

**BÜTÜNÜYLE KATI-HAL KONTAK
KATYON SEÇİCİ ELEKTROTLAR VE
Na⁺-SEÇİCİ ELEKTROT**

SELİN GÜNDÜZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BÜTÜNÜYLE KATI-HAL KONTAK KATYON SEÇİCİ ELEKTROTLAR VE
Na⁺-SEÇİCİ ELEKTROT**

SELİN GÜNDÜZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. MÜBERRA ANDAÇ**

SAMSUN-2006

ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışma jürimiz tarafından 27/01/2006 tarihinde yapılan sınav ile Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. İbrahim İŞILDAK

Üye : Doç. Dr. Müberra ANDAÇ (Danışman)

Üye : Yrd. Doç. Dr. Emin OKUMUŞ

ONAY :

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylım.

.../.../2006

Prof. Dr. A. Nur ONAR
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

BÜTÜNÜYLE KATI-HAL KONTAK KATYON SEÇİCİ ELEKTROTLAR VE Na⁺-SEÇİCİ ELEKTROT

ÖZET

Bu çalışmada, ticari sodyum iyonofor olarak bilinen N, N, N', N'-tetrasiklohegzil-1,2- fenilendioksiasetamit (sodyum iyonofor III, ETH 2120) kullanılarak bütünüyle katı-hal kontak PVC-membran ve kompozit-membran Na⁺-seçici elektrotlar hazırlandı. Hazırlanan elektrotların cevap zamanı, yaşam süresi, doğrusal çalışma aralığı, pH çalışma aralığı, tayin limiti, seçicilik katsayısı ve tekrarlanabilirlik gibi potansiyometrik performans özellikleri durgun ortamda bilgisayar kontrollü potansiyometrik bir sistemde araştırıldı. Hazırlanan bütünüyle katı-hal kontak PVC-membran ve kompozit-membran Na⁺-seçici elektrotların tamamı ana iyon çözeltisine karşı her 10 kat derişim farkı için Nernst davranışına yakın davranış sergilemektedir. Her iki tip elektrodun cevap süreleri oldukça kısa, yaşam süreleri ise uzundu. Elektrotlar 1×10^{-1} - 1×10^{-5} mol.L⁻¹ konsantrasyon aralığında ana iyon çözeltisine karşı doğrusal davranış sergilemekteydi. Elektrotların tayin limitleri 10^{-5} - 10^{-6} M arasında olduğu belirlendi. Hazırlanan her iki tip elektrodun ana iyon yanında girişim yapan iyonlara karşı seçicilik katsayıları "ayrı çözelti metodu" ile hesaplandı ve elektrotların diğer iyonlar yanında Na⁺ iyonuna karşı oldukça seçici olduğu görüldü. Kompozit-membran Na⁺-seçici elektrodun Akış Enjeksiyon Analiz (AEA) sisteminde dedektör olarak kullanılarak, gatorade, powerade gibi enerji verici içeceklerde ve serum numunelerinde Na⁺ iyonu miktarı belirlendi. Elde edilen sonuçların, AAS tekniği ile belirlenen değerlerle ve teorik değerlerle uyum içerisinde olduğu görüldü.

Anahtar Kelimeler: Na⁺-Seçici Elektrot, Bütünüyle Katı-Hal Kontak PVC-membran Elektrot, Kompozit-membran Elektrot, N, N, N', N'-tetrasiklohegzil-1,2-fenilendioksiasetamit (sodyum iyonofor III, ETH 2120)

ALL SOLID- STATE CONTACT CATION SELECTIVE ELECTRODES AND Na⁺-SELECTIVE ELECTRODE

ABSTRACT

In the study, all solid-state contact PVC-membrane and composite-membrane Na⁺-selective electrodes were prepared by using N, N, N', N'-Tetracyclohexyl-1,2-phenylene dioxydiacetamide which is known as commercial sodium ionophore, ETH 2120. Potentiometric performance characteristics of the prepared electrodes such as response time, life-time, linear working range, pH working range, detection limit, selectivity coefficient and reproducibility were tested in stable conditions by using a computer-controlled potentiometric system. Both all solid-state contact PVC-membrane and composite-membrane Na⁺-selective electrodes prepared during this work shows Nernstian behaviour against main ion concentration. While their life spans were longer than that of commercially available counterparts, response times were very short. Both electrodes showed linear response over the concentration range of 10⁻¹-10⁻⁵ M. Their selectivity coefficients were calculated with "separate solution method" and found selectivity toward Na⁺ ion than the other ions. The amount of sodium ion in energy drinks (Gatorade and Powerade) and serum samples were determined using composite-membrane Na⁺-selective electrode as a detector in Flow Injection Analyze (FIA) system. The results were in a good agreement with the values obtained by AAS technique and theoretical values.

Keywords: Na⁺-Selective Electrode, All solid-state contact PVC-membrane Electrode, Composite-membrane Electrode, N, N, N', N'-Tetracyclohexyl-1,2-phenylene dioxydiacetamide (sodium ionophore III, ETH 2120)

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim süresince çalışmalarımın planlanmasından başlayıp, tez aşamasının sonuna kadar bana her türlü imkanı sağlayan, yardımlarıyla beni yönlendiren, ihtiyacım olan literatürü sağlamada, deneysel verilerin yorumlanmasında, sıkıntılı anlarımda yakın ilgi ve alakasını benden esirgemeyen Sayın Hocam **Doç. Dr. Müberra ANDAÇ'a**,

Akademik hayatı bana sevdiren, bilimsel çalışmalarım sırasında gerekli olanakları sağlayan, engin fikir ve tecrübelerinden yararlandığım Sayın Hocam **Prof. Dr. İbrahim IŞILDAK'a**,

Laboratuvar çalışmalarım esnasında kullandığım potansiyometrik ölçüm sistemlerinin tasarımını ve bilgisayar programlamasını yaparak çalışmama en büyük katkılarından birini sunan Sayın Hocam **Doç. Dr. Ömer ANDAÇ'a**,

Yine yardımlarını gördüğüm Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden **Doç. Dr. Adem ASAN'a** ve **Doç. Dr. Nihat TINKILIÇ'a** saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım boyunca desteklerini esirgemedikleri ve deneysel tecrübelerini benimle paylaştıkları için **Araş. Gör. Murat YOLCU' ya Araş. Gör. Bahtiyar SARIBOĞA'ya** ve **Osman ÇUBUK'a** ayrıca her zaman yanımda olan arkadaşım **Araş. Gör. Sevim HAMAMCI'ya**,

Yüksek lisans öğrenimim boyunca hep benimle birlikte olan arkadaşlarım **Nezaket SARIBOĞA, Zuhale APAYDIN, Tülin SAKA, Fatih ÇOLDUR, Selda GENÇ, Rukiye GÜRE, Serkan VARAN, Hilal EREN, Ebru GÜRSOY, Derya BAL, Rukiye VURAL, Sema KALKAN, Emel EREN, Özgür TURNA'ya** ve Kimya Bölümü öğretim üyeleri ve personeline,

Hiç bir fedakarlıktan kaçınmayarak benim bu günlere gelmemde önemli payları olan, hayatımın her anında maddi ve manevi desteklerini gördüğüm ve haklarını hiç bir zaman ödeyemeyeceğim sevgili anne, babama ve kardeşime sonsuz teşekkürler.

İÇİNDEKİLER

1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Sodyum	3
2.2. Sodyumun Önemi	3
2.3. Sodyum İçeren Gıdalar	4
2.4. Sodyum Tayininde Kullanılan Analitik Yöntemler.....	4
2.5. Potansiyometri	5
2.6. Potansiyometrik Tayin İlkesi	6
2.7. Referans Elektrotlar	8
2.7.1. Kalomel Elektrot.....	9
2.7.2. Gümüş/Gümüş Klorür Elektrot.....	10
2.7.3. Referans Elektrotların Kullanılmasında Dikkat Edilecek Noktalar.....	12
2.8. İyon-Seçici Elektrotlar	13
2.9. İyon-Seçici Elektrotların Sınıflandırılması	13
2.9.1. Cam İyon-Seçici Elektrotlar	14
2.9.2. Metalik (Katı-Hal) İyon-Seçici Membran Elektrotlar	15
2.9.2.1. I. Sınıf Elektrotlar	16
2.9.2.2. II. Sınıf Elektrotlar	17
2.9.2.3. III. Sınıf Elektrotlar.....	17
2.9.3. Kaplama Tel İndikatör Elektrotlar	17
2.9.4. Sıvı-Hal İyon-Seçici Elektrotlar	17
2.9.5. Gaz ve Enzim Elektrotlar.....	18
2.9.6. İyon Seçici Alan Etki Transistörleri (ISFET)	20
2.9.7. Kompozit Elektrotlar	22
2.9.8. Sıvı-Membran İyon-Seçici Elektrotlar.....	22
2.10. İyon Seçici Elektrotların Kullanımı	26
2.11. İyon Seçici Elektrotların Performans Özellikleri.....	28
2.11.1. Cevap Zamanı	28
2.11.2. Tayin Limiti (Ölçümlerin Duyarlılığı).....	29
2.11.3. Seçicilik	30
2.11.3.1. Seçicilik Katsayılarını Belirlemede Kullanılan Yöntemler	32

2.12. İyon Seçici Elektrotların Avantaj ve Dezavantajları	34
2.13. İyon Seçici Elektrotların Uygulamaları	34
2.13.1. Doğrudan Ölçümler	35
2.13.2. Potansiyometrik Titrasyonların Dönüm Noktalarının Tayini	36
2.13.3. Denge Sabiti ve Buna Bağlı Fiziksel Sabitlerin Hesaplanması	36
2.14. Literatür Araştırması	37
2.14.1. Na ⁺ -Seçici Elektrotlar	37
2.14.2. Bazı Ticari Sodyum İyonoforların Yapıları	40
2.15. Akış Enjeksiyon Analizi	42
2.16. Akış Enjeksiyon Analiz (AEA) Tekniğinin Presipleri	42
2.16.1. AEA Sinyali	43
2.16.2. Örnek ve Reaktif Bölgelerinin Dağılması	45
2.16.2.1. Dağılma Katsayısı	46
2.16.2.2. Dağılmayı Etkileyen Faktörler	47
2.16.3. AEA Sisteminin Bileşenleri	50
2.16.4. Yaygın Olarak Kullanılan AEA Sistemleri	51
2.16.5. AEA Tekniğinin Uygulamaları	52
2.17. İyon Seçici Elektrotların Hareketli Ortamlarda Kullanılması	52
2.19. Çalışmanın Amacı	53
3. MATERYAL VE METOT	57
3.1. Materyal	57
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar	57
3.1.2. Kullanılan Cihazlar	57
3.2. Metot	57
3.2.1. Standart Çözeltilerin Hazırlanması	57
3.2.2. Elektrotların Hazırlanması	58
3.2.2.1. Bütünüyle Katı-hal Kontak PVC-membran Na ⁺ Seçici Elektrotların Hazırlanması	58
3.2.2.2. Kompozit-membran Na ⁺ -Seçici Elektrotların Hazırlanması	59
3.2.3. Çalışma Yöntemi	60
4. BULGULAR	62
4.1. Durgun Ortamda Elektrotların Davranışları	62

4.1.1. Bütünüyle Katı-hal Kontak PVC-membran Na ⁺ -Seçici Elektrodun Potansiyometrik Performans Özellikleri.....	62
4.1.1.1. Potansiyometrik Davranışı.....	62
4.1.1.2. Seçiciliği	63
4.1.1.3. Tekrarlanabilirliği	64
4.1.1.4. Cevap Zamanı	65
4.1.1.5. Doğrusal Çalışma Aralığı ve Tayin Limiti	65
4.1.1.6. pH Çalışma Aralığı	67
4.1.2. Kompozit-membran Na ⁺ -Seçici Elektrodun Potansiyometrik Performans Özellikleri	67
4.1.2.1. Potansiyometrik Davranışı.....	67
4.2.1.2. Seçiciliği	69
4.2.1.3. Tekrarlanabilirliği	69
4.2.1.4. Cevap Zamanı	70
4.2.1.5. Doğrusal Çalışma Aralığı ve Tayin Limiti	71
4.2.1.6. pH Çalışma Aralığı	72
4.2. Hareketli Ortamda Kompozit-membran Na ⁺ -Seçici Elektrodun Davranışı.....	73
4.3. Kompozit-membran Na ⁺ -Seçici Elektrot Kullanılarak Yapılan Analizler	76
5. TARTIŞMA.....	82
6. SONUÇ ve ÖNERİLER	85
7. KAYNAKLAR	86
8. ÖZGEÇMİŞ	91

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Potansiyometrenin çalışma prensibinin şematik olarak gösterimi	5
Şekil 2.2. Bilgisayar kontrollü potansiyometrik sistem.....	6
Şekil 2.3. Membran-çözelti ara yüzeyindeki iyon değişimi (cam membran).....	8
Şekil 2.4. Kalomel Elektrotlar	10
Şekil 2.5. Gümüş/gümüş klorür elektrot.....	11
Şekil 2.6. Gümüş/gümüş klorür kombine cam elektrot	12
Şekil 2.7. Cam elektrotta asit-baz hatası.....	15
Şekil 2.8. Katı-hal F ⁻ iyon seçici kristalin membran elektrot	15
Şekil 2.9. Gaz duyarlı bir elektrot.....	18
Şekil 2.10. Üreye duyarlı bir enzim elektrotun yapısı	20
Şekil 2.11. MOFSET ve ISFET'in yandan görünüşü.....	21
Şekil 2.12. Sıvı-membran iyon seçici bir elektrodun şematik gösterimi.....	23
Şekil 2.13. o-fenantrolin'in yapısı	24
Şekil 2.14. Sodyum İyonofor IV	26
Şekil 2.15. IUPAC'a göre cevap zamanı	29
Şekil 2.16. Tayin limiti	30
Şekil 2.17. Seçicilik katsayısının kalibrasyon grafiği ile gösterimi	31
Şekil 2.18. Basit bir kalibrasyon grafiği	35
Şekil 2.19. Standart ekleme metodu ile iyon tayini	36
Şekil 2.20. Sodyum İyonofor I	40
Şekil 2.22. Sodyum iyonofor III.....	41
Şekil 2.23. Sodyum İyonofor V.....	41
Şekil 2.24. Sodyum İyonofor IV	41
Şekil 2.25. Sodyum iyonofor X.....	41
Şekil 2.26. AEA sinyali	44
Şekil 2.27. Enjeksiyondan sonra örnek bölgesindeki dağılma	45
Şekil 2.28. Akış yönünün ters olduğu bir radyal akış modeli.....	46
Şekil 2.29. Sudaki kalsiyumun, pH 10'da o-krezoltalein kompleksle bir kompleks oluşturması ile tayini için akış enjeksiyon sistemi (A ve B reaksiyon çemberi)	47
Şekil 2.30. Dağılma katsayısı üzerine enjeksiyon hacminin etkisi.....	48

Şekil 2.31. Hareketli ortamın akış hızının dağılma üzerine etkisi.....	49
Şekil 2.32. Basit bir AEA sisteminin şematik gösterimi	50
Şekil 2.34. Hareketli ortamlarda kullanılan potansiyometrik akış hücresi.....	53
Şekil 2.35. Klasik bir PVC-membran iyon seçici elektrot	54
Şekil 2.36. Bütünüyle katı-hal kontak iyon seçici elektrot.....	55
Şekil 2.37. Kompozit-membran iyon seçici elektrot	55
Şekil 3.1. Bütünüyle Katı-hal Kontak PVC-membran Na ⁺ - seçici Elektrot.....	59
Şekil 3.2. Kompozit-membran Na ⁺ - seçici Elektrot	60
Şekil 4.1. Bütünüyle katı-hal kontak PVC-membran Na ⁺ -seçici elektrodun Na ⁺ iyonunun değişen konsantrasyonlarına karşı potansiyel-derişim grafiği.....	63
Şekil 4.2. Bütünüyle katı-hal kontak PVC-membran Na ⁺ -seçici elektrodun cevap zamanı.....	65
Şekil 4.3. Elektrodun doğrusal cevap sergilediği potansiyel- konsantrasyon grafiği.....	66
Şekil 4.4. Bütünüyle katı-hal kontak PVC-membran Na ⁺ -seçici elektrodun tayin limiti	66
Şekil 4.5. Bütünüyle katı-hal kontak PVC-membran Na ⁺ -seçici elektrodun farklı pH'lardaki çözeltilerde sergilediği potansiyel değerleri.....	67
Şekil 4.6. Kompozit-membran Na ⁺ -seçici elektrodun Na ⁺ iyonunun değişen konsantrasyonlarına karşı potansiyel-derişim grafiği	68
Şekil 4.7. Kompozit-membran Na ⁺ -seçici elektrodun cevap zamanı	70
Şekil 4.8. Elektrodun doğrusal cevap sergilediği potansiyel- konsantrasyon grafiği.....	71
Şekil 4.9. Kompozit-membran Na ⁺ -seçici elektrodun tayin limiti	72
Şekil 4.10. Kompozit-membran Na ⁺ -seçici elektrodun farklı pH'lardaki potansiyel değerleri	72
Şekil 4.11. Hareketli ortamda kullanılan potansiyometrik ölçüm sistemi.....	74
Şekil 4.12. Hareketli ortamda kullanılan kompozit-membran Na ⁺ -seçici elektrodun potansiyometrik davranışı.....	75
Şekil 4.13. Hareketli ortamda kullanılan, kompozit-membran Na ⁺ -seçici elektrodun (10 ⁻³ M Na ⁺ çözeltilisinde bir hafta süre ile şartlandırılan) potansiyometrik davranışı	76
Şekil 4.14. Hareketli ortamda, serum numunesindeki Na ⁺ analizi için kullanılan kalibrasyon grafiği	77

- Şekil 4.15.** Kompozit-membran Na^+ -seçici elektrodun dedektör olarak kullanılmasıyla elde edilen flowgram 77
- Şekil 4.16.** Hareketli ortamda, enerji verici içeceklerdeki Na^+ analizi için kullanılan kalibrasyon grafiği 79
- Şekil 4.17.** Kompozit-membran Na^+ -seçici elektrodun dedektör olarak kullanılmasıyla elde edilen flowgram (standart Na^+ çözeltileri ve direkt Gatorade numunesi)..... 80
- Şekil 4.18.** Kompozit-membran Na^+ -seçici elektrodun dedektör olarak kullanılmasıyla elde edilen flowgram (standart Na^+ çözeltileri, seyreltilmiş ve direkt powerade numunesi)..... 80

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 2.1 Çeşitli gıdaların 100 gramındaki sodyum miktarı	4
Tablo 2.2 Bileşimin ve sıcaklığın fonksiyonu olarak referans elektrotların, standart hidrojen elektroduna (SHE) karşı elektrot potansiyelleri	13
Tablo 2.3 Bazı Katı-Hal İyon-Seçici Membranlar	16
Tablo 2.4 Bazı ticari gaz duyarlı elektrotlar.....	19
Tablo 2.5 Bazı sıvı membran iyon seçici elektrotlar ve özellikleri.....	24
Tablo 2.6 Anyon Yarıçapları.....	25
Tablo 2.7 Bazı Na ⁺ -seçici elektrotların membran kompozisyonları	39
Tablo 4.1 Bütünüyle katı-hal kontak PVC-membran Na ⁺ -seçici elektrodun farklı iyonların değişen konsantrasyonlarına karşı potansiyel değerleri	62
Tablo 4.2 Bütünüyle katı-hal kontak PVC-membran Na ⁺ -seçici elektrodun seçicilik katsayıları.....	64
Tablo 4.3 Bütünüyle katı-hal kontak PVC-membran Na ⁺ -seçici elektrodun tekrarlanabilirliği	64
Tablo 4.4 Kompozit-membran Na ⁺ -seçici elektrodun farklı iyonların değişen konsantrasyonlarına karşı potansiyel değerleri.....	68
Tablo 4.5 Kompozit-membran Na ⁺ -seçici elektrodun seçicilik katsayıları	69
Tablo 4.6 Kompozit-membran Na ⁺ -seçici elektrodun tekrarlanabilirliğini gösteren ortalama ve standart sapma değerleri.....	70
Tablo 4.7 Bütünüyle Katı-Hal PVC-membran ve Kompozit-membran Na ⁺ -Seçici Elektrotların Potansiyometrik Performansları	73
Tablo 4.8 Serum numunesindeki, AEA ve AAS yöntemleri kullanılarak hesaplanan Na ⁺ miktarları.....	78
Tablo 4.9 Gatorade adı verilen enerji içeceğindeki, AEA ve AAS yöntemleri kullanılarak bulunan Na ⁺ miktarları.....	81
Tablo 4.10 Powerade adı verilen enerji içeceğindeki, AEA ve AAS yöntemleri kullanılarak bulunan Na ⁺ miktarları.....	81
Tablo 5.1 Bazı ticari firmaların ürettiği Na ⁺ -seçici elektrotların ve hazırlanan kompozit-membran Na ⁺ -seçici elektrodun performans özellikleri	83

1. GİRİŞ

Elektroanalitik kimyada en önemli araştırma alanlarından birisi, moleküler yapısı uygun olan bileşikleri kullanarak iyon-seçici elektrotların (ISE) geliştirilmesidir. Dünyadaki pek çok araştırma enstitüsü yeni iyon-seçici elektrotlar geliştirmek için teorik ve deneysel çalışmalar yapmakta ve bunların analitik uygulamaları için gayret göstermektedir. İyonofor özellik taşıyan bileşiklerle yapılan çok sayıdaki çalışmalarla; alkali, toprak alkali ve bazı ağır metal katyonlarına duyarlı elektrotlar ile bazı inorganik anyonlar ve organik katyonlara duyarlı elektrotların geliştirilmesi amaçlanmıştır. Potansiyometrik sensörlerin potansiyeli, deney çözeltisindeki iyonun aktivitesine (derişimine) bağlıdır ve bu sensörler çevre, endüstriyel ve klinik analizlerinde rutin olarak kullanılmaktadır [1-5].

İlk iyon-seçici elektrot olarak hidrojen iyonuna duyarlı cam membran elektrot geliştirilmiştir. Bu elektrot, modern pH cam elektrodun temelini oluşturmuştur. Daha sonraları camın kompozisyonu değiştirilerek Na^+ , K^+ ve Li^+ gibi iyonlara duyarlı cam membran elektrotlar da geliştirilmiştir. Elektrotlar ile ilgili çalışmalar, dizayn edilebilmeleri daha kolay olan iyon-seçici polimer membran elektrotların ortaya çıkmasıyla çeşitlilik kazanmıştır. Daha sonraki yıllarda değişik kompozisyonlarda mineral membranlar geliştirilerek diğer katyonlara duyarlı elektrotlar hazırlanmıştır. Fakat bu membranların fazla seçici olmaması ve yavaş cevap sergilemeleri, çok sayıda anyon ve katyona yüksek duyarlılık sergileyen sıvı-membran elektrotların geliştirilmesine neden olmuştur. Günümüzde, artık sıvı-membran ISE ve bunlara alternatif olarak son yıllarda uygulama alanı bulan tamamıyla katı-hal kontak ISE ile çok sayıda anyon ve katyon hassas, doğru, kolay ve seçici olarak tayin edilebilmektedir [6-9].

İyon-seçici elektrotlarla ilgili yapılan araştırmaların önemli bir bölümü, birçok iyon yanında sadece bir iyon seçicilik gösteren elektrotlar üzerinedir. Bu elektrotlar önemli ölçüde girişimlere neden olmaksızın, pek çok sayıda anyon ve katyonun kantitatif tayininin, hızlı ve ekonomik olarak yapılmasına imkan sağlar. Potansiyometrik yöntemlerin gerektirdiği düzenekler basit ve ucuzdurlar, bir referans elektrot, bir indikatör elektrot ve potansiyel ölçüm cihazını içerirler.

Zaman içinde, iyon-seçici elektrot teknolojisindeki gelişmeler, çalışma mekanizmalarının anlaşılması, ekonomik oluşları ve akış hücrelerinin hazırlanabilmesi,

bu tür elektrotların akış-enjeksiyon analizi ve kromatografik sistemlerde dedektör olarak da yaygın bir biçimde kullanılmasına imkan tanımaktadır [6, 10-14]. Ancak iyon kromatografik analizlerde iyon-seçici elektrotların dedektör olarak kullanılmasının bazı dezavantajları vardır. İyon-seçici elektrotların ana iyon yanında diğer bazı iyonlara daha az duyarlı olması, kısa ömürlü olmaları gibi bazı güçlükler bu dezavantajların başında gelir. Bu tür güçlükler membran bileşimindeki aktif maddelerin değiştirilerek, elektrodun ana iyonla karşı seçiciliğinin artırılması ile azaltılabilmektedir [15].

Literatüre bakıldığında, sodyumun vücut için diğer mineraller yanında ne kadar gerekli olduğu görülmektedir. Özellikle, yüksek tansiyon hastalarının vücut sıvılarında sodyum miktarı tayini oldukça önemlidir. Sınırlı miktarda alınması gereken bu mineralin tayini için kullanılan kromatografik, spektrometrik, kapiler elektroforez gibi yöntemlerin pahalı olması ve uygulamalarının zorluğu nedeniyle, hazırlanması kolay, çalışma mekanizması anlaşılabilir, ekonomik ve sodyum iyonuna seçici yeni tip Na^+ -seçici elektrotların geliştirilmesi süregelen bir ihtiyaçtır [16].

Bazı taç eterlerin kullanılmaya başlanmasıyla performansı çok iyi olan iyon-seçici elektrotların gelişiminde önemli ilerlemeler olmuştur. Bu bileşiklerden bazılarının başta sodyum olmak üzere, potasyum, talyum ve sezyum iyonlarına duyarlı elektrot üretimi için çok mükemmel bileşikler olduğu kanıtlanmıştır [17,18]. Kaliksarenler de aynı etkinliğe sahiptir. Yapılan çalışmalarda, iyonofor madde olarak kaliks [4] arenlerin ester ve amid türevleri kullanılarak hazırlanan elektrotların, diğer iyonlar yanında Na^+ iyonuna karşı yüksek seçicilik sergilediği görülmüştür. Daha sonraki yıllarda, kavite büyüklüğü Na^+ iyonunun iyonik çapına yakın olan iyonofor maddeler kullanılarak, çeşitli Na^+ -seçici elektrotlar hazırlanmıştır [20].

Çalışmada, ticari sodyum iyonoforu olarak bilinen N, N, N', N'-tetrasiklohegzil-1,2- fenilendioksiasetamit (sodyum iyonofor III, ETH 2120) kullanılarak, farklı bileşimde iki adet Na^+ -seçici elektrot hazırlanmış, hazırlanan elektrodun durgun ve hareketli ortamlarda potansiyometrik performans özellikleri araştırılmıştır. Bu elektrotlardan kompozit-membran elektrot hareketli ortamda dedektör olarak kullanılarak, çeşitli enerji içeceklerinde ve serumda Na^+ miktarı analizi yapılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Sodyum

Atom numarası 11, atom ağırlığı 22,99 g/mol ve oda sıcaklığında gümüşümsü beyaz metalik bir katı olan sodyum, ilk olarak İngiliz kimyacı Humphry Davy tarafından oksitini (Na_2O) karbonla ısıtarak elde edilmiştir. Daha sonra 1807'de, erimiş sodyum hidroksitten, elektroliz yoluyla elementel sodyumu üretilmiştir.

En önemli sodyum mineralleri: Kriyolit (Grönland'da zengin kaynakları olan bir sodyum–alüminyum florür), boraks (sodyum tetraborat) ve sodyum sülfattır (Na_2SO_4).

Fizyolojik bakımdan, sodyum klorür yaşam için gereklidir; çünkü insan bedenindeki elektrolit dengesini sağlamaktadır.

Kullanım alanları:

- 1) Sıvı sodyum gazı soğutucu özelliği nedeni ile nükleer santrallerde ve bir çok uygulamada,
- 2) Na metali organik esterlerin indirgenmesinde ve bir çok organik sentezde,
- 3) Sodyum hidrür, sodyum peroksit, sodyum siyanür üretiminde,
- 4) Sofra tuzu olarak bilinen NaCl bileşiği, kostik soda olarak bilinen NaOH bileşiği, soda külü olarak bilinen Na_2CO_3 bileşiği, kağıt, gıda, tekstil, kimya, sabun, cam ve metal gibi bir çok endüstride,
- 5) Sokak aydınlatmalarında,
- 6) Tarım ve fotoğrafçılık alanlarında,
- 7) Vuruntuyu azaltmak için tetraetil kurşun (PbEt_4) bileşiğinin hazırlanmasında kullanılmaktadır.

2.2. Sodyumun Önemi

Salgı bezlerinin çalışması için gerekli olan sodyum minerali, safra, pankreas, tükrük ve mide asidi salgıları için son derece önemlidir. Kas ve sinir hücrelerinin görevlerini yerine getirmesinde ve kan basıncının düzenlenmesinde büyük önem taşımaktadır. Kişinin bir günde alması gereken sodyum miktarı yaklaşık olarak 4000–4500 mg' dır. Yeterince alınmadığında, çocuklarda gelişme bozukluğuna, yetişkinlerde ise kilo kaybı ve mide ekşimesine neden olur. Fazlası ise damar ve böbreklere zararlı

olup, tansiyonu yükseltir [16]. Bu nedenle özellikle yüksek tansiyon hastalarının vücut sıvılarında sodyum miktarının belirlenmesi oldukça önemlidir.

2.3. Sodyum İçeren Gıdalar

Sodyum ihtiyacımızı gün boyunca aldığımız gıdalardan karşılarız. **Tablo 2.1**'de çeşitli gıdaların 100 gramındaki sodyum miktarları verilmiştir.

Tablo 2.1 Çeşitli gıdaların 100 gramındaki sodyum miktarı

GIDA ÇEŞİTLERİ	100 GRAMINDAKİ mg. MİKTARI	GIDA ÇEŞİTLERİ	100 GRAMINDAKİ mg. MİKTARI
Peynir	1200	Ekmek	650
Süt tozu	380	Zeytin	130
Yumurta	130	Beyin	100
Ispanak	100	Sığır eti	70

2.4. Sodyum Tayininde Kullanılan Analitik Yöntemler

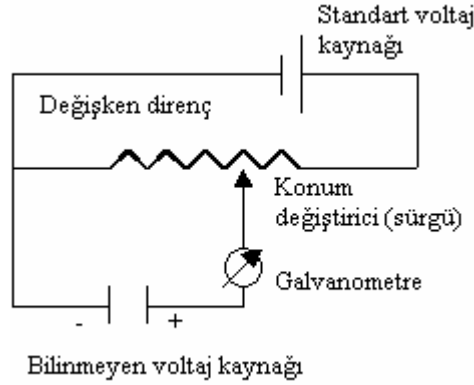
- ▶ Kromatografik (HPLC, iyon) yöntemler
- ▶ Spektrometrik (alev emilsiyon fotometrisi, atomik absorpsiyon spektrofotometrisi) yöntemler
- ▶ Potansiyometrik yöntemler (İyon seçici elektrotlar)
- ▶ Kapiler elektroforez yöntemi

Sodyum iyonunun analizi biyolojik ve çevresel numunelerde büyük önem taşımaktadır. Yukarıdaki analitik yöntemlerden iyon seçici elektrotların kullanıldığı potansiyometrik yöntem, uygulama kolaylığı, ekonomik oluşu gibi özellikleri nedeniyle sodyum iyonun tayini için en sık kullanılan yöntemdir [21].

2.5. Potansiyometri

Akımın çok az geçtiği veya hiç geçmediği sistemlerde, indikatör elektrodun referans elektroda karşı gösterdiği, konsantrasyon değişimine bağlı olarak değişen potansiyelin ölçüldüğü tayin yöntemidir.

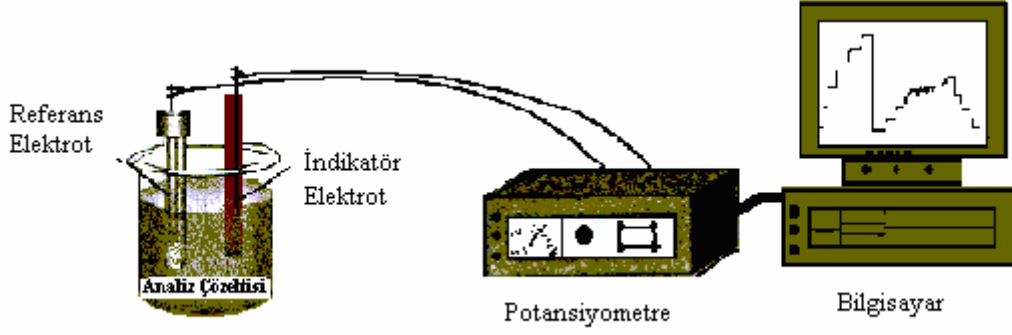
Potansiyel ölçümüne dayalı analitik metotlar “**potansiyometrik metotlar**” olarak adlandırılır. Potansiyel ölçümlerinde genellikle iki tür cihaz kullanılır. Bunlar potansiyometre ve pH metredir. Potansiyometre düşük dirençli devre ölçümleri için kullanılırken, pH metre yüksek dirençli cam elektrotların kullanımı için dizayn edilmiştir. Cam elektrotla pH ölçümleri, potansiyel ölçümünü de içine alır. **Şekil 2.1**'de bir potansiyometrenin çalışma prensibi şematik olarak gösterilmiştir. Değişken direncin ayarlanması ile, standart voltajın bilinen kısmı bilinmeyen voltaja karşı işaretlenir. İki voltaj eşit olduğu an, galvanometreden herhangi bir akım geçmez. Böylelikle bilinmeyen voltaj, değişken direncin pozisyonundan okunabilir.



Şekil 2.1. Potansiyometrenin çalışma prensibinin şematik olarak gösterimi

Potansiyometrik sistem; bir test hücresi (analit çözeltisi), buna bağlantılı olan indikatör elektrot (değişken potansiyel) ve referans elektrot (sabit potansiyel) ile kararlı bir potansiyometreden oluşur. Bunlara “**potansiyometrik hücre elemanları**” da denir. **Şekil 2.2**'de bilgisayar kontrollü potansiyometrik sistem görülmektedir.

Analit çözeltisine daldırılan indikatör elektrotta, mevcut iyon veya iyonların konsantrasyonuna bağlı olan bir potansiyel değişimi meydana gelir. Bu potansiyel değişimi ölçülerek iyonların konsantrasyonları tayin edilebilir [15].

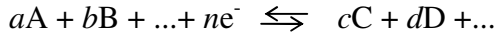


Şekil 2.2. Bilgisayar kontrollü potansiyometrik sistem

2.6. Potansiyometrik Tayin İlkesi

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

Konsantrasyon ile elektrot potansiyeli arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir.



tersinir yarı reaksiyonu ele alındığında, bir elektrodun potansiyel farkı (E), Nernst Eşitliğiyle verilmiştir [22].

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

E = İndikatör elektrot potansiyeli

E° = Standart elektrot potansiyeli

R = Gaz sabiti, 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹

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

F = Faraday sabiti = 96486 J.volt⁻¹

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

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

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

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

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

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

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

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

Eşitliğe göre, çözültide iyon aktivitesinin artması sonucu elektrodun cevabı logaritmik olarak gözlenir.

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

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

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

Buna göre 25°C'de E-log(a) ilişkisinin teorik değişimi n yüklü iyonlar için 59,2/n mV' dur. Bu değişim genel olarak katyonlar için pozitif anyonlar için negatiftir. Dolayısıyla tek yüklü, iki yüklü ve üç yüklü iyonlar için bu değer sırasıyla 59,2, 29,6, ve 19,8 mV' dur [23].

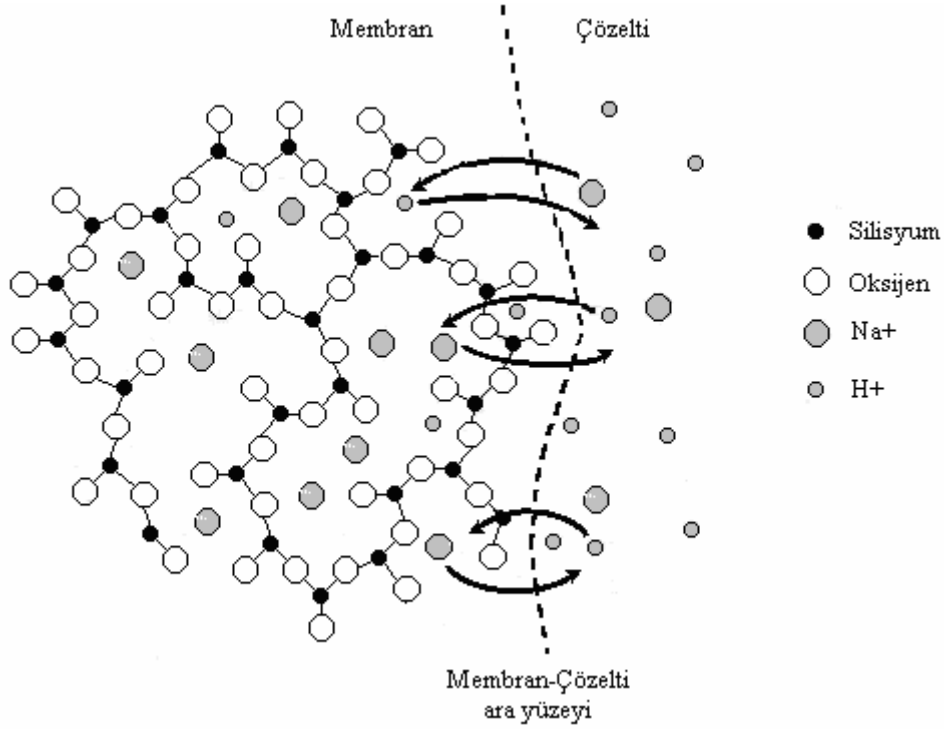
Bir iyon-seçici elektrot hücresindeki potansiyel değişimi şematik olarak aşağıdaki gibi gösterilebilir.

İç referans elektrot / İç referans çözelti // İyon-seçici membran elektrot // Test çözeltisi / Dış referans elektrot,

veya;

İç referans elektrot (bakır tel) / Katı-hal kontak // iyon-seçici membran elektrot // Test çözeltisi / Dış referans elektrot

Örnek olarak, **Şekil 2.3**'de cam membran için membran-çözelti ara yüzeyinde iyon değişiminin nasıl sağlandığı görülmektedir. Protonlar cam membranın silikat yapısındaki hareketli hidrojen ve sodyum iyonlarıyla yer değiştirir [24]. Böylece membranın iç ve dış yüzeyindeki H^+ konsantrasyonu değişimiyle bir potansiyel farkı oluşur. Dolayısıyla oluşan bu potansiyel farkı ölçülerek Nernst Eşitliğinden H^+ konsantrasyonu (pH) hesaplanabilir.



Şekil 2.3. Membran-çözelti ara yüzeyindeki iyon değişimi (cam membran)

2.7. Referans Elektrotlar

Birçok elektroanalitik uygulamada, elektrotlardan birinin yarı hücre potansiyelinin sabit, çalışılan çözeltinin bileşiminden bağımsız olması ve değerinin bilinmesi gerekir. Bu tanıma uyan elektrot, referans elektrot olarak isimlendirilir. Referans elektroda bağlı olarak çalışan elektrotlara da indikatör elektrot veya çalışma elektrodu denir.

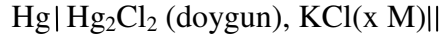
İdeal bir referans elektrot:

1. Tersinirdir ve Nernst eşitliğine uyar.
2. Zamanla değişmeyen bir potansiyeli vardır.
3. Küçük bir akıma maruz kaldıktan sonra orijinal potansiyeline döner.

Bu ideal özellikleri tam anlamıyla sağlayan referans elektrot olmamakla birlikte, bazı elektrotların özellikleri sürpriz bir şekilde istenen değerlere yakındır. En yaygın kullanılan referans elektrotlar, kalomel elektrot ve gümüş/gümüş klorür elektrotlardır.

2.7.1. Kalomel Elektrot

Kalomel referans elektrotlar, doymuş civa (I) klorür (kalomel) ile temasta olan civadan oluşur ve ayrıca bilinen derişimde KCl içerir. Kalomel yarı-hücreleri aşağıdaki gibi gösterilebilir:



Burada x çözeltildeki KCl'nin molar derişimini ifade eder. Bu yarı-hücrenin elektrot potansiyeli şu şekildedir;

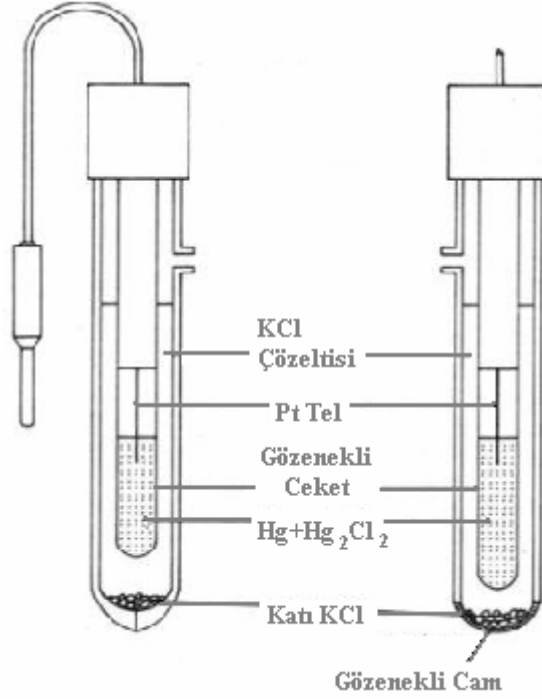


$$E = E^0 - \frac{0,0592}{2} \log [\text{Cl}^-]^2$$

reaksiyonu ile belirlenir ve x ile gösterilen klorür derişimine bağlıdır. Bu nedenle, elektrodu tanımlarken bu x büyüklüğü belirtilmelidir.

Yukarıdaki tepkimeye göre elektrotta oluşan klorür, ortamda bulunan Hg(I) iyonu ile tepkimeye girer ve klorür derişiminin sabit kalmasını sağlar. Bunun sonucu olarak da Nernst Eşitliğine göre potansiyelinin sabit kalması sağlanmış olur.

KCl ile doymuş kalomel elektroda, “**doymuş kalomel elektrot**” denir. Doymuş KCl çözeltisi kullanılmasının avantajı bir miktar sıvı buharlaşsa dahi klorür konsantrasyonunun değişmemesidir. Doymuş kalomel elektrodun 25°C 'daki potansiyeli 0,2444 V'dur. Böyle bir elektrot **Şekil 2.4**'de görülmektedir.

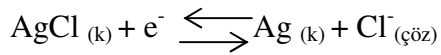


Şekil 2.4. Kalomel Elektrotlar

2.7.2. Gümüş/Gümüş Klorür Elektrot

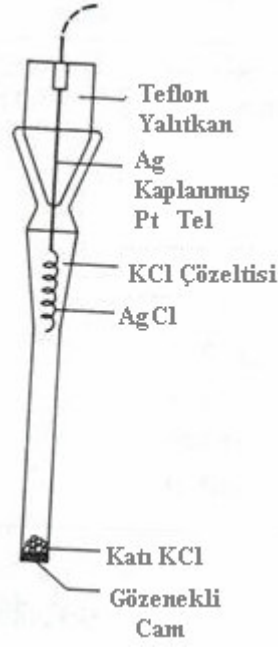
Gümüş/gümüş klorür elektrot, genellikle bir gümüş veya platin tel yüzeyine gümüş klorür kaplanmasıyla hazırlanır. Elektrodun hücre ile ilişkisini gözenekli cam sağlamaktadır. Tipik gümüş/gümüş klorür elektrot **Şekil 2.5'**de görülmektedir.

Elektrot reaksiyonu şu şekildedir:



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

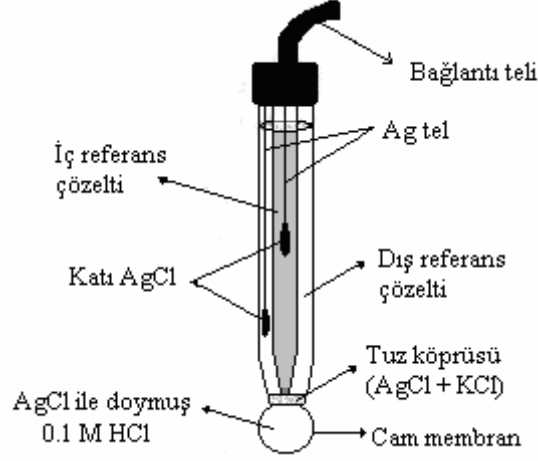
Elektrot potansiyeli görüldüğü gibi klorür derişimine bağlıdır. Elektrotta indirgenme veya yükseltgenme tepkimeleri sonucu oluşabilecek potansiyel değişimine karşı, ortamda bulunan potasyum klorür tampon görevi yapar.



Şekil 2.5. Gümüş/gümüş klorür elektrot

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

Kalomel ve gümüş/gümüş klorür elektrotlar bir hücreye indikatör elektrotlara karşı konabildikleri gibi son zamanlarda kombine elektrotlar yapılmaktadır. Kalomel ile indikatör elektrot veya gümüş ile indikatör elektrot yanyana bir tüp içine yerleştirilerek kombine elektrot sistemleri yapılmıştır. **Şekil 2.6'**da gümüş/gümüş klorür kombine cam elektrot gösterilmektedir.



Şekil 2.6. Gümüş/gümüş klorür kombine cam elektrot

2.7.3. Referans Elektrotların Kullanılmasında Dikkat Edilecek Noktalar

Referans elektrotları kullanırken, elektrot çözeltisinin kirlenmesini ve iç çözülden gelen gümüş veya civa(I) iyonları ile analit çözeltisinin reaksiyonundan dolayı bağlantının tıkanmasını önlemek için, iç sıvının seviyesi numune çözeltisinin seviyesinin üstünde olmalıdır. Bağlantı tıkanması, muhtemelen potansiyometrik ölçümlerde hatalı hücre davranışının en temel nedenidir.

Sıvı seviyesinin analit çözeltisinin üstünde olması nedeniyle, numunenin bir miktar kirlenmesi kaçınılmazdır. Birçok durumda kirlenme dikkate alınmayacak ölçüde azdır. Ancak klorür, potasyum, gümüş ve civa gibi iyonların tayininde bu tip hatalardan kaçınmak için önlemler alınmalıdır. Bu amaçla, genellikle analitle referans elektrot arasına ikinci bir tuz köprüsü konular, bu köprü potasyum nitrat ve sodyum sülfat gibi girişime neden olmayan bir elektrolit içermelidir. Bu tasarıma dayalı çift temaslı (double junction) elektrotlar birçok cihaz imalatçısı tarafından piyasaya sunulmuştur [25].

Tablo 2.2.'de bileşimin ve sıcaklığın fonksiyonu olarak referans elektrotların, standart hidrojen elektroduna (SHE) karşı elektrot potansiyelleri verilmiştir.

Tablo 2.2 Bileşimin ve sıcaklığın fonksiyonu olarak referans elektrotların, standart hidrojen elektroduna (SHE) karşı elektrot potansiyelleri

Potansiyel (SHE'ye karşı), V

Sıcaklık °C	0,1 M Kalomel	3,5 M Kalomel	Doygun Kalomel	3,5 M Ag/AgCl	Doygun Ag/AgCl
12	0,3362	–	0,2528	–	–
15	0,3362	0,254	0,2511	0,212	0,209
20	0,3359	0,252	0,2479	0,208	0,204
25	0,3356	0,250	0,2444	0,205	0,199
30	0,3351	0,248	0,2411	0,201	0,194
35	0,3344	0,246	0,2376	0,197	0,189

2.8. İyon-Seçici Elektrotlar

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

2.9. İyon-Seçici Elektrotların Sınıflandırılması

İyon seçici elektrotlar;

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

7. Kompozit elektrotlar

8. Sıvı-membran iyon-seçici elektrotlar (polimer-membran elektrotlar)

olarak sınıflandırılabilir.

2.9.1. Cam İyon-Seçici Elektrotlar

Cam elektrot H^+ iyonuna karşı duyarlıdır. Konsantrasyonları farklı iki asit çözeltisi özel olarak hazırlanmış bir cam membran ile ayrılırsa, protonlar cam membranın silikat yapısındaki hareketli sodyum iyonlarıyla yer değiştirir. Böylece membranın iç ve dış yüzeyindeki H^+ konsantrasyonu değişimiyle bir potansiyel farkı oluşur. Oluşan bu potansiyel farkı ölçülerek Nernst Eşitliğinden H^+ konsantrasyonu hesaplanabilir. Bu potansiyel farkı;

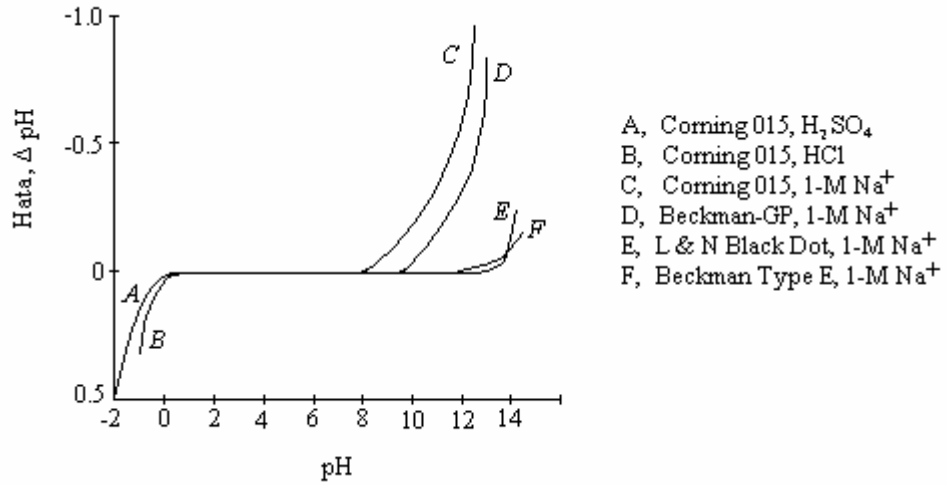
$$E_H = k(\text{sbt}) - 0.059 \text{ pH} \quad \text{şeklinde gösterilir.}$$

Bu eşitlikten yararlanarak pH tayinleri yapılır. Birçok cam elektrot 1–10 pH aralığında kullanılır. pH 10'u geçtiği zaman elektrot alkali iyonlarına özellikle de Na^+ , K^+ gibi iyonlara duyarlı olduğundan hatalı sonuçlar verir. Bu hataya “**Negatif Hata (Alkali Hatası)**” denir. Çok düşük pH'larda ise çözeltinin pH'ı beklenenden düşük çıkar. Bu hataya “**Pozitif Hata (Asit Hatası)**” denir.

Alkali ve asit hatalarını gösteren grafik **Şekil 2.7**'de görülmektedir. Bu hataları en aza indirmek ve girişim yapan iyonun varlığında elektrodun ölçülen iyon duyarlılığını artırmak amacıyla yeni cam kompozisyonları önerilmiştir. Camın bileşimi değiştirilerek hidrojen iyonuna olduğu gibi Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ gibi tek yüklü katyonlara duyarlı cam elektrotlar da yapılmıştır [24]. Örneğin, pH elektrotlar için kullanılan cam, %22 (w/w) Na_2O , %6 CaO ve %72 SiO_2 içerir. %11 Na_2O , %18 Al_2O_3 ve %71 SiO_2 içeren bir cam, sodyum seçici elektrot membranı olarak kullanılır. Bu membranın pH= 11'de Na^+ iyonuna K^+ iyonundan 2800 defa daha duyarlı olduğu gözlenmiştir.

Katyona duyarlılıkta cam içinde bulunan Al_2O_3 veya B_2O_3 maddesinin önemli rol oynadığı yapılan incelemelerle anlaşılmıştır.

Cam elektrotlar, organik ve inorganik asitlerin pH'larının doğrudan tayininde ve çözünebilir anyon ve katyonların dolaylı olarak tayininde kullanılabilir.

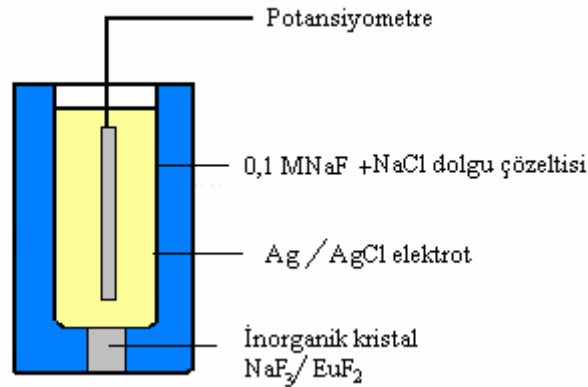


Şekil 2.7. Cam elektrotta asit-baz hatası

2.9.2. Metalik (Kati-Hal) İyon-Seçici Membran Elektrotlar

Bu tür elektrotlar, özel bir yolla hazırlanan iyonik kristallerden ibarettir. Katı-hal veya kristal membran iyon-seçici elektrotlarda, katı materyal, iç çözelti ile dış çözelti arasında bir iyon seçici zar gibi davranır.

Bu elektrotların herhangi bir iyon duyarlılığı, bu iyonun membran matriks içinde bağıl hareketliliğine ve membranın iyon değişim kapasitesine bağlıdır [26,27]. Şekil 2.8.de katı-hal F⁻ iyonu seçici kristalin membran elektrot şekli görülmektedir.



Şekil 2.8. Katı-hal F⁻ iyon seçici kristalin membran elektrot

Tablo 2.3'de bazı katı-hal membran iyon-seçici elektrotlar ve ölçülebilen iyonlar görülmektedir .

Tablo 2.3 Bazı Katı-Hal İyon-Seçici Membranlar

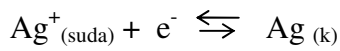
Ölçülen İyon	Membran	Ölçüm Aralığı, M	Girişim Yapan İyonlar
F ⁻	LaF ₃	Doygun-1.10 ⁻⁶	OH ⁻
Cl ⁻	AgCl(Ag ₂ S)	10 ⁰ -5.10 ⁻⁵	Br ⁻ , I ⁻ , S ²⁻ , NH ₃ , CN ⁻
Br ⁻	AgBr(Ag ₂ S)	10 ⁰ -5.10 ⁻⁶	I ⁻ , S ²⁻ , NH ₃ , CN ⁻
I ⁻	AgI(Ag ₂ S)	10 ⁰ -5.10 ⁻⁸	S ²⁻ , CN ⁻
SCN ⁻	AgSCN	10 ⁰ -5.10 ⁻⁶	Br ⁻ , I ⁻ , S ²⁻ , NH ₃ , CN ⁻
CN ⁻	AgI	10 ⁻² -1.10 ⁻⁶	I ⁻ , S ²⁻
Cu ²⁺	CuS	10 ⁻¹ -1.10 ⁻⁸	Hg ²⁺ , Ag ⁺
Pb ²⁺	PbS	10 ⁻¹ -1.10 ⁻⁷	Hg ²⁺ , Ag ⁺ , Cu ²⁺
Cd ²⁺	CdS	10 ⁻¹ -1.10 ⁻⁷	Hg ²⁺ , Ag ⁺ , Cu ²⁺
S ²⁻ , Ag ⁺	Ag ₂ S	Ag ⁺ : 10 ⁰ -1.10 ⁻⁷ S ²⁻ : 10 ⁰ -1.10 ⁻⁷	Hg ²⁺

Katı-hal iyon-seçici membran elektrotlar üç sınıfta ele alınabilirler.

2.9.2.1. I. Sınıf Elektrotlar

Gümüş, kurşun, civa, bakır, çinko, kadmiyum gibi yumuşak metallere yapılmış elektrotlardır. Bunların reaksiyonları tersinir ve tekrarlanabilir olduğundan, tuzlarının çözeltilerine daldırılarak elde edilen potansiyel aktivitelerini ölçmeye yarar. Krom, demir, nikel, kobalt gibi sert metallere elektrotları tekrarlanabilen potansiyel vermedikleri için, indikatör elektrot olarak kullanılamazlar. Çünkü kristal yapıları gergindir ve yüzeyleri bir oksit tabakasıyla kaplıdır.

Gümüş metali ile oluşturulan I. sınıf elektrotta potansiyel-aktivite ilişkisi aşağıdaki gibidir.

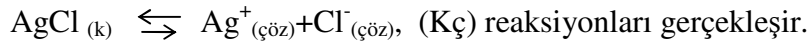
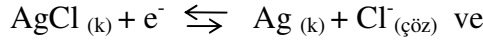


$$E = E^\circ - 0.059 \log (1/[\text{Ag}^+])$$

2.9.2.2. II. Sınıf Elektrotlar

I. Sınıf elektrotların yapımında kullanılan metaller, az çözünen bileşikler veren anyonlarla birleştirilirse, II. sınıf elektrotlar elde edilir. Gümüş elektrotta olduğu gibi, kendi iyonundan başka bir iyonun aktivitesini de tayin etmeye yarıyorsa bu elektrotlara “**II. sınıf elektrotlar**” denir.

Gümüş klorürle kaplanmış bir gümüş elektrotta,



$$E = E^\circ - 0,059 \log (1/[\text{Ag}^+]) \quad \text{Kç} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \text{ 'den } [\text{Ag}^+] \text{ yerine yazılırsa;}$$

$$E = E^\circ - 0,059 \log [\text{Cl}^-] + 0,059 \log K_{\text{ç}}$$

$$E = 0,220 - 0,059 \log [\text{Cl}^-] \text{ denkleminde } [\text{Cl}^-] \text{ tayin edilir.}$$

2.9.2.3. III. Sınıf Elektrotlar

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

2.9.3. Kaplama Tel İndikatör Elektrotlar

Kaplama tel elektrotlar kullanılarak oldukça faydalı potansiyometrik tayinler gerçekleştirilmiştir. Bu tip elektrotlarda çok az çözünen inorganik ve organik tuzlar kaplama maddeleri olarak kullanılabilirler. Örneğin; az çözünen gümüş tuzları, AgCl, AgBr, AgI, Ag₃PO₄, Ag₂S ve AgSCN, veya bazı polimer veya hazırlanan sıvı membranlar bir metal tel üzerine kaplanarak indikatör elektrot olarak kullanılabilirler.

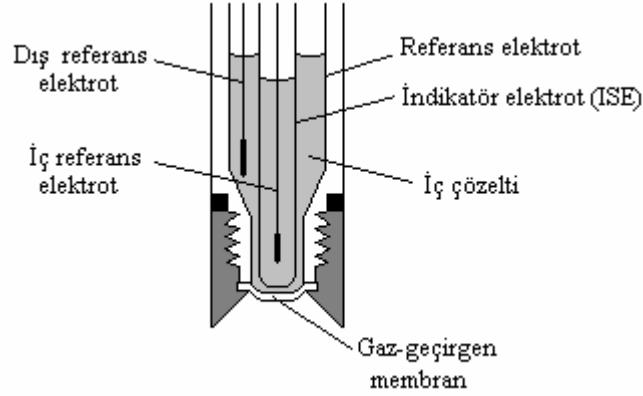
2.9.4. Sıvı-Hal İyon-Seçici Elektrotlar

Bunlar iyon-seçici mikroelektrotlar olarak da bilinirler. Genellikle iyon değiştirici veya kompleks yapıcı organik bileşiklerin uygun bir çözücünde çözülüp

viskoz bir sıvı oluşturulmasıyla hazırlanan sıvı-hal elektrotlar çok küçük (yaklaşık 1 μm) ölçüm hacmine sahip hazırlanabilmektedir. Özellikle canlıların yaşayan hücrelerinde ölçümler almak için kullanılmaktadır.

2.9.5. Gaz ve Enzim Elektrotlar

Gaz duyarlı ve enzim esaslı elektrotlar genellikle yaygın bir elektrodun yüzeyine ilave bir membranın birleştirilmesiyle hazırlanır. Gaz duyarlı bir elektrot **Şekil 2.9.**'da görülmektedir.



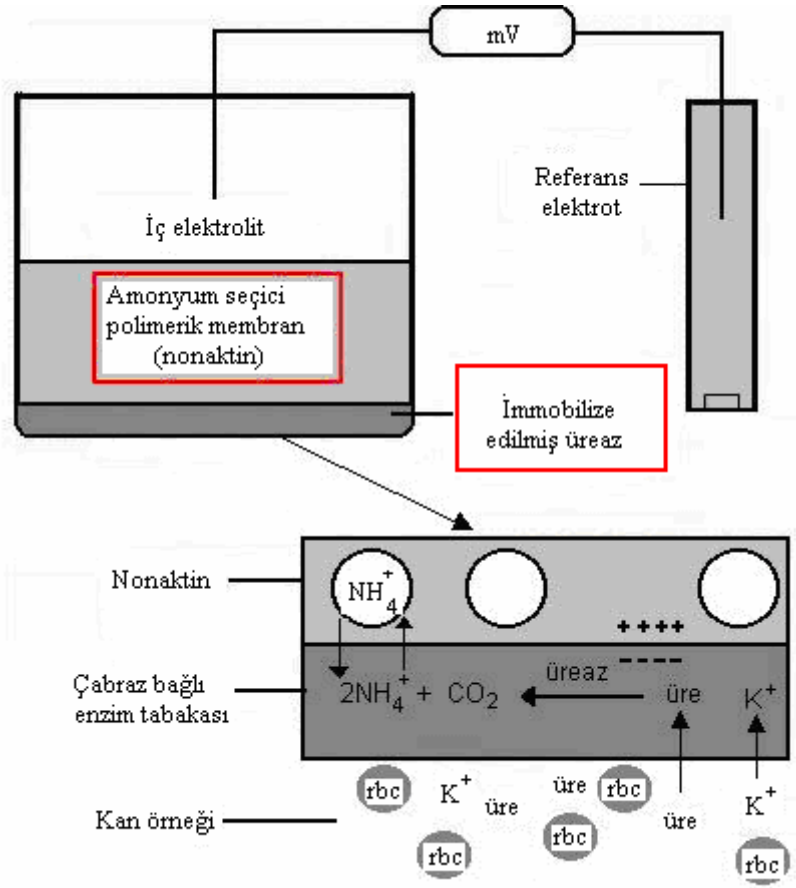
Şekil 2.9. Gaz duyarlı bir elektrot

Bu elektrot kauçuk, teflon veya polietilenden yapılmış yarı geçirgen bir zarla kaplanmış normal bir cam pH elektrodundan ibarettir. Elektrolit çözeltisine daldırılmış gümüş/gümüş klorür elektrot referans görevi yapar. Örneğin, gaz elektrotta CO_2 yarı geçirgen zardan difüzlendiğinde, elektrolitin pH'sını değiştirir. Cam elektrodun pH değişimine cevabı ölçülerek CO_2 tayini yapılır. NH_3 , SO_2 , H_2S ve NO_x (azot oksitler) gibi diğer asidik ve bazik gazlar da benzer şekilde tayin edilebilmektedir. Bu elektrotlar, çoğunlukla gaz fazındaki veya çözeltide çözülmüş gazları ölçmek için kullanılmaktadır. Ticari olarak üretilen bazı gaz duyarlı elektrotlar **Tablo 2.4'**de gösterilmektedir.

Tablo 2.4 Bazı ticari gaz duyarlı elektrotlar

Gaz	İç Çözeltideki Denge Reaksiyonu	Duyarlı Elektrot
NH ₃	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	Cam, pH
CO ₂	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	Cam, pH
HCN	$\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$	Ag ₂ S, pCN
HF	$\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$	LaF ₃ , pF
H ₂ S	$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2 \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$	Ag ₂ S, pS
SO ₂	$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$	Cam, pH
NO ₂	$2 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_2^+ + \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$	İmmobilize edilmiş iyon değiştirici, pNO ₃

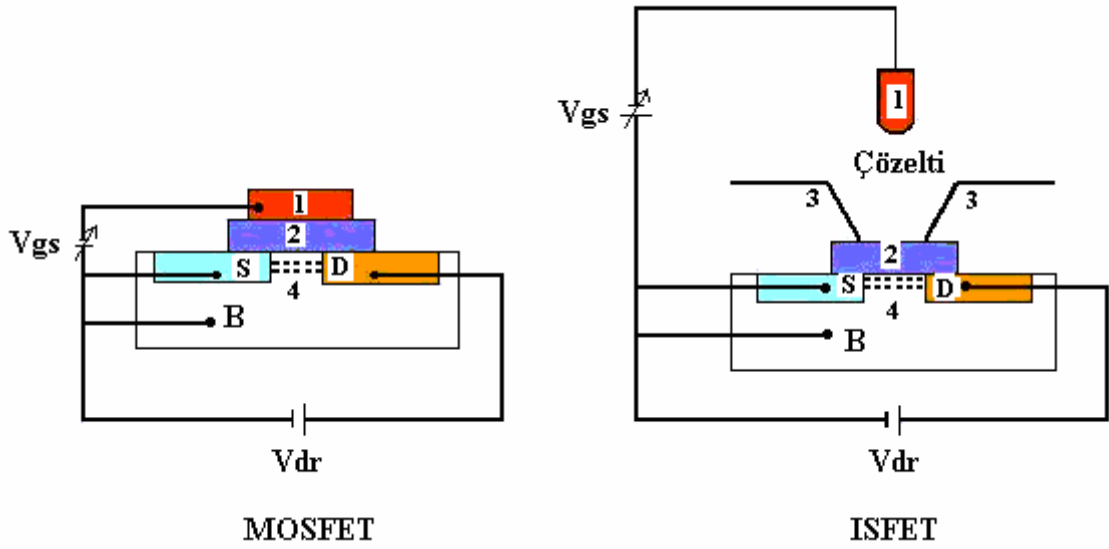
Çok sayıda biyolojik öneme sahip bileşikler için enzimlerin kullanıldığı, elektrotlar da yapılmıştır. Enzim duyarlı elektrotlarla analizlenecek madde ve yapılara örnek olarak metal iyonları, substratlar, aktivatörler, inhibitörler, enzimler, koenzimler, hormonlar, antikorlar, antijenler, nükleik asitler, virüsler ve mikroorganizmalar verilmektedir [27]. **Şekil 2.10'**da üre tayininde kullanılan bir enzim elektrodun yapısı şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.10. Üreye duyarlı bir enzim elektrotun yapısı

2.9.6. İyon Seçici Alan Etki Transistörleri (ISFET)

1980'li yıllarda katı-hal tipi entegre devrelerindeki teknolojik gelişmelerle iyon-seçici elektrotların önemli ölçüde minyatürizasyonu mümkün olmuştur. Gelişmeler sonucunda iyon-seçici alan etki transistörleri (ISFET) ortaya çıkmıştır. Şekil 2.11'de bir ISFET'in (iyon duyar alan etki transistörleri) ve MOSFET'in (metal oksit yarı iletken alan etki transistörleri) şematik diyagramı görülmektedir.



Şekil 2.11. MOSFET ve ISFET'in yandan görünüşü

- | | |
|---|---------------------------------|
| 1: Referans | B: p-tipi yarı iletken |
| 2: Yalıtkan (SiO_2 , Si_3N_4 vs.) | D: Kaynak (n-tipi yarı iletken) |
| 3: İzolasyon reçinesi | S: Çıkış (n-tipi yarı iletken) |
| 4: Kanal | |

MOSFET'in yapımında substrat olarak adlandırılan p-tipi bir yarı iletken yüzeyinde modern yarı iletken üretim teknikleri kullanılmaktadır. p-tipi substratın yüzeyinde iki adet n-tipi yarı iletken ada oluşur ve daha sonra dış yüzey SiO_2 yalıtkanı ile kaplanır. ISFET, n-kanallı çoğaltılmış tip modla çalışmaktadır. ISFET'in MOSFET'den farkı ilgili iyonların derişimlerdeki değışikliğin değışken giriş potansiyeli sağlayarak kanal iletkenliğini kontrol etmesidir. Alışılmış metalik temas yerine ISFET'in girişı Si_3N_4 yalıtkan tabakasıyla kaplanır. Analit çözeltisi, bu yalıtkan tabaka ve referans elektrot ile temas halindedir. ISFET'lerin membran elektrotlara göre sağlamlık, küçük olma, kötü çevre koşullarına dayanma, hızlı cevap verme ve düşük elektriksel dirence sahip olma gibi bir takım üstünlükleri vardır. Membran elektrotların aksine ISFET'ler kullanılmadan önce bir hidratlaştırma işleminin gerektirmemesi ve kuru halde sınırsız bir süre saklanabilirler [24].

Bu tür elektrotlar toprak, insan ve hayvan fizyolojisi ve çevre örneklerinde iyonik türlerin tayini için kullanılmaktadır.

2.9.7. Kompozit Elektrotlar

İyon-seçici elektrotların yeni bir türü olarak 1980'li yıllarda üretilmeye başlanmıştır. Bu tür elektrotlara “**geleneksel olmayan katı-hal iyon-seçici elektrotlar**” da denilmektedir. Bu elektrotlar karbon ve polimerik inert bir matriks içine organik veya inorganik iyon-değişim reçinesinin dope edilmesi yoluyla hazırlanmaktadır. Minyatürize edilebilmesi ve uzun ömürlü oluşları en büyük avantajlarıdır.

Son yıllarda bu tip elektrotların hazırlanması üzerine yapılan çalışmalarda yoğunluk gözlenmektedir. İyon değiştirici maddelerle doyurulan ve daha sonra iyon seçici membran olarak davranan polimerik inert matriksler bir çeşit yeni iyon seçici elektrotlar olarak kullanılmışlardır. Tek yüklü iyon seçici elektrotlar için membran bileşenleri olarak çeşitli zayıf katyon değiştiriciler kullanılmıştır. Bu tür iyon seçici elektrotların seçiciliğinin, membranın termodinamik etkili yük yoğunluğuna bağlı olduğu ileri sürülmektedir [28].

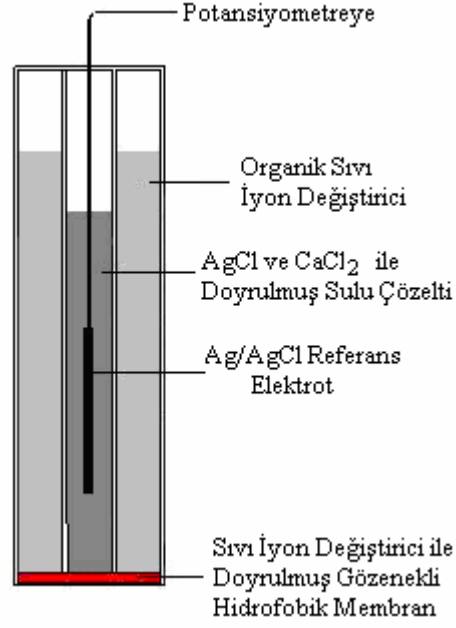
Talyum (I) için, epoksi reçinesi ile doyurulmuş bu tip elektrotlar, araldit ile çinko molibdofosfatın karışımı hazırlanarak elde edilmiş, bazı durumlarda ise nitropiridin tungstoarsenat kullanılmıştır [29]. Aynı yollarla hazırlanan molibdat iyon seçici elektrotlar birçok araştırmacı tarafından önerilmiştir [30]. Yine literatürde benzer şekilde hazırlanmış toprak alkali metal elektrotlara rastlanmaktadır [31,32]. Bakır (II) için iyon-değiştirici madde olarak oksit vanadyum-bronz denenmiştir [33]. Bu elektrot ile bakır için $10^{-1} \text{ M} - 10^{-5} \text{ M}$ arasında lineer kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir. Bakır (II) iyon-seçici elektrotlarda polivinilklorür destekli matriks içinde $\text{CuS/Ag}_2\text{S}$ karışımı kullanılmıştır [34]. Diğer bir çalışmada kurşun iyon seçici elektrot, araldit matriks içinde Pb(II) antimonat kullanılarak geliştirilmiştir [35].

Svancara ve Vytras [36], grafit tozu ile plastikleştirici olarak kullanılan sıvıları karıştırarak hazırladıkları elektrotları voltametrik ölçümlerde kullanmışlardır. Benzer bir çalışmada Hu, Leng ve arkadaşları [37], grafiti dioktilftalat ile karıştırarak bir grafit çubuk üzerine kaplamış, eser miktarda sülfid tayini yapabilen elektrotlar hazırlamışlardır.

2.9.8. Sıvı-Membran İyon-Seçici Elektrotlar

Sıvı esaslı iyon-seçici elektrotların çalışma prensibi katı-hal ve cam elektrotların çalışma prensibi ile aynıdır. İyona bağlı bir membran potansiyelinin oluşabilmesi için,

membranın her iki yüzeyinde bir iyon değişim dengesi mevcut olmalıdır ve potansiyelin ölçülebilmesi için membrandan çok küçük bir elektrik akımının herhangi bir şekilde geçebilmesi gerekir. Cam elektrotta bu akım, cam içerisindeki hareketli H^+ iyonları ile olur. Sıvı membranlarda ise, membran içinde hareketli anyon veya katyonlar vasıtasıyla akım taşınır. Klasik bir sıvı-membran iyon seçici elektrot **Şekil 2.12**'de gösterilmektedir. **Tablo 2.5**'de ise bazı sıvı membran iyon seçici elektrotlar ve özellikleri görülmektedir.



Şekil 2.12. Sıvı-membran iyon seçici bir elektrodun şematik gösterimi

Sıvı-membran elektrotlarda, membran hidrofobik bir iyon değişirici emdirilmiş sıvıdır. İyon değişiricilerin genel özelliği zıt işaretli yüklü bölgelerinden ve organik nötral bölümlerinden küçük iyonları bağlama yeteneğine sahip olmalarıdır. Membran yüzeyinde iyon-değişim işlemi daha hızlıdır. Elektrodun seçiciliği, bu iyon değişim işlemi sırasında oluşan kompleksin kararlılığına bağlıdır.

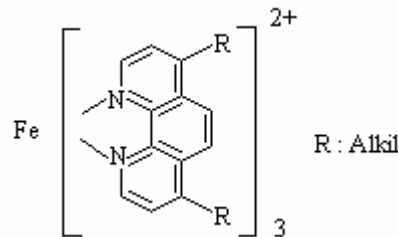
Tablo 2.5 Bazı sıvı membran iyon seçici elektrotlar ve özellikleri

İyon	Derişim aralığı (M)	İyon değiştirici	İyon değiştirici çözücüsü	pH aralığı	Girişim yapan türler
Ca ²⁺	10 ⁻⁵ -1	Kalsiyum didesilfosfat	Dioktilfenilfosfonat (DOPP)	6-10	Zn ²⁺ , Pb ²⁺ , Fe ²⁺ , Cu ²⁺
K ⁺	10 ⁻⁶ -1	Valinomisin	Dioktilsebetat (DOS)	4-9	Rb ⁺ , Cs ⁺ , NH ₄ ⁺
NO ₃ ⁻	10 ⁻⁵ -1	Tridodesilhegzadesil amonyum nitrat	Oktil-2-nitrofenileter	3-8	ClO ₄ ⁻ , I ⁻ , ClO ₃ ⁻ , Br ⁻ , HS ⁻ , CN ⁻
ClO ₄ ⁻	10 ⁻⁵ -1	Tris(substituted 1,10(fenantrolin)demir(II)perklorat	p-nitrocymene	4-10	I ⁻ , NO ₃ ⁻ , Br ⁻
BO ₄ ⁻	10 ⁻⁵ -1	Tris(substituted 1,10—fenantrolin)nikel(II)etrafloroborat	p-nitrocymene	2-12	NO ₃ ⁻

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

1. Pozitif yüklü iyon-değiştiriciler :

Anyon duyarlı maddelerdir. Örneğin; Cl⁻, NO₃⁻, CO₃⁻² gibi anyonlar için tetraalkilamonyum tuzları iyon-değiştirici olarak kullanılır. Yine ClO₄⁻, NO₃⁻ gibi anyonlar için **Şekil 2.13**'de yapısı gösterilen o-fenantrolin tuzları iyon-değiştirici olarak kullanılır.

**Şekil 2.13.** o-fenantrolin'in yapısı

Anyonların seçici olarak tanınması üzerine dizayn edilen ve sentezlenen bileşikler koordinasyon kimyasında yeni bir alan oluşturmuştur. Anyonlar metallerle kıyaslandığında daha büyük hacme sahiptirler. Örneğin F^- iyonu (en küçük anyon) (1.36 \AA) yaklaşık K^+ (1.33 \AA)'a karşılık gelmektedir (**Tablo 2.6**)

Tablo 2.6 Anyon Yarıçapları

Anyon	Yarı çap (\AA)	Anyon	Yarı çap (\AA)	Anyon	Yarı çap (\AA)	Anyon	Yarı çap (\AA)
F^-	1.36	OH^-	1.40	NO_2^-	1.55	CO_3^{2-}	1.85
Cl^-	1.81	CN^-	1.82	NO_3^-	1.89	SO_4^{2-}	2.30
Br^-	1.95	IO_3^-	1.82	MnO_4^-	2.40	PO_4^{3-}	2.38
I^-	2.16						

Anyonlar katyonlara göre farklı geometri ve büyüklüklere sahiptirler [(F^- , Cl^- , Br^- , I^- küresel), (NO_3^- , CO_3^{2-} , RCO_2^- düzlemsel), (N_3^- , CN^- , SCN^- çizgisel), (PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- , MnO_4^- tetrahedral), ($Fe(CN)_6^{4-}$, $Co(CN)_6^{3-}$ oktahedral)] ve anyonların çoğu pH'dan etkilenir, belirli pH değerlerinde mevcuttur (örneğin pH=5-6'nın üzerinde karboksilatlar bulunur).

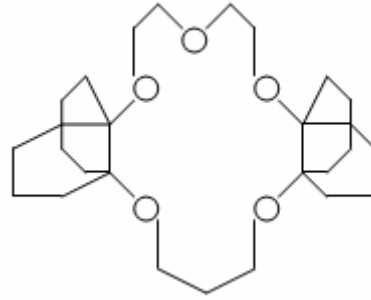
2. Negatif yüklü iyon-değiştiriciler :

Seçici katyon tanımada en yaygın kullanılan bileşiklerin başında makrosiklik polieterler (crown eterler) gelir. Makrosiklik polieterler genel olarak alkali ve toprak alkali metallerini tanır. İlk ortaya çıkarıldıktan sonra sentezi ve koordinasyon kimyası üzerinde yoğun çalışmalar yapılmıştır

Yapılan çalışmalarda, makrosiklik polieterlerle katyon seçicilik arasındaki ilişkiyi, oksijen atomlarının sayısı, halka büyüklüğü, $(CH_2)_n$ köprüsünün uzunluğu ve halka üzerindeki elektron verici atomların tipi (O, N, S, P), aromatik veya heteroaromatik sistemlerin olup olmadığının belirlediği ortaya konmuştur.

3. Nötral taşıyıcı iyon-değiştiriciler :

Katyon duyarlı maddelerdir. Örneğin; K^+ ve NH_4^+ için makrosiklik yapıdaki valinomisin ve nonaktin, Na^+ ve K^+ için polisiklik eterler (taç eterler), Ca^{2+} ve Li^+ için sentetik bazı iyonoforlar iyon-değiştirici olarak kullanılır. **Şekil 2.14**'de sodyum iyonu için kullanılan iyonofor madde görülmektedir.



DD-16-C-5;2,3:11,12-Didekalino-16-crown-5;2,6,13,16,19_
Pentaoksapentasiçlo [18.4.4.4^{7,12}.0^{1,20}.0^{7,12}] dotriaoktan

Şekil 2.14. Sodyum İyonofor IV

2.10. İyon Seçici Elektrotların Kullanımı

Günümüzde, çok sayıda anyon ve katyona duyarlı ve bilimin pek çok alanında uygulama alanı bulmuş iyon-seçici elektrotlar mevcuttur. Bu bölümde, iyon-seçici elektrotların bazı kullanım alanlarından bahsedilmektedir [38,30].

1) İyon seçici elektrotların organik bileşiklerdeki element tayinlerinde kullanılması:

Organik bileşikteki çeşitli elementlerin tayini için ISE'ların kullanılması oldukça basit ve hızlı bir yöntemdir. Organik bileşiğin yapısına uygun olarak yapılan parçalama işleminden sonra, spesifik ISE'lar kullanılarak karbon, azot, kükürt, fosfor, arsenik, florür, klorür, bromür, iyodür ve organik bileşiklerdeki metalleri tayin etmek mümkündür.

2) İyon seçici elektrotların organik fonksiyonel grupların tayininde kullanılması:

Organik bileşiklerdeki fonksiyonel grupların bazıları iyoniktir ve bazıları da kantitatif olarak iyonik türe dönüştürülebilirler. Aşağıda bazı fonksiyonel grupların uygun elektrotlarla tayinlerine ait örnekler verilmiştir.

- a) Ag₂S katı hal elektrodu kullanılarak tiyoüre ve bazı tiyollerin tayini, PVC membran elektrotlar kullanarak da sülfonat, karboksilat ve kuaterner amonyum gruplarının tayini gerçekleştirilebilmektedir.
- b) Titrant iyonuna duyarlı bir ISE kullanarak, fonksiyonel grubun uygun bir titrantla doğrudan potansiyometrik titrasyonu ile tayinler yapılmaktadır. Sitrik asit, tiyoasetamid ve nitrilotriasetik asitin bakır(II) tuzları ile titrasyonu bu tayinlere örneklerdir.
- c) Fonksiyonel grupların tayin edilmesinin bir diğer yolu da, fonksiyonel grubun uygun bir inorganik reaktifle reaksiyona sokulduktan sonra, doğrudan potansiyometrik ölçümle veya potansiyometrik titrasyonla, tüketilen ya da harcanmadan ortamda kalan reaktifin miktarının ISE'la tayin edilmesidir. Bu yöntemle ayırma; primer aminler idroklorür tuzlarına, formaldehit siyanohidrine ve hidroksi bileşikleri kloroformatlara dönüştürülerek tayin edilebilmektedir.
- d) Fonksiyonel grup kimyasal olarak parçalanır ve parçalanmanın sonunda fonksiyonel grup ISE kullanarak doğrudan potansiyometrik ölçümle veya potansiyometrik titrasyonla ölçümü yapılabilecek gaz veya iyonik bir türe dönüştürülür. Karbamatların hidroliz ile amonyağa, disülfürlerin indirgenerek tiyollere, B₁₂ vitamininin parçalanarak hidrosiyanik asite dönüştürülmeleri ile tayinleri mümkün olmaktadır.
- e) Uygun bir enzim yardımıyla gerçekleştirilen enzimatik parçalanmanın sonunda stokiyometrik oranda oluşan ürün, ISE kullanılarak tayin edilir. Enzimatik parçalanmayla α -aminoasitlerin üreye, kreatinin amonyağa, alkollerin hidrojen peroksite, siyanojenik glukositlerin hidrosiyanik asit ve glukoza dönüştürülerek tayini örnek verilebilir.

3) İyon-seçici elektrotların biyokimyasal maddelerin tayininde kullanılması:

ISE'ların biyokimyasal uygulamalarına en çok enzimlerin tayinlerinde rastlanmaktadır. Bugün doğrudan tayini yapılabilen çok az enzim olmasına rağmen, enzimatik reaksiyonlar sonunda açığa çıkan ürünün uygun bir ISE ile tayini yapılarak enzimlerin dolaylı olarak tayini yapılabilmektedir. Örneğin, insan serumunda adenoazin deaminaz enziminin aktivitesinin ölçülmesiyle sarılık, siroz gibi hastalıklar da dahil pek çok hastalığın tanısı yapılabilmektedir.

4) İyon-seçici elektrotların doğal ürünlerin tayininde kullanılması:

ISE'lar, karbonhidratlar, proteinler, α -aminoasitler gibi doğal bileşiklerin tayininde de kullanılmaktadırlar.

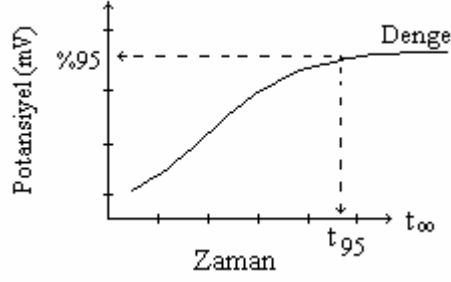
5) İyon-seçici elektrotların farmakolojik örneklerin analizinde kullanılması:

Farmakolojik bileşiklerin pek çoğu ya asidik ya da bazik özellik gösterdikleri veya metal kompleksleri oluşturabildikleri için, farmakolojik analizlerde ISE'ların önemi bir hayli fazladır. Farmakolojik örnekler, pek çok bileşenden hazırlanmış karışımlardır. Uygun bir iyon veya molekül seçici elektrot kullanarak vitaminlerin (B_1 ve B_6), ilaç aktif maddelerin, antiseptik ve antiinsektif bileşiklerin, yapay tatlandırıcıların tayini yapılabilmektedir.

2.11. İyon Seçici Elektrotların Performans Özellikleri

2.11.1. Cevap Zamanı

İyon-seçici elektrotlarda cevap zamanı temel olarak elektrodun fiziksel yapısıyla ilgili bir özelliktir. Cevap zamanı, genel olarak membranın duyarlı kısmıyla çözültideki iyonun dengeye gelmesi için geçen zaman olarak bilinir. IUPAC'a göre [40] ise; dengeye gelme zamanının % 95'i olarak alınır ve t_{95} olarak gösterilir (denge potansiyelinin de %95'ine karşılık gelir). **Şekil 2.15'**de IUPAC'a göre cevap zamanı grafiksel olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.15. IUPAC'a göre cevap zamanı

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

Cevap zamanı aşağıdaki işlemlerle azaltılabilir;

1. Etkili karıştırma (veya akış hızının artırılması)
2. Membran yüzeyinden kirliliklerin uzaklaştırılması veya çok küçük membran yüzeyli mikroelektrotlar kullanılması

3. Ölçüm sırasında çözelti konsantrasyonunun düşükten yükseğe doğru olması.

Nötral taşıyıcı membranlarda, aktif maddeye (ligant veya kompleks) çözeltideki iyonun tutunma hızı, cevap zamanını etkileyen en önemli faktördür. Bunun dışında;

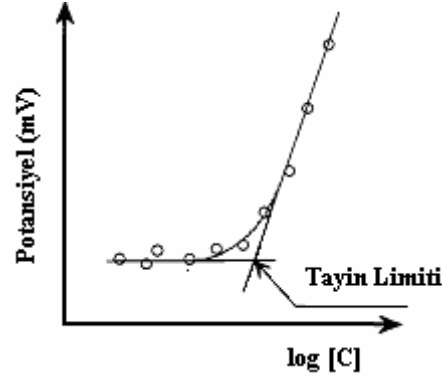
1. İyon ekstraksiyon kapasitesi
2. Difüzyona karşı direnç
3. Membran kalınlığı
4. Membrandaki çözücünün polaritesi

Cevap zamanını etkileyen faktörlerdir.

2.11.2. Tayin Limiti (Ölçümlerin Duyarlılığı)

IUPAC'a göre; iyon seçici elektrotların tayin limiti, membran ara fazında ölçülebilir bir potansiyel farkı meydana getiren en düşük iyon konsantrasyonu olarak tanımlanır.

Şekil 2.16'de, IUPAC'a göre, potansiyel-derişim grafiğinden yararlanılarak tayin limiti hesaplama yöntemi gösterilmiştir.



Şekil 2.16. Tayin limiti

Çoğu iyon seçici elektrot için tayin limiti 10^{-5} mol.L⁻¹ civarındadır. Bazılarında ise 10^{-7} mol.L⁻¹'e kadar düşebilir. Bu limitler, ortamda bulunan girişim yapan iyonlar ve moleküller ile ters yönde etkilenebilir (konsantre sulu çözeltilerde su molekülleri iyonların hidrofobik membrana girişini önler ve tayin limiti ters yönde etkilenir).

2.11.3. Seçicilik

Sadece tek bir iyon duyarlı bir elektrot yoktur. X iyonunu ölçmek için kullanılan bir elektrot Y iyonuna da duyarlı olabilir. Diğer iyonların varlığı elektrot performansını önemli ölçüde zayıflatır. Bu iyonların girişimi, elektrot membranının yapısına bağlı olarak çeşitli şekillerde olabilir.

Seçicilik ilk kez Nicolsky tarafından hidrojen ve sodyum iyonlarına duyarlılık gösteren cam elektrot için kullanılmış ve aşağıdaki eşitlikle verilmiştir. Pek çok ISE çoğunlukla aşağıdaki eşitliğe uygun davranır.

$$E = E^0 + \frac{0,0592}{n} \log \left[a_x + \sum \left(k_{x,y}^{\text{pot}} a_y^{\frac{n_x}{n_y}} \right) \right]$$

a_x = Ölçülecek iyonun aktivitesi

a_y = Girişim yapan iyonun aktivitesi

n_x, n_y = Herbir türün yükü

$k_{x,y}^{\text{pot}}$ = Seçicilik katsayısı

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

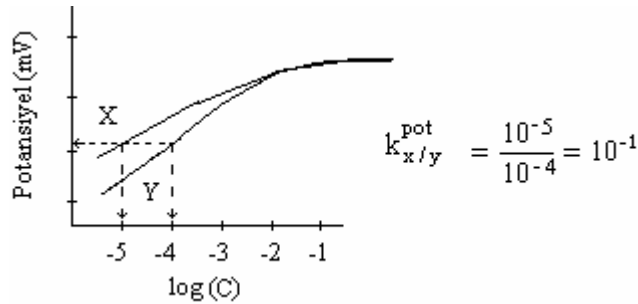
$$k_{x,y}^{\text{pot}} = \frac{\text{Y'ye duyarlılık}}{\text{X'e duyarlılık}} = a_x / a_y^{n_x/n_y} \text{ olarak verilir.}$$

Seçicilik katsayısı ($k_{x,y}^{\text{pot}}$) büyüdükçe elektrodun ölçülecek iyonla duyarlılığı azalır ve log a_x -potansiyel grafiği yataya doğru gider (**Şekil 2.17**). Örneğin; kalsiyum seçici bir elektrot için Na^+ girişimi söz konusu ise ve $k_{\text{Ca,Na}}=10^{-3}$ ise elektrot Ca^{2+} iyonuna Na^+ iyonundan 1000 kez daha duyarlı olduğu sonucu çıkarılır. Girişim yapan iyonun yokluğunda Nernst değişimi gözlenir.

Seçicilik katsayısı;

1. Ayrı çözelti metodu,
2. Ana iyonun girişim yapan iyon çözeltisine ilavesi metodu,
3. Girişim yapan iyonun ana iyon çözeltisine ilavesi metodu ile hesaplanabilir.

Seçicilik katsayısının hesaplanmasında metotlardan herhangi birisi kullanılabilir. Çalışmada ayrı çözelti metodu kullanıldı. Ayrı çözelti metodunda, elektrodun hem ana iyonla karşı hem de girişim yapan iyonla karşı kalibrasyonu alınır ve **Şekil 2.17**'de gösterildiği gibi kalibrasyon grafikleri karşılaştırılarak seçicilik katsayısı hesaplanabilir.



Şekil 2.17. Seçicilik katsayısının kalibrasyon grafiği ile gösterimi

2.11.3.1. Seçicilik Katsayılarını Belirlemede Kullanılan Yöntemler

Potansiyometrik seçicilik sabitleri, temelde karışık (mixed) çözelti metotları ve ayrı çözelti metotları olmak üzere iki sınıfa ayrılan farklı yöntemlerle hesaplanabilirler. Bunlardan en sık kullanılan yaklaşım ise, 1975 yılında IUPAC tarafından önerilen ve bir karışık (mixed) çözelti metodu olan sabit girişim metodudur. Bununla birlikte diğer yöntemlerde sıklıkla kullanılmaktadır.

Nicolsky Eisenman eşitliği sadece ana iyon için değil girişim yapan iyonlar için de Nernst cevabı sergiler. Potansiyometrik seçicilik sabitlerinin belirlenmesinde kullanılan çoğu deneysel yöntem bu eşitliğe dayanır. Nicolsky Eisenman eşitliği ana iyon ve farklı yüklü girişim yapan iyonların potansiyele önemli derecede katkıda bulunduğu konsantrasyon aralıklarında cevabı doğru olarak tanımlayamaz. Bu şekildeki karışımlardaki iyonların cevabını doğru olarak tanımlamak için daha karmaşık eşitlikler kullanılmalıdır. Dört mixed çözelti metodu içinde ne Nicolsky Eisenman eşitliğine, ne de bu eşitliğin farklı bir formuna bağlı olmayan tek yöntem, potansiyel eşitleme yöntemidir. Bu yöntem 1995 yılında ilgili seçicilik sabitlerini pratik olarak veren bir metot olarak IUPAC tarafından önerilmiştir [41].

1. Karışık (Mixed) Çözelti Metotları

Bu metotlar dört ana grupta toplanmaktadır:

Sabit Girişim Metodunda; ISE ve referans elektrottan oluşan hücrenin potansiyeli girişim yapan iyonun aktivitesinin (a_B) sabit tutulduğu fakat ana iyon aktivitesinin (a_A) değiştirildiği çözeltiler yardımıyla ölçülür. Elde edilen potansiyel değerleri ana iyonun aktivitesine karşı grafiğe geçirilir. Bu grafiğin ekstrapole edilmiş doğrusal kısmının aktivite eksenini kestiği nokta aşağıdaki eşitlikten seçicilik sabitinin hesaplanmasında kullanılan ana iyonun aktivitesini verir.

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

İki Çözelti Metodu; saf ana iyon çözeltisinin potansiyeli (E_A) ile ana iyon ve girişim yapan iyonun karışımından oluşan çözeltinin potansiyelinin (E_{A+B}) ölçümünü kapsar. Seçicilik sabiti potansiyel farkı değerinin ($\Delta E = E_{A+B} - E_A$) aşağıdaki eşitlikte yerine yazılmasıyla hesaplanır.

$$k_{A,B}^{pot} = a_A [e^{\Delta EZ_A F / (RT)} - 1] / (a_B)^{Z_A / Z_B}$$

Sabit Ana İyon Metodunda; ISE ve referans elektrottan oluşan hücrenin potansiyeli ana iyonun aktivitesinin (a_A) sabit tutulduğu fakat girişim yapan iyonun aktivitesinin (a_B) değiştirildiği çözeltiler kullanılarak ölçülür. Elde edilen potansiyel değerleri girişim yapan iyonun aktivitesine karşı grafiğe geçirilir. Bu grafiğin ekstrapole edilmiş doğrusal kısmının kesişimi aşağıdaki eşitlikten seçicilik sabitinin hesaplanmasında kullanılan girişim yapan iyonun aktivitesini verir.

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

Potansiyel Eşitleme Metodu, Nicolsky Eisenman eşitliğine dayanmaz. Bu metotta, potansiyometrik seçicilik sabitleri aynı koşullar altında aynı potansiyel değişimini veren ana iyon ve girişim yapan iyonun aktiviteleri oranı olarak tanımlanır. İlk olarak, ana iyonun bilinen aktivitedeki (a_A') bir çözeltisi ana iyonun aktivitesinin (a_A) önceden ayarlanmış olduğu referans çözeltiliye ilave edilir ve potansiyel değişimi kaydedilir. Daha sonra, girişim yapan iyonun çözeltisi (a_B) aynı potansiyel değişimi kaydedilene kadar referans çözeltilisine ilave edilir. Bu yöntemde seçicilik sabiti aşağıdaki eşitlikten hesaplanır [41].

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

2. Ayrı Çözelti Metotları

Ayrı çözelti metoduyla seçicilik sabiti hesaplaması iki farklı biçimde yapılabilir.

ISE ve referans elektrottan oluşan hücrenin potansiyeli iki ayrı çözeltiyle ölçülür. Bu çözeltilerin birincisinde a_A aktivitede A iyonu bulunurken hiç B iyonu bulunmaz. Bu çözeltinin ölçülen potansiyeli E_A 'dır. İkinci çözeltide ise ilk çözeltideki iyonunun aktivitesine eşit aktivitede B iyonu (a_B) bulunurken A iyonundan hiç bulunmaz. Bu çözeltinin ölçülen potansiyeli E_B 'dir. Bu veriler kullanılarak bu yönteme göre seçicilik sabitleri aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır. Bu yöntemde $a_A = a_B$ durumu dikkate alınır.

$$\log k_{A,B}^{pot} = \frac{(E_B - E_A) Z_A F}{RT \ln 10} + (1 - Z_A / Z_B) \log a_A$$

ISE'lerdeki \log_a ve E arasındaki ilişki ana iyon ve girişim yapan iyon için elde edilir. Bu ilişki yardımıyla aynı potansiyel değişime neden olan aktiviteler hesaplanarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla seçicilik sabitleri belirlenir. Bu yöntemde $E_A=E_B$ durumu dikkate alınır [41].

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

2.12. İyon Seçici Elektrotların Avantaj ve Dezavantajları

İyon seçici elektrotlar aşağıdaki avantajlara sahiptirler;

1. Elektrotlar, pek çok kimyasal tür için geniş bir konsantrasyon aralığında doğrusal olarak değişim gösterirler.

2. Bilinmeyen numunenin bozunmasına neden olmazlar. Sadece numuneyi ihmal edilebilir ölçüde kirletirler.

3. Elektrotların cevap süreleri genellikle kısadır (saniye ve dakika seviyelerinde). Bu nedenle klinik ve endüstriyel numunelerin tayininde kullanılırlar.

4. Spektrofotometrik ölçümlere uygun olmayan, koyu renkli ve bulanık çözeltiler elektrotlarla kolaylıkla ölçülebilirler.

5. Özel olarak hazırlanan elektrotlar ile canlı hücrelerin içi gibi değişik yollarla ulaşılabilen zor ortamlarda ölçüm yapılabilir.

6. Elektrotlar, kromatografik ve akış enjeksiyon analiz yöntemlerinde dedektör olarak kullanılabilirler.

Bu avantajlarının yanı sıra elektrotların bazı dezavantajları vardır;

1. Elektrotlarla çalışılırken olumlu sonuç elde edebilmek için çok dikkatli olmak gerekir.

2. Elektrotlar, potansiyellerin kararsız olmasına ve kaymasına yol açacak şekilde, proteinler ve diğer organik maddeler vasıtasıyla kirlenebilirler.

3. Bazı iyonik türler girişim yapar veya elektrotları zehirlerler.

2.13. İyon Seçici Elektrotların Uygulamaları

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

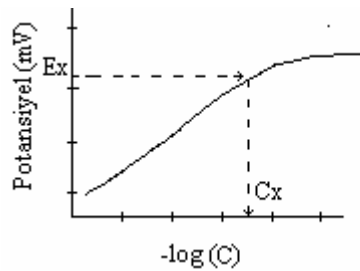
1. Doğrudan ölçümlerde,
2. Potansiyometrik titrasyonların dönüm noktalarının tayininde,
3. Denge sabiti ve buna bağlı fiziksel sabitlerin hesaplanmasında,
4. Hareketli ortamlarda dedektörler olarak kullanılırlar.

2.13.1. Doğrudan Ölçümler

İyon-seçici elektrotlar analit konsantrasyonlarını doğrudan ve seçimli olarak ölçmek için yaygın olarak kullanılmaktadır [24]. Doğrudan ölçüm yöntemlerinden en sık kullanılanı, ölçümü yapılan bir iyonun konsantrasyonuna karşı ölçülen potansiyelin grafiğe geçirilmesiyle alınan kalibrasyon eğrisini içerir. Kalibrasyon eğrisini;

1. Kullanılan ölçüm sistemi,
2. Test çözeltisinin iyonik şiddetindeki ve pH'daki değişimler veya yabancı kimyasal bileşiklerin konsantrasyonu,
3. Girişim yapan iyonlar ve sıcaklık değişimleri etkilemektedir.

Kalibrasyon eğrisi yöntemi oldukça doğru sonuç verir. Fakat yorucudur, fazlaca ölçüm gerektirir. Kalibrasyon almak için kullanılan standart çözeltilerin konsantrasyonlarının, test çözeltilerinde ölçümü yapılan iyonun konsantrasyonuna yakın olması doğruluğu daha da artırabilir. **Şekil 2.18**'de basit bir kalibrasyon grafiği görülmektedir. Bu yöntemle iyon-seçici elektrot ile doğrudan olarak ölçülen analit potansiyeline (E_x) karşılık gelen bilinmeyen konsantrasyon (C_x) kalibrasyon grafiği ile tayin edilebilir.

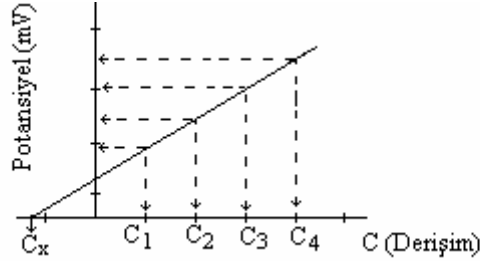


Şekil 2.18. Basit bir kalibrasyon grafiği

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

Standart ekleme yönteminin kalibrasyon yöntemine göre avantajı; matriks etkisinden kaynaklanabilecek girişimlerin en aza indirgenmiş olmasıdır. Numune

ihtivası kalibrasyonda birbirinden farklı iken, standart eklemede aynı ortam şartları sağlanır. **Şekil 2.19.**'de standart ekleme metodu ile iyon tayini grafiksel olarak görülmektedir.



Şekil 2.19. Standart ekleme metodu ile iyon tayini

2.13.2. Potansiyometrik Titrasyonların Dönüm Noktalarının Tayini

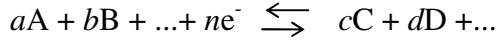
Potansiyometrik titrasyonlar, titrant hacminin fonksiyonu olarak uygun bir iyon-seçici elektrot ile potansiyel değişiminin ölçülmesi olayı olarak bilinir. Kimyasal indikatörlerin kullanıldığı titrasyonlardan elde edilen verilerden daha makul sonuçlar verirler ve özellikle renkli veya bulanık çözeltilere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

1. Çöktürme titrasyonları
2. Kompleks oluşum titrasyonları
3. Nötralleşme titrasyonları
4. Yükseltgenme/indirgenme titrasyonlarının dönüm noktaları tayin edilebilmektedir [24].

2.13.3. Denge Sabiti ve Buna Bağlı Fiziksel Sabitlerin Hesaplanması

İyon-seçici elektrotlar ile hücre potansiyelleri ölçülerek; çözünürlük çarpımı sabitleri ($K_{\text{ç}}$), iyonlaşma sabitleri (K_i , K_a , K_b) ve oluşum sabitleri (K_f) için sayısal değerler kolayca elde edilebilir. Bu tekniğin önemli bir yönü, ölçümlerin çözeltilerde mevcut olabilen diğer dengelerden önemli ölçüde etkilenmeden yapılabilmesidir.

Aşağıdaki reaksiyonun denge sabiti (K_d) elektrot potansiyeli ölçülerek Nernst Eşitliği'den (türetilen diğer eşitliklerden de yararlanılarak) hesaplanabilir [32].



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

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln K_d \quad \ln K_d = \frac{nF\Delta E}{RT} \quad \log K_d = \frac{n\Delta E}{0,059}$$

2.14. Literatür Araştırması

2.14.1. Na⁺-Seçici Elektrotlar

Biyolojik numunelerdeki sodyum, potasyum, lityum gibi alkali metallerin öneminden dolayı, bu iyonların tayini için analitik metodlar üzerine çalışmalar sürdürülmektedir. Literatüre bakıldığında; son yıllarda birçok numunede (ticari sular, içecekler ve özellikle kan, serum vb. biyolojik numunelerde), Na⁺un tayini için kullanılan spektrofotometrik metodların yerini, istenilen tipte ve boyutta hazırlanabilen iyon seçici elektrotlar kullanılarak yapılan, potansiyometrik yöntemler almıştır [16].

İyon seçici elektrotlar kullanılarak yapılan potansiyometrik tayinler, çok daha ekonomik, basit ve seçici olmalarından dolayı biyolojik numunelerin rutin analizlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle polimerik membran iyon seçici elektrotlar, farmakolojik, biyolojik ve çevre örneklerinin analizlerinde, hedef iyonun boyutuna göre istenilen iyonla karşı seçicilik göstermekte ve bu nedenle seçici metod olarak nitelendirilmektedir [21,42–43].

1982 yılında Hiroshi Tamura ve çalışma arkadaşları iyonofor madde olarak bis(12-crown-4) kullanarak PVC-membran Na⁺-seçici elektrotlar hazırlamışlardır. Yapılan çalışmada sodyum iyonunun her 10 kat konsantrasyon değişiminde yaklaşık olarak 53 mV potansiyel fark oluştuğunu ortaya koymuşlardır [44].

1997'de ise Michael E. Poplawski ve arkadaşları aktif madde olarak ticari iyonofor olarak bilinen; Sodyum iyonofor II, Sodyum iyonofor III, Sodyum iyonofor IV, calixaren (4-terciyer butilcalix [4] aren-tetra asetik asit tetra etil ester ve monensin metil ester kullanarak geliştirilen Na⁺-seçici elektrotların sıkça kullanılan matriksi

PVC'yi değiştirerek silikon kauçuk kullanmış ve elektrotların potansiyometrik performanslarını incelemişlerdir [45].

Benzer bir çalışmayı, Hyo Jung Yoon ve grup arkadaşları 2000 yılında aktif madde olarak bizimde çalışmamızda kullandığımız ve ticari sodyum iyonofor olarak bilinen N,N,N',N'-tetrasiklohegzil-1,2-fenilen dioksiasetamidi (ETH 2120) kullanarak sodyum seçici elektrotlar hazırlamışlardır. Bu elektrodun membran bileşimi; % 33 (75/25) poliüretan (PU) /polivinilklorür (PVC), % 66 bis(2-etil hegzil) adipat (DOA) ve % 1 ETH 2120 olarak verilmiştir. Hazırladıkları Na⁺-seçici elektrotlarla serum numunelerinde sodyum tayini geręekleřtirmiřlerdir [46].

2001 yılında Yoon Duck Kim ve arkadaşları iyonofor madde olarak calix [4] arenlerin ve calix [4] kinonların triesterlerini kullanarak polimerik membran Na⁺- seçici elektrotlar geliştirmişlerdir. Membran kompozisyonun hazırlanmasında; yüksek molekül ağırlıklı PVC, plastikleştirici olarak 2-nitro-fenil oktil eter (o-NPOE), dioktil sebatat (DOS), iyonikliği arttırıcı olarak potasyum tetrakis(p-klorofenil)borat (KTpCIPB) ve çözücü olarak da tetrahidrofuran kullanmışlardır. Membran kompozisyonlarını çok farklı oranlarda deneyen Yoon Duck Kim ve arkadaşları en uygun membran bileşimini % 33 PVC, % 66 DOS ve % 1 iyonofor (Calix [4] arenlerin triesterleri) olarak belirlemişlerdir. Yapılan çalışmalar sonucu geliştirilen elektrodun potansiyometrik performansı; doğrusal çalışma aralığı 10^{-3,5}-10⁻¹ M ve seğiciliklerinin sırasıyla; Na⁺ > K⁺ > Cs⁺, Li⁺ olduğu belirtilmiştir [47].

2003 yılında M. Teresa ve arkadaşları aktif madde olarak üç farklı ev sahibi molekül olan; bis (12-crown-4) metil dodesil metil malonat, 2,3:11;12 didekalino 16-crown-5 ve calix [4] areni kullanarak kuartz kristal üzerine bu iyonofor maddelerle hazırlanan membranları kaplamış ve Na⁺ iyonuna karşı en seçici elektrodun bis (12-crown-4) metil dodesil metil malonat aktif maddesiyle hazırlanan elektrot olduğunu ortaya koymuşlardır. Geliştirilen bu elektrotla altı farklı ticari suda sodyum tayini yapmışlar ve elektrotlarla elde ettikleri verileri AAS ile desteklemişlerdir [16].

Ağustos 2005'de İbrahim H.A Badr ve arkadaşları asimetric selüloz triasetat temelli sodyum seçici elektrotların yüzeylerine iki farklı polisakkarit olan heparin ve kondrotin sülfat bağlayarak elektrotların potansiyometrik performans karakteristiklerini araştırmışlardır [48].

Literatüre bakıldığında, ticari sodyum iyonoforlar olarak bilinen ETH 157, ETH 2120 ve sodyum iyonofor VI ile birçok Na⁺-seçici elektrodun hazırlandığı görülmektedir. **Tablo 2.7**'de bu elektrotların hazırlanması için kullanılan membran kompozisyonları verilmiştir.

Tablo 2.7 Bazı Na⁺-seçici elektrotların membran kompozisyonları

	Matriks	İyonofor	Lipofilik Madde	Plastikleştirici
Kokteyl 1	PVC % 33 wt	ETH 157 (Sodyum iyonofor II) % 1 wt	—	BBPA % 66 wt
Kokteyl 2	PVC % 33 wt.	ETH 2120(sodyum iyonofor III) % 0,7 wt	KTpCIPB % 0,2 wt.	NPOE % 66,10 wt.
Kokteyl 3	PVC % 26,80 wt.	Sodyum iyonofor VI % 6,5 wt.	—	NPOE % 66,70 wt.

PVC = Polivinil klorür

BBPA = Bis (1-butilfenil) adipat

DOS = Bis (2-etil hegzil) sebatat

KTpCIPB = Potasyum tetrakis (p-klorofenil) borat

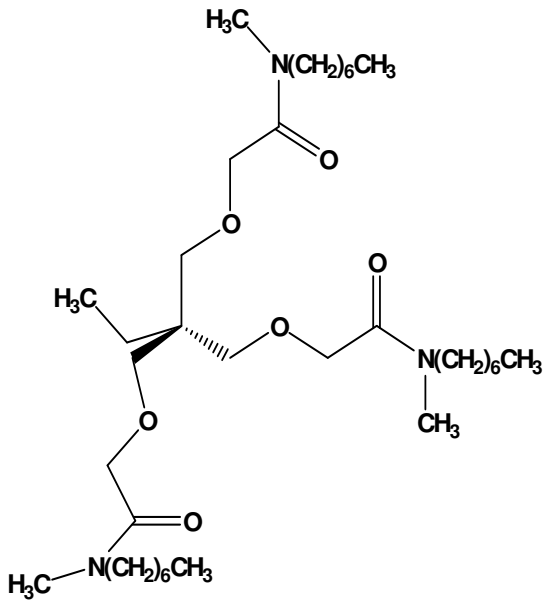
NPOE = o-Nitrofeniloktiller

Tüm bu çalışmalara bakıldığında, Na⁺-seçici elektrotlarda kullanılan membranlar; matrix, iyonofor madde, lipofilik madde ve plastikleştiricilerin belirli oranlarda karıştırılması ile hazırlanmaktadır.

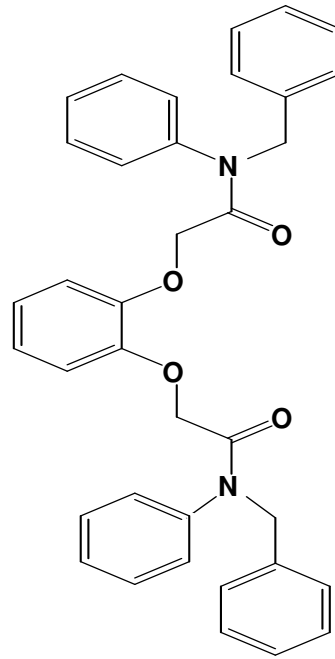
Genel olarak kullanılan matrix maddeleri; polivinil klorür (PVC), silikon vb. yapılarıdır. Lipofilik madde olarak; potasyum tetrakis [p-klorofenil] borat (KTpCIPB), sodyumtetrakis[3,5-bis(triflorometil)fenil]borat (NaTFPB) ve potasyumtetrakis[3,5-bis(triflorometil)fenil]borat (KTFPB) kullanılmaktadır. Plastikleştirici madde olarak ise DOA [Bis (2-etil hegzil)adipat], NPOE (o-nitrofeniloktiller), BBPA [bis(1-butilfenil)adipat] ve DOS [bis(2-etilhegzil) adipat] gibi maddeler kullanılmaktadır.

2.14.2. Bazı Ticari Sodyum İyonoforların Yapıları

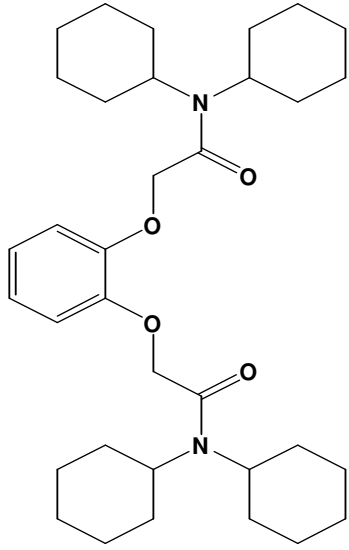
İyon seçici elektrotlarda elektrodun seçiciliği, kullanılan iyonoforun sahip olduğu kavite büyüklüğüne bağlıdır. Şekil 2.20, 2.21, 2.22, 2.23, 2.24 ve 2.25’de yapıları verilen Na^+ iyonofor maddelerin kavite büyüklüğü, sodyumun iyonik çapına çok yakın olduğundan, bu maddelerle hazırlanan elektrotlar, diğer iyonlar yanında Na^+ iyonuna karşı daha duyarlıdır.



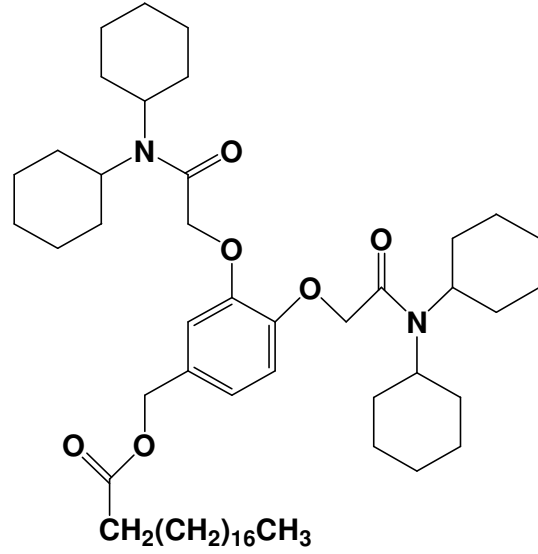
Şekil 2.20. Sodyum İyonofor I
(ETH 227)
[N, N', N''- Triheptyl- N, N', N''-
trimethyl-4, 4', 4''-propylidynetris (3-
oxabütiramide)]



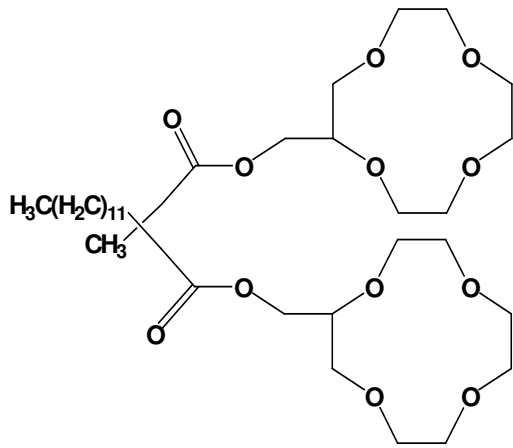
Şekil 2.21. Sodyum İyonofor II
(ETH 157)
[N, N'-Dibenzyl-N, N'-diphenyl-1, 2-
phenylenedioxydiacetamide]



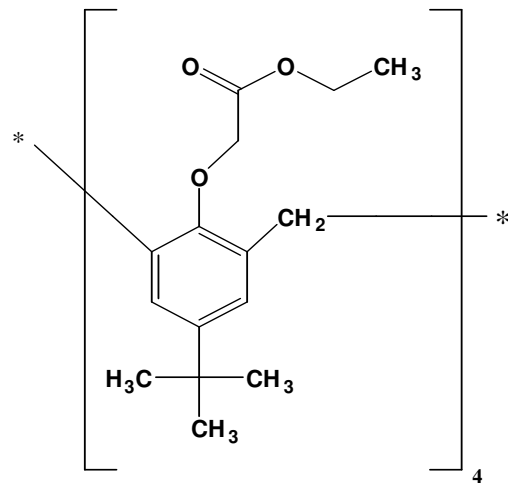
Şekil 2.22. Sodyum İyonofor III
(ETH 2120)
[N, N, N', N' -tetracyclohexyl-1,2-phenylenedioxydiacetamide]



Şekil 2.23. Sodyum İyonofor V
(ETH 4120)
[4-Octadecanoyloxymethyl-N, N, N'-N' tetracyclohexyl-1,2 phenylene dioxydiacetamide]



Şekil 2.24. Sodyum İyonofor IV
Dodecylmethylmalonic acid bis [(12-crown-4)methyl ester]



Şekil 2.25. Sodyum İyonofor X
4-tert-butylcalix[4]arene-tetraacetic acid tetraethyl ester]

2.15. Akış Enjeksiyon Analizi

Akış-enjeksiyon şu andaki kullanılan şekliyle, ilk olarak 1970’li yılların ortalarında Danimarka’dan Ruzicka ve Hansen, Amerika Birleşik Devletleri’nden ise Stewart tarafından geliştirilmiştir [49]. Akış-enjeksiyon yöntemleri, 1960’lı ve 1970’li yıllarda tıbbi teşhis amacıyla kan ve idrardaki türlerin otomatik ve rutin tayinleri için klinik laboratuvarlarda yaygın bir şekilde kullanılan, kesikli-akış işlemlerinden yararlanılarak geliştirilmiştir. Amerika Birleşik Devletleri’nde tek bir firma tarafından üretilen kesikli-akış işlemlerinde, numuneler sistem içinden bir dedektöre birbirine yakın hava kabarcıkları içeren akan sulu bir çözelti ile taşınmaktaydı. Hava kabarcıklarının amacı, aşırı numune dağılımını önlemek, numune ve reaktiflerin türbülent akımla karışma derecesini arttırmak ve numuneler arasındaki karşılıklı kirlenmenin önüne geçmek amacıyla akış yollarının çeperlerini temizlemektir. Ancak şu andaki akış analiz sistemini geliştirenler, aşırı dağılmayı ve karşılıklı kirlenmeyi neredeyse tamamen ortadan kaldıracak şekilde, hava kabarcığı bulandırmayan ve numune ile reaktiflerin birbiriyle kolayca karışmasını sağlayacak uygun şekilde tasarlanmış sistemleri bulmuşlardır [50].

Hava kabarcıklarının olmamasının, akış-enjeksiyon ölçümlerinde çeşitli avantajları vardır. Bunlar (1) yüksek analiz hızları (saatte 100-300 numune), (2) iyileştirilmiş cevap süreleri (çoğu zaman numune enjeksiyon ve dedektör cevabı arasında 1 dakikadan daha kısa sürer), (3) çok daha hızlı açma ve kapama zamanları (her biri için 5 dakikadan daha az) ve (4) enjeksiyon sistemi hariç daha basit ve çok daha esnek cihazlar olmalarıdır. Son iki avantaj, rutin analizleri yapılmayan türleri içeren bazı numunelerin otomatik ölçümlerini kullanışlı ve ekonomik kıldıkları için özellikle önemlidir. Yani, numunelerin sayısının çok olduğu ve analitik yöntemin oldukça rutin olduğu durumlar için kullanılacak bir sürekli akış yöntemi yoktur. Bu avantajların bir sonucu olarak, kesikli-enjeksiyon sistemleri yerine büyük ölçüde akış-enjeksiyon yöntemleri kullanılmaktadır.

2.16. Akış Enjeksiyon Analiz (AEA) Tekniğinin Presipleri

AEA tekniği basit temelli, oldukça ucuz donanımlı, elle gerçekleştirilen seyreltme, deriştirme, karıştırma, çözücü ekstraksiyonu vb. pek çok analitik işlemin

otomasyonunu sağlayan, hızlılık, kesinlik, doğruluk açısından mükemmel sonuçları elde edebilme kapasitesine sahip yeni bir tekniktir [51].

AEA tekniği, belirli hacimdeki örnek çözeltilisini uygun bir taşıyıcı faz içerisine enjekte etmeye dayanır. Enjeksiyonu yapılan örnek taşıyıcı faz tarafından dedektöre doğru taşınır. Taşınma esnasında örnek reaktifle karşılaşır ve reaktifle reksiyona girerek belirlenebilir türlerine dönüşür. Bu olay sonucunda, örnek bölgesinin taşınması nedeniyle sürekli olarak değişen absorbans, elektrot potansiyeli vb. parametreleri devamlı olarak kaydeden dedektörde bir pik oluşur. Oluşan pikin yükseklik veya alanı konsantrasyonla orantılıdır. Pik yüksekliği veya alanı, örnek çözeltilisinden kaynaklanan pikin yüksekliğinin veya alanının, derişimi bilinen standart örnek çözeltilerden kaynaklanan piklerin yükseklikleri veya alanları ile karşılaştırılması suretiyle, kantitatif tayin amacıyla kullanılır.

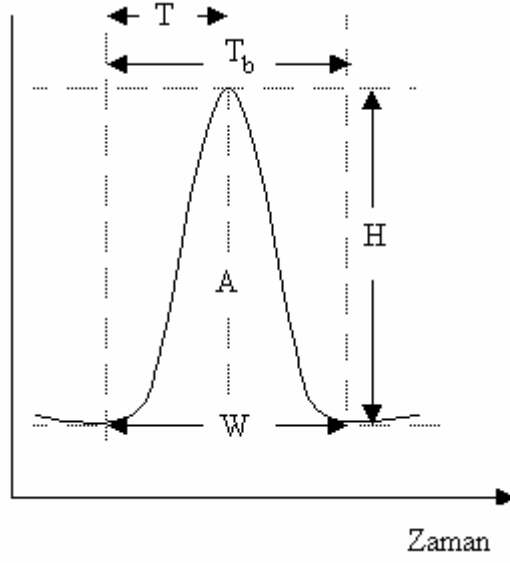
AEA tekniğinin başarılı bir şekilde çalışması ve uygulanabilmesi için bazı özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bu özellikler;

- 1- Kesintisiz sürekli akış
- 2- Tekrarlanabilir örnek enjeksiyonu
- 3- Örnek bölgesinin kontrollü kısmi dağılması
- 4-Tekrarlanabilir işlem zamanlaması

şeklinde sıralanabilir [51].

2.16.1. AEA Sinyali

Çoğu analitik teknikte olduğu gibi AEA sistemindeki dedektörün cevabı da geçici olarak oluşan pik şeklindedir. Burada pik iki kinetik sürecin sonunda oluşmaktadır. Birincisi, taşıyıcı faz ile örnek bölgesinin dağılmasını kapsayan fiziksel süreç, ikincisi ise örnek ve reaktifin karışması sonucunda dedektörde hissedilebilen türlerin oluşumunu kapsayan kimyasal süreçtir. Bunlar eş zamanlı olarak gerçekleşmektedir. Bir AEA sisteminin cevap eğrisi **Şekil 2.26**'da gösterilmektedir.



Şekil 2.26. AEA sinyali

H : Pik yüksekliği W : Pik genişliği A : Pik alanı

T : Enjeksiyon anından pik maksimumuna kadar geçen süre

T_b : Pikin başlangıcıyla yeniden temel hale dönüş anı arasında geçen süre

Dedektörün enjekte edilen türlere hızlı ve doğrusal bir şekilde cevap sergilediği durumlarda pik yüksekliği, pik alanı veya pik genişliği ölçümleri arasında herhangi bir fark yoktur. Enjekte edilen maddenin konsantrasyonu bu parametrelerin her birine farklı biçimde bağlı olmasına rağmen böyle durumlarda parametrelerin her birinden yararlı bilgiler sağlanabilir.

Pik yüksekliği kolayca tanımlandığı ve akım, potansiyel, absorpsiyon gibi dedektör cevaplarıyla doğrudan ilgili olduğundan sık kullanılır. k, orantı sabiti ve C, çözelti konsantrasyonu olmak üzere konsantrasyon ve pik yüksekliği arasındaki ilişki;

$$H=k.C$$

şeklinde ifade edilir.

Pik yüksekliğine benzer biçimde pik alanı da dedektör cevabıyla doğrudan ilişkilidir.

$$A=k.C$$

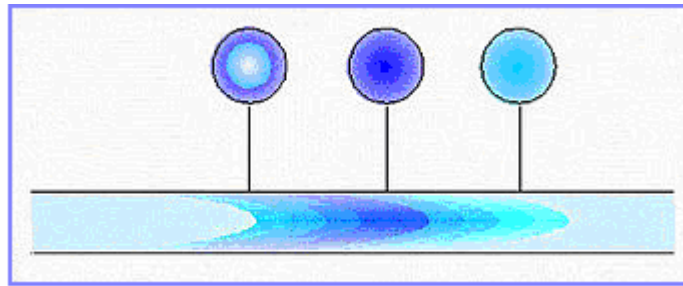
Ancak pik alanını ölçmenin bazı sakıncaları mevcuttur. Pikin temel hale yakın olan kısmı, pikin maksimum noktasına yakın olan kısımlara göre daha orantısız hesaplandığından logaritmik dedektörlerin cevabını kabaca değiştirir. Bu da pik alanıyla konsantrasyon arasındaki ilişki de yanlışlıklara sebep olabilir.

Konsantrasyonun logaritması ile orantılı olan pik genişliği, geniş bir dinamik aralığa sahip olmakla birlikte pik yüksekliği ve pik alanı ölçümleri kadar kesinlik arz etmez [51].

2.16.2. Örnek ve Reaktif Bölgelerinin Dağılması

AEA sisteminde akış iki temel amacı gerçekleştirir. Birincisi, örnek bölgesini dedektöre doğru yönlendirmek; ikincisi ise, taşıyıcıyla örnek bölgesi arasındaki karışmayı sağlayıp yeniden dedektöre doğru yürütmektir.

Dağılma kolay tanımlanamayan, çok karmaşık bir olaydır. Bununla birlikte dağılmayı “dar çaplı tüpler boyunca akışkanın akışıyla yaratılan akış modellerinin neden olduğu reaktif ve örnek bölgesi arasındaki hareketli fakat tekrarlanabilir karışma” olarak tanımlamak mümkündür. AEA tekniğindeki dağılmanın diğer tekniklerdeki dağılmadan farklı olmasının nedeni tekrarlanabilir ve kontrol edilebilir olmasıdır. **Şekil 2.27**'de enjeksiyondan sonra dar çaplı bir tüpte örnek bölgesindeki dağılma olayı gösterilmektedir.

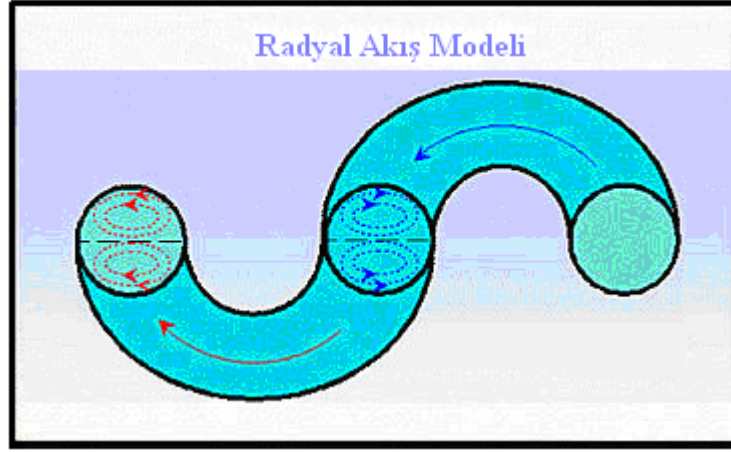


Şekil 2.27. Enjeksiyondan sonra örnek bölgesindeki dağılma

Dağılmanın birbirine zıt iki tane fonksiyonu vardır. Bir yandan analit ve reaktif arasındaki kimyasal etkileşimi artırarak duyarlılığın artmasına yol açarken, diğer taraftan duyarlılığın düşmesine pik genişlemesine ve örnekleme sıklığının azalmasına neden olan seyrelmenin artmasına yol açar. Genellikle başlangıçta duyarlılıkta net bir artışa neden olan kimyasal etki ağırlıklıdır. Fakat, seyrelmenin ağırlıkta olduğu

durumlarda duyarlılık düşer. Bundan dolayı yeni bir metodun geliştirilmesi sırasında araştırmacı ilgili uygulama için seyrelme ve etkileşim meydana gelme durumları arasındaki en iyi dengeyi veren koşulları araştırmak zorundadır.

AEA tekniğinde radyal ve aksel olmak üzere iki tip dağılma vardır. Aksel dağılma akış yönünde meydana gelir ve radyal dağılmadan daha fazla seyrelmeye ve pik genişlemesine neden olur. Radyal dağılma akışkanın akış modelinden kaynaklanır ve daha düşük seyrelme ve pik genişlemesine neden olur. Akış yönündeki ani ve sık olarak meydana gelen değişiklikler radyal dağılmayı artırır [51]. **Şekil 2.28**'de akış yönünün ters olduğu bir radyal akış modeli gösterilmektedir.



Şekil 2.28. Akış yönünün ters olduğu bir radyal akış modeli

2.16.2.1. Dağılma Katsayısı

AEA sisteminde istenilen derecede dağılmayı sağlamak için örnek ve reaktif bölgeleri ayarlanabilir. Dolayısıyla dağılma kontrol edilebilir ve farklı analitik amaçlar için düzenlenebilir. Dağılmanın kantitatif olarak değerlendirilebilmesi için dağılma katsayısı tanımlanmıştır.

$$D = C^{\circ} / C$$

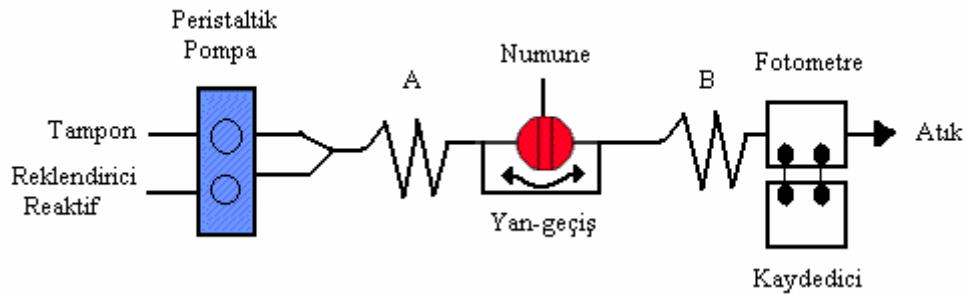
Burada C° , ilgili bileşenin enjekte edilen çözeltideki başlangıç konsantrasyonu, C ise bileşenin dağılmış örnek bölgesindeki konsantrasyonudur.

Dağılma katsayısı birimsizdir ve 1'den büyük bir değerdir. D değeri ayrıca çalışılan akışkanın seyrelme faktörünü de yansıtır. D=2 denildiğinde örnek çözeltisinin 1:1 oranında taşıyıcı akışkanla seyreltiği anlaşılmaktadır.

Dağılma katsayılarının büyüklüğüne göre AEA sistemleri üç değişik grupta sınıflandırılabilirler.

1) Sınırlı dağılma: AEA sistemlerinde $1 < D < 3$ durumu söz konusudur. Bu tür sistemler gerçek analit konsantrasyonunun taşıyıcı akışkanla seyrelmesinin önlenmesi gerektiği durumlarda kullanılır. Sınırlı dağılma akış enjeksiyon teknikleri, alev atomik absorpsiyon, emisyon, ve indüktif eşleşmiş plazma gibi dedektör sistemlerinin kullanıldığı yüksek-besleme hızlı uygulamalarda karşılaşılmaktadır. Bu teknikte, iyon-seçici elektrotlar ve voltametrik mikroelektrotlar gibi elektrokimyasal dedektörler kullanılmaktadır.

2) Orta dağılmalı: AEA sistemlerinde $3 < D < 10$ durumu söz konusudur. Bu tür AEA sistemleri belirlenebilir türlerin oluşması için örnek reaktif arasında tam bir karışmanın gerekli olduğu durumlarda kullanılır. **Şekil 2.29**'da serum, süt ve içme suyundaki kalsiyumun kolorimetrik tayini için bir orta dağılma sistemi gösterilmektedir.



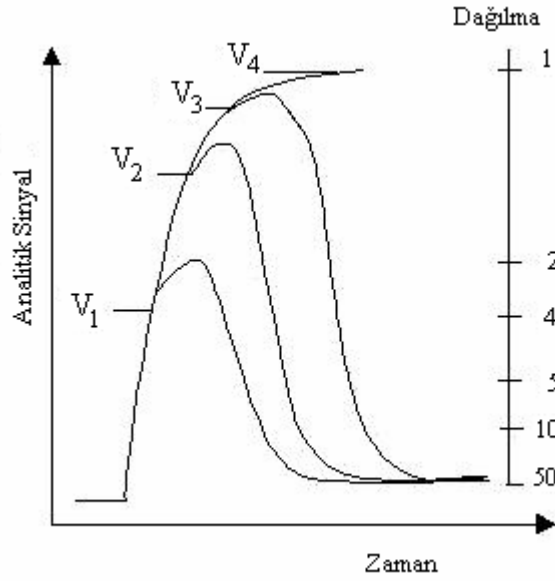
Şekil 2.29. Sudaki kalsiyumun, pH 10'da o-krezolftalein kompleksinle bir kompleks oluşturması ile tayini için akış enjeksiyon sistemi (A ve B reaksiyon çemberi)

3) Geniş dağılmalı: AEA sistemlerinde $10 < D$ durumu söz konusudur. Bu tür sistemler çok derişik örneklerin derişimlerini dedektörlerin dinamik aralıklarına uydurmak için kullanılır. Bu sistemler geniş ölçüde örnek-reaktif karışmasının gerekli olduğu durumlarda kullanılır [51].

2.16.2.2. Dağılmayı Etkileyen Faktörler

Enjeksiyon hacminin artmasıyla dağılma katsayısının dolayısıyla dağılmanın azaldığı kanıtlanmıştır. Bu durum **Şekil 2.30**'da gösterilmektedir. Fakat bu durum

sadece sistemin geometrik özellikleri tarafından belirlenen belirli bir hacmin altında geçerlidir. AEA sisteminde dağılmayı kontrol etmek amacıyla çoğunlukla 100-200 μL örnek enjeksiyon hacmi kullanılır. Bununla birlikte çok küçük dağılma veya yüksek duyarlılığın arzu edildiği durumlarda daha büyük örnek hacmi kullanılabilir. Ancak bu durum örnekleme sıklığının azalmasına neden olur. Uygulanabilir en düşük örnek hacmi enjektör ve enjeksiyon bölmesinin yapısına bağlı olarak değişir. İstenilen dağılmanın ayarlanabilmesi için enjekte edilen örnek hacminin değiştirilmesi çok etkili bir yoldur. Ancak, dağılma katsayılarında en fazla 3-4 faktörlük değişmeye neden olabilir [51].

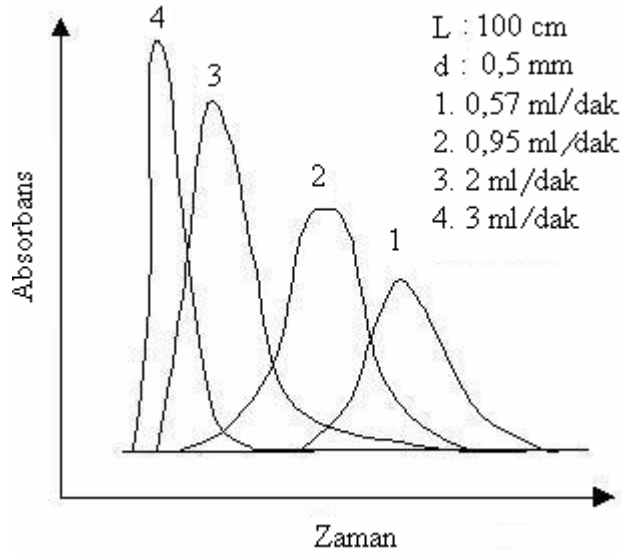


Şekil 2.30. Dağılma katsayısı üzerine enjeksiyon hacminin etkisi
($V_1 < V_2 < V_3 < V_4$)

Küçük çaplı kolonlarda taşıyıcı fazın akış hızındaki azalmayla dağılmanın azalması Ruzicka ve Hansen tarafından bir kural olarak belirtilse de, bu durum ancak moleküler difüzyon hızının akışkan tarafından oluşturulan akış hızlarına yaklaştığı çok düşük akış hızlarında geçerlidir [52].

Kolon uzunluğu ve kolon iç çapı sabit tutularak akış hızları değiştirilmiş ve dağılmadaki değişim izlenmiştir. Bu durumda akış hızı arttıkça dağılmanın ve pik genişliğinin azaldığı gözlenmiştir.

Taşıyıcı faz/reaktif akış hızı oranının (C/R) dağılmaya etkisi üzerine çok sayıda çalışma yapılmıştır. Oranın 1 olması, enjekte edilen bölgenin taşıyıcı faz ve reaktifin birleşme noktasından sonra 1:1 oranında seyreltiğini ifade eder. Bu durumda toplam akışın taşıyıcı faz akışına oranı $(C+R)/C$ eşitliğine göre 2 olduğundan, dağılma katsayısı 2'lik bir faktörle artırmaktadır. **Şekil 2.31**'de hareketli ortamın akış hızının dağılma üzerine etkisini göstermektedir.



Şekil 2.31. Hareketli ortamın akış hızının dağılma üzerine etkisi

Kolon uzunluğunun dağılma üzerine etkisi Ruzicka ve Hansen tarafından şu şekilde ifade edilmiştir. “Dar kolonlarda örnek bölgesinin dağılması, kat edilmesi gereken mesafenin kareköküyle orantılı olarak artar [53]. Fakat bu kural sadece kolonların düz olduğu durumlarda geçerlidir. Sarmal kolonlarda taşıyıcı fazın önemli ölçüde seyrelme yapmasına fırsat vermeden enjekte edilen bölgenin alıkonma zamanını önemli ölçüde artırmaktadır.

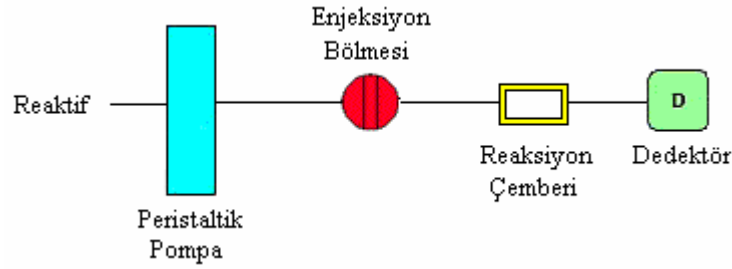
Kolon iç çapının dağılmaya etkisi üzerine Karlberg ve Pacey tarafından yapılan çalışmada iç çapın 0.35-0.9 mm aralığında olması halinde dağılmaya katkısının önemsiz olduğu ifade edilmiştir [54]. Fakat kullanılan sistemin orta dağılmalı bir sistem olduğu belirtilmiştir. Eğer daha sınırlı dağılmaya sahip bir AEA sistemine bir AAS dedektörü bağlanırsa kanalın iç çapının dağılmaya daha fazla katkısı olacağı ileri sürülmüştür. 15 cm uzunluğunda, 0.35 mm çapında düz bir kolonda dağılma katsayısı 1.02 olarak elde

edilirken, 1.05 mm iç çapa sahip kolon kullanıldığında dağılma katsayısının 1.41'e ulaştığı görülmüştür. Bu durum sinyalin şiddetinde %30'luk bir azalmaya karşılık gelmektedir. Bu nedenle genelde sınırlı dağılmaya sahip sistemlerde kolon iç çapının dağılma üzerine etkisi göz önüne alınmalıdır. Bu bağlamda dikkatsizce yapılan kolon bağlantılarından kaynaklanan istenmeyen kısmi genişlemelerden kaçınmak için önlemler alınmalıdır. Bu genişleyen bölümler dağılmayı önemli ölçüde artıran küçük karıştırıcı bölmesi gibi davranırlar.

2.16.3. AEA Sisteminin Bileşenleri

Pompa, dar kolonlar boyunca taşıyıcı ve reaktif çözeltilerini göndermek amacıyla kullanılır. En sık kullanılan peristaltik pompadır. 4-8 reaktif veya taşıyıcı fazı pompalama kapasitesine sahiptir. AEA sisteminde genellikle kullanılan akış hızı 0.5-4 mL/dk'dır.

En basit AEA sistemi **Şekil 2.32**'de gösterilmektedir.



Şekil 2.32. Basit bir AEA sisteminin şematik gösterimi

Örnek enjeksiyon bölmesi, küçük hacimlerdeki örneğin tekrarlanabilir bir şekilde taşıyıcı fazın akış yolu içine enjeksiyonunu sağlamak amacıyla kullanılır. En yaygın olarak tercih edileni düşük basınçlı ve dört yöne dönebilen enjeksiyon vanasıdır. Bunlar elle, elektronik olarak veya sıkıştırılmış havayla harekete geçirilebilirler. Enjektör tamamıyla otomatik işlemler için oto örnekleyiciye bağlanabilir.

Reaksiyon çemberinin görevi, radyal karışmanın şiddetini dolayısıyla örnek bölgesi ile reaktif arasındaki reaksiyonu artırmaktır.

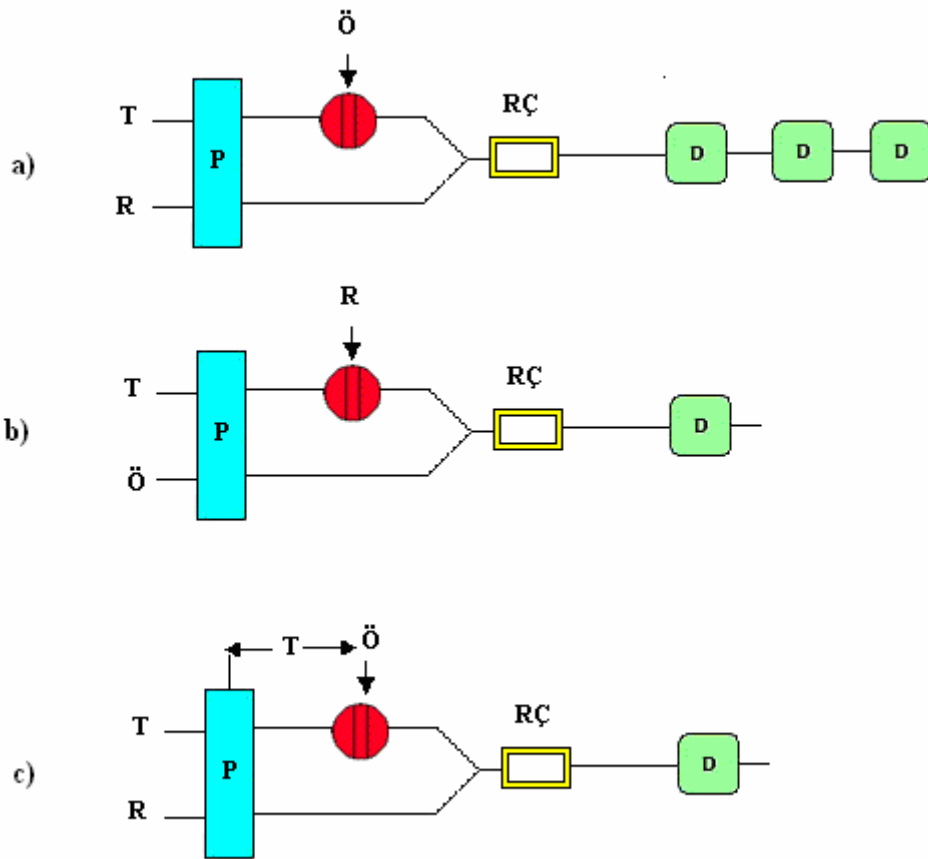
AEA sisteminde absorbans, floresans, atomik emisyon veya absorpsiyon, pH, elektrot potansiyeli, difüzyon akımı, elektriksel iletkenlik gibi değişimleri hissedebilen bir veya daha fazla sayıda dedektör kullanılır. Kullanılan dedektörün küçük hacim,

düşük gürültü düzeyi, geniş bir konsantrasyon aralığı için hızlı ve doğrusal cevap, yüksek duyarlılık gibi özelliklere sahip olması arzulanır.

Analiz işlemlerinin zamanlaması, sinyal gösterimi, kalibrasyon ve sonuçların hesaplanması gibi çıktıları kaydedebilmek için mikroişlemcilerin kullanıldığı oldukça gelişmiş ve ticari olarak elde edilebilen, kısmen veya tamamen otomatik sistemler üretilmiştir.

2.16.4. Yaygın Olarak Kullanılan AEA Sistemleri

Yaygın olarak kullanılan AEA sistemlerinden bazıları Şekil 2.33'de görülmektedir.



Şekil 2.33. Yaygın olarak kullanılan AEA sistemlerinden bazıları

T: Taşıyıcı faz

R: Reaktif

Ö: Örnek

RÇ: Reaksiyon çemberi

P: Pompa

D: Dedektör

a) Çok dedektörlü AEA sistemi

b) Reaktif enjeksiyon tipi

c) Durdurmalı AEA sistem

2.16.5. AEA Tekniğinin Uygulamaları

AEA tekniğinin uygulamalarının yaklaşık üçte birini kirlilik oluşturan maddelerin tayininde kullanım oluşturmaktadır. Bu alandaki çalışmalar kısaca şu şekilde özetlenebilir [51];

- 1- Deniz suyunda eser miktardaki Cd, Zn, Pb gibi ağır metallerin tayini,
- 2- Atık sularda, toprak ekstraktlarında, havada ve gübrede nitrat tayini,
- 3- Endüstriyel atık sularda ve nehir sularında Al tayini,
- 4- Doğal sularda Cr (VI) tayini,
- 5- Amonyum, sülfat, klorür, florür, fosfat tayini

2.17. İyon Seçici Elektrotların Hareketli Ortamlarda Kullanılması

Elektrotların potansiyometrik bir dedektör olarak hareketli ortamlarda kullanımı yaygınlaşmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda, PVC'de temel teşkil eden ve iç referans çözeltinin kullanılmadığı katı-hal kontak tipi sıvı-membran iyon seçici elektrotların yaygınlık kazandığı gözlenmektedir. İyon kromatografi ve akış enjeksiyonu yöntemleri ile potansiyometrik tayinlerde en fazla iyon-seçici elektrotlar kullanılmaktadır [55].

Anyon ve katyona duyarlı iyon-seçici elektrotlar aşağıdaki yollarla üretilmektedirler.

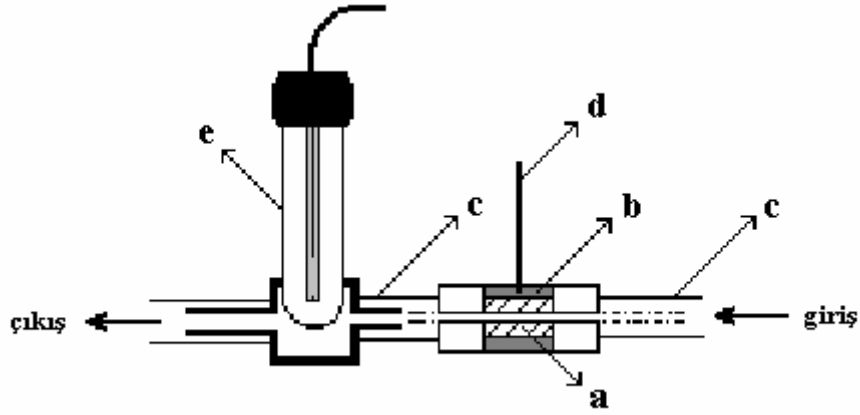
1. İç referans çözeltinin kullanıldığı sıvı membran elektrotlar; iç referans çözelti kullanımı bu tip elektrotların minyatürize olmasına ve uygun hücre tasarımına engel teşkil etmektedir. Bu elektrotlar iyon kromatografide dedektör olarak kullanılabilir [7, 22, 55, 56].

2. Tamamıyla katı-hal kontak üzerine sıvı membran kaplanmış elektrotlar; minyatür akış hücresi oluşumuna izin verir ancak sıvı membranın katı-kontakta iyi yapışmaması ve çözeltiyle doğrudan temas halinde olması ömrünün kısa olmasına neden olmaktadır. Bu elektrotlar da iyon kromatografide dedektör olarak başarıyla uygulanabilmektedir (53, 54, 56).

3. Sıvı-membranın veya az çözünen bir inorganik veya organik tuzun katı-hal kontak içinde kullanımıyla oluşturulan kompozit türü elektrotlar; bu şekilde hazırlanan bir elektrodun, görev yapması halinde, ömrünün uzun olacağı ve kolayca minyatürize

edilebileceği düşünülmektedir. Bu elektrotlar henüz hareketli ortamlarda kullanılmamıştır [28].

IUPAC'a göre, düşünüldüğünde yukarıda bahsi geçen katı-hal kontak PVC-membran elektrotların ölçüm yapılan tek yüklü iyonlara karşı tayin limitleri (her iyon için bir miktar değişmekle beraber) $5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ civarında seyretmektedir. Bu elektrotların özellikle hareketli ortamlarda dedektör gibi kullanılması amacıyla **Şekil 2.34.**'de gösterilen çok küçük hücre hacmine sahip ($\leq 5.0 \mu\text{L}$) potansiyometrik akış hücreleri kullanılmaktadır.



Şekil 2.34. Hareketli ortamlarda kullanılan potansiyometrik akış hücresi.

- a) PVC-membran b) Katı-hal kontak c) Teflon boru tubing
d) Metalik bağlantı (indikatör elektrot) e) Referans elektrot

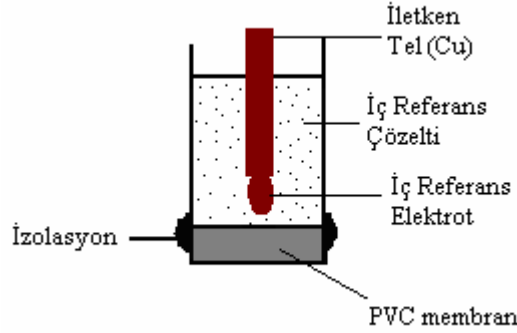
İyon seçici elektrotların hareketli ortamlarda potansiyometrik dedektör olarak kullanılabilirdiği yapılan çalışmalar sonucunda ortaya çıkmıştır.

2.19. Çalışmanın Amacı

Son yıllarda çevresel ve biyolojik numunelerde anyon ve katyonların hassas, doğru ve güvenilir tayini büyük önem taşımaktadır. Bu iyonlar arasında yer alan sodyum iyonunun insan sağlığı açısından önemi oldukça büyüktür. Kalitatif ve kantitatif tayininin son derece önemli olan bu katyonun hassas, doğru ve güvenilir olarak tayininde başvurulan modern metotların başında kromatografik, spektrometrik ve kapiler elektroforez yöntemleri gelmektedir [57]. Ancak kullanılan tüm bu yöntemlerin

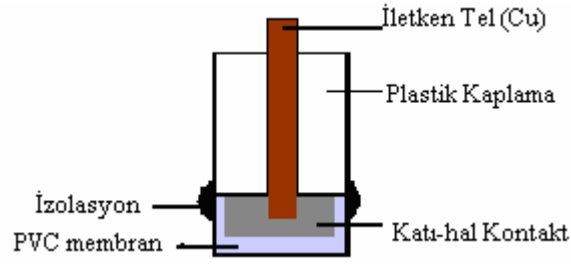
pahalı olması ve uygulama zorluğu nedeniyle farklı yöntemler geliştirmeye yönelik çalışmalar hızla artmaktadır. Bu nedenle çalışmada Na^+ iyonunun çok daha kolay ve ekonomik tayini için bütünüyle katı-hal kontak PVC-membran ve kompozit-membran Na^+ -seçici elektrotlar hazırlanması amaçlanmıştır.

İyonik türlerin iyon-seçici elektrotlarla tayininde önemli faktörlerden bazıları seçicilik, kullanım ömrü, cevap zamanı ve tekrarlanabilirliktir. Son yıllarda elektrot teknolojisinin gelişmesiyle birlikte, PVC temelli sıvı-membran iyon-seçici elektrotlar kullanılarak, oldukça seçici, tekrarlanabilir sonuçlar veren metotlar geliştirilmiştir. Günümüzde PVC-membran iyon-seçici elektrotlar çoğunlukla bilinen klasik yollarla hazırlanmaktadır. Bu yöntemde, uygun bir aktif maddenin uygun plastikleştiricilerle PVC-tetrahidrofurana solüsyonunda çözülmesiyle elde edilen kokteyl bir petri disk (tabak) içinde çözücüsü uzaklaştırılarak, membran oluşturulmakta ve uygun boyutlarda parçalar alınarak bir elektrot gövdesine tutturulmaktadır. Bu yolla hazırlanan bir elektrot iç referans elektrot ve iç referans çözeltiye sahiptir. Bu nedenle istenilen tipte ve boyutta hazırlanması oldukça zordur. **Şekil 2.35'**de klasik bir PVC-membran iyon seçici elektrot görülmektedir.



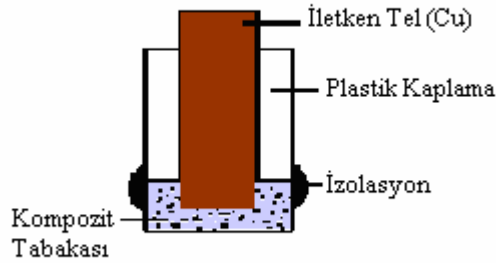
Şekil 2.35. Klasik bir PVC-membran iyon seçici elektrot

Laboratuvarımızda hazırladığımız bütünüyle katı-hal kontak iyon seçici elektrotlar membran kokteylinin grafit katı-hal kontak (iletken) yüzeyine yapıştırılmasıyla hazırlanmaktadır. Bilinen yollarla hazırlanan PVC-membran elektrotlarla aynı performansı sergileyen bu tip elektrotlar, bütünüyle katı-hal olduklarından (iç referans elektrot ve iç referans çözelti bulundurmamakta) istenilen boyutta ve tipte hazırlanmaya izin vermektedir. **Şekil.2.36.**'da bütünüyle katı-hal kontak PVC-membran elektrot görülmektedir.



Şekil 2.36. Bütünüyle katı-hal kontak iyon seçici elektrot

Laboratuvarımızda hazırladığımız yeni tip kompozit-membran elektrotlar bilinen yöntemlerden farklılık göstermektedir. Kompozit-membran elektrotlar, membran kokteylinin uygun bir epoksi ve sertleştirici varlığında grafit ile karıştırılmasıyla hazırlanmaktadır. İç referans elektrot ve iç referans çözelti bulundurmamakta, bu nedenle istenilen tipte ve küçüklükte hazırlanmaya izin vermektedir. Böylece çok daha basit ve ekonomik iyon seçici elektrotlar hazırlamak mümkün olmaktadır. **Şekil 2.37'**de kompozit-membran iyon seçici elektrot görülmektedir.



Şekil 2.37. Kompozit-membran iyon seçici elektrot

İyon-seçici elektrotlarda elektrodun seçiciliği kullanılan bileşiğin sahip olduğu kavite büyüklüğüne bağlıdır. Kavite büyüklüğünün, iyonun iyonik çapına eşit olması elektrodun seçici olmasını sağlar. Kullanılan aktif bileşiğin dallanmış yapısı da seçiciliği önemli ölçüde etkilemektedir.

Çalışmamızda, yapısı **Şekil 2.22'**de gösterilen ve ticari sodyum iyonofor olarak kullanılan bileşiğin bütünüyle katı-hal kontak PVC-membran elektrotlarda ve kompozit-membran elektrotlarda aktif bileşen olarak kullanılmasıyla Na⁺iyonu seçici elektrotlar hazırlandı.

Hazırlanan her iki tip elektrodun; Na⁺ iyonuna karşı potansiyometrik davranışı, pH çalışma aralığı, seçicilik katsayısı, cevap zamanı gibi elektrotların performanslarını ortaya koyan özelliklerinin incelenmesi ve hazırlanan yeni tip kompozit-membran iyon seçici elektrotların hareketli ortam akış hücreleri hazırlanarak, Gatorade, Powerade gibi enerji verici içeceklerde ve serum numunesinde Na⁺'un doğru, hassas ve güvenilir tayini amaçlanmıştır.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Tetrahidrofuran (THF), yüksek molekül ağırlıklı polivinilklorür (PVC), bis (2-etil hegzil) sebatat (DOS), grafit ve kullanılan iyonofor madde (N,N,N',N'-tetrasiklohegzil-1,2-fenilendioksiasetamit) Fluka firmasından (Bucks, Switzerland) temin edildi.

Katı-kontakların hazırlanmasında kullanılan epoksi (Ultrapur Su 2227) Wictor (Italy) ve sertleştirici (Desmodur RFE) Bayer AG (Germany) firmasından temin edildi. Çalışmadaki çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan bütün tuzlar, Merck (Darmstadt, Germany) firmasından sağlandı.

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Potansiyometrik ölçümler, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Doç.Dr.Ömer Andaç'ın yazılımını ve tasarımını yaptığı bilgisayar kontrollü potansiyometrik ölçüm sistemi kullanılarak yapıldı. Tüm potansiyel ölçümlerde referans elektrot olarak çift hücreli doygun kalomel elektrot (Russell, Scot) kullanıldı.

Hareketli ortam ölçümlerinde, HPLC pompası (Perkin Elmer Seri 3) kullanıldı. Tampon çözeltilerin pH'ları Jenway 3040 iyon analiz cihazı ile ölçüldü. AAS ölçümlerinde Unicom 929 Atomik Absorbsiyon Spektrometresi kullanıldı. Ayrıca maddelerin tartım işleminde, Avery Berkel (Model VA 304) hassas terazisi kullanıldı.

3.2. Metot

3.2.1. Standart Çözeltilerin Hazırlanması

Ölçümlerde kullanılan standart anyon ve katyon çözeltileri, anyon ve katyonların, sülfat, nitrat ve klorür tuzlarından hazırlandı. İlk olarak, her bir katyonun 0,1 M konsantrasyonundaki standart çözeltileri deionize su ile hazırlandı. Daha sonra bu katyonların çalışmada istenilen konsantrasyonlardaki standart çözeltileri başlangıçta

hazırlanan 0,1 M konsantrasyondaki standart çözeltilerin deionize su ile seyreltilmesiyle hazırlandı. Elektrotların pH çalışma aralıklarını belirlemede kullanılan pH tampon çözeltileri ise fosforik asit ve fosfat tuzları kullanılarak hazırlandı.

3.2.2. Elektrotların Hazırlanması

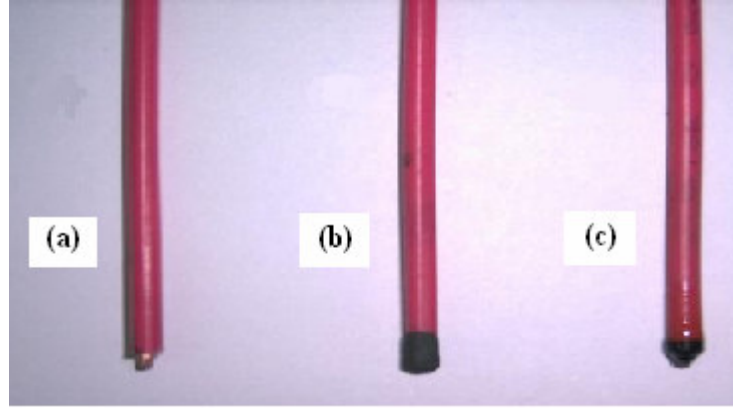
3.2.2.1. Bütünüyle Katı-hal Kontak PVC-membran Na⁺ Seçici Elektrotların Hazırlanması

Kullanılan katı-hal kontak elektrotların katı kontak kısmı, en uygun kompozisyon olan; % 50 grafit (w/w, 250 mg), % 35 epoxy (w/w, 175 mg) ve % 15 sertleştirici (w/w, 75 mg) olmak üzere toplam 500 mg olarak hazırlandı.

Katı-hal kontak karışımı, THF çözücüsü içerisinde 3-5 dk. sürekli karıştırılarak hazırlandı. Uygun bir viskozite sağlandığında, bir bakır tel (yaklaşık 0.5–1 mm kalınlık ve 15 cm uzunluğunda) bu karışıma 5–10 defa daldırılmak suretiyle, üzeri kaplandı ve 50–60 °C de bir gece beklemeye bırakıldı.

Katı-kontak hazırlandıktan sonra membranların hazırlanması ve kaplanması aşamasına geçildi. Elektrodun membran kompozisyonu için çeşitli membran bileşimleri denendi en uygun membran bileşiminin; % 1 (w/w) aktif madde (sodyum iyonofor III), % 59 (w/w) plastikleştirici (DOS), % 40 (w/w) PVC kompozisyonu olduğu belirlendi.

Membran elektrot bakır tele kaplanan katı-hal kontak yüzeyine, yukarıda kompozisyonu verilen THF-membran kokteyline 5-10 defa daldırması ile kaplanarak hazırlandı. **Şekil 3.1**'de bütünüyle katı-hal kontak PVC-membran Na⁺-seçici elektrotların hazırlanışı aşamalar halinde görülmektedir. Kaplama yapılan elektrotların membranları açıkta 5-6 saat kurumaya bırakıldı. Hazırlanan elektrot yaklaşık 12-24 saat süreyle 10⁻¹ mol.L⁻¹ derişimdeki Na⁺ çözeltilisinde doyuruldu (şartlandırıldı). Doyurma işleminden sonra ölçümler alındı.

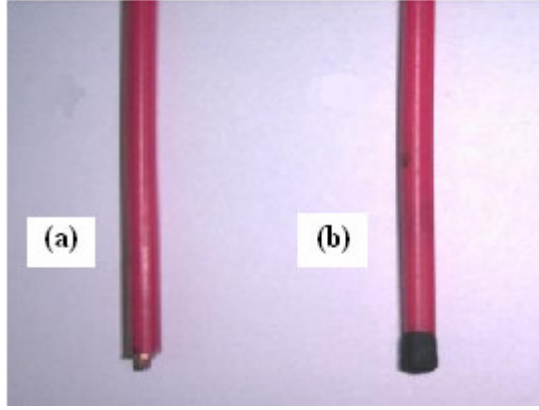


Şekil 3.1. Bütünüyle Katı-hal Kontak PVC-membran Na⁺- seçici Elektrot

(a): Uç kısmı kaplanmaya hazırlanmış bakır kablo, (b): Bakır yüzeyin tamamen grafit-epoksi kokteyliyle kaplandığı katı-kontak, (c): Katı kontak yüzeyinin PVC-membran kokteyli ile kaplandığı Na⁺-seçici elektrodun son hali

3.2.2.2. Kompozit-membran Na⁺-Seçici Elektrotların Hazırlanması

Hazırlanan yeni tip kompozit-membran elektrotlar % 1 (w/w) aktif madde (sodyum iyonofor III), % 59 (w/w) plastikleştirici (DOS), % 40 (w/w) PVC kompozisyonuna sahip membran kokteylinin uygun oranlarda grafit, epoksi ve sertleştirici THF ile iyice karıştırılıp homojen hale ve uygun kıvama getirildikten sonra yaklaşık olarak 15 cm uzunluğunda ve 1mm çapındaki bakır telin ucuna, bakır telin 5-10 defa karışıma daldırılarak kaplanmasıyla hazırlandı. Kaplamadan sonra elektrotlar 1-2 günlük sürede açıkta kurumaya bırakıldı. Kurutulan elektrot yaklaşık 12 saat süreyle 10⁻¹ mol.L⁻¹ derişimdeki Na⁺ çözeltisinde doyuruldu (şartlandırıldı). Doyurma işleminden sonra ölçümler alındı. **Şekil 3.2**'de geliştirilen yeni tip kompozit-membran Na⁺-seçici elektrotların hazırlanışı aşamalar halinde görülmektedir.



Şekil 3.2. Kompozit-membran Na⁺- seçici Elektrot

(a): Uç kısmı kaplanmaya hazırlanmış bakır kablo, (b): Bakır yüzeyin tamamen grafit ve membran kokteyliyle hazırlanan kompozit karışımla kaplandığı Na⁺-seçici elektrodun son hali

3.2.3. Çalışma Yöntemi

Çalışmaya, ticari sodyum iyonofor olarak bilinen N, N, N', N'-tetrasiklohegzil-1,2- fenilendioksiasetamit (sodyum iyonofor III, ETH 2120) kullanılarak bütünüyle katı-hal kontak PVC-membran ve kompozit-membran elektrotlar hazırlanarak başlandı. Farklı kompozisyonlarda hazırlanan bu iki tip elektrodun potansiyometrik performans özellikleri; seçicilik, tekrarlanabilirlik, pH çalışma aralığı, cevap zamanı, tayin limiti, doğrusal çalışma aralığı ve yaşam süreleri durgun ortamda bilgisayar kontrollü bir potansiyometre ile test edildi. Hazırlanan kompozit-membran elektrot kullanılarak hareketli ortamda gerçek numunelerde Na⁺ iyonu analizi yapıldı. Analiz sonuçları, Atomik Adsorbsiyon Spektrometresi ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldı. Her iki yöntemle elde edilen verilerin birbirinden önemli ölçüde farklı olup olmadığını incelemek amacıyla, analiz sonuçlarına Çift Taraflı t-Testi uygulandı.

Hazırlanan bütün elektrotlar, kullanılmadan önce ana iyon çözeltisinde (10⁻¹ M Na⁺) 12–24 saat şartlandırıldı (doyuruldu). Tüm elektrotlar kullanılmadıkları süre içerisinde deiyonize suda ya da kuru olarak saklandı. Tekrar kullanıldıklarında, kullanılmadan önce, yukarıdaki bahsedilen şartlandırma işlemi tekrarlandı. Durgun ortamlarda alınan ölçümlerde elektrotlardaki potansiyel değişimleri, indikatör ve referans elektrotların bir hücrede, sabit bir hızda karıştırılan 25 ml'lik çözeltiliye aynı

derinlikte daldırılmasıyla yapıldı. Referans ve indikatör elektrot her ölçümden önce deiyonize su ile yıkandı.

Her iki tip elektrodun yaşam sürelerini belirlemek amacıyla geçen zamana bağlı olarak gösterdikleri potansiyomerik performansları incelendi. Elektrotların cevap zamanları, konsantrasyonları farklı ana iyon çözeltilerin, birinden diğerine geçerken kararlı bir potansiyelin okunmasına kadar geçen süre dikkate alınarak hesaplandı. Seçicilik katsayıları ise ayrı çözelti metodu ile hesaplandı. Elektrotların gösterdikleri potansiyellerin tekrarlanabilirlikleri 10^{-1} mol.L⁻¹ derişimdeki Na⁺ iyonu çözeltilisinde yapılan dokuz adet ölçüm değerinin standart sapmaları hesaplanarak verildi. Ölçümlerin alınması esnasında her bir ölçümden sonra, hem referans hemde indikatör elektrot deiyonize suya daldırılarak iyice yıkanmasına, daha sonra bir diğer ölçümün alınmasına dikkat edildi. Elektrotların pH davranışları pH'sı 2 ile 11,5 arasında değişen ve içerisinde 10^{-1} mol.L⁻¹ derişimde Na⁺ iyonu bulunan bir seri fosfat tamponu kullanılarak belirlendi.

Hazırlanan yeni tip kompozit-membran elektrot kullanılarak, hareketli ortam hücreleri tasarlandı ve akış enjeksiyon sisteminde dedektör olarak kullanıldı. Bu sistemde, hareketli faz olarak pH' sı 7'ye ayarlanmış 10^{-3} M LiCl çözeltisi kullanıldı. Ayarlama işlemi HPO₄⁻²/H₂PO₄⁻ tamponu ile gerçekleştirildi. Gatorade, Powerade gibi enerji verici içeceklerde ve serum numunesinde Na⁺ miktarı tayini gerçekleştirildi ve bulunan sonuçlar Atomik Absorbsiyon Spektrometresi ile elde edilen sonuçlarla desteklendi.

4. BULGULAR

4.1. Durgun Ortamda Elektrotların Davranışları

4.1.1. Bütünüyle Katı-hal Kontak PVC-membran Na⁺-Seçici Elektrodun Potansiyometrik Performans Özellikleri

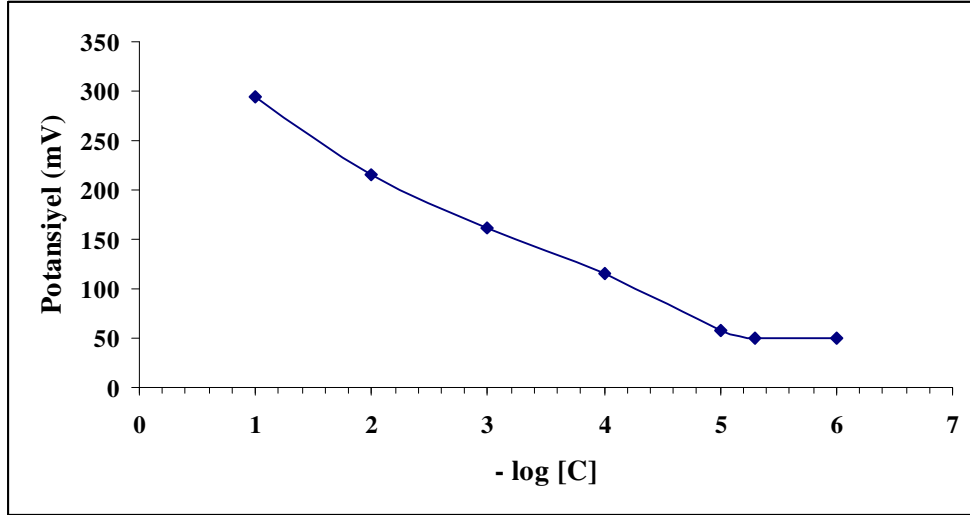
4.1.1.1. Potansiyometrik Davranışı

Bütünüyle katı-hal kontak PVC-membran Na⁺-seçici elektrodun bileşimi ve hazırlanışı **Bölüm 3.2.2.1**'de anlatılmıştır. İlk olarak ana iyon çözeltisinin ve diğer katyonların 10⁻¹ mol.L⁻¹ derişimindeki stok çözeltileri hazırlandı. Daha sonra bu stok çözeltiler seyreltilerek tüm katyonların konsantrasyonları 10⁻¹-10⁻⁵ M arsında olan seri çözeltileri hazırlandı. Elektrotlar, Na⁺ iyonunun 10⁻¹ mol.L⁻¹ derişimindeki çözeltisinde doyruıldıktan sonra Na⁺, Li⁺, K⁺, Ni⁺, NH₄⁺, Ca²⁺, Ba²⁺ ve Mg²⁺ iyonlarının değişen konsantrasyonlarına karşı ölçümler alındı. **Tablo 4.1**'de her bir iyonun değişen konsantrasyonuna karşı elde edilen potansiyel değerleri gösterilmektedir.

Tablo 4.1 Bütünüyle katı-hal kontak PVC-membran Na⁺-seçici elektrodun farklı iyonların değişen konsantrasyonlarına karşı potansiyel değerleri (Elektrot 10⁻¹ M Na⁺ çözeltisinde 12 saat şartlandırıldı.)

Çözelti	Potansiyel (mV)						
	10 ⁻¹ M	10 ⁻² M	10 ⁻³ M	10 ⁻⁴ M	10 ⁻⁵ M	5x10 ⁻⁶ M	10 ⁻⁶ M
Na ⁺	295	216	162	115	58	50	50
Li ⁺	215	142	97	87	90		
K ⁺	182	151	143	101	65		
Ni ²⁺	150	100	98	78	82		
NH ₄ ⁺	184	135	110	94	97		
Ca ²⁺	230	188	156	147	138		
Ba ²⁺	224	193	158	136	128		
Mg ²⁺	112	93	86	93	89		

Bütünüyle katı-hal kontak PVC-membran Na^+ -seçici elektrot 10^{-1} M Na^+ çözeltisinde şartlandırıldıktan sonra Na^+ çözeltisinin 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} ve 10^{-6} M konsantrasyonuna karşı ölçümler alındığında bu değerlere ait potansiyel-derişim grafiği **Şekil 4.1**'de görölmektedir.

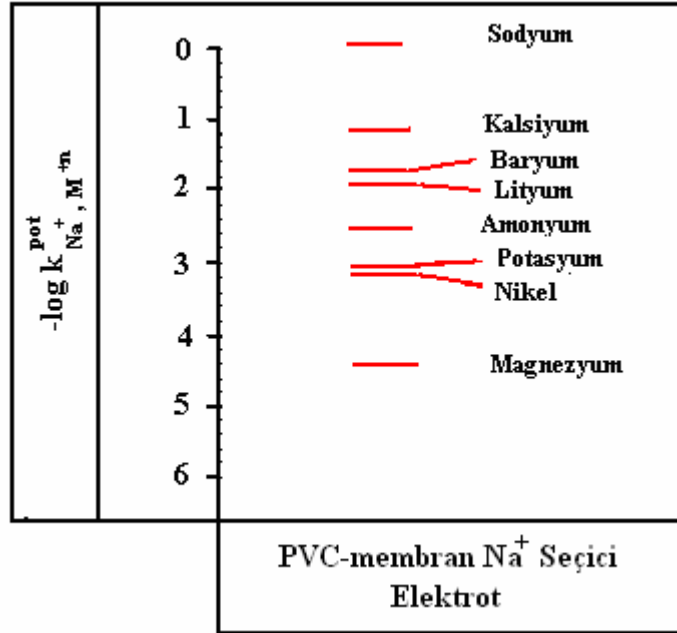


Şekil 4.1. Bütünüyle katı-hal kontak PVC-membran Na^+ -seçici elektrodun Na^+ iyonunun değişen konsantrasyonlarına karşı potansiyel-derişim grafiği

4.1.1.2. Seçiciliği

Elektrodun girişim yapan iyonlara karşı seçiciliği, ölçölen tüm iyonların değişen konsantrasyonuna karşılık elde edilen potansiyel değerleri yardımıyla, ayrı çözelti metodu kullanılarak hesaplandı. Elde edilen seçicilik katsayıları **Tablo 4.2**'de gösterilmektedir. Na^+ -seçici elektrot için en fazla girişim yapan iyonlar Ca^{2+} ve NH_4^+ iyonlarıdır.

Tablo 4.2 Bütünüyle katı-hal kontak PVC-membran Na⁺-seçici elektrodun seçicilik katsayıları



4.1.1.3. Tekrarlanabilirliği

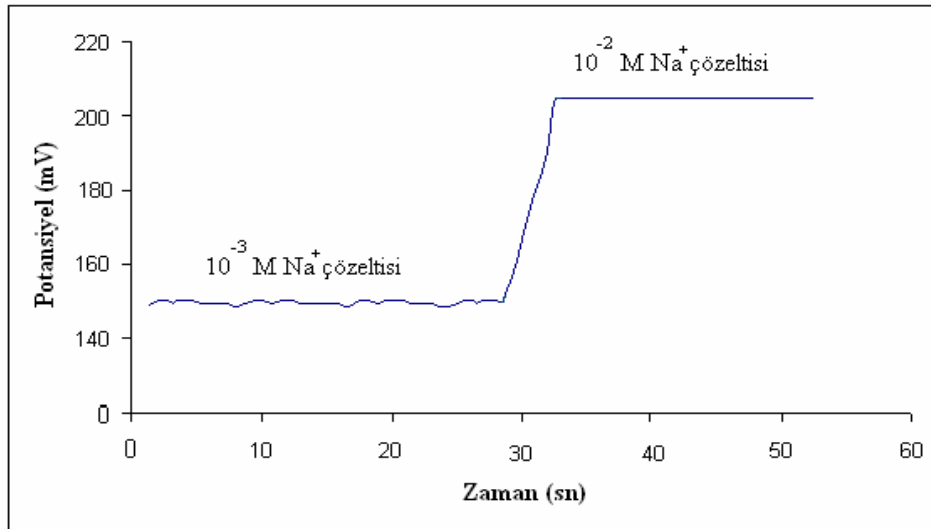
Elektrodun tekrarlanabilirliği 10^{-1} M NaNO₃ çözeltisinde alınan dokuz ölçümünün ortalaması ve standart sapması kullanılarak verildi. Elektrot her bir ölçümden sonra deiyonize su ile yıkandı. Elde edilen ölçüm değerler ortalaması ve standart sapmasıyla birlikte **Tablo 4.3**'de gösterildi.

Tablo 4.3 Bütünüyle katı-hal kontak PVC-membran Na⁺-seçici elektrodun tekrarlanabilirliği

Ölçümler (mV)									$\bar{X} \pm S$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
295	300	287	294	295	294	299	300	295	295 ± 4

4.1.1.4. Cevap Zamanı

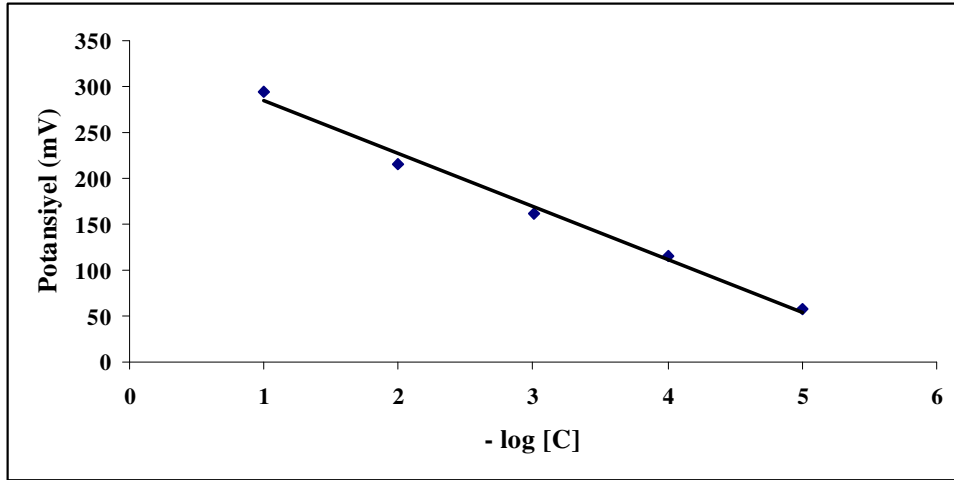
Cevap zamanı, genel olarak membranın duyarlı kısmıyla dengeye gelmesi için geçen süre olarak bilinir. IUPAC'a göre ise, dengenin kurulabilmesi için geçen sürenin % 95'i olarak tanımlanmaktadır. Elektrodun cevap zamanını belirlemek için, elektrodun hazırlanan 10^{-3} M konsantrasyonundaki Na^+ çözeltisinde sergilediği denge potansiyelinden, 10^{-2} M konsantrasyonundaki Na^+ çözeltisinde sergilediği kararlı bir potansiyelin okunmasına kadar geçen süre kaydedilerek, IUPAC'a göre hesaplandı. Elektrodun cevap süresinin 5 saniyeden daha düşük olduğu görüldü. **Şekil 4.2**'de bütünüyle katı-hal kontak PVC-membran Na^+ -seçici elektrodun çözelti konsantrasyonu değişimine bağlı olarak sergilediği cevap zamanı gösterilmektedir.



Şekil 4.2. Bütünüyle katı-hal kontak PVC-membran Na^+ -seçici elektrodun cevap zamanı

4.1.1.5. Doğrusal Çalışma Aralığı ve Tayin Limiti

Elektrodun 10^{-1} - 10^{-5} M konsantrasyon aralığında doğrusal cevap sergilediği belirlendi. Elektrot doğrusal çalışma aralığında her 10 katlık konsantrasyon değişiminde yaklaşık olarak 59 ± 13 mV potansiyel fark oluşturmaktadır. Doğrusal çalışma aralığındaki potansiyel-konsantrasyon ilişkisini veren doğru denklemi, **Şekil 4.3**'de gösterilen ve elektrodun 10^{-1} - 10^{-5} M arasında doğrusal cevap sergilediği potansiyel-konsantrasyon grafiğinden yararlanılarak hesaplanmıştır.

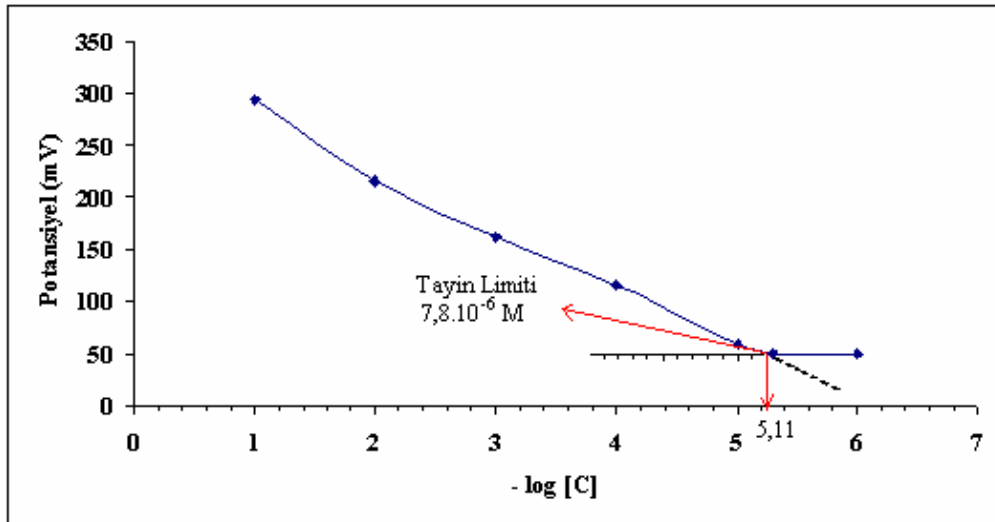


Şekil 4.3. Elektrodun doğrusal cevap sergilediği potansiyel- konsantrasyon grafiği

$$E = - 57,5.[Na^+] + 341,7$$

R^2 değeri ise 0,9908 olarak hesaplanmıştır.

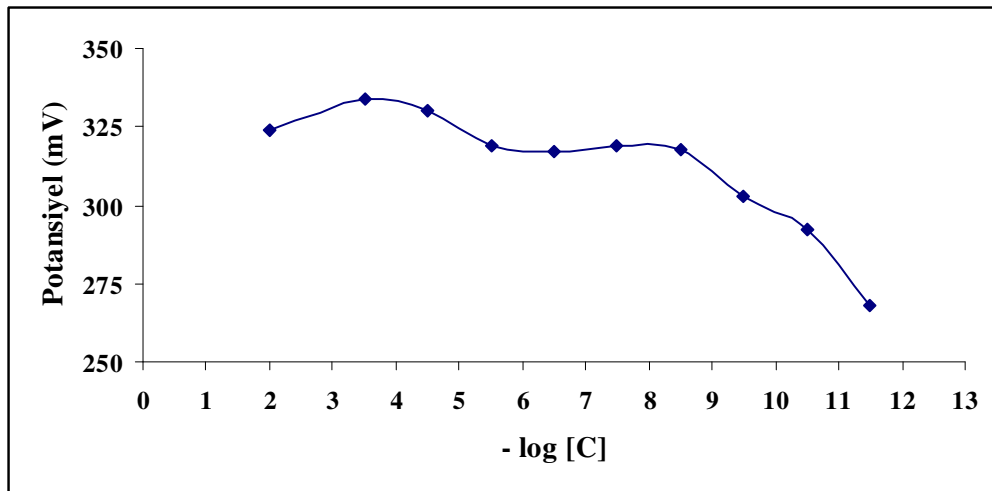
Elektrodun tayin limiti **Bölüm 2.12.2'**de anlatıldığı biçimde hesaplandı ve yaklaşık olarak $7,8 \times 10^{-6}$ M olarak bulundu. Şekil 4.4'de bütünüyle katı-hal kontak PVC-membran Na^+ -seçici elektrodun potansiyel-derişim grafiğinden yararlanılarak hesaplanan tayin limiti gösterilmektedir.



Şekil 4.4. Bütünüyle katı-hal kontak PVC-membran Na^+ -seçici elektrodun tayin limiti

4.1.1.6. pH Çalışma Aralığı

Bütünüyle katı-hal kontak PVC-membran Na^+ -seçici elektrodun değişik pH değerlerindeki potansiyometrik performansı araştırıldı. pH'sı 2 ile 11,5 arasında değişen ve $\mu= 0,1 \text{ M NaCl}$ olan tampon çözeltiler hazırlandı. Değişen pH değerlerine karşılık ölçülen potansiyel değerleri grafiğe geçirildi. **Şekil 4.5**'de elektrodun farklı pH çözeltilerinde sergilediği potansiyel değerleri gösterilmektedir. Grafiğe göre uygun pH çalışma aralığının yaklaşık olarak $\text{pH}= 5,50 - 8,50$ olduğu görülmektedir.



Şekil 4.5. Bütünüyle katı-hal kontak PVC-membran Na^+ -seçici elektrodun farklı pH'lardaki çözeltilerde sergilediği potansiyel değerleri

4.1.2. Kompozit-membran Na^+ -Seçici Elektrodun Potansiyometrik Performans Özellikleri

4.1.2.1. Potansiyometrik Davranışı

Hazırlanan yeni tip kompozit-membran Na^+ -seçici elektrodun bileşimi ve hazırlanışı **Bölüm 3.2.2.2**'de anlatılmıştır.

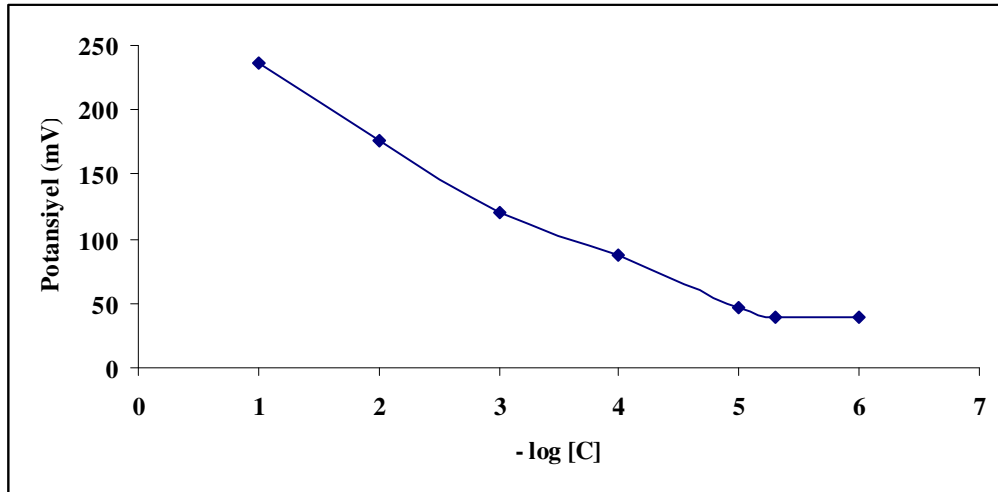
Elektrotlar, Na^+ iyonunun $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ derişimindeki çözeltisinde doyruıldıktan (şartlandırıldıktan) sonra Na^+ , Li^+ , K^+ , Ni^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarının değişen konsantrasyonlarına karşı ölçümler alındı. **Tablo 4.4**'de her bir iyonun değişen konsantrasyonuna karşı elde edilen potansiyel değerleri gösterilmektedir.

Tablo 4.4 Kompozit-membran Na^+ -seçici elektrodun farklı iyonların değişen konsantrasyonlarına karşı potansiyel değerleri

(Elektrot 10^{-1} M Na^+ çözeltisinde 12 saat şartlandırıldı.)

Çözelti	Potansiyel (mV)						
	10^{-1} M	10^{-2} M	10^{-3} M	10^{-4} M	10^{-5} M	5×10^{-6} M	10^{-6} M
Na^+	236	176	120	88	47	39	39
Li^+	171	114	76	72	76		
K^+	144	110	108	88	73		
Ni^{2+}	136	118	107	88	93		
NH_4^+	177	144	129	114	116		
Ca^{2+}	210	172	145	126	125		
Ba^{2+}	188	140	123	100	76		
Mg^{2+}	124	110	94	95	93		

Şekil 4.6'da, kompozit-membran Na^+ -seçici elektrot 10^{-1} M Na^+ çözeltisinde şartlandırıldıktan sonra Na^+ çözeltisinin 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} ve 10^{-6} M konsantrasyonuna karşı ölçümler alındığında bu değerlere ait potansiyel-değişim grafiği görülmektedir.

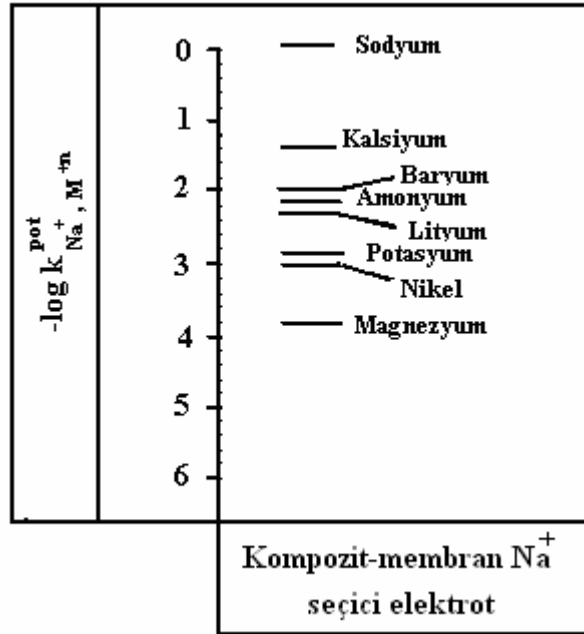


Şekil 4.6. Kompozit-membran Na^+ -seçici elektrodun Na^+ iyonunun değişen konsantrasyonlarına karşı potansiyel-derişim grafiği

4.2.1.2. Seçiciliği

Elektrodun girişim yapan iyonlara karşı seçiciliği, ölçülen tüm iyonların değişen konsantrasyonuna karşılık elde edilen potansiyel değerleri yardımıyla, ayrı çözelti metodu kullanılarak hesaplandı. Elde edilen seçicilik katsayıları **Tablo 4.5**'de gösterilmektedir.

Tablo 4.5 Kompozit-membran Na^+ -seçici elektrodun seçicilik katsayıları



4.2.1.3. Tekrarlanabilirliği

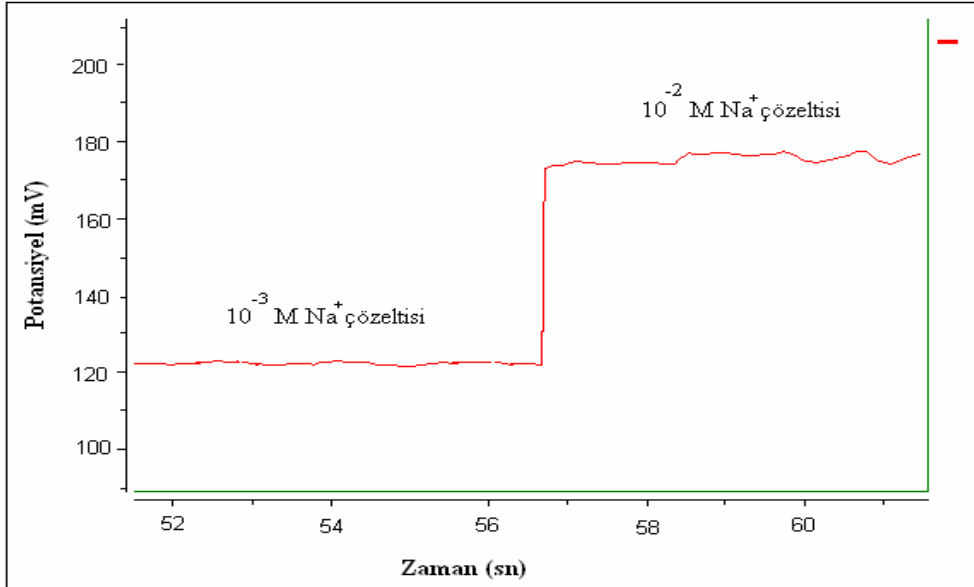
Elektrodun tekrarlanabilirliği 10^{-1} M Na^+ çözeltisinde alınan dokuz tane ölçümün ortalaması ve standart sapması kullanılarak verildi. Ölçümler arasında elektrodun diğer elektrotlarda da olduğu gibi deiyonize su ile iyice yıkanmasına dikkat edildi. **Tablo 4.6**'da, elde edilen ölçüm değerleri, ölçüm değerlerinin ortalaması ve standart sapması gösterilmektedir.

Tablo 4.6 Kompozit-membran Na^+ -seçici elektrodun tekrarlanabilirliğini gösteren ortalama ve standart sapma değerleri

Ölçümler (mV)									$\bar{X} \pm S$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
236	240	236	240	237	238	228	237	236	236 ± 3

4.2.1.4. Cevap Zamanı

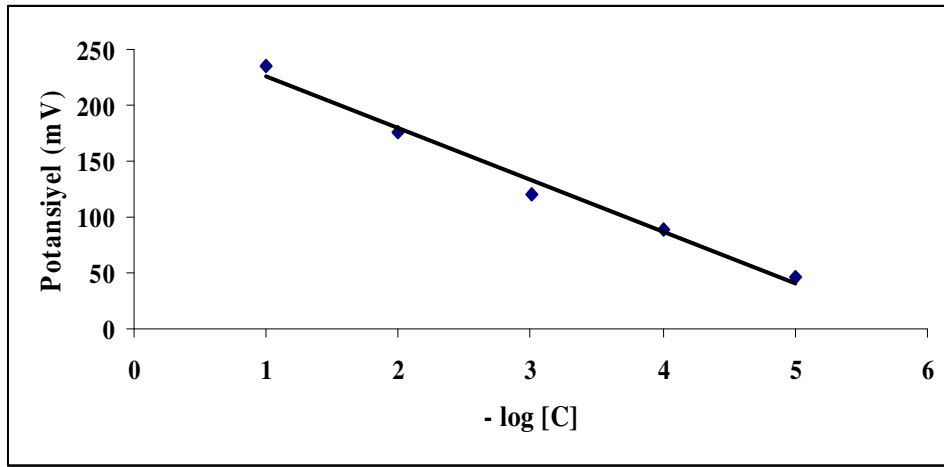
Kompozit-membran Na^+ -seçici elektrodun cevap zamanını belirlemek için, elektrodun 10^{-3} M konsantrasyonundaki Na^+ çözeltisinde sergilediği denge potansiyelinden, 10^{-2} M konsantrasyonundaki Na^+ çözeltisinde sergilediği karalı bir potansiyelin okunmasına kadar geçen süre kaydedildi ve IUPAC' a göre hesaplandı. Elektrodun cevap süresinin 1-1,5 saniye civarında olduğu görüldü. **Şekil 4.7**'de, elektrodun çözelti konsantrasyonu değişimine bağlı olarak sergilediği cevap zamanı gösterilmektedir



Şekil 4.7. Kompozit-membran Na^+ -seçici elektrodun cevap zamanı

4.2.1.5. Doğrusal Çalışma Aralığı ve Tayin Limiti

Elektrodun 10^{-1} - 10^{-5} M konsantrasyon aralığında doğrusal cevap sergilediği belirlendi. Elektrot doğrusal çalışma aralığında her 10 katlık konsantrasyon değişiminde yaklaşık olarak 47 ± 12 mV potansiyel fark oluşturmaktadır. Doğrusal çalışma aralığındaki potansiyel-konsantrasyon ilişkisini veren doğru denklemi, **Şekil 4.8**'de gösterilen ve elektrodun 10^{-1} - 10^{-5} M arasında doğrusal cevap sergilediği potansiyel-konsantrasyon grafiğinden yararlanılarak hesaplanmıştır.

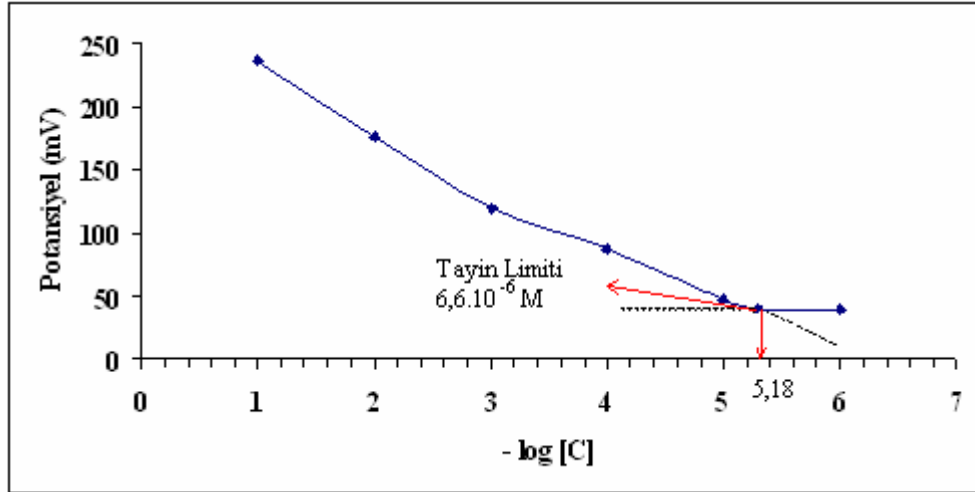


Şekil 4.8. Elektrodun doğrusal cevap sergilediği potansiyel- konsantrasyon grafiği

$$E = - 46,6.[Na^+] + 273,2$$

R^2 değeri ise 0,985 olarak hesaplanmıştır.

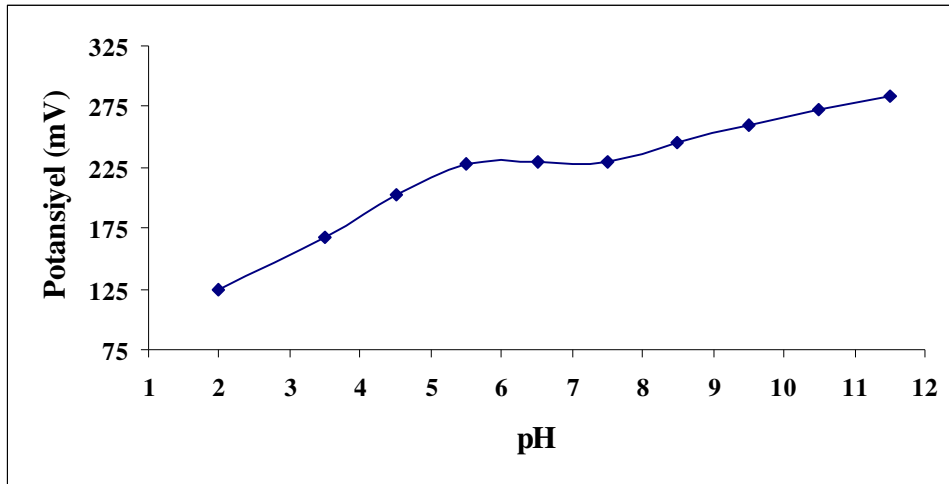
Elektrodun tayin limiti yaklaşık olarak $6,6 \times 10^{-6}$ M olarak bulundu. **Şekil 4.9**'da kompozit-membran Na^+ -seçici elektrodun potansiyel-derişim grafiğinden yararlanılarak hesaplanan tayin limiti gösterilmektedir.



Şekil 4.9. Kompozit-membran Na⁺-seçici elektrodun tayin limiti

4.2.1.6. pH Çalışma Aralığı

Kompozit-membran Na⁺-seçici elektrodun değişik pH değerlerindeki potansiyometrik performansı araştırıldı. pH'sı 2 ile 11,5 arasında değişen ve $\mu = 0,1$ M NaCl olan tampon çözeltiler hazırlandı. Değişen pH değerlerine karşılık gelen potansiyel değerleri grafiğe geçirildi. Şekil 4.10'da, elektrodun farklı pH çözeltilerinde sergilediği potansiyel değerleri gösterilmektedir. Grafiğe göre uygun pH çalışma aralığının yaklaşık olarak pH= 5,50 – 7,50 olduğu görülmektedir.



Şekil 4.10. Kompozit-membran Na⁺-seçici elektrodun farklı pH'lardaki potansiyel değerleri

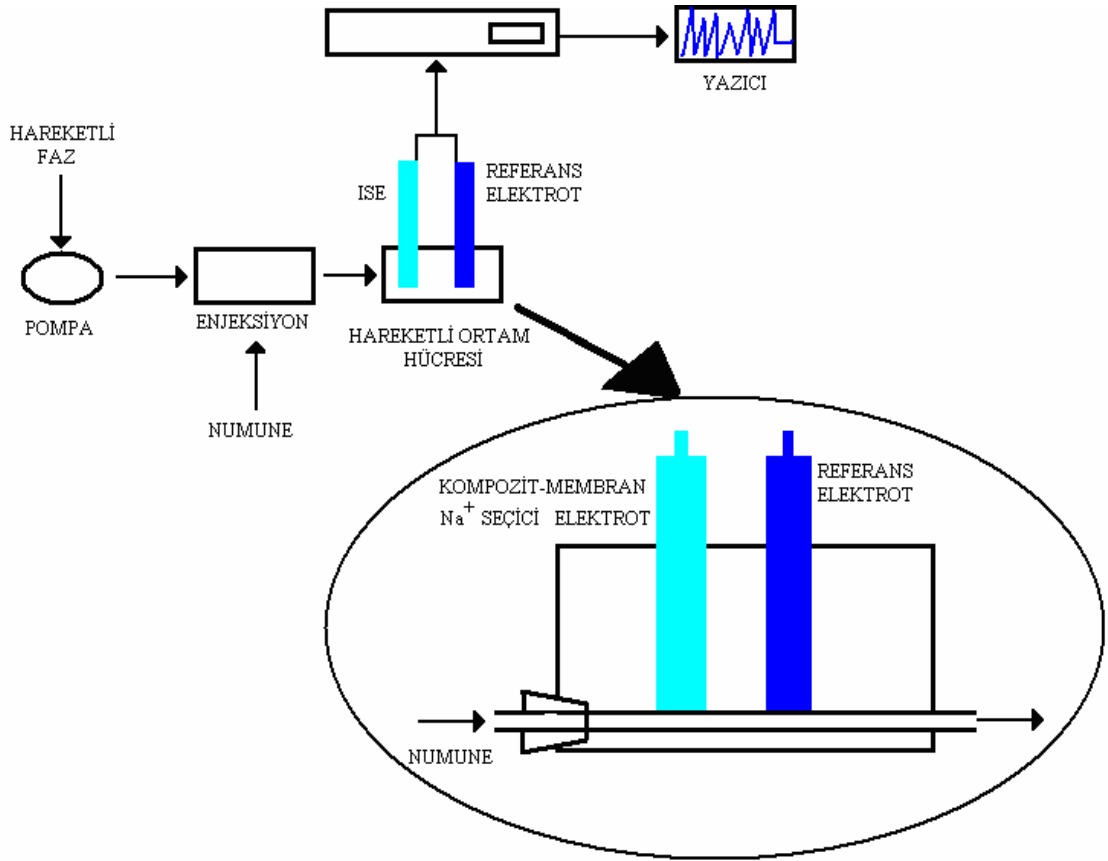
Bütünüyle katı-hal kontak PVC-membran ve kompozit-membran Na⁺-seçici elektrotlar karşılaştırıldığında, her iki elektrodun da potansiyometrik performansını ortaya koyan bir çok özelliğinin benzer olduğu görülmektedir. **Tablo 4.7'**de her iki tip elektrodun doğrusal çalışma aralığı, her 10 kat derişim farkı için mV değişimi, tayin sınırı, cevap zamanı, yaşam süresi ve pH çalışma aralığı gibi potansiyometrik performansları karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir.

Tablo 4.7 Bütünüyle Katı-Hal PVC-membran ve Kompozit-membran Na⁺-Seçici Elektrotların Potansiyometrik Performansları

Elektrotlar	Doğrusal Aralık (mol.L ⁻¹)	mV Değişimi (her 10 kat için)	Tayin Sınırı (mol.L ⁻¹)	Yaşam Süresi (hafta)	Cevap Zamanı (s)	pH Çalışma Aralığı
PVC-membran	10 ⁻¹ -10 ⁻⁵	59±13	7,8x10 ⁻⁶	8-10	5<	5,50-8,50
Kompozit-membran	10 ⁻¹ -10 ⁻⁵	47±12	6,6x10 ⁻⁶	10-12	1-1,5	5,50-7,50

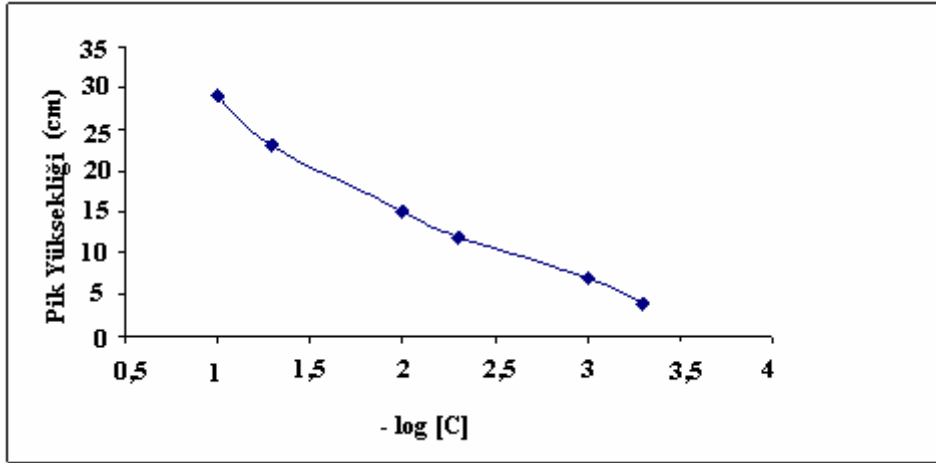
4.2. Hareketli Ortamda Kompozit-membran Na⁺-Seçici Elektrodun Davranışı

Hazırlanan yeni tip kompozit-membran Na⁺-seçici elektrodun hareketli ortam hücresi hazırlanarak **Şekil 4.11'**de gösterilen potansiyometrik ölçüm sisteminde dedektör olarak kullanıldı. Akış enjeksiyon sisteminde hareketli faz olarak, akış hızı 1,5 mL/dak olan pH'sı H₂PO₄⁴⁻/HPO₄²⁻ tamponuyla 7,00'ye ayarlanmış 10⁻³ M LiCl çözeltisi kullanıldı. İlk olarak sisteme farklı konsantrasyonlarda hacmi 20 µL olan standart Na⁺ iyonu çözeltileri enjekte edildi.



Şekil 4.11. Hareketli ortamda kullanılan potansiyometrik ölçüm sistemi

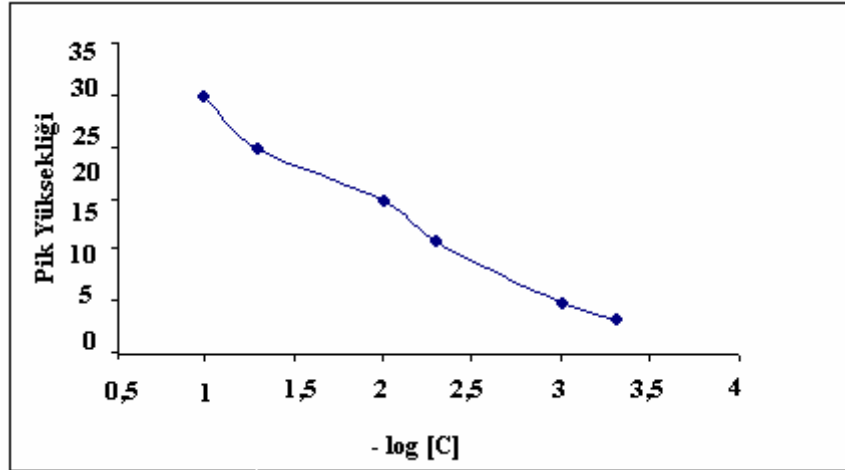
İndikatör elektrot olarak kompozit-membran Na⁺-seçici elektrodun kullanıldığı ve referans elektrot olarak doygun kalomel elektrodun kullanıldığı, sisteme altı farklı konsantrasyonda (10^{-1} M, 5×10^{-2} M, 10^{-2} M, 5×10^{-3} M, 10^{-3} M, 5×10^{-4} M) Na⁺ iyonu çözeltilerinin enjeksiyonu yapılarak elde edilen piklere karşılık gelen konsantrasyon-pik yükseklikleri Şekil 4.12’de görülmektedir.



Şekil 4.12. Hareketli ortamda kullanılan kompozit-membran Na⁺-seçici elektrodun potansiyometrik davranışı

(Hareketli faz: 10⁻³ M LiCl, (pH'sı H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻ tamponuyla 7,00'ye ayarlanmış), Akış hızı: 1,5 mL/dak, Numune enjeksiyon hacmi: 20 µL, Referans elektrot: Doygun kalomel elektrot)

Bir hafta boyunca 10⁻³ M Na⁺ çözeltisinde şartlandırılan kompozit-membran Na⁺-seçici elektrodun akış enjeksiyon analiz sistemindeki performansı; akış hızı 1 mL/dak olan 10⁻³ M LiCl (pH'sı H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻ tamponuyla 7,00'ye ayarlanmış) çözeltisinin hareketli faz olarak kullanıldığı ortama, hacmi 20 µL olan farklı konsantrasyonlardaki standart Na⁺ çözeltileri enjekte edilerek test edildi. **Şekil 4.13'**de altı farklı konsantrasyonlarda (10⁻¹ M, 5×10⁻² M, 10⁻² M, 5×10⁻³ M, 10⁻³ M, 5×10⁻⁴ M) standart Na⁺ çözeltilerinin enjeksiyonuna karşılık gelen konsantrasyon-pik yükseklikleri görülmektedir.



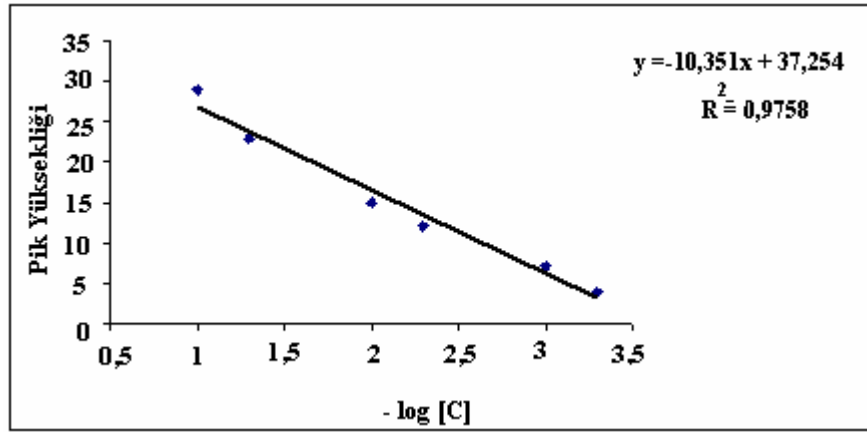
Şekil 4.13. Hareketli ortamda kullanılan, kompozit-membran Na⁺-seçici elektrodun (10⁻³ M Na⁺ çözeltisinde bir hafta süre ile şartlandırılan) potansiyometrik davranışı

(Hareketli faz: 10⁻³ M LiCl, (pH'sı H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻ tamponuyla 7,00'ye ayarlanmış), Akış hızı: 1 mL/dak, Numune enjeksiyon hacmi: 20 µL, Referans elektrot:Doygun kalomel elektrot)

4.3. Kompozit-membran Na⁺-Seçici Elektrot Kullanılarak Yapılan Analizler

Hazırladığımız kompozit-membran Na⁺-seçici elektrodu akış enjeksiyon analiz (AEA) sisteminde dedektör olarak kullanarak serum numunesinde Na⁺ analizi gerçekleştirildi. Analizde kullanılan sistemin şematik gösterimi **Şekil 4.11**'de verilmiştir.

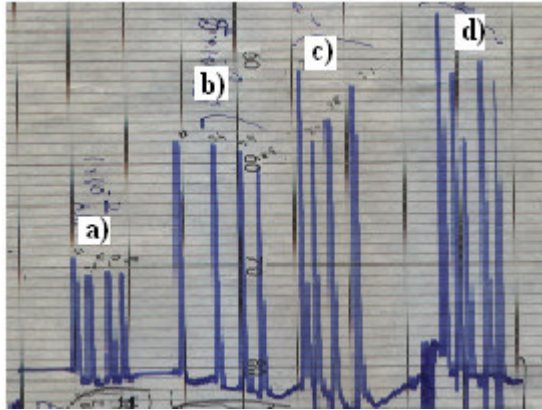
İlk olarak tayin edilecek serum numunesinin bir seri çözeltisi hazırlandı. Serum numunesinin sırasıyla 5 kat ve 10 kat deiyonize su ile seyreltilmesiyle numune çözeltileri hazırlandı. Daha sonra ambalaj üzerinde verilen teorik Na⁺ miktarından hareketle, teorik konsantrasyonlara yakın konsantrasyonlarda standart Na⁺ çözeltileri (10⁻¹ M, 5.10⁻² M, 10⁻² M, 5.10⁻³ M, 10⁻³ M ve 5.10⁻⁴ M) hazırlandı. Standart çözeltiler ve numune çözeltileri 20µL hacimlerle hareketli ortama enjekte edildi. Hareketli faz olarak, akış hızı 1,5 mL/dak. olan 10⁻³ M LiCl (pH'sı H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻ tamponuyla 7,00'ye ayarlanmış) çözeltisi kullanıldı. Bu şartlarda standart elde edilen kalibrasyon grafiği **Şekil 4.14**'de görülmektedir.



Şekil 4.14. Hareketli ortamda, serum numunesindeki Na⁺ analizi için kullanılan kalibrasyon grafiği

(Hareketli faz: 10⁻³ M LiCl (pH'sı H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻ tamponuyla 7,00'ye ayarlanmış), Akış hızı: 1,5 mL/dak, Numune enjeksiyon hacmi: 20 µL, Referans elektrot:Doygun kalomel elektrot)

Şekil 4.15'de kompozit-membran Na⁺-seçici elektrodun dedektör olarak kullanılmasıyla elde edilen flowgram gösterilmektedir. Hareketli faz 10⁻³ M LiCl (pH'sı H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻ tamponuyla 7,00'ye ayarlanmış), akış hızı 1.5 ml/dak, enjeksiyon hacmi 20 µL. Pikler enjekte edilen standart Na⁺ çözeltilerini ve serum numunelerindeki Na⁺ miktarını göstermektedir.



- a) 10⁻² M Na⁺ b) 5.10⁻² M Na⁺
c) 10⁻¹ M Na⁺ d) Direkt serum numunesi (0,9 g/100ml NaCl)

Şekil 4.15. Kompozit-membran Na⁺-seçici elektrodun dedektör olarak kullanılmasıyla elde edilen flowgram

(Hareketli faz 10⁻³ M LiCl (pH'sı H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻ tamponuyla 7,00'ye ayarlanmış), akış hızı 1.5 mL/dak, enjeksiyon hacmi 20 µL. Pikler enjekte edilen standart Na⁺ çözeltilerini ve serum numunelerindeki Na⁺ miktarını göstermektedir.)

Kalibrasyon grafiği yardımıyla serum ve serum numunesinin seyreltmesiyle elde edilen numune çözeltilerdeki Na⁺ konsantrasyonları hesaplandı. Serum numunesindeki Na⁺ miktarı hesaplanan üç değerin ortalaması ve standart sapması ile verilmiştir. Ayrıca aynı çözeltiler AAS (Atomik Absorbsiyon Spektrometresi) ile de analiz edilmiştir. Serum numunesindeki, AEA ve AAS yöntemleri kullanılarak hesaplanan Na⁺ miktarları **Tablo 4.8**'de standart sapmaları ve ortalamaları ile birlikte verilmiştir.

Tablo 4.8 Serum numunesindeki, AEA ve AAS yöntemleri kullanılarak hesaplanan Na⁺ miktarları

(% 95 Güven Aralığında $t_{\text{deneysel}} = -2,06 < t_{\text{teorik}} = 2,36$)

Ölçüm Tekniği	Serum Numunesi İçin Bulunan Sodyum Miktarları (mg/L)							$\bar{X} \pm S$	Ambalaj Üzerindeki Na ⁺ miktarı
	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5	n=6	n=7		
AEA	3657	3749	3289	3568	3644	3567	3645	3596± 161	3540
AAS	3607	3755	3504	3634	3676	3766	3725	3609± 87	

Yöntemin doğruluğu, atomik absorbsiyon spektrometresi ile elde edilen sonuçlar kullanılarak da gösterilmeye çalışılmıştır. Elde edilen verilere formülü aşağıda gösterilen **Çift Taraflı t-Testi** uygulanmıştır.

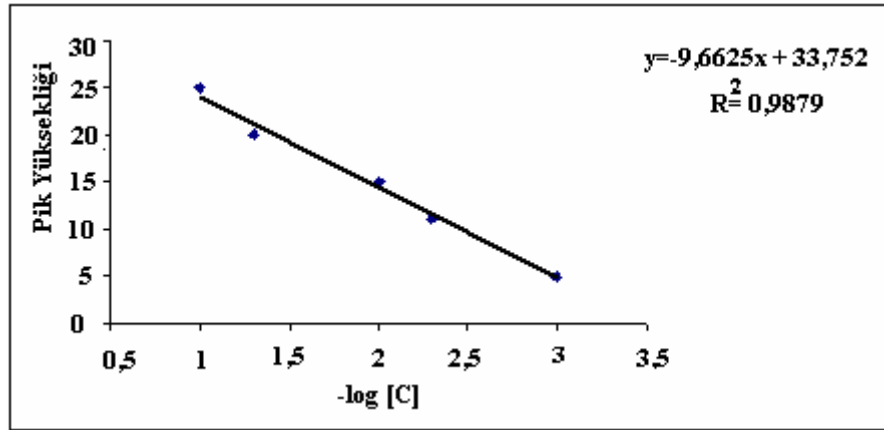
$$t = \bar{x}_d \sqrt{n} / s_d$$

\bar{x}_d = ortalama fark n= ölçüm sayısı s_d = farkların standart sapması

Bu tablo değerlerinden yararlanılarak, her iki yöntemi karşılaştırmak amacıyla verilere Çift Taraflı t-Testi uygulandığında (% 95 güven aralığında), sonuçların birbirinden önemli ölçüde farklı olmadığı görülmektedir.

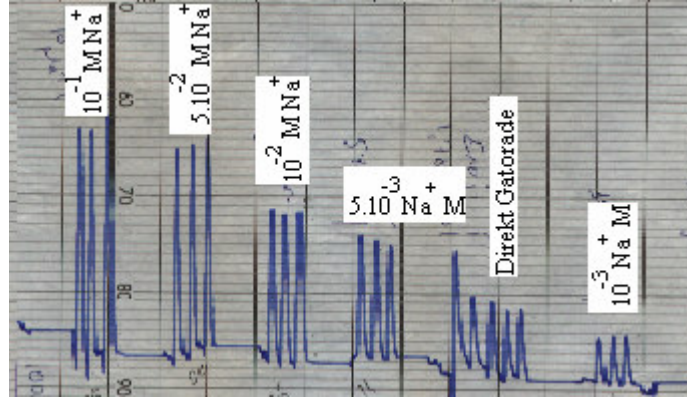
Bir hafta boyunca 10⁻³ M NaCl çözeltisinde şartlandırılan kompozit-membran Na⁺-seçici elektrodu akış enjeksiyon analiz (AEA) sisteminde dedektör olarak kullanarak Gatorade ve Powerade gibi enerji verici içeceklerde Na⁺ analizi gerçekleştirildi. Analizde kullanılan ölçüm sisteminin şematik gösterimi **Şekil 4.11**'de verilmiştir.

İlk olarak tayin edilecek enerji içeceklerinin bir seri çözeltisi hazırlandı. Her iki içeceğin bir kısmı sırasıyla 0,5 kat ve 10 kat deiyonize su ile seyreltilmesiyle numune çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan çözeltilerin her birinin pH'sı ölçüldü. İçeceklerin pH'larının son derece asidik olduğu görüldü. Geliştirilen kompozit-membran elektrodun pH çalışma aralığı 5,50-7,50 olarak belirlendiğinden, hazırlanan numunelerin pH'larının derişik NH_3 çözeltisi yardımı ile elektrodumuzun pH çalışma aralığına ($\text{pH}=7,00$) ayarlandı. Daha sonra içecekler üzerindeki verilen teorik Na^+ miktarından hareketle, teorik konsantrasyonlara yakın konsantrasyonlarda standart Na^+ çözeltileri (10^{-1} M, $5 \cdot 10^{-2}$ M, 10^{-2} M, $5 \cdot 10^{-3}$ M, 10^{-3} M ve $5 \cdot 10^{-4}$ M) hazırlandı. Standart çözeltiler ve numune çözeltileri $20 \mu\text{L}$ hacimlerle hareketli ortama enjekte edildi. Hareketli faz olarak, akış hızı 1 mL/dak. olan 10^{-3} M LiCl (pH 'sı $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ tamponuyla 7,00'ye ayarlanmış) çözeltisi kullanıldı. Bu şartlarda elde edilen kalibrasyon grafiğı **Şekil 4.16**'da görülmektedir. Hazırlanan numune çözeltilerinin hareketli ortama enjekte edilmesinden sonra elde edilen flowgramlar ise **Şekil 4.17** ve **4.18**'de gösterilmektedir.



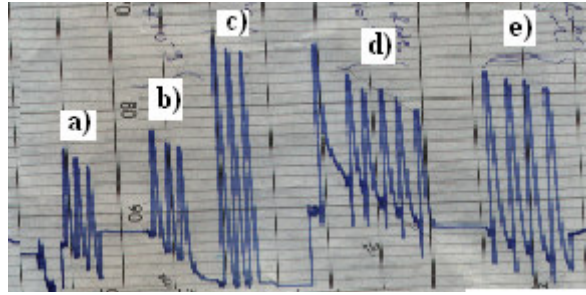
Şekil 4.16. Hareketli ortamda, enerji verici içeceklerdeki Na^+ analizi için kullanılan kalibrasyon grafiğı

(Hareketli faz: 10^{-3} M LiCl (pH 'sı $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ tamponuyla 7,00'ye ayarlanmış), Akış hızı: 1 mL/dak, Numune enjeksiyon hacmi: $20 \mu\text{L}$, Referans elektrot:Doygun kalomel elektrot)



Şekil 4.17. Kompozit-membran Na^+ -seçici elektrodun dedektör olarak kullanılmasıyla elde edilen flowgram (standart Na^+ çözeltileri ve direkt Gatorade numunesi)

(Hareketli faz 10^{-3} M LiCl (pH'sı $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ tamponuyla 7,00'ye ayarlanmış), akış hızı 1 mL/dak, enjeksiyon hacmi 20 μL .)



a) 10^{-2} M Na^+ b) $5 \cdot 10^{-3}$ M Na^+ c) $5 \cdot 10^{-2}$ M Na^+
d) 1:1 powerade e) Direkt powerade

Şekil 4.18. Kompozit-membran Na^+ -seçici elektrodun dedektör olarak kullanılmasıyla elde edilen flowgram (standart Na^+ çözeltileri, seyreltilmiş ve direkt powerade numunesi)

(Hareketli faz 10^{-3} M LiCl (pH'sı $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ tamponuyla 7,00'ye ayarlanmış), akış hızı 1 mL/dak, enjeksiyon hacmi 20 μL Pikler enjekte edilen standart Na^+ çözeltilerini ve seyreltilmiş powerade numunelerindeki Na^+ miktarlarını göstermektedir.)

Enerji içecekleri AAS (Atomik Absorbsiyon Spektrometre) ile de analiz edildi. Gatorade ve Powerade adı verilen enerji içeceklerindeki, AEA ve AAS yöntemleri kullanılarak hesaplanan Na^+ miktarları ve içecekler üzerinde teorik olarak bulunan Na^+ miktarları, ortalama değerleri ve standart sapmaları ile birlikte **Tablo 4.9** ve **4.10**'da verilmiştir.

Tablo 4.9 Gatorade adı verilen enerji ieeğindeki, AEA ve AAS yöntemleri kullanılarak bulunan Na⁺ miktarları

(% 95 Güven Aralığında $t_{\text{deneysel}} = -0,27 < t_{\text{teorik}} = 2,36$)

Ölçüm Tekniğı	Gatorade Numunesi İçin Bulunan Sodyum Miktarları (mg/L)							$\bar{X} \pm S$	İçecek Üzerindeki Na ⁺ miktarı
	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5	n=6	n=7		
AEA	424	392	339	420	345	396	409	389±34	410
AAS	412	406	402	408	416	420	414	411±6	

Tablo 4.10 Powerade adı verilen enerji ieeğindeki, AEA ve AAS yöntemleri kullanılarak bulunan Na⁺ miktarları

(% 95 Güven Aralığında $t_{\text{deneysel}} = -2,04 < t_{\text{teorik}} = 2,36$)

Ölçüm Tekniğı	Powerade Numunesi İçin Bulunan Sodyum Miktarları (mg/L)							$\bar{X} \pm S$	İçecek Üzerindeki Na ⁺ miktarı
	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5	n=6	n=7		
AEA	527	520	502	522	509	526	511	517±9	520
AAS	538	516	527	530	529	519	524	526±7	

Tablo 4.9 ve **4.10** değerlerinden yararlanılarak, elde edilen verilere **ift Taraflı t-Testi** uygulandığında, her iki yöntem ile elde edilen Na⁺ miktarlarının birbirinden önemli ölçüde farklı olmadığı görülmektedir.

5. TARTIŞMA

Hazırladığımız elektrotlardan bütünüyle katı-hal kontak PVC-membran elektrot, Li^+ , K^+ , Ni^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} ve Mg^{2+} gibi iyonlar yanında Na^+ iyonuna karşı yüksek seçicilik sergilemektedir. Bütünüyle katı-hal kontak PVC-membran elektroda en fazla girişim yapan iyon Ca^{2+} iyonudur (**Tablo 4.2**). Elektrodun tayin limiti $7,8 \times 10^{-6}$ M civarında, cevap zamanı yaklaşık 5 saniye, doğrusal çalışma aralığı 10^{-1} - 10^{-5} M civarındadır. Ayrıca elektrot 1×10^{-1} - 1×10^{-5} M konsantrasyon aralığında Na^+ konsantrasyonundaki her 10 katlık bir değişime karşı tam bir Nernst (59 ± 13 mV'luk bir potansiyel değişimi) davranışı göstermektedir. Elektrodun tekrarlanabilir sonuçlar vermesi elektrot membranın iyonik iletkenliği ile ilişkilidir. Membran iyonik iletkenliği yüksek olunca, tekrarlanabilir ölçüm vermesi sağlanabilir. Literatürdeki Na^+ -seçici elektrotlar üzerine yapılan çalışmalarda membran bileşimine, iyonik iletkenliği artırmak amacıyla, iyonik polimerler veya yüklü organik bileşikler katılması yoluna gidilmiştir. Çalışmada membran bileşimine herhangi bir iyonik polimer veya yüklü organik bileşik içermemesine rağmen tekrarlanabilirliğinin oldukça iyi olduğu görülmektedir (**Tablo 4.3**). Elektrodun pH çalışma aralığı **Şekil 4.5**'de görüldüğü gibi pH= 5,50-8,50 aralığındadır. pH=3,50-5,50 arasındaki pH'larda elektrot H_3O^+ iyonuna duyarlı olmasından dolayı potansiyel değerinde bir değişme gözlenmektedir. pH=8,50'in üzerindeki potansiyel değerlerinde ise bir azalma sözkonusudur. Elektrot 1×10^{-1} - 1×10^{-5} M konsantrasyon aralıklarında doğrusal davranışında değişme olmaksızın 8-10 hafta arasında yaşam süresine sahip olduğu görülmektedir.

Kompozit-membran elektrot da bütünüyle katı-hal kontak PVC-membran elektrot gibi Li^+ , K^+ , Ni^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} ve Mg^{2+} iyonları yanında Na^+ iyonuna karşı yüksek seçicilik göstermektedir. Kompozit-membran elektroda en fazla girişim yapan iyon Ca^{2+} iyonudur (**Tablo 4.5**). Kompozit-membran elektrodun tayin limiti $6,6 \times 10^{-6}$ M civarında, cevap zamanı bütünüyle katı-hal kontak elektroda göre son derece kısa olup yaklaşık 1-1,5 saniye civarındadır. Ayrıca elektrot 1×10^{-1} - 1×10^{-5} M konsantrasyon aralığında Na^+ konsantrasyonundaki 10 katlık bir değişme ile 47 ± 12 mV'luk bir potansiyel değişimi göstermektedir. Kompozit-membran elektrodun da, bütünüyle katı-hal kontak PVC-membran elektrotta olduğu gibi herhangi bir iyonik polimer veya yüklü organik bileşik içermemesine rağmen tekrarlanabilirliğinin oldukça iyi olduğu

görülmektedir (**Tablo 4.6**). Elektrodun pH çalışma aralığı **Şekil 4.10**'da görüldüğü gibi pH= 5,50-7,50 aralığındadır. pH = 2,00-5,50 arasındaki pH'larda elektrot H_3O^+ iyonuna duyarlı olmasından dolayı potansiyel değerinde bir artış gözlenmektedir. pH 7,50'in üzerindeki potansiyel değerlerinde ise bir azalma söz konusudur. Elektrot 1×10^{-1} – 1×10^{-5} M konsantrasyon aralıklarında doğrusal davranışında değişme olmaksızın 10-12 hafta arasında yaşam süresine sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Tablo 5.1'de geliştirilen kompozit-membran Na^+ -seçici elektrotla bazı ticari firmaların ürettiği Na^+ -seçici elektrotların performans özellikleri karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.

Tablo 5.1 Bazı ticari firmaların ürettiği Na^+ -seçici elektrotların ve hazırlanan kompozit-membran Na^+ -seçici elektrodun performans özellikleri

	Nico 2000	Metrohm	Fisher Scientific	Radiometer	Hazırladığımız elektrot
Ölçüm Aralığı (M)	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 5 \times 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 2 \times 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$
pH Çalışma Aralığı	3-6	3-12	3-12	5-12	5,5-7,5
Sıcaklık (°C)	5-50	0-40	0-80	0-70	25
Cevap Zamanı (sn)	<10	≤60	<30	–	1-1,5
Girişim Yapan İyonlar	$K^+, NH_4^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}$	–	Ag^+, Li^+, K^+, NH_4^+	Li^+, NH_4^+, Rb^+	Ca^{2+}, Ba^{2+}, NH_4^+

Tablo 5.1 bazı ticari firmaların ürettiği elektrotlarla, hazırladığımız kompozit-membran elektrodun potansiyometrik performanslarının yarışabilecek seviyede olduğunu göstermektedir.

Kompozit-membran Na^+ -seçici elektrotların PVC-membran elektrotlara göre daha uzun ömürlü ve yüzeyinde membran bulunmadığından aşınmalara karşı daha dayanıklı olduğu görülmüştür. Ayrıca cevap zamanının 1-1,5 saniye civarında oluşu bize çözelti-membran ara yüzeyinde iyon dengesinin çok hızlı kurulduğunu

göstermektedir. Cevap zamanının kısa olması hareketli ortam ölçümlerinin hızlı bir şekilde gerçekleşmesi için önemli bir avantajdır. Ayrıca kompozit-membran Na^+ -seçici elektrodun tayin limitinin, bütünüyle katı-hal kontak PVC-membran Na^+ -seçici elektroda göre düşük oluşu Na^+ iyonunun daha seyreltik konsantrasyonlarda tayinine imkan sağlamaktadır.

Tüm bu sonuçlara bakılarak, hazırlanan kompozit-membran elektrodun hareketli ortam akış hücresi hazırlandı ve Akış Enjeksiyon Analiz (AEA) sisteminde elektrot dedektör olarak kullanıldı. Hareketli faz olarak pH'sı 7,00'ye ayarlanmış 10^{-3} M LiCl çözeltisi kullanıldı. Hareketli fazın pH'sı $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ tampon çözeltisiyle ayarlandı. Li^+ iyonu kompozit-membran elektrot için en az girişim yapan iyonlar arasında yer aldığı için hareketli faz olarak kullanıldı.

Kompozit-membran Na^+ -seçici elektrot kullanılarak, Powerade, Gatorade adı verilen enerji verici içeceklerde ve serum numunesinde Na^+ analizi yapıldı. Elde edilen değerlerin, AAS ile elde edilen değerlerle ve teorik değerlerle uyum içinde olduğu görülmüştür. Hazırlanan kompozit-membran Na^+ -seçici elektrotların, akış enjeksiyon analiz sistemlerinde dedektör olarak kullanılmasıyla hızlı, basit, tekrarlanabilir ve ekonomik numune analizlerin yapılabilmesi imkan görülmektedir.

6. SONUÇ ve ÖNERİLER

Ticari sodyum iyonoforu olarak bilinen N, N, N', N'-tetrasiklohegzil-1,2-fenilendioksiasetamit (sodyum iyonofor III, ETH 2120) kullanılarak bütünüyle katı-hal kontak PVC-membran ve kompozit-membran Na⁺-seçici elektrotlar hazırlandı. Hazırlanan her iki elektrodun durgun ve hareketli ortamlarda potansiyometrik performans özellikleri incelendi. Hazırlanan yeni tip kompozit-membran Na⁺-seçici elektrodun hareketli ortamda dedektör olarak kullanımı araştırıldı.

Her iki tip elektrodun da, 10⁻¹-10⁻⁵ M gibi geniş bir konsantrasyon aralığında doğrusal cevap sergilediği gözlemlendi. Elektrotlar, hem durgun hem de hareketli ortamlarda benzer potansiyometrik davranışlar sergiledi. Bütünüyle katı-hal kontak PVC-membran Na⁺-seçici elektrotların, pH çalışma aralığı, her 10 kat derişim farkı için mV değişimi gibi bazı potansiyometrik özellikleri yönünden, kompozit-membran Na⁺-seçici elektrotlara karşı üstünlükleri olduğu görülmektedir. Ancak yeni tip kompozit-membran elektrotların bütünüyle katı-hal kontak PVC-membran elektrotlara göre yaşam süreleri uzun ve cevap zamanları oldukça kısadır. Akış enjeksiyon analiz sisteminde dedektör olarak kullanılabilmesi için son derece önemli olan bu potansiyometrik özelliklere sahip olması, kompozit-membran Na⁺-seçici elektrotların, bu yöntemle gerçek numune analizlerinde kullanılmaya uygun olduğunu göstermektedir. Elektrodun tayin limitinin düşük oluşu yapılacak olan Na⁺ iyonu tayinleri için önemli bir avantajdır.

Sonuç olarak; geliştirilen kompozit-membran Na⁺-seçici elektrodun, hazırlanması kolay ve ekonomik oluşu, ayrıca elektrodun potansiyometrik ölçümlerde tekrarlanabilir sonuçlar vermesi, yaşam süresinin uzun olması ve dayanıklı olması, Na⁺ iyonunun analizi için kullanılan mevcut analiz yöntemleri yanında en önemli tercih nedenidir.

7. KAYNAKLAR

- [1]. **Morf W.E., Simon W.**, 1986. New Developments and Consequences of The Theory of Ion selective Membranes. **Helv. Chim. Acta.**, 69;1120-1150.
- [2]. **Ammann D., Morf W.E., Anker P., Pretsch E., Simon W.**, 1983. Neutral Carrier Electrode for Continous Mesurement of Blood Calcium in the Extra Corporeal Circulation Ion-selective Electrode, Rev. 5,3-45.
- [3]. **Oesch U., Anker P., Ammann D., Simon W.E.**, 1985. Ion-selective Electrodes (E. Pungor) Part 4,81, Akademia Kiado, Budapest.
- [4]. **Kimura K., Shono T.**, 1985. Ion-selective Electrodes. Part 4, 155, Akademia Kiado, Budapest.
- [5]. **Yamauchi M., Tshibashi N**, 1982. Potassium Ion-selective Membrane Electrodes Based on Naptho-15-crown-5. **Anal. Chim. Acta.** 136; 399-405.
- [6]. **Isildak I. and Asan A.**, 1999. Simultaneous Detection of Monovalent Anions and Cations Using All Solid-State Contact PVC-Membrane Anion and Cation Selective Electrodes as Detectors in Single Column Ion Chromatography, **Talanta**, 48, 967-978.
- [7]. **Nomura T., Hikichi Y., Nakagawa G.**, 1988. Determination of Iodide-Ion using Alkali-Free Lead Phosphate-Glasses as Potentiometric Detector Sensors in Non Suppressed Ion Chromatography, **Bull. Chem. Soc. Jpn**, 61, 2993-2995.
- [8]. **Lindner E., Horvarth M., Toth K., Pungor E., Bitter I., v.d.**, 1992. Zinc Selective Ionophores for Potentiometric and Optical Sensors, **Anal. Lett.**, 25(3), 453-470.
- [9]. **Moody G.J. and Thomas J.D.R.**, 1988. Chracterization of Polyvinyl-Chloride Barium Ion-Selective Electrodes without an Internal Reference Solution, **Analyst**, 113(7), 1023-1027.
- [10]. **Nomura T., Masui K., Nakagawa G.**, 1990. Anion-Selective Properties of Alkali Metal-Free Lead Phosphate Glasses Containing Silver Chrolide and Their Application in an Ion-Selective Electrode, **Anal. Chim. Acta.**, 237, 135-140.
- [11]. **Alegret S., Alanso J., Batroli J., Martinez-Fabregas E.**, 1989. Chloride Determination in Serium by a Flow-Injection Analysis Precipitation Pseudotitration Technique using a Flow-Through all Solid-State Silver Electrode, **Analyst**, 114, 443.
- [12]. **Kolycheva N. and Muller H.**, 1991. Flow-Through Calcium-Selective Electrode Application in Flow-Injection Analysis and Ion Chromatography, **Anal. Chim. Acta.**,242, 65-72.

- [13]. **Smith R.M. and Beck S.**, 1984. High-Performance Liquid Chromatographic Analysis of Eugenol in Pimento Using Ultraviolet and Electrochemical Detection, **Anal. Chim. Acta**, 291, 424-427.
- [14]. **Isildak I. and Covington A.K.**, 1993. Ion-Selective Electrode Potentiometric Detection in Ion-Chromatography, **Electroanalysis**, 5, 815-824.
- [15]. **Yolcu M.**, 2001. Yeni Aza Crown Eter Nötral İyonoforları ile Katyon Seçici Elektrotlar ve Potansiyometrik Performans Karakteristikleri, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- [16]. **M. Teresa S.R. Gomes, J. Rui M.L. Costa, João A.B.P. Oliveira**, 2003. The Quantification of Sodium in Mineral Using a Quartz Crystal Microbalance, **Talanta**, 59, 247-252.
- [17]. **Kimura K., Maedo T., Tamura H., Shono T.**, 1979. Tactic Poly(crown)s with Pendant Benzocrown Ethers. **J. Electroanal. Chem.** 95;91-101.
- [18]. **Shono T., Okahora M., Kimura K., Tamura H.**, 1982. Highly Functional Crown Ethers As Neutral Carrier for Ion-selective Electrode. **J. Electroanal. Chem.** 132;99-105.
- [20]. **McKervey M.A., Diamond P., Suehla G.**, 1988. **Anal. Chim. Acta.** 204;223.
- [21]. **Larisa Lvova, Soon Shin Kim, Andrey Legin, Yuri Vlasov, Jong Soo Yang, Geun Sig Cha, Hakhyun Nam**, 2002. All Solid-State Electronic Tongue and Its Application for Beverage Analysis, **Anal. Chim. Acta.** 468; 3003-314
- [22]. **Deelder R.S., Linnsen H.A., Koen J.G. and Beeren A.B.**, 1981. A Potentiometric Membrane Cell as Detector in Liquid Chromatography, **J. Chromatogr.**, 203, 153.
- [23]. **Suzuki K., Tohda K. and Shirai T.**, 1987. Response Amplification of an Ion-Selective Electrode, **Anal. Lett.**, 20(11), 1773-1779.
- [24]. **Skoog D.A., West D.M. and Holler F.J.**, 1990. Fundamentals of Analytical Chemistry, **Saunders College Publishing**, Rinehart and Winston Inc.
- [25]. **Sarıboğa N.**, 2004. Tamamıyla katı-hal Kompozit Ca^{2+} Seçici Elektrot ve Potansiyometrik Davranışı , Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- [26]. **Pandey S.D. and Tripathi**, 1982. Investigation of Some New Solid Cation-Exchange Membrane Electrodes for Activity Determination of Monovalent Cations, **J. Electrochim. Acta**, 27(12), 1715-1721.
- [27]. **Covington A.K.**, 1974. Ion-Selective Electrodes, **Anal. Chem.**, CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry, 355-406.

- [28]. **Ünal H.**, 1998. Hareketli Ortamlarda Kullanılabilen Düşük Hücre Hacimli Katı-Hal Kompozit Elektrotların Hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 39 s.
- [29]. **Malik W.U., Srivastava S.K., Bansal A.**, 1983. *Indian J. Chem., Sect. A.* **22A**, 221-223, *Chem. Abstr.*, 98,227033 k.
- [30]. **Srivastava A. S. K. Sharma A.K., Jain C.K.** 1983. *Talanta* 30, 285-287.
- [31] **Wu J., Zhang Y, Fenxi Huaxue**, 1983. 11, 325-328;(Ch.), *Chem. Abstract*, 99.
- [32] **Suzuki Y., Itho H., Nakano T.**, 1982. *Rare Earths Mod. Sci. Technol.*, 3, 521-524; *Chem. Abstract*, 97(1982).
- [33]. **Volkov V.L., Manakova L.I.**, 1983. *Zh. Anal. Chim.*, 38,793-796: (Russ); *Chem. Abstr.*, 99; 63368 r.
- [34] **Gomez dei Rio M.I., Barbas Arriba M.C., Sanchez Batanero P.**, 1983. *Analisis*, 11, 131-135.
- [35] **Thind P.S., Singh H., Bindal T.K.**, 1982. *Indian J. Chem., Sect. A* 21,295-296.
- [36]. **I. Svancara, K. Vytras.**, 1993. *Anal. Chim. Acta.*, 273,195.
- [37]. **X. Hu, Z. Leng**, 1996. *Analytical Communications*, 33,297.
- [38]. **Kuruoğlu D.**, 2001 p-ter-Butilikaliks [4] Arenlerin Hidrojen İyon Seçici Elektrod Yapımında Kullanılması, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Üniversitesi, Ankara.
- [39]. **Ma, T.S. and Hassan, S.S.M.**, 1982 *Organic Analysis Using İon-Selective Electrode*, Vol.1.
- [40]. **IUPAC Analytical Chemistry Division, Commission on Analytical Nomenclature**, 1976. Recommendations for Nonmen-clature of Ion-selective Electrodes, *Pure Appl. Chem.*, 48, 127.
- [41]. **Umezawa Y., Bühlmann P., Umezawa K., Tohda K. and Amemiya S.**, 2000, Potentiometric Selectivity Coefficient of Ion-Selective Electrodes, *Pure Appl. Chem.*, 72 (10), 1851- 1856.
- [42]. **A. Scheiper, O. Waßmus, C. Sundermeier, J. Eshold, Th. Weiß, M. Gitter, B. Roß, M Knoll**, 2001. Potantiometric Ion-Selective Silicon Sensors for the On-Line Monitoring of Blood Electrolytes, *Anal. Chim. Acta* 439; 29-38.
- [43]. **Takashi Katsu, Kazuyuki Ido, Kenji Kataoka**, Jule 2, 2002. Acyclic Neutral Carrier-Based Polymer Membrane Electrode for Stimulant, Phentermine, *Analytical Sciences*. Vol. 17.

- [44]. **Hiroshi Tamura, Kelichi Kimura and Toshiyuki Shono**, Coated Wire Sodium and Potassium Selective Electrodes Based on Bis(crown ether) Compounds, **Anal. Chem.** 1982, 54, 1224-1227.
- [45]. **Michael E. Poplawski, Richard B. Brown, Kyung Lae Rho, Sang Yong Yun, Hyun Jung Lee, Geun Sig Cha, Ki-Jung Paeng**, 1997. One-Component Room Temperature Vulcanizing-Type Silicone Rubber-Based Sodium-Selective Membrane Electrodes, **Analytica Chimica Acta** 355, 249-257.
- [46]. **Hyo Jung Yoon, Jae Ho Shin, Sung Dong Lee, H. Nam, Geun S.C., T.D. Strong and R.B. Brown**, Solid State Ion Sensors With a Liquid Junction-free Polymer Membrane Based Reference Electrode for Blood Analysis, **Sensors and Actuators B** 64 (2000) 8-14.
- [47]. **Yoon Duck Kim, Haesang Jeong, Sung Ok Kang, Kye Chun Nam, and Seungwon Jeon**, Polymeric Membrane Sodium Ion-Selective Electrodes Based on Calix [4] arene Triesters, **Bull. Korean Chem. Soc.** 2001, Vol. 22, No.4.
- [48]. **İbrahim H.A Badr, Jennifer Feiler, Leonidas G. Bachas**, Response Behavior of Sodium-Selective Electrodes Modified by Surface Attachment of the Anticoagulant Polysaccharides Heparin and Chondroitin Sulfate, **Talanta**, 65 (2005) 261-266.
- [49]. **K.K. Stewart, G.R. Beecher, P.E. Hare**, 1976. **Anal. Biochem.**, 70,167.
- [50]. **J. Ruzicka, E.H. Hansen**, 1988. Flow Injection Analysis, Second Edition, **New York**.
- [51]. **Yadigaroglu Ç.**, 2002. Akış Enjeksiyon Analiz Tekniğinin Temel Prensipleri ve Uygulamaları, Yüksek Lisans Semineri, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- [52]. **Ruzicka J., Hansen E. H. and Zagatto E. A.**, 1977, Flow Injection Part VII "Use of Ion-Selective Electrodes for Rapid Analysis of Soil Extracts and Blood Serum Determination of Potassium, Sodium and Nitrate". **Anal. Chim. Acta**, 88(1), 1-16.
- [53]. **Ruzicka J., Hansen E. H.**, 1998. Flow Injection Analysis, Second Edition, John Wiley&Sons, Newyork, 498s.
- [54]. **Karlberg B. and Pacey G.E.**, 1989. A Practical Guide, Elsevier, Amsterdam, 457s.
- [55]. **Isildak I. and Covington A.K.**, 1993. Ion-Selective Electrode Potentiometric Detection in Ion-Chromatography, **Electroanalysis**, 5, 815-824.
- [56]. **Isildak I. and Asan A.**, 1999. Simultaneous Detection of Monovalent Anions and Cations using all Solid-State Contact PVC Membrane Anion and Cation Selective Electrodes as Detectors in Single Column Ion Chromatography, **Talanta**, 48, 967-978.

[57]. Koch W.F., 1988. Ion Chromatography from Anions to Metals, **Research of the National Burcau of Standart**, 93(3), 411.

8. ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Samsun'un Bafra ilçesinde doğdum. İlkokulu Bafra Fatih İlkokulu'nda, ortaokulu ve liseyi Bafra Anadolu Lisesi'nde tamamladım. 1998 yılında girdiğim üniversite sınavında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazanarak yüksek öğrenimime başladım. 2002 yılında bu bölümden mezun oldum. Aynı yıl Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Programına başladım.

