

**T.C.  
ERZİNCAN BİNALİ YILDIRIM ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**YENİ SENTEZLENEN AKRİLOİL GRUP İÇEREN SCHIFF  
BAZLARININ POTANSİYOMETRİK İYON-SEÇİCİ  
SENSÖRLERDE İYONOFOR OLARAK KULLANIMININ  
ARAŞTIRILMASI**

**Gülözar KİRANLIOGLU**

**Danışman: Doç. Dr. Osman ÇUBUK**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ERZİNCAN**

**2018**

**Her Hakkı Saklıdır**

## Kabul ve Onay Sayfası

Doç. Dr. Osman ÇUBUK danışmanlığında, Gülüzar KIRANLIOĞLU tarafından hazırlanan bu çalışma 26.10.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. Fatih ÇOLDUR

İmza: 

Üye : Doç. Dr. Osman ÇUBUK

İmza: 

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Murat YOLCU

İmza: 

Yukarıdaki sonuç Enstitü Yönetim Kurulunun 10 / 12 / 2018 tarih ve 44...6..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.



**Prof. Dr. M. Fatih ERTUGAY**  
Enstitü Müdürü

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, şekil ve tabloların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

## Bilimsel Etiğe Uygunluk Sayfası

**“Yeni Sentezlenen Akriolil Grup İçeren Schiff Bazlarının Potansiyometrik İyon-Seçici Sensörlerde İyonofor Olarak Kullanımının Araştırılması”** isimli “Yüksek Lisans” tezini tarafımda intihal tayin programı ile incelenmiştir. Buna göre tezimde bilimsel etik ihlali ve intihal olarak nitelendirilebilecek herhangi bir durum olmadığını taahhüt ederim.

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir biçimde elde edildiğini; aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiğı gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi beyan ederim. 26/10/2018

  
Gülizir KIRANLIOGLU



## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### **YENİ SENTEZLENEN AKRİLOİL GRUP İÇEREN SCHIFF BAZLARININ POTANSİYOMETRİK İYON-SEÇİCİ SENSÖRLERDE İYONOFOR OLARAK KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI**

Gülüzar KIRANLIOĞLU

Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Osman ÇUBUK

Bu çalışmada, yeni sentezlenen iyonoforlar kullanılarak tümüyle katı-hal krom (III)-seçici potansiyometrik polivinil klorür (PVC) membran sensör geliştirildi. Bu amaçla yeni sentezlenen akriloil grup içeren (E)-4-(4-Nitro fenilimino) metil fenil akrilat (A1), (E)-4-(4-kloro fenilimino) metil fenil akrilat (A2) ve (E)-4-(4-hidroksibenzil dimino) benzoik asit akrilat (A3) schiff bazları iyonofor olarak kullanıldı. En uygun potansiyometrik özelliklere sahip membran bileşimi farklı oranlarda iyonoforlar (A1, A2 ve A3), plastikleştiriciler (o-nitrofeniloktil eter (o-NPOE)), bis (2-etilheksil) sebekat (DOS), dibutil ftalat (DBP) dioktil ftalat (DOP) ve PVC kullanılarak belirlendi. Ayrıca, potasyum tetrakisparaklorofenil borat (KTpCIPB) ve sodyum tetrafenil borat (NaTPB) elektrotlarının doğrusal çalışma aralığına ve eğimine her onkat'lık iyon aktivitesi değişimine karşı etkisi de araştırıldı. Geliştirilen krom (III)-seçici sensör için % 1,0 A2 bileşiği (E)-4-(4-Kloro fenilimino) metil fenil akrilat, % 67,0 (a/a) o-NPOE ve % 32,0 (a/a) PVC oranları en uygun membran bileşimi olarak belirlendi. Geliştirilen krom (III)-seçici sensör pH 3,50'de  $1,3 \times 10^{-7}$ – $1,0 \times 10^{-1}$  M konsantrasyon aralığında standart krom (III) iyon çözeltisine karşı doğrusal cevap sergiledi ( $R^2 = 0,9938$ ). Sensör ile doğrusal çalışma aralığındaki her onkat'lık standart krom (III) konsantrasyon değişiminin ortalaması  $27,12 \pm 0,81$  mV'luk eğim değeri, tekrarlanabilir potansiyeller elde edildi. Geliştirilen tümüyle katı-hal krom (III)-seçici potansiyometrik PVC membran sensörün tayin limiti  $6,3 \times 10^{-8}$  M ve cevap süresi  $\leq 10$  s olarak belirlendi. Yaygın bazı katyon türlerinin geliştirilen sensör üzerindeki girişim etkileri incelendi. Önerilen sensörün analitik olarak kullanılıp kullanılmayacağını araştırmak için, gerçek numunelerde krom (III) iyonunun potansiyometrik tayini gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar indüktif olarak eşleştirilmiş kütle spektrometresi (ICP-MS) metodu ile elde edilen verilerle istatistiksel olarak karşılaştırıldı.

**2018, 56 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** İyon-seçici elektrot, Krom (III) tayini, Potansiyometrik sensör, Schiff baz iyonoforlar.

## ABSTRACT

Master Thesis

### INVESTIGATION OF NEW SYNTHESIZED SCHIFF BASES CONTAINING ACRYLOYL MOIETY AS IONOPHORE IN POTENTIOMETRIC ION- SELECTIVE SENSORS

Gülüzar KIRANLIOGLU

Erzincan Binali Yildirim University  
Institute of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry  
Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Osman ÇUBUK

In this study, all solid state chromium (III) selective potentiometric poly(vinylchloride) (PVC) membrane sensors were constructed by using the newly synthesized ionophores called (E)-4-((4-nitrophenylimino) methyl) phenyl acrylate (A1), (E)-4-((4-chlorophenylimino) methyl) phenyl acrylate (A2) and (E)-4-(4-hydroxybenzylideneimino) benzoic acid acrylate (A3). The most suitable membrane composition, which has the best potentiometric characteristics, was examined by using membrane cocktail coated electrodes containing the ionophores, o-nitrophenyloxy ether (o-NPOE), bis(2-ethylhexyl) sebecate (DOS), dibutyl phthalate (DBP) and PVC. In addition, the effect of KTpClPB and NaTPB as ionic additives was investigated to determine optimum membrane composition. The optimum membrane composition was determined as 1,0 % (a/a) (E)-4-((4-chlorophenylimino) methyl) phenyl acrylate (A2), 67,0 % (a/a) o-NPOE, and 32,0 % (a/a) PVC. On the condition of pH 3,5 the prepared electrode exhibited a linear response over the concentration range of  $1,3 \times 10^{-7}$ – $1,0 \times 10^{-1}$  M Chromium (III) ion solutions ( $R^2=0,9938$ ) with a sensitivity of  $27,1 \pm 0,3$  mV/per decade, detection limit of  $6,3 \times 10^{-8}$  M and short response time of  $\leq 10$  s. The influences of some widely used cation species over electrode responses were studied. In order to investigate whether the proposed electrode could be used analytically, potentiometric determination of chromium (III) ion was carried out in real samples. The results were statistically compared with the ICP-MS method.

**2018, 56 pages**

**Anahtar Kelimeler:** Ion-selective electrode, Chromium (III) determination, Potentiometric sensor, Schiff bases Ionophores.

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca bilgisini, tecrübelerini, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen bilimsel çalışmalarımın ilerlemesinde büyük katkısı olan saygı değer hocam Doç. Dr. Osman ÇUBUK' a sonsuz teşekkür ederim.

Her konuda yardımlarını esirgemeyen Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ndeki saygı değer hocalarıma ve arkadaşlarıma teőekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca kullandığım bileşikleri ilk defa sentezleyen kullanmamıza sunan ve çalışmalarımın gelişmesinde büyük katkısı olan saygı değer hocam Dr. Öğr. Üyesi Sevil ÖZKINALI' ya ve değerli ekibine sonsuz teşekkür ederim.

Hayatımın her anında maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme ve eşime sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Gülüzar KIRANLIOGLU  
Ekim, 2018

# İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER .....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	ix
SİMGELER ve KISALTMALAR .....	x
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. KAYNAK ÖZETLERİ .....</b>	<b>3</b>
2.1. Literatürde Krom(III)-Seçici Potansiyometrik Sensörler.....	3
2.2. Krom, Kromun Özellikleri ve Kullanım Alanları .....	11
2.2.1. Kromun fiziksel ve kimyasal özellikleri .....	12
2.2.2. Krom elementinin doğada bulunuşu .....	13
2.2.3. Krom elementinin elde edilmesi .....	14
2.2.4. Gıdalardaki krom kaynakları .....	15
2.2.5. Kromun kullanım alanları .....	15
2.2.6. Kromun sağlık üzerine etkileri.....	17
<b>3. KURAMSAL TEMELLER.....</b>	<b>19</b>
3.1. Potansiyometri.....	19
3.2. Potansiyometrik Yöntemlerde Tayin İlkesi .....	19
3.3. Potansiyometrik Ölçüm Sisteminin Bileşenleri .....	21
3.3.1. Potansiyometre cihazı .....	22
3.3.2. Referans elektrotlar .....	23
3.3.2.1. Standart hidrojen referanselektrot (SHE).....	24
3.3.2.2. Gümüş/gümüş klorür referans elektrot (Ag/AgCl) .....	24
3.3.2.3. Cıva/cıva(I) klorür (Kalomel) referans elektrot .....	25
3.4. İyon-Seçici Elektrotlar .....	26

3.5. İyon-Seçici Elektrotların Sınıflandırılması .....	26
3.6. İyon Seçici Elektrotların Performans Parametreleri .....	27
3.6.1. Gözlenebilme Sınırı .....	27
3.6.2. Doğrusal çalışma aralığı.....	28
3.6.3. Cevap zamanı .....	28
3.6.4. Tekrarlanabilirlik .....	29
3.6.5. Seçicilik.....	30
3.6.5.1. Karıştırılmış çözelti metotları .....	31
3.6.5.2. Ayrı çözelti metotları .....	32
3.6.6. pH çalışma aralığı .....	33
3.6.7. Kullanım ömrü .....	34
<b>4. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>	<b>35</b>
4.1. Materyal .....	35
4.2. Yöntem.....	35
4.3. Potansiyometrik Ölçüm Hücresi .....	36
<b>5. ARAŞTIRMA BULGULARI.....</b>	<b>38</b>
5.1. Uygun İyonofor Bileşiğinin Belirlenmesi.....	38
5.2. Tümüyle Katı-Hal Krom (III)-seçici Potansiyometrik PVC membran Sensörün En Uygun Membran Bileşiminin Belirlenmesi.....	39
5.3. Tümüyle Katı-Hal Krom (III)-seçici PVC membran Sensörün Potansiyometrik Performans Özellikleri .....	41
5.3.1. Tümüyle katı-hal krom (III)-seçici potansiyometrik PVC membran sensörün kalibrasyon eğrisi ve doğrusal çalışma aralığı.....	41
5.3.2. Tümüyle katı-hal krom (III)-seçici potansiyometrik PVC membran sensörün tekrarlanabilirliğinin belirlenmesi.....	42
5.3.3. Tümüyle katı-hal krom (III)-seçici potansiyometrik PVC membran sensörün cevap süresinin belirlenmesi .....	43
5.3.4. Tümüyle katı-hal krom (III)-seçici potansiyometrik PVC membran sensörün pH çalışma aralığının belirlenmesi .....	44



5.3.5. Tümüyle katı-hal krom (III)-seçici potansiyometrik PVC membran sensörün seçiciliğinin belirlenmesi .....	46
5.3.6. Tümüyle katı-hal krom (III)-seçici PVC membran sensörün kullanım ömrünün belirlenmesi.....	47
5.4. Tümüyle katı-hal krom (III)-seçici PVC membran sensörün elektroanalitik uygulaması .....	49
<b>6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>52</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>53</b>
<b>EKLER.....</b>	<b>56</b>
Ek-1. Tez Çalışması Süresince Yapılan Akademik Çalışmalar .....	56
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>57</b>

## ŞEKİLLER LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 1.1. Kullanılan schiff bazlarının kimyasal yapıları.....	2
Şekil 2.1. Aminopropil silika jel ile kuru etanol reaksiyonundan oluşan immobilize Aurin trikarboksilik asit silika jel .....	4
Şekil 2.2. Tri-ortotimidit (I) yapısı.....	5
Şekil 2.3. 4-amino-3-hidrazin-6-metil-1,2,4-triazin-5-one'ın yapısı .....	6
Şekil 2.4. Krom (III) iyonu ile kompleksleştirildikten sonra ligandın optimal konformasyonu .....	6
Şekil 2.5. A: N-(asetoasetanilide)-1,2-diaminoetan, B: N,N'bis(asetoasetanilide)-trietilentetramin yapısı.....	7
Şekil 2.6. Schiff bazı makrosiklin H <sub>3</sub> L'nin yapısı .....	9
Şekil 2.7. Krom kristali .....	12
Şekil 2.8. Krom cevheri .....	13
Şekil 2.9. Krom formları .....	14
Şekil 2.10. Krom içeren bazı önemli gıda kaynakları.....	15
Şekil 2.11. Krom kullanım alanları.....	16
Şekil 2.12. Türkiye'de krom yatakları .....	17
Şekil 3.1. Membran-çözelti arayüzeyindeki iyon değişimi (cam membran) .....	21
Şekil 3.2. Potansiyometrik ölçüm sistemi.....	22
Şekil 3.3. Potansiyometrenin çalışma prensibinin şematik gösterimi.....	23
Şekil 3.4. Standart hidrojen referans .....	24
Şekil 3.5. Ag/AgCl referans elektrot.....	25
Şekil 3.6. Tipik bir ticari doygun kalomel elektrot .....	26
Şekil 3.7. İyon seçici elektrotların gözlenebilme sınırının belirlenmesinde kullanılan grafik .....	27
Şekil 3.8. IUPAC'a göre cevap zamanını gösteren bir grafik.....	28
Şekil 3.9. IUPAC'a göre cevap zamanını ( $\Delta E/\Delta t$ ) gösteren bir grafik .....	29
Şekil 3.10. Bir X-iyonu seçici elektrodun $1,0 \times 10^{-2}$ ve $1,0 \times 10^{-3}$ M X çözeltilerinde ölçülen potansiyel değerlerinin tekrarlanabilirliği.....	30
Şekil 3.11. X iyonu seçici bir elektrodun farklı konsantrasyonlarda pH çalışma aralığı .....	34
Şekil 5.1. Farklı konsantrasyonlara sahip krom (III) çözeltilerinde sensörün potansiyometrik cevabı .....	41
Şekil 5.2. Farklı krom (III) iyonu aktivitelerine sahip çözeltilerin ölçümlerinden elde edilen doğrusal çalışma aralığını gösteren kalibrasyon grafiği .....	42

Şekil 5.3. Tümüyle katı-hal krom (III)-seçici potansiyometrik PVC membran sensörün A: $1,0 \times 10^{-2}$ ; B: $1,0 \times 10^{-3}$ ; C: $1,0 \times 10^{-4}$ M krom (III) iyon çözeltilerinde tekrarlanabilirliği .....	43
Şekil 5.4. Tümüyle katı-hal krom (III)-seçici potansiyometrik PVC membran sensörün cevap zamanı .....	44
Şekil 5.5. Tümüyle katı-hal krom (III)-seçici potansiyometrik PVC membran sensörün cevabının pH'a bağlı olarak değişimi.....	45
Şekil 5.6. Geliştirilen tümüyle katı-hal krom (III)-seçici potansiyometrik PVC membran sensörün kullanım ömrü .....	48



## TABLULAR LİSTESİ

### Sayfa

Tablo 5.1. Yeni sentezlenen A1, A2 ve A3 bileşikleri ile hazırlanan sensörlerin potansiyometrik performans özellikleri.....	39
Tablo 5.2. Tümüyle katı-hal krom (III)-seçici potansiyometrik PVC membran sensör hazırlanmasında kullanılan membran % (a/a) bileşimleri .....	40
Tablo 5.3. Tümüyle katı-hal krom (III)-seçici PVC membran sensörün bazı yaygın katyonik türlere karşı potansiyometrik seçicilik katsayıları .....	47
Tablo 5.4. ICP-MS ve geliştirilen tümüyle katı-hal krom (III)-seçici PVC membran sensör ile elde edilen krom (III) miktarları.....	49
Tablo 5.5. Geliştirilen tümüyle katı-hal krom (III)-seçici PVC membran sensör ile literatürdeki krom (III) seçici sensörlerin karşılaştırılması .....	50

## SİMGELER ve KISALTMALAR

### Simgeler

$a/a$	Ağırlık/Ağırlıkça oranı
$a_A$	Ana iyon aktivitesi
$a_A'$	Ana türün ana tür ilavesinden sonraki aktivitesi
$a_B$	Bozucu türün aktivitesi
$a_x$	X iyon türünün aktivitesi
$C_{Cr^{3+}}$	Krom (III) iyon konsantrasyonu
$E$	İndikatör elektrot potansiyeli
$E^\circ$	Standart elektrot potansiyeli
$F$	Faraday sabiti
$K_{A,B}^{Pot}$	B türüne karşı A türünün seçicilik katsayısı
$L$	Litre birimi
$M$	Molarite (mol/L) birimi
$mL$	Mililitre birimi
$mV$	Milivolt birimi
$n$	Alınıp verilen elektron sayısı
$R$	İdeal gaz sabiti
$R^2$	Belirtme katsayısı
$t_{95}$	Denge potansiyelinin %95'ine ulaşılması için geçen cevap zamanı
$\Delta E/\Delta t$	Birim zamanda elektrot potansiyelinde meydana gelen değişim
$T$	Mutlak sıcaklık, kelvin

## Kısaltmalar

ABD	Amerika Birleşik Devletleri
Ag/AgCl	Gümüş/Gümüş Klorür
DBP	Dibütil ftalat
DOP	Dioktil ftalat
DOS	Dioktil sebekat
ICP-MS	İndüktif eşleşmiş plazma – kütle spektrometresi
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
İSE	İyon seçici elektrot
KTpCIPB	Potasyum tetrakis(4-klorofenil)borat
NaTPB	Sodyumtetrafenilborat
o-NPOE	o-Nitrofeniloktiletler
PVC	Poli(vinilklorür)
THF	Tetrahidrofuran

## 1. GİRİŞ

Kimyasal sensör teknolojisi, günümüzde üzerinde önemle durulan ve her geçen gün büyük ilgi ve gelişmelerin izlendiği bir alandır. Kimyasal sensörler, kimya bilimi içerisinde çok geniş uygulama alanına sahiptir. Kullanım amaçlarına göre çok çeşitlilik gösterirler ve iyon-seçici elektrotlar da bu alanda önemli bir yere sahiptir (Bakker, 2004).

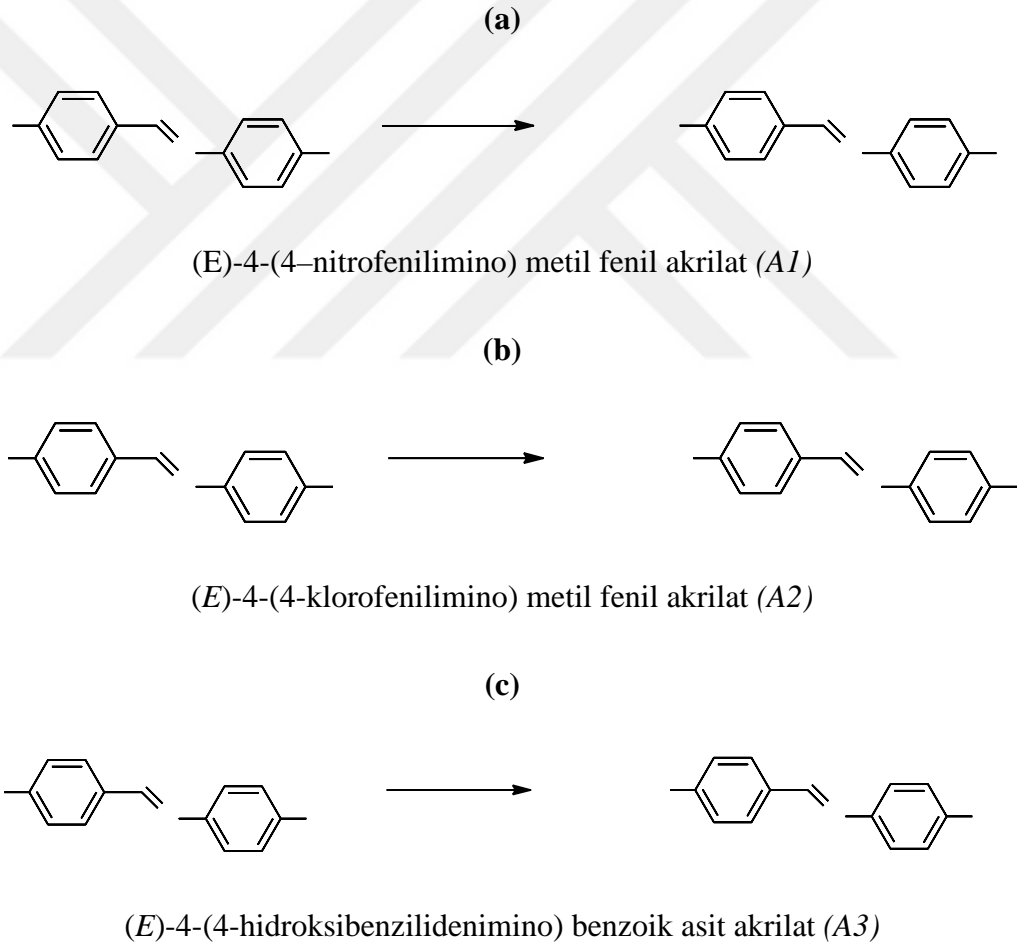
Son yıllarda, çok çeşitli çevresel veya biyolojik numunelerde anyon ve katyonların doğru, hassas, güvenilir, maliyeti düşük ve hızlı bir şekilde yerinde analizleri büyük önem arz etmektedir. Çok sayıda anyon ve katyonun hassas, doğru ve güvenilir olarak tayininde başvurulan modern spektroskopik metotların oldukça pahalı olması ve uygulanma zorluğu, farklı yöntemlerle bu tür tayinlerin yapılmasını sağlayacak çalışmaları hızlandırmıştır (Yolcu, 2016).

İyon-seçici elektrotlarla (ISE) ilgili yapılan araştırmaların önemli bir bölümü birçok iyon yanında sadece bir iyon seçicilik gösteren elektrotlar üzerinedir. Dolayısıyla bugün çok sayıda anyon ve katyona duyarlı iyon-seçici membran elektrotlar geliştirilmiş ve ticari olarak sunulmaktadır. Çoğu spektroskopik ve pahalı cihazlar gerektiren yöntemlerin oldukça pahalı olması, uygulanma zorluğu ve uzman kullanıcı gereksinimi gibi dezavantajları dikkate alındığında maliyeti düşük olan tayin yöntemleri ön plana çıkmaktadır (Isildak, 1990).

İlk iyon-seçici elektrot olarak duyarlı cam membran elektrot geliştirilmiştir. Elektrotlar ile ilgili çalışmalar, hazırlanmaları daha kolay olan katı hal iyon-seçici polimer membran elektrotların ortaya çıkmasıyla çeşitlilik kazanmıştır (Covington, 1974). Hazırlanması kolay, maliyeti düşük ve minyatürize edilebilen tamamıyla katı-hal ISE'lerin geliştirilmesiyle çok sayıda anyon ve katyon hassas, doğru, kolay ve seçici olarak tayin edilebilmektedir (Bochenska, 1998; Zine vd., 2006).

PVC membran iyon seçici elektrotlarda, PVC, iyonofor, plastikleştirici ve iyonikleştirici oranları plastikleştirici ve iyonikleştirici türleri elektrodun potansiyometrik performans özelliklerini etkileyen önemli parametrelerdir.

Bu tez çalışmasında Dr. Öğr. Üyesi Sevil ÖZKINALI tarafından yeni sentezlenen ve (E)-4-((4-Nitrofenilimino) metil fenil akrilat) (A1), (E)-4-((4-klorofenilimino) metil) fenil akrilat (A2) ve (E)-4-(4-hidroksibenzilidenimino) benzoik asit akrilat (A3) olarak adlandırılan farklı yapı ve özelliklere sahip maddeler iyonofor olarak kullanılarak tümüyle katı-hal krom (III)-seçici potansiyometrik polivinil klorür (PVC)-membran sensör geliştirilmesi amaçlanmıştır. Şekil 1.1' de çalışmada kullanılan schiff bazlarının kimyasal yapıları gösterilmiştir (Sıлку vd., 2016). Geliştirilen tümüyle katı hal krom(III)-seçici PVC-membran sensörlerin potansiyometrik performans özellikleri belirlenmiştir. Geliştirilen sensör analitik olarak gerçek numunelerde uygulanmış ve elde edilen sonuçlar (ICP) metodu ile karşılaştırılmıştır.



Şekil 1.1. Kullanılan schiff bazlarının kimyasal yapıları



## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1. Literatürde Krom(III)-Seçici Potansiyometrik Sensörler

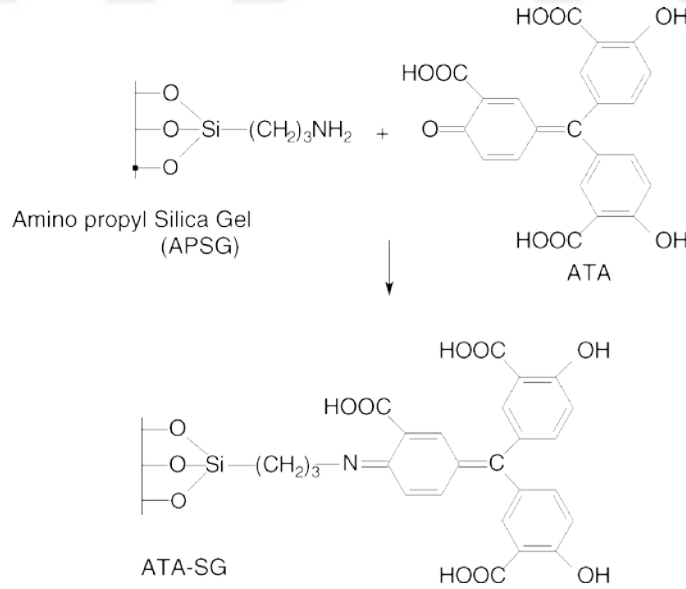
Abbaspour ve arkadaşları 2001'de yaptıkları çalışmada, 4-dimetilamino benzen temelli PVC membran sensörünün potansiyometrik cevabının her onkat'lık mV ( $19,5 \pm 0,6$  ve  $R^2 = 0,999$ ) geniş bir konsantrasyon aralığında olduğunu göstermişlerdir. Sensör, krom (III) iyonlarına karşı konsantrasyonu pH 3,0-5,5 aralığında yaklaşık olarak 10 s cevap cevap zamanı ile  $1,6 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-2}$  M aralığında doğrusal cevap sergilemiştir. Sensörün iyi tekrarlanabilirlik ile 3 aylık bir kullanım süresine sahip olduğu belirtilmiştir. Bu sensörün tayin sınırı  $8 \times 10^{-7}$  M olarak verilmiştir. Bu sensör, çeşitli metal iyonlarının yanında krom (III) iyonu için çok iyi bir seçicilik sergilediği belirtilmiştir. Önerilen sensörün EDTA ile krom (III) iyonunun potansiyometrik titrasyon yöntemiyle belirlenmesinde kullanılabilir olduğu gösterilmiştir (Abbaspour vd., 2001).

Ganjali ve arkadaşları 2003'de yaptıkları çalışmada, 2,3,8,9-tetrafenil-1,4,7,10-tetraazasiklododeka-1,3,7,9-tetraen (TTCT) iyonoforunu içeren krom(III) iyon sensörünün  $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$  M geniş bir doğrusal konsantrasyon aralığında 19,5 mV/her onkat'lık konsantrasyon değişimi göstermiştir. Sensörün cevap süresinin en az üç ay boyunca kararlı olduğu ve diğer krom (III) iyon membranı ile etkileştiği bilinen, alkali, toprak alkali, geçiş ve ağır metal iyonlarına kıyasla krom(III) için iyi seçicilik ve minimum girişim olmasına neden olduğu belirtilmiştir. TTCT'ye temelli elektrot, hızlı cevap süresine (15 s) ve pH 3,0-5,5 aralığında krom (III) iyonlarının sulu çözeltilerinde kullanılabilir olduğunu belirtmişlerdir. Önerilen sensörün, EDTA ile krom (III) iyonunun potansiyometrik titrasyonu ve çevresel numunelerde doğrudan potansiyometrik olarak belirlenmesi için kullanılabilir olduğu belirtilmiştir (Ganjali vd., 2003).

Gholivand ve arkadaşları 2003'de yaptıkları çalışmada, iyonofor olarak glioksiyal 2-hidroksilanilin bileşiğini kullanarak bir PVC membran krom (III) iyon-seçici elektrot geliştirmişler ve potansiyometrik özelliklerini ortaya koymuşlardır. Geliştirilen elektrotun  $19,89 \pm 0,5$  mV/her onkat'lık bir eğim ile Nernst davranışı sergilediği ve  $3,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-2}$  M doğrusal çalışma aralığına sahip olduğu raporlanmıştır. Sensörün, tayin limiti  $6,3 \times 10^{-7}$  M olarak belirtilmiştir. Ayrıca sensörün  $< 20$  s gibi hızlı bir cevap

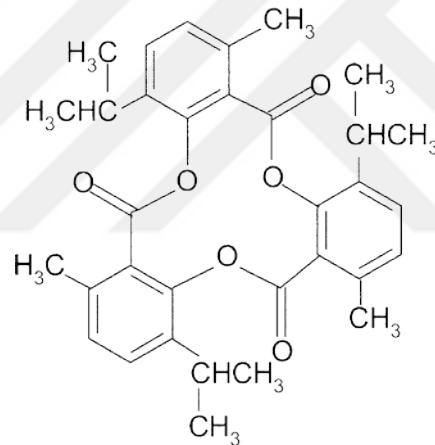
zamanına ve en az 3 aylık bir kullanım ömrüne sahip olduğunu belirtmişlerdir. Önerilen sensörün krom (III) iyonları için çeşitli gıda analizlerinde pH 2,7-6,5 aralığında kullanılabilir olduğu ifade edilmiştir. Sensörün en önemli özelliğinin gıda maddeleri ve alaşım analizi için krom (III) iyonu tayin aralığında çok başarılı bir şekilde kullanılabilir olmasıdır (Gholivand vd., 2003).

Sharma ve arkadaşları 2005' de yaptıkları çalışmada, pH 3,8-5,5'de krom (III) iyonunun tayini için, yeni bir kenetlenme reçinesinin seçici bir iyon değiştirici gibi davrandığını belirtmişlerdir. Yeni kenetleme reçinesini Şekil 2.1'de gösterilen mekanizma ile sentezlemişlerdir. Bu modifiye edilmiş silika jel ile geliştirilen krom (III) seçici polivinil klorür membran elektrotun  $1 \times 10^{-1}$ - $7,0 \times 10^{-6}$  M konsantrasyon aralığında krom (III) iyonlarına karşı doğrusal bir çalışma aralığına ve 19,0 mV/her onkat'lık bir Nernst eğimine sahip olduğu belirtilmiştir. Sensörün 10 s'lik cevap süresine ve 5 aylık bir kullanım ömrüne sahip olduğu ifade edilmiştir. Sensörün çalışma pH aralığı 3,5-6,5 olarak ve ayrıca kısmen sulu olmayan bir ortam içinde çalışabilir olduğu raporlanmıştır. Sensörün, sertifikalı çelik örneğinin krom konsantrasyonu için ve % 97 geri kazanım ile gıda maddelerinin analizinde uygulandığı belirtilmiştir (Sharma vd., 2005).



**Şekil 2.1.** Aminopropil silika jel ile kuru etanol reaksiyonundan oluşan immobilize Aurin trikarboksilik asit silika jel

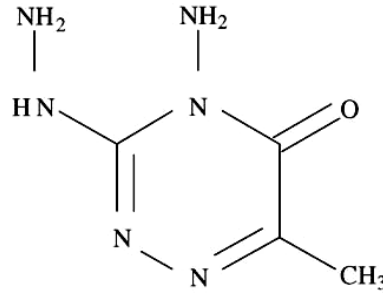
Gupta ve arkadaşları 2006'da yaptıkları çalışmada, krom (III)-seçici sensör tayininde PVC matriks temelli bir elektro-aktif madde kullanmışlardır. Kullanılan bu elektro-aktif tür Şekil 2.2.'de gösterilmiştir. Sodyum tetraparafenil borat (NaTPB), dibütilftalat (DBP) ve PVC ile hazırlanan optimum membran oranı 5:1:75 olarak verilmiştir. Sensörün Nernst davranışı ve doğrusal çalışma aralığı sırasıyla  $20,0 \pm 0,1$  mV/her onkat ve  $1,0 \times 10^{-1}$  -  $4,0 \times 10^{-6}$  M konsantrasyon arasındadır. pH çalışma aralığı 2,8-5,1'dir. Sensörün tayin limiti  $2,0 \times 10^{-7}$  M'dir. Sensörün cevap zamanı ise 15 s'dir ve krom (III) iyonları için iyi bir seçicilik göstermiştir. Aynı zamanda susuz ortamda üç değerlikli kationlar için kullanılabilir (en çok % 15 h/h). Hazırlanan sensör bir indikatör elektrot olarak EDTA'ya karşı krom (III)'ün potansiyometrik titrasyonunda ve aynı zamanda nicel olarak elektroliz endüstrisi atık örneklerinde krom (III) belirlemek içinde başarıyla kullanılmıştır (Gupta vd., 2006).



**Şekil 2.2.** Tri-ortotimidit (I) yapısı

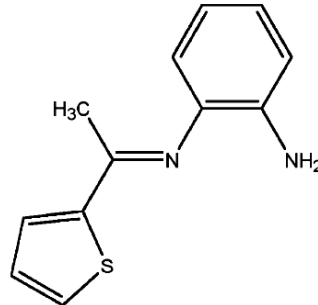
Zamani ve arkadaşları tarafından 2006' da yapılan bir çalışmada, krom (III) iyonları için bir poli vinil klorür membran sensörü, bir membran taşıyıcı olarak 4-amino-3-hidrazino-6-metil-1, 2,4-triazin-5-on esas alınarak hazırlandı. Şekil 2.3'de gösterilmiştir. Sensörün doğrusal aralığı  $1,0 \times 10^{-1}$ - $1,0 \times 10^{-6}$  M, nernst davranışı  $19,7 \pm 0,3$  mV/her onkat ve  $5,8 \times 10^{-7}$  M'lık bir tayin limitine sahip olduğu raporlanmıştır. 10 saniyelik hızlı cevap süresine sahip ve potansiyelinde herhangi bir önemli farklılık olmadan en az 3 ay süreyle kullanılabilir. Önerilen sensör, çoğu alkali, toprak alkali, bazı geçiş ve ağır metal iyonlarına göre nispeten iyi seçicilik gösterdiği ve pH çalışma aralığı olarak ise pH 2,7-6,6 aralığında kullanılabilir olduğu belirtilmiştir. EDTA ile krom(III) 'ün potansiyometrik titrasyonunda ve aynı zamanda krom elektro kaplama endüstrilerin atık

sularında krom (III) tayininde bir indikatör elektrot olarak başarıyla kullanılmıştır (Zamani vd., 2006).



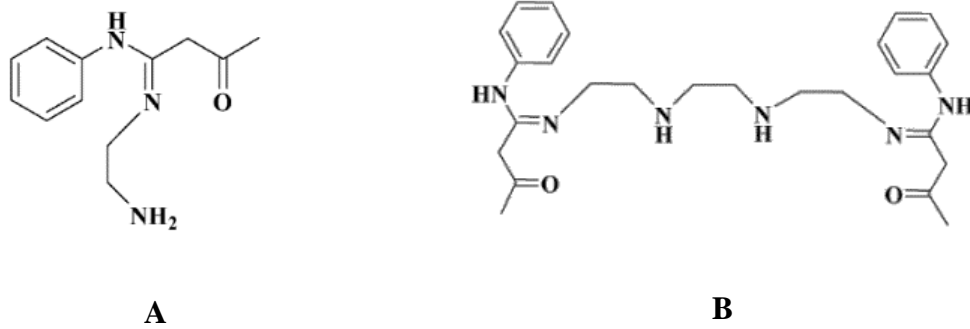
**Şekil 2.3.** 4-amino-3-hidrazin-6-metil-1,2,4-triazin-5-one'ın yapısı

Ganjali ve arkadaşları 2006'da, 1-tien-2-il etiliden benzen-1,2-diamin bileşiğini, krom ve diğer bazı metal iyonlarına olan eğilimi hakkında çalışmalar yapılmıştır. Şekil 2.4'de gösterilmiştir. Daha sonra, oldukça seçici ve hassas bir plastikleştirilmiş membran sensörü, membran taşıyıcıları bazında krom (III) iyonları için hazırlanmıştır. Sensör,  $19,9 \pm 0,3$  mV/her onkat'lık bir Nernst eğimine ve  $1,0 \times 10^{-1}$ - $1,0 \times 10^{-6}$  M'lik bir algılama sınırına, <12 s hızlı cevap zamanına sahiptir ve potansiyelleri arasında önemli farklar olmadan en az sekiz hafta kullanılabilir. Önerilen sensörün  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  dâhil olmak üzere tüm metal iyonlarına karşı çok iyi bir seçicilik gösterdiğini belirtmişlerdir. Sensörün pH çalışma aralığı pH 3,0-6,6 olarak verilmiştir. Ayrıca krom elektro kaplama ve deri sanayilerinden gelen atık sularındaki Cr (III) tayininde tatmin edici sonuçlar elde edilmiştir. Sensör, kromat endüstrilerinin atık sularındaki krom iyonu seviyesinin belirlenmesinde uygulamalı olarak kullanılmıştır (Ganjali vd., 2006).



**Şekil 2.4.** Krom (III) iyonu ile kompleksleştirildikten sonra ligandın optimal konformasyonu

Singh ve arkadaşları 2007’de yaptıkları çalışmada, yapıları Şekil 2.5’de verilen schiff bazlarının iki krom şelatını (N-(asetoasetanilid)-1,2-diaminoetan ve bis (asetoasetanilid)-trietilentetraammin) sentezlemişler ve nötr iyonofor olarak krom(III) seçici PVC temelli membran sensör yapısında kullanılmıştır. Lipofilik anyon (NaTPB) ve çeşitli plastikleştiriciler yani (o-NPOE), (DOP), (DBP), tris (2-etilheksil) fosfat (TEHP) ve Benzil asetat (BA)’ ın sensörlerin performansını arttırdığını belirtmişler ve en iyi performansın PVC, DBP,NaTPB için sırasıyla 5:150:250:3 (h/h) oranında bir kompozisyona sahip membran sensörü için elde edildiğini belirtmişlerdir. Sensörün,  $8,9 \times 10^{-8}$ - $1,0 \times 10^{-1}$  M konsantrasyon aralığında krom (III) iyonları için doğrusal bir çalışma aralığına ve  $5,6 \times 10^{-8}$  M’ lık tayin limitine sahip olduğu verilmiştir. Önerilen sensörün cevap zamanı 10 s ve bazı alkali, toprak alkali, geçiş ve ağır metal iyonları üzerinde iyi seçicilik ortaya koyduğu raporlanmıştır. Önerilen sensörün seçicilik davranışının krom (III) iyonu için daha önce geliştirilmiş olan en iyi PVC-membran elektroda kıyasla belirgin bir gelişme gösterdiği belirtilmiştir. Önerilen sensörün potansiyometrik davranışının pH 2,0-7,0 aralığında test çözeltisinin pH’ından bağımsız olduğunun ve % 20’ ye (h/h) kadar etanol ve asetonitril içerdiği belirtilmiştir. Metanol içeriğine kadar kısmen sulu olmayan ortamda tatmin edici bir şekilde çalışmakta olduğu ve 3 aylık bir kullanım ömrü sergilediği verilmiştir. Önerilen elektrotların, EDTA ile krom iyonunun potansiyometrik titrasyonunda, farklı su ve gıda numunelerindeki kromun doğrudan belirlenmesinde bir indikatör elektrodu olarak kullanılabileceği gösterilmiştir (Singh vd., 2007).



**Şekil 2.5. A:** N-(asetoasetanilide)-1,2- diamino etan, **B:** N,N’bis (asetoasetanilide)-trietilentetraamin yapısı

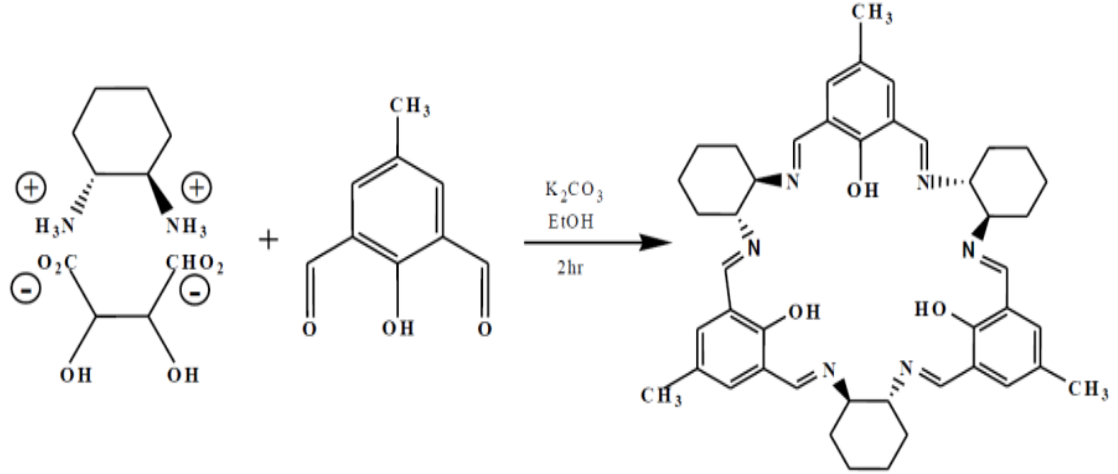
Kumar ve arkadaşları 2008’de yaptıkları çalışmada, krom (III) seçici elektrodu geliştirmek için PVC ve bir membran taşıyıcı iyon olarak yeni sentezlenmiş p-(4-

asetanilidazo) kaliksaren içeren bir membran kullanmışlardır. En iyi performans gösteren membranın optimum bileşiminin kullanıldığı bir PVC membran krom (III) seçici elektrot geliştirilmiştir. DBP, NaTPB, PVC için sırasıyla 10:100:1:100 olarak belirlenmiştir. Bu elektrot,  $9,8 \times 10^{-7}$  -  $1,0 \times 10^{-1}$  M konsantrasyon aralığında  $19,8 \pm 0,2$  mV/her onkat'lık bir Nernst eğimi ve pH 2,8-5,7 arasında kararlı bir potansiyel davranış sergilemiştir. Elektrot, 14 saniyeden daha kısa bir cevap süresi sergilemiştir ve potansiyellerde önemli bir farklılık olmaksızın en az 12 hafta boyunca kullanılabilmiştir. Bu elektrot,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ve  $\text{La}^{3+}$  gibi yaygın kationların çoğuna krom (III) iyonu için çok iyi seçicilik göstermiştir. Gerçek numunelerde krom (III) iyonu aktivitesinin tayininde başarıyla uygulanmıştır (Kumar ve Bo Shim, 2008).

Sánchez-Moreno et al. ve arkadaşları 2009'da yaptıkları bir çalışmada, daha önceki yükseltgenme/indirgenme veya numunelerin ön konsantrasyon aşamaları olmaksızın partikül ve akış analizinde krom (III) 'ün doğrudan tespiti için yeni ve kolay bir cihaz tasarlanmış ve değerlendirilmiştir. Bu amaçla karbon macun matrisine dayanan katı hal membranlı potansiyometrik bir sensör geliştirilmiştir. Sensör, di (2-hidroksifenilimino) etan ile modifiye edilir ve seri ve akış analizinde potansiyometrik cevabın ana analitik parametreleri optimize edilir ve hesaplanır. Her iki analiz modunda da optimum tespit limitleri ( $1,4 \times 10^{-7}$  M ve  $5,4 \times 10^{-7}$  M) ve üç değerlikli krom seçiciliği elde edilir. Bu cihazın, gerçek numunelerde kromun (III) tespit edilmesini sağlamak için kullanımı, tortu sertifikalı referans malzemesi kullanılarak test edilir. Krom (III) tespiti, toprak dolgularda bariyerler olarak kullanılan topraklardan elde edilen ekstraktlar ve elektro kaplama endüstrilerinden kaynaklanan atık sular gibi endüstriyel numuneler gibi çevresel örneklerde de başarılı sonuçlarla gerçekleştirilmektedir (Sánchez-Moreno et al., 2009).

Fekri ve arkadaşları 2011'de yaptıkları bir çalışmada, krom (III) iyonları için yeni bir iyon seçici poli(vinil klorür) membran sensörü hazırlamış ve çalışmışlardır. Bu yeni iyonofor schiff bazı makrosiklin  $\text{H}_3\text{L}$ 'nin sentezi ve yapısı Şekil 2.6' da verilmiştir. Elektrot krom (III) için,  $1,0 \times 10^{-5}$  ile  $1,0 \times 10^{-1}$  M geniş bir konsantrasyon aralığında,  $20,4 \pm 0,5$  mV/her onkat'lık bir eğim ile  $\leq 15$  s cevap zamanı ile iyi bir potansiyometrik cevap sergilemiştir. Tayin limiti  $8,9 \times 10^{-6}$  M olarak hesaplanmıştır. En iyi performans

PVC-ligand-asetofenon-oleik asit-TiO<sub>2</sub> nano parçacık sergilediği gözlenmiştir (Fekri vd., 2011).



Şekil 2.6. Schiff bazı makrosiklin H<sub>3</sub>L'nin yapısı

Kumar ve arkadaşları 2013'de sentezlenen ve bis(4-N-amino-5-merkaptio-1,2,4-triazol-3-yl)olarak adlandırılan triazol bileşiği, yani alkan içeren yeni bir PVC membrana temelli elektrokimyasal sensörde elektroaktif madde ve krom (III) seçici bir sensör hazırlamışlardır. En iyi performans gösteren membran optimum bileşimi v/v sırasıyla 10:2:50:38 oranındaki triazol, NaTPB, NPOE ve PVC olarak hazırlanmıştır. içermektedir. Sensör,  $1,0 \times 10^{-5}$ – $1,0 \times 10^{-1}$  M konsantrasyon aralığında  $19,8 \pm 0,2$  mV/her onkat'lık Nernst eğimi sergilenmiştir. pH 3,4-5,2 aralığında kararlı bir potansiyel sergilemiştir. Sensör, 10 s' den daha kısa bir cevap süresine ve potansiyelinde önemli bir değişim olmaksızın en az 6 hafta süreyle kullanılabilmiştir. Önerilen sensör, Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> ve La<sup>3+</sup> dahil olmak üzere yaygın katyonların çoğuna karşı oldukça iyi seçicilik göstermiştir. Elektrolitik kaplama ve deri sanayi atıklarında krom (III) iyonu aktivitesinin belirlenmesi için başarıyla uygulanmıştır (Kumar vd., 2013).

Kumar ve arkadaşları 2013'de yaptıkları çalışmada, 4-(5-bromotiofen-2-karboksiliden amino)-3-metil-5- olarak merkaptio-s-triazol bileşiği, yani bir elektroaktif madde (BTMMT) içeren yeni bir poli (vinil klorür) membran temelli katı hal elektrokimyasal sensör krom (III) seçici bir sensör olarak hazırlanmıştır. En iyi performans gösteren optimum membran bileşimi NaTPB, o-NPOE ve PVC için, 10:2:50:38 oranında (a/a)

belirtilmiştir. Sensör,  $2,0 \times 10^{-1}$  ile  $1,0 \times 10^{-7}$  M'lık çalışma aralığına ve  $19,8 \pm 0,2$  mV/her onkat'lık Nernst eğimi sergilenmiştir. pH 2,2-5,0 aralığında kararlı bir potansiyel cevap sergilemiştir. Sensör, 10-15 s'lik hızlı cevap süresine sahip olup pH değişiminden etkilenmeden en az üç ay boyunca kullanılabilmiştir. Önerilen sensör,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ve  $\text{La}^{3+}$  gibi çoklu kationların çoğunda çok iyi seçicilik göstermiştir. Ayrıca, elektrokaplama da krom (III) aktivitesinin belirlenmesi için başarıyla kullanılmıştır (Kumar ve Sharma, 2013).

Awad ve arkadaşları 2014'de yaptıkları çalışmada N-[4-(dimetilamino) benziliden] -6-nitro-1, 3-benzotiazol-2-amin (DMBNA) bileşimini kullanarak krom (III) iyonları için yeni bir iyonofor elde etmişlerdir. Hazırlanan sensörün en uygun membran kompozisyon oranı grafit:TCP:DMBNA bileşenlerinin sırasıyla ağırlıkça 50:37,5:12,5 (a/a) olarak verilmiştir. Sensör  $1,0 \times 10^{-1}$ – $1,0 \times 10^{-6}$  M konsantrasyon aralığında,  $19,9 \pm 0,2$  mV/her onkat'lık Nernst davranışı göstermiştir. Krom (III) iyonu için tayin limiti  $2,8 \times 10^{-7}$  M olarak verilmiştir. Sensör 9 s'lik hızlı cevap zamanına sergilemiştir ve pH 2,0-7,0 aralığında, yaklaşık 16 hafta için kullanılabilir ömür sergilemiştir. Elektrot çeşitli krom (III) metal iyonları için iyi bir seçicilik göstermiştir. Önerilen sensör farklı su örneklerinde krom (III) iyonunun tayini için uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar indüktif olarak eşleştirilmiş atomik emisyon spektroskopisi kullanılarak elde edilen verilerle karşılaştırılmıştır (Awad vd., 2014).

Heidari ve arkadaşları 2016'da yaptıkları çalışmada, iyon taşıyıcı olarak zeoliti kullanarak karbon pasta elektrodu hazırlamışlardır. Elektrotun potansiyometrik cevabının iyileştirilmesi için çok-duvarlı karbon nanotüp kullanmışlardır. Hazırlanan karbon pasta elektrodunun en uygun kompozisyon bileşimi % 65 (a/a) grafit tozu, % 20 (a/a) parafin yağı, % 5 (a/a) iyon taşıyıcı (zeolit), % 10 (a/a) çok duvarlı karbon nanotüp olarak verilmiştir. Elektrot,  $10^{-7}$ - $10^{-2}$  M doğrusal çalışma aralığında  $19,88 \pm 0,2$  mV/her onkat'lık bir Nernst davranışı sergilemiş ve  $6,3 \times 10^{-7}$  M'lık bir tayin limitine sahip olduğu belirtilmiştir. Sensör, EDTA ile krom (III)'ün potansiyometrik titrasyonunda başarıyla kullanılmıştır. Hazırlanan karbon pasta elektrotu hızlı bir cevap zamanına ve iyi bir seçiciliğe sahip olduğu belirtilmiştir. Elektrotun pH çalışma aralığı pH 3-10 olarak belirtilmiştir (Heidari vd., 2016).



Zhang ve arkadaşları 2016'da yaptıkları çalışmalarında, açilhidrazon içeren benzimidazol türevlerini kullanarak bir dizi yeni krom (III) seçici PVC membran elektrotları geliştirmişlerdir. Elektrotların potansiyometrik cevabı üzerine iyonofor, plastikleştirici, PVC ve lipofilik katkı maddelerinin tür ve oranlarının etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, elektrotların  $2,0 \times 10^{-7}$ ,  $3,2 \times 10^{-7}$ ,  $3,8 \times 10^{-7}$ ,  $4,6 \times 10^{-7}$  ve  $4,0 \times 10^{-7}$  tayin limitine sahip olduklarını, krom(III) iyonları için geniş bir konsantrasyon aralığında 21,9 mV/her onkat'lık bir Nernst davranışı gösterdikleri belirtilmiştir. Elektrotlar, potansiyel değerlerinde önemli bir farklılık olmaksızın 5 hafta süreyle kullanılabilir olduğu verilmiştir. Önerilen sensörler, girişim yapan diğer metal iyonlarının geniş bir aralığında krom (III) iyonu için kabul edilebilir seçiciliğe sahip olduğunu ortaya koymuşlardır. Elektrotların analitik uygulamaları yapılmış ve geliştirilen elektrotların, EDTA çözeltisi ile krom (III) iyonunun potansiyometrik titrasyonu için indikatör elektrotları olarak başarıyla kullanılabileceği bulunmuştur ve krom (III) alaşım, çay yaprağı ve birçok su numunesinde tayininde olduğu gibi ligand yapısının elektrotun yanıtı üzerindeki etkisi ayrıca kuantum-kimyasal hesaplamadan gelen verilerle tartışılmıştır (Zhang vd., 2016).

## 2.2. Krom, Kromun Özellikleri ve Kullanım Alanları

Krom elementi periyodik çizelgenin IV B grubunda yer alır. Krom gümüş beyazı renkte ve sert bir elementtir. Ancak krom kolay kırılabilen bir metaldir. İçerdiği birçok mineralin renklerinin güzelliğinden ötürü, adını yunanca "Renk" anlamındaki "chroma" sözcüğünden almıştır. 1797'de Fransız kimyacı *Louis-Nicolas Vauquelin* tarafından bulunmuştur. Şekil 2.7'de krom kristali gösterilmiştir.



**Şekil 2.7.** Krom kristali

Sembolü : Cr

Atom Numarası : 24

Atom Ağırlığı : 51,996

Element serisi : Geçiş Metali

Maddenin Hali : Katı

Görünümü : Gümüş Metalik

### **2.2.1. Kromun fiziksel ve kimyasal özellikleri**

Kromun en önemli cevheri kromit mineralidir. Az miktarda kullanıldığında çeliği sertleştirir. %10-26 arasında krom içeren paslanmaz çelikler, krom-demir alaşımlarıdır. Doğal krom, dört kararlı izotopu olan krom-50 (% 4,31), krom-52 (% 86,76), krom-53 (% 9,55) ve krom-54 ün (% 2,38) karışımı biçiminde bulunur. Oda sıcaklığında Hidroklorik asit ve seyreltik sülfürik asit içinde çok yavaş çözünür. Kral suyu ve dumanlı nitrik asitten etkilenmez.

### 2.2.2. Krom elementinin doğada bulunuşu

Krom doğada saf biçimde bulunmaz. Sürekli başka elementlerle bileşik durumundadır. Başlıca biçimi, kristalleri pek görülmeyen özellikte, ağır bir mineral olan kromittir ( $\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3$ ). Saf kromite ender rastlanır. Bu maddeyi kuşatan kristal çeper çoğu kez alüminyum, magnezyum ve demir gibi kromitin bileşimindeki asıl atomların yerini alacak atomlar içeren iyonlarla birleşik haldedir. Bunların yanında genellikle saflığını bozan kuvars ( $\text{SiO}_2$ ) ve manganezoksit ( $\text{MnO}$ ) gibi bileşenleri de içerir. Kromit sürekli manyetik kayalarda ortaya çıkar. Krom filizi yataklarının bulunduğu başlıca ülkeler, Güney Afrika (% 58), Zimbabve (% 30) ve Rusya'dır (% 1). Krom endüstrisinin ilk geliştiği 1797-1827 arasında kromit genellikle Rusya'daki Ural Dağlarından sağlanıyordu. O sırada krom daha çok kimyasal amaçlarla kullanılıyordu.

1827'de ABD'de önce Maryland daha sonra da Pennsylvania ve Virginia'da kromit bulununca Rusya kromit üretiminde hemen hemen tekel olmaktan çıktı. 1860'ta büyük ölçülerde kromit kaynakları olan Türkiye de dünya pazarına girdi. O tarihten bu yana çoğu doğu yarımkürede bulunan 20'ye yakın ülkede Şekil 2.8'de gösterilen kromit üretilir. Ancak, bunların pek azında kromit kaynakları büyük orandadır.



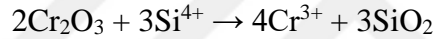
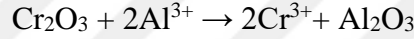
Şekil 2.8. Krom cevheri

### 2.2.3. Krom elementinin elde edilmesi

İşlenen ürün türüne bağlı olarak krom filizi her biri farklı amaçlarla kullanılan üç kategoriye ayrılabilir;

- Metalürjide kullanılan filiz,
- Erimeyen maddelerle paslanmayı önleyici maddelerin üretiminde kullanılan filiz,
- Kimya endüstrisinde kullanılması amaçlanan filiz.

Metalürjide kullanılacak filizin saf krom-demir alaşımı elde etmeye elverişli olması için en az % 48 oranında krom (III) oksit ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), demir olduğu durumdaysa 1/3 oranında krom içermesi gereklidir. Krom alaşımlarının hazırlanabilmesi için kromun indirgenmesi gerekir.













Örneğin oksijen maden eritme ocaklarında karbon (kok) gibi başka elementlerle birleştirilerek yok edilmelidir. Bir demir ve krom alaşımı olan ve ferrokrom denen alaşım böyle elde edilir. Bu alaşımda biraz karbon da bulunur. Çeşitli minerallerinde krom bulunmasına karşın işlenmedeki ekonomikliği nedeniyle elde edildiği tek kaynak kromittir. Şekil 2.9'da krom formları gösterilmektedir.



Şekil 2.9. Krom formları

#### 2.2.4. Gıdalardaki krom kaynakları

Gıdalardaki krom miktarı gıdaların yetiştiği bölgelerdeki toprağın mineral içeriğine göre değişkenlik göstermektedir (Şekil 2.10). Gıdaların krom içeriğiyle ilgili çok fazla bilgi bulunmamaktadır. İşlenmiş et, tahıl ürünleri, yenmeye hazır kepek, yeşil fasulye, brokoli ve baharatlar krom bakımından oldukça zengindirler. Sukroz ve fruktoz gibi basit şekerleri içeren gıdalar, krom bakımından fakir olmasının yanı sıra krom kaybına neden olmaktadır. Aynı gıdaların farklı kısımlarındaki krom miktarı önemli bir şekilde farklılık gösterebilir.

				
Maya	Et	Yeşil fasulye	Fındık	Kırmızı fasulye
				
Elma	Fıstık	Brokoli	Muz	Portakal suyu

Şekil 2.10. Krom içeren bazı önemli gıda kaynakları

#### 2.2.5. Kromun kullanım alanları

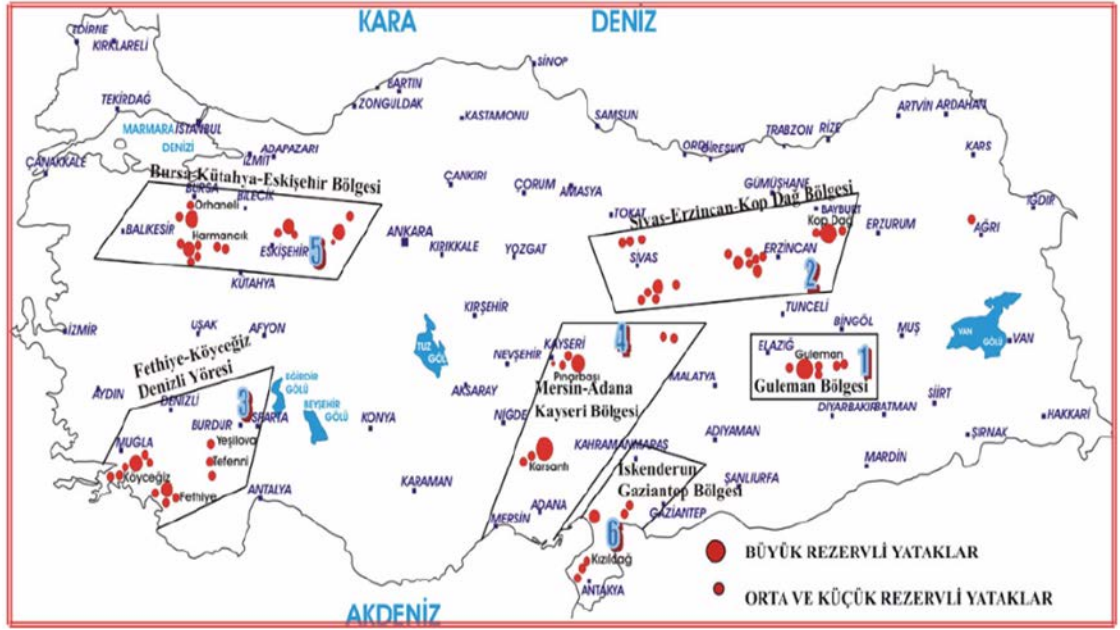
20. yüzyıla kadar genellikle kimya endüstrisinde kullanılan kromitin bu tarihten sonra metalürji endüstrisinde (paslanmaz çelik yapımında) ve erimeyen bir madde olarak kullanımı giderek arttı. Krom metali ve ferrokrom paslanmaz çeliğin karışımına giren maddeler olduklarından çok önemlidirler. Şekil 2.11’de kromun kullanım alanları görülmektedir. Bıçak, boru ve makine parçaları gibi çok değişik türde araçlar paslanmaz çelikten üretilir. İçinde krom ve öteki maddelerin (nikel dâhil) miktarına göre değişik birçok bileşimleri olan paslanmaz çelik, ayrıca sürekli oksitlenme ve çürümeye karşı çok dayanıklı olmak gibi çeşitli mekanik özellikleri de taşır. Krom metali, çeşitli maddeleri kromla kaplama işleminde de kullanılır. Krom kaplama, pratik ya da estetik amaçlarla yapılabilir. Bu işlemin pratik nedenlerinden birisi, kaplanan maddelerde sert ve dayanıklı bir yüzeyin oluşturulmasıdır. Bu konuda en yaygın uygulama örneği, yarış

arabaları gibi yüksek hızla, çalışan motorların silindirlerindeki astarın kromla kaplanmasıdır.

Ayrıca çeşitli maddeler, genellikle çekici ve parlak bir görünümde olmaları için de kromla kaplanırlar. Arabalardaki tamponlar ve süs şeritleri, buna örnektir. Kimya endüstrisinde kromun uygulandığı başlıca alan, krom boyaları üretimidir. Bu boyalar, mürekkep yapımında kullanılırlar. Kromdan yapılan kimyasal maddeler, derilerde, metallere paslanmayı önleyici özellik kazandırmada, petrol kuyularında yararlanılan matkap millerinde, tekstil boyalarında, katalizörlerle ve ağaçların korunmasında kullanılır. Kromun, daha doğrusu krom filizinin (kromit) başlıca uygulamalarından biri de maden eritme ocakları, cam işleri ve çimento fabrikalarında erimeyen bir madde olarak kullanılmasıdır. Toplam krom rezervi 26 milyon ton olan Türkiye dünyanın önde gelen üreticilerinden biridir. Şekil 2.12’de Türkiye’de bulunan krom yatakları gösterilmiştir.



Şekil 2.11. Krom kullanım alanları



Şekil 2.12. Türkiye’de krom yatakları

### 2.2.6. Kromun sağlık üzerine etkileri

Solunum yoluyla organizmaya giren krom partikülleri akciğerde önce birikir. Burada depolanan krom partikülleri zaman içinde ve yavaşça dolaşım sistemine geçer ve vücuda dağılır. Böbreklerden süzülen krom idrar yoluyla organizmadan uzaklaştırılır. Gıdalar ve su ile sindirim sistemi aracılığıyla alınan kromun büyük kısmı birkaç gün içinde dışkıyla atılır. Bu yoldan alınan kromun çok az kısmı ince bağırsaktan emilerek kana karışır. Gıdalarla alınan III değerli krom, ince barsak ve mideden dolaşıma katılır ve organizmanın fonksiyonlarında (şeker, yağ ve protein metabolizmasında) işlev görür. Cilt yoluyla emilim de sınırlıdır.

Krom’un organizmada neden olabildiği etkileri;

- Krom, kuvvetli oksidan etkisi nedeniyle hücreleri parçalayabilir ve zarara uğratabilir.
- VI değerli krom bileşikleri III değerli krom bileşiklerinden çok daha toksiktir ve bunlar ciltte hassasiyet yaratır, ciltte alerjik reaksiyon oluşturabilir veya yaraların oluşumuna yol açabilir.

- Akciğerde biriken krom, bronş kanserine neden olabilir. Sigara içenlerde bu etki artabilir. Krom ve bileşikleriyle uzun süre çalışanlarda akciğer kanseri oranı, diğer toplum kesimi ile karşılaştırıldığında 100-1000 kez daha fazla olduğu saptanmıştır.
- Yüksek miktarda (2 mikrogram/a<sup>3</sup>'den fazla) krom solunması durumunda solunum yolu ve özellikle burunda yaralara hassasiyet ve rahatsızlık yaratarak burun orta duvarında delinmeye neden olabilir.
- Çalışma ortamı havasında yüksek miktarda krom bulunursa, alerjik akciğer hastalıkları ve astıma ataklarına neden olabilir.
- Sindirim yoluyla yüksek miktarda (kazayla) krom VI alınması, mide ülseri, böbrekler ve karaciğerde fonksiyon bozulması ve ölüme neden olabilir.

Krom'un akut (ani) etkilenimiyle oluşan sağlık sorunları;

- Gözde konjonktivite ve kornea zararları,
- Ciltte alerjik reaksiyon ve zor iyileşen yaralar,
- Sindirim yoluyla alınma sonrasında ağızda, midede ağrı ve yaralar, yutma güçlüğü, kusma ve kanlı ishal,
- Solunum yoluyla yoğun alınım sonrası burun, üst solunum yolları ve akciğerde tahriş,
- Sindirim yoluyla yoğun miktarda alınması sonrası dolaşım bozukluğu, kramplar, bilinç kaybı, böbrek yetmezliği, koma ve ölüm oluşabilir.



### 3. KURAMSAL TEMELLER

#### 3.1. Potansiyometri

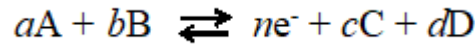
Elektrokimyasal bir hücrede çözültiden akımın geçmediği veya çok az geçtiği kabul edilen çözeltinin potansiyelinin ölçülmesine ve bu potansiyelden yararlanılarak çözeltideki madde miktarının tayin edilmesine dayalı bir yöntemdir. Bu tayin yöntemi Nernst eşitliğine dayanır. Bu cihazlar genel olarak;

- Referans elektrot
- İndikatör elektrot
- Potansiyel ölçme cihazı

olmak üzere üç kısımdan oluşur.

#### 3.2. Potansiyometrik Yöntemlerde Tayin İlkesi

Elektronlar, membranın iç kısımlarına doğru iç standart çözeltinin konsantrasyonuyla orantılı olarak taşınırlar. Modern bir iyon seçici elektrotta, iyon-seçici membran iç standart ve test çözeltisindeki iyonları birbirinden ayırır.. Böylece oluşan elektrostatikpotansiyel, standart referans elektrot yarı hücresiyle membran elektrot yarı hücresi birleştirilerek ölçülür. Konsantrasyon ile elektrot potansiyeli arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir.



Bu tersinir yarı reaksiyonu ele alındığında, bir elektrotun potansiyel farkı (E), *Nernst (Nernstian) Eşitliği* 'yle verilmiştir

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

Bu eşitlikte;

E: İndikatör elektrot potansiyeli

E°: Standart elektrot potansiyeli

R : Gaz sabiti, 8,314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>

T : Sıcaklık, Kelvin (0 °C için 273,15 K)

F : Faraday sabiti (96486 J.volt<sup>-1</sup>)

[A], [B], [C] ve [D]: Elektrotta hissedilen iyon aktiviteleri

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

$n$ : Alınım-verilen elektron sayısı veya membrandaki aktif iyon yüküdür.

$a_i$  iyon aktivitesi olmak üzere, eşitlik tek bir iyon için yazılırsa, aşağıdaki gibi olur.

$$E = E^0 \pm \frac{RT}{nF} \ln a_i \quad (\pm); \text{ Anyonlar için } (-), \text{ katyonlar için } (+) \text{ olur}$$

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

$$E = E^0 \pm \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

Eşitliğe göre, çözeltilde iyon aktivitesinin artması sonucu elektrotun cevabı logaritmik olarak gözlenir.

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

Eğer ölçümler  $25^\circ\text{C}$  de alınırsa, sabit sayılar yerine yazıldığında Nernst Eşitliği aşağıdaki gibi olur.

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

Buna göre  $25^\circ\text{C}$  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 krom  $59,2$  mV, iki yüklü krom  $29,6$  mV ve üç yüklü krom için bu değer  $19,8$  mV dur.

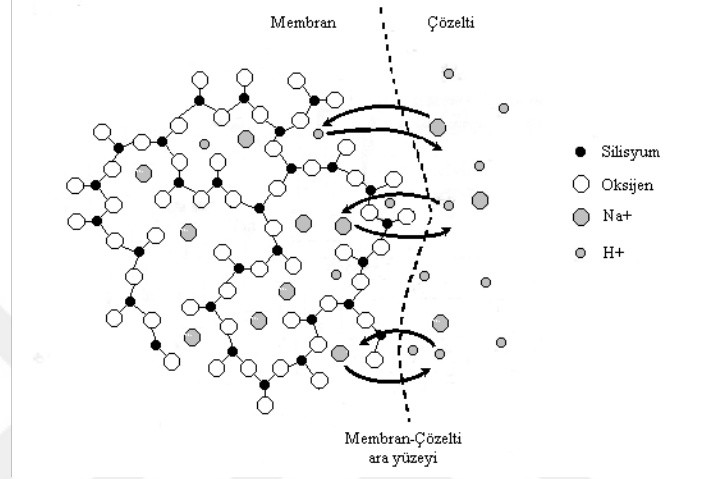
Bir iyon-seçici elektrot hücresindeki potansiyel değişimi şematik olarak aşağıdaki gibi gösterilebilir.

*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 3.1’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 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.

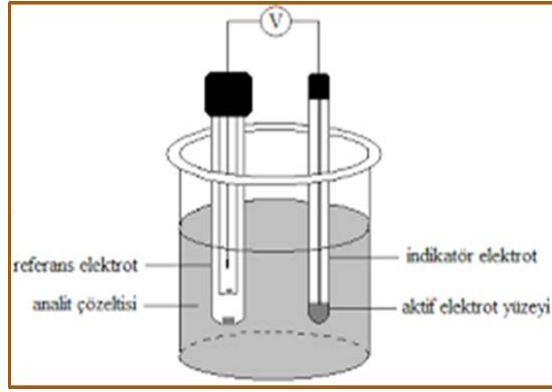


Şekil 3.1. Membran-çözelti arayüzeyindeki iyon değişimi (cam membran)

### 3.3. Potansiyometrik Ölçüm Sisteminin Bileşenleri

Potansiyometrik ölçmelerde bir referans elektrot, bir indikatör elektrot ve bir potansiyel ölçme düzeneğine gereksinim vardır. İşlemde, önemli miktarda akım çekilmeksizin elektrokimyasal hücrelerin potansiyeli ölçülür.

Çalışma elektrodu analit çözeltisine daldırılır. İyonların aktivitesine bağlı potansiyel oluşur. Oluşan potansiyel ise referans elektroda karşı okunarak kaydedilir. Böyle bir potansiyometrik ölçüm sistemi Şekil 3.2’ de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Potansiyometrik ölçüm sistemi

### 3.3.1. Potansiyometre cihazı

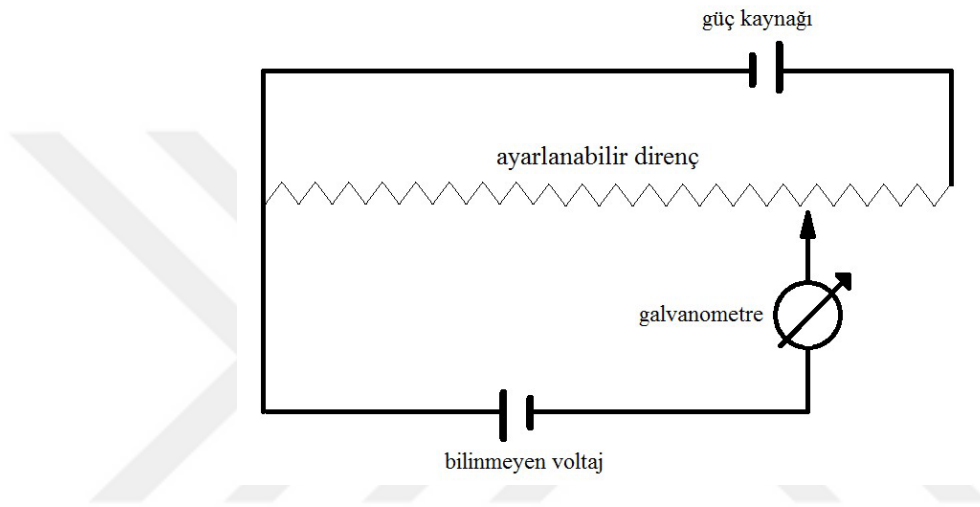
Potansiyometride, ihmal edilebilir seviyede akım geçmesi potansiyel ölçümden doğru ölçüldüğün göstergesidir. Çünkü devreden değişen miktarlarda akımın geçmesi teorik olarak gözlenmesi gereken potansiyel değerlerinden farklı potansiyellerin okunmasına yol açar. Elektrokimyasal hücreden akımın geçmesini önlemek için yüksek dirençli voltmetrelerin kullanılması gerekir. Böylelikle geçen akım çok küçük değerlerde tutulabilir.

Potansiyometre, değeri dışardan uygulanan fiziksel etkilerle değiştirilebilir. Reosta, potansiyometrelerin yüksek akım değerine sahip devrelerde kullanılanlarına verilen isimdir. Reostalar ise krom-nikel direnç tellerinden yapılmaktadır. Potansiyometreler ise daha çok karbon veya karbon ihtiva eden direnç elemanlarından yapılmıştır. Potansiyometreler devrelerde akımı sınırlamak ya da gerilimi bölmek amacıyla kullanılırlar.

Şekil 3.3.'de bir potansiyometrenin çalışma prensibi şematik olarak gösterilmiştir. Ayarlanabilir direncin uygun pozisyonuyla güç kaynağı (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 (Yolcu, 2001). Laboratuvarlarda potansiyometrik pH metreler yerine, çok daha hızlı ve doğrudan okumalı elektronik voltmetreler veya pH metreler

kullanılmaktadır. Doğrudan okunmalı çok sayıda ticari pH metre vardır. Bunlar çoğunlukla, gerekli yüksek iç direncin bir voltaj izleyicisi veya bir alan etki tranzistörü ile sağlandığı kuru sistemlerdir.

Potansiyometreler, membran elektrotların bulunduğu ölçümlerde iyi sonuçlar vermez. Böyle durumlarda düşük dirençli galvanometre, yüksek-giriş dirençli bir akım dedektörü ile değiştirilir. Geçmişte bu amaçla vakum tüplü elektrometreler kullanılmıştır.



**Şekil 3.3.** Potansiyometrenin çalışma prensibinin şematik gösterimi

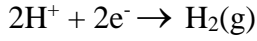
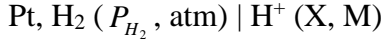
### 3.3.2. Referans elektrotlar

Elektrot potansiyeli tam olarak bilinen bir yarı-hücredir ve potansiyeli, üzerinde çalışılan çözeltide bulunan iyonların derişiminden bağımsızdır. İdeal bir referans elektrot, tam olarak bilinen, sabit ve analit çözeltisinin bileşiminden hiç etkilenmeyen bir potansiyele sahiptir. Ayrıca bir referans elektrotun hazırlanması kolay olmalıdır ve küçük akımlar geçerken sabit bir potansiyel oluşturmalıdır. Referans elektrotlardan bazılarının isimleri aşağıda verilmiştir.

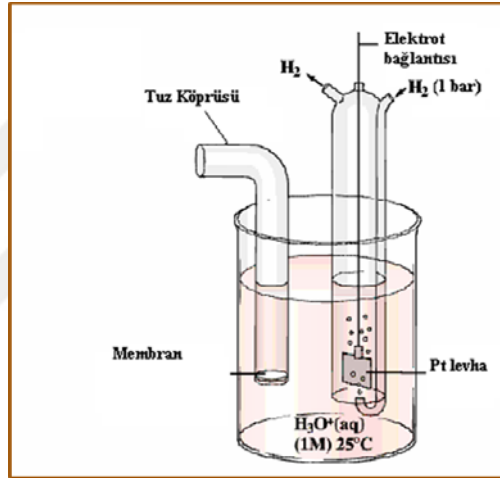
- Standart hidrojen referans elektrot
  - Gümüş /gümüş klorür referans elektrot
  - Cıva/Cıva(I) klorür (Kalomel) referans elektrot
- olmak üzere üç şekilde sınıflandırabiliriz.

### 3.3.2.1. Standart hidrojen referans elektrot (SHE)

Bir platin metal parçasının 1 atm basınç altında hidrojen gazı ile doyurulmuş sulu çözeltinin içine daldırılması ile oluşan Şekil 3.4'deki standart hidrojen referans elektrodunun potansiyeli her sıcaklıkta 0,0000 V olarak kabul edilmiştir. Pil yarı-hücre reaksiyonu ve şeması;



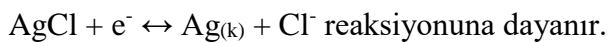
Şeklin de yazılır.

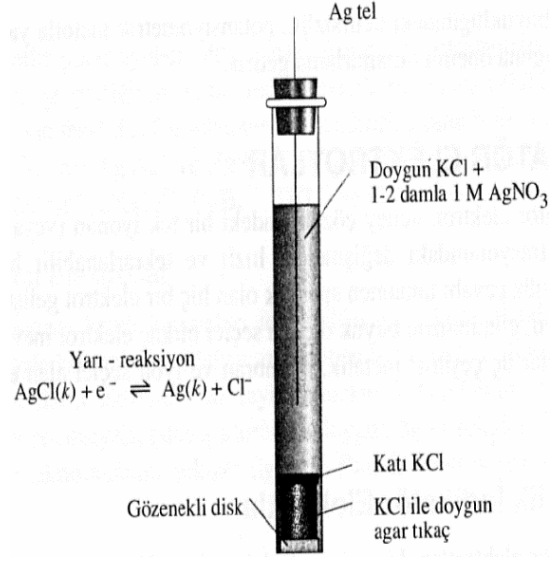


Şekil 3.4. Standart hidrojen referans

### 3.3.2.2. Gümüş/gümüş klorür referans elektrot (Ag/AgCl)

Ucu AgCl ile kaplanmış gümüş telin 1 M AgCl (KCl ile doyurulmuş) çözeltisi içine daldırılmasıyla Şekil 3.5' de gösterilen Ag/AgCl referans elektrot oluşur.



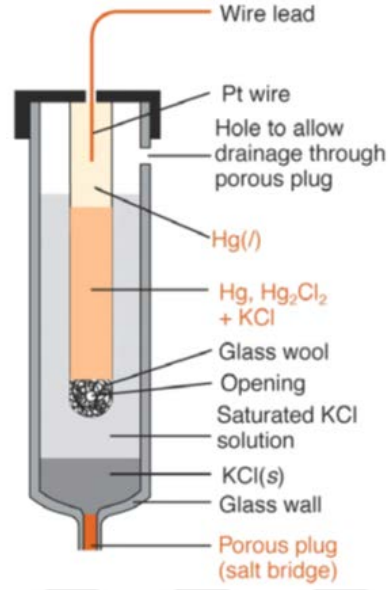


Şekil 3.5. Ag/AgCl referans elektrot

### 3.3.2.3. Cıva/cıva(I) klorür (Kalomel) referans elektrot

Şekil 3.6' da gösterilen Kalomel ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) ve cıvadan ( $\text{Hg}$ ) oluşturulan bir karışımın, metalik cıva ve potasyum klorür ( $\text{KCl}$ ) çözeltisine daldırılması ile oluşur.

$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e^- \leftrightarrow 2\text{Hg}_{(s)} + 2\text{Cl}^-$  reaksiyonuna dayanır.



Şekil 3.6. Tipik bir ticari doygun kalomel elektrot

### 3.4. İyon-Seçici Elektrotlar

Birçok iyon yanında sadece tek bir iyonla cevap sergileyen elektrotlara “iyon-seçici elektrotlar (ISEs)” denir. İyon-seçici elektrotlar, serbest iyonun aktifliğine duyarlıdır. İyonik şiddet sabit tutulursa konsantrasyon aktiflikle doğru orantılı olduğundan ISE ile konsantrasyonlar ölçülmüş olur. elektrotlar bir iyonla karşı bilinen bir seçicilik gösteririr sadece tek bir iyon çeşitine cevap vermez.

### 3.5. İyon-Seçici Elektrotların Sınıflandırılması

1. Cam iyon-seçici elektrotlar
2. Katı-hal iyon-seçici membran elektrotlar
  - I. Sınıf elektrotlar
  - II. Sınıf elektrotlar
  - III. Sınıf elektrotlar
3. Kaplama tel elektrotlar
4. Sıvı-hal iyon-seçici elektrotlar
5. Gaz ve enzim elektrotlar

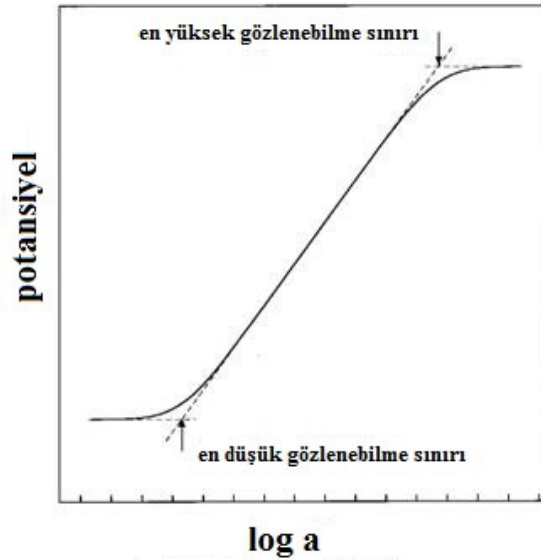


6. İyon-seçici alan etki transistörleri (ISFET)
7. Kompozit elektrotlar (non-konvansiyonel katı-hal kontakt iyon-seçici elektrotlar)
8. Sıvı-membran iyon-seçici elektrotlar (polimer-membran elektrotlar)

### 3.6. İyon Seçici Elektrotların Performans Parametreleri

#### 3.6.1. Gözlenebilme Sınırı

Gözlenebilme sınırı (Limit of dedection) zemin gürültüsünden farklı olarak tespit edilen fakat miktarı belirlenemeyen en küçük analit miktarını bize verir. Gözlenebilme sınırın hesaplanması yöntemlere göre farklılık gösterebilir. İyon seçici elektrotlarda gözlenebilme sınırı, kalibrasyon eğrisinin iki doğrusal bölgesinin ekstrapolasyonunun kesiştirilmesi ile elde edilen kesim noktasının x eksenindeki değerinden hesaplanabilmektedir. En yüksek gözlenebilme sınırı (LOL), en düşük gözlenebilme sınırı ise (LOD) (Şekil 3.7).



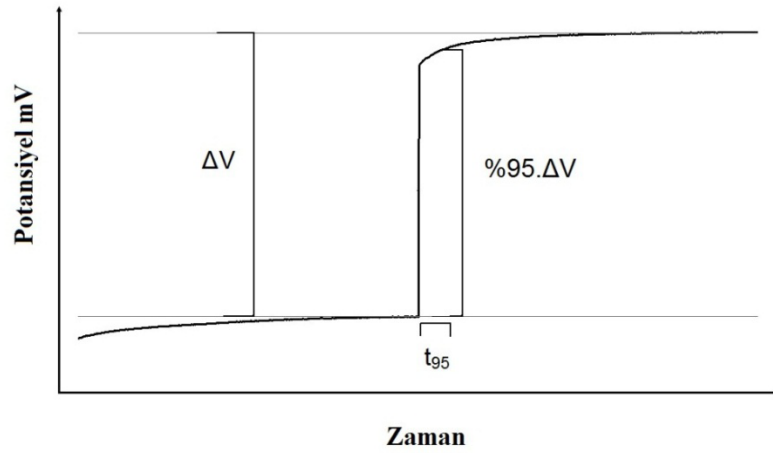
Şekil 3.7. İyon seçici elektrotların gözlenebilme sınırının belirlenmesinde kullanılan grafik

### 3.6.2. Doğrusal çalışma aralığı

Analitik bir işlemin doğrusallığı belirli sınırlar içinde numunedeki analit konsantrasyonu ile cevap arasında doğrusal sonuçların alınma özelliğidir. Doğrusal çalışma aralığı, kalibrasyon eğrisinde tayin edilebilen en düşük derişimden, doğrusallıktan sapmanın görüldüğü derişime kadar olan derişim aralığını ifade eder. İyon seçici elektrotlarda doğrusal çalışma aralığı, elektrotların potansiyel cevaplarına karşı analit derişimlerinin eksi logaritmasının grafiğe geçirilmesiyle elde edilen eğrinin doğrusal kısmıdır.

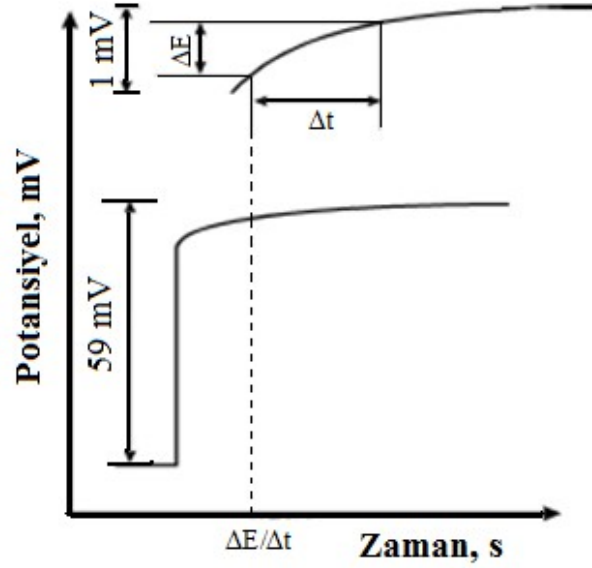
### 3.6.3. Cevap zamanı

IUPAC'a göre cevap zamanı, iyon-seçici çalışma elektrodu ile referans elektrodun analit içeren bir çözeltiye daldırılmasından sonra potansiyelinin kararlı hal değerine ulaşması için geçen süreyi ifade eder. İyon seçici bir elektrodun cevap zamanının hesaplanmasında, Buck ve Lindner, (1994)'e göre ise denge halindeki gözlemlenen potansiyel değışiminin % 95'inin gerçekleşmesi için geçen süre ( $t_{95}$ ) olarak gösterilir (Şekil 3.8).



Şekil 3.8. IUPAC'a göre cevap zamanını gösteren bir grafik

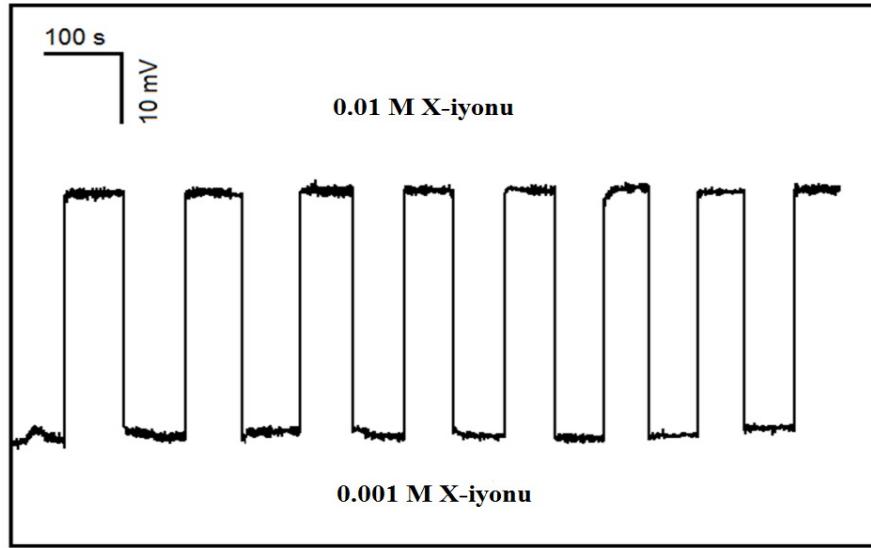
Lindner vd., (1986)' da başka bir yöntemde de, birim zamandaki potansiyel değişimi için bir kriter belirlenir ( $\Delta E/\Delta t < 1$  mV gibi) sonra bu kriterin sağlanması için geçen süre, cevap zamanı olarak kabul edilir. Bu yöntemde kriter, ölçümlerden beklenen doğruluk derecesine göre veya deney şartlarına göre değiştirilebilmektedir. (şekil 3.9).



Şekil 3.9. IUPAC'a göre cevap zamanını ( $\Delta E/\Delta t$ ) gösteren bir grafik

#### 3.6.4. Tekrarlanabilirlik

Tekrarlanabilirlik, aynı laboratuvarında aynı ölçüm cihazında kısa zaman aralığında, aynı numunenin aynı karakteristiğini ölçerken elde edilen ölçüm sonuçlarının birbirine yakınlığının ölçüsüdür. X iyonu seçici bir elektrodun tekrarlanabilirliğini gösteren örnek bir grafik Şekil 3.10.'da verilmiştir.



**Şekil 3.10.** Bir X-iyonu seçici elektrodun  $1,0 \times 10^{-2}$  ve  $1,0 \times 10^{-3}$  M X çözeltilerinde ölçülen potansiyel değerlerinin tekrarlanabilirliği

### 3.6.5. Seçicilik

Analitik bir yöntemde Sadece tek bir iyonik türü ölçebilen iyon seçici elektrot mevcut değildir. X iyonunu ölçmek için kullanılan bir iyon seçici elektrot Y iyonuna da karşı duyarlı olabilir. Diğer iyonların varlığı elektrot performansını önemli ölçüde etkiler (Yolcu, 2001). Bu etki farklı seçicilik katsayıları hesaplamalarıyla ölçülebilir.

Potansiyometrik seçicilik katsayıları farklı metotlarla hesaplanabilir. Bu metotlar karıştırılmış çözelti metotları ve ayrı çözelti metotları olmak üzere iki ana başlık altında toplanabilir. En yaygın olarak kullanılan ve 1975' te IUPAC tarafından önerilmiş metot karıştırılmış çözelti metotlarıdır. Potansiyometrik seçicilik katsayıları Eşitlik 3.1'deki Nikolskii-Eisenman eşitliği ile ifade edilmektedir (Umezawa vd., 2000).

$$E = E^0 + \frac{0.0592}{n} \log[\alpha_A + \sum(k_{A,B}^{pot} \alpha_B^{z_A/z_B})] \quad (3.1)$$

$\alpha_A$  = Ölçülecek iyonun aktivitesi

$\alpha_B$  = Girişim yapan iyonun aktivitesi

$z_A, z_B$  = Herbir türün yükü

$k_{A,B}^{pot}$  = Seçicilik katsayısı

Nikolskii-Eisenman eşitliğine göre elektrotlar girişim yapan farklı iyonlar için de hedef iyon için de, Nernst cevabı verir. Potansiyometrik seçicilik katsayılarının belirlenmesinde kullanılan çoğu deneysel yöntemin temelinde Nikolskii-Eisenman eşitliği vardır. Ana iyon ve farklı yüklü bozucu iyonların potansiyele önemli derecede katkıda bulunduğu derişim aralıklarında, potansiyometrik cevabı doğru olarak tanımlaya yetmez. Bu şekildeki iyon karışım çözeltilerinde elektrotun ana iyonla cevabını doğru olarak tanımlamak için daha karmaşık eşitlikler kullanılması daha uygundur (Çoldur, 2004).

### 3.6.5.1. Karıştırılmış çözelti metotları

Sabit Bozucu Metodu: İyon seçici elektrot ve referans elektrottan oluşan hücrenin potansiyeli girişim yapan iyon aktivitesinin ( $a_B$ ) sabit tutulduğu, fakat ana iyon aktivitesinin ( $a_A$ ) değiştirildiği çözeltilerde alınan ölçümlerin kullanıldığı metottur. Elde edilen potansiyel değerleri,  $\log a_A$ 'ya karşı grafiğe geçirilerek grafiğin iki doğrusal bölümünün ekstrapolasyonu ile doğruların kesiştiği nokta işaretlenir. Bu noktaya karşılık gelen ana iyon aktivitesi, Eşitlik 3.2'de yerine yazılarak seçicilik katsayıları hesaplanır (Umezawa vd., 2000).

$$k_{A,B}^{pot} = a_A / (a_B)^{z_A/z_B} \quad (3.2)$$

İki Çözelti Metodu: Ana iyon çözeltisinin potansiyeli ( $E_A$ ) ile ana iyon ve girişim yapan iyonun karışımından oluşan çözeltinin potansiyelinin ( $E_{A+B}$ ) ölçümünü kapsayan metottur. Bu metotta seçicilik katsayıları, iki çözeltide ölçülen potansiyel değerlerinin farkı ( $\Delta E = E_{A+B} - E_A$ ) Eşitlik 3.3'de yerine yazılmasıyla hesaplanır (Umezawa vd., 2000).

$$k_{A,B}^{pot} = a_A \cdot [e^{\Delta E \cdot z_A \cdot F / R \cdot T} - 1] / a_B^{z_A/z_B} \quad (3.3)$$

Sabit Anaiyon Metodu: İyon seçici elektrot ve referans elektrottan oluşan hücrenin potansiyelinin, ana iyonun aktivitesinin ( $a_A$ ) sabit tutulduğu fakat bozucu iyonun aktivitesinin ( $a_B$ ) değiştirildiği çözeltiler kullanılarak ölçüldüğü metottur. Elde edilen potansiyel değerleri  $\log a_B$ 'ye karşı grafiğe geçirilerek bu grafiğin ekstrapole edilmiş iki

doğrusal kısmının birbiriyle kesiştiği nokta işaretlenir. Bu noktaya karşılık gelen girişim yapan iyonun aktivitesi, Eşitlik 3.4'de yerine yazılmasıyla seçicilik katsayıları hesaplanır (Umezawa vd., 2000).

$$k_{A,B}^{pot} = a_A / (a_B)^{z_A/z_B} \quad (3.4)$$

Eşleştirilmiş Potansiyel Metodu: Bu metotta potansiyometrik seçicilik katsayıları hesabı Nikolskii-Eisenman eşitliğine dayanmaz. Potansiyometrik seçicilik katsayıları aynı koşullar altında aynı potansiyel değişimini veren ana iyon ve girişim yapan iyonun aktivitelerinin oranı olarak ifade edilir. İlk olarak, ana iyonun bilinen aktivitedeki ( $a_A'$ ) bir çözeltisi ana iyonun aktivitesinin ( $a_A$ ) önceden ayarlanmış olduğu referans çözeltiliye ilave edilir ve potansiyel değişimi kaydedilir. Daha sonra, girişim yapan iyonun çözeltisi ( $a_B$ ) aynı potansiyel değişimi kaydedilene kadar referans çözeltilisine eklenir.  $a_B$ 'ye karşılık gelen potansiyel fark ölçümü süresince çözeltilde  $a_A$  daima değişmeden kalmalıdır. Dolayısıyla girişim yapan türün eklenen çözeltisi,  $a_A$  aktivitede ana iyonu da ihtiva etmelidir. Bu metotta potansiyometrik seçicilik katsayıları Eşitlik 3.5'e göre hesaplanır (Umezawa vd., 2000).

$$k_{A,B}^{pot} = (a_A' - a_A) / a_B \quad (3.5)$$

### 3.6.5.2 Ayrı çözelti metotları

Ayrı çözelti metotlarında potansiyometrik seçicilik katsayıları, iki farklı şekilde hesaplanır.

1. metotta, iyon seçici elektrot ve referans elektrottan oluşan hücrenin potansiyeli iki ayrı çözeltiyle ölçülür. Birinci çözeltilde B iyonu hiç bulunmazken,  $a_A$  aktivitede A iyonu bulunur, Bu çözeltinin ölçülen potansiyeli  $E_A$ 'dir. İkinci çözeltilde ise, A iyonundan hiç bulunmazken, ilk çözeltildeki ana iyonunun aktivitesine eşit aktivitede B iyonu ( $a_B$ ) bulunur. Bu çözeltinin ölçülen potansiyeli  $E_B$ 'dir. Bu yöntemle göre seçicilik

katsayıları, okunan potansiyel değerleri kullanılarak Eşitlik 3.6'a göre hesaplanır (Umezawa vd., 2000). Bu metotta  $a_A=a_B$  durumu dikkate alınır.

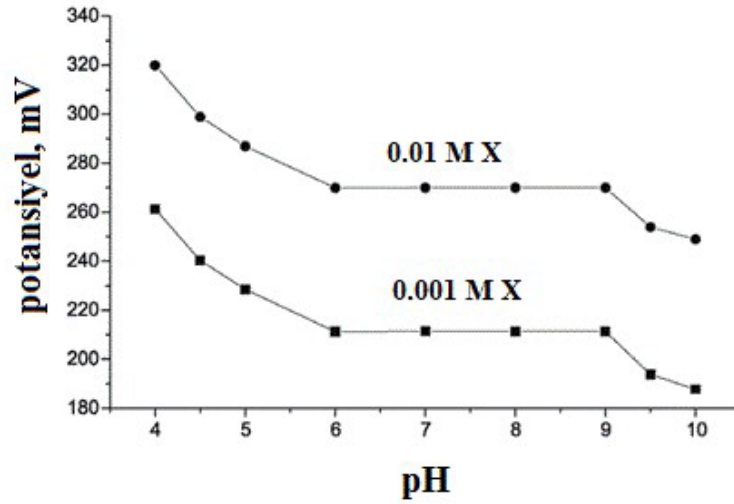
$$\log k_{A,B}^{pot} = \frac{(E_B - E_A) \cdot z_A \cdot F}{R \cdot T \cdot \ln 10} + (1 - z_A/z_B) \cdot \log a_A \quad (3.6)$$

2. metotta, loga ve E arasındaki ilişki ana iyon ve girişim yapan iyon için elde edilir. Bu ilişki yardımıyla aynı potansiyel değerine karşılık gelen aktiviteler, Eşitlik 3.7'de yerine yazılarak seçicilik katsayıları hesaplanır (Umezawa vd., 2000). Bu metotta  $E_A=E_B$  durumu dikkate alınır.

$$k_{A,B}^{pot} = \alpha_A / (\alpha_B)^{z_A/z_B} \quad (3.7)$$

### 3.6.6. pH çalışma aralığı

pH kontrolü doğruluğu yüksek ve tekrarlanabilir ölçümler için önemlidir. Birçok iyon mevcut çözeltide  $H^+$  iyonunun farklı konsantrasyonlarının varlığında farklı davranış sergiler. İyon seçici elektrotların pH çalışma aralıkları araştırılırken elektrodun seçici olduğu ana iyonun sabit bir konsantrasyonunu ihtiva eden tampon çözeltiler kullanılır (Çoldur, 2011). Genelde pH'ı 2-12 arasında değişen ve ana iyonun sabit bir konsantrasyonunu içeren tampon çözeltilerinde, iyon seçici elektrodun referans elektroda göre sergilemiş olduğu potansiyel farklar ölçülür ve pH'a karşı grafiğe geçirilir. Ölçülen bu potansiyelde önemli bir değişimin meydana gelmediği aralık elektrodun pH çalışma aralığı olarak ifade edilir. X iyonuna seçici bir iyon seçici elektrodun farklı konsantrasyonlarda pH çalışma aralığını belirleyen temsili bir grafik Şekil 311'de gösterilmiştir.



Şekil 3.11. X iyonu seçici bir elektrodun farklı konsantrasyonlarda pH çalışma aralığı

### 3.6.7. Kullanım ömrü

İyon seçici elektrotlar uzun süre kullanılabilmeleri istenir, bu yüzden potansiyometrik davranışlarında herhangi bir değişiklik olmaması gerekir. Ancak her elektrodun kullanım ömrü, seçici membranın yapısı ve sağlamlığına, kullanım sıklığına ve saklanma koşullarına bağlı olarak değişiklik gösterir. Ticari bir iyon seçici elektrodun ömrü ise, ilk kullanımdan itibaren kalibrasyon grafiğindeki eğim değerinin başlangıçtaki eğim değerinin % 70'ine düşmesi için geçen süre olarak kabul edilir (Ertürün, 2006). Elektrotların kullanım sayısına bağlı olarak ömrünü, doğrusal çalışma aralığındaki değişim ve duyarlılığı belirler. PVC membran elektrotların ömrüne etki eden en önemli faktör ise membran bileşenlerinin zamanla çözeltilmeye geçmesidir (Boz, 2015).



## 4. MATERYAL ve YÖNTEM

### 4.1. Materyal

Çalışmada iyonofor olarak yeni sentezlenen(ÖZKINALI,2015) (E)-4-(4-nitrofenilimino) metil fenil akrilat (A1), (E)-4-(4-klorofenilimino) metil fenil akrilat (A2) ve (E)-4-(4-hidroksibenzilimino) benzoik asit akrilat (A3) olarak adlandırılan maddeler kullanıldı. Tetrahidrofuran (THF), yüksek molekül ağırlıklı polivinilklorür (PVC), o-nitrofenilokteter (o-NPOE), dioktil sebakat (DOS), dioktil ftalat (DOP), dibütilftalat (DBP), potasyum tetrakis4klorofenil borat (KTPClPB), grafit ve sodyumtetrafenilborat (NaTPB) Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından temin edildi. Katı-kontakların hazırlanmasında epoksi, (TP3100, Denlaks, Türkiye) ve sertleştirici (Desmodur RFE, Bayer, Almanya) kullanıldı. Analitik işlemlerde kullanılan tüm çözeltiler 18,3 MΩ'luk deiyonize su kullanılarak hazırlandı. Potansiyometrik ölçümlerde laboratuvar yapımı bilgisayar kontrollü potansiyometrik ölçüm sistemi kullanıldı. Sistemde referans elektrot olarak doygun Ag/AgCl referans elektrot (Gamry, ABD) kullanıldı. Tampon çözeltilerin pH ayarlamasında Orion Star A215 (Thermo Fisher Scientific, ABD) pH/İletkenlik ölçüm cihazı kullanıldı. Gerçek numunelerdeki krom (III) analizi Agilent 7700x İndüktif olarak bağlı plazma kütle spektrometresi (Agilent 7700x series ICP-MS, ABD) spektrometre cihazı ile gerçekleştirildi

Ölçümlerde kullanılan standart çözeltiler, katyonların analitik saflıktaki nitrat tuzlarından ve anyonların analitik saflıktaki sodyum tuzlarından (Sigma-Aldrich, Almanya) hazırlandı. Stok olarak her bir türün 0,1 M derişimdeki çözeltileri deiyonize su ile hazırlandı. Daha sonra her bir türün gerekli konsantrasyonlarında ki çözeltiler stok çözeltilerden uygun miktarlarda deiyonize su ile seyreltilerek hazırlandı.

### 4.2. Yöntem

Tümüyle katı-hal krom (III)-seçici potansiyometrik PVC-membran sensör geliştirilmesinde öncelikle yaklaşık 1-2 mm çapında ve 10-15 cm boyunda sert bakır tel kablolar kesilerek sensör olarak kullanılacak uç kısmı zımpara ile düzeltildi. Daha sonra bu düzeltilen kısımlar iyon-seçici membran kokteylinin tutturulması için tümüyle katı hal katı kontaklar şeklinde kaplandı. Katı kontakt hazırlanmasında kullanılan % 50,0

(a/a) grafit, % 35,0 (a/a) epoksi ve % 15,0 (a/a) sertleştirici içeren karışım oranı kullanıldı. Bu hazırlamada, önce uygun olarak açılan bakır tellerin uçları grafit, epoksi ve sertleştirici karışımının uygun miktar THF’de karıştırılarak homojenize edilmesi ve daha sonrada bu kokteyle bakır tellerin daldırılması suretiyle uygun kalınlıkta kaplanması şeklinde yapıldı. Kaplanan bu katı kontaktlar oda sıcaklığında bir gece etüvde 45-50 °C’de kurutuldu.

Tümüyle katı-hal krom (III)-seçici potansiyometrik PVC-membran sensör hazırlanmasının ikinci aşamasında PVC, o-NPOE, DOS, DBP, KTpCIPB, NaTPB ve yeni sentezlenen A1, A2 ve A3 bileşikleri kullanılarak değişik oranlarda PVC-membran kokteyllerinin hazırlanması yapıldı. Bu PVC-membran kokteyllerinde çözücü olarak saflaştırılmış THF kullanıldı.

A1, A2 ve A3 bileşikleri iyonofor olarak kullanılarak her biri için ayrı ayrı; % 4,0 (a/a) iyonofor, % 63,0 (a/a) o-NPOE, % 32,0 (a/a) PVC ve % 1,0 (a/a) KTpCIPB içeren oranlarda tartıldı ve 5 mL’lik cam tüplerde saflaştırılarak 1,5-2 mL THF kullanılarak çözüldü. Elde edilen PVC-membran kokteylleri uygun sensör kaplama viskozitesine ulaşana kadar THF’nin uçurulması için bekletildi.

PVC-membran kokteylleri hazırlandıktan sonra katı kontakt yüzeylerine kaplama işlemi gerçekleştirildi. Çok ince bir şekilde PVC-membran kokteyli ile kaplanan sensörler en az bir gece olmak koşuluyla oda sıcaklığında ve karanlıkta kurumaya bırakıldı. Son olarak ise bu kurutulmuş tümüyle katı-hal krom (III)-seçici potansiyometrik PVC-membran sensörlere şartlandırma işlemi yapıldı. Şartlandırma süreleri ve koşulları farklı oranlarda denendi. En iyi potansiyometrik performans sağlayan şartlandırma koşulu için krom (III) nitrat çözeltisinin  $5 \times 10^{-2}$  M’lık derişimine iki gün süre ile sensörlerin daldırılarak bekletilmesi şeklinde gerçekleştirildi. 2 gün bekletilen sensörler daha sonraki her ölçüm öncesinde en az iki saat bekletilerek şartlandırma işlemi yapıldı.

### **4.3. Potansiyometrik Ölçüm Hücresi**

Potansiyometrik ölçümler  $25 \pm 0,3$  °C’de tümüyle katı-hal krom (III)-seçici potansiyometrik PVC-membran sensör/standart çözelti / dış referans elektrot (Ag-AgCl) şeklindeki hücre şeması kullanılarak belirlendi. Potansiyometrik performans

karakteristiklerinin belirlenebilmesi için standart olarak hazırlanan stok  $1 \times 10^{-1}$  M iyon (anyon/kasyon) çözeltilerinden  $1 \times 10^{-1}$ - $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyon aralığında çözeltiler hazırlandı. Potansiyometrik ölçümler seyreltik iyon çözeltilerinden derişik iyon çözeltilerine doğru olacak şekilde gerçekleştirildi. Hazırlanan tümüyle katı-hal krom (III)-seçici potansiyometrik PVC-membran sensörler için kalibrasyon eğrileri, standart iyon çözeltilerinin ölçümüyle elde edilen potansiyel değerlerin–standart iyon derişimlerinin ( $a_x$ ) negatif logaritmasına karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edildi (Potansiyel (mV) -  $-\log a_x$ ).



## 5. ARAŞTIRMA BULGULARI

### 5.1. Uygun İyonofor Bileşiminin Belirlenmesi

Yeni sentezlenen ve *A1*, *A2* ve *A3* olarak adlandırılan farklı yapı ve özelliklere sahip maddelerin tümüyle katı-hal iyon-seçici potansiyometrik PVC-membran sensörlerde iyonofor madde olarak kullanılıp kullanılmayacağı araştırıldı. Bu amaçla hazırlanan sensörler yaygın anyon ve katyonların  $10^{-1}$ - $10^{-5}$  M standart çözeltilerine karşı test edildi. Sensörlerin potansiyometrik performans özellikleri (eğim, tayin limiti, doğrusal çalışma aralığı, ve kalibrasyon doğrusu için  $R^2$  değeri) belirlendi. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.1'de verildi.

**Tablo 5.1.** Yeni sentezlenen A1, A2 ve A3 bileşikleri ile hazırlanan sensörlerin potansiyometrik performans özellikleri

İyonofor olarak kullanılan madde	En iyi potansiyometrik performans sergilediği iyon için;		
	Eğim, mV/her on kat	Çalışma Aralığı, M	R <sup>2</sup>
A1	26,1±0,3	8,0×10 <sup>-3</sup> -1,0×10 <sup>-5</sup>	0,9735
A2	27,1±0,2	1,0×10 <sup>-1</sup> -1,0×10 <sup>-5</sup>	0,9956
A3	16,3±0,4	5,0×10 <sup>-2</sup> -3,0×10 <sup>-5</sup>	0,5571

## 5.2. Tümüyle Katı-Hal Krom (III)-seçici Potansiyometrik PVC membran Sensörün En Uygun Membran Bileşiminin Belirlenmesi

Tümüyle katı-hal krom (III)-seçici potansiyometrik PVC membran sensör hazırlamak için iyonofor olarak denenilen ve potansiyometrik performansları ortaya konulan (Tablo 4.2) A1, A2 ve A3 olarak adlandırılan farklı yapı ve özelliklere sahip maddelerinden A2 maddesi iyonofor olarak kullanılabilirliği belirlendi. Belirlenen bu A2 maddesi ile en uygun olabilecek membran bileşim oranları araştırıldı. Yapılan çalışmalar ve testler sonucunda tümüyle katı-hal krom (III)-seçici potansiyometrik PVC membran sensör hazırlanmasında kullanılabilir en uygun membran kompozisyon bileşimi Tablo 5.2’de 5 nolu bileşim oranları olarak belirlenmiştir.

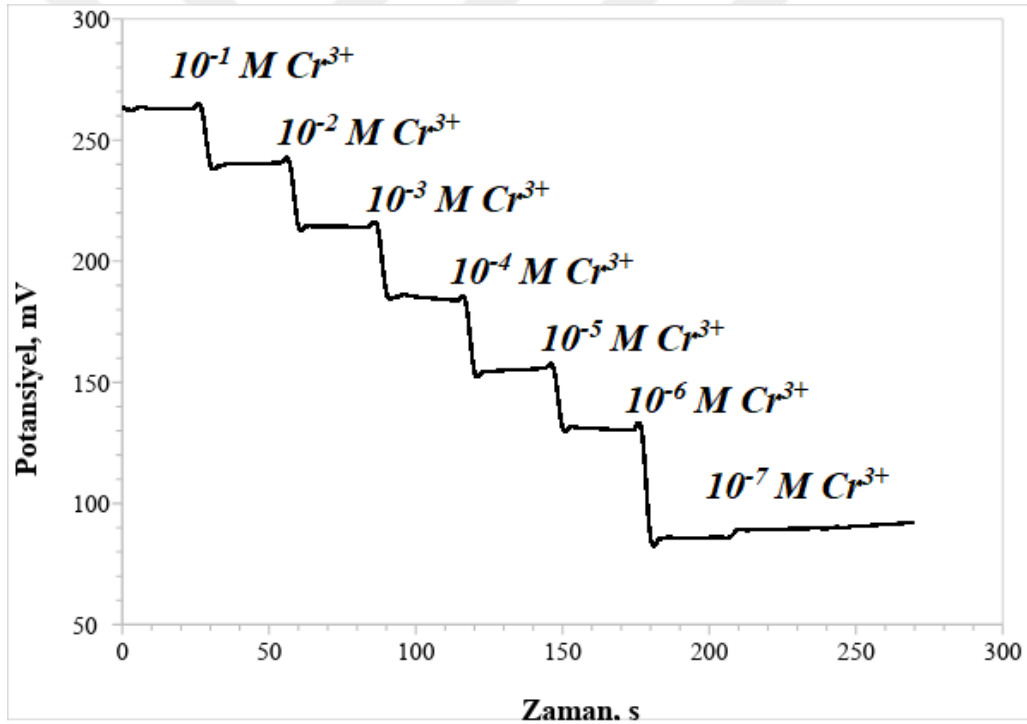
**Tablo 5.2.** Tümüyle katı-hal krom (III)-seçici potansiyometrik PVC membran sensör hazırlanmasında kullanılan membran % (a/a) bileşimleri

Sıra No	İyonofor (A2 maddesi)	o-NPOE	DOS	DOP	DBP	PVC	KTpCIPB	NaTPB
1	0,5	-	-	-	67	32,5	-	-
2	0,5	-	67	-	-	32,5	-	-
3	1	-	-	-	66	32	-	1
4	1	-	-	67	-	32	-	-
5	1	-	-	-	67	32	-	-
6	1	-	67	-	-	32	-	-
7	1	-	66	-	-	33	-	-
8	1	-	-	-	66	33	-	-
9	1	66	-	-	-	32	1	-
10	1	-	66	-	-	32	1	-
11	1	-	-	66	-	32	1	-
12	1	-	-	-	66	32	1	-
13	1,5	-	-	-	67	31,5	-	-
14	1,5	-	67	-	-	31,5	-	-
15	2	-	-	-	64	32	2	-
16	2	64	-	-	-	32	2	-
17	2,25	-	-	-	65	32	-	0,75
18	5	-	-	-	25	15	-	5
19	10	50	-	-	-	30	-	10
20	10	50	-	-	-	38	-	2
21	10	-	-	-	50	30	-	10

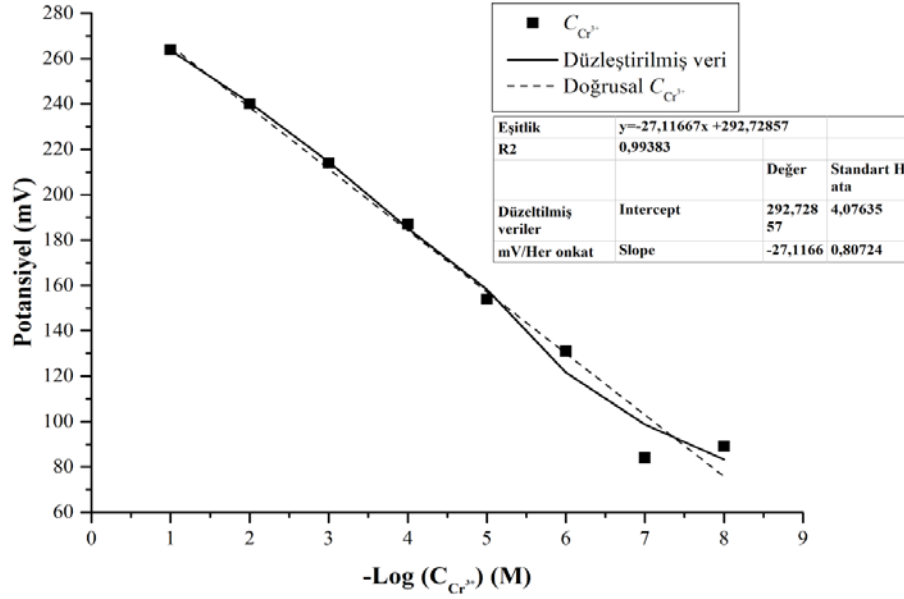
### 5.3. Tümüyle Katı-Hal Krom (III)-seçici PVC membran Sensörün Potansiyometrik Performans Özellikleri

#### 5.3.1. Tümüyle katı-hal krom (III)-seçici potansiyometrik PVC membran sensörün kalibrasyon eğrisi ve doğrusal çalışma aralığı

Hazırlanan tümüyle katı-hal krom (III)-seçici potansiyometrik PVC membran sensörün krom (III) iyonuna karşı davranışını belirlemek için  $1,0 \times 10^{-1}$  M krom (III) stok çözeltisinin uygun miktarlarda deiyonize su ile seyreltilmesiyle hazırlanan bir seri standart çözeltide potansiyometrik ölçümler alındı. Değişen krom (III) konsantrasyonuna karşılık gözlemlenen potansiyel değerleri Şekil 5.1’de görülmektedir. Aynı grafikteki potansiyel değerleri ve konsantrasyon değerleri kullanılarak çizilen potansiyel-krom (III) iyon konsantrasyon grafiği de Şekil 5.2’de verilmiştir.



Şekil 5.1. Farklı konsantrasyonlara sahip krom (III) çözeltilerinde sensörün potansiyometrik cevabı



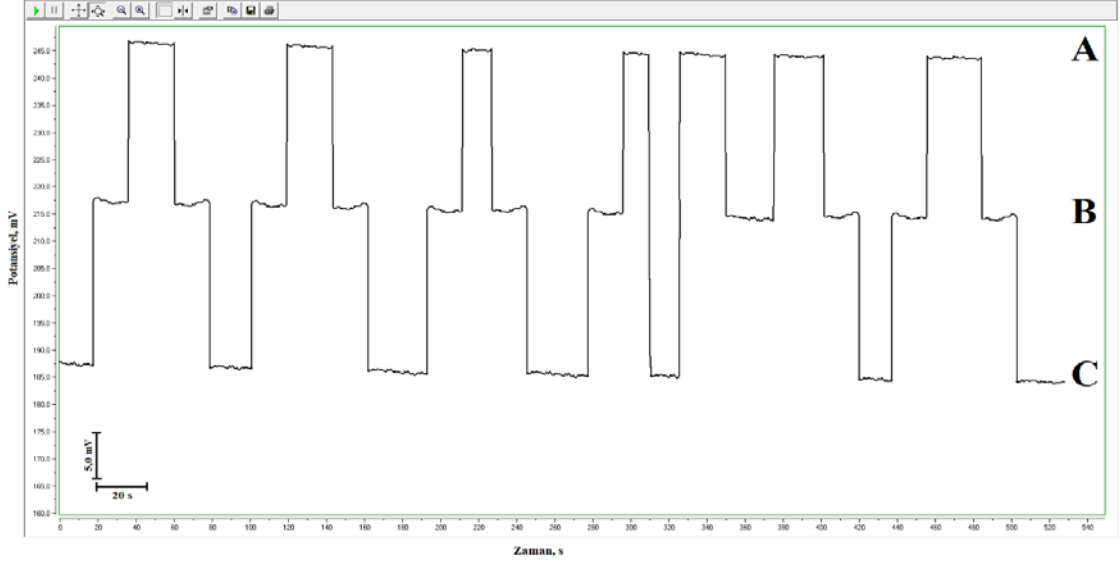
**Şekil 5.2.** Farklı krom (III) iyonu aktivitelere sahip çözeltilerin ölçümlerinden elde edilen doğrusal çalışma aralığını gösteren kalibrasyon grafiği

Geliştirilen tümüyle katı-hal krom (III)-seçici potansiyometrik PVC membran sensör her on katlık krom (III) iyonu aktivite değişiminde ortalama  $27,12 \pm 0,81$  mV potansiyel değişimi ile  $1,3 \times 10^{-7}$ - $1,0 \times 10^{-1}$  M krom (III) iyonu aktivitesi aralığında doğrusal cevap sergilemiştir ( $R^2 = 0,9938$ ). Tümüyle katı-hal krom (III)-seçici potansiyometrik PVC membran sensörün gözlenebilme sınırı kalibrasyon eğrisinin iki doğrusal kısmının kesiştirilmesinden  $1,0 \times 10^{-7}$  M olarak hesaplanmıştır.

### 5.3.2. Tümüyle katı-hal krom (III)-seçici potansiyometrik PVC membran sensörün tekrarlanabilirliğinin belirlenmesi

Tümüyle katı-hal krom (III)-seçici potansiyometrik PVC membran sensörün tekrarlanabilirliğini belirlemek için  $1,0 \times 10^{-3}$ ,  $1,0 \times 10^{-4}$  ve  $1,0 \times 10^{-5}$  M krom (III) iyonu aktivitesine sahip çözeltilerde artarda seri ölçümler alındı. Bu çözeltiler ile alınan ölçümlerde geliştirilen tümüyle katı-hal krom (III)-seçici potansiyometrik PVC membran sensörün zamana karşı potansiyometrik davranışı ve tekrarlanabilirliği Şekil 5.3'de görülmektedir.

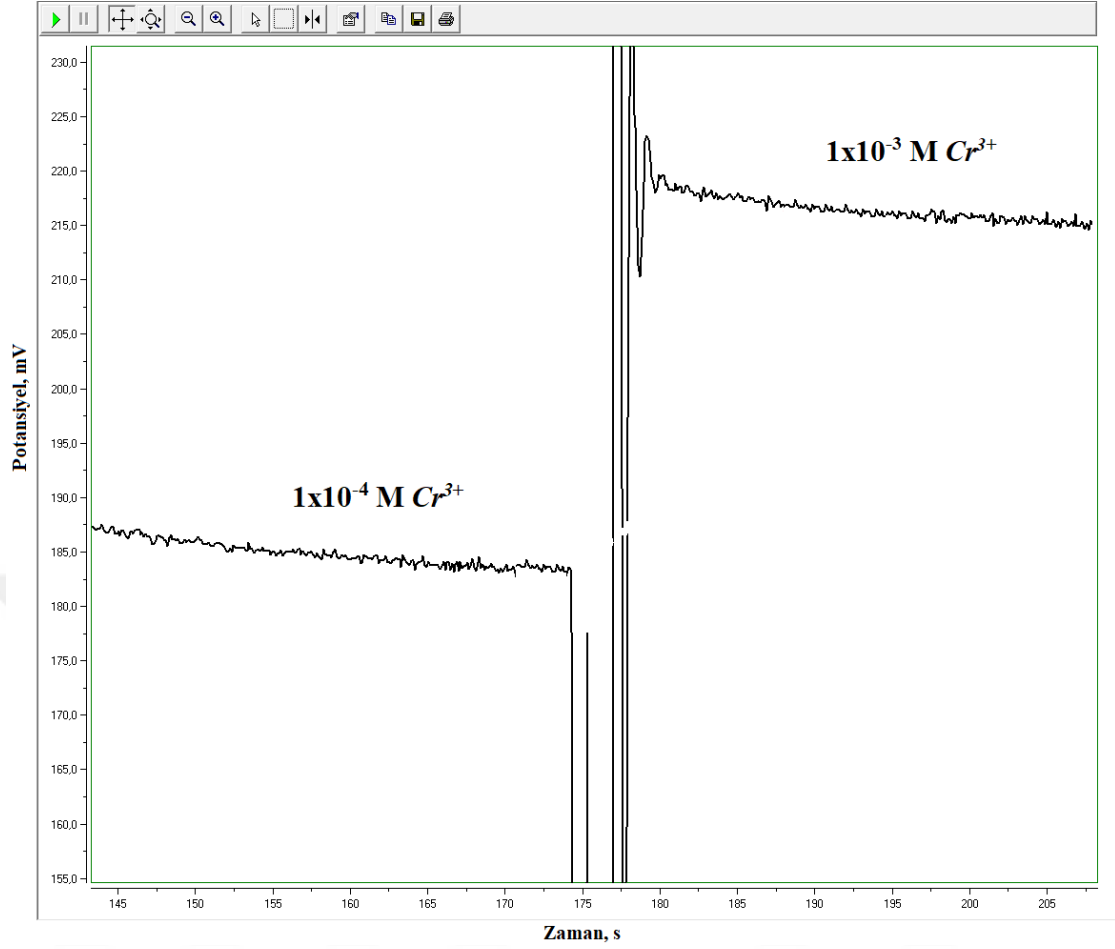




**Şekil 5.3.** Tümüyle katı-hal krom (III)-seçici potansiyometrik PVC membran sensörün A: $1,0 \times 10^{-2}$ ; B: $1,0 \times 10^{-3}$ ; C: $1,0 \times 10^{-4}$  M krom (III) iyon çözeltilerinde tekrarlanabilirliği

### 5.3.3. Tümüyle katı-hal krom (III)-seçici potansiyometrik PVC membran sensörün cevap süresinin belirlenmesi

Tümüyle katı-hal krom (III)-seçici potansiyometrik PVC membran sensörün cevap süresi belirlenirken kalibrasyon çözeltilerinin her birine düşük derişimden yüksek derişime ve yüksek derişimden düşük derişime doğru olmak üzere elektrotlar daldırıldı. Sabit hızla karıştırılan çözeltilere daldırılan sensörün potansiyeli kararlı hale geldiğinde geçen süreler kaydedildi ( $t_{95}$ ). Kararlı potansiyellerin oluştuğu ortalama süre sensörün cevap süresi olarak belirlendi. Şekil 5.4’de farklı aktivitelerdeki krom (III) iyonu çözeltilerinde tümüyle katı-hal krom (III)-seçici potansiyometrik PVC membran sensörün kararlı potansiyel oluşturma süreleri görülmektedir. Geliştirilen tümüyle katı-hal krom (III)-seçici PVC membran sensörün tüm krom (III) iyonu aktivitelerinde hem artan aktivite hem de azalan aktivite durumuna göre gerçekleştirilen ölçümlerde çok hızlı bir şekilde kararlı potansiyel değerlerine ulaştığı görülmektedir. Bu sonuç, geliştirilen tümüyle katı-hal krom (III)-seçici potansiyometrik PVC membran sensörün cevap zamanının hızlı olduğunu ve yaklaşık olarak  $\leq 10$  s olarak göstermektedir.

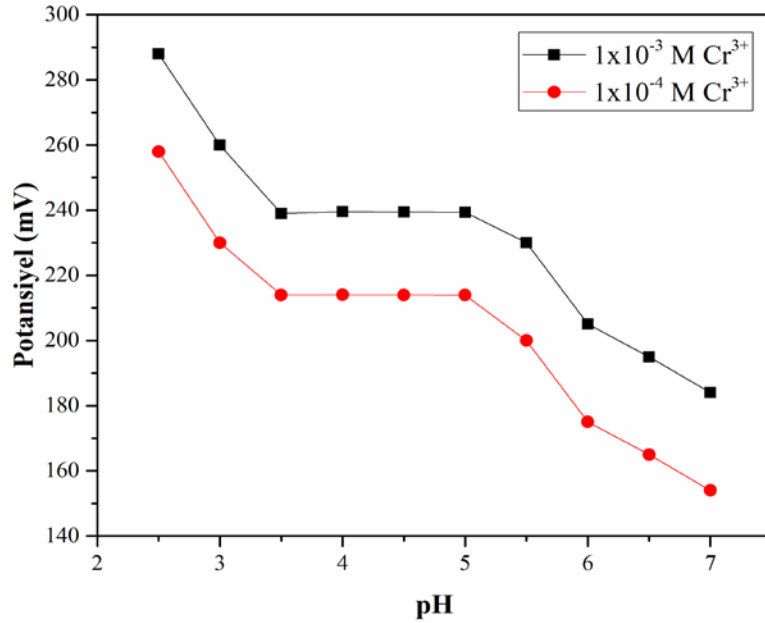


**Şekil 5.4.** Tümüyle katı-hal krom (III)-seçici potansiyometrik PVC membran sensörün cevap zamanı

#### **5.3.4. Tümüyle katı-hal krom (III)-seçici potansiyometrik PVC membran sensörün pH çalışma aralığının belirlenmesi**

Geliştirilen tümüyle katı-hal krom (III)-seçici potansiyometrik PVC membran sensörün pH çalışma aralığının belirlenmesi için ilk olarak 250 mL'lik  $1,0 \times 10^{-3}$  ve  $1,0 \times 10^{-4}$  M'lık krom (III) iyon çözeltileri hazırlandı. 250 mL  $1,0 \times 10^{-4}$  M'lık krom (III) iyon çözeltisi içerisine referans elektrot ve krom (III)-seçici elektrot daldırılarak manyetik karıştırıcı ile belli bir hızda karıştırılarak ölçümler alındı. Ayrıca çözeltinin içerisine çözeltinin pH değişimini gözlemek üzere kombine pH elektrot daldırıldı. Çözeltinin pH değeri derişik HCl çözeltisinden damla damla eklenerek değiştirildi. Her bir damla HCl ilavesinde çözeltinin pH'sı ve bu pH'da iyon seçici elektrot hücresinden okunan potansiyel değerleri kaydedildi ve grafiğe geçirildi. Benzer yöntem yeni hazırlanmış 250 mL  $1,0 \times 10^{-4}$  M krom (III) çözeltisine bu kez NaOH çözeltisi damla damla ilave edilerek de

gerçekleştirildi ve yine her iki elektrottan sırasıyla okunan pH ve potansiyel değerleri kaydedildi ve grafiğe geçirildi. Daha sonra bu yukarıdaki işlemlerin benzeri aynı şekilde  $1,0 \times 10^{-3}$  M krom (III) çözeltisi içinde tekrarlandı. Tüm bu ölçümler sonucu elde edilen potansiyel değerlerinin pH'a karşı grafiği Şekil 5.5.'de gösterilmiştir. Grafikten de görüleceği üzere pH 3,50-5,00 aralığında geliştirilen tümüyle katı-hal krom (III)-seçici potansiyometrik PVC membran sensörün potansiyometrik cevabı önemli derecede pH değişiminden etkilenmemektedir. Ancak düşük pH değerlerinde (<3,5) ve benzer şekilde yüksek pH değerlerinde (>5,00) potansiyel değerlerinde çok az da olsa bir değişim sırasıyla artma ve azalma olduğu görülmektedir. Bu potansiyel değişimlerinin muhtemelen HCl ilavesiyle ortamdaki  $H_3O^+$  iyonu konsantrasyonunun artması ve sensörün krom (III) yanında  $H_3O^+$  iyonuna da cevabından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yüksek pH larda ki azalmanın sebebi ise krom(III) iyonunun  $OH^{-1}$  iyonuyla etkileşime girip, kromoksit oluşup kromun çökmesidir.



**Şekil 5.5.** Tümüyle katı-hal krom (III)-seçici potansiyometrik PVC membran sensörün cevabının pH'a bağlı olarak değişimi

### 5.3.5. Tümüyle katı-hal krom (III)-seçici potansiyometrik PVC membran sensörün seçiciliğinin belirlenmesi

Geliştirilen tümüyle katı-hal krom (III)-seçici PVC membran sensörün krom (III) iyonu yanında bazı yaygın katyonik türlere karşı potansiyometrik seçicilik katsayıları Eşleştirilmiş Potansiyel Metodu Gadzekpo (1984) kullanılarak hesaplandı. Hazırlanan tümüyle katı-hal krom (III)-seçici PVC membran sensörün krom (III) iyonu cevabına girişim etkilerini belirlemek için  $1,0 \times 10^{-5}$  M krom (III) iyon çözeltisi referans çözelti ( $a_A$ ) olarak alındı ve potansiyel değeri ( $E_1$ ) olarak kaydedildi. Daha sonra bu referans çözelti içerisine bu referans çözülden daha düşük krom (III) iyonu içeren çözeltiler eklenerek elde edilen farklı krom (III) iyonu aktivitelerine sahip yeni çözeltilerin potansiyel değerleri ( $E_2$ ) benzer şekilde kaydedildi. Bu şekilde elde edilen verilerden ana iyon olan krom (III) iyonu için Potansiyel(E)- $\log a_{Cr^{3+}}$  kalibrasyon grafiği oluşturuldu. Daha sonra, yine referans çözeltinin potansiyel değeri okunarak kaydedildi ( $E_1$ ). Bu şekilde tüm girişim yapan türlerin  $1,0 \times 10^{-2}$  M'lık iyon çözeltileri ( $a_B$ ),  $1,0 \times 10^{-5}$  M krom(III) çözeltisi içerisinde hazırlandı. Böylelikle her bir tür için bu hazırlanan çözeltilerin potansiyel değerleri ( $E_2$ ) okunarak kaydedildi. Son olarak okunan her bir tür için potansiyel değeri ile referans çözeltinin potansiyel değeri arasındaki farklar ( $\Delta E = E_2 - E_1$ ) hesaplanarak eşleştirilmiş potansiyel metodu seçicilik katsayısı belirleme eşitliği aracılığıyla tüm türlerin seçicilik katsayıları belirlendi. Hesaplanan seçicilik katsayıları Tablo 5.3.'de verilmiştir. Tablo 5.3.'de verilen seçicilik katsayılarından da görüleceği üzere geliştirilen tümüyle katı-hal krom (III)-seçici PVC membran sensörün girişim yapan türlere karşı oldukça seçici davranış sergilediği görülmektedir (Sa'ez de Viteri, 1994).

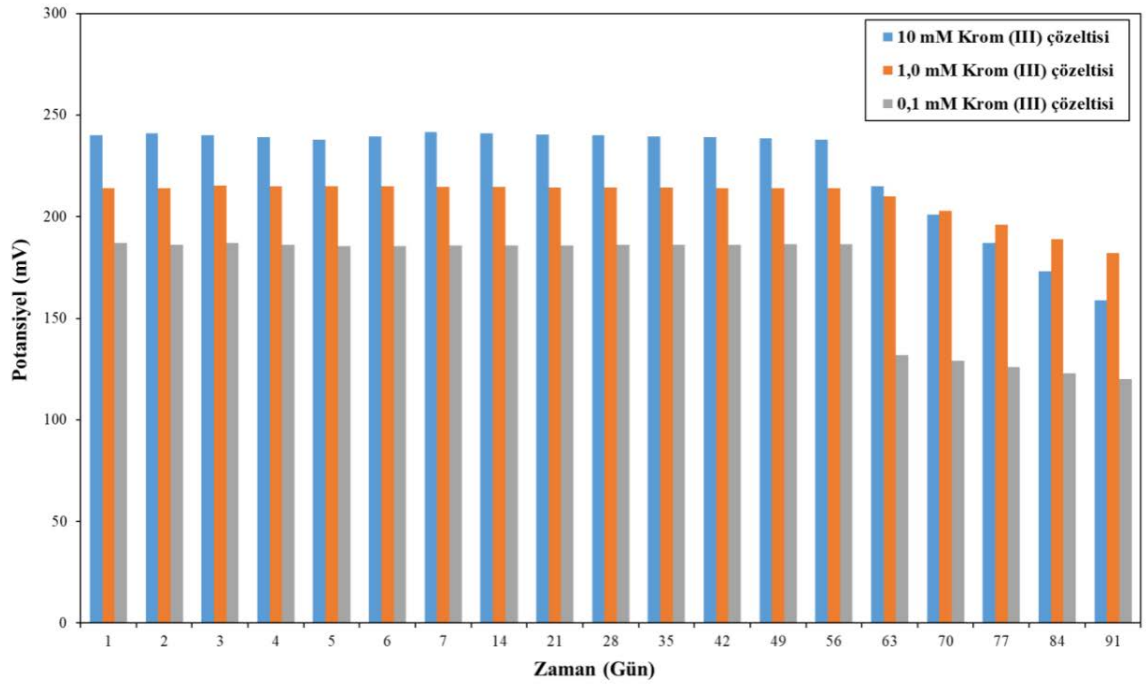
**Tablo 5.3.** Tümüyle katı-hal krom (III)-seçici PVC membran sensörün bazı yaygın katyonik türlere karşı potansiyometrik seçicilik katsayıları

Girişim Yapan Türler	Log $K_{A,B}^{Pot}$	Girişim Yapan Türler	Log $K_{A,B}^{Pot}$
Na <sup>+</sup>	-2,91	Pb <sup>2+</sup>	-1,49
K <sup>+</sup>	-0,85	Ni <sup>2+</sup>	-1,78
Mg <sup>2+</sup>	-2,79	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-2,49
Co <sup>2+</sup>	-2,79	Ca <sup>2+</sup>	-2,79
Mn <sup>2+</sup>	-2,59	Cu <sup>2+</sup>	-1,13
Zn <sup>2+</sup>	-2,40	Al <sup>3+</sup>	-0,85
Ba <sup>2+</sup>	-2,79	-	-

### 5.3.6. Tümüyle katı-hal krom (III)-seçici PVC membran sensörün kullanım ömrünün belirlenmesi

Geliştirilen tümüyle katı-hal krom (III)-seçici PVC membran sensörün kullanım ömrünü belirlemek amacı ile farklı günlerde ölçümler alınarak kalibrasyon doğruları oluşturuldu. Ölçümler alınmadan önce sensör her defasında  $5,0 \times 10^{-2}$  M Cr<sup>3+</sup> çözeltisinde 2 saat koşullandırıldı. Geliştirilen tümüyle katı-hal krom (III)-seçici PVC membran sensörün kullanılmadığı zamanlarda oda koşullarında, kapalı ve karanlık bir ortamda bekletildi. Kullanım ömrünün belirlenmesi amacıyla tümüyle katı-hal krom (III)-seçici PVC membran sensörün doğrusal cevap sergilediği  $1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M konsantrasyon aralığındaki krom (III) iyonu çözeltileri kullanıldı. Bu şekilde elde edilen kalibrasyon doğrularının eğimlerindeki zamana bağlı olarak meydana gelen değişimleri belirlemek için veriler Şekil 5.6.' da verilen grafiğe geçirildi. Şekil 5.6'da verilen grafik incelendiğinde, hemen hemen iki aylık bir süreden sonra alınan verilerden de görüleceği üzere tümüyle katı-hal krom (III)-seçici potansiyometrik PVC membran sensörün

eğiminde meydana gelen azalmanın hızlandığı görülmektedir. Bu durum ticari sensörlerde kullanım ömrü için, sensörün eğiminin başlangıçta sergilemiş olduğu eğim değerinin %70'ine düşmesi için geçen zaman olarak alınmaktadır. Buna göre, geliştirilen tümüyle katı-hal krom (III)-seçici potansiyometrik PVC membran sensörün kullanım ömrünü tamamlaması için başlangıçtaki eğim değeri olan 27,01 mV/Her onkat'lık değerinden, kullanım ömrü sonunda 18,98 mV/Her onkat'lık konsantrasyon değişimi değerine düşmesi gerekmektedir. Geliştirilen tümüyle katı-hal krom (III)-seçici potansiyometrik PVC membran sensörün yaklaşık iki aylık kullanım süresi sonunda eğimi yaklaşık olarak 18,50 mV/Her onkat'lık konsantrasyon değişimi değerine düştüğü gözlemlendi. Sonuç olarak da geliştirilen tümüyle katı-hal krom(III)-seçici potansiyometrik PVC membran sensörün kullanım ömrü yaklaşık 2 ay olduğu söylenebilir.



**Şekil 5.6.** Geliştirilen tümüyle katı-hal krom (III)-seçici potansiyometrik PVC membran sensörün kullanım ömrü

#### 5.4. Tümüyle katı-hal krom (III)-seçici PVC membran sensörün elektroanalitik uygulaması

Geliştirilen tümüyle katı-hal krom (III)-seçici potansiyometrik PVC membran sensörün elektroanalitik uygulanabilirliğini ortaya konulan sensörle gerçek numunede krom(III) tayini yapılmıştır. Ayrıca önerilen sensörün belirlenen potansiyometrik özellikleri literatürdeki bazı verilerle karşılaştırılmalı olarak Tablo 5.4’de verilmiştir. Bu amaca yönelik olarak, kahve ve zerdeçal ile içme suyu numunelerindeki krom (III) miktarları geliştirdiğimiz tümüyle katı-hal krom (III)-seçici potansiyometrik PVC membran sensör ile belirlendi. Kahve ve zerdeçal numunelerinden 1 g tartılarak HNO<sub>3</sub> ve HCl (5:1) asit karışımında ısıtılarak çözüldü. Daha sonra 10 mL asit karışımı gerekli işlemler yapılarak 50 mL’ye deiyonize suyla seyreltilerek sensör ölçümler alındı. Analizler için tüm örneklerin pH değerleri 4,00’a ayarlandı (Pettine, 2002). Elde edilen sonuçlar Tablo 5.2.’de klasik İndüktif Eşleşmiş Plazma - Kütle Spektrometresi (ICP-MS) yöntemle karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Tablo 5.4’de verilen sonuçlardan da görüleceği üzere her iki yöntemle elde edilen ortalama krom (III) miktarları arasında önemli bir fark olmadığı ve geliştirilen tümüyle katı-hal krom (III)-seçici potansiyometrik PVC membran sensörün gerçek örneklerle başarıyla uygulanabilir olduğu görülmektedir.

**Tablo 5.4.** ICP-MS ve geliştirilen tümüyle katı-hal krom (III)-seçici PVC membran sensör ile elde edilen krom (III) miktarları

<b>Gerçek Numuneler</b>	<b>ICP-MS ile elde edilen Krom (III) miktarları, ppb</b>	<b>Geliştirilen tümüyle katı-hal krom (III)-seçici PVC membran sensör ile elde edilen Krom (III) miktarları, ppb</b>
<b>Zerdeçal</b>	8,64 ± 0,04	8,95 ± 0,03
<b>İçme Suyu</b>	9,02 ± 0,02	8,49 ± 0,05

N=3

**Tablo 5.5.** Geliştirilen tümüyle katı-hal krom (III)-seçici PVC membran sensör ile literatürdeki krom (III) seçici sensörlerin karşılaştırılması

İyonofor	Eğim (mV)	Doğrusal çalışma aralığı (M)	Tayin Limiti (M)	Cevap Zamanı (s)	pH Çalışma Aralığı	Kaynak Adı
4-amino-3-hidrazino-6-metil-1,2,4-triazin-5-on	19,70	$1,0 \times 10^{-1}$ - $1,0 \times 10^{-6}$	$5,8 \times 10^{-7}$	10	2,7-6,6	Zamani vd., 2006
Glyoxal bis (2-hidroksianil)	19,89	$1,0 \times 10^{-2}$ - $3,0 \times 10^{-6}$	$6,3 \times 10^{-7}$	<20	2,7-6,5	Gholivand vd., 2003
Aurin trikarboksilik asit	19,00	$1,0 \times 10^{-1}$ - $7,0 \times 10^{-6}$	-	10	3,5-6,5	Sharmavd., 2005
4-dimetilamino azobenzen	19,50	$1,0 \times 10^{-2}$ - $1,66 \times 10^{-6}$	$8,0 \times 10^{-7}$	10	3,0-5,5	Abbaspour vd., 2001
2,3,8,9-tetrafenil-1,4,7,10-tetraazasiklododeka-1,3,7,9-tetraen (TTCT)	19,50	$1,0 \times 10^{-1}$ - $1,0 \times 10^{-6}$	$7,0 \times 10^{-7}$	15	3,0-5,5	Ganjali 2003
Tri-o-thymodite	20,00	$1,0 \times 10^{-1}$ - $4,0 \times 10^{-6}$	$2,0 \times 10^{-7}$	15	2,8-5,1	Gupta 2006
3-metil-2-benzotiyazolinon hidrazonun N-etil-N-(2-hidroksi-3-sülfopropil)-3-metoksianilin	-	$1,0 \times 10^{-1}$ - $4,0 \times 10^{-6}$	$3,0 \times 10^{-7}$	10	7,0-7,3	Kaneko vd., 2002
Aurin trikarboksilik asit silika jel	19,00	$1 \times 10^{-1}$ - $7,0 \times 10^{-6}$	$2,0 \times 10^{-7}$	10	3,5-6,5	Sharmavd., 2005
1-tien-2-il etiliden benzen-1,2-diamin	19,90	$1,0 \times 10^{-1}$ - $1,0 \times 10^{-6}$	$7,0 \times 10^{-7}$	12	3,0-6,6	Ganjali vd., 2006
(N(asetoasetanilid)-1,2-diaminoetan vebis(asetoasetanilid)triethylentetraamin)	-	$8,9 \times 10^{-8}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	$5,6 \times 10^{-8}$	10	2,0-7,0	Singh vd., 2007



Tablo 5.5.'in devamı

p-(4-asetanilidazo) kaliksaren	19,80	$9,8 \times 10^{-7}$ $1,0 \times 10^{-1}$	$5,7 \times 10^{-7}$	<14	2,8- 5,7	Kumar ve Bo Shim, 2008
2-hidroksi fenilimino	-	$1,4 \times 10^{-7}$ $5,4 \times 10^{-1}$	$3,4 \times 10^{-7}$	10	3,5-6,5	Sánchez-Moreno et vd., 2009
Schiff bazı makrosiklin H <sub>3</sub> L	20,00	$1,0 \times 10^{-5}$ $1,0 \times 10^{-1}$	$2,0 \times 10^{-5}$	<15	2,5-3,5	Fekri vd., 2011
Bis(4-N-amino-5-merkapt-1,2,4-triazol-3-yl)	19,80	$1,0 \times 10^{-5}$ $1,0 \times 10^{-1}$	$3,0 \times 10^{-5}$	<10	3,4-5,2	Kumar vd., 2013
4-(5-bromotiofen-2-karboksiliden amino)-3-metil-5-merkapt-s-triazol	19,80	$2,0 \times 10^{-7}$ $1,0 \times 10^{-1}$	$2,0 \times 10^{-7}$	10-15	2,2-5,0	Kumar ve Sharma, 2013
N-[4-(dimetilamino)benziliden] bazı iyonlarının 6-nitro-1,3-benzotiazol-2-amin	19,90	$1,0 \times 10^{-1}$ $1,0 \times 10^{-6}$	$2,8 \times 10^{-7}$	9	2,0-7,0	Awad vd., 2014).
Zeolit	19,88	$10^{-7}$ - $10^{-2}$	$6,3 \times 10^{-7}$	10	3,0-10,0	Heidari vd., 2016
Açılhidrazon içeren benzimidazol	21,9	$2,0 \times 10^{-7}$ $3,2 \times 10^{-1}$	-	-	-	Zhang vd., 2016
Önerilen Çalışma (A2 Maddesi)	27,12	$1,3 \times 10^{-7}$ $1,0 \times 10^{-1}$	$6,3 \times 10^{-8}$	≤10	3,5-5,0	Bu çalışması tez

## 6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Potansiyometrik krom (III)-seçici PVC membran sensör geliştirilmesi için yeni sentezlenen akriloil grup taşıyan (E)-4-(4-Nitro fenilimino) metil fenil akrilat (A1), (E)-4-(4-kloro fenilimino) metil fenil akrilat (A2) ve (E)-4-(4-hidroksibenzildiimino) benzoik asit akrilat (A3) schiff bazları iyonofor olarak kullanıldı. Akriloil grup içeren schiff bazlarından A2 ile belirtilen bileşiğinin yeni tümüyle katı-hal krom (III)-seçici potansiyometrik (PVC) membran sensör geliştirilmesinde iyonofor olarak kullanılabilceği belirlendi. % 1,0 (a/a) (E)-4-(4-Kloro fenilimino) metil fenil akrilat (A2), % 67,0 (a/a) o-NPOE ve % 32,0 (a/a) PVC oranlarının tümüyle katı-hal krom (III)-seçici potansiyometrik PVC membran sensör hazırlanması için en uygun membran bileşim oranları olduğu ortaya konuldu. Geliştirilen tümüyle katı-hal krom (III)-seçici potansiyometrik PVC membran sensörün pH 3,50'da  $1,3 \times 10^{-7}$ – $1,0 \times 10^{-1}$ M konsantrasyon aralığında standart krom (III) iyon çözeltisine karşı doğrusal cevap sergilediği ( $R^2= 0,9938$ ) görüldü. pH 3,50-5,00 aralığında geliştirilen potansiyometrik krom(III) sensör ile her onkat'lık standart krom(III) iyon çözeltilerine karşı  $27,12 \pm 0,81$  mV'luk tekrarlanabilir potansiyellere sahip olduğu belirlendi. Geliştirilen tümüyle katı-hal krom (III)-seçici potansiyometrik PVC membran sensörün tayin limiti  $6,3 \times 10^{-8}$  M ve cevap süresi  $\leq 10$ s olarak belirlendi. Önerilen sensörün yaygın olarak karşılaşılan bazı kation türlerinin girişim etkileri ile gerçek numunelerde krom (III) iyonunun potansiyometrik tayininde kullanılabilceği ortaya konuldu.

Sonuç olarak tümüyle katı-hal krom (III)-seçici potansiyometrik PVC membran sensör oldukça maliyet açısından pahalı olmayan, ekonomik, kolay hazırlanabilir, hızlı cevap zamanına sahip ve uzun kullanım süresine sahiptir. tümüyle katı-hal krom (III)-seçici potansiyometrik PVC membran sensör aynı zamanda mekaniksel olarak sağlam, daha küçük boyutlarda ve hareketli ortamlarda kullanılabilen akış enjeksiyon hücrelerinin hazırlanmasına imkan veren niteliktedir. Ayrıca, çalışmada geliştirilen tümüyle katı-hal krom (III)-seçici potansiyometrik PVC membran sensörün durgun ortam potansiyometrik performans özellikleri belirlenmekle birlikte hareketli ortamda akış enjeksiyon analiz sistemlerinde de kullanılabilceği öngörülmektedir.

## KAYNAKLAR

- Abbaspour, A., Izadyar, A., (2001) "Chromium (III) ion-selective electrode based on 4-dimethylaminoazobenzene" *Talanta*, 53: 1009-1013.
- Awad, A., Amr L.S., Gehad, G.M., Tahani, M.B., (2014) "Determination of Cr (III) ions in different water samples using chromium (III)-sensor based on N-[4-(dimethylamino) benzylidene]-6-nitro-1,3-benzothiazol-2-amine" *International Journal of Electrochemical Science*, 9: 4932-4943.
- Bakker, E., (2004) "Electrochemical Sensors", *Analytical Chemistry*, 76: 3285-3298.
- Bakker, E., Bühlmann, P., Pretsch, E., (1999) "Polymer Membrane Ion-Selective Electrodes-What are the Limits?", *Electroanalysis*, 11 (13): 915-933.
- Bin, L., Jie, C., Sisi, F., Bin, S.Y.,(2015) "Structure, photochemistry and magnetic properties of tetrahydrogenated Schiff base chromium (III) complexes" *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 140: 437-443.
- Bochenska, M., (1998) "Structural aspects of host molecules acting as ionophores in ion-selective electrodes", *Journal of Molecular Structure*, 1-3: 107-115.
- Fekri, M., Khanmohammadi, H., Darvishpour, M.,(2011) "An electrochemical Cr(III)-Selective Sensor-Based on a Newly Synthesized Ligand and Optimization of Electrode With a Nano Particle" *International Journal of electrochemical science*, 6:1679-1685.
- Gadzekpo, V.P.Y., Christian, G.D., (1984)"Determination of selectivity coefficients of ion selective electrodes by a matched potential method", *Analytica Chimica Acta*, 164: 279-282.
- Gandhi, S., Kotla, N.,(2017) "Rhodamine based effective chemosensor for Chromium (III) and their application in live cell imaging" *Sensors and Actuators*, 246:761-768.
- Ganjali, M.R., Norouzi, P., Faridbod, F., Ghorbani, M., Adib, M., (2006) "Highly selective and sensitive chromium (III) membrane sensors based on a new tridentate Schiff's base" *Analytica Chimica Acta*, 569: 35-41.
- Ganjali, M.R., Mizani, F., Salavati-Niasari, M., and Javanbakht, M.,(2003) "Novel Potentiometric Membrane Sensor for the Determination of Trace Amounts of Chromium (III) Ions", *Analytical Sciences*, 19:235-238.
- Gholivand, M., Sharifpour, F.,(2003) "Chromium (III) ion selective electrode based on glyoxal bis(2-hydroxyanil)" *Talanta*,4:707-713.

- Gupta, V.K., Jain, A.K., Kumar, P., Agarwal, S., Maheshwari, G., (2006) "Chromium (III)-selective sensor based on tri-o-thymotide in PVC matrix", *Sensors and Actuators B*, 113: 182-186.
- Heidari, Z., Masrournia, M., Khoshnood, R. (2016) "Fabrication a composite electrode based on MWCNT/Zeolite for potentiometric determination of Cr<sup>3+</sup>", *Oriental Journal of Chemistry*, 1:32.
- Isildak, I., Covington, A.K., (1990) "Ion-selective electrode potentiometric detection in ion chromatography" *Electroanalysis*, 9-10: 815-824.
- Isildak, I., Yolcu, M., Isildak, O., Demirel, N., Topal, G., Hosgoren, H., (2003) "All-solid-state PVC membrane Ag<sup>+</sup>-selective electrodes based on diaza-18-crown-6 compounds." *Microchimica Acta*, 1-3: 177-181.
- Kumar, P., Kumar, S., Shalaan, K., (2013) "Development of Chromium (III) Selective Potentiometric Sensor by Using Synthesized Triazole Derivative as an Ionophore" *Hindawi*.
- Kumar, P., Kumar, S., "Development of all solid state chromium (III) selective sensor by using newly synthesized triazole derivative as an ionophore in PVC matrix" *Electrochimica Acta*, 925-929 (2013).
- Kumar, P., Yoon, B., (2008) "Chromium (III)-selective Electrode Using p-(4-Acetanilidazo)calix[4]arene as an Ionophore in PVC Matrix" *Bulletin Korean Chemical Society*, 609-735.
- Mayumi, K., Makoto, K., Shigenori, N., (2002) "Flow-injection determination of chromium (III) by its catalysis on the oxidative coupling of 3-methyl-2-benzothiazolinone hydrazone with N-ethyl-N-(2-hydroxy-3-sulfopropyl)-3-methoxyaniline" *Analytica Chimica Acta*, 474: 167-176.
- Miller, J.C., Miller, J.N., Çeviri: Uyanık, A., Bat, L., (2004) "Analitik Kimyacılar için istatistik", *Ondokuz Mayıs Üniversitesi*, Samsun, 210 s.
- Pettine, M., Campanella, L., Millero, F.J., (2002) "Reduction of hexavalent chromium by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in acidic solutions", *Environmental Science and Technology*, 36: 901.
- Sharma, R.K., Goel, A., (2005) "Development of a Cr(III)-specific potentiometric sensor using Aurin tricarboxylic acid modified silica" *Analytica Chimica Acta*, 534: 137-142.
- Raúl A., Sánchez-Moreno., Jesús. G., Teresa S., Jesús. R., (2009) "Chromium (III) determination without sample treatment by batch and flow injection potentiometry" *Analytica Chimica Acta*, 634: 68-74.
- Sa'ez de Viteri, F.J., Diamond, D., (1994) "Determination and application of ion-selective electrode model parameters using flow injection and simplex optimization", *Analyst*, 119:749.

- Sıtku, P., Özkınalı, S., Öztürk, Z., Asan, A., Köse, D.A., (2016). “Synthesis of Novel Schiff Bases Containing Acryloyl Moiety and the Investigation of Spectroscopic and Electrochemical Properties”, *Journal of Molecular Structure*, 1116: 72-83.
- Singh, A., Gupta, K., (2007) “Chromium(III) selective membrane sensors based on Schiff bases as chelating ionophores” *Analytica Chimica Acta*, 1:171-178.
- Skoog D.A., West D.M., and Holler F.J., (1990) Anal. Chem., *Sounders College Publishing, Rinehart and Winston inc.*, 349 s.
- Wang, H., Kang, Y., (2015) “Preparation and analytical application of new Cr<sup>3+</sup>-selective membrane electrodes based on acylhydrazone-containing benzimidazole derivatives” *Journal of the Iranian Chemical Society*, 3:422-420.
- Yolcu, M., (2008) “Seçici kondüktometrik ve Potansiyometrik Mikro sensörlerin ve Hareketli Ölçüm Sistemlerinin Çevre Örneklerine Uygulanması” Yayınlanmamış Doktora Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun, 10-25.
- Zamani, H., Ghadier, R., Ganjali, M.R., (2006) “Highly selective and sensitive chromium (III) membrane sensors based on 4-amino-3-hydrazino-6-methyl-1,2,4-triazin-5-one as a new neutral ionophore” *Sensors and Actuators B*, 119: 41-46.
- Zine, N., Bausells, J., Vocanson, F., Lamartine, R., Asfari, Z., Teixidor, F., Crespo, E., Samitier, J., Errachid, A., (2006) “Potassium-ion selective solid contact microelectrode based on a novel 1,3-(di-4-oxabutanol)-calix[4]arene-crown-5 neutral carrier” *Electrochimica Acta*, 24: 5075-5079.

## EKLER

### Ek-1. Tez Çalışması Süresince Yapılan Akademik Çalışmalar

**Kıranhoğlu Gülözar**, Özdokur Kemal Volkan, Topcu Cihan, Özkınalı Sevil, Çubuk Osman (2018). All Solid State Chromium (III) Selective Sensor Based on Newly Synthesized Schiff Bases Derivative as an Ionophore in PVC Matrix. *8th Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry (8th BBCAC)* 9-11 May, 2018 Istanbul/Turkey (Özet Bildiri/Poster).



## ÖZGEÇMİŞ

1992 yılında ERZİNCAN' da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Erzincan'da tamamladı. 2014 yılında Erzincan Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden mezun oldu. 2018 yılında ACTOPharma Hijyen San. Tic A.Ş. de kimyager olarak çalışmaya başladı ve halen aynı şirkette çalışmaya devam etmektedir.

