

**YENİ TİP Fe₂O₃ TEMELLİ KATI-HAL
KOMPOZİT pH ELEKTROT VE
POTANSİYOMETRİK UYGULAMALARI**

SEMA KALKAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YENİ TİP Fe₂O₃ TEMELLİ KATI-HAL KOMPOZİT pH ELEKTROT VE
POTANSİYOMETRİK UYGULAMALARI**

SEMA KALKAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. MÜBERRA ANDAÇ**

SAMSUN-2007

ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışma jürimiz tarafından 28/08/2007 tarihinde yapılan sınav ile Kimya Anabilim Dalı' nda YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Bekir BATI

Üye : Doç. Dr. Müberra ANDAÇ

Üye : Doç. Dr. Feryal AKBAL

ONAY :

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

....../...../2007

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

YENİ TİP Fe₂O₃ TEMELLİ KATI-HAL KOMPOZİT pH ELEKTROT VE POTANSİYOMETRİK UYGULAMALARI

ÖZET

Bu çalışmada, sülfatlanmış Fe₂O₃ aktif madde olarak kullanılarak epoksi, PVC ve silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrotlar hazırlandı. Hazırlanan elektrotların potansiyometrik performansları durgun ortamda bilgisayar kontrollü potansiyometrik sistem kullanılarak test edildi. Elektrotlar içerisinde Fe₂O₃/Silikon temelli pH elektrot hazırlanan diğer elektrotlara göre daha iyi performans gösterdi. pH elektrot, %25 (w/w) sülfatlanmış Fe₂O₃, %35 (w/w) Grafüt ve %40 (w/w) silikon bileşimi ile en iyi potansiyometrik cevap gösterdi. pH 2-12 aralığında doğrusal cevap sergileyen bu elektrot bir birimlik pH değişimi için 32.9±1.1 mV potansiyel fark vermektedir. Katı-hal kompozit pH elektrodun cevap zamanı oldukça kısa (<10 s), kullanım ömrü uzundu (yaklaşık 1 yıl). pH elektrot için seçicilik katsayıları “karışık çözelti metodu” kullanılarak, K⁺, Na⁺, Li⁺, NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻, CH₃COO⁻ ve HCOO⁻ iyonları yanında H₃O⁺ iyonu için hesaplandı. Elektrot H₃O⁺ iyonuna diğer katyon ve anyonlardan daha fazla seçicilik göstermektedir.

Silikon temelli pH elektrot ile çeşitli içecek ve ilaç numunelerinin pH değerleri ölçüldü. Elde edilen sonuçların cam elektrotla ölçülen değerlerle karşılaştırıldığında, uyum içerisinde olduğu gözlemlendi.

pH' nın rutin tayini için elektrodun mikro ölü hacime sahip hareketli ortam akış hücresi hazırlandı. Hareketli ortam hücresinde elektrotların tekrarlanabilirlikleri ve kararlılıkları test edildi. Ayrıca geliştirilen akış hücresi, potansiyometrik asit-baz titrasyonlarında ve çeşitli içecek ve ilaç numunelerindeki sitrik asit miktarını tayin etmek amacıyla akış enjeksiyon analiz sisteminde dedektör olarak kullanıldı.

Anahtar Kelimeler: Potansiyometrik pH Sensör; Fe₂O₃ Temelli pH Elektrot; Akış Enjeksiyon Analizi; Asit-Baz Titrasyonu

**NEW TYPE Fe₂O₃ BASED SOLID-STATE COMPOSITE pH ELECTRODE
AND POTENTIOMETRIC APPLICATIONS**

ABSTRACT

In this work, Epoxy/PVC/Silicone based solid state composite pH electrodes were prepared by using sulphated iron (III) oxide as active material. Potentiometric performance characteristics of the prepared electrodes were tested in steady-state conditions by using a computer-controlled potentiometric system. The performance of Fe₂O₃/Silicone based pH electrode was better than the other prepared electrodes. The best potentiometric response was reached for an electrode composition of % 25 (w/w) sulphated Fe₂O₃, % 35 (w/w) graphite and % 40 (w/w) silicon. The electrode, performed a linear response in the pH 2-12 range, exhibited 32.9 ± 1.1 mV/ pH potential difference. The response time of the all solid-state composite pH electrode was highly short (<10 s) while their life-time was highly long (about one year). Selectivity coefficients of pH electrodes tested against interfering ions (K⁺, Na⁺, Li⁺, NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻, CH₃COO⁻ and HCOO⁻) were calculated by “mixed solution method” for the H₃O⁺ ion. The electrodes showed appropriate higher selectivity towards H₃O⁺ ion than other anions and cations.

pH values of various soft drink and medicine samples were measured with silicone based pH electrode. The results obtained with the silicone based pH electrode were compared to glass pH electrode were comparable.

A flow-through cell that has a few microliter dead volume was prepared for routine pH determination in dynamic conditions. Reproducibility and stability of the electrodes were tested under dynamic conditions. The flow-through electrode was also used as a detector in potentiometric acid-base titrations and flow injection analysis to assess citric acid amount in various soft drink and medicine samples.

Keywords: Potentiometric pH Sensor; Fe₂O₃ Based pH Electrode; Flow Injection Analysis; Acid-Base Titration.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca çalışmalarımı yakından ilgilenen, deneysel verilerimin değerlendirilmesinde bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen, ümitsizliğe düştüğüm anlarda beni ümitlendiren, çalışmalarımın her anında ilgi ve desteklerini esirgemeyen değerli hocam **Doç. Dr. Müberra ANDAÇ**’ a,

Deneysel çalışmalarımı yakından takip eden, çalışmalarımın gidişatında engin fikir ve tecrübelerinden faydalandığım, bilimin gerçek anlamını ifade ederek burada bulunma amacımızı bize daima hatırlatan ve laboratuvarımızda bize aile ortamını sunan çok değerli hocam, **Prof. Dr. İbrahim IŞILDAK**’ a,

Çalışmalarımız esnasında kullandığımız potansiyometrik ölçüm sistemlerinin tasarımı ve bilgisayar programlamasını yaparak çalışmalarımıza büyük katkıda bulunan, laboratuvarımızı sıkça ziyaret ederek hoş sohbetleriyle neşemizi artıran değerli hocam **Doç. Dr. Ömer ANDAÇ**’ a,

Yine yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm değerli hocalarım **Doç. Dr. Nihat TINKILIÇ** ve **Doç. Dr. Adem ASAN**’ a

Çalışmalarım boyunca deneysel tecrübelerini paylaşan ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım **Murat YOLCU**, **Osman ÇUBUK**, **Bahtiyar SARIBOĞA**, **Fatih ÇOLDUR**, **Nezaket SARIBOĞA** ve **Tülin ŞAKA**’ ya,

Laboratuvar ortamını birlikte paylaştığım bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım çalışma arkadaşlarım **Derya BAL**, **Ebru GÜRSOY**, **Rukiye DUMANLI**, **Deniz SEMİZ KARSLI**, **Emel EREN**, **Hilal EREN**, **Rukiye AYDIN**, **Özge TOPAL**, **Cihan TOPÇU** ve **Rıfat EMRE**’ ye. Yine tez çalışmam boyunca manevi desteklerini esirgemeyen **Zuhal YOLCU**, **Nuray ŞENYÜZ**, **Gölnur ERDOĞMUŞ** ve **Ayşegöl EFENDİOĞLU**’ na,

Her türlü kimyasal madde ihtiyacımı sağlayarak çalışmalarına büyük katkıda bulunan **Mustafa AL** ve **Kazım CANBOLAT**’ a,

Akademik hayatımı destekleyerek bugünlere gelmemde önemli katkıları olan değerli amcam **Prof. Dr. Hüseyin KALKAN**’ a, maddi ve manevi desteklerini hiç bir zaman esirgemeyen çok değerli **babaannem**, **dedem**, **annem**, **babam**, **ağabeyim** ve **kardeşime**,

sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. pH' ın Tanımı.....	3
2.2. pH Skalası	4
2.3. pH' nın Önemi	6
2.3.1. İnsan Vücudu İçin pH' nın Önemi.....	6
2.3.2. İnsan Vücudunda pH Dengesinin Önemi	6
2.4. İnsan Vücudunun Bazı Doku ve Vücut Sıvılarının pH' ları	7
2.4.1. Kanın pH' sı.....	7
2.4.2. Mide pH' sı	8
2.4.3. İdrar pH' sı.....	9
2.4.3.1. Böbrek Taşı.....	9
2.4.4. Tükürük pH' sı.....	10
2.4.5. Cildin pH' sı.....	10
2.4.5.1. Aknede pH' nın Rolü	11
2.5. pH Ölçümü.....	12
2.5.1. Çeşitli Alanlarda pH Ölçümü	12
2.5.1.1. Tekstil, Boyama	12
2.5.1.2. Kimya.....	12
2.5.1.3. Kağıt, Kağıt Hamuru.....	13
2.5.1.4. Metaller ve Mineraller	13
2.5.1.5. Elektrik, Elektrokimya	13
2.5.1.6. Elektrik Gücü, Gaz	13
2.5.1.7. İlaç ve Kozmetik.....	14
2.5.1.8. Balıklar.....	14
2.5.1.9. Akvaryum	14
2.5.1.10. Besin ve Mayalama.....	14
2.5.1.11. Ziraat (Çiftçilik), Hayvan Çiftçiliği	15
2.5.1.12. Su Kaynağı/Kirli Su.....	15
2.5.1.13. Tıbbi Alanlar.....	15

2.5.1.14. Baskı	17
2.5.1.15. Çevresel Kirlilik.....	17
2.5.1.16. Diğer pH Ölçüm Alanları	18
2.6. pH Ölçüm Yöntemleri	19
2.6.1. Yaygın Yöntemler.....	20
2.6.1.1. İndikatör Metot	20
2.6.1.2. Potansiyometrik Metot.....	20
2.6.2. Modern Yöntemler.....	28
2.6.2.1. Optik–Lif Temelli pH Sensörler	28
2.6.2.2. Kütle-Duyarlı pH Sensörler	28
2.6.2.3. İletken Polimer pH Sensörler	28
2.6.2.4. Microcantilever pH Sensörler	29
2.6.2.5. ISFET Temelli pH Sensörler	30
2.6.2.6. pH-İmaging Sensörler	30
2.6.2.7. Metal Oksit Temelli pH Elektrotlar	31
2.7. Fe ₂ O ₃ Temelli Katı-Hal Kompozit pH Elektrot.....	35
2.8. pH Elektrotların Uygulama Alanları.....	38
2.8.1. Potansiyometrik Asit-Baz Titrasyonları	38
2.8.1.1. Dönüm Noktası Tayin Metotları.....	40
2.8.1.2. pK _a Tayini	42
2.8.2. Akış Enjeksiyon Analizi (AEA)	43
2.8.2.1. AEA Tekniği.....	43
2.8.2.2. AEA Sinyali	44
2.8.2.3. AEA Sistemi	46
2.8.2.4. AEA Tekniğinin Uygulamaları.....	47
2.8.2.5. AEA Titrasyonları.....	48
3. MATERYAL VE METOT	50
3.1. Materyal	50
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar	50
3.1.2. Kullanılan Cihazlar	50
3.2. Metot	50
3.2.1. Sülfatlanmış Fe ₂ O ₃ 'in Hazırlanması	50

3.2.2. Standart Çözeltilerin Hazırlanması	51
3.2.3. Asit-Baz Çözeltilerinin Ayarlanması	51
3.2.4. Yeni Tip Fe ₂ O ₃ Temelli Katı-Hal Kompozit pH Elektrotların Hazırlanması	52
3.2.5. Hareketli Ortam Hücrelerinin Hazırlanması	52
3.2.6. Çalışmanın Amacı	53
3.2.7. Çalışma Yöntemi	54
4. BULGULAR.....	56
4.1. Fe ₂ O ₃ /Epoksi Temelli Katı-Hal Kompozit pH Elektrodun Davranışı	56
4.1.1. Potansiyel-pH Grafiği	56
4.1.2. Doğrusal pH Aralığı ve Eğim	58
4.1.3. Cevap Zamanı	58
4.1.4. Seçicilik	59
4.2. Fe ₂ O ₃ /PVC Temelli Katı-Hal Kompozit pH Elektrodun Davranışı	61
4.2.1. Potansiyel-pH Grafiği	61
4.2.2. Doğrusal pH Aralığı ve Eğim	62
4.2.3. Cevap Zamanı	63
4.2.4. Seçicilik	64
4.3. Fe ₂ O ₃ /Silikon Temelli Katı-Hal Kompozit pH Elektrodun Davranışı.....	65
4.3.1. Elektrodun En İyi Performans Gösterdiği Bileşimin Belirlenmesi	65
4.3.2. Potansiyel-pH Grafiği	66
4.3.3. Doğrusal pH Aralığı ve Eğim	70
4.3.4 Cevap Zamanı	75
4.3.5. Seçicilik	76
4.3.6. Tekrarlanabilirlik	77
4.3.7. Kullanım Ömrü	79
4.4. Fe ₂ O ₃ /Silikon Temelli Katı-Hal Kompozit pH Elektrodun Hareketli Ortam Performans Testleri.....	80
4.5. Fe ₂ O ₃ /Silikon Temelli Katı-Hal Kompozit pH Elektrodun Potansiyometrik Uygulamaları	81
4.5.1. Direkt pH Ölçümleri	82
4.5.2. Akış Enjeksiyon Uygulamaları.....	83

4.5.2.1. Asit-Baz Titrasyonu	83
4.5.2.2. Akış Enjeksiyon Titrasyonları	85
5. TARTIŞMA	90
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	92
7. KAYNAKLAR	94
8. ÖZGEÇMİŞ	98

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 2.1. Mide ve onikiparmak bağırsağına takılan bir pH elektrot ile ölçüm örneği ..	16
Şekil 2.2. Basit bir potansiyometrik sistem	21
Şekil 2.3. Hidrojen elektrot.....	24
Şekil 2.4. Gümüş/gümüş klorür referans elektrotlu kombine cam elektrot.....	26
Şekil 2.5. Sülfatlanmış demir(III) oksitin yapısı	36
Şekil 2.6. Demir(III) oksit yüzeyinin hidrasyonu ve yüzey hidroksitinin ayrışması.....	37
Şekil 2.7. Çeşitli kuvvetteki (a) asitlerin kuvvetli bir bazla, (b) bazların kuvvetli bir asitle titrasyonunda elde edilen potansiyometrik titrasyon eğrileri	39
Şekil 2.8. pH-mL grafiği.....	40
Şekil 2.9. $\Delta pH/\Delta V$ -mL grafiği (birinci. türev eğrisi)	41
Şekil 2.10. $\Delta^2 pH/\Delta V^2$ -mL grafiği (ikinci türev eğrisi).....	42
Şekil 2.11. AEA sinyali	45
Şekil 2.12. AEA sisteminin basit bir gösterimi	46
Şekil 3.1. Hareketli ortam hücresinin şematik görünüşü.....	53
Şekil 4.1. Fe_2O_3 /Epoksi temelli katı-hal kompozit pH elektrodun potansiyometrik davranışı.....	57
Şekil 4.2. Fe_2O_3 /Epoksi temelli katı-hal kompozit pH elektrodun cevap zamanı	59
Şekil 4.3. Fe_2O_3 /PVC temelli katı-hal kompozit pH elektrodun potansiyometrik davranışı.....	62
Şekil 4.4. Fe_2O_3 /PVC temelli katı-hal kompozit pH elektrodun cevap zamanı	64
Şekil 4.5. Fe_2O_3 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun potansiyometrik davranışı.....	70
Şekil 4.6. Fe_2O_3 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun 5×10^{-3} M (I= 0.1 M KCl) fosfat tamponundaki potansiyometrik davranışı.....	71
Şekil 4.7 Fe_2O_3 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun 5×10^{-3} M (I= 0.1 M NaCl) fosfat tamponundaki potansiyometrik davranışı	71
Şekil 4.8. Fe_2O_3 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun 5×10^{-3} M (I= 0.1 M LiCl) fosfat tamponundaki potansiyometrik davranışı	72
Şekil 4.9. Fe_2O_3 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun 5×10^{-3} M (I= 0.1 M NH_4Cl) fosfat tamponundaki potansiyometrik davranışı.....	72

Şekil 4.10. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Silikon}$ temelli katı-hal kompozit pH elektrodun 5×10^{-3} M ($I = 0.1$ M NaNO_3) fosfat tamponundaki potansiyometrik davranışı.....	73
Şekil 4.11. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Silikon}$ temelli katı-hal kompozit pH elektrodun 5×10^{-3} M ($I = 0.1$ M Na_2SO_4) fosfat tamponundaki potansiyometrik davranışı	73
Şekil 4.12. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Silikon}$ temelli katı-hal kompozit pH elektrodun 5×10^{-3} M ($I = 0.1$ M CH_3COONa) fosfat tamponundaki potansiyometrik davranışı	74
Şekil 4.13. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Silikon}$ temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, 5×10^{-3} M ($I = 0.1$ M HCOONa) fosfat tamponundaki potansiyometrik davranışı	74
Şekil 4.14. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Silikon}$ temelli katı-hal kompozit pH elektrodun cevap zamanı	76
Şekil 4.15. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Silikon}$ temelli katı-hal kompozit pH elektrodun tekrarlanabilirliği .	78
Şekil 4.16. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Silikon}$ temelli katı-hal kompozit pH elektrodun pH 2-12 arasında tekrarlanabilirliği	79
Şekil 4.17. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Silikon}$ temelli katı-hal kompozit pH elektrodun kullanım ömrü.....	80
Şekil 4.18. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Silikon}$ temelli katı-hal kompozit pH elektrodun hareketli ortamdaki tekrarlanabilirliği	81
Şekil 4.19. Titrasyon düzeneği	83
Şekil 4.20. 9.64×10^{-2} M HCl ' in 9.54×10^{-2} M NaOH ile titrasyon eğrisi	84
Şekil 4.21. 9.14×10^{-2} M CH_3COOH ' in 9.54×10^{-2} M NaOH ile titrasyon eğrisi.....	84
Şekil 4.22. 1.02×10^{-1} M CCl_3COOH ' in 9.54×10^{-2} M NaOH ile titrasyon eğrisi.....	85
Şekil 4.23. Akış Enjeksiyon Analizi ile elde edilen standart sitrik asit çözeltilerinin ve çeşitli içeceklerinin flowgram eğrileri (1. Sprite, 2. Cappy vişne suyu, 3. Lipton İce Tea şeftali, 4. Soda, 5. Yedigün, 6. Sen Sun, 7. Fanta portakal, 8. Cappy portakal suyu, 9. Fruko).....	86
Şekil 4.24. Akış Enjeksiyon Analizi ile standart sitrik asit çözeltilerinin değişen derişimlerine karşı elde edilen pik yükseklikleri grafiği	87
Şekil 4.25. Akış Enjeksiyon Analizi ile elde edilen standart sitrik asit çözeltilerinin ve ilaç numunesinin flowgram eğrileri (enjeksiyon hacmi 20 μL)......	88
Şekil 4.26. Akış Enjeksiyon Analizi ile standart sitrik asit çözeltilerinin değişen derişimlerine karşı elde edilen pik yükseklikleri grafiği	89

TABLOLARIN LİSTESİ

Tablo 2.1. Bazı doğal, biyolojik numuneler ve endüstriyel ürünlerin yaygın pH değerleri	5
Tablo 2.2. Arteryel pH değerlerinin aralığı.....	8
Tablo 2.3. Bazı vücut sıvılarının pH değerleri	17
Tablo 4.1. Fe ₂ O ₃ /Epoksi temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti farklı katyon çözeltileri ile (I= 0.1 M KCl, NaCl, LiCl ve NH ₄ Cl) sabitlenen 5x10 ⁻³ M fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerleri ve standart sapması (n=4)	56
Tablo 4.2. Fe ₂ O ₃ /Epoksi temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti farklı anyon çözeltileri ile (I= 0.1 M NaNO ₃ , Na ₂ SO ₄ , CH ₃ COONa ve HCOONa) sabitlenen 5x10 ⁻³ M fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerleri ve standart sapması (n=4).....	57
Tablo 4.3. Fe ₂ O ₃ /Epoksi temelli katı-hal kompozit pH elektrodun katyonlar için elde edilen doğrusal pH aralığı, eğim ve R ² değerleri.....	58
Tablo 4.4. Fe ₂ O ₃ /Epoksi temelli katı-hal kompozit pH elektrodun anyonlar için elde edilen doğrusal pH aralığı, eğim ve R ² değerleri.....	58
Tablo 4.5. Fe ₂ O ₃ /Epoksi temelli katı-hal kompozit pH elektrodun katyonlar için seçicilik katsayıları	60
Tablo 4.6. Fe ₂ O ₃ /Epoksi temelli katı-hal kompozit pH elektrodun anyonlar için seçicilik katsayıları.....	60
Tablo 4.8. Fe ₂ O ₃ /PVC temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti farklı anyon çözeltileri ile (I= 0.1 M NaNO ₃ , Na ₂ SO ₄ , CH ₃ COONa ve HCOONa) sabitlenen 5x10 ⁻³ M fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerleri ve standart sapması (n=4).....	61
Tablo 4.9. Fe ₂ O ₃ /PVC temelli katı-hal kompozit pH elektrodun katyonlar için elde edilen doğrusal pH aralığı, eğim ve R ² değerleri	63
Tablo 4.10. Fe ₂ O ₃ /PVC temelli katı-hal kompozit pH elektrodun anyonlar için elde edilen doğrusal pH aralığı, eğim ve R ² değerleri	63
Tablo 4.11. Fe ₂ O ₃ /PVC temelli katı-hal kompozit pH elektrodun katyonlar için seçicilik katsayıları.....	65

Tablo 4.12. Fe ₂ O ₃ /PVC temelli katı-hal kompozit pH elektrodun anyonlar için seçicilik katsayıları.....	65
Tablo 4.13. Fe ₂ O ₃ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun farklı bileşimlerdeki mV değerleri	66
Tablo 4.14. Fe ₂ O ₃ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti 0.1 M KCl çözeltisi ile sabitlenen 5x10 ⁻³ M fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerlerinin ortalaması ve standart sapması	66
Tablo 4.15. Fe ₂ O ₃ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti 0.1 M NaCl çözeltisi ile sabitlenen 5x10 ⁻³ M fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerlerinin ortalaması ve standart sapması	67
Tablo 4.16. Fe ₂ O ₃ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti 0.1 M LiCl çözeltisi ile sabitlenen 5x10 ⁻³ M fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerlerinin ortalaması ve standart sapması	67
Tablo 4.17. Fe ₂ O ₃ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti 0.1 M NH ₄ Cl çözeltisi ile sabitlenen 5x10 ⁻³ M fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerlerinin ortalaması ve standart sapması	67
Tablo 4.18. Fe ₂ O ₃ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti 0.1 M NaNO ₃ çözeltisi ile sabitlenen 5x10 ⁻³ M fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerlerinin ortalaması ve standart sapması	68
Tablo 4.19. Fe ₂ O ₃ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti 0.1 M Na ₂ SO ₄ çözeltisi ile sabitlenen 5x10 ⁻³ M fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerlerinin ortalaması ve standart sapması	68
Tablo 4.20. Fe ₂ O ₃ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti 0.1 M CH ₃ COONa çözeltisi ile sabitlenen 5x10 ⁻³ M fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerlerinin ortalaması ve standart sapması	68
Tablo 4.21. Fe ₂ O ₃ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti 0.1 M HCOONa çözeltisi ile sabitlenen 5x10 ⁻³ M fosfat tamponunun değişen pH	

değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerlerinin ortalaması ve standart sapması	69
Tablo 4.22. Fe ₂ O ₃ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti farklı kation çözeltileri ile (I= 0.1 M KCl, NaCl, LiCl ve NH ₄ Cl) sabitlenen 5x10 ⁻³ M fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerleri ve standart sapması	69
Tablo 4.23. Fe ₂ O ₃ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti farklı anyon çözeltileri ile (I= 0.1 M NaNO ₃ , 0.1 M Na ₂ SO ₄ , 0.1 M CH ₃ COONa ve 0.1 M HCOONa) sabitlenen 5x10 ⁻³ M fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerleri ve standart sapması	69
Tablo 4.24. Fe ₂ O ₃ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun kation için elde edilen doğrusal pH aralığı, eğim ve R ² değerleri	75
Tablo 4.25. Fe ₂ O ₃ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun anyon için elde edilen doğrusal pH aralığı, eğim ve R ² değerleri	75
Tablo 4.26. Fe ₂ O ₃ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun farklı pH' larda hesaplanan cevap zamanı değerleri (t ₉₅)	76
Tablo 4.27. Fe ₂ O ₃ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun kationlar için seçicilik katsayıları	77
Tablo 4.28. Fe ₂ O ₃ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun anyonlar için seçicilik katsayıları	77
Tablo 4.29. Fe ₂ O ₃ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun tekrarlanabilirliğini gösteren ortalama ve standart sapma değerleri	78
Tablo 4.30. Fe ₂ O ₃ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun hareketli ortamdaki tekrarlanabilirliğini gösteren ortalama ve standart sapma değerleri	81
Tablo 4.31. Fe ₂ O ₃ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrot ve cam elektrotla alınan pH ölçüm değerleri (n=3)	82
Tablo 4.33. Çeşitli içeceklerin kalibrasyon sonucu bulunan ve literatürdeki sitrik asit miktarları	87
Tablo 4.34. Gribex ilacında kalibrasyon sonucu bulunan sitrik asit miktarı (n=4)	89

1. GİRİŞ

pH, bir çözeltinin asitlik veya bazlık derecesini gösteren ölçü birimidir. Tüm kimyasal ve biyolojik prosesler pH' ya bağımlı olduğundan pH ölçümü, oldukça önemlidir [1].

pH ölçümü için pek çok yöntem geliştirilmiştir. Doğruluğunun ve güvenilirliğinin yüksek, uygulamasının kolay ve ucuz, uygulama alanının geniş olması nedeniyle biyoloji ve tıp gibi bilim dallarında, fabrikalarda ve özellikle analitik kimya, elektrokimya ve biyokimya gibi kimya dallarının araştırma laboratuvarlarında rutin pH analizlerinde en fazla kullanılan yöntem potansiyometrik pH ölçümüdür [2].

Günlük hayatta pH ölçümleri, farklı metotlar kullanılarak yapılır ve ölçümler için genellikle cam elektrot kullanılır. Cam elektrot, geniş pH aralığında cevap verme, yüksek seçicilik ve duyarlılık gösterme, cevap zamanının kısa olması, uzun kullanım ömrü ve yüksek tekrarlanabilirlik gibi pek çok avantaja sahip olduğundan yaygın olarak kullanılmaktadır. Tüm bu avantajlara rağmen cam elektrodun kırılabilirlik, alkali metal iyonlarına karşı duyarlılığı, kalibrasyon gerekliliği ve F^- iyonlarının elektroda etkisi, gibi bilinen dezavantajları vardır ve bu dezavantajlar cam elektrodun kullanımını sınırlandırır [3-5].

Cam elektrodun kullanımındaki sınırlandırmalar nedeniyle alternatif pH elektrotlara ihtiyaç duyulmuştur. Cam elektroda alternatif olarak geliştirilen elektrotların bir türü metal oksit temelli pH elektrotlardır [6]. Metal oksit temelli pH elektrotlar, yüksek sıcaklık ve basınçlarda kararlı olma, mekanik dayanıklılık, minyatürizasyona uygun olma (in-vivo ve küçük hacimle ölçümler için), hazırlanmasının kolay olması, maliyetinin düşük olması, korozyif ortamlarda çalışması, direncinin düşük olması, cevap zamanının kısa olması ve kullanım ömrünün uzun olması gibi avantajlara sahiptir. Metal oksit temelli pH elektrotların sahip olduğu bu avantajlar nedeniyle metal oksitler üzerinde kapsamlı bir şekilde çalışılmıştır [7-9].

Tez kapsamında hazırlanan kompozit pH elektrot, Silikon/Grafit/Sülfatlanmış Fe_2O_3 temel teşkil etmekte, hareketli ortamlarda kullanılabilen bir baştan öbür tarafa kanal bulunduran (flow-through) mikro hacimli akış hücrelerinin dizaynına izin vermektedir. Hazırlanan akış hücreleri, akış enjeksiyon analizlerinde, iyon kromatografi (IC) ve kapiler elektrokromatografi tekniklerinde dedektör olarak kullanılmaktadır.

Çalışmada, sülfatlanmış Fe_2O_3 kullanılarak epoksi, PVC ve silikon temelli pH elektrotlar hazırlanmış, bu elektrotların durgun ortamda potansiyometrik performans özellikleri araştırılmış ve bu elektrotlardan en iyi performans gösteren silikon temelli pH elektrot, hareketli ortamda dedektör olarak kullanılarak gerçek numune analizi yapılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. pH' ın Tanımı

pH, bir çözeltinin asitlik veya bazlık derecesini gösteren ölçü birimidir. 0' dan 14' e kadar olan bir skalada ölçülür. pH teriminde p; eksi logaritmanın matematiksel sembolünden, H ise hidrojenin kimyasal formülünden türetilmiştir [1].

pH, bir ortamdaki hidrojen iyonları aktivitesinin negatif logaritması olarak tanımlanır. Bu tanıma göre, bir çözeltinin pH' ı ölçüldüğü zaman ölçülen, H^+ iyonlarının derişimi değil aktivitesinin negatif logaritmasıdır.

$$pH = -\text{Log} (a_{H^+}) \quad (1)$$

Aktivite terimi, bir türün etkin derişiminin bir ölçüsüdür ve H^+ iyonu için a_{H^+} ile gösterilen aktivite aşağıdaki formül ile tanımlanır.

$$a_{H^+} = \gamma_{H^+} [H^+] \quad (2)$$

Burada, $[H^+]$ hidrojen iyonlarının molar derişimi, γ_{H^+} ise birimsiz bir çokluktur ve aktivite katsayısı adını alır. Aktivite katsayısının, iyonların yükleri ve ortalama büyüklükleri yardımıyla hesaplanabileceği teorik bir eşitlik, P. Debye ve Hückel tarafından 1923 yılında türetilmiştir. Debye-Hückel eşitliği olarak bilinen bu eşitlik aşağıdaki gibidir.

$$-\log \gamma_x = \frac{0,51 Z_x^2 \sqrt{\mu}}{1 + 3,3 a_x \sqrt{\mu}} \quad (3)$$

γ_x ; x türünün aktivite katsayısı,

Z_x ; x türünün yükü,

a_x ; hidratize X iyonunun nanometre cinsinden etkin çapı,

μ_x ; çözeltinin iyonik şiddetidir.

İyonik şiddet, çözeltideki iyonların toplam derişimine ve bu iyonların her birinin yüküne bağılı olan bir çözelti özelliğidir [10].

2.2. pH Skalası

Canlı organizmalarda veya bilimsel araştırmalarda hidrojen iyonu (H^+) derişimindeki küçük değışikler çok önemli sonuçlar ortaya çıkarabilir. Bundan dolayı, bilim adamları sürekli olarak hidrojen iyonu derişimi ile ilgilenmişler ve bunu ölçme teknikleri geliştirmişlerdir.

1909 yılında, İsveç' li kimyacı Sorensen hidrojen iyonu derişimini ölçmek için "**pH skalası**" denen bir yöntem geliştirerek, hidrojen iyonu derişimini matematiksel olarak aşağıdaki formülle ifade etmiştir.

$$[H^+] = 1 \times 10^{-pH} \text{ mol/L} \quad (4)$$

Veya

$$pH = -\log [H^+] \quad (5)$$

Sorensen' in geliştirdiğı yönteme göre bir çözeltinin pH' sı, bu çözeltinin hidrojen iyonu $[H^+]$ derişiminin eksi (-) logaritmasına eşittir.

pH skalasının logaritmik olarak ifade edilmesinin sebebi, çok küçük rakamlar ile gösterilen $[H^+]$ iyonu derişimini tam sayılarla ifade etmektir. Örneğin, hidrojen iyon derişimi 1×10^{-5} mol/L olan bir çözeltinin pH değeri 5' dir.

Oda sıcaklığında saf suyun hidrojen iyonu $[H^+]$ derişimi 1×10^{-7} mol/L' dir. Bundan dolayı saf suyun pH değeri 7' dir. Saf suda $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ mol/L' dir.

Bir çözeltinin pH değeri 0-7 arasında ise çözelti asidik, 7-14 arasında ise çözelti bazik, 7 ise çözelti nötrdür [11].

Bazı doğal, biyolojik numuneler ve endüstriyel ürünlerin yaygın pH değerleri aşağıda Tablo 2.1' de verilmiştir [1].

Tablo 2.1. Bazı doğal, biyolojik numuneler ve endüstriyel ürünlerin yaygın pH değerleri

Madde	pH
Tuzruhu	-1.0
Gastrik Asit	1.5–2.0
Limon	2.4
Kola	2.5
Sirke	2.9
Portakal	3.5
Bira	4.5
Asit yağmuru	<5.0
Kahve	5.0
Çay	5.5
Süt	6.5
Su	7.0
İnsan tükürüğü	6.5–7.4
Kan	7.34–7.45
İdrar (alınan besine bağlı olarak)	5.0–8.0
Safra sıvısı	7.0–8.0
Gözyaşı	7.4
Pankreas özsuğu	7.8–8.0
Beyin omurilik sıvısı	7.4
Deniz Suyu	8.0
El Sabunu	9.0–10.0
Çamaşır Suyu	12.5

2.3. pH' nın Önemi

Çoğu kimyasal ve biyolojik olaylar pH' ya bağımlı olduğundan pH, en yaygın laboratuvar ölçümlerinden biridir. pH ölçümü, bir maddenin kimyasal özelliklerini belirlemede önemli bir parametredir. Bu nedenle çözelti ortamındaki kimyasalların veya biyomoleküllerin çözünürlüğü, kimyasal reaksiyonların hızı veya oranı pH' ya bağlıdır. Reaksiyon ortamında istenen reaksiyonu optimize etmek ve istenmeyen reaksiyonları önlemek için pH kontrolü gereklidir.

Tüm organizmaların vücut sıvılarının spesifik bir pH aralığı vardır. İnsan kanı pH' sının 0.03 pH birimi kadar küçük bir değerde değişmesi ile vücut fonksiyonları büyük ölçüde azalır.

Göllerin, nehirlerin ve okyanusların pH değerleri birbirinden farklıdır ve orada yaşayan bitki ve hayvan türlerine bağlıdır. Toprak pH' sı bitkilerin yaşayabilirliğini etkiler ve tarımsal üretimde önemlidir. Fabrikalardan ve evlerden gelen atıksu, suyun pH değişimine neden olur.

pH ölçümü, kimyasal reaksiyonların kontrolü için temel oluşturur. İçme suyu, besin, ilaçtan; kağıt, plastik, yarı iletkenler, çimento, cam veya tekstil gibi birçok endüstride gereklidir [3].

2.3.1. İnsan Vücudu İçin pH' nın Önemi

Sadece insanda değil, tüm canlılarda, hemen hemen tüm metabolik olaylar enzimler ve hormonlarla işlemektedir. Canlılığın devamında anahtar rol oynayan molekül ve bileşiklerin büyük bir kısmı (enzimler ve hormonlar gibi), protein yapıdadır. Proteinlerin en önemli özelliklerinden biri de, hassas pH derecelerine bağımlı olmalarıdır. Ortamdaki pH derecesi belirli bir seviyenin altında veya üstünde olduğunda, proteinler '**denatürasyon**' adı verilen değişime uğrarlar ve biyolojik işlevlerini yitirirler [12].

2.3.2. İnsan Vücudunda pH Dengesinin Önemi

Hemen hemen tüm biyolojik işlevler belirli pH değeri varlığında gerçekleşir. Asit-baz dengesinin asit yönüne kayması; organizmayı nötral ya da bazik ortama gereksinimi olan bazı metabolizma işlevlerinde derhal reaksiyona zorlar.

Birçok kronik hastalığın, örneğin; egzama, selülit, kemik erimesi, eklem iltihabı, tırnaklarda, saçlarda, dişlerde bozukluk, sinir ağrıları, uykusuzluk, mide-barsak ve böbrek hastalıkları oluşumunda asit fazlalığı rol oynamaktadır.

Vücut, yaşamsal önemi olan kan pH değeri değişimini önlemek için tüm tampon rezervlerini kullanır. Ani ve şiddetli asit ataklarında rezervler yetersiz kalır. Hücre ve dokularda hasarlar oluşur. Kalp krizi ve inme en büyük asit facialarıdır. Hayati tehlike oluşturacak organ hasarından kaçınmak için vücut kendi mineral deposunu kullanır. Bu depolar vücut fonksiyonu için önem sırasına göre ard arda boşalır. Önce saç köklerindeki ve tırnaklardaki, daha sonra damarlardaki, dişlerdeki ve en sonunda da kemiklerdeki mineral depoları kullanılır. Sürekli mineral kaybı, giderek artan bedensel çöküntüye neden olur. Kemik erimesi, astroz, damar sertliği; organlardaki sürekli olan asit fazlalığının etkileri sonucunda ortaya çıkar. Vücuttaki performans düşüklüğünü gidermek için başvurulmuş kahve ve şekerli enerji içecekleri asit fazlalığının oluşumundan sorumlu maddeler olup, tekrar içilmeleriyle mevcut asit fazlalığını daha da artırır.

Nötralize olmaları için vücuttan sağlanan mineral maddelerle birleşmeye zorlanan asitler, asit tuzlarını oluşturur. Ancak bu tuzların çözünürlüğü az olduğundan vücuttan atılmaları da çok zordur. Böylece dokularda ve organlarda birikmeye başlarlar. Örneğin, yağ dokusunda olan ve derinin portakal kabuğu görünümünü aldığı bir birikme biçimi selülitir.

İnsan organizmasında %70 baz %30 asitten oluşan bir denge olmalıdır. Ancak çoğu insanda bu tersinedir. Asit fazlalığı yanlış beslenme ve stresle oluşur. Beslenmede et, şekerli ürünlerin, beyaz un ürünlerinin fazla olması en önemli etkindir. Çok sağlıklı beslenmelerine rağmen aceleci, telaşlı ve stresli yaşayan insanların vücutlarında asit fazlalığı vardır. Sigara ve alkol kullanımı da asit fazlalılığına yol açmaktadır [13].

2.4. İnsan Vücudunun Bazı Doku ve Vücut Sıvılarının pH' ları

2.4.1. Kanın pH' sı

Tüm doku ve vücut sıvılarının normal pH' sı (mide hariç) biraz baziktir. En kritik pH ise kandadır. Diğer tüm organ ve vücut sıvıları kanın pH' sını 7.35 ve 7.45 arasında tutmaya çalışır. Bu sürece **homeostazis** denir.

Temiz kanda (Arteriyel kan) normal pH 7.4' tür. Kirli kanda (Venöz kan) ise karbondioksitin fazladan ilavesi ile pH 7.35' e kadar düşebilir. Temiz kanda normal pH 7.4 olduğundan insanda pH bu değerin altına düşerse asidozun varlığı bunun üzerine çıkarsa alkalozun varlığı kabul edilir. İnsanın birkaç saat kadar yaşayabileceği en düşük pH sınırı 6.8 en yüksek sınır ise 8.0' dir [14].

Arteriyel pH değerlerinin aralığı Tablo 2.2' de gösterilmiştir.

Tablo 2.2. Arteriyel pH değerlerinin aralığı

ASİDOZ	NÖTRAL	ALKALÖZ
pH 1 -7.40	pH 7.41	pH 7.42-14.0

Asidoz ve alkalozun varlığında solunum sistemi devreye girer. Solunum sistemi organizmanın pH' sınırın düzenlenmesinde etkilidir. pH' nın kontrolünü kanın CO₂ düzeyi üzerinden yapar. Kandan solunum mekanizmasıyla CO₂ elimine edildikçe pH yükselir. Tersine kanda, CO₂ artışı pH değerini düşürerek asidoza neden olur. Organizmada asidoz geliştiği zaman solunum sistemi bu durumu düzeltmek için uyarılır. Bunun sonucunda hızlı ve derin solunum ile organizmadan daha fazla karbondioksit elimine edilmeye çalışılır [15].

2.4.2. Mide pH' sı

Mide, yemek borusu ile bağırsaklar arasında besinlerin mekanik ve kimyasal sindirimi için tutulduğu yerdir. Mide özsuyu, HCl (hidroklorik asit) içerdiği için mide pH' sı asidiktir. Mideden sonraki ortamın pH' sı ise baziktir. Midede açken pH 1-2 arasında iken yemeklerle bu değer 4' e kadar yükselebilir.

Mide çeperinde pH' nın fazla düşmesinden dolayı yaraların oluşması sonucu mide ülseri meydana gelir. Hemen hemen her asit düzensizliği olan kişide mide ülseri ya da gastrit bulunur. Ülserin iyileşebilmesi için mide pH' sı 4' ün üzerine çıkmalıdır [16,17].

2.4.3. İdrar pH' sı

İdrar pH' sının normal değeri yetişkinde 4.5-8.0 arasındadır. Ortalama pH 6 olarak kabul edilebilir. Sonuç olarak idrar pH' sı asidiktir. Bekletilen idrar, ürenin amonyağa parçalanması ile alkali hale gelir.

İdrar pH' sı, kan transfüzyonları, kusmalar, uzun süren soğuk banyo, alkali yapıcı maddelerin fazla alımı ile artar. Asidozlar, şeker hastalığı, kronik nefritler, gut, lösemi, yüksek proteinli diyet, asidik ilaçların alınması, sakkarin alınması, C vitamini eksikliği ve akut eklem romatizması idrar pH' sının azaldığı bazı durumlardır [18].

2.4.3.1. Böbrek Taşı

Hayati öneme sahip olan bu kıymetli organımızın iç havuzcuk denilen kısımlarında, bazı etkenlerden dolayı kum ve taş oluşabilir.

Sağlıklı bir kişide idrarın pH derecesi 5.8–6.2 arasında değişir. Bazı hastalıklar nedeniyle veya bazı gıda maddelerinin sürekli ve çok yenmesinden idrarın pH derecesi 5.8' den aşağı veya 6.2' den yukarı olabilir. Bu iki sınır değer dışındaki idrar içerisinde ayrı ayrı çeşitli mikroplar üreme imkanı bulur ve böbreklerde ayrı tiplerde taşların oluşmasına neden olur. Bu taş tipleri şunlardır:

a) Kalsiyum Okzalat Tipi Taş

En fazla rastlanan taş tiplerinden biridir. Okzalik asit yediğimiz karbonhidratlı gıdaların sindirim kademeleri sırasında meydana gelir ve idrar içerisinde okzalik asit hemen herkeste bulunur. Bu asit idrarda bulunan kalsiyum ile birleşerek kalsiyum okzalat tipi kum ve taşı oluşturur. Bu taşın oluşmasının nedeni pH derecesinin 5.2' den aşağıya düşmesidir.

b) Kalsiyum Fosfat Tipi Taş

Nefrit, piyelonefrit, kanser, cilt hastalıkları, deri yanması gibi rahatsızlıklarda pH derecesi yükselir. Bundan dolayı idrar içersinde çeşitli mikroplar ürer ve böbreklerde fosfat tipi taş oluşur. Bu taş tipi daha çok böbrek rahatsızlığı olanlarda görülür.

Bu nedenle idrarın pH' sını ölçerek düşük ise yükselten, yüksek ise düşüren gıdalarla beslenilmelidir.

İdrar pH' sını yükselten gıdalar; Lahana, patates, karnabahar, pırasa, domates, zeytin, salatalık, incir, turp, nar, muz, çilek, erik, kiraz, kaysı, şeftali, elma, armut, ıspanak, kereviz, marul, süt, havuç, limon, portakal ve üzüm.

İdrar pH' sını düşüren gıdalar; Margarin, pirinç, ekmek, bisküvi, badem, soğan, tere yağ, unlu besinler, enginar, bezelye, mantar, mercimek, kuru fasulye, peynirler, fıstık, ceviz, yumurta, etler, av etleri ve beyaz etler [19].

2.4.4. Tükrük pH' sı

Tükrük pH' sı, 6.7–7.4 arasındadır. Tükrük salgılanma hızı arttığında, karbondioksit kaybı ve bikarbonat yoğunluğunun artması ile pH değeri 7.8' e kadar yükselebilir. Kanda CO₂ yükseldiğinde ise tükrüğe geçer ve pH düşebilir. Tükrük pH değeri, kan karbondioksit seviyesine göre değişir. Çoğunlukla sabahları ve aç karnına düşük olan pH, daha sonra giderek yükselir [20].

Tükrük, kalsiyum ve fosfor gibi inorganik maddeler içerir. Kalsiyum karbonat ve fosfatlar alkali pH' da çökerler. Dolayısıyla pH' nın yükselmesi halinde kalsiyum, fosfor gibi maddelerin çökmesi sonucu diş taşları oluşur. pH değeri 5.5' in altına düştüğü zaman diş minesinde çözünme nedeniyle diş çürümeleri meydana gelir. Hemen hemen bütün gazlı içeceklerin ve çoğu meyveli içeceklerin pH değeri 5.5' in altındadır. pH değeri 2.7 olan kola gibi içecekler asit içeriği yüksek içeceklerdir ve bu içeceklerde kullanılan fosforik asit diş minesindeki kalsiyuma zarar verdiği için çürüme riskini artırır. Bu nedenle gazlı içecekler içildikten hemen sonra ağızdaki asitlik olabildiğince çabuk nötralize edilmelidir. Bunun en iyi yolu ise şekersiz sakız çiğnemektir. Sakız tükrük üretimini artırarak asitleri nötralize eder [21].

2.4.5. Cildin pH' sı

Cilt yüzeyindeki hidrolipid film tabakası su içerdiğinden, cildimizin pH değeri ölçülebilir. Cildin ortalama pH değeri 5.5 olarak belirlenmiştir. Bu değer, ciltte bulunan asidik maddelerden (ter, sebum ve cilt hücreleri) kaynaklanır.

Cildin asidik özelliğinin işlevi, "**koruyucu asit örtü**" terimiyle açıklanmıştır. Görevi, cildi zararlı mikroorganizmalardan ve çevrenin zararlı etkilerinden koruyarak, cildi enfeksiyon, alerji, tahriş ve kuruluğa karşı korumaktır. Buna ek olarak, bozulmamış asit örtüsü doğal deodorant etkisi gösterir. Vücut kokusuna neden olan,

terin içeriğindeki maddelerin bakteriler tarafından parçalanması engellenir. Bu yüzden, cilt bakımı ve temizliğindeki en önemli beklenti koruyucu asit örtüsünün mutlaka devam ettirilmesidir [22].

Cildin pH değeri yaşa göre değişir. Yeni doğan çocukların cilt pH' sı nötrale yakındır ve zamanla hızlı bir şekilde asidik olur. Yirmili yaşlardan önce cildimiz genellikle sağlıklı görünür ve incindiği zaman hızlı bir şekilde iyileşir. Ancak ilerleyen yaşlarda cildin pH' sı daha nötral olur. Dolayısıyla cilt zayıflar ve incindiği zaman daha yavaş iyileşir. Cildin pH' sı 6' nın üzerine çıktığında cilt problemleri ortaya çıkar. Bu problemler; cilt daha az esnek olduğu için kurur ve kırılmaya başlar, sarkmaya başlayan ciltte yağlı tabaka yok olur [23].

2.4.5.1. Aknede pH' nın Rolü

Önemli bir cilt problemi olan aknede pH' nın rolü büyüktür. *Propionibacterium* akneleri, normalde ciltte yaşayan ve aknenin var olup olmadığına bakılmaksızın tüm insanlarda bulunan bir bakteridir. Ancak akneye eğilimi olan kişilerde bu bakterinin sayısı çok fazladır. Bu bakterinin çoğalması cildin pH değerine bağlıdır. Bu artış normal cilt pH' sı 5.5' de minumumdur. Bazik pH' ya doğru az bir değişim, bakterinin gelişimine daha iyi bir ortam sağlar [23].

Cilt yüzey pH' sı arttığında ortaya çıkan diğer rahatsızlıklar ise egzama, kontakt dermatit, atopik dermatit ve cilt kuruluğudur.

Cilt temizliği için genellikle sabunlar kullanılır. Ancak sabunlar oldukça bazik (pH 9–11) olduğundan cildin pH' sını artırır ve cildin kurummasına neden olurlar. Bu nedenle kuru cildi olan insanlara asidik temizleyicileri kullanmaları tavsiye edilir. Asidik temizleyiciler, nötral veya bazik temizleyicilerden daha az tahriş edicidir.

Cildin fazla temizlenmesi ise iyi değildir. Çünkü cildin sıkça yıkanması, cildin asit-baz dengesini olumsuz etkileyerek, bir çok katmandan oluşan cildimizin en üst tabakasını değişime uğratar ve böylece deri, nem kaybına uğrayarak, zararlı maddelerin içeriye nüfuz etmesini engelleyemez hale gelir. Normal cilt tipine sahip olan insanlarda bu nem kaybı bir gün içinde kapanabilir. Nem kaybı ise kuru ve hassas cilt tipinde egzama gibi hastalıkların görülmesine yol açmaktadır [24,25].

2.5. pH Ölçümü

pH, tüm proseslerde ölçülebilen ve kontrol edilebilen önemli bir parametre olduğundan çeşitli alanlarda pH ölçümü yapılır. pH ölçümü daha çok suyla çalışan endüstrilerde yapılmasına rağmen, ziraatte, atıksu arıtımında, çevresel izlemede, araştırma ve geliştirmede, balıkla ilgili endüstrilerde ve biyolojik endüstrilerde de yapılır. Bu nedenle pH ölçümünün nerede ve niçin önemli olduğu tartışılmalıdır [26].

2.5.1. Çeşitli Alanlarda pH Ölçümü

2.5.1.1. Tekstil, Boyama

Tekstil endüstrisinde pH ölçümü, ürün testi için gereklidir. Örneğin bir kumaşın ter gibi maddelerle nasıl reaksiyon vereceği test edilmelidir. Sentetik kumaşlar geliştirirken güvenliği ve dayanıklılığı sağlamak için pH ölçümü gereklidir.

Boyama prosesinde de pH ölçümü, vazgeçilmezdir. Çünkü boyanın kalıcılığı ve boyama işleminin hızı boya banyosunun pH' sına bağlıdır. Bu nedenle uygun pH değerini korumak için boya banyosunun pH' sı otomatik olarak ayarlanır [26].

2.5.1.2. Kimya

pH ölçümü, kimyasal reaksiyonların kontrolü için temel oluşturduğundan hemen hemen tüm kimyasal ürünlerin üretimi sırasında yapılır. Bu ürünlere plastik, gübre, yarıiletkenler gibi elektronik endüstriyel materyaller, çimentolar veya camlar örnek verilebilir. İstenen reaksiyonu optimize etmek ve istenmeyen reaksiyonları önlemek için çözeltilerin pH kontrolü çok önemlidir. Örneğin plastiklerin üretim prosesinde pH, sıkı bir şekilde kontrol edilir. Özellikle polimerizasyon ve kondenzasyon gibi uzun zincirli moleküler ürünlerin üretildiği proseslerde pH daha sıkı kontrol edilir.

Azotlu gübreler, potasyum nitrat ve fosfat gübreleri gibi kimyasal gübrelerin üretim verimini artırmak için pH kontrol edilir. pH ölçümü çimento ve cam üretiminde de önemlidir. Örneğin işlenmiş camın saydamlığı pH' dan oldukça etkilenir [26].

2.5.1.3. Kağıt, Kağıt Hamuru

Kağıt ve kağıt hamurunun imalat işleminde pH ölçümü, daha sık ve sürekli olarak yapılır. Kimyasalların tüketimini azaltmak ve donanımın korozyonunu engellemek için; ısı ile yumuşatma, ağartma, kağıtların geri dönüşümü gibi işlemlerde pH kontrolü önemlidir. Dayanıklılık ve kurutma hızı kağıdın pH' sına bağlı olduğundan pH, kalite kontrolün önemli bir parçasıdır ve kesinlikle kontrol edilmelidir [26].

2.5.1.4. Metaller ve Mineraller

Her metal, belirli bir pH' da kendiliğinden çözünmeye eğilimlidir. Bu özelliğe dayanarak, işlenmemiş maden cevheri veya metal karışımından belirli bir materyal çıkarılacağı zaman cürufu çözmeksizin sadece istenen metali çıkarmak için pH kontrol edilir. Örneğin bakır ve çinkonun bir karışımı asidik elektrolitik çözeltiye yerleştirilirse ve elektroliz edilirse sadece bakır negatif elektroda ayrılır [26].

2.5.1.5. Elektrik, Elektrokimya

Bu alanda pH ölçümü, metal yüzeylerin asitle oyulması, kaplanması ve pillerin üretimine uygulanır. Bir kaplama çözeltisinin pH kontrolü, sonucu oldukça etkiler. Kaplama çözeltisinin pH' sı kontrol edilmezse kaplama soyulur ve istenen renk ve parlılık sağlanamaz [26].

2.5.1.6. Elektrik Gücü, Gaz

Termal güç fabrikalarında kullanılan geniş buhar kazanları suyunun pH' sı, boruların korozyonunu önlemek için 8' in üzerinde tutulur. Bunun için buhar kazanı suyunu bazik tutmak gerekir. Ancak buhar kazanı suyu çok bazik olursa kalsiyum oksit oluşur ve buhar kazanının duvarına bağlanır. Bu nedenle termal güç fabrikalarının buhar kazanlarında pH yaklaşık 9.4' de tutulmalıdır.

Gaz endüstrisinde sıvılaşmış gazdaki suyun pH' sı, tankların ve boruların korozyonunu önlemek için karıştırma işleminde kontrol edilir [26].

2.5.1.7. İlaç ve Kozmetik

İlaç ve kozmetik endüstrilerinde, üretimdeki kimyasal reaksiyonları kontrol etmek için pH ölçülür. Reaksiyonların hızı çözeltinin pH' ına bağlıdır ve reaksiyonun son noktası pH bilinerek tahmin edilebilir. Örneğin antibiyotikler üretilirken fermantasyon işleminde, yüksek verimi sağlamak ve antibakteriyel özellikleri korumak için pH kontrol edilmelidir. İlaç ve kozmetikler vücuda alınmadan önce veya cilde uygulanmadan önce sıkı bir kalite kontrol gerektirir. Eğer cilt ve kozmetik ürünleri arasında büyük bir pH farkı varsa etkiler olumsuz olabilir veya ilacın pH' ı uygun değilse ilaç zehirli olabilir [26].

2.5.1.8. Balıklar

Suyun pH dengesi deniz yaşamını oldukça etkiler. Avlanma yerleri ve balık havuzlarının su kalitesi, pH ölçülerek belirlenebilir. Bu nedenle balık havuzları için bir yer seçilirken pH faktörü dikkate alınır. Çeşitli avlanma yerlerinden toplanan balıkların pH değeri ölçülerek balığın tazeliği hakkında bilgi edinilebilir [26].

2.5.1.9. Akvaryum

Suyun pH değeri akvaryumculukta çok önem kazanmıştır. Her balık veya bitki türü, sağlıklı yaşayabilmek için belli sınırlar içindeki pH değerlerini gerektirirler. Bazı türler, 6.5–8.5 gibi geniş bir pH aralığında sorunsuzca yaşamlarını sürdürürken bazıları 5.5–6.5 aralığı gibi özel su şartlarına gereksinim duyarlar.

Sudaki hızlı pH değişimleri ise tehlikelidir. Çoğu zaman, suyun mutlak pH derecesinden çok, pH' ın dengede sabit tutulması önemlidir. Çünkü balıklar, bitkiler ve mikroorganizmalar ani pH değişimlerinden son derece olumsuz etkilenirler. Bu nedenle akvaryumun pH değeri sürekli ölçülerek kontrol edilmelidir [27].

2.5.1.10. Besin ve Mayalama

pH ölçümünü en çok gerektiren besin ve mayalanma ürünleri; ekmek, içki, bira, soya sosu, peynir ve süt gibi ürünlerdir. Bu ürünlerin üretimi enzim reaksiyonlarını içerdiğinden üretimde enzimlerin aktivitesi önemlidir. Enzimlerin aktivitesi ise pH' dan oldukça etkilenir ve her bir enzimin optimum pH değeri vardır.

Bazı besinlerin tadı ve güvenilirliği açısından da pH önemlidir. Her bir besinin optimum pH değeri vardır. Bu değerden çok düşük veya çok yüksek pH' larda besin tadını veya güvenilirliğini kaybeder [26].

2.5.1.11. Ziraat (Çiftçilik), Hayvan Çiftçiliği

Bitkilerin gelişimi ve büyümesi, pH ile yakından ilgilidir. Her bitkinin gelişimi için gerekli olan belirli bir pH değeri vardır.

Tarlalarda toprak ve suyun pH ölçümü, üretimin artması ve tarımsal ürünlerin gelişiminin kontrolü için önemlidir.

Çiftlik hayvanları endüstrisinde araştırmacılar, hayvanların kanının ve besinlerinin pH' sını ölçerek pH' nın hayvan sağlığı ve gelişimi ile ilişkisini incelerler. Suni aşılama yaparken, etin ve yumurtanın tazelik testini yaparken pH' yı kontrol ederler [26].

2.5.1.12. Su Kaynağı/Kirli Su

Su arıtma tesislerinde, nehirlerden ve göllerden alınan su, klor ile dezenfekte edilir. Kirlilikler dibe çöktürülür, süzülür ve kompleksleştirici bir reaktifin yardımıyla uzaklaştırılır. Bu aşamada suyun pH' sı, klor ve reaktifin etkili olabilmesi için uygun bir değerde tutulmalıdır. [26].

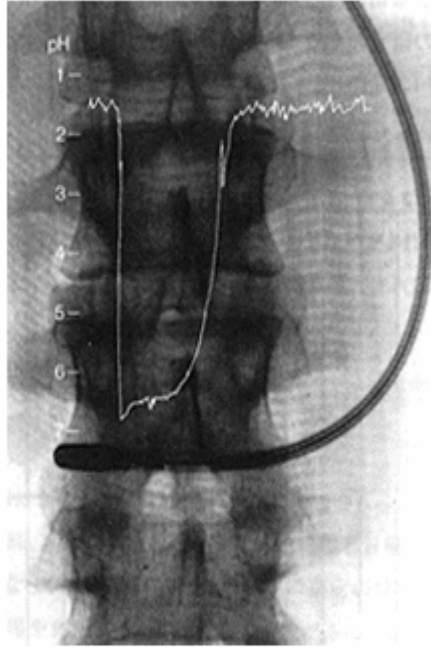
2.5.1.13. Tıbbi Alanlar

Tıbbi alanda pH ölçümü, belirteçleri ayarlamak için yapılır. Aynı zamanda tıbbi araştırma, tıbbi deneme ve tedavi için; kan, mide özsuyu ve idrar gibi vücut sıvılarının pH' sı ölçülür. Diş fakültelerindeki araştırmacılar dişin çürüme nedenini araştırırken pH' yı ölçerek yemekten beş dakika sonra ağızda pH' nın azaldığını ve pH 2.5' den daha az olduğunda ise ağızdaki sıvının diş minesini çözmeye başladığını tespit etmişlerdir [26].

Son yıllarda araştırmacılar, çok küçük boyuttaki pH elektrotlarla mide özsuyunun pH' sını ölçerek reflü rahatsızlığını teşhis etmektedirler. Reflü, asitli mide içeriğinin yemek borusuna kaçması ve asidin burada hasar yapması sonucu oluşan bir mide rahatsızlığıdır. Bu hastalığın tanısı için ucunda pH ölçen bir kısım bulunan kablo

şeklinde bir kateter, burundan geçirilerek yemek borusu ile midenin birleşme yerine, asit ölçümü yapmak üzere yerleştirilir. Bu kateter hastanın rahatça üzerinde taşıyabileceği kadar küçük bir kayıt cihazına bağlanır. Böylece hastanın mide asit içeriği 24 saat boyunca izlenerek reflü rahatsızlığının var olup olmadığına karar verilir [28].

Şekil 2.1’ de mide ve onikiparmak bağırsağına takılan bir pH elektrot ile yapılan ölçüm örneği görülmektedir.



Şekil 2.1. Mide ve onikiparmak bağırsağına takılan bir pH elektrot ile ölçüm örneği

Vücut sıvılarının pH değerlerinin ölçülmesi oldukça önemlidir. Vücut sıvılarının pH değeri ölçülerek çeşitli hastalıklara teşhis konulabilmektedir. Tablo 2.3’ de bazı vücut sıvılarının pH değerleri verilmektedir.

Tablo 2.3. Bazı vücut sıvılarının pH değerleri

Vücut sıvıları	pH değerleri
Mide özsuğu	1.5-2.0
Cilt	4.5-6.0
Vajinal sıvı	4.4-5.6
Duedenal özsuğu	5.0
İdrar	4.8-8.0
Tükürük	5.0-7.5
Cerihat sıvısı	6.0-6.8
Ter	7.0-8.0
Gözyaşı	7.2
Beyin sıvısı	7.3-7.5
Anne sütü	6.6-6.9
Kan	7.42
Bağırsak özsuğu	7.7
Rahim sıvısı	8.0-8.8
Testis sıvısı	8.3
Mide sakatat	8.0
Meni	8.9-9.5

2.5.1.14. Baskı

En yaygın baskı metodu olan Ofset baskıda daldırma sıvısının kontrolü birçok karmaşık faktörleri içerir. pH' nın ayarlanması, bu faktörlerden biridir ve en önemlisidir. pH; mürekkebin kuruluşunu, renk tonunu ve fotoğraflık baskının berraklığını oldukça etkiler [26].

2.5.1.15. Çevresel Kirlilik

Su kalite yönetmeliğine göre, akan suyun pH' sı, en çok ölçülen parametrelerden biridir. pH, kirliliğin belirli bir türünü göstermemesine rağmen suya ait yaşamın devamlılığı hakkında bilgi verir. Çok yüksek ve düşük pH değerleri, su kirliliğine neden olabilir.

Endüstriyel atık suyunun neden olduğu su kirliliğine karşı tüm fabrikalar, atık boşalmasını kontrol etmelidir. Her fabrika, atık suyunu deşarj standartına uygun bir duruma getirmeyi amaçlar. Bu işlemde pH ölçümü çok önemlidir. Örneğin kaplama sanayinde atık sudan siyanür veya kromun uzaklaştırılması sırasında ortamın pH değeri oldukça önemlidir [26].

2.5.1.16. Diğer pH Ölçüm Alanları

✓ Kriminal Araştırmalar

Kriminal araştırmalarda pH ölçümü, oldukça önemli bir parametredir. Çünkü pH ölçümü ile kurbanın ölüm zamanı belirlenebilir.

✓ Alışveriş Merkezleri ve Tüketici Merkezlerinde Ticari Eşyanın Test Edilmesi

Alışveriş merkezleri ve tüketici merkezlerinin araç gereçlerinin test edilmesi, ticari eşyaların kalite kontrolü için gereklidir. Bu kalite kontrol, tüketicilerin ticari eşyaları sıkıntı olmaksızın satın alabilmelerini, kullanabilmelerini ve yiyebilmelerini sağlar. pH ölçümü ile kumaştaki boyanın kalıcılığı veya besinin tazeliği hakkında bilgi edinilebilir.

✓ Fotoğraf Yıkama (banyo) Laboratuvarları

Fotoğraf yıkama çözeltilisinin pH kontrolü, mavi gökyüzünün, parlak kırmızı bir çiçeğin ve cilt tonlarının rengini tam olarak verebilmek için çok önemlidir. Renk negatifleri için yıkama çözeltilisinin pH değeri, yıkama işlemlerine bağlı olarak 3' den 12' e değişir. pH' da az bir değişim renklerde farklılığa neden olabilir.

✓ Bitki Fizyolojisi

pH ölçümü, bitki fizyolojisinde önemlidir. Bitki yetiştirme denemesi yapıldığında veya çiçeklerin rengini değiştirme çalışmasında pH ölçümü yapılır.

✓ **Güzellik Salonları**

Modaya uygun saç stilleri için kullanılan soğuk dalga sıvısının pH' sı, güzel saç dalgalarının oluşturulmasında önemlidir. Bu nedenle güzellik salonlarında, soğuk dalga sıvısının pH' sı saç tarzı ve istenilen dalgaya uygun olarak ayarlanır.

✓ **Golf Salonları**

Golf salonlarındaki aynı boyda olan parlak ve yeşil çimenler, pH' dan oldukça etkilenir. Bu çimenleri korumak için toprağın pH' sı sürekli olarak kontrol edilir ve ona göre gerekli bakım yapılır.

✓ **Temizlik**

Temizlik için kullanılan temizleyicilerin pH' sı da oldukça önemlidir. Temizleyicilerle elde edilen parlaklık, temizleyicilerin baz içeriğine bağlıdır. Eğer temizleyicilerin baz içeriği yüzeyden tamamen uzaklaştırılmazsa yüzey üzerinde bulunan cila, parlaklığını kaybeder. Bu nedenle günlük yaşamımızda pH önemli bir faktördür [26].

✓ **Yüzme Havuzları**

Havuz suyu dengesinin en önemli faktörlerinden biri pH' dır. Gözlerimizin pH' sı 7.2-7.4 arasında olup, havuz için amaçladığımız değer bu değerlerdir. Klorun kullanılabilme oranı pH' a bağlı olduğu için, yüksek pH' larda klorun aktif oranı çok düşüktür ve düşük pH' larda klorun aktif oranı yükseldiği için klor çabuk tükenir.

Havuzlar için ideal pH değeri 7.0–7.6 arasındadır. Bu değerleri korumak için havuz suyunun pH ölçümü gereklidir [29].

2.6. pH Ölçüm Yöntemleri

pH ölçüm yöntemleri, yaygın yöntemler ve modern yöntemler olarak iki grupta incelenmektedir.

2.6.1. Yaygın Yöntemler

Doğruluğunun ve güvenilirliğinin yüksek, uygulamasının kolay ve ucuz, uygulama alanının geniş olması nedeniyle biyoloji ve tıp gibi bilim dallarında, eczacılıkta fabrikalarda ve özellikle analitik kimya, elektrokimya ve biyokimya gibi kimya dallarının araştırma laboratuvarlarında en fazla kullanılan yöntemlerdir [2].

pH değerleri için yaygın ölçüm metotları, iki bölümde incelenir. Bunlar; indikatör metot (indikatör belirteçler, pH test şeritleri) ve potansiyometrik metottur.

2.6.1.1. İndikatör Metot

İndikatör ile pH ölçümü, indikatör belirteçleri ve pH kağıtları (test şeritleri) kullanılarak iki şekilde yapılabilir. pH belirteçleri, çözeltinin pH' sını kolaylıkla belirleyebilmek için çözeltiye küçük miktarlarda ilave edilen kimyasal bileşiklerdir. Çözeltinin pH' sına bağlı olarak çözeltinin renk değişimine neden olurlar ve hidronyum iyonları için kimyasal bir dedektördürler [30].

Metil oranj veya fenolftalein gibi indikatör boyalar görünür bölgede absorbsiyon yapan organik bileşiklerdir. Bu bileşikler, bileşiğin maksimum absorbansında ve renginde değişime neden olan hidrojen iyonlarının aktivitesiyle konformasyonlarını değiştirirler.

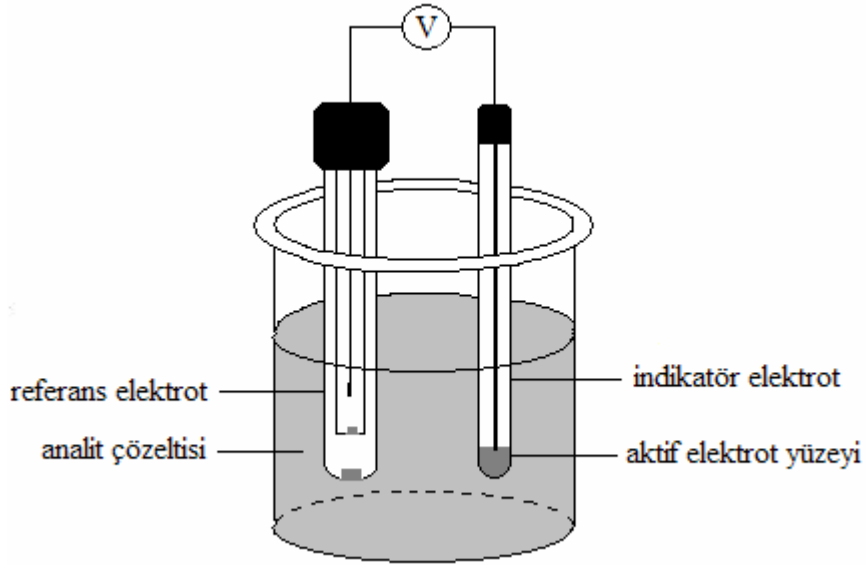
pH şeritleri, indikatörler ile doldurulan kağıt veya diğer materyal şeritlerdir. pH şeritleri test çözeltisine daldırıldığında, çözeltinin pH' sına karşılık gelen özel bir renk verir. Bu renk, pH değerini kabaca belirlemek için standart bir renkle karşılaştırılır. Bu metot basittir fakat yüksek tuz derişimleri, sıcaklık veya test sıvısındaki organik maddelerden gelen hatalar nedeniyle doğru sonuç elde etmek zordur [3].

2.6.1.2. Potansiyometrik Metot

Potansiyometri; akımın çok az geçtiği veya hiç geçmediği sistemlerde, indikatör elektrodun referans elektroda karşı gösterdiği ve derişim değişimine bağlı olarak değişen potansiyelin ölçüldüğü tayin yöntemidir.

Potansiyometrik sistem, bir test hücresi (elektrolitik çözelti), 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 basit bir potansiyometrik sistem görülmektedir.



Şekil 2.2. Basit bir potansiyometrik sistem

Analit çözeltisine daldırılan indikatör elektrotta, mevcut iyon veya iyonların derişimine bağı olan bir potansiyel değışimi meydana gelir. Dolayısıyla potansiyel değışimi ölçülerek iyonların değışimleri tayin edilebilir [31].

Derişim ile elektrot potansiyeli arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir.



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

$$E = E^o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (7)$$

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=Alınım-verilen elektron sayısı veya membrandaki aktif iyon yüküdür.

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

$$E = E^0 \pm \frac{RT}{nF} \ln a_i \quad (8)$$

(±) ; Anyonlar için (-), katyonlar için (+) olur.

Eğer iyon aktivitesi a₁' den a₂' ye değişirse potansiyel değişimi aşağıdaki gibi olur.

$$E = E^0 \pm \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (9)$$

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

$$E = E^0 \pm \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{a_2}{a_1} \quad (10)$$

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

$$E = E^0 \pm \frac{0.0592}{n} \log \frac{a_2}{a_1} \quad (11)$$

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 [32].

pH ölçümü, potansiyometrinin en iyi bilinen uygulama alanıdır. pH ölçümleri için metal elektrotlar (hidrojen elektrot, kinhidronelektrot ve antimon elektrot) ve membran elektrot (cam elektrot) yaygın olarak kullanılmaktadır.

a) Hidrojen Elektrot

Hidrojen elektrot, pH ölçümü için kullanılan elektrotlar arasında en önemli elektrottur. Hidrojen elektrot ile hidrojen iyonlarının aktivitesi, bir referans elektrot ve standart bir hidrojen elektrot kullanılarak potansiyometrik ölçüm ile belirlenir [3].

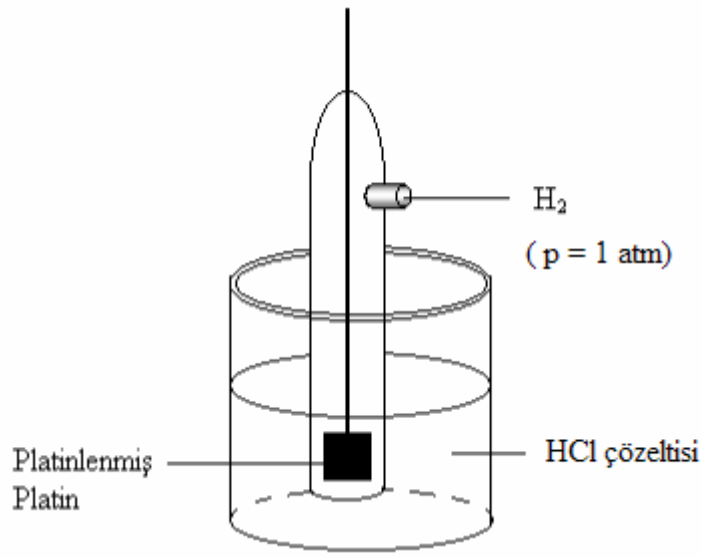
Hidrojen elektrot, aktivitesi bir olan HCl çözeltisine daldırılan platin (platin siyahı) ile kaplanmış veya platinlenmiş bir platin parçası üzerine basıncı 1 atm olan saf hidrojen gazı göndermekle elde edilir ve SHE olarak kısaltılır. Platin, elektrokimyasal reaksiyonlara katılmaz, sadece elektronların aktarılmasına yardımcı olur. Bu elektrotta gelişen potansiyel için yarı-reaksiyon şöyledir:



Hidrojen elektrot şematik olarak ise şöyle gösterilir:



Hidrojen elektrodun potansiyeli, sıcaklığa, çözeltideki hidrojen iyonu aktivitesine ve elektrot yüzeyindeki hidrojen basıncına bağlıdır. $P_{\text{H}^+} = 1.00 \text{ atm}$ ve $a_{\text{H}^+} = 1.00$ olduğundan hidrojen elektrodun potansiyeli bütün sıcaklıklarda sıfır volt olarak kabul edilir. Şekil 2.3' de bir hidrojen elektrot görülmektedir.



Şekil 2.3. Hidrojen elektrot

Platin yüzeyinde adsorblanan hidrojenin, doygun bir tabakasını oluşturmak için platin elektrodun yüzeyine sürekli olarak hidrojen gazı kabarcıkları gönderilir. Böylece hidrojen akışı, elektroda bitişik tabakanın bu gazla doyurulmasına hizmet eder.

Hidrojen elektrot, kalomel referans elektrotla birlikte bir ortamda bulunan hidrojen iyonu aktifliğini ve dolayısıyla pH' sını tayin etmede kullanılabilir. Ancak bu metot pek pratik ve kullanışlı değildir. Çünkü her ölçüm almada basıncı 1atm olan hidrojen gazını temin etmek oldukça zor bir iştir. Ayrıca permanganat, demir(III), iyot gibi yükseltgenler hidrojen iyonunu yükseltgeyerek, krom(II), titan(II) gibi indirgenler de platin katalizörü yanında hidrojen iyonunu indirgeyerek hatalara neden olur [10].

b) Kinhidron Elektrot

Kinhidron elektrot, cam elektrottan önce potansiyometrik pH tayini için kullanılan elektrottur. İlk kinhidron temelli pH elektrot 1921' de E. Biilman tarafından hazırlanarak pH ölçümleri için kullanıldı. Kinhidron, 1:1 kinon ve hidrokinondan oluşan bir komplekstir. Suda çözündüğü zaman kinhidron, pH' ya bağımlı yükseltgenme-indirgeme çifti oluşturur. Oluşan dengenin redoks potansiyeli pH ile orantılıdır. Platin bir elektrot kullanılarak bu redoks potansiyeli ölçülür. Bu elektrot, tekrarlanabilirliğinin düşük olması nedeniyle sınırlı kullanım alanına sahiptir. Kinhidron elektrot, diğer referans elektrotları kalibre etmek veya bir ORP (Oxidation Reduction Potential)

metrenin belirli bir pH' da kinhidron çözeltisiyle iyi çalışıp çalışmadığını kontrol etmek için kullanıldı [3].

1987' de ve daha sonraki yıllarda yapılan çalışmalarla kinhidron temelli yeni pH elektrotlar hazırlandı ve sulu çözeltilerde pH 8' e kadar olan pH ölçümleri için kullanıldı. Mevcut kinhidron elektrotların özellikleri dikkate alınarak ve farklı materyaller (polipropilen, PVC, metakrilat, akrilat v.b gibi), kinhidron ve türevleri kullanılarak kompozit pH elektrotlar hazırlandı. Hazırlanan pH elektrotlar mevcut kinhidron pH elektrotlara göre tekrarlanabilirliği yüksek ve geniş pH aralığında çalışabilme gibi önemli avantajlara sahiptir. Ayrıca geliştirilen Metakrilat/Grafit/Kinhidron temelli kompozit pH elektrot, hareketli ortamlarda kullanılabilen (flow-through) akış hücreleri dizaynına ve minyatürizasyona izin vermektedir. Geliştirilen pH elektrot iyon kromatografide (IC) dedektör olarak kullanılarak çevre, endüstriyel ve biyolojik örneklerde, yaygın olarak bulunan iyonik türlerin (inorganik anyon ve katyonlar, karboksilli asitler) tayinleri yapıldı [33-36].

c) Antimon Elektrot

Antimon elektrot ile pH ölçümü, test çözeltisine daldırılan cilalı antimon çubuk ve referans elektrot arasındaki potansiyel farkının ölçümüne dayanır. Bu elektrot, dayanıklı ve kullanılmasının kolay olması nedeniyle yaygın olarak kullanılmıştır. Ancak bu elektrodun rutin analizlerde kullanılması sınırlıdır. Çünkü bu elektrottan elde edilen sonuçlar, elektrodun cilalama derecesine bağlıdır ve tekrarlanabilirliği düşüktür. Antimon elektrot, daha çok örnek çözelti F^- iyonlarını içerdiği ve yüksek doğruluğa ihtiyaç duyulmadığı zaman kullanılır [3,26].

d) Cam Elektrot

Rutin pH ölçümlerinde hidrojen elektrot kullanımında karşılaşılan zorluklar nedeniyle cam elektrot yaygın bir şekilde kullanılır ve standart ölçüm elektrodu olarak bilinir. Cam elektrot, hidrojen iyonlarının geçişine seçici olarak izin veren, sabit asitlikte bir referans çözeltisinden analit çözeltisini ayıran bir cam membrandan oluşur. İç referans elektrotla bağlantıda olan bu çözelti, klorür iyonlarını içeren tampon çözelti (genellikle pH' sı 7 olan KCl çözeltisi) veya hidroklorik asit (HCl) çözeltisidir. Cam membranın iç ve dış yüzeyi arasındaki pH farkı, bu pH farkı ile orantılı bir potansiyel

fark oluşturur. Çözelti sıcaklığı 30 °C iken iç ve dış çözelti arasındaki 1 birimlik pH farkı yaklaşık 60 mV' luk bir potansiyele karşılık gelir. Cam elektrotla pH ölçümü bu potansiyel farkın ölçümüne dayanır [3,26].

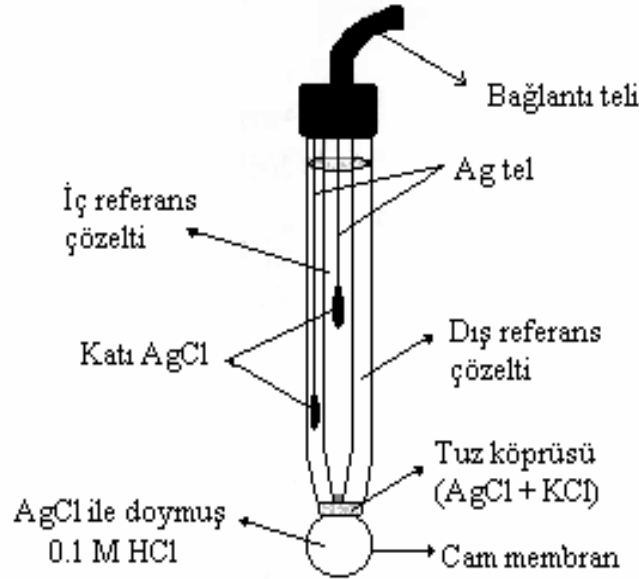
Cam elektrot çözeltiye daldırıldığında dış yüzey hidratlanır ve çözeltideki hidrojen iyonları cam membrandaki sodyum iyonları ile yer değiştirerek yüzeyde hidrojen iyonlarınca zengin bir tabaka oluşturur. Membranın iç yüzeyinde oluşan yük miktarı, dış çözeltideki hidrojen iyonlarının miktarıyla orantılıdır.

Membran yüzeyinde oluşan potansiyel fark, aşağıda Nernst Eşitliğinde gösterildiği gibi dış çözeltideki hidrojen iyonları aktivesinin logaritmasıyla orantılıdır.

$$E = E_o + \frac{2.303RT}{nF} \log a_{H^+} \quad (14)$$

Eşitlikte; E = elektrot potansiyeli, E_o = elektrodun standart potansiyeli, R = gaz sabiti (8.3144 J K⁻¹ mol⁻¹), T = sıcaklık (Kelvin), n = değerlik ($n = 1$ hidrojen iyonları için), F = Faraday sabiti ve a_{H^+} = hidrojen iyonlarının aktivitesi' dir [3].

Laboratuvarlarda pH' ın rutin tayini için genellikle kombine pH cam elektrot kullanılmaktadır. Şekil 2.4' de indikatör ve referans elektrotları tek bir prob içerisinde olan kombine bir pH elektrot gösterilmektedir.



Şekil 2.4. Gümüş/gümüş klorür referans elektrotlu kombine cam elektrot

pH ölçümleri için yaygın olarak kullanılan cam elektrodun avantajları ve dezavantajları aşağıda özetlenmiştir [3-5,37-41].

Avantajları;

- Bu elektrot redoks girişimlerinden bağımsızdır; kuvvetli yükseltgenenleri, indirgenenleri, gazları ve proteinleri içeren çözeltilerde girişim olmaksızın kullanılabilir,
- Viskoz hatta yarı katı akışkanları içeren çözeltilerde kullanılabilir,
- Geniş bir pH aralığında cevap verir,
- Üstün seçicilik ve duyarlılık gösterir,
- Vücut sıvılarının pH ölçümünde oldukça duyarlıdır,
- Cevap zamanı kısadır (> %90 1 saniye),
- Tekrarlanabilirliği yüksektir,
- Kullanım ömrü uzundur (40-50 çalışma),
- Küçük bant kayması vardır.

Dezavantajları;

- Yüksek ve düşük pH' larda Nernst davranışından önemli ölçüde sapma göstermesi,
- Düşük mekanik dayanıklılığının olması (kırılgan olması nedeniyle in-vivo uygulamalar için kullanışlı değildir)
- Minyatürizasyona uygun olmaması,
- Direncinin yüksek olması (organik ve sulu çözeltilerde),
- Sıcaklıkla değişken olması (100°C' den daha yüksek sıcaklıklarda kararsızdır)
- Membranın kirlenmesi,
- Pahalı olması,
- Sık kalibrasyon gerektirmesi,
- Kullanmadan önce şartlandırma gerektirmesi,
- Korozi sistemlerde (HF içeren) kimyasal olarak kararsız olması.

Cam elektrodun yukarıda bahsedilen dezavantajları nedeniyle alternatif pH elektrotlara ihtiyaç duyulmuştur. pH ölçümü için yeni tip elektrotlar ve yöntemler geliştirilmiştir.

2.6.2. Modern Yöntemler

2.6.2.1. Optik–Lif Temelli pH Sensörler

Optik metotlar, pH ölçümü için yaygın olarak kullanılan cam elektrot veya diğer elektrokimyasal cihazlarla kıyaslandığında pek çok avantajlara sahiptir. Son yıllarda, organik boyar moleküller pH' ya bağımlı spektral özelliklerinden dolayı pH ölçümü için optik lif probu geliştirmede indikatör olarak kullanılmaktadır.

Yeni geliştirilen optik-lif temelli pH sensör, duyarlı lifi çevreleyen küçük bir alanda absorpsiyon oluşturan metilen mavisinin yüzey adsorpsiyonuna dayanır. Doğrusal pH çalışma aralığı 3-9 arasındadır ve cevap zamanı pH duyarlı kimyasalların spektral değişimlerini ölçen indikatör temelli problardan çok daha kısadır. Bu sensörün bir diğer avantajı ise iyonik şiddetin etkilerinin ihmal edilebilmesidir.

Yeni sentez edilen Schiff bazları, pH 3.0-7.8 aralığında protonlara absorpsiyon ve emisyon temelli optik cevaplar sergiler. Bu nedenle Schiff bazları pH skalasının nötral bölgesi yakınında optik pH sensör olarak kullanılabilir. Dinamik aralıkta sensörün cevabı tamamen tersinirdir ve cevap zamanı yaklaşık olarak 3 dakikadır [3].

2.6.2.2. Kütle-Duyarlı pH Sensörler

Bu sensör, tersinir bir kütle-değişim pH-duyarlı hidrojele dayanır. Hidrojel, herhangi bir kütle temelli sensörle kullanılabilir. Örneğin rezonans frekansının uygulanan kütle yüküne karşılık geldiği magnetoelastik sensörle birleştirilerek kullanılabilir. Bu durumda pH sensörün cevabı, $f_r = 49.891 - 1.04 \text{ pH} + 0.048 \text{ pH}^2$ eşitliğindeki gibidir [3].

2.6.2.3. İletken Polimer pH Sensörler

Bütünüyle katı-hal pH sensörleri geliştirmek için kullanışlı olan polianilin, polipirrol, vb. iletken polimerlerin pH duyarlılığı konusunda pek çok araştırma yapılmıştır. Bu iletken polimerler kullanılarak pH sensörler hazırlanmıştır.

Polianilin temelli hazırlanan pH sensörün Nernst Eğimi 52.1 mV/pH ve doğrusal çalışma aralığı 3.50-11.94 arasındadır. Bu elektrot doğrudan insan kanına uygulandığında da aynı sonuçlar elde edilmiştir. Aynı zamanda hidroflorik asit, elektrodun cevabını etkilemez.

Bir poli-m-fenilendiamin modifiye elektrot (PPME), bir platin elektrot üzerinde m-fenilendiaminin elektropolimerizasyonu ile pH sensör olarak hazırlandı. Bu sensörle yapılan pH tayinine, 46 °C' nin üzerindeki sıcaklığın belli bir etkisi yoktur. Sensörün doğrusal pH çalışma aralığı 1.5-13.0 arasında, Nernst Eğimi 56.7 mV/pH' dur. Sensör oldukça iyi bir potansiyel kararlılığı ve tekrarlanabilirliğe sahiptir.

m-fenilendiaminin modifikasyonu ile hazırlanan poli-m-fenilendiamin modifiye membran temelli pH sensör, diğer sensöre göre daha geniş pH cevap aralığına sahiptir. Membranın pH cevap mekanizması ise aşağıdaki formülle ifade edilmiştir. [3]



2.6.2.4. Microcantilever pH Sensörler

Bu tür sensörler, silikon microcantileverler üzerine duyarlı hidrojellerin UV fotolitografisi ile kaplanmasıyla hazırlanır. Microcantileverler; kimyasal, fiziksel ve biyolojik mikrosensörler için oldukça duyarlı transdüserlerdir. Microcantilever üzerine kaplanan hidrojeller, suyla etkileştiğinde şişme özelliği gösteren polimerlerdir. Hidrojel, pH' ya bağımlı bir şişme gösterir. pH değişimi, polimer ağının şişmesine veya büzülmesine neden olur. Microcantilever civarında pH arttığında polimer ağı genişler ve şişer. Microcantileverin eğilmesine neden olan yüzey geriliminde tersinir bir değişim meydana gelir. Yüzey gerilimi, cantileverlerin ucunun nanomekanik olarak belirli miktarda sapmasına neden olur. Bu sapmanın miktarı, pH' ya bağımlıdır ve mikroskop kullanılarak ölçülebilir. Bu sensörün en önemli avantajları, çok küçük hacminin olması, duyarlılığının yüksek olması, seri üretiminin kolay ve ucuz olmasıdır [3,42].

2.6.2.5. ISFET Temelli pH Sensörler

pH ölçümünde son gelişme, cam elektroda bir alternatif olarak geliştirilen iyon seçici alan etkili transistörlerdir. pH-ISFET; küçük boyut (yaklaşık 1-2 mm²), dayanıklılık, hızlı cevap, düşük elektriksel direnç, dış çevreden etkilenmeme, basit enstruman ve ucuz olma gibi avantajlara sahiptir. Ancak elektriksel parametrelerin kayması ve ambalajlama zorluğu gibi dezavantajları vardır. Bu nedenle çok sık kalibrasyon gerektirir ve sürekli ölçüm için kararsızdır [7].

Gelecekteki mümkün uygulamalar için yeni ISFET' ler geliştirilmektedir. Substrat materyal olarak makro gözenekli Si ve pH transdüser olarak SiO₂/LPCVD-Si₃N₄ çift tabakasının kullanıldığı FET sensör, geliştirilen bu sensörlere örnek verilebilir. Geliştirilen bu gözenekli pH sensörler, duyarlı tabaka olarak Si₃N₄' ün kullanıldığı düzlemsel pH sensörlerle karşılaştırılabilir. Duyarlılık yaklaşık 68.5-61 mV/pH ve 6 aylık bir ölçüm periyodu boyunca ortalama değişim 1 mV/gün dur. Bu sensörler pH temelli biyosensörleri geliştirmek için de kullanılabilir. Çünkü bu makro gözenekli yapı, biyomoleküllerin immobilizasyonu için yüzey alanını genişletir ve duyarlılığı artırır.

Sensörlerde duyarlı membran olarak amorf bor karbon nitrit (a-BCxNy) kullanıldığında karbon içeriğinin artması nedeniyle pH duyarlılığı artmaktadır. % 47 karbon derişimi için maksimum 46 mV/pH potansiyel farkı elde edilmiştir. Bu sensörlerin cevap zamanı ise 6 s' e yakındır [3].

2.6.2.6. pH-İmaging Sensörler

Yarı iletken silikonun fotoakım özelliklerine dayanan yeni bir pH-imaging sensör, takma dişlerin, çürük diş kemiğinin yüzey analizi için geliştirilmiştir. Diş kemiğinin yüzeyinde asit veya baz dağılımı, pH değeri olarak belirlenir [3].

pH imaging sensör kullanılarak katı örnekler kimyasal olarak analiz edilebilir. Katı örneğin yerleştirildiği pH imaging sensör üzerinde ince agar film oluşturulur ve agar film üzerinde oluşan pH dağılımları izlenir. Katı materyal, çözeltiyle etkileştiği zaman küçük pH dağılımı meydana gelir. Bu küçük pH dağılımını gözlemleyerek ve dedekte ederek katı örneğin yüzey durumu ve hatta iç durumu dolaylı olarak belirlenebilir. pH dağılımının nedeni, örnek yüzeyine proton veya hidroksitin bağlanması veya yüzey reaksiyonu olabilir. Belirli bir noktada pH dağılımının ne kadar

hızlı genişlediği veya pH değişiminin ne kadar büyük olduğu; protonun serbest kalma kapasitesi, yüzeye tutunan asit miktarı, yüzey kirliliği ve reaksiyona girme kabiliyeti gibi özellikler hakkında bilgi verir [43].

2.6.2.7. Metal Oksit Temelli pH Elektrotlar

Cam elektrot kullanımındaki sınırlandırmalar nedeniyle pH ölçümü için alternatif pH elektrotlar üzerinde kapsamlı bir şekilde çalışmalar yapılmıştır. Bu alternatif elektrotlardan birisi de metal oksit temelli pH elektrotlardır [6]. Yüksek sıcaklık ve basınçta geniş uygulama alanı olan PtO_2 , IrO_2 , RuO_2 , SbO_2 , OsO_2 , Ta_2O_5 , TiO_2 , PdO , SnO_2 , ZrO_2 , PbO_2 ve MnO_2 gibi metal oksitler, pH duyarlı materyal olarak kullanılmıştır. En çok kullanılan ve en iyi sonuçlar veren metal oksitler ise IrO_2 , RuO_2 ve PtO_2 ' dir. IrO_2 temelli pH elektrotlar, yüksek sıcaklık ve basınçta kararlı olma, susuz çözeltilerde hızlı cevap sergileme ve geniş pH aralığında çalışma gibi avantajlara sahip olduğundan IrO_2 , en ilgi çekici metal oksittir. Tek dezavantajı ise, iridyum metalinin pahalı olmasıdır [3]. RuO_2 , pH' daki değişime oldukça hızlı cevap verir. Ancak bazik bölgede cevap zamanı uzundur. PtO_2 , temelli pH elektrotlar, asidik çözeltilerde yüksek ve tekrarlanabilir duyarlılık (>50 mV/pH) gösterirler. Ancak cevap zamanı oldukça uzundur ve Cl^- içeren çözeltilerde çözünürler [8]. pH duyarlılığı için incelenen diğer metal oksitlerden; ZrO_2 temelli pH elektrotlar, yüksek sıcaklıkta iyi cevap sergiler ancak 150°C ' nin altında elektrodun cevabı yavaşlar ve pH duyarlılığını kaybeder. PdO temelli pH elektrotlar, zor şartlar altında kararlıdır ancak PtO_2 gibi Cl^- içeren çözeltilerde çözünür. PbO_2 temelli pH elektrotlar, basitlik, yüksek kararlılık ve hızlı cevap gibi avantajlara sahiptir [7]. MnO_2 temelli pH elektrotlar, MnO_2 ' in bol ve ucuz olması, toksik olmaması nedeniyle hem asidik hem de bazik ortamda daha iyi elektrokimyasal performans gösterir [39,44]. Sb_2O_3 temelli pH elektrotlar, platin grubu (iridyum, platin, rutenyum vb.) metallerle kıyaslandığında daha ucuzdur ve son zamanlarda akış enjeksiyon potansiyometrik tayinde dedektör olarak kullanılmaktadır. Ancak potansiyel cevabının kayması ve pH çalışma aralığının sınırlı olması nedeniyle uzun süreli uygulamalar için uygun değildir [7].

pH elektrot hazırlanmasında kullanılan bütün metal oksitler değerlendirildiğinde, metal oksit temelli pH elektrotların avantajları ve dezavantajları vardır. pH elektrotlar; yüksek sıcaklık ve basınçlarda kararlı olma, mekanik dayanıklılık, minyatürizasyona

uygun olma (in-vivo ve küçük hacim ölçümleri için), hazırlanmasının kolay olması, maliyetinin düşük olması, korozif ortamlarda çalışması, direncinin düşük olması, cevap zamanının kısa olması ve kullanım ömrünün uzun olması gibi avantajlara sahiptir. Dezavantajları ise, ortamda bulunan indirgeyici ve yükseltgeyici türlerden etkilenmeleri ve elektrodun çözeltiye daldırılması esnasında metalin çözeltiye geçerek çözeltiyi zehirlenmeleridir [7-9,45].

Daha çok yüksek değerlikli asit oksit ve geçiş metal gruplarından oluşan metal oksitler, sulu ortamlarda çözünmeme ve kararlı olma gibi özelliklere sahiptir. Metal oksit temelli elektrotlarda metal fazı, potansiyel belirleme reaksiyonuna katılmaz. Reseptör olarak kullanılan metal oksitler stokiyometrik olmayan bileşimleri nedeniyle elektronik iletkenliğine sahiptir. Bu oksitler genellikle oksijence fakirdirler ve baskın metalin yükseltgenme basamağındaki değişime (indirgenme) bağlı olarak farklı değerlikli oksitler oluşturur. Oksitin stokiyometrisi, oksijence zenginleşmeyi sağlayan ısıtma işlemiyle az veya önemli bir şekilde değiştirilebilir. Bu esnada daha düşük değerlikli oksit veya metalin kendisi (daha düşük değerlikli oksit oluşmadığı zaman) oluşur. Karışık değerlikli oksitler, yabancı metal ilave edilerek de oluşturulabilir. Örneğin SnO_2 ' e Sb ' un ilavesi ile karışık değerli oksit hazırlanır.

Karışık değerlikli oksitler, su ile etkileştiğinde yüzey hidrolizi meydana gelir ve proton değişimi, çözelti ve oksit (veya hidroksit) yüzeyi arasında arayüzey potansiyel farkı oluşturur, Çözelti/oksit arayüzeyi, proton değişimi açısından ve oksit/substrat arayüzeyi ise, elektronik açıdan tersinir olduğunda ölçülen potansiyel farkı pH' ya bağlıdır.

Karışık değerlikli iletken oksitlerin olası cevap mekanizmaları, iyon değişim ve redoks reaksiyonlarının farklı türlerini içerir. Bu oksitlerin cevap mekanizmalarının açıklanması aşağıda açık olarak belirtilmektedir:

a) İki farklı katı faz (daha düşük ve daha yüksek değerlikli oksit) veya bir oksit ve saf metal fazı (antimon elektrot gibi) arasındaki redoks dengesi



Ölçülen potansiyel, aşağıdaki formül ile bulunur.

$$\begin{aligned}\phi^s - \phi^l &= (1/F)(\mu_{H^+}^l + \mu_{Sb_2O_3}^s / 6 + \mu_{Sb}^s / 3 - \mu_{H_2O}^l / 2) \\ &= 'sabit' + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}^l\end{aligned}\quad (18)$$

μ_s , kimyasal potansiyeller (saf fazların kimyasal potansiyelleri sabittir), s ve l katı ve sıvı fazı ifade eder ve ϕ , galvani potansiyeli.

b) Elektrottan geçen akımla hidrojen içeriği sürekli olarak değişen tek bir katı fazın redoks dengesi. Bu proses, aşağıda yazıldığı gibidir.

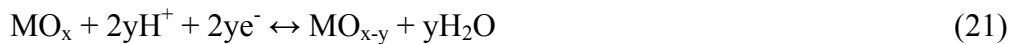


Oksitteki hidrojen atomlarının katı bir çözeltisi olarak tanımlanan H_xMO_n ' e ait elektrot potansiyeli aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

$$\begin{aligned}\phi^s - \phi^l &= (1/F)(\mu_{H^+}^l + \mu_{e^-}^s - \mu_H^s) \\ &= 'sabit' + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}^l + \frac{RT}{F} \ln a_H^s\end{aligned}\quad (20)$$

Eşitlik (20), su fazındaki hidrojen iyonlarına elektrodun Nernst cevabını gösterir. a_H , katı çözelti fazındaki hidrojen atomlarının aktivitesidir. Bu mekanizmaya uygun pH elektrot örneği, sodyum tungsten bronz elektrottur.

c) Oksijence fakir olan fazları içeren pH elektrotlara örnek olmamasına rağmen tek bir faz oksijenin araya girdiği elektrot tanımlanabilir. Hidrasyon suyunun açığa çıktığı mekanizma aşağıda görülmektedir.



Bu durumda elektrot potansiyeli aşağıdaki gibidir,

$$\begin{aligned}\phi^s - \phi^1 &= (1/F)(\mu_{H^+}^1 + \mu_e^s + \mu_o^s/2 - \mu_{H_2O}^1/2) \\ &= 'sabit' + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}^1 + \frac{RT}{2F} \ln a_o^s\end{aligned}\quad (22)$$

μ_o^s ve a_o^s , kimyasal potansiyel ve katı fazdaki oksijenin aktivitesi

d) Elektrot materyalinin kararlı hal korozyonu, bazı durumlarda pH' a bağımlı bir potansiyele neden olabilir [46].

e) Hidroksil (–OH) gruplarını içeren yüzey tabakasındaki basit iyon değişimi:

Oksit tabakasının yük transfer mekanizmasını tanımlamak için bir seri ayrışma modeli geliştirilmiştir. Çözelti ortamındaki H^+ iyonları ile MOH yüzey grupları arasındaki dengenin bir sonucu olarak oksit tabakasının yük transferi, aşağıdaki yüzey reaksiyonlarıyla tanımlanır.



ve



Yüzey reaksiyonları için termodinamik eşitlikler aşağıda verilmektedir.

$$K_a = \frac{[MO^-][H^+]_s}{[MOH]} \quad (25)$$

ve

$$K_b = \frac{[MOH][H^+]_s}{[MOH_2^+]} \quad (26)$$

H_s^+ , katı yüzeye yakın bulunan H^+ iyonlarıdır. K_a ve K_b , eşitlik (25) ve (26)'nın denge sabitleridir. $[MOH_2^+]$, $[MOH]$ ve $[MO^-]$ yüzeydeki türlerin derişimi, $[H^+]_s$, H^+ iyonlarının yüzey aktivitesidir.

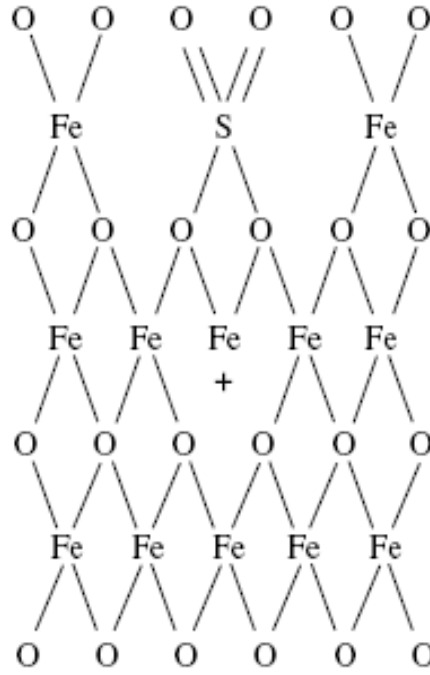
pH elektrodun yüzey potansiyeli, duyarlı membran yüzeyindeki bağı gruplar ve çözelti arasındaki H^+ iyonları değışimiyle tanımlanır. pH elektrodun kimyasal duyarlılığı ve seçiciliğı ise, elektrolit/izolatör arayüzeyin özellikleri tarafından kontrol edilir. pH elektrodun cevabı Nernst Eşitliğine uyar ve elektrodun cevabı aşağıdaki gibidir.

$$E = E_o + \frac{RT}{zF} \ln[i] \quad (27)$$

E , ölçülen potansiyel E_o , iyon-duyarlı/dış elektrot sistemi için karakteristik bir sabit, R , gaz sabiti, T , mutlak sıcaklık (K), z , iyonik yük, F , Faraday sabiti ve $[i]$, serbest iyonik türlerin molar derişimi [47].

2.7. Fe₂O₃ Temelli Katı-Hal Kompozit pH Elektrot

Fe₂O₃ temelli katı-hal kompozit pH elektrodun sulu ortamda farklı pH' lardaki potansiyometrik cevabı, Fe₂O₃/sulu çözelti arayüzeyindeki yük transfer reaksiyonu ile tanımlanır. Az miktarda sülfat ile aktive edilen Fe₂O₃, asidik davranış sergiler ve sülfatlanmış Fe₂O₃ temelli katı-hal kompozit pH elektrot daha iyi performans gösterir. Bunun nedeni ise sülfat gruplarıyla kimyasal modifikasyona uğrayan oksit yüzeyi, metal katyonunun Lewis asitliğini artırarak elektronik induktif etki gösterir. Şekil 2.5' de sülfatlanmış Fe₂O₃' in yapısı görölmektedir.

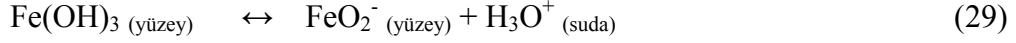
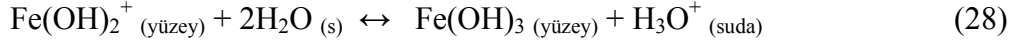


Şekil 2.5. Sülfatlanmış demir(III) oksitin yapısı

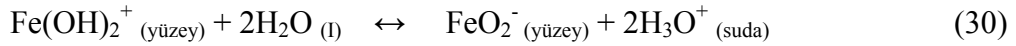
Sülfatlanmış ve sülfatlanmamış Fe_2O_3 ' lerle hazırlanan kompozit pH elektrotlarının performans özellikleri incelendiğinde sülfatlanmış Fe_2O_3 ' in duyarlılığı daha yüksektir. Aynı koşullarda hazırlanan kompozit pH elektrotların eğimleri karşılaştırıldığında, sülfatlanmış Fe_2O_3 yaklaşık 39 mV/pH potansiyel farkı verirken sülfatlanmamış Fe_2O_3 26 mV/pH potansiyel farkı vermektedir.

Sülfatlanmış Fe_2O_3 temelli kompozit pH elektrodun potansiyometrik cevabı incelendiğinde, elektrodun potansiyel farkının Nernst Eşitliğinden beklendiği gibi 59.2 mV/pH olmadığı görülmektedir. Fe_2O_3 temelli kompozit pH elektrodun potansiyometrik cevabı, arayüzey (elektriksel çift tabaka) dengesine bağlı olduğundan mV farkı (potansiyel farkı), oksitin pK (yüzey ayrışma sabiti) değerine bağlıdır. Bu nedenle SiO_2 , Al_2O_3 ve ZnO gibi oksitlerin bir birimlik pH değişimi için verdiği potansiyel fark Nernst Eşitliğinden beklenen 59.2 mV/pH değerinden daha düşüktür.

Fe_2O_3 temelli katı-hal kompozit pH elektrot yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda gösterilmektedir:

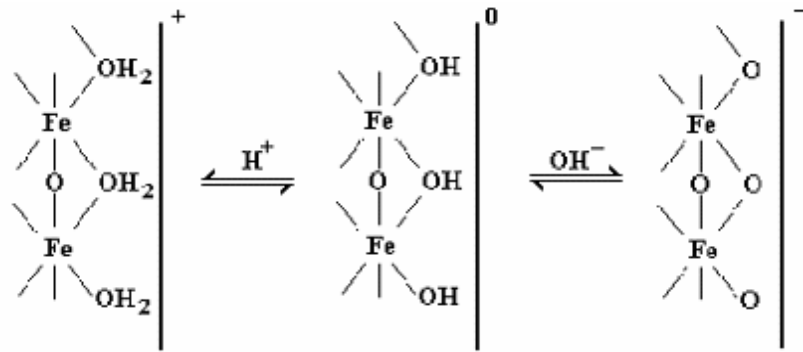


(28) ve (29) eşitliklerini topladığımızda aşağıdaki denge elde edilir.



Katı-hal kompozit yapıdaki Fe_2O_3 , sulu çözeltiye daldırıldığında $\text{Fe}(\text{OH})_3$ formuna dönüşür. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ise ortamın pH' sına bağlı olarak hidroksil gruplarının ayrışması sonucu demir(III) hidrokso komplekslerini oluşturur. Çözeltinin pH' sı düşük olduğunda (28. denge) $\text{Fe}(\text{OH})_3$, bir proton adsorbilayarak $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ formuna dönüşür ve elektrot yüzeyi pozitif yükle yüklenir. pH yükseldiğinde (29. denge) ise $\text{Fe}(\text{OH})_3$, bir proton desorbe ederek FeO_2^- formuna dönüşür ve elektrot yüzeyi negatif yükle yüklenir. Net reaksiyona bakıldığında (30. denge), çözeltinin pH' sına bağlı olarak elektrot yüzeyinde pozitif ve negatif yükler arasında bir denge oluşur. Elektrot yüzeyinde bu zıt yüklenmeden dolayı bir potansiyel farkı oluşur ve bu potansiyel farkı ölçerek pH tayin edilir.

Çözeltinin pH değişimine bağlı olarak elektrot yüzeyinde gerçekleşen olaylar şematik olarak Şekil 2.6' da gösterilmiştir [4,5].



Şekil 2.6. Demir(III) oksit yüzeyinin hidrasyonu ve yüzey hidroksitinin ayrışması

2.8. pH Elektrotların Uygulama Alanları

pH elektrotlar, direkt pH ölçümlerinde ve potansiyometrik asit-baz titrasyonlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Yeni geliştirilen kompozit pH elektrotlar, hareketli ortamlarda kullanılabilen bir baştan öbür tarafa kanal bulunduran (flow-through) mikro ölü hacime sahip akış hücrelerinin dizaynına izin vermektedir. Hazırlanan akış hücreleri, akış enjeksiyon analizlerinde, iyon kromatografi (IC) ve kapiler elektrokromatografi tekniklerinde dedektör olarak kullanılmaktadır.

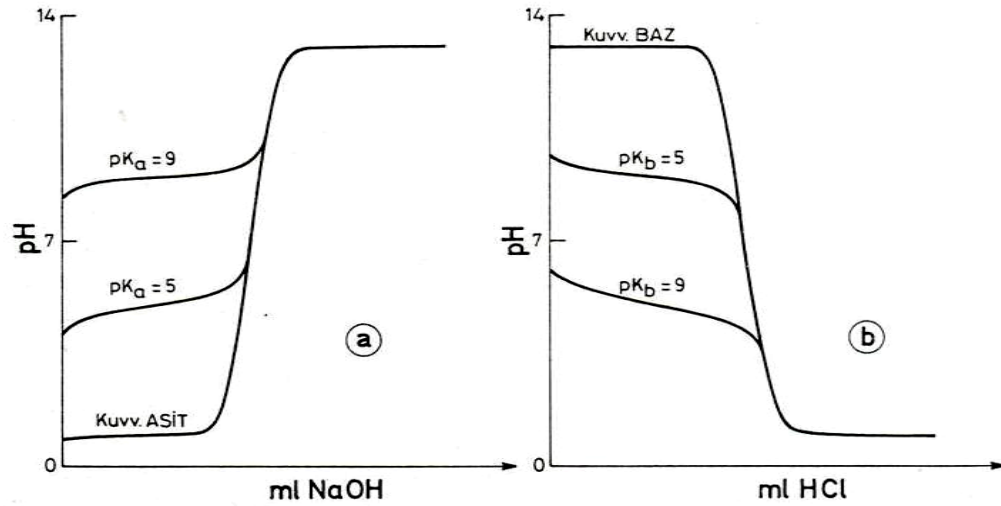
2.8.1. Potansiyometrik Asit-Baz Titrasyonları

Potansiyometrik asit-baz titrasyonlarında her titrant eklenmesinden sonra ölçülen potansiyel veya pH değeri eklenen titrant hacmine karşı grafiğe geçirilerek potansiyometrik titrasyon eğrisi oluşturulur. S şeklinde olan potansiyometrik titrasyon eğrisinde dönüm noktası eğrinin eğiminin en büyük olduğu noktadır. Dönüm noktasının hatasız bir biçimde elde edilebilmesi için eşdeğerlik noktası civarındaki titrant eklenmesi çok özenli olarak yapılmalıdır. Potansiyometrik titrasyon ile doğru ve kesin sonuçlar elde edilir ve sürekli olarak bir potansiyel değişmesi ölçüldüğünden sıvı temas potansiyelinin ve aktiflik katsayısının ölçümlere etkisinin dikkate alınması gerekmez. Potansiyometrik nötralleşme titrasyonları her tip çözeltiye; asidik ve bazik renkli çözeltilere, asidik ve bazik bulanık çözeltilere (jeller dahil), asit ve baz karışımları, poli asitler ve poli bazlara uygulanır. Bu metodun en büyük dezavantajı, diğer indikatörlü metotlara göre daha çok zaman almasıdır.

Potansiyometrik titrasyon sudan başka çözücülerde de uygulanabilir. Sudan daha asidik olan asetik asit ve formik asit gibi çözücülerde çok zayıf bir baz olmaları nedeniyle sulu ortamda titre edilemeyen bazlar titre edilebilir. Örneğin, asetik asitte çözünen aminler yine asetik asitte hazırlanmış perklorik asit gibi kuvvetli bir asit çözeltisi ile titre edildiğinde belirgin bir titrasyon eğrisi elde edilir. Sudan daha bazik olan etilendiamin ve piridin gibi çözücülerde ise çok zayıf bir asit olmaları nedeniyle sulu ortamda titre edilemeyen asitler titre edilebilir.

Örneğin, etilendiaminde çözünmüş naftol gibi bir zayıf asit yine aynı çözücüde hazırlanmış sodyum metoksit gibi kuvvetli bir baz çözeltisi ile titre edildiğinde belirgin bir dönüm noktası elde edilir.

Asit-baz titrasyonlarında yaygın olarak kullanılan iyon seçici elektrot cam elektrottur. Bu titrasyonlarda eşdeğerlik noktasında pH değerinde birdenbire büyük bir değişme olur. Asitin veya bazın kuvveti azaldıkça yani pK_a veya pK_b değerleri arttıkça dönüm noktasında gözlenen pH değişmesinin büyüklüğü ve keskinliği azalır. Aynı durum kullanılan titrant derişiminin azaldığı zaman ve zayıf bir asidin kuvvetli bir baz yerine zayıf bir bazla titre edildiğinde de gözlenir. Şekil 2.7' de çeşitli kuvvetteki asitlerin bir kuvvetli bazla ve çeşitli kuvvetteki bazların bir kuvvetli asitle titre edildiklerinde elde edilen titrasyon eğrileri görülmektedir. Potansiyometrik olarak bulunan dönüm noktaları, indikatör kullanılan titrasyonlardan daha doğru sonuç verir.



Şekil 2.7. Çeşitli kuvvetteki (a) asitlerin kuvvetli bir bazla, (b) bazların kuvvetli bir asitle titrasyonunda elde edilen potansiyometrik titrasyon eğrileri

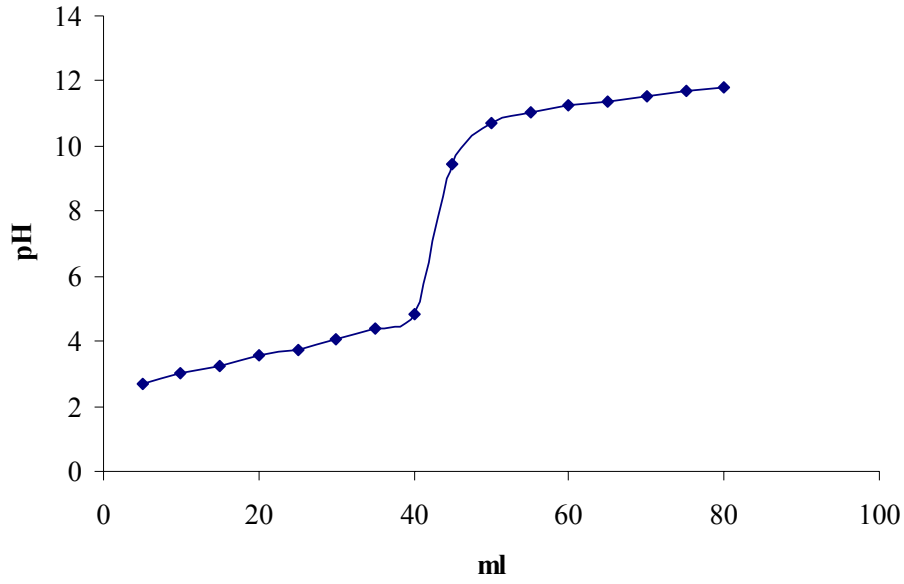
Nötralleşme titrasyonlarında kuvvetli asitler için derişim 3×10^{-4} ve daha büyük, zayıf asitler için ise derişim ile asitlik sabiti çarpımı 10^{-7} ve daha büyük olduğu zaman analiz yapılabilir. Titrasyon eğrilerinden görüldüğü gibi, kuvvetli asit veya bazların titrasyon eğrilerinin dönüm noktası pH değeri 7 dir. Zayıf asitlerin titrasyonunda elde edilecek dönüm noktası pH değeri 7 den büyük, zayıf bazların titrasyonunda elde edilecek dönüm noktası pH değeri ise 7 den küçüktür [48].

2.8.1.1. Dönüm Noktası Tayin Metotları

Potansiyometrik çalışmalarda dönüm noktası çeşitli metotlarla tayin edilir. Bunlar;

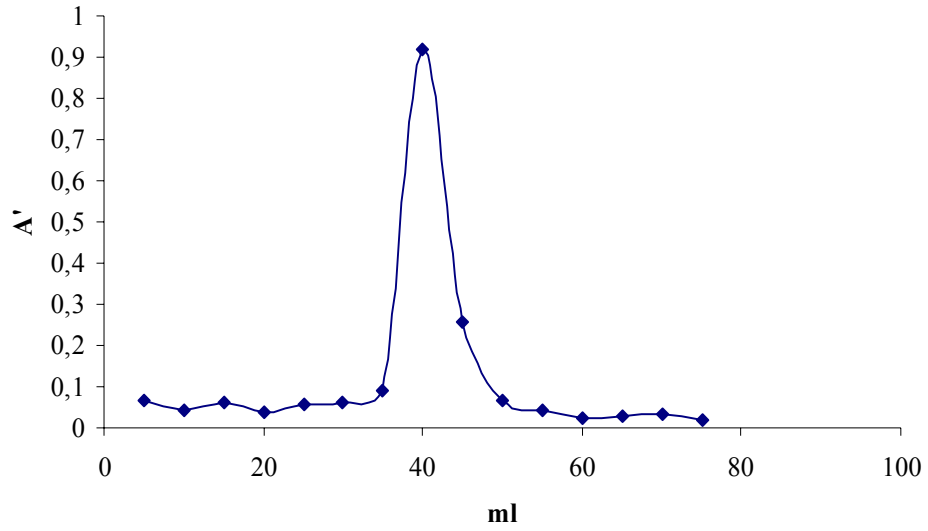
- a) E(pH)-mL grafiğiyle,
- b) $\Delta E(\Delta pH)/\Delta V$ -mL grafiğiyle
- c) $\Delta^2 E(\Delta pH)/\Delta V^2$ -mL grafiğiyle

İlk metotta, harcanan titrantın mL hacmine karşılık okunan potansiyel farkı veya pH grafiği (mL-E veya mL-pH) çizilir, Şekil 2.8’ de bu eğri görülmektedir. Eğrinin dik olarak yükseldiği kısmın tam ortası bulunur. Buradan mL eksenine indirilen dikmenin bu eksen kestiği nokta titrasyon için harcanan titrantın hacmini verir.



Şekil 2.8. pH-mL grafiği

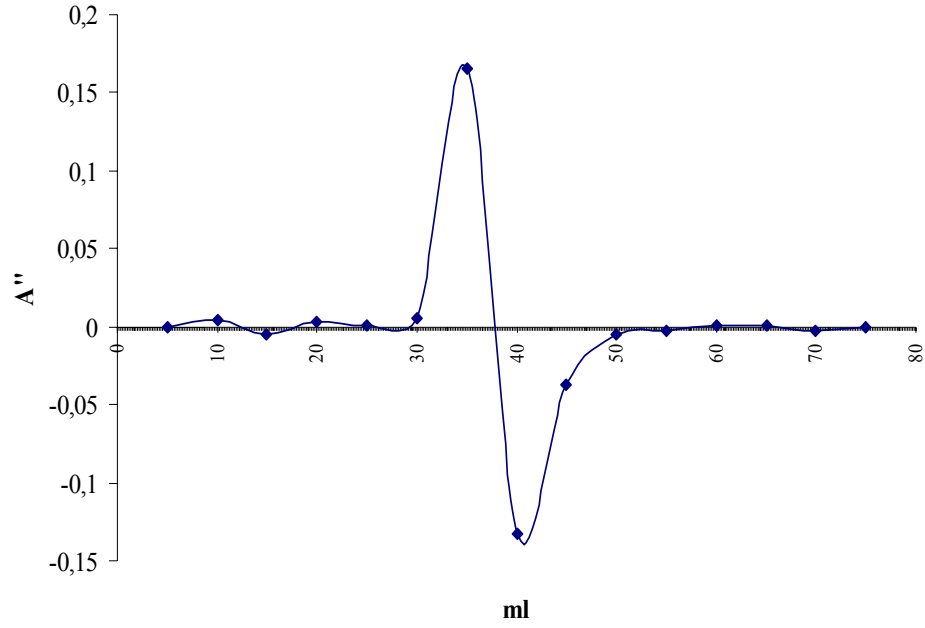
İkinci metotta ortama ilave edilen titrantın birim hacmi başına potansiyel veya pH değişimleri ($\Delta E/\Delta V$ veya $\Delta pH/\Delta V$) ordinat eksenine titrantın ortalama mL hacimleri de apsis eksenine işaretlenir. Şekil 2.9’ da titrasyon grafiği türev esasına göre çizilmiştir. Genel olarak bulunan noktaların ekstrapolasyonundan bulunan maksimum, harcanan titrant hacmini verir. Ancak, böyle bir maksimum bulunmasında bir takım hatalar yapılır. Çünkü maksimum noktası ekstrapolasyonun nasıl yapıldığına bağlıdır.



Şekil 2.9. $\Delta\text{pH}/\Delta\text{V}$ -mL grafiği (birinci. türev eğrisi)

Her iki metotta da dönüm noktasının bulunmasında, eğrinin eşdeğerlik noktası etrafında simetrik olması esas olarak alınır. Ancak, her titrasyonda da bu esasa rastlanmaz.

Potansiyelin veya pH' nın hacimle değişmesinin ikinci türevi alınmak ve $\Delta^2\text{E}/\Delta\text{V}^2$ -mL veya $\Delta^2\text{pH}/\Delta\text{V}^2$ -mL grafiği çizilmek suretiyle de dönüm noktası bulunabilir. Böyle bir grafikte $\Delta^2\text{E}/\Delta\text{V}^2$ veya $\Delta^2\text{pH}/\Delta\text{V}^2$ değerinin sıfır olduğu nokta eşdeğerlik noktası olarak alınır. Şekil 2.10' da $\Delta^2\text{pH}/\Delta\text{V}^2$ -mL grafiği görülmektedir.



Şekil 2.10. $\Delta^2 \text{pH} / \Delta V^2$ -mL grafiği (ikinci türev eğrisi)

2.8.1.2. pK_a Tayini

Potansiyometrik asit-baz titrasyonu ile, zayıf asit ve bazların dissosyasyon sabitleri ve eşdeğergramları da tayin edilebilir. Bu amaçla zayıf asit, ayarlı kuvvetli bir bazla potansiyometrik olarak titre edilir. Titrasyon için harcanan çözeltinin mL hacminin yarısından çizilen dikmenin pH eğrisini kestiği nokta sözkonusu asidin dissosyasyon sabitinin pK_a ' sını verir. Çünkü, zayıf bir asit için,

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (31)$$

yazılır. Yarı titrasyonda,

$$[A^-] = [HA] \quad (32)$$

$$K_a = [H^+] \quad (33)$$

$$\text{pK}_a = \text{pH} \quad (34)$$

olur.

Bir asit dissosyasyon sabiti ve ekivalentgramı yardımıyla kolaylıkla teşhis edilebilir [49].

2.8.2. Akış Enjeksiyon Analizi (AEA)

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

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

AEA tekniği toprak örneklerinin analizinde, atıksu analizinde ve fosfat, amonyum, nitrat ölçümlerinin gerekli olduğu çevresel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu durum sistemin amaca uygun olarak çalışmasını sağlayan değişkenlerin belirlenmesi ihtiyacını doğurmuştur. Bu nedenle farklı AEA sistemlerinin makul tasarımı için bu tekniği oluşturan genel kavramların bilinmesi gerekmektedir [50].

2.8.2.1. AEA Tekniği

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

derişimle orantılıdır ve bilinen derişimdeki örneklerle karşılaştırılarak kantitatif tayin amaçlı kullanılır.

Kısaca AEA tekniğinin başarılı bir şekilde çalışması ve uygulanması için bazı temel özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bunlar ;

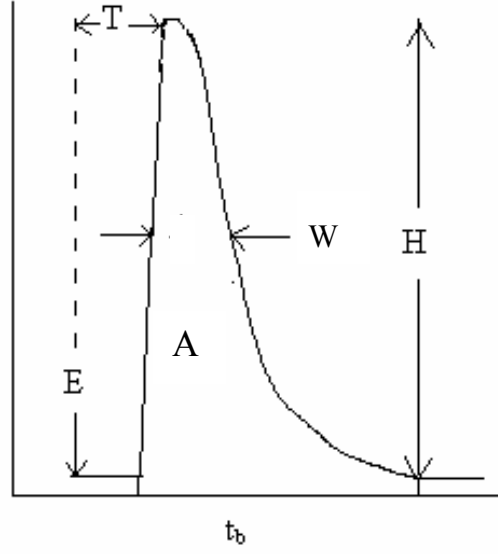
1. Kesintisiz sürekli akış,
2. Tekrarlanabilir örnek enjeksiyonu,
3. Örnek bölgesinin kontrollü kısmi dağılması,
4. Tekrarlanabilir işlem zamanlaması,

şeklinde sıralanabilir [50].

2.8.2.2. AEA Sinyali

Çoğu analitik teknikte olduğu gibi AEA sistemindeki dedektör biriminin cevabı geçici olarak oluşan pik şeklindedir. Bu AEA piki 2 kinetik sürecin sonucunda oluşmaktadır. Biri, taşıyıcı faz ile örnek bölgesinin dağılmasını kapsayan fiziksel süreç, diğeri ise örnek ve reaktifin karışması sonucunda dedektörde hissedilebilen kimyasal türlerin oluşumunu kapsayan kimyasal süreçtir. Bu 2 süreç eş zamanlı gerçekleşmektedir ve dedektörün dinamik karakteristikleri ile birlikte AEA sisteminin cevap eğrisini oluştururlar (Şekil 2.11).

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



Şekil 2.11. AEA sinyali

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

Pik yüksekliği kolayca tanımlandığı ve absorbans, potansiyel, akım gibi dedektör cevaplarıyla doğrudan ilgili olduğundan en sık kullanılanıdır.

$$H=k.C \quad k, \text{ orantı sabiti; } C, \text{ çözelti derişimi}$$

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

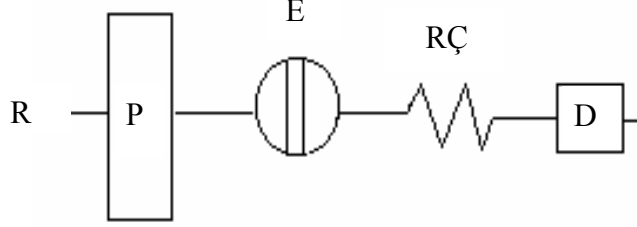
$$A=k.C \quad k, \text{ orantı sabiti; } C, \text{ çözelti derişimi}$$

Fakat pik alanı ölçümlerinin bazı sakıncaları vardır. Temel hale yakın olan pik kısmı, pik maksimumuna yakın olan kısımlara göre daha orantısız hesaplandığından logaritmik dedektörlerin ($\log C$) cevabını kabaca değiştirir. Dolayısıyla pik alanı ile derişim arasındaki ilişkide yanlışlıklara neden olabilir.

Derişimin logaritması ile orantılı olan pik genişliği de geniş bir dinamik aralığa sahip olmakla birlikte pik yüksekliği ve pik alanı ölçümleri kadar kesinlik arz etmez [50].

2.8.2.3. AEA Sistemi

En basit AEA sistemi Şekil 2.12’ de gösterilmektedir.



Şekil 2.12. AEA sisteminin basit bir gösterimi

Şekilde R reaktif akışı, P pompa, E enjeksiyon bölmesi, RÇ reaksiyon kolonu, D dedektör olarak ifade edilmiştir.

AEA sisteminin temel bileşenleri; pompa, örnek enjeksiyon bölmesi, reaksiyon kolonu, dedektör ve sinyal kaydedicidir.

a) Pompa

Dar kolonlar boyunca taşıyıcı ve reaktif çözeltilerini göndermek amacıyla kullanılır. En sık olarak kullanılanı peristaltik pompadır. Pompalar özelliklerine göre 4-8 reaktif veya taşıyıcı fazı pompalama kapasitesine sahiptir. AEA sisteminde genellikle kullanılan akış hızı 0.5-4 mL/dk’ dır.

b) Örnek Enjeksiyon Bölmesi

Küçük hacimlerdeki örneğin tekrarlanabilir bir şekilde taşıyıcı faz akış yolu içine enjeksiyonu için kullanılır. En yaygın olarak tercih edilen, 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.

c) Reaksiyon Kolonu

Reaksiyon kolonlarının fonksiyonu, radyal karışmanın şiddetini dolayısıyla örnek bölgesi ile reaktif arasındaki reaksiyonu artırmaktır. Kısa ve geniş düz kolon, kıvrılmış uzun ince kolon veya karıştırıcı bölmesi bulunan ince kolon, içi tanecik dizili kolon veya örgülü kolon tipi reaksiyon kolonları mevcuttur. Kıvrılmış uzun ince kolon şeklindeki reaksiyon kolonları en yaygın kullanılanlarıdır.

d) Dedektör

AEA sistemleri için yüksek derecede duyarlı dedektörler geliştirildi. AEA Sisteminde absorbers, floresans, atomik emisyon veya absorpsiyon, pH, elektrot potansiyeli, difüzyon akımı, elektriksel iletkenlik gibi değişimleri hissedebilen bir veya daha fazla sayıda dedektör kullanılabilir. Kullanılan dedektörün küçük hacim, düşük gürültü düzeyi, geniş bir derişim aralığı için hızlı ve doğrusal cevap, yüksek duyarlılık gibi özelliklere sahip olması arzulanır. Küçük dedektör hacmi, özellikle kısa cevap zamanı ve pik genişliğini minimumda tutmak için temeldir.

e) Çıktıları Kaydedici Sistem

Analiz işlemlerinin zamanlaması, sinyal gösterimi, kalibrasyon ve sonuçların hesaplanması için mikroişlemcilerin kullanıldığı oldukça gelişmiş ve ticari olarak elde edilebilen, kısmen veya tamamen otomatik sistemler üretilmiştir [50].

2.8.2.4. AEA Tekniğinin Uygulamaları

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

- 1- Deniz suyunda eser miktardaki Cd, Zn, Pb 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

Klinik kimya alanında da çok geniş uygulama alanı bulmuştur. Bu alanda yapılan yaygın uygulamalar; kan serumunda kalsiyum, bakır ve lityum tayini, idrarda sülfat tayini, kandaki amonyak düzeyi tayini, serumda toplam karbondioksit tayinidir. Endüstri, gıda ve farmakolojik maddeler üzerine yapılan çalışmaların sayısı da giderek artmaktadır. Ayrıca, AEA titrasyonlarda da yaygın olarak kullanılmaktadır [50].

2.8.2.5. AEA Titrasyonları

Asit ve bazların hızlı tayini, endüstriyel kontrol laboratuvarlarında olduğu gibi kimyasal ve farmakoloji araştırma laboratuvarlarında da oldukça önemlidir. Bu tayinler, doğruluğu ve güvenilirliği yüksek sonuçlar veren batch titrasyonuyla yapılır. Ancak batch titrasyon metotları, yavaştır bu nedenle proses kontrolü için uygun değildir. Daha da önemlisi büyük örnek ve reaktif hacmi gerektirir. Titrasyon için harcanan süre, örnek ve reaktif kullanımı; dağıtma, karıştırma ve ayırma gibi işlemleri yapan otomatikleşmiş çözelti boşaltma sistemlerini kullanarak azaltılabilir. Titrasyon metotlarının otomasyonu ve minyaturizasyonu için şimdiye kadar tanımlanan yaklaşımlar aşağıda verilmektedir:

1. Mekanik olarak mikro şırıngalarla çalıştırılan geleneksel sistemler,
2. Mikro büret ve mikro örnekleri kullanarak mikrotitrasyon,
3. Elektrokimyasal dönüm noktası tayini ile kulometrik reaktant üretimi,
4. Akış enjeksiyon titrasyonu

Akış enjeksiyon titrasyonlarında, asidin örnek bölgesi, hareketli baz fazına enjekte edilir. Asit, örnek bölgesinin ön ve arka kısmında hareketli bazla yavaş yavaş nötralize olur. Değişmeyen asit/baz oranlarını içeren bu iki dağılım bölgelerinin her birinde asit, baz ile tamamen nötralize olur. Bu, iki eşdeğer noktanın gözlenmesi anlamına gelir. Bunlardan biri cephelenme bölge diğeri ise kuyruklama bölgedir. Bu durum, dağılma birinden daha geniş olduğunda ve analit derişimi titrantınkinden daha büyük olduğunda doğrudur. Eğer analit derişimi, titrankinden daha küçükse pikin her iki tarafında bükülme noktaları meydana gelir ve bu bükülmelerin uzaklığı, analit derişimlerinin bir fonksiyonudur. Akış enjeksiyon titrasyonları, elle yapıldığı zaman kararsız veya güvenilir olmayan kimyasal prosedürlerin kullanımına izin verir. Çünkü reaktifler ve reaksiyon ürünleri, kararsız olabilir.

Akış enjeksiyon titrasyonlarında yaygın olarak kullanılan dedektörler spektrofotometrik ve elektrokimyasal dedektörlerdir. AEA titrasyonlarında

spektrofotometrik tayin, analizi yapılacak örnek ile etkileşebilecek bir indikatör kullanımını gerektirir. Tek kanallı AEA titrasyon metotları, pH indikatörlerinin renk değişiminin doğrudan spektrofotometrik tayini için geliştirilmiştir. Elektrokimyasal dedeksiyon metotları, özellikle potansiyometrik deteksiyon akış enjeksiyon titrasyonları için ilginç alternatif metotlardır. Çünkü, titrasyon için geleneksel reaktifler, gerekli değildir, enstruman basit ve ucuzdur, elektrotları minyatürize etmek kolaydır. Analiti izlemek için iyon seçici elektrotların kullanıldığı potansiyometrik titrasyonlar, yaygın olarak kullanılmaktadır. Çünkü ISE' ler analit aktivitelerinin logaritmasına cevap verir. Bu nedenle renkli indikatörlerden daha geniş bir derişim aralığında cevap sergilerler. Akış enjeksiyon potansiyometrisinde pH tayini için kullanılan elektrotlar şunlardır; cam elektrotlar, PVC veya epoksiakrilat membranlar, diyaliz tüplerle kombine pH duyarlı elektrotlar, metal/metal oksit elektrotlar, pH duyarlı ISFET' ler ve paslanmaz çelik elektrotlardır. Metal/metal oksit elektrotlar ve paslanmaz çelik elektrotlar, özellikle asidik çözeltilerde yetersiz kimyasal kararlılığı nedeniyle AEA titrasyonlarında kullanımı sınırlıdır [51].

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Tetrahidrofuran (THF), yüksek molekül ağırlıklı polivinil klorür (PVC), Fluka firmasından (Bucks, Switzerland), epoksi (Macroplast Su 2227) Henkel (İstanbul A.Ş.) ve sertleştirici (Desmodur RFE) Bayer AG (Germany) firmasından, stok çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan bütün tuzlar, hidroklorik asit, sodyum hidroksit, asetik asit, triklor asetik asit, sitrik asit, Merck (Darmstadt, Germany) firmasından temin edildi. Katı kontakt matriksinde kullanılan silikon, Akfix Akkim (İstanbul) firmasından temin edildi. İyonofor (aktif) madde olarak kullanılan demir(III) oksit (Fe_2O_3), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzundan elde edildi

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Potansiyometrik ölçümler, yazılımı ve tasarımı Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Bölümünde geliştirilen bilgisayar kontrollü potansiyometrik ölçüm sistemi ile yapıldı. Potansiyel ölçümlerinde referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot kullanıldı.

Maddelerin tartım işleminde, Avery Berkel (ModelVA 304) hassas terazisi kullanıldı. Tampon çözeltilerin pH ölçümü Jenway 3040 iyon analiz cihazı ile yapıldı. Hareketli ortam ölçümlerinde ise pompa olarak P680 HPLC pompası (Dionex) ve AutoLab Software Bilgisayar programı GPES (General Purpose Electrochemical System) kullanıldı. Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan deiyonize su, Millipore Simfilter deiyonize su cihazından temin edildi.

3.2. Metot

3.2.1. Sülfatlanmış Fe_2O_3 'in Hazırlanması

Sülfatlanmış Fe_2O_3 literatürde açıklandığı gibi hazırlandı. [4,5]. 2 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ün, 50 mL deiyonize suda çözülmesiyle hazırlanan çözeltiye 50 mL, 1.0 mol L^{-1} amonyak çözeltisi ilave edildi. Karışım manyetik karıştırıcıda bir saat etkileştirildi. Oluşan çökelek, süzgeç kağıdından süzüldü. Deiyonize suyla birkaç kez yıkanan çökelek, (demir(III) oksit elde etmek için) 130°C' ye ayarlanan etüve konuldu. 4 saat

süreyle etüvde kurutuldu. Son ürün olarak elde edilen demir(III) oksit, sülfatlama işlemine tabi tutuldu. Bunun için demir(III) oksitin tamamı, $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ amonyum sülfat çözeltisinin 50 mL' siyle manyetik karıştırıcıda bir saat etkileştirildi. Daha sonra süzülen sülfatlanmış demir(III) oksit, 90°C ' ye ayarlanan etüvde kurutuldu. Son olarak, amonyağın uzaklaşması için 600°C ' ye ayarlanan fırında 4 saat kurutuldu.

3.2.2. Standart Çözeltilerin Hazırlanması

Standart tampon çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan stok katyon çözeltileri, katyonların klorür tuzlarından; stok anyon çözeltileri ise, anyonların sodyum tuzlarından hazırlandı. Bütün stok standart katyon ve anyon çözeltileri deiyonize su ile analitik saflıktaki maddelerden 0,1 M olacak şekilde hazırlandı.

Hareketli ortam çalışmalarında kullanılan asitlerin 0.1 M derişimdeki standart çözeltileri deiyonize su kullanılarak hazırlandı. Daha sonra bu asitlerin çalışmada ihtiyaç duyulan derişimlerdeki standart çözeltileri başlangıçta hazırlanan 0.1 M derişimdeki standart çözeltilerinin deiyonize su ile seyreltilmesi ile hazırlandı.

3.2.3. Asit-Baz Çözeltilerinin Ayarlanması

Potansiyometrik titrasyonda kullanılan tüm asit ve baz çözeltileri ayarlandı. Titrant olarak kullanılan NaOH çözeltisinin ayarlanmasında, primer standart madde olan potasyum hidrojen ftalat kullanıldı. Yaklaşık 0.1 g alınan potasyum hidrojen ftalat, 50 mL suda çözüldü ve üzerine 2-3 damla fenolftalein indikatörü damlatıldı. Bu çözelti, 0.1 N olarak hazırlandığı düşünülen NaOH çözeltisiyle titre edilerek harcanan baz hacmi belirlendi. Harcanan baz hacminden yararlanarak NaOH çözeltisinin gerçek derişimi bulundu. Asit çözeltileri ise ayarlı NaOH çözeltisiyle titre edilerek ayarlandı. Potasyum hidrojen ftalat ile ayarlanan NaOH' in derişimi $9.54 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ iken, bu ayarlı baz ile ayarlanan asitlerin derişimleri; $9.64 \times 10^{-2} \text{ mol/L HCl}$, $9.14 \times 10^{-2} \text{ mol/L CH}_3\text{COOH}$, $1.02 \times 10^{-2} \text{ mol/L CCl}_3\text{COOH}$ ' dir.

3.2.4. Yeni Tip Fe₂O₃ Temelli Katı-Hal Kompozit pH Elektrotların Hazırlanması

Yeni-tip Fe₂O₃ temelli katı-hal kompozit pH elektrodun hazırlanması için farklı matriksler (silikon, epoksi, PVC) ve matriks bileşimleri denendi. Silikon matriksinde en uygun bileşimin, %25 (w/w) aktif madde, %35 (w/w) Grafit, %40 (w/w) silikon kompozisyonuna sahip olduğu belirlendi. Silikonla hazırlanan katı-hal kompozit karışımında çözücü kullanılmadı. Sülfatlanmış Fe₂O₃ tozu, grafit ile karıştırıldıktan sonra silikonla iyice homojenize edildi. Uygun kıvama gelen karışım ince borulara dolduruldu. Borunun bir ucuna ince bir tel, katı kontakt ile bağlandı. Daha sonra elektrotlar kuruması için bir hafta bekletildi. Elektrotlar kuruduktan sonra pH 2 olan tampon çözeltisi içerisinde 15-20 dk şartlandırılıp ölçüm alındı.

Epoksiyle hazırlanan katı-hal kompozit karışımında çözücü olarak THF kullanıldı. Sülfatlanmış Fe₂O₃ tozu ve grafitin iyice homojenize edilmesiyle elde edilen karışım, %35 epoksi, %15 sertleştirici ve 1.0 mL THF ile karıştırıldı. Uygun kıvama gelen katı kompozit yine ince borulara doldurulup katı kontakt ile bağlantısı yapıldı. Elektrotlar birkaç gün kurutulduktan sonra ölçümleri alındı.

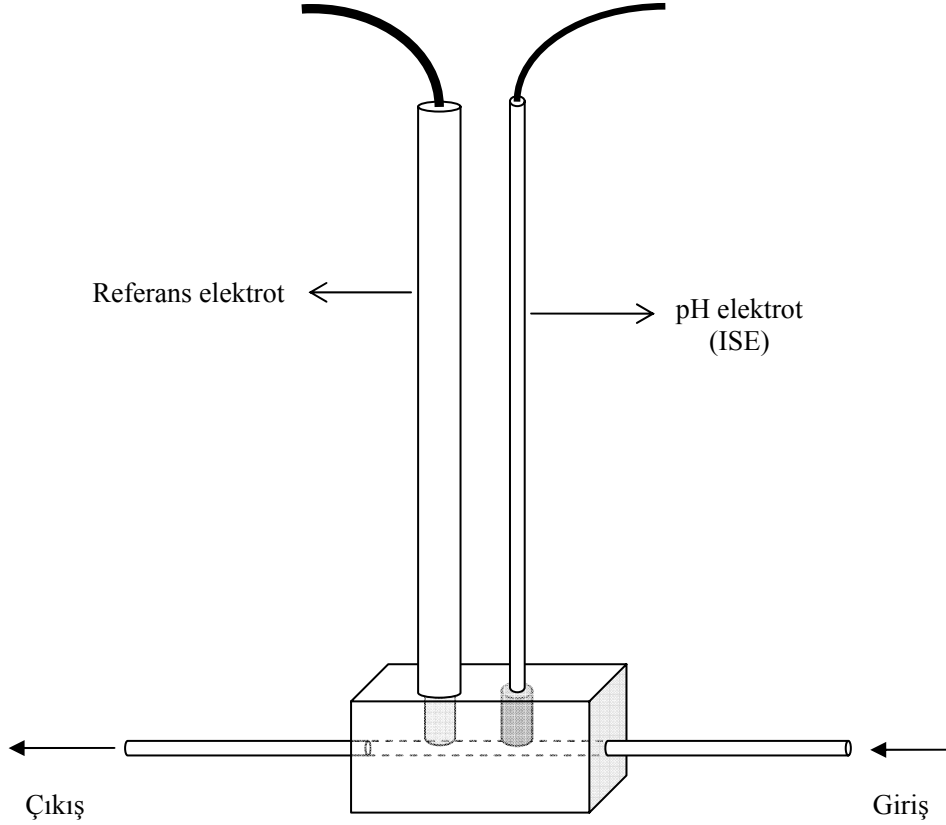
PVC membranla hazırlanan katı-hal kompozit karışımında ise THF’ de çözülen PVC, sülfatlanmış Fe₂O₃ ve grafitin karıştırılmasıyla elde edilen karışımla iyice homejenize edildi. Bu işleme THF tamamen uçurulup uygun kıvama ulaşıncaya kadar devam edildi. Son olarak ince borulara doldurulan karışımın katı kontakt ile bağlantısı yapıldı. Birkaç gün kurutulan elektrotların ölçümü alındı.

Her ölçümden önce indikatör elektrot ve referans elektrot çifti deiyonize su ile yıkandı. Ölçümler, iyonik şiddeti farklı katyon çözeltileri kullanılarak sabitlenen ve pH’ sı 2-12 arasında değişen 5x10⁻³ M fosfat tamponu çözeltileri kullanılarak yapıldı.

3.2.5. Hareketli Ortam Hücrelerinin Hazırlanması

Akış enjeksiyon analizinde kullanılan hareketli ortam hücresi, 1.3 cm boyunda ve 1.5 cm eninde kesilen polikarbonit bloklarından hazırlanmıştır. Hücrenin akış yolu, uygun çaptaki matkap ucuyla delinerek açılmıştır. Bu akış yolunun üzerine, referans ve pH elektrodun yerleşeceği çaplarda dikey delikler açılarak elektrotlar yerleştirilmiştir. Akış yolunun her iki tarafına bu yolla aynı çapta olan ince borular bağlanmıştır. Bu şekilde oluşturulan hareketli ortam hücresi, potansiyometrik ölçüm sistemine

bağlanarak ölçümler alınmıştır. Hazırlanan hücre Şekil 3.1’ de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Hareketli ortam hücresinin şematik görünüşü

3.2.6. Çalışmanın Amacı

Endüstriyel proseslerde, alkolik fermantasyonlarda, tıpta, zirai bilimlerde ve laboratuvarlarda sulu çözeltilerin pH'ının rutin olarak kontrolü önemli bir gerekliliktir. Bu tür ölçümlerde çoğunlukla cam elektrot kullanılmaktadır. Ancak kullanılan cam elektrotların yüksek ve düşük pH' larda Nernst davranışından önemli ölçüde sapma göstermesi, kalibrasyon gerekliliği ve F^- iyonlarının elektroda etkisi, düşük mekanik dayanıklılık ve minyatürizasyona uygun olmama gibi dezavantajları vardır. Çalışmamızda cam pH elektrodun dezavantajlarının giderildiği, literatürdeki benzerlerinden daha üstün niteliklere sahip Fe_2O_3 temelli katı-hal kompozit pH elektrot

hazırlamak ve hazırlanan elektrodun potansiyometrik dedektör olarak kullanılması amaçlanmaktadır.

Yaptığımız çalışmada; sülfatlanmış Fe_2O_3 kullanarak katı-hal kompozit pH elektrotlar hazırlamak, hazırlanan elektrotların potansiyometrik performanslarının (pH çalışma aralığı, seçicilik katsayıları, cevap zamanı, kullanım süreleri, tekrarlanabilirliği) incelenmesi ve elektrotları direkt pH ölçümlerinde kullanarak çeşitli içeceklerin, sütlerin ve ilaçların pH değerlerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

pH ölçümünde temel teşkil eden yeni tip pH elektrotların AEA sisteminde dedektör olarak kullanımı, daha ekonomik analiz yöntemlerinin gelişmesine ışık tutacaktır. Akış sisteminde elektrotların kullanılması ile yapılan potansiyometrik ölçüm, fotometrik, flourimetrik gibi sistemlere göre, seçicilik, hassaslık ve ekonomik olma gibi bilinen avantajlara sahiptir. Fakat kullanılan pH elektrotların akış hücrelerinin dizaynındaki zorluklar bunların yaygın kullanımını engellemiştir. Tez kapsamında geliştirilen kompozit pH elektrot Silikon/Grafit/Sülfatlanmış Fe_2O_3 temel teşkil etmekte, hareketli ortamlarda kullanılabilen bir baştan öbür tarafa kanal bulunduran (flow-through) mikro hacimli akış hücrelerinin dizaynına izin vermektedir. Çalışmada hareketli ortam pH ölçümü için hareketli ortam analizlerinde kullanılabilen mikro ölü hacime sahip akış hücreleri hazırlanarak, AEA sisteminde elektrodun potansiyometrik performansları test edilecektir. Akış hücreleri kullanılarak çeşitli içeceklerde ve ilaçlarda sitrik asit miktarlarının tayini gerçekleştirilmeye çalışılacaktır.

3.2.7. Çalışma Yöntemi

Sülfatlanmış Fe_2O_3 kullanılarak epoksi, PVC ve silikon temelli pH elektrotlar hazırlandı. Hazırlanan katı-hal kompozit pH elektrotların potansiyometrik performansları; cevap zamanı, seçicilik, tekrarlanabilirlik, doğrusal pH çalışma aralığı ve kullanım süreleri durgun ortamda test edildi. Hazırlanan bu pH elektrotlardan en iyi performansa sahip silikon temelli elektrot kullanılarak durgun ve hareketli ortamlarda gerçek numune analizi yapıldı. Durgun ortamdaki analiz sonuçları cam elektrottan elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldı.

Elektrotlar kullanılmadıkları süre içerisinde kuru olarak saklandı. Tekrar kullanıldıklarında, kullanmadan önce, 15-20 dk pH 2 tampon çözeltisinde şartlandırıldı. Durgun ortamlarda alınan ölçümlerde elektrotlardaki potansiyel değişimleri, indikatör

ve referans elektrotların bir hücrede, 20 mL' lik çözeltiye aynı derinlikte daldırılmasıyla yapıldı.

Elektrotların seçicilik katsayıları sabit girişim metodu ile, cevap zamanları dengenin kurulabilmesi için geçen sürenin % 95' i (t_{95}) alınarak hesaplandı [52]. Elektrotların gösterdikleri potansiyellerin tekrarlanabilirlikleri, pH 2 ve 4 olan tampon çözeltilere elektrodun ard arda daldırılması sonucu yapılan 10 adet ölçüm değerinin standart sapmaları hesaplanarak verildi. Ölçümlerin alınması sırasında her bir ölçümden sonra referans ve indikatör elektrodun deiyonize suya daldırılarak iyice yıkanmasına, daha sonra bir diğer ölçümün alınmasına dikkat edildi. Elektrotların pH davranışları pH' sı 2-12 arasında değişen bir seri tampon çözelti kullanılarak belirlendi. Elektrotların kullanım ömrünü belirlemek amacıyla geçen zamana bağlı olarak gösterdikleri potansiyometrik performansları incelendi. Hazırlanan elektrotlarla içecek, ilaç ve sütlerin pH değerleri ölçüldü ve elde edilen değerler cam elektrotla elde edilen değerlerle karşılaştırıldı.

Hazırlanan pH elektrotlarla hareketli ortam hücreleri hazırlandı. Hareketli ortam hücresinde elektrotların tekrarlanabilirlikleri ve kararlılıkları ardışık olarak yapılan ölçümlerle test edildi. Bu hücreler potansiyometrik asit-baz titrasyonları ve AEA titrasyonlarında dedektör olarak kullanıldı. Potansiyometrik asit-baz titrasyonunda, HCl, CH₃COOH ve Cl₃CCOOH gibi asitler NaOH ile titre edilerek titrasyon eğrileri çizildi. Bu eğrilerden faydalınarak her bir asit için dönüm noktası değerleri belirlendi. AEA titrasyonlarında bazı içecek ve ilaçlardaki sitrik asit miktarı belirlendi. Bunun için hareketli faz olarak pH' sı 3.3 olan NaOH çözeltisi kullanıldı. Standart çözelti olarak da sitrik asit çözeltisi kullanıldı.

4. BULGULAR

Sülfatlanmış Fe_2O_3 ' in aktif madde olarak kullanılmasıyla hazırlanan katı-hal kompozit pH elektrodun en iyi performans gösterdiği matriksi belirleyebilmek için farklı matriksler (epoksi, PVC ve silikon) denendi. Bu matriksler kullanılarak hazırlanan pH elektrotların sergilediği performans özellikleri aşağıda özetlenmiştir.

4.1. Fe_2O_3 /Epoksi Temelli Katı-Hal Kompozit pH Elektrodun Davranışı

4.1.1. Potansiyel-pH Grafiği

Sülfatlanmış Fe_2O_3 ' in aktif madde olarak kullanılmasıyla hazırlanan epoksi temelli kompozit pH elektrotların iyonik şiddeti 0.1 M KCl; 0.1 M NaCl; 0.1 M LiCl; 0.1 M NH_4Cl ; 0.1 M NaNO_3 ; 0.1 M Na_2SO_4 ; 0.1 M CH_3COONa ve 0.1 M HCOONa çözeltisiyle sabitlenmiş pH' sı 2-12 arasında değişen 5×10^{-3} M fosfat tamponunda göstermiş olduğu potansiyel değerleri ölçüldü. Farklı pH değerleri için elde edilen potansiyel değerlerinin ortalamaları ve standart sapmaları Tablo 4.1 ve Tablo 4.2' de özetlenmiştir.

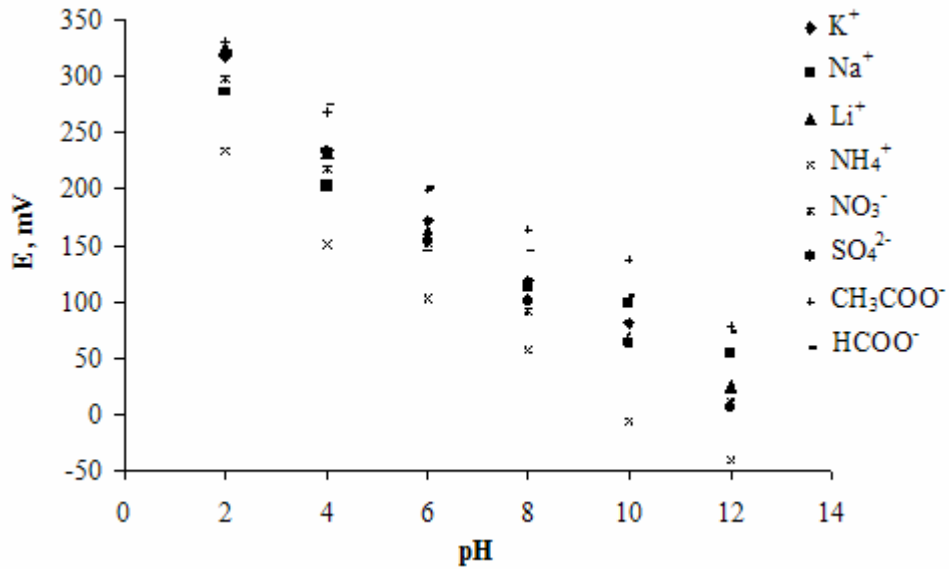
Tablo 4.1. Fe_2O_3 /Epoksi temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti farklı katyon çözeltileri ile ($I= 0.1$ M KCl, NaCl, LiCl ve NH_4Cl) sabitlenen 5×10^{-3} M fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerleri ve standart sapması ($n=4$)

İyon	mV değerleri					
	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10	pH 12
K^+	318±3	234±6	171±5	118±6	81±2	19±2
Na^+	286±4	202±3	148±5	114±5	98±6	54±6
Li^+	323±5	232±4	161±4	101±6	68±7	25±3
NH_4^+	233±2	151±6	103±3	58±3	-7±3	-40±3

Tablo 4.2. Fe₂O₃/Epoksi temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti farklı anyon çözeltileri ile (I= 0.1 M NaNO₃, Na₂SO₄, CH₃COONa ve HCOONa) sabitlenen 5x10⁻³ M fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerleri ve standart sapması (n=4)

İyon	mV değerleri					
	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10	pH 12
NO ₃ ⁻	297±1	217±1	153±3	92±5	64±7	10±5
SO ₄ ²⁻	318±1	234±3	154±2	100±1	64±1	6±1
CH ₃ COO ⁻	330±3	267±6	199±6	164±8	136±8	78±7
HCOO ⁻	321±3	274±2	201±5	144±5	104±4	73±4

Hazırlanan kompozit pH elektrodun farklı anyon ve katyonları içeren tampon çözeltilerde potansiyometrik davranışını gösteren Tablo 4.1 ve Tablo 4.2’ deki değerler düzenlenerek elde edilen potansiyel-pH değişimini gösteren grafik Şekil 4.1’ de görülmektedir. Grafikten, sülfatlanmış Fe₂O₃ kullanılarak hazırlanan kompozit pH elektrodun pH 2-12 arasında katyon ve anyon varlığında girişim olmaksızın doğrusal davranış sergilediği görülmektedir.



Şekil 4.1. Fe₂O₃/Epoksi temelli katı-hal kompozit pH elektrodun potansiyometrik davranışı

4.1.2. Doğrusal pH Aralığı ve Eğim

Sülfatlanmış Fe_2O_3 ' in aktif madde olarak kullanılmasıyla hazırlanan epoksi temelli kompozit pH elektrotların iyonik şiddeti 0.1 M KCl; 0.1 M NaCl; 0.1 M LiCl; 0.1 M NH_4Cl ; 0.1 M NaNO_3 ; 0.1 M Na_2SO_4 ; 0.1 M CH_3COONa ve 0.1 M HCOONa çözeltisiyle sabitlenmiş pH' sı 2-12 arasında değişen 5×10^{-3} M fosfat tamponundaki potansiyometrik davranışı Şekil 4.1' de görülmektedir. Tablo 4.3 ve 4.4' de ise girişim yapan her bir iyonun varlığında elde edilen doğrusal pH aralığı, eğim ve R^2 değerleri verilmiştir.

Tablo 4.3. Fe_2O_3 /Epoksi temelli katı-hal kompozit pH elektrodun katyonlar için elde edilen doğrusal pH aralığı, eğim ve R^2 değerleri

Katyonlar	Eğim (mV/pH)	Doğrusal pH Aralığı	R^2 Değerleri
K^+	28.67	2-12	0.9856
Na^+	21.51	2-12	0.9413
Li^+	29.17	2-12	0.9685
NH_4^+	26.91	2-12	0.9869

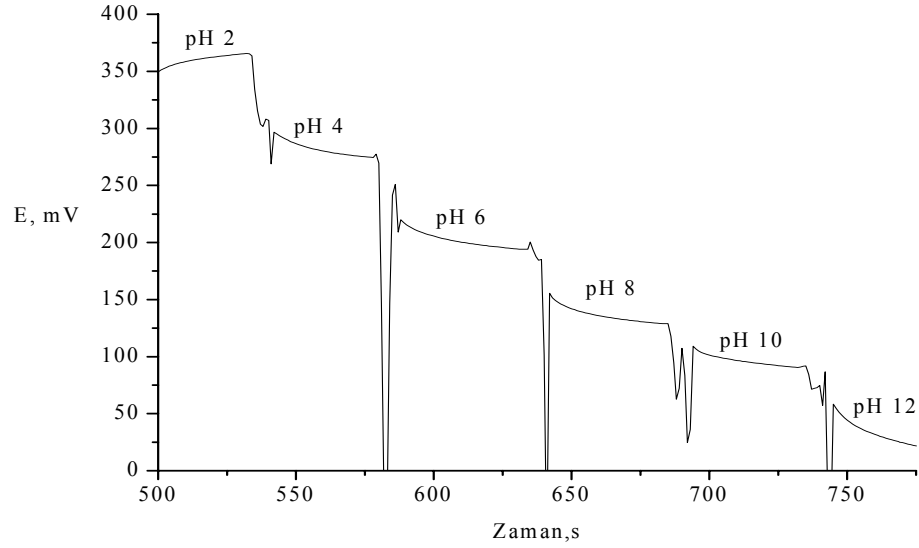
Tablo 4.4. Fe_2O_3 /Epoksi temelli katı-hal kompozit pH elektrodun anyonlar için elde edilen doğrusal pH aralığı, eğim ve R^2 değerleri

Anyonlar	Eğim (mV/pH)	Doğrusal pH Aralığı	R^2 Değerleri
NO_3^-	27.93	2-12	0.9799
SO_4^{2-}	30.34	2-12	0.9790
CH_3COO^-	24.11	2-12	0.9796
HCOO^-	25.81	2-12	0.9830

4.1.3. Cevap Zamanı

Cevap zamanı, genel olarak elektrot yüzeyinin duyarlı kısmıyla çözeltideki iyonun dengeye gelmesi için geçen zaman olarak bilinir. IUPAC' a göre [52] ise, dengeye gelme zamanının % 95' i olarak alınır. Sülfatlanmış Fe_2O_3 kullanılarak hazırlanan epoksi temelli kompozit pH elektrodun cevap zamanı, Şekil 4.2' de görülmektedir. Şekil 4.2, kompozit pH elektrodun pH' sı 2, 4, 6, 8, 10, 12 olan tampon

çözeltilere daldırılması sonucu zamana karşı potansiyometrik davranışını göstermektedir.



Şekil 4.2. Fe₂O₃/Epoksi temelli katı-hal kompozit pH elektrodun cevap zamanı

Şekil 4.2’ den görüldüğü gibi epoksi temelli pH elektrodun cevap zamanı uzundur. Elektrot, yaklaşık 2-3 dakikada dengeye gelmektedir.

4.1.4. Seçicilik

Sülfatlanmış Fe₂O₃ kullanılarak hazırlanan epoksi temelli katı-hal kompozit pH elektrodun seçicilik katsayıları, karışık çözelti metodlarından sabit girişim metodu kullanılarak yapıldı. Sabit girişim metodunda, elektrokimyasal 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 seçicilik sabitinin hesaplanmasında kullanılan eşitlikte ana iyonun aktivitesini verir [52]. Bu eşitlik aşağıda verilmiştir.

$$k_{A,B}^{pot} = a_A / (a_B)^{Z_A/Z_B} \quad (35)$$

Epoksi temelli katı-hal kompozit pH elektrodun seçicilik katsayıları, K^+ , Na^+ , Li^+ , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^- ve $HCOO^-$ iyonları yanında H_3O^+ iyonu için hesaplandı. K^+ , Na^+ , Li^+ , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^- ve $HCOO^-$ iyonlarının derişimlerinin sabit tutulup H_3O^+ iyon derişiminin değıştirildiğı fosfat tamponları kullanılarak Şekil 4.1’ de görülen ve potansiyel-pH değışimini gösteren bir grafik elde edildi. Bu grafiğın ekstrapole edilmiş doğrusal kısmının pH eksenini kestiğı nokta seçicilik sabitinin hesaplanmasında kullanılan eşitlikteki H_3O^+ iyonunun derişimini verir. Bulunan değerlerin Eşitlik (35)’ de yerine yazılmasıyla elde edilen $Log k_{H^+,M^{n+}}^{pot}$ değerleri Tablo 4.5’ de görülmektedir.

Tablo 4.5. Fe_2O_3 /Epoksi temelli katı-hal kompozit pH elektrodun katyonlar için seçicilik katsayıları

Katyonlar	$Log k_{H^+,M^{n+}}^{pot}$	Doğrusal pH Aralığı
K^+	-11.47	2-12
Na^+	-12.99	2-12
Li^+	-11.20	2-12
NH_4^+	-8.79	2-12

Tablo 4.6. Fe_2O_3 /Epoksi temelli katı-hal kompozit pH elektrodun anyonlar için seçicilik katsayıları

Anyonlar	$Log k_{H^+,M^{n+}}^{pot}$	Doğrusal pH Aralığı
NO_3^-	-10.97	2-12
SO_4^{2-}	-11.31	2-12
CH_3COO^-	-14.11	2-12
$HCOO^-$	-13.21	2-12

Sonuç olarak, tablodaki veriler incelendiğinde hazırlanan Fe_2O_3 /Epoksi temelli katı-hal kompozit pH elektrodun pH 2-12 arasında katyon ve anyon varlığında girişim olmaksızın doğrusal davranış sergilediğı görülmektedir. Ayrıca pH elektrodun performans özellikleri değerlendirildiğinde cevap zamanı oldukça uzundur ve bir birimlik pH değışimi için verdiğı mV farkı diğer matrikslerle kıyaslandığında daha azdır.

4.2. Fe₂O₃/PVC Temelli Katı-Hal Kompozit pH Elektrodun Davranışı

4.2.1. Potansiyel-pH Grafiği

Sülfatlanmış Fe₂O₃' in aktif madde olarak kullanılmasıyla hazırlanan PVC membran kompozit pH elektrotların iyonik şiddeti 0.1 M KCl; 0.1 M NaCl; 0.1 M LiCl; 0.1 M NH₄Cl; 0.1 M NaNO₃; 0.1 M Na₂SO₄; 0.1 M CH₃COONa ve 0.1 M HCOONa çözeltisiyle sabitlenmiş pH' sı 2-12 arasında değişen 5x10⁻³ M fosfat tamponunda göstermiş olduğu potansiyel değerleri ölçüldü. Farklı pH değerleri için elde edilen potansiyel değerlerinin ortalamaları ve standart sapmaları Tablo 4.7 ve Tablo 4.8' de özetlenmiştir.

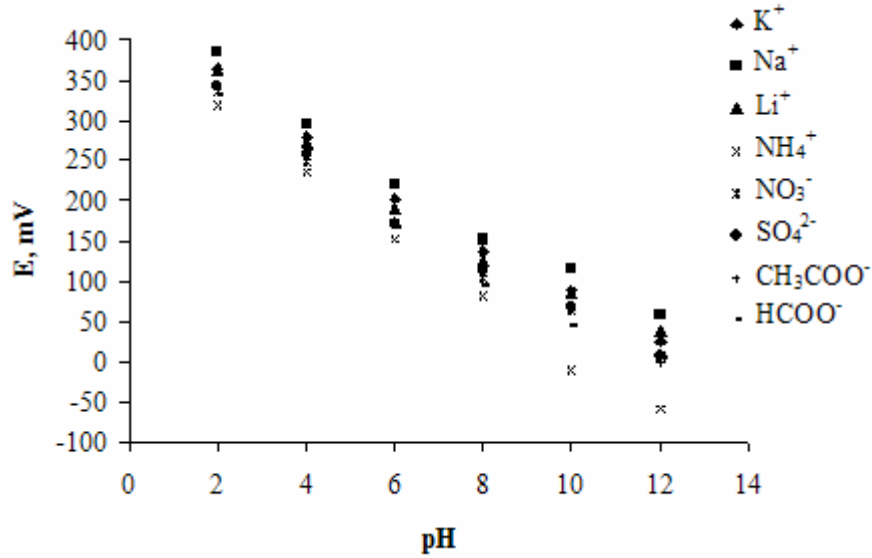
Tablo 4.7. Fe₂O₃/PVC temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti farklı katyon çözeltileri ile (I= 0.1 M KCl, NaCl, LiCl ve NH₄Cl) sabitlenen 5x10⁻³ M fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerleri ve standart sapması (n=4)

İyon	mV değerleri					
	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10	pH 12
K ⁺	318±3	234±6	171±5	118±6	81±2	19±2
Na ⁺	286±4	202±3	148±5	114±5	98±6	54±6
Li ⁺	323±5	232±4	161±4	101±6	68±7	25±3
NH ₄ ⁺	289±2	181±6	128±3	72±3	-22±3	-65±3

Tablo 4.8. Fe₂O₃/PVC temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti farklı anyon çözeltileri ile (I= 0.1 M NaNO₃, Na₂SO₄, CH₃COONa ve HCOONa) sabitlenen 5x10⁻³ M fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerleri ve standart sapması (n=4)

İyon	mV değerleri					
	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10	pH 12
NO ₃ ⁻	297±1	217±1	153±3	92±5	64±7	10±5
SO ₄ ⁻²	318±1	234±3	154±2	100±1	64±1	6±1
CH ₃ COO ⁻	330±3	267±6	199±6	164±8	136±8	78±7
HCOO ⁻	321±3	274±2	201±5	144±5	104±4	73±4

Tablo 4.7 ve Tablo 4.8’ deki değerler dzenlenerek, potansiyel-pH değişimini gsteren bir grafik elde edildi. Hazırlanan kompozit pH elektrodun potansiyometrik davranışını gsteren bu grafik şekil 4.3’ de gsrulmektedir. Grafikten, sulfatlanmış Fe_2O_3 kullanılarak hazırlanan kompozit pH elektrodun pH 2-12 arasında katyon ve anyon varlığında girişim olmaksızın doğrusal davranış sergilediği gsrulmektedir .



şekil 4.3. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PVC}$ temelli katı-hal kompozit pH elektrodun potansiyometrik davranışı

4.2.2. Doğrusal pH Aralığı ve Eğim

Sulfatlanmış Fe_2O_3 ’ in aktif madde olarak kullanılmasıyla hazırlanan PVC membran kompozit pH elektrotların iyonik şiddeti 0.1 M KCl; 0.1 M NaCl; 0.1 M LiCl; 0.1 M NH_4Cl ; 0.1 M NaNO_3 ; 0.1 M Na_2SO_4 ; 0.1 M CH_3COONa ve 0.1 M HCOONa cözeltisiyle sabitlenmiş pH’ sı 2-12 arasında değişen 5×10^{-3} M fosfat tamponundaki potansiyometrik davranışı şekil 4.3’ de gsrulmektedir. Tablo 4.9 ve 4.10’ da ise girişim yapan her bir iyonun varlığında elde edilen doğrusal pH aralığı, eğim ve R^2 değerleri verilmiştir.

Tablo 4.9. Fe₂O₃/PVC temelli katı-hal kompozit pH elektrodun katyonlar için elde edilen doğrusal pH aralığı, eğim ve R² değerleri

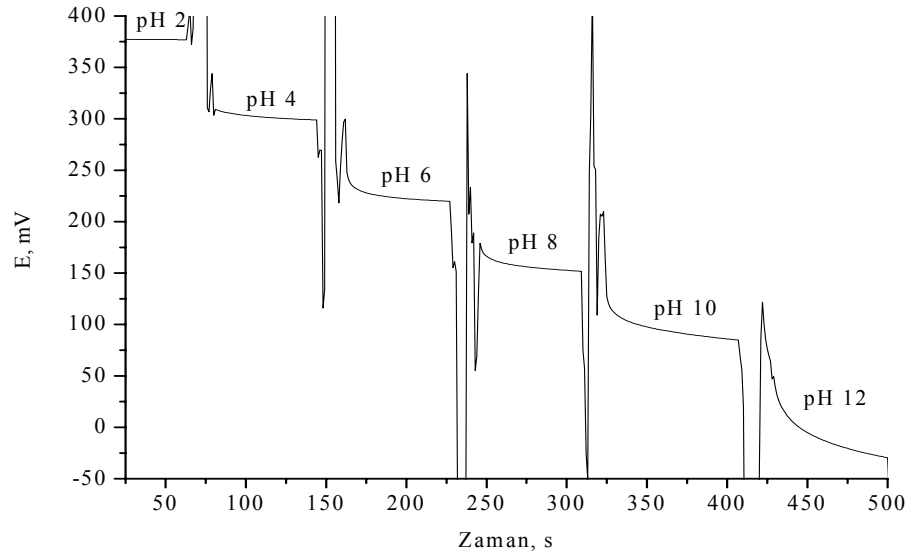
Katyonlar	Eğim (mV/pH)	Doğrusal pH Aralığı	R ² Değerleri
K ⁺	33.59	2-12	0.9910
Na ⁺	32.14	2-12	0.9825
Li ⁺	32.06	2-12	0.9757
NH ₄ ⁺	38.44	2-12	0.9955

Tablo 4.10. Fe₂O₃/PVC temelli katı-hal kompozit pH elektrodun anyonlar için elde edilen doğrusal pH aralığı, eğim ve R² değerleri

Anyonlar	Eğim (mV/pH)	Doğrusal pH Aralığı	R ² Değerleri
NO ₃ ⁻	32.29	2-12	0.9819
SO ₄ ²⁻	32.81	2-12	0.9845
CH ₃ COO ⁻	34.14	2-12	0.9898
HCOO ⁻	33.86	2-12	0.9801

4.2.3. Cevap Zamanı

Sülfatlanmış Fe₂O₃' in aktif madde olarak kullanılmasıyla hazırlanan PVC membran kompozit pH elektrodun cevap zamanı, Şekil 4.4' de görülmektedir. Şekil 4.4, kompozit pH elektrodun pH' sı 2, 4, 6, 8, 10, 12 olan tampon çözeltilere daldırılması sonucu zamana karşı potansiyometrik davranışını göstermektedir.



Şekil 4.4. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PVC}$ temelli katı-hal kompozit pH elektrodun cevap zamanı

Şekil 4.4’ den görüldüğü gibi PVC temelli pH elektrodun cevap zamanı uzundur (yaklaşık 1-2 dk). Ancak epoksi temelli pH elektrotla kıyaslandığında daha kısadır.

4.2.4. Seçicilik

Sülfatlanmış Fe_2O_3 kullanılarak hazırlanan PVC temelli katı-hal kompozit pH elektrodun seçicilik katsayıları, karışık çözelti metotlarından sabit girişim metodu kullanılarak, K^+ , Na^+ , Li^+ , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^- ve HCOO^- iyonları yanında H_3O^+ iyonu için hesaplandı. K^+ , Na^+ , Li^+ , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^- ve HCOO^- iyonlarının derişimlerinin sabit tutulup H_3O^+ iyon derişiminin değiştirildiği fosfat tamponları kullanılarak Şekil 4.3’ de görülen ve potansiyel-pH değişimini gösteren bir grafik elde edildi. Bu grafiğin ekstrapole edilmiş doğrusal kısmının pH eksenini kestiği nokta seçicilik sabitinin hesaplanmasında kullanılan eşitlikteki H_3O^+ iyonunun derişimini verir. Bulunan değerlerin Eşitlik (35)’ de yerine yazılmasıyla elde edilen $\text{Log } k_{\text{H}^+, \text{M}^{n+}}^{\text{pot}}$ değerleri Tablo 4.11 ve Tablo 4.12’ de görülmektedir.

Tablo 4.11. Fe₂O₃/PVC temelli katı-hal kompozit pH elektrodun katyonlar için seçicilik katsayıları

Katyonlar	Log $k_{H^+, M^{n+}}^{pot}$	Doğrusal pH Aralığı
K ⁺	-11.44	2-12
Na ⁺	-12.35	2-12
Li ⁺	-11.62	2-12
NH ₄ ⁺	-9.13	2-12

Tablo 4.12. Fe₂O₃/PVC temelli katı-hal kompozit pH elektrodun anyonlar için seçicilik katsayıları

Anyonlar	Log $k_{H^+, M^{n+}}^{pot}$	Doğrusal pH Aralığı
NO ₃ ⁻	-10.79	2-12
SO ₄ ²⁻	-11.38	2-12
CH ₃ COO ⁻	-10.70	2-12
HCOO ⁻	-10.48	2-12

Sonuç olarak, tablodaki veriler incelendiğinde hazırlanan Fe₂O₃/PVC temelli katı-hal kompozit pH elektrodun pH 2-12 arasında katyon ve anyon varlığında girişim olmaksızın doğrusal davranış sergilediği görülmektedir. pH elektrodun performans özellikleri değerlendirildiğinde, epoksi temelli pH elektroda göre cevap zamanı daha kısa ve bir birimlik pH değişimi için verdiği mV farkı daha fazladır.

4.3. Fe₂O₃/Silikon Temelli Katı-Hal Kompozit pH Elektrodun Davranışı

4.3.1. Elektrodun En İyi Performans Gösterdiği Bileşimin Belirlenmesi

Sülfatlanmış Fe₂O₃ kullanılarak hazırlanan silikon temelli kompozit pH elektrodun en iyi performans gösterdiği bileşimi belirlemek için farklı bileşimlerde elektrotlar hazırlandı ve bu elektrotların potansiyometrik davranışları incelendi. Hazırlanan bileşimler şunlardır; a) % 5 sülfatlanmış Fe₂O₃, % 55 grafit, % 40 silikon, b) % 10 sülfatlanmış Fe₂O₃, % 50 grafit, % 40 silikon, c) %15 sülfatlanmış Fe₂O₃, % 45 grafit, % 40 silikon, d) % 25 sülfatlanmış Fe₂O₃, % 35 grafit, % 40 silikon, e) %35 sülfatlanmış Fe₂O₃, % 55 grafit, % 40 silikon.

Tablo 4.13' de farklı bileşimlerde hazırlanan silikon temelli kompozit pH elektrotların bir birimlik pH değişimi için mV farkları verilmiştir.

Tablo 4.13. Fe₂O₃/Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun farklı bileşimlerdeki mV değerleri

% Fe ₂ O ₃	% 5	% 10	% 15	% 25	% 35
mV Farkı	23.10	26.60	34.50	37.30	26.50

Tablodaki değerler incelendiğinde elektrodun Fe₂O₃ içeriği arttıkça mV farkının arttığı ve en uygun Fe₂O₃ yüzdesinin 25 olduğu görülmektedir. Ancak Fe₂O₃ yüzdesi % 35 olduğunda elektrodun mV farkı azalmaktadır. Bunun nedeni, iletkenliği düşük olan Fe₂O₃ yüzdesinin artması sonucu daha iletken olan grafitin yüzdesinin azalmasıdır. İletkenlik elektrodun performansını etkileyen en önemli faktör olduğundan iletkenliğin azalması mV farkını da azaltmaktadır.

4.3.2. Potansiyel-pH Grafiği

Sülfatlanmış Fe₂O₃' in aktif madde olarak kullanılmasıyla hazırlanan silikon temelli kompozit pH elektrotların iyonik şiddeti 0.1 M KCl, 0.1 M NaCl; 0.1 M LiCl; 0.1 M NH₄Cl, 0.1 M NaNO₃, 0.1 M Na₂SO₄, 0.1 M CH₃COONa, 0.1 M HCOONa çözeltisiyle sabitlenmiş pH' sı 2-12 arasında değişen 5x10⁻³ M fosfat tamponunda göstermiş olduğu potansiyel değerleri ölçüldü. Farklı pH değerleri için elde edilen potansiyel değerlerinin ortalamaları ve standart sapmaları tablolarda gösterildi.

Tablo 4.14. Fe₂O₃/Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti 0.1 M KCl çözeltisi ile sabitlenen 5x10⁻³ M fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerlerinin ortalaması ve standart sapması

Ölçüm Sayısı(n)	mV değerleri					
	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10	pH 12
1	315	233	154	84	24	-38
2	315	254	180	115	60	-11
3	331	251	175	106	51	-11
4	331	269	192	127	75	4
($\bar{x} \pm s$)	323±9	252±15	175±16	108±18	53±21	-15±20

Tablo 4.15. Fe₂O₃/Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti 0.1 M NaCl çözeltisi ile sabitlenen 5x10⁻³ M fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerlerinin ortalaması ve standart sapması

Ölçüm Sayısı(n)	mV değerleri					
	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10	pH 12
1	339	258	181	114	66	-15
2	332	240	162	94	40	-15
3	332	250	172	105	51	-22
4	331	236	155	90	37	-22
($\bar{x} \pm s$)	333±3	246±9	167±10	101±10	49±11	-19±4

Tablo 4.16. Fe₂O₃/Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti 0.1 M LiCl çözeltisi ile sabitlenen 5x10⁻³ M fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerlerinin ortalaması ve standart sapması

Ölçüm Sayısı(n)	mV değerleri					
	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10	pH 12
1	328	247	178	111	40	-31
2	328	241	159	92	51	-16
3	330	243	171	113	36	-16
4	330	245	169	94	54	-18
($\bar{x} \pm s$)	329±1	244±3	168±8	103±11	45±9	-20±7

Tablo 4.17. Fe₂O₃/Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti 0.1 M NH₄Cl çözeltisi ile sabitlenen 5x10⁻³ M fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerlerinin ortalaması ve standart sapması

Ölçüm Sayısı(n)	mV değerleri					
	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10	pH 12
1	264	181	128	75	-1	-61
2	275	192	128	70	3	-61
3	275	201	132	79	5	-61
4	276	195	122	67	3	-61
($\bar{x} \pm s$)	273±6	192±8	128±4	73±5	3±3	-61±0

Tablo 4.18. Fe₂O₃/Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti 0.1 M NaNO₃ çözeltisi ile sabitlenen 5x10⁻³ M fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerlerinin ortalaması ve standart sapması

Ölçüm Sayısı(n)	mV değerleri					
	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10	pH 12
1	311	223	162	99	40	-8
2	311	224	155	97	43	-9
3	313	216	151	93	36	-9
4	313	241	174	112	58	3
($\bar{x} \pm s$)	312±1	226±11	161±10	100±8	44±10	-6±6

Tablo 4.19. Fe₂O₃/Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti 0.1 M Na₂SO₄ çözeltisi ile sabitlenen 5x10⁻³ M fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerlerinin ortalaması ve standart sapması

Ölçüm Sayısı(n)	mV değerleri					
	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10	pH 12
1	336	260	192	121	62	9
2	331	255	194	130	61	9
3	331	260	194	129	72	12
4	339	260	195	129	63	12
($\bar{x} \pm s$)	334±4	259±2	193±1	127±4	64±5	10±2

Tablo 4.20. Fe₂O₃/Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti 0.1 M CH₃COONa çözeltisi ile sabitlenen 5x10⁻³ M fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerlerinin ortalaması ve standart sapması

Ölçüm Sayısı(n)	mV değerleri					
	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10	pH 12
1	327	259	191	123	64	9
2	327	250	167	96	46	5
3	323	260	193	120	62	5
4	323	247	171	99	53	0
($\bar{x} \pm s$)	325±2	254±6	180±13	110±14	56±8	5±4

Tablo 4.21. Fe₂O₃/Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti 0.1 M HCOONa çözeltisi ile sabitlenen 5x10⁻³ M fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerlerinin ortalaması ve standart sapması

Ölçüm Sayısı(n)	mV değerleri					
	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10	pH 12
1	269	200	125	58	3	-47
2	269	193	104	36	-10	-40
3	276	208	128	59	8	-40
4	276	203	111	41	-9	-42
($\bar{x} \pm s$)	272±3	201±5	117±10	48±10	-2±8	-42±3

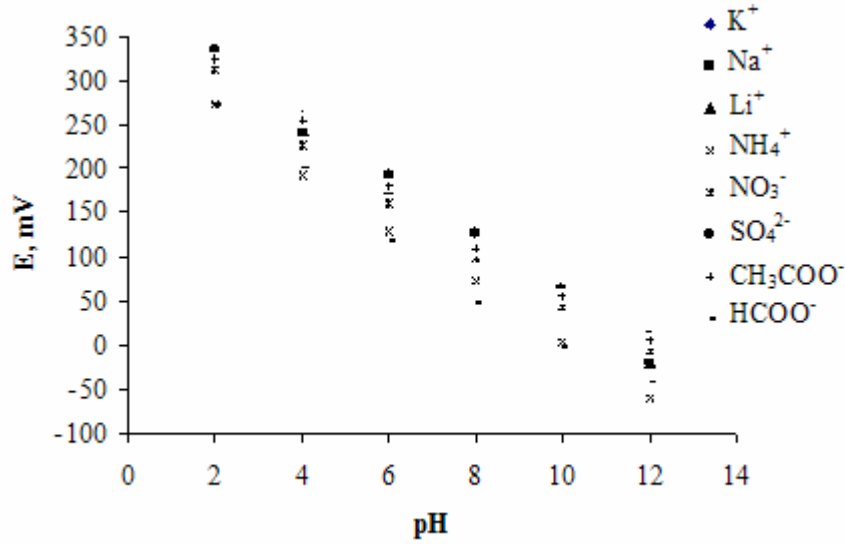
Tablo 4.22. Fe₂O₃/Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti farklı katyon çözeltileri ile (I= 0.1 M KCl, NaCl, LiCl ve NH₄Cl) sabitlenen 5x10⁻³ M fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerleri ve standart sapması

İyon	mV değerleri					
	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10	pH 12
K ⁺	286±8	223±13	155±14	96±16	46±18	-14±17
Na ⁺	295±3	218±9	148±10	89±10	43±11	-17±4
Li ⁺	291±1	216±3	148±8	90±10	40±8	-18±6
NH ₄ ⁺	241±5	170±8	113±4	64±5	2±2	-54±0

Tablo 4.23. Fe₂O₃/Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti farklı anyon çözeltileri ile (I= 0.1 M NaNO₃, 0.1 M Na₂SO₄, 0.1 M CH₃COONa ve 0.1 M HCOONa) sabitlenen 5x10⁻³ M fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerleri ve standart sapması

İyon	mV değerleri					
	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10	pH 12
NO ₃ ⁻	276±1	200±9	142±9	89±7	39±7	-5±4
SO ₄ ⁻²	296±3	229±2	172±1	113±4	57±5	10±2
CH ₃ COO ⁻	288±2	225±6	160±12	97±12	50±7	4±3
HCOO ⁻	241±3	178±5	104±10	43±10	-2±8	-37±3

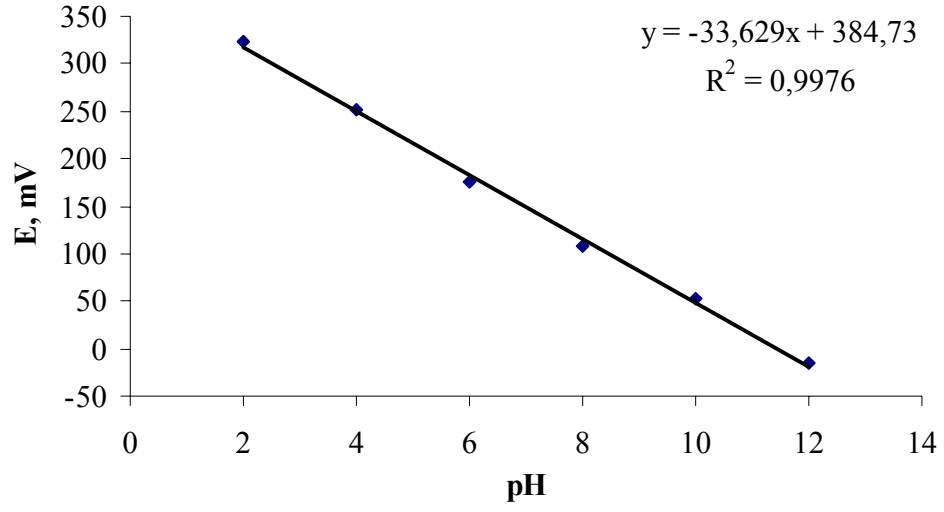
Tablo 4.22 ve Tablo 4.23’ deki değerler düzenlenerek, potansiyel-pH değişimini gösteren bir grafik elde edildi. Hazırlanan kompozit pH elektrodun potansiyometrik davranışını gösteren bu grafik Şekil 4.5’ de görülmektedir. Grafikten, sülfatlanmış Fe_2O_3 kullanılarak hazırlanan kompozit pH elektrodun pH 2-12 arasında anyon ve kation varlığında girişim olmaksızın doğrusal davranış sergilediği görülmektedir.



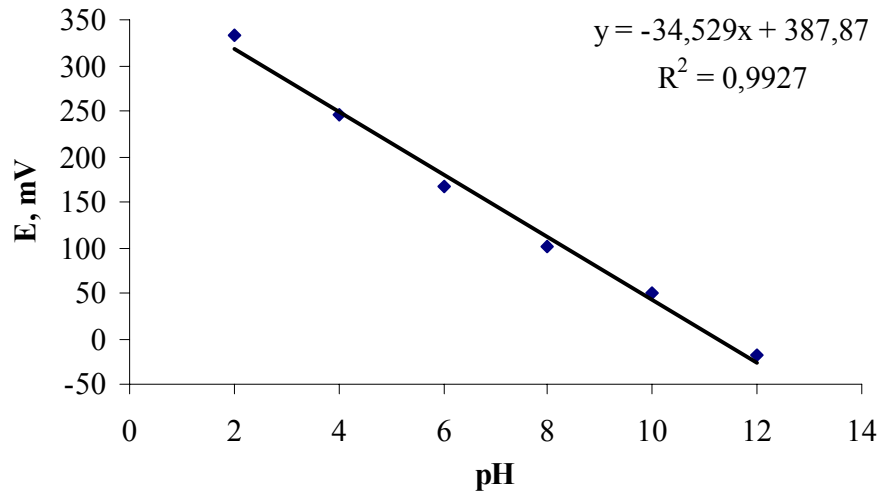
Şekil 4.5. Fe_2O_3 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun potansiyometrik davranışı

4.3.3. Doğrusal pH Aralığı ve Eğim

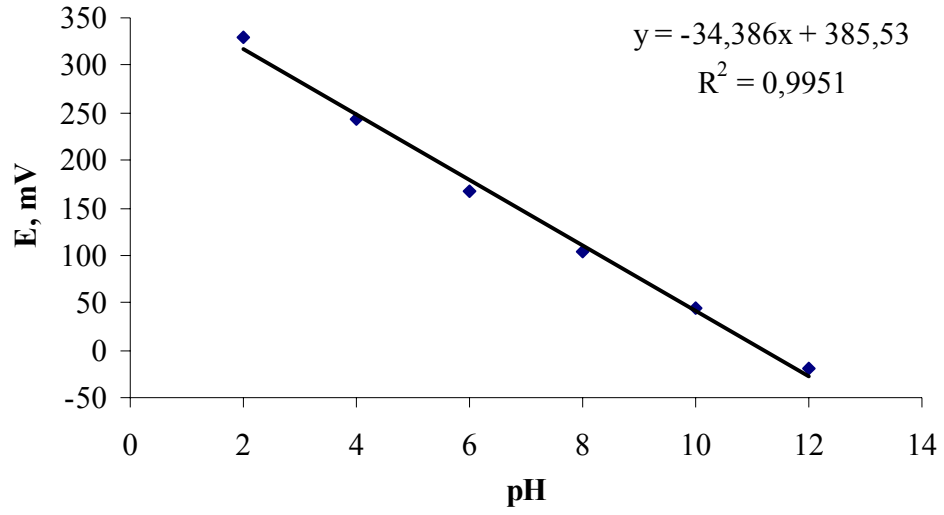
Sülfatlanmış Fe_2O_3 ’ in aktif madde olarak kullanılmasıyla hazırlanan katı-hal kompozit pH elektrotların iyonik şiddeti 0.1 M KCl; 0.1 M NaCl; 0.1 M LiCl; 0.1 M NH_4Cl ; 0.1 M NaNO_3 ; 0.1 M Na_2SO_4 ; 0.1 M CH_3COONa ve 0.1 M HCOONa çözeltisiyle sabitlenmiş pH’ sı 2-12 arasında değişen 5×10^{-3} M fosfat tamponundaki potansiyometrik davranışı Şekil 4.6, Şekil 4.7, Şekil 4.8, Şekil 4.9, Şekil 4.10, Şekil 4.11, Şekil 4.12 ve Şekil 4.13’ de görülmektedir.



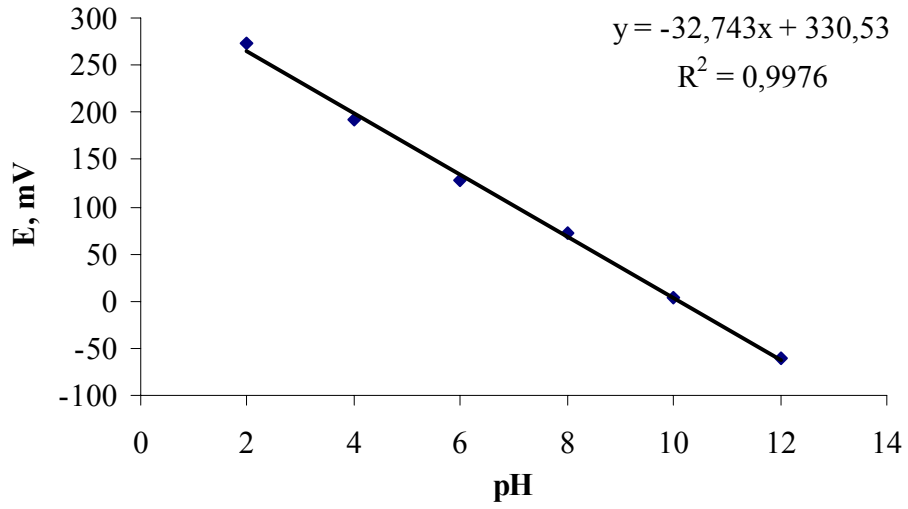
Şekil 4.6. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Silikon}$ temelli katı-hal kompozit pH elektrodun $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ (I= 0.1 M KCl) fosfat tamponundaki potansiyometrik davranışı



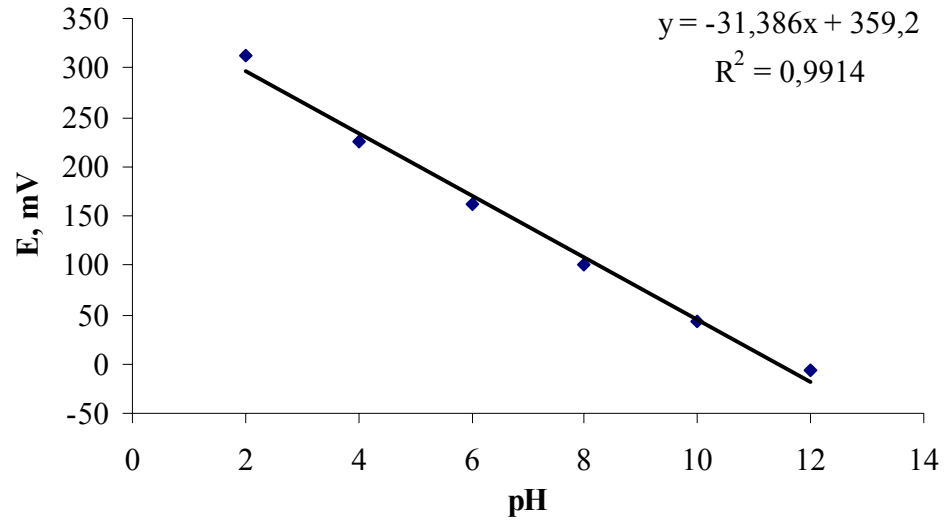
Şekil 4.7 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Silikon}$ temelli katı-hal kompozit pH elektrodun $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ (I= 0.1 M NaCl) fosfat tamponundaki potansiyometrik davranışı



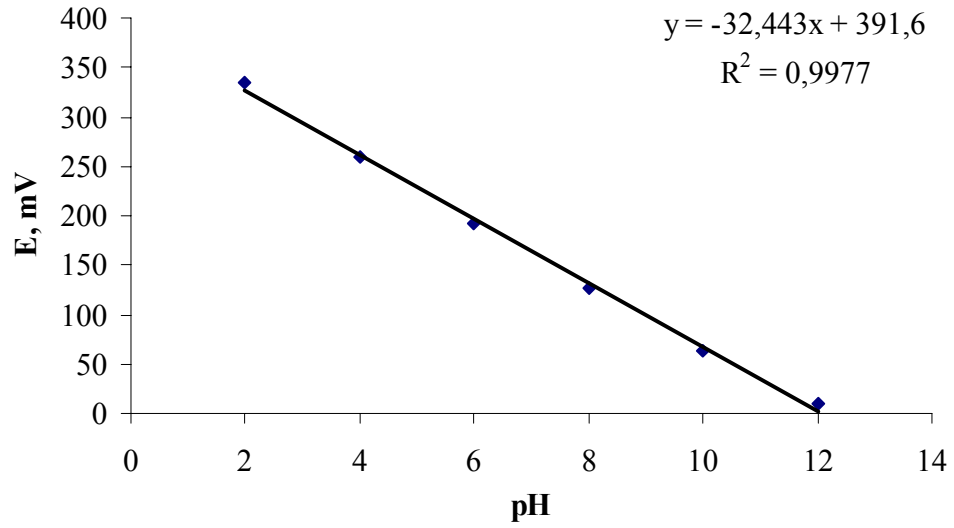
Şekil 4.8. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Silikon}$ temelli katı-hal kompozit pH elektrodun $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ ($I = 0.1 \text{ M}$ LiCl) fosfat tamponundaki potansiyometrik davranışı



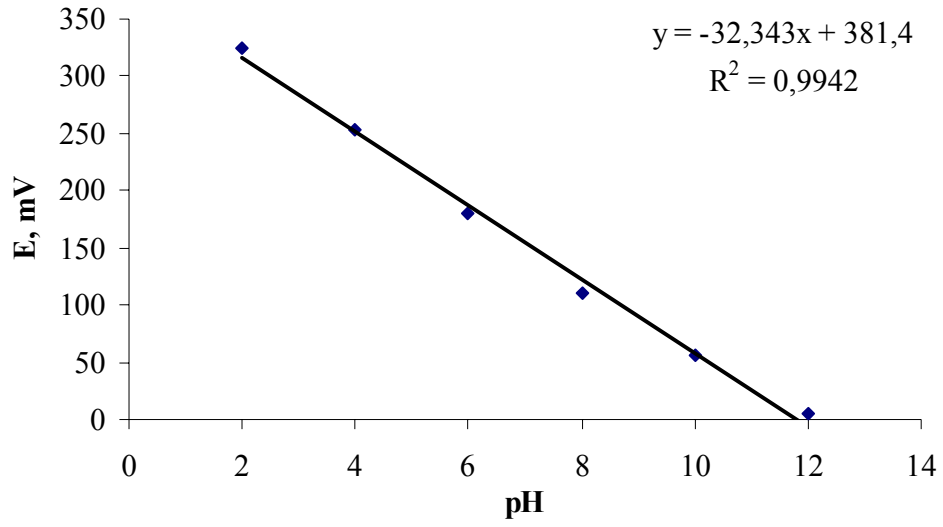
Şekil 4.9. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Silikon}$ temelli katı-hal kompozit pH elektrodun $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ ($I = 0.1 \text{ M}$ NH_4Cl) fosfat tamponundaki potansiyometrik davranışı



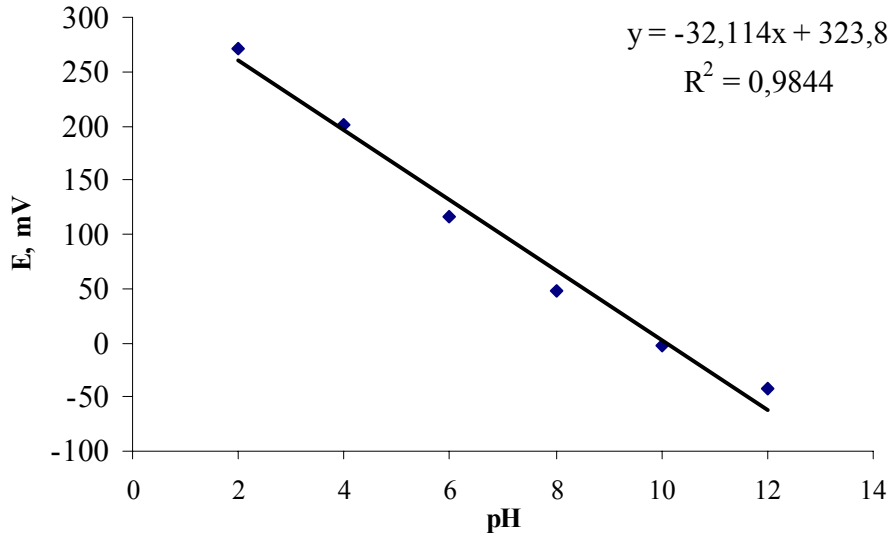
Şekil 4.10. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Silikon}$ temelli katı-hal kompozit pH elektrodun $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ ($I = 0.1 \text{ M NaNO}_3$) fosfat tamponundaki potansiyometrik davranışı



Şekil 4.11. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Silikon}$ temelli katı-hal kompozit pH elektrodun $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ ($I = 0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$) fosfat tamponundaki potansiyometrik davranışı



Şekil 4.12. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Silikon}$ temelli katı-hal kompozit pH elektrodun $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ ($I = 0.1 \text{ M}$ CH_3COONa) fosfat tamponundaki potansiyometrik davranışı



Şekil 4.13. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Silikon}$ temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ ($I = 0.1 \text{ M}$ HCOONa) fosfat tamponundaki potansiyometrik davranışı

Tablo 4.24 ve 4.25' de girişim yapan her bir iyonun varlığında elde edilen doğrusal pH aralığı, eğim ve R^2 değerleri verilmiştir.

Tablo 4.24. Fe₂O₃/Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun katyon için elde edilen doğrusal pH aralığı, eğim ve R² değerleri

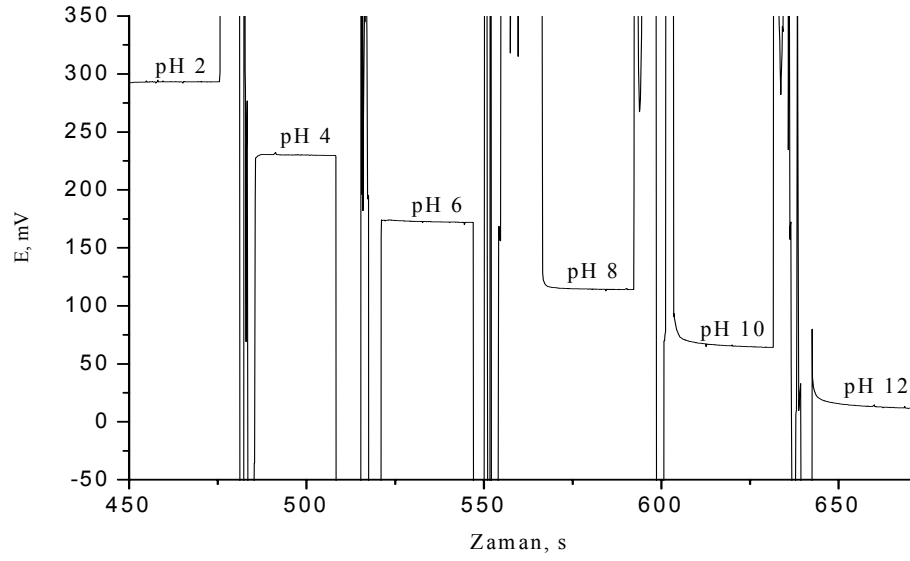
Katyonlar	Eğim (mV/pH)	Doğrusal pH Aralığı	R ² Değerleri
K ⁺	33.63	2-12	0.9976
Na ⁺	34.53	2-12	0.9927
Li ⁺	34.39	2-12	0.9951
NH ₄ ⁺	32.74	2-12	0.9976

Tablo 4.25. Fe₂O₃/Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun anyon için elde edilen doğrusal pH aralığı, eğim ve R² değerleri

Anyonlar	Eğim (mV/pH)	Doğrusal pH Aralığı	R ² Değerleri
NO ₃ ⁻	31.39	2-12	0.9914
SO ₄ ²⁻	32.44	2-12	0.9977
CH ₃ COO ⁻	32.34	2-12	0.9942
HCOO ⁻	32.11	2-12	0.9844

4.3.4 Cevap Zamanı

Sülfatlanmış Fe₂O₃ kullanılarak hazırlanan silikon temelli kompozit pH elektrodun cevap zamanı Şekil 4.14’ de görülmektedir. Şekil 4.14, kompozit pH elektrodun pH’ sı 2, 4, 6, 8, 10, 12 olan tampon çözeltilere daldırılması sonucu zamana karşı potansiyometrik davranışını göstermektedir.



Şekil 4.14. Fe_2O_3 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun cevap zamanı

Kompozit pH elektrodun farklı pH' lardaki tampon çözeltilere daldırılması sonucu hesaplanan (% 95' i alınarak) cevap zamanı değerleri Tablo 4.26' da verilmiştir.

Tablo 4.26. Fe_2O_3 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun farklı pH' larda hesaplanan cevap zamanı değerleri (t_{95})

pH	2-4	4-6	6-8	8-10	10-12
Cevap zamanı(s)	3.8	4.7	5.7	12.3	22.8

Tablodaki değerler incelendiğinde kompozit pH elektrodun cevap zamanı, asidik bölgede yaklaşık 5 s iken bazik bölgede bu değer artmaktadır. (15 s ve daha fazla). Bu sonuçtan görüldüğü gibi silikon temelli kompozit pH elektrodun cevap zamanı, epoksi ve PVC temelli pH elektrotlarla kıyaslandığında oldukça kısadır.

4.3.5. Seçicilik

Sülfatlanmış Fe_2O_3 kullanılarak hazırlanan silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun seçicilik katsayıları, karışık çözelti metotlarından sabit girişim metodu kullanılarak, K^+ , Na^+ , Li^+ , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^- ve HCOO^- iyonları yanında H_3O^+ iyonu için hesaplandı. K^+ , Na^+ , Li^+ , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^- ve HCOO^-

iyonlarının derişimlerinin sabit tutulup H_3O^+ iyon derişiminin değiştirildiği fosfat tamponları kullanılarak Şekil 4.5’ de görülen ve potansiyel-pH değişimini gösteren bir grafik elde edildi. Bu grafiğin ekstrapole edilmiş doğrusal kısmının pH eksenini kestiği nokta seçicilik sabitinin hesaplanmasında kullanılan eşitlikteki H_3O^+ iyonunun derişimini verir. Bulunan değerlerin Eşitlik (35)’ de yerine yazılmasıyla elde edilen $\text{Log } k_{H^+,M^{n+}}^{\text{pot}}$ değerleri Tablo 4.27 ve 4.28’ de görölmektedir.

Tablo 4.27. Fe_2O_3 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun katyonlar için seçicilik katsayıları

Katyonlar	$\text{Log } k_{H^+,M^{n+}}^{\text{pot}}$	Doğrusal pH Aralığı
K^+	-10.44	2-12
Na^+	-10.23	2-12
Li^+	-10.21	2-12
NH_4^+	-9.09	2-12

Tablo 4.28. Fe_2O_3 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun anyonlar için seçicilik katsayıları

Anyonlar	$\text{Log } k_{H^+,M^{n+}}^{\text{pot}}$	Doğrusal pH Aralığı
NO_3^-	-10.44	2-12
SO_4^{2-}	-11.57	2-12
CH_3COO^-	-10.79	2-12
$HCOO^-$	-9.08	2-12

4.3.6. Tekrarlanabilirlik

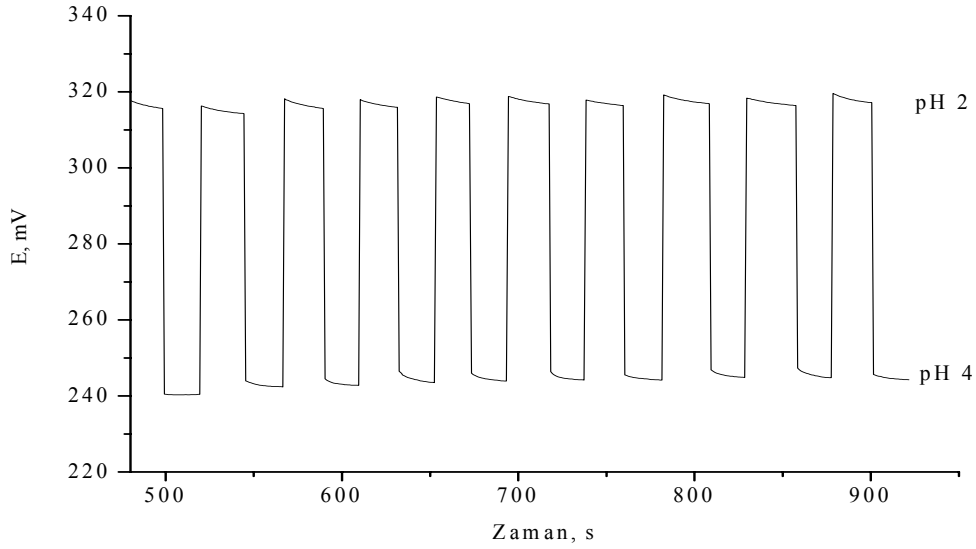
Hazırlanan kompozit pH elektrotların tekrarlanabilir potansiyeller vermesi analiz işlemlerinde hataların en aza indirilebilmesi ve analizin güvenilirliği yönlerinden arzu edilen bir özelliktir.

Tekrarlanabilirlik, farklı pH’ lardaki tampon çözeltilerde elektrodun uzaklaştırılıp yıkandıktan sonra tekrar çözeltilere daldırılmasıyla sergilediği bir seri potansiyel değerlerinin standart sapması olarak verilebilir.

Katı-hal kompozit pH elektrodun tekrarlanabilirliği pH 2 ve 4 tampon çözeltilerinde alınan on tane potansiyel ölçümün ortalaması ve standart sapması

kullanılarak verildi. Ölçümler arasında elektrodun deiyonize su ile iyice yıkanmasına dikkat edildi.

Şekil 4.15’ de sülfatlanmış Fe_2O_3 kullanılarak hazırlanan silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun tekrarlanabilirliği görülmektedir.



Şekil 4.15. Fe_2O_3 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun tekrarlanabilirliği

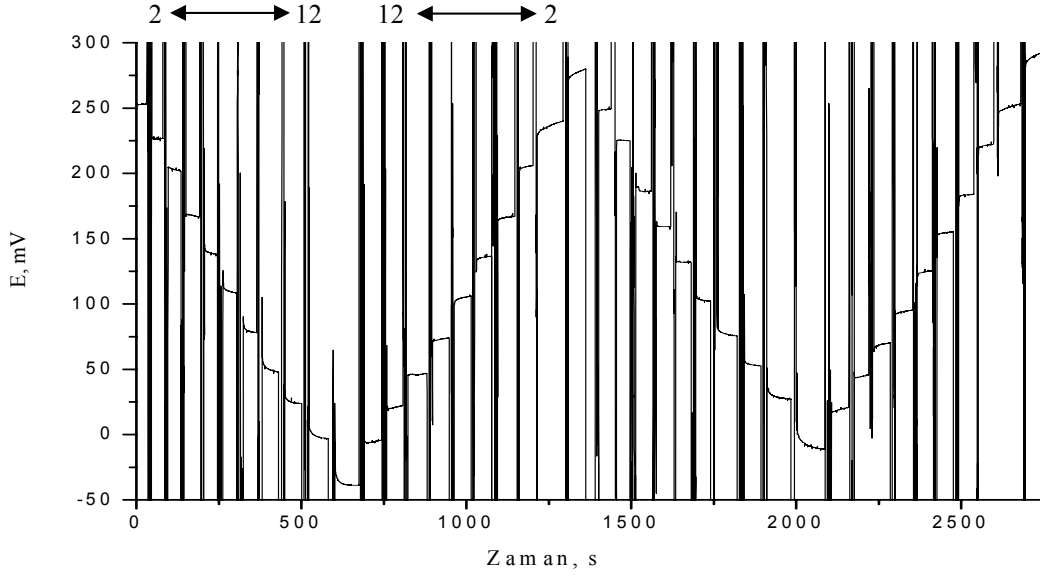
Elde edilen ölçüm değerleri, ölçüm değerlerinin ortalaması ve standart sapması Tablo 4.29’ da verilmektedir.

Tablo 4.29. Fe_2O_3 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun tekrarlanabilirliğini gösteren ortalama ve standart sapma değerleri

pH	Ölçümler (mV)										$\bar{X} \pm S$
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
2	316	314	316	316	317	317	317	317	317	317	316 ± 1
4	240	242	243	244	244	244	244	245	245	244	244 ± 2

Tablodaki veriler incelendiğinde, sülfatlanmış Fe_2O_3 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun oldukça tekrarlanabilir sonuçlar verdiği görülmektedir.

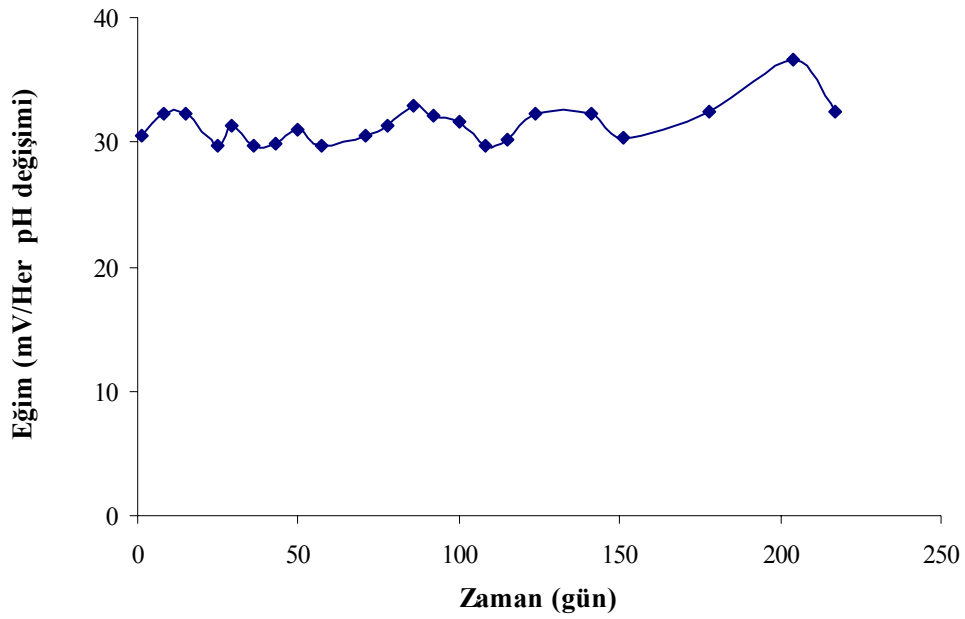
Fe_2O_3 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun pH 2' den 12' ye, 12' den 2' ye potansiyometrik davranışı incelendiğinde de oldukça tekrarlanabilir sonuçlar verdiği görülmektedir. Şekil 4.16' da pH elektrodun pH 2-12 aralığındaki potansiyometrik davranışı görülmektedir.



Şekil 4.16. Fe_2O_3 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun pH 2-12 arasında tekrarlanabilirliği

4.3.7. Kullanım Ömrü

pH elektrotların kullanım ömürleri bir birimlik pH değişiminde belirli periyotlarla sergiledikleri potansiyel farklar incelenerek belirlenir. Ölçülen bu potansiyel farklar kullanılarak zamana karşı grafikler oluşturulur. Eğimde, önemli bir farkın meydana gelmediği süre kullanım ömrü olarak verilebilir. Katı-hal kompozit pH elektrodun kullanım ömrünü belirlemede kullanılan grafik Şekil 4.17' de görülmektedir.



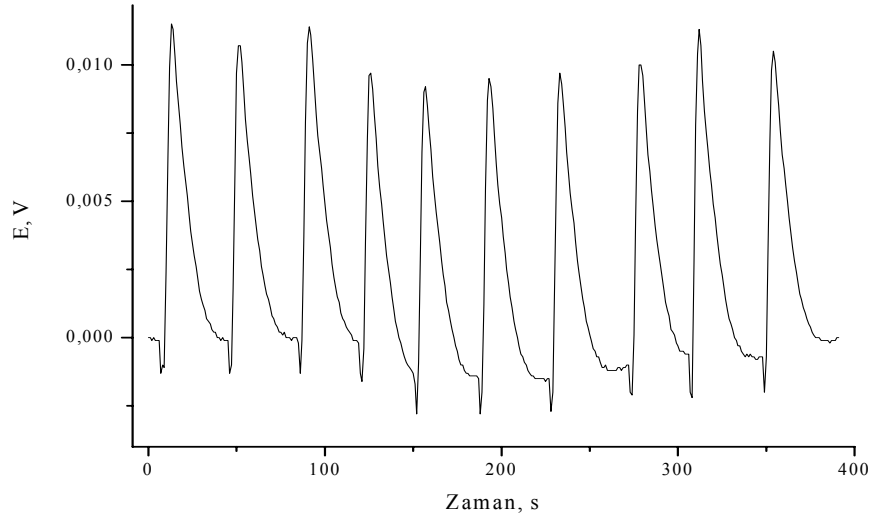
Şekil 4.17. Fe₂O₃/Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun kullanım ömrü

Bu pH elektrot, hazırlanışından yaklaşık 5 ay sonra kullanım ömrü testi yapılmaya başlandı. Şekil 4.17’ de elektrodun 7 aylık bir süre içerisindeki performansı görülmektedir. Şekil 4.17’ den görüldüğü gibi bu süreç içerisinde pH elektrodun eğiminde önemli bir fark yoktur ve elektrot hala çalışmaktadır. Fe₂O₃/Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun şu ana kadar belirlenen kullanım ömrü bir yıldır. Bu durum, elektrodun kullanılabilirliği açısından iyi bir sonuçtur.

4.4. Fe₂O₃/Silikon Temelli Katı-Hal Kompozit pH Elektrodun Hareketli Ortam

Performans Testleri

Fe₂O₃/Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrot için hareketli ortam akış hücresi tasarlanarak dedektör olarak kullanıldı. pH elektrodun hareketli ortamdaki performansını test etmek için elektrodun tekrarlanabilirliği incelendi. Tekrarlanabilirlik testi akış hızı: 1.0 mL/dk ve pH’ sı 7 olan tampon çözeltinin hareketli faz olarak kullanıldığı ortama hacmi 20 µL pH’ sı 6 olan tampon çözelti on kez enjekte edilerek yapıldı. Şekil 4.18’ de Fe₂O₃/Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun hareketli ortamdaki tekrarlanabilirliği görülmektedir.



Şekil 4.18. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Silikon}$ temelli katı-hal kompozit pH elektrodun hareketli ortamdaki tekrarlanabilirliği

Tablo 4.30' da $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Silikon}$ temelli katı-hal kompozit pH elektrodun hareketli ortamdaki tekrarlanabilirliğini gösteren ortalama ve standart sapma değerleri verilmektedir.

Tablo 4.30. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Silikon}$ temelli katı-hal kompozit pH elektrodun hareketli ortamdaki tekrarlanabilirliğini gösteren ortalama ve standart sapma değerleri

Pik yüksekliği (mV)										$\bar{X} \pm S$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
11.62	10.75	11.52	11.03	10.61	11.03	10.96	10.61	11.68	10.65	11.05 ± 0.42

Tablodaki veriler incelendiğinde, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Silikon}$ temelli katı-hal kompozit pH elektrodun hareketli ortamda oldukça tekrarlanabilir sonuçlar verdiği görülmektedir.

4.5. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Silikon}$ Temelli Katı-Hal Kompozit pH Elektrodun Potansiyometrik Uygulamaları

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Silikon}$ temelli katı-hal kompozit pH elektrodun potansiyometrik uygulamaları, direkt pH ölçümleri ve akış enjeksiyon olmak üzere iki şekilde yapıldı.

4.5.1. Direkt pH Ölçümleri

Hazırladığımız Fe_2O_3 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrot ile gerçek numune analizi yapıldı. Çeşitli içecek, ilaç ve süt numunelerinin pH değerleri hazırladığımız pH elektrot ve cam elektrotla ölçülerek elde edilen pH değerleri karşılaştırıldı.

Elektrodun pH 2-8 arası tampon çözeltilerinde davranışı izlenerek pH' ya karşı potansiyel grafiği çizildi. Kalibrasyondan sonra herbir numuneye pH elektrot daldırılarak ölçülen potansiyel değerleri kaydedildi. Herbir numunenin potansiyelinin karşılık geldiği pH değerleri kalibrasyon grafiğinden hesaplandı. Aynı şekilde tüm numunelerin cam elektrot ile pH ölçümleri alındı. Fe_2O_3 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrotla ve cam elektrotla alınan ölçümler, çift taraflı t testi uygulanarak karşılaştırıldı. Tablo 4.31' de her iki elektrotla ölçülen pH değerleri ve yüzde hataları verilmiştir.

Tablo 4.31. Fe_2O_3 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrot ve cam elektrotla alınan pH ölçüm değerleri (n=3)

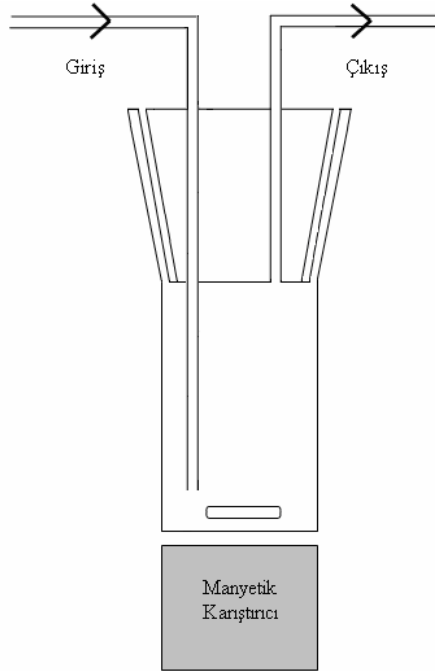
Numuneler	pH Elektrot	Cam Elektrot	Yüzde Hata (%)
Sprite	3.13±0.02	3.11	0.64
Yedigün	3.11±0.04	3.10	0.32
Lipton İce Tea	3.11±0.01	3.08	0.97
Fruko	2.99±0.03	2.97	0.67
Soda	2.96±0.05	2.93	1.02
Aspirin	2.90±0.02	2.86	1.40
Gribex	3.44±0.04	3.49	1.43
Pınar süt	6.75±0.01	6.75	0
Halk süt	6.63±0.03	6.62	0.15
İçim süt	6.60±0.05	6.58	0.30
Danone süt	6.68±0.04	6.67	0.15
Ak süt	6.64±0.02	6.57	1.06
Pınar süt (laktozsuz)	6.64±0.02	6.65	0.15

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Silikon}$ temelli katı-hal kompozit pH elektrot ve cam elektrotla alınan pH ölçüm değerleri, çift taraflı t-testi uygulanarak karşılaştırıldı. $t = \bar{x}_d \sqrt{n} / S_d$ eşitliğinden hesaplanan t değeri (1.99) serbestlik derecesi (n-1) için tablodan bulunan kritik t değeri ile kıyaslandı. Kritik t değeri 2.18 (P=0.05) olduğundan ve hesaplanan t değeri bu değerden küçük olduğundan her iki elektrotla ölçülen pH değerleri arasında önemli derecede bir fark yoktur.

4.5.2. Akış Enjeksiyon Uygulamaları

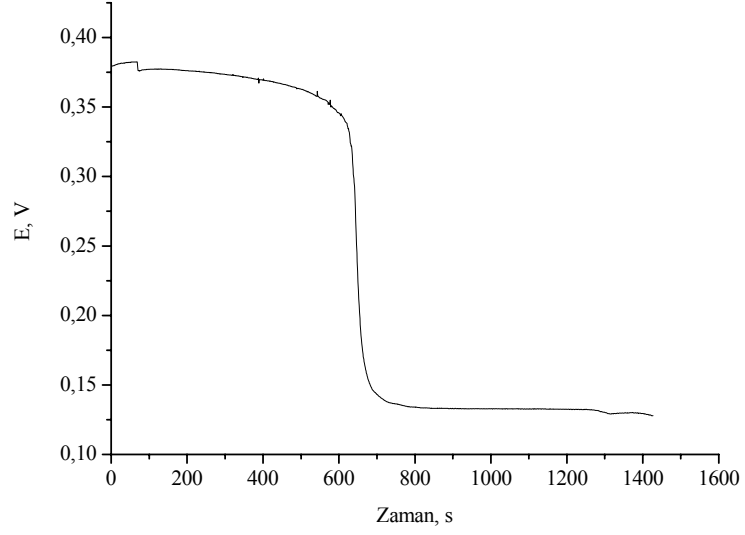
4.5.2.1. Asit-Baz Titrasyonu

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Silikon}$ temelli katı-hal kompozit pH elektrot potansiyometrik asit-baz titrasyonlarında dedektör olarak kullanıldı. Hareketli ortam hücrelerine yerleştirilen pH elektrot, titrasyon düzeneğine bağlanarak titrasyon işlemi gerçekleştirildi. Önceden standardize edilen 9.64×10^{-2} mol/L HCl, 9.14×10^{-2} mol/L CH_3COOH ve 1.02×10^{-2} mol/L CCl_3COOH ' in 14.5 mL' si 9.54×10^{-2} mol/L NaOH ile titre edildi. Titrant olarak kullanılan NaOH sisteme, HPLC pompasıyla 1.0 mL/dk hızla gönderildi. Titrasyon sonucu elde edilen eğrilerden faydalanılarak her bir asit için dönüm noktası değerleri belirlendi. Şekil 4.19' da hareketli ortam akış hücresiyle bağlantıda olan titrasyon düzeneği görülmektedir.

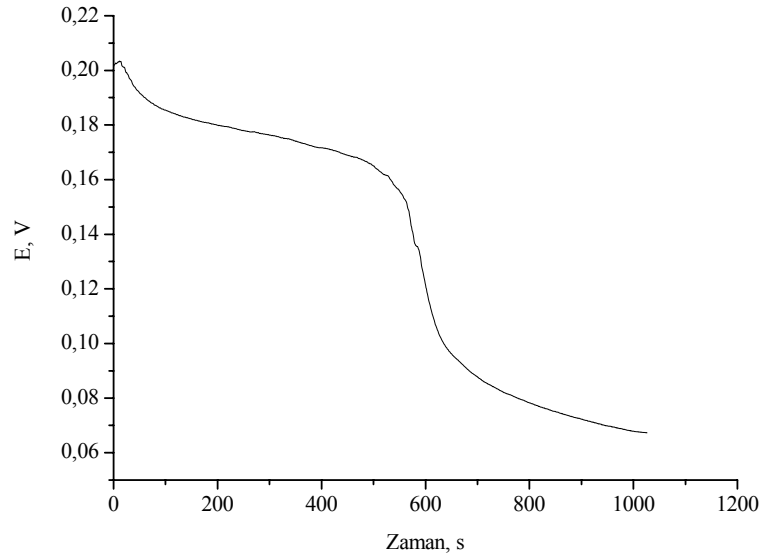


Şekil 4.19. Titrasyon düzeneği

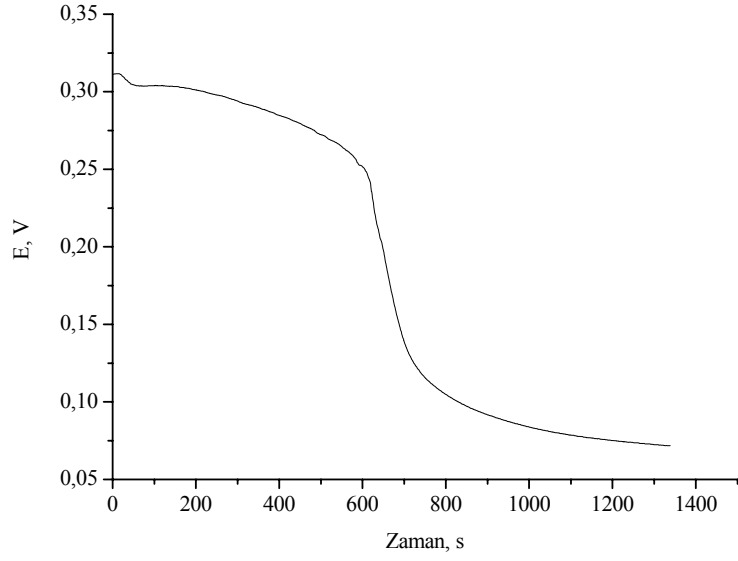
HCl, CH₃COOH ve CCl₃COOH' in NaOH ile titrasyon eğrileri Şekil 4.20, Şekil 4.21 ve Şekil 4.22' de görülmektedir.



Şekil 4.20. 9.64×10^{-2} M HCl' in 9.54×10^{-2} M NaOH ile titrasyon eğrisi



Şekil 4.21. 9.14×10^{-2} M CH₃COOH' in 9.54×10^{-2} M NaOH ile titrasyon eğrisi



Şekil 4.22. 1.02×10^{-1} M CCl_3COOH ' in 9.54×10^{-2} M NaOH ile titrasyon eğrisi

Tablo 4.32' de HCl, CH_3COOH ve CCl_3COOH ' in ikinci türev eğrilerinden hesaplanan dönüm noktası değerleri, teorik dönüm noktası değerleri ve yüzde hata (%) verilmiştir.

Tablo 4.32. Asit-baz titrasyonları için elde edilen dönüm noktası değerleri ve yüzde hataları (n=3)

Asit	Baz	Dönüm noktası (deneysel)	Dönüm noktası (teorik)	Yüzde hata (%)
HCl	NaOH	11.9 ± 0.61	14.8	20
CH_3COOH	NaOH	10.7 ± 0.25	13.4	20
CCl_3COOH	NaOH	10.8 ± 0.08	15.5	30

4.5.2.2. Akış Enjeksiyon Titrasyonları

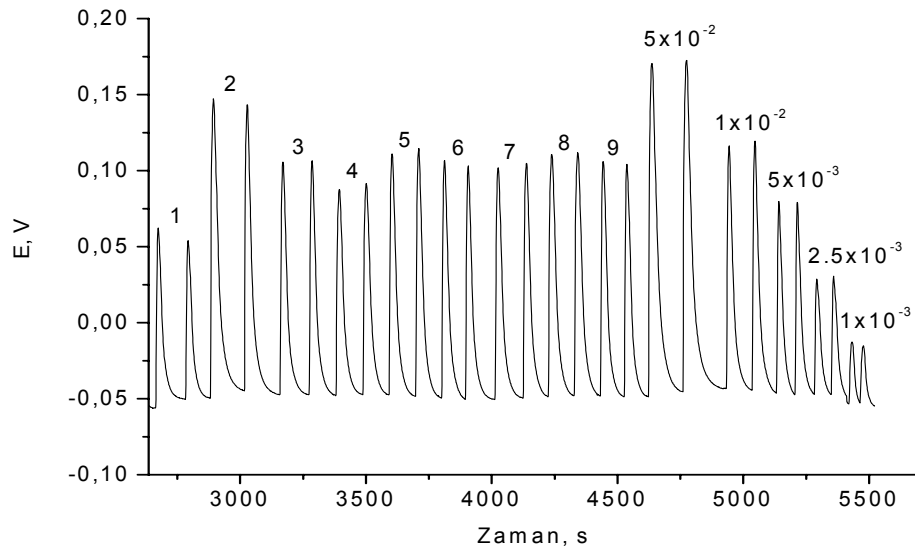
İçeceklerde ve İlaçlarda Sitrik Asit Tayini

Sitrik asit, doğada çok önemli bir bileşendir. Pek çok doğal üründe vardır ve karboksilik asit içeriğinin çoğunluğunu oluşturur. Farmasötik ve besin endüstrisinde yaygın bir şekilde kullanılır. Özellikle besin endüstrisinde rolü büyüktür ve çok

fonksiyonludur. Mikroorganizmaların gelişimini önlemek için asitleyici ve pH dengeleyici olarak, metal iyonlarını ayırıcı olarak, tat ve koku reaktifi olarak kullanılır. Meyve suları, alkolsüz içecekler ve pek çok besinin sitrik asit içeriği kaliteyi belirler. Farmasötik endüstrisinde kanın bozulmasını engelleyici ve tat geliştirici olarak kullanılır. Bu nedenle sitrik asitin rutin olarak tayini hem besin hemde farmasötik endüstrisinde oldukça önemlidir. Besinlerde, içeceklerde ve farmasötik formülasyonlarda sitrik asitin tayini için akış enjeksiyon metotları yaygın olarak kullanılır [53].

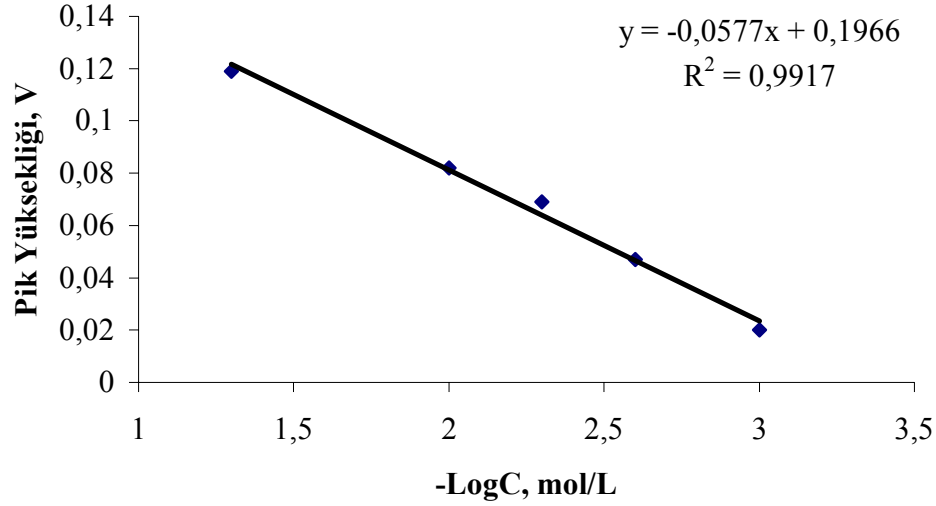
Çalışmamızda, Fe_2O_3 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrotla hareketli ortam hücresi hazırlandı ve akış enjeksiyon metoduyla sitrik asit miktarı belirlenmeye çalışıldı. Bunun için sitrik asitin bir seri standart çözeltisi (5×10^{-2} - 1.0×10^{-3} mol/L) hazırlandı. İlk olarak standart çözeltiler enjekte edildi ve bir kalibrasyon grafiği oluşturuldu. Standartlardan sonra numuneler enjekte edildi ve kalibrasyon grafiğinden faydalanılarak numunelerin içerdiği sitrik asit miktarı belirlendi.

Şekil 4.23' de Akış Enjeksiyon Analizi ile elde edilen standart sitrik asit çözeltilerinin ve çeşitli içeceklerinin flowgram eğrileri görülmektedir.



Şekil 4.23. Akış Enjeksiyon Analizi ile elde edilen standart sitrik asit çözeltilerinin ve çeşitli içeceklerinin flowgram eğrileri (1. Sprite, 2. Cappy vişne suyu, 3. Lipton İce Tea şeftali, 4. Soda, 5. Yedigün, 6. Sen Sun, 7. Fanta portakal, 8. Cappy portakal suyu, 9. Fruko)

Şekil 4.24' de Akış Enjeksiyon Analizi ile standart sitrik asit çözeltilerinin değişen derişimlerine karşı elde edilen pik yükseklikleri grafiğı görölmektedir.



Şekil 4.24. Akış Enjeksiyon Analizi ile standart sitrik asit çözeltilerinin değişen derişimlerine karşı elde edilen pik yükseklikleri grafiğı

Tablo 4.33' de çeşitli içeceklerdeki kalibrasyon sonucu bulunan ve literatürdeki sitrik asit miktarları verilmiştir.

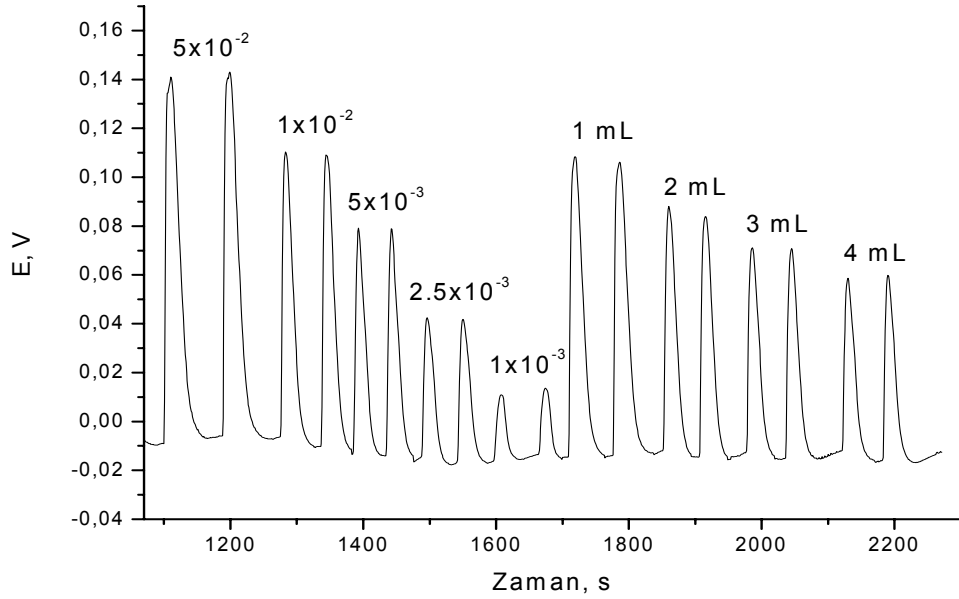
Tablo 4.33. Çeşitli içeceklerin kalibrasyon sonucu bulunan ve literatürdeki sitrik asit miktarları

İçecek numuneleri	Kalibrasyon Sonucu Bulunan Değer (mg/L) (n=3)	Literatürdeki Değer[53] (mg/L)
Lipton İce Tea şeftali	2382±44	2218.7
Yedigün	2806±36	-
Soda	1582±24	-
Fanta	3236±74	3263.3
Sprite	1473±37	1528.3
Sen sun	2187±22	-
Cappy portakal suyu	2564±58	-
Cappy vişne suyu	5338±32	-
Fruko	2311±48	-

Kalibrasyon sonucu bulunan değer ile literatürdeki değer, çift taraflı t-testi uygulanarak karşılaştırıldı. $t = \bar{x}_d \sqrt{n} / S_d$ eşitliğinden hesaplanan t değeri (0.39) serbestlik derecesi (n-1) için tablodan bulunan kritik t değeri ile kıyaslandı. Kritik t değeri 4.30 (P=0.05) olduğundan ve hesaplanan t değeri bu değerden küçük olduğundan kalibrasyon sonucu bulunan değer, literatürdeki değerle uyum içerisindedir.

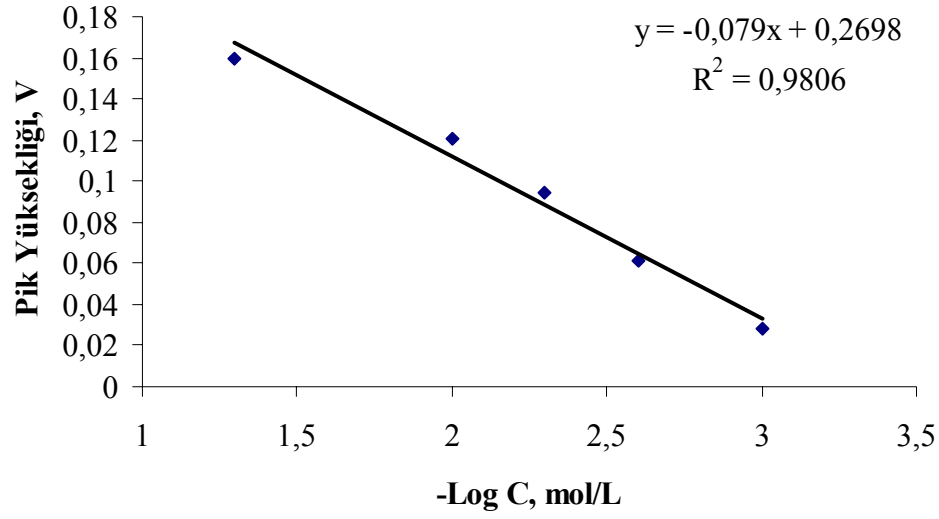
Ayrıca, soğuk algınlığı ve gripal enfeksiyonların semptomatik tedavisinde kullanılan Gribex ilacındaki sitrik asit miktarı belirlenmeye çalışıldı. Bunun için 0.1 g ilaç tozu, sırasıyla 1 mL, 2 mL, 3 mL ve 4 mL deiyonize su içerisinde çözüldü. Önce standartlar daha sonra ilaç numuneleri enjekte edilerek çizilen kalibrasyon grafiğinden Gribex ilacının içerdiği sitrik asit miktarı hesaplandı.

Şekil 4.25' de Akış Enjeksiyon Analizi ile elde edilen standart sitrik asit çözeltilerinin ve ilaç numunelerin flowgram eğrileri görülmektedir.



Şekil 4.25. Akış Enjeksiyon Analizi ile elde edilen standart sitrik asit çözeltilerinin ve ilaç numunesinin flowgram eğrileri (enjeksiyon hacmi 20 μ L)

Şekil 4.26' da Akış Enjeksiyon Analizi ile standart sitrik asit çözeltilerinin değişen derişimlerine karşı elde edilen pik yükseklikleri grafiği görülmektedir.



Şekil 4.26. Akış Enjeksiyon Analizi ile standart sitrik asit çözeltilerinin değişen derişimlerine karşı elde edilen pik yükseklikleri grafiğı

Tablo 4.34’ de ilaç numunelerinin kalibrasyon sonucu bulunan sitrik asit miktarları verilmiştir.

Tablo 4.34. Gribex ilacında kalibrasyon sonucu bulunan sitrik asit miktarı (n=4)

İlaç numunesi	Sitrik asit miktarı (mg/g)
Gribex	29.79±1.65

Gribex ilacındaki sitrik asit miktarı, standart sapmasıyla beraber 29.79±1.65 mg/g olarak bulundu. Sitrik asit, Gribex ilacında koruyucu madde olarak kullanıldığından ilacın içeriğinde sitrik asit miktarı verilmemiştir. Ayrıca literatürde bununla ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle bulduğumuz değer, gerçek değerle kıyaslanamamıştır.

5. TARTIŞMA

Sülfatlanmış Fe_2O_3 kullanılarak hazırlanan epoksi, PVC ve silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrotların performans özellikleri incelendiğinde, en iyi performans gösteren elektrodun silikon temelli pH elektrot olduğu görüldü. Bu sonuca elektrotların bir birimlik pH değişimi için verdiği potansiyel fark ve cevap zamanı incelenerek karar verildi. PVC ve silikon temelli pH elektrotlar, bir birimlik pH değişimi için sırasıyla 33 ± 2.1 ve 32.9 ± 1.1 mV potansiyel farkı verirken epoksi temelli pH elektrot 26.8 ± 2.3 mV potansiyel fark vermektedir. Tablo 4.3, 4.4, 4.9, 4.10, 4.24 ve 4.25’ den elde edilen bu verilere göre PVC ve silikon temelli pH elektrotların mV farkları birbirine yakındır ve epoksi temelli pH elektrottan daha yüksektir. Elektrotların cevap zamanları karşılaştırıldığında ise epoksi ve PVC temelli pH elektrotların cevap zamanları uzun iken (yaklaşık 2-3 dk) silikon temelli pH elektrodun cevap zamanı asidik bölgede 5 s’ den daha kısa bazik bölgede ise biraz daha uzundur (Şekil 4.2, 4.4, 4.14). Bu durum, silikon temelli pH elektrot için çözelti-elektrot ara yüzeyinde iyon dengesinin çok hızlı olarak kurulduğunu göstermektedir. Cevap zamanının kısa olması hareketli ortam ölçümlerinin daha hızlı yapılmasını sağlar. Elektrotların potansiyometrik cevabına K^+ , Na^+ , Li^+ , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^- ve HCOO^- gibi iyonların etkisi incelendiğinde, tüm bu anyon ve katyonların elektrotların potansiyometrik eğiminde önemli derecede bir sapmaya neden olmadığı görülmektedir. Tablo 4.5, 4.6, 4.11, 4.12, 4.27 ve 4.28’ de verilen seçicilik katsayıları, pH elektrotların yukarıda bahsedilen anyon ve katyonların varlığında girişim olmaksızın çalıştığını ve H_3O^+ iyonlarına oldukça duyarlı olduğunu göstermektedir. Elektrotların seçiciliklerinde önemli bir fark yoktur. Ancak Tablo 4.3, 4.4, 4.9, 4.10, 4.24 ve 4.25’ deki R^2 değerlerine bakıldığında silikon temelli pH elektrotta bir birimlik pH değişimi için mV farkı her pH aralığında yaklaşık aynıdır. Epoksi, PVC ve silikon temelli pH elektrotların doğrusal pH çalışma aralığı ise 2-12 arasındadır.

Sonuç olarak, epoksi, PVC ve silikon temelli pH elektrotların mV değişimleri, tekrarlanabilirlikleri ve cevap zamanları değerlendirildiğinde, mV farkının fazla ve cevap zamanının kısa olması nedeniyle silikon temelli pH elektrot daha üstün performansa sahiptir.

pH elektrodun en iyi performans gösterdiği matriks silikon olarak belirlendikten sonra en iyi performans gösterdiği matriks bileşimi araştırıldı. Farklı bileşimlerde

elektrotlar hazırlandı ve performansları test edildi. Tablo 4.13' e göre bir birimlik pH değişimi için en fazla mV farkını (37.3 mV) veren en uygun bileşimin %25 (w/w) sülfatlanmış Fe_2O_3 , %35 (w/w) Grafit, % 40 (w/w) silikon olduğuna karar verildi. pH elektrodun durgun ortamdaki diğer performans özellikleri incelendiğinde, Tablo 4.29' daki tekrarlanabilirlik değerlerine bakılarak oldukça kararlı olduğu görülmektedir. Ayrıca Şekil 4.16 elektrodun pH 2-12 aralığında oldukça tekrarlanabilir davranış sergilediğini göstermektedir. Elektrodun kullanım ömrü oldukça uzun olup yaklaşık 1 yıldır.

Fe_2O_3 /Silikon temelli pH elektrot kullanılarak gerçek numunelerin pH ölçümü yapıldı. Hazırladığımız pH elektrotla, içeceklerin, ilaçların ve değişik markalı sütlerin ölçülen pH değerleri, cam elektrotla ölçülen pH değerleriyle karşılaştırıldı. Elde edilen sonuçlara (Tablo 4.31) çift taraflı t-testi uygulandığında ise her iki elektrotla ölçülen pH değerleri arasında önemli derecede bir fark olmadığı görüldü.

Fe_2O_3 /Silikon temelli pH elektrodun mikro ölü hacime sahip hareketli ortam akış hücreleri hazırlandı ve Akış Enjeksiyon Analiz sisteminde dedektör olarak kullanılarak tekrarlanabilirliği test edildi. Tablo 4.30' daki değerler, elektrodun hareketli ortamda oldukça tekrarlanabilir davranış sergilediğini göstermektedir. Hareketli ortam akış hücresi, titrasyon düzeneğine bağlanarak HCl, CH_3COOH ve Cl_3COOH gibi asitlerler NaOH ile titre edildi. Titrasyon sonucu elde edilen verilerden 1. türev ve 2. türev eğrileri çizilerek her bir asidin dönüm noktası değerleri belirlendi. Bulunan değerler teorik değerle karşılaştırıldığında dönüm noktası belirlemedeki ortalama hatanın % 23 olduğu hesaplandı. Ayrıca hazırlanan bu hücrenin Akış Enjeksiyon Analiz sisteminde kullanılması ile içeceklerde bulunan sitrik asit miktarının analizi yapıldı.

Hazırlanan Fe_2O_3 /Silikon temelli pH elektrotların, Akış Enjeksiyon Analiz sistemlerinde dedektör olarak kullanılmasıyla oldukça hızlı, basit, tekrarlanabilir sonuçlar verdiği ve ekonomik numune analizlerine imkan sağladığı görülmektedir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışmamızda cam pH elektrodun dezavantajlarının giderildiği, literatürdeki benzerlerinden daha üstün niteliklere sahip Fe_2O_3 temelli katı-hal kompozit pH elektrot hazırlamak ve hazırlanan elektrodun potansiyometrik dedektör olarak kullanılması amaçlanmıştır. Bunun için sülfatlanmış Fe_2O_3 kullanılarak katı-hal kompozit pH elektrotlar hazırlandı. Hazırlanan elektrotların durgun ortamda potansiyometrik performans özellikleri incelendi. Düşük ölü hacimli hareketli ortam akış hücreleri hazırlanarak Akış Enjeksiyon Analiz sisteminde dedektör olarak kullanıldı. Elektrotların durgun ve hareketli ortamda incelenen performans özellikleri dikkate alındığında ve literatürdeki benzerleriyle kıyaslandığında, hazırlanan Fe_2O_3 temelli katı-hal kompozit pH elektrotlar kısa cevap zamanları ve uzun kullanım ömürleri ile daha üstün performansa sahiptir. Literatürde mevcut Fe_2O_3 temelli pH elektrodun cevap zamanı, 15 s ve kullanım ömrü 8 ay [5] iken tez çalışması kapsamında hazırlanan Fe_2O_3 temelli pH elektrodun cevap zamanı yaklaşık 10 s ve kullanım ömrü yaklaşık bir yıldır. Bu sonuçlar elektrodun uygulanabilirliği açısından oldukça önemlidir.

Ayrıca hazırlanan pH elektrot, cam elektrodun dezavantajlarının giderildiği pek çok avantaja sahiptir. En önemli avantajı, kompozit yapısı ile minyatürizasyona uygun olmasıdır. Bu özellik, elektrodun Akış Enjeksiyon Analiz sisteminde dedektör olarak kullanılabilmesini sağlar. Bir diğer önemli avantajı ise mekanik olarak dayanıklı olmasıdır. Böylece in-vivo (hücre içi) ölçümler için imkan sağlayabilir. Cam elektrot kırılkan yapısı nedeniyle in-vivo uygulamalar için kullanışlı değildir. Ayrıca cam elektrodun sıcaklıkla kararlılığı değiştiği, F^- içeren ortamlardan etkilendiği için kullanım alanı daralmaktadır. Cam elektrot pahalı olduğundan temin edilmesi de zordur. Fe_2O_3 temelli pH elektrodun hazırlanmasının kolay ve maliyetinin düşük olması, elektrodun yüksek sıcaklık ve basınçta kararlı olması, korozyif ortamlardan etkilenmemesi rutin pH ölçümlerinde elektrodun kullanımını artırabilir. Hazırladığımız elektrodun cam elektroda göre bir diğer önemli avantajı, elektrot yüzeyinin kesit alınarak yenilenebilmesidir. Elektrot yüzeyi herhangi bir nedenden dolayı inaktif olduğunda yüzey, ince bir kesit alınarak yenilenebilmektedir. Böylece elektrodun kullanım ömrü artmaktadır. Cam elektrotta böyle bir durum söz konusu değildir. Cam membran yenilenemediğinden elektrot yüzeyinin inaktif olması durumunda elektrot yüzeyi aktif hale getirilmeden tekrar kullanımı zordur.

Hazırlanan Fe_2O_3 temelli pH elektrot ve cam elektrotla durgun ortamda yapılan direkt pH ölçümlerinden elde edilen sonuçlar birbiriyle uyum içindedir. Bu durum, hazırladığımız pH elektrotla alınan ölçümlerin doğruluğunun yüksek olduğunu ve cam elektrot yerine alternatif elektrot olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Hazırlanan Fe_2O_3 temelli katı-hal kompozit pH elektrotlar, minyatürize edilebilme ve kırılma olmama gibi özellikleri nedeniyle in-vivo ortamlarda ve düşük hacim örneklerde ölçüm için uygunluk arz etmektedir. Örneğin reflü rahatsızlığının teşhisi için, minyatürize edilen böyle bir elektrot yemek borusu ile midenin birleşme yerine pH ölçümü yapmak üzere yerleştirilebilir ve hastanın mide asit içeriği 24 saat boyunca izlenebilir. Daha sonraki çalışmalarımızda, hazırladığımız pH elektrotların in-vivo ölçümler için uygulamalarının araştırılması düşünülmektedir.

Ayrıca hazırlanan mikrolitre hacimli akış hücrelerinin, iyon kromatografi (IC) ve kapiler elektrokromatografi tekniklerinde diğer pH dedektörler yerine alternatif olarak kullanılması öngörülmektedir.

7. KAYNAKLAR

- [1] <http://tr.wikipedia.org/wiki/PH>.
- [2] Demirelli, H., 2003. Yapılandırıcı Öğrenme Teorisine Dayalı Bir Laboratuvar Aktivitesi: Elektrot Kalibrasyonu ve Gran Metodu, G.Ü. Gazi Eğitim Fakültesi Dergisi Cilt 23, Sayı 2 (2003) 161-170.
- [3] Yuqing, M., Jianrong, C., Keming, F., 2005. New technology for the detection of pH, J. Biochem. Biophys. Methods, 63, 1–9.
- [4] Teixeira, M.F.S., Ramos, L.A., Cassiano, N.M., Fatibello-Filho, O., Boochi, N., 2000. Evaluation of a Fe₂O₃-based graphite-epoxy tubular electrode as pH sensor in flow injection potentiometry, J. Braz. Chem. Soc., 11, 1-12.
- [5] Teixeira, M.F.S., Ramos, L.A., Neves, E.A., Cavaleiro, E.T.G., 2002. A Solid Fe₂O₃ Based Carbon-Epoxy Electrode For Potentiometric Measurements of pH, Portugaliae Electrochimica Acta, 20, 139-149.
- [6] Santi Chrisanti, B.S., A pH Electrode Based On Melt-Oxidized Iridium Oxide, 2003, Master of Science, The Ohio State University, Indonesia, 1 p.
- [7] Ha, Y., Wang, M., 2006. Capillary Melt Method for Micro Antimony Oxide pH Electrode, Electroanalysis 18, 11, 1121-1125.
- [8] Koncki, R., Mascini, M., 1997. Screen-printed ruthenium dioxide electrodes for pH measurements, Analytica Chimica Acta 351, 143-149.
- [9] Quingwen, L., Guoan, L., Youqin, S., 2000. Response of nanosized cobalt oxide electrodes as pH sensors, Analytica Chimica Acta, 409, 137-142.
- [10] Genç, S., Trioktilamin ve Tridodesilaminde Temel Teşkil Eden Bütünüyle Katı-Hal PVC Membran Potansiyometrik pH Sensörler, 2006, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- [11] www.aof.edu.tr/kitap/EHSM/1222/unite11.pdf.
- [12] www.biltek.tubitak.gov.tr/merak_ettikleriniz/index.php?kategori_id=2&soru_id=1098-48k.
- [13] www.sabah.com.tr/2004/06/22/cp/iyi101-20040620-102.html-62k.
- [14] <http://www2.gantep.edu.tr/~ko28096/index.html>.
- [15] <http://www.aof.edu.tr/kitap/EHSM/1211/unite07.pdf>.
- [16] mmorkoyun.sitemynet.com/Dersler/sindirim.htm-16k.
- [17] www.vanherbaryum.yyu.edu.tr/hasifa/hmide.htm-25k.

- [18] <http://www.mc.metu.edu.tr/index.php>.
- [19] www.bitkiselsifa.com/urun.php?islem=2&id=20-13k
- [20] www.istanbulsaglik.gov.tr/w/tez/pdf/kbb/dr_birgul_uzun.pdf.
- [21] <http://www.eurmscfood.nl/>
- [22] <http://www.dogalsabun.com/SABUN>.
- [23] <http://ezinearticles.com/?Importance-of-Your-Skins-pH&id=55208>.
- [24] Yosipovitch, G., Hu, J., 2003. The importance of skin pH, *Skin & aging*, 11(3), 88-93.
- [25] <http://www.ntvmsnbc.com/news/378393.asp>.
- [26] www.jp.horiba.com/story_e/ph/ph02_01.htm-21k.
- [27] www.turkeyforum.com/satforum/showthread.php?t=144302-212k.
- [28] [www.astrazeneca.com.tr/article/503246.aspx-33k-](http://www.astrazeneca.com.tr/article/503246.aspx-33k)
- [29] <http://www.havuz.org/havuz/test/ph.htm>.
- [30] http://en.wikipedia.org/wiki/PH_indicator.
- [31] Yolcu, M., Yeni Aza Crown Eter Nötral İyonoforları ile Katyon Seçici Elektrotlar ve Potansiyometrik Performans Karakteristikleri, 2001, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- [32] Suzuki, K., Tohda, K., Shirai, T., 1987. Response Amplification of an Ion-Selective Electrode, *Anal. Lett.*, 20(11), 1773-1779.
- [33] Gomathi, H., Prabhakaro Rao, G., 1985. 'Chemical and electrochemical modification of the glassy carbon surface with quinhydrone', *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 190, 85-94.
- [34] Aquino-Binag, C., Pigam, P.J, Lamb, R.N., Alexander, P.W., 1994. 'Surface studies of quinhydrone pH sensors', *Anal.Chim.Acta*, 291, 65-73.
- [35] Behnert, J., Scholz, F., Kahlert, H., 2001. DE 101 08539 A1.
- [36] Kahlert, H., Steinhardt, T., Behnert, J., Scholz, F., 2004. 'A new calibration free pH-probe for in situ measurements of soil pH, *Electroanalysis*, 16, 2058-2064.
- [37] Skoog, D.A., Nieman, T.A., Holler, F.J., 1998. *Enstrümantal Analiz İlkeleri*, 615s.
- [38] Eftekhari, A., 2002. pH sensor based on deposited film of lead oxide on aluminum substrate electrode, *Sensors and Actuators*, 88, 234-238.
- [39] Teixeira, M.F.S., Moraes, F.C., Fatibello-Fillo, O., Ferracin, L.C., Rocha-Filho,

- R.C., Bocchi, N., 1999. A novel λ -MnO₂-based graphite-epoxy electrode for potentiometric determination of acids and bases, *Sensors and Actuators B*, 56, 169-174.
- [40] Kahrilas, P., Quigley, E., 1996. Clinical Esophageal pH Recording: A Technical Review for Practise Guideline Development, *Gastroenterology*, 110, 1982-1996.
- [41] Weusten, B., Akkermans, L., Vanberge-Henegouwen, Smout A., 1994. Spatiotemporal Characteristics of Physiological Gastroesophageal reflux, *American Journal of Physiology*, 266, 357-362.
- [42] Vasudev, A., 2006. Microcantilever-Based Sensors, NNIN REU Research Accomplishments.
- [43] www.jp.horiba.com/analy_e/schem/schem_03.htm-21k-
- [44] Qingwen, L., Guoan, L., Yiming, W., 1999. pH-Response of nanosized MnO₂ prepared with solid state reaction route at room tempature, *Sensors and Actuators B*, 59, 42-47.
- [45] Shuk, P., Ramanujachary, K.V., Geenblatt, M., 1996. New metaloxide-type pH sensors, *Solid State Ionics*, 86-88, 1115-1120.
- [46] Fog, A., Buck, R.P., 1984. Electronic Semiconducting Oxides As pH Sensors, *Sensors and Actuators*, 5, 137-146.
- [47] Tsai, C-N., Chou, J-C., Sun, T-P., Hsiung, S-K., 2005. Study on the sensing characteristics and hysteresis effect of the tin oxide pH electrode, *Sensors and Actuators B*, 108, 877-882.
- [48] Genç, Ö., Yıldız, A., 1997. Enstrümantal Analiz Yöntemleri, s. 321-322.
- [49] Gündüz, T., 1987. İnstrümental Analiz, s. 485-488.
- [50] Yadigaroglu, Ç., Akış Enjeksiyon Analiz Tekniğinin Temel Prensipleri ve Uygulamaları, 2002, Yüksek Lisans Semineri, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- [51] Kahlert, H., Pörksen, J.R., Behnert, J., Scholz, F., 2005. FIA acid-base titrations with a new flow-through pH detector, *Anal Bioanal Chem*, 382, 1981-1986.
- [52] Buck, R.P. and Lindner, E. 1994. Recomendations for Nomenclature of Ion-Selective Electrodes International Union of Pure and Applied Chemistry, 66, 2527-2536.
- [53] Themelis, D.G., Tzanavaras, P.D., 2001. Reagent-injection spectrophotometric

determination of citric acid in beverages and pharmaceutical formulations based on its inhibitory effect on the iron(III) catalytic oxidation of 2,4-diaminophenol by hydrogen peroxide, *Analytica Chimica Acta*, 428, 23-30.

8. ÖZGEÇMİŞ

22.02.1981 tarihinde Samsun' un Tekkeköy ilçesinde doğdum. İlkokul  ğrenimimi Hamzalı Köyü' nde, ortaokul ve lise öğrenimimi ise Samsun Merkez' de tamamladım. 2000 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü' n  kazanarak lisans öğrenimime bağladım ve 2004 yılında bu bölümden kimyager olarak mezun oldum. 2005 yılı Őubat döneminde Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı' nda yüksek lisans programına bağladım. 01.12.2006 tarihinde Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne arağtırma görevlisi olarak atandım ve görevime halen devam etmekteyim.