ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

POLİVİNİL KLORÜR VE POLİ(KARBOKSİLLİ-VİNİL KLORÜR) KULLANILARAK KROM (VI)-SEÇİCİ ELEKTROTLARIN HAZIRLANMASI

Tuğçe GÖVER

KİMYA ANABİLİM DALI

ANKARA
2017

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Tuğçe GÖVER tarafından hazırlanan **"Polivinil Klorür ve Poli(karboksilli-vinil klorür) Kullanılarak Krom(VI)-Seçici Elektrotların Hazırlanması"** adlı tez çalışması **15/05/2017** tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Esin CANEL
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri :

Başkan : Prof. Dr. Esma KILIÇ
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Esin CANEL
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Nedime DÜRÜST
Abant İzzet Baysal Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Alev DOĞAN
Gazi Üniversitesi Eğitim Fakültesi

Üye : Doç. Dr. Ayça DEMİREL ÖZEL
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Atila YETİŞEMİYEN
Enstitü Müdürü

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

15.05.2017



Tuğçe GÖVER

ÖZET

Doktora Tezi

POLİVİNİL KLORÜR VE POLİ(KARBOKSİLLİ-VİNİL KLORÜR) KULLANILARAK KROM (VI)-SEÇİCİ ELEKTROTLARIN HAZIRLANMASI

Tuğçe GÖVER

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Esin CANEL

Bu çalışmada, iyonofor olarak makrosiklik bir bileşik olan 5,11,17,23-tetra(tert-bütil)-25,26,27,28-tetra(4-propilimidazol asetamit)-kaliks[4]arenin kullanıldığı Cr(VI)-seçici iç dolgu çözeltili membran elektrotlar ve Cr(VI)-seçici katı-temaslı elektrotlar hazırlandı. Elektrot yapımında kullanılan membran bileşenlerinin cinsi ve oranı optimize edildi, ve pH, iç dolgu ve şartlandırma çözeltileri gibi çalışma koşullarının elektrot performansına etkisi de araştırıldı. Elektrotların eğim, doğrusal çalışma aralığı, alt tayin sınırı, ömrü, cevap süresi ve seçicilik katsayıları belirlendi. Ayrıca, iç dolgu çözeltisiz katı-temaslı elektrotlarda ÇDKNT'lerin elektrotların cevap karakteristiklerine etkisi de araştırıldı. Membran bileşenlerinin homojen bir şekilde membranda dağılıp dağılmadığını gözlemek ve kaliks[4]aren türevi ile Cr(VI) türleri arasındaki etkileşimin bir sonucu olarak membran direncinde meydana gelen değişikliklerle ilgili yorumlamalar yapmak için sırasıyla, SEM ve EIS olmak üzere iki farklı teknikten yararlanıldı. Optimum membran bileşenleriyle hazırlanan bu elektrotların analitik uygulanabilirliği dört farklı yolla gösterildi: (*i*) standart kurşun nitrat çözeltisinin Na_2CrO_4 ile titrasyonu, (*ii*) kurşun içeren referans bir malzemedeki kurşunun tayini, (*iii*) standart demir(II) çözeltisinin $K_2Cr_2O_7$ ile titrasyonu ve (*iv*) bir ilaç numunesindeki Fe(II)'nin tayini.

Mayıs 2017, 153 sayfa

Anahtar Kelimeler: İyon-seçici elektrot, kaliks[4]aren, potansiyometri, Cr(VI) tayini

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

CONSTRUCTION OF CHROMIUM (VI)-SELECTIVE ELECTRODES BY USING POLY(VINYL CHLORIDE) AND POLY(CARBOXYLATED-VINYL CHLORIDE)

Tuğçe GÖVER

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Esin CANEL

In this study, Cr(VI)-selective membrane electrode with inner filling solution and Cr(VI)-selective solid-contact electrodes were prepared by using macrocyclic compound of 5,11,17,23-tetra(*tert*-butyl)-25,26,27,28-tetra(4-propylimidazole acetamide)- calix[4]arene as ionophore. The type and ratio of membrane components used in the construction were optimized, and also, the effect of working conditions such as pH, inner filling and conditioning solutions on the performance of these electrodes were investigated. The slope, linear working range, limit of detection, lifetime, response time and selectivity coefficients of these electrodes were determined. Additionaly, the effect of MWCNTs on the response characteristics of the electrode was evaluated for solid-contact electrodes without inner filling solution. Two different techniques, SEM and EIS, respectively, were studied to observe whether the membrane components were homogeneously distributed and to make interpretations related to the changes in the membrane resistances as a result of interaction between calix[4]aren derivative-Cr (VI) species. Analytical applicability of these electrodes prepared with optimum membrane components was shown in four ways: (*i*) titration of the standard lead nitrate solution with Na_2CrO_4, (*ii*) determination of lead in a reference material containing lead, (*iii*) titration of the standard iron (II) solution with $K_2Cr_2O_7$, (*iv*) the determination of Fe (II) in a pharmaceutical sample.

May 2017, 153 pages

Key Words: Ion-selective electrode, calix[4]arene, potentiometry, Cr(VI) determination

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her aşamasında ilgisini ve bilgisini benden esirgemeyerek bana destek olan, akademik ortamda olduğu kadar beşeri ilişkilerde de engin fikirleriyle gelişmeme katkıda bulunan danışman hocam sayın Prof. Dr. Esin CANEL'e (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı)

Doktora eğitimim boyunca bilgi, öneri ve manevi yardımlarını esirgemeyen ve önemli katkılarda bulunan Sayın Prof. Dr. Esma KILIÇ hocama, doktora eğitimim boyunca her zaman yanımda olup çalışmalarımı yönlendiren sayın Doç. Dr. Ayça DEMİREL ÖZEL'e ve Uzm. Dr. H.Elif KORMALI ERTÜRÜN'e,

Araştırmalarım sırasında önemli katkılarda bulunan Sayın Prof. Dr. Orhan ATAKOL'a, Prof. Dr. Adnan KENAR'a, Prof. Dr. Mustafa TAŞTEKİN'e,

Doktora eğitimime başladığımdan buyana bana her konuda yardımcı olan değerli arkadaşlarım Yrd. Doç. Dr. Nurdane YILMAZ'a, Semra MURATOĞLU'na, Seray Ece KESKİN'e, Dilek SÖĞÜT'e,

Doktora çalışmalarım sırasında desteğini esirgemeyen sayın hocalarım Doç. Dr. Naki ÇOLAK'a, Yrd. Doç. Dr. İlknur TOSUN SATIR'a, değerli arkadaşlarım Arş. Gör. Dr. Bediha AKMEŞE'ye, Uzm. Güner SAKA'ya,

Ayrıca, tez çalışmalarım süresince maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, her zaman yanımda olan canım annem Halime GÖVER'e, canım babam Ahmet GÖVER'e ve sevgili kardeşim Tuğrul GÖVER ve canım dostum Burcu GÖVER'e, en büyük moral kaynağım olan canım yeğenlerim Ahmet Kerem GÖVER'e ve Zümra AKMEŞE'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tuğçe GÖVER
Ankara, Mayıs 2017

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI
ETİK ..... **i**
ÖZET ..... **ii**
ABSTRACT ..... **iii**
TEŞEKKÜR ..... **iv**
SİMGELER DİZİN ..... **viii**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **x**
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **xiii**
1. GİRİŞ **1**
2. KURAMSAL TEMELLER **3**
2.1 Krom Önemi ve Tayin Metotları **3**
2.2 Potansiyometri ve İyon-Seçici Elektrotlar **5**
2.2.1 Membran indikatör elektrotlar **6**
2.3 İyon-Seçici Elektrotların Cevap Mekanizmaları **8**
2.4 İyon-Seçici Elektrotların Cevap Fonksiyonu **9**
2.5 İyon-Seçici Elektrotların Yapım Teknikleri ve Hazırlanması **10**
2.5.1 İç dolgu çözeltili elektrotların hazırlanması **10**
2.5.1.1 Sıvı membran elektrotlar **10**
2.5.1.2 PVC membran elektrotlar **11**
2.5.2 İç dolgu çözeltisiz elektrotların hazırlanması **12**
2.5.2.1 Yüzeyi kaplı elektrotlar **12**
2.5.2.2 Karbon pasta elektrotlar (CPE) **14**
2.6 İyon-Seçici PVC Membran Elektrot Bileşenleri **15**
2.6.1 İyonofor (Membran aktif madde **15**
2.6.2 Polimer destek madde **17**
2.6.3 Plastikleştirici **18**
2.6.4 İletkenlik arttırıcılar **19**
2.6.5 Karbon nanotüpler **21**
2.7 İyon-Seçici Elektrotların Performans Faktörleri **23**
2.7.1 Seçicilik **23**
2.7.1.1 Seçicilik katsayısı belirleme yöntemleri **24**
2.7.2 Duyarlılık **28**
2.7.3 Doğrusal çalışma aralığı **28**
2.7.4 Gözlenebilme sınırı **29**
2.7.5 Cevap süresi **30**
2.7.6 Ömür **31**
2.8 Krom(VI)-Seçici Elektrotlarla İlgili Literatür Çalışmaları **31**
3. MATERYAL VE YÖNTEM **53**
3.1 Materyal **53**
3.1.1 Kullanılan cihazlar ve aksesuarları **53**
3.1.2 Kullanılan kimyasal maddeler **54**
3.1.3 Kullanılan çözeltiler **57**
3.1.3.1 Sodyum dikromat çözeltisinin hazırlanması **57**
3.1.3.2 Sodyum kromat çözeltisinin hazırlanması **57**
3.1.3.3 Katyon çözeltileri **57**

3.1.3.4 Anyon çözeltileri **58**
3.1.3.5 Tampon çözeltiler **58**
3.1.3.6 Hidroklorik asit çözeltisi **58**
3.1.3.7 Sodyum hidroksit çözeltisi **59**
3.1.3.8 Kalsiyum klorür çözeltisi **59**
3.1.3.9 Kurşun nitrat çözeltisi **59**
3.1.3.10 Amonyum demir(II) sülfat çözeltisi **59**
3.1.3.11 Potasyum dikromat çözeltisi **60**
3.1.3.12 Sodyum klorür çözeltisi **60**
3.1.3.13 Standart referans malzemenin hazırlanması **60**
3.1.3.14 Demir (II) içeren kapsüllerin hazırlanması **60**
3.2 Yöntem **61**
3.2.1 İyonofor olarak kullanılan kaliks[4]arenin hazırlanması **61**
3.2.2 Krom(VI)-seçici elektrotların hazırlanması **61**
3.2.2.1 İç dolgu çözeltili Cr(VI)- seçici elektrot hazırlanması **62**
3.2.2.2 İç dolgu çözeltisiz Cr(VI)- seçici elektrot hazırlanması **62**
3.2.3 Elektrotların çalışma koşullarının belirlenmesi **63**
3.2.3.1 Çalışma pH'sı **63**
3.2.3.2 Şartlandırma çözeltisi **64**
3.2.3.3 İç dolgu çözeltisi **65**
3.2.4 Elektrotların SEM ile yüzey karakterizasyonu **65**
3.2.5 Elektrotların elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ile incelenmesi **65**
3.3 Elektrotların Performans Özelliklerinin Belirlenmesi **66**
3.3.1 Doğrusal çalışma aralığı, gözlenebilme sınırı ve eğimi **66**
3.3.2 Cevap süresi **67**
3.3.3 Ömür **67**
3.3.4 Tekrarlanabilirlik ve üretilebilirlik **68**
3.3.5 Seçicilik **68**
3.3.6 Analitik uygulanabilirlik **69**
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA **71**
4.1 İç Dolu Çözeltili Cr(VI)-Seçici PVC Memran Elektrotlar **75**
4.1.1 Elektrot cevabına membran bileşiminin etkisi **76**
4.1.1.1 İyonofor oranı **76**
4.1.1.2 İletkenlik arttırıcı **78**
4.1.1.3 Plastikleştirici türü **80**
4.1.1.4 Plastikleştirici/Polimer destek madde oranı **82**
4.1.1.5 Polimer destek maddesinin türü **83**
4.1.2 Elektrotların potansiyometrik cevabına çalışma koşullarının etkisi **86**
4.1.2.1 Çalışma pH'sı **86**
4.1.2.2 İç dolgu ve şartlandırma çözeltileri **89**
4.1.3 Membranların SEM görüntüleri **93**
4.1.4 Membranların empedans ölçümleri **94**
4.1.5 Çalışma aralığı, eğim ve gözlenebilme sınırının belirlenmesi **96**
4.1.6 Elektrodun ömrü **98**
4.1.7 Elektrodun cevap süresi **99**
4.1.8 Elektrodun seçiciliği… **99**
4.1.9 Elektrotların analitik uygulamaları **100**

4.2 İç Dolgu Çözeltisiz Cr(VI)-Seçici Elektrotlar 104
4.2.1 Elektrot cevabına membran bileşiminin etkisi 105
4.2.1.1 İyonofor oranı 105
4.2.1.2 İletkenlik arttırıcı 106
4.2.1.3 Çok duvarlı karbon nanotüp oranı ve türü 107
4.2.1.4 Plastikleştirici türü 110
4.2.1.5 Plastikleştirici/polimer destek madde oranı 112
4.2.1.6 Polimer destek madde türü 113
4.2.2 Çalışma pH'sı 115
4.2.3 Membranların SEM görüntüleri 116
4.2.4 Membranların empedans ölçümleri 118
4.2.5 Çalışma aralığı, eğim ve gözlenebilme sınırının belirlenmesi 119
4.2.6 Elektrotların ömrü 122
4.2.7 Elektrotların cevap süresi 122
4.2.8 Elektrotların seçiciliği 123
4.2.9 Elektrotların analitik uygulamaları 124
5. SONUÇLAR VE ÖNERİ 129
KAYNAKLAR 138
ÖZGEÇMİŞ 151

SİMGELER DİZİNİ

a_i	Tayin edilen iyonun aktivitesi
a_j	Bozucu iyonun aktivitesi
^oC	Celcius
C	Konsantrasyon (derişim)
cm	Santimetre
E^0	Standart potansiyel
E_A	Tayin edilen iyon içeren çözeltilerin potansiyeli
E_B	Bozucu anyon çözeltilerinin potansiyeli
F	Faraday sabiti
$K_{A,B}^{pot}$	Seçicilik katsayısı
L	Litre
µL	Mikrolitre
µm	Mikrometre
M	Molarite
mg	Miligram
mm	Milimetre
mV	Milivolt
nm	Nanometre
T	Sıcaklık
Tg	Camsı geçiş sıcaklığı
R	Gaz sabiti
s	Saniye
z_A	Tayin edilen iyonun yükü
z_j	Bozucu iyonun yükü
%	Yüzde

Kısaltmalar

Aliquat336	Trikaprilmetil amonyum klorür
BEHA	Bis(2-etilhekzil)adipat
BEHP	Bis(2-etilhekzil)ftalat
CMCPE	Modifiye edilmiş karbon pasta elektrot
$Co(SALEN)_2$	N, N' Bis(salisiliden)etilendiamino kobalt(II) hidrat
CPE	Karbon pasta elektrot
CGE	Kaplanmış grafit elektrot
CPtE	Kaplanmış Pt disk elektrot
Cu	Bakır
CWE	Kaplanmış tel elektrot
ÇDKNT	Çok duvarlı karbon nanotüp
ÇDKNT-OH	Hidroksilli çok duvarlı karbon nanotüp
ÇDKNT-COOH	Karboksilli çok duvarlı karbon nanotüp
DABAm4	*N*,*N*,*N*,*N*-tetrakis(3-aminopropil)-1,4-bütandiamin

DBP	Dibütil ftalat
DBS	Dibütil sebakat
DKE	Doymuş kalomel elektrot
DOP	Dioktilftalat
DOS	Dioktil sebakat
EIS	Elektrokimyasal impedans spektroskopi
EMF	Elektromotor kuvveti
FPM	Sabit Analit Metodu
FIM	Sabit bozucu yöntemi
GCE	Camsı karbon elektrot
HDPB	Hekzadesilpiridinyum bromür
HTAB	Hekzadesiltrimetilamonyum bromür
İSE	İyon-seçici elektrot
İŞA	İyonik şiddet ayarlayıcı
KPVC	Karboksillenmiş poli(vinil klorür)
KT*p*ClPB	Potasyumtetrakis *para* klorofenil borat
MES	Morfolinoetan sülfonik asit
MPM	Eş Potansiyel Metodu
NaHFPB	Sodyum tetrakis-[3,5-bis(1,1,1,3,3,3-hekzafloro-2-metoksi-2-propil)fenil] borat
NaTPB	Sodyum tetrafenilborat
o-NPPE	*o*-Nitrofenilpentileter
o-NPOE	*o*-Nitrofeniloktileter
Pt	Platin
PVC	Poli(vinil klorür)
RTIL	İyonik sıvı
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SMZ	Yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş zeolit
SLM	Destekli sıvı membran
SSM	Ayrı çözelti yöntemi
TBATPB	Tetrabütilamonyum tetrafenilborat
$TDDA^+$	Tetradodesil amonyum katyon
TDATCPB	Tetradodesilamonyum tetrakis(4-kloro fenil) borat
TDKNT	Tek duvarlı karbon nanotüp
TDMA	tridodesilmetilamonyum nitrat
TFPB	Tetrakis[3,5-bis(triflorometil)fenil]borat
THF	Tetrahidrofuran
(T*p*ClPB$^-$)	Tetrakis (4-klorofenil)borat anyon
TOMACl	Trioktilmetilamonyum klorür
TOPO	Trioktilfosfin oksit
Tris-HCl	Tris(hidroksimetilaminometan)hidroklorür
QR	2-(4-dimetilaminostiril)-1-etilkinolinyumiyodür

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 İyon-seçici elektrot ve referans elektrot kullanılarak oluşturulan potansiyometrik hücrenin şeması (Morf 1981) 6
Şekil 2.2 İSE yapım tekniklerine göre sınıflandırılması 10
Şekil 2.3 İyon-seçici elektrot membranının hazırlanması için kullanılan bazı iyonofor çeşitleri 16
Şekil 2.4 İyon-seçici elektrot membranının hazırlanması için kullanılan bazı plastikleştirici türleri 19
Şekil 2.5 İyon-seçici elektrot membranının hazırlanması için kullanılan bazı iletkenlik arttırıcı türleri 21
Şekil 2.6 TDKNT ve ÇDKNT'lerin kimyasal yapısı 22
Şekil 2.7 Sabit bozucu metodu ile seçicilik katsayısının belirlenmesi 26
Şekil 2.8 İyon-seçici elektrotlarda tayin edilecek iyona karşı çizilen kalibrasyon grafiği 28
Şekil 2.9 IUPAC' a göre gözlenebilme sınırının belirlenmesi grafiği 29
Şekil 2.10 Cevap süresinin belirlenebilmesi için EMK-zaman grafiği 31
Şekil 2.11 5,11,17,23-tetra-tert-butil-25,27,-bis-(izoniazidilkarbonilmetoksi)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren'in iyonofor olarak kullanıldığı dikromat-seçici elektrodun cevap mekanizması 36
Şekil 3.1 Cr(VI)-seçici PVC membran elektrot 62
Şekil 4.1 Cr(VI)-seçici elektrotların hazırlanmasında kullanılan kaliks[4]arenin açık yapısı 71
Şekil 4.2 PVC membran elektodun çeşitli katyonlara karşı duyarlılığı 72
Şekil 4.3 PVC membran elektodun a. çeşitli anyonlara; b. kromat ve dikromat iyonlarına duyarlılığı 73
Şekil 4.4 Cr(VI)-seçici PVC membran elektrotların cevabına iyonofor oranının etkisi 74
Şekil 4.5 Cr(VI)-seçici elektrot membranı hazırlamak için kullanılan iletkenlik arttırıcılar 75
Şekil 4.6 Cr(VI)-seçici PVC membran elektrotların cevabına iletkenlik arttırıcı ve türünün etkisi 77
Şekil 4.7 Tez çalışmasında iyon-seçici elektrot membranı hazırlamak için kullanılan plastikleştiriciler 78
Şekil 4.8 Cr(VI)-seçici PVC membran elektrotların cevabına plastikleştirici türünün etkisi 79
Şekil 4.9 Cr(VI)-seçici PVC membran elektrotların potansiyometrik cevabına plastikleştirici/PVC oranının etkisi 81
Şekil 4.10 Cr(VI)-seçici PVC membran elektrotların potansiyometrik cevabına plastikleştirici/KPVC oranının etkisi 81

Şekil 4.11 Cr(VI)-seçici PVC membran elektrotların potansiyometrik cevabına pH taramasının etkisi 83
Şekil 4.12 Cr(VI)-seçici PVC membran elektrotların çeşitli pH'lardaki kalibrasyon eğrileri..... 84
Şekil 4.13 Cr(VI)-seçici PVC membran elektrotların potansiyometrik cevabına iç dolgu çözeltilerinin etkisi 87
Şekil 4.14 Cr(VI)-seçici PVC membran elektrotların potansiyometrik cevabına şartlandırma çözeltilerinin etkisi 88
Şekil 4.15.a. İyonoforsuz (E0), b. İyonoforlu (E2) ile c., d. E2 nin $1,0\times10^{-2}$ M Na_2CrO_4 (pH 5,0) ve $1,0\times10^{-2}$ M $Na_2Cr_2O_7$ (pH 1,0) çözeltisinde şartlandırılmış PVC membranların SEM görüntüleri 91
Şekil 4.16.a. pH 5,0'da ve b. pH 1,0'da Cr(VI) içeren çözeltide iyonoforlu ve iyonoforsuz membranın Nyquist eğrileri. E2 elektrodu için c. pH 5,0'da ve d. pH 1,0'da çeşitli derişimlerde Cr(VI) içeren çözeltilerde elde edilen Nyquist eğrileri 91
Şekil 4.17 E2 elektrodu için pH-iyon metre verilerinden elde edilen kalibrasyon grafikleri ve gözlenebilme sınırlarının hesabı..... 94
Şekil 4.18 E2 elektrodu için potansiyel-zaman grafiği 95
Şekil 4.19 E2 elektrodu için E-t verilerinden elde edilen kalibrasyon grafikleri (N=3) 96
Şekil 4.20 E2 elektrot ömrünün belirlenmesi..... 97
Şekil 4.21 E2 kullanılarak kurşun nitratın Na_2CrO_4 ile potansiyometrik titrasyonu (pH=5,0)..... 97
Şekil 4.22 E2 kullanılarak kurşun içeren referans bir malzemenin Na_2CrO_4 ile potansiyometrik titrasyonu (pH=5,0)..... 98
Şekil 4.23 E2 kullanılarak amonyumdemir(II) sülfatın $Na_2Cr_2O_7$ ile potansiyometrik titrasyonu (pH=1,0)..... 101
Şekil 4.24 E2 kullanılarak demir (II) içeren ilaç kapsülünün $Na_2Cr_2O_7$ ile potansiyometrik titrasyonu (pH=1,0)..... 102
Şekil 4.25 Katı-temaslı Cr(VI)-seçici bakır elektrotların cevabına iyonofor oranının etkisi..... 102
Şekil 4.26 Katı-temaslı Cr(VI)-seçici bakır elektrotların cevabına iletkenlik arttırıcı türünün etkisi..... 103
Şekil 4.27 Katı-temaslı Cr(VI)-seçici bakır elektrotların cevabına ÇDKNT miktarının etkisi 105
Şekil 4.28 Katı-temaslı Cr(VI)-seçici bakır elektrotların cevabına farklı fonksiyonel gruba sahip ÇDKNT etkisi..... 107
Şekil 4.29 Katı-temaslı Cr(VI)-seçici bakır elektrotların cevabına plastikleştirici türünün etkisi..... 108

Şekil 4.30 Katı-temaslı Cr(VI)-seçici bakır elektrotların cevabına plastikleştirici/ PVC oranının etkisi 109
Şekil 4.31 Katı-temaslı Cr(VI)-seçici bakır elektrotların cevabına polimer destek madde cinsinin etkisi..... 111
Şekil 4.32 Katı-temaslı Cr(VI)-seçici bakır elektrotların cevabına pH taramasının etkisi 112
Şekil 4.33 Cr(VI)-seçici PVC membran elektrotların çeşitli pH'lardaki kalibrasyon eğrileri..... 114
Şekil 4.34 a. İyonoforsuz (KE1), b. İyonoforlu (KE3) ile c. KE3 ün 1,0×10-2 M Na2CrO4 (pH 5,0) çözeltisinde şartlandırılmış membranların SEM görüntüleri..... 115
Şekil 4.35 a. İyonoforsuz (KE1), b. İyonoforlu (KE18) ile c. KE18 in 1,0×10-2 M Na2Cr2O7 (pH 1,0) çözeltisinde şartlandırılmış membranların SEM görüntüleri 116
Şekil 4.36 a. pH 5,0'da ve b. pH 1,0'da Cr(VI) içeren çözeltide iyonoforlu ve iyonoforsuz membranın Nyquist eğrileri. KE3 elektrodu için c. pH 5,0'da ve KE18 elektrodu için d. pH 1,0'da çeşitli derişimlerde Cr(VI) içeren çözeltilerde elde edilen Nyquist eğrileri..... 117
Şekil 4.37 KE3 ve KE18 elektrotları için pH-iyon metre verilerinden elde edilen kalibrasyon grafikleri ve gözlenebilme sınırlarının hesabı 118
Şekil 4.38 KE3 ve KE18 elektrotları için potansiyel-zaman grafiği..... 119
Şekil 4.39 KE3 ve KE18 elektrotları için E-t verilerinden elde edilen kalibrasyon grafikleri (N=3) 120
Şekil 4.40 KE3 ve KE18 elektrotlarının ömrünün belirlenmesi 121
Şekil 4.41 KE3 kullanılarak kurşun nitratın Na2CrO4 ile potansiyometrik titrasyonu (pH=5,0)..... 121
Şekil 4.42 KE3 kullanılarak kurşun içeren referans bir malzemenin Na2CrO4 ile potansiyometrik titrasyonu (pH=5,0) 122
Şekil 4.43 KE18 kullanılarak amonyumdemir(II) sülfatın Na2Cr2O7 ile potansiyometrik titrasyonu (pH=1,0)..... 125
Şekil 4.44 KE18 kullanılarak demir (II) içeren ilaç kapsülünün Na2Cr2O7 ile potansiyometrik titrasyonu (pH=1,0)..... 126
Şekil 4.45 KE18 kullanılarak amonyum demir (II) sülfatın $K_2C_{R2}O_7$ ile potansiyometrik titrasyonu (pH=1,0)..... 126
Şekil 4.46 KE18 kullanılarak demir (II) içeren ilaç kapsülünün $K_2C_{R2}O_7$ ile potansiyometrik titrasyonu (pH=1,0)..... 126

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Tek duvarlı karbon nanotüp ve çok duvarlı karbon nanotüp arasındaki farklılıklar 22

Çizelge 2.2 Önerilen elektrot ile literatürde daha önce yapılan çalışmalarda kullanılan Cr(VI)-seçici elektrotların özelliklerinin karşılaştırılması 46

Çizelge 3.1 Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firmalar ve saflık dereceleri 54

Çizelge 4.1 Farklı yüzdelerde iyonofor içeren Cr(VI)-seçici PVC membran elektrotların performans özellikleri 77

Çizelge 4.2 İletkenlik arttırıcısız ve iletkenlik arttırıcılar kullanılarak hazırlanan Cr(VI)-seçici PVC membran elektrotların performans özellikleri 79

Çizelge 4.3 Farklı türde plastikleştiriciler ile hazırlanan Cr(VI)-seçici PVC membran elektrotların performans özellikleri 82

Çizelge 4.4 Farklı oranlarda plastikleştirici/PVC kullanılarak hazırlanan Cr(VI)-seçici PVC membran elektrotların performans özellikleri 84

Çizelge 4.5 Farklı oranlarda plastikleştirici/KPVC kullanılarak hazırlanan Cr(VI)-seçici PVC membran elektrotların performans özellikleri 85

Çizelge 4.6 Cr(VI)-seçici PVC membran elektrotların farklı pH'larda hazırlanan kalibrasyon çözeltilerinden elde edilen performans özellikleri 88

Çizelge 4.7 Farklı iç dolgu çözeltileri kullanılarak hazırlanan Cr(VI)-seçici PVC membran elektrotların performans özellikleri 92

Çizelge 4.8 Farklı şartlandırma çözeltileri kullanılarak hazırlanan Cr(VI)-seçici PVC membran elektrotların performans özellikleri 93

Çizelge 4.9 Cr(VI)-seçici PVC membran elektrot (E2) için ayrı çözelti yöntemi ile bulunan seçicilik katsayıları 99

Çizelge 4.10 E2 kullanılarak hazırlanan PVC membranlı Cr(VI)-seçici elektrotların Kurşun miktar tayini (pH: 5,0), Fe(II) mikta tayini (pH: 1,0) 103

Çizelge 4.11 Farklı yüzdelerde iyonofor içeren katı-temaslı Cr(VI)-seçici elektrotların performans özellikleri 106

Çizelge 4.12 İletkenlik arttırıcısız ve farklı türde iletkenlik arttırıcılar kullanılarak hazırlanan katı-temaslı Cr(VI)-seçici elektrotların performans özellikleri 107

Çizelge 4.13 Farklı miktarda ÇDKNT kullanılarak hazırlanan katı-temaslı Cr(VI)-seçici elektrotların performans özellikleri 108

Çizelge 4.14 Farklı fonksiyonel gruplara sahip ÇDKNT kullanılarak hazırlanan katı-temaslı Cr(VI)-seçici elektrotların performans özellikleri 110

Çizelge 4.15 Farklı türde plastikleştiriciler ile hazırlanan katı-temaslı Cr(VI)-seçici PVC membran elektrotların performans özellikleri..... 111

Çizelge 4.16 Farklı oranlarda plastikleştirici/PVC kullanılarak hazırlanan katı-temaslı Cr(VI)-seçici elektrotların performans özellikleri..... 113

Çizelge 4.17 Polimer destek maddesinin türünü incelemek için plastikleştirici/ KPVC kullanılarak hazırlanan katı-temaslı Cr(VI)-seçici elektrotların performans özellikleri..... 114

Çizelge 4.18 Katı-temaslı Cr(VI)-seçici elektrotların farklı pH'larda hazırlanan kalibrasyon çözeltilerinden elde edilen performans özellikleri 116

Çizelge 4.19 Katı-temaslı Cr(VI)-seçici elektrotlar (KE3 ve KE18) için ayrı çözelti yöntemi ile bulunan seçicilik katsayıları 124

Çizelge 4.20 KE3 ve KE18 kullanılarak hazırlanan katı-temaslı Cr(VI)-seçici elektrotların kurşun miktar tayini (pH: 5,0), Fe(II) miktar tayini (pH: 1,0)..... 128

Çizelge 5.1 Cr(VI)-seçici PVC membran elektrotların membran bileşimleri ve bazı performans özellikleri..... 131

Çizelge 5.2 Cr(VI)-seçici PVC membran elektrotların membran bileşimleri ve bazı performans özellikleri..... 132

Çizelge 5.3 Katı-temaslı Cr(VI)-seçici elektrotların membran bileşimleri ve bazı performans özellikleri..... 133

Çizelge 5.4 Katı-temaslı Cr(VI)-seçici elektrotların membran bileşimleri ve bazı performans özellikleri..... 135

Çizelge 5.5 Bu çalışmada önerilen, optimum özelliklere sahip Cr(VI)-seçici elektrotların özelliklerinin karşılaştırılması 133

1. GİRİŞ

Sulu ortamda iyonik türlerin derişimlerinin belirlenmesinde basit ve hızlı yöntemlere ihtiyaç vardır. İyon seçici elektrotlar (ISEs) olarak isimlendirilen potansiyometrik iyon sensörleri analitik kimyada elektrokimyasal sensörlerin önemli bir alt grubunu oluşturur ve basit, hızlı ve pahalı olmayan analiz metotları olarak düşünülmektedir **(**Abbaspour vd. 2002). Bu sensörler diğer iyon türlerinin varlığında iyonik türlerin aktivitesinin potansiyometrik olarak belirlenmesine izin veren elektrokimyasal sensörlerdir. Ayrıca küçük boyutu, taşınabilirlik, düşük enerji tüketimi ve nispeten düşük maliyeti gibi özelliklerinden dolayı pratik uygulamalar için oldukça caziptir (Bakker ve Telting-Diaz 2002, Arvand vd. 2008, Frag vd. 2012, Jasielec 2013**).**

İyon-seçici elektrotlar bilimin birçok alanında birçok farklı uygulamalarda kullanılabilir. Bunlardan birkaçını şöyle özetleyebiliriz:

- İyon-seçici elektrotlar ile, akışkan çözeltilerdeki ölçümler için akış-enjeksiyon tekniği aracılığıyla analizler yapılmaktadır.
- Yaşam bilimleri ve biyolojide, iyon-seçici elektrotlar bitkilerde iyonların taşınmasını incelemek için, biyolojik dokularda ölçümler için, ya da sinir hücrelerinin hücre hacim sistem mekanizmasını çalışmak için kullanılmıştır.
- Çevresel analizlerde örneğin, biyolojik fosfor giderimi sürecini incelemek için veya su numunelerindeki çeşitli iyonların belirlenmesi için iyon-seçici elektrotlar kullanılabilir.
- İyon-seçici elektrotlar ile, ilaç numunelerindeki çeşitli iyonların analizi yapılmaktadır.
- Elektrokaplama numunelerinin atık sularında, iyon-seçici elektrotlar iyon analizi için kullanılmıştır (Miller vd. 2001, Dierkes vd. 2002, Dierkes vd. 2003, Hüller vd. 2003, Zachara vd. 2004, Timms ve Hendry 2004, Wang ve Bishop 2005, Hassan vd. 2007, Kormalı Ertürün vd. 2007, Ganjali vd. 2011, Jasielec 2013).

Bu çalışmadaki amaç, Selçuk Üniversitesi Kimya Bölümünde yeni sentezlenen 5,11,17,23-tetra(tert-bütil)-25,26,27,28-tetra(4-propilimidazol asetamit)-kaliks[4]arenin

iyonofor olarak kullanıldığı polimer destekli krom(VI) iyonuna duyarlı elektrotlar geliştirmektir. Bunun için hem iç dolgu çözeltili polimerik membran elektrotlar, hem de iç dolgu çözeltisiz katı-temaslı elektrotlar hazırlanacaktır. Hazırlanacak olan iç dolgu çözeltili polivinil klorür (PVC) membran elektrotların cevabına iyonofor oranının, plastikleştiricinin, polimer desteğin türünün ve miktarının, iletkenlik arttırıcının, pH'nın, şartlandırma çözeltisinin ve iç dolgu çözeltisinin etkileri incelenecektir. İç dolgu çözeltisiz katı-temaslı elektrotların cevabına da iyonofor oranının, plastikleştiricinin, polimer desteğin türünün, polimer destek miktarının, iletkenlik arttırıcının, çok duvarlı karbon nanotüp cinsinin ve miktarının, pH'nın etkisinin araştırılması düşünülmüştür. Optimum şartlarda hazırlanan tüm elektrotların performans özellikleri ve çeşitli anyonlara karşı seçiciliği belirlencektir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak önerilen elektrotların yüzey özellikleri, elektrokimyasal impedans spektroskopi (EIS) tekniği ile de membran direncinde meydana gelen değişiklikler incelenecektir. Ayrıca, hazırlanan elektrotların analitik amaçlarla kullanılıp kullanılamayacağının da incelenmesi planlanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

İyon-seçici elektrotların tarihi, 1906 yılında Cremer tarafından ince film cam membranların pH cevabına keşfiyle başlar. Bu tarihten günümüze kadar birçok sayıda membran elektrotlar geliştirilmiş ve bunların uygulamaları ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Bu tür elektrotların tasarlanmaya başlamasıyla birlikte çoğu alanda potansiyometri kullanılmaya başlanmıştır. Çok sayıda iyonik, moleküler ve gaz türlerin ölçümlerinde sözü edilen iyon-seçici elektrotlar kusursuz özellikler göstermektedir. Tayin edilebilecek türlerin ve elektrotlarla ilgili yapılan çalışmaların sayılarının gün geçtikçe artmasıyla birlikte, günümüzde piyasada bulunan elektrotların sayısında da artış gözlenmiştir. Bu elektrotlar, duyarlı olduğu türlerin doğrudan tayininde ve dolaylı yoldan başka türlerin tayininde kullanılabilirler (Kaplan 2007). İyon-seçici elektrotlar endüstriyel, çevresel ve biyomedikal alanlar içeren çeşitli uygulamalarda diğer sensör çeşitlerinden daha üstündürler (Buck ve Lindner 2001, Makarychev-Mikhailov vd. 2008).

Bu bölümde öncelikle krom türleri, önemi ve tayin yöntemleri üzerinde durulacaktır. Daha sonra potansiyometri ve iyon-seçici elektrotlardan bahsedilecek, bu konu ile ilgili ayrıntılı kaynak özetlerine yer verilecektir.

2.1 Krom Önemi ve Tayin Metotları

Çoğu organik kirleticiden farklı olarak metalik çevre kirleticileri, biyolojik olarak parçalanmaz, canlı dokularda toplanabilir ve dolayısıyla besin zincirinde bulunurlar. Genel olarak, metallerin çoğu, metalik kirleticiler tarafından toprağın kirlenmesi nedeniyle canlı organizmaların sağlığını etkiler. Sulu çözeltilerdeki metal kirleticilerin en önemlilerinden biri Cr(VI)'dur. Krom, elektrokaplama, metal döküm ve alaşım üretiminde, boya endüstrisi, deri tabaklama ve ağaç işleme gibi sanayide yaygın olarak kullanılan bir kirletici olarak düşünülmektedir. Çevreye yayılabilir, bu da olumsuz bir ekolojik etki yaratır. Krom, doğal sularda ve topraklarda Cr(VI) ve Cr(III) olarak iki türde bulunur. Mutajenik ve kanserojen etkileri sebebiyle toksik kirletici bir madde olarak bilinen Cr(VI), yüksek ölçüde suda çözünen bir tür iken, Cr (III), kararlı ve az

çözünen bir türdür. Cr(III)'ün çok az bir miktarının (günlük 50-200 μg) hem insanlar hem de hayvanlar için gerekli olduğu düşünülmektedir. Endüstriyel ve çevre alanlarında bu iki türün farklı kirletici özelliğinden dolayı, uygulanabilir hızlı ve basit bir yöntem ile toplam krom miktarının belirlenmesi yerine, altı değerlikli krom miktarının belirlenmesi oldukça önemlidir (Flora vd. 1984, Kortenkamp vd. 1996, Ansari 2006, Kormalı Ertürün vd.2007, Oral vd. 2007, Bayrakçı vd. 2009, Gheju vd. 2009, Mansri vd. 2009, Park vd. 2011, Nezamzadeh-Ejhieh ve Raja 2013a, Deveci ve Kar 2013, Ouyang vd. 2013, Zhang vd. 2016).

Sulu fazda krom farklı iyonik türlerde ($HCrO_4^-$, $Cr_2O_7^{2-}$, CrO_4^{2-}, $HCr_2O_7^-$) bulunur. Krom türlerinin dağılımı hem Cr(VI) nın toplam derişimine hem de ortamın pH'sına bağlıdır. Aşağıdaki eşitlikler sulu çözeltideki krom türlerinin dağılımını açıklar (Kabay vd. 2003):

$$H_2CrO_4 \rightleftarrows HCrO_4^- + H^+$$
$$HCrO_4^- \rightleftarrows CrO_4^{2-} + H^+$$
$$2HCrO_4^- \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$
$$HCr_2O_7^- \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + H^+$$

1986 yılında Shen-Yang ve Ke-An tarafından yapılan bir çalışmada verildiği gibi Cr(VI) türleri pH ve Cr(VI) derişime bağlı olarak çözeltide farklı dağılımlar gösterebilirler. pH'nın düşük olduğu yerlerde CrO_4^{2-} türü bulunmazken, pH yükseldikçe H_2CrO_4 türlerinin derişimi azalır. Bu yüzden Cr(VI) türlerinin olduğu ortamda pH'nın etkisi her zaman dikkate alınmalıdır (Shen-Yang ve Ke-An 1986, Bhowal ve Datta 2001; Nezamzadeh-Ejhieh ve Raja 2013a).

$$CrO_4^{2-}\ (pH > 6{,}5) \rightleftarrows HCrO_4^-\ (pH\ 4-6) \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-}\ (pH < 4)$$

Analitik kimyada krom tayini için birçok yöntem vardır. Florometri, kemilüminesans, enzimatik amperometri ve spektroskopik yöntemler gibi birçok farklı enstrümental teknikler krom tayini için en uygun analitik yöntemlerdir (Xu vd. 2000, Hirata vd. 2000, Shemirani vd. 2001, He vd. 2001, Paleologos vd. 2001, Li vd. 2003, Domínguez Renedo vd. 2004, Themelis vd. 2006). Bu yöntemlerde, her ne kadar yüksek doğruluk olsa da, uzun zaman alma, çok sayıda numunenin rutin analizleri için uygun olmama, krom (III) ve krom(VI) miktarlarını belirleyebilmek için çözücü ekstraksiyonu veya iyon değişimi gibi bir ön ayırma adımı gerektirmesi, çalışması için bir uzmana ihtiyaç duyma, sahada kullanılamama ve maliyet açısından pahalı olması gibi bir takım dezavantajlara sahiptir. Ancak, iyon-sensörleri hızlı, hazırlık ve işlem kolaylığı, basit cihazlara sahip olma, nispeten hızlı cevap, geniş çalışma aralığı, makul seçicilik, düşük maliyet ve on-line analiz gibi birçok avantaj sunmaktadır (Davidson vd. 1994, Maheswari ve Balasubramanian 1996, Miret vd. 1996, Memon ve Yılmaz 2001, Shaffer vd. 2001, Jain vd. 2005, Kurniasih vd. 2012).

Bu tez çalışmasında iyon-seçici elektrotlar ile Cr(VI) türünün belirlenmesi amaçlanmıştır.

2.2 Potansiyometri ve İyon-Seçici Elektrotlar

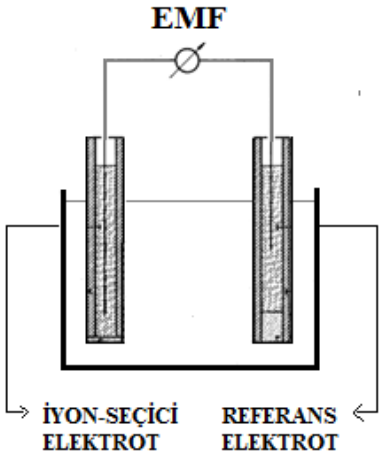
Bir çözeltinin elektrokimyasal bir hücre haline getirilerek önemli miktarda akım almadan potansiyelinin ölçülmesi ve ölçülen bu potansiyelden yararlanarak da maddenin derişiminin tayin edilmesi üzerine kurulmuş olan metotlar topluluğuna potansiyometri denir.

Potansiyometrik yöntemler için gereken düzenekler oldukça basit ve ucuzdur. Genellikle üç bileşenden oluşur (Şekil 2.1):

1-Referans elektrot

2-İndikatör elektrot

3-Potansiyel ölçüm cihazı



Şekil 2.1 İyon-seçici elektrot ve referans elektrot kullanılarak oluşturulan potansiyometrik hücrenin şeması (Morf 1981)

Referans elektrot: Potansiyeli bilinen ve diğer elektrotların potansiyelleri buna karşı ölçülebilen bir elektrottur.

İndikatör elektrot: Tayin edilecek iyonun aktivitesinde meydana gelen bir değişikliğe çok kısa sürede cevap veren ve özelliklerini her zaman devam ettiren elektrotlardır. Metalik ve membran indikatör elektrotlar olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Burada sadece membran elektrotlardan söz edilecektir (Skoog vd. 1998, Skoog vd. 2004, Gündüz 2005).

2.2.1 Membran indikatör elektrotlar

Günümüzde pek çok sayıda türün direkt potansiyometrik ölçümlerle hızlı ve seçici tayinine imkan sağlayan çeşitli ticari membran elektrotlar bulunmaktadır. Memranda oluşan potansiyelin ölçülmesiyle membran elektrotlarla numune içindeki belli bir türün aktivitesi veya derişimi tayin edilir. Membranın fiziksel ve kimyasal bileşimine göre sınıflandırılan membran elektrotlarda oluşan potansiyel, membranın yapısına bağlıdır. Bu tür sistemlerin yüksek seçicilikleri sebebiyle membran elektrotlar çoğunlukla iyon-seçici elektrot olarak isimlendirilir, bunlar aynı zamanda p-iyon elektrotlar olarak da bilinir (Skoog vd. 1998, Erden 2002).

İyon-seçici elektrotlar: Potansiyometrik iyon sensörler veya iyon-seçici elektrotlar elektrokimyasal sensörlerin en önemli alt grubudur. İyon-seçici elektrotlar, küçük boyut, taşınabilirlik, düşük enerji tüketimi ve düşük maliyetli olmasıyla karakterize edilir. Yüklü veya nötral taşıyıcılar içeren polimerik membran temelli iyon-seçici elektrotlar, çok sayıda organik veya inorganik iyonların belirlenmesi için kullanılabilir (Bakker vd. 1997, Bühlmann 1998, Bakker ve Telting-Diaz 2002, Bakker 2004, Bakker ve Qin 2006). İyon-seçici elektrotlar, farklı iyonlar varlığında belirli bir iyonun aktivitesinin potansiyometrik olarak belirlenmesini sağlar (Jasielec 2013).

İyon-seçici elektrotlar anyonlara, katyonlara ve moleküllere duyarlı olabilir. Katyon ve anyonlara duyarlı reseptörlerle ilgili ilk yayınlar aynı zamanda yayınlanmıştır. Ancak, katyonlarla ilgili çalışmalar hızlı bir şekilde yapılmış, günümüze kadar oldukça fazla çalışma üretilmiştir. Bu konudaki çalışmalar halen de devam etmektedir. Anyonların kompleksleşmesi ve bunlara duyarlı iyonoforların tasarımı ve sentezinin zor olması sebebiyle anyon-seçici elektrotlar daha az gelişme göstermiştir. Bu da potansiyometrik anyon-seçici elektrotların gelişiminde daha çok araştırma yapılması gerektiğini düşündürmektedir. Anyonlar için sentetik iyonoforların gelişmesi, anyonlar ve katyonlar arasındaki bazı önemli farklılıklardan kaynaklanır (Atwood 1997, Erden 2002). Bu farklılıkları şöyle sıralayabiliriz:

- İyon büyüklüğü: Anyonlar katyonlara nispeten daha büyüktür ve bu yüzden daha büyük bağlanma merkezli iyonoforlar (makrosiklik) gerektirirler. En küçük anyon, F^-, orta büyüklükteki katyon, K^+ ile aynı iyonik çapa (1,33 Aº) sahiptir.
- Geometri: Anyonların farklı geometrik şekilleri vardır. Örneğin, Cl^- küresel, SCN^- doğrusal, SO_4^{2-} düzgün dörtyüzlü ve NO_3^- üçgen düzlem.
- pH: Bazı anyonlar sadece dar bir pH aralığında ortamda bulunabilirler ve iyonlaşma durumu değişken olabilir, örneğin, asidik/nötral ortamda $H_2PO_4^-$ ve bazik ortamda CO_3^{2-} bulunabilir.
- Çözünme: Anyonlar aynı büyüklükteki katyonlardan daha kuvvetli hidratize olurlar, bu yüzden organik çözücüler ile çözünmeleri genellikle daha az tercih edilir (Antonisse ve Reinhoudt 1999).

2.3 İyon-Seçici Elektrotların Cevap Mekanizmaları

İyon-seçici elektrotların cevabı için üç farklı model önerilmiştir (Morf 1981):

1. İyon aktarım (kinetik) modeli
2. Faz sınırı potansiyel modeli
3. Membran-arayüzey modeli

İyon aktarım (kinetik) modeline göre; seçicilik iyon hareketliliğine bağlıdır ve membran boyunca iyon aktarımı gereklidir. Faz sınırı potansiyeli modelinde ise, *p*otansiyelin sulu faz ve organik membran fazın ara yüzeylerinde ortaya çıktığını savunur. Bu model, organik faz olan membran ile sulu faz olan numune ara yüzeyi boyunca iyonların denge oluşturacak şekilde dağılmasını doğrudan faz sınır potansiyeli ile ilişkilendirir. Membran-arayüzey modelinde ise, sulu faz ve organik membran fazının ara yüzeyi boyunca faz sınır potansiyelinin ara yüzeydeki yük ayrımının sonucu olduğunu vurgular (Bakker vd. 1999).

Yukarıda bahsedilen bu modeller genellikle iyon hareketlilikleri bilinmediğinden dolayı zaman zaman çelişebilir. Kinetik modelde tüm iyonların aynı hareketlilikte olduğu kabul edilir. Bu durumda kinetik model faz sınır potansiyeli modeli gibi kabul edilebilir. Membran-arayüz modeli, membran yüzeyinde denge olduğunu kabul eder ve membran arayüzeyindeki iyonofor ve iyonofor kompleks derişimini ölçmek için kullanılabilir (Bakker vd. 1999).

Yapılan çalışmalarda iyon-seçici elektrotlarda cevap mekanizmasını açıklayabilmek için bu üç model de kullanılmıştır. Ancak, iyonik türlerin fazla olduğu ortamlarda teorik birtakım varsayımların ortaya konulması tam doğru değildir. Fazla sayıda yapılan deneysel veriler ışığında bu teorilerin geçerliliği daha ayrıntılı olarak ele alınmalıdır.

2.4 İyon-Seçici Elektrotların Cevap Fonksiyonu

İyon-seçici elektrotların cevabı Nernst eşitliği (Eşitlik 2.1) ile tanımlanabilir. Çünkü hücrenin potansiyeline diğer bütün katkılar önemli ölçüde sabittir.

$$E_S = E^o + \frac{RT}{zF} ln \frac{a_i(suda)}{a_i(org)} \tag{2.1}$$

R: Gaz sabiti
T: Sıcaklık
F: Faraday sabiti
z: Analitin yükü
E^0: Standart potansiyel
a_i: İlgili fazlardaki iyon aktiviteleri

Faz sınır potansiyel modeli kompeks oluşum dengeleri ile kütle ve yük denkliklerine dayanarak membranda kompleksleşmemiş iyonun a_i(org), aktivitesini hesaplamak için pek çok farklı durumda kullanılmaktadır. Eğer a_i(org) büyüklüğü, a_i(suda) büyüklüğüne bağlı değilse İSE cevabı Nernst eğimi olan 59/z mV/pX değerine sahiptir. Bu eğimden önemli derecede sapmalar, ya a_i(org)'in a_i(suda) ile değişmesi ya da membran yüzeyi ve numunenin tamamının arasındaki a_i(suda) farklılıkları ile açıklanabilir. İSE ile yapılan çalışmaların başlangıcından beri, bozucu bir iyonun etkisi, halen yaygın olarak kullanılan ve ilk defa Nernst eşitliğinden türetilen basit Nikolskii-Eisenman eşitliği ile (Eşitlik 2.2) verilmektedir:

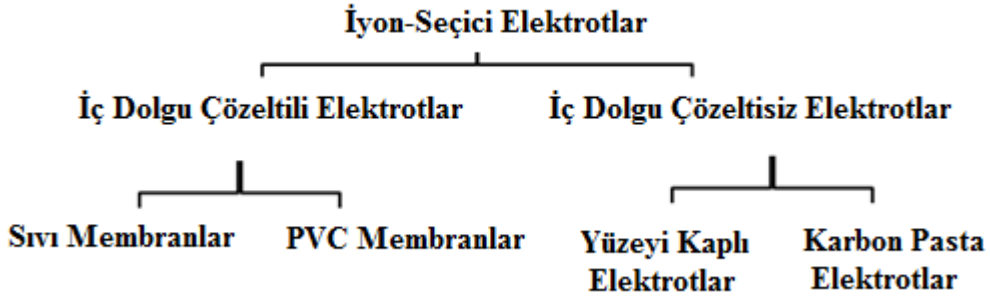
$$E = E_i^{\,0} + \frac{RT}{z_i F} \ln\left(a_i(suda) + K_{i,j}^{pot} a_j(suda)^{z_i/z_j} \right) \tag{2.2}$$

Analit ve bozucu iyonun potansiyeli önemli ölçüde etkilediği aktivite aralığında Nikolskii-Eisenman eşitliği $z_i \neq z_j$ olduğu durumda geçerli değildir. Ancak, bu eşitlik kalibrasyon eğrisinde $a_i \ll K_{i,j}^{pot} a_j^{z_i/z_j}$ ve $a_i \gg K_{i,j}^{pot} a_j^{z_i/z_j}$ ile sınırlanan doğrusal aralıkta

geçerlidir. Nikolskii-Eisenman eşitliğinin bu eksikliğine rağmen, potansiyometrik seçicilik katsayısı ($K_{i,j}^{pot}$) bozucu türlerin miktarının ölçülmesinde mümkün olan en iyi yoldur; çünkü bu eşitlik membranın iyon değişim seçiciliğini karşılar. Fakat, $z_i \neq z_j$ için iyon karışımlarının cevaplarını doğru olarak tanımlamakta $K_{i,j}^{pot}$'ın kullanıldığı daha kompleks eşitlikler kullanılmalıdır. Herhangi bir sayıdaki bir, iki ve üç yüklü iyonlar için geçerli olan ve çok yönlü ihtiyaca en iyi cevap veren bir eşitlik 1999'lu yıllarda geliştirilmiştir ve literatürde mevcuttur (Nägele vd. 1999).

2.5 İyon-Seçici Elektrotların Yapım Teknikleri ve Hazırlanması

İyon-seçici elektrotlar birçok farklı tekniklerle hazırlanabilir. Bu tekniklerden bazılarını şekil 2.2'deki gibi gruplandırabiliriz.



Şekil 2.2 İSE yapım tekniklerine göre sınıflandırılması

2.5.1 İç dolgu çözeltili elektrotların hazırlanması

İç dolgu çözeltili elektrotları, sıvı membran elektrotlar ve PVC membran elektrotlar olarak iki gruba ayırabiliriz.

2.5.1.1 Sıvı membran elektrotlar

Bu elektrotlarda kullanılan membran su ile karışmayan organik bir sıvıdır. Ancak bu elektrotlardaki temel sorun bu organik sıvının iki sulu çözelti arasında nasıl askıda

tutulabileceğidir. Bu sorunun üstesinden gelebilmek için, iyon değiştirici veya iyonoforlar, iletkenlik arttırıcıları gibi membran bileşenleri organik bir çözücü içerisinde çözünür. Bu şekilde hazırlanan organik çözelti, elektrot gövdesinin önüne yerleştirilen hidrofobik ve inert bir membrana emdirilir. Teflon, silikon kauçuğu vb. gibi bu membranların özelliği iyon aktifliğinin olmamasıdır. Görevi ise, sulu iç çözelti ile sulu deney çözeltisi arasına yerleştirilebilecek organik film tabakasına destek yapmaktır.

Sıvı membran elektrotlar, birçok anyon ve katyonun aktivitesinin belirlenmesi için oldukça önemlidir. Membran ara yüzeyinde sulu fazdaki serbest iyon ile organik fazdaki iyon arasında iyon değişimi gerçekleşir. Bu değişim membran yüzeyinin her iki tarafında da meydana geldiğinden dolayı membranın tüm yüzeyi ilgili iyon ile kaplanmış olur. Sıvı membran elektrotlar iç dolgu çözeltisiyle temas halinde bulunan membranın iç yüzeyinde meydana gelen potansiyel sabit olduğundan toplam elektrot potansiyeli, analit çözeltisindeki iyonların aktifliği tarafından belirlenir (Keskin 2014).

2.5.1.2 PVC membran elektrotlar

PVC membran elektrotların cevap mekanizması, sıvı membran elektrotlara benzer. Uzun ömürlü olmaları ve maliyetlerinin düşük olmalarından dolayı daha fazla tercih edilirler. PVC matriks membran elektrotlar, membran aktif materyalin ve poli(vinilklorür) ün organik çözücü olan tetrahidrofuran veya siklohekzan gibi maddelerin içinde çözülmesi ile hazırlanır. PVC destek maddesi kullanılarak iki farklı yöntemle elektrot hazırlanabilir. Bunlar daldırma yöntemi ve kalıba dökme yöntemidir.

Daldırma yöntemi ile PVC membran hazırlamak için; % 28-33 oranında PVC, % 60-69 oranında plastikleştirici, % 1-7 oranında iyonofor ve % 0,03-2 oranında iletkenlik arttırıcı THF'de iyice çözülür. Ortaya çıkan karışım, 2 cm çapında cam levhaya aktarılır. Isıya dayanıklı cam boru 5 saniyeliğine karışıma daldırılır, böylece yaklaşık 0,3 mm kalınlığında saydam membran oluşturulur. Cam boru daha sonra karışımdan kaldırılır, en az 12 saat oda sıcaklığında tutulur. Elektrodun iç kısmına iç dolgu çözeltisi ilave edilerek şartlandırma çözeltisinde yaklaşık 12-48 saat boyunca şartlandırılır (Zolotov 1997, Faridbod vd. 2007).

Kalıba dökme yöntemi ile, PVC membran elektrot hazırlamak için öncelikle polimer membran hazırlanmalıdır. Burada da hazırlanacak polimerik membran, daldırma yönteminde hazırlanan PVC membrana benzer. Daldırma yönteminde olduğu gibi, % 28-33 oranında PVC, % 60-69 oranında plastikleştirici, % 1-7 oranında iyonofor ve % 0,03-2 oranında iletkenlik arttırıcı madde THF'de iyice çözülür. Oluşan homojen karışım, pürüzsüz cam levhada iç çapı yaklaşık 20-50 mm olan cam halkalar içerisine dökülür, THF oda sıcaklığında buharlaştırılır. Bu şekilde hazırlanan şeffaf membranın ortalama kalınlığı 0,2-0,3 mm dir. Sonra hazırlanan bu membranlardan uygun çapta diskler (10 mm) kesilerek ticari bir elektrot gövdesine veya laboratuvarda hazırlanan bir elektrodun (PVC veya cam bir boru) ucuna tutturulur. Daha sonra cam boru iç dolgu çözeltisiyle doldurulur ve yaklaşık 12-48 saat boyunca şartlandırma çözeltisinde şartlandırılır. Bu çözeltinin içine iç referans elektrot olarak bir Ag/AgCl elektrot daldırılır (Craggs vd.1974, Zolotov 1997).

2.5.2 İç dolgu çözeltisiz elektrotların hazırlanması

2.5.2.1 Yüzeyi kaplı elektrotlar

Kaplanmış tel elektrotlar (*CWE),* Freiser (1987) tarafından 1970'lerde ortaya atılmıştır. Burada koaksiyel bir kablonun içinde yer alan gümüş, platin veya bakır tel gibi metal bir tel üzerine iyon-seçici membranın doğrudan kaplanmasıyla yapılan basit bir yapıya sahiptir. Bu elektrotlar uygun miktarlarda membran çözeltisine (PVC, iyonofor, plastikleştirici, iletkenlik arttırıcı ve THF, siklohekzan gibi organik çözücü) platin gibi inert bir telin daldırılıp çıkartılmasıyla da hazırlanmaktadır. Bu işlemin sonunda çözücü buharlaştıktan sonra platin tel iyonoforun bulunduğu PVC membranla kaplanmaktadır (Armstrong ve Horvai 1990).

Bu elektrotlar geleneksel iyon-seçici elektrotlarla karşılaştırıldığında birçok avantaja sahiptir. Bunlar; dayanıklılık, yapım kolaylığı ve sıklıkla ana iyona karşı yüksek seçiciliktir. Ancak bu elektrotların cevap tekrarlanabilirliği kötü olabilir. Çünkü, çözelti içinde membranın dengeye gelmesi membran kalınlığına bağlı olarak belirli bir süre gerektirebilir. Ayrıca, membran bileşenleri az da olsa membrandan sızdığı için ve su,

membran içinde absorbe olduğu için elektrotların verdiği cevaplarda belirli bir derecede sapma görülebilir. İnce sulu bir tabaka veya hava kalmasının yol açtığı temassızlık nedeniyle CWE'lar membran ve iç metal yüzeyinin arasında potansiyel kararsızlıklar yaşanabilir. Öte yandan CWE'lar düşük gözlenebilme sınırı, daha az maliyet, ve mekanik kararlılığa sahip olması, küçültülerek hücre içi veya in-vivo çalışmalarda elektrokimyasal ölçümleri yapabilmeye olanak sağlaması gibi avantajları bulunmaktadır (Abbas ve Zahran 2005).

Kaplanmış Pt disk elektrot *(CPtE)* hazırlamak için; 1 mm yarıçapında platin (Pt) tel temizlemek amacıyla, HNO_3 ile yıkanır ve bir gece boyunca kurutulur. Bu tel, 10 cm uzunluğunda ve 3 mm çapında ısıya dayanıklı cam borunun ucuna daldırılır. Telin bir ucu ısıtılarak cam içine kapatılır. Daha sonra tel kesiti ortaya çıkana kadar zımpara ile parlatılır. Elektrik bağlantısı Pt telin diğer ucuna bakır bir tel ile sağlanır. Pt disk elektrodun çalışma yüzeyi önce 100 nm Al_2O_3 temizleme çözeltileri ile parlatılır, daha sonra saf suda ultrasonik banyoda bekletilir ve havada kurutulur. Membran çözeltisi toz PVC, plastikleştirici ve iyonoforun THF'de iyice çözülmesiyle hazırlanır. Yağlı konsantre bir karışım elde edilene kadar oluşan karışım ortam sıcaklığında yavaşça buharlaştırılır. Disk daha sonra her daldırma arasında birkaç dakika olacak şekilde birkaç kez membran çözeltisine daldırılarak kaplanır. Gece boyunca kurumaya bırakılır ve Pt yüzeyinde membran oluşturulur (Ghanei-Motlagh vd. 2011).

Kaplanmış grafit elektrot (CGE) hazırlanmak için 5 mm çapında ve 15 mm uzunluğunda spektroskopik saflıkta grafit parlatılır ve bakır (Cu) tel elektrodun bir ucuna yapıştırılır. Uygun miktarlarda membran bileşenlerinin THF'de çözülmesiyle hazırlanan membran çözeltisinin içine grafit çubuğun diğer ucu daldırılır ve gece boyunca kurutulur. Çözücü buharlaştıktan sonra, ince PVC tabakası grafit elektrot yüzeyinde oluşturulmuş olunur. Elektrot daha sonra epoksi reçineli cam boru içerisine daldırılır. Böylece grafit yüzeyde membran oluşturulur (Singh vd. 2013).

Camsı karbon elektrot (GCE) ise, şu şekilde hazırlanır; ilk olarak çalışılacak camsı karbon yüzey alümina (0,005 μm) ile parlatılır ve önce saf su, sonra THF ile yüzey temizlenir. GCE yüzeyi, önceden hazırlanmış olan membran çözeltisine daldırılır ve yüzey yukarı gelecek şekilde tutularak gece boyunca bekletilir, kuruması sağlanır (Beheshti ve Amini 2007).

İç dolgu çözeltili PVC membran elektrotlarda iç referans çözeltisinden dolayı ortaya çıkan bazı kısıtlamalar, dikey pozisyondaki çalışma ihtiyacı, iç dolgu çözeltisinin buharlaşması ve sıklıkla yapılan bakım gereksinimleri gibi bazı durumlar, yüzeyi kaplanmış bütün polimer membran elektrotlar kullanılırken söz konusu değildir (Lu vd. 2004).

2.5.2.2 Karbon pasta elektrotlar (CPE)

Karbon pasta elektrotlar (CPE), elektrot yapımında uygun malzemeler olarak 1970 li yılların ortalarından beri kullanılmıştır. Bu elektrotların genellikle seçici etki göstermesinin nedeni, yüzeydeki grafit tozu ve parafin yağı karışımıdır. Bu elektrotlara kimyasal olarak modifiye edilmiş karbon pasta elektrotlar (CMCPE) da denmektedir. Karbon pasta elektrotların yapımı kolaydır, taşınabilir, sağlam ve ekonomiktirler. Daha önce kullanılan CPE'leri de pastanın dış tabakasının kaldırılmasıyla ve elektrot yüzeyinin tekrar düzeltilmesiyle karbon pastalar yenilenebilir ve kararlı elektrokimyasal cevap gösterirler (Gismera vd. 2004). Polimer membranlara dayanan iyon-seçici elektrotlarla karşılaştırıldığı zaman çok düşük ohmik direnç ve yüksek kararlı cevaba sahiptirler (Shamsipur vd. 2001).

Karbon pastanın doldurulması için elektrot gövdesi olarak, bir ucunda 7,0 mm çapında, 3,5 mm derinliğinde delik bulunan 12 cm uzunluğunda teflon tutucu kullanılır. Paslanmaz çelik çubuktan tutucunun merkezine doğru elektriksel iletim sağlanır. Modifiye pasta; iyonoforun, yüksek saflıktaki grafit tozunun asetonla karıştırılmasıyla hazırlanır. Karışım homojenize edilir ve asetonun buharlaşması için oda sıcaklığında bekletilir. Daha sonra plastikleştirici eklenir ve dikkatlice karıştırılarak tekrar homojenize edilir. Pasta daha sonra elektrodun ucundaki deliğe yerleştirilir. Parlak bir

görünüm elde edilene kadar karbon pasta kağıt üzerinde dairesel hareketlerle düzeltilir ve direk potansiyometrik ölçümlerde kullanılabilir (Issa vd. 2012).

2.6 İyon-Seçici PVC Membran Elektrot Bileşenleri

Membranlar; polimer membran iyon-seçici elektrotların en önemli kısmını oluşturmaktadır. Membran; kontrollü geçirgenliğe sahip, iki çözeltiyi birbirinden ayıran yarı-geçirgen maddeden oluşan kesiksiz bir tabakadır. Memran İSE'lerin iç bileşenlerini numune çözeltisinden ayırır. Bir iyon-seçici elektrotun membranı bütün elektrotun seçiciliğinden ve potansiyel cevabından sorumludur. Elektrotların membranları homojen olarak düşünülebilir. Ancak gerçek membran genellikle yüzeyinde homojen olmayan kısımlar içerir ve kullanılan materyaller ve hazırlama metotları ile ilgilidir. Homojen olmayan bölgeler çok az yüklü aktif merkez veya çok fazla aktif merkez içeren düşük dielektrik sabitli polimerik bölgeler içerirler. Plastikleştirilmiş sıvı membranların yüzey kısımları aktif merkezler bakımından fakir ve plastikleştirici ya da sızmış safsızlıklar bakımından zengindir. Membrandaki bu homojen olmayan kısımda; iyonofor, iyon değiştirici, polimer madde ve plastikleştirici bulunur.

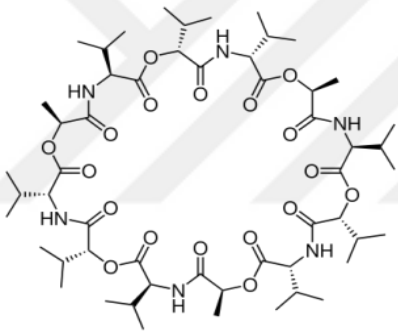
Polimerik membran temelli iyon-seçici elektrotların çoğu, polimerik matriks, iyonofor, iyon değiştirici ve membran çözücüsünden oluşur. Bu bileşenlerin yapısı ve miktarı sensörün özelliklerini belirler (Faridbod vd. 2008, Arnó 2012). Membran bileşenlerini şu şekilde sınıflandırabiliriz.

2.6.1 İyonofor (Membran aktif madde)

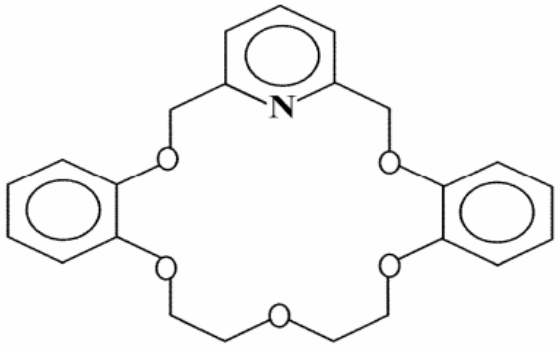
İyonoforlar, iyon-seçici membranların ana bileşenini oluştururlar. Elektrotun seçici davranan kısmı membrandır ve membranın da seçici davranan kısmı iyonofordur. İyonofor, hedefteki iyonun etrafını sarmak için yarı-boşluk veya boşluklar içeren ve molekül boyutlarına sahip olan bir iyon değiştirici veya nötral makrosiklik bileşik olabilir. Lipofilik özelliğe sahip, genellikle kompleksleştirici bileşendir. Kompleksleşmiş türlerin yüklerine bağlı olarak katyon-seçici iyonoforlar genellikle nötrdür, heteroatom ve tayin edilecek iyonla şelatlaşabilen fonksiyonel gruplar içeren

makrosiklik halkadan oluşur. Halka boyutu bozucu iyonun farklı iyon yarıçapına dayalı bir özelliğidir. Diğer iyonlara karşı iyon-seçici bir elektrodun farklı seçicilikleri, çeşitli iyon ve sensörlerde kullanılacak herhangi bir iyonofor arasındaki bağlanma kuvvetindeki farklılıklardan kaynaklandığı düşünülebilir. Kompleks oluşumu stokiyometrisi ve oluşan kompleksin sağlamlığı bileşik karakterizasyonu için oldukça önemlidir (Bakker vd. 1997).

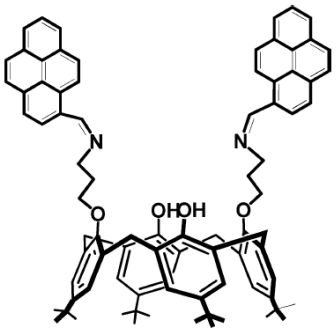
Günümüze kadar yapılan çalışmalarda birçok makrosiklik bileşikler (oligoamitler, porfirin türevleri, bazı doğal antibiyotikler, schiff bazı kompleksleri, kaliksarenler, taç eterler gibi) iyonofor olarak kullanılmıştır. Şekil 2.3'te bazı iyonofor örneklerinin kimyasal yapısı verilmiştir (Li vd. 2001, Tavakoli 2004, Faridbod vd. 2007, Ayanoğlu vd. 2015).



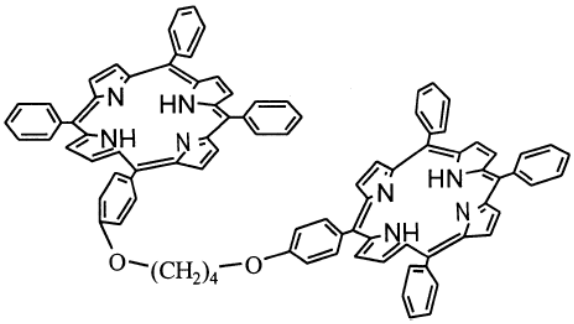
Valinomisin (antibiyotik)



Dibenzopyridino-18-Crown-6 (taç eter)



5,11,17,23-tetra-*tert*-bütil-25,27-bis(piren-1- il-metilimido-propoksi)-26,28-dihidroksi-kaliks[4]aren



Porfirin dimer

Şekil 2.3 İyon-seçici elektrot membranının hazırlanması için kullanılan bazı iyonofor çeşitleri

2.6.2 Polimer destek madde

İlk iyon-seçici elektrotlar, su ile karışmayan viskozitesi yüksek organik sıvılarda hazırlanmış iyonofor çözeltisi ve bu çözelti ile ıslatılmış filtre kağıdından yapılmaktaydı. Plastikleştirici PVC matriks, ilk olarak 1960-1970 yılları arasında bulunmuştur. Bu matriksin kullanılmasındaki avantaj membranın daha iyi mekanik özellikte olmasını sağlamaktır (Choi vd. 2005). Polimerlerin matriks olarak kullanılmasındaki en önemli faktör, camlaşma sıcaklığı ve membran bileşenlerinin çözünürlüğüdür. Polimer maddesinin polaritesinin düşük olması polimer iyonlarının membran fazında yeterince iyi dağılmasına engel olur. Bunun sonucunda da membran direnci yüksek olur. Lipofilik madde ilavesi de membran direncinde azalma meydana getirir. Bu durum elektroaktif türlerin membran içindeki çözünürlüğünü azaltır. Plastikleştirici ilave edilerek membran polaritesi ve iyonoforun membrandaki çözünürlüğü arttırılabilir. Diğer membran bileşenleri için, polimer destek madde ve plastikleştiriciler, lipofilik ortam sağlar. Aktif türlerin hareketliliğini, polimer hacim ve artan polimerik zincirinin esnekliğini sağlar. İyon-seçici elektrotların cevabını ve seçiciliğini, polarite ve lipofilik özellik gibi fiziksel ve kimyasal özellikler etkiler (Moody vd. 1970, Simon vd. 1993).

Polimer membranın hidrofobikliği, sensörün ömrü ve seçici geçirgenliği için önemlidir. Bu iyon-seçici elektrot membranların bileşenleri iç dolgu çözeltisine ve numune içine karışabilir. Bunu engellemek için, bazı durumlarda duyarlı bileşenlerin kovalent bağlanması önerilmiştir ve uygulanmıştır. Potansiyometrik iyon-seçici elektrotlarda poli(vinil klorür) (PVC) en yaygın olarak kullanılan polimer destek maddedir. Maliyeti ve mekaniksel özelliklerinden dolayı kullanışlıdır.

Bazı durumlarda PVC, sıvı membran iyon-seçici elektrotlar için uygun bir destek madde değildir. Bu durum iyon-seçici elektrotların diğer polimer destek maddelerini bulmak için araştırmacıları harekete geçirmiştir. PVC türevleri, silikon kauçukları, poliüretanlar, polistirenler ve metakrilatlar gibi bütün bu destek maddeler iyon-seçici elektrotlarda kullanılmıştır. Uygun elektrot cevabı için matrislerin tümü diğer sensör bileşenleri ile

uyumlu olmalıdır (Bakker vd. 1997, Malinowska vd. 2000, Johnson ve Bachas 2003, Qin ve Bakker 2004).

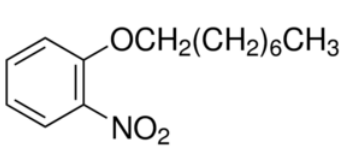
2.6.3 Plastikleştirici

Seçici elektrotlar için PVC-membranlar aslında plastiktir. Genellikle, membran elektrotların hazırlanması için farklı türde plastikleştiriciler kullanılır. Birçok plastikleştirici türü, plastik membranlar için katkı maddesi olarak kullanılır. İyon-seçici membran elektrotları hazırlamak için birçok plastikleştirici vardır. Plastik membranlar için yaygın olarak kullanılan plastikleştiricilerin yapısı şekil 2.4'te gösterilmiştir (Zareh 2010, Zareh 2012). Uygun plastikleştiricinin bazı temel özellikleri vardır: Plastikleştirici yeterli lipofiliklik göstermeli, membranda kristalleşme olmamalı, yükseltgenme olmamalı ve seçicilik özelliklerini yerine getirmelidir.

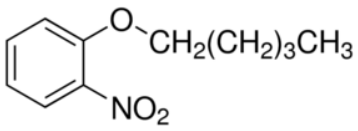
Bazen hiç iyonoforun kullanılmadığı membranlarda seçici özellik gösterebilir. Buna sebep bazı plastikleştiricilerin katyonik türler için iyon değiştirici gibi davranmasındandır (Eugster vd.1994, Zareh 2009).

Plastikleştirilmiş polimerik membran sensörlerinin geliştirilmesi ilerideki çalışmalar için atılmış büyük bir adımdır. Plastikleştirilmiş polimerler aslında çok viskoz sıvılardır, ve iyonoforların ve komplekslerinin yüksek difüzyon katsayı değerlerinden dolayı literatürde sıvı membranlar olarak bilinirler. İyon-seçici elektrotların polimerik membranının hazırlanmasında kullanılan plastikleştiriciler polimerle ve elektrodik bileşenle uyumlu olmalı ve ayrıca membran hazırlanmasında kullanılan tetrahidrofuran veya siklohekzan gibi çözücülerde çözülmelidir (Mihali ve Vaum 2012).

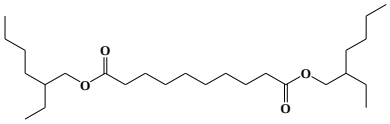
İyon transferinin uygun bir şekilde gerçekleşmesi için, membran polimer desteğin oda sıcaklığından daha düşük olan camsı geçiş sıcaklığına (Tg) sahip olmalıdır. Bu durum PVC-temelli membranlarda polimer destek ile genellikle ya *o*-nitrofenil oktil eter (*o*-NPOE) yada dioktil sebakat (DOS) (Şekil 2.4) gibi bir plastikleştiricinin karışmasıyla gerçekleştirilir (Moody vd. 1970, Fiedler ve Ruzicka 1973, Craggs vd. 1974, Bakker vd. 1997, Johnson ve Bachas 2003).



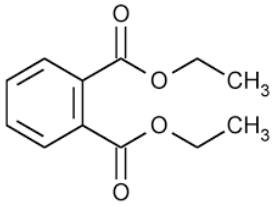
o-nitrofenil oktil eter



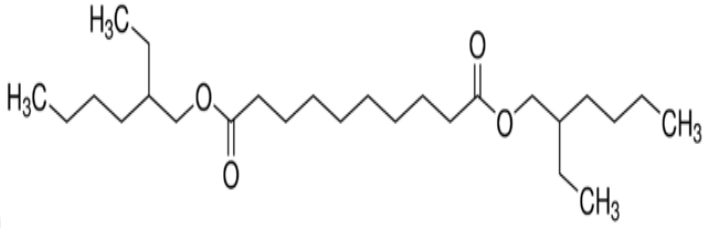
o-nitrofenil pentil eter



dioktil sebakat



Dietil ftalat



Bis(2-etilhekzil) sebakat

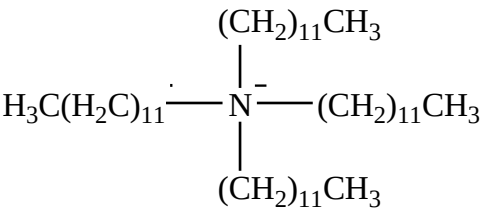
Şeki 2.4 İyon-seçici elektrot membranının hazırlanması için kullanılan bazı plastikleştirici türleri

2.6.4 İletkenlik arttırıcılar

İyon-seçici membranların iyon değiştirici özeliklerinin olmayışı, onların iyon-seçici elektrotlarda görev yapmasını önler. Nernst eşitliğine göre, analit çözeltisinde ve iyon-seçici elektrot membranında tayin edilen iyon aktivitelerinin birbirlerine orantılı olarak değişmesi durumunda potansiyel, membran fazı ile analit çözelti arasında tek bir tuzun dağılımından kaynaklanmasıyla sabit kalır. Numunelerin sadece basit elektrolitler içermesi durumunda, nötral iyonofor esaslı sıvı ve polimer membran elektrotlarda iyonik safsızlıkları ya da lipofilik iyon değiştiricileri içermeyen membranların, derişiminden bağımsız bir davranış göstermesi deneysel olarak ispatlanmıştır (Bühlmann vd. 1995). Nötral iyonoforlara dayanan katyon-seçici membranlar için tetrafenil borat türevi tuzların; anyon-seçici membranlar için lipofilik kuaterner amonyum tuzlarının kullanılması yaygınlaşmıştır. Bu tuzların derişimlerinin iyonofora göre ayarlanması membran seçiciliğinin geliştirilmesinde etkili olduğu görülmüştür (Eugster vd. 1991). Şekil 2.5'te anyonik ve katyonik olmak üzere iki çeşit iyon değiştirici gösteriliyor.

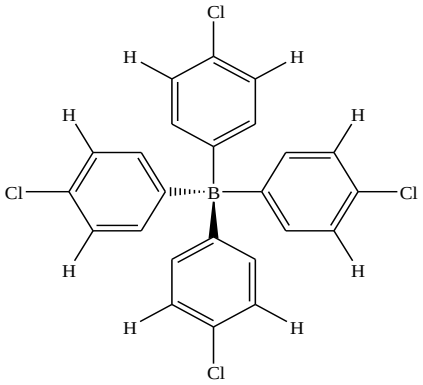
Katyonik katkı maddeleri olarak hekzadesilpiridinyum bromür (HDPB), hekzadesiltrimetilamonyum bromür (HTAP), trioktilmetilamonyum klorür (TOMACl) iken, anyonik katkı maddeleri olarak potasyum tetrakis (*p*-klorofenil)borat (KTPClPB), sodyum tetrakis-[3,5-bis(1,1,1,3,3,3-hekzafloro-2-metoksi-2-propil)fenil] borat (NaHFPB), sodyum tetrafenil borat (NaTPB), tetrakis(4-florofenil)borat, tetrakis[3,5-bis(triflorometil)fenil]borat (TFPB) lipofilik katkı maddeleri olarak kullanılan en önemli tuzlardır (Masadome ve Asano 1999, Cabrera vd. 2001, Katsu vd. 2002, Püntener vd. 2002, Ganjali vd. 2003a, Ganjali vd. 2003b, Ganjali vd. 2005, Peper vd. 2005, Faridbod vd. 2007).

Nötral iyonoforlu iyon-seçici elektrotlarda kıyaslandığında, yüklü iyonoforlu iyon-seçici elektrotlar membranda iyonik bölgeler olmadan da analit iyonuna cevap verebilirler. Son zamanlarda, lipofilik iyonik bölgelerin kullanılmasıyla elektriksel olarak yüklü iyonoforlara dayanan membranların seçiciliklerinin geliştirileceği düşünülmüştür. Analit iyonu ile aynı yükte ve işarette iyonik bölgeler eklenerek tek yüklü iyonofor esaslı elektrot için, tek yüklü analit iyonu seçiciliklerinin geliştirilebileceği belirtilmiştir. Son zamanlarda, yüklü iyonoforların ve tek yüklü bozucu iyonların varlığında, analite zıt yükteki iyonik bölgelerin kullanılmasıyla çok yüklü iyonlar için yüksek bir seçicilik oluşacağı gözlenmiştir. Aynı şekilde, analit ile zıt yükteki iyonik bölgeler, analitle aynı yükteki bozucu iyonlara oranla analit iyonlarıyla daha düşük stokiyometride kompleksler oluştururlarsa, bu iyonik bölgeler yüklü taşıyıcı bazlı iyon-seçici elektrotların seçiciliğinin gelişmesini sağlarlar (Bakker vd. 1999).



Tetradodesil amonyum katyon

($TDDA^+$)



Tetrakis (4-klorofenil)borat anyon

($TpClPB^-$)

Şekil 2.5 İyon-seçici elektrot membranının hazırlanması için kullanılan bazı iletkenlik arttırıcı türleri

2.6.5 Karbon nanotüpler

Karbon nanotüpler önemli elektronik ve mekanik özelliklere sahip nano yapılardır (Koç 2003). Nanomateryal olarak adlandırılan grafen, fulleren, nanotüp, nanoelmas ve nanoçubuk karbon ailesinin birer parçasıdır ve birçok farklı alanlarda araştırmacıların gözdesi halide gelmiştir.

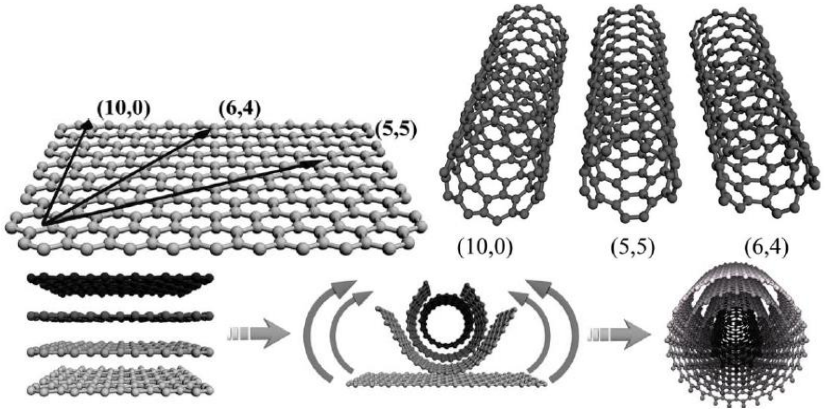
1991 yılında Iijima tarafından keşfedilen karbon nanotüpler, ark boşalım sentezi esnasında yüksek çözünürlüklü elektron mikroskobu ile karakterize edilmiştir. Bir karbon nanotüp, karbondan yapılmış, nanometre ölçeğinde bir çapa sahip olan boru şekilli bir yapıdır. Karbon nanotüpler, uzunluk, kalınlık, sarmal türünde ve katman sayıları bakımından farklı birçok yapıya sahiptir. Karbon nanotüp, grafitin bal peteğine benzer, sp^2 dizilimindeki atom düzleminin bir silindir üzerine kusursuzca kesiksiz olarak sarılmış şekli gibi düşünülebilir. Bu sarılım tek bir silindirik yapıya sahipse oluşan yapı tek duvarlı karbon nanotüp (TDKNT), eş merkezli olacak şekilde birden çok grafen levhanın iç içe geçmesiyle oluşan yapı ise çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT) olarak isimlendirilir (Şekil 2.6). Aynı grafit levhadan oluşmalarına rağmen metalik yada yarı iletkenlik gibi farklı özelliklerine bağlı olarak elektriksel özellikleri farklıdır. Çok duvarlı karbon nanotüp ve tek duvarlı karbon nanotüp arasında çeşitli

farklılıklar vardır ve bunlar çizelge 2.1'de özetlenmiştir (Iijima 1991, Foldvari ve Bagonluri 2008, Socas-Rodriguez vd. 2014, Dinçer Kaya ve Doğan 2015).

Çizelge 2.1 Tek duvarlı karbon nanotüp ve çok duvarlı karbon nanotüp arasındaki farklılıklar

Tek duvarlı karbon nanotüp	**Çok duvarlı karbon nanotüp**
Tek tabakalı grafen	Çok tabakalı grafen
Sentez için katalizör gereklidir	Katalizör olmadan üretilebilir
Atmosferik koşul gerektirdiğinden sentez yapmak zordur	Sentez işlemi kolaydır
Saflık azdır	Saflık yüksektir
Modifikasyon boyunca bozulma şansı fazla	Bozulma şansı az çünkü oluştuğu zaman iyileştirmek zor
Vücutta daha az birikir	Vücutta daha fazla birikir
Kolayca bükülebilir ve daha esnektir.	Kolayca bükülemez
Grafen levhanın silindir vektörlerine bağlı, metalik yada yarıiletken davranış gösterir	Metalik davranış gösterir

Tek duvarlı karbon nanotüp ve çok duvarlı karbon nanotübün, nanoteknoloji, optik, elektronik, malzeme biliminin diğer alanları ve teknoloji için değerli olan alışılmadık özellikleri vardır. Kimyasal yapılarının sonucu ve yüksek yüzey-hacim oranı üstün özellikleridir (Iijima 1991, Arnó 2012).



Şekil 2.6 TDKNT ve ÇDKNT'lerin kimyasal yapısı

Karbon nanotüpler; genetik mühendisliğinde, ilaç kimyasında, biyomedikal uygulamalarda, yapay implantlarda, koruyucularda, teşhis araçlarında, katalizör ve biyosensör olarak çeşitli uygulamalarda, nanometrik boyutlardaki elektronik devrelerde ya da kuvvetlendirilmiş polimerik malzemelerde kullanılmaktadırlar (Koç 2003, Varshney 2014).

2.7 İyon-Seçici Elektrotların Performans Faktörleri

İSE karakteristiğini belirleyen birkaç seçici parametre vardır. Bu parametrelerin neler olduğu IUPAC tarafından aşağıda kısaca açıklanmıştır (Buck ve Lindner 1994).

2.7.1 Seçicilik

Bir iyon-seçici elektrodun performans özelliğini etkileyen en önemli özellik seçiciliktir. Seçicilik, bir numune içerisinde uygun bir tayinin yapılıp yapılamayacağının bir ölçüsüdür. Bir iyona duyarlı seçici bir elektrot bu iyona cevap verirken çözeltide bulunan diğer türlere de az ya da çok cevap verebilir. Bu durum, çözelti ortamında bulunan diğer türlerin, seçici iyona fiziksel ve kimyasal olarak benzemesi durumunda söz konusudur. Genellikle bozucu etki yapan türün olduğu ortamda, primer iyon olarak adlandırılan tayin edilecek türe karşı duyarlılığın nasıl olduğu bilinmelidir. Bir deney çözeltisi iyon-seçici elektrodun tersinir olarak cevap verdiği iyonlardan başka türler içerebilir. Burada, elektriksel potansiyeldeki değişim membranın diğer türlere olan seçiciliğine de bağlı olabilir. Bir iyon-seçici elektrot için en uygun seçicilik sınırı iyonoforun bozucu türlerle etkileşmediği sadece analit iyona bağlandığı zaman elde edilir. Fakat, çoğu analit için böyle sihirli bir iyonofor bulunamamaktadır. Çoğu zaman iyon-seçici elektrotların seçicilikleri iyonoforun seçiciliği ile sınırlıdır (Ren 1999).

Bir türe karşı seçiciliği olan elektrotlarda analitik performans özelliklerinin belirlenmesinde önemli parametrelerden biri de elektrodun seçicilik katsayısının belirlenmesidir (Ren 1999). İSE'ların potansiyometrik seçicilik katsayıları, ortamda farklı iyonik türlerin varlığında, analit iyonuna karşı cevabının nicel ifadesidir. İyon-

seçici elektrotların seçicilik katsayılarını doğru bir şekilde belirlemek için birçok çalışma yapılmıştır (Umezawa 1990).

2.7.1.1 Seçicilik katsayısı belirleme yöntemleri

İyon-seçici elektrotların potansiyometrik seçicilik katsayıları tayin etme yöntemleri üzerinde IUPAC'ın ilk önerileri 1976 yılında 'İyon-Seçici Elektrotların Terminolojisi için Öneriler' adlı yayının bir bölümü olarak yayınlanmıştır (Rechnitz vd. 1969).

- **Ayrı çözelti yöntemi**

Bu yöntemde, potansiyel oluşturan iyonlardan yalnızca birini içeren çözeltide elektrot potansiyeli ölçülür. Bu nedenle hem analit iyonun hem de bozucu iyonun ayrı ayrı çözeltileri hazırlanır. Bu yöntemler Nicolsky-Eisenman eşitliğine aykırı olmamakla birlikte, iyonlardan her ikisi de çözeltide bulunduğu zaman uygun değildir. Ayrıca, ayrı çözelti metotlarının uygulanabilmesi için ilgilenilen her analit ve bozucu iyonun Nernst cevap eğimi vermesi gerekmektedir. Yani ayrı çözelti metotları Nicolsky-Eisenman eşitliğine bağlıdır. İyon-seçici elektrot Nernst cevabı gösterirse, seçicilik katsayısı kalibrasyon eğrisinin Nernst cevabı gösteren kısmından direkt hesaplanır. Bu metot ikiye ayrılmaktadır:

Eşit Aktiviteler Metodu ($a_i = a_j$) (SSM):

Analit iyonun (*i*) ve bozucu iyonun (*j*) aynı aktivitede ($a_i = a_j$) çözeltileri hazırlanır. İyon-seçici bir elektrot ve referans elektrot içeren hücre ile bu iki çözeltinin potansiyelleri ayrı ayrı ölçülür. Seçicilik katsayısı, ölçülen elektrot potansiyel değerleri E_i ve E_j'den, aşağıdaki eşitlikle (Eşitlik 2.3) hesaplanabilir.

$$Logk_{IJ} = \left(E_j - E_i\right) zF/2{,}303RT \qquad (2.3)$$

Eşit Potansiyeller Metodu ($E_i = E_j$) (SSM):

Elektrot potansiyeli ölçümleri, yine analit ve bozucu iyonların iki ayrı seri çözeltilerinde yapılır. Aynı elektrot potansiyeli değerini veren analit (*i*) ve bozucu iyon (*j*) aktivitelerinden yararlanarak aşağıdaki eşitlikten (Eşitlik 2.4) seçicilik katsayısı hesaplanır.

$$k_{ij} = a_i / (a_j)^{zi/zj} \qquad (2.4)$$

Ayrı çözelti metotları seçicilik katsayılarının belirlenmesi için kolaydır ve farklı aktivite ve potansiyellerde belirlenen seçicilik katsayısı değerlerini verir. Fakat, genellikle pratik uygulamalarda analit ve bozucu iyonlar çözeltide eşzamanlı olarak bulunduklarından, elektrot, iyonların eşzamanlı etkileri altında iyonların tek başlarına bulunduğu zamankinden daha farklı davranış göstermektedir. Bundan dolayı, ayrı çözelti yöntemleriyle elde edilen sonuçlar çok güvenilir değildir. Bununla birlikte birçok araştırmacı farklı şartlar altında (analit ve bozucu iyonların farklı aktiviteleri, uygulanan metotların farklılığı...vb) belirlenen seçicilik katsayıları arasında bazı farklılıklar bulmuşlardır. Buna göre seçicilik katsayısı fiziksel bir sabit değil, deneysel şartlara göre değişen bir değerdir.

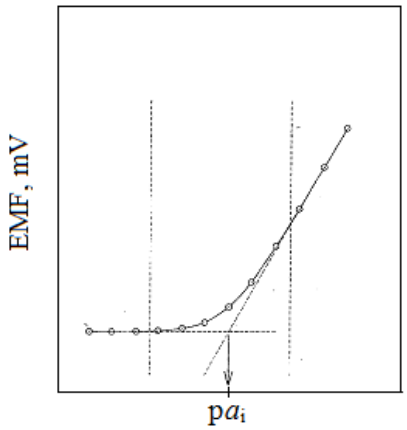
- **Karışık çözelti metotları**

Hem analit hem de bozucu iyonların her ikisini de içeren çözeltilerde elektrot potansiyeli ölçümleri yapılır. Bu metotların uygulanabilmesi için de analit ve bozucu iyonların Nernst cevabı vermesi gerekmektedir. Ayrıca, ölçümler sabit sıcaklıkta (20 °C) yapılmalıdır. Bu metotlarla hesaplanan seçicilik katsayısı değerleri analitik olarak daha doğru değerlerdir. Sabit bozucu metodu, sabit analit metodu ve iki çözelti metodu olmak üzere bu yöntem üçe ayrılır.

Sabit Bozucu Metodu (FIM)

Bu metot 1975 yılında IUPAC tarafından önerilmiştir. Bir İSE ve bir referans elektrot içeren hücrenin potansiyeli, değişen aktivitelerde analit iyonlarını (a_i) sabit aktivitede bozucu iyonları (a_j) içeren bir seri çözeltide ölçülür. Elde edilen potansiyel değerleri analit iyon aktivitesine karşı grafiğe geçirilir (Şekil 2.7). Elde edilen eğrinin doğrusal kısımlarının ekstrapolasyonu sonucu bulunan kesişme noktası analit iyon aktivitesini (a_i) vermektedir ve aşağıdaki eşitlikte (Eşitlik 2.5) yerine konularak seçicilik katsayısının hesaplanmasında kullanılır:

$$k_{ij} = a_i / (a_j)^{zi/zj} \tag{2.5}$$



Şekil 2.7 Sabit bozucu metodu ile seçicilik katsayısının belirlenmesi

Sabit Analit Metodu (FPM)

Analit iyon aktivitesinin (a_i) sabit olduğu, bozucu iyon aktivitesinin (a_j) değiştiği çözeltilerde bir İSE ve bir referans elektrot içeren hücrenin EMF'i ölçülür. Elde edilen potansiyel değerleri bozucu iyon aktivitesine karşı grafiğe geçirilir. Grafikten elde edilen bozucu iyon aktivite değeri ile seçicilik katsayısı aşağıdaki eşitlikten (Eşitlik 2.6) hesaplanabilir:

$$k_{ij} = a_i / (a_j)^{zi/zj} \tag{2.6}$$

İki Çözelti Metodu

Bu metot genellikle karışık çözelti metodu olarak adlandırılır ve geniş bir alanda uygulanır. Metodun iki çözelti metodu diye adlandırılmasının nedeni, diğer karışık çözelti metotlarından ayrılması gerekliliğidir. Bu metodun uygulamasında öncelikle analit iyonun saf çözeltisinin potansiyeli ölçülür. (E_i) Daha sonra analit ve bozucu iyonların her ikisinide içeren çözeltinin potansiyeli ölçülür. (E_{i+j}) Burada her iki çözeltideki analit iyon aktivitesinin aynı olmasına dikkat edilmelidir. Seçicilik katsayısı bu iki potansiyel farkı değerinin ($\Delta E = E_{i+j} - E_i$) aşağıdaki eşitlikte (Eşitlik 2.7) yerine konulmasıyla hesaplanabilir.

$$k_{ij} = a_i / (a_i)^{zi/zj} \, (10^{\Delta E \, zi \, F \, / \, 2{,}303 \, RT} - 1) \qquad (2.7)$$

Söz konusu iyon seçicilik katsayısı eşitlikten hesaplanabileceği gibi eşitliğin sağ tarafındaki $10^{(-\Delta E / S)}$ değerleri $a_j^{zi/zj} / a_i$ oranlarına karşı grafiğe geçirildiğinde y-eksenini kesim noktası 1 olan doğru elde edilir. Bu doğrunun eğiminden, bozucu etkisi araştırılan iyonun seçicilik katsayısı hesaplanır.

- **Eş Potansiyel Metodu (MPM)**

Eş potansiyel metodunun uygulamasında analit iyonun referans çözeltisi kullanılır ve seçicilik katsayısı referans çözeltide aynı potansiyel değişimini veren analit iyon konsantrasyonunun bozucu iyon konsantrasyonuna oranı olarak tanımlanabilir. Önerilen metotla seçicilik katsayısının belirlenmesi için, öncelikle belirli konsantrasyonda analit iyonu içeren iki özdeş çözelti referans çözelti olarak kullanılır. Bu referans çözeltilerden birine sabit konsantrasyonda analit iyon çözeltisi yavaş yavaş ilave edilirken potansiyeldeki değişim ölçülür. Sonra diğer referans çözeltiye bozucu iyon çözeltisi adım adım ilave edilerek aynı potansiyel değişimi elde edilir. Potansiyeldeki değişim; ΔEMF, bu iki eğri üzerinde eşlenir ve bu değer her iki durumda da aynı olmalıdır. Bu eş

potansiyel değerindeki analit ve bozucu iyonların aktivite değerlerinden seçicilik katsayısı aşağıdaki eşitlikle (Eşitlik 2.8) hesaplanır (Güneş 2004).

$$k_{ij} = \Delta a_i / a_j$$

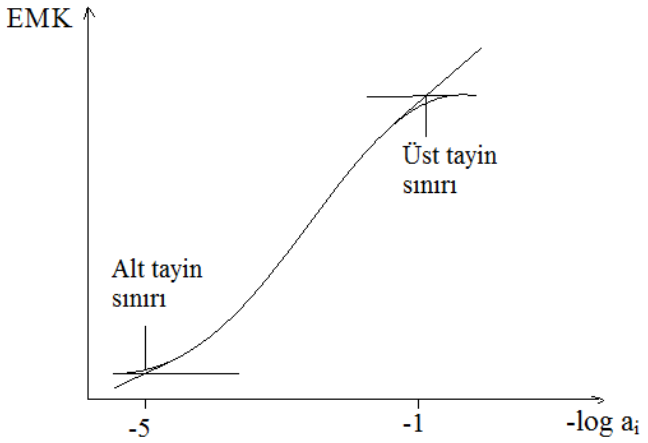
$$\Delta a_i = a_i' - a_i \qquad (2.8)$$

2.7.2 Duyarlılık

İSE'larda bir elektrodun duyarlılığı kalibrasyon eğrisinin doğrusal kısmının eğimi olarak verilir. Bir başka deyişle, duyarlılık, birim aktivite başına sinyaldeki değişikliktir. Nernst eşitliğine göre, iyon-seçici elektrotlar cevap verirler (Eşitlik 2.1). Elektrot duyarlılığı analit iyonun artan yükü (zi) ile çarpıcı şekilde düşer. Tek yüklü bir iyonun her bir 10 kat aktivite değişimi için 59 mV civarında bir EMK değişimi gözlenir ve çift yüklü bir iyon için bunun yarısı beklenir. (Amemiya vd. 1998, Kormalı Ertürün 2006).

2.7.3 Doğrusal çalışma aralığı

Doğrusal çalışma aralığı bir hücrenin, potansiyel değişimine karşı çizilen iyonik aktivite cevabının logaritmasının grafiğinden elde edilen alt ve üst tayin sınırları (Şekil 2.8) arasında bulunan cevap aralığı bölgesidir (Buck ve Lindner 1994, Ayanoğlu 2014).

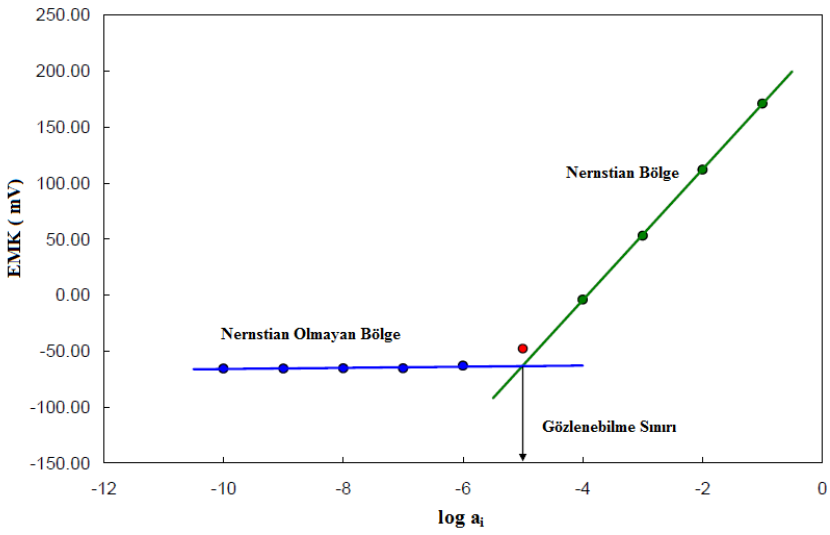


Şekil 2.8 İyon-seçici elektrotlarda tayin edilecek iyona karşı çizilen kalibrasyon grafiği

İSE için cevabının iyi olması bu aralığın mümkün olduğunca geniş olması istenir. Tipik olarak; İSE kalibrasyon eğrilerinde $1{,}0\times10^{-5}$ – $1{,}0\times10^{-1}$ M aralığında doğrusal bir cevap gözlenirken son yıllarda yapılan çalışmalar, bu doğrusal aralığı daha düşük derişim bölgesine doğru götürülmesi amaçlanmıştır (Amemiya vd. 1998).

2.7.4 Gözlenebilme sınırı

Düşük derişimlerde hücre EMK'nin ortalama EMK değerinden saptığı şartlar altındaki derişim, IUPAC tarafından gözlenebilme sınırı olarak tanımlanır (Buck ve Lindner 1994). Yani, kalibrasyon grafiğinin düşük derişim seviyesindeki doğrusal kısmı ile ara derişim bölgesindeki doğrusal kısmının ekstrapole edilmesi ile oluşan kesişme noktasından ilgili tür için elde edilen aktivite değeri gözlenebilme sınırıdır. Kalibrasyon grafiğindeki iki doğrusal bölge, Nernstian ve Nernstian olmayan kısımdan oluşur. Gözlenebilme sınırının grafiği şekil 2.9'da görülmektedir. Birçok ticari iyon-seçici elektrodun 10 mikromolar aralığında gözlenebilme sınırları vardır. Bazı İSE'lerin alt tayin sınırı ise bu aralıkta değildir. Bu yüzden pekçok önemli uygulama engellenmekte ve seçicilik katsayılarının güvenilir olarak tayin edilmesi önlenmektedir (Buck ve Lindner 1994, Comeau 2008).

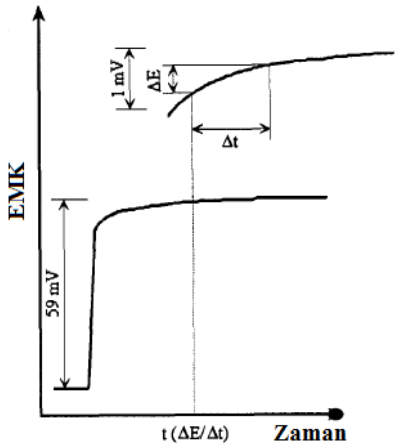


Şekil 2.9 IUPAC' a göre gözlenebilme sınırının belirlenmesi grafiği

İyonofor temelli membranlarla yapılan bazı uygulamaların, analit iyonların lipofilik karşı-iyonlarıyla beraber membrandan ekstraksiyonu, analit iyonların ve hidrofilik karşı-iyonların iç elektrolitten membran boyunca beraber difüzyonu ve analit iyonların membrandan numuneye benzer yükteki bozucularla karşılıklı diffüzyonu gibi şekillerde analit iyonların numuneye geçmesine neden olabileceği tartışılmıştır. Bu durum alt tayin sınırının daha düşük seviyeye getirilmesini engellemektedir (Kaplan 2007).

2.7.5 Cevap süresi

Cevap süresi, iyon-seçici elektrot ile referans elektrot numune çözeltisine daldırıldığı andan itibaren potansiyel kararlı hale gelinceye kadar geçen süredir (Şekil 2.10) (Keskin 2014). Kararlı hal değerine ulaşılmasından kasıt, eğimden beklenen potansiyel değerine ±1 mV yakınlıkta ulaşılması veya bu değerin % 90'nına ulaşmasıdır. Bu durumda elde edilen değer kararlı hal değerine ulaştığı anlamına gelir. Cevap süresi, potansiyometrik hücrede oluşan birçok olaydan etkilenmektedir. İSE membranının türü cevap süresini önemli ölçüde etkiler. Cam ve katı elektrotlar daha çabuk kararlı hale gelir böylelikle cevap süresi kısalır. Numune çözeltilerinin konsantrasyonlarındaki küçük değişiklikler ve numune çözeltisinin hacminin büyümesi homojen hale gelme süresini uzatacağından cevap süresinin uzamasına sebep olur. Bunun için etkin karıştırma işleminin yapılması gerekir. Karıştırma ne kadar uygun olursa cevap süresi o ölçüde kısalacaktır. Numune çözeltisinin konsantrasyonunun değiştirilme şekli ve potansiyometrik ölçme cihazının bileşenlerinin kalitesi cevap süresini etkiler. Yüksek sıcaklık, ortamda bulunan iyonların hareketliliğini artıracağı için cevap süresini uzatır. Bozucu iyonların varlığı da cevap süresini etkileyen önemli bir diğer etkendir.



Şekil 2.10 Cevap süresinin belirlenebilmesi için EMK-zaman grafiği (Buck ve Lindner 1994)

Cevap süresini etkileyen birçok faktör vardır. Bunlar; membranın tipi, derişimdeki değişimin büyüklüğü, deney çözeltisinin toplam hacmi ve karıştırma hızı, derişimin değiştirilme şekli, bozucu iyonlar, sıcaklık ve ölçme işlemini yapan potansiyometredir (Ayanoğlu 2014).

2.7.6 Ömür

İyon-seçici elektrotların performansını belirleyen en önemli faktörü ömrüdür. Bu elektrotların eğimlerinde çok fazla bir değişiklik olmadan uzun süre kullanılmaları beklenir. Elektrot ömrü; eğim ve doğrusal çalışma aralığındaki değişimle belirlenir. Membran bileşenlerinin çözeltiye sızması PVC membran elektrotların ömrünü etkiler (Dalkıran 2009). Ayrıca bu durum, alt tayin sınırlarının daha düşük seviyeye getirilmesini de engellemektedir.

2.8 Krom(VI)-Seçici Elektrotlarla İlgili Literatür Çalışmaları

Bu tez çalışması kapsamında hem iç dolgu çözeltili PVC membran elektrotlar hem de iç dolgu çözeltisiz yüzeyi kaplı krom (VI)-seçici elektrotlar hazırlandı. Bu konu ile ilgili bütün literatür çalışmaları incelendi.

Jain vd. (1995) tarafından yapılan bir çalışmada, katı membran sensör hazırlanmıştır. İyonofor olarak '*kurşun sülfat'* bileşiği kullanılmıştır. Değiştirici ve polistiren, çok ince toz elde etmek için 10:1 oranında karıştırılmış ve 6500-7000 psi basınç altında 90 ºC'de ısıtılmıştır. Elde edilen polistirenin uygun miktarı membran hazırlamak için kullanılmıştır. pH 7-10 aralığında ve 2,0× 10^{-5}- 1,0×10^{-1} M konsantrasyon aralığında 29,0 mV/pCrO_4'lık bir eğim ile kromat anyonu için 20 saniyede doğrusal bir cevap göstermiştir. Hazırlanan elektrot 1,0 M K_2CrO_4 çözeltisinde şartlandırılmıştır. Kromat-seçici elektrodun cevabı üzerine on sekiz farklı anyonun etkisi araştırılmış ve seçicilik katsayıları $\left(K_{i,j}^{pot}\right)$ anyonların derişimi 1,0×10^{-2} M olacak şekilde sabit bozucu yöntemi (FIM) ile hesaplanmış ve seçicilik sıralamalarının $S_2O_3^{2-}$ = $S_2O_8^{2-}$ > NO_3^- >ClO_4^- > MnO_4^- = BrO_3^- > VO_3^- = NO_2^- > Br^- = I^- > Cl^- = IO_3^-=IO_4^- = SO_4^{2-} = $C_2O_4^{2-}$ > SCN^- > PO_4^{3-} = $[Fe(CN)_6]^{4-}$ şeklinde olduğu görülmüştür. Elektrodun, elektrokaplama endüstrisinde çıkan artıklarda kromatın belirlenmesi için başarılı bir şekilde kullanıldığı belirtilmiştir.

Choi ve Moon (2001) tarafından yapılan bir çalışmada, destekli sıvı membran (SLM) iyon-seçici elektrot hazırlanmıştır. Krom(VI) iyonunun potansiyometrik tayini amacıyla 'Trioktilfosfin oksit (TOPO)' in iyonofor olarak kullanılmıştır. Çalışmada optimum membran bileşimi; 0,193 g TOPO, 1 mL *o*-nitrofenil oktil eter ve 0,5 g poli(vinil klorür) (PVC) olarak belirlenmiştir. pH 4,4-5,5 aralığında ve 1,0×10^{-6} 1,0×10^{-3} M konsantrasyon aralığında 19,6 mV eğimle 10 saniyede doğrusal bir cevap göstermiştir. İç dolgu çözeltisi olarak, toplam 2 mL olacak şekilde 1,0×10^{-3} M $K_2Cr_2O_7$- 2,0×10^{-3} M KCl karışımı kullanılmıştır. Bu önerilen elektrodun cevabı üzerine dört farklı anyonun etkisi araştırılmış ve seçicilik katsayıları $\left(K_{i,j}^{pot}\right)$ anyonların derişimi 1,0×10^{-3} M olacak şekilde sabit bozucu yöntemi (FIM) ile hesaplanmış ve seçicilik sıralamalarının Cl^- > NO_3^- > NO_2^- > SO_4^{2-} şeklinde olduğu görülmüştür.

Choi ve Moon (2004) tarafından yapılan diğer çalışmada ise, destekli sıvı membran (SLM) iyon-seçici elektrot hazırlanmıştır. Krom(VI) iyonunun potansiyometrik tayini amacıyla iyonofor olarak 'trikaprilmetil amonyum klorür (Aliquat336)' kullanılmıştır. Çalışmada optimum membran bileşimi; 0,5 g PVC, 1 mL *o*-NPOE, 0,169 mL

Aliquat336 olarak belirlenmiştir. Bu elektrodun, 3,5-6,0 pH aralığında ve $2{,}023\times10^{-5}$ – $1{,}0\times10^{-1}$ M konsantrasyon aralığında, 53,7±2 mV/p$HCrO_4$'lık bir eğimle $HCrO_4^-$ anyonuna lineer cevap gösterdiği rapor edilmiştir. Hazırlanan elektrotta, iç dolgu çözeltisi olarak, toplam 1 mL olacak şekilde $1{,}0\times10^{-6}$- $1{,}0\times10^{-3}$ M $K_2Cr_2O_7$ ve $1{,}0\times10^{-4}$ M KCl karışımı kullanılmıştır. Önerilen elektrodun, diğer anyonlara karşı seçicilikleri ayrı çözelti yöntemi (SSM) ve sabit bozucu yöntemi (FIM) ile hesaplanmış ve seçiciliklerinin sıralamasının: SSM için; $SCN^- > I^- > HCO_3^- > NO_3^- > NO_2^- > Cl^- > SO_4^{2-}$, FIM için; $SCN^- > HCO_3^- > I^- > NO_3^- > NO_2^- > Cl^- > SO_4^{2-}$ şeklinde olduğu görülmüştür. Önerilen bu elektrodun atıklarda Cr(VI) tayininde kullanılabileceği rapor edilmiştir.

Jain vd. (2005) tarafından yapılan bir çalışmada, kromat-seçici PVC membran elektrot hazırlanmıştır ve 'C-tiyofenkaliks[4]rezorsinaren' bileşiği iyonofor olarak kullanılmıştır. En iyi performans gösteren elektrodun membran bileşimi 2:66:120 mg (iyonofor: PVC: dibütilftalat(DBP)) olarak belirlenmiştir. Referans elektrot olarak, doymuş kalomel elektrot (DKE) kullanılmıştır. Elektrodun kromat iyonlarına verdiği potansiyometrik cevaplar DKE | iç dolgu çözeltisi, 0,1 M CrO_4^{2-} | membran | numune çözeltisi | DKE şeklinde elektrokimyasal bir hücre kullanılarak incelenmiştir. Bu elektrodun, 6,5-10,0 pH aralığında ve $5{,}6\times10^{-6}$ –$1{,}0\times10^{-1}$ M konsantrasyon aralığında, 29,0±0,2 mV/pCrO_4'lık bir eğimle kromat anyonuna lineer cevap gösterdiği rapor edilmiştir. İç dolgu çözeltisi olarak 0,1 M CrO_4^{2-} kullanılan kromat-seçici elektrot, 0,5 M CrO_4^{2-} çözeltisinde 2-3 gün şartlandırılmıştır. Kromat-seçici elektrodun cevabı üzerine on sekiz farklı anyonun etkisi araştırılmış ve seçicilik katsayıları, sabit bozucu yöntemi (FIM) ile hesaplanmış ve seçiciliklerinin sıralamasının $HSO_3^- > C_2O_4^{2-} > Cl^- > HCO_3^- > F^- > SO_4^{2-} > HPO_4^{2-} = SO_3^{2-} = NO_3^- > SCN^- = NO_2^- = CO_3^{2-} > S_2O_3^{2-} > N_3^- > Br^- > ClO_4^- > VO_3^- > MnO_4^-$ şeklinde olduğu görülmüştür. Raf ömrü yaklaşık 5 ay olarak belirlenen bu elektrot, kurşun (II) ile kromatın potansiyometrik titrasyonunda ve elektrokaplama atığında kromun belirlenmesinde başarılı bir şekilde kullanılmıştır.

Ardakani vd. (2005) tarafından yapılan bir çalışmada, kaplanmış-Pt tel PVC membran kromat-seçici elektrot hazırlanmış ve 'Bis(asetilasetonato)kadmiyum (II)' bileşiği iyonofor olarak kullanılmıştır. En iyi performans gösteren elektrodun membran oranı %

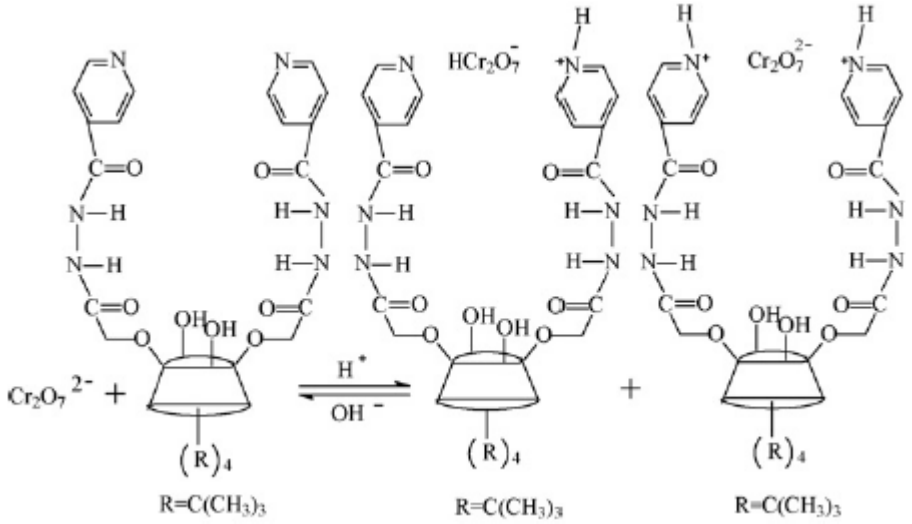
31 PVC, % 62 DBP, % 7 iyonofor olarak belirlenmiştir. Pt tel yüzeyinde membranın katılaşması için bir gece bekletilmiş ve elektrot su ile yıkanmıştır. Elektrodun kromat iyonlarına verdiği potansiyometrik cevaplar Hg, Hg_2Cl_2, KCl(doygun) || numune çözeltisi | PVC membran | Pt elektrot, şeklinde elektrokimyasal bir hücre kullanılarak incelenmiştir. pH 8-12 aralığında ve 2,5× 10^{-6}- 1,0×10^{-1} M konsantrasyon aralığında 28,8±0,5 mV/pCrO_4'lık bir eğimle kromat anyonu için 25 saniyeden daha az bir sürede doğrusal bir cevap göstermiştir. Hazırlanan elektrot kromat çözeltisinde şartlandırılmıştır. Elektrodun cevabı üzerine on sekiz farklı anyonun etkisi araştırılmış ve seçicilik katsayıları $\left(Log\ K_{i,j}^{pot}\right)$ sabit bozucu yöntemi (FIM) ile hesaplanmış ve seçicilik sıralamalarının I^- = SCN^- = ClO_4^- > $C_2O_4^{2-}$ = HCO_3^- > Salicylate$^-$ = $H_2PO_4^-$ > NO_3^- > ClO_3^- > CO_3^{2-} = MnO_4^- > Br^- > F^- > Cl^- > OAc^- > $S_2O_3^{2-}$ > PO_4^{3-} > SO_4^{2-} şeklinde olduğu görülmüştür. Önerilen bu elektrot, $Pb(NO_3)_2$ ile olan potansiyometrik titrasyonlarda ve atık su numunelerinde kromat iyonlarının belirlenmesi için indikatör elektrot olarak kullanılmıştır.

Choi vd. (2005) tarafından yapılan bir çalışmada, iyonofor içeren immobilize membran elektrot hazırlanmıştır ve '*N*,*N*,*N*,*N*-tetrakis(3-aminopropil)-1,4-bütandiamin (DABAm4)' bileşiği iyonofor olarak kullanılmıştır. Uygun elektrot membranı, 1,0 ml *o*-NPOE/g PVC ile DABAm4-immobilize membran elektrot kullanılarak hazırlanmıştır. pH 3,5-6,0 aralığında ve 2,16×10^{-6} – 1,0×10^{-1} M konsantrasyon aralığında 52,6±2 mV' luk bir eğim ile 1 saniyede doğrusal bir cevap göstermiştir. Hazırlanan elektrotta, iç dolgu çözeltisi olarak, toplam 1 mL olacak şekilde 1,0×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$ ve 1,0×10^{-4} M KCl karışımı kullanılmıştır. Önerilen elektrodun, diğer anyonlara karşı seçicilik katsayıları $\left(K_{i,j}^{pot}\right)$ anyonların derişimi 1,0×10^{-3} M olacak şekilde sabit bozucu yöntemi (FIM) ile hesaplanmış ve seçicilik sıralamalarının I^- > SCN^- > HCO_3^- > NO_3^- > NO_2^- > Cl^- > SO_4^{2-} şeklinde olduğu görülmüştür.

Singh vd. (2005) tarafından yapılan bir çalışmada, kromat-seçici PVC membran elektrot hazırlanmış ve krom(VI) iyonunun potansiyometrik tayini amacıyla iyonofor olarak 'diaza-12-crown-4 ve diaza-18-crown-6' gibi taç eterler kullanılmıştır. Çalışmada optimum membran oranları; % 1 iyonofor, % 66 plastikleştirici, % 33 PVC olarak

belirlenmiştir. pH 6,5-10,0 aralığında ve 5,0× 10^{-6}- 1,0×10^{-1} M konsantrasyon aralığında 29,6±0,2 mV/pCrO_4'lık bir eğim ile kromat anyonu için 10 saniyeden daha az bir sürede doğrusal cevap göstermiştir. Hazırlanan membran 2-3 gün 0,5 M kromat çözeltisinde şartlandırılmıştır. Raf ömrü 3 aydan fazla olan bu elektrotlar, kurşun (II) ile kromatın potansiyometrik titrasyonunda ve elektrokaplama atık suyunda krom (VI) nın belirlenmesinde başarılı bir şekilde kullanılmıştır.

Kormalı Ertürün vd. (2007) tarafından yapılan bir çalışmada, dikromat-seçici PVC membran elektrot hazırlanmıştır ve '5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25,27,-*bis*-(izoniazidilkarbonilmetoksi)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren' bileşiği iyonofor olarak kullanılmıştır. Çalışmada optimum membran oranları; % 2 iyonofor, % 68,3 plastikleştirici, % 29,7 PVC ve % 60 iletkenlik arttırıcı olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada çift temaslı Ag/AgCl referans elektrot kullanılmıştır. Elektrodun dikromat iyonlarına verdiği potansiyometrik cevaplar çift temaslı Ag/AgCl referans elektrot | analit çözeltisi | membran | 1,0×10^{-3} M $CaCl_2$ | AgCl|Ag şeklinde elektrokimyasal bir hücre kullanılarak incelenmiştir. pH 1,0'de, 1,0×10^{-7} M -1,0×10^{-1} M konsantrasyon aralığında 41,5±0,2 mV/pCr_2O_7'lık bir eğimle dikromat anyonu için 15-20 saniyede lineer cevap gösterdiği rapor edilmiştir. Hazırlanan elektrotta, iç dolgu çözeltisi olarak 1,0×10^{-3} M $CaCl_2$ çözeltisi kullanılmıştır ve 12 saat boyunca saf suda şartlandırılmaya bırakılmıştır. Bozucu iyonların polimer membran elektrodun cevabı üzerine etkisini incelemek amacıyla on farklı anyonun ve 17 farklı katyonun seçicilik katsayıları $\left(K_{A,B}^{pot}\right)$ sabit bozucu yöntemi (FIM) ile hesaplanmış ve seçiciliklerinin sıralamasının SCN^- > NO_2^- > ClO_4^- > Sitrat = $H_2PO_4^-$ = F^- > CH_3COO^- = Br^-= NO_3^- > SO_4^{2-} ve Li^+ = Ag^+ > Hg^{+2} > Cs^+ > NH_4^+ > K^+ > Pb^{+2} > Ca^{+2} = Co^{+2} > Mn^{+2} = Zn^{+2} > Ba^{+2} = Mg^{+2}=Ni^{+2}=Cu^{+2}=Cd^{+2} >Cr^{+3} şeklinde olduğu görülmüştür. Çalışmada hazırlanan dikromat-seçici elektrodun, dikromat anyonu ile cevap mekanizması şekil 2.9'da verilmiştir. Önerilen bu dikromat-seçici elektrot, $K_2Cr_2O_7$ ile Fe(II)'nin potansiyometrik titrasyonunda indikatör elektrot olarak başarılı bir şekilde uygulanmış ve ilaç numunelerinde Fe(II) miktarının belirlenmesi için kullanılmıştır. Çalışmanın sonuçları, bu konuda daha sonra yapılan birçok çalışma ile karşılaştırılmıştır.



Şekil 2.11 5,11,17,23-tetra-tert-butil-25,27,-bis-(izoniazidilkarbonilmetoksi)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren'in iyonofor olarak kullanıldığı dikromat-seçici elektrodun cevap mekanizması (Kormalı Ertürün vd. 2007)

Ardakani vd. (2008) tarafından yapılan bir çalışmada, kromat-seçici PVC membran elektrot hazırlanmış ve iyonofor olarak 'N, N' bütilen bis(salisiliden iminato) bakır(II)' kompleksi kullanılmıştır. Çalışmada optimum membran oranları; % 32,6 PVC, % 61 plastikleştirici, % 6 iyonofor ve % 0,4 iyonik katkı maddesi olarak belirlenmiştir. Membran çözeltisi; iyonofor, PVC, plastikleştirici olarak dioktil ftalat (DOP) ve iyonik katkı maddesi olarak trioktilmetil amonyumklorür (TOMAC) ile birlikte toplam ağırlığı 200 mg olacak şekilde 10 mL THF'de çözülerek elde edilmiştir. Referans elektrot olarak, doymuş kalomel elektrot kullanılmıştır (DKE). PVC membran elektrodun potansiyel ölçümleri Ag|AgCl|KCl (3 M) | iç dolgu çözeltisi ($1{,}0\times10^{-3}$ M K_2CrO_4) | PVC membran | numune çözeltisi || DKE şeklinde elektrokimyasal bir hücre kullanılarak incelenmiştir. 6,5-10,5 pH ve $3{,}0\times10^{-6}$ – $1{,}0\times10^{-1}$ M konsantrasyon aralığında 28,8±0,5 mV/ $pCrO_4$'lık bir eğimle kromat anyonu için 5-10 saniye arasında lineer cevap gösterdiği rapor edilmiştir. Hazırlanan PVC membran elektrotta iç dolgu çözeltisi olarak $1{,}0\times10^{-3}$ M K_2CrO_4 çözeltisi kullanılmıştır. Önerilen bu elektrot, ilk olarak 22 saat ve sonrasında 30-40 dakika $1{,}0\times10^{-3}$ M K_2CrO_4 çözeltisinde şartlandırılmıştır. Bu önerilen elektrodun cevabı üzerine on sekiz farklı anyonun etkisi araştırılmış ve seçicilik katsayıları $\left(logK^{pot}_{CrO_4^{2-},A^-}\right)$ sabit bozucu yöntemi (FIM) ile hesaplanmış ve seçiciliklerinin sıralamasının $I^- > NO_3^- = ClO_4^- > SCN^- >$ Salicylate$^-$ $> ClO_3^- > CN^- > Br^- >$

CO_3^{2-} > $S_2O_3^{2-}$ > MnO_4^- > $C_2O_4^{2-}$ > SO_4^{2-} = $Asetate^-$ > PO_4^{3-} > Cl^- > NO_2^- > F^- şeklinde olduğu görülmüştür. Önerilen bu kromat-seçici elektrot, Pb^{+2} ile kromatın potansiyometrik titrasyonunda ve atık suda kromatın belirlenebilesi için indikatör elektrot olarak başarılı bir şekilde kullanılabilmiştir.

Yari ve Bagheri (2009) tarafından yapılan bir çalışmada, dikromat-seçici PVC membran elektrot hazırlanmış ve '2-(4-dimetilaminostiril)-1-etilkinolinyumiyodür (QR)' bileşiği iyonofor olarak kullanılmıştır. 50 mg PVC, 100 mg plastikleştirici olarak kullanılan dioktilftalat (DOP), 1 mg iletkenlik arttırıcı olan tridodesilmetilamonyum nitrat (TDMA) ve 1 mg iyonofor (QR)' un 3 mL THF içerisinde çözünmesiyle membran çözeltisi elde edilmiştir. 3M KCl içeren Ag/AgCl elektrot, referans elektrot olarak kullanılmıştır. Ag/AgCl, KCl (3 M) | iç dolgu çözeltisi, $K_2Cr_2O_7$ ($2{,}0\times10^{-2}$ M) | PVC membran | numune çözeltisi | KCl (3 M), Ag/AgCl şeklinde elektrokimyasal bir hücre kullanılarak önerilen PVC membran elektrodun potansiyel ölçümleri incelenmiştir. Bu elektrodun pH 5,0'te, $5{,}2\times10^{-6}$ –$1{,}0\times10^{-1}$ M konsantrasyon aralığında 56,4±0,3 mV/ pCr_2O_7'lık bir eğimle 30 saniyeden daha kısa bir sürede dikromat anyonu için lineer cevap gösterdiği rapor edilmiştir. Hazırlanan elektrotta, iç dolgu çözeltisi olarak $2{,}0\times10^{-2}$ M $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi kullanılmıştır ve elektrot, 0,01 M $K_2Cr_2O_7$ ve pH=5,0 olan 0,1 M sitrat tamponu karışımında şartlandırılmıştır. Bozucu iyonların polimer membran elektrodun cevabı üzerine etkisini incelemek amacıyla derişimleri 0,01 M olan on altı farklı anyonun seçicilik katsayıları $\left(K_{A,B}^{pot}\right)$ sabit bozucu yöntemi (FIM) ile hesaplanmış ve seçicilik sıralamalarının CH_3COO^- = CN^- > $C_4H_5O_6^-$ > Br^- > CO_3^{2-} >F^- > NO_3^- = HPO_4^{2-} > PO_4^{3-} > Cl^- = BrO_3^- > SO_3^{2-} > IO_3^- > $S_2O_3^{2-}$ > SO_4^{2-} > $C_2O_4^{2-}$ şeklinde olduğu görülmüştür. Önerilen bu dikromat-seçici PVC membran elektrot standart Ag^+ çözeltisi ile dikromat çözeltisinin titrasyonunda ve birçok nehir, göl ve atık su numunelerinde Cr (VI) miktarının belirlenebilmesi için indikatör elektrot olarak başarılı bir şekilde kullanılabilmiştir.

Sanchez-Moreno vd. (2010) tarafından yapılan bir çalışmada, karbon pasta ve grafit-epoksi matris elektrotlar hazırlanmıştır ve '1,5-difenilkarbazit' bileşiği iyonofor olarak kullanılmıştır. Karbon pasta matris elektrot için, 1,5-difenilkarbazit ve grafit karışımı

üzerine parafin yağı (200 mg karışım için 50 mg parafin yağı) ilave edilmiştir ve macun haline gelene kadar karıştırılmıştır. Bu macun polipropilen bir borunun uç kısmından içeri sıkıştırılarak doldurulmuştur ve düzgün, pürüzsüz bir yüzey için elektrot kağıt yüzeyinde bastırılarak düzleştirilmiştir. Grafit-epoksi matris elektrot için, 220 mg epoksi reçine, 250 mg grafit ve 1,5-difenilkarbazit iyice karıştırıldıktan sonra 30 mg katılaştırıcı bu karışıma ilave edilmiştir. Elde edilen macun kıvamındaki karışım, metakrilat bir borunun içine yerleştirilmiştir. Bu elektrot yüzeyi saf su ile ıslatıldıktan sonra, ilk olarak P1000 zımpara kağıt ve sonra elmas kağıt ve parlatma kağıdı ile iyice düzleştirilmiştir. pH 3,0'te, $1{,}0\times10^{-6}$-$1{,}0\times10^{-2}$ M konsantrasyon aralığında, karbon pasta elektrot 56,5 mV'lik bir eğimle 23 saniyede, grafit-epoksi elektrot ise 59,7 mV eğimle 18 saniyede kromat anyonu için lineer cevap gösterdiği rapor edilmiştir. Hazırlanan elektrotlar $1{,}0\times10^{-4}$ M kromat çözeltisinde bekletilmiştir. Bozucu iyonların elektrotların cevabı üzerine etkisini incelemek amacıyla on üç farklı katyonun seçicilik katsayıları $\left(\log K_{Cr,M}\right)$ sabit bozucu yöntemi (FIM) ile hesaplanmış ve seçicilik sıralamalarının; karbon pasta elektrot için, $Ag^{+} > Hg^{2+} > Pb^{2+} > Cu^{2+} > NH_4^{+} = K^{+} > Ca^{2+} = Mg^{2+} = Cd^{2+} = Ni^{2+} = Zn^{2+} > Al^{3+} = Fe^{3+}$ grafit-epoksi elektrot için ise, $Hg^{2+} > Pb^{2+} > NH_4^{+} = K^{+} = Ag^{+} = Cu^{2+} > Ca^{2+} = Mg^{2+} = Cd^{2+} = Ni^{2+} = Zn^{2+} > Al^{3+} = Fe^{3+}$ şeklinde olduğu görülmüştür. Hazırlanan bu elektrotlar, potansiyometrik titrasyonlarda indikatör elektrot olarak ve Cr(VI) – Cr (III) içeren numunelerde Cr (VI) nın belirlenebilmesi için kullanılabilmiştir.

Rieck vd. (2010) tarafından yapılan bir çalışmada, mikro- ve nanoboyutta kromat-seçici PVC membran elektrotlar hazırlanmış ve 'Alikuat336' bileşiği iyonofor olarak kullanılmıştır. Çalışmada optimum membran oranı; % 7,7 Alikuat336, % 62,2 *o*-NPOE, % 31,1 PVC olarak belirlenmiştir. pH 3,9'da, 10-20 saniye zaman aralığında mikroboyuttaki iyon-seçici elektrot 58,6±5,6 mV/ $pHCrO_4$'lık bir eğim, nanoboyuttaki iyon-seçici elektrot ise 65,2±4,2 mV/ $pHCrO_4$'lık bir eğim göstermiştir. Bu önerilen elektrotların cevabı üzerine dokuz farklı anyonun etkisi araştırılmış ve seçicilik katsayıları $\left(logK_{A,B}\right)$ ayrı çözelti yöntemi (SSM) ile hesaplanmış ve seçiciliklerinin sıralamasının $SCN^{-} > I^{-} > NO_3^{-} > H_2PO_4^{-} \approx F^{-} > Cl^{-} \approx CH_3COO^{-} > SO_4^{2-} > SO_3^{2-}$ şeklinde olduğu görülmüştür.

Benvidi vd. (2011) tarafından yapılan bir çalışmada, kromat-seçici PVC membran elektrot hazırlanmış ve iyonofor olarak 'bakır(II)-bis(N-4-metilfenil-salisilidenaminato)' kompleksi kullanılmıştır. Optimum membran bileşimi, 31 mg PVC, 4 mg iyonofor, 4 mg hekzadesiltrimetil amonyum bromür (iletkenlik arttırıcı) ve 61 mg dibütil ftalat'ın (plastikleştirici) karıştırılarak 5 mL THF'de çözülmesiyle elde edilmiştir. Ag/AgCl elektrot, referans elektrot olarak kullanılmıştır. Ag|AgCl|KCl(doygun) | iç dolgu çözeltisi ($1{,}0\times10^{-3}$ M K_2CrO_4) | PVC membran | numune çözeltisi || KCl(doygun)|AgCl|Ag şeklinde elektrokimyasal bir hücre kullanılarak önerilen PVC membran elektrodun potansiyel ölçümleri incelenmiştir. Bu elektrodun, pH 6,0-9,0 ve konsantrasyon $2{,}0\times10^{-7}$–$1{,}5\times10^{-2}$ M aralığında 29,7± 0,4 mV/ $pCrO_4$'lık bir eğimle 10-20 saniye arasında bir sürede kromat anyonu için lineer cevap gösterdiği rapor edilmiştir. Hazırlanan elektrotta, iç dolgu çözeltisi olarak $1{,}0\times10^{-3}$ M K_2CrO_4 çözeltisi kullanılmıştır ve elektrot, $1{,}0\times10^{-2}$ M K_2CrO_4 çözeltisinde 12 saat şartlandırılmıştır. Bozucu iyonların polimer membran elektrodun cevabı üzerine etkisini incelemek amacıyla on dört farklı anyonun seçicilik katsayıları $\left(LogK_{A,B}\right)$ sabit bozucu yöntemi (FIM) ile hesaplanmış ve seçicilik sıralamalarının $I^- > HCO_3^- > NO_2^- > ClO_3^- > IO_3^- > SO_3^{2-} > CO_3^{2-} > SCN^- > Br^- > Cl^- > F^- > BrO_3^- > CN^- > SO_4^{2-}$ şeklinde olduğu görülmüştür. Hazırlanan bu kromat-seçici elektrot, $Pb(NO_3)_2$ yada $Tl(NO_3)$ ile kromat iyonu çözeltilerinin potansiyometrik titrasyonunda indikatör elektrot olarak ve ayrıca önerilen bu elektrot standart ekleme metoduyla, alaşım, musluk suyu, kuyu suyu gibi gerçek numunelerde kromat iyonlarının belirlenmesinde kullanılmıştır.

Ganjali vd. (2011) tarafından yapılan bir çalışmada, nano-kompozit elektrot hazırlanmıştır ve iyonofor olarak 'evropiyum ß-diketon kompleks' bileşiği kullanılmıştır. Nano-kompozit elektrot için, % 5 çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT), % 67 grafit, % 3 nano-silica ve % 15 oda sıcaklığında sıvı olan tuz grubu yani iyonik sıvı (RTIL), 1-n-bütil-3-metilimidazolyum tetrafloroborat $[bmim]BF_4$ ve %10 iyonofor (evropiyum ß-diketon kompleks) içeren karışım hazırlanmıştır. Homojen hale getirilen bu karışım, cam borunun ucuna hava boşlukları olmayacak şekilde sıkıştırılmış ve elektriksel temas için bakır bir tel borunun diğer ucundan içeri sokulmuştur. Bu elektrodun dış yüzeyi yumuşak bir zımpara kağıt ile düzleştirilmiştir. Referans elektrot olarak çift temaslı Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır. Ag, AgCl(k), KCl (3 M) || numune

çözeltisi | nano-kompozit karbon pasta elektrot şeklinde elektrokimyasal bir hücre kullanılarak önerilen elektrodun potansiyel ölçümleri incelenmiştir. Bu elektrodun, pH 6,5-10,5 aralığında ve $1{,}0\times10^{-7}$-$1{,}0\times10^{-2}$ M konsantrasyon aralığında, 20 saniye gibi kısa bir sürede 29,6±0,2 mV/ $pCrO_4$'lık bir eğimle kromat anyonu için lineer cevap gösterdiği rapor edilmiştir. Hazırlanan bu elektrot, 36 saat boyunca $1{,}0\times10^{-3}$ M K_2CrO_4 çözeltisinde şartlandırılmıştır. Bozucu iyonların karbon pasta elektrodun cevabı üzerine etkisini incelemek amacıyla on bir farklı anyonun seçicilik katsayıları $\left(K_{A,B}^{MPM}\right)$ eş potansiyel yöntemi (MPM) ile hesaplanmış ve seçicilik sıralamalarının $SO_4^{2-} > Br^- > I^- > CH_3COO^- > NO_2^- > Cl^- > SCN^- > H_2PO_4^- > NO_3^- > ClO_4^- = C_2O_4^{2-}$ şeklinde olduğu görülmüştür. Hazırlanan bu kromat nano-kompozit karbon pasta elektrot, krom elektrokaplama numunelerinin atık sularında kromat iyonunun konsantrasyonunun belirlenmesinde başarılı bir şekilde kullanılmıştır.

Ansari vd. (2012) tarafından yapılan bir çalışmada, çalışma elektrodu olarak grafit elektrot kullanılarak Cr(VI)-seçici katı elektrot hazırlanmış ve iyonofor olarak 'polipirol' iletken polimeri kullanılmıştır. pH 7,0'de, $1{,}0\times10^{-6}$ – $1{,}0\times10^{-1}$ M konsantrasyon aralığında 80 saniyede 26,55±0,2 mV/ $pCrO_4$'lık bir eğimle kromat anyonu için lineer cevap gösterdiği rapor edilmiştir. Üçlü elektrot sistemi kullanılarak pirolün elektropolimerizasyonuyla elektrot yüzeyi polimer kaplanmıştır ve elektrot yüzeyi $2{,}0\times10^{-2}$ M Cr(VI) çözeltisinde potansiyometrik çalışmalardan önce 3 saat boyunca şartlandırılmıştır. Bozucu iyonların katı elektrodun cevabı üzerine etkisini incelemek amacıyla on üç farklı anyonun seçicilik katsayıları $\left(K_{Cr(VI),I}^{pot}\right)$ ayrı çözelti yöntemi (SSM) ile hesaplanmış ve seçicilik sıralamalarının $CH_3COO^- > ClO_4^- > HCO_3^- > NO_3^- > NO_2^- > SO_4^{2-} > SCN^- > SO_3^{2-} > S_2O_3^{2-} > MnO_4^- > Cl^- > I^- > H_2PO_4^-$ şeklinde olduğu görülmüştür. Önerilen bu elektrot, musluk suyunda Cr(VI) iyonunun belirlenmesinde kullanılmıştır.

Ganjali vd. (2012) tarafından yapılan bir çalışmada, dikromat nano-kompozit karbon pasta elektrot hazırlanmış ve '8-hidroksikinolin alüminyum kompleksi ile modifiye edilmiş SBA-15' kimyasal bileşiği iyonofor olarak kullanılmıştır. Bu karbon pasta elektrot, % 5 çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT), % 55 grafit tozu, % 20 oda

sıcaklığında sıvı olan tuz grubu yani iyonik sıvı (RTIL), 1-n-bütil-3-metilimidazolyum tetrafloroborat [bmim]BF_4 ve % 20 modifiye edilmiş SBA-15 karışımdan oluşmuştur. Homojen hale getirilen bu karışım, cam borunun ucuna hava boşlukları olmayacak şekilde sıkıştırılmış ve elektriksel temas için bakır bir tel borunun diğer ucundan içeri sokulmuştur. Bu elektrodun dış yüzeyi yumuşak bir zımpara kağıt ile düzleştirilmiştir. Referans elektrot olarak çift temaslı Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır. Ag, AgCl(k), KCl (3 M) || numune çözeltisi | nano-kompozit karbon pasta yüzey | bakır tel şeklinde elektrokimyasal bir hücre kullanılarak önerilen elektrodun potansiyel ölçümleri incelenmiştir. Bu elektrodun, pH 4,0'te ve $1{,}0\times10^{-6}$-$1{,}0\times10^{-1}$ M konsantrasyon aralığında, yaklaşık 23 saniye gibi kısa bir sürede 28,6±0,3 mV/pCr_2O_7'lık bir eğimle dikromat anyonu için lineer cevap gösterdiği rapor edilmiştir. Hazırlanan bu elektrot, 48 saat boyunca $1{,}0\times10^{-3}$ M dikromat çözeltisinde şartlandırılmıştır. Bozucu iyonların karbon pasta elektrodun cevabı üzerine etkisini incelemek amacıyla on dört farklı anyonun seçicilik katsayıları $\left(logK_{A,X}^{MPM}\right)$ eş potansiyel yöntemi (MPM) ile hesaplanmış ve seçicilik sıralamalarının CrO_4^{2-} =ClO_3^- > ClO_4^- > S^{2-} = F^- > SO_4^{2-} = SCN^- > CN^- >I^- > Cl^- > HCO_3^- > HPO_4^{2-} = Br^- > NO_3^- şeklinde olduğu görülmüştür. Hazırlanan bu dikromat nano-kompozit karbon pasta elektrodun 8 haftadan daha fazla kararlı cevap gösterdiği belirlenmiştir.

Kurniasih vd. (2012) tarafından yapılan bir çalışmada, kaplanmış-tel membran elektrodu kromat-seçici elektrot olarak incelenmiş ve iyonofor olarak 'kitosan' kullanılmıştır. Çalışmada optimum membran oranı; % 4 kitosan, % 0,5 Aliquat 336-kromat, % 35 polivinilklorür (PVC) ve % 60,5 plastikleştirici (dioktilftalat) olarak belirlenmiştir. Bu karışım THF de çözülerek oda sıcaklığında bir gece bekletilmiş ve membran elde edilmiştir. Ag | AgCl | KCl (1 M) || numune çözeltisi ($1{,}0\times10^{-8}$-$1{,}0\times10^{-1}$ M K_2CrO_4) | PVC-kitosan membran | Pt elektrot şeklinde elektrokimyasal bir hücre kullanılarak önerilen elektrodun potansiyel ölçümleri incelenmiştir. Bu elektrodun, 5,0-9,0 çalışma pH aralığında ve $1{,}0\times10^{-6}$-$1{,}0\times10^{-1}$ M konsantrasyon aralığında 29,77±0,03 mV/pCrO_4'lık bir eğimle 20-40 saniye arasında bir sürede kromat anyonu için lineer cevap gösterdiği rapor edilmiştir. Platin tel üzerine kaplanan membran 1 M K_2CrO_4 çözeltisine daldırılmış ve 20 dakika şartlandırılmıştır. Bozucu iyonların kaplanmış-tel membran elektrodun cevabı üzerine etkisini incelemek amacıyla derişimleri $1{,}0\times10^{-3}$ M

olan üç farklı anyonun seçicilik katsayıları $\left(K_{CrO_4^{2-},X}^{pot}\right)$ sabit bozucu yöntemi (FIM) ile hesaplanmış ve seçicilik sıralamalarının CrO_4^{2-} > CH_3COO^- > $H_2PO_4^-$ > Cl^-şeklinde olduğu görülmüştür. Önerilen bu elektrot, su numunelerinde kromatın belirlenmesi için kullanılmıştır.

Nezamzadeh-Ejhieh ve Raja (2013a) tarafından yapılan bir çalışmada, kromat-seçici PVC membran elektrot hazırlanmış ve iyonofor olarak 'hekzadesiltrimetilamonyum-yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş zeolit (SMZ)' kullanılmıştır. Hekzadesiltrimetilamonyum bromür yüzey aktif madde kullanılarak zeolit modifiye edilmiş. Polietilen şişesinde, nanoklinoptilolit numunesi hekzadesiltrimetilamonyum bromür çözeltisiyle karıştırılmış ve çalkalanmıştır. Sonrasında bu karışım 15 dakika santrifüjlenmiştir. Bu çözelti süzüldükten sonra, katı çökelti saf su ile yıkanıp, bir gün boyunca açık havada kurutulmuştur. PVC membran elektrodu hazırlamak için, optimum membran bileşimi: 32 mg PVC, 64 mg dioktilftalat (platikleştirici) ve 4 mg SMZ (iyonofor) olarak belirlenmiştir. Bu karışım 1,5 mL THF de çözülerek, cam bir kaba dökülmüş ve çözücü yavaşça buharlaştırılarak membran elde edilmiştir. Cam bir boru yaklaşık 5 saniye kadar bu karışıma daldırılmış ve şeffaf olmayan 0,3 mm kalınlığında bir membran oluşturulmuştur. Sonra bu cam boru karışımdan çıkarılarak bir gün boyunca oda sıcaklığında bekletilmiştir. Ag/AgCl, KCl (3 M) | iç dolgu çözeltisi ($1{,}0\times10^{-2}$ M $Na_2CrO_4{\cdot}4H_2O$) | PVC membran elektrot | numune çözeltisi | Ag/AgCl, KCl (3 M) şeklinde elektrokimyasal bir hücre kullanılarak önerilen elektrodun potansiyel ölçümleri incelenmiştir. Önerilen bu elektrodun, 6,8-10,7 pH aralığında ve $5{,}0\times10^{-6}$-$1{,}0\times10^{-2}$ M konsantrasyon aralığında 5-10 saniye arasında kısa bir sürede 29,38±0,29 mV/pCrO_4'lık bir eğimle kromat anyonu için lineer cevap gösterdiği rapor edilmiştir. Hazırlanan PVC membran elektrotta iç dolgu çözeltisi olarak $1{,}0\times10^{-2}$ M $Na_2CrO_4{\cdot}4H_2O$ çözeltisi kullanılmıştır ve hazırlanan bu elektrot 2 saat boyunca $1{,}0\times10^{-2}$ M $Na_2CrO_4{\cdot}4H_2O$ çözeltisinde şartlandırılmıştır. Bozucu iyonların PVC membran elektrodun cevabı üzerine etkisini incelemek amacıyla derişimleri 0,01 M olan on farklı anyonun seçicilik katsayıları $\left(LogK_{A,B}^{pot}\right)$ sabit bozucu yöntemi (FIM) ve ayrı çözelti yöntemi (SSM) ile hesaplanmış, ve seçicilik sıralamalarının SSM için; Cl^- > OAc^- > I^- > CN^- > $C_2O_4^{2-}$> NO_3^- > CO_3^{2-} > ClO_4^- = Salicylate$^-$ > SO_4^{2-} , FIM için; Cl^- > NO_3^- > OAc^-

> SO_4^{2-} > I^- = ClO_4^- = Salicylate$^-$ > CO_3^{2-} > $C_2O_4^{2-}$ = CN^- şeklinde olduğu görülmüştür. Önerilen bu elektrot, kurşun (II) ile kromatın potansiyometrik titrasyonunda ve elektrokaplama atık suyunda kromun belirlenmesinde indikatör elektrot olarak başarılı bir şekilde kullanılmıştır.

Nezamzadeh-Ejhieh ve Shahanshahi (2013) tarafından yapılan bir çalışmada, Cr(VI)-seçici PVC membran elektrot hazırlanmış ve iyonofor olarak 'hekzadesilpiridinyum bromür yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş klinoptilolit nano-partiküller' kullanılmıştır. Yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş zeolitin (SMZ) hazırlanması için, nano- klinoptilolit partikülleri hekzadesilpiridinyum bromür çözeltisinin farklı miktarları ile karıştırılmış ve bu karışım santrifüjlendikten sonra, oluşan yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş zeolit açık havada kurutulmuştur. 33 mg PVC, 62 mg plastikleştirici olarak dioktilftalat ve 5 mg SMZ karıştırılıp 2 mL THF de çözünmesiyle membran hazırlanmıştır. Bir cam boru yaklaşık 10 saniye karışıma daldırılmış ve 0,5 mm kalınlığında membran oluşturulmuştur. Daha sonra bu cam boru karışımdan çıkarılmış ve oda sıcaklığında yaklaşık 2 saat bekletilmiştir. Çift- temaslı Ag | AgCl | iç dolgu çözeltisi ($1{,}0\times10^{-2}$ M $K_2Cr_2O_7$) | modifiye edilmiş PVC membran | numune çözeltisi | doygun kalomel elektrot şeklinde elektrokimyasal bir hücre kullanılarak önerilen elektrodun potansiyel ölçümleri incelenmiştir. Bu önerilen elektrodun, pH 3,0-6,0 aralığında ve $1{,}0\times10^{-5}$- $5{,}0\times10^{-2}$ M konsantrasyon aralığında dikromat anyonu için 29,9±0,9 mV/pCr_2O_7'lık bir eğimle lineer cevap gösterdiği rapor edilmiştir. Bu hazırlanan elektrotta iç dolgu çözeltisi olarak $1{,}0\times10^{-2}$ M $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi kullanılmıştır. Hazırlanan PVC elektrot $1{,}0\times10^{-2}$ M $K_2Cr_2O_7$ çözeltisinde 12 saat şartlandırılmıştır. Bozucu iyonların PVC membran elektrodun cevabı üzerine etkisini incelemek amacıyla derişimleri 0,01 M olan on farklı anyonun seçicilik katsayıları $\left(-logK_{A,B}^{pot}\right)$ sabit bozucu yöntemi (FIM) ve ayrı çözelti yöntemi (SSM) ile hesaplanmış, ve seçicilik sıralamalarının SSM için; PO_4^{3-} > NO_3^- > CO_3^{2-} > $C_2O_4^{2-}$ > HPO_4^{2-} > SO_4^{2-} > Cl^- = Br^- > I^- > CN^- , FIM için; NO_3^- = PO_4^{3-} > HPO_4^{2-} > $C_2O_4^{2-}$ > CO_3^{2-} > SO_4^{2-} > I^- > Cl^- > Br^- > CN^- şeklinde olduğu görülmüştür. Önerilen bu elektrot $K_2Cr_2O_7$ ile Fe^{+2} 'nin potansiyometrik titrasyonunda indikatör elektrot olarak ve atık suda dikromatın belirlenmesinde başarılı bir şekilde kullanılmıştır.

Rezayi vd. (2014) tarafından yapılan bir çalışmada, kromat-seçici PVC membran elektrot hazırlanmış ve iyonofor olarak 'N, N' Bis(salisiliden)etilendiamino kobalt(II) hidrat ($Co(SALEN)_2$)' bileşiği kullanılmıştır. PVC membran elektrodu hazırlamak için, optimum membran bileşimi: 5 mg $Co(SALEN)_2$ (iyonofor), 62 mg *o*-NPOE (plastikleştirici), 30 mg PVC (polimer destek madde) ve 3 mg tetradodesilamonyum klorür (iletkenlik arttırıcı) olarak belirlenmiştir. Bu karışım 3 mL THF içerisinde çözünmüştür ve yavaşça buharlaştırılarak yağlı bir ürün elde edilmiştir. Bu yağlı karışıma bir cam borunun daldırılmasıyla borunun ucunda 0,3 mm kalınlığında şeffaf olmayan bir membran oluşturulmuştur. Bu membran bir gün boyunca havada kurutularak oda şartlarında muhafaza edilmiştir. Ag | AgCl || KCl (3 M) | iç dolgu çözeltisi ($1,0\times10^{-2}$ M K_2CrO_4) | PVC membran | numune çözeltisi | Ag | AgCl || KCl (3 M) şeklinde elektrokimyasal bir hücre kullanılarak önerilen elektrodun potansiyel ölçümleri incelenmiştir. Bu önerilen elektrodun, pH 7,0-10,0 aralığında ve $1,0\times10^{-6}$-$1,0\times10^{-1}$ M konsantrasyon aralığında kromat anyonu için 10 saniyeden daha kısa bir sürede 28,33±0,1 mV/pCrO_4'lık bir eğimle lineer cevap gösterdiği rapor edilmiştir. İç dolgu çözeltisi olarak $1,0\times10^{-2}$ M K_2CrO_4 çözeltisi kullanılmıştır ve hazırlanan bu elektrot aynı çözelti içerisinde bir gün boyunca şartlandırılmıştır. Bozucu iyonların PVC membran elektrodun cevabı üzerine etkisini incelemek amacıyla on iki farklı anyonun seçicilik katsayıları $\left(logK^{pot}_{CrO_4^{2-},B}\right)$ ayrı çözelti yöntemi (SSM) ile hesaplanmış ve seçicilik sıralamalarının $C_2O_4^{2-}$ > CO_3^{2-} > Cl^- > SO_4^{2-}> NO_3^- > F^- > OH^- > ClO_4^- >Br^-> SCN^- > MnO_4^- > CH_3COO^- şeklinde olduğu görülmüştür. Önerilen bu kromat-seçici elektrot, K_2CrO_4 ile $Pb(NO_3)_2$'ın potansiyometrik titrasyonunda indikatör elektrot olarak ve standart çözeltilerdeki kromun belirlenmesinde başarılı bir şekilde kullanılmıştır.

Hashemi ve Nezamzadeh-Ejhieh (2016) tarafından yapılan bir çalışmada, yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş zeolit elektrot hazırlanmıştır. İyonofor olarak 'hekzadesiltrimetil amonyum yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş nanoklinoptilolit' kullanılmıştır. Yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş zeolitlerin (SMZ) hazırlanmasında 2 g nanoklinoptilolit tozu belirli derişimdeki hekzadesiltrimetil amonyum ile bir gün boyunca karıştırılmıştır. Sonra, bu süspansiyon santrifüjlenmiştir ve elde edilen SMZ partikülleri açık havada kurutulmuştur. Cr(VI)-seçici elektrot

hazırlanması için optimum membran bileşimi; 33 mg PVC, 63 mg dioktilftalat ve 4 mg SMZ olarak belirlenmiştir. Bu karışım 1,5 mL THF de çözülerek, cam bir kaba dökülmüş ve çözücü yavaşça THF buharlaştırılarak yağlı bir ürün elde edilmiştir. Daha sonra cam bir boru bu karışıma yaklaşık 10 saniye kadar daldırılmış ve yaklaşık 0,5 mm kalınlığında bir membran oluşturulmuştur. Cam boru sonrasında karışımdan çıkarılarak oda sıcaklığında 2 saat muhafaza edilmiştir. Ag/AgCl | analit çözeltisi | membran | $1{,}0\times10^{-2}$ M $K_2Cr_2O_7$, $Ag_2Cr_2O_7$ | Ag şeklinde elektrokimyasal bir hücre kullanılarak önerilen elektrodun potansiyel ölçümleri incelenmiştir. Bu önerilen elektrodun, pH 4,0-6,0 aralığında ve $7{,}0\times10^{-6}$-$1{,}0\times10^{-1}$ M konsantrasyon aralığında 10 saniye cevap süresinde dikromat anyonu için 29,7±0,9 mV/pCr_2O_7'lık bir eğimle lineer cevap gösterdiği rapor edilmiştir. Bu elektrotta iç dolgu çözeltisi olarak, $1{,}0\times10^{-2}$ M dikromat çözeltisi kullanılmıştır. SMZ-PVC membran elektrot, $1{,}0\times10^{-2}$ M dikromat çözeltisinde 2 saat şartlandırılmıştır. Bozucu iyonların önerilen elektrodun cevabı üzerine etkisini incelemek amacıyla dokuz farklı anyonun seçicilik katsayıları $\left(logK_{A,B}^{pot}\right)$ sabit bozucu yöntemi (FIM) ve ayrı çözelti yöntemi (SSM) ile hesaplanmış, ve seçicilik sıralamalarının SSM için; ClO_4^- > $S_2O_3^{2-}$ > AsO_3^{3-} > CO_3^{2-} > SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^- > CN^- = HPO_4^{2-} , FIM için; ClO_4^- > $S_2O_3^{2-}$ > NO_3^- > SO_4^{2-} > AsO_3^{3-} > HPO_4^{2-} > Cl^- > CN^- > CO_3^{2-} şeklinde olduğu görülmüştür. Önerilen bu dikromat seçici elektrot, dikromat ile Fe^{+2} arasındaki potansiyometrik titrasyonda indikatör elektrot olarak ve elektroliz atık su numunesinde dikromatın belirlenmesinde kullanılmıştır.

Çizelge 2.2 Önerilen elektrot ile literatürde daha önce yapılan çalışmalarda kullanılan Cr(VI)-seçici elektrotların özelliklerinin karşılaştırılması

İyonofor	İyon	Eğim (mV/Piyon)	Doğrusal Çalışma Aralığı (M)	Gözlenebilme Sınırı	Çalışma pH'sı	Cevap Süresi (s)	Ömür	Seçicilik Katsayısı (log $K_{A,B}^{pot}$)	Uygulamalar	Kaynakça
I	CrO_4^{2-}	29,0	$2{,}0\times10^{-5}$ $1{,}0\times10^{-1}$	-	7,0-10,0	20	-	$S_2O_3^{2-} = S_2O_8^{2-} > NO_3^- > ClO_4^- > MnO_4^- = BrO_3^- > VO_3^- = NO_2^- > Br^- = I^- > Cl^- = IO_3^- = IO_4^- = SO_4^{2-} = C_2O_4^{2-} > SCN^- > PO_4^{3-} = [Fe(CN)_6]^{4-}$	Kromat ile Pb^{+2}'nin potansiyometrik titrasyonu ve elektrokaplama endüstrisinde çıkan atıklarda Cr(VI) nın belirlenmesi	Jain vd. 1995
II	$Cr_2O_7^{2-}$ Baskın tür $HCrO_4^-$ diyor	19,6	$1{,}0\times10^{-6}$ $1{,}0\times10^{-3}$	$1{,}0\times10^{-6}$ M	4,4-5,5	10	-	$Cl^- > NO_3^- > NO_2^- > SO_4^{2-}$	-	Choi and Moon 2001
III	$Cr_2O_7^{2-}$ Baskın tür $HCrO_4^-$ diyor	53,7 ± 2	$2{,}023\times10^{-5}$ – $1{,}0\times10^{-1}$	$1{,}01\times10^{-5}$ M	3,5-6,0	1	>2 ay	**FIM:** $SCN^- > HCO_3^- > I^- > NO_3^- > NO_2^- > Cl^- > SO_4^{2-}$ **SSM:** $SCN^- > I^- > HCO_3^- > NO_3^- > NO_2^- > Cl^- > SO_4^{2-}$	-	Choi and Moon 2004
IV	$Cr_2O_7^{2-}$ Baskın tür $HCrO_4^-$ diyor	52,6 ± 2	$2{,}16\times10^{-6}$ $1{,}0\times10^{-1}$	$2{,}16\times10^{-6}$ M	3,5-6,0	1	>6 ay	$I^- > SCN^- > HCO_3^- > NO_3^- > NO_2^- > Cl^- > SO_4^{2-}$	-	Choi vd. 2005

Çizelge 2.2 Önerilen elektrot ile literatürde daha önce yapılan çalışmalarda kullanılan Cr(VI)-seçici elektrotların özelliklerinin karşılaştırılması (devam)

İyonofor	İyon	Eğim (mV/Piyon)	Doğrusal Çalışma Aralığı (M)	Gözlenebilme Sınırı	Çalışma pH'sı	Cevap Süresi (s)	Ömür	Seçicilik Katsayısı (log $K^{pot}_{A,B}$)	Uygulamalar	Kaynakça
V	CrO_4^{2-}	29,0± 0,2	$5,6 \times 10^{-6}$–$1,0 \times 10^{-1}$	~ 0,3 Ppm	6,5-10,0	~ 13	~5 ay	$HSO_3^- > C_2O_4^{2-} > Cl^- > HCO_3^- > F^- > SO_4^{2-} > HPO_4^{2-} = SO_3^{2-} = NO_3^- > SCN^- = NO_2^- = CO_3^{2-} > S_2O_3^{2-} > N_3^- > Br^- > ClO_4^- > VO_3^- > MnO_4^-$	Kromat ile Pb^{+2}'nin potansiyometrik titrasyonu ve elektrokaplama endüstrisinde çıkan atıklarda Cr(VI) nın belirlenmesi	Jain vd. 2005
VI	CrO_4^{2-}	28,8± 0,5	$2,5\times 10^{-6}$ –$1,0 \times 10^{-1}$	$1,0\times 10^{-6}$ M	8,0-12,0	20-25	>2 ay	$I^- = SCN^- = ClO_4^- > C_2O_4^{2-} = HCO_3^- >$ Salisilat$^- = H_2PO_4^- > NO_3^- > ClO_3^- > CO_3^{2-} = MnO_4^- > Br^- > F^- > Cl^- > OAc^- > S_2O_3^{2-} > PO_4^{3-} > SO_4^{2-}$	Kromat ile $Pb(NO_3)_2$ 'ın potansiyometrik titrasyonu ve atık su numunelerinde kromat iyonunun belirlenmesi	Ardakani vd. 2005
VII	CrO_4^{2-}	29,6± 0,2	$5,0\times10^{-6}$ - $1,0\times10^{-1}$	0.3 Ppm	6,5-10,0	<10	>3 ay	-	Elektrokaplama atığında Cr(VI) miktarının belirlenmesi ve kromat ile Pb^{+2}'nin potansiyometrik titrasyonu	Singh vd. 2005
VIII	$Cr_2O_7^{2-}$ + $HCr_2O_7^-$	41,5± 0,2	$1,0\times10^{-7}$- $1,0\times10^{-1}$	$4,3\times10^{-8}$ M	1,0	15-20	>14 ay	$CN^- > NO_2^- > ClO_4^- > CH_3COO^-$ = Sitrat$^-$ = $H_2PO_4^- = Br^- = F^- = NO_3^- > SO_4^{2-}$	Fe(II) ile $K_2Cr_2O_7$'ın potansiyometrik titrasyonu ve ilaç numunesinde demir(II) nin belirlenmesi	Kormalı Ertürün vd. 2007

Çizelge 2.2 Önerilen elektrot ile literatürde daha önce yapılan çalışmalarda kullanılan Cr(VI)-seçici elektrotların özelliklerinin karşılaştırılması (devam)

İyonofor	İyon	Eğim (mV/Piyon)	Doğrusal Çalışma Aralığı (M)	Gözlenebilme Sınırı	Çalışma pH'sı	Cevap Süresi (s)	Ömür	Seçicilik Katsayısı (log $K_{A,B}^{pot}$)	Uygulamalar	Kaynakça
IX	CrO_4^{2-}	28,8± 0,5	$3,0\times10^{-6}$-$1,0\times10^{-1}$	$3,0\times10^{-6}$ M	6,5-10,5	5-10	>2 ay	$I^- > NO_3^- = ClO_4^- > SCN^-$ > Salisilat$^-$ > ClO_3^- > CN^- > Br^- > CO_3^{2-} > $S_2O_3^{2-}$ > MnO_4^- > $C_2O_4^{2-}$ > SO_4^{2-} = Asetat$^-$ > PO_4^{3-} > Cl^- > NO_2^- > F^-	Atık su numunelerinde kromatın belirlenmesi ve kromat ile Pb^{+2}'nin potansiyometrik titrasyonu	Ardakani vd. 2008
X	$Cr_2O_7^{2-}$	56,4± 0,3	$5,2\times10^{-6}$-$1,0\times10^{-1}$	$2,5\times10^{-6}$ M	5,0	< 30	>3 ay	$CH_3COO^- = CN^- > C_4H_5O_6^- > Br^- > CO_3^{2-} > F^- > NO_3^- = HPO_4^{2-} > PO_4^{3-} > Cl^- = BrO_3^- > SO_3^{2-} > IO_3^- > S_2O_3^{2-} > SO_4^{2-} > C_2O_4^{2-}$	Ag^+ ile $Cr_2O_7^{2-}$'ın potansiyometrik titrasyonu ve su numunelerinde Cr(VI)'nın belirlenmesi	Yari and Bagheri, 2009
XI	$\underline{CrO_4}^{2-}$	GE* 59,7 CP* 56,5	$1,0\times10^{-6}$-$1,0\times10^{-2}$	GE $6,3\times10^{-7}$ M CP $9,0\times10^{-7}$ M	$\underline{3,0}$	GE ~ 18 CP ~ 23	GE 18 ay CP 5-6 ay	**GE** $Hg^{2+} > Pb^{2+} > NH_4^+ = K^+ = Ag^+ = Cu^{2+} > Ca^{2+} = Mg^{2+} = Cd^{2+} = Ni^{2+} = Zn^{2+} > Al^{3+} = Fe^{3+}$ **CP** $Ag^+ > Hg^{2+} > Pb^{2+} > Cu^{2+} > NH_4^+ = K^+ > Ca^{2+} = Mg^{2+} = Cd^{2+} = Ni^{2+} = Zn^{2+} > Al^{3+} = Fe^{3+}$	Fe(II) ile Cr(VI)'nın potansiyometrik titrasyonu, ilaç numunesinde Fe(II)'nin belirlenmesi ve gerçek numunelerde Cr(VI)'nın belirlenmesi	Sánchez-Moreno vd. 2010

Çizelge 2.2 Önerilen elektrot ile literatürde daha önce yapılan çalışmalarda kullanılan Cr(VI)-seçici elektrotların özelliklerinin karşılaştırılması (devam)

İyonofor	İyon	Eğim (mV/Piyon)	Doğrusal Çalışma Aralığı (M)	Gözlenebilme Sınırı	Çalışma pH'sı	Cevap Süresi (s)	Ömür	Seçicilik Katsayısı (log $K_{A,B}^{pot}$)	Uygulamalar	Kaynakça
XII	CrO_4^{2-}	Küçük boyut CWE 58,6±5,6 Nanoboyut CWE 65.2±4.2		Küçük boyut CWE $2{,}1\times10^{-5}$ M nanoboyut CWE 1.8×10^{-5} M	3,9	10-20		$SCN^- > I^- > NO_3^- > H_2PO_4^- > F^- > Cl^- > CH_3COO^- > SO_4^{2-} > SO_3^{2-}$	-	Rieck vd. 2010
XIII	CrO_4^{2-}	29,7± 0,4	$2{,}0\times10^{-7}$-$1{,}5\times10^{-2}$	$9{,}2\times10^{-8}$ M	6,0-9,0	10-20	>4 ay	$I^- > HCO_3^- > NO_2^- > ClO_3^- > IO_3^- > SO_3^{2-} > CO_3^{2-} > SCN^- > Br^- > Cl^- > F^- > BrO_3^- > CN^- > SO_4^{2-}$	Kromat ile $Pb(NO_3)_2$ 'ın potansiyometrik titrasyonu ve alaşım, musluk suyu ve kuyu suyunda kromatın belirlenmesi	Benvidi vd. 2011
XIV	CrO_4^{2-}	29,6± 0,2	$1{,}0\times10^{-7}$-$1{,}0\times10^{-2}$	$7{,}0\times10^{-8}$ M	6,5-10,5	20	~ 8 hafta	$SO_4^{2-} > Br^- > I^- > CH_3COO^- > NO_2^- > Cl^- > SCN^- > H_2PO_4^- > NO_3^- > ClO_4^- = C_2O_4^{2-}$	Krom elektrokaplama numunelerinin atık sularında kromat iyonunun analizi	Ganjali vd. 2011
XV	$Cr_2O_7^{2-}$	28,6± 0,3	$1{,}0\times10^{-6}$-$1{,}0\times10^{-1}$	$1{,}0\times10^{-6}$ M	4,0	~ 23	>8 hafta	$CrO_4^{2-} = ClO_3^- > ClO_4^- > S^{2-} = F^- > SO_4^{2-} = SCN^- > CN^- > I^- > Cl^- > HCO_3^- > HPO_4^{2-} = Br^- > NO_3^-$	-	Ganjali vd. 2012
XVI	CrO_4^{2-}	26,55±0,2	1.0×10^{-6}-1.0×10^{-1}	0,5 µM	7.0	80	-	$CH_3COO^- > ClO_4^- > HCO_3^- > NO_3^- > NO_2^- > SO_4^{2-} > SCN^- > SO_3^{2-} > S_2O_3^{2-} > MnO_4^- > Cl^- > I^- > H_2PO_4^-$	Musluk suyunda Cr(VI)'nın belirlenmesi	Ansari vd. 2012

Çizelge 2.2 Önerilen elektrot ile literatürde daha önce yapılan çalışmalarda kullanılan Cr(VI)-seçici elektrotların özelliklerinin karşılaştırılması (devam)

İyonofor	İyon	Eğim (mV/Piyon)	Doğrusal Çalışma Aralığı (M)	Gözlenebilme Sınırı	Çalışma pH'sı	Cevap Süresi (s)	Ömür	Seçicilik Katsayısı (log $K_{A,B}^{pot}$)	Uygulamalar	Kaynakça
XVII	CrO_4^{2-}	29,77±0,03	$1,0\times10^{-6}$-$1,0\times10^{-1}$	1,862 x10^{-6} M	5,0-9,0	20-40	49 gün	CrO_4^{2-} > CH_3COO^- > $H_2PO_4^-$ > Cl^-	Su numunelerinde kromatın belirlenmesi	Kurniasih vd. 2012
XVIII	$Cr_2O_7^{2-}$	29,9± 0,9	$1,0\times10^{-5}$-$5,0\times10^{-2}$	$5,0\times10^{-6}$ M	3,0-6,0	-	>2 ay	**SSM:** CN^- > I^- > Br^- = Cl^- > SO_4^{2-} > HPO_4^{2-} > $C_2O_4^{2-}$ > CO_3^{2-} > NO_3^- > PO_4^{3-} **FIM:** CN^- > Br^- > Cl^- > I^- > SO_4^{2-} > CO_3^{2-} > $C_2O_4^{2-}$ > HPO_4^{2-} > PO_4^{3-} = NO_3^-	Fe(II) ile $K_2Cr_2O_7$'ın potansiyometrik titrasyonu ve atık suda dikromatın belirlenmesi	Nezamzadeh-Ejhieh and Shahanshahi 2013b
XIX	CrO_4^{2-}	29,38 ± 0,29	$5,0\times10^{-6}$ - $1,0\times10^{-2}$	$2,0\times10^{-6}$ M	6,8–10,7	5-10	2 ay	**SSM:** Cl^- > OAc^- > I^- > CN^- > $C_2O_4^{2-}$> NO_3^- > CO_3^{2-} > ClO_4^- = Salisilat$^-$ > SO_4^{2-} **FIM:** Cl^- > NO_3^- > OAc^- > SO_4^{2-}> I^- = ClO_4^- = Salisilat$^-$ > CO_3^{2-} > $C_2O_4^{2-}$= CN^-	Kromat ile Pb^{+2}'nin potansiyometrik titrasyonu ve elektrokaplama atık su numunesinde kromun belirlenmesi	Nezamzadeh-Ejhieh and Raja 2013a

Çizelge 2.2 Önerilen elektrot ile literatürde daha önce yapılan çalışmalarda kullanılan Cr(VI)-seçici elektrotların özelliklerinin karşılaştırılması (devam)

İyonofor	İyon	Eğim (mV/Piyon)	Doğrusal Çalışma Aralığı (M)	Gözlenebilme Sınırı	Çalışma pH'sı	Cevap Süresi (s)	Ömür	Seçicilik Katsayısı (log $K_{A,B}^{pot}$)	Uygulamalar	Kaynakça
XX	CrO_4^{2-}	28,33± 0,1	$1,0\times10^{-6}$-$1,0\times10^{-1}$	$7,9\times10^{-7}$ M	7,0-10,0	<10	3 ay	$C_2O_4^{2-} > CO_3^{2-} > Cl^- > SO_4^{2-} > NO_3^- > F^- > OH^- > ClO_4^- > Br^- > SCN^- > MnO_4^- > CH_3COO^-$	Kromat ile $Pb(NO_3)_2$ 'ın potansiyometrik titrasyonu ve standart bir çözeltide kromatın belirlenmesi	Rezayi vd. 2014
XXI	$Cr_2O_7^{2-}$	29,7 ± 0,9	$7,0\times10^{-6}$-$1,0\times10^{-1}$	$3,1\times10^{-7}$ M	4,0-6,0	~10	>2 ay	**SSM:** $ClO_4^- > S_2O_3^{2-} > AsO_3^{3-} > CO_3^{2-} > SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^- > CN^- = HPO_4^{2-}$ **FIM:** $ClO_4^- > S_2O_3^{2-} > NO_3^- > SO_4^{2-} > AsO_3^{3-} > HPO_4^{2-} > Cl^- > CN^- > CO_3^{2-}$	Dikromatın potansiyometrik titrasyonu ve endüstriyel atık su numunesinde dikromatın belirlenmesi	Hashemi and Nezamzadeh-Ejhieh 2016

Çizelge 2.2 Önerilen elektrot ile literatürde daha önce yapılan çalışmalarda kullanılan Cr(VI)-seçici elektrotların özelliklerinin karşılaştırılması (devam)

İyonofor	**İyon**	**Eğim (mV/Piyon)**	**Doğrusal Çalışma Aralığı (M)**	**Gözlenebilme Sınırı**	**Çalışma pH'sı**	**Cevap Süresi (s)**	**Ömür**	**Seçicilik Katsayısı (log $K^{pot}_{A,B}$)**	**Uygulamalar**	**Kaynakça**
Bu çalışmada kullanılan iyonofor	CrO_4^{2-}	49,4±4,5	$1,0\times10^{-5}$-$1,0\times10^{-1}$	$6,0\times10^{-6}$	5,0	2-3	>10 hafta	ClO_4^- > SCN^- > I^- > CrO_4^{2-}> NO_3^- >Br^-> CH_3COO^-> Cl^-> $Sitrat^-$ > $H_2PO_4^-$≈ F^- ≈ SO_4^{2-}	$Pb(NO_3)_2$ ile potansiyometrik titrasyonlarda, referans malzemede	Önerilen elektrot ile
Bu çalışmada kullanılan iyonofor	$HCr_2O_7^-$	52,8±1,6	$1,0\times10^{-5}$-$1,0\times10^{-1}$	$4,0\times10^{-6}$	1,0	15-20	> 6 ay	$HCr_2O_7^-$>I^- > ClO_4^- > SCN^- > Br^->F^->HCO_3^-> $Sitrat^-$ > Cl^-> $H_2PO_4^-$≈ CH_3COO^- ≈ HSO_4^-	Amonyumdemir(II)sülfat ile potansiyometrik titrasyonlarda, ilaçta	Önerilen elektrot ile
Bu çalışmada kullanılan iyonofor	$HCr_2O_7^-$	59,1±8,0	$1,0\times10^{-7}$-$1,0\times10^{-2}$	$9,6\times10^{-8}$	1,0	2-3	> 16 hafta	$HCr_2O_7^-$>I^- > SCN^- ≈ Br^-> $Sitrat^-$ ≈ Cl^-> F^- >HCO_3^-≈ $H_2PO_4^-$ >CH_3COO^- > HSO_4^->ClO_4^-	Amonyumdemir(II)sülfat ile potansiyometrik titrasyonlarda, ilaçta	Önerilen elektrot ile

I: Kurşun sülfat; **II:** Trioktilfosfin oksit (TOPO); **III:** trikaprilmetil amonyum klorür (Aliquat336); **IV:** C-tiyofenkaliks[4]rezorsinaren; **V:** Bis(asetilasetonato)kadmiyum(II); VI: N,N,N,N-tetrakis(3-aminopropil)-1,4-bütandiamin(DABAm4); **VII:** Diaza-12-crown-4 ve diaza-18-crown-6; **VIII:** 5,11,17,23-tetra-tert-butil-25,27,-bis-(izoniazidilkarbonilmetoksi)-26,28 dihidroksikaliks[4]aren; **IX:** N,N'bütilenbis(salisilideniminato)bakır(II); **X:** 2-(4-dimetilaminostiril)-1-etilkinolinyumiyodür (QR); **XI:** 1,5-difenilkarbazit; **XII:** Alikuat336; **XIII:** Bakır(II)-bis(N-4-metilfenil-salisilidenaminato); **XIV:** Evropiyum ß-diketon kompleks; **XV:** Polipirol; **XVI:** 8-hidroksikinolin alüminyum kompleksi ile modifiye edilmiş SBA-15; **XVII:** Kitosan; **XVIII:** hekzadesiltrimetilamonyum-yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş zeolit (SMZ); **XIX:** hekzadesilpiridinyum bromür yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş klinoptilolit nano-partiküller; **XX:** N, N' Bis(salisiliden)etilendiamino kobalt(II) hidrat ($Co(SALEN)_2$); **XXI:** Hekzadesiltrimetil amonyum yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş nanoklinoptilolit

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan cihazlar ve aksesuarları

Bu tez çalışmasında, hazırlanan iç dolgu çözeltili iyon-seçici elektrotlarla potansiyel ölçümleri, Thermo Scientific Orion 720 A Model pH-iyon metre kullanılarak yapıldı. Hazırlanan iç dolgu çözeltisiz (bakır yüzey) iyon-seçici elektrotlarla potansiyel ölçümleri ise, Lawson 16 EMF cihazı ile yapıldı. Referans elektrot olarak çift temaslı Orion Marka Ag/AgCl referans elektrot (9700BN) kullanıldı. Bu elektrotta iç dolgu çözeltisi olarak 900002 (AgCl), dış dolgu çözeltisi olarak 900003 (KNO_3) katalog numaralı çözeltiler kullanıldı. pH ölçümleri ise Mettler-Toledo U402-S7/120 (10 402 3311) marka kombine cam-pH elektrodu ile gerçekleştirildi. Gümüş klorür ile doygun potasyum klorür çözeltisi ile cam–pH elektrodun referans kısmı dolduruldu. Kombine cam elektrot kullanılmadığı zaman saf su içinde saklandı.

Denge potansiyeline ulaşmak için, deney çözeltileri Chiltern marka (MS21S) manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı.

Cr(VI) iyonlarını içeren numunelerin analize hazırlanmasında Ultrasonic marka LC30H model ultrasonik banyo kullanıldı.

Çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT), hidroksil fonksiyonel gruplu çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT-OH) ve karboksil fonksiyonel gruplu çok duvarlı karbon nanotüplü (ÇDKNT-COOH) membran karışımlarının hazırlanmasında isolab vortex cihazı kullanıldı.

Çalışmada elektrokimyasal impedans spektroskopi tekniği için CHI660D Electrochemical Workstation (Austin, TX, USA) cihazı, referans elektrot olarak BASi/MF-2052 (RE-3M KCl) ve karşıt elektrot olarak BASi/MW-1032 Pt tel kullanıldı.

Membran ve çözelti hazırlamadaki tartım işlemleri Mettler Toledo marka AB135-S/FACT model tartı cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Çözeltilerin hazırlanmasında Elga Purelab Classic UV (İngiltere) cihazıyla elde edilen ve iletkenliği 18,2 MΩ olan deiyonize su kullanıldı.

3.1.2 Kullanılan kimyasal maddeler

Çeşitli katyon ve anyon kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanmasında, Cr(VI)-seçici elektrot membranlarının yapımında, kalibrasyon grafiklerinin çizilmesinde, seçicilik katsayılarının belirlenmesinde kullanılan çözeltilerin hazırlanmasında ve elektrot uygulamaları ile ilgili çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firma ve saflık dereceleri çizelge 3.1'de verildi.

Çizelge 3.1 Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firmalar ve saflık dereceleri

Kullanılan kimyasal maddeler	**Temin edildiği firma**	**Saflık derecesi**
Kalibrasyon çözeltileri:		
Bakır nitrat	Fluka	% 98,0-103
Baryum nitrat	Riedel-de Häen	% 99,0
Cıva(II) nitrat monohidrat	Fluka	> % 99,0
Çinko nitrat hekzahidrat	Fluka	≥ % 99,0
Demir(III) nitrat	Fluka	% 98,0-101
Disodyumokzalat	Merck	Analitik saflıkta
Gümüş nitrat	Fluka	> % 99,5
Kadmiyum nitrat tetrahidrat	Fluka	> % 99,0
Kalsiyum nitrat	Riedel-de Häen	en az % 98,0
Kobalt(II) nitrat hekzahidrat	Fluka	≥ % 98,0
Krom(III) nitrat nonahidrat	Fluka	> % 99,0
Kurşun nitrat	Merck	> % 99,0

Çizelge 3.1 Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firmalar ve saflık dereceleri (devam)

Kullanılan kimyasal maddeler	**Temin edildiği firma**	**Saflık derecesi**
Lityum nitrat	Fluka	≥ % 98,0
Mangan(II) nitrat tetrahidrat	Fluka	≥ % 97,0
Nikel nitrat hekzahidrat	Fluka	> % 99,0
Potasyum nitrat	Riedel-de Häen	% 99,0-100,5
Sezyum nitrat	Fluka	≥ % 99,0
Sodyum asetat trihidrat	Merck	Analitik saflıkta
Sodyum benzoat	Merck	
Sodyum bromür	Merck	
Sodyum iyodür	Fluka	%99,0
Sodyum dihidrojen fosfat	Sigma-Aldrich	
Sodyum dikromat	Riedel-de Häen	
Sodyum florür	Merck	≥ % 99,0
Sodyum format	Fluka	
Sodyum karbonat	Merck	
Sodyum klorür	Sigma-Aldrich	
Sodyum kromat tetrahidrat	Merck	
Sodyum nitrat	Merck	≥ % 98,0
Sodyum nitrit	Merck	≥ % 99,0
Sodyum perklorat	Sigma-Aldrich	%98
Sodyum salisilat	Riedel-de Häen	
Sodyum sitrat	Riedel-de Häen	% 99,5
Sodyum sülfat	Riedel-de Häen AG	
Sodyum sülfit	Sigma-Aldrich	
Sodyum tiyosiyanat	Merck	% 98,5
Magnezyum nitrat	Merck	≥ % 98,0
İletkenlik Arttırıcılar:		
Tetrabütilamonyum tetrafenilborat	Fluka	Selectophore
Tetradodesilamonyum tetrakis(4-klorofenil)borat	Fluka	Selectophore

Çizelge 3.1 Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firmalar ve saflık dereceleri (devam)

Kullanılan kimyasal maddeler	Temin edildiği firma	Saflık derecesi
Plastikleştiriciler:		
Bis(2-etilhekzil) adipat	Fluka	Selectophore
Bis(2-etilhekzil) ftalat	Fluka	Selectophore
Dibütil ftalat	Fluka	≥ % 98,0
Dibütil sebakat	Fluka	Selectophore
o-nitrofenil oktileter	Fluka	Selectophore
o-nitrofenil pentileter	Fluka	Selectophore
Polimer Destek Madde:		
Poli(vinil klorür)	Fluka	Selectophore
Karboksillenmiş poli(vinil klorür)	Fluka	Selectophore
pH Ayarlamak İçin:		
Asetik asit	Riedel-de Häen	%100
Sodyum hidroksit	Merck	≥ % 97,0
Hidroklorik asit	Merck	% 37-38
Morfolinoetan sülfonik asit (MES)	Sigma	≥ % 99,0
Tris(hidroksimetil)aminometan hidroklorür	Fluka	Selectophore
Nanotüpler:		
ÇDKNT	www.cheaptubes.com	≥ %95,0
ÇDKNT –OH	www.cheaptubes.com	≥ %95,0
ÇDKNT -COOH	www.cheaptubes.com	≥ %95,0
Tetrahidrofuran	Fluka	% 99,5
Potasyum klorür	Merck	% 99,5
Demir(II) amonyum sülfat	Merck	Analitik saflıkta
Etil alkol	Merck	≥ %98,0
Kalsiyum klorür	Riedel-de Häen	% 99,0-103,0
Potasyum dikromat	Merck	% 99,5
Nitrik asit	Carlo Erba	% 65
Demir(II) içeren kapsüller	ADEKA	100 mg Fe^{2+}/ kapsül
Blei Techno VII	Dr. Hoepfner	% 99,44 Pb

3.1.3 Kullanılan çözeltiler

3.1.3.1 Sodyum dikromat çözeltisinin hazırlanması

Cr(VI)-seçici elektrotlar için deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere öncelikle 0,5 M 100 mL stok sodyum dikromat çözeltisi hazırlandı. Daha sonra bu stok çözeltiden belirli hacimler alınarak kalibrasyon çözeltileri hazırlandı. Bu kalibrasyon çözeltilerinin pH'sı 1,0'a ayarlandı.

3.1.3.2 Sodyum kromat çözeltisinin hazırlanması

Cr(VI)-seçici elektrotlar için deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere öncelikle 0,5 M 100 mL stok sodyum kromat çözeltisi hazırlandı. Daha sonra bu stok çözeltiden belirli hacimler alınarak kalibrasyon çözeltileri hazırlandı. Bu kalibrasyon çözeltilerinin pH'sı 5,0'a ayarlandı. Ayrıca potansiyometrik titrasyonlarda kullanılmak üzere bu stok çözeltiden belirli hacimde alınarak yaklaşık 0,1 M 500 mL sodyum kromat çözeltisi hazırlandı.

3.1.3.3 Katyon çözeltileri

İyon-seçici elektrot hazırlandıktan sonra lityum(I), sodyum(I), potasyum(I), sezyum(I), magnezyum(II), kalsiyum(II), stronsiyum(II), baryum(II), krom(III), mangan(II), demir(III), kobalt(II), nikel(II), bakır(II), çinko(II), gümüş(I), kadmiyum(II), civa(II) ve kurşun(II) iyonlarına seçiciliğini incelemek amacıyla bu katyonların nitrat tuzlarından 0,5 M'lık stok çözeltileri ve bu çözeltiler kullanılarak farklı konsantrasyonlarda kalibrasyon çözeltileri hazırlandı.

3.1.3.4 Anyon çözeltileri

İyon-seçici elektrot hazırlandıktan sonra sülfit, sülfat, karbonat, okzalat, format, dihidrojen fosfat, sitrat, benzoat, florür, bromür, nitrit, iyodür, nitrat, klorür, tiyosiyanat, perklorat, salisilat, dikromat, kromat iyonlarına seçiciliğini incelemek ve seçicilik katsayılarını belirlemek amacıyla bu anyonların sodyum tuzlarından 0,5 M'lık stok çözeltileri ve bu çözeltiler kullanılarak farklı konsantrasyonlarda kalibrasyon çözeltileri hazırlandı.

3.1.3.5 Tampon çözeltiler

Bu tez çalışmasında 3 farklı tampon çözelti kullanıldı. Deney çözeltilerinin pH'sını sabit değerde tutmak için analitik derişimi 1,0 M olacak şekilde, CH_3COOH üzerine NaOH çözeltisi ilave edildi. Bu çözeltinin pH'sı 4,0'a ayarlandı.

Deney çözeltilerinin pH'sını 5,0 ve 6,0'da sabit değerde tutmak için analitik derişimi 1,0 M olacak şekilde alınan, morfolinoetan sülfonik asit (MES) üzerine seyreltik HCl çözeltisi ilave edildi. Bu çözeltinin pH'sı 5,0 ve 6,0'a ayarlandı.

Deney çözeltilerinin pH'sını sabit değerde tutmak için analitik derişimi 1,0 M olacak şekilde, Tris(hidroksimetil)aminometan hidroklorür (TRİS-HCl) üzerine uygun hacimlerde NaOH çözeltisi ilave edildi. Bu çözeltinin pH'sı 7,0'a ayarlandı.

3.1.3.6 Hidroklorik asit çözeltisi

Deneysel çalışmalarda kullanılan çözeltilerin pH'larını ayarlamak için, yoğunluğu 1,19 g/mL, % 37'lik olan hidroklorik asit çözeltisinden belirli hacimlerde alınarak 5,0; 1,0; 0,1 ve 0,01 M'lık stok hidroklorik asit çözeltileri hazırlandı.

3.1.3.7 Sodyum hidroksit çözeltisi

Deneysel çalışmalarda kullanılan çözeltilerin pH'larını ayarlamak için, NaOH katısından belirli miktarlarda tartım alınarak 0,01; 0,1; 1,0; 5,0 M'lık sodyum hidroksit stok çözeltileri hazırlandı.

3.1.3.8 Kalsiyum klorür çözeltisi

Cr(VI)-seçici PVC membran elektrotlarda, iç dolgu çözeltisi olarak kullanılmak üzere, kalsiyum klorür katısından belirli miktarlarda tartım alınarak 0,1 M 100 mL stok kalsiyum klorür çözeltisi hazırlandı. Daha sonra bu stok çözeltiden belirli hacim alınarak derişimi $1{,}0\times10^{-3}$ M olacak şekilde $CaCl_2$ çözeltisi hazırlandı.

3.1.3.9 Kurşun nitrat çözeltisi

Cr(VI)-seçici elektrotların potansiyometrik titrasyonlarda indikatör elektrot olarak kullanılıp kullanılamayacağını incelemek için, katı kurşun nitrattan gerekli miktarda tartım alınarak derişimi yaklaşık olarak 0,1 M ve hacmi 500 mL olacak şekilde $Pb(NO_3)_2$ çözeltisi hazırlandı ve Na_2CrO_4 ile çöktürme titrasyonunda analit çözeltisi olarak kullanıldı.

3.1.3.10 Amonyum demir(II) sülfat çözeltisi

Cr(VI)-seçici elektrotların potansiyometrik titrasyon uygulamalarında kullanılmak üzere $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2\cdot6H_2O$ bileşiğinden gerekli miktarlarda tartım alınarak 0,12 M 500 mL'lik stok çözelti hazırlandı ve ortam pH 1,0 olacak şekilde hidroklorik asit ile ayarlandı

3.1.3.11 Potasyum dikromat çözeltisi

Cr(VI)-seçici elektrotların potansiyometrik titrasyon ve analitik uygulamalarında kullanılıp kullanılamayacağını belirlemek için, primer standart potasyum dikromattan yaklaşık 0,1 M 500 mL'lik stok çözelti hazırlandı.

3.1.3.12 Sodyum klorür çözeltisi

Deneylerde kullanılan kalibrasyon çözeltilerinin iyonik şiddetini 0,2 M'da sabit tutmak için çizelge 3.1'de verilen katı NaCl'den gerekli miktarlarda alınarak 2,0 M 1 L'lik stok çözelti hazırlandı.

3.1.3.13 Standart referans malzemenin hazırlanması

Cr(VI)-seçici elektrotların referans malzemedeki Pb(II) miktarının tayininde kullanılıp kullanılamayacağını belirlemek için, standart referans malzemeden yaklaşık olarak 0,06 gram tartıldı. Üzerine 2 mL kral suyu çözeltisi ilave edilerek önce manyetik karıştırıcıda daha sonra ultrasonik banyoda yaklaşık 1 saat bekletilerek çözünmesi sağlandı.

3.1.3.14 Demir (II) içeren kapsüllerin hazırlanması

Cr(VI)-seçici elektrotların demir kapsüllerindeki demir(II) miktarının tayininde kullanılıp kullanılamayacağını belirlemek için, ferro glisin sülfat kompleksi içeren demir kapsüllerinden ayrı ayrı 10 tane tartılarak bir beherde toplandı. Tartılan on adet kapsülün ortalamasını temsil edecek bir miktar numune tartılarak 5,0 mL 0,1 M NaOH içinde çözüldü.

3.2 Yöntem

3.2.1 İyonofor olarak kullanılan kaliks[4]arenin hazırlanması

Kromat- ve dikromat- seçici elektrotların yapımında iyonofor olarak kullanılan 5,11,17,23-tetra(tert-bütil)-25,26,27,28-tetra(4-propilimidazol asetamit)-kaliks[4]aren kimyasal maddesi Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim Dalında Prof. Dr. Mustafa YILMAZ ve Doç. Dr. Serkan ERDEMİR tarafından sentezlendi ve saflaştırıldı.

Bu madde aşağıda anlatıldığı gibi sentezlenmiştir:

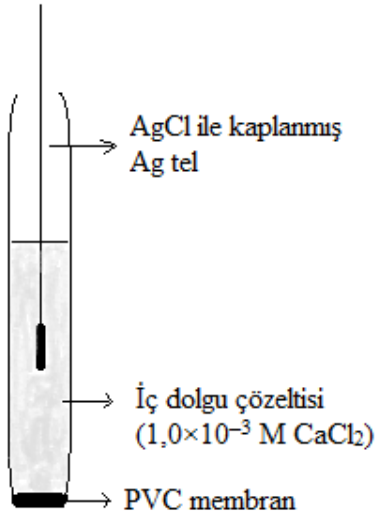
Kaliks[4]aren tetraester türevi (1,31 g, 1,0 mmol) ve 1-(3-aminopropil) imidazol (0,51 g, 4,1 mmol) karışımı, metanol:toluen (1:1) 60 mL karışımı içerisinde 3 gün geri soğutucu altında kaynatılmış ve düşük basınç altında buharlaştırmayla çözücü uzaklaştırılmış. Kalan katı madde diklorometan içerisinde çözünmüş ve su ile yıkanmış. Organik tabaka Na_2SO_4 üzerinde kurutulmuş. Oluşan katı madde beyaz, katı, saf 5,11,17,23-tetra(tert-bütil)-25,26,27,28-tetra(4-propilimidazol asetamit)-kaliks[4]aren (% 80) elde etmek için hekzan ile çöktürülmüş (Akın vd. 2012).

3.2.2 Krom(VI)-seçici elektrotların hazırlanması

Bu çalışmada Cr(VI)-seçici iç dolgu çözeltili aynı bileşimde tek tip elektrot, iç dolgu çözeltisiz farklı bileşimde iki tip elektrot hazırlandı. Ayrıca farklı fonksiyonel gruplar bulunduran çok duvarlı karbon nanotüplü yüzeyi kaplı bakır elektrotlar hazırlanmış ve ÇDKNT'lerin iyon-seçici elektrotların cevap karakteristikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Bu elektrotların hazırlanmaları aşağıda verilmiştir.

3.2.2.1 İç dolgu çözeltili Cr(VI)- seçici elektrot hazırlanması

Cr(VI) iyonuna duyarlı elektrot membranı hazırlamak amacıyla; 0,0085 g iyonofor olarak 5, 11, 17, 23-tetra(tert-bütil)-25, 26, 27, 28-tetra(4-propilimidazol asetamit)-kaliks[4]aren bileşiği ve 0,2935 g plastikleştirici olarak *o*-NPOE, 5 mL THF'de çözüldükten sonra üzerine yavaş yavaş polimer destek madde olan 0,1276 g PVC ilave edildi. Oluşan homojen karışım cam plaka üzerine tutturulmuş çapı 35 mm olan cam bir diske döküldü ve bir gün boyunca THF'nin buharlaşması için oda sıcaklığında (laboratuvarda) bekletildi. Oluşan polimerik membranlardan 7 mm'lik bir kısım kesildikten sonra, çapı 5 mm, boyu 100 mm olan cam bir borunun ucuna tutturuldu. Bu hazırlanan elektrotların her birine iç dolgu çözeltisi olarak $1{,}0\times10^{-3}$ M $CaCl_2$ çözeltisi ile doldurulduktan ve bu cam borunun diğer ucundan AgCl ile kaplanmış Ag tel daldırıldı. Bu şekilde hazırlanan indikatör elektrotlar Cr(VI)-seçici PVC membran elektrot olarak kullanıldı. Cr(VI)-seçici elektrotların şematik gösterimi şekil 3.1'de verildi.



Şekil 3.1 Cr(VI)-seçici PVC membran elektrot

3.2.2.2 İç dolgu çözeltisiz Cr(VI)- seçici elektrot hazırlanması

Bu tez çalışmasında iç dolgu çözeltisiz iki tip Cr(VI) iyon-seçici elektrot hazırlandı. Çok duvarlı karbon nanotüplerin ve bunların farklı fonksiyonel gruplara (ÇDKNT-OH

ve ÇDKNT-COOH) sahip olanlarının Cr(VI)-seçici elektrotların potansiyometrik cevabına olan etkisi incelendi. Bu amaçla ÇDKNT'lü membran ile yüzeyi kaplı bakır elektrotlar hazırlandı.

I. **Tip elektrot:** 8,5 mg iyonofor ve 293,5 mg *o*-NPOE 2 mL THF'de çözüldü. Daha sonra üzerine 127,6 mg PVC eklendi, ardından bu karışıma 1,5'er mg ÇDKNT, ÇDKNT-OH ve ÇDKNT-COOH ilave edildi daha sonra hızlı bir şekilde vorteks ile karıştırılarak homojen membran kokteylleri hazırlandı. Bu membran kokteyllerinden 6'şar µL alınarak, bakır elektrot yüzeyleri kaplandı ve en az 24 saat THF'nin buharlaşması için beklendi. Hazırlanan bu indikatör elektrotlar pH 5,0 analit çözelti ortamında Cr(VI)-seçici elektrot olarak kullanıldı.

II. **Tip elektrot:** 8,5 mg iyonofor ve 285,0 mg *o*-NPOE 2 mL THF'de çözüldü. Daha sonra üzerine 136,1 mg PVC eklendi, ardından bu karışıma 1,5'er mg ÇDKNT, ÇDKNT-OH ve ÇDKNT-COOH ilave edildi daha sonra hızlı bir şekilde vorteks ile karıştırılarak homojen membran kokteylleri hazırlandı. Bu membran kokteyllerinden 6'şar µL alınarak, bakır elektrot yüzeyleri kaplandı ve en az 24 saat THF'nin buharlaşması için beklendi. Hazırlanan bu indikatör elektrotlar pH 1,0 analit çözelti ortamında Cr(VI)-seçici elektrot olarak kullanıldı.

3.2.3 Elektrotların çalışma koşullarının belirlenmesi

Optimum membran bileşimi ile hazırlanan Cr(VI)-seçici elektrotların performans özelliklerini daha iyi hale getirmek için, bu elektrotların bulunduğu koşulların da (çalışma pH'sı, şartlandırma çözeltisi, iç dolgu çözeltisi) incelenmesi gerekir.

3.2.3.1 Çalışma pH'sı

Çalışma ortamının pH'sına göre krom (VI) farklı iyonik türlerde bulunabilir (Bhowal ve Datta 2001, Kabay vd. 2003, Nezamzadeh-Ejhieh ve Raja 2013a).

Optimum membran bileşiminde hazırlanan Cr(VI)-seçici elektrotların cevabına deney çözeltilerinin pH'sının etkisi incelendi. Bu amaçla, HCl çözeltisi kullanılarak pH'sı 1,0 olan, asetik asit /asetat, MES, ve tris tamponları kullanılarak pH'ları 4,0-7,0 arasında değiştirilen farklı kalibrasyon çözeltisi hazırlandı ve potansiyometrik ölçümler yapıldı. Her bir pH'da elektrotların kalibrasyon grafikleri çizilerek, eğimi ve doğrusal çalışma aralığı belirlendi. Ayrıca, Cr(VI)-seçici elektrotların cevabına deney çözeltilerinin pH etkisini belirlemek için; 0,1 M NaCl içeren ve Cr(VI) iyonu içermeyen, $1{,}0\times10^{-4}$ M, $1{,}0\times10^{-3}$ M veya $1{,}0\times10^{-2}$ M Cr(VI) iyonu içeren pH'sı 1,0-10,0 aralığında değişen bir seri çözelti hazırlandı. Bu hazırlanan çözeltilerin pH'ları farklı derişimlerdeki HCl asit veya NaOH çözeltileriyle ayarlandı. Bu 4 seri çözelti için, elektrokimyasal hücreler kullanılarak, kaydedilen hücre potansiyelleri pH'ya karşı grafiğe geçirildi. Bu grafiklerde gözlenen, hemen hemen sabit kalan pH aralığının elektrotların kullanılması için uygun olduğu belirlendi.

3.2.3.2. Şartlandırma çözeltisi

Cevap mekanizması kütle aktarımı ile açıklandığından dolayı, iyon-seçici elektrotlarda kararlı ve tekrarlanabilir sonuçlar elde edebilmek için deney çözeltisi ile membranın temas ettiği yüzeyin bileşiminin bütün ölçümlerde aynı olması istenmektedir. Bu sebeple, membranın analit çözeltisi içerisinde bekletilerek şartlandırılması ve ya membran yüzeyine tutunmuş analitlerin saf suda bekletilerek yüzeyden uzaklaştırılması gerekmektedir. (Bakker ve Meyerhoff 2000).

Bu çalışmada, Cr(VI)-seçici elektrot cevabına şartlandırma çözeltisinin etkisini incelemek amacıyla, $1{,}0\times10^{-4}$ M, $1{,}0\times10^{-3}$ M, $1{,}0\times10^{-2}$ M, 0,5 M Na_2CrO_4 ve $1{,}0\times10^{-4}$ M, $1{,}0\times10^{-3}$ M, $1{,}0\times10^{-2}$ M $Na_2Cr_2O_7$ çözeltileri ve saf su kullanıldı. Bu hazırlanan elektrotlarla elde edilen kalibrasyon grafiklerinden doğrusal çalışma aralıkları ve eğimleri belirlendi.

3.2.3.3 İç dolgu çözeltisi

İç dolgu çözeltisinin bileşimi ve derişimi, PVC membran elektrotların performans özelliklerini önemli derecede etkiler (Javanbakht vd. 1999). Analit iyonundan farklı iyonlar da bulunduran iç dolgu çözeltisinin kullanıldığı literatür çalışmaları rapor edilmiştir. İç dolgu çözeltisindeki analit iyonunun numune çözeltisine sızmasıyla gözlenebilme sınırının yükselmesini önlemek için, $CaCl_2$ ve NaCl gibi inert elektrolit çözeltileri iç dolgu çözeltisi olarak kullanılmaktadır (Bakker vd. 1999).

Bu çalışmada, Cr(VI)-seçici elektrot cevabına iç dolgu çözeltisinin etkisini incelemek amacıyla, $1{,}0\times10^{-4}$ M, $1{,}0\times10^{-3}$ M, $1{,}0\times10^{-2}$ M Na_2CrO_4 çözeltileri, $1{,}0\times10^{-3}$ M $CaCl_2$ çözeltisi, $1{,}0\times10^{-4}$ M Na_2CrO_4 ve $1{,}0\times10^{-3}$ M $CaCl_2$'nin karışımı, $1{,}0\times10^{-3}$ M Na_2CrO_4 ve $1{,}0\times10^{-3}$ M $CaCl_2$'nin karışımı, $1{,}0\times10^{-2}$ M Na_2CrO_4 ve $1{,}0\times10^{-3}$ M $CaCl_2$'nin karışımı, $1{,}0\times10^{-4}$ M, $1{,}0\times10^{-3}$ M, $1{,}0\times10^{-2}$ M $Na_2Cr_2O_7$ çözeltileri, $1{,}0\times10^{-3}$ M $Na_2Cr_2O_7$ ve $1{,}0\times10^{-3}$ M $CaCl_2$'nin karışımı, $1{,}0\times10^{-3}$ M $Na_2Cr_2O_7$ ve $1{,}0\times10^{-3}$ M HCl'nin karışımı, $1{,}0\times10^{-3}$ M $CaCl_2$ ve $1{,}0\times10^{-3}$ M HCl çözeltileri kullanıldı. Bunun için, optimum membran bileşiminde hazırlanan elektrotlar, farklı iç dolgu çözeltileri ile doldurulduktan ve saf suda şartlandırıldı. Bu hazırlanan elektrotlarla elde edilen kalibrasyon grafiklerinden doğrusal çalışma aralıkları ve eğimleri belirlendi.

3.2.4 Elektrotların SEM ile yüzey karakterizasyonu

Önerilen elektrotların membran yüzeyi hakkında daha iyi bilgi edinmek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) tekniği kullanılarak inceleme yapıldı.

3.2.5 Elektrotların elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ile incelenmesi

Bir devreden geçen toplam dirence impedans denir. İmpedans yüksek frekanslar uygulandığı zaman kapasitans ve indüktif değişikliklerden etkilenen direncin ölçümüne dayanır (Tekin 2008).

Cr(VI)-seçici elektrotların membran direncinde meydana gelen değişiklikleri ve elektrotların yüzey özelliklerini incelemek amacıyla elektrokimyasal impedans spektroskopi tekniği kullanıldı.

3.3 Elektrotların Performans Özelliklerinin Belirlenmesi

3.3.1 Doğrusal çalışma aralığı, gözlenebilme sınırı ve eğimi

Çift temaslı Ag/AgCl referans elektrodu ve hazırlanan Cr(VI)-seçici elektrotları kullanılarak, kalibrasyon eğrilerinin çizilmesi, doğrusal çalışma aralıklarının, eğimlerin ve gözlenebilme sınırlarının belirlenebilmesi için aşağıda verilen elektrokimyasal hücreler oluşturuldu.

<u>İç dolgu çözeltili elektrotlar için;</u>

Çift temaslı Ag | AgCl referans elektrot || Deney çözeltisi | PVC membran | $1{,}0\times10^{-3}$ M $CaCl_2$ | AgCl | Ag (3.1)

<u>İç dolgu çözeltisiz elektrotlar için;</u>

Çift temaslı Ag | AgCl referans elektrot || Deney çözeltisi | PVC membran | Cu te (3.2)

Bölüm 3.2.2.1 ve 3.2.2.2'de hazırlanan Cr(VI)-seçici elektrotlar kullanılarak kalibrasyon grafiğini çizmek ve eğimini belirlemek amacıyla $1{,}0\times10^{-8}$-$1{,}0\times10^{-1}$ M derişim aralığında bir seri sodyum kromat çözeltisi hazırlandı. Bunun için, 50,0 mL'lik balon jojelere stok sodyum kromat çözeltisinden uygun miktarda ve Bölüm 3.1.3.5'te hazırlanan MES tampon çözeltisinden 5,0 mL ilave edildi ve pH'sı 5,0'a ayarlanarak saf su ile hacmi tamamlandı. 20±2 ºC'de yukarıda verilen elektrokimyasal hücreler yardımıyla, düşük derişimden başlayarak her bir çözeltinin potansiyeli ölçüldü. Kaydedilen potansiyel değerleri, Cr(VI) iyonu derişiminin eksi logaritmasına (pİyon) karşı grafiğe geçirildi. Bu eğrilerin doğrusal kısmından doğrusal çalışma aralığı; bu doğrusal kısmın eğiminden de elektrodun eğimi (mV/pİyon) bulundu. Elektrodun

gözlenebilme sınırı ise, kalibrasyon grafiğinin doğrusal kısmı ile düşük derişimlerdeki doğrusal kısmın kesiştirilmesi ile belirlendi.

Bölüm 3.2.2.1 ve 3.2.2.2'de hazırlanan Cr(VI)-seçici elektrotlar kullanılarak kalibrasyon grafiğini çizmek ve eğimini belirlemek amacıyla $1{,}0\times10^{-8}$-$1{,}0\times10^{-1}$ M derişim aralığında bir seri sodyum dikromat çözeltisi hazırlandı. Bunun için, 50,0 mL'lik balon jojelere stok sodyum dikromat çözeltisinden uygun miktarda konuldu ve pH'sını 1,0'a ayarlamak için hidroklorik asit çözeltisinden ilave edildi, daha sonra hacmi saf su ile tamamlandı. 20±2 ºC'de yukarıda verilen elektrokimyasal hücreler yardımıyla, düşük derişimden başlayarak her bir çözeltinin potansiyeli ölçüldü. Kaydedilen potansiyel değerleri, Cr(VI) iyonu derişiminin eksi logaritmasına (pİyon) karşı grafiğe geçirildi. Bu eğrilerin doğrusal kısmından doğrusal çalışma aralığı; bu doğrusal kısmın eğiminden de elektrodun eğimi (mV/pİyon) bulundu. Elektrodun gözlenebilme sınırı ise, kalibrasyon grafiğinin doğrusal kısmı ile düşük derişimlerdeki doğrusal kısmın kesiştirilmesi ile belirlendi.

3.3.2 Cevap süresi

Elektrodun cevap süresinin belirlenebilmesi için, kalibrasyon çözeltilerine ($1{,}0\times10^{-8}$-$1{,}0\times10^{-1}$ M Na_2CrO_4 veya $Na_2Cr_2O_7$), hazırlanan elektrot ve referans elektrot daldırıldıktan sonra potansiyelin kararlı hale gelmesi için gereken süre kaydedildi. Potansiyelin kararlı hale geldiği süre, elektrodun cevap süresi olarak belirlendi.

3.3.3 Ömür

Elektrodun ömrünün belirlenmesi için, hazırlanan elektrotlar ile farklı zamanlarda kalibrasyon eğrileri çizildi ve bu eğrilerden elde edilen eğimler zamana karşı grafiğe geçirildi. Elektrodun eğimindeki değişimden elektrodun ömrü belirlendi.

3.3.4 Tekrarlanabilirlik ve üretilebilirlik

Tekrarlanabilirlik; aynı elektrot ile farklı zamanlarda kalibrasyon eğrilerinin çizilerek eğim ve çalışma aralıklarının belirlenmesidir.

Üretilebilirlik ise, aynı tarzda ve aynı bileşimde hazırlanmış 5 farklı elektrot ile kalibrasyon eğrilerinin çizilerek eğim ve çalışma aralıklarının belirlenmesidir. Bu tezde hem tekraralanabilirlik hem de, tekrar üretilebilirlik çalışmaları yapılmıştır.

3.3.5 Seçicilik

Bu tez çalışmasında hazırlanan Cr(VI)-seçici elektrotların potansiyometrik seçicilik katsayıları ($\log K_{A,B}^{pot}$), çeşitli anyonlar (asetat, bromür, dihidrojen fosfat, florür, iyodür, karbonat, klorür, nitrat, perklorat, sitrat, sülfat, tiyosiyanat) varlığında ayrı çözelti yöntemi (SSM) kullanılarak incelendi. Ayrı çözelti yönteminde, Cr(VI) iyonlarının ve bozucu türlerin aynı derişime karşı gelen potansiyelleri kaydedildi ve eşitlik 3.3'te verilen formül kullanılarak hesaplandı (Buck ve Lindner 1994).

$$\log K_{A,B}^{pot} = \frac{(E_B - E_A) z_A F}{2{,}303RT} + \left(1 - \frac{z_A}{z_B}\right) \log a_A \qquad (3.3)$$

E_A : Cr(VI) çözeltilerinin potansiyeli
E_B : Bozucu anyon çözeltilerinin potansiyeli
$a_{A,:}$ Cr(VI) içeren anyonun aktivitesi
z_A : Cr(VI) iyonunun yükü
z_B : Bozucu etkisi incelenen anyonun yükü

Her bir anyon için 3 defa tekrarlandıktan sonra, yukarıda verilen formülden hesaplanan seçicilik katsayıları ($\log K_{A,B}^{pot}$) değerlerinin ortalaması alınarak hazırlanan iyon-seçici elektrotların seçicilik katsayıları hesaplandı.

3.3.6 Analitik uygulanabilirlik

Optimum şartlarda hazırlanan bütün Cr(VI)-seçici elektrotların analitik uygulanabilirliği 2 şekilde yapıldı:

- Sodyum kromat çözeltisiyle kurşun nitrat çözeltisinin titrayonu: pH'sı 5,0'a ayarlanan 0,1 M $Pb(NO_3)_2$ çözeltisi, derişimi yaklaşık 0,1 M olan Na_2CrO_4 çözeltisiyle titre edilip dönüm noktasındaki sodyum kromat sarfiyatından kurşun miktarı hesaplanarak standart çözeltinin kurşun miktarıyla karşılaştırıldı. Bu deneyler her bir elektrot için beş kez tekrar edildi.

Potasyum dikromat çözeltisiyle demir(II) amonyum sülfat çözeltisinin titrasyonu: pH'sı 1,0'a ayarlanan 0,12 M $(NH_4)_2Fe(SO_4)_26H_2O$ çözeltisi 0,1 M $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi ile titre edilip dönüm noktasındaki potasyum dikromat sarfiyatından demir(II) miktarı hesaplanarak standart çözeltinin demir(II) miktarıyla karşılaştırıldı. Bu deneyler her bir elektrot için beş kez tekrar edildi.

- Standart referans malzemede kurşun tayini: Dr. Hoepfner'dan temin edilen *Blei Techno VII* olarak isimli standart referans maddenin bileşimi: % 99,44 Pb; % 0,38 Sb; % 0,06 Cu; % 0,05 Sn; % 0,05 Bi ve eser miktarda Fe.

Potansiyometrik titrasyon yöntemiyle, Bölüm 3.1.3.13'te anlatıldığı gibi hazırlanan referans malzemenin stok çözeltisinden uygun miktarlarda alınıp MES tamponuyla pH 5,0'a ayarlandıktan sonra hacmi 50 mL'ye seyreltildi. Bu çözeltiler derişimi yaklaşık 0,1 M olan Na_2CrO_4 çözeltisiyle titre edildi ve dönüm noktasındaki sodyum kromat sarfiyatından referans malzemedeki kurşun miktarı hesaplanıp, beyan edilen değerle karşılaştırıldı ve yüzde geri kazanım değeri eşitlik 3.4'teki formül kullanılarak hesaplandı.

İlaç kapsüllerinde demir(II) tayini: Analitik uygulamalarda kullanılan demir(II) içeren kapsüller (*Ferro sanol duodenal*) ADEKA firmasının ürünü olup, bileşimi: Her bir kapsül etkin madde olarak 100 mg Fe^{2+}'ye eşdeğer 567,7 mg demir (II)-glisin-sülfat kompleksi ve yardımcı maddeler olarak askorbik asit, mikrokristalin selüloz, metilhidroksipropil selüloz, hidroksipropil selüloz, metakrilik asit kopolimer, o-asetiltrietilsitrat, talk, eritrosin E 127, kinolin sarısı E 104, titanyum dioksit E 171, indigo karmin E 132, jelatin.

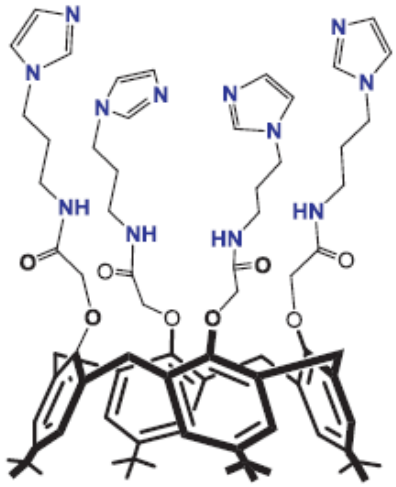
Potansiyometrik titrasyon yöntemiyle, Bölüm 3.1.3.14'te anlatıldığı gibi hazırlanan ilaç kapsüllerinin stok çözeltisinden uygun miktarlarda alınıp HCl asit ile pH 1,0'a ayarlandıktan sonra hacmi 50 mL'ye seyreltildi. Bu çözeltiler 0,1 M $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi ile titre edildi ve dönüm noktasındaki sodyum dikromat sarfiyatından bir kapsülde bulunan demir(II) miktarı hesaplanıp, beyan edilen değerle karşılaştırıldı ve yüzde geri kazanım değeri eşitlik 3.4'teki formül kullanılarak hesaplandı.

$$\%\ \text{Geri kazanım} = (m_{\text{deneysel}} / m_{\text{beyan edilen}}) \times 100 \qquad (3.4)$$

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Fenol-formaldehit reaksiyonuyla meydana gelen siklooligomerlerin yeni bir sınıfını oluşturan bileşiklere kaliksaren adı verilir. Her bir kaliksaren, tekrarlanabilir fenol birimlerinden oluşur. Kaliksarenler hem polar hem de apolar özelliktedir ve uygun boşluklara sahiptirler. En çok kullanılan kaliksaren yapısı, fenolik grupların alt tabanda yer aldığı kesik koni şeklindeki yapıdır. Alt tabana iyon kompleksleştirici grupların iyonofor olarak bağlanmasıyla hazırlanan kaliksarenler kullanılarak iyon-seçici elektrotlar geliştirilmiştir (Kaplan 2007).

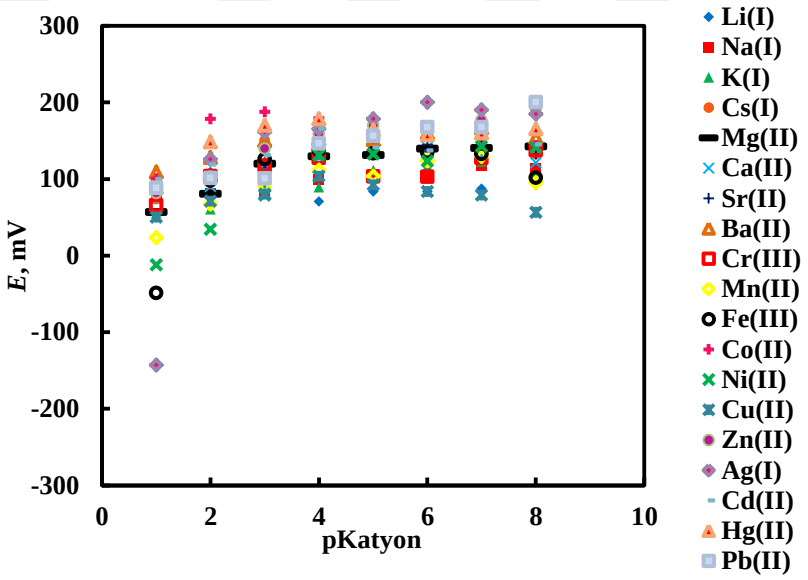
Bu tez çalışması, şekil 4.1'de açık formülü verilen 5,11,17,23-tetra(tert-bütil)-25,26,27,28-tetra(4-propilimidazol asetamit)-kaliks[4]arenin, Cr(VI)-seçici elektrotlar hazırlamak için iyonofor olarak kullanılıp kullanılamayacağını araştırmak amacıyla yapılmıştır.



Şekil 4.1 Cr(VI)-seçici elektrotların hazırlanmasında kullanılan kaliks[4]arenin açık yapısı

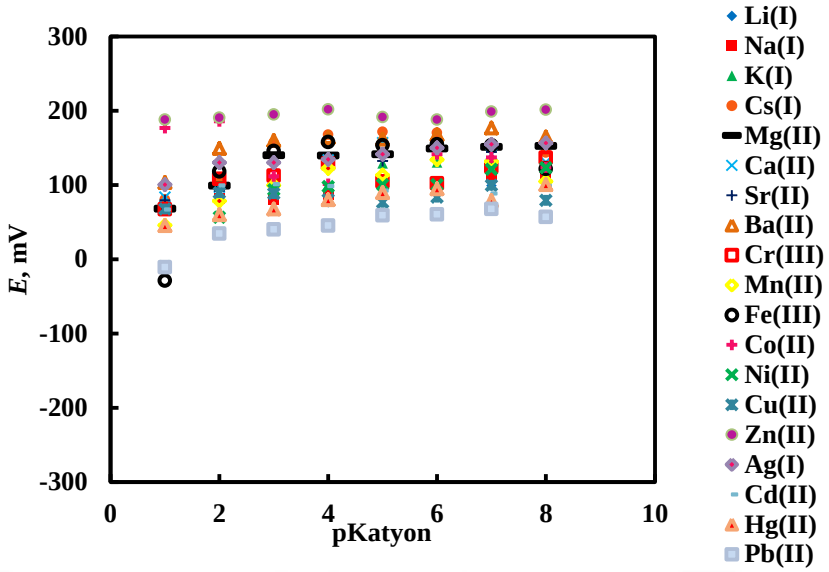
Şekil 4.1'deki kaliks[4]arenin; on dokuz farklı katyon (bakır(II), baryum(II), cıva(II), çinko(II), demir(III), gümüş(I), kadmiyum(II), kalsiyum(II), kurşun(II), kobalt(II), krom(III), lityum(I), magnezyum(II), mangan(II), nikel(II), potasyum (I), sezyum(I), sodium (I), stronsiyum(II)) ve on dokuz farklı anyon (benzoat, bromür, dihidrojen

fosfat, dikromat, florür, format, iyodür, karbonat, klorür, kromat, nitrat, nitrit, okzalat, perklorat, salisilat, sitrat, sülfat, sülfit, tiyosiyanat) için iyonofor olarak kullanılıp kullanılmayacağı araştırıldı. Bu iyonofor ile bir iç dolgu çözeltili PVC membran elektrot hazırlandı ve belirtilen anyon ve katyonlara karşı duyarlılığı araştırıldı. Bu elektrodun katyonlara karşı belirgin bir duyarlılık göstermediği (Şekil 4.2 ve Şekil 4.3); anyonlardan ise tiyosiyanat, iyodür, dikromat ve kromat iyonlarına seçici olduğu görüldü (Şekil 4.4.a ve Şekil 4.5.a). Ancak bu anyonlardan dikromat ve kromat iyonları için çalışma aralığının daha geniş olduğu belirlendi (Şekil 4.4.b ve Şekil 4.5.b). Bu nedenle, bu tez çalışmasında Cr(VI)-seçici membran elektrotlar geliştirilmesi düşünüldü.



Şekil 4.2 PVC membran elektrodun çeşitli katyonlara karşı duyarlılığı

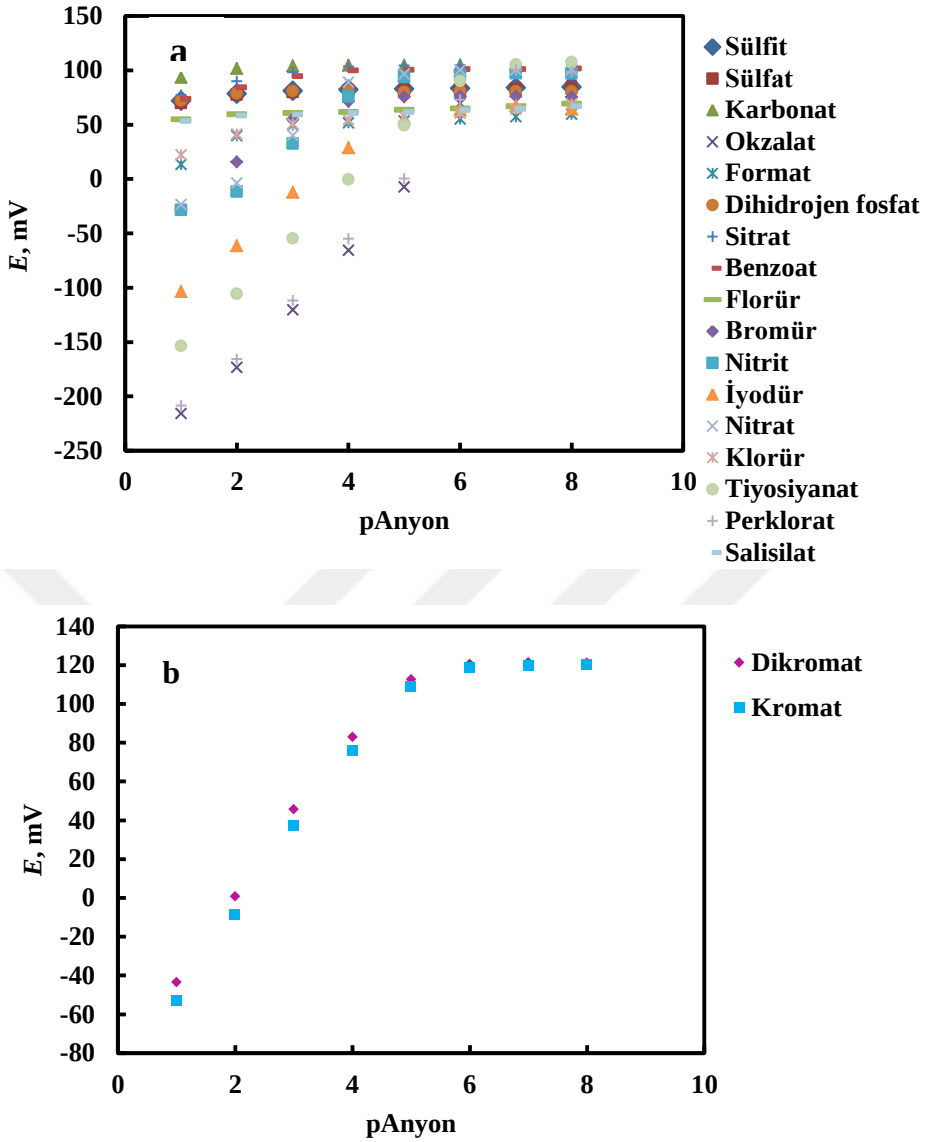
Membran bileşimi: % 2 iyonofor, % 68,3 *o*-NPOE, % 29,7 PVC; iç dolgu çözeltisi: $1{,}0\times10^{-3}$ M $CaCl_2$; pH: 5,0 1,0 M MES tamponu



Şekil 4.3 PVC membran elektrodun çeşitli katyonlara karşı duyarlılığı

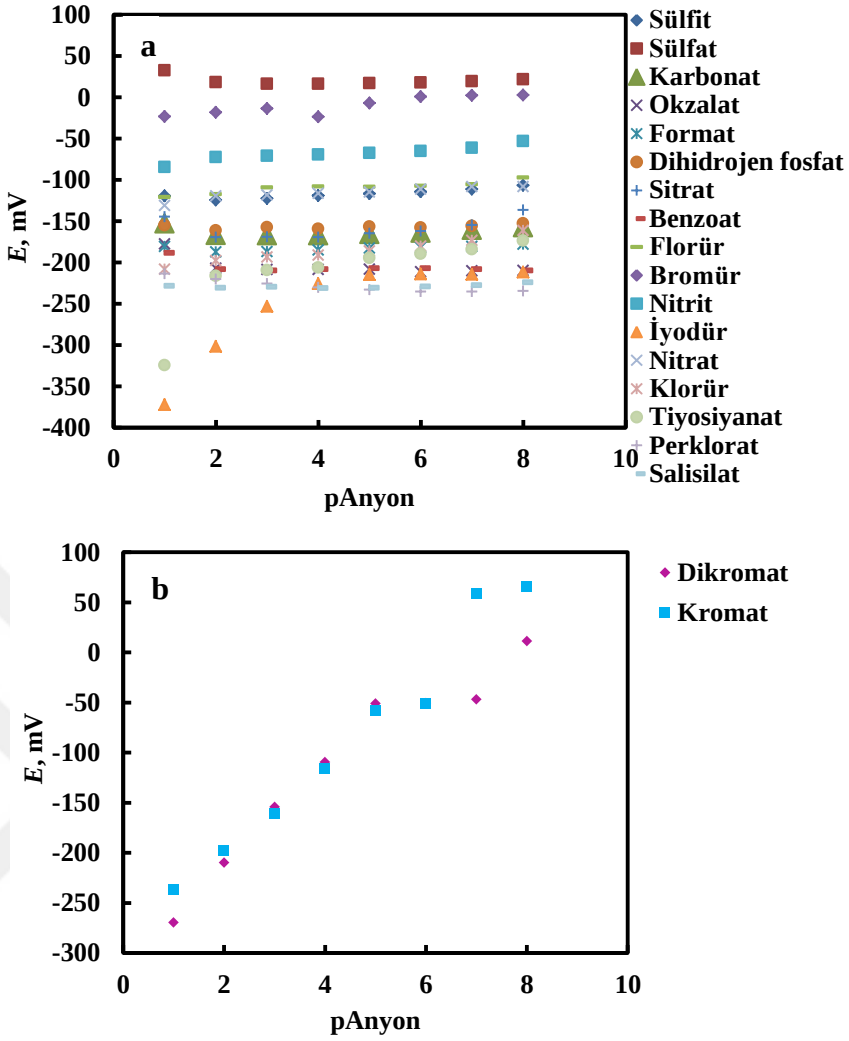
Membran bileşimi: % 2 iyonofor, % 68,3 *o*-NPOE, % 29,7 PVC; iç dolgu çözeltisi: $1{,}0\times10^{-3}$ M $CaCl_2$; pH: 1,0

Bu amaçla; öncelikle iç dolgu çözeltili iyonofor, plastikleştirici, polimer destek madde kullanılarak Cr(VI)-seçici elektrotlar elde edebilmek için, farklı bileşimlerde membranlar oluşturuldu. Hazırlanan bu membranların kullanılmasıyla oluşturulan elektrotların uygun çalışma koşulları (iç dolgu çözeltisi, optimum çalışma pH'sı, şartlandırma çözeltisi) ve doğrusal çalışma aralıkları, eğimleri, ömürleri, cevap süreleri, gözlenebilme sınırları ve farklı anyonlara karşı seçicilik katsayıları belirlenmesi düşünüldü. Çalışmanın ikinci kısmında aynı iyonofor yardımıyla iç dolgu çözeltisiz katı-temaslı elektrotlar hazırlandı. Bu elektrotların optimum membran bileşimi belirlenerek performans özellikleri (doğrusal çalışma aralıkları, eğimleri, ömürleri, cevap süreleri, gözlenebilme sınırları ve farklı anyonlara karşı seçicilik katsayıları) araştırıldı. Hazırlanan iç dolgu çözeltili ve iç dolgu çözeltisiz katı-temaslı elektrotların membran yüzeyleri hakkında daha iyi bilgi edinmek ve yüzey karakterizasyonunu belirlemek için, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve hazırlanan elektrotların cevap mekanizmasını belirlemek amacıyla elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) kullanıldı. Son olarak ise, optimum şartlarda hazırlanan elektrotların analitik amaçlarla kullanılıp kullanılamayacağı incelendi. Bu çalışmalar sonucu elde edilen araştırma sonuçları ve tartışmalar ayrıntılı olarak aşağıda verildi.



Şekil 4.4 PVC membran elektrodun a. çeşitli anyonlara; b. kromat ve dikromat iyonlarına duyarlılığı

Membran bileşimi: % 2 iyonofor, % 68,3 *o*-NPOE, % 29,7 PVC; iç dolgu çözeltisi: $1{,}0\times10^{-3}$ M $CaCl_2$; pH: 5,0 1,0 M MES tamponu



Şekil 4.5 PVC membran elektrodun a. çeşitli anyonlara; b. kromat ve dikromat iyonlarına duyarlılığı

Membran bileşimi: % 2 iyonofor, % 68,3 *o*-NPOE, % 29,7 PVC; iç dolgu çözeltisi: $1{,}0\times10^{-3}$ M $CaCl_2$; pH: 1,0

4.1 İç Dolu Çözeltili Cr(VI)-Seçici PVC Memran Elektrotlar

İyon-seçici elektrotlarda (ISE) iyonlara duyarlı polimerik membran, ideal olarak iyonofor, plastikleştirici, iletkenlik arttırıcı, polimer destek madde gibi bileşenleri içeren yüksek viskoziteye sahip su ile karışmayan bir sıvıdır (Ceresa 2001). Bir iyona karşı duyarlılık, sadece iyonofora değil; aynı zamanda membranı oluşturan bileşenlerin türüne ve oranlarına da bağlıdır. Literatür araştırmasında PVC matriksli nötral taşıyıcılı membran elektrotlar hazırlanırken en yaygın kullanılan bileşimin % 1-7 nötral taşıyıcı,

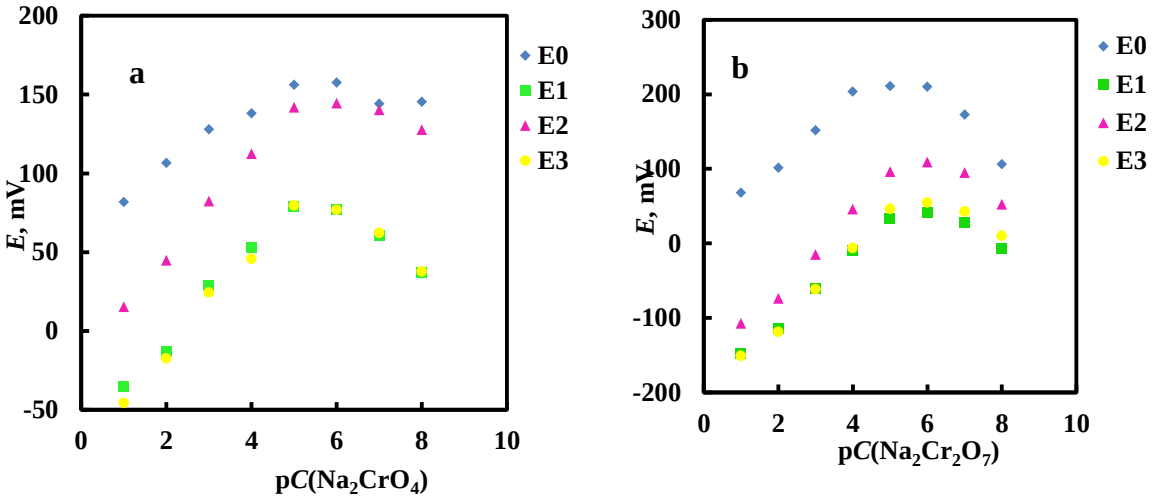
% 28-33 PVC, % 60-69 plastikleştirici (Zolotov 1997) ve iyonoforun mol sayısına göre % 50-70 aralığında olacak şekilde iletkenlik arttırıcı olduğu görüldü. Bu nedenle, yukarıda verilen bileşim aralığında ve daha önce yapılan çalışmaların ışığında (Canel ve Erden 2002, Ayanoğlu vd. 2015) nötral taşıyıcı, PVC, plastikleştirici ve iletkenlik arttırıcı oranları değiştirilerek optimum membran bileşimi belirlenmeye çalışıldı. Bununla birlikte, iyonofor içermeyen fakat polimer destek madde ve plastikleştirici içeren membranlar hazırlanarak, iyonoforun elektrot cevabına etkisi incelendi. Bölüm 2.1'de bahsedildiği gibi, Cr(VI) türleri pH ve Cr(VI) derişimine bağlı olarak çözeltide farklı dağılımlar gösterebilirler. Sulu ortamda Cr(VI), genellikle, $Cr_2O_7^{2-}$, $HCrO_4^-$, H_2CrO_4 ve CrO_4^{2-} şeklinde bulunabilir (Shen-Yang ve Ke-An 1986). Hazırlanan elektrotların pH'ya bağlı olarak Cr(VI) türlerine cevabını incelemek için bu tez çalışmasında iki farklı pH seçildi. Hazırlanan elektrotların performansları pH 1,0 ve pH 5,0'da belirlendi. pH 1,0'da yapılan incelemelerde standart kalibrasyon çözeltileri $Na_2Cr_2O_7$; pH 5,0'daki çözeltiler ise, Na_2CrO_4 kullanılarak hazırlandı. Tüm incelemeler bu kalibrasyon çözeltileri ile yapıldı. Çeşitli membran bileşenleriyle hazırlanan tüm Cr(VI)-seçici elektrotlarla ilgili sonuçlar ve ilgili yorumlar aşağıda verildi.

4.1.1 Elektrot cevabına membran bileşiminin etkisi

4.1.1.1 İyonofor oranı

İSE'larda iyonoforun türü ve miktarı membran seçiciliğinde önemli bir etkiye sahiptir (Ceresa, 2001).

Bu amaçla, plastikleştirici olarak *o*-NPOE ve polimer destek madde olarak PVC kullanılarak membrandaki iyonofor oranının % 1, % 2 ve % 3 olduğu üç farklı Cr(VI)-seçici elektrot (E1, E2, E3) hazırlandı. *o*-NPOE ve PVC'nin kullanıldığı; ancak iyonoforun etkinliğini göstermek için, iyonofor içermeyen bir elektrot da (E0) hazırlandı. Bu Cr(VI)-seçici elektrotlara ait pH 5,0 ve pH 1,0'da çizilen kalibrasyon grafikleri şekil 4.6'da; performans özellikleri ise çizelge 4.1'de verildi.



Şekil 4. 6 Cr(VI)-seçici PVC membran elektrotların cevabına iyonofor oranının etkisi

a. pH:5,0, b. pH:1,0. $C(Na_2CrO_4)$ ve $C(Na_2Cr_2O_7)$, sırasıyla sodyum kromat ve sodyum dikromatın analitik derişimi

Çizelge 4.1 Farklı yüzdelerde iyonofor içeren Cr(VI)-seçici PVC membran elektrotların performans özellikleri

		pH=5,0			pH=1,0		
Elektrot No	**İyonofor (%)**	**Eğim* $\bar{X}\pm ts/\sqrt{N}$, mV/p$C(Na_2CrO_4)$**	**D.Ç.A.** pİyon**	**R^2*****	**Eğim* $\bar{X}\pm ts/\sqrt{N}$, mV/p$C(Na_2Cr_2O_7)$**	**D.Ç.A.** pİyon**	**R^2*****
E0	-	18,0 ± 2,4	1-5	0,9797	38,8 ± 12,8	1-5	0,9633
E1	1	28,9 ± 2,0	1-5	0,9877	46,9 ± 2,9	1-5	0,9951
E2	**2**	**32,0 ± 3,3**	**1-5**	**0,9982**	**52,8 ± 1,6**	**1-5**	**0,9923**
E3	3	31,4 ± 5,2	1-5	0,9928	50,9 ± 1,8	1-5	0,9924

*% 95 GS'de, $\bar{X}\pm ts/\sqrt{N}$ (N=5), D.Ç.A.** Doğrusal çalışma aralığı (pİyon), R^2***: Regresyon katsayısı, (iç dolgu çözeltisi: $1{,}0\times10^{-3}$ M $CaCl_2$)

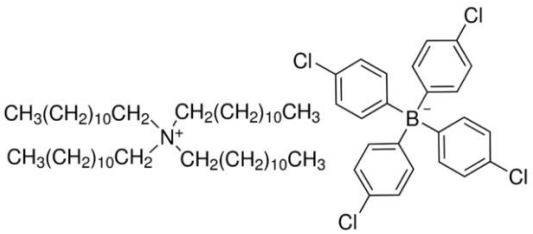
Çizelge 4.1 incelendiğinde, pH 5,0'da çalışıldığında iyonoforsuz membran elektrodun (E0), Cr(VI) iyonuna düşük bir eğim ile cevap verdiği görülmektedir. % 1, % 2 ve % 3 oranında iyonofor içeren membranlarla hazırlanan E1, E2, E3 elektrotları, regresyon katsayıları ve eğimleri yönünden kıyaslandığında % 2 ve % 3 oranında iyonofor içeren membran elektrotların (E2 ve E3) en iyi cevaba sahip olduğu gözlendi. % 2 ve % 3 oranında iyonofor içeren membran elektrotların eğimi birbirine yakın olduğu belirlendi.

Bu yüzden fazla iyonofor harcanmamak için, daha sonraki çalışmalarda pH 5,0'da optimum iyonofor oranı % 2 olarak belirlendi.

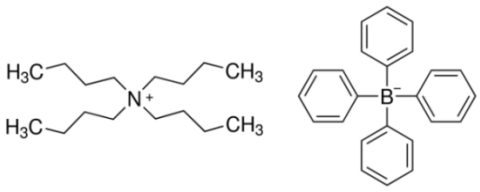
pH: 1,0'da, iyonoforsuz membran elektrodun (E0), Cr(VI) iyonuna düşük eğim ile cevap verdiği görülmektedir. % 1, % 2 ve % 3 oranında iyonofor içeren membranlarla hazırlanan E2, E3, E4 elektrotları eğimleri yönünden kıyaslandığında % 2 oranında iyonofor içeren membran elektrodun (E2) en iyi cevaba sahip olduğu gözlendi. Bu sebeple, daha sonraki çalışmalar için optimum iyonofor oranı % 2 olarak belirlendi.

4.1.1.2 İletkenlik arttırıcı

Nötral iyonoforların kullanıldığı iyon-seçici elektrotlarda, membrana ilave edilen iletkenlik arttırıcılar, elektrodu daha seçici hale getirebilir. Literatürde, katyon-seçici elektrotlar için genellikle tetrafenil borat tuzlarının; anyon-seçici elektrotlar için ise, lipofilik kuaterner amonyum tuzlarının kullanılabileceği belirtilmektedir (Eugster vd. 1991). Literatür araştırmalarında membrana ilave edilecek iletkenlik arttırıcı oranının, iyonofora göre % 50-70 mol oranı aralığında olabileceği belirtilmektedir (Ayanoğlu 2014). Bu tez çalışmasında hazırlanan elektrotlarda tetradodesilamonyum tetrakis(4-kloro fenil) borat (TDATCPB) ve tetrabütilamonyum tetrafenilborat (TBATPB) olmak üzere iki farklı iletkenlik arttırıcı kullanıldı ve iletkenlik arttırıcının oranı, iyonofora göre % 60 mol olarak alındı.



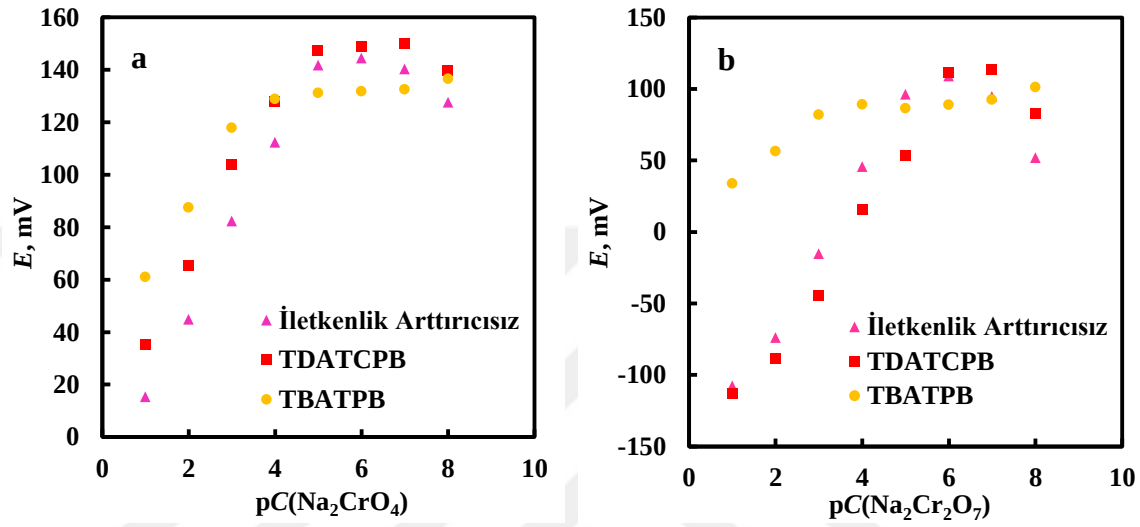
Tetradodesilamonyum tetrakis(4-kloro fenil) borat (TDATCPB)



Tetrabutilamonyum tetrafenilborat(TBATPB)

Şekil 4.7 Cr(VI)-seçici elektrot membranlarını hazırlamak için kullanılan iletkenlik arttırıcılar

Şekil 4.7'de açık formülleri verilen TDATCPB ve TBATPB iletkenlik arttırıcılar kullanılarak, % 2 iyonofor, % 29,7 PVC, % 68,3 *o*-NPOE ve iyonofora göre % 60 mol oranında iletkenlik arttırıcılı membranlarla Cr(VI)-seçici elektrotlar hazırlandı (E4 ve E5). Hazırlanan bu Cr(VI)-seçici elektrotların pH 5,0 ve pH 1,0'da kalibrasyon grafikleri şekil 4.8'de; performans özellikleri ise, çizelge 4.2'de verildi.



Şekil 4.8 Cr(VI)-seçici PVC membran elektrotların cevabına iletkenlik arttırıcı ve türünün etkisi

a. pH: 5,0, b. pH: 1,0. $C(Na_2CrO_4)$ ve $C(Na_2Cr_2O_7)$, sırasıyla sodyum kromat ve sodyum dikromatın analitik derişimi

Çizelge 4.2 İletkenlik arttırıcısız ve iletkenlik arttırıcılar kullanılarak hazırlanan Cr(VI)-seçici PVC membran elektrotların performans özellikleri

		pH: 5,0			pH: 1,0		
Elektrot No	**İletkenlik Arttırıcı***	**Eğim* $\bar{X}\pm ts/\sqrt{N}$, mV/pC(Na_2CrO_4)**	**D.Ç.A.*** pİyon**	**R^2****	**Eğim* $\bar{X}\pm ts/\sqrt{N}$, mV/pC($Na_2Cr_2O_7$)**	**D.Ç.A.*** pİyon**	**R^2****
E2	-	32,0 ± 3,3	1-5	0,9982	52,8 ± 1,6	1-5	0,9923
E4	TDATCPB	28,7 ± 4,4	1-5	0,9851	43,8 ± 0,7	1-5	0,9833
E5	TBATPB	23,4 ± 5,5	1-4	0,9691	24,1 ± 2,7	1-3	0,9987

*% 60 mol oranı **% 95 GS'de, $\bar{X}\pm ts/\sqrt{N}$ (N=5), D.Ç.A.*** (pİyon), Doğrusal çalışma aralığı, R^2****: Regresyon katsayısı (iç dolgu çözeltisi: $1{,}0\times10^{-3}$ M $CaCl_2$)

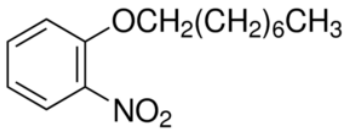
Şekil 4.8 ve çizelge 4.2'den görüldüğü gibi, iletkenlik arttırıcı ilave edilerek hazırlanan elektrotların performansında bir iyileşme olmadığı görüldü. İletkenlik arttırıcının olumsuz etkisinin nedeni olarak, iletkenlik arttırıcılarda bulunan anyon, iyonofor ile etkileşerek Cr(VI) iyonunun bağlanabileceği aktif uçları bloke etmesi ile iyonoforun kimyasal çevresinin değişebileceği şeklinde düşünülebilir. Ancak, literatürde, iletkenlik arttırıcı kullanılmasıyla, Cr(VI)-seçici elektrotların performansında iyileşme olduğunu gösteren çalışmalar da bulunmaktadır (Kormalı Ertürün vd. 2007, Ardakani vd. 2008, Yari ve Bagheri 2009).

4.1.1.3 Plastikleştirici türü

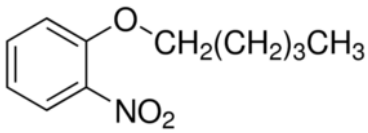
İyon-seçici elektrot membranlarında plastikleştirici olarak genellikle bis(2-etilhekzil) sebakat (DOS, apolar) veya *o*-nitrofenil oktil eter (*o*-NPOE, polar) kullanılır. Plastikleştirici, polaritesine ve dielektrik sabitine bağlı olarak, membranın iyon-değiştirici özelliğini ve sonuç olarak seçiciliği etkiler (Fiedler 1977, Ceresa 2001). Membran içindeki plastikleştirici miktarının elektrot cevabına etkisi oldukça önemlidir. Ancak, membran bileşiminde fazla miktarda plastikleştirici ve iyonofor kullanılması, membrandan bu bişenlerin analit çözeltisine sızmasına neden olabileceğinden elektrodun raf ömrünü kısaltabilir ve kararsız cevaba sebep olabilir. Böyle durumlarda, plastikleştirici kullanmayarak bu önlenebilir. Fakat, plastikleştirici kullanılmazsa çoğu durumda membrandaki PVC'den dolayı, analit iyonlarının geçebileceği gözenekli yapı oluşmaz (Choi ve Moon 2001).

Cr(VI)-seçici elektrodun cevabına plastikleştiricinin etkisini incelemek için; şekil 4.9'da açık formülleri verilen DBS, BEHP, *o*-NPPE, DBP, BEHA, *o*-NPOE plastikleştiricileri kullanılarak, altı ayrı PVC membran elektrot hazırlandı (E2, E6- E10). Bu elektrotların membran bileşimi % 2 iyonofor, % 29,7 PVC ve % 68,3 plastikleştirici şeklindedir. Cr(VI) iyonları için, *o*-NPOE ile hazırlanan iyon-seçici elektrot (E2) ile farklı plastikleştiriciler kullanılarak hazırlanan diğer beş elektrodun Cr(VI) iyonuna cevabı, kalibrasyon grafikleri çizilerek incelendi. Bu şekilde hazırlanan Cr(VI)-seçici

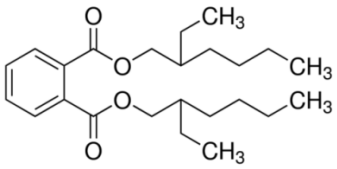
elektrotların pH 5,0 ve pH 1,0'da kalibrasyon grafikleri şekil 4.10'da; performans özellikleri ise çizelge 4.3'te verildi.



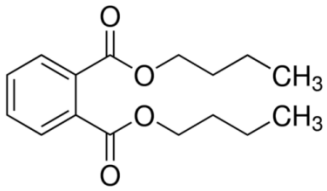
o-Nitrofenil oktil eter (o-NPOE)



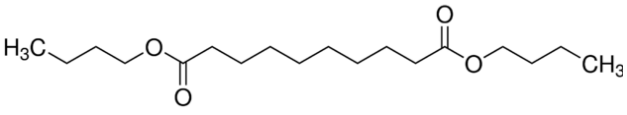
o-Nitrofenil pentil eter (*o*-NPPE)



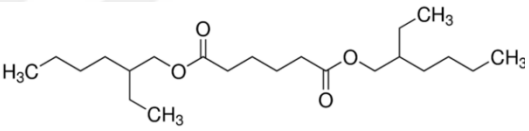
Bis(2-etilhekzil) ftalat (BEHP)



Dibütil ftalat (DBP)

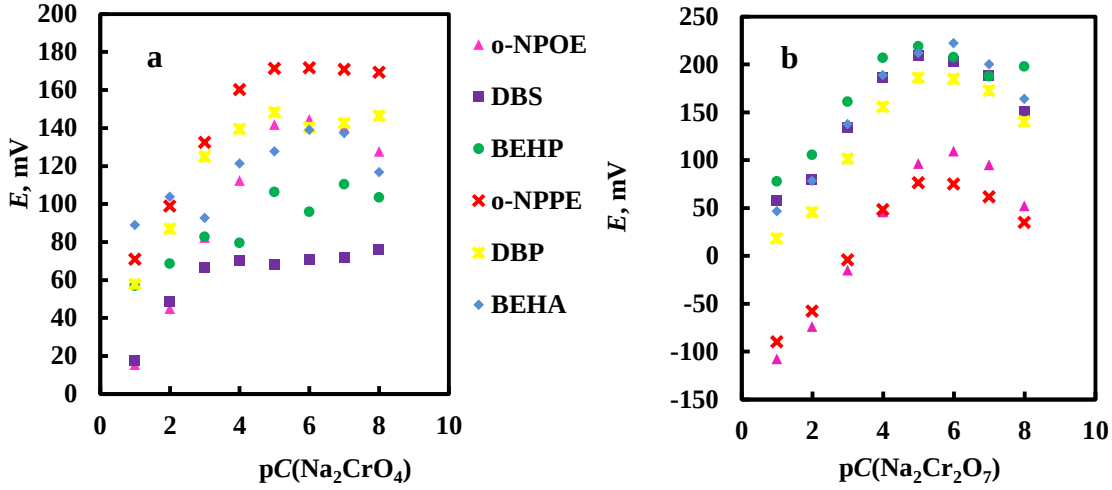


Dibütil sebakat (DBS)



Bis(2-etilhekzil) adipat (BEHA)

Şekil 4.9 Tez çalışmasında iyon-seçici elektrot membranı hazırlamak için kullanılan plastikleştiriciler



Şekil 4.10 Cr(VI)-seçici PVC membran elektrotların cevabına plastikleştirici türünün etkisi

a. pH: 5,0, b. pH: 1,0. $C(Na_2CrO_4)$ ve $C(Na_2Cr_2O_7)$, sırasıyla sodyum kromat ve sodyum dikromatın analitik derişimi

Çizelge 4.3 Farklı türde plastikleştiriciler ile hazırlanan Cr(VI)-seçici PVC membran elektrotların performans özellikleri

		pH: 5,0			pH: 1,0		
Elektrot No	**Plastikleştirici**	**Eğim* $\bar{X}\pm ts/\sqrt{N}$, mV/p$C(Na_2CrO_4)$**	**D.Ç.A.** pİyon**	**R^2*****	**Eğim* $\bar{X}\pm ts/\sqrt{N}$, mV/p$C(Na_2Cr_2O_7)$**	**D.Ç.A.** pİyon**	**R^2*****
E2	***o*-NPOE**	**32,0 ± 3,3**	**1-5**	**0,9982**	**52,8 ± 1,6**	**1-5**	**0,9923**
E6	DBS	24,6 ± 4,0	1-3	0,9780	40,9 ± 3,9	1-5	0,9774
E7	BEHP	23,1 ± 12,6	1-3	0,9920	44,3 ± 3,4	1-4	0,9844
E8	*o*-NPPE	30,2 ± 2,8	1-4	0,9985	43,8± 4,0	1-5	0,9887
E9	DBP	33,5 ± 19,7	1-3	0,9942	44,6± 1,3	1-5	0,9863
E10	BEHA	24,0 ± 4,5	1-2	1,0	44,1± 0,4	1-5	0,9819

*% 95 GS'de, $\bar{X}\pm ts/\sqrt{N}$ (N=5), D.Ç.A.** Doğrusal çalışma aralığı (pİyon), R^2***: Regresyon katsayısı (iç dolgu çözeltisi: $1{,}0\times10^{-3}$ M $CaCl_2$)

Çizelge 4.3 incelendiğinde, pH 5,0'da çalışıldığında, E2, E8 ve E9 numaralı elektrotların eğimlerinin en yüksek olduğu görüldü. Fakat, plastikleştirici olarak *o*-NPOE kullanılarak hazırlanan E2 numaralı elektrodun en geniş doğrusal çalışma aralığına sahip olması, bu çalışmadaki Cr(VI)-seçici elektrot için *o*-NPOE'in en iyi plastikleştirici olduğunu göstermektedir.

pH 1,0'da çalışıldığında da, Cr(VI)-seçici elektrot için en iyi plastikleştiricinin *o*-NPOE'in olduğunu belirlendi.

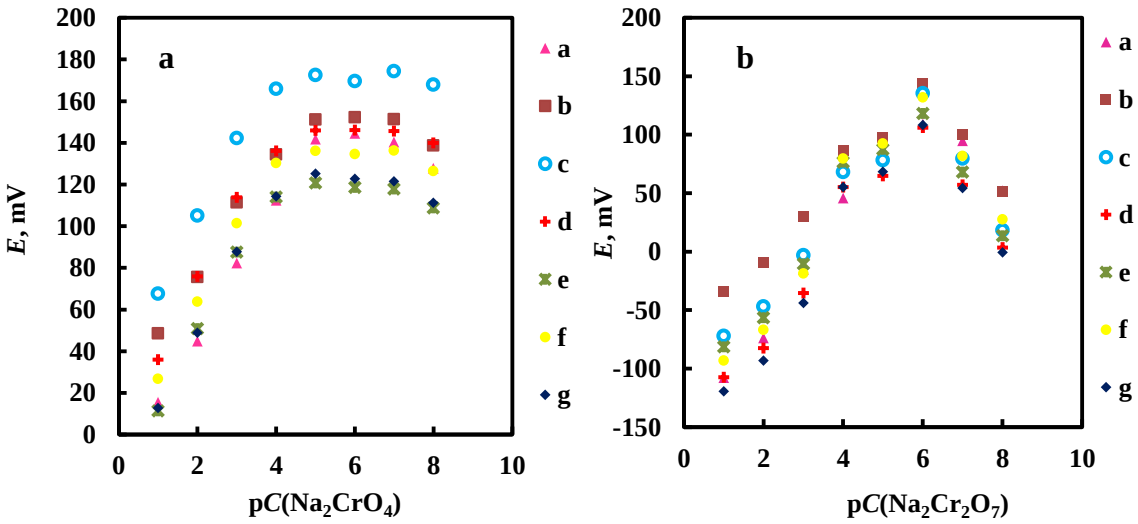
4.1.1.4 Plastikleştirici/Polimer destek madde oranı

Polimerik matriks, membrana mekanik kararlılık sağlar. İdeal durumlarda, inerttir ve iyonlar ile hiçbir kimyasal etkileşimi yoktur. Polimerik iyon-seçici elektrot membranları çoğunlukla PVC ile hazırlanır (Ceresa 2001). Birçok çalışmada, silikon kauçuğu, poliüretan esaslı polimerler ve karboksilat grupları içeren kimyasal olarak değiştirilmiş PVC'ler (PVC-COOH); iyon-seçici polimerik membran elektrotların hazırlanmasında kullanılabilir (Lindner vd. 1988, Lindner vd. 1993, Cosofret vd. 1994, Choi vd. 2005,

Keskin 2014). Literatürde, plastikleştirici/PVC oranı değiştirilerek oluşturulan membranlarla ilgili birçok iyon-seçici elektrot hazırlanmıştır (Ardakani vd. 2005, Ardakani vd. 2008, Nezamzadeh-Ejhieh ve Raja 2013a). PVC temelli iyon-seçici elektrotta uygun PVC membran elde etmek için plastikleştirici/PVC oranı yaklaşık iki civarındadır (Zolotov 1997). Bu tez çalışmasında en iyi plastikleştirici türünün *o*-NPOE olduğuna karar verdikten sonra, *o*-NPOE/PVC oranı 1,75-2,30 aralığında değiştirilerek yedi farklı Cr(VI)-seçici elektrot (E2, E11-E16) hazırlandı. Elektrotların pH 5,0 ve pH 1,0'da kalibrasyon grafikleri şekil 4.11'de; performans özellikleri ise çizelge 4.4'te verildi.

4.1.1.5 Polimer destek maddesinin türü

Polimer destek türünün etkisini incelemek için aynı işlemler karboksillenmiş PVC (KPVC) kullanılarak da yapıldı. En iyi plastikleştirici türü olan *o*-NPOE kullanılarak, *o*-NPOE/KPVC oranı 1,75-2,3 aralığında değiştirilerek yedi farklı Cr(VI)-seçici elektrot (E17-E23) hazırlandı. Elektrotların pH 5,0 ve pH 1,0'da kalibrasyon grafikleri şekil 4.12'de; performans özellikleri ise çizelge 4.5'te verildi.



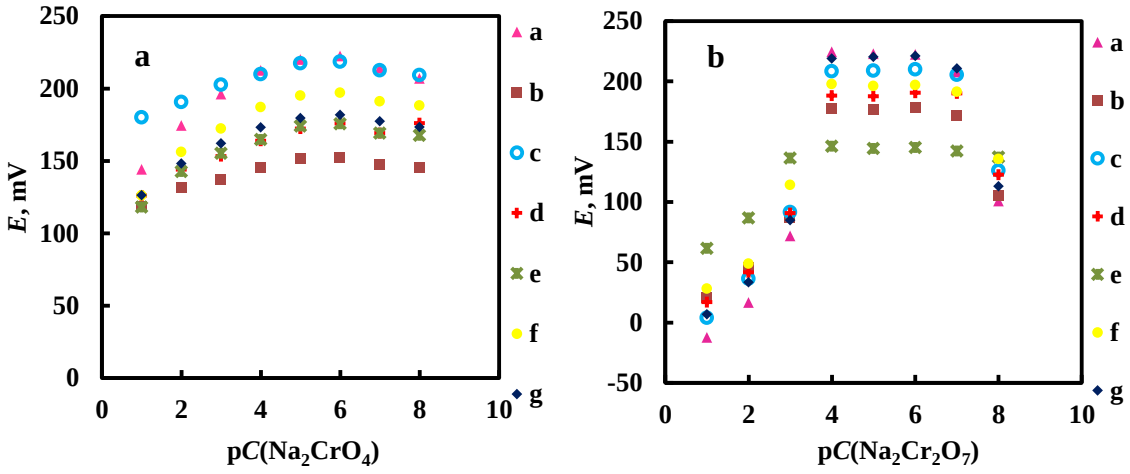
Şekil 4.11 Cr(VI)-seçici PVC membran elektrotların potansiyometrik cevabına plastikleştirici/PVC oranının etkisi

a. pH: 5,0, b. pH: 1,0. a.2,30 (E2), b. 2,19 (E11), c. 2,09 (E12), d. 1,99 (E13), e. 1,91 (E14), f. 1,83 (E15) ve g. 1,75 (E16). $C(Na_2CrO_4)$ ve $C(Na_2Cr_2O_7)$, sırasıyla sodyum kromat ve sodyum dikromatın analitik derişimi

Çizelge 4.4 Farklı oranlarda plastikleştirici/PVC kullanılarak hazırlanan Cr(VI)-seçici PVC membran elektrotların performans özellikleri

		pH: 5,0			pH: 1,0		
Elektrot No	**Plastikleştirici / PVC, m/m**	**Eğim* $\bar{X}\pm ts/\sqrt{N}$, mV/p$C(Na_2CrO_4)$**	**D.Ç.A.** pİyon**	**R^2*****	**Eğim* $\bar{X}\pm ts/\sqrt{N}$, mV/p$C(Na_2Cr_2O_7)$**	**D.Ç.A.** pİyon**	**R^2*****
E2	**2,30 *o*-NPOE**	**32,0 ± 3,3**	**1-5**	**0,9982**	**52,8 ± 1,6**	**1-5**	**0,9923**
E11	2,19 *o*-NPOE	26,4 ± 1,7	1-5	0,9841	48,0 ± 26,6	2-4	0,9892
E12	2,09 *o*-NPOE	33,2 ± 4,2	1-4	0,9898	57,6 ± 28,7	2-4	0,9819
E13	1,99 *o*-NPOE	33,9 ± 3,7	1-4	0,9850	68,9 ± 1,1	2-4	0,9671
E14	1,91 *o*-NPOE	34,4 ± 1,7	1-4	0,9925	66,6 ± 13,5	2-4	0,9693
E15	1,83 *o*-NPOE	34,8 ± 1,7	1-4	0,9967	73,3 ± 4,0	2-4	0,9627
E16	1,75 *o*-NPOE	34,4 ± 3,6	1-4	0,9941	74,3 ± 2,3	2-4	0,9638

*% 95 GS'de, $\bar{X}\pm ts/\sqrt{N}$ (N=5), D.Ç.A.** Doğrusal çalışma aralığı (pİyon), R^2***: Regresyon katsayısı (iç dolgu çözeltisi: $1{,}0\times10^{-3}$ M $CaCl_2$)



Şekil 4.12 Cr(VI)-seçici PVC membran elektrotların potansiyometrik cevabına plastikleştirici/KPVC oranının etkisi

a. pH: 5,0, b. pH: 1,0. a.2,30 (E2), b. 2,19 (E11), c. 2,09 (E12), d. 1,99 (E13), e. 1,91 (E14), f. 1,83 (E15) ve g. 1,75 (E16). $C(Na_2CrO_4)$ ve $C(Na_2Cr_2O_7)$, sırasıyla sodyum kromat ve sodyum dikromatın analitik derişimi

Çizelge 4.5 Farklı oranlarda plastikleştirici/KPVC kullanılarak hazırlanan Cr(VI)-seçici PVC membran elektrotların performans özellikleri

			pH: 5,0			pH: 1,0	
Elektrot No	**Plastikleştirici / KPVC, m/m**	**Eğim* $\bar{X}\pm ts/\sqrt{N}$, mV/p$C(Na_2CrO_4)$**	**D.Ç.A.** pİyon**	**R^2*****	**Eğim* $\bar{X}\pm ts/\sqrt{N}$, mV/p$C(Na_2Cr_2O_7)$**	**D.Ç.A.** pİyon**	**R^2*****
E17	2,3 *o*-NPOE	22,6 ± 3,5	1-4	0,9806	42,1 ± 3,3	1-3	0,9685
E18	2,2 *o*-NPOE	7,1 ± 3,7	2-4	0,9942	33,2 ± 2,9	1-3	0,9767
E19	2,1 *o*-NPOE	11,3 ± 3,4	1-3	0,9985	43,8 ± 2,4	1-3	0,9775
E20	2,0 *o*-NPOE	9,9 ± 2,8	2-4	0,9987	36,8 ± 0,8	1-3	0,9650
E21	1,9 *o*-NPOE	11,1 ± 1,6	2-4	0,9936	37,3 ± 4,5	1-3	0,9652
E22	1,8 *o*-NPOE	15,5 ± 4,2	2-4	0,9994	43,1 ± 3,1	1-3	0,9185
E23	1,7 *o*-NPOE	12,6 ± 4,1	2-4	0,9958	39,0 ± 1,3	1-3	0,9678

*% 95 GS'de, $\bar{X}\pm ts/\sqrt{N}$ (N=5), D.Ç.A.** Doğrusal çalışma aralığı (pİyon), R^2***: Regresyon katsayısı (iç dolgu çözeltisi: $1{,}0\times10^{-3}$ M $CaCl_2$)

Çizelge 4.4-4.5'te görüldüğü gibi, pH 5,0 ve 1,0'da, polimer destek maddesi olarak PVC'yi içeren membran elektrotların doğrusal çalışma aralığı karboksilli PVC içeren membran elektrotlara göre daha geniştir ve eğimi daha yüksektir. Bu sebeple, Cr(VI)-seçici elektrot yapımında membran matriksi olarak PVC tercih edildi. Çizelge 4.4'te farklı miktarlarda PVC kullanılarak hazırlanan Cr(VI)-seçici elektrotların performans özellikleri incelendiğinde, plastikleştirici/polimer destek madde oranı 2,30'a ayarlanarak hazırlanan E2 numaralı elektrodun eğiminin daha iyi ve çalışma aralığının geniş olması, bu çalışmadaki Cr(VI)-seçici elektrot için en iyi oranın 2,30 olduğunu göstermektedir. Plastikleştirici miktarı arttırılırsa, katı bir membran hazırlamanın zor olmasından dolayı bu plastikleştirici/polimer destek madde oranının daha fazla arttırılmaması gerektiği düşünüldü.

4.1.2 Elektrotların potansiyometrik cevabına çalışma koşullarının etkisi

Optimum membran bileşimi ile hazırlanan Cr(VI)-seçici elektrotların performans özelliklerini iyileştirebilmek için, bu elektrotların çalışma koşullarının da (çalışma pH'sı, şartlandırma çözeltisi, iç dolgu çözeltisi) incelenmesi gerekir. Hazırlanan Cr(VI)-seçici elektrodun (E2), optimum membran bileşimi % 2 iyonofor ve *o*-NPOE/PVC kütlece oranı 2,30 olarak belirlendikten sonra, bu elektrotlar üzerine çalışma koşullarının etkisi incelendi.

4.1.2.1. Çalışma pH'sı

İç dolgu çözeltili Cr(VI) elektrotların çalışma pH'sını belirlemek için sırasıyla şu işlemler yapıldı:

pH 5,0 için;

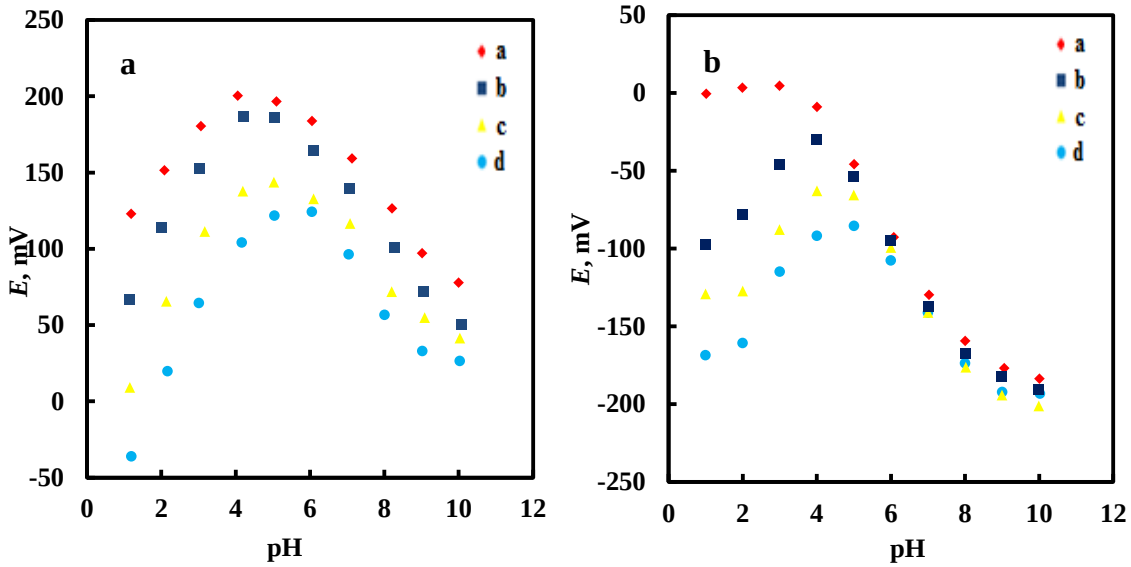
- 0 M, $1{,}0\times10^{-4}$ M, $1{,}0\times10^{-3}$ M ve $1{,}0\times10^{-2}$ M olan dört farklı Na_2CrO_4 çözeltisi hazırlandı.
- Bu çözeltilere iyonik şiddet ayarlayıcı olarak 0,1 M sodyum klorür ilave edildi.
- Her bir çözelti HCl veya NaOH çözeltileri ile pH'sı 1,0-10,0 aralığında değiştirilerek E2 elektrodu yardımıyla potansiyeli okunup *E*-pH grafikleri çizildi (Şekil 4.13.a).

pH 1,0 için;

- 0 M, $1{,}0\times10^{-4}$ M, $1{,}0\times10^{-3}$ M ve $1{,}0\times10^{-2}$ M olan dört farklı $Na_2Cr_2O_7$ çözeltisi hazırlandı.
- Bu çözeltilere iyonik şiddet ayarlayıcı olarak 0,1 M sodyum klorür ilave edildi.
- Her bir çözelti HCl veya NaOH çözeltileri ile pH'sı 1,0-10,0 aralığında değiştirilerek E2 elektrodu yardımıyla potansiyeli okunup *E*-pH grafikleri çizildi (Şekil 4.13.b).

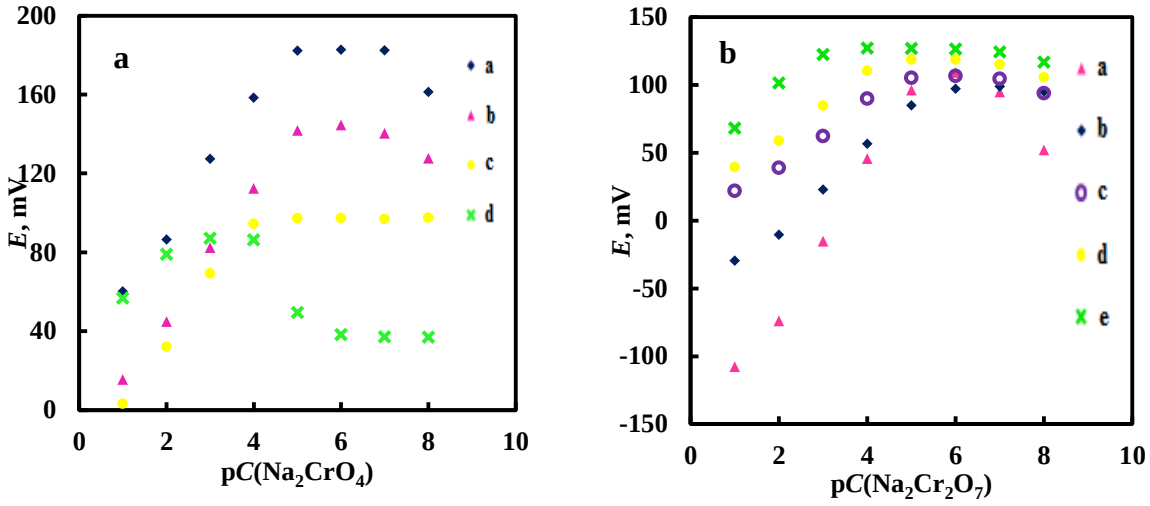
E2 elektrodunun potansiyelinin, Şekil 4.13.a'da, tüm Cr(VI) derişimleri için pH 4,0-6,0; şekil 4.13.b'de ise, yaklaşık pH 1,0-2,0 aralığında sabit kaldığı gözlendi. Bu nedenle, tüm performans faktörlerinin incelenmesinde Na_2CrO_4 kullanıldığında pH 5,0'da; $Na_2Cr_2O_7$ kullanıldığında ise, pH 1,0'da çalışıldı. Bunun nedeni, literatürde de belirtildiği gibi çalışma ortamının pH'sına göre Cr(VI)'nın farklı iyonik türlerde bulunması olabilir (Bhowal ve Datta 2001, Kabay vd. 2003, Nezamzadeh-Ejhieh ve Raja 2013a).

Ayrıca, pH ile ilgili çalışma, tampon ortamında çalışmanın daha uygun olacağı düşüncesiyle, derişik HCl, asetik asit/asetat, MES ve Tris tampon çözeltileri kullanılarak pH 1,0; 4,0; 5,0; 6,0 ve 7,0'da E2 elektrodu ile hem Na_2CrO_4 hem de $Na_2Cr_2O_7$ çözeltilerinden hazırlanan bir seri standart çözelti yardımıyla kalibrasyon grafikleri çizildi (Şekil 4.14 ve Çizelge 4.6).



Şekil 4.13 Cr(VI)-seçici PVC membran elektrotların potansiyometrik cevabına pH taramasının etkisi

a.E2 a. 0 M Na_2CrO_4, b.$1,0\times10^{-4}$ M Na_2CrO_4, c. $1,0\times10^{-3}$ M Na_2CrO_4 ve d. $1,0\times10^{-2}$ M Na_2CrO_4, b.E2 a. 0 M $Na_2Cr_2O_7$, b. $1,0\times10^{-4}$ M $Na_2Cr_2O_7$, c. $1,0\times10^{-3}$ M $Na_2Cr_2O_7$ ve d. $1,0\times10^{-2}$ M $Na_2Cr_2O_7$



Şekil 4.14 Cr(VI)-seçici PVC membran elektrotların çeşitli pH'lardaki kalibrasyon eğrileri

a. E2 (Analit çözelti Na_2CrO_4) pH: a. 4,0; b. 5,0; c. 6,0; d. 7,0. b.E2 (Analit çözelti $Na_2Cr_2O_7$) pH: a. 1,0; b. 4,0; c. 5,0; d. 6,0; e. 7,0. $C(Na_2CrO_4)$ ve $C(Na_2Cr_2O_7)$, sırasıyla sodyum kromat ve sodyum dikromatın analitik derişimi)

Çizelge 4.6 Cr(VI)-seçici PVC membran elektrotların farklı pH'larda hazırlanan kalibrasyon çözeltilerinden elde edilen performans özellikleri

	a (Na_2CrO_4)			**b ($Na_2Cr_2O_7$)**		
pH	**Eğim* $\bar{X}\pm ts/\sqrt{N}$, mV/p$C(Na_2CrO_4)$**	**D.Ç.A.** pİyon**	**R^2*****	**Eğim* $\bar{X}\pm ts/\sqrt{N}$, mV/p$C(Na_2Cr_2O_7)$**	**D.Ç.A.** pİyon**	**R^2*****
1,0	43,7±1,5	1-5	0,9998	52,8 ± 1,6	1-5	0,9923
4,0	31,6 ± 3,4	1-5	0,9927	29,7 ± 3,7	1-5	0,9926
5,0	32,0 ± 3,3	1-5	0,9982	21,8 ± 1,2	1-5	0,9920
6,0	31,1 ± 3,5	1-4	0,9950	23,9 ± 1,3	1-4	0,9960
7,0	15,2 ± 3,9	1-3	0,9333	27,1 ± 1,5	1-3	0,9834

*% 95 GS'de, $\bar{X}\pm ts/\sqrt{N}$ (N=5), D.Ç.A.** Doğrusal çalışma aralığı (pİyon), R^2***: Regresyon katsayısı (iç dolgu çözeltisi: $1{,}0\times10^{-3}$ M $CaCl_2$)

Çizelgeden de görülebileceği gibi, Na_2CrO_4 çözeltileriyle hazırlanan kalibrasyon eğrilerinde en yüksek eğimin ve en iyi çalışma aralığının pH 5,0'da; $Na_2Cr_2O_7$ çözeltileri için ise pH 1,0'da elde edildiği gözlendi. Daha önceki çalışmalarda olduğu

gibi, bundan sonraki çalışmalarda da pH 1,0'da $Na_2Cr_2O_7$ çözeltileri; pH 5,0'da ise Na_2CrO_4 çözeltileri kullanıldı.

4.1.2.2 İç dolgu ve şartlandırma çözeltileri

İç dolgu çözeltili elektrotlarda iç dolgu çözeltisinin bileşimi ve derişimi, PVC membran elektroların potansiyometrik cevabına etkisi oldukça önemlidir (Javanbakht vd. 1999).

Bu çalışmada hazırlanan Cr(VI)-seçici PVC membran elektrodun potansiyometrik cevabına iç dolgu çözeltisinin etkisini incelemek amacıyla aşağıdaki çözeltiler hazırlandı:

<u>pH 5,0'da yapılacak çalışmalar için</u>

- $1{,}0\times10^{-4}$ M Na_2CrO_4
- $1{,}0\times10^{-3}$ M Na_2CrO_4
- $1{,}0\times10^{-2}$ M Na_2CrO_4
- $1{,}0\times10^{-3}$ M $CaCl_2$
- $1{,}0\times10^{-4}$ M Na_2CrO_4 + $1{,}0\times10^{-3}$ M $CaCl_2$
- $1{,}0\times10^{-3}$ M Na_2CrO_4 + $1{,}0\times10^{-3}$ M $CaCl_2$
- $1{,}0\times10^{-2}$ M Na_2CrO_4 + $1{,}0\times10^{-3}$ M $CaCl_2$

<u>pH 1,0'da yapılacak çalışmalar için</u>

- $1{,}0\times10^{-4}$ M $Na_2Cr_2O_7$
- $1{,}0\times10^{-3}$ M $Na_2Cr_2O_7$
- $1{,}0\times10^{-2}$ M $Na_2Cr_2O_7$
- $1{,}0\times10^{-3}$ M $CaCl_2$
- $1{,}0\times10^{-3}$ M HCl
- $1{,}0\times10^{-3}$ M $Na_2Cr_2O_7$ + $1{,}0\times10^{-3}$ M $CaCl_2$
- $1{,}0\times10^{-3}$ M $Na_2Cr_2O_7$ + $1{,}0\times10^{-3}$ M HCl

Bu çözeltilerin her biri iç dolgu çözeltisi olarak kullanılarak Cr(VI)-seçici elektrolar için kalibrasyon grafikleri çizilip, doğrusal çalışma aralıkları ve eğimleri belirlendi (Şekil 4.15 ve Çizelge 4.7). İç dolgu çözeltisi olarak Cr(VI) türlerini içeren çözeltiler kullanıldığında, pH 1,0'da elektrodun hem eğimin düştüğü hem de çalışma aralığının daraldığı görüldü. Bunun nedeni, Cr(VI) türlerinin sızarak gözlenebilme sınırını büyümesinden kaynaklanmaktadır. pH 5,0'da ise, elektrodun eğimi ve çalışma aralığında önemli bir değişiklik olmadığı belirlendi. Ancak, elektrodun raf ömrünün çok kısa olduğu gözlendi. Bunların nedeninin ise, Cr(VI) türlerinin membran boyunca iç dolgu çözeltisinden sızmasından kaynaklanabileceği düşünüldü. Sonuç olarak, en iyi iç dolgu çözeltisinin $CaCl_2$ çözeltisi olduğu düşünüldü. Bu sonuç, inert tuzlardan hazırlanan iç dolgu çözeltilerinin elektrotların çalışma aralığına etkisinin büyük olduğunu belirten literatür verileri ile uyuşmaktadır (Bakker vd. 1999).

Cr(VI)-seçici elektrotların potansiyometrik cevabına şartlandırma çözeltisinin etkisini incelemek amacıyla da aşağıdaki çözeltiler hazırlandı:

<u>pH 5,0'da yapılacak çalışmalar için</u>

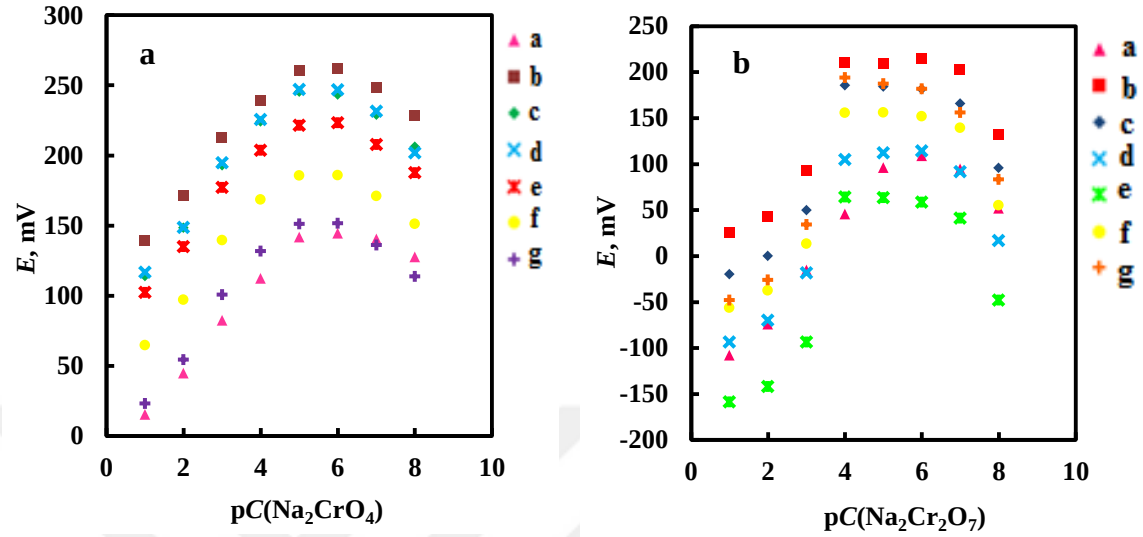
- $1{,}0\times10^{-4}$ M Na_2CrO_4
- $1{,}0\times10^{-3}$ M Na_2CrO_4
- $1{,}0\times10^{-2}$ M Na_2CrO_4
- Saf su

<u>pH 1,0'da yapılacak çalışmalar için</u>

- $1{,}0\times10^{-4}$ M $Na_2Cr_2O_7$
- $1{,}0\times10^{-3}$ M $Na_2Cr_2O_7$
- $1{,}0\times10^{-2}$ M $Na_2Cr_2O_7$
- Saf su

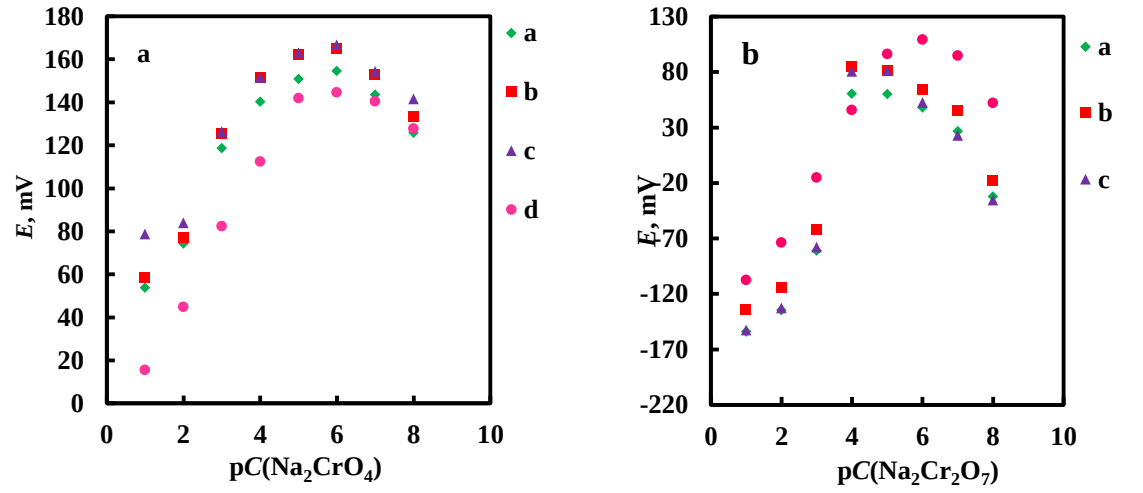
Cr(VI)-seçici elektrodu bu şartlandırma çözeltilerinde şartlandırılarak çizilen kalibrasyon grafikleri şekil 4.16, performans faktörleri ise çizelge 4.8'de verildi. Çizelge ve şekilden de görülebileceği gibi, elektrot için hem pH 1,0'da hem de pH 5,0'da en iyi

performans saf suda şartlandırma ile elde edildi. Literatürde de benzer çalışmalara rastlanmaktadır (Ayanoğlu vd. 2015).



Şekil 4.15 Cr(VI)-seçici PVC membran elektrotların potansiyometrik cevabına iç dolgu çözeltilerinin etkisi

(a). pH: 5,0 a. 1,0x10^{-3} M $CaCl_2$; b. 1,0x10^{-2} M Na_2CrO_4; c. 1,0x10^{-3} M Na_2CrO_4; d. 1,0x10^{-4} M Na_2CrO_4, e. 1,0x10^{-2} M Na_2CrO_4 + 1,0x10^{-3} M $CaCl_2$; f. 1,0x10^{-3} M Na_2CrO_4 + 1,0x10^{-3} M $CaCl_2$; g. 1,0x10^{-4} M Na_2CrO_4 + 1,0x10^{-3} M $CaCl_2$. (b). pH: 1,0 a. 1,0x10^{-3} M $CaCl_2$; b. 1,0x10^{-2} M $Na_2Cr_2O_7$; c. 1,0x10^{-3} M $Na_2Cr_2O_7$; d. 1,0x10^{-4} M $Na_2Cr_2O_7$; e. 1,0x10^{-3} M HCl; f. 1,0x10^{-3} M $Na_2Cr_2O_7$ + 1,0x10^{-3} M $CaCl_2$; g. 1,0x10^{-3} M $Na_2Cr_2O_7$ + 1,0x10^{-3} M HCl. $C(Na_2CrO_4)$ ve $C(Na_2Cr_2O_7)$, sırasıyla sodyum kromat ve sodyum dikromatın analitik derişimi)



Şekil 4.16 Cr(VI)-seçici PVC membran elektrotların potansiyometrik cevabına şartlandırma çözeltilerinin etkisi

(a). pH: 5,0. a. 1,0x10^{-2} M Na_2CrO_4; b. 1,0x10^{-3} M Na_2CrO_4; c. 1,0x10^{-4} M Na_2CrO_4; d. Saf su. (b). pH: 1,0. a. 1,0x10^{-2} M $Na_2Cr_2O_7$; b. 1,0x10^{-3} M $Na_2Cr_2O_7$; c. 1,0x10^{-4} M $Na_2Cr_2O_7$; d. Saf su. $C(Na_2CrO_4)$ ve $C(Na_2Cr_2O_7)$, sırasıyla sodyum kromat ve sodyum dikromatın analitik derişimi

Bundan sonraki tüm çalışmalar, iç dolgu çözeltisi 1,0x10^{-3} M $CaCl_2$ olan saf suda şartlanmış optimum membran bileşimine sahip bu PVC membran elektrotlar kullanılarak yapıldı.

Çizelge 4.7 Farklı iç dolgu çözeltileri kullanılarak hazırlanan Cr(VI)-seçici PVC membran elektrotların performans özellikleri

pH	İç dolgu çözeltisi	Eğim* $\overline{X}\pm ts/\sqrt{N}$, (mV/pİyon)	D.Ç.A.** pİyon	R^2***
	1,0x10^{-3} M $CaCl_2$	**32,0 ± 3,3**	**1-5**	**0,9982**
	1,0x10^{-2} M Na_2CrO_4	30,9 ± 1,5	1-5	0,9863
5,0	1,0x10^{-3} M Na_2CrO_4	33,9 ± 1,5	1-5	0,9861
	1,0x10^{-4} M Na_2CrO_4	33,8 ± 1,6	1-5	0,9852
	1,0x10^{-2} M Na_2CrO_4 + 1,0x10^{-3} M $CaCl_2$	30,7 ± 2,6	1-5	0,9800
5,0	1,0x10^{-3} M Na_2CrO_4 + 1,0x10^{-3} M $CaCl_2$	31,3 ± 3,2	1-5	0,9803
	1,0x10^{-4} M Na_2CrO_4 + 1,0x10^{-3} M $CaCl_2$	33,4 ± 2,2	1-5	0,9826
	1,0x10^{-3} M $CaCl_2$	**52,8 ± 1,6**	**1-5**	**0,9923**
	1,0x10^{-2} M $Na_2Cr_2O_7$	33,4 ± 11,6	1-3	0,9258
	1,0x10^{-3} M $Na_2Cr_2O_7$	34,9 ± 1,7	1-3	0,9423
	1,0x10^{-4} M $Na_2Cr_2O_7$	37,7 ± 2,5	1-3	0,9569
	1,0x10^{-3} M HCl	32,7 ± 2,2	1-3	0,9288
1,0	1,0x10^{-3} M $Na_2Cr_2O_7$ + 1,0x10^{-3} M $CaCl_2$	34,8 ± 1,4	1-3	0,9353
	1,0x10^{-3} M $Na_2Cr_2O_7$ + 1,0x10^{-3} M HCl	41,2 ± 1,9	1-3	0,9327

*% 95 GS'de, $\overline{X}\pm ts/\sqrt{N}$ (N=5), D.Ç.A.** Doğrusal çalışma aralığı (pİyon), R^2***: Regresyon katsayısı

Çizelge 4.8 Farklı şartlandırma çözeltileri kullanılarak hazırlanan Cr(VI)-seçici PVC membran elektrotların performans özellikleri (devam)

pH	İç dolgu çözeltisi	Şartlandırma Ortamı	Eğim* (mV/pİyon) ± ts/$\sqrt{N}$	D.Ç.A.** pİyon	R^2***
5,0	$1,0x10^{-3}$ M $CaCl_2$	$1,0x10^{-2}$ M Na_2CrO_4	30,4 ± 3,4	1-4	0,9770
	$1,0x10^{-3}$M $CaCl_2$	$1,0x10^{-3}$ M Na_2CrO_4	32,7 ± 2,7	1-4	0,9714
	$1,0x10^{-3}$ M $CaCl_2$	$1,0x10^{-4}$ M Na_2CrO_4	33,8 ± 3,7	2-4	0,9788
	$1,0x10^{-3}$ M $CaCl_2$	**Saf Su**	**32,0 ± 3,3**	**1-5**	**0,9982**
1,0	$1,0x10^{-3}$ M $CaCl_2$	$1,0x10^{-2}$ M $Na_2Cr_2O_7$	36,6 ± 1,0	1-3	0,9322
	$1,0x10^{-3}$ M $CaCl_2$	$1,0x10^{-3}$ M $Na_2Cr_2O_7$	36,1 ± 1,5	1-3	0,9388
	$1,0x10^{-3}$ M $CaCl_2$	$1,0x10^{-4}$ M $Na_2Cr_2O_7$	37,4 ± 1,0	1-3	0,9323
	$1,0x10^{-3}$ M $CaCl_2$	**Saf Su**	**52,8 ± 1,6**	**1-5**	**0,9923**

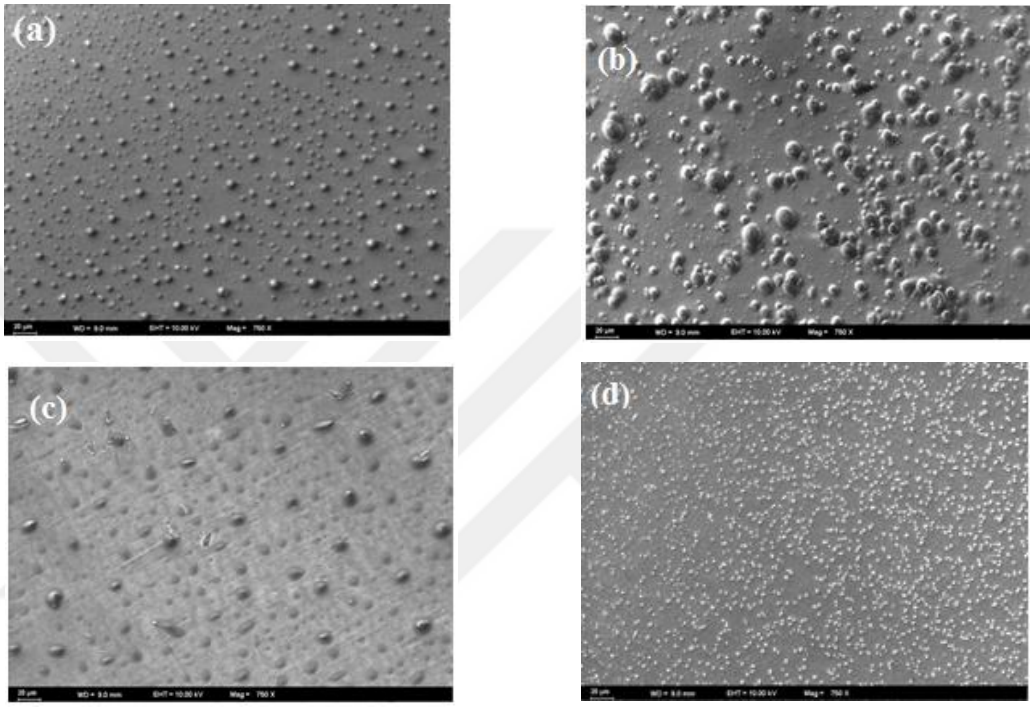
*% 95 GS'de, $\bar{X}$± ts/$\sqrt{N}$ (*N*=5), D.Ç.A.** Doğrusal çalışma aralığı (pİyon), R^2***: Regresyon katsayısı

Sonuç olarak, hazırlanan Cr(VI)-seçici PVC membran elektrot için, hem pH 1,0'da hem de pH 5,0'da yapılan çalışmalar optimum membran bileşiminin %2 iyonofor, % 68,3 PVC, % 29,7 *o*-NPOE; iç dolgu çözeltisinin $1,0\times10^{-3}$ M $CaCl_2$ ve şartlandırma çözeltisinin saf su olduğu belirlendi. Diğer tüm çalışmalar bu elektrot ile belirlendi.

4.1.3 Membranların SEM görüntüleri

E2 elektrodun membranında iyonoforun homojen dağılıp dağılmadığını belirlemek amacıyla, iyonoforsuz ve iyonoforlu membranların SEM görüntüleri alındı ve şekil 4.17'de verildi. Şekil 4.17.a'daki homojen görüntü, yapıya iyonofor girmesiyle biraz değişmekle birlikte, iyonoforun da membran içinde hemen hemen homojen dağıldığını göstermektedir (Şekil 4.17.b). İyonoforlu membranın sırasıyla pH 5,0'da $1,0\times10^{-2}$ M

Na_2CrO_4 ve pH 1,0'da $1{,}0\times10^{-2}$ M $Na_2Cr_2O_7$ çözeltisinde şartlandırılmasından sonra elde edilen SEM görüntüleri şekil 4.17c ve d'de verildi. Bu görüntülerin şekil 4.17.b'dekinden farklı olması iyonoforla Cr(VI) türlerinin etkileştiğinin bir göstergesi olabilir. Bu durumun ileride daha ayrıntılı bir şekilde incelenmesi gerektiği düşünülmektedir.

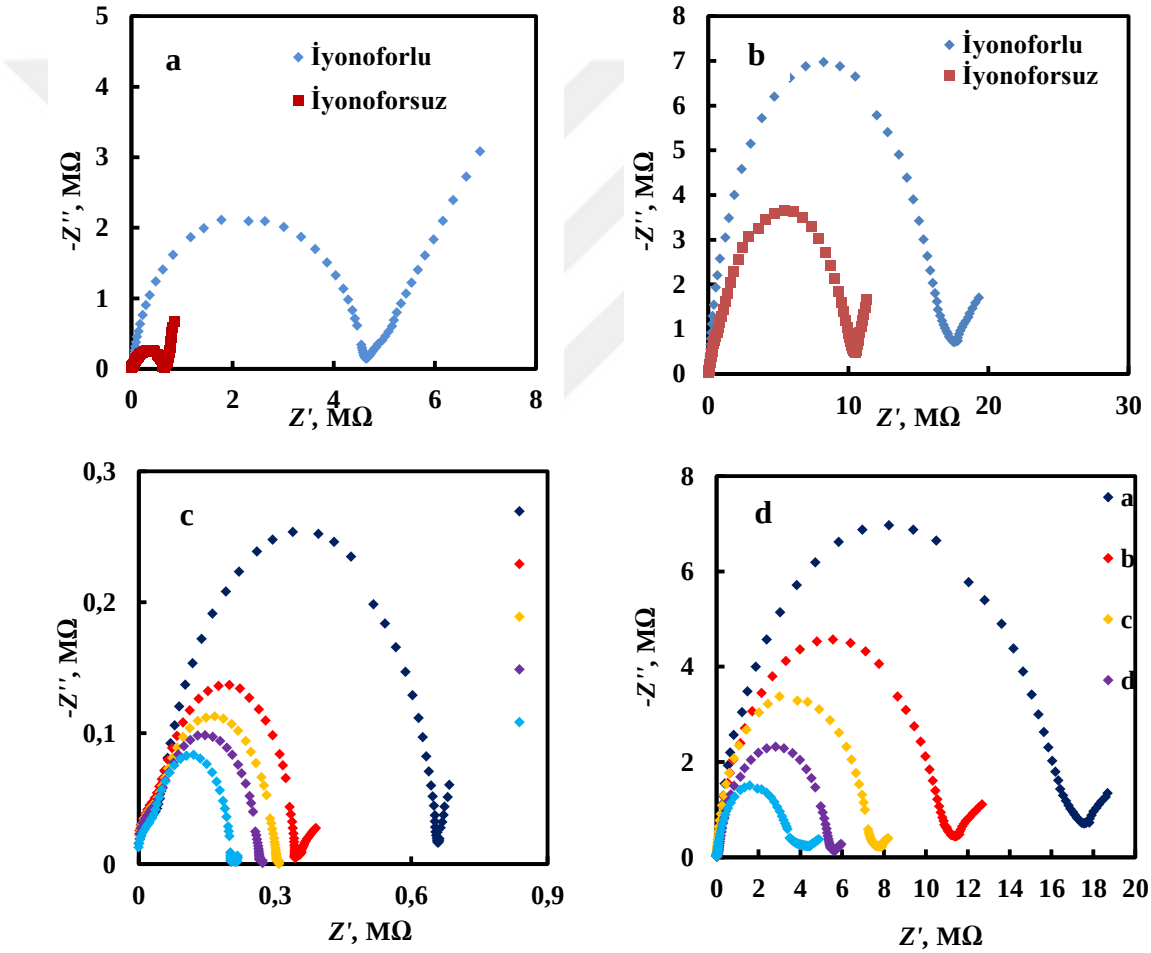


Şekil 4.17.14a. İyonoforsuz (E0), b. İyonoforlu (E2), c. d. E2 nin $1{,}0\times10^{-2}$ M Na_2CrO_4 (pH 5,0) ve $1{,}0\times10^{-2}$ M $Na_2Cr_2O_7$ (pH 1,0) çözeltisinde şartlandırılmış PVC membranların SEM görüntüleri

4.1.4 Membranların empedans ölçümleri

Membran direncinin iyonoforla ve Cr(VI) türlerinin derişimiyle nasıl değiştiğini incelemek amacıyla elektrokimyasal empedans ölçümleri gerçekleştirildi. Bu ölçümlerden yararlanarak Nyquist eğrileri çizildi (Şekil 4.18). Eğrilerin yarı dairel kısmı membran direncinin büyüklüğü ile ilgilidir. Nyquist eğrilerinden, hem pH 5,0 hem de pH 1,0'da, membrana iyonofor girdiğinde membran direncinin arttığı görüldü (Şekil 4.18.a,b). Bunun nedeni, kaliksaren gibi büyük ve nötral bir organik molekülün membrana girmesi ve membranın iletkenliğini daha da düşürmesinden kaynaklanabilir.

Analit çözeltisinin iyonoforla etkileşimini belirlemek amacıyla, $1{,}0\times10^{-5}$ M; $1{,}0\times10^{-4}$ M; $1{,}0\times10^{-3}$ M ve $1{,}0\times10^{-2}$ M Na_2CrO_4 (Şekil 4.18.c) veya $Na_2Cr_2O_7$ (Şekil 4.18.d) içeren çözeltilerde de empedans ölçümleri gerçekleştirildi. Şekillerden de görülebileceği gibi, Cr(VI) türünün derişimi arttıkça, Nyquist eğrilerinde yarı dairesel kısmın çapının yani, membranın direncinin azaldığı gözlendi. Bu da, Cr(VI) derişimi ile orantılı olarak membranda Cr(VI) türleri ile kaliks[4]arenin etkileşmesi sonucu membranın yüklü olmasından kaynaklanabilir. Yarı dairesel kısımdan sonraki doğrusal kısım ise, Cr(VI) türü- iyonofor etkileşiminin difüzyon ile olduğunu göstermektedir.

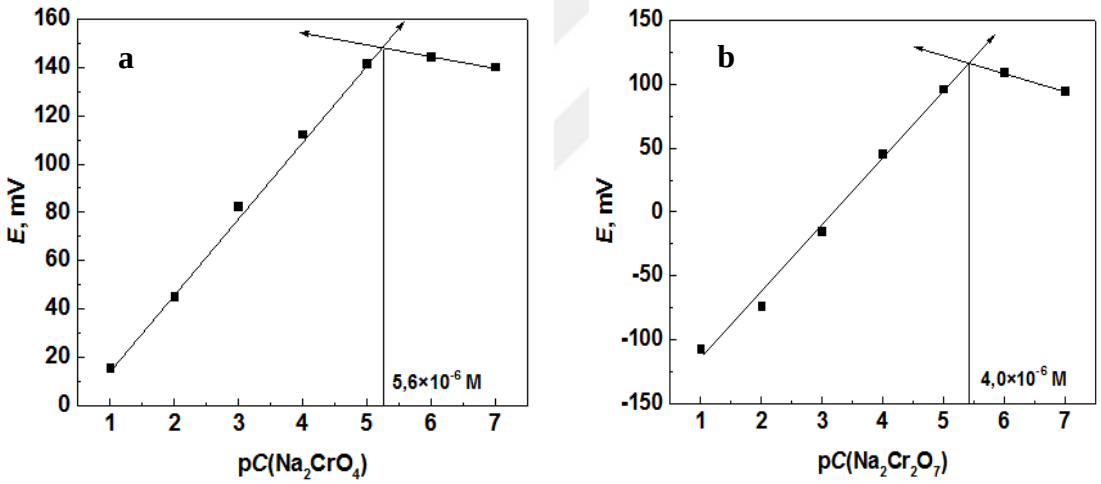


Şekil 4.18 a. pH 5,0'da, b. pH 1,0'da Cr(VI) içermeyen çözeltilerde iyonoforlu ve iyonoforsuz membranın Nyquist eğrileri. E2 elektrodu için c. pH 5,0'da ve d. pH 1,0'da çeşitli derişimlerde Cr(VI) içeren çözeltilerde elde edilen Nyquist eğrileri

a. 0 M, b. $1{,}0\times10^{-5}$ M, c. $1{,}0\times10^{-4}$ M, d. $1{,}0\times10^{-3}$ M ve e. $1{,}0\times10^{-2}$ M Cr(VI) içeren çözelti

4.1.5 Çalışma aralığı, eğim ve gözlenebilme sınırının belirlenmesi

İç dolgu çözeltili optimum bileşimdeki Cr(VI)-seçici elektrodun pH 5,0 ve pH 1,0'da çalışma aralığı, eğimi ve gözlenebilme sınırı iki farklı yöntemle belirlendi. Bunlardan ilkinde, pH-iyon metre kullanılarak bir seri kalibrasyon çözeltisinin potansiyelinin okunmasına; diğeri ise artan derişimde Cr(VI) türleri ilave edildiği çözeltide potansiyel-zaman (*E*-*t*) grafiklerine dayanmaktadır. Birinci yöntemle elde edilen *E*-p[Na_2CrO_4] ve *E*-p[$Na_2Cr_2O_7$] grafiklerinden yararlanarak pH 5,0 ve pH 1,0'da çalışma aralığı $1{,}0\times10^{-5}$-$1{,}0\times10^{-1}$ M belirlendi. Gözlenebilme sınırının nasıl bulunduğu şekil 4.19'da verildi. pH 5,0'da eğim 32,0±3,3 mV/p[Na_2CrO_4], gözlenebilme sınırı $5{,}6\times10^{-6}$ M; pH 1,0'da ise eğim 52,8±1,6 mV/p[$Na_2Cr_2O_7$], gözlenebilme sınırı $4{,}0\times10^{-6}$ M olarak bulundu.



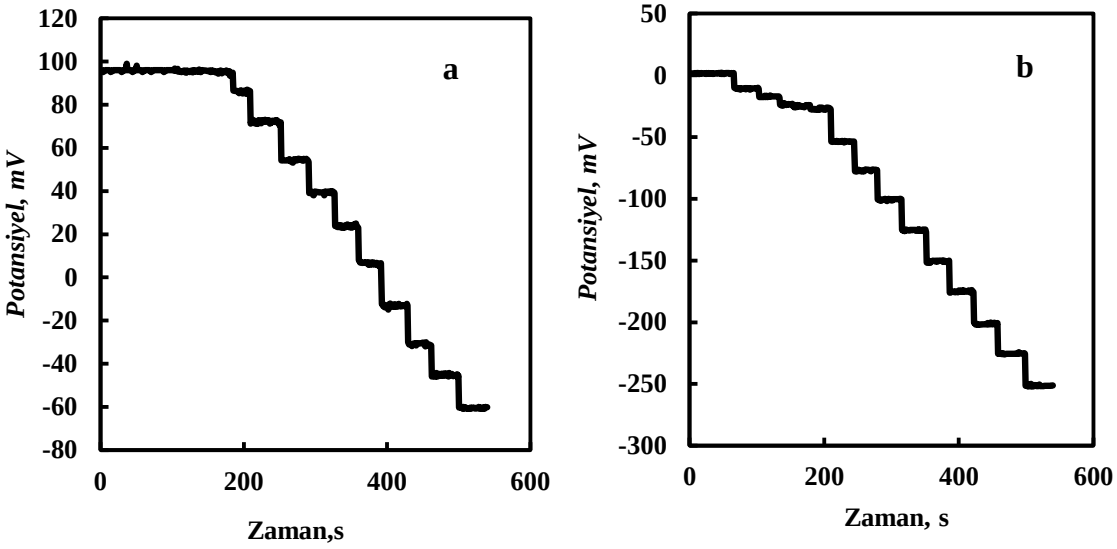
Şekil 4.19 E2 elektrodu için pH-iyon metre verilerinden elde edilen kalibrasyon grafikleri ve gözlenebilme sınırlarının belirlenmesi

a. pH:5,0, b. pH:1,0. *C*(Na_2CrO_4) ve *C*($Na_2Cr_2O_7$), sırasıyla sodyum kromat ve sodyum dikromatın analitik derişimi

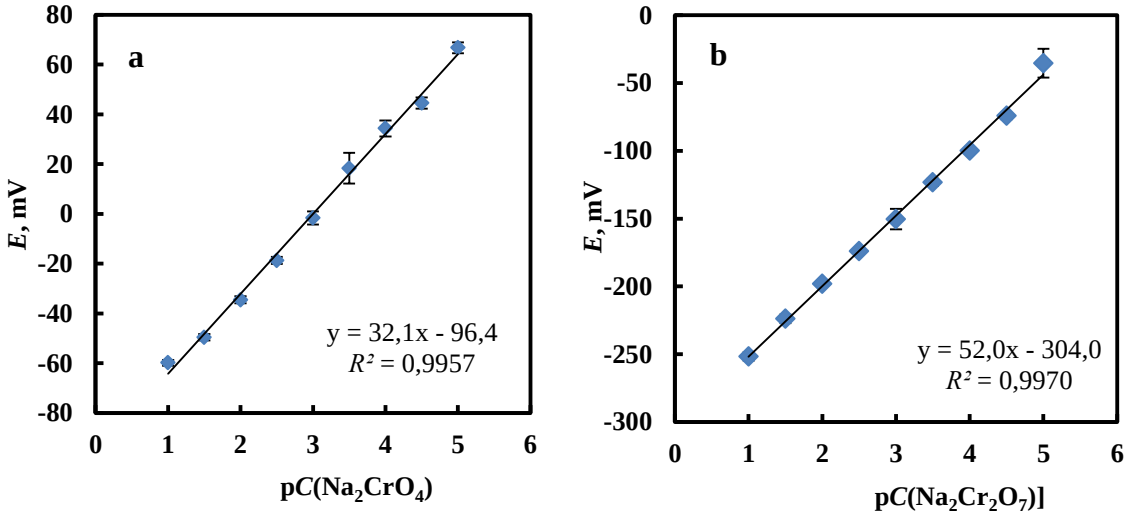
Şekil 4.20'de *E*-*t*; Şekil 4.21'de ise bu verilerden elde edilen kalibrasyon grafikleri hata çubukları ile birlikte verildi. İki yöntemle elde edilen eğim ve çalışma aralıklarının birbiri ile uyumlu olduğu görüldü.

Bu çalışmada pH 5,0 ve pH 1,0'da, $1{,}0\times10^{-8}$-$1{,}0\times10^{-1}$ M derişim aralığında Cr(VI) türünü içeren çözelti ortamında optimum şartlarda hazırlanan elektrotlar ile potansiyel

okumaları yapıldı. Cr(VI) iyonu derişiminin yüksek olduğu ortamlarda iletimin arttığı gözlendi. Uygun derişime ulaşmak için Cr(VI) çözeltisi eklendikten sonra sabit bir potansiyel değerine ulaşmak için geçen süre kaydedildi. Elde edilen verilerden *E-t* grafiği çizildi. Farklı pH ortamlarındaki potansiyel-zaman ve potansiyel-zaman hata çubuğu grafikleri şekil 4.20-21'de verilmiştir. Bu sonuçlar, 3 tane verinin ortalaması alınarak elde edilmiştir.



Şekil 4.20 E2 elektrodu için potansiyel-zaman grafiği: a. pH:5,0, b. pH:1,0



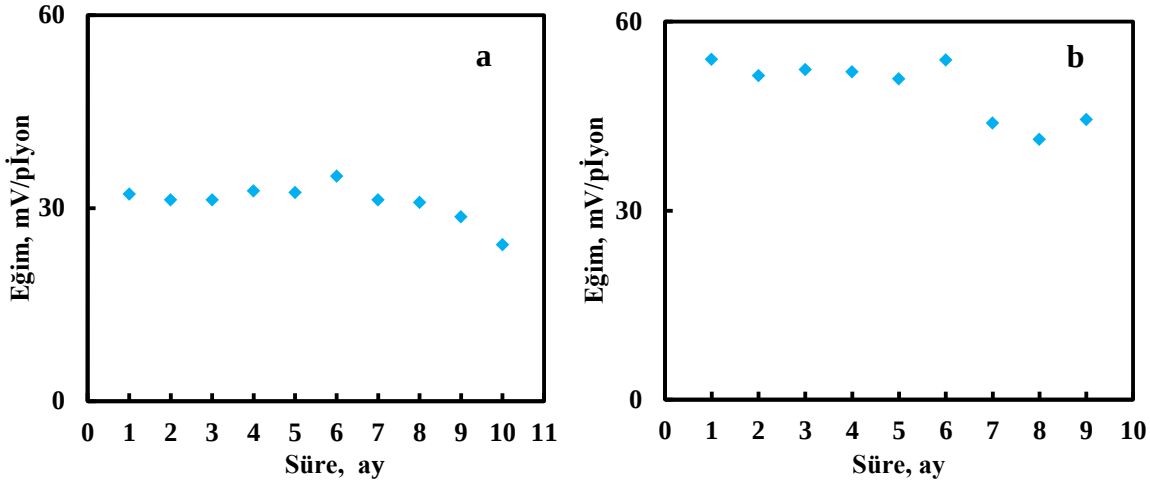
Şekil 4.21 E2 elektrodu için E-t verilerinden elde edilen kalibrasyon grafikleri (N=3)

a. pH: 5,0, b. pH: 1,0. $C(Na_2CrO_4)$ ve $C(Na_2Cr_2O_7)$, sırasıyla sodyum kromat ve sodyum dikromatın analitik derişimi

4.1.6 Elektrodun ömrü

Elektrodun ömrü, optimum şartlarda hazırlanan Cr(VI)-seçici PVC membran elektrotla 12 ay boyunca hergün kalibrasyon eğrileri çizilerek eğimlerinin zaman karşı grafiğe geçirilmesiyle belirlendi (Şekil 4.22).

pH 5,0'da Cr(VI)-seçici elektrot için kalibrasyon eğrilerinin eğimlerinin 9 ay; pH 1,0'da ise, 6 ay boyunca hemen hemen değişmeden kaldığı gözlendi. Bu elektrodun ömrü, literatürdeki benzer elektrotların ömrü ile karşılaştırıldığında, genellikle daha uzun bulundu (Choi vd. 2005, Jain vd. 2005, Singh vd. 2005, Ardakani vd. 2008, Yari ve Bagheri 2009, Benvidi vd. 2011, Nezamzadeh-Ejhieh and Raja 2013a, Nezamzadeh-Ejhieh ve Shahanshahi 2013b, Rezayi vd. 2014, Hashemi ve Nezamzadeh-Ejhieh 2016).



Şekil 4.22 E2 elektrot ömrünün belirlenmesi:
a. pH: 5,0, b. pH: 1,0

4.1.7 Elektrodun cevap süresi

Bir iyon-seçici elektrodun analitik uygulamalarda kullanılabilmesi için cevap süresinin kısa olması istenmektedir. Bu yüzden, optimum membran bileşiminde hazırlanan PVC membran elektrot (E2) derişimi $1{,}0\times10^{-1}$ ile $1{,}0\times10^{-8}$ M arasında değişen kalibrasyon çözeltilerine daldırıldı. Daha sonra potansiyelin kararlı hale gelmesi için gereken süreler

kaydedildi. Bu sürenin, yaklaşık 15-20 saniye arasında olduğu görüldü. Ayrıca, elektrodun cevap süresinin çok kısa olduğu *E-t* grafiklerinden (Şekil 4.20) de anlaşılmaktadır. Bu grafiklerden, her bir ilaveden sonra potansiyelin dengeye gelme süresi oldukça kısa olduğu görülmektedir.

Önerilen elektrotlardan elde edilen cevaplardan bu elektrotların literatürde belirtilen birçok elektrotla rekabet edebilecek durumda olduğu söylenebilir (Ardakani vd. 2005, Yari ve Bagheri 2009, Ganjali vd. 2012, Ansari vd. 2012, Kurniasih vd. 2012).

4.1.8 Elektrodun seçiciliği

İyon-seçici elektrotlar için seçicilik katsayılarını belirlemek için çeşitli yöntemler vardır (Bölüm 2.5.1). Bu tez çalışmasında, asetat, bromür, dihidrojen fosfat, florür, iyodür, karbonat, klorür, nitrat, perklorat, sitrat, sülfat, tiyosiyanat iyonları için elektrodun seçicilik katsayıları hem pH 5,0 hem de 1,0'da ayrı çözelti yöntemiyle tayin edildi ve çizelge 4.9'da verildi. Bu çalışmada ayrı çözelti yönteminin seçilme nedeni, şekil 4.4-4.5'te de görüldüğü gibi, iyonofor olarak kullanılan kaliks[4]arenin iyodür iyonuna da duyarlı davranması ve iyodür ile asidik ortamda Cr(VI) türlerinin reaksiyona girmesinden kaynaklanmaktadır.

Çizelge'deki verilerden yararlanarak her bir pH'da seçicilik sıraları aşağıdaki gibi bulundu.

Çizelge 4.9 Cr(VI)-seçici PVC membran elektrot (E2) için ayrı çözelti yöntemi ile bulunan seçicilik katsayıları

	pH: 5,0	pH: 1,0
Bozucu anyon	$\log K^{pot}_{A,B}$	$\log K^{pot}_{A,B}$
ClO_4^-	2,4	-1,4
SCN^-	0,9	-2,9
I^-	-1,1	-0,5
$Sitrat^-$	-3,8	-5,2
CH_3COO^-	-4,1	-5,5
$H_2PO_4^-$	-4,7	-5,5
Br^-	-4,7	-3,5
SO_4^{2-}	-4,7	-5,5
F^-	-5,0	-4,1
Cl^-	-5,7	-5,4

ClO_4^- > SCN^- > I^- > $Sitrat^-$ > CH_3COO^-> $H_2PO_4^-$≈Br^-≈ SO_4^{2-}> F^-> Cl^- (pH 5,0)

I^- > ClO_4^- > SCN^- > Br^->F^-> $Sitrat^-$ > Cl^-> $H_2PO_4^-$ ≈ CH_3COO^- ≈ HSO_4^- (pH 1,0)

şeklinde değişen seçicilik sırasının Hofmeister serisinden (ClO_4^- > SCN^- ≈ I^- > salisilat > NO_3^- > Br^- > NO_2^- ≈ Cl^- > HCO_3^- > $H_2PO_4^-$ ≈ F^- ≈ SO_4^{2-}) farklı olduğu saptandı. Bu durum çalışmada kullanılan kaliks[4]arenin incelenen iyonlardan bazılarına karşı farklı seçicilik göstermesinden kaynaklandığı düşünüldü.

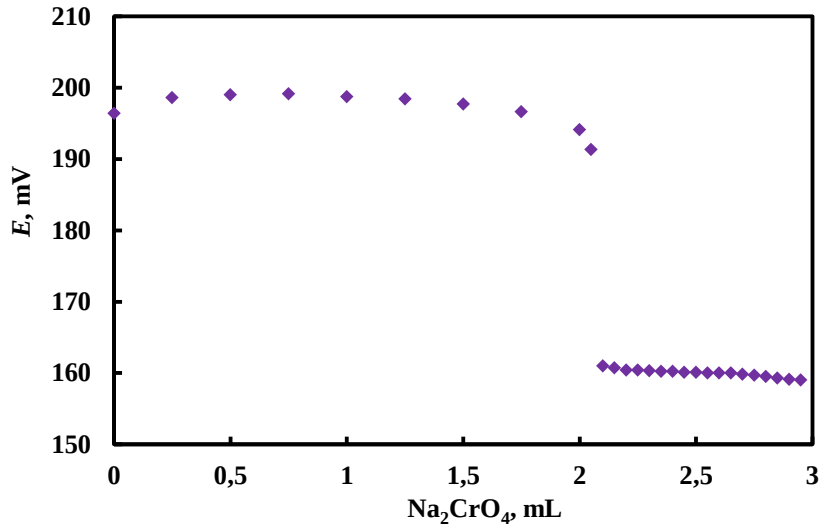
pH 5,0'da bozucu etkisi araştırılan anyonlardan ClO_4^- ve SCN^-'ın en fazla bozucu etkiye sahip olduğu; diğer anyonların ise, Cr(VI)-seçici elektrot cevabına bozucu etkisi olmadığı söylenebilir. pH 1,0'da ise, en fazla bozucu etkiyi I^-'ün yaptığı görülmektedir. Sonuç olarak, bu elektrodun, genellikle iyodür, perklorat ve tiyosiyanat hariç pek çok anyon varlığında Cr(VI) türlerinin tayini için indikatör elektrot olarak kullanılabileceği düşünüldü.

4.1.9 Elektrotların analitik uygulamaları

İyon-seçici elektrotların performansını belirlemek için en önemli parametrelerden birisi analitik amaçlarla kullanılabilirliğinin araştırılmasıdır. Bu amaçla, optimum koşullarda hazırlanan Cr(VI)-seçici elektrodun potansiyometrik titrasyonlarda indikatör elektrot olarak davranışı 4 farklı şekilde incelendi: pH 5,0'da (*i*) standart kurşun nitrat çözeltisinin Na_2CrO_4 çözeltisiyle titrasyonu; (*ii*) kurşun içeren referans bir malzemedeki kurşunun titrasyon yöntemi ile tayini; pH 1,0'da (*iii*) standart demir(II) çözeltisinin $K_2Cr_2O_7$ ile titrasyonu ve (*iiii*) ilaç numunelerindeki Fe(II)'nin titrasyon yöntemiyle tayini.

(i) Standart kurşun nitrat çözeltisinin Na_2CrO_4 çözeltisiyle titrasyonu*:* Bölüm 3.2.6.6'da anlatıldığı gibi, standart 0,1 M $Pb(NO_3)_2$ çözeltisi optimum şartlarda hazırlanan Cr(VI)-seçici elektrot ile oluşturulan elektrokimyasal hücre yardımıyla, derişimi 0,1 M olan standart Na_2CrO_4 çözeltisiyle pH 5,0'da titre edildi. Titrasyon eğrisine bir örnek şekil 4.23'te verildi. Arda arda yapılan 5 titrasyon eğrisinden elde edilen Na_2CrO_4 sarfiyatından elde edilen kurşun miktarları arasında % 95 güven seviyesinde anlamlı bir

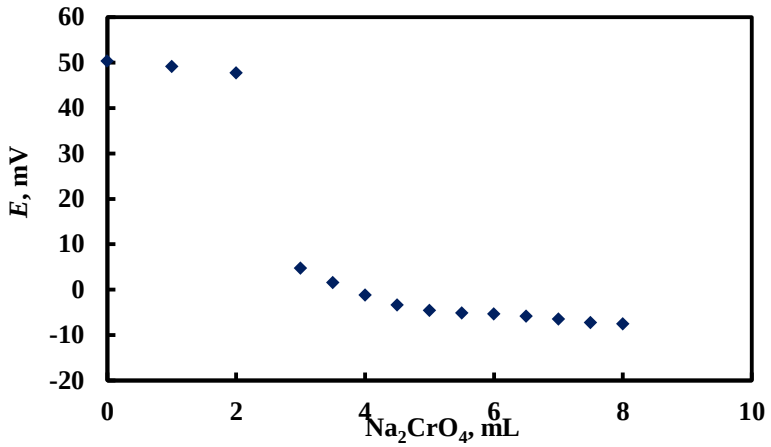
fark olmadığı belirlendi. Sonuç olarak, bu elektrodun pH 5,0'da Pb(II)'nin potansiyometrik titrasyonu için indikatör elektrot olarak kullanılabileceği düşünüldü.



Şekil 4.23 E2 kullanılarak kurşun nitratın Na_2CrO_4 ile potansiyometrik titrasyonu (pH: 5,0)

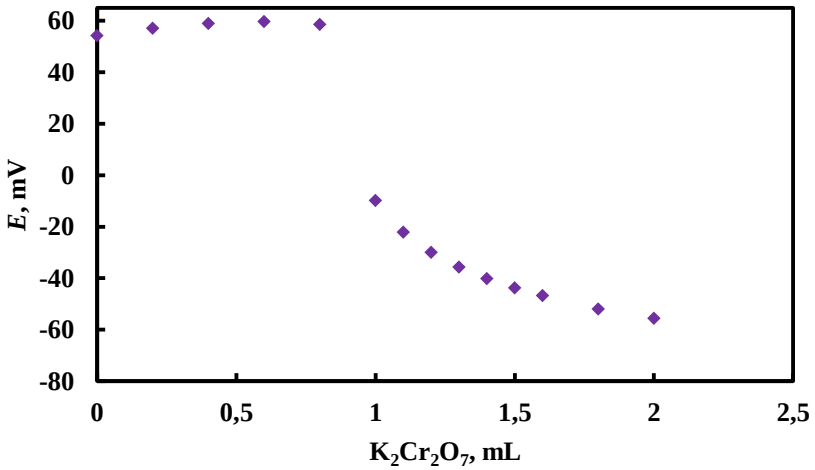
(ii) Kurşun içeren referans bir malzemedeki kurşunun titrasyon yöntemi ile tayini: Bölüm 3.1.3.12'de anlatıldığı gibi hazırlanan referans malzemenin stok çözeltisinden uygun miktarlarda alınıp MES tamponuyla pH 5,0'a ayarlandıktan sonra hacmi 50,0 mL'ye seyreltildi. Bu çözelti derişimi standart 0,1 M Na_2CrO_4 çözeltisiyle titre edildi (Şekil 4.24) ve dönüm noktasından harcanan sodyum kromat miktarından referans malzemedeki kurşun miktarı hesaplandı. Referans malzeme için beyan edilen kurşun değeri ile karşılaştırıldı ve yüzde geri kazanım değeri eşitlik 3.4'teki formül kullanılarak hesaplandı. Sonuçlar çizelge 4.10'da gösterildi.

Çizelge 4.10'daki verilerden görüldüğü gibi yüzde geri kazanım değerlerinin 100'e yakın olması bu elektrodun gerçek numunelerde de başarılı bir şekilde indikatör elektrot olarak kullanılabileceğini gösterdi.



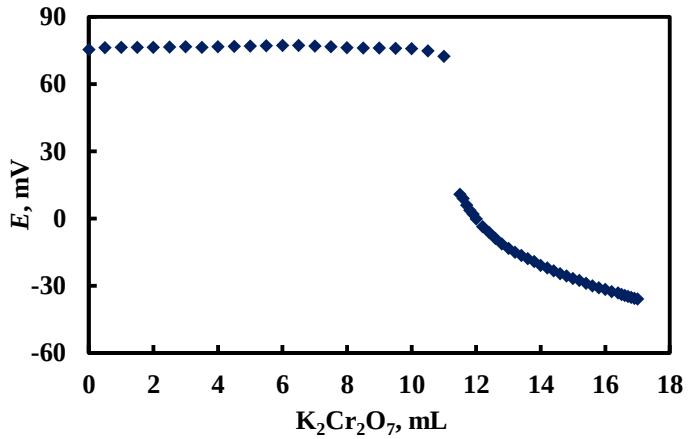
Şekil 4.24 E2 kullanılarak kurşun içeren standart referans malzemenin Na_2CrO_4 ile potansiyometrik titrasyonu (pH: 5,0)

(*iii*) Standart demir(II) çözeltisinin $K_2Cr_2O_7$ ile titrasyonu: Bölüm 3.2.6.6'da anlatıldığı gibi pH 1,0'da, standart 0,12 M $(NH_4)_2Fe(SO_4)_26H_2O$ çözeltisi optimum şartlarda hazırlanan Cr(VI)-seçici elektrot ile oluşturulan elektrokimyasal hücre yardımıyla, derişimi 0,1 M olan standart $K_2Cr_2O_7$ çözeltisiyle pH 1,0'da titre edildi. Titrasyon eğrisine bir örnek şekil 4.25'te verildi. Arda arda yapılan 5 titrasyon eğrisinden elde edilen $K_2Cr_2O_7$ sarfiyatından elde edilen demir(II) miktarları arasında % 95 güven seviyesinde anlamlı bir fark olmadığı belirlendi. Sonuç olarak, bu elektrodun pH 1,0'da Fe(II)'nin potansiyometrik titrasyonu için indikatör elektrot olarak kullanılabileceği düşünüldü.



Şekil 4.25 E2 kullanılarak amonyum demir(II) sülfatın $K_2Cr_2O_7$ ile potansiyometrik titrasyonu (pH: 1,0)

(*iiii*) İlaç numunelerindeki Fe(II)'nin titrasyon yöntemiyle tayini: Bölüm 3.1.3.13'te anlatıldığı gibi hazırlanan ilaç kapsüllerinin stok çözeltisinden uygun miktarlarda alınıp HCl ile pH 1,0'a ayarlandıktan sonra hacmi 50,0 mL'ye seyreltildi. Bu çözelti derişimi standart 0,1 M $K_2Cr_2O_7$ çözeltisiyle titre edildi (Şekil 4.26) ve dönüm noktasından harcanan potasyum dikromat miktarından bir kapsülde bulunan demir(II) miktarı hesaplandı. Bir kapsülde içinde beyan edilen demir(II) değeri ile karşılaştırıldı ve yüzde geri kazanım değeri eşitlik 3.4'teki formül kullanılarak hesaplandı. Sonuçlar çizelge 4.10'da gösterildi.



Şekil 4.26 E2 kullanılarak demir (II) içeren ilaç kapsülünün $K_2Cr_2O_7$ ile potansiyometrik titrasyonu (pH: 1,0)

Çizelge 4.10 E2 kullanılarak hazırlanan PVC membranlı Cr(VI)-seçici elektrotların kurşun miktar tayini (pH: 5,0) ve Fe(II) miktar tayini (pH: 1,0)

	E2 (pH: 5,0) Pb^{2+}		E2 (pH: 1,0) Fe^{2+}	
Deney Sayısı	Potansiyometrik Titrasyon	Geri kazanım, %	Potansiyometrik Titrasyon	Geri kazanım, %
1	51,8 mg	102,6	98,9 mg	98,9
2	51,8 mg	101,9	96,3 mg	96,3
3	54,1 mg	100,8	96,3 mg	96,3
4	54,0 mg	99,8	104,7 mg	104,7
5	54,1 mg	99,8	104,7 mg	104,7
Ortalama Değer*	53,2±1,5 mg	100,9±1,6 t_d=2,2	100,2±5,3 mg	100,2±5,3 t_d=0,1
	Beyan edilen değer: % 99,4		Beyan edilen değer: 100 mg Fe(II) / kapsül	
	% 95 GS'de SD:4 için t_k: 2,8			

*% 95 GS'de, $\overline{X} \pm ts/\sqrt{N}$ (N=5)

Çizelge 4.10'daki verilerden görüldüğü gibi yüzde geri kazanım değerlerinin 100'e yakın olması bu elektrodun gerçek numunelerde başarılı bir şekilde kullanılabileceğini göstermektedir.

4.2 İç Dolgu Çözeltisiz Cr(VI)-Seçici Elektrotlar

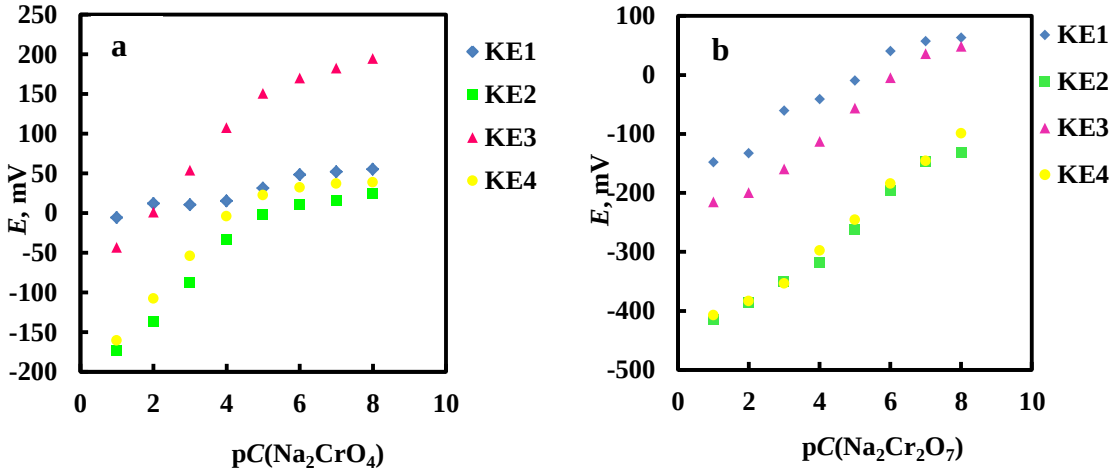
PVC temelli elektrotların membranındaki elektroaktif bileşenlerin zamanla numuneye sızması, dolayısıyla da elektrot ömrünün kısalması; iç dolgu çözeltisinin buharlaşması ve elektrodun dikey konumda kullanılma zorunluluğu iç dolgu çözeltili PVC membran elektrotların kullanılmasındaki en büyük sınırlamalardır. İç dolgu çözeltisinin gerekmemesi, elektrotla çözelti arasındaki dengenin genellikle daha hızlı kurulabilmesi, elektrot yapımının ve küçük boyutta hazırlanmasının kolay olması, düşük gözlenebilme sınırlarına ulaşılabilmesi, kararlı ve tekrarlanabilir sonuçların elde edilmesi ve PVC membranlı elektrotların getirdiği sınırlamaların ortadan kalkması gibi üstünlüklerinden dolayı, iç dolgu çözeltisiz yani katı-temaslı elektrotların yapımı önem kazanmaktadır (Keskin 2014, Kormalı Ertürün vd. 2017).

Çalışmanın bu kısmında, iç dolgu çözeltili elektrotlar için kullanılan optimum bileşimdeki membran ve bu membrana farklı sübstientler içeren üç adet ÇDKNT katılarak hazırlanan membranların metalik bakır tel üzerine kaplanmasıyla iç dolgu çözeltisiz yani, katı-temaslı Cr(VI)-seçici elektrotlar hazırlandı. ÇDKNT içermeyen PVC Membranın bakır yüzeyine kaplanmasıyla elde edilen elektrotların performanslarının (eğim ve çalışma aralığı yönünden) kötü olması, bu membranların bakır üzerine yapışmasının iyi olmamasından kaynaklanabildiği düşünüldü. Daha iyi yapışmanın sağlanabilmesi ve iyon-elektron aktarımının kolaylaşabilmesi için transduser özelliği de sağlayabileceği düşünülen ÇDKNT, ÇDKNT-OH ve ÇDKNT-COOH içeren PVC membranların hazırlanması bu membranların cevabına iyonofor oranının, iletkenlik arttırıcının, plastikleştirici türünün ve plastikleştirici/PVC oranının etkisi araştırıldı. Elde edilen bulgular ve irdelemeler aşağıda verildi

4.2.1 Elektrot cevabına membran bileşiminin etkisi

4.2.1.1 İyonofor oranı

İç dolgu çözeltili *o*-NPOE/PVC oranı 2,30'da sabit tutularak hazırlanan optimum membran bileşimli E2 elektrodunun membranın 420 mg'ına 1,5 mg ÇDKNT katılarak iyonoforsuz elektrot (KE1) hazırlandı. İyonofor içermeyen bu elektrodun da hem pH 5,0'da hem de pH 1,0'da Cr(VI) türlerine çok dar bir aralıkta düşük bir eğimle cevap verdiği görüldü (Çizelge 4.11). Bu durum, lipofilik olan membranların anyonlara kısmen de olsa cevap vermesi ile uyumludur (Kormalı-Ertürün 2006). Bu Membranın Cr(VI) cevabının iyonofor ile değişip değişmediğini, yani iyonoforun Cr(VI) için seçici olup olmadığını belirlemek amacıyla, aynı membranlar iyonofor oranı % 1 (KE2), % 2 (KE3) ve % 3 (KE4) olacak şekilde hazırlanıp elektrotlar oluşturuldu. Bu elektrotların kalibrasyon grafikleri şekil 4.27'de; bu grafiklerden elde edilen eğim ve doğrusal çalışma aralıkları çizelge 4.11'de verildi. Çizelgeden'de görülebileceği gibi, iyonofor oranının değişmesi ile pH 5,0'da en iyi eğimin % 2 iyonofor içeren membranlı elektrot (KE3); pH 1,0'da ise, iyonofor oranının değişmesiyle elektrot eğimlerinde önemli bir değişiklik olmadığı gözlendi. Sonuç olarak, bundan sonraki çalışmalarda, optimum iyonofor oranı % 2 olarak alındı.



Şekil 4.27 Katı-temaslı Cr(VI)-seçici bakır elektrotların cevabına iyonofor oranının etkisi

a. pH: 5,0, b. pH: 1,0. $C(Na_2CrO_4)$ ve $C(Na_2Cr_2O_7)$, sırasıyla sodyum kromat ve sodyum dikromatın analitik derişimi

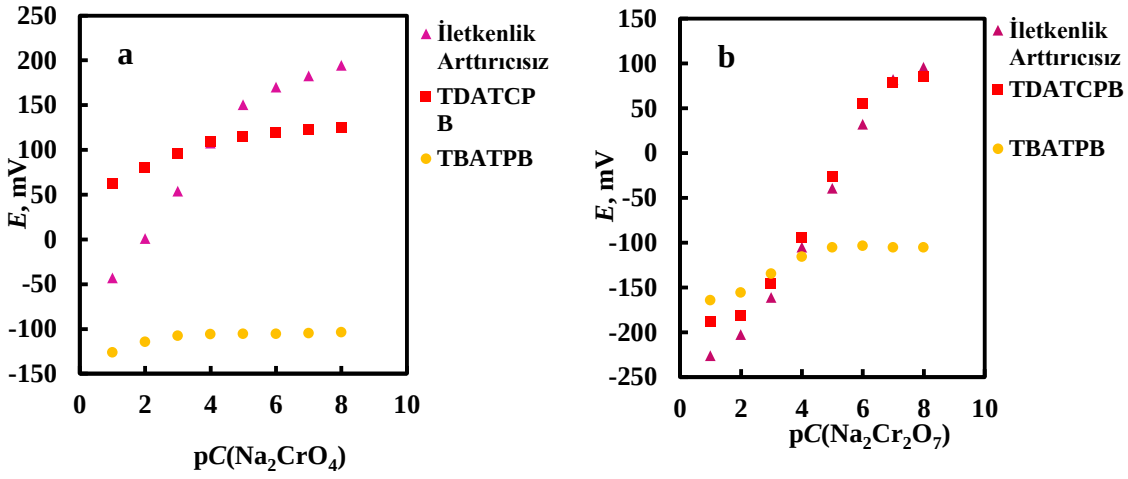
Çizelge 4.11 Farklı yüzdelerde iyonofor içeren katı-temaslı Cr(VI)-seçici elektrotların performans özellikleri

		pH: 5,0			pH: 1,0		
Elektrot No	**İyonofor (%)**	**Eğim* $\bar{X}\pm ts/\sqrt{N}$, mV/p$C(Na_2CrO_4)$**	**D.Ç.A.** pİyon**	**R^2*****	**Eğim* $\bar{X}\pm ts/\sqrt{N}$, mV/p$C(Na_2Cr_2O_7)$**	**D.Ç.A.** pİyon**	**R^2*****
KE1	-	18,0 ± 6,3	1-2	1,0	25,4 ± 8,8	3-5	0,9838
KE2	1	44,5 ± 5,7	1-5	0,9934	48,9 ± 7,7	2-7	0,9845
KE3	2	49,4 ± 4,5	1-5	0,9985	48,5 ± 3,2	2-7	0,9973
KE4	3	47,0 ± 1,0	1-5	0,9872	49,9 ± 8,9	2-7	0,9929

*% 95 GS'de, $\bar{X}\pm ts/\sqrt{N}$ (N=5), D.Ç.A.** Doğrusal çalışma aralığı (pİyon), R^2***: Regresyon katsayısı (pH: 5,0; MES tampon çözeltisi; pH: 1,0; 0,1 M HCl çözeltisi)

4.2.1.2 İletkenlik arttırıcı

Bu tez çalışmasında hazırlanan katı-temaslı Cr(VI)-seçici elektrotlarda iletkenlik arttırıcı türü ve etkisini incelemek için, TDATCPB ve TBATPB (Şekil 4.7) olmak üzere iki adet iletkenlik arttırıcı kullanıldı. % 2 iyonofor, % 29,7 PVC, % 68,3 *o*-NPOE, % 0,36 ÇDKNT ve iyonofora göre % 60 mol oranında iki farklı iletkenlik arttırıcı kullanılarak iki adet Cr(VI)-seçici elektrot (KE5 ve KE6) hazırlandı (Şekil 4.28 ve Çizelge 4.12). Şekil ve çizelge incelendiğinde iletkenlik arttırıcının elektrot performansını önemli ölçüde düşürdüğü görüldü. Bunun nedeni, membran bileşimine ilave edilen iletkenlik arttırıcının iyonoforun kimyasal çevresini değiştirerek, Cr(VI) türleri ile etkileşmesini engellediği şeklinde yorumlanabilir. İletkenlik arttırıcılarda bulunan anyon, iyonofor ile etkileşerek Cr(VI) iyonunun bağlanabileceği aktif uçları bloke etmesi ile iyonoforun kimyasal çevresinin değişebileceği düşünülebilir. Bu nedenle, bundan sonra membran performansını incelemek amacıyla hazırlanan membranlarda iletkenlik artırıcı madde ilavesi yapılmadı. Bu nedenle bundan sonra hazırlanan elektrotlarda iletkenlik arttırıcı kullanılmadı.



Şekil 4.28 Katı-temaslı Cr(VI)-seçici bakır elektrotların cevabına iletkenlik arttırıcı türünün etkisi:

a. pH: 5,0, b. pH: 1,0. $C(Na_2CrO_4)$ ve $C(Na_2Cr_2O_7)$, sırasıyla sodyum kromat ve sodyum dikromatın analitik derişimi

Çizelge 4.12 İletkenlik arttırıcısız ve farklı türde iletkenlik arttırıcılar kullanılarak hazırlanan katı-temaslı Cr(VI)-seçici elektrotların performans özellikleri

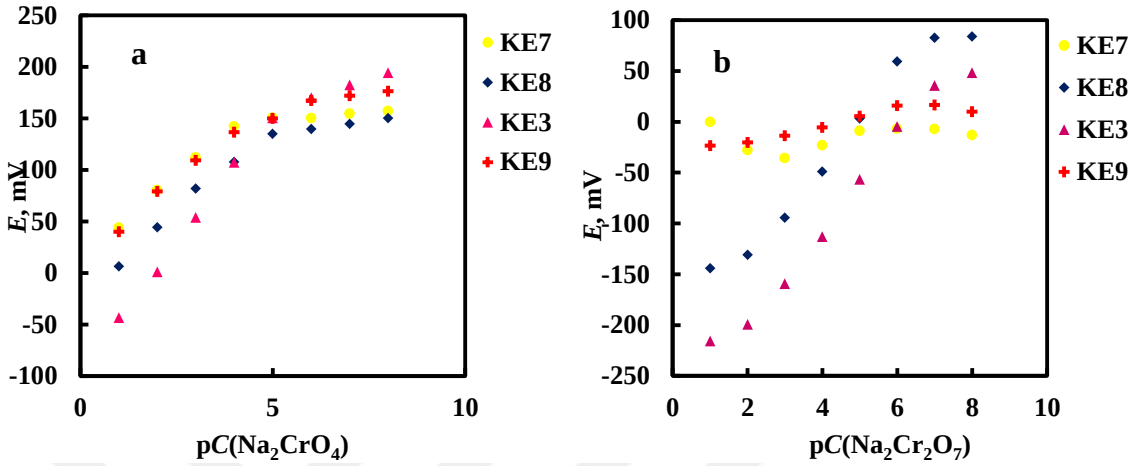
		pH: 5,0			pH: 1,0		
Elektrot No	**İletkenlik Arttırıcı**	**Eğim* $\bar{X}\pm ts/\sqrt{N}$, mV/p$C(Na_2CrO_4)$**	**D.Ç.A.** pİyon**	**R^2*****	**Eğim* $\bar{X}\pm ts/\sqrt{N}$, mV/p$C(Na_2Cr_2O_7)$**	**D.Ç.A.** pİyon**	**R^2*****
KE3	-	49,4 ± 4,5	1-5	0,9985	48,5 ± 3,2	2-7	0,9973
KE5	TDATCPB	16,9 ± 6,1	1-3	0,9997	51,6 ± 1-3	2-5	0,9803
KE6	TBATPB	11,9 ± 3,0	1-2	1,0	20,0 ± 2,2	2-4	0,9992

*% 95 GS'de, $\bar{X}\pm ts/\sqrt{N}$ (N=5), D.Ç.A.** Doğrusal çalışma aralığı (pİyon), R^2***: Regresyon katsayısı (pH: 5,0; MES tampon çözeltisi ve pH: 1,0; 0,1 M HCl çözeltisi, membran bileşimi: % 2 iyonofor, % 29,7 PVC, % 68,3 *o*-NPOE, iyonoforun % 60 mol oranında iletkenlik arttırıcı ve 1,5 mg ÇDKNT)

4.2.1.3 Çok duvarlı karbon nanotüp oranı ve türü

Katı-temaslı Cr(VI)-seçici elektrotların cevabına ÇDKNT miktarının etkisini incelemek için, % 2 iyonofor içeren *o*-NPOE/PVC oranı 2,30 olan membrana sırasıyla % 0,12; % 0,24; % 0,36 ve % 0,48 olacak şekilde ÇDKNT katılarak hazırlanan membranlarla dört

farklı ÇDKNT'lü elektrotlar (KE3, KE7, KE8, KE9) hazırlandı. Bunlara ait kalibrasyon eğrileri şekil 4.29'da performans özellikleri ise çizelge 4.13'te verildi.



Şekil 4.29 Katı-temaslı Cr(VI)-seçici bakır elektrotların cevabına ÇDKNT miktarının etkisi

a. pH: 5,0, b. pH: 1,0

Çizelge 4.13 Farklı miktarda ÇDKNT kullanılarak hazırlanan katı-temaslı Cr(VI)-seçici elektrotların performans özellikleri

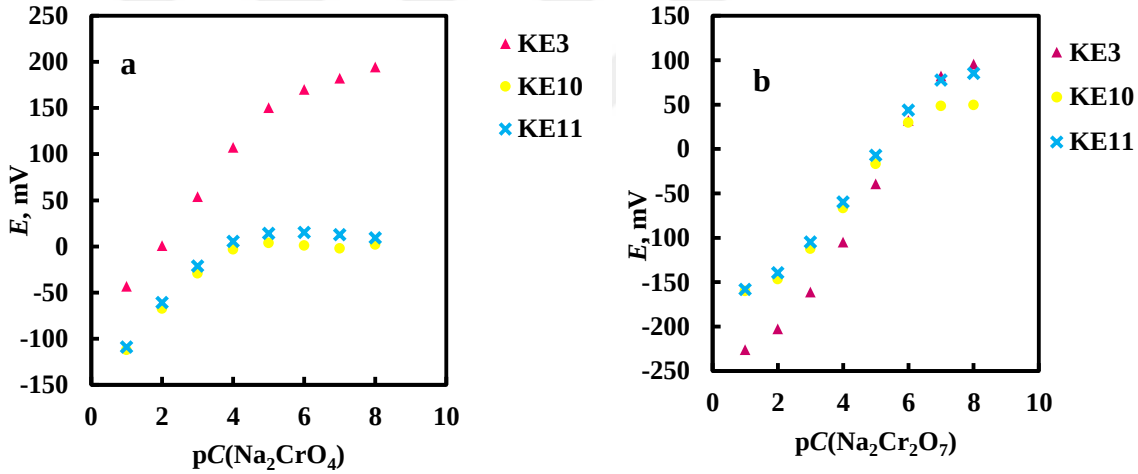
		pH: 5,0			pH: 1,0		
Elektrot No	**ÇDKNT, %**	**Eğim* $\bar{X}\pm ts/\sqrt{N}$, mV/p*C*(Na_2CrO_4)**	**D.Ç.A.** pİyon**	**R^2*****	**Eğim* $\bar{X}\pm ts/\sqrt{N}$, mV/p*C*($Na_2Cr_2O_7$)**	**D.Ç.A.** pİyon**	**R^2*****
KE7	0,12	32,6 ± 4,3	1-4	0,9982	13,4 ± 21,6	3-5	0,9983
KE8	0,24	32,1 ± 1,8	1-5	0,9915	45,2 ± 3,6	2-7	0,9912
KE3	0,36	49,4 ± 4,5	1-5	0,9985	48,5 ± 3,2	2-7	0,9973
KE9	0,48	32,0 ± 17,3	1-4	0,9929	7,4 ± 24,1	2-4	0,9963

*% 95 GS'de, $\bar{X}\pm ts/\sqrt{N}$ (N=5), D.Ç.A.** Doğrusal çalışma aralığı (pİyon), R^2***: Regresyon katsayısı (pH: 5,0; MES tampon çözeltisi ve pH: 1,0; 0,1 M HCl çözeltisi, membran bileşimi: % 2 iyonofor, % 29,7 PVC, % 68,3 *o*-NPOE)

Çizelge 4.13'te görüldüğü gibi, membranında % 0,36 ÇDKNT bulunan hazırlanan elektrodun (KE3) eğimi, diğer elektrotlara (KE7, KE8, KE9) göre daha yüksek ve doğrusal çalışma aralığı daha geniştir. Bundan sonraki çalşmalarda ÇDKNT'ün

optimum miktarı %0,36 olarak kabul edildi. Diğer iki karbon nanotüple çalışırken de bu oran kullanıldı.

Katı-temaslı Cr(VI) - seçici elektrotların cevabına farklı fonksiyonel gruba sahip (-OH ve –COOH) ÇDKNT etkisini incelemek amacıyla, iki elektrot (KE10 ve KE11) daha hazırlandı (Şekil 4.30 ve Çizelge 4.14). Bu elektrotların performansı sübstient içermeyen ÇDKNT'lü elektrodunki (KE3) ile karşılaştırıldığında, sübstient içermeyen ÇDKNT'lü elektrodun eğim ve doğrusal çalışma aralığının en iyi olduğu görüldü. Bunun nedeni, ÇDKNT de bulunan -OH ve –COOH grupların, kaliks[4]arende bulunan ve Cr(VI) türlerinin etkileşerek elektrot cevabı vermesini sağlayan aktif uçlarla kısmen etkileşmesinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.30 Katı-temaslı Cr(VI)-seçici bakır elektrotların cevabına farklı fonksiyonel gruba sahip ÇDKNT etkisi

a. pH: 5,0, b. pH: 1,0. $C(Na_2CrO_4)$ ve $C(Na_2Cr_2O_7)$, sırasıyla sodyum kromat ve sodyum dikromatın analitik derişimi

Çizelge 4.14 Farklı fonksiyonel gruplara sahip ÇDKNT kullanılarak hazırlanan katı-temaslı Cr(VI)-seçici elektrotların performans özellikleri

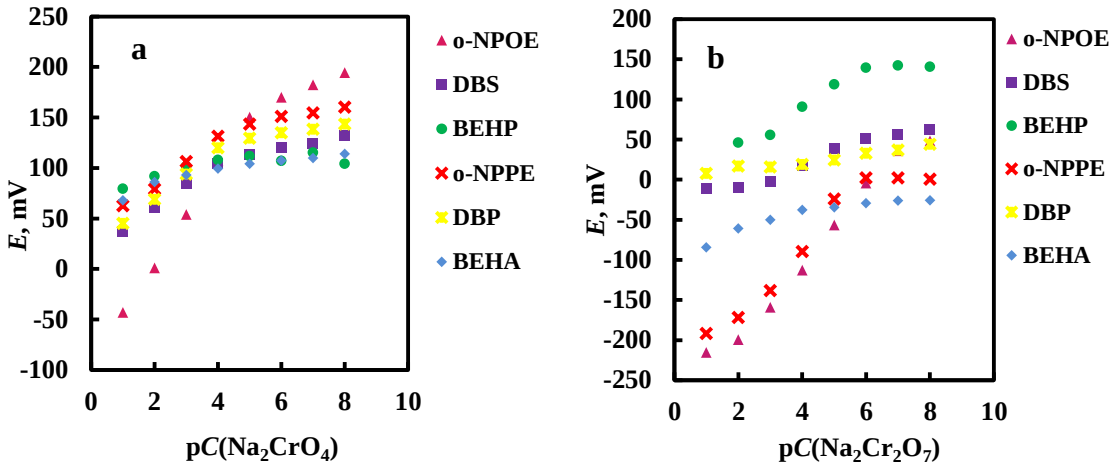
		pH: 5,0			pH: 1,0		
Elektrot No	**Karbon Nanotüp**	**Eğim*** $\bar{X}\pm ts/\sqrt{N}$, **mV/p*C*(Na_2CrO_4)**	**D.Ç.A.** pİyon**	**R^2*** **	**Eğim*** $\bar{X}\pm ts/\sqrt{N}$, **mV/pC($Na_2Cr_2O_7$)**	**D.Ç.A.** pİyon**	**R^2*** **
KE3	ÇDKNT	49,4 ± 4,5	1-5	0,9985	48,5 ± 3,2	2-7	0,9973
KE10	ÇDKNT-OH	36,5 ± 1,1	1-4	0,9865	44,8 ± 6,8	2-6	0,9960
KE11	ÇDKNT-COOH	38,3 ± 1,4	1-4	0,9843	45,2 ± 1,5	2-7	0,9955

*% 95 GS'de, $\bar{X}\pm ts/\sqrt{N}$ (N=5), D.Ç.A.** Doğrusal çalışma aralığı (pİyon), R^2***: Regresyon katsayısı (pH: 5,0; MES tampon çözeltisi ve pH: 1,0; 0,1 M HCl çözeltisi, membran bileşimi: % 2 iyonofor, % 29,7 PVC, % 68,3 *o*-NPOE ve % 0,36 çok duvarlı karbon nanotüp)

4.2.1.4 Plastikleştirici türü

İç dolgu çözeltili elektrotlarda plastikleştirici türünün elektrot performansı üzerine etkisinin önemli olduğu görüldü. Aynı plastikleştiricilerin aynı tip etki yapıp yapmayacağını incelemek için, hazırlanan katı-temaslı Cr(VI)-seçici elektrodun cevabına altı farklı (DBS, BEHP, *o*-NPPE, DBP, BEHA, *o*-NPOE) plastikleştiricinin etkisi araştırıldı. Bu elektrotların membranlarında iyonofor % 2; PVC % 29,7; plastikleştirici % 68,3 ve ÇDKNT % 0,36 idi. Hazırlanan bu elektrotların (KE3, KE12-KE16) performansları şekil 4.31 ve çizelge 4.15'te verildi.

Çizelgeden hem pH 5,0 hem de 1,0'da, bu elektrotların eğimleri ve doğrusal çalışma aralıkları göz önüne alındığında, *o*-NPOE ile hazırlanan KE3 numaralı elektrodun performansının en iyi olduğu görüldü. Çalışmanın bu kısmında da, iç dolgu çözeltili elektrotlarda olduğu gibi, katı-temaslı Cr(VI)-seçici elektrotlar için de *o*-NPOE'in en iyi plastikleştirici olduğu belirlendi.



Şekil 4.31 Katı-temaslı Cr(VI)-seçici bakır elektrotların cevabına plastikleştirici türünün etkisi

a. pH: 5,0, b. pH: 1,0. $C(Na_2CrO_4)$ ve $C(Na_2Cr_2O_7)$, sırasıyla sodyum kromat ve sodyum dikromatın analitik derişimi

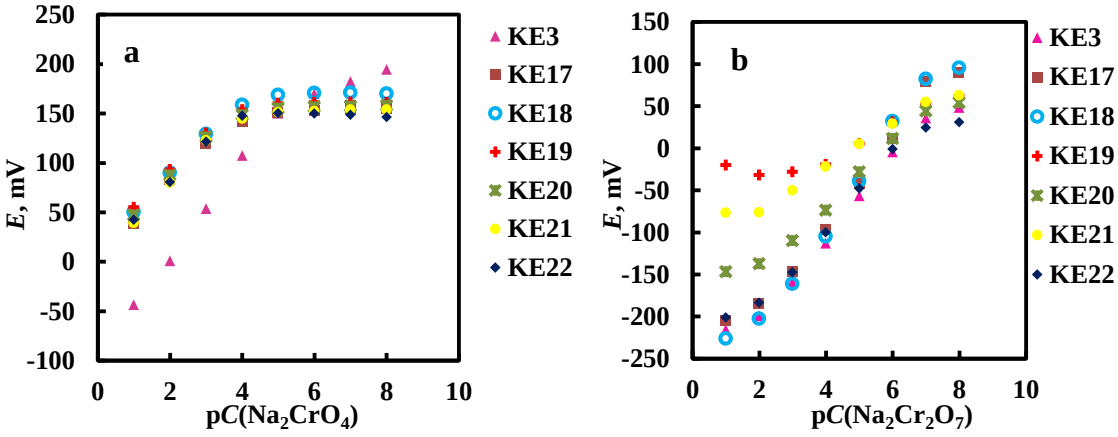
Çizelge 4.15 Farklı türde plastikleştiriciler ile hazırlanan katı-temaslı Cr(VI)-seçici PVC membran elektrotların performans özellikleri

		pH: 5,0			**pH: 1,0**		
Elektrot No	**Plastikleştirici**	**Eğim* $\bar{X}\pm ts/\sqrt{N}$, mV/p$C(Na_2CrO_4)$**	**D.Ç.A.** pİyon**	**R^2*****	**Eğim* $\bar{X}\pm ts/\sqrt{N}$, mV/p$C(Na_2Cr_2O_7)$**	**D.Ç.A.** pİyon**	**R^2*****
KE3	*o*-NPOE	49,4 ± 4,5	1-5	0,9985	48,5 ± 3,2	2-7	0,9973
KE12	DBS	22,5 ± 2,4	1-4	0,9972	18,8 ± 18,8	3-4	1,0
KE13	BEHP	11,0 ± 4,5	1-3	0,9951	31,6 ± 15,4	3-5	0,9958
KE14	*o*-NPPE	23,4 ± 21,7	1-4	0,9906	46,1 ± 10,3	2-6	0,9842
KE15	DBP	25,0 ± 5,9	1-4	0,9995	4,5± 1,7	3-5	0,9823
KE16	BEHA	12,5 ± 8,7	1-3	0,9404	11,6 ± 15,2	2-4	0,9974

*% 95 GS'de, $\bar{X}\pm ts/\sqrt{N}$ (N=5), D.Ç.A.** Doğrusal çalışma aralığı (pİyon), R^2***: Regresyon katsayısı (pH: 5,0; MES tampon çözeltisi ve pH: 1,0; 0,1 M HCl çözeltisi, membran bileşimi: % 2 iyonofor, % 29,7 PVC, % 68,3 *o*-NPOE ve % 0,36 ÇDKNT)

4.2.1.5 Plastikleştirici/polimer destek madde oranı

Katı-temaslı Cr(VI)-seçici elektrodun cevabına plastikleştirici/polimer destek madde oranının etkisini incelemek için, *o*-NPOE/PVC oranı 1,75-2,3 aralığında değiştirilerek yedi farklı Cr(VI)-seçici elektrot (KE3, KE17-KE22) hazırlandı. Elektrotların pH 5,0 ve pH 1,0'da analit çözeltilerindeki kalibrasyon grafikleri şekil 4.32'da; performans özellikleri ise çizelge 4.16'da verildi. Çizelgeden de görüldüğü gibi, pH 5,0'daki çalışmalar için en iyi *o*-NPOE/PVC oranının 2,30; pH 1,0'da ise, 2,09 olduğu belirlendi. Optimum bileşimdeki katı-temaslı Cr(VI)-seçici elektrotlar olan KE3 ve KE18'in eğim ve doğrusal çalışma aralıkları iç dolgu çözeltili E2 elektrodunkilerle karşılaştırıldı. Katı-temaslı elektrotların eğimlerinin Nernst eğimine daha yakın olduğu belirlendi. İç dolgu çözeltili elektrotlarda doğrusal çalışma aralığı $1{,}0\times10^{-5}$-$1{,}0\times10^{-1}$ M iken, katı-temaslı elektrotlardan KE18 elektrodun çalışma aralığının, pH 1,0'da çalışıldığında, daha da genişleyerek $1{,}0\times10^{-7}$-$1{,}0\times10^{-2}$ M aralığına değiştiği görüldü. Tüm katı-temaslı elektrotlarda olmasa da, bunların bazılarında gözlenebilme sınırının düşmüş olması iç dolgu çözeltisinin bulunmamasından kaynaklandığı şeklinde değerlendirildi. Ancak, bu konu ile ilgili çalışmaların daha farklı faktörlerde incelenerek ayrıntılı bir şekilde yapılmasının uygun olacağı düşünüldü.



Şekil 4.32 Katı-temaslı Cr(VI)-seçici bakır elektrotların cevabına plastikleştirici/PVC oranının etkisi

a. pH: 5,0, b. pH: 1,0. $C(Na_2CrO_4)$ ve $C(Na_2Cr_2O_7)$, sırasıyla sodyum kromat ve sodyum dikromatın analitik derişimi

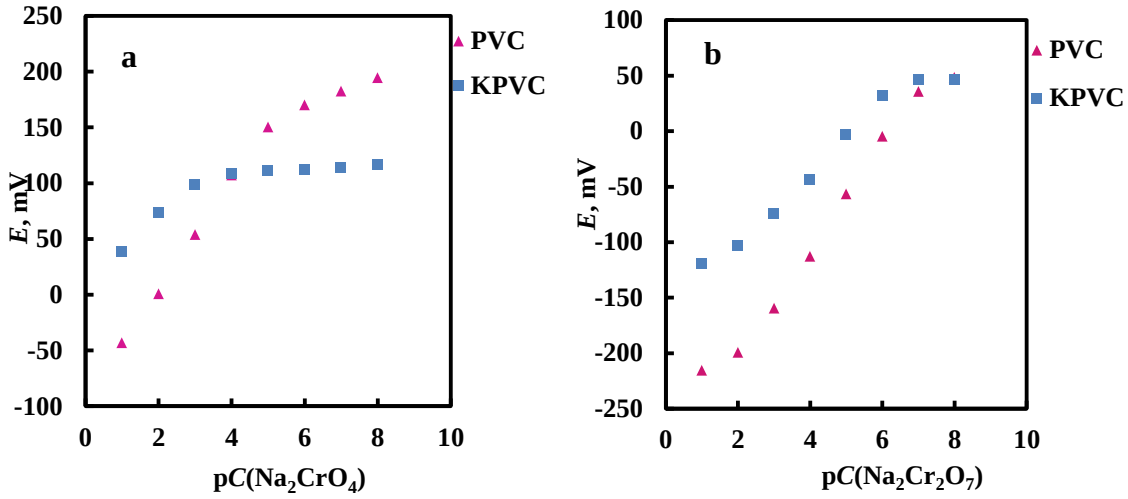
Çizelge 4.16 Farklı oranlarda plastikleştirici/PVC kullanılarak hazırlanan katı-temaslı Cr(VI)-seçici elektrotların performans özellikleri

		pH: 5,0			pH: 1,0		
Elektrot No	**Plastikleştirici / PVC, m/m**	**Eğim* $\bar{X}\pm ts/\sqrt{N}$, mV/p*C*(Na_2CrO_4)**	**D.Ç.A.** pİyon**	**R^2*****	**Eğim* $\bar{X}\pm ts/\sqrt{N}$, mV/p*C*($Na_2Cr_2O_7$)**	**D.Ç.A.** pİyon**	**R^2*****
KE3	**2,3 *o*-NPOE**	**49,4 ± 4,5**	**1-5**	0,9985	48,5 ± 3,2	2-7	0,9973
KE17	2,2 *o*-NPOE	40,6 ± 0,7	1-3	0,9979	49,6 ± 1,8	2-6	0,9955
KE18	**2,1 *o*-NPOE**	**36,5 ± 2,2**	**1-4**	**0,9956**	**59,1 ± 8,0**	**2-7**	**0,9943**
KE19	2,0 *o*-NPOE	37,7 ± 11,7	1-3	0,9998	21,2 ± 19,5	3-7	0,9802
KE20	1,9 *o*-NPOE	39,5 ± 13,1	1-3	0,9997	37,7 ± 5,3	2-7	0,9958
KE21	1,8 *o*-NPOE	41,7± 4,4	1-3	0,9999	27,3 ± 17,0	2-4	0,9997
KE22	1,7 *o*-NPOE	35,6 ± 4,3	1-4	0,9922	43,8 ± 1,6	2-7	0,9925

*% 95 GS'de, $\bar{X}\pm ts/\sqrt{N}$ (N=5), D.Ç.A.** Doğrusal çalışma aralığı (pİyon), R^2***: Regresyon katsayısı (pH: 5,0; MES tampon çözeltisi ve pH: 1,0; 0,1 M HCl çözeltisi, membran bileşimi: % 2 iyonofor, değişen miktarlarda PVC - *o*-NPOE ve % 0,36 ÇDKNT)

4.2.1.6 Polimer destek madde türü

Bu bölüme kadar yapılan çalışmalarda polimer destek maddesi olarak PVC kullanıldı. Polimer destek türünün etkisini incelemek için, karboksillenmiş PVC (KPVC) kullanılarak kaatı-temaslı Cr(VI)-seçici elektrot hazırlandı. Bu amaçla, optimum bileşimdeki KE3 elektrodun membranındaki PVC, aynı oranda KPVC ile yer değiştirilerek KE23 nolu elektrot oluşturuldu. Bu elektrotla ilgili kalibrasyon garfikleri şekil 4.33'te ve performans faktörleri çizelge 4.17'de verildi.



Şekil 4.33 Katı-temaslı Cr(VI)-seçici bakır elektrotların cevabına polimer destek madde cinsinin etkisi

a. pH: 5,0, b. pH: 1,0. $C(Na_2CrO_4)$ ve $C(Na_2Cr_2O_7)$, sırasıyla sodyum kromat ve sodyum dikromatın analitik derişimi

Çizelge 4.17 Polimer destek maddesinin türünü incelemek için plastikleştirici/KPVC kullanılarak hazırlanan katı-temaslı Cr(VI)-seçici elektrotların performans özellikleri

		pH: 5,0			pH: 1,0		
Elektrot No	***o*-NPOE/ Polimer Destek Madde**	**Eğim* $\bar{X}\pm ts/\sqrt{N}$, mV/p$C(Na_2CrO_4)$**	**D.Ç.A.** pİyon**	**R^2*****	**Eğim* $\bar{X}\pm ts/\sqrt{N}$, mV/p$C(Na_2Cr_2O_7)$**	**D.Ç.A.* pİyon**	**R^2*****
KE3	2,30 PVC	49,4 ± 4,5	1-5	0,9985	48,5 ± 3,2	2-7	0,9973
KE23	2,30 KPVC	30,0 ± 1,2	1-3	0,9916	34,2 ± 3,6	2-6	0,9957

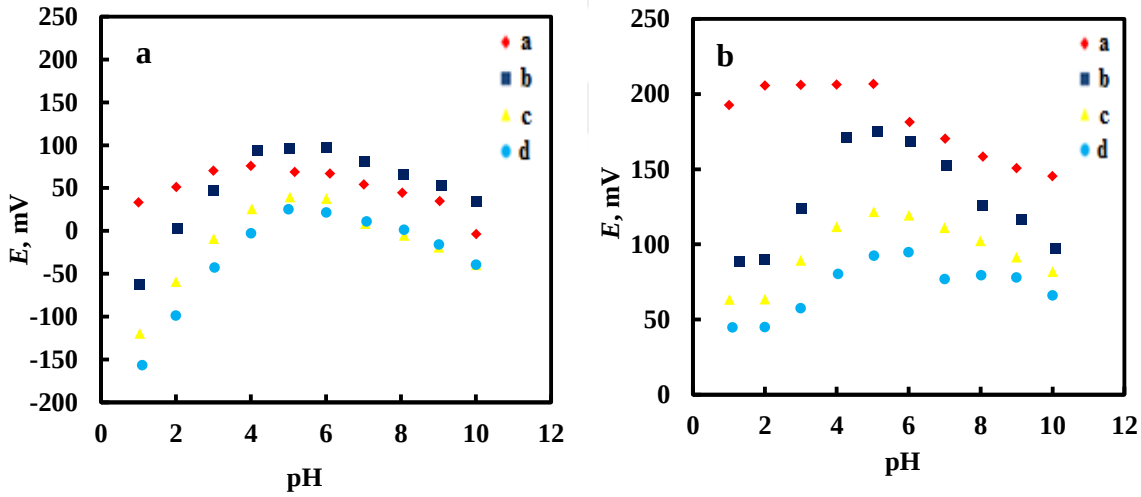
*% 95 GS'de, $\bar{X}\pm ts/\sqrt{N}$ (N=5), D.Ç.A.** Doğrusal çalışma aralığı (pİyon), R^2***: Regresyon katsayısı (pH: 5,0; MES tampon çözeltisi ve pH: 1,0; 0,1 M HCl çözeltisi, membran bileşimi: % 2 iyonofor, % 29,7 PVC, % 68,3 *o*-NPOE ve % 0,36 ÇDKNT)

Yukarıdaki verilerden anlaşılacağı gibi, pH 5,0 ve pH 1,0'da çalışıldığında, polimer destek maddesi olarak PVC'yi içeren membran elektrotların doğrusal çalışma aralığı karboksilli PVC içeren membran elektrotlara göre daha geniştir ve eğimi daha yüksektir. Bu durum, iç dolgu çözeltili karboksilli ÇDKNT ile hazırlanan elektrotların

davranışı ile benzerdir. Bunun nedeni de, KPVC'de bulunan –COOH grubunun iyonofor olarak kullanılan kalik[4]aren de aktif merkezlerle etkileşmesi olabilir.

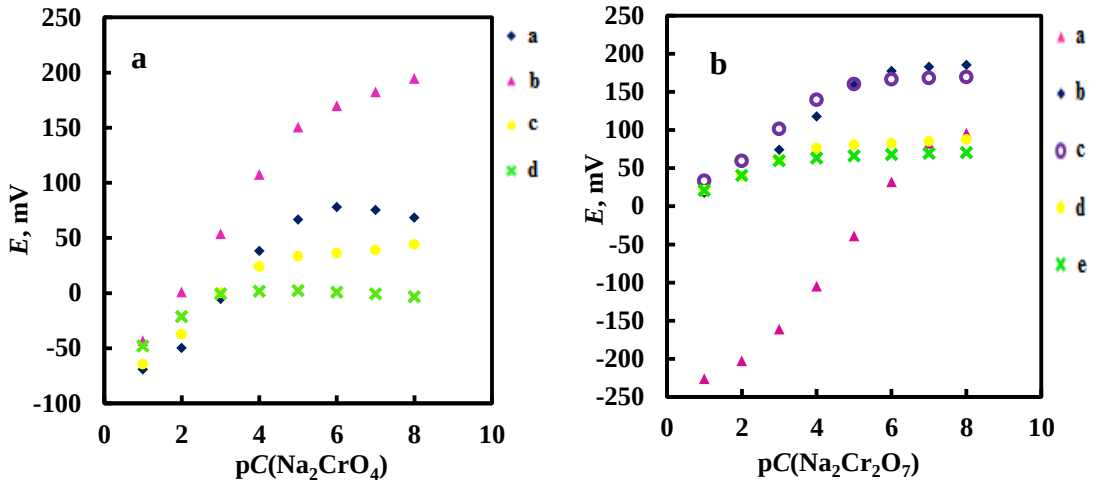
4.2.2 Çalışma pH'sı

Elektrotların cevabına pH'nın etkisini incelemek amacıyla, katı-temaslı Cr(VI)-seçici elektrotlardan KE3 ve KE18'in Cr(VI) türlerine duyarlılığı, Bölüm 4.1.5.1'de iç dolgu çözeltili elektrotlar için belirtildiği şekilde incelendi. Elde edilen bulgular şekil 4.34-4.35 ve çizelge 4.18'de verildi. Şekiller ve çizelgeden de görülebileceği gibi, en geniş doğrusal çalışma aralığı ve en yüksek eğimin elde edildiği, KE3 elektrodu için pH 5,0'da; KE18 elektrodu için ise pH 1,0' da çalışmanın uygun olacağı sonucuna varıldı.



Şekil 4.34 Katı-temaslı Cr(VI)-seçici bakır elektrotların cevabına pH taramasının etkisi

(a).KE3 a. 0 M Na_2CrO_4, b.$1{,}0\times10^{-4}$ M Na_2CrO_4, c. $1{,}0\times10^{-3}$ M Na_2CrO_4 ve d. $1{,}0\times10^{-2}$ M Na_2CrO_4,
(b).KE18 a. 0 M $Na_2Cr_2O_7$, b. $1{,}0\times10^{-4}$ M $Na_2Cr_2O_7$, c. $1{,}0\times10^{-3}$ M $Na_2Cr_2O_7$ ve d. $1{,}0\times10^{-2}$ M $Na_2Cr_2O_7$



Şekil 4.35 Katı-temaslı Cr(VI)-seçici PVC membran elektrotların çeşitli pH'lardaki kalibrasyon eğrileri

(a). KE3 (Analit çözelti Na_2CrO_4) pH: a. 4,0; b. 5,0; c. 6,0; d. 7,0. (b).KE18 (Analit çözelti $Na_2Cr_2O_7$) pH: a. 1,0; b. 4,0; c. 5,0; d. 6,0; e. 7,0. $C(Na_2CrO_4)$ ve $C(Na_2Cr_2O_7)$, sırasıyla sodyum kromat ve sodyum dikromatın analitik derişimi

Çizelge 4.18 Katı-temaslı Cr(VI)-seçici elektrotların farklı pH'larda hazırlanan kalibrasyon çözeltilerinden elde edilen performans özellikleri

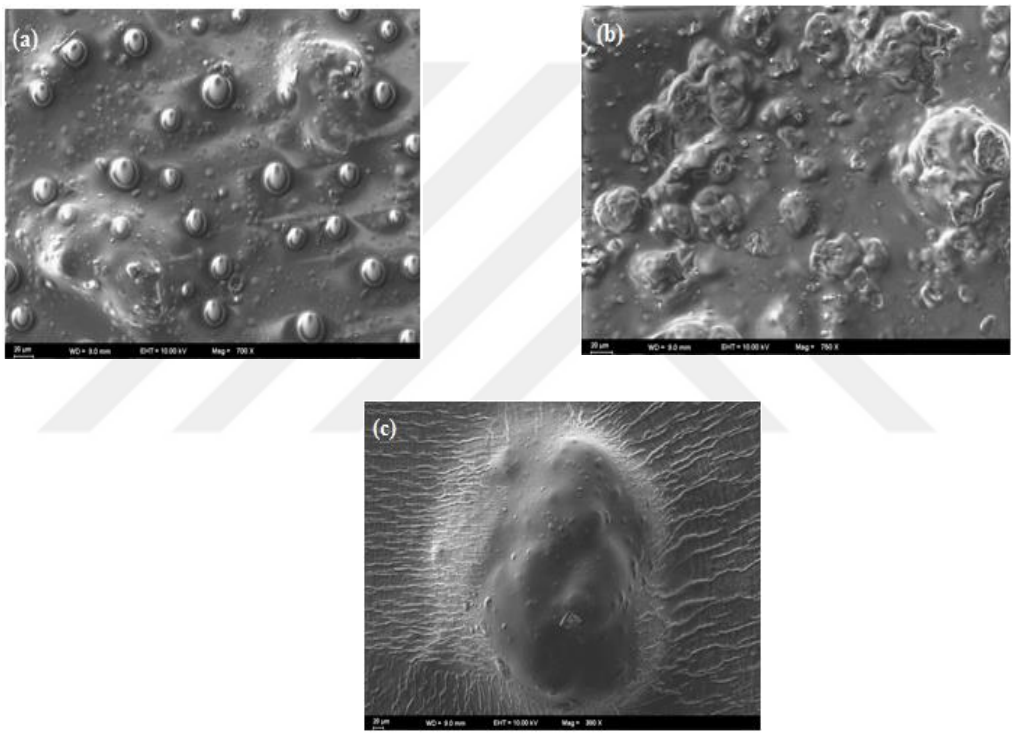
	KE3			KE18		
pH	**Eğim* $\bar{X}\pm ts/\sqrt{N}$, mV/p$C(Na_2CrO_4)$**	**D.Ç.A.** pİyon**	**R^2*****	**Eğim* $\bar{X}\pm ts/\sqrt{N}$, mV/p$C(Na_2Cr_2O_7)$**	**D.Ç.A.** pİyon**	**R^2*****
1,0	-	-	-	59,1 ± 8,0	2-7	0,9943
4,0	39,3 ±0,5	2-5	0,9903	40,1 ± 3,8	2-5	0,9975
5,0	49,4 ± 4,5	1-5	0,9985	33,4 ± 0,7	1-5	0,9892
6,0	30,3 ± 0,7	1-4	0,9927	18,6 ± 6,8	1-4	0,9981
7,0	23,7 ± 0,3	1-3	0,9945	19,5 ± 13,2	1-3	1,0

*% 95 GS'de, $\bar{X}\pm ts/\sqrt{N}$ (N=5), D.Ç.A.** Doğrusal çalışma aralığı (pİyon), R^2***: Regresyon katsayısı (KE3 (pH: 5,0; MES tampon çözeltisi) ve KE18 (pH: 1,0; 0,1 M HCl çözeltisi))

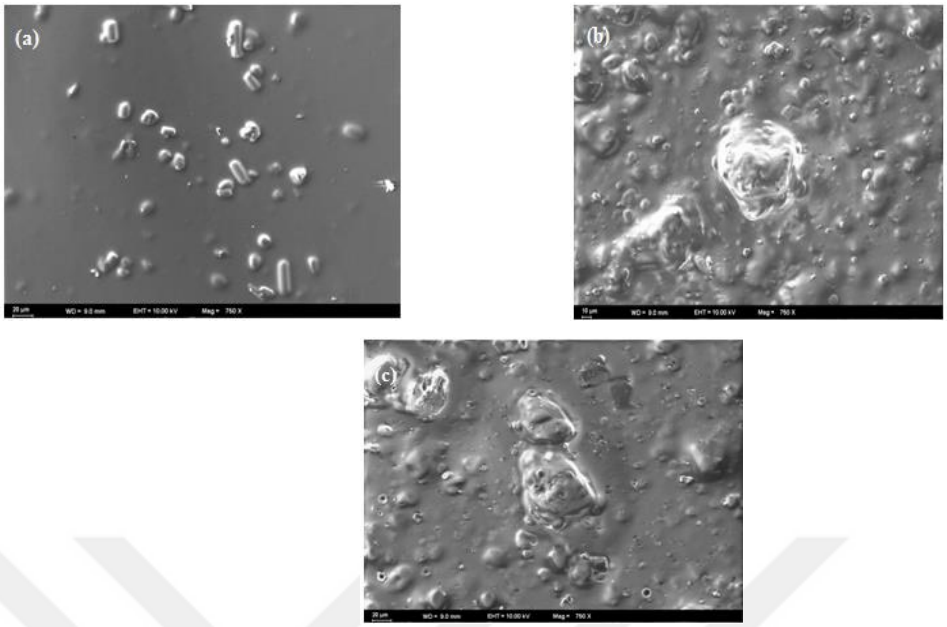
4.2.3 Membranların SEM görüntüleri

KE3 ve KE18 elektrotların membranında iyonoforun homojen dağılıp dağılmadığını belirlemek amacıyla, iyonoforsuz ve iyonoforlu membranların SEM görüntüleri alındı

ve şekil 4.36-4.37'de verildi. Şekil 4.36.a-4.37.a'daki homojen görüntü, yapıya iyonofor girmesiyle biraz değişmekle birlikte, iyonoforun da membran içinde hemen hemen homojen dağıldığını göstermektedir (Şekil 4.36.b-4.37.b). İyonoforlu membranın sırasıyla pH 5,0'da $1{,}0\times10^{-2}$ M Na_2CrO_4 ve pH 1,0'da $1{,}0\times10^{-2}$ M $Na_2Cr_2O_7$ çözeltisinde şartlandırılmasından sonra elde edilen SEM görüntüleri şekil 4.36.c-4.37c'de verildi. Bu görüntülerin şekil 4.36.b-4.37.b'dekinden farklı olması iyonoforla Cr(VI) türlerinin etkileştiğinin bir göstergesi olabilir. Bu durumun ileride daha ayrıntılı bir şekilde incelenmesi gerektiği düşünülmektedir.



Şekil 4.36 a. İyonoforsuz (KE1), b. İyonoforlu (KE3), c. KE3'ün $1{,}0\times10^{-2}$ M Na_2CrO_4 (pH 5,0) çözeltisinde şartlandırılmış membranların SEM görüntüleri



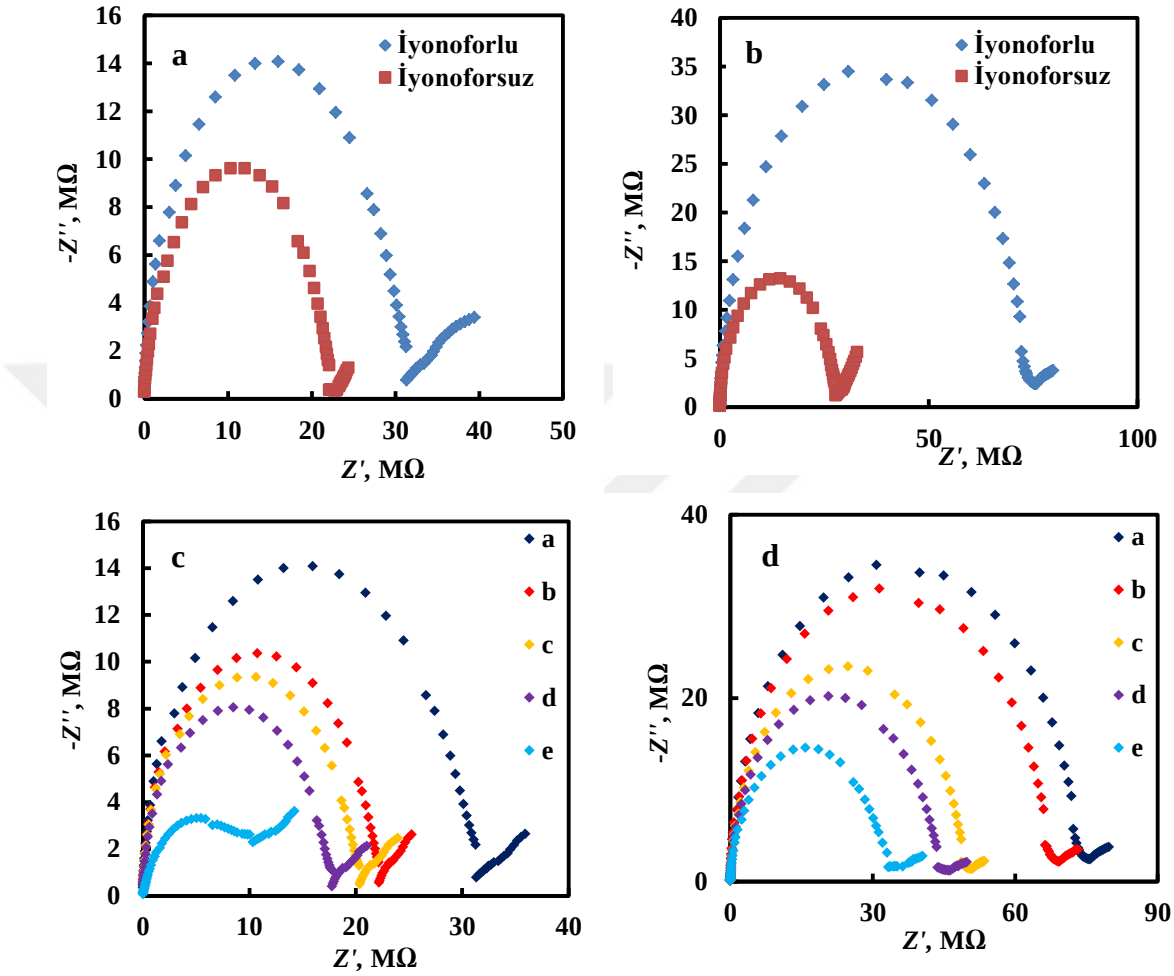
Şekil 4.37 a. İyonoforsuz (KE1), b. İyonoforlu (KE18), c. KE18 in $1{,}0\times10^{-2}$ M $Na_2Cr_2O_7$ (pH 1,0) çözeltisinde şartlandırılmış membranların SEM görüntüleri

4.2.4 Membranların empedans ölçümleri

Membran direncinin iyonoforla ve Cr(VI) türlerinin derişimiyle nasıl değiştiğini incelemek amacıyla elektrokimyasal empedans ölçümleri gerçekleştirildi. Bu ölçümlerden yararlanarak Nyquist eğrileri çizildi (Şekil 4.38). Eğrilerin yarı dairel kısmı membran direncinin büyüklüğü ile ilgilidir. Nyquist eğrilerinden, hem pH 5,0 hem de pH 1,0'da, membrana iyonofor girdiğinde membran direncinin arttığı görüldü (Şekil 4.38.a,b). Bunun nedeni, kaliksaren gibi büyük ve nötral bir organik molekülün membrana girmesi ve membranın iletkenliğini daha da düşürmesinden kaynaklanabilir.

Analit çözeltisinin iyonoforla etkileşimini belirlemek amacıyla, $1{,}0\times10^{-5}$ M; $1{,}0\times10^{-4}$ M; $1{,}0\times10^{-3}$ M ve $1{,}0\times10^{-2}$ M Na_2CrO_4 (Şekil 4.38.c) veya $Na_2Cr_2O_7$ (Şekil 4.38.d) içeren çözeltilerde de empedans ölçümleri gerçekleştirildi. Şekillerden de görülebileceği gibi, Cr(VI) türünün derişimi arttıkça, Nyquist eğrilerinde yarı dairesel kısmın çapının yani, membranın direncinin azaldığı gözlendi. Bu da, Cr(VI) derişimi ile orantılı olarak membranda Cr(VI) türleri ile kaliks[4]arenin etkileşmesi sonucu membranın yüklü

olmasından kaynaklanabilir. Yarı dairesel kısımdan sonraki doğrusal kısım ise, Cr(VI) türü- iyonofor etkileşiminin difüzyon ile olduğunu göstermektedir.



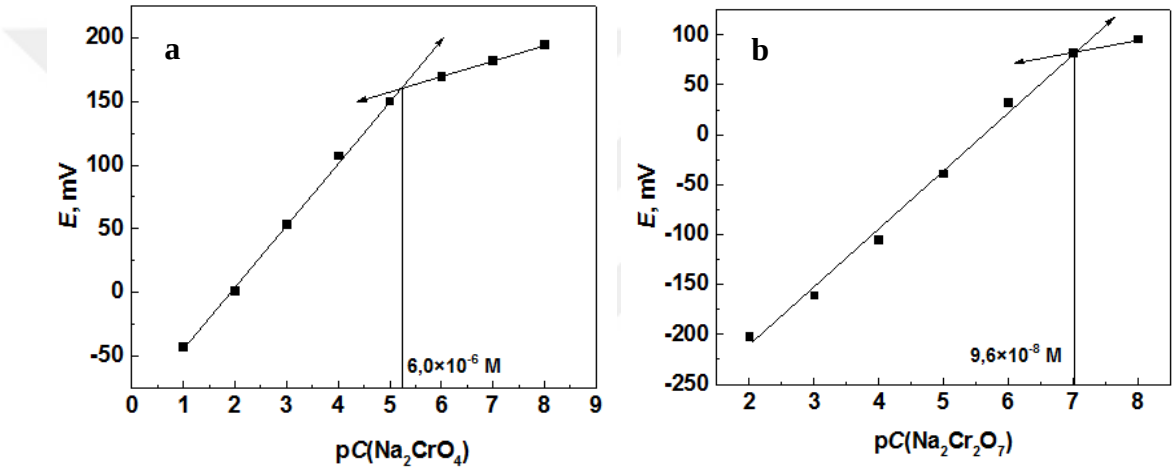
Şekil 4.38. a. pH 5,0'da, b. pH 1,0'da Cr(VI) içermeyen çözeltide iyonoforlu ve iyonoforsuz membranın Nyquist eğrileri. KE3 elektrodu için c. pH 5,0'da ve KE18 elektrodu için, d. pH 1,0'da çeşitli derişimlerde Cr(VI) içeren çözeltilerde elde edilen Nyquist eğrileri

a. 0 M, b. $1{,}0\times10^{-5}$ M, c. $1{,}0\times10^{-4}$ M, d. $1{,}0\times10^{-3}$ M ve e. $1{,}0\times10^{-2}$ M Cr(VI) içeren çözelti

4.2.5 Çalışma aralığı, eğim ve gözlenebilme sınırının belirlenmesi

İç dolgu çözeltisiz optimum bileşimdeki Cr(VI)-seçici elektrodun pH 5,0 ve pH 1,0'da çalışma aralığı, eğimi ve gözlenebilme sınırı iki farklı yöntemle belirlendi. Bunlardan

ilkinde, pH-iyon metre kullanılarak bir seri kalibrasyon çözeltisinin potansiyelinin okunmasına; diğeri ise artan derişimde Cr(VI) türleri ilave edildiği çözeltide potansiyel-zaman (*E*-*t*) grafiklerine dayanmaktadır. Birinci yöntemle elde edilen *E*-p*C*(Na_2CrO_4) ve *E*-p*C*($Na_2Cr_2O_7$) grafiklerinden yararlanarak pH 5,0'da çalışma aralığı $1{,}0\times10^{-5}$-$1{,}0\times10^{-1}$ M ve pH 1,0'da çalışma aralığı $1{,}0\times10^{-7}$-$1{,}0\times10^{-2}$ M belirlendi. Gözlenebilme sınırının nasıl bulunduğu şekil 4.39'da verildi. pH 5,0'da eğim 49,4±4,5 mV/p*C*(Na_2CrO_4), gözlenebilme sınırı $6{,}0\times10^{-6}$ M; pH 1,0'da ise eğim 59,1±8,0 mV/p*C*($Na_2Cr_2O_7$), gözlenebilme sınırı $9{,}6\times10^{-8}$ M olarak bulundu.



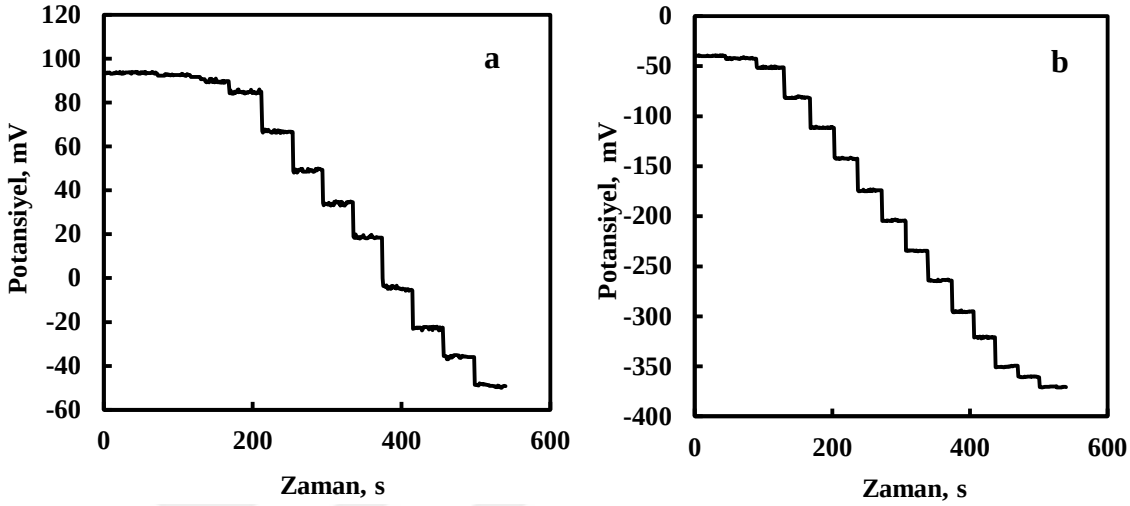
Şekil 4.39 KE3 ve KE18 elektrotları için pH-iyon metre verilerinden elde edilen kalibrasyon grafikleri ve gözlenebilme sınırlarının belirlenmesi

a. pH: 5,0, b: pH: 1,0. *C*(Na_2CrO_4) ve *C*($Na_2Cr_2O_7$), sırasıyla sodyum kromat ve sodyum dikromatın analitik derişimi

Şekil 4.40'da *E*-*t*; şekil 4.41'de ise bu verilerden elde edilen kalibrasyon grafikleri hata çubukları ile birlikte verildi. İki yöntemle elde edilen eğim ve çalışma aralıklarının birbiri ile uyumlu olduğu görüldü.

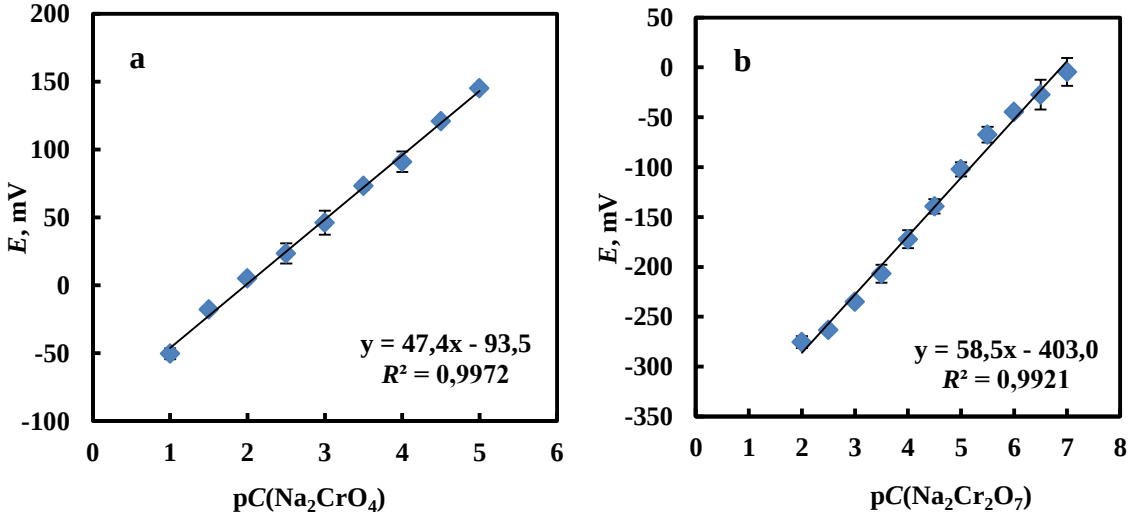
Bu çalışmada pH 5,0 ve pH 1,0'da, $1{,}0\times10^{-8}$-$1{,}0\times10^{-1}$ M derişim aralığında Cr(VI) türünü içeren çözelti ortamında optimum şartlarda hazırlanan elektrotlar ile potansiyel okumaları yapıldı. Cr(VI) iyonu derişiminin yüksek olduğu ortamlarda iletimin arttığı gözlendi. Uygun derişime ulaşmak için Cr(VI) çözeltisi eklendikten sonra sabit bir potansiyel değerine ulaşmak için geçen süre kaydedildi. Elde edilen verilerden *E*-*t*

grafiği çizildi. Farklı pH ortamlarındaki potansiyel-zaman ve potansiyel-zaman hata çubuğu grafikleri şekil 4.40- 4.41'de verilmiştir. Bu sonuçlar, 3 tane verinin ortalaması alınarak elde edilmiştir.



Şekil 4.40 KE3 ve KE18 elektrotları için potansiyel-zaman grafiği

a. pH: 5,0, b. pH: 1,0



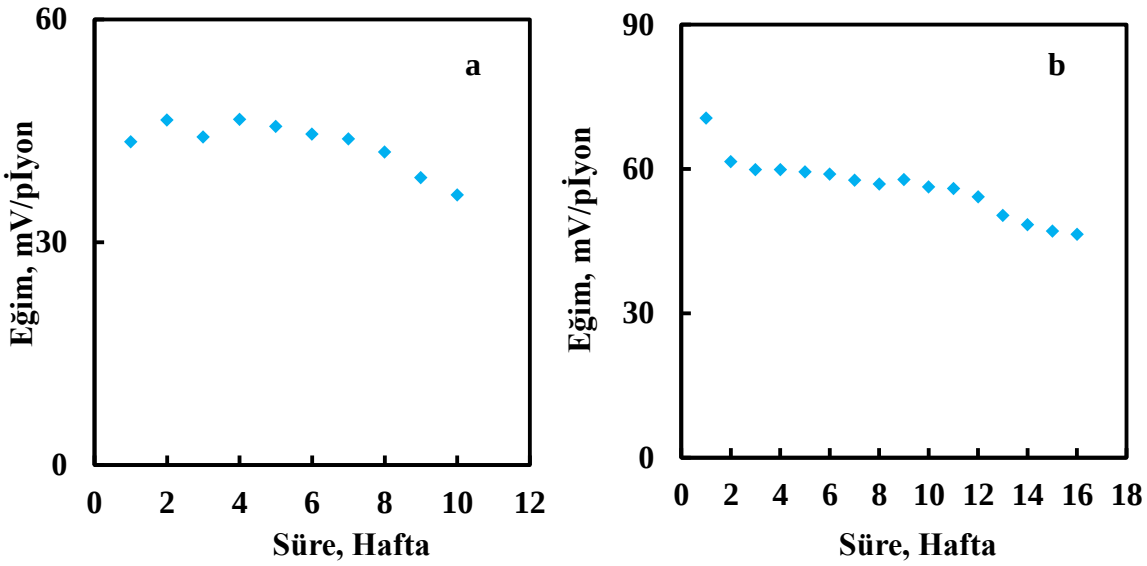
Şekil 4.41 KE3 ve KE18 elektrotları için E-t verilerinden elde edilen kalibrasyon grafikleri (N=3)

a. pH: 5,0, b. pH: 1,0

4.2.6 Elektrotların ömrü

Elektrodun ömrü, optimum şartlarda hazırlanan katı-temaslı Cr(VI)-seçici elektrotla 12 ay boyunca hergün kalibrasyon eğrileri çizilerek eğimlerinin zaman karşı grafiğe geçirilmesiyle belirlendi (Şekil 4.42).

pH 5,0'da Cr(VI)-seçici elektrot için kalibrasyon eğrilerinin eğimlerinin 10 hafta; pH 1,0'da ise, 16 hafta boyunca hemen hemen değişmeden kaldığı gözlendi. Bu elektrodun ömrü, literatürdeki benzer elektrotların ömrü ile karşılaştırıldığında, genellikle daha uzun bulundu (Choi ve Moon 2004, Ganjali vd. 2011, Kurniasih vd. 2012, Ganjali vd. 2012, Hashemi ve Nezamzadeh-Ejhieh 2016).



Şekil 4.42 KE3 ve KE18 elektrotlarının ömrünün belirlenmesi

a. pH: 5,0, b. pH: 1,0

4.2.7 Elektrotların cevap süresi

Bir iyon-seçici elektrodun analitik uygulamalarda kullanılabilmesi için cevap süresinin kısa olması istenmektedir. Bu yüzden, optimum membran bileşiminde hazırlanan katı-

temaslı Cr(VI)-seçici elektrotlar (KE3 ve KE18) derişimi $1{,}0\times10^{-1}$ ile $1{,}0\times10^{-8}$ M arasında değişen kalibrasyon çözeltilerine daldırıldı. Daha sonra potansiyelin kararlı hale gelmesi için gereken süreler kaydedildi. Bu sürenin, yaklaşık 2-3 saniye arasında olduğu görüldü. Ayrıca, elektrodun cevap süresinin çok kısa olduğu *E-t* grafiklerinden (Şekil 4.40) de anlaşılmaktadır. Bu grafiklerden, her bir ilaveden sonra potansiyelin dengeye gelme süresi oldukça kısa olduğu görülmektedir.

Önerilen elektrotlardan elde edilen cevaplardan bu elektrotların literatürde belirtilen birçok elektrotla rekabet edebilecek durumda olduğu söylenebilir (Ardakani vd. 2005, Yari ve Bagheri 2009, Ganjali vd. 2012, Ansari vd. 2012, Kurniasih vd. 2012).

4.2.8 Elektrotların seçiciliği

İyon-seçici elektrotlar için seçicilik katsayılarını belirlemek için çeşitli yöntemler vardır (Bölüm 2.5.1). Bu tez çalışmasında, asetat, bromür, dihidrojen fosfat, florür, iyodür, karbonat, klorür, nitrat, perklorat, sitrat, sülfat, tiyosiyanat iyonları için elektrodun seçicilik katsayıları hem pH 5,0 hem de 1,0'da ayrı çözelti yöntemiyle tayin edildi ve çizelge 4.19'da verildi. Bu çalışmada ayrı çözelti yönteminin seçilme nedeni, şekil 4.4 ve şekil 4.5'te de görüldüğü gibi, iyonofor olarak kullanılan kaliks[4]arenin iyodür iyonuna da duyarlı davranması ve iyodür ile asidik ortamda Cr(VI) türlerinin reaksiyona girmesinden kaynaklanmaktadır.

Çizelge'deki verilerden yararlanarak her bir pH'da seçicilik sıraları aşağıdaki gibi bulundu.

Çizelge 4.19 Katı-temaslı Cr(VI)-seçici elektrotlar (KE3 ve KE18) için ayrı çözelti yöntemi ile bulunan seçicilik katsayıları

	pH 5,0	pH 1,0
Bozucu anyon	$\log K_{A,B}^{pot}$	$\log K_{A,B}^{pot}$
ClO_4^-	3,4	-6,4
SCN^-	2,4	-5,3
I^-	0,1	-4,5
Br^-	-2,3	-5,3
CH_3COO^-	-4,0	-6,1
Cl^-	-4,1	-5,8
$Sitrat^-$	-4,3	-5,8
$H_2PO_4^-$	-4,8	-6,0
F^-	-4,8	-5,9
SO_4^{2-}	-4,8	-6,2

$ClO_4^- > SCN^- > I^- > Br^- > CH_3COO^- > Cl^- > Sitrat^- > H_2PO_4^- \approx F^- \approx SO_4^{2-}$ (pH: 5,0)

$I^- > SCN^- \approx Br^- > Sitrat^- \approx Cl^- > F^- > H_2PO_4^- > CH_3COO^- > HSO_4^- > ClO_4^-$ (pH: 1,0)

şeklinde değişen seçicilik sırasının Hofmeister serisinden ($ClO_4^- > SCN^- \approx I^-$ > salisilat > $NO_3^- > Br^- > NO_2^- \approx Cl^- > HCO_3^- > H_2PO_4^- \approx F^- \approx SO_4^{2-}$) farklı olduğu saptandı. Bu durum çalışmada kullanılan kaliks[4]arenin incelenen iyonlardan bazılarına karşı farklı seçicilik göstermesinden kaynaklandığı düşünüldü.

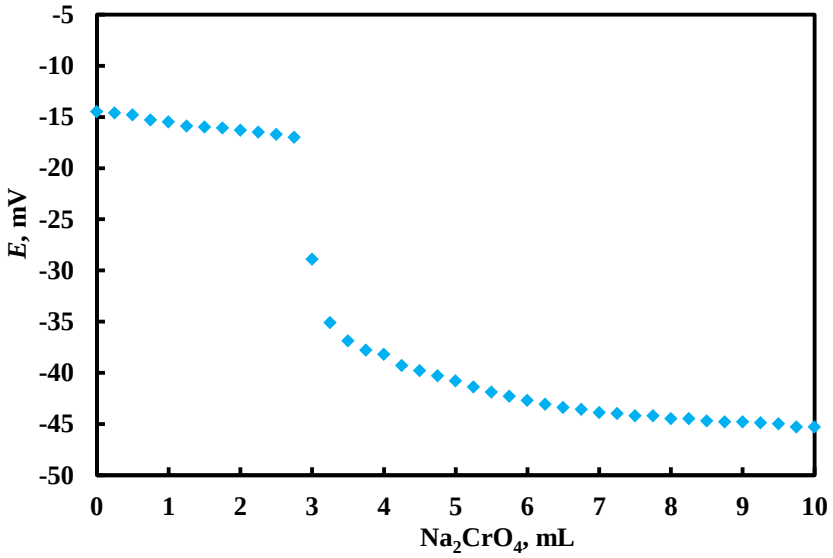
pH 5,0'da bozucu etkisi araştırılan anyonlardan ClO_4^- , SCN^- ve I^-'ün en fazla bozucu etkiye sahip olduğu; diğer anyonların ise, Cr(VI)-seçici elektrot cevabına bozucu etkisi olmadığı söylenebilir. pH 1,0'da ise, en fazla bozucu etkiyi I^- ve SCN^-'ün yaptığı görülmektedir. Sonuç olarak, bu elektrodun, genellikle iyodür, perklorat ve tiyosiyanat hariç pek çok anyon varlığında Cr(VI) türlerinin tayini için indikatör elektrot olarak kullanılabileceği düşünüldü.

4.2.9 Elektrotların analitik uygulamaları

İyon-seçici elektrotların performansını belirlemek için en önemli parametrelerden birisi analitik amaçlarla kullanılabilirliğinin araştırılmasıdır. Bu amaçla, optimum koşullarda

hazırlanan katı-temaslı Cr(VI)-seçici elektrodun potansiyometrik titrasyonlarda indikatör elektrot olarak davranışı 4 farklı şekilde incelendi: pH 5,0'da (*i*) standart kurşun nitrat çözeltisinin Na_2CrO_4 çözeltisiyle titrasyonu; (*ii*) kurşun içeren referans bir malzemedeki kurşunun titrasyon yöntemi ile tayini; pH 1,0'da (*iii*) standart demir(II) çözeltisinin $K_2Cr_2O_7$ ile titrasyonu ve (*iiii*) ilaç numunelerindeki Fe(II)'nin titrasyon yöntemiyle tayini.

(i) Standart kurşun nitrat çözeltisinin Na_2CrO_4 çözeltisiyle titrasyonu: Bölüm 3.2.6.6'da anlatıldığı gibi, standart 0,1 M $Pb(NO_3)_2$ çözeltisi optimum şartlarda hazırlanan Cr(VI)-seçici elektrot ile oluşturulan elektrokimyasal hücre yardımıyla, derişimi 0,1 M olan standart Na_2CrO_4 çözeltisiyle pH 5,0'da titre edildi. Titrasyon eğrisine bir örnek şekil 4.43'te verildi. Arda arda yapılan 5 titrasyon eğrisinden elde edilen Na_2CrO_4 sarfiyatından elde edilen kurşun miktarları arasında % 95 güven seviyesinde anlamlı bir fark olmadığı belirlendi. Sonuç olarak, bu elektrodun pH 5,0'da Pb(II)'nin potansiyometrik titrasyonu için indikatör elektrot olarak kullanılabileceği düşünüldü.

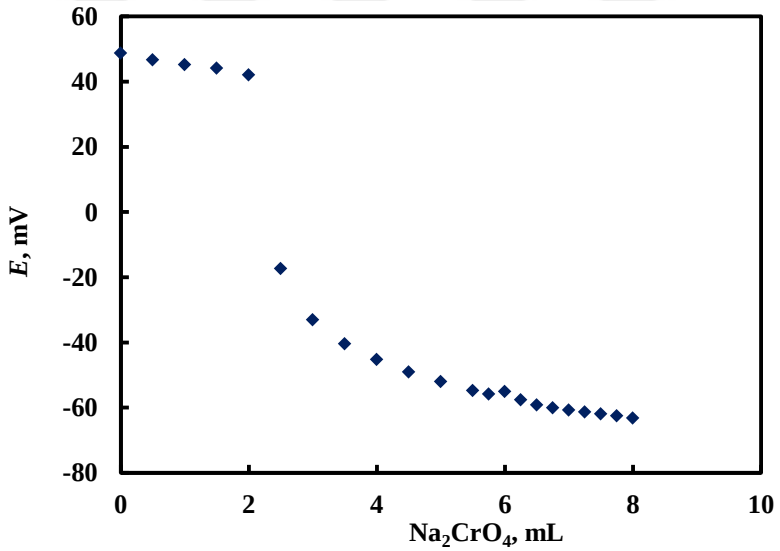


Şekil 4.43 KE3 kullanılarak kurşun nitratın Na_2CrO_4 ile potansiyometrik titrasyonu (pH: 5,0)

(ii) Kurşun içeren referans bir malzemedeki kurşunun titrasyon yöntemi ile tayini: Bölüm 3.1.3.12'de anlatıldığı gibi hazırlanan referans malzemenin stok çözeltisinden

uygun miktarlarda alınıp MES tamponuyla pH 5,0'a ayarlandıktan sonra hacmi 50,0 mL'ye seyreltildi. Bu çözelti derişimi standart 0,1 M Na_2CrO_4 çözeltisiyle titre edildi (Şekil 4.44) ve dönüm noktasından harcanan sodyum kromat miktarından referans malzemedeki kurşun miktarı hesaplandı. Referans malzeme için beyan edilen kurşun değeri ile karşılaştırıldı ve yüzde geri kazanım değeri eşitlik 3.4'teki formül kullanılarak hesaplandı. Sonuçlar çizelge 4.20'de gösterildi.

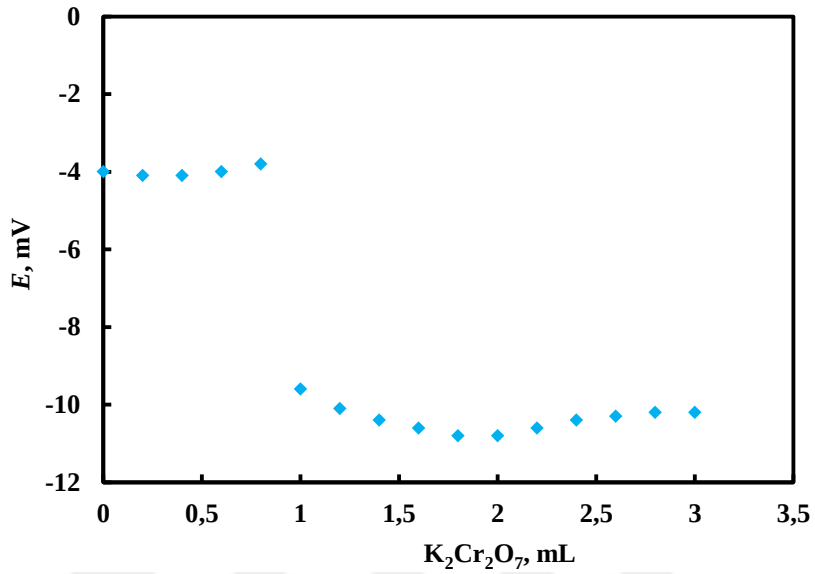
Çizelge 4.20'deki verilerden görüldüğü gibi yüzde geri kazanım değerlerinin 100'e yakın olması bu elektrodun gerçek numunelerde de başarılı bir şekilde indikatör elektrot olarak kullanılabileceğini gösterdi.



Şekil 4.44 KE3 kullanılarak kurşun içeren standart referans malzemenin Na_2CrO_4 ile potansiyometrik titrasyonu (pH: 5,0)

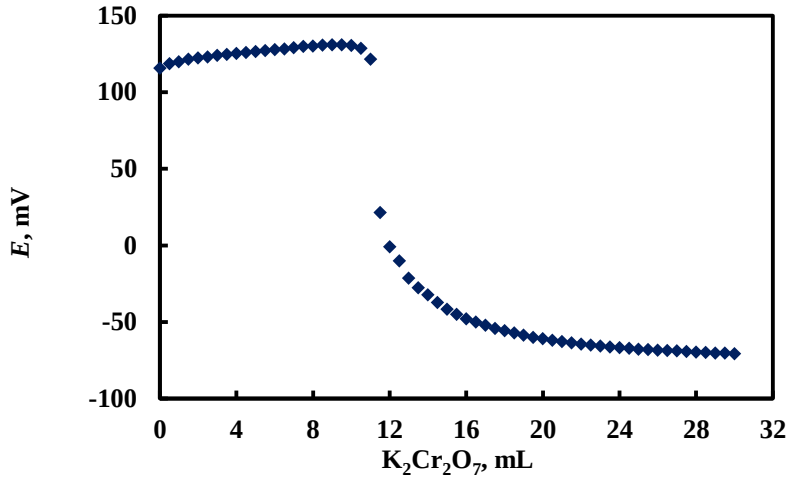
(*iii*) Standart demir(II) çözeltisinin $K_2Cr_2O_7$ ile titrasyonu: Bölüm 3.2.6.6'da anlatıldığı gibi pH 1,0'da, standart 0,12 M $(NH_4)_2Fe(SO_4)_26H_2O$ çözeltisi optimum şartlarda hazırlanan Cr(VI)-seçici elektrot ile oluşturulan elektrokimyasal hücre yardımıyla, derişimi 0,1 M olan standart $K_2Cr_2O_7$ çözeltisiyle pH 1,0'da titre edildi. Titrasyon eğrisine bir örnek şekil 4.45'te verildi. Arda arda yapılan 5 titrasyon eğrisinden elde edilen $K_2Cr_2O_7$ sarfiyatından elde edilen demir(II) miktarları arasında % 95 güven seviyesinde anlamlı bir fark olmadığı belirlendi. Sonuç olarak, bu elektrodun pH 1,0'da

Fe(II)'nin potansiyometrik titrasyonu için indikatör elektrot olarak kullanılabileceği düşünüldü.



Şekil 4.45 KE18 kullanılarak amonyum demir(II) sülfatın $K_2Cr_2O_7$ ile potansiyometrik titrasyonu (pH: 1,0)

(*iiii*) İlaç numunelerindeki Fe(II)'nin titrasyon yöntemiyle tayini: Bölüm 3.1.3.13'te anlatıldığı gibi hazırlanan ilaç kapsüllerinin stok çözeltisinden uygun miktarlarda alınıp HCl ile pH 1,0'a ayarlandıktan sonra hacmi 50,0 mL'ye seyreltildi. Bu çözelti derişimi standart 0,1 M $K_2Cr_2O_7$ çözeltisiyle titre edildi (Şekil 4.46) ve dönüm noktasından harcanan potasyum dikromat miktarından bir kapsülde bulunan demir(II) miktarı hesaplandı. Bir kapsülde içinde beyan edilen demir(II) değeri ile karşılaştırıldı ve yüzde geri kazanım değeri eşitlik 3.4'teki formül kullanılarak hesaplandı. Sonuçlar çizelge 4.20'de gösterildi.



Şekil 4.46 KE18 kullanılarak demir (II) içeren ilaç kapsülünün $K_2Cr_2O_7$ ile potansiyometrik titrasyonu (pH: 1,0)

Çizelge 4.20 KE3 ve KE18 kullanılarak hazırlanan katı-temaslı Cr(VI)-seçici elektrotların kurşun miktar tayini (pH: 5,0), Fe(II) miktar tayini (pH: 1,0)

	KE3 (pH: 5,0) Pb^{+2}		KE18 (pH: 1,0) Fe^{+2}	
Deney Sayısı	Potansiyometrik Titrasyon	Geri kazanım, %	Potansiyometrik Titrasyon	Geri kazanım, %
1	54,1 mg	100,8	96,3 mg	96,3
2	51,8 mg	96,5	92,2 mg	92,2
3	51,8 mg	95,4	92,2 mg	92,2
4	51,8 mg	97,0	100,5 mg	100,5
5	53,9 mg	98,5	96,3 mg	96,3
Ortalama Değer*	52,7±1,2 mg	97,6±2,6 t_d=1,6	95,5±4,4 mg	95,5±4,4 t_d=2,2
	Beyan edilen değer: %99,4		Beyan edilen değer: 100 mg Fe(II) / kapsül	
	% 95 GS'de SD:4 için t: 2,8			

*% 95 GS'de, $\overline{X} \pm ts/\sqrt{N}$ (N=5)

Çizelge 4.20'deki verilerden görüldüğü gibi yüzde geri kazanım değerlerinin 100'e yakın olması bu elektrodun gerçek numunelerde başarılı bir şekilde kullanılabileceğini göstermektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİ

Bu çalışmada iki farklı yapım tekniğiyle elde edilen optimum özelliklere sahip 2 farklı türde elektrot ve performans özellikleri çizelge 5.5'te verildi. Elde edilen bulgulardan çıkarılan sonuçlar aşağıda özetlendi.

- Bu çalışmada yeni sentezlenen 5,11,17,23-tetra(tert-bütil)-25,26,27,28-tetra(4-propilimidazol asetamit)-kaliks[4]aren bileşiğinin, Cr(VI)-seçici elektrot yapımında iyonofor olarak başarılı bir şekilde kullanılabileceği gösterildi.

- Kaliks[4]aren türevinin iyonofor olarak kullanılmasıyla hem iç dolgu çözeltili hem de iç dolgu çözeltisiz elektrotlar hazırlanabileceği görüldü.

- Katı-temaslı yüzeyi kaplı bakır Cr(VI)-seçici elektrotların eğiminin yüksek olması ve katı-temaslı yüzeyi PVC kaplı bakır Cr(VI)-seçici elektrotların hem eğiminin yüksek hem de çalışma aralığının daha geniş olması genellikle iç dolgu çözeltisiz bu tür elektrotların performansının daha iyi olduğunu göstermiş oldu.

- Çalışmada hazırlanan elektrotların hepsinde en iyi plastikleştiricinin *o*-NPOE olduğu bulundu.

- Elektrotlarda iletkenlik artırıcının kullanılmasıyla performanslarında herhangi bir iyileştirici etkisinin olmadığı gözlendi. Buna sebep olarak, iletkenlik arttırıcının kimyasal yapısının, iyonofor gibi davranmasından kaynaklanabileceği şeklinde yorumlandı.

- Elektrot ömürlerinin uzun, cevap sürelerinin çok kısa olmasından dolayı önerilen elektrotların literatürde verilen pek çok iyon-seçici elektrotla yarışabilecek nitelikte olduğuna karar verildi.

- Katı-temaslı iç dolgu çözeltisiz elektrotların hazırlanmasında ÇDKNT'lerin membrana eklenmesi, elektrot performansını iyileştirdiği için uygulamalarda başarılı bir şekilde kullanılabileceğini gösterdi.

- Taramalı elektron mikroskobu ile yüzey görüntüleri taranarak iyonofor ve ÇDKNT'ün yüzeye olan etkisi incelendi.

- Elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniği ile iyonoforun yüzey direncine olan etkisi incelendi.

- Hazırlanan elektrotların Na_2CrO_4 ve $K_2Cr_2O_7$ ile yapılan titrasyonlarda indikatör elektrot olarak kullanılabileceği belirlendi.

- Cr(VI)-seçici elektrotların, kurşun içeren standart referans malzemede kurşun tayini için ve Fe (II) içeren ilaç kapsüllerinde demir tayini için kalite kontrol amaçlı kullanılabileceği tespit edildi.

Sonuç olarak, bu çalışmada hazırlanan Cr(VI)-seçici elektrotların çizelge 2.1'de özetlenen çalışmalardaki pek çok elektrotla yarışabilecek nitelikte olduğundan literatüre önemli katkı sağlayabileceği düşünüldü.

Çizelge 5.1 Cr(VI)-seçici iç dolgu çözeltili PVC membran elektrotların membran bileşimleri ve bazı performans özellikleri

Elektrot no	İyonofor, %	Plastikleştirici/ **PVC**, *m*/*m*	İletkenlik arttırıcı*, mg	Eğim** $\overline{X}\pm ts/\sqrt{N}$, mV/p*C*($Na_2CrO_4$)	DÇA,*** pİyon	R^2****
			pH: 5,0 (a)			
E0	-	2,3 *o*-NPOE	-	18,0±2,4	1-5	0,9797
E1	1	2,3 *o*-NPOE	-	28,9±2,0	1-5	0,9877
E2	**2**	**2,3 *o*-NPOE**	**-**	**32,0±3,3**	**1-5**	**0,9982**
E3	3	2,3 *o*-NPOE	-	31,4±5,2	1-5	0,9928
E4	2	2,3 *o*-NPOE	4,5 TDATCPB	28,7±4,4	1-5	0,9851
E5	2	2,3 *o*-NPOE	2,2 TBATPB	23,4±5,5	1-4	0,9691
E6	2	2,3 DBS	-	24,6±4,0	1-3	0,9780
E7	2	2,3 BEHP	-	23,1±12,6	1-3	0,9920
E8	2	2,3 *o*-NPPE	-	30,2±2,8	1-4	0,9985
E9	2	2,3 DBP	-	33,5±19,7	1-3	0,9942
E10	2	2,3 BEHA	-	24,0±4,5	1-2	1,0
E11	2	2,2 *o*-NPOE	-	26,4±1,7	1-5	0,9841
E12	2	2,1 *o*-NPOE	-	33,2±4,2	1-4	0,9898
E13	2	2,0 *o*-NPOE	-	33,9±3,7	1-4	0,9850
E14	2	1,9 *o*-NPOE	-	34,4±1,7	1-4	0,9925
E15	2	1,8 *o*-NPOE	-	34,8±1,7	1-4	0,9967
E16	2	1,7 *o*-NPOE	-	34,4±3,6	1-4	0,9941
Elektrot no	İyonofor, %	Plastikleştirici/ **KPVC**, *m*/*m*	İletkenlik arttırıcı*, mg	Eğim** $\overline{X}\pm ts/\sqrt{N}$, mV/p*C*($Na_2CrO_4$)	DÇA,*** pİyon	R^2****
E17	2	2,3 *o*-NPOE	-	22,7±3,5	1-4	0,9806
E18	2	2,2 *o*-NPOE	-	7,1 ± 3,7	2-4	0,9942
E19	2	2,1 *o*-NPOE	-	11,3 ± 3,4	1-3	0,9985
E20	2	2,0 *o*-NPOE	-	9,9 ± 2,8	2-4	0,9987
E21	2	1,9 *o*-NPOE	-	11,1 ± 1,6	2-4	0,9936
E22	2	1,8 *o*-NPOE	-	15,5 ± 4,2	2-4	0,9994
E23	2	1,7 *o*-NPOE	-	12,6 ± 4,1	2-4	0,9958

*% 60 mol oranı, **% 95 GS'de, $\overline{X}\pm ts/\sqrt{N}$ (N=5), D.Ç.A.*** Doğrusal çalışma aralığı (pİyon), R^2****: Regresyon katsayısı (iç dolgu çözeltisi: $1{,}0\times10^{-3}$ M $CaCl_2$)

Çizelge 5.2 Cr(VI)-seçici iç dolgu çözeltili PVC membran elektrotların membran bileşimleri ve bazı performans özellikleri

Elektrot no	İyonofor, %	Plastikleştirici/ PVC, *m*/*m*	İletkenlik arttırıcı*, mg	Eğim** $\overline{X}\pm ts/\sqrt{N}$, mV/p*C*($Na_2Cr_2O_7$)	DÇA,*** pİyon	R^2****
			pH: 1,0 (b)			
E0	-	2,3 *o*-NPOE	-	38,8±12,8	1-5	0,9633
E1	1	2,3 *o*-NPOE	-	46,9±2,9	1-5	0,9951
E2	**2**	**2,3 *o*-NPOE**	**-**	**52,8±1,6**	**1-5**	**0,9923**
E3	3	2,3 *o*-NPOE	-	50,9±1,8	1-5	0,9924
E4	2	2,3 *o*-NPOE	4,5 TDATCPB	43,8±0,7	1-5	0,9833
E5	2	2,3 *o*-NPOE	2,2 TBATPB	24,1±2,7	1-3	0,9987
E6	2	2,3 DBS	-	40,9±3,9	1-5	0,9774
E7	2	2,3 BEHP	-	44,3±3,4	1-4	0,9844
E8	2	2,3 *o*-NPPE	-	43,8±4,0	1-5	0,9887
E9	2	2,3 DBP	-	44,6±1,3	1-5	0,9863
E10	2	2,3 BEHA	-	44,1±0,4	1-5	0,9819
E11	2	2,2 *o*-NPOE	-	48,0±26,6	2-4	0,9892
E12	2	2,1 *o*-NPOE	-	57,6±28,7	2-4	0,9819
E13	2	2,0 *o*-NPOE	-	68,9±1,1	2-4	0,9671
E14	2	1,9 *o*-NPOE	-	66,6±13,5	2-4	0,9693
E15	2	1,8 *o*-NPOE	-	73,3±4,0	2-4	0,9627
E16	2	1,7 *o*-NPOE	-	74,3±2,3	2-4	0,9638
Elektrot no	İyonofor, %	Plastikleştirici/ KPVC, *m*/*m*	İletkenlik arttırıcı*, mg	Eğim** $\overline{X}\pm ts/\sqrt{N}$, mV/p*C*($Na_2Cr_2O_7$)	D.Ç.A.,*** pİyon	R^2****
E17	2	2,3 *o*-NPOE	-	42,1±3,3	1-3	0,9685
E18	2	2,2 *o*-NPOE	-	33,2±2,9	1-3	0,9767
E19	2	2,1 *o*-NPOE	-	43,8±2,4	1-3	0,9775
E20	2	2,0 *o*-NPOE	-	36,8±0,8	1-3	0,9650
E21	2	1,9 *o*-NPOE	-	37,3±4,5	1-3	0,9652
E22	2	1,8 *o*-NPOE	-	43,1±3,1	1-3	0,9185
E23	2	1,7 *o*-NPOE	-	39,0±1,3	1-3	0,9678

*% 60 mol oranı, **% 95 GS'de, $\overline{X}\pm ts/\sqrt{N}$ (N=5), D.Ç.A.*** Doğrusal çalışma aralığı (pİyon), R^2****: Regresyon katsayısı (iç dolgu çözeltisi: $1{,}0\times10^{-3}$ M $CaCl_2$)

Çizelge 5.3 Katı-temaslı Cr(VI)-seçici elektrotların membran bileşimleri ve bazı performans özellikleri

Elektrot no	İyonofor, %	Plastikleştirici/ PVC, *m*/*m*	İletkenlik arttırıcı*, Mg	Karbon nanotüp, %	Eğim** $\overline{X}\pm ts/\sqrt{N}$, mV/p*C*($Na_2CrO_4$)	DÇA***, pİyon	R^2****
			pH: 5,0 (a)				
KE1	-	2,3 *o*-NPOE	-	0,36 ÇDKNT	18,0 ± 6,3	1-2	1,0
KE2	1	2,3 *o*-NPOE	-	0,36 ÇDKNT	44,5 ± 5,7	1-5	0,9934
KE3	2	2,3 *o*-NPOE	-	0,36 ÇDKNT	49,4 ± 4,5	1-5	0,9985
KE4	3	2,3 *o*-NPOE	-	0,36 ÇDKNT	47,0 ± 1,0	1-5	0,9872
KE5	2	2,3 *o*-NPOE	4,5 TDATCPB	0,36 ÇDKNT	16,9 ± 6,1	1-3	0,9997
KE6	2	2,3 *o*-NPOE	2,2 TBATPB	0,36 ÇDKNT	11,9 ± 3,0	1-2	1,0
KE7	2	2,3 *o*-NPOE	-	0,12 ÇDKNT	32,6 ± 4,3	1-4	0,9982
KE8	2	2,3 *o*-NPOE	-	0,24 ÇDKNT	32,1 ± 1,8	1-5	0,9915
KE9	2	2,3 *o*-NPOE	-	0,48 ÇDKNT	32,0±17,3	1-4	0,9929
KE10	2	2,3 *o*-NPOE	-	0,36 ÇDKNT-OH	36,5 ± 1,1	1-4	0,9865
KE11	2	2,3 *o*-NPOE	-	0,36 ÇDKNT-COOH	38,3 ± 1,4	1-4	0,9843
KE12	2	2,3 DBS	-	0,36 ÇDKNT	22,5 ± 2,4	1-4	0,9972
KE13	2	2,3 BEHP	-	0,36 ÇDKNT	11,0 ± 4,5	1-3	0,9951

Çizelge 5.3 Katı-temaslı Cr(VI)-seçici elektrotların membran bileşimleri ve bazı performans özellikleri (devam)

Elektrot no	İyonofor, %	Plastikleştirici/ PVC, *m*/*m*	İletkenlik arttırıcı*, Mg	Karbon nanotüp, %	Eğim** $\overline{X}\pm ts/\sqrt{N}$, mV/p*C*($Na_2CrO_4$)	DÇA***, pİyon	R^2****
			pH: 5,0 (a)				
KE14	2	2,3 *o*-NPPE	-	0,36 ÇDKNT	23,4±21,7	1-4	0,9906
KE15	2	2,3 DBP	-	0,36 ÇDKNT	25,0 ± 5,9	1-4	0,9995
KE16	2	2,3 BEHA	-	0,36 ÇDKNT	12,5 ± 8,7	1-3	0,9404
KE17	2	2,2 *o*-NPOE	-	0,36 ÇDKNT	40,6 ± 0,7	1-3	0,9979
KE18	2	2,1 *o*-NPOE	-	0,36 ÇDKNT	36,5 ± 2,2	1-4	0,9956
KE19	2	2,0 *o*-NPOE	-	0,36 ÇDKNT	37,7±11,7	1-3	0,9998
KE20	2	1,9 *o*-NPOE	-	0,36 ÇDKNT	39,5±13,1	1-3	0,9997
KE21	2	1,8 *o*-NPOE	-	0,36 ÇDKNT	41,7 ± 4,4	1-3	0,9999
KE22	2	1,7 *o*-NPOE	-	0,36 ÇDKNT	35,6 ± 4,3	1-4	0,9922
Elektrot no	İyonofor, %	Plastikleştirici/ KPVC, *m*/*m*	İletkenlik arttırıcı*, Mg	Karbon nanotüp, %	Eğim** $\overline{X}\pm ts/\sqrt{N}$, mV/p*C*($Na_2CrO_4$)	DÇA***, pİyon	R^2****
			pH: 5,0 (a)				
KE23	2	2,3 *o*-NPOE	-	0,36 ÇDKNT	30,0 ± 1,2	1-3	0,9916

*% 60 mol oranı, **% 95 GS'de, $\overline{X}\pm ts/\sqrt{N}$ (N=5), D.Ç.A.*** Doğrusal çalışma aralığı (pİyon), R^2****: Regresyon katsayısı (pH: 5,0; MES tampon çözeltisi)

Çizelge 5.4 Katı-temaslı Cr(VI)-seçici elektrotların membran bileşimleri ve bazı performans özellikleri

Elektrot no	İyonofor, %	Plastikleştirici / PVC, *m*/*m*	İletkenlik arttırıcı*, mg	Karbon nanotüp, %	Eğim** $\overline{X} \pm ts/\sqrt{N}$, mV/p*C*($Na_2Cr_2O_7$)	DÇA***, pİyon	R^2****
				pH: 1,0 (b)			
KE1	-	2,3 *o*-NPOE	-	0,36 ÇDKNT	25,4 ± 8,8	3-5	0,9838
KE2	1	2,3 *o*-NPOE	-	0,36 ÇDKNT	48,9 ± 7,7	2-7	0,9845
KE3	2	2,3 *o*-NPOE	-	0,36 ÇDKNT	48,5 ± 3,2	2-7	0,9973
KE4	3	2,3 *o*-NPOE	-	0,36 ÇDKNT	49,9 ± 8,9	2-7	0,9929
KE5	2	2,3 *o*-NPOE	4,5 TDATCPB	0,36 ÇDKNT	51,6 ± 1,3	2-5	0,9803
KE6	2	2,3 *o*-NPOE	2,2 TBATPB	0,36 ÇDKNT	20,0 ± 2,2	2-4	0,9992
KE7	2	2,3 *o*-NPOE	-	0,12 ÇDKNT	13,4± 21,6	3-5	0,9983
KE8	2	2,3 *o*-NPOE	-	0,24 ÇDKNT	45,2 ± 3,6	2-7	0,9912
KE9	2	2,3 *o*-NPOE	-	0,48 ÇDKNT	7,4 ± 24,1	2-4	0,9963
KE10	2	2,3 *o*-NPOE	-	1,5 ÇDKNT-OH	52,3 ± 0,8	2-7	0,9908
KE11	2	2,3 *o*-NPOE	-	0,36 ÇDKNT-COOH	45,2 ± 1,5	2-7	0,9955
KE12	2	2,3 DBS	-	0,36 ÇDKNT	18,8 ± 18,8	3-4	1,0
KE13	2	2,3 BEHP	-	0,36 ÇDKNT	31,6 ± 15,4	3-5	0,9958
KE14	2	2,3 *o*-NPPE	-	0,36 ÇDKNT	46,1 ± 10,3	2-6	0,9842

Çizelge 5.4 Katı-temaslı Cr(VI)-seçici elektrotların membran bileşimleri ve bazı performans özellikleri (devam)

Elektrot no	İyonofor%	Plastikleştirici/ PVC, *m*/*m*	İletkenlik arttırıcı*, mg	Karbon nanotüp, %	Eğim** $\overline{X}\pm ts/\sqrt{N}$, mV/p*C*($Na_2Cr_2O_7$)	DÇA***, pİyon	R^2****
			pH: 1,0 (b)				
KE15	2	2,3 DBP	-	0,36 ÇDKNT	4,5 ± 1,7	3-5	0,9823
KE16	2	2,3 BEHA	-	0,36 ÇDKNT	11,6 ± 15,2	2-4	0,9974
KE17	2	2,2 *o*-NPOE	-	0,36 ÇDKNT	49,6 ± 1,8	2-6	0,9955
KE18	2	2,1 *o*-NPOE	-	0,36 ÇDKNT	59,1 ± 8,0	2-7	0,9943
KE19	2	2,0 *o*-NPOE	-	0,36 ÇDKNT	21,2 ± 19,5	3-7	0,9802
KE20	2	1,9 *o*-NPOE	-	0,36 ÇDKNT	37,7 ± 5,3	2-7	0,9958
KE21	2	1,8 *o*-NPOE	-	0,36 ÇDKNT	27,3 ± 17,0	2-4	0,9997
KE22	2	1,7 *o*-NPOE	-	0,36 ÇDKNT	43,8 ± 1,6	2-7	0,9925
Elektrot no	İyonofor%	Plastikleştirici/ KPVC, *m*/*m*	İletkenlik arttırıcı* ,mg	Karbon nanotüp, %	Eğim** $\overline{X}\pm ts/\sqrt{N}$, mV/p*C*($Na_2Cr_2O_7$)	DÇA***, pİyon	R^2****
			pH: 1,0 (b)				
KE23	2	2,3 *o*-NPOE	-	0,36 ÇDKNT	34,2 ± 3,6	2-6	0,9957

*% 60 mol oranı, **% 95 GS'de, $\overline{X}\pm ts/\sqrt{N}$ (N=5), D.Ç.A.*** Doğrusal çalışma aralığı, R^2****: Regresyon katsayısı (pH: 1,0; 0,1 M HCl çözeltisi)

Çizelge 5.5 Bu çalışmada önerilen, optimum özelliklere sahip Cr(VI)-seçici elektrotların özelliklerinin karşılaştırılması

İyon	Elektrot Tipi	Membran Bileşimi	Eğim (mv/pİyon)	D.Ç.A. (M)	Gözlenebilme Sınırı (M)	Cevap Süresi (s)	Çalışma pH'sı	Ömür	Seçicilik Katsayıları	Uygulamaları
CrO_4^{2-}	PVC	8,5 mg iyonofor 293,5 mg *o*-NPOE 127,6 mg PVC	32,0±3,3	$1,0\times10^{-5}$-$1,0\times10^{-1}$	$5,6\times10^{-6}$	15-20	5,0	>9 ay	ClO_4^- > SCN^- >CrO_4^{2-}> I^- > NO_3^- ≈Sitrat$^-$ > CH_3COO^- > $H_2PO_4^-$≈Br^-≈ SO_4^{2-}> F^-> Cl^-	$Pb(NO_3)_2$ ile potansiyometrik titrasyonlarda, standart referans malzemede
$HCrO_4^-$	PVC-ÇDKNT/ Cu	8,5 mg iyonofor 293,5 mg *o*-NPOE 127,6 mg PVC 1,5 mg ÇDKNT	49,4±4,5	$1,0\times10^{-5}$-$1,0\times10^{-1}$	$6,0\times10^{-6}$	2-3	5,0	>10 hafta	ClO_4^- > SCN^- > I^- > CrO_4^{2-}> NO_3^- >Br^- > CH_3COO^-> Cl^-> Sitrat$^-$ > $H_2PO_4^-$≈ F^- ≈ SO_4^{2-}	$Pb(NO_3)_2$ ile potansiyometrik titrasyonlarda, standart referans malzemede
$HCrO_4^-$	PVC	8,5 mg iyonofor 293,5 mg *o*-NPOE 127,6 mg PVC	52,8±1,6	$1,0\times10^{-5}$-$1,0\times10^{-1}$	$4,0\times10^{-6}$	15-20	1,0	> 6 ay	$HCr_2O_7^-$>I^- > ClO_4^- > SCN^- > Br^->F^- >HCO_3^-> Sitrat$^-$ > Cl^-> $H_2PO_4^-$≈ CH_3COO^- ≈ HSO_4^-	Amonyum demir(II) sülfat ile potansiyometrik titrasyonlarda, ilaçta
$HCrO_4^-$	PVC-ÇDKNT/ Cu	8,5 mg iyonofor 285,0 mg *o*-NPOE 136,1 mg PVC 1,5 mg ÇDKNT	59,1±8,0	$1,0\times10^{-7}$-$1,0\times10^{-2}$	$9,6\times10^{-8}$	2-3	1,0	> 16 hafta	$HCr_2O_7^-$>I^- > SCN^- ≈ Br^-> Sitrat$^-$ ≈ Cl^-> F^->HCO_3^-≈ $H_2PO_4^-$ >CH_3COO^- > HSO_4^- >ClO_4^-	Amonyum demir(II) sülfat ile potansiyometrik titrasyonlarda, ilaçta

KAYNAKLAR

Abbas, M.N. and Zahran, E. 2005. Novel Solid-State Cadmium Ion-selective Electrodes Based on Its Tetraiodo- and Tetrabromo-Ion Pairs with Cetylpyridinium. Journal of Electroanalytical Chemistry, 576(2); 205-213.

Abbaspour, A., Kamyabi, M.A., Esmaeilbeig, A.R. and Kia, R. 2002. Thiocyanate-Selective Electrode Based on Unsymmetrical BenzoN_4 Nickel(II) Macrocyclic Complexes. Talanta, 57; 859-867.

Akin, I., Erdemir, S., Yilmaz, M. ve Ersoz, M. 2012. Calix[4]arene Derivative Bearing Imidazole Groups as Carrier for The Transport of Palladium by Using Bulk Liquid Membrane. Journal of Hazardous Materials, 223– 224; 24-30.

Amemiya, S., Bühlmann, P. and Umezawa, Y. 1998. A Phase Boundary Potential Model for Apparently "Twice-Nernstian" Responses of Liquid Membrane Ion-Selective Electrodes. Analytical Chemistry, 70(3); 445-454.

Ansari, R. 2006. Application of Polyaniline and Its Composites for Adsorption/Recovery of Chromium (VI) from Aqueous Solutions. Acta Chimica Slovenica, 53(1); 88-94.

Ansari, R., Delavar, A.F. and Mohammad-Khah, A. 2012. A Solid State Cr(VI) Ion-Selective Electrode Based on Polypyrrole. Microchimica Acta, 178(1); 71-79.

Antonisse, M.M.G. and Reinhoudt, D.N. 1999. Potentiometric anion selective sensors. Electroanalysis, 11(14); 1035-1048.

Ardakani, M.M., Dastanpour, A., Salavati-Niasari, M. 2005. Novel Coated-Wire Membrane Sensor Based on Bis(Acetylacetonato) Cadmium(II) for the Determination of Chromate Ions, Microchimica Acta, 150(1); 67-72.

Ardakani, M.M., Sadeghi, A. and Salavati-Niasari, M. 2008. Potentiometric Chromate Quantification Based on Interaction with N, N' Butylen Bis (Saliciliden Iminato) Copper (II). Scientia Iranica, 15(4); 444 - 451.

Armstrong, R.D. and Horvai, G. 1990. Properties of PVC Based Membranes Used in Ion-Selective Electrodes. Electrochimica Acta, 35(1); 1-7.

Arnó, E.J.P. 2012. New Appoaches for the Development of Solid-Contact Ion-Selective Electrodes Based on Carbon Nanotubes. Doktora Tezi, Universitat Rovira I Virgili, Analitik Kimya ve Organik Kimya Anabilim Dalı, 233, Tarragona.

Arvand, M., Vejdani, M. and Moghimi, M. 2008. Construction and performance Characterization of an Ion Selective Electrode for Potentiometric Determination of Atenolol in Pharmaceutical Preparations. Desalination, 225(1); 176-184.

Atwood, J.L. and Steed, J.W. 1997. Supramolecular Chemistry of Anions. Wiley-VCH, 148, New York.

Ayanoğlu, M.N., Kormalı Ertürün, H.E., Demirel Özel, A., Şahin, Ö., Yılmaz, M. and Kılıç, E. 2015. Salicylate Ion-Selective Electrode Based on a Calix[4]arene as Ionophore. Electroanalysis, 27(7); 1676-1684.

Ayanoğlu, M.N. 2014. Perklorat ve Salisilat Anyonlarına Duyarlı İyon-Seçici Elektrotlar Hazırlanması. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 122, Ankara.

Bakker, E. 2004. Electrochemical Sensors. Analytical Chemistry, 76(12); 3285-3298.

Bakker, E. and Meyerhoff, M.E. 2000. Ionophore-Based Membrane Electrodes: New Analytical Concepts and Non-Classical Response Mechanisms. Analytica Chimica Acta, 416(2); 121-137.

Bakker, E. and Qin, Y. 2006. Electrochemical Sensors. Analytical Chemistry, 78(12); 3965-3984.

Bakker, E. and Telting-Diaz, M. 2002. Electrochemical Sensors. Analytical Chemistry, 74(12); 2781-2800.

Bakker, E., Bühlmann, P. and Pretsch, E. 1997. Carrier- Based Ion-Selective Electrodes and Bulk Optodes.1. General Characteristics. Chemical Reviews, 97(8), 3083-3132.

Bakker, E., Bühlmann, P. and Pretsch, E. 1999. Polymer Membrane Ion-Selective Electrodes-What are the Limits?. Electroanalysis, 11(13); 915-933.

Bayrakcı, M., S. Ertul, Ş. ve Yilmaz, M. 2009. Synthesis of Di-Substituted Calix[4]arene-Based Receptors for Extraction of Chromate and Arsenate Anions. Tetrahedron, 65(38); 7963-7968.

Beheshti, S.S. and Amini, M.K. 2007. A Simple and Selective Flow-Injection Potentiometric Method for Determination of Iodide Based on a Coated Glassy Carbon Electrode Sensor. International Journal of Electrochemical Science, 2; 778–787.

Benvidi, A., Elahizadeh, M., Zare, H.R. and Vafazadeh, R. 2011. Highly Sensitive Membrane Electrode Based on a Copper(II)-bis(N-4-methylphenylsalicyldenaminato) Complex for the Determination of Chromate. Analytical Letters, 44(4); 595–606.

Bhowal, A. and Datta, S. 2001. Studies on Transport Mechanism of Cr(VI) Extraction from an Acidic Solution Using Liquid Surfactant Membranes. Journal of Membrane Science, 188(1); 1-8.

Buck, R. P. and Lindner, E. 2001. Tracing the history of selective ion sensors. Analytical Chemistry, 73(3); 88A-97A.

Buck, R.P. and Lindner, E. 1994. Recommendations for Nomenclature of Ion-Selective Electrodes (IUPAC Recommendations 1994). Pure and Applied Chemistry, 66(12); 2527-2536.

Bühlmann, P., Pretsch, E. and Bakker, E. 1998. Carrier-Based Ion-Selective Electrodes and Bulk Optodes. 2. Ionophores for Potentiometric and Optical Sensors. Chemical Reviews, 98(4); 1593-1688.

Bühlmann, P., Yajima, S., Tohda, K. and Umezawa, Y. 1995. *EMF* Response of Neutral-Carrier Based Ion-Sensitive Field Effect Transistors with Membranes Free of Ionic Sites. Electrochimica Acta, 40(18), 3021-3027.

Cabrera, W.J., Maldonado, E.S. and Ríos, H.E. 2001. Effect of Dodecyl Alcohol on the Potentiometric Response of an Isopropyl Xanthate Ion-Selective Electrode. Journal of Colloid and Interface Science, 237(1); 76-79.

Canel, E. ve 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(2); 123-131.

Ceresa, A. 2001. Ion-Selective Polymeric Membrane Electrodes for Potentiometrie Trace Level Measurements. Doktora Tezi, İsviçre Federal Teknoloji Enstitüsü, 137, Zürih.

Ceresa, A., Bakker, E., Hattendorf, B., Günther, D. and Pretsch, E. 2001. Potentiometric Polymeric Membrane Electrodes for Measurement of Environmental Samples at Trace Levels: New Requirements for Selectivities and Measuring Protocols, and Comparison with ICPMS. Analytical Chemistry, 73(2); 343-351.

Choi, Y. W., Minoura, N. and Moon, S. H. 2005. Potentiometric Cr(VI)-Selective Electrode Based on Novel Ionophore-Immobilized PVC Membranes. Talanta, 66(5), 1254-1263.

Choi, Y.W. and Moon, S.H. 2001. A Study on Hexachromic Ion-Selective Electrode Based on Supported Liquid Membranes. Environmental Monitoring and Assessment, 70(1-2); 167-180.

Choi, Y.W. and Moon, S.H. 2004. Determination of Cr(VI) Using an Ion Selective Electrode with SLMs Containing Aliquat336. Environmental Monitoring and Assessment, 92(1-3); 163-178.

Choi, Y.W., Minoura, N. and Moon, S.H. 2005. Potentiometric Cr(VI)-Selective Electrode Based on Novel Ionophore-Immobilized PVC Membranes. Talanta, 66(5); 1254-1263.

Comeau, B. 2008. Plasticizer Alternatives for Use in Polymer Membrane Ion Selective Electrodes. Doktora tezi. Tufts Universitesi.

Cosofret, V.V., Buck, R.P. and Erdosy, M. 1994. Carboxylated Poly(vinyl chloride) as a Substrate for Ion Sensors: Effects of Native Ion Exchange on Responses. Analytical Chemistry, 66(21), 3592-3599.

Craggs, A., Moody, G.J. and Thomas, J.D.R. 1974. PVC Matrix Membrane Ion-Selective Electrodes. Construction and Laboratory Experipents. Journal of Chemical Education, 51(8); 541-544.

Dalkıran, B. 2009. Lariat Crown Bileşiğinin İyonofor Olarak Kullanıldığı Cıva(II) İyon-seçici Elektrot Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 99, Ankara.

Davidson, C.M., Thomas, R.P., Mcvey, S.E., Perala, R., Littlejohn, D. and Ure, A.M. 1994. Evaluation of a Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Heavy-Metals in Sediment. Analytica Chimica Acta, 291(3); 277–286.

Deveci, H. ve Kar, Y. 2013. Adsorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solutions by Bio-Chars Obtained During Biomass Pyrolysis. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 19(1); 190–196.

Dierkes, P.W., Neumann, S., Klees, G. and Schlue, W.-R. 2003. Multi-Barrelled Ion-Selective Microelectrodes as Tools for the Investigation of Volume Regulation Mechanisms in Invertebrate Nerve Cells Under Hyperosmotic Conditions. Electrochimica Acta, 48(20-22); 3373-3380.

Dierkes, P.W., Neumann, S., Müller, A., Günzel, D. and Schlue, W.-R. 2002. Multi-Barrelled Ion-Selective Microelectodes: Measurements of Cell Volume, Membrane Potential, and Intracellular Ion Concentrations in Invertebrate Nerve Cells, In: Electrochemical Microsystem Technologies. Schultze, J.W., Osaka T. and Datta, M. (eds), New Trends in Electrochemical Technology, 526, Florida.

Dinçer Kaya, F.N. ve Doğan, S. 2015. Biyolojik ve Klinik Örneklerde İnorganik ve Organik Türlerin Analizi İçin Karbon Nanotüplerin Uygulamaları. Marmara Pharmaceutical Journal, 19(3); 192-199.

Domínguez Renedo, O., Alonso Lomillo, M.A. and Arcos Martinez, M.J. 2004. Optimisation Procedure for the Inhibitive Determination of Chromium(III) Using an Amperometric Tyrosinase Biosensor. Analytica Chimica Acta, 521(2); 215-221.

Erden, S. 2002. Rodanür ve Perklorat İyon-Seçici Elektrot Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 94, Ankara.

Eugster R., Rosatzin T., Rusterholz B., Aebersold B., Pedrazza U., Rüegg D., Schmid A., Spichiger U.E. and Simon W. 1994. Plasticizers for Liquid Polymeric Membranes of Ion-Selective Chemical Sensors. Analytica Chimica Acta, 289(1); 1-13.

Eugster, R., Gehrig, P.M., Morf, W.E., Spichiger, U.E. and Simon, W. 1991. Selectivity-Modifying İnfluence of Anionic Sites in Neutral-Carrier-Based Membrane Electrodes. Analytical Chemistyr, 63(20); 2285-2289.

Faridbod, F., Ganjali, M.R., Dinarvand R. and Norouzi, P. 2007. The Fabrication of Potentiometric Membran Sensors and Their Applications. African Journal of Biotechnology, 6(25); 2960-2987.

Faridbod, F., Ganjalli, M.R., Larijani, B., Norouzi, P., Riahi, S. and Mirnaghi, F.S. 2007. Lanthanide Recognition: an Asymetric Erbium Microsensor Based on a Hydrazone Derivative. Sensors, 7(12); 3119-3135.

Faridbod, F., Norouzi, P., Dinarvand, R. and Ganjali, M. R. 2008. Developments in the Field of Conducting and Non-Conducting Polymer Based Potentiometric Membrane Sensors for Ions Over the Past Decade. Sensors, 8(4); 2331-2412.

Fiedler, U. 1977. Influence of the Dielectric Constant of the Medium on the Selectivities of Neutral Carrier Ligands in Electrode Membranes. Analytica Chimica Acta, 89(1); 111-118.

Fiedler, U. and Ruzicka, J. 1973. Selectrode-the Universal Ion-Selective Electrode: Part VII. A Valinomycin-Based Potassium Electrode with Nonporous Polymer Membrane and Solid-State Inner Reference System. Analytica Chimica Acta, 67(1); 179.

Flora, M.D., Ricketts, T.E., Wilson, J. and Kunkle, S. 1984. Water Quality Criteria: an Overview for Park Natural Resource Specialists. Colorado State University,46, Fort Collins, CO.

Foldvari, M. and Bagonluri, M. 2008. Carbon Nanotubes as Functional Excipients for Nanomedicines: I. Pharmaceutical Properties. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, 4(3); 173-182.

Frag, E.Y.Z., Ali, T.A., Mohamed, G.G. and Awad, Y.H.H. 2012. Construction of Different Types of Ion-Selective Electrodes. Characteristic Performances and Validation for Direct Potentiometric Determination of Orphenadrine Citrate. International Journal of Electrochemical Science, 7; 4443-4464.

Ganjali, M.R., Aghabalazadeh, S., Khoobi, M., Ramazani, A., Foroumadi, A., Shafiee, A. and Norouzi, P. 2011. Nanocomposite Based Carbon Paste Electrode for Selective Analysis of Copper. International Journal of Electrochemical Science, 6(1); 52-62.

Ganjali, M.R., Akbar, V., Norouzi, P., Moghimi, A. and Sepehrifard, A. 2005. Be(II) Graphite Coated Membrane Sensor Based on a Recently Synthesized Benzo-9-Crown-3 Derivative. Electroanalysis, 17(10), 895-900.

Ganjali, M.R., Emami, M., Rezapour, M., Shamsipur, M., Maddah, B., Salavati-Niasari, M., Hosseini, M. and Talebpoui, Z. 2003a. Novel Gadolinium Poly (vinyl chloride) Membrane Sensor Based on a New S–N Schiff's Base. Analytica Chimica Acta, 495(1); 51-59.

Ganjali, M.R., Eshraghi, M.H., Ghadimi, S., Moosavi, S.M., Hosseini, M., Haji-Hashemi, H. and Norouzi, P. 2011. Novel Chromate Sensor Based on MWCNTs/Nanosilica/Ionic Liouid/Eu Complex/Graphite as a New Nano-Composite and Its Application for Determination of Chromate Ion Concentration in Waste Water of Chromium Electroplating. International Journal of Electrochemical Science, 6(3); 739-748.

Ganjali, M.R., Mizani, F. and Salavati-Niasari, M. 2003b. Novel Monohydrogenphosphate Sensor Based on Vanadyl Salophen. Analytica Chimica Acta, 481(1); 85-90.

Ganjali, M.R., Rafiei-Sarmazdeh, Z., Poursaberi, T., Shahtaheri, S.J. and Norouzi, P. 2012. Dichromate Ion-selective Sensor Based on Functionalized SBA-15/ Ionic Liquid/MWCNTs/Graphite. International Journal of Electrochemical Science, 7(3); 1908 – 1916.

Ghanei-Motlagh, M., Taher, M.A., Ahmadi, K. and Sheikhshoaie I. 2011. Iodide-Selective Membrane Electrodes Based on a Molybdenum–Salen as a Neutral Carrier. Materials Science and Engineering: C, 31(8); 1625–1631.

Gheju, M., Iovi, A. and Balcu, I. 2009. Treatment of Cr(VI) Polluted Wastewater by Use of Scrap Iron, a Cheap and Locally Available Alternative Electron Source, Ovidius University Annals of Chemistry, 20(1); 122-126.

Gismera, M.J., Hueso, D., Procopio, J.R. and Sevilla, M.T. 2004. Ion-selective Carbon Paste Electrode Based on Tetraethyl Thiuram Disulfide for Copper(II) and Mercury(II). Analytica Chimica Acta, 524(1-2); 347-353.

Gündüz, T. 2005. İnstrümental Analiz. Gazi Kitabevi, 1357, Ankara.

Güneş, B. 2004. Bazı İyon-Seçici Elektrotlarda Seçicilik Katsayıları Tayin Metotlarının Karşılaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 62, Ankara.

Hashemi, S. and Nezamzadeh-Ejhieh, A. 2016. A Novel Chromium Selective Electrode Based on Surfactant-Modified Iranian Clinoptilolite Nanoparticles. Desalination and Water Treatment, 57(7); 3304-3314.

Hassan, S.S.M., Sayour, H.E.M. and Al-Mehrezi, S.S. 2007. A Novel Planar Miniaturized Potentiometric Sensor for Flow Injection Analysis of Nitrates in Wastewaters, Fertilizers and Pharmaceuticals. Analytica Chimica Acta, 581(1); 13-18.

He, Y., Cervera, M.L., Pastor, A. and Guardia, M. de la. 2001. Determination of chromium(III) and chromium(VI) in mineral water by bidirectional electrostacking and electrothermal atomic absorption spectrometry. Analytica Chimica Acta, 447(1-2); 135-142.

Hirata, S., Honda, K., Shikino, O., Maekawa, N. and Aihara, M. 2000. Determination of Chromium(III) and Total Chromium in Seawater by On-line Column Preconcentration Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy, 55(7); 1089-1099.

Hüller, J., Pham, M. T. and Howitz, S. 2003. Thin Layer Copper ISE for Fluidic Microsystem. Sensors and Actuators B, 91(1-3); 17-20.

Iijima, S. 1991. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. Nature. 354(6348); 56-58.

Issa, Y.M., Ibrahim, H. and Shehab, O.R. 2012. New Copper(II)-Selective Chemically Modified Carbon Paste Electrode Based on Etioporphyrin I Dihydrobromide. Journal of Electroanalytical Chemistry, 666; 11-18.

Jain, A.K., Gupta, V.K., Singh, L.P., Srivastava, P. and Raisoni, J.R. 2005. Anion Recognition Through Novel C-thiophenecalix[4]resorcinarene: PVC Based Sensor for Chromate Ions. Talanta, 65(3); 716–721.

Jain, A.K., Singh, L.P. and Jain, P.K. 1995. A Solid Membrane Sensor for Chromate Ions. Sensors and Actuators B: Chemical, 25(1-3); 729-732.

Jasielec, J. 2013. Modelling of Potentiometric Ion Sensors. Doktora Tezi. Abo Akademi Üniversitesi, Analitik Kimya Laboratuvarı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 86, Turku.

Javanbakht, M., Ganjali, M.R., Eshghi, H., Sharghi, H. and Shamsipur, M. 1999. Mercury(II) Ion-Selective Electrode Based on Dibenzo-diazathia-18-crown-6-dione. Electroanalysis, 11(2); 81-84.

Johnson, R.D. and Bachas, L.G. 2003. Ionophore-Based Ion-Selective Potentiometric and Optical Sensors. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 376(3); 328-341.

Kabay, N., Arda, M., Saha, B. ve Streat, M. 2003. Removal of Cr(VI) by Solvent Impregnated Resins (SIR) Containing Aliquat 336. Reactive and Functional Polymers, 54(1-3); 103-115.

Kaplan, Ö. 2007. Pb(II)-Seçici PVC Elektrot Hazırlanması ve Analitik Uygulamaları. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 143, Ankara.

Katsu, T., Ido, K. and Kataoka, K. 2002. Poly(vinyl chloride) Membrane Electrode for a Stimulant, Phentermine, Using Tris(2-ethylhexyl) Phosphate as a Solvent Mediator. Sensors and Actuators B: Chemical, 81(2-3); 267-272.

Keskin, S.E. 2014. İyonofor Olarak Yeni Sentezlenen Bir Kaliks[4]aren Türevine Dayanan İyodür-Seçici Elektrot Hazırlanması. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 114, Ankara.

Koç, M.B. 2003. Nanotüpler. Bitirme Tezi. Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Fizik Mühendisliği, 25, Ankara.

Kormalı Ertürün, H.E. 2006. Anyon-Seçici Elektrot Hazırlanması: Dikromat-Seçici Elektrot. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 99, Ankara.

Kormalı Ertürün, H.E., Demirel Özel, A., Ayanoğlu, M.N., Şahin, Ö. ve Yılmaz, M. 2017. A Calix[4]arene Derivative-Doped Perchlorate-Selective Membrane Electrodes with/without Multi-Walled Carbon Nanotubes. Ionics, 23(4); 917-927.

Kormalı Ertürün, H.E., Yılmaz, M. ve Kılıç, E. 2007. Construction of an Anion-Selective Electrode: Dichromate-Selective Electrode, Sensors and Actuators B: Chemical, 127(2); 497–504.

Kortenkamp, A., Casadevall, M., Faux, S.P., Jenner, A., Shayer, R.O., Woodbridge, N. and O'Brien, P. 1996. A Role for Molecular Oxygen in the Formation of DNA Damage During the Reduction of the Carcinogen Chromium(VI) by Glutathione. Archives of Biochemistry and Biophysics, 329(2); 199-207.

Kurniasih, D., Atikah, A. and Sulistyarti, H. 2012. The Coated-Wire Ion Selective Electrode (CWISE) of Chromate Using PVC-Membrane Based on Chitosan as a Carrier. The Journal of Pure and Applied Chemistry Research, 1(1); 33-40.

Li, J., Liang, P., Shi, T. Q. and Lu, H. B. 2003. Cloud Point Extraction Preconcentration and ICP-OES Determination of Trace Chromium and Copper in Water Samples. Atomic Spectroscopy, 24(5); 169-172.

Li, Z.Z., Zhang, X.B., Guo, C.C., Shen, G.L. and Yu, R.Q. 2001. Porphyrin Dimer as Neutral Ionophore for a Berberine-Sensitive Potentiometric Sensor. Analytical Letters, 34(12); 2035-2046.

Lindner, E., Cosofret, V.V., Kusy, R.P., Buck, R.P., Rosatzin, T., Schaller, U., Simon, W., Jeney, J., Toth, K. and Pungor, E. 1993. Responses of H^+-Selective Solvent

Polymeric Membrane Electrodes Fabricated from Modified PVC Membranes. Talanta, 40(7); 957-967.

Lindner, E., Graf, E., Niegreisz, Z., Toth, K., Pungor, E. and Buck, R.P. 1988. Responses of Site-Controlled, Plasticized Membrane Electrodes. Analytical Chemistry, 60(4); 295-301.

Lu, J.Q., Pang, D.W., Zeng, X.S. and He, X.W. 2004. A New Solid-State Silver Ion-Selective Electrode Based on a Novel Tweezer-Type Calixarene Derivative. Journal of Electroanalytical Chemistry, 568; 37-43.

Maheswari, V. and Balasubramanian, N. 1996. Spectrophotometric Determination of Chromium Based on Ion-Pair Formation. Chernia.Analityczna, 41; 569.

Makarychev-Mikhailov, S., Shvarev, A. and Bakker, E. 2008. Chapter 4-New trends in ion-selective electrodes. Electrochemical Sensors, Biosensors and Their Biomedical Applications, Academic Press, 71-114, USA.

Malinowska, E., Gawart, L., Parzuchowski, P., Rokicki, G. and Brzozka, Z. 2000. Novel Approach of Immobilization of Calix[4]arene Type Ionophore in 'Self-Plasticized' Polymeric Membrane. Analytica Chimica Acta, 421(1); 93-101.

Mansri, A., Benabadji, K. I., Desbrières, J. and François, J. 2009. Chromium Removal Using Modified Poly(4-vinylpyridinium) Bentonite Salts. Desalination, 245(1-3); 95-107.

Masadome, T. and Asano, Y. 1999. Determination of Sulfate Ion by Potentiometric Back-Titration Using Sodium Tetrakis (4-Fluorophenyl) Borate as a Titrant and a Titrant-Sensitive Electrode. Talanta, 48(3); 669-673.

Memon, S. and Yilmaz, M. 2001. A Complimentary Study of Calixarene Based Bifunctional Receptors for Alkali or Transition Metal Cations and $Cr_2O_7^{2-}$ Anions. Journal of Molecular Structure, 595(1); 101-109.

Mihali, C. and Vaum, N. 2012. Recent Advances in Plasticizers. InTech. Mohammad Luqman (Ed.), 125, Rijeka, Croatia.

Miller, A.J., Cookson, S.J., Smith, S.J. and Wells, D.M. 2001. The Use of Microelectrodes to Investigate Compartmentation and the Transport of Metabolized Inorganic Ions in Plants. Journal of Experimental Botany, 52(356); 541-549.

Miret, A., Ruffo, J., Sastre, A.M. and Cortina, J.L. 1996. Chemical Industry and Environment, in: Piccinini, N. ve Delorenzo, R.(Eds), 1, Politecnico di Torino, Torino, Italy.

Moddy, G.J., Oke R. B. and Thomas, J. D. R. 1970. A Calcium-Sensitive Electrode Based on a Liquid Ion Exchanger in a Poly(vinyl chloride) Matrix. Analyst., 95(1136); 910-918.

Morf, W.E. 1981. The Principles of Ion-Selective Electrodes and of Membrane Transport. Elsevier, 446, New York.

Nägele, M., Bakker, E. and Pretsch, E. 1999. General Description of the Simultaneous Response of Potentiometric Ionophore-Based Sensors to Ions of Different Charge. Analytical Chemistry, 71(5); 1041-1048.

Nezamzadeh-Ejhieh, A. and Raja, G. 2013a. Modification of Nanoclinoptilolite Zeolite with Hexadecyltrimethylammonium Surfactant as an Active Ingredient of Chromate-Selective Membrane Electrode. Journal of Chemistry, 2013; 1-13.

Nezamzadeh-Ejhieh, A. and Shahanshahi, M. 2013b. Modification of Clinoptilolite Nano-Particles with Hexadecylpyridynium Bromide Surfactant as an Active Component of Cr(VI) Selective Electrode. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 19(6); 2026-2033.

Oral, R., Meriç, S., Nicola, E.D., Petruzzelli, D., Rocca, C.D. and Pagano, G. 2007. Multi-Species Toxicity Evaluation of a Chromium-Based Leather Tannery Wastewater. Desalination, 211(1-3); 48-57.

Ouyang, R., Zhang,W., Zhou, S., Xue, Z.L., Xu, L., Gu, Y. and Miao, Y. 2013. Improved Bi Film Wrapped Single Walled Carbon Nanotubes for Ultrasensitive Electrochemical Detection of Trace Cr(VI), Electrochimica Acta 113; 686– 693.

Paleologos, E.K., Stalikas, C.D., Tzouwara-Karayanni, S.M. and Karayannis, M.I. 2001. Selective Speciation of Trace Chromium Through Micelle-Mediated Preconcentration, Coupled with Micellar Flow Injection Analysis-Spectrofluorimetry. Analytica Chimica Acta, 436(1); 49-57.

Park, D., Yun, Y.S., Lee, D.S. and Park, J.M. 2011. Optimum Condition for the Removal of Cr(VI) or Total Cr Using Dried Leaves of *Pinus densiflora*. Desalination, 271(1-3); 309–314.

Peper, S., Gonczy, C. and Runde, W. 2005. Cs^+-Selective Membrane Electrodes Based on Ethylene Glycol-Functionalized Polymeric Microspheres. Talanta, 67(4); 713-717.

Püntener, M., Fibbioli, M., Bakker, E. and Pretsch, E. 2002. Response and Diffusion Behavior of Mobile and Covalently Immobilized H^+-Ionophores in Polymeric Membrane Ion-Selective Electrodes. Electroanalysis, 14(19-20); 1329-1338.

Qin, Y. and Bakker, E. 2004. Elimination of Dimer Formation in In^{III}Porphyrin-Based Anion-Selective Membranes by Covalent Attachment of the Ionophore. Analytical Chemistry, 76(15); 4379-4386.

Rechnitz, G.A. and Srivanasan, K. 1969. Selectivity Studies on Liquid Membrane, Ion-Selective Electrodes. Analytical Chemistry, 10; 1203-1208.

Ren, K. 1999. Selectivity Problems of Membrane Ion-Selective Electrodes. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 365(5); 389-397.

Rezayi, M., Ghasemi, M., Karazhian, R., Sookhakian, M. and Alias, Y. 2014. Potentiometric Chromate Anion Detection Based on $Co(SALEN)_2$ Ionophore in a PVC-Membrane Sensor. Journal of The Electrochemical Society, 161(6); B129-B136.

Rieck, D.C., Liu, B., Park, B.J., Moffett, D.F., Kidwell, D.A., Cheng, G.J. and Wie, B.J.V. 2010. Functionalization of Micro- and Nano-Apertures with Chromate-Selective Solvent Polymeric Membrane. Analytica Chimica Acta, 659(1-2); 243-250.

Sanchez-Moreno, R.A., Gismera, M.J., Sevilla, M.T. and Procopio, J.R. 2010. Evaluation of Solid-State Platforms for Chromium (VI) Potentiometric Sensor Development. Sensors and Actuators B: Chemical, 143(2); 716-723.

Shaffer, R.E., Cross, J.O., Rose-Pehrsson, S.L. and Elam, W.T. 2001. Speciation of Chromium in Simulated Soil Samples Using X-ray Absorption Spectroscopy and Multivariate Calibration. Analytica Chimica Acta, 442(2); 295-304.

Shamsipur, M., Soleymanpour, A., Akhond, M., Sharghi, H. and Naseri, M.A. 2001. Iodide-Selective Carbon Paste Electrodes Based on Recently Synthesized Schiff Base Complexes of Fe(III). Analytica Chimica Acta, 450(1-2); 37-44.

Shemirani, F. and Rajabi, M. 2001. Preconcentration of Chromium (III) and Speciation of Chromium by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry Using Cellulose Adsorbent. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 371(7); 1037-1040.

Shen-Yang, T. and Ke-An, L. 1986. The Distribution of Chromium (VI) Species in Solution as a Function of pH and Concetration. Talanta, 33(9); 775-777.

Simon, M.A. and Kusy, R. P. 1993. The Molecular, Physical and Mechanical Properties of Highly Plasticized Poly(vinyl chloride) Membranes. Polymer, 34(24); 5106-5115.

Singh, A.K., Bandi, K.R., Upadhyay, A. and Jain, A.K. 2013. A Comparative Study on Fabrication of Mn^{2+}-Selective Polymeric Membrane Electrode and Coated Graphite Electrode. Materials Science and Engineering: C, 33(2); 626-633.

Singh, L.P., Bhatnagar, J.M., Tanaka, S., Tsue, H. and Mori, M. 2005. Selective Anion Recognition: Charged Diaza Crown Ethers Based Electrochemical Sensors for Chromate Ions, Analytica Chimica Acta, 546(2); 199–205.

Skoog, D.A., Holler, F.J. and Nieman T.A. 1998. İnstrümental Analiz İlkeleri. Bilim Yayıncılık, (Kılıç, E., Köseoğlu, F. ve Yılmaz, H. Eds), 849, Ankara.

Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J. and Crouch, S.R. 2004. Analitik Kimya Temel İlkeler. Bilim Yayıncılık, (Kılıç, E. ve Yılmaz, H. Eds), 706, Ankara.

Socas-Rodríguez, B., Herrera-Herrera A.V., Asensio-Ramos, M. and Hernández-Borges, J. 2014. Recent Applications of Carbon Nanotube Sorbents in Analytical Chemistry. Journal of Chromatography A, 1357; 110-146.

Tavakkoli, N. 2004. Sodium Ion-Selective Membrane Electrode Based on Dibenzopyridino-18-crown-6. Bulletin of the Korean Chemical Society, 25(10); 1474-1476.

Tekin, S. 2008. Platin Elektrot Yüzeylerine Tutturulmuş Organik Moleküllerin Elektrokimyasal Tekniklerle pKa Değerlerinin Tayini. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 116, Ankara.

Themelis, D.G., Kika, F.S. and Economou, A. 2006. Flow Injection Direct Spectrophotometric Assay for the Speciation of Trace Chromium(III) and Chromium(VI) Using Chromotropic Acid as Chromogenic Reagent. Talanta, 69(3); 615-620.

Timms, W.A. and Hendry, M.J. 2004. Real-Time Analysis of Small Volume Samples with Micro Ion-Selective Electrodes. Groundwater Monitoring & Remediation, 24(4); 67-72.

Umezawa, Y., Umezava, K. 1990. CRC Handbook of Ion-Selective Electrodes: Selectivity Coefficients. CRC Press, Boca Raton.

Varshney, K. 2014. Carbon Nanotubes: A Review on Synthesis, Properties and Applications. International Journal of Engineering Research and General Science, 2(4); 660-677.

Wang, J.J. and Bishop, P.L. 2005. Development of a Phosphate Ion-Selective Microelectrode and Its Use in Studies of the Enhanced Biological Phosphorus Removal (EBPR) Process. Environmental Technology, 26(4); 381-388.

Xu, Y., Bessoth, F.G., Eijkel, J.C.T. and Manz, A. 2000. On-line Monitoring of Chromium(III) Using a Fast Micromachined Mixer/Reactor and Chemiluminescence Detection. Analyst, 125(4); 677-683.

Yari, A. and Bagheri, H. 2009. Determination of Cr(VI) with Selective Sensing of Cr(VI) Anions by a PVC-Membrane Electrode Based on Quinaldine Red, Journal of the Chinese Chemical Society, 56(2); 289-295.

Zachara, J.E., Toczylowska, R., Pokrop, R., Zagórska, M., Dybko, A. and Wróblewski, W. 2004. Miniaturised All-Solid-State Potentiometric Ion Sensors Based on PVC-Membranes Containing Conducting Polymers. Sensors and Actuators B: Chemical, 101(1); 207-212.

Zareh, M.M. 2012. Recent Advances in Plasticizers. InTech. Mohammad Luqman (Ed.), 113, Rijeka, Croatia.

Zareh, M.M. 2009. Blank Membranes Versus Ionophore-Based Membranes for the Selective Determination of H^+. Analytical Sciences, 25(9); 1131-1135.

Zareh, M.M. 2010. Compact Cell for the Selective Determination of Ascorbic Acid. Sensor Letters, 8; 1-8.

Zhang, J.R., Zeng, A.L., Luo, H.Q. and Li, N.B. 2016. Fluorescent Silver Nanoclusters for Ultrasensitive Determination of Chromium(VI) in Aqueous Solution. Journal of Hazardous Materials, 304; 66–72.

Zolotov, Y.A. 1997. Macrocyclic Compounds in Analytical Chemistry. John Wiley and Sons Ltd., 448s, USA.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Tuğçe GÖVER

Doğum Yeri : Konya

Doğum Tarihi : 14.07.1985

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Öğrenim Bilgisi

Lisans : Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü (2004-2008)

Yüksek Lisans : Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı (2008-2011)

Doktora : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı (Şubat 2012- Mayıs 2017)

Görevler

Araştırma Görevlisi, Hitit Üniversitesi/Fen-Edebiyat Fakültesi/Kimya Bölümü) 2011

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler:

1. Çolak Naki,Karayel Arzu,**Göver Tuğçe,** Erol Kadir, Mercan İlker (2016). Synthesis Characterization and Relative Stabilities Calculations of 4-(2-(3- amino-5- oxo-1H-pyrazol- 4(5h)-ylidene) hydrazinyl) benzonitrile. The Journal of Engineering and Fundamentals , 3(1), 22-30., Doi: 10.17530/jef.16.04.3.1

2. Öztekin Yasemin, Tok Mutahire, Nalvuran Hande, Kıyak Saliha, **Göver Tuğçe,** Yazıcıgil Zafer, Ramanaviciene Almira, Ramanavicius Arunas (2010). Electrochemical modification of glassy carbon electrode by poly 4-nitroaniline and its application for determination of copper II. Electrochimica Acta, 56(1), 387-395., Doi: 10.1016/j.electacta.2010.08.064

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler :

1. **Göver Tuğçe,** Demirel Özel Ayça, Kormalı Ertürün H. Elif, Canel Esin, Erdemir Serkan, Yılmaz Mustafa, Kılıç Esma (2017). Coated-Wire Dichromate-Selective

Electrode Based on a Calix[4]arene Derivative. International Congress on Applied Sciences and Technology (Özet Bildiri/Sözlü Sunum).

2. **Göver Tuğçe,** Demirel Özel Ayça, Canel Esin, Erdemir Serkan, Yılmaz Mustafa, Kılıç Esma (2016). Construction of Dichromate Selective Electrode Based on a Calix[4]arene Derivative. International Conference on Engineering and Natural Sciences (Özet Bildiri/Sözlü Sunum)

3. Gökmese Faruk, **Göver Tugçe,** Kayalar Coskun (2013). Electrochemical Preparation of New Surface with 2 Nitroaniline. 6th Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry.

4. **Göver Tugçe,** Gökmese Faruk, Kılıç Esma (2013). Preparation and Characterization of 2-Nitroaniline Modified Gold Electrode. 6th Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry.

5. **Göver Tugçe**, Kayalar Coskun, Kılıç Esma, Gökmese Faruk (2013). Preparation of 1, 2, 5, 8-Tetrahydroxyanthraquinone Modified Gold and Glassy Carbon Electrodes. 10th International Electrochemistry Meeting in Turkey.

6. **Göver Tugçe**, Kusçu Volkan, Erol Kadir, Çolak Naki (2012). 2 3 4 2 5 amino 3 hydroxy 1 phenyl 1h pyrazol 4 5h ylidene hydrazinyl benzonitrile. Challenges in Bioorganic & Organic Medicinal Chemistry: 13th Tetrahedron Symposium.

7. Erol Kadir, **Göver Tugçe,** Ceylan Abdullah, Çolak Naki (2012). The Synthesis of Some New Pyrazole Derivatives. Challenges in Bioorganic & Organic Medicinal Chemistry: 13th Tetrahedron Symposium.

8. **Göver Tugçe,** Öztekin Yasemin, Yazıcıgil Zafer (2011). The Preparation of The New Gold Surface Based on The Formation of Self Assembled Monolayer. 9th International Electrochemistry Meeting in Turkey.

9. Öztekin Yasemin, Yazıcıgil Zafer, **Göver Tugçe,** Kıyak Saliha, Tok Mutahire (2009). Preparation of new surfaces with the oxidation of amine group in the structure of 4 nitroaniline. 3rd International Conference, Cost Action 637-Metals and Related Substances in Drinking Water.

10. **Göver Tugçe**, Öztekin Yasemin, Yazıcıgil Zafer (2009). Investigation of electrochemical behavior of o-aminophenol on glassy carbon gold and platinum electrode surfaces. 8. Uluslararası Elektrokimya Kongresi.

Ulusal hakemli dergilerde yayımlanan makaleler:

Göver Tuğçe, Kormalı Ertürün H. Elif, Demirel Özel Ayça, Erdemir Serkan, Canel Esin. İyonofor Olarak Bir Kaliks[4]aren Türevinin Kullanıldığı İyodür-Seçici PVC

Membran Elektrot. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, *Kabul edildi*, DOI: 10.19113/sdufbed.83711.

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler:

1. **Göver Tuğçe**, Demirel Özel Ayça, Canel Esin, Erdemir Serkan, Yılmaz Mustafa, Kılıç Esma (2015). Kromat-Seçici PVC Membran Elektrot Hazırlanması. 27. Ulusal Kimya Kongresi (Özet Bildiri/Poster).

2. **Göver Tugçe,** Karadas Nurgül, Erol Kadir, Oktay Oguz, Fırat Kanber, Ak Yavuz, Akbas Ahmet (2012). Paslanmaz Çelik ve Bakır Yüzeylerinin Çesitli Korozif Ortamlarda Berberin Inhibitörü ile Korozyondan Korunması. III. Fiziksel Kimya Günleri.

Projelerde Yaptığı Görevler

1. Elektrokimyasal Metal Sensörlerinin Tasarımında ve Karakterizasyonunda Kullanılan Teknikler ve Uygulamaları, TÜBİTAK Projesi, Bursiyer, 2010-2011 (ULUSAL)
2. 6- Ferrosenil hegzantiyol'ün Altın Elektrot Yüzeyindeki Elektrokimyasal Etkisinin ve Özelliklerinin İncelenmesi, BAP, Araştırmacı, 2009-2011 (ULUSAL)
3. Çorum Engel Haritası, Diger kamu kuruluşları (Yükseköğretim Kurumları hariç), Araştırmacı, 03/03/2015 - 20/08/2015 (ULUSAL)