



**ÇİNKO İYONUNUN TAYİNİ İÇİN TÜMÜYLE  
KATI-KONTAK PVC MEMBRAN ELEKTROT  
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

**FURKAN BEDİR EGELİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANA BİLİM DALI  
Prof. Dr. Ömer İŞILDAK  
Ocak - 2017  
Her hakkı saklıdır**

**T.C.  
GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANA BİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ÇİNKO İYONUNUN TAYİNİ İÇİN TÜMÜYLEKATLI-KONTAK PVC  
MEMBRAN ELEKTROT HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

**FURKAN BEDİR EGELİ**

TOKAT  
Ocak - 2017

Her hakkı saklıdır

**Furkan Bedir EGELİ** tarafından hazırlanan “**Çinko İyonunun Tayini İçin Tümüyle Katı-Kontak PVC Membran Elektrot Hazırlanması ve Karakterizasyonu**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 23 ARALIK 2016 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen Jüri tarafından Oy Birliği / ~~Oy Çokluğu~~ İle Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü KİMYA ANA BİLİM DALI ‘nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman  
Prof. Dr. Ömer IŞILDAK



Üye  
Prof. Dr. Adem ASAN  
Ondokuzmayıs Üniversitesi Samsun



Üye  
Doç. Dr. Demirhan ÇITAK  
Gaziosmanpaşa Üniversitesi Tokat



Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun ..... tarih ve .....sayılı kararıyla onaylanmıştır.

ONAY

  
Prof. Dr. Ebubekir ALTUNTAŞ  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

---/---/20---

## TEZ BEYANI

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

**Furkan Bedir EGELİ**  
**3 Ocak 2017**

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

#### ÇİNKO İYONUNUN TAYİNİ İÇİN TÜMÜYLE KATI-KONTAK PVC MEMBRAN ELEKTROT HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

FURKAN BEDİR EGELİ

GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANA BİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. ÖMER İŞILDAK

Bu çalışmada, çinko iyonunun biyolojik sıvılar, gıdalar ve çevre örnekleri gibi numunelerde tayinini gerçekleştirmek amacıyla çinko iyonuna duyarlılık gösteren ve iyonofor özellik sergileyen bileşikler kullanılarak mikro boyutlarda tümüyle katı hal kontak PVC-membran sensörler hazırlandı. Hazırlanan sensörlerin, potansiyel değişim, doğrusal çalışma aralığı, cevap zamanı, seçicilik, tekrarlanabilirlik ve pH çalışma aralığı gibi durgun ortam potansiyometrik davranışları incelendi. Hazırlanan membranlardan en iyi potansiyometrik davranışı sergileyen tetrabutylthiuramdisulfide iyonoforu ile hazırlanan PVC-membran elektrotun çinko çözeltisinin derişim değişimlerine karşı potansiyometrik özellikleri incelendi. Hazırlanan tümüyle katı hal-kontak çinko-seçici elektrot, çinko iyonunun her on katlık derişim değişimine karşı yaklaşık olarak 19.9–49.0 mV arasında potansiyel farklar oluşturmuş ve çizilen doğrunun  $r^2$  değeri ise 0.9814 olarak belirlenmiştir. Elektrotun cevap süresinin 3-4 saniye olduğu ve tekrarlanabilir potansiyeller verdiği görüldü. Ayrıca elektrotun çinko iyonuna karşı seçici davranabilmekte ve pH 5–11 arasından ortamdan etkilenmeden çalışabilmektedir.

2016, 56 SAYFA

**ANAHTAR KELİMELELER:** Potansiyometri, İyon Seçici Elektrot, İyonofor, Çinko

## **ABSTRACT**

### **MASTER THESIS**

#### **PREPARATION OF SOLID-CONTACT PVC MEMBRANE ELECTRODE FOR THE DETERMINATION OF ZINC ION FURKAN BEDİR EGELİ**

**GAZIOSMANPASA UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE**

**DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

**SUPERVISOR: PROF. DR. ÖMER İŞILDAK**

In this study, all solid state contact PVC-membrane sensors at micro sizes have been prepared using compounds with zinc ion selectivity and ionophore property against zinc ion in biologically liquid, food and environment samples. Stable medium potential behaviors like potential variations, linear working interval, response time, selectivity, reproducibility, and pH working interval were investigated. The potentiometric properties of best potentiometric attitude presenting one of the prepared membranes, PVC-membrane electrode containing tetrabutylthiuram disulfide compound were investigated against concentration changes of Zinc solution. Prepared electrode responded to zinc ion by forming between approximately 19.9–49.0 mV potential difference for each of tenfold electrode deconcentrating change and  $r^2$  value was determined as 0.9814. It was observed that the response time of electrode was 3-4 seconds and gave reproducible potentials. In addition, electrode could be selective against zinc ion and work between pH 5 and 11 without any matrix effect.

2016, 56 PAGES

**KEYWORDS:** Potentiometry, Ion Selective Electrode, Ionophore, Zinc

## ÖNSÖZ

Sulu çözeltilerdeki iyonik türlerin tayini, uygulamalı analitik kimyanın ilgi alanı olmuştur. Biyolojik, çevresel ve endüstriyel numunelerde iyonik türlerin tayini oldukça önem arz etmektedir. Potansiyometrik tayin yöntemleri kolay, seçici ve oldukça ekonomik olmalarından dolayı son zamanlarda çalışmalar potansiyometrik yöntemlerin geliştirilmesine yoğunlaşmaktadır. Potansiyometrik tayin yöntemlerinden olan ISE ile tayinler yaygın olarak yapılmaktadır. İyon-seçici membranların temel seçici bileşenleri ise iyonofor olarak adlandırılan lipofilik kompleksleştirici maddelerdir. Günümüze kadar geçen sürede iyonofor olarak doğada bulunan bazı antibiyotikler, oligoamitler ve taç eterler gibi büyük halkalı organik moleküller kullanılmıştır. Son 10-15 yılda analitik açıdan faydalı olan birçok iyonofor keşfedilmiştir. Bu tip iyonofor maddeler, günümüzde voltametrik/amperometrik ve optik sensörlerin üretiminde de kullanılmaktadır. Ayrıca sensörler üzerine yapılan araştırmalar sonucunda iyonofor olarak tanımlanan başka bileşiklerin de iyonları seçici olarak bağlayabileceği ortaya çıkmıştır. Özetle, yeni türlere duyarlı elektrotların geliştirilebilmesi için yeni iyonoforların bulunması, polimerik membran özelliklerinin ve membran hazırlama tekniklerinin geliştirilmesi, tayin aralıklarının genişletilmesi, farklı özelliklerde seçici(duyarlı) uçların hazırlanması İSE'lerin başlıca araştırma konuları haline gelmiştir. Yapılan bu tez çalışmasında çinkoya duyarlı sensör gibi davranabilecek bileşikler katı-hal PVC-membran elektrotlarında iyonofor olarak kullanıp hazırlanan standart katyon tuzların sulu çözeltileri içerisindeki katyon türlerinin yanında tayininde kullanılabilirliğine ve potansiyometrik performans karakteristiklerinin belirlenmesi hedeflenmiştir.

**Furkan Bedir EGELİ**  
**23 Aralık 2016**

## İÇİNDEKİLER

|                                                                                                                                                             | <u>Sayfa</u> |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| <b>ÖZET</b> .....                                                                                                                                           | i            |
| <b>ABSTRACT</b> .....                                                                                                                                       | ii           |
| <b>ÖNSÖZ</b> .....                                                                                                                                          | iii          |
| <b>İÇİNDEKİLER</b> .....                                                                                                                                    | iv           |
| <b>KISALTMALAR</b> .....                                                                                                                                    | vi           |
| <b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....                                                                                                                                  | vii          |
| <b>ÇİZELGE LİSTESİ</b> .....                                                                                                                                | viii         |
| <b>1. GİRİŞ</b> .....                                                                                                                                       | <b>1</b>     |
| <b>2. GENEL BİLGİLER</b> .....                                                                                                                              | <b>7</b>     |
| 2.1. Potansiyometri .....                                                                                                                                   | 7            |
| 2.2. İyon Seçici Elektrotlar .....                                                                                                                          | 8            |
| 2.3. İyon Seçici Elektrot Tipleri.....                                                                                                                      | 10           |
| 2.3.1. Polimer membran elektrotlar.....                                                                                                                     | 10           |
| 2.3.1.1. Polimer membran elektrotların cevabına iyonoforun etkisi.....                                                                                      | 11           |
| 2.3.1.2. Polimer membran elektrotların cevabına plastikleştiricilerin etkisi.....                                                                           | 11           |
| 2.3.1.3. Polimer membran elektrotların cevabına iletkenlik artırıcının etkisi.....                                                                          | 12           |
| 2.3.1.4. Polimer membran elektrotların cevabına polimer desteğin etkisi. ....                                                                               | 13           |
| 2.4. İyon-Seçici Elektrotların Performansına Etki Eden Faktörler .....                                                                                      | 15           |
| 2.4.1. Cevap zamanı .....                                                                                                                                   | 15           |
| 2.4.2. Tayin limiti.....                                                                                                                                    | 15           |
| 2.4.3. Seçicilik.....                                                                                                                                       | 15           |
| 2.4.4. Tekrarlanabilirlik.....                                                                                                                              | 17           |
| 2.4.5. Doğrusal çalışma aralığı.....                                                                                                                        | 17           |
| 2.4.6. Kullanım ömrü .....                                                                                                                                  | 18           |
| 2.4.7. pH çalışma aralığı .....                                                                                                                             | 18           |
| 2.4.8. İyon seçici elektrotların avantaj ve dezavantajları .....                                                                                            | 18           |
| <b>3. MATERYAL VE YÖNTEM</b> .....                                                                                                                          | <b>20</b>    |
| 3.1. Materyal .....                                                                                                                                         | 20           |
| 3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler.....                                                                                                                    | 20           |
| 3.1.2. Kullanılan cihazlar .....                                                                                                                            | 21           |
| 3.1.3. Kullanılan iyonoforlar .....                                                                                                                         | 21           |
| 3.2. Yöntem.....                                                                                                                                            | 22           |
| 3.2.1. Elektrotların hazırlanması .....                                                                                                                     | 22           |
| 3.2.2. Standart çözeltilerin hazırlanması .....                                                                                                             | 23           |
| 3.2.3. Potansiyometrik tayin prensibi.....                                                                                                                  | 24           |
| <b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA</b> .....                                                                                                                        | <b>26</b>    |
| 4.1. Sensörün Potansiyometrik Davranışını Etkileyen Parametrelerin Belirlenmesi.....                                                                        | 26           |
| 4.2. $Zn^{2+}$ -Duyarlı Elektrotların Potansiyometrik Performansları.....                                                                                   | 27           |
| 4.2.1. Potasyum hidro tris ( <i>N</i> -ter-butyl-2-tioimidazolil) borat bileşiği ile hazırlanan elektrotun potansiyometrik davranışı.....                   | 27           |
| 4.2.2. O-(6-klorobenzotriazol-1-yl)- <i>N,N,N',N'</i> tetrametiluronium hekzafloro fosfat bileşiği ile hazırlanan elektrotun potansiyometrik davranışı..... | 30           |



|                                                                                                           | <b><u>Sayfa</u></b> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| 4.2.3.1,4,8,12-Tetraazasiklopentadekan bileşigi ile hazırlanan elektrotun potansiyometrik davranışı ..... | 34                  |
| 4.2.4. Tetrabutiltiuramdisulfit bileşigi ile hazırlanan elektrotun... potansiyometrik davranışı.....      | 38                  |
| 4.2.4.1. İyonofor oranı.....                                                                              | 42                  |
| 4.2.4.2. Doğrusal çalışma aralığı.....                                                                    | 43                  |
| 4.2.4.3. Seçiciliği.....                                                                                  | 43                  |
| 4.2.4.4. Tekrarlanabilirliği .....                                                                        | 48                  |
| 4.2.4.5. Cevap zamanı .....                                                                               | 48                  |
| 4.2.4.6. Elektrotun asidik ve bazik ortamdaki davranışı .....                                             | 49                  |
| <b>5.TARTIŞMA VE SONUÇ .....</b>                                                                          | <b>51</b>           |
| <b>6. KAYNAKLAR .....</b>                                                                                 | <b>53</b>           |
| <b>7. ÖZGEÇMİŞ .....</b>                                                                                  | <b>57</b>           |

## KISALTMALAR

| Kısaltmalar | Açıklama                                           |
|-------------|----------------------------------------------------|
| İSE         | İyon Seçici Elektrot                               |
| THF         | Tetrahidrafuran                                    |
| AAS         | Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi                  |
| ICP-MS      | İndüklenmiş Çiftleşmiş Plazma-Kütle Spektroskopisi |
| BEHS        | Bis (2-etilhekzil) sebakat                         |
| o-NPOE      | 2-Nitrophenyl octyl ether                          |
| DBF         | Dibütilftalat                                      |
| İSFET       | İyon Seçici Alan Etkili Transistör                 |
| CHEMFET     | Kimyasal Alan Etkili Transistör                    |
| CWE         | Kaplanmış Tel Elektrotlar                          |
| IUPAC       | Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği     |
| EMF         | Elektrostatik Potansiyel                           |
| KTpClPB     | Potasyum tetrakis(4-klorofenil) borat              |

## ŞEKİL LİSTESİ

### Şekil

### Sayfa

|                                                                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1.1. Klasik bir PVC-membran iyon seçici elektrot.....                                                         | 2  |
| Şekil 2.1. Seçicilik katsayısının kalibrasyon grafiği ile gösterimi.....                                            | 17 |
| Şekil 3.1. Tümüyle katı-hal kontak PVC-membran elektrotların görünümü.....                                          | 23 |
| Şekil 4.1. Membran1 bileşene sahip elektrotun potansiyometrik davranışı.....                                        | 28 |
| Şekil 4.2. Membran2 bileşene sahip elektrotun potansiyometrik davranışı.....                                        | 28 |
| Şekil 4.3. Membran3 bileşene sahip elektrotun potansiyometrik davranışı.....                                        | 29 |
| Şekil 4.4. Elektrotların $Zn^{2+}$ iyonunun derişim değişimine karşı göstermiş<br>olduğu doğrusal değişimleri.....  | 30 |
| Şekil 4.5. Membran4 bileşene sahip elektrotun potansiyometrik davranışı.....                                        | 32 |
| Şekil 4.6. Membran5 bileşene sahip elektrotun potansiyometrik davranışı.....                                        | 32 |
| Şekil 4.7. Membran6 bileşene sahip elektrotun potansiyometrik davranışı.....                                        | 33 |
| Şekil 4.8. Elektrotların $Zn^{2+}$ iyonunun derişim değişimine karşı göstermiş<br>olduğu doğrusal değişimleri.....  | 34 |
| Şekil 4.9. Membran7 bileşene sahip elektrotun potansiyometrik davranışı.....                                        | 35 |
| Şekil 4.10. Membran8 bileşene sahip elektrotun potansiyometrik davranışı.....                                       | 36 |
| Şekil 4.11. Membran8 bileşene sahip elektrotun potansiyometrik davranışı.....                                       | 36 |
| Şekil 4.12. Elektrotların $Zn^{2+}$ iyonunun derişim değişimine karşı göstermiş<br>olduğu doğrusal değişimleri..... | 37 |
| Şekil 4.13. Membran10 bileşene sahip elektrotun potansiyometrik davranışı.....                                      | 39 |
| Şekil 4.14. Membran11 bileşene sahip elektrotun potansiyometrik davranışı.....                                      | 39 |
| Şekil 4.15. Membran12 bileşene sahip elektrotun potansiyometrik davranışı.....                                      | 40 |
| Şekil 4.16. Elektrotların $Zn^{2+}$ iyonunun derişim değişimine karşı göstermiş<br>olduğu doğrusal değişimleri..... | 41 |
| Şekil 4.17. Farklı oranlarda iyonofor içeren membran elektrotların potansiyel<br>cevapları.....                     | 42 |
| Şekil 4.18. Membran12 bileşenli elektrotun doğrusal çalışma aralığı.....                                            | 43 |
| Şekil 4.19. Elektrotun metal iyonlarının $1 \times 10^{-2} M$ çözeltilerindeki potansiyel<br>değerleri.....         | 44 |
| Şekil 4.20. Elektrotun seçicilik katsayıları.....                                                                   | 45 |
| Şekil 4.21. Elektrotun metal iyonlarının derişim değişimlerine karşı<br>sergilemiş olduğu potansiyeller.....        | 46 |
| Şekil 4.22. Elektrotun tekrarlanabilirliği.....                                                                     | 47 |
| Şekil 4.23. Elektrotun sergilediği cevap zamanı.....                                                                | 48 |
| Şekil 4.24. Elektrotun asidik ve bazik ortamdaki davranışı.....                                                     | 49 |

## ÇİZELGE LİSTESİ

| <u>Çizelge</u>                                                                                                                                 | <u>Sayfa</u> |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| Çizelge 2.1. Bazı referans elektrot tipleri, yarı hücre şemaları.....                                                                          | 8            |
| Çizelge 4.1. Hazırlanan elektrotları kimyasal bileşim oranları.....                                                                            | 27           |
| Çizelge 4.2. Farklı kompozisyonlarda hazırlanan elektrotların değişen $Zn^{2+}$ derişimlerine karşı elde edilen potansiyel değerleri (mV)..... | 29           |
| Çizelge 4.3. Hazırlanan elektrotların kimyasal bileşim oranları.....                                                                           | 31           |
| Çizelge 4.4. Farklı kompozisyonlarda hazırlanan elektrotların değişen $Zn^{2+}$ derişimlerine karşı elde edilen potansiyel değerleri (mV)..... | 33           |
| Çizelge 4.5. Hazırlanan elektrotların kimyasal bileşim oranları.....                                                                           | 35           |
| Çizelge 4.6. Farklı kompozisyonlarda hazırlanan elektrotların değişen $Zn^{2+}$ derişimlerine karşı elde edilen potansiyel değerleri (mV)..... | 37           |
| Çizelge 4.7. Hazırlanan elektrotların kimyasal bileşim oranları.....                                                                           | 38           |
| Çizelge 4.8. Farklı kompozisyonlarda hazırlanan elektrotların değişen $Zn^{2+}$ derişimlerine karşı elde edilen potansiyel değerleri (mV)..... | 40           |
| Çizelge 4.9. Elektrotun seçicilik katsayıları.....                                                                                             | 45           |
| Çizelge 4.10. Elektrotun metal iyonlarının derişim değişimlerine karşı elde edilen potansiyel değerleri (mV).....                              | 46           |

## 1. GİRİŞ

Çinkonun biyolojik sıvı, gıdalar, çevre örnekleri gibi numunelerde tayini çeşitli enstrümental yöntemlerle sağlanabilmektedir. Atomik absorpsiyon spektroskopisi bu yöntemlerin başında gelmektedir. Spektrofotometrik ve spektroflorimetrik deteksiyon tekniklerinin uygulandığı kromatografik yöntemler de çinko analizlerinde önemli yer tutmaktadır. Ancak bu yöntemlerin pahalı oluşu, türevlendirme işlemleri ve deneyimli personel gereksinimleri veya seçiciliklerinin düşük oluşu yeni yöntemlerin gelişmesi ihtiyacını sürekli kılmaktadır. Ekonomik, seçici ve duyarlı olması nedeniyle sensörler üzerine olan çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır. Bunun bir sonucu olarak potansiyometrik ve voltametrik sensor teknolojisinde önemli gelişmeler sağlanmıştır. Özellikle potansiyometrik sensörlerin çalışma mekanizmasının sensör yüzey alanına bağlı olmaması, mikro boyutlarda sensör hazırlama teknolojisine yönelik çalışmaların artmasına neden olmuştur.

Çinko insan vücudunda en çok bulunan ikinci eser elementtir ve gen ekspresyonu, DNA sentezi, enzimatik kataliz, hormonların depolanması ve salınımı, sinirsel ileti, hafıza ve görme, büyüme ve gelişme gibi pek çok metabolik olaya katılmaktadır (Vallee ve Falchuk, 1993; Ülger ve Coşkun, 2003). Pek çok bağışıklık sistemi ile ilgili olaylar, hormonal olaylar ve 300'den fazla enzimin aktivitesi çinkoya bağlıdır. Bu nedenle çinko eksikliğinde, hücre çoğalması, yara iyileşmesi, kemik oluşumu, büyüme ve gelişme, gebelik, doğurganlık, beyin fonksiyonları, tat ve iştah gibi pek çok fizyolojik işlevlerde aksamalar ortaya çıkmaktadır. Alkolizm, emilim bozukluğu, orak hücreli anemi, kronik böbrek hastalıkları ve kronik yatalak hastalıklar çinko eksikliği için zemin hazırlayan faktörlerdir.

Biyolojik, çevresel ve endüstriyel numunelerde iyonik türlerin tayini oldukça önem arz etmektedir. Potansiyometrik tayin yöntemleri kolay, seçici ve oldukça ekonomik olmalarından dolayı son zamanlarda çalışmalar potansiyometrik yöntemlerin geliştirilmesine yoğunlaşmaktadır. Potansiyometrik tayin yöntemlerinden olan iyon seçici elektrotlar ile tayinler yaygın olarak yapılmaktadır (Koch, 1988).

İyon seçici elektrotlar üzerine çalışmalar, çeşitli alanlarda, pek çok bilim alanındaki bilgi birikimini teknolojiye gelişmeler paralelinde kullanarak, gereksinimler doğrultusunda çok hızlı bir şekilde gelişmektedir. Analitik kimyada, iyonik türlerin çok küçük miktarlarının basit metotlarla hızlı tayin edilebilmeleri nihai hedeftir. Potansiyometrik tayine temel teşkil eden iyon seçici elektrotlar (İSE), seçiciliklerinin iyi olmasının yanında, daha kısa sürede duyarlı sonuçların alınması, tekrar kullanılabilir olması, elektrotların hazırlanmasının hızlı olması, düşük maliyetle basit bir şekilde elde edilebilmeleri gibi avantajlara sahiptirler (Bühlmann,1998; Yüzer, 2005). İSE klinik uygulamalar ve analizlerde, hemen hemen tüm anyon ve katyonların tayininde uygulama alanı bulan önemli kimyasal yapılardır.

Günümüzde PVC-membran iyon seçici elektrotların hazırlanma yöntemleri literatürdeki yayınlarda geleneksel bir yöntem haline gelmiştir. Bu elektrotlarda bazı dezavantajlar bulunmaktadır. En önemli dezavantajı, iç referans elektrot ve iç referans çözelti bulundurması nedeniyle küçük boyutlarda hazırlanmaya elverişli olmamalarıdır.

Son yıllarda farklı polimer karışımları oluşturularak çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Ancak bu karışımların PVC ile yaygın olarak kullanılan plastikleştiricilerle uyumsuz oldukları belirtilmiştir. Bu nedenle PVC polimer olarak plastikleştirici içermeyen İSE membran üretiminde kullanılmıştır.

Bu tez çalışmasında çinkoya duyarlı bütünüyle katı-hal PVC-membran elektrotlarda organik bileşikler iyonofor olarak kullanıp laboratuvarında hazırlanan sensörlerin kullanılabilirliğine ve performans özelliklerindeki katkılarına bakılması amaçlanmıştır.

Günümüzde PVC-membran iyon seçici elektrotlar uygun bir aktif maddenin uygun plastikleştiricilerle PVC-tetrahidrofuran çözeltisinde çözülmesiyle elde edilen kokteyl bir petri disk (tabak) içinde çözücüsü uzaklaştırılarak, membran oluşturulmakta ve uygun boyutlarda parçalar alınarak bir elektrot gövdesine tutturulmaktadır. Bu yolla hazırlanan bir elektrot iç referans elektrot ve iç referans çözelti içermemektedir. Bu nedenle istenilen tipte ve boyutta hazırlanması oldukça zordur. Şekil 1.1’de klasik bir PVC-membran iyon seçici elektrot görülmektedir.



Şekil 1.1. Klasik bir PVC-membran iyon seçici elektrot

Laboratuvarda hazırlanan iyon seçici elektrotlar membran kokteylinin grafit katı hal kontak yüzeyine yapıştırılmasıyla hazırlanmaktadır. Bilinen yollarla hazırlanan PVC-membran elektrotlarla aynı performansı sergileyen bu tip elektrotlar bütünüyle katı-hal olduklarından her tip ve boyutta hazırlanmaya elverişlidirler.

Bir kimyasal sensör seçici bileşeni ile numuneden aldığı kimyasal bilgiyi, iletici bileşeni ile ölçülebilen bir büyüklüğe dönüştürebilen cihaz olarak tanımlanır. Sensörler ölçülen özellik ve bunun dönüştürülme işlemlerine göre termal, kütle, optik, manyetik ve elektrokimyasal sensörler olmak üzere beş ana sınıfta değerlendirilirler (Hulanicki ve ark., 1991).

Elektrokimyasal sensörler, analitin derişiminin hücredeki elektrik akımının veya potansiyelin ölçümü ve sinyal dönüştürme işlemlerine göre değerlendirildiği amperometrik ve potansiyometrik sensörler olarak iki ana sınıfta incelenmektedirler. Potansiyometrik sensör uygulamalarında, çözeltideki gruplar ile seçici özellik gösteren bileşenlerin kimyasal etkileşimleri sonucunda indikatör elektrot, referans elektroda karşı elektrokimyasal bir potansiyel gösterir. İndikatör elektrotun seçici bileşeni, ilgili türe duyarlı bir membrandır (Kormalı-Ertürün, 2006). Potansiyometrik sensörler sınıfında yer alan İSE'ler ilk olarak 1906'da Cremer tarafından tanımlanmıştır (Cremer, 1906). 1932 yılında Arnold Beckman'ın modern cam elektrodu geliştirmesi ile ticari olarak kullanım alanı bulmuşlardır (Frant,1994; Durgun,2013).

İSE alanındaki büyük gelişme bazı doğal antibiyotiklerin katyonları seçici olarak bağlayabilme özelliklerinin keşfedilmesi ile ortaya çıkmıştır. Stefenac ve Simon valinomisin, monaktin ve nonaktinleri sırasıyla potasyum, sodyum ve amonyum-seçici elektrotları geliştirmede kullanmışlardır (Stefenac ve Simon, 1966, 1967; Pioda ve ark., 1967; Pioda ve Simon, 1969 ).

Bunu izleyen yıllarda, Pressman (1949) tarafından iyonofor olarak tanımlanan başka bileşiklerin de iyonları seçici olarak bağlayabileceği ortaya çıkmıştır (Pressman ve ark., 1949; Durgun, 2013).

1960'lı yıllardan sonra, İSE'ler alanında büyük gelişmeler kaydedilmiş ve günümüze kadar 60'tan fazla tür için İSE tanımlanmıştır. Modern İSE larheparin ve protamin gibi poli iyonların (Qin ve ark., 2000; Shavarev ve Bakker, 2003), CO<sub>2</sub> , O<sub>2</sub> , SO<sub>2</sub> v.b. nötral türlerin (Collison ve ark., 1989; Ross ve ark.,1973; Severinghaus ve Bradley, 1958), su, amonyak, organik aminler, alkoller ve iyonik olmayan yüzey aktif maddelerin (Pressman ve ark., 1949) tayininde başarıyla kullanılmaktadır.

Membran elektrotların kimyası ve cevap mekanizmalarının aydınlatılması ile birlikte ilk klinik analizör 1972 yılında piyasaya sunulmuştur (Spichiger ve Keller, 1972). Günümüzde K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> ve Cl<sup>-</sup> iyonlarının klinik ölçümü için İSE'ler mevcuttur.

Sulu çözeltilerdeki iyonik türlerin derişimlerinin tayini, uygulamalı analitik kimyanın pek çok alanında (proses kontrolü, klinik, gıda, tarımsal, çevresel v.b. analizler) önemlidir. Potansiyometrik yöntemlerin, yaygın olarak kullanılan diğer enstrümantal yöntemlere göre pek çok avantajı vardır (Ceresa ve ark., 2001). AAS (Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi), ICP-MS (İndüklenmiş Çiftleşmiş Plazma-Kütle Spektroskopisi) v.b. yöntemlerle toplam iyon derişimleri ölçülebilirken İSE'lerle serbest iyon derişimleri ve aktiviteleri ölçülebilir. Bu özellik fizyolojik çalışmaların ve türleme çalışmalarının yapılmasına imkân verir (Radu, 2005). İSE'leri içeren sistemler diğer sistemlere nazaran çok daha düşük maliyetli, kurulumları ve kullanımları da basittir (Skoog ve ark., 2004).



İyon-seçici membranların temel seçici bileşenleri iyonofor olarak adlandırılan lipofilik kompleksleştirici maddelerdir. Bir iyonofor ortamdaki diğer iyonların varlığında, ilgilenilen iyonu seçici olarak bağlayabilme özelliğine sahiptir. Seçicilik, analit içindeki diğer iyonlarla zayıf, temel iyonlarla ise kuvvetli kompleksleşme ile sağlanır (Bakker ve ark., 1994; Mi ve Bakker, 1999; Bakker ve Meyerhoff, 2000). Lipofilik iyonoforun bağlama seçiciliği, membran içeriğinin iyon-değişimi seçiciliğini ortaya çıkardığından, uygun iyonofor kullanımı ile katyon ve anyon seçiciliğinde büyük ölçüde çeşitlilik sağlanır. Günümüze kadar geçen sürede iyonofor olarak doğada bulunan bazı antibiyotikler, oligoamitler ve taç eterler gibi büyük halkalı organik moleküller kullanılmıştır. Son 10-15 yılda analitik açıdan faydalı olan birçok iyonofor keşfedilmiştir, iyonofor keşifleri ile sürekli bir ilerleme olduğu görülmektedir. Bu tip iyonofor maddeler, günümüzde voltametrik/amperometrik ve optik sensörlerin üretiminde de kullanılmaktadır (Bakker ve Meyerhoff, 2000; Durgun,2013). İyonofor bazı İSE membranları genellikle lipofilik iyon değiştirici bölgeler, plastikleştirilmiş bir polimerik faz (PVC gibi) ve lipofilik veya kovalent olarak hareketsiz halde iyonofor madde içerir. Bu membranlar, biri iç elektrolit, diğeri numune çözeltisi içeren iki sulu çözelti arasına yerleştirilir (Kormalı-Ertürün, 2006; Radu, 2005).

Yüksek kütleyle sahip olan polivinilklorür (PVC) içeren membranlar; bis(2-etilhekzil) sebakat, nitrofeniloktileter, dibütilftalat gibi kaynama noktası yüksek sıcaklıkta olan organik sıvı maddeler ile plastikleştirme işlemi uygulanır. Plastikleştirici madde, camsı geçiş sıcaklık derecesini düşürür, iyonların dağılımını kolay hale getirmek için membranın polarlığını yükseltir ve gözenek sayısını artırarak iyonoforlara hareketlilik sağlar (Antonisse ve Reinhoudt, 1999; Choi ve Moon, 2001). Plastikleştiricinin membrana kazandırdığı bu özellikler sayesinde İSE'lerin cevap süreleri kısalır. Ancak, membrandan plastikleştiricinin ve beraberinde elektroaktif bileşenlerin zamanla numuneye sızması, dolayısıyla da elektrot ömrünün kısalması plastikleştirilmiş PVC membranların kullanımında en köklü sorundur. Bunun önüne geçmenin en nitelikli yolu, membran bileşiminde plastikleştirici kullanılmamasıdır. İnflamasyon yaratma riskinin yüksek olması sebebiyle, plastikleştiricinin sızması özellikle biyolojik ve klinik çalışmalarda istenmez. Ayrıca, plastikleştirilmiş membranların yapışma özellikleri iyi değildir. Dolayısıyla katı-hal elektrotlarının, İSFET (İyon Seçici Alan Etkili Transistör)

ve CHEMFET (Kimyasal Alan Etkili Transistör) lerin fabrikasyonunda zorluk yaratırlar. Yine de kaplanmış tel elektrotlara CWE ve CHEMFET gibi mikrosensörlere nispeten klasik İSE'lerin hacimce daha geniş membran yüzeyini içermeleri gibi üstün özellikleri vardır. Geniş yüzeyden sızma daha fazla sürede gerçekleşir ve membranın kullanım süresi artar. Yüksek elektrik iletkenliği ile su sevmeyen özellik içeren plastikleştiriciler membran üretiminde daha fazla tercih edilirler (Choi ve ark., 2005).

Analitik kimyacılar son yıllarda polar ve apolar özellikleri olan, uygun ve kaliteli olmaları nedeniyle büyük halkalı organik bileşikler sınıfında bulunan, Gutsche tarafından tanımlanan kaliksarenlerle de ilgilenmeye başlamışlardır (Gutsche, 1998; Ludwig, 2000). Kaliksarenlerdeki tekrarlanan grupların ve sübstitüentlerin miktarı değiştirilerek farklı özelliklere sahip olan kaliksarenler sentezlenir ve bu kaliksarenler bir çok tür ile 1:1 kompleks oluşturabilmektedirler. Çeşitli türevleri hazırlanabileceği ve üç boyutlu simetri içerdikleri için kaliksarenlerin iyonofor olarak kullanılmaları gün geçtikçe artmaktadır (Diamond ve ark., 1988; Cuningham ve ark., 1993; Diamond ve McKerverey, 1996; Lu ve ark., 2002; Kuruoğlu ve ark., 2003; Demirel ve ark., 2004; Yüzer, 2005; Erden ve ark., 2006; Kormalı-Ertürün ve ark., 2007).

Özetle, yeni türlere duyarlı elektrotların geliştirilebilmesi için yeni iyonoforların bulunması, polimerik membran özelliklerinin ve membran hazırlama tekniklerinin geliştirilmesi, tayin aralıklarının genişletilmesi, türleme çalışmaları ve farklı özelliklerde seçici (duyarlı) uçların hazırlanması İSE'lerin başlıca araştırma konuları haline gelmiştir.

## 2 GENEL BİLGİLER

### 2.1. Potansiyometri

Potansiyometri yaygın kullanım alanına sahip olan analitik bir metottur. İndikatör ve referans olmak üzere iki elektrot yardımıyla elektro aktif bir tür içeren hücre potansiyelinin ölçülmesine potansiyometri denir. Yirminci yüzyılın ortalarına kadar potansiyometriden, sadece titrimetrik analizlerde dönüm noktası belirlenmesi amacıyla yararlanılmaktaydı. Fakat son yıllarda, bir iyon veya moleküle karşı seçicilik gösteren bir elektrotun potansiyelinin ölçülmesiyle bu türün derişimi veya aktivitesi de tayin edilebilmektedir. Potansiyometrik bir hücrenin bileşenleri, indikatör elektrot, referans elektrot ve tuz köprüsüdür (Evans, 1991; Yüzer, 2005).

Potansiyometrik ölçümlerin yapılabilmesi için, ortamdaki hücrelerden birinin potansiyeli sabit tutularak, diğer hücrede meydana gelen değişime karşı potansiyeldeki değişim ölçülür. Burada potansiyeli sabit kalan hücre referans elektrot olarak adlandırılır ve referans elektrot analit çözeltisinin bileşiminden bağımsız olarak sabit elektrot potansiyeline sahip bir yarı-hücredir. İdeal bir referans elektrot, analit çözeltisinin bileşiminden hiç etkilenmeyen bir potansiyele sahiptir. İdeal bir referans elektrot, tersinirdir ve nernst eşitliğine uygunluk gösterir, tekrar ölçümlerinde değişmeyen bir potansiyeli vardır ve az miktarda bir akıma maruz kaldıktan sonra gerçek potansiyeline döner. Çizelge 2.1’de yaygın olarak kullanılan bazı referans elektrot tipleri, yarı hücre şemaları ve elektrot reaksiyonları verilmiştir (Skoog ve ark., 2004; Yolcu,2008).

Sulu ve susuz çözeltilerde kullanılmak üzere çok sayıda referans elektrot üretilmiştir. Literatürde bu konu ile ilgili, detaylı incelemeler mevcuttur. Genel olarak referans elektrot seçiminde laboratuvar ortamında yapılan deneysel sebepler rol oynar. Susuz çözeltilerde işlem yapılırken referans elektrottan çözeltiye su sızması istenmez. Bu durumda,

$\text{Ag}/\text{Ag}^+$  (0.01M  $\text{CH}_3\text{CN}$  içinde) şeklinde bir elektrot tercih edilmelidir.

Çizelge 2.1. Bazı referans elektrot tipleri, yarı hücre şemaları

| Referans Elektrot             | Hücrenin Şematik Gösterimi                                                   | Hücre Reaksiyonu                                                                                     |
|-------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Gümüş, Gümüş Klorür Elektrot  | KCl (doygun), AgCl (doygun) /Ag                                              | $\text{AgCl (k)} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag (k)} + \text{Cl}^-$                           |
| Doygun Kalomel Elektrot       | KCl (doygun)/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (doygun)/Hg                     | $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \text{ (k)} + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Hg (k)} + 2\text{Cl}^-$     |
| Civa, Civa(I) Sülfat Elektrot | K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (doygun) /Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Hg | $\text{Hg}_2\text{SO}_4 \text{ (k)} + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Hg (s)} + \text{SO}_4^{2-}$ |

İndikatör elektrot analit iyonunun aktivitesindeki değişime hızlı ve tekrarlanabilir cevap veren elektrottur. Hiç bir indikatör elektrot cevabı mutlak anlamda spesifik olmamakla beraber, günümüzde mevcut birkaç elektrot dikkate değer biçimde seçicilik gösterir. İndikatör elektrotlar üç çeşittir. Bunlar, metalik indikatör elektrotlar, membran indikatör elektrotlar, iyon seçici alan etkili transistörlerdir (Skoog ve ark., 2004; Yolcu,2008). Bu tez de çalışılan elektrot türü, membran indikatör elektrottur. Bu yüzden sadece membran indikatör elektrot hakkında bilgi verilecektir.

## 2.2. İyon Seçici Elektrotlar

İyon seçici elektrotlar (İSE) genellikle, bir türün geçişine izin veren katı veya sıvı fazdan oluşan elektrokimyasal membranlardır. Membran fazının özellikleri, bileşimine ve çeşitli iyonları geçirme hızına bağlıdır. Bu elektrotlar membranla temas halinde olan, bileşimi sabit iç dolgu çözeltisinden ve iç referans elektrottan meydana gelir. İSE, membranın seçici davrandığı iyonları bulunduran bir çözeltiye daldırıldığında, iyonlar yüksek derişimli çözeltiden düşük derişimli çözeltiye geçmek için membrana doğru hareket ederler (Ma ve Hassan 1982;Yüzer, 2005;Yıldız, 2011). Böylece sıvı temas potansiyeli veya difüzyon potansiyeli olarak bilinen bir potansiyel ortaya çıkar ve membranın her iki tarafında bir elektriksel çift tabaka oluşur. Benzer potansiyel, membranın iç yüzeyi ile iç dolgu çözeltisi arasında da meydana gelir.

Solvatize olmuş iyon ( $n_i$ ) ile membranla bağ yapmış iyon ( $n_m$ ) arasındaki elektrokimyasal potansiyel farkı sıfır olduğu zaman, çözelti ve membran fazı arasında bir denge kurulur, bu anda çözeltideki kimyasal potansiyel 2.1'deki gibi verilir;

$$\mu_i = \mu + nF\Psi_i \quad 2.1$$

Membran yüzeyindeki potansiyel ise 2.2'deki gibi verilir;

$$\mu_m = \mu + nF\Psi_m \quad 2.2$$

Burada;  $\mu_m$  membran potansiyeli,  $\mu$  kimyasal potansiyel,  $n$  analitik iyonun yükü,  $F$  faraday sabiti,  $\Psi$  galvanik potansiyeldir.

Denge durumunda;

$$\mu_i = \mu_m$$

dir, böylece

$$\mu_i + nF\Psi_i = \mu_m = \mu + nF\Psi_m \quad 2.3$$

$$nF(\Psi_m - \Psi_i) = \mu_i - \mu_m = \mu_i^0 - \mu_m^0 + RT\ln\left(\frac{a_i}{a_m}\right) \quad 2.4$$

olur. Burada  $\mu_i^0$  standart kimyasal potansiyeldir. Gerekli düzeltmeler uygulandıktan sonra eşitlik aşağıdaki hali alır.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_i)}{(a_m)} \quad 2.5$$

2.5'te  $E$ , elektrot potansiyeli,  $E^0$  standart elektrot potansiyeli,  $(a_i)$  ve  $(a_m)$  sırasıyla çözeltideki ve membran fazındaki iyon aktiviteleridir. Elektrotun iç dolgu çözeltisinin bileşimleri sabit olduğu için böyle bir yarı hücrenin potansiyeli deney çözeltisindeki iyon aktivitesine bağlıdır. Bu durumda eşitlik;

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln(a_i)$$

2.6

Analit çözeltisinin bileşimine bağlı olanlar hariç bütün temas potansiyellerinin net hücre potansiyeline katkısı sabit olarak kabul edilir. Dolayısı ile ölçülen hücre potansiyeli deney çözeltisindeki analitin aktivitesindeki değişime bağlı olarak değişiklik gösteren bir değerdir.

### 2.3.İyon Seçici Elektrot Tipleri

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

Çalışmalarımızda polimer-membran elektrotlar hazırlandı.

#### 2.3.1. Polimer-membran elektrotlar

Seçici ve iletici bileşen olmak üzere iki bileşene sahip olan kimyasal sensörlerde seçici bileşendeki bilgi, iletici bileşen aracılığıyla ölçümü yapılabilen bir büyüklüğe dönüştürülür. Bu sensörlerde seçici bileşenin tayin edilen türe karşı seçicilik göstermesi istenirken iletici bileşenin seçicilik göstermemesi beklenir.

Potansiyometrik sensörlerde, seçici bileşenler ile çözeltideki yüklü türler kimyasal etkileşimleri sonucunda bir indikatör elektrot, referans elektroda karşı elektrokimyasal bir potansiyel gösterir. Potansiyometrik indikatör elektrotun seçici bileşeni bir iyon seçici membran olabilir. Bu membran ya inorganik bir tuz ya da iyonofor içeren organik polimerik bir matriksten oluşabilir. İyonoforlar, analiti tersinir bir şekilde seçici olarak

bağlayarak membrana seçicilik kazandırır ve potansiyometrik sensörlerin gelişiminde önemli bir rol oynarlar.

Faz sınırı potansiyel modeli, kinetik model (iyon aktarım modeli) ve membran-ara yüzey modeli (boşluk yükü modeli) olmak üzere üç farklı model kullanılarak iyon seçici elektrotların cevabı açıklanmıştır (Morf, 1981).

Membran ara yüzey modeli, numune-membran ara yüzeyindeki faz sınır potansiyelinin bu yüzeydeki iyon seçici yük ayrımından kaynaklandığını vurgular. Faz sınırı potansiyeli modeli, her bir fazın içindeki termodinamik dengeler ve elektro nötrallik koşulunu kullanarak ve iki faz arasında kinetik süreçlerin hızlı olduğunu farz ederek, potansiyelin sulu faz ve organik membran fazının ara yüzeyinde meydana geldiğini ortaya koyar. Bu model, numune-membran ara yüzeyi boyunca iyonların kendiliğinden denge oluşturacak şekilde dağılmasını, doğrudan faz sınır potansiyeli ile ilişkilendirir. Kinetik modelde ise, membran boyunca iyon aktarımı gereklidir ve seçicilikler iyon hareketliliklerine bağlıdır (Nägele ve ark., 1999).

#### **2.3.1.1. Polimer membran elektrotların cevabına iyonoforun etkisi**

Polimerik membran elektrot türlerinin seçici özelliğinden, iyonofor madde sorumludur. İyonoforlar, lipofilik kompleksleştirici türde maddelerdir. Lipofilik iyonoforun bağlama seçicilik özelliği, membranın iyon-değişimi seçicilik özelliğini ortaya çıkardığından, uygun olan bir iyonofor seçimi, anyon ile katyon seçiminde çeşitlilik sağlar. Son on beş yılda çok sayıda yeni ve analitik açıdan faydalı olan iyonofor keşifleri yapılmıştır. Bu keşifler sayesinde bu alanda sürekli bir ilerleme kaydedilmiştir. Günümüzde, benzer membran malzemeleri içeren optik ve voltametrik/amperometrik sensörlerin üretiminde de bu iyonoforlar kullanılmaktadır (Bakker ve Meyerhoff, 2000).

#### **2.3.1.2. Polimer membran elektrotların cevabına plastikleştiricilerin etkisi**

Yüksek molekül ağırlığına sahip olan polivinil klorür (PVC) içeriğine sahip olan membranlar genellikle o-NPOE, bis(2-etilhekzil) sebakat veya dibütilftalat gibi yüksek kaynama noktasına sahip olan organik sıvılar ile plastikleştirilme işlemi uygulanır.

Plastikleştiriciler, camsı geçiş sıcaklık derecesini düşürerek iyonların dağılımını kolay hale getirmek için membranın polarlığını arttırmırlar ve iyonoforlara girişkenlik sağlarlar (Antonisse ve Reinhoudt, 1999; Cepliner, 2010). Plastikleştirilmiş PVC membranların kullanılmasındaki en büyük problem zamanla membrandan numuneye plastikleştiricinin ve elektroaktif bileşenlerin sızmasıdır. Sızmayı önlemek için en uygun yol membranda plastikleştiricinin kullanılmamasıdır. Ancak plastikleştiricinin kullanılmaması, PVC polimerinden dolayı pek çok durumda membranın analit iyonlarını geçirebilecek gözenekli bir yapıya sahip olmasını önler (Choi ve Moon, 2001). Kaplanmış tel elektrotlar (CWE) ve kimyasal alan etkili transistörler gibi mikrosensörler ile kıyaslandığında geleneksel İSE'ler, daha geniş membran yüzeyine sahip olma gibi bir üstünlüğe sahiptirler. Membran bileşenlerinin geniş yüzeyden sızması daha fazla süre alacağından membranın kullanım ömrü artar. Membran yapımında yüksek elektrik geçirgenliğine ve hidrofobik özelliğe sahip olan plastikleştiriciler (dibütilftalatgibi) daha fazla tercih edilirler (Choi ve ark., 2005).

#### **2.3.1.3. Polimer membran elektrotların cevabına iletkenlik arttırıcının etkisi**

İyon-seçici membranların iyon değıştirci özelliklere sahip olmaması, onların İSE'lerde görev yapmasına engel olur. Numunelerin yalnızca basit elektrolitler içermesi durumunda, nötral iyonofor esaslı sıvı ve polimerik olan membran elektrotlarda iyonik safsızlık içeren ya da belirli bir amaçla eklenmiş lipofilik iyon değıştircileri içermeyen membranların, derişimden bağımsız olan bir davranış sergilediğı laboratuvar ortamında deneysel olarak ispatlanmıştır (Bühlmann ve ark., 1995). Sonuç olarak, nötral iyonoforlara dayanan katyon-seçici sistemler için tetrafenil borat türevi tuzların; anyon-seçici membranlar için ise lipofilik kuaterner amonyum tuzlarının kullanım alanı genişlemiştir. Membran seçiciliğinin daha iyi hale gelmesi için yapılan çalışmalarda, tuzların derişimlerinin iyonofora bağı olarak ayarlanmasının son derece etkili olduğu gözlenmiştir. Optimum membran bileşimlerini belirlemekte bu bilgiden faydalanılmaktadır (Eugster ve ark., 1991).

Yüklü iyonoforlu (iyonoforun kompleksleşmemiş şekli) İSE'leri nötral iyonoforlu İSE'lerle karşılaştırıldığında membranda iyonik bölgeler olmadan da analit iyonuna



cevap verebilirler. Ancak, son yıllarda lipofilik iyonik bölgelerin kullanımının artmasıyla, elektriksel olarak yüklü iyonoforlara dayanan membranların seçiciliklerinin geliştirilebileceği ortaya çıkmıştır. Analit iyonu ile aynı yükte iyonik bölgeler eklenerek pek çok tek yüklü iyonofor esaslı elektrot için, tek yüklü analit iyonu seçiciliklerinin geliştirilebileceği belirtilmiştir. Son yıllarda yüklü iyonoforların ve tek yüklü bozucu iyonların ortamdaki varlığında, analite zıt yükteki iyonik bölgelerin kullanılmasıyla çok yüklü iyonlar için yüksek bir seçicilik elde edilebileceği ortaya konmuştur. Aynı şekilde, analit ile zıt yükteki iyonik bölgeler, analitle aynı yükteki bozucu iyonlara oranla analit iyonlarıyla düşük stokiometride kompleksler yaparsa, bu iyonik bölgeler yüklü taşıyıcı bazlı İSE'lerin seçiciliğini geliştirebilirler (Bakker ve ark., 1999).

Çok sayıda farklı iyonofor ilave edilen lipofilik bölgelerin seçiciliği düzeltilmediğini ortaya koyan karmaşık modlu cevap fonksiyonu verir (Badr ve ark., 1995). Örneğin asidik ve bazik özelliğe sahip olan bir  $H^+$  taşıyıcısı, farklı iyonik bölgelere sahip olan İSE membranlarında çeşitli pH cevapları alınabilir. Diğer bir yandan iletkenlik artırıcısı içermeyen membranlar bazen büyük dinamik aralıkta yarı-nernstik cevap eğilimi gösterebilir (Yanming ve ark., 1998). Bazı sistemler ise duyarlılığı yükseltmek için çifte-nernstik cevap eğilimleri verecek şekilde düzenlenebilir (Amemiya ve ark., 1998). Bunların dengeyi doğrudan etkilemesi yanında, iyonik uçlar, iyonik şiddetin değişiminden de etkilenirler. Düşük polariteli membranlarda, tetraalkil amonyum, tetrafenil borat gibi lipofilik bir inert elektrolit ilave edilmesiyle iyonik şiddetin artırılmasının, tek yüklü iyonlardan çok çift yüklü iyonların seçiciliği üzerinde daha iyi sonuçlar alındığı gözlenmiştir (Nägele ve ark., 1998). Faz sınırı potansiyel modeli bu olayları açıklamada yeterli bir modeldir. Yapılan son çalışmalar da, iyon seçici membranların potansiyometrik cevabını ölçmede iyonoforun tek başına etkili olmadığı açıkça görülmüştür.

#### **2.3.1.4 Polimer membran elektrotların cevabına polimer desteğin etkisi**

Polimerik iyon seçici elektrot membranlarında destek maddesi olarak, polivinilklorür (PVC), silikon kauçuğu ve poliüretan esaslı polimer maddeler kullanılır (Choi ve ark., 2005).Yapılan çalışmalarda karboksilat grupları (PVCCOOH) içeren kimyasal olarak

değişmeye uğramış bazı PVC'lerin, saf PVC'den daha etkili polimer destek oldukları söylenmektedir. PVC-COOH'nin ayrışma sürecinde plastikleştirici polaritesinin olduğu kadar deney çözeltisinin pH'sının da önemli olduğu gözlenmektedir (Lindner ve ark., 1988, Lindner ve ark., 1993; Cosofret ve ark., 1994).

Dayanıklı iyon seçici membranların geliştirilmesi için siloksan polimerlerin kullanımının etkili olduğu düşünülmektedir. Plastikleştirici ilavesi ile elastomerik özellikleri çok iyi bir hale gelen bu polimerlerin biyo uygulanabilirlik açısından silikon yüzeylerine tutunmaları PVC membranlarındakinden daha iyidir. Oda sıcaklığında vulkanize edilen Bayer's Silopren ve DOW Corning 3140RTV gibi birkaç ticari silikon kauçuk bu amaçla kullanılmaktadır. Bu grupta yer alan polimerlerden biri olan poli(dimetilsiloksan) çok düşük bir polariteye sahiptir ve bu polimer iyonların membran fazında yeterince iyi dağılmasına engel olur. Bunun sonucunda da membran direnci yüksek olur. Daha lipofilik iyonik katkıların ilavesiyle membran direncinde az da olsa bir azalma gözlenir. Ancak bu durum, yaygın elektroaktif türlerin çözünürlüğünü düşürebilir. Membran polaritesini yükseltmek ve buna bağlı olarak iyonoforun çözünürlüğünü iyileştirmek için bir başka yol da membrana plastikleştirici ilave edilmesidir. Ancak, bu tip membranların dayanıklılıkları plastikleştiricinin belli miktardaki dağılımından dolayı düşmüştür ve bu durum dayanıklılıkta polisiloksanların avantajlarını büyük ölçüde azaltmaktadır.

Polisiloksan iskelet yapısına polar sübstitüentlerin bağlanması, polisiloksan membranların polaritelerini arttırmak için kullanılan alternatif bir yoldur. Bu amaçla polisiloksanlara, nispeten polar siyano propil grupları yüksek yüzdeyle bağlanabilmektedir. Elde edilen direnç ölçümleri, sadece % 3 mol siyanopropil sübstitüent içeren polisiloksanın ticari poli(dimetilsiloksan)'dan yapılan membranlardan 10-20 kez daha düşük membran direncine sahip olduğunu göstermiştir. Siloksan zincirlerinin çapraz bağlanmasıyla polisiloksan membranlarda yeterli bir mekaniksel kararlılık elde edilir (Antonisse ve Reinhoudt, 1999; Cepliner, 2010).

## **2.4. İyon-Seçici Elektrotların Performansına Etki Eden Faktörler**

### **2.4.1. Cevap zamanı**

İyon-seçici elektrotlarda cevap zamanı genel olarak membranın duyarlı olan kısmı ile çözeltideki iyonun dengeye gelmesi için geçen zamandır.(Buck ve Lindner, 1994; Yolcu, 2008)

Girişim yapan iyonik maddeler, bir Nernst potansiyel farkı oluşabilmesi için yer değiştirmesi gereken iyonların aktif elektrot yüzeyine ulaşmalarını geciktirir ve cevap zamanını etkiler.

### **2.4.2. Tayin limiti**

İyon-seçici elektrotların, membran ara fazında ölçülebilir bir potansiyel farkı oluşturan en düşük iyon derişimine tayin limiti denir (Buck, ve Lindner, 1994; Yolcu, 2008).

İyon-seçici elektrot için tayin limiti  $10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> seviyelerindedir. Bazılarında ise  $10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup> sınırlarına kadar düşebilir. Bu sınırlar, ortam içinde girişim yapan iyonlar ve moleküller ile ters yönde etkileşime girebilirler (konsantre sulu çözeltelerde su molekülleri iyonların hidrofobik membrana girişini engeller ve tayin limiti ters yönde etkilenir).

### **2.4.3. Seçicilik**

Seçicilik, numune karışımında bulunan diğer türlerden etkilenmeden tayin edilebilme özelliğidir. Seçicilik belirlemelerinde kullanılan seçicilik katsayıları uygulanan yöntemin seçiciliğini göstermek için sayısal ölçüt olarak kullanılabilir. Bu kullanım en fazla iyon seçici elektrotlarda yaygındır.

Potansiyometrik analizlerde kullanılan elektrotlar sadece tek bir iyon için duyarlı değildir. A iyonunu ölçmek için kullanılan bir elektrot B iyonuna da duyarlı olabilir.

Diğer iyonların varlığı elektrot performansını önemli ölçüde zayıflatır. Bu iyonların girişimi, elektrot membranının yapısına bağlı olarak çeşitli şekillerde olabilir.

Seçicilik ilk kez Nicolsky tarafından hidrojen ve sodyum iyonlarına duyarlılık gösteren cam elektrot için kullanılmış ve 2.7’de verilmiştir. Pek çok İSE çoğunlukla 2.7’ye uygun davranır (Durgun, 2013).

$$E = E^0 + \frac{0,0592}{n} \log[a_x + \sum(k_{xy}^{pot} a_y^{nx/ny})] \quad 2.7$$

$a_x$  = Ölçülecek iyonun aktivitesi

$a_y$  = Girişim yapan iyonun aktivitesi

$n_x, n_y$  = Her bir türün yükü

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

Denklem, bir elektrotun ölçülecek iyonu X’e ve bütün girişim yapan iyonlara karşı cevabını gösterir. Elektrotun farklı iyonik türlere karşı duyarlılığı seçicilik katsayısı ile belirlenir.

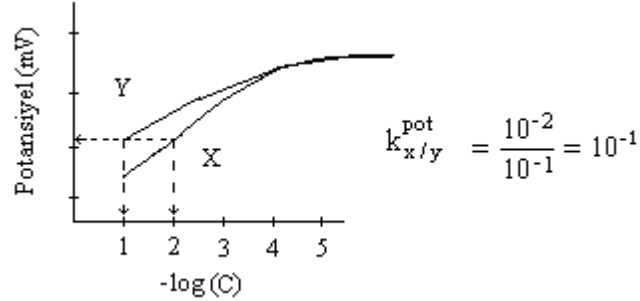
$$k_{xy}^{pot} = \frac{y'ye\ duyarlılık}{x'e\ duyarlılık} = a_x / a_y^{nx/ny} \quad 2.8$$

Seçicilik katsayısı ( $k_{x,y}^{pot}$ ) arttıkça elektrotun ölçülecek iyon duyarlılığı azalır ve  $\log a_x$ -potansiyel grafiği yataya doğru gider. Girişim yapan iyonun yokluğunda Nernst değişimi gözlenir. Seçicilik katsayısı;

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

Seçicilik katsayısının hesaplanmasında yukarıdaki metotlardan her üçü de kullanılabilir. Bizim çalışmamız da ayrı çözelti metodu kullanılarak sonuç alındı. Ayrı çözelti metodunda, elektrotun hem ana iyon karşı hem de girişim yapan iyon karşı

kalibrasyonu alınır ve aşağıdaki şekilde de gösterildiği gibi kalibrasyon grafikleri karşılaştırılarak seçicilik katsayısı hesaplanabilir.



Şekil 2.1. Seçicilik katsayısının kalibrasyon grafiği ile gösterimi

#### 2.4.4. Tekrarlanabilirlik

Hazırlanan kimyasal sensörlerin tekrarlanabilir sonuç vermesi analiz işlemlerinde hataların en aza indirilmesi ve analizin güvenilirliğinin yüksek olması anlamına gelir. Tekrarlanabilirlik, farklı derişimlerdeki standart çözeltelerde elektrotun uzaklaştırılıp yıkandıktan sonra tekrar çözeltilere daldırılmasıyla sergilediği bir seri potansiyel değerlerinin standart sapması olarak verilebilir (Coldur ve ark.,2008; Cepliner, 2010).

#### 2.4.5.Doğrusal çalışma aralığı

IUPAC' a göre bir hücrenin, potansiyel değişimine karşı iyonik aktivite cevabının logaritmasının grafiğinden elde edilen alt ve üst tayin sınırları arasında bulunan cevap aralığı bölgesi doğrusal çalışma aralığı olarak tanımlanır (Anonymous, 1994). Bu çalışma aralığının geniş olması İSE'lerde tercih edilen bir durumdur. Çalışma aralığının geniş olması, düşük derişim bölgesine (alt tayin sınırı) doğru olursa pahalı ve karmaşık cihazlar kullanılarak yapılan eser analiz tayinlerinde İSE'lerin kullanımını daha da önemli hale getirir. İSE kalibrasyon eğrilerinde  $10^{-1}$ – $10^{-5}$ M aralığında doğrusal bir cevap gözlenirken son yıllarda yapılan çalışmalar ile birlikte bu doğrusal aralığı daha düşük derişim bölgesine doğru götürmek amaçlanmaktadır (Kaplan, 2007).

#### 2.4.6. Kullanım ömrü

Bir İSE için kullanım ömrü en önemli karakteristik özelliklerden birisidir. Elektrotların kullanım ömürleri Nernst cevabı sergiledikleri süre olarak bilinir (Erdem, A. ve ark., 2000). Elektrotların kullanım ömürleri on katlık derişim değişiminde belirli periyotlarla sergiledikleri potansiyel farklar incelenerek belirlenir. Ölçülen bu potansiyel farklar kullanılarak zamana karşı grafikler oluşturulur. Eğimde önemli bir farkın meydana geldiği süre, kullanım ömrü olarak verilebilir (Ngeontaea. ve ark., 2008; Cepliner, 2010).

#### 2.4.7. pH çalışma aralığı

Elektrotların pH çalışma aralığı belirlenirken genellikle elektrotun seçici davrandığı iyonun derişimi sabit olacak şekilde pH 2-12 arasında değişen tampon çözeltileri hazırlanır. Bu çözeltilerin potansiyelleri ölçülür. Potansiyelde fazla bir değişmenin gerçekleşmediği aralık elektrotun pH çalışma aralığı olarak kabul edilir.

#### 2.4.8. İyon seçici elektrotların avantaj ve dezavantajları

##### *Avantajları*

- Elektrotlar, pek çok kimyasal tür için geniş bir derişim aralığında doğrusal olarak değişim gösterirler.
- Bilinmeyen numunenin bozulmasına neden olmazlar. Sadece numuneyi ihmal edilebilir ölçüde kirletirler.
- Spektrofotometrik ölçümlere uygun olmayan, koyu renkli ve bulanık çözelti elektrotlarla kolaylıkla ölçülebirlirler.
- Elektrotların cevap süreleri genellikle kısadır (saniye ve dakika seviyelerinde). Bu nedenle klinik ve endüstriyel numunelerin tayininde kullanılırlar.
- Elektrotlar, kromatografik ve akış enjeksiyon analiz yöntemlerinde detektör olarak kullanılabilirler.
- Özel olarak hazırlanan elektrotlar ile canlı hücrelerin içi gibi, değişik yollarla ulaşılamayan zor ortamlarda ölçüm yapılabilir.

- Hazırlanması, kullanılması kolay ve ekonomiktir. Tamamıyla katı hal kontak dolgulu modelleri sağlam ve kararlıdır.

#### *Dezavantajları*

- Elektrotları hazırlarken ve elektrotlarla çalışılırken olumlu sonuç elde edebilmek için çok dikkatli olmak gerekir.
- İyon seçici elektrotlarla yapılan ölçümlerin kesinliği nadiren % 1 den daha iyi olup, genellikle daha düşüktür.
- Elektrotlar, potansiyellerin kararsız olmasına ve kaymasına yol açacak şekilde, proteinler ve diğer organik maddeler vasıtasıyla kirlenebilirler.
- Elektrotlar kompleks halinde olmayan iyonlara cevap verirler. Bu nedenle iyon seçici elektrotlarla yapılan ölçümler, ortamda ligant bulunmamasını, varsa da var olan ligantların maskelenmesini gerektirir.
- Bazı iyonik türler girişim yapar veya elektrotları zehirlerler.
- Analiz işlemlerinin doğruluğu açısından ölçümler esnasında ortamın iyonik şiddeti sabit tutulmalıdır.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

|                                                                        |           |                     |
|------------------------------------------------------------------------|-----------|---------------------|
| ▪ Asetonitril                                                          | (Merck)   | (Analitik saflıkta) |
| ▪ Tetrahidrofuran                                                      | (Merck)   | (Analitik saflıkta) |
| ▪ Sodyum hidroksit                                                     | (Merck)   | (Analitik saflıkta) |
| ▪ Potasyum bromür                                                      | (Merck)   | (Analitik saflıkta) |
| ▪ Potasyum hidroksit                                                   | (Merck)   | (Analitik saflıkta) |
| ▪ Magnezyum nitrat                                                     | (Merck)   | (Analitik saflıkta) |
| ▪ Tetradodecylamonyum bromür                                           | (Fluka)   | (Analitik saflıkta) |
| ▪ Dibutylftalat (DBF)                                                  | (Aldrich) | (Analitik saflıkta) |
| ▪ Nitrofeniloktil eter (o-NFOE)                                        | (Fluka)   | (Analitik saflıkta) |
| ▪ Bis(2-etilhekzil) sebakat                                            | (BEHS)    | (Analitik saflıkta) |
| ▪ Potasyum tetrakis(4-klorofenil)borat (KTPClPB)                       | (Fluka)   | (Analitik saflıkta) |
| ▪ Polivinil klorür (PVC) (yüksek molekül ağırlıklı)                    | (Fluka)   | (Analitik saflıkta) |
| ▪ Dibenzo-18 crown-6                                                   | (Fluka)   | (Analitik saflıkta) |
| ▪ Tetradodesilamonyum bromür                                           | (Fluka)   | (Analitik saflıkta) |
| ▪ Çinko nitrat                                                         | (Merck)   | (Analitik saflıkta) |
| ▪ Amonyum standart çözeltisi                                           | (Merck)   | (Analitik saflıkta) |
| ▪ Brom standart çözeltisi                                              | (Merck)   | (Analitik saflıkta) |
| ▪ Klor standart çözeltisi                                              | (Merck)   | (Analitik saflıkta) |
| ▪ Kromat standart çözeltisi                                            | (Merck)   | (Analitik saflıkta) |
| ▪ Flor standart çözeltisi                                              | (Merck)   | (Analitik saflıkta) |
| ▪ Nitrat standart çözeltisi                                            | (Merck)   | (Analitik saflıkta) |
| ▪ Nitrit standart çözeltisi                                            | (Merck)   | (Analitik saflıkta) |
| ▪ Sodyum standart çözeltisi                                            | (Merck)   | (Analitik saflıkta) |
| ▪ Sülfat standart çözeltisi                                            | (Merck)   | (Analitik saflıkta) |
| ▪ Grafit                                                               |           |                     |
| ▪ Deiyonize su (Milli-Q Millipore 18.2 MΩ cm <sub>1</sub> resistivity) |           |                     |



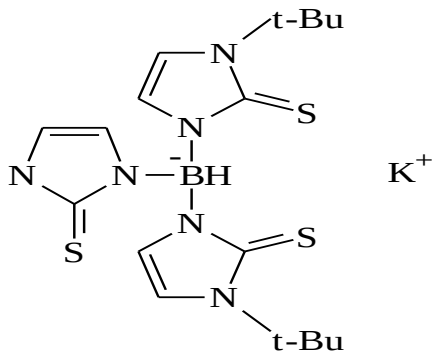
Katı-hal kontakların hazırlanmasında kullanılan epoksi (Macroplast Su 2227) Henkel (İstanbul A.Ş.) ve sertleştirici (Desmodur RFE ) Bayer AG (Germany) firmasından temin edildi.

### 3.1.2. Kullanılan cihazlar

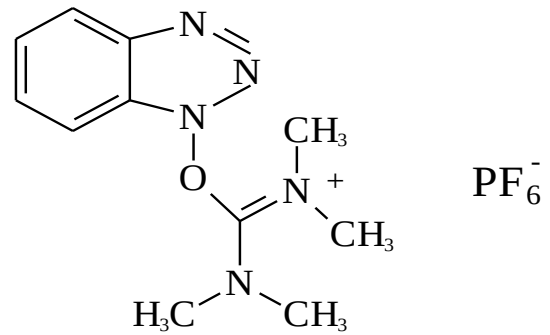
- Potansiyometrik Detektörler (Laboratuvar Yapımı)
- Terazı [Vibra T6110 Model, 220g x 0,0001g]
- Referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot kullanıldı.
- Potansiyometrik ölçümler, laboratuvar yapımı (İsedo Medikal Cihaz) bilgisayar kontrollü potansiyometrik ölçüm sistemi kullanılarak yapıldı.
- pH metre

### 3.1.3. Kullanılan iyonoforlar

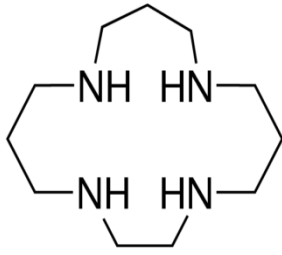
İyonofor bileşikler Fluka firmasından satın alındı.



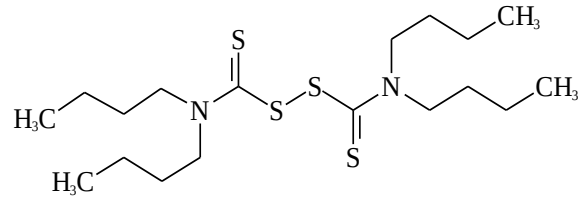
Potasyum hidro tris (N-ter-butıl-2-tioimidazolil) borat



O-(6-Klorobenzotriazol-1-yl)-N,N,N',N'-tetrametil uronium hekza florofosfat



1,4,8,12-Tetra aza siklo penta dekan



Tetrabutyl tiuram disulfid

### 3.2. Yöntem

Çinko iyonuna duyarlı potansiyometrik sensörlerin hazırlanması için ilk olarak, kompozit katı-hal kontak  $Zn^{2+}$  duyarlı elektrotlar hazırlandı. Hazırlanan katı-hal kontak elektrotlar, ayrı olarak farklı oranlarda hazırlanan çinko iyonuna duyarlı membran bileşenine daldırılarak belirli kalınlıkta katı kontak yüzeyin kaplanması sağlandı ve sensörlerinin yüzeyi kuruyuncaya kadar karanlıkta (yaklaşık 4-5 saat oda sıcaklığında) saklandı. Bu şekilde hazırlanan katı-hal kontak çinko-seçici potansiyometrik sensörler,  $Zn^{2+}$  çözeltilerinde test edilerek karakteristik özellikleri incelendi. Ölçümler çinko iyonunun  $1.0 \times 10^{-1}$ - $1.0 \times 10^{-5}$  mol  $L^{-1}$  çözeltileri kullanılarak yapıldı ve ölçüm alınırken, seyreltik çözeltilerden derişik çözeltilere doğru bir sıra takip edilerek veriler alındı. Her ölçümden önce indikatör elektrot ve referans elektrot çifti deiyonize su ile yıkandı. Her ölçüm için yeni bir sensör hazırlanmadı. Bir sensör birden çok kez ölçümde kullanıldı.

#### 3.2.1. Elektrotların hazırlanması

Çinko iyonuna duyarlı olabilecek tümüyle katı hal kontak PVC potansiyometrik membran elektrotları hazırlanması iki aşamada gerçekleştirildi. İlk önce katı hal kontaklar hazırlandı. Daha sonra da farklı bileşenlere sahip membran çözeltileri hazırlandı.

Katı-kontak kompozisyonu; THF çözücüsü içerisinde karıştırılarak hazırlanan katı-hal kontakt karışımı % 35 (w/w) epoksi, % 50 (w/w) grafit ve % 15 (w/w) sertleştirici



### 3.2.3. Potansiyometrik tayin prensibi

Modern bir iyon seçici elektrotta, iyon seçici membran iyonların iç standart ve test çözeltisini birbirinden ayırır. Elektronlar, iyonlar ve test edilen iyonun yüklü ya da nötral kompleksleri, membranın iç kısımlarına doğru iç standart çözeltinin kompozisyonuyla orantılı olarak taşınırlar. Böylece oluşan elektrostatik potansiyel (EMF), standart referans yarı hücresiyle membran yarı hücresi birleştirilerek ölçülür. Bir iyon seçici elektrot hücresindeki potansiyel değişimi şematik olarak aşağıdaki gibi gösterilebilir (Morf ve Simon, 1982).

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

veya;

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

Bir elektrotun potansiyel farkı ( $E$ ) Nernst Eşitliği ile ifade edilmiştir.

$$E = E^0 \pm \frac{RT}{nF} \ln(a_i) \quad 3.1$$

3.1'de  $E$ ; İndikatör elektrot potansiyeli,  $E^0$ ; standart hücre potansiyeli,  $R$  (8.3145),  $T$  (25 °C) ve  $F$  (96485 C.mol<sup>-1</sup>) ; sabit sayılar,  $a_i$ ; elektrotta hissedilen iyon aktivitesi,  $n$ ; reaksiyonda alınıp verilen elektron sayısı veya membran elektrotta aktif iyon yüküdür.

Eğer iyon aktivitesi  $a_1$  den  $a_2$  ye değişiyorsa potansiyel değişimi aşağıdaki gibi olur.

$$E = E^0 \pm \frac{RT}{nF} \ln(a_2/a_1) \quad 3.2$$

3.2'ye göre, çözeltide iyon aktivitesinin artması sonucu elektrotun cevabı logaritmik olarak gözlenir.

Eğer ölçümler 25 °C de alınırsa Nernst eşitliği aşağıdaki gibi olur.

$$E = E_{sbt}^0 \pm \frac{0,0592}{n} \log \frac{a_2}{a_1} \quad 3.3.$$

Buna göre, 25 °C de  $E - \log a_i$  ilişkisinin teorik değişimi  $n$  yüklü iyonlar için  $59.2/n$  mV'tur. Bu değişim genel olarak katyonlar için pozitif anyonlar için negatiftir. Yani tek yüklü iyonlar için 59.20 mV, iki yüklü iyonlar için 29.60 mV, üç yüklü iyonlar için ise 19.73 mV'tur.

#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tümüyle katı-hal kontak PVC-membran  $Zn^{2+}$  potansiyometriksensörler hazırlanarak doğrusal çalışma aralığı, cevap zamanı, seçicilik, tekrarlanabilirlik ve tayin limiti gibi durgun ortam potansiyometrik performans karakteristikleri incelendi.

Elektrotlar, kullanılmadan önce  $1.0 \times 10^{-2}$  mol  $L^{-1}$   $Zn^{2+}$  çözeltisinde 24 saat boyunca şartlandırıldı. Elektrotlar kullanılmadıkları süre içinde oda koşullarında kuru olarak saklandı. Potansiyel ölçümler, indikatör ve referans elektrotların 100 ml'lik çözeltilere aynı ölçüde daldırılması ile yapıldı. Referans ve indikatör elektrotların yüzeyleri her ölçümden önce deiyonize su ile yıkanarak temizlendi.

##### 4.1. Sensörün Potansiyometrik Davranışını Etkileyen Parametrelerin Belirlenmesi

İyon seçici elektrotların potansiyometrik davranışlarını membran bileşimi belirlemektedir. Bu nedenle sensörün en iyi potansiyometrik davranışı sergilediği optimum membran bileşiminin belirlenmesi gereklidir. Bu bileşenlerden iyonofor, PVC, plastikleştirici türü ve oranları elektrotun potansiyometrik performans özelliklerini belirleyen önemli faktörlerdir. Potansiyometrik esaslı sensörlerin performansı özellikle membran bileşimindeki iyonofor oranına bağlıdır ve sensörün seçicilik, cevap zamanı, kullanım süresi gibi önemli özellikleri etkilenmektedir. Bu nedenle en iyi potansiyometrik davranış sergileyen elektrotu belirleyebilmek için çinko iyonuna duyarlı olabilecek bileşikler (iyonofor), potasyum tetrakis(4-klorofenil) borat (KTPClPB), plastikleştiriciler (o-NFOE, dibutilftalat, dioktilsebakat) ve polivinil klorür (PVC) bileşenlerinin miktarları değişik oranlarda hazırlanarak katı kontak elektrotların yüzeylerine kaplandı. Daha sonra derişimi  $1.0 \times 10^{-1}$ -  $1.0 \times 10^{-5}$  mol  $L^{-1}$  arasında değişen katyon çözeltiğinde potansiyometrik ölçümler alınarak en uygun membran kompozisyonu tespit edilmiştir.

## 4.2. $Zn^{2+}$ -Duyarlı Elektrotların Potansiyometrik Performansları

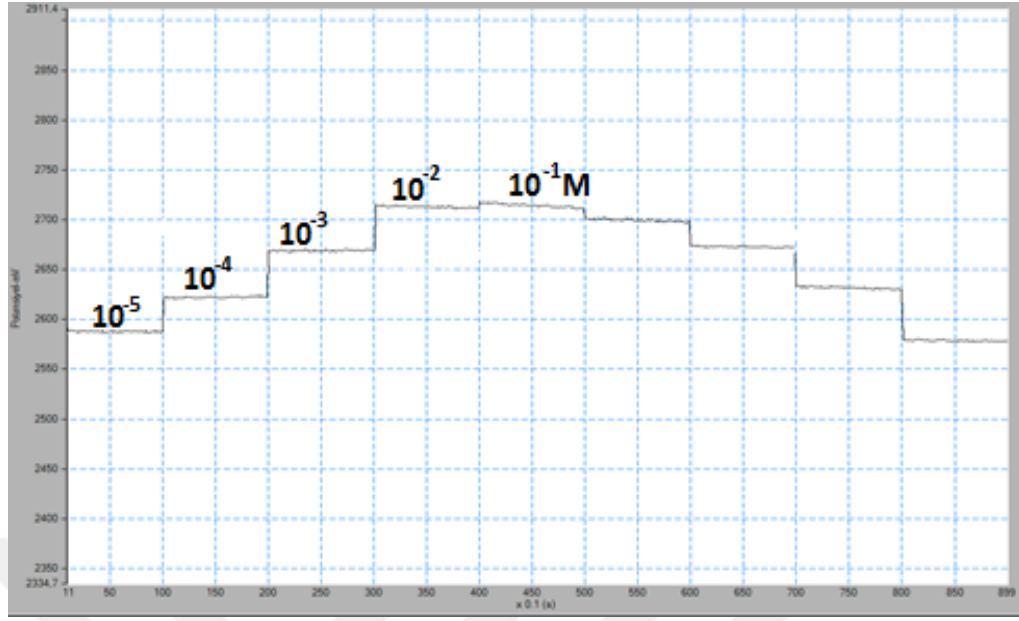
### 4.2.1. Potasyum hidro tris (*N-ter-butyl-2-tioimidazolil*) borat bileşiği ile hazırlanan elektrotun potansiyometrik davranışı

Potasyum hidro tris (*N-ter-butyl-2-tioimidazolil*) borat bileşiği kullanılarak hazırlanan katı-hal kontak PVC-membran elektrotlar, test edilmeden önce ana iyon çözeltilerinde şartlandırıldı ve potansiyometrik ölçümler alınarak karakteristik özellikleri incelendi. Farklı kompozisyonlarda hazırlanan elektrotların  $1.0 \times 10^{-1}$ - $1.0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>  $Zn^{2+}$  derişim değişimine karşı potansiyometrik davranışları incelenerek sensör yapımı için en uygun membran karışımı tespit edildi. Çizelge 4.1’de elektrotların kompozisyon oranları yüzde olarak görülmektedir. Elektrotların zamana bağlı ve  $Zn^{2+}$  konsantrasyonunun değişimine karşı elde edilen potansiyel değişimleri Şekil 4.1-4.3’te ve Çizelge 4.2’de görülmektedir.

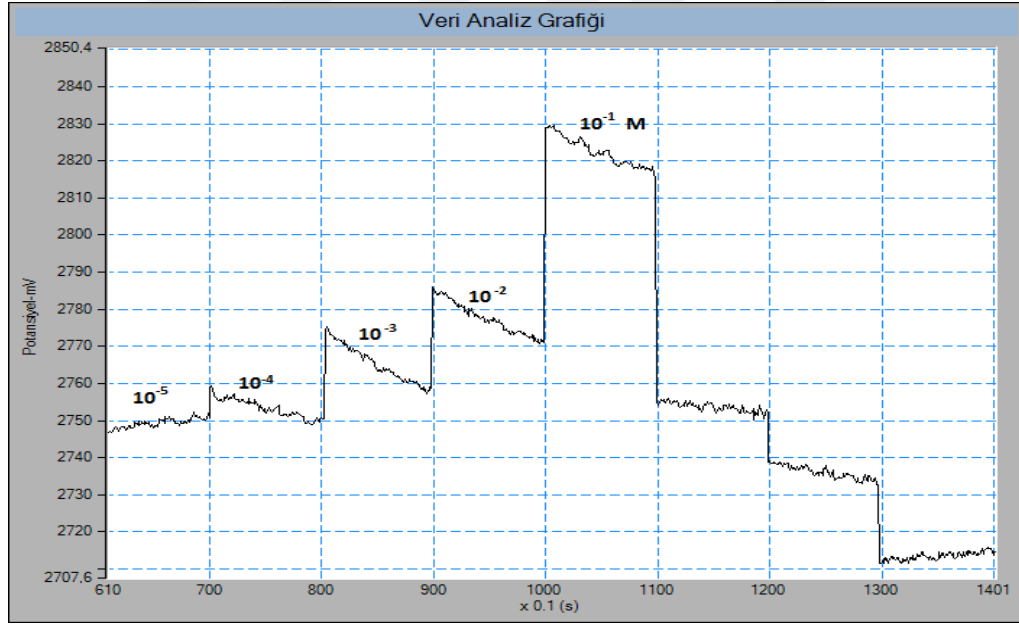
Çizelge 4.1. Hazırlanan elektrotları kimyasal bileşim oranları

| % Bileşen | Membran 1 | Membran 2 | Membran 3 |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| İyonofor  | 3         | 4         | 6         |
| o-NFOE    | 63        | 63        | 63        |
| PVC       | 33.5      | 32.5      | 30.5      |
| KTCIPB    | 0.5       | 0.5       | 0.5       |

Hazırlanan elektrotların  $Zn^{2+}$  iyonunun  $1.0 \times 10^{-1}$ - $1.0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> aralığında derişim değişimlerine karşı sergilediği potansiyel değişimlerini incelediğimizde membran 1 yapısına sahip elektrotun  $r^2 = 0.9506$  değeriyle diğerlerine oranla daha iyi bir potansiyel değişim sergilediği görülmektedir. Elektrotların  $Zn^{2+}$  iyonunun derişim değişimine karşı göstermiş olduğu doğrusal değişimleri Şekil 4.4’te görülmektedir.

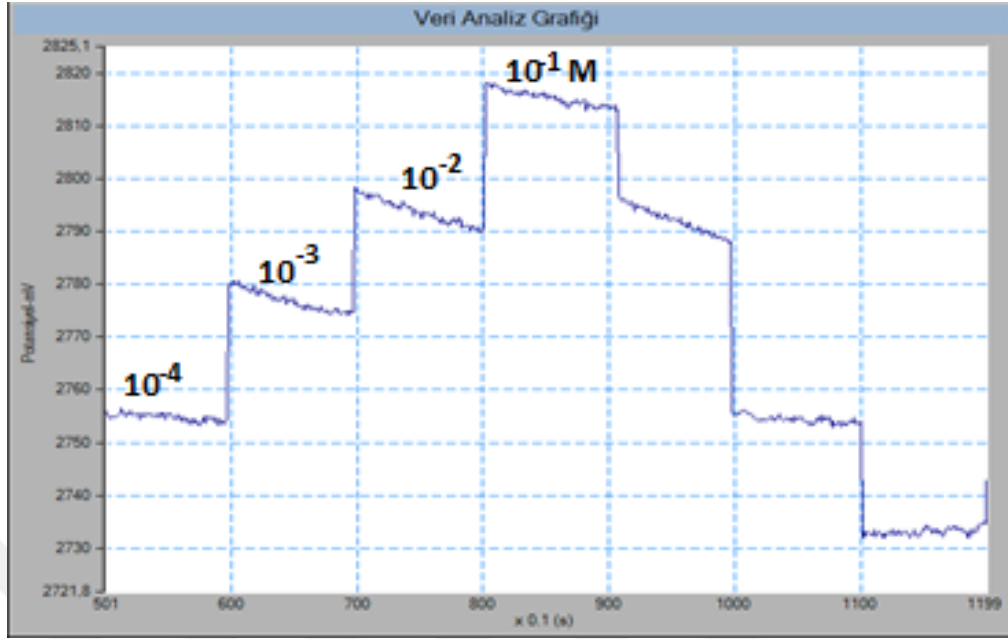


Şekil 4.1. Membran 1 bileşene sahip elektrotun potansiyometrik davranışı



Şekil 4.2. Membran 2 bileşene sahip elektrotun potansiyometrik davranışı

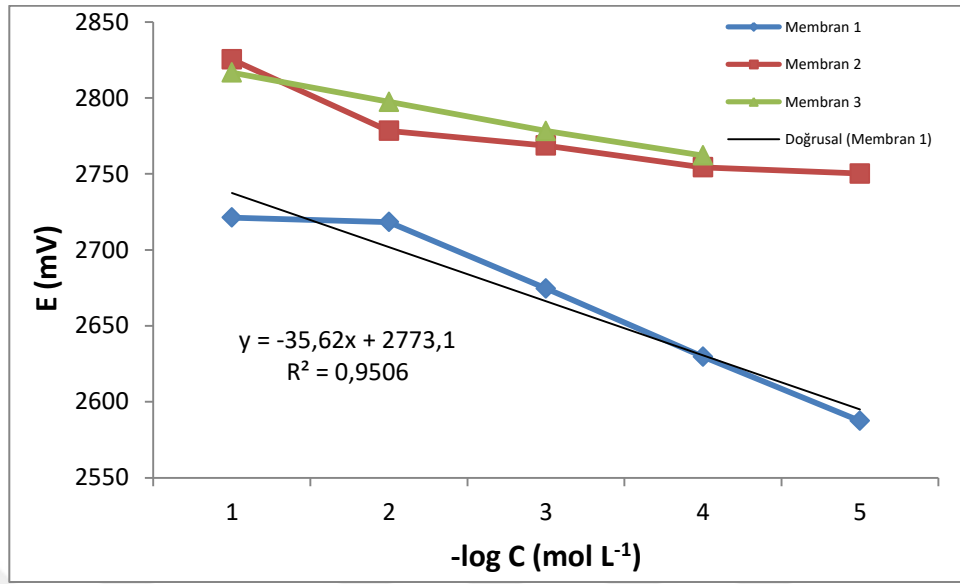




Şekil 4.3. Membran 3 bileşene sahip elektrotun potansiyometrik davranışı

Çizelge 4.2. Farklı kompozisyonlarda hazırlanan elektrotların değişen  $Zn^{2+}$  derişimlerine karşı elde edilen potansiyel değerleri (mV).

| <b>-LogC (mol L<sup>-1</sup>)</b> | <b>Membran 1</b> | <b>Membran 2</b> | <b>Membran 3</b> |
|-----------------------------------|------------------|------------------|------------------|
| 1                                 | 2721.3±2.3       | 2825.4±6.1       | 2816.7±2.3       |
| 2                                 | 2718.3±2.5       | 2778.4±8.3       | 2797.5±3.5       |
| 3                                 | 2674.6±2.8       | 2768.7±9.7       | 2778.3±2.4       |
| 4                                 | 2629.7±3.4       | 2754.4±4.5       | 2762.2±3.7       |
| 5                                 | 2587.5±3.9       | 2750.2±3.4       | -                |



Şekil 4.4 Elektrotların  $Zn^{2+}$  iyonunun derişim değişimine karşı göstermiş olduğu doğrusal değişimleri

Kalibrasyon grafiklerinden görüldüğü gibi  $Zn^{2+}$  derişim değişimine karşı en iyi cevap sergileyen membran 1 bileşenine sahip olan elektrot  $1.0 \times 10^{-1}$ – $1.0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>  $Zn^{2+}$  derişim aralığında diğerlerine kıyasla daha iyi bir doğrusal değişim sergilemiştir. Elektrotun  $10^{-1}$ – $10^{-2}$  M derişim aralığında iyi bir potansiyel değişim sergilememektedir. Aslında elektrotların potansiyel değişimleri yüksek derişimlerde daha fazla olması beklenmektedir. Burada aksi bur durum söz konusudur. Diğer membran bileşenlerine sahip olan elektrotlar iyi bir potansiyel değişim sergilememişlerdir. Ayrıca elektrot membranları dengeye gelememektedir ve potansiyellerinde sürekli bir kayma gözlenmiştir. Özellikle yüksek derişimden düşük derişime doğru elektrotlar düzensiz potansiyel sergilemektedirler.

#### 4.2.2. O-(6-klorobenzotriazol-1-yl)-N,N,N',N' tetrametiluronium hekzafloro fosfat bileşiği ile hazırlanan elektrotun potansiyometrik davranışı

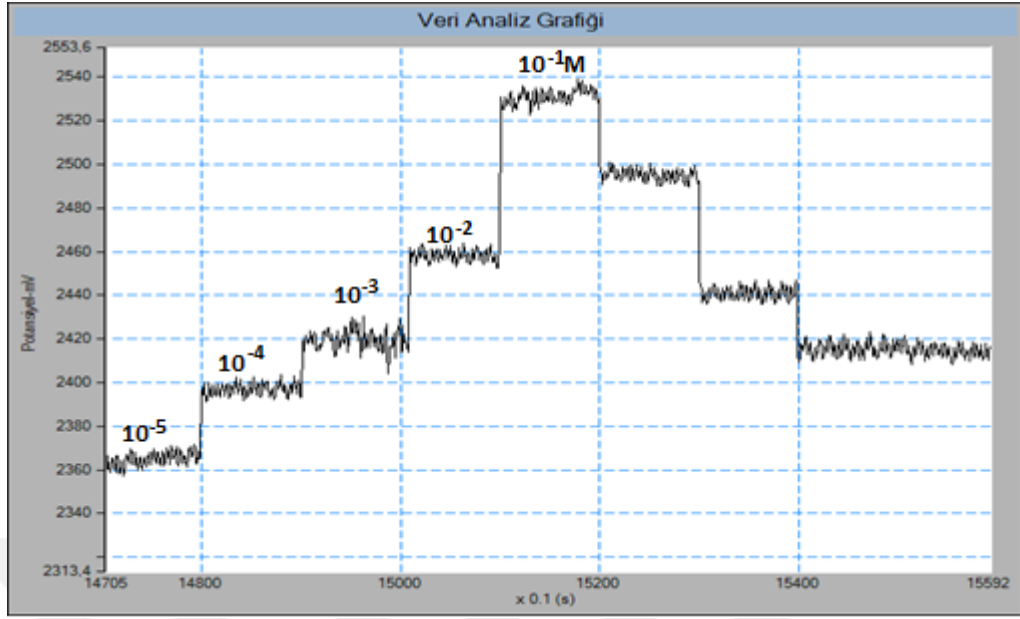
O-(6-klorobenzotriazol-1-yl)-N,N,N',N' tetrametiluronium hekzafloro fosfat borat bileşiği kullanılarak hazırlanan katı-hal kontak PVC-membran elektrotlar, test edilmeden önce ana iyon çözeltilerinde şartlandırıldı ve test edilerek karakteristik özellikleri incelendi. Farklı kompozisyonlarda hazırlanan elektrotların  $1.0 \times 10^{-1}$ – $1.0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>  $Zn^{2+}$  derişim değişimine karşı potansiyometrik davranışları incelenerek sensör

yapımı için en uygun membran karışımı tespit edildi. Çizelge 4.3’de elektrotların kompozisyon oranları yüzde olarak görülmektedir. Elektrotların zamana bağlı ve  $Zn^{2+}$  derişiminin değişimine karşı elde edilen potansiyel değişimleri Şekil 4.5-4.7’de ve Çizelge 4.4’te görülmektedir.

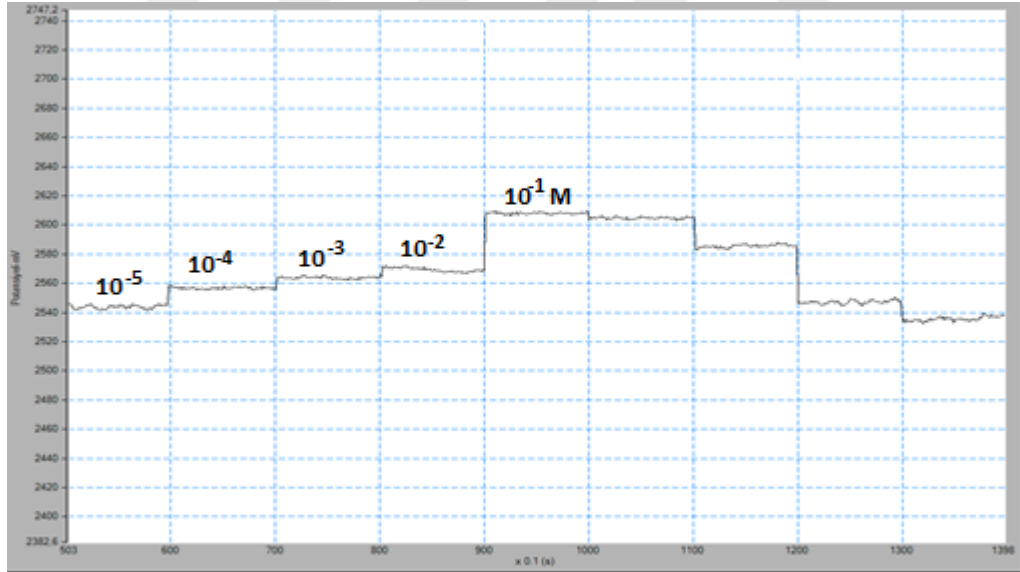
Çizelge 4.3. Hazırlanan elektrotları kimyasal bileşim oranları

| % Bileşen | Membran 4 | Membran 5 | Membran 6 |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| İyonofor  | 2.5       | 4         | 7         |
| o-NFOE    | 64        | 64        | 62        |
| PVC       | 33        | 32        | 30.5      |
| KTCIPB    | 0.5       | 0.5       | 0.5       |

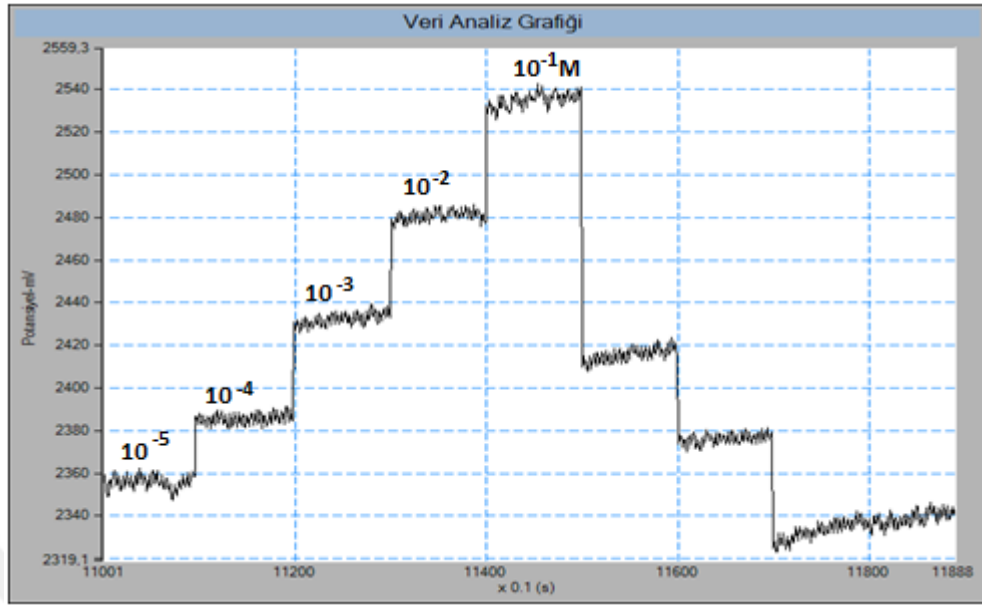
Hazırlanan elektrotların  $Zn^{2+}$  iyonunun  $1.0 \times 10^{-1}$ - $1.0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> aralığında derişim değişimlerine karşı sergilediğı potansiyel değişimlerini incelediğimizde membran 6 yapısına sahip elektrotun  $r^2 = 0.9858$  değeriyle diğerlerine oranla daha iyi bir potansiyel değişim sergilediğı görülmektedir. Elektrotların  $Zn^{2+}$  iyonunun derişim değişimine karşı göstermiş olduğı doğrusal değişimleri Şekil 4.8’de görülmektedir.



Şekil 4.5. Membran 4 bileşene sahip elektrotun potansiyometrik davranışı



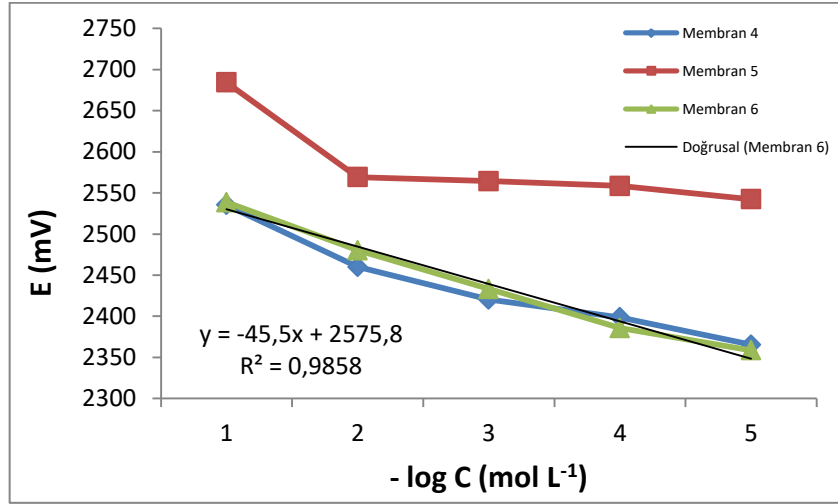
Şekil 4.6. Membran 5 bileşene sahip elektrotun potansiyometrik davranışı



Şekil 4.7. Membran 6 bileşene sahip elektrotun potansiyometrik davranışı

Çizelge 4.4. Farklı kompozisyonlarda hazırlanan elektrotların değişen  $Zn^{2+}$  derişimlerine karşı elde edilen potansiyel değerleri (mV).

| -Log C (mol L <sup>-1</sup> ) | Membran 4  | Membran 5  | Membran 6  |
|-------------------------------|------------|------------|------------|
| 1                             | 2535.4±4.3 | 2684.4±3.2 | 2538.7±6.1 |
| 2                             | 2460.1±5.2 | 2569.2±5.4 | 2480.3±5.6 |
| 3                             | 2420.2±6.4 | 2564.3±4.7 | 2433.1±6.4 |
| 4                             | 2398.6±4.6 | 2558.5±3.5 | 2385.7±4.7 |
| 5                             | 2365.4±4.7 | 2542.3±5.3 | 2358.5±5.8 |



Şekil 4.8. Elektrotların  $Zn^{2+}$  iyonunun derişim değişimine karşı göstermiş olduğu doğrusal değişimleri

Kalibrasyon grafiklerinden görüldüğü gibi  $Zn^{2+}$  derişiminin değişimine karşı en iyi cevap sergileyen membran 6 bileşenine sahip olan elektrot  $1.0 \times 10^{-1} - 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$   $Zn^{2+}$  derişim aralığında iyi bir doğrusal değişim sergilemiştir. Ancak bu değişim düşük derişimden yüksek derişime doğru geçişlerde gözlenmiştir. Yüksek derişimden düşük derişime geçişlerde ise orantılı değişim olmamaktadır. Membran 5 bileşenine sahip olan elektrot iyi bir potansiyel derişim sergilemediği gözlenmiştir. İSE çok dar bir derişim aralığında potansiyel değişimi gösterdiğinden bu iyonofor  $Zn^{2+}$  için çok uygun değildir.

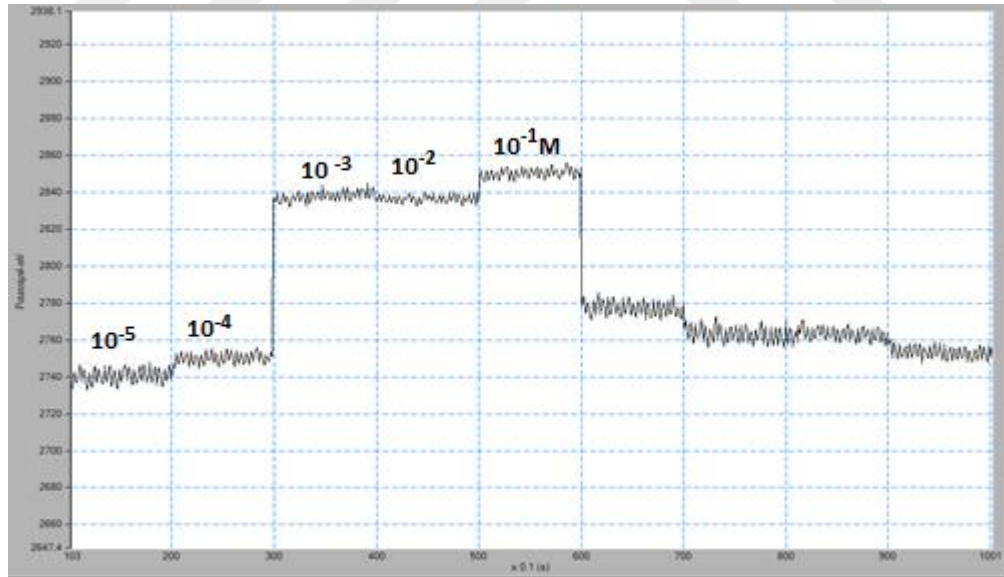
#### 4.2.3. 1,4,8,12-Tetraazasiklopentadekan bileşiği ile hazırlanan elektrotun potansiyometrik davranışı

1,4,8,12-Tetraazasiklopentadekan bileşiği kullanılarak hazırlanan katı-hal kontak PVC-membran elektrotlar, test edilmeden önce ana iyon çözeltilerinde şartlandırıldı ve test edilerek karakteristik özellikleri incelendi. Farklı kompozisyonlarda hazırlanan elektrotların  $1.0 \times 10^{-1} - 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$   $Zn^{2+}$  derişim değişimine karşı potansiyometrik davranışları incelenerek sensör yapımı için en uygun membran karışımı tespit edildi. Çizelge 4. 5’de elektrotların kompozisyon oranları yüzde olarak görülmektedir. Elektrotların zamana bağlı ve  $Zn^{2+}$  konsantrasyonunun değişimine karşı elde edilen potansiyel değişimleri Şekil 4.9-4.11’de ve Çizelge 4.6’da görülmektedir.

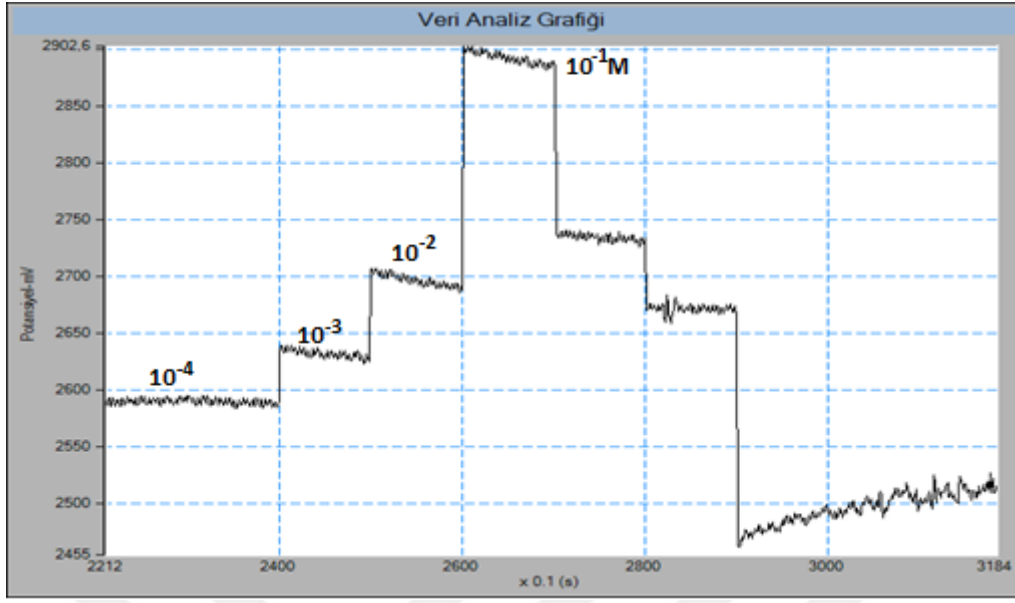
Çizelge 4.5. Hazırlanan elektrotları kimyasal bileşim oranları

| % Bileşen | Membran 7 | Membran 8 | Membran 9 |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| İyonofor  | 3         | 5         | 6         |
| o-NFOE    | 63        | 63        | 63        |
| PVC       | 33.5      | 31.5      | 30.5      |
| KTCIPB    | 0.5       | 0.5       | 0.5       |

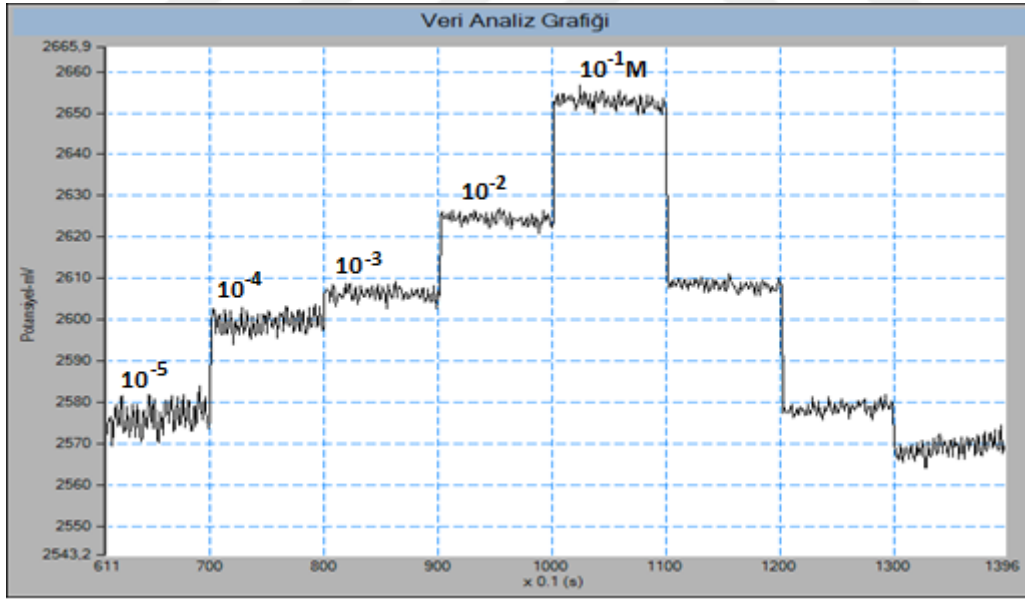
Hazırlanan elektrotların  $Zn^{2+}$  iyonunun  $1.0 \times 10^{-1}$ - $1.0 \times 10^{-5}$  mol  $L^{-1}$  aralığında derişim değişimlerine karşı sergilediği potansiyel değişimlerini incelediğimizde membran 9 yapısına sahip elektrotun Şekil 4.12’den de görüldüğü gibi  $r^2 = 0.9733$  değeriyle diğerlerine oranla daha iyi bir potansiyel değişim sergilediği görülmektedir. Elektrotların  $Zn^{2+}$  iyonunun derişim değişimine karşı göstermiş olduğu doğrusal değişimleri Şekil 4.12’de görülmektedir.



Şekil4.9. Membran 7 bileşene sahip elektrotun potansiyometrik davranışı



Şekil 4.10. Membran 8 bileşene sahip elektrotun potansiyometrik davranışı

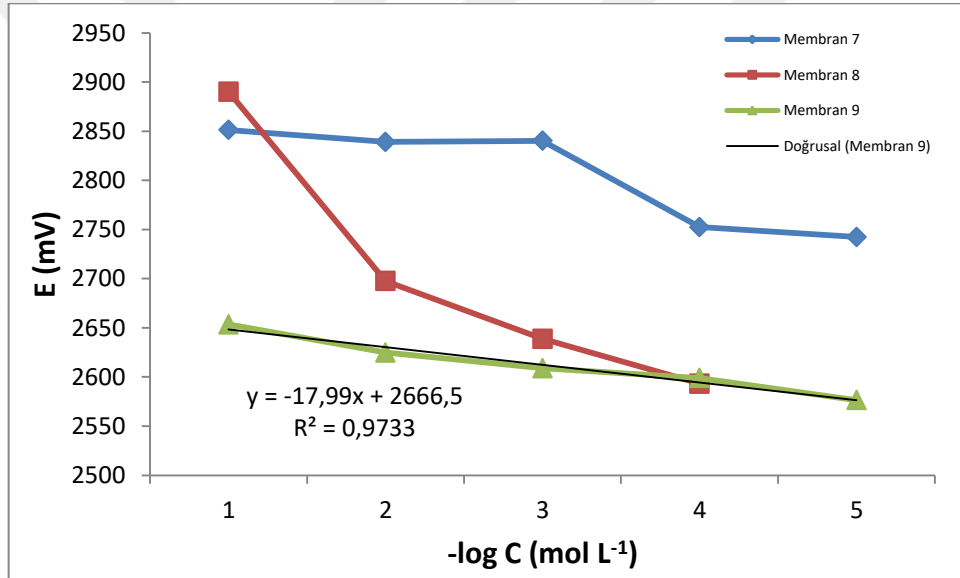


Şekil 4.11. Membran 9 bileşene sahip elektrotun potansiyometrik davranışı



Çizelge 4.6. Farklı kompozisyonlarda hazırlanan elektrotların değişen  $Zn^{2+}$  derişimlerine karşı elde edilen potansiyel değerleri (mV).

| -Log C (mol L <sup>-1</sup> ) | Membran 7  | Membran 8  | Membran 9  |
|-------------------------------|------------|------------|------------|
| 1                             | 2851.3±3.2 | 2890.2±6.2 | 2653.4±3.2 |
| 2                             | 2839.1±3.1 | 2697.6±5.4 | 2624.8±4.3 |
| 3                             | 2840.2±4.4 | 2638.8±4.3 | 2608.9±5.7 |
| 4                             | 2752.5±6.7 | 2593.3±4.2 | 2598.9±6.4 |
| 5                             | 2742.3±7.3 | -          | 2576.4±9.5 |



Şekil 4.12. Elektrotların  $Zn^{2+}$  iyonunun derişim değişimine karşı göstermiş olduğu doğrusal değişimleri

Kalibrasyon grafiklerinden görüldüğü gibi  $Zn^{2+}$  derişim değişimine karşı en iyi cevap sergileyen membran 9 bileşenine sahip olan elektrot  $1.0 \times 10^{-1}$ – $1.0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>  $Zn^{2+}$  derişim aralığında doğrusallık iyi olmasına karşı çinko iyonunun derişim değişimine karşı iyi bir potansiyel fark oluşturmamıştır. Membran 8 bileşenine sahip olan elektrotun duyarlılığı düşük bulunmuştur. Membran 7 bileşenli elektrot ise iyi potansiyel derişim sergilemediği gözlenmiştir.

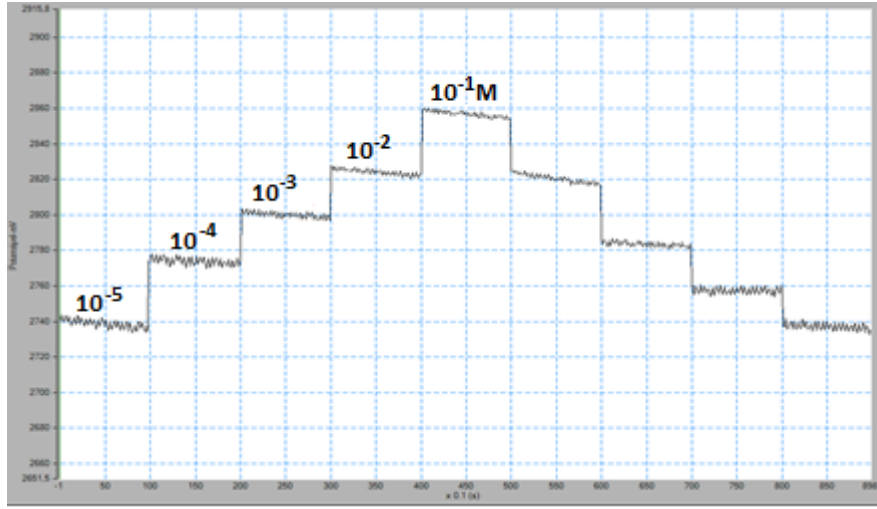
#### 4.2.4. Tetrabutiltiuramdisulfit bileşiği ile hazırlanan elektrotun potansiyometrik davranışı

Tetrabutiltiuramdisulfit bileşiği kullanılarak hazırlanan katı-hal kontak PVC-membran elektrotlar, test edilmeden önce ana iyon çözeltilerinde şartlandırıldı ve test edilerek karakteristik özellikleri incelendi. Farklı kompozisyonlarda hazırlanan elektrotların  $1.0 \times 10^{-1}$ - $1.0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> Zn<sup>2+</sup> derişim değişimine karşı potansiyometrik davranışları incelenerek sensör yapımı için en uygun membran karışımı tespit edildi. Çizelge 4.7’de elektrotların kompozisyon oranları yüzde olarak görölmektedir. Elektrotların zamana bağlı ve Zn<sup>2+</sup> derişiminin değişimine karşı elde edilen potansiyel değişimleri Şekil 4.13-4.15’te ve Çizelge 4.8’de görölmektedir.

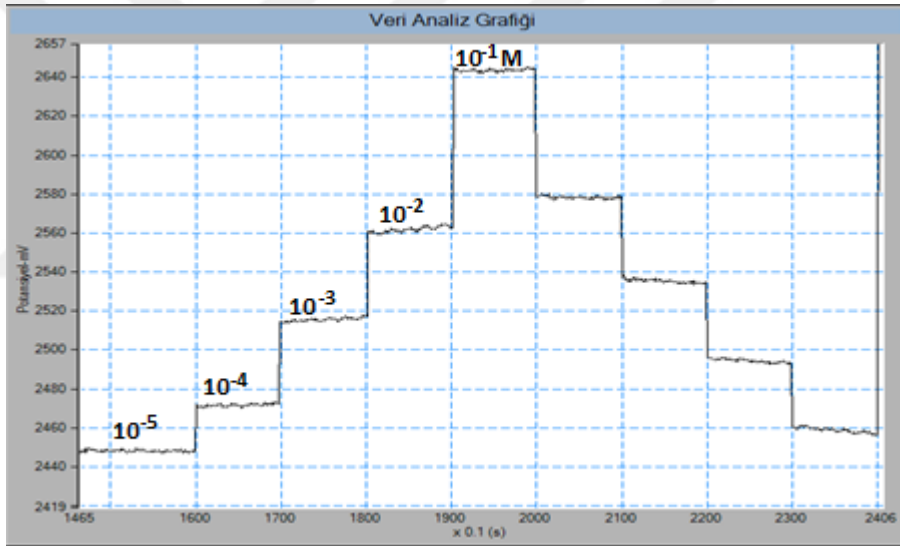
Çizelge 4.7. Hazırlanan elektrotları kimyasal bileşim oranları

| % Bileşen | Membran 10 | Membran 11 | Membran 12 |
|-----------|------------|------------|------------|
| İyonofor  | 3          | 6          | 8          |
| o-NFOE    | 63         | 62         | 58         |
| PVC       | 33.5       | 31.5       | 33.5       |
| KTCIPB    | 0.5        | 0.5        | 0.5        |

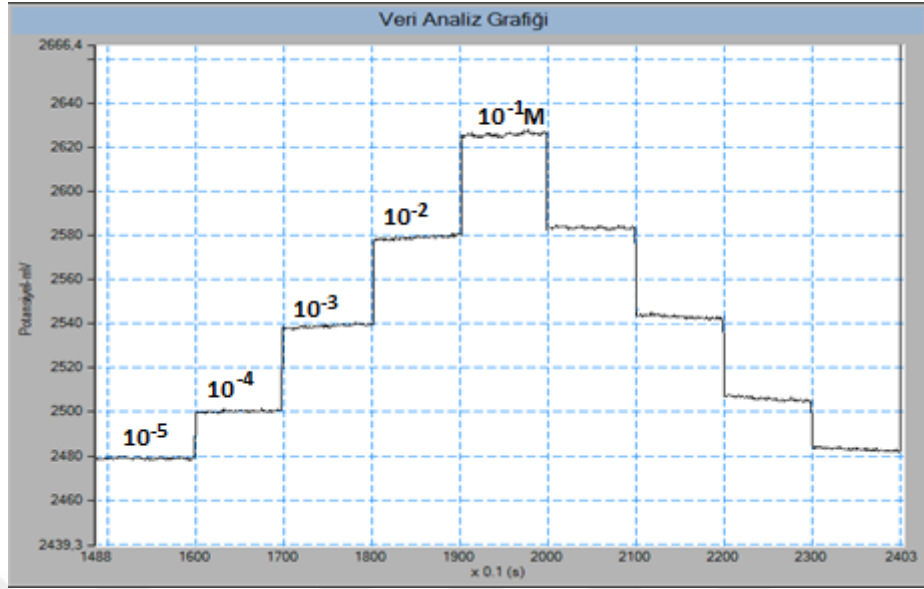
Hazırlanan elektrotların Zn<sup>2+</sup> iyonunun  $1.0 \times 10^{-1}$ - $1.0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> aralığında derişim değişimlerine karşı sergilediği potansiyel değişimlerini incelediğimizde membran 9 yapısına sahip elektrotun Şekil 4.16’dan da göröldüğü gibi  $r^2 = 0.9814$  değerleriyle diğerlerine oranla daha iyi bir potansiyel değişim sergilediği görölmektedir. Elektrotların Zn<sup>2+</sup> iyonunun derişim değişimine karşı göstermiş olduğu doğrusal değişimleri Şekil 4.16’da görölmektedir.



Şekil 4.13.Membran 10 bileşene sahip elektrotun potansiyometrik davranışı



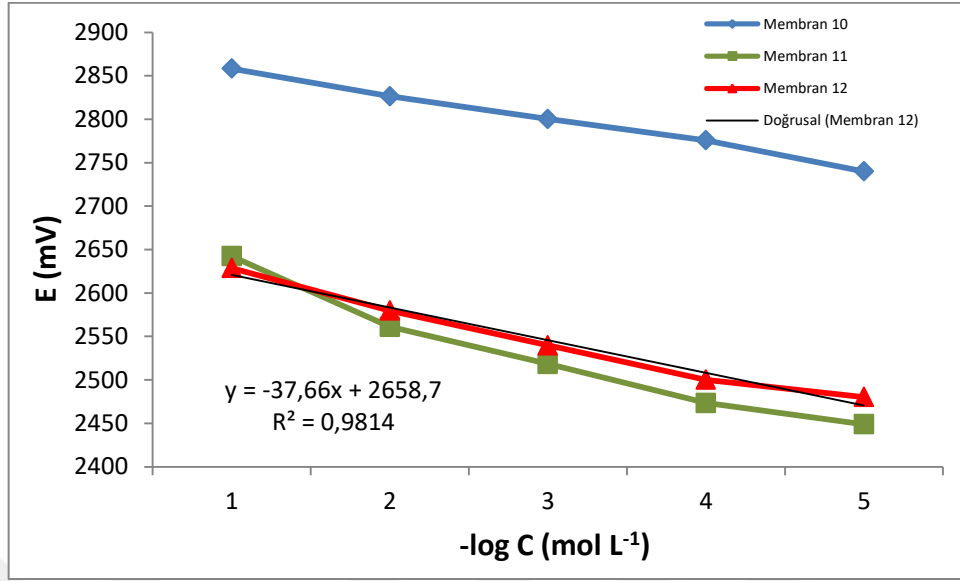
Şekil 4.14.Membran 11 bileşene sahip elektrotun potansiyometrik davranışı



Şekil 4.15. Membran 12 bileşene sahip elektrotun potansiyometrik davranışı

Çizelge 4.8. Farklı kompozisyonlarda hazırlanan elektrotların değişen  $Zn^{2+}$  derişimlerine karşı elde edilen potansiyel değerleri (mV).

| -Log C (mol L <sup>-1</sup> ) | Membran 10 | Membran 11 | Membran 12 |
|-------------------------------|------------|------------|------------|
| 1                             | 2858.3±6.1 | 2642.4±3.2 | 2628.8±3.1 |
| 2                             | 2826.5±5.3 | 2561.2±4.8 | 2579.8±3.4 |
| 3                             | 2800.2±4.5 | 2518.3±3.1 | 2539.7±4.5 |
| 4                             | 2775.7±7.2 | 2473.4±4.7 | 2500.2±2.7 |
| 5                             | 2740.1±8.7 | 2448.9±2.4 | 2480.3±3.2 |



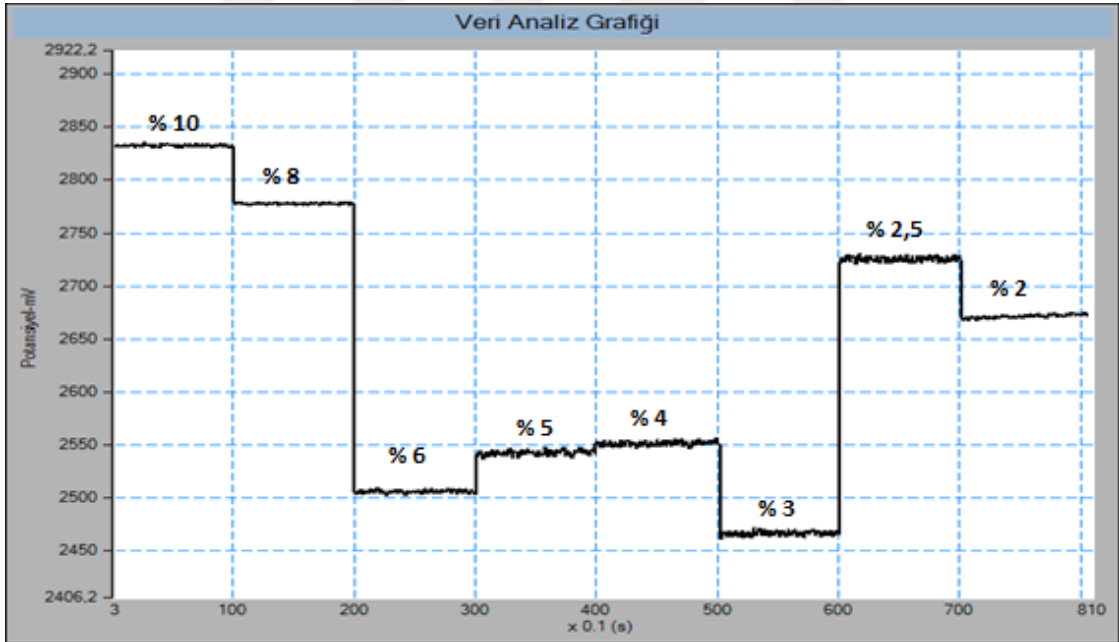
Şekil 4.16. Elektrotların  $Zn^{2+}$  iyonunun derişim değişimine karşı göstermiş olduğu doğrusal değişimleri

Tetrabutiltiuramdisulfid bileşiği kullanılarak hazırlanan katı-hal kontak PVC-membran elektrotlara ait potansiyel değişim grafiklerini incelediğimizde  $1.0 \times 10^{-1}$ – $1.0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>  $Zn^{2+}$  derişim aralığında en iyi potansiyel değişimi membran 12 numaralı elektrot kullanılarak elde edildi. Şekil 4.15'te de görüldüğü gibi elektrot çinko derişiminin değişimine karşı yaklaşık 40–50 mV'luk potansiyel değişimler oluşturmıştır. Bu potansiyel değişim hem düşük derişimden yüksek derişime doğru hem de tersi yönde elde edilmiştir. Diğer bileşene sahip membran10 ve membran 11 elektrotların da potansiyel değişimleri iyi olmakla birlikte düşük derişimden yüksek derişime doğru sergiledikleri potansiyel değişimleri düşük derişime doğru göstermemişlerdir. Membran 10 bileşene sahip olan elektrotun çinko iyonunun derişim değişimine karşı gösterdiği potansiyel farkları membran 12 bileşenli elektrot ile kıyasladığımızda daha az bulunmuştur. Ayrıca elektrotun potansiyelinin de dengeye gelmesi iyi değildi.

Elde edilen bu sonuçlar membran 12 bileşenli tümüyle katı hal kontak PVC-membran elektrotun çinko iyonunun tayininde kullanılabileceğini göstermiştir. Bu nedenle bu elektrotun diğer potansiyometrik davranışlarını (seçicilik, cevap zamanı, pH çalışma aralığı, tekrarlanabilirlik gibi) test edildi.

#### 4.2.4.1. İyonofor oranı

Potansiyometrik PVC-membran elektrotların seçiciliğinden genellikle iyonofor olarak adlandırılan, lipofilik kompleksleştirici maddeler sorumludur. Bu nedenle kullanılan iyonofor bileşiklerinden çinko iyonuna en iyi duyarlılık gösteren Tetrabutiltiuramdisulfit iyonoforunun optimum oranını belirlemek için %2 ile %10 oranında iyonofor içeren membran karışımlar hazırlandı. Ölçümler sonucunda çinko iyonunun derişim değişimine karşı en iyi potansiyel sergileyen, düşük gürültü potansiyel gösteren %8'lik iyonofor kullanılarak hazırlanan kokteyl kullanıldı. Grafikte Şekil 4.17'den de görülebileceği gibi %10'luk membran daha yüksek potansiyel göstermekte ancak göstermiş olduğu düzensiz potansiyel değişimlerinden dolayı bu oranı kullanmadık. Şekil 4.17'de farklı oranlarda iyonofor içeren membran elektrotların potansiyel cevapları görülmektedir.



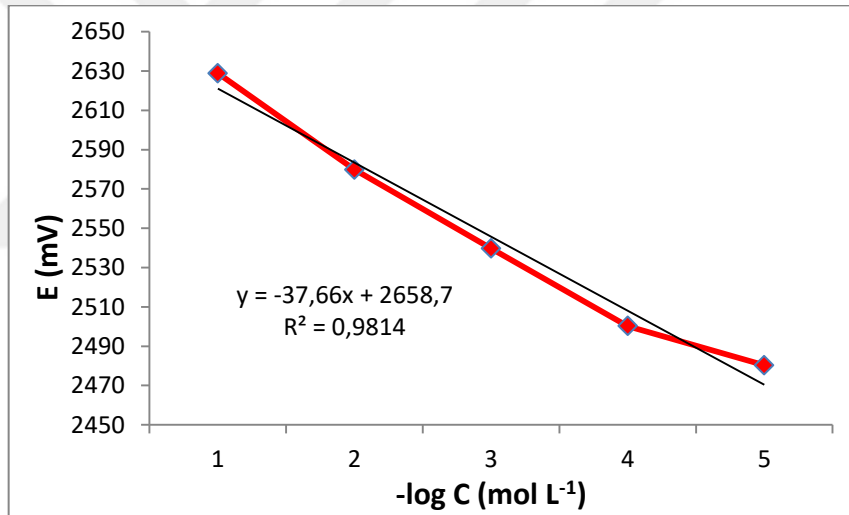
Şekil 4.17. Farklı oranlarda iyonofor içeren membran elektrotların potansiyel cevapları

#### 4.2.4.2. Doğrusal çalışma aralığı

Çinko iyonunun  $1.0 \times 10^{-1}$ - $1.0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> standart çözeltilerinde hazırlanan elektrotun sergilemiş olduğu potansiyel değişimler ölçülerek doğrusal çalışma aralığı belirlenmiştir. Hazırlanmış olduğumuz elektrot çinko iyonunun her on katlık derişim değişimine karşı yaklaşık olarak 19.9–49.0 mV arasında potansiyel farklar oluşturmaktadır. Doğrusal çalışma aralığındaki potansiyel-derişim ilişkisini veren doğru denklemi,

$$E = -37.66[\text{Zn}^{2+}] + 2658.7$$

Ve  $r^2$  değeri ise 0.9814 olarak belirlenmiştir. Şekil 4.18’de membran elektrotun  $\text{Zn}^{2+}$  iyonu için belirlenmiş olan doğrusal çalışma aralığı görülmektedir.

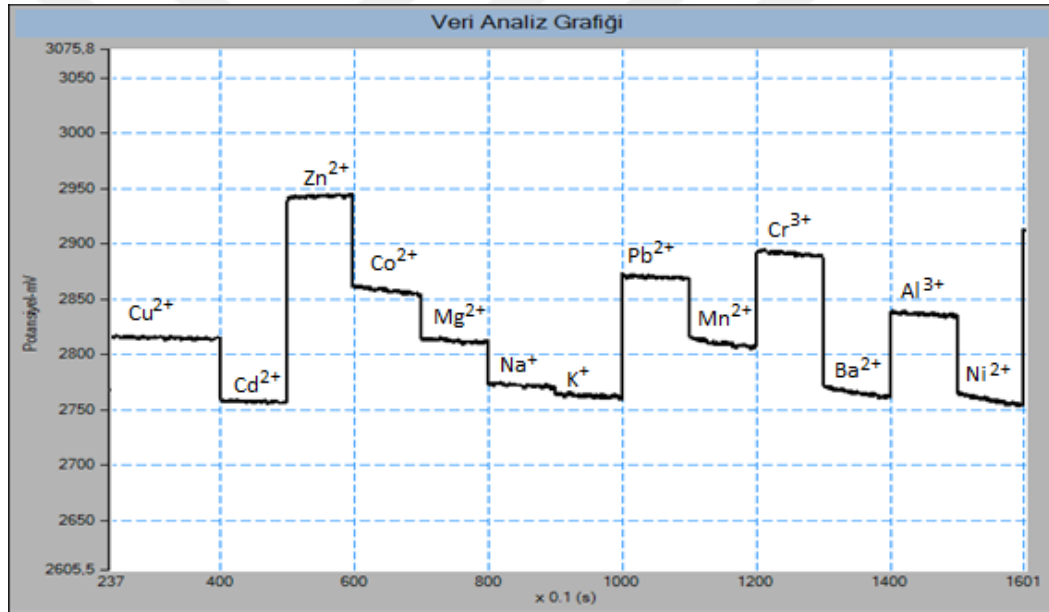


Şekil 4.18. Membran12 bileşenli elektrotun doğrusal çalışma aralığı

#### 4.2.4.3. Seçiciliği

Bir elektrotun en önemli karakteristik özelliklerinden olan seçiciliği, girişim yapan iyonların varlığında tayin edilen iyonla karşı ne kadar duyarlı olduğunun bir ölçüsüdür. Seçicilik belirlemelerinde kullanılan seçicilik katsayıları uygulanan yöntemin seçiciliğini göstermek için sayısal ölçüt olarak kullanılabilir. Seçicilik katsayısı belirleme yöntemlerinden biri olan Ayrı Çözelti Metodu kullanılarak çinko elektrotun seçicilik katsayıları belirlendi. Hazırlanan  $\text{Zn}^{2+}$ -duyarlı membran elektrotun  $\text{Zn}^{2+}$  iyonuna karşı seçiciliği, girişim yapabilecek metal iyonlarının  $1.0 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>

derişimindeki çözeltilerinden ayrı ayrı ölçümler alınarak belirlendi. Elektrotun çinko iyonuna sergilemiş olduğu potansiyel değeri diğer iyonlara gösterdiği potansiyel değeri den daha fazla olduğu tespit edildi. Bu sonuç  $Zn^{2+}$ -duyarlı membran elektrotun çinko iyonuna karşı daha seçici davrandığını göstermektedir. Girişim yapabilecek metal iyonlarının  $1.0 \times 10^{-2}$  mol  $L^{-1}$  derişimindeki çözeltilerinden elde edilen potansiyel ölçümleri Şekil 4.19’da görölmektedir. Ayrı çözeltili metodu kullanarak hesaplanan seçicilik katsayıları Çizelge 4.9’da verilmiştir.  $Zn^{2+}$ -duyarlı membran elektrotun girişim yapabilecek metal iyonlarının  $1.0 \times 10^{-1}$ - $1.0 \times 10^{-5}$  mol  $L^{-1}$  derişim değışimlerine karşı sergilemiş olduğu Potansiyel değeri Çizelge 4.9’da, seçicilik katsayıları Şekil 4.20’de, potansiyel değışimleri de Şekil 4.21’de verilmiştir.

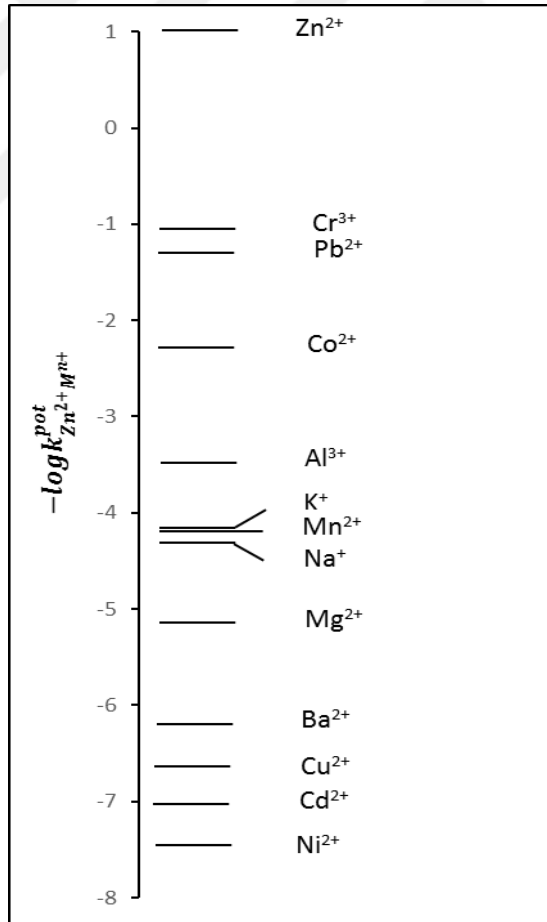


Şekil 4.19. Elektrotun metal iyonlarının  $1.0 \times 10^{-2}$  M çözeltilerindeki potansiyel değeri



Çizelge 4.9.Elektrotun seçicilik katsayıları

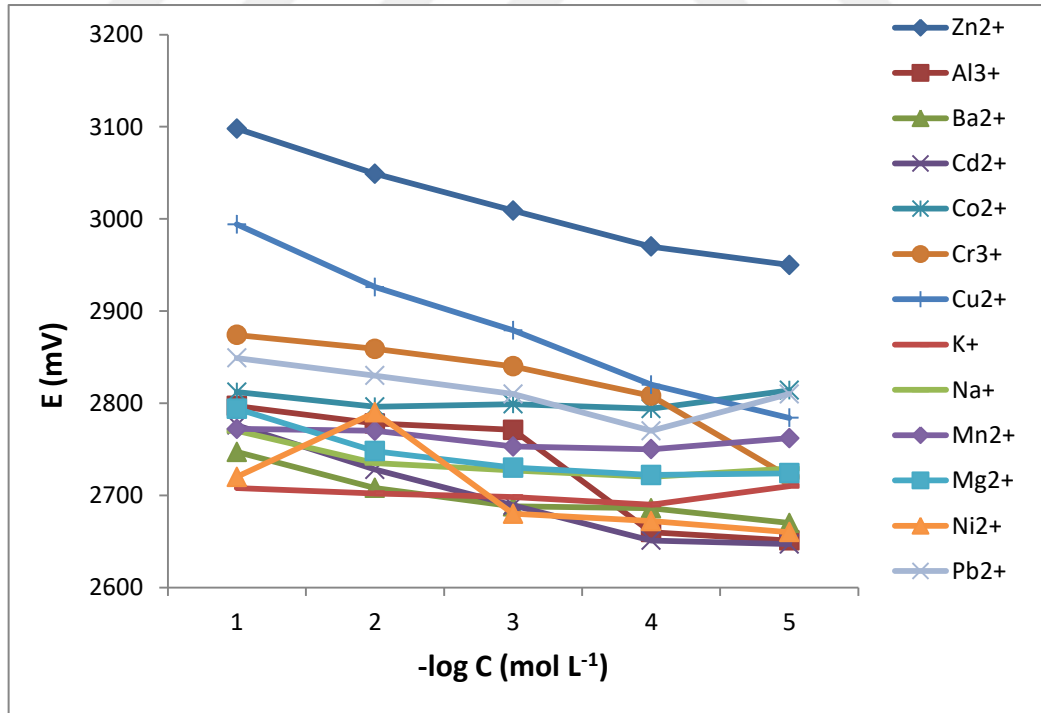
| Girişim Yapan İyon | $k_{ij}$              | $\log k_{ij}$ |
|--------------------|-----------------------|---------------|
| $Zn^{2+}$          | 0                     | 0             |
| $Na^+$             | $2.23 \times 10^{-5}$ | -4.65         |
| $K^+$              | $3.89 \times 10^{-5}$ | -4.41         |
| $Cu^{2+}$          | $2.62 \times 10^{-7}$ | -6.58         |
| $Cd^{2+}$          | $1.23 \times 10^{-7}$ | -6.91         |
| $Co^{2+}$          | $1.54 \times 10^{-3}$ | -2.81         |
| $Mg^{2+}$          | $5.37 \times 10^{-6}$ | -5.27         |
| $Pb^{2+}$          | $9.54 \times 10^{-3}$ | -2.02         |
| $Mn^{2+}$          | $3.71 \times 10^{-5}$ | -4.43         |
| $Ba^{2+}$          | $7.07 \times 10^{-7}$ | -6.15         |
| $Ni^{2+}$          | $5.37 \times 10^{-8}$ | -7.27         |
| $Al^{3+}$          | $1.38 \times 10^{-4}$ | -3.86         |
| $Cr^{3+}$          | $1.6 \times 10^{-2}$  | -1.78         |



Şekil 4.20.Elektrotun seçicilik katsayıları

Çizelge 4.10. Elektrotun metal iyonlarının derişim değışimlerine karşı elde edilen potansiyel değeri (mV).

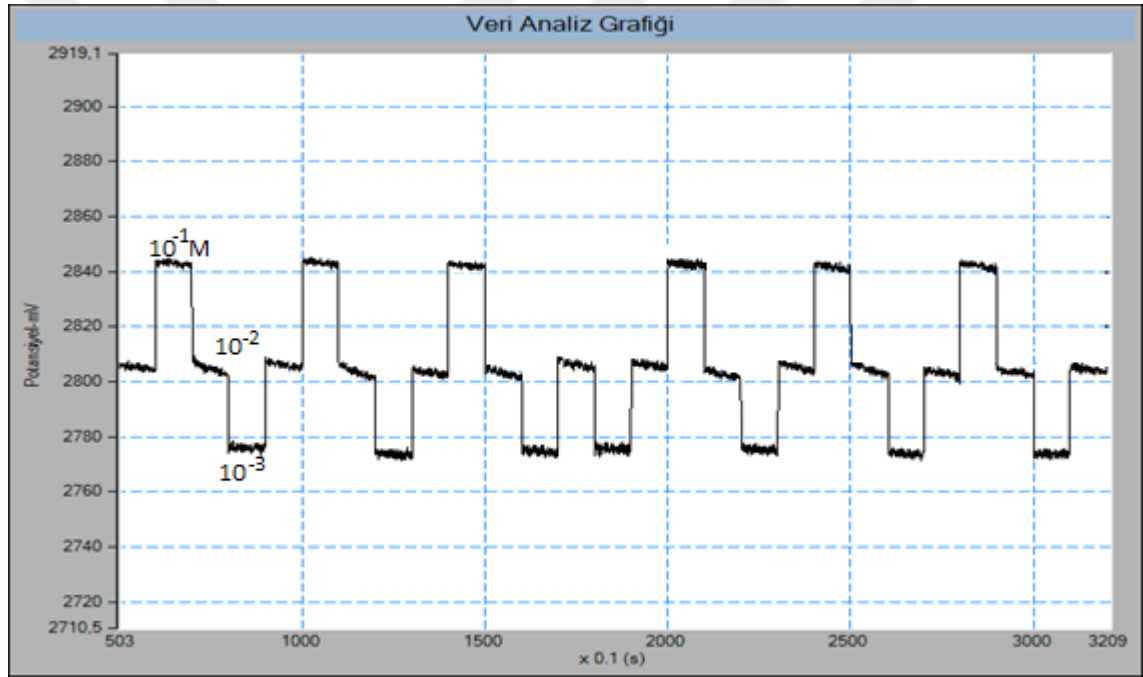
| Log C (mol L <sup>-1</sup> ) | Al <sup>3+</sup> | Ba <sup>2+</sup> | Cd <sup>2+</sup> | Co <sup>2+</sup> | Cr <sup>3+</sup> | Cu <sup>2+</sup> |
|------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 1                            | 2797±2           | 2747±2           | 2776±1           | 2812±2           | 2874±1           | 2994±1           |
| 2                            | 2778±3           | 2708±2           | 2728±1           | 2796±2           | 2859±2           | 2926±1           |
| 3                            | 2771±2           | 2688±4           | 2689±2           | 2799±3           | 2840±2           | 2879±2           |
| 4                            | 2660±4           | 2686±6           | 2651±3           | 2794±5           | 2808±3           | 2820±4           |
| 5                            | 2651±3           | 2670±6           | 2647±5           | 2814±3           | 2720±6           | 2784±4           |
| Log C (mol L <sup>-1</sup> ) | K <sup>+</sup>   | Na <sup>+</sup>  | Mn <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Ni <sup>2+</sup> | Pb <sup>2+</sup> |
| 1                            | 2708±2           | 2770±8           | 2772±2           | 2794±2           | 2720±1           | 2849±1           |
| 2                            | 2702±2           | 2735±3           | 2770±4           | 2748±4           | 2790±1           | 2830±2           |
| 3                            | 2698±3           | 2727±3           | 2753±3           | 2730±4           | 2680±2           | 2810±4           |
| 4                            | 2690±5           | 2720±4           | 2750±4           | 2722±6           | 2672±4           | 2770±6           |
| 5                            | 2710±6           | 2729±6           | 2762±6           | 2724±6           | 2660±4           | 2810±6           |



Şekil 4. 21. Elektrotun metal iyonlarının derişim değışimlerine karşı sergilemiş olduğu potansiyeller

#### 4.2.4.4. Tekrarlanabilirliği

Şekil 4.22  $Zn^{2+}$ -duyarlı membran elektrotun tekrarlanabilirliğini göstermektedir.  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$  ve  $10^{-3}$  mol  $L^{-1}$  çinko çözeltileri kullanılarak alınan ölçümlerde potansiyel zaman grafiği elde edildi ve ölçülen ortalama potansiyel değerleri sırasıyla yaklaşık olarak  $2846.7 \pm 6$ ,  $2807.6 \pm 8$  ve  $2775.3 \pm 9$  Mv hesaplandı. Ölçümlerde yeni hazırlanmış standart çinko çözeltileri kullanıldı. Potansiyometrik ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirildi ve ölçümler esnasında bir çözeltden diğer bir çözeltiye geçiş sırasında elektrotun yüzeyinin deiyonize su ile yıkanmasına dikkat edildi.

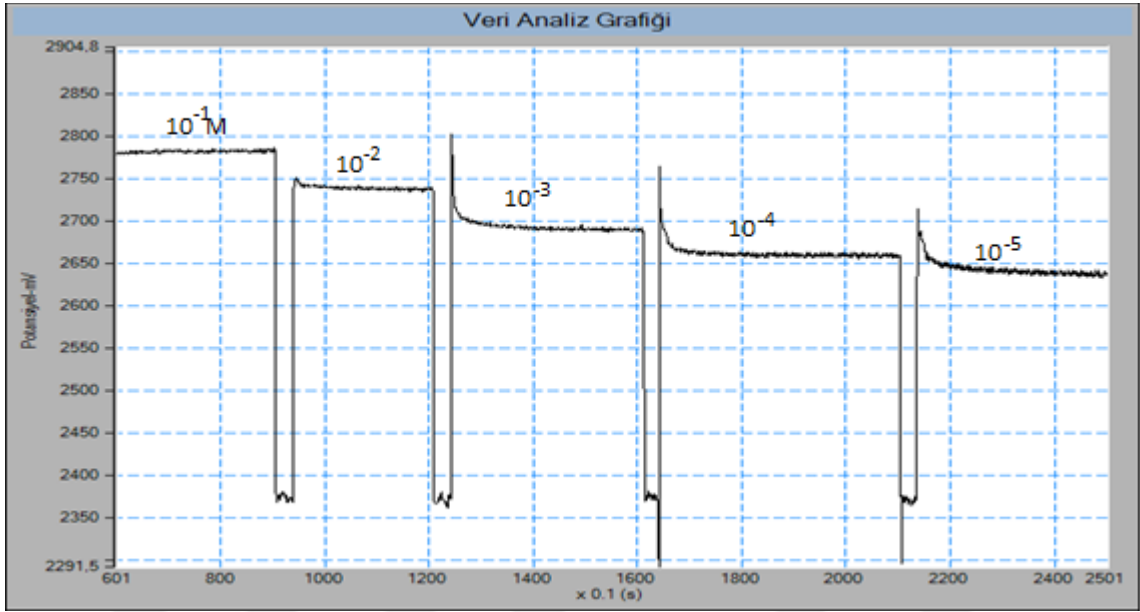


Şekil 4. 22. Elektrotun tekrarlanabilirliği

#### 4.2.4.5. Cevap zamanı

İyon seçici elektrotlarda cevap zamanı, on katlık bir derişim değışiminde bir çözeltden diğer bir çözeltiye daldırıldığında membranın duyarlı kısmıyla denge potansiyelinin %95'inin oluşması için geçen süre olarak tanımlanır (Buck ve Linder, 1994; Yolcu, 2008). Çalışmamızda  $Zn^{2+}$ -duyarlı membran elektrotun cevap zamanını, hazırlanan  $1.0 \times 10^{-1}$ – $1.0 \times 10^{-5}$  mol  $L^{-1}$  derişimi arasındaki  $Zn^{2+}$  çözeltilerine artarda daldırılarak membranın bir çözeltide sergilediği denge potansiyelinden diğerine geçişi esnasında

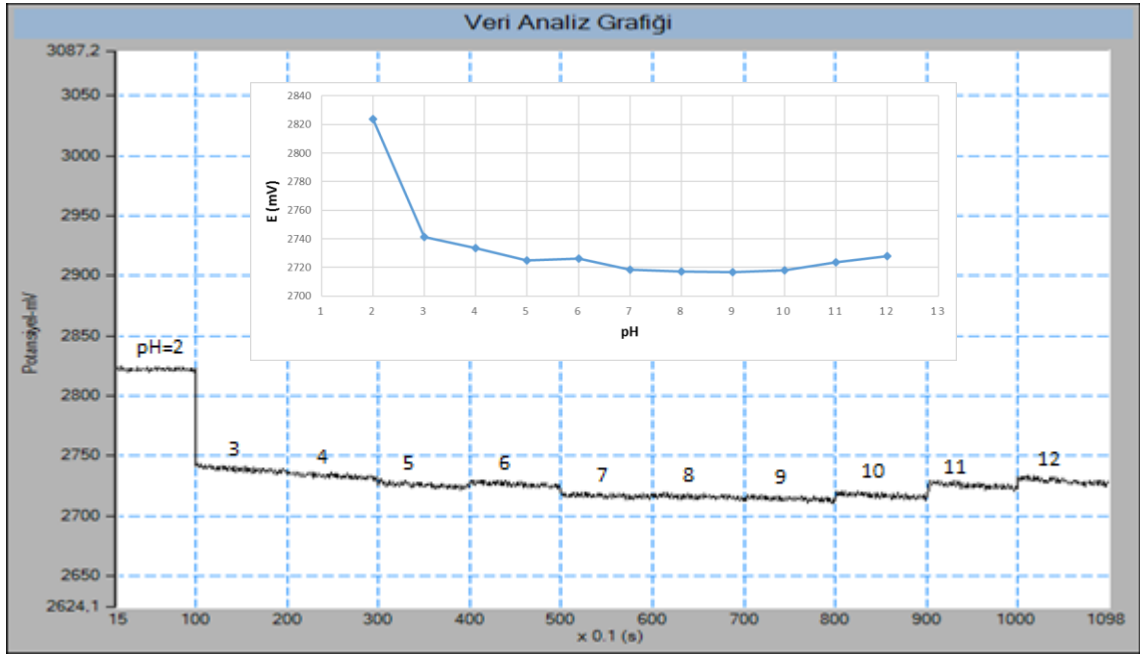
denge potansiyelinin oluşması için geçen süre kaydedilerek hesaplandı. Elde edilen veriler ile elde edilen potansiyel-zaman grafiği Şekil 4.23'te verilmiştir.  $Zn^{2+}$ -duyarlı membran elektrotun cevap süresinin 3-4 saniye civarında olduğu görüldü. Bu süre elektrotun membranının çok çabuk dengeye gelebildiğini göstermektedir.



Şekil 4.23. Elektrotun sergilediği cevap zamanı

#### 4.1.4.6. Elektrotun asidik ve bazik ortamdaki davranışı

$Zn^{2+}$ -duyarlı membran elektrotun çalışabileceği pH aralığının tespit edilmesi amacıyla içerisinde  $Zn^{2+}$  iyonu  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  derişiminde sabit tutulan asidik ve bazik standart pH-çinko çözeltileri hazırlandı ve  $Zn^{2+}$ -duyarlı membran elektrot bu çözeltilere direk daldırılarak pH çalışma aralığı belirlendi. Çözeltilerin pH'larının ayarlanmasında pH= 5.0-11.0 arası için  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  ve  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  HCl, pH= 7.0-12.0 arası için ise  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  ve  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  NaOH çözeltileri kullanıldı.  $Zn^{2+}$ -duyarlı membran elektrotun çözeltinin pH değişimine karşı sergilediği potansiyel-pH grafiği Şekil 4.24'te görülmektedir.



Şekil 4.24. Elektrotun asidik ve bazik ortamdaki davranışı

Şekil 4.24 incelendiğinde  $Zn^{2+}$ -duyarlı membran elektrotun pH= 5.0–11.0 arasında doğrusal olarak çalışabildiği ve çözeltinin pH'sından fazla etkilenmediği gözlemlendi. pH= 5.0'ten daha düşük ve pH=10.0'dan daha yüksek pH'larda ise ölçülen potansiyel değerlerinde sapmalar olduğu gözlemlendi.

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Tümüyle katı hal PVC-membran sensörlerin en iyi potansiyometrik davranışı sergilediği en iyi membran bileşiminin tespit edilmesi önem arz etmektedir. Polimerik membran elektrot türlerinin seçici özelliğinden, özellikle iyonofor maddeler sorumludur. İyonoforlar, lipofilik kompleksleştirici türde maddelerdir. Lipofilik iyonoforun bağlama seçicilik özelliği, membranın iyon-değişimi seçicilik özelliğini ortaya çıkardığından, uygun olan bir iyonofor seçimi, anyon ile katyon seçiminde çeşitlilik sağlamaktadır. Son yıllarda çok sayıda yeni ve analitik açıdan faydalı olan iyonofor bileşikleri bulunmuştur ve bu alanda sürekli bir ilerleme kaydedilmiştir. Günümüzde, benzer membran malzemeleri içeren optik ve voltametrik/amperometrik sensörlerin üretiminde de bu iyonoforlar kullanılmaktadır.

Potansiyometrik esaslı sensörlerin performansı özellikle membran bileşimindeki iyonofor oranına bağlıdır ve sensörün seçicilik, cevap zamanı, kullanım süresi gibi önemli özellikleri etkilenmektedir. Bu nedenle bu çalışmamızda çinko iyonuna duyarlı olabilecek ve en iyi potansiyometrik davranışı sergileyecek olan iyonofor bileşiğini tespit etmek için dört farklı bileşik (Potasyum hidro tris (N-ter-butil-2-tioimidazolil) borat; O-(6-klorobenzotriazol-1-yl)-N,N,N',N' tetrametiluronium hekzafloro fosfat; 1,4,8,12-Tetraazasiklopentadekan; Tetrabutiltiuramdisulfit) ve farklı oranlarda kullanılarak tümüyle katı hal kontak PVC-membran elektrotlar hazırlandı. Hazırlanan elektrotların standart çözeltileri içerisindeki katyon türlerinin tayininde kullanabilirliği ve potansiyometrik davranışları incelendi.

Tetrabutiltiuramdisulfit bileşiği kullanılarak hazırlanan katı-hal kontak PVC-membran elektrotlara ait potansiyel değişim grafiklerini incelediğimizde  $1.0 \times 10^{-1} - 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$  derişim aralığında en iyi potansiyel değişimini sergileyen membran bileşimi olduğunu tespit ettik. Geliştirmiş olduğumuz çinko duyarlı elektrot, mikro boyutlarda üretililmeye yapısının uygun olması ve 3-4 s gibi kısa cevap zamanına sahip olması, pH = 5–11 arasında etkilenmeden çalışabilmesi ve tekrarlanabilir sonuçlar vermesi gibi önemli özelliklere sahiptir.

Elde etmiş olduğumuz bu sonuçlar, tetrabutiltiuramdisulfit bileşenli tümüyle katı hal kontak PVC-membran elektrotun değişik numunelerde çinko iyonunun tayininde kullanılabileceğini göstermiştir.

Sonuç olarak, çinko duyarlı sensör üzerine yaptığımız bu yüksek lisans çalışmasının sensör alanında yapılan çalışmalara da önemli katkılar sağlayacağı kanaatindeyiz.



## 6.KAYNAKLAR

- Amemiya, S., Bühlmann, P. ve Umezawa, Y. 1998. A Phase Boundary Potential Model for Apparently "Twice-Nernstian" Responses of Liquid Membrane Ion-Selective Electrodes. *Anal. Chem.* 70(3); 445-454.
- Anonymous, 1994, The Pesticides Manual : A, World Compendium: Incorporating the Agrochemicals Handbook. British Crop Protection Council, 1341p.
- Antonisse, M.M.G. ve Reinhoudt, D.N. 1999. Potentiometric Anion-Selective Sensors. *Electroanalysis*, 11(14); 1035-1048.
- Antonisse, M.M.G. ve Reinhoudt, D.N. 1999. 'Potentiometric Anion-Selective Sensors', *Electroanalysis*, 11(14), 1035.
- Badr, İ.H.A., Meyerhoff, M.E. ve Hassan, S.S.M. 1995. Potentiometric Anion Selectivity of Polymer Membranes Doped with Palladium Organophosphine Complex. *Anal. Chem.*, 67(15); 2613-2618.
- Bakker, E., Bühlmann, P. ve Pretsch, E. 1999. Polymer Membrane Ion-Selective Electrodes-What are the Limits. *Electroanalysis*, 11; 915-933.
- Bakker, E. ve Meyerhoff, M.E. 2000. Ionophore-Based Membrane Electrodes: New Analytical Concepts and Non-Classical Response Mechanisms. *Anal. Chim. Acta*, 416; 121-137.
- Bakker, E. ve Meyerhoff, M. E. 2000. 'Ionophore-based membrane electrodes: new analytical concepts and non-classical response mechanisms', *Anal. Chim. Acta*, 416, 121.
- Bakker, E., Willer, M., Lerchi, M., Seiler, K. ve Pretsch, E. 1994. 'Determination of complex formation constant of neutral cation-selective ionophores in solvent polymeric membranes', *Anal. Chem.* 66, 516.
- Buck, P.D. ve Lindner, E., 1994 (IUPAC Analytical Chemistry Division, Commission on Electroanalytical Chemistry), Recommendations for nomenclature of Ion-selective Electrodes, *Pure Appl. Chem.*, 66, 2527-2536.)
- Bühlmann, P., Pretsch E., Bakker, E., "Carrier-Based Ion Selective Electrodes and Bulk Optodes 2. Ionophores for Potentiometric and optical Sensors" *Chem. Rev.*, 98, 1593-1687 (1998).
- Cepniler, F., 2010. Fosfat seçici elektrot geliştirilmesi ve toprak örneklerine uygulanması. (Y. Lisans Tezi), Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Ceresa A., Bakker E., Hattendorf B., Guenther D. ve Pretsch, E. 2001. 'Potentiometric Polymeric Membrane Electrodes for Measurement of Environmental Samples at Trace Levels: New Requirements for Selectivities and Measuring Protocols, and Comparison with ICPMS', *Anal. Chem.* 73, 343.
- Choi, Y. W., Minoura, N. ve Moon, S.H. 2005. 'Potentiometric Cr(VI)-Selective Electrode Based on Novel Ionophore-Immobilized PVC Membranes', *Talanta* 66, 1254.
- Choi, Y.W., Minoura, N. ve Moon, S.H. 2005. Potentiometric Cr(VI)-Selective Electrode Based on Novel Ionophore-Immobilized PVC Membranes. *Talanta*, 66; 1254-1263.
- Choi, Y.W. ve Moon S.H. 2001. 'A study on Hexachromic Ion-Selective Electrode Based on Supported Liquid Membranes', *Environ. Monit. Assess.* 70, 167.



- Cremer, M. Z. 1906 'Origin of electromotor properties of tissues, and instructional contribution for polyphasic electrolyte chains' Biol 47,562.
- Collison, M. E., Aebli, G. V., Petty, J. ve Meyerhoff, M.E. 1989. 'Potentiometric combination ion-carbon dioxide sensors for in vitro and in-vivo blood measurements', Anal. Chem. 61, 2365.
- Cosofret, V.V., Buck, R.P. ve Erdosy, M. 1994. Carboxylated Poly(vinyl chloride) as a Substrate for Ion Sensors: Effects of Native Ion Exchange on Responses. Anal. Chem., 66; 3592-3599.
- Coldur, F., Andac M., Isildak, I. ve Saka, T., 2009. A micro-sized PVC membrane Li<sup>+</sup>-selective electrode without internal filling solution and its medical applications. Journal of Electroanalytical Chemistry, 626 (1), 30-35.
- Cunningham K., Svehla G., Harris S. J. ve McKervey, M. A. 1993. 'Sodium-Selective Membrane Electrode Based on p-tert-butylcalix[4]arene Methoxyethylester', Analyst, 118, 341.
- Demirel, A., Doğan, A. , Canel, E. , Memon, S. , Yılmaz, M. ve Kılıç, E. 2004. 'Hydrogen Ion-Selective Poly(vinyl chloride) Membrane Electrode Based on a p-tert-butylcalix[4]arene-oxacrown-4', Talanta, 62, 123.
- Diamond, D. ve McKervey, M. A. 1996. 'Calixarene-based sensing agents', Chem. Soc. Rev. 25, 15.
- Diamond, D., Svehla, G., Seward, E. M. ve McKervey, M. A. 1988. 'A sodium ion-selective electrode based on methyl p-tert-butylcalix[4]aryl acetate as the ionophore', Anal. Chim. Acta, 204, 223.
- Durgun, Ö., 2013. Katı-kontakt iyon seçici membran elektrotların hazırlanması ve membran bileşiminin elektrotların performanslarına etkilerinin incelenmesi.(Y. Lisans Tezi), Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat.
- Erden, S., Demirel, A., Memon, S., Yılmaz, M., Canel, E. ve Kılıç, E. 2006. 'Using of Hydrogen Ion-Selective Poly(vinyl chloride) Membrane Electrode Based on a Calixarene as Thiocyanate Ion-Selective Electrode', Sens. Actuators B 113, 290.
- Eugster, R., Gehrig, P. M., Morf, W.E., Spichiger, U.E. ve Simon, W. 1991. Selectivity-Modifying Influence of Anionic Sites in Neutral-Carrier-Based Membrane Electrodes. Anal. Chem., 63(20); 2285-2289.
- Evans, A. 1991. Potentiometry and Ion Selective Electrodes. John Wiley&Sons, 304,London
- Frant, M. S. 1994. History of the Early Commercialization of Ion-Selective Electrodes', Analyst 119, 2293.
- Gutsche, C. D. 1998. 'Calixarenes Revisited', The Royal Society of Chemistry, 1998, 236, Cambridge.
- Kaplan, Ö.,2007.Pb(II)-Seçici PVC Elektrot Hazırlanması ve Analitik Uygulamaları,Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, YüksekLisans Tezi.
- Koch, W.F., 1988. Ion Chromatography from Anions to Metals, Research of the National Burcau of Standart, 93(3), 411.
- Kormalı-Ertürün, H.E. , 2006. Anyon-Seçici Elektrot Hazırlanması:Dikromat-Seçici Elektrot. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 99, Ankara.
- Kormalı-Ertürün, H. E., Yılmaz, M. ve Kılıç, E. 2007. 'Construction of an anion-selective electrode: Dichromate-selective electrode', Sens. Actuators B 127, 497.

- Kuruoğlu, D., Canel, E., Memon, S., Yılmaz, M. ve Kılıç E. 2003. 'Hydrogen Ion-Selective Poly(vinyl chloride) Membrane Electrode Based on a Calix[4]arene', Anal. Sci. 19, 217.
- Lindner, E., Cosofret, V.V., Kusy, R.P., Buck, R.P., Rosatzin, T., Schaller, U., Simon, W., Jeney, J., Toth, K. ve Pungor, E. 1993. Responses of  $H^+$ -Selective Solvent Polymeric Membrane Electrodes Fabricated from Modified PVC Membranes. Talanta, 40; 957-967.
- Lindner, E., Graf, E., Nigreis, Z., Toth, K., Pungor, E. ve Buck, R.P. 1988. Responses of Site-Controlled, Plasticized Membrane Electrodes. Anal. Chem., 60(4); 295-301.
- Ludwig, R. 2000. 'Calixarenes in analytical and separation chemistry', Fres. J. Anal. Chem., 367, 103.
- Lu, J., Chen, R. ve He, X. 2002. 'A Lead Ion-Selective Electrode Based on a Calixarene Carboxyphenyl Azo Derivative', J. Electroanal. Chem. 528, 33.
- Mi, Y., ve Bakker, E. 1999. 'Determination of Complex Formation Constants of Lipophilic Neutral Ionophores in Solvent Polymeric Membranes with Segmented Sandwich Membranes', Anal. Chem. 71, 5279.
- Ma, T.S. ve Hassan, S.S.M. 1982. Organic Analysis Using Ion-Selective Electrode. Academic Press, Vol 1; 284 pp., London.
- Morf, W.E., 1981. Dinamic Response Behavior of Ion-Selective Electrodes. The Principles of Ion-Selective Electrodes and of Membrane Transport, Ed: Elsevier, New York, 375-399.
- Morf, W. E. ve Simon, W. 1982 , 'Estimation of alkali metal and alkaline-earth metal ion selectivity of electrically neutral carrier antibiotics and model compounds', Helv. Chim. Acta, 1971, 54, 2683.
- Nägele, M., Bakker, E. ve Pretsch, E. 1999. General Description of the Simultaneous Response of Potentiometric Ionophore-Based Sensors to Ions of Different Charge. Anal. Chem, 1; 71(5), 1041-1048.
- Nägele, M., Mi, Y., Bakker, E. ve Pretsch, E. 1998. Influence of Lipophilic Inert Electrolytes on the Selectivity of Polymer Membrane Electrodes. Anal. Chem. 70(9); 1686-1691.
- Ngeontae W., Janrungratsakula W., Morakot N., Aeungmaitrepirom W., Tuntulania T., 2008. New silver selective electrode fabricated from benzothiazole calix[4]arene: Speciation analysis of silver nanoparticles, Sensors and Actuators, 134, 377–385.
- Ülger, H. and Coşkun, A., 2003. Çinko: Temel Fonksiyonları ve Metabolizması, DüzceTıpFakültesi Dergisi, 5 (2), 38-44.
- Pioda, L. A. R., Wachter, A. H., Dohner, R. E. ve Simon W. 1967. 'Complexes of nonactin and monactin with sodium, potassium, and ammonium ions', Helv. Chim. Acta, 50, 1373.
- Pioda, L. A. R. ve Simon W. 1969. 'Antibiotic-containing membrane electrodes for selective determination of potassium ion activities', Chimia 23, 72.
- Pressman C., Harris, E. J., Jagger, W. S. ve Johnson, J. H. 1949. 'Antibiotic-mediated transport of alkali ions across lipid barriers', Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 1967, 58.

- Qin, Y., Mi, Y. ve Bakker E. 2000. 'Determination of complex formation constants of 18 neutral alkali and alkaline earth metal ionophores in poly(vinyl chloride) sensing membranes plasticized with bis(2-ethylhexyl)sebacate and o-nitrophenyloctylether ', Anal. Chim. Acta, 421, 207.
- Radu, A. 2005. Experimental and Theoretical Insights in the Improvement of the Detection Limit of Ion-Selective Electrodes, The Graduate Faculty of Auburn University, Doktora Tezi, 217, Alabama, USA.
- Ross, J. W., Riseman, J. H. ve Krueger, J. A. 1973. ' Potentiometric gas sensing electrodes', Pure appl. chem. 35, 473.
- Severinghaus, J. W. ve Bradley, A. F. 1958. 'Electrodes for blood pO<sub>2</sub> and pCO<sub>2</sub> determination', J. Appl. Physiol. 13, 515.
- Skoog, D.A., Holler, F.J. ve Nieman, T.A.,1998. Potansiyometri. Estrümantal Analiz İlkeleri, Çeviri Editörleri: Kılıç, E., Köseoğlu, F. Ve Yılmaz, H., Bilim Yayıncılık, Ankara, 591-622.
- Skoog, D.A., West, D.M., Holler F.J. ve Crouch, S.R.,2004. Potansiyometri. Analitik Kimya Temel İlkeler, Çeviri Editörleri: Kılıç, E. ve Yılmaz,H. Bilim Yayıncılık, 558-632.
- Shvarev, A. ve Bakker, E. 2003. 'Reversible electrochemical detection of nonelectroactive polyions', J. Am. Chem. Soc. 125,11192.
- Spichiger, U. E. –Keller. 1972, Chemical Sensors and Biosensors for Medical and Biological Applications, 1197.
- Stefenac, Z. ve Simon W. 1966. 'A highly selective cation electrode system based on in vitro behavior of macrotetrolides in membranes ', Chimia 20, 436.
- Stefenac, Z. ve Simon W. 1967. 'Ion-specific electrochemical behavior of macrotetrolides in membranes', Microchem. J. 12, 125.
- Hulanicki, S., Glab ve F. Ingman 1991. 'Chemical Sensors Definitions and Classification', Pure. appl. chem. 63, 1247.
- Vallee, B.L., Falchuk, K.H., 1993. The biochemical basis of zinc physiology, 73, 79-118.
- Yanming, M., Green C. ve Bakker E. 1998. Polymeric Membrane pH Electrodes Based on Electrically Charged Ionophores. Anal. Chem., 70(24); 5252-5258.
- Yolcu, M., 2008. Seçici kondüktometrik ve potansiyometrik mikrosensörlerin ve hareketli ölçüm sistemlerinin çevre örneklerine uygulanması. (Doktora Tezi), Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Yüzer, D.,2005. Fullerenlerin çeşitli türevlerinin sentezi ve bu türevlerin iyon seçici elektrot yapımında kullanılmaları(Doktora Tezi), Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Yıldız, B., 2011. İyon baskılanmış polimerler kullanılarak, fosfat anyonu için iyon seçici elektrot hazırlanması.(Y. Lisans Tezi), Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

## 7. ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Furkan Bedir EGELİ  
Doğum Tarihi ve Yeri: 18/06/1989 Rize/Ardeşen  
Medeni Hali : Bekâr  
Yabancı dili : İngilizce  
Telefon : 0506 350 57 01  
E-mail : [furkanegeli@gmail.com](mailto:furkanegeli@gmail.com)

### Eğitim

| Derece        | Eğitim Birimi           | Mezuniyet Tarihi |
|---------------|-------------------------|------------------|
| Yüksek Lisans | GOP Üniversitesi        | 12.2016          |
| Lisans        | GOP Üniversitesi        | 01.2013          |
| Lise          | Tokat Cumhuriyet Lisesi | 06.2006          |