

**ERZİNCAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**NEOKUPROİN TEMELLİ PERKLORAT-SEÇİCİ
POTANSİYOMETRİK PVC MEMBRAN SENSÖR**

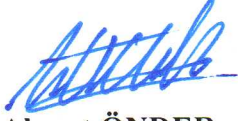
Ahmet ÖNDER

KİMYA ANABİLİM DALI

**ERZİNCAN
2016**

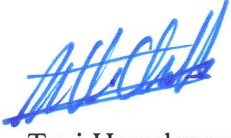
Her Hakkı Saklıdır

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.



Ahmet ÖNDER

Neokuproin Temelli Perklorat-Seçici Potansiyometrik PVC Membran Sensör adlı Yüksek Lisans tezi, Erzincan Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi 'ne uygun olarak hazırlanmıştır.



Tezi Hazırlayan
Ahmet ÖNDER



Danışman
Yrd. Doç. Dr. Fatih ÇOLDUR



Kimya ABD Başkanı
Doç. Dr. Ekrem KÖKSAL

Yrd. Doç. Dr. Fatih ÇOLDUR danışmanlığında, Ahmet ÖNDER tarafından hazırlanan bu çalışma 16.06.2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. Osman ÇUBUK

İmza: 

Üye : Yrd. Doç. Dr. Murat YOLCU

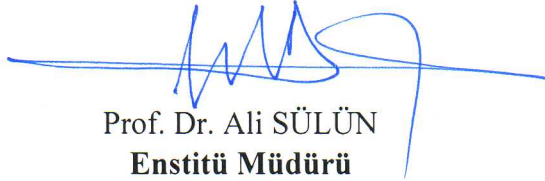
İmza: 

Üye : Yrd. Doç. Dr. Fatih ÇOLDUR

İmza: 

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

16/06/2016



Prof. Dr. Ali SÜLÜN
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

NEOKUPROİN TEMELLİ PERKLORAT-SEÇİCİ POTANSİYOMETRİK PVC MEMBRAN SENSÖR

Ahmet ÖNDER

Erzincan Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Fatih ÇOLDUR

Bu tez çalışmasında, bir fenantrolin türevi olan neokuproin (2,9-dimetil-1,10-fenantrolin) temelli perklorat-seçici potansiyometrik sensör geliştirildi. Membranda anyonik davranışa yol açan elektroaktif tür (Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının farklı neokuproin kompleksleri) membranda koşullandırma işlemi esnasında in-situ olarak oluşturuldu. Cu^{2+} iyonu ile koşullandırılan membranın perklorat iyonu için potansiyometrik performans özelliklerinin daha iyi olduğu belirlendi. Membran optimizasyon çalışmaları, potansiyometrik performans özellikleri açısından en iyi membran bileşiminin kütlece % 1,0 iyonofor (neokuproin), % 69,0 o-nitrofeniloktiletler (o-NPOE) ve % 30,0 poli(vinil klorür) (PVC) olduğunu gösterdi. Bileşimi optimize edilmiş membranla hazırlanan sensörün potansiyometrik performans özellikleri incelendi. Elektrodun doğrusal çalışma aralığı $2,5 \times 10^{-7}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M, 10 katlık konsantrasyon değişimindeki eğimi, -53,01 mV; gözlenebilme sınırı, $1,0 \times 10^{-7}$ M; pH çalışma aralığı, 4,0-12,5; cevap zamanı, ≈ 3 s olarak belirlendi. Sensör oldukça tekrarlanabilir bir potansiyometrik davranış sergilemiştir. geliştirilen sensör, içerisine bilinen miktarlarda perklorat iyonu eklenmiş şebeke, nehir ve baraj sularında perklorat tayinlerinde başarıyla kullanıldı.

2016, 71 sayfa

Anahtar Kelimeler: İyon-seçici elektrot, Neokuproin, Perklorat tayini, Potansiyometri, PVC membran elektrot.

ABSTRACT

Master Thesis

**POTENTIOMETRIC PERCHLORATE-SELECTIVE PVC MEMBRANE SENSOR
BASED ON NEOCUPROINE**

Ahmet ÖNDER

Erzincan University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Fatih ÇOLDUR

In this thesis study, a potentiometric perchlorate-selective sensor based on a phenanthroline derivative, neocuproine (2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline), was developed. Electroactive species (neocuproine complexes of different metal ions such as Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+}) causing anionic behaviour of the membrane was formed in situ in the membrane during the conditioning process. For perchlorate ions, potentiometric performance characteristics of the membrane conditioned with Cu^{2+} ions were found to be superior. Membrane optimization studies showed that the most suitable membrane composition in terms of potentiometric performance characteristics is % 1,0 ionophore (neocuproine) % 69,0 o-nitrophenyloctylether (o-NPOE) and % 30,0 poly(vinyl chloride) (PVC) in the mass ratios. Potentiometric performance characteristics of the sensor prepared with optimized membrane composition were examined. For this electrode, linear range, slope, detection limit, pH working range and response time were determined as $2,5 \times 10^{-7}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M, -53,01 mV/decade, $1,0 \times 10^{-7}$ M, 4,0-12,5 and ≈ 3 s, respectively. The sensor exhibited highly reproducible potentiometric responses. The proposed sensor was successfully used in determination of perchlorate contents of some perchlorate spiked tap, river and dam water samples.

2016, 71 pages**Anahtar Kelimeler:** Ion-selective electrode, Neocuproine, Perchlorate determination, Potentiometry, PVC membrane electrode.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her anında maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, bu araştırmanın konusu, deneysel çalışmaların yönlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi, yazımı aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarından dolayı saygıdeğer danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Fatih ÇOLDUR'a minnet ve şükranlarımı sunarım.

Araştırma ve yazım süresince yardımlarını esirgemeyen Sayın Yrd. Doç. Dr. Cihan TOPCU 'ya, her konuda öneri ve eleştirileriyle yardımlarını gördüğüm Erzincan Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nün değerli öğretim üyeleri, araştırma görevlileri ve arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Bu günlere gelmemde büyük pay sahibi olan, hayatımın her anında desteklerini esirgemeyen aileme minnet ve şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

Ahmet Önder

Haziran, 2016

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR	vii
TABLolar LİSTESİ	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	4
2.1. Potansiyometri	4
2.2. Potansiyometrik Yöntemlerde Tayin İlkesi	4
2.3. Potansiyometrik Ölçüm Sisteminin Bileşenleri	6
2.3.1. Potansiyometre cihazı	7
2.3.2. Referans elektrotlar	8
2.3.2.a Kalomel referans elektrot	9
2.3.2.b Gümüş/Gümüş klorür referans elektrot.....	10
2.3.3. Çalışma elektrodu.....	13
2.4. İyon Seçici Elektrotlar	13
2.4.1. Cam iyon-seçici elektrotlar	14
2.4.2. Kaplama tel elektrotlar.....	16
2.4.3. Katı-hal iyon-seçici membran elektrotlar.....	16
2.4.3.a I. Sınıf elektrotlar	17
2.4.3.b II. Sınıf elektrotlar.....	17
2.4.3.c III. Sınıf elektrotlar.....	18
2.4.4. Polimer-membran iyon-seçici elektrotlar.....	18
2.4.5. Gaz ve enzim elektrotlar	21
2.4.6. İyon-seçici alan etkili transistörler (ISFET).....	22
2.4.7. Kompozit elektrotlar	23
2.5. İyon Seçici Elektrotların Performans Parametreleri	23
2.5.1. Gözlenebilme Sınırı	23
2.5.2. Doğrusal çalışma aralığı.....	24
2.5.3. Cevap zamanı	24

2.5.4. Tekrarlanabilirlik.....	26
2.5.5. Seçicilik.....	27
2.5.5.a Karıştırılmış çözelti metotları.....	28
2.5.5.b Ayrı çözelti metotları	30
2.5.6. pH çalışma aralığı	30
2.5.7. Kullanım ömrü	31
2.6. İyon Seçici Elektrotlarla Analizler.....	32
2.6.1. Kalibrasyon yöntemi	32
2.6.2. Standart ekleme yöntemi.....	33
2.7 Kaynak Özetleri	35
2.8 Çalışmanın Amacı.....	40
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	43
3.1. Kullanılan Kimyasallar	43
3.2. Kullanılan Cihazlar	43
3.3. Standart Çözeltiler.....	44
3.4. Elektrotların Hazırlanması	44
3.4.1. Katı-kontaktların hazırlanması.....	44
3.4.2. PVC membran kokteyllerinin hazırlanması	45
3.4.3. PVC membranların katı-kontakt yüzeylere kaplanması	45
3.4.4. Elektrotların koşullandırılması.....	46
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	47
4.1. Koşullandırma Çözeltisinin Araştırılması.....	47
4.2. Optimum Membran Bileşiminin Araştırılması	48
4.2.1. İyonofor yüzdesinin araştırılması.....	48
4.2.2. Plastikleştirici etkisinin araştırılması	49
4.2.3. İyonikleştirici etkisinin araştırılması.....	50
4.3. Optimum Membranın Belirlenmesi	53
4.4. Perklorat-Seçici Elektrodun Potansiyometrik Performans Özellikleri	54
4.4.1. Perklorat-seçici elektrodun kalibrasyon eğrisinin çizilmesi, eğimi, gözlenebilme sınırı ve doğrusal çalışma aralığının belirlenmesi	54
4.4.2. Perklorat-seçici elektrodun tekrarlanabilirliğinin belirlenmesi.....	55
4.4.3. Perklorat-seçici elektrodun cevap süresinin belirlenmesi	56
4.4.4. Perklorat-seçici elektrodun pH çalışma aralığının belirlenmesi	57

4.4.5. Perklorat-seçici elektrodun seçiciliğinin belirlenmesi	58
4.4.6. Perklorat-seçici elektrodun kullanım ömrünün belirlenmesi	59
4.4.7. Perklorat- seçici elektrodun elektroanalitik uygulaması	61
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	63
6. KAYNAKLAR	65
ÖZGEÇMİŞ.....	71



SİMGELER ve KISALTMALAR

Simgeler

a_A	Ana iyon aktivitesi
a_A'	Ana türün ana tür ilavesinden sonraki aktivitesi
a_B	Bozucu türün aktivitesi
C_s	Eklenen standart çözeltinin konsantrasyonu
C_x	Analiz edilen çözeltinin bilinmeyen konsantrasyonu
E	İndikatör elektrot potansiyeli
E^0	Standart elektrot potansiyeli
E_A	Ana iyon çözeltisinin potansiyeli
E_B	Bozucu 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
V_s	Eklenen standart çözeltinin hacmi
V_x	Analiz edilen çözeltinin hacmi
Z_A	Ana iyon yükü
Z_B	Bozucu türün yükü
$\Delta E/\Delta t$	Birim zamanda elektrot potansiyelinde meydana gelen değişim

Kısaltmalar

DBP	Dibütilftalat
DOS	Bis(2-etilhekzil)sebekat
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
İSE	İyon seçici elektrot
ISFET	İyon-seçici alan etkili transistör
KTpCIPB	Potasyum tetrakis(4-klorofenil)borat
MTOA-Cl	Metiltrioktilamonyumklorür
o-NPOE	o-Nitrofeniloktileter
PVC	Poli(vinil klorür)
SCE	Doygun kalomel elektrot
THF	Tetrahidrofuran

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 4.1. Farklı çözeltilerde koşullandırılan perklorat-seçici elektrodun potansiyometrik performans özellikleri	48
Tablo 4.2. Perklorat-seçici elektrodun potansiyometrik performans özelliklerine iyonofor yüzdesinin etkisi	49
Tablo 4.3. Farklı plastikleştiriciler kullanılarak hazırlanan perklorat-seçici elektrodun performans özellikleri	50
Tablo 4.4. KTpCIPB iyonikleştiricisinin farklı yüzdeleri kullanılarak hazırlanan perklorat-seçici elektrodun performans özellikleri	51
Tablo 4.5. MTOA-Cl iyonikleştiricisinin farklı yüzdeleri kullanılarak hazırlanan perklorat-seçici elektrodun performans özellikleri	51
Tablo 4.6. İyonikleştirici içeren ve içermeyen membranda ayrı çözelti metoduna göre hesaplanmış seçicilik katsayılarının karşılaştırılması.....	53
Tablo 4.7. Perklorat-seçici elektrodun bazı anyonik türlere karşı eşleştirilmiş potansiyel metodu kullanılarak hesaplanan seçicilik katsayıları	59
Tablo 4.8. Standart perklorat eklenmiş gerçek su numunelerinde perklorat seçici elektrot kullanılarak gerçekleştirilen tayin sonuçları	62
Tablo 5.1. Mevcut çalışmada geliştirilen perklorat seçici elektrodun potansiyometrik performans özelliklerinin literatürde çalışılmış bazı perklorat seçici elektrotlar ile karşılaştırılması.	64

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Potansiyometrik tayinler için basit bir hücre	7
Şekil 2.2. Potansiyometrenin çalışma prensibinin şematik gösterimi	8
Şekil 2.3. Kalomel referans elektrot	10
Şekil 2.4. Tipik bir Ag/AgCl referans elektrot	12
Şekil 2.5. Gümüş/gümüş klorür referans elektrot ile kombine cam elektrot	13
Şekil 2.6. Membran-çözelti ara yüzeyindeki iyon değişimi	15
Şekil 2.7. Basit bir katı-hal iyon seçici membran elektrot.....	16
Şekil 2.8. Basit bir I.sınıf Ag ⁺ seçici elektrot	17
Şekil 2.9. Basit bir sıvı-membran iyon seçici elektrot.....	19
Şekil 2.11. İyon seçici elektrotların gözlenebilme sınırının belirlenmesinde kullanılan grafik	24
Şekil 2.12. IUPAC'a göre cevap zamanını gösteren bir grafik.....	25
Şekil 2.13. IUPAC'a göre cevap zamanını ($\Delta E/\Delta t$) gösteren bir grafik	26
Şekil 2.14. Bir X-iyonu seçici elektrodun $1,0 \times 10^{-2}$ ve $1,0 \times 10^{-3}$ M X çözeltilerinde ölçülen potansiyel değerlerinin tekrarlanabilirliği	27
Şekil 2.15. X iyonu seçici bir elektrodun farklı konsantrasyonlarda pH çalışma aralığı	31
Şekil 2.16. Anyon seçici bir elektrotun kalibrasyon grafiğinin genel görünümü	33

Şekil 2.17. Standart ekleme yöntemi kullanılarak oluşturulan kalibrasyon grafiği örneği.....	34
Şekil 2.18. 2,9-Dimetil-1,10-fenantrolin (Neokuproin)'in açık yapısı	42
Şekil 3.1. Katı-kontakların hazırlanma aşamaları.....	45
Şekil 4.1. Farklı konsantrasyonlara sahip perklorat çözeltilerinde elektrodun potansiyometrik cevabı. (1: $5,0 \times 10^{-8}$ M, 2: $1,0 \times 10^{-7}$ M, 3: $2,5 \times 10^{-7}$ M, 4: $5,0 \times 10^{-7}$ M, 5: $1,0 \times 10^{-6}$ M, 6: $5,0 \times 10^{-6}$ M, 7: $1,0 \times 10^{-5}$ M, 8: $5,0 \times 10^{-5}$ M, 9: $1,0 \times 10^{-4}$ M, 10: $5,0 \times 10^{-4}$ M, 11: $1,0 \times 10^{-3}$ M, 12: $5,0 \times 10^{-3}$ M, 13: $1,0 \times 10^{-2}$ M, 14: $5,0 \times 10^{-2}$ M, 15: $1,0 \times 10^{-1}$ M)	54
Şekil 4.2. Farklı perklorat aktivitelerine sahip çözeltilerin ölçümlerinden elde edilen (A) Cevap grafiği (B) Doğrusal çalışma aralığını gösteren kalibrasyon grafiği.....	55
Şekil 4.3. Perklorat-Seçici elektrodun 1: $1,0 \times 10^{-5}$, 2: $1,0 \times 10^{-4}$ ve 3: $1,0 \times 10^{-3}$ M perklorat çözeltilerinde tekrarlanabilirliği.....	56
Şekil 4.4. Perklorat-Seçici elektrodun cevap zamanı (1: $1,0 \times 10^{-5}$ M 2: $1,0 \times 10^{-4}$ M 3: $1,0 \times 10^{-3}$ M 4: $1,0 \times 10^{-2}$ M)	57
Şekil 4.5. Perklorat-seçici elektrodun cevabının pH'a bağlı olarak değişimi (A) $1,0 \times 10^{-4}$ M (B) $1,0 \times 10^{-3}$ M perklorat çözeltisi.....	58
Şekil 4.6. Perklorat-seçici elektrodun eğiminde zamana bağlı olarak meydana gelen değişim	60

1. GİRİŞ

İnsan nüfusunun hızla artması ihtiyaçları arttırmakta, buna bağlı olarak da insan kaynaklı kirliliklerin tabiata ve çevreye verdiği zararın boyutu her geçen gün büyümektedir. İnsan yaşamını kolaylaştırmaya, insanların daha sağlıklı ve uzun bir ömür sürmelerini sağlamaya yönelik bazı gelişmelerin, kırsal ve kentsel alanlarda doğal kaynaklara zarar verdiği; su, hava ve toprak kirliliğine yol açtığı; bitki ve hayvan sağlığına zarar verdiği yadsınamaz bir gerçektir.

Canlıların yaşamları için gerekli olan su, çevre kirliliğinden fazlasıyla etkilenmektedir. Fabrika atıkları, evlerde kullanılan deterjanlar, zirai ilaçlar, gübreler, deniz taşıtlarından çıkan mazot, yanmış yağ ve katranlar suların kirlenmesine neden olmaktadır. Sularda bulunan kirletici maddeler insan sağlığını tehdit etmekle beraber sulardaki ekosistemi de olumsuz etkilemektedir. Örneğin içerisinde fosfor bulunan deterjanlı sular göllere karıştığında, göllerdeki su yosunlarının ve bazı bitkilerin aşırı büyümesine sebep olmaktadır. Aşırı şekilde büyüyen bu bitkiler sudaki oksijeni tüketmekte ve bunun sonucunda da göllerdeki balık sayısı azalmaktadır. Sulardaki kirletici maddeler insanlarda çeşitli hastalıklara neden olmaktadır. Bu kirleticilerden fenol türevleri; mide kanaması, böbrek yetmezliği, beyinde ve dolaşım sisteminde bozukluklar, boğazda yanma, mide krampları ve solunum durmasına yol açan kirleticilerden sadece birisidir. Yine kirleticilerden biri olan kurşun ise böbrek, beyin, karaciğer, mide, bağırsak sistemi ile kemik iliği hastalıklarına sebep olmaktadır. Kuşkusuz yukarıda verilen örneklerin dışında insan sağlığına zararlı çok sayıda kirleticiyi de saymak mümkündür. Ancak bu kirleticilerin her birinden ayrı ayrı bahsetmek ve onların zararlı etkilerinden bahsetmek bu tezin kapsamı dışındadır. Perklorat (ClO_4^-) tuzlarının bilinçsiz bir şekilde veya kazayla doğaya salınımı ve perklorat içeren malzemelerin gelişi güzel etrafa atılmasından dolayı perklorat toprağa, yüzey ve yeraltı sularına karışmakta, özellikle de içme sularının kirlenmesine yol açmaktadır (Abbas vd, 2011). Son yıllarda yapılan araştırmalar, dünyadaki yüzey

ve yer altı sularında perklorat'ın 1000 ppm'den bile daha yüksek seviyelerde olabileceğini göstermiştir (Urbansky, 1998). Kirliliğe sebep olan perkloratın genel kaynağı olarak, roketler ve füzelerdeki iticiler, havai fişekler, çeşitli askeri mühimmatlar, hava yastığı patlayıcıları ve birçok endüstriyel uygulamalarda kullanılan perklorat tuzları gösterilebilir (Jackson vd, 2000).

Perklorat, tiroid bezinin iyot alımını etkileyerek fonksiyonunun bozulmasına sebep olduğundan insanlar için son derece önemli bir sağlık riski doğurmaktadır. Bu sebepten dolayı; idrar ve kan gibi vücut sıvılarında ve doğal sularda diğer iyonların varlığında perklorat tayini önemli hale gelmektedir. Literatürde perklorat iyonunun tayini, volumetrik titrasyon (Baczuk ve Bolleter, 1967), gravimetri (Vogel, 1978), spektrofotometri (Burns vd., 1997), atomik absorpsiyon spektrofotometri (Gallego ve Valcarcel, 1985) ve kromatografi (Narayanan vd., 2003) gibi farklı klasik ve enstrümental yöntemler kullanılarak doğrudan veya dolaylı olarak gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemlerin çoğu pahalı, uzun süre gerektiren ve girişim etkilerine açık yöntemlerdir.

Analitik kimyacıların en önemli hedeflerinden biri karmaşık bir matriks ortamında bulunan bir türün veya türlerin kesin ve doğru olarak tayinlerini gerçekleştirebilecek basit, ucuz ve kullanışlı metotlar geliştirmektir. Bilimsel ve teknolojik uygulamaların gelişerek çeşitlendiği günümüzde çok düşük miktarlarda tayinlere imkan veren, seçiciliği, doğruluğu ve kesinliği yüksek modern cihazlar markette yerini almıştır ve bunlara her geçen gün de yenileri eklenmektedir. Ancak kullanılan çoğu analiz cihazları pahalı olup üstelik kullanımı için gerekli olan pahalı sarf malzemelere ihtiyaç duymaktadır. Ayrıca bu cihazların kullanımı karmaşık ve zor olduğundan uzmanlık gerektirmektedir. Bu sebepler sonucunda analitik kimyacıların, kullanımı kolay, ucuz, daha yüksek doğruluğa ve kesinliğe sahip daha seçici ve duyarlı yeni analitik yöntemler geliştirmeye ihtiyacı vardır.

Pahalı enstrümental analiz cihazlarına alternatif olarak analitik yöntemler arasında 1960'lı yılların sonunda başlamış ve hala artarak devam eden iyon seçici elektrotlar

(İSE)'ın geliştirilmesi ve uygulamaları ile ilgili çalışmalar mevcuttur. Son yıllarda birçok iyonik tür için duyarlı ve seçici davranış sergileyen iyon seçici elektrot geliştirilmiştir. Ayrıca anorganik ve organik maddeler, makromoleküller, virüsler, hormonlar, nükleik asitler ve mikroorganizmalar için de geliştirilmiş potansiyometrik elektrotların sayısı gün geçtikçe artmaktadır. İyon seçici elektrotlar kullanılarak oluşturulan potansiyometrik sensörler, basit tasarıma sahip, düşük maliyetli ve nano boyutlarda hazırlanabilme gibi avantajlara sahiptir. Ayrıca yüksek seçicilik, geniş çalışma aralığı, düşük tayin limitleri, yüksek doğruluk ve kesinlik, kısa analiz süresi, ölçümü yapılan numuneye zarar vermeme, çoğu kez ön işlem gerektirmeme, renkli ve bulanık çözeltilerde dahi uygulanabilme gibi üstün avantajlarından dolayı bahsedilen pahalı tayin yöntemlerine alternatif olarak kullanılmaktadır. Bu sensörler son yıllarda içme suyu analizleri, çevre kirliliği analizleri, tarım ve veterinerlik, gıda analizleri, kalite kontrol, askeri savunma sanayi, tıp, eczacılık, birçok endüstriyel üretim tesisinde, vb. birçok alanda kullanılmaktadır.

İyon seçici elektrotların bu yönleriyle perklorat iyonunun tayini için perklorat-seçici potansiyometrik bir elektrodun üretimi perklorat tayininde önemli avantajlar ve katkılar sağlayacaktır.

Bu çalışmada, perklorat iyonunun potansiyometrik tayini için neokuproin temelli perklorat-seçici elektrot geliştirilmesi amaçlandı. Potansiyometrik sensör olarak kullanılan bu elektrodun en uygun membran bileşimi belirlendi ve en uygun membran bileşimi ile hazırlanan elektrotların doğrusal çalışma aralığı, eğimi, cevap süresi, tayin limiti gibi potansiyometrik performans özellikleri test edildi. Ayrıca geliştirilen elektrodun nehir, baraj ve şehir şebeke suları gibi farklı su numunelerinde perklorat iyonlarının tayininde kullanılabilirliği araştırıldı.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Potansiyometri

Potansiyometri; referans elektrot ile uygun bir çalışma elektrodundan (indikatör elektrot) oluşan, akımın çok az geçtiği veya hemen hemen hiç geçmediği bir elektrokimyasal hücrede, türün aktivitesine bağlı olarak referans elektrot ve indikatör elektrot arasındaki potansiyelin ölçüldüğü bir tayin yöntemidir.

2.2. Potansiyometrik Yöntemlerde Tayin İlkesi

Bir elektrodun potansiyeli, içine daldırıldığı çözeltide bulunan iyon veya iyonların aktivitesine bağlıdır. Modern bir iyon seçici elektrotta iyon seçici membran, iç standart çözelti ve test çözeltisindeki iyonları birbirinden ayırt eder. Basit iyonlar, elektronlar veya test edilen iyonun yüklü ya da nötral kompleksleri, membranın iç kısımlarına doğru iç standart çözeltinin kompozisyonuyla orantılı olarak hareket ederler. Bu hareket sonucunda iyon seçici elektrot membranında elektrostatik potansiyel (EMF) oluşur. Oluşan bu potansiyel, referans elektrot yarı hücresi ile membran elektrot yarı hücresi birleştirilerek hesaplanır.

$$E_{\text{hücre}} = E_{\text{çalışma elektrodu}} + E_{\text{referans elektrot}} + E_{\text{sıvı temas potansiyeli}} \quad (2.1)$$

“Eş. 2.1”de referans elektrodun potansiyeli sabittir. Uygun tasarlanmış modern ölçüm sistemlerinde sıvı temas potansiyeli ise çok az miktarda (bir kaç mV) değişir ve bu değişim ihmal edilebilir. Sıvı temas potansiyelininde sabit kabul edildiği durumda ölçülen hücre potansiyeli doğrudan çalışma elektrodunun potansiyeli ile bağlantılıdır. Konsantrasyon ile elektrot potansiyeli (E) arasındaki bu bağlantı genel olarak aşağıdaki



tersinir yarı reaksiyonu “Eş. 2.2” ele alındığında, Nernst Eşitliği “Eş. 2.3” ile ifade edilebilir

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (2.3)$$

E = Çalışma elektrodu potansiyeli

E^0 = Standart elektrot potansiyeli

R = Gaz sabiti, 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹

T = Sıcaklık, kelvin (0 °C için 273,15 K)

F = Faraday sabiti = (96486 J.volt⁻¹)

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

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

n = Alınip-verilen elektron sayısı veya membrandaki aktif iyon yüküdür.

a_i iyon aktivitesi olmak üzere, eşitlik tek bir iyon için yazılırsa,

$$E = E^0 \pm \frac{RT}{nF} \ln a_i \quad (2.4)$$

eşitliğine dönüşür. “Eş. 2.4”deki (±) ; anyonlar için (-), katyonlar için (+)’dir.

Eğer iyon aktivitesi a_1 ‘den a_2 ‘ye değişirse potansiyel değişimi

$$E = E^0 \pm \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (2.5)$$

“Eş. 2.5”deki gibi olur.

Eşitliğe göre, çözeltilerde iyon aktivitesinin artması sonucu elektrodun cevabı logaritmik olarak gözlenir “Eş. 2.6”.

$$E = E^0 \pm \frac{2,303RT}{nF} \log \frac{a_2}{a_1} \quad (2.6)$$

Eğer ölçümler 25 °C de alınırsa, sabit sayılar yerine yazıldığında Nernst Eşitliği “Eş. 2.7”ye dönüşür.

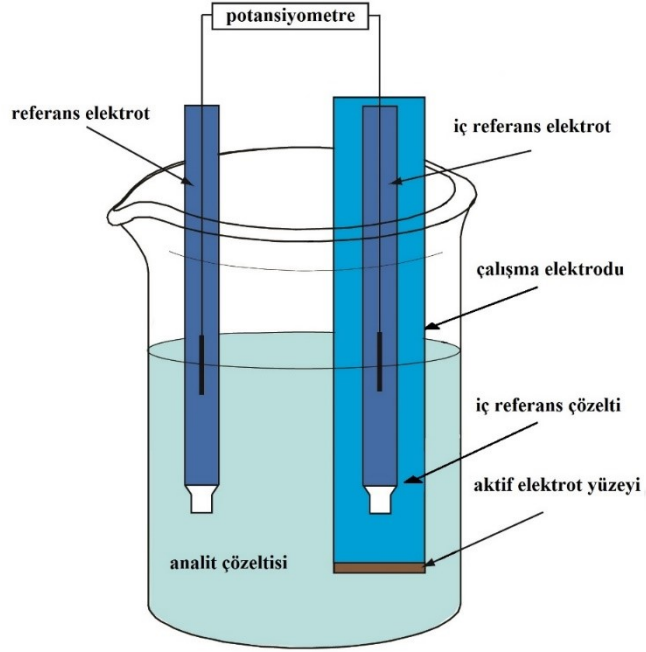
$$E = E^0 \pm \frac{0,0592}{n} \log \frac{a_2}{a_1} \quad (2.7)$$

“Eş. 2.7”ye göre 25°C de E-Log(a) ilişkisinin her on katlık aktivite farkındaki 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 değişim sırasıyla 59,2, 29,6 ve 19,8 mV’ dur. (Yolcu, 2001)

2.3. Potansiyometrik Ölçüm Sisteminin Bileşenleri

Potansiyometrik sistem, içerisinde analit çözeltisi (elektrolitik çözelti) bulunan bir test hücresi, bu çözeltiliye daldırılmış referans elektrot ve çalışma (indikatör) elektrodu ile bu elektrotlara bağlantılı olan kararlı bir potansiyometreden oluşur.

Analit çözeltisine daldırılmış çalışma elektrodunda, mevcut iyon veya iyonların aktivitesine bağlı olarak bir potansiyel oluşur. Oluşan bu potansiyel referans elektroda karşı okunarak kaydedilir. Şekil 2.1.’de potansiyometrik tayinler için basit bir hücre gösterilmiştir.



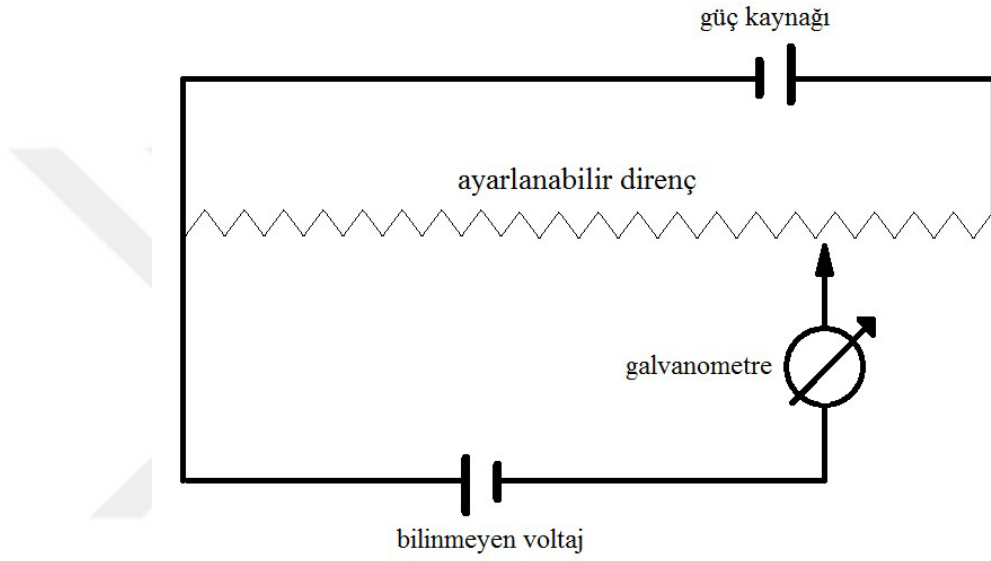
Şekil 2.1. Potansiyometrik tayinler için basit bir hücre

2.3.1. Potansiyometre cihazı

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

Potansiyometre, dışardan uygulanan fiziksel etkilerle değeri değiştirilebilen dirençtir. Potansiyometrelerin yüksek akım değerine sahip devrelerde kullanılanlarına reosta adı verilir. Potansiyometreler, daha çok karbon veya karbon ihtiva eden direnç elemanlarından yapılmasına rağmen, reostalar ise krom-nikel direnç tellerinden yapılmaktadır. Potansiyometreler devrelerde akımı sınırlamak ya da gerilimi bölmek amacıyla kullanılırlar.

Şekil 2.2.'de bir potansiyometrenin çalışma prensibi şematik olarak gösterilmiştir. Ayarlanabilir direncin uygun pozisyonuyla güç kaynağı (standart) voltajın bilinen kısmı bilinmeyen voltaja karşı işaretlenir. İki voltaj eşit olduğu an, galvanometreden herhangi bir akım geçmez. Böylelikle bilinmeyen voltaj, değişken direncin pozisyonundan okunabilir. (Yolcu, 2001)



Şekil 2.2. Potansiyometrenin çalışma prensibinin şematik gösterimi

2.3.2. Referans elektrotlar

Birçok elektroanalitik uygulamada elektrotlardan birinin yarı-hücre potansiyelinin bilinmesi, sabit olması ve ortamdaki çözeltinin bileşiminden etkilenmemesi istenir. Buna uygun geliştirilen elektrotlara referans elektrotlar ve ya standart elektrotlar denir. Bu elektrotların elektrot potansiyeli tam olarak bilinir. Referans elektrotların potansiyeli, çalışılan hücredeki çözeltiye bağlı değildir. İncelenen çözeltide bulunan analitin veya diğer iyonların aktivitelerindeki değişim referans elektrotların potansiyelini etkilemezler.

En yaygın kullanılan referans elektrotlar, kalomel elektrotlar ve gümüş/gümüş klorür elektrotlardır.

2.3.2.a Kalomel referans elektrot

Kalomel elektrot 25 °C sıcaklıkta standart hidrojen elektroduna karşı yaklaşık 244 mV potansiyel oluşturur. Kalomel referans elektrot bir civa/civa klorür hücresidir. Elektrotta meydana gelen reaksiyon “Eş. 2.8” verilmiştir.

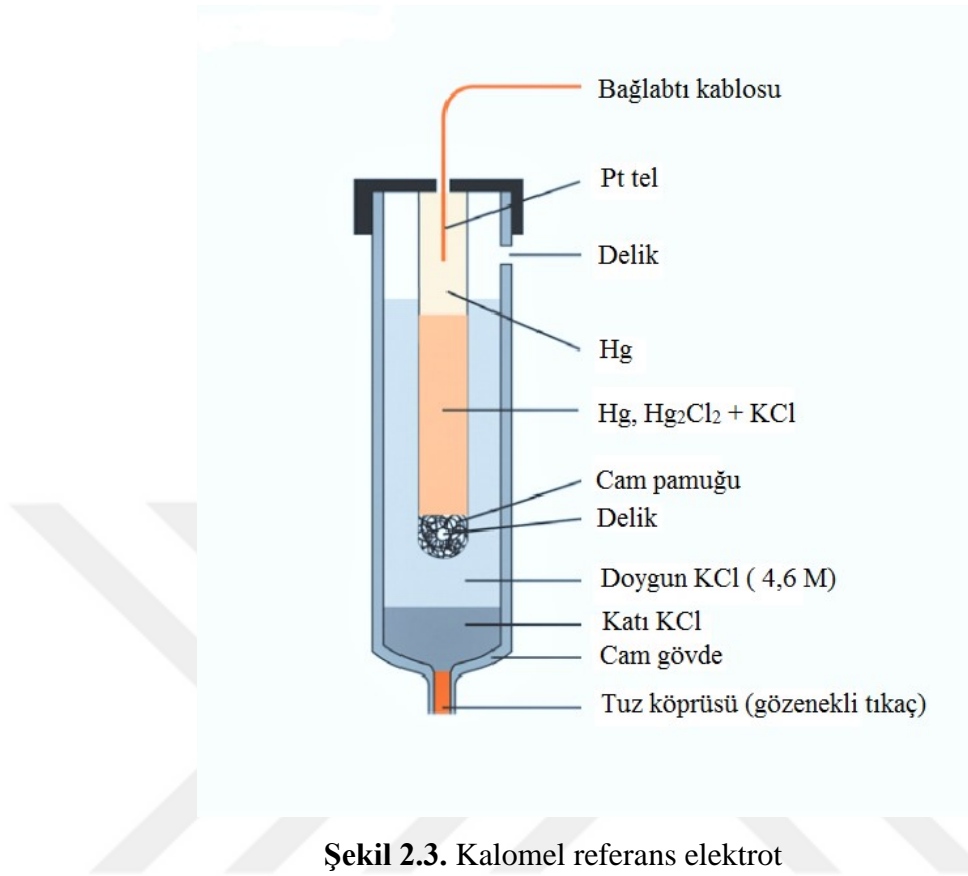


Reaksiyonda potansiyel, klorür iyonu derişimine bağıdır.

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{2} \text{Log}[\text{Cl}^-]^2 \quad (2.9)$$

“Eş. 2.9”a göre elektrot yarı hücre reaksiyonundaki klorür derişimi sabit kaldığında Nernst Eşitliğine göre potansiyelinin sabit kalması da sağlanmış olur.

KCl ile doyurulmuş kalomel elektroda, doymuş kalomel elektrot (SCE) denir. Doymuş KCl çözeltisi kullanılmasının avantajı bir miktar sıvı buharlaşsa dahi klorür konsantrasyonunun değışmeden kalabilmesidir (Yolcu, 2001).



Doymun kalomel elektrot (SCE), hazırlanması kolay olduğundan analitik kimyacıların çok kullandıkları bir elektrottur. Gümüş/gümüş klorür referans elektroda göre kirlenme eğilimi daha azdır. Bu durumun nedeni, civa/civa klorür arayüzeyinin bir tüpün içerisinde muhafaza ediliyor olması ve doğrudan elektrolitle temas halinde olmamasındandır. Ancak sıcaklıktan etkilenme oranı gümüş/gümüş klorür referans elektroduna göre daha fazladır. Bu durumda kalomel elektrot 50 °C'nin üzerindeki sıcaklıklardaki çalışmalarda tercih edilmez. Kalomel elektrodun diğer bir dezavantajı da içerdiği civanın toksik olmasıdır.

2.3.2.b Gümüş/Gümüş klorür referans elektrot

Gümüş/Gümüş klorür referans elektrot, gümüş klorür ile doymun potasyum klorür çözeltisine daldırılmış bir gümüş elektrottur.

Yarı-hücre diyagramı “Eş. 2.10”da verilmiştir.



Elektrotta meydana gelen reaksiyon “Eş. 2.11”de verilmiştir.

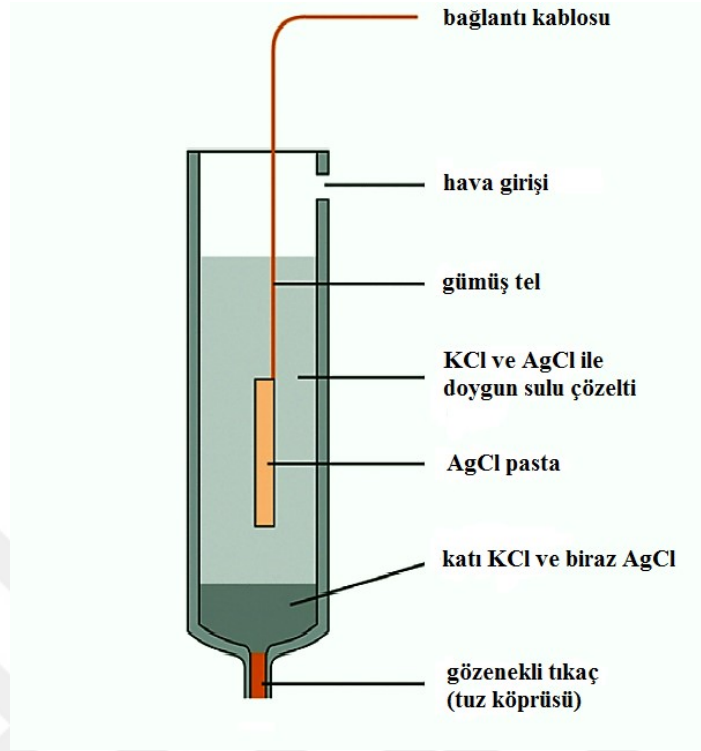


Gümüş/Gümüş klorür referans elektrodun Nernst eşitliği “Eş. 2.12”deki gibidir.

$$E = E_{\text{AgCl/Ag}}^{\circ} - 0,0592 \text{ Log}[\text{Cl}^-] \quad (2.12)$$

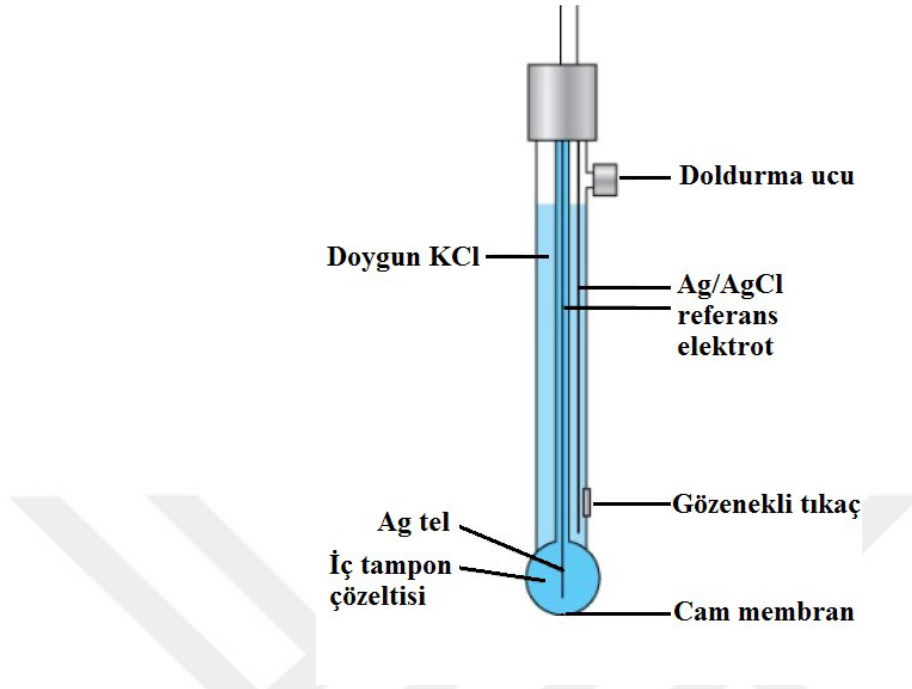
Gümüş/gümüş klorür elektrot, genellikle bir gümüş veya platin tel yüzeyine gümüş klorürün elektro kaplanmasıyla ya da erimiş AgCl'nin içerisine daldırılarak gümüş bir tele AgCl'nin ince bir tabaka halinde kaplanmasıyla oluşur. Gümüş/gümüş klorür elektrot standart hidrojen elektroduna karşı 25 °C sıcaklıkta 198 mV'luk bir potansiyel gösterir. Okunan bu potansiyel Nernst eşitliği ile de tanımlandığı gibi çözeltinin klorür konsantrasyonuna bağlıdır. Klorür konsantrasyonu sabit kaldığı müddetçe elektrodun potansiyeli de değişmeden kalabilir.

KCl pH ölçümlerinde girişim yapmaz ve potasyum iyonu ile klorür iyonunun mobiliteleri birbirine çok yakındır. Bu sebeple KCl Gümüş/gümüş klorür elektrotta en çok kullanılan elektrolittir. Tipik bir Gümüş/gümüş klorür referans elektrot şematik olarak Şekil 2.4.'te görülmektedir.



Şekil 2.4. Tipik bir Ag/AgCl referans elektrot

Gümüş/gümüş klorür ve kalomel elektrotlar bir hücreye çalışma elektrotlarına karşı yerleştirildikleri gibi kombine olarak da kullanılabilirler. Gümüş/gümüş klorür ve çalışma elektrodu veya kalomel elektrot ve çalışma elektrodu kombine edilerek bir tüp içine yerleştirilebilir.



Şekil 2.5. Gümüş/gümüş klorür referans elektrot ile kombine cam elektrot

2.3.3. Çalışma elektrodu

Çalışma elektrodu, analit derişimi ile bilinen bir bağıntıya göre potansiyeli değişen elektrot sistemidir. İdeal bir çalışma elektrodu, test çözeltisindeki bir tek iyonun veya iyon grubunun konsantrasyonundaki değişmelere hızlı ve tekrarlanabilir bir şekilde cevap verir. Çalışma elektrotları, üç çeşittir. Bunlar: Metalik elektrotlar, membran elektrotlar, iyon seçici alan etkili transistörlerdir.

2.4. İyon Seçici Elektrotlar

Birçok iyon yanında sadece tek bir iyon seçici cevap sergileyen elektrotlara iyon-seçici elektrotlar (İSE) adı verilir. İyon-seçici elektrotlar, serbest iyonların aktivitelerine duyarlıdır. İSE'ler genel anlamda, yalnızca bir türün geçişine izin veren katı veya sıvı fazdan meydana gelen elektrokimyasal membranlardır. Membran fazının özellikleri membranın bileşimine ve çeşitli iyonları geçirme hızına bağlıdır. Bu

elektrotlar bir iç referans elektrot ve membranla temas halinde olan, bileşimi sabit iç dolgu çözeltisinden meydana gelir (Yüzer, 2005).

Bir İSE seçici davrandığı iyonları bulunduran bir çözeltiliye daldırıldığında, iyonlar yüksek konsantrasyonlu çözeltiliden düşük konsantrasyonlu çözeltiliye geçmek için membrana doğru hareket ederler. Böylece sıvı temas potansiyeli veya difüzyon potansiyeli olarak bilinen bir potansiyel ortaya çıkar ve membranın her iki tarafında bir elektriksel çift tabaka oluşur. Benzer potansiyel membranın iç yüzeyi ile iç dolgu çözeltisi arasında da meydana gelir (Ma ve Hassan, 1982).

İyon seçici elektrotlar genel olarak;

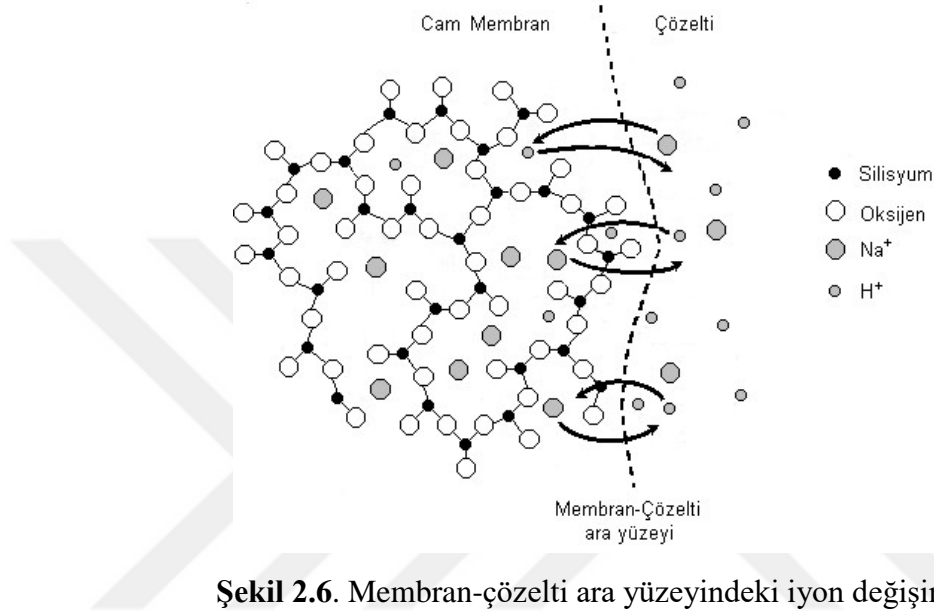
1. Cam iyon-seçici elektrotlar
2. Kaplama tel elektrotlar
3. Katı-hal iyon-seçici membran elektrotlar
 - 3.1. I. Sınıf elektrotlar
 - 3.2. II. Sınıf elektrotlar
 - 3.3. III. Sınıf elektrotlar
4. Sıvı-membran iyon-seçici elektrotlar (polimer-membran elektrotlar)
5. Gaz ve enzim elektrotlar
6. İyon seçici alan etkili transistörler (ISFET)
7. Kompozit elektrotlar

şeklinde sınıflandırılabilir.

2.4.1. Cam iyon-seçici elektrotlar

Cam iyon seçici elektrotların seçiciliği çözeltiliyle temasta bulunan ince bir cam membrandan kaynaklanır. Cam elektrotlar genel olarak H^+ iyonuna karşı duyarlıdırlar. Fakat, farklı cam kompozisyonları denenerek tek yüklü katyonlara (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) duyarlı cam elektrotlar da geliştirilmiştir. Cam elektrodun seçiciliği içerdiği camın kimyasal bileşimiyle ilişkilidir. H^+ iyonuna duyarlı bir cam elektrotta membran-

çözelti ara yüzeyindeki iyon değişimi Şekil 2.6.'da gösterilmiştir (Skoog D.A vd., 1990).



Konsantrasyonları farklı iki asit çözeltisi özel olarak hazırlanmış bir cam membran ile ayrılırsa, protonlar cam membranın silikat yapısındaki hareketli sodyum iyonlarıyla yer değiştirir. Cam membranın iki yüzeyinin temasta bulunduğu çözeltilerdeki H⁺ iyonu aktiviteleri farklı olduğundan camın iç ve dış yüzeyleri arasında bir elektriksel yük farkı oluşur ki bu durum membranın iç ve dış yüzeyleri arasında bir potansiyel farkı meydana getirir. Oluşan bu potansiyel farkın büyüklüğü Nernst Eşitliği ile dış çözeltideki H⁺ iyonu aktivitesiyle aşağıdaki gibi ilişkilendirilebilir (Skoog D.A vd., 1990)

$$E_h = k(\text{sbt}) - 0,059 \text{ pH} \quad (2.13)$$

Bu eşitlikten yararlanılarak pH tayinleri gerçekleştirilir.

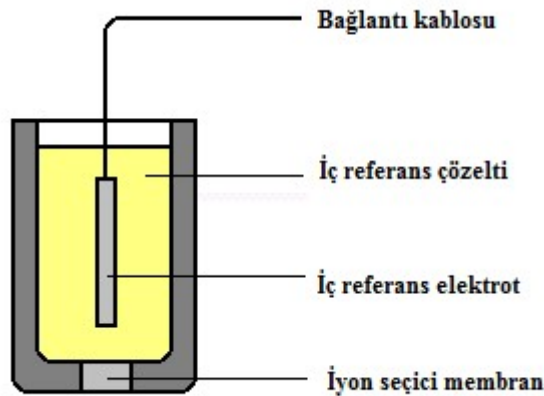
2.4.2. Kaplama tel elektrotlar

Bu tip elektrotlarda çok az çözünen organik ve inorganik tuzlar kaplama maddeleri olarak tercih edilebilir. Örneğin; az çözünen gümüş tuzları, AgCl , AgBr , AgI , Ag_3PO_4 , Ag_2S ve AgSCN , ya da bazı polimer veya hazırlanan sıvı membranlar bir metal tel üzerine kaplanarak çalışma elektrodu olarak kullanılabilirler (Yadigaroglu, 2003).

2.4.3. Katı-hal iyon-seçici membran elektrotlar

Bu tür elektrotlar, özel bir yöntemle hazırlanan iyonik kristallerden oluşturulur. Bu elektrotlara kristal membran iyon-seçici elektrotlarda denir. Elektrodu oluşturan katı materyal, iç çözelti ile dış çözelti arasında bir iyon seçici zara benzer özellik gösterir.

Bu elektrotların herhangi bir iyonla karşı sergilediği davranış, bu iyonun membran bileşimi içindeki bağıl hareketliliği ile membranın iyon değişim kapasitesiyle ilişkilidir (Covington, 1974).

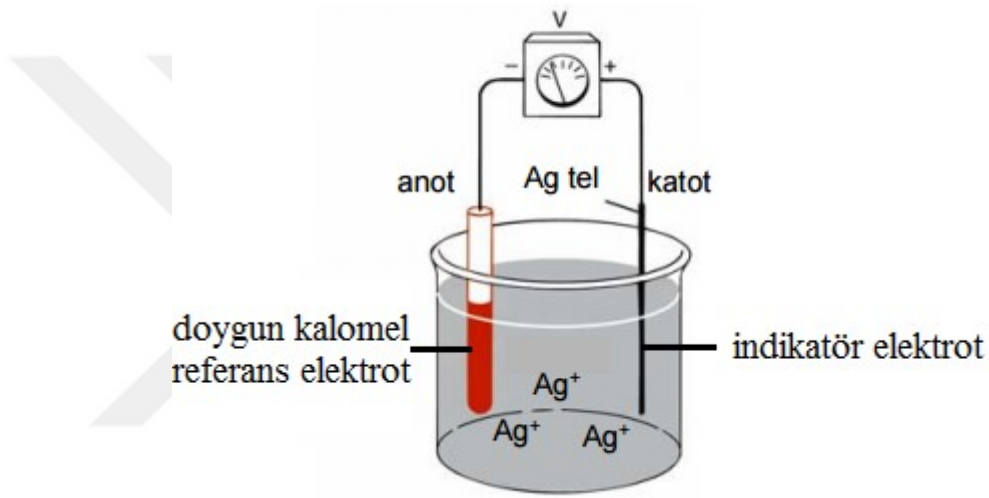


Şekil 2.7. Basit bir katı-hal iyon seçici membran elektrot

Katı-hal iyon-seçici membran elektrotlar III sınıfta incelenebilirler.

2.4.3.a I. Sınıf elektrotlar

Kurşun, gümüş, çinko, civa, bakır, kadmiyum gibi metaller kullanılarak geliştirilmiş elektrotlardır. Bu gibi metallerin reaksiyonları tersinir ve tekrarlanabilir olduğundan dolayı metallerin tuzlarının çözeltilerine daldırılmasıyla oluşan potansiyel, aktiviteyle ilişkilidir. Bu durum bu gibi metallerin potansiyometrik analizini mümkün kılar.



Şekil 2.8. Basit bir I.sınıf Ag^+ seçici elektrot

2.4.3.b II. Sınıf elektrotlar

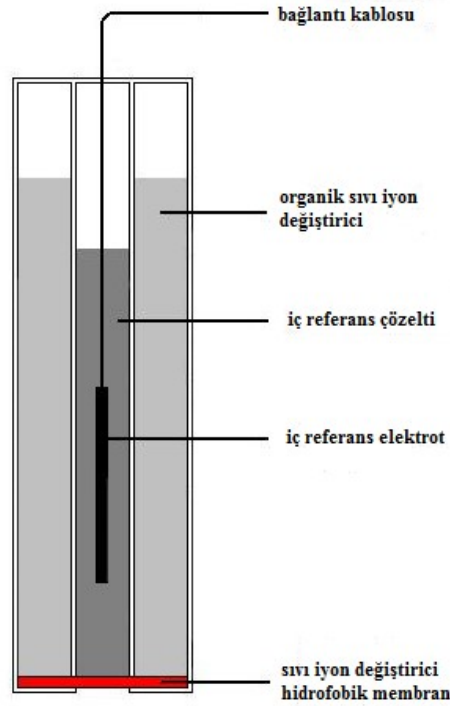
I. Sınıf elektrotların yapımında kullanılan metallerin az çözünen bileşikler veren anyonlarla birleştirilmesiyle II. sınıf elektrotlar oluşturulabilir. Oluşturulan bu elektrotlar, kendi iyonundan başka bir iyonun aktivitesinin de tayinine imkan veriyorsa bu elektrotlara II. sınıf elektrotlar denir. Referans elektrot olarak kullanılan $Ag/AgCl$ ve Hg/Hg_2Cl_2 (kalemel) elektrotlar II. Sınıf elektrotlardır.

2.4.3.c III. Sınıf elektrotlar

Örneğin, az çözünen civa (I) okzalat ile yine az çözünen kalsiyum okzalat tuzları civayla karıştırılıp bir pasta haline getirilir ve bundan elektrot yapılırsa kalsiyum tayini yapılabilir. Bu şekilde hazırlanan elektrotlara, III. sınıf elektrot denir. III. sınıf elektrotlarda tayini yapılacak katyonun tuzunun, elektrot asıl metal katyon tuzundan daha çok çözünmesi gerekir. Bu tür elektrotlarda denge çok zor kurulur (Yolcu, 2001).

2.4.4. Polimer-membran iyon-seçici elektrotlar

Sıvı temelli iyon-seçici elektrotların çalışma prensibi, katı-hal iyon-seçici membran elektrotlar ve cam iyon-seçici elektrotlarda olduğu gibidir. İyona bağlı bir membran potansiyeli, membranın her iki yüzeyinde bir iyon değişim dengesinin mevcut olması ve potansiyelin ölçülebilmesi için membrandan çok küçük bir elektrik akımının herhangi bir şekilde geçebilmesi ile oluşur (Bratov, 2010). Cam elektrotta bu akım, cam içerisindeki hareketli H^+ iyonları vasıtasıyla oluşur. Sıvı membranlarda ise bu durum, membran içinde hareketli anyon veya katyonlar aracılığıyla oluşturulur. Basit bir sıvı-membran iyon seçici elektrot (polimer membran elektrot) Şekil 2.9. 'daki gibidir.



Şekil 2.9. Basit bir sıvı-membran iyon seçici elektrot

Polimer membranlar değişik bileşenlerin uygun oranlarda karıştırılmasıyla elde edilmektedir. Bu bileşenlerin tamamı polimer membranın yapısında bulunabilirken, bazı membran yapılarında bileşenlerden bazılarının kullanılmadığı durumlara da rastlamak mümkündür (Boz, 2015). Bu bileşenleri ve bu bileşenlerin özelliklerini kısaca şu şekilde tanımlayabiliriz.

Polimer Matriks: Polimer matriksler, membranı oluşturan bileşenlerin membranda tutulmasını sağlayan bir destek görevi görerek membrana mekanik kararlılık, biyolojik uyumluluk, elektrot yüzeyine tutunma gibi özellikler kazandırır (Boz, 2015). İSE hazırlamada kullanılan polimerlerin taşınması gereken önemli özelliklerden birisi camı geçiş sıcaklıklarının oda sıcaklığının altında olmasıdır (Fiedler ve Ruzicka, 1973). Silikon (Tsujimura vd., 1996), bazı metakrilatlar (Qin vd., 2002) ve poliüretanlar (Yun vd., 1997) bu özelliği taşıyan polimerler olarak belirtilseler de, en yaygın kullanılan polimer PVC'dir. PVC kullanılarak hazırlanan membranların yapısı oldukça sert olduğundan, yapının esnek özellik kazanması ve madde geçişini kolaylaştırması için

plastikleştirici kullanılması gerekmektedir. PVC membranların hazırlanmasında PVC:plastikleştirici oranı genelde 1:2 olacak şekilde ayarlanmaktadır (Çoldur, 2010).

Plastikleştirici: Plastikleştiriciler polimer matriksin vizkozitesini azaltmak, iyonoforların yapıya dağılımını kolaylaştırmak, membran polaritesini artırmak ve membran fazında yer alan bileşenlerin hareketliliğini sağlamak için kullanılır (Boz, 2015). PVC membranların ağırlıklı bileşenleri olan plastikleştiriciler, hem iyonların organik faza taşınımını, hem de iyonofor maddeyle etkileşmelerini kolaylaştıran bir membran çözücüsü olarak işlev görürler (Sakaki vd., 1994). Kullanılan plastikleştiriciler homojen bir organik faz elde etmek için polimerle uyumlu olmalı ve diğer membran bileşenlerini de içerisinde çözebilmelidir (Çoldur, 2010). PVC'den yapılmış İSE membranlarının yapılarında yaygın olarak kullanılan plastikleştiriciler 2-nitrofenil oktil eter (o-NPOE, polar) ve bis(2-etilhekzil) sebekat (DOS, apolar)'tır (Boz, 2015). Plastikleştirici kullanılarak hazırlanan PVC membran matriksleriyle ilişkili birkaç dezavantaj rapor edilmiştir. Bunlardan bazıları plastikleştiricinin ölçüm çözeltisine akarak ölçüm çözeltisinin kirlenmesine neden olması, akmadan dolayı elektrodun kullanım ömrünün azalması ve elektrot cevabının kararlılığının bozulmasıdır. PVC membranın kolaylıkla su emmesi ve katı-kontakla membran arasında ince bir su tabakası oluşturması elektrodun potansiyometrik performans özelliklerini olumsuz yönde etkileyebilmektedir.(Crespo, 2010).

Lipofilik iyonik katkı maddesi: Lipofilik iyon veya iyon değiştiricilerin kullanımı membrana yarıgeçirgen özellik kazandırmak ve teorik nernst cevabı elde edebilmek için çoğu zaman gerekli olan bileşenlerden birisidir (Muslinkina, 2004). Lipofilik iyonik katkı maddeleri, iyon değişimine katılmayan lipofilik anyon/katyon ve iyon değişimine katılan karşıt iyonlardan oluşan tuzlardır (Muslinkina, 2004). Membranların elektronötralitesini sağlayarak ana iyonla birlikte karşıt iyonun membran fazına geçişini azaltır. Bununla birlikte lipofilik iyonik kısımlar, özellikle mikro boyutlarda elektrotlar için daha da önemli olan, membranın elektriksel direncini azaltırlar. Lipofilik iyonik kısımların varlığı, ölçülen iyonun toplam konsantrasyonunu

membran fazında sabit tutar ve membran seçiciliğinin ayarlanmasında kullanılabilir (Muslinkina, 2004).

İyonofor: Membranın seçiciliğini belirleyen bileşen iyonofordur. Ana iyon iyonofora diğer bozucu iyonlardan daha kuvvetli bağlanmalıdır (Boz, 2015). Nötral ve yüklü olmak üzere iki çeşit iyonofor vardır. Organik veya inorganik iyon değiştiriciler, şelatlaşan iyonoforlar, katı elektrolitler, multivalent atomların tuzları, schiff bazları, metal şelatları, taç eterleri, kriptantlar ve kaliksarenler iyon seçici elektrotların üretiminde iyonofor olarak kullanılan yaygın türlerdir. Uygun bir iyon taşıyıcı olarak kullanılabilmesi için iyonofor maddenin matriksle fiziksel olarak uyumlu olması, düşük çözünürlük çarpımına sahip olması, bir miktar elektrik iletkenliğinin bulunması, membran-örnek arayüzeyinde hızlı iyon değişimine imkan vermesi gerekir (Boz, 2015). Membran bileşimini sabit tutmak için, iyonofor madde membranın içerisine hapsedilmelidir. Bunun için iyonofor madde bağlanma merkezleri haricinde çok sayıda lipofilik gruplar da bulundurulmalıdır (Çoldur, 2010).

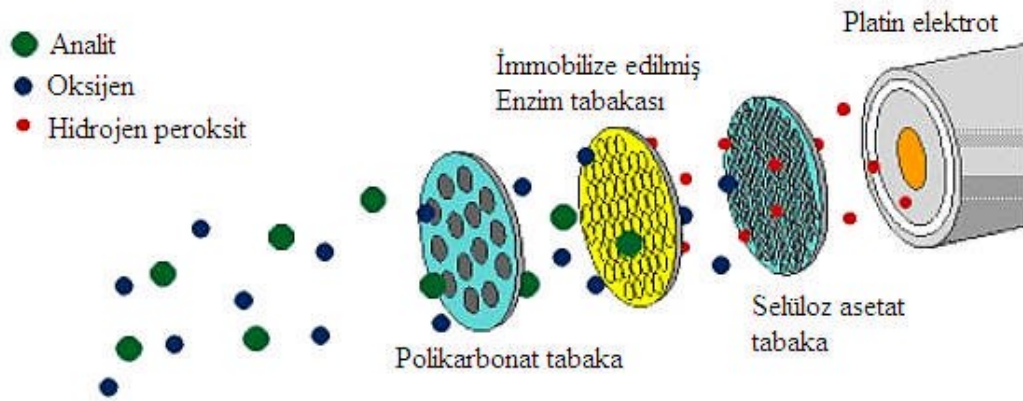
2.4.5. Gaz ve enzim elektrotlar

Gaz duyarlı ve enzim temelli elektrotlar genellikle yaygın kullanılan bir elektrodun yüzeyine ek bir membranın kombine edilmesiyle oluşturulurlar.

Normal bir cam pH elektroduna kauçuk, teflon veya polietilenden yapılmış yarı geçirgen bir zarın kaplanmasıyla gaz ve enzim elektrotlar hazırlanır. Gümüş/gümüş klorür referans elektrot elektrolit çözeltisine daldırılarak referans elektrot olarak kullanılır.

Bir CO₂ gaz elektrotta CO₂, yarı geçirgen zardan difüzlendiğinde elektrolitin pH'sının değişmesine neden olur. Bu değişim cam pH elektrot yardımıyla okunarak dolaylı yoldan CO₂ tayini yapılabilir. SO₂, NO_x (azot oksitler), NH₃ ve H₂S gibi diğer asidik

ve bazik gazlar da benzer şekilde analiz edilebilir. Gaz duyarlı bir elektrot Şekil 2.10.'da şematik olarak görülmektedir (Topcu, 2009).



Şekil 2.10. Peroksit tayininde kullanılan bir enzim elektrodun şematik yapısı

2.4.6. İyon-seçici alan etkili transistörler (ISFET)

1980'li yıllarda katı-hal tipi entegre devrelerindeki teknolojik gelişmeler iyon-seçici elektrotların minyatürizasyona önemli ölçüde katkı sağlamıştır. Bu gelişmeler sonucunda iyon-seçici alan etkili transistörler (ISFET) geliştirilmiştir.

ISFET'lerin membran elektrotlara göre sağlamlık, nano teknolojiye uygunluk, kötü çevre koşullarına dayanma, hızlı cevap süresi ve düşük elektriksel dirence sahip olma gibi birçok avantajları vardır. Membran elektrotların aksine ISFET'ler kullanılmadan önce bir hidratlaştırma işlemi gerektirmez ve kuru halde saklanabilme özelliğine sahiptir. Bu tür elektrotlar toprak, insan ve hayvan fizyolojisi ve çevre örneklerinde iyonik türlerin tayininde uygulama alanı bulmaktadır (Skoog D.A vd., 1990).

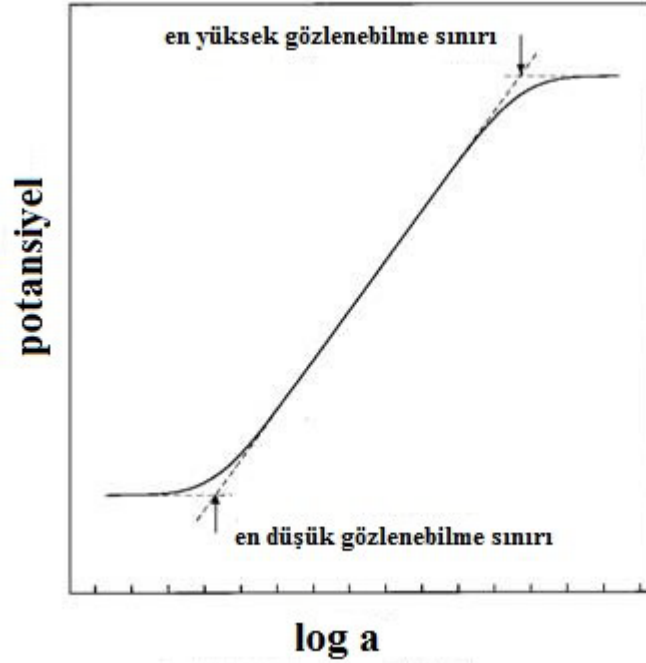
2.4.7. Kompozit elektrotlar

İyon-seçici elektrotların yeni bir türü olarak 1980'li yıllarda geliştirilmeye başlanmıştır. Bu tür elektrotlara non-konvensiyonel katı-hal iyon-seçici elektrotlar adı da verilmektedir. Son yıllarda bu tip elektrotların hazırlanması üzerine çalışmalarda yoğunluğun arttığı görülmektedir. Bu elektrotlar karbon ve polimerik inert bir matriks içine organik veya inorganik iyon-değişim reçinesinin dope edilmesi yoluyla hazırlanmaktadır (Ünal, 1998). Son yıllarda epoksi (Juarez-Gomez vd., 2013), karbon nanotüp (Zhu vd., 2010), grafen (Ganjali vd., 2015), silokzan (Colilla vd., 2005) vb. yapıların kompozit yapılara dahil edilmesiyle de yaygın bir şekilde kompozit elektrotlar hazırlanmaktadır. Nono teknolojiye uygunluğu ve uzun kullanım ömrü sağlaması en büyük avantajları arasındadır.

2.5. İyon Seçici Elektrotların Performans Parametreleri

2.5.1. Gözlenebilme Sınırı

Gözlenebilme sınırı (Limit of dedection) zemin gürültüsünden farklı olarak tespit edilen fakat miktarı belirlenemeyen en küçük analit miktarıdır. Gözlenebilme sınırın hesaplanması yöntemlere göre farklılık gösterir. İyon seçici elektrotlarda gözlenebilme sınırı, kalibrasyon eğrisinin iki doğrusal bölgesinin ekstrapolasyonunun kesiştirilmesi ile elde edilen kesim noktasının x eksenindeki değerinden hesaplanabilmektedir (Şekil 2.11.).



Şekil 2.11. İyon seçici elektrotların gözlenebilme sınırının belirlenmesinde kullanılan grafik

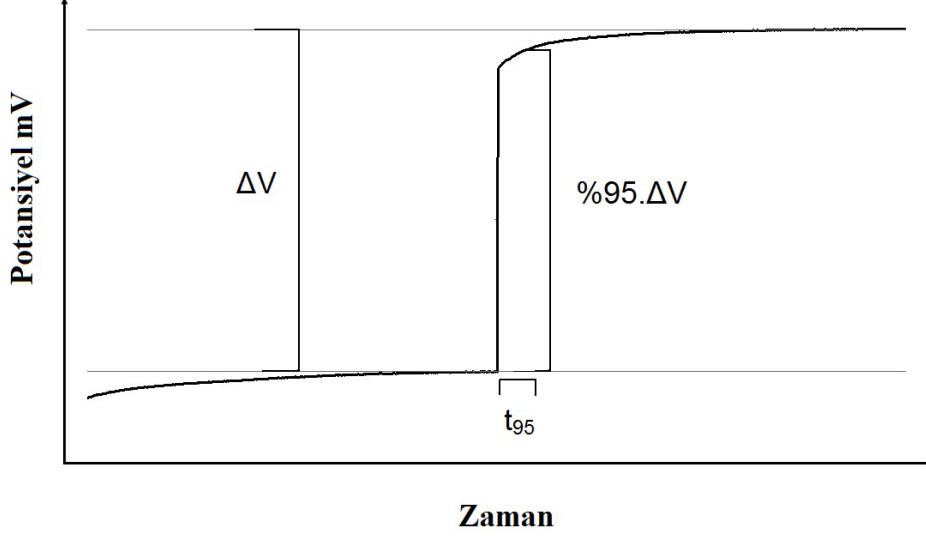
2.5.2. Doğrusal çalışma aralığı

Doğrusal çalışma aralığı, kalibrasyon eğrisinde tayin edilebilen en düşük derişimden, doğrusallıktan sapmanın görüldüğü derişime kadar olan derişim aralığını ifade eder. İyon seçici elektrotlarda doğrusal çalışma aralığı, elektrotların potansiyel cevaplarına karşı analit derişimlerinin eksi logaritmasının grafiğe geçirilmesiyle elde edilen eğrinin doğrusal kısmıdır.

2.5.3. Cevap zamanı

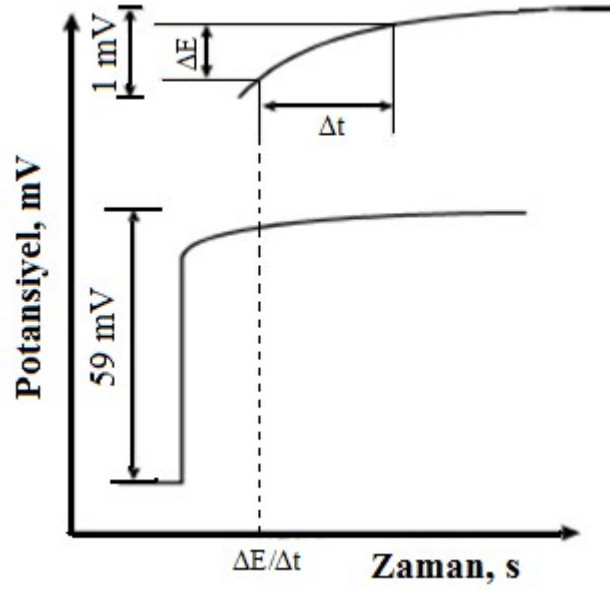
İyon seçici bir elektrodun cevap zamanının hesaplanmasında, IUPAC (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği) günümüze kadar farklı yöntemler geliştirmiştir. Bu yöntemlerden birinde cevap zamanı, (Buck ve Lindner, 1994)' e göre denge halindeki gözlemlenen potansiyel değişiminin % 95'inin gerçekleşmesi için geçen süre (t_{95}) olarak gösterilir. IUPAC'a göre cevap zamanı, iyon-seçici çalışma elektrodu ile

referans elektrodun analit içeren bir çözeltiyeye daldırılmasından sonra potansiyelinin kararlı hal değerine ulaşması için geçen süreyi ifade eder.



Şekil 2.12. IUPAC'a göre cevap zamanını gösteren bir grafik

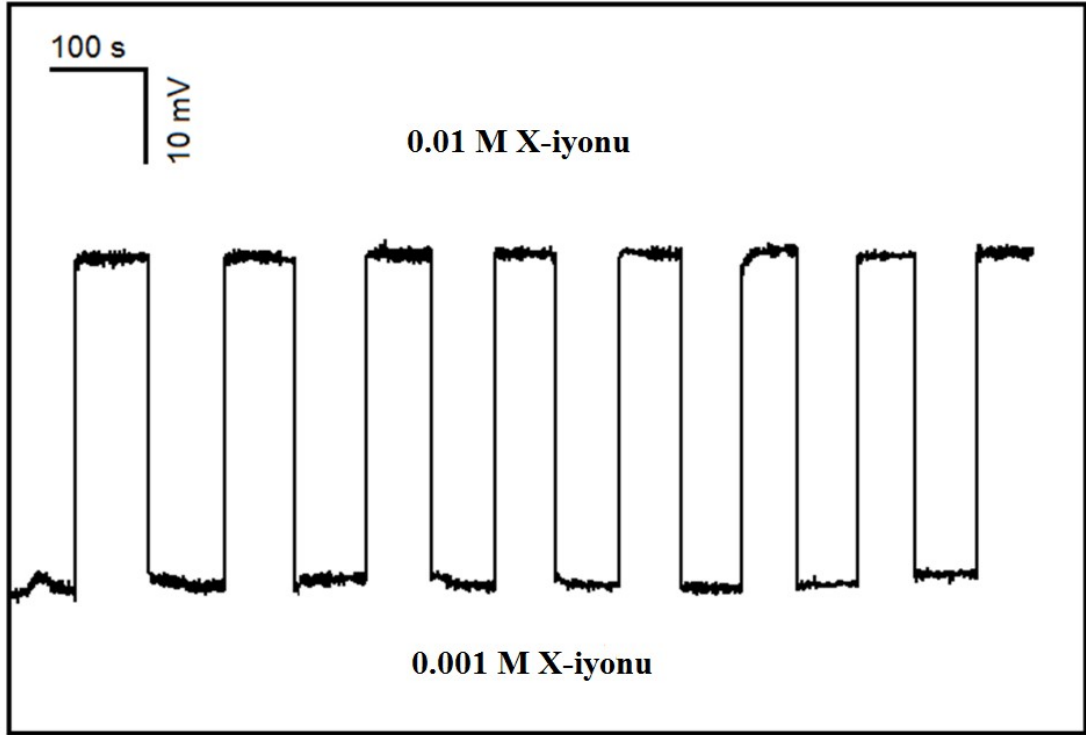
(Lindner vd., 1986) başka bir yöntemde de, birim zamandaki potansiyel değişimi için bir kriter belirlenir ($\Delta E/\Delta t < 1$ mV gibi) sonra bu kriterin sağlanması için geçen süre, cevap zamanı olarak kabul edilir. Bu yöntemde kriter, ölçümlerden beklenen doğruluk derecesine göre veya deney şartlarına göre değiştirilebilmektedir.



Şekil 2.13. IUPAC'a göre cevap zamanını ($\Delta E/\Delta t$) gösteren bir grafik

2.5.4. Tekrarlanabilirlik

Tekrarlanabilirlik, aynı laboratuvarında aynı ölçüm cihazı ve aynı ölçümcü tarafından kısa zaman aralığında, aynı numunenin aynı karakteristiğini ölçerken elde edilen ölçüm sonuçlarının birbirine yakınlığının ölçüsüdür. X iyonu seçici bir elektrodun tekrarlanabilirliğini gösteren örnek bir grafik Şekil 2.14.'de verilmiştir.



Şekil 2.14. Bir X-iyonu seçici elektrodun $1,0 \times 10^{-2}$ ve $1,0 \times 10^{-3}$ M X çözeltilerinde ölçülen potansiyel değerlerinin tekrarlanabilirliği

2.5.5. Seçicilik

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

Potansiyometrik seçicilik katsayıları farklı metotlarla hesaplanabilir. Bu metotlar karıştırılmış çözelti metotları ve ayrı çözelti metotları olmak üzere iki ana başlık altında toplanabilir. En yaygın olarak kullanılan ve 1975’ te IUPAC tarafından önerilmiş metot karıştırılmış çözelti metotlarıdır. Potansiyometrik seçicilik katsayıları “Eş. 2.12”deki Nikolskii-Eisenman eşitliği ile ifade edilmektedir (Umezawa vd., 2000).

$$E = E^0 + \frac{0,0592}{n} \text{Log}[a_A + \sum(k_{A,B}^{pot} a_B^{z_A/z_B})] \quad (2.14)$$

a_A = Ölçülecek iyonun aktivitesi

a_B = Girişim yapan iyonun aktivitesi

z_A, z_B = Her bir türün yükü

$k_{A,B}^{pot}$ = Seçicilik katsayısı

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

2.5.5.a Karıştırılmış çözelti metotları

Sabit Bozucu Metodu: İyon seçici elektrot ve referans elektrottan oluşan hücrenin potansiyeli girişim yapan iyon aktivitesinin (a_B) sabit tutulduğu, fakat ana iyon aktivitesinin (a_A) değiştirildiği çözeltilerde alınan ölçümlerin kullanıldığı metottur. Elde edilen potansiyel değerleri, $\text{Log} a_A$ 'ya karşı grafiğe geçirilerek grafiğin iki doğrusal bölümünün ekstrapolasyonu ile doğruların kesiştiği nokta işaretlenir. Bu noktaya karşılık gelen ana iyon aktivitesi, "Eş. 2.15"de yerine yazılarak seçicilik katsayıları hesaplanır (Umezawa vd., 2000).

$$k_{A,B}^{pot} = a_A / (a_B)^{z_A/z_B} \quad (2.15)$$

İki Çözelti Metodu: Ana iyon çözeltisinin potansiyeli (E_A) ile ana iyon ve girişim yapan iyonun karışımından oluşan çözeltinin potansiyelinin (E_{A+B}) ölçümünü kapsayan metottur. Bu metotta seçicilik katsayıları, iki çözeltide ölçülen potansiyel değerlerinin farkı ($\Delta E = E_{A+B} - E_A$) “Eş. 2.16”da yerine yazılmasıyla hesaplanır (Umezawa vd., 2000).

$$k_{A,B}^{pot} = a_A \cdot [e^{\Delta E \cdot z_A \cdot F / R \cdot T} - 1] / a_B^{z_A / z_B} \quad (2.16)$$

Sabit Anaiyon Metodu: İyon seçici elektrot ve referans elektrottan oluşan hücrenin potansiyelinin, ana iyonun aktivitesinin (a_A) sabit tutulduğu fakat bozucu iyonun aktivitesinin (a_B) değiştirildiği çözeltiler kullanılarak ölçüldüğü metottur. Elde edilen potansiyel değerleri $\text{Log} a_B$ 'ye karşı grafiğe geçirilerek bu grafiğin ekstrapole edilmiş iki doğrusal kısmının birbiriyle kesiştiği nokta işaretlenir. Bu noktaya karşılık gelen girişim yapan iyonun aktivitesi, “Eş. 2.17”de yerine yazılmasıyla seçicilik katsayıları hesaplanır (Umezawa vd., 2000).

$$k_{A,B}^{pot} = a_A / (a_B)^{z_A / z_B} \quad (2.17)$$

Eşleştirilmiş Potansiyel Metodu: Bu metotta potansiyometrik seçicilik katsayıları hesabı Nikolskii-Eisenman eşitliğine dayanmaz. Potansiyometrik seçicilik katsayıları aynı koşullar altında aynı potansiyel değişimini veren ana iyon ve girişim yapan iyonun aktivitelerinin oranı olarak ifade edilir. İlk olarak, ana iyonun bilinen aktivitedeki (a_A') bir çözeltisi ana iyonun aktivitesinin (a_A) önceden ayarlanmış olduğu referans çözeltiliye ilave edilir ve potansiyel değişimi kaydedilir. Daha sonra, girişim yapan iyonun çözeltisi (a_B) aynı potansiyel değişimi kaydedilene kadar referans çözeltilisine eklenir. a_B 'ye karşılık gelen potansiyel fark ölçümü süresince çözeltide a_A daima değişmeden kalmalıdır. Dolayısıyla girişim yapan türün eklenen çözeltisi, a_A aktivitede ana iyonu da ihtiva etmelidir. Bu metotta potansiyometrik seçicilik katsayıları “Eş. 2.18”e göre hesaplanır (Umezawa vd., 2000).

$$k_{A,B}^{pot} = (a_A' - a_A) / a_B \quad (2.18)$$

2.5.5.b Ayır çözelti metotları

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

1. metotta, iyon seçici elektrot ve referans elektrottan oluşan hücrenin potansiyeli iki ayrı çözeltiyle ölçülür. Bu çözeltilerin birincisinde a_A aktivitede A iyonu bulunurken, B iyonu hiç bulunmaz. Bu çözeltinin ölçülen potansiyeli E_A 'dır. İkinci çözeltide ise, ilk çözeltideki ana iyonunun aktivitesine eşit aktivitede B iyonu (a_B) bulunurken, A iyonundan hiç bulunmaz. Bu çözeltinin ölçülen potansiyeli E_B 'dir. Bu yöntemle göre seçicilik katsayıları, okunan potansiyel değerleri kullanılarak "Eş. 2.19"a göre hesaplanır (Umezawa vd., 2000). Bu metotta $a_A=a_B$ durumu dikkate alınır.

$$\log k_{A,B}^{pot} = \frac{(E_B - E_A) \cdot z_A \cdot F}{R \cdot T \cdot \ln 10} + (1 - z_A/z_B) \cdot \log a_A \quad (2.19)$$

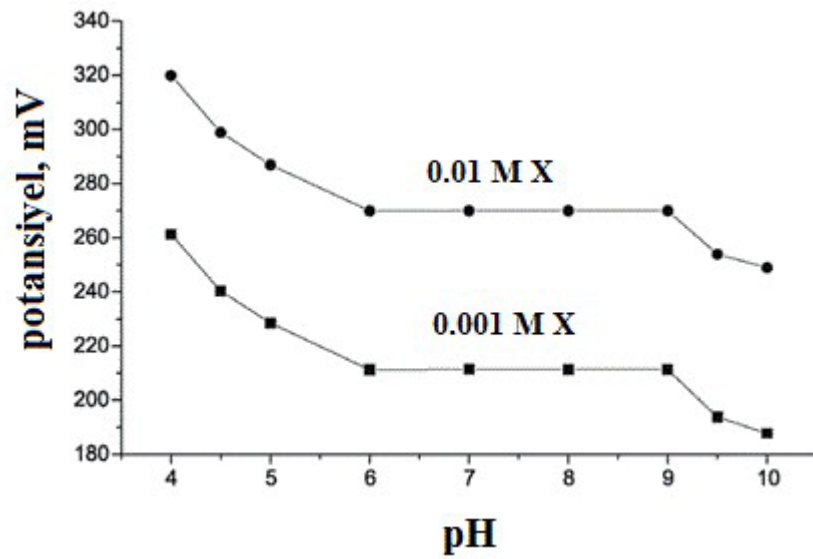
2. metotta, Loga ve E arasındaki ilişki ana iyon ve girişim yapan iyon için elde edilir. Bu ilişki yardımıyla aynı potansiyel değeri karşılık gelen aktiviteler, "Eş. 2.20"de yerine yazılarak seçicilik katsayıları hesaplanır (Umezawa vd., 2000). Bu metotta $E_A=E_B$ durumu dikkate alınır.

$$k_{A,B}^{pot} = a_A / (a_B)^{z_A/z_B} \quad (2.20)$$

2.5.6. pH çalışma aralığı

Doğruluğu yüksek ve tekrarlanabilir ölçümler için birçok durumda pH kontrolü önemlidir. Birçok iyon mevcut çözeltide H_3O^+ iyonunun farklı konsantrasyonlarının varlığında farklı davranış sergiler. İyon seçici elektrotların pH çalışma aralıkları araştırılırken elektrodun seçici olduğu ana iyonun sabit bir konsantrasyonunu ihtiva

eden tampon çözeltiler kullanılır (Çoldur, 2011). Genelde pH' ı 2-12 arasında değişen ve ana iyonun sabit bir konsantrasyonunu içeren tampon çözeltilerinde, iyon seçici elektrodun referans elektroda göre sergilemiş olduğu potansiyel farklar ölçülür ve pH'a karşı grafiğe geçirilir. Ölçülen bu potansiyelde önemli bir değişimin meydana gelmediği aralık elektrodun pH çalışma aralığı olarak ifade edilir. X iyonuna seçici bir iyon seçici elektrodun farklı konsantrasyonlarda pH çalışma aralığını belirleyen temsili bir grafik Şekil 2.15.'te gösterilmiştir.



Şekil 2.15. X iyonu seçici bir elektrodun farklı konsantrasyonlarda pH çalışma aralığı

2.5.7. Kullanım ömrü

İyon seçici elektrotların potansiyometrik davranışlarında herhangi bir değişiklik olmadan kararlı olarak uzun süre kullanılabilmesi istenir. Ancak her elektrodun kullanım ömrü, seçici membranın yapısı ve sağlamlığına, kullanım sıklığına ve saklanma koşullarına bağlı olarak değişiklik gösterir. Ticari bir iyon seçici elektrodun ömrü, ilk kullanımdan itibaren kalibrasyon grafiğindeki eğim değerinin başlangıçtaki eğim değerinin % 70'ine düşmesi için geçen süre olarak kabul edilir (Ertürün, 2006). İyon seçici elektrotların kullanım ömrünü elektrotların kullanım sayısına bağlı olarak, duyarlılığındaki ve doğrusal çalışma aralığındaki değişim belirler. PVC membran iyon

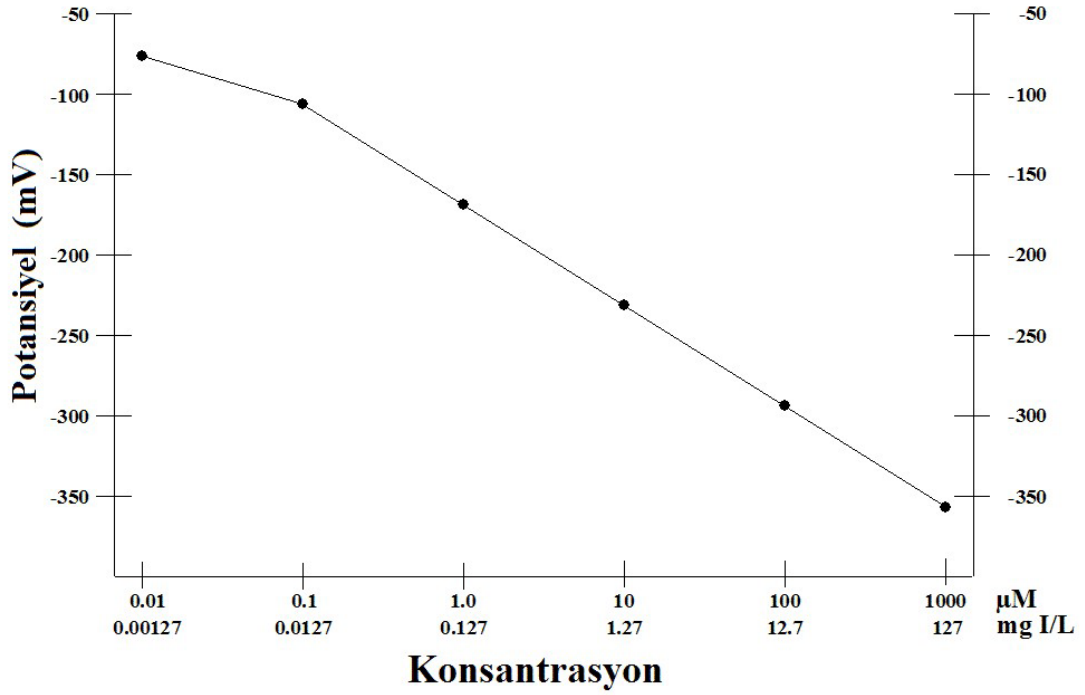
seçici elektrotların ömrüne etki eden en önemli faktör membran bileşenlerinin zamanla çözeltiye geçmesidir (Boz, 2015).

2.6. İyon Seçici Elektrotlarla Analizler

2.6.1. Kalibrasyon yöntemi

Bu yöntemde, derişimi kesin olarak bilinen birkaç standart çözelti artan derişimlerde ölçüm cihazına okutularak alınan sinyaller kaydedilir. Standart derişimlerine karşı cihazdan alınan sinyaller grafiğe geçirilir. Elde edilen bu doğruya kalibrasyon doğrusu denir.

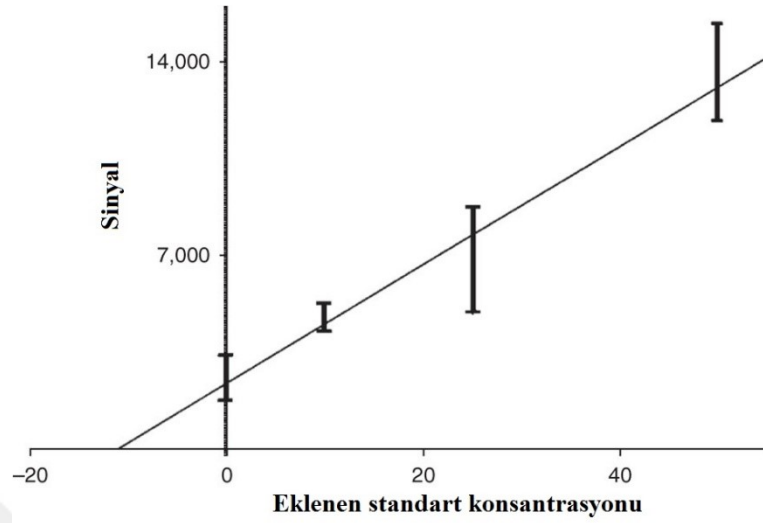
İyon seçici elektrotlarda kalibrasyon yöntemi yaygın kullanılan bir yöntemdir. Kalibrasyon için, derişik bir standart çözeltinin seyreltilmesiyle elde edilen standart çözeltiler kullanılır. Standart çözeltiler ve bilinmeyen çözeltilerin iyonik şiddetlerinin farklılıklarından kaynaklanan hataları ortadan kaldırmak amacıyla hem standart çözeltilere hem de bilinmeyen örnek çözeltilerinin eşit hacimlerine eşit miktarlarda uygun iyonik şiddet ayarlayıcı tampon çözeltiler ilave edilir. Oluşturulan standart çözeltiler iyon seçici elektrotlarla ölçülerek potansiyel değerleri kaydedilir. Standart çözeltilere karşı bu potansiyel değerleri grafiğe geçirilerek kalibrasyon grafiği çizilir. Analiz edilmek istenen bilinmeyen örnek çözeltinin potansiyeli, çizilen bu kalibrasyon grafiği yardımıyla (bu doğrunun doğru denklemi kullanılarak) derişime dönüştürülür. Bununla birlikte, kalibrasyon grafiğinin oluşturulduğu standart çözeltilerin bileşimi hiçbir zaman gerçek numune matrisinin bileşimiyle aynı olamaz. Dolayısıyla standartların bileşimleri gerçek numune bileşimlerinden önemli derecede farklıysa bu yöntemle gerçekleştirilen tayinler önemli hatalar içerebilir. Bu farklılıktan kaynaklanan etkileri minimuma düşürmek için ya matriks eşitleme yoluna gidilir (eğer gerçek numunedeki girişim yapan türlerin derişimleri yaklaşık olarak biliniyorsa) ya da numune matriksindeki ölçümleri içeren standart ekleme yöntemi tercih edilir. Şekil 2.16.'da anyon seçici bir elektrotun kalibrasyon grafiği görülmektedir.



Şekil 2.16. Anyon seçici bir elektrotun kalibrasyon grafiğinin genel görünümü

2.6.2. Standart ekleme yöntemi

Ortam (matriks) etkisinin olduğu karmaşık numunelerdeki matriks etkilerini azaltmak için kalibrasyon yöntemine göre daha çok tercih edilen bir yöntemdir. Aynı miktarda ayrı kaplara alınan analizi yapılmak istenen (örnek) çözeltiliye, artan konsantrasyonlarda standart çözeltilisi eklenir. İlk örnek çözeltilisine ekleme yapılmaz. Bu çözeltilerin sinyalleri cihazla ölçülerek kaydedilir. Analizi yapılmak istenen çözelti hepsinde bulunduğu ortam yaklaşık olarak aynıdır. Cihazdan alınan sinyal eklenen standart hacmine veya seyrelme dikkate alınarak derişime karşı grafiğe geçirilir. Doğrunun X eksenini kesim noktasından analizi yapılmak istenen çözeltinin konsantrasyonu hesaplanır. Şekil 2.17.'de standart ekleme yöntemi kullanılarak oluşturulan kalibrasyon grafiği örneği görülmektedir.



Şekil 2.17. Standart ekleme yöntemi kullanılarak oluşturulan kalibrasyon grafiği örneği

İyon seçici elektrotlarda standart ekleme yönteminin başka bir uygulama yönteminde, tayini yapılacak olan bilinmeyen çözeltinin bilinen bir hacmi alınır ve potansiyeli kaydedilir. Daha sonra konsantrasyonu bilinen bir standart çözeltinin küçük bir hacmi, konsantrasyonu belirlenecek olan çözeltinin ilk hacmine ilave edilir. Oluşturulan bu çözeltinin potansiyeli tekrar ölçülür ve ilk çözelti ile standart çözelti eklenmiş olan ikinci çözeltinin potansiyel farkları (ΔE) belirlenir “Eş. 2.21” (Guilbault vd., 1976) kullanılarak bilinmeyen çözeltideki ilgilenilen türün konsantrasyonu belirlenir.

$$C_x = C_s \frac{V_s}{V_x + V_s} \left(10^{\Delta E/S} - \frac{V_x}{V_x + V_s} \right)^{-1} \quad (2.21)$$

Burada; C_x : bilinmeyen çözeltinin konsantrasyonu, C_s : standart çözeltinin konsantrasyonu, V_s : standart çözeltinin hacmi, V_x : bilinmeyen çözeltinin hacmi, ΔE : standart eklenmemiş çözelti ile standart eklenmiş çözeltinin potansiyelleri arasındaki fark ve S : mV cinsinden elektrotun eğimidir. Ancak bu yöntemde, elektrodun eğiminin daha önceden biliniyor olması ve ölçülen konsantrasyon aralığının doğrusal cevap aralığına düştüğünden emin olunması gerekir.

2.7 Kaynak Özetleri

Perklorat-seçici potansiyometrik elektrotlarla ilgili yapılan literatürdeki mevcut çalışmalar detaylı olarak incelenmiştir. Konu ile ilgili yapılmış çalışmaların bir kısmı kaynak özetleri başlığı altında özetlenmiştir.

Shamsipur vd. (2002), fosfor (V)-tetrafenilporfirin kompleksi temelli perklorat-seçici kaplanmış camsı karbon (CGCE) ve polimerik membran (PME) elektrotlar hazırlamışlardır. PME, $1,6 \times 10^{-1}$ - $8,0 \times 10^{-6}$ M konsantrasyon aralığı ve $5,0 \times 10^{-6}$ M gözlenebilme sınırı, CGCE $3,0 \times 10^{-2}$ - $1,0 \times 10^{-6}$ M konsantrasyon aralığı ve $7,0 \times 10^{-7}$ M gözlenebilme sınırı ile elektrotlar perklorat iyonuna karşı ideal Nernst davranışı sergilemiştir. Elektrotların potansiyometrik davranışları pH 4,0-10,0 aralığında çözeltinin pH değişiminden etkilenmemektedir. Geliştirdikleri bu elektrotları su ve insan idrar örneklerinde perklorat iyonunun belirlenmesinde potansiyometrik sensör olarak kullanmışlardır.

Máñez vd. (2004), 1,4,8,11-tetra(n-oktil)-1,4,8,11-tetraazasiklotetradekan (L1), 1,4,7,10,13-penta(n-oktil)-1,4,7,10,13-pentaazasiklopentadekan (L2) ve 1,4,7,10,13,16-hekza(n-oktil)-1,4,7,10,13,16-hekzaazasiklooktadekan (L3) polisikloalkanları sentezlemişlerdir. Bu poliaminlerin PVC membran anyon-seçici elektrotlarda iyonofor olarak kullanımını araştırmışlardır. L1, L2 ve L3 içeren PVC membranları perklorat iyonuna karşı doğrusal bir cevap sergilemiştir. DOS, DBF ve o-NPOE plastikleştiricilerinin seçicilik etkilerini araştırmışlardır. DOS plastikleştiricisi ve L1 içeren İSE hariç diğer perklorat-seçici elektrotların Hofmeister serisini takip eden anyon-seçicilik şablonunu sergilediğini belirtmişlerdir.

Segui, vd. (2006), kalın film teknolojisinde minyatürize edilmiş perklorat seçici elektrodun geliştirilmesinde iyonofor olarak $1,0 \times 10^{-1}$ - $7,0 \times 10^{-4}$ M konsantrasyon aralığında ve her on katlık değişimde -57 mV'luk eğimi ile perklorat iyonuna karşı ideal Nernst davranışı sergilemiştir. Elektrodun tayin limitini 5×10^{-5} M dır.

konsantrasyon aralığı $1,0 \times 10^{-1}$ - $6,3 \times 10^{-5}$ M ve $1,0 \times 10^{-1}$ - $7,4 \times 10^{-5}$, tayin limitini $2,2 \times 10^{-5}$ M, cevap zamanını 5 s ve kullanım ömrünü en az 25 gün olarak hesaplamışlardır.

Ganjali vd. (2006), 1,3,5,8,10,13-hekzaazasiklotetradekan (1) ve 1,8-tert-bütill-1,3,5,8,10,13-hekzaazasiklotetradekan nikel (II) komplekslerinin perklorat tuzlarını PVC membran elektrotlarda iyonofor olarak kullanımını araştırmışlardır. Oluşturdukları bu sensörlerin çeşitli anyonlarla karşılaştırıldığında perklorat iyonuna karşı çok iyi seçicilik gösterdiğini belirtmişlerdir. Elektrotlar sırasıyla (1) ve (2) için $1,0 \times 10^{-1}$ - $9,0 \times 10^{-7}$ M, $1,0 \times 10^{-1}$ - $5,0 \times 10^{-7}$ M konsantrasyon aralığıyla ve her on katlık değişimde 59,5 ve 59,3 mV'luk eğim ile perklorat iyonuna karşı ideal Nernst davranışı sergilemiştir. Elektrotların cevap zamanlarını 2 s (1) için, 12 s (2) için ve pH çalışma aralığını 3-11 aralığında hesaplamışlardır. Geliştirdikleri bu elektrotları atık sularda ve sığır idrar örneklerinde perklorat iyonunun belirlenmesinde kullanmışlardır.

Soleymanpour vd. (2006), sentezlenmiş platin (II) komplekslerinin $[PtR_2(NN)]$ (R= Me, p-MeC₆H₄ ve p-MeOC₆H₄; NN-2,2'-bipiridil) PVC membran elektrotlarda iyonofor olarak kullanımını araştırmışlardır. $[Pt(p-MeOC_6H_4)_2(NN)]$ kompleksi ile polimerik membran elektrot (PME) ve kaplanmış camsı karbon elektrot (CGCE) hazırlamışlardır. PME $4,0 \times 10^{-1}$ - $5,0 \times 10^{-7}$ M, CGCE $2,7 \times 10^{-2}$ - $1,5 \times 10^{-7}$ M konsantrasyon aralığıyla perklorat iyonuna karşı ideal Nernst davranışı sergilemiştir. PME ve CGCE için tayin sınırlarını sırasıyla $4,0 \times 10^{-7}$ M, $1,0 \times 10^{-7}$ M ve pH çalışma aralığını 2,5-9,5 olarak hesaplamışlardır. Ürettikleri bu elektrotları mineralli su ve idrar örneklerinde perklorat iyonunun potansiyometrik belirlenmesinde kullanmışlardır.

Canel vd. (2007), 5,11,17,23-tetra-tert-bütill-25,26,27,28-tetrasiyano metoksi kaliks[4]aren kullanarak hidrojen-seçici elektrot hazırlamışlardır. Hazırlanan bu elektrodun asidik bölgede perklorat-seçici elektrot olarak kullanımını araştırmışlardır. Elektrodun optimum kompozisyonu %1,0 iyonfor, %66,0 o-NPOE ve %33,0 PVC olarak belirlemişlerdir. Bu elektrodun $1,0 \times 10^{-1}$ - $1,0 \times 10^{-5}$ M aralığında $48,7 \pm 0,5$ mV'luk eğimle doğrusal bir cevap sergilediği hesaplanmıştır. Elektrodun kullanım

ömrünü en az 4 ay ve cevap zamanını 10-15 s olarak hesaplamışlardır. Bazı anyonlara karşı seçicilik katsayılarını da eşleştirilmiş potansiyel metodu kullanarak hesaplamışlardır.

Rezaei vd. (2007), sentezlenmiş bis(dibenzoilmetanato) nikel(II) kompleksini ($\text{Ni}(\text{DBM})_2$) katı hal iyon seçici polimerik membranda iyonofor olarak kullanımını araştırmışlardır. İyonofor, diğer anyonlarla karşılaştırıldığında perklorat iyonuna karşı potansiyometrik seçicilik göstermiştir. Geliştirilen bu elektrodun seçicilik sıralanışı Hofmeister seçicilik sıralanışını ($\text{ClO}_4^- > \text{SCN}^- > \text{I}^- > \text{ClO}_3^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{SO}_3^- > \text{BrO}_3^- > \text{F}^- > \text{Cl}^-$) takip etmektedir. Elektrot 1×10^{-1} - 1×10^{-6} M aralığında ideal Nernst davranışı sergilemiştir. Tayin limiti $6,6 \times 10^{-7}$ molardır. Bu elektrodun cevap zamanını ≤ 5 s ve pH çalışma aralığını 1,2-12,5 olarak hesaplamışlardır. Üretilen bu elektrodu su ve insan idrar örneklerinde perklorat iyonunun belirlenmesinde kullanmışlardır.

Rezaei vd. (2009), sentez ürünü bis(dibenzoilmetanato)Co(II) ($\text{Co}(\text{DBM})_2$) kompleksini yeni bir perklorat-seçici elektrodun hazırlanması için iyonofor olarak kullanmışlardır. Elektrot $1,0 \times 10^{-1}$ - $8,0 \times 10^{-7}$ M konsantrasyon aralığında perklorat iyonuna karşı her on katlık değişimde $60,3 \pm 0,5$ mV'luk eğim ile ideal Nernst davranışı sergilemiştir. Elektrodun tayin limitini $5,6 \times 10^{-7}$ M olarak belirlemişlerdir. Elektrodun cevap zamanını ≤ 5 s, kullanım ömrünü en az 2 ay ve pH çalışma aralığını 2,0-9,0 olarak hesaplamışlardır. Geliştirdikleri bu elektrodu su ve insan idrar örneklerinde perklorat iyonunun belirlenmesinde kullanmışlardır.

Mazloum-Ardakani vd. (2010), sentezlenmiş schiff bazlı metal kompleksinin sensör uygulamalarındaki kullanımını araştırmışlardır. İyonofor olarak N, N'-4-nitrofenilmetanbis-(salisilaldiminato) bakır (II) kompleksi temelli yeni bir perklorat-seçici elektrot geliştirmişlerdir. Elektrot $1,0 \times 10^{-1}$ - $7,0 \times 10^{-7}$ M konsantrasyon aralığında ve her on katlık değişimde $55,0 \pm 1,0$ mV'luk eğimi ile perklorat iyonuna karşı ideal Nernst davranışı sergilemiştir. Elektrodun tayin limitini 3×10^{-7} M, cevap zamanını < 15 s ve kullanım ömrünü en az 3 ay olarak hesaplamışlardır. Perklorat-seçici bu elektrodun seçicilik katsayılarını sabit bozucu metodu kullanarak ve pH çalışma

aralığını 4,0-9,0 olarak hesaplamışlardır. Geliştirilen bu elektrodu gerçek örneklerde perklorat iyonunun doğrudan belirlenmesinde indikatör elektrot olarak kullanmışlardır.

Mahajan vd. (2010), sentez ürünü nötral iyon-çifti dodesiltrimetilamonyum-perklorat ($\text{DTA}^+-\text{ClO}_4^-$) kompleksi temelli yeni bir perklorat-seçici polimerik membran elektrot geliştirmişlerdir. Elektrot $1,0 \times 10^{-1}$ - $5,0 \times 10^{-6}$ M konsantrasyon aralığında perklorat iyonuna karşı her on katlık değişimde $-57,34$ mV'luk eğim ile ideal Nernst davranışı sergilemiştir. Elektrodun tayin limitini $2,51 \times 10^{-6}$ M, cevap zamanını 10 s ve pH çalışma aralığını 1,40-6,05 olarak hesaplamışlardır. Geliştirilen bu elektrodu yapay su örneklerinde perklorat iyonunun potansiyometrik belirlenmesinde kullanmışlardır.

Chandra vd. (2011), iyonofor olarak p-Hidroksiacetofenonesemikarbazon kobalt(II) kompleksi kullanarak PVC membran elektrot temelli yeni bir perklorat seçici elektrot hazırlamışlardır. $1,0 \times 10^{-1}$ - $1,0 \times 10^{-7}$ M konsantrasyon aralığında ve her on katlık değişimde $59,6 \pm 0,3$ mV'luk eğimi ile perklorat iyonuna karşı ideal Nernst davranışı sergilemiştir. Elektrodun tayin limitini $5,4 \times 10^{-8}$ M, pH çalışma aralığını 2,0-10 aralığında, cevap zamanını ≤ 8 s ve kullanım ömrünü en az 13 hafta olarak hesaplamışlardır. Elektrodun seçicilik katsayılarını eşleştirilmiş potansiyel metodu ile hesaplamışlardır. Geliştirdikleri bu elektrodu su ve insan idrar örneklerinde perklorat iyonunun doğrudan belirlenmesinde kullanmışlardır.

Nezamzadeh-Ejhieh ve Badri (2011), modifiye edilmiş zeolit partiküllerinin PVC membran içerisine dağıtılmasıyla potansiyometrik elektrot oluşturmuşlardır. Oluşturulan elektrodun perklorat iyonuna karşı cevabını değerlendirmişlerdir. Bu çalışmada dioktil ftalat ile plastikleştirilmiş PVC membranlar kullanılmıştır. Elektrot perklorat iyonuna karşı 8×10^{-2} - $7,9 \times 10^{-6}$ M konsantrasyon aralığı ve her on katlık değişimde $59,7 \pm 0,9$ mV'luk eğimi ile ideal Nernst davranışı sergilemiştir. Elektrodun pH çalışma aralığı 1,7-9,5 ve cevap zamanı ≤ 10 s'dir. Elektrodun en düşük ve en yüksek gözlenebilme sınırı sırasıyla $4,07 \times 10^{-6}$ ve $0,13$ M'dir. Elektrodun 1×10^{-2} - $2,5 \times 10^{-6}$ M NaNO_3 varlığında ve 20-40 °C sıcaklık aralığında perklorat iyonuna karşı

cevabı sabit kalmaktadır. Oluşturulan modifiye edilmiş zeolit-PVC elektrodun yaşam ömrünü en az 30 gün olarak hesaplamışlardır. Elektrodu su örneklerinde memnun edici sonuçlarla indikatör elektrot olarak kullanmışlardır.

Mohseni vd. (2011), sentezlenmiş (1,9-dibenzil-1,3,7,9,11,15-hekzaazasikloheksadekan) bakır (II) kompleksi temelli seçiciliği yüksek PVC membran elektrodun perklorat-seçici elektrot olarak kullanımını araştırmışlardır. Elektrot, $1,0 \times 10^{-1}$ - $1,0 \times 10^{-6}$ M konsantrasyon aralığında ve her on katlık değişimde $59,4 \pm 0,3$ mV'luk eğimi ile perklorat iyonuna karşı doğrusal cevap sergilemiştir. Elektrodun tayin limitini 4×10^{-7} M, cevap zamanını 7 s ve kullanım ömrünü en az 2 ay olarak hesaplamışlardır. Su örneklerinde perklorat iyonunun analizinin öneminden dolayı geliştirdikleri bu elektrodu gerçek numune analizlerinde perklorat iyonunun belirlenmesinde potansiyometrik sensör olarak kullanmışlardır.

Gupta vd. (2014), PVC temelli karbon kaplı elektrot (CGE) ve sentetik 6,7:13,14-dibenzo-2,4,9,11-tetrametil-1,5,8,12-tetraazosiklotetradekan-1,4,6,8,11,13-hekzan (I₁) ve 6,7:13,14-dibenzo-2,4,9,11-tetrametil-1,5,8,12-tetrametilakrilat-1,5,8,12-tetraazosiklotetradekan-6,13-dien (I₂) çinko kompleksleriyle birleştirilmiş polimerik membran elektrod (PME)'un özelliklerini ve seçiciliklerini rapor etmişlerdir. Farklı PVC, plastikleştirici, iyonikleştirici ve iyonofor kompozisyonlarına sahip membranlar üretmişlerdir. En iyi cevap veren membran kompozisyonunu ağırlıkça %7 I₂, %32 PVC, %59 benzil asetat ve %2 heksadesilamonyumbromit olarak belirlemişlerdir. PME ve CGE'nin cevap özelliklerini karşılaştırmışlardır. PME $1,0 \times 10^{-2}$ - $8,3 \times 10^{-7}$ M geniş konsantrasyon aralığı ile ideal Nernst davranışı sergilemiştir. PME'nin cevap zamanını 12 s ve pH çalışma aralığını 3-8 olarak hesaplamışlardır. CGE ise $1,0 \times 10^{-2}$ - $1,0 \times 10^{-7}$ M geniş konsantrasyon aralığı ile ideal Nernst davranışı sergilemiştir. CGE'nin cevap zamanını 9 s ve pH çalışma aralığını 2,5-9 olarak hesaplamışlardır. Perklorat iyonunun analizinde CGE'yi tercih etmişlerdir ve insan idrar örnekleri ve suda perklorat iyonunun belirlenmesinde kullanmışlardır.

Almeer, vd. (2014), 2-NPPE plastikleştiricisi ile hazırlanan PVC membranlarda elektroaktif materyal olarak nitron-perklorat(NT-CIO4) (sensör I), metileneblue-perklorat(MB- CIO4) (sensör II) ve andinyum-porpirin(In-Por) (sensör III) ile kaplanmış esnek Kaptan substrat kullanılarak üç boyutlu minyatürize edilmiş perklorat membran sensörler hazırlamışlardır. I, II ve III numaralı sensörler sırasıyla $1,0 \times 10^{-2}$ - $1,0 \times 10^{-5}$ M, $1,0 \times 10^{-2}$ - $3,1 \times 10^{-5}$ M ve $1,0 \times 10^{-2}$ - $3,1 \times 10^{-6}$ M konsantrasyon aralığı $6,1 \times 10^{-6}$ M, $6,9 \times 10^{-6}$ M ve $1,2 \times 10^{-6}$ M tayin limiti ve her on katlık değişimde $50,9 \pm 0,4$ mV, $48,4 \pm 0,4$ mV ve $57,7 \pm 0,3$ mV eğim ile ideal Nernst davranışı sergilemiştir. Bu üç sensör kullanılarak perklorat iyonunun belirlenmesinde kullanılan yöntemin, basitlik, esneklik, düşük maliyet, geniş doğrusal aralık, hızlı cevap ve düşük tayin limiti ile birçok avantajları olduğunu belirtmişlerdir. Geliştirdikleri bu sensörleri bazı roket yakıtlarında perklorat iyonunun belirlenmesinde kullanmışlardır. Elde ettikleri sonuçları iyon-kromatografisi yöntemi ile karşılaştırmışlardır.

Memon vd. (2015), bu çalışmada perklorat-seçici elektrodun hazırlanmasında iyonofor olarak 25,27-bis-N-(N,N-dietil-2-aminoetil) karbonilmetoksi-26,28-dihidroksikaliks[4]aren'in kullanımını araştırmışlardır. Elektrot $1,0 \times 10^{-1}$ - $1,0 \times 10^{-9}$ M konsantrasyon aralığında ve her on katlık değişimde $59,24 \pm 0,5$ mV'luk eğimi ile perklorat iyonuna karşı ideal Nernst davranışı sergilemiştir. Elektrodun tayin limitini $3,04 \times 10^{-9}$ M, cevap zamanını 5-10 s ve kullanım ömrünü 2 ay olarak hesaplamışlardır. Geliştirilen bu elektrodu gerçek su örneklerinde perklorat iyonunun belirlenmesinde kullanmışlardır.

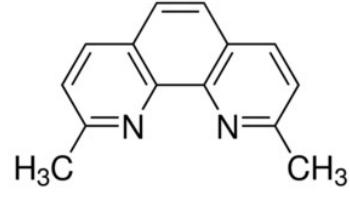
2.8 Çalışmanın Amacı

1,10-fenantrolin türevleri hem analitik kimyada (indikatör olarak, sensör bileşenleri olarak, floresans, kimyasal lüminesans, elektrokimyasal lüminesans, immünoelektrokimyasal lüminesans, fotokimya vb, yöntemlerde prob olarak) hemde koordinasyon kimyasında ligand olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu ligandlar üzerine bu kadar yoğun çalışılmasının sebebi onların ilgi çekici

kompleksleşme, katalitik ve çeşitli biyolojik aktivite özelliklerinden kaynaklanmaktadır (Liu vd., 2001; Sammes ve Yahioğlu, 1994). Fenantrolinlerin bu özellikleri başlıca iki faktörden kaynaklanmaktadır. Bunlardan birincisi, fenantrolinin sıkı yapısının metal iyonları için ilave bağlanma yerleri sağlayabilmesidir. Böylece, bu bağlanma yerlerini içeren poliamine makrosiklik yapıların aynı sayıda azot donör atomu içeren yoğun poliamin ligandlarından daha kararlı kompleksler oluşturması beklenir. İkincisi ise, fenantrolinin makrosiklik bir iskeletin içerisine yerleştirilmesi ile aromatik birimlerin sergilediği hidrofobik özelliklerin perdelenmesi ve sonuçta elde edilen metal fenantrolin kompleksinin polar çözücülerde çözünürlüğünün daha iyi olmasıdır (Keypour vd., 2009).

Elektroaktif madde olarak fenantrolin-metal komplekslerinin kullanıldığı iyon seçici elektrotlarda elektrotların anyonik cevaplar sergilediği gözlenmiştir. Çünkü iyon çiftinden oluşan elektrotlarda daha lipofilik özellik sergileyen iyon lipofilik membran yapısının içerisinde daha iyi tutuklanmakta ve çözeltide bulunan zıt yüklü karşı iyonla karşı elektrostatik bir etkileşimle duyarlılık sağlamaktadır. Eğer membran pozitif yüklü elektroaktif bileşen içerirse bu durumda anyonik bir davranışın ortaya çıkması beklenir. Örneğin, (Fe-fenantrolin)²⁺ içeren bir iyon değiştirici sistem perklorat ve nitrat iyonlarına duyarlılık gösterir. Tris(4,7-difenil-1,10-fenantrolin)Ni²⁺-nitrat, nitrat-seçici bir elektrot yapımında kullanılabilir. Eğer nitrat anyonu, tetrafloroborat anyonu ile sistemde yer değiştirirse (nitrat formu sodyumtetrafloroborat tuzuyla karıştırılarak) bu durumda bu iyon seçici elektrot tetrafloroborat iyonuna seçici cevap verir. Benzer şekilde, uzun zincirli bir tetraalkilamonyum iyonu membranda taşıyıcı olarak kullanılırsa klorür iyonuna duyarlı bir davranış gösterebilir (Cammann, 1979).

2,9-Dimetil-1,10-fenantrolin (Neokuproin) (Şekil 2.18.); molekül ağırlığı 208,26 g/mol, erime noktası 159-160 °C olan bir fenantrolin türevidir. Bu tez çalışmasında, neokuproinin farklı metal komplekslerini PVC membranın yapısında, membran kaplandıktan sonra koşullandırma işlemi esnasında in situ olarak oluşturularak, perklorat anyonuna karşı duyarlı ve seçici bir potansiyometrik sensör hazırlamak amaçlanmıştır.



Şekil 2.18. 2,9-Dimetil-1,10-fenantrolin (Neokuproin)'in açık yapısı



3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Tetrahidrofuran (THF), Neokuproin, yüksek molekül ağırlıklı poli(vinil klorür) (PVC), o-nitrofeniloktiletler (o-NPOE), Dibütilftalat (DBP), Potasyum tetrakis(4-klorofenilborat) (KTpCIPB), Metiltrioktilamonyumklorür (MTOA-Cl), grafit, sodyum perklorat ve seçicilik katsayılarının hesaplanmasında kullanılan bütün kimyasallar Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından temin edildi.

Katı-kontakların hazırlanmasında kullanılan epoksi (TP3100) Denlaks-Gaziantep-Türkiye) , sertleştirici (Desmodur RFE) Bayer-Almanya firmasından temin edildi.

Bütün çözeltilerin hazırlanmasında deiyonize su (18,3 M Ω) kullanıldı.

3.2. Kullanılan Cihazlar

Potansiyometrik ölçümler için laboratuvar yapımı bilgisayar kontrollü potansiyometrik ölçüm sistemi kullanıldı. Bütün potansiyel ölçümlerinde referans elektrot olarak doygun Ag/AgCl elektrot (Gamry, ABD) kullanıldı. pH ölçümleri Orion Star A215 (Thermo Fisher Scientific, ABD) pH/İletkenlik ölçüm cihazıyla gerçekleştirildi.

Çalışmada kullanılan deiyonize su Zeener Power II (Human Corporation, Kore) su saflaştırma sistemi kullanılarak elde edildi.

3.3. Standart Çözeltiler

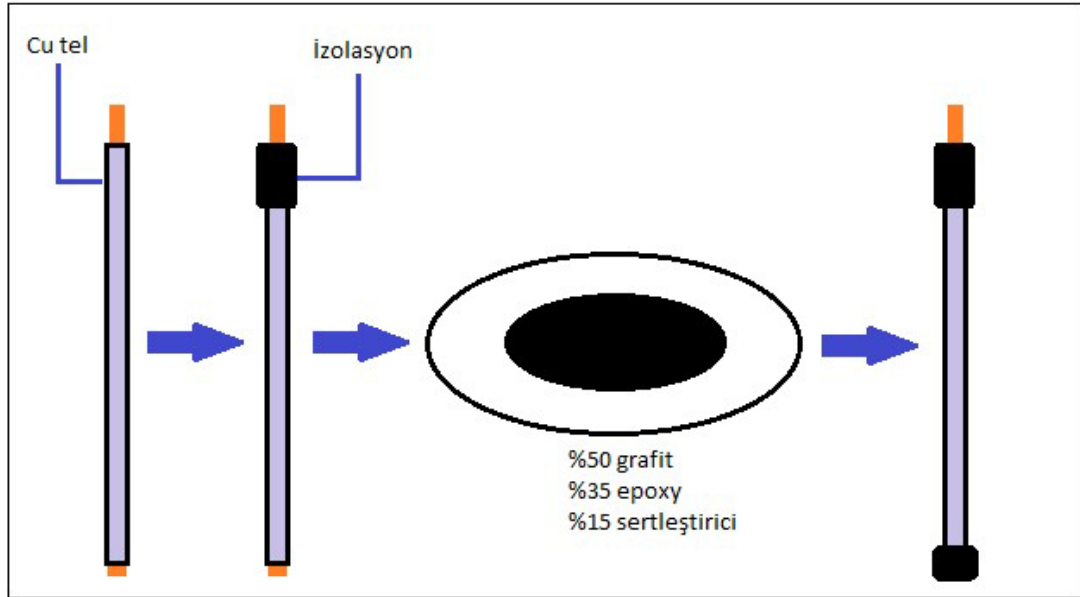
Ölçümlerde kullanılan standart çözeltiler, anyonların analitik saflıktaki sodyum tuzlarından hazırlandı. İlk olarak, her bir türün 0,1 M derişimdeki stok çözeltileri stokiyometrik miktarda deiyonize suda çözülerek hazırlandı. Daha sonra bu türlerin çalışmada ihtiyaç duyulan konsantrasyonlardaki çözeltileri, stok çözeltilerinin uygun miktarlarda deiyonize su ile seyreltilmesi ile hazırlandı.

3.4. Elektrotların Hazırlanması

Elektrotların hazırlanması genel olarak dört aşamadan meydana gelmektedir. İlk aşama membranların kaplanacağı yüzeyi meydana getiren katı-kontaktların hazırlanması, ikinci aşama membran kokteyllerinin hazırlanması, üçüncü aşama hazırlanan membran kokteyllerinin katı-kontakt yüzeylere kaplanması ve dördüncü aşama ise elektrotların koşullandırılması işlemlerinden oluşmaktadır.

3.4.1. Katı-kontaktların hazırlanması

Katı-kontaktlar, %50,0 (m/m) grafit, % 35,0 (m/m) epoksi ve % 15,0 (m/m) sertleştirici içeren karışımın THF’de homojenize edilerek uygun uzunluktaki bakır tellerin açık uçlarından birinin bu karışıma daldırılması ve daha sonrada oda koşullarında 24 saat kurutulmasıyla hazırlandı. Şekil 3.1.’de katı-kontaktların hazırlanmasının temsili bir şekli verilmiştir.



Şekil 3.1. Katı-kontaktların hazırlanma aşamaları

3.4.2. PVC membran kokteyllerinin hazırlanması

PVC membranlar sabit olarak % 30,0 PVC içermektedir. PVC membran kokteylleri, farklı oranlarda iyonofor, farklı tiplerde ve oranlarda plastikleştiriciler, bazen de iyonikleştirici bileşen kullanılarak 100 mg'lık toplam membran kütlelerinin 1 mL THF de çözülmesiyle hazırlandı.

3.4.3. PVC membranların katı-kontakt yüzeylere kaplanması

Kaplama işlemi katı-kontakt yüzeylerin hazırlanan PVC membran kokteyllerinin içerisine birkaç kez daldırılmasıyla gerçekleştirildi. Kaplanan elektrotlar en az 12 saat boyunca oda sıcaklığında karanlık ortamda kurumaya bırakıldı.

3.4.4. Elektrotların koşullandırılması

Koşullandırma işlemi, hazırlanan elektrotlar, en iyi potansiyometrik performans sağlayan metal iyonunun $1,0 \times 10^{-2}$ M'lık derişimindeki çözeltilisine 12 saat daldırılarak geręekleřtirildi. İlk koşullandırma işleminde sonraki günlerde geręekleřtirilen ölçümlerde elektrotlar yine ilgili metal iyonunun $1,0 \times 10^{-2}$ M'lık çözeltisinde yarım saat koşullandırıldı. Elektrotların potansiyometrik performans özelliklerine koşullandırma çözeltisi türlerinin etkisi ayrıca incelendi.



4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu çalışmada iyonofor olarak bir fenantrolin türevi olan neokuproinin kullanıldığı perklorat-seçici bir elektrot geliştirilmesi amaçlandı. İlk olarak %5,0 (m/m) iyonofor, %65,0 (m/m) o-NPOE ve % 30,0 (m/m) PVC içeren membran kokyeyli kaplanmış elektrotlara koşullandırma çözeltisinin etkisi araştırıldı. Daha sonra, en uygun plastikleştirici türü, en uygun iletkenlik artırıcı oranları araştırılarak optimum membran bileşimi belirlendi. Optimum membran bileşimi kullanılarak hazırlanan elektrot için potansiyometrik performans özellikleri pH çalışma aralığı, elektrotların doğrusal çalışma aralıkları, gözlenebilme sınırları, duyarlılıkları, cevap süreleri, tekrarlanabilirlikleri ve yaygın olarak kullanılan anyon türlerine karşı seçicilikleri araştırıldı. Son olarak da, hazırlanan elektrodun analitik olarak kullanılıp kullanılmayacağını araştırmak amacıyla, bilinen miktarlarda perklorat ilave edilmiş nehir, baraj ve şehir şebeke sularında perkloratın potansiyometrik tayini gerçekleştirildi.

4.1. Koşullandırma Çözeltisinin Araştırılması

Daha önceki bölümde (Bölüm 2.8.) de bahsedildiği gibi fenantrolinin metal kompleksleri pozitif yüklü olduğundan dolayı membran yapısına ilave edildiklerinde karşıt iyon olarak negatif yüklü iyonlara duyarlılık sergilemektedirler. Çalışmanın bu bölümünde membranları farklı metal iyonları çözeltilerinde koşullandırarak, metal-fenantrolin komplekslerinin membranın yapısında oluşturulması amaçlandı. Neokuproinden hazırlanan aynı membran bileşimine sahip elektrotlar, $1,0 \times 10^{-2}$ M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ve NaNO_3 çözeltilerinde (her birisi farklı çözeltide) 24 saat süreyle koşullandırıldı. Her bir elektrodun perklorat iyonuna karşı potansiyometrik performans özellikleri incelendi. Farklı çözelti türlerinde koşullandırılan elektrotların potansiyometrik performans özellikleri Tablo 4.1.'de özetlenmiştir. Tablodaki veriler incelendiğinde, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ve NaNO_3

çözeltilerinde koşullandırılan elektrotların perklorat iyonuna karşı cevaplarının Nernst davranışından oldukça uzak olduğu görülmektedir.

Tablo 4.1. Farklı çözeltilerde koşullandırılan perklorat-seçici elektrodun potansiyometrik performans özellikleri

Koşullandırma Çözeltisi	Eğim, mV/on kat konsantrasyon değişimi	Gözlenebilme Sınırı, M	Doğrusal Aralık, M	R ²
Cu²⁺	-45,4	5,0×10⁻⁷	1,0×10⁻⁶-1,0×10⁻¹	0,9972
Pb ²⁺	-31,7	7,5×10 ⁻⁷	1,0×10 ⁻⁶ -1,0×10 ⁻¹	0,9883
Ni ²⁺	-5,7	5,0×10 ⁻⁶	1,0×10 ⁻⁵ -5,0×10 ⁻²	0,6543
Na ⁺	-8,7	9,0×10 ⁻⁶	5,0×10 ⁻⁵ -1,0×10 ⁻²	0,7664

4.2. Optimum Membran Bileşiminin Araştırılması

PVC membran iyon seçici elektrotlarda, PVC, iyonofor, plastikleştirici ve iyonikleştirici oranları plastikleştirici ve iyonikleştirici türleri elektrodun potansiyometrik performans özelliklerini etkileyen önemli parametrelerdir. Bu nedenle en iyi potansiyometrik performans özelliği sergileyen elektrodun tespit edilebilmesi için bu parametreler değiştirilerek farklı membran bileşimleri hazırlandı ve bu membranlar kullanılarak hazırlanan elektrotların potansiyometrik performans özellikleri (eğim, gözlenebilme sınırı, doğrusal çalışma aralığı, ve kalibrasyon doğrusu için R² değeri) araştırıldı.

4.2.1. İyonofor yüzdesinin araştırılması

Bu çalışmada %1,0 (m/m), %3,0 (m/m) ve %5,0 (m/m) oranlarında iyonofor içeren membranlar kullanılarak hazırlanan elektrotların performans özellikleri Tablo 4.2.'de özetlenmiştir. Tablo incelendiğinde, membrandaki iyonofor yüzdesindeki artışın elektrot performansında iyileşme yönünde herhangi bir katkı sağlamadığı, tersine tayin

sınırlarında bir yükselmeye, doğrusal aralıklarda da daralmaya yol açtığı görülmektedir. Deneysel olarak, hazırlanan bileşimlerden en iyi özelliklere sahip olan bileşimin %1,0 iyonofor içeren membran bileşimi olduğu bulunmuştur. Bundan sonraki membran bileşimi optimizasyon çalışmalarında, membrandaki iyonofor bileşimi %1,0 oranında sabitlenerek diğer parametrelerin etkisi incelenmiştir.

Tablo 4.2. Perklorat-seçici elektrodun potansiyometrik performans özelliklerine iyonofor yüzdesinin etkisi

Membran Bileşimi (PVC:o-NPOE:İyonofor) % (m/m)	Eğim, mV/on kat konsantrasyon değişimi	Gözlenebilme sınırı, M	Doğrusal Aralık, M	R ²
30:69:1	52,7	1,0×10⁻⁷	5,0×10⁻⁷-1,0×10⁻¹	0,9998
30:67:3	-49,6	5,0×10 ⁻⁶	1,0×10 ⁻⁶ -1,0×10 ⁻¹	0,9991
30:65:5	-47,8	1,0×10 ⁻⁶	5,0×10 ⁻⁵ -1,0×10 ⁻¹	0,9989

4.2.2. Plastikleştirici etkisinin araştırılması

Farklı türlerde plastikleştiriciler (o-NPOE, DBF, DOP ve DOS) kullanılarak hazırlanan elektrot performansına etkisi incelendi. Membran bileşimi, 100 mg üzerinden %1,0(m/m) iyonofor, %30,0(m/m) PVC ve %69,0(m/m) plastikleştirici olarak hazırlandı.

Tablo 4.3. Farklı plastikleştiriciler kullanılarak hazırlanan perklorat-seçici elektrodun performans özellikleri

Plastikleştirici	Eğim, mV/on kat konsantrasyon değişimi	Gözlenebilme sınırı, M	Doğrusal Aralık, M	R ²
o-NPOE	-52,4	1,0×10⁻⁷	5,0×10⁻⁷-1,0×10⁻¹	0,9999
DBF	-31,3	5,0×10 ⁻⁶	1,0×10 ⁻⁵ -1,0×10 ⁻¹	0,9961
DOP	-18,5	5,0×10 ⁻⁴	1,0×10 ⁻³ -1,0×10 ⁻¹	0,9939
DOS	-22,3	5,0×10 ⁻⁴	1,0×10 ⁻³ -1,0×10 ⁻¹	0,9973

Çalışılan plastikleştiricilerden o-NPOE ile hazırlanan PVC membran elektrodun eğim, doğrusal çalışma aralığı ve gözlenebilme sınırı değerlerinin diğer plastikleştiricilerle hazırlanan membranlarınkinden daha iyi olduğu Tablo 4.3.'de görülmektedir. o-NPOE plastikleştiricisi ile hazırlanan membranın eğimi diğer plastikleştiricilerle hazırlanan elektrotlardan çok daha iyi olup Nernst davranışına daha yakın bir davranış sergilemiştir. Bu veriler ışığında membranın hazırlanmasında o-NPOE plastikleştiricisinin en uygun plastikleştirici olduğuna karar verilmiştir.

4.2.3. İyonikleştirici etkisinin araştırılması

Çalışmanın bu aşamasında optimum membran bileşenleri olarak daha önce belirlenen %69,0 o-NPOE ve %1,0 (m/m) iyonofor içeren membrana potasyum tetrakis(4-klorofenil)borat (KTPCIPB) ve metiltrioktilamonyumklorür (MTOA-Cl) iyonikleştiricileri %0,1 (m/m), %0,5 (m/m) ve %1,0 (m/m) oranlarında ilavesinin elektrot performansına etkisi araştırıldı. KTPCIPB'nin değişen yüzdelere içeren elektrot membranlarının potansiyometrik performans özellikleri Tablo 4.4.'de özetlenmiştir. Tabloda görüldüğü gibi KTPCIPB'nin membrana ilave edilmesi elektrot davranışının tamamen bozulmasına yol açmıştır. Bu nedenle membranın yapısına KTPCIPB'nin ilave edilmesinden kaçınılmıştır.

Tablo 4.4. KTpCIPB iyonikleştiricisinin farklı yüzdeleri kullanılarak hazırlanan perklorat-seçici elektrodun performans özellikleri

KTpCIPB yüzdesi (m/m)	Eğim, mV/on kat konsantrasyon değişimi	Gözlenebilme sınırı, M	Doğrusal Aralık, M	R ²
-	-51,8	2,0×10⁻⁷	5,0×10⁻⁷-1,0×10⁻¹	0,9998
0,1	-11,9	5,0×10 ⁻⁷	1,0×10 ⁻⁶ -1,0×10 ⁻²	0,9947
0,5	-10,6	5,0×10 ⁻⁸	1,0×10 ⁻⁷ -1,0×10 ⁻⁴	0,9933
1	-7,3	5,0×10 ⁻⁸	1,0×10 ⁻⁷ -1,0×10 ⁻⁴	0,9921

MTOA-Cl'nin değişen yüzdeleri içeren elektrot membranlarının potansiyometrik performans özellikleri Tablo 4.5.'de özetlenmiştir. MTOA-Cl'nin membrana ilave edilmesi elektrodun potansiyometrik cevabının eğiminde hafif bir iyileşme sağladığı görülmektedir. Bununla birlikte, gözlenebilme sınırında artışa, doğrusal aralıkta da hafif bir daralmaya yol açmıştır.

Tablo 4.5. MTOA-Cl iyonikleştiricisinin farklı yüzdeleri kullanılarak hazırlanan perklorat-seçici elektrodun performans özellikleri

MTOA-Cl yüzdesi (m/m)	Eğim, mV/on kat konsantrasyon değişimi	Gözlenebilme sınırı, M	Doğrusal Aralık, M	R ²
-	-52,8	1,0×10⁻⁷	6,0×10⁻⁷-1,0×10⁻¹	0,9997
0,1	-51,4	5,0×10 ⁻⁷	1,0×10 ⁻⁶ -1,0×10 ⁻¹	0,9998
0,5	-52,6	5,0×10 ⁻⁷	1,0×10 ⁻⁶ -1,0×10 ⁻¹	0,9996
1	-55,9	5,0×10 ⁻⁷	1,0×10 ⁻⁶ -1,0×10 ⁻¹	0,9994

Çalışmanın bu aşamasında membrana MTOA-Cl ilavesinin membranın seçicilik özelliklerinde herhangi bir iyileşmeye neden olup olmadığını anlamak için, daha önce optimize edilmiş bileşen oranına (%30,0 PVC, %69,0 o-NPOE, %1,0 İyonofor) sahip membrandan hazırlanan elektrotla, MTOA-Cl ilave edilmiş membranın seçicilik özellikleri karşılaştırıldı (Tablo 4.6.). Tablo 4.6.'daki veriler % 1,0 oranında MTOA-Cl içeren membranın tüm türlere göre seçiciliğinin iyonikleştirici içermeyen membranın seçiciliğine göre daha da azaldığı görülmektedir. Sonuç olarak; membrana % 1,0 oranında MTOA-Cl ilavesi, potansiyometrik cevabın eğiminde hafif bir iyileşme sağlamasına rağmen, elektrodun gözlenebilme sınırı, doğrusal çalışma aralığı ve seçicilik gibi özelliklerine olumsuz etkisinden dolayı membranın yapısında kullanılmaması uygun bulunmuştur.

Tablo 4.6. İyonikleştirici içeren ve içermeyen membranda ayrı çözelti metoduna göre hesaplanmış seçicilik katsayılarının karşılaştırılması

Türler	İyonikleştirici içermeyen membranın seçicilik sabitleri Log $K_{A,B}$	% 1,0 MTOA-Cl içeren membranın seçicilik sabitleri Log $K_{A,B}$
NO_2^-	-2,72	-2,42
CH_3COO^-	-3,72	-3,26
Br^-	-3,83	-3,19
Cl^-	-4,12	-3,81
SCN^-	-1,56	-1,02
F^-	-4,08	-3,69
HSO_4^-	-4,93	-4,03
HCO_3^-	-2,49	-2,43
BF_4^-	-1,69	-1,42
NO_3^-	-2,71	-2,50
ClO_3^-	-3,40	-3,05
I^-	-2,77	-2,31
SO_4^{2-}	-5,80	-4,74
HPO_4^{2-}	-4,59	-3,90
CrO_4^{2-}	-4,55	-4,03
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	-3,91	-2,74

4.3. Optimum Membranın Belirlenmesi

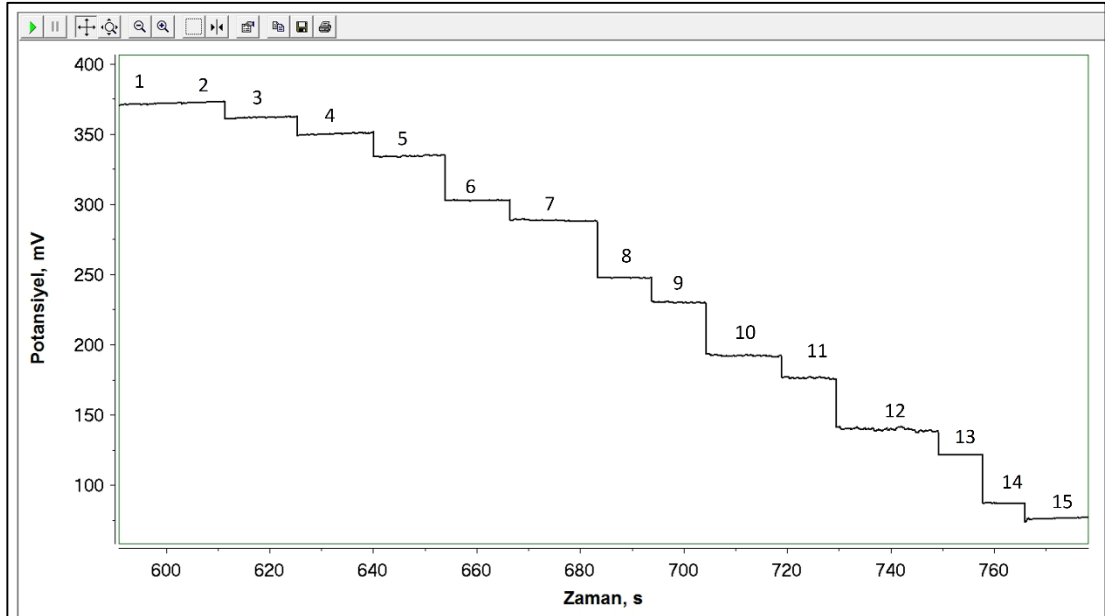
Membran optimizasyonu çalışmalarının sonucunda; en uygun iyonofor yüzdesinin % 1,0 (m/m), plastikleştirici olarak en uygun plastikleştirici türü ve yüzdesinin % 69,0 o-NPOE, ve PVC yüzdesinin de % 30,0 olduğu membran bileşimi optimum membran

bileşimi olarak belirlendi. İyonikleştirici ilavesinin membranın potansiyometrik özelliklerinde ek bir iyileşme sağlamadığı görüldü. Çalışmanın bundan sonraki bölümünde optimize edilmiş membran bileşimine sahip elektrodun potansiyometrik performans özellikleri detaylı olarak araştırılacaktır.

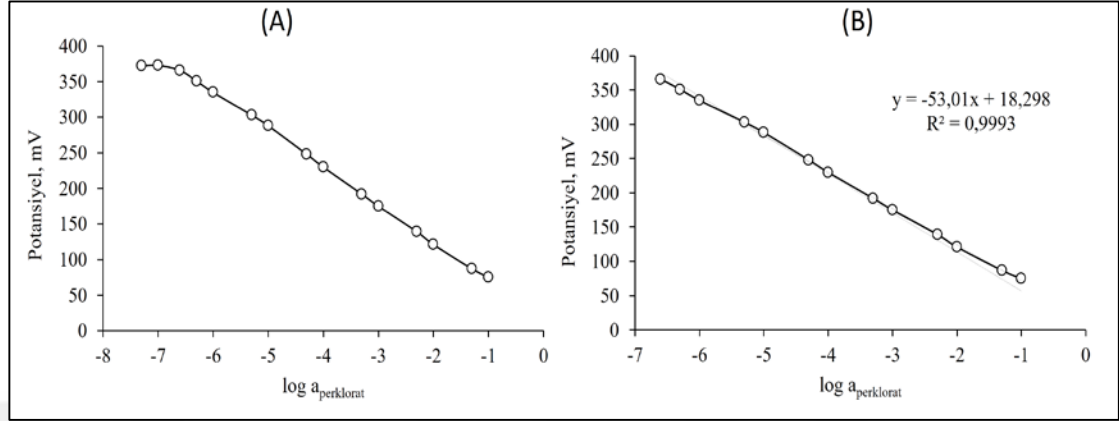
4.4. Perklorat-Seçici Elektrodun Potansiyometrik Performans Özellikleri

4.4.1. Perklorat-seçici elektrodun kalibrasyon eğrisinin çizilmesi, eğimi, gözlenebilme sınırı ve doğrusal çalışma aralığının belirlenmesi

Elektrodun perklorat iyonuna karşı davranışını belirlemek için $1,0 \times 10^{-1}$ M perklorat stok çözeltisinin uygun miktarlarda deiyonize su ile seyreltilmesiyle hazırlanan bir seri standart çözeltide potansiyometrik ölçümler alındı. Değişen perklorat konsantrasyonuna karşılık gözlemlenen potansiyel değerleri şekil 4.1.'de görülmektedir. Aynı grafikteki potansiyel değerleri ve aktivite değerleri kullanılarak çizilen potansiyel-aktivite grafiği de şekil 4.2.'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Farklı konsantrasyonlara sahip perklorat çözeltilerinde elektrodun potansiyometrik cevabı. (1: $5,0 \times 10^{-8}$ M, 2: $1,0 \times 10^{-7}$ M, 3: $2,5 \times 10^{-7}$ M, 4: $5,0 \times 10^{-7}$ M, 5: $1,0 \times 10^{-6}$ M, 6: $5,0 \times 10^{-6}$ M, 7: $1,0 \times 10^{-5}$ M, 8: $5,0 \times 10^{-5}$ M, 9: $1,0 \times 10^{-4}$ M, 10: $5,0 \times 10^{-4}$ M, 11: $1,0 \times 10^{-3}$ M, 12: $5,0 \times 10^{-3}$ M, 13: $1,0 \times 10^{-2}$ M, 14: $5,0 \times 10^{-2}$ M, 15: $1,0 \times 10^{-1}$ M)

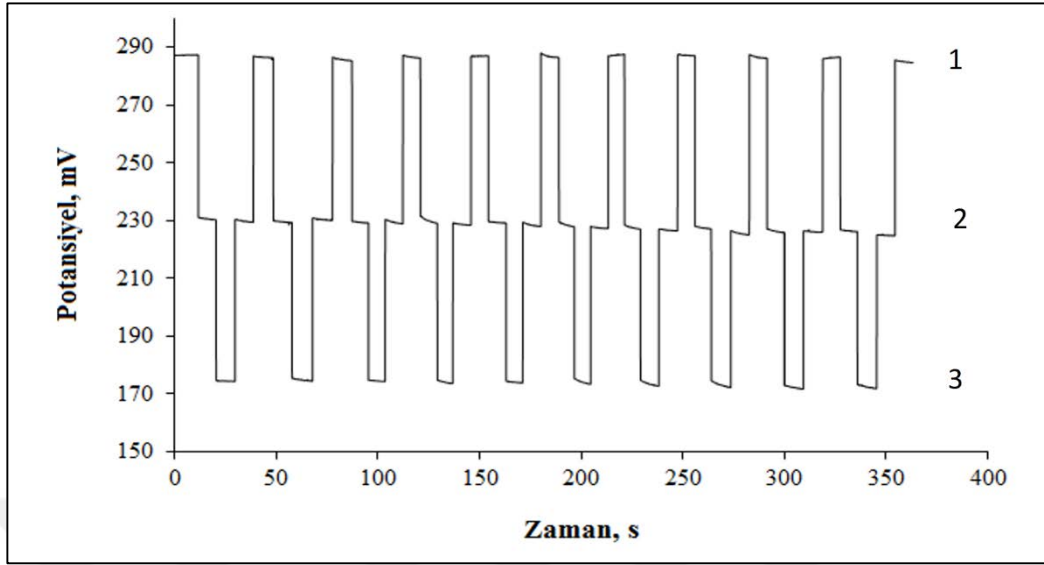


Şekil 4.2. Farklı perklorat aktivitelere sahip çözeltilerin ölçümlerinden elde edilen (A) Cevap grafiği (B) Doğrusal çalışma aralığını gösteren kalibrasyon grafiği.

Geliştirilen perklorat seçici elektrot her on katlık aktivite değişiminde ortalama $53,01 \pm 0,5$ mV potansiyel değişimi ile $2,5 \times 10^{-7}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M perklorat aktivitesi aralığında doğrusal cevap sergilemiştir. Elektrodun gözlenebilme sınırı kalibrasyon eğrisinin iki doğrusal kısmının kesiştirilmesinden $1,0 \times 10^{-7}$ M olarak hesaplandı.

4.4.2. Perklorat-seçici elektrodun tekrarlanabilirliğinin belirlenmesi

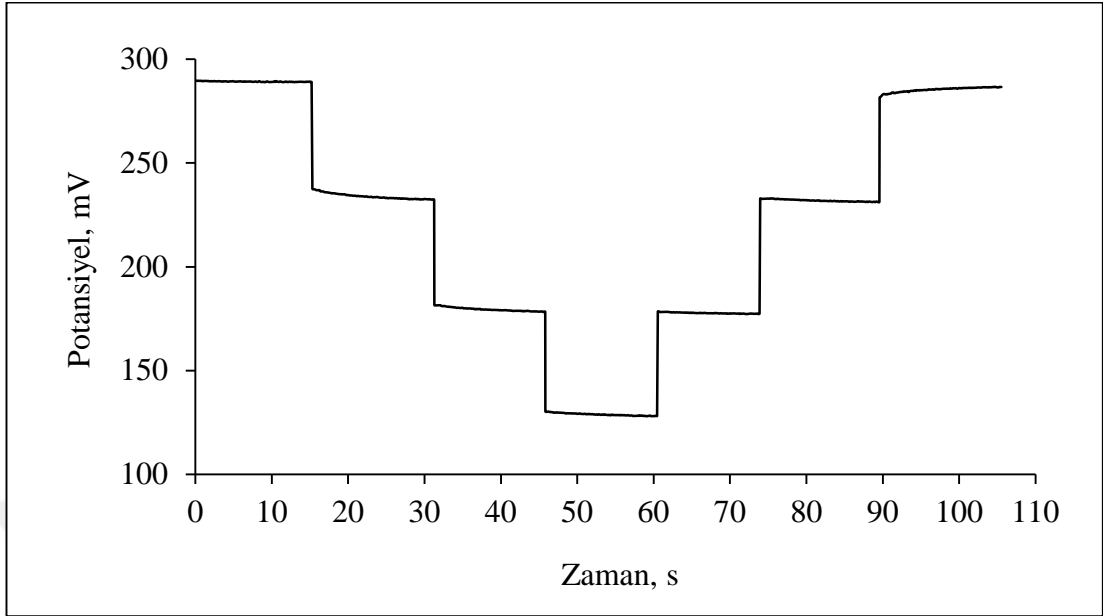
Perklorat-Seçici elektrodun tekrarlanabilirliğini belirlemek için $1,0 \times 10^{-3}$, $1,0 \times 10^{-4}$ ve $1,0 \times 10^{-5}$ M perklorat aktivitesine sahip çözeltilerde ardarda ölçümler alındı. Bu çözeltilerde alınan ölçümlerde elektrodun potansiyometrik davranışı Şekil 4.3.'de görülmektedir. $1,0 \times 10^{-3}$, $1,0 \times 10^{-4}$ ve $1,0 \times 10^{-5}$ M perklorat çözeltileri için okunan potansiyellerin ortalama ve standart sapma değerleri sırasıyla, $174,3 \pm 0,3$, $229,6 \pm 0,7$, $285,8 \pm 0,8$ mV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.3. Perklorat-Seçici elektrodun 1: $1,0 \times 10^{-5}$, 2: $1,0 \times 10^{-4}$ ve 3: $1,0 \times 10^{-3}$ M perklorat çözeltilerinde tekrarlanabilirliği

4.4.3. Perklorat-seçici elektrodun cevap süresinin belirlenmesi

Elektrodun cevap süresi belirlenirken kalibrasyon çözeltilerinin her birine düşük derişimden yüksek derişime ve yüksek derişimden düşük derişime doğru olmak üzere elektrotlar daldırıldı. Çözelti sabit hızla karıştırılırken, potansiyelin kararlı hale gelmesi için geçen süreler kaydedildi (t_{95}). Potansiyellerin kararlı hale geldiği ortalama süre elektrodun cevap süresi olarak belirlendi. Şekil 4.4.'de farklı aktivitelere perklorat çözeltilerinde elektrodun dengeye gelme süreleri görülmektedir. Elektrodun tüm aktivitelere hem artan aktivite sırasına göre hem de azalan aktivite sırasına göre gerçekleştirilen ölçümlerde çok hızlı bir şekilde kararlı potansiyel değerlerine ulaştığı görülmektedir. Elektrodun ortalama cevap süresi yaklaşık olarak 3s olarak hesaplandı.

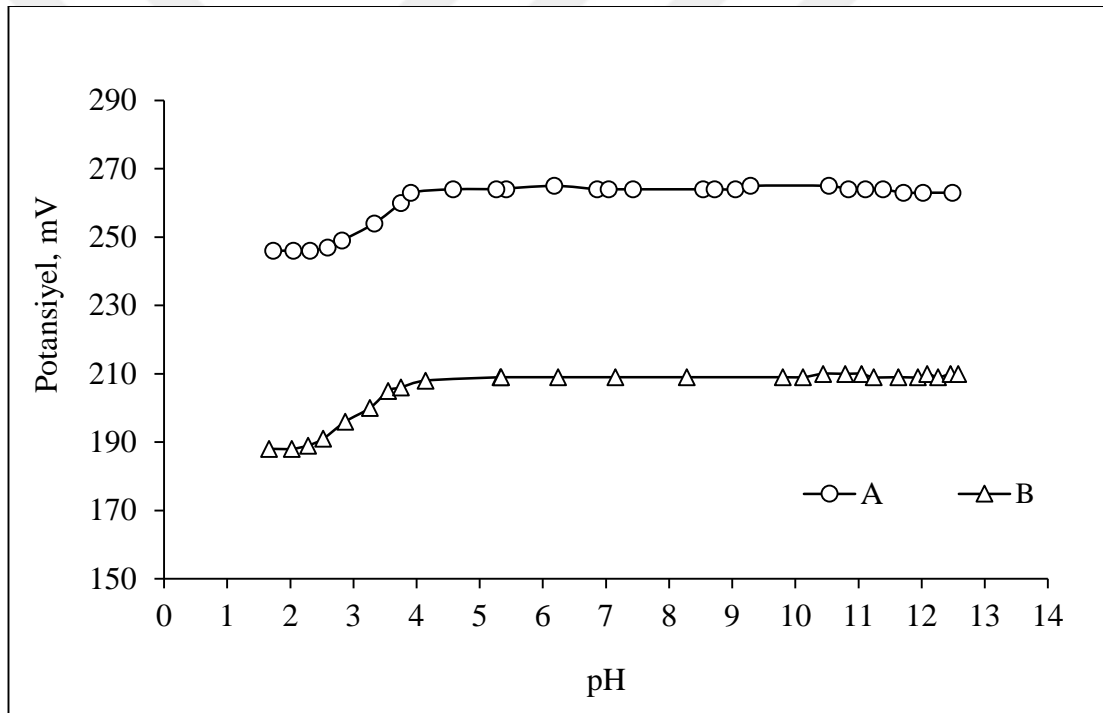


Şekil 4.4. Perklorat-Seçici elektrodun cevap zamanı (1: $1,0 \times 10^{-5}$ M 2: $1,0 \times 10^{-4}$ M 3: $1,0 \times 10^{-3}$ M 4: $1,0 \times 10^{-2}$ M)

4.4.4. Perklorat-seçici elektrodun pH çalışma aralığının belirlenmesi

Elektrodun pH çalışma aralığını belirleme çalışmalarında kullanılmak üzere 250'şer mL $1,0 \times 10^{-3}$ ve $1,0 \times 10^{-4}$ M'lık perklorat çözeltileri hazırlandı. İlk olarak 250 mL $1,0 \times 10^{-4}$ M'lık perklorat çözeltisi alındı. Bu çözelti manyetik karıştırıcı ile belli bir hızda karıştırıldı. Çözeltiye referans elektrot ve perklorat-seçici elektrot daldırıldı. Ayrıca çözeltinin içerisine çözeltinin pH'ını izlemek için eş zamanlı olarak kombine pH elektrot daldırıldı. Çözeltiye derişik HCl den azar azar eklenerek çözeltinin pH'ı değiştirildi. Her asit eklemede çözeltinin pH'ı ve bu pH'da iyon seçici elektrot hücresinden okunan potansiyel değerleri kaydedi. Aynı işlem taze alınmış 250 mL $1,0 \times 10^{-4}$ M perklorat çözeltisine NaOH çözeltisi azar azar eklenerek de gerçekleştirildi. pH değerlerine karşı elektrot sisteminden okunan potansiyel değerleri grafiğe geçirildi. $1,0 \times 10^{-4}$ M perklorat çözeltisinde gerçekleştirilen işlemlerin aynısı $1,0 \times 10^{-3}$ M'lık 250 mL perklorat çözeltileri için de uygulandı ve elde edilen potansiyel değerleri pH'a karşı grafiğe geçirildi. $1,0 \times 10^{-3}$ ve $1,0 \times 10^{-4}$ M perklorat çözeltilerinde elektrodun potansiyelinde pH'a bağlı olarak meydana gelen değişimler toplu olarak Şekil 4.5.'de gösterilmiştir. Grafikte de görüldüğü gibi pH=4,0-12,5 aralığında

elektrodun potansiyometrik cevabı önemli derecede pH değişiminden etkilenmeden kalmıştır. Ancak azalan pH değerlerinde (<4,0) elektrot potansiyellerinin hızla azalmaya başladığı görülmektedir. Bu davranışın muhtemelen HCl ilavesiyle ortamdaki Cl⁻ iyonu konsantrasyonunun artması ve elektrodun perklorat yanında Cl⁻ iyonuna da cevabından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yüksek pH değerlerinde de (>10,5) potansiyel değerlerinde çok az da olsa bir azalma görülmektedir. Bu durum da artan pH'la birlikte ortamdaki OH⁻ iyonu konsantrasyonunda meydana gelen artışla izah edilebilir. Ancak potansiyelde meydana gelen bu azalmanın dikkate değer bir azalma olmadığı göze çarpmaktadır.



Şekil 4.5. Perklorat-seçici elektrodun cevabının pH'a bağlı olarak değişimi (A) $1,0 \times 10^{-4}$ M (B) $1,0 \times 10^{-3}$ M perklorat çözeltisi

4.4.5. Perklorat-seçici elektrodun seçiciliğinin belirlenmesi

Yaygın olarak bulunan bazı anyonik türlerin perklorat-seçici elektrodun cevabına girişim etkilerini incelemek için bu türlere karşı elektrodun seçicilik katsayıları Eşleştirilmiş Potansiyel Metodu kullanılarak hesaplandı. Bunun için, ilk olarak referans çözeltinin ($a_A = 1,0 \times 10^{-5}$ M perklorat) potansiyel değeri (E_1) ve bu referans

çözeltiyeye daha derişik perklorat çözeltileri eklenerek elde edilen farklı perklorat iyonu derişimlerine sahip çözeltilerin potansiyel değerleri kaydedildi. Elde edilen verilerden perklorat iyonu için E-Log $a_{\text{perklorat}}$ kalibrasyon grafiği oluşturuldu. Daha sonra, yine referans çözeltilinin potansiyel değeri kaydedildi (E_1). Bütün girişim yapan türlerin $1,0 \times 10^{-2}$ M'lık çözeltileri ($a_B = 1,0 \times 10^{-2}$ M) $1,0 \times 10^{-5}$ M perklorat çözeltisi içinde hazırlandı ve her bir tür için bu çözeltilerin potansiyel değerleri (E_2) okundu. Her bir tür için okunan potansiyel değeri ile referans çözeltilinin potansiyel değeri arasındaki farklar ($\Delta E = E_2 - E_1$) hesaplandı. Bu değerler kullanılarak daha önceki bölümde verilen (Bölüm 2.5.) Eşleştirimş Potansiyel Metodu ile seçicilik katsayısı belirleme eşitliği aracılığıyla tüm türlerin seçicilik katsayıları belirlendi. Hesaplanan seçicilik katsayıları Tablo 4.7.'de verilmiştir. Seçicilik katsayıları incelendiğinde elektrodun ölçülen türlere karşı oldukça seçici olduğu görülmektedir.

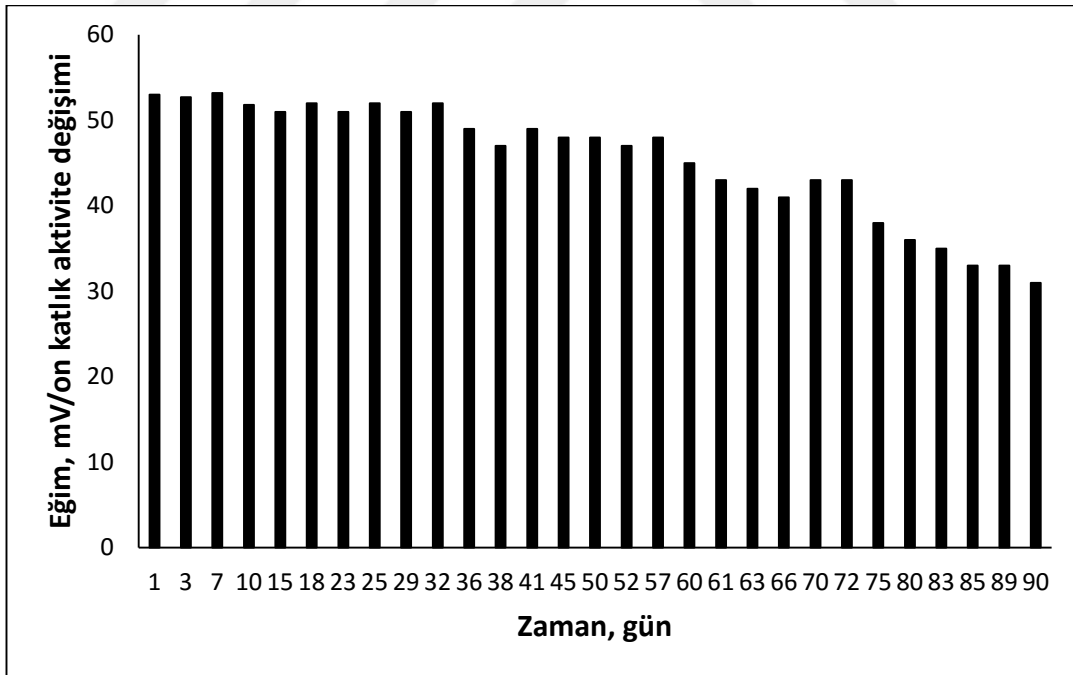
Tablo 4.7. Perklorat-seçici elektrodun bazı anyonik türlere karşı eşleştirimş potansiyel metodu kullanılarak hesaplanan seçicilik katsayıları

Türler	Log $K_{A,B}$	Türler	Log $K_{A,B}$	Türler	Log $K_{A,B}$
SCN ⁻	-1,3	PO ₄ ³⁻	-2,9	CrO ₄ ²⁻	-3,9
BF ₄ ⁻	-1,5	NO ₃ ⁻	-3,2	NO ₂ ⁻	-4,2
CO ₃ ²⁻	-2,4	HPO ₄ ²⁻	-3,3	Cl ⁻	-4,8
Cr ₂ O ₇ ²⁻	-2,8	Br ⁻	-3,4	HSO ₄ ⁻	-4,8
HCO ₃ ⁻	-2,8	ClO ₃ ⁻	-3,4	IO ₃ ⁻	-4,8
I ⁻	-2,8	CH ₃ COO ⁻	-3,7	SO ₃ ²⁻	-4,8
B ₄ O ₇ ²⁻	-2,9	F ⁻	-3,9	SO ₄ ²⁻	-4,8

4.4.6. Perklorat-seçici elektrodun kullanım ömrünün belirlenmesi

Geliştirilen elektrodun kullanım ömrünü belirlemek için, elektrodun doğrusal cevap sergilediği $1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M konsantrasyon aralığındaki perklorat çözeltilerinde farklı günlerde ölçümler alınarak kalibrasyon doğrusu oluşturuldu. Bu kalibrasyon

doğrularının eğimlerinde zamana bağlı olarak meydana gelen değişimleri izlemek için Şekil 4.6.'daki grafik oluşturuldu. Grafik incelendiğinde, yaklaşık olarak ikinci ayın bitiminden sonra alınan ölçümlerde elektrodun eğiminde meydana gelen azalmanın hızlandığı görülmektedir. 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, mevcut çalışmada hazırlanan elektrodun ömrünü tamamlaması için başlangıçtaki eğim değerinin (53,01 mV/on katlık konsantrasyon değişimi), kullanım süresinin sonunda 37,1 mV/on katlık konsantrasyon değişimi değerine düşmesi gerekmektedir. Elektrodun 2,5 aylık kullanım süresi sonunda eğimi yaklaşık olarak 38,0 mV/on katlık konsantrasyon değişimi değerine düştüğü gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, elektrodun kullanım ömrü yaklaşık 2,5 ay olarak ifade edilebilir. Ölçümler alınmadan önce elektrot her defasında $1,0 \times 10^{-2}$ M Cu^{2+} çözeltisinde 30 dakika koşullandırıldı. Elektrot kullanılmadığı zamanlarda oda koşullarında, kapalı ve karanlık bir ortamda muhafaza edildi.



Şekil 4.6. Perklorat-seçici elektrodun eğiminde zamana bağlı olarak meydana gelen değişim

4.4.7. Perklorat- seçici elektrodun elektroanalitik uygulaması

Geliştirilen elektrodun potansiyometrik performans özellikleri incelendikten sonra, elektrodun analitik uygulaması içlerine bilinen miktarlarda perklorat eklenmiş olan farklı su numunelerinde tayinler yapılarak gerçekleştirildi. Bunun için nehir baraj ve şehir şebeke suları kullanıldı. Başlangıçta bu numunelerin içerisinde bulunan perklorat miktarlarının bu çalışmada önerilen elektrotla belirlenip belirlenemeyeceği hakkında fikir sahibi olmak için doğrudan kalibrasyonla perklorat tayinleri gerçekleştirilmeye çalışıldı. Ancak ölçülen potansiyel değerlerinin elektrodun deiyonize su ile yapılan çalışmalarda hesaplanan gözlenebilme sınırlarının çok çok altındaki aktivite değerlerine karşılık geldiği görüldü. Bu nedenle bu örneklerin içerisine farklı miktarlarda perklorat eklenerek, bu numune matrislerinde gerek doğrudan kalibrasyon gerekse standart ekleme yöntemleri kullanılarak perklorat tayinleri gerçekleştirildi. Her iki yöntem kullanılarak elde edilen tayin sonuçları Tablo 4.8.'de özetlenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, doğrudan kalibrasyon yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen tayinlerde % geri kazanım değerleri %120-142 arasında değişirken, standart ekleme yöntemi kullanılarak elde edilen geri kazanım değerlerinin % 104-118 arasında değiştiği görülmektedir. Ayrıca, elde edilen ortalama değerlerin gerçek değerlerle % 95 güven seviyesinde karşılaştırılması çift taraflı t testi kullanılarak yapıldı. % 95 güven seviyesinde doğrudan kalibrasyon yöntemi kullanılarak elde edilen t değerlerinin büyük çoğunluğunun t_{kritik} (3,40) değerinden daha büyük olduğu görülmektedir. Bu istatistiksel sonuç, elde edilen ölçüm değerlerinin %95 güven seviyesinde gerçek değerden önemli derecede saptığı anlamına gelmektedir. Standart ekleme yöntemi kullanılarak yapılan tayinlerde tüm t değerlerinin t_{kritik} değerden daha düşük olması, tayin sonuçları ile gerçek değerlerin istatistiksel olarak birbirinden önemli derecede farklı olmadığını göstermektedir. Bu sonuçlar, çalışılan konsantrasyon değerlerinde perklorat içeren bu türden numune matrislerinde doğrudan kalibrasyon yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen perklorat tayinlerinin sağlıklı olmadığını göstermektedir.

Tablo 4.8. Standart perklorat eklenmiş gerçek su numunelerinde perklorat seçici elektrot kullanılarak gerçekleştirilen tayin sonuçları

	Perklorat, M	Kalibrasyon Yöntemi			Standart Ekleme Yöntemi		
		Bulunan \pm std ^a , M	% Geri Kazanım değeri ^b	t	Bulunan \pm std ^a , M	% Geri Kazanım değeri ^b	t
Şebeke Suyu	$5,0 \times 10^{-6}$	$7,1 \pm 0,5 \times 10^{-6}$	142	7,27	$5,7 \pm 0,3 \times 10^{-6}$	114	4,04
	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,3 \pm 0,2 \times 10^{-5}$	130	2,60	$1,1 \pm 0,1 \times 10^{-5}$	110	1,73
	$5,0 \times 10^{-5}$	$6,5 \pm 0,3 \times 10^{-5}$	130	8,66	$5,3 \pm 0,2 \times 10^{-5}$	106	2,59
Nehir Suyu	$5,0 \times 10^{-6}$	$7,1 \pm 0,4 \times 10^{-6}$	142	9,09	$5,9 \pm 0,4 \times 10^{-6}$	118	3,90
	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,2 \pm 0,1 \times 10^{-5}$	120	3,46	$1,1 \pm 0,1 \times 10^{-5}$	110	1,73
	$5,0 \times 10^{-5}$	$6,3 \pm 0,2 \times 10^{-5}$	126	11,25	$5,4 \pm 0,3 \times 10^{-5}$	108	2,31
Baraj Suyu	$5,0 \times 10^{-6}$	$6,0 \pm 0,3 \times 10^{-6}$	120	5,77	$5,2 \pm 0,2 \times 10^{-6}$	104	1,73
	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,3 \pm 0,3 \times 10^{-5}$	130	1,73	$1,1 \pm 0,2 \times 10^{-5}$	110	0,87
	$5,0 \times 10^{-5}$	$6,3 \pm 0,4 \times 10^{-5}$	126	5,63	$5,2 \pm 0,3 \times 10^{-5}$	104	1,15

^a Ölçüm sayısı, N=3

^b %95 güven seviyesinde N=3 ölçüm için $t_{kritik}=3,40$

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Neokuproin (2,9-dimetil-1,10-fenantrolin)'in Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Ni^{2+} kompleksleri PVC membran elektrodun yapısında koşullandırma işlemi sırasında in-situ olarak oluşturuldu ve elde edilen elektrotların anyonik davranışları incelendi. Diğer komplekslerin potansiyometrik davranışlarıyla karşılaştırıldığında, Cu^{2+} -Neokuproin kompleksinin perklorat iyonu için oldukça seçici ve tatminkar potansiyometrik cevaplar sergilediği gözlemlendi. Elektrodun potansiyometrik cevabını geliştirmek için optimizasyon çalışmaları yapıldı. Optimizasyon çalışmaları en iyi membran bileşiminin kütlece % 1,0 iyonofor (neokuproin), % 69,0 o-nitrofeniloktiletler (o-NPOE) ve % 30,0 poli(vinil klorür) (PVC) olduğunu gösterdi. Geliştirilen elektrodun potansiyometrik performans özelliklerinin birçoğunun, literatürdeki mevcut bazı perklorat-seçici elektrotlarından daha iyi olduğu görüldü (Tablo 5.1.). Elektrodun analitik uygulaması, perklorat ilavesi yapılmış şebeke, nehir ve baraj suyu matrislerinde doğrudan kalibrasyon ve standart ekleme yöntemleri kullanılarak gerçekleştirildi ve geri kazanım değerleri hesaplandı. Verilerin istatistiksel değerlendirilmesi, standart ekleme yöntemi kullanıldığında ön ayırım olmadan elektrodun gerçek su numune matrislerinde perklorat tayinlerinde başarıyla kullanılabilceğini gösterdi.

Geliştirilen elektrot; üretim kolaylığı, düşük maliyeti, hızlı duyarlı ve seçici cevabı, geniş doğrusal çalışma aralığı ve düşük gözlenebilme sınırı gibi üstün özelliklerinden dolayı, maliyeti yüksek, karmaşık ölçüm prosedürleri ve uzman operatörler gerektiren diğer perklorat tayin tekniklerine alternatif olabilir. Kısa cevap zamanıyla, elektrodun gelecekte akış enjeksiyon analizi ve iyon kromatografi gibi otomatik analiz sistemleriyle kombine edilerek dedektör olarak kullanılabilceği düşünülmektedir.

Tablo 5.1. Mevcut çalışmada geliştirilen perklorat seçici elektrodun potansiyometrik performans özelliklerinin literatürde çalışılmış bazı perklorat seçici elektrotlar ile karşılaştırılması.

Ref.	Eğim	Doğrusal Aralık (M)	Gözlenebilme Sınırı (M)	pH Çalışma aralığı	Cevap Zamanı (s)	Kullanım Ömrü (gün)	Seçicilik (Log $K_{Perklorat,B}$)
Shamsipur vd. (2002)	-	$1,6 \times 10^{-1} - 8,0 \times 10^{-6}$	$5,0 \times 10^{-6}$	4,0-10,0	-	-	SCN ⁻ =-2,0 , I ⁻ =-1,5 , Br ⁻ =-3,0 , Cl ⁻ =-3,7 , NO ₂ ⁻ =-3,3 , SO ₄ ²⁻ =-4,2 , NO ₃ ⁻ =-3,8 , F ⁻ =-4,1 , CN ⁻ =-2,9 , CH ₃ COO ⁻ =-2,8
Segui, vd. (2006)	-57,0	$1,0 \times 10^{-1} - 7,0 \times 10^{-4}$	5×10^{-5}	5,0-13,0	5	25	SCN ⁻ =-1,74 , CO ₃ ²⁻ =-1,78 , Br ⁻ =-2,64 , Cl ⁻ =-3,01 , I ⁻ =-2,10 , SO ₄ ²⁻ =-3,73 , NO ₃ ⁻ =-2,44 , C ₂ O ₄ ²⁻ =-3,79 , PO ₄ ³⁻ =-3,16 , CH ₃ COO ⁻ =-2,68
Rezaei vd. (2009)	-60,3	$1,0 \times 10^{-1} - 8,0 \times 10^{-7}$	$5,6 \times 10^{-7}$	2,0-9,0	5	60	SCN ⁻ =-0,73 , CO ₃ ²⁻ =-2,54 , I ⁻ =-1,35 , Br ⁻ =-2,13 , Cl ⁻ =-3,12 , NO ₃ ⁻ =-1,7 , IO ₃ ²⁻ =-2,31 , F ⁻ =-2,62 , SO ₃ ²⁻ =-2,19 , ClO ₃ ⁻ =-2,12 , SO ₄ ²⁻ =-2,74
Ardakani vd. (2010)	-55,0	$1,0 \times 10^{-1} - 7,0 \times 10^{-7}$	3×10^{-7}	4,0-9,0	15	90	SCN ⁻ =-2,0 , CO ₃ ²⁻ =-5,4 , I ⁻ =-2,7 , Br ⁻ =-2,8 , Cl ⁻ =-4,1 , SO ₃ ²⁻ =-4,8 , NO ₂ ⁻ =-4,5 , F ⁻ =-4,0 , CN ⁻ =-2,9 , CH ₃ COO ⁻ =-2,8 , PO ₄ ³⁻ =-3,1 , SO ₄ ²⁻ =-4,3
Mevcut Çalışma	-53,0	$1,0 \times 10^{-1} - 2,5 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^{-7}$	4,0-12,5	3	75	SCN ⁻ =-1,3 , CO ₃ ²⁻ =-2,4 , I ⁻ =-2,8 , Br ⁻ =-3,4 , Cl ⁻ =-4,8 , NO ₃ ⁻ =-3,2 , IO ₃ ²⁻ =-4,8 , F ⁻ =-3,9 , SO ₃ ²⁻ =-4,8 , ClO ₃ ⁻ =-3,4 , SO ₄ ²⁻ =-4,8 , CH ₃ COO ⁻ =-3,7

6. KAYNAKLAR

- Abbas, M.N., Radwan, A.L.A., Bühlman, P., Abd El Ghaffar, M.A., “Solid-Contact Perchlorate Sensor with Nanomolar Detection Limit Based on Cobalt Phthalocyanine Ionophores Covalently Attached to Polyacrylamide”, *American Journal of Analytical Chemistry*, 2, 820-831, (2011).
- Almeer, S., Zogby, I. and Hassan, S., “Novel miniaturized sensors for potentiometric batch and flow-injection analysis (FIA) of perchlorate in fireworks and propellants” , *Talanta*, 129, 191–197, (2014).
- Baczuk, R.J., Bolleter, W.T. “Conductometric titration of perchlorate with tetraphenylarsonium chloride”, *Anal. Chem.*, 39, 93–95, (1967).
- Boz, H., “Potansiyometrik İzoniazid-Seçici Elektrot Geliştirilmesi Ve Farmasotik Numunelerinde Uygulamaları” , Yüksek Lisans Tezi, *Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzincan, (2015).
- Bratov, A., Abramova, N. and Ipatov, A., “Recent trends in potentiometric sensor arrays A review” , *Anal. Chim. Acta*, 678: 149–159 (2010).
- Buck, R.P. and Lindner, E., “Recomendations for nomenclature of ion-selective electrodes” , *Pure Appl. Chem.*, 66(12): 2527-2536 (1994).
- Burns, D.T., Dunford, M.D., Sutthivaiyakit, P., “Spectrophotometric determination of perchlorate after extraction as protriptylinium perchlorate”, *Anal. Chim. Acta*, 356, 141–143, (1997).
- Cammann, K., “Working with Ion-Selective Electrodes” , *Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York*, (1979).
- Canel, E., Erden, S., Özel, A., Memon. S., Yılmaz, M. and Kılıç, E., “A Hydrogen Ion-Selective Poly(Vinyl Chloride) Membrane Electrode Based on Calix[4]arene as a Perchlorate Ion-Selective Electrode” , *Turk J Chem*, 32, 323 – 332 (2008).
- Chandra, S., Malik, A., Tomar, P. K. And Sadwal, S., “Perchlorate Selective PVC Membrane Electrode Based on Cobalt (II) Complex of p-Hydroxy Acetophenone Semicarbazone” , *Anal. Bioanal. Electrochem*, Vol. 3, No. 4, 379- 392, (2011).
- Colilla, M., Darder, M., Aranda P. and Ruiz-Hitzky, E., “Amino-polysiloxane hybrid materials as carbon composite electrodes for potentiometric detection of anions” , *J. Mater. Chem.*, 15, 3844-3851, (2005)

- Covington A.K., "Ion-Selective Elektrodes, CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry", *Anal. Chem.*, 355-406, (1974).
- Crespo, G. A., "Solid contact ion selective electrodes based on carbon nanotubes", Doctoral Thesis, *Universitat Rovira I Virgili Department of Analytical Chemistry and Organic Chemistry*, Tarragona, 178 p. (2010).
- Çoldur, F., "Bütünüyle katı-hal pvc membran ve kompozit Li^+ -seçici potansiyometrik sensörler ve uygulamaları", Yüksek Lisans Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun, (2004).
- Çoldur, F., "Potansiyometrik çoklu mikro-sensör sisteminin tasarımı ve uygulamaları", Doktora Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun, 162 s. (2011).
- Ejhieh, A. N. and Badri, A., "Application of surfactant modified zeolite membrane electrode towards potentiometric determination of perchlorate", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 660 71–79, (2011).
- Fiedler, U. and Ruzicka, J., "Valinomycin based potassium electrode with nonporous polymer membrane and solid-state inner reference system", *Anal. Chim. Acta*, 67: 179-193 (1973).
- Gallego, M., Valcarcel M., "Indirect atomic absorption spectrophotometric determination of perchlorate by liquid-liquid extraction in flow injection system", *Anal. Chim. Acta*, 169, 161–169, (1985).
- Ganjali, M. R., Norouzi, P., Faridbod, F., Yousefi, M., Naji, L. and Salavati-Niasari, M., "Perchlorate-selective membrane sensors based on two nickel-hexaazamacrocyclic complexes", *Sensors and Actuators B*, 120 494–499, (2007).
- Ganjali, M.R., Faridbod, F., Davarkhah, N., Shahtaheri, S.J. and Norouzi, P., "All Solid State Graphene Based Potentiometric Sensors for Monitoring of Mercury Ions in Waste Water Samples", *Int. J. Environ. Res.*, 9(1):333-340, (2015).
- Guilbault, G., Drust, R.A., Frant, M.S., Freiser, H., Hansen, E.H., Light, T.S., Pungor, E., Rechnitz, G.A., Rice, N.M., Rohm, T.J., Simon, W. and Thomas, J.D.R., "Recommendations for nomenclature of ion-selective electrodes", *Pure and Applied Chemistry*, 48, pp. 127–136, (1976).
- Gupta, V. K., Singh, A. K., Singh, P. and Upadhyay, A., "Electrochemical determination of perchlorate ion by polymeric membrane and coated graphite electrodes based on zinc complexes of macrocyclic ligands", *Sensors and Actuators B*, 199 201–209, (2014).

- IUPAC Analytical Chemistry Division, "Commission on Analytical Nomenclature, Recommendations for nomenclature of Ion-selective Electrodes" , *Pure Appl. Chem.*, 48, 127, (1976).
- Jackson, P.E., Gokhale, S., Streib, T., Rohrer, J.S., Pohl, C. A., "Improved Method for the Determination of Trace Perchlorate in Ground and Drinking Waters by Ion Chromatography", *Journal of Chromatography A*, 888, 151-158, (2000).
- Juarez-Gomez, J., Perez-Garcia, F., Ramirez-Silva, M.T., Rojas-Hernandez, A., Galan-Vidal, C.A. and Paez-Hernandez, M.E., "Solid-contact Hg(II)-selective electrode based on a carbon-epoxy composite containing a new dithiophosphate-based ionophore" , *Talanta*, 114, pp. 235–242, (2013).
- Keypour, H., Dehghani-Firouzabadi, A. A. and Khavasi, H. R., "Synthesis and characterization of three novel manganese(II) octaaza macrocyclic Schiff base complexes containing a phenanthroline and two pyridyl units as pendant arms. X-ray crystal structure determination of one manganese(II) complex" , *Polyhedron*, vol. 28, no. 8, pp. 1546–1550, (2009).
- Kormalı Ertürün, H. E., "Anyon-Seçici Elektrot Hazırlanması: Dikromat- Seçici Elektrot", Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara (2006).
- Liu, T.F., Lin, H.K., Zhu, S.R., Wang, Z.M., Wang, H.G., Leng, X.B. and Chen, Y.T., "Synthesis and crystal structure of nickel(II) complex with N,N'-bis(2'-pyridine)methyl-1,10-phenanthroline-2,9-dimethanamine" , *Journal Of Molecular Structure*, 597, 199 (2001).
- Ma, T. S., and Hassan, S. S. M., "Organic Analysis Using Ion-Selective Electrodes", Vol II. *Academic Press*: London (1982).
- Mahajan, R. K., Nandni, D. and Puri, R. K., "Novel Perchlorate Selective Electrode Based On Neutral Surfactant Ion-Pair Complex Of Dodecyltrimethylammonium-Perchlorate" , *Taylor & Francis*, 43: 2114–2124, (2010).
- Martinez-Máñez, R., Lizondo-Sabater, J., Segui, M. J., Lloris, J. M., Pardo, T., Sancenón, F. and Soto, J., "New membrane perchlorate-selective electrodes containing polyazacycloalkanes as carriers" , *Sensors and Actuators B*, 101 20–27, (2004).
- Mazloum-Ardakani, M., Mazidi, R., Mashhadizadeh, M. H., Naeimi, H. and Rabiei, K., "Highly Selective Perchlorate Membrane Electrode Based on Synthesized Schiff Base Complex" , *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, Vol. 29, No. 3, (2010).

- Memon, A. A., Solangi, A. R., Memon, S., Bhatti, A. A. and Ali Bhatti, A., "Highly Selective Determination of Perchlorate by a Calix[4]arene based Polymeric Membrane Electrode" , *Taylor & Francis*, 1040-6638, (2015).
- Muslinkina, L., "Molecular recognition studies with ion-selective membranes: Complexation in the bulk and molecular recognition on the surface", Doctoral Thesis, *Swiss Federal Institute of Technology*, Zurich, 131 p. (2004).
- Narayanan, L., Buttler, G.W., Yu, K.O., Mattie, D.R., Fisher, J.W., "Sensitive high performance liquid chromatography method for the determination of low levels of perchlorate in biological" , *Journal of Chromatography*, 788, 2, N1-N2, 207-426 (2003).
- Qin, Y., Peper, S. and Bakker, E., "Plastisizer-free polymer membrane ion-selective electrodes containing methacrylic copolymer matrix" , *Electroanalysis*, 14: 1375-138 (2002).
- Rezaei, B., Meghdadi, S. and Bagherpour, S., "Perchlorate-selective polymeric membrane electrode based on bis(dibenzoylmethanato)cobalt(II) complex as a neutral carrier" , *Journal of Hazardous Materials*, 161 641–648, (2009).
- Rezaei, B., Meghdadi, S. and Nafisi, V., "Fast response and selective perchlorate polymeric membrane electrode based on bis(dibenzoylmethanato) nickel(II) complex as a neutral carrier" , *Sensors and Actuators B*, 121 600–605, (2007).
- Sakaki, T., Harada, T., Deng, G., Kawabata, H., Kawahara, Y. and Shinkai, S., "On the selection of the optimal plasticizer for calix[n]arene-based ion-selective electrodes: Possible correlation between the ion selectivity and the "softness" of plasticizer" , *J. Inclusion Phenom.*, 15: 285-302 (1994).
- Sammes, P. G. and Yahioğlu, G., "1,10-phenanthroline: a versatile ligand" , *Chemical Society Reviews*, vol. 23, no. 5, pp. 327–334, (1994).
- Seguí, M. J., Lizondo-Sabater, J., Martínez-Mañez, R., Sancenón, F., Soto, J., García-Breijo, E. and Gil, L., "An Ion-selective Electrode for Anion Perchlorate in Thick-film Technology" , *Sensors (Basel)*, 6(5): 480–491, (2006).
- Shamsipur, M., Soleymanpour, A., Akhond, M., Sharghi, H. and Hasaninejad, A. R., "Perchlorate selective membrane electrodes based on a phosphorus(V)-tetraphenylporphyrin complex" , *Sensors and Actuators B*, 89 9-14, (2003).
- Sheikh-Mohseni, M. A., Gholamian, F. and Salavati-Niasari, M., "Highly selective determination of perchlorate by a novel potentiometric sensor based on a synthesized complex of copper" , *Materials Science and Engineering*, C 31 1688–1691, (2011).

- Skoog D.A., West D.M. and Holler F.J., “Fundamentals of Analytical Chemistry”, *Saunders College Publishing, Rinehart and Winston Inc.*, (1990).
- Soleymanpour, A., Hamidi Asl, E. and Nabavizadeh, S.M., “Perchlorate selective membrane electrodes based on synthesized platinum(II) complexes for low-level concentration measurements” , *Sensors and Actuators B*, 120 447–454, (2007).
- Topcu, C., “Yeni sentezlenen Schiff Bazlarının Kimyasal Sensörlerde Aktif Bileşenler Olarak Kullanımının Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun, (2009).
- Tsujimura, Y., Sunagawa, T., Yokoyama, M. and Kimura, K., “Sodium ion-selective electrodes based on silicone-rubber membranes covalently incorporating neutral carriers” , *Analyst*, 121: 1705-1709 (1996).
- Umezawa, Y., Buhlmann, P., Umezawa, K., Tohda, K. and Amemiya, S., “Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes Part 1 Inorganic cations” *Pure Appl. Chem.*, 72(10): 1851-2082 (2000).
- Urbansky, E.T., “Perchlorate chemistry: implications for analysis and remediation” , *Biochem. J.*, 2, 81–95, (1998).
- Ünal, H., “Hareketli Oratlarda Kullanılabilen Düşük Hücre Hacimli Katı-Hal Kompozit Elektrotların Hazırlanması”, Yüksek Lisans Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun, 39 s (1998)
- Vogel, A.I. “Text Book of Quantitative Inorganic Analysis”, *4th ed., Long-man* (s. 498), London (1978).
- Yadigaroğlu, Ç., “Ağır Metal Seçici Elektrotların Geliştirilmesi ve Hareketli Ortamda Sülfür Tayini”, Yüksek Lisans Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun (2003).
- Yolcu, M., “Yeni aza crown eter nötral iyonoforları ile katyon seçici elektrotlar ve potansiyometrik performans karakteristikleri” , Yüksek Lisans Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun (2001).
- Yun, S. Y., Hong, Y. K., Oh, B. K., Cha, G. S. and Nam, H., “Potentiometric properties of ion-selective electrodes membranes based on segmented polyetherurethane matrices” , *Anal. Chem.*, 69: 868-873 (1997).
- Yüzer, D., “Fullerenlerin Çeşitli Türevlerinin Sentezi ve Bu Türevlerin İyon Seçici Elektrot Yapımında Kullanılmaları”, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara (2005).

Zhu, J., Li, X., Qin, Y. and Zhang, Y., “Single-piece solid-contact ion-selective electrodes with polymer–carbon nanotube composites” , *Sensor and Actuators B* ,148, 166 (2010).



ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında Erzincan'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Erzincan'da tamamladı. Nevşehir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2013 yılında Kimyager unvanı ile mezun oldu.

