



GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Cu^{2+} BASKILANMIŞ POLİMERLER VE POTANSİYOMETRİK
MİKROSENSÖR UYGULAMALARI

NURŞEN DERE

HAZİRAN 2013

GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Cu^{2+} BASKILANMIŞ POLİMERLER VE POTANSİYOMETRİK MİKROSENSÖR
UYGULAMALARI

NURŞEN DERE

HAZİRAN 2013

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. Murat TAŞ

Anabilim Dalı Başkanı

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

Yrd. Doç. Dr. Murat YOLCU

Danışman

Jüri Üyeleri

Prof.Dr. Müberra ANDAÇ

Yrd. Doç. Dr. Saim TOPÇU

Yrd. Doç. Dr. Murat YOLCU

ÖZET

Cu²⁺ BASKILANMIŞ POLİMERLER VE POTANSİYOMETRİK MİKROSENSÖR UYGULAMALARI

DERE, Nurşen

Giresun Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Murat YOLCU

HAZİRAN 2013, 82 sayfa

Farklı moleküler yapı ve kimyasal özelliklere sahip Cu²⁺-baskılanmış polimerler kullanılarak PVC membran Cu²⁺-seçici potansiyometrik mikrosensörler geliştirildi. Sensörlerin durgun ve hareketli ortamlarda performansları test edildi. Hazırlanan Cu²⁺-seçici potansiyometrik mikrosensörler ana iyon çözeltisine karşı yaklaşık Nernst davranışı gösterirken (~25-27 mV/her 10 kat değişim), cevap zamanları kısa (<10 s) ve kullanım ömürleri uzundu (6-8 hafta). Hazırlanan Cu²⁺-seçici sensörler geniş bir derişim aralığında (~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 Cu²⁺-seçici potansiyometrik mikrosensörler kullanılarak çevre suyu numunelerinde Cu²⁺ tayinleri başarıyla gerçekleştirildi. Ayrıca sensörlerin mikro ölü hacme sahip akış hücreleri tasarlandı ve akış enjeksiyon analizi (AEA) sisteminde dedektör olarak kullanıldı.

Anahtar Kelimeler : Metal-İyon Baskılama, İyon Baskılanmış Polimer, Metakrilat Polimerleri, Potansiyometri, İyon Seçici Sensör, Bakır, Akış Enjeksiyon Analizi

ABSTRACT

Cu^{2+} IMPRINTING POLYMERS AND THEIR POTENTIOMETRIC MICROSENSOR APPLICATIONS

DERE, Nurşen

University of Giresun

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, Master Thesis

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Murat YOLCU

JUNE 2013, 82 pages

Potentiometric Cu^{2+} -selective PVC membrane microsensors were developed by using novel Cu^{2+} -imprinting polymers having different structural and chemical properties. The performance characteristics of the sensors were tested under static and dynamic conditions. Prepared Cu^{2+} -selective potentiometric microsensors performed nearly Nernstian behaviour (~ 25 - 27 mV/per decade) in main ion solutions with a short response time (< 10 s) and long life-time (6-8 weeks). Prepared Cu^{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 Cu^{2+} -selective potentiometric microsensors were successfully utilized for the determination of Cu^{2+} in environmental water samples. Also, low dead volume micro-sized flow through cells of the Cu^{2+} sensitive sensors were manufactured and used as detectors in flow injection analysis (FIA) system.

Keywords : Metal-Ion Imprinting, Ion Imprinted Polymer, Methacrylate Polymers, Potentiometry, Ion Selective Sensor, Copper, Flow Injection Analysis

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince fikir ve tecrübelerini bizlerle paylaşan, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, hem mesleğine hem de hayata yaklaşımıyla bizlere örnek olan, ayrıca tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı, çok değerli danışman hocam Sayın **Yrd. Doç. Dr. Murat YOLCU**'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamızda kullandığımız ölçüm sisteminin tasarlanması projesine (**FEN-BAP-A-160512-36**) verdikleri destekleri için **Giresun Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi**'ne çok teşekkür ederim.

Ölçüm sistemi tasarımı, yazılım ve teknik desteklerini gördüğümüz Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden Sayın **Prof. Dr. Ömer ANDAÇ** ve Sayın **Prof. Dr. Müberra ANDAÇ**'a çok teşekkür ederim.

Yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen ve iyonofor maddeleri sentezleyerek bizlere sağlayan değerli hocam Sayın **Yrd. Doç. Dr. Zuhâl YOLCU**'a çok teşekkür ederim.

Laboratuvarından teknik desteğini hiç esirgemeyen değerli hocam Sayın **Yrd. Doç. Dr. Saim TOPÇU**'a teşekkürlerimi sunarım.

Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ölçümlerinde bizlere yardımcı olan Karadeniz Tarımsal Araştırmalar Enstitüsünden Sayın **Dr. Ayşegül EFENDİOĞLU ÇELİK**'e teşekkür ederim.

Değerli bilgi, tecrübe ve yardımlarını gördüğüm Kimya Bölümü'nden diğer hocalarıma, arkadaşlarıma ve laboratuvar ortamında birlikte çalıştığımız arkadaşlarıma; **Bahar ÇİL, Esra ŞENGÜN, Gizem GÜREL, Ümit ER** ve **Ekrem ÖZDEMİR**'e teşekkürlerimi sunarım.

Sonsuz bir sabırla bu günlere gelmemi sağlayan, dualarını hep üzerimde hissettiğim, verdikleri maddi ve manevi desteklerini hiç kesmeyen Sevgili Annem **Emine DERE** ve Babam **Ahmet DERE**'ye sonsuz minnettarlık ve teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, ablam **Nesrin USTA**'ya ve abim **Mehmet DERE**'ye de tüm desteklerinden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|-------------|
| ÖZET | I |
| ABSTRACT..... | II |
| TEŞEKKÜR | III |
| İÇİNDEKİLER | IV |
| TABLolar DİZİNİ..... | VIII |
| ÇİZELGELER DİZİNİ..... | IX |
| ŞEKİLLER DİZİNİ..... | X |
| SİMGELER DİZİNİ..... | XII |
| 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. İyon Baskılanmış Polimerler İçin Literatür Örnekleri | 10 |
| 1.6. Baskılanmış Polimerlerin Karakterizasyonunda Kullanılan Bazı Teknikler | 14 |
| 1.7. Metal-İyon ve Moleküler Baskılamanın Uygulama Alanları | 15 |
| 1.8. Baskılanmış Polimerlerin Sensör Uygulamaları | 15 |
| 1.9. Potansiyometri | 18 |
| 1.10. Potansiyometrik Tayin İlkesi | 20 |
| 1.11. Referans Elektrotlar | 21 |

| | |
|---|-----------|
| 1.11.1. Kalomel Elektrot..... | 22 |
| 1.11.2. Gümüş/Gümüş Klorür Elektrot..... | 22 |
| 1.12. İyon-Seçici Elektrotlar | 23 |
| 1.12.1. İyon-Seçici Elektrotların Sınıflandırılması..... | 23 |
| 1.12.1.1. Sıvı-Membran İyon-Seçici Elektrotlar..... | 23 |
| 1.12.2. İyon-Seçici Elektrotların Performansına Etki Eden Faktörler | 25 |
| 1.12.2.1. Cevap Zamanı | 25 |
| 1.12.2.2. Tayin Limiti | 26 |
| 1.12.2.3. Seçicilik | 27 |
| 1.12.3. İyon-Seçici Elektrotların Uygulamaları..... | 27 |
| 1.12.3.1. Doğrudan Ölçümler | 28 |
| 1.12.3.2. Potansiyometrik Titrasyonların Dönüm Noktalarının Tayini..... | 29 |
| 1.12.3.3. İyon-Seçici Elektrotların Hareketli Ortamlarda Kullanılması | 29 |
| 1.13. Akış Enjeksiyon Analizi (AEA) | 30 |
| 1.13.1. AEA Tekniği..... | 30 |
| 1.13.2. AEA Sinyali | 31 |
| 1.14. AEA Sistemi | 33 |
| 1.14.1. AEA Tekniğinin Uygulamaları..... | 33 |
| 1.14.2. AEA Titrasyonları..... | 34 |
| 1.15. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) | 34 |
| 1.16. Bakır (Cu) Elementi ve Genel Özellikleri | 35 |
| 1.17. Çalışmanın Amacı..... | 37 |
| 1.18. Metakrilik Asit Temelli Cu(II) Baskılanmış Polimerler | 38 |
| 2. MATERYAL VE METOT..... | 41 |
| 2.1. Materyal | 41 |
| 2.1.1. Kullanılan Kimyasallar | 41 |
| 2.1.2. Kullanılan Cihazlar | 41 |

| | |
|---|-----------|
| 2.2. Metot..... | 42 |
| 2.2.1. Metal İyon Baskılama Çalışmaları | 42 |
| 2.2.1.1. Metal İyon Baskılanmış Polimerlerin (MIIP) Sentezi | 42 |
| 2.2.1.2. Polimerlerden Kalıp İyonun Uzaklaştırılması | 43 |
| 2.2.2. Standart Çözeltilerin Hazırlanması..... | 43 |
| 2.2.3. İyon-Seçici Mikrosensörlerin Hazırlanması | 43 |
| 2.2.4. Hareketli Ortam Akış Hücrelerinin Hazırlanması | 44 |
| 2.2.5. Çalışma Yöntemi | 46 |
| 3. BULGULAR VE TARTIŞMA..... | 47 |
| 3.1. İyonofor-A Temelli Cu^{2+} -Seçici PVC-Membran Mikrosensörler..... | 47 |
| 3.1.1. İyonofor-A Temelli Cu^{2+} -Seçici Sensörün Potansiyometrik Davranışı | 48 |
| 3.1.2. İyonofor-A Temelli Cu^{2+} -Seçici Sensör İçin Seçicilik Çalışması..... | 48 |
| 3.1.3. İyonofor-A Temelli Cu^{2+} -Seçici Sensör İçin Kalibrasyon Çalışması | 49 |
| 3.1.4. İyonofor-A Temelli Cu^{2+} -Seçici Sensör İçin Tekrarlanabilirlik Çalışması... 51 | |
| 3.1.5. İyonofor-A Temelli Cu^{2+} -Seçici Sensör İçin Kararlılık Çalışması | 52 |
| 3.1.6. İyonofor-A Temelli Cu^{2+} -Seçici Sensör İçin Sıcaklık-Performans Çalışması | 53 |
| 3.1.7. İyonofor-A Temelli Cu^{2+} -Seçici Sensörün pH Çalışma Aralığı..... | 53 |
| 3.1.8. İyonofor-A Temelli Cu^{2+} -Seçici Sensör İçin Titrasyon Uygulamaları | 55 |
| 3.1.9. İyonofor-A temelli Cu^{2+} -Seçici Sensör İçin AEA Uygulaması..... | 56 |
| 3.1.10. İyonofor-A Temelli Cu^{2+} -Seçici Sensör İle Durgun Ortamda Gerçek Numune Analizleri..... | 58 |
| 3.2. İyonofor-B temelli Cu^{2+} -Seçici PVC-Membran Mikrosensörler..... | 59 |
| 3.2.1. İyonofor-B Temelli Cu^{2+} -Seçici Sensör İçin Seçicilik Çalışması..... | 60 |
| 3.2.2. İyonofor-B Temelli Cu^{2+} -Seçici Sensör İçin Kararlılık Çalışması..... | 61 |
| 3.2.3. İyonofor-B Temelli Cu^{2+} -Seçici Sensör İçin Sıcaklık-Performans Çalışması | 62 |
| 3.2.4. İyonofor-B temelli Cu^{2+} -Seçici Sensörün pH Çalışma Aralığı | 62 |

| | |
|---|-----------|
| 3.2.5. İyonofor-B Temelli Cu^{2+} -Seçici Sensör İçin Titrasyon Uygulamaları | 64 |
| 3.2.6. İyonofor-B temelli Cu^{2+} -Seçici Sensör İle Durgun Ortamda Gerçek Numune Analizleri | 65 |
| 3.3. İyonofor-C Temelli Cu^{2+} -Seçici PVC-Membran Mikrosensörler | 66 |
| 3.3.1. İyonofor-C Temelli Cu^{2+} -Seçici Sensörlerin Seçicilik Çalışması | 67 |
| 3.3.2. İyonofor-C temelli Cu^{2+} -Seçici Sensör İçin Kararlılık Çalışması | 67 |
| 3.3.3. İyonofor-C Temelli Cu^{2+} -Seçici Sensörün Sıcaklık-Performans Çalışması. | 68 |
| 3.3.4. İyonofor-C Temelli Cu^{2+} -Seçici Sensörün pH Aralığı | 69 |
| 3.3.5. İyonofor-C Temelli Cu^{2+} -Seçici Sensör İçin Titrasyon Uygulamaları | 70 |
| 3.3.6. İyonofor-C Temelli Cu^{2+} -Seçici Sensör İle Durgun Ortamda Gerçek Numune Analizleri | 71 |
| 4. SONUÇ VE ÖNERİLER..... | 75 |
| 5. KAYNAKLAR | 76 |
| 6. ÖZGEÇMİŞ | 82 |

TABLULAR DİZİNİ

| | |
|---|----|
| Tablo 1.1 Bakırın genel özellikleri..... | 36 |
| Tablo 3.1 İyonofor-A temelli Cu^{2+} -seçici sensörün geliştirilmesi aşamasında denenen membran bileşimleri ve bazı performans karakteristikleri | 47 |
| Tablo 3.2 İyonofor-A temelli Cu^{2+} -seçici sensör için hesaplanan seçicilik katsayıları . | 49 |
| Tablo 3.3 İyonofor-A temelli Cu^{2+} -seçici sensörün tekrarlanabilirliğini gösteren ortalama ve standart sapma değerleri..... | 52 |
| Tablo 3.4 İyonofor-A temelli Cu^{2+} -seçici sensörün bazı performans karakteristikleri.. | 54 |
| Tablo 3.5 İyonofor-A temelli Cu^{2+} -seçici sensör ile Cu^{2+} -EDTA titrasyonu için belirlenen dönüm noktası değerleri (10^{-2} M Cu^{2+} + 10^{-2} M EDTA) | 55 |
| Tablo 3.6 İyonofor-A temelli Cu^{2+} -seçici sensör ile Cu^{2+} -EDTA titrasyonu ile belirlenen dönüm noktası değerleri (10^{-3} M Cu^{2+} + 10^{-3} M EDTA) | 56 |
| Tablo 3.7 İyonofor-A Temelli Cu^{2+} -Seçici Sensör ile AAS'de bulunan Cu^{2+} miktarları | 59 |
| Tablo 3.8 İyonofor-B temelli Cu^{2+} -seçici sensör için hesaplanan seçicilik katsayıları . | 61 |
| Tablo 3.9 İyonofor-B temelli Cu^{2+} -seçici sensörün bazı performans karakteristikleri .. | 63 |
| Tablo 3.10 İyonofor-B temelli Cu^{2+} -seçici sensör ile Cu^{2+} -EDTA titrasyonu için belirlenen dönüm noktası değerleri (10^{-2} M Cu^{2+} + 10^{-2} M EDTA) | 64 |
| Tablo 3.11 İyonofor-B temelli Cu^{2+} -seçici sensör ve AAS'de bulunan Cu^{2+} miktarları | 65 |
| Tablo 3.12 İyonofor-C temelli Cu^{2+} -seçici sensör için hesaplanan seçicilik katsayıları | 67 |
| Tablo 3.13 İyonofor-C temelli Cu^{2+} -seçici sensörün bazı performans karakteristikleri | 70 |
| Tablo 3.14 İyonofor-C temelli Cu^{2+} -seçici sensör ile Cu^{2+} -EDTA titrasyonu için belirlenen dönüm noktası değerleri (10^{-2} M için) | 71 |
| Tablo 3.15 İyonofor-C Temelli Cu^{2+} -Seçici Sensör ile AAS'de bulunan Cu^{2+} miktarları | 72 |
| Tablo 3.16 Geliştirilen Cu^{2+} -seçici sensörler ile literatürdeki bazı Cu^{2+} -seçici sensörler ile performanslarının karşılaştırılması | 73 |

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 |

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 K^+ baskılanmış poli(MAA-DC18C6) polimerinin sentez mekanizması | 11 |
| Şekil 1.7 Sr^{2+} baskılanmış polimerinin sentez mekanizması..... | 11 |
| Şekil 1.8 Fe^{3+} baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin sentezi | 12 |
| Şekil 1.9 Cr^{+6} baskılanmış 4-VP temelli polimerin sentezinin şematik gösterimi | 13 |
| Şekil 1.10 Cu^{2+} baskılanmış QZ-temelli polimerin sentezinin şematik gösterimi | 13 |
| Şekil 1.11 Cu^{2+} baskılanmış akrilamit temelli polimer oluşumu..... | 14 |
| Şekil 1.12 Pb^{2+} için oluşturulan özel kavitenin şematik gösterimi | 16 |
| Şekil 1.13 Uranil iyonu baskılanmış polimer oluşumu | 16 |
| Şekil 1.14 Uranil sensörlerin potansiyometrik davranışları | 17 |
| Şekil 1.15 Cu^{2+} baskılanmış metaakrilikasit temelli polimer oluşumu | 17 |
| Şekil 1.16 Metaakrilit temelli polimer ile hazırlanan sensörlerin potansiyometrik davranışları ((▲) Cu(II)-IIP, (■) NIP and (Δ) polimer içermeyen membran) | 18 |
| Şekil 1.17 Potansiyometrenin çalışma prensibinin şematik olarak gösterimi | 19 |
| Şekil 1.18 Bilgisayar kontrollü potansiyometrik ölçüm sistemi..... | 19 |
| Şekil 1.19 o-fenantrolin'in yapısı | 24 |
| Şekil 1.20 Potasyum tetrakis (p-klorofenil) borat'ın yapısı | 24 |
| Şekil 1.21 Bazı lityum iyonoforların yapısı..... | 25 |
| Şekil 1.22 IUPAC'a göre cevap zamanı | 25 |
| Şekil 1.23 IUPAC'a göre tayin limiti | 26 |
| Şekil 1.24 Basit bir kalibrasyon grafiği | 28 |
| Şekil 1.25 Hareketli ortamda ölçüm sistemi..... | 29 |
| Şekil 1.26 AEA sinyali | 32 |
| Şekil 1.27 Bakır Elementi..... | 35 |
| Şekil 1.28 $[Cu_2(\mu\text{-maa})_4(m\text{-amit})_2]$ kompleksinin moleküler yapısı | 38 |
| Şekil 1.29 $[Cu_2(\mu\text{-maa})_4(2\text{-vpy})_2]$ kompleksinin moleküler yapısı | 39 |
| Şekil 1.30 $[Cu(\text{maa})_2(\text{vim})_2]$ kompleksinin moleküler yapısı | 39 |

| | |
|--|----|
| Şekil 1.31 [Cu ₂ (μ-maa) ₄ (m-amit) ₂] kompleksi için iyon baskılanmış polimer oluşumu | 40 |
| Şekil 2.1. Geliştirilen sensörlerin hazırlanış safhalarındaki görüntüleri | 44 |
| Şekil 2.2 Çoklu sensör dizisine sahip akış hücresi tasarımı ve resmi | 45 |
| Şekil 2.3 Çalışmada kullanılan akış enjeksiyon analiz sistemi | 45 |
| Şekil 3.1 İyonofor-A temelli Cu ²⁺ -seçici sensöre ait potansiyel-zaman grafiği | 48 |
| Şekil 3.2 İyonofor-A temelli Cu ²⁺ -seçici sensöre ait potansiyel-zaman grafiği (ara çözeltiler için) | 50 |
| Şekil 3.3 İyonofor-A temelli Cu ²⁺ -seçici sensöre ait kalibrasyon grafiği | 50 |
| Şekil 3.4 İyonofor-A temelli Cu ²⁺ -seçici sensöre ait tekrarlanabilirlik grafiği | 51 |
| Şekil 3.5 İyonofor-A temelli Cu ²⁺ -seçici sensöre ait kararlılık grafiği | 52 |
| Şekil 3.6 İyonofor-A temelli Cu ²⁺ -seçici sensörün sıcaklığa karşı davranışı | 53 |
| Şekil 3.7 İyonofor-A temelli Cu ²⁺ -seçici sensörün pH'ya karşı davranışı | 54 |
| Şekil 3.8 İyonofor-A temelli Cu ²⁺ -seçici sensörün indikatör elektrot olarak davranışı (10 ⁻² M Cu ²⁺ + 10 ⁻² M EDTA için a : Titrasyon eğrisi, b : Birinci türev eğrisi) | 55 |
| Şekil 3.9 İyonofor-A temelli Cu ²⁺ -seçici sensörün indikatör elektrot olarak davranışı (10 ⁻³ M Cu ²⁺ + 10 ⁻³ M EDTA için a : Titrasyon eğrisi, b : Birinci türev eğrisi) | 56 |
| Şekil 3.10 İyonofor-A temelli Cu ²⁺ -seçici sensör ile elde edilen flowgram | 57 |
| Şekil 3.11 İyonofor-A temelli Cu ²⁺ -seçici sensör AEA sisteminde kalibrasyon grafiği | 58 |
| Şekil 3.12 İyonofor-B temelli Cu ²⁺ -seçici sensöre ait potansiyel-zaman grafiği | 60 |
| Şekil 3.13 İyonofor-B temelli Cu ²⁺ -seçici sensöre ait kararlılık grafiği | 61 |
| Şekil 3.14 İyonofor-B temelli Cu ²⁺ -seçici sensörün sıcaklığa karşı davranışı | 62 |
| Şekil 3.15 İyonofor-B temelli Cu ²⁺ -seçici sensörün pH'ya karşı davranışı | 63 |
| Şekil 3.16 İyonofor-B temelli Cu ²⁺ -seçici sensörün indikatör elektrot olarak davranışı (10 ⁻² M Cu ²⁺ + 10 ⁻² M EDTA için a : Titrasyon eğrisi, b : Birinci türev eğrisi) | 64 |
| Şekil 3.17 İyonofor-C temelli Cu ²⁺ -seçici sensöre ait potansiyel-zaman grafiği | 66 |
| Şekil 3.18 İyonofor-C temelli Cu ²⁺ -seçici sensöre ait kararlılık grafiği | 68 |
| Şekil 3.19 İyonofor-C temelli Cu ²⁺ -seçici sensörün sıcaklığa karşı davranışı | 68 |
| Şekil 3.20 İyonofor-C temelli Cu ²⁺ -seçici sensörün pH'ya karşı davranışı | 69 |
| Şekil 3.21 İyonofor-C temelli Cu ²⁺ -seçici sensörün indikatör elektrot olarak davranışı (10 ⁻² M Cu ²⁺ + 10 ⁻² M EDTA için a : Titrasyon eğrisi, b : Birinci türev eğrisi) | 70 |

SİMGELER DİZİNİ

| | |
|--------------|--|
| M veya Mol/L | : 1 litre çözeltildeki maddenin mol miktarını ifade eder. |
| mg/L | : 1 litre çözeltildeki maddenin miligram miktarını ifade eder. |
| mV | : Milivolt |
| V | : Volt |

KISALTMALAR

| | |
|------------|--|
| AEA | : Akış Enjeksiyon Analizi |
| AIBN | : 2,2'-azobisisobütironitril |
| BEHA | : Bis 2-etiladipat |
| BEHP | : Bis 2-etilhegzilftalat |
| Cu(II)-IIP | : Cu(II) iyonu baskılanmış polimer |
| DKE | : Doygun kalomel elektrot |
| DOS | : Bis 2-etilhegzilsebetat |
| EDTA | : Etilendiamintetraasetikasit |
| EGDMA | : Etilenglikoldimetakrilat |
| HCl | : Hidroklorikasit |
| 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-A | : poli(EGDMA-MAA-M-AMİT) (Cu(II)-IIP-1) |
| İyonofor-B | : poli(EGDMA-MAA-2-VPY) (Cu(II)-IIP-2) |
| İyonofor-C | : poli(EGDMA-MAA-VİM) (Cu(II)-IIP-3) |
| 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 |

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).

Kasyon-seçici elektrot membranlarının hazırlanmasında genellikle nötral iyonoforlar kullanılmaktadır. Bu bileşikler yüksüzdür ve bir kasyonu yapılarında mevcut olan kavite içinde tutarlar. Bu bileşiklerin oluşturduğu kompleksler de analitik olarak önem arz ederler. Kasyonlarla 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. Metakrilat temelli baskılanmış polimerler, yüksek seçiciliklerinden dolayı sensörlerde, analit belirleyici bileşen (iyonofor madde) olarak kullanılan en yaygın polimerlerdir (4-6).

Bu çalışmada; farklı yapılara sahip yeni sentezlenen (6) metal-iyon baskılanmış metakrilat temelli polimerlerin iyonoforlar olarak kullanılması ile Cu^{2+} -seçici PVC-membran mikrosensörler hazırlanarak durgun ve hareketli ortamlarda potansiyometrik performansları araştırılmıştır. Hazırlanan Cu^{2+} -seçici potansiyometrik mikrosensörler kullanılarak çevre suyu numunelerinde Cu^{2+} tayinleri başarıyla gerçekleştirilmiştir. Potansiyometrik sonuçlar Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) yöntemi ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

1.1. Moleküler Baskılama

1.1.1. Moleküler Baskılama Tekniğinin Tarihi

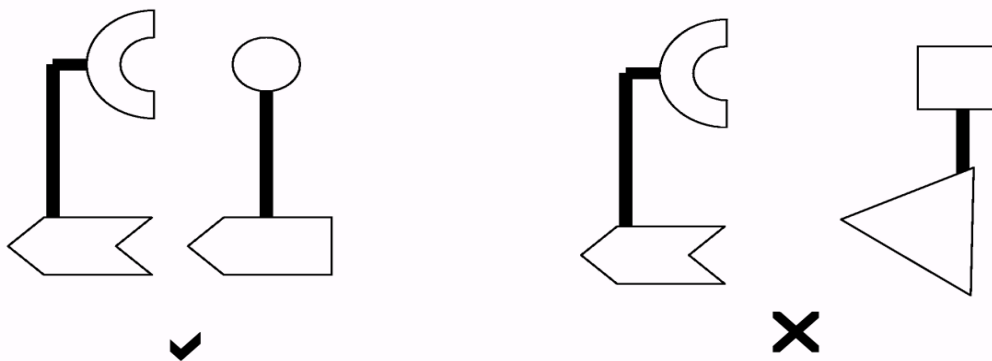
Tanınması istenen molekülün polimer yüzeyine baskılanması “**Moleküler Baskılama**” olarak tanımlanmıştır.

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

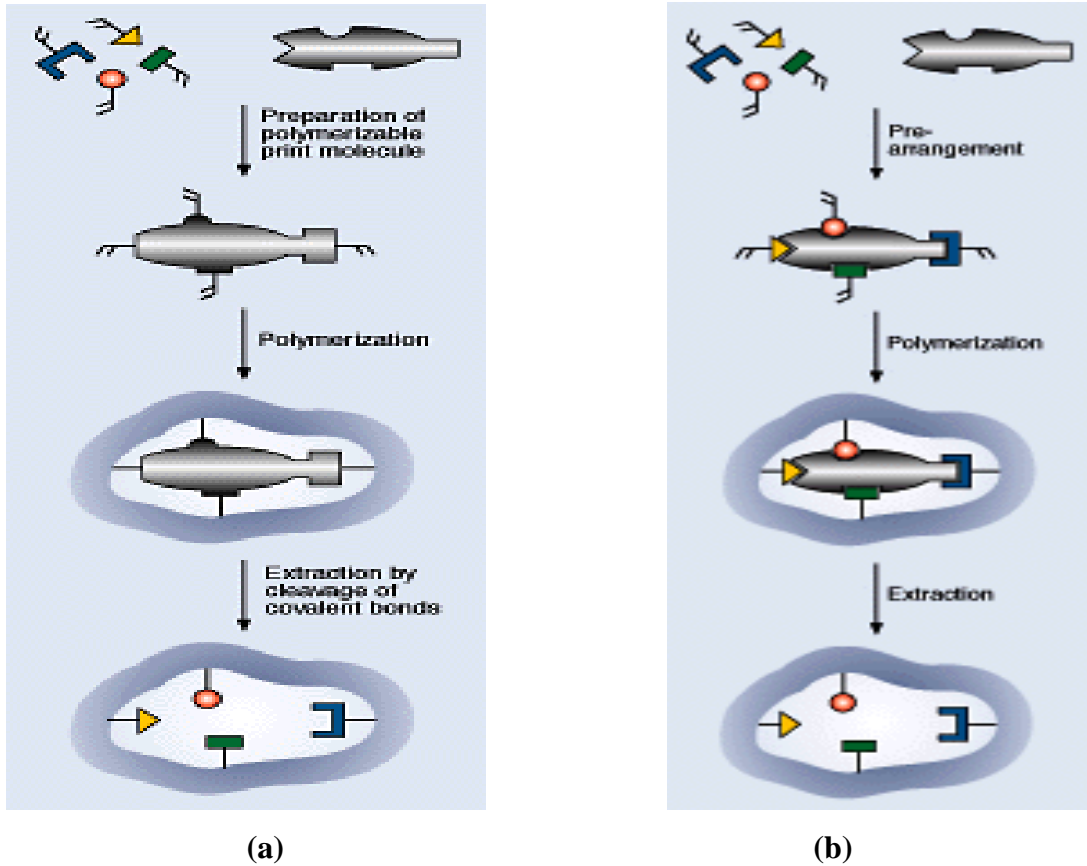
Baskılama tekniği; bir polimer matriks içinde, belirli bir moleküle ya da iyonla özgü, seçici bağlanma yerleri oluşturmak için kullanılan bir tekniktir (9). Baskılama teknolojisi hedef molekül ya da iyon için, “**template molekül** ya da **template iyon (T)**” kullanılarak oluşturulan, özel bağlanma 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 amino asitler, 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.

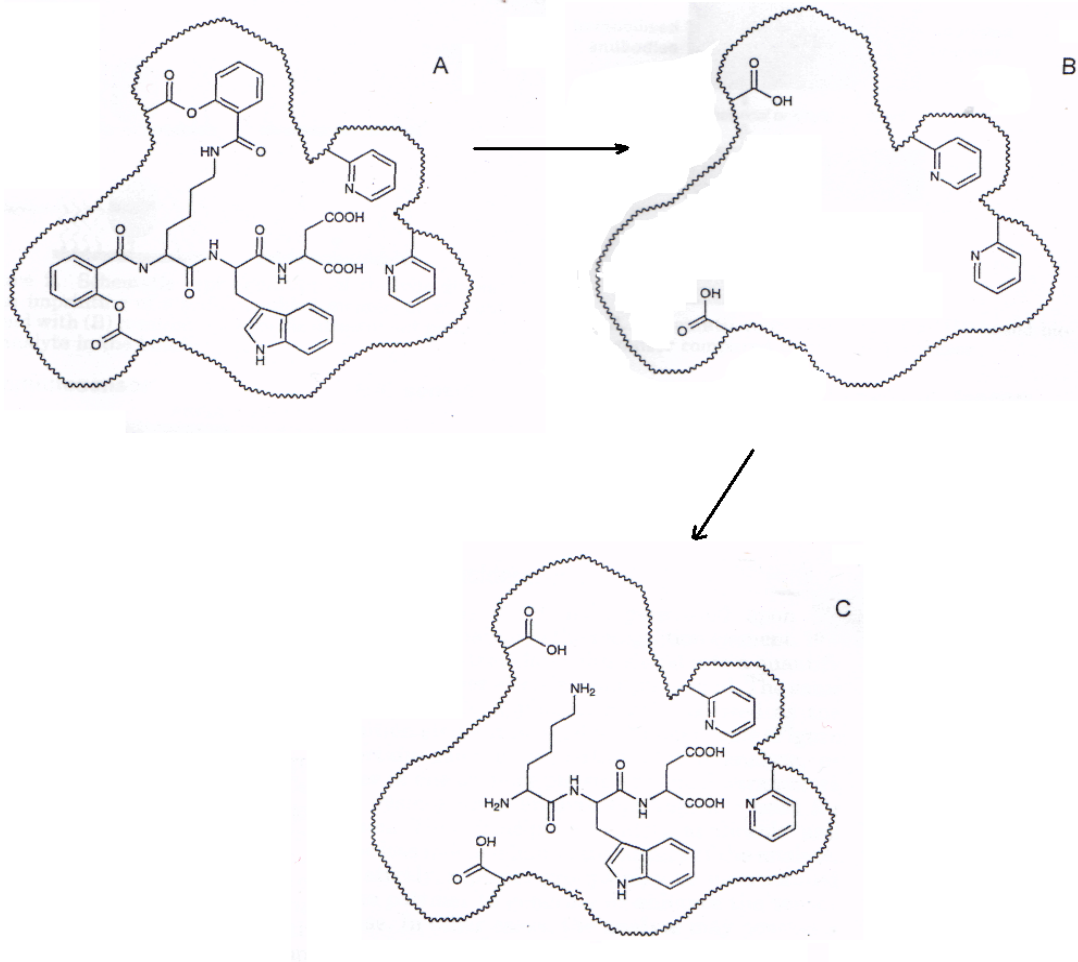
Belirli fonksiyonel gruplar taşıyan monomerler **kovalent** ya da **kovalent olmayan** etkileşimlerle hedef molekülün etrafında düzenlenir (11). Şekil 1.2’de kovalent ve kovalent olmayan moleküler baskılama şematik olarak gösterilmiştir. 1. adımda template ile polimerleşebilen monomerlerin fonksiyonel 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-Asp tripeptidin 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).



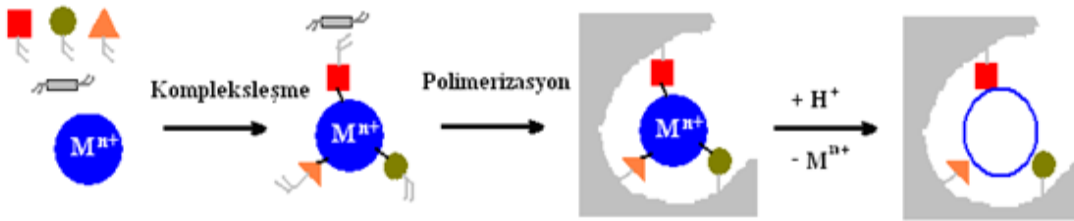
Şekil 1.3 Tripeptidin moleküler baskılanması

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.

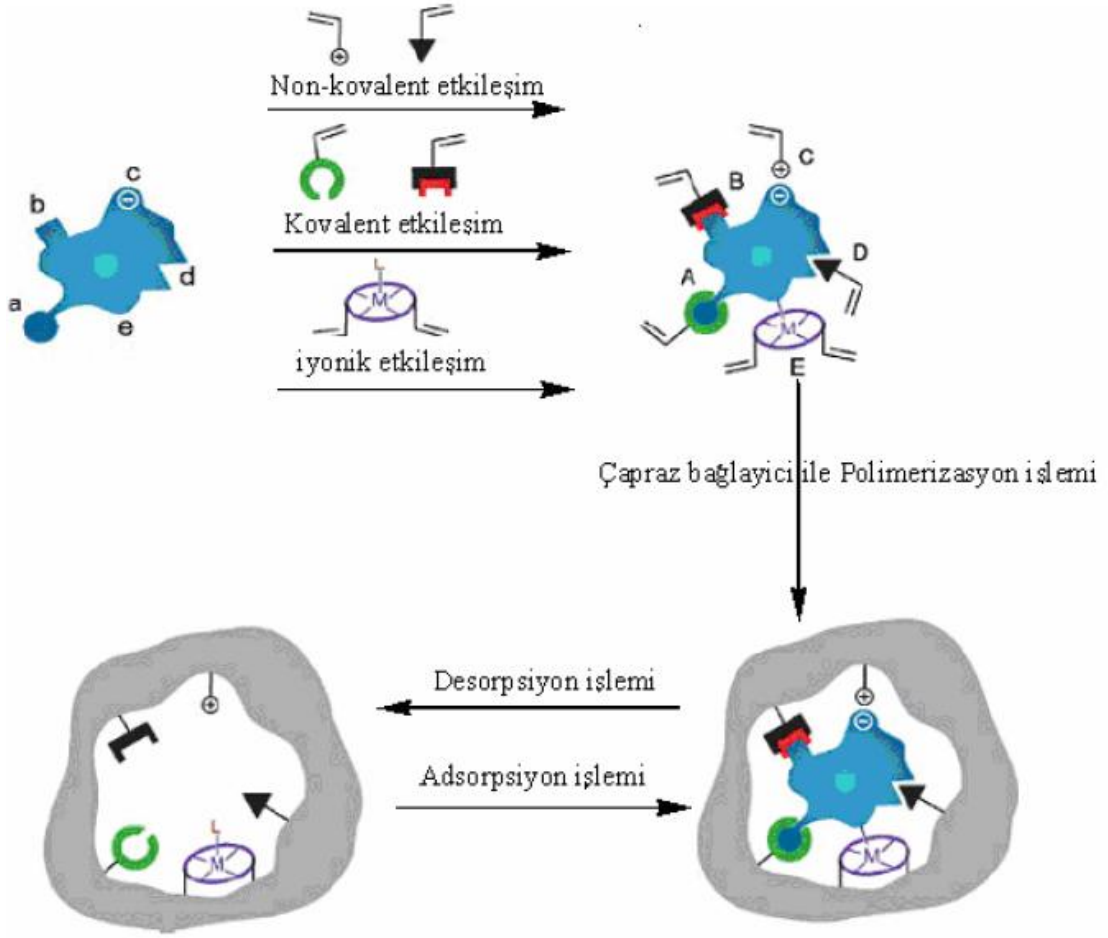


Şekil 1.4 Metal-iyon baskılama yönteminin Şematik gösterimi

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 iyona 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

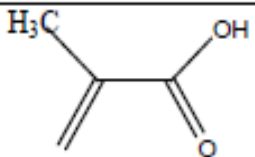
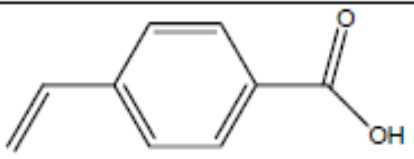
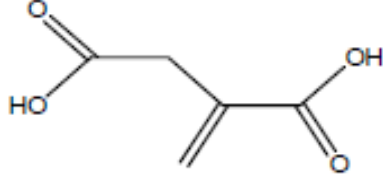
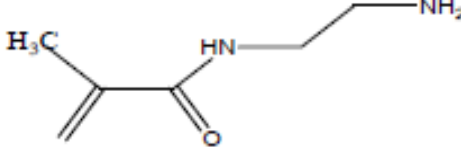
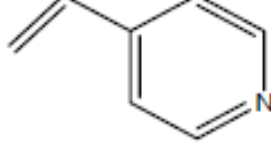
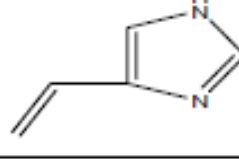
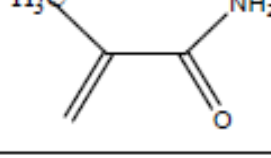
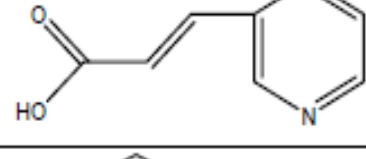
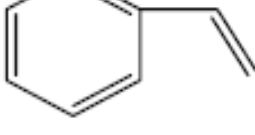
1.4. MIP Hazırlamada Kullanılan Kimyasallar

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).

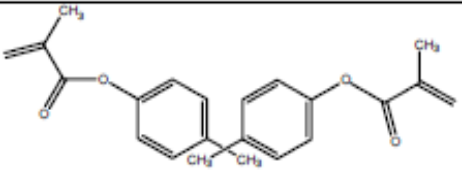
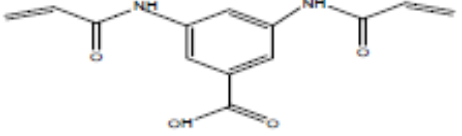
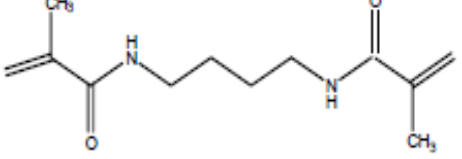
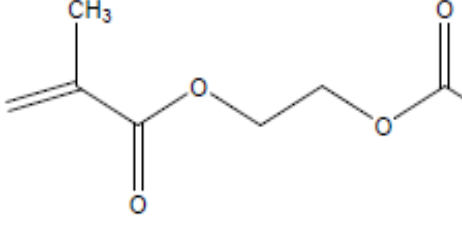
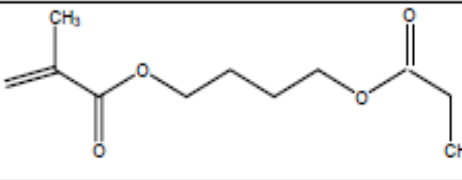
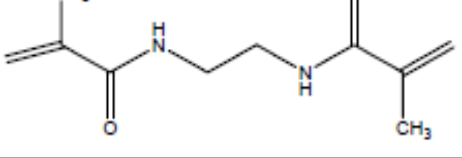
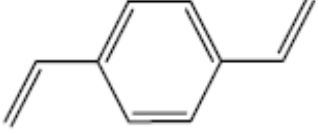
Çizelge 1.1 İyon baskılamada yaygın olarak kullanılan başlıca fonksiyonel monomerler

| Fonksiyonel Monomer | Monomrin Açık yapı formülleri | Asidik bazik veya nötral karakteri |
|---------------------------------|---|------------------------------------|
| Metakrilik Asit (MAA) |  | Asidik |
| p-vinilbenzoik asit |  | Asidik |
| İtakonik asit |  | Asidik |
| N-(2-aminetil)-metakrilamid |  | Bazik |
| 4-vinilpidin(4-VP) |  | Bazik |
| 4-(5)-vinylimidazol |  | Bazik |
| Metakrilamid |  | Nötral |
| Trans-3-(3-pridil)-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).

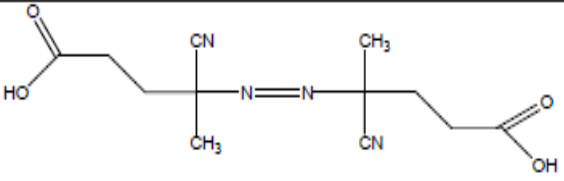
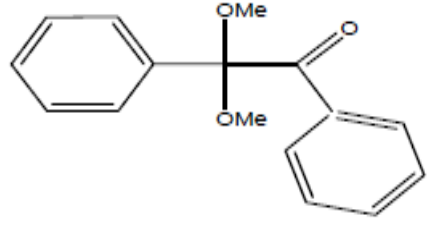
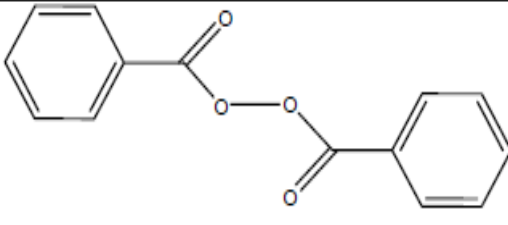
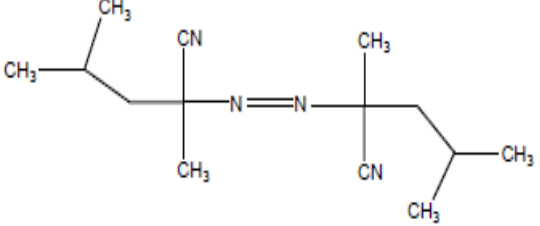
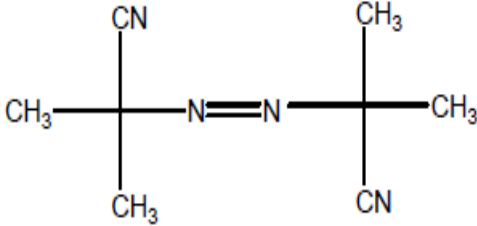
Çizelge 1.2 İyon baskılamada yaygın olarak kullanılan başlıca çapraz bağlayıcılar

| 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 glikol 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

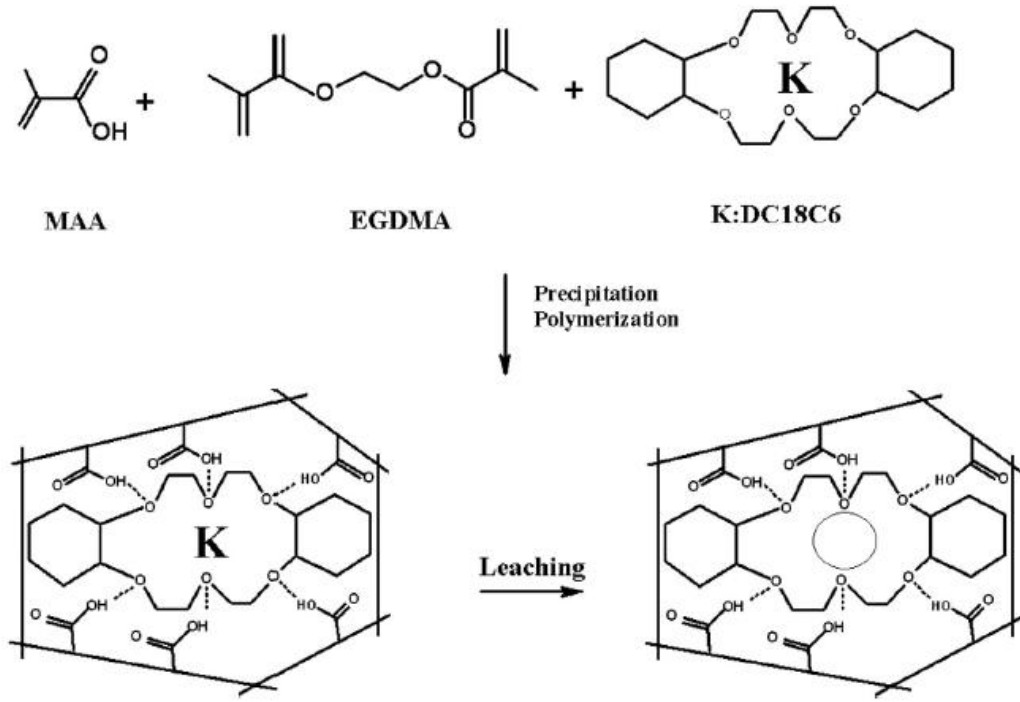
Genellikle MIP'ler çözücü bazlı ortamlarda hazırlanır ve kullanılırlar. Bu nedenle MIP'lerin sentezinde önemli bir nokta da çözücü seçimidir. Çözücüler polimerizasyon ajanlarını çözmesinin yanında baskılanmış polimerlerin gözenekli bir yapıda olmasını ve hedef molekülün bağlanma hızını arttırmasını da 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 çözeltilerde 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. İyon Baskılanmış Polimerler İçin Literatür Örnekleri

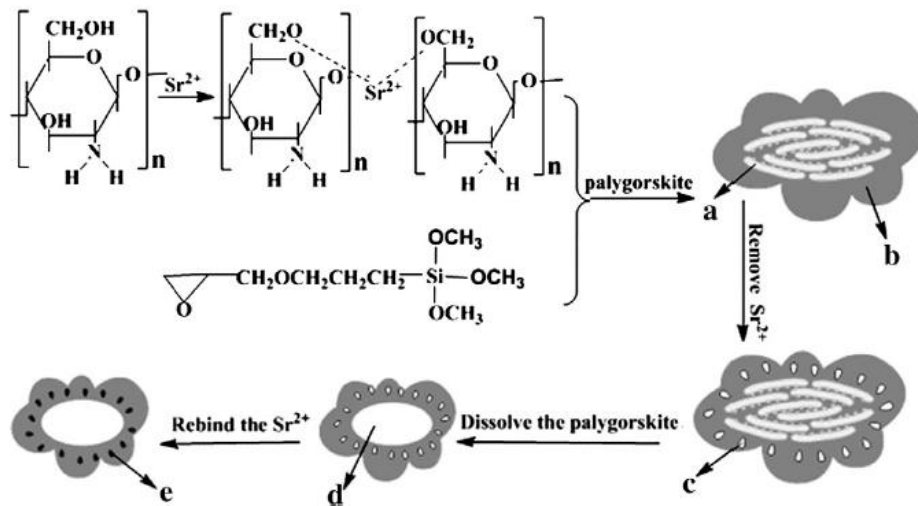
Son yıllarda MIP yöntemi ile farklı yapı ve özelliklere sahip çok sayıda molekül ve iyon, değişik polimer matrikslere başarıyla baskılanmıştır. Özellikle IIP yöntemi kullanılarak metal iyonlarının tanınması ve tayin edilmesi amacıyla, alkali (21), toprak alkali (22), geçiş ve ağır metal (23, 24) iyonlarının başarıyla baskılandığı çalışmaların sayısı oldukça fazladır.

Metakrilik asit (MAA) ve disiklo-18-crown-6 (DC18C6) kullanılarak hazırlanan polimer matrikse potasyum iyonu (K^+) Şekil 1.6'da gösterildiği gibi baskılanmıştır (21).



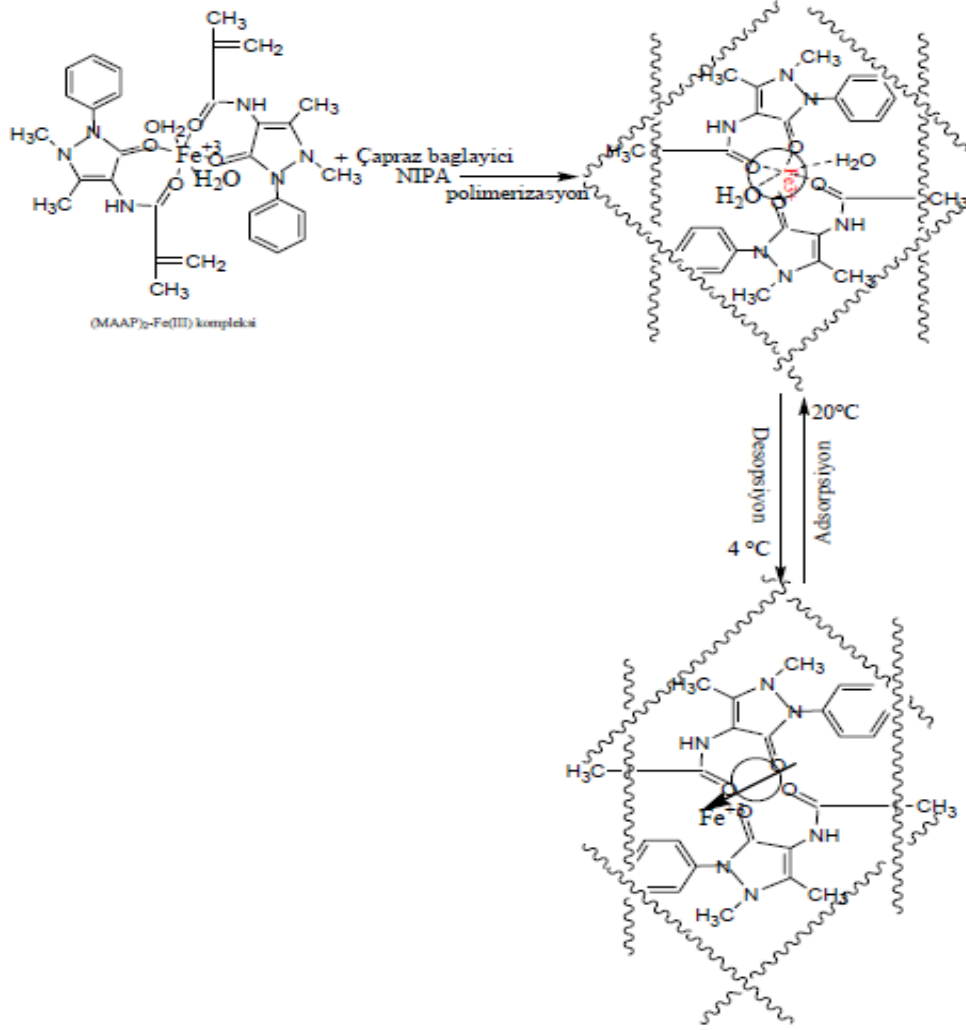
Şekil 1.6 K^+ baskılanmış poli(MAA-DC18C6) polimerinin sentez mekanizması

Başka bir çalışmada polimer matrikse stronsiyum iyonu (Sr^{2+}) Şekil 1.7'de gösterildiği gibi baskılanmıştır (22).



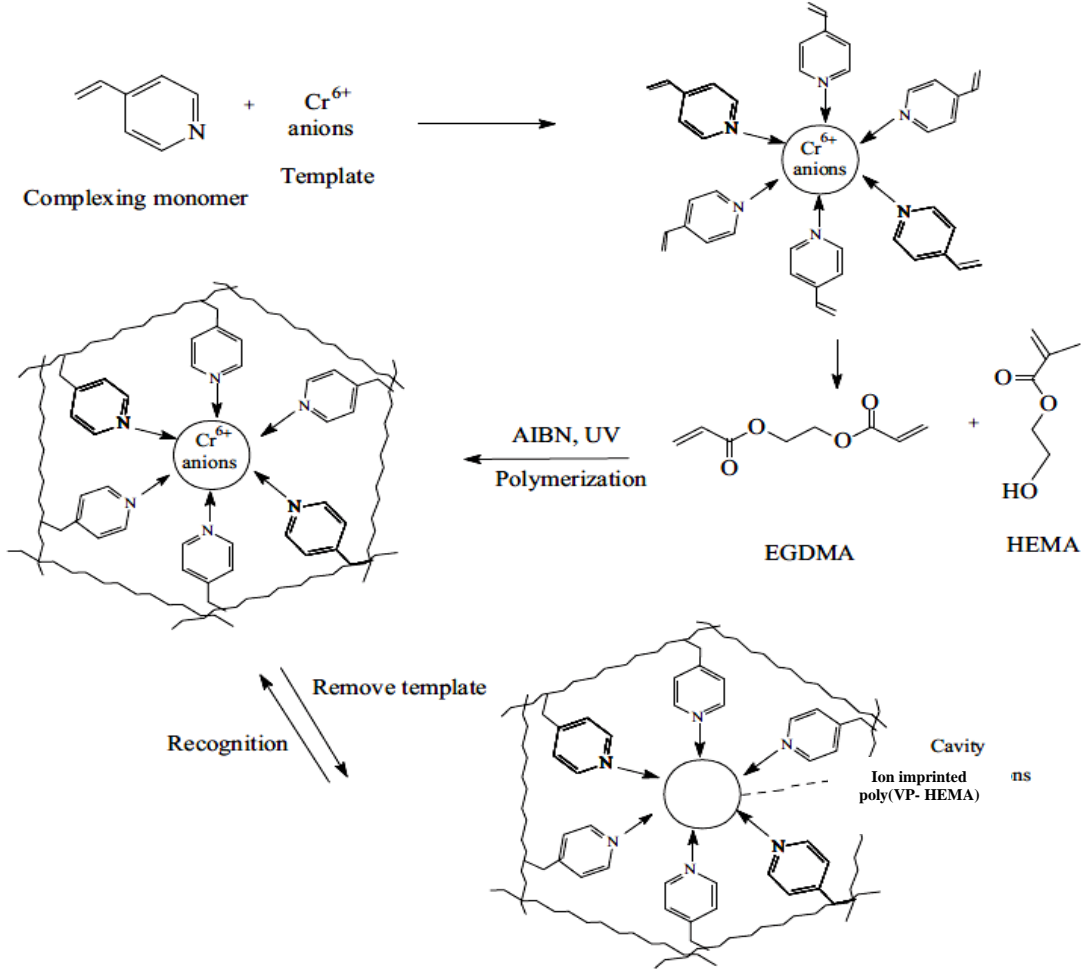
Şekil 1.7 Sr^{2+} baskılanmış polimerinin sentez mekanizması

N-izopropil akrilamid (poli-NIPA) ve metakroilamido antipirin (MAAP) kullanılarak hazırlanan polimer matrikse Fe(III) iyonu (Fe^{3+}) Şekil 1.8’de gösterildiği gibi baskılanmıştır (23-25).



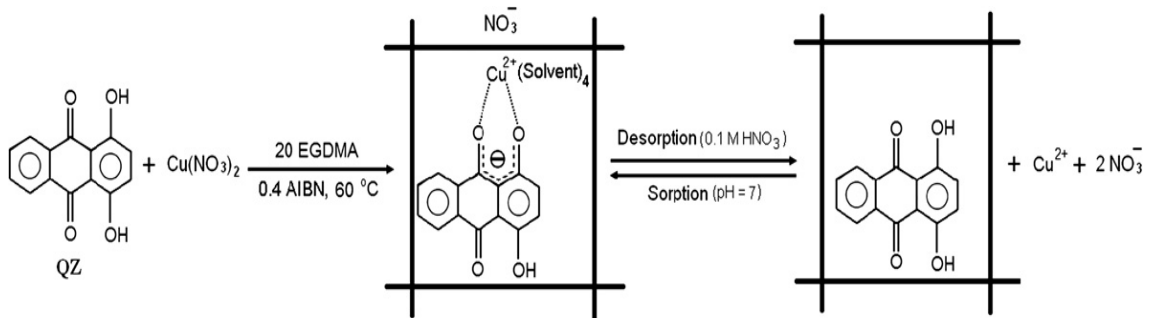
Şekil 1.8 Fe^{3+} baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin sentezi

4-vinilpiridin (4-VP), 2-hidroksietilmetakrilat (HEMA) ve etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) kullanılarak hazırlanan polimer matrikse Cr(VI) iyonu (Cr^{6+}) Şekil 1.9’da gösterildiği gibi baskılanmıştır (26).



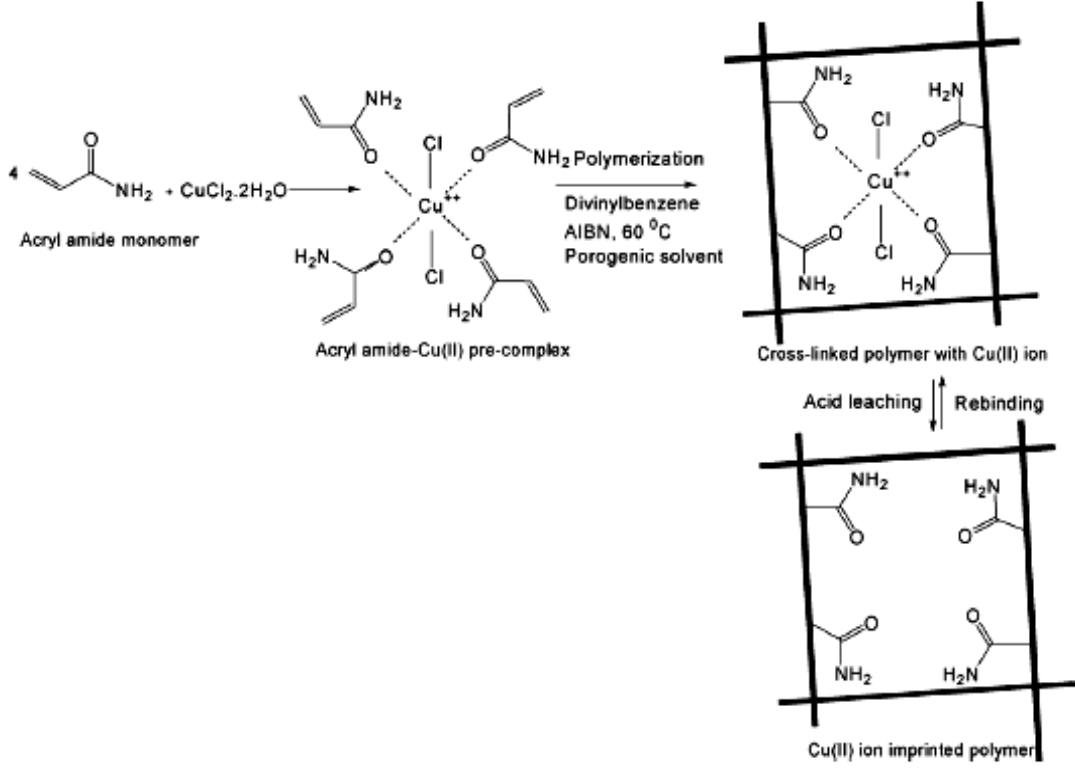
Şekil 1.9 Cr^{6+} baskılanmış 4-VP temelli polimerin sentezinin şematik gösterimi

1,4-dihidroksi-9,10-antrakinon (QZ) ve etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) kullanılarak hazırlanan polimer matrikse $\text{Cu}(\text{II})$ iyonu (Cu^{2+}) Şekil 1.10’da gösterildiği gibi baskılanmıştır (27).



Şekil 1.10 Cu^{2+} baskılanmış QZ-temelli polimerin sentezinin şematik gösterimi

Akrilamit ve divinilbenzen kullanılarak hazırlanan polimer matrikse Cu^{2+} iyonu Şekil 1.11’de gösterildiği gibi baskılanmıştır (24).



Şekil 1.11 Cu^{2+} baskılanmış akrilamit temelli polimer oluşumu

1.6. 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)

1.7. Metal-İyon ve Moleküler Baskılamının Uygulama Alanları

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

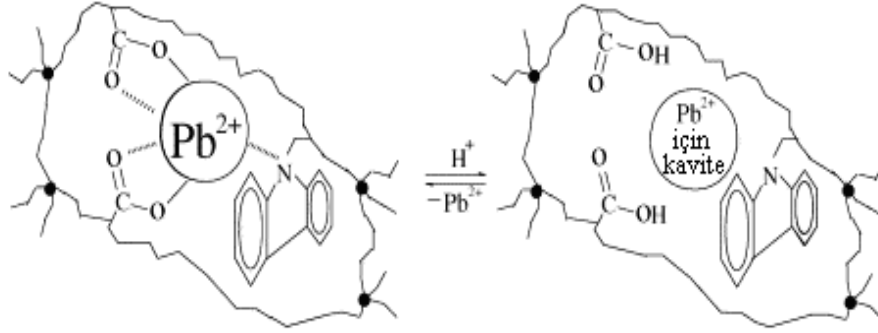
1.8. Baskılanmış Polimerlerin Sensör Uygulamaları

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 değişimlere 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 (28).

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 (29).

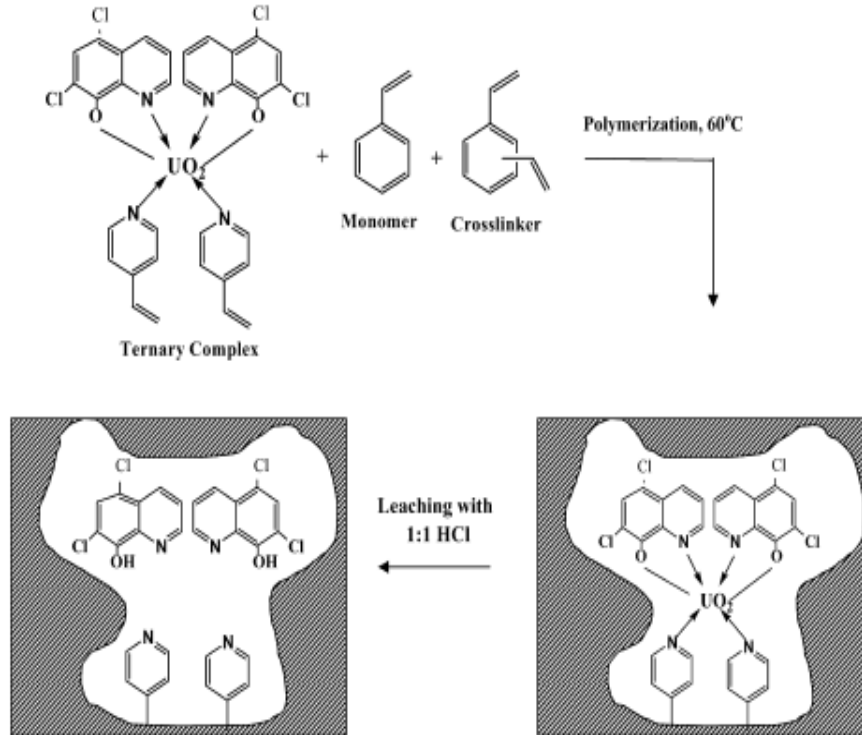
Metakrilat temelli baskılanmış polimerler, yüksek seçiciliklerinden dolayı sensörlerde, analit belirleyici bileşen (iyonofor madde) olarak kullanılan en yaygın polimerlerdir. Buna örnek olarak bir metal iyon template kemosenör verilebilir. Sensör reçinesi monomer olarak kurşun metakrilat ($PbMAA_2$) ve 9-vinilkarbazol (VCz), çapraz bağlayıcı olarak etilenglikoldimetakrilat (EGDMA) ve başlatıcı olarak 2,2'-

azobisizobütironitril (AIBN) içermektedir. Sentez edilen metal iyon template reçinesi çözeltideki hedef metal iyon konsantrasyonunun reçine üzerinde ölçülebilmesini sağlamak üzere kemosensör olarak dizayn edilmiştir. Şekil 1.12’de template tarafından oluşturulan özel kavite şematik olarak gösterilmiştir (30). Pb(II) iyonu asit kullanılarak polimer dışına alınır. Böylece polimer, üzerinde oluşan kavite ile Pb(II) iyonu için duyarlı hale gelir (30).



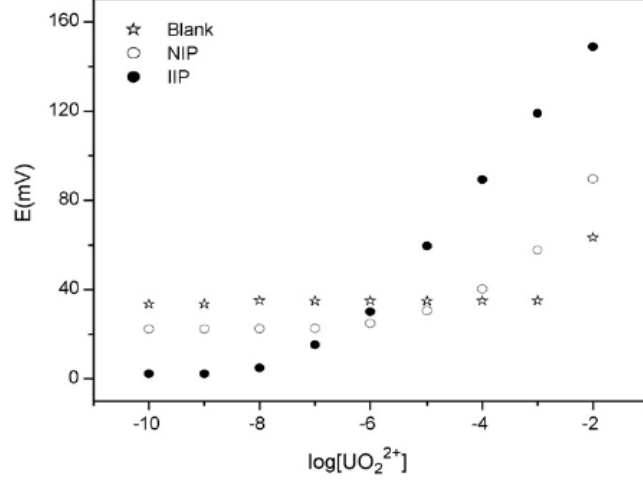
Şekil 1.12 Pb²⁺ için oluşturulan özel kavitenin şematik gösterimi

İyon baskılama yöntemi ile Uranil iyonu polimer matrikse Şekil 1.13’de gösterildiği gibi baskılanmıştır (31).



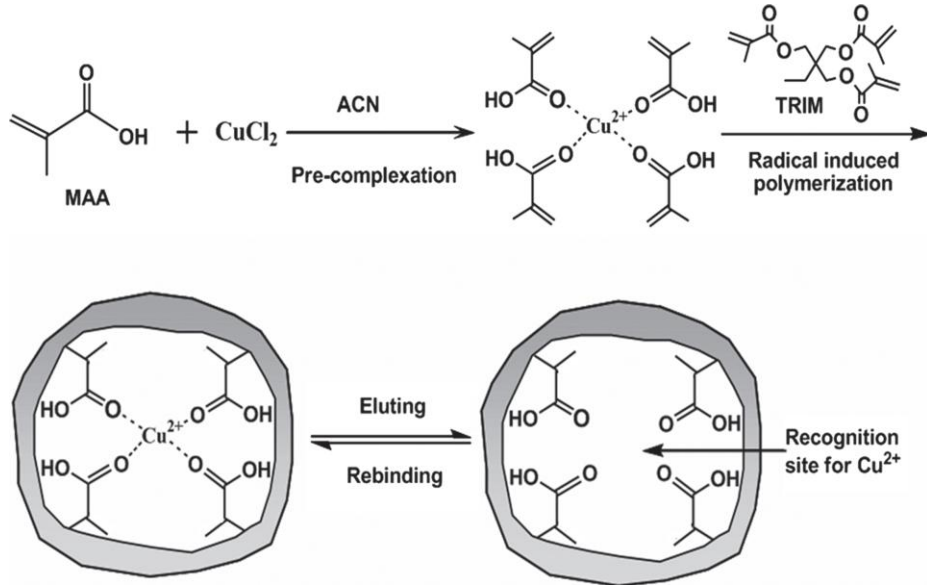
Şekil 1.13 Uranil iyonu baskılanmış polimer oluşumu

İyon baskılama yöntemiyle hazırlanan polimer ile hazırlanmış potansiyometrik uranil sensörlerin davranışı Şekil 1.14’de gösterilmiştir (Blank: Polimersiz sensör, NIP: iyon içermeyen polimeri, IIP: baskılama sonrası polimeri göstermektedir).



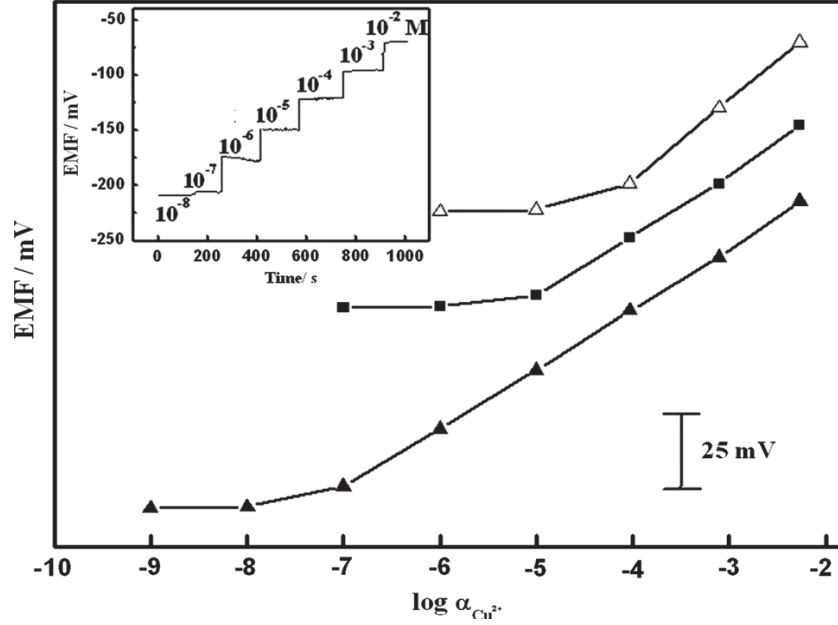
Şekil 1.14 Uranil sensörlerin potansiyometrik davranışları

İyon baskılama yöntemiyle Cu²⁺ iyonu metaakrilikasit temelli polimer matrikse Şekil 1.15’de gösterildiği gibi baskılanmıştır (32).



Şekil 1.15 Cu²⁺ baskılanmış metaakrilikasit temelli polimer oluşumu

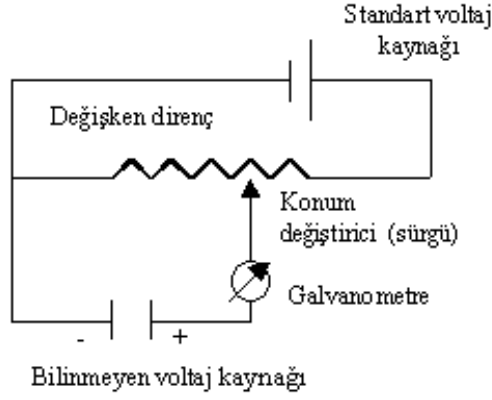
Cu^{2+} iyonu kullanılarak baskılanmış metaakrilik asit temelli polimer kullanılarak hazırlanan sensörlerin potansiyometrik davranışı Şekil 1.16'da gösterilmiştir (32).



Şekil 1.16 Metaakrilit temelli polimer ile hazırlanan sensörlerin potansiyometrik davranışları ((▲) Cu(II)-IIP, (■) NIP and (Δ) polimer içermeyen membran)

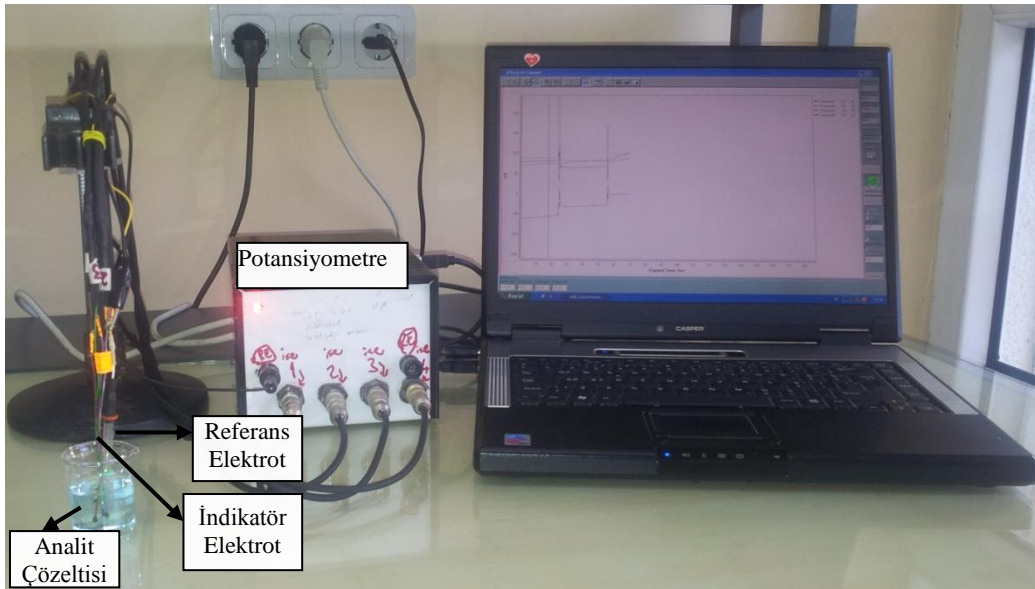
1.9. Potansiyometri

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 1.20’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 (33).



Şekil 1.17 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 1.18’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.

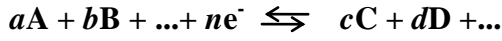


Şekil 1.18 Bilgisayar kontrollü potansiyometrik ölçüm sistemi

1.10. 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 (34).

Konsantrasyon ile elektrot potansiyeli arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir.



tersinir yarı reaksiyonu ele alındığında, bir elektrodun potansiyel farkı (E), Nernst (Nernstian) Eşitliğiyle verilmiştir (35).

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

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: Alınp-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.

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

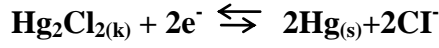
Buna göre 25 °C'de her Logaritmik birim başına teorik değişim n yüklü iyonlar için 59,2/n mV'dur. Bu değişim genel olarak katyonlar için pozitif anyonlar için negatiftir. Dolayısıyla ±1 yüklü, ±2 yüklü ve ±3 yüklü iyonlar için bu değer sırasıyla 59,2 mV, 29,6 mV ve 19,8 mV olur (34).

1.11. 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.

1.11.1. Kalomel Elektrot

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



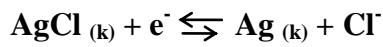
Reaksiyonda potansiyel, klor iyonu derişimine bağlıdır.

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

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.

1.11.2. Gümüş/Gümüş Klorür Elektrot

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



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

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

1.12. 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 (33).

1.12.1. İyon-Seçici Elektrotların Sınıflandırılması

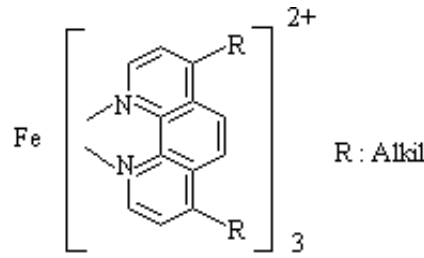
1. Cam iyon-seçici elektrotlar
2. Metalik (katı-hal) iyon-seçici membran elektrotlar (I., II. ve III. Sınıf)
3. Kaplama tel elektrotlar
4. Sıvı-hal iyon-seçici elektrotlar
5. Gaz ve enzim elektrotlar
6. İyon-seçici alan etki transistörleri (ISFET)
7. Kompozit elektrotlar
8. Sıvı-membran iyon-seçici elektrotlar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

1.12.1.1. 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(34). 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.

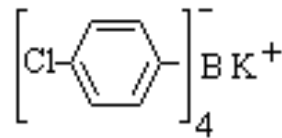
Genellikle membran içerisinde iyon değişimini sağlayan aktif maddeler; organik iyon-değiştiriciler, şelat halkalı yapılar ve iyonofor özellikteki maddelerdir (33). Bu maddeler yüklerine göre üç grupta toplanırlar;

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 1.19’da yapısı gösterilen o-fenantrolin tuzları iyon-değiştirici olarak kullanılır.



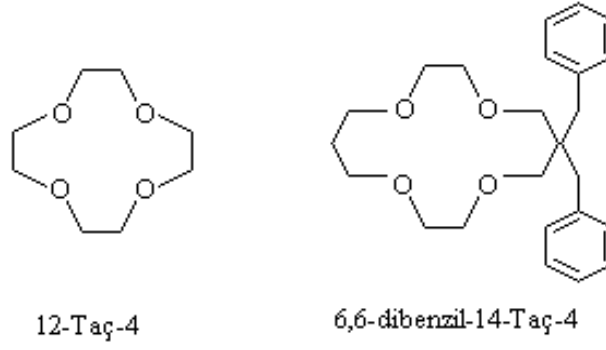
Şekil 1.19 o-fenantrolin’in yapısı

Negatif yüklü iyon-değiştiriciler: Katyon duyarlı maddelerdir. Örneğin; K^+ için Şekil 1.20’de yapısı gösterilen potasyum tetrakis (p-klorofenil) borat (KTpCIPB) tuzu iyon-değiştirici olarak kullanılır.



Şekil 1.20 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 1.21’de lityum iyonu için kullanılan bazı iyonofor maddeler görölmektedir.

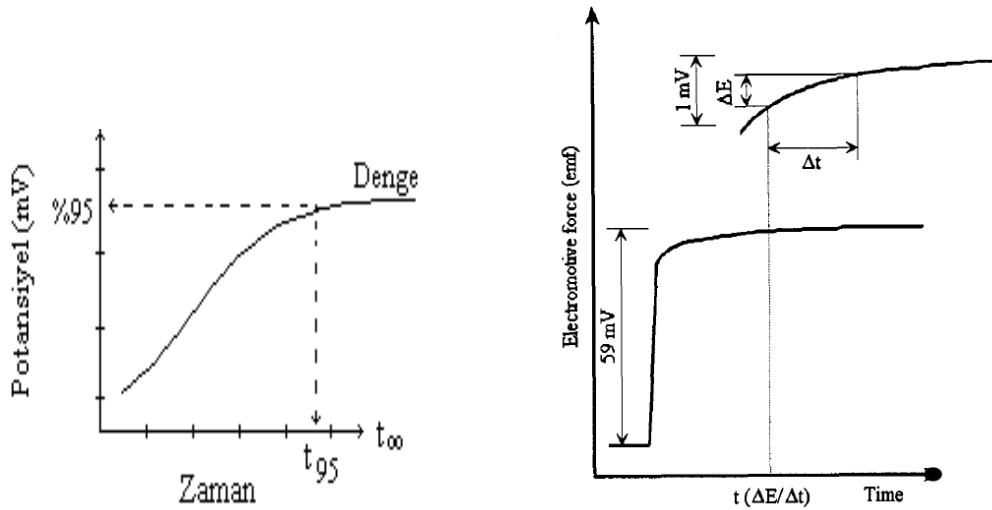


Şekil 1.21 Bazı lityum ionoforların yapısı

1.12.2. İyon-Seçici Elektrotların Performansına Etki Eden Faktörler

1.12.2.1. 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 (35) 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 1.22'de IUPAC'a göre cevap zamanının belirlenmesi grafiksel olarak gösterilmiştir.

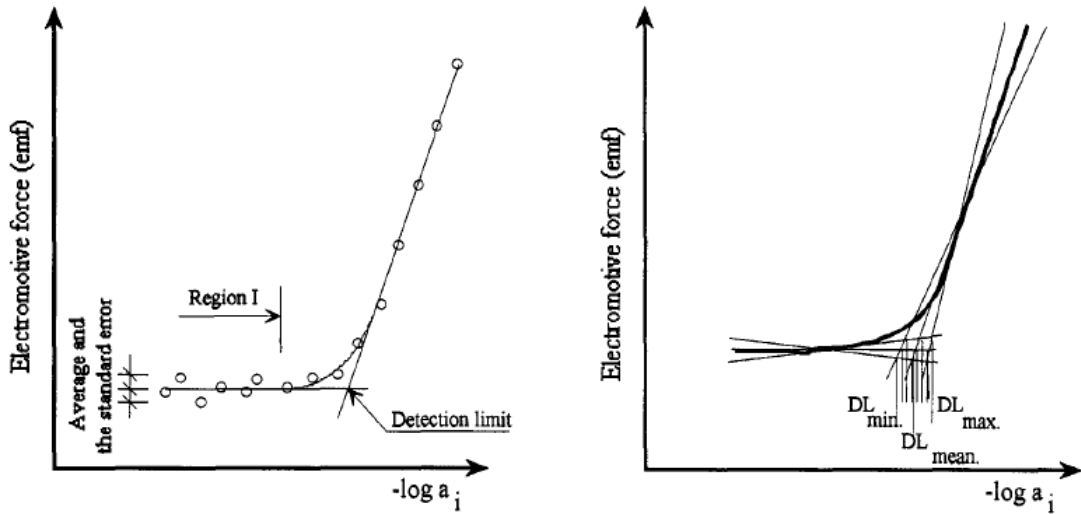


Şekil 1.22 IUPAC'a göre cevap zamanı

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

1.12.2.2. 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 (35) 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 kesişen noktaya karşılık gelen madde miktarı olarak kabul edilmiştir. Bu limit minimum ve maksimum limitler olarak da ifade edilebilir. Şekil 1.23'de IUPAC'a göre tayin limiti grafiksel olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.23 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).

1.12.2.3. Seçicilik

Seçicilik ilk kez Nicolsky tarafından aşağıdaki eşitlikle verilmiştir. Pek çok ISE çoğunlukla aşağıdaki eşitliğe uygun davranır (35).

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

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 iyonduyarlılığı azalır ve log a_x -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
- (35). Seçicilik katsayısının hesaplanmasında metotlardan herhangi birisi kullanılabilir.

1.12.3. 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,

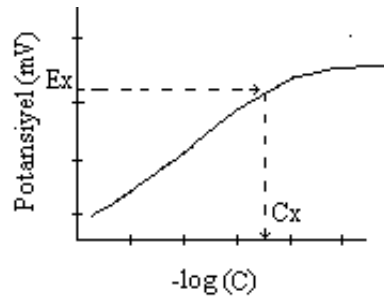
4. Hareketli ortamlarda dedektörler olarak kullanılırlar.

1.12.3.1. Doğrudan Ölçümler

İyon-seçici elektrotlar analit konsantrasyonlarını doğrudan ve seçimli olarak ölçmek için yaygın olarak kullanılmaktadır (34). 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 1.24’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 1.24 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.

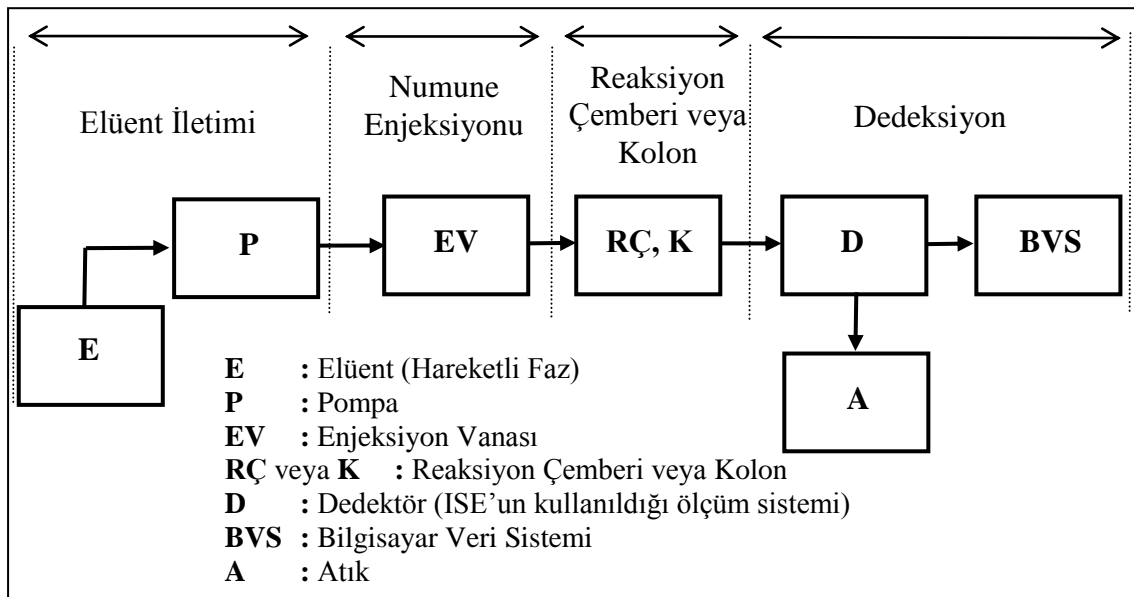
1.12.3.2. Potansiyometrik Titrasyonların Dönüm Noktalarının Tayini

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 (34).

1.12.3.3. İyon-Seçici Elektrotların Hareketli Ortamlarda Kullanılması

Elektrotların potansiyometrik bir dedektör olarak hareketli ortamlarda kullanımı yaygınlaşmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda, PVC’de temel teşkil eden ve iç referans çözeltilinin kullanılmadığı katı-hal kontakt tipi sıvı-membran iyon seçici elektrotların yaygınlık kazandığı gözlenmektedir. İyon kromatografi ve akış yolu-enjeksiyonu yöntemleri ile potansiyometrik tayinlerde en fazla iyon-seçici elektrotlar kullanılmaktadır(36). İyon seçici elektrotların dedektör olarak kullanıldığı bir hareketli ortam ölçüm sistemi Şekil 1.25’de görülmektedir.



Şekil 1.25 Hareketli ortamda ölçüm sistemi

Genel olarak, ISE akış yolu üzerine ya bir kromatografik kolondan hemen sonra veya reaksiyon çemberinden hemen sonra yerleştirilerek seçici olarak tayin amaçlanır (36).

1.13. Akış Enjeksiyon Analizi (AEA)

Akış Enjeksiyon Analiz tekniği ilk olarak 1975 yılında Ruzicka ve Hansen tarafından tanımlanmıştır. Seri halinde olan denemeleri otomatikleştirmek için tasarlanan AEA, genel bir çözelti boşaltma ve toplama tekniği olarak ortaya çıkmıştır. Ruzicka ve Hansen'in Danimarka'da, Stewart'ın Amerika'da aynı zamanlarda aldıkları patentlerle başlatılan bu yeni teknoloji, hızlı bir şekilde dünyada büyük kabul görekerek rutin analizlerde yaygın uygulama alanları bulmuştur (37).

AEA; basit temelli, oldukça ucuz donanımlı, elle gerçekleştirilen seyreltme, deriştirme, karıştırma, çözücü ekstraksiyonu vb. pek çok analitik işlemin otomasyonunu sağlayan, hızlılık, kesinlik, doğruluk açısından mükemmel sonuçları elde edebilme kapasitesine sahip, çok amaçlı kullanıma uygun bir tekniktir. AEA sistemi çok basittir ve arzu edilen herhangi bir ihtiyacı karşılamak için karmaşık değişiklikler gerektirmemektedir. Aynı zamanda sistemin optimizasyonunu ve kimyasal değişkenlerin kontrolünü sağlamak çok kolaydır.

AEA tekniği toprak örneklerinin analizinde, atık su analizinde ve fosfat, amonyum, nitrat ölçümlerinin gerekli olduğu çevre uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu durum sistemin amaca uygun olarak çalışmasını sağlayan değişkenlerin belirlenmesi ihtiyacını doğurmuştur. Bu nedenle farklı AEA sistemlerinin makul tasarımı için tekniği oluşturan genel kavramların bilinmesi gerekmektedir (37).

1.13.1. AEA Tekniği

AEA tekniği belirli hacimdeki örnek çözeltisinin uygun bir taşıyıcı faz içerisine enjeksiyonuna dayanmaktadır. Enjekte edilen örnek, bir bölge oluşturur ve dedektöre doğru taşınır. Bu taşınma sırasında reaktif ile karşılaşır ve kimyasal reaksiyona girerek dedekte edilebilir türlerine dönüşürler. Olay, örnek bölgesinin taşınması nedeniyle sürekli olarak değişen absorbans, elektrot potansiyeli gibi parametreleri devamlı olarak

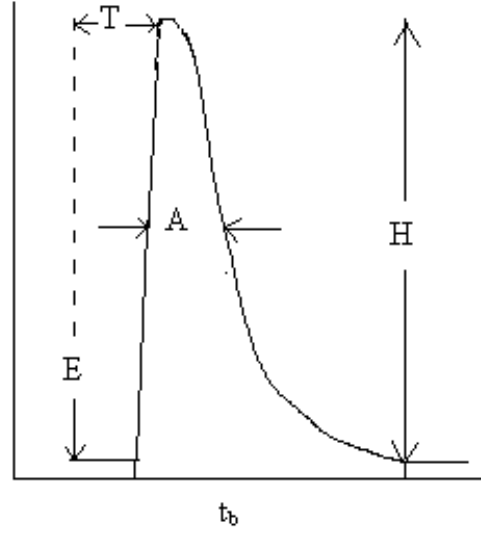
kaydeden dedektörde geçici bir pik oluşumu ile sonuçlanır. Pik yüksekliği veya alanı derişimle orantılıdır ve bilinen derişimdeki örneklerle karşılaştırılarak kantitatif tayin amaçlı kullanılır. Kısaca AEA tekniğinin başarılı bir şekilde çalışması ve uygulanması için bazı temel özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bunlar ;

1. Kesintisiz sürekli akış,
2. Tekrarlanabilir örnek enjeksiyonu,
3. Örnek bölgesinin kontrollü kısmi dağılması,
4. Tekrarlanabilir işlem zamanlaması, şeklinde sıralanabilir.

1.13.2. AEA Sinyali

Çoğu analitik teknikte olduğu gibi AEA sistemindeki dedektör biriminin cevabı geçici olarak oluşan pik şeklindedir. Bu AEA piki 2 kinetik sürecin sonucunda oluşmaktadır. Biri, taşıyıcı faz ile örnek bölgesinin dağılmasını kapsayan fiziksel süreç, diğeri ise örnek ve reaktifin karışması sonucunda dedektörde hissedilebilen kimyasal türlerin oluşumunu kapsayan kimyasal süreçtir. Bu süreçler eş zamanlı gerçekleşmektedir ve dedektörün dinamik karakteristikleri ile birlikte AEA sisteminin cevap eğrisini oluştururlar (Şekil 1.26) (38).

Şekilde H pik yüksekliği, W pik genişliği, A pik alanı ve T enjeksiyon anından pik maksimumuna kadar geçen süredir. Bu süre alıkonma zamanı olarak da adlandırılır. T_b pikin başlangıcıyla yeniden temel hale (baseline) dönüş arasında geçen zaman olup bu parametre analizi yapılan maddenin seyrelme veya dağılmasının bir ölçüsüdür (38).



Şekil 1.26 AEA sinyali

Dedektörün enjekte edilen türlere hızlı ve doğrusal bir şekilde cevap verdiği durumlarda pik yüksekliği, pik alanı veya pik genişliği ölçümü arasında herhangi bir fark yoktur. Enjekte edilen materyalin derişimi her bir parametreye farklı şekilde bağlı olmasına rağmen böyle durumlarda her birinden yararlı bilgiler alınabilir (38).

Pik yüksekliği kolayca tanımlandığı ve absorbans, potansiyel, akım gibi dedektör cevaplarıyla doğrudan ilgili olduğundan en sık kullanılanıdır. Pik yüksekliğine benzer şekilde pik alanı da dedektör cevabıyla doğrudan ilişkilidir.

$$H=k.C$$

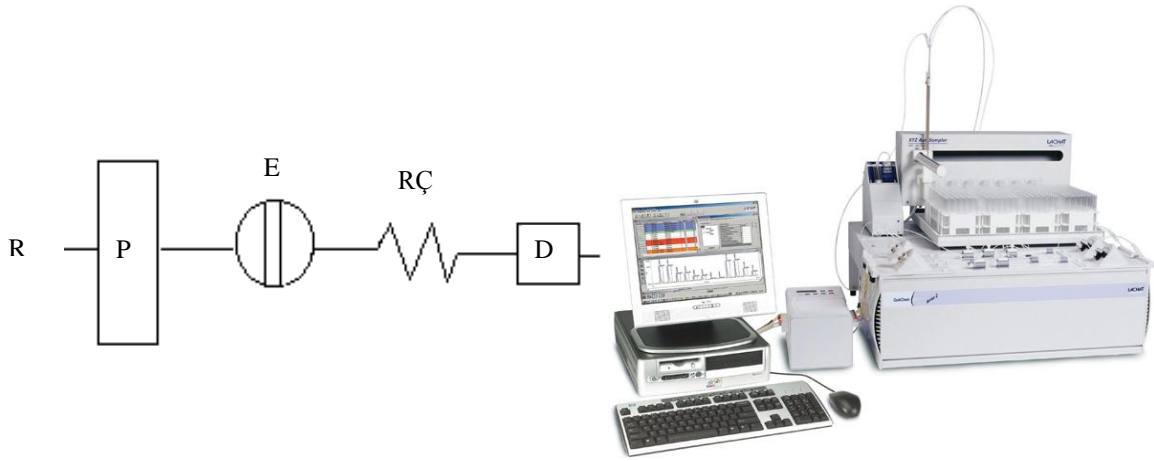
$$A=k.C$$

k: orantı sabiti; **C:** çözelti derişimi

Fakat pik alanı ölçümlerinin bazı sakıncaları vardır. Temel hale yakın olan pik kısmı, pik maksimumuna yakın olan kısımlara göre daha orantısız hesaplandığından logaritmik dedektörlerin (log C) cevabını kabaca değiştirir. Dolayısıyla pik alanı ile derişim arasındaki ilişkide yanlışlıklara neden olabilir. Derişimin logaritması ile orantılı olan pik genişliği de geniş bir dinamik aralığa sahip olmakla birlikte pik yüksekliği ve pik alanı ölçümleri kadar kesinlik arz etmez.

1.14. AEA Sistemi

En basit AEA sistemi Şekil 1.27’de gösterilmektedir. Şekilde R reaktif akışı, P pompa, E enjeksiyon bölgesi, RÇ reaksiyon kolonu, D dedektör olarak ifade edilmiştir. AEA sisteminin temel bileşenleri; pompa, örnek enjeksiyon bölgesi, reaksiyon kolonu, dedektör ve sinyal kaydedicidir (38).



Şekil 1.27 AEA sisteminin şematik gösterimi (solda) ve resmi (sağda)

1.14.1. AEA Tekniğinin Uygulamaları

AEA tekniğinin uygulamalarının yaklaşık üçte birlik kısmını kirlilik oluşturan maddelerin tayini oluşturmaktadır. Bu alanda yapılan çalışmalar kısaca şu şekilde özetlenebilir,

- 1- Deniz suyunda eser miktardaki Cd, Zn, Pb, Cr, Al gibi metallerin tayini,
- 2- Atık sularda, toprak ekstraktlarında, havada ve gübrede nitrat tayini,
- 3- Amonyum, sülfat, klorür, florür, fosfat tayini

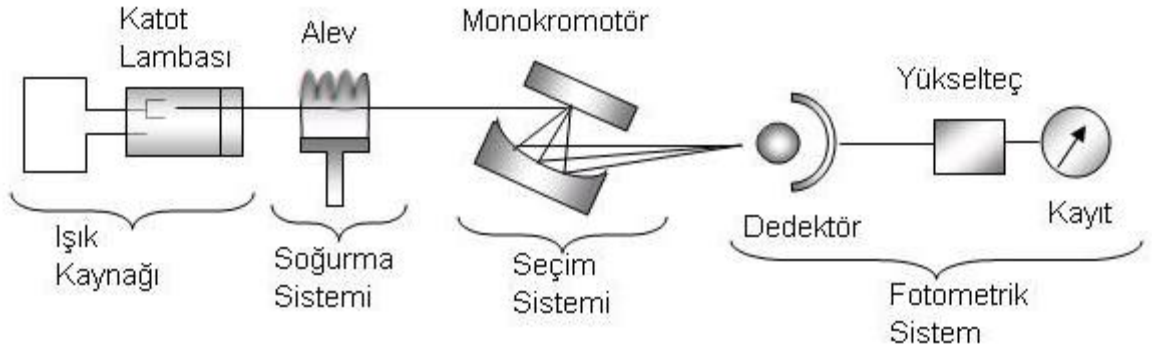
Klinik kimya alanında da çok geniş uygulama alanı bulmuştur. Bu alanda yapılan yaygın uygulamalar; kan serumunda kalsiyum, bakır ve lityum tayini, idrarda sülfat tayini, kandaki amonyak düzeyi tayini, serumda toplam karbondioksit tayinidir. Endüstri, gıda ve farmakolojik maddeler üzerine yapılan çalışmaların sayısı da giderek artmaktadır. Ayrıca, AEA titrasyonlarda da yaygın olarak kullanılmaktadır (38).

1.14.2. AEA Titrasyonları

Asit ve bazların hızlı tayini, endüstriyel kontrol laboratuvarlarında olduğu gibi kimyasal ve farmakoloji araştırma laboratuvarlarında da oldukça önemlidir. Bu tayinler, doğruluğu ve güvenilirliği yüksek sonuçlar veren durgun ortam titrasyonu ile yapılır. Ancak durgun ortam titrasyon metodları, yavaştır bu nedenle yöntem kontrolü için uygun değildir. Daha da önemlisi büyük örnek ve reaktif hacmi gerektirir. Titrasyon için harcanan süre, örnek ve reaktif kullanımı; dağıtma, karıştırma ve ayırma gibi işlemleri yapan otomatikleşmiş çözelti boşaltma sistemlerini kullanarak azaltılabilir.

1.15. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), elektromagnetik ışığın yüksek sıcaklıkta gaz halindeki element atomları tarafından absorpsiyonunun ölçülmesi ilkesine dayanır. Bir elementin AAS ile analizinin yapmak için o elementin önce nötral hale sonra buhar haline gelmesi, daha sonra da bir kaynaktan gelen elektromagnetik ışın demetinin yoluna dağıtılması gerekir (Şekil 1.28).



Şekil 1.28 AAS sisteminin basit bir gösterimi

Işığı absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerler ve absorpsiyon miktarı, temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır (39-40). Dengede bulunan bir sistemde uyarılmış düzeydeki atom sayısının temel düzeydeki atom sayısına oranı Boltzmann;

$$N_j/N_0 = (P_j/P_0) e^{-(E_j/kT)} \text{ eşitliğiyle verilir. Burada } k : \text{ Boltzmann sabiti}$$

k : $1,38 \times 10^{-16}$ J s

T : Sıcaklık (K)

E_j : Uyarılmış düzey ile temel düzey arasındaki enerji farkı

N_j : Uyarılmış atom sayısı

N_o : Temel düzeydeki atom sayısı

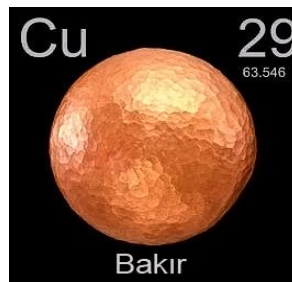
P_j , P_o : İstatistiksel faktörler

Atomik absorpsiyon spektrometresinde nicel analizin esası, Beer-Lambert yasasına dayanır. Ortama gelen ışımaya şiddeti I_0 , ortamdan çıkan ışımaya şiddeti I ise I_0/I oranının logaritması olarak tanımlanan absorptans (A) ilgilenilen elementin derişimiyle doğru orantılıdır. Absorptans, $A = \log I_0/I = abc$ şeklinde formüle edilir.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi eser elementlerin tayini için kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir. Atomik absorpsiyon spektrometresi, biyolojik, klinik ve çevre araştırma laboratuvarlarında ve rutin analizler için analitik laboratuvarlarında kullanılmaktadır. Aletin kullanımı göreceli olarak kolaydır.

Atomik absorpsiyon gözlenebilme sınırı, kullanılan atomlaştırıcının tipine ve örnek ortamına bağlıdır. Genellikle bu düzey alevde $\mu\text{g/mL}$, grafit fırında ise ng/mL 'dir. Bu gözlenebilme sınırı, toprak, sediment ve kaya örneklerindeki eser elementlerin tayini için uygundur. Bununla beraber bazen su ve biyolojik örnekler için tayin basamağından önce bir zenginleştirme basamağına ihtiyaç duyulabilir (40-41) .

1.16. Bakır (Cu) Elementi ve Genel Özellikleri



Şekil 1.27 Bakır Elementi

Periyodik tablonun I B grubunda yer alan, kırmızımsı renkte, ısıyı ve elektriği çok iyi ileten, çok sert olmadığı için kolayca levha ve tel haline getirilebilen bir metaldir (42-43). Bakırın genel özellikleri Tablo 1.1’de verilmiştir (44-45).

Tablo 1.1 Bakırın genel özellikleri

| | |
|---|---|
| Atom Numarası | 29 |
| Atom Yarıçapı (Å) | 1,17 |
| İyon Yarıçapı (Å) | Cu ⁺ : 0,96 Cu ²⁺ : 0,69 |
| Elektronegatiflik | 1,19 |
| Erime Noktası (°C) | 1083 |
| Kaynama Noktası (°C) | 2595 |
| Yoğunluğu (20 °C’de) (g/cm ³) | 8,92 |
| Yükseltgenme Basamağı | +1, +2 |
| Birinci İyonlaşma Enerjisi (kJ/mol) | 745 |
| İkinci İyonlaşma Enerjisi (kJ/mol) | 1958 |
| Üçüncü İyonlaşma Enerjisi (kJ/mol) | 3354 |
| Elektrik İletkenliği (μ.ohm ⁻¹) | 0,593 |
| Elektron Dağılımı | (Ar) 3d ¹⁰ 4s ¹ |
| İzotopları | 63 (%69,09) 65 (%30,91) |

Doğal bakır yeryüzünün birçok yerinde bazaltlı lavların temel bileşeni olduğu gibi, bakır bileşiklerinden indirgenmiş metal halinde de bulunabilir.

Bakır, havanın ve deniz suyunun etkilerine karşı dayanıklıdır ama uzun süre açık havada kaldığında üstünde yeşil renkli ince bir koruyucu bakır karbonat katmanı oluşturur.

Organizmanın sindirim sırasında demirin ve C vitamininin (askorbik asit) yükseltgenmesi ve emilimi için gerekli bir elementtir. Ayrıca kanın oksijen taşıyıcı bileşeni olan hemoglobinin oluşumunda katalizör görevi vardır. Bağırsakların enzim etkinliğiyle yakından ilgili olan bakır, kan plazmasıyla vücut dokularına taşınır.

Sıcakkanlı hayvanlarda kan proteini hemoglobinde bulunan demirin üstlendiği dokulara oksijen taşıma görevini soğukkanlı yumuşakçalar ile kabuklularda kan proteini olan hemosiyaninin bileşimindeki bakır yerine getirir. İnsanlarda da eser element halinde bulunan bakır, hemoglobin oluşumunda katalizör rolü oynar (43).

1.17. Çalışmanın Amacı

Yeni tür kompleksleştirici bileşiklerin sentezlenmesi sonucunda iyon seçici elektrotların analitik alanında kullanımı çok hızlı bir şekilde gelişim göstermiştir (2, 3, 29,). 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 (28).

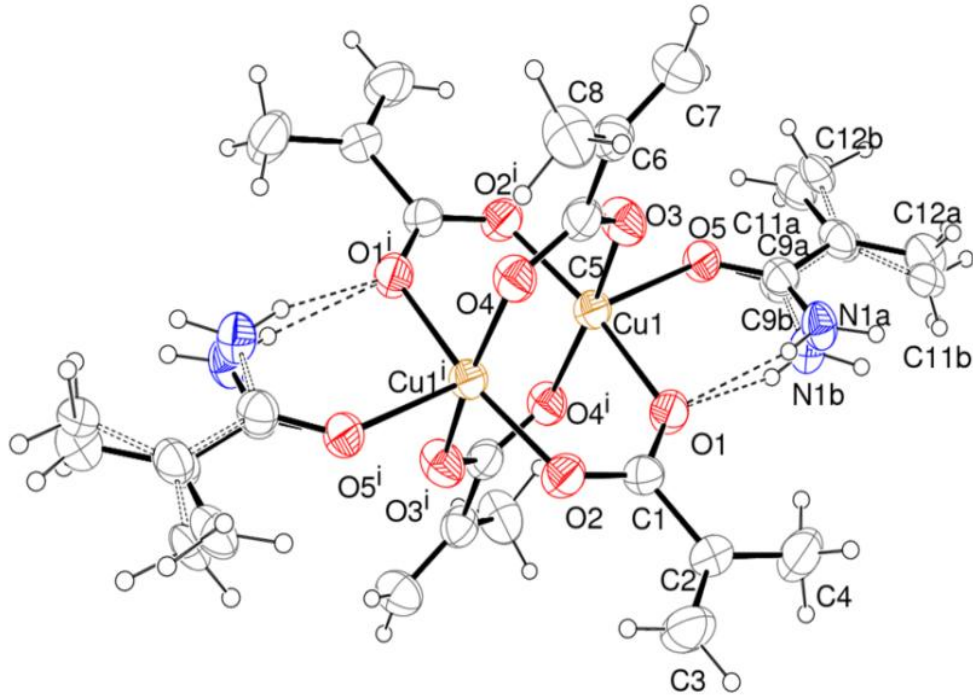
Baskılama tekniği; bir polimer matrisi içinde, belirli bir moleküle ya da iyonla özgü, seçici bağlanma yerleri oluşturmak için kullanılan bir tekniktir. Metakrilat temelli baskılanmış polimerler, yüksek seçiciliklerinden dolayı sensörlerde, analit belirleyici bileşen (iyonofor madde) olarak kullanılan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

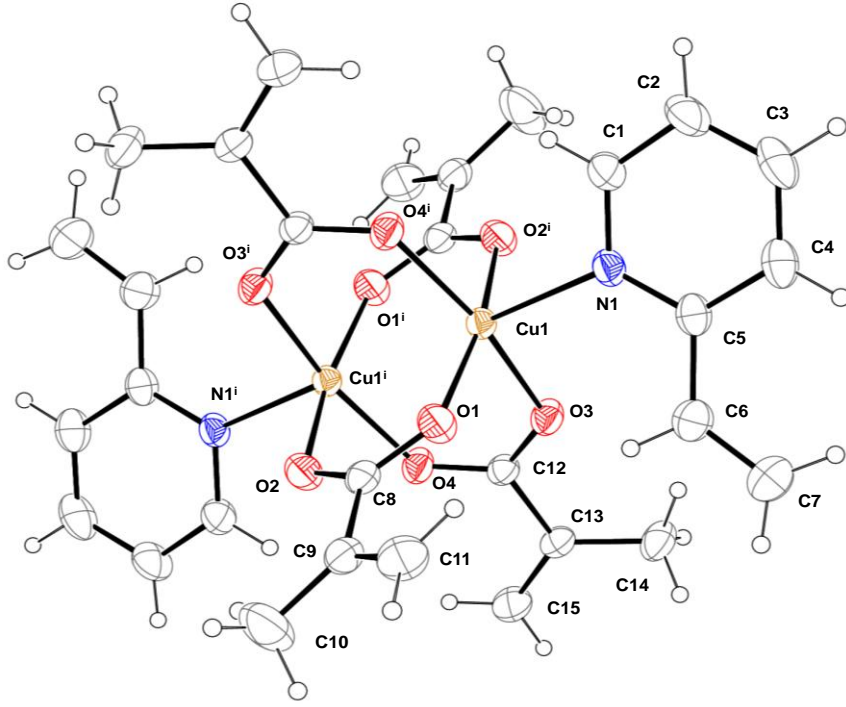
Bu çalışmada farklı yapılara sahip yeni sentezlenen (6) metal-iyon baskılanmış metakrilat temelli polimerlerin iyonoforlar olarak kullanılması ile Cu^{2+} -seçici PVC-membran mikrosensörler hazırlanması, durgun ve hareketli ortamlarda potansiyometrik performanslarının (doğrusal çalışma aralığı, seçicilik, 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 Cu^{2+} tayinlerinin yapılması ve elde edilen sonuçların Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) yöntemi ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılması amaçlanmıştır.

1.18. Metakrilik Asit Temelli Cu(II) Baskılanmış Polimerler

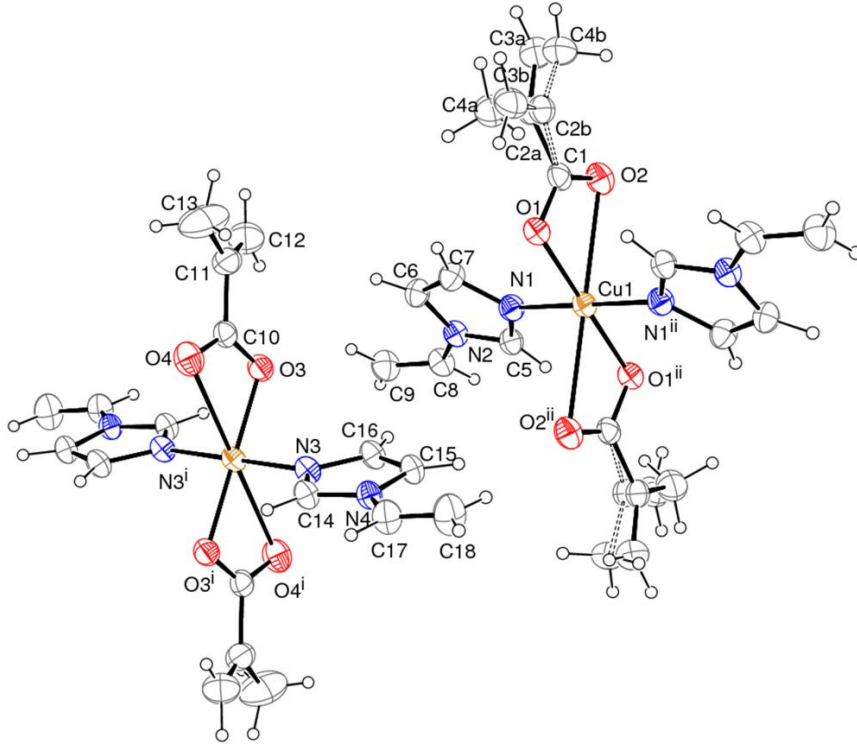
Şekil 1.28-1.30'da sırasıyla $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{m-amit})_2]$, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(2\text{-vpy})_2]$ ve $[\text{Cu}(\text{maa})_2(\text{vim})_2]$ komplekslerinin moleküler yapıları verilmiş ve Şekil 1.31'de Cu(II) baskılanmış poli(EGDMA-MAA-M-AMİT) (Cu(II)-IIP-1) polimerlerinin oluşum mekanizması ve polimerden Cu(II) iyonunun uzaklaştırılması şematik olarak gösterilmiştir (6).



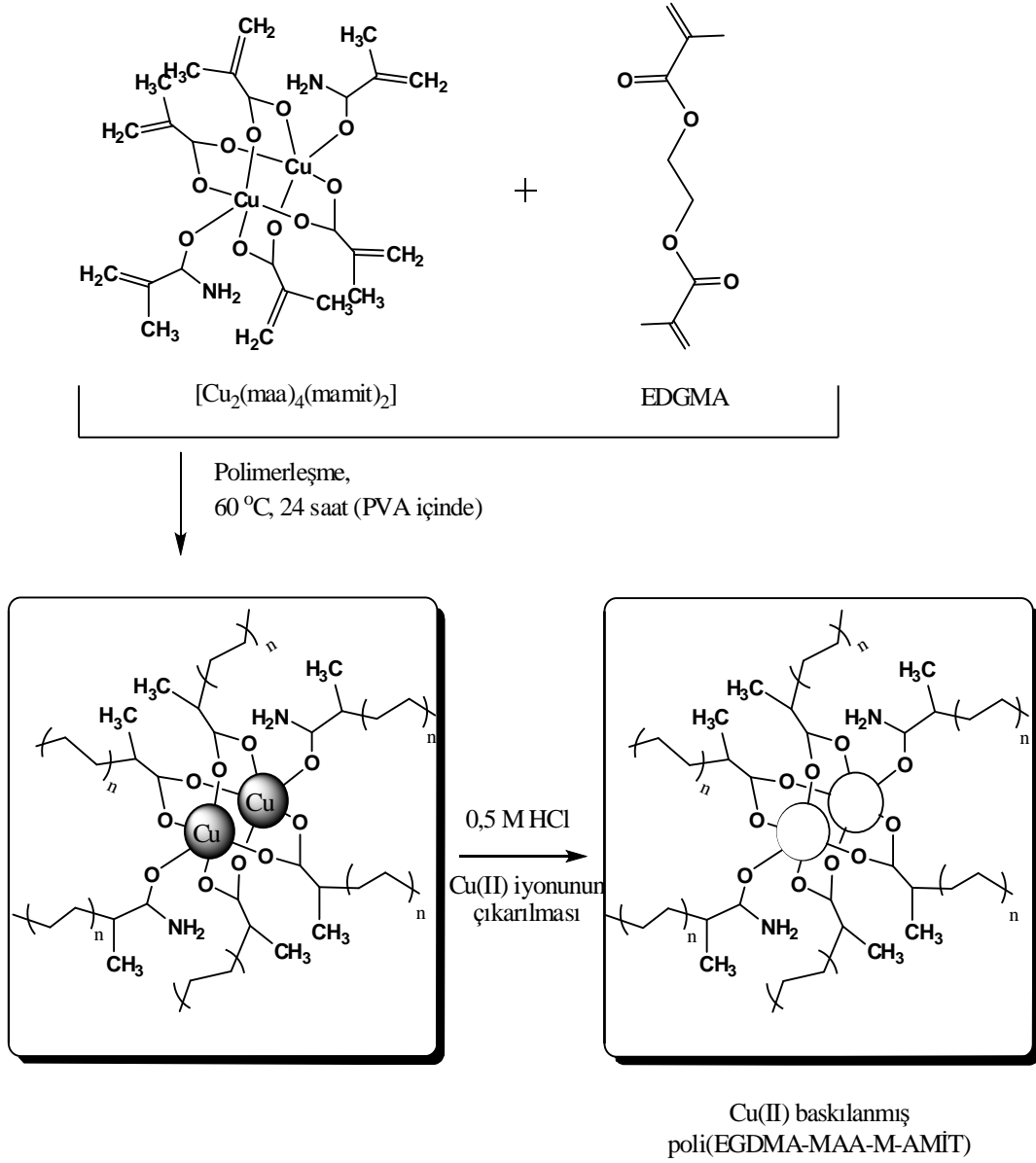
Şekil 1.28 $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(\text{m-amit})_2]$ kompleksinin moleküler yapısı



Şekil 1.29 $[\text{Cu}_2(\mu\text{-maa})_4(2\text{-vpy})_2]$ kompleksinin moleküler yapısı



Şekil 1.30 $[\text{Cu}(\text{maa})_2(\text{vim})_2]$ kompleksinin moleküler yapısı



Şekil 1.31 $[Cu_2(\mu\text{-maa})_4(\text{m-amit})_2]$ kompleksi için iyon baskılanmış polimer oluşumu

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Materyal

2.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Etilenglikoldimetaakrilat (EGDMA), azobisisobütironitril (AIBN), polivinilalkol (PVA), N₂ gazı, toluen, etanol, tetrahidrofuran (THF), yüksek molekül ağırlıklı polivinilklorür (PVC), o-nitrofenilokteter (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 ((Cu(NO₃)₂.3H₂O, KNO₃, Zn(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂, Na₂EDTA, alkali, toprak alkali ve geçiş metal tuzları v.b), çözücüler ve bakır standardı Merck (1000 ppm'lik, 0,5 M HNO₃ içinde, SRM 119786, Darmstadt, Germany) firmasından sağlandı.

Ondokuz Mayıs Üniversitesi ve Giresun Üniversitesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya araştırma grubu ortak çalışması sonucu yeni **A**: poli(EGDMA-MAA-M-AMİT) (Cu(II)-IIP-1) **B**: poli(EGDMA-MAA-2-VPY) (Cu(II)-IIP-2), **C**: poli(EGDMA-MAA-VİM) (Cu(II)-IIP-3), sentezlenmiş orijinal yapılardır ve çalışmada iyonofor (A, B, C) 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-160512-36 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 Cu^{2+} 'nin çıkarılması aşamasında Memmer (GmbH+Co.KG D.91126 Typ:WNB 14) marka çalkalayıcı kullanıldı.

Santrifüj işlemlerinde Kubota (Model 4200) marka santrifüj cihazı kullanıldı.

Hareketli ortamlarda (Akış enjeksiyon analizi) Long Term Marka Peristaltik Pompa; tek kullanımlık steril enjektör (100 μ L'lik) kullanıldı. Akış hücrelerinin hazırlanmasındaki delik açma, kesme ve yüzey düzeltme gibi işlemler için mikro matkap ve mikro zımpara kullanıldı.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi analizlerinde Karadeniz Tarımsal Araştırmalar Enstitüsü (Samsun) Araştırma Laboratuvarına ait Perkin Elmer AAS cihazı (Model Analyst 400) kullanıldı.

2.2. Metot

2.2.1. Metal İyon Baskılama Çalışmaları

2.2.1.1. Metal İyon Baskılanmış Polimerlerin (MIIP) Sentezi

$[Cu_2(\mu\text{-maa})_4(\text{m-amit})_2]$, $[Cu_2(\mu\text{-maa})_4(2\text{-vpy})_2]$ ve $[Cu(\text{maa})_2(\text{vim})_2]$ kompleksleri ve etilenglikoldimetakrilat (EGDMA) kullanılarak üç farklı Cu^{2+} baskılanmış poli(EGDMA-MAA-M-AMİT) (Cu(II)-IIP-1), poli(EGDMA-MAA-2-VPY) (Cu(II)-IIP-2), poli(EGDMA-MAA-VİM) (Cu(II)-IIP-3) polimerleri aşağıda anlatılan yöntemle sentezlendi (6).

125 mg metal kompleksi 50 mL'lik bir balona alınarak 2-4 mL metanolde çözüldü. Metal kompleks çözeltisi üzerine, 3 mL toluende çözülen 2 mL EGDMA ilave edildi. Elde edilen monomer karışımında 0,02 g AIBN çözüldükten sonra balonun ağzı septumla kapatıldı ve çözeltiden 15 dakika N_2 gazı geçirildi. 50 mL'lik bir başka balonda, 50 mg PVA 15 mL destile suda çözüldü ve çözeltiden 20 dakika N_2 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. Mavi renkli Cu(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 Cu^{2+} baskılanmış poli(EGDMA-MAA-M-AMİT), poli(EGDMA-MAA-2-VPY) ve poli(EGDMA-MAA-VİM) polimerlerinden Cu^{2+} iyonlarının uzaklaştırılması için, 50 mg polimer 20 mL 0,5 M HCl çözeltisi ile çalkalayıcı kullanılarak 24 saat etkileştirildi. Cu^{2+} baskılanmış polimerlerin rengi Cu^{2+} iyonlarının tamamen uzaklaştırılmasından sonra maviden beyaza döndü. 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.

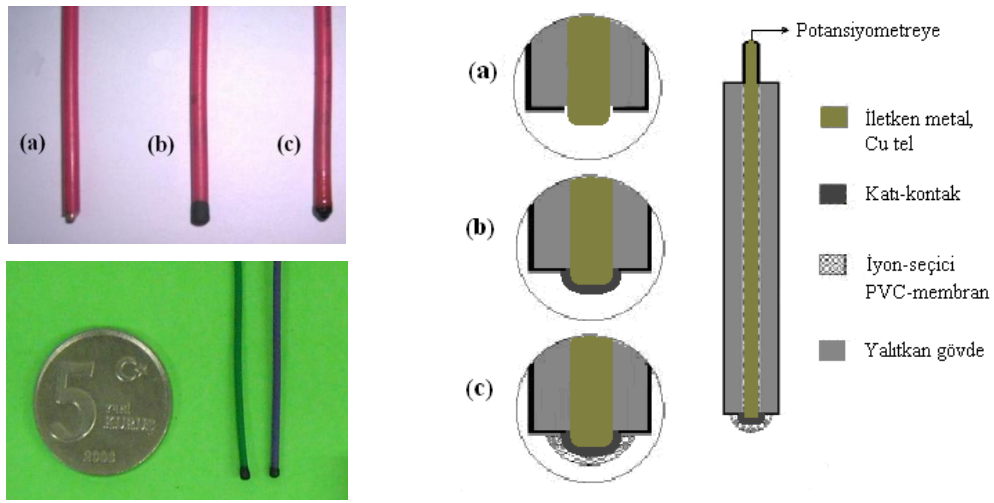
2.2.3. İyon-Seçici Mikrosensörlerin Hazırlanması

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-kontak, (c): Katı kontak yüzeyinin PVC-membran kokteyli ile kaplandığı sensörün son hali görülmektedir.

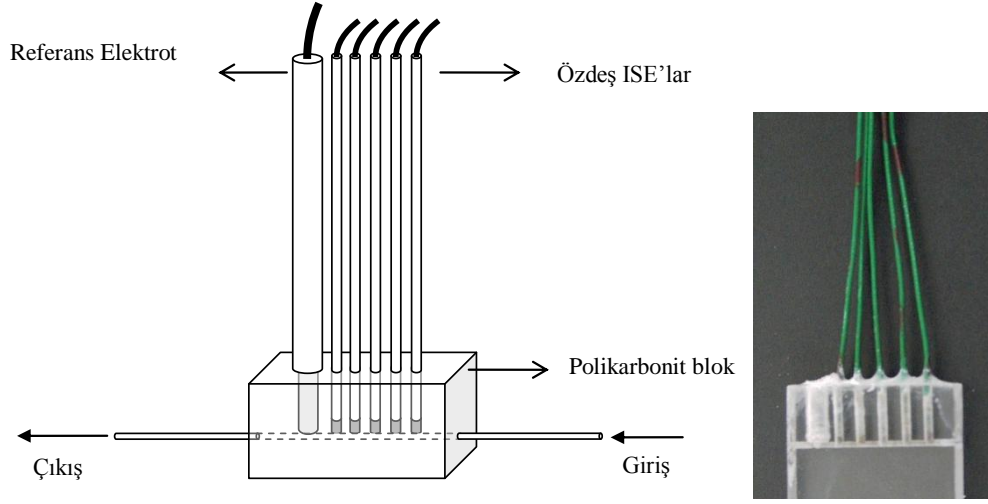
PVC membran kokteyllerinin hazırlanması; Ağırlıkça % 4 (MIIP) aktif madde (iyonofor), % 2 baskılama öncesi polimeri, % 67 o-nitrofeniloktiletler (NPOE), % 26 polivinilklorür (PVC), % 1 potasyumtetrakisparaklorofenilborat (KTpClPB) içeren karışımın tetrahidrofuran (THF) çözücüsünde çözülmesiyle membran kokteyli hazırlandı.



Şekil 2.1. Geliştirilen sensörlerin hazırlanış safhalarındaki görüntüleri

2.2.4. Hareketli Ortam Akış Hücrelerinin Hazırlanması

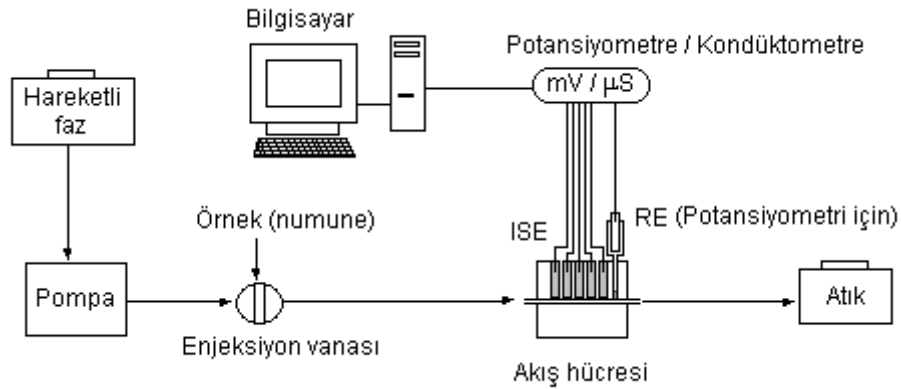
Genel olarak polikarbonat ve polimetilmetakrilat veya pleksiglas temelli olmak üzere, hareketli ortamlarda kullanılabilen farklı tiplerde mikro ölü hacme sahip akış hücreleri tasarlandı (Şekil 2.2) (3).



Şekil 2.2 Çoklu sensör dizisine sahip akış hücresi tasarımı ve resmi

Akış hücrelerinin hazırlanması; 10x25x5 mm boyutlarında polikarbonit veya pleksiglas bloklar kesildi. Mikro torna ve uçları yardımıyla akış yolu (0,5-0,7 mm çap ve 25 mm uzunlukta) ve sensörlerin yerleştirileceği silindirik kuyucuklar (0,7-1 mm çap ve 5 mm derinlikte) oluşturuldu. Referans elektrot (tuz köprüsü vasıtasıyla) ve iyon seçici sensörler akış yoluna gelecek şekilde yerleştirildi (Şekil 2.2) (3).

Çalışmada kullanılan akış enjeksiyon analiz sistemi Şekil 2.3’de şematik olarak görülmektedir (3).



Şekil 2.3 Çalışmada kullanılan akış enjeksiyon analiz sistemi

2.2.5. 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, kullanılmadan 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 çözeltilere 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 Batlama ırmaklarında belirlenen bazı istasyonlardan alınmıştır. Toplanan su numuneleri 0,45 mikronluk filtrelerden süzölmüş, sonrasında gerekli oranlarda (genellikle 1:100) deriştirilerek potansiyometrik analize hazır hale getirilmiştir. AAS 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.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. İyonofor-A Temelli Cu²⁺-Seçici PVC-Membran Mikrosensörler

İyonofor-A, İyonofor-B ve İyonofor-C olarak adlandırılan polimerler kullanılarak bölüm 2.2.3.'de anlatılan yöntemle PVC-membran Cu²⁺-seçici sensörler hazırlandı. Her iyonofor madde için aynı hazırlama yöntemi ile 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. Geliştirilen Cu²⁺-seçici sensörlerin durgun ve hareketli ortamlarda sergiledikleri potansiyometrik performans özellikleri ve sensörlerin potansiyometrik dedektör olarak kullanıldığı titrasyon ve akış enjeksiyon analiz uygulamaları sırasıyla aşağıda (Bölüm 3.1.1-3.3.6) özetlenmiştir.

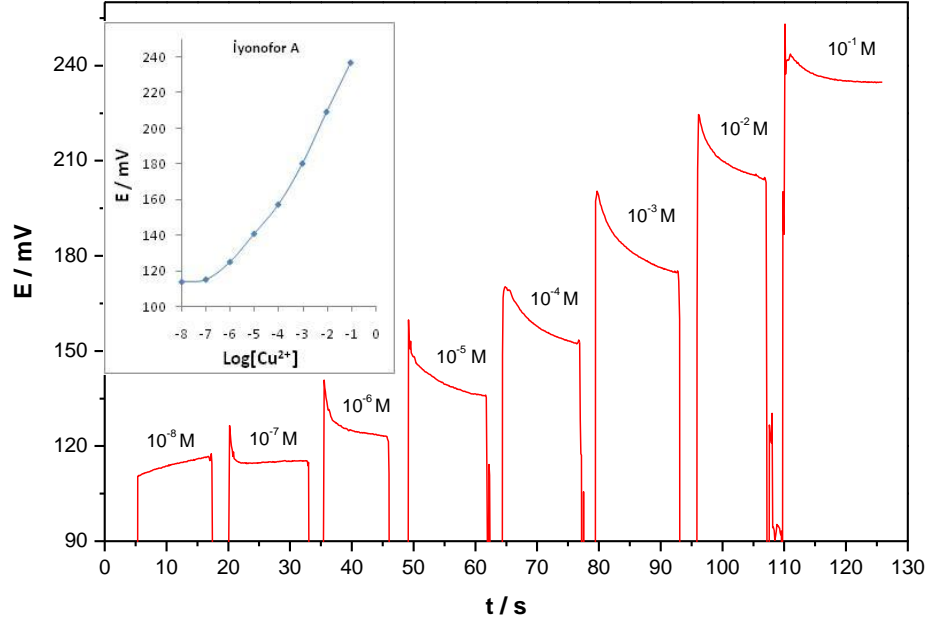
Test edilen İyonofor-A temelli PVC-membran Cu²⁺-seçici sensörün geliştirilmesinde test edilen membran bileşimleri ve bunlara ait potansiyometrik performans karakteristikleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1 İyonofor-A temelli Cu²⁺-seçici sensörün geliştirilmesi aşamasında denenen membran bileşimleri ve bazı performans karakteristikleri

| Membran Bileşimi (% Kütlege) | | | | | | | | | Potansiyometrik Davranış | | |
|------------------------------|------|-----|-----|------|------|--------|--------------------------|-----|--------------------------|------------------------------------|-----------------------|
| PVC | NPOE | DOS | DBP | BEHA | BEHP | KTCIPB | Baskılama Öncesi Polimer | MIP | mV Değişimi (Eğim) | Doğrusal Değişim Aralđı (mol/L) | Tayin Limiti (mol/L) |
| 26 | 67 | - | - | - | - | 1 | 2 | 4 | 26,60±3,20 | 10 ⁻¹ -10 ⁻⁶ | 6,72x10 ⁻⁷ |
| 24 | 64 | - | - | - | - | 1 | - | 10 | 28,00±4,00 | 10 ⁻¹ -10 ⁻⁴ | 3,50x10 ⁻⁵ |
| 22 | 62 | - | - | - | - | 1 | 5 | 10 | 22,00±9,00 | 10 ⁻¹ -10 ⁻⁴ | 2,14x10 ⁻⁵ |
| 26 | - | 67 | - | - | - | 1 | 2 | 4 | 22,33±4,43 | 10 ⁻¹ -10 ⁻⁴ | 1,70x10 ⁻⁴ |
| 26 | - | - | 67 | - | - | 1 | 2 | 4 | 32,33±6,80 | 10 ⁻¹ -10 ⁻⁴ | 7,87x10 ⁻⁵ |
| 26 | - | - | - | 67 | - | 1 | 2 | 4 | 24,00±5,72 | 10 ⁻¹ -10 ⁻⁴ | 1,60x10 ⁻⁴ |
| 26 | - | - | - | - | 67 | 1 | 2 | 4 | 19,33±2,30 | 10 ⁻¹ -10 ⁻⁴ | 5,80x10 ⁻⁵ |

3.1.1. İyonofor-A Temelli Cu^{2+} -Seçici Sensörün Potansiyometrik Davranışı

Şekil 3.1’de 10^{-8} - 10^{-1} M derişim aralığındaki Cu^{2+} standart çözeltilerine sırasıyla daldırılan İyonofor-A temelli Cu^{2+} -seçici sensörün potansiyometrik davranışı görülmektedir.



Şekil 3.1 İyonofor-A temelli Cu^{2+} -seçici sensöre ait potansiyel-zaman grafiği

Grafikten sensörün geniş bir derişim aralığında ($\sim 10^{-6}$ - 10^{-1} M) doğrusal davrandığı, Cu^{2+} iyonunun çok düşük derişimlerine ($\sim 10^{-8}$ M) cevap sergilediği ve çok kısa cevap zamanına (5-9 sn) sahip olduğu görülmektedir. Sensörün tayin sınırı $6,72 \times 10^{-7}$ M olduğu ve her logaritmik artışta derişim birimi için ortalama potansiyel değişimi $26,6 \pm 3,2$ mV olduğu hesaplanmıştır.

3.1.2. İyonofor-A Temelli Cu^{2+} -Seçici Sensör İçin Seçicilik Çalışması

Geliştirilen İyonofor-A temelli Cu^{2+} -seçici sensörlerin Cu^{2+} iyonu yanında diğer iyonlara karşı ayrı çözeltiler (35) ile hesaplanan seçicilik katsayıları Tablo 3.2’de görülmektedir. Sensörün birçok tür yanında Cu^{2+} iyonuna seçici davrandığı belirlenmiştir. Ancak; ölçümler esnasında bazı ağır metal iyonlarına (Ag^+ , Pb^{2+} , Fe^{3+} v.b) temas eden sensörün belirli bir süre performansının olumsuz etkilendiği tespit

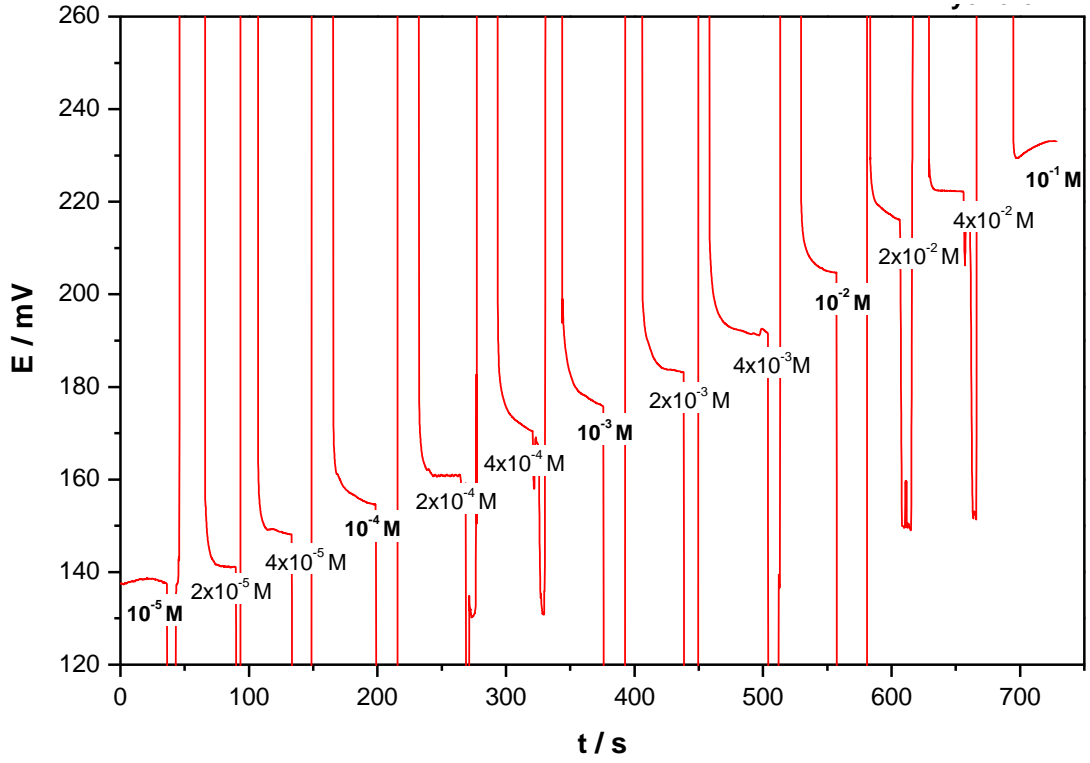
edilmiştir. Bu olumsuz etkinin girişim yapan ilgili türlerin sensör membran yüzeyine adsorpsiyonundan kaynaklanabileceği düşünülmektedir. (45).

Tablo 3.2 İyonofor-A temelli Cu^{2+} -seçici sensör için hesaplanan seçicilik katsayıları

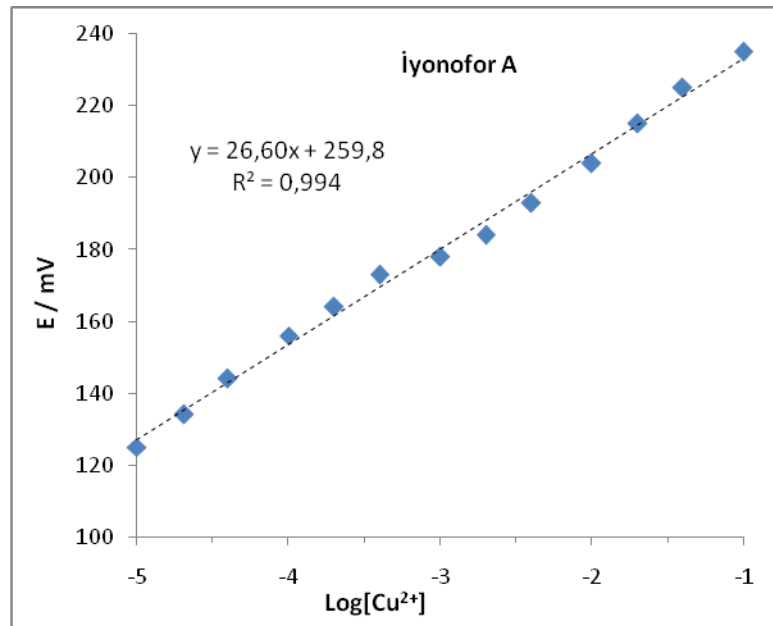
| M^{n+} | $\text{Log } k_{\text{Cu}^{2+}, \text{M}^{n+}}^{\text{pot}}$ |
|------------------|--|
| Cu^{2+} | 0 |
| K^{+} | -2,30 |
| Zn^{2+} | -2,65 |
| Ca^{2+} | -2,80 |
| Ni^{2+} | -2,85 |
| Cd^{2+} | -3,10 |
| Co^{2+} | -3,25 |

3.1.3. İyonofor-A Temelli Cu^{2+} -Seçici Sensör İçin Kalibrasyon Çalışması

Şekil 3.2’de 1×10^{-5} - 1×10^{-1} M derişim aralığındaki Cu^{2+} iyonunun ara çözeltilerine sırasıyla daldırılan İyonofor-A temelli Cu^{2+} -seçici sensörün potansiyometrik davranışı ve Şekil 3.3’de bu sensöre ait kalibrasyon grafiğı görölmektedir. Kalibrasyon grafiğinden geliştirilen Cu^{2+} -seçici sensörün çok sayıda ara çözeltiliye karşıda oldukça doğrusal davrandığı söylenebilir.



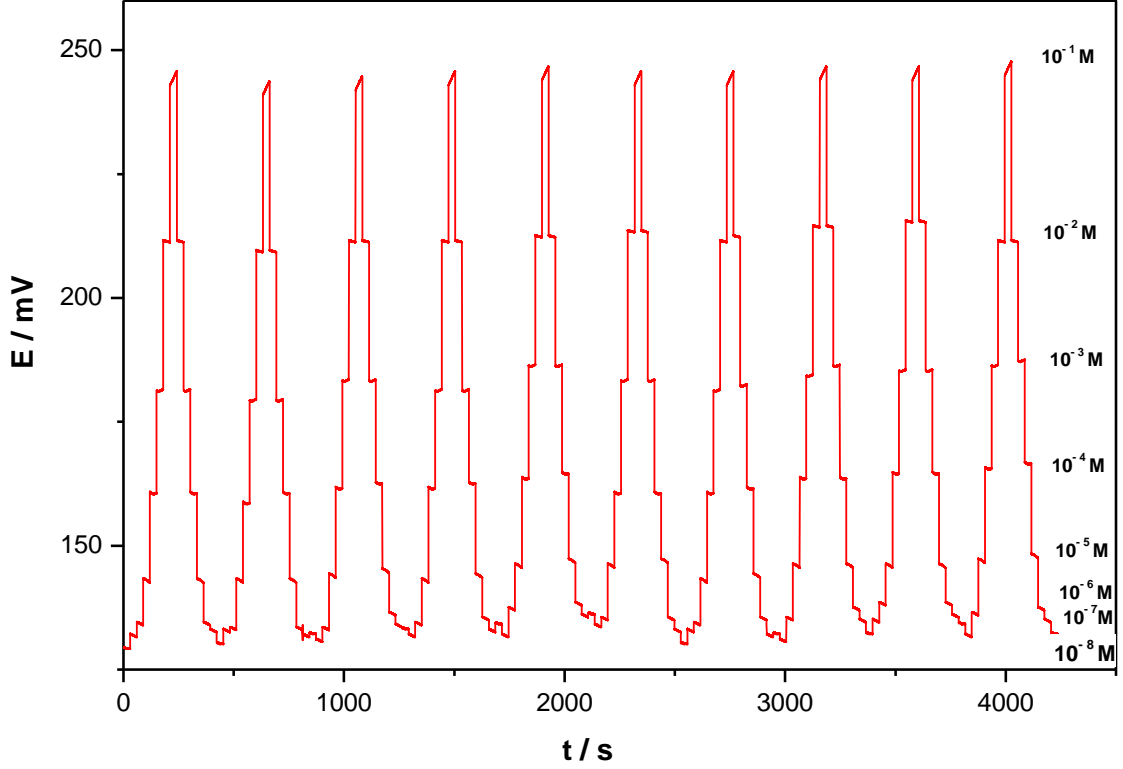
Şekil 3.2 İyonofor-A temelli Cu^{2+} -seçici sensöre ait potansiyel-zaman grafiği (ara çözeltiler için)



Şekil 3.3 İyonofor-A temelli Cu^{2+} -seçici sensöre ait kalibrasyon grafiği

3.1.4. İyonofor-A Temelli Cu^{2+} -Seçici Sensör İçin Tekrarlanabilirlik Çalışması

10^{-8} - 10^{-1} M derişim aralığındaki standart Cu^{2+} çözeltilerine (düşük derişimden yüksek derişime doğru ve tekrar düşük derişime dönüş) sırasıyla daldırılan ve 10 kez tekrarlanan İyonofor-A temelli Cu^{2+} -seçici sensörün potansiyometrik davranışı Şekil 3.4’de görülmektedir.



Şekil 3.4 İyonofor-A temelli Cu^{2+} -seçici sensöre ait tekrarlanabilirlik grafiğı

Geliştirilen İyonofor-A temelli Cu^{2+} -seçici sensörün doğrusal çalışma aralığına karşılık gelen potansiyel değerleri, ortalama ve standart sapmaları ile birlikte Tablo 3.3’de verilmiştir. Şekil 3.4 ve Tablo 3.3 incelendiğinde sensörün özellikle çalışma aralığında tekrarlanabilir sonuçlar verdiği ve tekrarlanabilirliğı birbirine yakın olduğı söylenebilir.

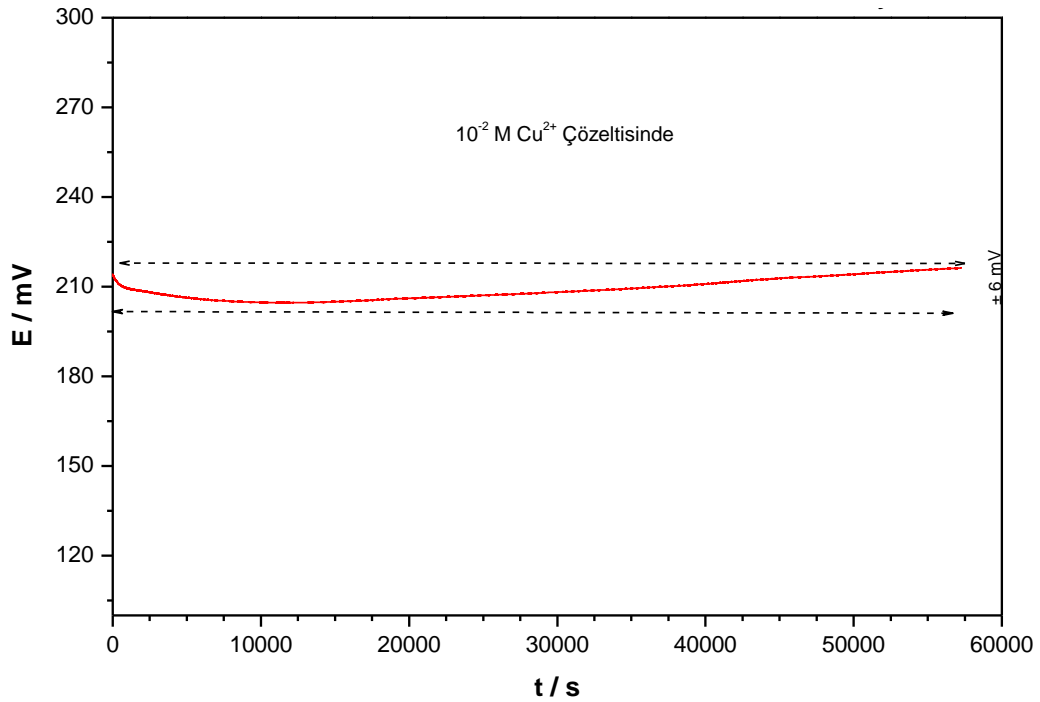
Tablo 3.3 İyonofor-A temelli Cu^{2+} -seçici sensörün tekrarlanabilirliğini gösteren ortalama ve standart sapma değerleri

| Derişim (mol/L) | Ölçümler (mV) | | | | | | | | | | $\bar{X} \pm S$ |
|--------------------|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | |
| 10^{-1} | 245,6 | 243,5 | 244,7 | 245,3 | 246,6 | 245,3 | 245,1 | 246,5 | 246,4 | 247,5 | 245,6 \pm 1,1 |
| 10^{-2} | 211,4 | 209,4 | 211,4 | 211,5 | 212,3 | 213,5 | 211,4 | 214,4 | 215,3 | 211,4 | 212,2 \pm 1,7 |
| 10^{-3} | 181,1 | 179,1 | 183,2 | 181,2 | 186,1 | 183,1 | 181,2 | 184,3 | 185,3 | 186,4 | 183,1 \pm 2,4 |
| 10^{-4} | 160,6 | 158,6 | 161,7 | 161,4 | 163,5 | 160,4 | 160,4 | 163,4 | 164,4 | 165,4 | 161,9 \pm 2,1 |
| 10^{-5} | 143,0 | 143,0 | 144,1 | 142,8 | 145,9 | 145,7 | 142,7 | 146,0 | 145,7 | 147,0 | 144,5 \pm 1,6 |
| 10^{-6} | 133,9 | 134,3 | 133,1 | 133,2 | 133,2 | 133,4 | 135,0 | 135,1 | 134,7 | 136,1 | 134,2 \pm 1,0 |

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

3.1.5. İyonofor-A Temelli Cu^{2+} -Seçici Sensör İçin Kararlılık Çalışması

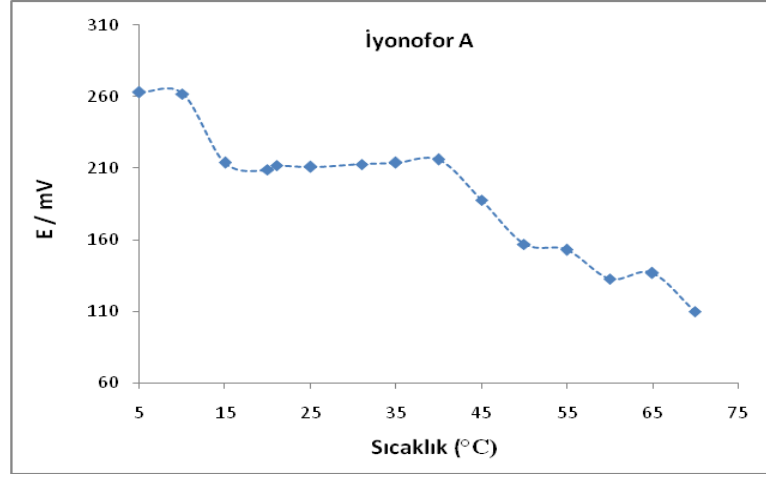
İyonofor-A temelli Cu^{2+} -seçici sensörün kararlılığını belirlemek amacıyla yaklaşık 1 gün süre ile sürekli ölçüm alınmıştır. Şekil 3.5’de 10^{-2} M standart Cu^{2+} çözeltilisine uzun süre daldırılan sensör için elde edilen potansiyel zaman grafiği görülmektedir. Grafik analizi sonucu kayma miktarının yaklaşık olarak ± 6 mV olduğu hesaplanmıştır. Geliştirilen sensörün uzun süreli ölçüm sırasında oldukça kararlı olduğu söylenebilir.



Şekil 3.5 İyonofor-A temelli Cu^{2+} -seçici sensöre ait kararlılık grafiği

3.1.6. İyonofor-A Temelli Cu²⁺-Seçici Sensör İçin Sıcaklık-Performans Çalışması

Geliştirilen sensörlerin optimum çalışabileceği sıcaklık aralığının tespit edilmesi amacıyla 10⁻² M standart Cu²⁺ çözeltisi 5 °C'den 70. °C'ye kadar belirli aralıklarla sıcaklığı değiştirildi. Her sıcaklık değişimi için potansiyel ölçümü yapıldı. İyonofor-A temelli Cu²⁺-seçici sensörün sıcaklık değişimine karşı davranışı grafiksel olarak Şekil 3.6'da görülmektedir.

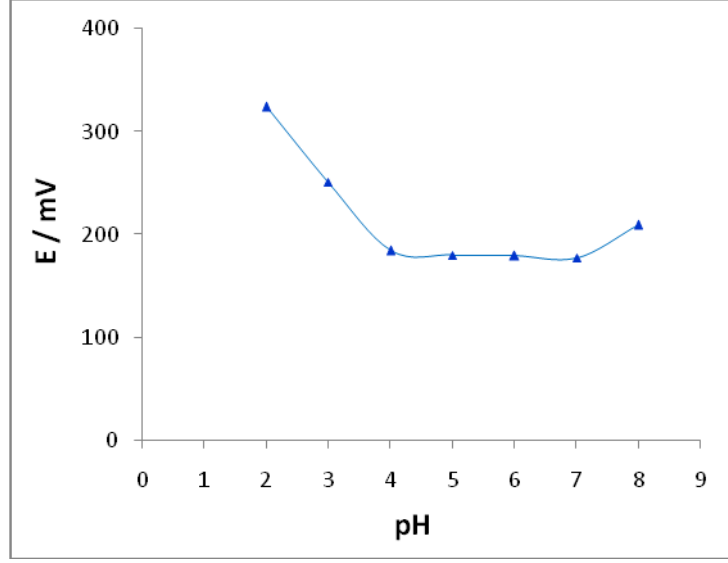


Şekil 3.6 İyonofor-A temelli Cu²⁺-seçici sensörün sıcaklığa karşı davranışı

Grafikten geliştirilen Cu²⁺-seçici sensörün yaklaşık olarak 15-40 °C sıcaklık aralığında performansında çok fazla bir değişim (± 2 mV) olmaksızın çalıştığı görülmektedir. Ayrıca 45 °C'nin üzerinde yapılan ölçümlerden sonra sensörün deforme olduğu tespit edilmiştir (45). Yaklaşık 15 °C'nin altında ve 40 °C'nin üzerinde sensör performansının sıcaklık değişimiyle etkilendiği söylenebilir.

3.1.7. İyonofor-A Temelli Cu²⁺-Seçici Sensörün pH Çalışma Aralığı

Geliştirilen Cu²⁺-seçici sensörlerin çalışma aralıkları, içerisinde Cu²⁺ iyonu derişimi 10⁻³ M olarak sabit olan tampon çözeltiler kullanılarak (asetat / pH: 2-8 aralığında) araştırıldı. Cu²⁺-seçici sensörün pH'ya karşı davranışı grafiksel olarak Şekil 3.7'de görülmektedir.



Şekil 3.7 İyonofor-A temelli Cu^{2+} -seçici sensörün pH'ya karşı davranışı

Şekil 3.7'de İyonofor-A temelli Cu^{2+} -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 hızlı bir şekilde değişim gösterdiği görülmektedir. Bu durum düşük pH değerlerinde sensörün H_3O^+ iyonuna karşı duyarlı olmasından, yüksek pH değerlerinde ise ortamda oluşabilecek muhtemel $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 'den kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Geliştirilen İyonofor-A temelli PVC-membran Cu^{2+} -seçici sensörlerin belirlenen bazı potansiyometrik performans karakteristikleri Tablo 3.4'de toplu olarak verilmiştir.

Tablo 3.4 İyonofor-A temelli Cu^{2+} -seçici sensörün bazı performans karakteristikleri

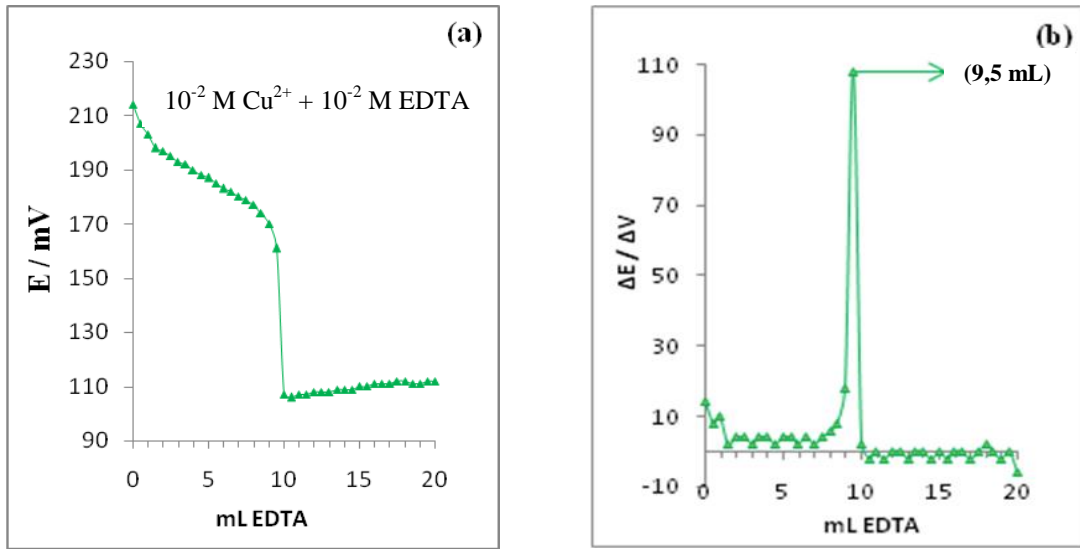
| Doğrusal Değişim Aralığı, mol.L^{-1} | mV Değişimi (her 10 kat için) * | Cevap Zamanı, s | Tayin Limiti, mol.L^{-1} | Kullanım ömrü, hafta | pH Çalışma Aralığı | Sıcaklık Çalışma Aralığı, $^{\circ}\text{C}$ |
|---|---------------------------------|-----------------|-----------------------------------|----------------------|--------------------|--|
| 10^{-1} - 10^{-6} | $26,6 \pm 3,2$ | 5-9 | $6,72 \times 10^{-7}$ | 8-10 | 4-7 | 15-40 |

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

3.1.8. İyonofor-A Temelli Cu^{2+} -Seçici Sensör İçin Titrasyon Uygulamaları

Geliştirilen İyonofor-A temelli Cu^{2+} -Seçici sensörün, Cu^{2+} iyonunun EDTA çözeltisi ile durgun ortam titrasyonunda indikatör elektrot olarak davranışı incelendi.

10 mL 10^{-2} M standart Cu^{2+} çözeltisinin 10^{-2} M EDTA çözeltisi ile titrasyonunda, sensörün indikatör elektrot olarak sergilemiş olduğu potansiyometrik davranışı Şekil 3.8 (a) ve (b)'de, dönüm noktası değerleri de Tablo 3.5'de görülmektedir.



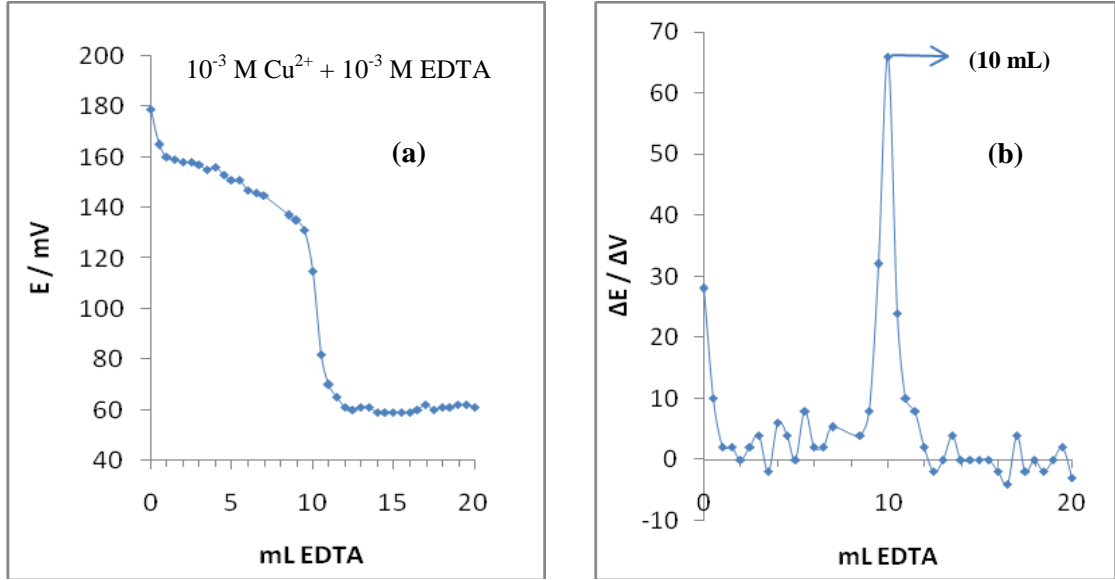
Şekil 3.8 İyonofor-A temelli Cu^{2+} -seçici sensörün indikatör elektrot olarak davranışı (10^{-2} M Cu^{2+} + 10^{-2} M EDTA için **a**: Titrasyon eğrisi, **b**: Birinci türev eğrisi)

Tablo 3.5 İyonofor-A temelli Cu^{2+} -seçici sensör ile Cu^{2+} -EDTA titrasyonu için belirlenen dönüm noktası değerleri (10^{-2} M Cu^{2+} + 10^{-2} M EDTA)

| | Dönüm noktası mL | Cu miktarı mg/L | % Bağlı hata |
|----------|------------------|---------------------|--------------|
| Deneysel | $9,50 \pm 0,05$ | $0,0603 \pm 0,0036$ | 5 |
| Teorik* | 10,0 | 0,0635 | |

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

10 mL 10^{-3} M standart Cu^{2+} çözeltisinin 10^{-3} M EDTA çözeltisi ile titrasyonunda, sensörün indikatör elektrot olarak sergilemiş olduğu potansiyometrik davranışı Şekil 3.9 (a) ve (b)'de, dönüm noktası değerleri de Tablo 3.6'da görülmektedir.



Şekil 3.9 İyonofor-A temelli Cu^{2+} -seçici sensörün indikatör elektrot olarak davranışı (10^{-3} M Cu^{2+} + 10^{-3} M EDTA için **a**: Titrasyon eğrisi, **b**: Birinci türev eğrisi)

Tablo 3.6 İyonofor-A temelli Cu^{2+} -seçici sensör ile Cu^{2+} -EDTA titrasyonu ile belirlenen dönüm noktası değerleri (10^{-3} M Cu^{2+} + 10^{-3} M EDTA)

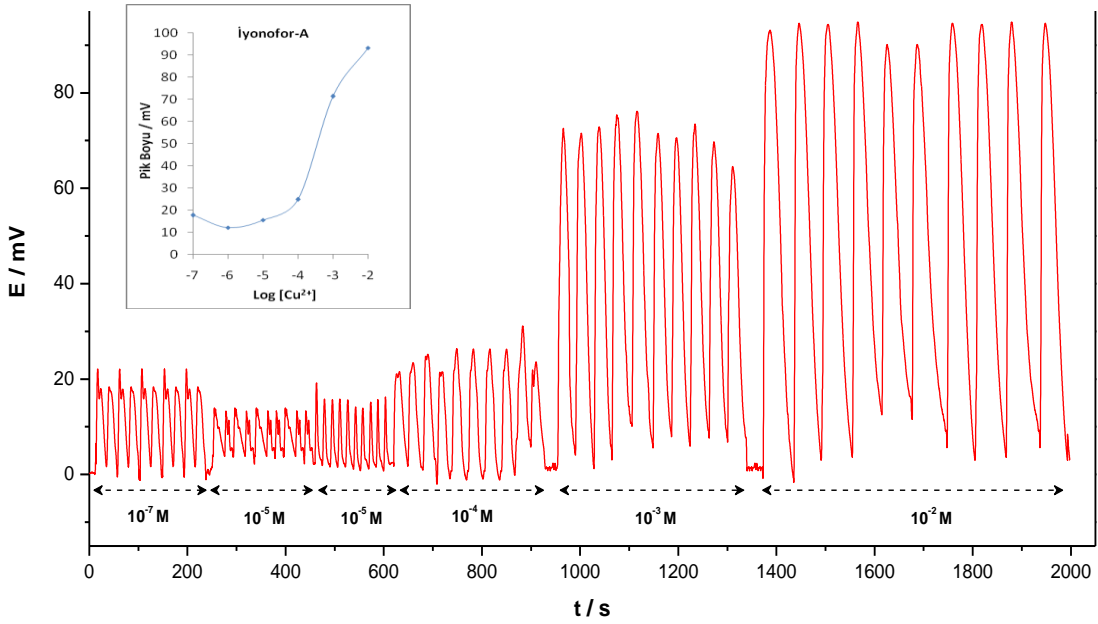
| | Dönüm noktası mL | Cu miktarı mg/L | % Bağlı hata |
|-----------------|------------------|--------------------|--------------|
| Teorik* | $10,0 \pm 0,2$ | $0,0635 \pm 0,001$ | 0 |
| Deneysel | 10,0 | 0,0635 | |

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

3.1.9. İyonofor-A temelli Cu^{2+} -Seçici Sensör İçin AEA Uygulaması

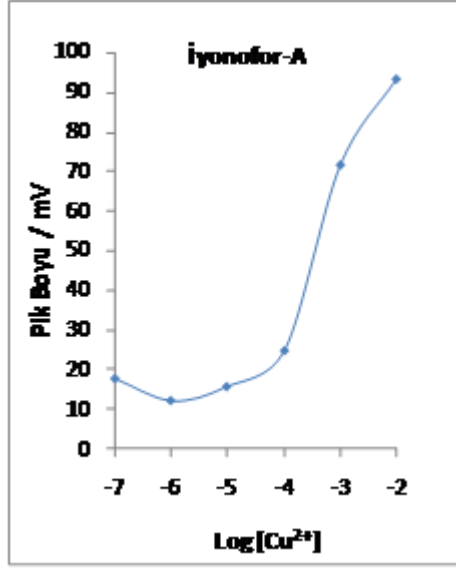
Geliştirilen Cu^{2+} -seçici PVC-membran sensörlerin düşük mikro hacimlere sahip akış hücreleri bölüm 2.2.4.'de anlatıldığı gibi hazırlandı ve AEA sisteminde dedektör olarak kullanıldı. Polikarbonit-PVC membran tipinde hazırlanan ve İyonofor-A temelli

Cu^{2+} -seçici sensörün dedektör olarak kullanıldığı hareketli ortam akış hücresi ile elde edilen akış enjeksiyon eğrileri (flowgram) Şekil 3.10'da görülmektedir. Flowgram 10^{-7} - 10^{-2} M aralığındaki standart Cu^{2+} çözeltilerinin peşpeşe onar kez enjeksiyonu ile elde edilmiştir. AEA sisteminde hareketli faz: pH'sı 5'e ayarlanmış deiyonize su, akış hızı : $1,0 \text{ mL.dak}^{-1}$ ve enjeksiyon hacmi $100 \mu\text{L}$ olarak optimize edilmiştir.



Şekil 3.10 İyonofor-A temelli Cu^{2+} -seçici sensör ile elde edilen flowgram

Cu^{2+} -seçici PVC-membran sensörün akış hücresi ile standart Cu^{2+} çözeltilerinin farklı derişim değerlerine karşı elde edilen pik yükseklikleri dikkate alınarak Cu^{2+} iyonunun değişen konsantrasyonları için çizilen kalibrasyon grafiği Şekil 3.11'de görülmektedir.



Şekil 3.11 İyonofor-A temelli Cu²⁺-seçici sensör AEA sisteminde kalibrasyon grafiği

Sonuçlar, Cu²⁺ iyonunun hızlı, seçici ve tekrarlanabilir tayini için, İyonofor-A temelli Cu²⁺-seçici PVC-membran sensörün tasarlanan akış hücresi ile AEA sisteminde dedektör olarak başarıyla kullanılabileceğini göstermektedir.

3.1.10. İyonofor-A Temelli Cu²⁺-Seçici Sensör İle Durgun Ortamda Gerçek Numune Analizleri

Geliştirilen İyonofor-A temelli Cu²⁺-seçici sensör ile bazı çevre suyu numunelerinde bulunması muhtemel Cu²⁺ miktarları belirlenmeye çalışıldı. Bu amaçla ilk olarak standart çözeltiler için kalibrasyon grafiği oluşturuldu. Standart çözeltilerin ölçümlerinden sonra numune çözeltilerin ölçümleri alındı. Numunelerin içerdiği Cu²⁺ miktarları çizilen kalibrasyon grafiklerinden faydalanılarak hesaplandı. Kalibrasyon grafiklerinden oluşturulan doğru denklemleri kullanıldı ve numuneler için ölçülen potansiyel değerlerine karşılık gelen Cu²⁺ miktarları hesaplandı (Tablo 3.7).

Tablo 3.7 İyonofor-A Temelli Cu²⁺-Seçici Sensör ile AAS'de bulunan Cu²⁺ miktarları

| Numune No | İçerik | Bulunan Cu ²⁺ miktarları | | | |
|-----------|--|-------------------------------------|----------------|-----------------------|---------------|
| | | Potansiyometrik Metot | | AAS Sisteminde | |
| | | (mol/L)* | (mg/L)** | (mol/L)* | (mg/L)** |
| 1 | Nehir suyu | 8,38x10 ⁻⁸ | 0,0053±0,0040 | 2,61x10 ⁻⁷ | 0,0166±0,0010 |
| 2 | Nehir suyu | 7,00x10 ⁻⁸ | 0,0044±0,0020 | 3,94x10 ⁻⁸ | 0,0126±0,0007 |
| 3 | Nehir suyu | 1,83x10 ⁻⁷ | 0,0116±0,0050 | 2,39x10 ⁻⁷ | 0,0152±0,0008 |
| 4 | Nehir suyu | 1,04x10 ⁻⁷ | 0,0066±0,0010 | 4,85x10 ⁻⁷ | 0,0308±0,0013 |
| 5 | Nehir suyu | 5,46x10 ⁻⁷ | 0,0347±0,0080 | 1,78x10 ⁻⁷ | 0,0113±0,0009 |
| 6 | Nehir suyu | 1,30x10 ⁻⁷ | 0,0082±0,0010 | 1,98x10 ⁻⁷ | 0,0092±0,0014 |
| 7 | Nehir suyu | 1,18x10 ⁻⁷ | 0,0074±0,0010 | 1,00x10 ⁻⁶ | 0,0638±0,0082 |
| 8 | Nehir suyu | 2,84x10 ⁻⁷ | 0,0180±0,0020 | 2,19x10 ⁻⁷ | 0,0139±0,0012 |
| 9 | Nehir suyu | 1,22x10 ⁻⁷ | 0,0077±0,0010 | 2,80x10 ⁻⁷ | 0,0178±0,0045 |
| 10 | Cu ²⁺ standardı (1,0x10 ⁻⁴ M) | 3,15x10 ⁻⁴ | 19,7500±2,0050 | 9,97x10 ⁻⁵ | 6,3280±0,0048 |

*Ortalama konsantrasyon değerleridir.

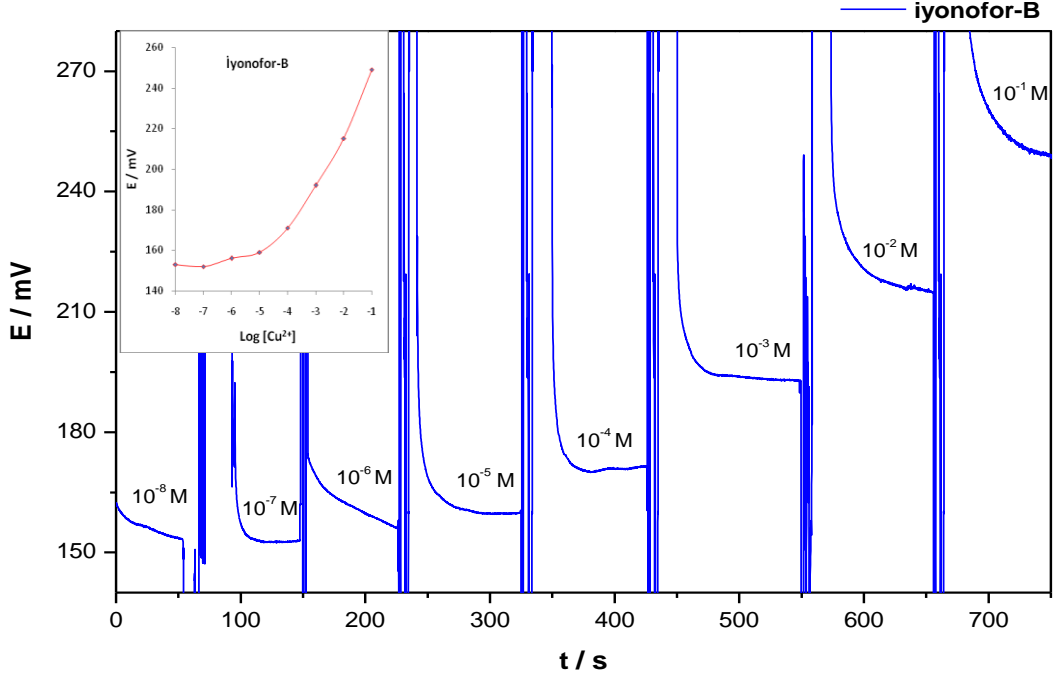
**Değerler n = 3 için ortalama standart sapması ile birlikte verilmiştir.

Yöntemin duyarlılığını test etmek amacıyla Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) yöntemi ile aynı numuneler için ölçüm alındı. Geliştirilen sensör ile elde edilen sonuçlar AAS 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 (0,99) %95 güven aralığında (P=0,05) serbestlik derecesi (n-1) için tablodan bulunan kritik t değeri (2,26) ile kıyaslandı. $t_{\text{kritik}} > t_{\text{deneysel}}$ olduğundan “ Potansiyometrik metot ve AAS metotları ile elde edilen ortalama Cu²⁺ miktarları birbirinden önemli derecede farklı değildir ” sonucuna varıldı.

3.2. İyonofor-B temelli Cu²⁺-Seçici PVC-Membran Mikrosensörler

Şekil 3.12’de 10⁻⁸-10⁻¹ M derişim aralığındaki Cu²⁺ standart çözeltilerine sırasıyla daldırılan İyonofor-B temelli Cu²⁺-seçici sensörün potansiyometrik davranışı görülmektedir.



Şekil 3.12 İyonofor-**B** temelli Cu²⁺-seçici sensöre ait potansiyel-zaman grafiği

Grafikten sensörün geniş bir derişim aralığında ($\sim 10^{-5}$ M- 10^{-1} M) doğrusal davrandığı, Cu²⁺ iyonunun düşük derişimlerine ($\sim 10^{-6}$ M) cevap sergilediği ve çok kısa cevap zamanına (7-11 sn) sahip olduğu görülmektedir. Sensörün tayin sınırı $9,59 \times 10^{-6}$ M ve her logaritmik artışta derişim birimi için ortalama potansiyel değişimi $26,0 \pm 7,0$ mV olduğu hesaplandı.

3.2.1. İyonofor-**B** Temelli Cu²⁺-Seçici Sensör İçin Seçicilik Çalışması

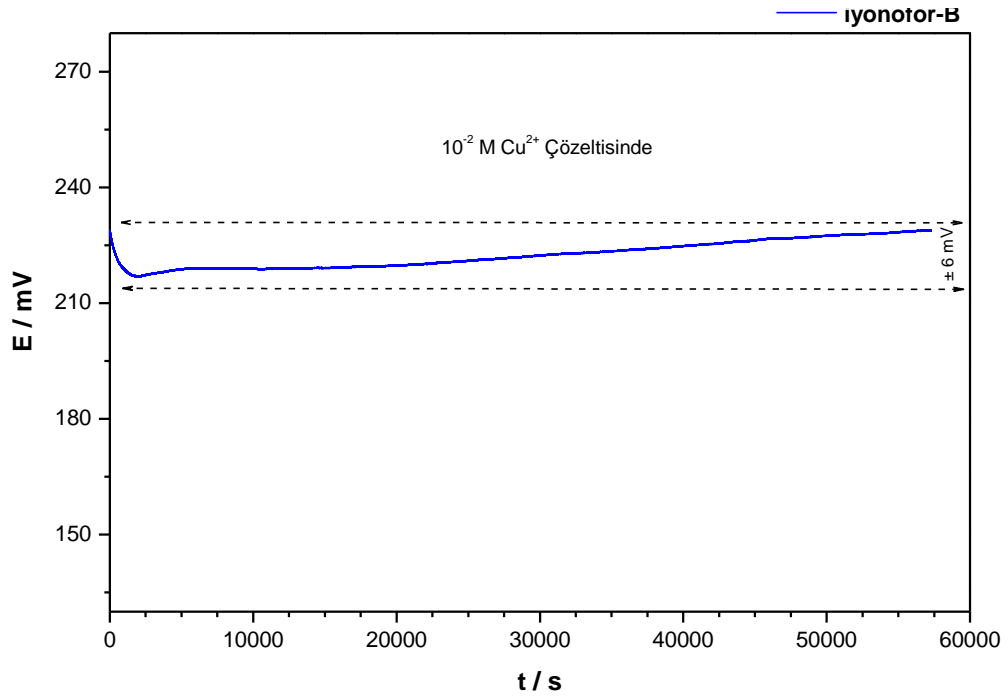
Geliştirilen İyonofor-**B** temelli Cu²⁺-seçici sensörlerin Cu²⁺ iyonu yanında diğer iyonlara karşı ayrı çözelti metodu (35) ile hesaplanan seçicilik katsayıları Tablo 3.8'de görülmektedir. Sensörün birçok tür yanında Cu²⁺ iyonuna seçici davrandığı belirlenmiştir. Ancak ölçümler esnasında bazı ağır metal 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. (45).

Tablo 3.8 İyonofor-B temelli Cu^{2+} -seçici sensör için hesaplanan seçicilik katsayıları

| M^{n+} | $\text{Log } k_{\text{Cu}^{2+}, \text{M}^{n+}}^{\text{pot}}$ |
|------------------|--|
| Cu^{2+} | 0 |
| Zn^{2+} | -2,50 |
| Co^{2+} | -2,80 |
| Ca^{2+} | -2,85 |
| Ni^{2+} | -4,25 |
| K^{+} | -4,80 |
| Cd^{2+} | -5,00 |

3.2.2. İyonofor-B Temelli Cu^{2+} -Seçici Sensör İçin Kararlılık Çalışması

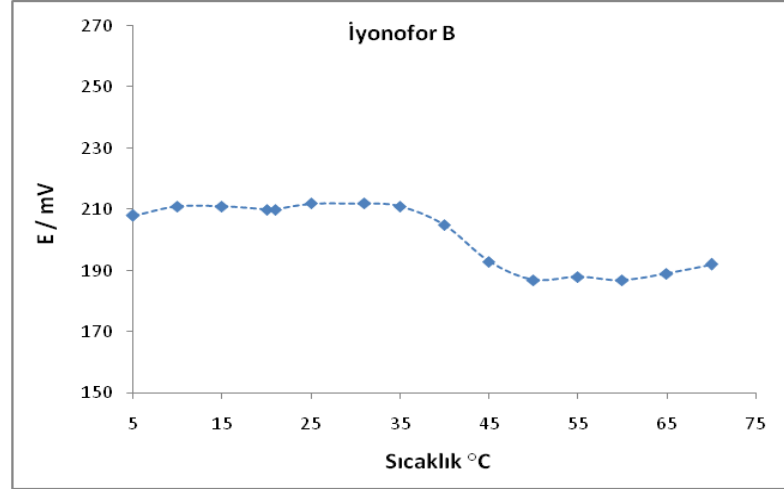
İyonofor-B temelli Cu^{2+} -seçici sensörün kararlılığını belirlemek amacıyla yaklaşık 1 gün süre ile sürekli ölçüm alınmıştır. Şekil 3.13’de 10^{-2} M standart Cu^{2+} çözeltisine uzun süre daldırılan sensör için elde edilen potansiyel zaman grafiği görülmektedir. Grafik analizi sonucu kayma miktarının yaklaşık olarak ± 6 mV olduğu hesaplanmıştır. Geliştirilen sensörün uzun süreli ölçüm sırasında oldukça kararlı olduğu söylenebilir.



Şekil 3.13 İyonofor-B temelli Cu^{2+} -seçici sensöre ait kararlılık grafiği

3.2.3. İyonofor-B Temelli Cu²⁺-Seçici Sensör İçin Sıcaklık-Performans Çalışması

Geliştirilen sensörlerin optimum çalışabileceği sıcaklık aralığının tespit edilmesi amacıyla 10⁻² M standart Cu²⁺ çözeltisi 5 °C'den 70. °C'ye kadar belirli aralıklarla sıcaklığı değiştirildi. Her sıcaklık değişimi için potansiyel ölçümü yapıldı. İyonofor-B temelli Cu²⁺-seçici sensörün sıcaklığa karşı davranışı grafiksel olarak Şekil 3.14'de görülmektedir.

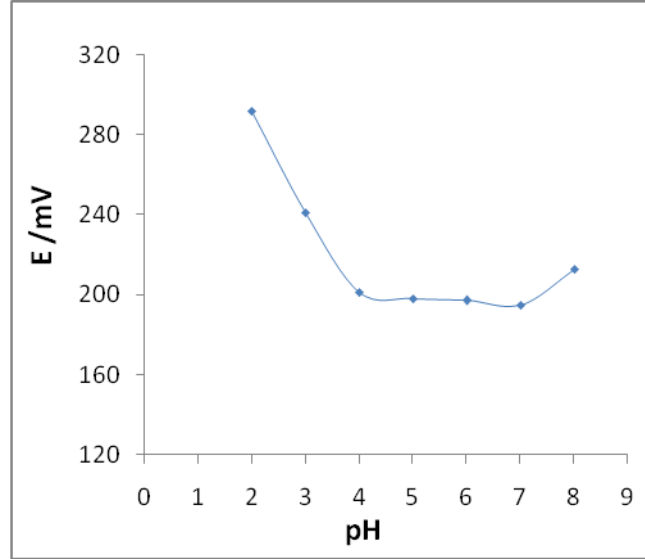


Şekil 3.14 İyonofor-B temelli Cu²⁺-seçici sensörün sıcaklığa karşı davranışı

Grafikten geliştirilen Cu²⁺-seçici sensörün yaklaşık olarak 5-35 °C sıcaklık aralığında performansında çok fazla bir değişim (± 2 mV) olmaksızın çalıştığı görülmektedir. Ayrıca 35 °C'nin üzerinde yapılan ölçümlerden sonra sensörün deforme olduğu tespit edilmiştir (45). Yaklaşık 35 °C'nin üzerinde sensör performansının sıcaklık değişimiyle etkilendiği söylenebilir.

3.2.4. İyonofor-B temelli Cu²⁺-Seçici Sensörün pH Çalışma Aralığı

Geliştirilen Cu²⁺-seçici sensörlerin çalışma aralıkları, içerisinde Cu²⁺ iyonu derişimi 10⁻³ M olarak sabit olan tampon çözeltiler kullanılarak (asetat / pH: 2-8 aralığında) araştırıldı. Cu²⁺-seçici sensörün pH'ya karşı davranışı grafiksel olarak Şekil 3.15'de görülmektedir.



Şekil 3.15 İyonofor-**B** temelli Cu^{2+} -seçici sensörün pH'ya karşı davranışı

Şekil 3.15'de İyonofor-**B** temelli Cu^{2+} -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 hızlı bir şekilde değişim gösterdiği görülmektedir. Bu durum düşük pH değerlerinde sensörün H_3O^+ iyonuna karşı duyarlı olmasından, yüksek pH değerlerinde ise ortamda oluşabilecek muhtemel $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 'den kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Geliştirilen İyonofor-**B** temelli PVC-membran Cu^{2+} -seçici sensörlerin bazı potansiyometrik performans karakteristikleri Tablo 3.9'da toplu olarak verilmiştir.

Tablo 3.9 İyonofor-**B** temelli Cu^{2+} -seçici sensörün bazı performans karakteristikleri

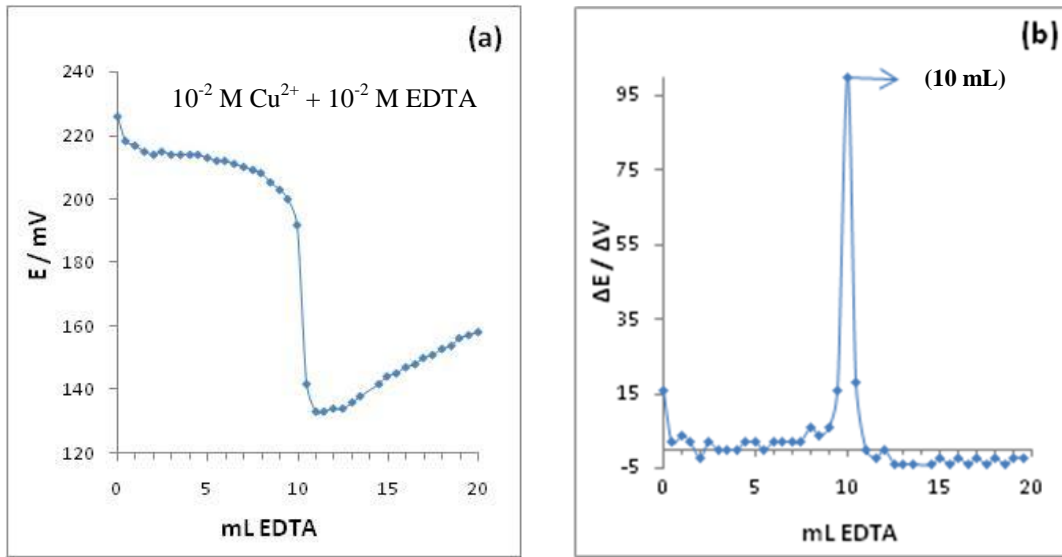
| İyonofor madde | Doğrusal Değişim Aralığı, mol.L^{-1} | mV Değişimi (her 10 kat için) * | Cevap Zamanı, s | Tayin Limiti, mol.L^{-1} | Kullanım ömrü, hafta | pH Çalışma Aralığı | Sıcaklık Çalışma Aralığı, °C |
|----------------|---|---------------------------------|-----------------|-----------------------------------|----------------------|--------------------|------------------------------|
| B | 10^{-1} - 10^{-5} | $26,0 \pm 7,0$ | 7-11 | $9,59 \times 10^{-6}$ | 6-9 | 4-7 | 5-35 |

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

3.2.5. İyonofor-B Temelli Cu^{2+} -Seçici Sensör İçin Titrasyon Uygulamaları

Geliştirilen İyonofor-B temelli Cu^{2+} -seçici sensörün, Cu^{2+} iyonunun EDTA çözeltisi ile durgun ortam titrasyonunda indikatör elektrot olarak davranışı incelendi.

10 mL 10^{-2} M standart Cu^{2+} çözeltisinin 10^{-2} M EDTA çözeltisi ile titrasyonunda, sensörün indikatör elektrot olarak sergilemiş olduğu potansiyometrik davranışı Şekil 3.16 (a) ve (b)'de, dönüm noktası değerleri de Tablo 3.10'da görülmektedir.



Şekil 3.16 İyonofor-B temelli Cu^{2+} -seçici sensörün indikatör elektrot olarak davranışı (10^{-2} M Cu^{2+} + 10^{-2} M EDTA için **a**: Titrasyon eğrisi, **b**: Birinci türev eğrisi)

Tablo 3.10 İyonofor-B temelli Cu^{2+} -seçici sensör ile Cu^{2+} -EDTA titrasyonu için belirlenen dönüm noktası değerleri (10^{-2} M Cu^{2+} + 10^{-2} M EDTA)

| | Dönüm noktası mL | Cu miktarı mg/L | % Bağıl hata |
|----------|------------------|---------------------|--------------|
| Deneysel | $10,0 \pm 0,05$ | $0,0635 \pm 0,0036$ | 0 |
| Teorik* | 10,0 | 0,0635 | |

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

3.2.6. İyonofor-B temelli Cu²⁺-Seçici Sensör İle Durgun Ortamda Gerçek Numune Analizleri

Geliştirilen İyonofor-B temelli Cu²⁺-seçici sensör ile bazı çevre suyu numunelerindeki Cu²⁺ miktarları belirlenmeye çalışıldı. Bu amaçla ilk olarak standart çözeltiler için kalibrasyon grafiği oluşturuldu (Şekil 3.17). Standart çözeltilerin ölçümlerinden sonra numune çözeltilerin ölçümleri alındı. Numunelerin içerdiği Cu²⁺ miktarları çizilen kalibrasyon grafiklerinden faydalanılarak hesaplandı. Kalibrasyon grafiklerinden oluşturulan doğru denklemleri kullanıldı ve numuneler için ölçülen potansiyel değerlerine karşılık gelen Cu²⁺ miktarları hesaplandı (Tablo 3.11).

Tablo 3.11 İyonofor-B temelli Cu²⁺-seçici sensör ve AAS'de bulunan Cu²⁺ miktarları

| Numune No | İçerik | Bulunan Cu ²⁺ miktarları* | | | |
|-----------|--|--------------------------------------|----------------|-----------------------|---------------|
| | | Potansiyometrik Metot | | AAS Sisteminde | |
| | | (mol/L)* | (mg/L)** | (mol/L)* | (mg/L)** |
| 1 | Nehir suyu | 2,37x10 ⁻⁶ | 0,1503±0,1145 | 2,61x10 ⁻⁷ | 0,0166±0,0010 |
| 2 | Nehir suyu | 3,33x10 ⁻⁶ | 0,2112±0,0205 | 3,94x10 ⁻⁸ | 0,0126±0,0007 |
| 3 | Nehir suyu | 6,23x10 ⁻⁷ | 0,0395±0,0288 | 2,39x10 ⁻⁷ | 0,0152±0,0008 |
| 4 | Nehir suyu | 3,05x10 ⁻⁶ | 0,01934±0,0374 | 4,85x10 ⁻⁷ | 0,0308±0,0013 |
| 5 | Nehir suyu | 1,54x10 ⁻⁶ | 0,0976±0,0155 | 1,78x10 ⁻⁷ | 0,0113±0,0009 |
| 6 | Nehir suyu | 1,46x10 ⁻⁶ | 0,0926±0,0751 | 1,98x10 ⁻⁷ | 0,0092±0,0014 |
| 7 | Nehir suyu | 2,36x10 ⁻⁷ | 0,0150±0,0065 | 1,00x10 ⁻⁶ | 0,0638±0,0082 |
| 8 | Nehir suyu | 1,07x10 ⁻⁶ | 0,0680±0,0073 | 2,19x10 ⁻⁷ | 0,0139±0,0012 |
| 9 | Cu standardı (1,0x10 ⁻⁴ M) | 1,31x10 ⁻⁴ | 8,3159±5,0322 | 8,41x10 ⁻⁷ | 0,0534±0,0186 |

*Ortalama konsantrasyon değerleridir.

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

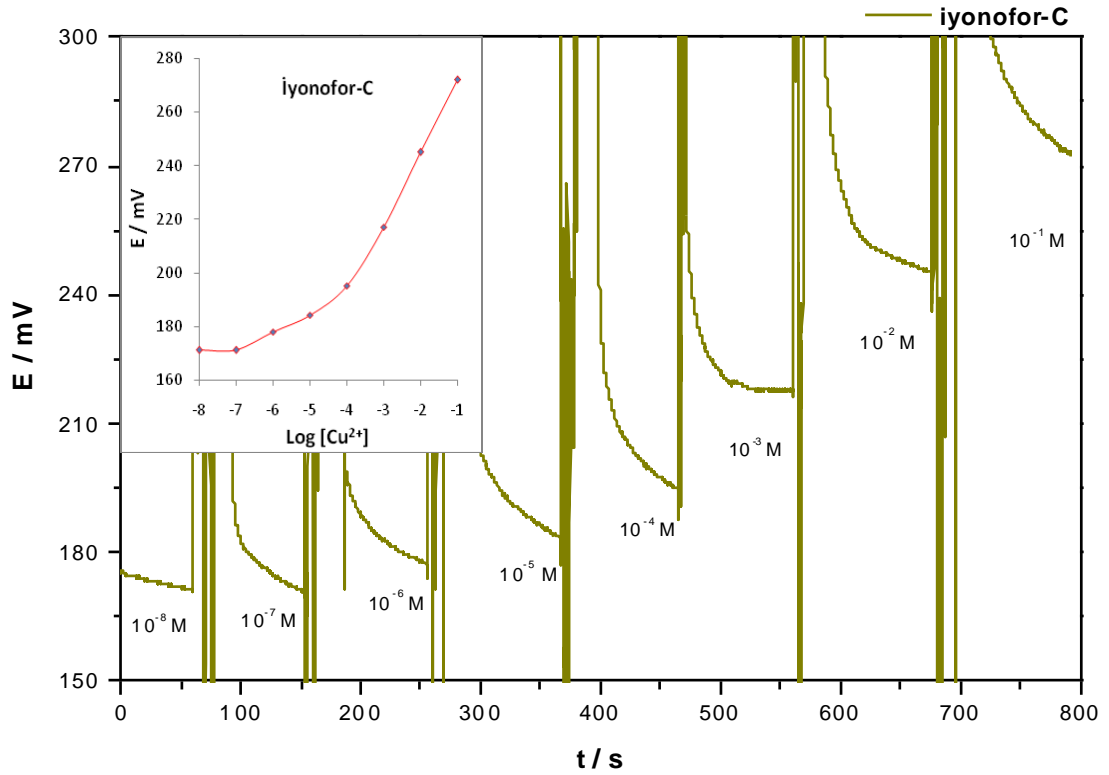
Yöntemin duyarlılığını test etmek amacıyla Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) yöntemi ile aynı numuneler için ölçüm alındı. Geliştirilen sensör ile elde edilen sonuçlar AAS sonuçları ile karşılaştırıldı. Her iki yöntemle elde edilen sonuçlara istatistiksel çift taraflı t-testi uygulandı “Yok Hipotezi” kabul edildi.

$t = \bar{x}_d \sqrt{n} / S_d$ eşitliğinden hesaplanan t değeri (1,88) %95 güven aralığında (P=0,05)

serbestlik derecesi (n-1) için tablodan bulunan kritik t değeri (2,30) ile kıyaslandı. $t_{kritik} > t_{deneysel}$ olduğundan “Potansiyometrik metot ve AAS metotları ile elde edilen ortalama Cu^{2+} miktarları birbirinden önemli derecede farklı değildir” sonucuna varıldı.

3.3. İyonofor-C Temelli Cu^{2+} -Seçici PVC-Membran Mikrosensörler

Şekil 3.17’de 10^{-8} - 10^{-1} M derişim aralığındaki standart Cu^{2+} çözeltilerine daldırılan İyonofor-C temelli Cu^{2+} -seçici özdeş sensörlerin potansiyometrik davranışı görülmektedir.



Şekil 3.17 İyonofor-C temelli Cu^{2+} -seçici sensöre ait potansiyel-zaman grafiği

Grafikten sensörün geniş bir derişim aralığında ($\sim 10^{-5}$ M- 10^{-1} M) doğrusal davrandığı ve Cu^{2+} iyonunun çok düşük derişimlerine ($\sim 10^{-6}$ M) cevap sergilediği ve çok kısa cevap zamanına (7-11 sn) sahip olduğu görülmektedir. Sensörün tayin sınırının ise $5,20 \times 10^{-6}$ M ve her logaritmik artışta derişim birimi için ortalama potansiyel değişimi $25,6 \pm 3,2$ mV olduğu hesaplandı.

3.3.1. İyonofor-C Temelli Cu²⁺-Seçici Sensörlerin Seçicilik Çalışması

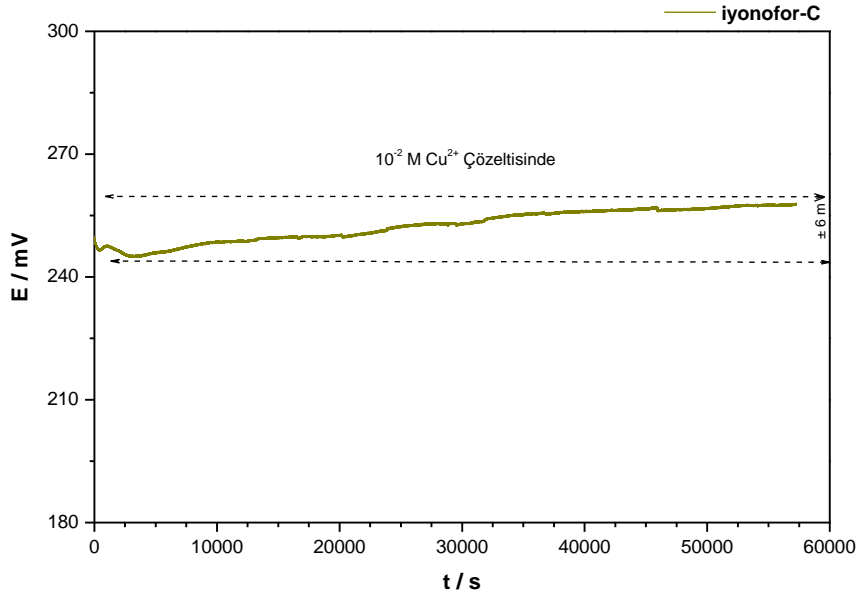
Geliştirilen İyonofor-C temelli Cu²⁺-seçici sensörlerin Cu²⁺ iyonu yanında diğer iyonlara karşı ayrı çözelti metodu (35) ile hesaplanan seçicilik katsayıları Tablo 3.12’de görülmektedir. Sensörün birçok tür yanında Cu²⁺ iyonuna seçici davrandığı belirlenmiştir. Ancak ölçümler esnasında bazı ağır metal iyonlarına (Ag⁺, Pb²⁺, Fe³⁺ v.b) temas eden sensörün belirli bir süre performansının olumsuz etkilendiği tespit edilmiştir. Bu olumsuz etkinin ilgili girişim yapan türlerin sensör membran yüzeyine adsorpsiyonundan kaynaklanabileceği düşünülmektedir. (45).

Tablo 3.12 İyonofor-C temelli Cu²⁺-seçici sensör için hesaplanan seçicilik katsayıları

| M ⁿ⁺ | Log k _{Cu²⁺,Mⁿ⁺} ^{pot} |
|------------------|--|
| Cu ²⁺ | 0 |
| Zn ²⁺ | -2,30 |
| Cd ²⁺ | -2,70 |
| Ni ²⁺ | -2,80 |
| K ⁺ | -2,80 |
| Co ²⁺ | -3,00 |
| Ca ²⁺ | -3,55 |

3.3.2. İyonofor-C temelli Cu²⁺-Seçici Sensör İçin Kararlılık Çalışması

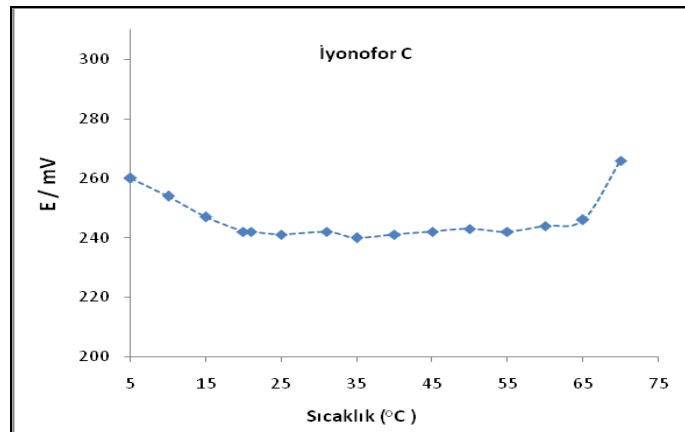
İyonofor-C temelli Cu²⁺-seçici sensörün kararlılığını belirlemek amacıyla yaklaşık 1 gün süre ile sürekli ölçüm alınmıştır. Şekil 3.18’de 10⁻² M standart Cu²⁺ çözeltisine uzun süre daldırılan sensör için elde edilen potansiyel zaman grafiği görülmektedir. Grafik analizi sonucu kayma miktarının yaklaşık olarak ± 6 mV olduğu hesaplanmıştır. Geliştirilen sensörün uzun süreli ölçüm sırasında oldukça kararlı olduğu söylenebilir.



Şekil 3.18 İyonofor-C temelli Cu^{2+} -seçici sensöre ait kararlılık grafiği

3.3.3. İyonofor-C Temelli Cu^{2+} -Seçici Sensörün Sıcaklık-Performans Çalışması

Geliştirilen sensörlerin optimum çalışabileceği sıcaklık aralığının tespit edilmesi amacıyla 10^{-2} M standart Cu^{2+} çözeltisi $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar belirli aralıklarla sıcaklığı değiştirildi. Her sıcaklık değişimi için potansiyel ölçümü yapıldı. İyonofor-C temelli Cu^{2+} -seçici sensörün sıcaklığa karşı davranışı grafiksel olarak Şekil 3.19'da görülmektedir.



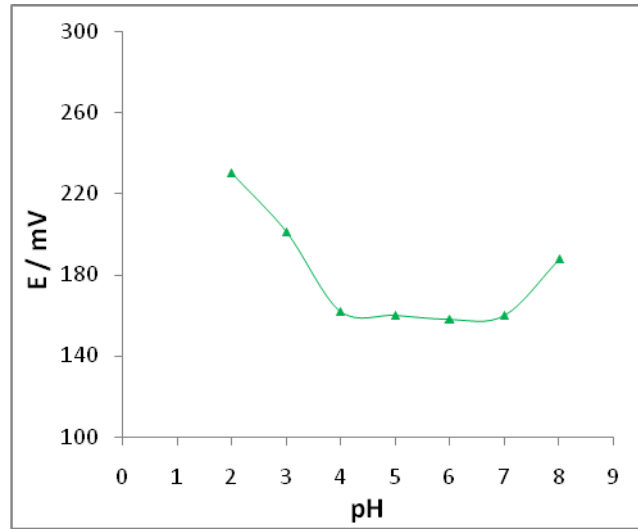
Şekil 3.19 İyonofor-C temelli Cu^{2+} -seçici sensörün sıcaklığa karşı davranışı

Grafikten geliştirilen Cu^{2+} - seçici sensörün yaklaşık olarak $20\text{-}65\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında performansında çok fazla bir değişim ($\pm 4\text{ mV}$) olmaksızın çalıştığı

görülmektedir. Ayrıca 65 °C'nin üzerine çıkarılan sensörün deforme olduğu tespit edilmiştir (45). Yaklaşık 20 °C'nin altında ve 65 °C'nin üzerinde sensör performansının sıcaklık değişimiyle etkilendiği söylenebilir.

3.3.4. İyonofor-C Temelli Cu²⁺-Seçici Sensörün pH Aralığı

Geliştirilen Cu²⁺-seçici sensörlerin çalışma aralıkları, içerisinde Cu²⁺ iyonu derişimi 10⁻³ M olarak sabit olan tampon çözeltiler kullanılarak (asetat / pH: 2-8 aralığında) araştırıldı. Cu²⁺-seçici sensörün pH'ya karşı davranışı grafiksel olarak Şekil 3.20'de görülmektedir.



Şekil 3.20 İyonofor-C temelli Cu²⁺-seçici sensörün pH'ya karşı davranışı

Şekil 3.20'de İyonofor-C temelli Cu²⁺-seçici sensörün potansiyeli 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 hızlı bir şekilde değişim gösterdiği görülmektedir. Bu durum düşük pH değerlerinde sensörün H₃O⁺ iyonuna karşı duyarlı olmasından, yüksek pH değerlerinde ise ortamda oluşabilecek muhtemel Cu(OH)₂'den kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Geliştirilen İyonofor-C temelli PVC-membran Cu²⁺-seçici sensörlerin bazı potansiyometrik performans karakteristikleri Tablo 3.13'de toplu olarak verilmiştir.

Tablo 3.13 İyonofor-C temelli Cu^{2+} -seçici sensörün bazı performans karakteristikleri

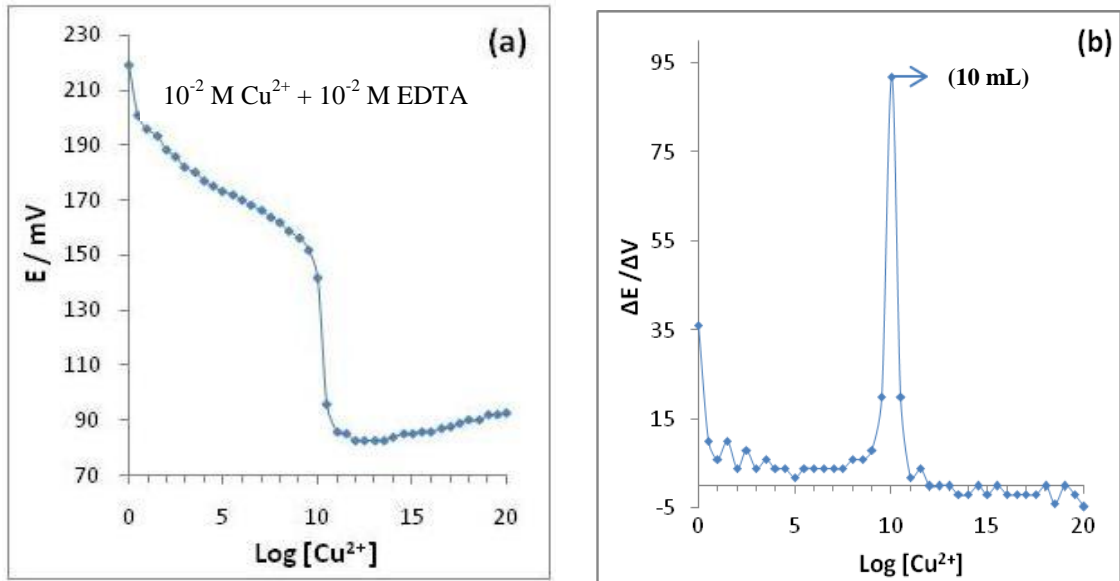
| İyonofor madde | Doğrusal Değişim Aralığı, mol.L^{-1} | mV Değişimi (her 10 kat için) * | Cevap Zamanı, s | Tayin Limiti, mol.L^{-1} | Kullanım ömrü, hafta | pH Çalışma Aralığı | Sıcaklık Çalışma Aralığı, $^{\circ}\text{C}$ |
|----------------|---|---------------------------------|-----------------|-----------------------------------|----------------------|--------------------|--|
| C | 10^{-1} - 10^{-5} | $25,6 \pm 3,2$ | 7-11 | $5,20 \times 10^{-6}$ | 6-8 | 4-7 | 20-65 |

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

3.3.5. İyonofor-C Temelli Cu^{2+} -Seçici Sensör İçin Titrasyon Uygulamaları

Geliştirilen İyonofor-C temelli Cu^{2+} -Seçici sensörün, Cu^{2+} iyonunun EDTA çözeltisi ile durgun ortam titrasyonunda indikatör elektrot olarak davranışı incelendi.

10 mL 10^{-2} M standart Cu^{2+} çözeltisinin 10^{-2} M EDTA çözeltisi ile titrasyonunda, sensörün indikatör elektrot olarak sergilemiş olduğu potansiyometrik davranışı Şekil 3.21 (a) ve (b)'de, dönüm noktası değerleri de Tablo 3.14'de görülmektedir.



Şekil 3.21 İyonofor-C temelli Cu^{2+} -seçici sensörün indikatör elektrot olarak davranışı (10^{-2} M Cu^{2+} + 10^{-2} M EDTA için **a**: Titrasyon eğrisi, **b**: Birinci türev eğrisi)

Tablo 3.14 İyonofor-C temelli Cu^{2+} -seçici sensör ile Cu^{2+} -EDTA titrasyonu için belirlenen dönüm noktası değerleri (10^{-2} M için)

| | Dönüm noktası mL | Cu miktarı mg/L | % Bağlı hata |
|-----------------|------------------|---------------------|--------------|
| Deneysel | $10,0 \pm 0,05$ | $0,0635 \pm 0,0036$ | 0 |
| Teorik* | 10,0 | 0,0635 | |

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

3.3.6. İyonofor-C Temelli Cu^{2+} -Seçici Sensör İle Durgun Ortamda Gerçek Numune Analizleri

Geliştirilen İyonofor-C temelli Cu^{2+} -seçici sensör ile bazı çevre suyu numunelerindeki Cu^{2+} miktarları belirlenmeye çalışıldı. Bu amaçla ilk olarak standart çözeltiler için kalibrasyon grafiği oluşturuldu. Standart çözeltilerin ölçümlerinden sonra numune çözeltilerin ölçümleri alındı. Numunelerin içerdiği Cu^{2+} miktarları çizilen kalibrasyon grafiklerinden faydalanarak hesaplandı. Kalibrasyon grafiklerinden oluşturulan doğru denklemleri kullanıldı ve numuneler için ölçülen potansiyel değerlerine karşılık gelen Cu^{2+} miktarları hesaplandı (Tablo 3.15).

Yöntemin duyarlılığını test etmek amacıyla Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi yöntemi ile aynı numuneler için ölçüm alındı. Geliştirilen sensör ile elde edilen sonuçlar AAS sonuçları ile karşılaştırıldı. İki yöntem arasındaki duyarlılığın belirlenmesi amacıyla istatistiksel çift taraflı t-testi uygulandı.

Tablo 3.15 İyonofor-C Temelli Cu²⁺-Seçici Sensör ile AAS’de bulunan Cu²⁺ miktarları

| Numune No | İçerik | Bulunan Cu ²⁺ miktarları* | | | |
|-----------|--|--------------------------------------|---------------|-----------------------|---------------|
| | | Potansiyometrik Metot | | AAS Sisteminde | |
| | | (mol/L)* | (mg/L)** | (mol/L)* | (mg/L)** |
| 1 | Nehir suyu | 2,07x10 ⁻⁷ | 0,0131±0,0081 | 2,61x10 ⁻⁷ | 0,0166±0,0010 |
| 2 | Nehir suyu | 4,13x10 ⁻⁸ | 0,0026±0,0005 | 3,94x10 ⁻⁸ | 0,0126±0,0007 |
| 3 | Nehir suyu | 2,25x10 ⁻⁷ | 0,0142±0,0044 | 2,39x10 ⁻⁷ | 0,0152±0,0008 |
| 4 | Nehir suyu | 4,58x10 ⁻⁷ | 0,0290±0,0195 | 4,85x10 ⁻⁷ | 0,0308±0,0013 |
| 5 | Nehir suyu | 4,11x10 ⁻⁸ | 0,0026±0,0029 | 1,78x10 ⁻⁷ | 0,0113±0,0009 |
| 6 | Nehir suyu | 3,32x10 ⁻⁸ | 0,0021±0,0012 | 1,98x10 ⁻⁷ | 0,0092±0,0014 |
| 7 | Nehir suyu | 4,34x10 ⁻⁷ | 0,0275±0,0191 | 1,00x10 ⁻⁶ | 0,0638±0,0082 |
| 8 | Nehir suyu | 6,29x10 ⁻⁷ | 0,0399±0,0249 | 2,19x10 ⁻⁷ | 0,0139±0,0012 |
| 9 | Cu standardı (1,0x10 ⁻⁴ M) | 1,17x10 ⁻⁴ | 7,4068±0,8077 | 8,41x10 ⁻⁷ | 0,0534±0,0186 |

*Ortalama konsantrasyon değerleridir.

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

Yöntemin duyarlılığını test etmek amacıyla Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) yöntemi ile aynı numuneler için ölçüm alındı. Geliştirilen sensör ile elde edilen sonuçlar AAS 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 (0,99) %95 güven aralığında (P=0,05) serbestlik derecesi (n-1) için tablodan bulunan kritik t değeri (2,30) ile kıyaslandı. $t_{\text{kritik}} > t_{\text{deneysel}}$ olduğundan “Potansiyometrik metot ve AAS metotları ile elde edilen ortalama Cu²⁺ miktarları birbirinden önemli derecede farklı değildir” sonucuna varıldı.

Geliştirilen Cu²⁺-seçici sensörlerin göstermiş oldukları bazı performans özellikleri literatürdeki bazı Cu²⁺-seçici sensörlerle karşılaştırıldı. Elde edilen veriler Tablo 3.16’da özetlenmiştir.

Tablo 3.16 Geliştirilen Cu^{2+} -seçici sensörler ile literatürdeki bazı Cu^{2+} -seçici sensörler ile performanslarının karşılaştırılması

| Sensör | Karşılaştırılan Özellik | | | | | | | Kaynak |
|-------------|--|----------------|-----------------|-----------------------------------|---------------------|--------------------|--|----------------|
| | Doğrusal Aralık, mol.L^{-1} | mV Değişimi | Cevap Zamanı, s | Tayin Limiti, mol.L^{-1} | Yaşam Süresi, hafta | pH Çalışma Aralığı | Girişim Yapan İyonlar | |
| I | $7,60 \times 10^{-2}$ - $9,77 \times 10^{-7}$ | $30,0 \pm 2,0$ | 45 | $7,0 \times 10^{-7}$ | 8 | - | NH_4^+ , Cr^{3+} , Ca^{2+} , | (46) |
| II | $1,0 \times 10^{-1}$ - $1,0 \times 10^{-5}$ | $28,2 \pm 0,3$ | <10 | $3,6 \times 10^{-6}$ | 9 | 3,5-6,5 | - | (47) |
| III | $1,0 \times 10^{-1}$ - $5,0 \times 10^{-6}$ | 29,88 | 10 | $2,34 \times 10^{-6}$ | - | 2,8-7,5 | Ni^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} | (48) |
| IV | $1,0 \times 10^{-2}$ - $1,0 \times 10^{-6}$ | 30,2- 25,9 | - | $4,0 \times 10^{-7}$ | - | 4,5-7,0 | - | (49) |
| V | $1,0 \times 10^{-1}$ - $7,94 \times 10^{-6}$ | $29,9 \pm 0,2$ | - | $1,0 \times 10^{-6}$ | 9 | 2,1-6,3 | - | (50) |
| VI | $1,0 \times 10^{-2}$ - $1,0 \times 10^{-5}$ | 31,3 | - | $2,0 \times 10^{-6}$ | - | - | Ag^+ , Hg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} | (51) |
| VII | $2,0 \times 10^{-1}$ - $1,0 \times 10^{-5}$ | 29,4 | 15 | $8,0 \times 10^{-6}$ | >3 | 2,5-5,5 | Ag^+ , Pb^{2+} , Tl^{2+} | (52) |
| VIII | $5,0 \times 10^{-2}$ - $7,0 \times 10^{-7}$ | $30,0 \pm 1,0$ | 10 | $6,0 \times 10^{-7}$ | 1 | - | Pd^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ | (53) |
| IX | $1,0 \times 10^{-2}$ - $1,0 \times 10^{-7}$ | 27,5 | <10 | $4,3 \times 10^{-8}$ | 8 | 3,0-5,5 | Na^+ , K^+ , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} | (32) |
| X | $1,0 \times 10^{-1}$ - $1,0 \times 10^{-6}$ | $26,6 \pm 3,2$ | 5-9 | $6,72 \times 10^{-7}$ | 8-10 | 4-7 | K^+ , Zn^{2+} | İyonofor- A |
| XI | $1,0 \times 10^{-1}$ - $1,0 \times 10^{-5}$ | $26,0 \pm 7,0$ | 7-11 | $9,59 \times 10^{-6}$ | 6-9 | 4-7 | K^+ , Zn^{2+} | İyonofor- B |
| XII | $1,0 \times 10^{-1}$ - $1,0 \times 10^{-5}$ | $25,7 \pm 3,2$ | 7-11 | $5,20 \times 10^{-6}$ | 6-8 | 4-7 | Zn^{2+} , Cd^{2+} | İyonofor- C |

İyonofor-A, B ve C temelli Cu^{2+} -seçici potansiyometrik sensörler Cu^{2+} 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 kullanılan iyonofor maddelerin geometrileri birbirinden farklılık göstermektedir. İyonofor-A ve İyonofor-B yapılarında Cu^{2+} 'nin geometrisi kare piramittir ve dolayısıyla Cu^{2+} iyonunun bu geometride yapıya daha kararlı bağlanma yeteneğine sahip olması sensörlerin Cu^{2+} iyonuna karşı daha seçici davranmasını açıklamaktadır. İyonofor-C'de ise geometri oktahedraldir ve diğer iyonlar da oktahedral geometrili kompleksler oluşturmaya yatkın olduklarından bu sensörde daha fazla girişim olmasının nedenini açıklamaktadır (4, 32, 54).

Geliştirilen sensörler Cu^{2+} iyonunun çok düşük konsantrasyonlarına ($\sim 10^{-7}$ M) duyarlılık göstermektedir. Cu^{2+} iyonunun 10^{-1} - 10^{-6} M konsantrasyon aralığında sensör doğrusal bir davranış sergilerken, her 10 katlık konsantrasyon değişimi için geliştirilen potansiyel farkı yaklaşık 25-27 mV civarındadır. Geliştirilen sensörlerin Cu^{2+} iyonu için tayin sınır aralığı $9,59 \times 10^{-6}$ - $6,72 \times 10^{-7}$ M, cevap zamanı ise 10 s'den daha kısadır. Sensörler oldukça geniş sıcaklık aralığında (~ 5 - 45 °C) performans sergilemektedir. Sensörler 8 haftadan daha uzun süre potansiyometrik davranışında bozulma olmaksızın kullanıldı.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışma kapsamında, iyon baskılama yöntemi ile yeni sentezlenen 3 farklı polimer madde iyonofor olarak kullanıldı. İyon baskılama yöntemi ile hazırlanan polimerler (iyonofor maddeler) ile Cu^{2+} iyonuna duyarlı kaviterler oluşturuldu. Bu kavitenin Cu^{2+} iyonuna daha seçici davranacağı düşünülerek Cu^{2+} PVC membran potansiyometrik sensörler geliştirildi. Sentezlenen bileşiklerin iyonofor madde olarak kullanılması ile Cu^{2+} -seçici PVC membran sensörler potansiyometrik titrasyonlarda indikatör elektrot olarak başarı ile kullanıldı. Geliştirilen Cu^{2+} -seçici sensörler ile bazı çevre suyu numunelerinde bulunması muhtemel Cu^{2+} iyonunun hızlı, doğru seçici ve tekrarlanabilir tayinleri başarı ile gerçekleştirildi.

İyonofor-A temelli sensör AEA sisteminde dedektör olarak başarıyla kullanılmıştır. Geliştirilen diğer sensörler içinde düşük ölü hacme sahip akış-hücrelerinin farklı tasarımlarının yapılarak AEA sistemi gibi hareketli ortamlarda dedektörler olarak kullanımı ve farklı numuneler için Cu^{2+} tayinlerinin yapılması üzerine araştırmalarımızı sürdürmeyi, elde edilen verileri ulusal ve uluslararası bilimsel çalışmalarda sunarak yayınlamayı hedeflemekteyiz.

Bu tez çalışmasında Giresun Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi Tarafından Desteklenen FEN-BAP-A-160512-36 nolu proje kapsamında tasarlanan çok kanallı potansiyometrik ölçüm sistemi kullanılmıştır.

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 Synthetic 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. Rajabi H. R., Shamsipur M., Pourmortazavi. 2013. Preparation of a novel potassium ion imprinted polymeric nanoparticles based on dicyclohexyl 18C6 for selective determination of K⁺ ion in different water samples. *Materials Science and Engineering C*. 33, 3374-3381
22. Pan J., Zou X., Yan Y., Wang X., Guan W., Han J., Wu X. 2010. An ion-imprinted polymer based on palygorskite as a sacrificial support for selective removal of strontium(II). *Applied Clay Science*. 50, 260-265.
23. Kanazawa, R., Yoshida, T., Gotoh, T., Sakohara, S. 2004. Preparation of molecular Imprinted thermosensitive gel adsorbent and adsorption/desorption properties of heavy metal ions by temperature swing. *J.Chem.Eng.Jpn.* (37), 59-66.
24. Baghel, A., Boopathi, M., Singh, B., Pandey, P., Mahato, T.H., Gutch, P.K., Sekhar K. 2007. Synthesis and characterization of metal ion imprinted nano-porous polymer for the selective recognition of copper, *Biosensors and Bioelectronics* 22 3326-3334.
25. Tokuyama, H., Yanagawa, K. And Sakohara S., 2006. Temperature swing adsorption of heavy metals on novel phosphate-type adsorbent using thermosensitive gels and/or polymers, *Separation Purification Technology*, 50(1), 8-14.

26. Bayramoglu, G., Yakup Arica, M. 2011. Synthesis of Cr(VI)-imprinted poly(4-vinyl pyridine-co-hydroxyethylmethacrylate) particles: Its adsorption propensity to Cr(VI). *Journal of Hazardous Materials* 187:213-221
27. Shamsipur, M., Besharati-Seidani, A. 2010. Synthesis of a novel nanostructured ion-imprinted polymer for very fast and highly selective recognition of copper(II) ions in aqueous media. *Reactive & Functional Polymers* 71: 131–139
28. Ramström, O., 1996. Molecular Imprinting Technology A Way to Make Artificial Locks for Molecular Keys, *Pure & Applied Biochemistry*, 124, S-221.
29. Byrne, M.E., Park, K. and Peppas, N.A. 2002. Molecular Imprinting within Hydrogels, *Advanced Drug Delivery Reviews*. 54, 149-161.
30. 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.
31. 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.
32. 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
33. Covington A.K., 1974. Ion-Selective Electrodes, *Anal. Chem.*, *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 355-406.
34. Skoog D.A., West D.M. and Holler F.J., 1990. *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Saunders College Publishing, Rinehart and Winston Inc., 496 p.
35. IUPAC Analytical Chemistry Division, Commission on Electroanalytical Chemistry, 1994. Recommendations for nomenclature of Ion-selective Electrodes, *Pure Appl. Chem.*, 66, 2527-2536.

36. Isildak I., Asan A. 1999. Simultaneous Detection of Monovalent Anions and Cations using all Solid-State Contact PVC Membrane Anion and Cation Selective Electrodes as Detectors in Single Column Ion Chromatography. *Talanta*. 48, 967-978.
37. Skoog D. A., Nieman T. A., Holler F. J., 1998. Harcourt Brace and Company, Enstrumantal Analiz İlkeleri, 849.
38. Valcarel, M., Luque De Castro M. D., 1987. *Flow-Injection Analysis*. Department of Analytical Chemistry. University of Cordoba, Spain.
39. Soylak, M., Erdoğan, N.D., Elçi, L. Membrane filtration of Fe(III), Cu(II) and Pb(II) ions as 1-(2-pyridylazo) 2-naphtol (PAN) for their preconcentration and atomic absorption determinations, *J. Chinese Chem. Soc.*, 51, 703-706, 2004.
40. Merritt, W., Settle, D. 1981. *Instrumental Methods of Analysis*, p.129-138, International Student Edition, New York.
41. Yıldız, A., Genç, Ö. 1993. Enstrümantal Analiz, s.192, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.
42. Kılıçlıoğlu, S., Araz, N., Devrim, H. 1969. "Meydan Larousse", Meydan yayınevi, Cilt 2, pp. 79-81, İstanbul.
43. Büyüm, N.,1993. "Ana Britannica", Baskı: Hürriyet ofset, Cilt 4, pp.165-166, İstanbul, .
44. İmamoğlu, M. 1996. Pirinç Kabuğundan Yapılmış Aktif Karbon Üzerinde Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Sulu Çözeltilerinden Adsorpsiyonla Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Ün., Sakarya.
45. Dybko A. 2001. Errors in Chemical Sensor Measurements. *Sensors*. 29-37.

46. Abbaspour A., Moosavi S.M.M. 2002. Chemically modified carbon paste electrode for determination of copper(II) by potentiometric method. *Talanta* 56, 91–96
47. Fakhari A.R. , Raji T. A., Naeimi H. 2005. Copper-selective PVC membrane electrodes based on salens as carriers. *Sensors and Actuators B* 104: 317–323
48. Mahajan R. K., Sood P. 2007. Novel Copper(II)-Selective Electrode Based on 2,2':5',2''-Terthiophene in PVC Matrix. *Electrochemical Science* . 2, 832 – 847.
49. Hassan S. M. S., Elnemmab E. M., Mohameda A. H. K. 2005. Novel potentiometric copper (II) selective membrane sensors based on cyclic tetrapeptide derivatives as neutral ionophores. *Talanta*. 66: 1034-1041.
50. Zamani H.A; Rajabzadeh G., Firouz A., Asghar A.- Ariaii-Rad. 2005. Synthesis of 4-amino-6-methyl-1,2,4-triazin-5-one-3-thione and its application in construction of a highly copper(II) ion-selective electrochemical sensor. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 0103-5053
51. S. S. M. Hassan, W. H. Mahmoud, A. M. Othman. 1988. *Talanta* 47, 377.
52. Shamsipur M., Javanbakht M., Mousavi M.F., Ganjali M.R., Lippolis V., Garau A., Tei L. 2001. Copper(II)-selective membrane electrodes based on some recently synthesized mixed aza-thioether crowns containing a 1,10-phenanthroline sub-unit. *Talanta*. 24;55(6):1047-54
53. Gholivand M.B., Nozari N. 2001. Copper(II)-selective electrode using 2,2'-dithiodianiline as neutral carrier. *Talanta*. 54(4):597-602.
54. 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 Ülper Köyü İlkokulu ve Mithat Paşa İlköğretim okulunda tamamladı. Lise öğrenimini 2004 yılında Giresun Lisesinde tamamladı. 2007 yılında girdiği Giresun Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2011 yılında mezun oldu. 2011 yılında Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek-Lisans programında öğrenimine başladı. Halen Fen bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda öğrenimine devam etmektedir.