

T.C.  
ERZİNCAN BİNALİ YILDIRIMÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DODESİLTRİMETİLAMONYUM BROMÜR YÜZEY AKTİF  
MADDESİNİN TAYİNİ İÇİN POTANSİYOMETRİK SENSÖR  
GELİŞTİRİLMESİ

Belgin YALÇIN

Danışman: Doç. Dr. Fatih ÇOLDUR

KİMYA ANABİLİM DALI

ERZİNCAN  
2019  
Her Hakkı Saklıdır.

### Kabul ve Onay Sayfası

Doç. Dr. Fatih ÇOLDUR danışmanlığında, Belgin YALÇIN tarafından hazırlanan bu çalışma 20/08/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

Başkan : Doç. Osman ÇUBUK

İmza:



Üye : Doç. Dr. Fatih ÇOLDUR

İmza:



Üye :Dr. Öğr. Üyesi Gülşah SAYDAN KANBEROĞLU

İmza:



Yukarıdaki sonuç Enstitü Yönetim Kurulunun 13 / 09 / 2019 tarih ve 38 / 8 ..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.



**Prof. Dr. Mustafa 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**

**“Dodesiltrimetilamonyumbromür Yüzeyaktif Maddesinin Tayini İçin Potansiyometrik Sensör Geliştirilmesi”** isimli “Yüksek Lisans” tezim tarafımca 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 gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi beyan ederim. 20/08/2019

**Belgin YALÇIN**



## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### DODESİLTRİMETİLAMONYUMBROMÜR YÜZEY AKTİF MADDESİNİN TAYİNİ İÇİN POTANSİYOMETRİK SENSÖR GELİŞTİRİLMESİ

Belgin YALÇIN

Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Fatih ÇOLDUR

Bu çalışmada, dodesiltrimetilamonyum bromür (DTMA-Br) sürfaktan maddesinin duyarlı olarak tayini için elektroaktif madde olarak DTMA'nın farklı iyon çiftleri kullanılarak bütünüyle-katıhal PVC membran potansiyometrik sensörler üretildi. Membran optimizasyon çalışmaları en iyi potansiyometrik performans özelliklerine sahip membranın kütlece % 0,5 dodesiltrimetilamonyum fosfotungstat (DTMA-FT) iyon çifti, % 69,5 orto-nitrofenilokteter, (o-NPOE) plastikleştiricisi ve % 30,0 poli(vinil klorür) (PVC) bileşiminden oluştuğunu gösterdi. Elektrot DTMA yüzey aktif maddesi için  $1,0 \times 10^{-6}$  -  $1,0 \times 10^{-2}$  M konsantrasyon aralığında 56,6 mV/on katlık konsantrasyon değişimi eğim değeri ile doğrusal bir cevap sergilemiştir. Elektrodun tayin sınırı  $5,0 \times 10^{-7}$  M olarak hesaplanmış olup, elektrot 10 s'den daha kısa bir cevap zamanına sahiptir. pH=3-9 aralığında elektrot pH değişimlerinden önemli derecede etkilenmeden çalışmaktadır. Elektrodun DTMA yüzey aktif maddesine karşı hayli seçici, tekrarlanabilir ve kararlı potansiyometrik cevaplar sergilediği görüldü. Kullanım ömrü çalışmalarından elde edilen bulgular elektrodun yaklaşık 20 haftalık bir kullanım ömrüne sahip olduğunu gösterdi. Önerilen elektrodun analitik uygulaması, DTMA'nın potansiyometrik titrasyonunda indikatör elektrot olarak kullanılarak ve yabancı iyonları içeren sentetik DTMA çözeltilerinde DTMA'nın doğrudan potansiyometrik tayininde kullanılarak gerçekleştirilmiş ve tatmin edici sonuçlar elde edilmiştir.

**2019,73 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Dodesiltrimetilamonyum bromür, İyon seçici elektrot, Potansiyometrik sensör, PVC membran, Yüzey aktif madde

## ABSTRACT

Master Thesis

### DEVELOPMENT OF A POTENTIOMETRIC SENSOR FOR THE DETERMINATION OF DODECYLTRIMETHYLAMMONIUM BROMIDE SURFACTANT

Belgin YALÇIN

Erzincan Binali Yildirim University  
Institute of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Fatih ÇOLDUR

In the current study, for the sensitive determination of dodecyltrimethylammonium bromide (DTMA-Br) surfactant, all-solid-state PVC membrane potentiometric sensors were produced using different ion pairs of DTMA as electroactive material. Membrane optimization studies showed that the membrane displaying the best potentiometric performance characteristics consisted of 0,5% (w/w) dodecyltrimethylammonium phosphotungstate (DTMA-FT) ion pair, 69,5% (w/w) ortho-nitrophenyloctyl ether (o-NPOE) plasticizer and 30,0 % poly (vinyl chloride) (PVC). The electrode exhibited a linear response in the concentration range of  $1,0 \times 10^{-6}$  -  $1,0 \times 10^{-2}$  M for the DTMA surfactant with a slope value of 56,6 mV/decade. The detection limit of the electrode is calculated as  $5,0 \times 10^{-7}$  M and the electrode has a response time less than 10 s. In the range of pH=3-9, the electrode functions without being significantly affected by pH changes. The electrode was found to exhibit highly selective, reproducible and stable potentiometric responses to DTMA surfactant. The results obtained from the lifetime studies indicated that the electrode has a lifetime of about 20 weeks. The analytical application of the proposed electrode were carried out by using the electrode as an indicator electrode in the potentiometric titration of DTMA, and in the direct potentiometric determination of DTMA in synthetic DTMA solutions containing foreign ions. and highly satisfied results were obtained.

**2019, 73 pages**

**Keywords:** Dodecyltrimethylammonium bromide, Ion selective electrode, Potentiometric sensor, PVC membrane, Surfactant.

## TEŞEKKÜR

Öncelikle;lisans eğitimimden yıllar sonra bugün bana yüksek lisans eğitimimle tekrar üniversite kapılarını açan ve kararlı aynı zamanda özverili bir çalışma sonucunda bu eğitimi tamamlamayı nasip eden Allah'a (cc) şükrederim.

Tez çalışmalarım süresince değerli bilgi birikimi ve tecrübeleriyle,en önemlisi engin anlayışı ve sabrıyla bana hem yol gösteren hem de destek olan kıymetli danışman hocam Doç.Dr.Fatih ÇOLDUR'a sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Tez yazma sürecinde çalışmalarımı,değerli bilgi ve görüşleriyle yorumlamam konusunda yardımlarını esirgemeyen sevgili hocam Pof.Dr.Bülent ÇAĞLAR'a ayrıca teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca yardım,bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen hocalarım Doç.Dr.Cihan TOPÇU'ya,Doç.Dr.Osman ÇUBUK'a,Dr. Öğr. ÜyesiKemalVolkan ÖZDOKUR'a ve kimya bölümünün tüm değerli hocaları ve personeline, ayrıca çalışmalarımı bitirmem konusunda beni gayretlendiren değerli kimya bölüm başkanım Prof.Dr.Ekrem KÖKSAL'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca yardımını hiç esirgemeyen değerli çalışma arkadaşlarım Ahmet ÖNDER'e, Özden YILDIRIM'a ve Bilge DOĞAN'a teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmam süresince bana tahammül gösteren,maddi-manevi desteklerini her daim hissettiğim eşim Şahin YALÇIN'a,kardeşlerim Ayhan ŞEN ve Ünzile ŞEN'e ve tüm fedakârlıklarıyla hep yanımda olan çocuklarım Aslıhan ve Yavuzer'e, anneme,babama ve dualarıyla bana destek veren tüm aileme sonsuz teşekkür ederim.

Belgin YALÇIN

Ağustos,2019

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iv</b>
<b>ŞEKİLLER LİSTESİ</b> .....	<b>vi</b>
<b>SİMGELER ve KISALTMALAR</b> .....	<b>x</b>
<b>1.GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. KAYNAK ÖZETLERİ</b> .....	<b>4</b>
<b>3. KURAMSAL TEMELLER</b> .....	<b>10</b>
3.1. Yüzey aktif maddeler (sümfaktanlar).....	10
3.2. Elektrokimyasal Sensörler.....	14
3.3. Potansiyometri.....	14
3.3.1. Potansiyometrenin çalışma prensibi .....	15
3.3.2. Potansiyometrik sistem.....	16
3.3.2.1. Referans elektrotlar .....	16
3.3.2.2. İndikatör elektrot.....	19
3.3.3. Potansiyometrik Tayin İlkesi .....	19
3.4. İyon Seçici Elektrotlar.....	21
3.5. PVC Membran Elektrotların Membran Bileşenleri.....	22
3.5.1. Polimer matriks.....	23
3.5.2. İyonofor .....	24
3.5.3. Lipofilik iyonik katkı maddesi .....	24
3.5.4. Plastikleştirici .....	25
3.6. İyon Seçici Elektrotların Performans Özellikleri .....	26
3.6.1. Cevap zamanı.....	26
3.6.2. Seçicilik .....	27
3.6.3. Tayinsınırı.....	28
3.6.4. Tekrarlanabilirlik .....	29
3.6.5. Doğrusal çalışma aralığı .....	30
3.6.6. Kullanım ömrü.....	30

3.6.7. pH çalışma aralığı .....	31
3.6.8. Kararlılık.....	31
3.6.9. Duyarlılık.....	32
<b>4. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>	<b>32</b>
4.1. Kullanılan Kimyasallar.....	32
4.2. Kullanılan Cihazlar.....	33
4.3. Standart Çözeltiler.....	33
4.4. Elektrotlarda Elektroaktif Madde Olarak Kullanılan İyon Çiftlerinin Sentezi ...	33
4.5. Elektrotların Hazırlanması .....	36
<b>5. ARAŞTIRMA VE BULGULAR.....</b>	<b>37</b>
5.1. SEM ve EDX Analizleri.....	37
5.2. IR Analizleri .....	42
5.3. Optimum Membran Bileşiminin Araştırılması.....	49
5.4. Sürfaktan-Seçici Elektrodun Potansiyometrik Performans Özellikleri.....	56
5.4.1. Eğim, gözlenebilme sınırı ve doğrusal çalışma aralığı.....	56
5.4.2. Cevap zamanı.....	57
5.4.3. Tekrarlanabilirlik .....	58
5.4.4. Seçicilik .....	59
5.4.5. pH çalışma aralığı .....	60
5.4.6. Kararlılık.....	61
5.4.7. Kullanım ömrü.....	62
5.5. Analitik Uygulamalar .....	63
5.5.1. Potansiyometrik titrasyon .....	63
5.5.2. Sentetik su numunelerinde DTMA-Br tayini .....	64
<b>6. SONUÇ.....</b>	<b>66</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>67</b>
<b>EKLER.....</b>	<b>72</b>
Ek-1. Tez Çalışması Süresince Yapılan Akademik Çalışmalar .....	72
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>73</b>



## ŞEKİLLER LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 1.1. Dodesiltrimetilamonyumbromür (DTMA-Br) molekül formülü.....	3
Şekil 3.1. Bir yüzey aktif maddenin genel gösterimi .....	10
Şekil 3.2. Bazı yaygın iyonik olmayan sürfaktanlar .....	13
Şekil 3.3. Bazı non-iyonik yüzeyaktif maddelerin yapısı (Nollet, 2005).....	14
Şekil 3.4. Potansiyometrenin şematik gösterimi .....	15
Şekil 3.6. Kalomel referans elektrot.....	18
Şekil 3.7. Ag/AgCl referans elektrot.....	19
Şekil 3.8. Herhangi bir M iyonuna karşı seçici sıvı membran elektrolar.....	22
Şekil 3.9. IUPAC cevap zamanı grafiği .....	26
Şekil 3.10. IUPAC' a göre tayin sınırı .....	29
Şekil 3.11. İyon seçici bir elektrotun tekrarlanabilirliği (a: $1,0 \times 10^{-2}$ , b: $1,0 \times 10^{-3}$ , c: $1,0 \times 10^{-4}$ , d: $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L X).....	30
Şekil 4.1. Çalışmada DTMA-Br yüzey aktif maddesi ile iyon çifti oluşturmak üzere kullanılan reaktiflerin kimyasal yapıları, (a) Sodyum tetrafenilborat (NaTPB), (b) Amonyum reynakat (AR) (c) Tungstosilisik asit (STA) (d) Fosfotungstik asit (FTA) (e) Sodyum fosfomolibdat (NaFM) .....	34
Şekil 5.1. Sentezlenen iyon çiftlerinin SEM görüntüleri (a) Dodesiltrimetilamonyum-Tetrafenilborat (DTMA-TPB) (b) Dodesiltrimetilamonyum-Reynakat (DTMA-R) (c) Dodesiltrimetilamonyum-Silikotungstat (DTMA-ST) (d) Dodesiltrimetilamonyum-Fosfotungstat (DTMA-FT) (e) Dodesiltrimetilamonyum-Fosfomolibdat (DTMA-FM).....	37
Şekil 5.2. DTMA-TPB iyon çiftinin EDX ölçümleri.....	38
Şekil 5.3. DTMA-R iyon çiftinin EDX ölçümleri .....	39
Şekil 5.4. DTMA-ST iyon çiftinin EDX ölçümleri .....	40
Şekil 5.5. DTMA-FT iyon çiftinin EDX ölçümleri. ....	41
Şekil 5.6. DTMA-FM iyon çiftinin EDX ölçümleri .....	41
Şekil 5.7. DDTMA-Br'nin IR spektrumu. ....	42
Şekil 5.8. NaTPB'nin IR spektrumu. ....	43
Şekil 5.9. AR'nin IR spektrumu.....	44
Şekil 5.10. STA'nın IR spektrumu.....	45

Şekil 5.11. FTA'nın IR spektrumu.....	45
Şekil 5.12. NaFM'nin IR spektrumu.....	46
Şekil 5.13. DTMA-TPB iyon çiftinin IR spektrumu .....	47
Şekil 5.14. DTMA-R iyon çiftinin IR spektrumu. ....	47
Şekil 5.15. DTMA-ST iyon çiftinin IR spektrumu .....	48
Şekil 5.16. DTMA-FT iyon çiftinin IR spektrumu .....	48
Şekil.5 17. DTMA-FM iyon çiftinin IR spektrumu .....	49
Şekil 5.18. Membran yapısında elektroaktif madde olarak DTMA'nın farklı iyon çiftleri kullanılarak hazırlanan elektrotların standart DTMA-Br çözeltilerindeki potansiyometrik cevabı (Membran bileşimi % (a/a): % 3 iyon çifti, %30 PVC, %67 o-NPOE).....	50
Şekil 5.19. Membran yapısında DTMA-FT' nin farklı oranları kullanılarak hazırlanan elektrotların standart DTMA-Br çözeltilerindeki potansiyometrik cevabı. ....	51
Şekil 5.20. Farklı plastikleştirici türlerinden hazırlanan elektrotların standart DTMA-Br çözeltilerinden elde edilen kalibrasyon grafikleri.....	53
Şekil 5.21. Farklı iyon çiftlerinden kütlece % 0,5 oranında içeren ve o-NPOE plastikleştiricisiyle hazırlanan elektrotların standart DTMA-Br çözeltilerindeki potansiyometrik cevabı.....	54
Şekil 5.22. Kütlece % 0,5 DTMA-FT iyon çifti kullanılarak, farklı iyonleştirici oranlarıyla hazırlanan elektrotların standart DTMA-Br çözeltilerindeki potansiyometrik cevabı. ....	55
Şekil 5.24. Sürfaktan-seçici elektrodun cevap zamanı (1:1,0x10 <sup>-5</sup> M 2:1,0x10 <sup>-4</sup> M 3:1,0x10 <sup>-3</sup> M 4:1,0x10 <sup>-2</sup> M).....	58
Şekil 5.24. Sürfaktan seçici elektrodun tekrarlanabilirliği(1:1,0x10 <sup>-5</sup> , 2:1,0x10 <sup>-4</sup> ve 3:1,0x10 <sup>-3</sup> M DTMA-Br çözeltilerinde).....	59
Şekil 5.25. Sürfaktan seçici elektrodun DTMA ve farklı iyonik türlerin farklı konsantrasyonlarına karşılık elde edilen cevap eğrileri. ....	59
Şekil 5.26. Sürfaktan seçici elektrodun 1,0x10 <sup>-4</sup> ve 1,0x10 <sup>-3</sup> M DTMA-Br çözeltilerindeki potansiyometrik cevabının ortamın pH'sine bağlı olarak değişimi. ....	61

- Şekil 5.27. Sürfaktan seçici elektrotla  $1,0 \times 10^{-3}$  M DTMA-Br çözeltisinde 12 saat süresince alınan potansiyometrik cevabın zamana bağlı olarak değişimi..... 62
- Şekil 5.28. Sürfaktan seçici elektrodun DTMA-Br çözeltilerinde elde edilen potansiyometrik cevabının eğiminde zamana bağlı olarak meydana gelen değişim. .... 62
- Şekil 5.29. Sürfaktan seçici elektrodun indikatör elektrot olarak kullanılmasıyla 50 mL'lik  $1,0 \times 10^{-3}$  M DTMA-Br çözeltisinin  $5,0 \times 10^{-3}$  M NaTPB çözeltisiyle titrasyonundan elde edilen titrasyon eğrisi..... 64



## TABLULAR LİSTESİ

### Sayfa

Tablo 3.1. Bazı anyonik yüzey aktif maddeler ve özellikleri .....	11
Tablo 3.2. Bazı katyonik yüzey aktif maddeler ve özellikleri .....	12
Tablo 5.1. Farklı elektroak türlerden hazırlanan DTMA-seçici elektrodun potansiyometrik performans özellikleri .....	50
Tablo 5.2. Farklı oranlarda DTMA-FT iyon çifti kullanılarak hazırlanan DTMA-seçici elektrodun potansiyometrik performans özellikleri .....	51
Tablo 5.3. Farklı plastikleştirici türlerinden hazırlanan DTMA-seçici elektrodun potansiyometrik performans özellikleri .....	53
Tablo 5.4. Farklı iyon çiftlerinden kütlece % 0,5 oranında içeren ve o-NPOE plastikleştiricisiyle hazırlanan DTMA-seçici elektrodun potansiyometrik performans özellikleri .....	54
Tablo 5.6. Çözeltilerde bulunan gerçek DTMA-Br derişimleri, potansiyometrik yöntemle tahmin edilen DTMA-Br derişimleri ve geri kazanım değerleri.....	65

## SİMGELER ve KISALTMALAR

### Simgeler

$a_A$	Ana iyon aktivitesi
$a_A'$	Anatürün ana tür ilavesinden sonraki aktivitesi
$a_B$	Bozucu türün aktivitesi
$E$	İndikatör elektrot potansiyeli
$E^0$	Standart elektrot potansiyeli
$E_A$	Ana iyon çözeltisinin potansiyeli
$E_B$	Girişim yapan türün çözeltisinin potansiyeli
$F$	Faraday sabiti
$K_{A,B}^{pot}$	B türüne karşı A türünün seçicilik katsayısı
$n$	Alınıp verilen elektron sayısı
$R$	İdeal gaz sabiti
$R^2$	Belirleme katsayısı
$S$	Elektrodun doğrusal potansiyometrik cevabının eğimi
$T$	Mutlak sıcaklık
$t_{95}$	Denge potansiyelinin %95'ine ulaşılması için geçen süre
$z_A$	Ana iyon yükü
$z_B$	Bozucu türün yükü
$\Delta E/\Delta t$	Birim zamanda elektrot potansiyelinde meydana gelen değişim

## Kısaltmalar

Ag/AgCl	Gümüş/Gümüş Klorür
AP	Alkilfenol
AR	Amonyum reynakat
BSS	Bağlı Standart Sapma
CPC	Setilpiridinyum klorür
DBP	Dibütilftalat
DDA-TPB	Dimetildioktadesilamonyum-tetrafenilborat
DL	Tayin Sınırı
DL <sub>min</sub>	Alt Tayin Sınırı
DL <sub>max</sub>	Üst Tayin Sınırı
DMI-TPB	1,3-didesil-2-metilimidazolyum-tetrafenilborat
DOP	Dioktil ftalat
DOS	Dioktil sebekat
DS	Dodesil sülfat
DTMA-Br	Dodesiltrimetil amonyum-bromür
DTMA-FM	Dodesiltrimetilamonyum-Fosfomolibdat
DTMA-FT	Dodesiltrimetilamonyum-Fosfotungstat
DTMA-R	Dodesiltrimetilamonyum-Reynakat
DTMA-ST	Dodesiltrimetilamonyum-Silikotungstat
DTMA-TPB	Dodesiltrimetilamonyum-Tetrafenilborat
EDX	Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
İSE	İyon seçici elektrot
HTA-TPB	Heksadesiltrioktadesilamonyum-tetrafenilborat
KTpCIPB	Potasyum tetrakis (p-klorofenil) borat
KTFPB	Potasyum[triflorometil-fenil] borat
NaHFPB	Sodyum tetrakis [3,5-bis(1,1,1,3,3,3-hekzafloro-2-metoksi-2-propil)-fenil] borat
NaFM	Sodyumfosfomolibdat
NaTPB	Sodyumtetrafenilborat

o-NPOE	o-Nitrofeniloktiletler
PMS	Potansiyometrik mikro sensör
PVC	Poli(vinilklörür)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskop
SCE	Doymuş kalomel elektrot
SDS	Sodyum dodesilsülfat
SS	Standart Sapma
STA	Tungstosilisik asit
THF	Tetrahidrofur
TDDMAC1	Tridodesilmetilamonyum
TDDACI	Tetradodesilamonyum klörür
TODA-TPB	Tetraoktadesilamonyum tetrafenilborat

## 1.GİRİŞ

Sümfaktan maddeler günümüzde deterjanlar,kumaş yumuşaticıları,boyalar,yapıştırıcılar,mürekkepler,buğu önleyici maddeler,herbisitler,böcek öldürücüler,kozmetikler,yangın söndürücüler, boru hatları, kaçak dedektörlerigibi kimyasal maddeleri ve ürünleri de kapsayan birçok pratik uygulama alanında temizleyici,ıslatıcı,dağıtıcı,emülsiyon oluşturucu,köpük önleyici,korozyon inhibitörü,yüzdürücü vb. maddeler olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Yüzey aktif maddelerin önemli bir sınıfını teşkil eden katyonik yüzey aktif maddeler bakteriyostatik özelliklerinden dolayı son yıllarda önem kazanmaya başlamış,farklı ürünlerde (kozmetik,ilaç,çamaşır deterjanları) dezenfektan ve antiseptik ajan olarak kullanımı yaygınlaşmıştır.Bununla birlikte bu kadar önemli kullanım alanlarına rağmen yüzey aktif maddelerin önemli bir çevre kirleticisi olduğu da ifade edilmektedir.Kullanımdan sonra yüzey aktif maddeler ve bunların bozunma ürünleri atık su arıtma tesislerine atılır.Bazen de yüzey aktif maddeler doğrudan yüzey sularına salınıpçevrenin farklı kısımlarına dağılabilir.Atık su arıtma tesislerinde farklı işlemlerden geçirilerek (örn. sorpsiyon,biyolojik bozunma),tamamen veya kısmen giderilirler.Ancak bazı yüzey aktif maddeler düşük biyobozunurluğa sahip olup zor parçalanırken bazılarının da kolay bozunsa bile bozunma ürünleri başlangıçtaki bileşiklerden daha toksik etki gösterebilmektedir.Ayrıca,katyonik yüzey aktif maddeler pozitif yüklü olmaları nedeniyle,negatif yüklü çamur,toprak,çökeltiler,metaller,plastikler ve hücre zarları gibi yüzeylere kuvvetli bir şekilde tutunma özelliği de gösterir.

Son yıllarda,artan çevre koruma bilincinin sonucu olarak insanlar sümfaktanların çevre üzerindeki etkisine özel önem göstermeye başlamışlardır.Bu nedenle, çeşitli çevresel örneklerdeki yüzey aktif maddelerin tayini çevrekoruma çalışmalarında ve diğer birçok ilgili alanda önem kazanmıştır.

Reid vd. (1967), katyonik ve anyonik yüzey aktif maddeleri,genellikle iki fazlı titrasyon,ile belirlemişlerdir.Ancak bu teknik,yoğun olarak renkli ve bulanık örneklere uygulanmasının sınırlı olması,kullanılan organik klorlu çözücünün toksisitesi,dönüm noktasının tespitini zorlaştıran ve titrasyon hatasına yol ačan titrasyon esnasında emülsiyon oluşumu,zaman alıcı olma ve sayısız matriks etkileşimi iğerme gibi çok sayıda



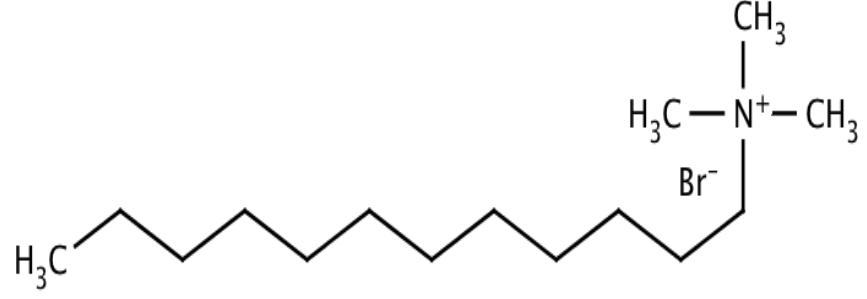
dezavantajı bünyesinde barındırmaktadır.Katyonik yüzey aktif maddeler için,bu yöntemden başka spektrofotometri,florometri,kapiler elektroforez,sıvı kromatografisi,akış enjeksiyon analizi gibi yöntemlerle tayin edilmişlerdir.(Betteridge,1978;Kawase ve Yamanaka,1979;Masadome vd.,1987;Sakai ve Ohno,1991;Sakai,1992;Patel ve Patel,1999; Safavi ve Karimi; Heinig vd.,1997a,1997b;Zhang ve Beck, 2002 ;Herrero-Martinez vd.,2000).

Fakat burada bahsedilen metotların birçoğu modern ve pahalı enstrümanlar,uzman kullanıcılar,pahalı sarf malzemeleri gerektiren,zaman alıcı metotlardır.

Potansiyometrik iyon seçici elektrotlar son yıllarda içme suyu analizleri,çevre kirliliği analizleri,tarım ve veterinerlik,gıda analizleri,kalite kontrol,askeri savunma sanayi,tıp,eczacılık gibibirçok alanda yaygın olarak kullanılmakta olup;basit tasarım,düşük maliyet,yüksek seçicilik,geniş doğrusal çalışma aralığı,düşük tayin sınırı,kısa analiz süresi,kolay ve basitölçüm prosesine sahip oluşu,çoğu durumda analiz öncesi ön işlem gerektirmeme,renkli ve bulanık çözeltilerde dahi ölçüme olanak tanıma,uzman kullanıcı ve pahalı sarf malzemeler gerektirmeme,çevreye zarar vermeme gibi avantajları bünyesinde barındırmaktadır.Dolayısıyla,katyonik yüzey aktif maddelerin tayininde iyon seçici elektrotların kullanımı yukarıda bahsedilen yöntemlerle karşılaştırıldığında önemli avantajlar sağlamaktadır.Nitekim,son yıllarda pahalı tayin yöntemlerine alternatif olarak potansiyometrik iyon seçici elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilen katyonik yüzey aktif maddelerin tayiniyle ilgili birkaç çalışma da literatürde yerini almıştır (Birch ve Cockcroft,1981;Buschmann ve Schultz,1993;Gerlache vd.,1996).

Mevcut çalışmada,dodesiltrimetilamonyumbromür (DTMA-Br)(Şekil.1.1) katyonik yüzey aktif maddesinin tayini için elektroaktif madde olarak DTMA-Br'ın çeşitli iyon çiftleri kullanılarak DTMA-Br duyarlı polivinilklorür (PVC) temelli potansiyometrik bir sensör geliştirilmesi amaçlandı.Bunun için farklı iyon çifti türleri ve membran kompozisyonları denenerek en iyi potansiyometrik performansa sahip elektrot bileşimi membran optimizasyon çalışmalarıyla belirlendi.Geliştirilen optimum membran bileşimine sahip elektrodun doğrusal çalışma aralığı, eğimi, cevap süresi, tayin limiti gibi potansiyometrik performans özellikleri ortaya kondu.Geliştirilen PVC membran elektrodun analitik uygulaması sentetik numunelerde DTMA-Br'nin potansiyometrik

titrasyonla dönüm noktasının belirlenmesinde indikatör elektrot olarak ve doğrudan tayinlerde potansiyometrik sensör olarak kullanılmasıyla gerçekleştirildi.



**Şekil 1.1.**Dodesiltrimetilamonyumbromür(DTMA-Br) molekül formülü

## 2.KAYNAK ÖZETLERİ

İyon seçici polimer elektrotlar kullanılarak hazırlanan yüzey aktif maddelere seçici elektrotlarla ilgili literatür taraması yapıldı, bu konu ile ilgili çalışmalar bu bölümde özetlenmiştir. Sürfaktan duyarlı elektrotlarla ilgili ilk makaleler 1970'lerin başında ortaya çıkmıştır.

Gavach vd. (1970) muhtemelen sodyum tetrafenil borat ile uzun zincirli alkil metil amonyum tuzlarının titrasyonu için sıvı membran temelli iyon seçici elektrotlar (İSE) kullanan ilk kişiler olmuştur.

Cotrell, (1973) düşük yüzey aktif madde konsantrasyonunun belirlenmesi için polivinil klorür (PVC) kaplı tel elektrot kullandı. İyon çifti oluşumuna dayanan potansiyometrik titrasyonla ilgili kapsamlı bir makale Vytras, (1985) tarafından yayınlanmıştır. Aynı yazar, yüzey aktif maddelerin analizinde kaplanmış tel elektrotlarla ilgili mükemmel bir derleme yayınlamıştır.

Birch vd. (1974) iyonik yüzey aktif maddelere cevap veren sıvı iyon değiştirici elektrotlar kullanan ilk araştırmacılar arasındaydı.

Sánchez vd. (1999) çalışmalarında optimize edilmiş poli (vinil klorür) matrisanyonik yüzey aktif madde duyarlı membranların iyon seçici alan etkili transistörlerinde (ISFET'ler) kullanımını tanımlamışlardır. Geliştirilen cihazların dört aydan daha uzun bir kullanım ömrü sergilediği belirtilmiş ve bu değerin daha önce rapor edilen PVC membran-ISFET'lerin kullanım ömrü değerlerinden daha iyi olduğunu ifade etmişlerdir. Geliştirilen sensörlerin diğer önemli özelliklerinin 59 ile 62 mV / on katlık konsantrasyon arasında değişen Nernst eğimleri, yaklaşık  $10^{-6}$  M tayin sınırları ve geniş doğrusal aralıkları olduğu belirtilmiştir. Geliştirilen sensör, farklı numunelerdeki genel anyonik yüzey aktif madde içeriğinin ölçülmesine izin vermiştir. Sensörün titrasyonlarda 250 mV'a kadar dönüm noktasında potansiyel sıçramaları sergilediği ifade edilmiştir. İki fazlı titrasyon metodu ile elde edilen sonuçlar ile dönüm noktası tayininde yüzey aktif madde ISFET'lerin kullanıldığı titrasyonun sonuç değerleri karşılaştırıldığında aralarında anlamlı bir fark bulunamamıştır.

Madunic vd. (2008) yüksek lipofiliteye sahip 1,3-didesil-2-metil-imidazolyum katyonu ve tetrafenilborat karşıt iyonunun oluşturduğu iyon çiftini elektroaktif madde olarak kullanarak yeni bir sürfaktan duyarlı potansiyometrik sensör hazırlamışlardır. Sentezlenen iyon çifti plastikleştirici ilave edilmiş PVC membranın içine katkılanmıştır. Hazırlanan sensör incelenen yüzey aktif maddeler setilpiridinyum klorür(CPC), heksadesiltrimetilamonyumbromür ve hiyamin katyonlarına 10 katlık konsantrasyon değişiminde sırasıyla 59.8, 58.6 ve 56.8 mV eğimlerle oldukça hızlı Nenst cevapları sergilemiştir. Sensör, yüzey aktif maddenin sodyum tetrafenilboratla titrasyonunda dedektör olarak kullanılmıştır. Sensörün pH=2-11 aralığında tatmin edici bir analitik performans sergilediği, çalışılan tüm organik ve inorganik katyonlara kıyasla TBM için mükemmel bir seçicilik gösterdiği rapor edilmiştir.

Khaled vd. (2008) serigrafi teknolojisi kullanarak tek kullanımlık karbon baskılanmış pasta elektrotları toplu üretimi için basit, güvenilir, hızlı ve tekrarlanabilir bir yöntem önermişlerdir. Hem çalışma hem de referans elektrotları birlikte içeren tek kullanımlık potansiyometrik stripler, farklı numunelerdeki iyonik yüzey aktif maddelerin potansiyometrik titrasyonla tayininde dönüm noktasının tespitinde indikatör elektrotlar olarak kullanılmışlardır. Baskılanmış elektrotların analitik performansları karbon pasta, kaplanmış tel, kaplanmış grafit ve PVC polimerik membran elektrotların ki ile karşılaştırılmıştır. Baskılanmış elektrotların yeterli raf ömrüne (6 ay) sahip olduğu ve 3 s gibi çok kısa bir cevap süresine sahip olduğu belirtilmiştir. Önerilen tek kullanımlık striplerin, katyonik ve anyonik yüzey aktif maddelerin analitik saflıktaki çözeltilerinde, farmasötik preparasyonlarında, deterjanlarda ve su numunelerindeki potansiyometrik tayinlerinde resmi metotların ölçüm kabiliyetlerine benzer bir hassasiyetle başarılı bir şekilde kullanılabilirdiği belirtilmiştir

Bir diğer çalışmada Mohamed ve arkadaşları (2010) kendi laboratuvarlarında karbon mürekkeple hazırladıkları serigrafik karbon pasta elektrotların performans özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmada plastikleştirici türü, karbon içeriği, bağlama malzemeleri, baskı mürekkebi formülasyonu, cevap süresi ve baskı işleminin etkisi optimize edilmiştir. Ürettikleri elektrodu potansiyometrik titrasyonla setiltrimetilamonyum bromür tayininde indikatör elektrot olarak kullanmışlardır. Elektrot titrasyonun başlangıcı ve sonu arasında 1050 mV' luk bir potansiyel değişimi sergilemiştir. Yöntem farmasötik preparasyonlara

uygulandığında, % 99,20'lik bir geri kazanım değeri elde edildiği rapor edilmiştir. Elektrot  $58,70 \pm 1,3$  mV'luk bir katyonik eğim,  $6,8 \times 10^{-7}$  M'luk bir tayin sınırı, 3 s'lik hızlı bir cevap süresi ve 6 aylık bir raf ömrü sergilemiştir. Farklı su örneklerinin yanı sıra sık kullanılan analitik ve teknik saflıktaki setiltrimetilamonyum bromür örnekleri başarıyla titre edilmiş ve elde edilen sonuçların, ticari elektrot ve standart iki fazlı titrasyon metodu ile elde edilen sonuçlarla uyumlu olduğu ifade edilmiştir.

Samardzic vd. (2011) yine yukarıda bahsedilen iyon çiftini elektroaktif madde olarak kullanarak sürfaktan duyarlı bir sensör oluşturmuşlar ve elde ettikleri sensörü titrasyonun dönüm noktasını belirlemede dedektör olarak kullanmışlardır. Birkaç analitik ve teknik saflıkta katyonik ve etoksilatlı noniyonik yüzey aktif maddelerle, her ikisinden oluşan karışımların potansiyometrik titrasyonla analizlerini gerçekleştirmişlerdir. Dezenfektan olarak katyonik yüzey aktif maddeler ve iyonik olmayan sürfaktanlar içeren üç ticari ürün potansiyometrik olarak titre edilmiş ve her iki yüzey aktif madde için elde edilen sonuçlar standart geleneksel analiz yöntemiyle elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Sensörün pH=3-10 aralığında araştırılan tüm katyonik ve etoksillenmiş iyonik olmayan sürfaktanlar için uygun analitik performans gösterdiği rapor edilmiştir.

Wang vd. (2011) bir çalışmalarında sodyum dodesilsülfata karşı cevap sergileyen PVC membran temelli bir elektrot üretmişler ve performans özelliklerini araştırmışlardır. Elektrot, heksadesil trimetil amonyum bromür-sodyum dodesilsülfat iyon çifti PVC membran içerisinde iyonofor olarak kullanılarak hazırlanmıştır. Elektrodun  $5,0 \times 10^{-6}$ -  $2,5 \times 10^{-3}$  M konsantrasyon aralığında doğrusal cevap sergilediği,  $2,9 \times 10^{-6}$  M'luk bir tayin sınırına sahip olduğu ve her on katlık konsantrasyon değişiminde ortalama  $-58 \pm 0,9$  mV'luk bir eğim sergilediği ifade edilmiştir. Ayrıca elektrodun doğrusal çalışma aralığı ve eğiminde 3 ay boyunca önemli bir değişme meydana gelmeden kullanılabilirdiği, kısa cevap zamanı ve geniş pH çalışma aralığına sahip olduğu belirtilmiştir. Yaygın inorganik anyonlarla karşılaştırıldığında elektrodun dodesilsülfata karşı seçici bir cevap gösterdiği ifade edilmiştir. Çalışmada elektrodun analitik uygulaması titrant olarak hiyaminin kullanıldığı potansiyometrik titrasyonun dönüm noktasının tespitinde indikatör elektrot olarak kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Dubravka vd. (2011) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada yeni bir anyonik yüzey aktif madde sensörünün hazırlanmasında, duyarlı materyal olarak plastikleştirilmiş bir

PVC membran içerisine eklenmiş heksadeciltrioktadesilamonyum-tetrafenilborat (HTA-TPB) iyon çifti kullanılmıştır. Sensör, dodesil sülfat için  $3 \times 10^{-7}$  -  $3 \times 10^{-3}$  M konsantrasyon aralığında Nernst cevabı (58,1 mV / on katlık aktivite) vermiştir. Farklı formülasyonlara sahip ürünlerde en sık kullanılan yaygın inorganik ve organik anyonların girişim etkileri araştırılmıştır. Potansiyometrik titrasyonlarda pH'nın sensör davranışı üzerindeki etkisi de ayrıca incelenmiştir. Sensör, anyonik yüzey aktif maddelerin potansiyometrik titrasyonlarında dönüm noktası tespitinde dedektör olarak kullanılmıştır. Homolog C<sub>7</sub> – C<sub>12</sub> alkan sülfonat serileri ve bazı ticari deterjan ürünleri sensör kullanılarak başarıyla titre edilmiştir. Sensör ve analit parametreleri, türev eğrilerinden ve çok değişkenli analiz ve Solver optimizasyonu ile hesaplanmıştır.

Galovic vd. (2012) anyonik yüzey aktif maddelerin ppm seviyesinde tayinlerini potansiyometrik yüzey aktif madde duyarlı sensör kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Bunun için PVC membran sensörün yapısında iyon değiştirici elektroaktif madde olarak 1,3-didesil-2-metilimidazolium-tetrafenilborat iyon çifti kullanılmıştır. Katyonik titrantlar olarak standart 3-didesil-2-metilimidazolium klorür ve setilpiridinyum klorür çözeltileri kullanılmıştır. Sensörün, dodesil sülfat ve dodesilbenzen sülfonata karşı her on katlık konsantrasyon değişiminde sırasıyla  $59,4 \pm 0,2$  ve  $58,9 \pm 0,4$  mV' luk Nernst eğim değerlerine ve  $2 \times 10^{-7}$  M tayin sınırı değerine sahip oldukları ifade edilmiştir. Anyonik yüzey aktif maddelerin model atık sularda elde edilen geri kazanımlarının, 0,02 mg / L'lik bir tayin sınırı ile % 96,4 ve 97,0 arasında değişen değerlerde olduğu rapor edilmiştir.

Biñas ve Sevilla (2014) III sodyum dodesil sülfat (SDS) için molekül baskılanmış polianilin temelli bir potansiyometrik sensör geliştirmişlerdir. Moleküler baskılanmış polimer, SDS molekülünün varlığında anilin monomerinin 0,8 V sabit potansiyelde elektropolimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Optimize edilmiş elektropolimerizasyon işlemi neticesinde elde edilen polimer kullanılarak üretilen sensör 45,546 mV / on katlık konsantrasyon eğim değeri,  $3 \times 10^{-6}$  M ile  $1 \times 10^{-2}$  M doğrusal çalışma aralığı ( $R^2 = 0,993$ ) ve  $1 \times 10^{-5}$  M tayin sınırı sergilemiştir. Sensörün potansiyometrik cevabı,  $3 \times 10^{-6}$  M ile  $3 \times 10^{-3}$  M SDS arasında ortalama % 8,08 bağıl standart sapma değeri ile tekrarlanabilirlik sergilediği ayrıca belirtilmiştir. Sentezlenen

polimerin SDS için inorganik tuzlar ve yağ asidi tuzları ile karşılaştırıldığında seçiciliğinin daha yüksek olduğu ortaya konmuştur.

Galovic vd. (2014) anyonik yüzey aktif maddeleri belirlemek için, elektroaktif materyal olarak dimetildioktadesilamonyum-tetrafenilborat (DDA-TPB) iyon çiftini kullanarak yeni bir potansiyometrik sensör oluşturmuşlardır. Geliştirilen bu hassas, doğru, seçici, hızlı, basit ve ucuz sensör,  $3 \times 10^{-7}$  -  $8 \times 10^{-3}$  konsantrasyon aralığında sodyum dodesil sülfat ve sodyum dodesilbenzen sülfonat için sırasıyla 59,0 ve 59,1 mV / on kat konsantrasyon değişimi eğimlerle bir Nernst cevabı sergiledikleri belirtilmiştir. Hem sodyum dodesil sülfat hem de sodyum dodesilbenzen sülfonat için tayin sınırlarının  $2 \times 10^{-7}$  M olduğu rapor edilmiştir. Farklı pH ve iyonik şiddet değerlerinin ve yaygın olarak kullanılan iyonik olmayan yüzey aktif maddelerin, organik ve inorganik anyonların sensör performansları ve anyonik sürfaktanların tayininin doğruluğu üzerinde önemli etkilerinin olmadığı ifade edilmiştir. Sensör, farklı anyonik sürfaktan yüzdelere sahip üç ticari deterjanda anyonik sürfaktanların tayininde başarıyla kullanılmıştır.

Yine Galovic vd. (2015) bir diğer çalışmalarında, gerçek endüstriyel atıklarda anyonik yüzey aktif maddelerin belirlenmesi için elektroaktif algılayıcı madde olarak dimetildioktadesilamonyum-tetrafenilborat (DDA-TPB) iyon çiftinedayanan yeni bir potansiyometrik mikrosensörü (SPMS) serigrafı tekniğini kullanarak hazırlamışlardır. Sensörün doğru, ucuz, basit ve çok hassas ölçümler gerçekleştirebildiği bu araştırmacılar tarafından ifade edilmiştir. Ölçümlerin kesinliğini ve doğruluğunu kontrol etmek için standart ekleme yöntemi kullanılmış, saf anyonik sürfaktançözeltilerinde % 98,3 ile 102,0, atık sudada % 99,0 ile 114,5 arasında geri kazanım değerleri ile tatmin edici sonuçlar elde edilmiştir. Yeni sensörle elde edilen sonuçların karşılaştırılmasında kontrol olarak standart spektrofotometrik yöntem olan metilen mavisi yöntemi kullanılmıştır. Standart yöntem kullanılarak elde edilen sonuçlar, polimerik membran iyon seçici elektrotlarla elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında karşılıklı iyi bir uyum içerisinde olduğu ifade edilmiştir.

Başka bir çalışmada da Sakac vd. (2017) iletken substrat olarak çok duvarlı karbon nanotüplerin ve PVC membranlarda algılayıcı bileşen olarak da 1,3-didesil-2-metilimidazolyum-tetrafenilborat (DMI-TPB) iyon çiftinin kullanıldığı bütünüyle katı hal

anyonik yüzey aktif madde duyarlı bir sensör geliştirilmiştir. Hazırlanan sensör  $2,0 \times 10^{-7}$ - $1,1 \times 10^{-3}$  M konsantrasyon aralığında her 10 katlık konsantrasyon değişiminde lauril sülfat için 57,1 mV'luk bir potansiyel değişimiyle Nernst cevabı sergilerken, yine aynı elektrodun dodesilbensülfonat için de  $3,6 \times 10^{-7}$ - $6,6 \times 10^{-4}$  M konsantrasyon aralığında her 10 katlık konsantrasyon değişiminde 51,1 mV'luk bir potansiyel değişimi sergilediği rapor edilmiştir. Yine elektrodun cevap süresinin yaklaşık 7 s tayin sınırında lauril sülfat ve dodesilbensülfonat için sırasıyla  $1,2 \times 10^{-7}$  ve  $2,6 \times 10^{-7}$  M olduğu ifade edilmiştir. Sensörün, pH=3-13 aralığında saatte 1,9 mV'luk bir sinyal kaymasıyla kararlı bir potansiyometrik cevap gösterdiği ve yüzey aktif maddelere dayanan ticari formülasyonlarda en sık kullanılan organik ve inorganik anyonların çoğuna karşı lauril sülfat için üstün bir seçicilik performansı sergilediği ifade edilmiştir.

Petrušić vd. (2017)'nin, gerçekleştirdiği bir çalışmada çokduvarlı karbon nanotüpler elektroaktif algılayıcı madde olarak kullanılan tetraoktadesilamonyum tetrafenilboratla (TODA-TPB) kovalent olmayan bir şekilde fonksiyonel hale getirilerek anyonik yüzey aktif maddelerin tayininde kullanılacak bir PVC membran sensörün içerisine katıldı. Üretilen sensörün hem dodesil sülfat (DS) hem de dodesilbensülfonat yüzey aktif maddeleri için suda ve 10 mM  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  çözeltilerinde Nernst altı bir potansiyometrik cevap sergilediği rapor edilmiştir. Su içinde DS ve DBS için  $1,5 \times 10^{-7}$  ve  $2,0 \times 10^{-7}$  M ve 10 mM  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  te, her iki yüzey aktif madde için en düşük tayin sınırı  $2,0 \times 10^{-7}$  M olarak hesaplanmıştır. Sensörün cevap süresinin anyonik sürfaktanın konsantrasyonuna bağlı olarak 8 ila 12 s arasında değiştiği ve sinyal kaymasının da 2,1 mV / saat olduğu belirtilmiştir. Geliştirilen sensör genellikle ticari ürünlerde bulunan hemen hemen tüm anyonlara karşı DS için mükemmel bir seçicilik göstermiştir. Sensör, deterjan ürünlerinde ve atık sularda anyonik sürfaktanların potansiyometrik titrasyonlarında dönüm noktası tayinlerinde başarıyla kullanılmıştır.

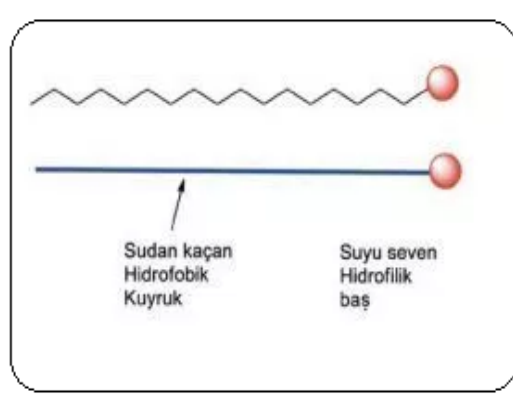


### 3. KURAMSAL TEMELLER

#### 3.1.Yüzey aktif maddeler(sümfaktanlar)

Türkçede sümfaktan yanibaşka bir ifadeyle yüzey aktif madde olarak bilinen kelime,İngilizcede ,yüzeyanlamına gelen surface kelimesinden türeyen,surface active agent sözcüklerinin harflerinden oluşun ve kısaca surfactant olarak adlandırılan kelimenin karşılığıdır.Sümfaktanlar molekül yapılarında hidrofilik ve hidrofobik grup içeren spesifik organik bileşiklerdir.Yüzey aktif madde(sümfaktan)çok düşük konsantrasyonlarda kullanıldığında suyun yüzey gerilimini genellikle büyük ölçüde azaltan kimyasal bir madde olarak tanımlanmaktadır(Agrawal vd.,2004).

Şekil.3.1'de bir yüzey aktif maddenin genel gösterimi verilmiştir.Sümfaktanın bir ucu hidrofilitir (suya geçen) ve diğfer ucu hidrofobiktir (suyu sevmeyen).Hidrofobik uçlar genellikle doğal yağlar ve yağlardır.Hidrofilik uçlar,doğada katyonik, anyonik, zwitteriyonik ve noniyonik olabilir (Butt vd.,2003).



Şekil 3.1.Bir yüzey aktif maddenin genel gösterimi

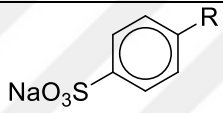
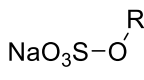
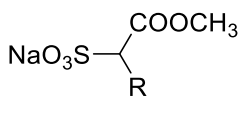
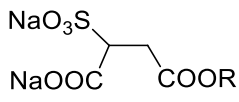
Hidrofobik kısım genellikle hidrokarbon zinciri ( $C_8-C_{18}$ ),hidrofilik kısım ise karboksilatlar,sülfatlar,sülfonatlar,polioksietilen zincirler veya kuaterner amonyum tuzları olabilmektedir (Porter,1994;Myers,2005;Richard,2006).

Sümfaktanlar genellikle yüzey aktif maddelerin kimyasal özelliklerini belirleyen hidrofilik grupların yapılarına göre dört ana gruba ayrılır.

Bunlar, negatif yüklü anyonik yüzey aktif maddeler (fosfolipitler, sülfatlar), pozitif yüklü kationik yüzey aktif maddeler (kuaterner amonyum tuzları), yüksüz iyonik olmayan yüzey aktif maddeler (yağasitleri) ve amfoterik yüzey aktif maddeler (zwitteriyonik betainler) (Morelli ve Szajer, 2000; Steed ve Atwood, 2009; Aboulhassan vd., 2006).

Anyonik yüzey aktif maddeler suda bir kation ve anyona ayrışırlar ve genellikle  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  veya bir kuarterner amonyum tuzu formundadırlar. Bu sürfaktanlar en yaygın kullanılan sürfaktanlardır. Anyonik yüzey aktif maddeler dünya yüzey aktif madde üretiminin yaklaşık %50'sini oluşturmaktadırlar. Tablo 3.1'de bazı anyonik yüzey aktif maddeler ve özellikleri özetlenmiştir (Sonawane vd., 2015).

**Tablo 3.1.** Bazı anyonik yüzey aktif maddeler ve özellikleri

Tür	Formül	
Doğrusal alkilbenzensülfonatlar		$\text{R} = \text{C}_{10}\text{-C}_{13}$
Alkil sülfonatlar	$\text{NaO}_3\text{S-R}$	$\text{R} = \text{C}_{11}\text{-C}_{17}$
$\alpha$ -Alkin sülfonatlar	$\text{NaO}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_m\text{HC}=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$	$\text{R} = \text{C}_{11}\text{-C}_{17};$ $m+n= 9-15$
Alkil sülfatlar		$\text{R} = \text{C}_{11}\text{-C}_{17}$
$\alpha$ -Sülfo yağ asidi metil esterleri		$\text{R} = \text{C}_{14}\text{-C}_{16}$
Sülfosuksinat esterleri		$\text{R} = \text{C}_{12}$
Sabunlar	$\text{NaOOC-R}$	$\text{R} = \text{C}_{10}\text{-C}_{16}$

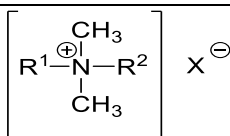
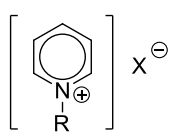
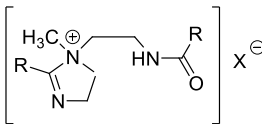
Kationik yüzey aktif maddeler, suda bir amfipilik kation ve sıklıkla halojen tipi bir anyona ayrılan yüzey aktif madde türüdür. Bu sınıf yüzey aktif maddelerin büyük bir kısmı uzun karbon zincirleri içeren amin tuzları veya yine bir veya birkaç alkil tipi uzun karbon zincirlerine sahip kuaterner amonyumlardan meydana gelmektedir. Bu tip yüzey

aktif maddeleri,sentezleri esnasında yüksek basınç altında hidrojenasyon reaksiyonları gerektirdiğinden dolayı anyonik yüzey aktif maddelerle kıyaslandığında daha pahalıdırlar.

Katyonik yüzey aktif maddeler öncelikle ev ürünlerinde, yumuşatıcılarda,saç kremlerinde ve diğer saç ürünlerinin yapısında kullanılmaktadır.Katyonik yüzey aktif maddelerin diğer kullanım alanları arasında dezenfektanlar ve biyositler, emülgatörler ve ıslatıcı maddeler sayılabilir.Katyonik yüzey aktif maddeler yutulursa aşındırıcı özelliklerinden dolayı ağız ve boğazda yanıklara neden olabilir.Bulantı,kusma,ishal,dermal nekroz,akciğer komplikasyonları,hipotansiyon damaruz kalanlarda görülen diğer semptomlardır.Ayrıca gözlerin yüzey aktif maddelere maruz kalması neticesinde ciddi kornea hasarına neden olduklarıda bildirilmiştir.

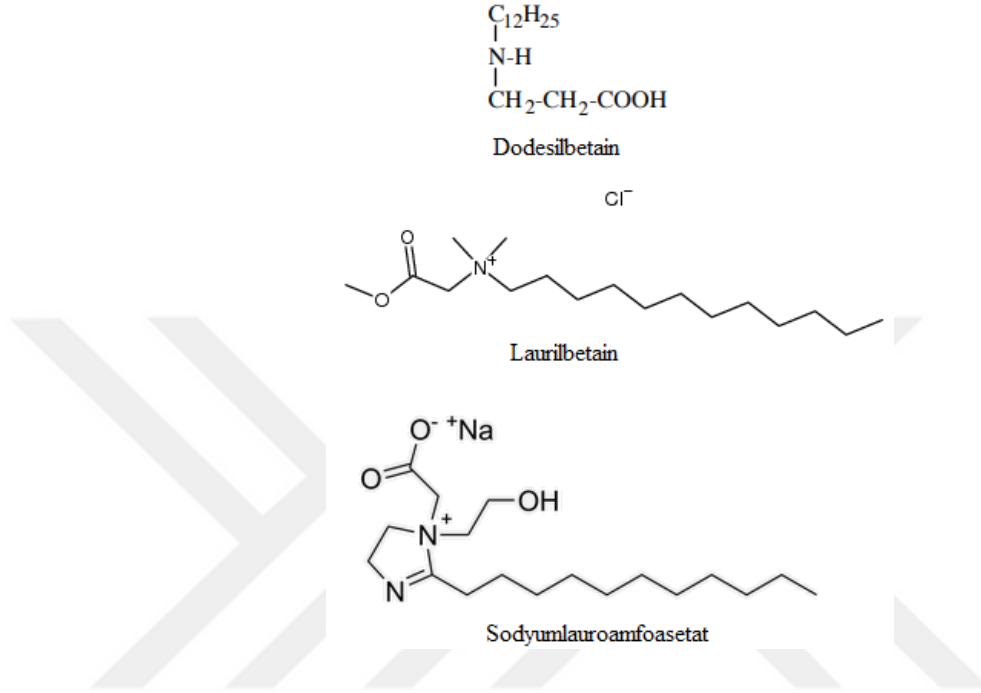
Katyonik yüzey aktif maddeler sudaki omurgasız canlılar için çok toksiktirler.Katyonik yüzey aktif maddeler etkili anti-bakteriyel ajanlardır.Bu nedenle,genellikle dezenfektan ürünlerinin yapısında,antiseptik ve mikrop öldürücü ajanlar olarak kullanılırlar.Yaygın kullanım ve sorpsiyon davranışları nedeniyle katyonik yüzey aktif maddelerinin birçok ortamda bulunması beklenebilmektedir (Agrawall vd.,2004).Tablo3.2’de bazı katyonik yüzek aktif maddeler ve özellikleri özetlenmiştir (Sonawane vd.,2015).

**Tablo.3.2.**Bazı katyonik yüzey aktif maddeler ve özellikleri

Tür	Formül	
Tetraalkilamonyum tuzları		R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> = C <sub>1</sub> , C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub> R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> =C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub> R <sup>1</sup> = C <sub>8</sub> -C <sub>18</sub> , R <sup>2</sup> = CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
Alkilpiridinyum tuzları		R = C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub>
İmidazolyumkuaterner amonyum tuzları		R = C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub>

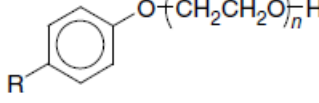
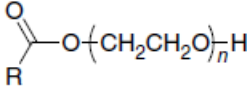
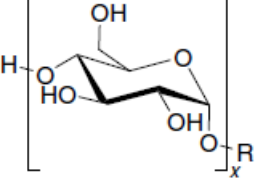
Zwitteriyonik yüzey aktif maddeler hem katyonik hem de anyonik merkezler içerir ve bunların iyonik davranışları çözücünün pH'sına göre değişir.Katyonik kısım primer, sekonder veya tersiyer aminler veya quarterner amonyum katyonları

formundadır. Anyonik kısım çok daha fazla değişken olabilir ve sülfonatlar, sultainler ve batainlerden meydana gelebilir. Bu sürfaktanlar mükemmel dermatolojik özelliklerinden dolayı kişisel bakım ve ev temizliği ürünlerinde etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Bazı yaygın iyonik olmayan sürfaktanlar Şekil 3.2’de verilmiştir (Azarmi ve Ashjarian, 2015).



**Şekil 3.2.** Bazı yaygın iyonik olmayan sürfaktanlar

İyonik olmayan yüzey aktif maddelerin hidrofilik davranışları polimerize glikol eter veya glikoz birimlerinden kaynaklanır. Neredeyse tamamı alkilfenollere (AP), yağ alkollerine, yağ asitlerine veya yağ asidi amidlerine sadece etilen oksit veya propilen oksit ilavesiyle sentezlenirler. İyonik olmayan yüzey aktif maddeler, deterjanlar, emülsiyon oluşturucu, ıslatıcı ve dağıtıcı maddeler olarak büyük uygulamalar bulmuştur. Evsel, endüstriyel ve kurumsal temizlik ürünleri, tekstil işleme, kağıt hamuru ve kağıt işleme endüstrisi, emülsiyon polimerizasyonu, boya endüstrisi, kaplama endüstrisi ve tarım kimyasalları dahil olmak üzere birçok sektörde kullanılmaktadırlar. Şekil 3.3’te bazı iyonik olmayan yüzey aktif maddelerin yapıları gösterilmiştir.

Tür	Formül	
Alkilfenoletoksilatlar		R = C <sub>8</sub> -C <sub>12</sub> ; n = 3-40
Alkoletoksilatlar	R-O-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> -H	R = C <sub>9</sub> -C <sub>18</sub> ; n = 1-40
Yağ asidi etoksilatlar		R = C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> ; n = 4
Yağ alkolü poliglikol eterleri	R-O-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>m</sub> -O-(CH <sub>2</sub> CH(O)CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -H CH <sub>3</sub>	R = C <sub>8</sub> -C <sub>18</sub> ; m = 3-6; n = 3-6
Alkilpoliglikozitler		R = C <sub>8</sub> -C <sub>16</sub> ; x = 1-4

Şekil 3.3. Bazı non-iyonik yüzeyaktif maddelerin yapısı (Nollet,2005)

### 3.2. Elektrokimyasal Sensörler

Elektrokimyasal sensörler en hızlı büyüyen kimyasal sensörler sınıfını temsil eder. Beş ana tip elektrokimyasal sensör vardır. Bunlar potansiyometrik, kronopotansiyometrik, amperometrik, voltametrik ve impedimetrik sensörlerdir. Bu sensörlerdeki temel prensip elektrokimyasal bir olayı elektrik sinyaline dönüştürmeleridir (esas olarak akım ya da voltaj). Potansiyometrik sensörler için sensör arayüzünde; elektrot veya membran potansiyelinin ölçüldüğü lokal bir denge kurulur ve numunenin bileşimi hakkında, iki elektrot arasındaki potansiyel değişimine dayanarak bilgi verir (Jarolimova, 2017).

### 3.3. Potansiyometri

Elektrokimyasal tayin teknikleri arasında kullanılan tekniklerden biridir. Elektrokimyasal bir sistemde, akımın hiç geçmediği ya da ihmal edilecek kadar küçük akımların geçtiği koşullarda, türün aktivitesine bağlı olarak iki elektrot arasındaki potansiyel farkının ölçüldüğü yöntem potansiyometri denir. Bu işlem sırasında kullanılan cihaz ise

potansiyometredir.Potansiyometrik sistem referans elektrot,indikatör elektrot ve potansiyel ölçme cihazı olmak üzere üç bileşenden oluşur.

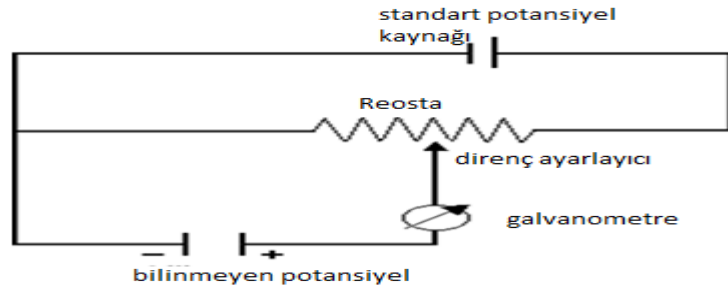
İlk dönemlerde potansiyometrik ölçümler,titrasyonların dönüm noktalarını belirlemede kullanılmıştır. Son yıllarda ise sayıları artan iyon seçici membran elektrotların potansiyellerinden iyon derişimleri doğrudan ölçülmektedir.

Membran elektrotlar yabancı tür iyonlardan fazla etkilenmezler bu sebeple birçok anyon ve katyonun tayininde kolaylıkla kullanılır, aynı zamanda oldukça çabuk sonuç verirler.

### 3.3.1.Potansiyometrenin çalışma prensibi

Sistem; referans(karşılaştırma)elektrotu ile uygun bir indikatör (çalışma)elektrodundan oluşan elektrokimyasal hücrede ölçülen potansiyel farklarının kullanılması ile test çözeltisindeki iyon derişimlerinin nicel analizine dayanır.Potansiyometrik yöntemlerin avantajı kullanılan malzemelerin basit ve kolay temin edilebilen türde ve ucuz olmasıdır.Fakat yöntemin basit olması uygulamalarının sınırlı olduğu anlamına gelmemektedir,birçok tayinde kullanılan pratik bir yöntemdir.

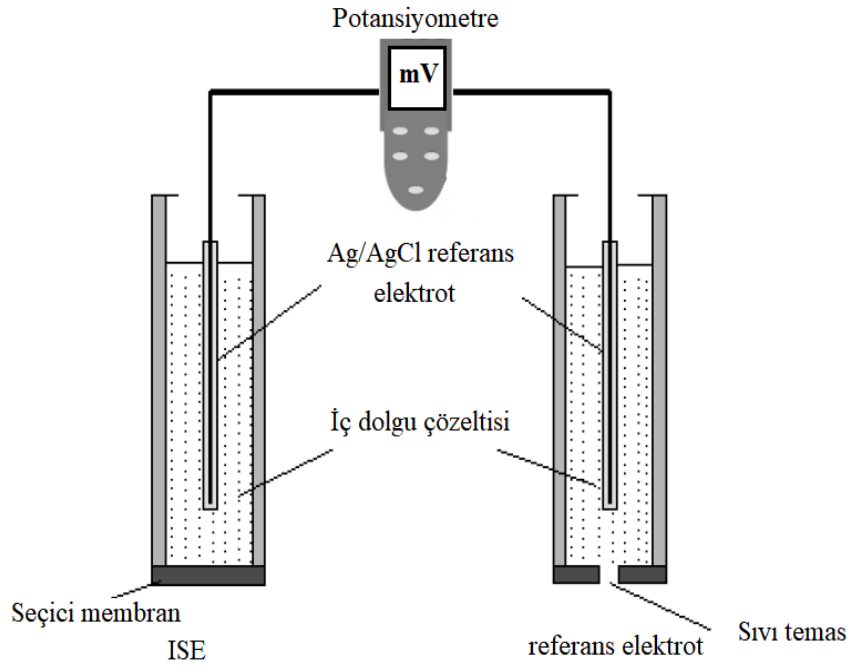
Aşağıdaki Şekil 3.4'te potansiyometrenin çalışma prensibini anlatan bir devre şeması gösterilmiştir.Reosta da direnç ayarlanarak,standart potansiyelin bilinen kısmı bilinmeyen potansiyele karşı okunur.Galvanometre sistemden akımın geçmediği anı yani iki potansiyelin eşit olduğu anı yakalayarak bilinen potansiyele bilinmeyen potansiyele okumakla görevlidir.



Şekil 3.4.Potansiyometrenin şematik gösterimi

### 3.3.2.Potansiyometrik sistem

Potansiyometrik bir sistem potansiyometrik hücre elemanlarından oluşur. Bunlar, bir test hücresi (elektrolitik çözelti), çözelti içerisine daldırılmış bir referans elektrot (sabit potansiyel), yine çözelti içinde bir indikatör elektrot (değişken potansiyel) ve elektrotların bağlandığı kararlı bir potansiyometredir. Çalışma elektrodu analit çözeltisine daldırılarak çözeltideki iyonların aktivitesine bağlı oluşan potansiyel değişimi referans elektroda karşı okunur ve kaydedilir. Basit bir potansiyometrik sistem Şekil 3.5'te gösterilmektedir.



Şekil 3.5. Potansiyometrik ölçüm sistemi

#### 3.3.2.1. Referans elektrotlar

Analit çözeltisinin bileşiminden bağımsız, belli bir sıcaklıkta sabit elektrot potansiyeline sahip bir yarı hücredir.

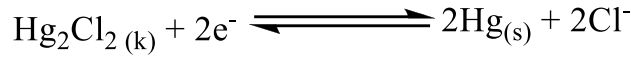
İdeal bir referans elektrotun özellikleri:

- Tersinirdir ve Nernts eşitliğine uymalı.
- Zamanla değişmeyen bir potansiyeli olmalı.
- Ufak bir akıma maruz kaldıktan sonra orijinal potansiyeline dönebilmeli.

- Sıcaklık değişimi ile potansiyelinde önemli değişiklikler olmamalı.
- Hazırlanması kolay olmalı.

Kalomel elektrot:

Kalomel elektrot; 25 °C sıcaklıkta standart hidrojen elektroduna karşı yaklaşık 244 mV potansiyel oluşturan bir civa(I) klorür hücresidir.Elektrotta meydana gelen reaksiyon aşağıda verilmiştir.



Reaksiyonda potansiyel,klorür iyonu derişimine bağlıdır.

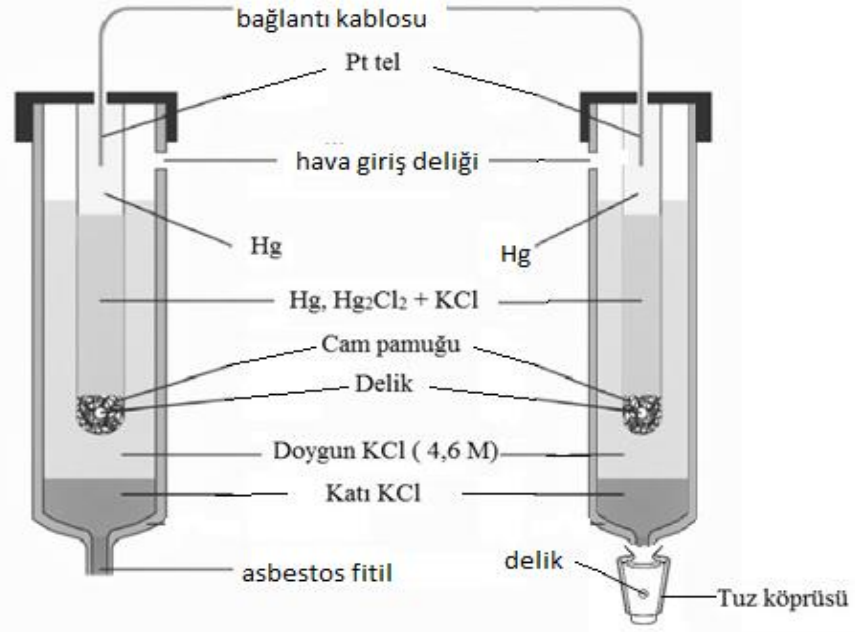
$$E = E^0 - \frac{0.0592}{2} \log[\text{Cl}^-]^2 \quad (3.1)$$

Eş. 3.1’deNernst Eşitliğine göre elektrot yarı hücre reaksiyonunda bulunan klorür derişimi sabit kalırsa elektrotun potansiyelinin de sabit kalması sağlanmış olur.

Kalomel elektrot KCl ile doyurulduğunda “*Doymuş Kalomel Elektrot*”olarak adlandırılır,bu sistemde doymuş KCl kullanılmasının önemi,bir miktar sıvı buharlaşsa bile klorür derişiminin sabit kalmasıdır.

Sıcaklıktan etkilenme oranı gümüş/gümüş klorür referans elektrota göre daha fazladır.Bu yüzden 80 °C’nin üzerindeki sıcaklıklarda tercih edilmez(Harvey,2000).Bir diğer dezavantajı da iğerdiği civanın toksik olmasıdır.Ancak doygun kalomel elektrot (SCE),hazırlanması kolay olan ve gümüş/gümüş klorür referans elektroda göre kirlenme eğilimi daha az olan bir referans elektrot tipidir (şekil 3.6).

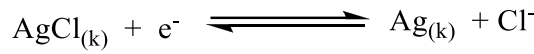




**Şekil 3.6.**Kalomel referans elektrot

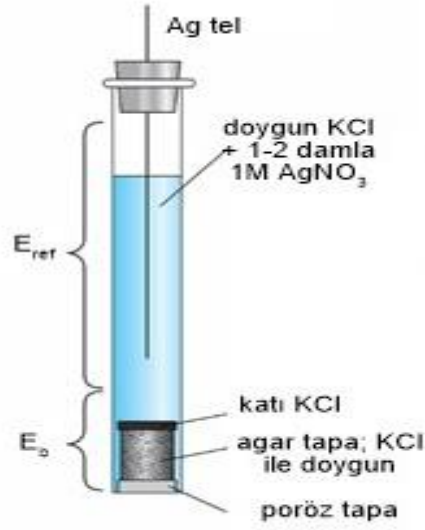
Gümüş/gümüş klorür referans elektrot:

Gümüş veya platin bir telin yüzeyinin AgCl ile elektrokaplama yoluyla kaplanmasıyla üretilir. Elektrot derişik KCl çözeltisine yerleştirildiğinde 25 °C sıcaklıkta standart hidrojen elektroduna karşı 198 mV' luk bir potansiyel üretir. KCl pH ölçümlerinde girişim yapmaz ve potasyum iyonu ile klorür iyonunun hareketlilikleri birbirine çok yakındır. Bu sebeple gümüş/ gümüş klorür elektrot için en çok kullanılan elektrolit KCl'dir. Elektrot reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



Üretilen potansiyel, Nernst eşitliğinden de görüldüğü gibi, çözeltinin klorür konsantrasyonu tarafından belirlenir (Eşitlik 3.2). Klorür konsantrasyonu sabit kaldıkça elektrotun potansiyeli de sabit kalır.

$$E = E_{\text{AgCl/Ag}}^{\circ} - 0.0592 \log[\text{Cl}^-] \quad (3.2)$$



**Şekil 3.7.**Ag/AgCl referans elektrot

Basit,ucuz,kararlı,toksik etkisinin olmaması,üretiminin kolaylığı ve 275K'lik sıcaklıkları bile kapsayan geniş bir sıcaklık aralığında kullanılabilmesinden dolayı en yaygın kullanılan referans elektrottur.(Şekil3.7)Ayrıca çok küçük ebatlarda üretilebilmesi de toksik civa içeren kalomel elektroda karşı en önemli üstünlüklerinden biridir (Harvey, 2000).

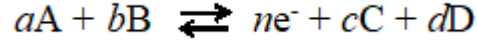
### 3.3.2.2.İndikatör elektrot

Analit derişimi ile bilinen bir bağıntıya göre potansiyeli değişen elektrot sistemidir.Çalışma elektrotu adını da alır.Potansiyeli çözelti bileşimine bağlı olarak değişir ve referans elektrotla birlikte kullanılır.Analit aktivitesindeki değişimlere hızlı ve tekrarlanabilir cevaplar verir.

### 3.3.3.Potansiyometrik Tayin İlkesi

Yüzeyi membran kaplı bir iyon seçici elektrottaiyon-seçici membran,iç standart ve test çözeltisindeki iyonları ayırır.Elektronlar, iyonlar veya test edilen iyonun yüklü ya da nötral kompleksleri,membranın iç kısımlarına doğru iç standart çözeltinin kompozisyonuyla orantılı olarak taşınırlar(Wang,2001).Böylece oluşan faz sınır

potansiyeli iki yarı hücre(referans elektrot yarı hücresi-membran elektrot yarı hücresi) birleştirilerek ölçülür.Aşağıdaki denge reaksiyonu dikkate alınır:



Yukarıdaki reaksiyona göre bir elektrodun potansiyel farkını (E) hesaplamak için Eşitlik 3.3'deki Nernts Eşitliği kullanılır.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots} \quad (3.3)$$

: İndikatör elektrot potansiyeli

$E^0$ : 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]: Elektrottaki iyon aktiviteleri

a, b, c ve d: yarı reaksiyondaki her bir türün mol sayısı

n: Alınip-verilen elektron sayısı veya membrandaki aktif iyon yükü

a<sub>i</sub>:İyon aktivitesi

eşitlik tek bir iyon için yazılırsa,Eşitlik 3.4 gibi olur.

$$E = E^0 \pm \frac{RT}{nF} \ln a_i \quad (3.4)$$

(±);Anyonlar için (-),katyonlar için (+) olur.İyon aktivitesi a<sub>1</sub>' den a<sub>2</sub>' ye değişirse potansiyel değişimi Eşitlik 3.5'deki gibi olur.

$$E = E^0 \pm \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (3.5)$$

İşlem 25 °C'de gerçekleştirildiğinde,sabit değerler yerine yazıldığında Nernst Eşitliği,Eşitlik 3.8'deki hale dönüşür.

$$E = E^0 \pm \frac{0,0592}{n} \log \frac{a_2}{a_1} \quad (3.6)$$

Elde edilen yeni eşitliğe göre 25°C de E-log(a) ilişkisinin teorik değişimi n yüklü iyonlar için  $59,2/n$  mV dur. Bu değişim genel olarak katyonlar için pozitif anyonlar için negatiftir. Nernst eşitliğine göre, tek yüklü, iki yüklü ve üç yüklü iyonlar için on katlık aktivite farkındaki teorik potansiyel değişimi sırasıyla 59,2, 29,6 ve 19,8 mV' dur (Buck ve Lindler, 1994).

Aşağıda iyon seçici bir elektrot kullanılarak hazırlanan potansiyometrik ölçüm hücresinin şematik gösterimi verilmiştir.

İç referans elektrot / İç referans çözelti / İyon-seçici membran / Test çözeltisi || Dış referans elektrot.

### 3.4. İyon Seçici Elektrotlar

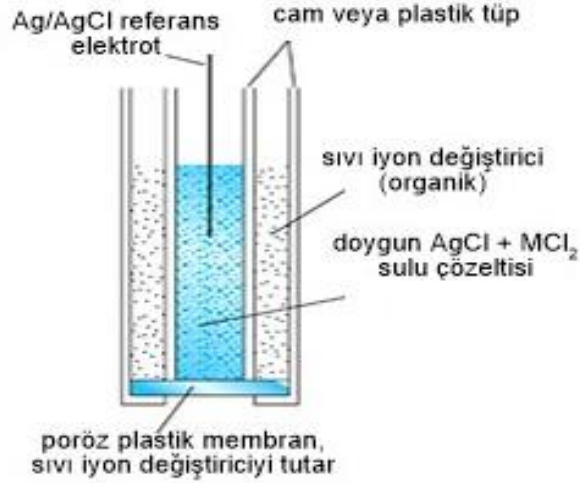
Bir cam elektrot olan ilk iyon seçici elektrot (İSE) 1909 da üretildi (Morf, 1981). O zamandan beri İSE'lerin sayısı ve türleri hızla arttı ve bu iyon seçici materyallerle araştırmalar, aynı hızla devam etmektedir.

İyon-seçici elektrotlar (İSE), farklı iyonların varlığında seçici oldukları iyonların aktivitelerinin potansiyometrik olarak belirlenmesine imkan veren elektrokimyasal sensörler olarak tanımlanır. Yine bu elektrotlar için, p-iyon elektrot terimi de kullanılır.

İSE'lerin en önemli bileşeni; tanıma işlevi gören bir seçici reseptör ile iyon değiştiriciyi içeren bir tabakadan oluşan iyon seçici membrandır. İkinci bileşen iyonik akımı elektronik akıma dönüştürmekten sorumlu dönüştürücü bileşeni ya da dönüştürücü katmanıdır. Son kısım ise indikatör elektrot, referans elektrot ve potansiyometre olarak çalışan bir tayin sistemidir. Son zamanlarda; seçici membranı, cam, sıvı, plastikleştirilmiş polimer veya kristal malzemelerden oluşan çok çeşitli İSE'ler geliştirilmiştir. İSE'lerin iyi bilinen ve laboratuvarlarda yaygın olarak kullanılan bir örneği cam pH elektrotur.

İyon-seçici elektrot, çözelti içindeki belirli bir iyonun potansiyelini ölçer. Bu potansiyel, sabit potansiyele sahip kararlı referans elektroda karşı okunur. İki elektrot arasındaki potansiyel farkı, çözelti içindeki spesifik iyonun aktivitesine bağlı olacaktır. Buna dayanarak nicel analizler yapılabilir. Hiçbir elektrot sadece tek bir iyon

çeşidine cevap vermez,fakat bir iyon karşu bilinen bir seçicilik gösterir(Skoog,1999).Şekil 3.8' de iyon seçici bir elektrot örneği verilmiştir.



**Şekil 3.8.**Herhangi bir M iyonuna karşu seçicisıvı membran elektrolar

İyon seçici elektrotlar (İSE),iyon seçici membran,iç referans elektrot ve iç referans çözelti olmak üzere üç ayrı bileşenden meydana gelir.Membranların seçicilik özellikleri ya membranı oluşturan maddelerin yapısı,ya da ölçülecek türe özgü kompleks oluşturuucu iyonların membranın yapısına katılmasıyla ortaya çıkar.

### **3.5.PVCMembran Elektrotların Membran Bileşenleri**

Polimer membranlarda,membranın iki yüzeyinde bir iyon değişim dengesi ve iyonla bağlı bir membran potansiyeli oluşması için membran üzerinden çok küçük bir elektrik akımının geçmesi gerekir.Polimer membranlarda bu durum,membran yapısındaki hareketli anyon ve katyonlar aracılığıyla gerçekleşir.Polimer membranların istenilen özellikleri göstermesi ve istenilen performansı sergileyebilmesi için farklı bileşenlerin uygun oranlarda membran yapısına katılması gerekir.Bu bileşenlerin tamamı bir polimer membran yapısında bulunabilirken,uygulamalar sırasında bileşenlerden bazıları yapıdan çıkarılabilmektedir.

Polimer membran,iyon seçici elektrotların en önemli parçasıdır.Sinyal stabilitesi,seçicilik ve tayin sınırı gibi parametreler,diğer faktörlerin yanı sıra,membranınbileşimine

bağlıdır. Tipik membran bileşenleri temel olarak gömülü bir iyonoforu olan, suda çözünür olmayan bir polimerik matristen oluşur. Bu membranın, hedef analite gösterdiği seçiciliği sağlamak için konuk misafir kimyası kullanır

Spesifik membran özelliklerine bağlı olarak, lipofilik tuzlar ve plastikleştiriciler gibi başka bileşenler de gerekli olabilir. Membranın her bileşeni önemli bir rol oynar ve membrandaki her bileşenin oranları nihai sonucu etkiler. Tüm bileşenler, İSE'nin yapısına katılmadan önce organik bir çözücü içinde çözülerek membran kokteyli meydana getirir. Bu elektrot hazırlığı Bölüm 4 'te ayrıntılı olarak ele alınacaktır.

Başlangıçta iyonofor bazlı membranlar, organik çözücülerde iyonoforların ve lipofilik iyon değiştirici tuzların çözülmesiyle oluşturuldu. Bu membran elektrotların kullanımı ve kararlılığı oldukça elverişsizdi, bu yüzden tipik olarak yüksek oranda plastikleştirilmiş PVC esaslı polimerik sıvı membranlar bu elektrotların yerini aldı. Uzun zamandır bir şekilde kullanılan polimerik sıvı membranlar ağırlıkça yaklaşık % 66 plastikleştirici, ağırlıkça % 33 yüksek moleküler ağırlıklı PVC, ağırlıkça %1 iyonofor ve az miktarda lipofilik katkı maddesi içermektedir (Fiedler vd., 1973).

Genellikle polimerik sıvı membranlar, tetrahidrofur (THF) gibi bir organik çözücü içinde çözünen tüm membran bileşenlerini içeren bir çözeltiden veya membran kokteyli denilen bir karışımdan kaplama yoluyla hazırlanır. Katı kontakt iyon seçici elektrotlarının hazırlanması için, membran kokteyli doğrudan katı kontaktağın üzerine kaplanır.

### **3.5.1. Polimer matriks**

İçerisine iyonofor maddelerin katılmasıyla birçok farklı türe seçici elektrotların oluşturulmasında kullanılan yapılardır. Polimer yapı membrana mekanik kararlılık sağlar aynı zamanda biyolojik uyumluluk, tutunma gibi ekstra özellikler de kazandırır.

Polimerik iyon-seçici elektrot membranlarında genellikle destek maddesi olarak poli(vinil klorür) (PVC), silikon kauçuğu ve poliüretan esaslı polimerler kullanılır (Choi vd., 2005).

Polimerik matriks genel olarak plastikleştiricili ya da plastikleştiricisiz poli(vinil klorür) (PVC)'den hazırlanmaktadır. PVC iyonoforlarla iyi uyumu, kolay kullanımı ve kimyasal inertliği nedeniyle popülerlik kazanmıştır. Kokteyl polimerik membran yaklaşık olarak ağırlıkça 1/3 PVC'den 2/3'ü ise plastikleştiricilerden meydana gelmektedir. Bu

membranların dışında n-butil akrilat,metil metakrilat ve desil metakrilat yeni nesil membranlar olarak kullanılmaya başlanmıştır.

Popülerliğine rağmen,plastikleştirilmiş PVC membranların kullanımı birkaç dezavantaja sahiptir:iyonoforun yavaş liçi nedeniyle sensör cevabının bozulması,plastikleştiricinin sıvılaştırmadan kaynaklanan biyouyumluluk sorunları,lipofilik bileşenlerin seçici ekstraksiyonu, yüksek su alımı, PVC'de yüksek iyon hareketliliği ve yetersiz yapılaşma nedeniyle yetersiz tayinsınırları bunlardan bazılarıdır.

### **3.5.2.İyonofor**

İSM'nın ana bileşenleri lipofilik/lipofobik kompleks yapıcı maddelerdir.İyonoforlar, membranların seçiciliğindeki ana bileşendir.İyonoforlar veya iyon taşıyıcılar olarak bilinen bu moleküller, Van der Waals kuvvetleri,metal koordinasyon veya lipofilik/lipofobik etkileşimler yoluyla supramoleküler etkileşimler oluşturma kabiliyetlerinden dolayı iyonlara tersinir bağlanabilir.İyonoforların sentezi,belirlenecek olan hedef analitin (ana iyon) yapısı,büyüklüğü,şekli ve yükü dikkate alınarak gerçekleştirilir.İyonoforların kullanımını sınırlayan etkenlerden biri,polimer membran ile uyumluluğu sağlamak için eklenen lipofilik katkı maddelerinin zaman içinde sulu faza sızma ihtimalidir. Yüksek lipofiliklik sağlayan uzun alkil zincirlerinin veya hacimli organik grupların eklenmesi,iyonoforun salınmasının önlenmesine yardımcı olur.Nötr iyonoforlara dayanan optimum çalışma koşuluna sahip membranlar elde etmek için,hedef analite zıt bir yük ile lipofilik iyonların eklenmesi yararlıdır(Bakker vd.,1997).

### **3.5.3.Lipofilik iyonik katkı maddesi**

Lipofilik iyon ya da iyon değiştiriciler Nerst cevabını sağlaması ve membranın seçici-geçirgenliğini kararlı halde tutması açısından oldukça önemlidirler.Ana iyonlar zıt yüklü olan iyonlar ile membrana girmemelidir ayrıca membranın ölçülecek iyon ile aynı yüklü iyonların geçmesine izin verecek özellikte olması gerekmektedir.Bu özelliğe seçici-geçirgenlik denir.Bu sebeple membran fazı içerisinde ölçülebilen iyonların toplam konsantrasyonu numuneden bağımsız olmalı, kararlı ölçüm alınabilmelidir.Aynı şekilde lipofilik iyon olmayan membranlar numune aktivitesindeki değişime yanıt verememektedir.Katyon değiştirici olarak sodyum tetrafenilborat,potasyum tetrakis(p-

klorofenil) borat,potasyum tetrakis[3,5-bis(triflorometil)fenil] borat kullanılmaktadır.Anyon değiştirici olarak ise tridodesilmetilamonyum klorür kullanılmaktadır.

Lipofilik tuzlar,iyonoforun seçiciliğini büyük ölçüde etkilemez, ancak lipofilik tuz / iyonofor mol oranını dikkatlice optimize etmek için yine de dikkate alınmaları gerekir (Meier vd.,1984;Eugster vd.,1991;Bakker vd.,1994). Kimyasal stabiliteleri ve yüksek lipofiliklikleri nedeniyle,anyonik katkı maddeleri olarak kullanılan yaygın tuzlar,genellikle sodyum tetrafenilborat (NaTPB),potasyum tetrakis (p-klorofenil) borat (KTPCIPB),potasyum tetrakis [3,5-bis KTPCIPB] gibi tetrafenilborat türevleridir.Bu tuzların eklenmesi,membranın analitik performans parametrelerini destekler,cevap süresini azaltır,membran direncini azaltmaya yardımcı olur ve istenmeyen sinyal kararsızlıklarını giderir.Bu,özellikle PVC bazlı matrislere kıyasla daha yüksek dirençlerinden dolayı,düşük iyonik mobiliteye sahip akrilatlarla dayanan polimer matrislerinde oldukça olumludur.

#### **3.5.4.Plastikleştirici**

Plastikleştirici,membran bileşenlerinin çözüdüğü asıl çözücüdür ve bu nedenle tüm membran bileşenleriyle uyumlu olması gerekir,aksi takdirde membran yapısı dağılarak kararsız hale gelir. Plastikleştirici camsı geçiş sıcaklıklarını oda sıcaklığının altına düşürerek daha esnek membranlar elde etmek ve membran bileşenlerinin membranda kısmen yüksek hareketliliklerini sağlamak için gerekli olan ve su ile karışmayan bir organik çözücüdür. Plastikleştirilmiş klasik bir PVC membranın yaklaşık kütlece üçte ikisini plastikleştirici oluşturur.Plastikleştirici membranda bu kadar yüksek oranda bulunduğundan dolayı İSE'lerin özellikleri üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. Plastikleştiriciler polarite ve dielektrik sabitlerine bağlı olarak membran seçiciliğini etkilediklerinden dolayı iyonoforun seçici davranış sergileyebilmesi için optimum bir destek matrisi sağlamalı ve yüksek derecede lipofilik özellik taşımalıdır. Genel olarak,daha az polariteye sahip plastikleştiricilerin aynı yarıçaptaki çift değerlikli iyonlara göre tek değerlikli iyonları tercih ettiği söylenebilir.En yaygın kullanılan iki plastikleştirici,o-nitrofenil oktil eter (o-NPOE) ve bis (2-etilheksil) sebakat (DOS)



olup,ilki 2değerlikli iyonlar ikincisi de tek değerlikli iyonlar ölçülmek istendiğinde İSE'lerin yapısında kullanılır.

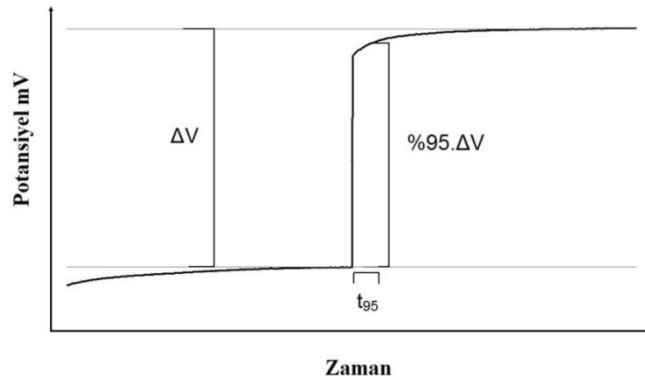
### 3.6.İyon Seçici Elektrotların Performans Özellikleri

#### 3.6.1.Cevap zamanı

İyon-seçici elektrotlarda cevap zamanı genel olarak polimerik membranın duyarlı kısmıyla test çözeltisindeki aktivitesi ölçülecek iyonun dengeye gelmesi için geçen süre olarak bilinir.İdeal olarak,bir elektrotun aktivite veya konsantrasyondaki bir değişikliğe tepkisi anında olmalıdır.Uygulamada bu imkansızdır,çünkü ev sahibi misafir kompleksi için bir konaklama süresi vardır.Bu nedenle cevap süresi ( $t_R$ ),elektrotun numune ile temas ettiği anla (veya bir çözeltinin aktivitesinde bir değişiklik olduğunda) ile emf tepkisinin gerçekleştiği ilk an arasındaki zaman olarak kabul edilebilir.

Bu parametre genellikle konsantrasyona bağlıdır.Düşük konsantrasyonlu numune çözeltileri için cevap süresi genellikle uzundur,nispeten yüksek konsantrasyonlarda ise analit cevap süresi genellikle kısadır.

Cevap zamanı tespit edilirken kullanılan çeşitli yöntemlerden birinde; (Buck ve Lindner, 1994) dengedeki bir ölçüm hücresinde ölçülen potansiyel değişiminin % 95'inin gerçekleşmesi için geçen süre ( $t_{95}$ ) dikkate alınır.IUPAC'in yaptığı cevap zamanı tanımına göre,biriyon-seçici elektrot ile referans elektrodun analit çözeltisine daldırılmasından sonra ölçülen potansiyelin stabil bir hal almasına kadar geçen süredir.



Şekil3.9.IUPAC cevap zamanı grafiği

İyon seçici elektrotlarda cevap sürelerinin kısaltılması için aşağıdaki hususlara dikkat edilmesi gerekir:

- Çözeltinin homojen ve yeterli karışması.
- Hareketli ortam ise hücre akış hızının artırılması.
- Membran yüzeyinde örnekten dolayı meydana gelen kirlenmenin uzaklaştırılması.
- Membran yüzey alanının küçültülmesi.
- Seyreltik çözeltiden derişik çözeltiliye doğru ölçüm alınması (IUPAC, 1994).

### 3.6.2.Seçicilik

Seçicilik elektrotlar için,numunede uygun ölçümün yapılıp yapılamayacağını göstergesi olan en önemli karakteristik özelliktir.İyon seçici bir elektrot çözeltideki hedef iyonla cevap verirken aynı zamanda çözeltideki diğer iyonlara da cevap verebilir.Bu durum özellikle çözeltide,hedef iyonla fiziksel ve kimyasal açıdan benzer iyonlar bulunması durumunda gerçekleşir.Böyle bir durumda elektrodun,bozucu etki yapan iyon varlığında hedef iyonla seçiciliği önceden bilinmelidir.Bir İSE'nin en üst seçicilik sınırı, kullanılan iyonoforun sadece analit iyonla bağlandığı ve bozucu iyonlarla etkileşmediği zaman elde edilebilir.Ancak her analit için böyle uygun iyonoforlar henüz mevcut değildir.Genellikle İSE'nin seçiciliği,iyonoforun seçiciliği ile sınırlıdır.Seçicilik katsayılarını hesaplamak için literatürlerde verilen pek çok yöntem vardır.Seçicilik katsayılarının belirlenmesindeki asıl amaç,bir numunede bulunan çeşitli türlerin seçicilik katsayılarını ve aktivitelerini uygun bir eşitlikte yerine koyarak belirli bir İSE'nin EMK cevaplarını önceden tahmin edebilmektir.Bu amaçla,Nikolskii-Eisenman eşitliği kullanılır.(Eşitlik 3.7)

$$E = E^0 + \frac{0.0592}{n} \log[a_A + \sum(k_{A,B}^{pot} a_B^{z_A/z_B})] \quad (3.7)$$

$a_A$  = Ölçülecek iyonun aktivitesi

$a_B$  = Girişim yapan iyonun aktivitesi

$z_A, z_B$  = Herbir türün yükü

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

Seçicilik katsayısı ( $k_{A,B}^{pot}$ ) büyüdükçe elektrodun ölçülecek iyon seçiciliği azalır. Girişim yapan iyonun yokluğunda Nernst değişimi gözlenir. Farklı iyonik türlere elektrodun gösterdiği duyarlılık *seçicilik katsayısı* ile belirlenir.

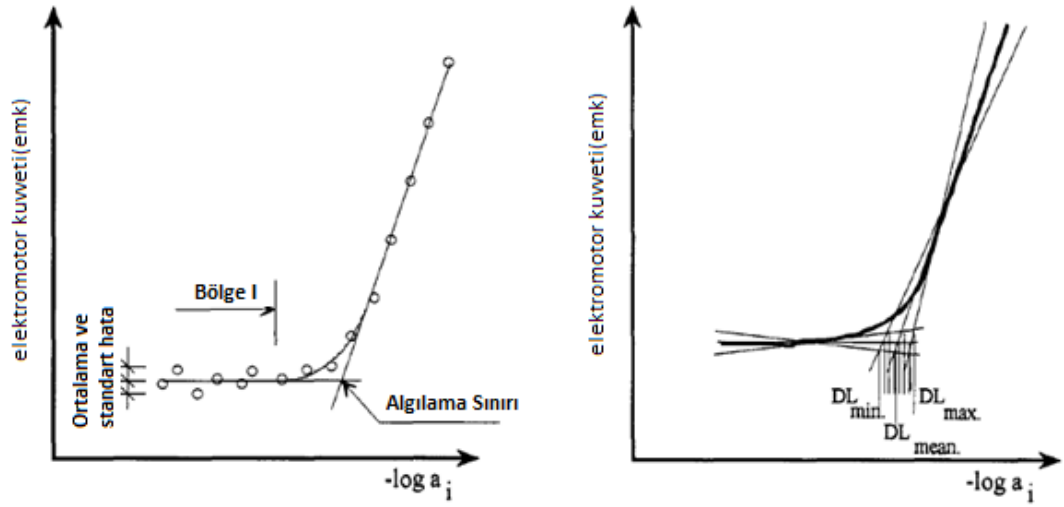
Ana iyon ve farklı yüklü bozucu iyonların potansiyele önemli derecede katkıda bulunduğu derişim aralıklarında, potansiyometrik cevabı doğru olarak tanımlamak için daha karmaşık metodlar kullanılması gerekir. Bunlardan en çok kullanılanlar ayrı çözelti yöntemi (SSM), karışık çözelti yöntemi (MSM), sabit bozucu yöntemi (FIM) ve eş potansiyel yöntemidir (MPM). Daha basit olması sebebiyle tercih edilen ve bu çalışmada da kullanacağımız yöntem ayrı çözelti yöntemidir.

Ayrı çözelti yöntemi: Ayrı Çözelti Metodu ile hesaplamada öncelikle log a ve E arasındaki ilişki ana iyon (A) ve girişim yapan iyonlar (B) için ayrı ayrı belirlenir. Bu ilişki yardımıyla aynı potansiyel değerine karşılık gelen aktiviteler, Eşitlik 3.8’de yerine yazılarak seçicilik katsayıları hesaplanır (Umezawa vd., 2000). Bu metotta  $E_A = E_B$  durumu dikkate alınır.

$$k_{A,B}^{pot} = a_A / (a_B)^{Z_A/Z_B} \quad (3.8)$$

### 3.6.3. Tayin sınırı

İyon-seçici elektrotların tayin sınırı, membran yüzeyinde, sistemin algılayabildiği minimum miktarda potansiyel değişimi meydana getirebilen en düşük iyon konsantrasyonudur. IUPAC (1994)’a göre çoğunlukla tayin sınırı, anyon ve katyonlara duyarlı elektrotlarda, elektrodun doğrusal değişim sergilediği aralığın ekstrapolasyonu ve cevap sergilediği en düşük aktivite (veya konsantrasyon) bölgesinin ekstrapole edilmesi sonucu kesişen noktaya karşılık gelen madde miktarı olarak kabul edilmiştir.



Şekil 3.10. IUPAC'a göre tayin sınırı

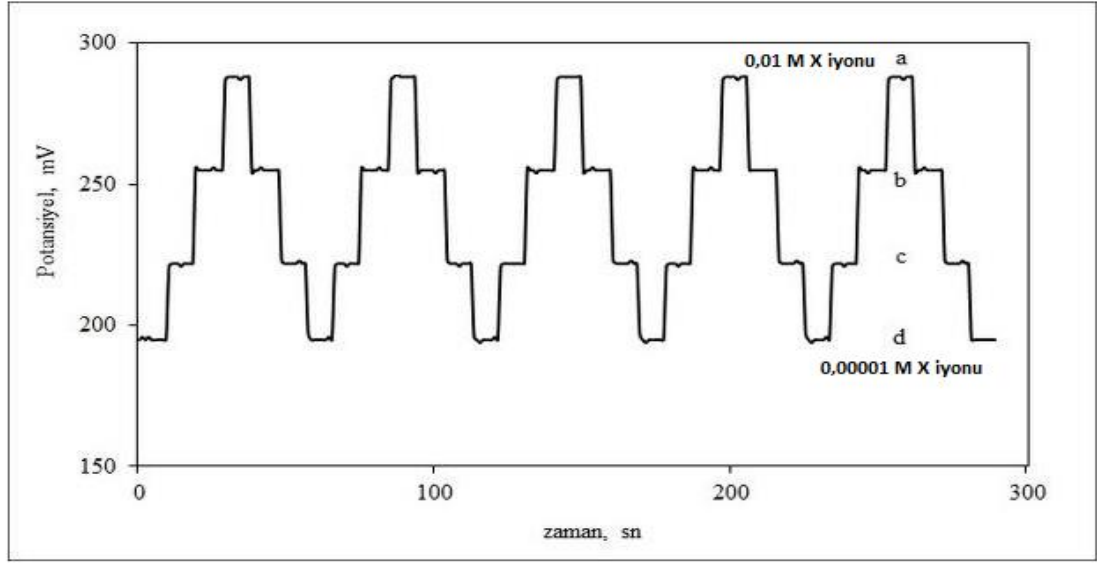
Ana iyonların konsantrasyonu çok yüksek olduğunda, elektrotlar duyarsız hale gelir ve bir üst tayin sınırı tanımlanabilir. Membranda ana iyonların ve karşı iyonların, çözelti numunesinden İSM'a birlikte ekstraksiyonu nedeniyle, tipik olarak çözelti içerisinde ana iyonların yüksek konsantrasyonunun varlığında veya bazı iyonların lipofilik davranışta bulunmasından dolayı geçirgenlik kaybı vardır.

İSE'lerin önemli bir parametresi de tayin limitidir (DL). Sensörün analite verdiği seçici cevabı, bir alt ( $DL_{min}$ ) ve bir üst tayin sınırı ( $DL_{max}$ ); (Broncova, vd., 2008) ile sınırlıdır. Çoğu uygulama için, yani biyo-tahliller için,  $DL_{min}$  daha fazla ilgi çekmektedir. Genel olarak analitik kimyada, düşük tayin sınırı, arka plan gürültüsünün standart sapmasının üç katına karşılık gelen konsantrasyon olarak tanımlanır.

### 3.6.4. Tekrarlanabilirlik

İyon seçici elektrotların farklı molaritedeki standart çözeltileri sırası ile seyreltikten derişige, derişikten seyreltiğe giderek ölçüm alınması ile elde edilen elektriksel potansiyellerin standart sapması olarak ifade edilebilir (Çoldur vd., 2009).

Bir X iyonu için farklı konsantrasyonlarda alınan tekrarlanabilirlik grafiği Şekil 3.11'de verilmiştir.



**Şekil 3.11.** İyon seçici bir elektrotun tekrarlanabilirliği (a:  $1.0 \times 10^{-2}$ , b:  $1.0 \times 10^{-3}$ , c:  $1.0 \times 10^{-4}$ , d:  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L X)

### 3.6.5. Doğrusal çalışma aralığı

Doğrusal çalışma aralığı, kalibrasyon eğrisinde ölçülebilen en düşük derişimden, doğrusallıktan maksimum. 2 mV sapmanın görüldüğü derişime kadar olan derişim aralığı olarak belirlenir. Yüksek ve düşük iyonik aktivitelere doğrusallıktan sapmalar vardır. Bu sapmalar, alt ve üst tayin sınırlarıyla tanımlanır. Bu sınırlar arasında, enstrümental cevabın aktivitenin logaritması ile doğrusal bir ilişki izlediği kalibrasyon eğrisinin bir kısmı vardır.

Tipik olarak, İSE'ler  $10^{-1}$  M ila  $10^{-5}$  M arasında doğrusal bir cevap aralığı sergiler. Bu bölge kullanışlı analitik bilgiler içerir ve ideal olarak kalibrasyon ve ölçüm noktalarının belirlenebileceği bölgedir.

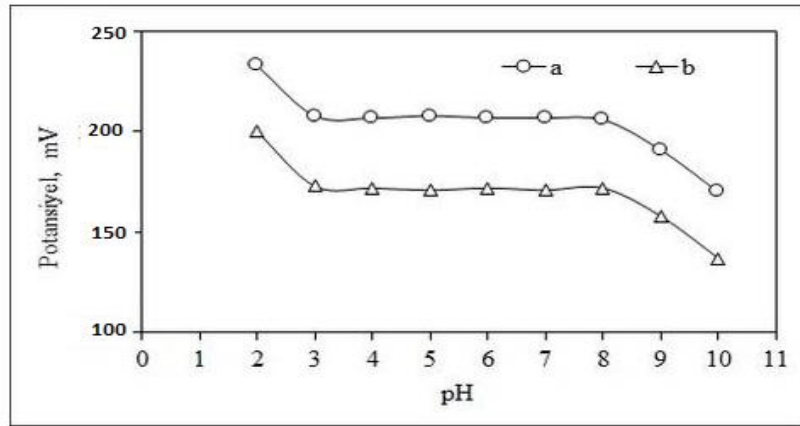
### 3.6.6. Kullanım ömrü

Elektrotların kullanım ömürleri Nernst cevabı sergiledikleri süre olarak bilinir. Elektrotların kullanım ömürleri on katlık konsantrasyon değişiminde belirli periyotlarla sergiledikleri potansiyel farklar incelenerek belirlenir. Ölçülen bu potansiyel farklar kullanılarak zamana karşı grafikler oluşturulur. Eğimin başlangıçtaki değerinin %70'ine düşmesi için geçen süre, kullanım ömrü olarak verilebilir (Sim vd., 2001).

Elektrotların ömrünü,kullanım sayısına bağlı olarak,duyarlılığı ve doğrusal çalışma aralığındaki değişim belirler.PVC membran elektrotların ömrüne etki eden en önemli faktör membran bileşenlerinin çözeltiye sızmasıdır.

### 3.6.7.pH çalışma aralığı

İSE'ler için pH çalışma aralıkları belirlenirken elektrodun seçici olduğu iyonun konsantrasyonları  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$  veya  $10^{-3}$  M'da sabit tutularak,pH sı 2-12 arasında değişen tampon çözeltilerle pH ölçümü yapılır.Bu işlem için pH metre ile kombine edilmiş bir potansiyometre kullanılır.Çözeltiler sisteme yerleştirilir,bir yandan potansiyel değerleri okunurken,pH metreden de pH değerleri okunarak grafiğe geçirilir.Potansiyelde önemli bir değişimin meydana gelmediği pH aralığı, elektrodun pH çalışma aralığı olarak ifade edilir (Çoldur,2010). Şekil 3.12'de bir X iyonu için pH değişim grafiği verilmiştir



Şekil.3.12.Farklı derişimlerdeki bir X iyonu için pH-potansiyel grafiği

### 3.6.8.Kararlılık

Kararlılık,EMF yanıtının deneysel gereksinimlere bağlı olarak kısa, orta ve uzun vadeli bir aralıkta değerlendirilmesi hakkında bize bilgi verir.MV h<sup>-1</sup> veya mV h<sup>-1</sup> cinsinden bir kayma olarak ifade edilebilir.Bu kayma,sabit bir bileşim ve sığa sahip çözeltide tutulan bir elektrot düzeneğinin EMF cevabında yavaş,rastgele olmayan bir değişikliktir.Sıcaklık dalgalanmaları,elektroaktif maddenin membrandan sızması veya girişim yapan türlerin absorpsiyonu gibi çeşitli fiziksel veya kimyasal parametreler nedeniyle kayma görülebilir.

### 3.6.9.Duyarlılık

Kararlı hal kalibrasyon eğrilerinin duyarlılığı ve doğrusal konsantrasyon aralığı, hedef analitin logaritmik aktivitesi/konsantrasyonuna karşı eğrileri çizilerek doğrudan sensörün cevabından belirlenebilir. İSE'lerde duyarlılık genellikle Nernst eğimiyle tanımlanır ve  $RT/z_iF$  [59,2/ $z_i$  mV/on katlık konsantrasyon] eşitliği ile 25°C'de tanımlanır. Burada  $z_i$  iyon yüküdür, R, ideal gaz sabitidir (8,314 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>), T mutlak sıcaklık ve F, Faraday sabitidir (96485.C.mol<sup>-1</sup>).



## 4.MATERYAL ve YÖNTEM

### 4.1.Kullanılan Kimyasallar

Tetrahidrofuran (THF), dodesiltrimetilamonyum bromür (DTMA-Br), yüksek molekül ağırlıklı poli(vinilklorür) (PVC), o-nitrofeniloktiletler (NPOE), dibütilftalat (DBP), dioktilftalat (DOP), bis(2-etilhekzil) sebakat (DOS) grafit, sodyumfosfomolibdat

monohidrat (NaFM),sodyumtetrafenilborat (NaTPB),amonyum reynakat (AR),fosfotungstikasit monohidrat (FTA),tungstosilisik asit (STA) Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından,katı-kontakların hazırlanmasında kullanılan epoksi (TP3100) Denlaks (Türkiye),sertleştirici (Desmodur RFE) Bayer (Almanya) firmasından temin edildi.Çalışmadaki çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan bütün tuzlar analitik saflıkta nitrat tuzlarından hazırlandı.Bütün çözeltilerin hazırlanmasında deiyonize su (18,3 MΩ) kullanıldı.

#### **4.2.Kullanılan Cihazlar**

Potansiyometrik ölçümler,laboratuvar yapımı bilgisayar kontrollü potansiyometrik ölçüm sistemi kullanılarak gerçekleştirildi.Bütün potansiyel ölçümlerinde referans elektrot olarak Gamry (ABD) marka doygun Ag/AgCl elektrot kullanıldı. pH ölçümleri masa üstü Thermo Fisher Scientific (ABD) Orion Star A215 pH/İletkenlik ölçüm cihazıyla gerçekleştirildi.A-FTIR ölçümleri Thermo Nicolet 6700 Spektrofotometresi (ABD) kullanılarak gerçekleştirildi.UV ölçümleri PG Instrument T80+UV/VIS spektrometresi (İngiltere) kullanılarak gerçekleştirildi.Çalışmada kullanılan deiyonize su Human Corporation Zeener Power II (Kore) su saflaştırma sistemi kullanılarak elde edildi.

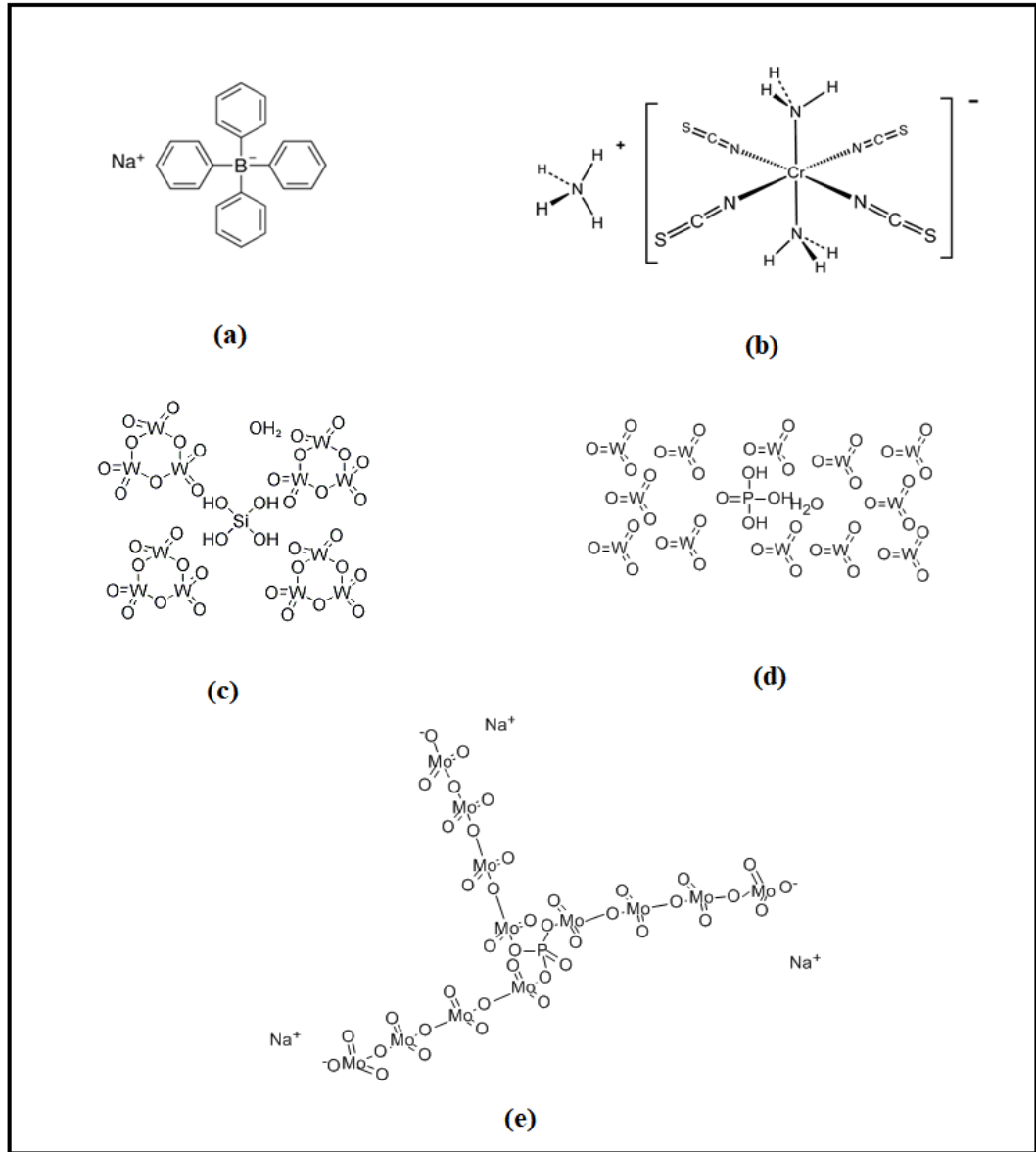
#### **4.3.Standart Çözeltiler**

İlk olarak,her bir türün 0,1 M derişimdeki standart çözeltileri deiyonize su kullanılarak hazırlandı.Daha sonra bu türlerin çalışmada ihtiyaç duyulan farklı derişimlerdeki standart çözeltileri başlangıçta hazırlanan stok 0,1 M standart çözeltilerinden uygun miktarda deiyonize su ilave edilerek seyreltilmesi ile hazırlandı.

#### **4.4.Elektrotlarda Elektroaktif Madde Olarak Kullanılan İyon Çiftlerinin Sentezi**

Elektrotların yapısında elektroaktif madde olarak kullanılan DTMA'nın iyon çiftleri aşağıda ifade edildiği gibi sentezlenmiştir.Bu iyon çiftlerinin sentezlenmesinde kullanılan iyon çifti oluşturucu ajanların kimyasal yapıları Şekil 4.1'de gösterilmiştir.





**Şekil 4.1.**Çalışmada DTMA-Br yüzey aktif maddesi ile iyon çifti oluşturmak üzere kullanılan reaktiflerin kimyasal yapıları,(a)Sodyum tetrafenilborat(NaTPB),(b) Amonyum reynkat (AR)(c) Tungstosilikik asit (STA)(d) Fosfotungstik asit (FTA) (e) Sodyum fosfomolibdat (NaFM)

Dodesiltrimetil amonyum-tetrafenil borat (DTMA-TPB) iyon çifti:Sürekli olarak karıştırılan 10<sup>-2</sup>M,25 mLDTMA-Br'nin sulu çözeltisi üzerine yine 25 mL 10<sup>-2</sup>M sodyum tetrafenilborat'ın sulu çözeltisi damla damla ilave edilerek hazırlandı.Oluşan beyaz renkli süspansiyon karışımı normal süzme işlemi gerçekleştirilemeyecek kadar küçük partikül boyutuna sahip olduğu için vakumlu süzme düzeneğinde PTFE süzgeç kullanarak süzüldü ve birkaç kez deiyonize suyla iyice yıkandıktan sonra önce oda koşullarında daha

sonra da silika adsorbanlı desikatörde 1 hafta karanlıkta kurumaya bırakıldı.Kurutulduktan sonra herhangi bir işleme tabi tutulmadan doğrudan elektrot membranının yapılarında elektroaktif madde olarak kullanıldı.

Dodesiltrimetil amonyum-Reynakat (DTMA-R) iyon çifti:Sürekli olarak karıştırılan  $10^{-2}$ M 25 mL DTMA-Br'nin sulu çözeltisi üzerine yine 25 mL  $10^{-2}$ M amonyum reynakat tuzunun sulu çözeltisi damla damla ilave edildi.Oluşan pembe renkli çökelek karışımı normal süzme düzeneğinde mavi bant filtre kağıdı kullanarak süzüldü ve birkaç kez deiyonize suyla iyice yıkandıktan sonra,önce oda koşullarında daha sonra da silika adsorbanlı desikatörde 1 hafta karanlıkta kurumaya bırakıldı.Kurutulduktan sonra herhangi bir işleme tabi tutulmadan doğrudan elektrot membranının yapılarında elektroaktif madde olarak kullanıldı.

Dodesiltrimetil amonyum-silikotungstat (DTMA-ST) iyon çifti:Sürekli olarak karıştırılan  $10^{-2}$ M 25 mL DTMA-Br'nin sulu çözeltisi üzerine yine 25 mL  $10^{-2}$ M silikotungstikasinin sulu çözeltisi damla damla ilave edildi.Oluşan beyaz renkli çökelek karışımı normal süzme düzeneğinde mavi bant filtre kağıdı kullanarak süzüldü ve birkaç kez deiyonize suyla iyice yıkandıktan sonra,önce oda koşullarında daha sonra da silika adsorbanlı desikatörde 1 hafta karanlıkta kurumaya bırakıldı.Kurutulduktan sonra herhangi bir işleme tabi tutulmadan doğrudan elektrot membranının yapılarında elektroaktif madde olarak kullanıldı.

Dodesiltrimetil amonyum-Fosfotungstat (DTMA-FT) iyon çifti:Sürekli olarak karıştırılan  $10^{-2}$ M 25 mL DTMA-Br'nin sulu çözeltisi üzerine yine 25 mL  $10^{-2}$ M fosfotungstikasinin sulu çözeltisi damla damla ilave edildi.Oluşan beyaz renkli çökelek karışımı normal süzme düzeneğinde mavi bant filtre kağıdı kullanarak süzüldü ve birkaç kez deiyonize suyla iyice yıkandıktan sonra,önce oda koşullarında daha sonra da silika adsorbanlı desikatörde 1 hafta karanlıkta kurumaya bırakıldı.Kurutulduktan sonra herhangi bir işleme tabi tutulmadan doğrudan elektrot membranının yapılarında elektroaktif madde olarak kullanıldı.

Dodesiltrimetil amonyum-Fosfomolibdat (DTMA-FM) iyon çifti: Sürekli olarak karıştırılan  $10^{-2}$ M 25 mL DTMA-Br'nin sulu çözeltisi üzerine yine 25 mL  $10^{-2}$ M sodyum fosfomolibdat tuzunun sulu çözeltisi damla damla ilave edildi.Oluşan yeşil renkli çökelek

karışımı normal süzme düzeneğinde mavi bant filtre kağıdı kullanarak süzüldü ve birkaç kez deiyonize suyla iyice yıkandıktan sonra, önce oda koşullarında daha sonra da silika adsorbanlı desikatörde 1 hafta karanlıkta kurumaya bırakıldı. Kurutulduktan sonra herhangi bir işleme tabi tutulmadan doğrudan elektrot membranının yapılarında elektroaktif madde olarak kullanıldı.

#### **4.5. Elektrotların Hazırlanması**

Çalışmada DTMA'nın farklı iyon çiftleri elektroaktif madde olarak kullanılarak DTMA-seçici elektrotlar geliştirildi. Elektrotların üretimi iki basamaktan teşekkül etmiştir. İlk basamakta PVC membranların kaplanacağı yüzeyolan katı kontaktlar hazırlanmış, ikinci basamakta da PVC membran kokteyllerinin hazırlanarak katıkontakt yüzeylere kaplanması işlemleri gerçekleştirilmiştir.

**Katı kontaktların hazırlanması:** Katı kontaktlar %50 (a/a) grafit, % 35 (a/a) epoksi ve % 15 (a/a) sertleştirici üzerine yeterince THF ilave edildikten sonra iyice karıştırılarak mümkün olduğu kadar homojen hale getirilmesiyle elde edilen karışıma bakır telin açık uçlarından birinin daldırılması ve daha sonra da kaplanan ucun oda koşullarında 24 saat kurutulmasıyla hazırlandı.

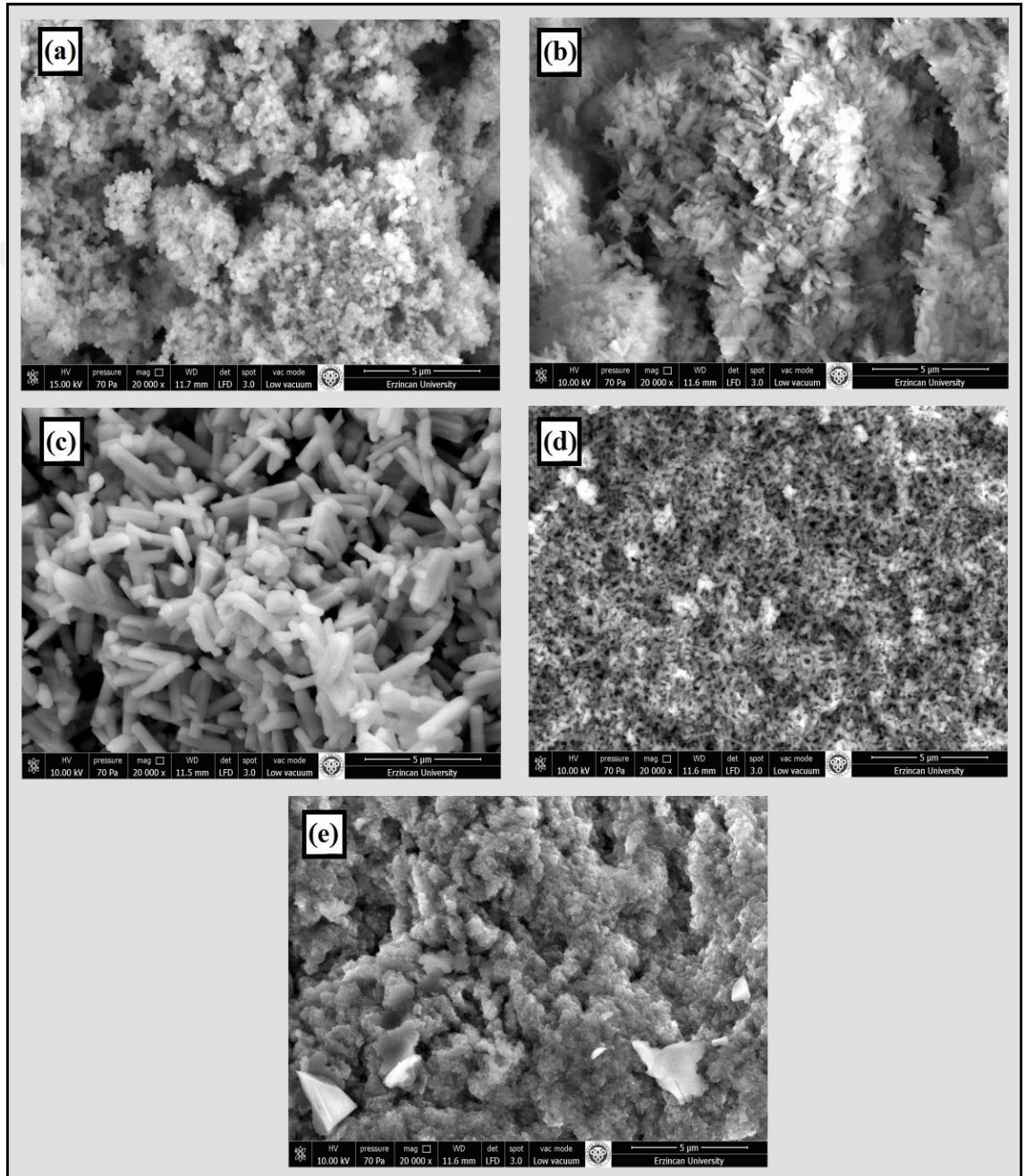
**PVC membranların hazırlanması:** Çalışmada kullanılan PVC membranlar kütlece % 30 oranında yüksek molekül ağırlıklı PVC içermektedir. PVC membranların geri kalan bileşimleri farklı türlerde plastikleştiriciler ve iyon çiftlerinden meydana gelmiştir. Membranlar, 100 mg'lık toplam membran kütesinin 1,5 mL THF de çözülmesiyle hazırlanmıştır.

**PVC membranların katı kontakt yüzeylere kaplanması:** Katı kontakt yüzeyler hazırlanan PVC membran kokteyllerinin içerisine 2-3 kez daldırılarak kaplandı ve bir ipe asılarak en az 6 saat boyunca laboratuvar ortamında kurumaya bırakıldı.

**Elektrotların şartlandırılması:** Elektrot membranları kurutulduktan sonra  $10^{-3}$ M DTMA-Briçeren 40 mL'lik çözeltinin içine 3 saat süresince daldırılarak şartlandırıldı ve ölçüme hazır hale getirildi. Elektrotlar kullanılmadığı zamanlarda laboratuvar koşullarında kuru olarak saklandı. Her ölçüm işlemine başlamadan önce elektrotlar şartlandırma çözeltisinde en az yarım saat süresince ön şartlandırılmaya tabi tutuldu.

## 5.ARAŞTIRMA VE BULGULAR

### 5.1.SEM ve EDX Analizleri

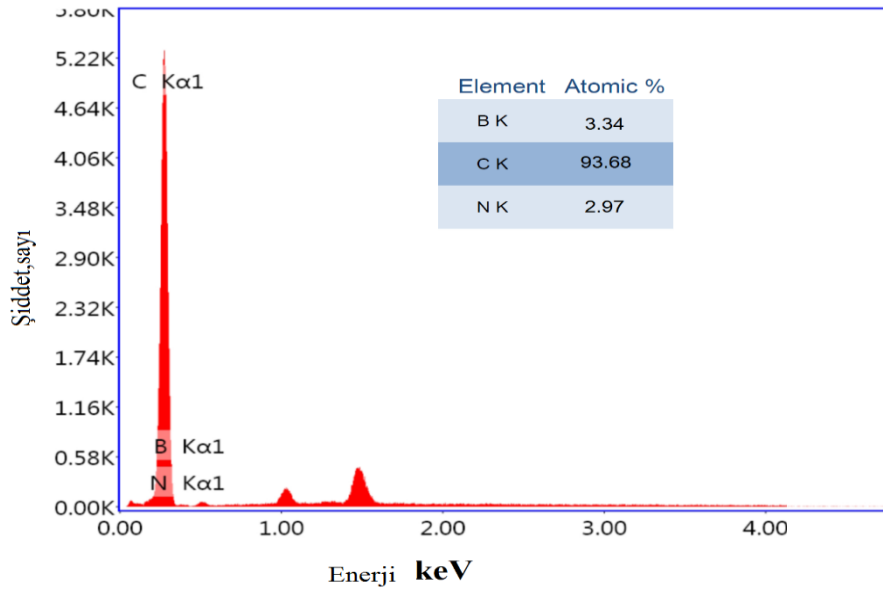


**Şekil 5.1.**Sentezlenen iyon çiftlerinin SEM görüntüleri (a) Dodesiltrimetilamonyum-Tetrafenilborat (DTMA-TPB) (b) Dodesiltrimetilamonyum-Reynakat (DTMA-R)(c) Dodesiltrimetilamonyum-Silikotungstat (DTMA-ST)(d) Dodesiltrimetilamonyum-Fosfotungstat (DTMA-FT) (e) Dodesiltrimetilamonyum-Fosfomolibdat (DTMA-FM)

Sentezlenen ve elektrotların yapısında elektroaktif madde olarak kullanılan iyon çiftlerinin x20000 büyütme SEM görüntüleri Şekil 5.1’de görülmektedir. DTMA-R ve DTMA-ST iyon çiftlerinin yapısında homojen dağılımlı belirgin iri taneli kristalimsi oluşumlar dikkati çekerken, DTMA-TPB’ın taneciklerinin çok daha küçük boyutlarda olduğu göze çarpmaktadır. Benzer şekilde DTMA-FM iyon çiftinde de küçük tanecikli yapı ön plandadır ancak yer yer iri amorf benzeri parçacıklarda dikkati çekmektedir. DTMA-FT iyon çiftinde ise homojen dağılımlı ve daha küçük boyutlarda kristalimsi tanecikler görülmektedir.

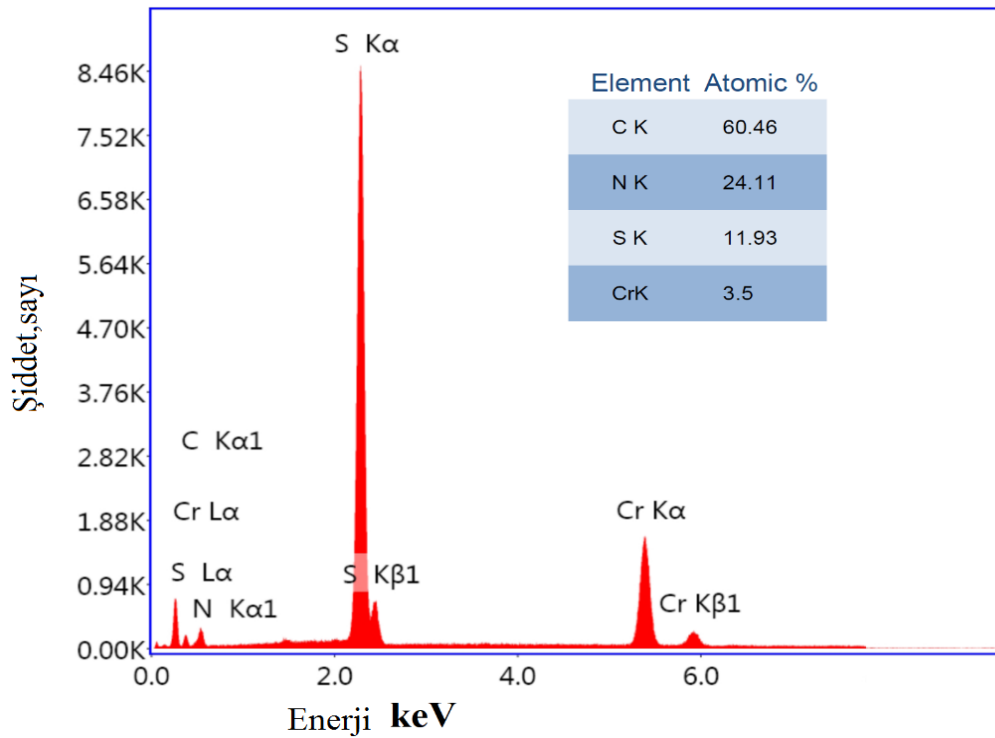
DTMA-TPB, DTMA-R, DTMA-ST, DTMA-FT ve DTMA-FM iyon çiftlerinin EDX ölçümlerine ait grafikler atomik yüzde değerleriyle birlikte sırasıyla Şekil 5.2, Şekil 5.3, Şekil 5.4, Şekil 5.5 ve Şekil 5.6’da verilmiştir.

Şekil 5.2’de görülen DTMA-TPB iyon çifti için EDX ölçümleri ile hesaplanan atomik % değerleri B, C ve N atomları için sırasıyla 3,34, 93,68 ve 2,97’dir. DTMA ile TPB iyonlarının 1:1 oranında birleşerek iyon çiftini oluşturduğu düşünülürse B, C ve N atomları için hesaplanan teorik yüzde atomik değerler ise sırasıyla 2,44, 95,12 ve 2,44’dir. EDX değerleri ile teorik olarak hesaplanan değerlerin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Bu bulgular DTMA ile TPB’ın iyon çifti DTMA-TPB’yi oluştururken beklendiği gibi 1:1 oranında birleştiğini doğrulamaktadır (Şekil 5.2).



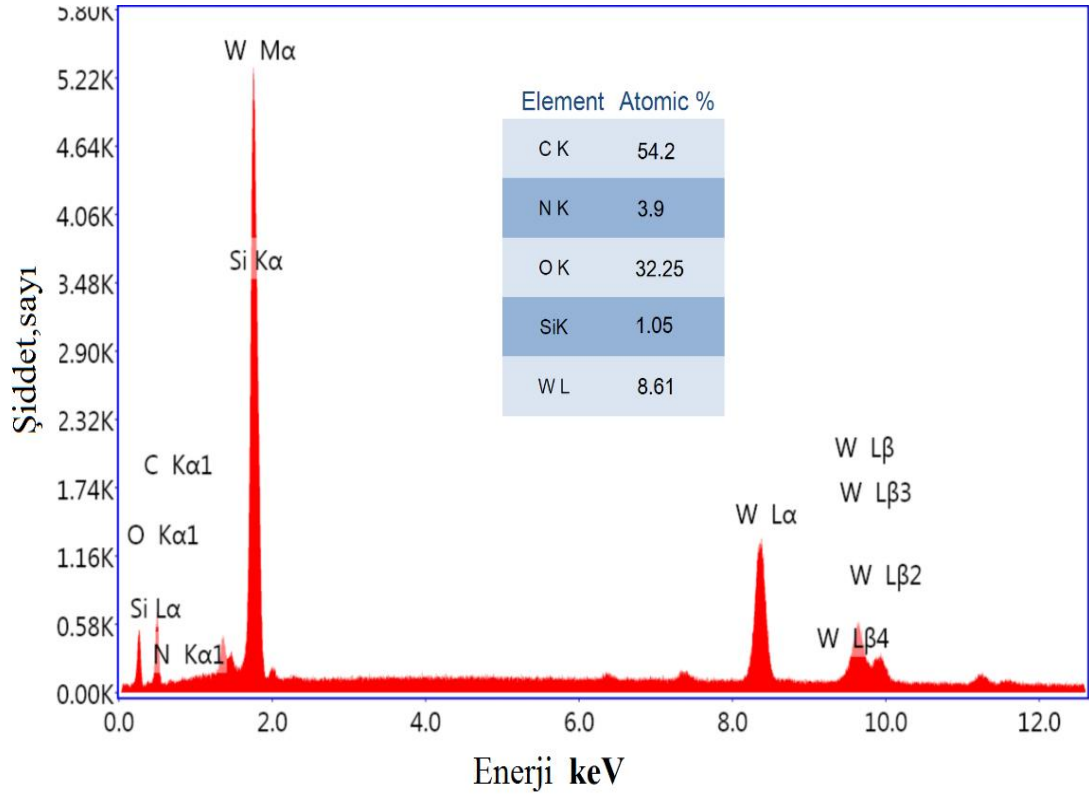
Şekil 5.2. DTMA-TPB iyon çiftinin EDX ölçümleri.

DTMA-R iyon çifti için EDX ölçümleri ile hesaplanan atomik yüzde değerleri C, N, S ve Cr atomları için sırasıyla 60,46, 24,11, 11,93 ve 3,5'dir. DTMA ile R iyonlarının 1:1 oranında birleşerek iyon çiftini oluşturduğu düşünülürse C, N, S ve Cr atomları için hesaplanan teorik yüzde atomik değerler ise sırasıyla 61,29, 22,58, 12,90 ve 3,23'dür. EDX değerleri ile teorik olarak hesaplanan değerlerin aynı şekilde birbirine yakın olduğu görülmektedir. Bu bulgular DTMA ile R'nin iyon çifti DTMA-R'yi oluştururken tahmin edildiği gibi 1:1 oranında birleştiğini teyit etmektedir (Şekil 5.3).



Şekil 5.3. DTMA-R iyon çiftinin EDX ölçümleri

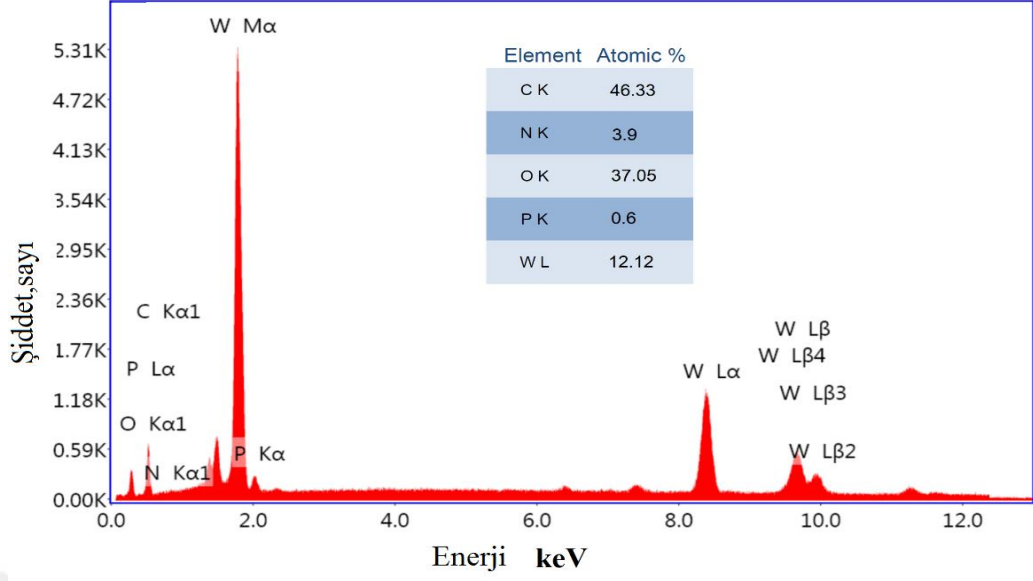
DTMA-ST iyon çifti için EDX ölçümleri ile hesaplanan atomik yüzde değerleri C, N, O, Si ve W atomları için sırasıyla 54,2, 3,9, 32,25, 1,05 ve 8,61'dir. DTMA ile ST iyonlarının 4:1 oranında birleşerek iyon çiftini oluşturduğu düşünülürse C, N, O, Si ve W atomları için hesaplanan teorik yüzde atomik değerler ise sırasıyla 51,2, 3,41, 34,18, 0,85 ve 10,25'dir. Yine diğer iyon çiftleriyle benzer şekilde EDX değerleri ile teorik olarak hesaplanan değerlerin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Bu bulgular DTMA ile ST iyon çifti DTMA-ST'yi oluştururken 4:1 oranında birleştiğini doğrulamaktadır (Şekil 5.4).



**Şekil 5.4.**DTMA-ST iyon çiftinin EDX ölçümleri

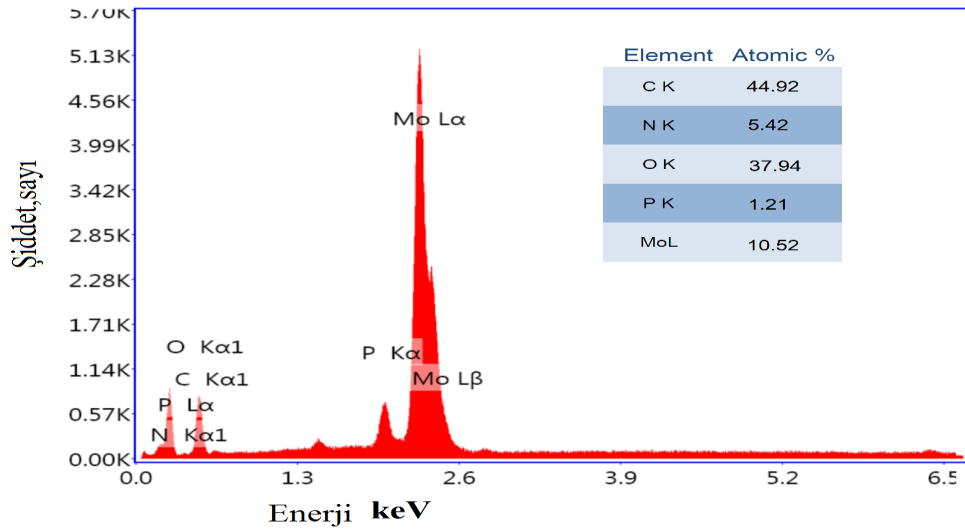
DTMA-FT iyon çifti için EDX ölçümleri ile hesaplanan atomik yüzde değerleri C, N, O, P ve W atomları için sırasıyla 46,23, 3,9, 37,05, 0,6 ve 12,12'dir. DTMA ile FT iyonlarının 3:1 oranında birleşerek iyon çiftini oluşturduğu düşünülürse C, N, O, P ve W atomları için hesaplanan teorik yüzde atomik değerler ise sırasıyla 44,55, 2,97, 39,6, 0,99 ve 11,88'dir. EDX değerleri ile teorik olarak hesaplanan değerlerin aynı şekilde birbirine yakın olduğu görülmektedir. Bu bulgular DTMA ile FT'nin iyon çifti DTMA-FT'yi oluştururken umulduğu gibi 3:1 oranında birleştiğini teyit etmektedir (Şekil 5.5).





Şekil 5.5.DTMA-FT iyon çiftinin EDX ölçümleri.

DTMA-FM iyon çifti için EDX ölçümleri ile hesaplanan atomik yüzde değerleri C, N, O, P ve Mo atomları için sırasıyla 44,92, 5,42, 37,94, 1,21 ve 10,52'dir. DTMA ile FT iyonlarının 3:1 oranında birleşerek iyon çiftini oluşturduğu düşünülürse C, N, O, P ve Mo atomları için hesaplanan teorik yüzde atomik değerler ise sırasıyla 44,55, 2,97, 9,60, 0,99, 0,85 ve 11,88'dir. EDX değerleri ile teorik olarak hesaplanan değerlerin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar DTMA ile FM'nin iyon çifti DTMA-FM'yi oluştururken 3:1 oranında birleştiğini doğrulamaktadır (Şekil 5.6).

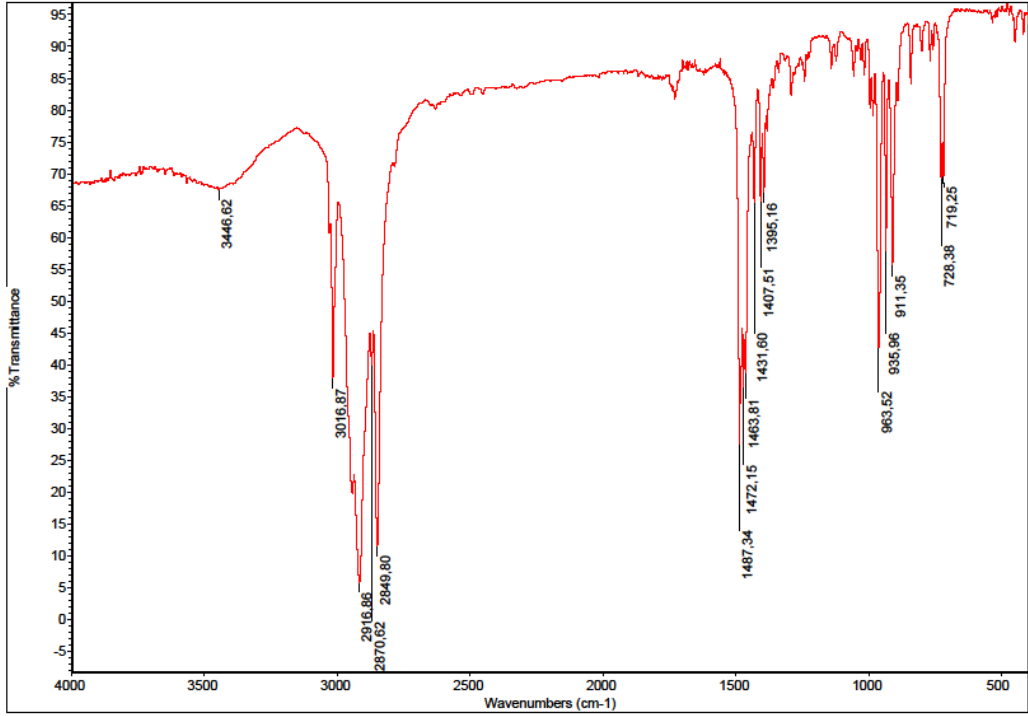


Şekil 5.6.DTMA-FM iyon çiftinin EDX ölçümleri



## 5.2. IR Analizleri

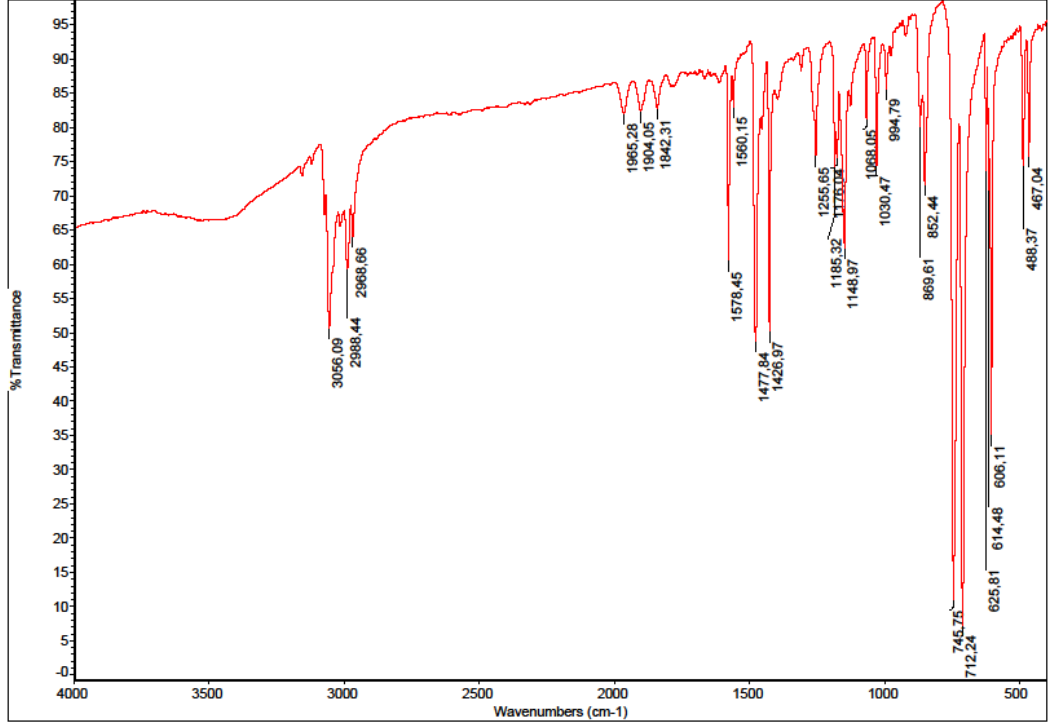
Saf DDTMA-Br'nin FTIR spektrumu Şekil 5.7'de verilmiştir. 3030 ve 3016  $\text{cm}^{-1}$ 'de kaydedilen IR bandları asimetrik  $\text{N}^+\text{-CH}_3$  gerilmelerinden kaynaklanırken 1487 ve 1396  $\text{cm}^{-1}$ 'deki IR bandları ise sırasıyla asimetrik ve simetrik  $\text{N}^+\text{-CH}_3$  eğilmelerinden kaynaklanmaktadır. Asimetrik ve simetrik- $\text{CH}_3$  gerilmeleri sırasıyla 2943 ve 2870  $\text{cm}^{-1}$ 'de, asimetrik ve simetrik  $\text{-CH}_2$  gerilmeleri ise sırasıyla 2916 ve 2849  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Bu piklerin eğilmeleri ise 1472, 1463, 1431 ve 1407  $\text{cm}^{-1}$ 'de yer almaktadır. Bunlara ilaveten C-N simetrik eğilme titreşimine ait gerilme bandı 912  $\text{cm}^{-1}$ 'de ve alifatik C-H titreşimlerinin sallanmalarına ait pikler de 728 ve 719  $\text{cm}^{-1}$ 'de bulunmaktadır.



Şekil 5.7. DDTMA-Br'nin IR spektrumu.

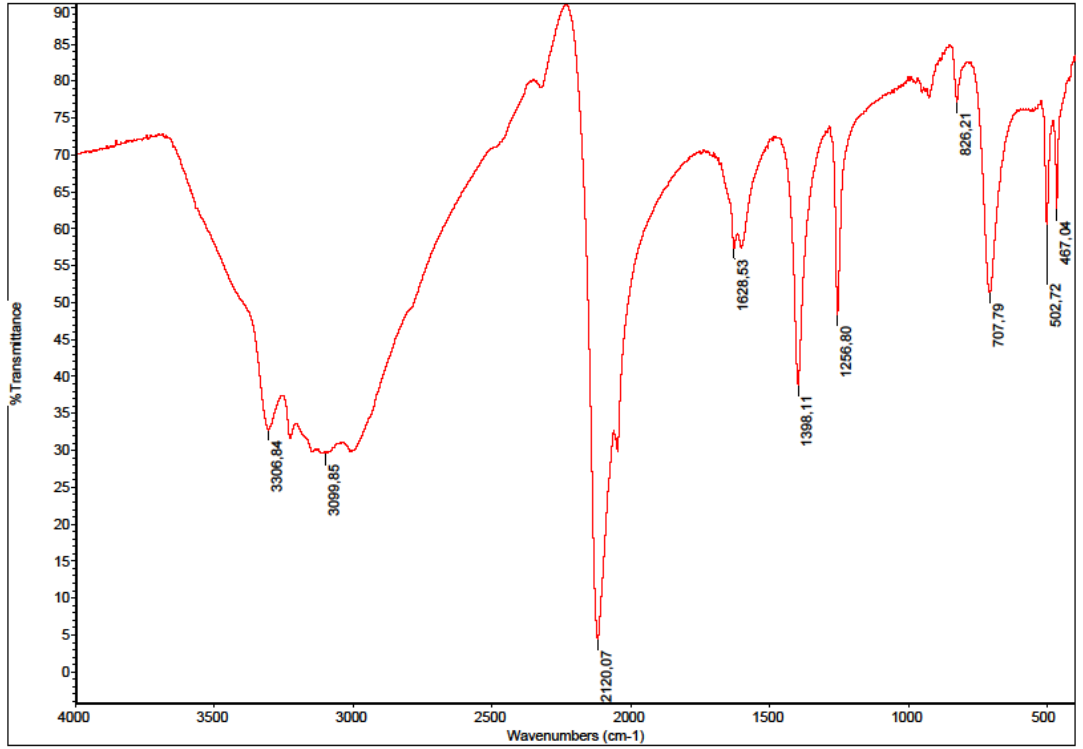
Na-TPB'e ait FTIR spektrumu Şekil 5.8'de gösterilmiştir. Aromatik C-H gerilmesinden kaynaklanan gerilme bandı 3056  $\text{cm}^{-1}$ 'de, aromatik C-H düzlem içi ve düzlem dışı C-H eğilmeleri ise sırasıyla 1030 ve 746  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. 2000-1665  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki IR bandları aromatik halkaya ait kombinasyon ve/veya katlı tonlarından, 1578, 1477 ve

1426  $\text{cm}^{-1}$ 'deki gerilme bandları ise aromatik halkanın C=C gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.



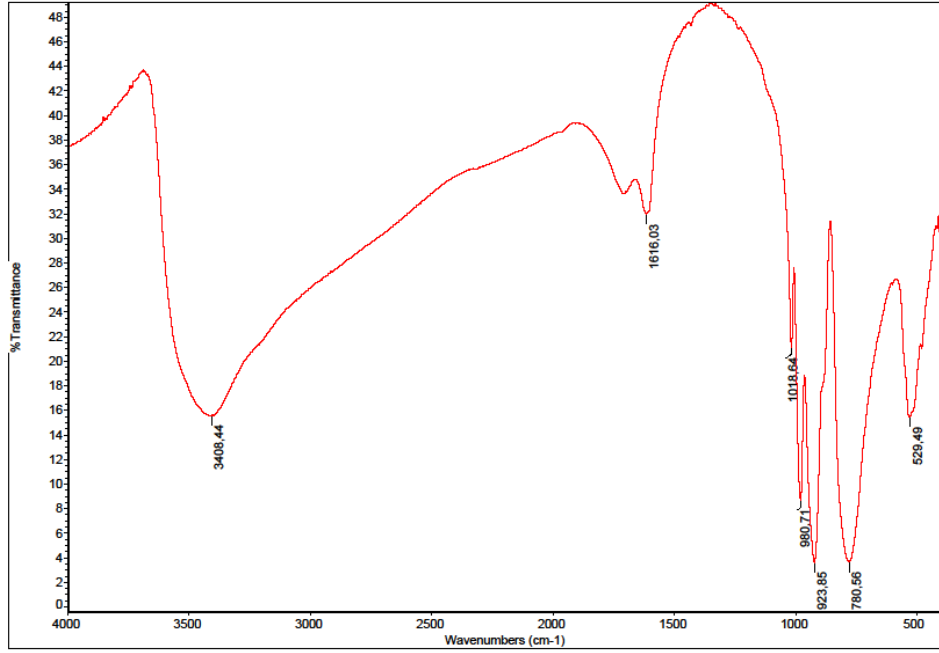
Şekil 5.8.NaTPB'nin IR spektrumu.

Reinekat reaktifine ait FTIR spektrumu Şekil 5.9'da gösterilmiştir.3309-3005  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki geniş IR bandı asimetrik ve simetrik N-H gerilme titreşimlerinden,1628 ve 1257  $\text{cm}^{-1}$ 'deki IR bandları ise N-H eğilmelerinden kaynaklanmaktadır.Bunlara ilaveten 2120  $\text{cm}^{-1}$ 'de gelen hayli şiddetli IR bandı C≡N gerilmesine ait iken 1398  $\text{cm}^{-1}$ 'deki IR bandı ise C=S gerilme titreşiminden meydana gelmektedir.DDTMA-REIN iyon çiftinin FTIR spektrumunda;hem DDTMA molekülüne ait IR bandları hem de REIN molekülüne ait IR bandları frekans değerlerinde önemli bir değişiklik olmaksızın beraber gözlenmiştir (Şekil 5.9).



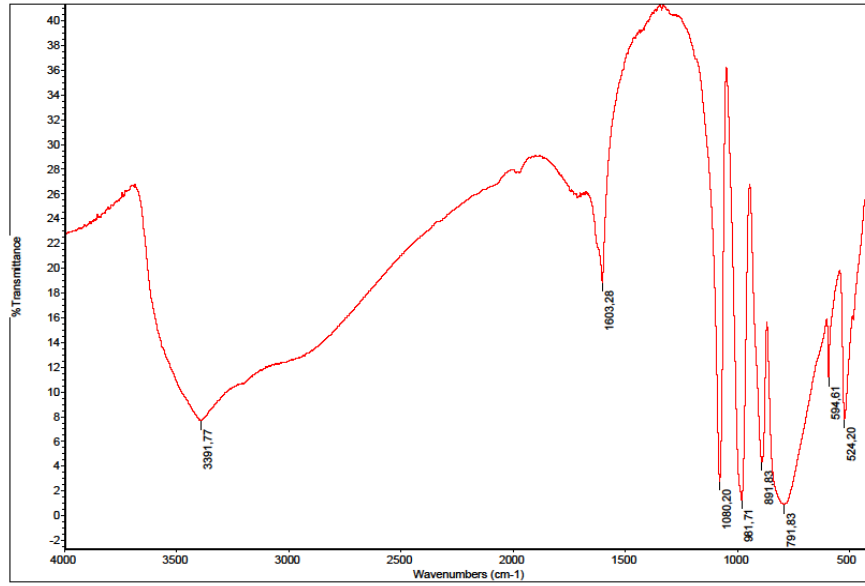
Şekil 5.9.AR'nin IR spektrumu.

Saf tungstosilisilik asit reaktifinin FTIR spektrumunda (Şekil 5.10)  $3416\text{ cm}^{-1}$ 'deki yayvan IR bandı yapısal hidroksillerin gerilme titreşimlerinden kaynaklanırken,  $1615\text{ cm}^{-1}$ 'deki IR bandı ise yapısal hidroksillerin eğilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Si-O gerilme ve eğilme titreşimlerine ait IR bandları sırasıyla  $1020$  ve  $535\text{ cm}^{-1}$ 'de, W=O ve W-O-W gerilmelerinden kaynaklanan IR bandları da sırasıyla  $980$  ve  $780\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir (Şekil 5.10).



Şekil 5.10.STA'nın IR spektrumu.

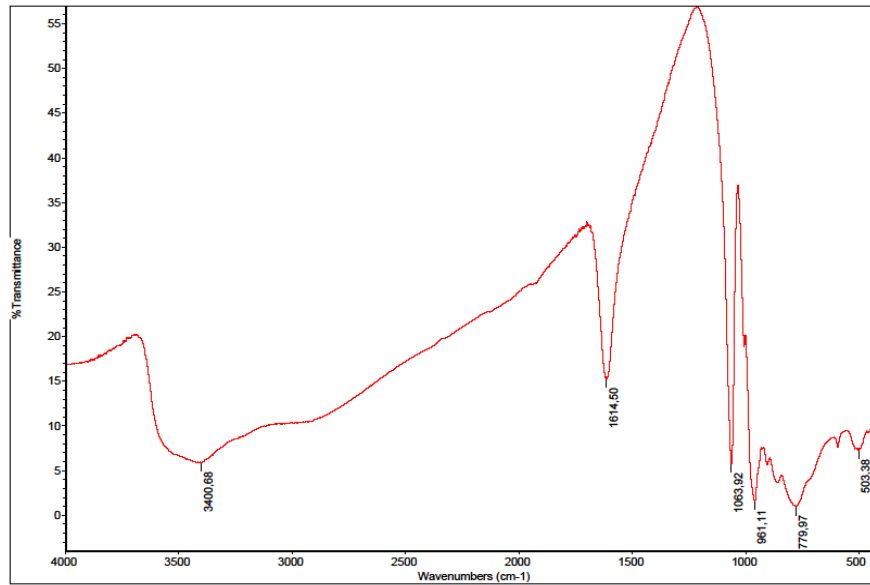
Saf fosfotungstik asitreaktifinin FTIR spektrumunda P-O,W=O,W-O-W gerilmelerinden ve P-O bağlarının düzlem içi ve dışı eğilmelerinden kaynaklanan sırasıyla1080,981,891,791 ve 594  $\text{cm}^{-1}$ 'de hayli şiddetli IR bandları tespit edilmiştir (Şekil 5.11).Ayrıca yapısal hidroksillerin gerilme ve eğilme titreşimlerinden kaynaklanan sırasıyla 3391 ve 1603  $\text{cm}^{-1}$ 'de de IR piklerigözlenmiştir.



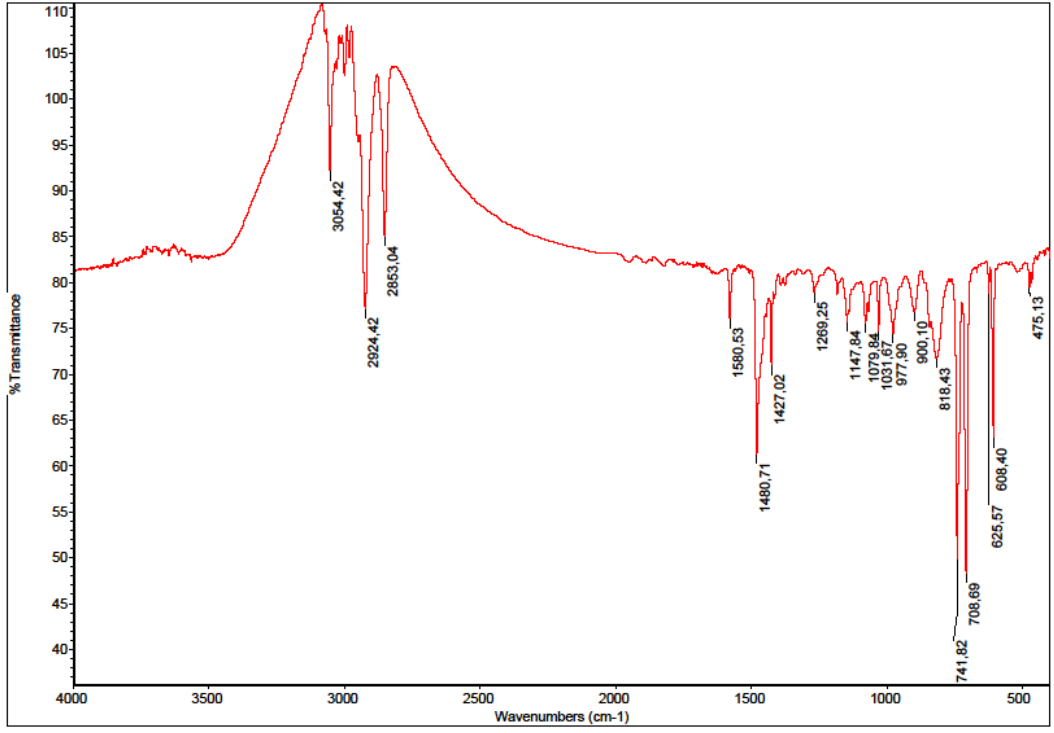
Şekil 5.11.FTA'nın IR spektrumu.

Sodyum fosfomolibdat molekülüne ait ve Şekil 5.12’de gösterilen FTIR spektrumunda 1064,1007,963,908,861,780,594 ve 503  $\text{cm}^{-1}$ ’de karakteristik IR pikleri gözlenmiştir.1064 ve 1007  $\text{cm}^{-1}$ ’deki IR bandları sırasıyla P=O ve P-O gerilme titreşimlerinden kaynaklanırken,963,908 ve 861  $\text{cm}^{-1}$ ’deki IR bandları ise sırasıyla terminal Mo=O,Mo-O-Mo ve kenar Mo-O-Mo gibi değişik çevrelere sahip olan molibden-oksijen bağlarından kaynaklanmaktadır.Ayrıca 780-500  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki geniş IR bandı ise molidat halkasına ait simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerine atfedilir.

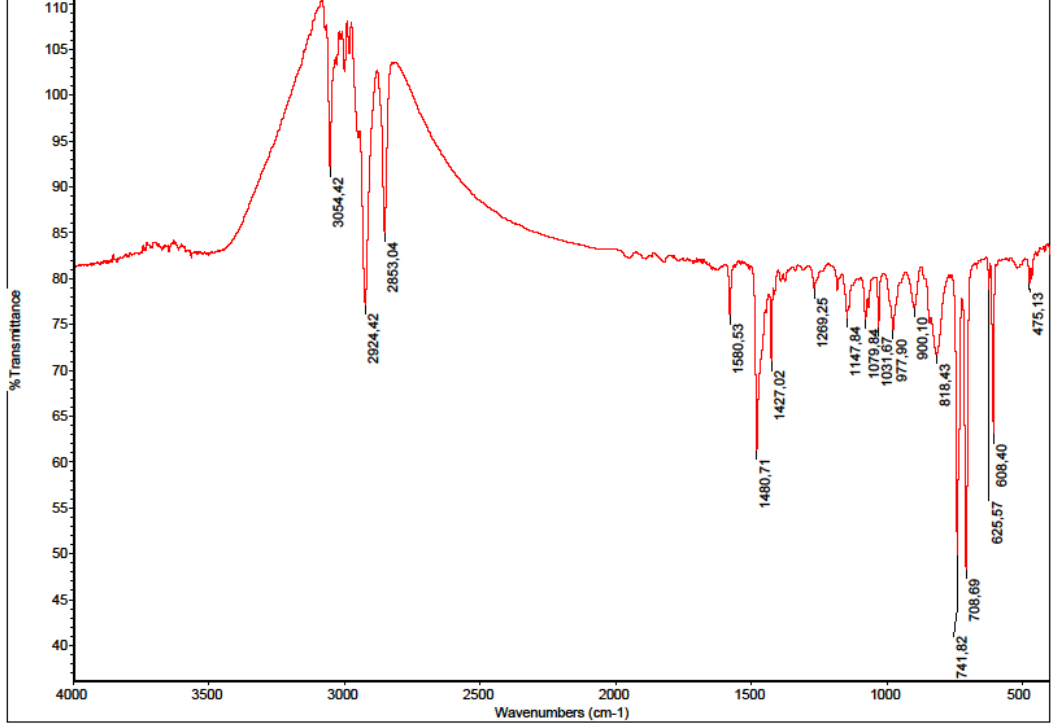
Çalışmada, DDTMA ve tüm reaktif bileşenler ile sentezlenen iyon çiftlerinin IR spektrumları da Şekil 5.13, Şekil 5.14, Şekil 5.15, Şekil 5.16 ve Şekil 5.17’ de verilmiştir. Hem DDTMA hem de reaktif bileşenlerine ait karakteristik IR bandları pozisyonlarında bir değişiklik olmaksızın aynı frekanslarda gözlenmiştir. Bu durum elektrostatik etkileşimlerle oluşan iyon çiftlerinin başarıyla sentezlendiğini ispatlamaktadır.



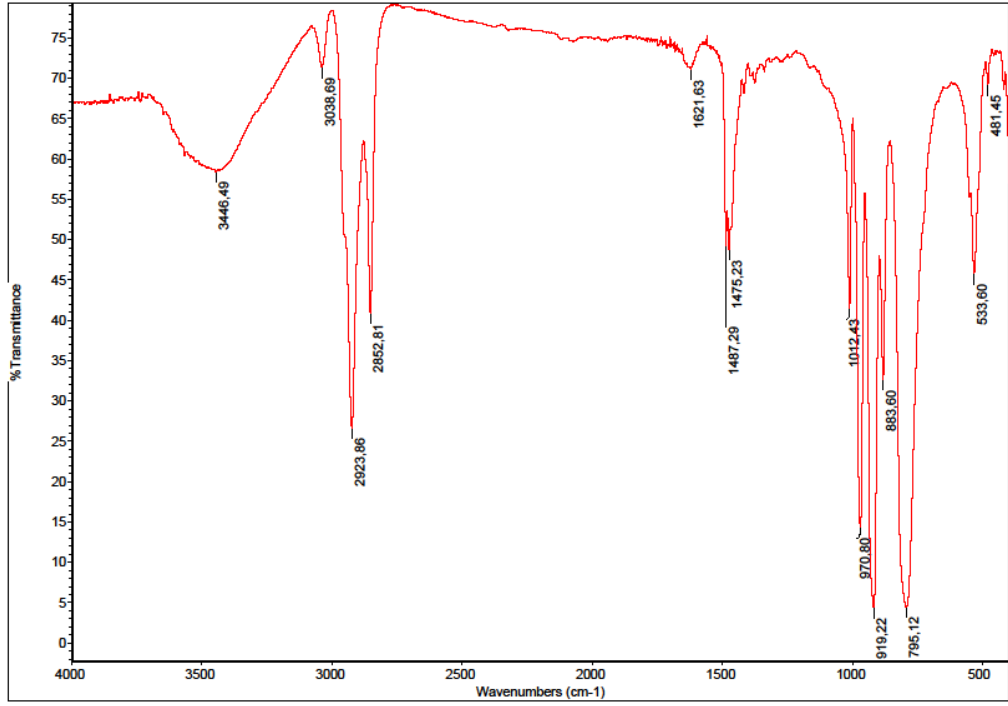
Şekil 5.12.NaFM'nin IR spektrumu.



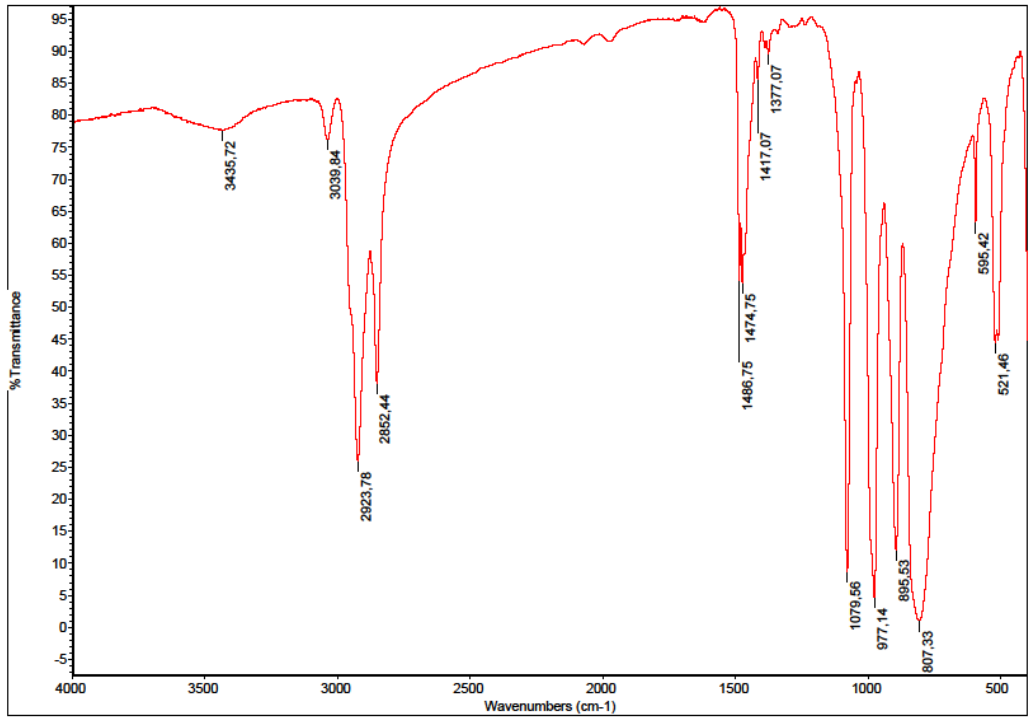
Şekil 5.13.DTMA-TPB iyon çiftinin IR spektrumu



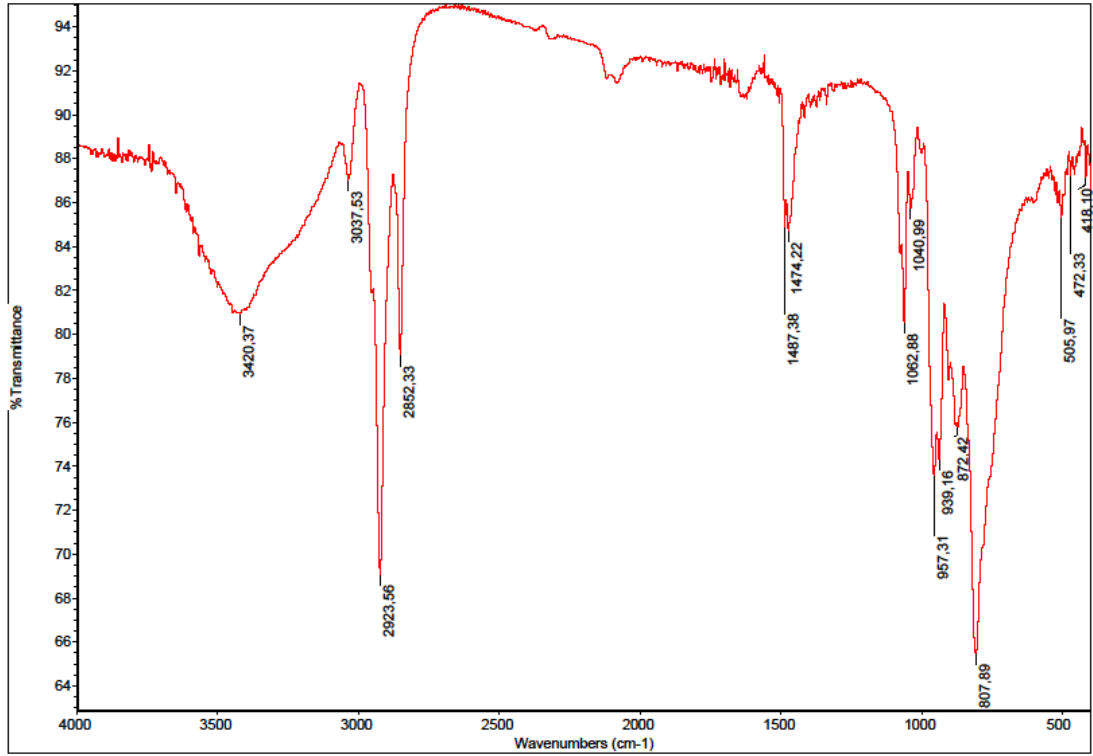
Şekil 5.14.DTMA-R iyon çiftinin IR spektrumu.



Şekil 5.15.DTMA-ST iyon çiftinin IR spektrumu.



Şekil 5.16.DTMA-FT iyon çiftinin IR spektrumu



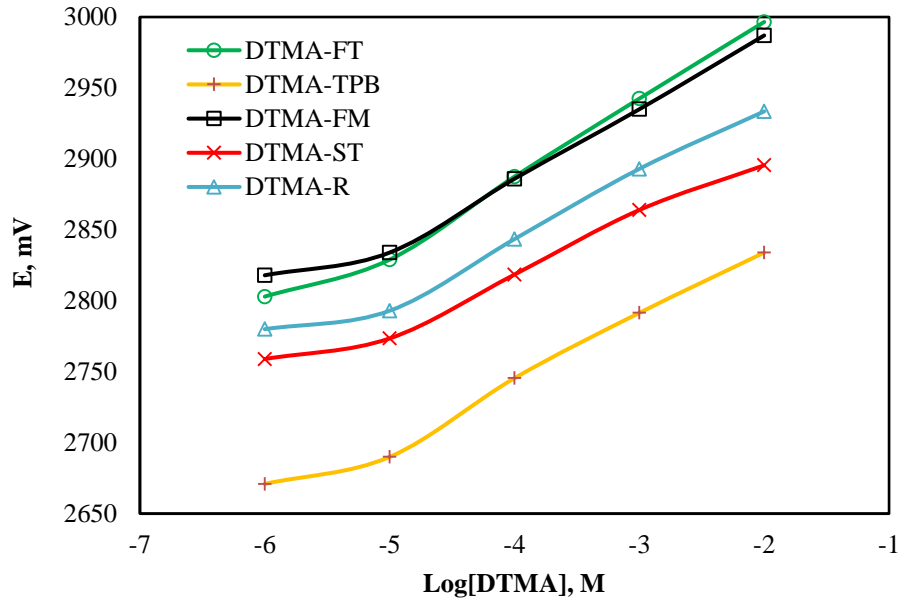
Şekil.517.DTMA-FM iyon çiftinin IR spektrumu

### 5.3.Optimum Membran Bileşiminin Araştırılması

Potansiyometrik PVC membran elektrotlarda elektrodun yapısında kullanılan PVC, elektroaktif madde ve plastikleştirici oranları plastikleştirici ve elektroaktif maddenin kimyasal yapısı çeşitleri elektrodun potansiyometrik performans özelliklerini önemli derecede belirlemektedir. Bundan dolayı en iyi potansiyometrik performans özelliklerine sahip elektrot membranının tespit edilebilmesi için bu bileşenlerin farklı tür ve oranları kullanılarak farklı membran bileşimleri hazırlandı ve bu membranlarla üretilen elektrotların potansiyometrik performans özellikleri (eğim, tayin sınırı, doğrusal çalışma aralığı ve kalibrasyon doğrusu için  $R^2$  değeri) araştırıldı. İlk olarak, kullanılan elektroaktif madde türünün elektrodun potansiyometrik davranışı üzerine etkisi araştırıldı. Bu amaçla sentezlenen 5 farklı iyon çiftinden ayrı ayrı hazırlanan ve %3,0 (a/a) elektroaktif madde, % 30,0 PVC (a/a) ve % 67,0 (a/a) o-NPOE bileşimine sahip membranlar 5 adet katı kontak yüzeye ayrı ayrı kaplandı ve elektrotlar üretildi. Hazırlanan elektrotların farklı derişimlere sahip DTMA-Br çözeltilerindeki potansiyometrik cevapları elde edildi. Yukarıda hazırlanan elektrotlardan elde edilen kalibrasyon grafikleri Şekil 5.18'de



gösterilmiş olup elektrotların potansiyometrik performans özelliklerinden bazıları da Tablo5.1’de karşılaştırmalı olarak özetlenmiştir.



**Şekil 5.18.**Membran yapısında elektroaktif madde olarak DTMA’nın farklı iyon çiftleri kullanılarak hazırlanan elektrotların standart DTMA-Br çözeltilerindeki potansiyometrik cevabı (Membran bileşimi % (a/a): % 3 iyon çifti, %30 PVC, %67 o-NPOE)

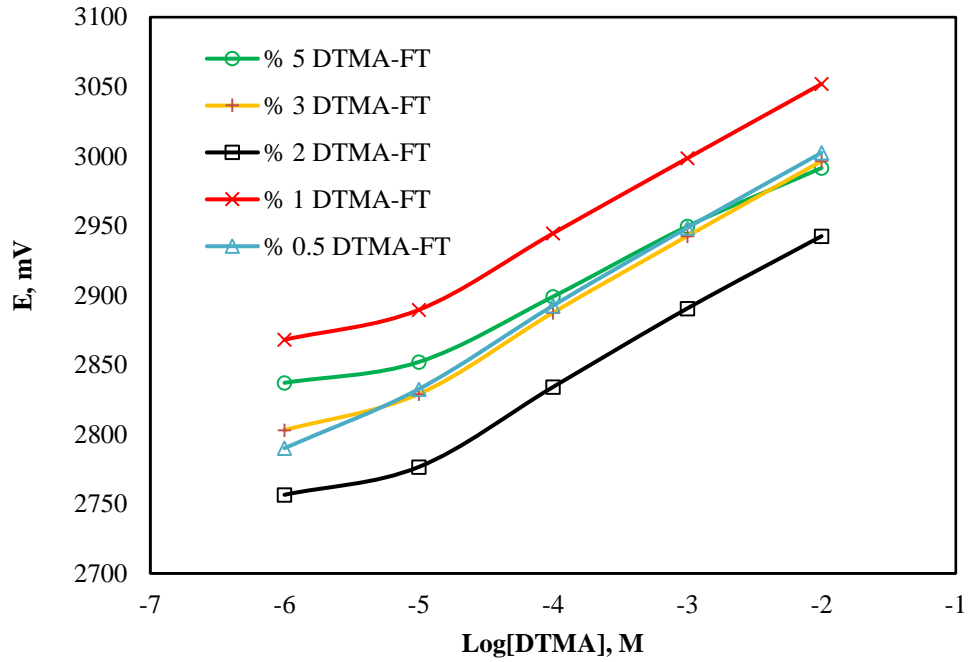
**Tablo 5.1.**Farklı elektroak türlerden hazırlanan DTMA-seçici elektrodun potansiyometrik performans özellikleri

İyon Çifti	Eğim, mV/her 10 kat konsantrasyon değişimi	Tayin sınırı, M	Doğrusal Aralık, M	R <sup>2</sup>
DTMA-FT	55,8	4,0x10 <sup>-6</sup>	1,0x10 <sup>-5</sup> -1,0x10 <sup>-2</sup>	0,9997
DTMA-TPB	47,8	8,0x10 <sup>-6</sup>	1,0x10 <sup>-5</sup> -1,0x10 <sup>-2</sup>	0,9962
DTMA-FM	50,8	7,0x10 <sup>-6</sup>	1,0x10 <sup>-5</sup> -1,0x10 <sup>-2</sup>	0,9999
DTMA-ST	41,2	9,0x10 <sup>-6</sup>	1,0x10 <sup>-5</sup> -1,0x10 <sup>-2</sup>	0,9934
DTMA-R	47,1	8,0x10 <sup>-6</sup>	1,0x10 <sup>-5</sup> -1,0x10 <sup>-2</sup>	0,9975

Şekil 5.18’e ve Tablo 5.1’e yakından göz atıldığında farklı iyon çiftlerinden hazırlanan tüm elektrotların doğrusal çalışma aralıkları 1,0x10<sup>-5</sup>-1,0x10<sup>-2</sup> M iken duyarlılıklarında yani eğimlerinde önemli farklılıklar olduğu göze çarpmaktadır.Aynı şekilde tayin sınırlarında da hafif değişikliklere rastlamak mümkündür.Verilerin toplu olarak

değerlendirilmesi neticesinde en iyi potansiyometrik performans özelliklerine sahip elektrodunDTMA-FTiyon çiftinden hazırlanan elektrot olduğu görülmüştür.Membran optimizasyon çalışmalarının bundan sonraki kısmında çalışmalar membranı DTMA-FT iyon çifti kullanılarak hazırlanan elektrotlar üzerinden devam ettirilmiştir.

Elektrot membranında yer alan elektroaktif maddenin konsantrasyonu elektrot performansını etkileyen bir diğer önemli parametredir.Bu aşamada DTMA-FT iyon çiftinin farklı oranları kullanılarak PVC ve o-NPOE içeren membranlar hazırlanmış ve yukarıdakine benzer şekilde bu membranlarla hazırlanan elektrotların potansiyometrik performans özellikleri karşılaştırılmıştır.Farklı DTMA-FT iyon çifti konsantrasyonlarına sahip elektrotların DTMA-Br çözeltilerinden elde edilen kalibrasyon grafikleri Şekil 5.19’da,elektrotların potansiyometrik performans özelliklerinden bazıları da Tablo5.2’de verilmiştir.



**Şekil 5.19.**Membran yapısında DTMA-FT'nin farklı oranları kullanılarak hazırlanan elektrotların standart DTMA-Br çözeltilerindeki potansiyometrik cevabı.

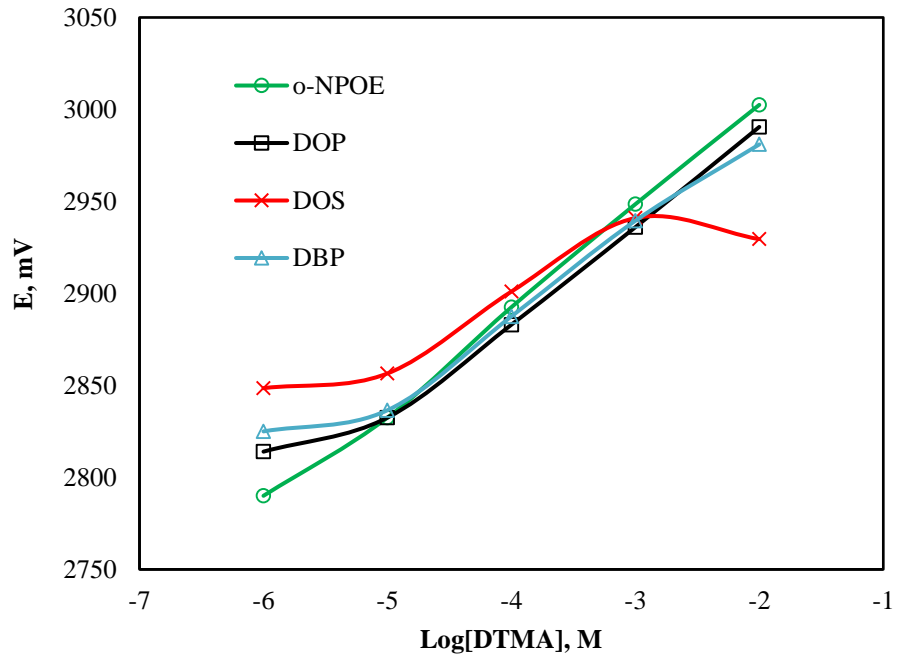
**Tablo 5.2.**Farklı oranlarda DTMA-FT iyon çifti kullanılarak hazırlanan DTMA-seçici elektrodun potansiyometrik performans özellikleri

<b>Membran Bileşimi<sup>a</sup></b> <b>% (a/a)</b>	<b>Eğim, mV/her 10 kat</b> <b>konsantrasyon</b> <b>değişimi</b>	<b>Tayin sınırı,</b> <b>M</b>	<b>Doğrusal Aralık,</b> <b>M</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
5:30:65	46,9	$5,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-2}$	0,9988
3:30:67	55,8	$5,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-2}$	0,9995
2:30:68	55,4	$6,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-2}$	0,9995
1:30:69	54,1	$7,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-2}$	0,9999
0,5:30:69,5	56,6	$5,0 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^{-6} - 1,0 \times 10^{-2}$	0,9994

\*Oranlar sırasıyla DTMA-FT iyon çifti,PVC ve o-NPOE'nin oranlarıdır.

Tablodaki bulgular ışığında kütlece % 0,5 DTMA-FT iyon çifti içeren membrandan hazırlanan elektrotun potansiyometrik performans özelliklerinin özellikle Nernst davranışına uygunluk açısından diğer membran bileşimlerinden daha iyi olduğu görülmüştür. Bundan sonraki membran bileşimi optimizasyon çalışmalarına, membrandaki elektroaktif maddenin kütlece oranı % 0,5 kabul edilerek devam edilmiştir.

Elektrotların potansiyometrik performansını etkileyen bir diğer önemli parametre de membranın yapısında kullanılan plastikleştirici türüdür. Kullanılan plastikleştiricilerin dielektrik sabitleri birbirinden farklıdır dolayısıyla membranın dielektrik sabitinin değişmesi de potansiyometrik sinyal üzerinde önemli etkilere sahiptir. Bu nedenle optimizasyon çalışmasının bu kısmında farklı plastikleştiriciler denenerek elektrodun potansiyometrik performans özellikleri üzerine etkisi irdelenmiştir. Bu amaçla % 0,5 DTMA-FT iyon çifti %30,0 PVC ve %69,5 plastikleştirici bileşimine sahip membranlar farklı plastikleştirici türler kullanılarak hazırlandı ve elektrot yüzeylerine kaplandı. Elde edilen elektrotların standart DTMA-Br çözeltilerinden elde edilen kalibrasyon grafikleri Şekil 5.20'de, elektrotların potansiyometrik performans özelliklerinin bir özeti de Tablo 5.3'te verilmiştir.



**Şekil 5.20.**Farklı plastikleştirici türlerinden hazırlanan elektrotların standart DTMA-Br çözeltilerinden elde edilen kalibrasyon grafikleri

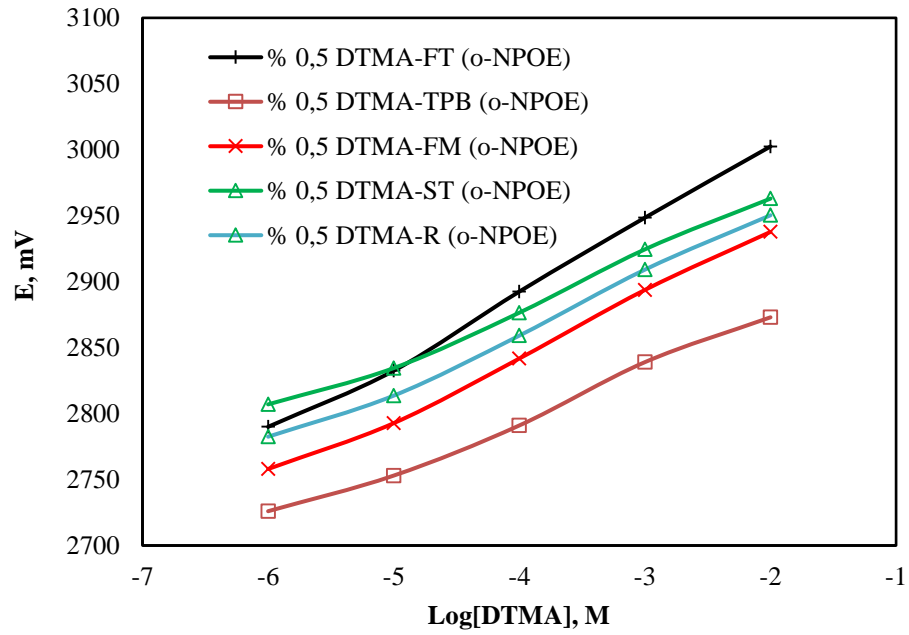
**Tablo 5.3.**Farklıplastikleştirici türlerinden hazırlanan DTMA-seçici elektrodun potansiyometrik performans özellikleri

Plastikleştirici	Eğim, mV/her 10 kat konsantrasyon değişimi	Tayin sınırı, M	Doğrusal Aralık, M	R <sup>2</sup>
o-NPOE	56,6	$5,0 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-2}$	0,9994
DOS	42,2	$9,0 \times 10^{-5}$	$2,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-3}$	0,9991
DBP	48,55	$8,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-2}$	0,9975
DOP	52,7	$5,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-2}$	0,9997

Şekil 5.20 ve Tablo 5.3 ‘teki veriler en iyi potansiyometrik performans özelliklerine sahip elektrodun o-NPOE plastikleştiricisi kullanılarak hazırlanan elektrot olduğunu göstermektedir.Dolayısıyla en uygun plastikleştirici olarak çalışmanın bundan sonraki kısımlarında o-NPOE kullanılmıştır.

Daha önceki bölümlerde plastikleştirici etkisi çalışılırken %3,0 iyonofor bileşimi kullanılarak elektrotların performans özellikleri karşılaştırılmıştı.Burada ise iyon çifti oranlarının membranda kütlece % 0,5’e düşürülmesinin iyon çiftlerinin performans

özelliklerinde değişikliğe neden olarak farklı bir iyon çiftini ön plana çıkarıp çıkarmadığı test edildi. Bu amaçla o-NPOE plastikleştiricisi kullanılarak farklı iyon çifti türlerini kütlece % 0,5 oranında içerecek şekilde membranlar hazırlandı ve performans özellikleri karşılaştırıldı. Şekil 5.21 ve Tablo 5.4'ten de görüldüğü gibi yine en iyi potansiyometrik performans özelliklerini DTMA-FT iyon çifti kullanılarak hazırlanan elektrot göstermiştir.

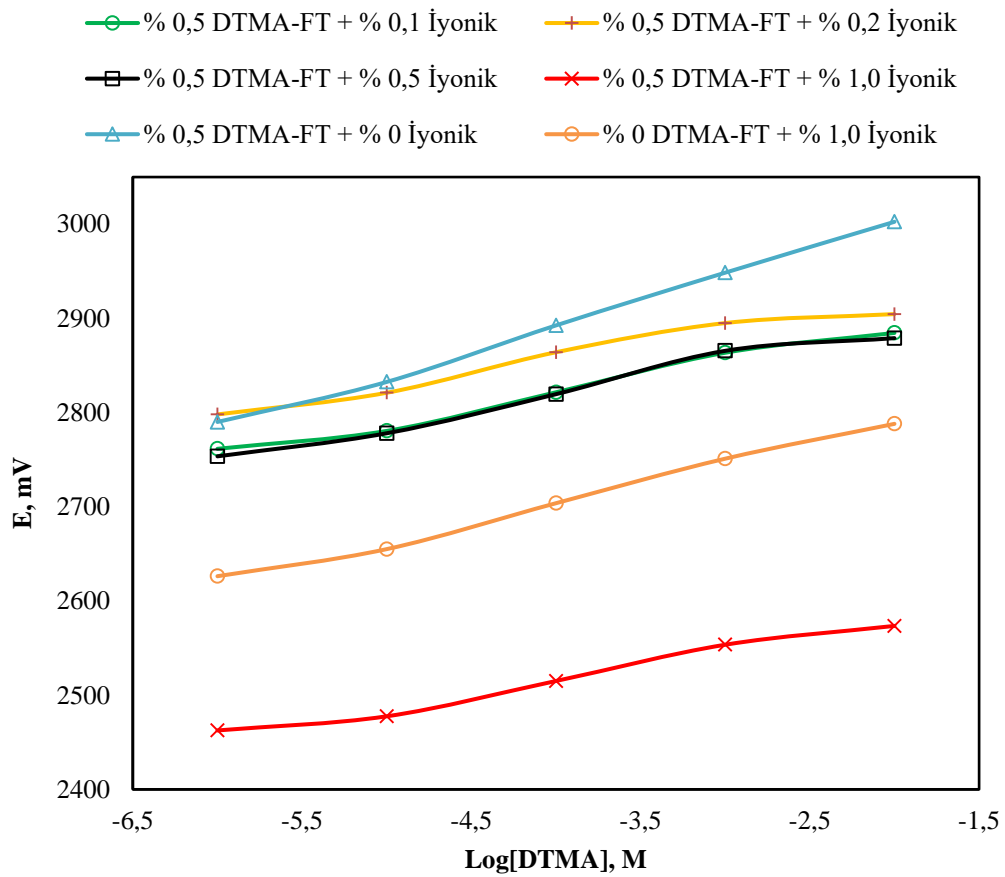


**Şekil 5.21.** Farklı iyon çiftlerinden kütlece % 0,5 oranında içeren ve o-NPOE plastikleştiricisiyle hazırlanan elektrotların standart DTMA-Br çözeltilerindeki potansiyometrik cevabı.

**Tablo 5.4.** Farklı iyon çiftlerinden kütlece % 0,5 oranında içeren ve o-NPOE plastikleştiricisiyle hazırlanan DTMA-seçici elektrodun potansiyometrik performans özellikleri

İyon-Çifti	Eğim, mV/her 10 kat konsantrasyon değişimi	Tayin sınırı, M	Doğrusal Aralık, M	R <sup>2</sup>
DTMA-FT	56,6	$5,0 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^{-6} - 1,0 \times 10^{-2}$	0,9994
DTMA-TPB	45,6	$8,0 \times 10^{-7}$	$3,0 \times 10^{-6} - 1,0 \times 10^{-3}$	0,9993
DTMA-FM	51,4	$8,0 \times 10^{-7}$	$2,0 \times 10^{-6} - 1,0 \times 10^{-2}$	0,9982
DTMA-ST	52,7	$6,0 \times 10^{-7}$	$5,0 \times 10^{-6} - 1,0 \times 10^{-2}$	0,9996
DTMA-R	50,8	$6,0 \times 10^{-7}$	$5,0 \times 10^{-6} - 1,0 \times 10^{-3}$	0,9992

Bu kısımda optimum membran bileşimi olarak daha önce belirlenen kütlece %69,5 o-NPOE ve % 0,5iyonofordan oluşan membrana iyonikleştirici (NaTPB)etkisi incelendi.Bu amaçla hiç iyonikleştirici içermeyen,kütlece % 1,0 oranında sadece iyonikleştirici içeren ve kütlece % 0,5 iyon çifti (DTMA-FT) ile birlikte kütlece değişen oranlarda (%0,1, %0,2, %0,5 ve %1,0) iyonikleştirici içeren membranlar hazırlanarak potansiyometrik performans özellikleri karşılaştırıldı.Elde edilen ölçüm grafiği Şekil5.22’de,ilgili membranların performans özellikleride Tablo5.5.’te karşılaştırılmalı olarak verildi.Sonuçta iyonikleştirici ilavesinin membranın performansının iyileştirilmesinde herhangi bir katkı sağlamadığı tespit edildi.



**Şekil 5.22.**Kütlece % 0,5DTMA-FT iyon çifti kullanılarak,farklı iyonikleştirici oranlarıyla hazırlanan elektrotların standart DTMA-Br çözeltilerindeki potansiyometrik cevabı.

**Tablo 5.5.** %0,5 DTMA-FA iyon çifti ile birlikte kütlece değişen oranlarda iyonikleştirici içeren membranların potansiyometrik performans özellikleri.

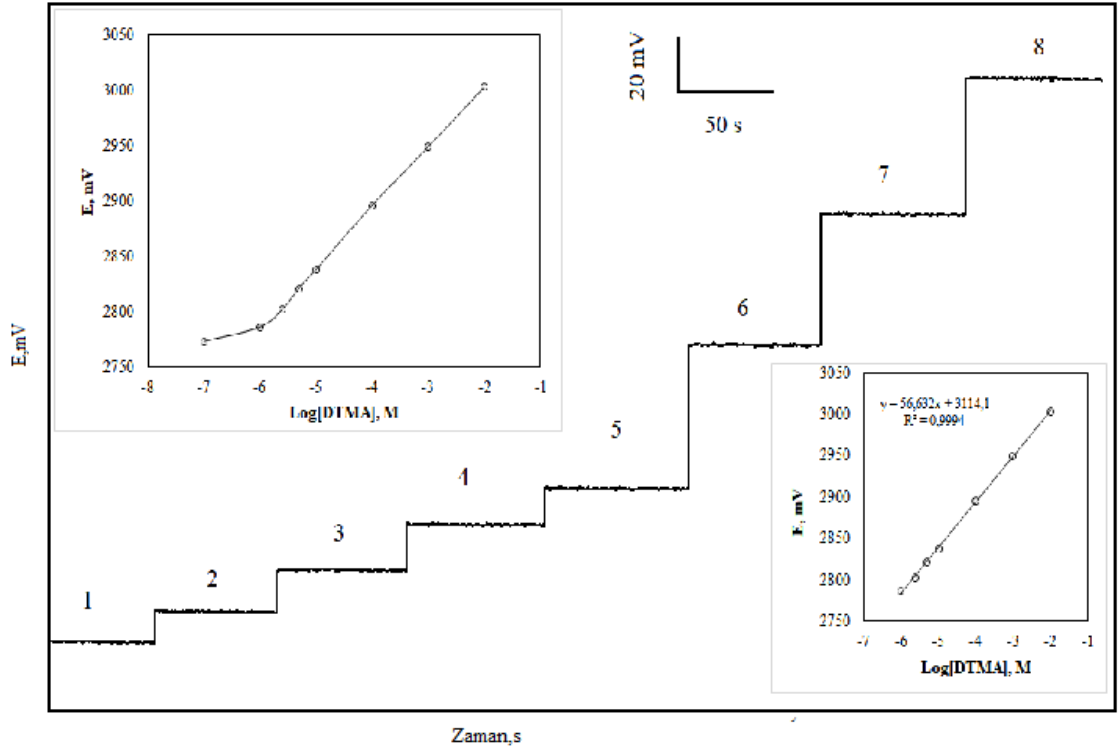
Bileşim % (a/a)	Eğim, mV/her 10 kat konsantrasyon değişimi	Tayin sınırı, M	Doğrusal Aralık, M	R <sup>2</sup>
(0,5 DTMA- FT, 0,0 İyonik)	56,6	$5,0 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-2}$	0,9994
(0,5 DTMA- FT, 0,1 İyonik)	41,5	$5,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-3}$	0,9999
(0,5 DTMA- FT, 0,2 İyonik)	37,0	$4,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-3}$	0,9913
(0,5 DTMA- FT, 0,5 İyonik)	43,7	$5,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-3}$	0,9991
(0,5 DTMA- FT, 1,0 İyonik)	38,0	$4,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-3}$	0,9999
(0,0 DTMA- FT, 1,0 İyonik)	50,8	$7,0 \times 10^{-7}$	$5,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-2}$	0,9976

Tüm bu optimizasyon çalışmaları neticesinde çalışılan membran bileşimleri içerisinde en iyi potansiyometrik performans özelliklerine sahip membran bileşiminin kütlece % 30,0 PVC,% 69,5 o-NPOE ve % 0,5 DTMA-FT iyon çiftinden teşekkül eden membranın olduğu sonucuna ulaşılmıştır.Bu çalışmalardan sonra optimum bileşimden oluşan membran kullanılarak hazırlananan elektrodun performans özellikleri aşağıda detaylı olarak irdelenmiştir.

#### 5.4.Sümfaktan-Seçici Elektrodun Potansiyometrik Performans Özellikleri

##### 5.4.1. Eğim, gözlenebilme sınırı ve doğrusal çalışma aralığı

Önerilen sümfaktan seçici elektrodun DTMA iyonuna karşı potansiyometrik davranışını incelemek için DTMA-Br'nin  $1,0 \times 10^{-2}$  M'lık standart çözeltisi uygun miktarda de-iyonize su ile seyreltilerek farklı derişimlerdeDTMA içeren bir seri çözelti hazırlandı.Bu standart çözeltilerde potansiyometrik ölçümler alındı.DTMA konsantrasyonuna karşılık gözlemlenen potansiyel değerleri,bu değerlere karşılık çizilen cevap eğrisi ve doğrusal çalışma aralığındaki kalibrasyon doğrusu Şekil5.23'de birleşik bir şekilde görülmektedir.



**Şekil 5.23.** Farklı konsantrasyonlara sahip DTMA-Br çözeltilerinde elektrodun potansiyometrik cevabı, bunlara karşılık gelen cevap eğrisi ve doğrusal çalışma aralığındaki kalibrasyon grafiği (1:  $1,0 \times 10^{-7}$  M, 2:  $1,0 \times 10^{-6}$  M, 3:  $2,5 \times 10^{-6}$  M, 4:  $5,0 \times 10^{-6}$  M, 5:  $1,0 \times 10^{-5}$  M, 6:  $1,0 \times 10^{-4}$  M, 7:  $1,0 \times 10^{-3}$  M, 8:  $1,0 \times 10^{-2}$  M).

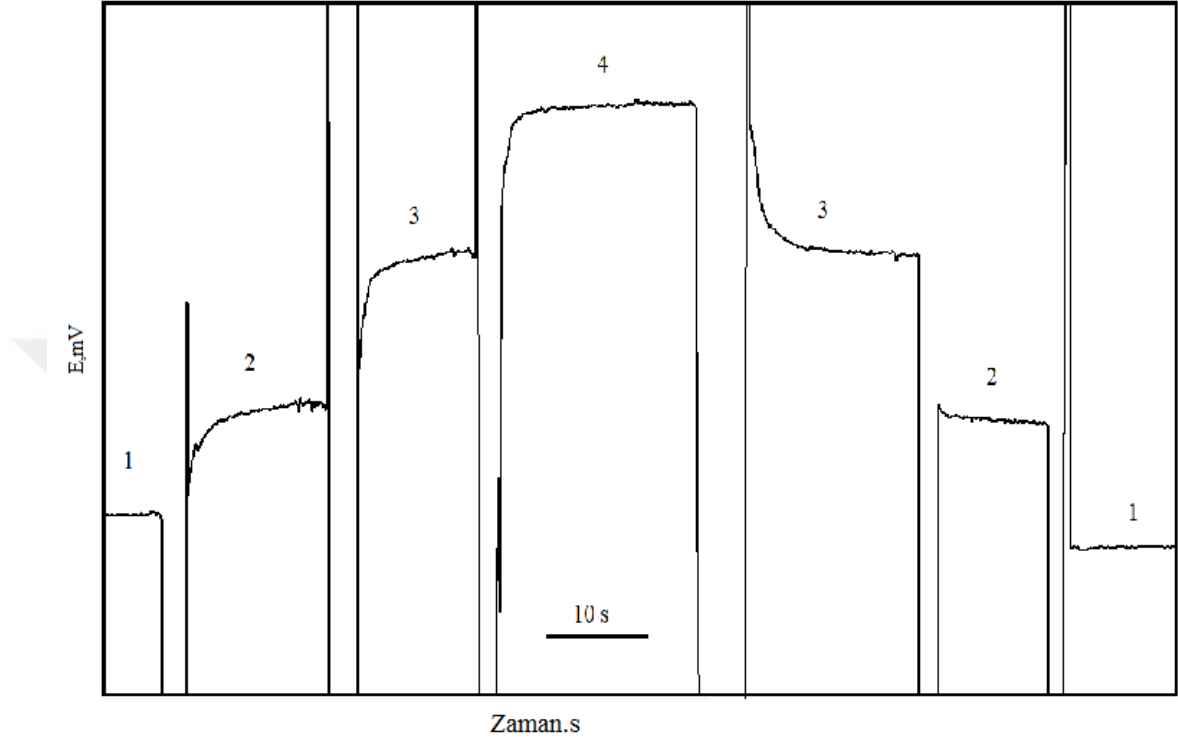
Şekil 5.23’de sağ alt köşede verilen doğrusal çalışma aralığındaki kalibrasyon doğrusuna göre elektrodun DTMA’nın her on katlık konsantrasyon değişiminde yaklaşık 56,6 mV’lık bir potansiyel değişimi sergilediği,  $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-2}$  M konsantrasyon aralığında doğrusal potansiyometrik cevaplar ürettiği görülmektedir. Elektrodun tayin sınırı kuramsal temeller kısmında anlatıldığı şekilde  $5,0 \times 10^{-7}$  M olarak belirlendi.

#### 5.4.2. Cevap Zamanı

Elektrodun cevap süresi belirlenirken DTMA’nın  $10 \times 10^{-5}$ ,  $1,0 \times 10^{-4}$ ,  $1,0 \times 10^{-3}$  ve  $1,0 \times 10^{-2}$  M’lık çözeltilerinde düşük konsantrasyondan yüksek konsantrasyon ve yüksek konsantrasyondan da düşük konsantrasyona doğru olacak şekilde elektrotlarla gerçek zamanlı ölçümler alındı. Şekil 5.24’de farklı konsantrasyonlara sahip çözeltiler arasındaki geçişlerde elektrot cevabının dengeye ulaşma süreleri görülmektedir. Elektrodun cevap zamanı ( $t_{95}$ ) kuramsal temeller kısmında ifade edildiği gibi her bir konsantrasyon değişimi için hesaplandı. Hesaplanan bu  $t_{95}$  değerlerinin ortalaması alınarak elektrodun ortalama



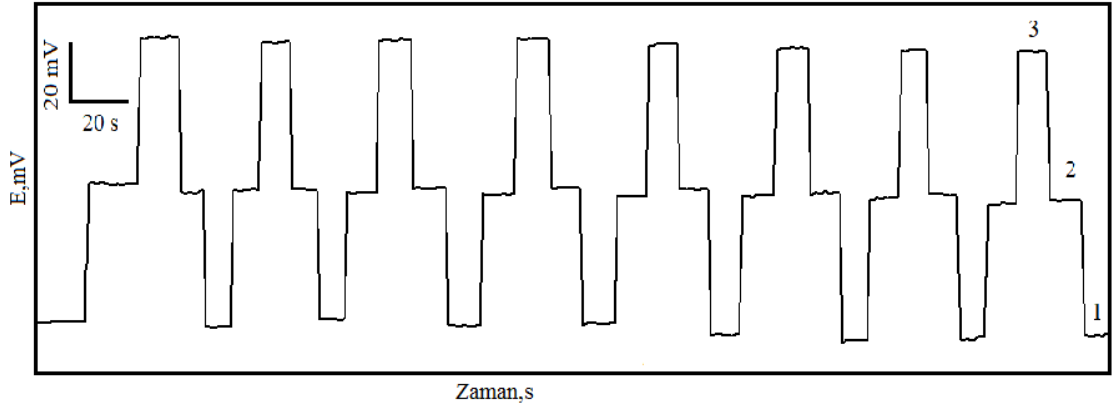
cevap süresi yaklaşık olarak belirlendi. Elektrodun konsantrasyon değişimlerine oldukça hızlı bir şekilde cevap verdiği ve kararlı potansiyel değerlerine ulaştığı görülmektedir. Elektrodun ortalama cevap süresinin 10 s'nin altında olduğu görülmüştür.



**Şekil 5.24.**Sürfaktan-seçici elektrodun cevap zamanı (1:1.0x10<sup>-5</sup> M 2:1.0x10<sup>-4</sup> M 3:1.0x10<sup>-3</sup> M 4:1.0x10<sup>-2</sup> M)

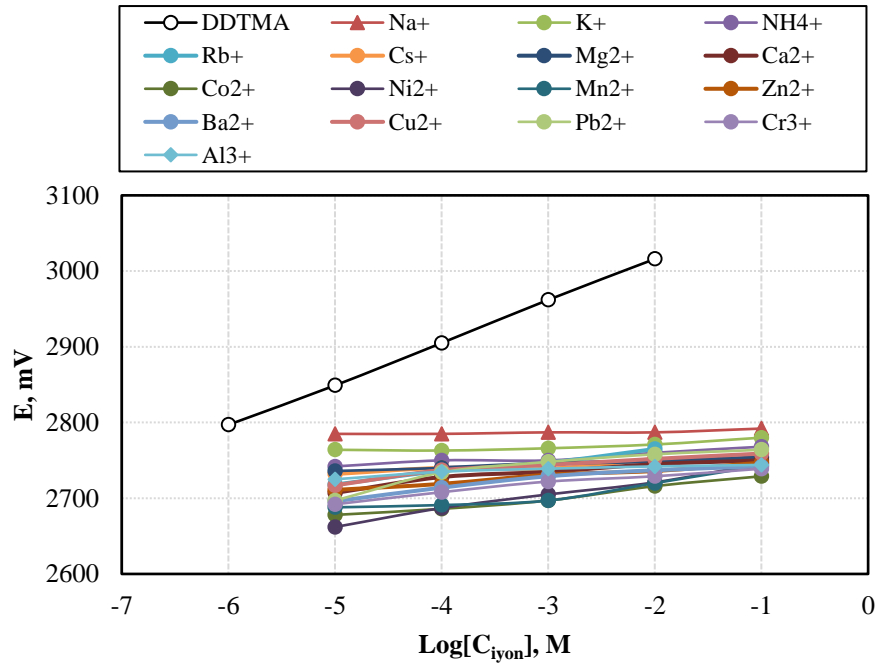
#### 5.4.3. Tekrarlanabilirlik

Elektrodun tekrarlanabilirliğini belirlemek için 1,0x10<sup>-5</sup>, 1,0x10<sup>-4</sup> ve 1,0x10<sup>-3</sup> M DTMA-Br konsantrasyonuna sahip çözeltilerde ardarda ölçümler alındı. (Şekil 5.24) Okunan potansiyel değerleri kullanılarak çalışılan konsantrasyonlarda ortalama ve standart sapma değerleri hesaplandı. Elektrotla 1,0x10<sup>-5</sup>, 1,0x10<sup>-4</sup> ve 1,0x10<sup>-3</sup> M DTMA-Br çözeltilerinde okunan potansiyellerin hesaplanan ortalama ve standart sapma değerleri sırasıyla 2838,7 ± 2,8, 2894,6 ± 2,1 ve 2950,2 ± 0,9'dur.



**Şekil 5.24.** Sürfactan-seçici elektrodun tekrarlanabilirliği ( $1:1,0 \times 10^{-5}$ ,  $2:1,0 \times 10^{-4}$  ve  $3:1,0 \times 10^{-3}$  M DTMA-Br çözeltilerinde)

#### 5.4.4. Seçicilik



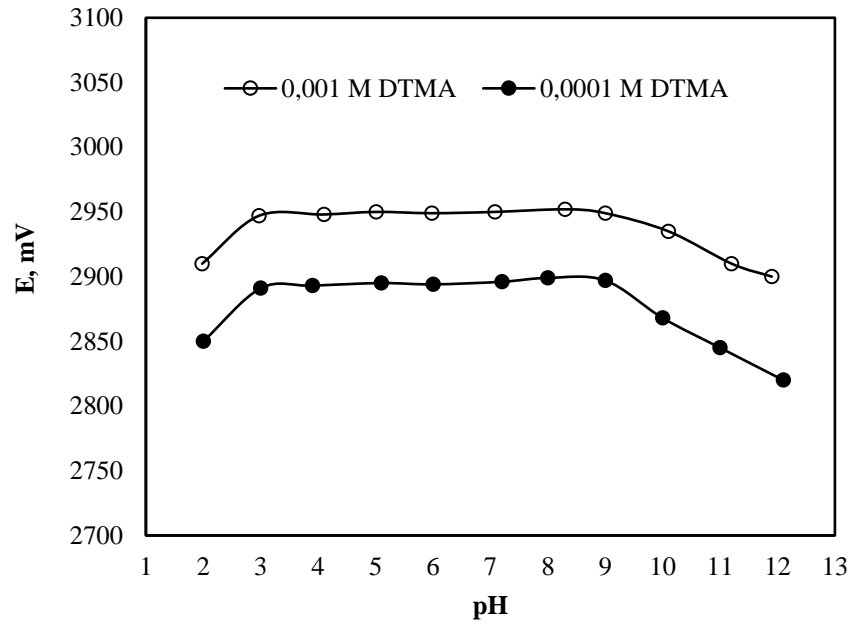
**Şekil 5.25.** Sürfactan-seçici elektrodun DTMA ve farklı iyonik türlerin farklı konsantrasyonlarına karşılık elde edilen cevap eğrileri.

Elektrodun seçici davranışını ortaya koymak için, elektrodun DTMA ve farklı iyonik türlerin farklı konsantrasyonuna sahip çözeltilerindeki potansiyometrik cevapları karşılaştırıldı. Şekil 5.25 incelendiğinde elektrodun DTMA'ya karşı potansiyometrik cevabının çalışılan diğer türlerle karşılaştırıldığında önemli derecede farklı olduğu gözle

çarpmaktadır. Diğer iyonik türlerin  $1,0 \times 10^{-1}$  M'lık çözeltilerinde okunan potansiyel değerlerinin bile DTMA'nın  $1,0 \times 10^{-6}$  M'lık çözeltilerinin potansiyel değerlerinin altında kaldığı görülmektedir. Bu durumda ayrı çözelti metoduna göre hesaplanan seçicilik katsayısı değerlerinin çalışılan tüm türler için 5,0'den büyük olması beklenebilir.

#### 5.4.5. pH çalışma aralığı

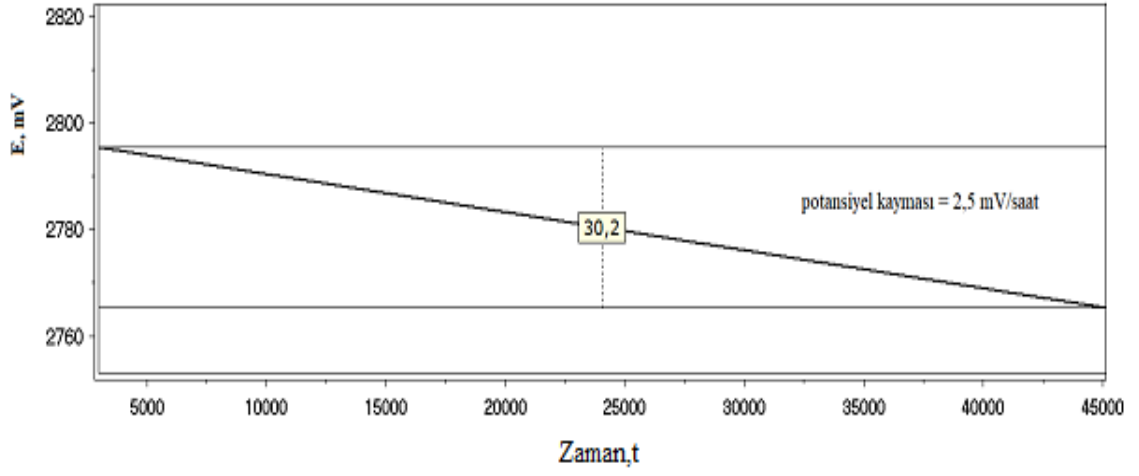
Elektrodun pH çalışma aralığını tespit etmek için  $1,0 \times 10^{-3}$  ve  $1,0 \times 10^{-4}$  M'lık DTMA-Br çözeltileri hazırlandı. İlk olarak 100 mL  $1,0 \times 10^{-4}$  M DTMA-Br çözeltisi alındı ve belli bir hızda karışacak şekilde manyetik karıştırıcının üzerine yerleştirildi. Çözeltinin içine, referans elektrot, sürfaktan-seçici elektrot ve çözeltinin pH'ını eş zamanlı olarak takip etmek için kombine pH elektrot daldırıldı. Çözeltiye HCl çözeltisinden azar azar eklenerek çözeltinin pH'ının istenen aralıkta değiştirilmesi sağlandı. Her HCl ekleme işleminden sonra çözeltinin pH'ı ve potansiyometreden okunan potansiyel değerleri kaydedildi. Yeni bir 100 mL  $1,0 \times 10^{-4}$  M DTMA-Br çözeltisi alınarak üzerine NaOH çözeltisinden azar azar ilave edilerek aynı işlem tekrar edildi. Elde edilen pH değerlerine karşılık elektrot sisteminden okunan potansiyel değerleri grafiğe geçirildi. Böylece  $1,0 \times 10^{-4}$  M DTMA-Br çözeltisinin ortam pH'sına bağlı olarak potansiyelinde meydana gelen değişim izlenmiş oldu.  $1,0 \times 10^{-4}$  M DTMA-Br çözeltisi için gerçekleştirilen işlemlerin aynısı  $1,0 \times 10^{-3}$  M'lık DTMA-Br çözeltisi içinde gerçekleştirildi ve her iki konsantrasyon değeri için elde edilen potansiyel değerleri pH değişimine karşı grafiğe geçirildi (Şekil 5.26). pH=3,0-9,0 aralığında potansiyel değerlerinin pH'dan önemli derecede etkilenmeden hemen hemen sabit kaldığı görülmektedir. Ancak artan pH değerlerinde (>9,0) artan OH konsantrasyonunun etkisiyle DTMA türünün protonlanmış halinin konsantrasyonu ortamda azalmakta bu da potansiyel değerlerinde düşüşle sonuçlanmaktadır. Düşük pH değerlerinde de (< 3,0) potansiyel değerlerinde çok az da olsa bir azalma görülmektedir. Ancak potansiyelde meydana gelen bu azalmanın dikkate değer bir azalma olmadığı göze çarpmaktadır.



**Şekil5.26.** Sürfactan-seçici elektrodun  $1,0 \times 10^{-4}$  ve  $1,0 \times 10^{-3}$  M DTMA-Br çözeltilerindeki potansiyometrik cevabının ortamın pH'sine bağlı olarak değişimi.

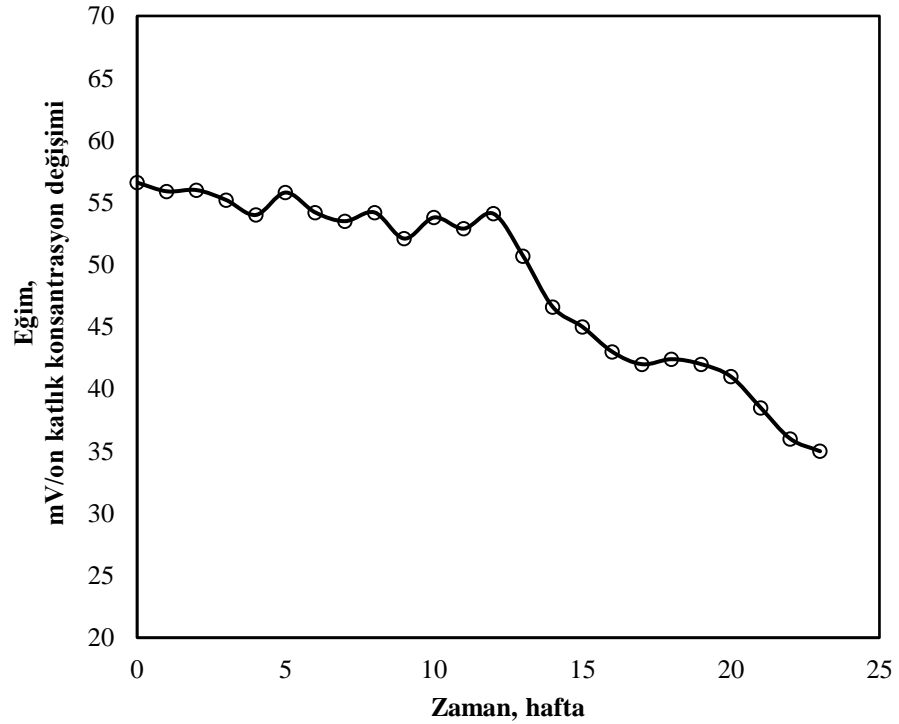
#### 5.4.6. Kararlılık

Elektrodun kararlılığı belirlemek için yapılan çalışmada indikatör elektrot ve referans elektrot  $1,0 \times 10^{-3}$  M DTMA-Br çözeltisine daldırıldı ve 12 saat boyunca saniyede bir veri alınacak şekilde potansiyometrik sistemle elektrokimyasal hücrenin potansiyel değerleri zamana bağlı olarak ölçüldü. Elde edilen grafik Şekil5.27'de verilmiştir. Grafik yakından incelendiğinde 12 saatlik süre sonunda  $1,0 \times 10^{-3}$  M DTMA-Br çözeltisinde elektrodun potansiyelinde yaklaşık 30 mV'luk bir kayma göze çarpmaktadır. Buna göre elektrodun potansiyelinde meydana gelen kayma değeri yaklaşık 2,5 mV/saat'tir.



Şekil 5.27. Sürfaktan-seçici elektrotla  $1,0 \times 10^{-3}$  M DTMA-Br çözeltisinde 12 saat süresince alınan potansiyometrik cevabın zamana bağlı olarak değişimi.

#### 5.4.7. Kullanım Ömrü



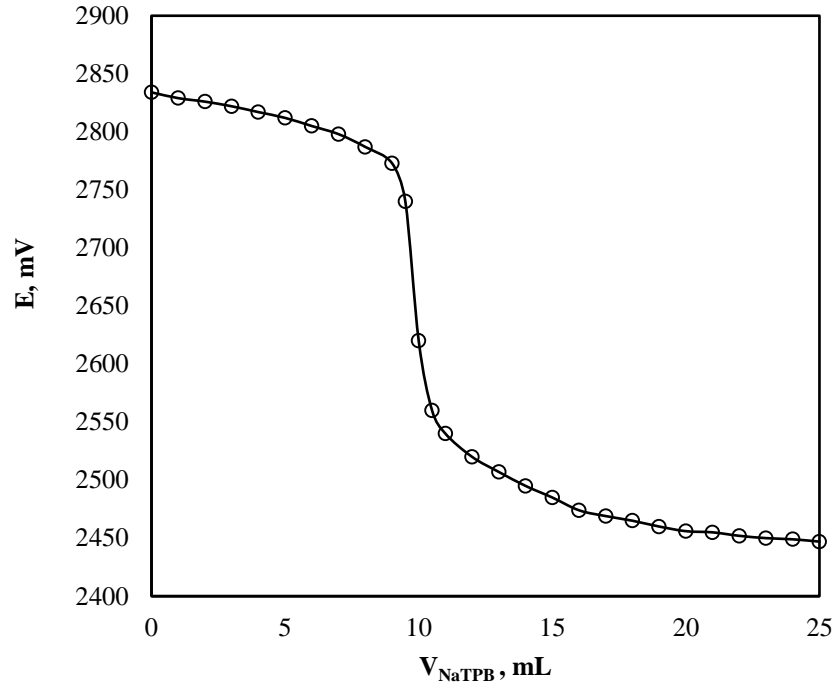
Şekil 5.28. Sürfaktan-seçici elektrodun DTMA-Br çözeltilerinde elde edilen potansiyometrik cevabının eğiminde zamana bağlı olarak meydana gelen değişim.

Hazırlanan elektrodun kullanım ömrünü belirlemek için, elektrodun doğrusal cevap sergilediği  $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-2}$  M konsantrasyon aralığındaki konsantrasyona sahip DTMA-Br çözeltilerinde haftalık eğim değerleri hesaplandı ve zamana karşılık grafiğe geçirildi (Şekil 5.28). Grafikten de görüleceği üzere 13. haftaya kadar elektrodun eğiminde ufak dalgalanmalar haricinde çok büyük değişiklikler olmadığı ancak bu haftadan sonra eğim değerinde hızlı bir şekilde düşme başladığını söyleyebiliriz. Daha öncede ifade edildiği gibi, ticari elektrotlarda kullanım ömrü, elektrodun eğiminin başlangıçta sergilemiş olduğu eğim değerinin %70'ine düşmesi için geçen zaman olarak tanımlanmaktadır. Bu tanıma göre elektrodun kullanım ömrünü tamamlaması için elektrodun başlangıçtaki eğim değerinin (56,6 mV/on katlık konsantrasyon değişimi) 39,6 mV/on katlık konsantrasyon değişimi değerine düşmesi gerekir. Elektrodun 20 haftalık kullanım süresi sonunda eğim değerinin yaklaşık olarak 38,5 mV/on katlık konsantrasyon değişimi değerine düştüğü gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, elektrodun kullanım ömrü yaklaşık 20 hafta olarak ifade edilebilir.

## **5.5. Analitik Uygulamalar**

### **5.5.1. Potansiyometrik titrasyon**

Çalışmada üretilen potansiyometrik sürfaktan-seçici elektrot indikatör elektrot olarak kullanılarak DTMA-Br çözeltilerinin NaTPB ile titrasyonu gerçekleştirildi. Manyetik karıştırıcıda belli bir hızda karıştırılan 50 mL  $1,0 \times 10^{-3}$  M DTMA-Br çözeltilisine azar azar  $5,0 \times 10^{-3}$  M standart NaTPB eklenirken potansiyometrik sistemden elde edilen cevaplar kaydedildi. Bu işlem sonucunda elde edilen titrasyon eğrilerinden birisi Şekil 5.29'da verilmiştir. Ortama NaTPB ilavesiyle örnekte bulunan DTMA-Br çökelek oluşturarak çöktüğünden dolayı konsantrasyonu azalmakta ve titrasyon süresince bu konsantrasyon azalmasıyla ilişkili olarak elektrot potansiyelinde bir azalma meydana gelmektedir. Potansiyometrik dönüm noktasında titrant hacmi ve standart sapması  $10,2 \pm 0,2$  mL (N=3) olarak hesaplandı.



**Şekil 5.29.** Sürfactan-seçici elektrodun indikatör elektrot olarak kullanılmasıyla 50 mL'lik  $1,0 \times 10^{-3}$  M DTMA-Br çözeltisinin  $5,0 \times 10^{-3}$  M NaTPB çözeltisiyle titrasyonundan elde edilen titrasyon eğrisi.

### 5.5.2. Sentetik su numunelerinde DTMA-Br tayini

Bu amaçla ilk olarak sentetik numuneler hazırlandı. Sentetik numunelerde DTMA-Br'nin farklı derişimleri çözücüsünde sabit olarak  $1,0 \times 10^{-3}$ 'er M  $\text{Na}^+$  ve  $\text{K}^+$ ,  $1,0 \times 10^{-4}$ 'er M  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Cr}^{3+}$  iyonları içerecek şekilde hazırlanmıştır. Daha sonra bu sentetik numunelerdeki DTMA-Br derişimleri elektrot kullanılarak standart sulu DTMA-Br çözeltilerinden elde edilen kalibrasyon grafiğinden yola çıkılarak tahmin edildi. Çözeltilerde bulunan gerçek DTMA-Br derişimleri, potansiyometrik yöntemle tahmin edilen DTMA-Br derişimleri ve geri kazanım değerleri Tablo 5.6'da verilmiştir. Tablodaki değerler farklı girişim yapıcı iyonların ortamda bulunması durumunda bile elektrot kullanılarak yapılan analiz sonuçlarının oldukça memnuniyet verici olduğunu göstermektedir.

**Tablo 5.6.** Çözeltilerde bulunan gerçek DTMA-Br derişimleri, potansiyometrik yöntemle tahmin edilen DTMA-Br derişimleri ve geri kazanım değerleri

Örnek	DTMA, M	Bulunan Ortalama DTMA, M	SS	% BSS	%Geri Kazanım
1	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,06 \times 10^{-3}$	$0,03 \times 10^{-3}$	2,4	105,5
2	$5,0 \times 10^{-4}$	$5,03 \times 10^{-4}$	$0,02 \times 10^{-4}$	3,8	100,5
3	$2,0 \times 10^{-4}$	$2,03 \times 10^{-4}$	$0,06 \times 10^{-4}$	2,9	101,4
4	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,15 \times 10^{-4}$	$0,02 \times 10^{-4}$	2,0	114,6
5	$5,0 \times 10^{-5}$	$5,38 \times 10^{-5}$	$0,02 \times 10^{-5}$	3,1	107,6
6	$2,0 \times 10^{-5}$	$2,14 \times 10^{-5}$	$0,06 \times 10^{-5}$	3,0	106,8
7	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,08 \times 10^{-5}$	$0,03 \times 10^{-5}$	3,1	108,2

\*Tablodaki istatistiksel değerlerin hesaplanmasında 3'er tekrar kullanılmıştır (N=3).



## 6.SONUÇ

Farklı iyon çifti oluşturuvcu reaktifler (NaTPB, AR, STA, FTA ve NaFM) kullanılarak DDTMA'nın iyon çiftleri sentezlendi.EDX analizleri DTMA-TPB iyon çiftinde DTMA ile TPB'nin stokiyometrik birleşme oranınının 1:1,DTMA-R iyon çiftinde DTMA ile R'nin birleşme oranınının 1:1,DTMA-ST iyon çiftinde DTMA ile ST'nin birleşme oranınının 4:1,DTMA-FT iyon çiftinde DTMA ile FT'nin birleşme oranınının 3:1 ve DTMA-FM iyon çiftinde DTMA ile FM'nin birleşme oranınının 3:1 olduğunu göstermiştir.Sentezlenen iyon çiftleri elektroaktif madde olarak plastikleştirilmiş PVC membranın iççerisine karkılanarak bütünüyyle katı hal polimer membran yüzey aktif madde seçici elektrotlar üretildi.Membran optimizasyon çalışmaları en iyi potansiyometrik performans özellikleri sergileyen membranın bileşiminin % 0,5 DTMA-FT iyon çifti,% 69,5 o-NPOE plastikleştiricisi ve % 30,PVC bileşimine sahip membran olduğunu gösterdi.Önerilen elektrot geniş doğrusal çalışma aralığı,düşük tayin sınırı,yüksek duyarlılık,hızlı cevap,yüksek seçicilik ve geniş pH çalışma aralığı ile DTMA tayininde hızlı,basit,hassas ve ucuz bir yöntem sunmaktadır.Elektrot DTMA'nın TPB ile titrasyonunda indikatör elektrot kullanılmış dönüm noktasında gösterdiği yüksek, ani potansiyel değişimi ile dönüm noktasının oldukça doğru ve hassas olarak tespitini mümkün kılmıştır.Elektrot ayrıca sentetik sulu numunelerde yaygın olarak bulunan bazı katyonların varlığında DTMA'nın doğrudan potansiyometrik tayininde kullanılmış oldukça memnuniyet verici geri kazanım değerleri elde edilmiştir.

## KAYNAKLAR

- Aboulhassan, M.A., Souabi, S., Yaacoubi, A. and Baudu, M., (2006) "Removal of surfactant from industrial wastewaters by coagulation flocculation process." *International Journal of Environment Science and Technology*, 3(4), 327-332.
- Agrawal, K., Agnihotri, G., Shrivastava, K., Mundhara, G.L., Patel, K.S. and Hoffmann, P., (2004) "Determination of Cationic Surfactants in Environmental Samples by Flow Injection Analysis" *Microchimica Acta*, 147: 273-278.
- Azarmi, R.; Ashjarian, A., (2015) "Type and application of some common surfactants." *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 7(2): 632-640.
- Bakker, E., Buhlmann, P., Pretsch, E., and Carrier, J., (1997) "Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes 1. General characteristics" *Chemical Reviews*, 97, 3083-3132.
- Bakker, E. Xu, A. P. Pretsch, E., (1994) "Optimum composition of neutral carrier based pH electrodes" *Analytica Chimica Acta*, 295, 253-262.
- Betteridge, D., (1978) "Flow injection analysis" *Analytica Chimica Acta*, 50:832A-846A.
- Binas, F.G. Sevilla III, F. (2014) "Molecularly imprinted potentiometric sensor for surfactant based on electrosynthesized polyaniline", *Acta Manilana*, 62:61-67.
- Birch, B.J., Cockcroft, R.N., (1981) "Analysis of ionic surfactants in the detergent industry using ion-selective electrodes" *Ion Selective Electrode Reviews*, 4:1
- Birch, B.J., Clarke, D.E., Lee, R.S. and Oakes, J., (1974) "Surfactant selective electrodes: Part III Evaluation of a dodecyl sulphate electrode in surfactant solutions containing polymers and a protein" *Analytica Chimica Acta*, 70:417-423.
- Broncova, G., Shishkanova, T.V., Krondak, M., Volf, R. and Kral, V., (2008.) "Optimization of poly(neutral red) coated-wire electrode for determination of citrate in soft drinks, Sensors" *Laboratorní přístroje a postupy* 8, 594-606.
- Buck, R.P., Lindner, E., (1994) "Recommendations for nomenclature of ion-selective electrodes" *Pure and Applied Chemistry*, 66(12), 2527-2536.
- Buschmann, N., Schultz, R., (1993) "Comparison of different ion-sensitive electrodes for the titrimetric determination of ionic surfactants" *Tenside Surfactants Detergents*, 30:18
- Butt, H.J., Graf, K., Kappl, M., (2003) "In: Physics and Chemistry Interfaces"; *Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA*: Darmstadt
- Choi, Y.W., Minoura, N. and Moon, S.H. (2005) "Potentiometric Cr(VI)-Selective Electrode Based on Novel Ionophore-Immobilized PVC Membranes." *Sensors and Actuators B: Chemicals*. Talanta, 66; 1254-1263.

- Cotrell, J.R. (1973) IUPAC, "Int. Symp. on Ion-Selective Electrodes", *Book of Papers Cardiff*.
- Çoldur F., Andac M., Isildak I. ve Saka T., (2009) "A micro-sized PVC membrane Li<sup>+</sup>-selective electrode without internal filling solution and its medical applications", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 626 (1-2):30-35.
- Çoldur, F. (2010) "Potansiyometrik çoklu mikro-sensör sisteminin tasarımı ve uygulamaları", Doktora Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun*, 162 s
- Dalkıran, B. (2009) "Lariat crown bileşiğinin iyonofor olarak kullanıldığı cıva(II) iyon seçici elektrot geliştirilmesi". Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı*, 199, Ankara.
- Dubravka, M. C., Sak-Bosnar, M., Matesic-Puac, R., (2011), "A New Anionic Surfactant-Sensitive Potentiometric Sensor with a Highly Lipophilic Electroactive Material." *International Journal of Electrochemical Science.*, 6:240-253.
- Eugster, R., Gehrig, P. M., Morf, W. E., Spichiger, U. E. and Simon, W., (1991) "Selectivity-modifying influence of anionic sites in neutral-carrier-based membrane electrodes" *Analytical Chemistry*, 63, 2285-2289.
- Fiedler, U., Ruzicka, J., (1973) "Selectrode Universal ion-selective electrode. 7. Valinomycin-based potassium electrode with nonporous polymer membrane and solid-state inner reference system" *Analytica Chimica Acta* 67, 179-193.
- Gavach, C., Seta, P., (1970) "Dosage potentiometrique des ions alkyl-trimethyl-ammonium a longue chaine et tetrabutyl-ammonium" *Analitica Chimica Acta*, 50:407-412.
- Galovic, O., Samardzic, M., Derežic, D., Madunic-Cacic, D. and Sak-Bosnar, M., (2012) "Potentiometric Titration of Micromolar Levels of Anionic Surfactants in Model Effluents Using a Sensitive Potentiometric Sensor" *International Journal of Electrochemical Science*, 7:1522-1531.
- Galovic, O., Samardzic, M., Petrusic, S. and Sak-Bosnar, M., (2014) "A New Sensing Material for the Potentiometric Determination of Anionic Surfactants in Commercial Products" *International Journal of Electrochemical Science*, 9:3802-3818.
- Galovic, O., Samardzic, M., Petrusic, S., and Sak-Bosnar, M., (2015) "Application of a New Potentiometric Sensor for Determination of Anionic Surfactants in Wastewater", *ChemBioChem Eng. Q.*, 29(3): 307-313.
- Gerlache, M., Kauffmann, J.M., Quarin, G., Vire, J.C., Bryant, G.A. and Talbot, J.M., (1996) "Electrochemical analysis of surfactants: an overview", *Talanta*, 43:507
- Harvey, D., (2000). Quebecor Printing Book Group, *Modern Analytical Chemistry*. 797 s, Kingsport

- Heinig, K. , Vogt, C., Werner, G., (1997a) “Determination of cationic surfactants by capillary electrophoresis with indirect potentiometric detection”, *Journal of Chromatography A*, 781:17–22.
- Heinig, K. , Vogt, C. , Werner, G., (1997b) “Determination of cationic surfactants by capillary electrophoresis”, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 358:500–505.
- Herrero-Martinez, J.M, Simo-Alfonso, E.F., Mongay-Fernandez, C. and Ramis-Ramos, G., (2000), “Determination of cationic surfactants by capillary zone electrophoresis and micellar electrokinetic chromatography with deoxycholate micelles in the presence of large organic solvent concentrations” *Journal of Chromatography A*, 895:227–235
- IUPAC, Analytical Chemistry Division Commission on Electroanalytical Chemistry, (1994), “Recommendations for nomenclature of Ion-selective Electrodes”, *Pure and Applied Chemistry*, 66, 2527-2536)
- Jarolimova, Z.(2017) “Electrochemical and fluorescent probes for ion sensing”, doctoral thesis, *Universite de Geneve*, CENEVE, 14-16
- Kawase, J. , Yamanaka, M., (1979) “Continuous Solvent-Extraction Method for the Spectrophotometric Determination of Cationic Surfactants,” *Analyst*, 104(1241):750-755.
- Khaled, E. , Mohamed, G.G. , Awad, T., (2008) “Disposal screen-printed carbon paste electrodes for the potentiometric titration of surfactants” *Sensors and Actuators B: Chemical*, 135(1):74-80.
- Madunic-Cacic, D. , Sak-Bosnar, M., Galovic, O., Sakac, N. and Matesic-Puac, R., (2008) “Determination of cationic surfactants in pharmaceutical disinfectants using a new sensitive potentiometric sensor” *Nanoscale*, Talanta, 76(2):259–264.
- Masadome, T. , Imato, T., Ishibashi, N., (1987) “Surfactant Selective Electrode Based on Poly(vinylchloride) Membrane and Its Application”, *Analysis Science*, 3:121-124.
- Meier, P. C. , Morf, W. E. , Laubli, M. and Simon, W., (1984) “Evaluation of the optimum composition of neutral-carrier membrane electrodes with incorporated cation-exchanger sites” *Analytica Chimica Acta*, 156, 1-8.
- Mohamed, G.G. , Awad, T., El-Shahat, M.F., Al-Sabagh, A.M. and Migahed, M A., (2010) “New Screen-Printed Ion-Selective Electrodes for Potentiometric Titration of Cetyltrimethylammonium Bromide in Different Civilic Media” *Electroanalysis*, 22(21):2587 –2599.
- Morelli, J.J. , Szajer, G., (2000) “Analysis of Surfactants: Part I.” *Journal of Surfactants and Detergents*, 3(4): 539-552.
- Morf, W.E. ,(1981) “The Principles of Ion-Selective Electrodes and of Membrane Transport”, *Elsevier Science*, Akadémiai Kiadó, Budapest

- Myers, D. , (2005) “Surfactant Science and Technology”, 3th edition, **John Wiley & Sons Inc.** : New Jersey
- Nollet, M.L, (2005) “Chromatographic Analysis of the Environment”, 3th Edition, **Taylor and Francis Group CRC Press**: Boca Raton
- Patel, R. , Patel, K.S.,(1999) “Simple and specific method for flow injection analysis determination of cationic surfactants in environmental and commodity samples”, **Talanta**,48(4):923-931.
- Petrusic,S. , Samardzic, M. ,Szechenyi,A. and Sak-Bosnar, M., (2017)“Application of a New Functionalized MWCNTs for the Construction of Surfactant Potentiometric Sensors”, **Croatica. Chemica. Acta**, 90(2):241–250.
- Porter, M.R. , (1994) “Handbook of Surfactants”,2nd edition, Blackie **Academic & Professional Press**: London
- Reid,V.W. ,Longman,G.F. ,Heinerth,E.,(1967) “Determination of anionic-active detergents by two-phase titration”, **Tenside**, 4:292-304.
- Richard, J.F. , (2006) “Chemistry and Technology of Surfactant”**Wiley-Blackwell publishing Ltd.**: Oxford
- Safavi, A. ,Karimi,M.A., (2002) “Flow injection determination of cationic surfactants by using N-bromosuccinimide and N-chlorosuccinimide as new oxidizing agents for luminol chemiluminescence”,**Analitica Chimica Acta**, 468:53–63.
- Sakac,N. ,Karnas,M. ,Jozanovic,M.,Medvidovic-Kosanovic,M., Martinez,S.,Macan J. andSak-Bosnar,M., (2017)“Determination of anionic surfactants in real samples using a low-cost and high sensitive solid contact surfactant sensor with MWCNTs as the ion-to-electron transducer”**Analitic Methods**,9:2305-2314.
- Sakai, T. , Ohno, N. , (1991) “Novel Flow Injection Analysis for SelectiveSpectrophotometric Determination of Cetylpyridinium ChlorideinPharmaceuticals Utilizing Thermochromism of Ion Associates”,**Analitic Science**, 7:297-300.
- Sakai, T. ,(1992) “Spectrophotometric Determination of Quaternary Ammonium Salts by a Flow Injection Method Coupled with Thermochromism of Ion Associates”, **Analyst**,17: 211-214.
- Samardzic, M. , Sak-Bosnar, M. , Madunic-Cacic, D., (2011)“Simultaneous potentiometric determination of cationic and ethoxylated nonionic surfactants in liquid cleaners and disinfectants”**Nanoscale,Talanta**,83(3):789-94.
- Sanchez, J. , Beltran, A. , Alonso, J. , Jimenez, C. and del Valle, M., (1999)“Development of a New Ion-Selective Field-Effect Transistor Sensor for Anionic Surfactants: Application to Potentiometric Titrations”,**Analytica Chimica Acta**,382:157-164.

- Sim, J.H., Lee, K.M., Cho, D.H., Nam, H. and Cha, G.S., (2001) "Lithium ion-selective electrode with improved lifetime." *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 22(7), 765-768.
- Skoog, D.A., West, D.M. and Holler, F.J., (1999) "Analitik Kimya Temelleri" (çeviri: E. Kılıç), 8. Baskı, *Bilim yayıncılık*, 706 s., Ankara.
- Sonawane, S., Pal, S., Tayade, S., Bisht, N., (2015) "Application of Surfactant in various Fields-A short Review" *International Journal of Scientific and Engineering Research*, 6(12): 30-32
- Steed, J.W., Atwood J-L., (2009) "Supramolecular chemistry", 2nd edition, *John Wiley & Sons Inc.*: Chichester
- Vytras, K., (1985) "Potentiometric titrations based on ion-pair formation" *Ion-Sel. Electrode Rev. Electroanalysis* 7: 77-164
- Vytras, K., (1991) "Coated Wire Electrodes in the Analysis of Surfactants of Various Types" *Electroanalysis*, 3: 343-347
- Yüzer, D., (2005) "Fullerenlerin Çeşitli Türevlerinin Sentezi ve Bu Türevlerin İyon Seçici Elektrot Yapımında Kullanılmaları", Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara
- Zhang, B., Beck, H.P., (2002) "A New Rapid And Sensitive Method For The Fluorimetric Determination Of Cationic Surfactants By Flow-Injection", *Analytical Letters*, 35: 2511-2526.
- Wang, J., (2001) *Analytical Electrochemistry*, *John Wiley and Sons*, 203 s, New York)
- Wang, J., Du, Z., Wang, W. and Xue, W., (2011) "Ion-Selective Electrode for Anionic Surfactants Using Hexadecyl Trimethyl Ammonium Bromide-Sodium Dodecylsulfate as an Active Ionophore" *International Journal of Electrochemistry*: 7 pages.

## **EKLER**

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

**Özden YILDIRIM**, Cihan TOPÇU, Belgin YALÇIN, Osman ÇUBUK, Fatih ÇOLDUR (2018). A PVC-Membrane Potentiometric Copper(II)-Selective Electrode Based on a Schiff Base Compound as Ion Carrier. *8th Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry (8th BBCAC)* 9-11 May, 2018 Istanbul/Turkey (Özet Bildiri/Poster).



## ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Çankırı'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Çankırı'da; üniversite eğitimini Samsun 19 Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde tamamladı. 2002-2007 yılları arasında Med-Mar Tuz AŞ. Çankırı'da kimyager ve sorumlu müdür olarak; 2007-2010 yılları arasında Çankırı'da Sınav ve Birey Dershanelerinde kimya-fen bilgisi öğretmeni olarak; 2014-2015 yılları arasında Çağdaş OSGB Kastamonu'da B sınıfı İş Güvenliği Uzmanı olarak görev yaptı son olarak ise 2015-2018 yılları arasında Erzincan-Çayırılı Çok Programlı Anadolu lisesinde kimya öğretmeni olarak çalıştı. Halen Ankara'da Çözüm Eğitim Kurumlarında Kimya Öğretmeni olarak çalışmaktadır. Evli ve iki çocuk sahibidir.