

ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AKRİLAT TEMELLİ BAKIR SEÇİCİ
SENSÖRLER VE UYGULAMALARI

YÜKSEK LİSANS

Ayşenur BİRİNCİ

Kimya Anabilim Dalı

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Analitik Kimya

OCAK 2012

SAMSUN

ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

AKRİLAT TEMELLİ BAKIR SEÇİCİ
SENSÖRLER VE UYGULAMALARI



YÜKSEK LİSANS

Ayşenur BİRİNCİ

09210130

Tezin Savuma Tarihi : 04 Eylül 2012

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Müberra ANDAÇ

Bu Yüksek Lisans Tez Çalışması Ondokuz Mayıs Üniversitesi PYO.Fen
1904.10.034'nolu Proje ile Desteklenmiştir

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalında

Ayşenur Birinci Tarafından Hazırlanan

AKRİLİK TEMELLİ BAKIR SEÇİCİ

SENSÖRLER VE UYGULAMALARI

başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından 04/09/2012 tarihinde yapılan sınav ile

YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Hasan CESUR

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Müberra ANDAÇ

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Engin BURGAZ

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

....../....../2012

Prof. Dr. Recep TAPRAMAZ

Enstitü Müdürü

AKRİLAT TEMELLİ BAKIR SEÇİCİ SENSÖRLER VE UYGULAMALARI

ÖZET

Bu çalışmada, ticari bakır iyonofor olarak bilinen o-Xylene-bis-(N,N-diisobutyldithiocarbamate) (bakırII iyonofor-I) kullanılarak katı-hal Akrlat-membran ve PVC-membran elektrotlar hazırlandı. Hazırlanan elektrotların potansiyometrik performans özellikleri bilgisayar kontrollü çok kanallı potansiyometrik ölçüm sistemi kullanılarak test edildi. Elektrotlar bakır katyonuna karşı diğer katyonlardan daha fazla seçicilik göstermektedir. Elektrotların seçicilik katsayıları ayrı çözelti metodu kullanılarak hesaplandı. Hazırlanan bakır seçici elektrotlardan, akrilat-membran elektrodun cevap süresi oldukça kısaydı (1 saniye). Akrlat-membran bakır seçici elektrot 1×10^{-1} - 1×10^{-7} M konsantrasyon aralığında doğrusal cevap sergilemektedir. Akrlat-membran elektrodun tekrarlanabilirliğinin oldukça iyi olduğu gözlemlendi ve elektrotların tayin limitleri IUPAC kurallarına göre hesaplandı. Akrlat-membran elektrodun tayin limitinin 6×10^{-8} M olduğu belirlendi. Çay, su ve ilaç numunelerinde bakır iyonu miktarı hem durgun ortamda hem de hareketli ortamda elektrodun Akış Enjeksiyon Analiz (AEA) sisteminde dedektör olarak kullanılmasıyla belirlendi. Elde edilen sonuçların Atomik Absorpsiyon Spektrofotometri tekniği ile belirlenen değerlerle ve teorik değerlerle uyum içinde olduğu görüldü.

Anahtar Kelimeler: Cu^{2+} -Seçici Elektrot, bakırII iyonofor-I (o-Xylene-bis-(N,N-di-isobutyl-dithio-carbamate)), Akrlat-membran, PVC-membran.

ACRYLATE-BASED COPPER SELECTIVE SENSORS AND APPLICATIONS

ABSTRACT

In this study, all solid-state acrylate membrane and PVC membrane electrodes were prepared by using O-Xylene-bis (N,N- diisobutyldithiocarbonate) which is known as a commercial copper II ionophore I. Potentiometric performance characteristics of the prepared electrodes were tested in steady state conditions by using a computer controlled multi channel potentiometric system. The electrodes show higher selectivity towards copper cation than other cations. Their selectivity coefficients were calculated with separate solution method. Among the prepared electrodes, the response time of the acrylate membrane electrodes was highly short (1sec). The acrylate-membrane copper selective electrodes show linear response over the concentration range of 1×10^{-1} – 1×10^{-7} M. It was observed that reproducibility of the acrylate-membrane electrodes were also quite well. Detection limits of the electrodes were calculated according to IUPAC rules. It was determined that detection limits of the acrylate-membrane electrodes were around 6×10^{-8} M. The amount of copper ion in tea, water and medicine samples was determined both in steady-state and flow conditions by using the electrode as a detector in Flow Injection Analyze (FIA) System. The results were in a good agreement with the values obtained by Atomic Absorption Spectrometre technique and theoretical values.

Keywords: Cu^{2+} -selective electrode, copperII ionophore-I (o-Xylene-bis-(N,N-di-isobutyl-dithio-carbamate)), acrylate membrane, PVC-membrane.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisanas öğrenimim boyunca çalışmalarımın her aşamasını birebir takip ederek, engin tecrübe ve bilgileriyle yardımlarını esirgemeyen, en sıkıntılı anlarımda içten ilgisiyle ve samimiyetiyle bana destek vererek yanımda olan Saygıdeğer ve çok Değerli Hocam **Prof. Dr. Müberra Andaç'a**

Yine deneysel çalışmalarımın her aşamasında yardımlarını esirgemeyen, deneysel çalışmalarımda kullandığım potansiyometrik ölçüm sistemlerinin tasarımı ve bilgisayar programlamasını yaparak tez çalışmamda çok büyük katkıda bulunan Saygıdeğer Hocam **Prof. Dr. Ömer Andaç'a**

Laboratuvar çalışmalarım boyunca deneysel bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan ve yine sıkıntılı anlarımda en içten samimiyetiyle desteğini bende esirgemeyen çok sevdiğim ablam ve Saygıdeğer Hocam **Dr. Hilal Eren'e**

Yüksek lisan öğrenimim boyunca hep yanımda olan çok kıymetli arkadaşlarım **Ramazan Şahin, Harun Uzun, Seda Bilir, Zeynep Yıldız, Ömer Atilla'ya**

Yüksek lisans öğrenimim boyunca zor günlerimde hep yanımda olan çok kıymetli arkadaşım **Döndühan Türkmen'e**

Haklarını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim her türlü fedakarlıkta bulunarak benim bu günlere ulaşmamda emek gösteren, hayatımın her anında maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili **Annem ve Babam'a**

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini hep üzerimde hissettiğim sevgili ablam **Sinem Birinci ve abim Selim Birinci'ye**

sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER	V
SİMGELER VE KISALTMALAR	XII
ŞEKİLLER LİSTESİ	XIII
ÇİZELGELER LİSTESİ	XIV
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Elektroanalitik Kimya	3
2.2. Potansiyometri.....	3
2.2.1. Potansiyometrik Tayin İlkesi	4
2.3. Referans Elektrotlar.....	6
2.4. İyon Seçici Elektrotlar.....	7
2.5. İyon Seçici Elektrotların Sınıflandırılması.....	7
2.5.1. Cam İyon Seçici Elektrotlar	7
2.5.2. Metalik (Katı-Hal) İyon-Seçici Membran Elektrotlar.....	8
2.5.2.1. I. Sınıf Elelktrotlar	9
2.5.2.2. II. Sınıf Elektrotlar.....	9
2.5.2.3. III. Sınıf Elektrotlar	10
2.5.3. Kaplama Tel İndikatör Elektrotlar	10
2.5.4. Sıvı-Hal İyon-Seçici Elektrotlar.....	10
2.5.5. Gaz ve Enzim Elektrotlar	10
2.5.6. İyon Seçici Alan Etki Transistörleri.....	11
2.5.7. Kompozit Elektrotlar.....	11
2.5.8. Sıvı-Membran İyon-Seçici Elektrotlar	12
2.6. İyon-Seçici Elektrotların Avantajları	13
2.7. İyon-Seçici Elektrotların Dezavantajları	14
2.8. İyon-Seçici Elektrotların Performans Özellikleri.....	14
2.8.1. Seçicilik.....	14
2.8.1.1. Seçicilik Katsayılarını Belirlemede Kullanılan Yöntemler	16
2.8.1.2. Karışık Çözelti Metotları	16
2.8.1.3. Fixed İnterference Metodu	16
2.8.1.4. İki Çözelti Metodu.....	17
2.8.1.5. Ayarlı İyon Metodu	17
2.8.1.6. Matched Potansiyel Metodu	17
2.8.1.7. Ayır Çözelti Metotları	18
2.8.2. Cevap Zamanı	18
2.8.3. Tayin Limiti	19
2.8.4. Tekrarlanabilirlik.....	20
2.8.5. Doğrusal Çalışma Aralığı.....	20
2.8.6. Kullanım Ömrü	20
2.8.7. pH Çalışma Aralığı.....	21
2.9. İyon-Seçici Elektrotların Uygulamaları	21
2.10. Akış Enjeksiyon Analizi (FIA)	21
2.11. Akış-Enjeksiyon Analizinde Numune ve Ayıracın Sevkedilmesinde Kullanılan Sistemler.....	22
2.12. Enjeksiyon Vanası.....	23
2.13. Numune Enjektörleri ve Dedektörler.....	23
2.14. Akış-Enjeksiyon Analizini Etkileyen Faktörler.....	24
2.15. Devamlı Akış-Enjeksiyon Metodunda Dispersiyon	25

2.16. FIA Sistemlerinde Dağılım	25
2.17. Bir FIA Sisteminde Geometrik Faktörler.....	27
2.18. Durgun Akış Modu	28
2.19. FIA Bileşenleri.....	28
2.20. FIA Tekniğinin Uygulamaları.....	29
2.21. ISE'lerin Hareketli Ortamlarda Dedektör Olarak Kullanımı	29
3. AKRİLAT TEMELLİ İYON SEÇİCİ ELEKTROTLAR.....	32
4. BAKIR HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....	34
4.1. Bakır	34
4.2. Bakırın Biyolojik Önemi	34
4.3. Bakır İçeren Gıdalar	35
4.4. Bakır Eksikliği.....	36
4.5. Bakırın Fazlalığı	36
4.6. Bakır Tayininde Kullanılan Analitik Yöntemler.....	37
4.7. Bakır-Seçici Elektrotlar	37
4.8. Çalışmamızın Amacı	39
5. MATERYAL VE YÖNTEM	40
5.1. Materyal.....	40
5.1.1 Kullanılan Kimyasallar	40
5.1.2. Kullanılan Cihazlar	40
5.2. Yöntem	41
5.2.1. Standart Çözeltiler ve pH Çözeltilerinin Hazırlanması.....	41
5.2.2. Elektrotların Hazırlanması	42
5.3. Çalışma Yöntemi	43
6. BULGULAR.....	45
6.1. Durgun Ortamda Elektrotların Davranışları.....	45
6.1.1. PVC membran Bakır-Seçici Elektrot ve Potansiyometrik Davranışları	45
6.1.2. Akrlat-Membran Bakır-Seçici Elektrot ve Potansiyometrik Davranışları	49
6.2. Durgun Ortamda Yapılan Gerçek Numune Analizleri.....	55
6.2.1. Akrlat Membran Bakır-Seçici Elektrot ile Durgun Ortamda Gerçek Numune Analizi	55
6.2.1.1. Akrlat Membran Bakır-Seçici Elektrot ile Vitaminlerde Bakır Tayini ...	55
6.2.1.2. Akrlat Membran Bakır-Seçici Elektrot ile Standart Atık Su (SPS-WW2, Waste Water Level 2) Numunesinde Bakır Analizi	56
6.2.1.3. Akrlat Membran Bakır-Seçici Elektrot ile Bitki Çayı Ekstraktlarında Bakır Analizi	57
6.2.1.4. Akrlat Membran Bakır-Seçici Elektrot ile Bakır İşletmesi Su Örneklerinde Bakır Analizi	58
6.3. Akış Enjeksiyon Analizi (FIA) Uygulamaları	59
7. TARTIŞMA	66
8. SONUÇ VE ÖNERİLER	69
9. KAYNAKLAR	71
10. ÖZGEÇMİŞ	76

SİMGELER VE KISALTMALAR

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
EMK	Elektro Motor Kuvveti
FIA	Akış Enjeksiyon Analizi
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi
ICP-OES	İndüktif Olarak Çiftleşmiş Plazma/Optik Emisyon Spektroskopisi
ISE	İyon Seçici Elektrot
ISFET	İyon-Seçici Alan Etki Transistörleri
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
LOD	Doğrusal Cevap Sınırı
LOQ	Tayin Limiti
M.Ö.	Millattan Önce
PVC	Poli Vinil Klorür
SOD	Stoplazmik Süperoksit Dismutaz
WHO	Dünya Sağlık Örgütü

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Potansiyometrenin Çalışma Prensibinin Şematik Olarak Gösterilmesi.....	4
Şekil 2.2. Membran-Çözelti Ara Yüzeyindeki İyon Değişimi(Cam Membran).....	6
Şekil 2.3. Cam Elektrotta Asit-Baz Hatası	8
Şekil 2.4. Gaz Duyarlı Bir Elektrot.....	11
Şekil 2.5. Sıvı-Membran İyon Seçici Bir Elektrodun Şematik Gösterimi.....	12
Şekil 2.6. Sıvı-Membran İyon Seçici Elektrotta Gerçekleşen İyon Değişimi	13
Şekil 2.7. Seçicilik Katsayısının Kalibrasyon Grafiği İle Gösterimi	15
Şekil 2.8. Cevap Zamanı Grafiği	18
Şekil 2.9. Tayin Limitinin Belirlenmesi	19
Şekil 2.10. İyon Seçici Elektrotların Doğrusal Çalışma Aralığı.....	20
Şekil 2.11. FIA Sisteminin Genel Şeması.....	22
Şekil 2.12. Enjeksiyon Vanasının Kullanımı.....	23
Şekil 2.13. Bir FIA Sistemindeki Tipik Dedektör Sinyali.....	26
Şekil 2.14. Bir Kolondaki Laminar Hız Görünüşü	27
Şekil 2.15. İkinci Akışın Tasarımı	27
Şekil 4.1. Seruplazmin Yapısı.....	35
Şekil 4.2. Bazı Bakır İçeren Gıdalar	36
Şekil 5.1. Durgun ortamda potansiyometrik ölçüm sistemi.....	44
Şekil 6.1. PVC-Membran Bakır-Seçici elektrot ve diğer katyonların potansiyel-logC grafiği	46
Şekil 6.2. PVC-membran bakır-seçici elektrodun potansiyometrik cevabı.....	47
Şekil 6.3. PVC-membran elektrodun tekrarlanabilirliğini gösteren potansiyometrik davranışı	48
Şekil 6.4. PVC-Membran Bakır-Seçici elektrodun doğrusal çalışma aralığı	48
Şekil 6.5. PVC-Membran elektrodun çeşitli pH'lardaki çözeltilerde sergilediği potansiyometrik davranışı.....	49
Şekil 6.6. Akrilat-Membran Bakır-Seçici elektrot ve diğer katyonların potansiyel-logC grafiği	51
Şekil 6.7. Akrilat-Membran Bakır-Seçici elektrodun potansiyometrik cevabı	51
Şekil 6.8. Akrilat-Membran elektrodun tekrarlanabilirliğini gösteren potansiyometrik davranışı.....	52
Şekil 6.9. Akrilat-Membran Bakır-Seçici elektrodun doğrusal çalışma aralığı.....	53
Şekil 6.10. Akrilat-Membran elektrodun çeşitli pH'lardaki çözeltilerde sergilediği potansiyometrik davranışı.....	54
Şekil 6.11. Akrilat-Membran ile durgun ortamda yapılan çay vitamin bakır analizi için kalibrasyon grafiği	55
Şekil 6.12. Akrilat-Membran ile durgun ortamda yapılan standart numunesinde bakır analizi için kalibrasyon grafiği	56
Şekil 6.13. Akrilat-Membran ile durgun ortamda yapılan vitamin çay ekstraktlarında bakır analizi için kalibrasyon grafiği	57
Şekil 6.14. Akrilat-Membran ile durgun ortamda yapılan bakır işletmesi su örneklerinde bakır analizi için kalibrasyon grafiği	59
Şekil 6.15. Akış Enjeksiyon Analiz Sistemi	60
Şekil 6.16. Akış-Enjeksiyon Analizi ile elde edilen standart Cu^{2+} çözeltilerinin flogram eğrileri	61
Şekil 6.17. Akış-Enjeksiyon Analizi ile standart bakır çözeltilerinin değişen konsantrasyonlarına karşı elde edilen pik yükseklikleri grafiği	62

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 4.1. Bakır-seçici elektrotlar ve uygulamaları.....	38
Çizelge 6.1.PVC-Membran elektrodun farklı katyonların değişen konsantrasyonlarına karşı ölçülen potansiyel değerleri	45
Çizelge 6.2.PVC-Membran Bakır-Seçici elektrodun yaygın katyonlara karşı gösterdiği seçicilik katsayıları	46
Çizelge 6.3.PVC-Membran Bakır-Seçici elektrodun ve standart sapma değerleriyle verilen ölçüm sonuçları.....	47
Çizelge 6.4.Akrilat-Membran elektrodun farklı katyonların değişen konsantrasyonlarına karşı ölçülen potansiyel değerleri	50
Çizelge 6.5.Akrilat-Membran Bakır-Seçici elektrodun yaygın katyonlara karşı gösterdiği seçicilik katsayıları	50
Çizelge 6.6.Akrilat-Membran Bakır-Seçici elektrodun ortalama ve standart sapma değerleriyle verilen ölçüm sonuçları.....	52
Çizelge 6.7.Akrilat-Membran ve PVC-Membran Cu^{2+} -seçici elektrotların potansiyometrik performanslarının karşılaştırılması	54
Çizelge 6.8.Akrilat-Membran ile vitamin numunelerinde bulunan bakır miktarları ve gerçek değerleri.....	56
Çizelge 6.9.Akrilat-Membran ile durgun ortamda yapılan standart numunesinde bakır analiz sonuçları ve standardın gerçek miktarı.....	57
Çizelge 6.10.Akrilat-membran elektrot ile durgun ortamdaki çay ölçümleri sonucu okunan potansiyel değerleri, bulunan madde miktarı ve AAS ölçüm sonuçları.....	58
Çizelge 6.11.Akrilat-membran ile durgun ortamdaki su numuneleri ölçümleri sonucu okunan potansiyel değerleri, bulunan madde miktarları ve AAS sonuçları	59
Çizelge 6.12. Standart bakır çözeltilerine karşı okunan pik yükseklikleri	62
Çizelge 6.13.FIA sisteminde çeşitli numune örneklerinin verdiği pik yükseklikleri ve bulunan bakır miktarı değerleri.....	63
Çizelge 6.14.Hareketli ortam, durgun ortam, AAS sonuçları ve numunelerin gerçek değerlerinin karşılaştırılarak hesaplanan bağıl hata değerleri.....	64
Çizelge 6.15. <i>t</i> -testi tablosu.....	65
Çizelge 7.1.Bazı ticari firmaların ürettiği bakır-seçici elektrotların ve hazırladığımız Akrilat-membran ve PVC-membran elektrotların potansiyometrik özellikleri.....	67
Çizelge 8.1.Akrilat-Membran ve PVC-Membran Cu^{2+} -seçici elektrotların potansiyometrik performans özellikleri	69

1. GİRİŞ

İyon-seçici sensörlerin geliştirilmesi 1960'lı yıllarda başlanmıştır. Sensörlerin çeşitli alanlardaki uygulamaları ve geliştirilmesi ile ilgili çalışmalar günümüzde de hızla devam etmektedir. İyon seçici sensörler; iyonik türlerin, moleküler türlerin ve gazların kantitatif tayinlerinde kullanılmaktadır. Tayin edilebilecek türlerin çok sayıda olması nedeniyle bu türlerin tayininde matrikse bağlı olarak farklı tayin metodları kullanılmaktadır (Canel ve ark., 2002). Fakat kullanılan birçok yöntemin uygulama zorluğu ve pahalı olması nedeniyle farklı yöntemler geliştirmeye yönelik çalışmalar hızla artmaktadır. Elektroanalitik kimyada en önemli araştırma alanlarından birisi, çeşitli iyonlara karşı iyon seçici olarak davranan organik bileşikler kullanılarak mevcut elektrotlara göre daha üstün performans özelliklere sahip yeni iyon-seçici membran elektrotların (ISE) geliştirilmesidir. İyon seçici elektrotlarla tayin, hem daha pratik hem de daha ucuz olmaktadır. Bu nedenle son yıllarda literatürde özellikle iyon seçici elektrotlar üzerine yapılan çalışmalar artmıştır (Gupta ve ark., 2005; Norouzi ve ark., 2006).

İyon-seçici elektrot olarak ilk hidrojen iyonuna duyarlı cam membran elektrot geliştirilmiştir. Bu elektrot, modern pH cam elektrodun temelini oluşturmuştur. Daha sonraları camın kompozisyonu değiştirilerek Na^+ , K^+ ve Li^+ gibi katyonlara duyarlı cam membran elektrotlar da geliştirilmiştir. Sonraki yıllarda değişik kompozisyonlarda mineral membranlar geliştirilerek diğer katyon ve anyonlara duyarlı elektrotlar hazırlanmıştır. Fakat bu membranların seçiciliğinin düşük olması ve yavaş cevap sergilemeleri dolayısıyla, çok sayıda anyon ve katyona yüksek duyarlılık sergileyen sıvı-membran elektrotların geliştirilmesine neden olmuştur. Sıvı-membran ISE'lar vasıtasıyla çok sayıda anyon ve katyon hassas, doğru, kolay ve seçici olarak tayin edilebilmektedir.

Zaman içinde, iyon-seçici elektrot teknolojisindeki gelişmeler, çalışma mekanizmalarının anlaşılması, ekonomik oluşları ve akış hücrelerinin hazırlanabilmesi bu tür elektrotların akış-enjeksiyon analizi ve kromatografik sistemlerde dedektör olarak da yaygın bir biçimde kullanılmasına imkan sağlamıştır. İyon kromatografik analizlerde iyon-seçici elektrotların dedektör olarak kullanılırken iyon-seçici elektrotların ana iyon yanında diğer bazı iyonlara daha az duyarlı olması, kısa ömürlü olmaları ve düşük hacime sahip hareketli ortam akış hücrelerinin dizaynında bazı güçlüklerle karşılaşılması dezavantaj oluşturmuştur. Bu dezavantajları gidermek veya minimuma

indirebilmek için literatürde iyon seçici elektrotlarla ilgili birçok çalışmalar bulunmaktadır. Çalışmalar mevcut iyon seçici elektrotların belirli performans özelliklerinin iyileştirilmesi için yeni iyonofor madde sentezi veya PVC yerine farklı polimerlerin kullanımı üzerinedir. Son yıllarda iyon seçici elektrotlarla yapılan çalışmalara bakıldığında PVC yerine alternatif olarak akrilat polimerler kullanılarak bazı anyon ve katyonlar için iyon seçici elektrotlar geliştirildiği ve bu elektrotların gerçek numune analizlerinde başarıyla uygulandığı görülmektedir (Lyczewska ve ark., 2007; Rzewuska ve ark., 2008; Wojciechowski ve ark., 2009; Michalska ve ark., 2009; Lisak ve ark., 2009; Babakhanian ve ark., 2010; Jaworska ve ark., 2011).

Bakır iyonlarının tayini için literatüre bakıldığında çok sayıda bakır seçici elektrot geliştirildiği görülmektedir (Akhond ve ark., 2005; Chandra ve ark., 2007; Zamani ve ark., 2007; Xu ve ark., 2009; Buzuk ve ark., 2009; Maharramov ve ark., 2009; Yu ve ark., 2010; Mahmudov ve ark., 2010; Ganjali ve ark., 2011; Shokrollahi ve ark., 2011; Ghanei-Motlagh ve ark., 2011; Kopylovich ve ark., 2011; Ganjali ve ark., 2012). Geliştirilen bakır seçici elektrotların potansiyometrik performansının iyileştirilmesi için PVC yerine akrilat polimerlerin kullanıldığı bir çalışma henüz bulunmamaktadır. Bu nedenle tez çalışmamızda mevcut PVC-membran bakır seçici elektrotlara alternatif olarak akrilat-membran bakır seçici elektrodun geliştirilmesi ve bu elektrodun akış enjeksiyon analiz sisteminde dedektör olarak kullanılması amaçlanmıştır.

Çalışmamızda ticari bakır iyonoforu olarak bilinen *o*-Xylene-bis-(*N,N* diisobutyldithiocarbamate (bakırII iyonoforI) kullanılarak akrilat ve PVC temelli Cu^{2+} seçici elektrotlar hazırlanmıştır. Hazırlanan elektrotların durgun ortamda potansiyometrik performans özellikleri belirlenerek, akrilat-temelli Cu^{2+} seçici elektrot ile hareketli ve durgun ortamlarda gerçek numunelerde bakır analizi yapılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Elektroanalitik Kimya

Elektroanalitik Kimya, bir elektrokimyasal hücredeki analit çözeltisinin elektrokimyasal özelliklerine dayanan bir grup kantitatif yöntemi kapsar. Elektroanalitik yöntemler çok düşük tayin sınırlarına ulaşabilirler. Maddelerin, ara yüzeylerdeki yük aktarımının stokiyometrisi ve hızı, kütle aktarım hızı, adsorpsiyon ve kemisorpsiyon derecesi, kimyasal tepkimelerin hızı ve denge sabitleri gibi bilgiler verir.

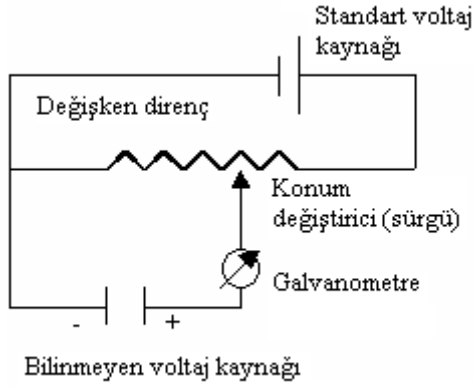
Elektroanalitik kimya; potansiyometri, voltametri, kulometri ve konduktometri olmak üzere başlıca dört bölüme ayrılır. Elektroanalitik yöntemlerin, diğer yöntemlere göre bazı üstünlükleri;

- Elektrokimyasal ölçümler çoğu kez bir elementin bir yükseltgenme basamağı için spesifiktir.
- Elektroanalitik yöntemlerde kullanılan cihazlar diğerlerine göre daha ucuzdur.
- Elektrokimyasal yöntemler, kimyasal türlerin derişimlerinden çok aktiflikleri hakkında bilgi verir. Bu durum konsantrasyon ölçülmesinden daha anlamlıdır.

2.1. Potansiyometri

Potansiyometri; akımın çok az geçtiği sistemlerde, indikatör elektrodun referans elektroda karşı gösterdiği, konsantrasyon değişimine bağlı olarak değişen potansiyelin ölçüldüğü tayin yöntemidir.

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



Şekil.2.1. Potansiyometrenin Çalışma Prensiplerinin Şematik Olarak Gösterilmesi

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

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

2.2.1. Potansiyometrik Tayin İlkesi

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

Konsantrasyon ile elektrot potansiyeli arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir.



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

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots} \quad (2.2)$$

E = İndikatör elektrot potansiyeli

E° = Standart elektrot potansiyeli

R = Gaz sabiti, 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹

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

F = Faraday sabiti = 96486 J.volt⁻¹

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

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

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

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

$$E = E^0 \pm \frac{RT}{nF} \ln a_i \quad (2.2a)$$

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

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

$$E = E^0 \pm \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (2.2b)$$

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

$$E = E^0 \pm \frac{2,303RT}{nF} \log \frac{a_2}{a_1} \quad (2.2c)$$

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

$$E = E^0 \pm \frac{0,0592}{n} \log \frac{a_2}{a_1} \quad (2.2d)$$

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

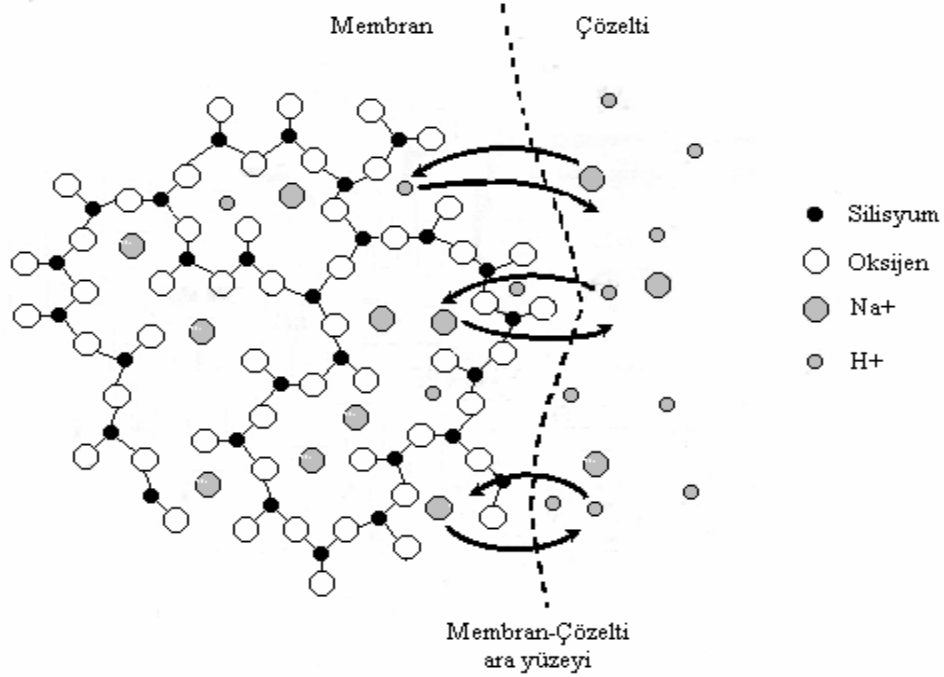
Bir iyon-seçici elektrot hücresindeki potansiyel değişimi şematik olarak aşağıdaki gibi gösterilebilir;

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

veya;

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

Örnek olarak, Şekil 2.2.'de cam membran için membran-çözelti ara yüzeyinde iyon değişiminin nasıl sağlandığı görülmektedir. Protonlar cam membranın silikat yapısındaki hareketli hidrojen ve sodyum iyonlarıyla yer değiştirir. Böylece membranın iç ve dış yüzeyindeki H^+ konsantrasyonu değişimiyle bir potansiyel farkı oluşur. Dolayısıyla oluşan bu potansiyel farkı ölçülerek Nernst Eşitliğinden H^+ konsantrasyonu (pH) hesaplanabilir.



Şekil 2.2. Membran-Çözelti Ara Yüzeyindeki İyon Değişimi (Cam Membran)

2.3. Referans Elektrotlar

Bir hücrede, kullanımı sırasında potansiyeli değişmeden kalabilen elektrotlara “referans elektrotlar” denir. Bu elektrotlara “standart elektrotlar” da denir. Diğer bir deyişle elektrot potansiyeli tam olarak bilinen bir yarı hücredir. Referans elektrotların potansiyeli, üzerinde çalışma yapılan çözeltiye bağlı değildir. Yani incelenen çözeltide

bulunan analitin veya diğ er iyonların konsantrasyonundan etkilenmez. Fakat sıcaklık değişmelerinde referans elektrotların potansiyelleri bir miktar değişir.

İdeal bir referans elektrot:

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

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

2.4. İyon-Seçici Elektrotlar

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

2.5. İyon-Seçici Elektrotların Sınıflandırılması

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

2.5.1. Cam İyon-Seçici Elektrotlar

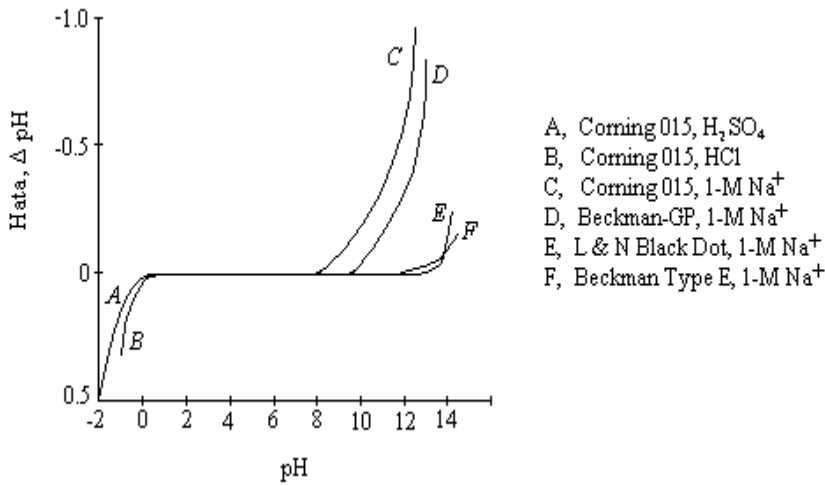
Cam elektrot H^+ iyonuna karşı duyarlıdır. Konsantrasyonları farklı iki asit çözeltisi özel olarak hazırlanmış bir cam membran ile ayrılırsa, protonlar cam

membranın silikat yapısındaki hareketli sodyum iyonlarıyla yer değiştirir. Böylece membranın iç ve dış yüzeyindeki H^+ konsantrasyonu değişimiyle bir potansiyel farkı oluşur. Dolayısıyla oluşan bu potansiyel farkı ölçülerek Nernst Eşitliğinden H^+ konsantrasyonu hesaplanabilir. Bu potansiyel farkı; $E_H = k(sbt) - 0.059 \text{ pH}$ şeklinde gösterilir.

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

Alkali ve asit hatalarını gösteren grafik Şekil 2.3.’de görülmektedir. Bu hataları en aza indirmek ve girişim yapan iyonun varlığında elektrodun ölçülen iyon duyarlılığını artırmak amacıyla yeni cam kompozisyonları önerilmiştir. Camın bileşimi değiştirilerek hidrojen iyonuna olduğu gibi Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ gibi tek yüklü katyonlara duyarlı cam elektrotlar da yapılmıştır.

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



Şekil 2.3. Cam Elektrotta Asit-Baz Hatası

2.5.2. Metalik (Katı-Hal) İyon-Seçici Membran Elektrotlar

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

Bu elektrotların herhangi bir iyon duyarlılığı, bu iyonun membran matriks içinde bağıl hareketliliğine ve membranın iyon değişim kapasitesine bağlıdır.

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

2.5.2.1. I. Sınıf Elektrotlar

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

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



$$E = E^\circ - 0.059 \log (1/[\text{Ag}^+]) \quad (2.4)$$

2.5.2.2. II. Sınıf Elektrotlar

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

Gümüş klorürle kaplanmış bir gümüş elektrotta,



ve



reaksiyonları gerçekleşir.

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

$$E = E^\circ - 0,059 \log [\text{Cl}^-] + 0,059 \log \text{K}_\text{ç} \quad (2.7)$$

$$E = 0,220 - 0,059 \log [\text{Cl}^-] \quad (2.7a)$$

denkleminde $[\text{Cl}^-]$ tayin edilir.

2.5.2.3. III. Sınıf Elektrotlar

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

2.5.3. Kaplama Tel İndikatör Elektrotlar

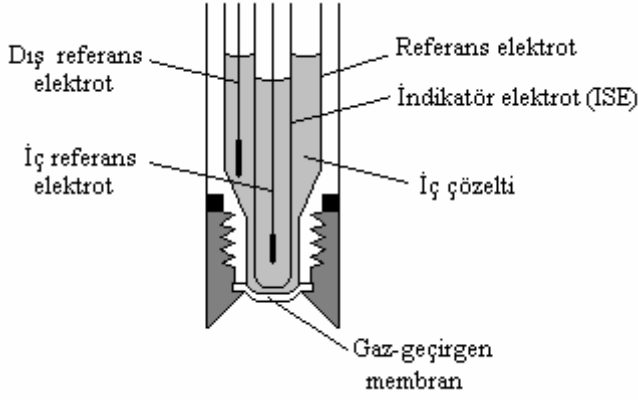
Kaplama tel elektrotlar kullanılarak oldukça faydalı potansiyometrik tayinler gerçekleştirilmiştir. Bu tip elektrotlarda çok az çözünen inorganik ve organik tuzlar kaplama maddeleri olarak kullanılabilirler. Örneğin; az çözünen gümüş tuzları, AgCl, AgBr, AgI, Ag₃PO₄, Ag₂S ve AgSCN, veya bazı polimer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

2.5.4. Sıvı-Hal İyon-Seçici Elektrotlar

Bunlar iyon-seçici mikroeletrotlar olarak da bilinirler. Genellikle iyon değiştirici veya kompleks yapıcı organik bileşiklerin uygun bir çözücünde çözülüp viskoz bir sıvı oluşturulmasıyla hazırlanan sıvı-hal elektrotlar çok küçük (yaklaşık 1 µm) ölçüm hacmine sahip hazırlanabilmektedir. Özellikle canlıların yaşayan hücrelerinde ölçümler almak için kullanılmaktadır.

2.5.5. Gaz ve Enzim Elektrotlar

Gaz duyarlı ve enzim esaslı elektrotlar genellikle yaygın bir elektrodun yüzeyine ilave bir membranın birleştirilmesiyle hazırlanır. Gaz duyarlı bir elektrot Şekil 2.4.'de görülmektedir.



Şekil 2.4. Gaz Duyarlı Bir Elektrot

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

2.5.6. İyon Seçici Alan Etki Transistörleri

1980'li yıllarda katı-hal tipi entegre (bütünleşmiş) devrelerindeki teknolojik gelişmelerle iyon-seçici elektrotların önemli ölçüde minyatürizasyonu mümkün olmuştur. Gelişmeler sonucunda iyon-seçici alan etki transistörleri (ISFET) ortaya çıkmıştır.

ISFET'lerin membran elektrotlara göre bir takım üstünlükleri bulunmaktadır. Bu üstünlükler sağlam olma, küçük olma, kötü çevre koşullarına dayanma, hızlı cevap verme ve düşük elektriksel dirence sahip olma şeklinde sıralanabilir. Ayrıca ISFET'lerde membran elektrotlara göre kullanılmadan önce bir hidratlaştırma işlemine ihtiyaç yoktur. Kuru halde dahi sınırsız bir süre saklanabilme gibi önemli avantaja sahiptirler.

2.5.7. Kompozit Elektrotlar

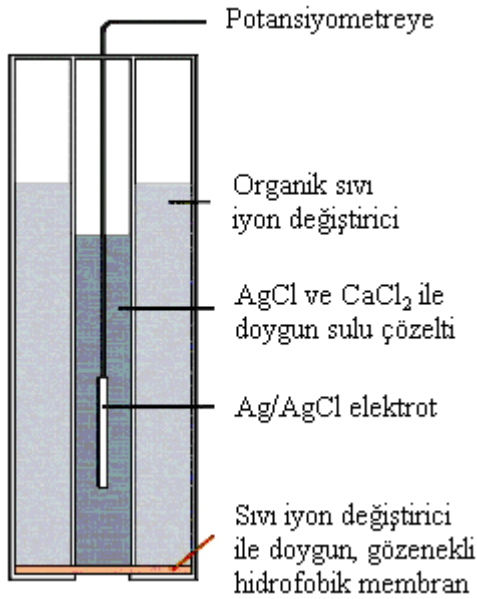
İyon-seçici elektrotların yeni bir türü olarak 1980'li yıllarda üretilmeye başlanmıştır. Bu tür elektrotlara “geleneksel olmayan katı-hal iyon-seçici elektrotlar” da denilmektedir. Son yıllarda bu tip elektrotların hazırlanması üzerine yapılan

çalışmalarda yoğunluk görülmektedir. Kompozit elektrotlar karbon ve polimerik inert bir matriks içine organik veya inorganik iyon-değişim reçinesinin depo edilmesi yoluyla hazırlanmaktadır. Minyatürize edilerek istenilen boyutlarda hazırlanabilmeleri ve yaşam ömürlerinin uzun olması gibi büyük avantajlarıyla kullanımları artmaktadır.

2.5.8. Sıvı-Membran İyon-Seçici Elektrotlar

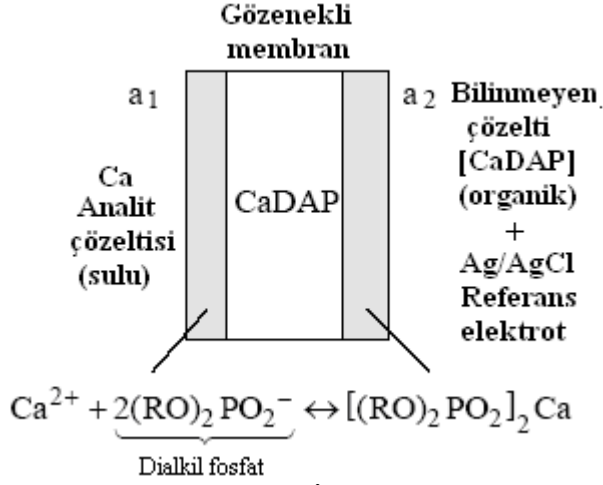
Sıvı esaslı iyon-seçici elektrotlar, katı-hal ve cam elektrotlar ile aynı prensibe dayalı olarak çalışır. Sıvı-hal elektrotlarda kullanılan iyon değiştirici, hidroforbik bir membrana emdirilmiş bir sıvıdır. İyon değiştiriciler zıt işaretle yüklü bölgelerinden ve organik nötral bölümlerinden küçük iyonları bağlama yeteneğine sahiptir. Membran yüzeyinde gerçekleşen iyon-değişimi daha hızlıdır. Elektrodun seçiciliği özellikle, iyon değişim işlemi sırasında oluşan kompleksin kararlılığına bağlıdır. Bu tür elektrotlar bazı anyonların ve çok sayıdaki yüklü katyonun potansiyometrik ölçümlerinin doğrudan tayini için kullanılmaktadır.

Klasik bir sıvı-membran iyon seçici elektrot şekil 2.5.'de gösterilmiştir.



şekil 2.5. Sıvı-Membran İyon Seçici Bir Elektrotun şematik Gösterimi

İyona bağlı bir membran potansiyelinin oluşabilmesi için, membranın her iki yüzeyinde bir iyon değişim dengesinin olması ve potansiyelin ölçülebilmesi için membrandan çok küçük bir elektrik akımının geçmesi gerekir. Sıvı-membran elektrot potansiyeli, analit çözeltisi ile analitin iyonunu seçici olarak bağlayan sıvı iyon değiştirici arasındaki ara yüzeyde oluşur. Bu durum şekil 2.6.'da görülmektedir.



Şekil 2.6. Sıvı-Membran İyon Seçici Bir Elektrotta Gerçekleşen İyon Değişimi

Sıvı-membran elektrotlarda membran içerisindeki iyon değişimini genellikle aktif maddeler; organik iyon-değiştiriciler, şelat halkalı yapılar ve iyonofor özellikteki maddeler sağlar. Bu maddeler yüklerine göre pozitif yüklü iyon değiştiriciler, negatif yüklü iyon değiştiriciler ve nötral taşıyıcı iyon değiştiriciler olmak üzere üç gruba ayrılırlar (Skoog, 1998).

2.6. İyon-Seçici Elektrotların Avantajları

İyon seçici elektrotlar aşağıdaki avantajlara sahiptirler:

1. Elektrotlar, pek çok kimyasal tür için geniş bir konsantrasyon aralığında doğrusal olarak değişim gösterirler.
2. Bilinmeyen numunenin bozunmasına neden olmazlar. Sadece numuneyi ihmal edilebilir ölçüde kirletirler.
3. Elektrotların cevap süreleri genellikle kısadır (saniye ve dakika seviyelerinde). Bu nedenle klinik ve endüstriyel numunelerin tayininde kullanılırlar.
4. Spektrofotometrik ölçümlere uygun olmayan, koyu renkli ve bulanık çözeltiler elektrotlarla kolaylıkla ölçülebilirler.
5. Özel olarak hazırlanan elektrotlar ile canlı hücrelerin içi gibi değişik yollarla ulaşılamayan zor ortamlarda ölçüm yapılabilir.
6. Elektrotlar, kromatografik ve akış yolu-enjeksiyonu analiz yöntemlerinde dedektör olarak kullanılabilirler.
7. Hem pozitif ve hem de negatif iyonların derişimi ölçülebilir.

8. Hızlı ve kolay bir biçimde kullanılabilirler. Tamamıyla katı-hal kontakt ve jel dolgulu modelleri sağlam ve kararlıdır

2.7. İyon-Seçici Elektrotların Dezavantajları

İyon-seçici elektrotların avantajlarının yanı sıra bazı dezavantajları da vardır. Bunlar şöyle sıralanabilir:

1. Elektrotlarla çalışılırken olumlu sonuç elde edebilmek için çok dikkatli olmak gerekir.
2. İyon seçici elektrotlarla yapılan ölçümlerin kesinliği nadiren % 1'den daha iyi olup, genellikle daha düşüktür.
3. Elektrotlar, potansiyellerin kararsız olmasına ve kaymasına yol açacak şekilde, proteinler ve diğer organik maddeler vasıtasıyla kirlenebilirler.
4. Bazı iyonik türler girişim yapar veya elektrotları zehirlerler
5. Elektrotlar kompleks halde olmayan serbest haldeki iyonlara cevap verirler. Bu nedenle ISE'lerle yapılan ölçümler ortamda ligant bulunmamasını, varsa da varolan ligantların maskelenmesini gerektirir.
6. İyonların tayininin doğruluğu açısından ölçümler sırasında ortamın iyonik şiddetinin sabit tutulması gerekir.

2.8. İyon-Seçici Elektrotların Performans Özellikleri

2.8.1. Seçicilik

Seçicilik, numune karışımında bulunan diğer türlerden etkilenmeden tayin edilebilme özelliğidir (Skoog,1998). 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 girişi, elektrot membranının yapısına bağlı olarak çeşitli şekillerde olabilir.

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

$$E = E^0 + \frac{0,0592}{n} \log \left[a_x + \sum (k_{x,y}^{pot} a_y^{n_x/n_y}) \right] \quad (2.8)$$

a_x = Ölçülecek iyonun aktivitesi

a_y = Girişim yapan iyonun aktivitesi

n_x, n_y = Herbir türün yükü

$k_{x,y}^{pot}$ = Seçicilik katsayısı

$$E = E^0 + 0.0592 \log [a_A + \sum (k_{A/B}^{pot} a_B^{z_A/z_B})] \quad (2.9)$$

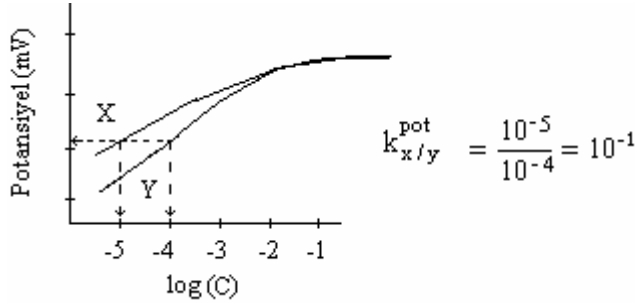
Denklem, bir elektrotun ölçülecek iyonu A'ya ve bütün girişim yapan iyonlara cevabını gösterir. Elektrotun farklı iyonik türlere karşı duyarlılığı seçicilik katsayısı ile belirlenir.

Y'ye duyarlılık

$$k_{x,y}^{pot} = \frac{a_x}{a_y^{n_x/n_y}} \quad \text{olarak verilir.} \quad (2.10)$$

X'e duyarlılık

Seçicilik katsayısı ($k_{x,y}^{pot}$) büyüdükçe elektrotun ölçülecek iyondu duyarlılığı azalır ve log a_x -potansiyel grafiği yataya doğru gider (Şekil 2.7.).



Şekil 2.7. Seçicilik Katsayısının Kalibrasyon Grafiği İle Gösterimi

Bu durum bir örnekle açıklanırsa; bakır seçici bir elektrot için Na^+ girişimi söz konusu ise ve $k_{CuNa} = 10^{-3}$ ise elektrot Cu^{2+} iyonuna Na^+ iyonundan 1000 kez daha duyarlı olduğu sonucu çıkarılır. Girişim yapan iyonun yokluğunda Nernst değişimi gözlenir.

Seçicilik katsayısı;

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

Seçicilik katsayısının hesaplanmasında metotlardan herhangi birisi kullanılabilir.

2.8.1.1. Seçicilik Katsayılarını Belirlemede Kullanılan Yöntemler

Potansiyometrik seçicilik katsayıları, temelde mixed (karışık) çözelti metotları ve ayrı çözelti metotları olmak üzere iki sınıfa ayrılan farklı yöntemlerle hesaplanabilirler. Bunlardan en sık kullanılanı ise, 1975 yılında IUPAC tarafından önerilen, bir mixed çözelti metodu olan fixed interference (girişim yapan iyonların seviyesinin sabit tutulduğu) metodudur. Bununla birlikte diğer yöntemlerde sıklıkla kullanılmaktadır.

Nicolsky Eisenman eşitliği sadece ana iyon için değil aynı zamanda girişim yapan iyonlar için de Nernst cevabı sergiler. Potansiyometrik seçicilik sabitlerinin belirlenmesinde kullanılan çoğu deneysel yöntem bu eşitliğe dayanır. Nicolsky Eisenman eşitliği ana iyon ve farklı yüklü girişim yapan iyonların potansiyele önemli derecede katkıda bulunduğu konsantrasyon aralıklarında cevabı doğru olarak tanımlayamaz. Bu şekildeki mixed iyonların cevabını doğru olarak tanımlamak için daha karmaşık eşitlikler kullanılmalıdır.

Mixed çözelti metodundan başka ne Nicolsky Eisenman eşitliğine, ne de bu eşitliğin farklı bir formuna bağlı olmayan tek yöntem, matched potansiyel yöntemidir. Bu yöntem 1995 yılında ilgili seçicilik sabitlerini pratik olarak veren bir metot olarak IUPAC tarafından önerilmiştir.

2.8.1.2. Karışık Çözelti Metotları

Bu metotlar dört ana grupta toplanmaktadır:

2.8.1.3. Fixed İnterference Metodu

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

$$k_{A,B}^{pot} = a_A / (a_B)^{Z_A/Z_B} \quad (2.11)$$

2.8.1.4. İki Çözelti Metodu

Saf ana iyonun çözeltisinin potansiyeli (E_A) ile ana iyonun ve girişim yapan iyonun karışımından oluşan çözeltinin potansiyelinin (E_{A+B}) ölçümüne dayanır. Seçicilik sabiti, potansiyel farkı değerinin (ΔE) aşağıdaki eşitlikte yerine yazılmasıyla hesaplanır.

$$\Delta E = E_{A+B} - E_A \quad (2.12)$$

$$k_{A,B}^{pot} = a_A [e^{\Delta E Z_A F / (RT)} - 1] / (a_B)^{Z_A / Z_B} \quad (2.13)$$

2.8.1.5. Ayarlı İyon Metodu

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

$$k_{A,B}^{pot} = a_A / (a_B)^{Z_A / Z_B} \quad (2.14)$$

2.8.1.6. Matched Potansiyel Metodu

Nicolsky Eisenman eşitliğine bağlı olmayan bir metottur. Bu metotta potansiyometrik seçicilik sabitleri, aynı koşullar altında aynı potansiyel değişimini veren ana iyonun ve girişim yapan iyonun aktiviteleri oranı olarak tanımlanır. İlk olarak, ana iyonun bilinen aktivitedeki (a_A) bir çözeltisi ana iyonun aktivitesinin (a_A) önceden ayarlanmış olduğu referans çözeltiliye ilave edilir ve meydana gelen potansiyel değişimi kaydedilir. Daha sonra, girişim yapan iyonun çözeltisi (a_B) aynı potansiyel değişimi elde edilinceye kadar referans çözeltisine ilave edilir. Bu yöntemde seçicilik sabiti aşağıdaki eşitlikten hesaplanır.

$$k_{A,B}^{pot} = (a_A' - a_A) / a_B \quad (2.15)$$

2.8.1.7. Ayrı Çözelti Metotları

Ayrı çözelti metoduyla seçicilik sabiti hesaplaması iki farklı biçimde yapılabilir;

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

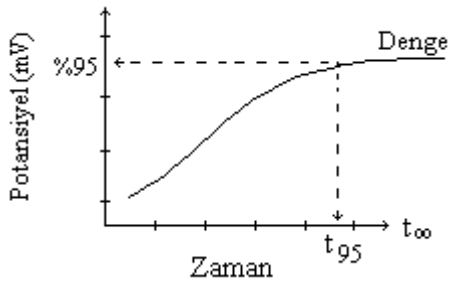
$$\log k_{A,B}^{pot} = \frac{(E_B - E_A) z_A F}{RT \ln 10} + (1 - z_A / z_B) \log a_A \quad (2.16)$$

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

$$\log k_{A,B}^{pot} = a_A / (a_B)^{z_A / z_B} \quad (2.14)$$

2.8.2. Cevap Zamanı

Temelde elektrodun fiziksel yapısıyla ilgili bir özellik olan cevap zamanı genel olarak membranın duyarlı kısmıyla çözeltideki iyon arasında bir dengenin kurulabilmesi için geçen süre olarak bilinir. IUPAC'a göre ise, dengenin kurulabilmesi için geçen sürenin % 95'i olarak belirtilip t_{95} şeklinde gösterilir. Şekil 2.8.'de IUPAC'a göre cevap zamanı grafiksel olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.8. Cevap Zamanı Grafiği

Girişim yapan iyonlar, bir Nernst potansiyel farkı oluşması için taşınması gereken iyonların oluşumunu geciktirir ve cevap zamanını etkiler.

Elektrotların cevap süreleri aşağıdaki işlemlerle kısaltılabilir;

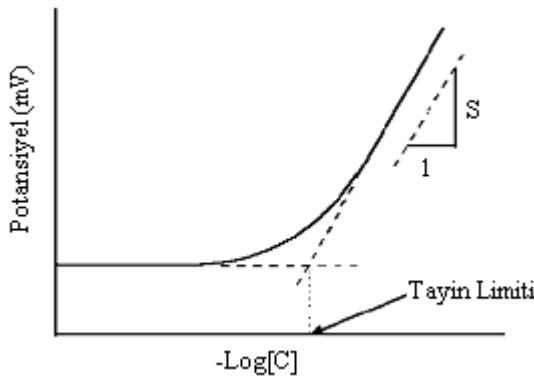
1. Etkili karıştırma (veya akış hızının artırılması)
2. Membran yüzeyinden kirliliklerin uzaklaştırılması veya çok küçük membran yüzeyli mikroelektrotlar kullanılması
3. Ölçüm sırasında çözelti konsantrasyonunun düşükten yükseğe doğru olması.

Nötral taşıyıcı membranlarda, aktif maddeye (ligant veya kompleks) çözeltideki iyonun tutunma hızı, cevap zamanını etkileyen en önemli faktördür. Bunun dışında; iyon ekstraksiyon kapasitesi, difüzyona karşı direnç, membran kalınlığı ve membrandaki çözücünün polaritesi de cevap zamanını etkileyen diğer önemli faktörlerdir.

2.8.3. Tayin Limiti

Belirli bir güven seviyesinde tayin edilebilen en küçük analit derişimi veya kütlesi “tayin limiti” olarak kabul edilir.

İyon-seçici elektrotlar için tayin limiti, membran ara fazında ölçülebilir bir potansiyel farkı meydana getiren en düşük iyon konsantrasyonu olarak tanımlanır. Şekil 2.9.’da tayin limitinin nasıl belirlendiği grafik üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Tayin Limiti Belirlenmesi

IUPAC’a göre; çoğunlukla tayin limiti, tek yüklü anyon ve katyonlara duyarlı elektrotlarda elektrotun sabit potansiyel sergilediği potansiyel değerinden ± 18 mV farklılık gösterdiği potansiyel değerine karşılık gelen madde miktarı alınırken, bu potansiyel farkı çift yüklü anyon ve katyonlar için ± 9 mV olarak kabul edilmiştir (IUPAC, 1976, IUPAC, 1994).

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

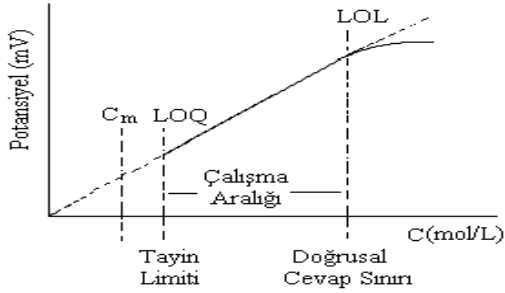
2.8.4. Tekrarlanabilirlik

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

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

2.8.5. Doğrusal Çalışma Aralığı

Doğrusal çalışma aralığı, tayin edilebilen en küçük analit derişiminden (LOQ) kalibrasyon eğrisinin doğrusallıktan sapma gösterdiği (LOL) derişime kadar olan aralıktır (Skoog,1990). İyon seçici elektrotlar için doğrusal çalışma aralığı Şekil 2.10.'da gösterilmiştir.



Şekil 2.10. İyon Seçici Elektrotların Doğrusal Çalışma Aralığı

2.8.6. Kullanım Ömrü

Bir ISE için kullanım ömrü en önemli karakteristik özelliklerden birisidir. Elektrotların kullanım ömürleri Nernst cevabı sergiledikleri süre olarak bilinir. Elektrotların kullanım ömürleri on katlık konsantrasyon değişiminde belirli periyotlarla sergiledikleri potansiyel farklar incelenerek belirlenir. Ölçülen bu potansiyel farklar kullanılarak zamana karşı grafikler oluşturulur. Eğimde önemli bir farkının meydana geldiği süre kullanım ömrü olarak verilebilir.

2.8.7. pH Çalışma Aralığı

Elektrotların pH çalışma aralıkları araştırılırken genelde elektrotun seçici olduğu ana iyonun 10^{-1} , 10^{-2} veya 10^{-3} M derişimini içeren tampon çözeltiler kullanılır. Tampon çözeltilerin pH'ı genelde 2-12 arasında değişmektedir. Bu çözeltilerin potansiyelleri ölçülür ve pH'a karşı grafiğe geçirilir. Potansiyelde önemli bir değişmenin meydana gelmediği pH aralığı elektrotun pH çalışma aralığı olarak alınır.

2.9. İyon-Seçici Elektrotların Uygulamaları

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

1. Doğrudan ölçümler
2. Potansiyometrik titrasyonların dönüm noktalarının tayini
3. Denge sabiti ve buna bağlı fiziksel sabitlerin hesaplanması
4. Hareketli ortamlarda dedektörler olarak kullanılmaktadır.(Skoog,1998).

2.10. Akış Enjeksiyon Analizi (FIA)

Akış-enjeksiyon analizi, 1970'li yıllarda geliştirilmiş bir tekniktir. Bu teknik daha önceleri kan ve idrar analizlerinde kullanılan segmentli akış analizinin bir devamıdır. Segmentli akış analiz cihazlarında numuneler dedektör içinde yan yana hava kabarcıkları bulunan bir sulu çözelti vasıtasıyla götürülürdü. Burada kullanılan hava kabarcıklarının görevi; numunenin dağılmasını önlemek, numuneyle ayırıcının karışmasını kolaylaştırmak, numune yolunu temizlemek ve böylece ard arda analizi yapılan numunelerin birbirlerini kirlitmelerini önlemektir (Gündüz, 2002; Gismera ve ark., 2007; Shamsipur ve ark., 2009; Song ve ark., 2011).



Şekil 2.11. FIA Sisteminin Genel Şeması

Akış-enjeksiyon analiz cihazlarında hava kabarcıkları kullanılmaksızın numunenin dağılması ve birbirlerini kirletmeleri tamamen önlenmiştir. Ayrıca, hava kabarcığı kullanılmadan numune ve ayıracın karıştırılması da daha iyi olacak şekilde ayarlanmıştır. Böylece hava kabarcıklarının ortadan kaldırılması ile akış-enjeksiyon metodu bir takım avantajlar kazanmıştır. Bunlar:

1. Birim zamanda çok sayıda analiz yapılması,
2. Dedektörden cevap alma süresinin kısaltılması,
3. Analize başlama ve kapatma zamanı kısaltılması,
4. Enjeksiyon sistemi hariç cihazın bütün kısımlarının basit olmasıdır.

Cihazın özellikle son iki avantajı çok önemlidir. Çünkü bunlar sayesinde metod, rutin olmayan birkaç numuneye de uygulanabilmektedir. Diğer bir ifadeyle devamlı-akış metodu artık rutin analizlere değil, az da olsa rutin olmayan analizler de uygulanabilir hale gelmiştir. Sayım avantajlarının sonucu olarak akış-enjeksiyonlu metotlar, segmentli akış metotlarının yerlerini almaya başlamıştır.

2.11. Akış-Enjeksiyon Analizinde Numune ve Ayıracın Sevkedilmesinde Kullanılan Sistemler

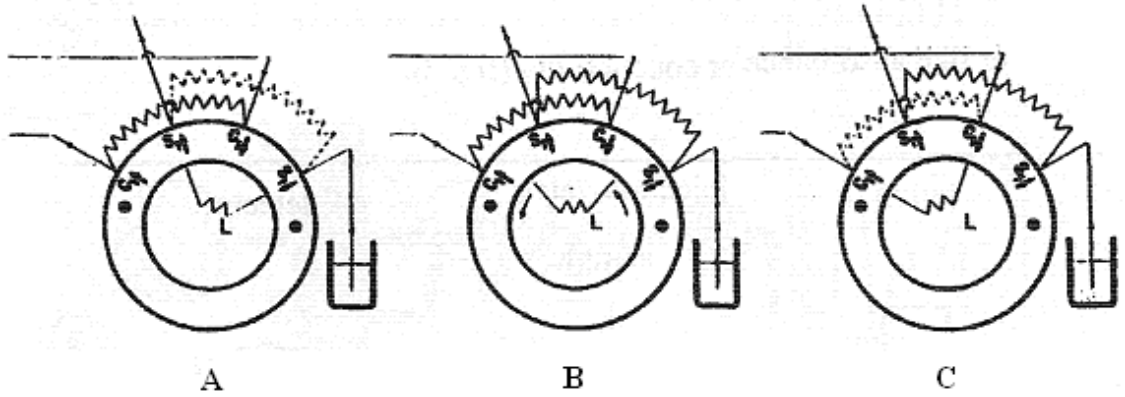
Akış-enjeksiyonlu analizde çözelti peristaltik bir pompa vasıtasıyla sisteme sevk edilir. Peristaltik pompada gaz veya sıvı akışkan plastik bir boruda bulunan çözelti dönen çok küçük silindirler vasıtasıyla sıkıştırılarak nakledilir. Pompada yayla bastırılan dönen silindirler içinde çözelti bulunan çok esnek bir hortum üzerine basınç yaparak çözeltinin silindirlerin döndükleri yöne doğru çözeltiyi sevk eder. Böylece devamlı bir akış meydana gelir. Modern pompalar bir daire çerçevesinde genel olarak 8-10 silindir

ihativa eder. Dönme esnasında herhangi bir anda bunların yarısı, hortum üzerine basınç yapar. Bu sayede çözelti akımı büyük ölçüde pulssuz yani devamlıya çok yakın olur. Çözelti akımının silindirleri döndüren motorun hızına ve hortumun iç çapına göre ayarlanır. Bu amaçla kullanılan hortumların iç çapları genel olarak 0,25-4 mm arasında değişir. Bunun sonucu çözelti akış hızı dakikada 0,0005-40 mL'ye ayarlanabilir. Dönen silindirler uzun olduklarından aynı zamanda birçok hortumun çalışmasını sağlayabilirler.

Akış-enjeksiyonlu sistemler genel olarak bir de spiral kolon kısmı ihtiva eder. Spiralli kolonun görevi numuneyle ayırıcın iyice karışmasını sağlamaktır. Bu sayede reaksiyon tam olur ve denge kurulur. Bunun bir sonucu olarak da simetrik pikler elde edilir. Spiral kolonların boru iç çapları genel olarak en fazla 1 cm'dir (Gündüz, 2002).

2.12. Enjeksiyon Vanası

Enjeksiyon vanası, FIA tekniğinde örneklerin tekrarlanabilir enjeksiyonunda önemlidir. En fazla kullanılan enjeksiyon vanalarından birinin şekli Şekil 2.12.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.12. Enjeksiyon Vanasının Kullanımı; A: Enjeksiyon Halkasının Doldurulması, B: Harekete Geçirme, C: Enjeksiyon

2.13. Numune Enjektörleri ve Dedektörler

Akış enjektörlü analiz cihazlarında kullanılan enjektörler ve dedektörler HPLC'de kullanılanların aynıdır. Akış-enjektörlü sistemlerde kullanılan numune miktarı 5-200 μ L arasında değişir. Ancak genel olarak kullanılan miktar 10-30 μ L'dir. İyi bir sonuç almak için enjeksiyon çok önemlidir. Enjeksiyon süratli bir puls halinde veya hortuma bir tıkaç şeklinde yapılmalı ve hortumdaki taşıyıcı akımı engellememelidir.

Akış enjektörlü analiz sistemlerinde dedektör olarak atomik absorpsiyon, emisyon cihazlarıyla, florometreler, elektrokimyasal sistemler, refraktometreler, spektrofotometreler ve fotometreler kullanılabilir. Bunlar içinde en iyisi de fotometrelerdir.

2.14. Akış-Enjeksiyon Analizini Etkileyen Faktörler

Akış-enjeksiyon analizinde numunenin enjeksiyonu numune musluğu (valfi) vasıtasıyla yapılır. Enjeksiyon yapıldıktan hemen sonra numune konsantrasyonu borudaki akım sisteminde bir silindir şeklini alır. Numune akım içinde ilerledikçe numunenin silindir şekli bozulmaya başlar. Buna dispersiyon denir. Dispersiyonun başlıca iki nedeni vardır:

- 1) Konveksiyon
- 2) Difüzyon

Konveksiyon bir boru içinde hareket eden numunenin orta kısımlarının borunun duvarlarına yakın olan kısımlarından daha hızlı hareket etmesi olayıdır. Buna laminar akım denir. Laminer akım nedeniyle numunenin ön cephesi parabolik bir hal almaya başlar. Numune daha çok ön cephede toplanır ve numune yamulmaya başlar.

Numunenin şeklinin bozulmasının ikinci nedeni difüzyondur. Difüzyon iki tiptir. Bunlar:

- 1) Radyal (akış yönüne dik olan),
- 2) Boyuna (akış yönüne paralel olan)

Dar borularda boyuna difüzyonun etkisi yok denecek kadar azdır; ancak radyal difüzyonun etkisi özellikle de düşük akış hızlarında çok etkilidir ve numunenin şeklinin bozulmasında konveksiyon gibi önemli bir rol oynar. Böyle durumlarda numune yuvarlağımsı bir şekle yaklaşır. Akış-enjeksiyon cihazlarındaki dispersiyon hem konveksiyonun hem de radyal difüzyonun etkisi vardır.

Konveksiyon ve difüzyonun etkisi altında kalan numuneden elde edilen pikler genel olarak bir tarafa meyletmış haldedir.

Boru iç cidarında meydana gelen radyal difüzyon borularda bulunan analit taneciklerini çözeltinin orta kısımlarına getirir. Bu çok önemli bir olaydır. Böylece borunun iç cidarı temizlenmiş ve bir sonraki analiz karıştırılmamış olur.

2.15. Devamlı Akış-Enjeksiyon Metodunda Dispersiyon

Devamlı akış-enjeksiyon metodunda dispersiyon çok önemlidir. Dispersiyon (dağılma) aşağıda verilen bağıntı ile ifade edilir.

$$D = C_o / C \quad (2.17)$$

Burada;

D : Dispersiyon,

C_o : Enjekte edilen numunede analizi yapılanın (analitin) konsantrasyonu,

C : Dedektörde analizi yapılanın konsantrasyonudur.

Bu bağıntıdan yararlanılarak dispersiyon kolayca hesaplanabilir. Bunun için cihazdaki akıma konsantrasyonu belli numune gibi konsantrasyonu belli (C_o) bir boya çözeltisi enjekte edilir. Çözeltiden akım geçerken dedektörde boyanın absorbansı ölçülür. Ölçülen absorbanstan yararlanılarak C konsantrasyonu hesaplanır. Pratikte C'nin C_o 'a eşit veya ona çok yakın olması istenir. Böylece dispersiyon birim veya bir olur.

Dağılma birbiriyle ilgili üç değişkenle kontrol edilebilir. Bunlar:

- 1) Numune hacmi
- 2) Tüpün boyu
- 3) Pompalama hızı

Diğer iki faktör sabit tutulursa hacmin büyümesiyle dağılma bire yaklaşır ve sonuçta bir olur. Böyle durumlarda numune ve taşıyıcı karışması olmaz. Bunun sonucunda da seyrelme meydana gelmez. Ancak akış-enjeksiyon analizleri genelde numuneyle taşıyıcının karışmasını gerektirir. Böyle durumlarda dağılmanın birden (birimden) büyük olması gerekir. Örneğin dağılma 2 ise numune ve taşıyıcı 1:1 oranında karışmış demektir. Dağılma ikiden büyük olduğu zaman enjeksiyon hacminin tekrarlanabilir hale getirilmesi gerekir. İyi bir kesinlik için öteki değişkenler de benzer şekilde kontrol edilmelidir. Örneğin tüpün boyu uzadıkça dağılma artar, buna karşılık absorbans azalır (Gündüz, 2002).

2.16. FIA Sistemlerinde Dağılım

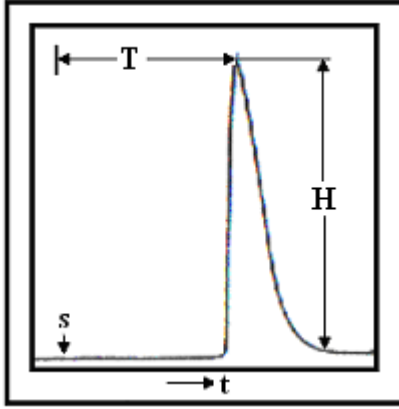
FIA sisteminde enjekte edilmiş örnek, taşıyıcı sıvı ile hemen karışmamaktadır. Karışım derecesi zamana bağlıdır. Bu yüzden akış sırasında farklı noktalarda farklı uzantılar ortaya çıkmaktadır. Karışım uzantıları örnekten örneğe oldukça yüksek oranda tekrarlanmaktadır.

Enjekte edilen örneğin taşıyıcı sıvıda durmaksızın seyrelmesi durumu dağılım olarak adlandırılır.

FIA sisteminin tasarlanması ve çalıştırılması, dedektöre giden yol üzerinde örnek dağılım bandının kontrol edilmesi ve bilinmesi önemlidir. Bu amaçla dağılma katsayısı (D), enjeksiyon öncesi örnek madde konsantrasyonunun (C_0), dedection ünitesine geçen oranıyla (C) tanımlanır ($D = C_0/C$).

Detection hücresiyle elde edilen tipik sinyaller tabandan zirveye yükselen şekle sahiptir.

Pik alanı, pik yüksekliği ve pik genişliği analitin konsantrasyonuna bağlıdır. Bir FIA sisteminde dedektörden elde edilen sinyal (pik) şekli Şekil 2.13.'de gösterilmiştir.



s: Enjeksiyon noktası

T: Örneğin alışma zamanı

H: Sinyal yüksekliği

t: Zaman eksen

Şekil 2.13. Bir FIA Sisteminde Tipik Dedektör Sinyali

Genellikle maksimum yükseklik alınır. Çünkü diğer parametrelerle ilişkisi kolaydır.

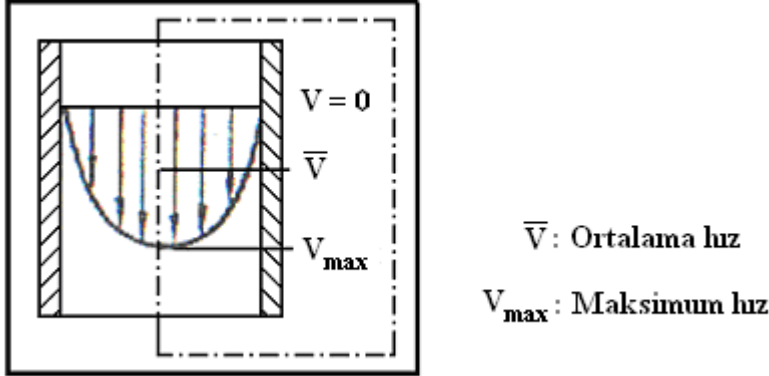
Enjeksiyon ile pik maksimumu arasındaki zaman aralığı kimyasal tepkimelerin olabileceği FIA sisteminde bulunur. Pik genişliği reaksiyon süresi örnek veri denilen ölçüm sıklığını belirler.

Bir FIA sisteminde saatte 120 kadar ölçüm alınabilir.

FIA sisteminde enjekte edilen örnek bölgesi convective ve difüzyonal geçişi belirler. Küçük kolonlardan, convective geçiş daima laminar düzgün akış şartları ile kolon yarıçapına karşı parabolik hız profili (görünüşü) ile karakterize olur.

Merkezdeki moleküller iki misli ortalama hıza sahipken, tüp çeperlerinde izlenen örnek moleküller hiç doğrusal hıza sahip değildir. Akış yönüne dik konsantrasyon profilinden meydana gelen radyal difüzyon dağılmaya katkıda bulunur. Etkensel difüzyonun etkisi karşılaştırmayla ihmal edilebilir. Dağılmanın teorik

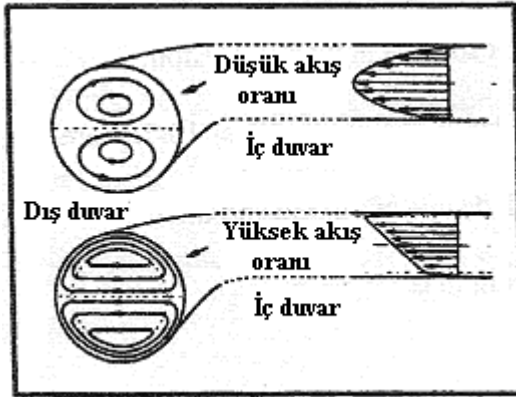
tanımlanması seri modellerde ve karışma çemberi modelindeki tanklarla verilir. Şekil 2.14.'de bir kolondaki laminar hızın görünüşü verilmiştir.



Şekil 2.14. Bir Kolondaki Laminar Hız Görünüşü

2.17. Bir FIA Sisteminde Geometrik Faktörler

Dağılma ve aynı zamanda karışma derecesi, akış sisteminin geometrik şekillerinin seçiminden etkilenebilir. Düzgün kolonlar FIA sistemlerinde normal durumu gösterir. Kolonun sarmal şekildeki halkaları, akışın farklı hacim elemanlarının farklı merkezkaç kuvvetlerinden meydana gelen ikincil bir akışı idare eder. Bu durum Şekil 2.15.'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.15. İkinci Akışın Tasarımı

Bu ikincil akış, dağılımda meydana gelen bir sarmal dönmeye parabolik profile (görünüş) tesir eden ilk parabolik akışı kapsar.

Halka, halka parametresiyle (λ) ifade edilebilir.

$$\lambda = \text{Halka çapı} / \text{kolon çapı}$$

Dağılma, halka çapını küçültmeyle azalır. Örneğin, $\lambda = 10$ için dörtte bir oranında azalır.

Kolonların bağlanması çok sıkı bobinlerdeki akış yönünün daimi varyasyonunun neden olduğu bu etkiyi kuvvetli bir şekilde artırır. Bobinlerle karşılaştırıldığında, ortaya çıkan dezavantajlar, düğümlerin (boğumların) daha az fabrikasyon üretimine neden olmasıdır.

2.18. Durgun Akış Modu

Durgun akış modu, sistemdeki dedektörün duyarlılık seviyesine (ışığa duyarlılık) ulaşmak için ya da biyokimyasal reaksiyonlarda kinetikleri ölçmek için uygun uzunlukta reaksiyon süreleri seçilebilir. Aynı zamanda diyaliz membranlarının kullanımı durgun akış gerektirir. Analitin akseptör akıntıya girmesine izin vermek için seçilebilir. Durgun akışın çok kısa bir süre içerisinde dağılmanın biraz azaltılmasına rağmen, daha uzun durgun akışlarda herhangi bir şekilde dağılımı etkilemez. Çünkü eksenel difüzyon belirli skalada ortaya çıkmayacaktır.

2.19. FIA Bileşenleri

Bağlayıcılar çeşitli şekillerde tamamlanabilir. Böylece 2, 3 ya da 4 akış birleştirilebilir. Hareketsiz hacim alanları ve kabarcıkların yükselmesinden kaçınılmalıdır. Seçilen valfler sistemde farklı akıntılar arasındadır. Diğer bir seçimde (valfin bulunduğu yer) farklı reaksiyon akıntıları veya farklı örnekler arasındadır.

Karışım çemberleri ve tekli dairesel string reaktörleri, radyal karışımın yoğunluğunun önemli ölçüde dağılım artışını etkiler.

Karıştırma çemberinin görevi, reaktiflerin hızlı bir şekilde karışmasını sağlamaktır. İlave bir karıştırma ünitesine gerek kalmayabilir.

Tekli dairesel string reaktörleri, içerisinde dairesel yataklarının sarıldığı kolonlardır. Bu dairesel yüzeyi, büyük molekülleri veya spesifik bağlı kısımları absorplamak için ya da farklı molekülleri ayırmak veya onları bağlamak için kimyasal uygunluktadır.

FIA sistemleri, kolayca değiştirilebilen kartuşlar (taşıyıcılar) içerir. Bu taşıyıcılar, enzim ya da antikörler ile kaplanarak biyokimyasal reaktörler gibi fonksiyon göstermesi için membranlar ya da cam yataklar gibi özel matrislerle doludur. Eğer dedektör ya da reaktör korunması gerekiyorsa akış sisteminden hava kabarcıklarını hareket ettirmek için bazı durumlarda kabarcık tuzakları gereklidir.

Kabarcıklar akış şartlarını zorlaştırabilir ve dedektörü de etkileyebilir. Bu durum tam açık bir kolon veya çok özel membranın kullanılması ile bertaraf edilebilir (Telefoncu, 1999).

2.20. FIA Tekniğinin Uygulamaları

FIA tekniğinin uygulamalarının yaklaşık üçte birlik kısmını kirlilik oluşturan maddelerin tayininde kullanım oluşturmaktadır. Bu alandaki çalışmalar kısaca şu şekilde özetlenebilir (Ruzicka,1998);

- Deniz suyunda eser miktardaki Cd, Zn, Pb gibi ağır metallerin tayini,
- Atık sularda, toprak ekstraktlarında, havada ve gübrede nitrat tayini, endüstriyel atık sularda ve nehir sularında Al tayini,
- Doğal sularda Cr(VI) tayini, amonyum, sülfat, klorür, florür, fosfat tayini.

Klinik kimyanın ihtiyaçlarına uyarlanabilirliği nedeniyle bu alanda da çok geniş uygulama alanı bulmuştur. Bu alandaki uygulamalar da şu şekilde özetlenebilir; Hansen tarafından gerçekleştirilen kan serumunda kalsiyum tayini, idrarda sülfat tayini, karaciğer koması ve Reye's sendromunun tanısında kullanılan, kandaki amonyak düzeyi tayini, Mottala ve Rmasemy tarafından gerçekleştirilen insan serumunda bakır tayini, lityum terapisi psikiyatristlerin çeşitli sinir hastalıklarının tedavisinde kullandıkları tekniklerden birisidir (Karlberg, 1989).

2.21. ISE'lerin Hareketli Ortamlarda Dedektör Olarak Kullanımı

İyon seçici elektrotların potansiyometrik dedektör olarak hareketli ortamlarda kullanımı yaygınlaşmaktadır. Yapılan çalışmalarda, PVC temelli ve iç referans çözeltinin kullanılmadığı katı-hal kontakt tipi sıvı-membran iyon seçici elektrotların yaygınlık kazandığı gözlenmektedir. İyon kromatografi ve akış-enjeksiyon yöntemleri ile potansiyometrik tayinlerde iyon-seçici elektrotlar kullanılmaktadır.

Son yıllarda iyon seçici elektrotların potansiyometrik dedektör olarak kullanıldıkları akış-enjeksiyon analiz sistemleri birçok alanda yaygın uygulama alanı bularak kullanılır hale gelmiştir. Bu amaçla yeni akış-enjeksiyon analiz sistemlerini geliştirme yönündeki çalışmalar hız kazanmıştır.

Akış enjeksiyonu ile ilgili literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında; Ortuna ve arkadaşları 2005 yılında triiyot (I_3) seçici PVC membran elektrot hazırlamışlar ve elektrodu akış enjeksiyon analiz sisteminde dedektör olarak kullanarak klor içeren farklı

dezenfektan örneklerinin iyodometrik tayini için başarıyla kullanmışlardır. Elektrot için doğrusal çalışma aralığı 5×10^{-6} - $1,0 \times 10^{-4}$ M olarak belirlenmiş ve örnekleme hızı saatte 80 numune olarak ayarlanmıştır (Ortuna ve ark., 2005).

2007 yılında Shamsipur ve arkadaşları polimerik ve grafit kaplı iki farklı uranil seçici elektrot hazırlamışlar ve bu iyon seçici elektrotları akış enjeksiyon analiz sisteminde dedektör olarak kullanmışlardır. Polimerik membran iyon seçici elektrot için doğrusal çalışma aralığını $1,0 \times 10^{-1}$ - $1,0 \times 10^{-6}$ M aralığında, tayin limitini $8,0 \times 10^{-7}$ M, grafit kaplı elektrot için ise doğrusal çalışma aralığını $1,0 \times 10^{-1}$ - $1,0 \times 10^{-7}$ M aralığında, tayin limitini $7,3 \times 10^{-8}$ M olarak bulmuşlardır. Elektrotlar gerçek ve sentetik örneklerde uranil iyonlarının tayini için kullanılmıştır (Shamsipur ve ark., 2007).

Hassouna ve arkadaşları 2008 yılında ipratropium(IP^+) seçici PVC membran elektrot hazırlamışlar ve bu elektrot için doğrusal çalışma aralığını $1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-2}$ M, tayin limitini $5,1 \times 10^{-6}$ M, cevap zamanını <10 sn, pH çalışma aralığını 2-9 olarak bulmuşlardır. Geliştirilen bu elektrot alkollü idrar örneklerinde IPBr (ipratropiumbromür) analizi için akış enjeksiyon analiz sisteminde dedektör olarak kullanılmıştır (Hassouna ve ark., 2008).

Shamsipur ve arkadaşları 2009 yılında kadmiyum iyonu seçici PVC membran, grafit kaplı ve gümüş tel olmak üzere üç farklı elektrot hazırlamışlar ve bu elektrotları akış enjeksiyon analiz sisteminde dedektör olarak kullanmışlardır. PVC membran elektrot için doğrusal çalışma aralığını $3,3 \times 10^{-6}$ - $3,3 \times 10^{-1}$ M, tayin limitini $1,2 \times 10^{-6}$ M, grafit kaplı elektrot için doğrusal çalışma aralığını $2,0 \times 10^{-7}$ - $3,3 \times 10^{-1}$ M tayin limitini $1,3 \times 10^{-7}$ M ve gümüş tel elektrot için doğrusal çalışma aralığını $1,6 \times 10^{-8}$ - $1,3 \times 10^{-1}$ M tayin limitini $1,0 \times 10^{-8}$ M olarak bulmuşlardır. Her üç elektrot için cevap zamanını 5 saniyeden daha düşük ve kullanım ömrünü yaklaşık 2-3 ay olarak bulmuşlardır (Shamsipur ve ark., 2009).

Gorski ve arkadaşları 2009 yılında asetat iyonu için iyon seçici elektrotlar geliştirmişler ve en iyi seçicilik gösteren iyonoforun Zr(IV) tetra-(tert-bütilfenil) porfirin olduğunu belirlemişlerdir. Bu iyonofor ile hazırlanan asetat seçici elektrot asetilkolin (asetilkolin; asetilkolinaz enzimleri ile enzimatik hidroliz ile asetat iyonlarına dönüştürülmüştür) tayini için akış enjeksiyon analiz sisteminde dedektör olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada iyon seçici elektrot için tekrarlanabilirlik ;standart sapma $\leq 3,5$, örnekleme hızı; saatte 60 numune kullanım ömrü; 1 hafta, tayin limiti; 2×10^{-4} M ve cevap zamanı 20 sn olarak bulunmuştur (Gorski ve ark., 2009).

Issa ve arkadaşları 2011 yılında insan idrarında distigmin tayini için bir PVC membran iyon seçici elektrot hazırlamışlar ve bu elektrodu akış enjeksiyon analiz sisteminde dedektör olarak başarıyla kullanarak insan idrarında distigmin tayini yapmışlardır. Elektrodun doğrusal çalışma aralığını 5×10^{-7} - $1,0 \times 10^{-2}$ M, pH çalışma aralığını 3,8-10,5 ve cevap zamanını ≤ 15 sn olarak bulmuşlardır (Issa ve ark., 2011).

2011 yılında Song ve arkadaşları permanganat seçici elektrot hazırlamışlar ve bu elektrodun potansiyometrik tayini için bir akış enjeksiyon analiz sistemi oluşturmuşlardır. Elektrodun iç membran çözeltisine dopamin, askorbat ve norepirefrin gibi serbest permanganat iyonlarını indirgeyici reaktifler konularak ilaç ve sebze numunelerinde iyodometrik analiz gerçekleştirmişlerdir (Song ve ark., 2011).

3. AKRİLAT TEMELLİ İYON SEÇİCİ ELEKTROTTLAR

Artan çevre sorunlarına paralel olarak toksik etkilerinden dolayı metal kirleticilerin analizi önem taşımaktadır. Metal ve metal türlerinin analizi için AAS, ICP-MS yaygın olarak kullanılan teknikler arasında yer almaktadır. Son yıllarda oldukça ekonomik, kolay ve seçici olmalarından dolayı iyon-seçici elektrotlara dayanan potansiyometrik tayin yöntemi, yaygın bir kullanım alanına sahiptir. İyon-seçici elektrotların kolay hazırlanabilme, ekonomik olma, durgun ve hareketli ortamlarda ölçüm yapabilme ve aynı anda birden fazla iyonik türlerin tayini için elverişli olma gibi özellikleri birçok alanda yaygınlaşan kullanılma nedenlerinden bazıları olarak sıralanabilir.

Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde bakır iyonlarının tayini için çok sayıda seçici elektrotlar geliştirilerek birçok alanda kullanılmaktadır. Mevcut elektrotlar bilinen performans özelliklerine sahiptir ve elektrotların performans özelliklerinin geliştirilmesi için yapılan çalışmalar devam etmektedir. Mevcut iyon seçici elektrotların performans özelliklerinin artırılması için yeni iyonofor maddeler sentez edilmektedir. Elektrotların performanslarını artırmanın diğer bir yolu da membran kompozisyonunun değiştirilmesidir (Lisak ve ark., 2009; Mihalska ve ark., 2009; Jaworska ve ark., 2011). Bu nedenle PVC polimerik membranın yerine alternatif membranlar kullanılmaktadır. Özellikle son yıllarda akrilat membran elektrotlar hazırlanmaktadır. Akrilat temelli membranlar, PVC membranlarla karşılaştırıldığında daha düşük difüzyon katsayısına sahiptirler. Bu nedenle akrilat membran elektrotlar mevcut PVC membran elektrotlara göre daha düşük tayin limitine sahiptir (Heng ve ark., 2001; Heng ve ark., 2004).

Akrilat membranlarla ilgili literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında 2007 yılında Lyczewska ve arkadaşları akrilat temelli iyon seçici elektrotlar ile PVC temelli temelli elektrotlara göre daha düşük tayin limitlerine inildiğini öne sürmüşler ve PVC ve poli n- bütıl akrilat temelli klorür iyon seçici elektrot geliştirmişlerdir. PVC temelli elektrot için tayin limiti $10^{4,9}$ M Nerstian cevabı $-57,2 \pm 0,9$ mV ($R^2=0,999$) akrilat temelli elektrot için tayin limiti $10^{5,2}$ M Nerstian cevabı $-54,8 \pm 2,0$ mV ($R^2=0,996$) olarak bulmuşlardır (Lyczewska, 2007).

2008 yılında Rzewuska ve arkadaşları yaptıkları çalışmada kalsiyum ve potasyum kompozit polimer temelli iyon seçici elektrot geliştirmişlerdir. bu çalışma sonucu elde bulunan analitik parametreler şöyledir; kalsiyum kompozit membran için; doğrusal çalışma aralığı 10^{-1} - 10^{-9} M, Nerstian cevabı $24,9 \pm 0,5$ mV ($R^2=0,997$), potasyum

kompozit membran için doğrusal çalışma aralığı 10^{-1} - 10^{-8} M, Nerstian cevabı $57,1 \pm 1,5$ mV ($R^2=0,996$) (Rzewuskave ark., 2008).

2009 yılında Lisak ve arkadaşları poliakrilat temelli kurşun seçici elektrot geliştirmişler. Bu elektrodun potansiyometrik performansını karşılaştırmak amacıyla aynı iyonofor ve iyonofor yüzdesi ile PVC-membran ve Katı-Hal membran elektrotlar da geliştirmişlerdir. Yaptıkları çalışma sonucunda Katı-Hal membran için elektrodun Nerstian cevabını 25mV/s bulurken PVC-membran için 29,2mV/s ve akrilat-membran elektrot için 28 mV/s bulmuşlardır (Lisak ve ark., 2009).

Michalska ve arkadaşları 2009 yılında gümüş iyonları için PVC ve akrilat temelli elektrot geliştirmişlerdir ve iki elektrot için buldukları sonuçlar şu şekildedir; (her iki elektrotta 10^{-4} M AgNO_3 çözeltisinde 20 saat doyurulmuş) PVC temelli elektrot için nerstian cevabı $58,3 \pm 1,8$ mV ($R^2=0,994$), akrilat temelli elektrot için nerstian cevabı $56,5 \pm 1,7$ mV ($R^2=0,998$) (Michalska ve ark., 2009).

Yine kurşun-seçici elektrotla ilgili Mihalska ve arkadaşları 2009 yılında n-bütil akrilat temelli kurşun-seçici elektrot geliştirmişler ve bu elektrot için doğrusal çalışma aralığını 10^{-2} - 10^{-9} M. nerstian cevabını $26,2 \pm 0,3$ mV ($R^2=0,999$) olarak bulmuşlardır (Michalska ve ark., 2009).

2011 yılında Jaworska ve arkadaşları potasyum ve kalsiyum iyonları için poli N-bütil akrilat temelli elektrotlar geliştirmişlerdir. Kalsiyum seçici akrilat temelli elektrot için nerstian cevabını $25,7 \pm 0,6$ mV tayin limitini ise $10^{-6,9}$ M, potasyum seçici akrilat temelli elektrot için nerstian cevabını $58,2 \pm 1,1$ mV, tayin limitini $10^{-7,5}$ M olarak bulmuşlardır (Jaworska ve ark., 2011).

4. BAKIR HAKKINDA GENEL BİLGİLER

4.1. Bakır

Bakır, M.Ö. 5000 yılından beri bilinmektedir ve adını ilk bulunduğu yer olan Kıbrıs'tan (aes cyprium=Kıbrıs cevheri, cyprium ve daha sonra Cuprum) almıştır. İlk kez Mısırlılar tarafından üretilen bakır, M.Ö. 3000 yılından itibaren (Bronz Çağı) Anadolu, Yunanistan ve Hindistan'da mekanik özellikleri alaşımlandırma yolu ile artırılarak kullanılmıştır. Doğada 200'den fazla bakır minerali bulunmakla beraber sadece 20 tanesi bakır cevheri olarak endüstriyel öneme sahiptir.

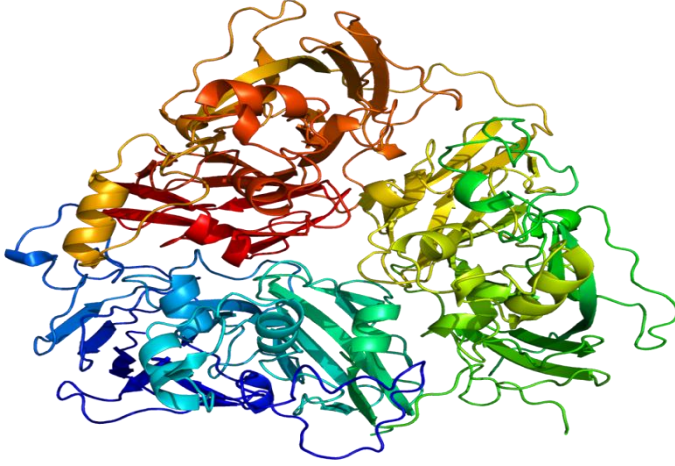
Periyodik cetvelde 1B gurubunda olan bakırın atom numarası 29, atom ağırlığı 63.546 g/mol'dür. 29 izotopu bulunan bakırın kararlı izotoplarının kütle numaraları ise 63 ve 65 g/mol'dür. Yoğunluğu 8,96 g/ml (20 °C'de), Erime noktası 1083°C, Kaynama noktası 2595°C, Erime ısısı 50,6 cal/g, Sertliği (Mohs skalası) 3,0, Isı iletkenliği 0,94 W/mK (metre kelvin'de vat). Spesifik direnci 1,682 µohm'dur. Gümüşten sonra en iyi iletken olarak bilinen bakır manyetik değildir. Yumuşak, kolayca tel ve levha halinde getirilebilen bir metaldir. Bileşiklerinde +1 ve +2 yükseltgenme basamağında bulunur. Hidrojenden pasif olup, civa, gümüş, altın ve platinden daha aktiftir (<http://www.webhatti.com/fizik/55763-elementler-aciklamalari.html>(06.04.2011)).

Bakıra oksijensiz asitler etki etmez. Oksijenli asitler yükseltgen olarak etki eder. Anhidriti beyaz, hidratı koyu mavidir (Dalman, 2003).

4.2. Bakırın Biyolojik Önemi

İnsan vücudunda toplam 80-100 mg kadar bulunur. Kan için gereken hemoglobin yapımı yanında başka işlevleri de vardır. Eksiliği ve fazlalığı bazı sorunlara yol açabilir. Ağız yolu ile alınan bakır 15 dakika içerisinde mideden emilir. Karaciğere geldikten sonra seruplazmin yapısına girer ve vücuttaki bakırın %90'ı bu halde bulunur. Vücuttaki bakırın, çoğu karaciğer ve beyindedir. Yeni doğmuş bebeğin karaciğerinde çok yoğun olarak bulunurken 10 yaşına geldiğinde erişkinlerle aynı orana ulaşmaktadır.

Seruplazmin (Şekil 4.1.) kan plazmasında bulunan bir proteindir ve bakır +2 iyonlarını % 95 oranında dolaşımda taşır.



Şekil 4.1. Seruplazmin Yapısı

Kandaki hemoglobin yapımında etkilidir. Alyuvarlarda eritrocuprein halinde bulunur. Hücre solunumu ve enerji salınımı işlevlerini gerçekleştiren sitokrom sisteminin bir parçasıdır. C vitamini ile birlikte özellikle kemik ve bağ dokusunda kollojen yapımını sağlar. Dokuların iyileşmesine ve kemik yapısının sağlamlığında etkilidir. Başta SOD (stoplazmik süperoksit dismutaz) olmak üzere bir çok enzim için gereklidir. Oksijensiz serbest radikal metabolizmasına etkilidir. Bu yolla anti enflamatuvar denilen dokuların şişme ve kızarmasını giderici etki gösterir.

Bazı aminoasitlerin dönüşümüne etkilidir. Trozinin deriye ve saça renk veren melanine dönüşümünü sağlar. Fosfolipitlerin yapımı için gerekli olup, sinirlerin myelin ile kaplanmasına katkı yapar. Sinirlerdeki aktiviteler elektrik akımına dayanır, bakır da iyi bir iletken olarak bunu sağlar. Alerjik olaylarda yer alan histamin maddesinin kan düzeylerinin ayarlanmasına etkilidir. Bunu histamin metabolizmasını sağlayan histaminaz enzimine olan etkisi ile yapar (Kaynar, 2002).

4.3. Bakır İçeren Gıdalar

Zeytin, fındık, ceviz, badem, taze ve kuru üzüm, arpa, tam buğday unundan hazırlanan esmer ekmek, bal, kuzu ciğeri, kabuklu deniz mahsulleri, sarımsak, portakal, pancar, pekmez, brokoli, fasulye ve bezelye bol miktarda bakır içeren besinler arasındadır (<http://www.webanne.com/bakir.html>(06.04.2011)).



Şekil 4.2. Bazı Bakır İçeren Gıdalar

4.4. Bakır Eksikliği

Bakırın yeterince alınamaması durumunda kansızlık oluşur. Bakır eksikliği sık olarak demir eksikliği ile beraber görülür. Bakır eksikliği, vücut direncinin azalmasına, güçsüzlük, deride yara ve egzama gibi sağlık sorunlarına yol açmaktadır. Ayrıca, saç dökülmesi, iştahsızlık, ishal ve çarpıntı meydana gelebilir. Bağışıklık sistemi zayıflar. Kemikler ve dokuların yapısı olumsuz etkilenir. İnsan vücudu besinlerdeki bakırın ancak %5 kadarını emebilmektedir (Kaynar, 2002).

4.5. Bakırın Fazlalığı

Bakırın aşırı dozda alınması, vücutta bakır fazlalığı oluşmasına neden olur. Bakır fazlalığı, kanser riskini büyük oranda arttırmasının yanı sıra depresyon, şizofreni, bunaklık, hipertansiyon gibi ciddi zihinsel ve bedensel rahatsızlıklara yol açabilmektedir.

Ayrıca alınan doza bağlı koma durumuna ve ölümlere neden olabilir. İçme sularında Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından açıklanan sınır değeri 2 mg/L'dir.

Gün içinde alınabilen maksimum bakır değeri kadınlarda 12 mg/gün, erkeklerde 10 mg/gün, 6-10 yaş grubu çocuklarda ise 3 mg/gündür (Çiftçi, 2007).

4.6. Bakır Tayininin Önemi ve Kullanılan Analitik Yöntemler

Birçok endüstriyel, tarımsal ve evsel amaçla kullanıldığı için, bakırın çevrede çok yaygın olarak bulunmaktadır. Bakır, insanoğlu için çok gerekli bir elementtir, ancak yüksek konsantrasyon seviyesinde toksiktir. Sindirim sistemi hastalıkları, katarakt, Wilson hastalığı, hipoglisemi ve disleksiye sebep olduğu bilinmektedir. Bakırın bu toksik etkilerinden dolayı, çevresel örneklerdeki tayini çok önemlidir. Bakırı düşük konsantrasyon seviyesinde tayin etmek için,

➤ Spektroskopik Yöntemler

- ✓ Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS),
- ✓ İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES),
- ✓ İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektroskopisi (ICP-MS)

➤ Kromatografik Yöntemler

➤ Elektroanalitik Yöntemler

- ✓ Voltametri,
- ✓ Potansiyometri

gibi birçok yöntem kullanılır.

Ancak bu metodlar güvenilir sonuçlar sağlamalarına rağmen, numune ön işlemleri ve yeterli altyapı desteği gerektirdiklerinden, çok miktarda çevresel örnek analizi için uygun değildir. İyon seçici elektrotlar, sahip oldukları avantajlar nedeniyle on-line analizlerde tercih edilmektedir (Gupta ve ark, 2006).

4.7. Bakır-Seçici Elektrotlar

Literatüre bakıldığında bakır-seçici elektrotlarla ilgili birçok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalardan bazıları potansiyometrik özellikleri ve uygulama alanları ile çizelge 4.1.'de verilmiştir

Çizelge 4.1. Bakır Seçici Elektrotlar ve Uygulamaları

Çalışmayı yapanlar/yılı	Elektrot	Doğrusal çalışma aralığı (M)	Tayin sınırı (M)	Cevap zamanı	pH çalışma aralığı	Uygulama alanı
A.Abbaspour ve ark, (2002)	PVC	$3,0 \times 10^{-6}$ – $5,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-6}$	5 sn	4,0-7,0	nehir suyunda bakır analizi
A.R. Fakhari ve ark, (2005)	PVC	$1,0 \times 10^{-5}$ – $1,0 \times 10^{-1}$	$3,6 \times 10^{-6}$	10 sn	3,5-6,5	Wilson hastasının idrar örneğinde bakır tayini
V.K. Gupta ve ark, (2005)	PVC	$4,4 \times 10^{-6}$ – $1,0 \times 10^{-1}$	Belirtilmemiş	8 sn	2,8-7,9	sebze yaprakları ve havuz suyundaki bakır tayini
M. Akhond ve ark, (2007)	PVC	$7,0 \times 10^{-6}$ – $2,6 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-6}$	10 sn	4,2-5,8	EDTA ile bakır(II) iyonunun potansiyometrik titrasyonu
Buzuk ve ark, (2009)	PVC	$6,0 \times 10^{-6}$ – $5,0 \times 10^{-2}$	$4,0 \times 10^{-6}$	Belirtilmemiş	4,0-7,0	potansiyometrik titrasyonlar
A. Shokrollahi ve ark, (2011)	PVC	$1,2 \times 10^{-7}$ – $1,0 \times 10^{-1}$	$9,8 \times 10^{-8}$	9 sn	4,0-6,0	EDTA ile bakır(II) iyonunun potansiyometrik titrasyonu
M.N. Kopylovich ve ark, (2011)	PVC	$2,0 \times 10^{-6}$ – $5,0 \times 10^{-3}$	$6,3 \times 10^{-7}$	10 sn	3,0-8,0	petrol atıklarıyla kirletilmiş toprak numunelerinde bakır tayini

4.8. Çalışmamızın Amacı

Günümüzde çevre kirliliğinin özellikle metal kirliliğinin önemli sorunlar arasında yer alması nedeniyle çevre örneklerinde metal analizleri oldukça önem taşımaktadır. Çevre analizlerinde ekonomik ve hızlı analiz yöntemleri tercih edilmektedir. Çevre örneklerinde (atık sular, toprak, vb) bakır iyonlarının eser seviyedeki konsantrasyonlarının; doğru, hızlı, ekonomik ve kısa sürede tayinine imkan verecek analiz yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle iyon seçici elektrotlar oldukça ekonomik ve pratik olarak hazırlanabilmeleri, seçici oldukları iyonlara karşı kısa sürede cevap sergilemeleri, geniş bir doğrusal aralıkta tayin imkanı vermeleri, hem durgun hem de hareketli ortamlarda kolaylıkla kullanılabilme ve ayrıca sensör dizileri oluşturularak birden fazla anyon ve katyonun eş zamanlı analizine imkan sağlama gibi avantajlarıyla, son yıllarda birçok iyonun analizinde yaygın olarak kullanılabilmektedir.

İyon seçici elektrotlar ile çevre ve biyolojik numunelerde bakırın eser seviyedeki analizinde, daha düşük tayin limitlerine inilerek daha doğru bir analiz için birçok yöntem geliştirilebilir. Bu yöntemlerden biri de polimerleştirici olarak PVC kullanmak yerine akrilat membranların kullanılmasıdır.

Tez çalışmamızda, ticari bakır iyonofor olarak bilinen o-Xylene-bis-(N,N-diisobutyldithiocarbamate) kullanılarak Akrilat-membran ve PVC-membran olmak üzere iki farklı türde Cu^{2+} -seçici elektrotların hazırlanması ve hazırlanan elektrotların potansiyometrik performans özelliklerinin (seçicilik, cevap zamanı, doğrusal çalışma aralığı, tayin limiti, pH çalışma aralığı ve tekrarlanabilirlik) karşılaştırılması hedeflenmiştir. Ayrıca, akrilat-membran Cu^{2+} -seçici elektrot ile hareketli ve durgun ortamlarda, bakır işletmesi su örnekleri, vitamin ilaçları ve bitki çayı ekstraktlarında bakır tayini yapılması ve elektrodun gerçek numunelerdeki bakır analizinde kullanılması amaçlanmıştır.

5. MATERYAL VE YÖNTEM

5.1. Materyal

5.1.1. Kullanılan Kimyasallar

- ✓ Tetrahidrofuran (THF), (Merck (Darmstadt, Germany))
- ✓ Yüksek molekül ağırlıklı polivinilklorür (PVC, $(C_2H_3Cl)_n$ $d=1,4$ g/mol(25 °C'de), (Fluka (Bucks, Switzerland))
- ✓ 2-Nitrophenyl octyl ether (NPOE), (Fluka (Bucks, Switzerland))
- ✓ Potassium tetrakis(4-chlorophenyl)borate, (Fluka (Bucks, Switzerland))
- ✓ İyonofor madde olarak kullanılan ticari bakır(II) iyonofor-I, (Fluka (Bucks, Switzerland))
- ✓ Grafit, (Fluka (Bucks, Switzerland))
- ✓ Isododecyl acrylate (IDA), (Fluka (Bucks, Switzerland))
- ✓ Acrylonitrile (ACN), 1,6-hexanediol diacrylate (HDDA), (Fluka (Bucks, Switzerland))
- ✓ 2,2-dimethoxy-2-phenyl-acetophenone (AIBN), (Fluka (Bucks, Switzerland))
- ✓ Epoksi, (Macroplast Su 2227) Henkel (İstanbul A.Ş.)
- ✓ Sertleştirici, (Desmodur RFE) Bayer AG (Germany)
- ✓ Standart atık su (SPS-WW2, Waste Water Level 2) Spectrapure Standards AS Oslo,NORWAY.

Çalışmada, çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan bütün nitrat tuzları (bakır, nikel, kobalt, kurşun, kadmiyum, kalsiyum, baryum, çinko, krom, amonyum ve sodyum) Merck (Darmstadt, Germany) firmasından sağlandı.

5.1.2. Kullanılan Cihazlar

Potansiyometrik ölçümler, yazılımı ve tasarımı Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Prof.Dr. Ömer Andaç tarafından geliştirilen bilgisayar kontrollü potansiyometrik ölçüm sistemi ile yapıldı. Tüm potansiyel ölçümlerinde referans elektrot olarak çift hücreli doygun kalomel elektrot (Russell, Scot) kullanıldı.

Maddelerin tartım işleminde, Avery Berkel (Model VA 304) hassas terazisi kullanıldı. Tampon çözeltilerinin pH ölçümü Jenway 3040 iyon analiz cihazı ile yapıldı.

Numunelerin AAS ölçümü Unicam 929 AAS spektrometr cihazı ile yapıldı.

5.2. Yöntem

5.2.1. Standart Çözeltiler ve pH Çözeltilerinin Hazırlanması

Kullanılan standart çözeltiler analitik saflıktaki katyonların nitrat tuzlarından hazırlandı. Standart katyon serilerinin hazırlanması için ilk olarak 0,1 M derişiminde çözeltiler hazırlandı. 0,1 M derişimde stok çözeltileri hazırlamak için 100 mL'lik balonjoje kullanıldı. Katyonların nitrat tuzları aşağıda belirtilen miktarlarda tartıldı. Daha sonra tartılan nitrat tuzları ayrı ayrı balonjoje'lere aktarıldı ve üzerlerine bir miktar deiyonize su ilave edildi. Balonjojeler iyice çalkalanıp tuzlar çözüldükten sonra balonjojenin hacmi 100 ml'ye tamamlanıncaya kadar deiyonize su ilave edildi.

Stok çözeltileri hazırlamak için katyonların nitrat tuzlarından alınan miktarlar;

Bakır(II)nitrat: 2,41 gram

Çinko(II)nitrat: 2,97 gram

Kadmiyum(II)nitrat: 3,08 gram

Kobalt(II)nitrat: 2,91 gram

Kalsiyum(II)nitrat: 2,36 gram

Kurşun(II)nitrat: 3,31 gram

Krom(III)nitrat: 4,00 gram

Sodyumnitrat: 0,85 gram

Nikel(II)nitrat: 2,91 gram

Amonyumnitrat: 0,80 gram

Baryum(II)nitrat: 2.61 gram

Daha sonra 0,1 M'luk standart katyon çözeltileri deiyonize su kullanılarak çalışmada ihtiyaç duyulacak derişimlere seyreltilti. Standart serileri hazırlanırken her bir derişimdeki çözelti, kendisinden 10 kat derişik çözeltiden hazırlandı. Örneğin; 1×10^{-3} M derişimde 20 ml $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ hazırlamak için 1×10^{-2} M derişimdeki $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisinden 2 ml alındı ve üzerine 18 ml deiyonize su ilave edildi.

Sensörlerin pH çalışma aralığını belirlemek için kullanılan 1×10^{-3} M ve 1×10^{-4} M bakır çözeltilerinin pH'ları nitrik asit (HNO_3) ve sodyumhidroksit (NaOH) kullanılarak pH=2-6 aralığında ayarlandı.

5.2.2. Elektrotların Hazırlanması

Çalışmada; ticari bakır iyonofor kullanılarak tümüyle katı-hal PVC membran ve akrilat membran bakır-seçici elektrotlar hazırlandı.

I) PVC Membran Bakır Seçici Elektrot: Kullanılan katı-hal kontakt elektrotların katı kontak kısmı, en uygun kompozisyonda % 50 grafit (w/w, 100), % 35 epoxy (w/w, 70 mg) ve % 15 sertleştirici (w/w, 30 mg) olmak üzere toplam 200 mg olarak hazırlandı. Bu karışım yeterince THF ile mümkün olduğu kadar homojen olacak şekilde (15-20 dk) karıştırıldı. THF (tetrahydrofuran) nin bir kısmı uçup uygun vizkozite sağlandığında yaklaşık olarak 14-15 cm uzunluğunda ve 1 mm kalınlığındaki bakır telin ucu 5-6 defa hazırlanan karışıma daldırılarak kaplama yapıldı ve kaplanan bakır teller en az 1 gün süreyle kurumaya bırakıldı.

Katı-kontakt hazırlandıktan sonra membran hazırlama ve elektrotların kaplanması aşamasına geçildi. Membran bileşimi % 6,9 (w/w) aktif madde (bakır II iyonofor I), % 34,3 (w/w) plastikleştirici 2-nitrophenyl octyl ether (NPOE), % 57,2 (w/w) poly(vinyl chloride) (PVC), % 1,6 (w/w) potassium tetrakis(4-chlorophenyl)borate (KTPClPB) kompozisyonuna sahipti. Yaklaşık 1-1-5 ml THF içerisinde yukarıda belirtilen oranlarda iyonofor, PVC, NPOE ve KTPClPB homojen bir şekilde karıştırılarak membran kokteyli hazırlandı. Bakır tele kaplanan ve en az 1 gün süreyle kurutulan katı-kontakt yüzeyi bu membran kokteyline 4-5 defa daldırılarak kaplama yapıldı. Membran kaplanan elektrotlar en az 1 gün süre olmak üzere kurumaya bırakıldı. Son olarak kaplanan ve kurutulan elektrotlar $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ derişimindeki Cu^{2+} çözeltisinde 1 gün süreyle doyuruldu ve doyurulan elektrotlarla ölçümler alındı.

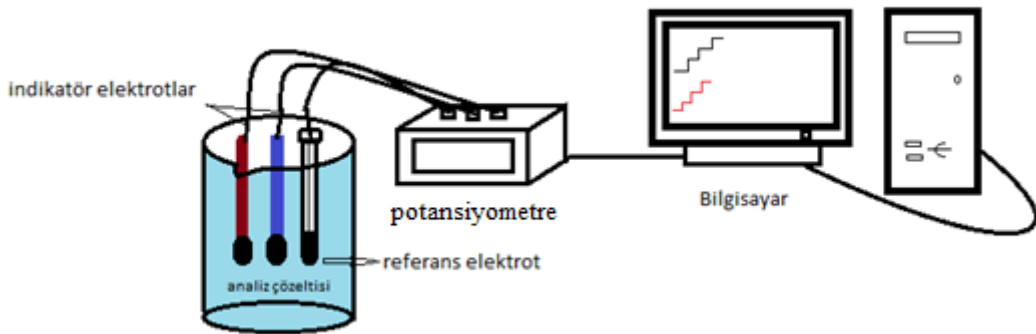
II) Akrilat Membran Bakır Seçici Elektrot: Poliakrilat bazlı membran IDA/ACN/HDDA karışımı, kütlece % 6,9 aktif madde (bakır(II) iyonofor I) ve kütlece % 1,6 KTPClPB (Potassium tetrakis(4-chlorophenyl)borate) içerir. Membranın hazırlanmasında, elektroaktif bileşenler 0,2 wt.% HDDA 72,6 wt.% IDA ve 27,2 wt.% ACN stok solüsyonunda çözüldü. Elektroaktif bileşenler iyice karıştırıldıktan sonra bakır(II) iyonofor I (o-Xylene-bis-(N,N-diisobutyldithiocarbamate) bu karışıma eklendi ve son olarak AIBN (reaksiyon başlatıcı) eklenerek polimerleşme reaksiyonu başlatıldı. Komonomer karışımı 10 dakika azot gazından geçirildikten sonra 1 saat boyunca 70 °C'de yağ banyosunda ısıtıldı ve son olarak yine 70 °C'de 1 saat boyunca vakum işlemi uygulanarak poliakrilat temelli membran elde edildi.

Bakır tele kaplanan ve en az 1 gün süreyle kurutulan katı-kontak yüzeyi bu membran kokteyline 4-5 defa daldırılarak kaplama yapıldı. Kaplanan elektrotlar en az 1 gün süre olmak üzere kurumaya bırakıldı. Son olarak membran kaplanan ve kurutulan elektrotlar $1 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ derişimindeki Cu^{2+} çözeltisinde 1 gün süreyle doyuruldu ve doyurulan elektrotlarla ölçümler alındı.

5.3. Çalışma Yöntemi

Ticari bakır iyonofor (bakırII iyonofor-I) kullanılarak hazırlanan akrilat-membran ve PVC-membran elektrotların potansiyometrik performans özellikleri; seçicilik, cevap zamanı, doğrusal çalışma aralığı, tayin limiti, pH çalışma aralığı ve tekrarlanabilirlik özellikleri hem durgun hem de hareketli ortamlarda test edildi. Hazırlanan bu elektrotlardan akrilat-membran elektrot kullanılarak hareketli ve durgun ortamda gerçek numune analizi yapıldı ve analiz sonuçları Atomik Absorpsiyon Spektrometri yöntemiyle alınan analiz sonuçlarıyla karşılaştırıldı.

Ölçümden önce kullanılan elektrotlar $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ bakır çözeltisinde 1 gün süreyle doyuruldu. Elektrotlar kullanıldıkları süre içerisinde oda şartlarında kuru olarak saklandı. Elektrotlar tekrar kullanılacakları zaman, kullanılmadan önce doyurulma işlemi tekrarlandı. Durgun ortamda alınan ölçümlerde (şekil.5.1.) elektrotlardaki potansiyel değişimleri, indikatör ve referans elektrotların bir hücrede, sabit bir hızda karıştırılan 25 ml'lik çözeltiye aynı derinlikte daldırılmasıyla yapıldı. Her ölçümden önce referans ve indikatör elektrotların yüzeyleri deiyonize su ile yıkandı.



Şekil.5.1. Durgun ortam potansiyometrik ölçüm sistemi

Elektrotların potansiyometrik performans özellikleri IUPAC (IUPAC, 1994) sistemine göre hesaplandı. Seçicilik katsayıları (bölüm 2.8.1.7.) ayrı çözelti metodu ile

cevap zamanları IUPAC sistemine göre (bölüm 2.8.2.) t_{95} değeri olarak hesaplandı. Elektrotların tekrarlanabilirlikleri, alınan potansiyel ölçümleri esnasında, elektrodun belirli aralıklarla aynı derişimdeki çözeltinin potansiyeli ölçülerek bilgisayar ekranındaki potansiyel diyagramından gözlemlendi. Ölçümler alınırken her bir ölçümden sonra referans ve indikatör elektrotun deiyonize suya daldırılarak iyice yıkanmasına dikkat edildi ve daha sonra bir diğer ölçüm alındı. Elektrotların pH çalışma aralıkları, pH'sı 2-6 arasında değişen ve bakır derişimi 1×10^{-3} ve 1×10^{-4} M olarak sabit tutulmuş iki ayrı tampon çözeltileri kullanılarak belirlendi.

Geliştirilen bakır-seçici akrilat ve PVC-membran elektrotlar kullanılarak, hareketli ortam hücreleri tasarlandı ve bu elektrotlar akış enjeksiyon analiz (AEA) sisteminde dedektör olarak kullanıldı. Akış enjeksiyon sisteminde hareketli faz olarak pH=4,5 olan ve içerisinde 5×10^{-7} M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ bulunan deionize su kullanılarak elektrotların potansiyometrik davranışları incelendi. Elektrotların hareketli ortamdaki doğrusal çalışma aralıkları elde edilen pik yükseklikleri ölçülerek oluşturulan kalibrasyon grafiklerinden, cevap süreleri piklerin oluşum sürelerinden ve tekrarlanabilirlikleri arka arkaya yapılan enjeksiyonlarla elde edilen pik yükseklikleri ölçülerek belirlendi.

6. BULGULAR

6.1. Durgun Ortamda Elektrotların Davranışları

6.1.1. PVC Membran Bakır-Seçici Elektrot ve Potansiyometrik Davranışları

PVC membran elektrot, 1×10^{-2} mol.L⁻¹ derişimindeki Cu(NO₃)₂ çözeltisinde 1 gün doyurulduktan sonra farklı katyonların değişen konsantrasyonlarına karşı ölçümler alındı. Ölçümler sonucu elde edilen potansiyel değerleri çizelge 6.1.'de verilmiştir.

Çizelge 6.1. PVC-Membran elektrodun farklı katyonların değişen konsantrasyonlarına karşı ölçülen potansiyel değerleri

Katyonlar(mol/L)	Potansiyel (mV)					
	1×10^{-1}	1×10^{-2}	1×10^{-3}	1×10^{-4}	1×10^{-5}	1×10^{-6}
Cu²⁺	334	283	263	234	214	217
Ni²⁺	222	220	229	210	221	233
Co²⁺	214	203	186	176	167	158
Pb²⁺	343	249	221	205	177	165
Cd²⁺	220	220	210	203	207	232
Ca²⁺	196	206	192	177	169	171
Ba²⁺	191	194	177	172	167	158
Zn²⁺	187	190	174	166	143	142
NH₄⁺	190	173	138	139	139	148
Na⁺	173	163	148	139	140	132
Cr³⁺	368	312	264	194	153	130

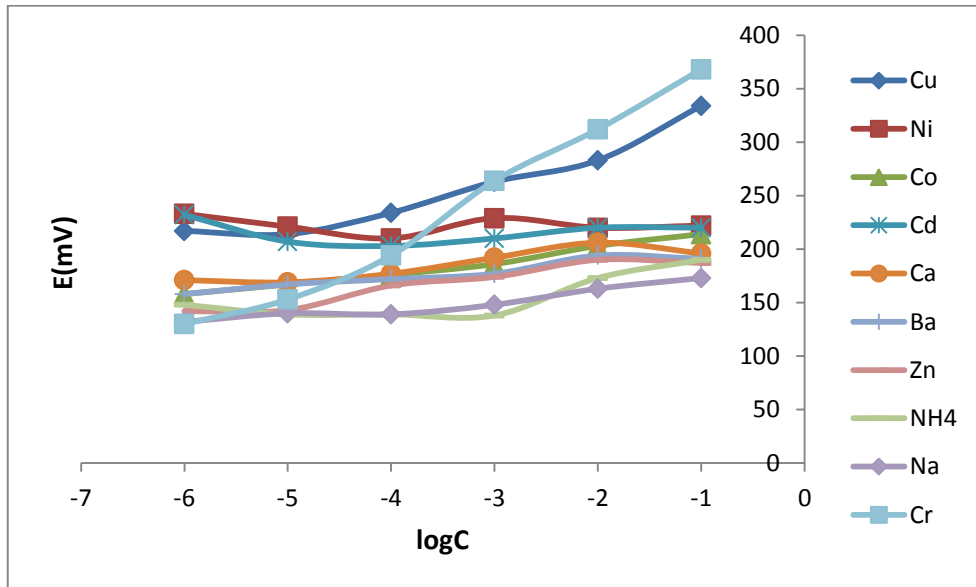
Elektrodun seçicilik katsayıları yukarıdaki tabloda verilen potansiyel ve derişim değerleri kullanılarak ayrı çözelti metoduna göre hesaplandı. Hesaplanan seçicilik değerleri çizelge 6.2.'de gösterilmektedir.

Çizelge 6.2. PVC-Membran Bakır-Seçici elektrodun yaygın katyonlara karşı gösterdiği seçicilik katsayıları

Katyonlar	$\text{Log}k_{\text{Cu}^{2+},A^{+n}}^{\text{pot}}$
Ni^{2+}	-2,3
Co^{2+}	-3,8
Pb^{2+}	-2,5
Cd^{2+}	-2,98
Ca^{2+}	-3,5
Ba^{2+}	-4,1
Zn^{2+}	-4,2
NH_4^+	-3,4
Na^+	-3,1
Cr^{3+}	-1,7

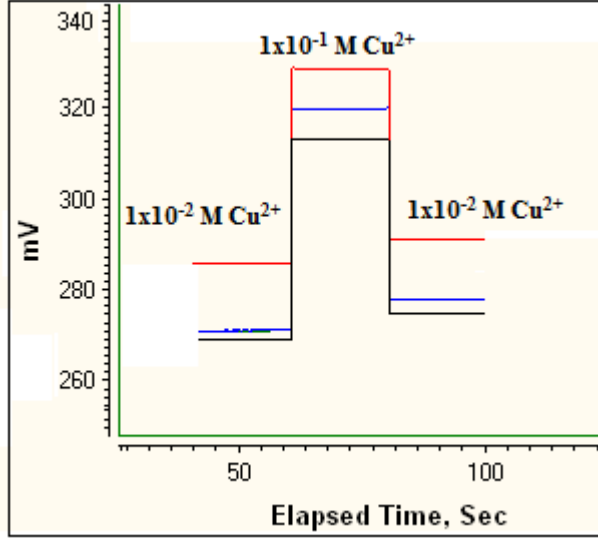
Tablodaki değerlere bakıldığında bakıra en çok girişim yapan katyonların Cr^{3+} , Ni^{2+} ve Pb^{2+} olduğu görülmektedir. En az girişim yapan katyonların ise, Zn^{2+} ve Ba^{2+} olduğu görülmektedir.

Çizelge 6.2.'deki değerler kullanılarak çizilen potansiyel logC grafiği şekil 6.1.'de gösterilmektedir.



Şekil 6.1. PVC-Membran Bakır-Seçici elektrot ve diğer katyonların potansiyel-logC grafiği

Elektrodun bir diğer özelliği olan cevap zamanını belirlemek için, elektrodun 1×10^{-2} M derişimindeki Cu^{2+} çözeltisinde sergilediği denge potansiyelinden 1×10^{-1} M derişimdeki Cu^{2+} çözeltisinde sergilediği denge potansiyeline geçiş süresi incelendi. IUPAC sistemine göre t_{95} değeri hesaplandı. Elektrodun cevap süresinin 5 saniyeden daha az olduğu görüldü. Çözelti konsantrasyonu değişimine bağlı olarak elektrodun sergilediği cevap Şekil 6.2.'de görülmektedir.

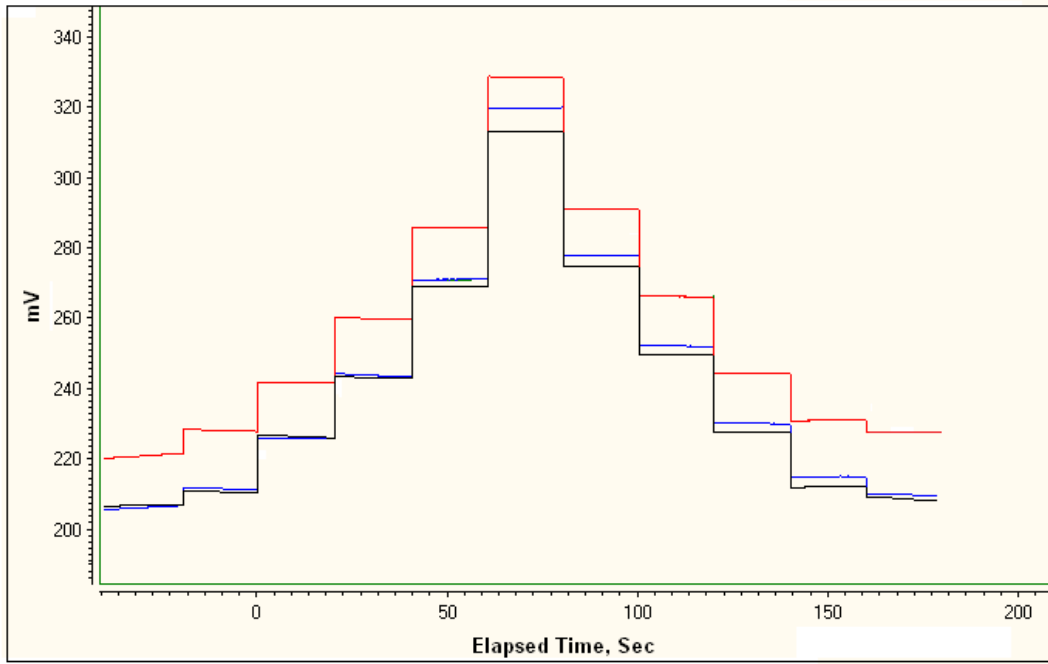


Şekil 6.2. PVC-Membran bakır-seçici elektrodun potansiyometrik cevabı

Elektrodun performans özelliklerinden biri olan tekrarlanabilirlik özelliği ise Şekil 6.3.' den verilen potansiyel-zaman diyagramından görülmektedir. Elektrotun tekrarlanabilirliği, 1×10^{-2} - 1×10^{-1} M Cu^{2+} çözeltileriyle alınan üç ölçümün ortalaması ve standart sapması hesaplanarak verildi. Her ölçüm arasında elektrot deiyonize su ile iyice yıkandı. Hesaplanan ölçüm değerleri, ölçüm değerlerinin ortalaması ve standart sapması çizelge 6.3.'de verilmiştir.

Çizelge 6.3. PVC-Membran Bakır Seçici elektrodun ortalama ve standart sapma değerleriyle verilen ölçüm sonuçları

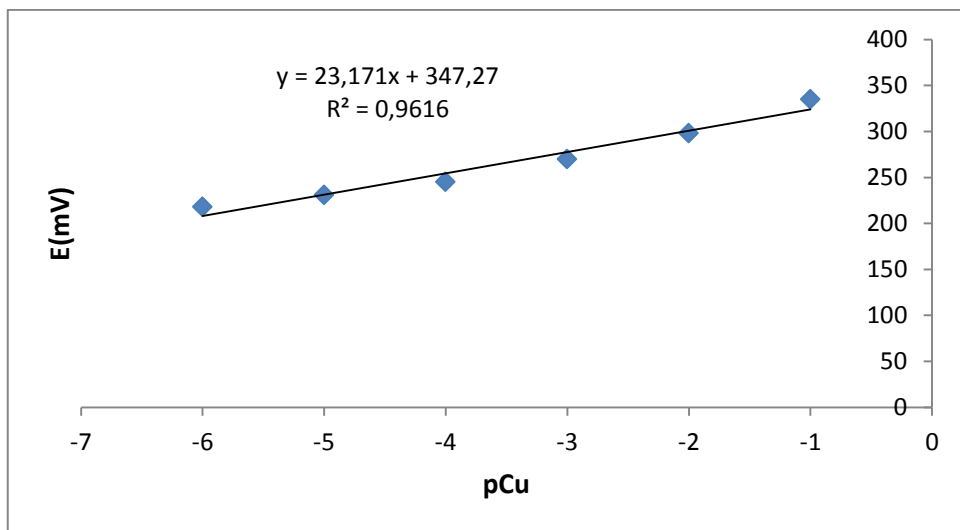
Çözeltiler Cu(mol/L)	Potansiyel (mV)			Ortalama(mV) ve s
	1.	2.	3.	
1×10^{-2}	279	281	283	281($\pm 2,0$)
1×10^{-1}	337	337	334	336($\pm 1,7$)



Şekil 6.3. PVC-Membran elektrodun tekrarlanabilirliğini gösteren potansiyometrik davranışı

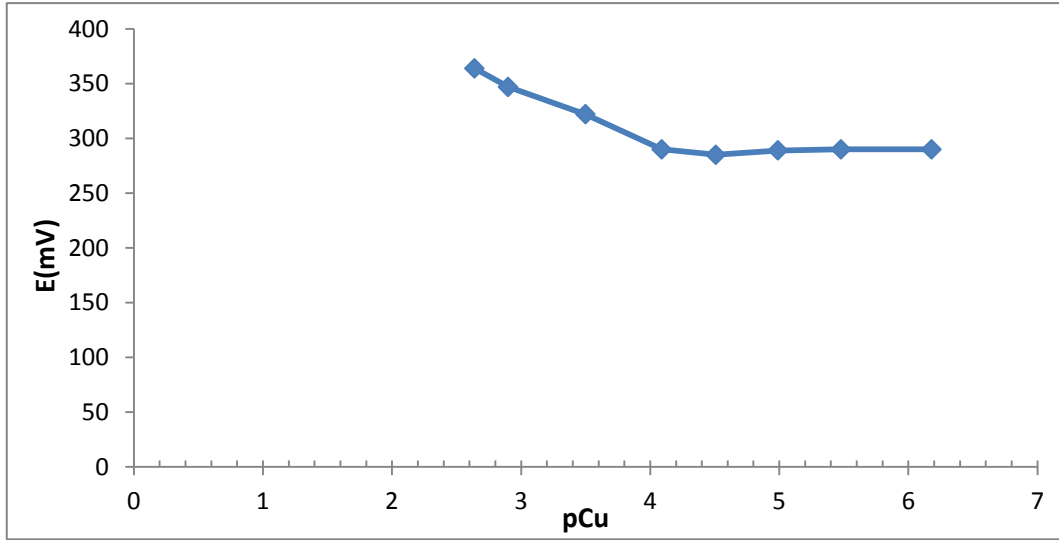
Elektrodun tayin limiti bölüm 2.8.3' de anlatıldığı gibi hesaplandı ve bu değer $4,9 \times 10^{-7}$ M olarak bulundu. Ayrıca elektrodun 1×10^{-1} - 1×10^{-6} M konsantrasyon aralığında doğrusal cevap sergilediği belirlendi. Elektrot doğrusal çalışma aralığında her 10 katlık konsantrasyon değişiminde yaklaşık olarak 23 mv'luk potansiyel fark vermektedir. Doğrusal çalışma aralığındaki potansiyel-konsantrasyon ilişkisini veren doğru denklemi, $E = 23,171[Cu^{2+}] + 347,27$ ve R^2 değeri 0,9616 olarak belirlenmiştir.

Şekil 6.4.'de PVC membran bakır-seçici elektrodun doğrusal çalışma aralığı gösterilmiştir.



Şekil 6.4. PVC-Membran Bakır-Seçici elektrodun doğrusal çalışma aralığı

PVC membran elektrot ile pH değeri 2-6 aralığında değişen ve içerisinde 1×10^{-3} mol/L bakır içeren çözeltilerin potansiyel değerleri ölçüldü. Bu potansiyel değerleri kullanılarak pH çalışma aralığı belirlendi. Elektrodun farklı pH çözeltilerinde sergilediği cevap Şekil 6.5.'de gösterilmektedir.



Şekil 6.5. PVC-Membran elektrodun çeşitli pH'lardaki (1×10^{-3} M bakır içerikli) çözeltilerde sergilediği potansiyometrik davranışı

Grafiğe göre elektrodun uygun pH çalışma aralığının pH=4-6 arasında olduğu görülmektedir.

6.1.2. Akrilat Membran Bakır-Seçici Elektrot ve Potansiyometrik Davranışları

Akrilat membran elektrot, 1×10^{-2} mol.L⁻¹ derişimindeki $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisinde 1 gün doyurulduktan sonra farklı katyonların değişen konsantrasyonlarına karşı ölçümler alındı. Ölçümler sonucu elde edilen potansiyel değerleri çizelge 6.4.'de verilmiştir.

Çizelge 6.4. Akrilat-Membran elektrodun farklı katyonların değişen konsantrasyonlarına karşı ölçülen potansiyel değerleri

Çözeltiler (mol/L)	Potansiyel (mV)					
	1×10^{-1}	1×10^{-2}	1×10^{-3}	1×10^{-4}	1×10^{-5}	1×10^{-6}
Cu^{2+}	261	235	210	183	159	157
Ni^{2+}	205	183	173	165	158	165
Co^{2+}	199	179	159	147	117	115
Pb^{2+}	247	228	207	184	137	118
Cd^{2+}	208	189	168	151	145	156
Ca^{2+}	191	180	159	139	117	117
Ba^{2+}	190	178	158	139	121	119
Zn^{2+}	194	170	151	142	109	109
NH_4^+	234	199	156	140	111	105
Na^+	224	185	146	124	107	102
Cr^{3+}	283	258	228	181	129	96

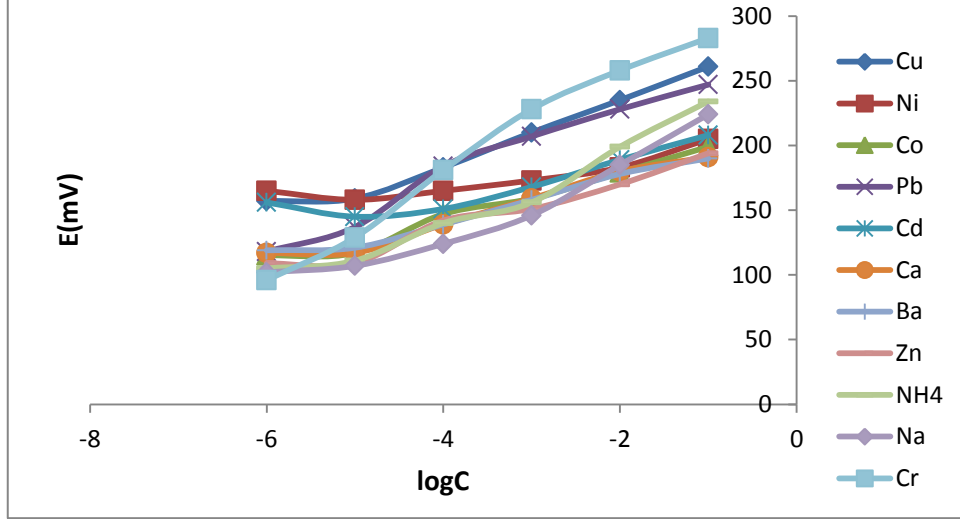
Yukarıdaki tabloda verilen potansiyel ve derişim değerleri kullanılarak elektrodun seçicilik katsayıları ayrı çözelti metoduna göre hesaplandı. Hesaplanan seçicilik katsayı değerleri çizelge 6.5.' de gösterilmektedir.

Çizelge 6.5. Akrilat-Membran Bakır-Seçici elektrodun yaygın katyonlara karşı gösterdiği seçicilik katsayıları

Katyonlar	$\text{Log} k_{\text{Cu}^{2+}, \text{A}^{+n}}^{\text{pot}}$
Ni^{2+}	-2,8
Co^{2+}	-3,4
Pb^{2+}	-1,2
Cd^{2+}	-2,98
Ca^{2+}	-3,4
Ba^{2+}	-3,4
Zn^{2+}	-3,7
NH_4^+	-1,5
Na^+	-1,97
Cr^{3+}	-0,94

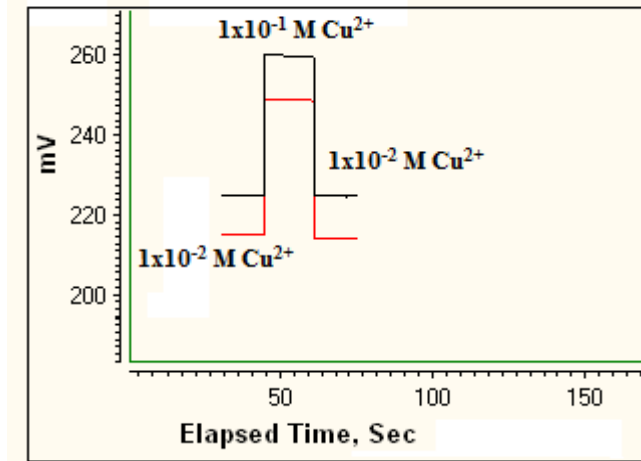
Tablodaki değerlere bakıldığında akrilat membran bakır-seçici elektroda en çok girişim yapan katyonların Cr^{3+} , Pb^{2+} ve Ni^{2+} en az girişim yapan katyonun Zn^{2+} katyonu olduğu görülmektedir.

Çizelge 6.5.'deki değerler kullanılarak çizilen potansiyel logC grafiği şekil 6.6.'da gösterilmektedir.



Şekil 6.6. Akrilat-Membran Bakır Seçici elektrot ve diğer katyonların potansiyel-logC grafiği

Akrilat membran elektrodun cevap zamanını belirlerken de PVC membran elektrodun cevap zamanını belirlemede kullanılan yöntem kullanıldı. Elektrodun 1×10^{-2} M derişimdeki Cu^{2+} çözeltisinde sergilediği denge potansiyelinden 1×10^{-1} M derişimdeki Cu^{2+} çözeltisinde sergilediği denge potansiyeline geçiş süresi incelendi. Akrilat membran elektrodun cevap süresinin 1 sn olduğu görülmektedir. Çözelti konsantrasyonu değişimine bağlı olarak elektrodun sergilediği cevap Şekil 6.7.'de görülmektedir.

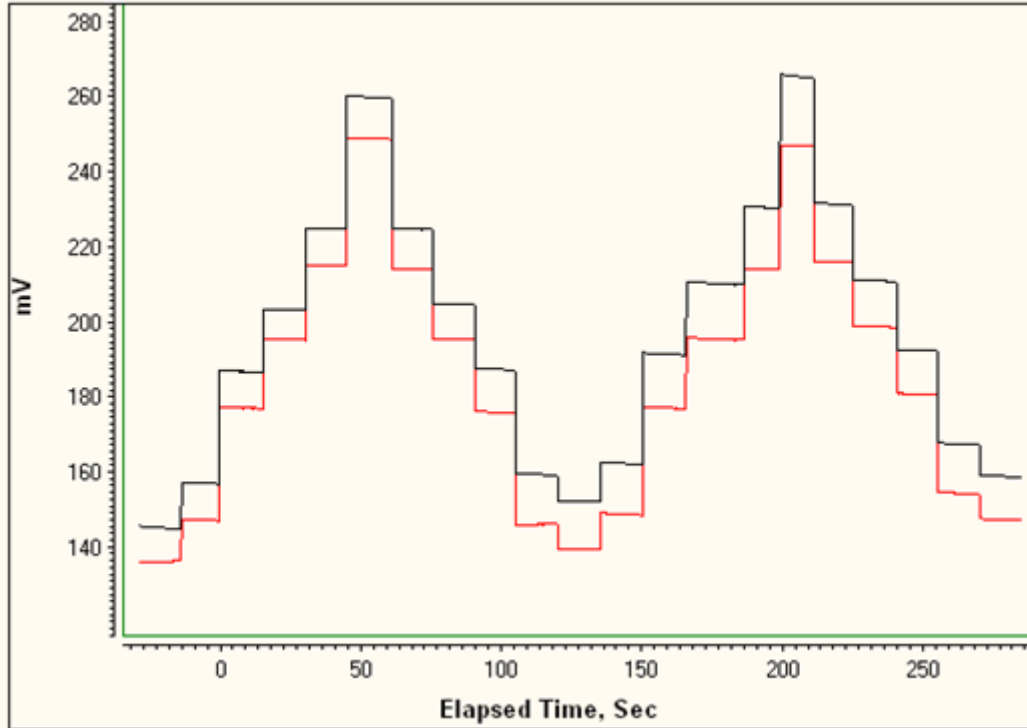


Şekil 6.7. Akrilat-Membran Bakır-Seçici elektrodun potansiyometrik cevabı

Akrilat membran elektrotun tekrarlanabilirliği, 1×10^{-2} - 1×10^{-1} M Cu^{2+} çözeltileriyle alınan üç ölçümün ortalaması ve standart sapması hesaplanarak verildi. Her ölçüm arasında elektrot deiyonize su ile iyice yıkandı. Hesaplanan ölçüm değerleri, ölçüm değerlerinin ortalaması ve standart sapması çizelge 6.6.'da verilmiştir. Elektrodun tekrarlanabilirliğini gösteren potansiyel-zaman diyagramı şekil 6.8.'de görülmektedir. Diyagramda görüldüğü gibi akrilat membran elektrot hem düşük derişimden yüksek derişime hem de yüksek derişimden düşük derişime alınan ölçümlerinde aynı derişimdeki çözeltiler için çok iyi tekrarlanabilir potansiyel değerleri vermektedir.

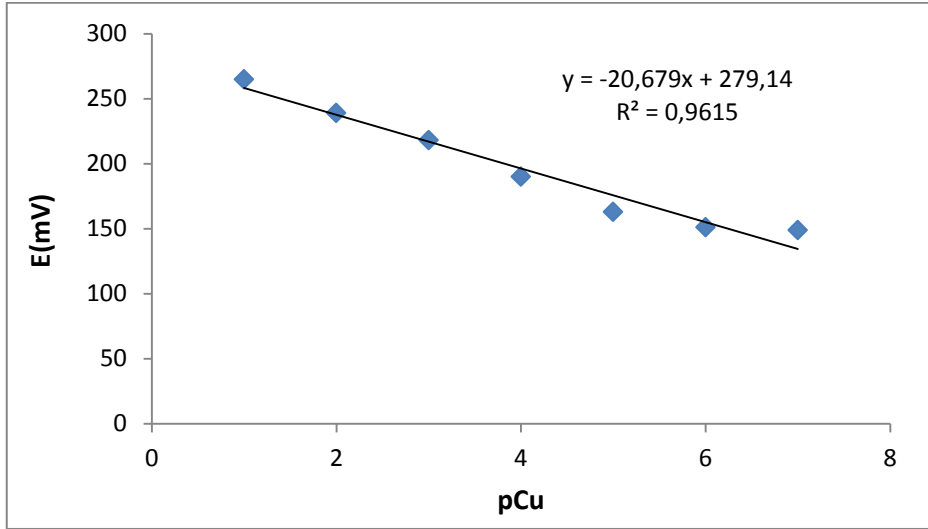
Çizelge 6.6. Akrilat-Membran Bakır-Seçici elektrodun ortalama ve standart sapma değerleriyle verilen ölçüm sonuçları

Çözeltiler Cu^{2+} (mol/L)	Potansiyel (mV)			Ortalama(mV) ve s
	1.	2.	3.	
1×10^{-2}	235	236	231	234($\pm 2,6$)
1×10^{-1}	261	262	261	261,3($\pm 0,6$)



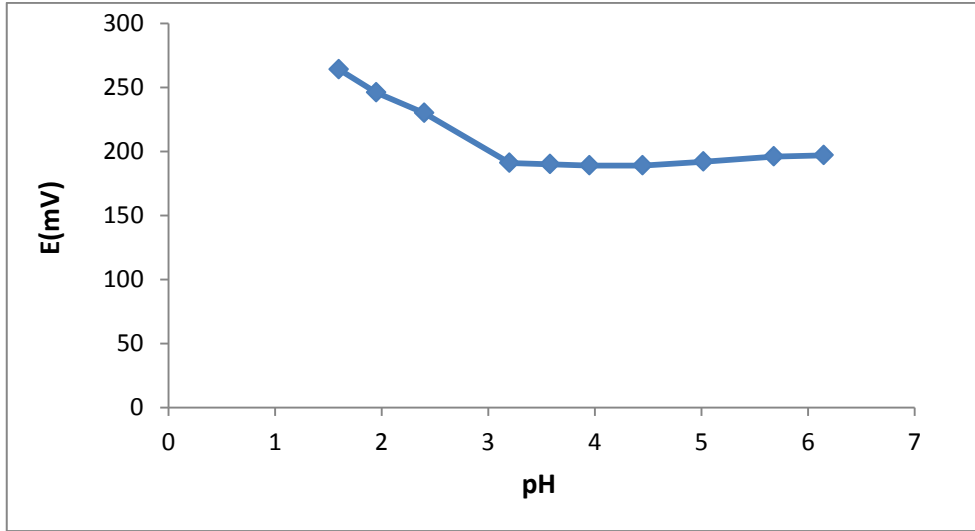
Şekil 6.8. Akrilat-Membran elektrodun tekrarlanabilirliğini gösteren potansiyometrik davranışı

Elektrodun tayin limiti bölüm 2.8.3.'de anlatıldığı gibi hesaplandı ve bu değer 6×10^{-8} M olarak bulundu. Ayrıca elektrodun 1×10^{-1} - 5×10^{-7} M konsantrasyon aralığında doğrusal cevap sergilediği belirlendi. Elektrot doğrusal çalışma aralığında her 10 katlık konsantrasyon değişiminde yaklaşık olarak 21 mv'luk potansiyel fark vermektedir. Doğrusal çalışma aralığındaki potansiyel-konsantrasyon ilişkisini veren doğru denklemi, $E = -20,679[Cu^{2+}] + 279,14$ ve R^2 değeri 0,9615 olarak belirlenmiştir. Şekil 6.9.'da akrilat membran bakır-seçici elektrodun doğrusal çalışma aralığı gösterilmiştir.



Şekil 6.9. Akrilat-Membran Bakır-Seçici elektrodun doğrusal çalışma aralığı

Akrilat membran elektrodun pH çalışma aralığı belirlenirken elektrot ile pH değeri 2-6 aralığında değişen ve içerisinde 1×10^{-3} mol/L bakır içeren çözeltilerin potansiyel değerleri ölçüldü. Bu potansiyel değerleri kullanılarak pH çalışma aralığı belirlendi. Elektrodun farklı pH çözeltilerinde sergilediği cevap Şekil 6.10.'da gösterilmektedir.



Şekil 6.10. Akrilat-Membran elektrodun çeşitli pH'lardaki (1×10^{-3} M bakır içerikli) çözeltilerde sergilediği potansiyometrik davranışı

Grafikte de görüldüğü gibi elektrodun pH çalışma aralığı 3-6 arasında olduğu belirlenmiştir.

Bütünüyle katı-hal kontakt PVC-membran ve akrilat-membran Cu^{2+} seçici elektrotlar karşılaştırıldığında, akrilat-membran elektrodun potansiyometrik performansının PVC-membran elektroda göre daha iyi olduğu görülmektedir. çizelge 6.7.'de her iki tip elektrodun doğrusal çalışma aralığı, her 10 kat derişim farkı için mV değişimi, tayin sınırı, cevap zamanı, yaşam süresi ve pH çalışma aralığı gibi potansiyometrik performansları karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir.

Çizelge 6.7. Akrilat-Membran ve PVC-Membran Cu^{2+} -Seçici elektrotların potansiyometrik performanslarının karşılaştırılması

Elektrotlar	Doğrusal Aralık (mol/L)	mV Değişimi (her 10 kat için)	Tayin Sınırı (mol/L)	Cevap Zamanı (sn)	pH Çalışma Aralığı
PVC Membran	10^{-1} - 10^{-6}	23	$4,9 \times 10^{-7}$	5<	4-6
Akrilat Membran	10^{-1} - 10^{-7}	21	6×10^{-8}	1	3-6

6.2. Durgun Ortamda Yapılan Gerçek Numune Analizleri

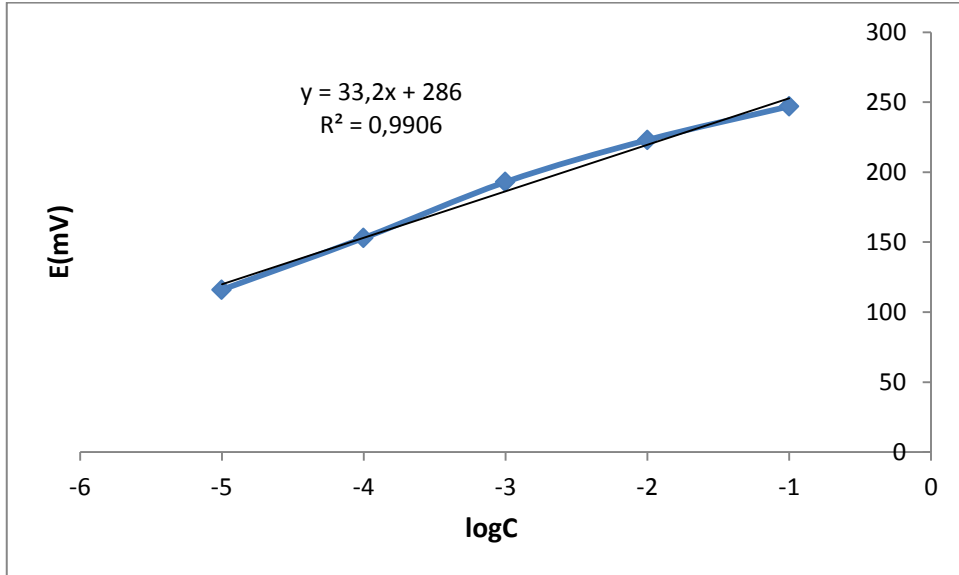
6.2.1. Akrilat Membran Bakır-Seçici Elektrot ile Durgun Ortamda Gerçek Numune Analizi

Hazırlanan akrilat membran bakır-seçici elektrot ile durgun ortamda gerçek numunelerde bakır iyonu analizi yapıldı. Her bir numune ölçümünden önce standart çözeltilerle kalibrasyon grafiği oluşturuldu ve kalibrasyon grafiğinin denkleminde yararlanılarak gerçek numunelerdeki bakır miktarı hesaplandı.

6.2.1.1. Akrilat Membran Bakır-Seçici Elektrot ile Vitaminlerde Bakır Tayini

Akrilat membran elektrot ile farklı vitaminlerde bakır tayini yapıldı. pH=5'e sabitlenmiş ve derişim aralığı 1×10^{-1} - 1×10^{-5} M olan bakır standart çözeltileriyle kalibrasyon alındıktan sonra 2 farklı vitamin ilaç numunesinin ölçümü alındı (V=50 mL).

Elde edilen kalibrasyon grafiğinden (şekil 6.11.) yararlanılarak numunelerdeki bakır miktarı hesaplandı.



Şekil 6.11. Akrilat-Membran ile durgun ortamda yapılan vitamin numunelerinde bakır analizi için kalibrasyon grafiği

Vitamin numunelerinin 3 tekrarlı ölçülen potansiyel değerlerinin ortalaması alındı ve bu değerler denklem üzerinde yerine konularak bilgisayar ortamında hesaplama yapıldı. Numunelerin ölçüm sonucu okunan potansiyel değerleri, bu

değerlerin ortalama ve standart sapmaları, hesaplama sonucu vitamin numunelerinde bulunan bakır miktarı değerleri ve vitamin numunelerinin gerçek değerleri çizelge 6.8.'de verilmiştir.

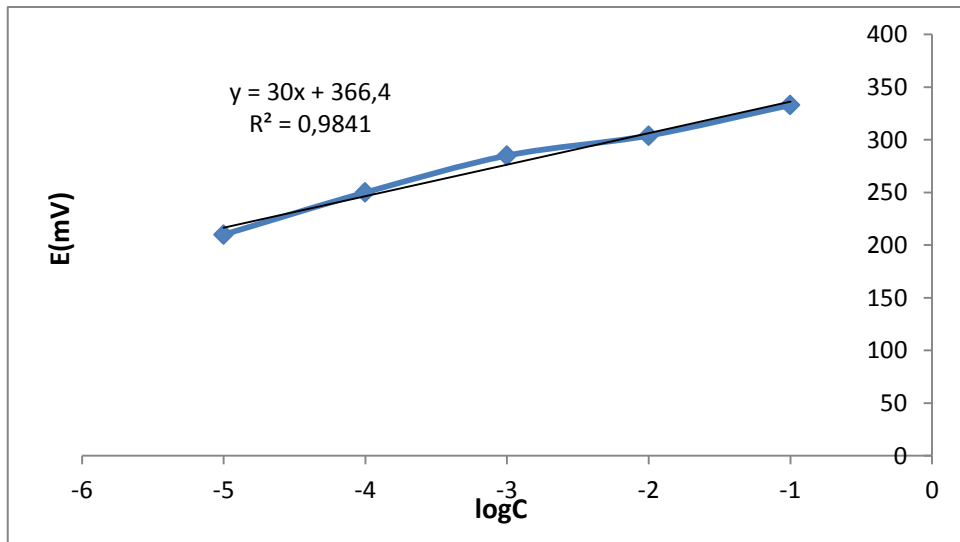
Çizelge 6.8. Akrilat-Membran elektrot ile vitamin numunelerinde bulunan bakır miktarları ve gerçek değerleri

Vitamin Numuneleri	Potansiyel Değerleri (mV)			$E_{ort}(mV) \pm s$	Hesaplanan Değer (mg)	Gerçek değer (mg)
	E_1	E_2	E_3			
1	159	153	154	155,3($\pm 3,2$)	0,37	0,62
2	161	160	159	160(± 1)	0,51	0,59

6.2.1.2. Akrilat Membran Bakır-Seçici Elektrot ile Standart Atık Su (SPS-WW2, Waste Water Level 2) Numunesinde Bakır Analizi

Derişim aralığı 1×10^{-1} - 1×10^{-5} M, pH=5 olan bakır standart çözeltileriyle kalibrasyon alındıktan sonra standart numunesinde akrilat membran bakır-seçici elektrot ile bakır analizi yapıldı. Ölçümler 3 kez tekrarlandı.

Standart numunesindeki bakır miktarı kalibrasyon grafiğinden (şekil 6.12.) yararlanılarak hesaplandı.



Şekil 6.12. Akrilat-Membran ile durgun ortamda yapılan standart numunesinde bakır analizi için kalibrasyon grafiği

3 tekrarla ölçülen standart numunesinin potansiyel değerlerinin ortalaması alındı. Değerler kalibrasyon grafiği denkleminde yerine konularak bilgisayar ortamında

hesaplama yapıldı. Numunelerin ölçüm sonucu okunan potansiyel değerleri, bu değerlerin ortalama ve standart sapmaları, hesaplama sonucu vitamin numunelerinde bulunan bakır miktarı değerleri ve standart numunesindeki gerçek bakır miktarı çizelge 6.9.'da verilmiştir.

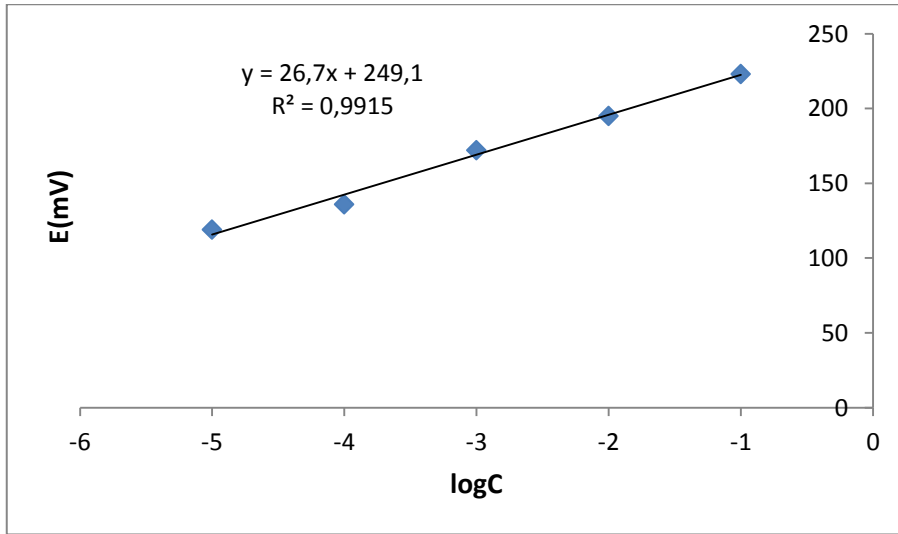
Çizelge 6.9. Akrilat-Membran ile durgun ortamda yapılan standart numunesinde bakır analiz sonuçları ve standardın gerçek miktarı

standart Numunesi	Potansiyel Değerleri (mV)			$E_{ort}(mV) \pm s$	Hesaplanan Değer (mol/L)	Gerçek Değer (mol/L)
	E_1	E_2	E_3			
	229	226	224	226,3($\pm 2,5$)	$2,1 \times 10^{-5}$	$3,1 \times 10^{-5}$

6.2.1.3. Akrilat Membran Bakır-Seçici Elektrot ile Bitki Çayı Ekstraktlarında Bakır Analizi

Geliştirilen bakır seçici elektrot ile çeşitli bitki çayı ekstraktlarında bakır analizi yapıldı. 1×10^{-1} - 1×10^{-5} mol/L derişim aralığında hazırlanan pH değeri 5,0 olan standart bakır çözeltileri ile kalibrasyonu alındıktan sonra 4 farklı çay örneğinin ölçümü alındı. Her bir numune için 3 tekrarla ölçüm alındı.

Numunelerdeki bakır miktarını hesaplariken kalibrasyon grafiğı denkleminde (şekil.6.13.) yararlanıldı.



Şekil 6.13. Akrilat-Membran ile durgun ortamda yapılan çay ekstraktlarında bakır analizi için kalibrasyon grafiğı

Çay numunelerinin ölçülen potansiyel değerlerinin ortalaması alınarak bu değerler denklem üzerinde yerine konularak bilgisayar ortamında hesaplama yapıldı. Numunelerin ölçüm sonucu okunan potansiyel değerleri, bu değerlerin ortalama ve standart sapmaları, hesaplama sonucu çay ekstraktlarında bulunan bakır miktarı derişim değerleri ve AAS ölçüm sonuçları çizelge 6.10.'da verilmiştir.

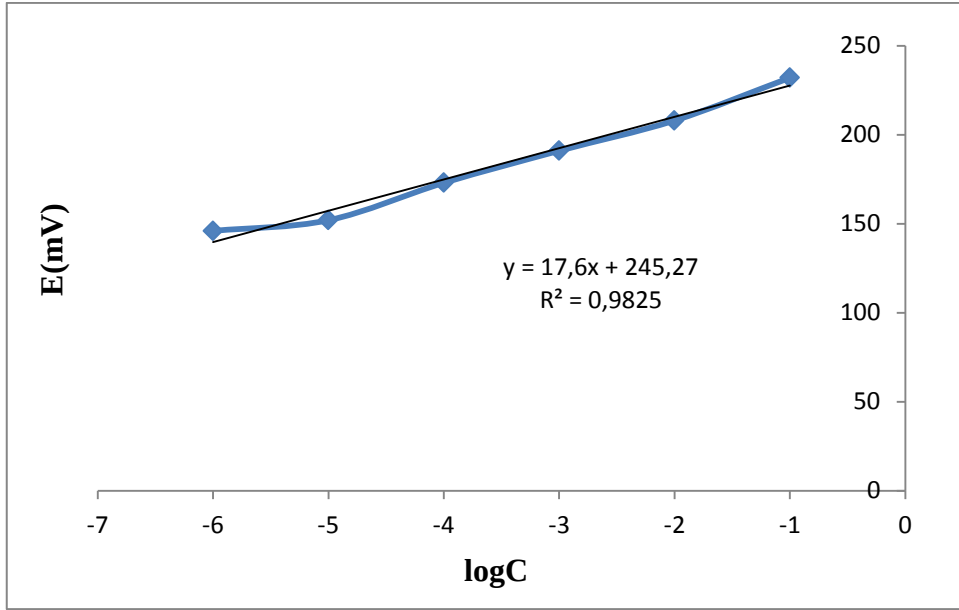
Çizelge 6.10. Akrilat-Membran ile durgun ortamdaki çay ölçümleri sonucu okunan potansiyel değerleri, bulunan madde miktarı ve AAS ölçüm sonuçları

Çay Numuneleri	Potansiyel Değerleri (mV)			$E_{ort}(mV) \pm s$	C (mol/L)	AAS (mol/L)
	E_1	E_2	E_3			
1	138	135	133	135,3($\pm 2,5$)	$5,5 \times 10^{-5}$	$1,98 \times 10^{-5}$
2	143	141	138	140,7($\pm 2,5$)	$8,7 \times 10^{-5}$	$9,1 \times 10^{-5}$
3	139	138	135	137,3($\pm 2,1$)	$6,5 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-5}$
4	142	140	136	139,3($\pm 3,1$)	$7,7 \times 10^{-5}$	$5,7 \times 10^{-6}$

6.2.1.4. Akrilat Membran Bakır-Seçici Elektrot ile Bakır İşletmesi Su Örneklerinde Bakır Analizi

Geliştirilen bakır seçici elektrot ile bakır işletmesi su örneklerinde bakır analizi yapıldı. 1×10^{-1} - 1×10^{-6} mol/L derişim aralığında hazırlanan pH değeri 5,0 olan standart bakır çözeltileri ile kalibrasyonu alındıktan sonra 4 farklı su örneğinin örneğinin ölçümü alındı. Ölçümler her bir numune için 3 kez tekrarlandı.

Numunelerdeki bakır miktarını hesaplarken kalibrasyon grafiğı denkleminde (şekil 6.14.) yararlanıldı.



Şekil 6.14. Akrilat-Membran ile durgun ortamda yapılan bakır işletmesi su örneklerinde bakır analizi için kalibrasyon grafiği

Su numunelerinin ölçülen potansiyel değerlerinin ortalaması alınarak bu değerler denklem üzerinde yerine konularak bilgisayar ortamında hesaplama yapıldı. Numunelerin ölçüm sonucu okunan potansiyel değerleri, bu değerlerin ortalama ve standart sapmaları, hesaplama sonucu çay bakır işletmesi su örneklerinde bulunan bakır miktarı derişim değerleri ve AAS ölçüm sonuçları çizelge 6.11.'de verilmiştir.

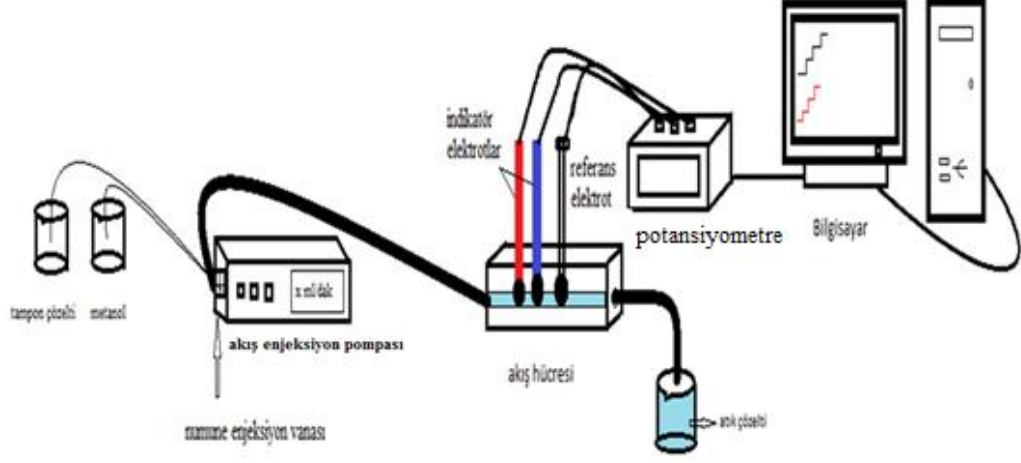
Çizelge 6.11. Akrilat-Membran ile durgun ortamdaki su numuneleri ölçümleri sonucu okunan potansiyel değerleri, bulunan madde miktarı ve AAS ölçüm sonuçları

Su Numuneleri	Potansiyel Değerleri (mV)			$E_{ort}(mV) \pm s$	C (mol/L)	AAS (mol/L)
	E_1	E_2	E_3			
1	164	161	162	162,3($\pm 1,5$)	$1,9 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-6}$
2	159	153	156	156($\pm 3,0$)	$8,5 \times 10^{-6}$	$3,3 \times 10^{-6}$
3	153	150	151	151,3($\pm 1,5$)	$4,6 \times 10^{-6}$	$1,9 \times 10^{-6}$
4	156	153	153	154($\pm 1,7$)	$6,5 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-6}$

6.3. Akış Enjeksiyon Analizi (FIA) Uygulamaları

Akrilat membran bakır-seçici elektrodun akış enjeksiyon analiz (FIA) sisteminde dedektör olarak kullanılabilmesi için bir akış hücresi hazırlandı. Elektrot, akış hücresine yerleştirildi ve bakır tayini yapıldı. Hazırlanan akış hücresi ve akış enjeksiyon sistemi

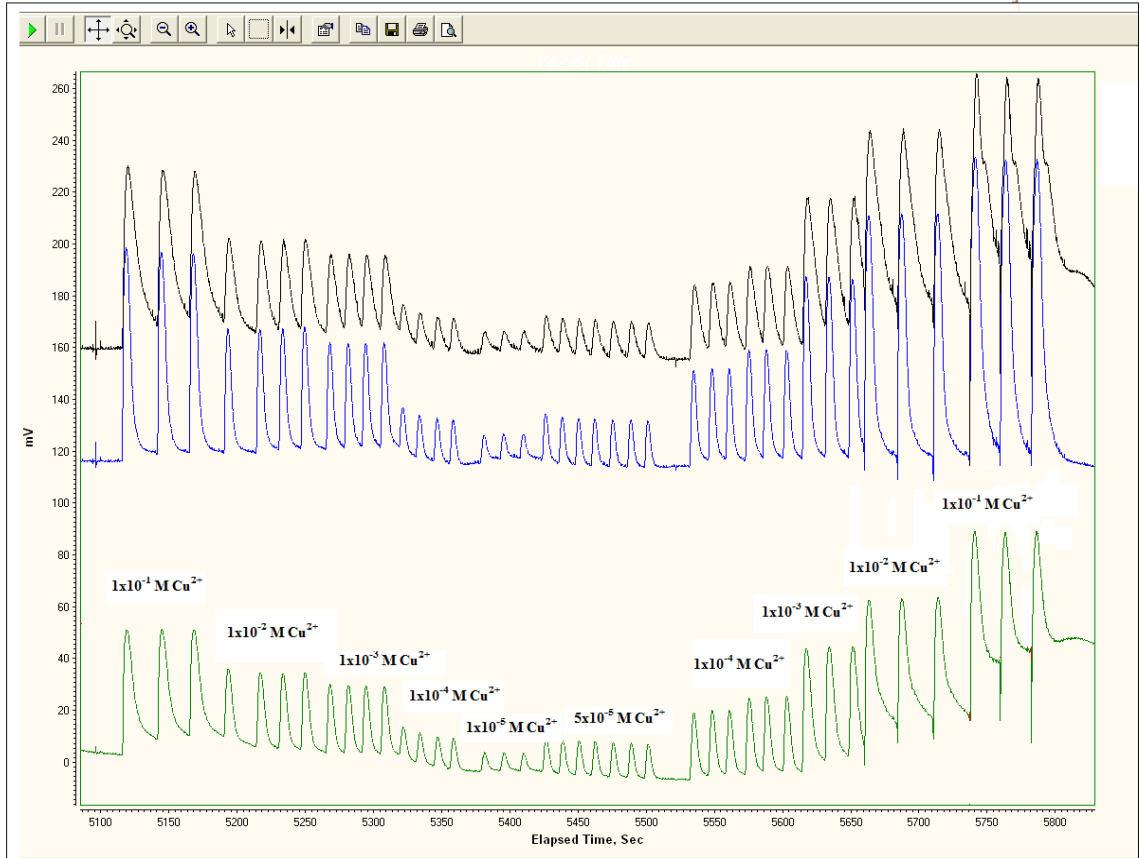
şematik olarak Şekil 6.15’de gösterilmiştir. FIA sisteminin optimizasyonu için hareketli faz ve akış hızı parametreleri test edildi.



Şekil 6.15. Akış Enjeksiyon Analiz Sistemi

Akış enjeksiyon analiz sisteminde hareketli faz olarak pH=4,5 olan ve içerisinde 5×10^{-7} M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ bulunan deionize su kullanıldı ve akış hızı 2,5 ml/dak olarak ayarlandı. Akış enjeksiyon analiz sistemi ile çay ekstraktlarında, bakır cişletmesi su örneklerinde vitamin ilaçlarında ve standart numunesinde bakır miktarı tayini yapıldı. İlk olarak 1×10^{-1} - 1×10^{-6} M konsantrasyonlarında hazırlanan standart bakır çözeltileri ve sonra da çay, su vitamin standart numunelerinden 20 μL alınarak akış sistemine enjekte edildi.

Akrilat membran bakır-seçici elektrodun akış enjeksiyon analizi uygulamaları sırasında oldukça yüksek tekrarlanabilir özellik taşıdığı alınan ölçümler esnasında görülmüştür. Akış enjeksiyon analizi uygulamaları sonucunda elde edilen flowgram eğrileri Şekil 6.16’da verilmiştir.



Şekil 6.16. Akış Enjeksiyon Analizi ile elde edilen standart Cu^{2+} çözeltilerinin flowgram eğrileri

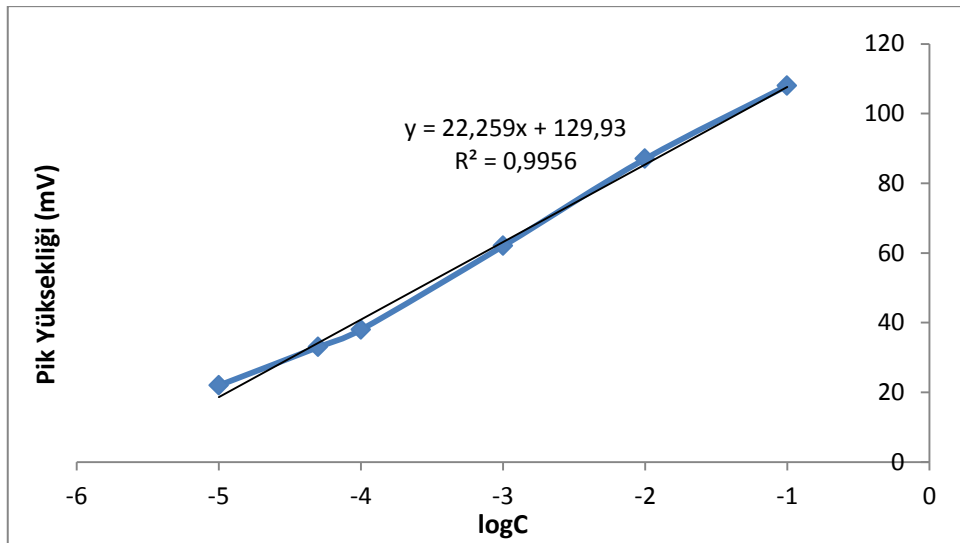
Şekil 6.16’da görüldüğü üzere akrilat membran bakır-seçici elektrot oldukça iyi tekrarlanabilir özellik göstermekte ve bu durum da elektrodun bakır iyonuna karşı aktif davrandığını göstermektedir.

Standart bakır çözeltilerinin çeşitli konsantrasyon değerlerine karşı okunan pik yükseklikleri çizelge 6.12.’de görülmektedir.

Çizelge 6.12. Standart bakır çözeltilerine karşı okunan pik yükseklikleri

$C_{Cu^{2+}}$	$\log C$	Pik Yükseklikleri (mV)			$P_{ort}(mV) \pm s$
		P_1	P_2	P_3	
1×10^{-1}	-1	108	106	106	106,7($\pm 1,2$)
1×10^{-2}	-2	87	86	86	86,3($\pm 0,6$)
1×10^{-3}	-3	62	64	65	63,7($\pm 1,5$)
1×10^{-4}	-4	38	39	38	38,3($\pm 0,6$)
5×10^{-5}	-4,3	33	34	34	33,7($\pm 0,6$)
1×10^{-5}	-5	22	24	25	23,6($\pm 1,5$)

Şekil 6.17.'de standart bakır çözeltilerinin konsantrasyon değerlerine karşı elde edilen pik yükseklikleri ile oluşturulan kalibrasyon grafiği verilmiştir.



Şekil 6.17. Akış Enjeksiyon Analizi ile standart bakır çözeltilerinin değişen konsantrasyonlarına karşı elde edilen pik yükseklikleri grafiği (hareketli faz olarak pH=4,5 ve 5×10^{-7} M $CuNO_3$ bulunan saf su, akış hızı 2,5 ml/dak enjeksiyon hacmi 20 μL)

Çeşitli çay ekstraktlarında, bakır işletmesi su örneklerinde, vitamin ilaçlarında ve standart bakır numunesindeki bakır miktarının tayini için Şekil 6.17'deki kalibrasyon grafiğinden yararlanıldı. Her bir numune için 3 ölçüm alındı. Okunan pik yüksekliklerinin ortalaması alındı ve bu değerler kalibrasyon grafiği denkleminde yerine konularak bilgisayar ortamında yapılan hesaplama sonucu gerçek numunelerdeki bakır

miktarı bulundu Elde edilen sonuçların durgun ortamda elde edilen sonuçlar ile uyum içinde olduğu görüldü. Ölçülen pik yükseklikleri, bu değerlerin ortalama ve standart sapması, hesaplanan bakır miktarı değerleri çizelge 6.13.' de verilmiştir.

Çizelge 6.13. FIA sisteminde çeşitli numune örneklerinin verdiği pik yükseklikleri ve bulunan bakır miktarı değerleri

Numuneler	Pik Yükseklikleri (mV)				C (mol/L)
	P ₁	P ₂	P ₃	P _{ort} (mV)±s	
Su 1	31	30	28	29,7(±1,5)	3,1x10 ⁻⁵
Su 2	30	24	22	25,3(±4,2)	2,0x10 ⁻⁵
Su 3	22	21	22	21,7(±0,6)	1,4x10 ⁻⁵
Su 4	25	25	27	25,7(±1,2)	2,1x10 ⁻⁵
Çay 1	32	31	32	31,7(±0,6)	3,8x10 ⁻⁵
Çay 2	38	38	36	37,3(±1,2)	7,0x10 ⁻⁵
Çay 3	43	43	42	42,7(±0,6)	1,2x10 ⁻⁴
Çay 4	43	42	43	42,7(0,6)	1,2x10 ⁻⁴
Vitamin 1	30	29	28	29(±1,0)	3,0x10 ⁻⁵
Vitamin 2	33	31	33	32,3(±1,2)	4,1x10 ⁻⁵
Standart	33	34	33	33,3(±0,6)	4,6x10 ⁻⁵

Çizelge 6.14.'de durgun ortam, hareketli ortam, AAS ve numunelerin gerçek değerleri karşılaştırılarak elde edilen bağıl hata değerleri verilmiştir. Bağıl hata hesabı denklem 6.1'de verilmiştir.

Gerçek değer-Hesaplanan değer

$$\text{Bağıl hata} = \frac{\text{Gerçek değer} - \text{Hesaplanan değer}}{\text{Gerçek değer}} \times 100 \quad (6.1)$$

Çizelge 6.14. Hareketli ortam, durgun ortam, AAS sonuçları ve numunelerin gerçek değerlerinin karşılaştırılarak hesaplanan bağıl hata değerleri

Numuneler	Hareketli ortamda C (mol/L) (1)	Durgun ortamda C (mol/L) (2)	AAS (mol/L) (3)	Gerçek Değer (mol/L) (3)	E _{r(1,2)}	E _{r(1,3)}	E _{r(2,3)}
Su 1	3,1x10 ⁻⁵	1,9x10 ⁻⁵	1,0x10 ⁻⁶		-38,7	-96,8	-94,7
Su 2	2,0x10 ⁻⁵	8,5x10 ⁻⁶	3,3x10 ⁻⁶		-57,5	-83,5	61,2
Su 3	1,4x10 ⁻⁵	4,6x10 ⁻⁶	1,9x10 ⁻⁶		-67,1	-86,4	58,7
Su 4	2,1x10 ⁻⁵	6,5x10 ⁻⁶	1,0x10 ⁻⁶		-69,0	-95,2	84,6
Çay 1	3,8x10 ⁻⁵	8,7x10 ⁻⁵	1,98x10 ⁻⁵		-129	-47,9	77,2
Çay 2	7,0x10 ⁻⁵	5,5x10 ⁻⁵	9,1x10 ⁻⁵		-21,4	30,0	65,5
Çay 3	1,2x10 ⁻⁴	7,7x10 ⁻⁵	1,4x10 ⁻⁵		-35,8	-88,3	-81,8
Çay 4	1,2x10 ⁻⁴	6,5x10 ⁻⁵	5,7x10 ⁻⁶		-45,8	95,3	-91,2
Vitamin 1	3,0x10 ⁻⁵	1,2x10 ⁻⁴		1,95x10 ⁻⁴	-72,0	-85,0	-39,0
Vitamin 2	4,1x10 ⁻⁵	1,6x10 ⁻⁴		1,9x10 ⁻⁴	-74,0	-78,0	-16,0
Standart	4,6x10 ⁻⁵	2,1x10 ⁻⁵		3,1x10 ⁻⁵	54,3	47,6	-32,6

Hazırladığımız elektrot ile atık su standardının durgun ve hareketli ortamlarda elde edilen sonuçların gerçek değer ile anlamlı bir farklılık gösterip göstermediği *t*-testi yapılarak belirlenmiştir. deneysel *t* değeri denklem 6.2'den yararlanılarak hesaplanmıştır.

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{s} \times \sqrt{n} \quad (6.2)$$

Denklem (6.2.)'de verilen $\bar{x}$; ortalama, μ ; gerçek değer, *n*; ölçüm sayısı, *s*; standart sapmadır.

Çizelge 6.15.'te hazırlanan elektrot kullanılarak elde edilen durgun ve hareketli ortam ölçüm sonuçları için hesaplanan *t*- testi sonuçları verilmiştir.

Çizelge 6.15. *t*-testi tablosu

Atık su standardı	Ortalama (mol/L)	Standart sapma	gerçek değer	t_{deneysel}	t_{teorik}
Hareketli ortam	$4,58 \times 10^{-5}$	$2,78 \times 10^{-6}$	$3,15 \times 10^{-5}$	8,91	($P=0,01$) 9,92
Durgun ortam	$2,17 \times 10^{-5}$	$4,20 \times 10^{-6}$		3,83	($P=0,05$) 4,30

$t_{\text{deneysel}} < t_{\text{teorik}}$ ise belirtilen güven seviyesinde gerçek değer ile hesaplanan değer birbirinden anlamlı derecede farklı değildir. Tablodaki sonuçlara bakarak %95 güven seviyesinde durgun ortam %99 güven seviyesinde ise hareketli ortam sonuçlarının atık su standartı numunesinden anlamlı derecede farklı olmadığını söyleyebiliriz.

7. TARTIŞMA

Hazırladığımız akrilat membran bakır-seçici elektrot diğer katyonlar yanında bakır iyonu için yüksek seçicilik göstermektedir. Elektroda en fazla girişim yapan katyonlar Cr^{3+} Pb^{2+} ve Ni^{2+} katyonlarıdır. Elektrodun tayin limiti 6×10^{-8} M civarında, doğrusal çalışma aralığı 1×10^{-1} - 1×10^{-7} M derişim aralığında ve cevap zamanı 1 saniyedir. Elektrot, doğrusal çalışma aralığında alınan potansiyel ölçümlerinde bakır konsantrasyonundaki her 10 katlık potansiyel değişiminde genel olarak 21 mV luk fark vermektedir. Elektrot çok iyi derecede tekrarlanabilir sonuçlar vermektedir. Elektrodun pH çalışma aralığı pH=3-6 arasındadır. pH=7 ve üstü pH değerlerinde Cu^{2+} iyonu $\text{Cu}(\text{OH})_2$ olarak çöktüğü için bu pH değerlerinde ölçüm alınamamıştır.

Hazırlanan PVC membran bakır-seçici elektrot da akrilat membran elektrotta olduğu gibi diğer katyonlar yanında bakır iyonu için yüksek seçicilik göstermektedir. PVC membran elektroda girişim yapan katyonlar ise Cr^{3+} Pb^{2+} ve Ni^{2+} katyonlarıdır. Elektrodun tayin limiti $4,9 \times 10^{-7}$ M civarında ve dorusal çalışma aralığı 1×10^{-1} - 1×10^{-6} M derişim aralığındadır. PVC membran elektrodun cevap zamanı yaklaşık 1 ile 5 saniye arasındadır. PVC membran elektrotta iyi tekrarlanabilir sonuçlar vermektedir fakat akrilat membran elektrottun tekrarlanabilirliği daha iyidir. PVC membran elektrot, doğrusal çalışma aralığında alınan ölçümlerde bakır konsantrasyonundaki her 10 katlık potansiyel değişiminde yaklaşık 23 mV luk fark vermektedir. Elektrodun pH çalışma aralığı pH=4-6 arasındadır.

Bazı ticari firmalar tarafından üretilen ve ticari olarak kullanılan bakır-seçici elektrotların ve tez çalışması kapsamında hazırlanan PVC membran ve akrilat membran elektrotların potansiyometrik performans özellikleri çizelge 7.1.'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Çizelge 7.1. Bazı ticari firmaların ürettiği bakır-seçici elektrotların ve hazırladığımız Akrilat-membran ve PVC-membran elektrotların potansiyometrik özellikleri

Ticari Elektrotlar	Ölçüm Aralığı (mol/L)	Nerstian Eğimi (mV)	pH Çalışma Aralığı	Cevap Zamanı (sn)	Sıcaklık (°C)
Schott CU 1100 A	1×10^{-1} - 1×10^{-8}	29	2-6	30	0-80
Elit 8227	1×10^{-1} - 9×10^{-8}	26±3	2-7	5	0-80
306-75 copper mono ISE	$1-5 \times 10^{-8}$	Belirtilmemiş	0-7	belirtilmemiş	0-80
CUO1502	1×10^{-1} - 1×10^{-8}	27±2	0-7	belirtilmemiş	0-80
PVC Membran	1×10^{-1} - 1×10^{-6}	23	4-6	5<	
Akrilat Membran	1×10^{-1} - 1×10^{-7}	21	3-6	1	

Çizelge 7.1.'de görüldüğü gibi bazı ticari firmaların ürettiği elektrotlarla, laboratuvarımızda hazırladığımız akrilat-membran bakır-seçici elektrotun potansiyometrik performansları yüksek benzerlik göstermektedir.

Ayrıca hazırlanan PVC-membran bakır seçici elektrodun performans özelliklerinin, akrilat-membran bakır-seçici elektroda benzer olduğu görülmektedir. Fakat akrilat-membran elektrodun cevap zamanı ve tayin limiti PVC-membran elektroda göre daha iyidir. Ayrıca akrilat membran elektrodun cevap zamanı PVC-membran elektroda göre daha kısadır ve bu da çözelti-membran ara yüzeyinde iyon dengesinin PVC membran elektroda göre daha hızlı gerçekleştiğini göstermektedir. Akrilat-membran bakır-seçici elektrodun cevap zamanının kısa ve tayin limitinin düşük olması hareketli ortam analiz ölçümlerinin hızlı bir şekilde gerçekleşmesi için önemli bir avantaj oluşturmaktadır.

Bütün bu sonuçlara bakılarak hazırlanan akrilat-membran bakır-seçici elektrot için hareketli ortam akış hücresi hazırlandı ve hücrenin Akış Enjeksiyon Analiz (AEA)

sisteminde kullanılması ile hareketli ortamda gerçek numune analizleri yapıldı. Akış sisteminde hareketli faz olarak pH=4,5 olan ve içerisinde 5×10^{-7} M CuNO_3 bulunan saf su kullanıldı.

Akrilat-membran Cu^{2+} -seçici elektrot ile bakır işletmesi atık sularında, çeşitli bitki çayı örneklerinde vitamin ilaçlarında ve standart numunelerinde bakır analizi gerçekleştirildi. Elde edilen değerlerin, Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrik yöntemle bulunan değerlerle ve numunelerin gerçek değerleriyle uyum içinde olduğu görülmüştür. Akış Enjeksiyon analiz sisteminde dedektör olarak kullanılan akrilat-membran Cu^{2+} -seçici elektrodun oldukça hızlı tekrarlanabilir sonuçlar vermesi ekonomikve kısa süreli numune analizlerine imkan sağlamaktadır.

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Ticari bakır iyonoforlarından bakır(II) iyonofor-I (o-Xylene-bis-(N,N-diisobutylidithiocarbamate) kullanılarak PVC-membran ve Akrilat-membran Cu^{2+} -seçici elektrotlar hazırlandı. Hazırlanan elektrotların durgun ortamda potansiyometrik performansları test edildi. Akrilat-membran Cu^{2+} -seçici elektrot durgun ve hareketli ortamda dedektör olarak kullanılarak gerçek numune analizleri yapıldı.

Tez çalışması kapsamında hazırlanan PVC-membran ve Akrilat-membran Cu^{2+} -seçici elektrotların potansiyometrik performans özellikleri çizelge 8.1.'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Çizelge 8.1. Akrilat-Membran ve PVC-Membran Cu^{2+} Seçici elektrotların potansiyometrik performans özellikleri

Elektrotlar	Ölçüm Aralığı (mol/L)	Nerstian Eğimi (mV)	pH Çalışma Aralığı	Cevap Zamanı (saniye)	Tayin Limiti (mol/L)	Girişim Yapan Katyonlar
Akrilat-membran	1×10^{-1} - 5×10^{-7}	21	3-6	1	6×10^{-8}	Cr^{3+} , Pb^{2+} , Ni^{2+}
PVC-membran	1×10^{-1} - 1×10^{-6}	23	4-6	5<	$4,9 \times 10^{-7}$	Cr^{3+} , Pb^{2+} , Ni^{2+}

Çizelge 8.1'den görüldüğü gibi Akrilat-membran Cu^{2+} -seçici elektrot, 1×10^{-1} - 1×10^{-7} M aralığında PVC-membran elektrottan daha geniş bir konsantrasyon aralığında doğrusal cevap sergilemektedir. Ayrıca Akrilat-membran elektrodun cevap süresi 1 saniye iken PVC-membran elektrodun cevap süresi 1-5 saniye arasındadır. Bunun nedeni literatürde de belirtildiği gibi akrilat temelli membranların PVC-membranlar'a göre daha düşük difüzyon katsayısına sahip olmalarıdır.

Çizelge 8.1'den de görüldüğü gibi Akrilat-membran elektrot, PVC-membran elektroda göre daha düşük tayin limitine sahiptir. Akrilat-membran Cu^{2+} -seçici elektrot için tayin limiti 6×10^{-8} M dır. Elektrodun tayin limitinin oldukça düşük olması, elektrodun birçok gerçek numunelerde bakırın düşük derişimlerdeki tayini için kullanılmasına olanak sağlamaktadır.

Akrilat-membran elektrot 1×10^{-1} - 1×10^{-6} M konsantrasyon aralığındaki her 10 katlık derişim farkı için 21 mV potansiyel değişimi göstermektedir. Ayrıca elektrot bakırın hem düşük derişimli çözeltilerinden yüksek derişimli çözeltilerine hem de

yüksek derişimli çözeltilerinden düşük derişimli çözeltilerine doğru potansiyel ölçümlerinde oldukça iyi tekrarlanabilir özellik göstermektedir.

Akrilat-membran Cu^{2+} -seçici elektrot için pH çalışma aralığı pH=3-6 iken, bu aralık PVC-membran için pH=4-6'dır.

Hazırlanan Akrilat-membran ve Cu^{2+} -seçici elektrot durgun ortamlarda Na^+ , Co^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , katyonları yanında bakır iyonuna karşı yüksek seçicilik göstermektedir. Katyonlar için hesaplanan seçicilik katsayılarına göre Akrilat-membran elektrota en fazla girişim yapan Cr^{3+} , Pb^{2+} ve Ni^{2+} katyonlarıdır. Fakat bu katyonların PVC-membran Cu^{2+} -seçici elektroda olan girişim etkisinin Akrilat-membran elektroda göre daha az olduğu görülmektedir. Akrilat-membran elektroda girişim yapan katyonların girişim etkilerinin membranın modifikasyonu ile azaltılması ile ilgili çalışmalarımız devam etmektedir.

Gerçek numunelerde Akrilat-membran ile Cu^{2+} analizi yapılırken numune çözeltisi içinde Cr^{3+} , Pb^{2+} ve Ni^{2+} katyonlarının bulunmamasına ve eğer bu katyonlar var ise numuneye ekstraksiyon işlemi uygulanarak bu anyonların uzaklaştırılmasına dikkat edilmelidir.

Akrilat-membran bakır-seçici elektrotların tayin limitlerinin düşük ve cevap zamanlarının hızlı olması akış enjeksiyon analiz sistemlerinde dedektör olarak kullanabilmeleri açısından önemli avantajlar sağlamaktadır. Gerçek numunelerde bakır tayini için Akrilat-membran elektrodunun akış enjeksiyon analiz sisteminde dedektör olarak kullanılmasıyla elde edilen analiz sonuçlarının teorik değerlerle uyumlu olması, Akrilat-membran bakır-seçici elektrotların akış enjeksiyon analiz sisteminde gerçek numune analizlerinde kullanılmaya uygun olduğu göstermektedir.

Sonuç olarak; Akrilat-membran bakır-seçici elektrotların hazırlanmasının kolay olması, cevap zamanının kısa, tayin limitinin düşük, doğrusal çalışma aralığının geniş olması, elektrodun potansiyometrik ölçümlerde tekrarlanabilir sonuçlar vermesi ve minyatürize edilebilme özelliği ile Cu^{2+} iyonunun analizi için kullanılan diğer mevcut elektrotlara göre avantaj sağlamaktadır. Elektrotlar, ekonomik olma ve kısa sürede analizler yapabilme gibi üstünlükleri ile diğer mevcut yöntemlere göre daha fazla tercih edilebilme özelliği taşımaktadır.

9. KAYNAKLAR

- Abbaspour, A. Kamyabi, M.A. 2002. Copper(II)-Selective Electrode Based on Dithioacetal. *Analytica Chimica Acta*, 455, 225-231.
- Akhond, M., Ghaedi, M., and Tashkhourian, J., 2005. Development of a New Copper(II) Ion-selective Poly(vinyl chloride) Membrane Electrode Based on 2-Mercaptobenzoxazole. *Bull. Korean Chem. Soc*, 26, 882-886.
- Akhond M., Najafi, M.B., Sharghi, H., Tashkhourian, J., Naiemi, H., 2007. Novel Copper(II)-Selective Membrane Electrode Based on A New Synthesized Schiff Base. *J. Chin. Chem. Soc.*, 54, 331-337.
- Babakhanian A., Gholivand M.B., Mohammadi M., Khodadadian M., Shockravi A., Abbaszadeh M., Ghanbary A., 2010. Fabrication of A Novel Iron(III)-PVC Membrane Sensor Based on A New 1,1-(İminobis(Methan-1-yl-1-ylidene))Dinaphthalen-2-ol Synthetic Ionophore For Direct and Indirect Determination of Free Iron Species In Some Biological And Non-Biological Samples. *Journal of Hazardous Materials*, 177, 159–166,
- Buzuk, M., Brinić, S., Generalić, E., Bralić, M., 2009. Copper(II) Ion Selective PVC Membrane Electrode Based on S,S'-bis(2-aminophenyl)ethanebis(thioate). *Croat. Chem. Acta*, 82, 801-806.
- Canel, E., Erden, S., 2002. N,N'-Bis(Salisiliden)-2,2'-Dimetil-1,3-Diamino Propan Esaslı Bakır(II)-İyon Seçici Elektrot. *G.Ü. Gazi Eğitim Fakültesi Dergisi*, 22, 123-131.
- Chandra, S., Singh, C.K., Agarwal, H., Agarwal, R.K., 2007. A Copper(II)-Selective PVC Membrane Electrode Based on a Macrocyclic Ligand, 1,2,5,6,8,11-hexaazacyclododeca-7,12-dione-2,4,8,10-tetraene. *Anal. Sci.*, 23, 683-687.
- Çiftçi, H. 2007. Çeşitli Biyolojik ve Çevre Örneklerindeki Kobalt, Bakır, Nikel ve Demir Gibi Eser Elementlerin Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi ile Tayini. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 137s.
- Dalman, Ö. 2003. Yeni Bir Analitik Reaktif Kullanarak Doğrudan ve Katı Faz Ekstraksiyonu ile Bakır(II)'nin Kantitatif Tayini. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 87s.
- Fakhari, A.R., Ahmad Raji, T., Naeimi, H., 2005. Copper-selective PVC Membrane Electrodes Based on Salens as Carriers. *Sens. Actuators B*, 104, 317-323.

- Ganjali M.R., Poursaberi T., Khoobi M., Shafiee A., Adibi M., Pirali-Hamedani M., and Norouzi P., 2011. Copper Nano-composite Potentiometric Sensor. *Int. J. Electrochem.*, 6, 717-726.
- Ganjali, M.R., Ghafarloo, A., Farigbod, F., Norouzi, P., 2012. Copper-Selective PVC Membrane Sensor. *Int. J. Electrochem. Sci*, 7, 3706-3716.
- Ghanei-Motlagh M., Taher M.A., Saheb V., Fayazi M., Sheikhshoae I., 2011. Theoretical and Practical Investigations of Copper Ion Selective Electrode With Polymeric Membrane Based on N,N'-(2,2-dimethylpropane-1,3-diyl)-bis(dihydroxyacetophenone). *Electrochimica Acta*, 10, 1016.
- Gismera M.J., Sevilla M.T., Procopio J.R., 2007. Flow and batch systems for copper(II) potentiometric sensing. *Talanta*, 74, 190-197.
- Gorski Ł., Mroczkiewicz M., Pietrzak M., Malinowska E., 2009. Metalloporphyrin Based Acetate-Selective Electrodes As Detectors For Enzymatic Acetylcholine Determination In Flow-Injection Analysis System. *Analytica Chimica Acta*, 644, 30–35.
- Gupta V.K., Goyal R.N., Bachheti N., Singh L.P., Agarwal S., 2005. A copper selective electrode based on bis(acetylacetone)propylenediimine. *Talanta*, 68, 193–197.
- Gupta, V.K., Jain, A.K., Maheshwari, G., Lang, H., Ishtaiwi, Z., 2006. Copper(II)-Selective Potentiometric Sensors Based on Porphyrins in PVC Matrix. *Sensors and Actuators B*, 117, 99-106.
- Gündüz T., 2002. *İnstrümental Analiz*. Gazi Kitabevi, 1358s., Ankara.
- Hassouna M.E.M., Elsuccary S.A.A., 2008. PVC Membrane Electrode For The Potentiometric Determination Of Ipratropium Bromide Using Batch and Flow Injection Techniques. *Talanta*, 75, 1175–1183.
- Heng L.Y., Hall E.A.H., 2001. Assessing a Photocured Self Plasticised Acrylic Membrane Recipe for Na⁺ and K⁺ Ion Selective Electrodes. *Anal Chim Acta*, 443, 25-33,
- Heng L.Y., Toth K., Hall E.A.H., 2004. Ion Transport and Diffusion Coefficients of Non Plasticised Methacrylic-Acrylic Ion Selective Membranes. *Talanta*, 63, 73-87,
- <http://www.webhatti.com/fizik/55763-elementler-aciklamalari.html>(06.04.2011).
- <http://www.webanne.com/bakir.html>(06.04.2011).

- IUPAC Analytical Chemistry Division, Commission on Analytical Nomenclature, 1976. Recommendations for nomenclature of Ion-selective Electrodes. *Pure Appl. Chem.*, 48, 127.
- IUPAC Analytical Chemistry Division, Commission on Analytical Nomenclature, 1994. Recommendations For Nomenclature Of Ion-Selective Electrodes. *Pure & Appl. Chem.*, 66, 2527-2536.
- Jaworska E., Kisiel A., Maksymiuk K. And Michalska A., 2011. Lowering the Resistivity of Polyacrylate Ion-Selective Membranes By Platinum Nanoparticles Addition. *Anal Chem.* 83, 438-445,
- Karlberg B. And Pacey G.E., 1989. *A Practical Guide*, Elsevier, Amsterdam, 457s.
- Kaynar, H.Ü. 2002. Kula Kili Kullanarak Bakır Atıklarının Temizlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 128s.
- Kopylovich M.N., Mahmudov K.T., Pombeiro A.J.L., 2011. Poly(Vinyl) Chloride Membrane Copper-Selective Electrode Based on 1-phenyl-2-(2-hydroxyphenylhydrazo)butane-1,3-dione. *Journal of Hazardous Materials* 186, 1154–1162.
- Lisak G., Grygolowicz-Pawlak E., Mazurkiewicz M., Malinowska E., Sokalski T., Bocabba J., Lewenstam A., 2009. New Polyacrylate-Based Lead(II) Ion-Selective Electrodes. *Microchim. Acta*, 164, 293-297.
- Lyczewska M., Wojciechowski M., Bulska E., Hall, E.A.H., Maksymiuk K., Michalska A., 2007. Chloride-Selective Electrodes With Poly(N-Butyl Acrylate) Based Membranes. *Electroanalysis*, 2-3, 393-397.
- Maharramov A.M., Alieva R.A., Mahmudov K. T., Kurbanov A.V. and Askerov R.K., 2009. Copper(II) Complex with 3-(2-Hydroxy-3-Sulfo-5-Nitrophenylhydrazo)pentane-2,4-Dione: Synthesis and Structure. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 35, 704-709.
- Mahmudov K.T., Kopylovich M.N., Guedes da Silva F.M.C., Figiel P.J., Karabach Y.Y., Pombeiro A.J.L., 2010. New Copper(II) Dimer With 3-(2-hydroxy-4-nitrophenylhydrazo)pentane-2,4-dione and Its Catalytic Activity in Cyclohexane and Benzyl Alcohol Oxidations. *Journal of Molecular Catalysis A.Chemical*, 318, 44-50.

- Michalska A., Wojciechowski M., Bulska E., Maksymiuk K., 2009. Quantifying Primary Silver Ions Contents in Poly(vinyl chloride) and Poly(n-butyl acrylate) Ion Selective Membranes. *Electroanalysis*, 21, 1931-1938.
- Michalska A., Wojciechowski M., Bulska E., Mieczkowski J., Maksymiuk K., 2009. Poly(N-Butyl Acrylate) Based Lead(II) Selective Electrodes. *Talanta* 79, 1247-1251.
- Norouzi P., Ganjali M. R., Faridbod F., and Salavati-Niasari M., 2006. Determination of Copper in Black, Red Pepper and the Waste Water Samples by a Highly Selective Sensitive Cu(II) Microelectrode Based on a New Hexadentates Schiff's Base. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 27, 1439-1443.
- Ortuno J.A., Sanchez-Pedreno C., Hernandez J. Oliva O.J., 2005. Flow-Injection Potentiometric Determination Of Triiodide By Plasticized Poly(Vinyl Chloride) Membrane Electrodes and Its Application to The Determination Of Chlorine-Containing Disinfectants. *Talanta*, 65, 1190–1195.
- Rzewuska A., Wojciechowski M., Bulska E., Hall,E.A.H., Maksymiuk K. and Michalska A., 2008. Composite Polyacrylate-Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Membranes for Improved All-Solid-State Ion-Selective Sensors. *Anal. Chem.*, 80, 321-327.
- Ruzicka, J. And Hansen, E.H., 1998. *Flow Injection Analysis*. Jhon Wiley and Sons, New York, USA.
- Shamsipur M., Mizani F., Mousavi F.M., Alizadeh N., Alizadeh K., Eshghi H., Karami H., 2007. A Novel Flow Injection Potentiometric Graphite Coated Ion-Selective Electrode For The Low Level Determination of Uranyl Ion. *Analytica Chimica Acta*, 589, 22–32.
- Shamsipur M., Dezaki A.S., Akhond M., Sharghi H., Pazirae Z., Alizadeh K., 2009. Novel PVC-membrane Potentiometric Sensors Based On a Recently Synthesized Sulfur-containing Macrocyclic Diamide For Cd^{2+} Ion. Application to Flow-Injection Potentiometry. *Journal of Hazardous Materials*, 172, 566-573.
- Shokrollahi,A. Abbaspour, A. Ghaedi, M., Naghashian Haghighi, A., Kianfar, A.H., Ranjbar, M., 2011. Construction Of a New Cu^{2+} Coated Wire Ion Selective Electrode Based On 2-((2-(2-(2-(2-hydroxy-5-methoxybenzylidene amino)phenyl)disufanyl)phenylimino)methyl)-4-methoxyphenol Schiff base. *Talanta*, 84, 34-41.

- Skoog A. D., Holler F. J., Nicman A. T., 1998. Enstrümental Analiz İlkeleri, Bilim Yayıncılık, 760s., Ankara.
- Skoog A.D., West D.M. and Holler F.J., 1990. Fundamentals of Analytical Chemistry, Saunders College Publishing, Rinehart and Winston Inc, Saunders College Pub., 642s, Philadelphia.
- Song W., Ding J., Liang R., Qin W., 2011. Potentiometric flow injection system for determination of reductants using a polymeric membrane permanganate ion-selective electrode based on current-controlled reagent delivery. *Analytica Chimica Acta*, 704, 68-72.
- Telefoncu A., 1999. Biyosensörler, Tübitak, 158-165
- Issa Y.M., Khorshid A.F., 2011. Using PVC ion-selective electrodes for the potentiometric flow injection analysis of distigmine in its pharmaceutical formulation and biological fluids. *Journal of advanced research*, 2, 25–34.
- Wojciechowski M., Bulska E., Maksymuik K., Michalska A., 2009. Quantifying Primary Silver Ions Contents In Poly(Vinyl Chloride) and Poly(N-Butyl Acrylate) Ion-Selective Membranes. *Electroanalysis*, 17-18, 1931-1938,
- Xu W., Zhang Y., Chai Y., Yuan R., 2009. Preparation and Characterization of Thiocyanate-Selective Electrodes Based On New Complexes of Copper(II) As Neutral Carriers. *Desalination*, 249, 139-142.
- Yu Z., Wu R., Wu M., Zhao L., Li R., Zou H., 2010. Preparation Of Polyamine Functionalized Copper Specific Adsorbents For Selective Adsorption Of Copper. *Colloids and Surfaces B*, 78, 222-228.
- Zamani, H. A., Rajabzadeh, G., Firouz, A., Ganjali, M.R., 2007. Determination of Copper(II) in Wastewater by Electroplating Samples Using a PVC-Membrane Copper(II)- Selective Electrode. *Journal of Analytical Chemistry*, 62, 1080-1087.

10. ÖZGEÇMİŞ

03.12.1986 tarihinde İstanbul-Bakırköy’de doğdum. İlkokulu İstanbul Ticaret Odası 100. yıl İlkokulu’nda, ortaokulu Fatih Oruçgazi İlköğretim okulu’nda ve lise öğrenimimi Eminönü Cıbalı Lisesinde tamamladım. 2005 yılında girmiş olduğum üniversite sınavı sonucunda Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nü (Birinci Öğretim) ek kontenjan ile kazandım ve 2009 yılında mezun oldum. Aynı yıl Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Bölümü Analitik kimya anabilim dalında 09.09.2009 tarihinde Yüksek Lisans öğrenimime başladım.