-Membered N₂O₂S₂ Macrocyclic and Their Characteristics as Extractants for Transition Metal İons, Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 48, 95-101.



ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Trabzon'da doğdu. İlköğrenimini Fatih İlköğretim Okulunda, orta ve lise öğrenimini Kanuni Anadolu Lisesinde tamamladı. 1997 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne girdi. 2001 yılında buradan kimyager unvanı ile mezun oldu. Aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans programına başladı. 2002 yılında Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı, halen bu göreve devam etmektedir. Yabancı dili ingilizcedir.

