T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Fe(II) VE Fe(III)- SEÇİCİ POTANSİYOMETRİK SENSÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ VE UYGULAMALARI

TUĞBA ÖZER

DOKTORA TEZİ
BİYOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI
BİYOMÜHENDİSLİK PROGRAMI

DANIŞMAN
PROF. DR. İBRAHİM IŞILDAK

İSTANBUL, 2018

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Fe(II) VE Fe(III)- SEÇİCİ POTANSİYOMETRİK SENSÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ VE UYGULAMALARI

Tuğba ÖZER tarafından hazırlanan tez çalışması 19.12.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyomühendislik Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. İbrahim IŞILDAK

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. İbrahim IŞILDAK

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Musa TÜRKER

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Kazım Yalçın ARĞA

Marmara Üniversitesi _____

Doç. Dr. Muhammet U. KAHVECİ

İstanbul Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Cem Bülent ÜSTÜNDAĞ

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü Birimince 2016-07-04-DOP03 numaralı proje ile, TÜBİTAK 2211/A-Genel Yurtiçi Doktora Burs Programı, TÜBİTAK 2214/A Yurtdışı Doktora Sırası Araştırma Burs Programı ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Doktora eğitimim boyunca kıymetli bilgi ve görüşlerini esirgemeyen, öğrencisi olmaktan gurur duyduğum değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. İbrahim Işıldak'a teşekkür ederim.

Lisans eğitimimden beri bana çok emeği geçen yüksek lisans tez danışman hocam Sayın Doç. Dr. Kazım Yalçın Arğa'ya teşekkür ederim. Tecrübeleriyle bana her zaman yol gösteren kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Neşet Kadırgan'a teşekkür ederim. Kendisi ile çalışma fırsatı tanıyan, beni laboratuvarına kabul eden, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan ve beni her zaman motive eden Sayın Prof. Dr. Thomas Borch'a teşekkür ederim.

Doktora çalışmalarım boyunca maddi destek olan Öğretim Üyesi Yetiştirme Programı'na (ÖYP) teşekkür ederim. Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 2211/A-Genel Yurtiçi Doktora Burs Programı ve 2214/A-Yurtdışı Doktora Sırası Araştırma Burs Programı ile desteklenen doktora tez çalışmam süresince katkılarından dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim. Bu çalışmaya 2016-07-04-DOP03 numaralı proje kapsamında maddi destek veren Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü Birimi'ne katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde bana maddi ve manevi destek olan anneme ve babama; her zaman yanımda olan kardeşlerime teşekkür ederim.

Aralık, 2018

Tuğba ÖZER

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ ix

KISALTMA LİSTESİ xi

ŞEKİL LİSTESİ xii

ÇİZELGE LİSTESİ xii

ÖZET xv

ABSTRACT xvii

BÖLÜM 1

GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 6
1.3 Orijinal Katkı 6

BÖLÜM 2

KURAMSAL TEMELLER 8
2.1 Demir ve Önemi 8
2.2 Ditiyokarbamat Bileşikleri 10
2.3 Morin Hidrat 10
2.4 Potansiyometri 13
2.4.1 Potansiyometrik Hücre Bileşenleri 21
2.4.1.1 Referans Elektrotlar 21
2.4.1.2 İyon Seçici Elektrotlar 24
2.4.1.3 Cam Elektrotlar 32
2.4.1.4 Katı-hal Elektrotlar 35
2.4.1.5 İç Referans Çözeltisi İçermeyen Elektrotlar 38
2.5 İyon Seçici Elektrotların Kullanıldığı Alanlar 39
2.6 İyon Seçici Elektrotların Karakteristik Özellikleri 41
2.6.1 İyon Seçici Elektrotların Çalışma Aralığı ve Cevap Eğimi 41

2.6.2 Potansiyometrik Seçicilik Katsayısı 43
2.6.3 Seçicilik Katsayılarının Hesaplanması 45
2.6.3.1 Ayrı Çözelti Metodu 45
2.6.3.2 Sabit Girişim Metodu 47
2.6.3.3 Eş Potansiyel Metodu 49
2.6.4 Cevap Zamanı 50
2.6.5 İyon Seçici Elektrotun Tekrarlanabilirliği ve Kararlılığı 52
2.6.6 İyon Seçici Elektrotun Ömrü 53
2.6.7 İyon Seçici Elektrotun Tayin Sınırı 53
2.7 İyon Seçici Elektrotların Bileşenleri 54
2.7.1 İyonoforun Polimer Membranlı ISE Cevabına Etkisi 54
2.7.2 Polimer Desteğinin Polimer Membranlı ISE Cevabına Etkisi 56
2.7.3 Plastikleştiricinin Polimer Membranlı ISE Cevabına Etkisi 57
2.7.4 Lipofilik Tuzun Polimer Membranlı ISE Cevabına Etkisi 58
2.8 İyon Seçici Elektrotun Yapısı 59
2.8.1 İç Referans Çözelti İçeren Geleneksel ISE 59
2.8.2 Katı-kontak İyon Seçici Elektrot 61

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOT 62
3.1 Kullanılan Cihazlar 62
3.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler 64
3.3 Kullanılan Çözeltiler 65
3.3.1 Nitrik Asit Çözeltisi 65
3.3.2 Sodyum Hidroksit Çözeltisi 66
3.3.3 PIPES Tampon Çözeltisi 66
3.3.4 Sodyum Nitrat Çözeltisi 66
3.3.5 Fe(II) Stok Çözeltisi 66
3.3.6 Fe(III) Stok Çözeltisi 67
3.3.7 Katyon Çözeltileri 67
3.3.8 Anyon Çözeltileri 68
3.3.9 Etilendiamintetraasetik Asit Çözeltisi 68
3.4 İyonoforların Hazırlanması 68
3.4.1 Morin-Fe^{+2} Kompleksi Hazırlanması 69
3.5 Fe(II) ve Fe(III)-Seçici Elektrotların Hazırlanması ve Potansiyel Ölçümü 69
3.5.1 Katı Kontakların Hazırlanması 69
3.5.2 Elektrot Membranlarının Hazırlanması 69
3.5.3 Membranların Katı Kontak Yüzeylere Kaplanması 70
3.5.4 Elektrotların Koşullandırılması 70
3.5.5 Elektrotların EMF Ölçümü 70
3.6 Fe(II) ve Fe(III)-Seçici Elektrotların Kalibrasyon Eğrisinin ve Tayin Sınırının Belirlenmesi 72
3.7 Fe(II) ve Fe(III)-Seçici Elektrotların Cevap Zamanının ve Ömrünün Belirlenmesi 72
3.8 Fe(II) ve Fe(III)-Seçici Elektrotların Tekrarlanabilirliğinin ve Tekrar üretilebilirliğinin Belirlenmesi 73

3.9 Fe(II) ve Fe(III)-Seçici Elektrotların Seçiciliğinin Belirlenmesi 73
3.10 Fe(II) ve Fe(III)-Seçici Elektrotların Analitik Uygulamaları 74
3.10.1 Fe(II) ve Fe(III)-Seçici Elektrotların EDTA ile Potansiyometrik Titrasyonu 74
3.10.2 Fe(III)-Seçici Elektrotların Toprak Örneklerine Uygulanması 74
3.10.3 Fe(II) ve Fe (III)-Seçici Elektrotların Asit Maden Drenaj Örneğine Uygulanması 74
3.11 Ferrozin Metotu 75
3.11.1 HCl Çözeltisi 75
3.11.2 %10 (a/h) Hidroksilamin Hidroklorür Çözeltisi 75
3.11.3 %0,1 (a/h) Ferrozin Çözeltisi 75
3.11.4 %50 (a/h) Amonyum Asetat Çözeltisi 76
3.11.5 100 mM Fe(II) Çözeltisi 76
3.11.6 Kalibrasyon Çözeltilerinin ve Örneklerin Seyreltilmesi 77

BÖLÜM 4

BULGULAR VE TARTIŞMA 79
4.1 Membran Bileşiminin Demir(III)-Seçici Elektrotun Potansiyometrik Cevabına Etkisi…. 79
4.1.1 Plastikleştirici Türünün Demir(III)-seçici Elektrotun Cevabına Etkisi 80
4.1.2 İletkenlik Arttırıcı ve İyonoforun Demir(III)-Seçici Elektrotun Potansiyometrik Cevabına Etkisi 82
4.2 pH'ın Demir(III)-Seçici Elektrotun Potansiyometrik Cevabına Etkisi 84
4.3 Demir(III)-Seçici Elektrotun Cevap Zamanı ve Ömrü 85
4.4 Demir(III)-Seçici Elektrotun Tayin sınırı ve Çalışma Aralığı 86
4.5 Demir(III)-Seçici Elektrotun Tekrarlanabilirliği ve Tekrar Üretilebilirliği ... 87
4.6 Demir(III)-Seçici Elektrotun Seçiciliği 88
4.7 Demir(III)-Seçici Elektrotun Analitik Uygulamaları 89
4.7.1 Demir(III)-Seçici Elektrotun EDTA ile Potansiyometrik Titrasyonu ... 90
4.7.2 Asit Maden Drenaj Örneğinde Demir(III) İçeriğinin Belirlenmesi 90
4.7.3 Toprak Örneğinde Demir(III) İçeriğinin Belirlenmesi 91
4.8 Membran Bileşiminin Demir(II)-Seçici Elektrotun Potansiyometrik Cevabına Etkisi…. 91
4.8.1 Plastikleştirici Türünün Demir(II)-Seçici Elektrotun Cevabına Etkisi . 91
4.8.2 İletkenlik Arttırıcı ve İyonofor Oranının Demir(II)-Seçici Elektrotun Potansiyometrik Cevabına Etkisi 93
4.8.3 PVC Türünün Demir (II)-Seçici Elektrotun Potansiyometrik Cevabına Etkisi 96
4.9 pH'ın Demir (II)-Seçici Elektrotun Potansiyometrik Cevabına Etkisi 97
4.10 Demir (II)-Seçici Elektrotun Cevap Zamanı ve Ömrü 97
4.11 Demir(II)-Seçici Elektrotun Tayin sınırı ve Çalışma Aralığı 98
4.12 Demir(II)-Seçici Elektrotun Tekrarlanabilirliği ve Tekrar Üretilebilirliği 99
4.13 Demir(II)-Seçici Elektrotun Seçiciliği 100
4.14 Demir(II)-Seçici Elektrotun Analitik Uygulamaları 103
4.14.1 Demir(II)-Seçici Elektrotun EDTA ile Potansiyometrik Titrasyonu .. 103
4.14.2 Asit Maden Drenaj Örneğinde Demir(II) İçeriğinin Belirlenmesi 103

4.14.3 Kullanılan İyonoforlar ile Demir(II) ve Demir(III) Arasındaki Etkileşimler……104

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER 106

KAYNAKLAR 108

ÖZGEÇMİŞ 126

SİMGE LİSTESİ

a_i	Ana iyonun aktivitesi
a_j	Girişim yapan iyonun aktivitesi
C	İletkenlik
^oC	Santigrat
cm	Santimetre
E	Potansiyel
E^0	Standart potansiyel
f_i	Aktivite katsayısı
F	Faraday sabiti
g	Gram
j	Girişim yapan iyon
K_{ij}	Seçicilik katsayısı
K_{sp}	Çözünürlük çarpımı
km^3	Kilometreküp
mL	Mililitre
M	Molar
m	Metre
mm	Milimetre
mM	Milimolar
mmol	Milimol
mS	Milisiemens
MΩ	Mega Ohm
mV	Milivolt
µ	İyonik güç
µm	Mikrometre
µL	Mikrolitre
N	Kuzey
nm	Nanometre
Nm	Nanomolar
p	Eksi logaritma
p	Lipofilisite
pM	Pikomolar
R	İdeal Gaz sabiti

R_{ct}	Yük transfer direnci
r_{IL}	İyon-iyonofor kompleksinin etkin yarıçapı
s	Saniye
S	Cevap eğimi
t	Zaman
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
T	Mutlak sıcaklık
V	Potansiyel fark
W	Batı
z_i	Ana iyonun yükü
z_j	Girişim yapan iyonun yükü
z_{IL}	İyon-iyonofor kompleksinin yükü
φ	Elektrot potansiyeli
φ^0	Standart potansiyel
ΔEp	Pik potansiyelleri arasındaki fark
ε	Bağıl elektrik geçirgenliği
Δa	Aktivite farkı

KISALTMA LİSTESİ

a/h	Ağırlık/Hacim
a.m.u	Atomik Kütle Birimi
BBPA	Bis(butilpentil)adipat
CV	Varyasyon Katsayısı
DBP	Dibütil fitalat
DFA	Deferoksamin
DNNS	Diononilnaftalensülfonik Asit
DO	Çözünmüş oksijen
DOP	Dioktil fitalat
DOS	Bis(2-ethilhekzil)sebakat, Dioktilsebakat
EDOT	3,4-Ethylenedioxythiophene
EDTA	Etilendiamintetraasetik Asit
EMF	Elektromotor Kuvveti
EPM	Eş Potansiyel Metodu
HPDTP	2-[(2-Hydroxy-1-propenylbuta-1,3-dienylimino) methyl]-4-p-tolylazophenol
ICP-OES	İndüktif Çiftleşmiş Plazma Optik Spektrometre
İSE	İyon Seçici Elekrotlar
KTcPB	Potasyum Tetrakis (p-klorofenil) Borat
log	Logaritma
Mili-Q	Ultrasaf Su
NaTPB	Sodyum Tetrafenilborat
NPOE	2-nitrofenil Oktil Eter
ORP	İndirgenme-yükseltgenme potansiyeli
PDTC	1-Pyrrolidine Dikarboditiyokarbamat
PIPES	Piperazin-N,N’-bis(2-etansulfonik asit)
ppm	Milyonda Bir
PVC	Polivinil Klorür
SD	Standart Sapma
SHE	Standart Hidrojen Elektrot
SSM	Ayrı Çözelti Metodu
TDMAC	Tridodesilmetilamonyum Klorür

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1 Flavonoidlerin temel yapısı 12
Şekil 2. 2 Morinin temel yapısı 12
Şekil 2. 3 Potansiyemetrik ölçümler için kimyasal hücrenin şematik diyagramı 14
Şekil 2. 4 Membran potansiyeli 15
Şekil 2. 5 Tek değerlikli iyonun kalibrasyon eğrisi örneği 19
Şekil 2. 6 Girişim yapan iyon j varlığında i iyonunun aktivitesine karşı iyon seçici elektrotun potansiyel cevabı 20
Şekil 2. 7 İyon seçici elektrotların tayin sınırının belirlenmesi 21
Şekil 2. 8 Standart Hidrojen Elektrotun şematik gösterimi 23
Şekil 2. 9 (a) Klasik iyon seçici elektrot (b) sıvı bağlantılı iyon seçici elektrot 24
Şekil 2. 10 Sensörün temel prensibi 25
Şekil 2. 11 Galvanik hücre ve elektrot kalibrasyonu 26
Şekil 2. 12 Kalsiyum iyon-seçici elektrotun şematik diyagramı 29
Şekil 2. 13 Kuaterner alkil amonyum klorit 30
Şekil 2. 14 Valinomisin 32
Şekil 2. 15 Sıvı membranlı iyon-seçici elektrotlarda kullanılan nötral taşıyıcıların yapısı 33
Şekil 2. 16 Cam pH elektrot 34
Şekil 2. 17 Anyon-seçici elektrotlarda kullanılan bazı kimyasal türler 37
Şekil 2. 18 Kaplı-tel iyon-seçici elektrot 39
Şekil 2. 19 İyon seçici elektrotun cevap eğimi 43
Şekil 2. 20 İdeal Nernst cevabının şematik eğrisi 44
Şekil 2. 21 Kalibrasyon eğrileri 45
Şekil 2. 22 Ayrı çözelti metodu 47
Şekil 2. 23 Sabit girişim metodu 48
Şekil 2. 24 pH çalışma aralığı 49
Şekil 2. 25 K^+ seçici elektrotun cevap eğrisi 51
Şekil 2. 26 Valinomisin-temelli polimerik membran elektrotların EMF'sine zamanın fonksiyonu olarak karıştırma hızının etkisi 52
Şekil 2. 27 Guanidinium iyonoforu temelli hidrojen sülfit-seçici elektrotun cevabı 54
Şekil 2. 28 Geleneksel iyon seçici elektrot ve katı-kontak iyon seçici elektrot 60
Şekil 2. 29 İyon-seçici elektrotlar 61
Şekil 3. 1 Ag/AgCl referans elektrot 64

Şekil 3. 2 Taşınabilir pH/mV metre 64
Şekil 3. 3 Ultrasonik banyo 64
Şekil 3. 4 Spektrofotometre 65
Şekil 3. 5 Glovebox 66
Şekil 3. 6 Azotlama ünitesi 68
Şekil 3. 7 Katyonların klorür ve nitrat tuzlarından hazırlanan 0,1 M test çözeltileri... 69
Şekil 3. 8 Fe(II) ve Fe(III)-seçici elektrotlar ve referans elektrot 72
Şekil 3. 9 Fe(II) seçici elektrotların oksijensiz ortamda potansiyometrik tayini 72
Şekil 3. 10 Fe(II) kalibrasyon çözeltileri 77
Şekil 3. 11 Ferrozin metodu ile örneklerdeki Fe(II) miktarının tayini 78
Şekil 3. 12 Mikroplatedeki örneklerin spektrofotometrede absorbansının okunması . 79
Şekil 4. 1 Plastikleştiricilerin kimyasal yapıları 81
Şekil 4. 2 Plastikleştirici türünün Fe(III)-seçici elektrotun potansiyometrik cevabına etkisi 82
Şekil 4. 3 Potasyum tetrakis(4-klorofenil)borat (KTcPB)..... 83
Şekil 4. 4 KTcPB: iyonofor oranı (0 mg: 4,0 mg) 84
Şekil 4. 5 KTcPB: iyonofor oranı (0,5 mg: 2 mg) 84
Şekil 4. 6 KTcPB: iyonofor oranı (1,0 mg: 5,0 mg) 85
Şekil 4. 7 1×10^{-3} M ve 1×10^{-5} M Fe(III) varlığında elektrotun potansiyel cevabına pH etkisi..... 86
Şekil 4. 8 Demir(III)-seçici elektrotun dinamik cevap zamanı 87
Şekil 4. 9 Tümüyle katı hal-kontak PVC membran Fe+3-seçici elektrotun kalibrasyon eğrisi..... 88
Şekil 4. 10 Tümüyle katı hal kontak PVC membran Fe+3-seçici elektrotun bazı katyonlara karşı potansiyel cevabı 89
Şekil 4. 11 50 mL demir(III) (1×10^{-4} mol L^{-1}) ile EDTA (1×10^{-2} mol L^{-1}) potansiyometrik titrasyonu... 91
Şekil 4. 12 Plastikleştirici türünün Fe(II)-seçici elektrotun potansiyometrik cevabına etkisi..... 94
Şekil 4. 13 Sodyum tetrafenil borat..... 94
Şekil 4. 14 NaTPB:iyonofor oranı (No 1)..... 95
Şekil 4. 15 NaTPB:iyonofor oranı (No 2)..... 96
Şekil 4. 16 NaTPB:iyonofor oranı (No 3)..... 96
Şekil 4. 17 NaTPB:iyonofor oranı (No 4)..... 97
Şekil 4. 18 Polivinil klorit türünün elektrotun potansiyometrik cevabına etkisi 97
Şekil 4. 19 pH'ın Demir(II)-seçici elektrotun potansiyel cevabına etkisi 98
Şekil 4. 20 Demir(II)-seçici elektrotun cevap zamanı 99
Şekil 4. 21 Geliştirilen Fe(II)-seçici elektrotun Fe(II) iyonlarına karşı potansiyometrik cevap eğrisi..... 100
Şekil 4. 22 Fe(II)-seçici elektrotun farklı katyonlara karşı potansiyel cevabı..... 102
Şekil 4. 23 Fe(II)-seçici elektrotun farklı anyonlara karşı potansiyel cevabı 102
Şekil 4. 24 Fe(II)-seçici elektrotun potansiyometrik titrasyon eğrisi..... 104
Şekil 4. 25 Morin ile Fe^{+3} arasında olabilecek etkileşim..... 104
Şekil 4. 26 2-Siyanometil N-metil-N-fenil ditiyokarbamat iyonoforu ile Fe^{+2} arasında olabilecek etkileşim 105

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1. 1 Fe(III) ve Fe(II)'nin seçici olarak tayin edilmesinde kullanılan potansiyometrik yöntemler 5
Çizelge 2. 1 Katı hal kristal elektrotların karakteristik özellikleri 38
Çizelge 2. 2 İyon-seçici elektrotların kullanım alanları 41
Çizelge 4. 1 Plastikleştirici türünün Fe(III)-seçici elektrotun cevabına etkisi 82
Çizelge 4. 2 İletkenlik arttırıcı ve iyonofor oranının elektrotun potansiyometrik cevabına etkisi..... 83
Çizelge 4. 3 Fe(III)-seçici elektrotun tekrarlanabilirliği ve tekrar üretilebilirliği 89
Çizelge 4. 4 Çeşitli iyonlara (j) karşı elektrotun seçicilik katsayıları..... 90
Çizelge 4. 5 Brubaker Run'dan alınan asit maden drenaj örneğinin yerinde ölçülen fizikokimyasal özellikleri 92
Çizelge 4. 6 Geliştirilen elektrotla farklı örnek matrikslerindeki demir(III) içeriği tayini.....92
Çizelge 4. 7 Fe(III)-seçici elektrotun cevabına plastikleştirici türünün etkisi 93
Çizelge 4. 8 İletkenlik arttırıcı ve iyonofor oranının elektrotun potansiyometrik cevabına etkisi..... 95
Çizelge 4. 9 Fe(II)-seçici elektrotun tekrarlanabilirliği ve tekrar üretilebilirliği 101
Çizelge 4. 10 Demir (II)-seçici elektrota girişim yapan iyonların seçicilik katsayıları.. 103
Çizelge 4. 11 Geliştirilen demir(II)-seçici elektrotla farklı örnek matrikslerindeki demir(II) içeriği tayini 105

ÖZET

Fe(II) VE Fe(III)- SEÇİCİ POTANSİYOMETRİK SENSÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ VE UYGULAMALARI

Tuğba ÖZER

Biyomühendislik Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İbrahim IŞILDAK

Demir canlı organizmalar için önemli bir mineraldir; okyanuslar, yüzeysel sular ve asit maden drenajları gibi yerlerde bulunur. Demir konsantrasyonunun tayini insan sağlığı ve çevre için önemlidir. Genellikle toplam çözünen demir miktarı indüktif olarak eşleşmiş plazma kütle spektrometre ve kolorimetrik yöntemle analiz edilmektedir. Fakat bu metotlar zaman alıcıdır ve pahalı cihaz, örneklerin ön işlemden geçirilmesi, uzmanlar tarafından uygulanması gerekmektedir. Fe^{+2} konsantrasyonunun doğrudan belirlenmesi mümkün değildir. Sonuç olarak; çözünen demir miktarı tayinini hızlı ve doğru yapabilen taşınabilir, ucuz cihazlara ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu çalışmada demir(II) ve demir(III) iyonlarının özellikle çevresel örneklerde doğrudan tayini için etkili ve ekonomik bir yöntem geliştirilmiştir. Son yıllarda kullanılan metotlarda, demir(III) iyonları ölçüldükten sonra demir(II) iyonları demir(III) iyonlarına yükseltgenmektedir. Daha sonra, demir(III) iyonları tekrar ölçülerek toplam demir elde edilir ya da bunun tam tersi yapılmaktadır.

Burada, tümüyle katı hal teknolojisi temelli minyatür hale getirilmiş polivinil klorür (PVC) membran demir(II) ve demir(III)-seçici potansiyometrik elektrotlar geliştirildi. 2-Siyanometil N-metil-N-fenil ditiyokarbamat demir(II)-seçici sensörün yapılmasında iyonofor olarak kullanılırken, morin-Fe^{+2} Schiff-baz kompleksi demir (III)-seçici sensör için

kullanılmıştır. Daha sonra, pH, seçicilik, cevap zamanı, tayin sınırı, hassaslık gibi geliştirilen sensörlerin karakteristik özellikleri araştırılmıştır.

Sensörler demir iyonlarına karşı yüksek seçicilik göstermiştir ve cevap zamanları kısadır. Ayrıca, geliştirilen sensörler çevresel örneklerde uygulanmış, sonuçlar referans metotlarla karşılaştırılmıştır. Fe(II) ve Fe(III)-seçici sensörlerin geliştirilmesi ile kompleks çevresel örneklerde demirin hızlı, ucuz, yerinde analizi mümkün hale gelmiştir.

Anahtar Kelimeler: demir, sensör, katı-hal kontak, potansiyometri

ABSTRACT

DEVELOPMENT AND APPLICATIONS of Fe(II) AND Fe(III)- SELECTIVE POTENTIOMETRIC SENSORS

Tuğba ÖZER

Department of Bioengineering

PhD Thesis

Adviser: Prof. Dr. İbrahim IŞILDAK

Iron is an important mineral for many living organisms and is present in places such as oceans, surface water and acid mine drainage. It is important for human health and environment to determine iron concentration. Total dissolved iron is typically analyzed by techniques such as inductively coupled plasma mass spectrometry or colorimetrically. However, these methods are time consuming, require expensive stationary instrumentation, sample pretreatment, specialists to operate and are not capable of direct determination of the Fe^{2+} concentration. Therefore, there is a significant need for mobile low-cost devices that can provide accurate and rapid assessment of dissolved iron.

In this thesis, it was aimed to develop an effective and economic direct detection method for iron(II) and iron(III) ions especially in environmental samples. In recent methods, iron(III) ions are detected, then iron(II) ions are oxidized to iron(III) ions. After that, iron(III) ions are detected again and total iron is obtained or vice versa.

Here, all solid state technology based miniaturized polyvinyl chloride(PVC) membrane iron(II) and iron(III)-selective potentiometric sensors were developed. While 2-Cyanomethyl N-Methyl-N-phenyl dithiocarbamate was used as the ionophore for fabrication of Fe(II)-selective sensor, morin-Fe^{+2} Schiff-base complex was used for fabrication of Fe(III)-selective sensor. Then, the potentiometric characteristics of the

developed sensors have been investigated such as pH, selectivity, time response, detection limit, sensitivity.

The sensors displayed high selectivity to iron ions and had short response time. Also, the sensors were applied environmental samples and the results compared with reference methods. The development of these Fe(II) and Fe(III)-selective sensors will allow for rapid inexpensive in-situ analyses of iron in complex environmental field samples.

Keywords: iron, sensor, solid-state contact, potentiometry

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Demir dünyada en çok bulunan dördüncü elementtir ve biyolojik sistemlerde yer alan en önemli geçiş metalidir. Biyolojik organizmaların hücrelerinde gerçekleşen biyokimyasal proseslerde görev alır [1], [2], [3]. Demir iyonları, özellikle Fe^{+3}, pek çok organizmanın kan hücrelerinde hemoglobin oluşumu, oksijen taşınması ve depolanmasında önemli rol oynar. Demir eksikliği oksijen taşınmasını kısıtlayıp bağışıklığı düşürürken, diğer yandan demirin fazla depolanması ise reaktif oksijen türlerinin üretimini arttırır ve yağlar, nükleik asitler ve proteinlerin bozulmasına yol açar [4], [5], [6]. Demir konsantrasyonu su kalitesi için önemli bir parametredir. Dünya Sağlık Örgütü tarafından içme suyundaki demir konsantrasyonunun üst sınırı 0,3 mg/L olarak belirlenmiştir. Diğer yandan, modern ve mineral endüstrisinin gelişmesi ile demir minerallerinin çözünmesi ve borulardaki korozyon sonucu çevresel sulara demir tahliye edilmektedir. Endüstriyel atık-sular da diğer önemli bir demir kaynağıdır. Demir ve demir bileşiklerinin küresel ısınmaya da olumsuz etkisinin olduğu bilinmektedir [7], [8], [9]. Sonuç olarak, insan sağlığının ve çevrenin korunması için demir miktarının hızlı, hassas ve yerinde yapılması çok önemlidir.

Fe^{+3} tayinininde atomik absorbsiyon [10], indüktif olarak eşleşmiş plazma kütle spektrometresi [11], yüksek performans sıvı kromatografisi [12], elektrokimya [13], [14], kolorimetrik analiz [15], [16], [17] ve floresan spektrometre [18], [19], [20] yöntemleri uygulanmasıyla ilgili pek çok çalışma yapılmıştır. Son yıllarda, metal iyonlarının tayininde basit, hızlı sonuç veren ve karmaşık aletlere ihtiyaç duymadan çıplak gözle sonuç

alınabilen kolorimetrik sensörler kullanılmaktadır [21], [22], [23], [24]. Fe^{+3}, farklı kolorimetrik kemosensörlerle uygun reseptörler kullanılarak tayin edilmektedir; örneğin, squaraine boya [25] veya Schiff baz [26]. Buna örnek olarak, Balcerzak ve arkadaşları Fe^{+3}'ün kolorimetrik olarak tayin edilmesi için Fe^{+3} ile kuversetin veya morin gruplarıyla arasındaki seçici redoks reaksiyonuna dayanan bir flavonoid türevi geliştirmiştir. Ayrıca, Ghavami ve arkadaşları [27] morini algılayıcı madde olarak kullanarak demir, aluminyum ve vanadyumu pH 4,0'de spektrofotometri ile tayin etmiştir. Fe^{+3} lineer tayin aralığı 20,0-1000,0 ng mL^{-1} ve tayin sınırı 15,0 ng mL^{-1}'dır.

Deniz suları oksijenle doygun ve pH değeri 7'den büyük olduğundan dolayı demir çözünürlüğü azdır; demirin tayin edilmesi ve demir türlerinin belirlenmesi de oldukça zordur [28]. Demir doğal sularda Fe(II) ve Fe(III) şeklinde iki farklı değerlikli halde bulunduğundan ve Fe(III)'ün organik ligandlara afinitesi yüksek olduğundan ortamdaki demir türlerinin belirlenmesi zordur [29]. Çözeltilerdeki düşük miktardaki elementlerin tayininde kullanılan elektrokimyasal teknikler 1970'lerin ortalarında ortaya çıkmıştır. İlk olarak anodik sıyırma voltametrisi ve ardından katodik sıyırma voltametrisi geliştirilmiştir [30]. Deniz sularındaki demir tayini ilk olarak 1984 yılında Van den Berg ve arkadaşları tarafından katodik sıyırma voltametresi yönteminde ligand olarak katekol kullanılarak gerçekleştirilmiştir [31].

İyon seçici elektrotlar (İSE) ile ise çok fazla sayıda örnek farklı bozucu maddeler varlığında ve kısa sürede eş zamanlı olarak analiz edilebilir. Geliştirilen iyon seçici elektrotlardan bazıları mükemmel performansa sahiptir ve çoğunlukla çeşitli kimyasal türlerin tayin edilmesinde ticari olarak kullanılmaktadır. Elektrot potansiyeli membran bileşimine bağlıdır. Zareh ve arkadaşları nötral (18-crown-6, 18CE6) ya da yüklü (1-pirrolidin dikarboditiokarbamat, PDTC) farklı iyonoforların elektrot performansı üzerine etkilerini araştırmıştır [32]. PDTC kullanıldığında membran elektrot Fe^{+3} iyonlarına karşı $1,0\times10^{-5}$ M ve $1,0\times10^{-1}$ M lineer konsantrasyon aralığında 20 mV ile Nernst eğimine ve $1,6\times10^{-6}$ M tayin sınırına sahiptir. Eğer membran elektrot sadece nötral taşıyıcı 18CE6 içeriyorsa, $1,0\times10^{-5}$ ve $1,0\times10^{-1}$ M lineer aralığında tayin sınırı $3,2\times10^{-6}$ M olur.

Mashhadizadeh ve arkadaşları tarafından 2-[(2-hidroksi-1-propenilbuta-1,3-dienilimino) metil]-4-p-tolilazofenol (HPDTP) taşıyıcı olarak kullanılarak Fe^{+3} seçici PVC membranlı

potansiyometrik sensör hazırlanmıştır [33]. (33,5:63,2:3,3) oranlarında PVC:DBP:HPDTP içeren Fe^{+3} seçici membran elektrotun seçiciliği en yüksek değere sahiptir. Örneğin, lineer dinamik aralığı 4,0(±0,2)×10^{-2}–3,5(±0,3)×10^{-6} M'dır, ortalama eğim 28±1 mV dec^{-1} ve tayin sınırı 2,5(±0,2)×10^{-6} M'dır. Elektrotun cevap zamanı 15 saniyeden kısadır ve ömrü 2 aydan fazladır. Bandi ve arkadaşları tarafından bu tip sistemlerin etkinliği 5-((3-metiltiofene-2-yl)metilenamino)-1,3,4-tiadiazole-2-tiol iyonofor olarak kullanılarak ortaya koyulmuştur [34]. Elde edilen elektrot 8,3×10^{-8}-1,0×10^{-1} M lineer aralığında 19,5±0,4 mV dec^{-1} Nernst eğimine sahiptir ve tayin sınırı 2,3×10^{-8} M'dır. Önerilen elektrot su, toprak ve bitkilerde Fe^{+3} tayininde etkili bir şekilde kullanılmıştır.

Yüksek seçiciliğe sahip olmasından dolayı diferansiyel puls voltametri çok hızlı ve güvenilir bir yöntemdir. Ölçüm esnasında analit elektrot yüzeyine depolanmaz. Fakat analitin elektrot yüzeyine taşınmasını ve birikmesini sağlayan taşınımlı difüzyon tabakası oluşur. Scheers ve arkadaşları Fe^{+3} diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisini kullanmıştır [35]. Optimizasyon yapılmış koşullar altında Fe^{+3} tayininde 0,026-15 mM lineer aralığında 13 mM tayin sınırına sahiptir. Stefan ve arkadaşları monokristal elmas tozu kullanarak elmas temelli elektrotlar geliştirmiştir [35]. Elmas pasta elektrotlar ilaç ürünlerinde, biyolojik sıvılarda, gıda ve su örneklerinde Fe^{+3} tayininde iyi sonuçlar vermektedir. Lu ve arkadaşları Fe^{+3} tayini için ekran baskılı elektrot kullanarak kare dalga voltametrik yöntemi geliştirmişlerdir [36]. Kalibrasyon eğrisinin lineerliği yüksektir ve tayin sınırı 2,00±0,01 µM'dır. Yüksek performanslı sensör geliştirmek için, inorganik bir maddeye kovalent bağla bağlanarak hibrit temelli iyonoforlar tasarlanmıştır. Diğer yandan, analit ile iyonoforların arasındaki etkileşimin verimli bir şekilde anlamlı bir sinyale dönüştürülmesi zor bir iştir. Becuwe ve arkadaşları TiO_2 yüzeyine Fe^{+3} şelatını (ICL670) Ti-O-P bağlarıyla kovalent bağlanması sonucu Fe^{+3} tayinini voltametrik yöntemle gerçekleştirmiştir [37]. Fe^{+3} tayini için 1,0×10^{-2}-1,0×10^{-6} M lineer konsantrasyon aralığında 85 mV dec^{-1} Nernst eğimi göstermiştir ve cevap zamanı 30 saniyeden kısadır. Tris(3-(tiofenal) propil)amin iyonoforu kullanılarak Fe^{+3} tayini yapılmıştır. İyonofor 4 tane N, 3 tane S atomu ve elektron yönünden zengin çiftli bağ bulundurduğundan metal iyonunu bağlayıcı olarak görev yapar. Fe^{+3} iyonunun tanınması sırasında 1,0×10^{-8}-1,0×10^{-2} M lineer konsantrasyon aralığında 19,8±0,3 mV dec^{-1} Nernst cevabı vermiştir ve tayin sınırı 8,3×10^{-9} M'dır [38]. Kindra ve arkadaşları 3,4-

etilendioksitiofen (EDOT) ve deferoksamin (DFA, demir şelatörü) içeren bir çözeltinin kullanılmasıyla polimerik nano tel temelli kemirezistör ile Fe^{+3} tayini gerçekleştirilmiştir [39]. Fe^{+3} iyonu 10^{-8}-10^{-4} M aralığında tayin edilmiştir ve tayin sınırı 340 pM olarak hesaplanmıştır. Çizelge 1.1'de Fe(III) ve Fe(II)'nin potansiyometrik tayini ile ilgili son yıllarda yapılan çalışmalar gösterilmektedir. Bazı çalışmalarda serbest Fe(III) iyonunun nötral pH'da nanomolar ve düşük pH'da mikromolar seviyelerinde olduğu, bazılarında ise alkali pH ortamında ölçüm yapmanın mümkün olduğu ortaya koyulmuştur [40], [41], [42], [43].

Çizelge 1.1'de pH çalışma aralığının sınırlı olması iki farklı prosesle ilgilidir: asidik pH'da H^{+}'ya bağlı olarak gerçekleşen girişim ve alkali pH değerlerinde demirin hidroksil türlerinin oluşumu sebebiyle serbest Fe(III)'ün azalması. Alkali pH'da demir(III) hidroksil türlerinin kararlılığının yüksek olmasından dolayı elektrotun hassaslığında azalma gözlemlenir. İyon seçici elektrotlar, serbest Fe(III) ve Fe(II) iyonlarının doğal asidik haldeki sularda veya asidik hale getirildikten sonra toplam demir konsantrasyonunun mikromolar seviyelerinde tayinine imkân tanımaktadır. Ayrıca, demirin oksidasyon durumunun ayırt edilmesinde voltametrik yöntemler de kullanılmaktadır. Katı hal elektrotlar ve maskeleme ajanları da yaygın olarak kullanılmaktadır [35], [44]. Yeni yapılan çalışmalarda modifiye elektrotlar kullanılmaktadır. Çizelge 1.1'de Fe(III) ve Fe(II)'nin seçici olarak tayin edilmesinde kullanılan potansiyometrik yöntemler gösterilmiştir. Elektrot malzemesi kaplama elektrotken, "iç çözelti" geleneksel iyon seçici elektrotlar için kullanılmıştır.

Çizelge 1.1 Fe(III) ve Fe(II)'nin seçici olarak tayin edilmesinde kullanılan potansiyometrik yöntemler

Fe(III) tayini **Elektrot malzemesi/membran/iyonofor**	**pH**	**Tayin sınırı (nM)**	**Referans**
İç çözelti/PVC/1,1' (iminobis(methan-1-yl-1-ylidene))dinaphthalen-2-ol	3-6,3	50	[45]
Grafit/PVC/1-phenyl-3-pyridin-2-yl-thiourea	1,8-5,8	200	[46]
İç çözelti/PVC/S-methyl N -(methylcarbamoyloxy) thioacetimidate	3,2-4,8	~9000	[47]
İç çözelti/PVC/5-(4-carboxyphenyl)-10,15,20-tris(4-phenoxyphenyl)-porphyrin	2-3,8	86	[40]
İç çözelti /PVC/((tris(3-(thiophenal)propyl)amine	2,4-4,3	8.3	[38]
Karbon pasta/membran yok/benzoik asit türevi	1,8-3	480	[48]
Grafit/PVC/5-((3-methylthiophene-2yl)methyleneamino)-1,3,4-thiadiazole-2-thiol	1,5-6,5	23	[34]
İç çözelti/PVC/phosphorylated Calix-6-Arene türevi	4-7	10000	[41]
Ekran baskılı karbon/PVC/demir–fosfotungstate	3,5-7	157	[42]
Bakır/PVC/5-kloro-3-[4-(trifluoromethoxy)phenylimino]indolin-2-one	4-8,6	630	[43]
Fe(II)'nin seçici olarak tayin edilmesi			
Grafit/PVC/rhodamine-dimethyliminocinnamyl	1,5-6,5	74	[49]
Ekran baskılı karbon/polypyrrole/iyonofor yok	3,5-5	880	[50]

1.2 Tezin Amacı

Demir ve demir bileşikleri içme suyu borularında yapı malzemesi olarak, gıda boyalarında, su artımında koagülant madde olarak, boya ve plastiklerdeki pigment malzemesi gibi pek çok endüstriyel alanda uygulanmaktadır. Bu tip uygulamalarla çevreye büyük ölçüde demir tahliye edilmektedir. Bu nedenle, demir(II) ve demir(III)'ün özellikle yeraltı ve yüzeysel su kaynaklarında, toprakta sürekli takip edilmesi gereklidir. Yeraltı sularında demir, çözünür Fe^{+2} halinde bulunur ve oksijene maruz kaldığında Fe^{+3}'e çok kolay yükseltgenir. Dolayısıyla çevresel örneklerde Fe^{+2} iyonu takibinin yerinde ve zamanında yapılması gereklidir.

Günümüzde kullanılan yöntemler, pahalı teçhizat ve uzman personel tarafından uygulama gerektirmektedir. Ayrıca mevcut analiz yöntemlerinde numunelerin ön işlemlerden geçmesi gerekmektedir. Bunun tersine, iyon-seçici elektrotların kullanımı kolaydır. Maliyeti düşük, seçiciliği yüksek, hızlı analitik sonuç verme ve taşınabilir olma gibi avantajlara sahiptir. Özellikle endüstriyel, çevre ve tarım sistemlerinde demir iyonunun takibi için basit, hızlı, ekonomik ve verimli bir tayin yöntemi geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu tez çalışmasının amacı katı-hal kontak temelli minyatür hale getirilmiş polivinil klorür (PVC) membran demir(III)-seçici ve demir(II)-seçici yeni potansiyometrik sensörlerin geliştirilmesi ve gerçek örneklere uygulanmasıdır.

1.3 Orijinal Katkı

Bu tez çalışmasında, klinik, endüstriyel, çevre ve tarım sistemlerindeki demir(II) ve demir(III) iyonlarını takip için yerinde ölçüm yapmaya uygun, taşınabilir, basit, hızlı ve ekonomik bir tayin yöntemi geliştirilmiştir. Piyasada mevcut demir(III) ve demir(II) ölçüm yöntemlerin bütününde demir(III) iyonu ölçüldükten sonra demir(II) iyonları demir(III)'e yükseltgendirilmekte ve demir(III) olarak tekrar ölçülüp toplamı elde edilmektedir veya tersi yapılmaktadır. Diğer taraftan mevcut yöntemler çoğunlukla masa üstü sistemleri içerdiğinden yerinde ölçüme müsaade etmemektedir. Ayrıca işletim maliyeti yüksektir ve uzun zaman alıcıdır; profesyonel deneyim gerektirmektedir. Mevcut tez çalışmasında geliştirilen demir(II) ve demir(III) seçici elektrotlar minyatürize boyutlarda ve taşınabilir olduğundan bu dezavantajları ortadan kaldırmakta, yerinde ve zamanında ölçüme müsaade etmektedir. Bu durum anlık, hızlı, ekonomik ve basit ölçümlerin

gerçekleştirilmesine fırsat tanımaktadır. Sonuç olarak, bu tez çalışmasında geliştirilen demir(III) ve demir(II)-seçici sensörler ve ölçüm yöntemi çok amaçlı kullanıma uygun ve orjinaldir. Sistem çevresel, endüstriyel ve biyolojik örneklerde demir(II) ve demir(III) iyonlarının eşzamanlı olarak direkt tayinini sağlamaktadır. Bu nedenle, geliştirilen elektrotlar ve yöntem pazar değeri taşımaktadır.

BÖLÜM 2

KURAMSAL TEMELLER

2.1 Demir ve Önemi

Demirin bağıl kütlesi 55,847 a.m.u'dur ve altı izotopundan en yaygın olarak bulunan ^{54}Fe (%5,82), ^{56}Fe (%91,66), ^{57}Fe (%2,19)'dır [51]. Yeryüzünde en çok bulunan elementlerden biridir (~%5.6). Demir bileşikleri yeryüzündeki kayalarda ve topraklarda bol miktarda bulunur, ancak okyanus sularındaki çözünmüş demir konsantrasyonları nanomolar düzeyindedir [28]. Demir, çoğunlukla oksitlerde ve karbonatlarda bulunur; pek çok inorganik iyonla katı halde tuz oluştururlar. Hematit (Fe_2O_3), magnetit (Fe_3O_4), limonit ($2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$), siderit ($FeCO_3$) ve pirit (FeS_2) gibi demir madenlerinde bulunan bileşiklerin kararlılığı yüksektir [52].

Demir dünyada en çok bulunan ikinci elementtir ve tüm organizmaların yaşamsal faaliyetleri için gerekli bir iyondur [53]. Demirin biyolojik aktivitesi elektron transferinin özelliklerine bağlıdır. İki değerlikli, ferrik ve dört değerli demir arasındaki geçişler sırasında elektron alarak veya elektron vererek pek çok biyokimyasal reaksiyonun katalitik kofaktörü olarak görev alır [54]. Demir, DNA replikasyonu sırasında çeşitli biyolojik enzimlerin aktivitesini de artırır ve demir-sülfür gruplarını (Fe-S) düzenler. Buna ek olarak, organizmalarda oksijen ve karbondioksitin taşınmasında görev alan hemoglobin ve myoglobinin bileşenlerinden biridir [55].

Beyinde gerçekleşen pek çok fiziksel aktivitede demir önemli rol oynamaktadır. Beyin gelişimi sırasında demir yoksa, beyin gelişiminin gecikmesine sebep olur. Diğer yandan, beyne fazla demir yüklendiğinde, beynin normal fiziksel aktiviteleri zarar görür. Yaş

ilerledikçe beynin demir içeriği artmaktadır. Manyetik rezonans görünteleme yöntemi ile Alzaymır hastalarının beyninde fazla miktarda demir olduğu tespit edilmiştir [56]. Demirle ilgili yapılan pek çok çalışma demirin Alzaymır hastalığının oluşumunda önemli bir rol oynadığını göstermiştir. Aynı zamanda demirin vücutta birikmesi karaciğer (hemochromatosis) ve böbrek hastalıklarına sebep olurken, demir eksikliği ise anemiye sebep olur [57], [58], [59].

Denizdeki demir biyojeokimyası düşük çözünürlükten ve redoks türünden etkilenir. Demir okyanuslara atmosfer, hidrotermal yarıklar, nehirler ve kutuplardaki buzulların çözülmesiyle taşınır. Biyolojik olarak ortamdan alınması yoluyla, çökme ve sedimentasyonla ise bulunduğu yerden uzaklaşır. Açık okyanus sistemlerindeki demir atmosferden toz birikimi ile oluşur [60], [61]. 13.000'nin üzerinde yapılan çözünmüş demir ölçümleri sonucunda yaklaşık $1,35\times10^{9}$ km^3 hacminde olan okyanus yüzeyinde (0-100 m) ve derinliğinde (2000-6000 m) çözünmüş demir miktarı $2,3\times10^{13} \pm 3,4\times10^{13}$ g – $4,1\times10^{13} \pm 2,0\times10^{13}$ g olarak bulunmuştur [62]. Deniz suyundaki demirin fizikokimyasal türlerinin konsantrasyonlarının farklı olması çeşitli partiküllere ve çözünen faz arasındaki dengeye bağlıdır. Doğal koşullar altında, demir +2 ve +3 oksidasyon durumunda bulunur ve pek çok anyonların tuzunu meydana getirir. İki oksidasyon durumu arasındaki redoks geçişi pH ve elektron aktivitesine bağlıdır [63]. Oksijen ihtiva eden sulu çözeltilerde nötral pH'da Fe $(H_2O)_6^{3+}$ katyonu hidrolize uğrayarak polinükleer oksi-hidroksitleri oluşturur. 0,7 M NaCl (pH 8, 25 °C)'da demir(III) hidroksitin çözünürlüğü 10^{-11} M olarak bulunmuştur.

Demirin sınırlanması hipotezi Ekvatoral Pasifikte, Yarıarktik Kuzeydoğu Pasifikte ve Güney Okyanusu'nda okyanus suyuna düşük konsantrasyonda çözünmüş demir aşılaması yapılarak test edilmiştir [64], [65]. Yerinde yapılan bu deneyler fitoplanktonların çiçeklenmesini tetikleyerek atmosferik karbondioksit ve yüzeysel sulardaki nitratın azalmasına sebep olur. Ayrıca, demirin Kuzey ve Güney Atlantik'te azot fiksasyonu gibi besin döngüsünde önemli rol oynadığı gösterilmiştir ve kıyı bölgelerinde büyümeyi sınırlayabilir [66], [67], [68].

Fe(II)'nin çözünürlüğü Fe(III)'ten fazladır. Oksijenin olmadığı ortamda, Fe(II) mM konsantrasyon seviyelerinde bulunurken, oksijen olan koşullarda pH>5 iken Fe(II) kararlı

halde değildir ve çok hızlı bir şekilde oksidasyona uğrar. Böylece deniz suyu pH'ındaki oksijenli sulu çözeltilerde ihmal edilecek kadar Fe(II) bulunurken, hidrotermal gibi düşük miktarda oksijen bulunan su kaynaklarındaki Fe(II) konsantrasyonu yüksektir [69].

2.2 Ditiyokarbamat Bileşikleri

Ditiyokarbamat ligandları tek ve çiftli negatif yüklü ligand gruplarından oluşan ditiyolat ligand türlerinden biridir [70]. Geçiş metalleriyle çok yönlü bağ yapma ve kompleks oluşturma özelliği vardır [71], [72], [73].

Ditiyokarbamatların endüstriyel, tarım ve medikal alanlarda yaygın kullanımı olduğundan son yıllarda araştırmacıların dikkatini çekmektedir. Mantar, bakteri, haşere ve alglere karşı çeşitli ilaçlarda kullanılmaktadır [74], [75]. Kadmiyum zehirlenmesine karşı antidot olarak kullanılmaktadır [76]. Malzeme biliminin yanı sıra elektron transfer özelliklerinin iyileştirilmesinde bağlayıcı olarak kullanılmaktadır [77]. Buna ek olarak, korozyon inhibitörü [77], yağın kalitesinin arttırıcı madde [74] ve plastik endüstrisinde sertleşmeyi arttırıcı madde olarak da kullanılmaktadır [78]. Sulu çözeltilerde metal iyonlarının ditiyokarbamat türevleri yardımıyla ortamdan giderilmesi ile ilgili pek çok başarılı çalışma yapılmıştır [79]. Gaur ve arkadaşları kopolimer içeren bir ditiyokarbamat bileşiği ile sulu çözeltiden metal iyonlarını verimli bir şekilde uzaklaştırmıştır [80].

Ditiyokarbamatlar, metal iyonlarıyla çeşitli yükseltgenme basamakları ile hibritleşmiş azot ve sülfür atomlarına sahip olduğundan dolayı güçlü şelatlar oluşturur. Azot, sülfür atomları ile metal iyonları arasında elektron paylaşma eğilimi olduğundan dolayı ditiyokarbamatların metal iyonlarına karşı ilgisi vardır [81], [82].

2.3 Morin Hidrat

Flavonoidler (Şekil 2.1) ya da biyoflavonoidler genelde bitkilerin tohum, meyve kabuğu, ağaç kabuğu ve çiçek kısımlarında bulunan polifenolik maddelerin bir grubudur [83]. Flavonoid, bileşimi flavonlar (2-phenylchromone) temelli olan tüm moleküller için kullanılır [84]. Flavonlar iki benzen halkasından (A ve B) oluşur ve 3'lü karbon bağı ile birbirine bağlanarak piron halkasını oluşturur (C). 3-C bağının yükseltgenme durumuna göre flavonoidlerin sınıflandırılması değişir (C6-C3-C6). Her sınıftaki her bir bileşik

hidroksi, metoksi ve diğer grupların iki fenil halkasında nasıl yer değiştirdiğine göre farklılık gösterir [85], [86], [87]. Heterosiklik halkanın yükseltgenme basamağına göre flavonlar, flavanollar, flavonollar, flavanonlar ve izoflavonlar olarak sınıflandırılır [88].

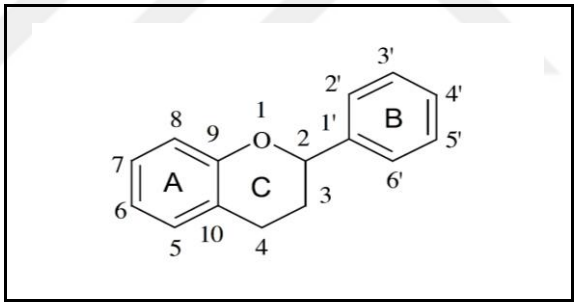
Fenollü bileşikler, genelde polifenoller, tüm bitkilerde var olan ve doğal olarak oluşan kimyasallardır. Dışarıdan aldığımız antioksidanların büyük bölümünü oluştururlar. Basit molekülden yüksek oranda polimerize bileşiklere kadar değişen yaklaşık 8000 fenolik yapı tanımlanmıştır. Kimyasal yapısına göre 10'dan fazla polifenol sınıflandırması yapılmıştır. Epidemiolojik çalışmalara göre fenoliklerle yüksek oranda beslenilmesi ile kardiyovasküler hastalıklar ve kanser hastalıkları arasında bir ilişki bulunmaktadır [89], [90], [91].

Antioksidan etki iki şekilde açıklanır: serbest radikallerin uzaklaştırılması veya metal iyonlarının şelatlaşması. Flavonoidler sahip oldukları kimyasal yapılarından dolayı metal iyonları ile kolayca şelat oluşturarak kompleks bileşikleri meydana getirirler. Şelatlaşma flavonoid moleküllerinin karbonil ve hidroksil grupları ile gerçekleştirilir. Bunun yanı sıra, flavonoidler indirgeme özellikleri gösterir (elektron ya da H-atomu vermesiyle). Flavonoidler hidroksil ve peroksil gibi zararlı serbest radikallerle reaksiyona girerek yağların ve diğer moleküler ajanların oksidasyonunu önler. Buna ek olarak, geçiş metal iyonlarının indirgenmiş oksidasyon basamağı serbest radikallerin oluşumunu sağlar [92], [93]. Ayrıca, metalin oksidasyon basamağının değişimi ve flavonoidlerin hidrojen kaybederek oksidasyonu sonucunda redoks reaksiyonları gözlemlenir.

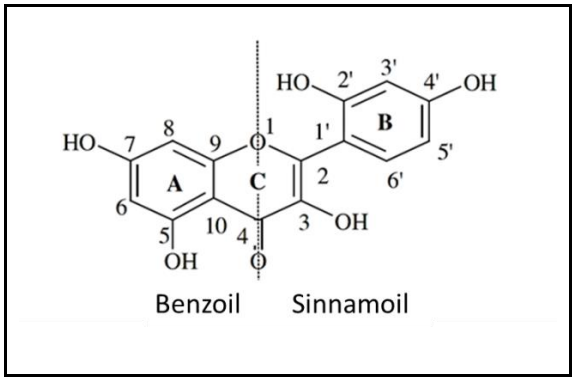
Morin (Şekil 2.2), yalancı portakal ağacının (Maclura pomifera (Raf.) Schneid.) öz odununun ekstraksiyonu sonucu elde edilen flavonoid sınıfına ait bir flavonoldur. Çok düşük fungisidal aktiviteye sahip olmasına rağmen ağacın mantarlar tarafından çürümesini önler [94]. Mantarların odunun yapısına gerçekleştirdiği saldırı sonucunda Fenton-tipi reaksiyon ile oluşan bir radikal bozunma gerçekleşir [95], [96], [97], [98], [99]. Hidrojen peroksitin metal iyonu ile (genelde Fe^{+2}) indirgenerek hidroksil radikali gibi çok reaktif yükseltgen ürün verdiği reaksiyon Fenton reaksiyonu olarak adlandırılır [100], [101], [102], [103]. Bu proses ağaçlarda bozunma arttıkça demir konsantrasyonunun arttığı gerçeği ile doğrulanmıştır [104].

Morin hidrat (2-(2,4-dihidroksifeni)-3,5,7-trihidroksi- 4H-1-benzopiran-4-one) sarı Brezilya odununda bulunan biyoaktif bir pigmenttir. Genelde gıda koruyucu maddesi olarak kullanılır [105] ve yağ peroksidasyonunu inhibe eder [106], [107]. Ayrıca oksiradikallere karşı da korumaktadır [108]. Hidroksiflavonoidler antioksidan aktivitesine sahip olmalarının yanısıra metal iyonlarıyla şelat oluşturma özelliğine sahiptir [109], [110], [111]. Morinin metal katyonlarıyla şelat oluşturması hem biyoaktivitesi hem de metal konsantrasyonunun taşıyıcı ve regülatörü olarak görev alması açısından önemlidir. Moleküldeki 5OH ve 4CO, ve 3OH ve 4CO gruplarının yerleşiminden dolayı morin p, d, ve f-elektron metallerinin iyonlarıyla şelat kompleksleri oluştururlar.

Morin, metal iyonlarının spektrofotometrik tayininde kolorimetrik ajan olarak ve florometrik yöntemlerle kullanılmaktadır [112], [113], [114], [115]. Literatürde morin ve kompleksleri ile ilgili bazı çalışmalar bulunmaktadır [116], [117], [118], [119]. Aynı zamanda, nükleik asit ve protein gibi bazı biyomakromoleküller için prob olarak kullanılmaktadır [120].



Şekil 2.1 Flavonoidlerin temel yapısı [121]



Şekil 2.2 Morinin temel yapısı [121]

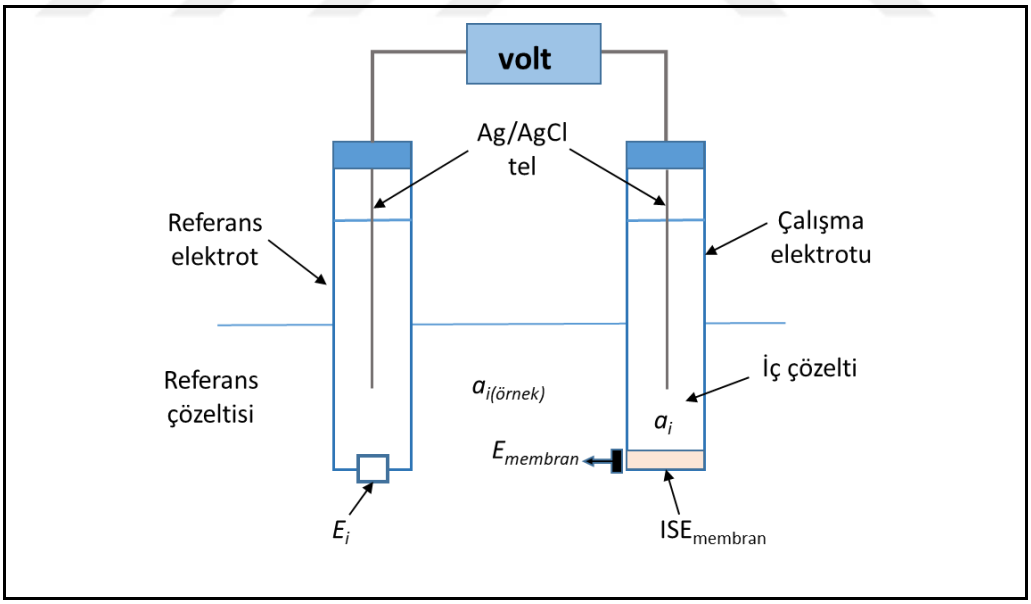
2.4 Potansiyometri

Potansiyometride örneğin bileşenleri ile ilgili bilgi iki elektrot arasında gözlemlenen potansiyele bağlı olarak elde edilir. Potansiyometri geçmişi 20. yüzyıldan önceye dayanan klasik bir analitik tekniktir. 1970 yılından itibaren yeni iyon seçici elektrotların, daha hassas ve sabit elektronik bileşenlerin hızlı bir şekilde gelişmesinden dolayı potansiyometrik elektrotların analitik uygulama alanları genişlemiştir. Potansiyometrik iyon seçici elektrotlar klinik teşhis, endüstriyel proses kontrolü, çevresel analiz ve fizyoloji gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Bu cihazlar neredeyse tüm hastanelerde fizyolojik yönden büyük öneme sahip ve pek çok hastalıkla ilişkili kan elektrolitlerinin (K^+, Na^+, Ca^{+2}, Mg^{+2}, H^+, Cl^-) incelenmesinde kullanılmaktadır. Bu alandaki gelişmelerin hızı potansiyometrik ölçümlerin analitik kimyacıların hızlı, düşük maliyetli ve doğru analiz ihtiyaçlarını ne kadar karşıladığının ölçütüdür.

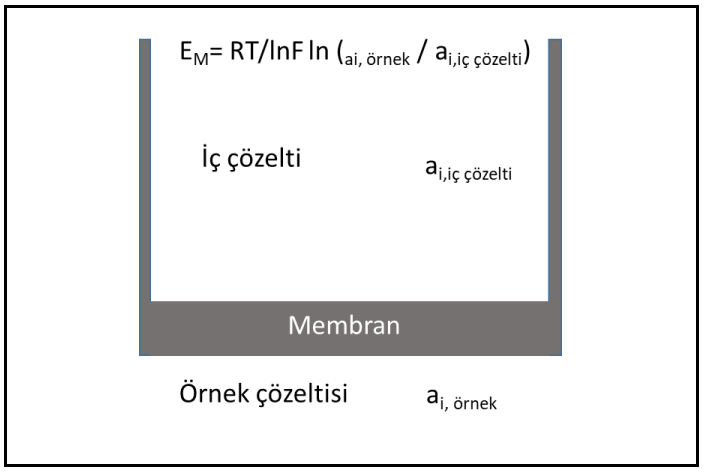
1906 yılında Cremer'in pH değişimine camın verdiği cevap fonksiyonunu tanımlamasıyla potansiyometrik sensörler ortaya koyulmuştur. Cam elektrot 1932'de Beckman tarafından geliştirilmiştir [122]. Diğer yandan, iyon seçici elektrotlarla (İSE) ilgili en büyük ilerleme bazı antibiyotiklerin bazı katyonlara seçici olarak bağlanabilmesinin keşfedilmesiyle gerçekleşmiştir. Simon ve arkadaşları potasyum, sodyum ve amonyum seçici elektrotların yapılmasında sırasıyla valinomisin, monensin ve nonaktin kullanmışlardır [123], [124], [125]. Daha sonra, diğer bileşiklerin de istenilen iyonlar için kompleks ajan olarak kullanılabileceği farkedilmiştir ve Pressman tarafından bu bileşiklere "iyonofor" adı verilmiştir [126]. İlerleyen yıllarda bu alandaki pek çok gelişme sonucunda çeşitli iyonoforlar sentezlenmiştir ve 60'tan fazla iyon için iyon seçici elektrotun yapıldığı bildirilmiştir [127]. 1972 yılında iyon seçici elektrotların klinik analizlerde kullanılmasıyla ticari alanda büyük başarı elde edilmiştir. Günümüzde iyon seçici elektrotlar K^+, Na^+, Ca^{+2}, Mg^{+2}, Cl^-, Fe^{+3} gibi iyonların analizinde kullanılmaktadır. Çok düşük tayin sınırının gerektiği uygulama alanlarında iyon seçici elektrotların kullanılabileceğini öne süren Pretsch ve Bakker isimli araştırmacıların sayesinde son yıllarda bu alanda yükseliş görülmektedir. 1997 yılında Bakker'ın seçicilik katsayılarının belirlenmesi ile ilgili yeni bir deneysel çalışma ortaya koymasıyla bu alandaki araştırmalar ivme kazanmıştır [128]. Aynı yıl, Sokalski ve arkadaşları düşük tayin sınırına sahip ve daha önce keşfedilenlerden daha üstün özelliklere sahip bir Pb^{+2}-seçici elektrot

geliştirmişlerdir [129]. O yıllardan bu yana, daha gelişmiş iyon seçici elektrotlar ortaya koyulmuş [130], [131] ve iyon seçici elektrotların potansiyel cevabının teorisi yeniden tanımlanmıştır [132], [133], [134]. 2001 yılında Ceresa ve arkadaşları iyon seçici elektrotların eser miktar tayininde kullanılabileceğini bildirmiştir ve Pb^{2+} seçici elektrotlar Zürih'in içme suyu örneklerinin analizinde kullanılmıştır [135]. Bu uygulamadan sonra iyon seçici elektrotlar diğer çevresel örneklerin analizinde de kullanılmaya devam edilmektedir [136], [137].

Potansiyometrik ölçümlerde gerekli olan düzenek iyon seçici elektrot, referans elektrot ve potansiyel ölçüm cihazından (0,2 mV ya da daha iyi okuyan bir pH/millivolt metre) oluşmaktadır. Sadece çok düşük akım çizilebildiğinden dolayı geleneksel voltametreler kullanılmaz. Referans elektrotun uzun süre sabit potansiyel göstermesi gereklidir. İyon seçici elektrot belirli iyon türünün (analit iyon veya ana iyon olarak adlandırılır) aktivitesini seçici olarak ölçebilen bir indikatör elektrottur. Bu tip elektrotlar hızlı cevap süresine ve geniş lineer aralığa sahiptir, renk veya bulanıklıktan etkilenmez, düşük maliyetlidir. İyon seçici elektrotlar farklı şekil ve büyüklükte uygun bir şekilde bir araya getirilebilir.



Şekil 2.3 Potansiyemetrik ölçümler için kimyasal hücrenin şematik diyagramı [138]



Şekil 2.4 Membran potansiyeli [138]

İyon seçici elektrotlar, örneği elektrotun iç kısmından ayıran genellikle permselektif iyon-iletken maddesi içeren membran temelli cihazlardır (Şekil 2.3 ve Şekil 2.4). Membran potansiyeli iç ve dış örnek çözeltilerinde analit iyonun aktivitesinin eğilimini yansıtır. İç kısımda sabit aktiviteye sahip olan ilgili iyonun çözeltisi yer alır. Membran genelde gözeneksiz, suda çözünmez ve mekanik yönden kararlıdır. Membran bileşimi sadece ilgili iyona karşı potansiyel üretecek şekilde tasarlanır (seçici bağlanma ile örneğin; membran-çözelti ara yüzeyinde oluşan iyon değişimi). Önemli olan analiti seçici olarak bağlayan membranı bulmaktır. Böylece yüksek seçicilik uygulamak için farklı iyon tanıma özelliklerine sahip membran maddeleri geliştirilmiştir. İyon tanıma işlemi, membran-örnek arayüzeyinde sınır fazı potansiyeli oluşturur (2.1).

$$E_{PB} = \frac{RT}{z_i F} \ln k_i + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i(aq)}{a_i(org)} \qquad (2.1)$$

R, gaz sabiti (8,134 JK^{-1} mol^{-1}); F, Faraday sabiti ve T, mutlak sıcaklık; a_i(aq) ve a_i(org), sırasıyla sulu fazdaki örnekte bulunan ana iyonun (z_i yüküne sahip) ve temas eden organik faz sınırındaki aktiviteleri ve k_i, örnek ve membran fazının her ikisinde çözünme serbest enerjilerinin fonksiyonudur (k_i= exp({μi °(suda) − μ°i (org)})/RT; μ°i (suda) ve μ°i (org), I^{+zi} iyonunun ilgili fazdaki standart kimyasal potansiyelidir.)

Eşitliğin sağ tarafındaki terim bilinen iyon için sabit fakat iyondan iyona değişiklik gösteren standart potansiyeldir. Faz sınırı potansiyeli analit iyonun sınırda eşit dağılmaması sonucu oluşur. Eşitlikten görülüyor ki membranda katyona olan seçici

bağlanma iyonun membran fazında aktivitesini düşürürken faz sınırı potansiyelini arttırır.

Diğer faz sınırı potansiyeli membranın iç yüzeyinde geliştirilmiştir (membranda/dolgu çözelti arayüzeyinde). Membran potansiyeli membrandaki potansiyel farkına karşılık gelmektedir (2.2).

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{i,örnek}}{a_{i,iç\ çözelti}}\right) \quad (2.2)$$

İyon seçici elektrot potansiyeli genellikle referans elektrotun potansiyeline göre takip edilir. Referans elektrotun potansiyeli belli olduğundan iç çözeltideki iyon aktivitesi sabit kalır. Ölçülen hücre potansiyeli iyon seçici elektrotun potansiyelini yansıtır. Böylece örnek çözeltideki hedef iyonun aktivitesi ile ilgilidir. İyon seçici elektrotun potansiyel cevabı ideal olarak aşağıdaki eşitliğe (2.3) uygundur.

$$E = K + (2{,}303RT/ z_iF) \log a_i \quad (2.3)$$

E, potansiyel; z_i ve a_i sırasıyla iyonun yükü ve aktivitesidir. K sabiti örnekten bağımsız potansiyeli etkileyen faktörleri içerir (iyon seçici elektrotun spesifik tasarımından etkilenen). Eşitlikte elektrot potansiyelinin gözlemlenen iyonun aktivitesinin logaritması ile doğru orantılı olduğu görülür. Örneğin, oda sıcaklığında elektrotun potansiyelindeki 59,1 mV değişim tek değerlikli iyonun (z=1) aktivitesinin 10 kat değişimi ile sonuçlanır. Çift değerlikli iyonun aktivitesinde benzer değişim olduğunda potansiyelde 29,6 mV değişim meydana gelir. Potansiyeldeki 1 mV değişim tek ve çift değerlikli iyonların aktivitelerinde sırasıyla %4 ve %8 değişime denk gelmektedir. Bu davranış "Nernst davranışı" olarak açıklanır. Bunun tersine, elektrotun potansiyel cevabının eğimi $59{,}1/z_i$ 'den oldukça düşükse elektrot sub-Nernst davranışı gösterir. İyon seçici elektrot çözeltideki iyonların konsantrasyonunu değil aktivitesini algılamaktadır. Aktivite terimi iyonun aktif konsantrasyonu için kullanılır. Zıt yüklü iyonlar arasındaki etkileşim sonucu iyonun etkin konsantrasyonu azaldığından konsantrasyon ve aktivite arasında fark meydana gelir. Çözeltideki i iyonunun aktivitesi aşağıdaki eşitlikteki gibi c_i konsantrasyonu ile ilgilidir (2.4).

$$a_i = f_i c_i \quad (2.4)$$

f_i, aktivite katsayısıdır. Aktivite katsayısı çözeltideki toplam iyonik güce ve ortamda bulunan iyonların türüne bağlıdır. Aktivite katsayısı Debye-Hückel (2.5) eşitliği ile verilir (25 °C'de).

$$\log f_i = \frac{-0,51 z_i^2 \sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}} \quad (2.5)$$

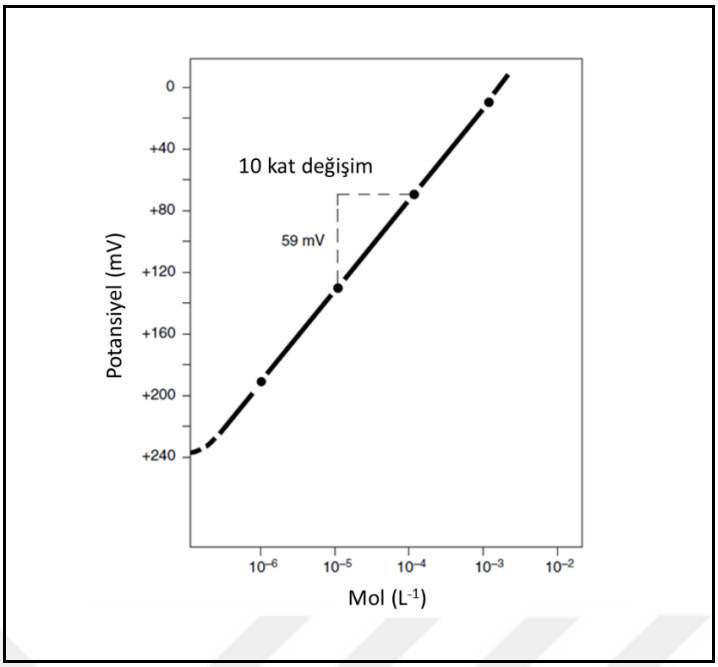
μ, iyonik güçtür. İyonik güç, çözeltideki tüm iyonların konsantrasyonu ve yük değerini ifade eder. Aktivite katsayısı çok seyreltik çözeltilerde bire ulaşır ($a_i \approx C_i$). İyon yükü arttıkça, birim sayıya uzaklığı artar. Eşitlikte daha önce belirtildiği gibi elektrotun potansiyel cevabı sadece ilgili iyona karşıdır. Pratikte ise, elektrotlar sadece belli iyona karşı cevap oluşturmazlar. Ana iyon ve girişim yapan iyon (sırasıyla, i ve j) varlığında elektrotun gerçek potansiyeli Nikolskii–Eisenman (2.6) eşitliği ile verilir.

$$E = K + (2,303\ RT/ z_i F) \log (a_i + k_{ij} a_j^{z_i/z_j}) \quad (2.6)$$

k_{ij} seçicilik katsayısıdır; elektrotun girişim yapan iyonları ayırt edebilme yeteneğinin bir ölçütüdür (i ve j iyonlarının iyon seçici elektrota karşı bağıl afinitesinin bir ölçüsüdür). Örneğin, bir elektrot i iyonuna j iyonundan 50 kat daha duyarlıysa, k_{ij} değeri 0,02'dir. k_{ij} değerinin 1,0'a eşit olması her iki iyon için elektrotun aynı cevabı verdiğinin göstergesidir. $k_{ij} >> 1$ olduğu durumda, iyon seçici elektrotun girişim yapan iyona ana iyondan daha iyi yanıt verdiğini gösterir. Genellikle k_{ij} değeri 1'den küçüktür. Bu iyon seçici elektrotun ana iyona seçici olarak cevap verdiği anlamına gelir. k_{ij} değeri küçüldükçe elektrot daha seçici hale gelir. Seçicilik katsayısı 10^{-5}'ten düşük birkaç elektrot keşfedilmiştir. İdeal bir iyon seçici elektrotun k_{ij} değeri sıfır olmalıdır (hiç girişim olmadığı durum). a_i'nin aktivitesinde görülen hatalar, j iyonunun gösterdiği girişimin seviyesine bağlıdır. z_i/z_j terimi ana iyon ile girişim yapan iyonun farklı yükte olma ihtimaline karşılık bir düzeltme faktörüdür. En önemli girişimler ana iyon ile girişim yapan iyonun aynı yüke sahip olduğu durumdur, $z_i/z_j = 1$. Pratikte, örnek matriksindeki girişim yapan iyonların tümünün girişime katkısı Nikolskii–Eisenman eşitliğinde (2.6) yer almalıdır ($\Sigma k_{ij}\, a^{z_i/z_j}$). Örneğin, sodyum seçici bir elektrot sodyum, potasyum ve lityum bulunan bir karışıma daldırılırsa elektrotun potansiyel cevabı eşitlik (2.7)'de verilmiştir.

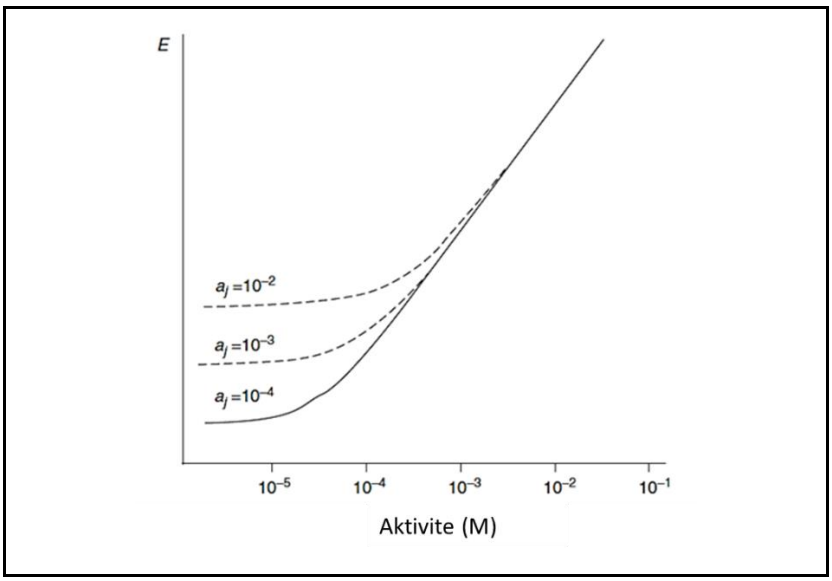
$$E = K + 2,303RT/ F \log(a_{Na} + k_{Na,K}\, a_K + k_{Na,Li}\, a_{Li}) \quad (2.7)$$

Ana iyonun aktivitesi girişim yapan iyonların aktiviteleri toplamından çok büyükse iyon seçici elektrot ana iyona karşı seçici bir potansiyel cevap gösterir, $a_i >> \Sigma k_{ij}\, a_j^{zi/zj}$. Bu durumda, girişim yapan iyonların etkisi ihmal edilebilir ve potansiyel ölçümlerindeki değişimler ana iyonun aktivitesindeki değişimle ilgilidir. Böylece seçicilik katsayıları iyon seçici elektrotun belirli bir analitik sorun için uygun olup olmadığı hakkında bilgi verir. Seçici olmayan iyon seçici elektrotlar nadiren gerçek ölçümlerde kullanılır. Gerçekte iki bileşenden daha fazla olan eşitlikler çok nadiren kullanılmaktadır. Nikolski–Eisenman eşitliğinden saplamalar pek çok durum için öngörülmüştür (özellikle farklı yüke sahip iyon karışımlarında, Nernst davranışı göstermeyen girişim yapan iyonlar varlığında ve k_{ij}'ye bağlı konsantrasyondan dolayı). Belirli bir elektrotun seçicilik katsayısının belirlenmesi bir analitik kimyacı için önem arzetmektedir. Seçicilik katsayılarının belirlenmesinde sabit-girişim metotu, ayrı çözelti metotu ve sabit ana iyon metotu gibi farklı yöntemler önerilmiştir [139], [140]. En yaygın olan yöntem sabit girişim metotudur. Bu metotta biri sabit konsantrasyonda ikincisi ise sıfır konsantrasyonda girişim yapan iyon içeren iki çözeltiden meydana gelir. Diğer yaygın olarak kullanılan yöntem ise her bir iyon için kalibrasyon eğrisi hazırlanan ayrı çözelti metotudur. Genellikle analitik kimyacıların ilgili iyonun aktivitesini değil konsantrasyonunu belirlemesi gereklidir. Elde edilen potansiyometrik ölçümlerin aktivite karşılıklarını konsantrasyon değerlerine dönüştürürken Şekil 2.5'de görüldüğü gibi deneysel kalibrasyon eğrisinden yararlanılır. Standart çözeltilerin elektrot potansiyeline karşı konsantrasyon grafiği çizilir. Örnek çözeltinin iyonik şiddeti genellikle bilinmediğinden dolayı iyonik şiddeti sabit tutmak için (aynı aktivite katsayısı) standart ve örnek çözeltilere yüksek konsantrasyonda elektrolit eklenir. İyonik şiddet çoğunlukla tampon çözelti ile ayarlanır (çoğu iyon seçici elektrotta pH kontrolü gereklidir). Deneysel kalibrasyon eğrisi çizilerek konsantrasyon değerleri elde edilir.



Şekil 2.5 Tek değerlikli iyonun kalibrasyon eğrisi örneği [138]

Teoride böyle bir grafik düz bir çizgiden oluşur ve eğimi $59/z_i$ mV'tur (Nernst eğimi). İyon seçici elektrotlar geniş konsantrasyon aralığında yapılır. Bazı elektrotlar için beşinci dereceden konstrasyona kadar potansiyemetrik ölçüm yapılır. İyon çiftlerinin varlığına bağlı olarak düşük konsantrasyonlarda (10^{-6} M civarı) lineerlikten sapma görülür. Bu sapma (doğru ölçülebilen minimum konsantrasyon) girişim yapan iyonun seviyesine ve seçicilik katsayısına bağlıdır (Şekil 2.6).

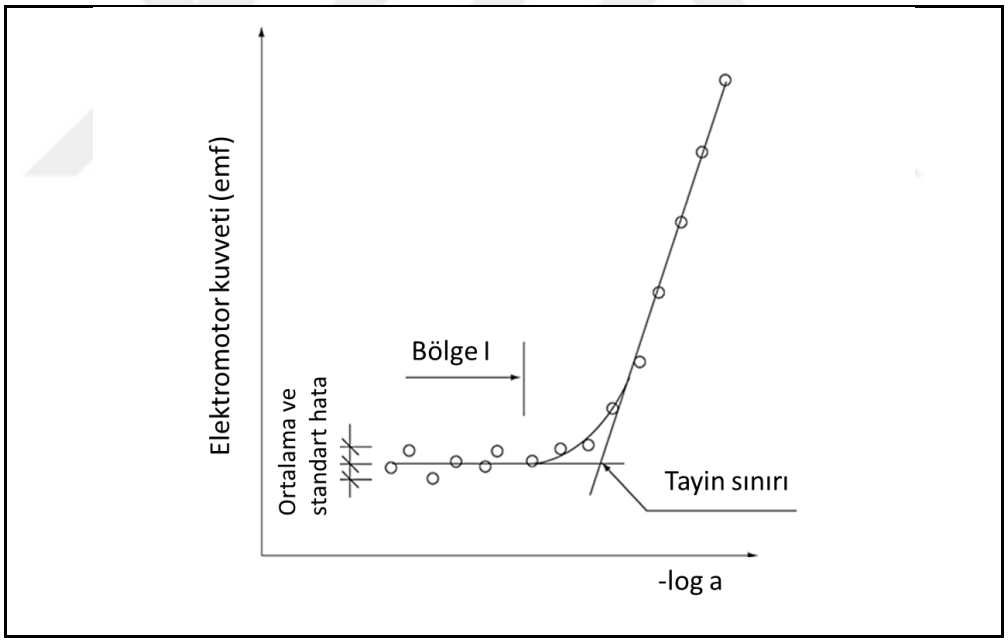


Şekil 2.6 Girişim yapan j iyonu varlığında i iyonunun aktivitesine karşı iyon seçici elektrotun potansiyel cevabı [138]

Bir analitin tayin sınırı aşağıdaki eşitlikle (2.7) gösterilir:

$$a_{i,min} = k_{ij}\, a_j^{zi/zj} \qquad (2.7)$$

i aktivitesinin E/loga_i kalibrasyon eğrisinde asimtotların kesişim noktasına karşılık gelir; doğrusal ekstrapolasyon ve sıfır eğim bölgelerinin birleştiği noktadır (Şekil 2.7). Grafik neredeyse yatay olduğunda aktivite ölçümleri imkânsız hale gelir. İlgili iyonun yüksek konsantrasyonlarında zıt yüklü iyonların girişimi doğrusal elektrot cevabından sapmalara sebep olur. Ölçülen hücre potansiyellerindeki küçük olan belirsizlikler büyük hatalara yol açabilir (±1 mV'luk belirsizlik tek değerlikli iyonların konsantrasyonunda yaklaşık %4 bağıl hataya sebep olur.) Pratikte çoğunlukla hata bundan daha büyüktür. Potansiyometrik ölçümlerde hatanın ana kaynağı gerçekte iyon seçici elektrot değil, referans elektrotla bağlantı potansiyelindeki değişimlerdir. Diğer bir deyişle referans elektrolit ve örnek çözelti arasında üretilen potansiyel farktır.



Şekil 2.7 İyon seçici elektrotların tayin sınırının belirlenmesi [138]

Anyon ve katyonların iki farklı elektrolit çözeltisinin sınır boyunca eşit dağılmaması sonucu bağlantı potansiyeli meydana gelir (farklı oranda iyon hareketi ile sonuçlanır). İki çözeltinin sadece elektrolit konsantrasyonu farklı olduğunda, eşitlikteki (2.8) gibi böyle bir bağlantı potansiyeli artı ve eksi yüklü iyonların transfer sayısı ve bağlantının her iki tarafındaki iyonların oranlarının logaritmasıyla doğru orantılıdır:

$$E = \frac{RT}{F}(t_1 - t_2)\ln \frac{a_i(1)}{a_i(2)} \quad (2.8)$$

Referans elektrot bağlantı potansiyelindeki değişimler örnek ve standart çözeltilerin bileşimlerindeki farklılıktan kaynaklanır (örneğin, tüm kan örneklerinin sulu fazdaki kalibrantlara dönüştürülmesi). Diğer bir yaklaşım ise, bu sorunu azaltmak için neredeyse eşit mobiliteye sahip iyondan oluşan çözeltiyi tuz köprüsü olarak kullanmaktır (örneğin, derişik KCl çözeltisi). Örnekle benzer elektrolit bileşimine sahip olan standart çözeltiler tercih edilir. Diğer yandan, alınan bu önlemler sorunu tamamen ortadan kaldırmaz.

2.4.1 Potansiyometrik Hücre Bileşenleri

Potansiyometride, değişik bileşimlerdeki iki elektrolit çözeltisi birbiriyle temas ettirildiğinde, yüzeyler arasında bir potansiyel oluşur. Bu "sıvı bağlantı potansiyeli" katyon ve anyonların çözeltilerin sınırı boyunca farklı hızlarda hareket etmeleri nedeniyle düzensiz dağılmalarından kaynaklanır; hücre geriliminin ölçülmesiyle eşitlikteki (2.9) potansiyel değeri elde edilir.

$$E_{cell} = \pi_{ind} - (\pi_{ref} \pm E_j) \quad (2.9)$$

2.4.1.1 Referans Elektrotlar

İyi bir referans potansiyelinin uyması gereken üç koşul vardır; kararlı, tersinir ve tekrarlanabilir olmalıdır. Bu kapsamda, örnek bileşimi değiştiğinde potansiyel değişmiyorsa referans potansiyeli kararlıdır. Kısa süreli pertürbasyon uygulandığında referans potansiyeli hızlı bir şekilde denge potansiyel değerine ulaşıyorsa tersinirdir. Bu durum, düşük yük transfer direncini (R_{ct}) ifade etmektedir. Referans elektrot aynı elektrot/çözelti bileşimlerinden oluşturulduğunda aynı elektrot potansiyel değerini vermesi gerektiğinden tekrarlanabilirliği gereklidir.

Üç tip referans elektrot türü vardır: birincil tür, ikincil tür ve redoks referans elektrot. İlk iki tür potansiyometrik kimyasal sensörlerle birlikte kullanılırken, redoks referans elektrot farklı çözücülerdeki potansiyellerin karşılaştırılmasında kullanılır.

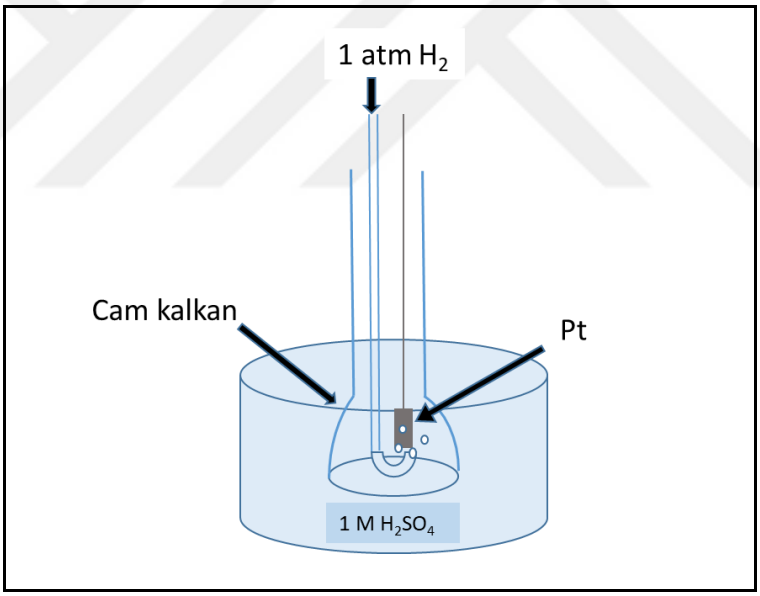
Birincil Tür

Birincil tür elektrotun potansiyeli metal ile katyonu arasındaki redoks dengesi ile belirlenir. Buna en basit örnek, $Ag^{+} + e^{-} = Ag^{0}$ 'tir. Nernst potansiyeli ise,

$$\pi = \pi^{0}_{Ag/Ag+} + (2{,}303RT/F)\log a_{Ag} + \pi^{0} = +0{,}799 \qquad (2.10)$$

Bu eşitliğe (2.10) bağlı referans elektrot Ag telin $AgNO_3$ çözeltisine daldırılmasıyla keşfedilmiştir. Çözeltinin aktivitesinin sabit tutulması için bu çözelti iç referans elektrot bölümüne yerleştirilip, sonrasında sıvı bağlantısı aracılığıyla örnek çözeltiye bağlanmıştır. Gümüş nitrat iyi çözünebilir olduğundan referans elektrotlarda sıkça kullanılmaktadır. Elektrokimyasal verilerin analizinde karışıklığa yol açmamak için Standart Hidrojen Elektrot (SHE) temel referans elektrot olarak seçilmiştir. Böylece standart potansiyeli sıfıra ayarlanır.

$H^{+} + e \Leftrightarrow \frac{1}{2} H_2$



Şekil 2.8 Standart hidrojen elektrotun şematik gösterimi

İkincil Tür

Bu tür elektrotlar iki dengeye bağlıdır: arayüzey potansiyelinin oluşumunu içeren elektrokimyasal denge ve katyon ile çözünen tuzunun çözünürlük dengesi. En yaygın olan türü gümüş/gümüş klorür elektrottur. Elektrokimyasal dengesi daha önce bahsedilen Ag/Ag^{+} elektrot için aynı iken çözünürlük dengesi için:

$AgCl_{Ksp} \Leftrightarrow Ag^{+} + Cl^{-}$

AgCl daha az çözünür olduğundan elektrotta gümüş iyonlarının aktivitesini sabit tutar.

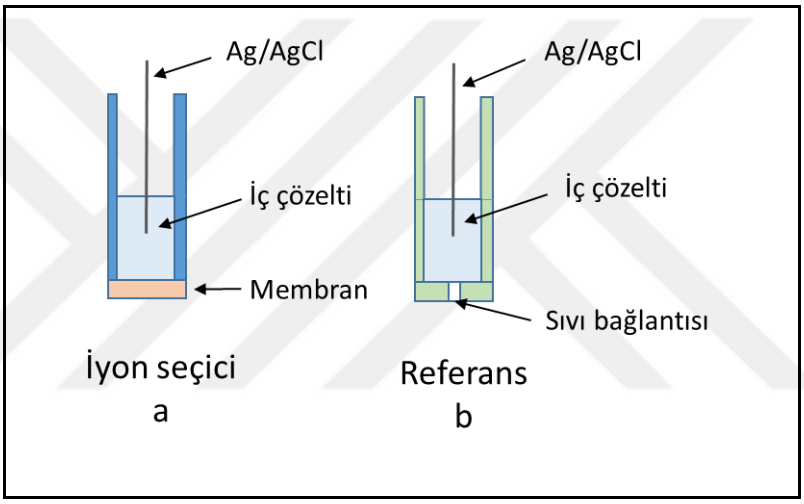
$AgCl_{Ksp} \Leftrightarrow Ag^{+} + Cl^{-}$

25°C'deki çözünürlük çarpımı $K_{sp} = 1{,}8\times10^{-10}$ (2.11) eşitliği ile ifade edilir:

$$K_{sp} = a_{Ag^{+}}\, a_{Cl^{-}} \qquad (2.11)$$

(2.10) ve (2.11) numaralı eşitlikler birleştirilerek (2.12) eşitliği yardımıyla gümüş/gümüş klorür elektrot potansiyeli elde edilir.

$$\pi = \pi^{0}_{Ag/Ag^{+}} + 2{,}303RT/F \log K_{sp} - 2{,}303RT/F \log a_{Cl^{-}} \qquad (2.12)$$



Şekil 2.9 (a) Klasik iyon seçici elektrot, (b) sıvı bağlantılı iyon seçici elektrot

Şekil 2.9'da (a)'da Ag/AgCl elektrotun iç referans elektrot olarak kullanıldığı klasik iyon seçici elektrot, (b)'de ise Ag/AgCl electrotun dış referans elektrot olarak kullanıldığı sıvı bağlantılı iyon seçici elektrot gösterilmiştir. Yaygın olarak kullanılan diğer ikincil tür elektrot ise kalomel elektrottur. Hg_2Cl_2'nin (kalomel) çözünürlük çarpımı çok düşüktür ($K_{sp}=1{,}3\times10^{-17}$). Bu elektrotun potansiyeli iç kısımdaki klorür iyonlarının konsantrasyonu ile belirlenir. KCl doygun çözeltisi kullanıldığında SHE'a karşı potansiyeli π =+241 mV olur. Doygun KCl çözeltisi kullanılmasının dezavantajı sıcaklığın çözünürlüğe etki etmesinden dolayı yüksek sıcaklığa karşı hassastır. Elektrokimyasal hücreler arası "/" ile ve bağlantılar ise "// " şeklinde gösterilir. Böylece referans elektrot ve indikatör elektrottan oluşan basit bir hücre:

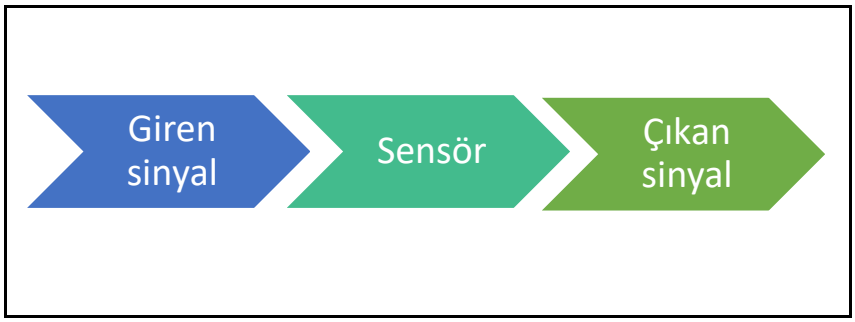
Ag/AgCl/(c)KCl//örnek/indikatör elektrot şeklinde gösterilir.

Redoks Referans Elektrot

Bu yaklaşım, susuz çözeltide elde edilen potansiyeli standart hidrojen elektrot ölçeği ile ilişkilendirme ihtiyacı doğduğunda kullanılır ve "iç redoks referans" olarak bilinir. Durağan ve hızlı olan elektrokimyasal redoks çiftinin potansiyeli ilgili çözücü ve elektrolit içerisinde inert çalışma elektrotu (örneğin, Pt) ile voltametrik olarak ölçülür. Voltagram birincil tür referans elektrota karşı (REFAUX) kaydedilir. Gümüş tel bu amaçla kullanılır. Bu referans redoks çiftinin çözünme ile fazla etkilenmediği varsayılmıştır [141]. Aynı REFAUX böylece bu redoks çiftine karşı kalibre edilir ve gerçek potansiyel ölçümler için aynı çözücü içinde kullanılabilir. Böyle bir elektrotun potansiyeli "Fe/Fe^{+c} redoks çifti" şeklinde ifade edilir. Açıkça görülüyor ki bu yaklaşımda sıvı bağlantısı bulunmamaktadır. Redoks referans elektrotun diğer bir hali de birincil tür elektrot ile benzerlik göstermektedir. Bu durumda iç elektrot olarak inert metal (örneğin, Pt, Au, ya da C) kullanılır; sabit ve çözünebilir redoks çifti iç referans elektrot bölümüne yerleştirilir. Bu tip referans elektrotta normal sıvı bağlantısı kullanılır. Redoks referans elektrot birincil tür referans elektrotun tersine, referans elektrot bölümündeki konsantrasyon değişimlerine oldukça dayanıklıdır. Çünkü bu mutlak konsantrasyon değildir, potansiyeli ölçen redoks çiftinin indirgenme/yükseltgenme oranıdır. Diğer yandan, redoks referans elektrotlar oksijen ve diğer redoks türlerinin konsantrasyon değişimlerine karşı hassastır.

2.4.1.2 İyon Seçici Elektrotlar

Çoğunlukla elektrik sinyali ileten ve kaydeden bu tür cihazlara sensör denir. Bu tanıma göre, termometre bir sensör değildir. Çünkü termometredeki civa yüksekliğine bakılarak sıcaklık gözle okunur. Diğer yandan, termokupl ve termometre ikilisi beraber sensör olarak adlandırılabilir. Sensör, ortamın mevcut durumuna göre sinyal veren ve bu durum değiştiğinde sinyalin de değiştiği bir alettir. Bu değişimin sebebi çevredeki değişimlerdir ve bu değişimler "sensör cevabı" olarak adlandırılır. Sensörde ölçülmek istenilen özellik giren sinyal olarak adlandırılırken, çıkan sinyal ise kaydedilen değerdir (Şekil 2.10). Giren sinyal örneğin, kütle, basınç, sıcaklık, nemdir. Bu sensörler "fiziksel sensör" olarak adlandırılır. Kimyasal sensörlerde ise sensörle temasta bulunan ortamın kimyasal bileşimi giren sinyaldir. Bu ortam sıvı veya gaz olabileceği gibi yarı katı örnekler (örnek: toprak) de olabilir.



Şekil 2.10 Sensörün temel prensibi [142]

Çıkan sinyal voltaj, akım, kapasitans olabilir. Bu tür cihazlara elektrokimyasal sensör adı verilir. Ayrıca çıkan sinyal, optik sensörlerde olduğu gibi optik yoğunluk, kuvartz kristal mikrobalans temelli sensörlerde ya da akustik sensörlerde olduğu gibi osilasyon frekansı olabilir.

Elektrotun potansiyeli Nernst eşitliği denilen eşitliğe (2.13) bağlıdır:

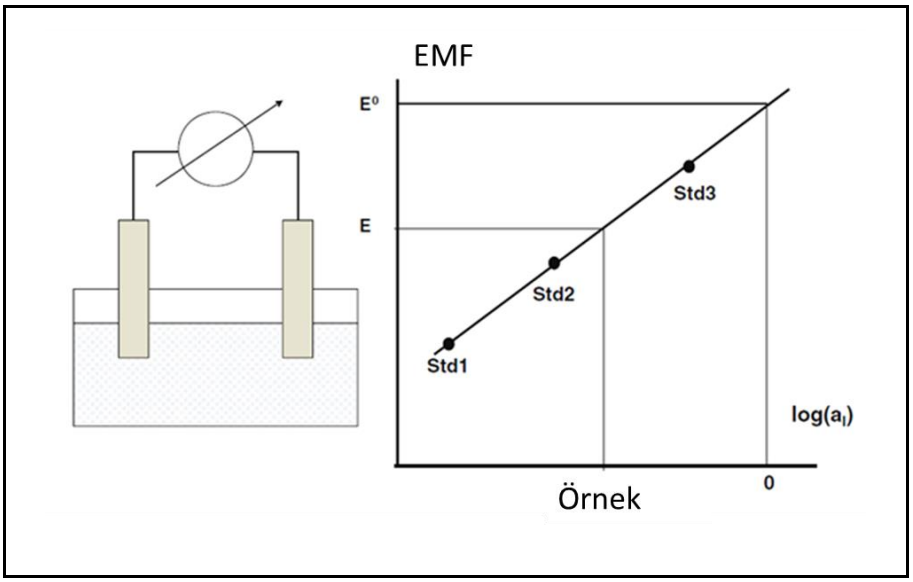
$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{z_I F} \ln a_I \qquad (2.13)$$

Nernst eşitliğinde φ, elektrot potansiyeli; φ^0, standart potansiyel değeri; a_I, aktivite ve z_I, hedef analitin yükü; R, gaz sabiti; T, mutlak sıcaklık ve F, Faraday sabitidir. a_I değeri bir olduğunda elektrot standart potansiyel değerine eşit olur.

Her bir elektrotun potansiyeli ayrı ayrı ölçülemezken, ölçülen değer çözeltiye daldırılan iki elektrot arasındaki potansiyel fark olan elektromotor kuvvetidir (EMF) (Şekil 2.11'de, solda). Bir elektrot çifti çözeltiye daldırıldığında galvanik hücreyi oluşturur (galvanik element). Galvanik hücredeki elektrotlardan biri (indikatör elektrot) Nernst eşitliğine uyarken diğer elektrotun (referans elektrot) potansiyeli sabit kalır. Elektromotor kuvveti aşağıdaki eşitlikteki (2.14) gibidir:

$$E = E^0 + S \log a_I \qquad (2.14)$$

Burada E, ölçülen EMF değeri; E^0, a_I=1 iken standart EMF değeri ve S, cevap eğimidir. İdeal olarak eğim, S= dE/dlog a_I =2,3026 RT/F 'dir. 25°C' de eğimin ideal değeri, S_{25}=59,18/ z_I mV'tur.



Şekil 2.11 Galvanik hücre ve elektrot kalibrasyonu [142]

Elektrotların kalibrasyon eğrisi elde edildikten ve E^0 (standart EMF değeri) ve S (eğim) gibi kalibrasyon parametreleri elde edildikten sonra bu elektrotlar ölçüm aleti olarak kullanılabilir. Elektrotlar örnek çözeltilere daldırıldıktan sonra ölçülen elektrik potansiyel değeri, hedef analitin aktivite değerini verir (2.15) eşitliğine göre:

$$a_I = 10^{\frac{E-E^0}{S}} \quad (2.15)$$

Aktivite ve analitin konsantrasyonu örnekte ölçülen EMF değeri E'ye, standart EMF değeri E^0 ve eğimi S'ye eksponansiyel olarak bağlıdır. Elektrotun kalibrasyon eğrisinin kararlılığı hayati önem taşımaktadır. Normalde eğim, EMF değerinin kendisinden daha kararlı ve tekrarlanabilirdir. Buna göre analitin aktivite değerinin relatif hatası aşağıdaki denkliğe (2.16) göre hesaplanır:

$$\frac{da_I}{a_I} \approx S dE \quad (2.16)$$

İyon seçici elektrotlar ile yapılan EMF ölçümlerinde kullanılan birim mV'tur. EMF ölçümünde 1 mV hata tek değerlikli iyon içeren çözeltide %4 relatif hataya ve çift değerlikli iyon içeren çözeltide %8 relatif hataya sebep olur. Normalde EMF değerleri 1 mV'tan daha düşük hata ile kaydedilir. İyon seçici elektrotlarla yapılan direkt ölçümlerin doğruluğu oldukça düşüktür. Daha doğru analiz edilebilmesi için 0,1 hatta 0,01 mV hassasiyetle kaydedilmesi gerekir. Diğer yandan iyon seçici elektrotlarla yapılan analizlerde relatif hata potansiyel cevabın lineer olduğu aralık boyunca, seyreltik

çözeltiler de dâhil sabit kalır. Bu potansiyometrik analizin en büyük avantajıdır. Çünkü diğer analitik tekniklerde seyreltik örneklerde relatif hata büyük miktarda artar.

"İyon seçici elektrotlar" terimi iyon seçici elektrotların iyonlar arasında ayrım yapabilme kapasitesi demektir. İdeal olan iyon seçici elektrotun çözelti karışımındaki tek bir iyona cevap vermesidir. Gerçekte ise elektrotların seçiciliği sınırlıdır. Son yıllarda, iyonofor temelli ve katı hal iyon seçici elektrotlarla belirli prosedürler uygulayarak ölçümler yapıldığında elektrotların yüksek seçicilik gösterdikleri ortaya koyulmuştur. İyon seçici elektrotların seçiciliği örneğin J^+ iyonları varlığında I^+ iyonları Nikolsky eşitliğindeki (2.17) seçicilik katsayısı olan K_{IJ} olarak ifade edilen parametre ile ölçülür:

$$E = E^0 + S \log (a_I + K_{IJ}a_j) \qquad (2.17)$$

Burada I^+ hedef iyondur, diğer adıyla "ana" ya da "birincil" iyon; J^+ iyonları ise girişim yapan iyonlardır. K_{IJ} değeri küçükse J^+ iyonları etkisi ile meydana gelen girişim azdır, yani iyon seçici elektrot ideale yakındır. Sadece hedef iyon elektrot cevabını etkiler. Cevabın yüksek seçiciliğe sahip olması, düşük seçicilik katsayısına sahip olması demektir.

İyonofor Temelli İyon Seçici Elektrotlar

İyonofor temelli iyon seçici elektrotlar (ISEs); endüstriyel, klinik ve tarım analizleri, doğal ve atık su analizleri, çevresel parametrelerin takibi gibi pek çok alanda rutin olarak kullanılan aletlerdir. Cam membran elektrotlar pH ölçümünde kullanılabildiği gibi Na^+, K^+ ve Ag^+ iyonları ölçümü için de uygundur. Poli- ve monokristal membranlar sınırlı sayıda analitin ölçümüne imkân vermektedir: halojenler (florür dahil), S^{-2}, CN^-, SCN^-, ve az çözünen sülfit oluşturan metaller (Hg^{+2}, Ag^+, Cu^{+2}, Cd^{+2}, Pb^{+2}). İyonofor temelli iyon seçici elektrotlar ise bunun aksine 70'ten fazla analitin tayininde kullanılmaktadır: inorganik ve organik iyonlar, fenol türevleri gibi bazı iyonik olmayan türler ve iyonik olmayan yüzey aktif maddeler [142], [143].

İyonofor temelli membranların ömrü yaklaşık bir yıldır. Yüksek sıcaklıklarda bu süre büyük miktarda azalır. 35-40°C gibi sıcaklıklarda bile ISE ömrü 2-3 aya kadar düşerken, 50-70°C'lerde günler hatta saatler mertebesine düşer. İyon seçici elektrotların ömrü ve sıcaklığa karşı dayanıklılığında membran bileşimlerinin lipofilisitesinin rolü büyüktür. Lipofilisite (p), p = logk olarak ifade edilir. K, türlerin su ve normal oktanol arasındaki

dağılım katsayısıdır [144]. Düşük lipofilisiteye sahip iyonoforlar ve iyon değiştiriciler ($p < 6$), örneğin, tetrakis(fenil)borat bulunmayan, iyon seçici elektrotların membranından hızlı bir şekilde ayrılabilir. Böylece membranın kitle direnci oda sıcaklığında bile birkaç gün içinde 2-3 kat artar [145]. Diğer yandan, rutin olarak kullanılan iyonoforlar (yüklü veya nötral) ve iyon değiştiricilerin lipofilitesi yüksektir ($p \geq 8$). Sonuç olarak bu ajanlar membran fazında daha uzun süre kalır. İyon seçici elektrotların ömrü membran plastikleştiricilerin lipofilitesinin yetersiz olması sebebiyle sınırlıdır.

Sıvı Membran Elektrotlar

Suda çözünmeyen sıvı maddelerin polimerik membrana bağlanması prensibine dayalı sıvı membran türdeki iyon seçici elektrotlar, potansiyometrik ölçümlerde yaygın olarak kullanılmaktadır [146], [147], [148]. Bu tip iyon seçici elektrotlar bazı çok değerlikli katyonlar ve belli anyonların direkt ölçümünde kullanılabilir. Polimerik membran (genellikle plastikleştirici ile polivinil kloritten (PVC) meydana gelen) test çözeltisini, ana iyonun bulunduğu standart çözeltisinin (gümüş-gümüş klorür telin içerisine daldırıldığı) bulunduğu iç kısımdan ayırır. İçteki gümüş-gümüş klorür elektrotun potansiyelini sabit tutmak için dolgu çözeltisi genellikle ana iyonun klorür çözeltisini içerir. Membran aktif (algılayıcı) bileşeni iyon değiştirici ya da nötral makrosiklik bileşik olabilir. Örnek-membran arayüzeyindeki ana iyonun seçici olarak ayrımı elektrokimyasal faz sınırı potansiyelini üretir.

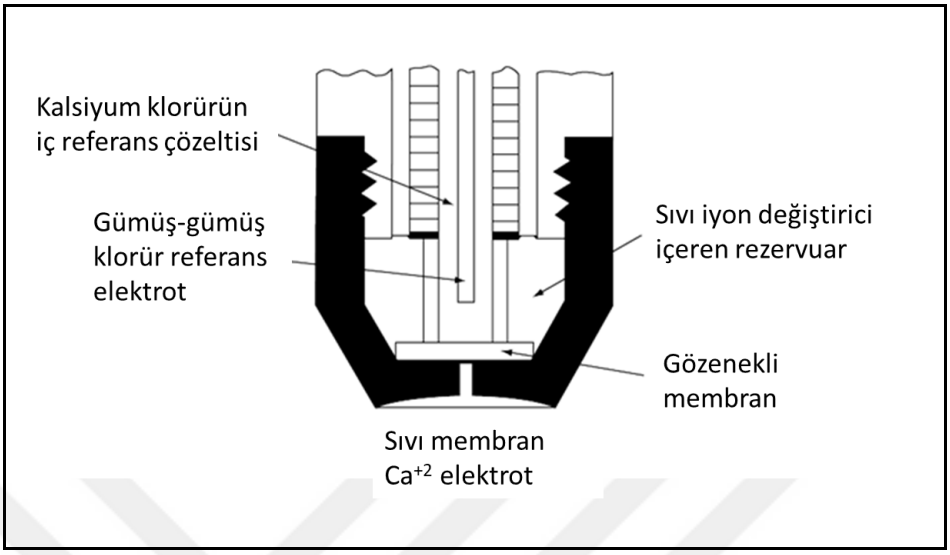
İyon Değiştirici Elektrotlar

En başarılı sıvı membran elektrotlardan biri kalsiyum elektrottur. Bu tipteki elektrotlar fosfat iyonlarının kalsiyum iyonları ile sabit kompleks oluşturmasına dayalıdır. Kalsiyum iyonlarına karşı yüksek afinitesi olan fosforik asitin [C_8–C_{16} aralığında R grupları taşıyan $(RO)_2PO^{-2}$] alifatik diesterinden oluşan sıvı katyon değiştiriciyi kullanır. İyon değiştirici, standart kalsiyum klorit çözeltisi içeren ve test çözeltisini iç kısımdan ayıran gözenekli plastik membran filtresi içinde tutulur (Şekil 2.12). Kalsiyum iyonlarının membran içerisine alınması şu şekilde ifade edilir:

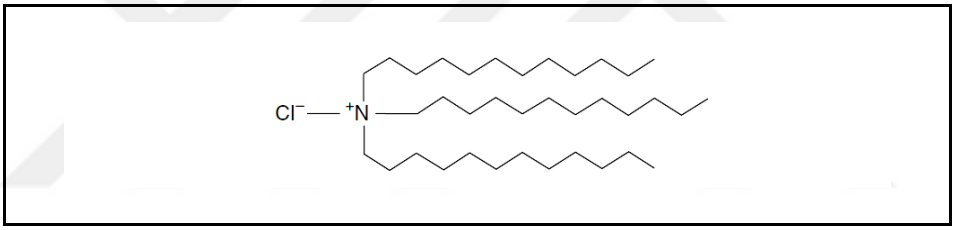
$$Ca^{+2} + 2(RO)_2\ PO_2^- \leftrightarrow [(RO)_2\ PO_2]_2\ Ca$$

Hücre potansiyeli (2.18) eşitliğinden hesaplanır:

$$E_{hücre} = K + (0{,}059/2) \log a_{Ca} \quad (2.18)$$



Şekil 2.12 Kalsiyum iyon-seçici elektrotun şematik diyagramı [138]



Şekil 2.13 Kuaterner alkil amonyum klorit [138]

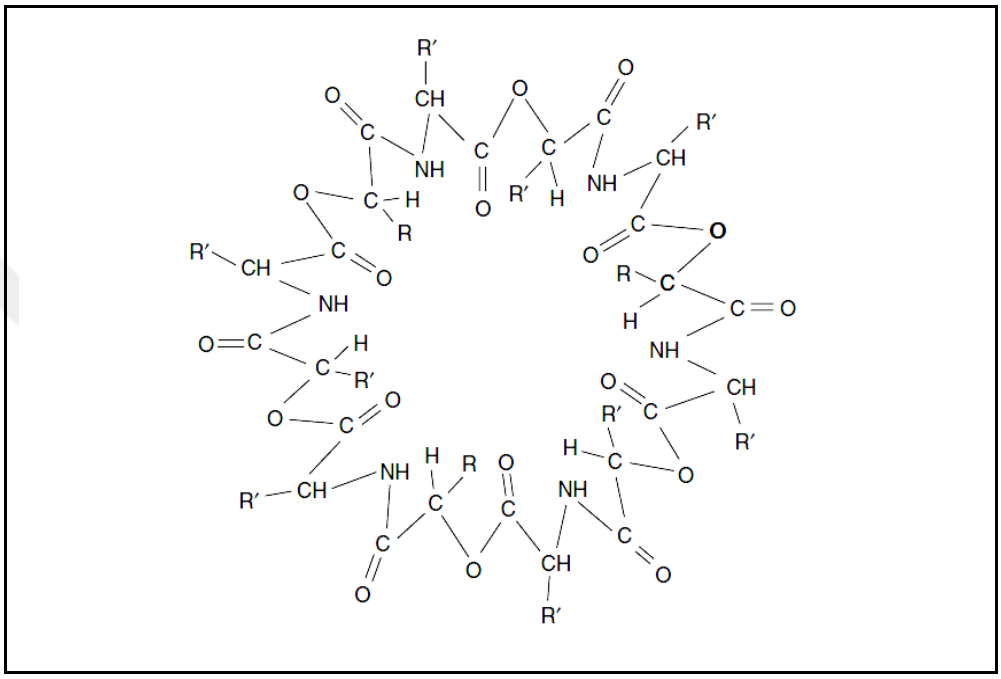
Kalsiyum aktivitesi 5×10^{-7} M mertebesinde ölçülebilir, seçicilik katsayıları sırasıyla $K_{Ca,Mg}$ ve $K_{Ca,K}$ için 0,02 ve 0,001'dir. Potansiyometrik cevabı 5,5-11,0 aralığında sabittir. pH 11'in üzerinde iken, $Ca(OH)^+$ oluşur, 5,5'in altında ise protonlar girişim yapar. Kalsiyum seçici elektrotun üstün karakteristik özelliklerinden dolayı çeşitli biyolojik akışkanlarda kalsiyum iyonlarının aktivitesinin ölçülmesinde kullanılmaktadır. Anyon değiştiriciler, lipofilik kuaterner amonyum veya potasyum tuzları (örneğin, Şekil 2.13) anyon seçici sensörlerin hazırlanmasında kullanılır. Bazı iyon değiştirici türde membran temelli ticari sensörler (örneğin, NO^{-3} seçici elektrotlar) lipofilik anyonlarla girişim yapar (örneğin, ClO^{-4}). Nitrat [149], tiyosiyanat ve klorür [150] iyonları için de elektrotlar hâlihazırda bulunmaktadır. Ayrıca seçici bir potansiyometrik cevapla sonuçlanması için gereken uygun membranın bulunması çok zor olmasına rağmen anyonik makromoleküllere seçici olan sensörler geliştirilmiştir [151], [152]. Klinik anlamda çok önemli olan heparin ilacının

tayininde kuaterner amonyum tuzu tridodesilmetilamonyum klorürün (TDMAC) başarılı olarak kullanılması buna bir örnektir. Büyük organik katyonlara karşı seçici iyon değiştirici elektrotlar ortaya koyulmuştur. Örneğin, PVC membran içeren diononilnaftalensülfonik asit (DNNS) zararlı maddelerin (örneğin, uyuşturucu alkaloidler) tayin edilmesinde kullanılmaktadır [153]. Bu tipteki organik seçici elektrotların seçicilikleri yeterli değildir ve kullanım alanları ilaç formulasyonları gibi basit örneklerle sınırlıdır.

Nötral taşıyıcı elektrotlar

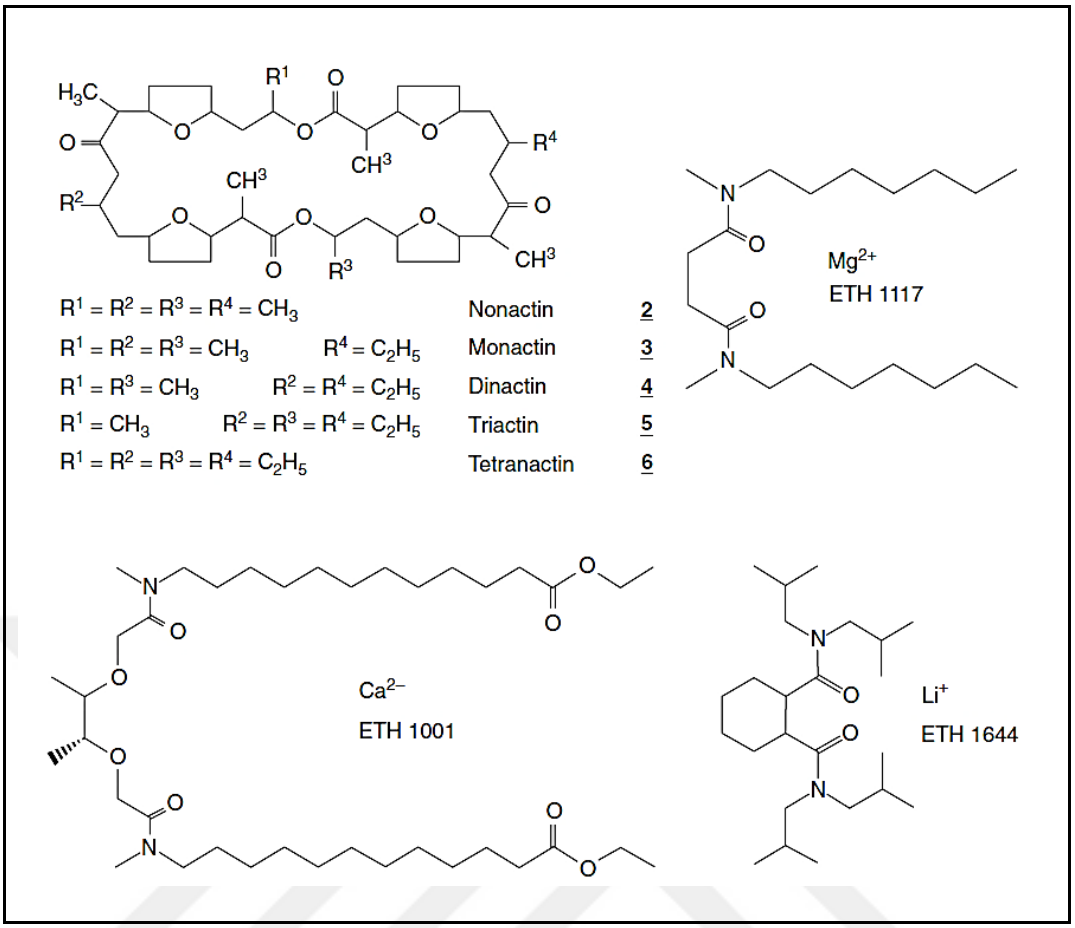
1980'li yılların başında, molekül boyutunda boşluklara sahip olan bileşiklerin izolasyonu veya sentezi üzerine pek çok çalışma yapılmıştır. Örneğin, kandaki elektrolitlerin tayininde merkezi klinik analizörleri veya merkezi olmayan tek kullanımlık birimler ile iyonofor temelli sensörler kullanılmaktadır. Nötral taşıyıcılar, nötral makrosiklik moleküller veya sentetik crown bileşikleri olabilir. Polar boşluklarda bulunan elektron veren atomlar hedef iyonla etkileşir. Örneğin; oksijen içeren crown eterler alkali metallerle kararlı bileşik oluştururlar, sülfür içeren alkali metaller ağır metalleri bağlamada en uygun olanlarıdır. Bu etkileşimin boyutu "en uygun uyum" mekanizması ile belirlenir, büyük iyonlar molekül boşluklarına uyum sağlayamaz ve küçük moleküller zayıf bir şekilde koordine olur. Genellikle crown bileşiklerine alt birim grubu eklenerek seçiciliği ve lipofilitesi arttırılır. Sonuçta bu iyonoforlar tersinir ve tekrar kullanılabilir şekilde bağlama ajanları olarak hedef analiti membran içerisine seçici olarak bağlayarak görev yaparlar. Bu tip bağlanma olayları membran-örnek arayüzeyinde faz sınırı potansiyelinin oluşmasına sebep olurlar. Tersinir bir bağlanmadan emin olmak için, analit-iyonofor reaksiyonunun serbest aktivasyon enerjisini yeterince düşük tutmak gerekir [154]. Hedef analitlere yönelik iyonoforların tasarlanması için pek çok moleküler modelleme teknikleri kullanılmaktadır. Çok çeşitli iyon seçiciliklerine sahip olan taşıyıcılar bu amaçla ortaya koyulmuştur. Çoğunlukla alkali veya alkali metal katyonları (örneğin, klinik amaçlı elektrolitler) tanımada kullanılmaktadır. Tipik örneği siklik depsipeptit valinomisin (Şekil 2.14) potasyum iyonu seçici elektrotlarda kullanılmıştır [155]. Bu molekülün merkezinde potasyum iyonlarını seçici olarak ayıran elektron yönünden zengin bir bölge bulunmaktadır. Örneğin, elektrotun seçici olması potasyum

iyonunun büyüklüğü (yarıçapı, 1.33 Å) ile makrosiklik molekülün iç kısmındaki boşluğun hacminin birbirine uyumu olarak gösterilir. Valinomisinin hidrofobik zincir bölgeleri membranın lipofilik kısımlarına doğru yayılır. Bu elektrotun iyi bir seçiciliğe sahip olmasının yanı sıra çalışma pH aralığı da geniştir. Ayrıca, K^+ iyonuna H^+'dan 18.000 kat daha duyarlı olduğundan, çok güçlü asidik ortamlarda bile kullanılabilir. 10^{-6}-0,1 M arasındaki potasyum iyonlarının aktivitesinin Nernst eğimi 59 mV/pK^+'dır.



Şekil 2.14 Valinomisin [138]

Böylece valinomisin klinik analizler için popüler hale gelmiştir. Diğer siklik ve siklik olmayan organik taşıyıcılar çeşitli sıvı membran elektrotlarda başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Bunlara örnek olarak; lityum için 14-crown-4-eter [156]; sodyum için 16-crown-5 türevleri; sezyum için bis (benzo-18-crown-6 eter); kalsiyum için iyonofor ETH1001[(R,R)-N,N'-bis(11-etoksikarbonil)undesil-N,N'-4,5-tetrametil-3,6diokzaoktandi amit]; amonyum ve sodyum için sırasıyla doğal makrosiklik nonaktin ve monensin; magnezyum için ETH 1117, sodyum için kaliksaren türevleri [157]; civa ve gümüş için makrosiklik tiyoeterler kullanılmaktadır. Bazı katyonların tanınmasında yaygın olarak kullanılan iyonoforlar Şekil 2.15'de gösterilmiştir. Nötral taşıyıcı iyon seçici elektrotlar çevresel analizlerde ve çeşitli yüzeysel sularda başarılı bir şekilde uygulanmıştır [135].



Şekil 2.15 Sıvı membranlı iyon-seçici elektrotlarda kullanılan nötral taşıyıcıların yapısı [138]

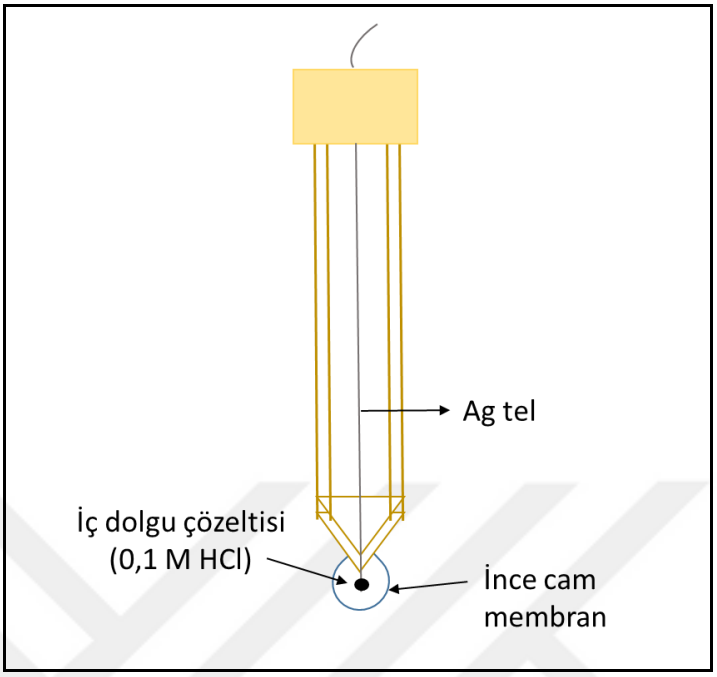
2.4.1.3 Cam Elektrotlar

Cam elektrotlar tek değerlikli iyonlara karşı potansiyel cevap oluşturur. Bu tip katyonların seçiciliği iyonlara karşı hassas olan ince cam membran bileşiminin farklı türleriyle elde edilir.

pH Elektrotlar

En yaygın potansiyometrik alet pH elektrottur. Uzun yıllardan beri pH ölçümlerinde bu elektrot yaygın olarak kullanılmaktadır. Doğrudan pH ölçümleri, pH cam elektrot çeşitli gaz ve biyokatalitik sensörlerde dönüştürücü olarak görev yapar. Özellikle hidrojen iyonları için çok yüksek seçiciliğe ve geniş cevap aralığına sahip olması, hızlı ve sabit cevap vermesi gibi özelliklere sahip olduğundan pek çok analitik uygulamada başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Camın seçiciliği ilk defa Cremer tarafından 1906 yılında ortaya atılmıştır [158]. Cam pH elektrotların farklı tür ve boyutları ticari olarak 1940 yıllarından

beri A. Beckman öncülüğünde rutin olarak kullanılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan pH cam elektrotun şematik gösterimi Şekil 2.16' da verilmiştir.



Şekil 2.16 Cam pH elektrot [138]

Sıradan bir cam tüpün alt kısmına ince pH duyarlı cam membran tutturulmasıyla oluşur. Cam membranın bileşimi çok dikkatli bir şekilde kontrol edilmelidir. Genellikle üç boyutlu silikat ağından ve uygun boyuttaki katyonlar ile uyum sağlayan eksi yüklü oksijen atomlarından meydana gelir. En popüler olan camların bazıları %72 SiO_2-%22 Na_2O-%6 CaO veya %80 SiO_2-%10 Li_2O-%10 CaO bileşimlerinden oluşur. Cam ampulün iç kısmında seyreltik hidroklorik asit çözeltisi ve ince bir tabaka gümüş klorit ile kaplı gümüş tel bulunur. Elektrot pH değeri ölçülecek çözeltiye daldırılır ve dış referans elektrota bağlanır. Birleştirilmiş elektrot olarak adlandırılan elektrotlarda dış referans elektrot ile iyon seçici elektrot tek bir gövdede birleştirilmiştir. İç ve dış çözeltilerdeki hidrojen iyonları cam membranda hızlı bir şekilde dengeye ulaşır ve (2.18) eşitliğindeki gibi potansiyel üretir:

$$E = K + (RT/F)\ \ln(H^+)_{iç} / (H^+)_{dış} \qquad (2.18)$$

Elektrot potansiyeli dış referans elektrota göre belirlenir. Böylece hücre potansiyeli 25°C'de (2.19) eşitliği ile verilir:

$$E_{hücre} = K' + 0{,}059\ pH \qquad (2.19)$$

Ölçülen potansiyel pH'ın doğrusal fonksiyonudur ve oldukça geniş doğrusal aralığa sahiptir (10^{-14} on kat). Kalibrasyon eğrisinin eğimi 59 mV/pH birimdir. Cevap verme mekanizması karmaşıktır. Cam yüzeyinde iyon değişimi sebebiyle, özellikle protonlar aracılığıyla silikat grupları ile sodyum iyonlarının yer değiştirmesi sonucunda potansiyel cevap seçici olarak elde edilir (2.20):

$$Na^{+}_{cam} + H_3O^{+}_{soln} == H_3O^{+}_{cam} + Na^{+}_{soln} \quad (2.20)$$

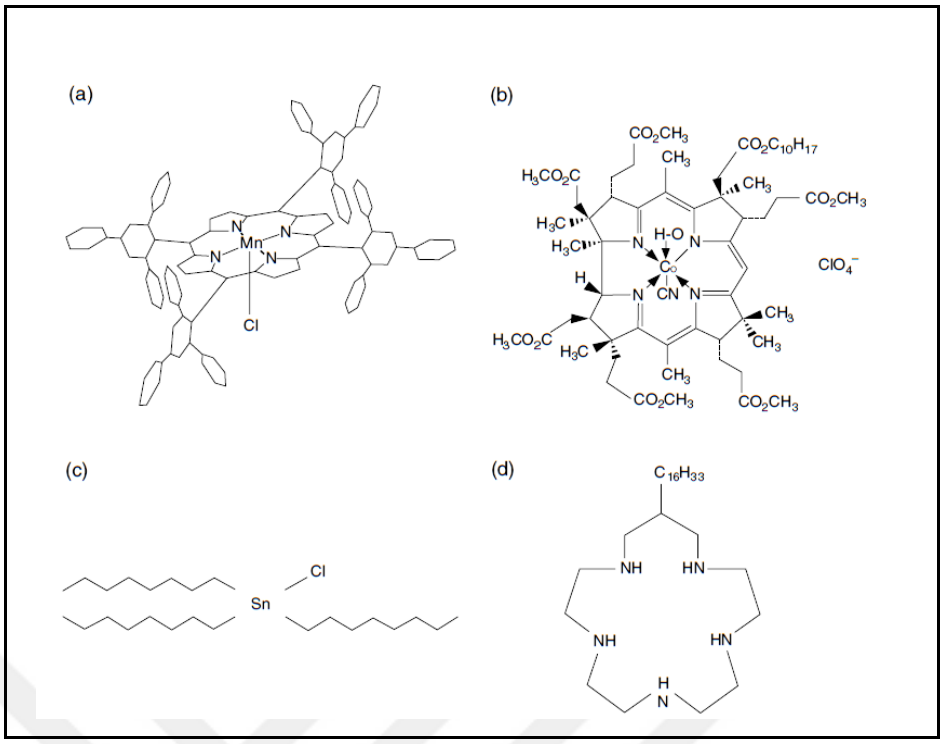
pH elektrot kullanılmadan önce pH değeri bilinen en az iki tampon çözelti ile kalibre edilmelidir. ±0,01 pH doğruluk payı bulunan pek çok ticari standart tampon çözeltiler mevcuttur. Kalibrasyon sıcaklığı, örnek ölçümlerinin yapıldığı sıcaklıkla aynı değerde olmalıdır. Örnek ve standart çözeltilerin sıcaklıkları eşdeğer olmalıdır. Elektrotlar kullanılmadığında sulu çözeltide saklanmalıdır. Böylece camın etrafındaki su kaplı jel tabaka kurumaz. Ticari cam elektrotlar oldukça dayanıklıdır ve bir yıldan uzun süre kullanılabilir. Hataları en aza indirmek için referans elektrotun bakımı iyi yapılmalıdır. pH ölçümleri diğer tipteki potansiyometrik sensörler yardımıyla da gerçekleştirilebilir. Cam olmayan elektrotların pH ölçümlerinde kolay hazırlanması, düşük elektrik direncine ve güvenli kullanıma sahip olması gibi pek çok avantajları bulunmaktadır (özellikle iç-dış damarın klinik uygulamalarında, florit ortamında ve gıda analizlerinde). En yaygın örneği redoks reaksiyonunda proton transferine dayalı (kinon-hidrokinon çifti) potansiyel üreten kinhidron elektrot ve antimon elektrottur (antimon ve antimon oksit içeren protonlar arasındaki redoks reaksiyonuna bağlıdır). Diğer metal-metal oksit çiftleri (örneğin, paladyum-paladyum oksit) pH ölçümlerinde kullanılır. Çeşitli nötral hidrojen iyon taşıyıcı temelli membran elektrotlar da kullanılmaktadır (örneğin, tridodesilamin) [146]. Bu elektrotlar mükemmel seçicilik, tekrarlanabilirlik, doğruluk gösterir. Fakat cam elektrotla karşılaştırıldığında dinamik aralığı daha düşüktür. Bu aralık iyonofor ve asidite sabitine bağlıdır. Farklı laboratuvar ortamlarında yeni cam bileşenleriyle ya da cam olmayan formülasyonlarla elde edilmiş yeni pH sensörleri geliştirilmiştir. Bu tip elektrotlar belirli uygulmalarda yararlı olurken, cam elektrotlar rutin analitik uygulamalarda daha yaygın kullanılmaktadır.

Diğer Katyonlar İçin Kullanılan Cam Elektrotlar

Cam pH elektrot ilk keşfedildiği zaman alkali çözeltilerin pH cevabı ile girişim yaptığı gösterilmiştir. Cam membranın kimyasal bileşimindeki değişimler, elektrotların hidrojen yerine sodyum, amonyum, potasyum gibi tek değerlikli katyonlara duyarlı olmasına sebep olur [159]. Camın dış yüzeyinde uygun yük ve geometride anyon bölgeleri elde etmek için sodyum silikat cama B_2O_3 veya Al_2O_3 eklenmektedir. Örneğin, sodyum ve amonyum seçici elektrotlar sırasıyla %11 Na_2O-%18 Al_2O_3-%71 SiO_2 ve %27 Na_2O-%4 Al_2O_3 -%69 SiO_2 bileşimlerine sahiptir. Sodyum silikat camların tersine (pH ölçümlerinde kullanılan), bu sodyum aluminosilikat camlar AlOSiO denilen, zayıf elektrostatik alan gücü olan ve protonlardansa katyonları tercih eden bölgelere sahiptir. Elektrotun cevap mekanizması karmaşıktır. Yüzey iyon değişimi ve iyon difüzyon aşamalarından oluşur. Hidrojen iyonları ile girişimi en aza indirmek için pH değeri 5'ten büyük olan çözeltiler kullanılır. Çeşitli ek katkı maddeleri yardımıyla daha karmaşık yapıda elde edilen cam gelişmiş mekanik ve elektrik özelliklere sahip olur.

2.4.1.4 Katı-hal Elektrotlar

Anyonlara seçici olan katı membranların geliştirilmesi ile ilgili pek çok çalışma yapılmaktadır. Katı hal membranlar tek kristaller, çok kristalli tanecikler ya da karışık kristallerden elde edilirler. Geliştirilen katı hal membran elektrotların pek çok analitik uygulaması yapılmaktadır. Buna en iyi örnek flor seçici elektrottur. LaF_3 kristalinden ve iç elektrolit çözeltisinden (0,1 M NaF; 0,1 M KCl ve Ag/AgCl tel) meydana gelir. Diğer kullanışlı katı hal elektrotlar gümüş bileşikleri temellidir. Gümüş sülfür içerisinde hareketli gümüş iyonlarının bulunduğu iyonik bir iletkendir. Karışık tanecikler içeren Ag_2S-AgX (X=Cl, Br, I, SCN) iyonlarının tayin edilmesinde başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Bu elektrotların davranışı içerdiği ürünlerin çözünürlüğü ile belirlenir. Sonuç olarak, iyodür elektrot (Ag_2S/AgI) membranı Br^- ve Cl^- iyonlarına karşı seçiciliği yüksektir. Bunun aksine, klorür elektrot Br^- ve Cl^- iyonları ile girişim yapar.



Şekil 2.17 Anyon-seçici elektrotlarda kullanılan bazı kimyasal türler [138]

Şekil 2.17'de (a)'da Mn(III) porfirin; (b)'de vitamin B_{12} türevi; (c)'de tri-n-octyltin klorit; (d)'de lipofilik poliamin makrosiklik bileşikleri gösterilmiştir. Benzer şekilde CdS, CuS veya PbS ile gümüş sülfür karışımları içeren membranlar sırasıyla Cd^{+2}, Cu^{+2} ve Pb^{+2}' e karşı seçicilik gösterir. Bu tür tuz karışımları ile hazırlanan elektrotların dezavantajı, ikinci tuzun gümüş sülfürden daha fazla çözünmesidir. Gümüş sülfür elektrotun kendisi 10^{-8} M seviyesinde S^{-2} veya Ag^{+} iyonlarına karşı seçicilik gösterir. Halojenür iyon sensörleri gümüş halojenürün silikon lastik gibi inert destekleyici bir madde içinde askıya alınmasıyla hazırlanır [160]. Bu tip destekleyici malzeme esnek, heterojen membran elde edilmesini sağlayarak çatlamaya karşı direnç sağlar. Elde edilen membran heterojen ya da doyurulmuş membran olarak adlandırılır. Örneğin, monomerik silikon lastik ve eşit miktarda gümüş klorür parçacıklarının polimerizasyonu ile heterojen membran temelli klor seçici elektrot elde edilir. Cam tüpün alt kısmına 0,5 mm kalınlığında heterojen membran tutturulur. Potasyum klorür ve gümüş tel daha sonra tüpün içine yerleştirilir. Böyle bir elektrotun seçiciliği gümüş klorürün çözünürlüğüne bağlıdır. 5×10^{-5}-1,0 M arasında klor konsantrasyonu ölçülebilir. Bu tip elektrotlar, pH 2-12 aralığında ve 5-5000°C arasında kullanılabilir. Tiyosiyanat (SCN^{-}) (veya siyanat (CN^{-}) seçici elektrotlar

benzer şekilde hazırlanabilir. Bu tip elektrotlar gümüş halojen (AgX) ile hedef iyonun arasındaki korozyona bağlıdır.

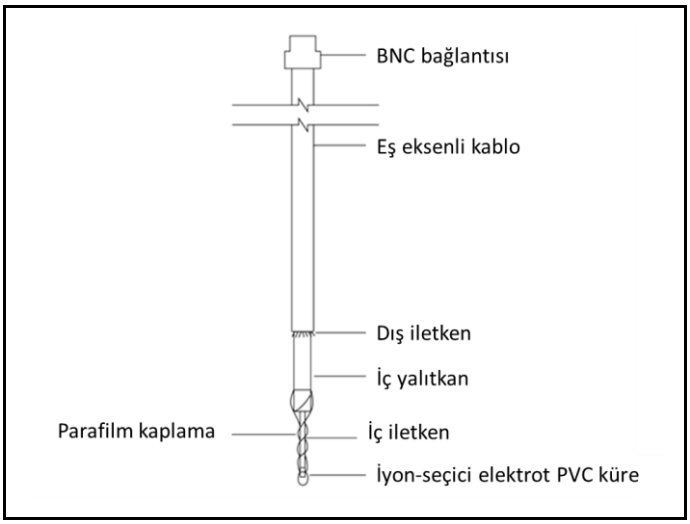
Gümüş temelli katı-hal iyon seçici elektrotlar daha önce bahsedilen iyon seçici elektrotlardan girişim mekanizması yönünden farklılık gösterirler. K_{SP} değerine bağlı olarak girişim yapan iyonun ortamda fazla miktarda bulunması membran yüzeyinde gümüş tuzu olarak birikmesi ile sonuçlanır. Elektrot aktivitesinin geri kazanılması için girişim yapan film tabakasının ovularak giderilmesi gerekir. Çizelge 2.1'de ticari kaynaklı katı-hal elektrotlar dinamik çalışma aralığı ve girişim yapan ana iyonlar beraber verilmiştir.

Çizelge 2.1 Katı hal kristal elektrotların karakteristik özellikleri [138]

Analit iyon	**Konsantrasyon Aralığı (M)**	**Girişim yapan iyonlar**
Br^-	10^0 -5 × 10^{-6}	CN^-, I^-, S^{-2}
Cd^{+2}	10^{-1} -1 × 10^{-7}	Fe^{+2}, Pb^{+2},Hg^{+2}, Ag^+
Cl^-	10^0 -5 × 10^{-5}	CN^-, I^-, Br^-, S^{-2}
Cu^{+2}	10^{-1} -1 × 10^{-8}	Hg^{+2}, Ag^+, Cd^{+2}
CN^-	10^{-2} -1 × 10^{-6}	S^{-2}
F^-	Doygun-1 × 10^{-6}	OH^-
I^-	10^0 -5 × 10^{-8}	
Pb^{+2}	10^{-1} -1 × 10^{-6}	Hg^{+2}, Ag^+, Cu^{+2}
Ag^+/S^{-2}	Ag^+: 10^0 -1 × 10^{-7} S^{-2}: 10^0 -1 × 10^{-7}	Hg^{+2}
SCN	10^0 -1 × 10^{-6}	CN^-, I^-, Br^-, S^{-2}

2.4.1.5 İç Referans Çözeltisi İçermeyen Elektrotlar

Kaplı-tel elektrotlar 1970 yıllarının ortalarında Freiser tarafından iletkenin üzerine direkt olarak uygun bir polimer film kaplanmasıyla hazırlanmıştır (Şekil 2.18). İyon seçici membran genellikle polivinil klorür (PVC), iletken metal (Pt, Ag, Cu) veya grafit temelli tel ve disk şeklindedir. Poliakrilik asit veya modifiye polivinil benzil klorür gibi diğer polimerler veya modifiye polimerlerin de pek çok kullanım alanı bulunmaktadır. Buna ek olarak, minyatürize edilme özelliğinden dolayı tel-kaplı elektrotlar çok ucuz ve kullanımı kolay olmakla beraber 10^{-5}-0,1 M konsantrasyon aralığında iyi çalışırlar. İç referans bileşenleri bulunmadığından dolayı kaplı-tel elektrotların davranış mekanizması tam olarak bilinmemektedir. Kaplı-tel elektrotlarda membran kaplama ve iletken dönüştürücü arasındaki yük transfer mekanizması ve temasının zayıf olması sebebiyle tekrarlanabilirliğin düşük olması ve potansiyelde sapma gibi sorunlar yaşanmaktadır. Buna rağmen, elektrotlar belirli sürelerde kalibre edildikten sonra çeşitli önemli kullanım alanları bulunmaktadır. Kokain, metodan [161], aminoasitler [162], potasyum ve sodyum [163] tayininde yaygın olarak kullanılmaktadır. Mikrofabrikasyon iyon seçici elektrotların tekrarlanabilirlik özelliğini daha iyi hale getirmek için elektrot tasarımında geniş hacimdeki iç dolgu çözeltisi yerine ince hidrojel tabakalar kullanılır. Bu tip katı hal elektrotlar evde kan testi yapılmasından çevresel örneklerin yerinde tayin edilmesine kadar pek çok kullanım alanında tek kullanımlık iyon sensörlerinin gelişmesine katkıda bulunacaktır.



Şekil 2.18 Kaplı-tel iyon-seçici elektrot [138]

Kaplı tel elektrotların potansiyel kararlılığı için iletken yüzey ile iyon seçici membran arasında iletken polimer membranı kullanılır [164], [165], [166]. Polipirol, politiofen veya polianilin gibi iletken polimerler katı hal iyon-seçici elektrotların hazırlanmasında kullanılabilir. Bu şekilde iletken polimer temelli hazırlanan elektrotlar geleneksel iyon seçici elektrotlar (iç dolgu çözeltisi bulunduran) ile benzer kararlılık gösterir [165]. İletken polimer tabakası uygun kompleks ajanla desteklenirse tayin sınırı nanomolar seviyelerine kadar düşürülebilir [166]. Bazı durumlarda, iyon tanıma bölgelerinin doğrudan iletken polimer matriksi içerisine katılması mümkündür, böylece dıştaki iyon seçici membran ortadan kaldırılmış olur [164].

2.5 İyon Seçici Elektrotların Kullanıldığı Alanlar

İyon seçici elektrotlarla yapılan analizler ön işlem gerektirmez, bunun yanında yerinde ve zamanında yapılan ölçümlerle klinik, endüstriyel ve çevresel örneklerin sürekli takibinin yapılması için uygun bir ortam oluşturur. Diğer analitik tekniklerin tersine iyon seçici elektrotlarla yapılan ölçümlerde analitin aktivitesi ile ilgili bilgi elde edilir. Gibbs serbest enerjisi konsantrasyon değil aktivite ile ifade edildiğinden bu önemli bir avantajdır. Sonuç olarak, analitin aktivitesi ilgili kimyasal prosesin kendiliğinden olup olmayacağının bilgisini verir. Bu bilgi özellikle endüstriyel alanda çok önemlidir. İyon seçici elektrotlar ve potansiyometrik sinyalleri ölçen cihazlar ucuzdur. Ayrıca kullanımı kolaydır ve uzman kişiler tarafından uygulama gerektirmez. Potansiyometrik ölçümler sırasında enerji tüketimi çok azdır. Çizelge 2.2'de iyon seçici elektrotların kullanım alanlarından bazıları gösterilmiştir.

Çizelge 2.2 İyon-seçici elektrotların kullanım alanları

Uygulama	**Örnek türü**	**Analit türü**
Klinik analiz	Kan serumu, plazma, tükürük, üre, lenf	pH, K^+, Na^+, Ca^{+2}, Li^+, Cl^-, Mg^{+2}, HCO_3^-
Tarım	Toprak, sebze, meyve, süt, et	pH, NO_3^-, K^+, NH_4^+, Ca^{+2}, Cl^-, Na^+
Endüstriyel üretim	Metal kaplama çözeltileri, kâğıt ağartma çözeltileri, gübre	pH, Cu^{+2}, Ag, Au, NO_3^-, Ca^{+2}, K^+, Na^+, NH_4^+
Çevre	Doğal, endüstriyel, atık su, toprak, bitki, insan ve hayvan dokuları	pH, Pb^{+2}, Hg^{+2}, Cu^{+2}, NO_3^-, iyonik ve iyonik olmayan yüzey aktif madde
İlaç endüstrisi	Medikal ilaçlar, sıvı merhem	Biyolojik aktif aminler, alkaloidler, asitler
Yemek Endüstrisi	Meyve suları, içecekler, hamur, şarap, pasta	pH, Ca^{+2}, NO_3^-, CH_3COO^-
Güç istasyonları	Su soğutma	pH, Na^+
Havadaki gazların kontrolü	Kimyasal fabrikalardaki hava	NH_3, NO_2, asidik gazlar
Enzimatik aktivite kontrolü	Medikal ve biyolojik sıvılar ve dokular, böcekle kontaminasyona uğrayan toprak ve bitkiler	Enzimler, substratlar, enzim inhibitörleri

2.6 İyon Seçici Elektrotların Karakteristik Özellikleri

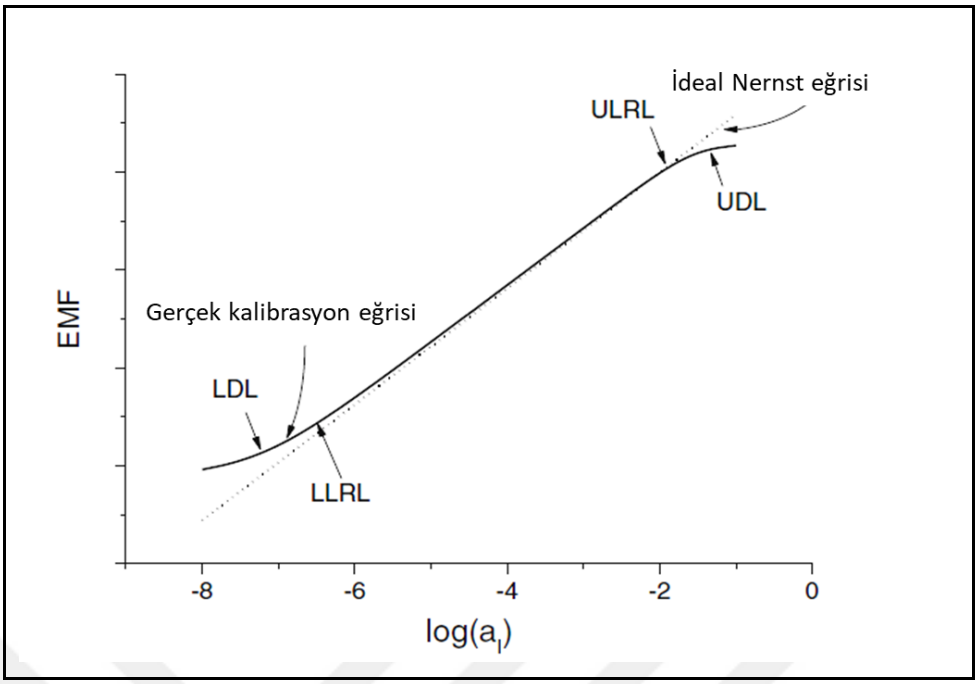
İyon seçici elektrotların pratikte kullanılması için, çalışma aralığının, potansiyometrik cevap eğiminin, seçiciliğinin, cevap zamanının, kararlılığının ve tekrar üretilebilirliğinin bilinmesi gereklidir. Bu karakteristik özelliklerin belirlendiği deneysel metotlar tüm iyon seçici elektrotlar (polimerik, cam, kristal membran) için aynıdır.

2.6.1 İyon Seçici Elektrotların Çalışma Aralığı ve Cevap Eğimi

Temelde, iyon seçici elektrotların çalışma aralığı ve cevap eğimi doğrudan kalibrasyon eğrisinden belirlenir. Çalışma aralığı, iyon seçici elektrotun üst tayin sınırı ve alt tayin sınırı ile tanımlanır. Geleneksel olarak bu sınırlar IUPAC tarafından belirlenmiştir [167]. Nernst eşitliği ve tayin sınırının IUPAC tanımı göz önünde bulundurulduğunda, tayin sınırındaki düz çizgiden ölçülen EMF'nin ΔE sapması (2.22) eşitliği ile gösterilir.

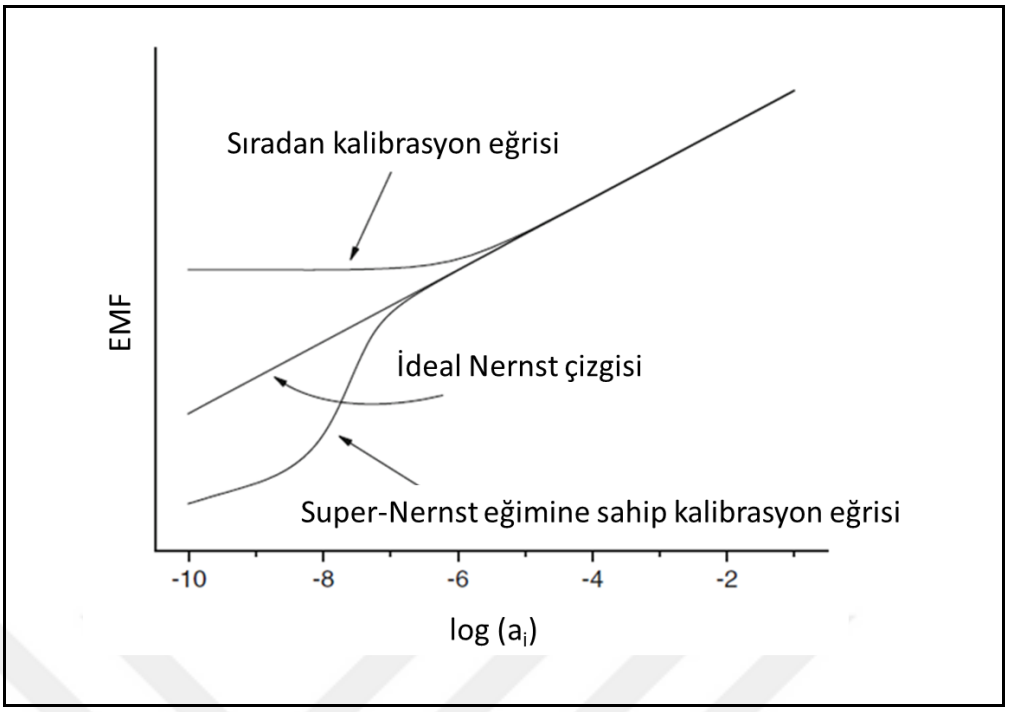
$$\Delta E = \pm \frac{RT}{z_I F} \ln \frac{a^{ölçülen}}{a^{hedef}} = \pm \frac{RT}{z_I F} \ln 2 \qquad (2.22)$$

"+" işareti alt ve "-" işareti üst tayin sınırına karşılık gelir. Böylece oda sıcaklığında, tek değerlikli iyona karşı seçici bir elektrotun alt tayin sınırının sapması yaklaşık +18 mV, iki değerlikli bir iyon olduğu durumda yaklaşık +9 mV'dur. Bu sapmalar deneysel hatalardaki değerlerden oldukça yüksektir. Sonuç olarak, tayin sınırlarının belirlenmesinde kullanılan bu yolun avantajı EMF ölçümlerindeki hatalara karşı seçiciliğinin düşük olmasıdır (Şekil 2.19).



Şekil 2.19 İyon seçici elektrotun cevap eğimi [142]

İdeal Nernst düz eğimi çizilir, eğim: S= dE/d log a_I = 59,2 mV. Gerçek kalibrasyon eğrisinin log a_I =-6,2 (alt doğrusal sınır aralığı) ile log a_I =-2,0 (üst doğrusal sınır aralığı) arasındaki eğimi 57,2 mV'tur. Alt tayin sınırı (LDL) log a_I =-6,2 ve üst tayin sınırı log a_I =-2,0. Doğrusal aralık kalibrasyon eğrisinin doğrusal kısmı olarak değerlendirilir. Bu kısımda doğrusallıktan sapmalar ölçüm hatalarından kaynaklanır. Sonuç olarak, çalışma aralığının tersine, doğrusal aralık ölçüm hatalarına karşı çok duyarlıdır ve daima çalışma aralığından daha dardır. Diğer yandan, geniş aralıktaki iyon seçici elektrotun cevabı doğrusal değildir ve kalibrasyon eğrisi süper-Nernst kısmı içerir (Şekil 2.19). Tayin sınırının geleneksel tanımı süper-Nernst cevap eğrisi için uygun değildir. Şekil 2.20'de gösterilen iyon seçici elektrot 10^{-10} M'a kadar cevap verir ve ideal Nernst çizgisinden negatif yöne doğru okumalar sapmaktadır. Buna rağmen, geleneksel tanım kullanılmakta ve kabul görmektedir. Şekil 2.20'de sırasıyla alt tayin sınırı ile kalibrasyon eğrisi ve süper-Nernst kısmı ile kalibrasyon eğrisi gösterilmiştir.



Şekil 2.20 İdeal Nernst cevabının şematik eğrisi [142]

2.6.2 Potansiyometrik Seçicilik Katsayısı

Bir elektrotun potansiyometrik seçiciliği onun diğer iyonlar varlığında hedef iyona cevap verebilme kabiliyetinin ölçüsüdür. Diğer bir deyişle, eğer hedef iyonun aktivitesi aynıysa, elektrot potansiyeli ve ölçülen EMF (ideal olan) örneğin bileşimi ne olursa olsun aynıdır. İdeal seçici bir elektrotun potansiyeli analitin aktivitesi sabit olduğunda sabitken konsantrasyonu sabit olduğunda sabit olmayabilir. Eğer hedef analit iyonun konsantrasyonu aynıyken, diğer iyonların konsantrasyonları örnekten örneğe değişiyorsa, tüm iyonların aktivite katsayısı da değişir. Sonuç olarak, analit iyon ve ilgili elektrotun potansiyeli ideal seçicilik varsayımı yapıldığında bile değişiklik gösterir. Diğer elektrotların seçicilikleri sınırlıdır. Normalde bir elektrotun seçiciliği Nikolsky eşitliğine (2.23) bağlıdır.

$$E = E^0 + S \log (a_I + K_{IJ}\, a_J) \qquad (2.23)$$

Seçiciliğin nicel ölçüsü seçicilik katsayısı ile belirlenir (K_{IJ}). Gerçekte bu eşitlik ancak hedef iyonun yükünün IzI ve girişim yapan iyonun yükünün J_{zJ} her ikisininde eşit olduğu durumlarda uygulanabilir. Farklı yüklere sahip olan iyonlara karşı seçicilik katsayıları ise farklı eşitliklere bağlıdır. J^+ tek değerlikli katyonu (anyonu) varlığında I^{+2} iki değerlikli

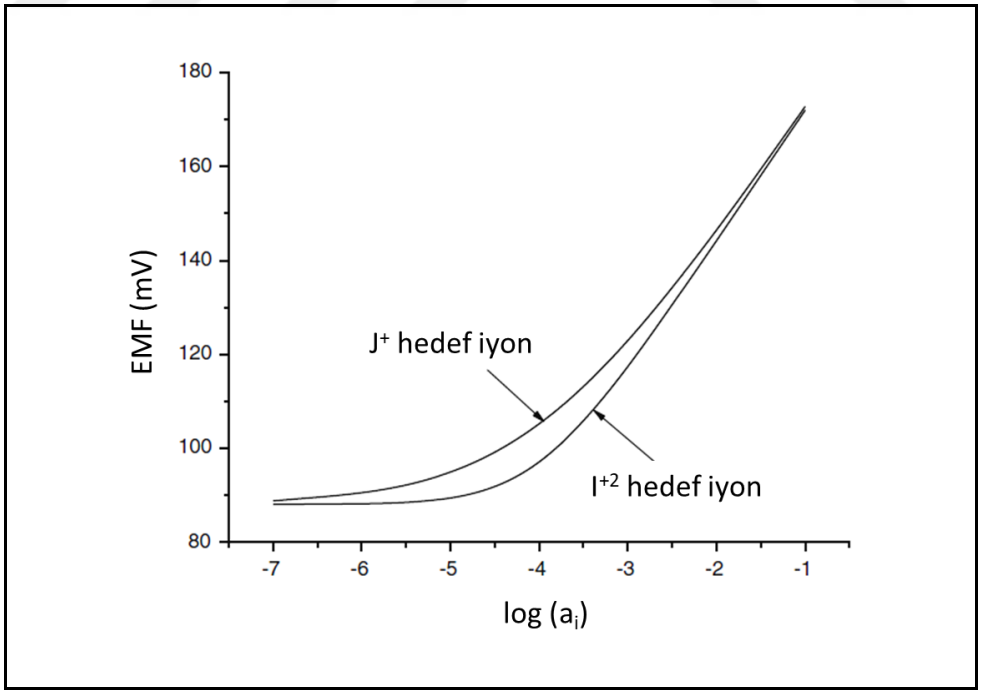
katyona (anyona) karşı seçiciliği 1975 yılına IUPAC tarafından (2.24) eşitliğiyle tanımlanmıştır [167].

$$E = E^0 \pm \frac{RT}{2F} \ln (a_I + K_{IJ}^{IUPAC} a_j^2) \quad (2.24)$$

Diğer bir (2.25) eşitlik ise Buck ve Stover tarafından önerilmiştir [168].

$$E = E^0 \pm \frac{RT}{F} \ln (a_I^{\frac{1}{2}} + K_{IJ}^{Buck} a_j) \quad (2.25)$$

(+) işareti katyonlara cevap veren iyon seçici elektrota işaret ederken, (-) işareti anyonlara karşı cevabını gösterir. Bu eşitliklerin teorik geçmişi veya deneysel verilere uygunluğu yoktur. Bu sebeple "yarı-deneysel" olarak adlandırılır. Her iki eşitlik de Nikolsky eşitliğine benzerlik gösterir ve a_I veya a_J sıfır ise, IX_2 veya JX elektrolitleri saf çözeltilerde Nernst eşitliğine dönüşür. Nikolsky eşitliğinin tersine bu eşitlikler I^{+2} iki değerlikli iyonun ana iyon olduğu ve J^+ tek değerlikli iyonun girişim yapan iyon olduğu veya tam tersi olan duruma karşı hassastır (Şekil 2.21) [169]. Şekil 2.21'de hedef analitin I^{+2} ve J^+ olduğu durumlarda IX_2 ve 0,1 M JX elektrolitlerinin karışımı için IUPAC tarafından hesaplanan kalibrasyon eğrileri gösterilmiştir.



Şekil 2.21 Kalibrasyon eğrileri [142]

Grafikte, karışık çözeltiler için hesaplanan her bir eğrinin tamamen I^{+2} veya J^{+}'ye cevap vermediği durumlarda birbiriyle örtüşmediği görülmektedir. Önce Morf [170], daha sonra Bakker ve arkadaşları [169] tek değerlikli girişim yapan iyonlar varlığında iki değerlikli ana iyonlara karşı potansiyometrik seçiciliği tanımlayan (2.26) eşitliğini türetmişlerdir.

$$E = E^0 + \frac{RT}{F}\ln\left(\sqrt{a_I + \frac{1}{4} K_{IJ}^{M-B} a_J^2} + \sqrt{\frac{1}{4} + K_{IJ}^{M-B} a_J^2}\right) \quad (2.26)$$

İki değerlikli girişim yapan bir iyon varlığında tek değerlikli ana iyona karşı elde edilen potansiyometrik cevabı gösteren (2.27) eşitliği Bakker ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir [169].

$$E = E^0 + \frac{RT}{F}\ln\left(\frac{a_I}{2} + \frac{1}{2}\left(a_I^2 + 4 K_{IJ}^{B} a_J\right)^{1/2}\right) \quad (2.27)$$

Bu eşitlikler simetriktir ve hangi iyonun hedef iyon, hangisinin girişim yapan iyon olduğuna bağlı değildir. Bu eşitliklerin teorik olarak çıkarımı elektrolitin membran fazında tamamen ayrışmasına bağlıdır. Bu varsayım, gerçek iyon seçici elektrot membranları için, özellikle iki değerlikli iyonlar için doğru olmasa da pratik kullanımda uygundur.

2.6.3 Seçicilik Katsayılarının Hesaplanması

Seçicilik katsayılarının deneysel olarak tahminin prensibi Nikolsky eşitliğine dayanır.

2.6.3.1 Ayrı Çözelti Metodu

Seçicilik katsayılarının hesaplanmasında en çok kullanılan metottur. Bu metodun temeli çok basittir. Eğer iyon seçici elektrotun potansiyelleri saf IX elektrolit çözeltilerinde (I^+ ana iyon) ölçülürse ve elektrot Nikolsky eşitliğine uyarsa, EMF (2.28) eşitliğine uyar.

$$E_I = E^0 + S \log a_I \quad (2.28)$$

J^+ girişim yapan iyonları içeren elektrolitte saf JX için ölçülen EMF, Nikolsky eşitliğine (2.29) göre:

$$E_J = E^0 + S \log (K_{IJ} a_J) \quad (2.29)$$

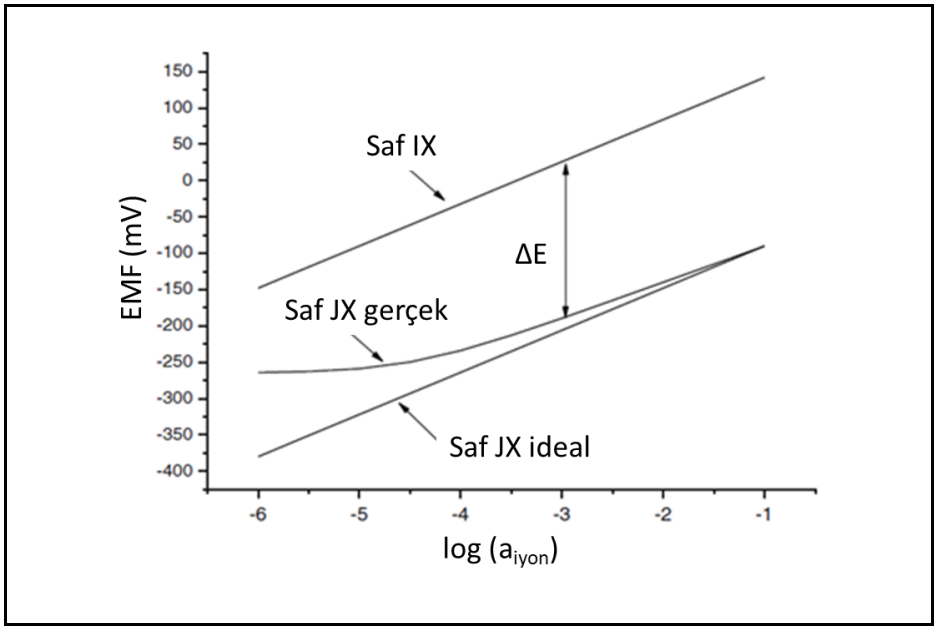
Eşit değerde ana iyon ve girişim yapan iyon aktivitelerine sahip olan saf IX ve JX çözeltilerinde ayrı ayrı kaydedilen EMF değerleri ($a_I=a_J$) için eşitlik (2.30)'da gösterilmiştir.

$$\log K_{IJ} = \frac{(E_J - E_I)}{S} \tag{2.30}$$

IX ve JX iki saf elektolit çözeltilerinde iyon seçici elektrotun kalibrasyonunda elektrotun hem kalibrasyon parametreleri (E^0; S) hem de seçicilik katsayıları elde edilir. Bu metot Şekil 2.22'de gösterilmiştir (seçicilik katsayısı $K_{IJ} = 10^{-4}$).

Buradaki sorun gerçek iyon seçici elektrotlar Nikolsky eşitliğine sayısal olarak uymazlar. İlgili kalibrasyon eğrileri paralel değildir ve seçicilik katsayısı değerleri seçilen $a_I=a_J$ değerlerine bağlıdır. Normalde saf IX (ana iyon) elektrolitinde elde edilen kalibrasyon eğrisi lineerdir ve eğim teorik Nernst değerine yakındır ($S \approx 2{,}303\ RT/z_IF$).

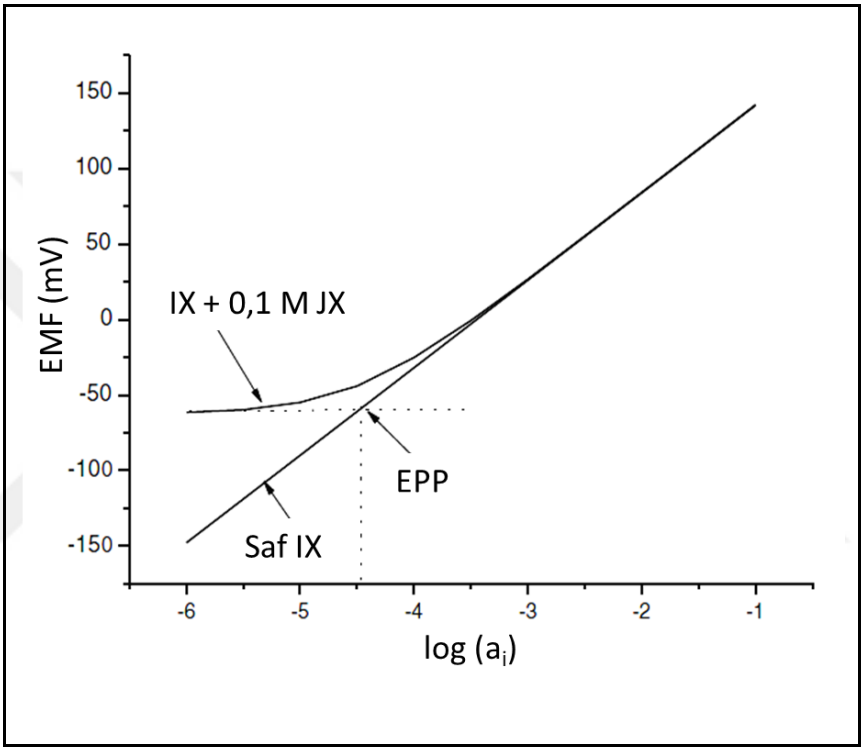
Seçicilik katsayılarının ölçülen değerleri elektrolitlerin konsantrasyonlarına bağlıdır. Bu eşitliğe saf IX ya da saf JX'de elde edilen hangi S değerinin (eğimin) koyulacağı açık değildir. Normal hesaplamalarda S yerine IX'de ölçülen eğim değeri koyulur. İyon seçici elektrotun seçiciliği düşük konsantrasyonlarda kötü iken yüksek konsantrasyonlarda ölçülen seçicilik katsayısı değerleri daha optimistiktir. Seçicilik katsayısının log K_{IJ}> -2 olduğu durumlarda seçicilik katsayıları iyon konsantrasyonundan bağımsızdır.



Şekil 2.22 Ayrı çözelti metodu [142]

2.6.3.2 Sabit Girişim Metodu

Ayrı çözelti metodu saf çözeltilerde yapılan ölçümlere dayanır. Bu metot yetersiz olduğundan dolayı sık sık eleştirilmektedir. Çünkü seçicilik, karışımlardaki iyonların iyon seçici elektrot tarafından ayırt edilebilme ölçüsüdür. Karışımlarda ölçümler ya sabit konsantrasyondaki girişim yapan iyon ve farklı konsantrasyondaki hedef analit iyonlar ile, ya da sabit konsantrasyondaki ana iyon ve farklı konsantrasyondaki girişim yapan iyonlar ile yapılır. Birinci seçenek Şekil 2.23'de (a_I= 0,1 M, K_{IJ}= 3×10^{-4}) gösterilmiştir.



Şekil 2.23 Sabit girişim metodu [142]

Şekil 2.23'de gösterildiği gibi IX (ana iyon elektroliti) saf çözeltisinde iyon seçici elektrotun cevabının lineer bölgesi, JX girişim yapan iyon elektroliti içeren karışık çözeltininkinden daha geniştir. IX'deki seyreltme ile karışık çözeltide ölçülen eğri gittikçe Nernst eğrisinden sapar ve sonuç olarak IX'in düşük konsantrasyonlarında düz hale gelir. Kalibrasyon grafiği iki düz çizgi içerir; hedef iyona karşı Nernst cevabı ve iyon seçici elektrot potansiyelinin girişim yapan iyon ile belirlendiğindeki yatay çizgidir. İki çizginin kesişim noktası saf IX çözeltisi ve $a_I << K_{IJ}a_J$ değerinde karışık çözeltisi için elde edilen EMF değerlerinin eşit olduğunu gösterir. Böylece, bu noktadaki EMF (EEP) Nikolsky eşitliği (2.31 ve 2.32) ile verilir.

$E = E^0 + S \log a_I^{epp}$ (2.31)

$E = E^0 + S \log (K_{IJ} a_J)$ (2.32)

Seçicilik katsayısı ilgili iyonların aktivitelerinin oranı (2.33) eşitliği ile hesaplanır.

$$K_{IJ} = \frac{a_I^{epp}}{a_J} \quad (2.33)$$

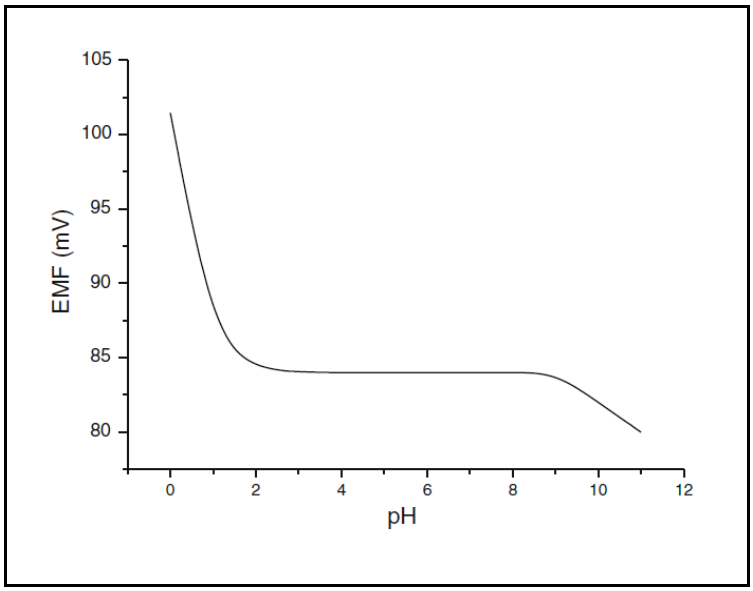
Lineer cevaptan sapmaların olduğu tüm noktalardaki seçicilik katsayıları Nikolsky eşitliği ile çözülür. Seçicilik katsayıları (2.34) eşitliğine göre hesaplanır.

$$K_{IJ} = \frac{10^{\frac{E-E^0}{S}} - a_I}{a_J} \quad (2.34)$$

Burada E, a_I ve a_J'nin belli değerleri için ölçülen EMF değerleridir. Karışık çözelti metodu, ayrı çözelti metoduna göre daha güvenilir bir metot olmasına rağmen seçicilik katsayılarının elde edilmesi için özel bir hesaplama gereklidir. Diğer yandan, karışık çözelti metodu ayrı çözelti metodu ile aynı soruna sahiptir. Seçicilik katsayıları ölçüm şartlarına bağlıdır. Sabit girişim metodu daha fazla zaman ve iş gücü harcanmasına sebep olur ve ayrı çözelti metoduna göre daha az kullanılır.

Karışık çözelti metodunun diğer bir uygulama seçeneği ise, ana iyonun konsantrasyonu sabitken girişim yapan iyonun konsantrasyonu farklıdır. Son zamanlarda, iyon seçici elektrotun pH çalışma aralığının belirlenmesinde kullanılır. Örnek olarak, Şekil 2.24'de iyon seçici elektrotun pH aralığı 2-9 olduğu gösterilmiştir. pH alt sınırı iyon seçici elektrot membranının türüne ve bileşimine bağlıdır. Çoğu durumda, iyon seçici elektrotun hidrojen iyonları ile girişimi belirlenir. Diğer yandan, iyon seçici elektrotların çoğunun (pH elektrot hariç) pH üst sınırı kabaca aynıdır: pH 9-10.

Ağır metal seçici kristal elektrotlarda çözelti kimyasına bağlı olarak iyonlar hidroksilleri üretir ve serbest iyon konsantrasyonu azalır. Alkali ve alkali toprak metalleri, çeşitli anyonlara karşı seçici polimerik membran elektrotlar için pH üst sınırı membran plastikleştiricisine bağlıdır ve iyonoforun türünden bağımsızdır.



Şekil 2.24 pH çalışma aralığı [142]

2.6.3.3 Eş Potansiyel Metodu

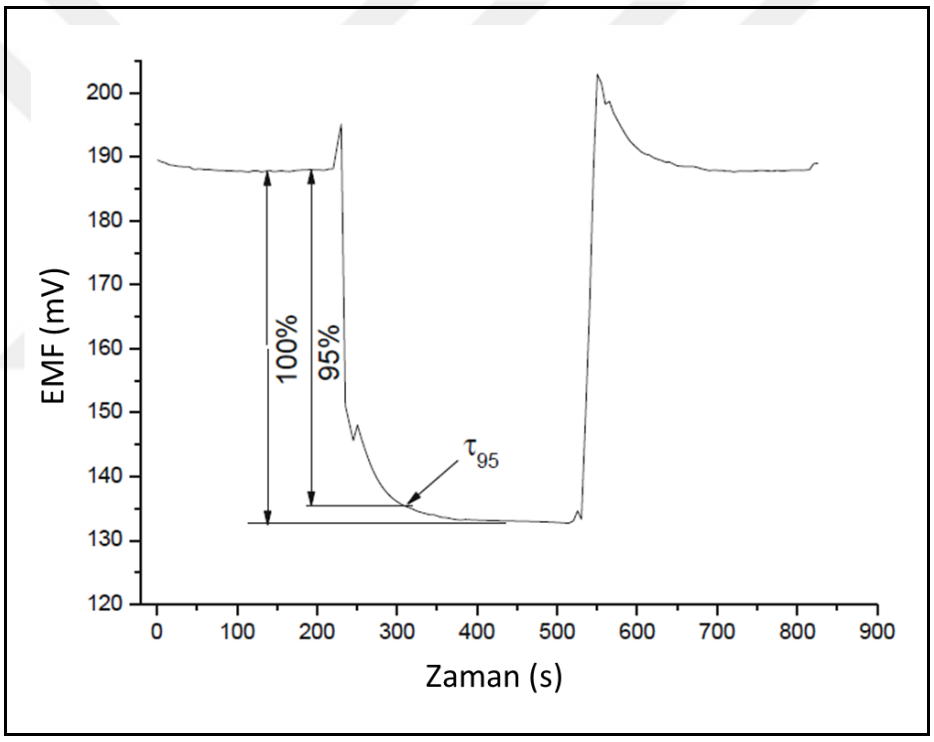
Eş potansiyel metodu (EPM) hiçbir teoriye dayanmaz ve iyon seçici elektrotun karışık çözeltilerdeki cevabı belirli bir eşitliğe bağlı değildir. Bu metot, çözeltideki hedef iyonun aktivitesinin ve girişim yapan iyonun aktivitesinin artışına bağlı olarak oluşan potansiyel farkların ölçülmesine dayanır. EMP ölçümleri şu şekilde gerçekleştirilir: İlk olarak uygun bir başlama çözeltisi seçilir. Genelde bu çözelti alt tayin sınırına yakındır. Daha sonra hedef iyonun aktivitesindeki Δa_I kadar artıştan dolayı meydana gelen potansiyel değişim ölçülür. Sonraki adımda, iyon seçici elektrot başlama çözeltisine eş çözeltiye tekrar koyulur ve girişim yapan iyonlar aynı potansiyel farkı elde edilene kadar eklenir. Seçicilik katsayıları, aynı potansiyel değişim ile sonuçlanan her bir aktivite artışının oranı olan (2.35) eşitliği ile hesaplanır.

$$K_{IJ} = \frac{\Delta a_I}{\Delta a_J} \tag{2.35}$$

Diğer yandan, EPM Nernst eğimine uymayan ve farklı yüke sahip olan iyonlara uygulanır. Teorik bir geçmişe dayanmaması sebebiyle EMP ile elde edilen K_{IJ} değeri çözeltilerde ölçülen EMF değerlerinden tahmin edilemez [171], [172], [173]. Sonuç olarak eş potansiyel metodu artık kullanılmamaktadır.

2.6.4 Cevap Zamanı

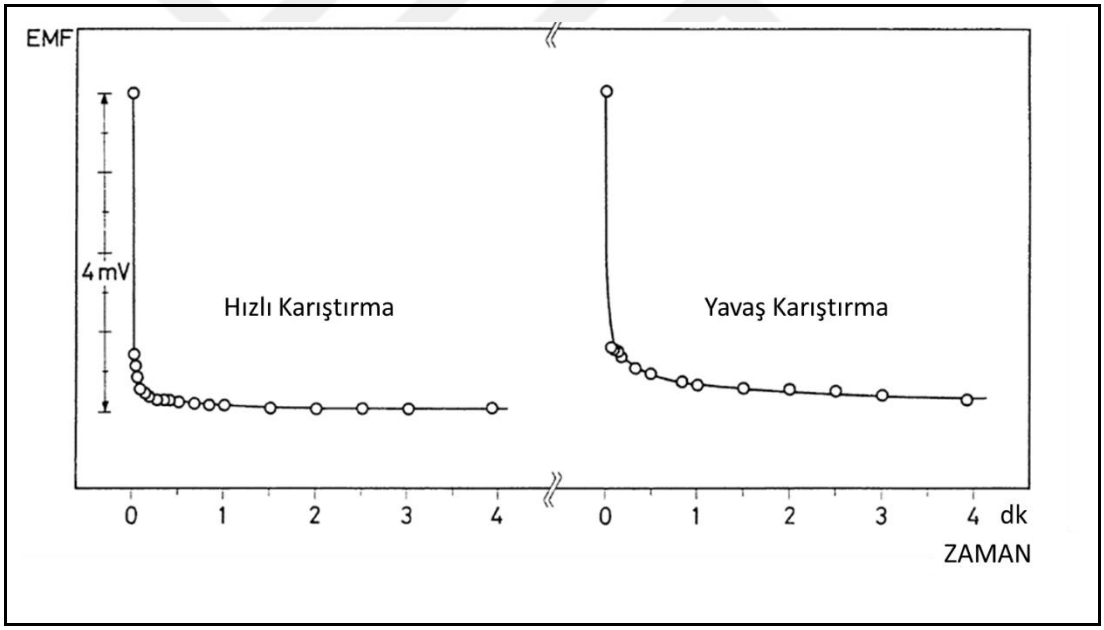
İyon seçici elektrotun önceki örnekten bir sonrakine yerleştirildiğinde elde edilen pratikteki cevap zamanı EMF'nin sabit değerinin ne kadar hızlı olduğunu gösterir. Bu özellik çok büyük önem taşır. Yeni bir iyon seçici elektrotun cevap zamanı onu icat eden kişi tarafından belirlenir. İyon seçici elektrotların araştırıldığı ilk zamanlarda, cevap zamanı ile ilgili pek çok çalışma yapılmıştır [174], [175], [176], [177]. Örneğin, τ 90; τ 95, gerekli olan zaman sırasıyla tüm potansiyelin %90 veya %95 oranında değiştiği süredir. Potansiyeldeki gürültüler cevap zamanı ölçümlerini engellediğinden, gürültüye bağlı olarak okunan değerler sabit değildir. Bu durum 0,01 M KCl'den 0,1 M KCl'ye geçişte K^+ seçici elektrotun cevap eğrisinde (Şekil 2.25) gösterilmiştir.



Şekil 2.25 K^+ seçici elektrotun cevap eğrisi [142]

Bu eğri, 0,01 M KCl ile doldurulmuş ve Ag/AgCl iç referans elektrotu ile valinomisin membrandan oluşan K^+ seçici elektrottan gerçekleşen akışı gösterir. Ag/AgCl elektrota karşı 3 M KCl içinde EMF ölçümü yapılır. Başlangıçtaki çözelti 0,1 M KCl'dir. Zaman 220 s olduğunda, akış hücresi şırınga yardımıyla hava kabarcığı geçirilerek boşaltılır ve daha sonra şırınga ile 0,01 M KCl ile doldurulur. Bu işlemler 10 s sürer ve cevap zamanında sapmaya sebep olur.

Zaman 305 s olduğunda, iyon seçici elektrot potansiyeli sinyal değişiminin %95'e ulaşır ve tamamının değişimi ise 350 s geçtiğinde gerçekleşir. Bu örnekte $\tau_{95} \approx 45$ s, toplam cevap zamanı daha uzundur (90 s civarında). Diğer yöndeki işlem de aynı süre alır; 0,01 M'dan 0,1 M KCl'ye. Diğer yandan, bir çözeltiden diğerine geçerken zamanın etkisi büyüktür, daha hızlı bir seyreltme/konsantre etme cihazı kullanıldığında $\tau_{95} \leq 5$ s'dir. 1980'lerin sonunda, örnek değişiminin çok hızlı yapılabilmesini sağlayan özel cihazlar kullanıldığında iyon seçici elektrotların cevap zamanı milisaniye mertebesinde olur. Genel anlamda, iyi bir elektrotun pratikte cevap zamanı bir çözeltiden diğerine koyulduğundaki hücre içerisindeki hidrodinamik durumlar ile belirlenir. Karıştırma ile daha kısa cevap zamanı elde edilir. KCl aktivitesindeki kademeli değişimden sonra valinomycin-temelli polimerik membran elektrotların EMF'sine zamanın fonksiyonu olarak karıştırma hızının etkisi [173] Şekil 2.26'da gösterilmiştir. Noktalar deneysel olarak belirlenmiştir.



Şekil 2.26 Valinomisin temelli polimerik membran elektrotların EMF'sine zamanın fonksiyonu olarak karıştırma hızının etkisi [175]

Toplam cevap zamanı pek çok etkene bağlıdır [178]. Örneğin, ölçüm aletinin zaman sabiti [179], membranın eşdeğer elektriksel devre direnci [180], membran/örnek arafazında iyon transfer reaksiyonunun hızı [181], iyon seçici membranın içerisindeki difüzyon [182] ve referans elektrottaki sıvı-bağlantı potansiyelinin kurulumuna [175] bağlıdır. Buna ek olarak, membran bileşimlerinin örnek içerisinde kaybı veya membran fazının ya da

yüzeyinin örnek çözeltilerdeki türlerden zarar görmesi sonucu EMF'de sapma meydana gelebilir.

2.6.5 İyon Seçici Elektrotun Tekrarlanabilirliği ve Kararlılığı

İyon seçici elektrotların ölçümleri kalibrasyona dayanır. Aynı örneğe fazla daldırılan iyon seçici elektrotların okumalarında kalibrasyon boyunca meydana gelen sapmalar sonucu elde edilen standart potansiyel (E^0) ya da eğim (S) ölçülen EMF değerinin analitin aktivitesine dönüştürülmesinde kullanılmaz. Böylece, iyon seçici elektrotun kararlılığının yetersiz olması onun pratikte kullanımının sorgulanmasına sebep olur. Normalde elde edilen eğim, standart potansiyele göre fazla zaman geçmesine rağmen daha kararlıdır. İyonoforun membrandan sulu çözeltiye yavaşça geçmesi sonucu iyon seçici elektrotun ömrü yavaş yavaş azalır ve eğimde değişim olur [183]. Polimerik iyonofor temelli membranların Nernst değerine yakın olan eğimleri ± (57-58) veya ± (26-27) mV/log a_I (sırasıyla tek değerlikli veya iki değerlikli iyonlar için, ''+'' katyon ve ''-'' anyon) değerlerinden aylar geçtikçe ± (50–52) veya ± (22–24) mV/log a_I değerlerine kadar düşer. İyon seçici elektrotun ömrü bu şekilde tespit edilir. Bazı iyonofor temelli membranların ömrünün birkaç yıl olduğu görülmüştür [184].

İç çözelti içermeyen katı hal kontak elektrotlar, uzun süre kullanıldığında standart potansiyelinin kararlılığı yüksektir. Cam veya kristal membranlı katı hal kontak iyon seçici elektrotlar uzun süre kullanılması sonucunda mükemmel bir kararlılık gösterir [185], [186]. Diğer yandan iyonofor temelli membran elektrotlar E^0'ın kararlılığının sağlanması zor bir iştir [187], [188].

İyon seçici elektrotların tekrarlanabilirliği sadece bir tane elektrotu olan bir kullanıcı için sorun teşkil etmez. Diğer yandan, bir üretici ya da bilim adamı için, tekrarlanabilirliği iyi olmayan elektrot bazı problemlere yol açar. Tekrarlanabilirlik iyon seçici elektrotların endüstriyel işlemlerde online olarak kullanımında önem arzeder. Bozuk olan bir elektrotun yenisiyle değiştirilmesi kalibrasyon yapılırken zaman kaybedilmesine sebep olur. Bunun için iyon seçici elektrotun kalibrasyon parametreleri aynı değerlere sahip olmalıdır; standart potansiyel ve eğim. İç çözelti ve iç elektrot bulunduran geleneksel iyon seçici elektrotların standart potansiyellerinin tekrarlanabilirliği ± 1 mV civarı iken eğimin tekrarlanabilirliği ± 0,2 mV civarındadır. Cam veya kristal membranlı katı hal

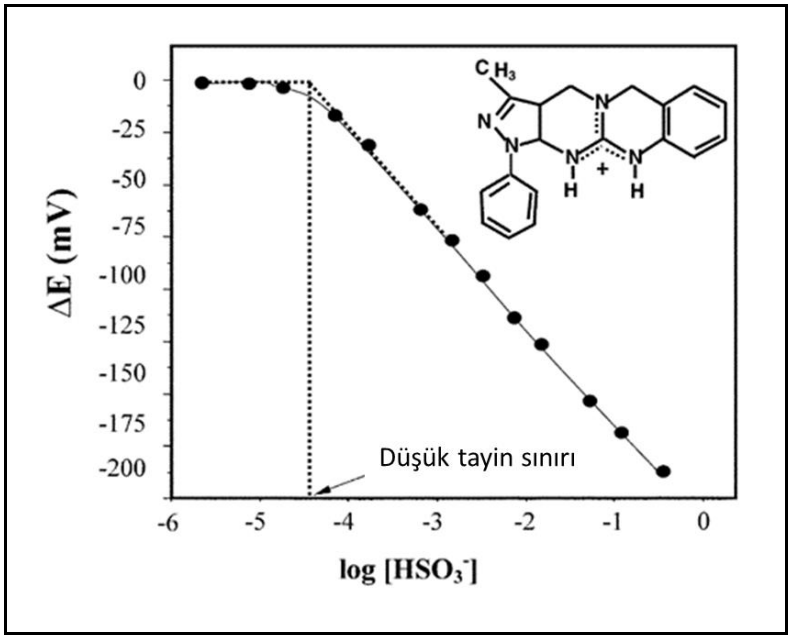
kontak iyon seçici elektrotlar mükemmel tekrarlanabilirlik gösterir. İyonofor temelli polimerik membran içeren katı hal kontak iyon seçici elektrotların tekrarlanabilirliği kalibrasyon yapmadan bir elektrotu diğeriyle değiştirmeye imkân vermez. İyon seçici elektrotların eğimleri dar bir aralıkta ± 0,2 mV değişiklik göstermesine rağmen, standart potansiyel ise ± 15 mV veya daha fazla değişir.

2.6.6 İyon Seçici Elektrotun Ömrü

İyon seçici elektrotların uzun ömürlü olmaları istenir. Elektrotların ömrü, kullanılma sıklığına bağlı olarak duyarlılığı ve doğrusal çalışma aralığındaki değişim ile tespit edilir. Elektrot ömrü, elektrotun ilk kez kullanıldığı durumdaki eğiminin % 70'ine ulaştığı süre olarak kabul edilir. Membran elektrotlarla ilgili edinilen bilgilere göre elektrot ömrü nötral taşıyıcı veya plastikleştiricinin membrandan örnek çözeltiye geçmesi ile azalır.

2.6.7 İyon Seçici Elektrotun Tayin Sınırı

ISE'ların düşük tayin sınırı IUPAC ile tanımlanır, iki doğrusal kısmın kesiştiği noktanın ekstrapolasyonuna denk gelen noktadaki aktivitedir (konsantrasyondur) (Şekil 2.27) [189].



Şekil 2.27 Guanidinium iyonoforu temelli hidrojen sülfit seçici elektrotun cevabı [190]

Polimer membranlı ISE'ların şu ana kadar ölçülen en düşük tayin sınırı 10^{-6} M'dır [148]. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda nM mertebesinin altında tayin sınırı elde edildiği ortaya koyulmuştur.

Normal deneysel şartlarda, iç referans çözeltisi yüksek miktarda ana iyonu içerir (10-100 mM). Bu koşullarda, iç referans çözeltisinden membranın örnek kısmına doğru iyon akışına sebep olur. Bu iyonların ara faza geçmesi, tayin sınırının önemli ölçüde düşmesine sebep olarak düşük konsantrasyonlardaki örnek çözeltide potansiyel elde edilmesini açıklamaktadır. Düşük konsantrasyonda ana iyonunun veya tamponların iç referans çözeltisinde kullanılması ve bu akışa karşı koyacak akım uygulanması ile bu iyon akışları azaltılır.

2.7 İyon Seçici Elektrotların Bileşenleri

Membranlar genellikle algılayıcı element, plastikleştirici (örneğin, o-nitrofenil oktil eter) ve tetrahidrofuran gibi bir çözücüde çözünmüş PVC ile hazırlanır (algılayıcı element genelde %1-3 oranında bulunur). Çözücünün bir gece boyunca yavaşça uçurulmasıyla 50–200 µm kalınlığında esnek membran elde edilir. Kesilerek plastik tüpün ucuna kaplanır. İyon seçici özellik sadece algılayıcı elementin doğasına değil membran çözücüsü ve plastikleştirici içeren membran kompozisyonuna da bağlıdır. Membranın tanıyıcı özelliği plastikleştiriciye iyon çifti ajanları eklenmesiyle daha iyi hale getirilir. PVC matriksi mekanik güç kazandırırken, analitin tanıyıcı bölgelere difüzyonunu sağlar. Membranın hidrofobik doğası algılayıcı elementin ve plastikleştiricinin sulu örnek çözeltisine karışmasını önler. Böylece kullanım ömrünü uzatır. PVC'ye alternatif olarak farklı metakrilik-akrilik kopolimerler önerilmiştir [191]. Bu tip polimerler plastikleştiriciye ihtiyaç duymazlar ve crown eter algılayıcı elementleri ile kovalent bağları güçlendirir. İç elektrolit çözeltisinden ana iyonun sızması, membrana yakın tabakada daha yüksek aktiviteye dolayısıyla taşıyıcı temelli sıvı membran elektrotların tayin limitinin artmasına sebep olduğu gösterilmiştir [127], [129], [192], [193], [194].

2.7.1 İyonoforun Polimer Membranlı ISE Cevabına Etkisi

İyon- iyonofor etkileşimleri bazı nedenlerden dolayı seçici olabilir: analit iyonun boyutu iyonoforun yapısındaki boşluğa uyabilir ya da iyonoforun fonksiyonel polar grupları

analit iyona spesifik olarak bağlanabilir. Bu kompleks oluşumunun seçiciliği elektrotun potansiyometrik cevabına dönüşür. Uzun yıllardan beri, yapısında iki değerli sülfür iyonları bulunan iyonoforların iyon seçici elektrotlar için uygun olduğu ve halojenler ve ağır metal iyonlarına seçici oldukları bilinmektedir [195], [196]. Bu özellikleriyle kristal membranlara rakip olmaktadırlar.

Solvent polimerik membranları için kullanılan iyonoforlar ikiye ayrılır: nötral iyonofor (nötral taşıyıcı, nötral ligand) ve yüklü iyonofor (yüklü taşıyıcı, yüklü ligand) [142].

Membran elektriksel potansiyeli ilgili Nikolsky eşitliği (2.36) ile verilir.

$$E = E^0 + S \log (a_I + K_{IJ}a_J) \quad (2.36)$$

Bu eşitlikte E, ölçülen EMF, a_I ve a_j sırasıyla I^z (hedef analit) ve J^z (girişim yapan iyon) aktiviteleri, S kalibrasyon eğrisinin eğimi (ideal eşitliği: 2,303 RT/z_I F), ve E^0 standart EMF değeri, $a_I = 1$, $a_j = 0$. Seçicilik katsayıları, eşitlikteki K_{IJ} değeri girişim yapan iyon varlığında ölçülen EMF değerinin hassaslığının ölçüsüdür. Düşük K_{IJ} değeri, J^z 'nin elektrot potansiyeline etkisinin düşük olduğunu gösterirken yüksek olması seçiciliği gösterir.

Seçicilik katsayıları iyonların temas ettikleri fazlara affinitesine bağlıdır; sulu çözelti ve membran. Bu affinite iyon-iyonofor kompleks oluşumu katsayısı ya da iyon dağılım katsayısı olarak adlandırılır ve (2.37) eşitliği ile hesaplanır [197].

$$k_I = \exp(-(\mu_I^{0(mem)} - \mu_I^{0(aq)})/RT), \mu_I^0 \quad (2.37)$$

μ_I^0 iyonun standart kimyasal potansiyeli, (mem) ve (aq) membran ve sulu fazı ifade etmektedir. L nötral iyonofor içeren membranın seçicilik katsayısı, iyonik dağılım katsayıları ve K_{IL}, K_{JL} iyon-iyonofor kompleksi oluşum sabitlerinin oranı ile hesaplanır (2.38):

$$K_{IJ} = \frac{k_J K_{JL}}{k_I K_{IL}} \quad (2.38)$$

$R^{\pm}$ yüklü iyonofor içeren membranın seçicilik katsayısı benzer bir eşitlikle ifade edilir (2.39):

$$K_{IJ} = \frac{k_J}{k_I} \sqrt{\frac{K_{JR}}{K_{IR}}} \quad (2.39)$$

Bu iyon çifti katsayısının karekök içinde gösterilmesi, iyon çiftinin seçiciliğinin nötral iyonoforun tersine sadece bir kısmının sensörün potansiyometrik seçiciliğine dönüştüğü anlamına gelir.

2.7.2 Polimer Desteğinin Polimer Membranlı ISE Cevabına Etkisi

İyonofor temelli membranlar, iyonoforun sıvı çözeltisi ya da organik solventte çözünmüş lipofilik iyon değiştirici tuzlardan oluşur. Her bir sıvı tabakası asetilselülozdan oluşan ince bir film tabakası ile mekanik olarak desteklenir. Bu tür sıvı elektrotlar kullanım için uygun değildir ve cevap zamanları çok uzundur. Daha sonra, solvent polimerik elektrotlar icat edilmiştir. Bu elektrotların membranları iyonofor ya da iyon değiştiriciler için solvent görevi gören uygun organik sıvılarla plastikleştirilmiş PVC'den yapılmıştır [198], [199].

Poli(vinilklorit) ucuz olması, iyi mekanik özelliklere sahip olması ve plastikleştiricilere uyumlu olması gibi özelliklere sahip olduğundan iyon seçici elektrotlar arasında en yaygın kullanılan polimerdir [200]. PVC'nin yüzey özelliklerinin uygun olmadığı durumlarda (örneğin, farklı yüzeye tutunma özelliklerinin istendiği yerlerde), PVC'den türetilmiş diğer polimerler [201], [202], [203], [204], silikon plastikler [205], [206], poliüretanlar [207], [208], [209] veya polistiren [42] gibi diğer polimer türleri kullanılmaktadır. Bu membranlar polimerin ve diğer bileşenlerin tetrahidrofuran (THF) gibi organik bir çözücüde çözüldükten sonra elde edilen çözeltinin cam bir kalıba dökülmesiyle veya bir destek üzerine membran kokteylinin kaplanarak çözücünün uçurulmasıyla hazırlanır. Çözücü kullanılmasının istenilmediği bazı uygulamalarda metakrilatlar gibi çözücüsüz polimerlerin ISE matrikslerinde kullanıldığı gösterilmiştir [210]. ISE membranlarında kullanılan polimerde olması gereken en önemli özellik camsı geçiş sıcaklıklarının (T_g) oda sıcaklığından düşük olmasıdır [211]. Bu ihtiyaç karşılandığında membranlar ortam koşullarında iyonik iletkenlikleri ve membran bileşenlerinin difüzyonunu sağlayacak kadar akışkandır [212]. Diğer yandan, kullanılan çoğu polimer bu fiziksel özelliği taşımaz (örneğin, PVC'nin T_g değeri 80°C) ve plastikleştirici kullanılması gereklidir. PVC-temelli ISE(lar) için polimerin plastikleştiriciye oranı 1:2'dir [213]. Plastikleştiricinin yüksek oranda bulunduğu bu durumda membranın vizkozitesi yüksektir. Buna ek olarak, membran yüksek oranda plastikleştiriciden oluştuğundan, bu bileşen tüm membran içeriği için çözücü görevi görür. Diğer yandan,

1:1 kütle oranında plastikleştirici ve polimer kullanıldığında türlerin düşük difüzyon katsayısına bağlı olarak membranın elektriksel direnci çok yüksek olur. Bunun sonucunda çok gürültülü sinyaller elde edilir. Membranda 4:1 veya daha yüksek oranda plastikleştirici ve polimer kullanıldığında ise yapışkan ve jel kıvamındadır. Mekanik olarak dayanıklı değildir ve gerçek hayatta kullanılan sensörlere uyum sağlayamazlar. PVC-temelli iyon seçici elektrotların büyük bölümü %30-33 PVC ve %60-66 plastikleştiriciden meydana gelir. Yani 2:1 oranındaki membran yaygın olarak kullanılmaktadır. Plastikleştiricinin PVC'ye oranı ile ilgili yapılan optimizasyon çalışmaları azdır; örneğin, iyon seçici elektrotların düşük tayin sınırının iyileştirilmesi [214].

2.7.3 Plastikleştiricinin Polimer Membranlı ISE Cevabına Etkisi

İyon seçici elektrotların membranlarının içerisindeki plastikleştiricilerin rolü çok önemlidir; iyonoforlar için iyi bir çözücüdür ve yüksek camsı geçiş sıcaklığına (T_g) sahip polimerlere elastiklik katar. Polivinilklorit (PVC) iyon seçici elektrotların membran matriksinin polimeri olarak yaygın bir şekilde kullanılır. PVC'nin camsı geçiş sıcaklığı oldukça yüksektir ve polimerin ortalama molekül ağırlığına bağlı olarak 85-102°C arası değişir [215]. Sonuç olarak, elastik PVC filmi oluşması için uygun plastikleştirici gereklidir. Saf PVC'nin kendiliğinden kırılgan olma eğilimi vardır ve dolayısıyla plastikleştiriciler membranların mekanik stabilitesine de katkıda bulunur. Bilinen plastikleştiriciler kısmen lipofilik olduğundan, PVC membrandan oluşan iyon seçici elektrotların ömrü kısadır. Bu sebeple yıllardır araştırmacılar PVC yerine kullanılabilecek ve plastikleştiriciye ihtiyaç duymayan bir polimer arayışına girmişlerdir.

İyonik dağılım katsayısı, kompleks oluşumu ve iyon çifti katsayısı plastikleştiricinin doğasına bağlıdır. Bu sebeple geçtiğimiz yıllarda iyonofor temelli membran elektrotlar ile plastikleştirici optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda aynı yüke sahip iyonlarda $z_I=z_J$ plastikleştiricinin rolünün az olduğu görülmüştür [216]. Eğer hedef iyon ve girişim yapan iyonun her ikisi birden iyonoforla aynı sitokyometride kompleks oluşturuyorsa ve bu kompleksler membrandaki kompleks olmayan iyonlardan daha baskın halde bulunuyorsa kompleks çözünme serbest enerjisinin seçiciliğe katkısı ihmal edilir. Bu yüzden çok az sayıda plastikleştirici bis(2-etilhekzil)sebakat (DOS),

bis(butilpentil)adipat (BBPA), dioktilftalat (DOP) ve 2-nitrofenil oktil eter (NPOE) bilinen tüm iyonofor temelli iyon seçici elektrotlarda kullanılmaktadır.

Diğer yandan, farklı yüklü iyonlar arasındaki seçiciliğin belirlenmesinde plastikleştirici türünün seçilmesi önemlidir: düşük polariteye sahip (DOS, BBPA ve DOP) tek değerlikli iyonlar için tercih edilirken polar olan NPOE iki değerlikli anyon ve katyonlar için kullanılır. Polar ortamdan (sulu çözelti) membrana ε, bağıl dielektrik geçirgenliği ile gerçekleşen iyon transferinin Born elektrostatik enerjisi dikkate alındığında, sulu çözelti fazı ve membran fazı arasındaki kompleks dağılımı elde edilir (2.40) [142].

$$\log k_{IL} \sim \frac{z_{IL}^2}{r_{IL}} \left(\frac{1}{78,5} - \frac{1}{\varepsilon}\right) \quad (2.40)$$

z_{IL} iyon-iyonofor kompleksinin yükü, r_{IL} kompleksin etkin yarıçapı, 78,5 suyun dielektrik sabitidir. Eşitliğe göre ε azaldıkça türlerin membran fazına afinitesi azalır. Eşitlikte iyon yükünün derecesi ikidir, yani iki değerlikli iyonlar için etkisi daha fazladır. Böylece, düşük polariteye sahip plastikleştiriciler iki değerlikli iyonlar için uygun değildir, tek değerlikli iyonlar için uygundur. Çünkü iki değerlikli iyonların tayininde kullanılan iyon seçici elektrotlar için polar plastikleştirici içeren membranlar kullanılması gerekir. Bu kural her zaman doğru olmasa da ilk aşamada yeni bir sensör geliştirileceği zaman temel kural olarak değerlendirilebilir. Tek değerlikli ya da iki değerlikli iyonlar için iyon seçici elektrot tasarımında pek çok plastikleştirici türü karşılaştırıldığında sırasıyla DOS veya NPOE seçilir [217].

2.7.4 Lipofilik Tuzun Polimer Membranlı ISE Cevabına Etkisi

ISE membranların son bileşeni, sulu çözelti ile temas ettiğinde sadece organik membran fazında kalan ve lipofilik özellikte olan iyonik katkı maddesidir. Daha önce açıklanan membran bileşenlerinde olduğu gibi, bu tuzların pek çok türevleri diğer bileşenlerle uyumuna bağlı olarak ISE membranlarında kullanılmaktadır. Bilinen lipofilik tuzlar arasında en sık kullanılanı potasyum tetrakis(p-Cl-fenil) borat ve C_8 veya daha uzun alkil zincirinden oluşan alkil amonyum tuzudur (anyon değiştirici), örneğin tetradesiamonyum bromit.

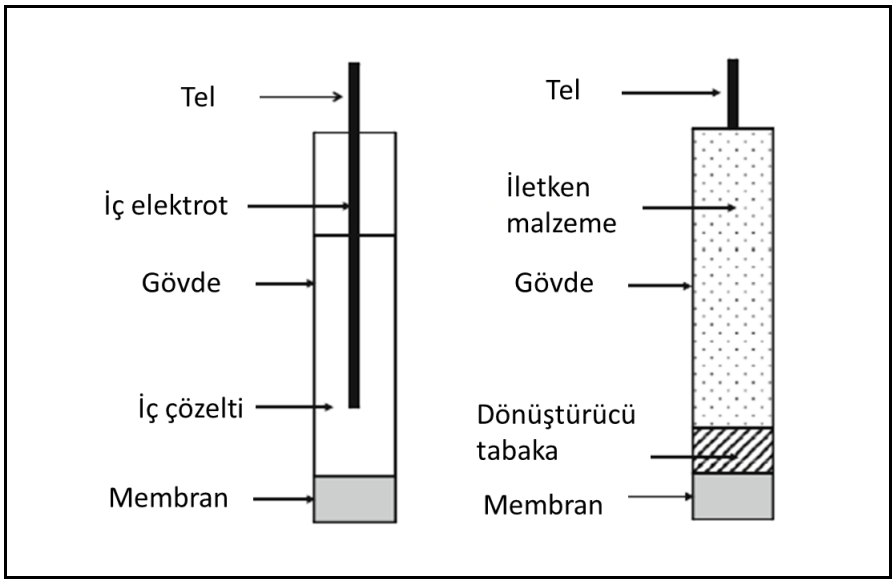
İyonik katkı maddeleri, karşı iyonu beraberinde getirmeden katyon ya da anyonları iyon seçici elektrotların membran ortamına geçirir [182]. Ayrıca, iyonik kısımlar membranın elektriksel direncini azaltarak organik tabakaya olan iyon mobilitesini arttırır [218]. Kullanılan iyonofor yüklü ise membranda bu katkı maddelerinin kullanılmasına gerek yoktur [200]. Lipofilik tuzların iyon seçici elektrotların membranlarında kullanılmasının sensörlerin seçiciliklerine etkisi vardır [219], [220]. PVC membrandaki safsızlıkların konsantrasyonu yaklaşık 0,01-0,05 mM'dır [221]. Optimum iyonik katkı maddesi konsantrasyonu hesaplanabilmesine rağmen farklı iyonik katkı maddesi konsantrasyonu içeren bir dizi membran kokteyli hazırlanarak test edilir. Sonuç olarak, gerekli olan elektrot potansiyel cevabı elde edilmesi için membrana eklenen anyon veya katyon değiştiricilerin konsantrasyonu 1 mM veya daha yüksek olmalıdır.

2.8 İyon Seçici Elektrotun Yapısı

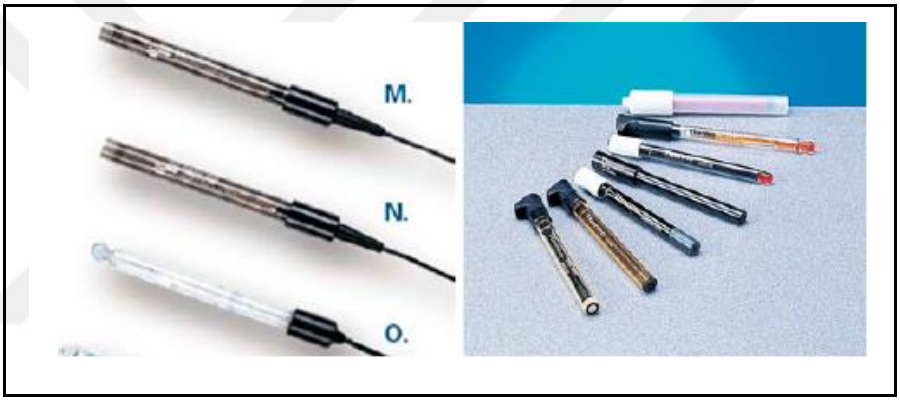
2.8.1 İç Referans Çözelti İçeren Geleneksel ISE

Geleneksel iyon seçici elektrot (iç referans çözeltisi bulunan iyon seçici elektrot) Şekil 2.28'de gösterilmiştir. Tanıma elemanı olan elektrot membranı, tübüler gövdeye yerleştirilmiştir. Gövde malzemesi membran türüne bağlıdır. Cam membran elektrotların gövdesi camdır ve gövdenin ucuna cam üfleme tekniği ile membran yerleştirilmiştir. Kristal ve polimerik membranlı iyon seçici elektrotlar genelde plastik gövdeye sahiptir. Membranlar gövdenin uç kısmına uygun yapıştırıcı ile tutturulur. Daha sonra O-halkalı malzeme (silikon plastik) ile hava geçirmeyecek şekilde kapatılır. Hücresel çalışmalarda ve klinik analizlerde sıkça kullanılan mikro-iyon-seçici elektrotlar geleneksel yapıda olmasına rağmen katı hal kontak elektrotlar minyatür elektrot yapısına daha uygundur.

Geleneksel iyon seçici elektrot iç çözelti içerir. Bu çözelti herhangi bir sıvı çözeltisi ya da jel olabilir. Membran ve iç çözelti arasındaki elektrot potansiyeli kararlı ve tekrar üretilebilir olmalıdır. Buna ek olarak, membranın duyarlı olduğu iyonu içermelidir. Örneğin, cam pH elektrot için H^+; kristal elektrot için Pb^{+2}; polimerik elektrotlar için K^+ and NO_3^-'dır. Şekil 2.29'da solda kristal membran, PVC membran ve cam membran iyon-seçici elektrotlar; sağda ise Thermo Fisher marka iyon-seçici elektrotlar gösterilmiştir.



Şekil 2.28 Geleneksel iyon seçici elektrot ve katı-kontak iyon seçici elektrot [216]



Şekil 2.29 İyon-seçici elektrotlar [216]

Membran ve iç çözelti iyonik iletkenken, tel ise elektronik iletkendir. İç çözeltideki iyonik iletkenlikten teldeki elektronik iletkenliğe tersinir bir dönüşüm olması için iç elektrot gereklidir. Bu kısımda klasik birinci ve ikinci tür elektrotlar kullanıldığı gibi redoks elektrotlar da kullanılabilir. İkinci tür elektrotlar, özellikle Ag/AgCl elektrot, geleneksel iyon seçici elektrotlardaki iç elektrot olarak kullanılır. İç çözelti mutlaka Cl^- iyonları içermelidir. Yukarıda bahsedilen örneklerde, iç çözeltiler genellikle sırasıyla 0,01 M HCl; 0,0001 M $PbCl_2$; 0,01 M KCl ve 0,01 M $NaNO_3$; 0,01 M NaCl'dır. Sonuç olarak, iyon-seçici elektrotların iç çözeltileri yüksek konsantrasyonda analit iyon içerir. Ayrıca, eser miktar analizlerinde iyon-seçici elektrotların iç çözeltilerindeki analit iyonun aktivitesini düşürmek için ortama kompleks yapan ajanlar eklenebilir. İç çözeltiler genellikle kışın elektrot taşınması sırasında elektrotun donmasını önlemek amacıyla bazı katkı maddeleri içerebilir.

2.8.2 Katı-kontak İyon Seçici Elektrot

İç elektrot ve iç çözeltiden oluşan geleneksel iyon-seçici elektrotların küçük boyutta yapılması çok zordur. Bu durum küçük hacimdeki klinik ve biyolojik örneklerin analizinde iyon seçici elektrotların uygulamasını sınırlamaktadır. Ayrıca, geleneksel elektrotun yapısı modern düzlem teknolojileri ile uyumlu değildir. Sonuç olarak, iç çözelti ve iç elektrotun bertaraf edilmesi için "katı-kontak" diye adlandırılan elektrotlar geliştirilmiştir.

Katı-kontak iyon seçici elektrotlar elektronik iletken olan bir substratla bağlanmış dönüştürücüden ve bunun üzerindeki sensör kısmından (membran) meydana gelir. Substrat olarak metal bir tel kullanılabilir. Bu şekilde, iyon seçici elektrotun çapı 0,6 mm veya daha küçük boyuta düşürülür. Bunu yerine, geniş bir iletken tabaka substrat olarak kullanılabilir. Daha sonra dönüştürücü tabakası ve sensör ile kaplanır. Katı-kontak teknoloji ile düşük maliyetli sensörlerin seri üretimi yapılabilmektedir.

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOT

3.1 Kullanılan Cihazlar

Bilgisayar kontrollü yüksek impedanslı çok kanallı potansiyometrik ölçüm sistemi (±0,1 mV hassaslığında) ve yazılım programı (Medisen Ar-Ge, Türkiye) kullanılarak elektrotların potansiyel ölçümleri gerçekleştirildi. Tüm kullanılan elektrotların potansiyelleri AgCl ile doyurulmuş 3 M NaCl sulu iç çözeltisi içeren Ag/AgCl referans elektrota (RE) (MF-2052 model, BASi) (Şekil 3.1) karşı ölçüldü. Çözeltilerin pH'ı HI9126 (Hanna Instruments) (Şekil 3.2) suya dayanıklı taşınabilir pH/mV metre ile yapıldı. pH elektrotun deneylerde kullanılmadan önce pH 4, 7 ve 10 standart tampon çözeltileri ile kalibrasyonu yapıldı. Hazırlanan çözeltileri homojen bir şekilde karıştırmak için Branson marka ultrasonik banyo (Şekil 3.3) kullanıldı. Çözünmüş oksijen (DO) Oakton DO 300 serisi; sıcaklık, pH ve indirgenme-yükseltgenme potansiyeli (ORP) Beckman U265 pH/Sıcaklık/mV metre, iletkenlik Oakton CON 400 serisi ile ölçüldü. Redoks tampon çözeltileri (Hanna Instruments, E_h = 200-275 mV, 25 °C) ile redoks elektrot kalibrasyonu yapıldı. İndüktif çiftleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (Optima 7300DV ICP-OES, Perkin Elmer, ABD) ve Eon Mikroplate Spektrofotometre (BioTek Instruments, Inc.) (Şekil 3.4) kullanılarak örneklerin analizleri yapıldı.



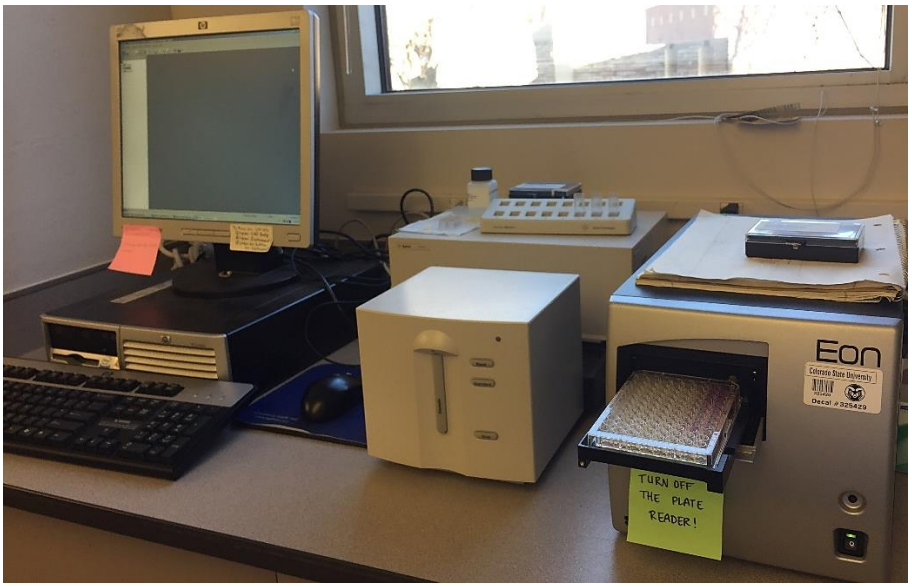
Şekil 3.1 Ag/AgCl referans elektrot (RE)



Şekil 3.2 Taşınabilir pH/mV metre



Şekil 3.3 Ultrasonik banyo



Şekil 3.4 Spektrofotometre

3.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kullanılan kimyasallar analitik saflıktaydı. Potasyum tetrakis (p-klorofenil) borat (KTcPB), sodyum tetrafenilborat (NaTPB), grafit, morin hidrat, 2-siyanometil N-metil-N-fenil ditiyokarbamat, yüksek moleküler ağırlıkta poli(vinilklorit) (PVC), karboksilli-PVC ve plastikleştiriciler, o-nitrofenil oktil eter (NPOE), dioktilsebakat (DOS), dibütil fitalat (DBP), dioktil fitalat (DOP) Fluka'dan (Bucks, İsviçre) satın alındı. Epoksi (Macroplast Su 2227) ve sertleştirici (Desmodur RFE) sırasıyla Henkel (İstanbul, Türkiye) ve Bayer AG'den (Darmstadt, Almanya) satın alındı. Susuz ve inhibitörsüz tetrahidrofuran (THF) (% 99,9) Sigma-Aldrich'ten (ABD) satın alındı. Potansiyometrik titrasyon deneylerinde etilendiamintetraasetik asit disodyum tuzu (EDTA) (Fisher Chemical, ABD) kullanıldı. Asit maden drenaj örneği Brubaker Run'dan (Pensilvanya, ABD) alındı. Tüm deneylerde ultra saf deiyonize su (Milli-Q, 18 MΩ cm) kullanıldı. Oksijensiz çözeltilerin hazırlanması sırasında kullanılan saf su ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda kaynatılarak karıştırılırken çözeltilerden iki saat boyunca azot gazı geçirildi. Oksijensiz ortamda yapılan tüm çalışmalar glovebox (Coy Laboratory Products, ABD) (Şekil 3.5) içinde ve N_2 ortamında (O_2 < 1 ppm) yapıldı. Tüm cam malzemeler kullanılmadan önce bir gece boyunca 1,0 mol L^{-1} nitrik asit banyosunda bekletildi.



Şekil 3.5 Glovebox (Coy Laboratory Products)

3.3 Kullanılan Çözeltiler

Kalibrasyon çözeltileri Millipore Milli-Q sisteminde saflaştırılmış deiyonize su kullanılarak hazırlanan 0,1 M stok çözeltilerinden uygun oranlarda seyreltildi. Çözeltiler günlük olarak hazırlandı ve karanlık bir ortamda saklandı. Çözeltilerin pH'ı (0,01-0,1 M) HNO_3 (Fisher Chemical, ABD), NaOH (Merck, Almanya) ve piperazin-N,N'-bis(2-etanesulfonik asit (PIPES) (Acros Organics, ABD) kullanılarak ayarlandı. Tüm standart çözeltiler ilgili katyonların analitik saflıktaki nitrat ve klorür tuzlarından (Fisher Chemical, ABD) hazırlandı. Potansiyometrik ölçümler için hazırlanan stok çözeltiler gerekli oranlarda seyreltilerek 10^{-1}-10^{-6} M konsantrasyon aralığında standart çözeltiler elde edildi.

3.3.1 Nitrik Asit Çözeltisi

Deneylerde kullanılan çözeltilerin pH'ını ayarlamak için 100 ml 1,0 M'lık stok nitrik asit çözeltisi hazırlandı. %67'lik nitrik asit stok çözeltisinden 9,04 mL alınarak içerisinde bir miktar deiyonize su bulunan 100 mL'lik balon jojeye eklendi. Daha sonra toplam çözelti hacmi 100 mL olana kadar deiyonize su eklendi. Hazırlanan 1,0 M'lık stok nitrik asit çözeltisi gerekli oranda seyreltilerek 0,1 M nitrik asit çözeltisi elde edildi.

3.3.2 Sodyum Hidroksit Çözeltisi

Deneylerde kullanılan çözeltilerin pH'ını ayarlamak için 100 mL 1,0 M'lık stok sodium hidroksit çözeltisi hazırlandı. 0,4 g NaOH pelleti tartılarak 100 mL deiyonize suda çözüldü. Hazırlanan 1,0 M'lık stok sodium hidroksit çözeltisi gerekli oranda seyreltilerek 0,1 M sodium hidroksit çözeltisi elde edildi.

3.3.3 PIPES Tampon Çözeltisi

Geliştirilen Fe(II) seçici elektrotun bazik ortamda yapılacak potansiyometrik çalışmaları için pH 7 ve pH 8 değerlerinde piperazin-N,N'-bis(2-etansulfonik asit) (PIPES) tampon çözeltileri hazırlandı. İlk olarak 3,024 g PIPES tartıldıktan sonra 500 mL'lik erlene koyuldu. Üzerine bir miktar deiyonize su eklenerek manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Yavaş yavaş NaOH pelletleri eklenerek PIPES'ın suda çözünmesi sağlandı. Çözelti manyetik karıştırıcıda karıştırılırken pH metre ile çözeltinin pH değeri sürekli ölçülerek pH değeri 7'ye yaklaştığında daha önce hazırlanan NaOH çözeltisi (0,1 veya 1 M) damla damla eklenerek pH 7'ye ayarlandı. Daha sonra, hazırlanan çözelti 1 litrelik balon jojeye aktarılarak çözeltinin hacmi deiyonize su ile 1 litreye tamamlandı. Çözeltinin pH'ı tekrar ölçülerek pH değerinin aynı kaldığı kontrol edildi. Son olarak çözeltinin tamamı 0,45 µikron filtreden geçirilerek sterilize edildi ve amber renkli şişede +4^{o}C'de buzdolabında saklandı. Aynı işlemler pH değeri 8 olan PIPES tampon çözeltisi için tekrarlandı.

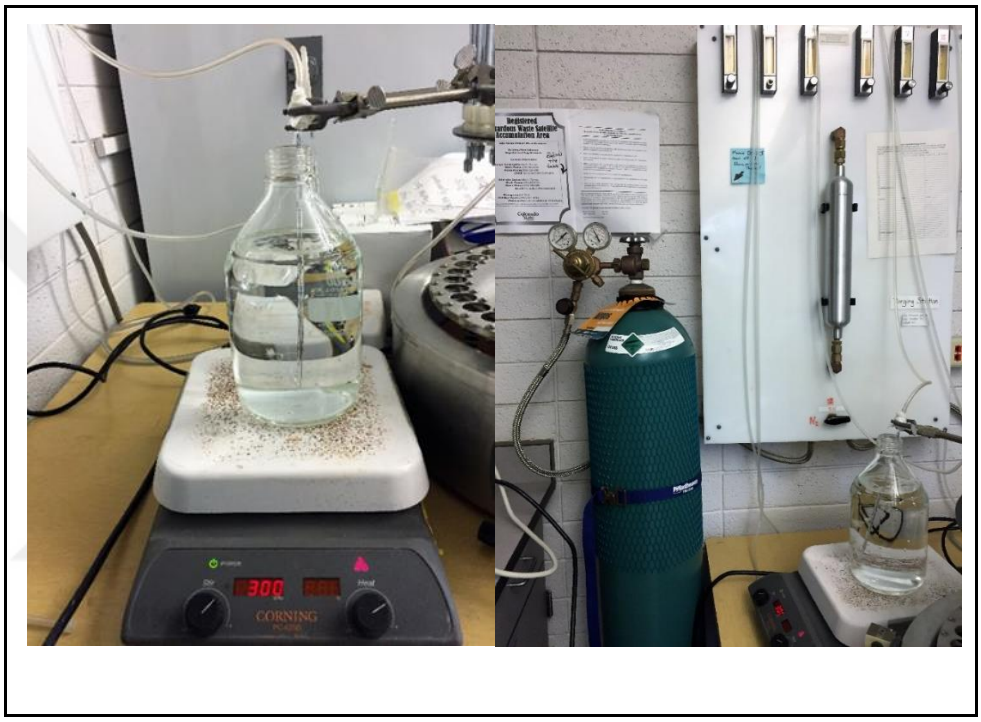
3.3.4 Sodyum Nitrat Çözeltisi

Fe(II) ve Fe(III)-seçici elektrotların potansiyometrik testlerinin yapılması için kullanılan demir çözeltilerinin iyonik şiddetinin sabit kalması için sodyum nitrat çözeltisi kullanılarak demir çözeltileri hazırlandı. Bir beherde 8,499 gram sodyum nitrat tartılarak üzerine bir miktar deiyonize su eklendi. Manyetik karıştırıcıda çözünene kadar karıştırıldıktan sonra 1 litrelik balon jojede deiyonize su ile hacmi 1 L'ye tamamlandı. Böylece 0,1 M sodyum nitrat stok çözeltisi hazırlandı.

3.3.5 Fe(II) Stok Çözeltisi

1 litre deiyonize su cam bir şişeye koyularak ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda karıştırılarak iki saat boyunca azot geçirildi (Şekil 3.6). Daha sonra gloveboxın giriş haznesine şişenin ağzı

biraz gevşetilerek koyulduktan sonra 5 kez azot ve azot-hidrojen gazı karışımı ile muamele edilerek çözeltinin oksijensiz hale gelmesi sağlandı. Azot gazı geçirilen deiyonize suyun soğuması için bir gece glovebox içerisinde bekletildi. Sonraki gün 27,802 g $FeSO_4.7H_2O$ tartılarak balon jojede 0,2 M 500 mL Fe(II) çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan 500 mL çözelti bir cam şişeye koyularak çözelti ortamındaki Fe^{+3} iyonlarının çökmesi için bir gece glovebox içerisinde bekletildi. Daha sonra 0,2 µm selüloz filtreden (SFCA, Thermofisher Scientific) geçirilerek Fe^{+3} iyonları ortamdan uzaklaştırıldı.



Şekil 3.6 Azotlama ünitesi

3.3.6 Fe(III) Stok Çözeltisi

2,703 g $FeCl_3.6H_2O$ (M_A=270,3 g/mol) tartılarak bir miktar deiyonize suda çözüldükten sonra balon jojede deiyonize su ile çözelti hacmi 100 ml'ye tamamlandı. 0,1 M Fe(III) stok çözeltisi deneyler yapılmadan önce taze olarak hazırlandı.

3.3.7 Katyon Çözeltileri

Hazırlanan Fe(II) ve Fe(III)-seçici elektrotların sodyum(I), potasyum(I), kalsiyum(II), magnezyum(II), gümüş(I), kobalt(II), civa(II), bakır(II), nikel(II), çinko(II), mangan(II), kobalt(II), kurşun(II), krom(III), alüminyum(III) iyonlarına karşı seçiciliğini belirlemek için

ilgili katyonların klorür ve nitrat tuzlarından gerekli miktarlarda tartılarak 0,1 M 50 mL'lik stok çözeltiler hazırlandı (Şekil 3.7).



Şekil 3.7 Katyonların klorür ve nitrat tuzlarından hazırlanan 0,1 M test çözeltileri

3.3.8 Anyon Çözeltileri

Hazırlanan Fe(II)-seçici elektrotların karbonat, sülfat, klorür, nitrat iyonlarına seçiciliğini belirlemek için ilgili anyonların verilen sodyum tuzlarından gerekli miktarlarda tartım alınarak 0,1 M derişiminde 50 mL'lik stok çözeltileri hazırlandı.

3.3.9 Etilendiamintetraasetik Asit Çözeltisi

5 g disodyum etilendiamintetraasetat dihidrat tartılarak etüvde 2 saat kurutuldu. Daha sonra desikatöre alınarak soğuyana kadar beklendi. 3,7224 g etilendiamintetraasetat dihidrat (EDTA) tartılarak bir beherde deiyonize su ile çözüldü. Çözelti balon jojeye alınarak deiyonize su ile hacmi 1 litreye tamamlandı. Böylece geliştirilen Fe(II) ve Fe(III)-seçici elektrotların potansiyometrik titrasyon testleri için gerekli olan 0,01 M 1 litre EDTA çözeltisi hazırlandı.

3.4 İyonoforların Hazırlanması

PVC membranlı Fe(II) ve Fe(III)-seçici elektrotlarının hazırlanması aşamasında iyonofor olarak sırasıyla 2-siyanometil N-Metil-N-fenil ditiyokarbamat ve morin-Fe^{+2} kompleksi kullanıldı.

3.4.1 Morin-Fe^{+2} Kompleksi Hazırlanması

Daha önce yapılan çalışmalarda eser miktarda Fe(II)'nin spektrofotometrik tayininde morin kullanılmıştır [222], [223]. Bu sebeple, bu çalışmada Fe(II) ile morin şelat haline getirildikten sonra elektrot membranlarının hazırlanmasında iyonofor olarak kullanıldı ve elektrotların potansiyometrik karakteristik özellikleri belirlendi.

İlk olarak, 1 mmol (0,302 g) morin hidrat (2',3,4',5,7-Pentahidroksiflavon, M_a= 302,24 g/mol) tartılarak bir beherde 25 mL metanol eklenerek çözüldü. Daha sonra 1 mmol (0,278 g) $FeSO_4.7H_2O$ tartılarak hazırlanan çözeltiye eklendi ve 2 saat boyunca manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözelti geniş bir behere koyularak metanolün uçması için bekletildi. Metanol uçtuktan sonra kalan yeşil renkteki şelat alınarak hacimce 1:1 oranında (25 mL:25 mL) bütanol-kloroform karışımı ile yıkandı. Elde edilen şelat etüvde kurutulduktan sonra havanda dövülerek toz haline getirildi. Amber renkli cam şişeye koyularak +4^oC'de buzdolabında saklandı.

3.5 Fe(II) ve Fe(III)-Seçici Elektrotların Hazırlanması ve Potansiyel Ölçümü

3.5.1 Katı Kontakların Hazırlanması

%50 (a/a) grafit, %35 (a/a) epoksi ve %15 (a/a) sertleştirici saat camı üzerinde yeterli miktarda tetrahidrofuran (THF) eklenerek homojen olarak karıştırıldı. 5 cm uzunluğunda ve 0,5 mm çapında bakır telin ucu kesildi. Ucu kesilen bakır tel hazırlanan karışıma birkaç kez daldırılarak yaklaşık 0,2 mm kalınlığında katı kontak malzeme elde edildi. Katı kontak malzeme ile kaplanan teller etüvde 50^oC' de 24 saat boyunca kurutuldu.

3.5.2 Elektrot Membranlarının Hazırlanması

Toplam kütle 300 mg olacak şekilde belirlenen oranlardaki membran çözeltisi amber renkli cam tüpler içerisinde 4 ml THF'de çözülerek membran kokteylleri hazırlandı. Daha sonra ultrasonikatörde 15 dakika boyunca karıştırılarak homojen hale getirildi. Oda sıcaklığında konsantre karışım elde edilene kadar membran kokteyllerindeki çözücü olan tetrahidrofuran uçuruldu.

3.5.3 Membranların Katı Kontak Yüzeylere Kaplanması

İlk adımda elde edilen iletken malzemenin yüzeyi membran kokteyline 4-5 kez daldırılarak yaklaşık 0,2 mm kalınlığında şeffaf membran tabakası oluşması sağlandı. Kaplanan elektrot yüzeyleri oda sıcaklığında ve karanlık ortamda bir gece kurumaya bırakıldı.

3.5.4 Elektrotların Koşullandırılması

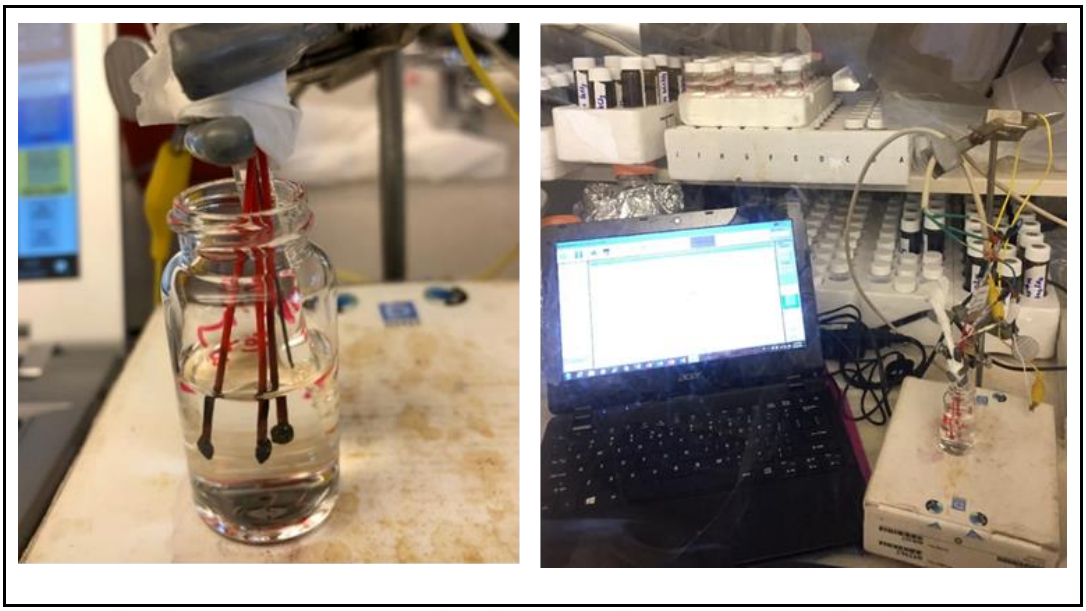
Kuruyan katı hal kontak Fe(II) ve Fe(III)-seçici elektrotlar test edilmeden önce 10^{-2} M Fe^{+3} çözeltisinde 12 saat doyuruldu. Elektrotlar kullanılmadıkları zaman ışık almayan bir ortamda saklandı.

3.5.5 Elektrotların EMF Ölçümü

Tüm kararlı hal potansiyometrik ölçümler aşağıdaki hücre birleşimine göre yapıldı (25±0,1^{o}C):

Mikro boyutlu katı gümüş/gümüş klorür (RE) | test çözeltisi | PVC membran | Katı-hal kontak malzeme | Cu tel.

20 mL'lik test çözeltilerinde Fe(II) ve Fe(III)-seçici elektrotlar ve referans elektrotlar aynı yüksekliğe getirilerek kararlı hal ölçümleri gerçekleştirildi (Şekil 3.8). Fe(II)-seçici elektrotlarla yapılan testler oksijensiz ortamda globox içinde yapıldı (Şekil 3.9). Test çözeltilerindeki her bir ölçümden önce refarans elektrot ve Fe(II) ve Fe(III)-seçici elektrotlar deiyonize su ile temizlendikten sonra peçeteyle kurulandı.



Şekil 3.8 Fe(II) ve Fe(III)-seçici elektrotlar ve referans elektrot



Şekil 3.9 Fe(II)-seçici elektrotların oksijensiz ortamda potansiyometrik testleri

3.6 Fe(II) ve Fe(III)-Seçici Elektrotların Kalibrasyon Eğrisinin ve Tayin Sınırının Belirlenmesi

Hazırlanan Fe(II) ve Fe(III)-seçici elektrotların kalibrasyon eğrisini çizmek ve eğimini hesaplamak için 10^{-1}-10^{-6} M konsantrasyon aralığında Fe(II) ve Fe(III) çözeltileri hazırlandı. Az miktarda 0,01-0,1 M nitrik asit (HNO_3) ve sodyum hidroksit (NaOH) kullanılarak çözeltilerin pH'ları ayarlandı. İyonik şiddeti sabit tutmak amacıyla kalibrasyon çözeltileri $NaNO_3$ çözeltisi kullanılarak hazırlandı. Çözeltilerin pH'ları pH metre ile kontrol edildi.

Hazırlanan kalibrasyon çözeltilerine Fe(II) ve Fe(III)-seçici elektrotlar ve Ag/AgCl referans elektrot aynı hizada daldırılarak potansiyometrik bir hücre oluşturuldu. Potansiyometrik hücredeki potansiyel ölçümleri ilk önce düşük konsantrasyondaki Fe(II) veya Fe(III) çözeltilerinden yüksek konsantrasyondaki Fe(II) veya Fe(III) çözeltilerine ve daha sonra tersi yönde 25±0,1°C'de yapıldı. Okunan potansiyel değerlerine karşı Fe(II)-seçici elektrot için –log Fe(II) ve Fe(III)-seçici elektrot için ise -log Fe(III) konsantrasyon değerleri grafiği çizilerek kalibrasyon eğrileri elde edildi. Kalibrasyon eğrisi grafiklerinden her bir elektrot için eğim, doğrusal çalışma aralığı ve tayin sınırı belirlendi. Düşük tayin sınırı, daha önce bahsedildiği gibi IUPAC tanımına göre doğrusal olan iki bölgenin ekstrapolasyonunun kesişim noktası olarak hesaplandı.

3.7 Fe(II) ve Fe(III)-Seçici Elektrotların Cevap Zamanının ve Ömrünün Belirlenmesi

İyon seçici elektrotların analitik uygulamaları açısından önemli olan diğer bir parametre cevap zamanıdır. Elektrotun aralarında 10 kat konsantrasyon farkı bulunan demir çözeltilerine sırasıyla daldırıldıktan sonra kararlı haldeki potansiyel değerin %95'ine ulaşılana kadar geçen sürenin kaydedilmesiyle elektrotun dinamik cevap zamanı belirlendi.

Fe(II) ve Fe(III)-seçici elektrotlar 2 ay süreyle belirli aralıklarla test edildi. Elektrotların kalibrasyon eğrileri çizilerek eğimleri belirlendi. Eğimden sapmaya bağlı olarak cevap özellikleri karşılaştırılarak elektrotların ömrü tespit edildi.

3.8 Fe(II) ve Fe(III)-Seçici Elektrotların Tekrarlanabilirliğinin ve Tekrar Üretilebilirliğinin Belirlenmesi

Fe(II) ve Fe(III)-seçici elektrotların tekrarlanabilirliği, $1{,}0\times10^{-1}$-$1{,}0\times10^{-6}$ M standart demir çözeltilerinde aynı elektrotun ardarda üç kez ölçülmesi sonucu kalibrasyon eğrileri çizilerek standart sapması ve varyasyon katsayıları belirlendi. Benzer özellikte üçer tane Fe(II) ve Fe(III)-seçici elektrotların $1{,}0\times10^{-1}$ – $1{,}0\times10^{-6}$ M standart demir çözeltilerinde birer kez kullanılarak yapılan potansiyel ölçümleri sonucunda ise hazırlanan elektrotların tekrar üretilebilirliği belirlendi.

3.9 Fe(II) ve Fe(III)-Seçici Elektrotların Seçiciliğinin Belirlenmesi

Fe(II) ve Fe(III) iyonları tayininde girişim yapma olasılığı bulunan bazı inorganik katyonların (amonyum(I), sodyum(I), potasyum(I), kalsiyum(II), magnezyum(II), gümüş(I), kurşun(II), civa(II), bakır(II), nikel(II), çinko(II), mangan(II), kobalt(II), krom(III), alüminyum(III)) varlığında Fe (II) ve Fe (III)-seçici elektrotların potansiyometrik cevabına etkilerini araştırmak amacıyla seçicilik katsayıları belirlendi. Fe(II)-seçici elektrotun seçicilik tayininde karışık çözelti metodu kullanılırken, Fe(III)-seçici elektrotun seçiciliklerinin belirlenmesinde ayrı çözelti metodu kullanıldı.

Ayrı çözelti metoduna göre; saf IX elektrolit çözeltilerinde (I^+ ana iyon) ölçülen E_I; J^+ girişim yapan iyonları içeren elektrolitte saf JX için ölçülen EMF, E_J ise eşit değerde ana iyon ve girişim yapan iyon aktivitelerine sahip olan saf IX ve JX çözeltilerinde ayrı ayrı kaydedilen EMF değerleri (a_I=a_J) için seçicilik katsayısı $\log K_{IJ}$ (3.1) eşitliğine göre hesaplandı.

$$\log K_{IJ} = \frac{(E_J - E_I)}{S} \qquad (3.1)$$

Karışık çözelti (sabit girişim metotu) metotu; biri sabit belirli bir konsantrasyonda Fe(II) iyonu ile değişken konsantrasyonlarda girişim yapan iyonu içeren, diğeri ise sıfır konsantrasyonda girişim yapan iyon (saf Fe(II) çözeltisi) içeren iki çözeltiden meydana gelir.

10^{-3} M Fe^{+2} ve $1{,}0\times10^{-1}$ – $1{,}0\times10^{-6}$ M konsantrasyon aralığında katyon karışımından oluşan çözeltiler hazırlanarak 0,1-1 M HNO_3 çözeltisi ile pH değerleri 3'e ayarlandı. Fe(II)-

seçici elektrotlar ile test çözeltilerinde potansiyometrik ölçümler yapıldıktan sonra (3.2) eşitliğine göre karışık çözelti metotu ile seçicilik katsayıları, $\log K_{IJ}$ hesaplandı.

$$K_{IJ} = \frac{10^{\frac{E-E^0}{S}}}{a_J} \quad (3.2)$$

3.10 Fe(II) ve Fe(III)-Seçici Elektrotların Analitik Uygulamaları

3.10.1 Fe(II) ve Fe(III)-Seçici Elektrotların EDTA ile Potansiyometrik Titrasyonu

Hazırlanan Fe(II)-seçici elektrot; 30 mL $1{,}0\times10^{-3}$ M Fe(II) çözeltisinin $1{,}0\times10^{-2}$ M EDTA'ya karşı potansiyometrik titrasyonunda 298 K ve pH 3'te indikatör elektrot olarak kullanıldı. Fe(III)-seçici elektrot da 50 mL $1{,}0\times10^{-4}$ M Fe^{+3} çözeltisinin standart EDTA çözeltisine ($1{,}0\times10^{-2}$ M) karşı titrasyonunda indikatör elektrot olarak kullanıldı.

3.10.2 Fe(III)-Seçici Elektrotların Toprak Örneklerine Uygulanması

3 gram toprak örneği (IHSS Pahokee Peat, Florida, ABD) etüvde kurutulduktan sonra tartılarak cam şişelere koyuldu ve üzerine 15 mL deiyonize su eklendi. Çözeltiler bir gece bekletilerek toprağın ihtiva ettiği Fe(III) iyonlarının çözeltiye geçmesi sağlandı. Daha sonra çözeltiler Whatman filtre kâğıdı ile filtre edildi. Toprak örneklerinin pH'ı pH metre ile 4,6 olarak ölçüldü. $1{,}0\times10^{-3{,}5}$ – $1{,}0\times10^{-5{,}5}$ M standart Fe(III) çözeltileri hazırlanarak pH'ları derişik HNO_3 çözeltisi ile 4,6'ya ayarlandı. Fe(III)-seçici elektrotun kalibrasyon çözeltilerinde potansiyel ölçümleri yapılarak kalibrasyon eğrisi çizildi. Kalibrasyon eğrisi yardımıyla toprak örneğinin Fe(III) konsantrasyonu hesaplandı.

3.10.3 Fe(II) ve Fe (III)-Seçici Elektrotların Asit Maden Drenaj Örneğine Uygulanması

Asit maden drenaj örneği Brubaker Run'dan (Pensilvanya, ABD) alınarak fizikokimyasal özellikleri analiz edildi. 0,45 µm filtreden geçirilerek 1 M HCl (çözünmüş Fe(II) analizi için) ortamında plastik şişeye koyularak +4°C'de buzdolabında saklandı. $1{,}0\times10^{-1}$ - $1{,}0\times10^{-6}$ M standart Fe(II) ve Fe(III) çözeltileri hazırlanarak pH'ları derişik HNO_3 çözeltisi ile ayarlandı. Standart Fe(II) ve Fe(III) çözeltilerinde Fe(II) ve Fe(III)-seçici elektrotların potansiyel cevapları okunarak kalibrasyon eğrileri belirlendi. 10 mL asit maden drenaj örneğinde Fe(II) ve Fe(III)-seçici elektrotların potansiyel değerleri birkaç kez ölçülerek

potansiyometrik kalibrasyon eğrileri yardımıyla Fe(II) ve Fe(III) iyonları miktarı hesaplandı. Aynı zamanda geliştirilen metodun diğer yöntemlerle karşılaştırılması için asit maden drenaj örneğinin içerdiği Fe(II) ve Fe(III) iyonları miktarı ferrozine metotu ve indüktif çiftleşmiş plazma optik spektrometresiyle (ICP-OES) de belirlendi. Böylece geliştirilen Fe(II) ve Fe(III)-seçici elektrotlar gerçek örneklerde doğrulandı.

3.11 Ferrozin Metotu

3-(2-Pyridyl)-5,6-diphenyl-1,2,4-triazine-4',4''-disulfonik asit sodyum tuzu (ferrozin) Fe^{+2} ile mor renkli kompleks oluşturarak 562 nm'de absorbans vermektedir. Bu kompleks pH 4 ile 9 arasında kararlıdır. Kompleksin absorbansı 2,5-100 µM Fe(II) konsantrasyon aralığı için doğrusaldır. Ferrozin metotunda aşağıdaki çözeltiler kullanıldı.

3.11.1 HCl Çözeltisi

1 M HCl çözeltisi hazırlandı. %37'lik HCl stok çözeltisinden cam pipet yardımıyla 41,4 mL alınarak balon jojede hacmi deiyonize su ile 500 mL'ye tamamlandı. Daha sonra amber renkli cam şişeye aktarılarak manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Çözeltideki oksijeni uzaklaştırmak amacıyla 2 saat boyunca çözeltiden azot gazı geçirildi.

3.11.2 %10 (a/h) Hidroksilamin Hidroklorür Çözeltisi

20 g hidroksilamin hidroklorür bir beherde tartılarak üzerine hazırlanan 1 M HCl çözeltisinden 100 mL eklenerek manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Balon jojeye koyulduktan sonra 1 M HCl eklenerek hacmi 200 mL'ye tamamlandı. Hazırlanan stok çözeltinin bir kısmı ile 1.kalibrasyon eğrisinin çizilmesi için gereken bir seri $FeCl_2.4H_2O$ çözeltileri hazırlandı. 2. Kalibrasyon eğrisini elde etmek amacıyla, kalan stok çözelti kullanılarak 1 M HCl ile seyreltildi. 0,25 mM, 0,5 mM, 1 mM, 2,5 mM, 5 mM, 7,5 mM ve 10 mM hidroksilamin hidroklorür çözeltileri hazırlandı.

3.11.3 %0,1 (a/h) Ferrozin Çözeltisi

0,2 g ferrozin tartılarak üzerine 100 mL deiyonize su eklendi ve manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Daha sonra çözelti 200 mL'lik balon jojeye aktarılarak hacmi 200 mL olana kadar deiyonize su eklendi. Açık mor renkte çözelti elde edildi.

3.11.4 %50 (a/h) Amonyum Asetat Çözeltisi

250 mL'lik bir beherde 50 g amonyum asetat tartılarak üzerine daha önce hazırlanan %0,1 (a/h) ferrozin çözeltisinden bir miktar koyularak manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Balon jojede üzerine ferrozin çözeltisinden eklenerek çözeltinin hacmi 100 mL'ye tamamlandı. Daha sonra çözelti amber bir şişeye aktarılarak +4°C'de buzdolabında saklandı. Bu çözelti karanlık ortamda 4 haftaya kadar kullanılabilmektedir.

3.11.5 100 mM Fe(II) Çözeltisi

1,99 g FeCl2.4H2O tartılarak 250 mL'lik bir behere koyuldu. Daha önce hazırlanan %10 (a/h) hidroksilamin hidroklorür çözeltisinden üzerine bir miktar eklenerek manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Balon jojede üzerine hidroksilamin hidroklorür çözeltisinden eklenerek çözeltinin hacmi 100 mL'ye tamamlandı. Hazırlanan stok Fe(II) çözeltisi 1 M HCl kullanılarak seyreltildi. 0,25 mM, 0,5 mM, 1 mM, 2,5 mM, 5 mM, 7,5 mM ve 10 mM $FeCl_2.4H_2O$ çözeltileri hazırlandı (Şekil 3.10).



Şekil 3.10 Fe(II) kalibrasyon çözeltileri

3.11.6 Kalibrasyon Çözeltilerinin ve Örneklerin Seyreltilmesi

İlk adımda, ependorf tüplerinde hazırlanan kalibrasyon/örnek çözeltilerinden 100 µl alındı ve 1 M, 900 µl HCl eklenerek 1:10 oranında seyreltildi. Sonraki adımda, mikroplatelerde 80 µl HCl (1 M), 20 µl ilk adımda hazırlanan çözeltilerden ve 100 µl ferrozin çözeltisinden eklenerek çözeltiler toplamda 1:100 oranında seyreltildi. Blank için ise, aynı işlemler kalibrasyon çözeltisi yerine deiyonize su kullanılarak tekrarlandı (Şekil 3.11).

5 dakika beklendikten sonra mikroplate spektrofotometreye yerleştirildi ve 562 nm'de çözeltilerin absorbansları okunarak grafikleri çizildi (Şekil 3.12). Elde edilen kalibrasyon eğrilerden örneklerin Fe(II) içeriği hesaplandı.



Şekil 3.11 Ferrozin metotu ile örneklerdeki Fe(II) miktarının tayini



Şekil 3.12 Mikroplatedeki örneklerin spektrofotometrede absorbansının okunması

BÖLÜM 4

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, plastikleştirici olarak o-nitrofenil oktil eter (NPOE) ve dioktil sebakat (DOS), iyonofor olarak ditiyokarbamat ve morin kullanılarak demir(II) ve demir(III)-seçici elektrotlar geliştirilmesi ve uygulanması amaçlandı.

Çalışmada demir-seçici elektrotları hazırlamak için; iyonofor, plastikleştirici, polimer desteği ve iletkenlik arttırıcı maddelerin türleri ve oranları değiştirilerek çeşitli bileşimlerde çok sayıda membran test edildi. Bu membranlar kullanılarak hazırlanan elektrotlar için uygun pH çalışma aralığı, elektrotların doğrusal çalışma aralıkları, gözlenebilme sınırları, kalibrasyon eğimleri, cevap süreleri, ömürleri, tekrarlanabilirlikleri ve bazı bozucu iyonlara karşı seçicilikleri incelendi. Son olarak, optimizasyon çalışmaları yapılan elektrotların analitik uygulamaları yapılarak sonuçlar doğrulandı. Bu çalışmalardan elde edilen araştırma bulguları aşağıda verilmiştir.

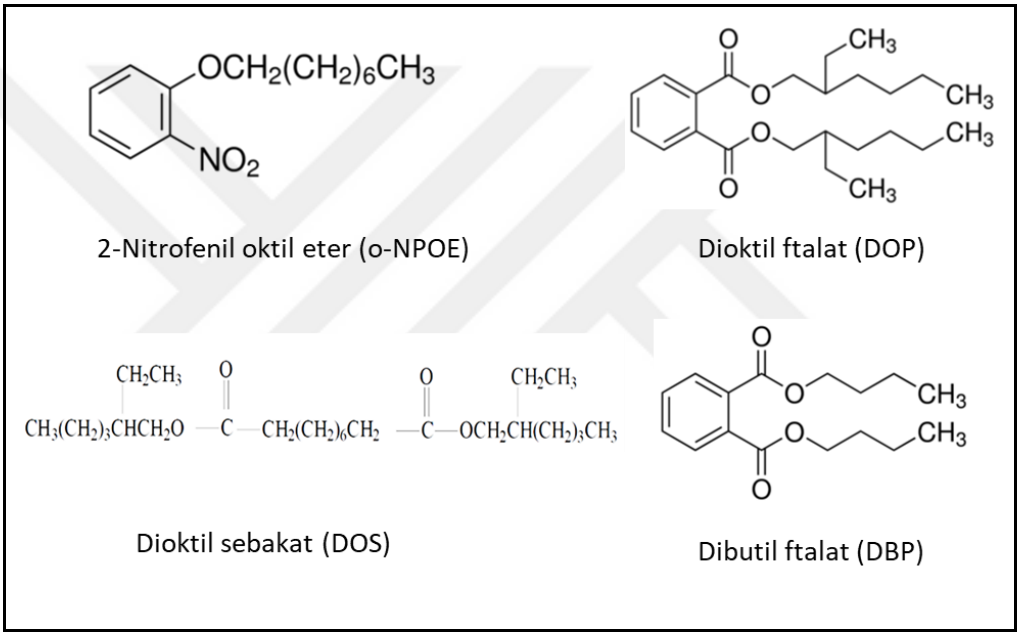
4.1 Membran Bileşiminin Demir(III)-Seçici Elektrotun Potansiyometrik Cevabına Etkisi

Polivinil klorür membranlı elektrotların duyarlılığı ve seçiciliği sadece kullanılan iyonoforun türüne değil, aynı zamanda elektrotun diğer membran bileşenlerinin türüne ve oranlarına da bağlıdır. Literatürde, PVC membran nötral taşıyıcılı elektrotların hazırlanmasında en yaygın kullanılan bileşimin % 1-7 nötral taşıyıcı (iyonofor), % 28-33 PVC, % 60-69 plastikleştirici ve % 0,03-2 iletkenlik arttırıcı olduğu ortaya koyulmuştur

[224]. Bu nedenle iyonofor, plastikleştirici, PVC ve iletkenlik arttırıcıların türleri ve oranları değiştirilerek membran optimizasyonları yapıldı.

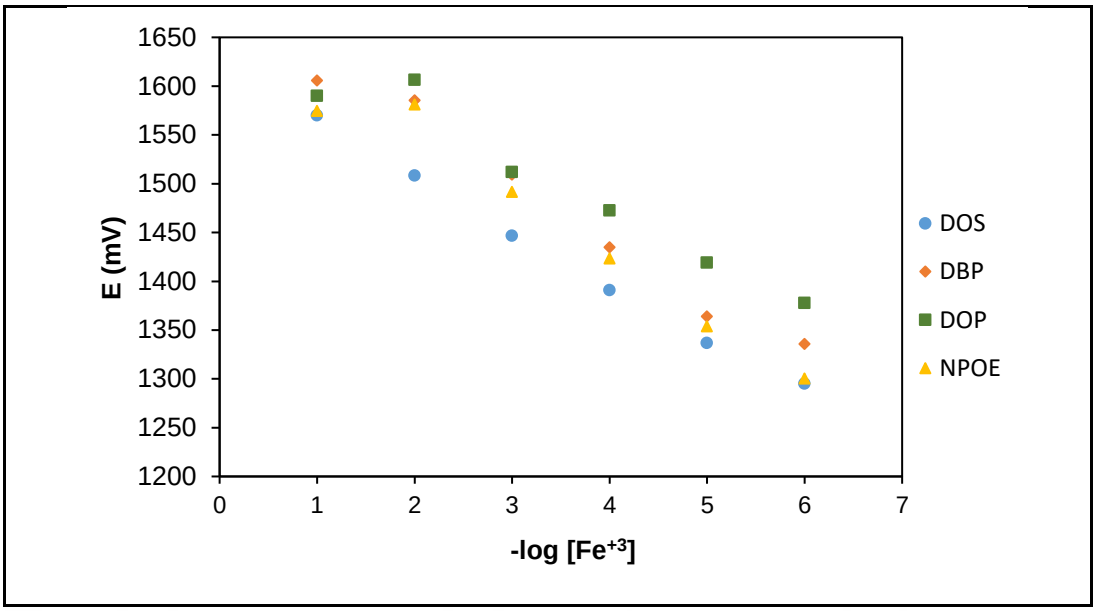
4.1.1 Plastikleştirici Türünün Demir(III)-seçici Elektrotun Cevabına Etkisi

Bu çalışmada Fe(III)-seçici elektrotun potansiyometrik cevabına plastikleştirici türünün etkisi % 4 iyonofor, %32 PVC, % 0,5 lipofilik tuz, % 63,5 plastikleştirici (2-nitrofenil oktil eter (NPOE), dibütil ftalat (DBP), dioktil sebakat (DOS), dioktil ftalat (DOP)) varlığında test edildi. Kullanılan plastikleştiricilerin kimyasal yapıları Şekil 4.1'de ve sonuçlar Şekil 4.2'de verildi.



Şekil 4.1 Plastikleştiricilerin kimyasal yapıları [216]

Hazırlanan PVC-membran elektrotların demir(III) iyonuna karşı potansiyel cevapları 0,10 M Na_2NO_3 içeren ve pH değerleri 5,0 olan $1{,}0\times10^{-1}$ M-$1{,}0\times10^{-6}$ M konsantrasyon aralığındaki çözeltilerde test edildi. Farklı plastikleştirici türleriyle hazırlanan demir(III)-seçici elektrotların kalibrasyon sonuçları Şekil 4.2'de ve Çizelge 4.1'de verildi.



Şekil 4.2 Plastikleştirici türünün Fe(III)-seçici elektrotun potansiyometrik cevabına etkisi

Dört farklı türdeki plastikleştirici ile hazırlanan membran elektrotların kalibrasyon eğrileri incelendiğinde lineer konsantrasyon aralığı en geniş olan elektrotun membran kokteylinde plastikleştirici olarak dioktil sebakat (DOS) kullanıldığı görüldü. Bu nedenle daha ileri optimizasyon çalışmaları için DOS plastikleştirici ile deneylere devam edildi. Çizelge 4.1'de farklı türde plastikleştiricilerle hazırlanmış demir (III)-seçici elektrotların performans özellikleri gösterildi.

Çizelge 4.1 Plastikleştirici türünün Fe(III)-seçici elektrotun cevabına etkisi

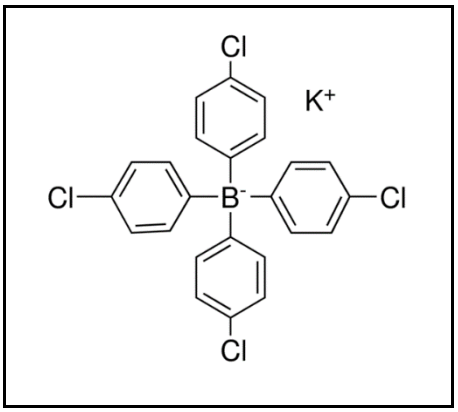
No	Plastikleştirici	Lineer Konsantrasyon Aralığı (M)	Tayin sınırı (M)	Eğim (mV/decade)
1	DOS	$1{,}0\times10^{-1} - 5{,}0\times10^{-7}$	$4{,}5\times10^{-7}$	56,1
2	DBP	$1{,}0\times10^{-3} - 1{,}0\times10^{-6}$	$1{,}0\times10^{-6}$	73,8
3	DOP	$1{,}0\times10^{-3} - 1{,}0\times10^{-6}$	$1{,}05\times10^{-6}$	45,5
4	NPOE	$1{,}0\times10^{-2} - 1{,}0\times10^{-6}$	$1{,}4\times10^{-6}$	69,9

4.1.2 İletkenlik Arttırıcı ve İyonoforun Demir(III)-Seçici Elektrotun Potansiyometrik Cevabına Etkisi

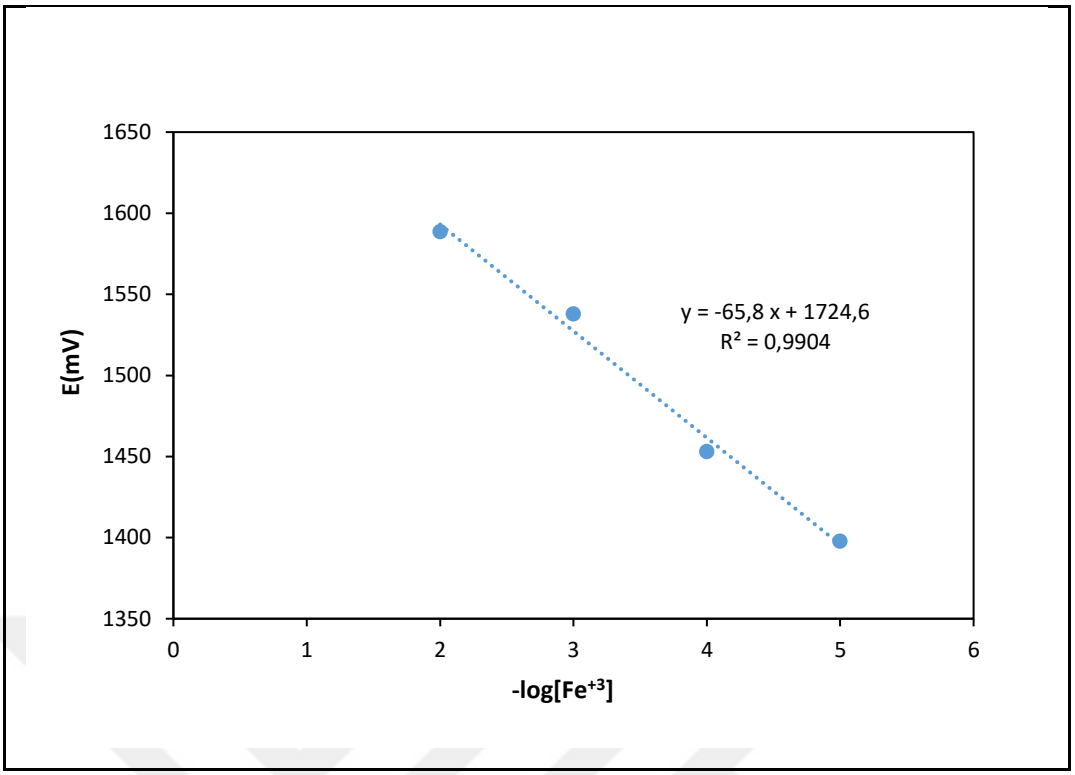
Plastikleştiricinin yanında iletkenlik arttırıcı maddeler de iyon seçici elektrotların potansiyometrik davranışını iyi hale getirir. Ohmik direnci azaltır ve membran elektrotların seçiciliğini ve hassaslığını arttırır. Daha önce yapılan çalışmalarda nötral taşıyıcı temelli iyon seçici elektrotlarda katyon ve anyon seçici elektrotlar için sırasıyla tetrafenilborat türevleri ve tetraalkilamonyum tuzları kullanılarak optimize edildiği ortaya koyulmuştur [219]. İletkenlik arttırıcı ve iyonofor oranının elektrotun potansiyometrik cevabına etkisi araştırıldı. Fe(III)-seçici elektrotun membran optimizasyonu çalışmasında elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2'de ve kullanılan iletkenlik arttırıcının molekül formülü Şekil 4.3'de gösterildi.

Çizelge 4.2 İletkenlik arttırıcı ve iyonofor oranının elektrotun potansiyometrik cevabına etkisi

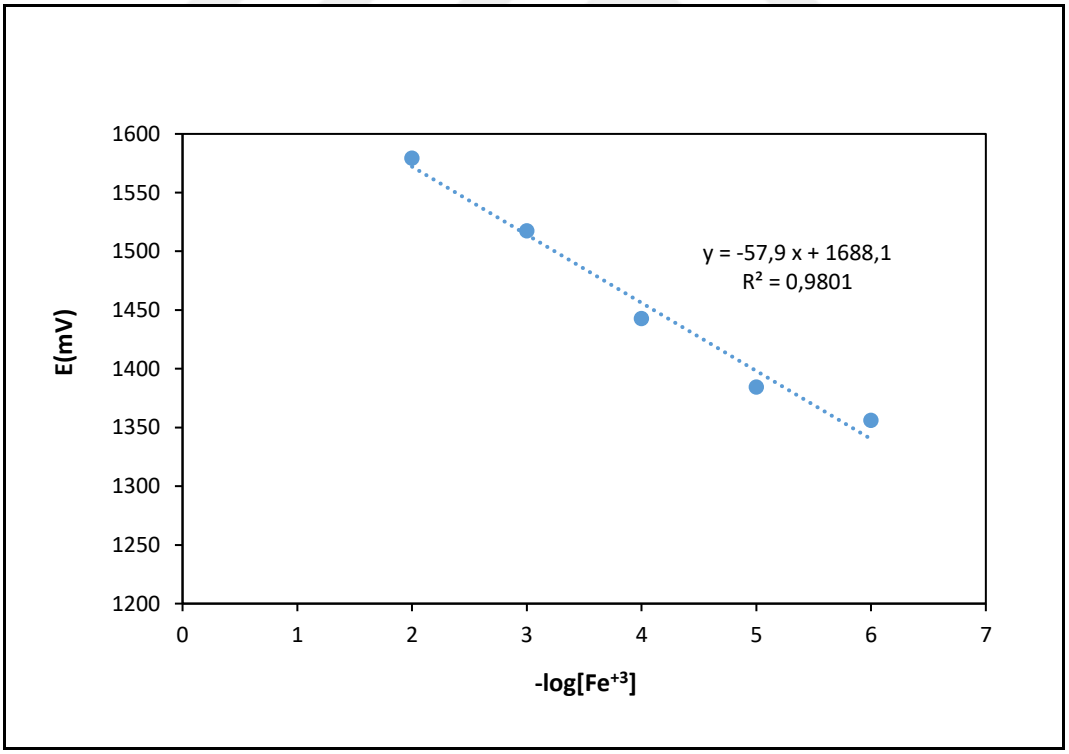
	Membran kompozisyonu (% a)			Lineer Konsantrasyon aralığı (M)	Tayin sınırı (M)	Eğim (mV/ decade)
No	**Plastikleştirici**	**KTcPB**	**İyonofor**			
1	63,5 (DOS)	0,5	4	$1,0\times10^{-1}$- $5,0\times10^{-7}$	$4,5\times10^{-7}$	56,1
2	64 (DOS)	0	4	$1,0\times10^{-2}$ - $1,0\times10^{-5}$	$0,9\times10^{-5}$	65,8
3	65,5 (DOS)	0,5	2	$1,0\times10^{-2}$ - $1,0\times10^{-6}$	$1,2\times10^{-6}$	57,9
4	62 (DOS)	1	5	$1,0\times10^{-3}$ - $1,0\times10^{-6}$	$4,1\times10^{-7}$	65,0



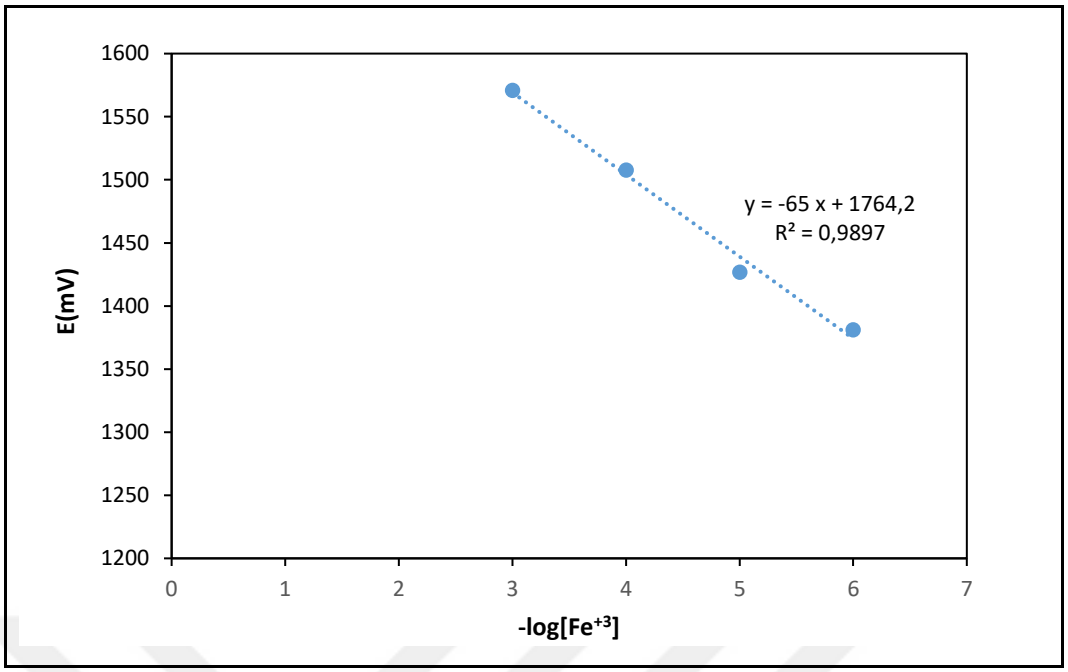
Şekil 4.3 Potasyum tetrakis(4-klorofenil)borat (KTcPB) [216]



Şekil 4.4 KTcPB: iyonofor oranı (0 mg:4,0 mg)



Şekil 4.5 KTcPB: iyonofor oranı (0,5 mg:2 mg)

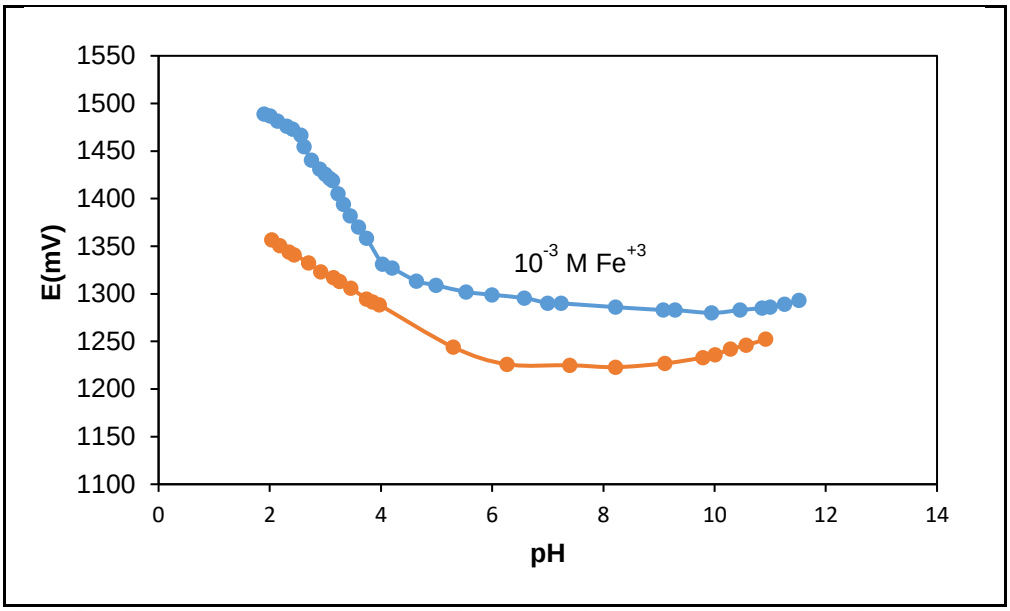


Şekil 4.6 KTcPB: iyonofor oranı (1,0 mg:5,0 mg)

Potasyum tetrakis(4-klorofenil)borat ve iyonofor oranları farklı olan membran elektrotların demir(III) çözeltilerinde kalibrasyon eğrileri Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da gösterildi. Lineer konsantrasyon aralığı en geniş olan ve tayin sınırı en düşük olan elektrotun membran içeriğinin % 4 iyonofor, % 0,5 KTcPB, % 63,5 DOS olduğu tespit edildi (Çizelge 4.2).

4.2 pH'ın Demir(III)-Seçici Elektrotun Potansiyometrik Cevabına Etkisi

Elektrotun pH çalışma aralığı pH 2-11 aralığında test edildi. 1×10^{-3} mol L^{-1} ve 1×10^{-5} mol L^{-1} konsantrasyonunda Fe(III) çözeltileri hazırlanarak pH'ları derişik HNO_3 ve NaOH çözeltileri ile ayarlandı. Elektrotun pH davranışı Şekil 4.7'de gösterildi. Elektrotun potansiyel cevabının pH 5-10 aralığında sabit kaldığı görüldü. Yüksek değerde pH'tan sapma görülmesinin sebebi, Fe^{+3}'ün $Fe(OH)_3$ ve $Fe(OH)_2$ gibi bazı hidroksillerinin oluşması ile demir(III) iyonlarının popülasyonunun azalması olabilir [48], [225]. Buna ek olarak, pH'ın 5'ten küçük olduğu değerlerde iyonoforun protonasyonu sonucu elektrot potansiyeli artmış olabilir. Bu durumda elektrotun yüksek derişimde hidrojen iyonlarına karşı cevap vermeye başladığı ifade edilebilir. Böylece daha sonraki deneylerde elektrotun çalışma pH aralığı 5-10 arasında seçilmiştir.

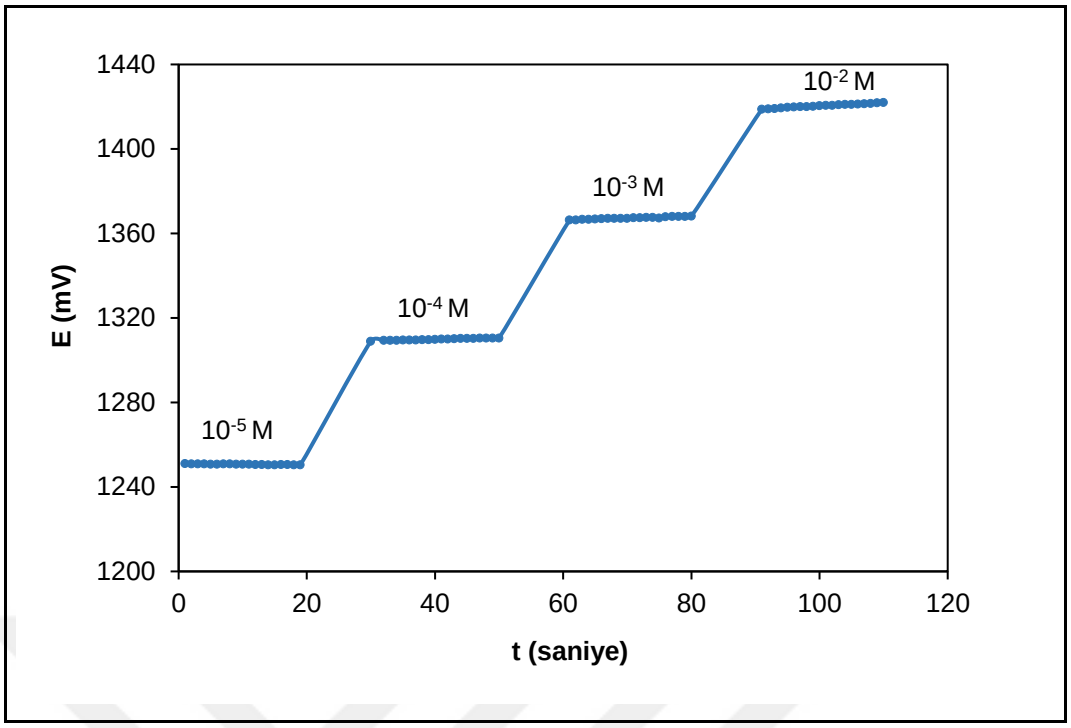


Şekil 4.7 1×10^{-3} M ve 1×10^{-5} M Fe(III) varlığında elektrotun potansiyel cevabına pH etkisi

4.3 Demir(III)-Seçici Elektrotun Cevap Zamanı ve Ömrü

İyon seçici elektrotun analitik uygulamaları açısından önemli olan diğer bir parametresi de cevap zamanıdır. Elektrotun dinamik cevap zamanı; elektrotun sırayla her biri arasında 10 kat konsantrasyon farkı olan bir seri demir çözeltisine daldırıldıktan sonra sabit potansiyel değerinin %95'ine gelmesi için gereken ortalama sürenin ölçülmesiyle belirlendi. Elektrotun ortalama statik cevap zamanının 10 saniyeden kısa olduğu belirlendi. 1×10^{-5}-1×10^{-2} M Fe(III) test çözeltilerinde elde edilen sonuçlar Şekil 4.8'de gösterilmiştir.

Demir(III)-seçici elektrotun ömrü her hafta belirli aralıklarla yapılan testler sonucunda belirlendi. Elektrotun potansiyometrik cevabında 2 ay boyunca değişiklik gözlenmedi. 2 ay sonunda elektrotun cevap eğrisinden sapmalar görüldü. Bunun sebebinin elektrotun membran bileşenlerinden bir kısmının test çözeltisine geçmiş olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.8 Demir(III)-seçici elektrotun dinamik cevap zamanı

4.4 Demir(III)-Seçici Elektrotun Tayin sınırı ve Çalışma Aralığı

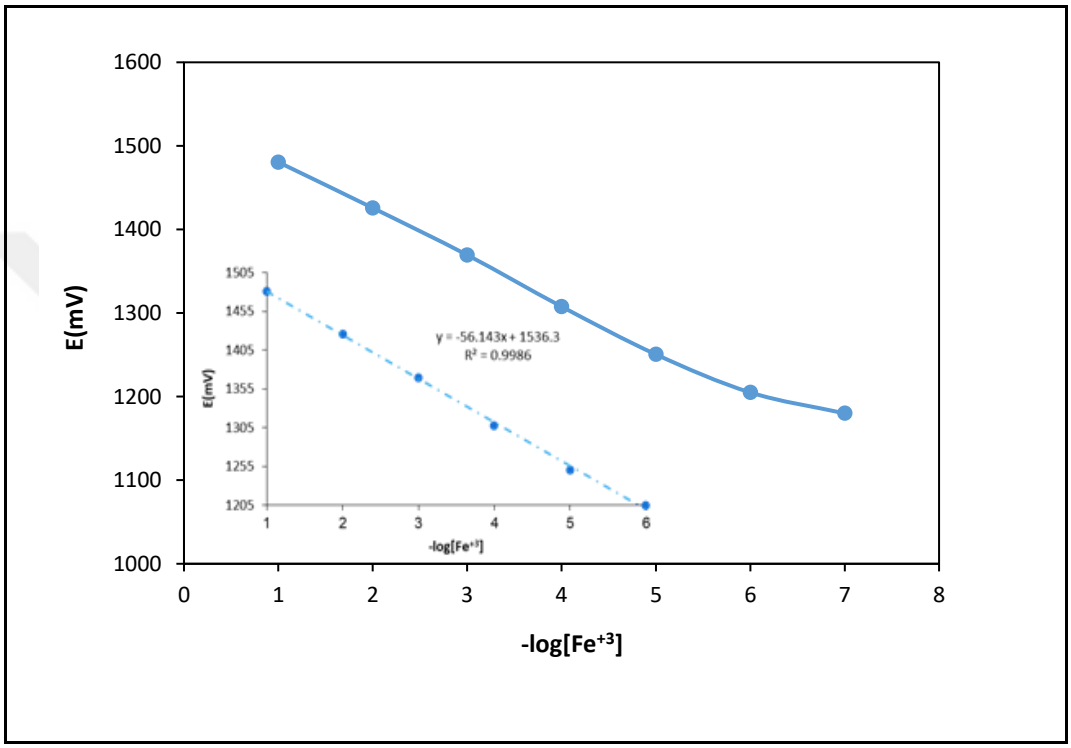
İyon seçici elektrot ile referans elektrot arasındaki potansiyel fark Nernst eşitliğine bağlı olarak iyon aktivitesinin logaritması ile doğru orantılıdır. Fe^{+3} seçici membran elektrotun kararlı haldeki potansiyel cevap değerleri farklı konsantrasyondaki standart Fe(III) çözeltilerinde sırayla ölçüldü. Tüm ölçümler sıfır akım altında ve 25 °C'de aşağıdaki elektrokimyasal hücre türüne göre yapıldı.

Mikro-boyutlu Ag/AgCl RE | Test çözeltisi | PVC membran | İletken madde | Cu tel.

Kalibrasyon çözeltileri ise pH değerleri 5,0 olacak şekilde derişik hidroklorik asit ve sodyum hidroksit çözeltileri kullanılarak hazırlandı. Çözelti ortamının iyonik şiddetini sabit tutmak için Fe(III) kalibrasyon çözeltilerine ortamdaki derişimi 0,1 M olacak şekilde sodyum nitrat çözeltisinden eklendi. Hazırlanan kalibrasyon çözeltileri, belirtilen elektrokimyasal hücrede test çözeltisi yerine koyularak hücrenin potansiyometrik cevapları okundu. Membran bileşiminde PVC:DOS:iyonofor:KTcPB oranı 32:63,5:4:0,5 olan membran elektrotun -logFe(III) konsantrasyonu değerlerine karşı test çözeltilerinde okunan potansiyel değerleri grafiği çizildi. Elde edilen kalibrasyon eğrisinden

yararlanarak Fe(III)-seçici elektrotun doğrusal çalışma aralığı, eğimi ve tayin sınırı hesaplandı. Elektrotun kalibrasyon grafiği Şekil 4.9'da gösterilmiştir.

Elektrot, $1{,}0\times10^{-1}$ -$1{,}0\times10^{-6}$ M Fe^{+3} standart çözeltisinde lineer konsantrasyon aralığında yapılan dört eş ölçüm sonucunda 56,14±0,22 mV/decade eğim ile süper Nernst davranışı göstermiştir. Elektrotun tayin sınırı, kalibrasyon eğrisinin iki ekstrapole olan bölgesinin kesişiminden hesaplanarak $4{,}5\times10^{-7}$ mol L^{-1} olarak bulundu.



Şekil 4.9 Tümüyle katı hal-kontak PVC membran Fe^{+3}-seçici elektrotun kalibrasyon eğrisi

4.5 Demir(III)-Seçici Elektrotun Tekrarlanabilirliği ve Tekrar Üretilebilirliği

Elektrotun tekrar üretilebilirliğinin araştırılması için aynı içeriğe sahip dört membran kokteyli hazırlandı (No 1) ve her bir membran kokteyli birer adet elektrotun iletken yüzeyine kaplandı. Elektrotların potansiyel cevapları 1.0×10^{-1}-1.0×10^{-6} M Fe(III) çözeltilerinde birer kez okunarak test edildi.

Aynı şekilde elektrotun tekrarlanabilirliğini belirlemek için aynı elektrot ile 1.0×10^{-1}-1.0×10^{-6} M Fe(III) çözeltilerinde ardarda dört eş ölçüm yapıldıktan sonra kalibrasyon grafiği çizilerek standart sapma ve varyasyon katsayısı değerleri hesaplandı. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3'de verilmiştir. Elektrotun tekrarlanabilirliği ve tekrar üretilebilirliği

ile ilgili elde edilen sonuçlarda varyasyon katsayısının % 5'ten daha küçük olması tümüyle katı hal kontak elektrotun tekrarlanabilirliği ve tekrar üretilebilirliğinin yüksek olduğunu göstermektedir.

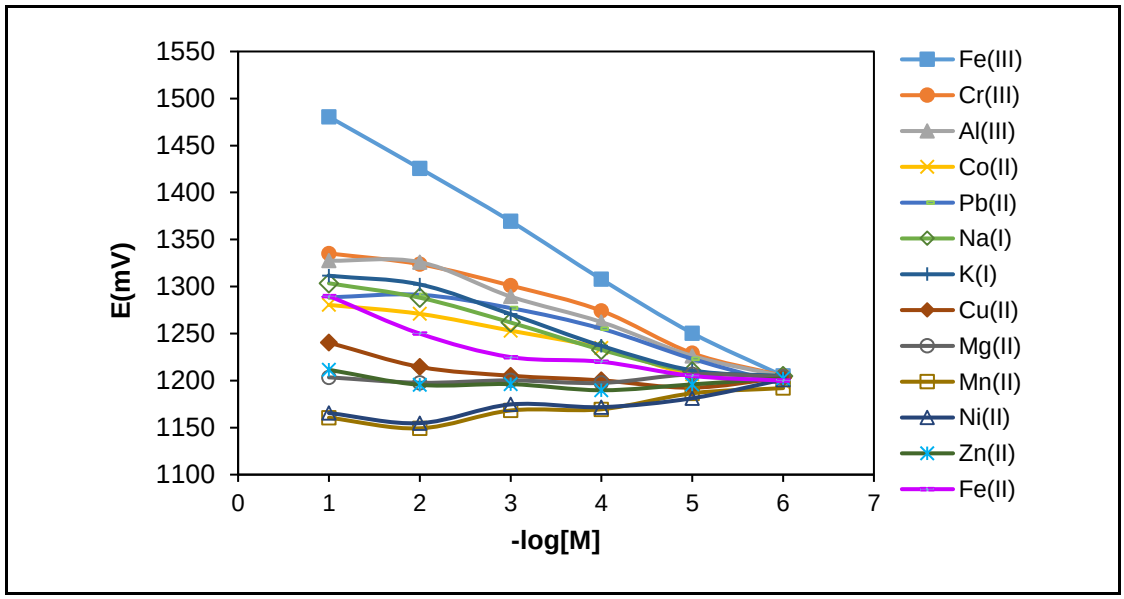
Çizelge 4.3 Fe(III)-seçici elektrotun tekrarlanabilirliği ve tekrar üretilebilirliği

	Nernst eğimi (mV/decade)	Ortalama (mV/decade)	SD[a] (mV)	CV[b] (%)
Tekrar üretilebilirlik	52,63; 55,29; 56,14; 56,14	55,05	1,66	3,02
Tekrarlanabilirlik	55,91; 56,14; 56,20; 56,31	56,14	0,22	0,40

[a] SD, standart sapma; [b] CV, varyasyon katsayısı.

4.6 Demir(III)-Seçici Elektrotun Seçiciliği

Elektrot $1{,}0\times10^{-2}$ M Fe(III) çözeltisinde doyurulduktan sonra $1{,}0\times10^{-6}$ -$1{,}0\times10^{-1}$ mol L^{-1} Fe(III) çözeltisinde elektrotun diğer katyonlara karşı potansiyel cevap değerleri belirlendi ve Şekil 4.10'da verildi. İyonoforun test edilen katyonlarla zayıf etkileşimi sonucunda demir(III) iyonu hariç elektrotun diğer katyonlara karşı iyi cevap vermediği görüldü. Sonuç olarak morin-Fe^{+2} kompleksi demir(III)-seçici elektrotun yapılmasında iyonofor olarak kullanıldı.



Şekil 4.10 Tümüyle katı hal kontak PVC membran Fe^{+3}-seçici elektrotun bazı katyonlara karşı potansiyel cevabı

İyon seçici elektrotun girişim yapan iyonlar varlığında belli bir iyona karşı gösterdiği seçicilik davranışı, iyon seçici elektrotların en önemli karakteristik özelliğidir. Hazırlanan elektrotun seçicilik katsayıları ayrı çözelti metotu kullanılarak ağır metal ve geçiş metalleri ile test edildi (SSM) [225]. Çözeltilerden biri ana iyonu (i) (aktivitesi, a_i) ve diğer çözelti de girişim yapan iyonu (j) (aktivitesi, a_j) içermektedir. E_1, E_2 ve z_i, z_j sırasıyla i ve j iyonlarının ölçülen potansiyelleri ve yükleridir; S ise elektrotun cevap eğimidir. $\log K_{ij}^{Pot}$ değerleri (4.1) denklemine göre hesaplandı.

$$\log K_{i,j}^{Pot} = \frac{E_2 - E_1}{S} + \left(1 - \frac{z_i}{z_j}\right) \log a_i \qquad (4.1)$$

Bu çalışmada, çeşitli tek, iki ve üç değerlikli katyonların girişim yapıp yapmadığı araştırıldı. Na^+, K^+, Fe^{+2}, Cu^{+2}, Zn^{+2}, Mn^{+2} Mg^{+2}, Ni^{+2}, Pb^{+2}, Co^{+2}, Cr^{+3}, Al^{+3} iyonlarının demir(III)-seçici elektrotun potansiyometrik cevabına etkisi araştırıldı ve sonuçlar Çizelge 4.4'de verildi.

Çizelge 4.4 Çeşitli iyonlara (j) karşı elektrotun seçicilik katsayıları

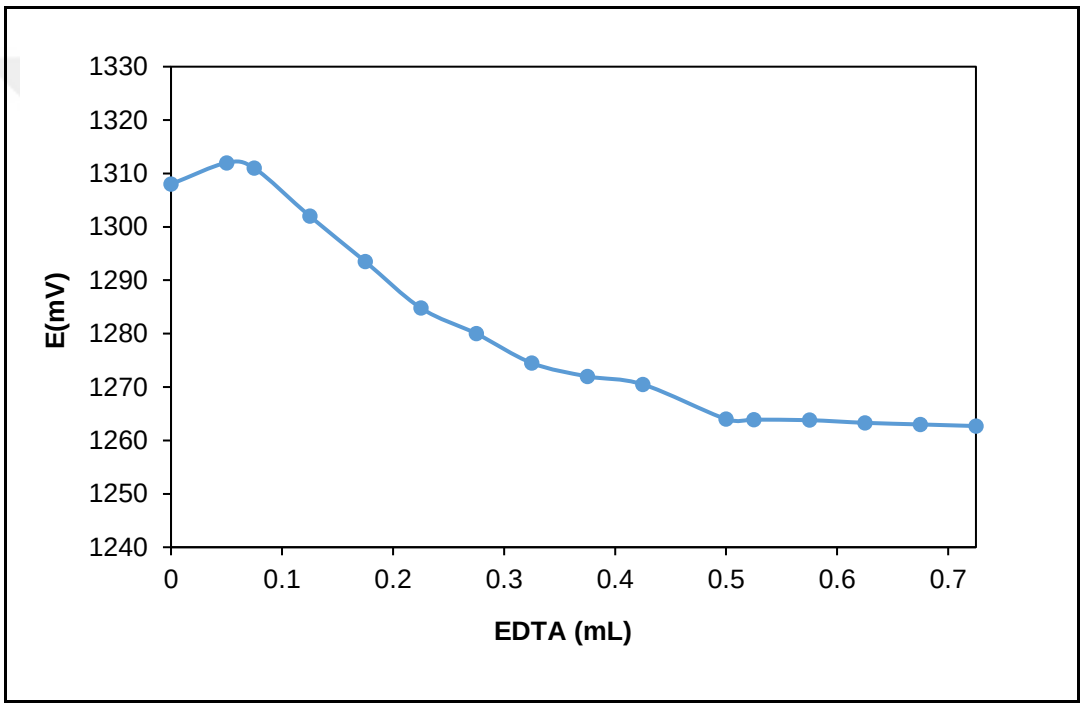
Girişim yapan iyon (j)	$\log K_{Fe^{+3},j}^{Pot}$
Cr^{+3}	-3,34
Al^{+3}	-2,71
Co^{+2}	-4,38
Pb^{+2}	-3,60
Cu^{+2}	-5,49
Mg^{+2}	-5,00
Mn^{+2}	-5,50
Ni^{+2}	-5,50
Zn^{+2}	-5,66
Na^+	-3,74
K^+	-2,54
Fe^{+2}	-4,32

Seçicilik katsayıları girişim yapan iyonların (J) ana iyon (I) ile karşılaştırıldığında elektrot tarafından tercih edilmesinin bir ölçüsüdür. İdeal olarak seçici olan membranların tüm $K_{i,j}^{Pot}$ değerleri sıfıra eşit olmalıdır. Seçicilik katsayısının 1'den küçük olması elektrotun ölçülen iyon I'ya karşı seçici olduğunu göstermektedir [226].

4.7 Demir(III)-Seçici Elektrotun Analitik Uygulamaları

4.7.1 Demir(III)-Seçici Elektrotun EDTA ile Potansiyometrik Titrasyonu

Demir(III)-seçici elektrot 50 mL $1{,}0\times10^{-4}$ M Fe^{+3} çözeltisi ile standart $1{,}0\times10^{-2}$ EDTA titrasyonunda indikatör elektrot olarak kullanıldı. Titrasyon eğrisi Şekil 4.11'de gösterildi. Şekil 4.11'den de görüldüğü gibi, EDTA'nın metal iyonlarıyla kompleks yapma özelliğinden dolayı çözeltiye EDTA eklendikçe serbest demir(III) iyon konsantrasyonu azalır ve potansiyel değerleri düşer. EDTA-Fe^{3+} kompleksinin 1:1 sitokiyometrik oranı olduğundan eğrinin bitiş noktasından sonra elektrotun potansiyel cevabı sabit kalmıştır. Sonuç olarak, çözeltideki demir(III)-seçici elektrot ile demir(III) çözeltisinin EDTA ile titrasyonunda indikatör olarak başarılı bir şekilde kullanıldı.



Şekil 4.11 50 mL demir(III) (1×10^{-4} mol L^{-1}) ile EDTA (1×10^{-2} mol L^{-1}) potansiyometrik titrasyonu

4.7.2 Asit Maden Drenaj Örneğinde Demir(III) İçeriğinin Belirlenmesi

10 mL asit maden drenaj örneği Brubaker Run (Pensilvanya, ABD)'den alındı. İlk adımda örneğin fizikokimyasal özellikleri belirlendi (Çizelge 4.5). Daha sonra demir(III) elektrot kullanılarak demir(III) ölçümü yapıldı. Demir(III)-seçici elektrot kullanılarak yapılan potansiyometrik kalibrasyon eğrisinden örneğin demir(III) içeriği belirlendi. Bu işlem elektrotun tekrarlanabilirliğini ölçmek için üç kez tekrarlandı. Böylece geliştirilen

demir(III)-seçici elektrot gerçek örnekte doğrulandı. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.6'da verildi.

Çizelge 4.5 Brubaker Run'dan alınan asit maden drenaj örneğinin yerinde ölçülen fizikokimyasal özellikleri

WGS84 Koordinatları							
Enlem	**Boylam**	**T (^oC)**	**C (mS/cm)**	**DO%**	**DO (mg/L)**	**pH**	**ORP (mV)**
40,617110N	78,476344W	11,36	2,072	10,5	1,14	3,30	361,3

Çizelge 4.6 Geliştirilen elektrotla farklı örnek matrikslerindeki demir(III) içeriğinin tayini

Örnek	**Demir(III) konsantrasyonu (M)**	
	Potansiyometrik metot[a]	ICP-OES[a]
Toprak (1)	$(2,03\pm0,11)\times10^{-5}$	$(1,98\pm0,1)\times10^{-5}$
Toprak (2)	$(6,23\pm0,11)\times10^{-5}$	$(7,06\pm0,1)\times10^{-5}$
Asit maden drenajı	$(2,14\pm0,07)\times10^{-4}$	$(1,98\pm0,1)\times10^{-4}$

[a] Ortalama değer±standart sapma (üç ölçüm).

4.7.3 Toprak Örneğinde Demir(III) İçeriğinin Belirlenmesi

Toprak örnekleri inkübe edilerek bir behere aktarıldı ve üzerine 15 mL deiyonize su eklendi. Daha sonra, demir(III) iyonlarının çözeltiye geçmesi için bir gece bekletildi ve Whatman filtre kağıdı ile filtre edildi. Hazırlanan toprak çözeltisinin pH'ı pH metre yardımıyla 4,6 olarak ölçüldü. Daha önce açıklandığı şekilde potansiyometrik kalibrasyondan yararlanarak demir(III) içeriği tayin edildi (Çizelge 4.6). Çizelge 4.6'da görüldüğü gibi geliştirilen potansiyometrik metotla referans olarak kullanılan metotta elde edilen sonuçlar birbiri ile uyumlu bulundu.

4.8 Membran Bileşiminin Demir(II)-Seçici Elektrotun Potansiyometrik Cevabına Etkisi

4.8.1 Plastikleştirici Türünün Demir(II)-Seçici Elektrotun Cevabına Etkisi

Plastikleştirici camsı geçiş sıcaklığı yüksek olan matriks polimerin elastikliğini ve iyonoforun mobilitesini arttırarak elektrotun tayin sınırını, seçiciliğini ve hassaslığını

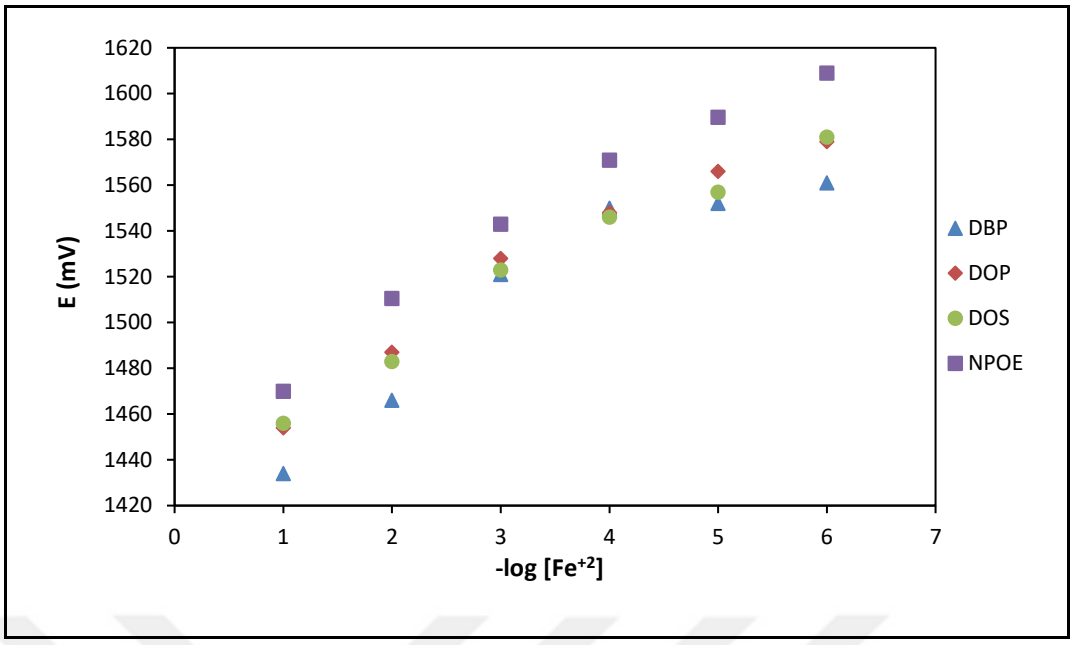
daha iyi hale getirir. Yeni bir elektrot tasarlarken; tek değerlikli iyonlar için polaritesi düşük plastikleştiriciler, iki değerlikli iyonlar için polar plastikleştiriciler seçilebilir. Pek çok plastikleştirici ile karşılaştırıldığında tek değerlikli ve iki değerlikli iyonlar için sırasıyla DOS ve o-NPOE plastikleştiricilerinin en uygun olduğu gözlenmiştir. Bu çalışmada, plastikleştiricinin siyanometil N-metil-N-fenil ditiyokarbamat iyonoforu temelli Fe(II)-seçici elektrotun davranışına etkisini test etmek için 2-nitrofenil oktil eter (NPOE), dibütil ftalat (DBP), dioktil sebakat (DOS), dioktil ftalat (DOP) plastikleştiricileri kullanıldı.

Hazırlanan PVC-membran elektrotların demir(II) iyonuna karşı cevabı 1 M $Fe_2SO_4.6H_2O$ stok çözeltisinden pH' ları 3,0 ve Na_2NO_3 derişimi 0,10 M olacak şekilde hazırlanan ve derişimleri $1{,}0\times10^{-1}$ M-$1{,}0\times10^{-6}$ M arasında değişen bir seri çözelti ile test edildi. Farklı plastikleştiricilerle hazırlanan demir (II)-seçici elektrotların potansiyel cevabına ait sonuçlar Şekil 4.12'de gösterildi.

Dört farklı plastikleştirici ile hazırlanan membran elektrotların kalibrasyon eğrileri incelendiğinde lineer konsantrasyon aralığı en geniş olan ve Nernst eğimine sahip olan elektrotun membran kokteylinde plastikleştirici olarak 2-nitrofenil oktil eter kullanıldığı durum (No 4) olduğu görüldü. Bu nedenle daha ileri optimizasyon çalışmaları için NPOE plastikleştirici ile deneylere devam edildi. Çizelge 4.7'de farklı plastikleştiricilerle hazırlanmış demir(II)-seçici elektrotların performans özellikleri gösterildi.

Çizelge 4.7 Fe(III)-seçici elektrotun cevabına plastikleştirici türünün etkisi

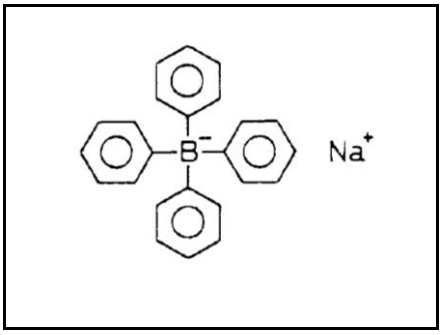
No	Plastikleştirici türü	Lineer Konsantrasyon Aralığı (M)	Tayin sınırı (M)	Eğim (mV/decade)
1	DOS	$1{,}0\times10^{-1} - 1{,}0\times10^{-4}$	$5{,}3\times10^{-5}$	31,00
2	DBP	$1{,}0\times10^{-3} - 1{,}0\times10^{-6}$	$1{,}1\times10^{-6}$	40,30
3	DOP	$1{,}0\times10^{-2} - 1{,}0\times10^{-5}$	$3{,}8\times10^{-6}$	32,30
4	NPOE	$1{,}0\times10^{-1} - 1{,}0\times10^{-5}$	$3{,}9\times10^{-6}$	29,99



Şekil 4.12 Plastikleştirici türünün Fe(II)-seçici elektrotun potansiyometrik cevabına etkisi

4.8.2 İletkenlik Arttırıcı ve İyonofor Oranının Demir(II)-Seçici Elektrotun Potansiyometrik Cevabına Etkisi

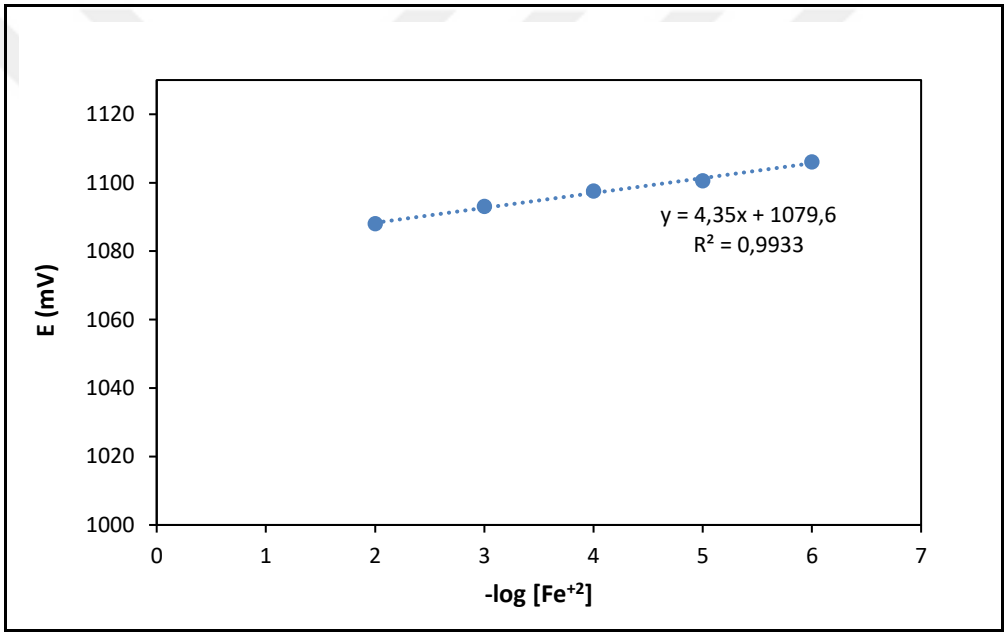
Plastikleştiricinin yanında iletkenlik arttırıcı maddeler de iyon seçici elektrotların potansiyometrik davranışını iyileştirir. Ohmik direnci azaltır ve membran elektrotların seçiciliğini ve hassaslığını arttırır. Daha önce yapılan çalışmalarda nötral taşıyıcı temelli iyon seçici elektrotlarda katyon ve anyon seçici elektrotlar için sırasıyla tetrafenilborat türevleri ve tetraalkylamonyum tuzları kullanılarak optimize edilebildiği ortaya koyulmuştur [219]. İletkenlik arttırıcı ve iyonofor oranının elektrotun potansiyometrik cevabına etkisi de araştırıldı. Fe(II)-seçici elektrotun membran optimizasyonu çalışmasında elde edilen sonuçlar Çizelge 4.8'de ve kullanılan iletkenlik arttırıcı sodyum tetrafenil borat (NaTPB; $(C_6H_5)_4BNa$) molekül formülü Şekil 4.13'de gösterildi.



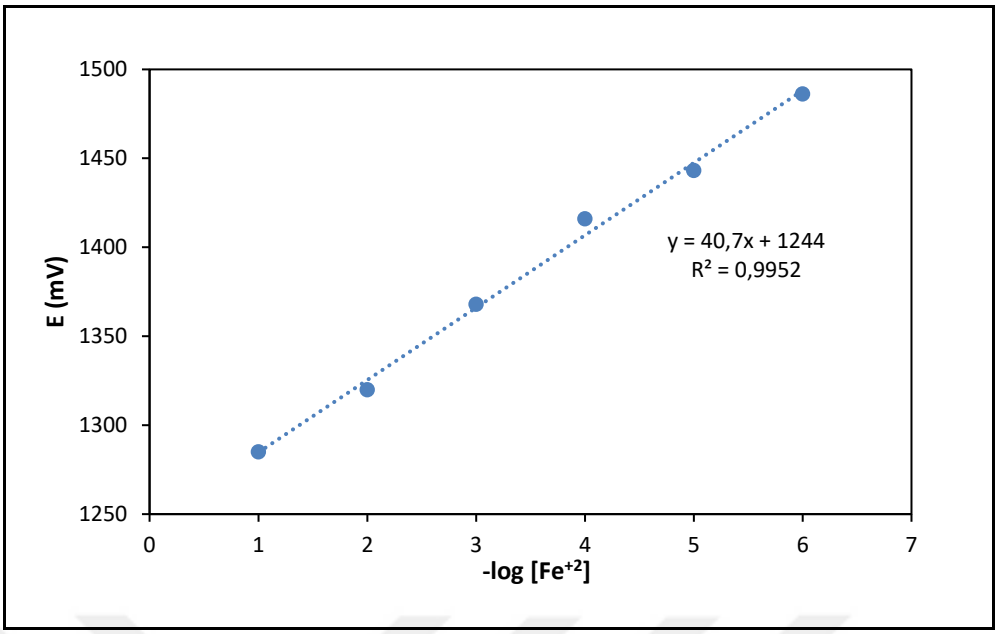
Şekil 4.13 Sodyum tetrafenil borat [227]

Çizelge 4.8 İletkenlik arttırıcı ve iyonofor oranının elektrotun potansiyometrik cevabına etkisi

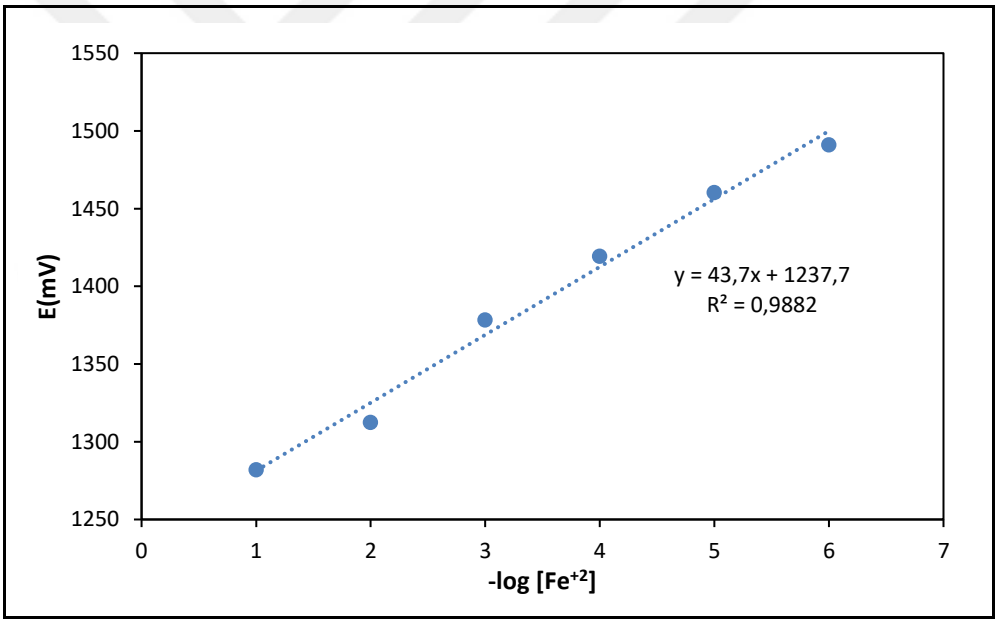
No	Membran kompozisyonu (% a)			Lineer konsantrasyon aralığı (M)	Tayin sınırı (M)	Eğim (mV/ decade)
	Plastikleştirici	NaTPB	İyonofor			
1	65,0 (NPOE)	0	4	-	-	4,4
2	66,8 (NPOE)	1,3	1,3	$1,0\times10^{-1}$ - $1,0\times10^{-6}$	$1,0\times10^{-6}$	40,7
3	64,7(NPOE)	1,1	2	$1,0\times10^{-1}$ - $1,0\times10^{-6}$	$1,0\times10^{-6}$	43,7
4	64,0 (NPOE)	2	4	$1,0\times10^{-1}$ - $1,0\times10^{-6}$	$1,0\times10^{-6}$	38,3



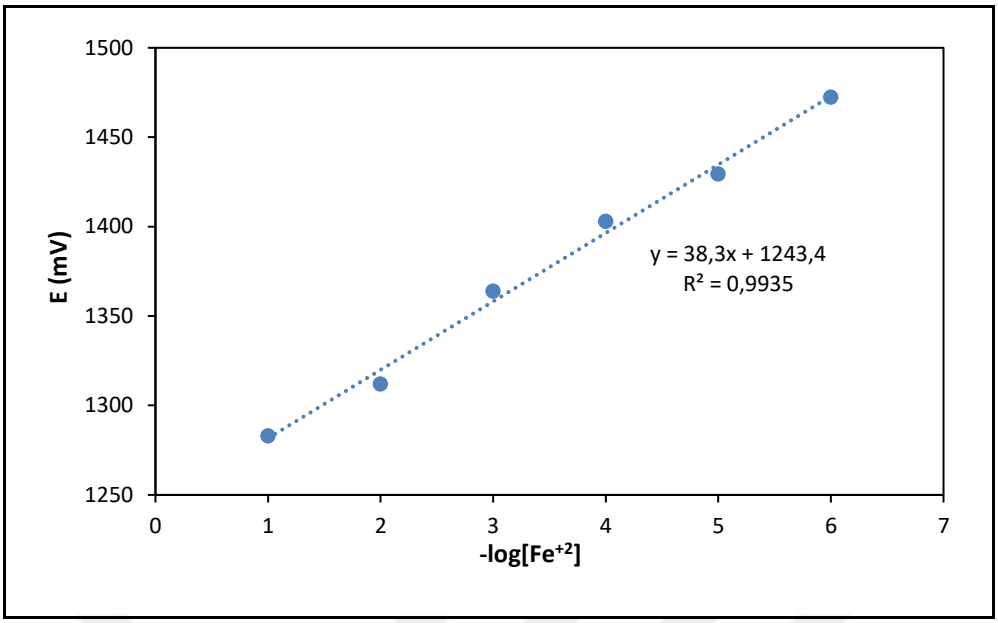
Şekil 4.14 NaTPB: iyonofor oranı (No 1)



Şekil 4.15 NaTPB: iyonofor oranı (No 2)



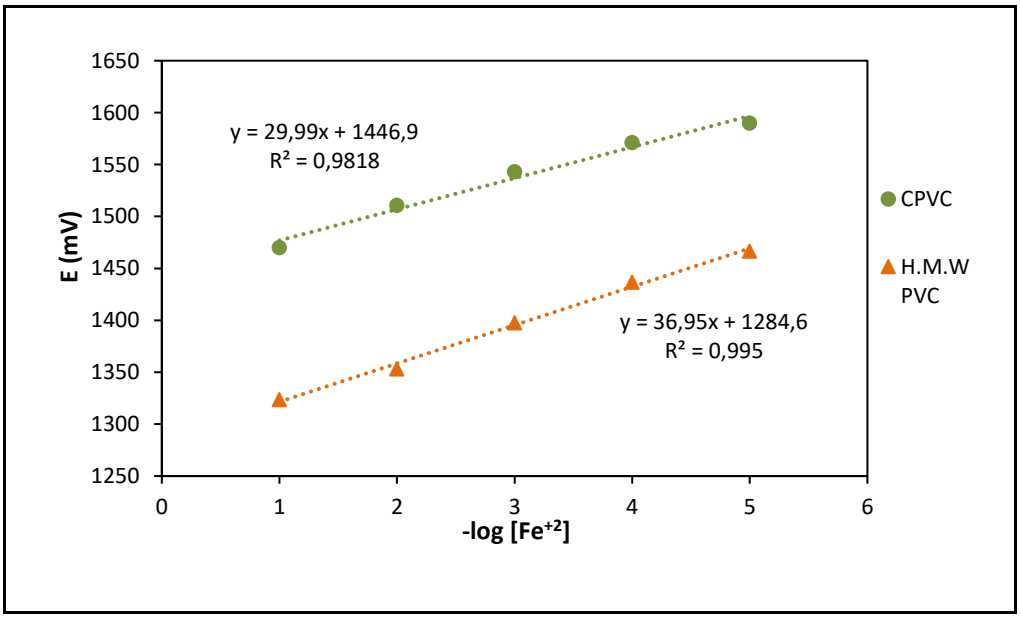
Şekil 4.16 NaTPB: iyonofor oranı (No 3)



Şekil 4.17 NaTPB: iyonofor oranı (No 4)

4.8.3 PVC Türünün Demir (II)-Seçici Elektrotun Potansiyometrik Cevabına Etkisi

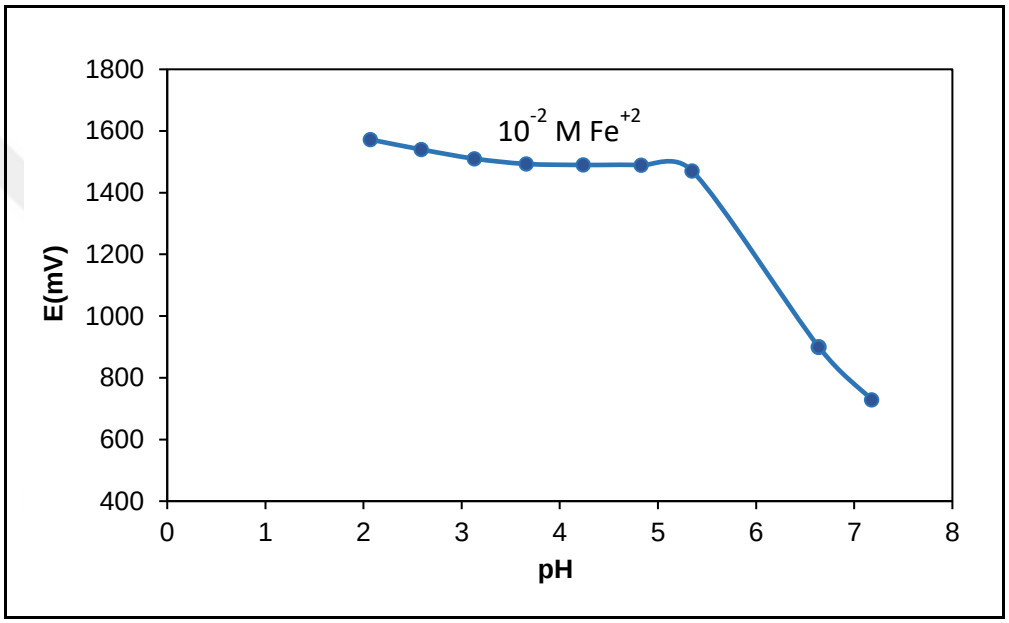
Demir(II)-seçici elektrotun membran bileşiminde yüksek molekül ağırlıklı PVC ve karboksilli PVC kullanılarak PVC türünün elektrotun potansiyel cevabına etkisi araştırıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.18'de gösterildi. Şekilde görüldüğü gibi karboksilli PVC ile hazırlanan membranla kaplanan demir(II)-seçici elektrot Nernst davranışı gösterdiğinden daha sonraki çalışmalarda membran kokteyli karboksilli PVC kullanılarak hazırlandı.



Şekil 4.18 Polivinil klorit türünün elektrotun potansiyometrik cevabına etkisi

4.9 pH'ın Demir (II)-Seçici Elektrotun Potansiyometrik Cevabına Etkisi

İyon seçici elektrotun performansına pH etkisi pH 2-8 aralığında 1×10^{-2} M Fe(II) çözeltisi kullanılarak araştırıldı. Çözeltilerin pH değerininin ayarlanmasında asidik çözeltiler için derişik nitrik asit ve bazik çözeltiler için piperazin-N,N'-bis(2-etansülfonik asit) kullanıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.19'da gösterildi. Şekil 4.19'dan da görüldüğü gibi potansiyel değerleri pH 3-5,5 aralığında sabit kaldı. Bu noktadan sonra kademeli olarak sapma görüldü. Böylece pH 3-5,5 aralığı geliştirilen demir(II)-seçici elektrot için uygun pH çalışma aralığı olarak belirlendi.



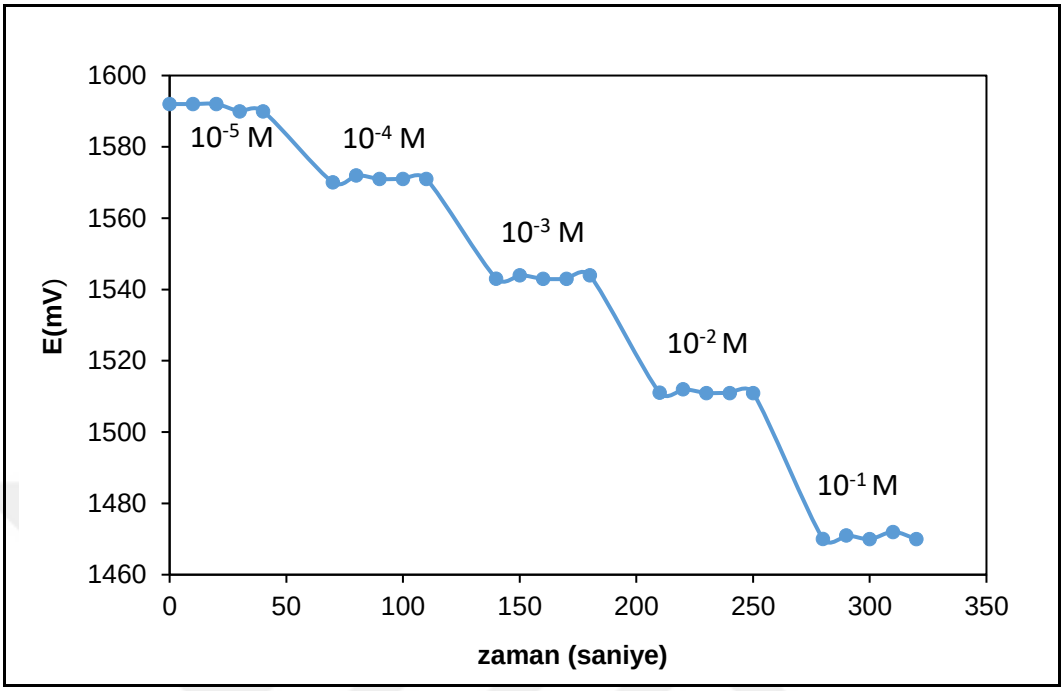
Şekil 4.19 pH'ın demir(II)-seçici elektrotun potansiyel cevabına etkisi

4.10 Demir (II)-Seçici Elektrotun Cevap Zamanı ve Ömrü

Elektrotun cevap zamanı IUPAC tarafından yapılan tanıma göre belirlendi. Fe(II)-seçici elektrotun cevap zamanı, aralarında 10 kat konsantrasyon farkı bulunan Fe(II) çözeltisinin elektrotun potansiyel cevabının dengeye gelene kadar geçen sürenin ölçülmesiyle belirlendi. Membran elektrotun cevap zamanı 30 saniyeden kısa olduğu görüldü ve sonuçlar Şekil 4.20'de gösterildi. Membranın performans özelliklerinin düşük konsantrasyondan yüksek konsantrasyona ya da bunun tam tersi yönde demişmediği gözlendi. Bu, elektrotun hızlı ve tersinir olarak cevap verdiğini göstermiştir.

Demir(II)-seçici elektrotun ömrü her hafta belirli aralıklarla yapılan testler sonucunda belirlendi. Elektrotun potansiyometrik cevabında 2 ay boyunca değişiklik gözlenmedi. 2

ay sonunda elektrotun cevap eğrisinden sapmalar görüldü. Bunun sebebinin elektrotun membran bileşenlerinden bir kısmının sulu faza geçmiş olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.20 Demir (II)-seçici elektrotun cevap zamanı

4.11 Demir(II)-Seçici Elektrotun Tayin sınırı ve Çalışma Aralığı

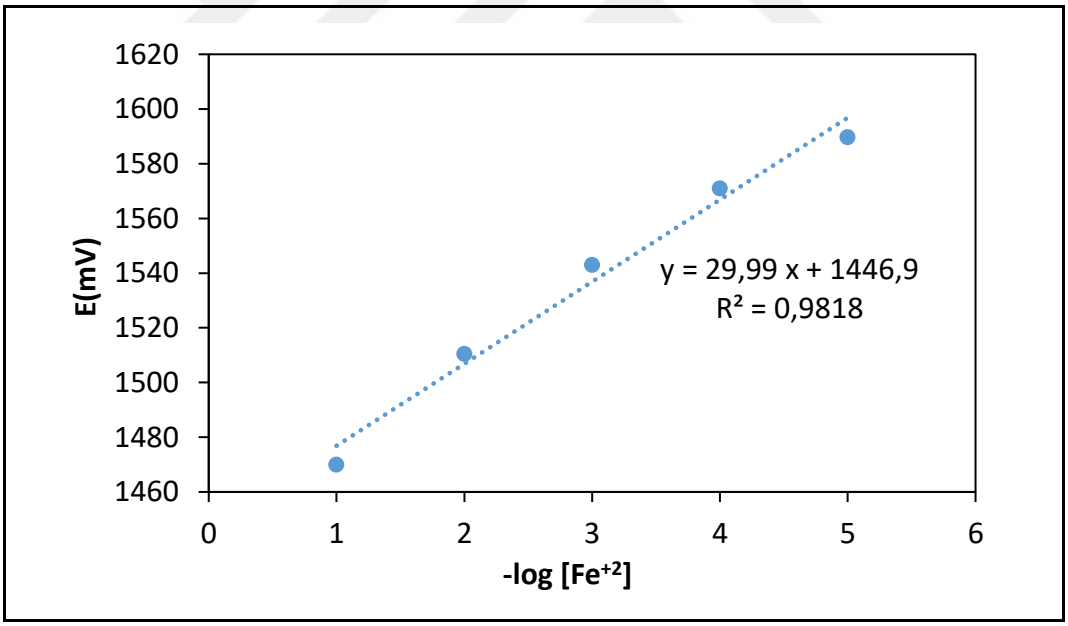
İyon seçici elektrot ile referans elektrot arasındaki potansiyel fark Nernst eşitliğine bağlı olarak iyon aktivitesinin logaritması ile doğru orantılıdır. Fe^{+2} seçici membran elektrotun kararlı haldeki potansiyel cevap değerleri farklı konsantrasyondaki standart Fe(II) çözeltilerinde sırasıyla ölçüldü. Tüm ölçümler sıfır akım altında ve 25 °C'de aşağıdaki elektrokimyasal hücre prensibine göre yapıldı.

Mikro-boyutlu Ag/AgCl RE | Test çözeltisi | PVC membran | katı-kontak malzeme | Cu tel.

Kalibrasyon çözeltileri ise pH'ları 3,0 olacak şekilde nitrik asit çözeltisi (0,1-1 M) kullanılarak hazırlandı. Çözelti ortamının iyonik şiddetini sabit tutmak için Fe(II) kalibrasyon çözeltilerine ortamdaki derişimi 0,1 M olacak şekilde sodyum nitrat çözeltisinden eklendi. Hazırlanan kalibrasyon çözeltileri, belirtilen elektrokimyasal hücrede test çözeltisi yerine koyularak hücrenin potansiyometrik cevapları okundu. 30:65:4:1 oranında karboksilli PVC:NPOE:iyonofor:NaTPB içeren membran bileşimine sahip demir(II)-seçici elektrot demir(II) iyonlarına karşı en iyi potansiyel davranışı

gösterdi. Elektrotun, test çözeltilerinde -logFe(II) konsantrasyonu değerlerine karşı okunan potansiyel değerleri grafiği çizilerek kalibrasyon eğrisi elde edildi. Bu eğriden yararlanarak Fe(II)-seçici elektrotun doğrusal çalışma aralığı, eğimi ve tayin sınırı hesaplandı. Elektrotun kalibrasyon grafiği Şekil 4.21'de gösterilmiştir.

İyon seçici elektrotun seçiciliği ve hassaslığı doğrudan elektrot yapımında kullanılan iyonoforun yapısına, kullanılan plastikleştiricinin özelliklerine ve membran bileşimine bağlıdır. Böylece Fe(II)-seçici elektrotun membran içeriğinin optimizasyon çalışmaları farklı membran kompozisyonu kullanılarak gerçekleştirildi. 2-siyanometil N-metil-N-fenil ditiyokarbamat iyonofor temelli tümüyle katı hal kontak elektrotun potansiyometrik kalibrasyon eğrisi Şekil 4.21'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi geliştirilen elektrot optimum deneysel koşullar altında $1{,}0\times10^{-1}$ – $1{,}0\times10^{-5}$ M konsantrasyon aralığında Fe(II) standart çözeltilerinde üç eş ölçüm sonucunda 0,9818 R^2 değeri ile 29,99 mV/decade Nernst eğimi sergilemiştir. Tayin sınırı, IUPAC tanımına göre kalibrasyon grafiğinin iki ekstrapole olan bölgesinin kesişiminden hesaplanarak 4×10^{-6} M olarak bulundu.



Şekil 4.21 Geliştirilen Fe(II)-seçici elektrotun Fe(II) iyonlarına karşı potansiyometrik cevap eğrisi

4.12 Demir(II)-Seçici Elektrotun Tekrarlanabilirliği ve Tekrar Üretilebilirliği

Geliştirilen elektrotun tekrarlanabilirlik çalışmalarında $1{,}0\times10^{-1}$-$1{,}0\times10^{-5}$ M Fe(II) konsantrasyon aralığında aynı elektrot üç kez kullanılırken, Fe(II) iyon konsantrasyonuna karşı üç eş elektrotun cevabı test edilerek elektrotun optimum deneysel koşullar altında

tekrar üretilebilirliği araştırıldı. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.9'da gösterildi. Varyasyon katsayısının %5'ten az olması Nernst eğiminin bir elektrottan diğerine çok değişmediğini göstermektedir. Nernst eğiminde meydana gelen değişimler elektrot membranındaki kalınlıkların farklı olmalarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

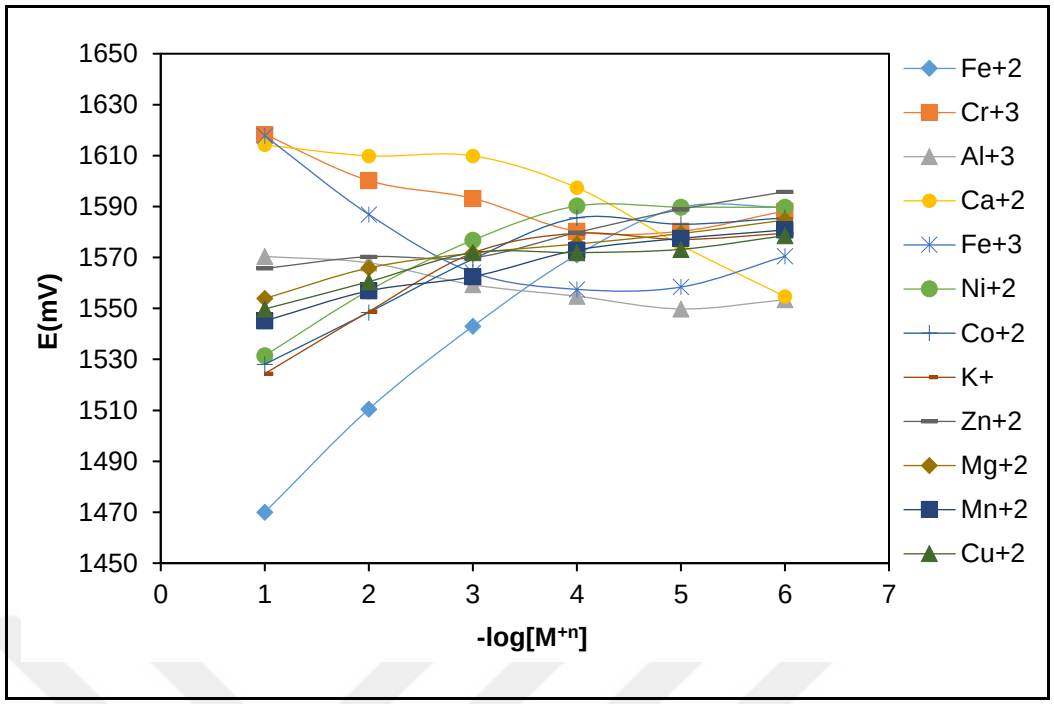
Çizelge 4.9 Fe(II)-seçici elektrotun tekrarlanabilirliği ve tekrar üretilebilirliği

	Nernst eğimi (mV/decade)	**Ortalama (mV/decade)**	**SD (mV)[a]**	**CV (%)[b]**
Tekrar üretilebilirlik	29,99; 29,20; 29,90	29,70	0,59	1,98
Tekrarlanabilirlik	30,10; 29,65; 30,22	29,99	0,25	0,82

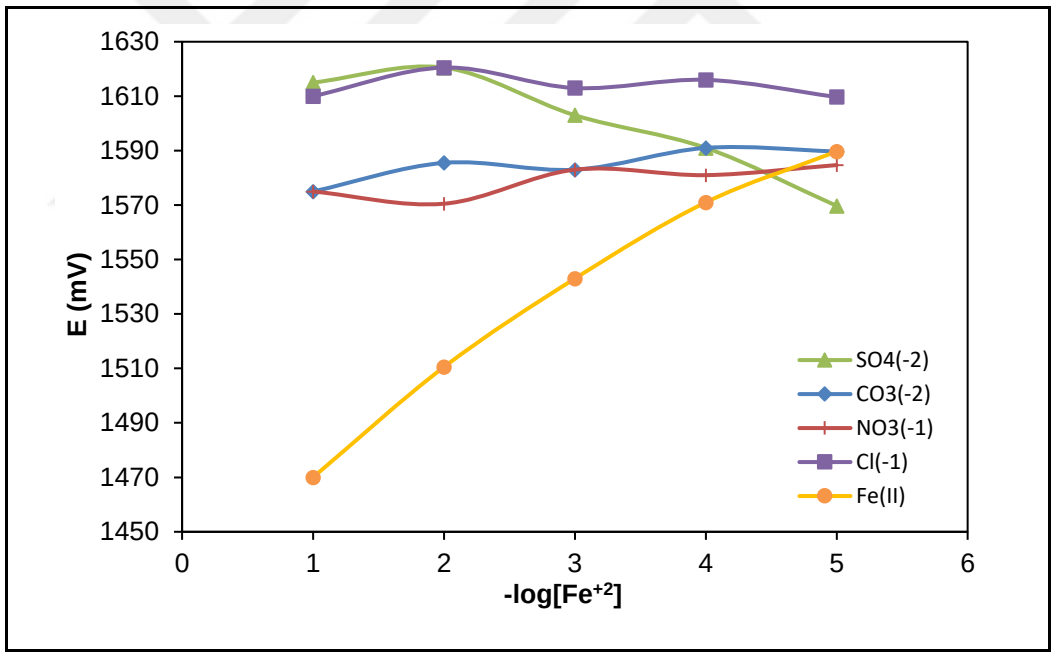
[a] SD, standart sapma; [b] CV, varyasyon katsayısı

4.13 Demir(II)-Seçici Elektrotun Seçiciliği

PVC membran temelli Fe(II)-seçici elektrot 1×10^{-2} M Fe(II) çözeltisinde 12 saat şartlandırıldıktan sonra 1×10^{-1} -1×10^{-6} M konsantrasyon aralığında farklı iyonlara karşı elektrotun potansiyel cevabı araştırıldı. Sonuçlar Şekil 4.22 ve Şekil 4.23'de verildi. Elde edilen sonuçlara göre 2-siyanometil N-metil-N-fenil ditiyokarbamat kullanılarak hazırlanan demir(II)-seçici elektrotun Fe(II) iyonu hariç diğer iyonlara karşı cevabının lineer kısmının eğiminin Nernst eşitliğine göre beklenen değerden daha düşük olduğu görüldü. Nitekim, tümüyle katı hal kontak Fe(II)-seçici elektrot hazırlanmasında çalışma boyunca iyonofor olarak 2-siyanometil N-metil-N-fenil ditiyokarbamat kullanıldı.



Şekil 4.22 Fe(II)-seçici elektrotun farklı katyonlara karşı potansiyel cevabı



Şekil 4.23 Fe(II)-seçici elektrotun farklı anyonlara karşı potansiyel cevabı

Seçicilik katsayısı girişim yapan iyonların elektrotun potansiyel cevabının davranışına etkisinin ölçüsü olarak tanımlanır. Bir iyon seçici elektrotun en önemli karakteristik özelliği seçiciliğidir. Çünkü bir elektrotun gerçek örneklerde kullanılıp kullanılmayacağını gösterir. IUPAC'da $K_{A,B}$ olarak gösterilen elektrotun seçicilik katsayıları karışık çözelti metotuna göre hesaplandı. Ana iyonu içeren saf çözeltinin potansiyeli E_A iken, ana iyon

ve girişim yapan iyonun birlikte bulunduğu karışık çözeltinin potansiyeli ise E_{A+B} şeklinde gösterilir. Potansiyometrik seçicilik katsayısı bu iki potansiyel değerin farkı kullanılarak, $\Delta E = E_{A+B} - E_A$, (4.2) eşitliğine göre hesaplandı.

$$K_{A,B} = a_A \left(e^{\Delta E\, zA\, F/(RT)} - 1\right)/(a_B)^{zA/zB} \qquad (4.2)$$

a_A ana iyonun aktivitesi, a_B ise girişim yapan iyonun aktivitesi iken; z_A, z_B sırasıyla A ve B iyonlarının yükleridir. Fe(II)-seçici elektrotun çeşitli bozucu iyonlara karşı seçiciliğinin değerlendirilmesi için sabit konsantrasyonda ($1{,}0\times10^{-3}$ M Fe^{+2}) ana iyon ve farklı konsantrasyonlarda (10^{-1}-10^{-5} M) bozucu iyon içeren çözeltiler hazırlandı. Fe(II)-seçici elektrotun potansiyometrik cevabı farklı katyonlara karşı test edildi. Seçicilik katsayısı ($K_{Fe(II),B}$), $a_A \left(e^{\Delta E\, zA\, F/(RT)} - 1\right)$'ye karşı $(a_B)^{zA/zB}$ grafiğinin eğiminden hesaplandı. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.10'da gösterilmiştir. Çizelge 4.10'daki sonuçlardan görüldüğü gibi geliştirilen Fe(II)-seçici elektrot diğer katyonların varlığında Fe(II)'ye karşı yüksek seçicilik göstermektedir. Fe(III) diğer iyonların arasında en yüksek seçicilik katsayısına (6×10^{-2}) sahipti. Bu da çözelti ortamında tolere edilebilecek en yüksek Fe(III) iyonu konsantrasyonunun 6×10^{-2} M olduğunu göstermektedir. Hesaplanan seçicilik katsayılarının 1'den küçük olması geliştirilen elektrotun Fe(II) iyonlarına karşı seçici olduğunu göstermiştir.

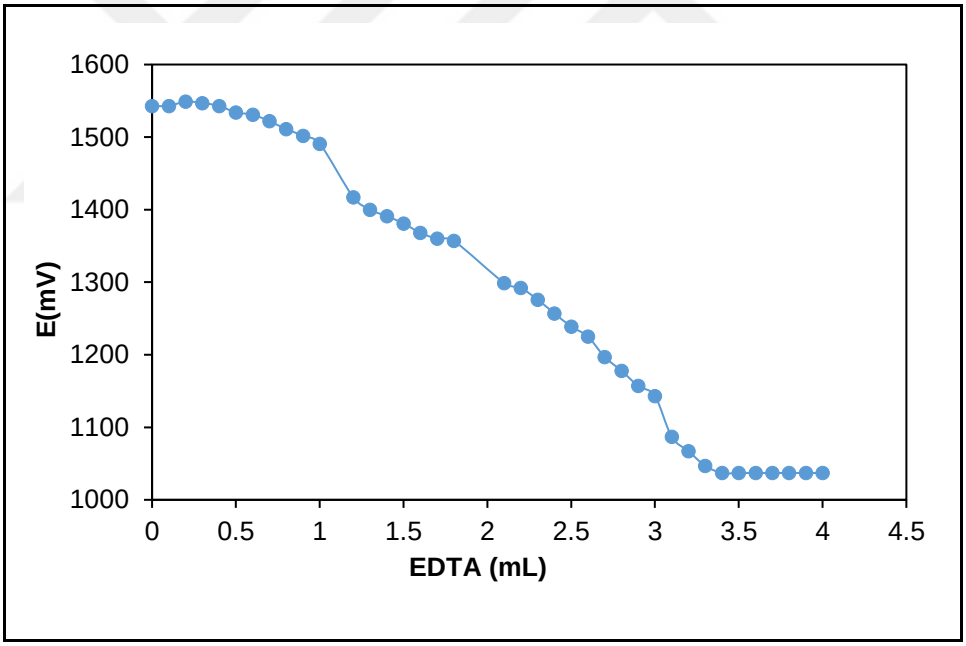
Çizelge 4.10 Demir(II)-seçici elektrota girişim yapan iyonların seçicilik katsayıları

İyonlar	**$K_{A,B}$**
Mn^{+2}	3×10^{-3}
Cu^{+2}	2×10^{-3}
Zn^{+2}	1×10^{-3}
Mg^{+2}	3×10^{-3}
Ca^{+2}	3×10^{-4}
Co^{+2}	1×10^{-5}
Ni^{+2}	1×10^{-4}
Al^{+3}	5×10^{-3}
Fe^{+3}	6×10^{-2}
Cr^{+3}	1×10^{-4}
K^{+}	3×10^{-3}

4.14 Demir(II)-Seçici Elektrotun Analitik Uygulamaları

4.14.1 Demir(II)-Seçici Elektrotun EDTA ile Potansiyometrik Titrasyonu

Demir(II)-seçici elektrot 30 mL $1{,}0\times10^{-4}$ M Fe^{+2} çözeltisi ile standart $1{,}0\times10^{-2}$ EDTA titrasyonunda pH 3'te indikatör elektrot olarak kullanıldı. Demir(II)-seçici elektrot ile elde edilen potansiyometrik titrasyon eğrisi Şekil 4.24'de gösterilmiştir. Şekil 4.24'de görüldüğü gibi, EDTA'nın kompleks yapma özelliğinden dolayı çözeltiye EDTA çözeltisi eklendikçe ortamdaki serbest demir(II) iyon konsantrasyonu azalmaktadır. Bunun sonucu olarak ölçülen potansiyel değerleri düşmektedir. EDTA-Fe^{+2} kompleksinin 1:1 sitokiyometrik oranı olduğundan titrasyon eğrisinin bitiş noktasından sonra ölçülen potansiyel cevap değeri sabit kalmıştır. Bu sonuçlar, demir(II) iyon konsantrasyonu tayininde geliştirilen demir(II)-seçici elektrotun indikatör elektrot olarak başarılı bir şekilde kullanılabileceğini göstermektedir.



Şekil 4.24 Fe(II)-seçici elektrotun potansiyometrik titrasyon eğrisi

4.14.2 Asit Maden Drenaj Örneğinde Demir(II) İçeriğinin Belirlenmesi

Çözünmüş oksijen (DO) Oakton DO 300 Serisi; sıcaklık, pH, ve indirgenme-yükseltgenme potansiyeli (ORP) Beckman U265 pH/Temp/mV metre; ve Oakton CON 400 serisi iletkenlik ölçümü için kullanıldı. Filtre edilen (0,45 µm) asit maden drenaj örneği 1 M HCl

bulunan şişe içerisinde (çözünmüş Fe(II) analizi için) ve +4^{o}C'de analizi yapılana kadar muhafaza edildi.

10 mL asit maden drenaj örneği Brubaker Run (Pensilvanya, ABD)'den alındı. Örneğin fizikokimyasal özellikleri belirlendi (Çizelge 4.5). Demir(II)-seçici elektrot kullanılarak yapılan potansiyometrik kalibrasyon sonucunda örneğin demir(II) içeriği belirlendi. Bu işlem elektrotun tekrarlanabilirliğini ölçmek için üç kez tekrarlandı. Böylece geliştirilen demir(II)-seçici elektrotun gerçek örnekte doğrulaması yapıldı. Sonuçlar Çizelge 4.11'de verilmiştir. Çözünmüş Fe(II) konsantrasyonu ferrozin metotu ve indüktif çiftleşmiş plazma optik spektrometre ile ölçüldü. Elde edilen sonuçların potansiyometrik yöntemle elde edilen sonuçlar ile uyumlu olduğu görüldü.

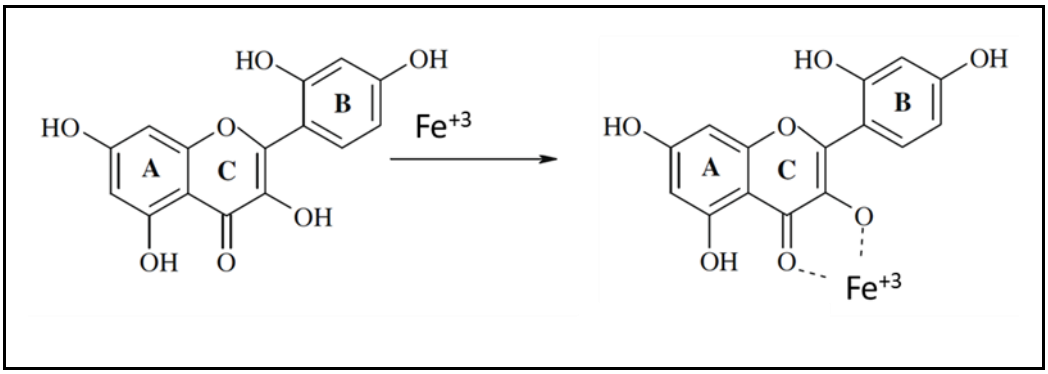
Çizelge 4.11 Geliştirilen demir(II)-seçici elektrotla farklı örnek matrikslerindeki demir(II) içeriğinin tayini

Örnek	Potansiyometrik metot[a] (M)	ICP-OES[a] (M)	Ferrozin[a] (M)
Asit maden drenajı	(2,28 ± 0,03) ×10^{-4}	(1,98 ± 0,02) ×10^{-4}	(1,96 ± 0,03) ×10^{-4}

[a] Ortalama değer±standart sapma (üç ölçüm)

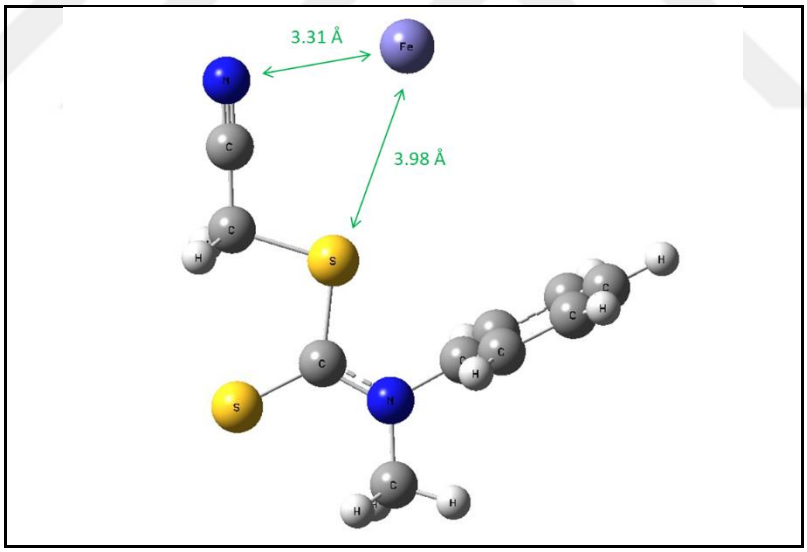
4.14.3 Kullanılan İyonoforlar ile Demir(II) ve Demir(III) Arasındaki Etkileşimler

Morinin metal katyonlarıyla şelat oluşturma özelliği bulunmaktadır. Moleküldeki 5OH ve 4CO, ve 3OH ve 4CO gruplarının yerleşiminden dolayı morin p, d, ve f-elektron metallerinin iyonlarıyla şelat kompleksleri oluştururlar. Ayrıca daha önce yapılan çalışmalarda da spektrofotometrik yöntemle demir(II) iyonlarının tayininde kullanılmıştır. Bu sebeple morin ile Fe(II) iyonları şelat oluşturularak yapılan potansiyometrik testler sonucunda elektrotun Fe(III) iyonlarına ilgisi olduğu görüldü.



Şekil 4.25 Morin ile Fe^{+3} arasında olabilecek etkileşim

Ditiyokarbamatlar, metal iyonlarıyla çeşitli yükseltgenme basamakları ile hibritleşmiş azot ve sülfür atomlarına sahip olduğundan dolayı güçlü şelatlar oluşturur. Azot, sülfür atomları ile metal iyonları arasında elektron paylaşma eğilimi olduğundan dolayı ditiyokarbamatların metal iyonlarına karşı ilgisi vardır [81], [82]. GaussView programı kullanılarak demir(II)'nin 2-Siyanometil N-metil-N-fenil ditiyokarbamat iyonoforuna bağlanma ihtimali olan bölgeler ve demir(II)'nin bu bölgelere olan uzaklıkları hesaplandı [228].



Şekil 4.26 2-Siyanometil N-metil-N-fenil ditiyokarbamat iyonoforu ile Fe^{+2} arasında olabilecek etkileşim

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER

Tarafımızdan geliştirilen demir(II) ve demir(III)-seçici elektrotlar klasik yöntemlerle hazırlanan elektrotlardan farklılık göstermektedir. Bu elektrotlar, membran kokteylinin katı-hal kontak (iletken) yapı yüzeyine yapıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Klasik yollarla hazırlanan polimer membran elektrotlarla aynı performansı gösteren bu yeni tip elektrotlar, iç referans çözelti ve iç referans elektrot bulundurmadığından minyatürize elektrot tasarımına da izin vermektedir. Aynı zamanda, bütünüyle katı-hal membran elektrotlar ucuz ve hazırlanması kolaydır. En önemli avantajı çok küçük miktardaki örneklerle çalışılabilmektedir. Ölçümlerde güç tüketimi çok düşüktür. Bu tez çalışmasında, 2-siyanometil N-Metil-N-fenil ditiyokarbamat ve morin-Fe^{+2} kompleksi temelli sırasıyla demir(II)-seçici ve demir(III)-seçici elektrotlar geliştirilmiştir. Bu elektrotların membran optimizasyon çalışmaları yapılarak durgun ortamda potansiyometrik performans özellikleri incelenmiş ve gerçek örneklerde uygulaması yapılmıştır. Ayrıca, örneklerin demir(II) ve demir(III) içeriği ferrozine metotu ve indüktif çiftleşmiş plazma optik spektrometresiyle (ICP-OES) de belirlenerek elektrotların doğrulaması başarılı bir şekilde yapılmıştır.

Analiz süresinin kısa olması, tekniğin hassas olması, sonuçların doğruluğu ve tekrarlanabilirliği geliştirilen yöntemin etkinliğine katkıda bulunmaktadır. Demir(II) ve demir(III) iyonlarını eşzamanlı olarak direkt tayin eden bir yöntem henüz dünyada bulunmamaktadır. Doktora sonrası çalışmalarımda geliştirilen bu demir(II) ve demir(III)-seçici elektrotların akış enjeksiyon analiz sistemine entegre edilerek gerçek örneklerdeki

demir(II) ve demir(III) iyonları eşzamanlı olarak yerinde ve zamınıda hızlı bir şekilde analizlerinin sağlanması öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

[1] Zhu, H. Peck, S.C. Bonnot, F. Van Der Donk, W.A. ve Klinman, J.P., (2015). "Oxygen-18 kinetic isotope effects of nonheme iron enzymes HEPD and MPnS support iron (III) superoxide as the hydrogen abstraction species", Journal of the American Chemical Society, 137: 10448-10451.

[2] Başoğlu, A. Tosun, G. Ocak, M. Alp, H. Yaylı, N. ve Ocak, U.m.h., (2015). "Simple time-saving method for iron determination based on fluorescence quenching of an azaflavanon-3-ol compound", Journal of agricultural and food chemistry, 63: 2654-2659.

[3] Honarmand Ebrahimi, K. Hagedoorn, P.L. ve Hagen, W.R., (2014). "Unity in the biochemistry of the iron-storage proteins ferritin and bacterioferritin", Chemical reviews, 115: 295-326.

[4] Troeppner, O. Lippert, R. Shubina, T.E. Zahl, A. Jux, N. ve Ivanović-Burmazović, I., (2014). "Reverse Spin-Crossover and High-Pressure Kinetics of the Heme Iron Center Relevant for the Operation of Heme Proteins under Deep-Sea Conditions", Angewandte Chemie International Edition, 53: 11452-11457.

[5] Tamura, T. Taniguchi, K. Suzuki, Y. Okubo, T. Takata, R. ve Konno, T., (2009). "Iron is an essential cause of fishy aftertaste formation in wine and seafood pairing", Journal of agricultural and food chemistry, 57: 8550-8556.

[6] Bruijnincx, P.C. van Koten, G. ve Gebbink, R.J.K., (2008). "Mononuclear non-heme iron enzymes with the 2-His-1-carboxylate facial triad: recent developments in enzymology and modeling studies", Chemical Society Reviews, 37: 2716-2744.

[7] Martin, J.H., (1990). "Glacial-interglacial CO2 change: The iron hypothesis", Paleoceanography, 5: 1-13.

[8] Boyd, P. ve Ellwood, M., (2010). "The biogeochemical cycle of iron in the ocean", Nat. Geosci., 3: 675-682.

[9] Longhurst, A.R. ve Harrison, W.G., (1989). "The biological pump: profiles of plankton production and consumption in the upper ocean", Progress in Oceanography, 22: 47-123.

[10] Antakli, S. Sarkis, N. ve Al-Check, A.M., (2011). "Determination of copper, iron, manganese, nickel and zinc in tea leaf consumed in Syria by flame atomic absorption spectrometry after microwave digestion", Asian Journal of Chemistry, 23: 3268.

[11] Grotti, M. Soggia, F. Ardini, F. ve Frache, R., (2009). "Determination of sub-nanomolar levels of iron in sea-water using reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry after Mg $(OH)_2$ coprecipitation", Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 24: 522-527.

[12] Zheng, L. Watson, D. Tettey, J. ve Clements, C., (2008). "The determination of iron as its EDTA complex in Helix aspera by hydrophilic interaction liquid chromatography coupled to Fourier transform electrospray ionisation mass spectrometry", Talanta, 76: 1165-1169.

[13] Hu, X. Pan, D. Lin, M. Han, H. ve Li, F., (2016). "Graphene oxide-assisted synthesis of bismuth nanosheets for catalytic stripping voltammetric determination of iron in coastal waters", Microchimica Acta, 183: 855-861.

[14] Caprara, S. Laglera, L.M. ve Monticelli, D., (2015). "Ultrasensitive and fast voltammetric determination of iron in seawater by atmospheric oxygen catalysis in 500 µL samples", Analytical chemistry, 87: 6357-6363.

[15] You, G.R. Park, G.J. Lee, S.A. Ryu, K.Y. ve Kim, C., (2015). "Chelate-type Schiff base acting as a colorimetric sensor for iron in aqueous solution", Sensors and Actuators B: Chemical, 215: 188-195.

[16] Goel, A. Umar, S. Nag, P. Sharma, A. Kumar, L. Hossain, Z. Gayen, J.R. ve Nazir, A., (2015). "A dual colorimetric-ratiometric fluorescent probe NAP-3 for selective detection and imaging of endogenous labile iron (III) pools in C. elegans", Chemical Communications, 51: 5001-5004.

[17] Liu, J.-M. Wang, X.-X. Jiao, L. Cui, M.-L. Lin, L.-P. Zhang, L.-H. ve Jiang, S.-L., (2013). "Ultra-sensitive non-aggregation colorimetric sensor for detection of iron based on the signal amplification effect of Fe^{3+} catalyzing H_2O_2 oxidize gold nanorods", Talanta, 116: 199-204.

[18] Singh, V. ve Mishra, A.K., (2016). "Green and cost-effective fluorescent carbon nanoparticles for the selective and sensitive detection of iron (III) ions in aqueous solution: mechanistic insights and cell line imaging studies", Sensors and Actuators B: Chemical, 227: 467-474.

[19] Qu, Z. Li, P. Zhang, X. ve Han, K., (2016). "A turn-on fluorescent chemodosimeter based on detelluration for detecting ferrous iron (Fe^{2+}) in living cells", Journal of Materials Chemistry B, 4: 887-892.

[20] Kumar, P. Kumar, V. ve Gupta, R., (2015). "Arene-based fluorescent probes for the selective detection of iron", RSC Advances, 5: 97874-97882.

[21] Yan, Z. Zhao, Q. Wen, M. Hu, L. Zhang, X. ve You, J., (2017). "A novel polydentate ligand chromophore for simultaneously colorimetric detection of trace Ag+ and Fe^{3+}", Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 186: 17-22.

[22] Yan, Z. Guang, S. Xu, H. ve Liu, X., (2011). "An effective real-time colorimeteric sensor for sensitive and selective detection of cysteine under physiological conditions", Analyst, 136: 1916-1921.

[23] Hu, L. Zhang, Y. Nie, L. Xie, C. ve Yan, Z., (2013). "Colorimetric detection of trace Hg^{2+} with near-infrared absorbing squaraine functionalized by dibenzo-18-crown-6 and its mechanism", Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 104: 87-91.

[24] Hu, L. Nie, L. Xu, G. Shi, H. Xu, X. Zhang, X. ve Yan, Z., (2014). "Spectral properties of 4-(4-hydroxy-1-naphthylazo) benzenesulfonic acid and its application for colorimetric determination of trace Fe^{3+}", RSC Advances, 4: 19370-19374.

[25] Zhang, C. Wang, M. Zhang, Y. Li, Z. ve Xu, S., (2018). "Dual colorimetric and fluorescent determination of iron(III) using a novel squaraine dye", Instrumentation Science & Technology, 46: 292-306.

[26] Wei, T.-B. Zhang, P. Shi, B.-B. Chen, P. Lin, Q. Liu, J. ve Zhang, Y. M., (2013). "A highly selective chemosensor for colorimetric detection of Fe^{3+} and fluorescence turn-on response of Zn^{2+}", Dyes and Pigments, 97: 297-302.

[27] Ghavami, R. Najafi, A. ve Hemmateenejad, B., (2008). "Chemometrics-assisted spectrophotometric methods for simultaneous determination and complexation study of Fe (III), Al (III) and V (V) with morin in micellar media", Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 70: 824-834.

[28] Liu, X. ve Millero, F.J., (2002). "The solubility of iron in seawater", Marine Chemistry, 77: 43-54.

[29] Gledhill, M. ve Buck, K.N., (2012). "The organic complexation of iron in the marine environment: a review", Frontiers in microbiology, 3: 69.

[30] Van Den Berg, C.M., (1986). "The determination of trace metals in sea-water using cathodic stripping voltammetry", Science of the Total Environment, 49: 89-99.

[31] Van den Berg, C.M. ve Huang, Z.Q., (1984). "Determination of iron in seawater using cathodic stripping voltammetry preceded by adsorptive collection with the hanging mercury drop electrode", Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry, 177: 269-280.

[32] Zareh, M.M. Ismail, I.F. ve Abd El-Aziz, M.H., (2010). "1-Pyrrolidine Dicarbodithioate Based Electrodes for Determination of Iron (III) in Lubrication Oil", Electroanalysis, 22: 1369-1375.

[33] Mashhadizadeh, M.H. Shoaei, I.S. ve Monadi, N., (2004). "A novel ion selective membrane potentiometric sensor for direct determination of Fe (III) in the presence of Fe (II)", Talanta, 64: 1048-1052.

[34] Bandi, K.R. Singh, A.K. ve Upadhyay, A., (2014). "Construction and performance characteristics of polymeric membrane electrode and coated graphite electrode for the selective determination of Fe^{3+} ion", Materials Science and Engineering: C, 36: 187-193.

[35] Scheers, N. Andlid, T. Alminger, M. ve Sandberg, A.S., (2010). "Determination of Fe^{2+} and Fe^{3+} in aqueous solutions containing food chelators by differential pulse anodic stripping voltammetry", Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis, 22: 1090-1096.

[36] Lu, M. ve Compton, R.G., (2013). "Voltammetric determination of iron (III) in water", Electroanalysis, 25: 1123-1129.

[37] Becuwe, M. Rouge, P. Gervais, C. Courty, M. Dassonville-Klimpt, A. Sonnet, P. ve Baudrin, E., (2012). "A new sensitive organic/inorganic hybrid material based on titanium oxide for the potentiometric detection of iron (III)", Journal of colloid and interface science, 388: 130-136.

[38] Zamani, H.A. Ganjali, M.R. Faridbod, F. ve Salavati-Niasari, M., (2012). "Heptadentate Schiff-base based PVC membrane sensor for Fe (III) ion determination in water samples", Materials Science and Engineering: C, 32: 564-568.

[39] Kindra, L.R. Eggers, C.J. Liu, A.T. Mendoza, K. Mendoza, J. Klein Myers, A.R. ve Penner, R.M., (2015). "Lithographically patterned PEDOT nanowires for the detection of iron (III) with nanomolar sensitivity", Analytical chemistry, 87: 11492-11500.

[40] Vlascici, D. Fagadar-Cosma, E. Popa, I. Chiriac, V. ve Gil-Agusti, M., (2012). "A novel sensor for monitoring of iron (III) ions based on porphyrins", Sensors, 12: 8193-8203.

[41] Zareh, M.M. Zordek, W. ve Abd-Alhady, A., (2014). "Iron-selective electrode based on phosphorylated calix-6-arene derivative", Journal of Sensor Technology, 4: 186.

[42] Ali, T.A. Farag, A.A. ve Mohamed, G.G., (2014). "Potentiometric determination of iron in polluted water samples using new modified Fe (III)-screen printed ion selective electrode", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 20: 2394-2400.

[43] Demir, E. Kemer, B. Bekircan, O. ve Y Aboul-Enein, H., (2015). "A novel iron (III)-selective membrane potentiometric sensor based on 5-chloro-3-[4-(trifluoromethoxy) phenylimino] indolin-2-one", Current Analytical Chemistry, 11: 29-35.

[44] Shervedani, R.K. Hatefi-Mehrjardi, A. ve Asadi-Farsani, A., (2007). "Sensitive determination of iron (III) by gold electrode modified with 2-mercaptosuccinic acid self-assembled monolayer", Analytica Chimica Acta, 601: 164-171.

[45] Babakhanian, A. Gholivand, M. Mohammadi, M. Khodadadian, M. Shockravi, A. Abbaszadeh, M. ve Ghanbary, A., (2010). "Fabrication of a novel iron (III)–PVC membrane sensor based on a new 1, 1’-(iminobis (methan-1-yl-1-ylidene)) dinaphthalen-2-ol synthetic ionophore for direct and indirect determination of free iron species in some biological and non-biological samples", Journal of hazardous materials, 177: 159-166.

[46] Motlagh, M.G. Taher, M.A. ve Ahmadi, A., (2010). "PVC membrane and coated graphite potentiometric sensors based on 1-phenyl-3-pyridin-2-yl-thiourea for selective determination of iron (III)", Electrochimica Acta, 55: 6724-6730.

[47] Gupta, V.K. Sethi, B. Upadhyay, N. Kumar, S. Singh, R. ve Singh, L.P., (2011). "Iron (III) selective electrode based on S-methyl N-(methylcarbamoyloxy) thioacetimidate as a sensing material", Int. J. Electrochem. Sci, 6: 650-663.

[48] Ali, T.A. Mohamed, G.G. El-Dessouky, M.M. El Ella, S.A. ve Mohamed, R.T., (2013). "Modified carbon paste ion selective electrodes for the determination of iron (III) in water, soil and fish tissue samples", Int. J. Electrochem. Sci, 8: 1469-1486.

[49] Kamal, A. Kumar, N. Bhalla, V. Kumar, M. ve Mahajan, R.K., (2014). "Rhodamine-dimethyliminocinnamyl based electrochemical sensors for selective detection of iron (II)", Sensors and Actuators B: Chemical, 190: 127-133.

[50] Gholami, M. Rezayi, M. Nia, P.M. Yusoff, I. ve Alias, Y., (2015). "A novel method for fabricating Fe^{2+} ion selective sensor using polypyrrole and sodium dodecyl sulfate based on carbon screen-printed electrode", Measurement, 69: 115-125.

[51] Taylor, S., (1964). "Trace element abundances and the chondritic earth model", Geochimica et Cosmochimica Acta, 28: 1989-1998.

[52] Greenwood, N.N. ve Earnshaw, A., (2012). Chemistry of the Elements, 2nd Edition, Elsevier, Leeds.

[53] Crielaard, B.J. Lammers, T. ve Rivella, S., (2017). "Targeting iron metabolism in drug discovery and delivery", Nature Reviews Drug Discovery, 16: 400.

[54] Hohenberger, J. Ray, K. ve Meyer, K., (2012). "The biology and chemistry of high-valent iron–oxo and iron–nitrido complexes", Nature communications, 3: 720.

[55] Takeda, A., (2004). "Essential trace metals and brain function", Journal-Pharmaceutical Society of Japan, 124: 577-586.

[56] Du, L. Zhao, Z. Cui, A. Zhu, Y. Zhang, L. Liu, J. Shi, S. Fu, C. Han, X. ve Gao, W., (2018). "Increased Iron Deposition on Brain Quantitative Susceptibility Mapping Correlates with Decreased Cognitive Function in Alzheimer's Disease", ACS chemical neuroscience, 9 :1849-1857.

[57] Meroño, T. Sorroche, P. Rosso, L.A.G. Casañas, L. Boero, L.E. Arbelbide, J.A. ve Brites, F.D., (2010). "Proatherogenic disturbances in lipoprotein profile, associated enzymes and transfer proteins in women with iron deficiency anaemia", Clinical biochemistry, 43: 416-423.

[58] Okonko, D.O. Mandal, A.K. Missouris, C.G. ve Poole-Wilson, P.A., (2011). "Disordered iron homeostasis in chronic heart failure: prevalence, predictors, and relation to anemia, exercise capacity, and survival", Journal of the American College of Cardiology, 58: 1241-1251.

[59] Lee, T.W. Kolber, M.R. Fedorak, R.N. ve van Zanten, S.V., (2012). "Iron replacement therapy in inflammatory bowel disease patients with iron

deficiency anemia: A systematic review and meta-analysis", Journal of Crohn's and Colitis, 6: 267-275.

[60] Jickells, T.D. ve Spokes, L.J., (2001). "Atmospheric iron inputs to the oceans", IUPAC Series on Analytical on Physical Chemistry of Environmental Systems, 7: 85-122.

[61] Séguret, M. Koçak, M. Theodosi, C. Ussher, S. Worsfold, P. Herut, B. Mihalopoulos, N. Kubilay, N. ve Nimmo, M., (2011). "Iron solubility in crustal and anthropogenic aerosols: The Eastern Mediterranean as a case study", Marine Chemistry, 126: 229-238.

[62] Tagliabue, A. Mtshali, T. Aumont, O. Bowie, A. Klunder, M. Roychoudhury, A. ve Swart, S., (2012). "A global compilation of dissolved iron measurements: focus on distributions and processes in the Southern Ocean", Biogeosciences, 9: 2333-2349.

[63] Morel, F. Hering, J.G. ve Hering, J.G., (1993). Principles and applications of aquatic chemistry, John Wiley & Sons, New York.

[64] Coale, K.H. Johnson, K.S. Fitzwater, S.E. Gordon, R.M. Tanner, S. Chavez, F.P. Ferioli, L. Sakamoto, C. Rogers, P. ve Millero, F., (1996). "A massive phytoplankton bloom induced by an ecosystem-scale iron fertilization experiment in the equatorial Pacific Ocean", Nature, 383: 495.

[65] Boyd, P.W. Strzepek, R. Takeda, S. Jackson, G. Wong, C. McKay, R.M. Law, C. Kiyosawa, H. Saito, H. ve Sherry, N., (2005). "The evolution and termination of an iron-induced mesoscale bloom in the northeast subarctic Pacific", Limnology and Oceanography, 50: 1872-1886.

[66] Bruland, K.W. ve Rue, E.L., (2001). IUPAC Book Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems, John Wiley and sons, Chichester.

[67] Capone, D.G. ve Hutchins, D.A., (2013). "Microbial biogeochemistry of coastal upwelling regimes in a changing ocean", Nature Geoscience, 6: 711.

[68] Chase, Z. Johnson, K.S. Elrod, V.A. Plant, J.N. Fitzwater, S.E. Pickell, L. ve Sakamoto, C.M., (2005). "Manganese and iron distributions off central California influenced by upwelling and shelf width", Marine Chemistry, 95: 235-254.

[69] Breitbarth, E. Achterberg, E.P. Ardelan, M. Baker, A.R. Bucciarelli, E. Chever, F. Croot, P. Duggen, S. Gledhill, M. ve Hassellöv, M., (2010). "Iron biogeochemistry across marine systems–progress from the past decade", Biogeosciences, 7: 1075-1097.

[70] Hogarth, G., (2012). "Metal-dithiocarbamate complexes: chemistry and biological activity", Mini reviews in medicinal chemistry, 12: 1202-1215.

[71] Jian, F. Bei, F. Zhao, P. Wang, X. Fun, H. ve Chinnakali, K., (2002). "Synthesis, crystal structure and stability studies of dithiocarbamate complexes of some transition elements (M= Co, Ni, Pd)", Journal of Coordination Chemistry, 55: 429-437.

[72] Zhen, H. B. Xu, Q. Hu, Y. Y. ve Cheng, J. H., (2012). "Characteristics of heavy metals capturing agent dithiocarbamate (DTC) for treatment of ethylene diamine tetraacetic acid–Cu (EDTA–Cu) contaminated wastewater", Chemical engineering journal, 209: 547-557.

[73] Beyramabadi, S. Morsali, A. ve Vahidi, S., (2012). "DFT characterization of 1-acetylpiperazinyl-dithiocarbamate ligand and its transition metal complexes", Journal of Structural Chemistry, 53: 665-675.

[74] Yadav, M.K. Rajput, G. Gupta, A.N. Kumar, V. Drew, M.G. ve Singh, N., (2014). "Exploring the coordinative behaviour and molecular architecture of new PhHg (II)/Hg (II) dithiocarbamate complexes", Inorganica Chimica Acta, 421: 210-217.

[75] Rani, P.J. Thirumaran, S. ve Ciattini, S., (2015). "Synthesis and characterization of Ni (II) and Zn (II) complexes of (furan-2-yl) methyl (2-(thiophen-2-yl) ethyl) dithiocarbamate (ftpedtc): X-ray structures of [Zn (ftpedtc) 2 (py)] and [Zn (ftpedtc) Cl (1, 10-phen)]", Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 137: 1164-1173.

[76] Liu, B. Lv, X. Meng, X. Yu, G. ve Wang, D., (2013). "Removal of Pb (II) from aqueous solution using dithiocarbamate modified chitosan beads with Pb (II) as imprinted ions", Chemical engineering journal, 220: 412-419.

[77] Wilton-Ely, J.D. Solanki, D. Knight, E.R. Holt, K.B. Thompson, A.L. ve Hogarth, G., (2008). "Multimetallic assemblies using piperazine-based dithiocarbamate building blocks", Inorganic chemistry, 47: 9642-9653.

[78] Kanchi, S. Singh, P. ve Bisetty, K., (2014). "Dithiocarbamates as hazardous remediation agent: A critical review on progress in environmental chemistry for inorganic species studies of 20th century", Arabian Journal of Chemistry, 7: 11-25.

[79] Fu, F. Zeng, H. Cai, Q. Qiu, R. Yu, J. ve Xiong, Y., (2007). "Effective removal of coordinated copper from wastewater using a new dithiocarbamate-type supramolecular heavy metal precipitant", Chemosphere, 69: 1783-1789.

[80] Gaur, J. Jain, S. Bhatia, R. Lal, A. ve Kaushik, N.K., (2013). "Synthesis and characterization of a novel copolymer of glyoxal dihydrazone and glyoxal dihydrazone bis (dithiocarbamate) and application in heavy metal ion removal from water", Journal of thermal analysis and calorimetry, 112: 1137-1143.

[81] Fu, H. Lv, X. Yang, Y. ve Xu, X., (2012). "Removal of micro complex copper in aqueous solution with a dithiocarbamate compound", Desalination and Water Treatment, 39: 103-111.

[82] Li, Z., (2014). "Synthesis of a carbamide-based dithiocarbamate chelator for the removal of heavy metal ions from aqueous solutions", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 20: 586-590.

[83] Malešev, D. ve Kuntić, V., (2007). "Investigation of metal-flavonoid chelates and the determination of flavonoids via metal-flavonoid complexing reactions", Journal of the Serbian chemical society, 72: 921-939.

[84] Cornard, J. Boudet, A. ve Merlin, J., (2001). "Complexes of Al (III) with 3’ 4’-dihydroxy-flavone: characterization, theoretical and spectroscopic study", Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 57: 591-602.

[85] Goodwin, T.W., (1976). Chemistry and biochemistry of plant pigments, Academic Press, Michigan.

[86] Harborne, J. ve Mabry, T., (1982). The Flavonoids: Advances in Research, Springer, Cambridge.

[87] Engelmann, M.D. Hutcheson, R. ve Cheng, I.F., (2005). "Stability of Ferric Complexes with 3-Hydroxyflavone (Flavonol), 5, 7-Dihydroxyflavone (Chrysin), and 3 ‘, 4 ‘-Dihydroxyflavone", Journal of agricultural and food chemistry, 53: 2953-2960.

[88] Francisco, A., (1995). The flavonoids–Advances in research since 1986, John Wiley & Sons, Londra.

[89] Sowers, M.R. Crawford, S. McConnell, D.S. Randolph Jr, J.F. Gold, E.B. Wilkin, M.K. ve Lasley, B., (2006). "Selected diet and lifestyle factors are associated with estrogen metabolites in a multiracial/ethnic population of women", The Journal of Nutrition, 136: 1588-1595.

[90] Soleas, G.J. Grass, L. Josephy, P.D. Goldberg, D.M. ve Diamandis, E.P., (2002). "A comparison of the anticarcinogenic properties of four red wine polyphenols", Clinical biochemistry, 35: 119-124.

[91] Mantovani, G. Macciò, A. Madeddu, C. Gramignano, G. Lusso, M.R. Serpe, R. Massa, E. Astara, G. ve Deiana, L., (2006). "A phase II study with antioxidants, both in the diet and supplemented, pharmaconutritional support, progestagen, and anti-cyclooxygenase-2 showing efficacy and safety in patients with cancer-related anorexia/cachexia and oxidative stress", Cancer Epidemiology and Prevention Biomarkers, 15: 1030-1034.

[92] Balcerzak, M. Tyburska, A. ve Święcicka-Füchsel, E., (2008). "Selective determination of Fe (III) in Fe (II) samples by UV-spectrophotometry with the aid of quercetin and morin", Acta pharmaceutica, 58: 327-334.

[93] Botelho, F.V. Alvarez-Leite, J.I. Lemos, V.S. Pimenta, A.M. Calado, H.D. Matencio, T. Miranda, C.T. ve Pereira-Maia, E.C., (2007). "Physicochemical study of floranol, its copper (II) and iron (III) complexes, and their inhibitory effect on LDL oxidation", Journal of inorganic biochemistry, 101: 935-943.

[94] Schultz, T. Harms, W. Fisher, T. McMurtrey, K. Minn, J. ve Nicholas, D., (1995). "Durability of angiosperm heartwood: the importance of extractives", Holzforschung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood, 49: 29-34.

[95] Tanaka, H. Itakura, S. ve Enoki, A., (1999). "Hydroxyl radical generation and phenol oxidase activity in wood degradation by the white-rot basidiomycete Irpex lacteus", Mater. Organismen, 33: 91-105.

[96] Henry, W.P., (2003). Wood Deterioration Processes: Decay-10 Non-Enzymatic Iron, Manganese, and Copper Chemistry of Potential Importance in Wood Decay, American Chemical Society, Washington.

[97] Halliwell, B., (2003). Wood Deterioration Processes: Fungal Free Radical Mechanisms-2 Free Radical Chemistry as Related to Degradative Mechanisms, American Chemical Society, Washington.

[98] Goodell, B., (2003). Brown-rot fungal degradation of wood: our evolving view, Wood deterioration and preservation, Orono.

[99] Rodriguez, J. Ferraz, A. ve De Mello, M., (2003). Role of metals in wood biodegradation, Wood deterioration and preservation, Orono.

[100] Walling, C., (1975). "Fenton's reagent revisited", Accounts of chemical research, 8: 125-131.

[101] Walling, C., (1998). "Intermediates in the reactions of Fenton type reagents", Accounts of chemical research, 31: 155-157.

[102] MacFaul, P.A. Wayner, D. ve Ingold, K., (1998). "A radical account of “oxygenated Fenton chemistry”", Accounts of chemical research, 31: 159-162.

[103] Goldstein, S. ve Meyerstein, D., (1999). "Comments on the mechanism of the “Fenton-like” reaction", Accounts of chemical research, 32: 547-550.

[104] Binbuga, N. Chambers, K. Henry, W.P. ve Schultz, T.P., (2005). "Metal chelation studies relevant to wood preservation. 1. Complexation of propyl gallate with Fe2+", Holzforschung, 59: 205-209.

[105] Smith, C. Halliwell, B. ve Aruoma, O., (1992). "Protection by albumin against the pro-oxidant actions of phenolic dietary components", Food and Chemical Toxicology, 30: 483-489.

[106] Wang, P.-F. ve Zheng, R.-L., (1992). "Inhibitions of the autoxidation of linoleic acid by flavonoids in micelles", Chemistry and physics of lipids, 63: 37-40.

[107] Cholbi, M. Paya, M. ve Alcaraz, M., (1991). "Inhibitory effects of phenolic compounds on CCl4-induced microsomal lipid peroxidation", Experientia, 47: 195-199.

[108] Wu, T. W. Zeng, L. H. Wu, J. ve Fung, K. P., (1994). "Morin: a wood pigment that protects three types of human cells in the cardiovascular system against oxyradical damage", Biochemical pharmacology, 47: 1099-1103.

[109] Castro, G. ve Blanco, S., (2004). "Structural and spectroscopic study of 5, 7-dihydroxy-flavone and its complex with aluminum", Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 60: 2235-2241.

[110] Alluis, B. ve Dangles, O., (1999). "Acylated flavone glucosides: Synthesis, conformational investigation, and complexation properties", Helvetica chimica acta, 82: 2201-2212.

[111] De Souza, R.F. ve De Giovani, W.F., (2005). "Synthesis, spectral and electrochemical properties of Al (III) and Zn (II) complexes with flavonoids",

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 61: 1985-1990.

[112] Woźnicka, E. Kopacz, M. Umbreit, M. ve Kłos, J., (2007). "New complexes of La (III), Ce (III), Pr (III), Nd (III), Sm (III), Eu (III) and Gd (III) ions with morin", Journal of inorganic biochemistry, 101: 774-782.

[113] Ferrari, G.V. Pappano, N.B. Debattista, N.B. ve Montana, M.P., (2008). "Potentiometric and spectrophotometric study of 3-hydroxyflavone− La (III) complexes", Journal of Chemical & Engineering Data, 53: 1241-1245.

[114] Balcerzak, M. Kosiorek, A. ve Swiecicka, E., (2006). "Morin as a spectrophotometric reagent for gold", Journal of Analytical Chemistry, 61: 119-123.

[115] Shams, E. Babaei, A. ve Soltaninezhad, M., (2004). "Simultaneous determination of copper, zinc and lead by adsorptive stripping voltammetry in the presence of Morin", Analytica chimica acta, 501: 119-124.

[116] Qi, Z. Liufang, W. Xiang, L. Shuben, L. ve Fengying, H., (1996). "Synthesis, characterization and antitumour properties of metal (II) solid complexes with morin", Transition Metal Chemistry, 21: 23-27.

[117] Temerk, Y. Ibrahim, M. ve Kotb, M., (2009). "Voltammetric and spectroscopic studies on binding of antitumor Morin, Morin–Cu complex and Morin–β-cyclodextrin with DNA", Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 71: 1830-1836.

[118] Song, Y. Kang, J. Wang, Z. Lu, X. Gao, J. ve Wang, L., (2002). "Study on the interactions between CuL_2 and Morin with DNA", Journal of inorganic biochemistry, 91: 470-474.

[119] Venugopalan, P. ve Krishnankutty, K., (1997). "Synthesis and characterisation of cobalt-, nickel-, copper-and zinc (II) complexes of morin", Journal of the Indian Chemical Society, 74: 562-563.

[120] Wang, Y.-T. Zhao, F.-L. Li, K.-A. ve Tong, S.-Y., (1999). "Microdetermination of proteins by enhanced Rayleigh light scattering spectroscopy with morin", Fresenius' journal of analytical chemistry, 364: 560-564.

[121] Panhwar, Q.K. Memon, S. ve Bhanger, M., (2010). "Synthesis, characterization, spectroscopic and antioxidation studies of Cu (II)–morin complex", Journal of molecular structure, 967: 47-53.

[122] Frant, M.S., (1994). "Historical perspective. History of the early commercialization of ion-selective electrodes", Analyst, 119: 2293-2301.

[123] Lutz, W. Wipf, H. ve Simon, W., (1970). "Alkali-cation specificity and carrier qualities of the antibiotics nigericin and monensin", Helvetica chimica acta, 53: 1741-1746.

[124] Pioda, L.A. Wachter, H. Dohner, R. ve Simon, W., (1967). "Komplexe von Nonactin und Monactin mit Natrium-, Kalium-und Ammonium-Ionen", Helvetica chimica acta, 50: 1373-1376.

[125] Štefanac, Z. ve Simon, W., (1967). "Ion specific electrochemical behavior of macrotetrolides in membranes", Microchemical Journal, 12: 125-132.

[126] Pressman, B.-C. Harris, E. Jagger, W. ve Johnson, J., (1967). "Antibiotic-mediated transport of alkali ions across lipid barriers", Proceedings of the National Academy of Sciences, 58: 1949-1956.

[127] Bakker, E. Bühlmann, P. ve Pretsch, E., (1999). "Polymer Membrane Ion-Selective Electrodes–What are the Limits?", Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis, 11: 915-933.

[128] Bakker, E., (1997). "Determination of unbiased selectivity coefficients of neutral carrier-based cation-selective electrodes", Analytical chemistry, 69: 1061-1069.

[129] Sokalski, T. Ceresa, A. Zwickl, T. ve Pretsch, E., (1997). "Large improvement of the lower detection limit of ion-selective polymer membrane electrodes", Journal of the American Chemical Society, 119: 11347-11348.

[130] Bakker, E. ve Pretsch, E., (2005). "Potentiometric sensors for trace-level analysis", TrAC Trends in Analytical Chemistry, 24: 199-207.

[131] Bakker, E. ve Pretsch, E., (2001). "Potentiometry at trace levels", TrAC Trends in Analytical Chemistry, 20: 11-19.

[132] Sokalski, T. Zwickl, T. Bakker, E. ve Pretsch, E., (1999). "Lowering the detection limit of solvent polymeric ion-selective electrodes. 1. Modeling the influence of steady-state ion fluxes", Analytical chemistry, 71: 1204-1209.

[133] Radu, A. Meir, A.J. ve Bakker, E., (2004). "Dynamic diffusion model for tracing the real-time potential response of polymeric membrane ion-selective electrodes", Analytical chemistry, 76: 6402-6409.

[134] Ceresa, A. Radu, A. Peper, S. Bakker, E. ve Pretsch, E., (2002). "Rational design of potentiometric trace level ion sensors. A Ag+-selective electrode with a 100 ppt detection limit", Analytical chemistry, 74: 4027-4036.

[135] Ceresa, A. Bakker, E. Hattendorf, B. Günther, D. ve Pretsch, E., (2001). "Potentiometric polymeric membrane electrodes for measurement of environmental samples at trace levels: New requirements for selectivities and measuring protocols, and comparison with ICPMS", Analytical chemistry, 73: 343-351.

[136] Szigeti, Z. Bitter, I. Tóth, K. Latkoczy, C. Fliegel, D.J. Günther, D. ve Pretsch, E., (2005). "A novel polymeric membrane electrode for the potentiometric analysis of Cu2+ in drinking water", Analytica chimica acta, 532: 129-136.

[137] Wygladacz, K. Radu, A. Xu, C. Qin, Y. ve Bakker, E., (2005). "Fiber-optic microsensor array based on fluorescent bulk optode microspheres for the trace analysis of silver ions", Analytical chemistry, 77: 4706-4712.

[138] Wang, J., (2006). Analytical electrochemistry, Third Edition, John Wiley & Sons, New Jersey.

[139] Umezawa, Y., (1990). CRC handbook of ion-selective electrodes: selectivity coefficients, 1st Edition, CRC press, Florida.

[140] Bakker, E., (1997). "Selectivity of liquid membrane ion-selective electrodes", Electroanalysis, 9: 7-12.

[141] Strehlow, H. ve Wendt, H., (1961). "Die Bestimmung Der Azidität von Schwefelsäure-Wasser-Mischungen Mit Der Redoxfunktion R0 (H)", Zeitschrift für Phys. Chemie, 30: 141-144.

[142] Mikhelson, K.N., (2013). Ion-selective electrodes, 1st Edition, Springer, Berlin.

[143] Mikhelson, K. ve Peshkova, M., (2015). "Advances and trends in ionophore-based chemical sensors", Russian Chemical Reviews, 84: 555.

[144] Leo, A. Hansch, C. ve Elkins, D., (1971). "Partition coefficients and their uses", Chemical reviews, 71: 525-616.

[145] Paczosa-Bator, B. Piech, R. ve Lewenstam, A., (2010). "Determination of the leaching of polymeric ion-selective membrane components by stripping voltammetry", Talanta, 81: 1003-1009.

[146] Anker, P. Ammann, D. ve Simon, W., (1983). "Blood pH measurement with a solvent polymeric membrane electrode in comparison with a glass electrode", Microchimica Acta, 79: 237-242.

[147] Oesch, U. Ammann, D. ve Simon, W., (1986). "Ion-selective membrane electrodes for clinical use", Clinical Chemistry, 32: 1448-1459.

[148] Johnson, R.D. ve Bachas, L.G., (2003). "Ionophore-based ion-selective potentiometric and optical sensors", Analytical and bioanalytical chemistry, 376: 328-341.

[149] Hulanicki, A. Maj-żurawska, M. ve Lewandowski, R., (1978). "The effect of the solvent in the nitrate-selective electrode", Analytica chimica acta, 98: 151-155.

[150] Walker Jr, J.L., (1971). "Ion specific liquid ion exchanger microelectrodes", Analytical chemistry, 43: 89-93.

[151] Ma, S.C. Yang, V.C. ve Meyerhoff, M.E., (1992). "Heparin-responsive electrochemical sensor: a preliminary study", Analytical chemistry, 64: 694-697.

[152] Fu, B. Bakker, E. Yun, J.H. Wang, E. Yang, V.C. ve Meyerhoff, M.E., (1995). "Polymer membrane-based polyion sensors: Development, response mechanism, and bioanalytical applications", Electroanalysis, 7: 823-829.

[153] Martin, C.R. ve Freiser, H., (1980). "Response characteristics of ion selective electrodes based on dinonylnaphthalenesulfonic acid", Analytical chemistry, 52: 562-564.

[154] Pretsch, E. Badertscher, M. Welti, M. Maruizumi, T. Morf, W.E. ve Simon, W., (1988). "Design features of ionophores for ion selective electrodes", Pure and Applied Chemistry, 60: 567-574.

[155] Morf, W. Ammann, D. Pretsch, E. ve Simon, W., (1973). "Carrier antibiotics and model compounds as components of selective ion-sensitive electrodes", Pure and Applied Chemistry, 36: 421-440.

[156] Gadzekpo, P. Hungerford, J.M. Kadry, A.M. Ibrahim, Y.A. ve Christian, G.D., (1985). "Lipophillic Lithium Ion carrier in a Lithium Ion Selective Electrode", Analytical chemistry, 57: 493-495.

[157] Cadogan, A.M. Diamond, D. Smyth, M.R. Deasy, M. McKervey, M.A. ve Harris, S.J., (1989). "Sodium-selective polymeric membrane electrodes based on calix [4] arene ionophores", Analyst, 114: 1551-1554.

[158] Cremer, M., (1906). "Origin of electromotor properties of tissues, and instructional contribution for polyphasic electrolyte chains", Z. Für Biol, 47: 562-608.

[159] Gourley, D. R. H., (1967). "Glass electrodes for hydrogen and other cations: principles and practice", J. Med. Chem., 10: 990-990.

[160] Pungor, E. ve Toth, K., (1972). "Ion-selective sensors", Pure and Applied Chemistry, 31: 521-536.

[161] Cunningham, L. ve Freiser, H., (1982). "Ion-selective electrodes for basic drugs", Analytica chimica acta, 139: 97-103.

[162] James, H.J. Carmack, G. ve Freiser, H., (1972). "Coated wire ion-selective electrodes", Analytical chemistry, 44: 856-857.

[163] Tamura, H. Kimura, K. ve Shono, T., (1982). "Coated wire sodium-and potassium-selective electrodes based on bis (crown ether) compounds", Analytical chemistry, 54: 1224-1227.

[164] Bobacka, J. Ivaska, A. ve Lewenstam, A., (2003). "Potentiometric ion sensors based on conducting polymers", Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis, 15: 366-374.

[165] Bobacka, J., (1999). "Potential stability of all-solid-state ion-selective electrodes using conducting polymers as ion-to-electron transducers", Analytical chemistry, 71: 4932-4937.

[166] Konopka, A. Sokalski, T. Michalska, A. Lewenstam, A. ve Maj-Zurawska, M., (2004). "Factors affecting the potentiometric response of all-solid-state solvent polymeric membrane calcium-selective electrode for low-level measurements", Analytical chemistry, 76: 6410-6418.

[167] Buck, R.P., (1978). "Ion selective electrodes", Analytical chemistry, 50: 17-29.

[168] Buck, R.P. ve Stover, F.S., (1978). "Potentiometric selectivity coefficients of liquid ion-exchange membranes for univalent and divalent ions", Analytica chimica acta, 101: 231-238.

[169] Bakker, E. Meruva, R.K. Pretsch, E. ve Meyerhoff, M.E., (1994). "Selectivity of polymer membrane-based ion-selective electrodes: Self-consistent model describing the potentiometric response in mixed ion solutions of different charge", Analytical chemistry, 66: 3021-3030.

[170] Morf, W., (1981). The Principles of ISEs and of Membrane Transport, Academia Kiado, Budapest.

[171] Bakker, E. Pretsch, E. ve Bühlmann, P., (2000). "Selectivity of potentiometric ion sensors", Analytical chemistry, 72: 1127-1133.

[172] Lindner, E. ve Umezawa, Y., (2008). "Performance evaluation criteria for preparation and measurement of macro-and microfabricated ion-selective electrodes (IUPAC Technical Report)", Pure and Applied Chemistry, 80: 85-104.

[173] Maccà, C., (1996). "Determination of potentiometric selectivity", Analytica chimica acta, 321: 1-10.

[174] Markovic, P.L. ve Osburn, J.O., (1973). "Dynamic response of some ion-selective electrodes", AIChE Journal, 19: 504-510.

[175] Morf, W.E. Lindner, E. ve Simon, W., (1975). "Theoretical treatment of the dynamic response of ion-selective membrane electrodes", Analytical chemistry, 47: 1596-1601.

[176] Buck, R.P. ve Ciani, S., (1975). "Electroanalytical chemistry of membranes", Crit. Rev. Anal. Chem, 5: 323.

[177] Lindner, E., (1988). Dynamic Characteristics of Ion Selective Electrodes, CRC press, Boca Raton.

[178] Wang, J.H. ve Copeland, E., (1973). "Equilibrium potentials of membrane electrodes", Proceedings of the National Academy of Sciences, 70: 1909-1911.

[179] Ujec, E. Keller, O. Kříž, N. Pavlik, V. ve Machek, J., (1981). Double-barrel ion selective [K^+, Ca^{2+}, Cl^-] coaxial microelectrodes (ISCM) for measurements of small and rapid changes in ion activities, Springer, Berlin.

[180] Oehme, M. Kessler, M. ve Simon, W., (1976). Neutral Carrier Ca-$^{2+}$-Microelectrode, New Swiss Chemical Soc, Basel.

[181] Fleet, B. Ryan, T. ve Brand, M., (1974). "Factors affecting the response time of a calcium selective liquid membrane electrode", Analytical chemistry, 46: 12-15.

[182] Morf, W. ve Simon, W., (1978). Ion-selective electrodes based on neutral carriers, ed. Ion-selective electrodes in analytical chemistry, Springer, Berlin.

[183] Bühlmann, P. Umezawa, Y. Rondinini, S. Vertova, A. Pigliucci, A. ve Bertesago, L., (2000). "Lifetime of ion-selective electrodes based on charged ionophores", Analytical chemistry, 72: 1843-1852.

[184] Griffin, J. ve Christian, G., (1983). "Long-term stability of ion-selective valinomycin membranes", Talanta, 30: 201-203.

[185] Shults, M. Ershov, O. Lepnev, G. Grekovich, T. ve Sergeev, A., (1979). "Highly stable glass electrodes with an internal solid contact", Journal of Applied Chemistry of The Ussr, 52: 2354-2359.

[186] Vlasov, Y.G. Ermolenko, Y.E. ve Iskhakova, O., (1979). "Lead-selective electrodes based on lead and silver sulfides", Journal of Applied Chemistry of The Ussr, 34: 1175-1178.

[187] Ivanova, N. Levin, M. ve Mikhelson, K., (2012). "Problems and prospects of solid contact ion-selective electrodes with ionophore-based membranes", Russian Chemical Bulletin, 61: 926-936.

[188] Michalska, A., (2012). "All-Solid-State Ion Selective and All-Solid-State Reference Electrodes", Electroanalysis, 24: 1253-1265.

[189] Guilbault, G. Durst, R. Frant, M. Freiser, H. Hansen, E. Light, T. Pungor, E. Rechnitz, G. Rice, N. ve Rohm, T., (1976). "Recommendations for Publishing Work on ISEss", Pure Appl. Chem, 48: 127-132.

[190] Hutchins, R.S. Molina, P. Alajarin, M. Vidal, A. ve Bachas, L.G., (1994). "Use of a guanidinium ionophore in a hydrogen sulfite-selective electrode", Analytical chemistry, 66: 3188-3192.

[191] Heng, L.Y. ve Hall, E.A., (2000). "Producing “self-plasticizing” ion-selective membranes", Analytical chemistry, 72: 42-51.

[192] Mathison, S. ve Bakker, E., (1998). "Effect of transmembrane electrolyte diffusion on the detection limit of carrier-based potentiometric ion sensors", Analytical chemistry, 70: 303-309.

[193] Bakker, E. ve Pretsch, E., (2002). Peer Reviewed: The new wave of ion-selective electrodes, ACS Publications, Washington.

[194] Pergel, É. Gyurcsányi, R.E. Tóth, K. ve Lindner, E., (2001). "Picomolar detection limits with current-polarized Pb^{2+} ion-selective membranes", Analytical chemistry, 73: 4249-4253.

[195] Xiao, K.P. Bühlmann, P. Nishizawa, S. Amemiya, S. ve Umezawa, Y., (1997). "A chloride ion-selective solvent polymeric membrane electrode based on a hydrogen bond forming ionophore", Analytical chemistry, 69: 1038-1044.

[196] Lindner, E. Toth, K. ve Pungor, E., (1984). "Lead-selective neutral carrier based liquid membrane electrode", Analytical chemistry, 56: 1127-1131.

[197] Sandblom, J.P. Eisenman, G. ve Walker Jr, J.L., (1967). "Electrical phenomena associated with the transport of ions and ion pairs in liquid ion-exchange membranes. I. Zero current properties", The Journal of physical chemistry, 71: 3862-3870.

[198] Bloch, R. Shatkay, A. ve Saroff, H., (1967). "Fabrication and evaluation of membranes as specific electrodes for calcium ions", Biophysical journal, 7: 865-877.

[199] Moody, G. Oke, R.B. ve Thomas, J., (1970). "A calcium-sensitive electrode based on a liquid ion exchanger in a poly (vinyl chloride) matrix", Analyst, 95: 910-918.

[200] Bakker, E. Bühlmann, P. ve Pretsch, E., (1997). "Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. 1. General characteristics", Chemical reviews, 97: 3083-3132.

[201] Lindner, E. Graf, E. Niegreisz, Z. Toth, K. Pungor, E. ve Buck, R.P., (1988). "Responses of site-controlled, plasticized membrane electrodes", Analytical chemistry, 60: 295-301.

[202] Satchwill, T. ve Harrison, D.J., (1986). "Synthesis and characterization of new polyvinylchloride membranes for enhanced adhesion of electrode surfaces", Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry, 202: 75-81.

[203] Ma, S. Chaniotakis, N. ve Meyerhoff, M.E., (1988). "Response properties of ion-selective polymeric membrane electrodes prepared with aminated and carboxylated poly (vinyl chloride)", Analytical chemistry, 60: 2293-2299.

[204] Cosofret, V.V. Buck, R.P. ve Erdosy, M., (1994). "Carboxylated poly (vinyl chloride) as a substrate for ion sensors: Effects of native ion exchange on responses", Analytical chemistry, 66: 3592-3599.

[205] Meyer, K.H. ve Sievers, J.F., (1936). "La perméabilité des membranes I. Théorie de la perméabilité ionique", Helvetica chimica acta, 19: 649-664.

[206] Malinowska, E. Oklejas, V. Hower, R. Brown, R. ve Meyerhoff, M., (1996). "Enhanced electrochemical performance of solid-state ion sensors based on silicone rubber membranes", Sensors and Actuators B: Chemical, 33: 161-167.

[207] Boles, J. ve Buck, R.P., (1973). "Anion responses and potential functions for neutral carrier membrane electrodes", Analytical chemistry, 45: 2057-2062.

[208] Yun, S.Y. Hong, Y.K. Oh, B.K. Cha, G.S. Nam, H. Lee, S.B. ve Jin, J.-I., (1997). "Potentiometric properties of ion-selective electrode membranes based on segmented polyether urethane matrices", Analytical chemistry, 69: 868-873.

[209] Berrocal, M.J. Badr, I.H. Gao, D. ve Bachas, L.G., (2001). "Reducing the thrombogenicity of ion-selective electrode membranes through the use of a silicone-modified segmented polyurethane", Analytical chemistry, 73: 5328-5333.

[210] Ambrose, T.M. ve Meyerhoff, M.E., (1997). "Photo-cross-linked decyl methacrylate films for electrochemical and optical polyion probes", Anal Chem, 69: 4092-4098.

[211] Fiedler, U.v.R., J., (1973). "Selectrode-the universal ion-selective electrode: Part VII. A valinomycin-based potassium electrode with nonporous polymer membrane and solid-state inner reference system", Analytica chimica acta, 67: 179-193.

[212] Armstrong, R.D., and Gy Horvai, (1990). "Properties of PVC based membranes used in ion-selective electrodes", Electrochimica Acta, 35: 1-7.

[213] Keplinger, F.J.J., A. ve Kohl, F. , (1998). "Water flux across neutral carrier membranes", Analytical chemistry, 70: 4271-4279.

[214] Püntener, M.F., M. Bakker, E. ve Pretsch, E., (2002). "Response and diffusion behavior of mobile and covalently immobilized H+-ionophores in polymeric membrane ion-selective electrodes", Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis, 14: 1329-1338.

[215] Moody, G. Saad, B. ve Thomas, J., (1987). "Glass transition temperatures of poly (vinyl chloride) and polyacrylate materials and calcium ion-selective electrode properties", Analyst, 112: 1143-1147.

[216] Mikhelson, K., (1994). "Ion-selective electrodes in PVC matrix", Sensors and Actuators B: Chemical, 18: 31-37.

[217] Mihali, C. ve Vaum, N., (2012). Use of plasticizers for electrochemical sensors, ed. Recent Advances in Plasticizers., InTech, Rijeka.

[218] Ammann, D. Pretsch, E. Simon, W. Lindner, E. Bezegh, A. ve Pungor, E., (1985). "Lipophilic salts as membrane additives and their influence on the properties of macro-and micro-electrodes based on neutral carriers", Analytica chimica acta, 171: 119-129.

[219] Schaller, U. Bakker, E. Spichiger, U.E. ve Pretsch, E., (1994). "Ionic additives for ion-selective electrodes based on electrically charged carriers", Analytical chemistry, 66: 391-398.

[220] Amemiya, S. Bühlmann, P. Pretsch, E. Rusterholz, B. ve Umezawa, Y., (2000). "Cationic or anionic sites? Selectivity optimization of ion-selective electrodes based on charged ionophores", Analytical chemistry, 72: 1618-1631.

[221] Nägele, M. ve Pretsch, E., (1995). "New method for determining the concentration of ionic impurities in solvent polymeric membranes", Microchimica Acta, 121: 269-279.

[222] Ahmed, M.J. ve Roy, U.K., (2009). "A simple spectrophotometric method for the determination of iron (II) aqueous solutions", Turkish journal of chemistry, 33: 709-726.

[223] Isildak, I., (2012). Flow-Injection Spectrophotometric Analysis of Iron (II), Iron (III) and Total Iron, InTech, Rijeka.

[224] Zolotov, I.U.r.A., (1997). Macrocyclic compounds in analytical chemistry: Wiley.

[225] Umezawa, Y. Bühlmann, P. Umezawa, K. Tohda, K. ve Amemiya, S., (2000). "Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes. Part I. Inorganic cations (technical report)", Pure and Applied Chemistry, 72: 1851-2082.

[226] Tsien, R. ve Rink, T., (1980). "Neutral carrier ion-selective microelectrodes for measurement of intracellular free calcium", Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes, 599: 623-638.

[227] Ammann, D., (1986). Ion-selective microelectrodes: principles, design and application, Springer Science & Business Media, Berlin.

[228] Frisch, M.J. Trucks, G.W. Schlegel, H.B. Scuseria, G.E. Robb, M.A. Cheeseman, J.R. Scalmani, G. Barone, V. Petersson, G.A. Nakatsuji, H. Li, X. Caricato, M. Marenich, A.V. Bloino, J. Janesko, B.G. Gomperts, R. Mennucci, B. Hratchian, H.P. Ortiz, J.V. Izmaylov, A.F. Sonnenberg, J.L. Williams Ding, F. Lipparini, F. Egidi, F. Goings, J. Peng, B. Petrone, A. Henderson, T. Ranasinghe, D. Zakrzewski, V.G. Gao, J. Rega, N. Zheng, G. Liang, W. Hada, M. Ehara, M.

Toyota, K. Fukuda, R. Hasegawa, J. Ishida, M. Nakajima, T. Honda, Y. Kitao, O. Nakai, H. Vreven, T. Throssell, K. Montgomery Jr., J.A. Peralta, J.E. Ogliaro, F. Bearpark, M.J. Heyd, J.J. Brothers, E.N. Kudin, K.N. Staroverov, V.N. Keith, T.A. Kobayashi, R. Normand, J. Raghavachari, K. Rendell, A.P. Burant, J.C. Iyengar, S.S. Tomasi, J. Cossi, M. Millam, J.M. Klene, M. Adamo, C. Cammi, R. Ochterski, J.W. Martin, R.L. Morokuma, K. Farkas, O. Foresman, J.B. ve Fox, D.J., (2016). Gaussian 16 Rev. B.01, Wallingford.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı :Tuğba ÖZER

Doğum Tarihi ve Yeri :17/12/1988, Göztepe

Yabancı Dili :İngilizce

E-posta :tubaozer88@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	**Alan**	**Okul/Üniversite**	**Mezuniyet Yılı**
Y. Lisans	Biyomühendislik	Marmara Üniversitesi	2013
Lisans	Kimya Mühendisliği	Marmara Üniversitesi	2010
Lise	Fen	Haydarpaşa Lisesi	2006

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	**Firma/Kurum**	**Görevi**
2013-halen	Yıldız Teknik Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

YAYINLARI

Makale

1. Ozer, T. ve Isildak, I. (2018) "Potentiometric Studies of a New Solid-state Contact Iron(III)- Selective Electrode Based on Morin-Fe^{2+} Shiff Base Complex", Int. J. Electrochem. Sci., 13: 11375-11387.

2. Ozer, T. Aydin, B. Oner, E. T. ve Arga, K. Y. (2018) "The Genome-Based Metabolic Systems Engineering to Boost Levan Production in a Halophilic Bacterial Model", OMICS A Journal of Integrative Biology, 22: 198-209.

3. Diken, E. Ozer, T. Arikan, M. Emrence, Z. Oner, E. T. Ustek, D. ve Arga, K. Y. (2015) "Genomic analysis reveals the biotechnological and industrial potential of levan producing halophilic extremophile, *Halomonas smyrnensis AAD6T*", Springerplus, 4: 393.

4. Yildiz, S. Y. Anzelmo, G. Ozer, T. Radchenkova, N. Genc, S. Donato, P. Di Nicolaus, B. Oner, E. T. ve Kambourova, M. (2014) "*Brevibacillus themoruber*: a promising microbial cell factory for exopolysaccharide production", Journal of Applied Microbiology, 116: 314-324.

Bildiri

1. Ozer, T. ve Isildak, I., (2018). "Demir(II) Ftalosiyanin Temelli Yeni Bir Demir(III)-Seçici PVC Membran Elektrot Geliştirilmesi", 30. Ulusal Kimya Kongresi, 5-8 Kasım 2018, Gazimağusa.

2. Ozer, T. ve Isildak, I., (2017). "Construction and Membrane Optimization of a New All Solid-state Contact Fe(II) Selective Sensor", 18th Biotechnology Congress, 19-20 Ekim 2017, New York.

3. Ozer, T. ve Isildak, I., (2016). "Iron(II) Selective Electrode Based on Protoporphyrin IX", The Innovation in Medicine Meetings, 5-7 Mayıs 2016, Gaziantep.

4. Ozer, T. ve Isildak, I., (2016). "Fabrication of an All Solid-State Contact Iron(III)-Selective Sensor Based on Morin as a Sensing Material", The 2nd International Turkic World Conference on Chemical Sciences, 26-30 Ekim 2016, Üsküp.

5. Isildak, I. Nigde, M. Ozer, T., (2016). "Development of a Micro-Sized Salicylate Selective Electrode for Application in Plant Disease Management: Early Detection of Pathogenic Infections in Tomato Plant", The 2nd International Turkic World Conference on Chemical Sciences, 26-30 Ekim 2016, Üsküp.

6. Ozer, T. ve Isildak, I., (2016). "A new polymeric membrane Fe(III) ion-selective sensor based on Fe (III)-Morin(3,5,7,2',4'-Pentahydroxyflavone) Schiff base", European Chemistry Congress, 16-18 Haziran 2016, Roma.

7. Ozer, T. ve Isildak, I., (2015). “Construction of Polymeric Membrane Electrode for Selective Determination of Cu(II) Using 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-21H,23H-porphine as an Ionophore”, Ulusal Su ve Sağlık Kongresi, 26-30 Ekim 2015, Antalya.

8. Ozer, T. Yildirim, R. Nigde, M. Jahan, I.ve Isildak, I., (2014). “A Novel All Solid-contact PVC Membrane Cu(II)-Selective Sensor Based on 4-benzylpiperidine dithiocarbamate”, BIO ENG”2014 Conference, 27-29 Kasım 2014, İstanbul, Türkiye.

9. Attar, A. Ozer, T. Isildak, I., (2014). “Microorganisms as Biofertilizer, BIO ENG”2014 Conference, 27-29 Kasım 2014, İstanbul.

10. Ozer, T. ve Isildak, I., (2014). “Metabolic Network Reconstruction and Modelling of Nitrogen Fixation in *Azotobacter paspali*”, FEBS EMBO 2014, 30 Ağustos-4 Eylül 2014, Paris.

11. Ozer, T. Gones, A. Turmus, H. Yildirim, R. Isildak, I., (2014). “A Novel Potentiometric Sequential Injection Method for the Fast and Precise Determination of pH and Titratable Acidity”, 5th International Symposium on Sustainable Development, ISSD 2014, 15-18 Mayıs 2014, Saraybosna.

12. Nigde, M. Tavukcuoğlu, O. Ozer, T. Attar, A. Isildak, I., (2014). “A Novel Composite Membrane Phosphate-Selective Sensor and Application for Phosphate Detection in Different Soil Extractants”, 5th International Symposium on Sustainable Development, ISSD 2014, 15-18 Mayıs 2014, Saraybosna.

13. Ozer, T.ve Arga, K. Y., (2014). “Metabolic Systems Analysis of *Halomonas smyrnensis AAD6* for Enhanced Levan Biosynthesis”, 10th Carbohydrate Bioengineering Meeting - CBM 2013, 21-24 Nisan 2013, Prag.

14. Ozer, T. Turhan, Y. Sogutcu, E. Arga, K. Y., (2012). “Analysis of Levan Production Capabilities of *Halomonas smyrnensis* AAD6 via Stoichiometric Metabolic Modelling”, 2nd National Molecular Biology and Biotechnology Congress, 15-18 Ekim 2012, Antalya.

15. Yildiz, S.Y. Ozer, T. Radchenkova, N. Genc, S. Oner, E. T. Kambourova, M. , (2012). “Rheological Characteristics of Exopolysaccharides (EPSs) Produced by *Brevibacillus thermoruber*”, ECB15 (Europen Congress of Biotechology), 23-26 Eylül 2012, İstanbul.

16. Ozer, T. Turhan, Y. Sogutcu, E. Arga, K. Y., (2012). “Bioinformatics Based Reconstruction of Genome-scale Metabolic Network for Levan Producing Halophilic Bacterium, *Halomonas smyrnensis* AAD6”, The 13th International Conference on Systems Biology, 19-23 Ağustos 2012, Toronto.

Proje

1. Araştırmacı, ‘Kompozit Yapıda Polivinil Klorür Membran Demir(II) ve (III)-Seçici Yeni Potansiyometrik Elektrotların Geliştirilmesi’, 2016-07-04-DOP03, Yildiz Teknik Üniversitesi BAP, 08.01.2016-halen.

2. Araştırmacı, ‘Potansiyometrik Mikro Sensör Dizilerinin Tasarımı ve Uygulamaları’, 2015-07-04-KAP06, Yildiz Teknik Üniversitesi BAP, 09.01.2015- 13.11.2018.

3. Araştırmacı, ‘Mikrobiyal Yakıt Pilinde Eş Zamanlı Bitki Besin Elementleri ve Elektrik Enerjisi Üretimi’, 2013-07-04-GEP02, Yildiz Teknik Üniversitesi BAP, 06.14.2013-01.16.2017.

4. Araştırmacı, ‘Seralarda Bitki Hastalıklarının Erken Tespiti İçin Kalsiyum ve Salisilik Asit Seçici Sensörlerin Geliştirilmesi ve Uygulanması’, TAGEM-14/ARGE/05, 09.01.2014-09.01.2016.

5. Araştırmacı, ‘Farklı Nanopartiküllerin Yeşil Sentezi ve Bitkilere Etkileri’, TAGEM-14/ARGE/06, 09.01.2014- 09.01.2016.

6. Bursiyer, ‘Mikrobiyal Biyopolimer Üretiminin Sistem Bazlı Optimizasyonu’, TÜBİTAK ARDEB, 110M613, 01.06.2012 -30.04.2013

7. Araştırmacı, ‘Bioinformatics based Reconstruction of Metabolic Network for Levan producing *Halomonas smyrnensis AAD6’*, FEN-C-YLP-090113-0010, Marmara Üniversitesi BAPKO, 01.01.2013 – 01.09.2013.

8. Bursiyer, ‘Termofilik Mikroorganizmalardan Ekzopolisakkarit Üretimi’, TÜBİTAK 1001, 111T016, 01.06.2011 - 01.06.2012.

ÖDÜLLERİ

1. Burs, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK), 2214-A Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Bursu, 01.02.2017 - 01.02.2018.

2. Burs, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK), 2211-A Genel Yurt İçi Doktora Bursu, 01.10.2013 - 01.02.2017.