

**TAÇ ETERİ ESASLI POTASYUM İYONUNA DUYARLI YENİ BİR
MEMBRAN ELEKTROT HAZIRLANMASI VE UYGULAMASI**

Erdal PEÇENEK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ŞUBAT 2007
ANKARA**

Erdal PEÇENEK tarafından hazırlanan TAÇ ETERİ ESASLI POTASYUM İYONUNA DUYARLI YENİ BİR MEMBRAN ELEKTROT HAZIRLANMASI VE UYGULAMASI adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd.Doç.Dr.Olcay ŞENDİL
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile KİMYA Anabilim Dalında Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof.Dr.Elmas GÖKOĞLU_____

Üye: Doç. Dr. Adalet TUNÇELİ _____

Üye: Doç. Dr. Recai İNAM _____

Üye: Yrd. Doç. Dr. Esin CANEL _____

Üye: Yrd.Doç.Dr.Olcay ŞENDİL _____

Tarih:06/02/2007

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Erdal PEÇENEK

TAÇ ETERİ ESASLI POTASYUM İYONUNA DUYARLI YENİ BİR MEMBRAN ELEKTROT HAZIRLANMASI VE UYGULAMASI

(Yüksek Lisans Tezi)

Erdal PEÇENEK

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Şubat 2007

ÖZET

Bu çalışmada taç eteri esaslı K^+ iyon seçici yeni bir membran elektrot geliştirildi. Membran, aktif materyal olarak benzo-15-taç-5 eteri, dolgu maddesi olarak poli vinil klorür(PVC), yumuşatıcı veya plastikleştirici olarak da 2-nitro fenil fenil eter(ONPPE) içermektedir. Uygun potansiyel değişimi, analitik kullanımlar için 1×10^{-4} - 1×10^{-2} M K^+ konsantrasyon aralığındadır. Çözeltideki potasyum iyonu konsantrasyonunun 10 kat değişimi ile doğrusal bölgenin eğimi $49,1 \pm 2,4$ mV olarak bulundu. 1×10^{-3} M potasyum iyonu varlığında Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , ve F^- , Br^- , I^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , S^{2-} iyonlarının girişimleri gözlenmedi. Ölçümler sabit iyonik şiddette(0,1 M $NaNO_3$ ortamı) ve oda sıcaklığında ($22^\circ C$) yapıldı. Elektrotun ömrü günde iki kez kullanıldığında 3 ay civarında olup cevap verme süresi 30 saniyedir. Bu elektrot, standart ekleme yöntemi uygulanarak portakal suyu, vitamin tablet ve sofr tuzu numunelerinde K^+ miktarının tayin edilmesinde kullanıldı. Numunelerdeki potasyum iyonu miktarı, portakal suyunda 1.9 ± 0.1 mg K^+ /mL, vitamin tabletlerinde 0.53 ± 0.008 % (m/m) ve sofr tuzunda 0.48 ± 0.1 % (m/m) olarak bulundu.

Bilim Kodu : 201.1.004

Anahtar kelimeler : İyon seçici elektrot, potasyum iyonu, taç eter

Sayfa Adedi : 88

Tez Yöneticisi : Yrd.Doç. Dr. Olcay ŞENDİL

**DEVELOPPING ION SELECTIVE MEMBRANE ELECTRODE FOR
POTASSIUM BASED ON CROWN ETHER AND APPLICATIONS**

(M.Sc. Thesis)

Erdal PEÇENEK

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

February 2007

ABSTRACT

A new membrane electrode selective to K^+ ion has been developed based on crown ether in this study. The membrane consisted of benzo-15-5 crown ether as a neutral carrier, orto-nitrophenylphenyl ether as plasticizer increaser and PVC as membrane matrix. An analytically useful potential change occurs in the 1×10^{-4} - 1×10^{-2} M concentration range. The slope of linear portion was $49,1 \pm 2,4$ mV/10-fold concentration changes in potassium concentration. In the presence of 1×10^{-3} M K^+ no interference was observed for Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , ve F^- , Br^- , I^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , S^{2-} ions. The measurements were made at constant ionic strength (0,1 M $NaNO_3$, medium) and at room temperature (22^0C). The lifetime of the electrode was approximately 3 months when used twice a day and the response time was about 30 seconds. This electrode has been used for the determination of K^+ by applying standart addition method for orange juice, vitamin pill and edible salt. The amount of K^+ in the samples was found $1,9 \pm 0,1$ mg/mL for orange juice, $0,53 \pm 0,008$ % (m/m) for vitamin pill and $0,48 \pm 0,1$ % (m/m) for edible salt.

Science Code : 201.1.004

Key Words : Ion selective electrode;potassium ion; crown ether

Page Numbers : 88

Adviser : Asist.Prof.Dr. Olcay ŞENDİL

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince benden yardım ve katkılarını esirgemeyen değerli hocam Sayın Yrd.Doç. Dr. Olcay ŞENDİL, yine kıymetli tecrübelerinden faydalandığım Doç. Dr. Güler EKMEKÇİ'ye, ayrıca Uzman Kimyager Şükrü KALAYCI'ya sonsuz saygı ve şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

Her türlü maddi ve manevi desteklerini gördüğüm başta ailem olmak üzere tüm arkadaşlarıma ve Prof.Dr. Güler SOMER'e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xvi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	10
2.1. Taç Eterler(Crown Eterler)	10
2.1.1.Taç eterlerin kullanımı	11
2.2. Potasyum İyonunun Biyolojik Önemi	11
2.3. Potansiyometrik Analiz	12
2.4. Membran İndikatör Elektrotlar	13
2.5. İyon Seçici Elektrot Çeşitleri	17
2.5.1. Homojen katı hal membran elektrotlar	18
2.5.2. Heterojen katı hal membran elektrotlar	20
2.5.3. Sıvı membran elektrotlar	23
2.5.4.Gaz duyarlı membran problemler	24
2.6. İyon Seçici Elektrotların Seçicilik Katsayılarının Tayini	25
2.6.1.Farklı çözelti metodu	26

	Sayfa
2.6.2. Karışık çözelti metodu	26
2.7. Cevap Verme Süresi	29
2.8. Kararlılık ve Elektrot Ömrü	30
2.9. Tayin Sınırı	31
2.10. İyon-Seçici Elektrotlarla Yapılan Ölçüm Teknikleri	32
2.10.1. Kalibrasyon metodu	32
2.10.2. Standart ekleme veya çıkarma metotları	33
2.10.3. Potansiyometrik titrasyon	34
2.11. Referans Elektrotlar	35
2.11.1. Doygun kalomel elektrot	36
2.11.2. Gümüş/gümüş klorür elektrot	37
2.11.3. Civa-civa(I) sülfat elektrodu	38
2.11.4. Talyum amalgam/talyum klorür elektrodu	39
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	40
3.1. Kullanılan Cihazlar	40
3.2. Kullanılan Reaktifler	40
3.3. Çalışmada Kullanılan Elektrotlar	41
3.3.1. Referans elektrotlar	42
3.3.2. Çalışma elektrotu (ISE: İyon Seçici Elektrot)	43
3.4. Çalışmada Kullanılan Hücreler	45
3.5. Çalışma Ortamı	46
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	47
4.1. PVC Membran Elektrot Hazırlanması	47

Sayfa

4.1.1. Membran elektrotların kalibrasyonu	47
4.2. Membran Bileşiminin Elektrot Duyarlılığına Etkisi	48
4.2.1. %1 taç eter, %70 ONPPE, %29 PVC bileşimindeki membran elektrotlar	48
4.2.2. %2 Taç eter %69 ONPPE %29 PVC bileşimindeki membran elektrotlar	49
4.2.3. %3 Taç eter %68 ONPPE %29 PVC bileşimindeki membran elektrotlar	50
4.2.4. %4 Taç eter %68 ONPPE %28 PVC bileşimindeki membran elektrotlar	51
4.2.5. %5 Taç eter %68 ONPPE %27 PVC bileşimindeki membran elektrotlar	53
4.2.6. Potasyum iyonuna duyarlılığı en yüksek membran bileşiminin seçimi	53
4.3. Elektrot Performansına Bekletme Ortamının Etkisi	54
4.4. Membran Kalınlığının Duyarlılığa Etkisi	59
4.5. pH'ın Duyarlılığa Etkisi	60
4.5.1. K ⁺ elektrotun pH'ya duyarlılığı	61
4.5.2. K ⁺ tayininde çözelti pH'sının K ⁺ membran elektrotun duyarlılığına etkisi	62
4.5.3. Membran elektrotla K ⁺ tayininde duyarlılığın en iyi olduğu pH'nın belirlenmesi lektrotun pH'ya duyarlılığı	64
4.6. Elektrotların Cevap Verme Süresi	64
4.7. K ⁺ Membran Elektrotun Duyarlılığına Çeşitli Katyon ve Anyonların Girişim Etkileri	65
4.8. Gerçek Numunelerde K ⁺ Tayini	72
4.8.1. K ⁺ membran elektrot ile numunelerdeki potasyumun tayini	73

Sayfa

4.8.2. Numunelerdeki potasyum miktarının farklı miktarlarla tayin sonuçları.....	75
KAYNAKLAR.....	77
EKLER	84
EK-1 Çok değerlikli anyon ve katyonların seçicilik katsayısı hesap tablosu	85
ÖZGEÇMİŞ	88

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Ticari heterojen membran (pungor tipi) elektrotlar.....	21
Çizelge 2.2. Pungor tipi elektrotların bazı uygulamaları	22
Çizelge 2.3. Ticari gaz problemlerin özellikler.....	25
Çizelge 4.1. Membran bileşimi %1 taç eter, %70 ONPPE, %29 PVC bileşime sahip elektrotla K^+ derişimine karşı ölçülen potansiyel değerleri.....	48
Çizelge 4.2. Membran bileşimi %2 taç eter, %69 ONPPE, %29 PVC olan elektrotların K^+ derişimine karşı ölçülen potansiyel değerleri.....	50
Çizelge 4.3. Membran bileşimi %3 taç eter, %68 ONPPE, %29 PVC olan elektrotların K^+ derişimine karşı ölçülen potansiyel değerleri.....	51
Çizelge 4.4. Membran bileşimi %4 taç eter, %68 ONPPE, %28 PVC olan elektrotların K^+ derişimine karşı ölçülen potansiyel değerleri.....	52
Çizelge 4.5. Membran bileşimi %5 taç eter, %68 ONPPE, %27 PVC olan elektrotların K^+ derişimine karşı ölçülen potansiyel değerleri.....	53
Çizelge 4.6. Farklı % bileşime sahip olan K iyon seçici membran elektrotların standart sapma ve güven aralığı değerleri.....	54
Çizelge 4.7. Membran bileşimi %1 taç eter, %70 ONPPE, %29 PVC olan havada ve 1×10^{-2} M KNO_3 çözeltisinde bekletilen elektrotların K^+ derişimine karşı ölçülen potansiyel değerleri.....	55
Çizelge 4.8. Membran bileşimi %2 taç eter, %69 ONPPE, %29 PVC olan havada ve 1×10^{-2} M KNO_3 çözeltisinde bekletilen elektrotların K^+ derişimine karşı ölçülen potansiyel değerleri.....	56
Çizelge 4.9. Membran bileşimi %3 taç eter, %68 ONPPE, %29 PVC olan havada ve 1×10^{-2} M KNO_3 çözeltisinde bekletilen elektrotların K^+ derişimine karşı ölçülen potansiyel değerleri.....	57
Çizelge 4.10. Membran bileşimi %4 taç eter, %68 ONPPE, %28 PVC olan havada ve 1×10^{-2} M KNO_3 çözeltisinde bekletilen elektrotların K^+ derişimine karşı ölçülen potansiyel değerleri.....	58
Çizelge 4.11. Farklı % bileşimlere sahip havada ve 1×10^{-2} M KNO_3 çözeltisinde bekletilen K iyon seçici membran elektrotların pK - E(mV) eğrilerinin eğimleri.....	59

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.12. K^+ elektrotun membran kalınlığına bağlı potansiyel değişimi.....	60
Çizelge 4.13. K^+ elektrotun pH değişimine duyarlılığı.....	61
Çizelge 4.14. 1×10^{-2} M K^+ içeren farklı pH'larda çözeltilerin K^+ membran elektrotla ölçülen potansiyel değerleri	63
Çizelge 4.15. 1×10^{-3} M K^+ içeren farklı pH'larda çözeltilerin K^+ membran elektrotla ölçülen potansiyel değerleri	63
Çizelge 4.16. 1×10^{-3} M K^+ ve farklı derişimlerde bazı katyonları içeren çözeltilerin membran elektrotla ölçülen potansiyel değerleri	67
Çizelge 4.17. 1×10^{-3} M K^+ ve farklı derişimlerde bazı anyonları içeren çözeltilerin membran elektrotla ölçülen potansiyel değerleri	68
Çizelge 4.18. Bazı iyonlara karşı potasyum iyon seçici elektrodun seçicilik katsayıları	72
Çizelge 4.19. Unicap Therapeutic drajelerinin vitamin ve mineral içeriğı	73
Çizelge.4.20. Bazı doğal ve sentetik numunelerde potasyum tayininde K^+ membran elektrotla elde edilen veriler.....	74
Çizelge 4.21. Numunelerde farklı metotlarla elde edilen potasyum analiz sonuçları (N=5, %95 güven seviyesinde)	75

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Benzo -15- taç-5-eter'in çizgisel gösterimi	9
Şekil 2.2. Benzo -15- taç-5-eter'in moleküler gösterimi	10
Şekil 2.3. M^{2+} için bir sıvı membran elektrodun şematik gösterimi.....	23
Şekil 2.4. Bazı sıvı iyon değiştiricilerin şematik diyagramları	24
Şekil 2.5. $E-\log_A$ grafiği	27
Şekil 2.6. I iyonunu seçici elektrot için tipik kalibrasyon grafiği	31
Şekil 2.7. I iyonunun kalibrasyon grafiği.....	33
Şekil 2.8. Potansiyometrik titrasyon eğrisi ile bunun birinci ve ikinci türev eğrileri.....	35
Şekil 2.9. Kalomel elektrot.....	37
Şekil 2.10. Ag/AgCl elektrodu	38
Şekil 3.1. Ag/AgCl referans elektrodunun hazırlandığı elektroliz şeması.....	43
Şekil 3.2. Potasyuma duyarlı katı membran elektrotun şematik gösterimi.....	44
Şekil 3.3. Elektrokimyasal hücrenin şematik gösterimi.....	46
Şekil 4.1. %1 taç eter, %70 ONPPE, %29 PVC membran bileşimine sahip elektrotla, yapılan ölçümlerde $-\log[K^+]$ 'a karşı ölçülen potansiyel değerleri	49
Şekil 4.2. %2 taç eter, %69 ONPPE, %29 PVC membran bileşimine sahip elektrotlarla, yapılan ölçümlerde $-\log[K^+]$ 'a karşı ölçülen potansiyel değerleri	50
Şekil 4.3. %3 taç eter, %68 ONPPE, %29 PVC membran bileşimine sahip elektrotlarla, yapılan ölçümlerde $-\log[K^+]$ 'a karşı ölçülen potansiyel değerleri	51
Şekil 4.4. %4 taç eter, %68 ONPPE, %28 PVC membran bileşimine sahip elektrotlarla, yapılan ölçümlerde $-\log[K^+]$ 'a karşı ölçülen potansiyel değerleri	52

Şekil	Sayfa
Şekil 4.5. %5 taç eter, %68 ONPPE, %27 PVC membran bileşimine sahip elektrotlarla, yapılan ölçümlerde $-\log[K^+]$ 'a karşı ölçülen potansiyel değerleri	53
Şekil 4.6. %1 taç eter, %70 ONPPE, %29 PVC membran bileşimine, elektrotun pK-E(mV) eğrisi.....	55
Şekil 4.7. %2 taç eter, %69 ONPPE, %29 PVC membran bileşimine sahip elektrotun pK-E(mV) eğrisi	56
Şekil 4.8. %3 taç eter, %68 ONPPE, %29 PVC membran bileşimine sahip elektrotun pK-E(mV) eğrisi	57
Şekil 4.9. %4 taç eter, %68 ONPPE, %28 PVC membran bileşimine sahip elektrotun pK-E(mV) eğrisi	58
Şekil 4.10. % 4 taç eter içeren aynı bileşimde farklı kalınlıkla membran elektrotların $-\log [K^+]$ 'ya karşı potansiyel eğrileri	60
Şekil 4.11. K^+ elektrotun potansiyelinin pH ile değişimi	62
Şekil 4.12. 1×10^{-2} (▲) ve 1×10^{-3} (■) M K^+ içeren çözeltilerde K^+ membran elektrotun potansiyelinin pH ile değişimi	63
Şekil 4.13. Potasyuma duyarlılığın çözelti pH'sı ile değişimi	64
Şekil 4.14. Farklı K^+ derişimi aralıklarında elektrotun cevap verme süresi	65
Şekil 4.15. +1 yüklü bazı iyonları içeren 1×10^{-3} M K^+ çözeltisinin ve iyon içermeyen K^+ çözetilerinin iyon derişimine karşı potansiyel eğrileri.....	68
Şekil 4.16. +2 yüklü (toprak alkaliler) bazı iyonları içeren 1×10^{-3} M K^+ çözeltisinin ve iyon içermeyen K^+ çözetilerinin iyon derişimine karşı potansiyel eğrileri	69
Şekil 4.17. +2 ve +3 yüklü bazı iyonları içeren 1×10^{-3} M K^+ çözeltisinin ve iyon içermeyen K^+ çözetilerinin iyon derişimine karşı potansiyel eğrileri.....	69
Şekil 4.18. Negatif yüklü bazı iyonları içeren 1×10^{-3} M K^+ çözeltisinin ve iyon içermeyen K^+ çözetilerinin iyon derişimine karşı potansiyel eğrileri.....	70
Şekil 4.19. Bazı tek yüklü iyonlar varlığında K^+ membran elektrotun seçiciliği.....	70
Şekil 4.20. Bazı çift yüklü iyonlar varlığında K^+ membran elektrotun seçiciliği	71

Şekil**Sayfa**

Şekil 4.21. Bazı üç yüklü iyonlar varlığında K^+ membran elektrotun seçiciliği..... 71

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklama

F

Faraday sabiti (96496 kulon)

$k_{A,B}^{pot}$

B iyonu varlığında A iyonuna seçicilik

μ

Kimyasal potansiyel

$\bar{\mu}$

Elektrokimyasal potansiyel

ppm

Milyonda kısım

Kısaltmalar

Açıklama

ΔQ

İç potansiyel farkı (Ara yüzeylerdeki potansiyel farkı)

ISE

İyon seçici elektrot

PVC

Polivinilklorür

DCE

Doygun kalomel elektrot

SHE

Standart hidrojen elektrot

THF

Tetrahidrofuran

ONPPE

Orto-nitro-fenilfenil eter

B15C5

Benzo-15-Crown-5-eter

DB18C6

Dibenzo-18-Crown-6-eter

TDMAI

Tridodesilmetilamonyumiyodür

AES

Atomik Emisyon Spektrofotometresi

ICP-OES

Plazma Kaynaklı Optik Emisyon Spektrometresi

1.GİRİŞ

İyon seçici elektrotlar, çeşitli alanlarda, pek çok bilim alanındaki bilgi birikimini teknolojiideki gelişmeler paralelinde kullanarak, gereksinimler doğrultusunda çok hızlı bir şekilde gelişmektedir. Analitik kimyada, iyonik türlerin çok küçük miktarlarının basit metotlarla hızlı tayin edilebilmeleri büyük öneme sahiptir. Potansiyometrik tayine temel teşkil eden iyon seçici elektrotlar (ISE), seçiciliklerinin iyi olmasının yanında, daha kısa sürede duyarlı sonuçların alınması, tekrar kullanılabilir olması, elektrotların hazırlanmasının hızlı olması, düşük maliyetle basit bir şekilde elde edilebilmeleri gibi avantajlara sahiptirler[1]. ISE klinik uygulamalarda ve rutin analizlerde, birçok anyon ve katyonun tayininde gelecek vaat eden analitik sistemler olarak ön plana çıkmaktadır.

ISE ile ilgili ilk yapılan çalışmalar 1900'lü yılların başlarına rastlar. İlk çalışmalar cam elektrotlarla başlamıştır. Haber ve Klemensiewicz'in detaylı çalışmalarında, cam elektrotların hidrojen iyonuna karşı duyarlı olduklarını ve hidrojen iyonlarına cevap vermesinde Nernst eşitliğine uygun olduğunu gözlemişlerdir [2]. Daha sonra Hughes, farklı miktarlarda Al_2O_3 içeren cam elektrotlar hazırlamış ve önceki cam elektrotlarla karşılaştırmıştır. Girişim yapan katyonlarla ilgili yaptığı deneylerle, katyon seçici elektrotların gelişmesine katkıda bulunmuştur [3]. Lenguel ve Blum, Al_2O_3 ve B_2O_3 içeren cam elektrotların sodyum iyonlarına karşı Nernst eşitliğine uygun şekilde cevap verdiğini göstermişlerdir [4]. 1950'li yılların sonu ve 1960'lı yılların başında Nicolsky ve grubu Rusya'da, Eisenman ise Amerika'da cam elektrotlarla ilgili yaptıkları araştırmalar sonucu, çeşitli cam membranların +1 yüklü katyonlara karşı seçici davranışlarıyla ilgili teorik hesaplamaları çıkarmıştır [5].

Camın dışında materyallerin kullanıldığı iyon seçici elektrotlar ilk kez Kolthoff ve Sanders tarafından geliştirilmiş ve gümüş halojenlerden hazırlanan katı (pelet) elektrotlarla halojen tayinleri yapılmıştır [6].

Daha sonra birçok iyona karşı seçici çeşitli elektrotlar geliştirildi. Potasyum iyonuna duyarlı elektrot çalışmalarına bakıldığında üretilen membran elektrotlarda, aktif

materyal olarak ilk zamanlar nötral taşıyıcılı valinomycin kullanılmıştır. Stefanac ve Simon valinomycini kullanarak nötral taşıyıcı olarak hazırladıkları elektrotlarla, alkali metallere karşı seçici elektrotların gelişmesini sağlamışlardır. Bu elektrotların ticari olarak üretimi, ilk olarak Pioda ve Stankova tarafından yapılmıştır. Elektrotların sodyum iyonu varlığında potasyum iyonuna karşı seçiciliklerinin potasyuma duyarlı cam elektrotlardan daha fazla olduğu bulunmuştur [7-9].

Daha sonraki çalışmalarda valinomisine alternatif olarak crown polieter, bis-taç polieterler kullanılarak potasyum seçici elektrotlar hazırlanmıştır. Bu konu ile ilgili çalışmalar ve birçok yerdeki uygulamalar Jırı Koryta tarafından derlenmiştir [10].

Literatürde karşılaşılan çalışmalarda elektrot yapımında dolgu maddesi olarak genellikle PVC kullanılmaktadır. Yapılan bir çalışmada ise, nötral taşıyıcılı valinomisine temelli potasyum seçici elektrot yapımında, PVC yerine metakrilat-akrilat kopolimer kullanılarak elektrot hazırlanmıştır. Elektrot 10^{-5} - 10^{-1} M K^{+} aralığında Nernst cevabı olan 59 mV luk bir potansiyel değişimi göstermiştir. Bu elektrotun diğerlerine göre avantajı plastikleştirici çok az veya hiç kullanmadan fabrikasyona daha uygun bir şekilde üretilebilmesidir [11].

Valinomisine temelli PVC membran elektrot hazırlanırken polimer matriksin etkisi de önemlidir. Yapılan bir çalışmada polimer matriks olarak üretilen ve bisfenol A(epoksi)diakrilat kullanılarak iyon seçici membran elektrotlar hazırlanmış. Elde edilen bulgulara göre üretilen ile hazırlanan elektrotların performansının diğerlerine göre daha iyi olduğu bulunmuştur. Optimize edilen membran bileşimi ile elektrotların potasyum iyonuna karşı duyarlılığı 57 mV/10, lineer cevap aralığı 10^{-4} -1.0 ml/L(KCl) ve tayin limiti 10^{-6} M dır. Geliştirilen polimer matriksin ISFET potasyum duyarlı yapımı için kullanılabileceği önerilmiştir [12].

Hauser P.C. ve arkadaşları ise PVC ve polivinil ferrosen temelli, valinomisine nötral taşıyıcılı, katı temaslı potasyum iyon seçici elektrotlar hazırlamışlardır. Bu elektrotları tel kaplı ve iç referans çözeltili elektrotlarla karşılaştırdıklarında, her üç

tip elektrotun seçiciliği ve tayin limitlerinin birbirine benzediği fakat katı temaslı elektrotların kararlılığının daha uzun olduğunu görmüşlerdir [13].

Bir başka çalışmada ise iletken polimer temelli katı temaslı potasyum iyon seçici elektrot hazırlanmış. Bu çalışmada camı karbon yüzeyine, iletken polimer elektrokimyasal olarak ince bir film halinde biriktirilmiş. İyonofor olarak da valinomisın ve 2-dosil-2-metil-1,3 propanol, bis[N-5'-nitro(benzo-15-taç-5)-4-yl]karbamat(BME-44) kullanılmıştır. Klasik içi doldurulan elektrotlar gibi katı temaslı elektrodun benzer performans gösterdiği pK 1-5 arasında 58 mV eğimle potasyum iyonuna karşı duyarlı ve hızlı cevap verdiği, mekanik etkilere karşı oldukça dayanıklı olduğu vurgulanmıştır [14].

Valinomisın temelli elektrotlar dışında farklı aktif metaryale sahip elektrotlar da hazırlanmıştır. Bir çalışmada Liuxy ve arkadaşları KTIOPO₄ (Potasyum Titanil Fosfat) tek kristal membran kullanarak yeni bir potasyum iyon seçici elektrot önermişlerdir. Potasyum iyonuna karşı elektrot cevabın eğimi 58 mV ve sodyuma karşı seçicilik katsayısı $4,0 \times 10^{-4}$ dür. Bu elektrodun avantajları arasında pH değişimlerinden hemen hemen hiç etkilenmediği, kararlı ve uzun ömürlü olmasını saymışlardır [15].

Bazı iyon değiştirici materyaller de kullanılarak potasyum iyonuna karşı duyarlı elektrotlar yapılmıştır. Bu çalışmalardan birisi, K₂Zn₃[Fe(CN)₆]₂ iyon değiştirici olarak kullanıldığı potasyum seçici elektrotlardır. Bu sensörün, düşük tayin sınırı (6×10^{-5} M), mükemmel tekrarlanabilirliğe, sağlamlığa, elektrodun hazırlanışının kolaylığına, düşük fiyata, hızlı cevap verme süresine (<30 saniye), geniş çalışma aralığına (pH 4-8) ve yüksek radyasyonda kararlılığa sahip olduğu vurgulanmıştır. Elektrodun eğimi $1 \times 10^{-4} - 1$ M de $44 \pm 0,5$ mV olarak verilmiştir [16].

Yine başka bir çalışmada ise matriks materyal olarak poröz silikon (PS) kullanılmış ve valinomisın nötral taşıyıcılı potasyum iyon seçici mikroeletrotlar dizayn edilmiştir. Elektrotların pK 1-4 aralığında eğimi 56 mV dur. Bu elektrotların en önemli avantajı mikroeletrot yapımına uygun olmalarıdır [17].

Taç eterlerin ilk sentezinden beri termodinamik olarak metallerle kompleksleşmesinde kapsamlı çalışmalar yapılmıştır [18-21]. Bazı belirli metal iyonları için taç eterlerin özel seçiciliği ve analitik kimyada uygulamaları hala sınırlıdır. Taç eterlerle ilgili analitik uygulamalardan biri de iyon seçici elektrot yapımında aktif materyal olarak kullanılmasıdır [22-27].

G.J. Moody ve arkadaşları bis(taç eter) temelli sodyum ve potasyum iyon seçici elektrotlar hazırlamışlardır. Sodyum iyonu için bis(12-taç-4)-2-yl-metil-2-dodesil-2-metil malonat, potasyum iyonu için bis(benzo-15-taç-5)-15-yl-metil pimelat, iyonoforlarını ve plastikleştirici olarak da 2-nitrofeniloktileter ile PVC içerisinde potasyum tetrakis (4-klorfenil)borat iyon değiştiricisi kullanmışlardır. Üretilen elektrotların eğimleri Nernst eğimine yakın ve alt tayin sınırı $<10^{-5}$ M olarak verilmiştir. Sodyum için duyarlı olan elektrotların daha önce kullanılan sodyum iyon seçici cam elektrotlardan daha iyi bir performansa sahip olduğu bulunmuştur. Aynı zamanda potasyum için hazırlanan bu yeni elektrotların valinomisine temelli elektrotlara karşı üstün olduğu ve bunlara karşı alternatif olabileceği rapor edilmiştir [28].

Keiichi Kimura ve arkadaşları bis ve poli taç eter temelli potasyum seçici PVC membran elektrot hazırlamışlar, hazırladıkları elektrodun membran içeriğinde nötral taşıyıcı olarak benzo-15-taç-5-eteri kullanmışlar, elektrodun aşırı sodyum iyonu varlığında potasyumu öncelikle seçtiği, tek halkalı taç eterlere göre iki komşu taç eter halkasının birbirlerini etkileyerek metalin daha kolay ve sağlam kompleks yaptığını açıklamışlardır [29].

Deren Lee ve J.D.R. Thomas ise beş farklı taç eter kullanıldığı potasyuma duyarlı elektrotlarla valinomisinin kullanıldığı elektrotları karşılaştırmışlar. Sonuçta bu elektrotların potasyuma duyarlılıklarının iyi, ömürlerinin uzun olduğu fakat aşırı amonyum ve sodyum varlığında valinomycinli elektrotlar kadar iyi olmadığını tespit etmişlerdir [30].

K.W. Fung ve K.H. Wong, bis-benzo-15-ta -5 ve bis-benzo-18-ta-6-eterleri kullanarak hazırladıkları PVC membran elektrotların potasyum ve sezyum iyonlarına karşı duyarlılıklarının nötral taşıyıcılı valinomisin temelli elektrotlardan daha iyi olduğunu bulmuşlardır [31].

J. Tarcali ve arkadaşları iyonofor olarak 2,2'-bis[3,4-15-ta-5-2-nitrofenil karboksimetil] tetra dekan kullanmış ve oluşturdukları membran elektrotların 10^{-5} - 10^{-1} M arasındaki aktivitede Nernst cevabına uyduğu, valinomycin içerikli elektrotlar gibi davrandığı ve elektrodun birçok alanda uygulanabilirliği olduğunu göstermişlerdir [32].

Timothy L. Blair ve arkadaşları nafto-ta eterleri iyonofor olarak kullanarak iyon seçici PVC membran elektrot yapmışlar. PVC membran, nafto-15-ta-5 nafto-18-ta-6 ve di nafto-30-ta-10 bileşimine sahiptir. Bu iyonoforların potasyum iyon seçici elektrotlardaki valinomisin'e alternatif, ucuz ve kolay temin edilebileceğini açıklamışlardır. Aşırı sodyum ortamında potasyuma ve sezyuma karşı mükemmel Nernst cevabı olduğunu belirtmişlerdir [33].

Elzbieta Luboch ve arkadaşları yaptıkları çalışmada benzo taç eter türevlerinin kondensasyonu öncülüğünde polimetilen köprüleri ile bis-benzo-taç eter sentezi gerçekleştirildiği ve bileşiğın bir veya birkaç makrohalka bileşimine sahip olduğu vurgulanmıştır. Sentezlenen bileşiğın iyon seçici elektrot olarak uygulanmasında potasyum, rubidyum, sezyum iyonlarına karşı seçici davrandığını görmüşlerdir [34].

Robert E. ve arkadaşları Pt, Au veya C mikrodiskleri üzerine elektrokimyasal yöntemle polipirol kaplayıp, iyonofor olarak bis-taç eter içeren PVC membran çözeltisine daldırarak potasyum iyon seçici mikroeletrot hazırlamışlardır. Elektrotların kolay hazırlanabilirliği, mekanik etkilere karşı dayanıklı olması sebebiyle akışkan çözeltelerde ölçümünün başarılı olması, ayrıca polipirol üzerindeki iyon seçici tabaka çıkartılıp başka iyona duyarlı membran ile kaplanabilmesi gibi avantajlara sahiptir [35].

P.C. Pandey ve R. Prakash potasyum seçici elektrot oluştururken dibenzo-18-taç-6-eteri poliindol yüzeyine tutturarak PVC matriks membran oluşturmuşlardır. Bu elektrotların 53 mV eğim ve düşük konsantrasyon aralığında çalışılabileceğini vurgulamışlardır [36].

Oosaki S. ve arkadaşları sıvı kristallerden, PTFE (politetrafloroetilen) ve PMMA(polimetilmetakrilat) iyonofor olarak da benzo-15-taç-5-eter nötral taşıyıcılı kullanarak iki farklı yöntemle potasyum iyon seçici elektrot hazırlamışlardır. Birinci yöntemde iyonofor sıvı kristal içerisine dağıtılmış diğer yöntemde ise emdirilerek elektrotlar hazırlanmış. Yapılan çalışmanın sonucunda PTFE ye emdirilerek hazırlanan elektrotların diğerlerine göre performansının daha iyi olduğu bulunmuştur. Bu elektrotlarla kan serumundaki potasyum tayininin güvenli bir şekilde yapılabilceğini vurgulamışlardır [37].

Carmelo Diaz ve arkadaşları iki membrana sahip farklı bir potasyum iyon seçici elektrot dizayn etmişlerdir. İç membranda tetrabütilamonyum bromit kullanırken dış membran için 18-taç-6/fosfotungstik asit karışımı kullanmışlardır. Elektrodun potasyum iyonuna karşı $1-1 \times 10^{-4.5}$ M konsantrasyon aralığında doğrusal cevap verdiğini ve Nernst eğiminin 55,5 mV olduğunu, dayanıklılık, cevap verme süresi, seçicilik, pH ve diğer katyonlara karşı seçicilik katsayıları bakımından tatmin edici sonuçlara sahip olduğunu söylemişlerdir [38].

Sengeun Kim ve arkadaşları 1,3-alternatit calix [4] taç-5-azacrown-5 eteri kullanarak oluşturulan PVC membran elektrotun potasyum iyonunu 10^{-5} - 10^{-1} M konsantrasyon aralığında seçtiğini, 2-3 saniye cevap verme zamanı ve 2 ay ömrü olduğunu, tüm alkali, toprak alkali ve geçiş metal iyonları için seçicilik katsayısının çok küçük olduğunu açıklamışlardır [39].

Diğer bir farklı çalışma ise John F. Alder ve arkadaşlarının 1,3-ilil-18-taç-5 kullanarak optik potasyum iyon sensörü oluşturmalarıdır [40].

Potasyum iyonunun bu elektrotlar dışında iyon seçici alan etkili transistör (ISFET) ile de tayini yapılmıştır. Yapılan bir çalışmada ISFET sensör olarak $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$

kullanılarak hazırlanan elektrotla yapay böbrek ve hemodializ hastalarının kan plazmalarındaki potasyum tayini yapılabilmektedir. Elektrotun düşük maliyeti önemli bir avantaj olarak vurgulanmıştır [41].

Taç eterlerin kullanıldığı potasyuma duyarlı elektrotların dışında başka iyonlara duyarlı elektrotlar da geliştirilmiştir.

Gahan ve yardımcıları potansiyometri yöntemiyle Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} ve Zn^{2+} ile monoazapolioks taç eterlerinin etkileşimini araştırmışlardır [41,42]. Nakamura ve Rechnitz nötral taşıyıcı olarak dibenzo-18-taç-6 (DB18C6) kullanarak Ba^{2+} seçici elektrot hazırlamışlardır [43]. Fakat bu elektrotun çok az seçiciliğe sahip olduğu ve Na^+ , K^+ , Mg^{2+} ve Ca^{2+} 'un girişim etkilerinin olduğu belirtilmiştir [44]. Li^+ seçici elektrot için dibenzo-10-taç-6 kullanılmıştır. K^+ seçici elektrotlarda nötral taşıyıcı olarak benzo-18-taç-6 kullanıldığı belirtilmiştir [46].

Ca^{2+} iyon seçici elektrot için iyonofor olarak DB18C6 (dibenzo-18-taç-6-eter) kullanarak yeni bir PVC temelli membran geliştirilmiştir. Elektrot %7 iyonofor, %85 PVC ve %8 plastikleştirici (dibutilftalat) kapsar. Elektrot 10^{-5} - 10^{-1} M konsantrasyon aralığında doğrusal yanıt verir ve eğim $28,0 \pm 0,5$ mV'dur. Bu elektrot pH 3-11 aralığında kullanılabilir. Ca^{2+} iyonlarının EDTA ile potansiyometrik titrasyonlarında indikatör elektrot olarak kullanılmıştır [47].

H. Aghaie ve arkadaşları, nötral taşıyıcı olarak yine DB18C6 (dibenzo-18-taç-6-eter) kullanarak, yeni bir PVC membran Sn(II) iyon seçici elektrot yapmışlardır. Elektrot $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-2}$ M konsantrasyon aralığında ve asidik çözeltide (pH=1), $27,5 \pm 0,6$ mV eğim ile Sn(II) iyonlarına Nernst eşitliğine yakın cevap göstermiştir. Tayin limiti $8,0 \times 10^{-7}$ M'dır. Cevap verme süresi 15 saniyeden azdır ve potansiyelde herhangi bir sapma olmadan 3 ay kullanılabilmiştir. Elektrot bileşimi %60 asetofenon(AP), %30 PVC, %5 iyonofor(DB18C6) ve %5 oleik asit olarak verilmiştir [48].

Güler Somer ve Şükrü Kalaycı, iyodüre ve civa(II)'ye duyarlı iyon değiştiricili katı membran elektrot hazırlamışlardır. %20 TDMAI-%60 PVC-%20 DBF (dibütilftalat)

bileşimindeki elektrodun, iyodür için 10^{-6} - 10^{-1} M aralığında yaklaşık 54 mV , Hg^{2+} için 10^{-5} - 10^{-1} M aralığında yaklaşık 30-32 mV eğimle duyarlılığı olduğu bulunmuştur. Hazırlanan bu elektrot ile sofra tuzunda %95 güvenle $51,1 \pm 1,2$ mg/kg iyodür, linyit kömüründe ise %95 güvenle $4,80 \pm 0,03$ ppm olarak Hg^{2+} tayin edilmiştir [49].

Susheel K. Mittal ve arkadaşları, La(III) iyonları için PVC temelli disikloheksan-18-taç-6 sensör hazırlamışlardır. Hazırlanan elektrot, nötral taşıyıcı olarak %6 disikloheksan-18-taç-6, %33 PVC ve %61 orto-nitofenil oktileter(o-NPOE) içermektedir. Elektrodun 10^{-6} - 10^{-1} M La(III) konsantrasyonu aralığında doğrusal cevap gösterdiği ve her 10 kat değişim için 19 mV'luk eğime sahip olduğu bulunmuştur. Bu elektrot La(III) iyonlarının EDTA ile potansiyometrik titrasyonlarında indikatör elektrot olarak kullanılmıştır [50].

Nahid Tavakkoli, dibenzopiridin-18-taç-6 temelli Na^+ iyon seçici membran elektrot hazırlamıştır. Bu elektrodun, 10^{-4} - 10^{-1} M konsantrasyon aralığında Na^+ iyonları için $58,5 \pm 0,5$ mV eğime sahip olduğu bulunmuştur. Elektrotun cevap verme süresi 20 s' olarak belirlenmiştir. Elektrotun hazırlanmasında DBF(Dibütilftalat), NPOE(N-feniloktileter), DMS(Dimetilsülfat) plastikleştiricileri kullanılmıştır ve en iyi sonuçlar DMS kullanıldığında bulunmuştur. Elektrot bileşimi %33 PVC, %66 DMS ve %1 DBPY18C6 olarak verilmiştir [51].

Yaptığımız bu çalışmanın amacı ise, makrosiklik bir bileşik olan benzo-15-taç-5-eteri kullanarak iyon seçici bir membran elektrot geliştirmektir.

Çalışmalar şu başlıklar altında yürütülmüştür:

- PVC matriksi ve taç eter kullanarak yapılan membran elektrotun çeşitli iyonlara duyarlı olup olmadığına bakılmış ve potasyum iyonuna duyarlı olduğu tespit edilmiştir.
- Potasyum iyonuna duyarlı olan membran elektrotun, potasyum iyonu derişimine karşı en yüksek eğimin elde edilebileceği optimum şartların en iyi membran bileşimi en uygun membran kalınlığının belirlenmesi ile ilgili çalışmalar yapılmıştır.
- Elektrotun duyarlılığına pH' nın etkisinin olup olmadığı araştırılmıştır.

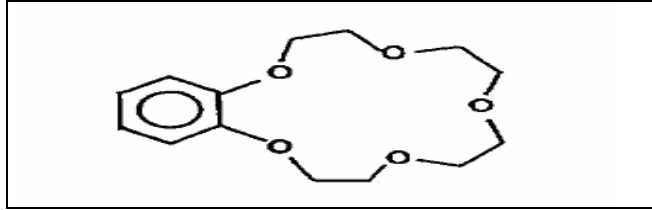
- Ortamda bulunabilecek ve elektrotun kararlı potansiyeller vermesine engel olabilecek girişim yapabilecek iyonlar çalışılmıştır.
- Elektrotun cevap verme süresi ve ömrü incelenmiştir.
- Geliştirilen elektrot kullanarak standart ekleme yöntemi ile portakal suyu, vitamin tabletleri, sofr tuzu ve sentetik numunelerde potasyum iyonu miktar tayini standart ekleme yöntemi ile potansiyometrik olarak gerçekleştirilmiştir.
- Aynı numuneler için, ICP ve AES(Atomik emisyon spektrofotometresi) metotları da kullanılarak potasyum iyonu analizi yapılmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

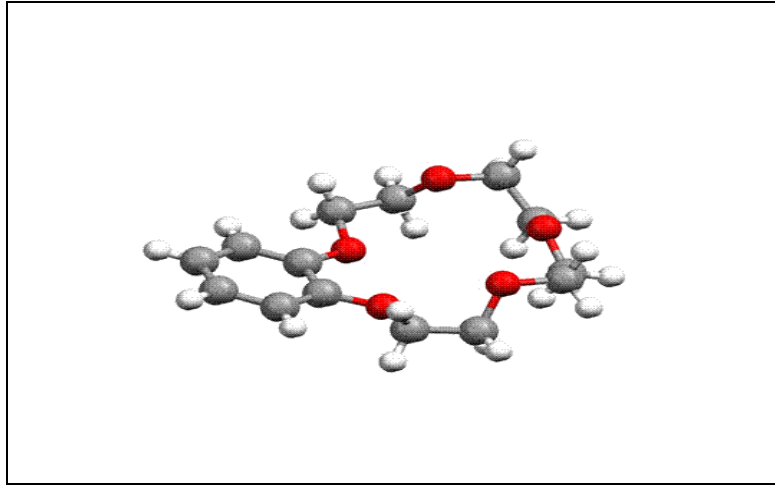
2.1. Taç Eterler (Crown Eterler)

Taç eterler en az dokuz üyeli ve en az üç heteroatomlu makrosiklik bileşiklerdir. Bu bileşiklerle ilgili ilk büyük adım 1967 yılında C.J.Pederson'un yaptığı çalışmalardır. Pederson bu çalışmaları ile 1987 yılında Nobel Kimya ödülünü almıştır.

Crown, taç görünümünde halkalı bir yapıyı anlatır. Bu yapılar isimlendirilirken “taç” kelimesinden önce, varsa halkaya bağlı gruplar belirtilir, sonra sırayla taç yapıdaki toplam üye sayısı ile hidrojen ve karbon dışındaki hetero atom sayısı söylenir ve “eter” kelimesi eklenerek isimlendirme tamamlanır. Şekil 2.1’de örnek olarak Benzo -15- taç-5-eter’in moleküler yapısı verilmiştir.



Şekil 2.1. Benzo -15- taç-5-eter’in çizgisel gösterimi



Şekil 2.2. Benzo -15- taç-5-eter’in moleküler gösterimi

2.1.1. Taç eterlerin kullanımı

Taç eterler, keşiflerinden bu güne kadar, alkali ve toprak alkali metal katyonlarına karşı kompleksleştirici özelliklerinden dolayı büyük ilgi görmüştür [52]. Makrosiklik polieterler, alkali, toprak alkali ve diğer pek çok katyonları tutan boşluklara sahiptir. Taç eterin yapısındaki oksijen ile katyon arasındaki etkileşimler sonucu oluşan kompleksler çok kararlı ve seçicidirler [47]. Bu özelliklerinden dolayı, iyon seçici elektrotların yapımında ve seçici elektrokimyasal tanıma sistemlerinin gelişiminde kullanılmaktadır [53]. Genellikle taç eterler, boşluğuna uygun bir metal iyon ile kompleks oluşturlar [54].

Polimakrosiklik moleküllerin yüksek bağlayıcı yeteneğe sahip olduğu iyi bilinmektedir; bu nedenle, bu tip moleküller ve onların polimerleri metalik katyonların ekstraksiyonu için de kullanılır [55]. Örneğin, dibenzo18-taç-6-eter bir makrosiklik monomerdur ve onun iletken polimer filmleri katyonlara karşı kompleksleştirici özelliğe sahiptir [56].

2.2. Potasyum İyonunun Biyolojik Önemi

Organizma içerisinde alkali metal katyonlar önemli roller üstlenir. Biyolojik aktif taşıma sistemlerinde iyonlar gereklidir. Özellikle K^+ iyonu organizma içinde önemli bir fonksiyona sahiptir ve hücre içi aktivitede bir çok rol üstlenir. Sinir hücrelerinin bilgi aktarımı ve yuvarlak düz kaslarda kasılıp gevşemesi bu aktif taşıma sistemleri ile ilgilidir [57,58]. Bunların yanında bazı enzimler maksimum katalitik aktivite göstermek için potasyum iyonu gibi bir kofaktöre ihtiyaç duymaktadır. Metabolizmanın çalışması sırasında potasyum iyonları Na^+/K^+ pompası değişimine destek olmaktadır. Hücre zarı uyarıldığı zaman geçirgen zar içerisine potasyum iyonunun hızlıca dolmasıyla zar potansiyeli oluşmakta ve hücre poyansiyelini korumaya çalışmaktadır [54,58]. Zaman zaman iskelet kas fonksiyonu aksamaları kronik potasyum iyonu eksikliği olarak tanımlanabilir [59]. Bu değişimler hücre fonksiyonu ve kas hücre zarı geçirgenliğindeki anormallikler ile ilişkilendirilebilir. Ayrıca böbrek yetmezliği (hyperkalemia) hastalarının serumundaki K^+

konsantrasyonu çok önemlidir. Eksikliği kronik rahatsızlıklara ve ölümcül kalp komplikasyonlarına sebep olmaktadır [60]. Potasyum konsantrasyonu insan serumunda 9 mmol L^{-1} üzerinde olduğunda sıkça kalp durmaları da olmaktadır [61]. Bu nedenlerle vücut sıvılarında potasyum iyonu düzeyinin bilinmesi oldukça önemlidir. Literatürde, spektrokimyasal [62-65], sıvı kromatografisi [66,67] ve potansiyometri [68-71] metotlarıyla biyolojik sıvılarda potasyum iyonu tayinleri ile karşılaşılmıştır.

2.3. Potansiyometrik Analiz

İki elektrot ve elektroaktif tür içeren hücrenin potansiyelinin ölçümüne dayanan analitik metotlara potansiyometri veya potansiyometrik metotlar adı verilir. Daha önceleri potansiyometriden, sadece titrimetrik analizlerde dönüm noktası belirlenmesi amacıyla yararlanılırken; daha sonraları bu yöntemle, bir iyon veya moleküle karşı seçicilik gösteren bir elektrodun potansiyeli ölçülerek bu türün aktivitesi dolayısıyla konsantrasyonu tayin edilebilmektedir.

Potansiyometrik yöntemlerde sistem için gerekli olan bileşenler şunlardır:

- Referans elektrot
- İndikatör elektrot
- Potansiyel ölçme cihazı

Referans elektrot, elektrot potansiyeli tam olarak bilinen ve analit çözeltisinin bileşiminden bağımsız olan bir yarı hücredir. Potansiyometrik ölçümlerde referans elektrotlar genellikle anot olarak kullanılırlar. Referans elektrot yapımında genellikle az çözünen üç tuz kullanılmaktadır. Bu tuzlardan oluşan referans elektrotların yapısı daha sonraki bölümlerde ayrıntılı olarak verilecektir.

İndikatör elektrot, analit konsantrasyonundaki değişimlerle potansiyeli değişen elektrotlardır ve deney çözeltisindeki tek bir türün konsantrasyonundaki değişimlere

hızlı ve tekrarlanabilir şekilde cevap verirler. İndikatör elektrotların üç çeşidi bulunur [72];

- Metalik indikatör elektrotlar
- Membran indikatör elektrotlar
- İyon seçici alan etkili transistorler

Bu çalışmada kullanılan elektrot, membran indikatör elektrot olduğundan sadece bu tip elektrotlar hakkında bilgi verilecektir.

2.4. Membran İndikatör Elektrotlar

pH tayini ile ilgili yapılan çalışmalar sonucunda günümüze kadar pek çok katyon ve anyona duyarlı membran elektrotlar geliştirilmiştir.

2.4.1. Membran elektrotların sınıflandırılması

Membran elektrotlar, iyon seçici elektrotlar ve molekül seçici elektrotlar olmak üzere iki ana sınıfa ayrılarak incelenebilirler.

Yapılan çalışmalarda kullanılan elektrot iyon seçici elektrot olduğundan dolayı aşağıda bu tip elektrotlar hakkında bilgi verilmiştir.

İyon-Seçici Elektrotların Potansiyeli

Tek bir iyonun aktifliğine karşı duyarlı elektrotlara “iyon seçici elektrotlar” denir. Elektrotların seçiciliği membran dediğimiz bir zar tarafından sağlanmaktadır. Membran, iki sıvı fazı birbirinden ayıran ve fazlardaki bileşenlerden birisini içinden geçirebilen ince bir tabaka olarak ifade edilebilir.

Membran aktifliğinin tayin edilecek iyon için geçirgen olması, diğer iyonlar için ise geçirgen olmaması gerekmektedir. Bu durumda, membranın iki tarafındaki aktiflik

farkından dolayı bir elektriksel tabaka oluşur ve potansiyel farkının doğmasına sebep olur. Bu fark membran potansiyeli olarak adlandırılır.

$$\Delta Q_M = Q_2 - Q_1$$

dir ve aşağıdaki gibi gösterilir.



Q_1 ve Q_2 iç elektriksel potansiyeli ifade eder. Birbiriyle temas eden dengedeki bir sistemde her bir fazdaki elektrokimyasal potansiyeller birbirine eşittir.

$$\bar{\mu}_{i(1)} = \bar{\mu}_{i(2)} \quad (2.1)$$

Standart kimyasal potansiyel μ_i° , aktiflikleri a_i , yükleri z_i ve iç elektriksel potansiyel Q ile gösterildiğinde ;

$$\mu_{i(1)}^\circ + RT \ln a_{i(1)} + z_i F Q_{(1)} = \mu_{i(2)}^\circ + RT \ln a_{i(2)} + z_i F Q_{(2)} \quad (2.2)$$

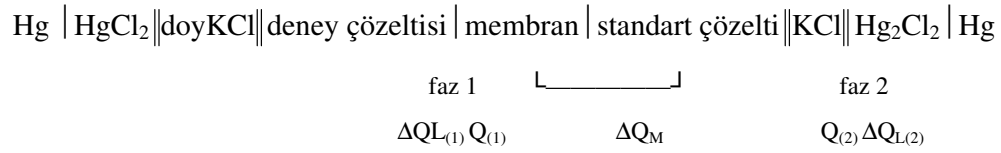
yüzeylerdeki potansiyel farkı ;

$$\Delta Q = Q_{(2)} - Q_{(1)} = \frac{\mu_{i(1)} - \mu_{i(2)}}{z_i F} + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i(1)}{a_i(2)}$$

$$E = \text{sabit} + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i(1)}{a_i(2)} \quad (2.3)$$

Bu eşitlikte $a_{i(1)}$ ve $a_{i(2)}$ membranın her iki yüzeyindeki aktiflikleri gösterir. Potansiyel farkına neden olanda $a_{i(1)}$ ve $a_{i(2)}$ 'nin birbirinden farklı olmasıdır.

E'nin ölçümü ile, bir fazdaki aktivite bilindiği zaman diğer fazdaki iyonun aktivitesi bulunabilir. Fakat bu potansiyel yalnız başına ölçülmeyip, bir referans elektrot yardımı ile ölçülebilir. Örneğin aşağıdaki bir hücreyle ölçüm yapılabilir;



Membran potansiyelinin teorisi

ΔQ_L ile gösterilen potansiyel, sıvı temas yüzeyi veya difüzyon potansiyelini ifade eder.

Difüzyon potansiyeli Nernst-Planck eşitliğinden hesaplanabilir. Yüzeyin sınır bölgesinde $c_i = a_i$ alınıp yerine konveksiyonla göçün olmadığı kabul edilirse

$$J_i = -U_i RT (dc_i / dx) - z_i F U_i c_i (dQ / dx) \quad (2.4)$$

Burada U_i , i türünün mobilitesidir ve

$$U_i = \lambda_i / (|z_i| F^2) \quad (2.5)$$

dir. λ_i eşdeğer iletkenliktir. Yüzeyler arasında net elektrik akımının olmadığı kabul edilerek sıvı temas potansiyeli için eşitlik yeniden düzenlenirse,

$$\Delta Q_L = Q_2 - Q_1 = -\frac{RT}{F} \int_1^2 \frac{t_i}{z_i} d \ln c_i \quad (2.6)$$

Burada t_i , i türünün taşıma sayısıdır. Bu eşitliğin integrali alındığında taşıma sayıları ve derişimler x 'in fonksiyonu olmalıdır. Henderson, yüzeyler arasındaki türlerin

aktifliklerinin derişimlerine eşit $a_i = c_i$ olduğunu kabul ederek eşitliği çözmüştür. x ekseni boyunca derişim gradienti doğrusaldır, d kalınlığında sıvı temas potansiyeli için, $[d=x(d)-x(0)]$,

$$\Delta Q_L = -\frac{RT}{F} \frac{\sum_i z_i U_i [c_i(d) - c_i(0)]}{\sum_i z_i^2 U_i [c_i(d) - c_i(0)]} \ln \frac{\sum_i z_i^2 U_i c_i(d)}{\sum_i z_i^2 U_i c_i(0)} \quad (2.7)$$

Henderson denklemi çok sık olarak sıvı temas potansiyellerinin yaklaşık ölçümü için kullanılır. Burada hata birkaç mV mertebesinde. Eş.2.6'nın daha genel bir çözümü Planck tarafından verilmektedir. Bununla birlikte bu denklemler daha az sıklıkla kullanılır. Çünkü sıvı temas potansiyellerinin değerleri tam olarak bulunamaz. İki durumda da sıvı temas potansiyelleri basitçe hesaplanabilir. İlkinde eğer c_1 ve c_2 derişimlerdeki bir elektrolitin iki çözeltisini bir sıvı teması ayırıyorsa, sıvı temas potansiyeli yüzeyler arasında dağılmış derişimden bağımsızdır ve sıvı temas potansiyeli aşağıdaki eşitlikle bulunur [73].

$$\Delta Q_L = -\frac{RT}{F} \left(\frac{t_+}{z_+} + \frac{t_-}{z_-} \right) \ln \frac{c_2}{c_1} \quad (2.8)$$

Burada $+$ ve $-$ alt indisleri sırasıyla katyon ve anyonu gösterir. İkincisinde, eşit derişimlerde anyon ve katyon içeren, 1 ve 2 elektrolitleri bir sıvı temasla çözeltileri ayırıyorsa Henderson eşitliği aşağıdaki gibi basitleştirilir;

$$\Delta Q_L = \pm \frac{RT}{F} \ln \frac{\Lambda(2)}{\Lambda(1)} \quad (2.9)$$

Burada $\Lambda(1)$ ve $\Lambda(2)$ değerleri verilen derişimlerdeki eşdeğer iletkenlikleridir, $+$ ve $-$ işaretleri katyon ve anyonu ifade eder.

Şüphesiz pratik ölçümlerdeki şartlarda çok nadiren, sıvı temas potansiyelleri doğru olarak ölçülebilir. En iyisi ölçüm süresince şartları sabit tutmak veya değişimi en az

düzeyde tutmak gerekir. Bunun için test edilecek çözeltiye yüksek konsantrasyonda elektrolit ilave edilmelidir.

Diğer bir sınırlayıcı durum, yüklü türlerden birisinin membran sınırından engelleme durumudur. O zaman iyonlar yüksek derişimli çözültiden diğer tarafa geçiş yapacaklardır, bunun sonucunda iki çözelti arasında farklı potansiyel oluşur ve membranın iki sınır tabakasında elektriksel çift tabaka meydana gelir. Mesela X^+ ve Y^- iyonlarından birisi membranın diğer yüzeyine geçerken diğeri geçmez, dengede;

$$\begin{aligned}\bar{\mu}_{X^+}(1) &= \bar{\mu}_{X^+}(2) \\ \bar{\mu}_{Y^-}(1) &= \bar{\mu}_{Y^-}(2)\end{aligned}\tag{2.10}$$

ve sonuç olarak

$$\Delta Q_D = Q_2 Q_1 = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{X^+}(1)}{a_{X^+}(2)} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Y^-}(2)}{a_{Y^-}(1)}\tag{2.11}$$

ΔQ_D Donnan potansiyeli olarak ifade edilir [74]. Membrandaki gözenek büyüklüğünün etkisi ile veya gözenek duvarlarının karşı yükle yüklenmesi ile çeşitli iyonların geçişleri engellenecektir. Bu tip membranlara örnek olarak iyon değıştiriciler verilebilir. Yarı geçirgen membranlar için teori Sollner tarafından gerçekleştirildi [75]. ΔQ_M için sonuç eşitlik, Donnan ve Henderson (Planck) terimlerinin kombinasyonu olarak verilir. İyon seçici membran elektrotların potansiyelleri için eşitlikler bu kavramlar temel alınarak türetilir.

2.5. İyon Seçici Elektrot Çeşitleri

İyon seçici elektrotlar,

- Homojen katı hal membran elektrotlar
- Heterojen katı hal membran elektrotlar
- Sıvı membran elektrotlar

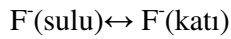
- Cam membran elektrotlar olarak sınıflandırılabilirler.

2.5.1. Homojen katı hal membran elektrotlar

Bu membranlar tek kristalden disk şeklinde kesilerek hazırlanabileceği gibi, iyice toz haline getirilmiş kristal katıların basınç altında sıkıştırılarak disk haline getirilmesiyle de hazırlanabilirler. Bu tür elektrotlarda kristal içindeki boşluklar sayesinde iyon geçişi gerçekleşir. Boşluklara yerleşen hareketli iyon yanındaki diğer iyonun, örgü içinde başka bir boşluğa ilerlemesini sağlar. Büyüklük, şekil ve yük dağılımı bakımından bu boşluklara ancak belirli iyonlar uyar, başka iyonlar bu boşluklarda hareket etmezler.

Tek kristalli membran elektrotlar

Tek kristal membran elektroda en iyi örnek florür elektrottur. Bu elektrot doğal LaF_3 kristalinin membran olarak kullanılmasıyla elde edilmiştir. Bu kristalin iç ve dış yüzeylerinde, katının yüzeyindeki ve çözeltideki F^- iyonları arasında aşağıdaki gibi bir denge kurulur.



Bu elektrotta dolgu çözeltisi 0,1 M NaF içermektedir. Bu nedenle kristalin üst yüzeyinde adsorplanan F^- miktarı sabittir. Elektrodun alt yüzeyine adsorplanan F^- miktarı ise elektrodun daldırıldığı deney çözeltisine bağlı olarak değişir. Bunun yanında F^- iyonları La^{3+} iyonlarından daha küçük ve hareketli olduğu için yük aktarımı kristalde bulunan F^- tarafından gerçekleştirilir [76].

Polikristal ya da karışık kristalli membran elektrotlar

Gümüş halojenürlerin preslenmesi ile hazırlanan membranlardan oluşan elektrotlar sayesinde klorür, bromür ve iyodür iyonlarının seçimli tayinleri yapılabilmektedir.

Ag tuzları, düşük çözünürlüğe sahip olan Ag_2S ile karıştırıldığı zaman düşük iletkenlik, düşük mekanik dayanım ve yüksek fotoelektrik potansiyel oluşması gibi dezavantajların minimuma indiği bulunmuştur. Ag_2S ya da $\text{Ag}_2\text{S} + \text{AgX}$ tuzları karışımından oluşan polikristalin membranlar S^{2-} ve Ag^+ iyonlarının tayini için geliştirilmiştir.

Kristalin membran elektrotlar Ag_2S ' ün PbS , CdS ya da CuS ile homojen karışımlarından da elde edilebilir. Bu elektrotlar sayesinde Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Cu^{2+} katyonlarının tayini yapılabilmektedir.

Katı hal membran elektrotlar, membranın daha çok bir polimerden veya camdan yapılmış elektrot gövdesine tutturulmasıyla elde edilirler.

Katı hal membran elektrotlar genellikle iki şekilde dizayn edilirler.

- 1) İç referans çözelti ve iç referans elektrotlu ISE'lar,
- 2) Katı iç temaslı ISE'lar.

İç referans çözelti ve iç referans elektrotlu ISE'lar

Bu tür ISE'lar klasik katı membran elektrotlar olup; çoğunlukla kullandığımız $\text{pH}_{(\text{cam})}$ ve pM elektrotlardır.

Bu elektrotlarda kullanılan iç referans çözelti genellikle tayin edilecek iyonun 10^{-1} veya 10^{-2} M çözeltisinden hazırlanır. İç referans elektrot olarak da genellikle Ag/AgCl elektrodu kullanılır. Bu elektrodun en önemli özelliği sıcaklık değişimine karşı kararlı olması ve geniş sıcaklık aralığında kullanılabilmesidir.

Katı iç temaslı elektrotlar

Bu tip katı membranların yapımı bazı nedenlerden dolayı zordur. Mesela; üretimi, elektriksel ve katı membranın sıvı yalıtımı zordur. Bunun yanında, ölçüm sırasında

yüksek sıcaklık değişimlerine karşı kararlı sonuçlar vermesi önemli bir avantajıdır. Ayrıca elektrot, dış ve iç yüzeyindeki basınç farklılıklarından da fazla etkilenmez.

Katı membranın iç bölgesindeki katı teması, metal veya grafit tarafından sağlanır. Temas yüzeyinde membranın polarizasyonunu önlemek ve kararlılığını sağlamak için iletken bir tabaka konur.

Bağlantıyı sağlamak için daha çok gümüş tel kullanılır. Elektroaktif maddelerin bileşimindeki çeşitlilik ve ölçümlerin yorumunun karmaşıklığı, temasın çeşidine göre potansiyel kararlılığına etkisi bilinmemektedir [77].

Katı temaslı elektrotlarda poron karbon matrisi kullanılarak hazırlanan elektrotların basınç değişimlerine karşı daha kararlı sonuçlar verdiği tespit edilmiştir.

2.5.2. Heterojen katı hal membran elektrotlar

Bu tip elektrotlar, iyonoforun inert bir matriks içine dağıtılmasıyla elde edilirler. İyonofor olarak toz haline getirilmiş metal tuzları, iyon değiştiriciler ve nötral taşıyıcılar kullanılır. Matriks olarak da silikon kauçuğu, PVC, karbon ya da grafit veya parafin kullanılabilir. Heterojen katı hal membran elektrotlar kullanılan matrikse göre sınıflandırılırlar. Bunlar;

Silikon kauçuklu membranlar

Kurutulup toz haline getirilmiş iyonoforun silikon kauçuğu monomeri içerisinde dağıtılması ve karışımın polimerleştirilmesi ile hazırlanırlar. Bu polimerleşmenin gerçekleşmesi düşük sıcaklık ve uygun bir çarpaz bağlanma reaktifinin kullanılmasına bağlıdır. Çizelge 2.1’de ticari heterojen membran(pungor tipi) elektrotlara, Çizelge 2.2’de ise pungor tipi elektrotların bazı uygulamalarına örnekler verilmiştir.

Çizelge 2.1.Ticari heterojen membran (pungor tipi) elektrotlar

Elektrot	Ölçülebilen pİyon Aralığı	Seçicilik	Sıcaklık Aralığı	Model No	Şartlandırma Çözeltisi ve Bekleme Zamanı
İyodür Seçici	1-7 pI 1-5 pAg 1-5 pCNpH>11)	C10 ⁻¹ M KCl 10 ⁻¹ KBr 1 M K ₂ SO ₄ 1M KNO ₃ 2<pH<12 geçmemeli	5-50 °C	OP-1-711	10 ⁻¹ -10 ⁻³ M KI içinde 1-2 saat
Bromür Seçici	1-6 pBr	C 10 ⁻¹ M KCl 1 M K ₂ SO ₄ 1M KNO ₃ 2<pH<12 geçmemeli	5-50 °C	OP-Br-711	10 ⁻¹ -10 ⁻³ M KBr içinde 1- 2 saat
Klorür Seçici	1-5 pCl	C 1 M K ₂ SO ₄ 1M KNO ₃ 2<pH<12 geçmemeli	5-50 °C	OP-Cl-711	10 ⁻¹ -10 ⁻³ M KCl içinde 1- 2 saat
Sülfür Seçici	1-17 pS	S ²⁻ kons.dan on kat az olmak üzere I ⁻ , Br ⁻ , Cl ⁻ ,NO ₃ ⁻ , SO ₃ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ ve CN ⁻ girişim etkisi göstermez	5-50 °C	OP-S-711	10 ⁻¹ -10 ⁻³ M AgNO ₃ içinde 1-2 saat
Karbon Voltametrik Karbon potansiyometrik	1-5 pO _x (ind) 1-4 pO _x (ind)	———— ————	5-90 °C	OP-VM711 OP-C-711	Distile su içinde 1 saat

Çizelge 2.2. Pungor tipi elektrotların bazı uygulamaları

Klorür Elektrot	Hidroklorürlü organik bazların tayini; Üredeki ve at kanı serumundaki klorür;
İyodür Elektrot	Karışık halojenürlerin titrasyonunda; Macar maden sularındaki iyodür bileşiminde; İyodür-İyodat vasıtasıyla kükürt dioksit tayininde; Gümüşün anodik korozyonunda
Sülfür Elektrot	Karışık halojenürlerin titrasyonunda; Deri için kullanılan tuzlu çözeltideki sülfür bileşiminin tayininde; Sülfat kağıt hamuru üretiminde kullanılan kirli çözeltinin sülfür bileşiminin tayininde

Poli(vinilklorür) matrisli membranlar

Bu membran elektrotlarda en fazla kullanılan madde poli(vinilklorür)'dür. Membran, iyonoforun ve PVC' nin tetrahidrofuran(THF) veya sikloheksanda çözülmesi ile hazırlanır. Bu çözelti düzgün bir yüzeye sahip silindirik bir borunun içine dökülerek çözücünün buharlaşması sağlanır. Bu şekilde 0,1 - 0,5 mm kalınlığında ince membranlar hazırlanır. Burada buharlaşmanın yavaş yapılması ile homojen kalınlıkta ve görüntüde membran elde edilmesi sağlanır. Elektrodun içerisine tayin edilecek iyonun 10^{-1} M çözeltisi doldurulur ve iç referans elektrot olarak da genellikle Ag/AgCl elektrodu kullanılır. Elektrodun dengeye gelmesi için belirli bir süre tayin edilecek çözeltide ya da saf suda veya havada bekletilmesi gerekir.

Bu şekilde hazırlanan membranların sert olmaması ve yüzeyde çatlamanın olmaması için, uygun oranlarda DBF(dibütiftalat), NPOE(nitrofeniloktilen) gibi yumuşatıcılar kullanılır [78].

Membran yapımında kullanılacak olan iyon değiştiricili veya nötral taşıyıcılar aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır:

- 1- Kullanılan aktif materyal tayin edilecek iyonla kuvvetli kompleks oluşturmali.

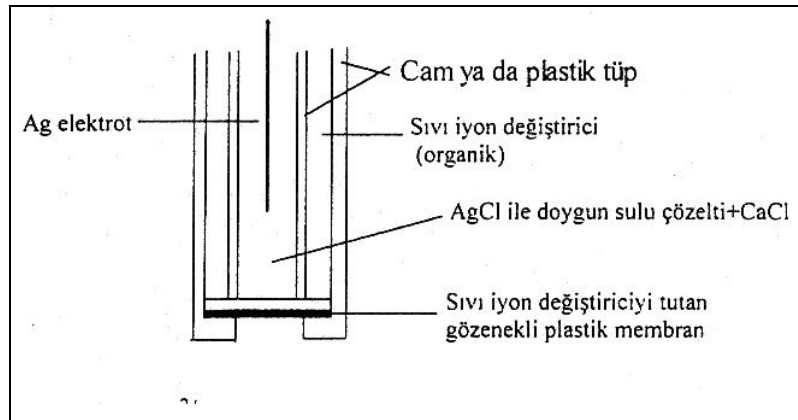
- 2- Ortamda bulunabilecek diğer iyonlarla kuvvetli kompleks oluşturmamalı.
- 3- Suda çözünmemeli, organik çözücünde iyi çözünmeli.
- 4- Toksik olmamalı ve daldırıldığında hücredeki çözelti ile reaksiyon vermemelidir.

Karbon veya grafit matrisli membranlar

Elektrot gövdesine takılmış pasta veya çubuk formunda bulunan grafit veya karbona iyon değiştirici sıvının emdirilmesiyle elde edilirler.

2.5.3. Sıvı membran elektrotlar

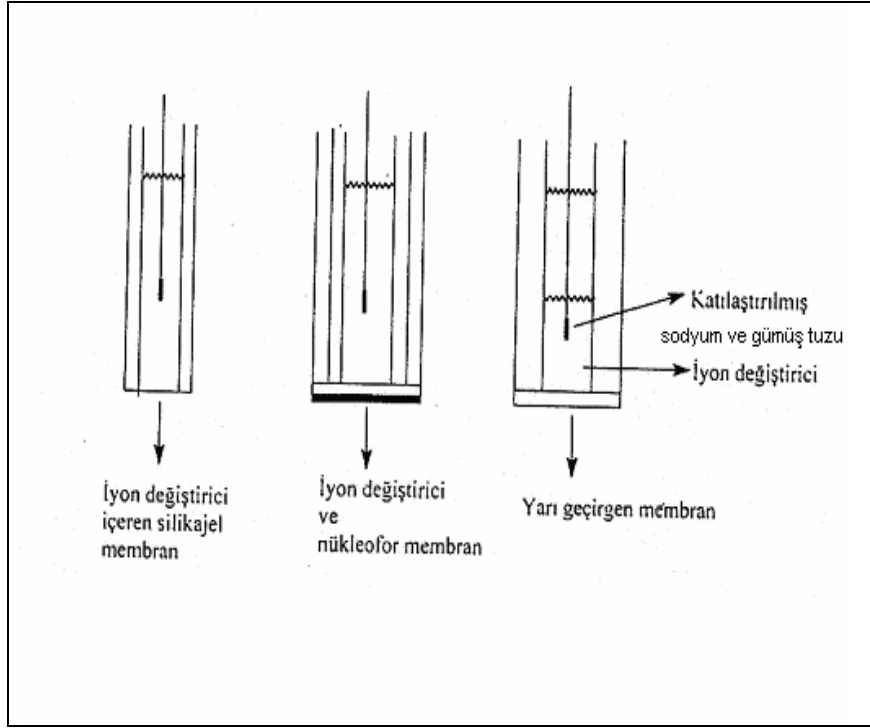
Bu elektrotlar iyon değiştirici veya nötral taşıyıcı bileşiğin suda karışmayan bir organik çözücünde çözülmesiyle hazırlanırlar. Bu çözelti, gözenek çapı yaklaşık 100 nanometre(milimikron) olan bir filtreye emdirilir. Bu filtre elektrot gövdesine tutturulur. İlk sıvı membranlar inört katı destek porözunda tutulan karışmayan sıvı iyon değiştiriciden hazırlanmıştır. Şekil 2.3’de görüldüğü gibi plastik disk iki sulu çözelti arasında bulunan organik tabakanın tutulmasını sağlar.



Şekil 2.3. M^{2+} için bir sıvı membran elektrodun şematik gösterimi

Çift yüklü katyonların aktivitesini ölçmek için kullanılan bu elektrot, sabit konsantrasyonda MCl_2 içeren iç çözelti ve iç referans elektrot olarak $Ag/AgCl$ elektrottan oluşur. Membran ara yüzeyinde sulu fazdaki serbest iyon ile organik

fazdaki iyonik ucundaki iyon arasında iyon değişimi olur. Sıvı membran elektrotları genellikle bu tiptedir (şekil 2.4).



şekil 2.4. Bazı sıvı iyon değiştiricilerin şematik diyagramları

2.5.4. Gaz duyarlı membran proplar

Bu tür proplar, bir referans elektrot içeren tüp, bir spesifik-iyon seçici elektrot ve bir elektrolit çözeltisinden oluşurlar. Bu elektrotlar cevap verme süreleri uzun olmasına rağmen diğeri iyon seçici elektrotlar içerisinde en seçici olanlarıdır. Gaz duyarlı proplar daha çok suda ve başka çözücülerde çözünmüş gazların belirlenmelerinde yaygın olarak kullanılırlar [79]. Çizelge 2.3’de ticari gaz duyarlı propların özellikleri verilmektedir.

Çizelge 2.3. Ticari gaz problemlerin özellikleri

Ticari gaz problemlerin özellikleri			
Deney İyonu	İç Elektrolit	İç İ.S.E	Membran
NH ₃ (teflomembran)	NH ₄ Cl	pH	PTFE
CO ₂	NaHCO ₃	pH	PTFE
NO _x	NaNO ₂	pH	PTFE
SO ₂	K ₂ S ₂ O ₅	pH	Silikon kauçuğu
H ₂ S	Sitrat tamponu	S ²⁻	Silikon kauçuğu

2.6. İyon Seçici Elektrotların Seçicilik Katsayılarının Tayini

A iyonunu ölçmek için kullanılan bir elektrot B iyonununa da duyarlı olabilir. Bu durumda girişim yapan iyonun asıl tayin edilen iyonla karşı elektrodun duyarlılığı tanımlamak amacıyla elektrodun seçicilik katsayısı tayin edilir ve $k_{A,B}^{pot}$ ile gösterilmek üzere aşağıdaki eşitlikle verilir..

$$E_1 = E^0 + \frac{2,303RT}{n_A \cdot F} \log \left(a_A + \sum_B k_{A,B}^{pot} \cdot a_B^{n_A/n_B} \right) \quad (2.12)$$

n_A = A iyonunun yükü (asıl iyon)

n_B = B iyonunun yükü (girişim yapan iyonu)

E^0 = Elektrodun standart potansiyeli

$k_{A,B}^{pot}$ = A iyonunun B iyonuna göre seçicilik katsayısı

E_1 = A ve B bir aradayken ölçülen hücre potansiyeli

A katyon ise eşitlikteki işaret pozitif, A anyon ise negatiftir. Bu eşitlik tüm iyon seçici elektrotlar için geçerlidir.

Seçicilik katsayısının tayininde en çok kullanılan iki metot aşağıda verilmektedir.

Bunlar;

- 1) Farklı çözelti metodu
- 2) Karışık çözelti metodu

2.6.1. Farklı çözelti metodu

Bu metotta yalnızca A iyonu ve yalnızca B iyonu içeren aynı aktiflikteki iki ayrı çözelti hazırlanır ve bu çözeltilerin her birinin potansiyelleri ölçülür (E_A , E_B). Bu iki iyonun aktiflikleri ve yükleri birbirine eşit olduğunda, k_{AB} aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır [80].

$$\log k_{AB} = [(E_A - E_B)/2,303].RT/zF \quad (2.13)$$

Bu metot basittir, ancak elde edilen değerlerin güvenilirliğinin az olması nedeniyle çok fazla tercih edilmez.

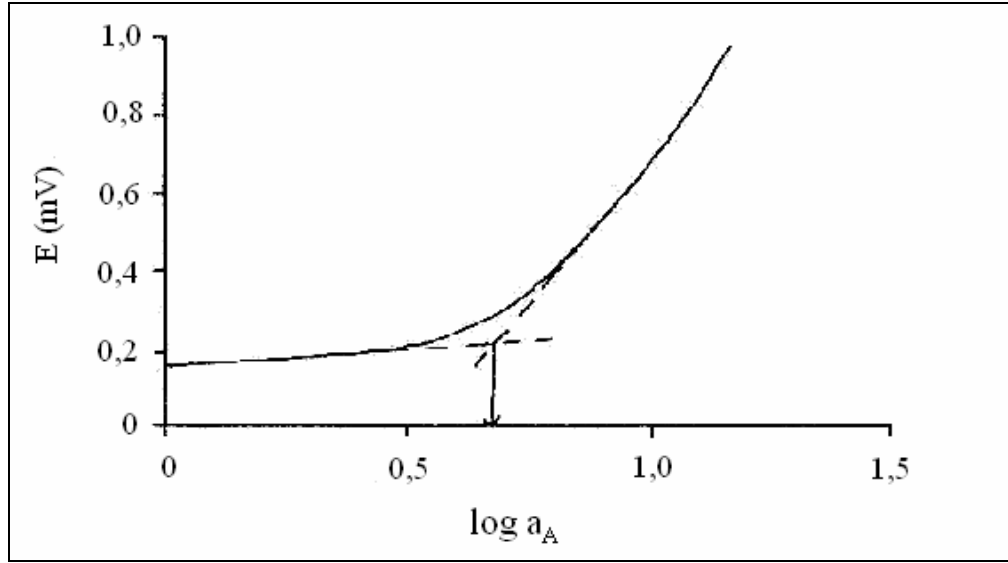
2.6.2. Karışık çözelti metodu

Karışık çözelti metodu ile seçicilik katsayısı iki şekilde tayin edilir.

- 1) Bozucu iyon sabit, analit değişken
- 2) Analit sabit, bozucu iyon değişken

Bozucu iyon sabit, analit değişken

Metodun uygulanması bozucu iyonun sabit aktiflikte tutulup, analitin değişken aktiflikte alınmasıyla sağlanır. Değişik aktiflikte araştırılan iyonun bulunduğu çözeltiler hazırlanır. Bu çözeltilerin hepsinde bozucu iyon aktifliği sabit olacak şekilde bozucu iyon içeren çözeltiden ilave edilir ve potansiyelleri ölçülür. Aktifliğin logaritmasına karşı potansiyeller grafiğe (Şekil 2.5) geçirilerek elde edilen eğrinin lineer bölgesiyle sabit kaldığı bölgenin uzantılarının kesiştiği noktada $a_A = k_{AB} \cdot a_B$ alınabilir [80].



Şekil 2.5. E-log_A grafiği

Analit sabit, bozucu iyon değişken

Çalışmamızda seçicilik katsayısının tayininde bu yöntem kullanılmıştır. A ve B iyonlarının farklı aktifliklerde bulunduğu çözeltilerde elektrot potansiyellerinin ölçümleriyle yapılır.

İyon aktifliği a_A potansiyeli E olan saf primer iyon içeren bir çözeltide ve primer iyon aktifliği a'_A , girişim yapan iyonun aktifliği a'_B potansiyeli E' olan bir seri çözeltilerin potansiyel ölçümüne dayanır [81].

$$E = E^0 \pm \frac{2,303RT}{n_A F} \log a_A$$

$$E' = E^0 \pm \frac{2,303RT}{n_A F} \log \left(a'_A + k_{A,B}^{\text{pot}} a_B^{n_A/n_B} \right)$$

Katyonlar için ;

$$\left\{ \text{anti log} \left[(E - E') n_A F / 2,303RT \right] \right\}^{-1} a_A - a'_A = k_{A,B}^{\text{pot}} a_B^{n_A/n_B} \quad (2.14)$$

Anyonlar için ;

$$\left\{ \text{anti log} \left[(E - E^1) n_A F / 2,303RT \right] \right\} a_A - a_A^1 = k_{A,B}^{\text{pot}} a_B^{n_A/n_B} \quad (2.15)$$

Bu metotta primer iyonu aktifliği sabit tutulur. Eş.2.14 ve Eş.2.15'in sol tarafları a_B^1 'ye karşı grafiğe geçirilirse doğrunun eğiminden $k_{A,B}^{\text{pot}}$ tayin edilir. Eş.2.13 ve Eş.2.14 $k_{A,B}^{\text{pot}}$ 'nin büyük değerleri için kullanılır. Girişim yapan iyonun elektrot potansiyelindeki değişimi çok küçük ise yani $k_{A,B}^{\text{pot}}$ değeri çok küçük olduğunda, girişim yapan iyonun yüksek aktivitedeki çözeltisi ilave edilir. Bu durumda eşitlik şöyle olur :

$$E = E^0 \pm \frac{2,303RT}{n_A F} \log(a_A + k_{A,B}^{\text{pot}} a_B^{n_A/n_B})$$

$$E^1 = E^0 \pm \frac{2,303RT}{n_A F} \log(a_A^1 + k_{A,B}^{\text{pot}} a_B^{n_A/n_B})$$

İki eşitlik birleştirildiğinde ;

Katyonlar için ;

$$\left\{ \text{anti log} \left[(E - E^1) n_A F / 2,303RT \right] \right\} a_A^1 - a_A = k_{A,B}^{\text{pot}} \left\{ a_B - \left\{ \text{anti log} \left[(E - E^1) n_A F / 2,303RT \right] \right\} a_B^1 \right\} \quad (2.16)$$

Anyonlar için ;

$$a_A^1 - \left\{ \text{anti log} \left[(E - E^1) n_A F / 2,303RT \right] \right\} a_A = k_{A,B}^{\text{pot}} \left\{ \left\{ \text{anti log} \left[(E - E^1) n_A F / 2,303RT \right] \right\} a_B - a_B^1 \right\} \quad (2.17)$$

Eş.2.16 ve Eş.2.17'nin sağ tarafları sol tarafa karşılık grafiğe geçirildiğine doğrunun eğiminden $k_{A,B}^{\text{pot}}$ hesaplanabilir. Bu metot bütün durumlar için kullanılır. Fakat

olumsuz tarafı seçiciliğinin daha önceden bilinmesini gerektirir. Üslü terimlerden dolayı, iki büyük sayı arasındaki küçük farklılıkların olması halinde tam doğru sonucu bulmak zor olur. Bu nedenle metot basitleştirilmiştir [82].

2.7. Cevap Verme Süresi

Cevap verme süresi iyon seçici elektrotların önemli özelliklerinden biridir. IUPAC'a göre cevap verme süresi, ISE ve bir referans elektrodun analit çözeltisiyle temas ettirildiği an ile son denge potansiyeli değerinde 1 mV değişimin meydana geldiği an arasında geçen süredir [83].

Cevap zamanını etkileyen faktörler şu şekilde sıralanabilir;

Membran Tipi: Cam ve katı membranlar, sıvı membranlar veya gaz duyarlı problardan daha kısa sürede cevap verme meyilindedir.

Konsantrasyondaki Değişimin Büyüklüğü: Bir elektrodun küçük konsantrasyon değişimine, büyük konsantrasyon değişiminden daha uzun sürede cevap verdiği belirlenmiştir.

Deney Çözeltisinin Toplam Hacmi ve Karıştırma Hızı: Genellikle küçük hacimler ve hızlı karıştırma cevap süresini kısaltacaktır.

Konsantrasyonu Değiştirme Şekli: Elektrot, farklı konsantrasyonlarda, aynı iyonu içeren bir çözeltiden çıkarılıp diğerine daldırıldığında hızlı bir şekilde cevap verir. Bunun nedeni çözeltinin homojen olması yani konsantrasyonun çözeltinin her tarafında aynı olmasıdır. Diğer taraftan, elektrot bir çözeltiliye daldırılır ve çözelti yavaş yavaş çözücü ilavesi ile seyreltilirse, cevap verme süresi daha uzun olacaktır.

Bozucu İyonlar: Girişim yapan iyonların varlığı cevap verme süresini artırır.

Sıcaklık: Genellikle sıcaklık arttıkça cevap verme süresi kısalmır.

Katı hal membran elektrotlar tüm iyon seçici elektrotlar içinde en hızlı cevap verme süresine sahip elektrotlardır. İyi karıştırılan, küçük hacimli çözeltilerde cevap verme süresi saniyeler mertebesinde dir.

İyon değiştiricili ve nötral taşıyıcılı katı ve sıvı membranlı elektrotlarda ise genellikle 30 saniye ve buna yakın süreler cevap verme süresi olarak kabul edilir.

2.8. Kararlılık ve Elektrot Ömrü

ISE içinde en kararlı olan elektrotlar, katı hal membran elektrotlardır. Katı hal membran elektrotların kararlılığına etki eden iki önemli faktör vardır. Bunlar;

*Elektrot sürekli olarak bozucu iyon içeren çözeltilerde kullanılıyorsa membran yüzeyinde bir film tabakası oluşacaktır. Bu durum cevap verme süresini uzatır, kararlılığı etkiler.

*Elektrot sürekli olarak ve özellikle seyreltik çözeltilerde kullanıldığında membranın bazı kısımlarında çözünmeler meydana gelebilir. Bu çözünmeler elektrot yüzeyinde oyuklar oluşturacaktır.

Bu problemleri çözmek için membran yüzeyini zımparalamak gerekmektedir. Bu işlem taze ve düzgün bir yüzey oluşmasını sağlar.

Katı hal membran elektrotlar 2-3 yıl güzel sonuçlar verir. Ancak membranla reaksiyona giren maddelerle çalışılıyorsa, bu ömür hızla düşer.

İyon değiştiricili ve nötral taşıyıcılı sıvı ve katı membranlı elektrotların kararlılığının ve ömrünün katı hal elektrotlara oranla daha az olmasına pek çok faktör etki eder:

-Derişik çözeltilerde membran doygun hale geleceğinden elektrot yüzeyinden fazla iyonların dışarı difüzlenmesi uzun süre alır ve elektrot kullanılmaz hale gelir.

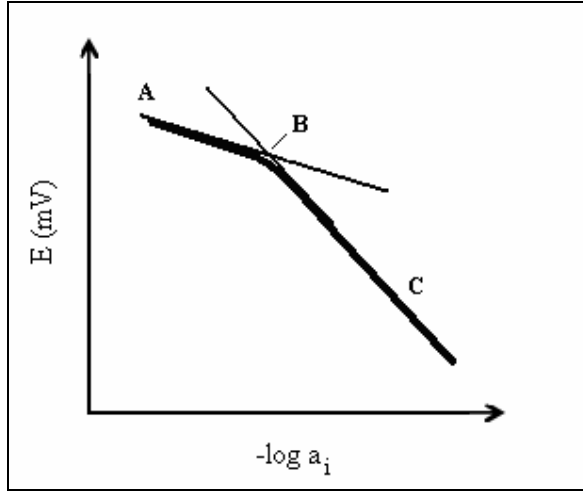
-Elektrot kuvvetli bozucu etki yapan iyonlara sürekli temas halinde kalırsa membrandaki seçici olduğu iyonların yerine bu iyonlar geçer ve bozucu iyonlara duyarlı bir ISE haline gelir.

Bozucu iyonlar aynı zamanda membranın iç kısmına da difüzlenir ve elektrotta etkili bir kaymaya neden olur.

Bu membranlarda yer alan aktif maddelerinde bir çözünürlüğü vardır ve ölçüm yapıldıkça bu maddeler yavaş yavaş çözelti ortamına geçecektir. Bu tür elektrotların membranlarındaki çözünme katı hal elektrotlara göre daha fazladır ve bu nedenle bu elektrotların ömrü daha kısadır.

2.9. Tayin Sınırı

Tayin sınırı, iyonların aktifliklerinin $-\log$ değerlerine karşılık ölçülen potansiyel değerleri grafiğe geçirilerek belirlenir(Şekil 2.6).



Şekil 2.6. İ iyonunu seçici elektrot için tipik kalibrasyon grafiği

IUPAC'a göre tayin sınırı şöyle belirlenir; 'En düşük tayin sınırı A noktasından sonraki eğrinin uzantısı ile C noktasından önceki eğrinin uzantılarının kesişim noktası olan B noktasına karşılık gelen derişimdir.

Tayin sınırına etki eden birçok faktör vardır. En iyi yol analiz süresince eğrinin değişmediği yani kalibrasyon şartlarının sabit tutulduğu durumdur.

2.10. İyon-Seçici Elektrotlarla Yapılan Ölçüm Teknikleri

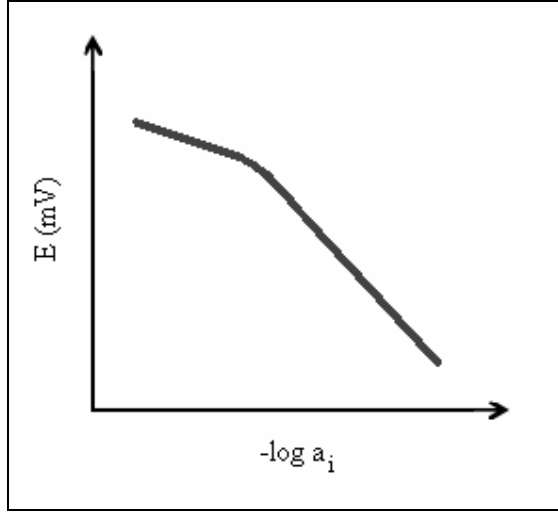
Membran elektrotlar genel olarak iyon ve molekül olmak üzere çeşitli türlere karşı duyarlı olan elektrotlardır. Dolayısıyla söz konusu türlerin kantitatif tayininde son yıllarda oldukça fazla kullanım bulmuştur.

Herbir analiz durumuna göre doğruluk ve kesinlik derecesine bağlı olarak, numunelerin bileşimine ve yapısına uygun olarak ISE'lerle birçok ölçüm teknikleri geliştirilmiştir. Yaygın olarak kullanılanları şunlardır;

- 1.Kalibrasyon metodu,
- 2.Standart ekleme ve çıkarma metodu
- 3.Potansiyometrik titrasyon

2.10.1. Kalibrasyon metodu

Bu tekniğin esas kalibrasyon grafiğinin çizimine dayanır. Farklı aktifliklerdeki standart çözeltilere karşılık elektrot potansiyelleri grafiğe geçirilerek kalibrasyon grafiği hazırlanır. Ön ölçümleri tamamlanan analiz edilecek numuneye elektrotlar doğrudan daldırılır ve hücre denge potansiyeli ölçülür. Bu potansiyele karşılık gelen aktiflik veya potansiyel grafikten okunarak bulunur. Bu şekilde bir saat içinde 30-40 numune analiz yapılabilir. Daha fazla olan numuneler için tekrar kalibrasyon grafiği çizilmelidir.



Şekil 2.7. İ iyonunun kalibrasyon grafiği

2.10.2. Standart ekleme veya çıkarma metotları

Bu yöntemin esası ise; örneğe reaktif ilavesi ile hücre potansiyelindeki değişiminin ölçülmesini kapsar. Spesifik iyonun standart çözeltisinin ilave edildiği tekniğe standart ekleme, iyonun bir kısmının ortamdaki alınması tekniğine de standart çıkarma metodu denir. Standart ekleme metodunda, ekleme yapılmadan önce ve ekleme yapıldıktan sonra ki denge potansiyelleri kaydedilerek numunenin başlangıç derişimi şu şekilde hesaplanabilir;

$$[X]_A = \frac{[X]_B}{10^{\Delta E / S} [1 + (V_A / V_B) - (V_A / V_B)]} \quad (2.18)$$

Burada;

$[X]_A$ = Numunenin başlangıç derişimi

$[X]_B$ = Standartın derişimi(ilave edilen)

V_A = Numunenin hacmi

V_B = Eklenen standardın hacmi

ΔE = Hücre potansiyelindeki değişim

S = Kalibrasyon eğrisinin eğimi

Burada seyrelme problemlerini ortadan kaldırmak için derişik standart ilavesi yapılır. Ardından seyrelme problemleri ihmal edilerek denklem basitleştirilir.

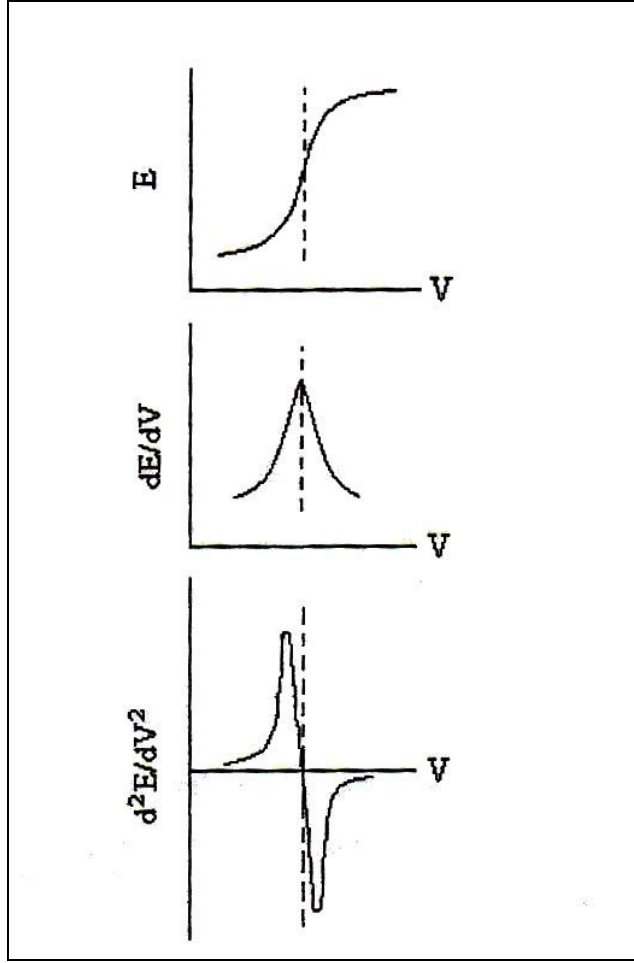
$$[X]_A = [X]_B \cdot \frac{V_B}{V_A \cdot (10^{\Delta E/S} - 1)} \quad (2.19)$$

2.10.3. Potansiyometrik titrasyon

Bu yöntemin esası, her titrant eklenmesinden sonra ölçülen potansiyel değerinin eklenen titrant hacmine karşı grafiğe geçirilmesine dayanır. S şeklinde olan eğrinin dönüm noktası, eğrinin eğiminin en büyük olduğu noktadır. Bu yöntemle doğru ve kesin sonuçlar elde edilir ve sürekli olarak bir potansiyel değişmesi ölçüldüğünden sıvı temas potansiyelinin ve aktiflik katsayısının ölçümlere etkisinin dikkate alınması gerekmez. Titrasyon eğrisinde eşdeğerlik noktasını doğru olarak tayin etmek için eğrinin birinci ve ikinci türevleri alınarak doğru sonuç bulunur. Titrasyon eğrisinin birinci türevi ölçülen (n+1)'inci ve n'inci E ve V ölçümlerinden;

$$\frac{\Delta E}{\Delta V} = \frac{E_{n+1} - E_n}{V_{n+1} - V_n} \quad (2.20)$$

formülüne göre hesaplanır. İkinci türevde, birinci türev eğrisinden yararlanılarak bulunur. Titrasyon eşdeğerlik noktası, birinci türevde maksimum değerde, ikinci türevde ise sıfır değerindeki noktadır.



Şekil 2.8. Potansiyometrik titrasyon eğrisi ile bunun birinci ve ikinci türev eğrileri

2.11. Referans Elektrotlar

Bir elektrokimyasal hücrede ISE'dan yarı hücre potansiyelini tam yansıtması için diğer yarı hücre potansiyelinin sabit olması gerekir. İkinci yarı hücre potansiyelini veren elektrotları referans elektrotlar olarak isimlendiriyoruz. Bir referans elektrot hazırlanırken gözönünde bulundurulması gereken önemli noktalar şunlardır;

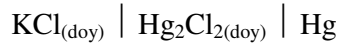
- a) Küçük akım geçmesi ile elektrot potansiyeli değişmemeli,
- b) Tersinir davranmalı,
- c) Potansiyelin sıcaklıkla değişme katsayısı küçük olmalı,
- d) Gerilimi zamanla değişmemeli,

- e) Elektrotun içerisindeki kimyasal bileşenler kararlı olmalı ve örnekteki türlerle reaksiyon vermemelidir,
- f) Kullanışlı ve ucuz olmalıdır.

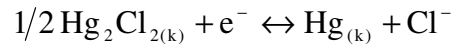
Bu niteliklerin çoğuna sahip olmayan standart hidrojen elektrotunun (SHE) referans elektrot olarak kullanılması uygulamada güçlükler çıkarır. Bu yüzden Hg, Ag gibi bir metal ile o metalin az çözünen tuzları olarak civa(I)klorür ve civa(I)sülfat tuzları kullanılarak referans elektrotlar hazırlanır.

2.11.1. Doygun kalomel elektrot

Doygun kalomel elektrotlar referans elektrotlar içerisinde yaygın olarak kullanılırlar ve yarı hücre şeması şöyle gösterilir:



Yarı hücre reaksiyonu,

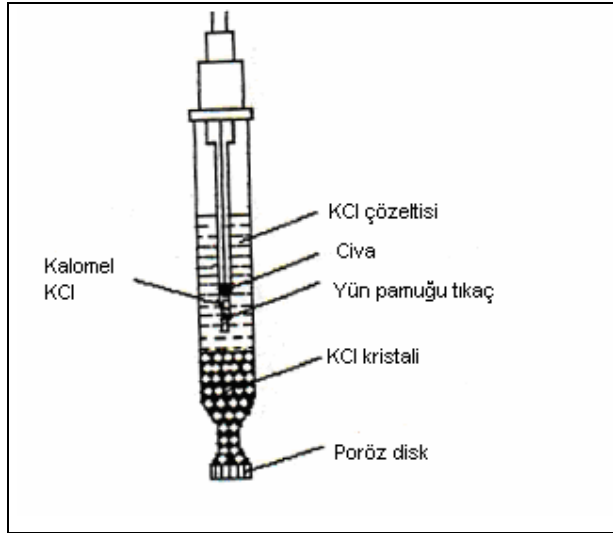


olup, bu yarı hücre reaksiyonunun potansiyeli

$$E = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}}^0 - \frac{RT}{F} \log a_{\text{Cl}^-} \quad (2.21)$$

eşitliği ile verilir. Kalomel elektrotun standart potansiyeli $E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}}^0 = +0,268\text{V}$. Yukarıdaki Nernst eşitliğinden görüldüğü gibi kalomel elektrotunun potansiyeli, Cl^- iyonunun aktifliğine bağlıdır. İçinde doymuş KCl çözeltisinin kullanıldığı kalomel elektrotun 25°C 'deki potansiyeli $+0,244\text{ V}$ 'dur. KCl derişimi $0,1\text{ M}$ olduğunda 25°C 'deki gerilim $+0,280\text{ V}$ olur. Elektrot Şekil 2.9'de görüldüğü gibi civa-civa(I)klorür ve serbest Cl iyonları sağlayan KCl den ibarettir. Köprü çözeltisi olarak

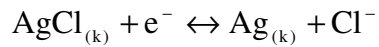
KCl kullanılır ve iki fonksiyonu vardır. Birinci rolü yün pamuğundan yapılan tıkaçın kurumasına engel olması ikinci rolü ise indikatör yarı hücre ile referans arasındaki bağıntıyı sağlamaktır. Sıvı temasları sağlamak için seramik materyal kullanılır.



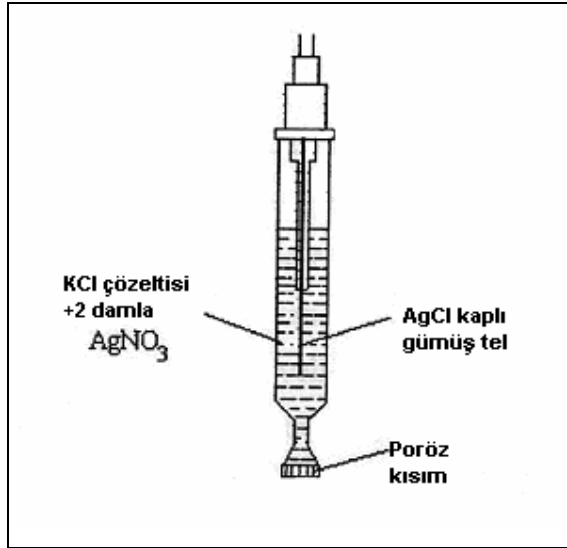
Şekil 2.9. Kalomel elektrot

2.11.2. Gümüş/gümüş klorür elektrot

Gümüş-gümüş klorür elektrodu yaygın olarak kullanılan bir başka referans elektrotudur. Bir gümüş telin elektrolitik yoldan AgCl ile kaplandıktan sonra Cl⁻ iyonu içeren bir çözeltiye daldırılması(Şekil 2.10) ile elde edilen bu elektrota ait yarı hücre reaksiyonu,



yine kalomel elektrotta olduğu gibi elektrot potansiyeli Cl⁻ iyonu derişimine bağılı olarak değışir. 25 °C'de SHE karşı doymuş Cl⁻ çözeltisinde potansiyeli +0.222V'dur. Ag/AgCl elektrodu pH elektrotlarının iç referans elektrodu ve bir çok iyon seçici elektrotlarda ticari olarak kullanılır. Bu elektrotların olumlu tarafları, kazara kırıldığında ortama toksik maddeler bırakmamasıdır. Oysa civa ve talyum elektrotları kırıldıklarında ortama toksik maddeler saçarlar.



Şekil 2.10. Ag/AgCl elektrodu

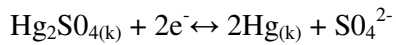
2.11.3. Civa-civa(I) sülfat elektrodu

Hg/Hg₂SO₄ elektrodu, Cl⁻ iyonunun olması istenmediği durumlarda oldukça fazla kullanılır. Civa(I) sülfat kolaylıkla hidroliz olur ve sarı renkte bazik bir tuz oluşur. Ancak normal sıcaklıkta bu reaksiyonunu elektrot potansiyeline olan etkisi açık değildir. Bu elektrotla ilgili bilgiler Ives ve Smith (1961) tarafından derlenmiştir[1].

Elektrot kalomel elektroda benzer şekilde yapılır. Elektrot, sülfat iyonları, çözelti ve doymuş civa sülfat ile temas halinde olan civa sülfat tabakası ile kaplı civa havuzundan oluşmaktadır. Bu elektrodun yarı hücresi;



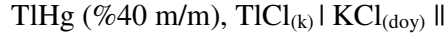
ve elektrot reaksiyonu;



Bu elektrodun SHE'a göre 22 °C'deki potansiyeli +0,412 V'dur.

2.11.4. Talyum amalgam/talyum klorür elektrodu

Bu elektrot aşağıdaki yarı hücre ile gösterilebilir:



Bu elektrotlar ‘Talamit’ elektrodu olarak isimlendirilir. Bu elektrodun olumlu tarafları, termal değişimlerden oldukça az etkilenmesi ve sıcaklık değişimlerinden sonra hızlıca dengeye gelmesidir. Köprü çözeltisinde eser miktarda bulunan oksijene duyarlıdır. Elektrot 0-135 °C aralığında kullanılabilir. Elektrodun standart potansiyeli, pH = 6,865 standart fosfat içerisinde sıvı temas potansiyeli dahil 25 °C' de -0,576 V'dur. Bu elektrodun olumsuz tarafı ise elektrot kırıldığı zaman etrafa saçılan talyum ve talyum amalgamı oldukça tehlikelidir. Çünkü çok aşırı derecede toksik etki gösteren maddelerdir (civa bileşenlerinden çok daha yüksek).

Bütün referans elektrotlarının susuz ve sulu ortamlarda kullanımı ile ilgili çalışmalar Matlock (1961) tarafından derlenmiştir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1. Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada, potansiyel, pH ve sıcaklık değerlerini aynı anda okuyabilen “JENWAY 3040 Ion Analyser cihazı” ile “Chiltern H 531” marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanıldı.

Ayrıca numune analizleri için, geliştirilen potansiyometrik sistemin yanı sıra Philips PU 9285 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ve Perkin Elmer Optima 5300 DV model ICP-OES cihazları da kullanıldı.

3.2. Kullanılan Reaktifler

Çalışmalarda kullanılan tüm reaktifler analitik saflıktadır. Çözeltileri saf su kullanılarak hazırlanmıştır.

1 M KCl çözeltisi: 3,72g KCl (Merck) saf suda çözülerek hacmi 100 ml’ye tamamlandı.

0,1M NaNO₃ çözeltisi: 4,25 g NaNO₃ (Merck) saf suda çözülerek hacmi 500 ml’ye tamamlandı.

0,1M NaOH çözeltisi: 1 g NaOH (Merck) saf suda çözülerek hacmi 25 ml’ye tamamlandı.

0,1M HCl çözeltisi: 12 M HCl(%37, d= 1,19 kg/L) (Merck) çözeltisinden 2 mL alınıp, saf su ile 250 mL’ye tamamlandı.

0,1M Mn⁺² çözeltisi: 0,495 g MnCl₂.4H₂O (Baker) saf suda çözülerek hacmi 25 ml’ye tamamlandı.

0,1M Zn⁺² çözeltisi: 0,340 g ZnCl₂ (Merck) saf suda çözülerek hacmi 25 ml’ye tamamlandı.

0,1M Cu⁺² çözeltisi: 0,335 g CuCl₂ (BDH) saf suda çözülerek hacmi 25 ml’ye tamamlandı.

0,1M Co⁺² çözeltisi: 0,594 g CoCl₂ .6H₂O (Carlo-Erba) saf suda çözülerek hacmi 25 ml'ye tamamlandı.

0,1M Fe⁺² çözeltisi: 0,497 g FeCl₂ .4H₂O (Merck) saf suda çözülerek hacmi 25 ml'ye tamamlandı.

0,1M Ni⁺² çözeltisi: 0,594 g NiCl₂ .6H₂O (Carlo Erba) saf suda çözülerek hacmi 25 ml'ye tamamlandı.

0,1M I⁻ çözeltisi: 0,375 g NaI (Yerli) saf suda çözülerek hacmi 25 ml'ye tamamlandı.

0,1M F⁻ çözeltisi: 0,10 g NaF (Riedel) saf suda çözülerek hacmi 25 ml'ye tamamlandı.

0,1M CO₃⁻² çözeltisi: 0,264 g Na₂CO₃ (Atabey) saf suda çözülerek hacmi 25 ml'ye tamamlandı.

0,1M NH₄⁺ çözeltisi: 0,98 g FeNH₄(SO₄)₂ (Riedel) saf suda çözülerek hacmi 25 ml'ye tamamlandı.

0,1M NO₂⁻ çözeltisi: 0,172 g NaNO₂ (Merck) saf suda çözülerek hacmi 25 ml'ye tamamlandı.

0,1M Br⁻ çözeltisi: 0,257 g NaBr (Baker) saf suda çözülerek hacmi 25 ml'ye tamamlandı.

0,1M SO₄⁻² çözeltisi: 0,355 g Na₂SO₄ (Merck) saf suda çözülerek hacmi 25 ml'ye tamamlandı.

0,1M S⁻² çözeltisi: 0,195 g Na₂S (Merck) saf suda çözülerek hacmi 25 ml'ye tamamlandı.

Benzo-15-taç-5 eteri : İ.T.Ü.Fen Edeb. Fak. Kimya Bölümünde Prof. Dr. Ahmet Gül'ün laboratuvarında sentezlendi. Membran elektrot yapımında iyonofor olarak kullanıldı. İstenilen miktarda tartılarak THF'de çözüldü.

Poli-vinil klorür(PVC):(Fluka) Membran yapımında İnert madde olarak THF'de çözülerek kullanıldı.

Orto-nitro-fenil fenileter (ONPPE): (Fluka) Membran yapımında plastikleştirici olarak THF'de çözülerek kullanıldı.

THF(Tetrahidrofuran): (Merck) Membran yapımında çözücü olarak kullanıldı.

3.3. Çalışmada Kullanılan Elektrotlar

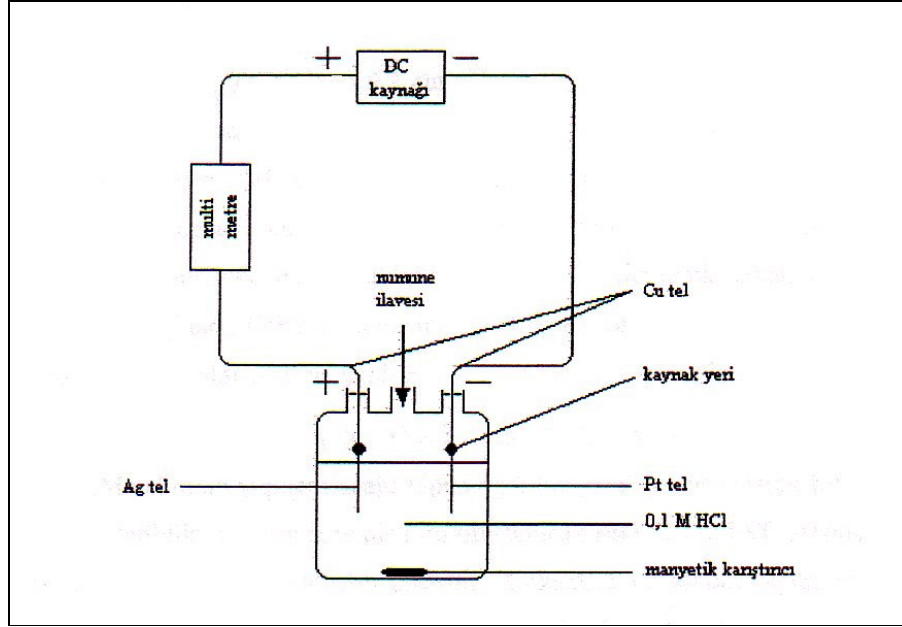
Deneysel çalışmalarda, Ag/AgCl iç ve dış referans elektrotlarla çalışma elektrotu olarak iyon seçici membran elektrotlar kullanıldı.

3.3.1. Referans elektrotlar

Hazırladığımız PVC membran elektrotlarla yapılan potansiyel ölçümlerinde ‘924036 Orion çift temaslı Ag/AgCl’ ticari elektrotu dış referans elektrot, yine laboratuarda hazırladığımız Ag/AgCl elektrotu ise iç referans elektrot olarak kullanıldı.

Ag/AgCl iç referans elektrotunun hazırlanışı

- Saf gümüş tel derişik amonyak çözeltisinde temizlenip saf su ile yıkandıktan sonra üzerindeki oksit tabaka temizlenene kadar (genellikle 1 dakika) %50 nitrik asit çözeltisinde bekletildi ve tekrar yıkandı.
- Temizlenen gümüş tel anot, Pt tel katot olarak bağlanarak 0,1 M HCl çözeltisine daldırıldı.
- Elektrotlar arasına yaklaşık 30 dakika kadar $0,5-10 \text{ mA cm}^{-2}$ (genellikle 5 mA cm^{-2} civarında) akım yoğunluğu uygulanarak elektroliz işlemi ile gümüş telin üzeri AgCl ile kaplandı. Bu şekilde hazırlanan Ag/AgCl elektrotu saf su ile yıkandıktan sonra 0,1 M KCl çözeltisinde bekletildi.
- Hazırlanan Ag/AgCl elektrotu, potansiyel ölçümlerinde iç referans çözeltisine daldırılarak kullanıldı. Ölçümlerden sonra temizlenen elektrot 0,1 M KCl çözeltisinde bekletildi.



Şekil 3.1. Ag/AgCl referans elektrodunun hazırlandığı elektroliz şeması

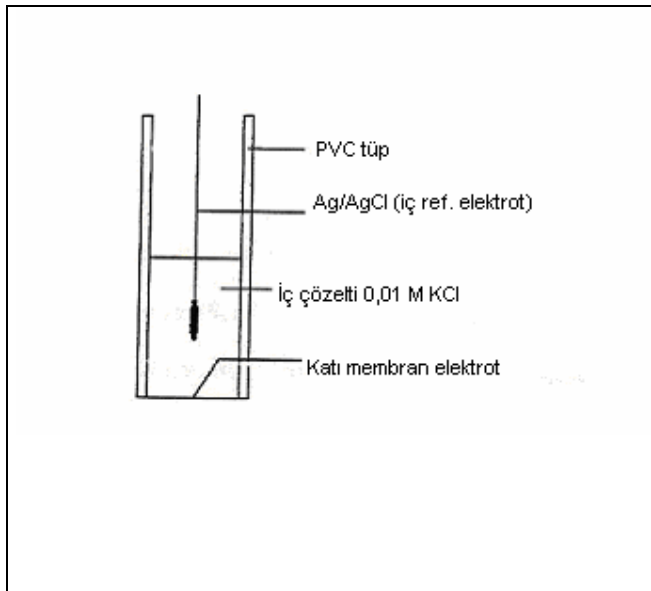
3.3.2. Çalışma elektrotu (ISE: İyon Seçici Elektrot)

PVC'li membran elektrotların hazırlanması

Membran elektrotların yapımında aktif maddenin yanı sıra inert bir dolgu maddesi ile membran yüzeylerinde çatlamların olmaması için uygun oranlarda yumuşatıcı özelliğe sahip bir yumuşatıcı kullanılır. Ancak bazı iyon değiştiricilerin yüksek oranda kullanılması halinde de çatlamlar engellenebilmektedir.

Bu çalışmada da dolgu maddesi olarak Polivinilklorür (PVC), aktif madde olarak Benzo-15-crown-5 eteri (B15C5) ve yumuşatıcı olarak Orto nitrofenil fenil eter (ONPPE) kullanıldı. Bu üç temel maddenin oranları değiştirilerek çok sayıda membran elektrot hazırlandı ve en uygun membran bileşimi, K^+ derişimine bağlı potansiyel ölçümleri ile belirlendi. Elektrotlar hazırlanırken aşağıdaki yol izlendi; -0,084 g PVC, 3,4 cm yarıçaplı bir beherde 5 mL kadar tetrahidrofuran (THF) ile çözüldü. Üzerine 0,012 g aktif madde (taç eter) ilave edildi ve karışım, aktif madde tamamen çözünene kadar karıştırıldı.

- Yumuşatıcı olarak sıvı ONPPE'den 0,186 ml ilave edildi ve çözelti homojen olana kadar tekrar karıştırıldı. Karışım, oda sıcaklığında bir gün beklemeye bırakıldı.
- Çözücünün uzaklaşmasıyla beherin dibinde ince film halinde oluşan membran, teflon bir pens ile dikkatlice çıkartıldı ve yapıştırılacağı PVC tüplerin (1cm çaplı) çaplarına uyacak büyüklükte kesildi.
- Yapıştırma işlemi için önce 2 ml THF içerisinde 0,1 g PVC çözüldü, tüpün membran yapıştırılacak ucu bu çözeltiye daldırılarak PVC yumuşayana kadar bir iki dakika bekletildi. Sonra tüpün ağzına ince bir tabaka oluşturacak şekilde toz PVC serpildi.
- Tüp, tekrar PVC çözeltisine daldırılıp çıkartıldı, çözücü uzaklaşana kadar bir iki dakika beklendi ve tüpün ucuna, kesilmiş membran dikkatle yerleştirilerek yapışması sağlandı.
- Yaklaşık bir gün sonra tamamen yapışan membranın kenarındaki fazlalıklar dikkatle kesildikten sonra tüpün içi 0,01 M KCl çözeltisi ile dolduruldu.
- Elektrot, dengeye gelmesi için 24 saat havada beklemeye bırakıldı.
- Elektrot kullanılacağı zaman iç referans elektrot olarak hazırlanan Ag/AgCl elektrotu Şekil 3.2'de görüldüğü gibi tüp içine yerleştirilerek kullanıldı.



Şekil 3.2. Potasyuma duyarlı katı membran elektrotun şematik gösterimi

Membran elektrotların kalibrasyonu (membran elektrodun performansının belirlenmesi)

Aynı şartlarda ve aynı oranlarda hazırlansa dahi elektrotların performansları, farklılıklar gösterebilmektedir. Ayrıca bir elektrotun günlük performansı birçok belirsiz sebeple değişebilmektedir. Bu nedenle her çalışma öncesi standart çalışması için elektrotların kalibrasyonu yapıldı. Bunun için aşağıdaki yol izlendi.

-0.1 M NaNO_3 içeren 20 mL çözelti temizlenmiş hücreye kondu. Ag/AgCl dış referans elektrot ve membran elektrot çözelti içine yerleştirilerek boş çözeltinin potansiyeli okundu.

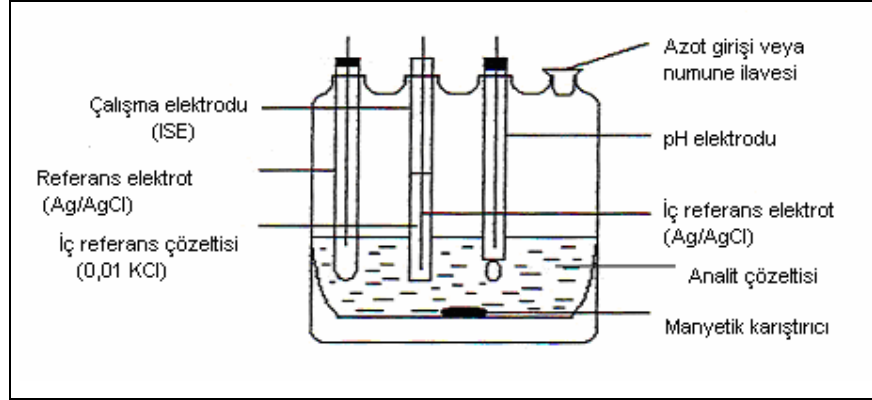
-Hücre çözeltisi üzerine çözeltideki konsantrasyonu 1×10^{-6} M'dan başlayarak 1×10^{-1} M'a kadar 10 kat artıracak şekilde standart KCl çözeltilerinden ilaveler yapıldı. İlavelerde hücre çözeltisinin hacminde önemli bir değişiklik olmamasına dikkat edildi.

-Her standart ilavesinden sonra homojenliği sağlamak için çözelti karıştırıldı, dengeye gelmesi beklendi ve yine referans elektrot ve membran elektrot kullanılarak değişen K^+ konsantrasyonu için potansiyel değerleri ölçüldü.

-Kaydedilen potansiyel değerlerine karşı $-\log [\text{K}^+]$ grafiğe geçirildi. Elde edilen eğrinin eğimi hesaplanarak elektrotun performansı belirlendi.

3.4. Çalışmada Kullanılan Hücreler

Geliştirilen membran elektrotun kullanıldığı sistemde, referans ve çalışma elektrotu girişlerinin olduğu, sıcaklığın sabit tutulabildiği 30 ml hacimli ceketli cam hücre kullanıldı (Şekil 3.3).



Şekil 3.3.Elektrokimyasal hücrenin şematik gösterimi

3.5. Çalışma Ortamı

Hücre içerisindeki çözeltinin ortamının iyonik şiddetini sabit tutmak amacıyla çalışmalarda 0,1 M NaNO_3 çözeltisi kullanıldı. Çalışmalar oda sıcaklığında 22 ± 2 °C'de yapıldı.

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Seçilen taç eterin, iyon seçici membran elektrot olarak hangi iyon veya iyonlara karşı duyarlı olup olmadığını belirlemek için birtakım ön çalışmalar yapıldı. Bunun için taç eterin farklı oranlarda kullanıldığı membran elektrotlar hazırlandı ve elektrolitin değiştirildiği çeşitli çalışma ortamları kullanılarak birçok katyon ve anyon (Na^+ , Li^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}) için ön denemeler yapıldı. Potansiyel ölçümleri ile elde edilen verilere göre bunlar içerisinde Na ve K iyonlarına karşı elektrotun bir duyarlılığı olabileceği gözlemlendi. Öncelikle Na için araştırmaya devam edildi ve duyarlı sonuçlar alınamadı fakat potasyum iyonlarına karşı kayda değer bir duyarlılık gözlemlendi. Çalışmalar K^+ iyonlarının tayini üzerine geliştirildi. Bunun için en uygun membran bileşimi ve kalınlığı, çözelti pH'sı, numune ortamlarında olabilecek bir çok iyonun doğruluğa ve duyarlılığa etkisi, elektrotun cevap verme süresi ve ömrü ile ilgili çalışmalar yapıldı.

4.1. PVC Membran Elektrot Hazırlanması

Bu çalışmada hazırlanan tüm elektrotlarda dolgu maddesi olarak Poli-vinil klorür (PVC), aktif madde olarak benzo-15-ta-5-eter ve yumuşatıcı olarak orto nitro fenil fenil eter (ONPPE) kullanıldı. Bu üç temel maddenin oranları değiştirilerek çok sayıda membran elektrot Bölüm 3.3.2'deki PVC'li membran elektrotların hazırlanması alt başlığındaki işlemlere göre hazırlandı. Yapılan denemeler sonucunda K^+ a duyarlılığın en yüksek olduğu membran bileşimi belirlendi.

4.1.1. Membran elektrotların kalibrasyonu

Çalışma elektrotlarının eğimleri değişebileceği için her çalışma öncesinde kalibre edilmesi gerekir. Kalibrasyon işlemi ise Bölüm 3.3.2'de membran elektrotların kalibrasyonu (membran elektrodun performansının belirlenmesi) alt başlığı altında anlatıldığı gibi kalibre edildi.

4.2. Membran Bileşiminin Elektrot Duyarlılığına Etkisi

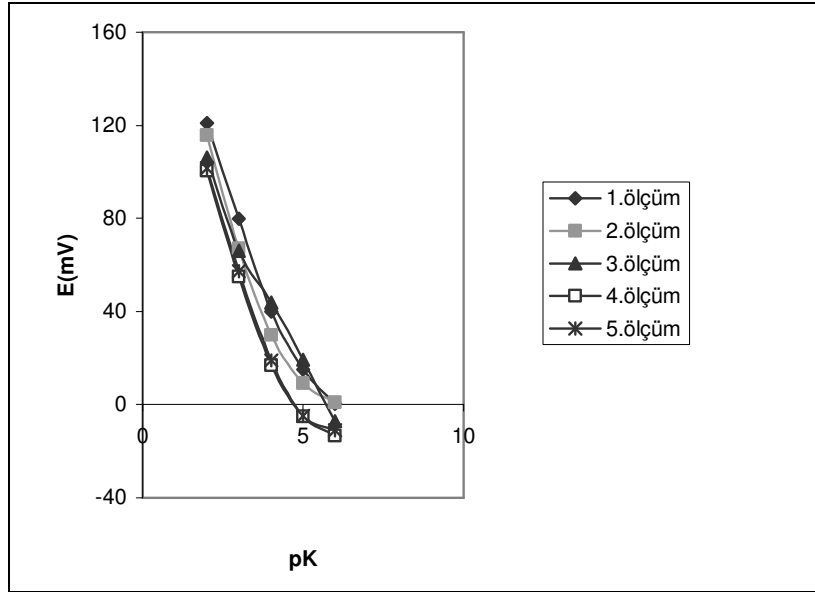
İyon seçici membran elektrotların tayin sınırına, seçiciliği ve kararlılığına membran bileşiminin etkisi büyüktür. Derişimin değişimine karşılık potansiyeldeki değişimin en yüksek olduğu yani eğimin maksimum olduğu elektrot bileşimi ancak deneysel çalışma sonucunda belirlenebilir. Bu çalışmada da en ideal oranları tespit etmek için % 1, 2, 3, 4, 5 oranlarında taç eter içeren, buna göre ONPPE ve PVC oranlarında küçük değişiklikler olan 5 farklı bileşimde membran hazırlandı ve bu membranlardan Bölüm 3.3.2’de anlatıldığı gibi çalışma elektrotları yapıldı.

4.2.1. %1 taç eter, %70 ONPPE, %29 PVC bileşimindeki membran elektrotlar

Hazırlanan %1 taç eter, %70 ONPPE, %29 PVC bileşimindeki membran elektrotlarla yapılan beş ölçüm sonucunda kaydedilen potansiyel değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Şekil 4.1’de de görüldüğü gibi, $-\log[K^+]$ ya karşılık ölçülen potansiyeller grafiğe geçirilerek elde edilen doğruların eğimleri hesaplandığında, 1×10^{-6} - 1×10^{-2} M, 1×10^{-5} - 1×10^{-2} M, 1×10^{-4} - 1×10^{-2} M konsantrasyon aralıklarında ortalama eğim sırasıyla 28,8 mV, 34,2 mV ve 39,6 mV dur.

Çizelge 4.1. Membran bileşimi %1 taç eter, %70 ONPPE, %29 PVC bileşime sahip elektrotla K^+ derişimine karşı ölçülen potansiyel değerleri

$K^+(M)$	E(mV)					Ortalama eğimler
	1.ölçüm	2. ölçüm	3. ölçüm	4. ölçüm	5. ölçüm	
1.0×10^{-6}	0,3	0,9	-7,2	-13,4	-11,1	-
1.0×10^{-5}	15,1	9,1	19,3	-5,0	-4,8	-
1.0×10^{-4}	39,9	29,8	43,9	17,0	18,9	-
1.0×10^{-3}	79,9	67,1	66,0	55,0	57,3	-
1.0×10^{-2}	120,9	115,7	106,3	100,6	101,4	-
eğim(10^{-6} - 10^{-2})	30,6	28,8	27,4	28,8	28,7	28,8
eğim(10^{-3} - 10^{-2})	35,7	35,7	28,3	35,5	35,7	34,2
eğim(10^{-4} - 10^{-2})	40,5	43,0	31,2	41,8	41,3	39,6



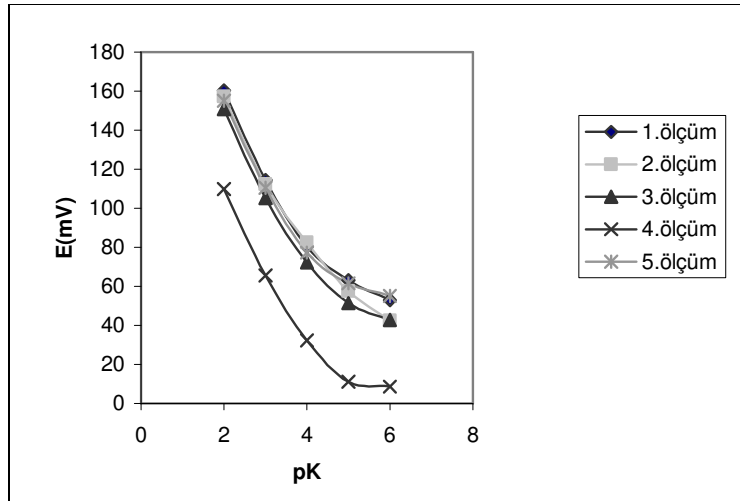
Şekil 4.1. %1 taç eter, %70 ONPPE, %29 PVC membran bileşimine sahip elektrotla, yapılan ölçümlerde $-\log[K^+]$ 'a karşı ölçülen potansiyel değerleri

4.2.2. %2 Taç eter %69 ONPPE %29 PVC bileşimindeki membran elektrotlar

Hazırlanan %2 taç eter, %69 ONPPE, %29 PVC bileşimindeki membran elektrotlarla yapılan beş ölçüm sonucunda kaydedilen potansiyel değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir. Şekil 4.2'de de görüldüğü gibi, $-\log[K^+]$ ya karşılık ölçülen potansiyeller grafiğe geçirilerek elde edilen doğruların eğimleri hesaplandığında, 1×10^{-6} - 1×10^{-2} M, 1×10^{-5} - 1×10^{-2} M, 1×10^{-4} - 1×10^{-2} M konsantrasyon aralıklarında ortalama eğim sırasıyla 26,5 mV, 32,6 mV ve 38,9 mV dur.

Çizelge 4.2. Membran bileşimi %2 taç eter, %69 ONPPE, %29 PVC olan elektrotların K^+ derişimine karşı ölçülen potansiyel değerleri

$K^+(M)$	E(mV)					Ortalama eğimler
	1.ölçüm	2. ölçüm	3. ölçüm	4. ölçüm	5. ölçüm	
1.0×10^{-6}	52,9	42,6	42,8	8,5	55,2	-
1.0×10^{-5}	63,1	57,6	51,4	11,2	61,4	-
1.0×10^{-4}	80,2	82,6	72,3	32,2	77,1	-
1.0×10^{-3}	114,5	112,2	105,2	65,5	110,4	-
1.0×10^{-2}	160,4	157,1	150,9	109,8	155,1	-
eğim(10^{-6} - 10^{-2})	26,6	28,4	27,0	25,7	24,9	26,5
eğim(10^{-5} - 10^{-2})	32,6	32,8	33,1	32,9	31,4	32,6
eğim(10^{-4} - 10^{-2})	40,1	37,3	39,3	38,8	39,0	38,9



Şekil 4.2. %2 taç eter, %69 ONPPE, %29 PVC membran bileşimine sahip elektrotlarla, yapılan ölçümlerde $-\log[K^+]$ 'a karşı ölçülen potansiyel değerleri

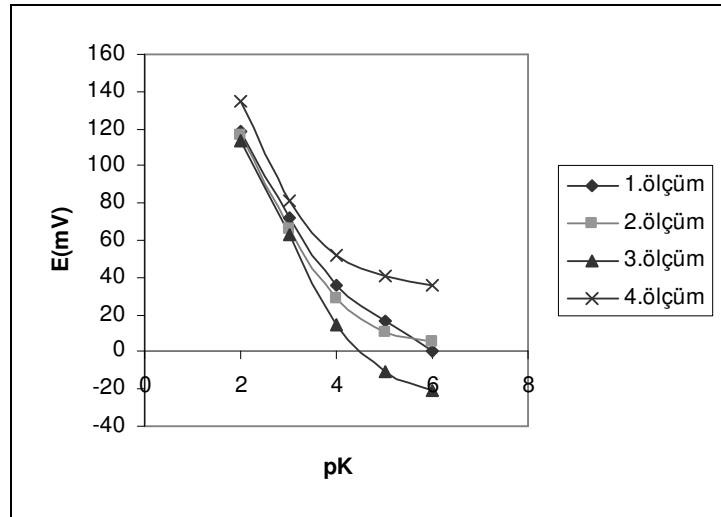
4.2.3. %3 Taç eter %68 ONPPE %29 PVC bileşimindeki membran elektrotlar

Hazırlanan %3 taç eter, %68 ONPPE, %29 PVC bileşimindeki membran elektrotlarla yapılan beş ölçüm sonucunda kaydedilen potansiyel değerleri Çizelge 4.3’de verilmiştir. Şekil 4.3’de de görüldüğü gibi, $-\log[K^+]$ ya karşılık ölçülen potansiyeller grafiğe geçirilerek elde edilen doğruların eğimleri hesaplandığında, 1×10^{-6} - 1×10^{-2} M, 1×10^{-5} - 1×10^{-2} M, 1×10^{-4} - 1×10^{-2} M konsantrasyon aralıklarında ortalama eğim

sırasıyla 28,8 mV, 35,8 mV ve 44,1 mV dur.

Çizelge 4.3. Membran bileşimi %3 taç eter, %68 ONPPE, %29 PVC olan elektrotların K^+ derişimine karşı ölçülen potansiyel değerleri

$K^+(M)$	E(mV)				Ortalama eğimler
	1.ölçüm	2. ölçüm	3. ölçüm	4. ölçüm	
1.0×10^{-6}	0,4	5,2	-21,0	35,4	-
1.0×10^{-5}	16,6	10,7	-11,0	40,5	-
1.0×10^{-4}	35,7	28,6	14,7	51,8	-
1.0×10^{-3}	72,5	65,8	62,7	81,6	-
1.0×10^{-2}	118,6	116,9	113,5	134,5	-
eğim(10^{-6} - 10^{-2})	29,2	27,7	34,3	23,9	28,8
eğim(10^{-5} - 10^{-2})	34,3	35,6	42,2	31,2	35,8
eğim(10^{-4} - 10^{-2})	41,5	44,2	49,4	41,4	44,1



Şekil 4.3. %3 taç eter, %68 ONPPE, %29 PVC membran bileşimine sahip elektrotlarla, yapılan ölçümlerde $-\log[K^+]$ 'a karşı ölçülen potansiyel değerleri

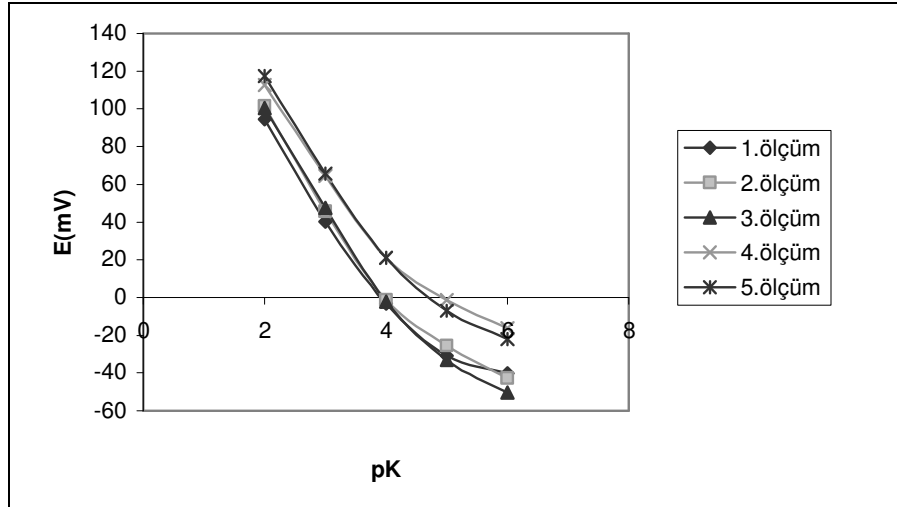
4.2.4. %4 Taç eter %68 ONPPE %28 PVC bileşimindeki membran elektrotlar

Hazırlanan %4 taç eter, %68 ONPPE, %28 PVC bileşimindeki membran elektrotlarla yapılan beş ölçüm sonucunda kaydedilen potansiyel değerleri Çizelge 4.4'de verilmiştir. Şekil 4.4'de de görüldüğü gibi, $-\log[K^+]$ ya karşılık ölçülen potansiyeller

grafığe geçirilerek elde edilen doğruların eğimleri hesaplandığında, 1×10^{-6} - 1×10^{-2} M, 1×10^{-5} - 1×10^{-2} M, 1×10^{-4} - 1×10^{-2} M konsantrasyon aralıklarında ortalama eğim sırasıyla 35,1 mV, 42,0 mV ve 49,1 mV dur.

Çizelge 4.4. Membran bileşimi %4 taç eter, %68 ONPPE, %28 PVC olan elektrotların K^+ derişimine karşı ölçülen potansiyel değerleri

$K^+(M)$	E(mV)					Ortalama eğimler
	1.ölçüm	2. ölçüm	3. ölçüm	4. ölçüm	5. ölçüm	
1.0×10^{-6}	-40,3	-42,8	-50,3	-16,3	-22,0	-
1.0×10^{-5}	-31	-25,5	-33,2	-1,3	-6,9	-
1.0×10^{-4}	-3,3	-1,2	-2,4	21	20,9	-
1.0×10^{-3}	40,3	45,5	47,4	64,4	65,8	-
1.0×10^{-2}	94,3	101,5	100,6	112,6	117,5	-
eğim(10^{-6} - 10^{-2})	34,1	36,0	38,2	32,4	35,2	35,1
eğim(10^{-5} - 10^{-2})	42,0	42,8	45,1	38,5	41,8	42,0
eğim(10^{-4} - 10^{-2})	48,8	51,4	51,5	45,8	48,3	49,1



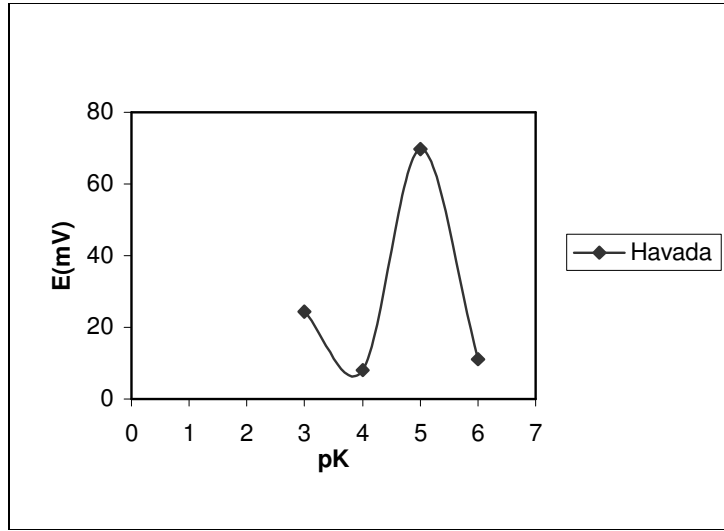
Şekil 4.4. %4 taç eter, %68 ONPPE, %28 PVC membran bileşimine sahip elektrotlarla, yapılan ölçümlerde $-\log[K^+]$ 'a karşı ölçülen potansiyel değerleri

4.2.5. %5 Taç eter %68 ONPPE %27 PVC bileşimindeki membran elektrotlar

%5 Taç eter %68 ONPPE %27 PVC bileşiminde hazırlanan elektrodun K iyonuna karşı duyarlılığı bulunamadı.

Çizelge 4.5. Membran bileşimi %5 taç eter, %68 ONPPE, %27 PVC olan elektrotların K^+ derişimine karşı ölçülen potansiyel değerleri

$K^+(M)$	E(mV)
1.0×10^{-6}	11,1
1.0×10^{-5}	69,8
1.0×10^{-4}	8,0
1.0×10^{-3}	24,4



Şekil 4.5. %5 taç eter, %68 ONPPE, %27 PVC membran bileşimine sahip elektrotlarla, yapılan ölçümlerde $-\log[K^+]$ 'a karşı ölçülen potansiyel değerleri

4.2.6. Potasyum iyonuna duyarlılığı en yüksek membran bileşiminin seçimi

En yüksek eğim ve kararlı değerlerin elde edildiği % 4 taç eter, %68 ONPPE ve % 28 PVC oranları K^+ tayini için en uygun membran bileşimi olarak tespit edildi ve çalışmalar bu elektrotla yürütüldü (Çizelge 4.5). Her bir elektrot için yapılan 5 ölçüm sonuçları istatistiki olarak değerlendirildi (Çizelge 4.6).

Çizelge 4.6. Farklı % bileşime sahip olan K iyon seçici membran elektrotların standart sapma ve güven aralığı değerleri (N=5)

Elektrot Bileşimi	mV		
	Ortalama Eğim $1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-2} \text{ M K}^+$	Standart Sapma $s = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{N}}$	Güven Aralığı (% 95) $\pm \frac{t.s}{\sqrt{N}}$
% 1 Benzo15-5 + % 29 PVC + % 70 ONPPE	39,6	5,0	$\pm 6,2$
% 2 Benzo15-5 + % 29 PVC + % 69 ONPPE	38,9	1,0	$\pm 1,3$
% 3 Benzo15-5 + % 29 PVC + % 68 ONPPE	44,1	3,8	$\pm 6,1$
% 4 Benzo15-5 + % 28 PVC + % 68 ONPPE	49,1	2,4	$\pm 3,0$

4.3. Elektrot Performansına Bekletme Ortamının Etkisi

Elektrotların duyarlılığını kaybetmesi ve performansının düşmesi, çalışılmadığı zamanlarda bekletilme ortamlarına bağlı olduğu bilinmektedir. Bu amaçla, hazırlanan membran elektrotların hangi ortamda veya şartlarda bekletilmesinin uygun olacağı araştırıldı.

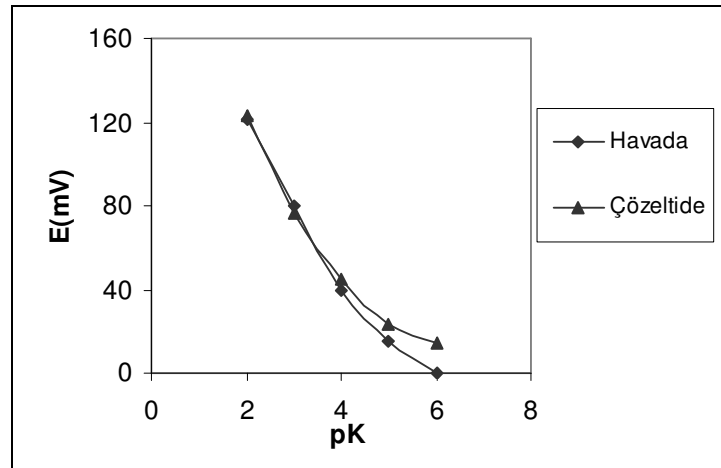
Aynı şartlarda ve bileşimde hazırlanan ve iç çözelti olarak $1 \times 10^{-2} \text{ M KCl}$ 'ün doldurulduğu iki elektrottan birisi, çalışılmadığı zaman, $1 \times 10^{-2} \text{ M KNO}_3$ çözeltisinde bekletilirken diğeri havada bekletildi. Farklı bileşimlerde hazırlanan her elektrot çifti ile değişen K^+ konsantrasyonuna karşı ölçülen potansiyel değerleri Çizelge 4.7-Çizelge 4.10'da verildi. Ölçülen potansiyeller pK değerlerine karşı grafiğe geçirildi

(Şekil 4.6-Şekil 4.9) ve eğim hesaplandı. Çizelge 4.11’da görüldüğü gibi sonuçlar kıyaslandığında havada bekletilen elektrotların performansının çalışılan tüm membran bileşimlerinde daha yüksek olduğu gözlemlendi . Bu sonuçlara göre elektrotlar çalışılmadığı zaman havada bekletildi.

%1 taç eter, %70 ONPPE, %29 PVC bileşimindeki membran elektrotlar

Çizelge 4.7. Membran bileşimi %1 taç eter, %70 ONPPE, %29 PVC olan, havada ve 1×10^{-2} M KNO_3 çözeltisinde bekletilen elektrotların K^+ derişimine karşı ölçülen potansiyel değerleri

-log [K^+]	E (mV)	
	Havada bekletilen elektrot	1×10^{-2} M KNO_3 çözeltisinde bekletilen elektrot
6	0,3	14,5
5	15,1	23,5
4	39,9	44,6
3	79,9	76,7
2	120,9	123,1
eğim(10^{-6} - 10^{-2})	30,2	27,2
eğim(10^{-5} - 10^{-2})	35,3	33,3
eğim(10^{-4} - 10^{-2})	40,5	39,3

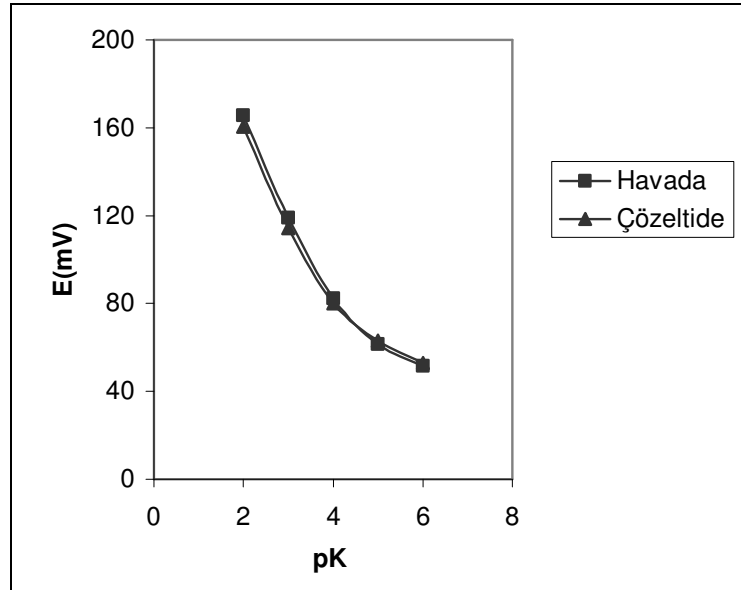


Şekil 4.6. %1 taç eter, %70 ONPPE, %29 PVC membran bileşimine, elektrotun pK-E(mV) eğrisi

%2 Taç eter %69 ONPPE %29 PVC bileşimindeki membran elektrotlar

Çizelge 4.8. Membran bileşimi %2 taç eter, %69 ONPPE, %29 PVC olan havada ve 1×10^{-2} M KNO_3 çözeltisinde bekletilen elektrotların K^+ derişimine karşı ölçülen potansiyel değerleri

-log [K^+]	E (mV)	
	Havada bekletilen elektrot	1×10^{-2} M KNO_3 çözeltisinde bekletilen elektrot
6	51,5	52,9
5	61,5	63,1
4	82,2	80,2
3	119,2	114,5
2	165,8	160,4
eğim(10^{-6} - 10^{-2})	28,6	26,9
eğim(10^{-5} - 10^{-2})	34,8	32,4
eğim(10^{-4} - 10^{-2})	41,8	40,1

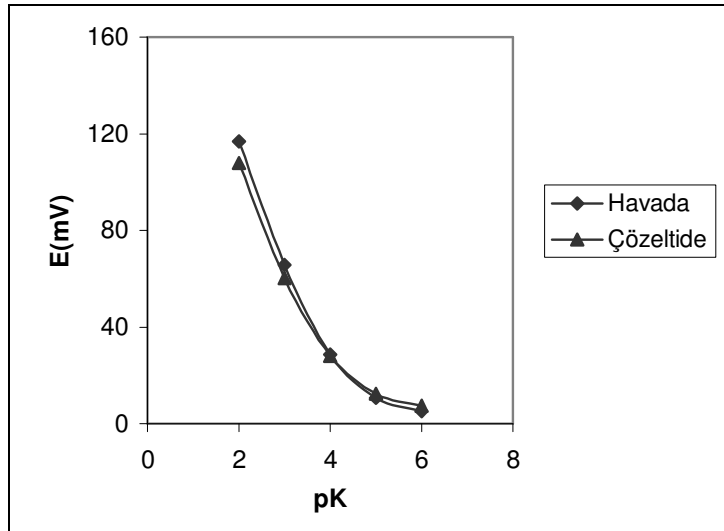


Şekil 4.7. %2 taç eter, %69 ONPPE, %29 PVC membran bileşimine sahip elektrotun pK-E(mV) eğrisi

%3 Taç eter %68 ONPPE %29 PVC bileşimindeki membran elektrotlar

Çizelge 4.9. Membran bileşimi %3 taç eter, %68 ONPPE, %29 PVC olan havada ve 1×10^{-2} M KNO_3 çözeltisinde bekletilen elektrotların K^+ derişimine karşı ölçülen potansiyel değerleri

-log [K^+]	E (mV)	
	Havada bekletilen elektrot	1×10^{-2} M KNO_3 çözeltisinde bekletilen elektrot
6	5,2	7,4
5	10,7	12,4
4	28,6	28,2
3	65,8	60,2
2	116,9	107,9
eğim(10^{-6} - 10^{-2})	27,9	25,1
eğim(10^{-5} - 10^{-2})	35,4	31,8
eğim(10^{-4} - 10^{-2})	44,2	39,9

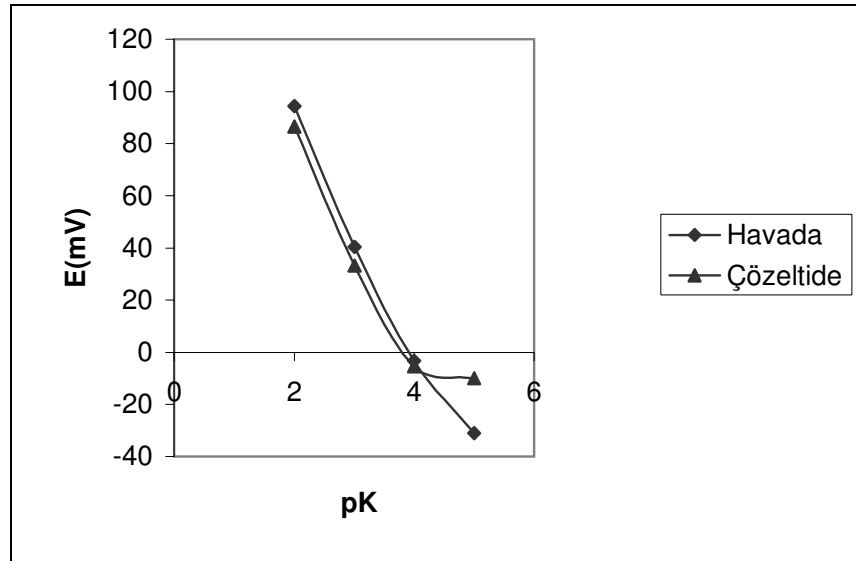


Şekil 4.8. %3 taç eter, %68 ONPPE, %29 PVC membran bileşimine sahip elektrotun pK-E(mV) eğrisi

%4 Taç eter %68 ONPPE %28 PVC bileşimindeki membran elektrotlar

Çizelge 4.10. Membran bileşimi %4 taç eter, %68 ONPPE, %28 PVC olan havada ve 1×10^{-2} M KNO_3 çözeltisinde bekletilen elektrotların K^+ derişimine karşı ölçülen potansiyel değerleri

-log [K^+]	E (mV)	
	Havada bekletilen elektrot	1×10^{-2} M KNO_3 çözeltisinde bekletilen elektrot
6	-40,3	-35,3
5	-31	-10,1
4	-3,3	-5,3
3	40,3	33,2
2	94,3	86,5
eğim(10^{-6} - 10^{-2})	41,95	32,83
eğim(10^{-5} - 10^{-2})	41,95	32,83
eğim(10^{-4} - 10^{-2})	48,80	45,90



Şekil 4.9. %4 taç eter, %68 ONPPE, %28 PVC membran bileşimine sahip elektrotun pK-E(mV) eğrisi

Çizelge 4.11. Farklı % bileşimlere sahip havada ve 1×10^{-2} M KNO_3 çözeltisinde bekletilen K iyon seçici membran elektrotların pK - E(mV) eğrilerinin eğimleri

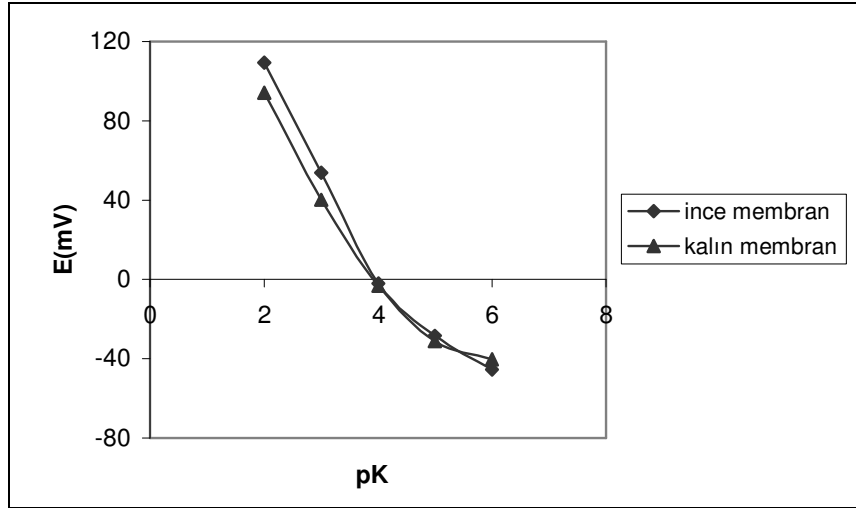
Membran bileşimi (%)			Elektrotların eğimleri (mV)			
			Havada bekletilen		1×10^{-2} M KNO_3 'de bekletilen	
Taç eter	ONPPE	PVC	pK= 6-2	pK= 4-2	pK= 6-2	pK= 4-2
1	70	29	30,2	40,2	27,2	39,3
2	69	29	28,6	41,9	26,9	40,1
3	68	29	28,0	44,2	25,1	39,9
4	68	28	33,7	48,9	32,8	45,9

4.4. Membran Kalınlığının Duyarlılığa Etkisi

%4 taç eter, %68 ONPPE, %28 PVC membran bileşimine sahip elektrotların duyarlılığının membran kalınlığına bağlı olup olmadığı da araştırıldı. Bunun için 4,2 cm ve 3,4 cm yarıçaplı iki ayrı behere aynı yüzdelerde ve aynı miktarda (0,3 g) membran dökülerek farklı kalınlıkta membranlar elde edildi. Bu membranlardan hazırlanan elektrotlarla yapılan çalışmalar kıyaslandığında ince membran elektrotun K iyonuna duyarlılığının kalın olandan biraz daha iyi olduğu gözlemlendi (Çizelge 4.12). Ancak ince membranın PVC boruya yapıştırılma zorluğu, yırtılması ve sık sık delinmesi gibi mekanik direnç problemleri bu membran ile çalışmayı güçleştirmiştir. Bu nedenle daha kalın olan membran ile çalışmaların yürütülmesine karar verilmiştir.

Çizelge 4.12. K^+ elektrotun membran kalınlığına bağlı potansiyel değişimi

-log $[K^+]$	E (mV)	
	İnce membran*	Kalın membran†
6	-45,3	-40,3
5	-28,4	-31,0
4	-2,0	-3,3
3	53,7	40,3
2	109,4	94,3
Eğim(6-2)	38,7	33,7
Eğim(5-2)	45,9	41,8
Eğim(4-2)	55,7	48,8

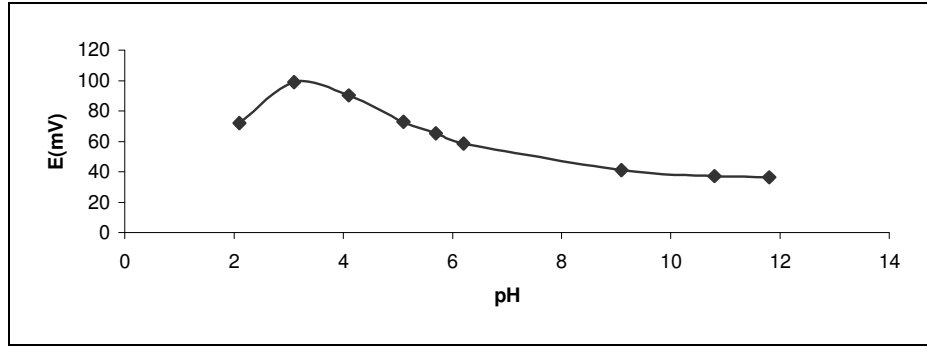
Şekil 4.10. % 4 taç eter içeren aynı bileşimde farklı kalınlıkla membran elektrotların -log $[K^+]$ ' ya karşı potansiyel eğrileri

4.5. pH'ın Duyarlılığa Etkisi

Çözelti pH'sının K^+ membran elektrotun duyarlılığına etkisi üç farklı çalışma ile araştırıldı. Öncelikle elektrodun pH'ya duyarlı olup olmadığını belirlemek için ortamda K^+ iyonları olmadan pH 2-12 aralığında, sonra elektrodun K^+ iyonlarına

* Membran döküm kabının çapı: 4.2 cm

† Membran döküm kabının çapı: 3.4 cm



Şekil 4.11. K^+ elektrotun potansiyelinin pH ile değişimi

4.5.2. K^+ tayininde çözelti pH'sının K^+ membran elektrotun duyarlılığına etkisi

%4 taç eter, %68 ONPPE, %28 PVC içeren membran elektrotun K^+ iyonuna karşı duyarlılığına çözelti pH'sının etkisi araştırıldı. Bunun için iki ayrı K^+ konsantrasyonu ile çalışıldı. 0,1 M $NaNO_3$ ve sabit derişimde K^+ (1×10^{-2} ve 1×10^{-3} M) içeren 20 ml hücre çözeltisi üzerine pH'yı yaklaşık 1 birim değiştirecek şekilde belli hacimlerde HCl ve NaOH ilaveleri yapıldı. Her ilaveden sonra bir pH metre ile çözelti pH'sı belirlendi ve hazırlanan K^+ membran elektrot kullanılarak potansiyel ölçümleri yapıldı. Çözelti pH'sı ile potansiyel değişimini gösteren Şekil 4.11'daki eğriler incelendiğinde 1×10^{-2} M K^+ içeren çözeltilerde pH 3,6-7,4 arasında eğim -13,2 ; pH 7,4-9,9 arasında eğim -4,76 ve pH 3,6-9,9 arasında eğim -9,88 olarak hesaplandı (Çizelge 4.14). 1×10^{-3} M KCl içeren çözeltilerde ise pH 2-12 arasında eğim -4,8 olarak belirlendi (Çizelge 4.14).

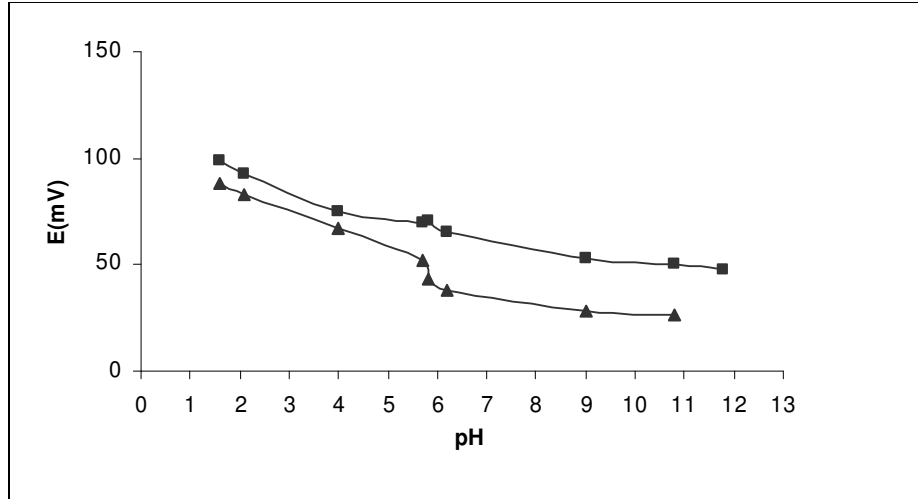
Şekil 4.12 verilen K^+ derişimi farklı iki çalışma kıyaslandığında birbirinin benzeri olduğu görülmektedir. Eğim K^+ derişimine bağlı olmaksızın sadece pH 'ya bağlı olarak değişmiştir. Sonuçlar, çalışma Bölüm 4.5.1'deki sonuçlarla uyumludur. Yine pH'ya duyarlılık oldukça zayıftır ve düşük pH'larda duyarlılık yüksek pH'lara göre biraz daha fazladır.

Çizelge 4.14. 1×10^{-2} M K^+ içeren farklı pH'larda çözeltilerin K^+ membran elektrotla ölçülen potansiyel değerleri

pH	3,6	4,2	5,1	6,2	6,4	7,4	9,1	9,9
E(mV)	88,4	82,7	66,8	52,1	43,6	38	28,1	26,1
Eğim (3,6-7,4)	-13,2							
Eğim (3,6-9,9)	-9,9							
Eğim(7,4-9,9)	-4,8							

Çizelge 4.15. 1×10^{-3} M K^+ içeren farklı pH'larda çözeltilerin K^+ membran elektrotla ölçülen potansiyel değerleri

pH	1,6	2,1	4,0	5,7	5,8	6,2	9,0	10,8	11,8
E(mV)	99,1	92,4	75,0	69,7	70,2	65,5	53,1	50,0	48,0
Eğim (pH 2-12)	-4,8								

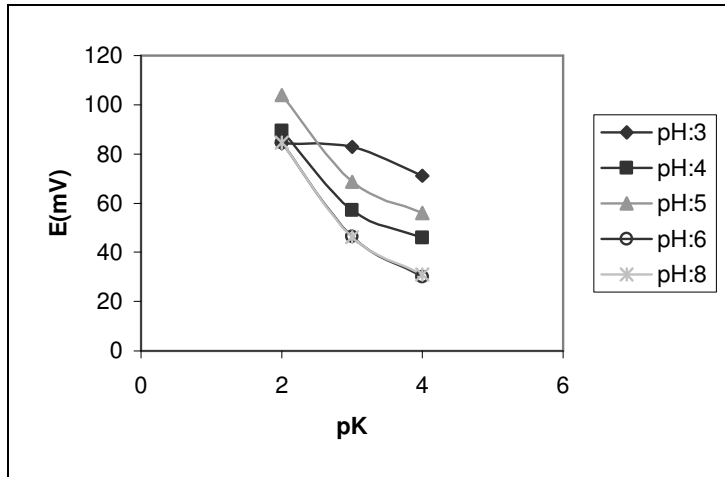


Şekil 4.12. 1×10^{-2} (▲) ve 1×10^{-3} (■) M K^+ içeren çözeltilerde K^+ membran elektrotun potansiyelinin pH ile değişimi.

4.5.3. Membran elektrotla K^+ tayininde duyarlılığın en iyi olduğu pH'nın belirlenmesi

Elektrotun hangi pH'da en iyi performansı gösterdiğini belirlemek için NaOH ve HCl kullanılarak ayarlanan belirli pH'larda (pH:3,4,5,6,8) K^+ derişimine bağı potansiyel ölçümleri yapıldı. Bunun için pH'sı ayarlanmış 20 ml $NaNO_3$ çözeltisi üzerine K iyonu konsantrasyonu 10^{-4} , 10^{-3} ve 10^{-2} olacak şekilde standart KCl çözeltilerinden çok küçük hacimlerde ilave edildi. Her ilaveden sonra membran elektrotla çözelti potansiyeli okundu. Potansiyel değerleri K^+ konsantrasyonuna karşı grafiğe geçirilerek çeşitli pH ortamları için eğim hesapları yapıldı (Şekil 4.13).

Şekil 4.13'de görüldüğü gibi pH 4-8 aralığında elektrodun K^+ derişimine duyarlılığı benzerdir ve pH 3'de ise elektrotun performansı daha düşüktür. Buna göre pH 4-8 aralığı çalışma için uygun ortamlar olarak kabul edilmiştir.

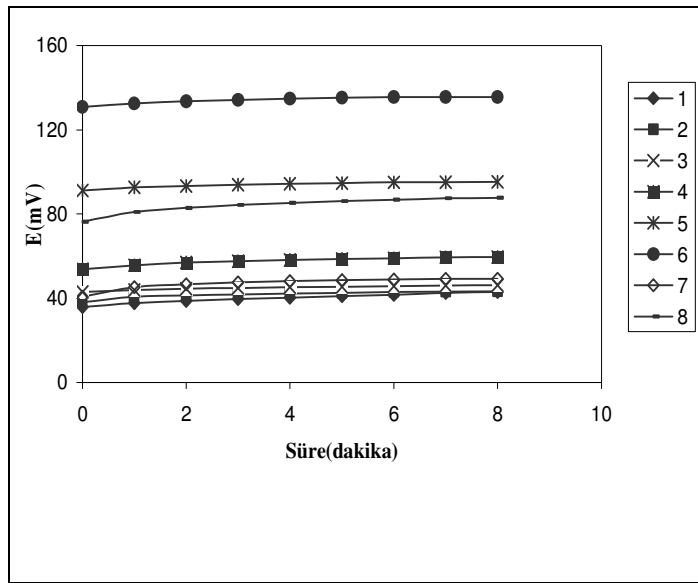


Şekil 4.13. Potasyuma duyarlılığın çözelti pH'sı ile değişimi

4.6. Elektrotların Cevap Verme Süresi

Elektrotların cevap verme süreleri analizin pratikliği ve elektrotun kullanabilirliği açısından önemlidir. Bunu belirlemek için 20 mL hücre çözeltisi (0,1M $NaNO_3$) üzerine K^+ iyon derişimi 1×10^{-6} - 1×10^{-1} M aralığında olacak şekilde standart K^+

çözeltilerinden belli hacimlerde ilaveler yapıldı. Her ilave sonrası K^+ membran elektrot kullanılarak birer dakika arayla potansiyel ölçümü yapıldı. K^+ 'un farklı konsantrasyon aralıkları için zamana bağlı olarak okunan potansiyel değerleri grafiğe alındı (Şekil 4.14). Grafikten de görüldüğü gibi ilk okuma ile dokuz dakika sonucunda okunan potansiyeller hemen hemen aynıdır. Bu da geliştirilen elektrotun cevap verme süresinin kısa olduğunu göstermiştir ve elektrotun cevap verme süresi 30 s olarak kabul edilmiştir.



Şekil 4.14. Farklı K^+ derişimi aralıklarında elektrotun cevap verme süresi

1. $1 \times 10^{-6} M K^+$ 2. $1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-5} M K^+$ 3. $1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-4} M K^+$
4. $1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-3} M K^+$ 5. $1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-2} M K^+$ 6. $1 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{-1} M K^+$
7. $1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-3} M K^+$ 8. $1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-2} M K^+$

4.7. K^+ Membran Elektrotun Duyarlılığına Çeşitli Katyon ve Anyonların Girişim Etkileri

Analizlerde doğru sonuçlara ulaşmak için ortamdaki diğer türlerin etkilerinin bilinmesi ve giderilmesi önemlidir. Bu etkiler iyon seçici elektrotların geliştirilmesinde seçicilik katsayısı çalışmalarıyla belirlenmektedir. Bu çalışmada seçicilik katsayısı, $k_{A,B}^{pot}$, tayini için karışık çözeltiler metodu kullanıldı (Srinivasan ve Rechnitz, 1969). Bunun için ;

-1×10^{-3} M K^+ içeren 20 mL hücre çözeltisinin (0,1 M $NaNO_3$) potansiyeli hazırlanan ISE ile ölçüldü (E_1).

-Girişim etkileri araştırılacak iyonun standart çözeltilerinden, hücredeki derişimi 1×10^{-6} - 1×10^{-3} M aralığında değişecek ve hücre çözeltisinin hacminde önemli değişiklik yapmayacak şekilde, belli hacimlerde ilaveler yapıldı. Her ilaveden sonra ISE ile potansiyel (E_2) ölçümleri yapılarak kaydedildi (Çizelge 4.16, Çizelge 4.17).

-Girişim etkileri araştırılan iyonların derişimin $-\log'$ na (pC) karşılık ölçülen potansiyeller grafiğe geçirildi (Şekil 4.15, Şekil 4.16-Şekil 4.18).

Deneyssel veriler kullanılarak her iyon için seçicilik katsayıları hesaplandı. Seçicilik katsayılarının hesaplanmasında Bölüm 2.6.2'de verilen Eş.2.14 ve Eş.2.15 kullanıldı. Aşağıda da verilen eşitliğe göre hesaplanan $a_B^{n_A/n_B}$ ye karşı $a_A\{\text{antilog}[(E_1-E_2)/S]\}$ değerleri grafiğe geçirildi ve eğime karşılık gelen seçicilik katsayıları ($k_{A,B}^{pot}$) belirlendi (Şekil 4.19-Şekil 4.21 ve Çizelge 4.18).

$$a_A\{\text{antilog}[(E_1-E_2)n_A F/2,303RT]\} - a_A = k_{A,B}^{pot} a_B^{n_A/n_B}$$

$2,303RT/n_A F = S$ (eğim) olduğundan

$$a_A\{\text{antilog}[(E_1-E_2)/S]\} = k_{A,B}^{pot} a_B^{n_A/n_B} + a_A$$

a_A : Çözeltideki K^+ iyonlarının aktifliği (bu değer sabit tutulmuştur ve Molar derişimine eşit alınmıştır.)

a_B : Girişimi incelenen iyonunu aktifliği (Molar derişimlerine eşit alınmıştır)

E_1 : Ortamda sadece K^+ iyonu varken ölçülen potansiyel

E_2 : K^+ ve girişimi incelenen iyonların bir arada olduğu zaman ölçülen potansiyel

n_A ve n_B : Sırasıyla K^+ ve girişimi incelenen iyonun yükleridir.

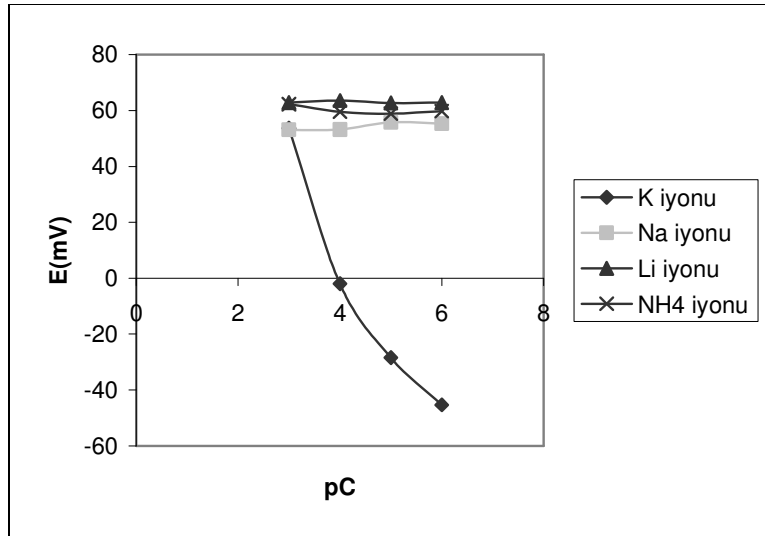
Çizelge 4.16. 1×10^{-3} M K^+ ve farklı derişimlerde bazı katyonları içeren çözeltilerin membran elektrotla ölçülen potansiyel değerleri

Kasyon	E (mV)			
	Kasyon derişimi (M)			
	1×10^{-6}	1×10^{-5}	1×10^{-4}	1×10^{-3}
Na^+	55,3	55,8	53,2	53,1
Li^+	62,9	62,7	63,6	62,9
NH_4^+	59,8	58,9	59,6	62,3
Ca^{2+}	63,4	64,1	63,1	-
Mg^{2+}	71,8	72	73,3	73,8
Ba^{2+}	69,2	68,1	67,5	66,3
Sr^{2+}	70,7	70,2	70,3	68,3
Mn^{2+}	70,8	69	69,6	69
Zn^{2+}	71,2	73,8	71,8	70,6
Co^{2+}	76,7	75,7	75,2	68,6
Ni^{2+}	55,9	57,1	56,9	55,1
Cu^{2+}	65,5	65,2	65,7	65,9
Cr^{2+}	62,9	66,2	66,8	71,7
Fe^{2+}	60,5	64,1	74,8	81,1
Fe^{3+}	81,5	80,2	82,1	78,7

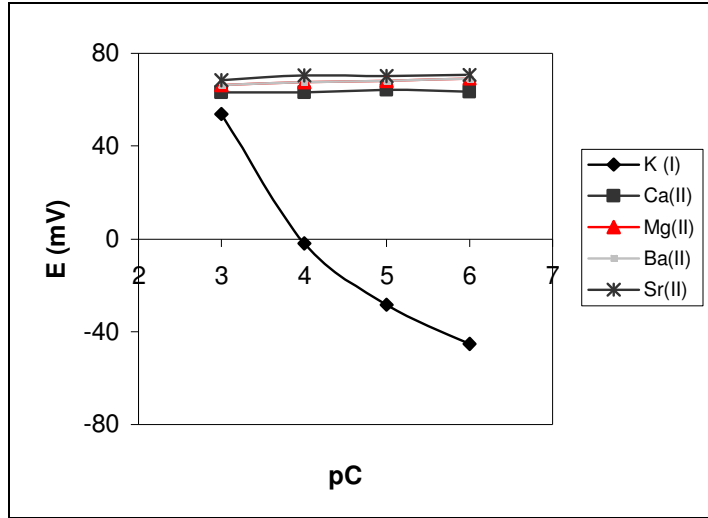
Çizelge 4.17. 1×10^{-3} M K^+ ve farklı derişimlerde bazı anyonları içeren çözeltilerin membran elektrotla ölçülen potansiyel değerleri

Anyon	E (mV)			
	Anyon derişimi (M)			
	1×10^{-6}	1×10^{-5}	1×10^{-4}	1×10^{-3}
F^-	61,2	60,8	57,6	45,4
I^-	53,6	51,7	48,9	43,1
Br^-	61,5	60,6	60,0	58,5
SO_4^{2-}	54,3	55	54,7	53,7
CO_3^{2-}	84,3	81,4	84,5	84
NO_2^-	113,1	113	112,6	113,1
S^{2-}	112,3	111,1	107,0	111,2

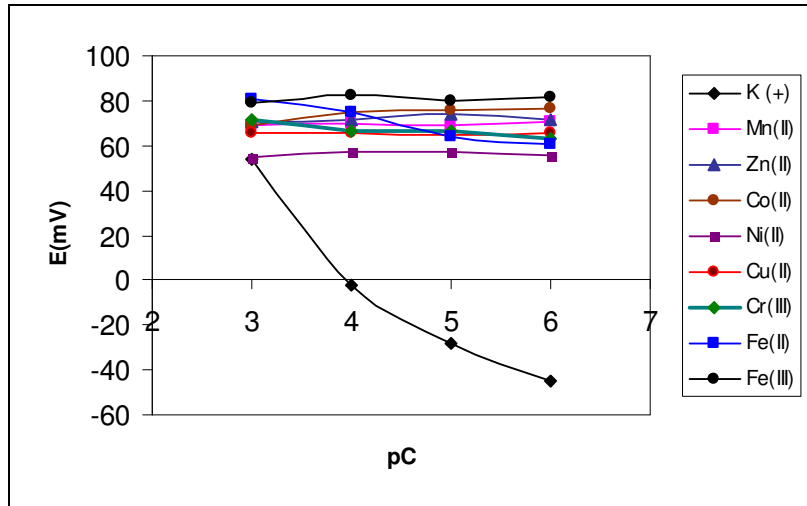
Girişimi incelen iyon derişimine karşılık potansiyel eğrileri



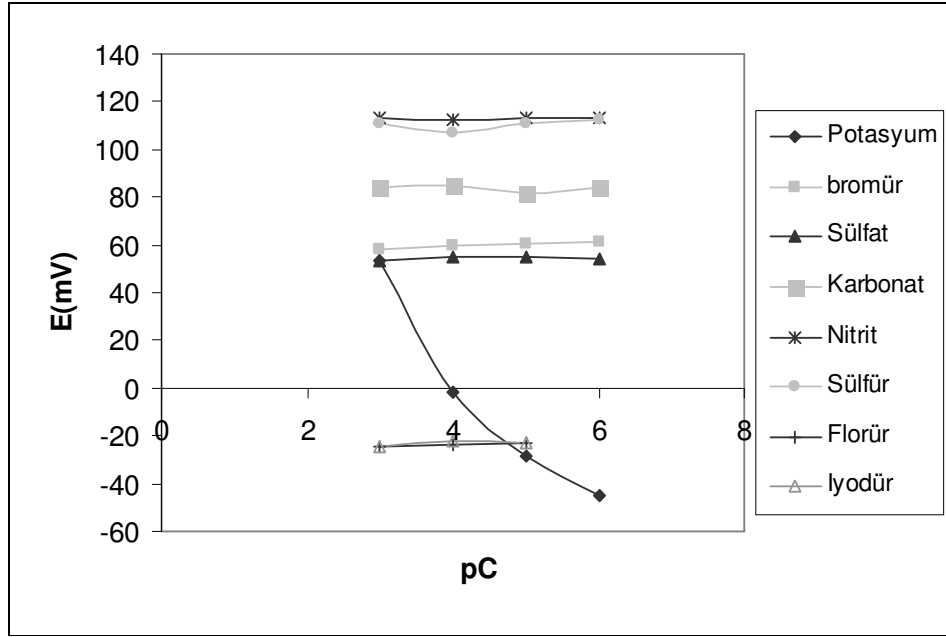
Şekil 4.15. +1 yüklü bazı iyonları içeren 1×10^{-3} M K^+ çözeltisinin ve iyon içermeyen K^+ çözeltilerinin iyon derişimine karşı potansiyel eğrileri



Şekil 4.16. +2 yüklü (toprak alkaliler) bazı iyonları içeren 1×10^{-3} M K^+ çözeltisinin ve iyon içermeyen K^+ çözeltilerinin iyon derişimine karşı potansiyel eğrileri

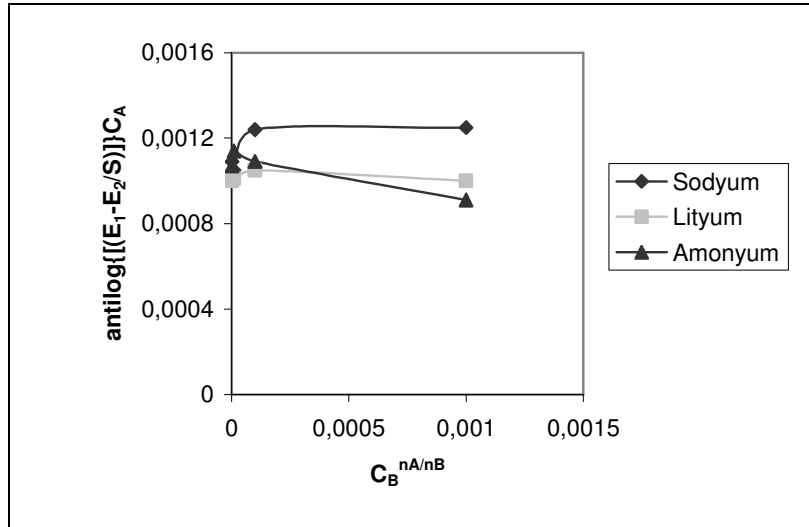


Şekil 4.17. +2 ve +3 yüklü bazı iyonları içeren 1×10^{-3} M K^+ çözeltisinin ve iyon içermeyen K^+ çözeltilerinin iyon derişimine karşı potansiyel eğrileri

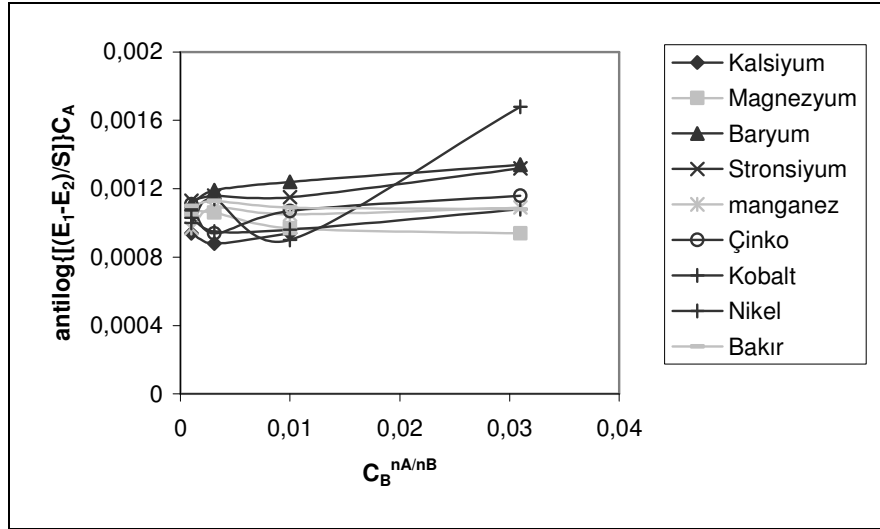


Şekil 4.18. Negatif yüklü bazı iyonları içeren 1×10^{-3} M K^+ çözeltisinin ve iyon içermeyen K^+ çözeltilerinin iyon derişimine karşı potansiyel eğrileri

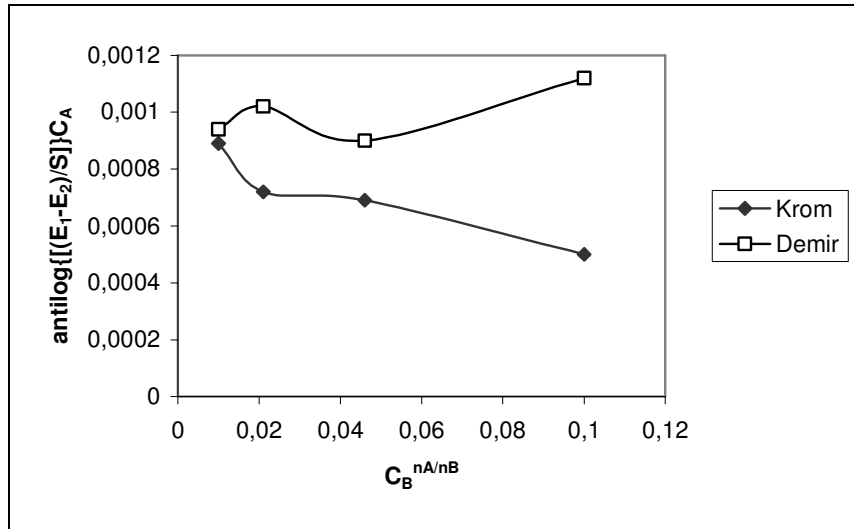
Seçicilik katsayısı eğrileri



Şekil 4.19. Bazı tek yüklü iyonlar varlığında K^+ membran elektrotun seçiciliği



Şekil 4.20. Bazı çift yüklü iyonlar varlığında K^+ membran elektrotun seçiciliği



Şekil 4.21. Bazı üç yüklü iyonlar varlığında K^+ membran elektrotun seçiciliği

Çizelge 4.18. Bazı iyonlara karşı potasyum iyon seçici elektrodun seçicilik katsayıları

İyon	eğim $k_{A,B}^{pot}$	İyon	eğim $k_{A,B}^{pot}$	İyon	eğim $k_{A,B}^{pot}$
Na^+	$1,4 \times 10^{-1}$	Co^{+2}	$2,2 \times 10^{-2}$	SO_4^{-2}	$-2,7 \times 10^{-2}$
Li^+	$-1,7 \times 10^{-2}$	Ni^{+2}	$3,1 \times 10^{-3}$	CO_3^{-2}	$-2,5 \times 10^{-3}$
Ca^{+2}	$2,2 \times 10^{-3}$	NH_4^+	$-3,2 \times 10^{-1}$	NO_2^-	$-1,40 \times 10^{-2}$
Mg^{+2}	$-5,5 \times 10^{-3}$	Cr^{+3}	$-6,1 \times 10^{-3}$	S^{-2}	$5,3 \times 10^{-4}$
Ba^{+2}	$6,6 \times 10^{-3}$	Fe^{+3}	$1,7 \times 10^{-3}$	F^-	$-1,2 \times 10^{-2}$
Sr^{+2}	$6,2 \times 10^{-3}$	NO_3^-	$-2,3 \times 10^{-2}$	I^-	$-8,9 \times 10^{-3}$
Mn^{+2}	$2,3 \times 10^{-3}$	Cu^{+2}	$-1,9 \times 10^{-3}$	Br^-	$1,7 \times 10^{-1}$
Zn^{+2}	$4,3 \times 10^{-3}$				

4.8. Gerçek Numunelerde K^+ tayini

Geliştirilen K^+ 'a duyarlı membran elektrot kullanılarak sentetik olarak hazırlanan numunelerin yanı sıra üç farklı numunede K^+ tayini yapıldı. Numune olarak potasyum içeriği zengin olarak bilinen portakal meyvesi, Eczacıbaşı İlaç Sanayinin ürettiği K^+ miktarı bilinen vitamin ve mineral destek amaçlı Unicap Therapeutic drajeleri ve marketlerde satılan sofr tuzu kullanıldı. Aynı numuneler de ICP-OES ve AES metotları ile yapılan analizlerle ISE sonuçları karşılaştırıldı.

K^+ 'a duyarlı membran elektrotla yapılan analiz sonuçlarına doğruluğunun test edilmesinde, karşılaştırma yolu tercih edildiğinden numunelerin hazırlanmasında basit işlemler tercih edildi. Zahmetli ve ağır çözme işlemlerine gerek duyulmadı. Bunun için portakal meyvesinin suyu sıkıldı ve süzöldü, drajeler ve sofr tuzu ise saf suda çözöldü ve belli hacme seyreltilerek analize hazır numuneler haline getirildi. Drajelerde suda çözünmeyen kısımlar süzölerek atıldı.

İlaç numunesi için üretici firmanın verdiği draje içeriği Çizelge 4.19’de verilmiştir. Buna göre tek bir drajedeki toplam K^+ miktarı 5,15 mg olarak görülmektedir.

Çizelge 4.19. Unicap Therapeutic drajelerinin vitamin ve mineral içeriği

Vitaminler	Miktarı (her drajede)	Mineraller	Miktarı (her drajede)
Vitamin A	5000 I.U	Demir (sülfat olarak)	10 mg
Vitamin D ₃	500 I.U	İyot (KI olarak)	0.15 mg
Vitamin C	300mg	Bakır (sülfat olarak)	1 mg
Vitamin B ₁	10 mg	Manganez (sülfat olarak)	1 mg
Vitamin B ₂	10 mg	Magnezyum (sülfat olarak)	6 mg
Vitamin B ₆	2 mg	Kalsiyum (karbonat olarak)	50 mg
Vitamin B ₁₂	4µg	Kalsiyum pentotenat	20 mg
Nikotinamid	100 mg	Potasyum (sülfat olarak)	5 mg

4.8.1. K^+ membran elektrot ile numunelerdeki potasyumun tayini

Numunelerde K^+ tayini standart ekleme metodu ile yapıldı. Potansiyel ölçümleri hazırladığımız %4 taç eter, %68 ONPPE, %28 PVC membran bileşimindeki ISE ile yapıldı. Elde edilen veriler ilgili bilgiler Çizelge 4.20’de verildi ve tüm çalışmalarda aşağıdaki yol izlendi;

-0,1 M $NaNO_3$ içeren 20 mL hücre çözeltisi üzerine çalışılan numune çözeltisinden belli bir hacimde ilave edildi ve karıştırıldıktan iki dakika kadar sonra çözeltinin potansiyeli okundu(E_1).

-Daha sonra numuneyi içeren hücre çözeltisi üzerine standart KCl çözeltisinden belli hacimde ilave edilip potansiyel tekrar okundu (Çizelge 4.20) (E_2).

$-C_x = C_s V_s / (V_x + V_s) 10^{\Delta E/S} - V_x$ eşitliği kullanılarak numunelerdeki K^+ konsantrasyonu hesaplandı (Çizelge 4.21). Eşitlikteki sembollerin karşılığı aşağıda verilmiştir.

C_s :İlave edilen standart çözeltinin derişimi

C_x :Numunenin derişimi (M)

V_x : İlave edilen Numune hacmi

V_s : ilave edilen standart çözelti hacmi

ΔE :Hücre potansiyelindeki değişim ($E_2 - E_1$)

E_1 = numune ilavesi ile okunan potansiyel

E_2 = Numune üzerine standart ilavesi ile okunan potansiyel

S:Elektrotun K^+ iyonuna karşı eğimi

Çizelge 4.20. Bazı doğal numunelerde potasyumun tayininde K^+ membran elektrotla elde edilen veriler

Numune	Deney numarası	V_x (mL)	V_s (mL)	E_1	E_2
Sofra tuzu	1	1,0	0,2	27,0	90,6
	2	1,0	0,2	26,7	89,5
	3	1,0	0,2	21,4	87,6
	4	1,0	0,2	22,4	88,8
	5	1,0	0,2	21,0	86,8
Vitamin draje	1	3,0	0,2	-55,6	-6,2
	2	3,0	1,0	-42,9	2,5
	3	3,0	0,1	-46,3	-2,1
	4	3,0	0,2	-39,3	4,4
	5	3,0	0,2	-38,5	8,8
Portakal suyu	1	2,0	0,2	-12	4,9
	2	0,5	0,2	-31,2	-2,3
	3	1,0	0,2	-28,9	-5,6
	4	1,0	0,2	-2,7	18,9
	5	1,0	0,2	-8,1	13,7

4.8.2. Numunelerdeki potasyum miktarının farklı metotlarla tayin sonuçları

Çizelge 4.21. Numunelerde farklı metotlarla elde edilen potasyum analiz sonuçları (N=5, %95 güven seviyesinde)

Numune	Bilinen Miktar	$GA = \bar{x} \pm \frac{t.s}{\sqrt{N}}$		AES
		ISE	ICP-OES	
Portakal Suyu	-	1,90 ± 0,10 mgK ⁺ /mL	2,40 ± 0,20 mgK ⁺ /mL	1,50 mgK ⁺ /mL
Vitamin Draje	0,41%	0,53 ± 0,008 % K ⁺ (m/m)	0,43±0.004 % K ⁺ (m/m)	0,34 %K ⁺ (m/m)
Sofra Tuzu	-	0,48 ± 0,10 % K ⁺ (m/m)	0,59 ±0,01 % K ⁺ (m/m)	0,36 % K ⁺ (m/m)

Elektrotlarla elde edilen sonuçların derlenmesi;

1. Aktif materyal olarak Benzo-15-ta-5-eteri, dolgu maddesi olarak PVC ve yumuşatıcı olarak da ONNPE(Ortonitrofenilfenileter) kullanılarak hazırlanan membran elektrotların sulu çözeltide bulunan potasyum iyonuna karşı duyarlı olduğu bulundu.

2. Membran bileşimi araştırıldığında, %3 Benzo-15-ta-5-eteri %68 ONPPE ve %28 PVC bileşimine sahip membranların potasyum iyonuna karşı performansının en iyi olduğu bulundu. 10⁻⁴ -10⁻² M potasyum iyonu aralığında %1 taç eter için eğim 39,5 mV, %2 taç eter için eğim 38,9 mV, %3 taç eter içinde eğim 44,1 mV'dur.

3. En iyi performansı veren %4 taç eter içeren elektrot çalışma elektrotu olarak kullanıldı.

4. Elektrotların bekletme ortamının ne olması gerektiğini araştırmak için hava ve $1 \times 10^{-2} \text{M}$ KNO_3 ortamı denendi. Elde edilen sonuçlara göre havada bekletilen elektrotların performanslarının $1 \times 10^{-2} \text{M}$ KNO_3 de bekleyenlerden birkaç mV daha yüksek performansa sahip oldukları görüldü.

5. %4 elektrotun duyarlılığına membran kalınlığının etkisi araştırıldı. Toplam 0,3g membranın 4,2 ve 3,4 cm yarıçaplı beherlerde hazırlanan membranlardan ince olanın(yani 4,2 cm yarıçaplı) performansının daha iyi olduğu görüldü. İnce membranların duyarlılığının iyi olmasına rağmen ince membranların yapıştırma zorluğu, mekanik dayanımların az olması nedeniyle tercih edilmedi.

6. %4 taç eter içeren membran elektrotların cevap verme süreleri yaklaşık olarak 30 s civarında olduğu belirlendi.

7. %4 aktif madde içeren elektrotla çok asidik ve çok bazik ortamlarda çalışılması elektrotun membranında bozulmaya sebep olduğu ve duyarsız hale geldiği görülmüştür. pH 4-8 aralığında elektrotun performansının birbirine benzer ve en yüksek olduğu bulunmuştur. Bu sebeple çalışma aralığı olarak pH 4-8 aralığı seçilmiştir.

8. Ortamda $1 \times 10^{-3} \text{M}$ K^+ iyonu olduğunda karışık çözelti metodu ile katyon ve anyonların girişim etkilerinin olup olmadığı çalışıldı. Çalışılan katyon ve anyonların önemli bir girişimlerinin olmadığı tespit edildi.

9. Sentetik, portakal suyu sofr tuzu numunelerindeki K^+ iyonu tayini standart ekleme metodu ile tayin edildi. Buna göre portakal suyunda $1,9 \times 10^3 \text{mg/L}$ ilaçta $1,3 \times 10 \text{mg/L}$ sofr tuzunda $7,0 \text{mg/L}$ K^+ bulundu.

10. Aynı numunelerde bulunan K^+ miktarı AAS ve ICP yöntemiyle analiz yapıldı. Sırasıyla portakal suyunda $1,5 \times 10^3 \text{mg/L}$, $2,4 \times 10^3 \text{mg/L}$ ilaçta, $8,4 \times 10 \text{mg/L}$ $10,7 \text{mg/L}$ sofr tuzunda, $5,2 \times 10 \text{mg/L}$ $10,8 \text{mg/L}$ K^+ sonuçları bulundu.

KAYNAKLAR

1. Bühlmann P., Pretsch E., Bakker E., "Carrier-Based Ion Selective Electrodes and Bulk Optodes 2. Ionophores for Potentiometric and Optical Sensors", *Chem. Rev.*, 98:1593-1687 (1998).
2. Haber F., Klemensiewicz, "Electrical Forces at Phase Boundaries", *Z. Phys. Chem.*, 67:385-427 (1909).
3. Hughes W.S., "Potential Difference Between Glass and Electrolytes in Contact with the Glass", *J. Am. Chem. Soc.*, 44:2860 (1922).
4. Lenguel B., Blum E., "The Behavior of The Glass Electrode in Connection with its Chemical Composition", *Trans-Faraday Soc.*, 30:461-471 (1934).
5. Eisenman G., "Glass Electrodes For Hydrogen and Other Cations", *Marcel Dekker*, New York, 223-237(1967).
6. Kolthoff I.M. ve Sanders H.L., "Electric Potentials at Crystal Surfaces and at Silver Halide Surfaces in Particular", *J. Am.Chem. Soc.*, 59:416-420 (1937).
7. Stefanac,Z. ve Simon,W., "A highyl selective cation electrode system based on in vitro behaviour of macrotetrolides in membranes." *Chimia*, 20:436(1966).
8. Stefanac Z. ve Simon W., "ion –specific electrochemical behaviour of macrotetrolides in membranes", *Microchem.J.*, 12:125(1967).
9. Pioda R.A.L., Stankova V. ve Simon W., "Antibiotic-contanining membrane electrodes for selective determination of potassium ion activites", *Chimia*, 23(2):72-3(1969).
10. Jiri K., "Theory and applications of ion-selective electrodes", *Anal.Chim. Acta*, 139:1-51(1982).
11. Heng, L.Y., Hall, E.A.H., "Methacrylate-acrylate based polymers of low plasticiser content for potassium ion-selective membranes", *Anal.Chim. Acta*, 324:47-56(1996).
12. Andrey B., Nataliya A., Lauler M., Carlos D., Salvador A. ve Jordi B., "Photocurable Polymer Matrixes for Potassium-Sensitive Ion-Selective Electrode Membranes", *Anal. chem* , 67(19):3589-95(1995).
13. Hauser P.C., Chiand D.W.L., Wright G.A., "A potassium-ion selective electrode with valinomycin based poly(vinyl chloride) membrane and a poly(vinyl ferrocene) solid contact", *Anal.Chim. Acta*, 302(2-3):241-248 (1995).

14. Quan Do P., Let D., Chux Q. ve Phom H.V., "A Conducting Polymer Based Solid-Contact Potassium Selective Electrode", *Anal Sci*, 17(1149):52(2001).
15. Liu X.Y., Ma C.Q., Jlang D.H., Shen J.L., "Study on potassium-selective electrode using KTIOPO₄ single-crystal membrane as an ion Carrier", *Acta Chimica Sinica*, 53(8): 801-804 (1995).
16. Hassan A.A., Refat F.A., "A Solid-State Potassium Selective Electrode Based on Potassium Zinc Ferrocyanide Ion Exchanger", *Analytical letters*, 36(5):895-907 (2003).
17. Ziqiang Z., Yanling S., Yanfang D. ve Jianzhong Z., "Porous silicon-based potassium ion selective electrode", *Sensors*, 1:127-129 (2004).
18. Pedersen C.J., "Cyclic polyethers and their complexes with metal salts.", *J. Am. Chem. Soc.*, 89:7017 (1967).
19. Pedersen C. J., "Cyclic polyethers and their complexes with metal salts", *J. Am. Chem. Soc.*, 8:271 (1985).
20. Izatt. R.M., Bradshaw. J.S., Pawlak. K., Brucning. R.L., "Thermodynamic and kinetic data for macrocycle interactions with cations and anions." *Chem Rev.*, 91:1721 (1991).
21. Izatt. R.M., Bradshaw. J.S., Pawlak. K., Brucning. R.L., Tarbet. B., "Thermodynamic and kinetic data for macrocycle interaction with neutral molecules." *J. Chem. Rev.*, 92:1261 (1992).
22. Kolthoff I.M., "Applications of macrocyclic compounds in chemical analysis", *Anal. Chem.*, 51:1-33 (1979).
23. Yoshio M., Noguchi H., "Crown Ethers in Analytical Chemistry", *Anal. Lett.*, 15: 1197 (1982).
24. Takagi M., Nakomora H., "Analytical applications of functionalized crown ether metal complexes", *J. Coord. Chem.*, 15:53 (1986).
25. Tavakkoli N., Shamsipur M., "Lead selective membrane electrode based on dibenzopyridino-18-crown-6", *Anal. Lett.*, 29:2269 (1996).
26. Ammann D., Morff W.E., Anker P., Meier P.C., Pretsch E., Simon W., "Neutral Carrier based Ion-Selective Electrodes", *Ion-Sel. Electrode Rev.*, 5:3 (1983).
27. Kimura K., Maeda T., Tamura H., Shono. T., "Caesium-selective PVC membrane electrodes based on bis(crown ether)" *J. Electroanal. Chem.*, 95:91 (1979).

28. Moody G.J., Saad B.B., Thomas J.D.R., "Studies on Bis(Crown ether)-based ion-selective electrodes for the potentiometric Determination of sodium and potassium in serum", *Analyst*, 114:15(1989).
29. Keiichi K., Takumi M., Hiroshi T. ve Toshiyuki S., "Potassium-selective PVC membrane electrodes based on bis-and poly(crown ether)s", *J. Electroanal. Chem.*, 95:91-101 (1979).
30. Derren L. ve Thomas. J. D. R., "4'-picrylamino-5'-nitrobenzo-18-crown-6 as a sensing reagent in potassium ion-selective electrode membranes", *Talanta*, 41:901-907 (1994).
31. Fung K.W., Wong K.H., "Research interest was initially concentrated on electrodes based on monomeric crown", *J. Electroanal. Chem.*, 111:359-368 (1980).
32. Tarcali J., Nagy G., Tóth K., Pungor E., Juhász G. ve Kukorelli T., "In vivo measurements with a potassium ion-selective microelectrode based on a new bis(crown ether)", *Anal. Chim. Acta*, 178:231-237 (1985).
33. Timothy L., Sylvia D. ve Leonidas G.B., "Naphtho-crown ethers as ionophores in ion-selective electrodes", *Anal. Chim. Acta*, 222:253-261 (1989).
34. Elzbieta L., Andrzej C. ve Jan F.B., "Bis(benzocrown ether)s with polymethylene bridges and their application in ion-selective electrodes", *Tetrahedron*, 47:4101-4112 (1991).
35. Robert E., Gyurcsanyi A., Nyback K., Toth G.N. ve Ari I., "Novel polypyrrole based all-solid-state potassium-selective microelectrodes", *Analyst*, 123:1339-1344 (1998).
36. Pandey P.C. ve Prakash. R., "Polyindole modified potassium ion sensor using dibenzo-18-crown-6 mediated PVC matrix membrane", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 46:61-65 (1998).
37. Syusuke O., Yoshikazu K., Setsuko Y. ve Keiichi K., "Neutral-carrier-Type potassium Ion-selective Electrodes based on polymer-supported Liquid-Crystal membranes for practical use" *Anal Sci*, 20(8):1165-1169(2004).
38. Carmelo D., Vidal J.C., Galban J, Urarte M.L. ve Lanaja J, "A double-membrane ion-selective electrode for the potentiometric determination of potassium", *Microchem. J.*, 39:289-297 (1989).
39. Kima S., Kim H., Kwan H.N.A., Leeb S.H., Kimb S.K. ve Kim J.S.C., "Potassium ion-selective membrane electrodes based on 1,3-alternate calix[4]crown-5-azacrown-5", *Talanta*, 61:709-716 (2003).

40. Alder, J.F., Ashworth, D.C., Narayanaswamy R., "An optical potassium ion sensor", *Analyst*, 112:1191(1987).
41. Abramova N., Borisov Y., Bratov A., Gavrilenko P., Dominguez E., Spiridonov V., Suglobova E., "Application of an ion-selective field effect transistor with a photocured polymer membrane in nephrology for determination of potassium ions in dialysis solutions and in blood plasma", *Talanta*, 52:533-538(2000).
42. Byriel K.A., Dunster K.R., Gahan L.R., Kennard C.H.L., Latten J.L. ve Duckworth P.A., "Stability constants of the zinc(II), cadmium(II) and mercury(II) complexes of the mono-aza coronands 1,4,7,10-tetraoxa-13- azacyclopentadecane (L^1), 1,4,7,10,13-pentaoxa-16-azacyclooctadecane (L^2) and 1,4,7-trioxa-10-azacyclododecane (L^3). Crystal and molecular structures of the cadmium complexes of L^1 and L^2 ", *Inor. Chim. Acta*, 205(2):191-198 (1993).
43. Byriel K.A., Dunster K.R., Gahan L.R., Kennard C.H.L., Latten J.L. ve Duckworth P.A., "Lead macrocyclic complexes: The synthesis, complex formation and X-ray crystal structures of $[Pb(L^1)(NO_3)_2]$ and $[Pb(L^2)(NO_3)_2]$ (L^1 = 1,4,7,10-tetraoxa-13-azacyclopentadecane, L^2 =1,4,7,10,13-pentaoxa-16-azacyclooctadecane)", *Polyhedron*, 11(10):1205-1212 (1992).
44. Nakamura T. ve Rechnitz G.A., "Barium ion selective membrane electrode for use in acetonitrile", *Anal.Chem.*, 57:393-394 (1985).
45. Suzuki K., Yamada H., Watanabe K., Hisamoto H., Tobe Y. ve Kobihiro K., "Design and synthesis of highly selective ionophores for lithium ion based on 14-crown-4 derivatives for an ion-selective electrode", *Anal.Chem.*, 65(23):3404-3410 (1993).
46. Attiyat A.S., Christian G.D., Hallman J.L. ve Bartsch R.A., "A comparative study of o-nitrophenyl octyl ether and o-nitrophenyl pentyl ether as plasticizers on the response and selectivity of carrier based liquid membrane ion-selective electrodes", *Talanta*, 35(10):789-794 (1988).
47. Kumar A., Mittal S.K., "PVC based dibenzo-18-crown-6 electrode for Ca(II) ions", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 99:340-343 (2004).
48. Aghaie H., Giahhi M., Monajjemi M., Arvand M., Nafissi G.H., Aghaie M., "Tin(II)-selective membrane potentiometric sensor using a crown ether as neutral carrier", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 107:756-761 (2005).
49. Kalaycı Ş., Somer G., Ekmekçi G., "Preparation and application of a new glucose sensor based on iodide ion selective electrode", *Talanta*, 65:87-91 (2005).
50. Mittal S.K., Kumar S.K.A., Sharma, H. K., "PVC-based dicyclohexano-18-crown-6 sensor for La(III) ions", *Talanta*, 62:801-805 (2004).

51. Tavakkoli N., "Sodium ion –selective membrane electrode based on dibenzopyridino-18-crown-6", *Bull. Korean Chem. Soc.*, 25(10):1474-1476 (2004).
52. Cihaner A., Önal A.M., "Spectroelectrochemical investigation of the anodic oxidation of dibenzo-18-crown-6", *J. Electroanal. Chem.*, 571:159-167 (2004).
53. Fabre B., Marrec P., Simonet, J., "A new crown ether-functionalized conjugated polymer for an electrochemically switchable cation recognition", *J. Electroanal. Chem.*, 485:94-99 (2000).
54. Aqvist J. ve Luzhkov V., "Ion permeation mechanism of the potassium channel", *Nature*, 404:881-884 (2000).
55. Angely L., Berthelot J.R., "Extraction of metallic cations by anodically formed poly-dibenzo-18-crown-6 from aqueous solutions. A key step in the formation of metal-polymer materials used as electrode modifiers for electrocatalysis", *Synthetic Metals*, 52:273-289 (1992).
56. Berthelot J.R., Angely L., "Complexing properties of poly-dibenzo-crown ether resins towards inorganic cations. Case of poly-DB18-C6", *Synthetic Metals*, 58:51-62 (1993).
57. Voet D. ve Voet J.G., "Lipids and membranes", In: "Biochemistry (Second ed.)", *Wiley*, New York, 524–535(1995).
58. Isomoto S. ve Kurachi Y., "Function, regulation, pharmacology, and molecular structure of ATP- sensitive K^+ channels in the cardiovascular system" *J. Cardiovascular Electrophys.*, 8:1431-1446 (1997).
59. Marquet P. ve Lachatre G., "Liquid chromatography–mass spectrometry: potential in forensic and clinical toxicology", *J. Chromatogr. B*, 733:93 (1999).
60. Kunie C.L. ve Charney A.N., "Potassium and renal failure," *Compr. Ther.*, 7:29–33(1981).
61. Shinichi K., Junko A., Michiko S., Tetsuya O., Ikuo S. ve Sadako N., "Flow injection analysis of potassium using an all-solid-state potassium-selective electrode as a detector", *Talanta*, 46:1293–1297(1998).
62. Raggi M.A., Nobile L., Ramini M. ve Perboni I., "Determination of potassium in pharmaceutical formulations by means of 18-crown-6: Extraction studies", *J. Pharmac. Biomed. Anal.*, 7:1545-1550 (1989).
63. Delafuente M.A. ve Juarez M., "Rapid determination of calcium, magnesium, sodium and potassium in milk by flame atomic spectrometry after microwave oven digestion", *Analyst*, 120:101-111 (1995).

64. Brown J.H., Gomez M.J., Benzo Z. ve Vaz J.E., "Application of the response surface methodology for potassium determination in soils by AAS using the slurry technique", *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 35:239-247 (1996).
65. Yun Z., Guowang X., Qunfa H., Yukui Z., Tianyou D., Fusheng W., "In situ monitoring aldehydes and ketones in air by chromatography aimed FTIR" *J. Anal. Chem.* 27:616 (1999).
66. Goyal S.S., Hafez A.A.R. ve Rains D.W., "Simultaneous determination of total sodium, potassium, magnesium, and calcium in plant tissues using acid digestion and ion chromatography", *Agronomy J.*, 85:1192-1197 (1993).
67. Tagliaro F., Manetto G., Cittadini F., Marchetti D., Bortolotti F. ve Marigo M., "Capillary zone electrophoresis of potassium in human vitreous humour: validation of a new method", *J. Chromatogr. B.*, 733:273-279 (1999).
68. Diaz C., Vidal J.C., Galban J., Urarte M.L. ve Lanaja J., "A double-membrane ion-selective electrode for the potentiometric determination of potassium", *Microchem. J.* ,39:289-297 (1989).
69. Quagraine E.K. ve Gadzekpo V.P.Y., "Studies of Potassium Ion-Selective Electrodes Based on Salicylaldehyde", *Discov. Innovat.*, 10:41-45 (1998).
70. Mortimer R.J., Barbeira P.J.S., Sene A.F.B. ve Stradiotto N.R., "Potentiometric determination of potassium cations using a nickel(II) hexacyanoferrate-modified electrode", *Talanta* , 49: 271-275 (1999).
71. Politov Y.A. , Kopytin A.V., Pyatova E.N., Maslov V.A., Il'in E.G. ve Buslaev Y.A., "New Potassium-Selective Electrode with a Single-Crystal Membrane" *J. Anal. Chem.*, 54: 566-568(1999).
72. Skoog D. A., Holler, S. J., West, D. N., "Analitik kimyanın temelleri", *Bilim Yayıncılık*, Ankara, 390-391 (1997).
73. Koryta J., "Ion-Selective Electrodes", *Cambridge University Press*, Cambridge, 206-207 (1975).
74. Donnan F. G., "The Theory of Membrane Equilibrium in the Presence of a Non-dialyzable Electrolyte", *Z. Electrochem.*, 17:572 (1912).
75. Solner K., "Abnormal osmosis at non-swelling membranes.", *Z. Electrochem.*, 36:36 (1930).
76. Vesely J., Weiss D. ve Stulk K., "Analysis with Ion-Selective Electrodes", *Halsted Press*, New York, 132-135 (1978).

77. Gerlache M., Şentürk Z., Vire J.C., Kaufmann J.M., "Potentiometric Analysis of Ionic Surfactants by a new Type of Ion-Selective Electrode", *Anal. Chim. Acta*, 349(1-3):59-65 (1997).
78. Moody I., Oke R.B. ve Thomas J.D.R., "A calcium-sensitive electrode based on a liquid ion exchanger in a PVC matrix", *Analyst*, 95:910-948 (1970).
79. Srinivassa K. ve Rechnitz G.A., "Selectivity studies on liquid membrane, ion-selective electrodes", *Anal. Chem.*, 41:1203 (1969).
80. Baum G. ve Lynn M., "Polymer membrane electrodes II. Potassium ion selective membrane electrode", *Anal. Chim. Acta.*, 65:39 (1973).
81. Bakker E., Bühlmann P. ve Pretsch E., "Carrier-based ion selective electrodes and bulk optodes. I. General characteristics.", *Chem. Rev.*, 97:3083-3132 (1997).
82. Durst R.A., "Ion-selective electrodes", *Nat. Bur. Stand.(U.S. 1, Spec-Publ. 314)*, Washington D.C., 375- 414 (1969).

EKLER

EK-1 Çok değerlikli anyon ve katyonların seçicilik katsayısı hesap tablosu

B	$C_B^{nA/nB}$	$E(mV)_1$	$E(mV)_2$	$C_A\{\text{antilog}[(E1-E2)/S]\}$	Hesaplanan eğim $k_{A,B}^{pot}$
Na^+	$1,0 \times 10^{-6}$	53,7	52,4	$1,1 \times 10^{-3}$	
	$1,0 \times 10^{-5}$		52,9	$1,1 \times 10^{-3}$	
	$1,0 \times 10^{-4}$		50,3	$1,2 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-1}$
	$1,0 \times 10^{-3}$		50,2	$1,2 \times 10^{-3}$	
Li^+	$1,0 \times 10^{-6}$	53,7	53,7	$1,0 \times 10^{-3}$	
	$1,0 \times 10^{-5}$		53,5	$1,0 \times 10^{-3}$	$-1,7 \times 10^{-2}$
	$1,0 \times 10^{-4}$		54,4	$1,0 \times 10^{-3}$	
	$1,0 \times 10^{-3}$		53,7	$1,0 \times 10^{-3}$	
Ca^{+2}	$1,0 \times 10^{-3}$	53,7	54,5	$9,4 \times 10^{-4}$	
	$3,1 \times 10^{-3}$		55,6	$8,8 \times 10^{-4}$	$2,2 \times 10^{-3}$
	$1,0 \times 10^{-2}$		54,6	$9,4 \times 10^{-4}$	
	$3,1 \times 10^{-2}$				
Mg^{+2}	$1,0 \times 10^{-3}$	53,7	52,6	$1,1 \times 10^{-3}$	
	$3,1 \times 10^{-3}$		52,8	$1,1 \times 10^{-3}$	$-5,5 \times 10^{-3}$
	$1,0 \times 10^{-2}$		54,1	$9,7 \times 10^{-4}$	
	$3,1 \times 10^{-2}$		54,6	$9,4 \times 10^{-4}$	
Ba^{+2}	$1,0 \times 10^{-3}$	53,7	52	$1,1 \times 10^{-3}$	
	$3,1 \times 10^{-3}$		50,9	$1,2 \times 10^{-3}$	$6,6 \times 10^{-3}$
	$1,0 \times 10^{-2}$		50,3	$1,2 \times 10^{-3}$	
	$3,1 \times 10^{-2}$		49,1	$1,3 \times 10^{-3}$	
Sr^{+2}	$1,0 \times 10^{-3}$	53,7	51,8	$1,1 \times 10^{-3}$	$6,2 \times 10^{-3}$
	$3,1 \times 10^{-3}$		51,3	$1,2 \times 10^{-3}$	
	$1,0 \times 10^{-2}$		51,4	$1,2 \times 10^{-3}$	
	$3,1 \times 10^{-2}$		49,4	$1,3 \times 10^{-3}$	
Mn^{+2}	$1,0 \times 10^{-3}$	53,7	54,2	$9,7 \times 10^{-4}$	
	$3,1 \times 10^{-3}$		52,4	$1,1 \times 10^{-3}$	$2,3 \times 10^{-3}$
	$1,0 \times 10^{-2}$		53	$1,1 \times 10^{-3}$	
	$3,1 \times 10^{-2}$		52,4	$1,1 \times 10^{-3}$	
Zn^{+2}	$1,0 \times 10^{-3}$	53,7	52	$1,1 \times 10^{-3}$	
	$3,1 \times 10^{-3}$		54,6	$9,4 \times 10^{-4}$	$4,3 \times 10^{-3}$
	$1,0 \times 10^{-2}$		52,6	$1,1 \times 10^{-3}$	
	$3,1 \times 10^{-2}$		51,4	$1,2 \times 10^{-3}$	

EK-1(Devam) Çok değerlikli anyon ve katyonların seçicilik katsayısı hesap tablosu

Co ⁺²	1,0x10 ⁻³	53,7	53,7	1,0x10 ⁻³	2,2x10 ⁻²
	3,1x10 ⁻³		52,7	1,1x10 ⁻³	
	1,0x10 ⁻²		55,2	9,0x10 ⁻⁴	
	3,1x10 ⁻²		45,6	1,7x10 ⁻³	
Ni ⁺²	1,0x10 ⁻³	53,7	53,3	1,0x10 ⁻³	3,1x10 ⁻³
	3,1x10 ⁻³		54,5	9,5x10 ⁻⁴	
	1,0x10 ⁻²		54,3	9,6x10 ⁻⁴	
	3,1x10 ⁻²		52,5	1,1x10 ⁻³	
NH ₄ ⁺	1,0x10 ⁻⁶	53,7	52,6	1,1x10 ⁻³	-3,2x10 ⁻¹
	1,0x10 ⁻⁵		51,7	1,1x10 ⁻³	
	1,0x10 ⁻⁴		52,4	1,1x10 ⁻³	
	1,0x10 ⁻³		55,1	9,1x10 ⁻⁴	
Cr ⁺³	1,0x10 ⁻²	53,7	55,5	8,9x10 ⁻⁴	-6,1x10 ⁻³
	2,1x10 ⁻²		58,8	7,2x10 ⁻⁴	
	4,6x10 ⁻²		59,4	6,9x10 ⁻⁴	
	1,0x10 ⁻¹		64,3	5,0x10 ⁻⁴	
Fe ⁺³	1,0x10 ⁻²	53,7	54,7	9,4x10 ⁻⁴	1,7x10 ⁻³
	2,1x10 ⁻²		53,4	1,0x10 ⁻³	
	4,6x10 ⁻²		55,3	9,0x10 ⁻⁴	
	1,0x10 ⁻¹		51,9	1,1x10 ⁻³	
NO ₃ ⁻	1,0x10 ⁻⁶	53,7	56	8,6x10 ⁻⁴	
	1,0x10 ⁻⁵		55,6	8,8x10 ⁻⁴	-2,3x10 ⁻²
	1,0x10 ⁻⁴		57,3	7,9x10 ⁻⁴	
	1,0x10 ⁻³		56,3	8,5x10 ⁻⁴	
Cu ⁺²	1,0x10 ⁻³	53,7	52,1	1,1x10 ⁻³	-1,9x10 ⁻³
	3,1x10 ⁻³		51,8	1,1x10 ⁻³	
	1,0x10 ⁻²		52,3	1,1x10 ⁻³	
	3,1x10 ⁻²		52,5	1,1x10 ⁻³	
Br ⁻	1,0x10 ⁻⁶	53,7	53,8	9,9x10 ⁻³	1,7x10 ⁻¹
	1,0x10 ⁻⁵		52,9	1,1x10 ⁻³	
	1,0x10 ⁻⁴		52,3	1,1x10 ⁻³	
	1,0x10 ⁻³		50,8	1,2x10 ⁻³	

EK-1(Devam) Çok değerlikli anyon ve katyonların seçicilik katsayısı hesap tablosu

SO ₄ ⁻²	1,0x10 ⁻³	53.7	53,5	1,0x10 ⁻³	-2,7x10 ⁻²
	3,1x10 ⁻³		54,6	0,94x10 ⁻³	
	1,0x10 ⁻²		54,3	9,6x10 ⁻⁴	
	3,1x10 ⁻²		53,3	1,0x10 ⁻³	
CO ₃ ⁻²	1,0x10 ⁻³	53.7	53,3	1,0x10 ⁻³	
	3,1x10 ⁻³		50,4	1,2x10 ⁻³	-2,5x10 ⁻³
	1,0x10 ⁻²		53,5	1,0x10 ⁻³	
	3,1x10 ⁻²		53	1,1x10 ⁻³	
NO ₂ ⁻	1,0x10 ⁻⁶	53.7	53,2	1,0x10 ⁻³	
	1,0x10 ⁻⁵		53,1	1,0x10 ⁻³	-1,40x10 ⁻²
	1,0x10 ⁻⁴		52,7	1,1x10 ⁻³	
	1,0x10 ⁻³		53,2	1,0x10 ⁻³	
S ⁻²	1,0x10 ⁻³	53.7	54	9,8x10 ⁻⁴	
	3,1x10 ⁻³		52,8	1,1x10 ⁻³	5,3x10 ⁻⁴
	1,0x10 ⁻²		48,7	1,4x10 ⁻³	
	3,1x10 ⁻²		52,9	1,1x10 ⁻³	
F ⁻	1,0x10 ⁻⁴	53.7	54,1	9,7x10 ⁻⁴	
	1,0x10 ⁻³		53,6	1,0x10 ⁻³	-1,2x10 ⁻²
	1,0x10 ⁻²		55,4	8,7x10 ⁻⁴	
I ⁻	1,0x10 ⁻⁴	53.7	54,6	9,3x10 ⁻⁴	
	1,0x10 ⁻³		55,4	8,7x10 ⁻⁴	-8,9x10 ⁻³
	1,0x10 ⁻²		56,1	8,2x10 ⁻⁴	

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : PEÇENEK, Erdal
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 20.02.1983 Ankara
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (312) 331 92 33
e-mail : erdalpecenek@mynet.com.tr.

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Bölümü	2004-
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Bölümü	2004
Lise	Ankara Etlik Lisesi	2000

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2003-2004	Gazi Üniversitesi	Öğrenci Asistanı

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Futbol oynamak,Doğa gezisi, Sinemaya gitmek.