



GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

İYON BASKILANMIŞ POLİMERLERDE TEMEL TEŞKİL EDEN
KADMIYUM SEÇİCİ SENSÖRLER

ESRA ŞENGÜN

AĞUSTOS 2014

GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

**İYON BASKILANMIŞ POLİMERLERDE TEMEL TEŞKİL EDEN
KADMIYUM SEÇİCİ SENSÖRLER**

ESRA ŞENGÜN

AĞUSTOS 2014

Fen Bilimleri Enstitü Müdürünün Onayı.

.../.../.....

Doç. Dr. Kültiğın ÇAVUŞOĞLU

Müdür

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak Kimya Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Temel ÖZTÜRK

Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumuzu ve Yüksek Lisans tezi olarak bütün gerekliliklerini yerine getirdiğini onaylarız.

Yrd. Doç. Dr. Murat YOLCU

Danışman

Jüri Üyeleri

Yrd.Doç. Dr. Murat YOLCU

Yrd. Doç. Dr. Derya BAL ALTUNTAŞ

Yrd. Doç. Dr. Zuhâl YOLCU

ÖZET

İYON BASKILANMIŞ POLİMERLERDE TEMEL TEŞKİL EDEN KADMIYUM SEÇİCİ SENSÖRLER

ŞENGÜN, Esra

Giresun Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Murat YOLCU

AĞUSTOS 2014, 65 sayfa

Farklı moleküler özelliklere sahip Cd^{2+} -baskılanmış polimerler hazırlandı ve bu polimerler kullanılarak PVC membran Cd^{2+} -seçici potansiyometrik katı-hal mikrosensörler geliştirildi. Hazırlanan Cd^{2+} -seçici mikrosensörlerin potansiyometrik performansları test edildi. Sensörler ana iyon çözeltisine karşı yaklaşık Nernst davranışı gösterirken (~ 24 mV/her 10 kat değişim), cevap zamanları kısa (< 10 s) ve kullanım ömürleri uzundu (8-10 hafta). Hazırlanan Cd^{2+} -seçici sensörler geniş bir derişim aralığında ($\sim 10^{-1}$ - 10^{-6} mol.L⁻¹) ana iyon çözeltisine karşı doğrusal davranış sergiledi. Hazırlanan sensörler ana iyon karşı alkali, toprak alkali ve bazı geçiş metalleri yanında yüksek seçicilik sergiledi. Hazırlanan Cd^{2+} -seçici potansiyometrik mikrosensörler kullanılarak çevre suyu numunelerinde Cd^{2+} tayinleri başarıyla gerçekleştirildi.

Anahtar Kelimeler : Metal-İyon Baskılama, İtokonat Polimerleri, Potansiyometri, İyon Seçici Sensör, Kadmiyum

ABSTRACT

CADMIUM SELECTIVE SENSORS BASED ON ION IMPRINTING POLYMERS

SENGUN, Esra

University of Giresun

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, Master Thesis

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Murat YOLCU

AUGUST 2014, 65 pages

Potentiometric Cd^{2+} -selective PVC membrane solid-state microsensors were developed by using novel Cd^{2+} -imprinting polymers having different structural properties. The performance characteristics of prepared Cd^{2+} -selective potentiometric microsensors were tested under static and dynamic conditions. These sensors performed nearly Nernstian behaviour (~ 24 mV/per decade) in main ion solutions with a short response time (< 10 s) and long life-time (8-10 weeks). Prepared Cd^{2+} -selective sensors exhibited a linear response towards main ion solutions in a wide concentration range ($\sim 10^{-1}$ - 10^{-6} mol.L $^{-1}$). Prepared sensors also exhibited high selectivity towards to main ions than that of alkaline, alkaline earth and some transition metals. Prepared Cd^{2+} -selective potentiometric microsensors were successfully utilized for the determination of Cd^{2+} in environmental water samples.

Keywords : Metal-Ion Imprinting, Itoconate Polymers, Potentiometry, Ion Selective Sensor, Cadmium

TEŞEKKÜR

Bu tezin planlanmasında ve gerçekleştirilmesinde, teorik bilgi birikiminden pratik uygulamalara dek bütün süreçlerde bilgi ve tecrübesinden yararlandığım, her konuda maddi ve manevi desteğini esirgemeyen çok değerli danışman hocam Sayın **Yrd. Doç. Dr. Murat YOLCU**'ya teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamıza FEN-BAP-C-220413-11 nolu proje kapsamında verdikleri destekleri için **Giresun Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi**'ne teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince yakın ilgi ve desteğini gördüğüm çalışmam süresince bilgilerinden istifade ettiğim değerli hocam Sayın **Yrd. Doç. Dr. Zuhâl YOLCU**'ya teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olduğunu hissettiğim, her zaman desteğini aldığım, beni unutmayan, bana güvenen, kimya eğitimimi geliştirme aşamasında her zaman yanımda bulunan ablam, çok değerli hocam **Doç. Dr. Emel BAYOL**'a teşekkür ederim.

Bu tezin oluşmasında değerli bilgi, tecrübe ve yardımlarını gördüğüm Kimya Bölümü'nden diğer hocalarıma teşekkür ederim.

Tez çalışmamda sentezlemiş olduğu kompleks maddesini kullanmış olduğum aynı laboratuvar ortamını paylaştığım arkadaşım **Gizem GÜREL**'e ve laboratuvar ortamında benden desteklerini esirgemeyen ve güzel arkadaşlıklar edindiğim aynı laboratuvar ortamını paylaştığım arkadaşlarım **Nurşen DERE, Bahar ÇİL, Nesime KARACA, Ümit ER, Ayşe Nur YILMAZ, Hande KAPLAN, Gülcan ÜLGÜ** ve **Ekrem ÖZDEMİR**'e teşekkürlerimi sunarım.

Tüm hayatım boyunca beni daima destekleyen, maddi ve manevi yanımda olan babam **Şenol ŞENGÜN**'e, annem **Günay ŞENGÜN**'e ve kardeşim **Elif ŞENGÜN**'e teşekkür ederim. Bana her zaman güvenen ve desteğini esirgemeyen sevgili arkadaşım **Ebru TUNCER**' e teşekkür ederim. Her konuda manevi ve maddi yardımlarını esirgemeyen ailemin diğer üyelerine teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
TABLolar DİZİNİ.....	VII
ÇİZELGELER DİZİNİ	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
SİMGELER DİZİNİ.....	XI
1. GİRİŞ	1
1.1. Moleküler Baskılama	2
1.1.1. Moleküler Baskılama Tekniğinin Tarihi.....	2
1.1.2. Baskılama Tekniğinin Prensipleri.....	2
1.2. Metal-İyon Baskılama Tekniği	5
1.2.1. Metal-İyon Baskılama Tekniğinin Basamakları	5
1.3. MIP Hazırlamada Kullanılan Farklı Kalıp-Monomer Etkileşimleri.....	5
1.4. MIP Hazırlamada Kullanılan Kimyasallar	6
1.4.1. MIP Hazırlamada Kullanılan Foksiyonel Monomerler	6
1.4.2. MIP Hazırlamada Kullanılan Çapraz Bağlayıcılar	8
1.4.3. MIP Hazırlamada Kullanılan Polimerleşme Başlatıcıları.....	9
1.4.4. MIP Hazırlamada Kullanılan Başlıca Çözücüler.....	10
1.5. Baskılanmış Polimerlerin Karakterizasyonunda Kullanılan Bazı Teknikler	10
1.6. Metal-İyon ve Moleküler Baskılamanın Uygulama Alanları	10
1.7. Baskılanmış Polimerlerin Sensör Uygulamaları.....	11
1.8. Potansiyometri	16
1.9. Potansiyometrik Tayin İlkesi	18
1.10. Referans Elektrotlar	19
1.10.1. Kalomel Elektrot.....	20
1.10.2. Gümüş/Gümüş Klorür Elektrot.....	20

1.11. İyon-Seçici Elektrotlar	21
1.11.1. İyon-Seçici Elektrotların Sınıflandırılması	21
1.11.1.1. Sıvı-Membran İyon-Seçici Elektrotlar.....	21
1.11.2. İyon-Seçici Elektrotların Performansına Etki Eden Faktörler	23
1.11.2.1. Cevap Zamanı	23
1.11.2.2. Tayin Limiti	24
1.11.2.3. Seçicilik	25
1.11.3. İyon-Seçici Elektrotların Uygulamaları	25
1.11.3.1. Doğrudan Ölçümler	26
1.11.3.2. Potansiyometrik Titrasyonların Dönüm Noktalarının Tayini	27
1.12. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometrisi (ICP-MS).....	27
1.12.1. Örnek Girişi	28
1.12.2. Argon Plazma	28
1.12.3. ICP-MS İnterfaz.....	29
1.12.4. MS Spektrometre	30
1.12.5. Dedektör.....	32
1.12.6. Gözlenebilme Sınırları	32
1.13. Kadmiyum (Cd) Elementi ve Genel Özellikleri	33
1.13.1. Kadmiyumun Önemi.....	34
1.13.2. Kadmiyumun Bazı Reaksiyonları.....	36
1.13.2.1. Hava ile reaksiyonu	36
1.13.2.2. Su ile reaksiyonu.....	36
1.13.2.3. Halojenler ile reaksiyonu	36
1.13.2.4. Baz ile reaksiyonu.....	36
1.13.2.5. İndirgenme potansiyeli	37
1.14. Çalışmanın Amacı.....	37
1.15. İtakonik Asit Temelli Cd(II) Baskılanmış Polimerler	38

2. MATERYAL VE METOT.....	40
2.1. Materyal	40
2.1.1. Kullanılan Kimyasallar	40
2.1.2. Kullanılan Cihazlar	40
2.2. Metot.....	41
2.2.1. Metal İyon Baskılama Çalışmaları	41
2.2.1.1. Metal İyon Baskılanmış Polimerlerin (MIIP) Sentezi	41
2.2.1.2. Polimerlerden Kalıp İyonun Uzaklaştırılması	42
2.2.2. Standart Çözeltilerin Hazırlanması	42
2.2.3. İyon-Seçici Mikrosensörlerin Hazırlanması	42
2.2.4. Çalışma Yöntemi	44
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	46
3.1. Cd ²⁺ -Seçici PVC-Membran Mikrosensörler.....	46
3.2. Potansiyometrik Davranış.....	47
3.3. Seçicilik Çalışması.....	48
3.4. Kalibrasyon Çalışması	49
3.5. Tekrarlanabilirlik Çalışması	50
3.6. Kararlılık Çalışması	52
3.7. Sıcaklık-Performans Çalışması.....	52
3.8. pH Çalışma Aralığı	53
3.9. Titrasyon Uygulamaları	55
3.10. Gerçek Numune Analizleri	56
4. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	59
5. KAYNAKLAR	60
6. ÖZGEÇMİŞ	65

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 3.1 Cd ²⁺ -seçici sensörler için membran bileşimleri ve bazı performans karakteristikleri	47
Tablo 3.2 Cd ²⁺ -seçici sensör için hesaplanan seçicilik katsayıları.....	49
Tablo 3.3 Cd ²⁺ -seçici sensöre ait ortalama ve standart sapma değerleri.....	51
Tablo 3.4 Cd ²⁺ -seçici sensörün bazı performans karakteristikleri	54
Tablo 3.5 Cd ²⁺ -seçici sensör ile Cd ²⁺ -EDTA titrasyonu için belirlenen dönüm noktası değerleri (10 ⁻³ M Cd ²⁺ + 10 ⁻³ M EDTA).....	56
Tablo 3.6 Cd ²⁺ -Seçici Sensör ve ICP-MS metodu ile bulunan Cd ²⁺ miktarları.....	57

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 İyon baskılamada yaygın olarak kullanılan başlıca fonksiyonel monomerler	7
Çizelge 1.2 İyon baskılamada yaygın olarak kullanılan başlıca çapraz bağlayıcılar	8
Çizelge 1.3 İyon baskılamada yaygın olarak kullanılan polimerleşme başlatıcıları	9
Çizelge 1.4 Bazı elementler için ICP-MS gözlenebilme sınırı.....	33

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Anahtar-kilit modeli	2
Şekil 1.2 Kovalent (a) ve kovalent olmayan etkileşimlerle moleküler baskılama	3
Şekil 1.3 Tripeptidin moleküler baskılanması	4
Şekil 1.4 Metal-iyon baskılama yönteminin şematik gösterimi	5
Şekil 1.5 MIP yönteminde kalıp-fonksiyonel monomer etkileşimleri	6
Şekil 1.6 Pb ²⁺ için oluşturulan özel kavitenin şematik gösterimi	12
Şekil 1.7 Uranil iyonu baskılanmış polimer oluşumu	12
Şekil 1.8 Uranil sensörlerin potansiyometrik davranışları	13
Şekil 1.9 Cu ²⁺ baskılanmış metaakrilikasit temelli polimer oluşumu	13
Şekil 1.10 Metaakrilit temelli polimer ile hazırlanan sensörlerin potansiyometrik davranışları ((▲) Cu(II)-IIP, (■) NIP and (Δ) polimer içermeyen membran)	14
Şekil 1.11 Metaakrilit temelli polimer ile hazırlanan sensörlerin potansiyometrik davranışları ((▲) Cu(II)-IIP, (■) NIP and (Δ) polimer içermeyen membran)	14
Şekil 1.12 Metaakrilit temelli polimer ile hazırlanan sensörlerin potansiyometrik davranışları ((▲) Cu(II)-IIP, (■) NIP and (Δ) polimer içermeyen membran)	15
Şekil 1.13 Metaakrilit temelli polimer ile hazırlanan sensörlerin voltametrik davranışları ((▲) Cu(II)-IIP, (■) NIP and (Δ) polimer içermeyen membran)	16
Şekil 1.14 Potansiyometrenin çalışma prensibinin şematik olarak gösterimi	17
Şekil 1.15 Bilgisayar kontrollü potansiyometrik ölçüm sistemi.....	17
Şekil 1.16 o-fenantrolin'in yapısı	22
Şekil 1.17 Potasyum tetrakis (p-klorofenil) borat'ın yapısı	22
Şekil 1.18 Bazı lityum iyonoforların yapısı.....	23
Şekil 1.19 IUPAC'a göre cevap zamanı	23
Şekil 1.20 IUPAC'a göre tayin limiti	24
Şekil 1.21 Basit bir kalibrasyon grafiği	26
Şekil 1.22 ICP-MS cihazı	28
Şekil 1.23 Nebulizer ile örnek verme	28
Şekil 1.24 ICP meşalesi	29
Şekil 1.25 MS spektrometre	31
Şekil 1.26 Temizleme için MS spektrometresinden çıkan bir quadropole.....	31
Şekil 1.27 ICP-MS dedektörü.....	32
Şekil 1.28 ICP-MS'de elementlerin gözlenebilme sınır değerleri.....	33

Şekil 1.29 [Cd(ita)(viim) ₂ (H ₂ O)] kompleksi için iyon baskılanmış polimer oluşumu .	39
Şekil 2.1. Geliştirilen sensörlerin hazırlanış safhalarındaki görüntüleri	43
Şekil 2.2. Analizlerde kullanılan çevre suyu numunelerinin toplandığı istasyonlar	45
Şekil 3.1 Cd ²⁺ -seçici sensörlere ait potansiyel-zaman grafikleri.....	46
Şekil 3.2 Cd ²⁺ -seçici sensöre ait potansiyel-zaman grafiği	48
Şekil 3.3 Cd ²⁺ -seçici sensöre ait potansiyel-zaman grafiği (ara çözeltiler için).....	49
Şekil 3.4 Cd ²⁺ -seçici sensöre ait kalibrasyon grafiği.....	50
Şekil 3.5 Cd ²⁺ -seçici sensöre ait tekrarlanabilirlik grafiği	51
Şekil 3.6 Cd ²⁺ -seçici sensöre ait kararlılık grafiği.....	52
Şekil 3.7 Cd ²⁺ -seçici sensörün sıcaklığa karşı davranışı	53
Şekil 3.8 Cd ²⁺ -seçici sensörün pH'ya karşı davranışı	54
Şekil 3.9 Cd ²⁺ -seçici sensörün indikatör elektrot olarak davranışı (Titrasyon eğrisi)....	55
Şekil 3.10 Cd ²⁺ -EDTA titrasyonu için I. türev eğrisi	55
Şekil 3.11 Cd ²⁺ -EDTA titrasyonu için II. türev eğrisi.....	56

SİMGELER DİZİNİ

M veya Mol/L	: 1 litre çözeltideki maddenin mol miktarını ifade eder.
mg/L	: 1 litre çözeltideki maddenin miligram miktarını ifade eder.
mV	: Milivolt
V	: Volt
mbar	: mili bar

KISALTMALAR

PBO	: Benzoilperoksit
DVB	: Divinilbenzen
Cd(II)-IIP	: Cd(II) iyonu baskılanmış polimer
DKE	: Doygun kalomel elektrot
EDTA	: Etilendiamintetraasetikasit
EGDMA	: Etilenglikoldimetakrilat
HCl	: Hidroklorikasit
İTA	: İtakonik asit
1-viim	: 1-vinil imidazol
HPLC	: Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi
IIP	: Ion-Imprinting Polymer (iyon baskılanmış polimer)
IR	: Infrared spektroskopisi
ISE	: İyon seçici elektrot
ISFET	: İyon-seçici alan etki transistörleri
IUPAC	: Uluslararası uygulamalı kimya birliği
İyonofor-1	: poli[Cd(ita)(viim) ₂ (H ₂ O)] (Cd(II)-IIP-1)
İyonofor-2	: poli[Cd(ita)(viim) ₂ (H ₂ O)] (Cd(II)-IIP-2)
KTpCIPB	: Potasyumtetrakis(p-kloro fenil)borat
MAAP	: Metakroilamido antipirin
MIP	: Molecular Imprinting Polymer (molekül baskılanmış polimer)
NIP	: Non-Imprinting Polymer (iyon veya molekül içermeyen polimer)
NIPA	: N-izopropil akrilamid
NPOE	: o-Nitrofeniloktiletler
PbMAA ₂	: Kurşun metakrilat

SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
T	: Template (baskılanmak istenen iyon veya molekül)
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
THF	: Tetrahidrofur
VCz	: 9-vinilkarbazol
XRD	: X-Işınları difraktometre ölçümleri
ICP-MS	: İndüktif Eşleşmiş Plazma - Kütle Spektrometrisi

1. GİRİŞ

İyonik türlerin çok çeşitli çevre, endüstriyel ve biyolojik numunelerde doğru, hassas ve hızlı tayinleri önem arz etmektedir. Son yıllarda yeni tür kompleksleştirici bileşiklerin sentezlenmesi sonucunda potansiyometrik iyon seçici elektrotların analitik alanında kullanımı çok hızlı bir şekilde gelişim göstermiştir. Elektrotlar ile ilgili çalışmalar, hazırlanmaları daha kolay olan iyon-seçici polimer membran elektrotların ortaya çıkmasıyla çeşitlilik kazanmıştır (1-3).

Katyon-seçici elektrot membranlarının hazırlanmasında genellikle nötral iyonoforlar kullanılmaktadır. Bu bileşikler yüksüzdür ve bir katyonu yapılarında mevcut olan kavite içinde tutarlar. Bu bileşiklerin oluşturduğu kompleksler de analitik olarak önem arz ederler. Katyonlarla kompleks yapan ve seçici olan bu ligandların elektrot membranına aktif bileşen olarak ilave edilmesi ile sulu çözeltilerde mevcut olan iyonlara duyarlılıktan kaynaklanan bir membran potansiyeli oluşur (2).

Son yıllarda metal iyon baskılama teknolojisindeki ilerlemeler baskılanmış polimerlerin iyon seçici elektrotlarda iyonoforlar olarak kullanımına olanak sağlamıştır (4). Baskılama sonucu oluşan iyona özgü kavite (kalıp), ilgili iyonun yarıçapına, koordinasyon sayısına ve koordinasyon geometrisine uygundur. Bundan dolayı polimer matriks, iyonunun da içinde olduğu bir karışımda ilgili ana iyona karşı % 100 seçici davranmaktadır. Vinil grubu içeren baskılanmış polimerler yapısal özelliklerinin uygunluğundan dolayı analit belirleyici bileşen (iyonofor madde) olarak kullanılan polimerlerdir (4-6).

Bu çalışmada; farklı yapılara sahip yeni sentezlenen (6) metal-iyon baskılanmış itakonat temelli polimerlerin iyonoforlar olarak kullanılması ile Cd^{2+} -seçici PVC-membran mikrosensörler hazırlanmış ve potansiyometrik performansları araştırılmıştır. Hazırlanan mikrosensörler kullanılarak çevre suyu numunelerinde Cd^{2+} tayinleri başarıyla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen potansiyometrik sonuçlar İndüktif Eşleşmiş Plazma - Kütle Spektrometrisi (ICP-MS) yöntemi ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

1.1. Moleküler Baskılama

1.1.1. Moleküler Baskılama Tekniğinin Tarihi

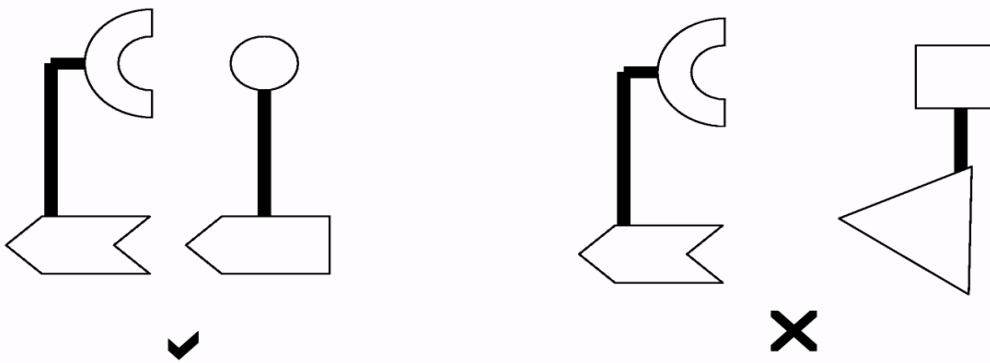
Tanınması istenen molekülün polimer yüzeyine baskılanması “**Moleküler Baskılama**” olarak tanımlanmıştır.

Moleküler baskılamanın temeli “**Moleküler Tanıma**” kavramına dayanmaktadır. Moleküler tanıma kavramı, *Cram*, *Lehn* ve *Pederson*'ın 1987 yılında Nobel Ödülü'nü almalarıyla tüm dünyada öğrenilmiştir (7).

Moleküler baskılanmış organik polimerlerin sentezi ve karakterizasyonu ile ilgili ilk başarılı çalışma 1972 yılında *G.Wulf* ve *Sarhan* tarafından yapılmıştır (8).

1.1.2. Baskılama Tekniğinin Prensipleri

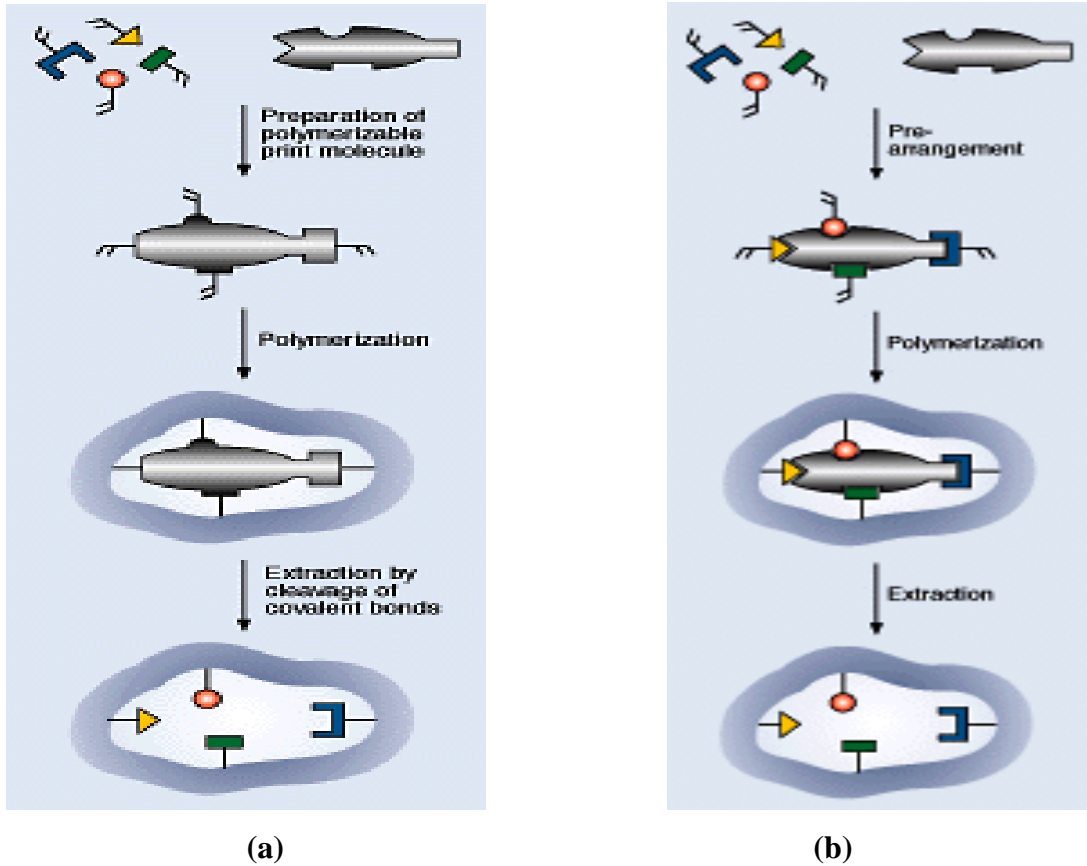
Baskılama tekniği; bir polimer matriks içinde, belirli bir moleküle ya da iyonla özgü, seçici bağlanma yerleri oluşturmak için kullanılan bir tekniktir (9). Baskılama teknolojisi hedef molekül ya da iyon için, “**template molekül ya da template iyon (T)**” kullanılarak oluşturulan, özel bağlanma yerleri bulunduran sentetik polimerler hazırlamaya imkan verir. Hazırlanan baskılanmış polimerler template molekülü anahtar-kilit tipi bir etkileşimle yeniden bağlama yeteneğine sahiptir (Şekil 1.1) (10).



Şekil 1.1 Anahtar-kilit modeli

Baskılama yöntemi kullanılan template (T)'e göre adlandırılabilir. Template olarak aminoasitler, peptitler, şekerler vb. gibi moleküller kullanılıyor ise “**Moleküler Baskılama**”, baskılanan polimere ise “**Moleküler Baskılanmış Polimer (MIP)**” adı verilir. Template olarak geçiş metal iyonları, toprak alkali metal iyonları, uranil vb. gibi iyonlar kullanılıyor ise “**İyon Baskılama**” baskılanan polimere ise “**İyon Baskılanmış Polimer (IIP)**” adı verilir.

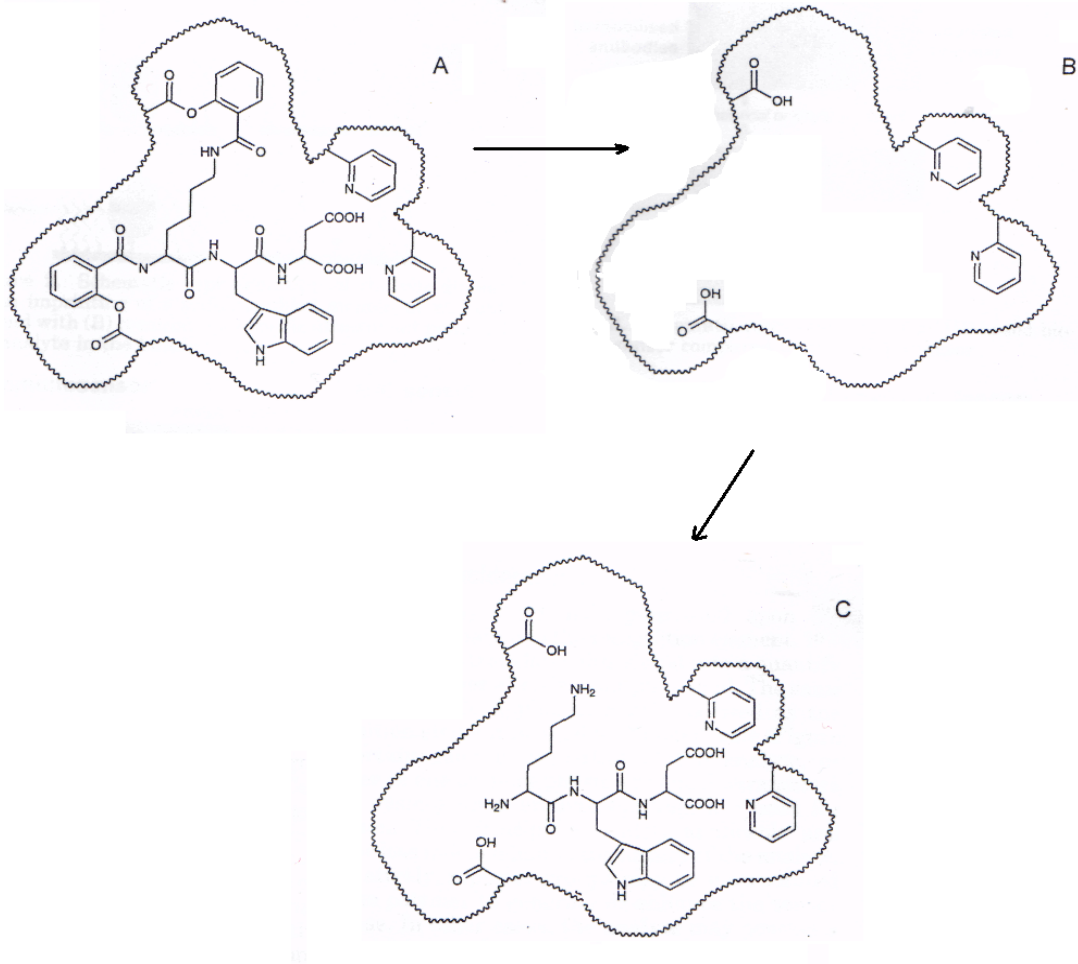
Belirli fonksiyonel gruplar taşıyan monomerler **kovalent** ya da **kovalent olmayan** etkileşimlerle hedef molekülün etrafında düzenlenir (11). Şekil 1.2’de kovalent ve kovalent olmayan moleküler baskılama şematik olarak gösterilmiştir. 1. adımda template ile polimerleşebilen monomerlerin fonksiyonel grupları kovalent bağ veya kovalent olmayan etkileşimler ile bağlanır. 2. adımda fonksiyonel grupların hizasını korumak için polimerizasyon gerçekleşir. 3. adımda oluşan polimer matriksten T uzaklaştırılır ve T'nin şekline uygun özel bağlanma yerleri oluşur (12).



Şekil 1.2 Kovalent (a) ve kovalent olmayan etkileşimlerle moleküler baskılama

Bu tekniğin amacı, kovalent bağ veya kovalent olmayan etkileşimler ile template molekülün fonksiyonelliğini ve şeklini katı matrikse yerleştirmektir (13).

Son yıllarda yapılan çalışmalarda hem kovalent, hem de kovalent olmayan yöntemlerle baskılanmış polimerler sentezlenmiştir. Şekil 1.3'de Lys-Trp-Asptripeptidin moleküler baskılanması, kovalent bağ ve kovalent olmayan etkileşimlerin bir arada kullanıldığı baskılama tekniğine örnek olarak verilebilir. Bu baskılama yönteminde kovalent bağlı template-monomer kompleksi kullanılmıştır ve hidroliz ile template uzaklaştırıldıktan sonra hidrojen bağı yapabilen bağlanma yerleri meydana gelmiştir. Şekilde; A: Kovalent bağlı template-monomer kompleksini, B: Polimerin baskılama sonrası görünümünü, C: Kovalent olmayan template-monomer kompleksini göstermektedir (14).



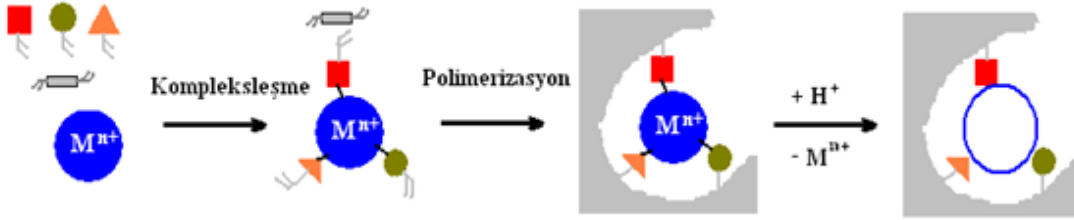
Şekil 1.3 Tripeptidin moleküler baskılanması

1.2. Metal-İyon Baskılama Tekniği

1.2.1. Metal-İyon Baskılama Tekniğinin Basamakları

Metal-iyon baskılama tekniği Şekil 1.4’de gösterildiği gibi 3 basamak içermektedir;

1. basamak polimer yapabilme özelliği olan monomer ligand ile template iyonunun kompleks oluŐturmasını, 2. basamak bu kompleksin çapraz bağlayıcılar ile polimerleŐtirilmesini ve 3. basamak ise polimerleŐmeden sonra metal iyonunun asit çözeltisi kullanılarak polimer matriksten uzaklaŐtırılmasını içermektedir.

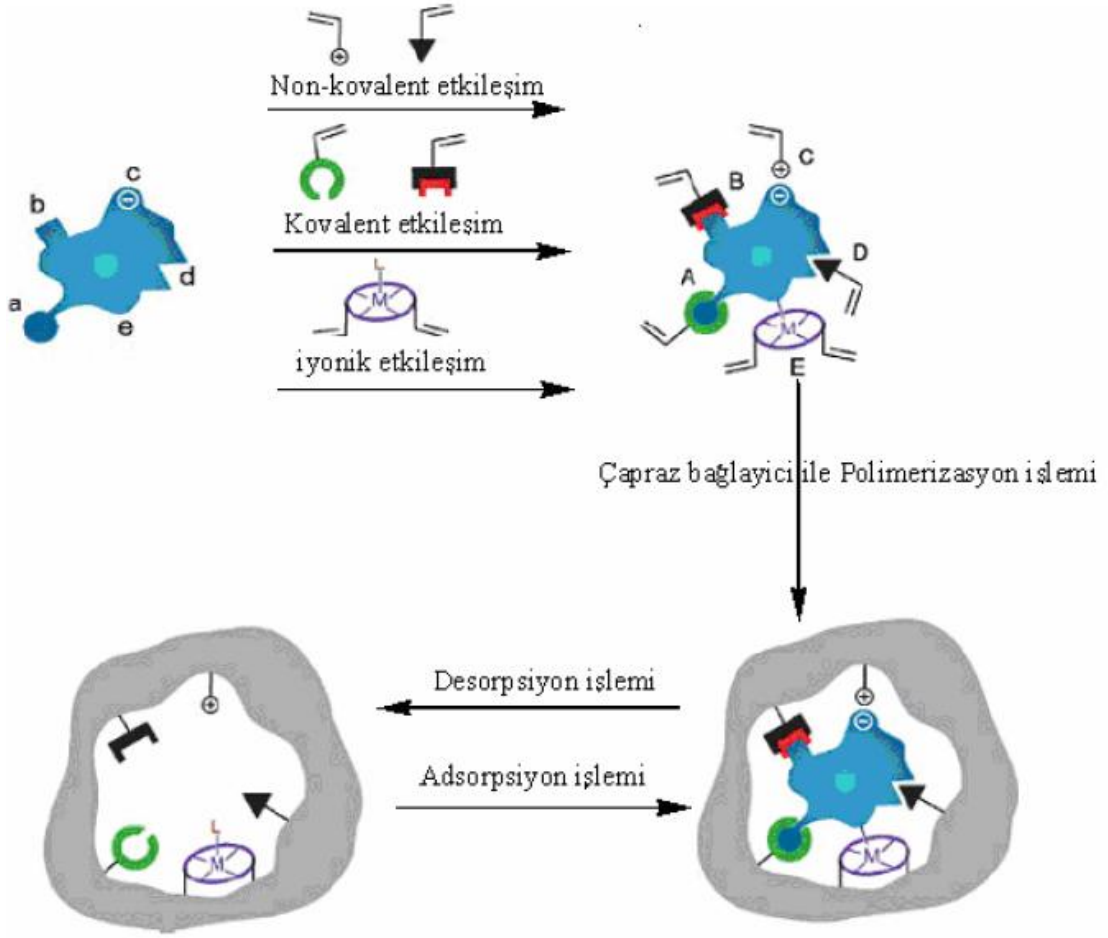


Şekil 1.4 Metal-iyon baskılama yönteminin Şematik gösterimi

Template metal iyonunun asit kullanılarak polimer matriksten ayrılmasıyla oluşan kavite (iyona özgü kalıp veya boŐluk), template metal iyonunun yarıçapına, koordinasyon sayısına ve koordinasyon geometrisine uygundur. Bundan dolayı polimer matriks, template metal iyonunun da içinde olduğu bir karışımda template iyonuna karşı % 100 seçici davranır (4).

1.3. MIP Hazırlamada Kullanılan Farklı Kalıp-Monomer Etkileşimleri

Molekül baskılanmış polimer hazırlama yönteminde kullanılan farklı kalıp-monomer etkileşimleri Şekil 1.5’de gösterilmiştir (15-16). Şekilde (a) kovalent etkileŐimi, (b) kovalent olmayan etkileŐimi, (c) iyonik etkileŐimi, (d) hidrofobik veya Van der Waals etkileŐimi, (e) Metal-ligand etkileŐimi ifade etmektedir.



Şekil 1.5 MIP yönteminde kalıp-fonksiyonel monomer etkileşimleri

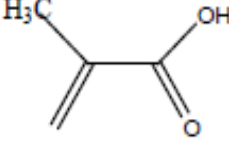
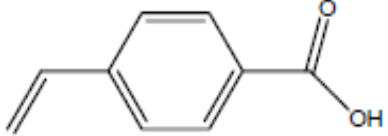
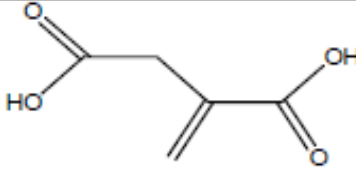
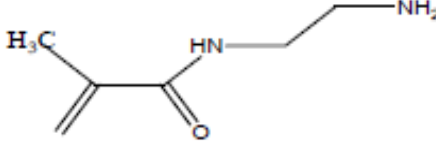
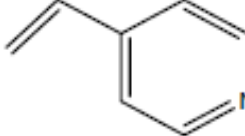
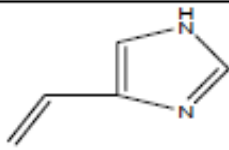
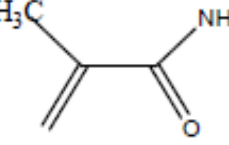
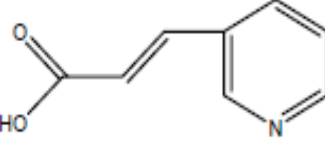
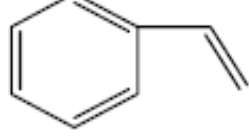
1.4. MIP Hazırlamada Kullanılan Kimyasallar

Moleküler baskılama yönteminde dört farklı çeşit kimyasal grubu kullanılmaktadır. Bunlar; fonksiyonel monomerler, çapraz bağlayıcılar, polimerleşme için gerekli çözücüler ve polimerleşme başlatıcılarıdır.

1.4.1. MIP Hazırlamada Kullanılan Fonksiyonel Monomerler

İyon baskılamada yaygın olarak kullanılan başlıca fonksiyonel monomerler Çizelge 1.1’de gösterilmiştir (17).

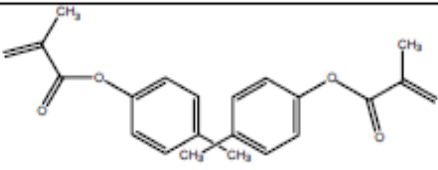
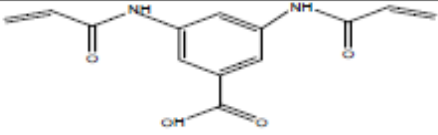
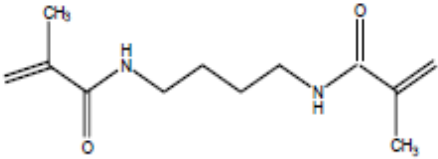
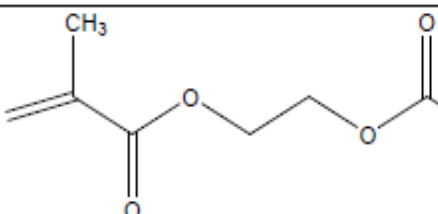
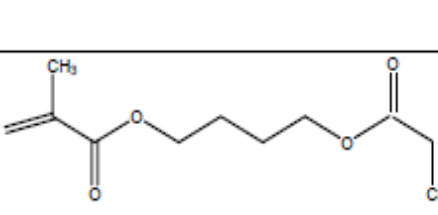
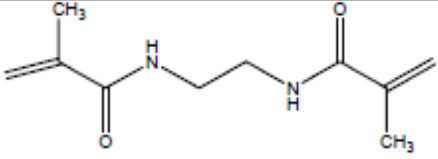
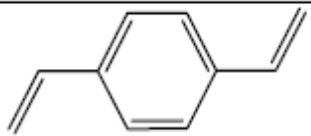
Çizelge 1.1 İyon baskılamada yaygın olarak kullanılan başlıca fonksiyonel monomerler

Fonksiyonel Monomer	Monomrın Açık yapı formülleri	Asidik bazık veya nötral karakteri
Metakrilik Asit (MAA)		Asidik
p-vinilbenzoik asit		Asidik
İtakonik asit		Asidik
N-(2-aminetil)-metakrilamid		Bazık
4-vinilpiridin(4-VP)		Bazık
4-(5)-vinilimidazol		Bazık
Metakrilamid		Nötral
Trans-3-(3-piridil)-akrilik asit		Nötral
Stiren		Nötral

1.4.2. MIP Hazırlamada Kullanılan Çapraz Bağlayıcılar

İyon baskılamada yaygın olarak kullanılan başlıca çapraz bağlayıcılar Çizelge 1.2’de verilmiştir (18).

Çizelge 1.2 İyon baskılamada yaygın olarak kullanılan başlıca çapraz bağlayıcılar

Çapraz Bağlayıcı	Çapraz Bağlayıcının Açık Molekül Yapısı
İzo propilen bis (1,4-fenilen) dimetakrilat	
N,N'-1,3-fenilen bis (2-metil-2-propenamid (PDBMP)	
N,N'-Tetrametilen bis metakrilamid	
Etilen glükol dimetakrilat (EDMA)	
Tetra metilen dimetakrilat (TMDMA)	
N,N'-Etilen bis metakrilamid	
p-divinilbenzen (DVB)	

1.4.3. MIP Hazırlamada Kullanılan Polimerleşme Başlatıcıları

İyon baskılamada yaygın olarak kullanılan polimerleşme başlatıcıları Çizelge 1.3’de verilmiştir (18).

Çizelge 1.3 İyon baskılamada yaygın olarak kullanılan polimerleşme başlatıcıları

Kimyasal başlatıcı	Kimyasal başlatıcının Açık Molekül yapısı
4,4’-azo (4-siyanovalerik asit)	
Benzil dimetil asetal	
Benzoil peroksit (BPO)	
Azobisdimetilvaleronitril (ABDV)	
Azobisbutironitril (AIBN)	

1.4.4. MIP Hazırlamada Kullanılan Başlıca Çözücüler

Genellikle MIP'ler çözücü bazlı ortamlarda hazırlanır ve kullanılırlar. Bu nedenle MIP'lerin sentezinde önemli bir nokta da çözücü seçimidir. Çözücüler polimerizasyon ajanlarını çözmesinin yanında baskılanmış polimerlerin gözenekli bir yapıda olmasını ve hedef molekülün bağlanma hızını arttırmasını da sağlamaktadır. Bağlanan hedef molekülün polimerden salınmasını da yapının gözenekliliği sağlamaktadır. Polimerizasyon sırasında reaksiyon sıcaklığı bölgesel olarak artar ve istenmeyen yan ürünlerin oluşumuna neden olmaktadır (19).

Çözücülerin bir diğer rolü de polimerizasyon sırasında reaksiyon ısısını eşit olarak yaymaktır (19). Hazırlanan polimerlerin analite seçiciliği için oluşan kavitenin analite uygun boyutta olması seçilen çözücünün özelliğine bağlıdır. Ayrıca MIP'ler farklı çözücülerde farklı özellik gösterirler. Şişme fonksiyonel grupların üç boyutlu yapısını değiştirdiği için bu MIP'lerin seçiciliğinin değişmesine sebep olur. MIP'lerde seçicilik katsayısında bir azalma meydana gelir (20).

1.5. Baskılanmış Polimerlerin Karakterizasyonunda Kullanılan Bazı Teknikler

- 1) IR
- 2) X-Işınları Difraktometre Ölçümleri (XRD)
- 3) Elementel Analiz
- 4) Şişme Testi
- 5) Tanecik Boyutu
- 6) Yüzey Alanı
- 7) TEM (Transmisyon elektron mikroskobu)
- 8) SEM (Taramalı elektron mikroskobu)

1.6. Metal-İyon ve Moleküler Baskılamanın Uygulama Alanları

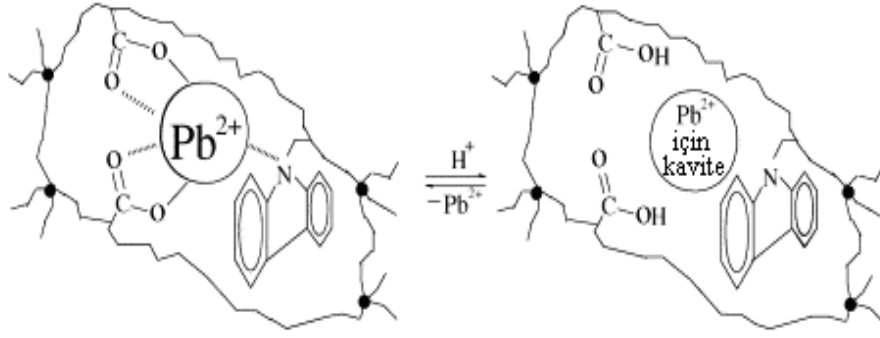
- ✓ Katalizör olarak,
- ✓ Katı faz ekstraksiyonu,
- ✓ Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC)
- ✓ İnce tabaka kromatografisi (TLC)
- ✓ Kapiler elektroforez ve kapiler elektrokromatografi
- ✓ Sensör uygulamaları

1.7. Baskılanmış Polimerlerin Sensör Uygulamaları

Kimyasal sensör; bir matriks içindeki hedef molekülün aktivitesini ölçülebilir bir sinyale dönüştürerek hedef molekülü seçici olarak belirleyebilen bir araçtır. Sensörün yapısındaki belirleyici bileşen, matriks içerisinde bulunan analitin seçici olarak bağlanmasından sorumludur. Bu bağlanmadan sonra sinyal dönüştürücü, kimyasal olayı ölçülebilir bir sonuç sinyale dönüştürür. Analit belirleyici bileşenle etkileştiğinde, etkileşimlerle bağlantılı olarak bir ya da daha fazla fizikokimyasal parametrede değişim olur. Bu değişikliğe iyonlar elektronlar, gazlar, sıcaklık, ışık gibi parametreler neden olabilir. Sinyal dönüştürücü bu parametrelerdeki değişimi elektriksel bir sinyale dönüştürür ve sinyal yükseltilir, işlenir ve uygun bir yapıda sergilenir. Kimyasal sensörün performansı analit belirleyici bileşen ve sinyal dönüştürücünün seçimine bağlıdır (21).

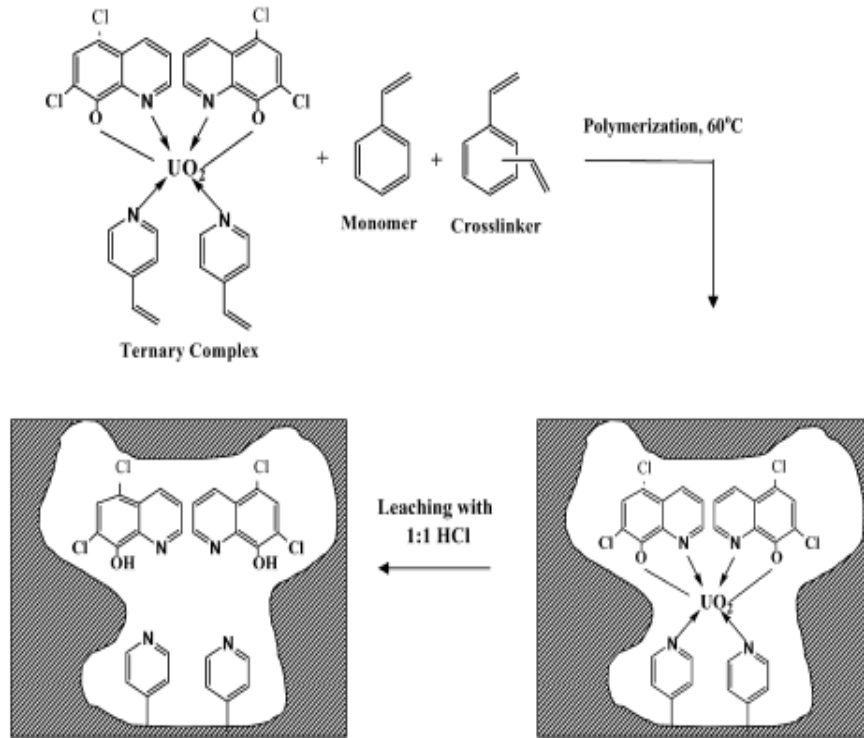
Baskılanmış polimerler, yüksek kararlılıklarından dolayı sensörlerde kullanım için biyolojik reseptörlere uygun bir alternatif olarak düşünülebilir. Baskılanmış polimerler kendileri için enzim ve reseptörlerin mevcut olmadığı veya olsa bile çok pahalı olduğu analitler için sentezlenebilir. Ayrıca polimerleşme basamağı sensör teknolojisinde kullanılan mikro fabrikasyona tamamıyla uygundur (22).

Vinil grubu içeren baskılanmış polimerler, analit belirleyici bileşen (iyonofor madde) olarak kullanılan yaygın polimerlerdir. Buna örnek olarak bir metal iyon template kemosenör verilebilir. Sensör reçinesi monomer olarak kurşun metakrilat ($PbMAA_2$) ve 9-vinilkarbazol (VCz), çapraz bağlayıcı olarak etilenglikoldimetakrilat (EGDMA) ve başlatıcı olarak 2,2'-azobisisobütironitril (AIBN) içermektedir. Sentez edilen metal iyon template reçinesi çözeltideki hedef metal iyon konsantrasyonunun reçine üzerinde ölçülebilmesini sağlamak üzere kemosenör olarak dizayn edilmiştir. Şekil 1.6'da template tarafından oluşturulan özel kavite şematik olarak gösterilmiştir (23). Pb(II) iyonu asit kullanılarak polimer dışına alınır. Böylece polimer, üzerinde oluşan kavite ile Pb(II) iyonu için duyarlı hale gelir (23).



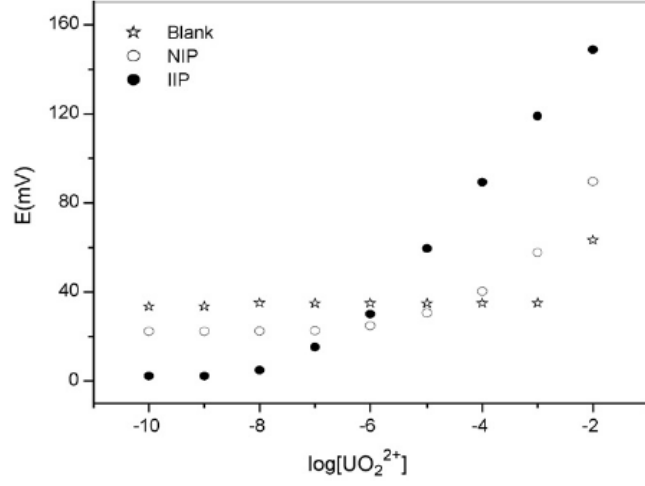
Şekil 1.6 Pb^{2+} için oluşturulan özel kavitenin şematik gösterimi

İyon baskılama yöntemi ile Uranil iyonu polimer matrikse Şekil 1.7’de gösterildiği gibi baskılanmıştır (24).



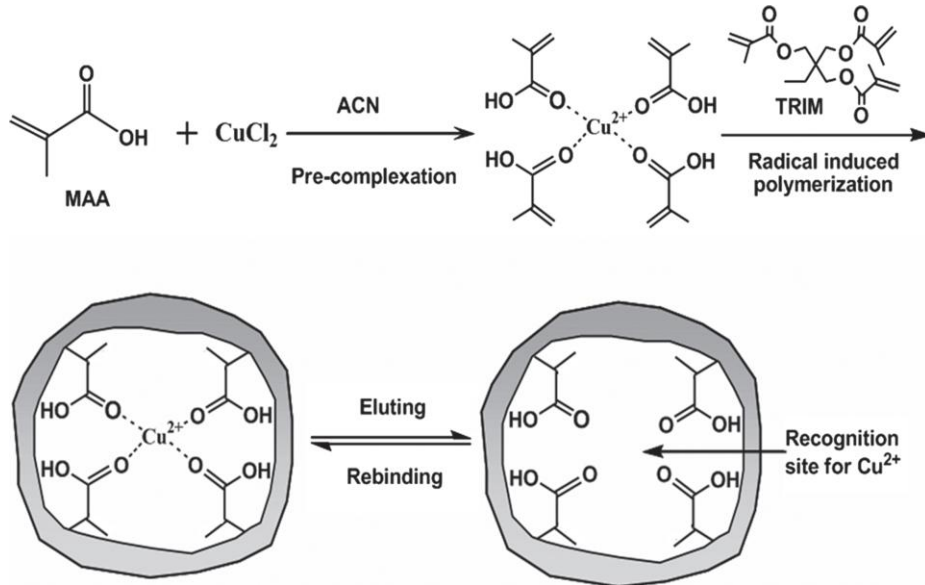
Şekil 1.7 Uranil iyonu baskılanmış polimer oluşumu

İyon baskılama yöntemiyle hazırlanan polimer ile hazırlanmış potansiyometrik uranil sensörlerin davranışı Şekil 1.8’de gösterilmiştir (Blank: Polimersiz sensör, NIP: iyon içermeyen polimeri, IIP: baskılama sonrası polimeri göstermektedir).



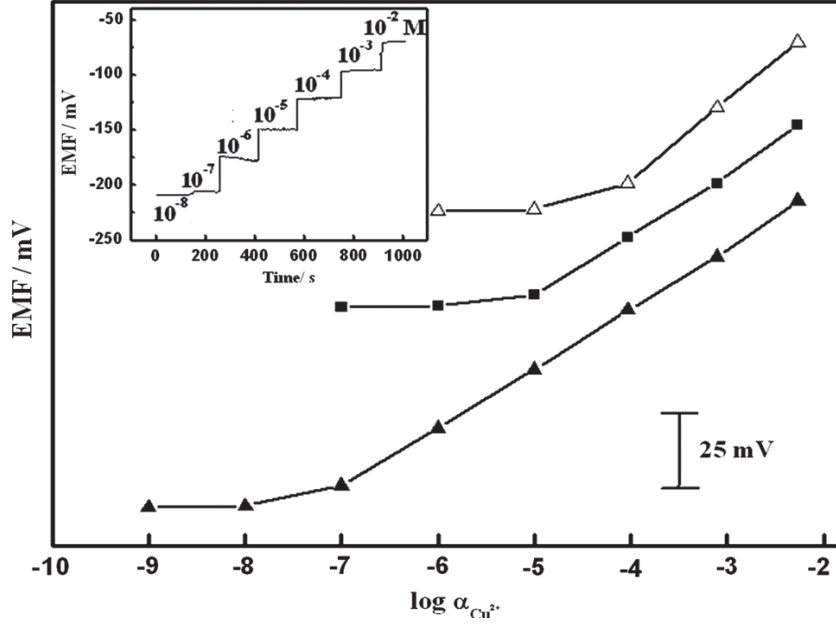
Şekil 1.8 Uranil sensörlerin potansiyometrik davranışları

İyon baskılama yöntemiyle Cu^{2+} iyonu metaakrilik asit temelli polimer matrikse Şekil 1.9’de gösterildiği gibi baskılanmıştır (25).



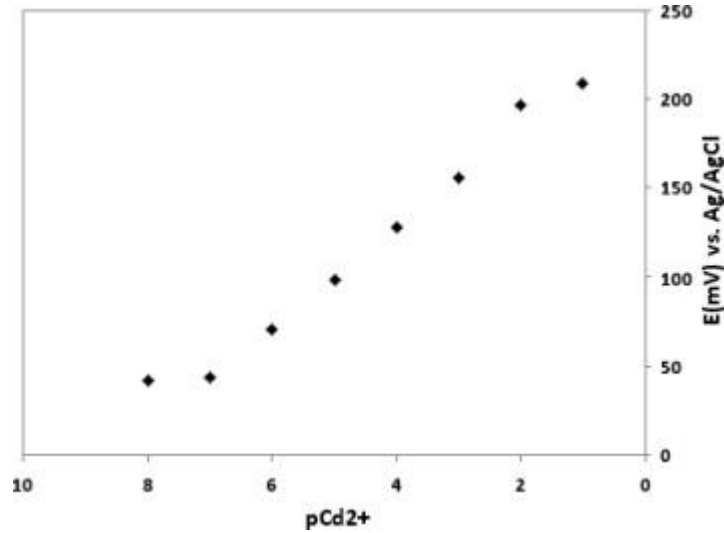
Şekil 1.9 Cu^{2+} baskılanmış metaakrilik asit temelli polimer oluşumu

Cu^{2+} iyonu kullanılarak baskılanmış metaakrilik asit temelli polimer kullanılarak hazırlanan sensörlerin potansiyometrik davranışı Şekil 1.10’da gösterilmiştir (25).



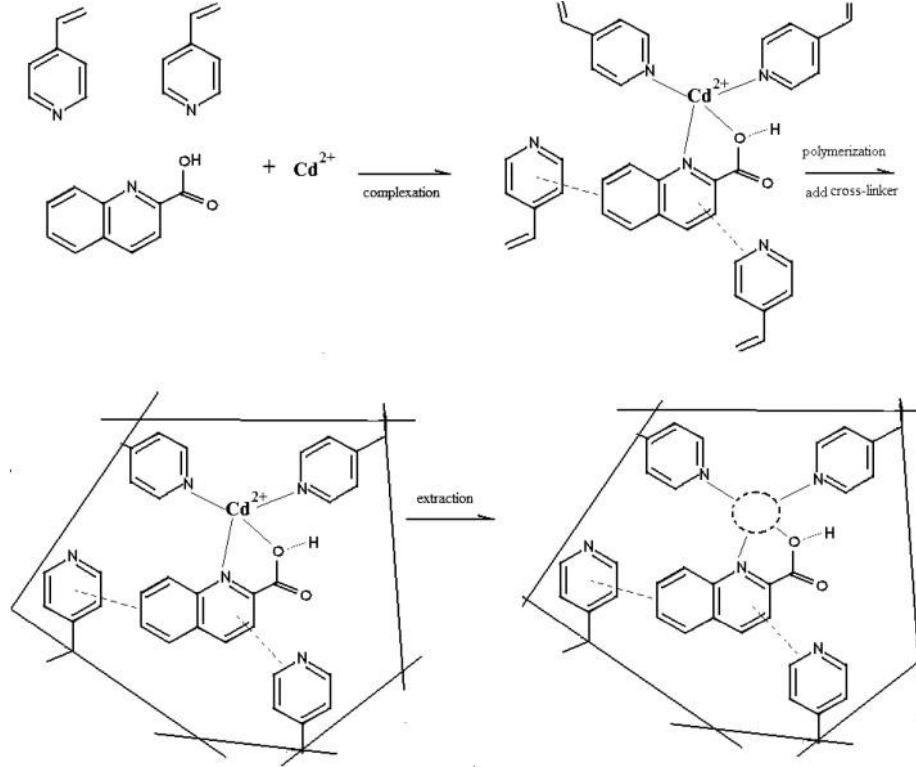
Şekil 1.10 Metaakrilit temelli polimer ile hazırlanan sensörlerin potansiyometrik davranışları ((▲) Cu(II)-IIP, (■) NIP and (Δ) polimer içermeyen membran)

İyon baskılama yöntemiyle Cd^{2+} iyonu DCQ(5,7-dikloroquinolin-8), metilmetakrilat ve 4-vinilpiridin temelli polimer ile sensörün potansiyometrik davranışı Şekil 1.11’de gösterilmiştir (26).

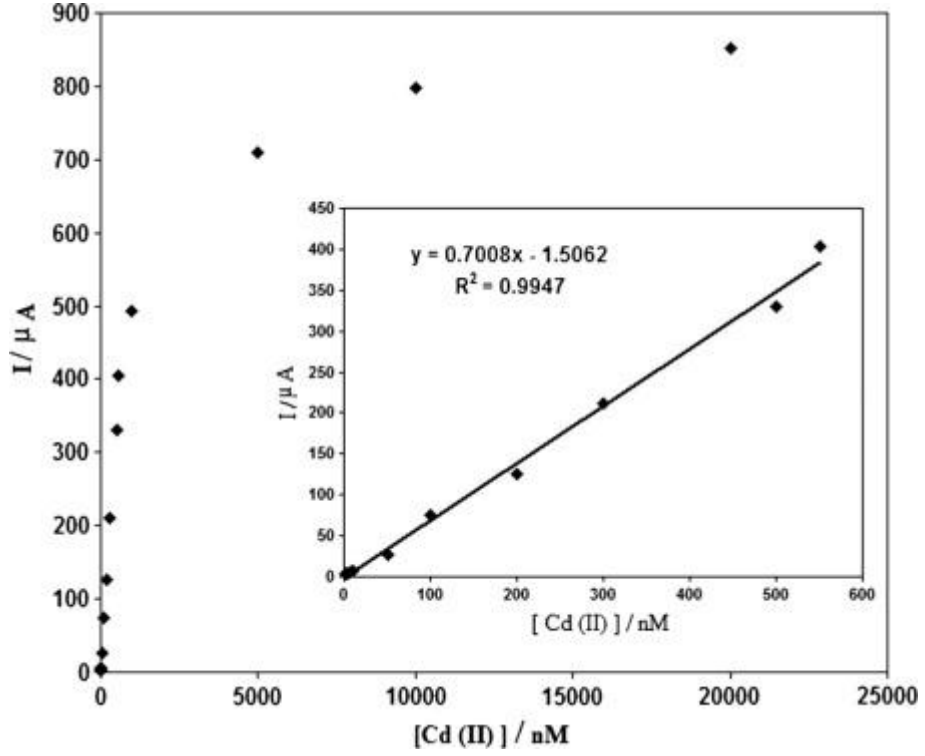


Şekil 1.11 Metaakrilit temelli polimer ile hazırlanan sensörlerin potansiyometrik davranışları ((▲) Cu(II)-IIP, (■) NIP and (Δ) polimer içermeyen membran)

Quinaldik asit ve 4-vinilpiridin temelli Cd^{2+} iyonu baskılanmış polimerin oluşumu Şekil 1.12'de ve bu polimer ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrodun voltametrik davranışı Şekil 1.13'de gösterilmiştir (27).



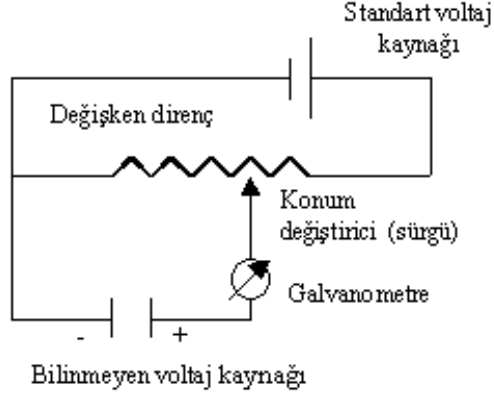
Şekil 1.12 Metaakrilit temelli polimer ile hazırlanan sensörlerin potansiyometrik davranışları ((▲) Cu(II)-IIP, (■) NIP and (Δ) polimer içermeyen membran)



Şekil 1.13 Metaakrilit temelli polimer ile hazırlanan sensörlerin voltametrik davranışları ((▲) Cu(II)-IIP, (■) NIP and (Δ) polimer içermeyen membran)

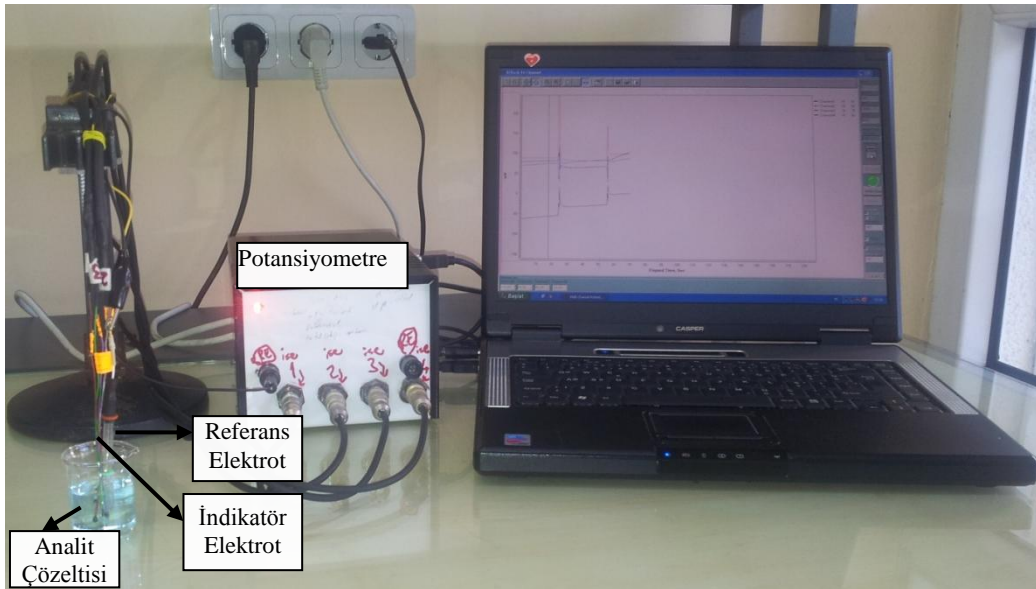
1.8. Potansiyometri

Akımın çok az geçtiği veya hiç geçmediği sistemlerde, indikatör elektrodun referans elektrota karşı gösterdiği, derişim değişimine bağlı olarak değişen potansiyelin ölçüldüğü tayin yöntemine “**potansiyometri**” ve kullanılan cihaza ise “**potansiyometre**” adı verilir. Şekil 1.14’de bir potansiyometrenin çalışma prensibi şematik olarak gösterilmiştir. Değişken direncin ayarlanması ile, standart voltajın bilinen kısmı bilinmeyen voltaja karşı işaretlenir. İki voltaj eşit olduğu an, galvanometreden herhangi bir akım geçmez. Böylelikle bilinmeyen voltaj, değişken direncin pozisyonundan okunabilir (28).



Şekil 1.14 Potansiyometrenin çalışma prensibinin şematik olarak gösterimi

Potansiyometrik sistem; bir test hücresi (analit çözeltisi), buna bağlantılı olan indikatör elektrot (değişken potansiyel) ve referans elektrot (sabit potansiyel) ile kararlı bir potansiyometreden oluşur. Bunlara “**potansiyometrik hücre elemanları**” da denir. Şekil 1.15’de bilgisayar kontrollü bir potansiyometrik ölçüm sistemi görülmektedir. Analit çözeltisine daldırılan indikatör elektrotta, mevcut iyon veya iyonların konsantrasyonuna bağlı olan bir potansiyel değişimi meydana gelir. Dolayısıyla potansiyel değişimi ölçülerek iyonların konsantrasyonları tayin edilebilir.

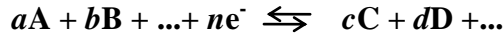


Şekil 1.15 Bilgisayar kontrollü potansiyometrik ölçüm sistemi

1.9. Potansiyometrik Tayin İlkesi

Modern bir iyon seçici elektrotta, iyon-seçici membran iç standart ve test çözeltisindeki iyonları birbirinden ayırır. Elektronlar, basit iyonlar veya test edilen iyonun yüklü ya da nötral kompleksleri, membranın iç kısımlarına doğru iç standart çözeltinin kompozisyonuyla orantılı olarak taşınırlar. Böylece oluşan elektrostatik motor kuvveti (EMK), standart referans elektrot yarı hücresiyle membran elektrot yarı hücresi birleştirilerek ölçülür (29).

Konsantrasyon ile elektrot potansiyeli arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir.



tersinir yarı reaksiyonu ele alındığında, bir elektrodun potansiyel farkı (E), Nernst (Nernstian) Eşitliğiyle verilmiştir (30).

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

E: İndikatör elektrot potansiyeli

E°: Standart elektrot potansiyeli

R: Gaz sabiti, 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹

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

F: Faraday sabiti = 96486 J.volt⁻¹

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

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

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

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

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_i$$

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

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

Eşitliğe göre; çözeltilerde iyon aktivitesinin artması sonucu elektrodun cevabı logaritmik olarak gözlenir.

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

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

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

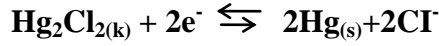
Buna göre 25 °C'de her Logaritmik birim başına teorik değişim n yüklü iyonlar için $59,2/n$ mV'dur. Bu değişim genel olarak katyonlar için pozitif anyonlar için negatiftir. Dolayısıyla ± 1 yüklü, ± 2 yüklü ve ± 3 yüklü iyonlar için bu değer sırasıyla 59,2 mV, 29,6 mV ve 19,8 mV olur (29).

1.10. Referans Elektrotlar

Bir hücrede kullanımı sırasında potansiyeli değişmeden kalabilen elektrotlara “**referans elektrotlar**” denir. Bu elektrotlara “**standart elektrotlar**” da denir. Diğer bir deyişle elektrot potansiyeli tam olarak bilinen bir yarı hücredir. Referans elektrotların potansiyeli, üzerinde çalışma yapılan çözeltilere bağlı değildir. İncelenen çözeltilerde bulunan analitin veya diğer iyonların konsantrasyonundan etkilenmez. Fakat sıcaklık değişimlerinde referans elektrotların potansiyelleri bir miktar değişir. En yaygın kullanılan referans elektrotlar, kalomel elektrot ve gümüş/gümüş klorür elektrotlardır.

1.10.1. Kalomel Elektrot

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



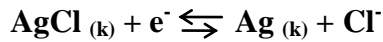
Reaksiyonda potansiyel, klor iyonu derişimine bağıdır.

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \log[\text{Cl}^-]^2$$

Yukarıdaki tepkimeye göre elektrotta oluşan klorür ortamda bulunan Hg(I) iyonu ile tepkimeye girer ve klorür derişiminin sabit kalmasını sağlar. Bunun sonucu olarak da Nernst Eşitliğine göre potansiyelinin ($E = 0,2444 \text{ V}$) sabit kalması sağlanmış olur. KCl ile doymuş kalomel elektroda, “**doymuş** veya **doymun kalomel elektrot (DKE)**” denir.

1.10.2. Gümüş/Gümüş Klorür Elektrot

Gümüş/gümüş klorür elektrot, genellikle bir gümüş veya platin tel yüzeyine gümüş klorür kaplanmasıyla hazırlanır. Elektrot reaksiyonu şu şekildedir;



$$E = E^{\circ}_{\text{AgCl/Ag}} - 0,059 \log [\text{Cl}^-]$$

Elektrot potansiyeli görüldüğü gibi klorür derişimine bağıdır. Elektrotta indirgenme veya yükseltgenme tepkimeleri sonucu oluşabilecek potansiyel değışimine karşı, ortamda bulunan potasyum klorür tampon görevi yapar. Bu elektrodun potansiyeli $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de $0,1990 \text{ V}$ 'dur.

1.11. İyon-Seçici Elektrotlar

Birçok iyon yanında sadece tek bir iyonla cevap sergileyen elektrotlara “**iyon-seçici elektrotlar (ISE)**” denir. İyon-seçici elektrotlar, serbest iyonun aktifliğine duyarlıdır. İyonik şiddet sabit tutulursa konsantrasyon aktiflikle doğru orantılı olduğundan ISE ile konsantrasyonlar ölçülmüş olur. Hiçbir elektrot sadece tek bir iyon çeşidine cevap vermez, fakat bir iyonla karşı bilinen bir seçicilik gösterir (28).

1.11.1. İyon-Seçici Elektrotların Sınıflandırılması

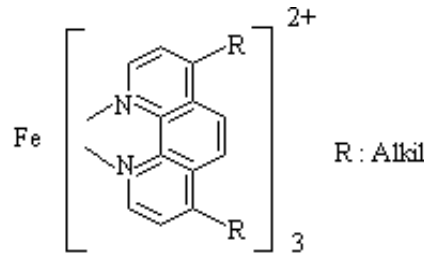
1. Cam iyon-seçici elektrotlar
2. Metalik (katı-hal) iyon-seçici membran elektrotlar (I., II. ve III. Sınıf)
3. Kaplama tel elektrotlar
4. Sıvı-hal iyon-seçici elektrotlar
5. Gaz ve enzim elektrotlar
6. İyon-seçici alan etki transistörleri (ISFET)
7. Kompozit elektrotlar
8. Sıvı-membran iyon-seçici elektrotlar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

1.11.1.1. Sıvı-Membran İyon-Seçici Elektrotlar

Sıvı esaslı iyon-seçici elektrotların çalışma prensibi katı-hal ve cam elektrotları ile aynıdır. İyona bağlı bir membran potansiyelinin oluşabilmesi için, membranın her iki yüzeyinde bir iyon değişim dengesi mevcut olmalıdır ve potansiyelin ölçülebilmesi için membrandan çok küçük bir elektrik akımının herhangi bir şekilde geçebilmesi gerekir. Cam elektrotta bu akım, cam içerisindeki hareketli H^+ iyonları ile olur. Sıvı membranlarda ise, membran içinde hareketli anyon veya katyonlar vasıtasıyla akım taşınır (29). Sıvı-membran elektrotlarda, membran hidrofobik bir iyon değiştirici emdirilmiş sıvıdır. İyon değiştiricilerin genel özelliği zıt işaretli yüklü bölgelerinden ve organik nötral bölümlerinden küçük iyonları bağlama yeteneğine sahip olmalarıdır. Membran yüzeyinde iyon-değişim işlemi daha hızlıdır. Elektrodun seçiciliği özellikle bu iyon değişim işlemi sırasında oluşan kompleksin kararlılığına bağlıdır.

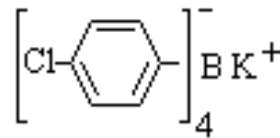
Genellikle membran içerisinde iyon değişimini sağlayan aktif maddeler; organik iyon-değiştiriciler, şelat halkalı yapılar ve iyonofor özellikteki maddelerdir (28). Bu maddeler yüklerine göre üç grupta toplanırlar;

Pozitif yüklü iyon-değiştiriciler: Anyon duyarlı maddelerdir. Örneğin; Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} gibi anyonlar için tetraalkilamonyum tuzları iyon-değiştirici olarak kullanılır. Yine ClO_4^- , NO_3^- gibi anyonlar için şekil 1.16'da yapısı gösterilen o-fenantrolin tuzları iyon-değiştirici olarak kullanılır.



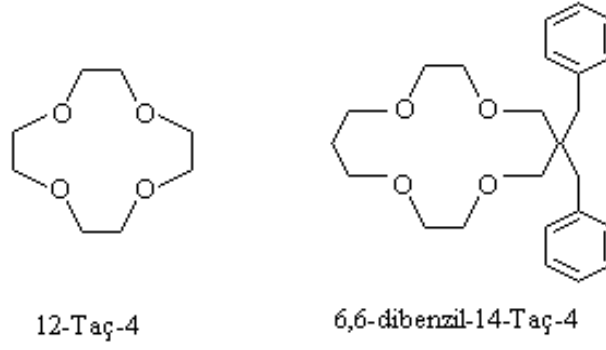
şekil 1.16 o-fenantrolin'in yapısı

Negatif yüklü iyon-değiştiriciler: Katyon duyarlı maddelerdir. Örneğin; K^+ için şekil 1.17'de yapısı gösterilen potasyum tetrakis (p-klorofenil) borat (KTpCIPB) tuzu iyon-değiştirici olarak kullanılır.



şekil 1.17 Potasyum tetrakis (p-klorofenil) borat'ın yapısı

Nötral taşıyıcı iyon-değiştiriciler: Katyon duyarlı maddelerdir. Örneğin; K^+ ve NH_4^+ için makrosiklik yapıdaki valinomisin ve nonaktin, Na^+ ve K^+ için polisiklik eterler (taç eterler), Ca^{2+} ve Li^+ için sentetik bazı iyonoforlar iyon-değiştirici olarak kullanılır. şekil 1.18'de lityum iyonu için kullanılan bazı iyonofor maddeler görölmektedir.

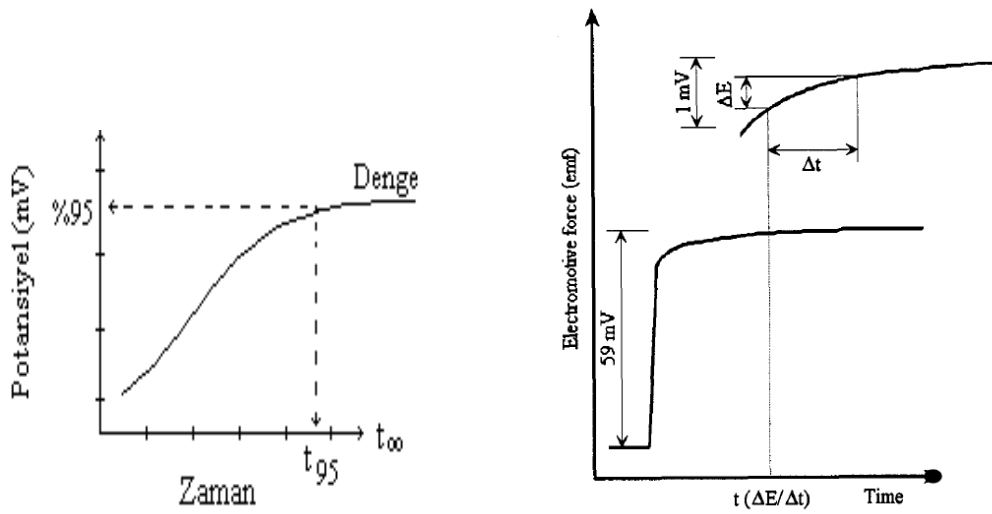


Şekil 1.18 Bazı lityum ionoforların yapısı

1.11.2. İyon-Seçici Elektrotların Performansına Etki Eden Faktörler

1.11.2.1. Cevap Zamanı

İyon-seçici elektrotlarda cevap zamanı genel olarak membranın duyarlı kısmıyla çözültideki iyonun dengeye gelmesi için geçen zaman olarak bilinir. Uluslararası Kuramsal ve Uygulamalı Kimya Birliği'ne (IUPAC) göre (30) ise; dengeye gelme zamanının % 95'i olarak alınır ve t_{95} olarak gösterilir (denge potansiyelinin de %95'ine t_{95} karşılık gelir). Ayrıca deneysel koşullar veya gereksinimleri temeline bağlı olarak belirlenen $\Delta E/\Delta t$ oranına karşılık gelen zaman değeri olarak da kabul edilebilir. Şekil 1.19'da IUPAC'a göre cevap zamanının belirlenmesi grafiksel olarak gösterilmiştir.

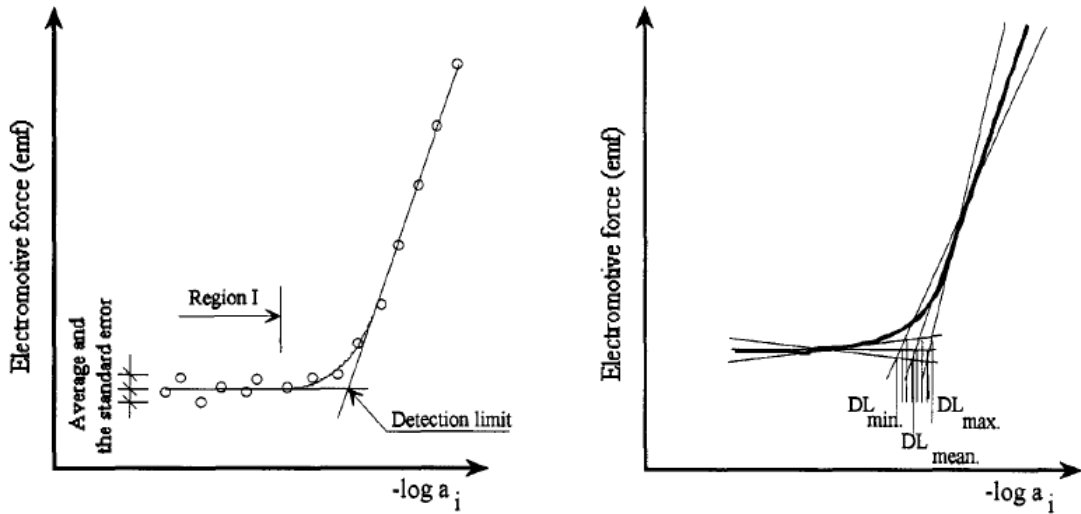


Şekil 1.19 IUPAC'a göre cevap zamanı

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

1.11.2.2. Tayin Limiti

İyon-seçici elektrotların tayin limiti, membran ara fazında ölçülebilir bir potansiyel farkı meydana getiren en düşük iyon aktivitesi (veya konsantrasyonu) olarak tanımlanır. IUPAC'a göre (30) çoğunlukla tayin limiti, anyon ve katyonlara duyarlı elektrotlarda, elektrodun doğrusal değişim sergilediği aralığın ekstrapolasyonu ve cevap sergilediği en düşük aktivite (veya konsantrasyon) bölgesinin ekstrapole edilmesi sonucu keşilen noktaya karşılık gelen madde miktarı olarak kabul edilmiştir. Bu limit minimum ve maksimum limitler olarak da ifade edilebilir. Şekil 1.20'de IUPAC'a göre tayin limiti grafiksel olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.20 IUPAC'a göre tayin limiti

Çoğu iyon-seçici elektrot için tayin limiti 10^{-6} mol.L⁻¹ civarındadır. Bazılarında ise 10^{-8} mol.L⁻¹'e kadar düşebilir. Bu limitler, ortamda bulunan girişim yapan iyonlar ve moleküller ile ters yönde etkilenebilir (derişik sulu çözeltilerde su molekülleri iyonların hidrofobik membrana girişini önler ve tayin limiti ters yönde etkilenir).

1.11.2.3. Seçicilik

Seçicilik ilk kez Nicolsky tarafından aşağıdaki eşitlikle verilmiştir. Pek çok ISE çoğunlukla aşağıdaki eşitliğe uygun davranır (30).

$$E = E^0 + \frac{0,0592}{n} \log a_x + \sum k_{x,y}^{pot} a_y^{n_x/n_y}$$

a_x = Ölçülecek iyonun aktivitesi

a_y = Girişim yapan iyonun aktivitesi

n_x, n_y = Herbir türün yükü

$k_{x,y}^{pot}$ = Seçicilik katsayısı

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

Seçicilik katsayısı ($k_{x,y}^{pot}$) büyüdükçe elektrodun ölçülecek iyondu duyarlılığı azalır ve log ax-potansiyel grafiği yataya doğru gider. Girişim yapan iyonun yokluğunda Nernst değişimi gözlenir. Seçicilik katsayısı;

1. Ayrı çözelti metodu,
 2. Ana iyonun girişim yapan iyon çözeltisine ilavesi metodu,
 3. Girişim yapan iyonun ana iyon çözeltisine ilavesi metodu ile hesaplanabilir
- (30). Seçicilik katsayısının hesaplanmasında metotlardan herhangi birisi kullanılabilir.

1.11.3. İyon-Seçici Elektrotların Uygulamaları

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

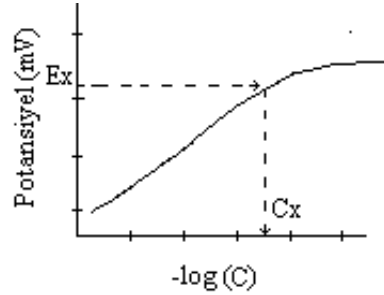
1. Doğrudan ölçümlerde,
2. Potansiyometrik titrasyonların dönüm noktalarının tayininde,
3. Denge sabiti ve buna bağlı fiziksel sabitlerin hesaplanmasında,
4. Hareketli ortamlarda dedektörler olarak kullanılırlar.

1.11.3.1. Doğrudan Ölçümler

İyon-seçici elektrotlar analit konsantrasyonlarını doğrudan ve seçimli olarak ölçmek için yaygın olarak kullanılmaktadır (29). Doğrudan ölçüm yöntemlerinden en sık kullanılanı, ölçümü yapılan bir iyonun konsantrasyonuna karşı ölçülen potansiyelin grafiğe geçirilmesiyle alınan kalibrasyon eğrisini içerir.

Kalibrasyon eğrisi yöntemi oldukça doğru sonuç verir. Fakat yorucudur, fazlaca ölçüm gerektirir. Kalibrasyon almak için kullanılan standart çözeltilerin konsantrasyonlarının, test çözeltilerinde ölçümü yapılan iyonun konsantrasyonuna yakın olması doğruluğu daha da artırabilir. Şekil 1.18’de basit bir kalibrasyon grafiği görülmektedir.

Bu yöntemle iyon-seçici elektrot ile doğrudan ölçülen analit potansiyeline (E_x) karşılık gelen bilinmeyen konsantrasyon (C_x) kalibrasyon grafiği ile tayin edilebilir.



Şekil 1.21 Basit bir kalibrasyon grafiği

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

Standart ekleme yönteminin kalibrasyon yöntemine göre avantajı; matriks etkisinden kaynaklanabilecek girişimlerin en aza indirgenmiş olmasıdır. Numune ihtivası kalibrasyonda birbirinden farklı iken, standart eklemede aynı ortam şartları sağlanır.

1.11.3.2. Potansiyometrik Titrasyonların Dönüm Noktalarının Tayini

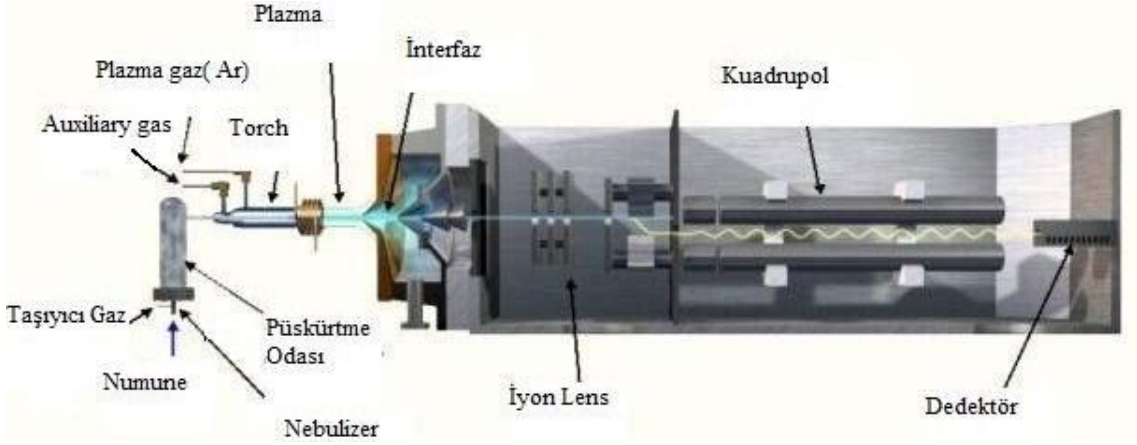
Potansiyometrik titrasyonlar, titrant hacminin fonksiyonu olarak uygun bir iyon-seçici elektrot ile potansiyel değişiminin ölçülmesi olayı olarak bilinir. Kimyasal indikatörlerin kullanıldığı titrasyonlardan elde edilen verilerden daha makul sonuçlar verirler ve özellikle renkli veya bulanık çözeltilere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

1. Potansiyometrik çöktürme titrasyonları
2. Kompleks oluşum titrasyonları
3. Nötralleşme titrasyonları
4. Redoks titrasyonlarının dönüm noktaları tayin edilebilmektedir (29).

1.12. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometrisi (ICP-MS)

ICP kütle spektrometresinde (ICP-MS), termal enerji, bir kütle spektrometresinde analiz edilebilecek, tercihen elektrik yüklü partiküller üretmek için, daha yüksek sıcaklıklarda, indüktif olarak çiftleşmiş bir plazma tarafından analit elementlerine iletilir. Bu iyonlar, bir elementin her bir izotopu için bilgi elde etmeyi sağlayan, elektrik yüklerine ve kütlelerine göre ayrılırlar. Bu nedenle bu teknik bazı durumlarda, sadece elemente özgü yöntemlerden daha kesindir ve numunelerin izotop seyreltme analizinin prensibine göre incelenmesini sağlar. Bazı metal olmayan numunelerin yanı sıra, tüm metaller ve geçiş metalleri, ICP-MS ile aynı anda tayin edilebilirler. Burada tayin kapasitesi çok iyidir, yani bu teknik, elementlerin ultra eser analizleri için standart yöntem haline gelmiştir. Bununla beraber, numunedeki yüksek matriks oranları ya da tuz içerikleri, bir takım girişimlere neden olabilir (31).

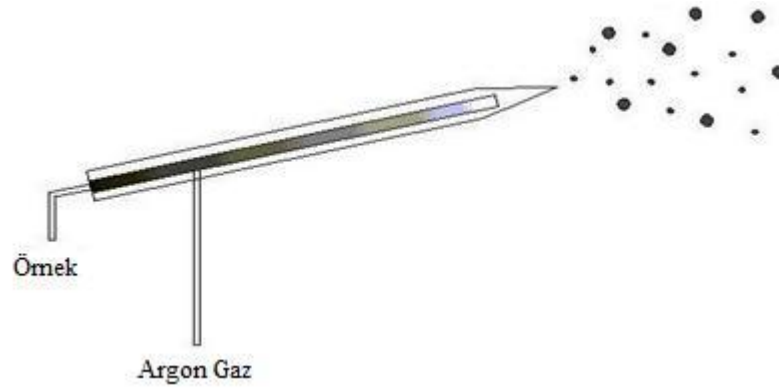
ICP-MS, kütle spektroskopisinin doğru, düşük tespit limitleri ile ICP teknolojisinin kolay numune girişi ve hızlı analiz özelliği birleştirilerek geliştirilmiştir. ICP-MS silah sanayisi (mermi atıkları, madde karakterizasyonu, zehirler), gıda sanayi, çevre (içme suyu, deniz suyu, atık su, katı atıklar, toprak, çamur), klinik (kan, saç, idrar), jeoloji (toprak, kaya) alanlarında kullanılmaktadır.



Şekil 1.22 ICP-MS cihazı

1.12.1. Örnek Girişi

Atomik emisyon spektroskopisinin aksine ICP-MS spektrofotometrelerinde örnekler cihaza katı veya sıvı olarak verilebilmektedir. Sıvı numune klasik ya da ultrasonik bir sisleştirici ile verilir. Katılar için diğer bir numune verme tekniği uygulanır. Bu bir kıvılcım, lazer veya elektrik boşalımı olabilir (32).



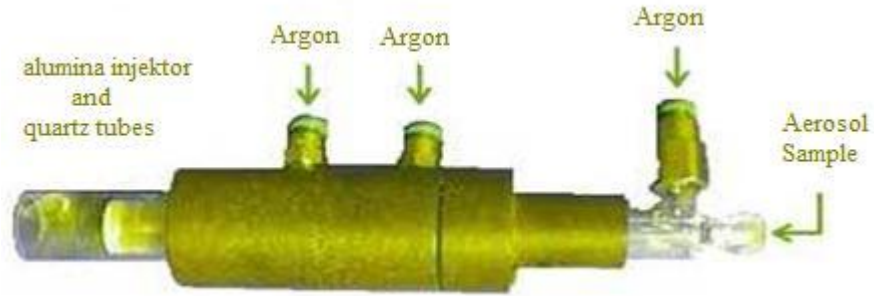
Şekil 1.23 Nebulizer ile örnek verme

1.12.2. Argon Plazma

Öncelikle örnek nebulizerden geçer ve kısmen desolve olur, aerosol meşale içerisine doğru hareket eder ve daha fazla argon gazı ile karışır. Bağlantı bobini radyo sinyallerini ısıtılmış argon gazına iletmek amacıyla kullanılır, böylece meşale üzerinde

argon plazma “alev” oluşturulmuş olur (33). Sıcak plazma geride kalan çözücüyü uzaklaştırır ve örneğin atomlaştırılmasını ve takiben iyonlaşmasını sağlar.

Örnek iyonlaşmasının yanı sıra örnek yapısında bulunan elektronlar uyarılır. Örnek plazma içerisinde 6000-7000 K e kadar ısıtıldığında değerlik elektronları uyarılır ve spesifik 19 dalga boyunda foton yayar. Bu yayılım ile örneğin elemental kompozisyonu belirlenir. Şekil 1.20’de ICP meşalesi görülmektedir. Aerosol meşalenin alt kısmından girer . Meşale gövdesinin sağ kısmında bulunan yeşil portlardan daha fazla argon akıma katılır. Meşale gövdesinin üst kısmında iki yüksek kalite kuartz tüp ve iç alüminyum enjektör bulunmaktadır (32).



Şekil 1.24 ICP meşalesi

1.12.3. ICP-MS Interfaz

Atomlaşma ve iyonlaşma atmosferik koşullarda gerçekleştiğinden ICP ve MS parçaları arasındaki bağlantı ara yüzü, MS sisteminde vakum ortamı oluşturulması için hayati önemdedir. İyonlar aşağı yukarı 1 mm genişliğinde küçük orifisten geçerek vakum bölmesine doğru akar. Bu durumda süpersonik jet akımı oluşur ve örnek iyonları MS sistemine doğru yüksek hızda girer, vakum ortamında yayılır (33). Tüm MS sistemi vakum altında olmak zorunda olduğundan örnek iyonları hava moleküllerine çarpmadan serbestçe hareket edebilmektedir.

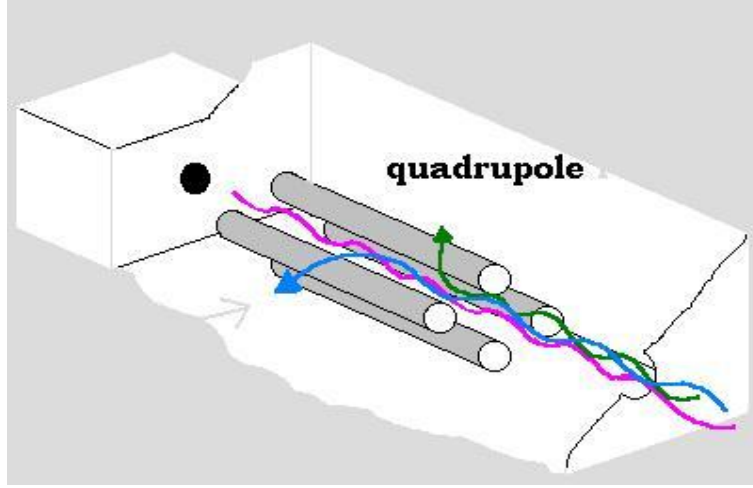
ICP sisteminin atmosferik basınçlarda çalışmasından dolayı, pompa sistemi sürekli olarak spektrometrenin içini vakum altına tutmak zorundadır. İyon akıları quadropola ulaşmadan önce, basıncı verimli şekilde düşürmek için, çeşitli pompalar genellikle basıncı yavaş yavaş 10^{-5} mbar’a azaltmak amacıyla kullanılır. Eğer tek bir

pompa kullanılıyor ise kapasitesi basıncı iyon akısı MS spektrometresine girdikten sonra ani şekilde düşürebilecek kapasitede olmalıdır (32).

1.12.4. MS Spektrometre

MS spektrometresinin ilk aşamasında, iyonlar pompalı bir ekstraksiyon sistemi ile plazmadan ayrılır. Bir ışın demeti üretilir ve bu ışın demeti asıl birime iyice odaklanır. İyon yüklerini, kütlelerine göre izotopları ayıran birçok farklı tip kütle analizörleri vardır. Qadropole analizör kullanımı kompakt ve kolaydır fakat aynı kütleyle sahip iyon yükü oranlarında (m/z) daha düşük ayırım gücüne sahiptir. Çift odaklama sektöründe analizleri daha iyi ayırım gücüne sahiptir fakat daha pahalıdır (32).

Qadropole kütle filtresi elmas biçiminde hizalanmış 4 adet metal çubuktan oluşmaktadır. Çubuklara, birleşik DC ve AC elektrik potansiyelleri, zıt çubukların net negatif veya pozitif potansiyele sahip olacak şekilde uygulanır. İyonlar, çubukların arasında kalan rotalara girerler. DC ve AC voltajları belirli bir değere ayarlandığında sadece belirli bir tip iyonun çubuklar arasından geçebilmektedir, aynı anda diğer iyonlar bu yoldan ayrılmaya zorlanmaktadır. Bu iyon sabit bir m/z oranına sahip olacaktır. Farklı m/z oranına sahip olan iyonların dedekte edilebilmesi için birçok voltaj kombinasyonları seçilebilir. Aşağıdaki proses de görüldüğü gibi, kütle parçacıkları quadropole vakum boşluğuna girerler. Çubukların voltaj değerleri sabit olduğundan sadece pembe kütle parçacıkları quadropole çubuk dizininin içinden geçer ve detektöre gelir. Yeşil ve mavi parçacıklar bu voltaj kombinasyonunda kararsızdır, parçacıkların hızları onları eninde sonunda çubuklar ile bağlantılı hale getirecektir ve bu parçacıklar hiçbir zaman dedektöre ulaşamayacaktır (32).



Şekil 1.25 MS spektrometre

Temizleme için MS spektrometresinden çıkan bir quadropole aşağıda gösterilmektedir. Çubukların boyutları yanlarında bulunan kol saati ile orantılıdır. Çubukların uçlarında bulunan yazılar çubukların eş boyutta üretilebilmesi için fabrikada kullanılır.



Şekil 1.26 Temizleme için MS spektrometresinden çıkan bir quadropole

1.12.5. Dedektör

ICP-MS sisteminde en sık kullanılan detektör tipi Channeltron elektron multiplier detektörüdür. Bu koni ya da boynuz şeklindeki tüpe belirlenmek istenen iyonla zıt yüklenecek şekilde yüksek voltaj uygulanmaktadır. Quadropolu terk eden iyonlar koni şeklindeki dedektörün iç yüzeyine doğru çekilirler. Bu iyonlar yüzeye çarptığında ikincil elektronlar yayımlanır ve tüpün içine doğru ilerledikçe yayımlanan ikincil elektronların sayısı artmaya devam eder. İyonun koninin girişine çarptıktan sonra proses devam ettikçe tüpün diğer ucundan daha fazla 108 elektron çıkacak kadar çok elektron yayımlanmaya devam eder. Aşağıdaki şekilde koni şeklindeki dedektörün şematik olarak gösterimi ve yanında ise temizlik sırasında MS sisteminden çıkarılan gerçek bir dedektörün fotoğrafı bulunmaktadır (32).



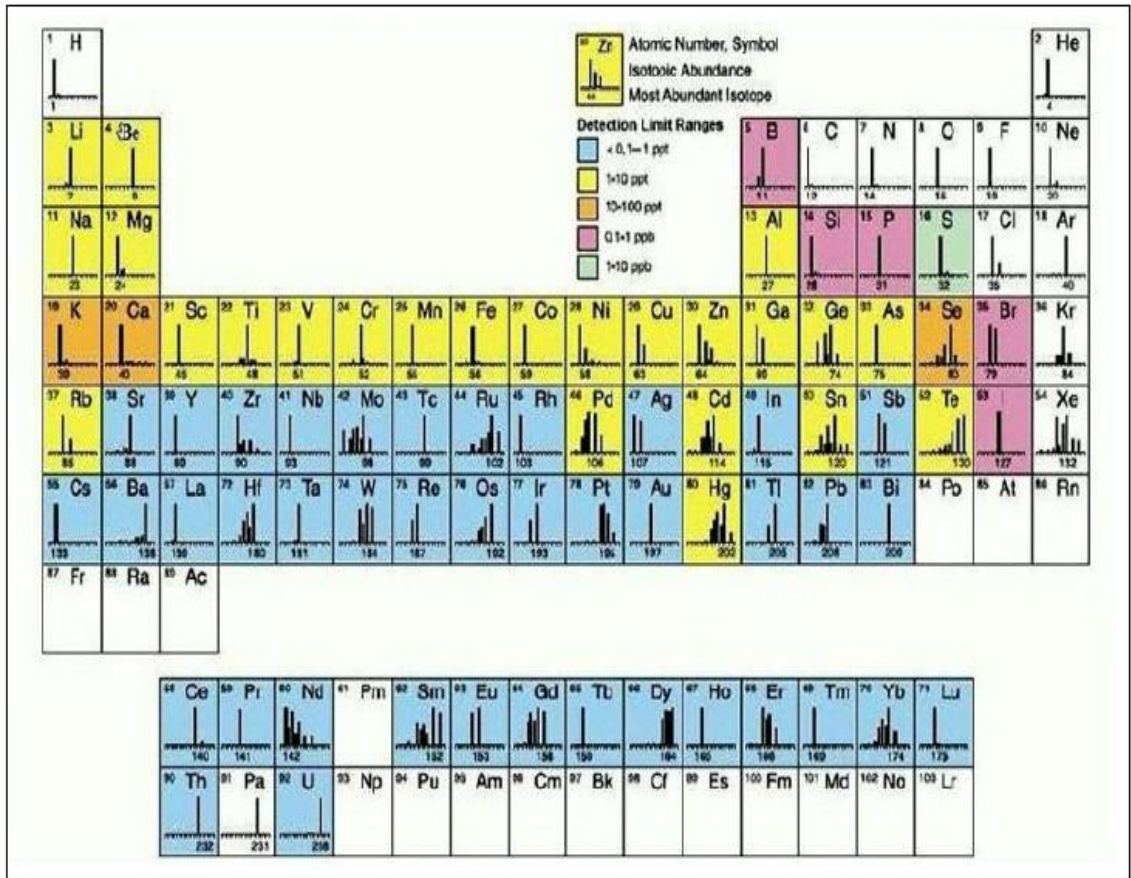
Şekil 1.27 ICP-MS dedektörü

1.12.6. Gözlenebilme Sınırları

ICP-MS'in en büyük avantajı çok düşük gözlenebilme sınırlılığıdır. Çeşitli element için katrilyonda 1 ve birçok element için ise trilyonda 1'dir Aşağıdaki çizelgede bazı elementler için ölçüm aralıkları görülmektedir (32).

Çizelge 1.4 Bazı elementler için ICP-MS gözlenebilme sınırı

Element	Gözlenebilme Sınırı (ng.L ⁻¹)
U, Cs , Bi	10 daha az
Ag, Be, Cd, Rb, Sn, Sb, Au	10-50
Ba, Pb, Se, Sr, Co, W, Mo, Mg	50-100
Cr, Cu, Mn	100-200
Zn, As, Ti	400-500
Li, P	1-3 µg kg ⁻¹
Ca	20 µg kg ⁻¹ daha az



Şekil 1.28 ICP-MS’de elementlerin gözlenebilme sınır değerleri

1.13. Kadmiyum (Cd) Elementi ve Genel Özellikleri

Yirminci yüzyılın metali olarak tanımlanan Cd, 1817 yılında Almanya’da Stromeyer tarafından keşfedilmiştir. Doğada çinko ve kurşun filizlerinde bulunan Cd’un günümüzdeki endüstriyel kullanımı elli yıl öncesine oranla oldukça fazladır.

Kadmiyum, periyodik tabloda II-B grubunda bulunan bir geçiş elementidir. Kadmiyum, yumuşak, mavimsi bir metaldir. Nemli havada yavaş yavaş oksitlenir, oksit kararlı olup, metali kaplar.

Atom numarası 48 ve atom ağırlığı 112,40 g/mol'dür. Kadmiyum atomunda elektronların orbitallere dağılımı : [Kr] 4d¹⁰ 5s²dir. Bileşiklerinde (2+) değerlikli haldedir. Kadmiyumun 104 Cd ile 118 Cd arasında bir seri izotopları vardır. Tabiatta en çok bulunan 110 Cd ve 114 Cd izotoplarıdır.

Kadmiyum 321°C'de erir, 767°C'de kaynar. Yoğunluğu 8,65 g/cm³tür. Büküldüğü zaman kalaya benzer ses çıkarır. Hegzagonal kristal yapısına sahiptir (34).

1.13.1. Kadmiyumun Önemi

Ağır metaller, çeşitli kaynaklardan çevreye yayılmakta ve günümüzde evre kirliliğinin önemli nedenlerinden birini oluşurmaktadır (35). Bunlardan biri olan kadmiyum nispeten nadir bir elementtir ve doğada saf olarak bulunmaz.

Kadmiyum kelimesi Latin dilindeki cadmia (calamine olarak bilinen) ve Yunan dilindeki kadmeia kelimesinden türemiştir. Kadmiyum metali, gümüşümsü gri renkte ve doğada doğal olarak ortaya çıkan bir elementtir. Oksijen, klorür ya da sülfür gibi diğer elementlerle birleşerek maden yapılarında bulunur. Bütün toprak ve kayalar, kömür ve gübre mineralleri dahil çeşitli konsantrasyon seviyelerinde kadmiyum içerir.

Kadmiyum, inko üretimine eşlik eden metal olarak üretilmiştir. Çinko üretiminde ortaya çıkıncaya kadar havaya, yiyeceklere ve suya doğal süreçlerle önemli miktarlarda karışmamıştır. Ancak günümüzde kadmiyum da evre kirliliğine sebep olan ağır metaller arasında yerini almıştır.

Günümüzde kadmiyum endüstriyel olarak nikel/kadmiyum pillerde, korozyona karşı özellikle denizel koşullara dayanımı nedeniyle gemi sanayinde çeliklerin kaplanmasında, PVC stabilizatörü olarak, boya sanayinde, alaşımlarda ve elektronik sanayinde kullanılır.

Kadmiyum diğer ağır metallere içinde suda çözüne özelliği en yüksek olan elementtir. Bu nedenle doğada yayılım hızı yüksektir ve insan yaşamı için gerekli elementlerden değildir. Suda çözünebilir özelliğinden dolayı Cd(II) halinde bitki ve deniz canlıları tarafından biyolojik sistemlere alınır ve birikme özelliğine sahiptir. İnsan vücudundaki Cd(II) seviyesi ilerleyen yaşla beraber artış gösterir ve genellikle 50' li yaşlarda maksimum seviyesine ulaştıktan sonra azalmaya başlar. Yeni doğmuş bebeklerde hiç kadmiyum bulunmaz ve kadmiyum, kurşun ve cıvanın aksine plasenta ya da kan yoluyla anne karnındaki bebeğe geçmemektedir.

Normal olarak vücudumuzda 40 mg'a kadar kadmiyum bulunabilmektedir ve günlük olarak da 40 µg'a kadar kadmiyum vücuttan atılabilir. Bu seviyeler, kadmiyumun çoğunlukla yiyecekler yoluyla alınması nedeniyle bölgelere göre değişiklik gösterebilmektedir. Yiyecekler yoluyla alınan kadmiyumun yanı sıra su boruları yoluyla, sigara dumanı ve endüstriyel metal üretimi sonucu çıkan fabrika atıkları da diğer önemli kadmiyum kaynaklarıdır. Endüstri bölgelerinde havadaki kadmiyum oranı kırsal alanlara oranla çok daha yüksektir.

Kadmiyumun önemli bir kirlenici olmasının nedeni ise; çok düşük dozlarda bile toksik olması ve biyolojik yarı ömrünün uzun olmasıdır (36).

Kadmiyumun kullanıldığı fabrikalara yakın yerlerde yaşayanlarda ve metal rafinasyon endüstrisinde çalışan insanlar yüksek miktarda kadmiyuma maruz kalmaktadırlar. İnsanlar kadmiyumu soluduklarında, ciddi olarak akciğerlere zarar verebilir ve hatta ölümlere bile neden olabilir.

Gökkuşadı alabalığında kadmiyum birikimi ve biyolojik etkilerini araştırmışlardır. Bu araştırma sonucunda kadmiyumun alabalıklarda en fazla karaciğerde, böbreklerde ve solungaçlarda biriktiğini tespit etmişlerdir (37).

Çeşitli konsantrasyonlarda Cd (II) içeren ortamlarda tutulan sazan *Cyprinus carpio*, balıklarının hematolojik değişimlerini incelemişlerdir. Bu denemeler sonucunda hemoglobin konsantrasyonu ve hematokrit değerinin önemli ölçüde düştüğu,

balıkların anemik belirti gösterdikleri ve karaciğer dokusunda tahribatın meydana geldiği gözlemlenmiştir (38).

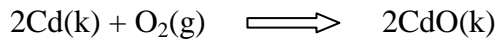
Kadmiyumun düşük seviyelerine maruz kalan Percafluviatilis türü balıklarda normastik- normokromikanemi gözlemlenmiştir (39).

Kadmiyumun birçoğu bitkilerden gübre ile lağım birikintilerinden ve atmosferik kirlenmeden ileri gelmektedir. Sürekli maruz kalındığında, çok küçük ölçeklerde bile olsa kadmiyum böbreklerin çalışmasını durdurabilir. Bununla beraber yüksek dozlarda alındığında solunum sistemi bozukluklarına ve kemik hastalıklarına sebep olur (40).

1.13.2. Kadmiyumun Bazı Reaksiyonları

1.13.2.1. Hava ile reaksiyonu

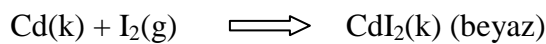
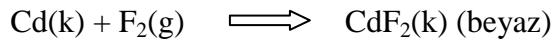
Kadmiyum metalinin havadaki oksijen ile yanmasıyla kadmiyum (II) oksit oluşturur.



1.13.2.2. Su ile reaksiyonu

Kadmiyum metali su ile reaksiyon vermez.

1.13.2.3. Halojenler ile reaksiyonu

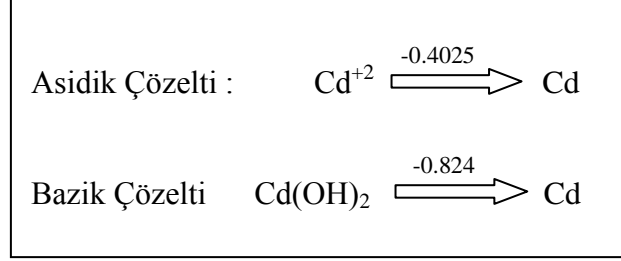


1.13.2.4. Baz ile reaksiyonu

Kadmiyum metali sulu alkali çözeltiler (KOH v.b.) içerisinde çözünmezler.

1.13.2.5. İndirgenme potansiyeli

Kadmiyumun asidik ve bazik çözeltilerdeki indirgenme potansiyelleri aşağıda verilmiştir .



1.14. Çalışmanın Amacı

Yeni tür kompleksleştirici bileşiklerin sentezlenmesi sonucunda iyon seçici elektrotların analitik alanında kullanımı çok hızlı bir şekilde gelişim göstermiştir (2, 3, 22,). Katyon-seçici elektrot membranlarının hazırlanmasında genellikle nötral iyonoforlar kullanılmaktadır. Bu tip bileşikler yüksüzdür ve bir katyonu yapılarında mevcut olan kavite içinde tutarlar. Bu bileşiklerin oluşturduğu kompleksler de analitik olarak önem arz ederler. Katyonlarla kompleks yapan ve seçici olan bu ligantların elektrot membranına aktif bileşen olarak ilave edilmesi ile sulu çözeltilerde mevcut olan iyonlara duyarlılıktan kaynaklanan bir membran potansiyeli oluşur (2).

Yüksek sıcaklık ve organik çözücüler gibi sert çevre koşullarında çalışabilecek dayanıklılığa sahip, tipik biyolojik enzim veya antikorların sahip olduğu seçiciliğe sahip kimyasal sensörler yapmak sensör araştırmalarının temel bir hedefidir. Bu yönden baskılanmış polimerler büyük bir potansiyele sahiptirler (21).

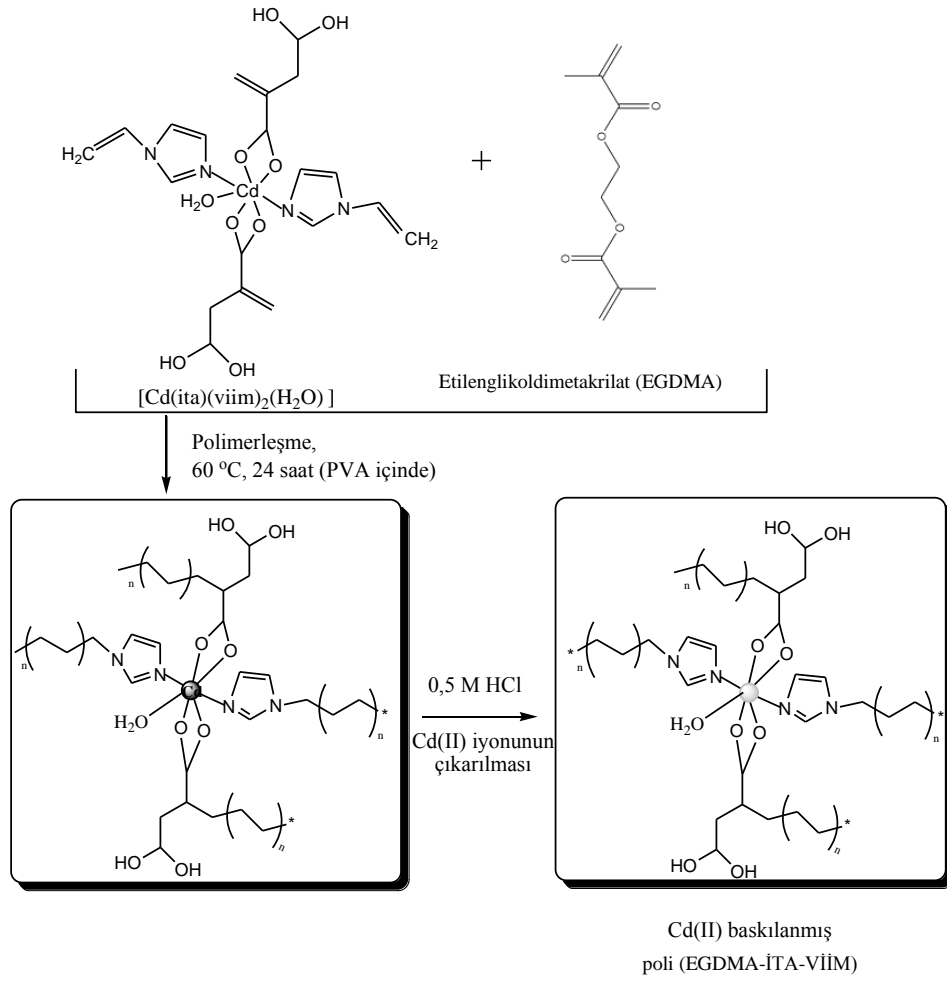
Baskılama tekniği; bir polimer matriks içinde, belirli bir moleküle ya da iyonla özgü, seçici bağlanma yerleri oluşturmak için kullanılan bir tekniktir. İtatonat temelli baskılanmış polimerler, yüksek seçiciliklerinden dolayı sensörlerde, analit belirleyici bileşen (iyonofor madde) olarak kullanılan en yaygın polimerlerdir.

Katı-hal PVC-membran elektrotlar klasik elektrotlardan farklılık göstermektedir. Elektrotlar, membran kokteylinin bir katı kontak (iletken) yüzeyine yapıştırılmasıyla hazırlanmaktadır. Bilinen yollarla hazırlanan PVC-membran elektrotlarla aynı performansı sergileyen bu yeni tip elektrotlar, bütünüyle katı-hal olduklarından (iç referans elektrot ve iç referans çözelti bulundurmamakta) istenilen küçüklükte ve tipte hazırlanmaya izin vermektedir. Bu şekilde çok daha basit ve ekonomik iyon-seçici elektrotlar hazırlamak mümkün olmaktadır (3).

Bu çalışmada farklı yapılara sahip yeni sentezlenen (6) metal-iyon baskılanmış itakonit temelli polimerlerin iyonoforlar olarak kullanılması ile Cd^{2+} -seçici PVC-membran mikrosensörler hazırlanması, potansiyometrik performanslarının (doğrusal çalışma aralığı, seçicilik, cevap zamanı, pH çalışma aralığı, tayin limiti, sıcaklık-performans ilişkisi, titrasyonlarda indikatör elektrot davranışları v.b.) araştırılması, performansları uygun potansiyometrik mikrosensörler kullanılarak çevre suyu numunelerinde Cd^{2+} tayinlerinin yapılması ve elde edilen sonuçların İndüktif Eşleşmiş Plazma - Kütle Spektrometrisi (ICP-MS) yöntemi ile elde edilen sonuçlarla istatistiksel olarak karşılaştırılması amaçlanmıştır.

1.15. İtakonik Asit Temelli Cd(II) Baskılanmış Polimerler

Şekil 1.29'da Cd(II) baskılanmış poli($Cd(ita)(viim)_2(H_2O)$) polimerinin oluşum mekanizması ve polimerden Cd(II) iyonunun uzaklaştırılması şematik olarak gösterilmiştir (6).



Şekil 1.29 $[Cd(ita)(viim)_2(H_2O)]$ kompleksi için iyon baskılanmış polimer oluşumu

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Materyal

2.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Etilenglikoldimetaakrilat (EGDMA), divinilbenzen (DVB), itakonik asit (İTA), benzoil peroksit (BPO), 1-vinil imidazol (1-viim), polivinilalkol (PVA), N₂ gazı, toluen, etanol, tetrahidrofuran (THF), yüksek molekül ağırlıklı polivinilklorür (PVC), o-nitrofeniloktileter (NPOE), potasyumtetrakis(p-kloro)fenilborat (KTPCIPB) ve grafit, Fluka (Bucks, Switzerland) firmasından, epoksi reçinesi (Ultrapur SU 2227 Victor (Italy) firmasından, sertleştirici (Desmodur RFE) ve polikarbonat blok Bayer AG (Germany) firmasından, çalışmada kullanılan diğer bütün tuzlar ((Cd(NO₃)₂.4H₂O, KNO₃, Zn(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂, Na₂EDTA, alkali, toprak alkali ve geçiş metal tuzları v.b), ve çözücüler Merck (Darmstadt, Germany) firmasından sağlandı.

Giresun Üniversitesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya araştırma grubu ile ortak çalışmamız sonucu yeni poli(EGDMA-ITA-VIIM) (Cd(II)-IIP-1) ve poli(DVB-ITA-VIIM) (Cd(II)-IIP-2) sentezlenmiş yapılardır ve çalışmada iyonofor olarak kullanılmıştır (6).

2.1.2. Kullanılan Cihazlar

Potansiyel ölçümleri, tasarımı ve yazılımı Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Ömer ANDAÇ'ın desteği ve araştırma laboratuvarımız ortak projesi (Giresun Üniversitesi FEN-BAP-A-36 nolu) ile tasarlanan ve bilgisayar programı ile desteklenmiş çok kanallı potansiyometre cihazıyla gerçekleştirildi. Potansiyel ölçümlerinde referans elektrot olarak, Ag/AgCl elektrot (Basi-MF-2079-RE-5B) kullanıldı.

Tartım işlemlerinde, Shimadzu (model AUX220) marka analitik terazi kullanıldı.

Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan deiyonize su Sartorius Stedim (Arium*611UV) marka ultra deiyonize su cihazı kullanılarak temin edildi.

Polimerlerin yapısından Cd^{2+} 'nin çıkarılması aşamasında Memmer (GmbH+Co.KG D.91126 Typ:WNB 14) marka çalkalayıcı kullanıldı.

Tampon Çözeltilerin pH ayarlanmasında HANNA pH 211 marka pH metre kullanıldı.

İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi analizlerinde Bruker 820-MS ICP-MS cihazı kullanıldı.

2.2. Metot

2.2.1. Metal İyon Baskılama Çalışmaları

2.2.1.1. Metal İyon Baskılanmış Polimerlerin (MIIP) Sentezi

[Cd(ita)(viim)₂(H₂O)], kompleksi, etilenglikoldimetakrilat (EGDMA) ve divinilbenzen (DVB) çapraz bağlayıcıları kullanılarak iki farklı Cd^{2+} baskılanmış poli(EGDMA-ITA-VIIM) (Cd(II)-IIP-1) ve poli(DVB-ITA-VIIM) (Cd(II)-IIP-2) polimerleri aşağıda anlatılan yöntemlerle sentezlendi (6).

poli(EGDMA-ITA-VIIM) (Cd(II)-IIP-1) sentezi için; 500 mg metal kompleksi 50 mL'lik bir balona alınarak 3 mL deiyonize suda çözüldü. Metal kompleks çözeltisi üzerine, 0,104 g itakonik asit ilave edilip çözüldü. Çözelti karışımın üzerine 3 mL toluende çözülen 0,452 mL DVB ilave edildi. Elde edilen monomer karışımında 0,015 g benzoil peroksit çözüldükten sonra balonun ağzı septumla kapatıldı ve çözeltiden 15 dakika N₂ gazı geçirildi. 50 mL'lik bir başka balonda, 50 mg PVA, 12,5 mL destile suda çözüldü ve çözeltiden 20 dakika N₂ gazı geçirildi. PVA çözeltisi içeren balon, manyetik karıştırıcı üzerinde termostatik ayarlı yağ banyosunda 60 °C'ye kadar ısıtıldı. Daha sonra içerisine monomer karışımı ilave edilerek polimerleşmenin tamamlanması için 60 °C'de 24 saat bırakıldı. Beyaz renkli Cd(II) baskılanmış polimerler elde edildi. Reaksiyona girmeyen monomerlerin uzaklaştırılması için polimerler etanol/su (50/50; v/v) karışımında yıkandı (6).

poli(DVB-ITA-VIIM) (Cd(II)-IIP-2) sentezi için; 500 mg metal kompleksi 50 mL'lik bir balona alınarak 3 mL deiyonize suda çözüldü. Metal kompleks çözeltisi üzerine, 0,104 g itakonik asit ilave edilip çözüldü. Çözelti karışımın üzerine 3 mL toluende çözülen 8 mL EGDMA ilave edildi. Elde edilen monomer karışımında 0,015 g benzoil peroksit çözüldükten sonra balonun ağzı septumla kapatıldı ve çözeltiden 15 dakika N₂ gazı geçirildi. 50 mL'lik bir başka balonda, 50 mg PVA, 12,5 mL destile suda çözüldü ve çözeltiden 20 dakika N₂ gazı geçirildi. PVA çözeltisi içeren balon, manyetik karıştırıcı üzerinde termostatik ayarlı yağ banyosunda 60 °C'ye kadar ısıtıldı. Daha sonra içerisine monomer karışımı ilave edilerek polimerleşmenin tamamlanması için 60 °C'de 24 saat bırakıldı. Beyaz renkli Cd(II) baskılanmış polimerler elde edildi. Reaksiyona girmeyen monomerlerin uzaklaştırılması için polimerler etanol/su (50/50; v/v) karışımında yıkandı (6).

2.2.1.2. Polimerlerden Kalıp İyonun Uzaklaştırılması

Sentezlenen Cd²⁺ baskılanmış polimerlerden Cd²⁺ iyonlarının uzaklaştırılması için, 50 mg polimer 20 mL 0,5 M HCl çözeltisi ile çalkalayıcı kullanılarak 24 saat etkileştirildi. Polimerler, pH'sı nötral olan süzüntü elde edilene kadar deiyonize su ile yıkandı (6).

2.2.2. Standart Çözeltilerin Hazırlanması

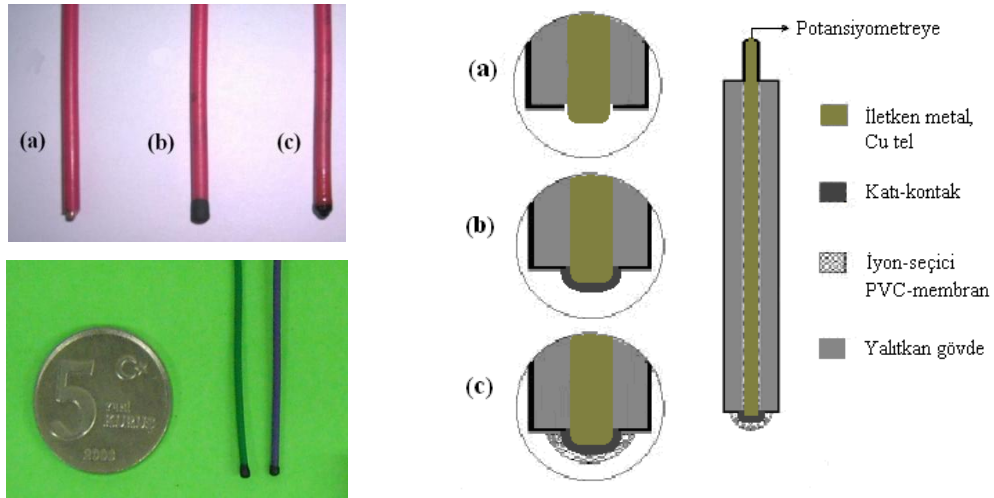
Kullanılan standart katyon çözeltileri katyonların klorür ve nitrat tuzlarından hazırlandı. Bütün standart stok çözeltileri deiyonize su ile analitik saflıktaki maddelerden 0,1 M olacak şekilde hazırlandı ve istenilen derişimlere seyreltildi.

2.2.3. İyon-Seçici Mikrosensörlerin Hazırlanması

Genel olarak sensörlerin hazırlanması; alt yapıyı oluşturan katı kontak karışımının ve PVC membran kokteylerinin hazırlanmasını ve katı kontak yüzeyine membran kokteylinin kaplanması aşamalarını içermektedir (3).

Katı kontakların karışımının hazırlanması; ağırlıkça %50 grafit, %35 epoksi reçinesi (Ultrapur SU 2227) ve %15 Sertleştirici (Desmadur RFE) içeren karışım THF çözücüsü içerisinde 15-20 dakika karıştırıldı ve uygun viskozite sağlandığında bir bakır tel (yaklaşık 0,4-0,5 mm çap ve 5-10 cm uzunlukta) bu karışıma 5-10 defa daldırılarak üzeri kaplandı ve 50-60 °C’de bir gece beklemeye bırakıldı. Şekil 2.1’de sensörlerin hazırlanış safhalarındaki görüntüleri verilmiştir. Şekilde (a):Uç kısmı kaplanmaya hazırlanmış bakır kablo, (b): Bakır yüzeyin tamamen grafit-epoksi kokteyliyle kaplandığı katı-kontakt, (c): Katı kontak yüzeyinin PVC-membran kokteyli ile kaplandığı sensörün son hali görülmektedir.

PVC membran kokteyllerinin hazırlanması; Ağırlıkça % 4 iyon baskılanmış polimer (IIP), % 2 baskılama öncesi polimeri, % 67 o-nitrofeniloktiller (NPOE), % 26 polivinilklorür (PVC), % 1 potasyumtetrakisparaklorofenilborat (KTpClPB) içeren karışımın tetrahidrofuran (THF) çözücüsünde çözülmesiyle membran kokteyli hazırlandı.



Şekil 2.1. Geliştirilen sensörlerin hazırlanış safhalarındaki görüntüleri

2.2.4. Çalışma Yöntemi

Hazırlanan iyon-seçici sensörlerin potansiyometrik davranışları (doğrusal değişim aralıkları, seçicilikleri, cevap zamanları, kullanım ömürleri, tayin limitleri ve pH çalışma aralıkları) durgun ve hareketli ortamlarda araştırıldı.

Bütün sensörler, kullanılmadan önce ana iyon çözeltilerinde 6-12 saat şartlandırıldı (doyuruldu). Sensörler kullanımda oldukları zaman dilimi içerisinde kuru olarak veya deiyonize su içinde saklandı. Tekrar kullanıldıklarında, kullanmadan önce, yukarıdaki şartlandırma işlemi tekrarlandı. Durgun ortamlarda alınan ölçümlerde elektrotlardaki potansiyel değişimleri, iyon seçici sensör ve referans elektrodun bir hücrede, sabit bir hızda karıştırılan 5 mL'lik çözeltiliye aynı derinlikte daldırılmasıyla yapıldı. Her ölçümden önce sensörler ve referans elektrot deiyonize su ile yıkandı. Ölçümler çoğunlukla katyonların 10^{-1} - 10^{-8} mol.L⁻¹ çözeltileri kullanılarak yapıldı.

Gerçek numune analizlerinde kullanılan çevre suyu numuneleri Giresun Aksu ve Giresun Organize Sanayi Bölgelerinde belirlenen bazı istasyonlardan alınmıştır (Şekil 2.2). Toplanan su numuneleri 0,45 mikronluk filtrelerden süzölmüş, sonrasında gerekli oranlarda (genellikle 1:100) deriştirilerek potansiyometrik analize hazır hale getirilmiştir. ICP-MS ölçümleri için ilk toplanan su numuneleri kuruluğa kadar uçuruldu, üzerlerine 10 mL %2'lik (a/a) HNO₃ ilave edilerek çözünmesi sağlandı ve analize hazır hale getirildi. Her iki yöntemle elde edilen veriler gerekli deriştirme faktörleri ile çarpılarak sonuçlar hesaplanmıştır.

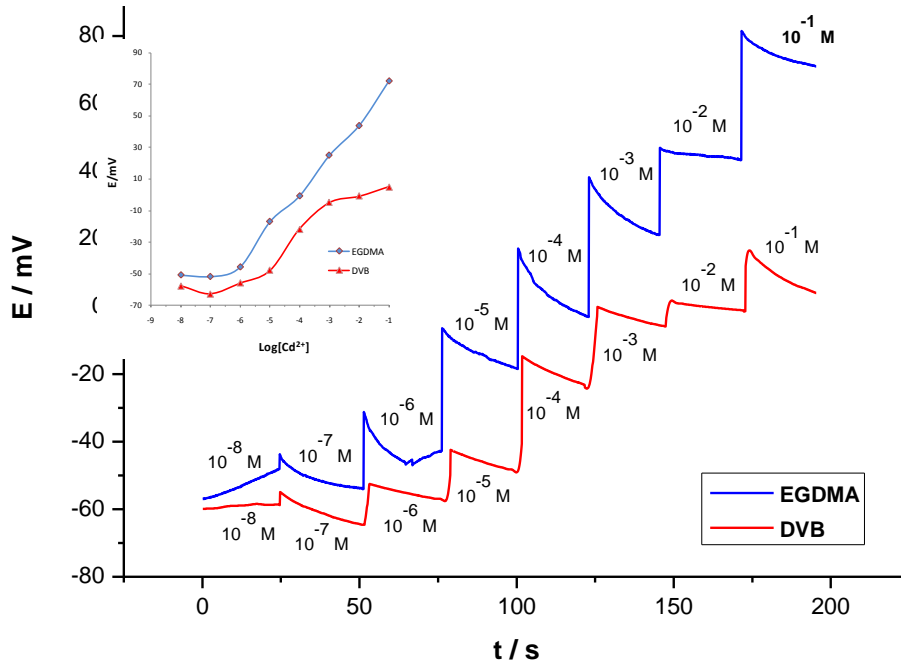


Şekil 2.2. Analizlerde kullanılan çevre suyu numunelerinin toplandığı istasyonlar (1:Çavuşoğlu Köprüsü , 2:Etbaşoğlu, 3:Aydınlar, 4:Aksu-Deniz köprü altı, 5:Aksu-deniz birleşim, 6:Sanayi çıkışı (Boğacık deresi), 7:Sanayi üst bölge)

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Cd²⁺-Seçici PVC-Membran Mikrosensörler

Cd²⁺ baskılanmış poli(EGDMA-ITA-VIIM) (Cd(II)-IIP-1) ve poli(DVB-ITA-VIIM) (Cd(II)-IIP-2) polimerleri kullanılarak bölüm 2.2.3.'de anlatılan yöntemle PVC-membran Cd²⁺-seçici sensörler hazırlandı. Öncelikle çok sayıda özdeş sensörler hazırlandı. Özdeş sensörlerden en iyi performansı sergileyen sensör seçilerek potansiyometrik performans özellikleri ortaya konuldu. Hazırlanan sensörlerin potansiyometrik davranışı, derişimi 10⁻⁸- 10⁻¹ M arasında değişen standart çözeltiler kullanılarak test edildi. Şekil 3.1'de 10⁻⁸-10⁻¹ M derişim aralığındaki Cd²⁺ standart çözeltilerine sırasıyla daldırılan Cd²⁺-seçici farklı iki tip (EGDMA ve DVB tipi) sensörün potansiyometrik davranışı görölmektedir.



Şekil 3.1 Cd²⁺-seçici sensörlere ait potansiyel-zaman grafikleri

Şekil 3.1 incelendiğinde EGDMA tipi sensörün DVB tipi sensöre göre daha iyi davranış sergilediği görülmektedir. Alınan ölçümler EGDMA tipi sensörün performansının daha iyi olduğunu göstermiş (Tablo 3.1) ve sonraki çalışmalarda EGDMA tipi sensörler kullanılmıştır.

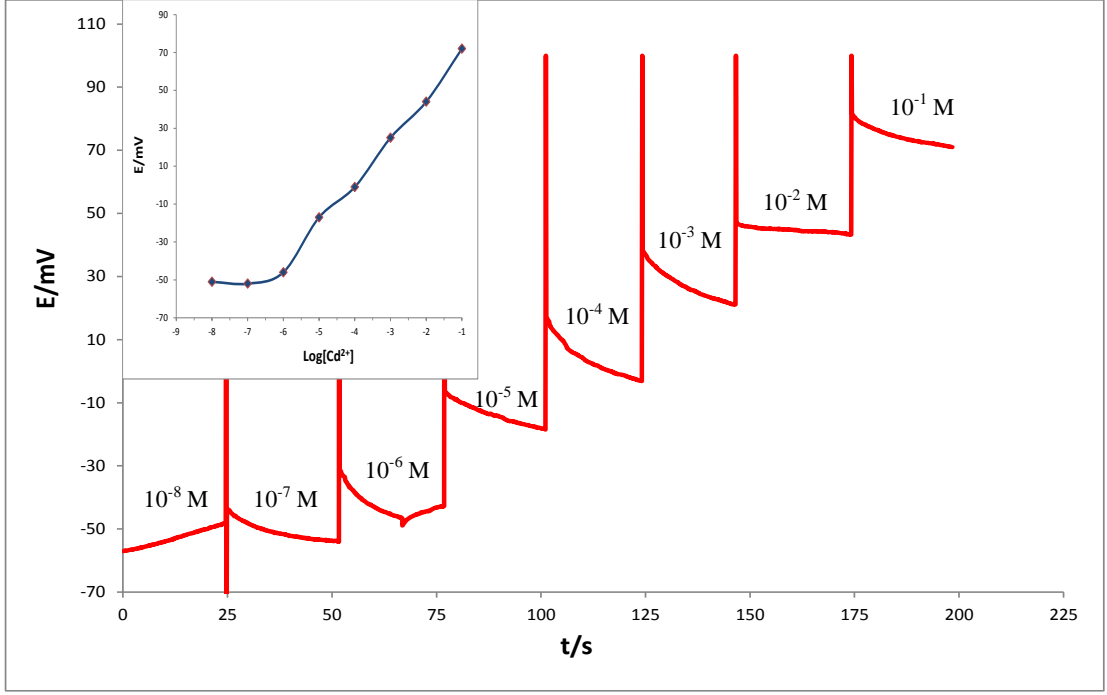
Tablo 3.1 Cd²⁺-seçici sensörler için membran bileşimleri ve bazı performans karakteristikleri

Membran Bileşimi (% Kütlece)						Potansiyometrik Davranış		
PVC	NPOE	KTCIPB	Baskılama Öncesi Polimer	MIP (EGDMA)	MIP (DVB)	mV Değişimi (Eğim)	Doğrusal Değişim Aralığı (mol/L)	Tayin Limiti (mol/L)
26	67	1	2	4	-	23,6±3,2	10 ⁻¹ -10 ⁻⁶	8,72x10 ⁻⁷
26	67	1	2	-	4	17,0±5,4	10 ⁻³ -10 ⁻⁶	1,58 x10 ⁻⁶

Geliştirilen EGDMA tipi Cd²⁺-seçici sensörün sergilediği potansiyometrik performans özellikleri ve gerçek numune analiz uygulamaları sırasıyla aşağıda (Bölüm 3.1.-3.9) özetlenmiştir.

3.2. Potansiyometrik Davranış

Şekil 3.2’de 10⁻⁸-10⁻¹ M derişim aralığındaki Cd²⁺ standart çözeltilerine sırasıyla daldırılan Cd²⁺-seçici sensörün potansiyometrik davranışı görülmektedir.



Şekil 3.2 Cd²⁺-seçici sensöre ait potansiyel-zaman grafiği

Grafikten sensörün geniş bir derişim aralığında ($\sim 10^{-6}$ - 10^{-1} M) doğrusal davrandığı, Cd²⁺ iyonunun çok düşük derişimlerine ($\sim 10^{-8}$ M) cevap sergilediği ve çok kısa cevap zamanına (8-10 sn) sahip olduğu görülmektedir. Sensörün tayin sınırı $8,72 \times 10^{-7}$ M olduğu ve her logaritmik artışta derişim birimi için ortalama potansiyel değişimi $23,6 \pm 3,2$ mV olduğu hesaplanmıştır.

3.3. Seçicilik Çalışması

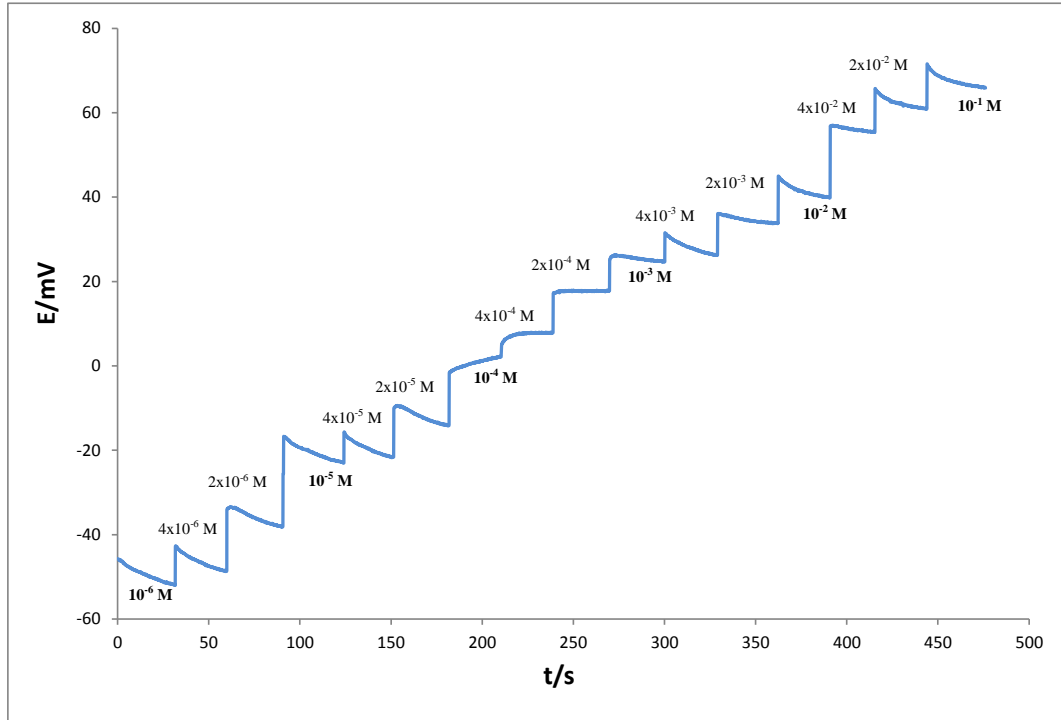
Geliştirilen Cd²⁺-seçici sensörlerin Cd²⁺ iyonu yanında diğer iyonlara karşı ayrı çözelti metodu (28) ile hesaplanan seçicilik katsayıları Tablo 3.2'de görülmektedir. Sensörün birçok tür yanında Cd²⁺ iyonuna seçici davrandığı belirlenmiştir. Ancak; ölçümler esnasında bazı ağır metal iyonlarına (Ag⁺, Pb²⁺, Fe³⁺ v.b) temas eden sensörün belirli bir süre performansının olumsuz etkilendiği tespit edilmiştir. Bu olumsuz etkinin girişim yapan ilgili türlerin sensör membran yüzeyine adsorpsiyonundan kaynaklanabileceği düşünülmektedir (41).

Tablo 3.2 Cd²⁺-seçici sensör için hesaplanan seçicilik katsayıları

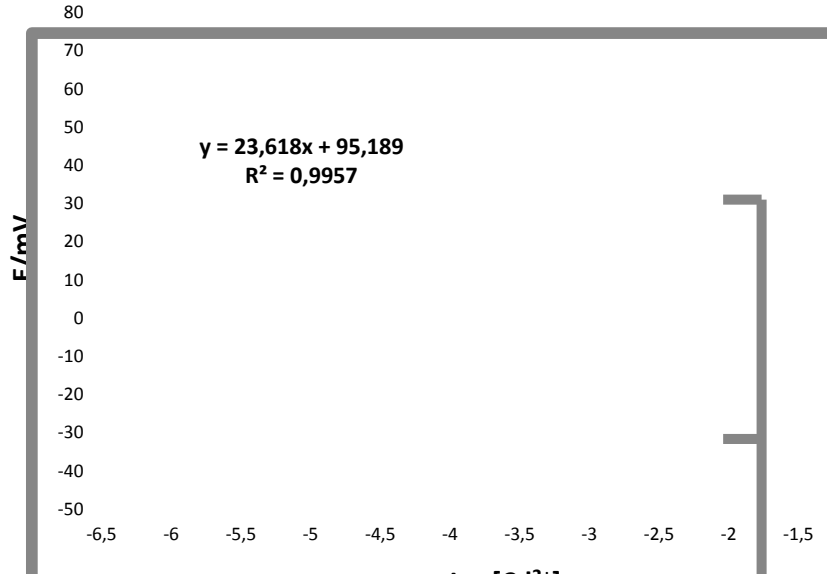
M ⁿ⁺	Log k _{Cd²⁺,Mⁿ⁺} ^{pot}
Cd ²⁺	0
K ⁺	-2,40
Zn ²⁺	-2,45
Ca ²⁺	-2,90
Ni ²⁺	-3,15
Cu ²⁺	-3,20
Co ²⁺	-3,45

3.4. Kalibrasyon Çalışması

Şekil 3.3’de 1×10^{-6} - 1×10^{-1} M derişim aralığındaki Cd²⁺ iyonunun ara çözeltilerine sırasıyla daldırılan Cd²⁺-seçici sensörün potansiyometrik davranışı ve Şekil 3.4’de bu sensöre ait kalibrasyon grafiğı görölmektedir. Kalibrasyon grafiğinden geliştirilen Cd²⁺-seçici sensörün çok sayıda ara çözeltiliye karşıda oldukça doğrusal davrandığı söylenebilir.



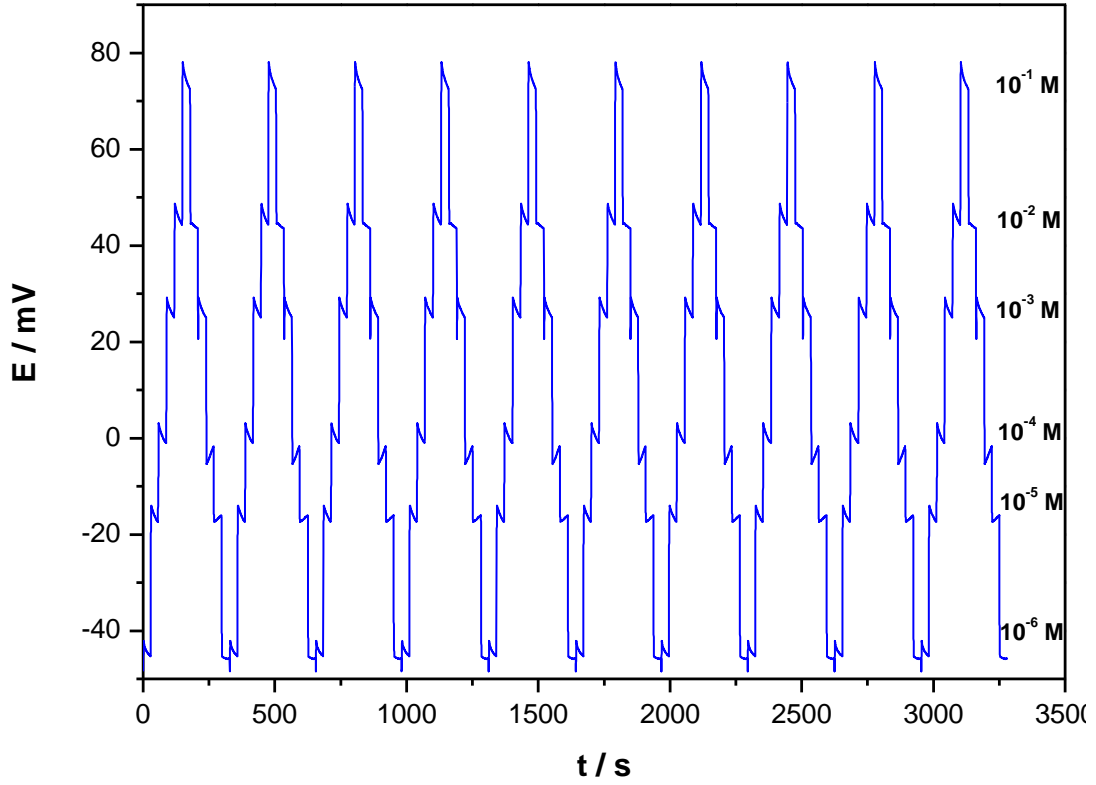
Şekil 3.3 Cd²⁺-seçici sensöre ait potansiyel-zaman grafiğı (ara çözeltiler için)



Şekil 3.4 Cd²⁺-seçici sensöre ait kalibrasyon grafiği

3.5. Tekrarlanabilirlik Çalışması

10⁻⁶-10⁻¹-10⁻⁶ M derişim aralığındaki standart Cd²⁺ çözeltilerine (düşük derişimden yüksek derişime doğru ve tekrar düşük derişime dönüş) sırasıyla daldırılan ve 10 kez tekrarlanan Cd²⁺-seçici sensörün potansiyometrik davranışı Şekil 3.5’de görülmektedir.



Şekil 3.5 Cd²⁺-seçici sensöre ait tekrarlanabilirlik grafiği

Geliştirilen Cd²⁺-seçici sensörün doğrusal çalışma aralığına karşılık gelen potansiyel değerleri, ortalama ve standart sapmaları ile birlikte Tablo 3.3’de verilmiştir. Şekil 3.5 ve Tablo 3.3 incelendiğinde sensörün özellikle çalışma aralığında tekrarlanabilir sonuçlar verdiği ve tekrarlanabilirliği birbirine yakın olduğu söylenebilir.

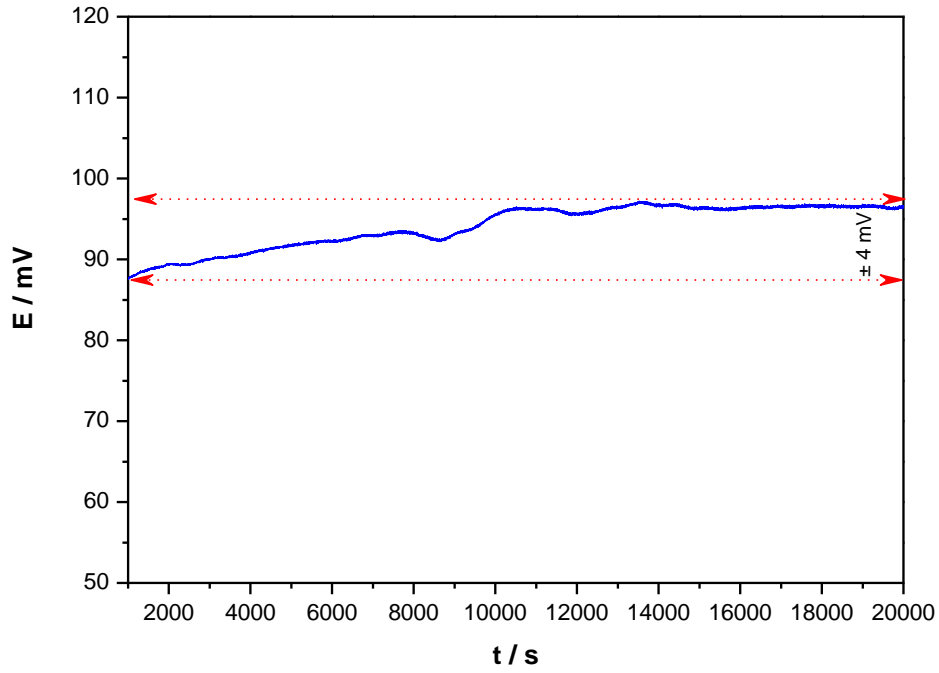
Tablo 3.3 Cd²⁺-seçici sensöre ait ortalama ve standart sapma değerleri

Derişim (mol/L)	Ölçümler (mV)										$\bar{X} \pm S$
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
10 ⁻¹	72,6	72,5	72,4	72,3	71,6	72,3	72,1	71,5	71,4	72,2	72,1±0,4
10 ⁻²	44,4	44,0	44,4	44,5	44,3	44,5	45,2	44,4	45,3	43,4	44,4±0,5
10 ⁻³	25,1	25,4	26,2	25,2	26,1	25,1	25,2	25,3	24,9	24,8	25,3±0,5
10 ⁻⁴	-1,6	-1,4	-1,0	-2,0	-1,4	-2,1	-1,5	-1,2	-1,0	-2,8	-1,6±0,6
10 ⁻⁵	-17,0	-17,4	-17,1	-16,8	-16,9	-16,7	-16,2	-18,0	-15,3	-14,0	-16,5±1,1
10 ⁻⁶	-46,0	-47,4	-48,2	-44,3	-46,5	-46,8	-45,3	-47,8	-46,7	-44,2	-46,3±1,4

*n=10 için ortalama değer olup standart sapması ile birlikte verilmiştir.

3.6. Kararlılık Çalışması

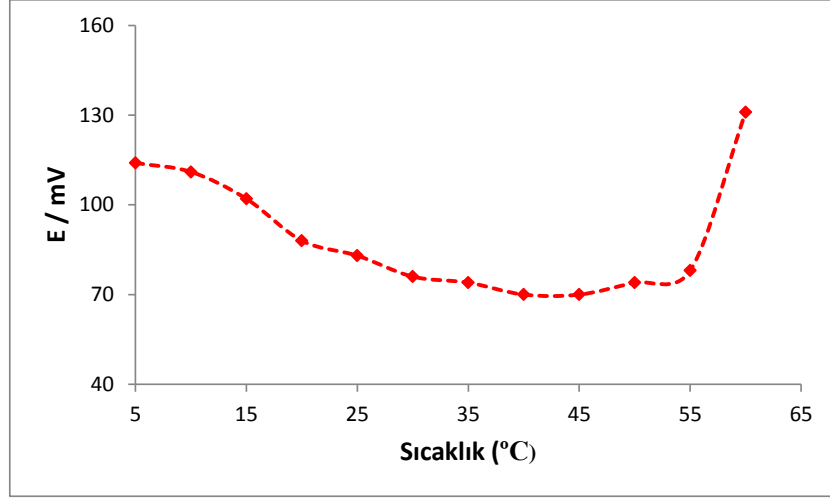
Cd^{2+} -seçici sensörün kararlılığını belirlemek amacıyla yaklaşık 1 gün süre ile sürekli ölçüm alınmıştır. Şekil 3.6'da 10^{-2} M standart Cd^{2+} çözeltisine uzun süre daldırılan sensör için elde edilen potansiyel zaman grafiği görülmektedir. Grafik analizi sonucu kayma miktarının yaklaşık olarak ± 4 mV olduğu hesaplanmıştır. Geliştirilen sensörün uzun süreli ölçüm sırasında oldukça kararlı olduğu söylenebilir.



Şekil 3.6 Cd^{2+} -seçici sensöre ait kararlılık grafiği

3.7. Sıcaklık-Performans Çalışması

Geliştirilen sensörlerin optimum çalışabileceği sıcaklık aralığının tespit edilmesi amacıyla 10^{-2} M standart Cd^{2+} çözeltisi 5 °C'den 60 °C'ye kadar belirli aralıklarla sıcaklığı değiştirildi. Her sıcaklık değişimi için potansiyel ölçümü yapıldı. Cd^{2+} -seçici sensörün sıcaklık değişimine karşı davranışı grafiksel olarak Şekil 3.7'de görülmektedir.

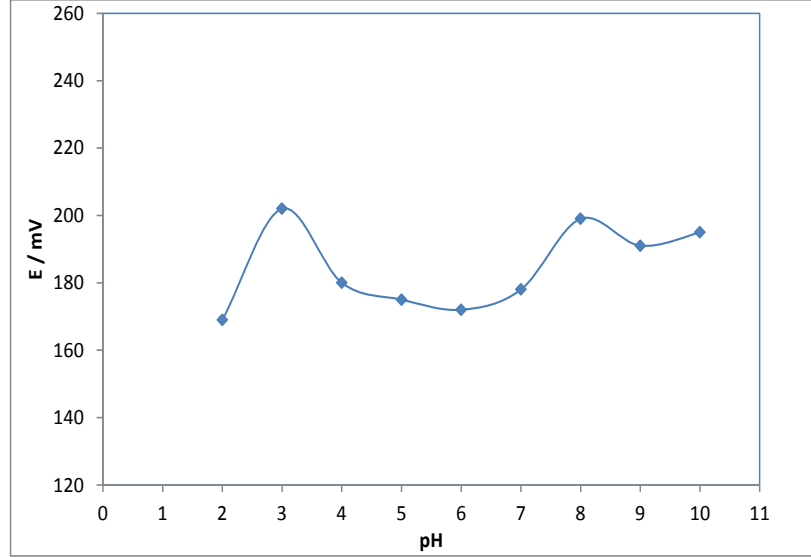


Şekil 3.7 Cd²⁺-seçici sensörün sıcaklığa karşı davranışı

Grafikten geliştirilen Cd²⁺-seçici sensörün yaklaşık olarak 20-55°C sıcaklık aralığında performansında çok fazla bir değişim (± 4 mV) olmaksızın çalıştığı görülmektedir. Ayrıca 55 °C'nin üzerinde yapılan ölçümlerden sonra sensörün deforme olduğu tespit edilmiştir (42). Yaklaşık 20 °C'nin altında çok az ve 55 °C'nin üzerinde ise biraz daha fazla sensör performansının sıcaklık değişimiyle etkilendiği görülmektedir.

3.8. pH Çalışma Aralığı

Geliştirilen Cd²⁺-seçici sensörlerin çalışma aralıkları, içerisinde Cd²⁺ iyonu derişimi 10⁻³ M olarak sabit olan tampon çözeltiler kullanılarak (asetat / pH: 2-8 aralığında) araştırıldı. Cd²⁺-seçici sensörün pH'ya karşı davranışı grafiksel olarak Şekil 3.8'de görülmektedir.



Şekil 3.8 Cd²⁺-seçici sensörün pH'ya karşı davranışı

Şekil 3.8'de Cd²⁺-seçici sensörün yaklaşık pH: 4,0-7,0 aralığında potansiyel değişiminin oldukça az olduğu ve pH: 4,0'den daha küçük ve pH:7,0'den daha büyük pH değerlerinde ise potansiyelin değişim gösterdiği görülmektedir. Bu durum düşük pH değerlerinde sensörün H₃O⁺ iyonuna karşı duyarlı olmasından, yüksek pH değerlerinde ise ortamda oluşabilecek muhtemel Cd(OH)₂'den kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Geliştirilen PVC-membran Cd²⁺-seçici sensörlerin belirlenen bazı potansiyometrik performans karakteristikleri Tablo 3.4'de toplu olarak verilmiştir.

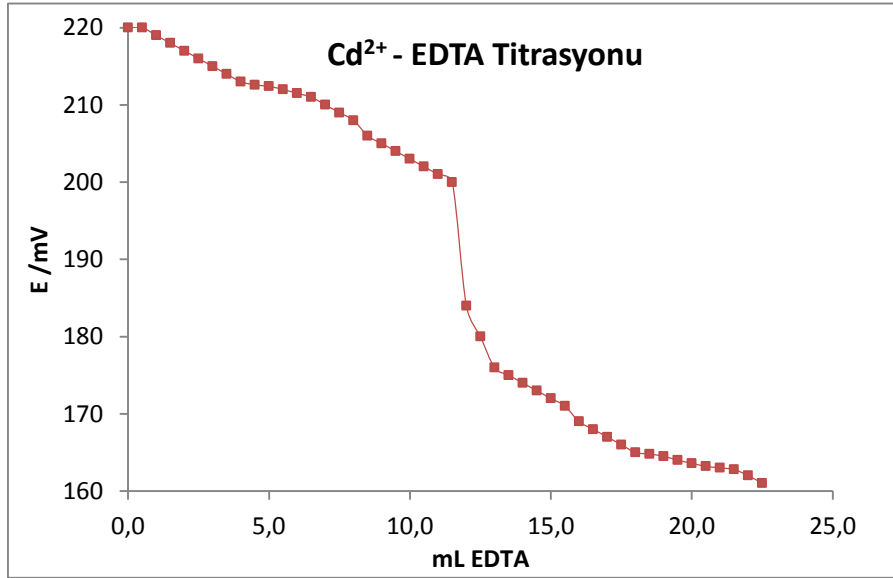
Tablo 3.4 Cd²⁺-seçici sensörün bazı performans karakteristikleri

Doğrusal Değişim Aralığı, mol.L ⁻¹	mV Değişimi (her 10 kat için) *	Cevap Zamanı, s	Tayin Limiti, mol.L ⁻¹	Kullanım ömrü, hafta	pH Çalışma Aralığı	Sıcaklık Çalışma Aralığı, °C
10 ⁻¹ -10 ⁻⁶	23,6 ± 3,2	5-9	8,72x10 ⁻⁷	8-10	4-7	20-55

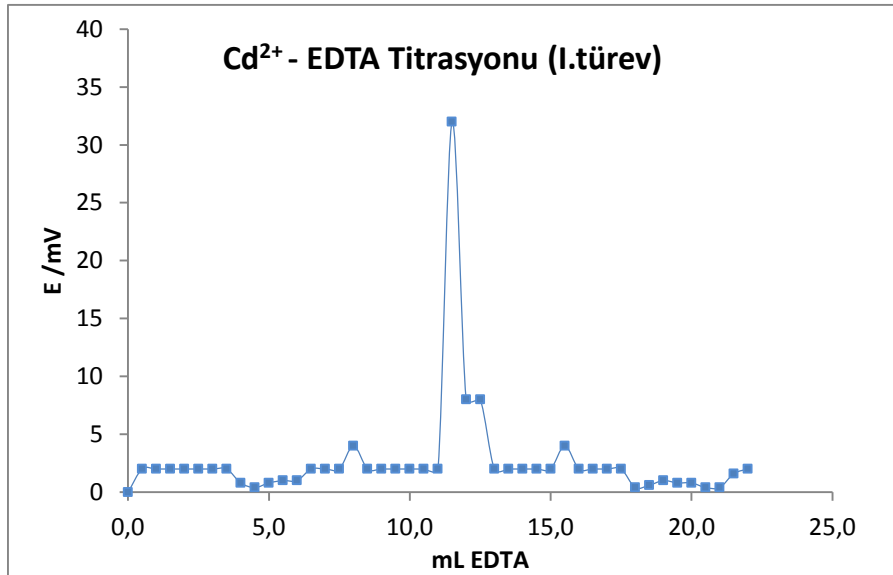
(* n=3 için Ortalama Standart Sapması ile birlikte verilmiştir.)

3.9. Titrasyon Uygulamaları

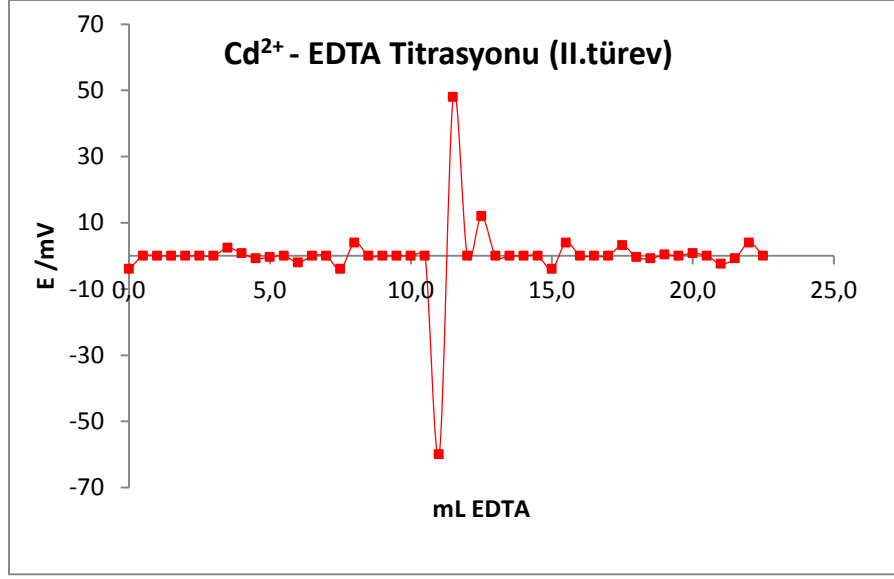
Geliştirilen Cd^{2+} -Seçici sensörün, Cd^{2+} iyonunun EDTA çözeltisi ile durgun ortam titrasyonunda indikatör elektrot olarak davranışı incelendi. 10 mL 10^{-3} M standart Cd^{2+} çözeltisinin 10^{-3} M EDTA çözeltisi ile titrasyonunda, sensörün indikatör elektrot olarak sergilemiş olduğu potansiyometrik davranışı Şekil 3.9-3.11’de, dönüm noktası değerleri de Tablo 3.5’de görülmektedir.



Şekil 3.9 Cd^{2+} -seçici sensörün indikatör elektrot olarak davranışı (Titrasyon eğrisi)



Şekil 3.10 Cd^{2+} -EDTA titrasyonu için I. türev eğrisi



Şekil 3.11 Cd²⁺-EDTA titrasyonu için II. türev eğrisi

Tablo 3.5 Cd²⁺-seçici sensör ile Cd²⁺-EDTA titrasyonu için belirlenen dönüm noktası değerleri (10⁻³ M Cd²⁺ + 10⁻³ M EDTA)

	Dönüm noktası mL	Cd miktarı g/L	% Bağlı hata
Deneysel	11,25 ± 0,05	0,1265± 0,0035	12,5
Teorik*	10,00	0,1124	

(* n=3 için ortalama standart sapması ile verilmiştir.)

3.10. Gerçek Numune Analizleri

Geliştirilen Cd²⁺-seçici sensör ile bazı çevre suyu numunelerinde bulunması muhtemel Cd²⁺ miktarları belirlenmeye çalışıldı. Bu amaçla ilk olarak standart çözeltiler için kalibrasyon grafiği oluşturuldu. Standart çözeltilerin ölçümlerinden sonra numune çözeltilerin ölçümleri alındı. Numunelerin içerdiği Cd²⁺ miktarları çizilen kalibrasyon grafiklerinden faydanılarak hesaplandı. Kalibrasyon grafiklerinden oluşturulan doğru denklemleri kullanıldı ve numuneler için ölçülen potansiyel değerlerine karşılık gelen Cd²⁺ miktarları hesaplandı (Tablo 3.6).

Tablo 3.6 Cd²⁺-Seçici Sensör ve ICP-MS metodu ile bulunan Cd²⁺ miktarları

Numune No	İçerik	Bulunan Cd ²⁺ miktarları			
		Potansiyometrik Metot		ICP-MS Sisteminde	
		(mol/L)*	(mg/L)**	(mol/L)*	(mg/L)**
1	Nehir suyu	8,96x10 ⁻⁶	1,0081±0,0010	1,51x10 ⁻⁶	0,1699±0,0305
2	Nehir suyu	5,78x10 ⁻⁵	6,5047±0,0080	2,27x10 ⁻⁶	0,2553±0,0170
3	Nehir suyu	8,35x10 ⁻⁵	9,3880±0,0020	2,21x10 ⁻⁶	0,2482±0,0330
4	Nehir suyu	7,43x10 ⁻⁵	8,3553±0,0010	2,98x10 ⁻⁶	0,3354±0,0129
5	Nehir-Deniz suyu	2,51x10 ⁻⁵	0,0283±0,0010	1,49x10 ⁻⁶	0,1670±0,0243
6	Nehir suyu	2,19x10 ⁻⁸	0,0025±0,0040	1,43x10 ⁻⁶	0,1602±0,0289
7	Nehir suyu	4,32x10 ⁻⁵	4,8595±0,0050	7,21x10 ⁻⁷	0,0810±0,0271

*Ortalama konsantrasyon değerleridir.

**Değerler n = 3 için ortalama standart sapması ile birlikte verilmiştir.

Yöntemin duyarlılığını test etmek amacıyla İndüktif Eşleşmiş Plazma - Kütle Spektrometrisi (ICP-MS) yöntemi ile aynı numuneler için ölçüm alındı. Geliştirilen sensör ile elde edilen sonuçlar ICP-MS sonuçları ile karşılaştırıldı. Her iki yöntemle elde edilen sonuçlara istatistiksel çift taraflı t-testi uygulandı “*Yok Hipotezi*” kabul edildi. $t = \bar{x}_d \sqrt{n} / S_d$ eşitliğinden hesaplanan t değeri (1,77) %95 güven aralığında (P=0,05) serbestlik derecesi (n-1) için tablodan bulunan kritik t değeri (2,45) ile kıyaslandı. $t_{\text{kritik}} > t_{\text{deneysel}}$ olduğundan “*Potansiyometrik metot ve ICP-MS metotları ile elde edilen ortalama Cd²⁺ miktarları birbirinden önemli derecede farklı değildir*” sonucuna varıldı.

İyonofor Cd²⁺-seçici potansiyometrik sensörler Cd²⁺ iyonuna karşı alkali, toprak alkali ve bazı geçiş metalleri yanında seçici davranmaktadır. Sensörlerin seçiciliği açıklanırken iyona özgü kavite ve hedef iyonun koordine olabilme yeteneği yani seçici koordinasyon etkileşimleri birlikte dikkate alınmaktadır. Bu çalışmada Cd²⁺ iyonunun iyonofor yapıya daha kararlı bağlanma yeteneğine sahip olması sensörlerin Cd²⁺ iyonuna karşı daha seçici davranmasını açıklamaktadır (4, 25, 43).

Geliştirilen sensörler Cd²⁺ iyonunun çok düşük konsantrasyonlarına (~10⁻⁶M) duyarlılık göstermektedir. Cd²⁺ iyonunun 10⁻¹-10⁻⁶ M konsantrasyon aralığında sensör doğrusal bir davranış sergilerken, her 10 katlık konsantrasyon değişimi için geliştirilen

potansiyel farkı yaklaşık 24 mV civarındadır. Geliştirilen sensörlerin Cd^{2+} iyonu için tayin sınır aralığı $8,72 \times 10^{-7}$ M, cevap zamanı ise 10 s'den daha kısadır. Sensörler oldukça geniş sıcaklık aralığında ($\sim 5-45$ °C) performans sergilemektedir. Sensörler 8 haftadan daha uzun süre potansiyometrik davranışında bozulma olmaksızın kullanılmıştır.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışma kapsamında, iyon baskılama yöntemi ile 2 farklı çapraz bağlayıcı ile yeni sentezlenen iki farklı polimer madde iyonofor olarak kullanıldı. İyon baskılama yöntemi ile hazırlanan polimer (iyonofor madde) ile Cd^{2+} iyonuna duyarlı kaviteler oluşturuldu. Bu kavitenin Cd^{2+} iyonuna daha seçici davranacağı düşünülerek Cd^{2+} PVC membran potansiyometrik sensörler geliştirildi. Sentezlenen bileşiklerin iyonofor madde olarak kullanılması ile Cd^{2+} -seçici PVC membran sensörler potansiyometrik titrasyonlarda indikatör elektrot olarak başarı ile kullanıldı. Geliştirilen Cd^{2+} -seçici sensörler ile bazı çevre suyu numunelerinde bulunması muhtemel Cd^{2+} iyonunun hızlı, doğru seçici ve tekrarlanabilir tayinleri başarı ile gerçekleştirildi.

Geliştirilen sensörler için düşük ölü hacme sahip akış hücreleri hazırlamaya uygundur. Dolayısıyla kromatografi gibi hareketli ortamlarda dedektör olarak rahatlıkla uygulanma imkanına sahiptir.

Bu tez çalışması Giresun Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi Tarafından **FEN-BAP-C-220413-11 nolu proje** kapsamında desteklenmiştir.

5. KAYNAKLAR

1. Covington A.K., 1974. Ion-Selective Electrodes. *Anal. Chem. CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 355-406.
2. Bochenska M. 1998. Structural aspects of host molecules acting as ionophores in ion-selective electrodes. *Journal of Molecular Structure*. 450, 107-115.
3. YOLCU, M. 2008. Seçici Kondüktometrik Ve Potansiyometrik Mikro-Sensörlerin Ve Hareketli Ölçüm Sistemlerinin Çevre Örneklerine Uygulanması, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, FenBilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, pp. 127 , Samsun.
4. Say, R., Birlik, E., Ersöz, A., Yılmaz, F., Gedikbey, T. and Denizli, R. 2003. Preconcentration of Copper on Ion-Selective Imprinted Polymer Microbeads. *Anal. Chim. Acta*. 480, 251-258.
5. Karabörk, M. 2007. İyon Baskılamaya Dayanan Katı-Faz Ekstraksiyonu, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, pp. 140, Eskişehir.
6. YOLCU, Z. 2011. Vinil Grubu İçeren Cu(II) Ve Zn(II) Komplekslerinin Sentezlenmesi Ve Bazı Polimerlerinin Metal İyon Baskılama Özelliklerinin Araştırılması, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, pp. 111 , Samsun.
7. Takeuchi, T., and Haginaka J. 1999. Separation and Sensing Based on Molecular Recognition Using Molecularly Imprinting Polymers. *J. Chromatography B*. 728, 1-20.
8. Alexander, C., Davidson, L. and Hayes W. 2003. Imprinted Polymers: Artificial Molecular Recognition Materials with Applications in Synthesis and Catalysis. *Tetrahedron*. 59, 2025-2057.

9. Batra, D., and Shea K. J. 2003. Combinatorial Methods in Molecular Imprinting. *Current Opinion in Chemical Biology*. 7, 1-9.
10. Vallano, P.T. and Remcho V.T., 2000. Highly Selective Separations by Capillary Electrochromatography: Molecular Imprint Polymer Sorbents. *J. Chromatography A*. 887, 125–135.
11. Arnold, B.R., Euler, A.C., Jenkins, A.L., Uy O.M. and Murray, G.M. 1999. Progress in the Development of Molecularly Imprinted Polymer Sensors. *John Hopkins APL Digest* 2, 190-197.
12. Vlatakis, G., Andersson, L. I., Müller, R. ve Mosbach, K. 1993. Drug assay using antibody mimics made by molecular imprinting. *Nature*. 361, 645–647.
13. He, J., Ichinose, I., Nakao, A. and Kunitake, T., 2002. Memorization of Coordination Environments in Ultrathin Titania Films, Focused on Nanomaterials Research in RIKEN. 45, 37-41.
14. Haupt, K., and Mosbach, K., 2000. Molecularly Imprinted Polymers and Their Use in Biomimetic Sensors. *Chem. Rev.* 100, 2495-2504.
15. Alexander, C., Andersson, H.S., Andersson, L.I., Ansel, R.J., Kirsch; N., Nicholls I. A., Mahony, J. O. Ve Whitcombes M. J. 2006. Molecular imprinting science and technology a survey of the literature for the years up to and including 2003, *J. Mol. Recognit.*, 19, 106-180.
16. Mayers, A. G., Whitcombe, M. J. 2005. Synthetic strategies for the generation of molecular imprinted organic polymers. *Advanced drug delivery .Reviews*. 57, 1742-1778.
17. Ramström, O ve Andersson, L., 1993. Recognition sites incorporation both pyridinyl and carboxy functionalities prepared by molecular imprinting. *J.org.chem.* 58, 7572.

18. Yan H., Row K. H. 2006. Characteristic and Synhetic Approach of Molecularly Imprinted Polymer. *International Journal of Molecular Sciences*. (7): 155-178.
19. Yu, C., Mosbach, K. 1997. Molecular imprinting utilizing an amide functional group for hydrogen bonding leading to highly efficient polymer. *J.Org. chem.*, 62, 4057-4064
20. Perrin, D., Armarego, D. 1996. Purification of Laboratory chemicals. Fourth.ed. Butterworth-Heinemann. Oxford.
21. Ramström, O., 1996. Molecular Imprinting Technology A Way to Make Artificial Locks for Molecular Keys, *Pure & Applied Biochemistry*, 124, S-221.
22. Byrne, M.E., Park, K. and Peppas, N.A. 2002. Molecular Imprinting within Hydrogels, *Advanced Drug Delivery Reviews*. 54, 149-161.
23. Güney, O., Yılmaz, Y. and Pekcan, Ö., 2002. Metal Ion Templated Chemosensor for Metal Ions based on Fluorescence Quenching, *Sensors and Actuators B*. 85, 86-89.
24. Metilda, P., Prasad, K., Kala R., Gladis J.M., Prasada Rao T., Naidu G.R.K., 2007. Ion imprinted polymer based sensor for monitoring toxic uranium in environmental samples. *Analytica Chimica Acta*. 582, 147–153.
25. Liang R., Zhang R., Song W., Hu X., Qin W. 2011. Potentiometric Sensor Based on an Ion-Imprinted Polymer for Determination of Copper. *Sensor Letters* Vol. 9, 557–562
26. Ivaria S.A.R., Darroudi A., Zavara M.H.A., Zohuria G, Ashrafa N., Ion imprinted polymer based potentiometric sensor for the trace determination of Cadmium (II) ions, *Arabian Journal of Chemistry*, Article in press, DOI: 10.1016/j.arabjc.2012.12.021
27. Alizadeha T., Ganjalib M.R., Nourozib P., Zareb M., Hoseinib M., A carbon paste electrode impregnated with Cd²⁺ imprinted polymer as a new and high selective electrochemical sensor for determination of ultra-trace Cd²⁺ in water samples,

- 28.** Covington A.K., 1974. Ion-Selective Electrodes, *Anal. Chem.*, *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 355-406.
- 29.** Skoog D.A., West D.M. and Holler F.J., 1990. *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Saunders College Publishing, Rinehart and Winston Inc., 496 p.
- 30.** IUPAC Analytical Chemistry Division, Commission on Electroanalytical Chemistry, 1994. Recommendations for nomenclature of Ion-selective Electrodes, *Pure Appl. Chem.*, 66, 2527-2536.
- 31.** MerckChemical-
www.merckchemicals.com.tr/analitikprensip/c_K2eb.s1OFCYAAAEdye1RbT2M
(Temmuz 2011).
- 32.** Worley, J. And Kvech, S., *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*.
<http://www.cee.vt.edu/ewr/enviromental/teach/smprimer/icpms/icpms.htm> (Haziran 2011).
- 33.** Jarvis, K. E., Gray, A. L. And Houk R. S., 1992. *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Chapman and Hall, New York.
- 34.** Aberhart, A.R., Larson, G.L. and Mathews, J.R. 1984. Heavy metals in surficial sediments of Fontana Lake. 18, (13):351-354, North Carolina.
- 35.** Goyer, R. A., Toxic effects of metals. In: Caserett and Doull's *Toxicology. The Basic Science of Poisons* (Eds. Amdur M. O., Doull, J., Klaassen, C. D.), 1991, Pergamon Press, New York, 1032.
- 36.** Lyons-Alcantara, M., Tarazona, J. V. ad Mothersill, C., The differential effect of cadmium exposure on the growth and survival of primary and established cells from fish and mammals. *Cell Biol. and Toxicol.*, 12: 29-38, 1996.

37. Kumada, H., S. Kimura, M. Yokoto, 1980. Accumulation and biological effects of cadmium in Rainbow trout .Bull. Jpn Soc. Sci Fish 46: 97-103.
38. Koyama, J., Y. Ozaki, 1984. Haematological Changes of Fish Exposed to Low Concentrations of Cadmium in the water. Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries. 50 (2): 199-203 p.
39. Larsson, A., C. Haux, M. L. Sjöbeck, 1985. Fish physiology and metal pollution: results and experiences from laboratory and field studies. *Ecotoxicol. Environ Saf*, 9:250-281.
40. Sergio L.C. Ferreira, Jailson B.de Andrade, Maria das Graças A. Korn, Madson de G.Pereira “Review of procedures involving separation and preconcentration for the determination of cadmium using spectrometric techniques” **145**, (2007), 358-367
41. Dybko A. 2001. Errors in Chemical Sensor Measurements. *Sensors*. 29-37.
42. Valcarel, M., Luque De Castro M. D., 1987. *Flow-Injection Analysis*. Department of Analytical Chemistry. University of Cordoba, Spain.
43. Rosatzin T., Andersson L. I., Simon W., Mosbach K., 1991. Preparation of Ca²⁺ Selective Sorbents by Molecular Imprinting Using Polymerisable Ionophores. *J. Chem.Soc. Perkin Trans. 2*, 1261-1265.

6. ÖZGEÇMİŞ

1988 Yılında Giresun'da doğdu. İlk ve orta öğretimini sırasıyla Giresun Cumhuriyet İlköğretim okulunda tamamladı.. Lise öğrenimini 2005 yılında Giresun Lisesinde tamamladı. 2008 yılında girdiği Niğde Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2012 yılında mezun oldu. 2012 yılında Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek-Lisans programında öğrenimine başladı. Halen Fen bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda öğrenimine devam etmektedir.