



AMOMYUM İYON SEÇİCİ ELEKTROT GELİŞTİRİLMESİ

Erdem KARATAŞ

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Programı

Prof. Dr. İbrahim YILMAZ

Mayıs-2018

T.C
KARAMANOĞLU MEHMETBEY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AMOMYUM İYON SEÇİCİ ELEKTROT GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ERDEM KARATAŞ

Anabilim Dalı: Kimya

Programı : Analitik Kimya

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İbrahim YILMAZ

KARAMAN-2018

TEZ ONAYI

Erdem KARATAŞ tarafından hazırlanan “**Amonyum İyon Seçici Elektrot Geliştirilmesi**” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oybirliği ile Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof.Dr. İbrahim YILMAZ

Jüri Üyeleri

İmza

Prof. Dr. İbrahim YILMAZ
(Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi,
Kamil Özdağ Fen Fakültesi, Kimya Bölümü)

Doç. Dr. Aysel ÇİMEN
(Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi,
Kamil Özdağ Fen Fakültesi, Kimya Bölümü)

Dr. Öğr.Uyesi Hayriye Nevin GENÇ
(Necmettin Erbakan Üniversitesi, Ahmet Keleşoğlu
Eğitim Fakültesi, Fen Bilgisi Öğretmenliği Bölümü)

Tez Savunma Tarihi:15/05/2018

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Doç. Dr. Kamil ARI

Enstitü Müdür V.

TEZ BİLDİRİMİ

Yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

Erdem KARATAŞ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

AMONYUM İYON SEÇİCİ ELEKTROT GELİŞTİRİLMESİ

Erdem KARATAŞ

Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. İbrahim YILMAZ
Mayıs, 2018, 51 sayfa

Bu çalışmada, yapılarında indazol grubu bulunan tripodal reseptör sentezlenerek karakterize edilmiştir. Karakterizasyon işlemlerinde ¹H NMR, IR, elementel analiz gibi enstrümental yöntemler kullanılmıştır. Daha sonra, bu reseptör kullanılarak amonyum iyon-seçici PVC membran elektrot geliştirilmiştir. Geliştirilen elektrotun, ömrü, cevap süresi, optimum çalışma aralığı, tayin sınırı, seçicilik katsayısı, çalışılabilir pH aralığı gibi bazı karakteristik özellikleri belirlenmiştir. Elektrotların amonyum iyonuna seçicilik gösterdiği ve eğimin 58.43 ± 0.27 mV/pNH₄ olduğu bulunmuştur. Elektrotların çalışma aralığı 1.0×10^{-1} - 3.9×10^{-5} M olarak bulunmuştur. Elektrotların cevap süresi yaklaşık 15 saniye ve ömürlerinin 2 aydan fazla olduğu belirlenmiştir.

Hazırlanan elektrotların farklı iyonlara karşı seçicilikleri sabit bozucu yöntemi ve ayrı çözelti yöntemi ile tayin edilmiştir. Elektrotların gerçek bir numunenin analizinde kullanılabilirliği araştırılmış ve idrar ve kan gibi gerçek numunelere uygulanarak doğruluğu standart ekleme yöntemi ile kanıtlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: İyon-seçici elektrot, Amonyum, Indazol, Tripodal reseptör

ABSTRACT

Ms. Thesis

DEVELOPMENT OF AMMONIUM ION SELECTIVE ELECTRODE

Erdem KARATAŞ

**Karamanoglu Mehmetbey University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Chemistry**

**Supervisor: Prof.Dr. İbrahim YILMAZ
May, 2018, 51 pages**

In this study, a tripodal receptor containing indazole group was synthesized and characterized. In the characterization of the receptor, IR, ¹H NMR spectral techniques and elemental analysis were used. After characterization, ammonium ion selective PVC membrane electrode was developed by using synthesized compound. The life time, response time, linear range, detection limit, selectivity coefficient and suitable pH range of the electrode were determined. Membrane electrode synthesized during the course of this work exhibited high selectivity towards Ammonium ion over a wide variety of other cations and yielded nernstian slope of 58.43 ± 0.27 mV/pNH₄. The linear range of the electrodes were found to be in 1.0×10^{-1} - 3.9×10^{-5} M. The response time of the electrodes were determined as 15 seconds and life time of the electrodes more than 2 months. Selectivity coefficients of the electrodes were calculated by using separate solution method and fixed interference method.

The applicability of the electrodes to real samples that contain ammonium were tested. For this reason, the electrodes were successfully applied for the determination of ammonium in urine and blood samples and accuracy of the proposed electrodes were confirmed by standart addition method and results were evaluated statistically.

Key Words: Ion selective electrodes, Ammonium, Indazole, Tripodal receptor

ÖNSÖZ

Tez çalışmalarım sırasında bilgi beceri ve tecrübesini benden esirgemeyen, bana her konuda yol gösteren danışmanım Sn. Prof. Dr. İbrahim YILMAZ hocama,

Lisans eğitimimde tanıştığım ve her zaman gönülleri benimle olan Karaman'da ki ailem ve aynı zamanda sevgili meslektaşlarım Muhammed KARABULUT, Savaş POLAT, Muhammed Ali KARAMAN ve Volkan RİŞVAN' a her daim teşekkür ederim.

Çalışmalarım da her daim bana yardımcı olan laboratuvar arkadaşım Ayşe Nur TOKMAK ve Esmâ KOCAOĞLU' na

Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Kimya Bölümünün değerli öğretim üyeleri Prof. Dr. Fevzi Kılıçel, Doç. Dr. Oktay Talaz, Doç. Dr. Aysel Çimen, Dr. Öğr. Üyesi Fatmanur ARSLAN, Dr. Öğr. Üyesi Hacer AZAK ve Arş. Gör. Nihan KARUK'a teşekkürlerimi sunarım.

Bana her konuda destek olan ve her zaman yanımda olduklarına inandığım, benden desteklerini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkür ederim.

Erdem KARATAŞ

Karaman, 2018

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
SİMGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Tripodal Reseptörler	3
2.2. Potansiyometri	4
2.2.1. Potansiyometrik tayin ilkesi	5
2.3. İyon Seçici Elektrotlar	6
2.3.1. Sıvı membran iyon seçici elektrotlar	6
2.3.2 İyon seçici membranların özellikleri	7
2.3.3. İyon seçici elektrotların prensibi ve tasarımı	7
2.3.4. İyon seçici elektrotların cevap mekanizması	8
2.3.5. İyon seçici elektrotların cevap fonksiyonu	10
2.3.6. İyon seçici elektrotların cevabına iyonoforun etkisi	11
2.3.7. İyon seçici elektrotların cevabına plastikleştiricinin etkisi	11
2.3.8. İyon seçici elektrotların cevabına iletkenlik arttırıcının etkisi	12
2.3.9. İyon seçici elektrotların cevabına polimer desteğin etkisi	13
2.3.10. İyon seçici elektrotların karakteristik özellikleri	14
2.3.10.1. Seçicilik ve seçicilik katsayısı belirleme yöntemleri	14
2.3.10.2. Duyarlılık	14
2.3.10.3. Doğrusal çalışma aralığı	14
2.3.10.4. Gözlenebilme sınırı	15
2.3.10.5. Cevap süresi	16
2.3.10.6. Ömür	16
2.4. Amonyum İyonu	17
2.5. Kaynak Araştırması	17
3. MATERYAL ve METOT	20

3.1. Kullanılan Cihazlar	20
3.2. Kullanılan Kimyasallar	20
3.3. Sentez Çalışmaları	20
3.3.1. 1H- İndazol'ün Sentezi	20
3.3.2. 1,1',1''-(2,4,6-trimetilbenzen-1,3,5-triyl)tris(metilen)tris(1H-indazol)' ün Sentezi	21
3.4. Kullanılan Çözeltiler	23
3.4.1. Amonyum Klorür Çözeltisi	23
3.4.2. HCl Çözeltisi	23
3.4.3. Seçicilik katsayıları tayin edilecek iyonların çözeltilerinin hazırlanması	23
3.4.4. Tampon çözelti	23
3.4.5. LiOAc çözeltisi	23
3.4.6. KCl çözeltisi	24
3.5. Potansiyometrik çalışmalar	24
3.5.1. Membranların hazırlanması	24
3.5.2. İyon seçici elektrotların hazırlanması	25
3.5.3. EMF ölçümleri	25
3.5.4. İyon seçici elektrotların karakteristik özelliklerinin belirlenmesi	26
3.5.4.1. İyon-seçici elektrotların membran bileşiminin belirlenmesi	26
3.5.4.2. İyon-seçici elektrotların kalibrasyon eğrilerinin çizilmesi ve eğilimlerinin belirlenmesi	26
3.5.4.3. İyon-seçici elektrotların cevap süresinin belirlenmesi	27
3.5.4.4. İyon-seçici elektrotların ömrünün belirlenmesi	27
3.5.4.5. İyon-seçici elektrotların seçicilik katsayısının belirlenmesi	27
3.5.4.6. İyon-seçici elektrotların tayin limitinin belirlenmesi	28
3.5.4.7. İyon-seçici elektrotların çalışma aralığının belirlenmesi	29
3.5.4.8. İyon seçici elektrotların biyolojik sıvılarda uygulamaları	29
4.BULGULAR ve TARTIŞMA	31
4.1. Sentez ve Karakterizasyon Çalışmaları	31
4.1.1. 1H- indazol' ün karakterizasyonu	31
4.1.2. 1,1',1''-(2,4,6-trimetilbenzen-1,3,5-triyl)tris(metilen)tris(1H-indazol)' ün karakterizasyonu	33
4.2. Potansiyometrik Çalışmalar	34
4.2.1. İyon seçici elektrotların karakteristik özelliklerinin belirlenmesi	34
4.2.1.1. İyon-seçici elektrotların membran bileşiminin belirlenmesi	34

4.2.1.2. İyon-seçici elektrotların kalibrasyon eğrilerinin çizilmesi ve eğimlerinin belirlenmesi	36
4.2.1.3. İyon-seçici elektrotların cevap süresinin belirlenmesi	36
4.2.1.4. İyon-seçici elektrotların ömrünün belirlenmesi	37
4.2.1.5. İyon-seçici elektrotların tayin limitinin belirlenmesi	37
4.2.1.6. İyon-seçici elektrotların çalışma aralığının belirlenmesi	38
4.2.1.7. pH aralığının belirlenmesi	38
4.2.1.8. İyon seçici elektrotların seçicilik katsayısının belirlenmesi	39
4.2.1.9. İyon seçici elektrotların biyolojik sıvılarda uygulamaları	41
5. SONUÇ	44
KAYNAKLAR	45
ÖZGEÇMİŞ	52

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Tripodal reseptörlerin etkileşimi	4
Şekil 2.2. Bilgisayar kontrollü potansiyometrik ölçüm sistemi	5
Şekil 2.3. İyon-seçici elektrot kullanılarak oluşturulan potansiyometrik hücrenin şeması	8
Şekil 2.4. Kimyasal bir sensörün çalışma mekanizması	8
Şekil 2.5. İyon-seçici elektrot kullanılarak oluşturulan potansiyometrik hücrenin şeması	9
Şekil 3.1. 1H- indazol' ün Sentezi	21
Şekil 3.2. Reaksiyonların gerçekleştirildiği havasız ortam düzeneği	21
Şekil 3.3. 1,1',1''-(2,4,6-trimetilbenzen-1,3,5-triyl)tris(metilen)tris(1H-indazol)sentezi	22
Şekil 3.4. 1,1',1''-(2,4,6-trimetilbenzen-1,3,5-triyl)tris(metilen)tris(1H-indazol) kimyasal yapısı	24
Şekil 3.5. NH ₄ ⁺ iyon-seçici PVC membran elektrotun şematik gösterimi	25
Şekil 3.6. İyon seçici elektrotların ölçüm sistemi	30
Şekil 3.7. İyon seçici elektrotların ölçümlerinin yapıldığı programdan bir kesit	30
Şekil 4.1. ¹ H- indazol bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	32
Şekil 4.2. ¹ H- indazol bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	32
Şekil 4.3. 1,1',1''-(2,4,6-trimetilbenzen-1,3,5-triyl)tris(perfluorometilen)tris tris(1H-indazol)'e ait ¹ H-NMR spektrumu	33
Şekil 4.4. Amonyum iyon seçici elektrotun kalibrasyon eğrisi	36
Şekil 4.5. Elektrot ömrünün belirlenmesi çalışmaları	37
Şekil 4.6. İyonoforun hidrojen iyonuna cevabı	39
Şekil 4.7. İyonoforun farklı pH larda amonyum iyonuna cevabı	39

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 4.1. 1, 1',1''-(2,4,6-trietilbenzen-1,3,5-triyl)tris(metilen)tris(1H-indazol)'e ait elementel analiz sonuçları	34
Çizelge 4.2. Elektrotların tayin limitleri, çalışma aralıkları ve eğimleri	38
Çizelge 4.3. Amonyum iyon seçici elektrotun farklı katyonlara karşı seçicilik katsayıları	41
Çizelge 4.4. Amonyum iyon seçici elektrotlar ile kan örneklerinde amonyum tayini	42
Çizelge 4.5. Amonyum iyon seçici elektrotlar ile idrar örneklerinde amonyum tayini	42

SİMGELER DİZİNİ

Simgeler

Açıklama

E°	Standart Elektrot Potansiyeli
E_s	Faz sınır potansiyeli
E	İndikatör 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

Kısaltmalar

Açıklama

C_i	Tayin edilen iyonun derişimi
C_j	Bozucu iyon derişimi
DBP	Dibutilftalat
DBS	Dibutilsebakat
DMS	Dimetil sebakat
DMSO	Dimetilsülfoksit
DOA	Bis(2-etilhekzil) adipat
DOS	Bis(2-etilhekzil) sebakat
E_{Ag/AgCl}	Ag/AgCl referans elektrodun potansiyeli
E_{hücre}	Hücre potansiyeli
EDTA	Etilen diamin tetra asetikasit
İSE	İyon-seçici elektrot
K_{i,j}Pot	Seçicilik katsayısı
KTpCIPB	Potasyum tetrakis(p-klorofenil)borat
NaTPB	Sodyum tetrafenilborat
o-NPOE	o-Nitrofeniloktil eter
o-NPPE	o-Nitrofenilpentil eter
pH	Hidrojen iyonu derişiminin eksi logaritması
PVC	Poli(vinilklorür)
S	Elektrodun eğimi

1. GİRİŞ

Son zamanlarda çevresel ve biyolojik numunelerde anyon ve katyonların doğru, hassas ve güvenilir bir şekilde tayini büyük önem taşımaktadır. Bu sebeple sık kullanılan yöntemlerin başında kromatografik yöntemler gelmektedir. Bu yöntemlerin genelde oldukça pahalı ve uygulanmasının zor olması nedeniyle son yıllarda yapılan tayinlerin farklı yöntemlerle gerçekleştirilmesi üzerine yapılan çalışmalar artmaktadır. Bu tayin yöntemlerinden en çok kullanılanı potansiyometrik yöntemlerdir.

Potansiyometrik yöntemler sulu çözeltilerdeki iyonik türlerin tayinlerinde iyon seçici elektrotların (İSE) kullanımıyla birlikte yaygın olarak uygulanmaktadır. İyon-seçici elektrotlarla ilgili yapılan bilimsel çalışmaların ve araştırmaların büyük bir kısmı, bir çok iyon yanında sadece bir iyon seçicilik gösteren elektrotlar üzerinedir.

İlk iyon-seçici elektrot olarak hidrojen iyonuna duyarlı cam membran elektrot geliştirilmiştir. Bu elektrot pH cam elektrodun temelini oluşturmuştur. İlerleyen zamanlarda camın oluşum yapısı değiştirilerek Na^+ , K^+ ve Li^+ gibi iyonlara duyarlı cam membran elektrotlarda geliştirilmiştir. Elektrotlar ile ilgili çalışmalar, tasarımları daha kolay olan iyon-seçici polimer membran elektrotların ortaya çıkmasıyla çeşitlilik kazanmıştır. Polimer matriks içinde çeşitli polimerler yanında genellikle PVC kullanılmaktadır. Polimer matriks, PVC, plastikleştirici, iyonofor madde ve direnç düşürücü gibi katkı maddeleride bulundurmaktadır. Daha sonraki yıllarda değişik yapılarda mineral membranlar geliştirilerek diğer katyonlara duyarlı elektrotlar hazırlanmıştır. Ancak bu membranların fazla seçici olmaması ve yavaş cevap vermeleri, birçok anyon ve katyona yüksek duyarlılık gösteren sıvı- membran elektrotların geliştirilmesine neden olmuştur. Günümüzde artık sıvı-membran İSE ve bunlara ek olarak son yıllarda uygulama alanı bulan ve sık kullanılmaya başlayan tamamıyla katı-hal kontakt İSE vasıtasıyla birçok anyon ve katyon hassas, doğru, kolay ve seçici olarak tayin edilebilmektedir.

İyon-seçici elektrot teknolojisindeki gelişmeler, çalışma mekanizmalarının anlaşılması, ekonomik oluşları ve akış hücrelerinin hazırlanabilmesi nedeni ile bu tür elektrotların akış-enjeksiyon analizi ve kromatografik sistemlerde dedektör olarak yaygın bir biçimde kullanılmasına imkân sağlamaktadır.

Pratik uygulama alanının çok olması, bu konuya olan ilginin artmasına neden olmaktadır. 1990 yılından bu yana iyon seçici elektrotlar ile ilgili çok sayıda makale bulunmaktadır (Bühlmann ve ark., 1998). İSE hakkındaki temelde olan ilgiyi en çok klinik kimya çekmektedir. Bu konuda örnek verilecek olursa, sadece klinik kimya laboratuvarlarında yaklaşık bir milyardan fazla üzerinde İSE aracılığıyla kandaki elektrolitlerin tayini yapılmakta olduğu anlaşılmıştır. İSE'ler genellikle analitik kimyada (klinik kimyada) çok kapsamlı uygulama alanına sahiptirler. İSE hazırlanmasında ve farklı iyonların seçicilik özelliklerinin artırılabilmesi için iyonoforlar kullanılmaktadır. Özel uygulamalarda kullanılan İSE'ler için her bir tip membranın kendine özgü karakteristik özelliğini oluşturmalıdır. Kullanılan membran çeşitleri, cam, katı hal, sıvı iyon değiştiricili PVC membran yada gaz duyarlı prob şeklinde olabilmektedir. Nötral taşıyıcılı ve sıvı iyon değiştiricili elektrotların yapımında kullanılan membranlarda bulunan iyonoforların bağlandıkları grupların iyon aktif ve büyük olması istenir. Daha çok hidrofobik özellikteki bulunan grup, iyonoforun organik fazda kalmasını yardımcı olarak, polar özellikteki iyonun aktif uçlarının organik faz ve suyun oluşturmuş olduğu ara yüzeye yönelmesiyle sulu fazdaki iyonları bağlanmasına yardımcı olmaktadır. Büyük hidrofobik gruplar, genellikle uzun zincirli alkil gruplarına bağlanmayı tercih etmektedirler. Son yıllarda büyük bir gelişme gösteren İSE'ler, bu türdeki tayinler içerisinde çok geniş uygulama alanı bulmuştur.

Bu çalışmamızda, amonyum iyonuna karşı yüksek seçiciliğe sahip olan bit tripodal reseptör kullanılarak iyon seçici yüksek elektrot geliştirilmiştir. Geliştirilen bu elektrotların ömrü, cevap süresi, çalışma aralığı, tayin limiti, seçicilik katsayısı ve diğer cevap karakteristikleri araştırılmıştır. Ayrıca, bu elektrodun çeşitli analitik amaçlarla kullanılıp kullanılmayacağına belirlenmesi amacıyla kan ve idrar örneklerinde uygulamaları yapılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

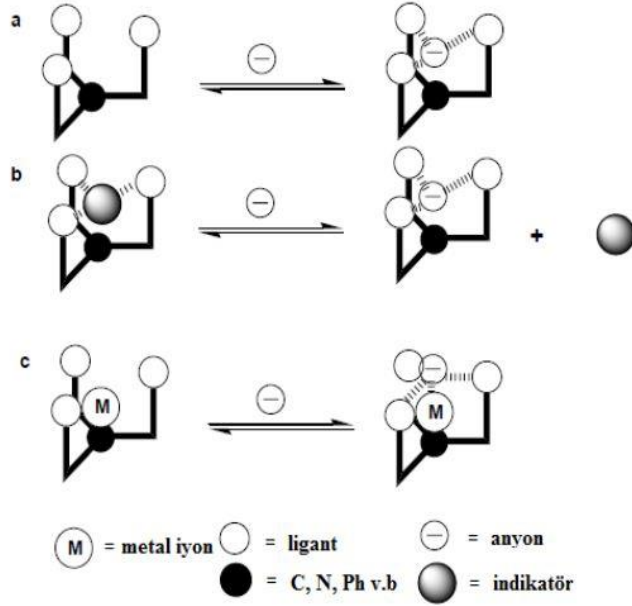
2.1. Tripodal Reseptörler

Her bir kolu hedef iyon ile koordine olabilen bir fonksiyonel grup taşıyan çok kollu tripodal reseptörler, asiklik iyonoforların özel bir türünü oluşturur. Preorganizasyona göre siklik ile asiklik ligandlar arasında oldukları varsayılan tripodal reseptörler, benzer asiklik reseptörlere göre, iyonlar ile daha etkili kompleks yapabildikleri bilinmektedir (Berocal ve ark., 2000). Tanıma motifi olarak tripodal temelli reseptörler iyon seçici elektrot membranlarında ve optik sensörlerde tanıma bileşeni olarak başarılı bir şekilde kullanılmaktadır (Reinoso-Garcia ve ark., 2005; Kim ve ark., 2002; Kim ve ark., 2002; Sasaki ve ark., 2001; Reinoso-Garcia ve ark., 2006; Schmuck 2006; Wei ve ark., 2005; Niikura ve ark., 1999; Wiskur ve ark., 2001). İyonların seçici olarak tanınması ve duyarlılığı, çevresel kontrol, endüstriyel amaçlardan klinik teşhislere kadar birçok alanda önemlidir.

Tripodal moleküler platform, ligand gruplarının takılabildiği üç kol sağlamaktadır. Moleküler dizayn; seçicilik, kararlılık ve kompleksleşme gibi bağlanma özelliklerinin kontrol edilmesine izin verir. Bir tripodal reseptörün seçiciliği büyük oranda kollarının rijitliği ve kavite büyüklüğüyle ilişkilidir (Fan ve ark., 2002). Tripodal reseptörlerin veya ligandların, monopodal ve hatta bipodal reseptörlere göre birkaç avantajının var olduğu bilinmektedir. Bu avantajlar: (1) Artan şelat etkisinden dolayı tripodal reseptörler genellikle metal iyonlarına çok güçlü bir şekilde bağlanabilir. (2) Tripodal ligandların hacimliliği, metal iyonuna karşı reaktiviteyi kontrol edebilecek şekilde ayarlanmasına imkân verir. Bu ayırt edici özelliklerinden dolayı yapay tripodal reseptör sisteminin dizaynı ve geliştirilmesi supramoleküler kimyada aktif bir çalışma alanıdır (Berocal ve ark., 2000; Reinoso-Garcia ve ark. 2005). Oysa bunlardan çok azı iyon duyarlılığı uygulamalarından bahsetmektedir.

Sentetik bir reseptörün spesifik bir analite karşı seçiciliği, host-guest arasındaki çoklu etkileşimlerle belirlenir. Reseptör bir çok fonksiyonel grup içerebilir. Bu gruplar analitin şeklini ve büyüklüğünü tamamlamak için organize olmalıdır. Toplam reseptör iyon etkileşimlerini belirlemede reseptörün topolojisi önemlidir. Tripodal sentetik

reseptörler asiklik iyonoforların özel bir sınıfını oluşturur ve hedef iyonla koordine olabilecek çok kollu ligantlardan oluşur. (Sato ve ark., 1999; Ballester ve ark., 2009; Fan ve ark., 2007). Tripodal reseptörler anyonlarla üç farklı şekilde etkileşim göstermektedir (Şekil 2.1.).



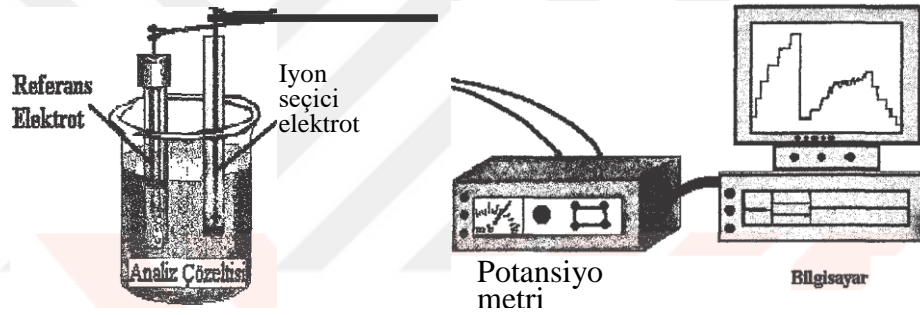
Şekil 2.1. Tripodal reseptörlerin etkileşimi a) doğrudan hidrofobik veya hidrojen bağı gibi non-kovalent etkileşimlerle anyonu bağlama; b) metal kompleks ile elektrostatik etkileşme; c) indikatörle yer değiştirme.

2.2. Potansiyometri

Potansiyometrik ölçümlerde referans elektrot, indikatör elektrot ve son olarak potansiyel ölçme düzeneğine ihtiyaç vardır. Bu işlemde yüksek miktarda akım çekilmezken elektrokimyasal hücrelerin potansiyeli ölçülür. 20. yüzyılın başından beri, potansiyometrik sistemlerin kullanımı, titrasyon ve dönüm noktasının belirlenmesi amacıyla kullanılmaktadır. İlerleyen zamanlarda bu sistemler, iyon seçici membran elektrotların doğrudan potansiyeli ölçmesiyle iyonların konsantrasyonlarının belirlenmesinde kullanılmaya başlanmıştır. Bu elektrotlar, yabancı maddelerin oluşturduğu etkilerden etkilenmediği gibi birçok anyon ve katyonun hızlı ve uygun olarak nicel tayinin yapılmasına imkan vermektedir. Laboratuarlarda, günlük

potansiyometrik ölçme sayısı, herhangi bir enstrümental ölçme sayısından daha fazla olabilir. İmalatçılar, çoğu tüketim maddesinin pH'sını ölçer; klinik laboratuvarlarda hastalıkların ilerleyişini takip etmek için dikkat çeken bir gösterge olan kan gazları derişimlerini ölçmektedir. Sanayi ve şehir atık sularında, sürekli olarak pH ve kirletici derişimleri tayin edilmekte olup deniz bilimciler deniz suyundaki karbon dioksiti ve diğer dikkat çeken değişkenleri sürekli olarak takip ederek sıkça tayinleri gerçekleştirilir (Skoog ve ark., 1998).

Potansiyometrik sistemler için kullanılan sistemler kullanımı ve bulunması kolay ayrıca ucuzdurlar. Bu sistemler daha çok referans elektrot / analit çözeltisi / indikatör elektrot / tuz köprüsü ve potansiyel ölçüm cihazından meydana gelmektedir.



Şekil 2.2. Bilgisayar kontrollü potansiyometrik ölçüm sistemi ()

2.2.1. Potansiyometrik tayin ilkesi

Modern bir iyon seçici elektrotta, iyon seçici membran, iç standart ve test çözeltisinde bulunan iyonların birbirlerinden ayrılmasını sağlar. Elektronlar, basit iyonlar veya test edilen iyonun yüklü ya da nötral kompleksler membranımızın iç kesimlerine doğru iç standart çözeltinin kompozisyonuyla orantılı olarak taşınmaktadırlar. Böylece oluşan elektrostatik motor kuvveti (EMK), standart referans elektrotun yarı hücresiyle, membran elektrot yarı hücresi birleştirilerek ölçümü yapılır.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots} \quad (2.1.)$$

E = İndikatör elektrot potansiyeli

E^0 = Standart elektrot potansiyeli

R = Gaz sabiti, 8.314 J.mol⁻¹.K⁻¹

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

F = Faraday sabiti = 96.486 J.volt⁻¹

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

[A], [B], [C] ve [D] = Elektrottaki iyon konsantrasyonları

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

2.3. 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. İyon seçici elektrotlar az veya çok birden fazla iyonla cevap verebilir, ancak bir iyonla karşı fark edilir bir seçicilik gösterirler.

2.3.1. Sıvı membran iyon seçici elektrotlar

Sıvı membrane esaslı iyon-seçici elektrotların çalışma ilkesi katı-hal ve cam elektrotları ile aynıdır. Sıvı-membran elektrotlarda membran, hidrofobik bir iyon değiştirici emdirilmiş bir sıvıdır. İyon değiştiricilerin genel özelliği zıt kutupla yüklü bölgelerinden ve organik nötral bölümlerinden ufak iyonları bağlama kabiliyetine sahip olmalarıdır. Membran yüzeyinde iyon-değişim işlemi daha hızlıdır. Elektrodun seçiciliği genellikle bu iyon değişim uygulaması esnasında oluşan kompleksin kararlılığına bağlıdır.

2.3.2. İyon-seçici membranların özellikleri

Membran elektrotlarını, seçici hale getirmek için belli katyon veya anyonlara duyarlı çeşitli özellikler taşımaktadır. Bu nitelikler aşağıdaki belirtilmiştir:

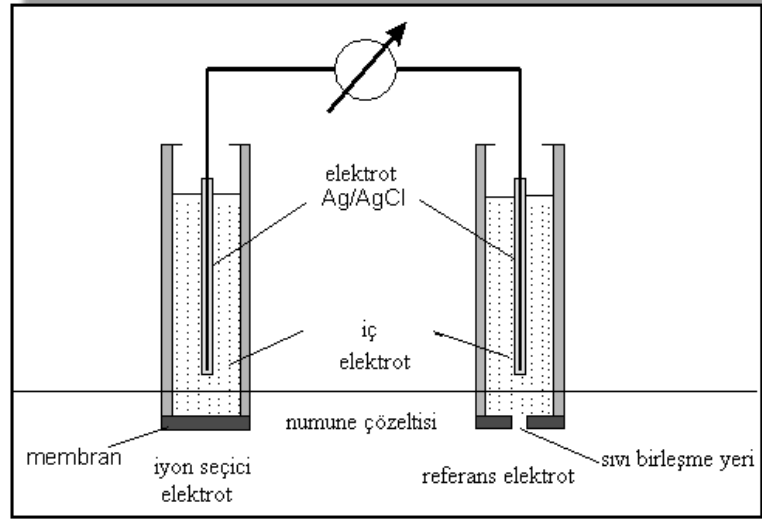
En az çözünürlük : İyon seçici membranların, seçici ortamda bulunmaları için gerekli olan özelliklerinden biride analit çözeltilerindeki (genellikle sulu çözelti şeklinde) çözünürlükleri sıfıra yakınlığıdır. Bunun sebebi membranların çoğunda, silika camlar veya polimerik reçineler gibi büyük moleküllerin bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Çözünürlüğü düşük olan gümüş halojenürler, iyonik ve anorganik bileşiklerin kullanılmasıyla membranlar hazırlanır.

Elektriksel iletkenlik : Her membran çok ufakta olsa elektriksel bir iletkenlik özelliğini bünyesinde bulundurması gerekir. Sıklıkla bu iletkenlik, tek yüklü iyonların membran içerisinden geçmesiyle oluşmaktadır.

Analite karşı seçicilik : Membran matriksinde bulunan çeşitli türler, analit iyonuna karşı ayırt edici olarak bağlanma özelliğine sahiptirler. Üç çeşit bağlanma biçimi bulunmaktadır. Bunlar sırasıyla; iyon değişimi, kristallenme ve kompleksleşmedir.

2.3.3. İyon-seçici elektrotların prensibi ve tasarımı

Şekil 2.3'de görüldüğü üzere bir çeşidin belirlenmesi amacıyla gerekli olan potansiyometrik hücre şekli görülmektedir. Bu hücre içerisinde membran elektrotu bulunmaktadır. Potansiyometrik hücreler, bir referans elektrotun yanısıra birde membran elektrotların bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. İyon seçici elektrot, çözelti içerisinde bulunan belirli olan iyonun potansiyel değerini ölçmektedir. Bu sayede sabit potansiyele sahip olan kararlı referans elektrotlara göre ölçüm yapılmaktadır. Bu referans elektrotlar güçlü bir iç mukavemete sahip olan elektronik voltmetreye bağlanmaktadır. Elektrotlar arasındaki potansiyel değer farkı, çözelti içinde bulunan kendine has özellikteki iyonun aktivitesine bağlı olarak bulunur ve bu sayede nicel analiz yapılarak ölçümü sağlanır.

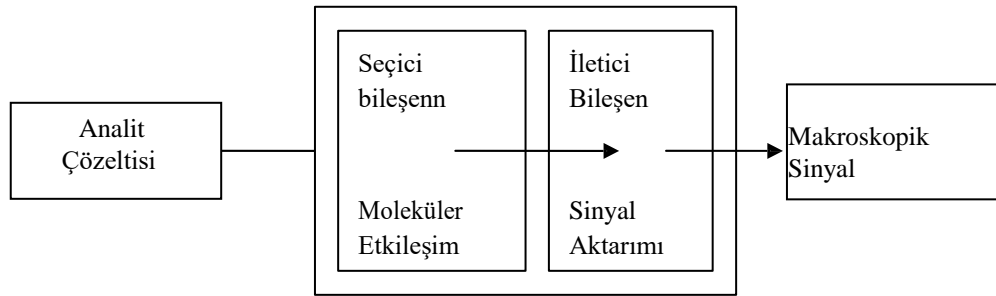


Şekil 2.3. İyon seçici elektrotların kullanılmasıyla oluşturulmuş potansiyometrik hücre şeması

Membran elektrotunda bulunan iç çözeltinin birden fazla işlevi bulunmaktadır. Bunlardan birincisi, tayin edilmek istenen iyonda bulunan membrandaki konsantrasyon değerinin sabit olması, diğeri ise referans elektrodun bir bölümü olarak iş görmesidir.

2.3.4. İyon seçici elektrotların cevap mekanizması

Kimyasal sensörler iki bileşenden oluşmaktadır. Bunlar birincisi seçici diğeri ise iletimi sağlayan bileşen olmak kaydıyla iki kısımdan oluşmaktadır. Seçici bileşende bulunan kimyasal bilgi, iletici bileşen aracılığıyla ölçülebilen bir büyüklüğe çevirmektedir (Şekil 2.4.).

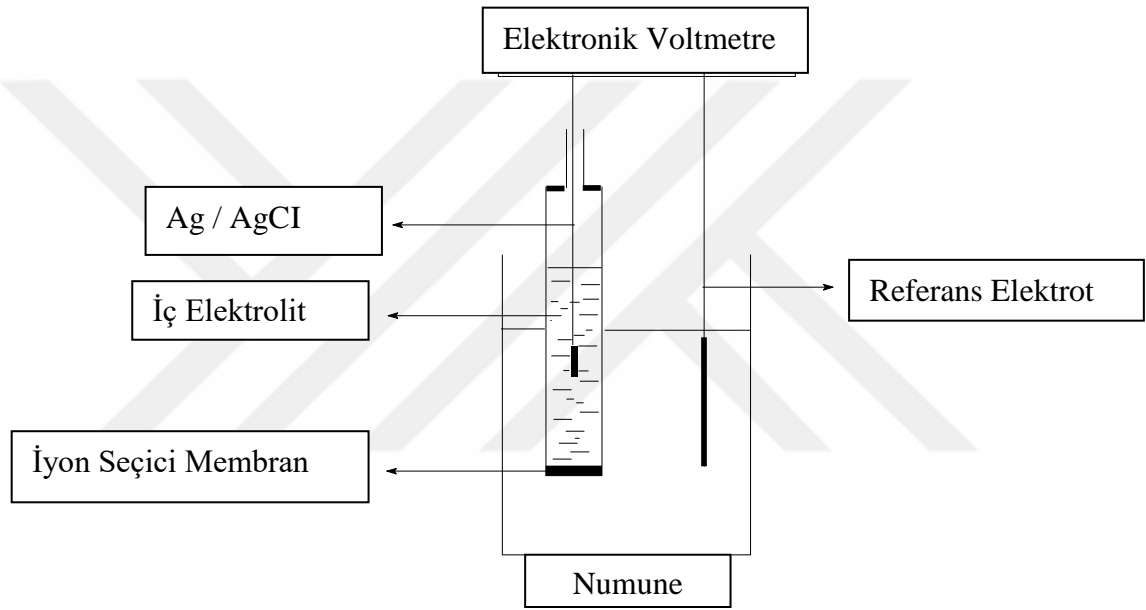


Şekil 2.4. Kimyasal bir sensörün çalışma mekanizması

Potansiyometrik sensörler, çözelti içerisindeki yüklü türler ile seçici bileşenler arasındaki kimyasal etkileşimleri sonucunda bir indikatör elektrotun referans

elektroda göre elektrokimyasal bir potansiyel göstermektedir. Potansiyometrik indikatörlerin elektrotlarında bulunan seçici bileşenlerinde seçici membran bulunabilir.

Daha çok plastikleştirilmiş polimerik fazlarda (PVC gibi), lipofilik iyon değiştirici bölgelerinin yanında birde iyonofor bulunduran iyonoforlu İSE membranlarının, numune ve iç elektrolit çözeltisinde olmak üzere, iki sulu çözelti arasına konulmaktadır (Şekil 2.5.). İyonoforlar, analiti tersinir olarak seçici bir şekilde bağlanmaktadır. Bu bağlama sonucunda membrana seçicilik kazandırmaktadır. Böylece potansiyometrik sensörlerin gelişiminde de önemli bir rol oynamaktadır.



Şekil 2.5. İyon seçici elektrot kullanılarak oluşturulan potansiyometrik hücrenin şeması

Kinetik model (ya da iyon aktarım modeli), faz sınırı potansiyel modeli ve membran ara yüzey modeli (veya boşluk yükü modeli) gibi birbirine zıt olan üç farklı modelin kullanılmasıyla İSE'ların cevabını açıklamaktadır (Morf, 1981). Bu modele göre, membran boyunca iyon aktarımı gerçekleşmeli ve seçicilikler iyon hareketine bağlı olduğunu belirtmektedir. Faz sınırı potansiyeli modeli, bu modelde her bir fazın içindeki termodinamik dengeler ve elektronötrallik şartından yararlanmanın yanı sıra, iki faz arasında kinetik sürecinin hızlı olduğunu varsayarak potansiyelin sulu faz ve organik membran fazının ara yüzeyinde meydana geldiğini savunan modeldir. Bu modelde, numune membran ara yüzeyinde iyonların kendiliğinden denge oluşturması sonucunda dağılmasını açıklamaktadır. Membran-ara yüzey modeli ise, numune ile membran ara yüzeyinde bulunan faz sınır potansiyelinin bu yüzeyde bulunan iyon

seçici yük ayırımından dolayı kaynaklandığını belirtmektedir (Bakker ve ark. 1999, Demirel, 2004)).

2.3.5. İyon-seçici elektrotların cevap fonksiyonu

Potansiyometrik hücrenin EMK'sında bulunan diğer bütün faktörler sabittir. Pratik öneme sahip olması durumunda İSE'lerin cevabı *faz sınır potansiyeli* (E_s) (Eşitlik 2.2) ile açıklanmaktadır,

$$E_s = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_i(suda)}{a_i(org)} \quad (2.2)$$

Bu eşitliğe göre; R gaz sabiti, T sıcaklık, F Faraday sabiti ve z analitin yükünü ifade etmektedir. E^0 standart potansiyeli ve a_i ilgili fazlardaki iyon aktivitelerini ifade eder. Kütle, yük denklilikleri ve kompleks oluşum dengesine oluşarak membranda kompleksleşmemiş iyonun, $a_i(org)$, aktivitesini hesaplamasına yardımcı olmaktadır. Bu hesaplama için birçok farklı durumda *faz sınır potansiyeli* kullanılmıştır. $a_i(org)$ büyüklüğü, $a_i(suda)$ büyüklüğüne bağlı değilse İSE cevabı Nernst eğimi olan $59/z$ mV/pX değerine sahiptir. Eğimdeki görünür sapmaları ya $a_i(org)$ 'in $a_i(suda)$ ile değişmesi ya da membran yüzeyi ve tüm numune arasındaki $a_i(suda)$ farklılıklarıyla açıklanabilmesi mümkündür. Bozucu bir iyonun etkisi, Nernst eşitliğinden türetilen ve kullanılmaya devam eden Nikolskii-Eisenman eşitliğiyle (Eşitlik 2.3) tanımlanmıştır:

$$E = E_i^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \left(a_i(suda) + K_{i,j}^{pot} a_j(suda)^{z_i/z_j} \right) \quad (2.3)$$

Analit ve bozucu iyonun potansiyeli dikkat çeken ölçüde etkilediği aktivite aralığında Nikolskii-Eisenman eşitliği $z_i \neq z_j$ olduğu durumda geçerli değildir. Ancak, bu eşitlik kalibrasyon eğrisinde $a_i \ll K_{ij}^{pot} a_j^{z_i/z_j}$ ve $a_i \gg K_{ij}^{pot} a_j^{z_i/z_j}$ ile sınırlanan doğrusal aralıkta geçerlidir. Nikolskii-Eisenman eşitliğinin bu eksikliğine rağmen, potansiyometrik seçicilik faktörü ($K_{i,l}^{pot}$) bozucu türlerin miktarının ölçülmesinde mümkün olan en iyi yoldur; çünkü, bu eşitlik membranın iyon değişimi seçiciliğini karşılar. Ancak, $z_i \neq z_j$ için iyon karışımlarının cevaplarını doğru olarak tanımlamakta

$K_{i,l}^{pot}$ 'ın değerlendirilerek daha kompleks eşitlikler kullanılmıştır. Rastgele bir sayıdaki bir, iki ve üç yüklü iyonlar için geçerli olan ve çok yönlü ihtiyaca en iyi cevap veren eşitlik yakın zamanda geliştirilerek literatürde araştırma sonucu bulunabilmektedir (Nägele ve ark. 1999, Demirel, 2004).

2.3.6. İyon-seçici elektrotların cevabına iyonoforun etkisi

Polimerik membran elektrotların seçiciliğinden daha çok lipofilik kompleksleştirici adı verilen iyonoforlar mesuldür. Lipofilik iyonoforun eşleme seçiciliği, membranın iyon değişim seçiciliğini mecburi olarak ortaya çıkardığında elde edilmektedir. Buna uygun iyonofor seçimi ile kation ve anyon seçiciliğinde önemli derecede farklılık elde edilmektedir. Son yıllarda birden fazla yeni ve güncel açıdan önemli derecede faydalı iyonoforlar keşfedilmiştir. Bu keşifler sürekli bir ilerleme kaydedildiğini göstermektedir. Şu ana kadar benzer membran malzemelerinin kullanılmalarıyla yapılmış olan optik ve voltametrik/amperometrik sensörlerin geliştirilmesinde bu iyonoforlar kullanılmıştır (Bakker ve Meyerhoff, 2000 ;Demirel, 2004).

2.3.7. İyon-seçici elektrotların cevabına plastikleştiricinin etkisi

İçerisinde poli(vinil klorür) (PVC) barındıran membranlar daha çok o- NPOE veya DOS gibi yüksek kaynama noktasına sahip olan organik sıvılar vasıtasıyla plastikleşebilirler. Bu plastikleştiriciler vasıtasıyla, camsı geçiş sıcaklığını düşürür ve iyonların dağılımını kolaylaştırarak membranın polarlığını arttırmaya yardımcı olurlar. Bu sayede iyonoforların hareketli olmasına yardımcı olurlar (Antonisse ve Reinhoudt, 1999). Plastikleştirici yardımıyla hazırlanan PVC membranları belirli bir zaman sonra elektroaktif bileşenlerinden ayrılabilir. Bunun olmamasını sağlamanın en iyi yöntemi plastikleştirici kullanmamaktır. Fakat genellikle plastikleştiricilerin kullanılmaması, membranın PVC polimerinden dolayı analit iyonlarını geçirebilme özelliğine olmasını engellemektedir (Choi ve Moon, 2001). İSE'lerin, kaplanmış tel elektrotlar ile kimyasal alana etkili transistörler gibi mikrosensörlere göre daha büyük membran yüzey özelliği mevcuttur. Bu yüzden membran bileşenlerinin sızması daha uzun zaman alarak membranın ömrünün artmasına yardımcı olmaktadır. Yüksek

elektrik geçirgenliğinin yanı sıra hidrofobik özelliğede sahip olan plastikleştiriciler (o-NPOE gibi) membran yapımında daha çok kullanılmaktadır (Choi ve ark., 2005; Demirel, 2004) .

2.3.8. İyon-seçici elektrotların cevabına iletkenlik arttırıcının etkisi

İyon değıştirici özelliğı olmayan iyon seçici membranlar, İSE'larda stabil olarak istenen performansı göstermemektedirler. Eşitlik 2.1' göre, İSE membranında ölçülen iyon aktiviteleri numune ile orantılı olarak değışim gösteriyorsa, potansiyel membran fazıyla numune arasındaki tek bir tuzun dağılmasından dolayı sabit kalmaktadır. Numune içerisinde sade elektrolitler içermesi durumunda, nötral iyonofor bulunduran sıvı ve polimerik membran elektrotlarda iyonik safsızlıkları ya da belirli bir amaçla ilave edilmiş olan lipofilik iyon değıştiricisi bulunmayan membranların, derişimden bağımsız olarak davrandığı deneysel olarak ispatlanmıştır (Bühlmann ve ark., 1995; Yajima ve ark., 1997).

Son yıllarda lipofilik iyonik kısımların aktif edilmesiyle elektriksel olarak yüklü olan iyonoforlarda bulunan membranların seçiciliklerinin geliştirilebilmesinin mümkün olduğu gözlenmiştir. Bir çok sayıda, tek yüklü iyonofor esaslı elektrotların kullanılmasıyla, analit iyonu seçicilikleri analit iyon yoluyla aynı işarete ve aynı yükte bulunan iyonik bölgeler katkı sağlıyarak artacağı belirtilmiştir (Bakker ve ark., 1999).

Cevap fonksiyonu gösteren karmaşık modlu çok sayıda farklı iyonofor bulunmaktadır (Badr ve ark., 1995). Örnek verilmesi gerekirse asidik ve bazik özelliğini bünyesinde bulunduran H⁺ taşıyıcısı, farklı iyonik bölgeleri bulunduran İSE membranlarına göre çok farklı pH cevabı verdiği bilinmektedir. Diğer yandan iletkenlik arttırma özelliğı bulunmayan membranlar bazen çok geniş bir aralığa sahip olan bir yarı Nernst cevap eğimi verebilmesi mümkündür (Yanming ve ark. 1998). Bunun haricindeki sistemlerin duyarlılığı arttırmak içinde görünür super Nernst cevap eğimlerini kullanarak ayarlanabilmesi mümkündür (Amemiya ve ark., 1998). Direk olarak etki yapan dengelere ilave olarak, iyonik bölgelerin iyonik şiddetindeki değışimiyle, başka bir etkiye sahip olmaktadır. Bunlardan düşük polariteli membranlarda bulunan tetraalkil amonyum tetrafenil borat gibi lipofilik bir inert elektrolitin eklenmesiyle iyonik şiddetin

arttırılmasına katkı sağlamaktadır. Tek yüklü iyonların diğer çift yüklü iyonlar üzerindeki seçiciliği olumlu özelliğe sahiptir (Nägele ve ark., 1999). Bahsedilen tüm bu özellikleri, faz sınırı potansiyel modelinde gözlemek mümkündür. Yapılan son çalışmalarda, iyonoforun tek başına iyon seçici membranları kullanarak potansiyometrik cevabın öğrenilmesine olanak sağlamadığını ifade etmektedir (Demirel, 2004).

2.3.9. İyon-seçici elektrotların cevabına polimer desteğin etkisi

Polimerik iyon seçici elektrot membranları, daha çok destek maddesi olarak kullanılan poli(vinil klorür) (PVC), silikon kauçuğu ve poliüretan esaslı polimer türlerini kullanmaktadır (Choi ve ark., 2005).

PVC-COOH'nin ayrılma prosesinde, plastikleştiricilerin polaritesine bağlı olduğu kadar deney çözeltisinin pH'sında etkili olduğu ifade edilmektedir (Lindner ve ark., 1988; Lindner ve ark., 1993, Cosofret ve ark., 1994).

Plastikleştiricilerin ilavesiyle elastomerik özellik kazanan bu polimerler, silikon yüzeylerin tutunmalarının yanı sıra biyo uygulanabilirlik özellikleri PVC membranlarına göre daha iyi olduğu gözlenmiştir. Bunun sebebi, iyonların membran fazda yeterince dağılmasını engellemesinden dolayı kaynaklanmaktadır. Bundan dolayı, membranın direnci yüksek olmakta ve daha fazla lipofilik iyonik katkısının ilavesiyle membran direncinde çok az bir azalmaya sebebiyet verecektir. Membran direncini sadece lipofilik tuzlar azalmamaktadır. Bu yol membrana plastikleştirici ilave edilmesiyle mümkündür. Fakat bu durumun, dayanıklılıkta polisiloksanların avantajlarını büyük bir azaltma meydana getirmektedir. Bu tip membranların dayanıklılıklarını, plastikleştiricilerde meydana gelen belli miktardaki azalmadan dolayı gerçekleşmektedir (Demirel, 2004).

Polisiloksan membranların polaritelerini arttırmanın diğer bir yolu ise polisiloksan iskelet yapısına polar sübtitüentlerin katılması şeklinde olan bağlanmadır. Bu bağlanmalar, polisiloksanlara nispeten polar siyanopropil grupların başarılı bir şekilde bağlanmasıyla gerçekleşmektedir. Polisiloksan membranlarda yeterli miktarda

mekaniksel kararlılığa sahip olmak için siloksan zincirleri çapraz bağlanması gerekmektedir (Antonisse ark.,1999).

2.3.10. İyon-seçici elektrotların karakteristik özellikleri

2.3.10.1. Seçicilik ve seçicilik katsayısı belirleme yöntemleri

Bir elektrotlardaki en önemli özellik, bir numune içerisinde uygun bir ölçümün olup olmayacağını göstermesine olanak sağlamasıdır. Bir iyon seçici elektrot kendine özgü olan bir iyonla cevap verebilirken, çözeltide bulunan farklı iyonlarada cevap verebilmesi mümkündür.

Seçicilik katsayısını hesaplamak için literatürlerde bazı yöntemler verilmiştir. Seçicilik katsayısının belirlenmesinin sebebi, bir numunedeki çeşitli türlerin aktivitelerinin ve seçicilik katsayılarını uygun bir eşitlikte yerine koymak ve İSE'nin EMK cevaplarını önceden tahmin edebilmesini mümkün kılmaktır. Bundan dolayı, Nikolskii Eisenman eşitliği kullanılmaktadır (Eşitlik 2.3) (Demirel, 2004).

2.3.10.2. Duyarlılık

Elektrotun duyarlılığını, kalibrasyon eğrisinin doğrusal kısmına olan eğimi olarak adlandırılmaktadır. Daha çok kullanılan İSE'ler, Nernst eşitliğine göre cevap vermektedirler (Eşitlik 2.1). Buna göre, analitin yükü olan z_1 'nin artmasıyla, elektrot duyarlılığında kayda değer azalma gözlenmektedir.

Tek yükü bulunan bir iyonun her 10 katlık aktivite değişimi için 59 mV'luk bir EMK değişmesi gözlenmektedir. Fakat iki yüklü iyon için bu değer yarısı şeklinde olması beklenmektedir.

2.3.10.3. Doğrusal çalışma aralığı

IUPAC'akın açıklamasına göre doğrusal çalışma aralığı, hücrenin potansiyelinde

meydana gelen değişime göre çizilen iyonik aktivitesinin yanıtına bağlı olarak logaritmasını alınır ve bu logaritmanın grafiği yardımıyla elde edilen alt ve üst tayin sınırları arasında kalan bölgenin tamamı olarak tanımlanmıştır (Anonymous 1994). Doğrusal çalışma aralığı her zaman geniş olması istenir bunun sebebi daha fazla değişimi görebilmek ve tayin aralığının daha fazla gözlenebilmesidir. Fakat düşük derişimlerin (gözlenebilme sınırı) yönünden gözlenebilmesi için kullanılan cihazlar hem karmaşık hemde pahalıdır. Bu sebepten, eser analiz yapılırken İSE'nin kullanımı daha düzgün bir hale getirilmiştir. İSE kalibrasyon eğrileri 10^{-5} – 10^{-1} M derişim mesafesinin doğrusal bir cevap yoluyla göstermektedir. Fakat son yıllarda yapılan çalışmalar neticesinde, bu doğrusal aralığı çok daha düşük derişim bölgelerine genişletme çalışmaları amaçlanmıştır (Amemiya ve ark., 1998).

2.3.10.4. Gözlenebilme sınırı

IUPAC'ın tanımına göre gözlenebilme sınırı, düşük derişimde bulunan hücre EMK'sının ortalama EMK değerinden saptığı ortamlar altındaki konsantrasyonu olarak tanımlanmaktadır (Anonymous, 1994). İnceleme yapılan İSE'lerin bir çoğu mikromolar aralıkta gözlenebilme sınırından çok uzaktır. Bunun sebebi, birçok kayda değer uygulamanın yanı sıra seçicilik katsayılarının güvenli tayinine engel olmasından dolayı meydana gelmektedir. Oldukça yüksek olan bu değerlerin tamamını elde etmenin başlıca iki temel sebebi mevcuttur. Bunlardan ilki, eser miktarda bulunan iyonların seviyelerini ölçmesinin sıkıntılı olmasının yanı sıra yüksek saflıkta bulunan sulu numunelerinin rutin laboratuvar koşullarında elde edilmesinin çok zor olmasından kaynaklanmaktadır.

Diğeri ise, iyi şartlandırılma yapılmış olan bir iyon seçici membranın, tipik bir makroelektrot için kabaca 0,1 μmol 'e karşılık gelen 10 mM analit iyonunu bünyesinde bulundurmasıdır. Türlü kimyasal işlemler sonucunda, bahsedilen bu analit iyonlarının çoğunda sulu faz içine sızmakta ve sulu faz sınır tabakasına etkili bir şekilde bulaşmaktadır. İSE'lar, faz sınırı aktivitesi değişimlerinde cevap vermeleri, seyreltik numunede bulunan elektrodun cevabını burada bulunan bölgesel derişimler belirlemektedir. Temel iyona bağlı tayin sınırlarını geliştirmek için yapılan iç dolgu çözeltilinde, bozucu iyonun oldukça yüksek bir konsantrasyona sahip olması ve temel

iyonun düşük (neredeyse 0) konsantrasyona sahip olması beklenmektedir (Sokalski ve ark., 1999).

2.3.10.5. Cevap süresi

Herhangi bir referans elektrodu ile yapılan analitik uygulama elektrodunun ilgili türe karşı gösterdiği ve aynı zamanda elektrodun başarısının özelliklerinin belirlenmesinde önemli parametrelerden biridir (Ganjali ve ark., 2010).

Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği'nin (IUPAC) tanımına göre herhangi bir İSE'un cevap süresi, iyon seçici elektrotla referans elektrot (İSE hücresi) analiti içeren bir çözeltiye eklendikten sonra potansiyelinde kararlı hale ulaşması için geçen zamanın tamamı şeklinde ifade edilmektedir (Anonymous, 1994). Burada ifade edilen kararlı hal değerine ulaşması, eğimden beklenen potansiyel değerine ulaşılması ya da bu değer % 90'ına (t90) yakın gelmesi anlamına gelmektedir. Değişen durumlara göre beklenen değer % 63'üne (t63) veya % 95'ine (t95) ulaşılması, bunun kararlı hal değerine geldiği anlamına gelmektedir.

2.3.10.6. Ömür

Referans elektrotların, herhangi bir değişiklik gözlenmediği sürece uzun süre kullanılmaları istenir. Elektrot ömrü, kullanılan türe göre değişmekle beraber ticari elektrotlarda ilk kullanım sonrası performansın %70'e inen süre olarak kabul edilmiştir. Elektrotların ömrü, kullanılan sayıya göre değişmekle beraber, doğrusal çalışma aralığında ve duyarlılığında gösterdiği değişimide belirlemektedir. PVC membran elektrotlarının kullanımına etki eden faktörlerin en başında membran bileşenlerinin çözeltiye sızması neden olmaktadır (Dalkıran, 2009).

Bir referans elektrodun ömrünün belirlenmesi, bir seri ölçüm yapılması sonucunda kalibrasyon grafikleri yardımıyla çizilmesi ve bu çizimler sonucunda elde edilen eğim değerleri arasında yapılan karşılaştırma sonucunda tespit edilmektedir.

2.4. Amonyum İyonu

Azotun bir formu olan amonyum, NH_4^+ formülüyle gösterilen bir katyon köktür. Tek başına bulunmayan bu atom grubu bileşiklerde +1 değerlikli bir katyon yerini tutar.

Amonyum iyonu, çevresel tarım alanlarında ve nehirlerde de çok yaygın olarak bulunan bir katyondur. Çevresel örneklerde amonyum iyonunun varlığı doğal suların ötrifikasyonu ve kirliliğin boyutlarını göstermektedir. Çevresel amonyumun yüksek seviyesi çiftçilerin tarlaları aşırı şekilde gübrelemesi ve fabrika ve endüstrinin kirletmesi sonucu oluşmaktadır.

2.5. Kaynak Araştırması

Hsuan ve arkadaşlarının 2006 yılında yaptıkları çalışmada potansiyometrik yöntemde üre tayini için hazırlanan biyosensör doğrudan katı hal amonyum iyon seçici elektrot yüzeyi üzerine üreazın immobilizasyonu ile hazırlamışlardır. Karboksilli enzim PVC ve nonactini membran üzerine birleştirme yöntemiyle immobilize etmişlerdir. İmmobilize edilen madde ile tekrar aynı metodu değiştirmeden kalay oksit (SnO_2) / indiyum kalay oksit, cam alt-tabaka kullanılarak pH'a duyarlı elektrotlar amonyuma karşı duyarlı iyon seçici elektrotlar ve üre tayinindeki biyosensör özelliklerini karşılaştırmışlardır. Amonyum iyon seçici elektrotlara göre üre tayin biyosensörleri 0.026 ile 10 mM arasında üre konsantrasyonundaki değişikliklere hızlı ve kararlı bir şekilde yanıt vermiştir. Lineer aralıkta eğim $55,56 \pm 3,15$ mV /zaman değerini tayin limiti olarak kabul etmişlerdir. Yaklaşık 5 UM lik değişim pH değeri değişimi ile üre tayin biyosensörlerinin etkisi olmuştur ve üre tayin biyosensörlerinin özellikleri amonyum iyon seçici elektrotlarla tanımlamışlardır. Buna ek olarak, pH'a duyarlı elektrotlar ve amonyum iyon seçici elektrotlar biyosensörler kullanılarak üre miktarı belirlenmesi yapmışlar ve deneysel sonuçlar karşılaştırmışlar ve tartışmışlar (Nien Hsuan Chou ve ark., 2006).

Yang zheng ve arkadaşları 2009 yılında yaptığı bir çalışmada bir probun dörtlü amonyum iyon seçici elektrot ile ölçülmüş ve anyonik polielektrolitler (APEs), suda çözünebilir olan dörtlü amonyum katyonu (QA^+) serbest konsantrasyonunun

potansiyometrik tespiti için ilave etmişlerdir. APEs bir örnek olarak poliakrilat optimize edilmiş ve tek alkil grubu ile dörtlü amonyum iyonları > C15 büyük bir potansiyel değişiklikleri olduğunu göstermiştir (-80 mV C16 ve -130 mV C18), 10⁻⁶-10⁻⁴ konsantrasyon aralığı içinde ve pH > 8 iken yanıtı hızlı (birkaç dakika) bağımsız bir tepki göstermiştir. APE diğer anyonik, fonksiyonel grup ile, örneğin, heparin ve poli (4-sitiren) içinde tespit etmişler (Xiang ve ark., 2009).

Hsuan ve arkadaşları yaptıkları çalışmada bir iyon seçici membrana göre diferansiyel katı hal üre biyosensörü ile yapmışlar. Katı hal üre biyosensörü üç bölümden oluşmuş kalay oksit (SnO₂) pH elektrodu, nonactin bazlı amonyum iyon seçici elektrot (ISE) ve amonyum iyon seçici membran bazlı üre elektrot bulundurmışlar. Enzim bir iyon seçici zar üzerinde hapsedme yöntemi ile hareketsizleştirilmiş. Uygulama kolaylığı için, SnO₂ / indiyum kalay oksit (ITO) cam cihazı temel substrat olarak kabul edilmiştir. amonyum iyonu seçici membrana göre katı hal üre biyosensörleri 0.013 mM ile 10 mM arasında, üre konsantrasyonları aralığı içinde stabil ve doğrusal, hızlı bir şekilde yanıt vermiştir. Buna ek olarak, gerilim tepkisi, seçicilik, tekrarlanabilirlik ve kararlılık olarak kabul edilmiştir. Deneysel sonuçlar katı hal üre biyosensör girişim iyonlarının etkisi önerilen diferansiyel üre algılama yapısı kullanılarak geliştirilebilir olduğunu göstermektedir. Buna ek olarak, biyosensörler iyi çalışma ve uzun ömür kararlılığı göstermişlerdir (Nien ve ark., 2007).

Do Phuc QUAN ve arkadaşları ise gelişen teknoloji ile birlikte küçültülmüş boyutta sensör çeşitlerinin gelişimi göz önüne alındığında, katı temas amonyum iyonu seçici elektrot araştırmışlardır. İletken bir polipirol bir film elektrokimyasal olarak camsı bir karbon yüzey üzerine kaplanmış, algılama membranı ve katı elektrot yüzeyi arasında bir iç katı madde temas tabakası olarak kullanmışlar. Elektromotor kuvvetini etkileyen önemli parametrelerin sistematik olarak değerlendirilmesini (EMF) yapmışlardır. Bu katı bağlantı sensörlerin performanslarını çoklu olarak ölçüm yaparak ve bir püskürtme akış hücresi sistemi kullanılarak doğrulamışlar. Tasarlandıkları sensörün birincil iyonu ve 56.3 mV 10⁻¹ eğimle pNH₄⁺ aralığında 1-5 üzerinde doğrusal bir tepki için güzel bir seçicilik sergilemiştir. Sensör hızlı bir tepki süresine sahip ve nispeten sağlam ve iyi sonuçlar vermiş, doğal su kaynaklarının amonyum konsantrasyonlarını belirlemek için kullanılabiliceğini öngörmüşlerdir. (Do Phuc quan ve ark., 2001).

Peterson yaptığı çalışmada bir akış enjeksiyon sistemi, seyreltilmemiş kan içindeki üre analizi için kullanmışlar. Üre, kovalent olarak hareketsizleştirilmiş üreaz içeren bir zar ile kaplı bir amonyum iyon seçici elektrot vasıtasıyla ölçülür. Enzimatik olarak üretilen amonyum iyonu doğrudan üre konsantrasyonu ile ilgilidir. Potasyum akışında 4.0 mM sulu kalibrasyon çözeltilerin potasyum konsantrasyonunun ayarlanması ile azaltılır ve üzerine K^+ potasyum iyonu konsantrasyonunu ölçmüşler kan örnekleri için %1 lik bir standart sapma ile 40 h-1 enjeksiyon frekansı ile, L-40 mM üre olarak bulmuşlardır. Ölçümün sonuç enjeksiyonu 25 s içinde elde edilmektedir. Örnek Hematokrit seviyesindeki varyasyonlar ölçümü üzerinde herhangi bir etkisi yoktur. akış enjeksiyon yöntemi ile elde edilen sonuçlar yerel bir hastanede rutin bulunanlarla mükemmel bir uyum içindedir. Sensör en fazla 25 gün boyunca stabildir. (Bo A. petersson, 1988).

Mertens ve arkadaşları 1974 yılında Kazan besleme ve amonyak ile ilgili uygulanacak çalışmanın belirlenmesi ve yöntemlerin geliştirilmesi için amonyaklı prob ve amonyum selektif membran elektrot ile su üzerine çalışmışlar. Bir kazan besleme suyu devresi simüle edilmiş ve bir ön deneme sistemi kullanmışlar. İki elektrot sistemi davranışlarını aynı anda kontrol edebilmişler, böylece devreyi paralel olarak bağlamışlardır. Doğruluk ve tekrarlanabilirlik açısından oldukça iyi verim elde etmişler. İkili elektrod sisteminin cevap süresinin kısa olması ölçümü için yeterince hızlı kılmıştır. Uçucu aminlerden gelen etkileşimler kazan besleme suyunda mevcut olabildiği gibi kullanımı kolay ve düşük maliyette uygulama için çalışma sonucuna varmışlar (John ve ark., 1937).

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Kullanılan Cihazlar

¹H NMR, ¹³C NMR spektrumları Bruker 400 MHz NMR spektrofotometre ile, IR spektrumları Perkin Elmer FT-IR Spektrofotometre-Spectrum 100 ile, elementel analizler LECO CHINSO-932 cihazı ile, erime noktası tayinleri Gallenkap erime noktası tayin cihazı ile, potansiyel ölçümleri EMF Suite 1.02 software ile kontrol edilecek olan EMF 16 potansiyometre PC cihazı ile alınmıştır. Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan saf su Milipore ultra saf su cihazından temin edilmiştir. Harici referans elektrot olarak 1 M LiOAc tuz köprüsü çözeltisi ve 3 M KCl referans çözeltisi içeren double-junction Ag/AgCl elektrotu kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Kimyasallar

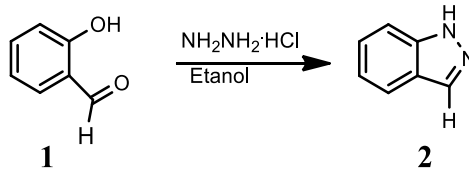
Sentez çalışmalarında ve amonyum iyon-seçici elektrot yapımında, optimum membran bileşenlerinin belirlenmesinde, kalibrasyon eğrilerinin çizilmesinde ve elektrot uygulamalar ile ilgili çalışmalarda Merck, Sigma-Aldrich ve Fluka firmalarından kimyasal maddeler temin edilmiş ve herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır.

3.3. Sentez Çalışmaları

3.3.1. 1H- indazol' ün sentezi

10 mmol (1.22 g) salisilaldehit, 50 mL etil alkoldeki çözeltisi üzerine 15 mmol (0.98 g) hidrazin monoklorür eklenerek 3 saat reflüks yapılmıştır. Refluksdan sonra çözücüsü alınarak silikajelden süzölmüş ve sarı renkli bir çökelek elde edilmiştir.

1H- indazol' ün sentezi şekil 3.1 de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. 1H- indazol' ün sentezi

3.3.2. 1,1',1''-(2,4,6-trimetilbenzen-1,3,5-triyl)tris(metilen)tris(1H-indazol)' ün sentezi

Çalışmamızda iyon seçici elektrot yapımında kullanılacak olan iyonoforun sentezlenme işlemleri, literatürlerden araştırılarak modifiye edilmiş şekillerinin uygulanmasıyla gerçekleştirilmiştir (Lokhande ve ark., 2007; Chen ve ark., 2011; Morf, 1981).

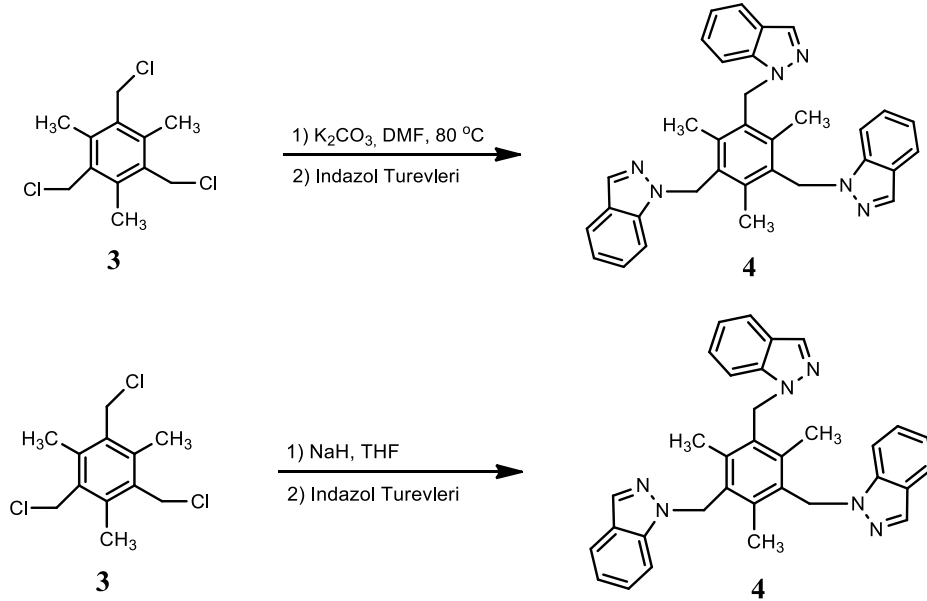
Reaksiyonların gerçekleştirildiği düzenek şekil 3.2 de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Reaksiyonların gerçekleştirildiği havasız ortam düzeneği

Genel şeması Şekil 3.3'te verilen 4 numaralı bileşiğin iki farklı literature sentezlenmesi gerçekleştirilmiştir. İndazol ve K_2CO_3 'ün DMF deki çözeltileri üzerine 3 nolu bileşik ve türevlerinin DMF deki çözeltileri ilave edilerek reaksiyon $80\text{ }^\circ\text{C}$ de gerçekleştirilmiştir. Ya da indazol ve NaH ün THF deki çözeltileri üzerine 3 nolu bileşik ve türevlerinin DMF deki çözeltileri ilave edilerek reaksiyon gerçekleştirilmiştir.

Genel olarak; NaH'ın THF'deki çözeltisine önceden sentezlemiş olduğumuz indazol gerekli miktarlarda küçük kısımlar halinde eklenmiştir. Bu karışım, içerisinde hidrojen gazı çıkışı duruncaya kadar karıştırılmış olup toplamda 20 dakika boyunca karışmıştır. Karıştırma sonrası elde edilen çözelti daha sonra yavaş bir şekilde altı sübstitüe benzen türevli bileşiğin içerisinde bulunan THF'deki çözeltisine eklenmiştir. Reaksiyon 24 saat boyunca oda sıcaklığında kontrol edilmiştir. 24 saatin ardından karışım suya dökülmüştür. Karışım, sulu ortamda bir saat boyunca karıştırılmış ve daha sonra sulu faz kloroform ile üç defa ekstrakte edilmiştir. Ekstrakte edildikten sonra ayrılan organik faz su ile yıkaması sağlanmıştır. Toplanan kloroform fazının MgSO₄ üzerinden kurutulması sağlanmış daha sonra çözücü düşük basınçta buharlaştırılmıştır. Balondaki katı madde az miktarda soğuk eter ile muamele edilerek, reaksiyonda fazla miktarda bulunan indazol türevleri uzaklaştırıldı. Sentezlenme sonucunda oluşan bileşikler kolon kromatografisi (CHCl₃) ve kristallendirme yardımıyla saflaştırma işlemlerine tabi tutulmuş ardından elementel analiz, IR ve NMR spektrumları çekilerek karakterizasyonları sağlanmıştır. Alınan IR ve NMR spektrum ve elementel analiz verilerini göz önünde bulundurarak maddelerin sentezlendiği anlaşılmış ve bir sonraki çalışma olan sensör aşamasına geçilmiştir. Sentezlenen maddelere ait IR ve NMR spektrumları ve elementel analiz tablosu Bulgular ve Tartışma kısmında sunulmuştur. Reaksiyonun genel şeması şekil 3.3 te gösterilmiştir.



Şekil 3.3. 1,1',1''-(2,4,6-trimetilbenzen-1,3,5-triyl)tris(metilen)tris(1H-indazol) sentezi

3.4. Kullanılan Çözeltiler

3.4.1. Amonyum klorür çözeltisi

Merck ve Sigma Aldrich firmalarından temin edilen amonyum klorürden yeteri kadar tartılıp 0.1 M 100 mL'lik ve 0.1 M 250 mL'lik stok çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözelti iç dolgu, dış dolgu ve şartlanma çözeltisi olarak kullanılmıştır.

3.4.2. HCl çözeltisi

Merck ve Sigma Aldrich firmalarından temin edilen HCl den belli miktarda alınıp 0.5 M 100 mL lik stok HCl çözeltisi hazırlanmıştır.

3.4.3. Seçicilik çalışmalarında kullanılan çözeltilerinin hazırlanması

Merck ve Sigma Aldrich firmalarından temin edilen Na^+ , Li^+ , K^+ , Ni^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , nitrat ve klorür tuzlarından gerekli miktarlarda alınıp 1×10^{-1} , 1×10^{-2} , 1×10^{-3} M lık 100 mL'lik stok çözeltiler hazırlanmıştır.

3.4.4. Tampon çözelti

Merck ve Sigma Aldrich firmalarından temin edilen H_3PO_4 , H_3BO_3 ve CH_3COOH ' den belirli miktarlarda alınıp 1 L'lik balon jodede iyonik şiddetini sabitlemek amacıyla 10 ml 0,1 M KCl eklenerek kan ve idrar deneylerinde de kullanılma üzere pH 1 ve 12 arasında olan çözeltiler hazırlanmıştır.

3.4.5. LiOAc Çözeltisi

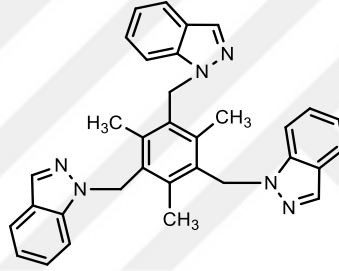
Merck ve Sigma Aldrich firmalarından temin edilen saflıkta ve gerekli miktarlar alınıp referans elektrotun dış dolgu ve ve şartlanma çözeltisi için 1 M 100 mL lik LiOAc çözelti hazırlanmıştır.

3.4.6. KCI Çözeltisi

Merck ve Sigma Aldrich firmalarından temin edilen KCI den gerekli miktarda alınıp referans elektrotun iç dolgu çözeltisi için 3 M 100 mL çözelti hazırlanmıştır.

3.5. Potansiyometrik Çalışmalar

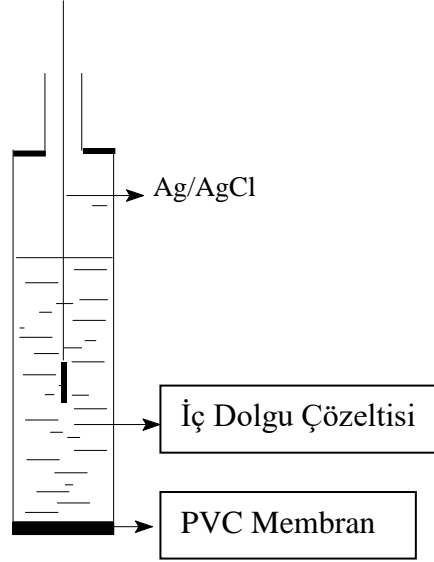
Potansiyometrik çalışmalarda, iyonofor olarak kullanılan madde Amonyum iyonuna cevap vermiştir. Bu yüzden burada sadece bu madde ile ilgili çalışmalara yer verilmiştir. Bu maddenin isminin çok uzun olması nedeniyle, iyonofor şeklinde kodlama yapılmıştır. Bu maddenin formülü şekil 3.4’de verilmiştir.



Şekil 3.4. 1,1',1''-(2,4,6-trimetilbenzen-1,3,5-triyl)tris(metilen)tris(1H-indazol)'ün kimyasal yapısı

3.5.1. Membranların hazırlanması

Sentezlenen iyonofor tanesi ve tetrafenil borat tuzu belirli oranlarda THF’te çözülerek farklı kokteyller hazırlanmıştır (Chen ve ark., 2011). Bu kokteyllerdeki iyonofor:tuz oranı değiştirilmek suretiyle en uygun kompleks stokiyometrisi belirlenerek bu oranda elektrotların karaktersistik özellikleri tayin edilmiştir. İyon seçici PVC membran elektrotun şematik gösterimi Şekil 3.5’te gösterilmiştir.



Şekil 3.5. NH_4^+ iyon-seçici PVC membran elektrotun şematik gösterimi

3.5.2. İyon seçici elektrotların hazırlanması

Yukarıdaki şekilde hazırlanan membranlar poly(chlorotrifluoroethylene) den yapılmış ve ticari olarak temin edilebilen elektrota Şekil 3.5.'teki gibi yerleştirilerek vida sıkıştırılmıştır. Elektrotlar double-junction olarak hazırlanmıştır. İç dolgu çözeltisinde 1 mM KCl, dış dolgu çözeltisinde ise 10 mM NH_4NO_3 çözeltisi elektrotun içine doldurularak içerisine Ag/AgCl tel daldırılmıştır. Ölçümlere başlanmadan önce elektrotlar 10 mM NH_4NO_3 çözeltisinde şartlandırılmıştır.

3.5.3. EMF ölçümleri

Potansiyel ölçümleri $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ ' de EMF Suite 1.02 software ile kontrol edilen EMF 16 potansiyometre cihazı vasıtasıyla yapılmıştır (Şekil 5). Çözeltiler, ölçümleri boyunca sabit hızda karıştırılmıştır. Referans elektrot olarak 1 M LiOAc tuz köprüsü çözeltisi ve 3 M KCl referans çözeltisi bulunan double-junction Ag/AgCl elektrotu kullanılmıştır. Ölçümler tarafımızca hazırlanıp yaptığımız Faraday kafesi içerisinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.6.). Deneyde elde edilen bütün EMF değerleri sıvı temas potansiyelleri için verilen Henderson eşitliği (3.1. nolu eşitlik) kullanılarak düzeltilmiştir (Morf, W. E., 1981).

$$E_{\text{junction}} = \frac{\sum_i \frac{|z_i| u_i}{z_i} [C_{i,\text{right}} - C_{i,\text{left}}]}{\sum_i |z_i| u_i [C_{i,\text{right}} - C_{i,\text{left}}]} \frac{RT}{F} \ln \frac{\sum_i |z_i| u_i C_{i,\text{left}}}{\sum_i |z_i| u_i C_{i,\text{right}}} \quad (3.1)$$

Aktiflik katsayılarının hesaplanmasında iki parametrelili Debye-Huckel eşitliği (3.2 nolu eşitlik) kullanılmıştır (Meier, 1982).

$$-\log \gamma_{\pm} = \left[\frac{A|Z_+Z_-|\sqrt{\mu}}{(1+B\sqrt{\mu})} \right] + C\sqrt{\mu} \quad (3.2)$$

3.5.4. İyon seçici elektrotların karakteristik özelliklerinin belirlenmesi

Geliştirilen elektrotların, membran bileşiminlerinin yanı sıra seçicilik katsayısı, çalışma aralığı, eğimi, cevap süresi, tayin limiti, ömrü gibi özellikleri de literatüre uygun olarak tayin edilmesi sağlanmıştır (Guilbault ve ark., 1976; Bakker, 1997).

3.5.4.1. İyon-seçici elektrotların membran bileşiminin belirlenmesi

Çalışmamızda sentezlediğimiz iyonofor ve tetrafenil borat tuzu belirli oranlarda THF’da çözülerek Bölüm 3.5.1’de anlatıldığı gibi farklı kokteyller hazırlanmıştır (Chen ve ark., 2011). Bu kokteyller arasındaki iyonofor:tuz oranı değiştirilmek suretiyle en uygun kompleks stokiometri belirlenmesi sağlanmış ve bu oranda elektrotların cevaplarına göre en uygun bileşim belirlenmiştir. Bununla ilgili yaptığımız tüm çalışmalar ve çalışma sonucunda bulunan tüm sonuçlar Bulgular ve Tartışma kısmında detaylı bir şekilde verilmiştir.

3.5.4.2. İyon-seçici elektrotların kalibrasyon eğrilerinin çizilmesi ve eğimlerinin belirlenmesi

Bölüm 3.5.2’de açıklandığı yönde amonyum iyon-seçici elektrot hazırlanmıştır. Bu elektrodun, kalibrasyon değerleri eğrisinin çizilmesinin yanı sıra eğiminin belirlenmesi

için pH' ı TRİS tamponu ile 7.4' e ayarlanmış olan 0.01 M amonyum klorür çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltiliye daha önce hazırlanan amonyum iyon-seçici elektrot ve çift temaslı Ag/AgCl referans elektrodu daldırılmıştır. Çözeltilerin potansiyelleri kaydedilmiştir. Ölçümler'de $25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ ' ta ve 0.01 M amonyum iyonu derişiminden başlayarak seyreltme yoluyla devam edilmiştir. Kaydedilen potansiyel değerleri daha sonra pNH_4^{+} 'e karşı grafiğe geçirilmiştir. Daha sonra kalibrasyon grafikleri yardımıyla elektrodun eğim değerleri ve stabil çalışma aralığı tespiti yapılmıştır.

3.5.4.3. İyon-seçici elektroların cevap süresinin belirlenmesi

Bu aşamadan sonra elektrodun verdiği cevap süresini belirlenmek amacıyla Bölüm 3.3.4.2' de yapılan ölçümlerde çözelti sabit hızla karıştırılırken, potansiyeli daha kararlı hale gelmesi için gereken süreler kaydedilmiş ve daha sonra bu süreler elektrodun cevap süresi olarak belirlenip referans alınmıştır.

3.5.4.4. İyon-seçici elektroların ömrünün belirlenmesi

İyon seçici elektrotlar, Bölüm 3.5.2'de belirtildiği gibi hazırlanmıştır. Daha sonra bu elektrotlar 2 ay boyunca kalibrasyon çözeltilerinin potansiyelleri okunmuştur. Elde edilen verilerle çizilmiş olan kalibrasyon grafiklerinden, elektrodun eğimi tespit edilip ardından elektrot eğiminin düşüş gösterdiği süre elektrodun ömrü olarak alınmıştır.

3.5.4.5. İyon-seçici elektroların seçicilik katsayısının belirlenmesi

Seçicilik katsayılarının tayini hakkında literatürde bir çok farklı metotlar bulunmaktadır. Ancak bu çalışmada, Ayrı Çözelti Metodunu, Sabit Bozucu İyon Metodunun yanı sıra Sabit Primer İyon Metoduda kullanılmıştır. Bu metodların hesaplamaları Nicolskii-Eisenmann eşitliğinin modifiye edilmesiyle elde edilen ve deneysel olarak daha kullanışlı olan eşitlikler kullanılarak elde edilmiştir.

$$E = E_I^o + \frac{RT}{Z_I F} \ln(a_I(IJ) + K_{IJ}^{\text{pot}} a_J(IJ)^{Z_I/Z_J}) \quad (3.3)$$

Ayrı Çözelti Metodu: Bu metotta; asıl iyon ve girişim yapan iyonların eşit aktivitedeki ayrı iki çözeltisini hazırlayarak geliştirilen elektrot aracılığıyla kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Elde edilen kalibrasyon grafiklerinin türüne göre E^0 değerleri ve ardından aşağıdaki bağıntıya göre seçicilik katsayıları hesaplanmıştır. (Eşitlik 3.4)

$$K_{IJ}^{pot} = \exp\left\{\left(E_J^0 - E_I^0\right) \frac{Z_I F}{RT}\right\} \quad (3.4)$$

Sabit Bozucu İyon Metodu: Bu metodun amacı, analitin belirli konsantrasyonda bozucu iyon bulunmasıdır. Kalibrasyon grafiği oluşturulur. Grafik oluşturulurken yapılan seyreltmelerde kullanılan çözeltiler, aynı konsantrasyonda bozucu iyon etkisini içermektedir. Buradan elde edilen grafikten vasıtasıyla asıl iyonun aktivitesi, eğrinin doğrusal kısımlarının extrapolasyonu ile hesaplanıp daha sonra aşağıdaki eşitlikte yerine konarak seçicilik katsayısı hesaplanmıştır. (Eşitlik 3.5)

$$K_{IJ}^{pot} = \frac{a_I(I)}{a_J(I)^{Z_I/Z_J}} \quad (3.5)$$

3.5.4.6. İyon-seçici elektroların tayin limitinin belirlenmesi

IUPAC'a göre Referans elektrotların tayin sınırı, kalibrasyon eğrisinin doğrusal kısımlarının çakışması olarak tanımlanmaktadır. Bu tanım, alt ve üst tayin sınırlarına uygulanabilmektedir. Bizim çalışmalarımızda tayin limiti, kalibrasyon grafiklerinden deneysel olarak elde edilen verilerin aşağıdaki eşitlikte yerine konmasıyla hesaplanmıştır. (Eşitlik 3.6)

$$DL = \exp\left\{\frac{(E_{son} - E^0)}{Slope}\right\} \quad (3.6)$$

3.5.4.7. İyon-seçici elektroların çalışma aralığının belirlenmesi

IUPAC'ın iyon seçici elektronları çalışma aralığının belirlenmesi, bir hücrenin potansiyel değer değişim farklılığına karşı çizilen iyonik aktiviteye verdiği cevabın logaritmasının grafiği yardımıyla tayin edilmiş alt ve üst tayin sınırlarında bulunan cevap aralığı bölgesine doğrusal çalışma aralığı denilmektedir. Bizim çalışmalarımızda elde edilen tayin limitleri arasında Nernstian cevap alınan bölge çalışma aralığı olarak belirlenmiştir.

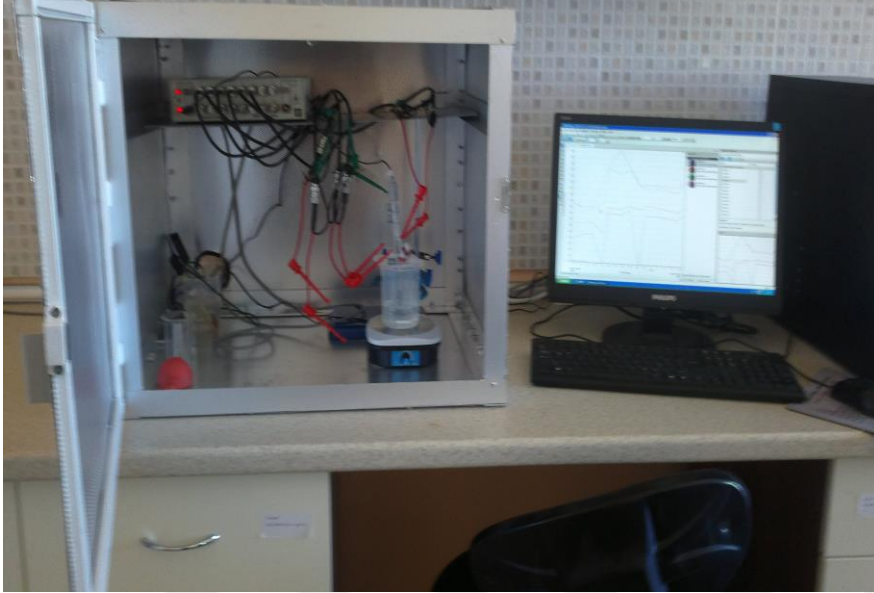
3.5.4.8. İyon seçici elektrotların biyolojik sıvılarda uygulamaları

Geliştirilmiş olan elektrotlar, kan ve idrar gibi biyolojik sıvılara uygulamaları ile ilgili literatürlerin modifiye edilmeleriyle gerçekleştirildiği gözlenmiştir. (Proelss ve ark., 1973; Lopez, S, 1998; Claudia E, 1999; Georges, J, 1979; Mascini, M, 1977). Buradaki amaç sadece kan ve idrar gibi biyolojik sıvılardaki amonyum miktarını ölçmek olmuştur. Bundan dolayı örnekler herhangi bir hastalık türü taşıyan bir gruptan değil de sağlıklı bir gruptan alınmıştır.

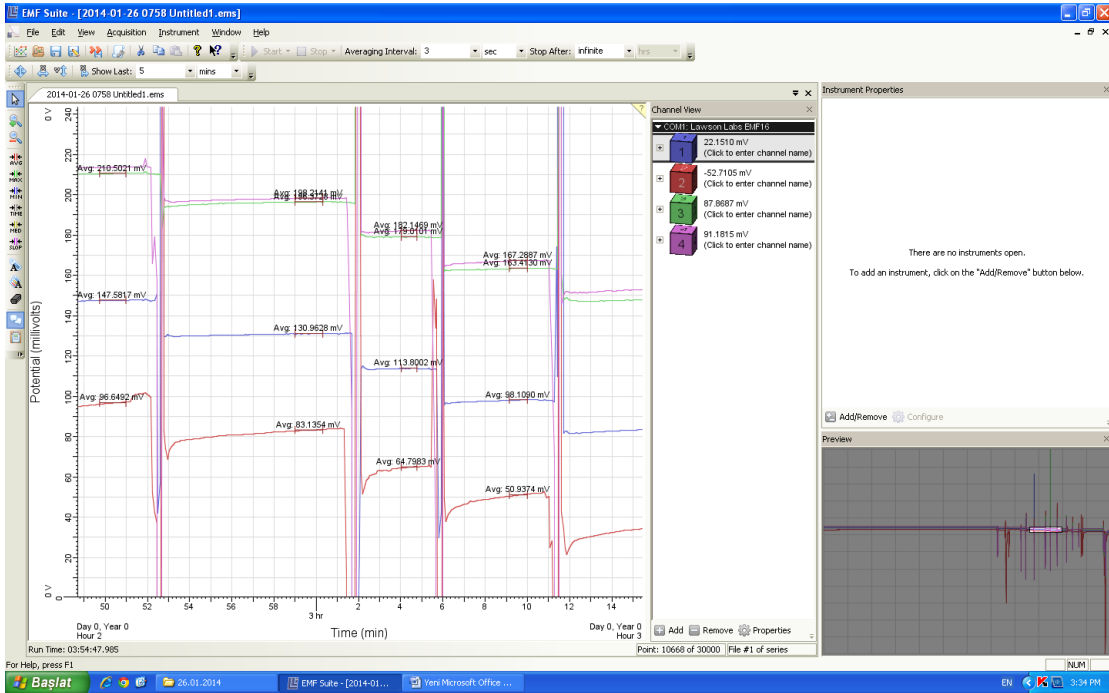
Kanda amonyum tayini yapmak için, 3 ayrı kişiden heparinli tüplere kan örnekleri alınmıştır. Bu örneklerin miktarı 5 mL üzeri olup bu örnekler buz içerisinde soğutulmuş 0.5 M 5 mL perklorik asit çözeltisi eklenerek 5 dakika buz içerisinde proteinlerin çökmesi için sağlanmıştır. Daha sonra 2000 rpm de 5 dakika santrifüjleme işlemine tabi tutulmuştur. Bundaki amaç kandaki berrak kısımlar alınıp Tris ile pH 7.4'e ayarlanarak, Bölüm 3.5.2' deki gibi hazırlanan 3 ayrı elektrotlar ile ölçümler alınmıştır. Bulunan değerler aynı gün içerisinde oluşturulan kalibrasyon grafiğinin lineer çalışma aralığına düştüğü için konsantrasyon hesaplaması yapılmıştır. Buna ilaveten metodun geçerliliğini doğrulamak amacıyla standart ekleme yöntemi kullanılmıştır.

Diğer bir tayin ise idrarda amonyum tayinidir. Bunun için, 3 ayrı kişiden alınan idrarlar 0.5 M HCl asit ilavesinden sonra 30 kat seyreltilerek toplam hacim 50 mL olacak şekilde Tris ile pH ları 7.4' e ayarlanmıştır. Ayarlanan çözeltilerin ölçümleri hazırlanan 3 ayrı elektrotlarla alınmıştır. Bulunan değerler aynı gün içerisinde oluşturulmuş olan

kalibrasyon grafiğinin lineer çalışma aralığına düştüğü için konsantrasyon hesaplaması yapılmıştır. Buna ilaveten metodun doğruluğunu doğrulamak amacıyla ortama iki farklı konsantrasyonda standart amonyum çözeltisi eklenip tekrardan ölçümleri yapılmıştır. İyon seçici elektrotların ölçüm sistemi Şekil 3.6’da gösterilmiştir.



Şekil 3.6. İyon seçici elektrotların ölçüm sistemi



Şekil 3.7. İyon seçici elektrotların ölçümlerinin yapıldığı programdan bir kesit

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Sentez ve Karakterizasyon Çalışmaları

Amonyuma duyarlı iyon seçici elektrotların geliştirilmesinde kullanılmak üzere yapısında indazol grubu içeren altı sübstitüentli benzen yapılarından oluşan tripodal reseptörler sentezlenmiştir. Sentezlenen bu iyonoforların karakterizasyonlarında ^1H NMR, ^{13}C NMR, IR ve elementel analiz gibi enstrümental yöntemler kullanılmıştır.

4.1.1. 1H- indazol' ün karakterizasyonu

1H- İndazol'ün ^1H ve ^{13}C NMR'ları sonuçları aşağıda mevcuttur.

^1H NMR (CDCl_3): δ 11.20 (brs, 1H, -NH), 8.19 (s, 1H, indazol), 7.83 (d, 1H, Ar), 7.52 (d, 1H, Ar), 7.46 (t, 1H, Ar), 7.20 (t, 1H, Ar).

^{13}C NMR (CDCl_3): δ 140.12, 134.70, 126.88, 123.18, 121.02, 120.95, 109.90.

Sentezlenen molekül ^1H NMR (Şekil 4.1) ve ^{13}C NMR (Şekil 4.2) spektrumlarına bakıldığında ^1H - indazol' e ait olması gereken piklerin tamamının mevcut olduğu dolayısıyla molekülün sentezlendiği görülmektedir.

```

D:\Bruker\TOPSSIN_USER\A.CUKUROVALI_NAME=Indazol O1, EXPNO=
F1=11.646ppm, F2=11.619ppm, M1=0.33cm, MAX1=1.09cm, PC1=1.05
# ADDRESS # FREQ# INTENSITY
1 8227.7 4518.291 11.2994 0.92

```

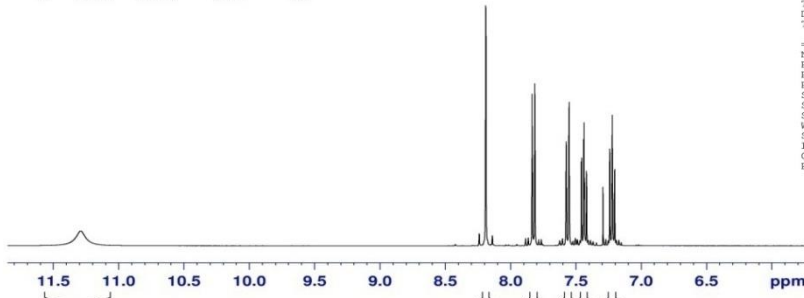
#	ADDRESS	FREQ#	INTENSITY
2	83189.6	8278.058	11.80
3	13175.4	8277.390	8.1884
4	13741.1	8136.566	7.8268
5	13737.8	8135.445	7.8345
6	13741.6	8136.485	7.8211
7	13746.3	8128.281	7.8184
8	13739.2	8127.521	7.8142
9	13741.9	8126.362	7.8118
10	14148.4	8132.591	7.5778
11	14151.9	8132.551	7.5749
12	14155.4	8130.590	7.5725
13	14156.4	8132.104	7.5524
14	14199.3	8122.186	7.5515
15	14192.5	8121.302	7.5499
16	14339.5	8188.484	7.4518
17	14342.3	8183.644	7.4552
18	14345.9	8177.051	7.4504
19	14370.2	8176.722	7.4379
20	14376.1	8175.241	7.4342
21	14399.5	8169.438	7.4177
22	14419.4	8169.358	7.4170
23	14412.1	8171.531	7.4205
24	14482.9	8191.001	7.2212
25	14487.1	8191.140	7.2191
26	14711.2	8191.157	7.2241
27	14715.3	8190.074	7.2214
28	14719.4	8189.036	7.2188
29	14743.4	8188.993	7.2177
30	14744.9	8182.192	7.2117



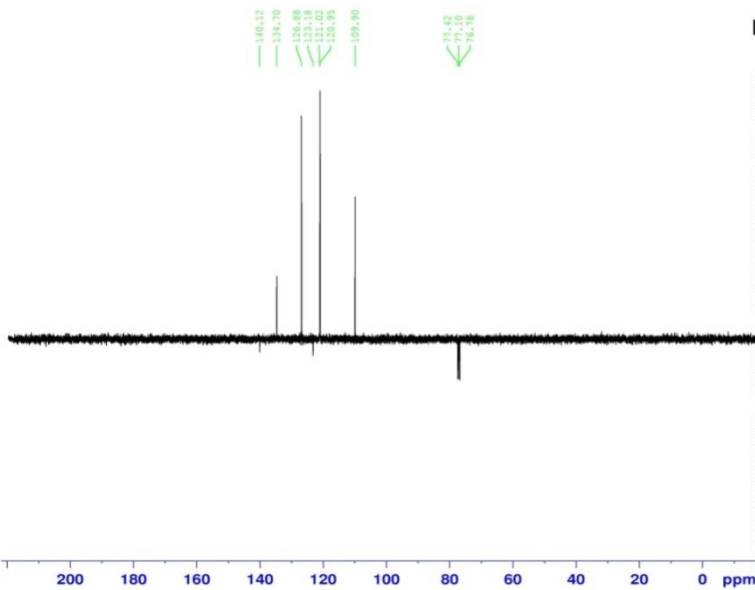
```

NAME Indazol
EXPNO 1
PROCNO 1
Date_ 20130129
Time 15.35
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 16
DS 2
SWH 8223.685 Hz
FIDRES 0.125483 Hz
AQ 3.9846387 sec
RG 64
DW 60.800 usec
DE 6.50 usec
TE 291.3 K
D1 1.0000000 sec
TD0 1
===== CHANNEL f1 =====
NUC1 1H
P1 9.50 usec
PL1 -5.00 dB
PL1W 26.76886177 W
SFO1 400.2124715 MHz
SI 32768
SF 400.2100000 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00

```



Şekil 4.1. ¹H- indazol bileşğinin ¹H NMR spektrumu



```

NAME Indazol
EXPNO 2
PROCNO 1
Date_ 20130129
Time 15.43
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG jmod
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 27
DS 4
SWH 24038.461 Hz
FIDRES 0.366798 Hz
AQ 1.3631988 sec
RG 2050
DW 20.800 usec
DE 6.50 usec
TE 292.1 K
CNST2 145.000000
CNST11 1.000000
D1 2.0000000 sec
D20 0.00689655 sec
TD0 1
===== CHANNEL f1 =====
NUC1 13C
P1 8.94 usec
P2 17.87 usec
PL1 -2.50 dB
PL1W 62.00510788 W
SFO1 100.6429478 MHz
===== CHANNEL f2 =====
CDPRG2 waltz16
NUC2 1H
PCPD2 80.00 usec
PL2 -5.00 dB
PL12 14.00 dB
PL2W 26.76886177 W
FL12W 0.33700001 W
SFO2 400.2116008 MHz
SI 32768
SF 100.6328850 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 1.00 Hz
GB 0
PC 1.40

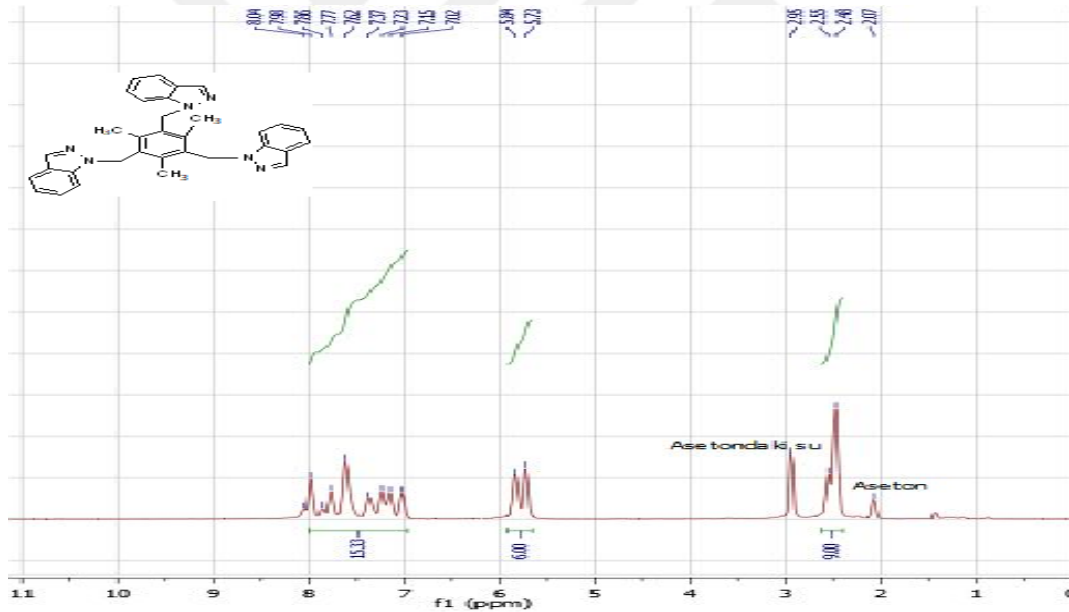
```

Şekil 4.2. ¹H- indazol bileşğinin ¹³C NMR spektrumu

4.1.2. 1,1',1''-(2,4,6-trimetilbenzen-1,3,5-triyl)tris(metilen)tris(1H-indazol)' ün karakterizasyonu

İyon seçici elektrot yapımında kullanılacak olan iyonoforun sentezlenmesi, ilgili literatürlerin modifiye edilmiş şekillerinin uygulanmasıyla gerçekleştirilmiştir (Lokhande ve ark, 2007; Chen ve ark., 2011; Morf, 1981).

Alınan IR ve NMR spektrumlarına ve elementel analiz sonuçlarına bakıldığında maddelerin sentezlerinin gerçekleştiği anlaşılmış ve sensör çalışmalarına geçilmiştir. Sentezlenen maddeye ait NMR spektrumu Şekil 4.3.'de ve elementel analizleri Çizelge 4.1.'de verilmiştir.



Şekil 4.3. 1,1',1''-(2,4,6-trimetilbenzen-1,3,5-triyl)tris(metilen)tris(1H-indazol)'e ait ¹H-NMR spektrumu.

¹H-NMR (Aseton-d₆): δ 8.04-7.02 (m, 15H, Ar-H ve -CH=N-), 5.84, 5.73 (s, 6H, -CH₂-N), 2.55, 2.48 (s, 9H, -CH₃).

2.95 ve 2.07 ppm'deki pikler aseton-d₆ çözücüsüne aittir. 2.55 ve 2.48 ppm'de görülen pikler bir dublet olmayıp iki singlettir. Dublet olduğu düşünülerek elde edilen j değeri 32 Hz'dir. Bu da böyle bir bileşikte olması gereken eşleşme sabitlerine uymamaktadır.

Bu pikler bir izomeriyi gösterir. Aynı durum 5.84 ve 5.73 ppm'de görülen iki pik için de geçerlidir. Çünkü buradan elde edilen j değeri 44 Hz olup, böyle bir bileşikte bu j değerini verecek bir yapı yoktur. Bu iki pik de bir izomeriyi gösterir. 2.55 ve 2.48 ppm'de görülen $-CH_3$ pikleri ile, 5.84 ve 5.73 ppm'de görülen $-CH_2-$ pikleri ve bunların integral değerleri önerilen bileşik ile uyumludur. 8.04 ile 7.02 ppm arasında görülen pikler için de, pikler açılarak yapılan hesaplamalarda aynı durum görülmektedir. Bu kısımdaki piklerden j değerleri, izomer piklerinin birbirini üzerine gelmesi nedeniyle hesaplanamamıştır. (Şekil 4.3)

Çizelge 4.1. 1,1',1''-(2,4,6-trimetilbenzen-1,3,5-triyol)tris(metilen)tris(1H-indazol)'e ait elementel analiz sonuçları

	(%) C	(%) H	(%) N	(%) S	(%) O
Teorik Değerler ²	77.62	5.92	15.46	--	--
Analiz Sonuçları	76.98	5.78	16.17	--	--

4.2. Potansiyometrik Çalışmalar

4.2.1. İyon seçici elektrotların karakteristik özelliklerinin belirlenmesi

Geliştirilen elektrotların, membran bileşimi, seçicilik katsayısı, tayin limiti, çalışma aralığı, eğimi, cevap süresi, ömrü, gibi özellikleri literatüre uygun olarak tayin edilmiştir (Bakker ve ark., 1992; Seiler ve ark.,1992).

4.2.1.1. İyon-seçici elektrotların membran bileşiminin belirlenmesi

İyon seçici elektrotların membran bileşiminin belirlenebilmesi aşamasında sentezlenen iyonofor ve tetrafenil borat tuzu ön çalışmalarda belirlenen oranlarda THF'te çözülerek farklı kokteyller hazırlanmıştır (Chen ve ark., 2011). Bu kokteyllerdeki iyonofor: tuz oranı değiştirilmek suretiyle en uygun kompleks stokiyometrisi belirlenerek bu oranda elektrotların cevaplarına göre en uygun bileşim belirlenmiştir.

Literatür araştırmalarına göre, PVC matrisli nötral taşıyıcılı membran elektrotların hazırlanmasında, sıklıkla tercih edilen bileşimin % 1-7 makrosiklik bileşik (nötral taşıyıcı), % 28-33 PVC (i matris), % 60-69 plastikleştirici (zc), % 0,03-2 iletkenlik arttırıcı (lipofilik anyon) zelliğe sahip olduğu görülmektedir (Demirel, 2004). Bu sebeple yukarıda verilen bileşim aralıklarında nötral taşıyıcı, PVC, plastikleştirici ve iletkenlik arttırıcı oranları farklı değerlerde alınarak en uygun membran bileşimi belirlenmeye çalışılmıştır.

Çalışmamızın n deneme aşamasında membran matrisi olarak, PVC; plastikleştirici olarak, 2-nitrofenil oktil eter (o-NPOE), bis(2-etilhekzil) sebakat (DEHS), dibtil ftalat (DBP), iletkenlik arttırıcı olarak sodyum tetrakis[3,5-bis(perfluorohekzil)fenil]borat tuzu kullanılmıştır.

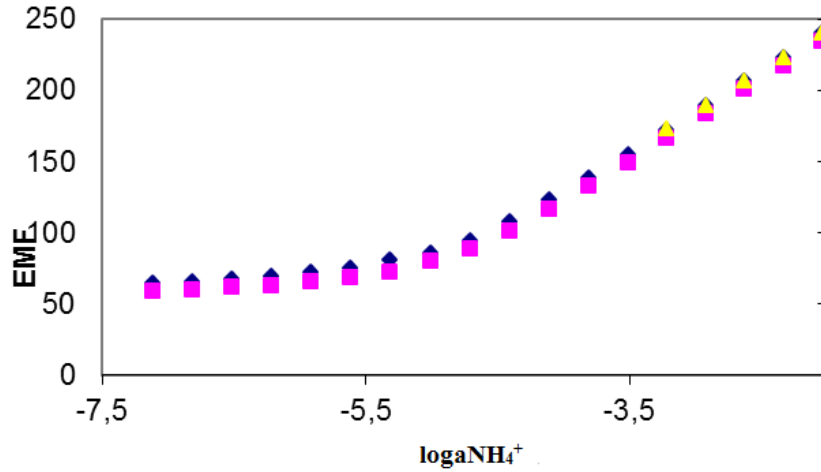
Membran bileşiminin belirlenmesi amacıyla çok fazla sayıda denemeler yapılmış ve bu denemeler sonucunda ideal oranın %32 PVC, %65 plastikleştirici, %3 iyonofor olduğu görülmüştür. Plastikleştirici türünün belirlenmesi amacıyla yapılan denemelerde de en iyi plastikleştiricinin o-NPOE olduğu, iyonofor oranının etkisi incelendiğinde iyonofor yüzdesinin %3 olduğu şartlarda daha iyi cevaplar alındığı kanaatine varılmıştır. İletkenlik arttırıcı tuz olarak farklı tuzlar denemiş fakat tuzlar arasında çok fazla bir farklılık yakalanmamış, bu durumda en ucuz olanı tercih edilmiştir.

İyonofor:tuz oranının belirlenebilmesi için, çok farklı oranlarda kokteyller hazırlanmış, her birinin cevapları, eğimleri, tayin limitleri incelenmiştir. Bu incelemeler tamamlandığında, bu denemeler ve teorik durumlar kombine olarak değerlendirildiğinde ideal oranın 3:1 olduğu neticesine varılmıştır.

Bu denemeler sonucunda elde edilen bu oranı kendi sistemimize uyarlayarak Bölüm 3.5.2' de belirtildiği şekilde elektrotlarımız hazırlanmış ve ölçümler yapılmıştır. Bu lmler sonucunda elde edilen tayin limiti, çalışma aralığı ve eğim değerleri izelge 4.2' de verilmiştir.

4.2.1.2. İyon-seçici elektrotların kalibrasyon eğrilerinin çizilmesi ve eğimlerinin belirlenmesi

Bölüm 3.5.2’ de anlatıldığı şekilde hazırlanmış olan amonyum iyon-seçici elektrodun, kalibrasyon eğrisinin çizilmesi ve ardından eğiminin hesaplanması için bir seri amonyum çözeltileri pH ları 7.4 olacak şekilde TRİS tamponu kullanılmış ve hazırlanmıştır. Bu çözeltilere hazırlanan amonyum iyon-seçici elektrot ve Ag/AgCl referans elektrodu yerleştirilerek ölçümler yapılmıştır. Kaydedilen potansiyel değerleri pNH_4^+ ’e karşı grafiğe geçirilmiştir. Kalibrasyon eğrisi Şekil 4.4.’de verilmiştir. Bu kalibrasyon eğrilerinin doğrusal kısmından elektrotların çalışma aralığı, eğimlerinden ise hazırlanan amonyum iyon-seçici elektrotun eğimi hesaplanarak Çizelge 4.2.’de verilmiştir. Tablodaki değerlere bakılıp incelediğinde, eğimin 58.03 ± 0.76 olduğu görülmektedir. Bu değerlerde bulunan eğimlerin çok iyi olduğunun bir göstergesidir.



Şekil 4.4. Amonyum iyon seçici elektrotun kalibrasyon eğrisi

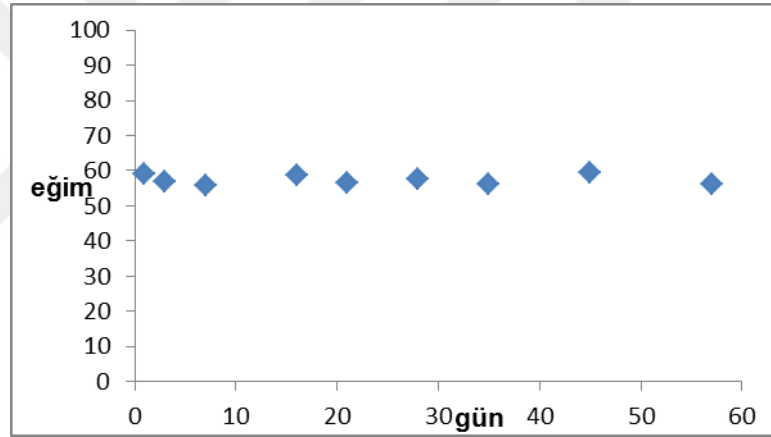
4.2.1.3. İyon-seçici elektrotların cevap süresinin belirlenmesi

İyon seçici elektrotların cevap sürelerinin belirlenmesi hakkında genel bilgi ve prosedür için Bölüm 3.3.4.2’ de yapılan ölçümlerde çözelti stabil bir hızla karıştırılmıştır. Ardından potansiyelin kararlı hale gelmesi için gerekli süreler kaydedilmiş ve potansiyellerin kararlı olarak gözüktüğü değerler elektrodun cevap süresi olarak

belirlenmiştir. Yaptığımız çalışmada ortalama olarak cevap süresi 15 saniyenin altında olduğu tespit edilmiştir.

4.2.1.4. İyon-seçici elektroların ömrünün belirlenmesi

İyon seçici elektrotların ömrünün tespit edilmesi işlemleri, Bölüm 3.5.2’ de anlatıldığı gibi elektrotlar hazırlanmış olup, 2 ay boyunca kalibrasyon değer çözeltilerinin potansiyel hesaplama değerleri okunmuş ve çizilen kalibrasyon grafiklerinden elektrodun eğimi tayin edilmiştir. Elektrot eğiminin düşmeye başladığı süre elektrodun ömrü olarak alınmıştır. İki ayın sonunda, elektrodun eğiminin çok fazla değişmediği Şekil 4.5.' de çizilen grafikte gözlenmiştir.



Şekil 4.5. Elektrot ömrünün belirlenmesi çalışmaları

4.2.1.5. İyon-seçici elektroların tayin limitinin belirlenmesi

Tayin limitini belirleme çalışmamızda, kalibrasyon grafikleri aracılığıyla deneysel olarak elde edilen veriler, Eşitlik 3.6’ da verilen denklemlerin yerine konmasıyla hesaplanmış ardından sonuçlar Çizelge 4.2.’de verilmiştir. Bu tablodaki değerlere baktığımızda elektrotun tayin limiti 2.4×10^{-5} M olarak hesaplanıp bulunmuştur. Literatürdeki değerler ile karşılaştığımızda, Kawakami ve arkadaşları 3.2×10^{-6} M, Suzuki ve grubu 1×10^{-5} M, Chin ve arkadaşları 2.5×10^{-5} M, Benco ve arkadaşları 1×10^{-4} M, Chandra ve arkadaşları 3.9×10^{-6} M olarak bulduklarını belirtmişlerdir. Bu sonuçları

göz önünde bulundurduğumuzda, çalışmamızdaki değerin literatürdeki değerlere çok yakın olduğunu söyleyebilmemiz mümkündür.

4.2.1.6. İyon-seçici elektroların çalışma aralığının belirlenmesi

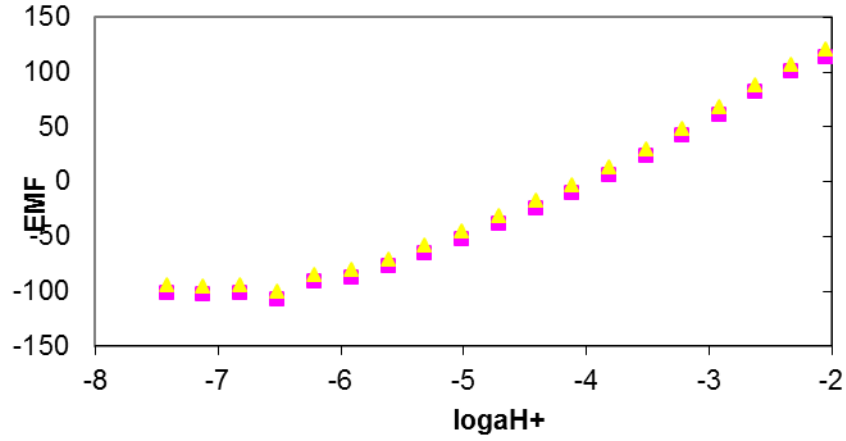
Çalışmalarımızda elde ettiğimiz kalibrasyon eğrileri aracılığıyla Nernstian alınan cevap bölgelerini çalışma aralığı olarak belirlenmiştir. Bu aralıklar ve sonuçlara Çizelge 4.2.’de yer verilmiştir. Çizelge 4.2.’deki değerlere bakıldığı zaman elektrotların çalışma aralığı $1.0 \times 10^{-1} - 2 \times 10^{-5}$ M olarak bulunmuştur. Bu değerler göz önüne alındığında, nonactinin çalışma aralığının bizim hazırladığımız elektrotların çalışma aralıklarından daha fazla geniş olduğu sonucuna varabiliriz.

Çizelge 4.2. Elektrotların tayin limitleri, çalışma aralıkları ve eğimleri

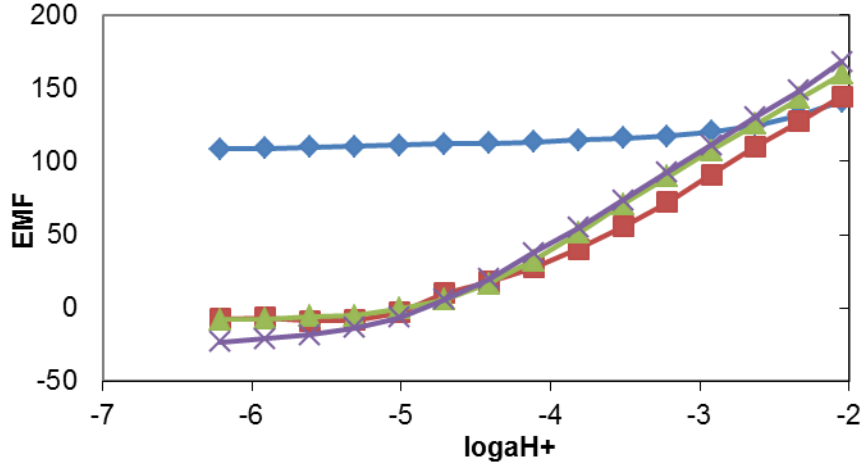
İyonofor	Tayin Limiti	Çalışma Aralığı	Eğim mV/pNH ₄ ⁺
İyonofor	2.4×10^{-5}	$1.0 \times 10^{-1} - 2 \times 10^{-5}$	58.03 ± 0.76
Nonactin	3.4×10^{-6}	$1.0 \times 10^{-1} - 2.4 \times 10^{-6}$	60.00 ± 0.02

4.2.1.7. pH aralığının belirlenmesi

Hazırladığımız elektrotların Hidrojen iyonuna duyarlı olup olmadığını belirlemek için 0.01 M HCl çözeltisinin seyreltme yoluyla cevapları ölçülerek Şekil 4.7.’deki grafik elde edilmiştir. Bu grafiğe baktığımızda, elektrotun pH: 6.5’ e kadar hidrojen iyonuna cevap verdiği fakat daha büyük pH değerlerinde cevap vermediği görülmektedir. Ayrıca dört farklı tampon çözeltisinde de denemeler yapılarak Şekil 4.8’de verilmiştir. Her iki grafik incelendiğinde, NH₄⁺-NH₃ dengesi düşünüldüğünde ve literatürdeki çalışmalar incelendiğinde optimum pH nın 7.4 olduğuna karar verilmiş ve çalışmalar bu pH’ ta gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.6. İyonoforun hidrojen iyonuna cevabı



Şekil 4.7. İyonoforun farklı pH larda amonyum iyonuna cevabı ((♦: pH:5.0, +: pH:9.0, ▲: pH:8.0 ■: pH:7.4

4.2.1.8. İyon seçici elektrotların seçicilik katsayısının belirlenmesi

Elektrotların seçicilik katsayılarının tayini için literatürde bir çok farklı metot bulunmaktadır. Bizim çalışmamızda, Ayrık Çözelti Metodu, Sabit Bozucu İyon Metodu ve Sabit Primer İyon Metot yöntemleri kullanılmıştır. Hesaplamalarda deneysel kısımda verilen eşitlikler kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar, en az üç deney sonucunun ortalaması şeklinde ifade edilmiştir. Seçicilik çalışmasında amonyum iyonuna karşı potasyum, sodyum, lityum, kalsiyum, kurşun, çinko, kadmiyum, nikel ve stronsiyum iyonlarının seçicilikleri tespit edilmiş ve Çizelge 4.3' te verilmiştir.

Çizelge 4.3.'teki değerlere bakıldığında, kıyas maddesi olarak kullanılan nonactin maddesi için bütün elektrotlar buna göre değerlendirilmesi yapılmıştır. Nonactin maddesi piyasada ticari olarak amonyum iyon seçici elektrotlarda iyonofor şeklinde kullanılmaktadır. Literatürde amonyum iyonun seçici elektrotlarla ilgili bazı çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmalar hakkındaki bilgileri literatür özeti kısmında yer verilmiştir. Bütün bu çalışmalar göz önüne alındığında genel olarak temel problemin aslında nonactin maddesinin potasyuma karşı seçiciliğinin düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Bizim çalışmamızda ise çıkış noktasını bu temel üzerine planlayıp oluşturduk. Çizelge 4.3.'teki değerlere bakıldığında, üzerinde çalıştığımız katyonların bir çoğunun (lityum, kurşun, çinko, kadmiyum, nikel) geliştirdiğimiz elektrotlara göre nonactin bazlı elektrotlardan çok daha iyi sonuçlar elde edemediğimizi tespit ettik. Fakat geliştirdiğimiz elektrotların potasyum iyonuna karşı seçiciliklerini göz önüne aldığımızda nonactine göre daha iyi olduğunu söylememiz mümkündür. Bu değerlerin literatürdeki değerlerle karşılaştırıldığında hemen hemen aynı olduğunu, hatta bazılarında daha iyi olduğunu söyleyebilmemiz mümkündür. Ayrıca geliştirdiğimiz elektrotun sodyum iyonuna karşı seçicilikleride nonactin bazlı elektrotlara kıyasla daha iyi durumda olduğu söylenebilir.

Literatür değerleri incelendiğinde; Kawakami ve arkadaşlarının potasyuma göre seçiciliği $\log K_{\text{NH}_4^+, \text{K}^+} = -1.2$, sodyuma göre seçiciliği $\log K_{\text{NH}_4^+, \text{Na}^+} = -1.87$ olarak bulduklarını ifade etmişlerdir. Diğer bir çalışmalarında ise, -1 ve -3.52 olarak bulmuşlardır. Farklı bir grubun yaptığı bir çalışmada ise $\log K_{\text{NH}_4^+, \text{K}^+} = -0.97$, $\log K_{\text{NH}_4^+, \text{Na}^+} = -3.00$ olarak bulunmuştur. Suzuki ve arkadaşları $\log K_{\text{NH}_4^+, \text{K}^+} = -1,6$ buldukları halde kalsiyuma karşı ciddi bir girişim tespit etmişlerdir. Chin ve arkadaşları ise yaptıkları amonyum iyon seçici elektrotun, potasyum iyonuna karşı seçiciliğini -2.8 olarak bulduklarını belirtmişler fakat sodyum seçiciliğini düşük bulmuşlardır. Yan Jin ve arkadaşlarının potasyuma göre seçiciliğini, -1.84 bulmuşlardır. Chandra ve arkadaşları, potasyuma karşı seçiciliğini -1.801 ve sodyuma göre ise -2.850 olarak bulmuşlardır.

Bizim bulduğumuz değerler ile literatürdeki değerler arasında bir kıyaslama yaptığımız ve hem potasyuma karşı hemde sodyuma karşı seçiciliklerini beraberce değerlendirdiğimiz zaman, bunların oldukça iyi olduğunu söylememiz mümkündür.

Çizelge 4.3. Amonyum iyon seçici elektrotun farklı katyonlara karşı seçicilik katsayıları

İyonofor	Seçicilik katsayısı, $\log K_{NH_4^+, J^+}$								
	Potasyum	Sodyum	Lityum	Kalsiyum	Kurşun	Çinko	Kadmiyum	Nikel	Stronsiyum
İyonofor	- 1.72±0,12	- 4.57±0,55	- 4.80±0,70	- 3.76±0,32	- 3.49±0,75	- 3.72±0,43	- 3.42±0,26	- 1.36±0,23	- 4.28±0,82
Nonactin	- 0.86	- 2.70	- 3.29	- 3.86	- 3.24	- 4.00	- 3.63	- 1.94	hesaplanamadı

4.2.1.9. İyon seçici elektrotların biyolojik sıvılarda uygulamaları

Geliştirmiş olduğumuz elektrotun, kan ve idrar gibi biyolojik sıvılara olan uygulamaları ile ilgili literatürler araştırılmış ve modifiye edilerek uygulaması gerçekleştirilmiştir (Claudia, ve diğerleri, 1999), (Georges, 1979), (Mascini & Gullbault, 1977). Kanda ve idrarda amonyum tayini için yaptığımız deneylerde elde edilen sonuçlar ve % geri kazanım hesaplamaları aşağıda verilmiştir.

Çizelge 4.4. Amonyum iyon seçici elektrotlar ile kan örneklerinde amonyum tayini

İyonofor	Numune	Eklenen Amonyum(mg/L)	Bulunan Amonyum(mg/L)	% Geri Kazanım
İyonofor	I. kişi	-	16.32 ± 1.80	-
		60.00	78.39 ± 5.70	103.46
		90.00	111.52 ± 8.67	105.79
	II. kişi	-	9.28 ± 1.27	-
		60.00	67.24 ± 4.50	96.60
		90.00	97.53 ± 8.27	98.06
	III. kişi	-	7.81 ± 1.31	-
		60.00	64.93 ± 3.08	95.19
		90.00	100.61 ± 4.90	103.11
Nonactin	I. kişi	-	5.01 ± 0.37	-
		60.00	67.18 ± 3.56	103.61
		90.00	97.42 ± 5.72	102.67
	II. kişi	-	4.82 ± 0.21	-
		60.00	66.38 ± 3.28	102.59
		90.00	99.90 ± 5.12	105.64
	III. kişi	-	4.38 ± 0.34	-
		60.00	68.03 ± 4.32	106.24
		90.00	96.41 ± 5.27	102.25

Çizelge 4.5. Amonyum iyon seçici elektrotlar ile idrar örneklerinde amonyum tayini

İyonofor	Numune	Eklenen Amonyum(mg/L)	Bulunan Amonyum(mg/L)	% Geri Kazanım
İyonofor	I. kişi	-	477.29 ± 11.55	--
		30	507.56 ± 9.79	100.88
		50	531.07 ± 9.72	107.55
	II. kişi	-	478.23 ± 7.08	-
		30	510.69 ± 12.74	108.20
		50	531.63 ± 10.41	106.81
	III. kişi	-	161.10 ± 2.61	-
		30	192.68 ± 3.56	105.27
		50	216.58 ± 4.49	110.96
Nonactin	I. kişi	-	406.73 ± 9.28	-
		30	435.32 ± 14.20	95.31
		50	456.23 ± 13.25	99.00
	II. kişi	-	529.22 ± 17.49	-
		30	558.63 ± 16.28	98.06
		50	580.50 ± 17.02	102.58
	III. kişi	-	155.72 ± 4.08	-
		30	185.93 ± 5.208	100.68
		50	207.01 ± 4.08	102.57

Verilen bu değerler en az üç ölçüm sonucu olmakla beraber ortalama değer olarak çizelgede verilmiştir. Bu verilere baktığımızda, bulunan bu değerlerin literatürde bulunan bu değerlerle uyumlu olduğu gözlenmiş, sonuçların çok yakın olduğu tespit edilmiştir. % Geri kazanım değerlerine bakıldığında sayesinde elektrotların cevaplarının güvenilir olduğu ve gerçek numunelere uygulamasının başarılı bir şekilde gerçekleştiği söyleyebilir.



5. SONUÇ

Bu çalışmanın amacı, günümüzde en fazla ihtiyaç duyulan çevresel ve klinik analizlerdeki yüksek seçiciliğe sahip ve membran bileşiminde indazol grubu içeren altı sübstitüentli benzen türevlerini içeren yeni iyon seçici elektrotların geliştirilmesidir.

Kullanmış olduğumuz sistem, uygulanabilirlik testlerinden başarı ile geçmesi durumunda farklı çalışmaların çıkmasına yardımcı olacaktır. Buna örnek verilecek olursa, katı hal elektrotların hazırlanması ve daha sonra minyatürize edilmesiyle mikrosensörlerin yapılmasına olanak sağlayacaktır. Bunları başta tıpta; reyes sendromu, hepaticcoma, ve böbrek rahatsızlıkları gibi bir çok önemli hastalıkların direkt belirleyicisi olan amonyağın devamlı takip edilmesinde kullanılabilir. Bunun dışında üre, kreatin gibi metabolitlerin indirekt olarak tayin edilmesinde kullanım olanağı sağlayacaktır. Bunların dışında HPLC, iyon kromatografisi, akış enjeksiyon sistemlerinde dedektör olarak kullanılmasında teknolojik alanda uygulamaya katkı sağlayacaktır.

Bu vesile ile Bilim ve Teknoloji Yüksek Kurulu (BTYK) ve TÜBİTAK tarafından Ulusal Bilim ve Teknoloji Politikaları kapsamında belirlenen Vizyon 2023 Strateji Belgesi'nde, tıbbi cihazlarda, alet ve malzeme alanları içerisinde ve ülke öncelikleri arasında olan sensör/dedektör teknolojileri alanları ile ilgili bir ihtiyacı karşılamasına yardımcı olacaktır.

KAYNAKLAR

- Amemiya, S., Bühlmann, P. ve Umezawa, Y. 1998. A Phase Boundary Potential Model for Apparently "Twice-Nernstian" Responses of Liquid Membrane Ion- Selective. *Electrodes. Anal. Chem.*, 70, 445-454.
- Amini, M.K., Khezri, B. ve Firooz, A.R. 2008. Development of A Highly Sensitive ve Selective Optical Chemical Sensor for Batch ve Flow-through Determination of Mercury Ion. *Sensors ve Actuators B*, 131; 470-478.
- Antonisse, M.M.G. ve Reinhoudt, D.N. 1999. Potentiometric Anion Selective Sensors. *Electroanalysis*, 11; 1035-1048.
- Arida, H.A., Kloock, J.P. ve Schoning, M.J. 2006. Novel Organic Membrane-based Thin-film Microsensors for The Determination of Heavy Metal Cations. *Sensors*, 6; 435-444.
- Armstrong, R.D. ve Horvai, G. 1990. Properties of PVC based membranes used in ion-selective electrodes. *Electrochim. Acta*, 35; 1-7.
- Attiyat, A.S., Christian, G., Cason, C.V. ve Bartsch, R.A. 1991. Benzo-18-Taç-6 ve its Lariat Ether Derivatives as Ionophores for Potassium, Strontium ve Lead Ion-Selective Electrodes. *Electroanalysis*, 4; 51-56.
- Awasthy, A., Bhatnagar, M., Tomar, J. ve Sharma, U. 2006. Design ve Synthesis of Redox-Switched Lariat Ethers ve Their Application for Transport of Alkali ve Alkaline-Earth Metal Cations Across Supported liquid Membrane. *Bioinorganic Chemistry ve Applications*, 2006; 1-4.
- Badr, İ.H.A., Meyerhoff, M.E. ve Hassan, S.S.M. 1995. Potentiometric Anion Selectivity of Polymer Membranes Doped with Palladium Organophosphine Complex. *Anal. Chem.*, 67; 2613-2618.
- Bagatur'yants, A.A., Freidzon, A.Y., Alfimov, M.V., Baerends, E.J., Howard, J.A.K. ve Kuz'mina, L.G. 2002. DFT Calculations on the Electronic ve Geometrical Structure of 18-Crown-6 Complexes with Ag^+ , Hg^{2+} , AgO , Hg^+ , HgO , AgNO_3 , ve HgX_2 (X=Cl, Br, ve I). *Journal of Molecular Structure*, Theochem, 588; 55-69.
- Bagheri, M., Mashhadizadeh, M.H. Razee, S. ve Momeni A. 2003. Hg^{2+} -Selective Membrane Potentiometric Sensor Based on a Recently Synthesized Mercapto Compound. *Electroanalysis*, 15; 1824-1829.

- Baiulescu, G.E. ve Coşofret, V.V. 1976. A Liquid State Hg^{2+} - Sensitive Electrode. *Talanta*, 23; 677-678.
- Baiulescu, G.E. ve Ciocan, N. 1977. Construction ve Analytical Applications of An Extractive Electrode Sensitive to Mercury(I). *Talanta*, 24; 37-42.
- Bakhtiarzadeh, F. ve Ghani, S.A. 2008. An Ion Selective Electrode for Mercury(II) Based on Mercury(II) Complex of Poly(4-vinyl pyridine). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 624; 139-143.
- Bakker, E., Xu, A. ve Pretsch, E. 1994. Optimum Composition of Neutral Carrier Based pH Electrodes. *Analytica Chimica Acta*, 295; 253-262.
- Bakker, E., Bühlmann, P. ve Pretsch, E. 1999. Polymer Membrane Ion-Selective Electrodes. *Electroanalysis*, 11; 915-933.
- Bakker, E. ve Meyerhoff, M.E. 2000. Ionophore-based membrane electrodes: new analytical concepts ve non-classical response mechanisms. *Analytica Chimica Acta*, 416; 121-137.
- Ball, J.C., Allen, J.R., Ryu, J., Vickery, S., Cullen, L., Bukowski, P., Cynkowski, T., Daunert, S. ve Bachas, L.G. 2002. Tuning the Structure of Lariat Crown Ethers for Ion-Selective Electrodes: Significant Shifts in Sodium/Potassium Selectivity. *Electroanalysis*, 14; 186-191.
- Bobacka, J., Väänänen, V., Lewenstam, A. ve Ivaska, A. 2004. Influence of Anionic Additive on Hg^{2+} Interference on Ag^+ -ISEs Based on [2.2.2]p,p,p-cyclophane as Neutral Carrier. *Talanta*, 63; 135-138.
- Brzozka, Z. ve Pietraszkiewicz, M. 1991. Mercury Ion-Selective Polymeric Membrane Electrodes Based on Substituted Diaza Crown Ethers. *Electroanalysis*, 3; 855-858.
- Bühlmann, P., Yajima, S., Tohda, K. ve Umezawa, Y. 1995. EMF Response of Neutral-Carrier Based Ion-Sensitive Field Effect Transistors with Membranes Free of Ionic Sites. *Electrochim. Acta*, 40; 3021-3027.
- Chen, L., He, X., Zhao, B. ve Liu, Y. 2000. Calixarene Derivatives as The Neutral Carrier in Silver Ion-selective Electrode ve Liquid Membrane Transport. *Analytica Chimica Acta*, 417; 51-56.
- Chen, L., Zhang, J., Zhao, W., He, X. ve Liu, Y. 2006. Double-Armed Calix[4]arene Amide Derivatives as Ionophores for Lead Ion-Selective Electrodes. *J. of Electroanal. Chem.* 589; 106-111.

- Choi, Y.W. ve Moon, S.H. 2001. A study on Hexachromic Ion-Selective Electrode Based on Supported Liquid Membranes. *Environ. Monit. Assess.*, 70; 167- 180.
- Choi, Y.W., Minoura, N. ve Moon, S.H. 2005. Potentiometric Cr(VI)-Selective Electrode Based on Novel Ionophore-Immobilized PVC Membranes. *Talanta*, 66; 1254-1263.
- Cosofret, V.V., Buck, R.P. ve Erdosy, M. 1994. Carboxylated Poly(vinyl chloride) as a Substrate for Ion Sensors: Effects of Native Ion Exchange on Responses. *Anal. Chem.*, 66; 3592-3599.
- Dalkıran, B. 2009. Lariat crown bileşiminin iyonofor olarak kullanıldığı cıva(II) iyon seçici elektrot geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 199, Ankara.
- Demirel A., 2004, Kaliksaren türevleri kullanılarak Hidrojen iyon seçici elektrot yapımı, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Ensafi, A.A. ve Fouladgar, M. 2006. Development of A Mercury Optical Sensor Based on Immobilization of 4-(2-pyridylazo)-resorcinol on A Triacetylcellulose Membrane. *Sensors ve Actuators B*, 113; 88-93.
- Ensafi, A.A., Meghdadi, S. ve Allafchian, A.R. 2007. A Highly Selective Mercury(II) Ion-Selective Membrane Sensor. *Journal of The Korean Chemical Society*, 51; 324-330.
- Ensafi, A.A., Meghdadi, S. ve Allafchian, A.R. 2008. Highly Selective Potentiometric Membrane Sensor for Hg(II) Based on Bis(Benzoly Acetone) Diethylene Triamine. *Ieee Sensors Journal*, 8; 248-254.
- Eugster, R., Gehrig, P.M., Morf, W.E., Spichiger, U.E. ve Simon, W. 1991. Selectivity-Modifying Influence of Anionic Sites in Neutral-Carrier-Based Membrane Electrodes. *Anal. Chem.*, 63; 2285-2289.
- Fabre B., Marrec P. ve Simonet, J. 2000. A New Crown Ether-functionalized Conjugated Polymer for An Electrochemically Switchable Cation Recognition. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1, 94-99.
- Fakhari, A.R., Ganjali, M.R. ve Shamsipur, M. 1997. PVC-Based Hexathia-18-crown- 6-tetraone Sensor for Mercury(II) Ions. *Analytical Chemistry*, 69; 3693-3696.
- Ganjali, M. R., Kazamia, N. M., Faridboda, F., Khoec, S.ve Norouzia, P. 2010. Determination of Pb²⁺ ions by a modified carbon paste electrode based on multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) ve nanosilica. *Journal of Hazardous Materials*, 173, 415-419.

- Gismera, M.J., Hueso, D., Procopio, J.R. ve Sevilla, M.T. 2004. Ion-Selective Carbon Paste Electrode Based on Tetraethyl Thiuram Disulfide for Copper(II) ve Mercury(II). *Analytica Chimica Acta*, 524; 347-353.
- Gupta, V.K., Jain, S. ve Khurana, U. 1997. A PVC-Based Pentathia-15-crown-5 Membrane Potentiometric Sensor for Mercury(II). *Electroanalysis*, 9; 478-480.
- Gupta, V.K., Chvera, S. ve Lang, H. 2005. A Highly Selective Mercury Electrode Based on A Diamine Donor Ligve. *Talanta*, 66; 575-580.
- Gupta, V.K., Singh, A.K.S. ve Lang, H. 2007. Neutral Carriers Based Polymeric Membrane Electrodes for Selective Determination of Mercury (II). *Analytica Chimica Acta*, 590; 81-90.
- Hassan, S.S.M., Saleh, M.B., Gaber, A.A.A., Mekheimer, R.A.H. ve Kream, N.A.A. 2000. Novel Mercury(II) Ion-Selective Polymeric Membrane Sensor Based on Ethyl-2-benzoyl-2-phenylcarbamoyl Acetate. *Talanta*, 53; 285-293.
- He, C., Ren, F., Zhang, X. ve Han, Z. 2006. A Fluorescent Chemical Sensor for Hg(II) Based on A Corrole Derivative in A PVC Matrix. *Talanta*, 70; 364-369.
- Huang, M., Ma, X. ve Li, X. 2008. Macrocyclic Compound as Ionophores in Lead(II) Ion-Selective Electrodes with Excellent Response Characteristics. *Chinese Science Bulletin*, 53; 3255-3266.
- Ion, A.C., Ion, I., Stefan, D.N. ve Barbu, L. 2008. Possible Mercury Speciation in Urine Samples Using Potentiometric Methods. *Materials Science ve Engineering C*, 29; 1-4.
- Javanbakht, M., Ganjali, M.R., Eshghi, H., Sharghi, H. ve Shamsipur, M. 1999. Mercury(II) Ion-Selective Electrode Based on Dibenzo-diazathia-18-crown-6-dione. *Electroanalysis*, 11; 81-84.
- Kaplan, Ö. 2007. Pb(II)-Seçici PVC Elektrot Hazırlanması ve Analitik Uygulamaları. *Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.*
- Khan, A.A. ve Inamuddin 2006. Applications of Hg(II) Sensitive Polyanilin Sn(IV) Phosphate Composite Cation-Exchange Material in Determination of Hg²⁺ from Aqueous Solutions ve in Making Ion-Selective Membrane Electrode. *Sensors ve Actuators B*, 120; 10-18.
- Kita, K., Kida, T., Nakatsuji, Y. ve Ikeda, I. 1998. Synthesis ve Complexation Properties of C-Pivot Lariat Ethers Containing 16-Crown-5, 19-Crown-6 ve 22-Crown-7 Rings Toward Alkali Metal Cations. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1998; 3857-3865.

- Kopytin, A.V., Klatsmanyi, G., Izvekov, V.P. ve Pungor, E. 1983. A trichloromercurate(II) Ion-Selective Electrode Based on The Tetradecylphosphonium Salt in Polyvinyl Chloride. *Analytica Chimica Acta*, 148; 35-40.
- Kuswvei, B., Nuriman, Dam, H.H., Reinhoudt, D.N. ve Verboom, W. 2007. Development of A Disposable Mercury Ion-Selective Optode Based on Trityl-picolinamide as Ionophore. *Analytica Chimica Acta*, 591; 208-213.
- Lai, M.T. ve Shih, J.S. 1986. Mercury(II) ve Silver(I) Ion-Selective Electrodes Based on Dithia Crown Ethers. *Analyst*, 111; 891-895.
- Lindner, E., Graf, E., Nigreis, Z., Toth, K., Pungor, E. ve Buck, R.P. 1988. Responses of Site-Controlled, Plasticized Membrane Electrodes. *Anal. Chem.*, 60; 295-301.
- Lindner, E., Cosofret, V.V., Kusy, R.P., Buck, R.P., Rosatzin, T., Schaller, U., Simon, W., Jeney, J., Toth, K. ve Pungor, E. 1993. Responses of H⁺-Selective Solvent Polymeric Membrane Electrodes Fabricated from Modified PVC Membranes. *Talanta*, 40; 957-967.
- Lu, J., Tong, X. ve He, X. 2003. A Mercury(II) Ion-Selective Electrode Based on a Calixarene Derivative Containing The Thiazole Azo Group. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 540; 111-117.
- Mahajan, R.K., Kaur, I. ve Lobana, T.S. 2003. A Mercury(II) Ion-Selective Electrode Based on Neutral Salicylaldehyde Thiosemicarbazone. *Talanta*, 59; 101-105.
- Mahajan, R.K., Kaur, R., Kaur, I., Sharma, V. ve Kumar, M. 2004. Mercury(II) Ion-Selective Electrodes Based on p-tert-Butyl Calix[4]crowns with Imine Units. *Analytical Sciences*, 20; 811-814.
- Mahajan, R.K., Sood, P., Mahajan, M.P. ve Marwaha, A. 2007. Mercury(II) Ion-Selective Electrodes Based on Heterocyclic Systems. *Annali di Chimica*, 97; 959-970.
- Mahajan, R.K., Kaur, R., Bhalla, V., Kumar, M., Hattori, T. ve Miyano, S. 2008. Mercury(II) Sensors Based on Calix[4]arene Derivatives as Receptor Molecules. *Sensors ve Actuators B*, 130; 290-294.
- Mala, Z. ve Senkyr, J. 1988. Potential Response of Liquid Ion-exchange Membrane Electrodes with a Weak-acid Anion as Primary Ion, ve its Dependence on pH. *Talanta*, 35; 591-593.
- Mashhadizadeh, M.H. ve Sheikhshoae, I. 2003. Mercury(II) Ion-Selective Polymeric Membrane Sensor Based on a Recently Synthesized Schiff Base. *Talanta*, 60; 73-80.

- Mazloum, M., Amini, M.K. ve Baltork, I.M. 2000. Mercury Selective Membrane Electrodes Using 2-mercaptobenzimidazole, 2-mercaptobenzothiazole, ve Hexathiacyclooctadecane Carriers. *Sensors ve Actuators B*, 63; 80-85.
- Morf, W.E. 1981. The Principles of Ion-Selective Electrodes ve of Membrane Transport. *Analytical Chemistry*, 16, 12-13.
- Nägele, M., Bakker, E. ve Pretsch, E. 1999. General Description of the Simultaneous Response of Potentiometric Ionophore-Based Sensors to Ions of Different Charge. *Analytical Chemistry*, 71; 1041-1048. J.M. 1977. Cryptates: Macropolycyclic Inclusion Complexes. *Pure Appl. Chem.*, 49; 857-870.
- Ocak, Ü. 2000. Yeni makrosiklik Gruplar İhtiva Eden Liganların Sentezi ve Ağır Metallerin Ekstraksiyonunda Kullanılabilirliğinin İncelenmesi. *Doktora tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.*
- Othman, A.M. 2006. Potentiometric Determination of Mercury(II) Using A Tribromomercurate-Rhodamine B PVC Membrane Sensor. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 86; 367-379.
- Pan, Z.Q., Luo, R.S., Luo, Q.H., Duan, C.Y., Shen, M.C., Zhang, M.X., Liu, Y.J. ve Mao, X.A. 1999. A Study of on Some Alkaline Earth Metal Cryptates Synthesis, Characterization, Crystal Structure ve Solution Structure. *Polyhedron*, 18; 2185-2192.
- Perez-Marin, L., Sanchez, E.O., Mirvea, G.M., Perez, P.A., Chamaro, J.L. ve Valdivia, H.L. 2000. Mercury(II) Ion-Selective Electrode. Study of 1,3- diphenylthiourea as Ionophore. *Analyst*, 125; 1787-1790.
- Saleh, M.B., Soliman, E.M., Abdel, Gaber A.A. ve Ahmed, S.A. 2006. A Novel Hg(II) PVC Membrane Sensor Based on Simple Ionophore Ethylenediamine Bis-Thiophenecarboxaldehyde. *Analytical Letters*, 39; 659-673.
- Singh, A.K., Bhattacharjee, G. ve Singh, R. 2004. Mercury(II)-Selective Membrane Electrode Using Tetrathia-diazacyclotetradeca-2,9-diene as Neutral Carrier. *Sensors ve Actuators B*, 99; 36-41.
- Skoog, D.A., West, D.M. ve Holler, F.J. 1999. Analitik Kimya Temelleri (çeviri: E. Kılıç), 8. Baskı., *Bilim yayıncılık*, 706 s., Ankara.
- Skoog D.A., Holler F.J. ve Nieman T.A. 2007. Enstrümental Analiz İlkeleri (çeviri: E. Kılıç), 1. Baskı., *Bilim yayıncılık*, 849 s., Ankara.
- Sokalski, T., Zwickl, T., Bakker, E. ve Pretsch, E. 1999. Lowering the Detection Limit of Solvent Polymeric Ion-Selective Electrodes. 1. Modeling the Influence of Steady-State Ion Fluxes. *Anal. Chem.*, 71; 1204-1209.

- Somer, G., Kalaycı, Ş. ve Ekmekçi, G. 2001. Preparation ve Application of Iodide - Mercury Selective Membrane Electrode Based on Ion Exchangers. *Sensors ve Actuators B*, 81; 122-127.
- Srinivason, K. ve Rechnitz, G.A. 1969. Selectivity Studies on Liquid Membrane Ion-Selective Electrodes. *Anal. Chem.*, 41; 1203-1208.
- Su, C., Chang, M. ve Liu, L.K. 2001. Characteristics of Lariat Crown Ether-Copper(II) Ion-Selective Electrodes. *Chinese Chemical Society*, 48; 733-738.
- Su, C., Chang, M. ve Liu, L.K. 2001. New Ag⁺- ve Pb²⁺-selective electrodes with lariat crown ethers as ionophores. *Analytica Chimica Acta*, 432; 261-267.
- Szczepaniak, W. ve Oleksy, J. 1986. Liquid-State Mercury(II) Ion-Selective Electrode Based on N-(O,O-Diisopropylthiophosphoryl)thiobezamide. *Analytica Chimica Acta*, 189; 237-243.
- Tsurubou, S., Umetani, S. ve Komatsu, Y. 1999. Quantitative Extraction Separation Systems of Alkali ve Alkaline earth Metal Ions Using Cryptands as Ion-Size Selective Masking Reagents. *Anal. Chim. Acta.*, 394; 317- 324.
- Yajima, S., Tohda, K., Bühlmann, P. ve Umezawa, Y. 1997. Donnan Exclusion Failure of Neutral Ionophore-Based Ion-Selective Electrodes Studied by Optical Second-Harmonic Generation. *Anal. Chem.*, 69; 1919-1924.
- Yang, X., Hibbert, D.B. ve Alexander, P.W. 1998. Flow Injection Potentiometry by Poly(vinyl chloride)-Membrane Electrodes with Substituted Azacrown Ionophores for The Determination of Lead(II) ve Mercury(II) Ions. *Analytica Chimica Acta*, 372; 387-398.
- Yanming, M., Green, C. ve Bakker, E. 1998. Polymeric Membrane pH Electrodes Based on Electrically Charged Ionophores. *Anal. Chem.*, 70; 5252-5258.
- Ye, G., Chai, Y., Yuan, R. ve Dai, J. 2006. A Mercury(II) Ion-Selective Electrode Based on N-N-Dimethyl-formamide-salicylacylhydrazone as A Neutral Carrier. *Analytical Sciences*, 22; 579-582.
- Yu, X., Zhou, Z., Wang, Y., Liu, Y., Xie, Q. ve Xiao, D. 2007. Mercury(II)-Selective Polymeric Membrane Electrode Based on The 3-[4-(dimethylamino)phenyl]-5-mercapto-1,5-diphenylpentanone. *Sensors ve Actuators B*, 123; 352-358.
- Zolotov, Y.A. 1997. Macroyclic Compounds in *Analytical Chemistry*. John Wiley ve Sons Ltd., 448, USA.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Erdem KARATAŞ
Doğum Tarihi ve Yer : 25.11.1990 / ILGIN
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : İngilizce
Telefon : 0543 921 66 85
E-mail : ekaratas4242@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Lisans	Karamanoğlu Mehmetbey Üni. Fen Fakültesi, Kimya Bölümü	2014