

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

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ORGANO-MODİFİYE KİLLERİN İYON SEÇİCİ  
ELEKTROTLARDA AKTİF BİLEŞEN OLARAK  
KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI**

**Gökhan SARP**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ERZİNCAN  
2016**

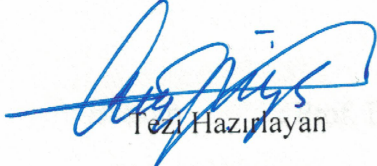
**Her Hakkı Saklıdır**

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.



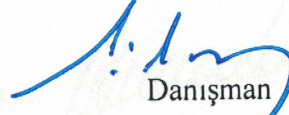
**Gökhan SARP**

Organo-Modifiye Killerin İyon Seçici Elektrotlarda Aktif Bileşen Olarak Kullanımının Araştırılması adlı Yüksek Lisans tezi, Erzincan Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi'ne uygun olarak hazırlanmıştır.



Tez Hazırlayan

Gökhan SARP



Danışman

Yrd. Doç. Dr. Cihan TOPCU



Kimya ABD Başkanı

Doç. Dr. Eklem KÖKSAL

Yükarıdaki sonucu onaylıyorum

16.06.2017



Prof. Dr. Pan YALCIN

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Cihan TOPCU danışmanlığında, Gökhan SARP tarafından hazırlanan bu çalışma 28/09/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ömer İŞILDAK

İmza:

Üye : Doç. Dr. Bülent ÇAĞLAR

İmza:

Üye : Yrd. Doç. Dr. Cihan TOPCU

İmza:

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

06/10/2016

Prof. Dr. Ali SÜLÜN  
Enstitü Müdürü

**ÖZET**

Yüksek Lisans Tezi

**ORGANO-MODİFİYE KİLLERİN İYON SEÇİCİ  
ELEKTROTLARDA AKTİF BİLEŞEN OLARAK KULLANIMININ  
ARAŞTIRILMASI**

Gökhan SARP

Erzincan Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Cihan TOPCU

Bu tez çalışmasında, organo-modifiye edilmiş kil (Ünye-bentonit) maddesinin iyonofor (etkin madde) olarak kullanılmasıyla sulu çözeltilerde tiyosiyonat ( $SCN^-$ ) iyonlarının tayini için potansiyometrik iyon seçici elektrot geliştirildi. Modifiye edilen kil, hazırlanan elektrotların membranlarının bileşiminde iyonofor madde olarak kullanıldı. En uygun membran bileşimini belirleyebilmek için, organo-modifiye kil ile farklı bileşimlerde polivinilklorür (PVC) membran iyon seçici elektrotlar hazırlandı. Hazırlanan elektrotların potansiyometrik performans özellikleri araştırıldı. Doğrusal çalışma aralığı, tayin limiti ve cevap zamanı gibi potansiyometrik performans özellikleri göz önüne alındığında en uygun membran bileşimi % 20,0 organo-modifiye kil, % 54,0 dibütülfalat (DBP) ve % 26,0 PVC olarak belirlendi. En uygun membran bileşimi ile hazırlanan elektrotların doğrusal çalışma aralığı  $1,0 \times 10^{-1}$ - $1,0 \times 10^{-4}$  M, eğimi -48,6 mV ve  $R^2= 0,9994$  olarak belirlendi. Hazırlanan elektrotların yüksek tekrarlanabilirlikte potansiyometrik davranış sergilediği, pH=4,0-8,0 arasında elektrotların çözeltinin pH değişiminden etkilenmediği, cevap zamanının ise yaklaşık 10 saniye olduğu gözlemlendi. Geliştirilen organo-modifiye kil temelli bu elektrot, kil modifiye edilerek hazırlanan ilk potansiyometrik tiyosiyonat ( $SCN^-$ ) seçici elektrot olma özelliğiyle büyük bir öneme sahiptir. Ayrıca geliştirilen elektrot, farklı matriks ortamlarına sahip gerçek numunelerdeki tiyosiyonat iyonlarının potansiyometrik tayininde başarıyla kullanılmıştır.

**2016, 73 sayfa****Anahtar Kelimeler:** Potansiyometri, Potansiyometrik Tiyosiyonat Tayini, Organo-Modifiye Kil, Tiyosiyonat Seçici Elektrot.

**ABSTRACT**

Master Thesis

**INVESTIGATION OF USAGE AS ACTIVE COMPONENTS IN ION  
SELECTIVE ELECTRODES OF ORGANO-MODIFIED CLAYS**

Gökhan SARP

Erzincan University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Cihan TOPCU

In this thesis study; potentiometric ion selective electrode which was prepared by using ionophore of organo-modified clays was developed for the determination of thiocyanate ( $\text{SCN}^-$ ) ions in water solutions. The modified clay was used as ionophore in membrane compositions of the prepared electrodes. For the determination of the optimum membrane composition, PVC membrane ion selective electrodes were prepared in different compositions by using the organo-modified clay. Potentiometric performance characteristics of the prepared electrodes were investigated. Considering the potentiometric performance properties such as linear working range, limit of detection and response time the optimum membrane composition was determined as 20.0% organo-modified clay, 54.0 % dibutylphthalate (DBP) and 26.0 % polyvinylchloride (PVC). The linear working range, slope and  $R^2$  value of the prepared electrodes with optimum membrane composition were determined as  $1.0 \times 10^{-1}$ - $1.0 \times 10^{-4}$  M, -48.6 mV and 0.9994, respectively. The prepared electrodes have a high reproducibility potentiometric behavior, pH working range in the pH=4.0-8.0 and 10 s response time. The developed electrode based on organo-modified clay is the first potentiometric thiocyanate ( $\text{SCN}^-$ ) selective electrode and has a great importance in literature. Additionally, the developed electrode was successfully used in the potentiometric determination of thiocyanate ions in real samples with different matrix area.

**2016, 73 pages****Key words:** Potentiometry, Potentiometric Thiocyanate Determination, Organo-Modified Clay, Thiocyanate Selective 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. Cihan TOPCU'ya minnet ve şükranlarımı sunarım.

Araştırma ve yazım süresince yardımlarını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Bülent ÇAĞLAR, Doç. Dr. Osman ÇUBUK, Doç. Dr. Sema ÇAĞLAR ve Yrd. Doç. Dr. Fatih ÇOLDUR hocalarıma, 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.

Gökhan SARP  
Eylül, 2016



**İÇİNDEKİLER**

	<b>Sayfa</b>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR .....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	xii
TABLolar LİSTESİ.....	xiv
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. KURAMSAL TEMELLER.....</b>	<b>4</b>
2.1. Killer ve Kil Mineralleri.....	4
2.1.1. Bentonit.....	7
2.1.2. Bentonit çeşitleri .....	9
2.1.2.a. Kalsiyum-bentonit (Ca-bentonit) .....	9
2.1.2.b. Aktive edilmiş bentonit.....	9
2.1.2.c. Doğal sodyum bentonit (Na-Bentonit).....	9
2.1.2.d. Organik seven bentonit (Organokil) .....	10
2.1.2.e. Asitle aktive edilmiş bentonit.....	10
2.1.3. Bentonitin kullanım alanları .....	10
2.1.3.a. Sodyum bentonitin kullanım alanları .....	11
2.1.3.b. Kalsiyum bentonitin kullanım alanları.....	11



2.1.3.c. Aktive edilmiş ağartma toprağının kullanım alanları.....	12
2.2. Potansiyometri Tekniği .....	12
2.2.1. Potansiyometri tekniğinin tayin ilkesi .....	14
2.3. Referans Elektrotlar .....	16
2.3.1. Gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl) referans elektrot .....	17
2.3.2. Kalomel (Civa/civa(I) klorür) referans elektrot.....	19
2.4. İyon Seçici Elektrotlar (İSE).....	21
2.4.1. Cam iyon seçici elektrotlar .....	21
2.4.2. Kaplama tel elektrotlar.....	23
2.4.3. Katı hal iyon seçici membran elektrotlar .....	23
2.4.4. Sıvı hal iyon seçici elektrotlar.....	23
2.4.5. Gaz ve enzim elektrotlar .....	24
2.4.6. Alan etki transistörleri.....	24
2.4.7. Sıvı membran iyon seçici elektrotlar .....	26
2.4.8. Kompozit elektrotlar .....	27
2.5. İyon Seçici Elektrotların Potansiyometrik Performans Özellikleri.....	27
2.5.1. Doğrusal çalışma aralığı .....	27
2.5.2. Cevap zamanı.....	28
2.5.3. Kullanım ömrü .....	30

	<b>Sayfa</b>
2.5.4. pH çalışma aralığı .....	30
2.5.5. Tekrarlanabilirlik .....	31
2.5.6. Seçicilik.....	32
2.5.6.a. Karıştırılmış çözelti metotları .....	33
2.5.6.b. Ayrı çözelti metodları .....	35
2.6. İyon Seçici Elektrotlarla Yapılan Tayinler .....	36
2.6.1. Doğrudan kalibrasyon.....	36
2.6.2. Standart ekleme yöntemi.....	37
2.7. Kaynak Özetleri .....	39
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>	<b>48</b>
3.1. Kullanılan Kimyasallar .....	48
3.2. Kullanılan Cihazlar .....	48
3.3. Standart Çözeltiler.....	48
3.4. Organo-Modifiye Killerin Hazırlanması.....	49
3.5. İyon Seçici Elektrotların Hazırlanması .....	49
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....</b>	<b>52</b>
4.1. Organo-Modifiye Killerin Karakterizasyonu .....	52
4.2. PVC Membran Tiyosiyonat Seçici Elektrodun Potansiyometrik Performans Özellikleri.....	53
4.2.1. Optimum membran bileşiminin belirlenmesi .....	53

4.2.2. Organo-modifiye kil temelli PVC membran tiyosiyonat seçici elektrodun kalibrasyon grafiği ve doğrusal çalışma aralığı .....	55
4.2.3. Organo-modifiye kil temelli PVC membran tiyosiyonat seçici elektrodun seçiciliği .....	56
4.2.4. Organo-modifiye kil temelli PVC membran tiyosiyonat seçici elektrodun tekrarlanabilirliği.....	58
4.2.5. Organo-modifiye kil temelli PVC membran tiyosiyonat seçici elektrodun cevap zamanı.....	60
4.2.6. Organo-modifiye kil temelli PVC membran tiyosiyonat seçici elektrodun pH çalışma aralığı .....	61
4.2.7. Organo-modifiye kil temelli PVC membran tiyosiyonat seçici elektrodun kullanım ömrü.....	62
4.2.8. Organo-modifiye kil temelli PVC membran tiyosiyonat seçici elektrot ile potansiyometrik titrasyon.....	63
4.2.9. Organo-modifiye kil temelli PVC membran tiyosiyonat seçici elektrot ile gerçek numune analizleri .....	65
<b>5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....</b>	<b>68</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>69</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>73</b>

## SİMGELER ve KISALTMALAR

### Simgeler

$a_A$	Ana İyon Aktivitesi
$a_A'$	Bozucu Türün 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 İyon Çözeltisinin Potansiyeli
$E_B$	Girişim Yapan Türün Çözeltisinin Potansiyeli
$E_r$	Bağlı Hata
$F$	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 İçin Geçen Süre
$t_{63}$	Denge Potansiyelinin % 63'üne Ulaşılması İçin Geçen Süre

$V_s$	Eklenen Standart Çözeltinin Hacmi
$V_x$	Analiz Edilen Çözeltinin Hacmi
$Z_A$	Ana İyon Yükü
$Z_B$	Bozucu Türün Yükü
$\Delta E/\Delta t$	Birim Zamanda Elektrot Potansiyelinde Meydana Gelen Değişim



**Kısaltmalar**

ABD	Amerika Birleşik Devletleri
Ag/AgCl	Gümüş / gümüş klorür
AR-GE	Araştırma Geliştirme
ATR-FTIR	Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared
<sup>13</sup> C NMR	Karbon-13 Nükleer Manyetik Rezonans (Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance)
CEC	Katyon Değişirme Kapasitesi (Cation Exchange Capacity)
DBP	Dibütilftalat
DFT	Yoğunluk Fonksiyon Teorisi
dO	Kaolinit
dO <sub>2</sub>	Dioktahedral
DOP	Dioktilftalat
DOS	Bis(2-etilhekzil)sebakat
EMF	Elektrostatik Potansiyel (Electro Motor Force - Elektro Motor Kuvveti)
HDTMA-Br	Hekzadesiltrimetilamonyum Bromür
IR	Kızılötesi (Infrared)
ISFET	İyon Seçici Alan Etki Transistör (Ion Selective Field Effect Transistor)
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
İSE	İyon Seçici Elektrot
KTpCIPB	Potasyum Tetrakis(4-klorofenil)borat

M.Ö.	Milattan Önce
MOSFET	Metal Oksit Yarı İletken Alan Etki Transistör
MTOAC	Metiltrioktilamanyum
NPOE	Nitrofeniloktiller (2-Nitrofeniloktiller, o-Nitrofeniloktiller)
O	Oktahedral
p(TSC)	p-tolialdehitsemikarbazon
PVC	Polivinilklorür
SCE	Doygun Kalomel Elektrot (Saturated Calomel Electrode)
SCN <sup>-</sup>	Tiyosiyonat
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu (Scanning Electron Microscope)
SHE	Standart Hidrojen Elektrot (Standart Hydrogene Electrode)
T	Tetrahedron
THF	Tetrahidrofuran (Tetrahydrofurane)
tO	Krisetil
TPB	Tetrafenilborat
XRD	X Işınımı Kırınımı (X-Ray Diffraction)



## ŞEKİLLER LİSTESİ

	<b>Sayfa</b>
Şekil 2.1. Silikatların sınıflandırılması (Bailey, 1980; Rieder et al. 1998).....	4
Şekil 2.2. Düzgün dörtyüzlü (T) ve düzgün sekiz yüzlü (O) katmanın grafiksel gösterimi.....	5
Şekil 2.3. Bentonitin kesitsel görünümü .....	7
Şekil 2.4. Sodyum bentonitin kullanım alanları.....	11
Şekil 2.5. Kalsiyum bentonitin kullanım alanları .....	12
Şekil 2.6. Potansiyometrenin çalışma prensibinin şematik gösterimi.....	13
Şekil 2.7. Basit bir potansiyometrik sistem.....	14
Şekil 2.8. Ag/AgCl referans elektrot.....	18
Şekil 2.9. Gümüş/gümüş klorür referans elektrotlu kombine cam elektrot (pH elektrot) .....	19
Şekil 2.10. Doygun kalomel referans elektrodun yapısı .....	20
Şekil 2.11. Cam elektrotlarda membran-çözelti ara yüzeyindeki iyon değişimi .....	22
Şekil 2.12. ISFET ve MOSFET'in yandan görünüşü .....	25
Şekil 2.13. IUPAC'a göre cevap zamanı ( $t_{95}$ ) (IUPAC, 1994; IUPAC, 2000).....	28
Şekil 2.14. IUPAC'a göre cevap zamanı ( $\Delta E/\Delta t$ ) (Lindner, E. vd., 1986). .....	29
Şekil 2.15. $X^+$ türüne seçici bir elektrodun pH çalışma aralığı (IUPAC, 1994; IUPAC, 2000). .....	31
Şekil 2.16. $X^+$ türüne seçici bir elektrodun tekrarlanabilirliği (Coldur vd., 2008)...	32
Şekil.2.17. $Cl^-$ seçici bir elektrotla doğrudan kalibrasyon yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen bir tayin işlemi (Umezawa vd., 2000). .....	36

Şekil 2.18. Standart ekleme yöntemiyle elde edilen bir kalibrasyon grafiği (Topcu, C., 2009).....	38
Şekil 3.1. Katı kontakt elektrotların hazırlanması.....	50
Şekil 3.2. Katı kontakt elektrotların PVC membran bileşimi ile kaplanması ve şartlandırılması.....	51
Şekil 4.1. Organo-modifiye kil temelli tiyosiyonat seçici elektrodun kalibrasyon grafiği ve doğrusal çalışma aralığı (Cubuk, O. vd, 2015).....	56
Şekil 4.2. Organo-modifiye kil temelli tiyosiyonat seçici elektrodun potansiyometrik davranışı (Cubuk, O. vd, 2015).....	58
Şekil 4.3. Organo-modifiye kil temelli tiyosiyonat seçici elektrodun tekrarlanabilirliği (Cubuk, O. vd, 2015). ....	59
Şekil 4.4. Organo-modifiye kil temelli tiyosiyonat seçici elektrodun cevap zamanı .....	60
Şekil 4.5. Organo-modifiye kil temelli PVC membran tiyosiyonat seçici elektrodun pH çalışma aralığı (Cubuk, O. vd, 2015). ....	62
Şekil 4.6. Organo-modifiye kil temelli PVC membran tiyosiyonat seçici elektrodun kullanım ömrü .....	63
Şekil 4.7. Organo-modifiye kil temelli PVC membran tiyosiyonat seçici elektrot ile yapılan potansiyometrik titrasyon grafiği .....	64
Şekil 4.8. Organo-modifiye kil temelli PVC membran tiyosiyonat seçici elektrot ile yapılan gerçek numune analizi grafiği (a: çeşme suyu, b: olimpik yüzme havuzu suyu, c: karasu nehri suyu, d: baraj suyu) .....	66
Şekil 4.9. Gerçek numune analizinde kullanılan kalibrasyon grafiği ve doğru denklemi.....	67

**TABLULAR LİSTESİ**

	<b>Sayfa</b>
Tablo 4.1. Saf, Na- ve 0,5-3,0 CEC organokillerin farklı pH'lardaki elektroforetik mobilite değerleri. ....	53
Tablo 4.2. Organo-modifiye kil temelli tiyosiyonat seçici elektrotların optimum membran bileşimleri ve potansiyometrik performans özellikleri. ....	54
Tablo 4.3. Organo-modifiye kil temelli PVC membran tiyosiyonat seçici elektrodun potansiyel eşitleme metoduna göre seçicilik katsayıları. ....	57
Tablo 4.4. Organo-modifiye kil temelli PVC membran tiyosiyonat seçici elektrodun tekrarlanabilirliğini gösteren ortalama ve standart sapma değerleri ....	59
Tablo 4.5. Organo-modifiye kil temelli PVC membran tiyosiyonat seçici elektrot ile yapılan potansiyometrik titrasyon sonucu elde edilen eşdeğerlik noktası değeri ve bağıl hata .....	65
Tablo 4.6. Organo-modifiye kil temelli PVC membran tiyosiyonat seçici elektrot ile yapılan gerçek numune analiz sonuçları .....	67

## 1. GİRİŞ

Analitik kimya; karmaşık bir matriks ortamında bulunan varlığı tespit edilmeye çalışılan türlerin doğru ve kesin bir şekilde tayinine imkân sağlayan, ucuz, basit ve kolay uygulanabilir metotların geliştirilmesini hedefleyen bilim dallarından biridir. Günümüzde geleneksel teknolojik seviye sayesinde varlığını belirlemek istediğimiz türlerin düşük (eser) miktarlarını dahi ölçmeye imkân sağlayan, yüksek doğruluğa ve kesinliğe sahip tayin yöntemleri geliştirilmiştir. Bu tayin yöntemlerinin kullanılmasıyla daha modern analiz cihazları piyasada kullanıcıların hizmetine sunulmuştur. Fakat bu cihazların çoğu yüksek maliyetlidir ve pahalı kimyasal malzemelere ihtiyaç duyarlar. Ayrıca bu cihazların bilgisayar yazılımları oldukça karmaşıktır ve cihazı kullanacak analizcinin belli bir süre cihaz kullanımını konusunda eğitim alması gerekmektedir. Kimyasal analizlerin kabul edilebilmesi yapılan analizlerin ucuz, basit ve kolay uygulanabilir olmasına bağlıdır. Bu durumlar göz önüne alındığında, düşük maliyetli, doğruluğu yüksek ve kolay uygulanabilir yeni tayin yöntemlerinin geliştirilmesine olan ilgi her geçen gün artmaktadır.

Son yıllarda yapılan çalışmalara bakıldığında, elektroanalitik kimya içerisinde yer alan potansiyometrik tayin yöntemleri üzerine olan ilginin giderek arttığı görülmektedir. Potansiyometrik tayinlerde özellikle iyon seçici elektrotların kullanılması büyük kolaylıklar sağlamaktadır. İyon seçici elektrotlar kullanılarak yapılan potansiyometrik tayinler, yukarıda bahsedilen pahalı tayin yöntemlerine alternatif olarak çevre analizleri uygulamalarında, tarım ve gıda endüstrisinde, içme suyu analizlerinde, biyomedikal analizlerde, kâğıt, deterjan ve patlayıcı üretimi alanlarında, eczacılık ve sağlık alanında sıklıkla kullanılmaktadır.

Bugün, çok sayıda anyonik ve katyonik tür için iyon seçici elektrot geliştirilmiş ve literatüre kazandırılmıştır. Bunun yanı sıra moleküler haldeki yüksüz (nötral) türler ve gazlar için de potansiyometrik elektrotların geliştirildiği literatürdeki çalışmalardan görülmektedir.

İyon seçici elektrotlar (İSE) günümüzde birçok alanda rutin olarak kullanılmaktadır. Günümüzde kullanıcılara, kullanım amaçları ve koşullarına göre elektrot seçme konusunda çok geniş bir seçenek sunulmuştur. Her geçen gün bu alanda yeni gelişmelere imza atılmakta ve daha iyi potansiyometrik performans özelliklerine sahip iyon seçici elektrotlar üretilmektedir. İyon seçici elektrotların bu kadar yaygın olarak kullanılmaları, sahip oldukları geniş çalışma aralığı, yüksek seçicilik, düşük tayin limiti, yüksek seviyede doğruluk ve kesinlik, kısa analiz süresi, düşük maliyet, herhangi bir ön işlem gerektirmeme ve renkli ve bulanık çözeltilere direkt uygulanabilme gibi önemli avantajlarından kaynaklanmaktadır. İyon seçici elektrotlarla hem pozitif hem de negatif iyon derişimi ölçülebilmektedir. Bütünüyle katı-hal kontak ve jel dolgululu modelleri sağlam ve kararlıdır. Mikro boyutlarda hazırlanabilen elektrot türleri ile canlı hücrelerin içi gibi ulaşılması zor ve karmaşık matriks ortamlarında dahi herhangi bir ön işlem gerektirmeksizin direkt olarak tayin yapılabilmektedir. Ayrıca potansiyometrik sistemlerin maliyeti, modern analiz sistemleriyle karşılaştırılmayacak kadar ucuzdur. Bu sistemlerle analiz yapabilmek için uzman teknisyenlere ihtiyaç duyulmaz. İyon seçici elektrotların bu kadar yaygın halde kullanılmasının sebebi sundukları bu avantajlardan kaynaklanmaktadır (Bakker, E., 1999; Bakker E., 2004).

Bütün bu avantajlarına rağmen, iyon seçici elektrotların yapılarından kaynaklanan bazı dezavantajları vardır. Elektrotlar, proteinler gibi yüksek moleküllü organik maddelerin bulunduğu ortamlarda kirlenebilirler. Bu nedenle İSE'lar ile yapılan ölçümlerde ortamda ligant bulunmamalıdır veya ortamda bulunan ligantların maskelenmesi gerekmektedir. Ayrıca, analiz işlemlerinin doğruluğu açısından ölçümler esnasında ortamın iyonik şiddeti sabit tutulmalıdır. Fakat ortamdaki türler ve miktarları bilinemediğinden iyonik şiddetin doğru olarak ayarlanması mümkün olmamaktadır. Sadece analiz edilecek numunede, var olduğu bilinen türler ve bulunma oranları göz önünde bulundurularak tahmini bir iyonik şiddet ayarlaması yapılabilir. Ancak, iyon seçici elektrotlarla yapılan tayinlerde standart ilave yöntemi gibi matriks etkisini minimuma düşürecek yöntemlerin kullanılmasıyla daha doğru sonuçlar elde edilebilir.

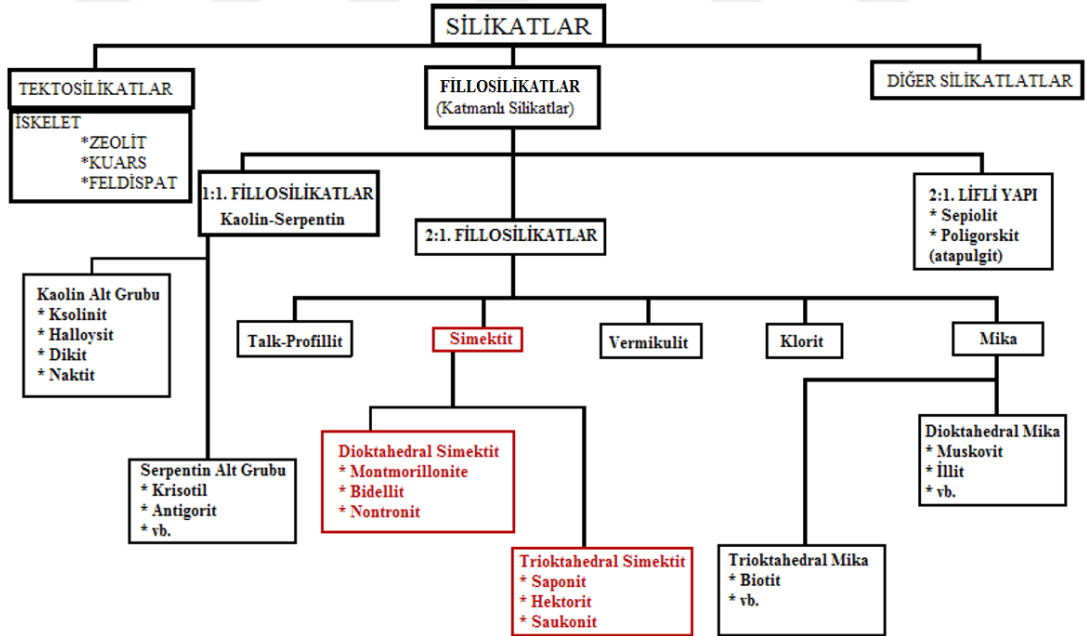
İyon seçici elektrotların temel bileşiminde yer alan ve iyon seçici maddeler olarak adlandırılan iyonoforlar ile farklı iyonlara karşı seçici davranış sergileyen elektrotlar üretilir. Bu nedenle, iyon seçici elektrotların hazırlanmasında kullanılan iyonofor maddeler çok önemlidir. İyonoforlar, elektrodun yaygın olarak kullanılan diğer iyonların yanında tek bir iyonla karşı seçici olmasına etki eden en önemli bileşenlerdir. Bu amaçla günümüzde duyarlılığı ve seçiciliği yapılan çalışmalarla kanıtlanmış çok sayıda ticari iyonofor üretilmiştir. Ticari iyonoforlar, yüksek maliyeti olan kimyasallardır ve onların yerini alabilecek alternatif maddelerin kullanımı üzerine araştırmalar devam etmektedir. Literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında, yeni sentezlenen farklı kimyasal yapıdaki organik ya da anorganik sentez maddelerinin iyon seçici elektrotların yapısında aktif bileşen (iyonofor) olarak kullanımının giderek arttığı görülmektedir. Bu doğrultuda, yaptığımız çalışmada, organo-modifiye edilmiş bazı killer ile PVC membran iyon seçici elektrotların üretilirliği ve bu elektrotların potansiyometrik tayinlerde kullanılabilirliğinin araştırılması amaçlanmıştır.

Çalışmamızda; bölümümüz Fizikokimya Ar-Ge Laboratuvarında modifiye edilerek hazırlanan organo-modifiye kil temelli farklı sentez maddelerinin iyonofor olarak kullanılması ile PVC membran iyon seçici elektrotlar hazırlandı ve potansiyometrik performans özellikleri test edildi. Hazırlanan elektrotların potansiyometrik sistemde iyon seçici elektrot olarak kullanılması ile rutin numune analizlerinin yapılması hedeflendi. Ayrıca bu çalışmada organo-modifiye kil temelli iyon seçici elektrotların potansiyometrik uygulamalarının yapılması ile literatüre katkı sağlanması amaçlandı.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Killer ve Kil Mineralleri

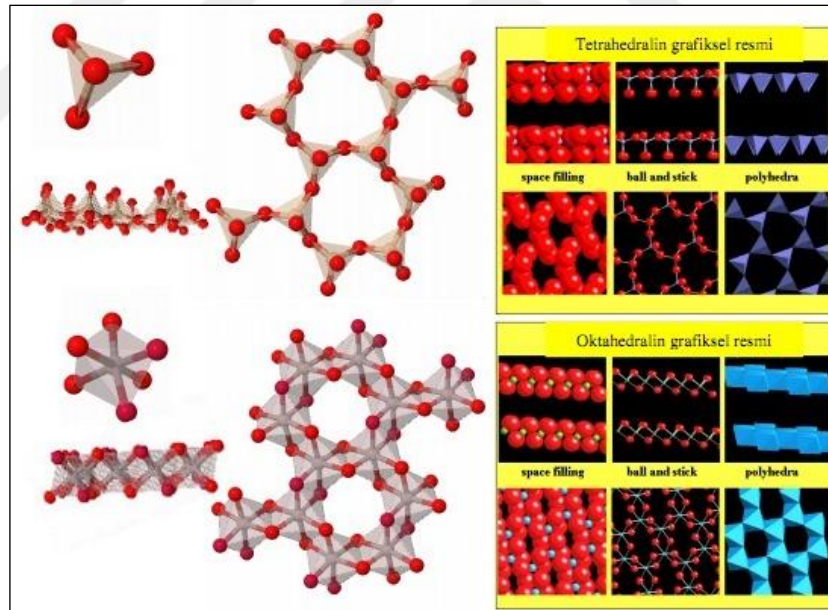
Silikatlar, silisyum ve oksijenin bir bileşimi olan  $Si_xO_y$ , bir ya da birden çok metal ve hidroksilden meydana gelirler. Silikat minerallerinin ana yapı taşı Si-tetrahedronlarıdır (T: düzgün dörtyüzlü). Bu tetrahedronların polimerizasyon derecesine (tek, çift, halka, tek zincir, çift zincir, katman ve iskelet=üç boyutlu) göre silikat mineralleri sınıflandırılırlar. Fillosilikatlar koordine olmuş  $Si(O,OH)$  tetrahedralleri ile koordine olmuş metal  $M(O,OH)_6$  oktahedral (O: düzgün sekizyüzlü) katmanlarından oluşan tabakalı silikatlardır ( $M= Al^{3+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}$  veya  $Fe^{2+}$ ). Şekil 2.1.'de görüldüğü gibi kil mineralleri fillosilikat ailesinin yani hidratlaşmış tabakalı silikatların en büyük grubudur (Vaccari, 1998).



Şekil 2.1. Silikatların sınıflandırılması (Bailey, 1980; Rieder et al. 1998)



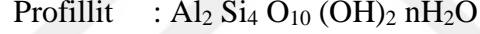
Su tutma ve iyon değiştirme kapasiteleri yüksek olan, tanecikleri suda kendiliğinden 2  $\mu\text{m}$ 'nin altında dağılabilen, tabakalı ya da lifli yapıdaki hidratlaşmış alüminyum veya magnezyum silikat yapılı maddelere **kil mineralleri** denir. Kil minerallerinin ağırlıkta olduğu kayaçlara ise **kil** adı verilmiştir. Killer, bünyesinde kaolinit, montmorillonit, illit, klorit, sepiolit ve atapulgit (poligorskit) gibi bir ya da birkaç tane ana kil minerali yanında kuars, amfibol, feldspat, kalsit, magnezit, dolomit, jips, alunit, korendum, opal-C ve opal-CT gibi kil dışı mineraller ve eser miktarda da organik maddeler bulunduran mineral karışımlarıdır. Bir Si-tetrahedral katman (birim hücre  $\text{SiO}_4^{4-}$ ) ile bir Al- oktahedral katmanın (birim hücre  $[\text{AlO}_3(\text{OH})_3]^{6-}$ ) birleşmesi ile kalınlığı 0,72 nm olan (TO tabakası) 1:1 kil mineralleri, iki tane Si- tetrahedral katmanının arasına bir tane oktahedral katmanın girmesiyle kalınlığı 1,0 nm olan (TOT tabakası) 2:1 kil mineralleri oluşur (şekil 2.2.).



**şekil 2.2.** Düzgün dörtyüzlü (T) ve düzgün sekiz yüzlü (O) katmanın grafiksel gösterimi

Bu tetrahedral katmanlar ile oktahedral katmanlar birbirlerine oksijen köprüsü yaparak bağlanırlar. Bütün tetrahedral merkezler  $\text{Si}^{4+}$  ile dolu iken elektrontralliğin korunabilmesi için oktahedronlardan yalnızca 2/3' sinin merkezinde alüminyum ( $\text{Al}^{3+}$ )

atomu bulunur. Geri kalanı 1/3'i ise boştur. Böyle düzenlenmeye dioktahedral (dO, ikili düzgün sekizyüzlü) yapı denir (Şekil 2.2.). Eğer oktahedronların 3/3' ünün merkezi magnezyum ( $Mg^{2+}$ ) atomları ile doluyorsa buna brusit katmanı denir ve böyle bir düzenlenmeye ise trioktahedral (tO, üçlü düzgün sekizyüzlü) yapı denir. Eğer 1:1 ya da 2:1 tabakaları elektriksel olarak nötral ise, tabakalar arası ya boştur ya da yalnızca su bulunur. Böyle tabakalar birbirlerine oldukça zayıf dipoller ve van der waals bağlarıyla bağlanırlar. Örneğin, 1:1 minerallerinden kaolinit (dO) mineralinin tabaka yükü sıfıra çok yakındır. Bu nedenle tabakalar arası boştur. Eğer kaolinit mineralinin tabakalar arasında su bulunuyorsa bu minerale halloysit denir. Krisotil' in de (tO) tabaka yükü sıfıra yakındır. 2:1 minerallerinden talk (tO) ve profillit (dO) de sıfır tabaka yüküne sahiptirler (Kloprogge, 1998). Talk ve Profillit'in ideal kimyasal formülleri aşağıdaki gibidir.



Eğer 1:1 ve 2:1 tabakaları elektrostatik olarak negatif yüklü ise elektronötralliğin sağlanması için değişik kasyonlar, hidratlaşmış kasyonlar, hidroksi polikasyonlar, organik kasyonlar ve pozitif yüklü oktahedral katmanlar tabakalar arasına girer. Tabakanın tipine ek olarak, tabakalar arası materyallere göre de fillosilikatlar sınıflandırılır. Örneğin, 2:1 tabakaları arasına oktahedral bir katmanın girmesiyle klorit minerali oluşur. Eğer, hidratlaşmış kasyonlar tabakalar arasına girmiş ise bir simektit minerali oluşur. Simektit ve klorit arasında kalan bir yapıya da vermikulit denir. Vermikulit 2:1 tabakaları arasına tamamlanmamış bir oktahedral katman konfigürasyonunu oluşturan iki su katmanı içindeki genellikle hidratlaşmış  $Mg^{2+}$  kasyonları içerir. Mika, simektit gibi 2:1 yapısında olup belli bir tabaka yükü olmasına rağmen tabakalar arasında  $K^+$  bulunmasından dolayı şişmeyen bir mineraldir (Bailey 1980).

### 2.1.1. Bentonit

Dünyamızda 100 milyon yıl kadar önce, yoğun yanardağ faaliyetleri sonucunda oluşan ve denize dökülen küller, deniz suyunun etkisi ile zamanla değişime uğramış ve bentonit diye bilenen killeri oluşturmuştur. Bentonit, ilk kez, M.Ö. 5.000 yıllarında Kıbrıs'ta yünlerde bulunan yağın alınmasında kullanılmıştır. Buna ilaveten, nemlendirilen bentonit gıcirtı çıkaran kağıt tekerleğine sürülerek izolasyon malzemesi olarak kullanılmıştır. Ayrıca kızılderililerin, bentoniti sabun olarak kullandıkları bilinmektedir.



Şekil 2.3. Bentonitin kesitsel görünümü

1868 yılında, bentonitin İngiltere'de bilinen adı olan Fuller's Earth ile parafinin arıtılması konusunda patent alınmıştır. Fuller's Earth ile hidrokarbonların, bitki ve hayvansal yağların arıtılması konusundaki çalışmalarla da patent alınmıştır. 1880 yılında, bentonit, ABD'de yemeklik yağların kısmen arıtılmasında ve baz ağartılmasında kullanılmıştır. 1901 yılından beri bentonit, delme çamuru olarak kullanıldı ve hala delme ve tünel işinde kullanılmaktadır. 1906 yılında, Almanya'da ağartma toprakları asitlerle aktive edildi. Bentonit hidroklorik asitle aktive edilerek,

yağların veya renklerinin ağartılmasında kullanılmıştır. Bu ürün günümüzde asitle aktive edilmiş kil olarak satılmakta ve daha nitelikli katalizörler keşfedilene kadar petrolün parçalanmasında kullanılmaktadır.

1920 yılından beri bentonit döküm sanayinde kalıp kumlarını yapıştırmak için kullanılmaktadır. Döküm sektörü bentonitin en çok kullanıldığı alan olup yıllık tüketimi 3,5 milyon tona ulaşmaktadır. 1949 yılında, bentoniti su olmayan ortamlarda kullanabilmek için özellikleri değiştirilerek organokiller elde edilmiştir. Elde edilen organokiller delme sıvısı ve kaplama kalınlaştırıcısı olarak kullanıldı. Özellikle doğal gölet veya su depolarının yapımında su tutucu olarak organokillerden faydalanılmaktadır.

1959 yılından beri bentonit kedi kumu olarak kullanılmaktadır. Tutkal, hayvan yemi, demir cevherinin peletlenmesi, kâğıt üretimi, kısmen su arıtma işlemi, kâğıt hamurunun korunması ve homojenliğinin sağlanması, karbonsuz kopya kâğıdı üretiminde, atık su arıtmada katkı olarak, nükleer atıkları çevrelemede, çamaşır yıkanmasında kumaş yumuşatıcı olarak, nem alıcı ve yağ emici su bazlı ürünlerde kalınlaştırıcı olarak bentonit kullanılmaktadır. Bentonitin en yeni kullanım alanı ise polimer malzemelerin üretilmesi aşamalarıdır. Bentonit katkısıyla polimerin gaz engelleme ve sıcaklık giderme özelliği artırılarak polimerin alev alması ve tutuşması geciktirilmektedir. Bentonitten üretilen alev geciktirici malzemeler özellikle sıcağa ve aleve dayanıklılık isteyen ürünlerde (örneğin plastikten üretilen elektrik prizi gibi) kullanılmaktadır.

Bentonit ham haliyle doğal şekli ve tanecik inceliğinden dolayı yumuşak bir kayadır. Kırılmaya elverişli, ele yumuşak ve yağlı bir izlenim veren ve ağızda (tükürükte) hemen dağılma özelliği gösteren bir maddedir. Yapısal rengi beyaz, hafif sarı, sarı, bej, pembemsi, yeşilimsi sarı veya açık pembe gibi farklı renklerde olabilir. Bentonit teorik olarak,  $\text{Na}_{0,7} \text{Al}_{3,3} \text{Mg}_{0,7} \text{Si}_8 \text{O}_{20} (\text{OH})_4 \text{nH}_2\text{O}$  formülü ile gösterilir. (Günay, Y. vd., 2000).

En önemli özelliklerinden birisi suyu emdiği zaman, kabarıp şişme ve jelimsi bir kitle meydana getirmesidir. Kütlece % 1-2 oranında bentonit, su içine ilave edilip kuvvetli bir şekilde çalkalanırsa, dibe çökmeden suda askıda kalır. Bentonitin kıvamlılık özelliği, su ile temasa geçtiğinde jel, çalkalandığında sıvı hale gelebilme özelliğidir. Çok değişik renklerde olabilen bentonitin iyon (katyon) değiştirme kapasitesi oldukça yüksektir. Süspansiyon halindeki koloit bentonit taneleri negatif yüklüdür.

### **2.1.2. Bentonit çeşitleri**

Bentonit çeşitleri; kalsiyum bentonit (Ca-Bentonit), aktive edilmiş bentonit, doğal sodyum bentonit (Na-Bentonit), organik bentonit ve asitle aktive edilmiş bentonit olmak üzere beş ana başlık altında incelenebilir.

#### **2.1.2.a. Kalsiyum-bentonit (Ca-bentonit)**

Bentonitlerin orta katında, çoğunlukla kalsiyum ( $Ca^{2+}$ ) veya magnezyum ( $Mg^{2+}$ ) bileşikleri şeklinde bulunan bentonitlere denir. Aktive edilmemiş bentonit olarak bilinir.

#### **2.1.2.b. Aktive edilmiş bentonit**

Kalsiyum bentonitlerin alkali aktivasyonu ile sodyum bentonite dönüştürülmüş olan bentonitlere aktive edilmiş bentonitler adı verilir. Bu tür bir bentonitte soda külü katkısıyla orta kattaki  $Ca^{2+}$  iyonları  $Na^+$  iyonlarıyla yer değiştirmiş haldedir.

#### **2.1.2.c. Doğal sodyum bentonit (Na-Bentonit)**

Yapısında (orta katında) ağırlıklı olarak  $Na^+$  iyonları bulunan ayrıca değişen yoğunluklarda  $Ca^{2+}$  ve  $Mg^{2+}$  iyonları da içerebilen bentonit türlerine doğal sodyum bentonitler adı verilir.

#### **2.1.2.d. Organik seven bentonit (Organokil)**

Yapısındaki (orta kattaki) katyonlarının alkil amonyum gibi polar organik moleküllerle yer değiştirmesi sonucu oluşan bentonit turlerine organik seven bentonit veya organokil adı verilir. Bu turl bentonitler suyu sevmezler ve organik cözucülerde şişme özelliği gösterirler.

#### **2.1.2.e. Asitle aktive edilmiş bentonit**

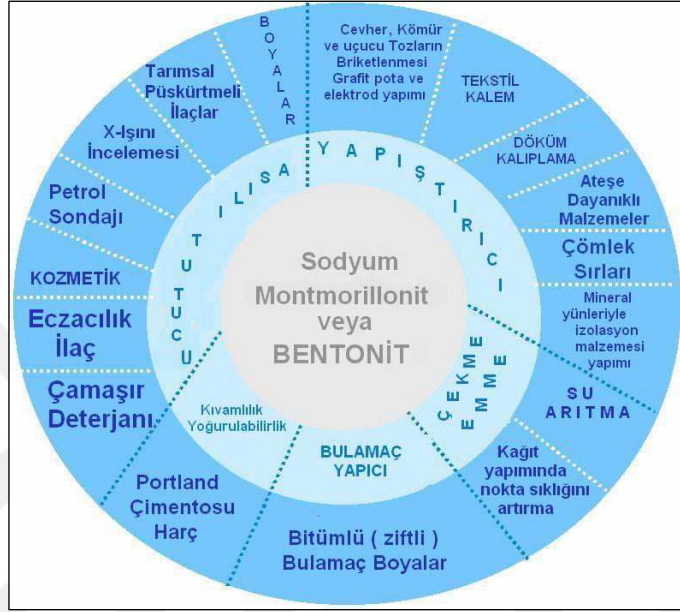
Yapısı asitlerle muamele edilerek, aktivasyon derecesine göre orijinal  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  ve  $Na^{+}$  katyonlarının çoğu alınmiş, kafesteki alüminyum, demir, magnezyum ve silisyum'un kısmen arıtılmış olduğu bentonit turlerine asitle aktive edilmiş bentonitler denir. Bu turl bentonitlerin bir gramı  $200 m^2$  gibi geniş yüzey alanına ve mikro gözeneklere sahiptir (Bentonit, VIII. K. Planı).

#### **2.1.3. Bentonitin kullanım alanları**

Bentonitler, döküm sektörü alanında yaygın olarak kullanılmaktadır ve bu alanda yıllık tüketimi 3,5 milyon tona ulaşmaktadır. Deterjan, kâğıt ve seramik endüstrisi bentonitin yaygın kullanıldığı diğer alanlardır. Bu alanlara ilaveten bentonitler, sondaj, dolgu ve zirai ilaç alanında da kullanılmaktadır. Her sektörde kullanım amacı farklı olduğu için kullanılan bentonitinde farklı özelliklerde olması gerekmektedir. Bentonitin sağlık, güzellik ve tıp alanında virüs tedavisi amacı ile kullanımını da giderek artmaktadır. Farklı yapısal özelliklere sahip sodyum bentonit, kalsiyum bentonit, aktive edilmiş killer ve organo killer binlerce ürünün üretilmesinde kullanılmaktadır (Bentonit, VIII. K. Planı).

### 2.1.3.a. Sodyum bentonitin kullanım alanları

Sodyum bentonitin kullanım alanları Şekil 2.4.'de şematik olarak verilmiştir.

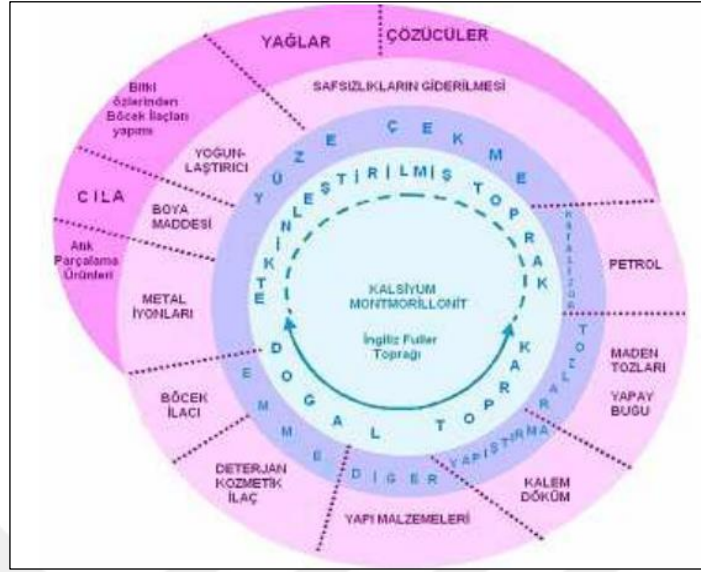


Şekil 2.4. Sodyum bentonitin kullanım alanları

### 2.1.3.b. Kalsiyum bentonitin kullanım alanları

Kalsiyum bentonit, doğal ağartma toprağı ve etkinleştirilmiş (aktive edilmiş) ağartma toprağının kullanım alanları Şekil 2.5.'de şematik olarak verilmiştir.





Şekil 2.5. Kalsiyum bentonitin kullanım alanları

### 2.1.3.c. Aktive edilmiş ağartma toprağının kullanım alanları

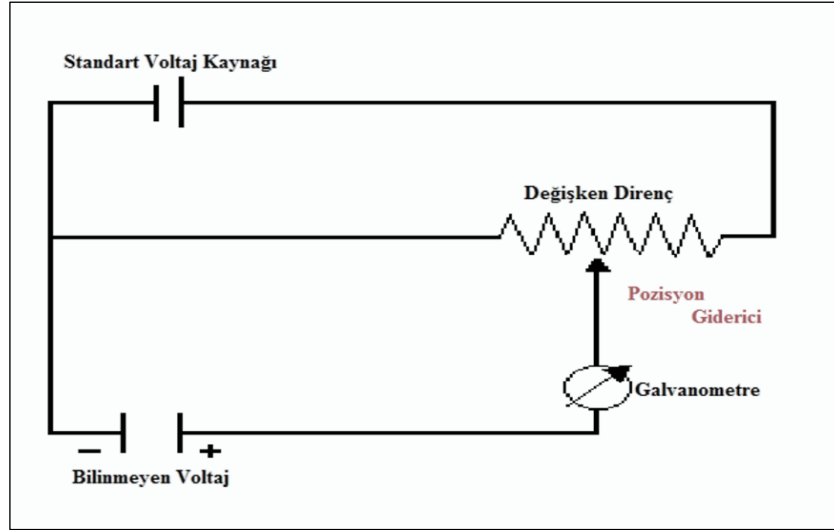
Aktive edilmiş ağartma toprağı; petrol, yağların arıtılması ve ağartılması, çözücülerin arıtılması ve ağartılması, bitki özlerinden böcek ilacı yapımı, cilalar ve atık parçalama ürünleri gibi birçok alanda uygulama imkânı bulmaktadır.

## 2.2. Potansiyometri Tekniği

Potansiyometri tekniği, akımın geçmediği veya ihmal edilebilir seviyede az miktarda geçtiği sistemlerde, referans elektroda karşı indikatör elektrodun çözelti aktivitesine bağlı olarak değişen potansiyel değerlerini ölçebildiği tayin yöntemi olarak adlandırılır.

Şekil 2.6.'de bir potansiyometri tekniğinde bilinmeyen voltajın belirlenmesi şematize edilerek verilmiştir. Değişken direncin ayarlanması durumunda, standart voltaj bilinmeyen voltaja karşı eşitlenir. İki voltaj eşit olduğu zaman, galvanometreden

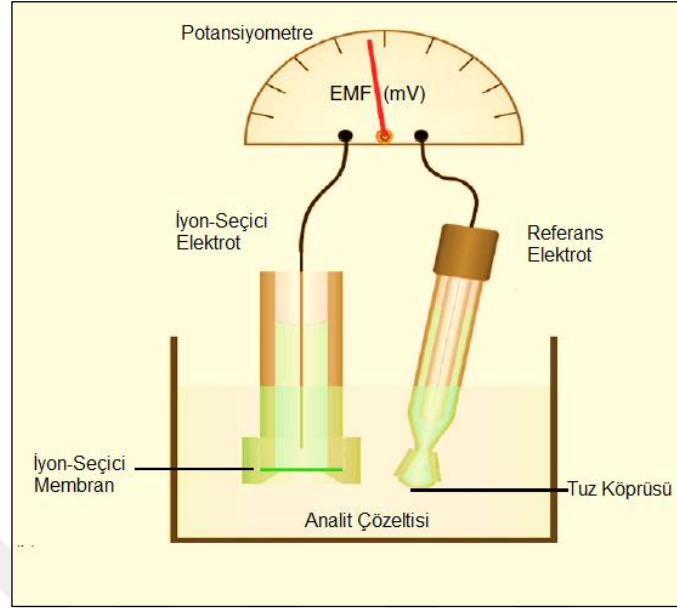
herhangi bir akım geçmez. Böylelikle bilinmeyen voltaj, değişken dirence bağlı olarak belirlenebilir (Yolcu, 2001).



Şekil 2.6. Potansiyometrenin çalışma prensibinin şematik gösterimi

Basit bir potansiyometrik sistem; test hücresi (elektrolitik çözelti), buna bağlantılı olan ve değişken potansiyel üretebilen indikatör elektrot, sabit potansiyel üretebilen referans elektrot ile kararlı bir potansiyometreden oluşur. Bunlara “potansiyometrik sistem elemanları” da denir. Şekil 2.7.’de basit bir potansiyometrik sistem görülmektedir.

Analit çözeltisine indikatör elektrot daldırıldığında çözelti içerisinde bulunan iyon veya iyonların aktivitesine bağlı olarak bir potansiyel değişimi meydana gelir. Dolayısıyla potansiyel değişimleri ölçülerek iyonların aktiviteleri belirlenebilir (Yolcu, 2001).



Şekil 2.7. Basit bir potansiyometrik sistem

### 2.2.1. Potansiyometri tekniğinin tayin ilkesi

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

$$E_{\text{hücre}} = E_{\text{indikatör elektrot (İSE)}} + E_{\text{referans elektrot}} + E_{\text{sıvı bağlantı potansiyeli}} \quad (2.1)$$

Burada referans elektrot potansiyeli sabittir. Benzer şekilde uygun tasarlanmış ölçüm sistemlerinde sıvı bağlantı potansiyeli de ihmal edilebilecek seviyede değişir ve sabit kabul edilebilir. Bu durumda ölçülen hücre potansiyeli ile indikatör elektrodun potansiyeli arasında matematiksel bir ilişki oluşur. Derişim ile elektrot potansiyeli (E) arasındaki ilişki genel olarak aşağıdaki gibidir (Topcu, C., 2009).



Eş. 2.2' deki reaksiyon Eş. 2.3' deki gibi Nernst Eşitliğiyle ifade edilebilir.

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

Bu eşitlikte;

$E$  = İndikatör elektrot potansiyeli

$E^0$  = Standart elektrot potansiyeli

$R$  = Gaz sabiti,  $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

$T$  = Sıcaklık, kelvin (  $0^\circ\text{C}$  için  $273,15 \text{ K}$ )

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

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

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

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

$a_i$  iyon aktivitesi olmak üzere, Eş. 2.3'teki eşitlik tek bir iyon için yazılırsa, aşağıdaki şeklini alır (Topcu, C., 2009).

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

Burada (  $\pm$  ) ; Anyonlar için (-), katyonlar için (+) olur.

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

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

Eş. 2.5' e göre, çözeltilerde iyon aktivitesinin artması sonucu elektrodun potansiyometrik davranışı logaritmik olarak gözlenir.

$$E = E^0 \pm \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{a_2}{a_1} \quad (2.6)$$

Eğer ölçümler 25°C'de yapılırsa, sabit sayılar Eş. 2.6' da yerine yazıldığında Nernst Eşitliği aşağıdaki gibi olur.

$$E = E^0 \pm \frac{0.0592}{n} \log \frac{a_2}{a_1} \quad (2.7)$$

Buna göre 25°C'de E-log(a) ilişkisinin her on katlık aktivite farkındaki teorik potansiyel değişimi, n yüklü iyonlar için 59,2/n mV'tur. Bu değişim genel olarak katyonlar için pozitif anyonlar için negatiftir. Diğer bir deyişle, Nernst eşitliğine göre tek yüklü, iki yüklü ve üç yüklü iyonlar için on katlık aktivite farkındaki teorik potansiyel değişimi sırasıyla 59,2; 29,6 ve 19,8 mV'tur (Topcu, C., 2009).

İyon seçici elektrot kullanılarak oluşturulan bir ölçüm hücresi şematik olarak aşağıdaki gibi gösterilebilir;

*İç referans elektrot / İç referans çözelti / İyon seçici membran / Test çözeltisi // Dış referans elektrot, veya; İletken tel / Katı-hal kontakt / İyon seçici membran / Test çözeltisi // Dış referans elektrot*

### 2.3. Referans Elektrotlar

Bir hücrede kullanımı sırasında potansiyeli değişmeden kalabilen elektrotlara "referans elektrotlar" denir. Bu elektrotlar "standart elektrotlar" olarak da adlandırılırlar. Başka bir ifadeyle referans elektrotlar, elektrot potansiyeli tam olarak bilinen bir yarı hücredir. Referans elektrotların potansiyeli çalışılan analit çözeltisine

bağlı değildir. Yani incelenen çözeltide bulunan analitin veya diğer iyonların derişiminden etkilenmez. Fakat sıcaklık değişmelerinde referans elektrotların potansiyelleri bir miktar değişebilir. Referans elektrotlar, kolay kullanılabilirmeli, tersinir özellikte olmalı, Nernst eşitliğine uyum göstermeli, zamanla değişmeyen sabit bir potansiyele sahip olmalı, küçük bir akıma maruz kaldıktan sonra bile orijinal potansiyeline kısa sürede dönebilmeli ve sıcaklık değişiminden çok fazla etkilenmemelidir (Köseoğlu, S., 2010).

Referans elektrotlar şunlardır:

1. Standart hidrojen elektrot (SHE)
2. Gümüş/gümüş klorür elektrot (Ag/AgCl RE)
3. Doymun kalomel elektrot (SCE)

Bu elektrotlardan en yaygın kullanılan referans elektrotlar, gümüş/gümüş klorür elektrot ve doymun kalomel elektrotlardır.

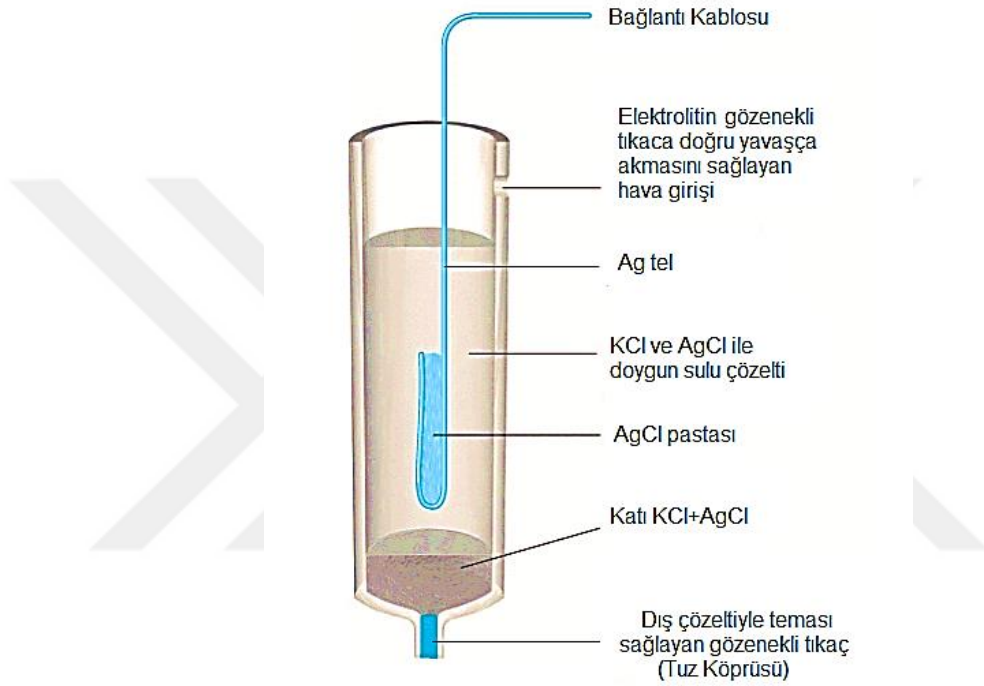
### 2.3.1. Gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl) referans elektrot

Bu elektrot, gümüş bir tele elektrokaplama yöntemi ile gümüş klorür kaplanmasıyla ya da erimiş AgCl'nin içerisine daldırılan gümüş bir tele AgCl'nin ince bir tabaka halinde kaplanmasıyla oluşur. Elektrot derişik KCl çözeltisine yerleştirildiğinde standart hidrojen elektroduna karşı 25°C sıcaklıkta 198 mV'luk bir potansiyel sergiler. Üretilen potansiyel Nernst eşitliği ile de tanımlandığı gibi çözeltinin klorür derişimi tarafından belirlenir. Klorür derişimi sabit kaldığı müddetçe elektrodun potansiyeli de sabit kalır (Topcu, C., 2009).



$$E = E_{\text{AgCl/Ag}}^\circ - 0.0592 \log[\text{Cl}^-] \quad (2.9)$$

KCl bu elektrotta en çok kullanılan elektrolittir. Çünkü pH ölçümlerinde girişim yapmaz ve potasyum iyonu ile klorür iyonunun mobiliteleri neredeyse birbirine eşittir. Elektrodun hücre ile ilişkisini gözenekli bir membran sağlamaktadır. Basit bir Ag/AgCl referans elektrot şematik olarak Şekil 2.8.'de verilmiştir.

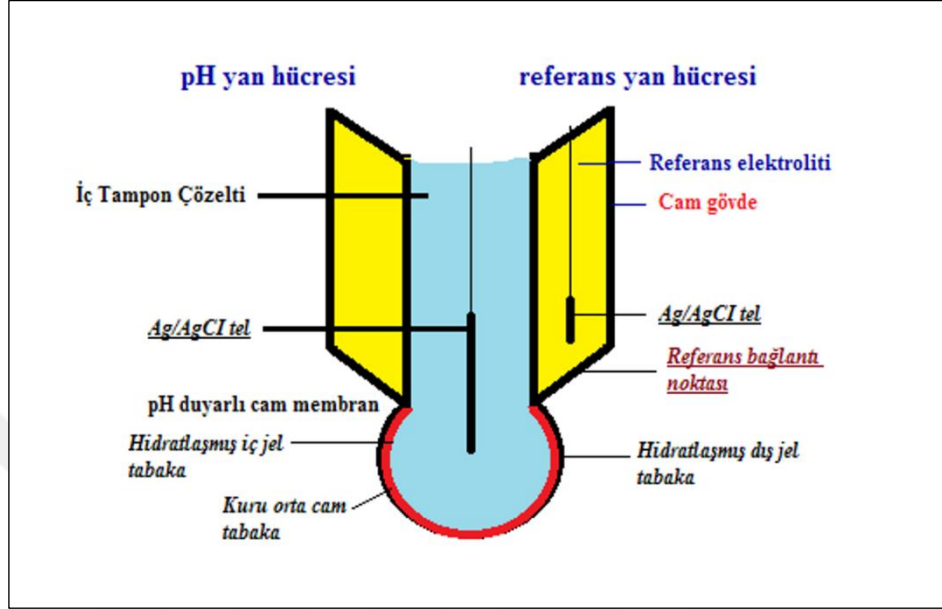


**Şekil 2.8.** Ag/AgCl referans elektrot

Basit, ucuz, kararlı, toksik etkisinin olmaması, üretiminin kolaylığı ve 275°K'lik sıcaklıkları bile kapsayan geniş bir sıcaklık aralığında kullanılabilmesinden dolayı en yaygın kullanılan referans elektrot gümüş/gümüş klorür referans elektrottur. Ayrıca çok küçük ebatlarda yapılabilmesi de toksik civa içeren kalomel elektroda karşı en önemli üstünlüklerinden biridir.

Kalomel ve gümüş/gümüş klorür referans elektrotlar bir hücrede indikatör elektrotlara karşı ayrı bir şekilde kullanılabilirdikleri gibi kombine edilerek de kullanılabilirler. Kalomel referans elektrot ile indikatör elektrot veya gümüş/gümüş klorür referans

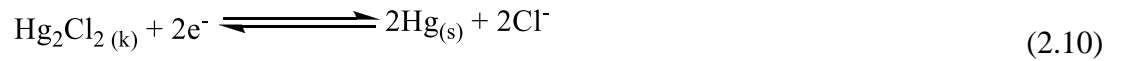
elektrot ile indikatör elektrot yan yana bir tüp içine yerleştirilerek Şekil 2.9.'da gösterilen kombine elektrot sistemleri oluşturulabilir (Topcu, C., 2009).



Şekil 2.9. Gümüş/gümüş klorür referans elektrotlu kombine cam elektrot (pH elektrot)

### 2.3.2. Kalomel (Civa/civa(I) klorür) referans elektrot

Kalomel elektrot, standart hidrojen elektroduna karşı 25°C sıcaklıkta yaklaşık 244 mV potansiyel oluşturan bir civa/civa(I) klorür yarı hücresidir. Elektrotta gerçekleşen reaksiyon şu şekildedir;



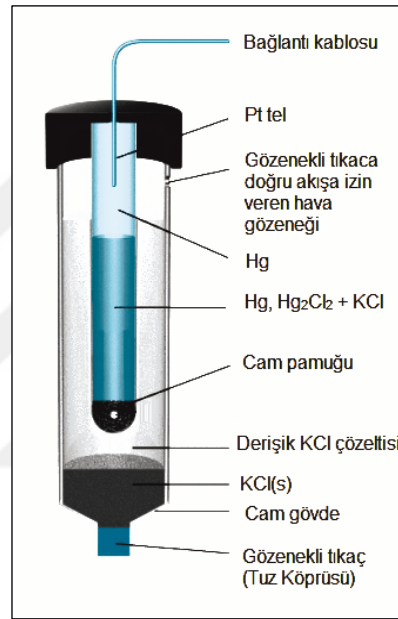
Reaksiyonda potansiyel, klorür iyonu derişimine bağlıdır.

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{2} \log[\text{Cl}^-]^2 \quad (2.11)$$



Eş. 2.11' e göre elektrot yarı hücre reaksiyonundaki klorür derişimi sabit tutulduğunda Nernst Eşitliğine göre potansiyelinin sabit kalması sağlanmış olur.

KCl ile doymuş kalomel elektroda “doymuş kalomel elektrot” denir. Doymuş KCl çözeltisi kullanılmasının avantajı bir miktar sıvı buharlaşsa dahi klorür derişiminin değişmeden kalmasıdır. Doymuş kalomel elektrot Şekil 2.10.'da verilmiştir.



**Şekil 2.10.** Doymuş kalomel referans elektrodun yapısı

Sıcaklıktan etkilenme oranı gümüş/gümüş klorür referans elektrodundan daha fazladır. Bu yüzden 50°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda tercih edilmez. Ayrıca, içerdiği civanın toksik olması da önemli bir dezavantajdır. Gümüş/gümüş klorür referans elektroduna göre kirlenmeye daha az eğilimlidir. Çünkü civa/civa(I) klorür ara yüzeyi bir tüpün içerisinde muhafaza edilir ve doğrudan elektrolitle temas halinde değildir (Topcu, C., 2009).

## 2.4. İyon Seçici Elektrotlar (İSE)

Çözeltide ortamında bulunabilecek birçok iyonik türün yanında sadece tek bir iyonduyarlı ve seçici davranış sergileyen elektrotlar “iyon seçici elektrotlar (İSE)” olarak adlandırılırlar. İyon seçici elektrotlar, serbest iyonun çözelti içerisindeki aktifliğine duyarlıdır. Eğer çözeltide iyonik şiddet sabit tutulursa; derişim aktiflikle doğru orantılı olduğundan iyon seçici elektrotlar kullanılarak çözelti içerisindeki iyon derişimleri belirlenebilir. İyon seçici elektrotlar sadece tek bir iyondu cevap vermez, fakat belli bir iyondu karşı özel bir davranış gösterir (Skoog vd., 1996).

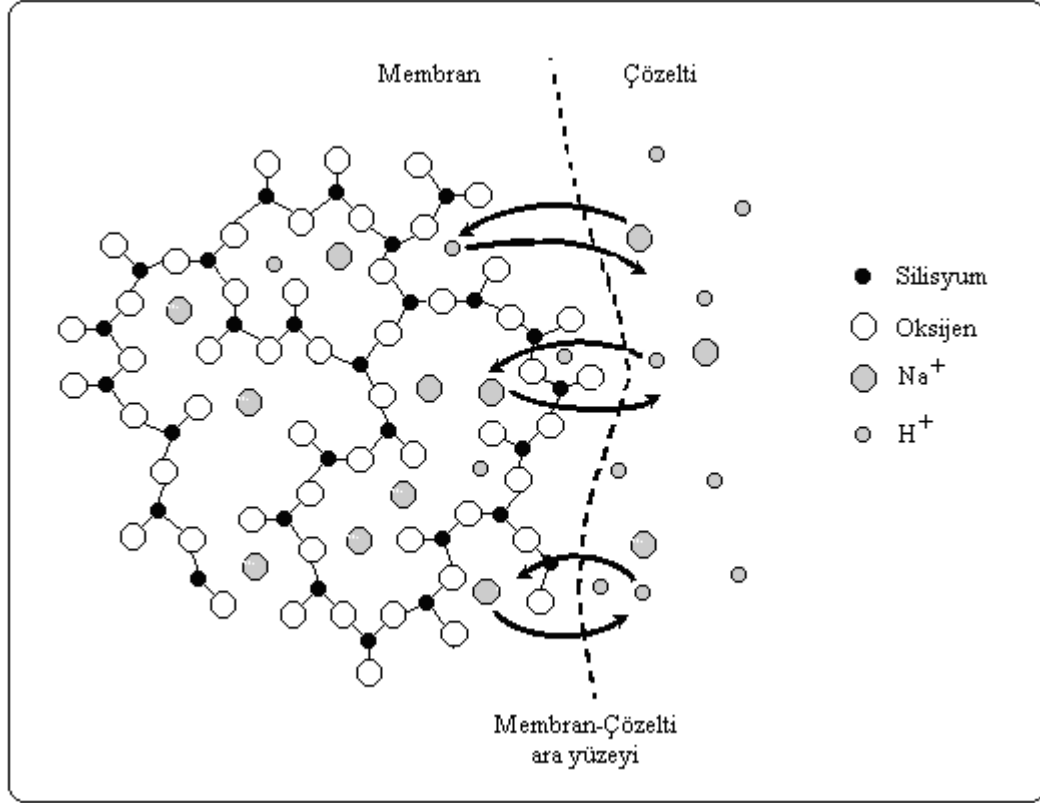
İyon seçici elektrotlar genel olarak aşağıdaki şekilde sınıflandırılmaktadır:

1. Cam iyon seçici elektrotlar.
2. Kaplama tel elektrotlar.
3. Katı hal iyon seçici membran elektrotlar.
4. Sıvı hal iyon seçici elektrotlar.
5. Gaz ve enzim elektrotlar.
6. Alan etki transistörleri.
7. Sıvı membran iyon seçici elektrotlar.
8. Kompozit elektrotlar.

### 2.4.1. Cam iyon seçici elektrotlar

Bu tür elektrotlarda seçici membran ince bir cam parçasıdır. Genel olarak cam elektrotlar çözelti içerisindeki  $H_3O^+$  iyonuna karşı duyarlıdır. Ancak, değişik cam kompozisyonları denenerek tek yüklü katyonlara ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ) duyarlı cam elektrotlar da oluşturulmuştur. Bundan dolayı, cam elektrotlar,  $H_3O^+$  iyonu seçici cam elektrotlar ve tek yüklü katyon seçici cam elektrotlar olmak üzere iki grupta

incelenebilirler (Skoog vd., 1996). Şekil 2.11.'de cam elektrotların membran-çözelti ara yüzeyinde meydana gelen iyon değişimi şematize edilmiştir (Skoog vd., 1996).



Şekil 2.11. Cam elektrotlarda membran-çözelti ara yüzeyindeki iyon değişimi

Burada cam membranın silikat yapısında bulunan hareketli H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> iyonları, Na<sup>+</sup> iyonlarıyla yer değiştirir. Buna bağlı olarak membranın iç ve dış yüzeyindeki H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> derişimi değişir ve bir potansiyel farkı oluşur. Oluşan bu potansiyel farkı ölçülerek Nernst Eşitliğinden H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> derişimi ve buna bağlı olarak ortamın pH'sı hesaplanabilir. (Skoog vd., 1996).

Bu potansiyel farkı;

$$E_H = k(\text{sbt}) - 0,059\text{pH} \quad (2.12)$$

eşitliği ile gösterilir ve bu eşitlikten yararlanarak pH tayinleri yapılabilir (Skoog vd., 1996).

#### **2.4.2. Kaplama tel elektrotlar**

Bu tür elektrotlar kullanılarak çok sayıda potansiyometrik tayinler gerçekleştirilmiştir. Bu tip elektrotlarda çok az çözünen inorganik ve organik tuzlar kaplama maddeleri olarak kullanılabilir. Örneğin; az çözünen gümüş tuzları (AgCl, AgBr, AgI, Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Ag<sub>2</sub>S ve AgSCN) veya bazı polimerler ya da hazırlanan sıvı membranlar bir metal tel üzerine kaplanarak indikatör elektrot olarak kullanılabilir (Wang, 2006).

#### **2.4.3. Katı hal iyon seçici membran elektrotlar**

Katı hal veya kristal membran iyon seçici elektrotlar özel bir yolla hazırlanan iyonik kristallerden ibarettir. Bu tür elektrotlarda, katı materyal iç çözelti ile dış çözelti arasında iyon seçici bir zar gibi davranır. Bu tip elektrotların herhangi bir iyon duyarlılığı, bu iyonun membran matriksi içinde bağıl hareketliliğine ve membranın iyon değişim kapasitesine bağlıdır (Wang, 2006).

#### **2.4.4. Sıvı hal iyon seçici elektrotlar**

Sıvı hal iyon seçici elektrotlar, iyon seçici mikro elektrotlar olarak da adlandırılırlar. Genellikle iyon değiştirici veya kompleks yapıcı organik bileşiklerin uygun bir çözücüde çözülüp viskoz bir sıvı oluşturulmasıyla çok küçük (yaklaşık 1 µm) ölçüm hacmine sahip sıvı hal iyon seçici elektrotlar hazırlanabilmektedir. Bu tür elektrotlar özellikle canlı hücrelerinde ölçümler almak için kullanılmaktadır (Wang, 2006).

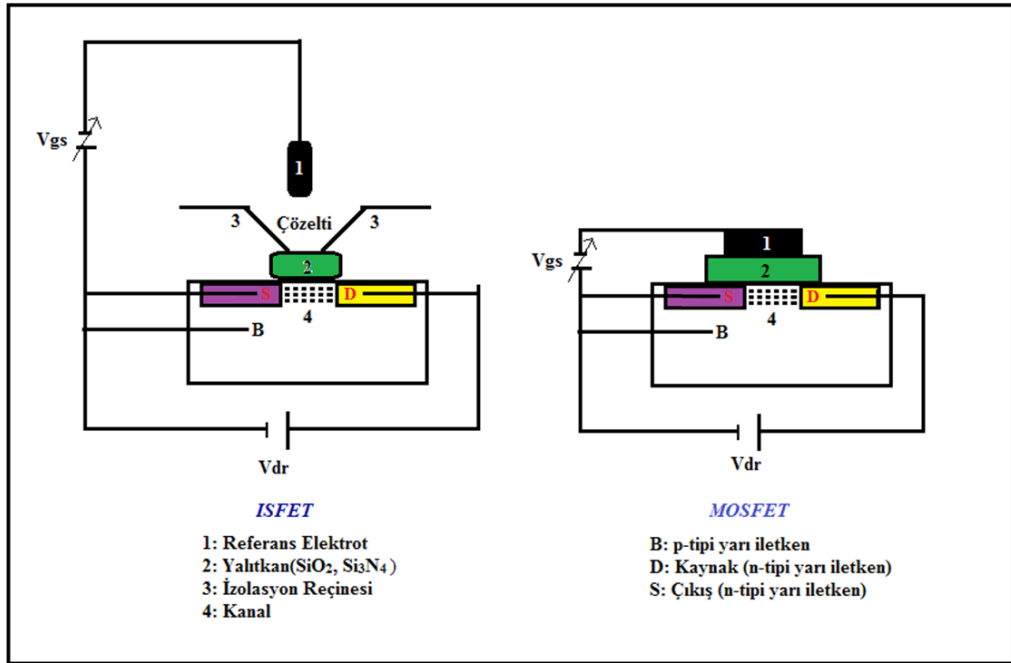
#### 2.4.5. Gaz ve enzim elektrotlar

Bu tür elektrotlar, genellikle bir elektrodun yüzeyine ilave bir membranın birleştirilmesiyle hazırlanır. Bu elektrot kauçuk, teflon veya polietilenden yapılmış yarı geçirgen bir zarla kaplanmış normal bir cam pH elektrodundan oluşur. Elektrolit çözeltisine daldırılmış gümüş/gümüş klorür elektrot referans görevi görür. Örneğin, gaz elektrotta CO<sub>2</sub> yarı geçirgen zardan difüzlendiğinde, elektrolitin pH'sını değiştirir. Cam elektrodun pH değişimine karşı cevabı ölçülerek CO<sub>2</sub> tayini yapılır. NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S ve NO<sub>x</sub> (azot oksitler) gibi diğer asidik ve bazik gazlar da benzer şekilde tayin edilebilmektedir. Bu elektrotlar, çoğunlukla gaz fazındaki veya çözeltide çözülmüş gazları ölçebilmek için kullanılmaktadır (Wang, 2006).

Biyolojik açıdan önemli olan çok sayıda molekül için enzimlerin kullanıldığı, enzim temelli elektrotlar da yapılmıştır. Bu tür elektrotlar; çoğunlukla ölçüm çözeltisindeki maddenin reaksiyonunu katalizleyen bir enzimin, membran elektrotların yüzeyine kaplanmasıyla hazırlanır (Wang, 2006).

#### 2.4.6. Alan etki transistörleri

1980'li yıllarda katı hal tipi entegre devrelerindeki teknolojik gelişmelerle iyon seçici elektrotların önemli ölçüde minyatürizasyonu, yani küçültülmesi mümkün olmuştur. Bütün bu gelişmeler sonucunda ise alan etki transistörleri ortaya çıkmıştır. Şekil 2.12.'de bir iyon seçici alan etki transistör (ISFET) ve metal oksit yarı iletken alan etki transistör (MOSFET)'in şematize edilmiş halleri verilmiştir (<http://csrg.ch.pw.edu.pl/tutorials/isfet/image>, 18.12.2008).



Şekil 2.12. ISFET ve MOSFET'in yandan görünüşü

MOSFET'in yapımında substrat olarak adlandırılan p-tipi bir yarı iletken yüzeyinde, modern yarı iletken üretim teknikleri kullanılmaktadır. p-tipi substratın yüzeyinde iki adet n-tipi yarı iletken ada oluşur ve daha sonra dış yüzey  $\text{SiO}_2$  yalıtkanı ile kaplanır. Üretim işleminin son aşaması; dış devrelere MOSFET'in bağlanması için kullanılan metalik iletkenlerin biriktirilerek oluşturulması sürecidir. N-tipi yarı iletkenler arasında, p-tipi substratın yüzey alanı kanal olarak adlandırılır. Geçidin ucu yalıtkan  $\text{SiO}_2$  ile kanaldan tamamen ayrılır. Geçit ile kaynak arasında bir potansiyel fark uygulandığında, kanalın iletkenliği bu potansiyelin büyüklüğü ile orantılı olarak artar (Wang, 2006).

ISFET ise n-kanallı çoğaltılmış tip modla çalışan MOSFET'e benzer yapı ve özelliktedir. ISFET'in farkı; ilgili iyonların derişimlerdeki değişikliğin değişken giriş potansiyeli sağlayarak kanal iletkenliğini kontrol etmesidir. Alışılmış metalik temas yerine ISFET'in girişi  $\text{Si}_3\text{N}_4$  yalıtkan tabakasıyla kaplanır. Analit çözeltisi bu yalıtkan tabaka ve referans elektrot ile temas halindedir. Yalıtkanın yüzey

fonksiyonları cam elektrodun yüzey fonksiyonlarına çok benzerdir. Bu yapı, proton adsorbe etme özelliğine sahiptir. Analit çözeltisinin hidronyum iyonu derişimindeki bir değişim, adsorplanan proton derişiminde değişime neden olur ve giriş ve kaynak arasındaki elektrokimyasal potansiyelin değişimine yol açar. Bu durumda ISFET'in kanalının iletkenliği değişir. Bu kanalın iletkenliği ilgili iyonun konsantrasyonunun logaritmasıyla orantılıdır. ISFET'lerdeki bu yalıtkanların yerine PVC membranlar kullanılarak da ISFET'ler üretilmiştir. Geçit yalıtkanı hariç ISFET'in tamamı, analit çözeltisinden yalıtımı sağlamak için polimerik bir maddeyle kaplanır (Wang, 2006).

ISFET'lerin membran elektrotlara göre sağlamlık, küçük olma, kötü çevre koşullarına dayanma, hızlı cevap verme, ve düşük elektriksel dirence sahip olma gibi bir takım üstün avantajları vardır. Membran elektrotların aksine ISFET'ler kullanılmadan önce bir hidratlaştırma işlemi gerektirmez ve kuru halde sınırsız bir süre saklanabilirler (Skoog vd, 1996).

Bu tür elektrotlar toprak, insan ve hayvan fizyolojisi ve çevre örneklerinde iyonik türlerin tayini için uygulama bulmaktadır

#### **2.4.7. Sıvı membran iyon seçici elektrotlar**

Sıvı membran esaslı iyon seçici elektrotların diğer adı polimer membran elektrotlardır. Bu tür elektrotların çalışma prensibi katı hal membran ve cam elektrotlarla aynıdır. İyona bağlı bir membran potansiyelinin oluşabilmesi için, membranın her iki yüzeyinde bir iyon değişim dengesinin mevcut olması ve potansiyelin ölçülebilmesi için membrandan çok küçük bir elektrik akımının herhangi bir şekilde geçebilmesi gerekir. Cam elektrotta bu akım, cam içerisindeki hareketli  $H_3O^+$  iyonları ile olur. Sıvı membranlarda ise, membran içinde hareketli anyon veya katyonlar vasıtasıyla akım taşınır (Wang, 2006).

Sıvı membran iyon seçici elektrotlarda, membran hidrofobik bir iyon değiştirici emdirilmiş sıvıdır. İyon değiştiricilerin genel özelliği zıt işaretle yüklü bölgelerinde ve

organik nötral bölümlerinde küçük iyonları bağlama yeteneğine sahip olmalarıdır. Membran yüzeyinde iyon değişim işlemi daha hızlıdır. Elektrodun seçiciliği özellikle bu iyon değişim işlemi sırasında oluşan kompleksin kararlılığına bağlıdır (Wang, 2006).

#### **2.4.8. Kompozit elektrotlar**

Bu tip elektrotlar, iyon seçici elektrotların yeni bir türü olarak 1980'li yıllarda üretilmeye başlanmıştır. Bu elektrotlara "non-konvensiyonel katı hal iyon seçici elektrotlar" da denilmektedir. Son yıllarda kompozit elektrotların hazırlanması üzerine yapılan çalışmalarda artan yoğunluk göze çarpmaktadır. Bu tür elektrotlar karbon ve polimerik inert bir matriks içine organik veya inorganik iyon değişim reçinesinin dope edilmesi yoluyla hazırlanmaktadır. Bu elektrotların minyatürize edilebilmesi ve uzun ömürlü olmaları en büyük avantajlarıdır (Liu, D. vd, 2009; Liu, M. vd., 2009)

### **2.5. İyon Seçici Elektrotların Potansiyometrik Performans Özellikleri**

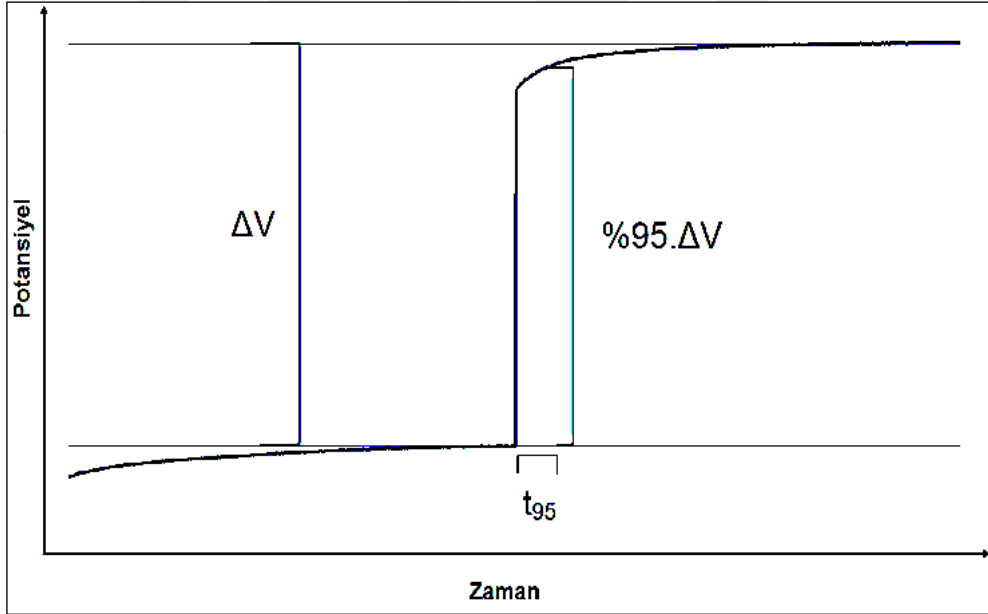
#### **2.5.1. Doğrusal çalışma aralığı**

Doğrusal çalışma aralığı, elektrotların sergilediği potansiyel davranışın analit çözeltisinin eksi logaritmasına karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen eğrinin doğrusal kısmını ifade etmektedir. Bir İSE'nin doğrusal çalışma aralığının mümkün olduğunca geniş derişim aralığında olması istenmektedir. Doğrusal çalışma aralığının düşük derişimlerden başlaması elektrodun kullanım alanını genişletmekte ve anyon ya da kationların düşük derişimlerde ölçümünü mümkün kılmaktadır. Elektrot çalışmalarında bu parametrenin ele alınması ve geliştirilmesi, elektrodun kalitesi ve yaygın kullanılabilirliği bakımından oldukça önemlidir (Köseoğlu, S., 2011).



### 2.5.2. Cevap zamanı

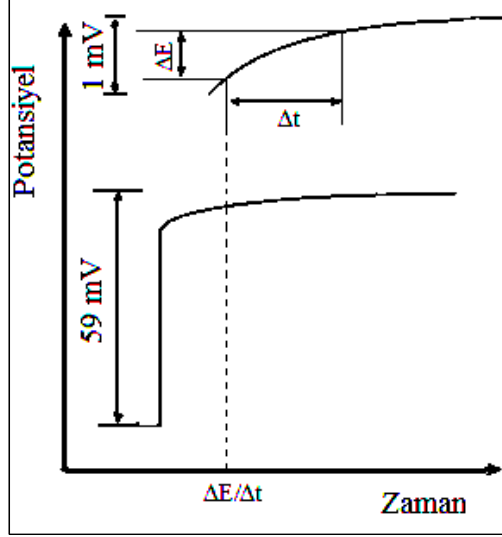
IUPAC'a göre bir iyon seçici elektrodun cevap zamanı, referans elektrot ile iyon seçici elektrodun (İSE hücresi) analit içeren bir çözeltiye daldırıldıktan sonra potansiyelinin kararlı hal değerine ulaşması için geçen süredir. Cevap zamanı belirlenmesinde IUPAC tarafından günümüze kadar farklı hesaplama yöntemleri önerilmiştir. Bu yöntemlerden birinde cevap zamanı, dengedeki hallerde gözlenen potansiyel değişiminin % 95'inin gerçekleşmesi için geçen süre olarak ifade edilir ve  $t_{95}$  şeklinde gösterilir (IUPAC, 1994; IUPAC, 2000). Şekil 2.13.'te IUPAC'a göre cevap zamanı ( $t_{95}$ ) grafiksel olarak gösterilmiştir. Bazı durumlarda beklenen değer % 63'üne ( $t_{63}$ ) veya % 90'ına ( $t_{90}$ ) ulaşılması, kararlı hal değerine ulaşıldığı anlamına gelebilir (IUPAC, 1994; IUPAC, 2000).



**Şekil 2.13.** IUPAC'a göre cevap zamanı ( $t_{95}$ ) (IUPAC, 1994; IUPAC, 2000).

Bir başka yöntemde ise birim zamandaki potansiyel değişimi için bir kriter belirlenir ( $\Delta E/\Delta t < 1$  mV gibi). Bu kriterin sağlanması için geçen süre, cevap zamanı olarak alınmaktadır (Lindner vd., 1986) (Şekil 2.14.). Bu kriter, deney koşullarına göre veya ölçümlerden beklenen doğruluk derecesine göre değişebilmektedir. Örneğin, klinik

ölçümlerde elektrotların potansiyel değişim aralıkları dar olduğundan bu kriter 0.1 mV/dk olarak seçilebilir (Lindner, E. vd., 1986).



Şekil 2.14. IUPAC'a göre cevap zamanı ( $\Delta E/\Delta t$ ) (Lindner, E. vd., 1986).

Girişim yapan türler, bir Nernst cevabı oluşması için ana iyonların taşınmasını geciktirir ve cevap zamanını etkiler. Elektrotların cevap süreleri aşağıdaki işlemlerle kısaltılabilir;

- ✓ Etkili karıştırma (veya akış hızının artırılması).
- ✓ Membran yüzeyinden kirliliklerin uzaklaştırılması veya çok küçük membran yüzeyli mikroelektrotların kullanılması.
- ✓ Ölçümlerin düşük derişimli çözeltilerden yüksek derişimli çözeltilere doğru yapılması.

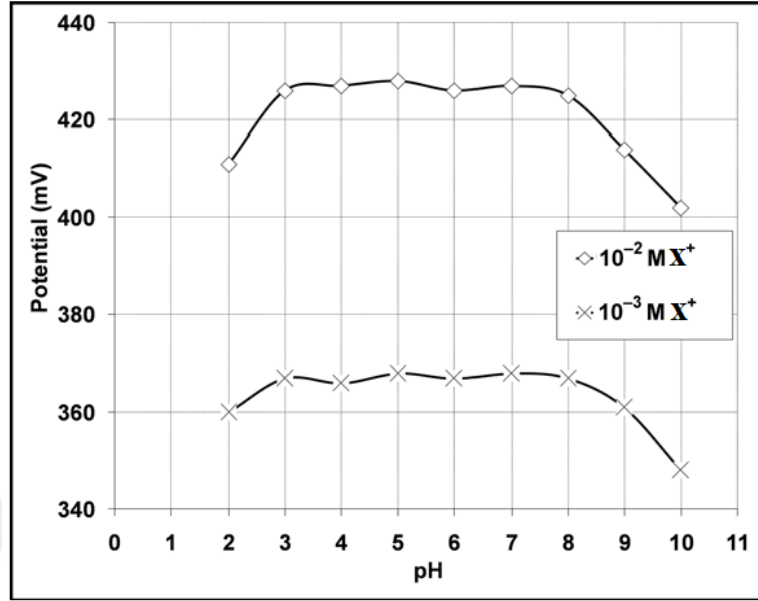
Nötral taşıyıcı membranlarda, çözeltideki iyonun aktif maddeye (ligant veya kompleks) tutunma hızı, cevap zamanını etkileyen en önemli faktördür. Bunun dışında; iyon ekstraksiyon kapasitesi, difüzyona karşı direnç, membran kalınlığı ve membrandaki çözücünün polaritesi de cevap zamanını etkileyen diğer önemli faktörlerdir (IUPAC, 1994; IUPAC, 2000).

### 2.5.3. Kullanım ömrü

Kullanım ömrü, iyon seçici elektrotların potansiyometrik davranışlarında önemli bir değişiklik olup olmadığını ve elektrodun kararlılığını ifade eden bir kavramdır. Ancak elektrotların kullanım ömürleri membran yapısına, membranın sağlamlığına, kullanım sıklığına ve saklanma koşullarına bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Elektrotların kullanım ömrü, ticari elektrotlarda ilk kullanımlarındaki eğimin % 70'ine indiği süre olarak kabul edilir. Elektrotların kullanım ömrünü kullanım sayısına bağlı olarak, duyarlılığı ve doğrusal çalışma aralığındaki potansiyometrik değişim belirler. PVC membran iyon seçici elektrotların kullanım ömrüne etki eden en önemli faktör membran bileşenlerinin çözeltiye zamanla akmasıdır (IUPAC, 1994; IUPAC, 2000).

### 2.5.4. pH çalışma aralığı

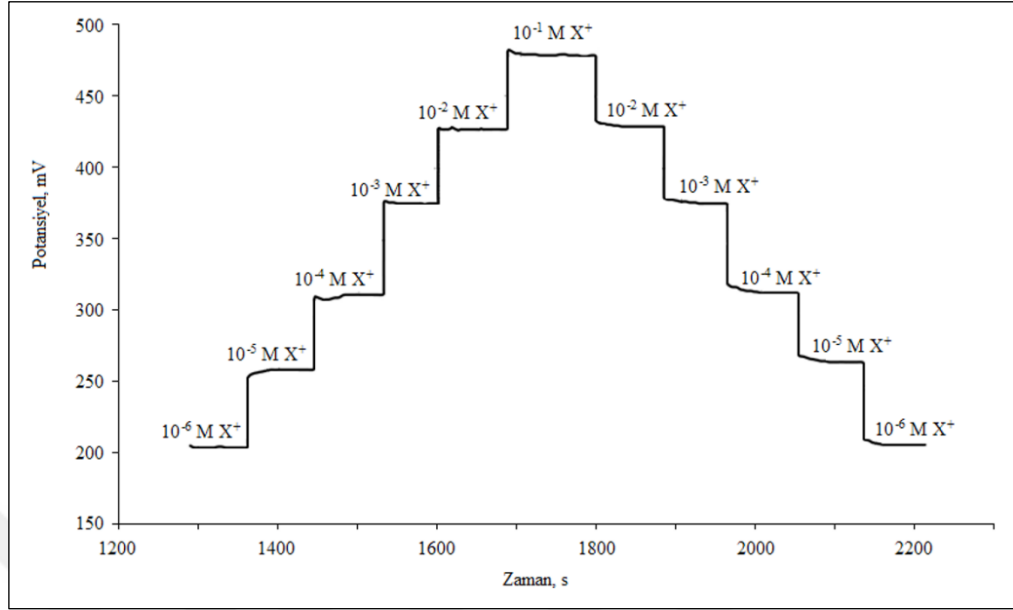
İyon seçici elektrotların pH çalışma aralıkları belirlenirken, kullanılan elektrodun seçici olduğu ana iyonun belli derişimini içeren tampon çözeltiler kullanılır. Tampon çözeltilerin pH'ı genelde 2,0-12,0 arasında değişmektedir. Bu çözeltilerin referans elektroda göre sergilemiş oldukları potansiyel farklar ölçülür ve pH'a karşı grafiğe geçirilir. Potansiyelde önemli bir değişimin meydana gelmediği pH aralığı elektrodun pH çalışma aralığı olarak kabul edilir (IUPAC, 1994; IUPAC, 2000).



Şekil 2.15.  $\text{X}^+$  türüne seçici bir elektrodun pH çalışma aralığı (IUPAC, 1994; IUPAC, 2000).

### 2.5.5. Tekrarlanabilirlik

İyon seçici elektrotların tekrarlanabilir potansiyometrik davranışlar sergilemesi, analiz işlemlerinde hataların en aza indirilebilmesi ve analizin güvenilirliği açısından arzu edilen bir özelliktir. Tekrarlanabilirlik, standart çözeltilerde ölçülen bir seri potansiyel değerinin standart sapması olarak verilmektedir (Coldur vd., 2008).



Şekil 2.16.  $X^+$  türüne seçici bir elektrodun tekrarlanabilirliği (Coldur vd., 2008).

### 2.5.6. Seçicilik

İyon seçici elektrotlar tek bir iyonik türe değil çözeltilerde bulunan tüm iyonik türlere cevap verebilir. Ancak tek bir türe ait özel bir potansiyometrik davranış gösterirler. Örneğin çözelti içerisinde  $A^+$  iyonunu ölçmek için kullanılan bir elektrot,  $B^+$  iyonuna da duyarlı olabilir. Diğer iyonların varlığı elektrot performansını önemli ölçüde etkiler. Bu iyonların girişimi, elektrot membranının yapısına bağlı olarak çeşitli şekillerde olabilir. Bu durum en iyi şekilde seçicilik kavramıyla açıklanabilir. İlk kez Nikolsky tarafından ortaya atılan bu kavram, hidrojen ve sodyum iyonlarına duyarlılık gösteren cam elektrot için kullanılmıştır. Elektrot potansiyeli, seçicilik katsayıları kullanılarak Eş. 2.13' deki Nikolsky-Eisenman eşitliği ile ifade edilmektedir (Umezawa vd., 2000).

$$E = E^0 + \frac{0.0592}{n} \log[a_A + \sum(k_{A,B}^{\text{pot}} a_B^{z_A/z_B})] \quad (2.13)$$

Bu eşitlikte;

$a_A$  = Ölçülecek iyonun aktivitesi

$a_B$  = Girişim yapan iyonun aktivitesi

$z_A, z_B$  = Herbir türün yükü

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

İyon seçici elektrotların seçicilik katsayılarının hesaplanması, temelde karıştırılmış çözelti metotları ve ayrı çözelti metotları olmak üzere iki farklı yöntem kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemler de kendi içlerinde farklı hesaplama şekilleri içerir (Umezawa, Y. vd., 2000). Nikolsky-Eisenman eşitliğine göre elektrotlar sadece ana iyon için değil, girişim yapan iyonlar için de Nernst cevabı sergiler. Potansiyometrik seçicilik katsayılarının belirlenmesinde kullanılan çoğu deneysel yöntem bu eşitliğe dayanır. Nikolsky-Eisenman eşitliği, ana iyon ve girişim yapan farklı iyonların potansiyele önemli derecede katkıda bulunduğu konsantrasyon aralıklarında, potansiyometrik cevabı doğru olarak tanımlayamaz. Bu şekildeki iyon çözeltilerinde elektrodun ana iyonun cevabını doğru olarak tanımlamak için daha karmaşık eşitlikler kullanılmalıdır (Umezawa vd., 2000).

#### 2.5.6.a. Karıştırılmış çözelti metotları

Bu metot kullanılarak seçicilik katsayıları dört farklı şekilde hesaplanabilmektedir:

**Sabit Girişim Metodu** kullanılarak seçicilik katsayıları hesaplanırken; İSE ve referans elektrottan oluşan hücrenin potansiyeli girişim yapan iyon aktivitesinin ( $a_B$ ) sabit tutulduğu, fakat ana iyon aktivitesinin ( $a_A$ ) değiştirildiği çözeltilerde alınan ölçümler kullanılır. Elde edilen potansiyel değerleri,  $\log a_A$ 'ya karşı grafiğe geçirilir. Grafiğin iki doğrusal bölümünün ekstrapolasyonu ile doğruların kesiştiği nokta bulunur. Bu noktaya karşılık gelen ana iyon aktivitesi, Eş. 2.14' de yerine yazılarak seçicilik katsayılarının sayısal değerleri hesaplanır (Umezawa vd., 2000).

$$k_{A,B}^{\text{pot}} = a_A / (a_B)^{Z_A/Z_B} \quad (2.14)$$

**İki Çözelti Metodu** ile seçicilik katsayısı hesabı, ana iyon çözeltisinin potansiyeli ( $E_A$ ) ile ana iyon ve girişim yapan iyonun karışımından oluşan çözeltinin potansiyelinin ( $E_{A+B}$ ) ölçümünü kapsar. Seçicilik katsayısı, iki çözeltide ölçülen potansiyel değerlerinin farkı ( $\Delta E = E_{A+B} - E_A$ ) Eş. 2.15' de yerine yazılarak hesaplanır (Umezawa vd., 2000).

$$k_{A,B}^{\text{pot}} = a_A \cdot [e^{\Delta E \cdot Z_A \cdot F / R \cdot T} - 1] / a_B^{Z_A/Z_B} \quad (2.15)$$

**Sabit Ana İyon Metodunda**, iyon seçici elektrot ve referans elektrottan oluşan hücrenin potansiyeli, ana iyonun aktivitesinin ( $a_A$ ) sabit tutulduğu fakat girişim yapan iyonun aktivitesinin ( $a_B$ ) değiştirildiği çözeltiler kullanılarak ölçülür. Elde edilen potansiyel değerleri  $\log a_B$ 'ye karşı grafiğe geçirilir. Bu grafiğin ekstrapole edilmiş iki doğrusal kısmının birbiriyle kesiştiği nokta hesaplanır. Bu noktaya karşılık gelen girişim yapan iyonun aktivitesi, Eş. 2.16' da yerine konularak seçicilik katsayılarının hesaplanmasında kullanılır (Umezawa vd., 2000).

$$k_{A,B}^{\text{pot}} = a_A / (a_B)^{Z_A/Z_B} \quad (2.16)$$

**Potansiyel Eşitleme Metodu** ile seçicilik katsayısı hesabı Nikolsky-Eisenman eşitliğine dayanmaz. Bu metotta, potansiyometrik seçicilik katsayıları aynı koşullar altında aynı potansiyel değişimini veren ana iyon ve girişim yapan iyonun aktivitelerinin oranı olarak tanımlanır. 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 ilave edilir.  $a_B$ 'ye karşılık gelen potansiyel fark ölçümü süresince çözeltide  $a_A$  daima değişmeden kalmalıdır. Dolayısıyla girişim yapan türün ilave edilen çözeltisi,  $a_A$

aktivitede ana iyonu da içerecek şekilde hazırlanmalıdır. Bu yöntemde seçicilik katsayısı Eş. 2.17'ye göre hesaplanır (Umezawa vd., 2000).

$$k_{A,B}^{\text{pot}} = (a'_A - a_A) / a_B \quad (2.17)$$

### 2.5.6.b. Ayrı çözelti metodları

Ayrı çözelti metoduna göre seçicilik katsayısının hesaplanması, iki farklı şekilde gerçekleştirilir.

*İlkinde*, iyon seçici elektrot ve referans elektrottan oluşan hücrenin potansiyeli iki ayrı çözeltiyle ölçülür. Bu çözeltilerin birincisinde  $a_A$  aktivitede A iyonu bulunurken, hiç B iyonu 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 yöntemde seçicilik katsayıları, okunan potansiyel değerleri kullanılarak Eş. 2.18'e göre hesaplanır. Bu yöntemde  $a_A=a_B$  durumu dikkate alınır (Umezawa vd., 2000).

$$\log k_{A,B}^{\text{pot}} = \frac{(E_B - E_A) \cdot z_A \cdot F}{R \cdot T \cdot \ln 10} + (1 - z_A/z_B) \cdot \log a_A \quad (2.18)$$

*İkincisinde*, loga ve E arasındaki ilişki ana iyon ve girişim yapan iyon için elde edilir. Bu ilişki yardımıyla aynı potansiyel değerine karşılık gelen aktiviteler, Eş. 2.19'da yerine yazılarak seçicilik katsayıları belirlenir. Bu yöntemde  $E_A=E_B$  durumu dikkate alınır (Umezawa vd., 2000).

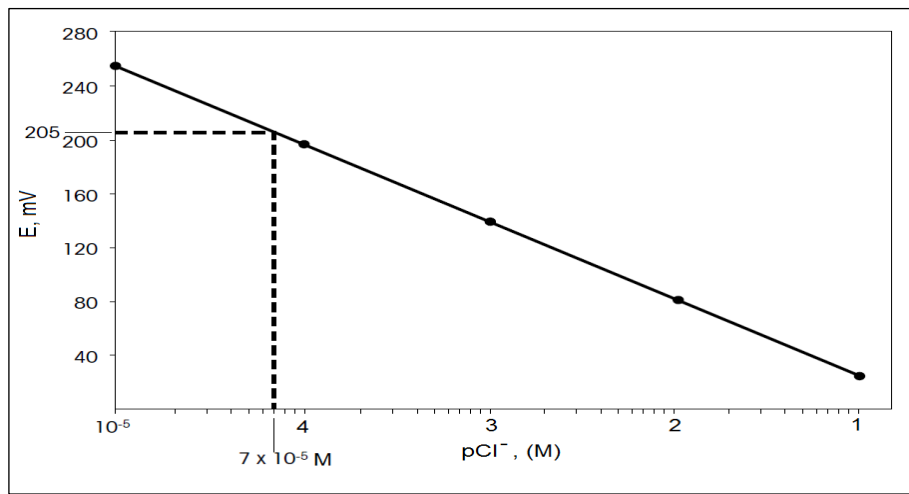
$$k_{A,B}^{\text{pot}} = a_A / (a_B)^{z_A/z_B} \quad (2.19)$$



## 2.6. İyon Seçici Elektrotlarla Yapılan Tayinler

### 2.6.1. Doğrudan kalibrasyon

Bu yöntemde, iyon seçici elektrotlar ile yapılan tayinlerde kantitatif sonuçlar elde edilebilir. Derişik bir iyon çözeltisinin seri olarak seyreltilmesiyle elde edilen standart iyon çözeltileri kalibrasyon doğrusunun elde edilmesinde kullanılır. Standart çözeltiler ve bilinmeyen çözeltilerin iyonik şiddetlerinin farklılığından kaynaklanan hataları ortadan kaldırmak için hem standart çözeltilere hem de bilinmeyen örnek çözeltilerinin eşit hacimlerine eşit miktarlarda uygun iyonik şiddet ayarlayıcı tampon çözeltiler eklenir. Standart iyon çözeltileri kullanılarak elde edilen kalibrasyon doğrusu, bilinmeyen numuneden okunan potansiyele karşılık gelen derişim değeri örnekteki tayin edilmek istenen türün konsantrasyonunun belirlenmesinde kullanılır. Kalibrasyon almak için kullanılan standart iyon çözeltilerinin derişimlerinin, test çözeltilerinde ölçümü yapılan iyonun derişimine yakın olması doğruluğu daha da artırabilir. Şekil 2.17.' de basit bir kalibrasyon grafiği görülmektedir. Bu yöntemin en büyük avantajı, derişimi geniş bir aralıkta değışen numunelerin hızlı bir şekilde tayinlerinin gerçekleştirilebilir olmasıdır (Umezawa vd., 2000).



Şekil.2.17. Cl<sup>-</sup> seçici bir elektrotla doğrudan kalibrasyon yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen bir tayin işlemi (Umezawa vd., 2000).

### 2.6.2. Standart ekleme yöntemi

Bu yöntemde, tayini gerçekleştirilecek olan bilinmeyen çözeltinin bilinen bir hacmi alınır ve potansiyeli ölçülür. Daha sonra derişimi bilinen bir standart çözeltinin küçük bir hacmi, derişimi ölçülecek olan çözeltinin ilk hacmine eklenir ve elde edilen çözeltinin potansiyeli tekrar ölçülür. İlk çözelti ile standart çözelti eklenmiş olan ikinci çözeltinin potansiyel farkları ( $\Delta E$ ) belirlenir (Şekil 2.17.). Eş. 2.20 kullanılarak bilinmeyen çözeltideki ilgilenilen türün derişimi belirlenir (Topcu, C., 2009; Coldur, F., 2011).

$$C_x = C_s \frac{V_s}{V_x + V_s} \left( 10^{\Delta E/S} - \frac{V_x}{V_x + V_s} \right)^{-1} \quad (2.20)$$

Bu eşitlikte;

$C_x$ : bilinmeyen çözeltinin derişimi.

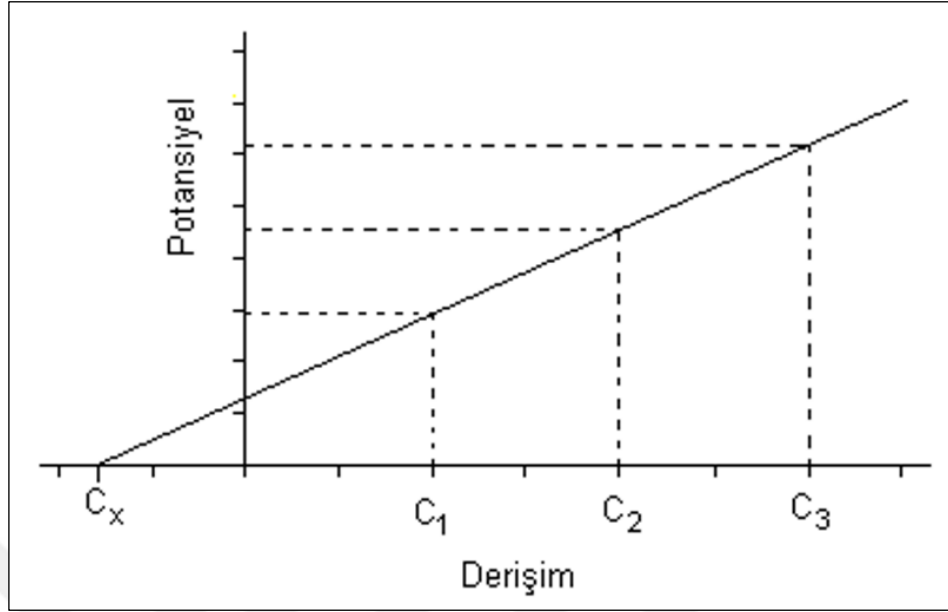
$C_s$ : standart çözeltinin derişimi.

$V_s$ : standart çözeltinin hacmi.

$V_x$ : bilinmeyen çözeltinin hacmi.

$\Delta E$ : standart eklenmemiş çözelti ile standart eklenmiş çözeltinin potansiyelleri arasındaki fark.

$S$ : mV cinsinden elektrodun eğimidir.



**Şekil 2.18.** Standart ekleme yöntemiyle elde edilen bir kalibrasyon grafiği (Topcu, C., 2009).

Standart ekleme yönteminin kalibrasyon yöntemine göre avantajı matris etkisinden kaynaklanabilecek hataların en aza indirgenmiş olmasıdır. Numune içeriği kalibrasyonda birbirinden farklı iken, standart eklemede aynı ortam şartları sağlanır. Standart ekleme yönteminde elektrotlar işlem süresince sürekli olarak çözeltiye dalmış olarak kaldığından referans elektrodun sıvı temas potansiyelinde çok küçük bir değişim meydana gelir. Oysa doğrudan kalibrasyon yönteminde kalibrasyon ve ölçüm süresince elektrotlar bir çözeltiden çıkarılıp diğerine daldırılır ve referans elektrodun sıvı temas potansiyelinde birkaç mV'luk değişim meydana gelir. Standart ekleme yönteminde bu hata ortadan kaldırılmış olur. Kalibrasyon ve örnek ölçümü aynı çözelti içerisinde aynı zamanda yapılır. Bu yüzden standartlar ve örnek arasında iyonik şiddet ve sıcaklık farklılıkları önemli olmaz. Ayrıca iyonik şiddet ayarlayıcı tampona da ihtiyaç duyulmaz.

## 2.7. Kaynak Özetleri

Bu çalışmada, tiyosiyonat iyonunun tayini için etken madde olarak bis nitrato-4-hidroksiasetofenonsemikarbozannikel-II etken maddesinin kullanımıyla polivinilklorür (PVC) temelli iyon seçici elektrot hazırlanmıştır. Sentez edilen etken madde (iyonofor) FT-IR, UV-Vis ve XRD gibi yöntemler ile karakterize edilmiştir. % 31 PVC, % 63 o-nitrofeniloktiletler, % 4 iyonofor ve % 2 trioktilmetil amonyumklorür bileşimi ile hazırlanan membran karışımı ile en iyi performans elde edilmiştir. Elektrot, tiyosiyonat iyonuna karşı  $1,0 \times 10^{-1}$  ile  $1,0 \times 10^{-7}$  M doğrusal derişim aralığında, her on katlık derişim değişiminde  $-59,4$  mV'luk potansiyel değişimi ile mükemmel bir Nernst davranışı sergilemiştir. Ayrıca elektrodun tayin limiti ise  $6,6 \times 10^{-8}$  M olarak hesaplanmıştır. Elektrodun cevap zamanı  $25$  °C'de 6s olarak belirlenmiştir. Geliştirilen elektrot tiyosiyonat iyonuna karşı yaygın organik ve inorganik çözeltiler içersinde yüksek seçicilik göstermiştir. Bu elektrot ile biyolojik numunelerde (salya ve tükürük), sigara içenler ve içmeyenler arasında, çevresel numunelerde tiyosiyonat iyonlarının tayini başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Ayrıca elektrot,  $\text{AgNO}_3$  çözeltilisi kullanılarak yapılan potansiyometrik titrasyonda tiyosiyonat iyonunun doğrudan tayin edilmesinde indikatör elektrot olarak başarılı bir şekilde kullanılmıştır (Chandra vd., 2016).

Bu çalışmada, bütan-2.3-dionbis(salisilhidrazonat)çinko(II) etken madde (iyonofor) içeriğine sahip yüksek seçici özellikte tiyosiyonat seçici elektrot hazırlanmıştır. Membran bileşiminin optimizasyonu, pH çalışma aralığı ve girişim yapan anyonların etkisi potansiyometrik olarak incelenmiştir. Bu çalışmada elektrodun doğrusal çalışma aralığı  $1,0 \times 10^{-1}$  -  $1,0 \times 10^{-6}$  M olarak belirlenmiştir. Bu doğrusal çalışma aralığında elektrodun her on katlık derişim değişiminde sergilediği potansiyel fark ise  $-56,5$  mV'tur. Elektrodun pH çalışma aralığı 3,5-8,5 olarak belirlenmiştir. Elektrodun tayin limitinin ise  $7,0 \times 10^{-7}$  M olduğu hesaplanmıştır. Elektrodun belirlenen seçicilik katsayı değerleri sabit girişim metoduna göre hesaplanmış ve diğer anyonların yanında  $\text{SCN}^-$  iyonuna karşı özel bir seçicilik sergilediği gözlenmiştir. Geliştirilen elektrodun cevap zamanının 5-15s arasında olduğu ve kullanım ömrünün ise yaklaşık 3 ay olduğu

belirlenmiştir. Gelitirilen elektrot, üre ve salya numunelerindeki tiyosiyonat iyonlarının potansiyometrik tayininde başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Ayrıca elektrot tiyosiyonat iyonlarının  $Ag^+$  ile potansiyometrik titrasyonunda indikatör elektrot olarak kullanılmıştır (Ardakani, 2005).

Bu çalışmada, kobalt(II)-porfirin sentez maddesi kullanılarak hazırlanan tiyosiyonat seçici yeni bir membran elektrottan bahsedilmektedir. Bu çalışmaya özgü bir membran bileşimi ile tiyosiyonat seçici elektrot hazırlanmıştır. Polivinilklorür o-nitrofeniloktileter ve metaloporfirin temelli (kobalt(II)-porfirin) sentez maddesi kullanılarak hazırlanan tiyosiyonat seçici PVC membran elektrodun potansiyometrik performans özellikleri incelenmiştir. PVC membran yapısında iyonofor olarak; 5,10,15,20- tetrakis (4-metoksifenil) porfirin-kobalt II (CoTMeOPP) sentez maddesi kullanılmıştır. Optimum membran bileşiminin belirlenmesi için farklı molar yüzdelerle sahip membran karışımları hazırlanmıştır. Ağırlıkça % 1 iyonofor, % 66 o-nitrofeniloktileter ve % 33 PVC (polivinilklorür) membran bileşimi ile hazırlanan elektrotların en iyi potansiyometrik davranış sergilediği gözlenmiştir. Bu membran bileşimi ile hazırlanan elektrotların doğrusal çalışma aralığı  $1,0 \times 10^{-1}$ - $1,0 \times 10^{-5}$  M olarak belirlenmiştir. Ayrıca elektrotların bu membran bileşiminde tiyosiyonat iyonlarına karşı en yüksek seçiciliğe sahip olduğu gözlenmiştir (Vlascici vd., 2006).

Bu çalışmada, sentezlenen çinko ftalosiyanın (ZnPc) kompleks maddesinin iyon seçici elektrotların yapısında aktif bileşen olarak kullanılması ile yeni bir tiyosiyonat seçici elektrot geliştirilmiştir. % 5,1 iyonofor (ZnPc), % 29,2 PVC ve % 65,7 o-nitrofeniloktil eter membran bileşimi ile hazırlanan tiyosiyonat seçici elektrodun  $7,5 \times 10^{-7}$  M'lık bir tayin limitine sahip olduğu ve doğrusal çalışma aralığının  $1,0 \times 10^{-1}$ - $1,0 \times 10^{-6}$  M olduğu belirlenmiştir. Hazırlanan elektrot 25 °C'de pH= 3,0 fosfat tamponunda her on katlık derişim değişiminde -58,1 mV'luk bir potansiyometrik davranış sergilemiştir (Xu, W.J. vd., 2006).

Bu çalışmada, tiyosiyonat iyonlarının tayini için, bakır-1,8-dimetil-1,3,6,8,10,13-azasiklotatradekan kompleksinin iyonofor olarak kullanıldığı iyon seçici bir membran

elektrot geliştirilmiştir. Bakır-1,8-dimetil-1,3,6,8,10,13-azasiklotatradekan etken maddesi kullanılarak hazırlanan bu elektrodun pH= 4,5-10,5 aralığında çözeltinin pH değişiminden etkilenmediği gözlenmiştir. Hazırlanan elektrodun doğrusal çalışma aralığı  $1,0 \times 10^{-1}$ - $7,0 \times 10^{-6}$  M olarak belirlenmiştir. İnorganik ve organik çözeltilerden gelen girişimler potansiyel eşitleme metodu ile belirlenmiş ve bu girişimin çok az olduğundan bahsedilmiştir. Geliştirilen elektrot, yaklaşık 15s'lik hızlı bir cevap zamanına sahiptir. Bu elektrot, üre ve salya numunelerindeki tiyosiyonat iyonlarının potansiyometrik tayininde ve tiyosiyonat iyonlarının  $Ag^+$  ile potansiyometrik titrasyonunda başarılı bir şekilde kullanılmıştır (Poursaberi, T. vd., 2001).

Bu çalışmada, fizyolojik sıvılar ve çevre örneklerinde tiyosiyonat iyonlarının tayininden bahsedilmiştir. Tiyosiyonat iyonlarının toksikolojik ve fizyolojik öneminin dikkate değer olduğu ve son 20 yılda bu anyonik türün çevresel ve fizyolojik kaynaklarda giderek arttığından bahsedilmiştir. Tiyosiyonat iyonu, siyanürün detoksifikasyon ürünüdür ve insan tükürüğünde özellikle sigara içenler ve içmeyenlerin belirlenmesinde önem arz etmektedir. Vücut sıvılarında tiyosiyonatin kronik yüksek seviyelerinin zehirli olduğu bilinmektedir ve tiyosiyonat değerlerinin yüksek olması durumunda guatr, baş dönmesi ya da dalgınlık belirtilerinin olduğu ifade edilmiştir. Tiyosiyonat içeren atıklardaki tiyosiyonat iyonu nehirlere ulaştığında oksidanlar varlığında siyanüre dönüşmekte ve bu durum suda yaşayan canlılar için tehlike oluşturmaktadır. Bu yüzden, biyolojik sıvıların ve çevresel örneklerin tiyosiyonat içeriğinin tam olarak bilinmesinin önemli olduğuna değinilmiştir. Tiyosiyonat için mevcut analitik yöntemlerin genel durumu sunulmakla beraber bunların avantajları ve sınırlılıkları üzerinde durulmuştur. Bu çalışma, yalnızca kullanılan farklı yöntemlere bir bakış açısı sağlamak değil, aynı zamanda bu konuya ilgi duyan araştırmacılara alandaki gelişmelere hızla erişebilmesi açısından son 10 yılda olan gelişmeleri içine alan bir inceleme olanağı sunmaktadır (Valdes ve Diaz-Garcia, 2004).

Bu çalışmada, tiyosiyonat iyonlarına karşı yüksek seçici özellikte modifiye edilmiş zeolit temelli PVC membran elektrot geliştirilmiştir. Yüksek seçiciliğe sahip bu PVC

membran elektrodun yapısında modifiye edilmiş surfaktan zeolit iyonofor (etken) madde olarak kullanılmıştır. Geliştirilen elektrot, tiyosiyonat iyonlarına karşı yaygın olarak kullanılan anyonik türlerin yanında çok iyi bir seçicilik göstermiştir. Elektrot her on katlık derişim değişiminde -58,9 mV'luk Nernst davranışı sergilemiştir.  $1,0 \times 10^{-1}$ - $1,0 \times 10^{-6}$  M doğrusal çalışma aralığına sahip elektrodun tayin limiti ise  $8,33 \times 10^{-7}$  M olarak belirlenmiştir. Elektrodun  $1,0 \times 10^{-1}$ - $1,0 \times 10^{-6}$  M aralığındaki tüm derişimlerde cevap zamanı 10s'nin altındadır. Elektrodun potansiyometrik cevabı pH=2,0-10,1 arasında çözeltinin pH değişiminden etkilenmemektedir. En iyi potansiyometrik davranış % 25,5 PVC, % 64,5 dioktilftalat (DOP), % 10 modifiye edilmiş zeolit (ZSM-5) bileşimine ait membran karışımı ile kaplı PVC membran elektrotlardan elde edilmiştir. Bu elektrot, su numunelerinde doğrudan tiyosiyonat iyonlarının tayininde ve  $\text{AgNO}_3$  çözeltisiyle tiyosiyonat iyonlarının potansiyometrik titrasyonunda indikatör elektrot olarak başarılı bir şekilde kullanılmıştır (Badri ve Pouladsaz, 2011).

Bu çalışmada, iyodat ( $\text{IO}_3^-$ ), tiyosiyonat ( $\text{SCN}^-$ ) ve perklorat ( $\text{ClO}_4^-$ ) iyonları için tris (2,2',2''-salisilidin-imino) trietilenamin-demir(III) temelli sıvı membran yeni bir iyon seçici elektrot geliştirilmiştir. Bu elektrot, tiyosiyonat ve perklorat iyonları için  $1,0 \times 10^{-1}$ - $1,0 \times 10^{-5}$  M doğrusal çalışma aralığında her on katlık derişim değişiminde -51,8 mV (tiyosiyonat için ve -55,9 mV'luk perklorat için) bir eğime sahip Nernst davranışı sergilemiştir. İyodat iyonları için ise  $1,0 \times 10^{-1}$ - $1,0 \times 10^{-4}$  M doğrusal çalışma aralığında her on katlık derişim değişiminde -55,2 mV'luk eğime sahip Nernst davranışı sergilemiştir. Bunlara ilaveten, hazırlanan bu sıvı membran elektrodun pH çalışma aralığı da araştırılmıştır. Geliştirilen elektrodun çok hızlı cevap zamanına sahip olduğu belirtilmekle beraber tayin limitlerinin de mikro molar seviyelerinde olduğu ifade edilmiştir. Elektrodun kullanım ömrü en az bir aydır. Bazı tek değerli anyonlara karşı elektrodun seçiciliği sabit girişim metoduna göre belirlenmiştir. Ayrıca geliştirilen elektrot iyodat ( $\text{IO}_3^-$ ), tiyosiyonat ( $\text{SCN}^-$ ) ve perklorat ( $\text{ClO}_4^-$ ) iyonlarının gümüş nitrat ile yapılan potansiyometrik titrasyonlarında indikatör elektrot olarak başarılı bir şekilde kullanılmıştır (Aslan, N. vd., 2009).

Bu çalışmada, tiyosiyonat elektrot olarak kaliksaren temelli PVC membran hidronyum iyon seçici elektrodun kullanılması üzerine araştırma yapılmıştır. 5,11,17,23-tetra-tert-butil-25,26,27,28-tetrasiyanometoksi-kaliks[4]aren kullanılarak hidronyum iyon seçici PVC membran elektrot hazırlanmış ve hazırlanan bu elektrodun tiyosiyonat iyon seçici elektrot olarak kullanılabilirliği incelenmiştir. % 1 iyonofor, % 66 o-NPOE ve % 33 polivinilklorür (PVC) bileşimi ile elektrodun en iyi potansiyometrik performans özellikleri gösteren membran bileşimi elde edilmiştir. Bu elektrot,  $1,0 \times 10^{-1}$ - $3,0 \times 10^{-5}$  M doğrusal çalışma aralığında her on katlık derişim değişiminde -52 mV'luk eğime sahip bir Nernst davranışı sergilemiştir. Bunun yanında bu çalışmada elektrodun potansiyometrik performansına pH'nın ve membran kompozisyonun etkiside araştırılmıştır. Elektrodun kullanım ömrü en az 4 ay olup, cevap zamanı da 10-15s aralığında belirlenmiştir. Elektrodun tiyosiyonat iyonu yanında yaygın olarak kullanılan diğer anyonik türlere karşı seçicilik katsayısı değerleri karışık çözelti metodu kullanılarak hesaplanmıştır. Elektrodun, tiyosiyonat iyonlarının gümüş nitrat ile potansiyometrik titrasyonunda indikatör elektrot olarak başarıyla kullanıldığı rapor edilmiştir (Erden vd., 2006).

Bu çalışmada, tiyosiyonat iyonlarına karşı yüksek seçiciliğe sahip iyon seçici elektrotlar hazırlanmıştır. Elektrotlar, grafit ile hazırlanan katı kontakt elektrotların yüzeylerine PVC, iyonofor, plastikleştirici ve bazı katkı maddelerini içeren membran çözeltisinin kaplanmasıyla oluşturulmuştur. Elektrotların potansiyometrik performansına membran kompozisyonun etkisi, pH etkisi ve olası girişim yapan iyonların etkisi araştırılmıştır. Elektrotlar,  $1,0 \times 10^{-1}$ - $1,0 \times 10^{-6}$  M doğrusal çalışma aralığında ve pH= 3,0-11,0 çalışma aralığında sırasıyla -60,6 mV (Hg(MBO)<sub>2</sub>) ve -57.5 mV'luk (Hg(PT)<sub>2</sub>) bir eğimle Nernst davranışı sergilemişlerdir. Her iki elektrodun tayin limiti ise yaklaşık olarak  $6,0 \times 10^{-7}$  M olarak belirlenmiştir. Elektrotlar 5s'nin altında cevap zamanına sahiptir ve potansiyometrik davranışında herhangi bir değişim olmaksızın en az 2 ay süreyle kullanılabilir. Geliştirilen elektrotlar, yaygın olarak kullanılan çeşitli iyonik türlerin varlığında tiyosiyonat iyonlarına karşı iyi bir seçicilik sergilemişlerdir. Geliştirilen bu elektrotlar, tiyosiyonat iyonlarının potansiyometrik titrasyonunda indikatör elektrot olarak ve salya numunelerinde



tiyosiyonat iyonun doğrudan tayininde başarılı bir şekilde kullanılmışlardır (Amini vd., 2003).

Bu çalışmada, bis (benzolaseton) propilendiimin bakır II kompleksinin iyonofor olarak kullanılmasıyla hazırlanan yüksek seçiciliğe sahip tiyosiyonat iyon seçici PVC membran elektrottan bahsedilmiştir. Elektrot, her on katlık derişim değişiminde -57,4 mV'luk eğime sahip bir Nernst davranışı sergilemiştir. Elektrodun doğrusal çalışma aralığı  $1,0 \times 10^{-1}$  -  $8,0 \times 10^{-7}$  M olarak belirlenmiş ve tayin limiti  $7,4 \times 10^{-7}$  M olarak hesaplanmıştır. Doğrusal çalışma aralığındaki tüm derişimlerde elektrodun sergilediği cevap zamanı süresi 5-10s'nin altındadır. pH=1,7-11,5 aralığında, elektrodun potansiyometrik cevabının çözeltinin pH değişiminden etkilenmediği görülmüştür. En iyi potansiyometrik davranışı ise % 32,69 polivinilklorür (PVC), % 57,34 dibutil ftalat (DBP), % 6,82 iyonofor (bis (benzolaseton) propilendiimin bakır II kompleksi) ve % 3,15 metiltrioktilamonyum klorit (MTOAC) kompozisyonunda hazırlanan membran bileşimi ile kaplı elektrotların sergilediği gözlenmiştir. Geliştirilen elektrot, yaygın olarak kullanılan anyonik türlerin yanında tiyosiyonat iyonları için iyi bir seçicilik göstermiştir. Elektrot, biyolojik numuneler, su numuneleri ve atıksu numunelerinde tiyosiyonat iyonlarının doğrudan tayininde başarıyla kullanılmıştır (Rezaei vd., 2007).

Bu çalışmada, bakır (II) temelli bir schiff bazı kompleksin iyonofor olarak kullanılmasıyla hazırlanan tiyosiyonat iyonlarına karşı yüksek seçici özellikte iyon seçici elektrottan bahsedilmiştir. Bu elektrot, yaygın olarak kullanılan pek çok anyonik türün yanında tiyosiyonat iyonlarına karşı çok iyi bir seçicilik göstermiştir. Elektrot,  $1,0 \times 10^{-1}$  -  $2,6 \times 10^{-6}$  M doğrusal çalışma aralığına sahiptir. Elektrodun tayin limiti ise  $8,0 \times 10^{-7}$  M olarak belirlenmiştir. Elektrot 25 °C'de pH=4,0 fosfat tamponunda 57,6 mV'luk eğime sahip bir Nernst davranışı sergilemiştir. Elektrot bir anti-Hofmeister seçicilik dizilimi sergilemiştir ( $\text{SCN}^- > \text{Sal}^- > \text{ClO}_4^- > \text{I}^- > \text{NO}_2^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ ). Geliştirilen elektrot, atık su numunelerinde ve insan salyasında tiyosiyonat iyonlarının doğrudan tayininde başarılı bir şekilde kullanılmıştır (Dai vd., 2005).

Bu çalışmada, iyonofor olarak bakır(II) ve nikel(II)'nin p-tolialdehitsemikarbazon (pTSC) kompleksleri kullanılarak hazırlanan PVC membran tiyosiyonat seçici elektrottan bahsedilmiştir. İyonofor olarak kullanılan Ni(II)pTSC, Cu(II)pTSC'dan daha yüksek bir seçicilik sergilemiştir. Elektrot,  $1,0 \times 10^{-2}$  -  $1,0 \times 10^{-7}$  M doğrusal çalışma aralığında her on katlık derişim değişiminde pH=3,0-10,0 aralığında -58,8 mV'luk eğime sahip bir Nernst davranışı sergilemiştir. Elektrodun tayin limiti ise  $1,3 \times 10^{-7}$  M olarak ifade edilmiştir. Elektrodun cevap zamanı 10s olarak verilmiştir. Elektrodun seçicilik katsayıları potansiyel eşitleme metodu ile hesaplanmıştır. Elektrodun kullanım ömrü ise yaklaşık 3 ay civarındadır. Geliştirilen elektrot, tiyosiyonat iyonlarının gümüş nitrat ile potansiyometrik titrasyonunda kullanılmıştır. Ayrıca geliştirilen elektrot, fizyolojik sıvılarda tiyosiyonat iyonlarının tayininde başarılı şekilde kullanılmıştır (Chandra vd., 2008).

Bu çalışmada, kobalt (II) temelli bir schiff bazı kompleksinin iyonofor olarak kullanılması ile hazırlanan tiyosiyonat seçici PVC membran elektrottan bahsedilmiştir. Hazırlanan elektrot,  $1,0 \times 10^{-1}$  -  $1,0 \times 10^{-6}$  M doğrusal çalışma aralığında, her on katlık konsantrasyon değişiminde tiyosiyonat iyonları için -59,05 mV'luk eğimle bir Nernst davranışı sergilemiştir. Ayrıca elektrodun tayin limiti  $8,0 \times 10^{-7}$  M olarak belirlenmiştir. Elektrot, yaygın olarak kullanılan anyonik türlerin yanında tiyosiyonat iyonlarına karşı yüksek bir seçicilik sergilemiştir. Cevap zamanının kısa olması, geniş bir pH (2,8–9,8) çalışma aralığına sahip olması, yüksek tekrarlanabilirlikte sonuçlar elde edilmesi ve uzun kullanım ömrü bu elektrodun önemli avantajları olarak verilmiştir. Elektrot 5s'den daha az cevap zamanına sahip olmakla birlikte potansiyometrik davranışında herhangi bir mV kaybı olmaksızın en az 14 hafta süreyle kullanılabilirdiği belirtilmiştir. Geliştirilen elektrot, insan idrarında, atık sularda ve salyada tiyosiyonat iyonlarının tayini için kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar bir referans metot (kalorimetrik ölçüm metodu) ile karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiş ve sonuçların belli bir güven seviyesinde birbiri ile uyum içersinde olduğu ifade edilmiştir (Shokrollahi vd., 2009).

Bu çalışmada, nikel ve demir ftalosiyanın kompleks maddeleri kullanılarak hazırlanan tiyosiyonat seçici elektrotlardan bahsedilmektedir. Elektrotlar, grafit kullanılarak

hazırlanan katı kontakt elektrodun yüzeyine nikel ve demir ftalosiyanın kompleksleri ile hazırlanan PVC membran bileşimlerinin kaplanmasıyla hazırlanmaktadır. Geliştirilen elektrotlar,  $1,0 \times 10^{-1}$ - $5,0 \times 10^{-7}$  M doğrusal çalışma aralığına sahiptir. Elektrotlar, hızlı cevap zamanına,  $5,0 \times 10^{-7}$  M tayin limitine ve pH= 3,0-10,0 gibi geniş bir pH aralığında çalışabilme özelliklerine sahiptir. Tiyosiyonat harici katyonik ve anyonik türlerin elektrotların potansiyometrik cevabına girişim etkileri incelenmiştir. Geliştirilen elektrotlar, yaygın olarak kullanılan anyonik ve katyonik türlerin varlığında tiyosiyonat iyonları için yüksek seçicilik göstermiştir. Ayrıca elektrotlar, üre numunelerinde tiyosiyonat iyonlarının doğrudan tayininde başarıyla kullanıldığı rapor edilmiştir (Amini vd., 1999).

Bu çalışmada, simetrik olmayan benzo4nikel(II)makrosiklik kompleksinin iyonofor olarak kullanılmasıyla hazırlanan tiyosiyonat seçici elektrottan bahsedilmiştir. En iyi PVC membran bileşimi ile hazırlanan elektrodun  $1,0 \times 10^{-1}$ - $1,4 \times 10^{-7}$  M doğrusal çalışma aralığına sahip olduğu gözlenmiştir. Elektrodun pH çalışma aralığı ise pH= 3,5-10,5 olarak verilmiştir. Geliştirilen elektrot  $1,0 \times 10^{-1}$ - $1,4 \times 10^{-7}$  M doğrusal çalışma aralığında her on katlık derişim değişiminde -59,7 mV'luk eğime sahip bir Nernst davranışı sergilemiştir. Elektrot, 5s'lik çok hızlı bir cevap zamanına sahip olduğu gibi, çeşitli anyonların arasında da tiyosiyonat iyonuna karşı yüksek seçici özellikte potansiyometrik davranış sergilemiştir. Ayrıca geliştirilen bu elektrot, tiyosiyonat iyonlarının gümüş nitrat ile potansiyometrik titrasyonunda indikator elektrot olarak kullanılmış ve üre ve salya numunelerinde tiyosiyonat iyonlarının tayini ile sigara içen ve içmeyenlerin ayırt edilmesinde başarıyla kullanılmıştır (Abbaspour vd., 2002).

Bu çalışmada, makrosiklik binükleer bakır(II) schiff bazı kompleksi kullanılarak tiyosiyonat seçici elektrot geliştirilmesinden bahsedilmiştir. Yeni makrosiklik binükleer bakır(II) schiff bazı kompleksi 4,40-diaminodibenzo-18-crown-6 ile bis(4-formil fenil)tereflat maddelerinden sentezlenmiştir. Sentezlenen maddenin yapısı FT-IR,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR ve MS teknikleriyle açıklanmıştır. Geliştirilen elektrot  $1,0 \times 10^{-1}$ - $1,0 \times 10^{-7}$  M doğrusal çalışma aralığında -58,9 mV eğim ile kabul edilebilir bir Nernst davranışı sergilemiştir. Elektrodun tayin limiti ise  $3,1 \times 10^{-8}$  M olarak belirlenmiştir.

Ayrıca elektrodun pH=3,0-8,0 arasında çözeltinin pH değişiminden etkilenmediği belirlenmiştir. 20s'lik hızlı bir cevap zamanına sahip olan elektrodun kullanım ömrü yaklaşık 2 ay olarak ifade edilmiştir. Geliştirilen elektrot, atık su numulerinde ve insan idrarında tiyosiyonat iyonlarının doğrudan tayininde başarılı bir şekilde kullanılmıştır (Patel vd., 2009).

Bu çalışmada, N,N'-etilen-bis(4-metil salisilidin iminato) nikel(II) kompleksi kullanılarak tiyositonat seçici PVC membran elektrot geliştirilmesinden bahsedilmiştir. Çalışmada ayrıca geliştirilen elektrodun potansiyometrik davranışına membran bileşiminin etkisi, pH etkisi ve olası girişim yapan anyonların etkisi araştırılmıştır. Elektrodun doğrusal çalışma aralığı  $1,0 \times 10^{-1}$ - $1,0 \times 10^{-6}$  M olarak belirlenmiştir. Her on katlık derişim değişiminde elektrot, -58,9 mV'luk eğim ile iyi bir Nernst davranışı sergilemiştir. Ayrıca elektrodun pH=3,5-8,5 aralığında çözeltinin pH değişiminden etkilenmediği gözlenmiştir. Elektrodun tayin limiti ise  $3,1 \times 10^{-7}$  M olarak ifade edilmiştir. Yaygın olarak kullanılan anyonik türlere karşı elektrodun seçicilik katsayısı değerleri sabit girişim metoduna göre (fixed interference method-FIM) belirlenmiştir. Geliştirilen elektrodun cevap zamanı 10-15s aralığında olmakla beraber, potansiyometrik davranışında herhangi bir değişiklik olmaksızın en az 3 ay kullanılabilceği belirtilmiştir. Geliştirilen bu elektrot, tiyosiyonat iyonlarının gümüş nitrat ile potansiyometrik titrasyonunda indikator elektrot olarak, üre ve salya numunelerinde ise tiyosiyonat iyonlarının doğrudan tayininde başarılı bir şekilde kullanılmıştır (Ardakani vd., 2006).

### **3. MATERYAL ve YÖNTEM**

#### **3.1. Kullanılan Kimyasallar**

Tetrahidrofuran (THF), yüksek molekül ağırlıklı polivinilklorür (PVC), o-nitrofeniloktiletler (o-NPOE), Dibütilftalat (DBP), grafit ve sodyum tiyosiyonat (NaSCN) Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından temin edildi.

Katı-kontakt elektrotların hazırlanmasında kullanılan epoksi (TP3100) Denlaks (Türkiye) ve sertleştirici (Desmodur RFE) Bayer (Almanya) firmasından temin edildi. Çalışmadaki çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan bütün tuzlar Sigma-Aldrich (Germany) firmasından satın alındı. Çalışma boyunca kullanılan tüm çözeltilerin hazırlanmasında deiyonize su (18,3 M $\Omega$ ) kullanıldı.

#### **3.2. Kullanılan Cihazlar**

Potansiyometrik ölçümler, laboratuvar yapımı bilgisayar kontrollü potansiyometrik ölçüm sistemi kullanılarak gerçekleştirildi. Tüm potansiyometrik ölçümlerde referans elektrot olarak Gamry (ABD) marka Ag/AgCl referans elektrot kullanıldı. pH ölçümleri Thermo Fisher Scientific (ABD) Orion Star A215 pH/İletkenlik ölçüm cihazıyla gerçekleştirildi. Çalışmada kullanılan deiyonize su Human Corporation Zeener Power II (Kore) su saflaştırma sistemi kullanılarak elde edildi.

#### **3.3. Standart Çözeltiler**

Ölçümlerde kullanılan standart çözeltiler analitik saflıktaki tuzlar kullanılarak hazırlandı. İlk olarak, her bir iyonik türün 0,1 M derişimdeki stok çözeltileri hazırlandı. Daha sonra bu iyonik türlerin çalışmada ihtiyaç duyulan derişimlerdeki stok çözeltileri

başlangıçta hazırlanan 0,1 M derişimdeki standart çözeltilerinin deiyonize su ile seyreltilmesi ile elde edildi.

### **3.4. Organo-Modifiye Killerin Hazırlanması**

Organo-modifiye killerin hazırlanmasında başlangıç materyali olarak Ordu ili Unye yöresi bentoniti kullanılmıştır. İlk olarak topraktan alınan ham bentonit kayaçları küçük parçalara öğütüldü. Ardından dekantasyon işlemiyle kil harici safsızlıklar uzaklaştırıldı ve 90 °C’de kurutuldu. Sonrasında numune 200 mesh boyutuna elenerek diğer işlemler için saklandı. 15 g bentonit 0,1 M NaCl çözeltisiyle oda sıcaklığında 1 gün muamele edilerek sodyum bentonit (Na-B) elde edildi. Elde edilen numunenin (Na-B) katyon değiştirme kapasitesi (CEC) metilen mavisi adsorpsiyonuyla 79 meq/100 g kil olarak belirlendi.

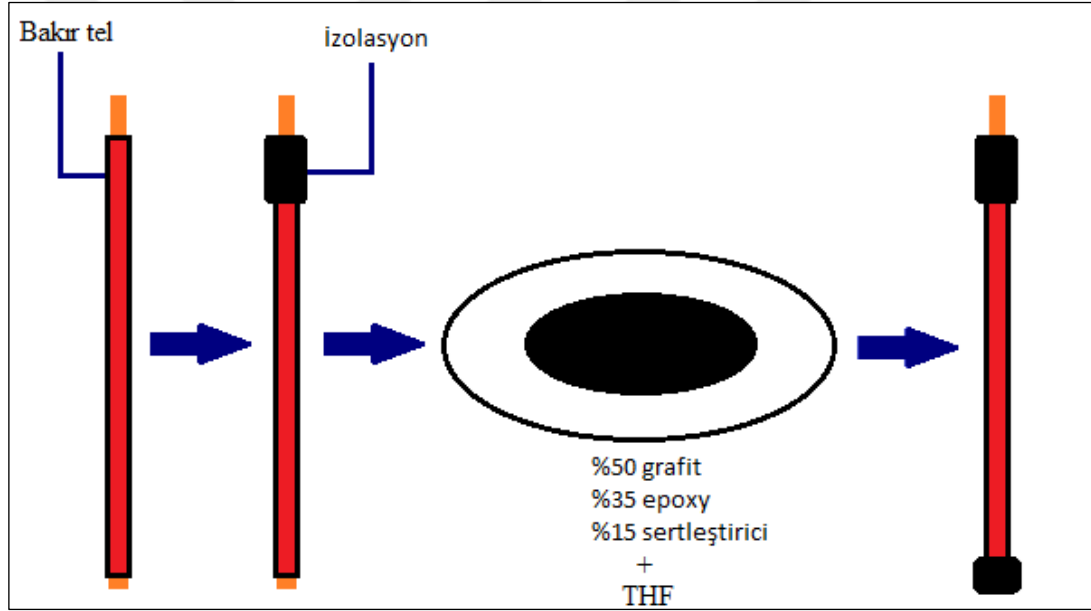
Sonraki aşamada, 0,5-3,0 CEC arası miktarlarda herbiri 200 mL olan altı adet hegzadesiltrimetilamonyum bromür (HDTMABr) çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltiler daha önceden hazırlanmış herbiri 2 g Na-B ve 100 mL deionize su içeren altı adet süspansiyona damla damla ilave edildi ve karışımlar 80 °C’de 15 saat karıştırıldı. Süspansiyonların herbiri 10000 rpm’de santifürj edilerek elde edilen katı ürünler deiyonize su ile birkaç kez yıkandı ve 60 °C’de kurutuldu. Oluşan katı ürünler HDTMA/CEC miktarına göre 0,5 CEC HDTMA-B, 1,0 CEC HDTMA-B 1,5 CEC HDTMA-B, 2,0 CEC HDTMA-B, 2,5 CEC HDTMA-B ve 3,0 CEC HDTMA-B olarak adlandırıldı (Cubuk vd., 2015).

### **3.5. İyon Seçici Elektrotların Hazırlanması**

Çalışmamızda, organo-modifiye kil temelli iyonofor madde kullanılarak membran kaplı iyon seçici elektrotlar hazırlandı. Elektrotların hazırlanması genel olarak iki basamakta meydana gelmektedir. İlk basamak membranların kaplanacağı katı kontakt

elektrotların hazırlanması, ikinci basamak ise PVC-membran bileşimlerinin hazırlanarak bu katı kontakt yüzeylere kaplanması işlemlerinden oluşmaktadır.

**Katı kontakt elektrotların hazırlanması:** Katı kontakt elektrotların hazırlanma aşaması; % 50 (w/w) grafit, % 35 (w/w) epoksi ve % 15 (w/w) sertleştirici içeren homojenize edilmiş karışıma uygun uzunluktaki bakır tellerin açık uçlarından daldırılması ve daha sonra oda şartlarında 1 gece boyunca kurutulması işlemlerini kapsamaktadır. Şekil 3.1’de katı kontakt elektrotların hazırlanma aşaması şematize edilerek verilmiştir.

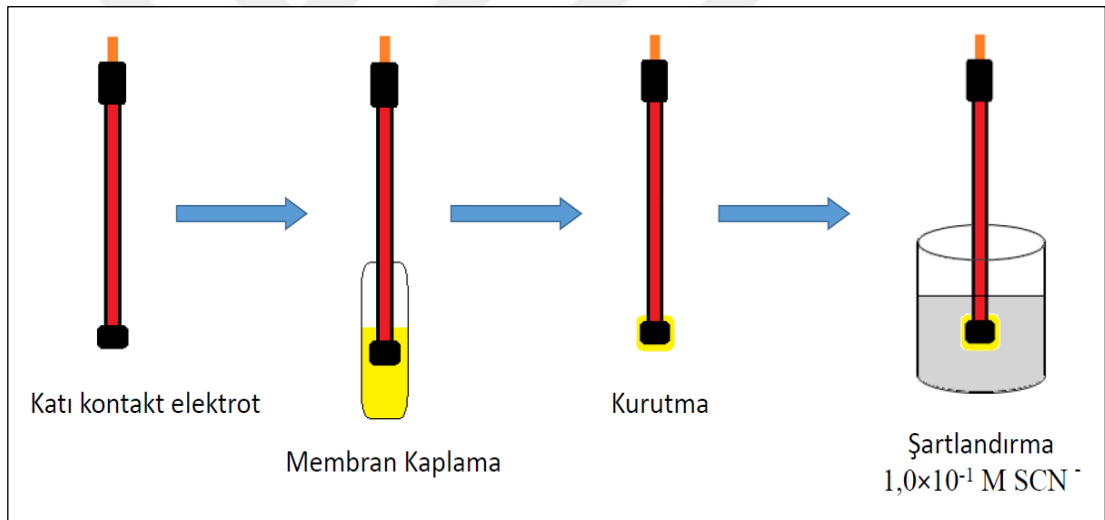


Şekil 3.1. Katı kontakt elektrotların hazırlanması

**PVC membran bileşimlerinin hazırlanması :** Tüm PVC membranlar bileşimleri farklı oranlarda PVC, iyonofor madde (modifiye organo kil), nitrofeniloktiller (o-NPOE), dioktilsebakat (DOS), dioktilftalat (DOP) içermektedir. Membranlar, 100 mg’lık toplam membran bileşiminin 1 mL tetrahidrofuran çözücüsü içerisinde çözülmesiyle hazırlanmıştır.

**PVC membranların katı kontakt elektrot yüzeyine kaplanması** : Katı kontakt elektrotlar hazırlanan PVC membran bileşimlerinin içerisine direkt olarak birkaç kez daldırılarak kaplandı ve en az 12 saat boyunca oda şartlarında kurumaya bırakıldı.

**PVC membran elektrotların şartlandırılması** : Elektrot membranları kuruduktan sonra  $1,0 \times 10^{-1}$  M NaSCN içeren 20 mL'lik çözeltinin içine daldırıldı ve 12 saat süresince şartlandırıldı. Böylece elektrotlar, ölçüme hazır hale getirildi. Elektrotlar kullanılmadığı zamanlarda laboratuvar koşullarında havada asılı olarak bekletildi. Şekil 3.2'de katı kontakt elektrotların PVC membran karışımı ile kaplanması ve şartlandırılması şematik olarak verilmiştir.



**Şekil 3.2.** Katı kontakt elektrotların PVC membran bileşimi ile kaplanması ve şartlandırılması



## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

### 4.1. Organo-Modifiye Killerin Karakterizasyonu

Farklı HDTMA konsantrasyonlarına (0,5-3,0 CEC) sahip organo killer hazırlandı. Bu organokillerin yapısal, termik, tekstural ve morfolojik özellikleri toz X-ışınları kırınımı (PXRD), Fourier Transform Infrared (FTIR) spektroskopisi, termik analiz yöntemleri (TG/DTG ve DTA), taramalı elektron mikroskobu (SEM), elektroforotetik mobilite ve yüzey alanı ölçüm teknikleri ile incelendi.

X-ışınları toz kırınım verilerinde HDTMA<sup>+</sup> katyonlarının kilin tabakaları arasına sızdığı tespit edildi. 0,5 CEC HDTMA<sup>+</sup> derişimli organokilde surfaktan moleküllerinin tek tabaka 1,0 CEC HDTMA<sup>+</sup> derişimli organokilinde çift tabaka ve daha üstü HDTMA<sup>+</sup> derişimlerinde ise (1,5-3,0 CEC) parafin konformasyonundan kil tabakaları arasına sızdığı belirlendi.

Numunelerin IR verilerinden, HDTMA<sup>+</sup> moleküllerine ait karakteristik IR titreşimleri gözlemlendi. Artan HDTMA derişimiyle C-H gerilme piklerinde şiddet artışı tespit edildi.

Termik analiz verilerinde 180-270 °C aralığında HDTMA moleküllerinde oluşan kütle azalmaları tespit edildi. Ayrıca HDTMA miktarı arttıkça organokillerin hidrofilik (suyu seven) özelliğinin, hidrofobik (suyu sevmeyen) özelliğe değıştiğı belirlendi.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülerinde organokillerin daha pamuksu yapıda oldukları gözlemlendi. Organokillerin yüzey alanlarının artan HDTMA derişimli kilerde kademeli olarak azaldığı belirlendi.

Saf, Na- ve 0,5-3,0 CEC organokillerin farklı pH'lardaki elektroforetik mobilite değerleri Tablo 4.1'de gösterilmiştir. Saf, Na, 0,5 CEC ve 1,0 CEC organokillerde negatif elektroforetik mobilite değerleri gözlemlendi. 1,5-3,0 CEC organokillerde ise

elektroforetik mobilite değerleri pozitif olarak belirlendi. En pozitif değerler 2,5 CEC organokil için gözlendi. Bu durum, tiyosiyonat seçici elektrot hazırlanmasında PVC membran bileşiminde iyonofor olarak kullanılan organo modifiye kilin en iyi anyon seçici özelliğe sahip elektrot olmasını desteklemektedir (Cubuk vd., 2015).

**Tablo 4.1.** Saf, Na- ve 0,5-3,0 CEC organokillerin farklı pH'lardaki elektroforetik mobilite değerleri.

rnek	Elektroforetik mobilite (( $\mu\text{cm}/\text{Vs}$ )					
	pH=2,00	pH=4,00	pH=6,00	pH=8,00	pH=10,00	pH=12,00
Kil	-1,35	-1,71	-1,68	-1,89	-2,03	-2,36
2.5-CECHDTMA-Kil	2,89	2,57	2,11	1,02	-0,76	-1,84

## 4.2. PVC Membran Tiyosiyonat Seçici Elektrodun Potansiyometrik Performans zellikleri

### 4.2.1. Optimum membran bileşiminin belirlenmesi

İyon seçici elektrotlarda iyonofor bileşimi, kullanılan plastikleştirici türü ve PVC oranları elektrodun potansiyometrik performans özelliklerini belirleyen en önemli faktörlerdir. Bu nedenle en iyi potansiyometrik davranış sergileyen elektrodu belirleyebilmek için farklı oranlarda hazırlanan membran bileşimleri katı kontakt elektrotların yüzeylerine kaplandı ve katyonu sabit tutulmuş (sodyum tuzlarından hazırlanan)  $1,0 \times 10^{-1}$ - $1,0 \times 10^{-6}$  M arasında derişimleri değişen anyon zeltileri kullanılarak potansiyometrik ölçümler yapıldı. Bu lmler sonucunda elde edilen veriler ile potansiyel-derişim grafikleri oluşturuldu. Bu grafiklerden, farklı membran

bileşimi ile hazırlanan her bir elektrot için doğrusal çalışma aralığı, tayin limiti, eğim ve  $R^2$  değerleri belirlendi. Tablo 4.2’ de membran optimizasyonu sonucu elde edilen veriler karşılaştırmalı olarak verilmiştir (Cubuk vd., 2015).

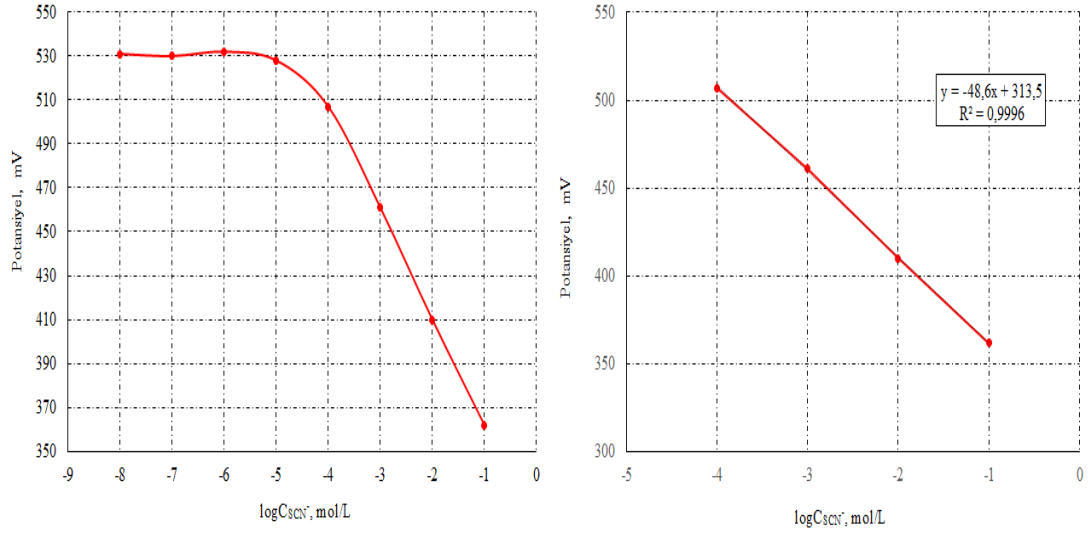
**Tablo 4.2.** Organo-modifiye kil temelli tiyosiyonat seçici elektrotların optimum membran bileşimleri ve potansiyometrik performans özellikleri.

	Membran kompozisyonunun adı	Kompozisyon Bileşimi (%)						$R^2$	Doğrusal çalışma aralığı (M)	Eğim (mV)	Tayin Limiti (M)
		İyonofor (mg)	PVC (mg)	DOP (mg)	DBP (mg)	NPOE (mg)	DOS (mg)				
1	Saf HDTMA	10	30	60	-	-	-	Belirlenemedi	Belirlenemedi	-	Belirlenemedi
2	0,5 CEC HDTMA	10	30	60	-	-	-	Belirlenemedi	Belirlenemedi	-	Belirlenemedi
3	1,0 CEC HDTMA	10	30	60	-	-	-	0,9999	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-1}$	35±3	$6,5 \times 10^{-3}$
4	1,5 CEC HDTMA	10	30	60	-	-	-	0,9999	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-1}$	39±2	$5,0 \times 10^{-3}$
5	2,0 CEC HDTMA	10	30	60	-	-	-	0,9999	$1,0 \times 10^{-3} - 1,0 \times 10^{-1}$	39±2	$4,5 \times 10^{-4}$
6	2,0 CEC HDTMA	15	28	57	-	-	-	0,9991	$1,0 \times 10^{-3} - 1,0 \times 10^{-1}$	41±3	$3,2 \times 10^{-4}$
7	2,0 CEC HDTMA	20	26	54	-	-	-	0,9992	$1,0 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-1}$	44±3	$1,0 \times 10^{-4}$
8	2,5 CEC HDTMA	10	30	60	-	-	-	0,9999	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-1}$	45±2	$3,0 \times 10^{-3}$
9	2,5 CEC HDTMA	15	28	57	-	-	-	0,9796	$1,0 \times 10^{-3} - 1,0 \times 10^{-1}$	45±2	$2,5 \times 10^{-4}$
10	2,5 CEC HDTMA	20	26	54	-	-	-	0,9983	$1,0 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-1}$	43±2	$9,6 \times 10^{-5}$
11	2,5 CEC HDTMA	20	26	-	54	-	-	0,9996	$1,0 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-1}$	48±2	$4,3 \times 10^{-5}$
12	3,0 CEC HDTMA	20	26	-	-	54	-	0,9999	$1,0 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-1}$	40±2	$6,2 \times 10^{-5}$
13	3,0 CEC HDTMA	20	26	-	-	-	54	0,9309	$1,0 \times 10^{-3} - 1,0 \times 10^{-1}$	40±2	$6,8 \times 10^{-4}$
14	3,0 CEC HDTMA	25	25	50	-	-	-	0,9711	$1,0 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-1}$	42±4	$1,0 \times 10^{-4}$
15	3,0 CEC HDTMA	25	20	55	-	-	-	0,9808	$1,0 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-1}$	44±2	$1,0 \times 10^{-4}$
16	4,0 CEC HDTMA	10	30	60	-	-	-	0,9897	$1,0 \times 10^{-3} - 1,0 \times 10^{-1}$	44±2	$1,0 \times 10^{-3}$

Tablo 4.2 incelendiğinde doğrusal çalışma aralığı, tayin limiti, eğim ve  $R^2$  değerleri göz önüne alındığında en iyi potansiyometrik performans özelliklerine sahip membran bileşiminin 11 numaralı membran bileşimi olduğu gözlemlendi. Çalışmamızın bu aşamasından sonra yapılan tüm potansiyometrik performans testleri 11 numaralı membran bileşimi ile hazırlanan tiyosiyonat seçici elektrotlar kullanılarak yapıldı.

#### **4.2.2. Organo-modifiye kil temelli PVC membran tiyosiyonat seçici elektrodun kalibrasyon grafiği ve doğrusal çalışma aralığı**

Optimum membran bileşimi belirlenen organo-modifiye kil temelli tiyosiyonat seçici elektrot ile derişimi  $1,0 \times 10^{-1}$ - $1,0 \times 10^{-8}$  M arasında değişen standart tiyosiyonat çözeltileri kullanılarak detaylı bir kalibrasyon çalışması yapıldı. Elde edilen veriler kullanılarak potansiye-derişim grafiği oluturuldu. Oluşturulan bu grafikten organo-modifiye kil temelli tiyosiyonat seçici elektrodun doğrusal çalışma aralığı ve tayin limiti gibi önemli potansiyometrik performans özellikleri belirlendi. Yapılan çalışmalar sonucunda elektrodun  $1,0 \times 10^{-1}$ - $1,0 \times 10^{-4}$  M arasında her on katlık derişim değişiminde  $-48 \pm 2$  mV eğimle potansiyometrik davranış sergilediği ve tayin limitinin  $4,3 \times 10^{-5}$  M olduğu gözlemlendi. Belirlenen doğrusal çalışma aralığındaki doğru denkleminin  $y = -48,6x + 313,5$  ve  $R^2$  değerinin ise 0,9996 olduğu belirlendi. Şekil 4.1' de organo-modifiye kil temelli tiyosiyonat seçici elektrodun kalibrasyon grafiği ve doğrusal çalışma aralığı verilmiştir (Cubuk, O. vd, 2015).



**Şekil 4.1.** Organo-modifiye kil temelli tiyosiyonat seçici elektrodun kalibrasyon grafiği ve doğrusal çalışma aralığı (Cubuk, O. vd, 2015).

#### 4.2.3. Organo-modifiye kil temelli PVC membran tiyosiyonat seçici elektrodun seçiciliği

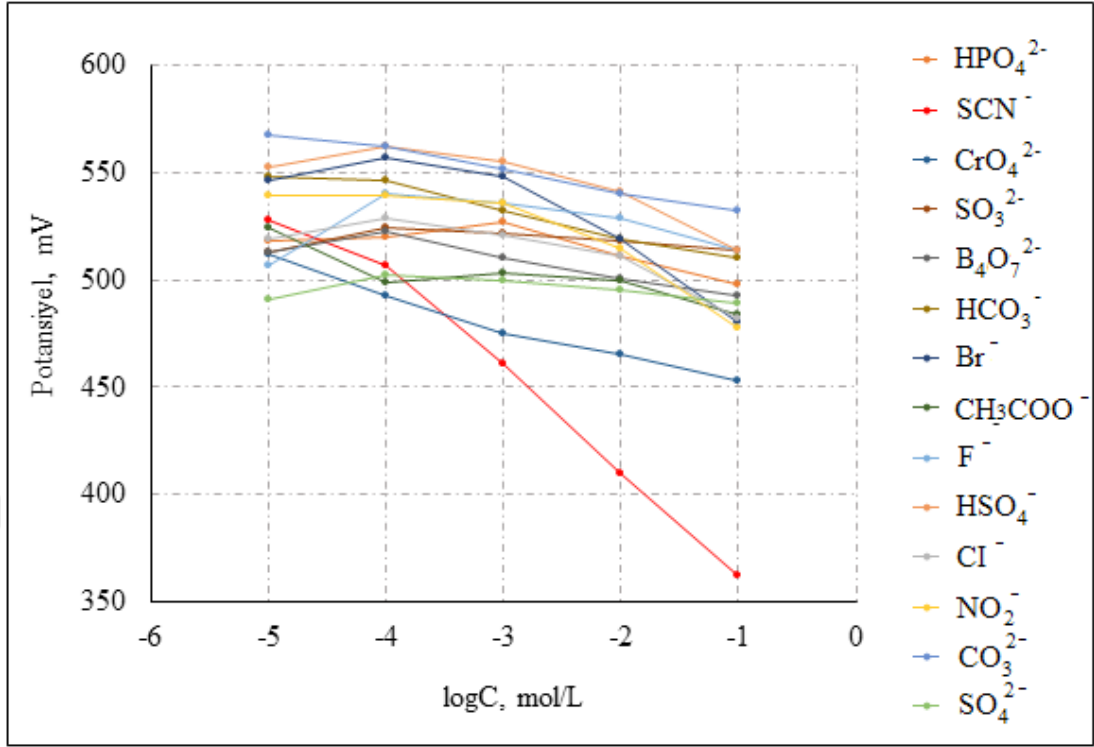
Doğrusal çalışma aralığı ve tayin limiti belirlenen organo-modifiye kil temelli tiyosiyonat seçici elektrodun potansiyometrik davranışına yaygın olarak kullanılan anyonik türlerin etkisini belirleyebilmek için elektrodun seçiciliği test edildi. Elektrodun seçicilik katsayılarının belirlenmesinde, seçicilik katsayısı belirleme yöntemlerinden biri olan ve literatürde en fazla tercih edilen potansiyel eşitleme metodu (Matched Potential method) kullanıldı. Bu çalışma için, 10 mL  $1,0 \times 10^{-5}$  M standart tiyosiyonat çözeltisi alındı ve üzerine belli hacimlerde (1'er mL)  $1,0 \times 10^{-2}$  M standart tiyosiyonat çözeltisi ilave edildi. Bu esnada her ilaveden sonra çözeltinin potansiyel değişim değerleri kaydedildi. Elde edilen veriler ile kalibrasyon grafiği oluşturuldu ve bir doğru denklemi elde edildi. Daha sonra içerisinde  $1,0 \times 10^{-5}$  M tiyosiyonat iyonları sabit tutulmuş  $1,0 \times 10^{-2}$  M derişiminde standart anyon çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltilerin potansiyel değerleri organo-modifiye kil temelli tiyosiyonat seçici elektrot ile ölçüldü. Elde edilen potansiyel değerleri, kalibrasyon grafiğinden elde edilen doğru denkleminde yerine yazılarak her bir anyonik tür için

seçicilik katsayısı değeri hesaplandı. Tablo 4.3’ de organo-modifiye kil temelli tiyosiyonat seçici elektrodun her bir anyonik tür için hesaplanan seçicilik katsayısı değerleri verilmiştir.

**Tablo 4.3.** Organo-modifiye kil temelli PVC membran tiyosiyonat seçici elektrodun potansiyel eşitleme metoduna göre seçicilik katsayıları.

Girişim Yapan İyon	$-\log(k_{A,B}^{pot})$	Girişim Yapan İyon	$-\log(k_{A,B}^{pot})$
F <sup>-</sup>	1,87	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	2,81
Cl <sup>-</sup>	2,59	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	2,55
Br <sup>-</sup>	2,26	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,41
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2,62	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,11
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2,28	B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	1,93
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2,70		

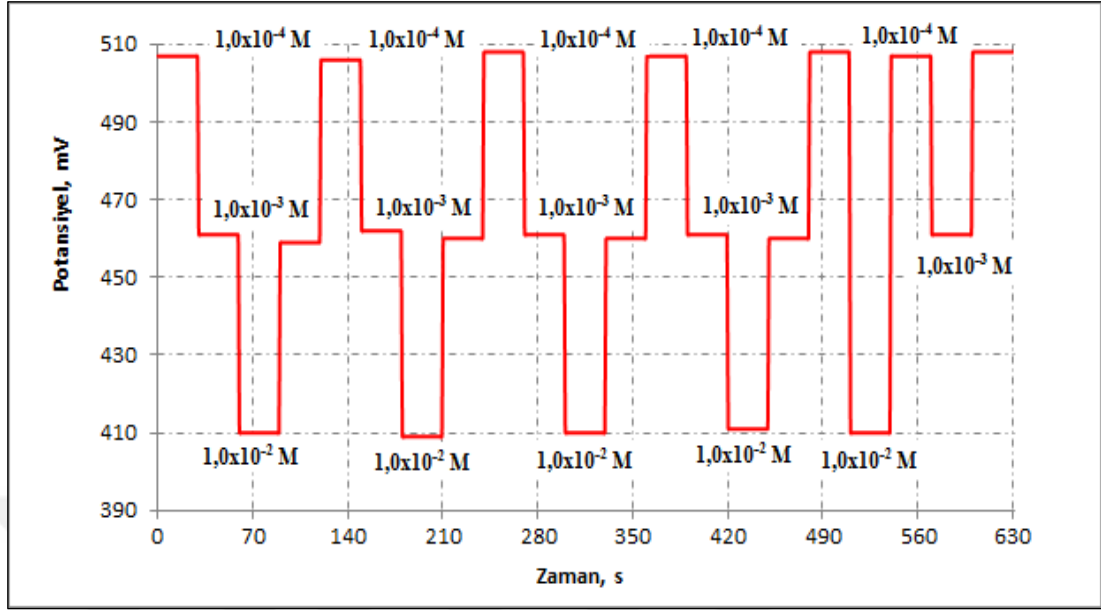
Tablo 4.3 incelendiğinde elektrodun potansiyometrik davranışına 1,87 değeri ile florür iyonlarının en yüksek girişimi yaptığı görülmektedir. Bu sonuç göstermektedir ki organo-modifiye kil temelli tiyosiyonat seçici elektrot en çok girişim yapan florür iyonlarının varlığında dahi tiyosiyonat iyonlarına karşı en az 74 kat daha seçici davranış sergilemektedir. Şekil 4.2’de organo-modifiye kil temelli tiyosiyonat seçici elektrodun yaygın olarak kullanılan anyonik türlerin yanında tiyosiyonat iyonlarına karşı sergilediği potansiyometrik davranış verilmiştir (Cubuk, O. vd, 2015).



**Şekil 4.2.** Organo-modifiye kil temelli tiyosiyonat seçici elektrodun potansiyometrik davranışı (Cubuk, O. vd, 2015).

#### 4.2.4. Organo-modifiye kil temelli PVC membran tiyosiyonat seçici elektrodun tekrarlanabilirliği

Organo-modifiye kil temelli tiyosiyonat seçici elektrodun tekrarlanabilirliği  $1,0 \times 10^{-4}$ ,  $1,0 \times 10^{-3}$  ve  $1,0 \times 10^{-2}$  M standart tiyosiyonat çözeltileri kullanılarak test edildi. Bu çalışma için yeni hazırlanmış standart tiyosiyonat çözeltileri kullanıldı. Ölçümler esnasında bir çözeltilerden diğer bir çözeltiye geçiş sırasında elektrodun yüzeyinin deiyonize su ile yıkanmasına dikkat edildi. Ayrıca tüm ölçümler oda sıcaklığında yapıldı. Elde edilen veriler ile potansiyel-zaman grafiği oluşturuldu ve organo-modifiye kil temelli tiyosiyonat seçici elektrodun tekrarlanabilirliği belirlendi. Şekil 4.3'te organo-modifiye kil temelli tiyosiyonat seçici elektrodun tekrarlanabilirliği grafiksel olarak verilmiştir. Tablo 4.3'te ise elektrodun tekrarlanabilirliği sayısal olarak verilmektedir.



Şekil 4.3. Organo-modifiye kil temelli tiyosiyonat seçici elektrodun tekrarlanabilirliği (Cubuk, O. vd, 2015).

Tablo 4.4. Organo-modifiye kil temelli PVC membran tiyosiyonat seçici elektrodun tekrarlanabilirliğini gösteren ortalama ve standart sapma değerleri

SCN <sup>-</sup> (M)	Ölçümler					$\bar{X} \pm S^*$
	1	2	3	4	5	
$1,0 \times 10^{-4}$	507	506	508	507	508	507,20±0,84
$1,0 \times 10^{-3}$	461	459	462	460	461	460,60±1,14
$1,0 \times 10^{-2}$	410	409	410	411	410	410,00±0,71

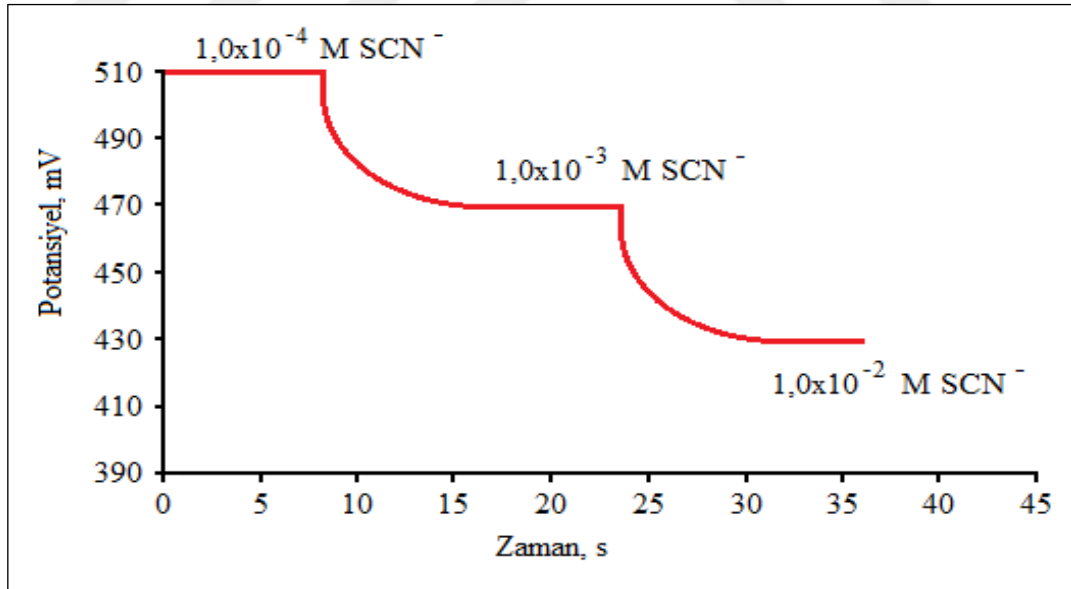
\*Ortalama ve standart sapma değerleri n=5 için verilmiştir.

Şekil 4.3 ve Tablo 4.4 incelendiğinde özellikle ortalama ve standart sapma değerlerinden organo-modifiye kil temelli tiyosiyonat seçici elektrodun yüksek tekrarlanabilirlikte potansiyometrik davranış sergilediği görülmektedir.



#### 4.2.5. Organo-modifiye kil temelli PVC membran tiyosiyonat seçici elektrodun cevap zamanı

İyon seçici elektrotlar için cevap zamanı, elektrodun on katlık bir derişim değişiminde bir çözeltilerden diğer bir çözeltilere daldırıldığında dengeye potansiyelinin %95'inin oluşması için geçen süre olarak tanımlanır (IUPAC, 1994). Çalışmamızda organo-modifiye kil temelli tiyosiyonat seçici elektrodun cevap zamanını belirleyebilmek için  $1,0 \times 10^{-4}$ ,  $1,0 \times 10^{-3}$  ve  $1,0 \times 10^{-2}$  M standart tiyosiyonat çözeltileri kullanıldı. Bu amaç için elektrodun  $1,0 \times 10^{-4}$  M standart tiyosiyonat çözeltisinden  $1,0 \times 10^{-3}$  M standart tiyosiyonat çözeltisine,  $1,0 \times 10^{-3}$  M standart tiyosiyonat çözeltisinden  $1,0 \times 10^{-2}$  M standart tiyosiyonat çözeltisine geçişi esnasında denge potansiyelinin oluşması için geçen süre incelendi. Elde edilen veriler ile potansiyel-zaman grafiği oluşturuldu. Şekil 4.4'te organo-modifiye kil temelli tiyosiyonat seçici elektrodun cevap zamanı grafiksel olarak verilmiştir.



Şekil 4.4. Organo-modifiye kil temelli tiyosiyonat seçici elektrodun cevap zamanı

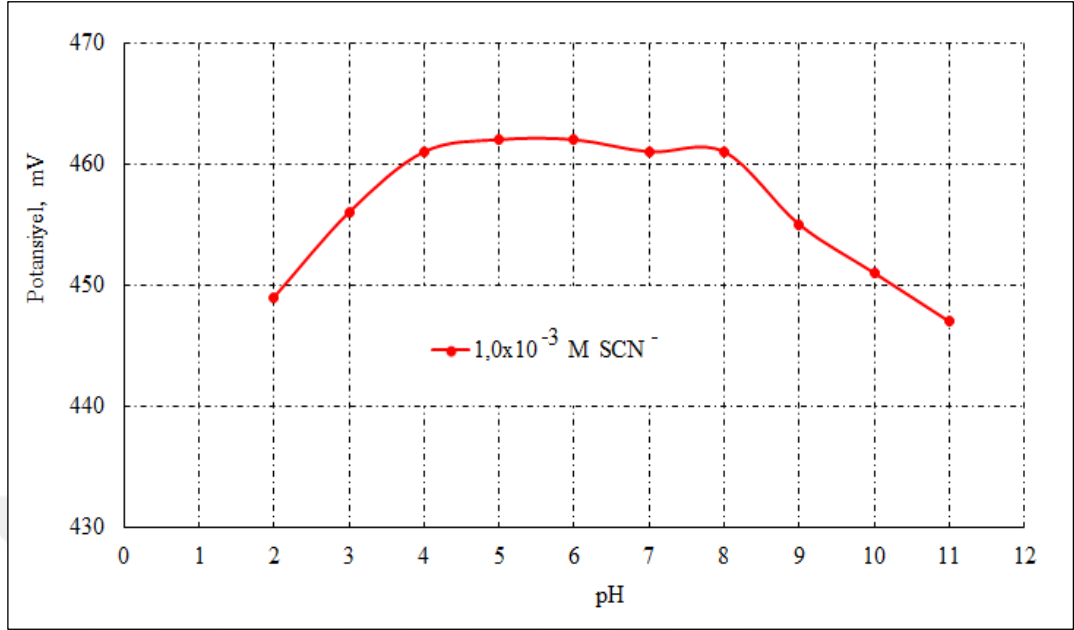
Şekil 4.4 incelendiğinde organo-modifiye kil temelli tiyosiyonat seçici elektrodun her on katlık derişim değişiminde, bir çözeltilerden diğer bir çözeltilere geçiş esnasında denge potansiyelinin oluşması için geçen sürenin 10 saniyeden daha az olduğu belirlendi.

Özellikle yüksek derişimlere doğru gidildikçe bu sürenin çok daha kısa olduğu gözlemlendi (Caglar, B., 2012).

#### **4.2.6. Organo-modifiye kil temelli PVC membran tiyosiyonat seçici elektrodun pH çalışma aralığı**

İyon seçici elektrotların gerçek numune analiz uygulamalarında kullanılabilirliğinin belirlenmesi için elektrodun pH çalışma aralığının belinmesi gerekmektedir. Bu amaçla organo-modifiye kil temelli PVC membran tiyosiyonat seçici elektrodun pH çalışma aralığı belirlenmeye çalışıldı. Bunun için tiyosiyonat iyonu derişimi  $1,0 \times 10^{-3}$  M olarak sabit tutulmuş ve pH'sı 2,0-11,0 arasında değişen standart pH-tiyosiyonat çözeltileri hazırlandı. Çözeltilerin pH'larının ayarlanmasında pH= 2,0-6,0 arası için 0,1 M ve 1,0 M HNO<sub>3</sub>, pH= 7,0-11,0 arası için ise 0,1 M ve 1,0 M NaOH çözeltileri kullanıldı. İçerisinde tiyosiyonat iyonu derişimi  $1,0 \times 10^{-3}$  M olarak sabit tutulmuş ve pH ayarlaması yapılmış çözeltilere organo-modifiye kil temelli PVC membran tiyosiyonat seçici elektrot direkt olarak daldırıldı ve gözlenen potansiyel değerleri kaydedildi. Elde edilen veriler ile potansiyel-pH grafiği çizilerek elektrotların pH çalışma aralığı belirlendi (Cubuk, O. vd, 2015).

Şekil 4.5'te organo modifiye kil temelli PVC membran tiyosiyonat seçici elektrodun pH çalışma aralığı verilmiştir.



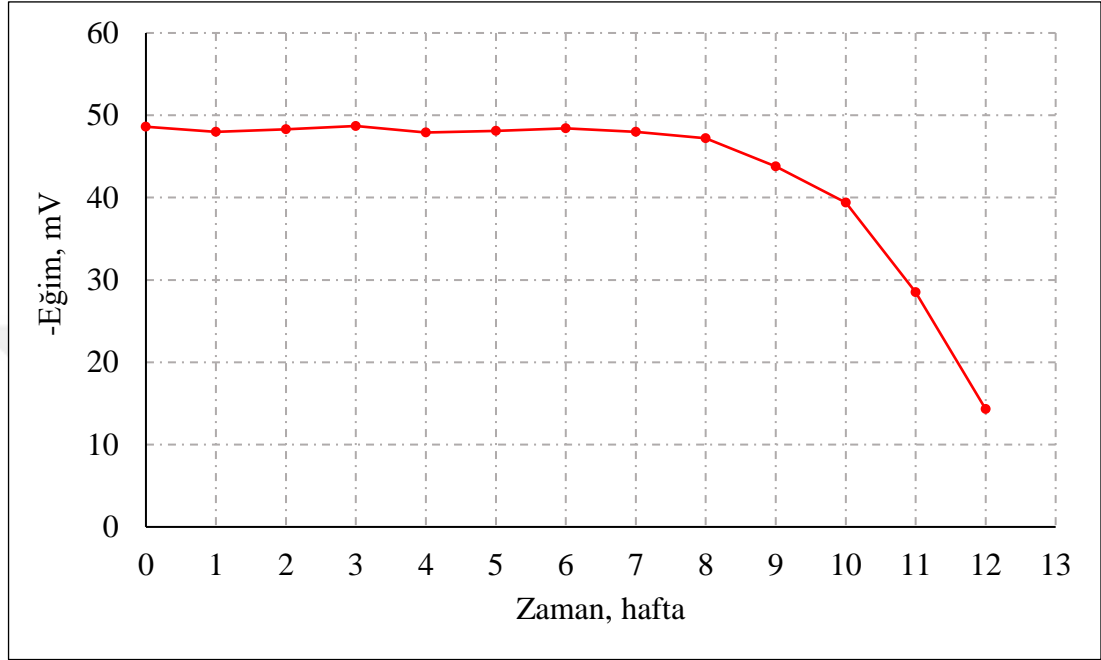
**Şekil 4.5.** Organo-modifiye kil temelli PVC membran tiyosiyonat seçici elektrodun pH çalışma aralığı (Cubuk, O. vd, 2015).

Şekil 4.5 incelendiğinde organo-modifiye kil temelli PVC membran tiyosiyonat seçici elektrodun pH=4,0-8,0 arasında doğrusal olarak çalıştığı ve çözeltinin pH değişiminden etkilenmediği gözlemlendi. pH=4,0'ten daha düşük ve pH= 8,0'dan daha yüksek pH değerlerinde elektrotların ölçülen potansiyel değerlerinde çözeltinin pH'sına bağlı olarak azalmalar olduğu gözlemlendi.

#### 4.2.7. Organo-modifiye kil temelli PVC membran tiyosiyonat seçici elektrodun kullanım ömrü

Organo-modifiye kil temelli PVC membran tiyosiyonat seçici elektrodun kullanım ömrünü belirleyebilmek için, aynı şartlar altında aynı elektrot kullanılarak her hafta  $1,0 \times 10^{-1}$  -  $1,0 \times 10^{-6}$  M standart tiyosiyonat çözeltileri ile kalibrasyon ölçümleri yapıldı. Yapılan kalibrasyon ölçümleri sonucunda doğrusal çalışma aralığı ve eğim belirlendi. Elde edilen eğim verileri zamana karşı grafiğe geçirilerek elektrodun eğiminde % 30'un üzerinde azalmanın olduğu zaman elektrodun kullanım ömrü olarak belirlendi.

Şekil 4.6’da organo-modifiye kil temelli PVC membran tiyosiyonat seçici elektrodun kullanım ömrü verilmiştir.



Şekil 4.6. Organo-modifiye kil temelli PVC membran tiyosiyonat seçici elektrodun kullanım ömrü

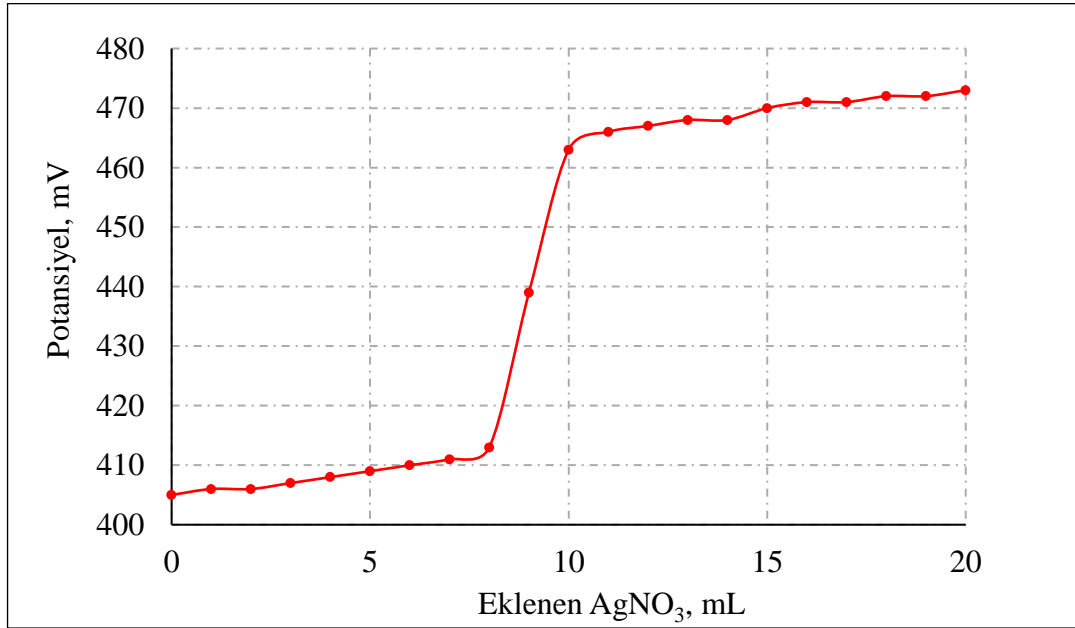
Şekil 4.6 incelendiğinde organo-modifiye kil temelli PVC membran tiyosiyonat seçici elektrodun 10 hafta boyunca potansiyel değerlerinde herhangi bir değişim olmaksızın kullanılabilirdiği ve 10. haftadan sonra potansiyel değerlerinde hızlı düşüşlerin olduğu gözlemlendi (Topcu, C., 2016).

#### 4.2.8. Organo-modifiye kil temelli PVC membran tiyosiyonat seçici elektrot ile potansiyometrik titrasyon

Son yıllarda yapılan çalışmalara bakıldığında, PVC membran iyon seçici elektrotların potansiyometrik titrasyon uygulamalarında indikatör elektrot olarak kullanıldığı görülmektedir (Topcu, C., 2009). Bu durum özellikle titrant olarak  $\text{AgNO}_3$  çözeltisinin

kullanıldığı ve  $\text{Ag}^+$  ile az çözünür tuzları oluşturan anyonik türlerin ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  ve  $\text{SCN}^-$  gibi) potansiyometrik tayininde göze çarpmaktadır (Topcu, C., 2009).

Yaptığımız çalışmada, potansiyometrik performans özellikleri test edilen organo-modifiye kil temelli PVC membran tiyosiyonat seçici elektrodun, titrant olarak  $\text{AgNO}_3$  çözeltisinin kullanıldığı potansiyometrik titrasyonda indikatör elektrot kullanılabilirliği incelendi. Bu çalışma için 20 mL  $1,0 \times 10^{-3}$  M standart tiyosiyonat çözeltisi alındı. İçerisine manyetik bir balık atıldı ve 400 rpm sabit karıştırma hızında karıştırıldı. Hazırlanan organo-modifiye kil temelli PVC membran tiyosiyonat seçici elektrot ve referans elektrot bu çözelti içerisine direkt olarak daldırıldı ve gözlenen potansiyel değeri kaydedildi. Daha sonra bu çözelti üzerine bir büret yardımıyla 20 mL  $1,0 \times 10^{-2}$  M  $\text{AgNO}_3$  çözeltisi 1'er mL olarak ilave edildi. Her 1 mL  $\text{AgNO}_3$  ilavesinden sonra gözlenen potansiyel değerleri kaydedildi. Elde edilen veriler ile potansiyel-eklenen  $\text{AgNO}_3$  grafiği çizilerek deneysel olarak eşdeğerlik noktası belirlendi. Şekil 4.7'de organo-modifiye kil temelli PVC membran tiyosiyonat seçici elektrot ile yapılan potansiyometrik titrasyon grafiği verilmiştir.



**Şekil 4.7.** Organo-modifiye kil temelli PVC membran tiyosiyonat seçici elektrot ile yapılan potansiyometrik titrasyon grafiği

Şekil 4.7 incelendiğinde hazırlanan organo-modifiye kil temelli PVC membran tiyosiyonat seçici elektrodun gümüş nitrat ile yapılan potansiyometrik titrasyonda indikatör elektrot olarak başarıyla kullanıldığı görülmüştür. Tablo 4.5'te organo-modifiye kil temelli PVC membran tiyosiyonat seçici elektrot ile yapılan potansiyometrik titrasyon sonunda belirlenen deneysel eşdeğerlik noktası ile teorik eşdeğerlik noktası değerleri verilmiştir.

**Tablo 4.5.** Organo-modifiye kil temelli PVC membran tiyosiyonat seçici elektrot ile yapılan potansiyometrik titrasyon sonucu elde edilen eşdeğerlik noktası değeri ve bağıl hata

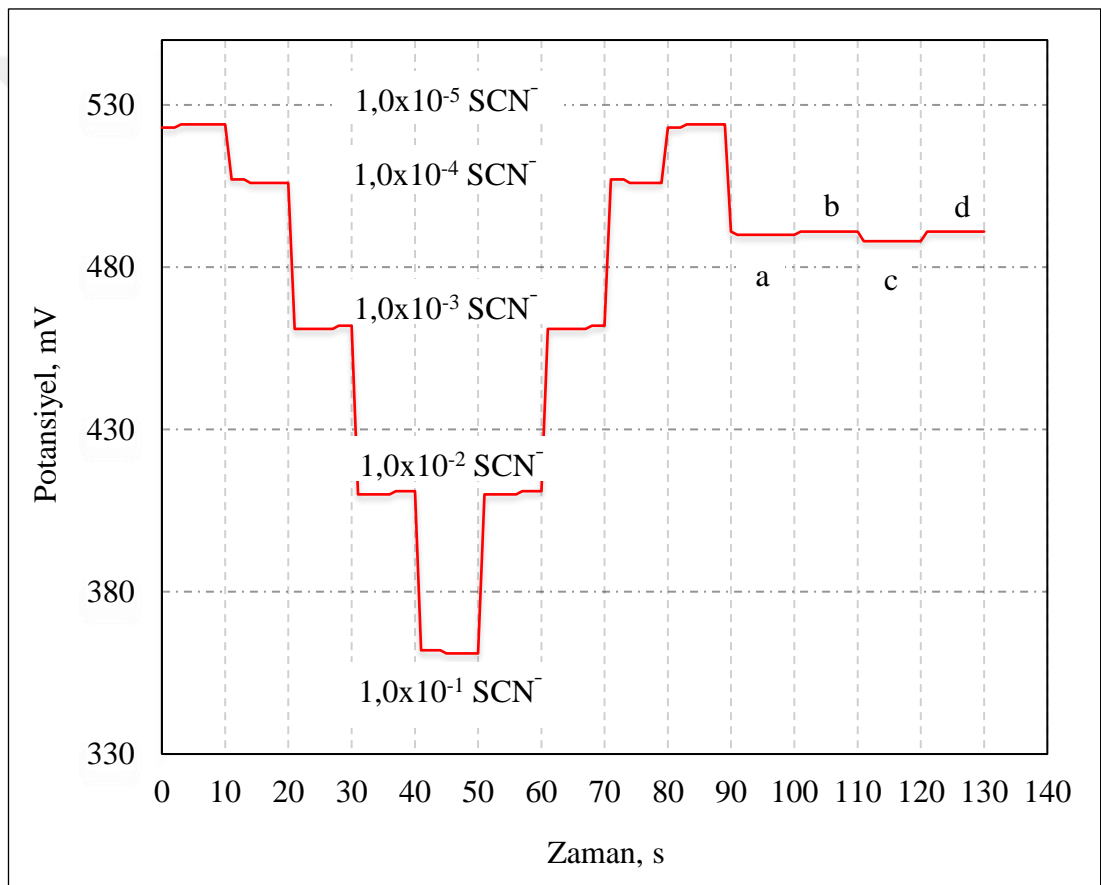
Eşdeğerlik noktası (mL)		Bağıl hata (%)
Deneysel *	Teorik	
8,93±0,63	10,00	6,59

\* ortalama ve standart sapma değeri n=3 için verilmiştir.

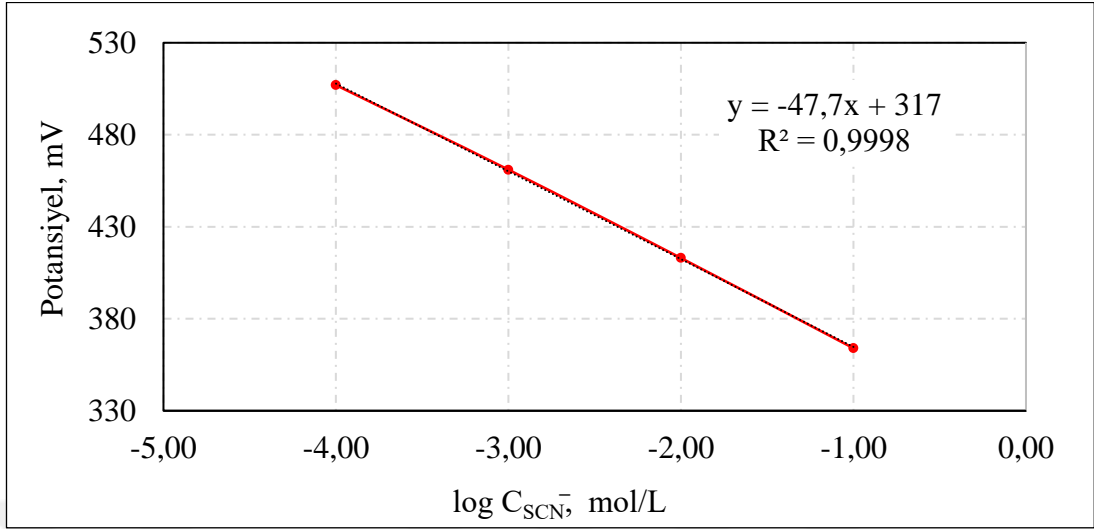
#### 4.2.9. Organo-modifiye kil temelli PVC membran tiyosiyonat seçici elektrot ile gerçek numune analizleri

Çalışmamızda hazırlanan organo-modifiye kil temelli PVC membran tiyosiyonat seçici elektrodun gerçek numune ortamlarında kullanılabilirliği araştırıldı. Bu çalışma için Erzincan'dan çeşme suyu, olimpik yüzme havuzu suyu, Karasu nehri suyu ve baraj suyu numuneleri alındı. Alınan bu su numunelerinde tiyosiyonat iyonu olmadığından herbir numuneye içerisinde  $2,5 \times 10^{-4}$  M tiyosiyonat iyonu bulunacak şekilde standart tiyosiyonat eklemesi yapıldı ve böylece numuneler ölçüme hazır hale getirildi. Numunelerin ölçüme hazır hale getirilmesinden sonra organo-modifiye kil temelli PVC membran tiyosiyonat seçici elektrot kullanılarak derişimi  $1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-5}$  M arasında değişen standart tiyosiyonat çözeltileri ile kalibrasyon yapıldı ve doğru denklemi elde edildi. Daha sonra standart eklemesi yapılmış herbir numunenin potansiyel değerleri ölçüldü. Elde edilen veriler kalibrasyon grafiği yardımıyla

oluşturulan doğru denklemde yerine yazılarak herbir numunenin içerdiği tiyosiyonat miktarı hesaplandı. Şekil 4.8’de organo-modifiye kil temelli PVC membran tiyosiyonat seçici elektrot ile yapılan gerçek numune analizi grafiği verilmiştir. Şekil 4.9’da gerçek numune analizinde kullanılan kalibrasyon grafiği ve doğru denklemi görülmektedir. Tablo 4.6’de organo-modifiye kil temelli PVC membran tiyosiyonat seçici elektrot ile yapılan gerçek numune analizi sonucu elde edilen tiyosiyonat miktarları ve bağıl hata miktarları verilmiştir.



**Şekil 4.8.** Organo-modifiye kil temelli PVC membran tiyosiyonat seçici elektrot ile yapılan gerçek numune analizi grafiği (a: çeşme suyu, b: olimpiik yüzme havuzu suyu, c: karasu nehri suyu, d: baraj suyu)



**Şekil 4.9.** Gerçek numune analizinde kullanılan kalibrasyon grafiği ve doğru denklemi

**Tablo 4.6.** Organo-modifiye kil temelli PVC membran tiyosiyonat seçici elektrot ile yapılan gerçek numune analiz sonuçları

Numune No	Potansiyel (mV)	Teorik (M)	Deneysel (M)	Bağlı Hata (%)
a	490,00±0,55	2,50×10 <sup>-4</sup>	2,34×10 <sup>-4</sup>	6,40
b	491,00±0,89	2,50×10 <sup>-4</sup>	2,25 ×10 <sup>-4</sup>	10,00
c	488,00±0,84	2,50×10 <sup>-4</sup>	2,60×10 <sup>-4</sup>	4,00
d	489,00±1,34	2,50×10 <sup>-4</sup>	2,47×10 <sup>-4</sup>	1,20

\* ortalama ve standart sapma değerleri n=5 için verilmiştir.



## 5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Modifiye edilmiş organo kilin iyonofor olarak kullanılmasıyla hazırlanan organo modifiye kil temelli  $SCN^-$  seçici elektrotlar içerisinde, % 20 2,5 CEC HDTM-S, % 54 DBF ve % 26 PVC bileşimine sahip membran bileşimli elektrodun potansiyometrik özellikleri, hazırlanan diğer membran bileşimli elektrotlardan daha iyi olduğu gözlemlendi. Bu membran bileşimi ile hazırlanan organo modifiye kil temelli  $SCN^-$  seçici elektrodun farklı anyonik türler yanında tiosiyonat iyonlarına karşı yüksek seçicilik sergilediği gözlemlendi. Elektrodun cevap zamanının 10s olduğu belirlendi. Literatürdeki mevcut olan  $SCN^-$  seçici elektrotla karşılaştırıldığında elektrodun tayin limiti daha düşük değildir, ancak bu elektrodun avantajı kendi sentezlemiş olduğumuz organo kil temeline dayanıyor olmasıdır ve literatürde bu yolla hazırlanan iyon seçici elektrotların ilklerinden olmasıdır. Hazırlanan organo modifiye kil temelli  $SCN^-$  seçici elektrot eğiminde önemli bir değişiklik meydana gelmeden yaklaşık 2 aylık bir kullanım ömrüne sahiptir. Elektrot, pH=4,0-8,0 aralığında hidronyum iyonu değişiminden bağımsız olarak  $SCN^-$  iyonlarına karşı potansiyometrik bir cevap sergilemektedir.

Geliştirilen elektrot, hazırlanışının basit olması, düşük maliyetli oluşu, hızlı, duyarlı ve bilhassa seçici davranış sergilemesi yönüyle ve ayrıca geniş doğrusal çalışma aralığı ve düşük tayin sınırı gibi avantajlarından dolayı daha pahalı, daha fazla zaman gerektiren ölçüm sistemleri göz önüne alındığında, karmaşık ölçüm tekniklerine alternatif olarak kullanılma potansiyeline sahip olduğu görülmektedir. Özellikle cevap zamanının literatürdeki diğer tiosiyonat elektrotlara göre nispeten daha kısa oluşu, bu özelliği ile en önemli elektrot akış ortamında kullanılabilme potansiyeline sahiptir.

Ayrıca bu tez çalışmasının bir takım verileri “Applied Surface Science” isimli dergide 2015 yılında “Structural characterization of hexadecyltrimethylammonium-smectite composites and their potentiometric electrode applications” isimli yayın olarak literatüre kazandırılmıştır.

## KAYNAKLAR

- Abbaspour, A., Kamyabi, M. A., Esmailbeig, A. R. & Kia, R., “Thiocyanate-selective electrode based on unsymmetrical benzoN4 nickel(II) macrocyclic complexes”, *Talanta*, 57, 859–867 (2002).
- Amini, M. K., Rafi, A., Ghaedi, M., Habibi, M. H. & Zohory, M. M., “Bis(2-mercaptobenzoxazolato)mercury(II) and bis(2-pyridinethiolato) mercury(II) complexes as carriers for thiocyanate selective electrodes”, *Microchem. J.*, 75, 143–150 (2003).
- Amini, M. K., Shahrokhian, S. & Tangestaninejad, S., “Thiocyanate-selective electrodes based on nickel and iron phthalocyanines”, *Anal. Chim. Acta*, 402, 137–143 (1999).
- Ardakani, M. M., Sadeghi, A. & Salavati-Niasari, M., “Highly selective thiocyanate membrane electrode based on butane-2,3-dione bis(salicylhydrazonato)zinc(II) complex”, *Talanta*, 66, 837–843 (2005).
- Ardakani, M.M., Jamshidpour, M., Naeimi, H., & Moradi, L., “Thiocyanate ion-selective PVC membrane electrode based on N, N'-ethylene-bis (4-methylsalicylidineiminato) nickel (II)”, *Analytical Sciences*, 22(9), 1221-1226 (2006).
- Aslan, N., Kenar, A., Atakol, O., Kılıc, E., “New iodate, thiocyanate and perchlorate selective liquid membran electrode based on tris (2,2',2''-salicylidene-imino) tri ethylamine- Iron (III)”, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 25 (1-2) 237 - 250 (2009).
- Badri, A. ve Pouladsaz, P., “Highly selective and sensitive thiocyanate PVC membrane electrodes based on modified zeolite ZSM-5”, *Int. J. Electrochem. Sci.* 6, 3178–3195 (2011).
- Bailey, C., *UNITED STATES* 444. US. 394 (1980)
- Bakker, E., Bühlmann, P., Pretsch, E., “Polymer Membrane Ion-Selective Electrodes-What are the Limits?”, *Electroanalysis*, 11, 13, 915-933 (1999).
- Bakker, E., *Electrochemical Sensors*, *Anal. Chem.*, 76, 3285-3298 (2004).
- Bentonit, VIII. K. Planı. Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Genel Endüstri Mineralleri *İv. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı*

Buck, R. P., & Lindner, E., “Recommendations for nomenclature of ionselective electrodes” (IUPAC Recommendations 1994). *Pure and Applied Chemistry*, 66(12), 2527-2536 (1994).

Caglar, B., “Structural characterization of kaolinite-nicotinamide intercalation composite”, *Journal of Molecular Structure*, 1020, 48-55 (2012).

Chandra, S., Hooda, S., Tomar, P. K., Malik, A., Kumar, A., Malik, S., & Gautam, S., “Synthesis and characterization of bis nitrato [4-hydroxyacetophenonesemicarbazone) nickel (II) complex as ionophore for thiocyanate-selective electrode”, *Mater. Sci. Eng, C* 62, 18–27 (2016).

Chandra, S., Rawat, A. & Sarkar, A., “Thiocyanate-selective PVC membrane electrode based on copper and nickel complexes of para-tolualdehydesemicarbazone as carrier”, *Anal. Lett.*, 41, 3058–3073 (2008).

Coldur, F., “Potansiyometrik çoklu mikro-sensör sisteminin tasarımı ve uygulamaları”, Doktora Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun, 162 s. (2011).

Coldur, F., Andac, M., Isildak, I., Saka, T., “A micro-sized PVC membrane Li<sup>+</sup>-selective electrode without internal filling solution and its medical applications”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, (2008).

Cubuk, O., Caglar, B., Topcu, C., Coldur, F., Sarp, G., Tabak, A., & Sahin, E., “Structural characterization of hexadecyltrimethylammonium-smectite composites and their potentiometric electrode applications”, *Applied Surface Science*, 338, 99-112. (2015).

Dai, J. Y., Chai, Y. Q., Yuan, R., An, L. X., Liu, Y., Zhong, X., & Tang, D. P., “Tricoordinate Schiff base copper (II) complex as neutral carrier for highly selective thiocyanate electrode”, *Analytical Letters*, 38(3), 389-400 (2005).

Erden, S., Demirel, A., Memon, S., Yılmaz, M., Canel, E., & Kılıç, E., “Using of hydrogen ion-selective poly (vinyl chloride) membrane electrode based on calix [4] arene as thiocyanate ion-selective electrode”. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 113(1), 290-296 (2006).

İnternet: <http://csrg.ch.pw.edu.pl/tutorials/isfet/image>, 18.12.2008

Klopprogge, J. T., “Synthesis of smectites and porous pillared clay catalysts”, *A review. Journal of Porous Materials*, 5(1), 5-41 (1998).

Lindner, E., Toth, K. and Pungor, E., “Definition and determination of response time of ion-selective electrodes”, *Pure Appl. Chem.*, 58(3), 469-479 (1986).

Liu, D. ve Yates, M. Z., “Electric field processing to control the structure of poly (vinylidene fluoride) composite proton conducting membranes”, *Journal of Membrane Science*, 326(2), 539-548 (2009).

Liu, M., Wu, D., Yu, S., Gao, C., “Influence of the polyacyl chloride structure on Patel, B., Kumar, A. & Menon, S. K., “Thiocyanate Selective membrane electrode based on macrotricyclic binuclear Cu(II)-Schiff base complex”, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 64, 239–247 (2009).

Poursaberi, T., Salavati-Niassari, M., Khodabakhsh, S., Hajiagha-Babaei, L., Shamsipur, M., Yousefi, M., & Ganjali, M. R., “A selective membrane electrode for thiocyanate ion based on a copper-1, 8-dimethyl-1, 3, 6, 8, 10, 13-azacyclotetradecane complex as ionophore”, *Analytical Letters*, 34(15), 2621-2632 (2001).

Rezaei, B., Meghdadi, S., Nafisi, V., & Bagherpour, S. Highly Thiocyanate-Selective Membrane Electrode Based on the Bis (Benzoylacetone) propylenediimine Copper (II) Complex. *Annali di Chimica*, 97 (11-12), 1191-1205 (2007).

Rider, W. J., ve Kothe, D. B. “Reconstructing volume tracking”, *Journal of computational physics*, 141(2), 112-152 (1998).

Sardohan Koseoglu T., Kir E., Percin Ozkorucuklu S., Karamızrak E., “Preparation and Characterization of P2FAn/PVDF composite cation-exchange membranes for the removal of Cr(III) and Cu(II) by Donnan Dialysis”, *Reactive and Functional Polymers*, 70, 900-907 (2010).

Shokrollahi, A., Ghaedi, M., Rajabi, H. R. & Kianfar, A. H., “Highly selective perchlorate membrane electrode based on cobalt(III) schiff base as a neutral carrier”. *Chinese J. Chem.*, 27, 258–266 (2009).

Skoog D.A., West D.M. and Holler F.J. “Fundamentals of Analytical Chemistry” , *Saunders College Publishing, Rinehart and Winston Inc.*”(1996).

Topcu, C., "Highly selective direct determination of chlorate ions by using a newly developed potentiometric electrode based on modified smectite." *Talanta*, 161, 623-631 (2016).

Topcu, C., “Yeni Sentezlenen Schiff Bazlarının Kimyasal Sensörlerin Yapısında Aktif Bileşenler Olarak Kullanımının Araştırılması” *Fen Bil. Enst, Ondokuz Mayıs Üniversitesi*, (2009).

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). (IUPAC 2000).

Vaccari, A., “Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays”, *Catalysis Today*, 41(1), 53-71 (1998).

Valdés, M. & Díaz-García, M., “Determination of Thiocyanate within Physiological Fluids and Environmental Samples: Current Practice and Future Trends”. *Crit. Rev. Anal. Chem*, 34, 9–23 (2004).

Vlascici, D., Fagadar-Cosma, E. & Bizerea-Spiridon, O., “A New Composition for Co(II)-porphyrin-based Membranes Used in Thiocyanate-selective Electrodes”, *Sensors* **6**, 892–900 (2006).

Wang, J. “Analytical Electrochemistry, Third Edition”, John Wiley & Sons, Inc., *Hoboken, New Jersey*. (2006).

Xu, W. J., Chai, Y. Q., Yuan, R. & Liu, S. L., “A novel thiocyanate-selective electrode based on a zinc-phthalocyanine complex”, *Anal. Bioanal. Chem.*, **385**, 926–930 (2006).

Yaylalı GÜNAY - Seyfi DEĞİRMENCİ - Bülent ŞİRİN - Nusret AKARLAR Türkiye'de Döküm Bentonitlerinin 2000'lerde iyileştirilmesi., *Döktaş Dökümcülük Tic. ve San.A.Ş.* Orhangazi / TÜRKİYE (2000).

Yolcu, M., “Seçici kondüktometrik ve Potansiyometrik Mikro sensörlerin ve Hareketli Ölçüm Sistemlerinin Çevre Örneklerine Uygulanması” Doktora Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi*, Samsun. (2008).

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).

## ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında Tokat'ın Zile ilçesinde doğdu. İlköğretiminin ilk 4 yılını Melik Gazi İlköğretim okulunda diğer 1 yılını ise Hüseyin Gazi İlköğretim okulunda tamamladı. Ortaokuluna Fevzi Çakmak İlköğretim okulunda devam etti ve lise öğrenimini Zile Dinçerler Lisesi Süper Lise Bölümünde Tokat'ta tamamladı. Erzincan Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölü'münden 2013 yılında Kimyager ünvanı ile mezun oldu.

