

150064

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GRAFİTİN YÜZEY MODİFİKASYONU VE MODİFYİYE GRAFİTİN İYON SEÇİCİ
ELEKTROT DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

Neşe ÖZTÜRK

KİMYA ANABİLİM DALI

ANKARA

2004

Her hakkı saklıdır.

150064

Prof. Dr. Adnan KENAR danışmanlığında, Neşe ÖZTÜRK tarafından hazırlanan bu çalışma 20 / 07 / 2004 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. A. Rehber TÜRKER



Üye: Prof. Dr. Adnan KENAR



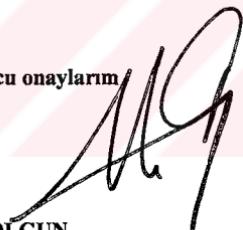
Üye: Doç. Dr. Mustafa TAŞTEKİN



Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Metin OLGUN

Enstitü Müdürü

A large, stylized handwritten signature consisting of several loops and curves, appearing to read 'M. Olgun'.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

GRAFİTİN YÜZEY MODİFİKASYONU VE MODİFİYE GRAFITİN İYON SEÇİCİ ELEKTROT DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

Nese ÖZTÜRK

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Adnan KENAR

Bu çalışmada, sülfanilik asitin diazonyum iç tuzunun grafit yüzeye modifikasyonu sağlanarak kurşun iyonuna duyarlı yeni bir İSE geliştirildi. Hazırlanan elektrodun kurşun iyonuna karşı iyi bir seçicilik gösterdiği ve eğimin Nernst değerine yakın olduğu görüldü. Elektrodun optimum çalışma pH'sının 2,5-4,7 arasında olduğu tespit edildi. Elektrodun çalışma aralığının, eğiminin ve alt tayin sınırının sırasıyla $1 \cdot 10^{-3} M - 3 \cdot 10^{-5} M$, $26,0 \pm 0,65$ ve $7,6 \cdot 10^{-6} M$ olduğu bulundu. Çeşitli katyonlar için potansiyometrik seçicilik katsayıları karışık çözelti yöntemiyle incelendi ve ayrıca elektrotların tekrarlanabilirliği, cevap süresi ve ömrü belirlendi. Elektrotların gerçek numunelere uygulanabilirliğini görmek amacıyla kurşun içeren sertifikalı bir numunenin analizi geliştirilen elektrotlarla standart ekleme metodu ile yapıldı ve sonuçlar istatistiksel olarak değerlendirildi.

2004, 71 sayfa

ANAHTAR KELİMELER: Grafit yüzeyin modifikasyonu, aromatik diazonyum tuzları, $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, potansiyometri, kurşun(II)-seçici elektrot

ABSTRACT

Master Thesis

SURFACE MODIFICATION OF GRAPHITE AND INVESTIGATION OF ION SELECTIVE ELECTRODE BEHAVIOUR OF MODIFIED GRAPHITE

Neşe ÖZTÜRK

Ankara University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Adnan KENAR

In this study, a new lead-selective electrode was developed by providing electrochemical modification of a graphite electrode using sulfanilic acid diazonium salt. The electrode was found have a good selectivity to lead cation and has a slope close to Nernstain value. The optimum working pH range was found to be 2,5-4,7. The response range and slope and detection limit of the electrode were between 1.10^{-3} M – 3.10^{-5} M, $26,0 \pm 0,65$ and $7,6.10^{-6}$ M respectively. The potentiometric selectivity coefficients against various cations, the response time and reproducibility of the electrode have been determined. The applicability of the electrode to real certificated samples that contain lead known content was tested by standard addition method and results evaluated statistically.

2004, 71 pages

Key Words: Modification of graphite surface, aromatic diazonium salts,
 $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, potentiometry, lead(II)-selective electrode

TEŞEKKÜR

Öncelikle, bu yüksek lisans tez çalışmasının hazırlanması ve yürütülmesi esnasında, değerli bilgileri ve önerilerinden yararlandığım ve her konuda yakın ilgi ve yardımlarımı gördüğüm değerli hocam, Sayın Prof. Dr. Adnan KENAR'a saygı ve şükranlarımı sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında çok büyük yardımlarını gördüğüm Sayın Prof. Dr. Orhan ATAKOL'a ve Doç.Dr. Mustafa TAŞTEKİN'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen aileme ve arkadaşlarına sonsuz sevgilerimi sunarım.

Neşe ÖZTÜRK
Ankara, Temmuz 2004

İÇİNDEKİLER

| | |
|--|-----------|
| ÖZET..... | i |
| ABSTRACT..... | ii |
| TEŞEKKÜR..... | iii |
| SİMGELER DİZİNİ..... | vii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ..... | viii |
| ÇİZELGELER DİZİNİ..... | xi |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 1.1. Kaynak Özeti..... | 3 |
| 1.1.1. İyon seçici elektrot kullanılarak kurşun tayini..... | 3 |
| 1.1.2. Aromatik diazonyum tuzları kullanılarak karbon yüzeylerin elektrokimyasal modifikasyonu..... | 6 |
| 2. KURAMSAL TEMELLER..... | 13 |
| 2.1. Kurşun..... | 13 |
| 2.1.1. Kurşunun özellikleri..... | 13 |
| 2.1.2. Kurşunun çevreye etkisi..... | 13 |
| 2.1.3. Kurşunun kullanım alanları ve canlı vücutuna etkisi..... | 14 |
| 2.2. Kurşunun Analizi..... | 14 |
| 2.2.1. Gravimetrik metotla kurşun tayini..... | 14 |
| 2.2.2. Enstrümental yöntemlerle kurşun tayini..... | 15 |
| 2.2.2.1. Atomik absorpsiyon spektrofotometrik metotla kurşun tayini..... | 15 |
| 2.2.2.2. Akış- enjeksiyon yöntemleri ile kurşun tayini..... | 16 |
| 2.2.2.3. Voltametrik metodlarla kurşun tayini..... | 16 |
| 2.3. Potansiyometri..... | 17 |
| 2.4. Membran İndikatör Elektrotlar..... | 18 |
| 2.5. Membran Elektrotların Sınıflandırılması..... | 18 |
| 2.6. İyon Seçici Elektrotlar..... | 19 |
| 2.7. İyon Seçici Elektrot Tipleri..... | 21 |
| 2.7.1. Homojen katı hal membran elektrotlar..... | 21 |
| 2.7.2. Heterojen katı hal membran elektrotlar..... | 23 |
| 2.7.3. Sıvı membran elektrotlar..... | 24 |

| | |
|--|-----------|
| 2.7.4. Cam membran elektrotlar..... | 26 |
| 2.8. Molekül Seçici Elektrot Tipleri | 27 |
| 2.8.1. Gaz duyarlı membran elektrotlar | 27 |
| 2.8.2. Enzim elektrotları..... | 28 |
| 2.9. İyon Seçici Elektrotların Özellikleri | 31 |
| 2.9.1. Seçicilik ve seçicilik katsayısı tayin yöntemleri | 31 |
| 2.9.2. Ölçüm sınırları | 35 |
| 2.9.3. Cevap süresi | 37 |
| 2.9.4. Kararlılık ve elektrot ömrü | 38 |
| 2.10. İyon Seçici Elektrotların Avantajları ve Dezavantajları..... | 39 |
| 2.11. İyon Seçici Elektrotların Kullanım Alanları..... | 40 |
| 3. MATERYAL VE YÖNTEM..... | 42 |
| 3.1. Kullanılan Cihazlar..... | 42 |
| 3.1.1. Potansiyometre..... | 42 |
| 3.1.2. Cam elektrot..... | 42 |
| 3.1.3. Ag/AgCl referans elektrot..... | 42 |
| 3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözeltiler..... | 43 |
| 3.2.1 Su..... | 43 |
| 3.2.2. Diğer kimyasal maddeler..... | 43 |
| 3.2.3. Standart referans maddeler..... | 44 |
| 3.2.4. Kullanılan çözeltiler..... | 45 |
| 3.2.4.1. Stok kurşun(II) çözeltisinin hazırlanması..... | 45 |
| 3.2.4.2. Seçicilik katsayıları tayin edilecek iyonların çözeltilerinin hazırlanması..... | 45 |
| 3.2.4.3. Sulfanilik asitten diazonium iç tuzunun eldesi..... | 45 |
| 3.3. Çalışma Elektrodunun Hazırlanması..... | 46 |
| 3.3.1. Grafitin Yüzey Modifikasyonu..... | 46 |
| 3.4. Çalışma İşlemi..... | 47 |
| 3.4.1. Hücre tasarımu..... | 47 |
| 3.4.2. Kalibrasyon grafiğinin hazırlanması ve elektrot eğiminin belirlenmesi..... | 48 |
| 3.4.3. Optimum çalışma pH'sının belirlenmesi..... | 48 |
| 3.4.4. Alt tayin sınırının belirlenmesi..... | 48 |

| | |
|--|-----------|
| 3.4.5. Elektrodun cevap süresinin belirlenmesi..... | 49 |
| 3.4.6. Elektrot kararlılığının ve ömrünün belirlenmesi | 49 |
| 3.4.7. Seçicilik katsayılarının belirlenmesi..... | 49 |
| 3.4.8. Kurşun(II)-seçici elektrodun standart kurşun numunelerine uygulanması..... | 50 |
| 4. ARAŞTIRMA BULGULARI..... | 51 |
| 4.1. Grafit Yüzeyin Modifiye Oluşunu Gösteren Dönüşümlü Voltamogram..... | 51 |
| 4.2. Kurşun(II)-Seçici Elektrodun Çalışma Aralığı ve Alt Tayin Sınırı..... | 51 |
| 4.3. Kurşun(II)-Seçici Elektrodun Optimum Çalışma pH Aralığı..... | 53 |
| 4.4. Kurşun(II)- Seçici Elektrodun Cevap Süresi ve Ömrü..... | 54 |
| 4.5 Kurşun(II)- Seçici Elektrodun Seçiciliği..... | 55 |
| 4.6. Kurşun(II)-Seçici Elektrodun Numunedeki Kurşunun Tayininde Kullanılması..... | 62 |
| 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA..... | 64 |
| KAYNAKLAR..... | 67 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 71 |

SİMGELER DİZİNİ

| | |
|------------------------|---|
| a | Aktiflik |
| ACN | Asetonitril |
| BTAC | 2-(2- benzotiyazolazo)-p-krezol |
| B15C5 | Benzo-15-crown-5 |
| DKE | Doygun kalomel elektrot |
| DPASV | Diferansiyel puls anodik sıvırma voltametrisi |
| E | Potansiyel |
| $E_{\text{hücre}}$ | Hücre potansiyeli |
| ET-AAS | Elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi |
| FAAS | Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi |
| FI | Akış enjeksiyonu |
| GC | Camsı karbon |
| HOPG | Yüksek düzenlenmiş prolitik grafit |
| ISE | İyon seçici elektrot |
| $K_{A,B}^{\text{pot}}$ | Elektrodun seçicilik katsayısı |
| KTCIPB | Potasium tetrakis (4-klorofenil) borat |
| L | Hücre kalibrasyon sabiti |
| M | Metal |
| MS | Metal sülfür |
| pH | Hidrojen iyonu derişiminin eksi logaritması |
| PMIRRAS | Polarizasyon modülasyon infrared refleksiyon absorpsiyon spektroskopisi |
| PVC | Polivinilklorür |
| THF | Tetrahidrofuran |
| TRIS | Trimetilol amin |
| USSS- ETAAS | Ultrasonik bulası numune alarak elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometri |
| XPS | X- ışınları fotoelektron spektroskopisi |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | | |
|------------|--|----|
| Şekil 1.1. | Kurşun iyon seçici membran elektrot için potansiyel-konsantrasyon eğrileri. (1) Sıkıştırılmış kurşun selenür membran. (2) Sıkıştırılmış kurşun tellürür membran. (3) Sinterlenmiş kurşun selenür membran. (4) Sinterlenmiş kurşun tellürür membran..... | 4 |
| Şekil 1.2. | Aril diazonyum tuzlarının elektrokimyasal indirgenme reaksiyonu ile grafit yüzeyine bağlanması..... | 7 |
| Şekil 1.3. | (a) $\text{ACN} + 0,1 \text{ M } \text{NBu}_4\text{BF}_4'$ te karbon lif elektrotta 4-nitrofenildiazonyum tetrafloroboratın dönüşümlü voltamogramı ($c=1 \text{ Mm}$) (b) 4-nitrofenil gruplarıyla modifiye olmuş karbon lif elektrodun dönüşümlü voltamogramı (c) Aynı elektrodun EtOH/H_2 'de dönüşümlü voltamogramı. $10/90 \text{ v/v} + 0,1 \text{ M KCl}$. Referans SCE. Tarama aralığı $0,2 \text{ Vs}^{-1}$. $T = 293 \text{ K}$ | 8 |
| Şekil 1.4. | 4-nitrofenil gruplarının aprotik ortamda lif yüzeyine elektrokimyasal olarak aşlanması..... | 9 |
| Şekil 1.5. | Amino gruplarının epiklorhidrin ile reaksiyonu..... | 9 |
| Şekil 1.6. | 4-asetamidofenil gruplarının elektrokimyasal olarak aşlanması..... | 10 |
| Şekil 1.7. | 4-nitrobenzen diazonyum tuzunun, grafit yüzeyine sulu asidik ortamda elektrokimyasal olarak aşlanması..... | 10 |
| Şekil 1.8. | pH'sı 0; 1 M HCl+1M KCl olan sulu çözeltide cam karbon elektrotta 4-nitrofenilin modifiye olusunu gösteren voltamogramlar. Tarama aralığı: 50 mV s^{-1} . Birinci (—), ikinci (---) ve üçüncü (.....) dönüşümler. Ek: pH' 10; 1 M HCl + 1M KCl olan sulu çözeltide 5 mM nitrobenzen varken camsı karbon elektrotta dönüşümlü voltamogram..... | 11 |
| Şekil 1.9. | B15C5 diazonyum tuzunun elektrokimyasal indirgenmesi ile, GC elektroda B15C5'in immobilizasyonu. (i) 1 mM 4'-aminobenzo-15-crown-5, 2 mM NaNO_2 , 0,1 M HCl, 4°C ; (ii) $\text{Ag} \text{AgCl}$ varken 0 ila $-0,8 \text{ V}$ arasında dönüşümlü potansiyel, 25 dönüşüm, 4°C | 12 |
| Şekil 2.1. | $10^{\Delta E/\pm 8}$ değerine karşılık a_i/a_j grafiği..... | 34 |
| Şekil 2.2. | $\log a_i$ 'ye karşı potansiyel grafiği | 35 |

| | |
|---|----|
| Şekil 3.1. Ag /AgCl referans elektrodunun hazırlanmasında kullanılan elektroliz düzeneği..... | 42 |
| Şekil 3.2. Kurşun seçici elektrot şekli..... | 46 |
| Şekil 3.3. Potansiyometrik ölçümelerde kullanılan hücre..... | 47 |
| Şekil 3.4. Seçicilik katsayısını belirlemek amacıyla çizilen grafik..... | 50 |
| Şekil 4.1. Sülfanilik asit diazonyum iç tuzu ile modifiye olan grafit elektrodun dönüşümlü voltamogramı. Tarama aralığı: 100 mV/ dak. T=293K..... | 51 |
| Şekil 4.2. Sülfanilik asit diazonyum iç tuzu ile modifiye olmamış grafit elektrotla kör okuma grafiği | 52 |
| Şekil 4.3. Kurşun(II)- seçici elektrodun kalibrasyon grafiği | 52 |
| Şekil 4.4. Elektrot cevabının pH ile değişimi | 54 |
| Şekil 4.5. Pb(II)-seçici elektrodun sodyum için seçicilik katsayısının belirlenmesi..... | 55 |
| Şekil 4.6. Pb(II)-seçici elektrodun amonyum için seçicilik katsayısının belirlenmesi | 56 |
| Şekil 4.7. Pb(II)-seçici elektrodun potasyum için seçicilik katsayısının belirlenmesi..... | 56 |
| Şekil 4.8. Pb(II)-seçici elektrodun gümüş için seçicilik katsayısının belirlenmesi..... | 57 |
| Şekil 4.9. Pb(II)-seçici elektrodun kalsiyum için seçicilik katsayısının belirlenmesi..... | 57 |
| Şekil 4.10. Pb(II)-seçici elektrodun stronsiyum için seçicilik katsayısının belirlenmesi..... | 58 |
| Şekil 4.11. Pb(II)-seçici elektrodun baryum için seçicilik katsayısının belirlenmesi..... | 58 |
| Şekil 4.12. Pb(II)-seçici elektrodun magnezyum için seçicilik katsayısının belirlenmesi..... | 59 |
| Şekil 4.13. Pb(II)-seçici elektrodun çinko için seçicilik katsayısının belirlenmesi..... | 59 |
| Şekil 4.14. Pb(II)-seçici elektrodun kadmiyum için seçicilik katsayısının belirlenmesi..... | 60 |

| | |
|---|----|
| Şekil 4.15. Pb(II)-seçici elektrodun bakır için seçicilik katsayısının belirlenmesi.. .. | 60 |
| Şekil 4.16. Standart ilave etme metodu için elde edilen tipik grafik..... | 62 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | | |
|--------------|--|----|
| Çizelge 2.1. | Membran elektrotların sınıflandırılması | 19 |
| Çizelge 2.2. | Katı hal membranlı elektrotlar..... | 23 |
| Çizelge 2.3. | Çeşitli iyon seçici elektrotlar ve bunlara ait bilgiler..... | 29 |
| Çizelge 3.1. | Kullanılan kimyasal maddeler temin edildikleri firma ve saflik dereceleri | 43 |
| Çizelge 3.2. | Blei techn. VIII numunesinin bileşimi..... | 44 |
| Çizelge 4.1. | Kurşun(II)-seçici elektrot için çeşitli katyonlara ait karışık çözelti yöntemiyle bulunan seçicilik katsayıları ve istatistikي sonuçları..... | 61 |
| Çizelge 4.2. | Kurşun içeren numune için kurşun (II) seçici elektrotla elde edilen sonuçlar ve istatistik veriler..... | 63 |

1.GİRİŞ

Kurşun, endüstrinin çok değişik alanlarında kullanım alanı bulan ve bu kullanıcıları sırasında atıklarla çevreye yayılan önemli bir çevre kirletici elementtir. Özellikle akülerde kullanılması, akü sanayinde çalışan insanlarda kurşun birikmesine sebep olarak ağır metal zehirlenmesi adı verilen zehirlenmelere yol açmaktadır. Ayrıca son zamanlara kadar benzinli motorlarda vuruntu azaltmak amacıyla benzinlere katılan tetra etil kurşun, araç eksozları ile çevreye yayılmaktadır.

Kurşun, atom numarası 82 olan ve periyodik sıralamada 4A grubunda bulunan bir metaldır. Bu metal seyreltik nitrik asitte kolayca çözünürken, hidroklorik asit ve sülfürik asitte hemen hemen hiç çözünmez. Tabiatta en çok galenit (PbS) halinde bulunur.

Kurşunun farklı tip numunelerde analizleri için bugüne kadar çok fazla yöntem geliştirilmiştir. Bunlardan ilk geliştirilenler gravimetrik yöntemlerdir ve kurşun içeriği nispeten yüksek olan numunelere uygulanabilir. Bu yöntemlerde kurşun; kurşun sulfat, kurşun kromat, kurşun molibdat veya kurşun oksit halinde çöktürülerek gravimetrik olarak tayin edilebilmektedir.

Kurşun içeriği daha düşük olan numunelerde ise, enstrümental yöntemler tercih edilmektedir. Bu yöntemler arasında spektrofotometrik ve atomik spektroskopik yöntemler sayılabilir. Ancak, özellikle 1960'lı yillardan sonra gelişmeye başlayan iyon seçici elektrotlar, yapımları kolaylığı ve kolay uygulanabilimleri sebebiyle çok sayıda iyonun tayininde alternatif metod olarak literatürde yerini almıştır. Kurşun iyonlarının tayini için literatürde çeşitli iyon seçici elektrotlara rastlamak mümkündür. Ancak, aynı iyon için üretilen farklı tipteki elektrotlar, farklı numunelerde ve farklı matriks ortamlarında birbirine tercih edilebildiklerinden, bir iyon için yeni iyon seçici elektrot yapmak üzere araştırmalara devam etmek hala güncelliğini korumaktadır. Literatürde karşılaşılan iyon seçici elektrotlar iki farklı gruptadır. Bunlardan bazıları katı kristal membran elektrot yapısında iken büyük bir kısmı ise, sıvı iyon değiştiricili, nötral taşıyıcılı ve bunların PVC içine immobilize edilmiş elektrotlardır.

Fakat , sıvı iyon değiştiricili ve nötral taşıyıcı elekrotlarda organik fazdaki moleküller zamanla suya geçebilir ve elekrot kullanılamaz duruma gelir. Oysa katı bir yüzeye çeşitli fonksiyonlu gruplar kimyasal olarak bağlanabilirse, bu fonksiyonlu grupların suya geçmesi mümkün olamayacağından dolayı elektrodun ömrüde artacaktır. Grafitin bu amaçla kullanılabileceği anlaşılmaktadır. Grafitin yapısındaki çift bağlar radikalik reaksiyonlarla açılarak buraya çeşitli gruplar bağlanabilmektedir

Karbon yüzeyinin modifikasyonu elektrokimyada önemli bir araştırma alanıdır. Son yıllarda, kovalent bağlanma ile elde edilen modifiye elekrotlar katalitik ve analistik amaçlar ile biyoteknolojik uygulamalar için kullanılmaktadır. Yükseltgenme işlemlerine göre daha hafif deneysel koşullarda gerçekleşen modifikasyon prosesleri ile geliştirilmiş fonksiyonel tabakalar sağlanmıştır.

Aril diazonyum tuzlarının elektrokimyasal indirgenmeleri esasına dayanan bu modifikasyon prosesi oldukça basittir ve modifiye elekrotlar kararlıdır. Bu metot; camsı karbon (GC), karbon lif, yüksek düzenlenmiş prolinekli grafit (HOPG), gözenekli grafit gibi çeşitli karbon elekrotlara uygulanabilir.

Bu çalışmanın amacı; sülfanilik asit (p-amino sülfonik asit)'in diazonyum iç tuzu sentezlendikten sonra, elektrokimyasal olarak grafit yüzeyine modifikasyonunu sağlamak ve modifiye grafitin kurşun iyonuna karşı seçiciliğini incelemektir.

Literatürlerde, karbon yüzeyine modifikasyon için sülfanilik asitin kullanıldığına dair bir bilgiye rastlanmamıştır. Ayrıca, diğer aril diazonyum tuzlarının elektrokimyasal indirgenmeleri ile gerçekleşen modifikasyon ile ilgili çalışmalar da elektrodun iyon seçici davranışını incelenmemiştir.

Diazonyum tuzlarının indirgenmesi ile karbon yüzeyinin modifikasyonu prosedürü; elektrokimyada sensörlerin geliştirilebilmesi için geleceği parlak bir metot olarak görülmektedir.

1. 1. Kaynak Özetleri

1.1.1. İyon seçici elektrot kullanılarak kurşun tayini

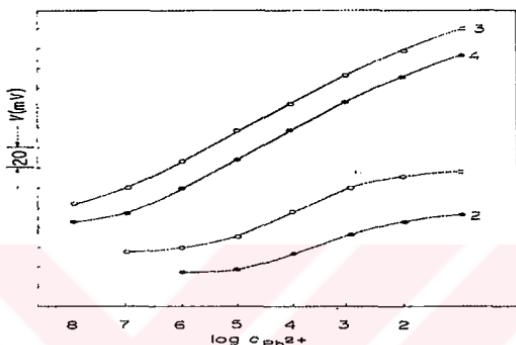
Kurşunun iyon seçici elektrotlarla tayini ile ilgili literatürde çeşitli ISE'ların hazırlanışı ve tayin işlemleri ile ilgili çalışmalar mevcuttur. Literatürde karşılaşılan elektrotlar genellikle iki farklı sınıftadır. Bunlardan bazıları katı kristal membran elektrot yapısında iken, büyük bir kısmı ise sıvı membran ve PVC gibi plastikler içine hapsedilmiş sıvı membran elektrotlardır. Bu çalışmalardan bazıları yayınlanma tarihi sırasına göre aşağıda kısaca özetlenmiştir.

Bugüne kadar kurşun iyonlarına duyarlı iyon seçici katı- hal membran elektrolardan kurşun sülfür- gümüş sülfür esaslı membran elektrotlar ve kurşun sülfür- gümüş sülfürbakır (I) sülfür sinterlenmiş mebran elektrotlar ve ayrıca kurşun sülfürlle doyurulmuş silikon- kauçuk membran elektrotlar geliştirildikten sonra; Hirata vd 1971'de yapılan bir çalışma ile, kurşun iyonu konsantrasyonu ölçümu için, membran olarak gümüş sülfürlle birlikte kurşun selenür ya da kurşun tellürür karışımı içeren membran elektrotlar geliştirilmiştir.

Deneysel kısım şu şekildedir; kurşun selenür ve kurşun tellürür, yüksek vakum altında kapalı bir tüpte, kurşun metali ile selenyum ya da tellürün reaksiyonu ile hazırlanır. Gümüş sülfür, gümüş metalinin kükürt ile inert gaz ortamında reaksiyona girmesiyle oluşturulur. Elektrot membranında, kurşun selenür ya da kurşun tellürür ve gümüş sülfür bulunur. Sıkıştırılmış pelletler ve sinterlenmiş tabakalar elektrot membranı olarak kullanılır. Sinterleşme inert gaz ortamında 100-600°C'da gerçekleştirilir. Hazırlanan membranlar, epoksi reçinesi içeren bir tele monte edilir. Bu şekilde, iç elektrot ve iç dolgu çözeltisi kullanmaya gerek kalmaz. Potansiyel ölçümleri bu sistemle sağlanır.

Hazırlanan membranla optimal şartlar altında, 10^{-1} - 10^{-7} M kurşun nitrat aralığında kurşun iyonlarına karşı doğrusal bir cevap alınmıştır. Belirlenen eğim 29,5 mV/p Pb²⁺'dır. Hazırlanan en iyi membranla gözlenen duyarlık kurşun sülfür- gümüş sülfür sinterlenmiş membrandan daha iyidir. Şekil 1.1.'de farklı membranlar için potansiyel-

konsantrasyon eğrileri görülmektedir; buna göre selenyum ve tellür ile sıkıştırılmış membranlar, sinterlenmiş membranlara göre daha az duyarlık göstermiştir. Cevap hızı ve kararlılıkda da sinterlenmiş membran elektrotlar sıkıştırılmış membranlara göre daha üstün gelmiştir.



Şekil 1.1. Kurşun iyon- seçici membran elektrotlar için potansiyel- konsantrasyon eğrileri.

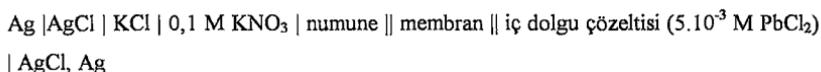
- (1) Sıkıştırılmış kurşun selenür membran;
- (2) Sıkıştırılmış kurşun tellürür membran;
- (3) Sinterlenmiş kurşun selenür membran;
- (4) Sinterlenmiş kurşun tellürür membran.

Gümüş, bakır(II), civa(II), demir(III), küükürt ve klor iyonları girişim etkisi yapmasına karşın 1000 kat fazla miktarda alınan alkali metaller, alkali toprak metaller, alimunyum, çinko, nikel, magnezyum ve nitrat bozucu etki göstermemiştir.

Kurşun sülfür- gümüş sülfür membranlarla karşılaşıldığında, bu membranlar asidik çözeltilere karşı daha dayanıklıdır. Sinterlenmiş membranların 0 - 95°C sıcaklık aralığında Nernst eşitliğine uyduğu görülmüştür.

Malinowska tarafından 1990' da yapılan çalışmada, kurşun tayini için; iyonofor olarak ETH 295 ligandi kullanılarak B grubu, 1A ve 2A katyonlarına duyarlı amit ve oksamat içeren membranlı elektrot geliştirilmiştir.

% 1 iyonofor, % 30 PVC, % 40 mol KTpCl PB ve plastikleştirici olarak %67 NPOE den oluşan membran bileşimi 2 mL damitik THF'de çözülür. Bu çözelti 24 mm'lik cam kalıplara dökülür. Çözücü uçuktan sonra 7 mm'lik diskler halinde kesilir. Membran diskleri elektrot gövdesine yerleştirilir. Elektrotlar gece boyunca 0,01 M Pb(NO₃)₂ şartlandırma çözeltisinde bekletilir. Ölçümler 20°C'da,



tipi hücrelerde gerçekleşmiştir.

Bu membranı kullanarak; (i) 35,3 mV'luk doğrusal bir cevap gözlenmiştir, (ii) yapılan iyonlara göre (Ag⁺ ve H⁺ iyonları hariç) seçicilik katsayılarının ($\log k_{\text{Pb,M}}$) -1,5' tan daha düşük olduğu, (iii) elektrodun ömrünün en az 2 ay olduğu saptanmıştır.

Sheen vd 1992' de yapılan bir çalışmada kurşun tayini için; MB15C5-PW ve MB15C5-PMo esaslı kurşun seçici elektrot geliştirilmiştir. Elektrot hazırlanışı şu şekildedir; 100 mg PVC ve plastikleştirici olarak 50 mg dibütil ftalat 15 mL THF'de çözülür. PVC-THF çözeltisi 100 mg MB15C5 ya da 120 mg MB15C5-PW yada MB15C5-PMo ile iyice karıştırılır. Karışım, 3 cm çapında bir cam kalıba dökülür ve THF'nin oda koşullarında uçması sağlanır. Şeffaf olmayan 0,5 mm kalınlığında bir membran elde edilir. PVC membrandan 12 mm çapında bir kısım kesilir ve poliüretan bir boru ucuna sızdırmaz bir şekilde monte edilir. Elektrot içine Ag/AgCl referans elektrot sistemi oluşturulur.

Elektrokimyasal sistem; Ag | AgCl iç dolgu çözeltisi(1.10^{-3} mol dm⁻³ Pb(NO₃)₂) | PVC membran| deney çözeltisi| doygun KCl | AgCl | Ag

şeklindedir.

Bütün bu taç eter elektrotlar ile konsantrasyon aralığı 1.10^{-1} - 1.10^{-5} mol dm⁻³ Pb²⁺ iken doğrusal Nernstian cevap 30 mV olarak ölçülmüştür. Farklı bozucu iyonlar için seçicilik

katsayıları araştırıldığında, seçiciliği en fazla olan elektrodun MB15C5 esaslı elektrot olduğu anlaşılmıştır.

Lu vd 2002'de yapılan çalışmada kurşun tayini için; kurşun seçici PVC- membran elektrotta yeni bir iyonofor olarak (p-karboksifenil) azo fonksiyonelli kaliksaren türevinin kompleksi incelenmiştir

Sensör membran şu şekilde hazırlanır; İyonofor (%2), plastikleştirici (%65), PVC (%32) ve lipofilik tuz KTpCl PB karıştırılır ve 5 mL THF'de çözülür. PVC-THF karışımı bir kalıba dökülür ve oda sıcaklığında 1 gün buharlaştırılır. 0,3 mm kalınlığında membran elde edilir. Membrandan kesilen 6 mm çapında bir kısım 0,01 M AgNO₃ iç dolgu çözeltisine daldırılmış Ag/AgCl telden oluşan elektroda yerleştirilir. Kullanımdan önce, PVC membran elektrot 2 saat 0,01 M AgNO₃ çözeltisinde şartlandırılır.

Kullanan üç tür plastikleştiriciden (DOP, DBP ve O-NPOE) en iyi cevabı sağlayan DOP olmuştur. Bu şekilde eğim, $29,4 \pm 0,3$ bulunmuştur. Elektrot için cevap potansiyeli pH 4'ten sonra hızla düşerken, 4 ile 7 arasında sabit kalmaktadır. Karışık çözelti metodu ile seçicilik katsayıları tayin edilmiştir. Hg²⁺, Hg₂²⁺ ve Ag⁺ iyonlarının girişim etkisi yaptığı görülmüştür.

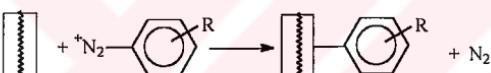
1.1.2. Aromatik diazonyum tuzları kullanarak karbon yüzeylerin elektrokimyasal modifikasyonu

Karbon yüzeyinin modifikasyonu için farklı birkaç kimyasal işlem önerilmiştir. Bir dizi metottan biri yükseltgenme işlemleridir. Oksijenli fonksiyonel grupları oluşturabilmek için; karboksilik, hidroksilik, kinon ve diğer ketonik gruplar kullanılmıştır. Bu metodlar güçlü yükseltgenme işlemleridir. Sıcak oksidasyon asit çözeltilerinin karbonun spesifik yüzey alanını artıran davranış; O₂ plazma radyasyonu sonucu yüzeyin pürüzlenmesi ya da 500-800 °C' da hava ya da oksijen ile yükseltgenmesi şeklinde gerçekleşirler. Bundan dolayı, fonksiyonel tabaka aynı kalmaz ve bazen de yüzey bu modifikasyon şartlarında zarar görür (Morita vd 2003).

Son yıllarda, karbon yüzeylerinin elektrokimyasal kovalent modifikasyonu geliştirilmiştir. Daha hafif deneysel koşullarda gerçekleşen bu modifikasyon prosesi yükseltgenme işlemlerine göre geliştirilmiş fonksiyonel tabakalar sağlamıştır.

Genelde bu metodlar organik fonksiyonel grupların indirgenmesi yada elektrokimyasal yükseltgenmesine dayanır. Örneğin; aminlerin, alkollerin, karboksilatların, hidrazinlerin yükseltgenmesi gerçekleştirken aril diazonyum tuzları indirgenir. Böylece; organik bileşiklerin değişime uğramasıyla karbon elektrotlarının modifikasyonu gerçekleştir (Morita vd 2003).

Aprotik ortamda aril diazonyum tuzlarının indirgenmesi ve aril gruplarının karbon yüzeye kovalent bağlanması Şekil 1.2.'deki reaksiyona göre gerçekleşir. Bu yöntem, camsı karbon (GC), karbon lifleri, yüksek yönlendirilmiş prolitik grafit (HOPG) gibi elektrotlara uygulanabilir (Delamar vd 1997).



Şekil 1.2. Aril diazonyum tuzlarının elektrokimyasal indirgenme reaksiyonu ile grafit yüzeyine bağlanması.

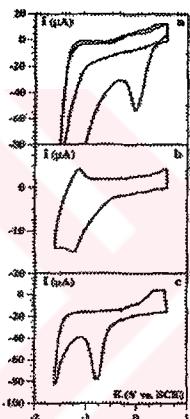
Karbon yüzeylerle aril gruplarının bağlanması dönüşümlü voltametri, XPS ve Auger teknikleri, PMIRRAS ve raman spektroskopisi ile sağlanır. Böylece, maksimum yüzey kaplaması gerçekleştirilir.

Karbon yüzeyinin modifikasyonu işlemi birçok farklı amaçlara uygundur; enzimlerin karbon yüzeylere kovalent bağlanması, dopamin ve askorbik asit arasında elektrokimyasal fark yaratan lif elektrot hazırlanmasında ve yüzeyde proteinlerin reduklümsi adsorbsyonunu göstermek için kullanılır (Delamar vd 1997).

Delamar vd 1997'de yaptıkları çalışma ile aril diazonyum tuzlarının indirgenmesi ile karbon lif yüzeylere modifikasyonu yönteminin karbon-epoksi bileşiklerine uygulanışı

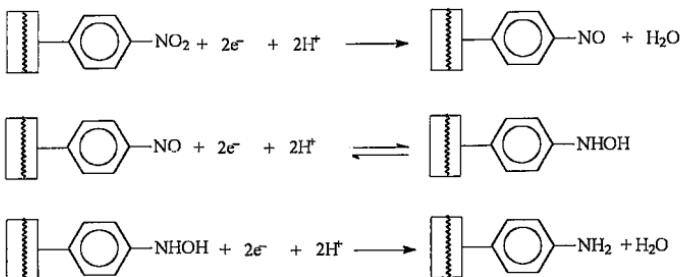
anlatılmıştır. Epoksi reçinelerinin farklı fonksiyonlarıyla reaksiyona girebilen kimyasal grupların yüzeye modifikasyonu çalışılmıştır. Çalışma, aprotik ve sulu ortamda gerçekleştirilmiştir.

4-nitrofenil gruplarının lif yüzeyine aprotik ortamda aşılanması ile ilgili dönüşümlü voltamogramlar Şekil 1.3.'de, bağlanmanın şematik mekanizması ise Şekil 1.4.'de, gösterilmiştir.



Şekil 1.3. (a) ACN+ 0,1M NBu₄BF₄'te karbon lif elektrotta 4-nitrofenildiazonyum tetrafloroboratin dönüşümlü voltamogramı (c=1Mm) (b) 4-nitrofenil gruplarıyla modifiye olmuş karbon lif elektrodun dönüşümlü voltamogramı (c) Aynı elektrodun EtOH/H₂'de dönüşümlü voltamogramı. 10/90 v/v + 0,1 M KCl. Referans DKE. Tarama hızı 0,2 Vs⁻¹. T=293 K.

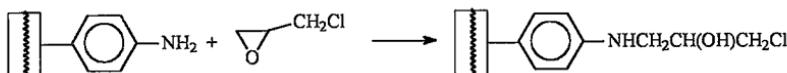
Karbon-epoksi bileşiklerini sağlamlaştırma lif ve reçine arasındaki kovalent bağlar ile gerçekleştirilebilir. Aminofenil grupları lif yüzeyine asidik ortamda nitrofenil gruplarının indirgenmesiyle tutunabilir.



Şekil 1.4. 4- nitrofenil gruplarının aprotik ortamda lif yüzeyine elektrokimyasal olarak aşılanması

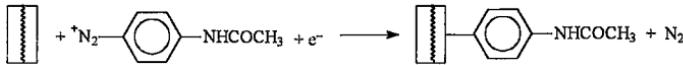
Reaksiyon, Şekil 1.3.(c)'de gösterildiği gibi 4-nitrofenil gruplarının sulu çözeltiye ($\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ 10/90 v/v + 0,1 M KCl) geçişiyile modifiye olmuş bir karbon lif elektrot ile mümkündür. 6 elektronluk voltametrik dalga gözlenir, sonrasında indirgenmenin ara basamağını gösteren 4-hidroksiaminofenil gruplarının tekrar yükselgenmesini gösteren küçük bir anodik dalga gözlenir. İkinci taramada 4 nitrofenil gruplarının indirgenme dalgası, bütün grupların yüzeyde indirgendiğini gösterir şekilde kaybolur.

Camsı karbon yüzeydeki amino grupları XPS ile tayin edilir ve bu amino grupları Şekil 1.5.'de görüldüğü gibi epiklorhidrin ile reaksiyona girer. Klor atomlarının varlığı XPS ile anlaşılabilir.



Şekil 1.5. Amino gruplarının epiklorhidrin ile reaksiyonu

Lif ile epoksi reçinesi arasındaki kovalent bağlanmayı gösteren alternatif bir metot Şekil 1.6.'teki gibidir. 4-asetamidofenil gruplarının aşlanması asetil grubunun hidrolizi ile 4-asetamidobenzen diazonyum tetrafloroborat'ın indirgenmesiyle sağlanır.



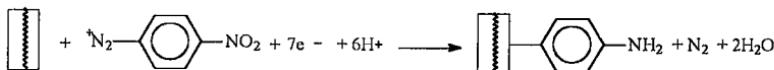
Şekil 1.6. 4-asetamidofenil gruplarının elektrokimyasal olarak aşılanması

4-amidofenil grubunun aşlanması 10 mM 4-asetamidobenzen diazonyum tetrafluoroboratı $-0,7 \text{ V}$ 'ta 15 min elektrolizi ve $\%10$ 'luk H_2SO_4 çözeltisinde 3 saat 85°C 'da hidrolizi ile gerçekleşir. Modifiye elektrot 120°C 'da 8 saat epiklorhidrin ile muamele edildikten sonra asetonla yıkılır.

Protik Ortamda Aşılama:

4-nitrobenzendiazonyum tetrafluoroborat'ın asidik ortamda asidik ortamda indirgenmesi aynı anda aromatik kısmın aşlanması ve nitro grubunun amino grubuna indirgenmesine olanak sağlar. Diazonyum tuzlarının, ArN_2^+ 'ın asidik ortamda (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 gibi...) indirgenmesi ArNHNH_2 hidrazininin 4 proton ve 4 elektron transferi ile gerçekleşir.

Damlayan civa elektrotlu polografide, elektron transferi ve radikal ürünler oluşumunu sağlayan elektroliz sonucu iki dalga görülür. Bu yüzden asidik ortamda indirgenme mekanizması aprotik ortamda indirgenme mekanizmasına benzer ve sulu asidik ortamda aşınma incelenmiştir (Şekil 1.7.).



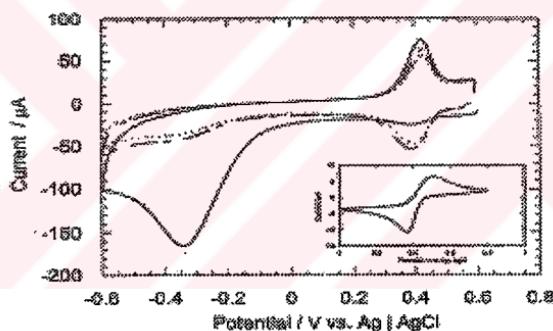
Şekil 1.7. 4-nitrobenzen diazonyum tuzunun grafit yüzeyine sulu asidik ortamda elektrokimyasal olarak aşlanması

Burada; $0,1 \text{ M HCl}$ 'de 5 mM 4-nitrobenzendiazonyum tetrafluoroborat $-0,12 \text{ V}$ 'ta 1 saat elektroliz edilir. Bidestile su ile yıkılır, 10 min etanol ve aseton ile muamele edilir.

XPS analizlerine göre; temiz cam karbon yüzeye göre modifiye cam karbon yüzeyde % 0,2'den % 5'e azotun arttığı gözlenmiştir.

Ortiz vd 1998'de yapılan çalışmada, bir camsı karbon elektroda immobilize olmuş 4-nitrofenil grubunun kimyasal ve elektrokimyasal davranışları açıklanmıştır.

Çalışma özetle şöyledir; modifikasyondan önce elektrotların yüzeyi parlatılır, su ve etanol ile yıkanır. $\text{Ag} | \text{AgCl} | 3\text{M KCl}$ referans elektrot, spiral platinyum telde karşı elektrot olarak kullanılır. Camsı karbon elektrodun elektrokimyasal modifikasyonu 5 mM 4-nitrofenil diazonyum tuzu ve $0,1\text{ M}$ Bu_4NBF_4 içeren asetonitril çözeltisinde $-0,7\text{ V}$ potansiyel değerinde 240 s süre ile gerçekleştirilir. Modifikasyondan sonra elektrotlar su ile yıkanır.



Şekil 1.8. pH'sı 0; 1 M HCl+ 1 M KCl olan sulu çözeltide camsı karbon elektrotta 4-nitrofenilin modifiye olusunu gösteren voltamogramlar

Tarama hızı: 50 mV s^{-1} . Birinci (—), ikinci (---) ve üçüncü (.....) dönüşümler.

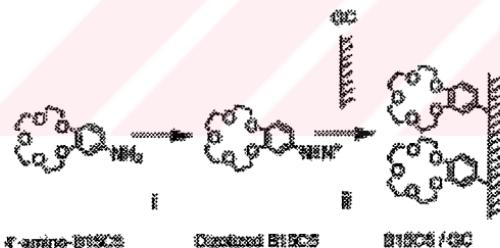
Ek: pH'sı 0; 1 M HCl+ 1M KCl olan sulu çözeltide 5 mM nitrobenzen varken camsı karbon elektrotta dönüşümlü voltamogram.

Şekil 1.8. pH'sı 0 (1 M KCl +1 M HCl) olan bir çözeltide 4-nitrofenil ile modifiye olmuş camsı karbon elektrodun $\text{Ag} | \text{AgCl}$ 'e karşı $0,6\text{ V}$ 'tan $-0,6\text{V}'a$ kadar değişen dönüşümlü voltamogramlarını gösterir. İlk potansiyel değeri $0,6\text{ V}$ 'tan itibaren 4-nitrofenil grubunun aşılanması sonucu modifiye elektrotta indirgenme başlar ve $0,4\text{ V}'ta$

küçük bir katodik pik gözlenir, ardından $-0,34$ V'ta daha büyük tersinmez katodik bir dalga gözlenir. Tarama yönü tersine çevrildiğinde, $0,4$ V'taki indirgenme dalgasıyla birlikte $0,43$ V potansiyel değerinde bir oksidasyon dalgası gözlenir.

Morita vd 2003'de yapılan çalışmada, camsı bir karbon elektroda benzo-15-crown-5 (B15C5)'in kovalent immobilize edilişi ve bu maddenin alkali metal katyonlarıyla kompleksleşme yeteneği açıklanmıştır. B15C5'in camsı karbon elektroda immobilizasyonu; B15C5'in diazonyum tuzu oluşturulduğundan sonra elektrokimyasal indirgenmesi ile gerçekleşir (Şekil 1.9.).

Elektrokimyasal modifikasyon şu şekilde gerçekleşir; önce 4'- aminobenzo-15- crown-5-eter, $0,5$ M HCl'de 4°C ' da çözülür. Sonra 2 M buzlu NaNO_2 çözeltisi eklenir. Karışım 4°C ' da 6-12 saat karıştıktan sonra zımparalanmış camsı elektrot, karışma daldırılır. $0,0$ ila $-0,8$ V arasında değişen potansiyel uygulanır. Böylece diazolanan B15C5 elektrokimyasal olarak indirgenir ve camsı karbon elektrotta B15C5 tabakası oluşur. B15C5 tabakasını karakterize edebilmek için dönüşümlü voltametri ve taramalı tünel mikroskopisi kullanılır.



Şekil 1.9. B15C5 diazonyum tuzunun elektrokimyasal indirgenmesi ile, GC elektroda B15C5'in immobilizasyonu.

- 1 mM 4'- aminobenzo-15-crown-5, 2 mM NaNO_2 , $0,1\text{ M}$ HCl, 4°C ;
- $\text{Ag} \mid \text{AgCl}$ varken 0 ila $-0,8$ V arasında dönüşümlü potansiyel, 25 dönüşüm, 4°C .

Çalışma sonunda; modifiye elektrot yüzeyinde K^+ ile B15C5 gruplarının etkileşiminin en fazla olduğu saptanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Kurşun

2.1.1. Kurşunun özellikleri

Atom numarası: 82

Erime sıcaklığı: 327 °C

Kaynama sıcaklığı: 1744°C

Özgül kütlesi: 11,34 g/cm³

Yükseltgenme basamakları: +2 ve +4

Kurşun periyodik tabloda 4A grubunda bulunan mavimsi gri renkte ağır bir metaldir. Kurşun çok ince tel ve levha haline getirilebilir. Seyretilik nitrik asitte kolayca çözünürken hidroklorik asit ve sülfürk asitte hemen hemen hiç çözülmmez. İzotopları ilk keşfedilen elementtir. Atomik kütlesinin 206 ile 208 arasında olduğu bulunmuştur. Kurşunun tabiatta bulunan en önemli filizi galenittir (Atkins 1998).

2.1.2. Kurşunun çevreye etkisi

Hava: Kurşun partikülleri otomobillerden atmosfere kurşun halojenürler (PbBrCl gibi) ve amonyum halojenürlerle birlikte çift tuzlar (2PbBrCl NH₄Cl gibi) halinde yayılırlar. Maden ocaklarından PbSO₄, PbO, PbSO₄ ve PbS halinde yayılırlar. Atmosferde kurşun, PbSO₄ ve PbCO₃ halinde bulunur (EPA 1986).

Su: Doğal suda çok bulunan anyonlarla kurşunun oluşturduğu bileşiklerin çözünürlüğü düşüktür. İyonik türlerinden etkin olanı Pb²⁺ divalent halididir. Hidroksit, karbonat, sülfür ve nadiren sülfat halleri ile sudan kurşunun çökmesi mümkündür. Nehir suyunda kolloidal partiküller ya da daha büyük çözünmemiş kurşun karbonat, kurşun oksit, kurşun hidroksit gibi partiküller halinde bulunur.

Toprak: Mineral yüzeylerde gerçekleşen adsorbsiyon ile, çözünen katı fazların çökelmesi ile ya da organo-metal komplekslerin toprakta organik maddelerle etkileşimi ile toprakta kurşun birikir (EPA 1986).

Atmosferik kurşun toprakta kurşun sülfat halinde bulunur. Kurşun sülfatın çözünürlüğü oldukça fazladır. Böylece topraktan elde edilebilir. Kurşun rüzgarla topraktan da atmosfere taşınabilir.

2.1.3. Kurşunun kullanım alanları ve canlı vücutduna etkisi

Kurşun doğada genellikle PbS halinde bulunur. Kurşun, akümülatörlerde, tetraetil kurşun, silah, lehim, X-ışını malzemesi üretiminde kullanılır.

Bu metal biyosentezi engeller ve böbrekleri, beyin hücrelerini ve karaciğer membranı geçirenliğini etkiler. Vucutta toplanabilir ve mide bulantısı, kusma, terleme, kıvranma, koma ve ölüme kadar sonuçlar doğurabilir.

2.2. Kurşunun Analizi

Bu bölümde kurşunun çeşitli metodlarla analizi ile ilgili örnekler aşağıda verilmiştir.

2.2.1. Gravimetrik metotla kurşun tayini

Kütle ölçümüne dayanan gravimetrik metodlar iki şekilde uygulanabilir. Birincisi olan çöktürme metodunda, analizi yapılacak olan madde az çözünen bir çökelek halinde çöktürülür. Bu çökelek süzülür ve safsızlıklar uzaklaştırıldıktan sonra uygun ıslı işlemlerle bileşimi belli olan bir ürüne dönüştürülür. Diğer bir metot olan uçucu hale getirme metodunda ise, analizi yapılacak madde uygun bir sıcaklıkta ısıtılır. Uçucu hale getirilmiş ürün biriktirilerek tartılır.

Kurşun; kurşun sülfat, kurşun kromat, kurşun molibdat ya da kurşun oksit halinde çöktürülerek gravimetrik olarak tayin edilebilir (Gündüz 1996).

2.2.2. Enstrümental yöntemlerle kurşun tayini

2.2.2.1. Atomik absorpsiyon spektrofotometrik metotla kurşun tayini

Kurşunun atomik spektroskopik metodlarla tayinine ilişkin literatürde çok sayıda çalışma mevcuttur. Bunlardan sadece birkaç tanesi burada kısaca özetlenmiştir.

Lemos vd 2002' de yapılan çalışmada, şarap numunelerindeki serbest Pb^{2+} ve toplam kurşun içeriğinin tayini için akış enjeksiyon sistemli bir alevli atomik absorpsiyon spektrofotometrik metot geliştirilmiştir. Metot; 2-(2-benzotiyazolazo)-p-krezol (BTAC) ile modifiye edilmiş poliüretan kolon üzerinde kurşun(II)'nin sorpsiyonu esasına dayanır. Bu adımdan sonra kolonda adsorplanmış kurşun (II) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HCl çözeltisi ile atomik absorpsiyon spektrofotometresinin hava- C_2H_2 alevi içine elue edilir. Toplam kurşun tayini için; şarap numuneleri HNO_3 ve H_2O_2 ile muamele edilir, numuneler TRIS ile tamponlanır ve akış manifolduna enjekte edilir. Bu metotla, $\mu\text{g/L}$ seviyesinde kurşunun tayin edilebileceği belirtilmiştir.

Matoso vd 2003' de yapılan bir çalışmada endüstriyel ve nehir sularındaki kurşunun ve bakırın tayininde kullanılmak üzere; zirkonyum (IV) fosfat ile modifiye olmuş silika jel doldurulmuş bir kolonda bu iyonlar önderiştilidikten sonra FAAS ile kurşun ve bakır tayin edilmiştir. Bu çalışmada, pH 4,5 iken numune çözeltileri 100 mg sorbent materyali içeren cam bir kolondan geçirilir ve $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ akış hızında $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ HNO_3 ile kurşun ve bakır elue edilir.

Lima vd 2003' de yapılan bir çalışmada; bazı katı çevresel numunelerde (kül, kömür, tortular, baltık, toprak gibi...) ve taşlı suda ET-AAS ile kurşunun tayininde kullanılan tek ortam düzenleyiciler (Rh, Ir ve Ru) ve karışık ortam düzenleyicilerin (W-Rh, W-Ir, W-Ru) performansındaki değişikler saptanmıştır. Yapılan işlemler şu şekildedir: 0,2 g katı numune $5-8 \text{ mL } HNO_3 + 10-15 \text{ mL HCl} + 5 \text{ mL HF}$ ile muamele edildikten sonra $180^\circ C$ ' da 30 min mikrodalga fırında bekletilir. Numune fırında eridikten sonra sıcak bir kaba konur. Aşırı HF ve $1 \text{ mL } H_2SO_4$ eklenir. Numuneden küçük bir miktar alınır ve $25-100 \text{ mL}'lik \%1$ 'lik HNO_3 çözeltisi içeren bir şişeye konur. Belirlenen sıcaklık

şartlarında önceden ortam düzenleyiciyle muamele olmuş $20 \mu\text{L}$ 'lik sulu referans maddeler atomlaştırıcıya gönderilerek ET-AAS ile analiz edilir.

Baralkiewicz 2001' de yapılan bir çalışmada numunenin ultrasonik dalgalarla homojen bir bulamaç haline getirilerek AAS cihazına gönderildiği USSS- ETAAS ile birkaç金色den alınan tortu numunelerinde kurşun tayini yapılmıştır. Yapılan işlemler şu şekildedir: $20 \mu\text{L}$ 'lik numuneler ultrasonik sallamadan sonra enjekte edilir, kurutulur ve belirlenen şartlarda kül edilir ve atomlaştırlır. Numuneyi grafit tüpe almadan önce $10 \mu\text{L}$ ortam düzenleyici enjekte edilir ve evaporasyona uğratılır. Ortam düzenleyici olarak $3,5 \mu\text{g Pd} + 1,1 \mu\text{g Mg}$ karışımı kullanılır. Her numune üç kez analiz edilir. Miktar pik alanı ölçümleri ile tespit edilir.

2.2.2. Akış- enjeksiyon yöntemleri ile kurşun tayini

Mosawat vd 2003' de yapılan bir çalışmada içme sularındaki kurşunun tayini için düşük maliyetli bir altın kaplı karbon elektrot üretimi ve FIA metodunun uygulanışı anlatılmıştır. Bu çalışmada, karbon- gümüş mürekkebi kullanılarak yapılan baskılı elektrotlar altın ile kaplanarak oluşturulmuş çalışma elektrodu, gümüş- gümüş klorür mürekkebi kullanılarak yapılmış yarı- referans elektrodu ve karbon- gümüş mürekkebinden oluşturulmuş karşı elektrodu bulunan üç elektrolu sistem kullanılmıştır.

Uygun şekilde optimize edilmiş akış hücresinde kısa bir birikme süresini takiben kare dalga siyırma voltametrisi ile Pb^{2+} tayini yapılmıştır. Bu metotla, $\mu\text{g}/\text{L}$ mertebesinde Pb^{2+} tayini yapılabileceği ifade edilmiştir.

2.2.2.3. Voltametrik metodlarla kurşun tayini

Vacek vd 2003' de yapılan bu çalışmada, bitki hücresi kültüründe kurşun konsantrasyonunun tayini için, asılı civa damla elektrot ve Pb-EDTA şelati kullanılarak diferansiye puls anodik siyırma voltametrisinden (DPASV) yararlanılmıştır. Kurşunun DPASV ile ölçülmü için numuneler deokside edildikten sonra 60 s süre ile $-0,6 \text{ V}$ 'ta

kurşun, asılı civa damla elektrot üzerine birikir. Birikme süresince çözelti karıştırılır. Anodik tarama $-0,6$ V ile başlatılır $0,0$ V'ta bitirilir.

Monterroso vd 2003' de yapılan bir çalışmada ise, deniz suyu numunelerindeki kurşun ve bakırın toplam miktarının analizi için pH'sı 3,4 olan $3,0 \cdot 10^{-5}$ M Hg(II) ve $5,0$ mM dityyonat çözeltisinde $-1,3$ V'ta 60 s'de ince civa film elektrotlar üretilmiştir. Bu metoda göre, deniz suyu numunesinin pH'sı 2 yapılır. 4°C 'da 1 hafta polietilen şişede bekletilir. ASV ölçümlerinden önce numunenin sıcaklığı oda sıcaklığına getirilir. Sonra elektrot deniz suyu numunelerine daldırılır. $-0,8$ V'ta 5 min saniyede 25 devir hızla karıştırılarak DPASV uygulanır.

2.3. Potansiyometri

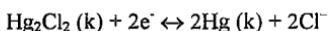
Referans ve indikatör olmak üzere iki elektrot ve elektroaktif bir tür içeren bir hücrenin potansiyelinin ölçülmesine dayanan analitik metodlara potansiyometrik metodlar veya potansiyometri denir. Yirminci yüzyılın ortalarına kadar potansiyometriden, sadece titrimetrik analizlerde dönüm noktası belirlenmesi amacıyla yararlanılırken son yıllarda bu yöntemle, bir iyon veya moleküle karşı seçicilik gösteren bir elektrodun potansiyelinin ölçülmesiyle bu türün konsantrasyonu veya aktivitesi de tayin edilebilmektedir.

Potansiyometrik analiz için gerekli olan sistem aşağıdaki bileşenlerden oluşmaktadır;

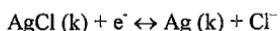
- Referans elektrot
- İndikatör elektrot
- Potansiyel ölçme cihazı

Referans elektrot, elektrot potansiyeli tam olarak bilinen bir yarı hücredir. Bu hücrenin potansiyeli analit çözeltisinin bileşiminden bağımsız ve sabittir. Referans elektrot yapımında kullanılan ve az çözünen üç tane tuz bulunmaktadır. Bunlar civa(I) klorür (kalomel), gümüş klorür ve civa(I) sülfitidir. Bu tuzlardan yapılmış referans elektrotlara ait yarı-hücre şemaları ve elektrot reaksiyonları aşağıdaki gibidir:

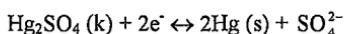
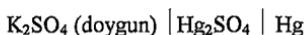
Doygun kalomel elektrot (DKE) için;



Gümüş, gümüş klorür elektrot için;



Civa, civa (I) sülfat elektrodu için;



İndikatör elektrotlar ise deney çözeltisindeki tek bir türün konsantrasyonundaki değişimlere hızlı ve tekrarlanabilir cevap veren elektrotlardır. İndikatör elektrotlar üç çeşittir (Skoog 1997);

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

2.4. Membran İndikatör Elektrotlar

1906 yılından bu yana, farklı hidrojen iyonu konsantrasyonlarına sahip iki çözeltiyi ayıran ince cam membranın iki yüzeyi arasında doğan potansiyelin ölçümüne dayanan pH tayini ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır. Buna göre, hidrojen iyonlarına karşı cam membranların duyarlılığı ve seçiciliği iyi bir şekilde anlaşılmıştır. Ayrıca bu prensipten yararlanarak yapılan çalışmalar sonucunda günümüze kadar pek çok katyon ve anyona duyarlı membran elektrotlar geliştirilmiştir.

2.5. Membran Elektrotlarının Sınıflandırılması

Membran elektrotlar iki ana sınıfaya ayrılarak incelenirler; iyon seçici elektrotlar ve moleküler türleri seçici elektrotlar.

İyonlara duyarlı olan elektrotlar genellikle iyon-seçici elektrotlar olarak adlandırılırken bazen p-iyon elektrotlar olarak da tanımlanabilirler. Bunun sebebi elde edilen verilerin genellikle pH, pCa, pNO₃ gibi p- fonksiyonu şeklinde verilmesidir.

Karbon dioksit, hidrojen, glikoz, üre gibi bazı moleküllerin tayininde kullanılan elektrotlara ise molekül seçici elektrotlar adı verilmektedir.

İyon ve molekül seçici elektrotlar da kendi aralarında sınıflandırılmaktadır. Bu sınıflandırma Çizelge 2.1'de yer almaktadır.

Çizelge 2.1. Membran elektrotların sınıflandırılması

1. İYON SEÇİCİ ELEKTROTLAR

- 1.1. Homojen Katı Hal Membran Elektrotlar
- 1.2. Heterojen Katı Hal Membran Elektrotlar
- 1.3. Sıvı Membran Elektrotlar
- 1.4. Cam Membran Elektrotlar

2. MOLEKÜL SEÇİCİ ELEKTROTLAR

- 2.1. Gaz-duyarlı Membran Elektrotlar
 - 2.2. Enzim Substrat Elektrotlar
-

Bu çalışmada kullanılan elektrot iyon seçici elektrot olduğundan bu tip elektrotlar hakkında daha geniş bilgiler aşağıda verilmiştir.

2.6. İyon Seçici Elektrotlar

İyon seçici elektrotlar üç ayrı bileşenden meydana gelmişlerdir. Bunlar;

- İyon seçici membran
- İç referans elektrot
- Bileşimi sabit olan iç dolgu çözeltisi

Iyon seçici elektrot analit çözeltisine daldırıldığında membranın dış yüzeyinde bulunan iyon aktivitesi ile analit çözeltisindeki iyon aktivitesi muhtemelen biraz farklı olacaktır. Bu durumda denge kurmak için membran ile analit çözeltisi arasında iyon geçisi meydana gelir. Bu geçiş sonucunda membranla dış çözelti arasında bir yük farkı ve bu yük farkından dolayı da bir potansiyel oluşur (E_1). Benzer potansiyel membranın iç yüzeyi ile iç dolgu çözeltisi arasında da meydana gelir (E_2). Yük farkından doğan bu potansiyellere sınır potansiyeli adı verilir.

Sınır potansiyeli, membrandaki ve çözeltilerin her birindeki iyon aktivitesine bağlı olduğundan matematiksel olarak aşağıdaki gibi ifade edilebilir;

Dış yüzey için E_1 sınır potansiyelini yazarsak, $E_1 \propto (a - a_m)$

Burada, a deney çözeltisindeki, a_m membrandaki iyon aktifliğini temsil etmektedir.

İç yüzey için E_2 sınır potansiyelini yazarsak, $E_2 \propto (a_i - a_m)$

Burada, a_m yine membrandaki, a_i ise iç çözeltideki iyon aktifliğini gösterir.

Toplam sınır potansiyeli $\propto E_1 - E_2 \propto (a - a_m) - (a_i - a_m) = (a - a_i)$

Bu ifadeyi Nernst eşitliğinde yerine koyarsak;

$$E_s = E_1 - E_2 = 0,0592 \log \frac{a}{a_i}$$

İfadesi elde edilir.

İç dolgu çözeltisinin bileşimi sabit olduğundan eşitlik,

$$E_s = L + 0,0592 \log a$$

halini alır. Burada

$$L' = -0,0592 \log a_i$$

dir. Bu yüzden sınır potansiyel, dış çözeltinin iyon aktivitesinin bir ölçüsüdür.

2.7. İyon Seçici Elektrot Tipleri

İyon seçici elektrotlar, Çizelge 2.1'de de görüldüğü gibi homojen ve heterojen katı hal membran elektrotlar, sıvı membran elektrotlar ve cam membran elektrotlar olmak üzere dört sınıfa ayrılmıştır.

2.7.1. Homojen katı hal membran elektrotlar

Mekanik olarak kararlı, kimyasal olarak inert ve çözünürlüğü düşük olan kristaller elektrot membranı olarak kullanılabilirler. Bu tür kristaller iyonlara karşı yüksek seçicilik gösterebilirler. Bu tür elektrotlarda kristalin örgü noktalarındaki hatalardan diğer bir deyişle kristal içindeki boşluklardan yararlanılarak iyon geçişleri sağlanır. Bu boşluklara yerleşen hareketli iyon, hemen yanındaki başka bir iyonun, örgü içindeki diğer bir boşluğa ilerlemesini sağlar. İletim bu şekilde zincirleme olarak devam eder. Bu boşluklar, büyülüük, şekil ve yük dağılımı açısından sadece belirli bir iyona uyar ve diğer iyonlar bu boşluklarda hareket edemezler.

Bu tür kristallerden yapılan homojen katı hal membran elektrotlar kendi aralarında tek kristalli ve polikristalli veya karışık kristalli membran elektrotlar olmak üzere iki ayrı sınıfta incelenebilirler (Durst 1969).

Tek Kristalli Membran Elektrotlar

Tek kristalli membran elektrotlardan en yaygın olarak bilineni, membran olarak LaF_3 'ün kullanıldığı florür elektrotudur. Bu tür elektrotlarda iletkenliği artırmak amacıyla kristal içerisine Eu(II) gibi iki yüklü katyonlar hapsedilebilir. Bu elektrotlarda, 10^{-7} M florür konsantrasyonuna kadar doğrusal bir Nernst cevabı görülmüştür. Dolgu çözeltisi $0,1 \text{ M}$ NaF içerdiginden dolayı kristalin iç yüzeyinde adsorplanan F^- miktarı

sabittir. Elektrodun dış yüzeyine adsorplanan F^- miktarı ise elektrodun daldırıldığı deney çözeltisine göre değişir.

Bu tür elektrotlarda F^- iyonları La^{3+} iyonlarından daha küçük olduğu ve dolayısıyla daha hareketli olduğu için yük aktarımı kristaldeki F^- tarafından gerçekleştirilir.

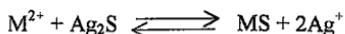
Ayrıca lantan florür membran elektrot, florür içermeyen çözeltilerde, lantan iyonlarının tayin edilmesinde de kullanılabilir.

Polikristal veya Karışık Kristalli Membran Elektrotlar

Ag_2S , çok düşük çözünürlüğe sahip olmasından, indirgen ve yükseltgen maddelere karşı dayanıklılığının ve preslenerek yoğun polikristal membran pelleti haline getirilebilmesinden dolayı elektrot yapımı için ideal bir malzemedir. Burada iletkenliği sağlayacak olan hareketli tür gümüş iyonudur.

Gümüş halojenürün preslenmesiyle hazırlanan membranlar, klorür, dezavantajların minumuma indiği bromür ve iyodür iyonlarının seçimli tayini için elektrot yapımında kullanılmaktadır. Ag tuzları 1:1 oranında kristalin Ag_2S ile karıştırılacak olursa düşük iletkenlik ve düşük mekanik dayanım gibi dezavantajların en aza indiği bulunmuştur. Homojen karışımalar, sülür ve halojenür iyonlarının $AgNO_3$ ile çöktürülmesiyle elde edilirler. Çökelek yıkandıktan sonra yaklaşık 10^5 bar basınç altında disk haline getirilir. Elde edilen disk, Ag iyonunun sülür matriksi içindeki hareketliğinden dolayı iyi bir iletkenliğe sahiptir.

Gümüş sülür, metal sülürdeki metal iyonlarına karşı seçiciliğini sağlamak amacıyla kullanılabilir. Bu tür elektrotlardaki temel prensip de, metal sülürün çözünürlüğünün gümüş sülürün çözünürlüğünden daha büyük olmasıdır. Aksi halde membran yüzeyinde gümüş sülürün bulunması mümkün değildir. Çünkü;



reaksiyonu tamamen sağ tarafa doğru ilerler.

Diğer yandan metal sülfürün çözünürlük çarpımı değeri, MS'ün çözünmesinden meydana gelen M^{2+} iyonu konsantrasyonu, çözeltide bulunduğu tahmin edilen M^{2+} iyonunun konsantrasyonunu çok fazla etkilememesi için yeterince küçük olmalıdır.

Bu sistem kullanılarak, CuS, CdS ve PbS gibi yararlı elektrotlar geliştirilmiştir (Çizelge 2.2.).

Çizelge 2.2. Katı hal membranlı elektrotlar

| Tayin Edilen İyon | Membran | Girişim Yapan İyonlar |
|-------------------|-----------------|---|
| F^- , La^{3+} | LaF_3 | OH^- |
| Cl^- | $AgCl / Ag_2S$ | Br^- , I^- , S^{2-} , NH_3 , CN^- |
| Br^- | $AgBr / Ag_2S$ | I^- , S^{2-} , NH_3 , CN^- |
| I^- | AgI / Ag_2S | S^{2-} , CN^- |
| SCN^- | $AgSCN / Ag_2S$ | Br^- , I^- , S^{2-} , NH_3 , CN^- |
| S^{2-} , Ag^+ | Ag_2S | Hg^{2+} |
| CN^- | AgI / Ag_2S | I^- , S^{2-} |
| Cu^{2+} | CuS / Ag_2S | Hg^{2+} , Ag^+ |
| Pb^{2+} | PbS / Ag_2S | Hg^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} |
| Cd^{2+} | CdS / Ag_2S | Hg^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} |

2.7.2. Heterojen katı hal membran elektrotlar

Bu tip elektrotlarda, iyonoforan inert bir matriks içine dağıtımasıyla membran hazırlanır. İyonofor olarak toz haline getirilmiş metal tuzları, şelatlar, iyon değiştiriciler ve nötral taşıyıcılar kullanılır.

Bu tür membranlarda matriks olarak en çok kullanılan madde poli(vinilklorür)'dır. Membran, iyonoforan ve PVC'nin tetrahidrofuran veya siklohezkzanda çözülmesi ile hazırlanır. Elde edilen bu çözelti silindir şeklindeki bir borunun içine dökülerek yavaş bir şekilde çözucusunun uzaklaşması sağlanır. Bu şekilde kalınlığı genellikle 0,3–0,5

mm olan membranlar elde edilmiş olur. Burada genellikle dikkat edilecek husus, buharlaşmanın yavaş yapılarak homojen kalınlıkta ve görüntüde bir membran elde edilmesidir.

2.7.3. Sıvı membran elektrotlar

Sıvı membran elektrotlar, iyon değiştirici veya nötral taşıyıcı bileşigin suda çözünmeyen organik bir çözücüde çözülmesiyle ve bu çözeltinin, gözenek çapı yaklaşık 100 nanometre olan inert bir filtreye emdirilmesiyle hazırlanır. Daha sonra bu filtre elektrot gövdesine tutturulur.

Sıvı membran elektrot analit çözeltisine daldırıldığında çözelti ile sıvı iyon değiştirici arasında iyon değişimi gözlenir. Bu değişim membran yüzeyinin her iki tarafında da meydana geldiğinden membranın tüm yüzeyi ilgili iyon ile kaplanmış olur.



İç dolgu çözeltisiyle temas halinde olan membranın iç yüzeyinde meydana gelen potansiyel sabit olduğundan toplam elektrot potansiyeli, analit çözeltisindeki A^{2+} iyonlarının aktifliği tarafından belirlenir. Buna göre Nernst eşitliği;

$$E = E^* + \frac{0,0592}{2} \log a(A^{2+})$$

olarak yazılır.

Bu tip elektrotlara verilebilecek en güzel örnek Ca^{2+} ye duyarlı sıvı membran elektrottür. Burada sıvı-iyon değiştirici olarak en çok bis-(di-n-desil) fosfat gibi organik fosfatlardır.

Bu bileşik bir ucunda yüklü bir fosfat grubu taşıyan uzun bir organik zincir içermektedir. Membranın iki yüzeyinde molekülün ucundaki polar fosfat grupları kendilerini su tarafına yönlendirirken, polar olmayan uzun zincirli organik grup, membranın iç kısmına yönlenecektir. Başlangıçta fosfatlar asit formundadır; ancak Ca^{2+} içeren çözeltiye daldırıldığından iyon değişimi meydana gelecektir.



Meydana gelen bu reaksiyon bir denge reaksiyonu olduğu için ortamin pH'sı önemli olup elektrodun cevabını etkiler. Düşük pH'larda denge sola kayacağinden Ca^{2+} iyonları membran yüzeyinde bulunma olasılığı azalır ve dolayısıyla elektrodun cevabı kötü olur. Yüksek pH'larda ise $Ca(OH)_2$ çökeceğinden çalışmak mümkün olmayabilir.

Sıvı membran elektrotlar iki farklı sınıfta incelenebilir (Durst 1969).

Katyon-Seçici Sıvı Sistemler: Biyolojik analizler ve su kalitesi analizleri için yüksek miktarda sodyum ve düşük miktarlarda potasyum ve magnezyum içeren bir ortamda kalsiyum iyonlarına karşı yüksek seçicilik gösteren bir elektrota ihtiyaç vardır. Bunun için fosfat ester sistemleri geliştirilmiştir. Fosfat esterin seçilmesinin nedeni fosfat ve polifosfat iyonlarının kalsiyum ile kararlı kompleksler vermesidir. Buna karşın sodyum ve diğer alkali metaller bu iyonlarla kompleks oluşturmamaktadır.

C_8-C_{16} hidrokarbon zinciri içeren diesterlerden yapılmış elektrotların kalsiyuma karşı yüksek seçicilik gösterdiği tespit edilmiştir.

Kalsiyumdan başka, potasyum ve sezyum iyonları için tetrafenilbor sistemi, bakır için oksim sistemi kullanılarak sıvı iyon değiştirici elektrotlar geliştirilmiştir.

Aynı zamanda sülfür grupları içeren maddeler, kararlı merkapta kompleksleri oluşturduklarından dolayı bu maddelerin ağır metallere karşı gösterdikleri seçicilikleri yüksektir. Dolayısıyla, $R-S-CH_2COO^-$ şeklindeki moleküller, yapısındaki sülfür ve karboksilat gruplarının ağır metal iyonları ile şelat oluşturabilecekinden dolayı, elektrotların yapımında kullanılmaktadır.

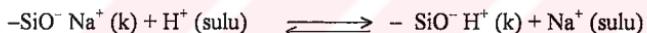
Anyon-Seçici Sıvı Sistemler: Ortofenantrolin içeren organik ligandların metallerle verdiği kararlı kompleksler anion-seçici sıvı membran olarak kullanılmaktadır. L grubu ortofenantrolin olan $FeL_3(NO_3)_2$ türündeki tuzlar anion değiştirici olarak görev yaparlar.

Büyük molekül kütleli tetraalkil amonyum tuzları da sıvı membran elektrotlarda kullanılan moleküllerdir. Sulfür ve az miktarda bromür ve iydür bulunan bir ortamda dimetil-distearil amonyum kullanılarak hazırlanan sıvı membranlı bir elektrotla klorür iyonları tayin edilebilir.

2.7.4. Cam membran elektrotlar

Cam membran elektrotlar en çok pH ölçümü için kullanılırlar. Bu tür elektrotlar, kalın cidarlı cam veya plastik tüpün ucuna yerleştirilmiş ince, pH-duyarlı cam membrandan ibarettir. Tüpün içinde gümüş klorür ile doyurulmuş seyreltik hidroklorik asit olup, bu çözeltinin içine gümüş tel daldırılmıştır.

Bu elektrot sisteminde elektrodun seçiciliğini cam membran belirlemektedir. Seçilen camda birbirine kimyasal olarak bağlanmış Na_2O ve SiO_2 grupları vardır. Bu camın yüzey tabakasında sabit silikat gruplarına bağlanmış sodyum iyonları ($-\text{SiO}^- \text{Na}^+$) bulunur. Elektrot su içine daldırıldığında sıvı içindeki hidratlaşmış halde bulunan protonlar ile sodyum iyonları yer değiştirir.



Bu şekilde meydana gelen yüzeye hidratlaşmış yüzey adı verilir. Cam membranın iç ve dış kısmında iki hidratlaşmış tabaka vardır. Bu hidratlaşmış tabakalardaki H^+ iyonları serbestçe hareket etmektedirler.

Elektrot pH'sı bilinmeyen bir çözeltiye daldırıldığında deney çözeltisindeki proton aktifliği ile hidratlaşmış tabakadaki proton aktifliği farklı olacağından bir sınır potansiyeli oluşur. Benzer bir sınır potansiyeli de iç dolgu çözeltisi ile iç hidratlaşmış tabaka arasında da meydana gelir. Fakat iç dolgu çözeltisinin bileşimi sabit olduğundan elektrot potansiyelini deney çözeltisindeki proton aktifliği belirler. Buna göre Nernst ifadesi;

$$E = E^\circ - 0,0592 \log a_{\text{H}^+} \text{ olur.}$$

Bazı çok küçük değişikliklerle cam elektrotları H^+ iyonundan daha başka iyonlara seçici yapmak mümkündür. Bu değişiklikler kısaca, camın bileşimindeki ve iç dolgu çözeltisindeki değişimlerdir. Örneğin cam içine Na_2O ve SiO_2 'nin yanı sıra birazda Al_2O_3 ilave edilecek olursa ve iç dolgu çözeltisi olarak hidroklorik asit yerine sodyum klorür çözeltisi konursa, elektrot Na^+ iyonlarına daha fazla duyarlı hale gelir.

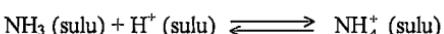
2.8. Molekül Seçici Elektrot Tipleri

Moleküle duyarlı olan membran elektrotlar iki sınıfta incelenir; gaz duyarlı membran elektrotlar ve enzim substrat elektrotları.

2.8.1. Gaz duyarlı membran elektrotlar

Gaz duyarlı membran elektrotların ya da diğer ismi ile gaz duyarlı problemlerin potansiyeli çözelti içindeki gazın konsantrasyonu tarafından belirlenir. Dolayısıyla bu tip elektrotlar ortamda çözünmüş halde bulunan veya pH ayarlamaları ile gaz haline dönüştürülebilen moleküler türlerin tayininde kullanılırlar. Bu elektrotlar en çok suda çözünmüş CO_2 veya NH_3 ve NO , NO_2 gibi azot oksitlere duyarlı problemlerde kullanılmaktadır.

Gaz duyarlı problemlerde iki membran bulunur. Örnek olarak amonyak probunu ele alırsak bu elektrot NH_4Cl çözeltisi içine daldırılmış bir pH elektrodu ve bir Ag / AgCl referans elektrodundan meydana gelmektedir. Bu elektrotlarla deney çözeltisi arasında, seçici olarak sadece amonyak gazının difüzlenmesine izin veren bir membran bulunur. Çözeltide çözünmüş halde bulunan amonyak gazi, iç ve dış çözeltideki kısmi basınçları eşit oluncaya kadar membrandan içeri doğru difüzlenir. Difüzlenen amonyak, iç çözeltide, aşağıdaki gibi bir denge oluşturur.



Elektrodun içinde yer alan cam elektrot çözelti ortamındaki pH değişimlerine duyarlı olacaktır. İç çözeltide bulunan NH_4^+ iyonlarının aktifliği membrandan difüzlenen NH_4^+ tarafından oluşturulan NH_4^+ iyonları aktifliği yanında bağıl olarak çok büyük

olacağından sabit kabul edilir. Buna göre gaz duyarlı prob, sadece dış çözeltide bulunan çözünmüş amonyağın aktifliğine cevap verecektir. Nernst eşitliği ise;

$$E = E^* - 0,0592 \log a_{NH_3}$$

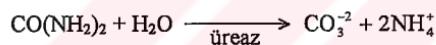
olarak verilir.

Diğer gaz duyarlı problemlerde aynı yolla çalışır, ancak aralarındaki tek fark kullanılan iç çözelti ve iyon seçici elektrottudur.

2.8.2. Enzim elektrotları

Bu tür elektrotlarda enzim çözelti içindeki bir türü iyon seçici elektrodun duyarlı olduğu iyona dönüştürmektedir.

Örnek olarak üre enzim elektrodu ele alındığında bu elektrodun bir amonyak cam elektrodundan meydana geldiği ve elektrodun yüzeyinin Üreaz enzimi ile kaplandığı görülür. Üreaz enzimi ürenin hidrolizini seçici olarak katalizlemektedir;



Burada NH_4^+ iyonu, enzimin etkisiyle, ortamda kantitatif miktarda meydana gelmektedir. Oluşan bu iyon elektrodun içine difüzlenir ve burada bulunan amonyak elektrodu difüzlenen NH_4^+ iyonlarına cevap verir. Böylelikle dolaylı yoldan üre aktifliği ölçülmüş olur. Nernst ifadesi;

$$E = E^* + 0,0296 \log a_{ure}$$

şeklindedir.

Çizelge 2.3'de çeşitli iyon seçici elektrotlar ve bunlara ait bilgiler verilmiştir (Hixon 1988)

Çizelge 2.3. Çeşitli iyon seçici elektrotlar ve bunlara ait bilgiler

| Elektrot | Tip | Konsantrasyon Aralığı | Uygulama |
|---|--------------|---|--|
| Amonyak (NH_3) [Amonyum (NH_4^+)] | Gaz duyarlı | $1,0\text{--}5 \cdot 10^{-7}$ M 17.000–0,01 ppm | Hava, su, atık su, toprak, şarap |
| Bromür (Br^-) | Katı hal | $1,0\text{--}5 \cdot 10^{-6}$ M 79.900–0,40 ppm | Toprak, bitki dokusu, şarap, sulu örnekler |
| Kadmiyum (Cd^{2+}) | Katı hal | $10^{-1}\text{--}10^{-7}$ M 11.200–0,01 ppm | Kaplanmış filmler, sulu örnekler |
| Kalsiyum (Ca^{2+}) | Sıvı membran | $1,0\text{--}5 \cdot 10^{-7}$ M 40.100–0,02 ppm | Bira, süt, toprak, gübre, su, yem |
| Karbon dioksit (CO_2) [karbonat (CO_3^{2-})] | Gaz duyarlı | $10^{-2}\text{--}10^{-4}$ M 440–4,4 ppm | Bakteri kültürleri, meşrubat, şarap |
| Klorür (Cl^-) | Katı hal | $1,0\text{--}5 \cdot 10^{-5}$ M 35.500–1,8 ppm | Yiyecek, meşrubat, bitki dokusu, kaplanmış filmler, ter, deniz suyu, tuzlu su, su, atık su, toprak |
| Klor (Cl_2) | Katı hal | $3 \cdot 10^{-4}\text{--}10^{-7}$ M 20–0,01 ppm | İçme suyu, atık su |
| Bakır (Cu^{2+}) | Katı hal | $0,1\text{--}10^{-8}$ M 6.350–6,4.10 $^{-4}$ ppm | Kaplanmış filmler, su |
| Siyanır (CN^-) | Katı hal | $10^{-2}\text{--}8,10^{-6}$ M 260–0,2 ppm | Biyolojik materyaller, bitki dokusu, kaplanmış filmler, su, atık su, tuzlu su |
| Florür (F^-) | Katı hal | Doygun – 10^6 M Doygun – 0,02 ppm | İçme suyu, dış macunu, kemik, jeolojik örnekler, asitler, biyolojik sıvılar |
| Tetrafloraborat (BF_4^-) | Sıvı membran | $1,0\text{--}7 \cdot 10^{-6}$ M 86.800–0,61 ppm | Kaplanmış filmler |

Çizelge 2.3. (devam)

| Elektrot | Tip | Konsantrasyon Aralığı | Uygulama |
|---|--------------|--|---|
| İyodür (I^-) | Katı hal | $1,0 \text{--} 5 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ $127.000 \text{--} 5 \cdot 10^{-3} \text{ ppm}$ | Süt, yem, su, yiyecek, bitkiler |
| Kurşun (Pb^{2+}) | Katı hal | $0,1 \text{--} 10^{-6} \text{ M}$ $20.700 \text{--} 0,2 \text{ ppm}$ | Su, organik bileşikler, boyalı |
| Nitrat (NO_3^-) | Sıvı membran | $0,1 \text{--} 7 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ $14.000 \text{--} 0,01 \text{ ppm azot}$ | Su, bitki dokusu, toprak, gübre, yiyecek |
| Azot oksit (NO_x) [nitrit NO_2^-] | Gaz duyarlı | $5 \cdot 10^{-3} \text{--} 4 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ $230 \text{--} 0,18 \text{ ppm}$ | Hava, toprak, su, yiyecek |
| Oksijen (O_2) | Gaz duyarlı | $0 \text{ -- } 14 \text{ ppm}$ | Biyolojik oksijen ihtiyacı (BOD), su |
| Perklorat (ClO_4^-) | Sıvı membran | $1,0 \text{--} 7 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ $99.500 \text{--} 0,7 \text{ ppm}$ | Patlayıcılar, katı kuvvetler, sulu örnekler |
| Potasyum (K^+) | Sıvı membran | $1,0 \text{--} 10^{-6} \text{ M}$ $39.000 \text{--} 0,04 \text{ ppm}$ | Toprak, gübre, şarap, biyolojik örnekler |
| Gümüş / Sülfürlü (Ag^+ / S^{2-}) | Katı hal | $Ag^+: 1,0 \text{--} 10^{-7} \text{ M}$ $107.900 \text{--} 0,01 \text{ ppm}$ $S^{2-}: 1,0 \text{--} 10^{-7} \text{ M}$ $32.100 \text{--} 0,003 \text{ ppm}$ | Ag^+ : Kaplanmış filmler S^{2-} : Su, posa, bitki materyalleri, proteinler |
| Sodyum (Na^+) | Cam | Doygun – 10^{-6} M Doygun – $0,02 \text{ ppm}$ | Yiyecek, içecek, toprak, bitki dokusu |

2.9. İyon Seçici Elektrotların Özellikleri

2.9.1. Seçicilik ve seçicilik katsayısı tayin yöntemleri

İdealde tek bir iyon çeşidine cevap vermesi istenen elektrotlar, genelde çözelti ortamında bulunabilecek başka türlere de cevap verebilirler. Bu olay genellikle, diğer iyonun, incelenen iyona fiziksnel ve kimyasal olarak benzemesinden kaynaklanmaktadır. Örneğin klorür iyon seçici elektrodu, klorüre benzer şekilde bromür iyonuna karşı da bir seçicilik gösterebilir.

Katı hal membran elektrotların seçiciliği membran yüzeyindeki reaksiyonlar belirler. Membranda C^+A^- gibi iyonik bir bileşik bulunduğu ve bozucu iyonlarında I^+ ve J^- iyonları olduğunu düşünürsek, iki yüzey reaksiyonu mümkündür. Katyonun ISE için bozucu etki göstermesi;



Anyonun ISE için bozucu etki göstermesi ise;

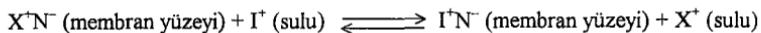


reaksiyonları ile verilir.

Buna göre bozucu etkinin bağıl büyüklüğü, katıların bağıl çözünürlüklerine bağlıdır. Reaksiyonda yer alan katılardan hą:gisinin çözünürlüğü daha düşükse, denge o yöne doğru kayar. Buradan da ilgili iyonun bozucu etkisinin büyülüğu tahmin edilebilir. Örneğin LaF_3 elektrodunda, LaF_3 'ün $La(OH)_3$ 'e göre çözünürlüğü biraz daha az olduğundan OH^- 'ın bu elektrottaki bozucu etkisi küçüktür.

İyon değiştiricili veya nötral taşıyıcılı elektrotlar olan PVC esaslı katı elektrotlar ile sıvı membranlı elektrotlarda seçicilik bozucu iyon ile aktif maddenin yapmış olduğu kompleksin bağıl kararlılığıyla belirlenir. Membran aktif maddesini N, tayin edilmesi

istenen iyonu X^+ ve bozucu iyonu I^- ile gösterecek olursak, katyona duyarlı bir ISE için meydana gelen denge;



Burada, X^+N^- , I^+N^- den daha kararlı ise, elektrot X^+ iyonlarına karşı daha seçici davranış olacaktır. Ancak, I^+N^- , X^+N^- den daha kararlı olması durumunda, I^+ iyonları X^+ iyonlarının analizinde çok kuvvetli bozucu etki yapacaktır.

Buna göre seçicilik katsayısı elektrodun, tayin edilecek iyon A ile bozucu iyon B'yi birbirinden ayırbilme yeteneğinin sayısal değeridir. $K_{A,B}^{\text{pot}}$ şeklinde gösterilen seçicilik katsayısı Nikolskii–Eisenman eşitliğinden çıkarılır.

İdeal şartlar altında, analit çözeltisinde bozucu iyonun bulunmadığı durumlarda elektrodun tayin edilecek türle karşı cevabının Nernst eşitliği ile ifade edildiği belirtilmiştir. Buna göre bozucu iyonun olmadığı durumlarda Nernst ifadesi;

$$E = E_A^\circ + \frac{RT}{Z_A F} \ln(a_A [A])$$

şeklindedir. $a_A [A]$, bozucu iyonun olmadığı durumlarda tayin edilecek iyonun aktivitesidir.

Analit çözeltisinde, bozucu etki yapan B türü olduğu durumlarda ise elektrodun cevabı Nikolskii – Eisenmann eşitliği ile verilmektedir:

$$E = E^\circ \pm \frac{RT}{Z_A F} \ln(a_A(AB) + k_{AB}^{\text{pot}} a_B(AB)^{Z_A/Z_B})$$

$a_A(AB)$, çözeltide A ve B türlerinin bulunduğu durumda tayin edilecek iyon olan A'nın aktivitesidir.

Ortamda birden fazla bozucu iyonun bulunduğu durumlarda ise eşitlik aşağıdaki gibi verilir;

$$E = E^{\circ} \pm \frac{RT}{Z_A F} \ln (a_A + \sum k_{AB}^{pot} (a_B)^{Z_a/Z_B})$$

Seçicilik katsayısını belirlemek için birçok metot bulunur (Heijne 1978, Mocca 1983, Horvai 1997). Burada sadece iki tanesinden bahsedilecektir.

Farklı Çözelti Metodu

Bu metodun iki farklı uygulama şekli vardır.

Birinci uygulama sabit potansiyel uygulamasıdır. Bu uygulamada yalnızca i iyonu ve yalnızca j iyonu içeren iki ayrı çözelti hazırlanır. Hem i iyonu hemde j iyonu içeren çözeltilerin potansiyelleri okunur.

$E_i = E_j$ olduğunda,

$$s \cdot \log a_i = s \cdot \log k_{ij} \cdot a_j$$

$$a_i = k_{ij} \cdot a_j$$

$k_{ij} = a_i / a_j$ olarak bulunur.

İkinci uygulama sabit konsantrasyon uygulamasıdır. Bu uygulamada aynı aktiviteye sahip yalnızca i ve yalnızca j iyonu içeren iki ayrı çözelti hazırlanır ve bu çözeltilerin her birinin potansiyelleri (E_i ve E_j) ölçülür.

$a_i = a_j$ olduğundan

$$E_j - E_i = s \cdot \log (k_{ij} \cdot a_j / a_i)$$

$$E_j - E_i = s \cdot \log k_{ij}$$

$$k_{ij} = 10^{\Delta E / \pm s}$$
 olur.

Karışık Çözelti Metodu

Metodun uygulanış şekillerinden biri, incelenen iyonun aktivitesinin sabit tutularak, bozucu iyon aktivitesinin değiştirilmesidir. Buna göre, farklı konsantrasyonlarda bozucu iyon içeren bir seri çözelti hazırlanır ve hepsinde de incelenen iyon konsantrasyonu sabit olacak şekilde bu iyonun çözeltisinden ilave edilir. Daha sonra çözelti potansiyelleri ölçülür.

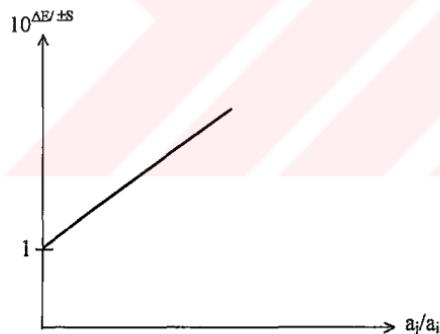
E değerleri E_1, E_2, E_3, \dots şeklindeki gibi, ΔE değerleri ise, E_2-E_1, E_3-E_1, \dots şeklinde hesaplanır.

$$E_i = E^* \pm s \cdot \log a_i$$

$$E_2 = E^* \pm s \cdot \log(a_i + k_{ij} \cdot a_j)$$

$$E_2 - E_1 = \pm s \cdot \log[(a_i + k_{ij} \cdot a_j)/a_i]$$

$$10^{\Delta E / \pm s} = 1 + k_{ij} \cdot a_j/a_i$$



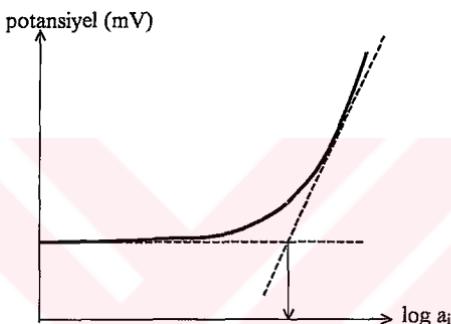
Şekil 2.1. $10^{\Delta E / \pm s}$ değerine karşılık a_j/a_i grafiği

Şekil 2.1.'de hesaplanan $10^{\Delta E / \pm s}$ değerine karşı a_j/a_i grafiği çizilir ve y eksenini 1'de kesen bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi seçicilik katsayısı k_{ij} 'yi verir.

Metodun diğer uygulanış şekli ise, bozucu iyonun sabit aktivitede tutulup analitin değişken aktivitede alınmasıdır. Buna göre farklı konsantrasyonlarda incelenen iyonu

iceren bir seri çözelti hazırlanır. Bu çözeltilerin hepsine bozucu iyon konsantrasyonu sabit olacak şekilde, bozucu iyon içeren çözeltiden ilave edilir ve çözeltilerin potansiyelleri ölçülür. Şekil 2.2.'de log_a'ye karşı potansiyel değerleri grafiğe geçirilirse, elde edilen grafikte, eğrinin lineer bölgesi ile sabit kaldığı bölgenin uzantılarının kesiştiği nokta a_i'dır.

$k_{ij} = a_i / a_j$ olarak bulunur.



Şekil 2.2. log a_i' ye karşı potansiyel grafiği

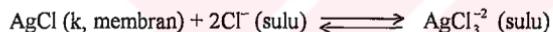
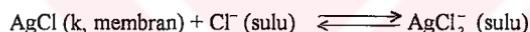
2.9.2. Ölçüm sınırları

Bir iyon seçici elektrodun hangi tür cevap verdiğiinin ve bu tür dışında ortamda bulunabilecek diğer iyonlara karşı seçiciliğinin nasıl olduğunun belirlenmesi dışında elektrodun çalıştığı konsantrasyon aralığının da belirlenmesi gerekir.

1976 yılında IUPAC'ın önerisiyle ölçüm sınırı kalibrasyon grafiğinin lineer kısmı ile üst ve alt bölgelerdeki ekstrapole edilmiş kısımlarının kesim noktalarından belirlenir. Buna göre grafiğin alt bölgesindeki kesim noktasından elde edilen konsantrasyon alt tayin sınırını; grafiğin üst bölgesindeki kesim noktasında bulunan konsantrasyon ise üst tayin sınırını verir. Böylece elektrodun ölçüm yapabileceği konsantrasyon aralığı belirlenmiş olur (Bakker 1997).

Elektrodun düşük konsantrasyonlarda iyonik türe karşı cevap vermemesinin nedeni bu durumda hâlâ Nernst eşitliği geçerli olmasına rağmen membran yüzeyindeki iyon aktivitesinin çözelti ortamına göre oldukça yüksek olması ve bundan dolayı da elektrodun çözelti içindeki aktivite değişimine karşı duyarsız olmasıdır. Alt tayin sınırını daha düşük konsantrasyon değerlerine çekmek için membran çözünürlüğünü azaltarak yüzeydeki iyon aktivitesi düşürülebilir. Bunun için çözüçünün ve sıcaklığın değiştirilmesi gibi çeşitli yollarla çözünürlük, dolayısıyla alt tayin sınırı düşürülebilir.

Katı hal membran elektrotlarda çalışma aralığı membran materyaline göre farklılık gösterir. Örneğin LaF_3 ve Ag_2S membranlarının her ikisi de çalışma şartlarında kendi iyonlarına karşı inert olduğundan doygun çözelti konsantrasyonlarında bile çalışabilirken AgCl ve diğer halojenürlü membranlar, derişik çözeltilerde anionlar ile kompleks verecek şekilde reaksiyona girerler.



Bu gibi membranlarda ölçmenin üst sınırındaki sınırlama yaklaşık 1 mol/L civarındadır.

Katı hal membran elektrotların alt tayin sınırına, yukarıda açıklandığı gibi çözünürlük etki eder. Membran çözünürlüğünden daha düşük iyon aktivitesini ölçmek mümkün değildir.

Sıvı membran elektrotlarda genellikle ölçümün üst sınırı 0,1 mol/L'dir. Çünkü bu konsantrasyonda membran yüzeyi tayin edilen iyon ile doygun hale gelmektedir. 0,1 mol/L'nin altındaki konsantrasyonlarda tayin edilen iyon, ara tabakadaki aktif madde ile kompleks yapar. Bu konsantrasyonun üstünde ise iyonlar membranın iç kısmına doğru difüzlenir ve ana tabakanın içındaki aktif madde molekülleri ile kompleks yapar. Normal konsantrasyondaki ölçümlerde, membranın içındaki bu iyonlar dış kısma doğru yavaş bir şekilde difüzleneceğinden dolayı, elektrotta kayma hatasına neden olur.

İyon değiştirici ve nötral taşıyıcı kullanarak yapılan katı membranların biraz daha yüksek cevap sınırları vardır. Bunun sebebi aktif maddenin katı membran içinde hareketliliğinin daha düşük olması ve membranın iç kısımlarına difüzyonun daha uzun süre olmasıdır.

İyon değiştirici ve nötral taşıyıcı kullanılarak hazırlanan katı ve sıvı membranlı elektrotların alt tayin sınırı, aktif maddenin ve bu maddenin çözucusünün deney çözeltisindeki çözünürlüğünne bağlıdır.

2.9.3. Cevap süresi

Ölçüm zamanı iyon seçici elektrotların en önemli özelliklerinden biridir. IUPAC'a göre ölçüm zamanı, ISE ve bir referans elektrodun analit çözeltisiyle temas ettiirdiği an ile denge potansiyeli değerinde 1 mV değişimin meydana geldiği an arasında geçen süredir (Bakker 1997).

Cevap zamanını etkileyen faktörler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- **Membranın Tipi:** Cam ve katı mambranlar sıvı iyon değiştirici membranlar veya gaz duyarlı problkardan daha çabuk cevap verme eğilimindedir.
- **Konsantrasyondaki Değişimin Büyüklüğü:** Bir elektrot küçük konsantrasyon değişimine, büyük konsantrasyon değişiminden daha uzun zamanda cevap verdiği belirlenmiştir.
- **Deney Çözeltisinin Toplam Hacmi ve Karıştırma Hızı:** Genellikle küçük hacimler ve bağıl olarak hızlı karıştırma cevap süresini azaltacaktır.
- **Konsantrasyon Değiştirme Şekli:** Elektrot, farklı konsantrasyonlarda, aynı iyonu içeren bir çözeltiden çıkarılıp diğerine daldırıldığında hızlı bir şekilde cevap verir. Bu olay çözeltinin homojen olması yani konsantrasyonun çözeltinin her tarafında aynı olmasından kaynaklanır. Diğer taraftan, elektrot bir çözeltiye daldırılır ve

çözelti yavaş yavaş çözücü ilavesi ile seyreltilirse, cevap zamanı daha uzun olacaktır.

- **Bozucu İyonlar:** Genellikle cevap süresini artırırlar.
- **Sıcaklık:** Kimyasal işlemlerin bir sonucu olarak meydana gelen sıcaklıktaki artma, cevap süresini biraz azaltır.

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

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

2.9.4. Kararlılık ve elektrot ömrü

Katı hal membran elektrotlar, bütün ISE içinde en kararlı olanlardır. İyi çalışan ve uygun sıcaklık kontrolü yapılan çözeltide florür ISE, 0,1 mV/saat'ten daha az bir kayma gösterir (Durst 1969).

Katı hal membran elektrotlarının kararlılığına iki ana problem etki eder:

- Elektrot sürekli olarak bozucu iyon içeren çözeltilerde kullanılıyorsa membran yüzeyinde bir film tabakası oluşacaktır. Bu durum cevap verme zamanını ciddi şekilde artırır, kararlılığı etkiler.
- Elektrot sürekli olarak ve özellikle seyreltik çözeltilerde kullanıldığında membranın bazı kısımlarında çözünmeler meydana gelecektir. Bu çözünmeler elektrot yüzeyinde oyuklar oluşturacaktır.

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

Katı hal membran elektrotlar 2–3 yıl güzel sonuçlar verir. Ancak membran bileşimiyle reaksiyona giren maddelerle çalışılıyorsa, bu ömrü hızla düşer (Durst 1969).

İyon değiştiricili ve nötral taşıyıcı: sıvı ve katı membranlı elektrotlarda kayma 1 mV/saat olarak saptanmıştır. Bu tip elektrotların kararlılığının ve ömrünün katı hal elektrotlara oranla daha az olmasına pek çok faktör etki eder:

- Derişik çözeltilerde membran doygun hale geleceğinden elektrot yüzeyinden fazla iyonların dışı difüzlenmesi uzun süre kalır ve elektrot kullanılmaz hale gelir.
- Elektrot kuvvetli bozucu etki yapan iyonlara sürekli temas halinde kalırsa membrandaki seçici olduğu iyonların yerine bu iyonlar geçer ve bozucu iyonlara duyarlı bir ISE haline gelir.
- Bozucu iyonlar aynı zamanda membranın iç kısmına da difüzlenir ve elektrotta etkili bir kaymaya neden olur.
- Bu membranlarda yer alan aktif maddelerinde bir çözünürlüğü vardır ve ölçüm yapıldıkça bu maddeler yavaş yavaş çözelti ortamına geçecektir. Bu tür elektrotların membranlarındaki çözünme katı hal elektrotlara nazaran daha fazla olduğundan bu elektrotların ömrü daha kısadır.

2.10. İyon Seçici Elektrotların Avantajları ve Dezavantajları

Diğer analitik yöntemlerle karşılaştırıldığında elektrotlarla yapılan ölçümlerin pek çok avantajları vardır. Elektrotlar sadece iyon aktivitesine duyarlı olmalarına rağmen, titrasyon, standart ekleme gibi metodlar vasıtasyyla serbest iyon veya toplam konsantrasyon tayinlerinde de kullanılabilirler.

Birçok durumda elektrotlarla yapılan ölçümler hızlıdır. Şartlara bağlı olarak cevap zamanları on milisaniye ile iki dakika arasında değişir.

Elektrotların kullanımı kolay olup, ölçüm sırasında numuneye zarar vermezler. Sadece ihamal edilebilir ölçüde numuneyi kirletirler. Bu sayede küçük ve tek bir örnek üzerinde defalarca tayin yapılması gereken biyolojik uygulamalarda kullanılabilmektedirler.

Koyu renkli ve bulanık çözeltiler, spektrofotometrik ölçümlere uygun olmadıkları halde elektrotlarla ölçüme uygundurlar. Bu nedenle birçok kez numuneye ön işlem yapmak gerekmek. Böylece süzme ve destilasyon gibi zaman kaybına neden olan işlemlere gerek kalmaz.

Dizaynı kolay olduğundan, elektrotlar, otomatik olarak yapılan analitik ölçümlerin temelini oluştururlar. Aynı zamanda diğer pek çok analitik metoda göre daha ucuzlardır.

Ne yazık ki elektrotlar her zaman yüksek doğrulara sahip olmayıpabilirler. Her elektrot, sabit bir Nernst eğimi göstermek eğilimindedir. Ancak bu değer sıcaklığına bağlı olduğundan dolayı laboratuvar ortamında Nernst eğiminin günde iki milivolt kadar değişime uğradığı görülür. Açık ortamlarda değişimler daha fazla ve düzensiz olmaktadır. Bundan dolayı, elektrodun, periyodik olarak şartlandırılması gerekmektedir. Numune ve standartların aynı sıcaklıkta muhafaza edildiği bir laboratuvara optimum şartlarda yapılan ölçümlerde aynı numune için 0,2 milivolt hata ile ölçümler tekrarlanabilmıştır. Çevre şartlarında ise bu hata genellikle 4 milivolta kadar çıkar.

Diğer bir dikkat edilecek husus ise, numune ve standartların hazırlanmasıdır. Çözeltilerin hazırlanmasında gösterilecek özel dikkat, anlamlı sonuçların elde edilmesi için çok önemlidir. Elektrot serbest iyonun aktifliğine cevap vereceğinden ortamda ligand olmamalı veya olduğu durumlarda maskelenmelidir (Durst 1969, Harris 1984).

2.11. İyon Seçici Elektrotların Kullanım Alanları

İyon seçici elektrotlar bilimin pek çok dalında uygulama alanı bulmuş fakat uygulamaların büyük çoğunluğu analitik kimyada olmuştur. Analitik amaçlar için, iyon seçici elektrotlar, ziraat, çevre, farmakolojik ve klinik analizlerde oldukça fazla kullanılmaktadır. İyon seçici elektrotların birkaç kullanım yeri aşağıda belirtilmiştir:

Sularda; İyon seçici elektrotlar, içme sularını, genel yüzey sularını ve sanayide kullanılan suları kontrol etmek amacıyla sürekli olarak kullanılır. Elektrotlarda örneğin, içme sularındaki flor miktarı, klor konsantrasyonu, su sertliği belirlenirken doğal suların sulfitlerin tayini yapmaktadır.

Tarımda; Toprak, saman ve diğer bitki materyallerinin analizi yapılarak besleyici değerleri ölçülür ve gübre ihtiyaçları belirlenir. Örneğin bu numunelere gerekli işlemler uygulandıktan sonra nitrat, klor, flor, sodyum, kalsiyum, potasyum ve iyot ISE ile tayin edilebilir.

Tıp; Diş minesindeki florürün; kan, serum ve idrarda klorür, kalsiyum, potasyum, florür, sodyum ve enzimlerin ve terde klorürün tayin edilmesinde; klinik patolojide ve biyomedikal araştırmalarda kullanılabilir.

Kimyasal Endüstri; İyon seçici elektrotlar, endüstri laboratuvarlarında, temel kimyasal bileşiklerin tayininde ve kontrolünde kullanılmaktadır.

Gıda Sanayinde; Yiyecek ürünlerindeki nitrat fazlası zehirlenmelere yol açar. Dolayısıyla yiyeceklerde nitrat tayini yapmak amacıyla nitrat seçici elektrotlar kullanılabilir. Bunun dışında yine besin maddelerindeki klorür, potasyum, florür, kalsiyum analizleri elektrotlarla kolaylıkla yapılabilmektedir.

Metalurji; Bu endüstride çeşitli aşamalarda kontrol amaçlı gümüş, bakır, klorür, florür ve siyanür tayinleri iyon seçici elektrotlarla yapılır.

Daha birçok alanda kullanılan iyon seçici elektrotlar, kimyada, özellikle organik bileşiklerdeki elementlerin, organik fonksiyonel grupların, biyokimyasal maddelerin, doğal ürünlerin; eczacılıkta farmakolojik preperatların tayininde kullanılmaktadır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Cihazlar

3.1.1. Potansiyometre

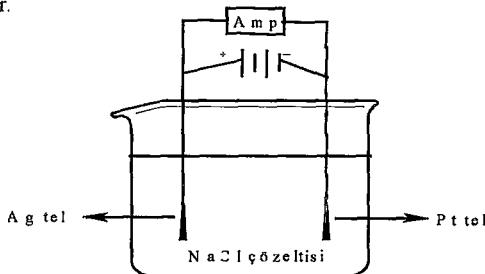
Deneylerde potansiyel ölçümüleri Jenway 3040 Ion Analyser model pH-iyon metre kullanılarak oda sıcaklığında, hazırlanmış Bölüm 3.1.3'te belirtilen Ag/AgCl referans elektroda karşı yapıldı.

3.1.2. Cam elektrot

Cözeltilerin pH ölçümleri Ingold U402-S7/120 marka cam elektrotla yapıldı. Cam elektrot kullanılmadığı zamanlarda daima saf su içinde bekletilerek performansının sabit kalması sağlandı.

3.1.3. Ag/AgCl referans elektrot

Potansiyel ölçümülerinde kullanılan Ag/AgCl referans elektrodun hazırlanması amacıyla temin edilen gümüş tel, 20-30 saniye, derişik HNO₃ içine konur ve sonrasında deionize su ile ykanır. Bu şekilde temizlenen Ag teli AgCl ile kaplamak için, 6 M'lik NaOH'le pH'sı 11-12 yapılan 0,1 M'lik NaCl çözeltisine daldırılır. Kaplamanın olabilmesi için, anodu Ag tel, katodu platin tel olan hücrede 30 dakika boyunca 5-10 mA'lık doğru akıma maruz bırakılır (Craggs vd 1974). Bu hücrenin görünümü Şekil 3.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Ag/AgCl referans elektrodun hazırlanmasında kullanılan elektroliz düzeneği

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözeltiler

3.2.1 Su

Çözeltilerin hazırlanmasında, Elgestat-prima 2 ve Elgestat-maksima UF cihazları ile elde edilen damitik ve deiyonize edilmiş su kullanıldı.

3.2.2. Diğer kimyasal maddeler

Kurşun(II)-seçici elektrot hazırlanmasında, seçicilik katsayılarının tayininde ve elektrotla yapılan diğer çalışmalarında kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firma ve saflık dereceleri belirtilerek, Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler temin edildikleri firma ve saflık dereceleri

| Kullanılan Kimyasal Maddeler | Temin Edildiği Firma | Saflık Dereceleri |
|---|-------------------------|-------------------|
| Pb(NO ₃) ₂ | Merck | %99,5 |
| NH ₂ C ₆ H ₄ SO ₃ H | Merck | %99 |
| Ca(NO ₃) ₂ .4 H ₂ O | Fisher Scientific | %98 |
| Mg(NO ₃) ₂ .6 H ₂ O | Merck | %99 |
| Ba(NO ₃) ₂ | Merck | %99 |
| Cu(NO ₃) ₂ .3 H ₂ O | Merck | %97 |
| KNO ₃ | Merck | %99 |
| Zn (NO ₃) ₂ .6 H ₂ O | Merck | %99 |
| NH ₄ NO ₃ | Merck | %99 |
| Sr(NO ₃) ₂ | Merck | %99 |
| AgNO ₃ | Merck | %99,8 |
| NaNO ₃ | Merck | %99,5 |
| Cd(NO ₃) ₂ .4 H ₂ O | Merck | %99 |

Çizelge 3.1. (devam)

| Kullanılan Kimyasal Maddeler | Terün Edildiği Firma | Saflik Dereceleri |
|---------------------------------|-------------------------|-------------------|
| HCl | Merck | %99,5 |
| NaNO ₂ | Merck | %97 |
| Na ₂ CO ₃ | Sds | %99 |
| NaOH | Merck | %97 |
| KCl | Merck | %99,9 |
| HNO ₃ | Merck | %65 |

3.2.3. Standart referans maddeler

Hazırlanan kurşun(II)- seçici elektrodun gerçek numunelerde bulunan kurşunun tayininde kullanılıp kullanılamayacağının araştırılması amacıyla Dr. Hoefner's Substanz firmasından temin edilen Blei techn. VIII alaşımı kullanıldı. Bu alaşının sertifikalı bileşimi Çizelge 3.2.'de görülmektedir.

Çizelge 3.2. Blei techn. VIII numunesinin bileşimi

| Element | Bileşimi |
|---------|----------|
| Pb | %99,41 |
| Cu | %0,07 |
| Sn | %0,05 |
| Sb + As | %0,42 |
| Fe | eser |

3.2.4. Kullanılan çözeltiler

3.2.4.1. Stok kurşun(II) çözeltisinin hazırlanması

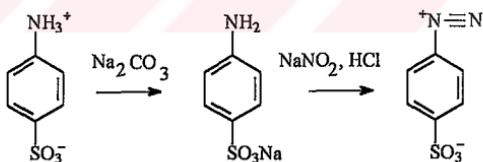
Kalibrasyon grafiğinin belirlenmesi amacıyla Çizelge 3.1'de belirtilen kurşun nitrattan gerekli miktarda tartılıp 0,1 M 100 ml' lik stok çözelti hazırlandı.

3.2.4.2. Seçicilik katsayıları tayin edilecek iyonların çözeltilerinin hazırlanması

Çizelge 3.1'de belirtilen $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, KNO_3 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NH_4NO_3 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 , NaNO_3 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tuzlarından gerekli miktarlarda alınıp 10^{-3} M 100 mL' lik stok çözeltiler hazırlandı.

3.2.4.3. Sülfanilik asitten diazonyum iç tuzunun eldesi

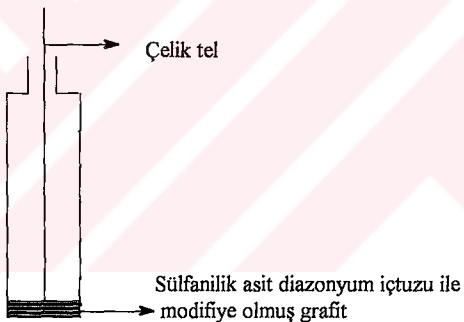
Cocuk sayıda aromatik primer amine HCl veya H_2SO_4 ile alışlagelmiş metotlarla diazolanır. Alışlagelmiş metot olarak, kullanılan aminin azlık veya çokluğuna göre açık veya rensiz diazonyum tuzu çözeltisi elde edilir. Bazı durumlarda diazonyum tuzu iç tuz teşkil ederek kristallenebilir. Sülfanilik asitin diazonyum iç tuzu buna bir örnektir.



Sülfanilik asitin sodyum tuzunun eldesinde, öncelikle, sülfanilik asit (5 mmol), Na_2CO_3 (2,5 mmol) sulu çözeltisi yardımıyla sülfanilik asit sodyum tuzu halinde çözüldü. Daha sonra, bu karışımın, bir tuz- buz banyosu içinde sıcaklığı -10°C civarına getirildi ve yine soğutulmuş NaNO_2 çözeltisi ve 2 mL seyreltik HCl (1:1) çözeltisi damla damla ve sıcaklık 0°C ' un üzerine çıkmayacak şekilde ilave edildi. Oluşan çökelek sülfanilik asitin diazoyum iç tuzudur. Bu tuz süzülerek ayrıldı. Havada kurutuldu. (Fiesher vd 1954).

3.3. Çalışma Elektrodunun Hazırlanması

Le Carbone- Lorraine' den temin edilen spektrografik saflikta karbon çubuklarından 3 mm çapında 1,5 cm uzunlığında çubuklar kesildi. Bu çubuklar erimiş parafin içine konularak erimiş haldeyken vakum uygulandı. Vakum kaldırıldığında grafitin gözenekleri erimiş parafin ile doldu. Bu şekilde parafin emdirilmiş grafit çubuklar hazırlandı. Bu grafit çubuklarının bir ucu 1,0 mm çaplı bir matkap ile yaklaşık 3-4 mm uzunlığında delinerek buraya yine 1,0 mm çapında çelik bir tel sıkıca yerleştirildi. Sistem bu haliyle uygun çaplı bir cam boru içine yerleştirilerek grafit ile cam boru arasındaki boşluklar katalizörü ve karıştırıcısı yeni karıştırılmış olan sıvı poliester ile dolduruldu. Poliesterin katılması için 1-2 gün beklandı. Daha sonra cam borunun grafit uç kısmı sırasıyla kaba zımpara ve ince zımpara ile iyice zımparalanıp parlatıldıktan sonra bu elektrot sülfanilik asit diazonyum iç tuzu ile modifiye edildi (Şekil 3.2.).



Şekil 3.2. Kurşun seçici elektrot şekli

3.3.1. Grafitin Yüzey Modifikasyonu

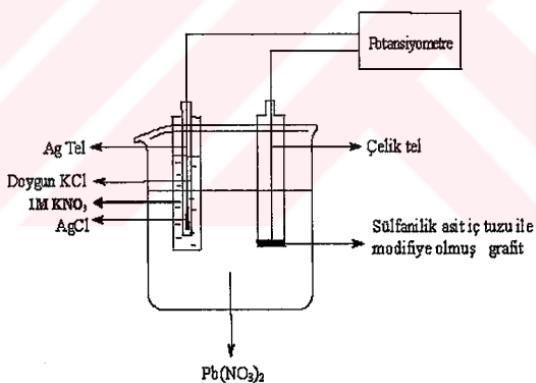
Grafitin yüzey modifikasyonu için dönüşümlü voltametri yönteminden yararlanıldı. Modifikasiyondan önce çalışma elektrodu zımparalanarak yüzey parlatıldı. Elektrot bidestile su ile yıkandı. Ag/ AgCl/ doy. KCl referans elektrot, spiral platinyum tel karşıt elektrot olacak şekilde üçlü elektrot hücresi kullanıldı. Bu üç-elektrotlu sistem $2 \cdot 10^{-3}$ M

sülfanilik asitin diazonyum iç tuzu içeren 20 ml HCl çözeltisine daldırıldı. 1,5 V' tan -1,5 V' a kadar değişen potansiyel değerlerinde dönüşümlü voltametri uygulandı ve -0,8 V potansiyel değerinde 30 dakika süre ile grafit yüzeyinin elektrokimyasal modifikasyonu gerçekleştirildi. Modifikasyondan sonra elektrotlar çift damitilmiş su ile yıkandı.

3.4. Çalışma İşlemi

3.4.1. Hücre tasarıımı

Kurşun iyonlarını potansiyometrik olarak tayin etmek için kullanılan sistem; Bölüm 3.3'de hazırlanmış anlatılan kurşun(II)-seçici elektrot, Bölüm 3.1.3'de hazırlanmış anlatılan Ag/AgCl çift temaslı referans elektrot ve Bölüm 3.1.1'de belirtilen potansiyometreden oluşmaktadır (Şekil 3.3.).



Şekil 3.3. Potansiyometrik ölçümlerde kullanılan hücre

Bu hücrenin şematik gösterimi ise

Ag, AgCl | KCl (doy) | 1 M KNO₃ | deney çözeltisi | sülfanilik asit diazonyum iç tuzu ile modifiye olmuş grafit | çelik tel şeklindedir.

3.4.2. Kalibrasyon grafiğinin hazırlanması ve elektrot eğiminin belirlenmesi

Bölüm 3.3'de belirtildiği şekilde hazırlanan Pb(II)- seçici elektrodun kalibrasyon grafiğinin çizilmesi ve eğiminin belirlenmesinde $1,0 \times 10^{-1} M$ - $1,0 \times 10^{-8} M$ ' lik standart kurşun nitrat çözeltileri kullanıldı. Bu standart çözeltileri hazırlamak için öncelikle Bölüm 3.2.4.1'de belirtilen stok kurşun nitrat çözeltisi uygun oranlarda seyreltildi ve böylece $3,0 \times 10^{-2} M$ - $3,0 \times 10^{-8} M$ ' lik çözeltiler hazırlandı.

Bu şekilde hazırlanan standart çözeltilerin her birinin potansiyel değerleri hazırlanan kurşun-seçici elektrot ile Ag/AgCl çift temaslı referans elektroda karşı ölçüldü. Ölçümler oda sıcaklığında, seyreltik çözeltilerden derişixe doğru yapıldı. Her bir çözelti için okunan potansiyeller, çözeltilerin derişimine karşı grafiğe geçirilerek kurşun-seçici elektrodun kalibrasyon grafiği elde edildi. Bu grafiğin doğrusal olduğu bölgeden kalibrasyon doğrusunun eğimi hesaplandı.

3.4.3. Optimum çalışma pH'sının belirlenmesi

Hazırlanan kurşun-seçici elektrodun en iyi cevabı hangi pH aralığında verdigini belirlemek amacıyla $1,0 \times 10^{-3} M$ 'lik Pb(NO₃)₂ çözeltisi bir behere kondu. Bu çözeltinin pH'1, 0,1 M'lik HNO₃ ile 1'e ayarlandı. Sürekli magnetik karıştırıcı ile karıştırılan bu çözeltiye damla damla 1 M ve 0,1 M'lik NaOH çözeltisi ilave edildi. Her ilaveden sonra pH ve potansiyel değerleri okundu. Kaydedilen bu değerler grafiğe geçirildi ve elektrodun potansiyelinin önemli ölçüde değişmediği pH aralığı belirlendi.

3.4.4. Alt tayin sınırının belirlenmesi

Bölüm 3.4.2'de anlatıldığı gibi kalibrasyon grafiği ve eğimi belirlenen kurşun(II)-seçici elektrodun alt tayin sınırını tespit etmek amacıyla behere 10 mL saf su konuldu. Bu şekilde 10 tane tanık çözelti hazırlandı ve bu çözeltilerin potansiyelleri okundu. Daha sonra yeni hazırlanmış kalibrasyon grafiğinden, bu potansiyel değerlerine karşılık gelen kurşun(II) iyon derişimi tespit edildi. Bu işlemden sonra % 95 güven seviyesinde kurşun(II)-seçici elektrodun alt tayin sınırı hesaplandı.

3.4.5. Elektrodun cevap süresinin belirlenmesi

Elektrodun cevap süresini belirlemek amacıyla sabit hızla karıştırılan kalibrasyon çözeltilerinin her birine kurşun(II)-seçici elektrot ve referans elektrot daldırıldı. Bu işlem seyreltik çözeltilerden derişixe doğru yapıldı. Elektrotların daldırıldığı andan potansiyellerin kararlı hale geldiği ana kadar geçen süre kaydedildi ve bu süre elektrodun cevap süresi olarak belirlendi.

3.4.6. Elektrot kararlılığının ve ömrünün belirlenmesi

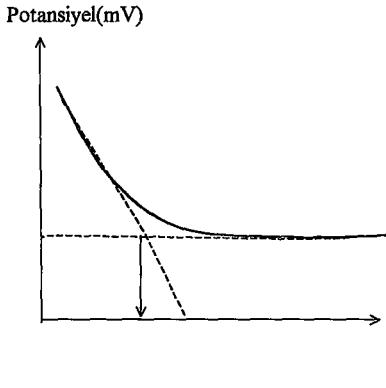
Elektrot kararlığını ve ömrünü belirleyebilmek amacıyla hazırlanan kurşun(II)-seçici elektrot $1,0 \times 10^{-2}$ M'lik $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisinde bekletildi. Bu şekilde şartlandırılan elektrota, kalibrasyon çözeltilerinin potansiyelleri okundu ve Bölüm 3.4.2.'de belirtildiği gibi elektrodun eğimi belirlendi. Tez çalışması boyunca elektrodun eğimi sürekli kontrol edildi.

3.4.7. Seçicilik katsayılarının belirlenmesi

Bozucu etki yapabileceği düşünülen bazı katyonların seçicilik katsayıları Bölüm 2.9.1.'de belirtilen karışık çözelti metodu ile tayin edildi. Bu amaçla kurşun(II) konsantrasyonunun $1,0 \times 10^{-1}$ M- $1,0 \times 10^{-8}$ M, bozucu iyon konsantrasyonunun $1,0 \times 10^{-3}$ M olduğu bir seri çözelti hazırlandı. Böylece bozucu iyon konsantrasyonu sabit tutulup, kurşun(II) konsantrasyonu değiştirilmiş oldu. Hazırlanan her bir çözeltinin potansiyel değeri okundu, $a_{\text{Pb}^{+2}}$ ye karşı Şekil 3.4'de görüldüğü gibi grafiğe geçirildi. Aşağıda gösterilen eşitlik yardımıyla seçicilik katsayıları hesaplandı.

$$K_{\text{Pb}^{+2}, B} = a_{\text{Pb}^{+2}} / a_B$$

Bu işlemler; Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ag^+ , Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} , Mg^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} ve Cu^{+2} iyonları için yapıldı ve her biri için seçicilik katsayıları hesaplandı.



Şekil 3.4. Seçicilik katsayısını belirlemek amacıyla çizilen grafik.

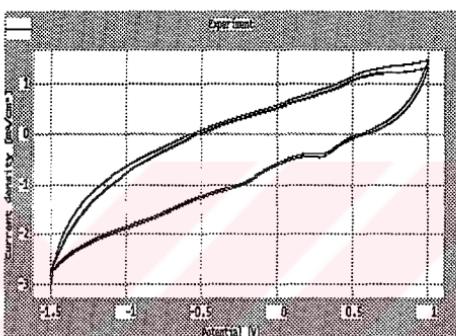
3.4.8. Kurşun(II)-seçici elektrodun standart kurşun numunelerine uygulanması

Hazırlanan kurşun(II)-seçici elektrodun gerçek numunelerde bulunan kurşunun tayininde kullanılmış kullanılamayacağı araştırıldı. Bu amaçla içinde kurşun bulunan ve bileşimi Çizelge 3.2.'de belirtilen Dr. Hoefner's Substanz firmasından temin edilen Blei techn. VIII standart numunesi kullanıldı. Bu numuneden yaklaşık kurşun konsantrasyonu 10^{-3} M olacak şekilde gerekli miktarda tartım alındı, numune % 20'lik 5 mL HNO₃ çözeltisinde çözüldü. Çözelti 50 mL'ye tamamlandı. Bu şekilde 3 örnek hazırlandı. % Pb değerini tayin etmek için standart ilave etme metodu uygulandı. Hazırlanan ve potansiyeli ölçülen numune üzerine standart olarak $1 \cdot 10^{-2}$ M Pb⁺² iyonu içeren Pb(NO₃)₂ çözeltisinden 1 ml ilave edildi. Numune çözeltilerinin potansiyel değerleri kaydedildikten sonra standart ilave edilmiş numune çözeltilerinin potansiyelleri kaydedildi. Sonuç olarak, standart ilave etme yöntemiyle numunedeki kurşun miktarı tayin edildi.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Grafit Yüzeyin Modifiye Oluşunu Gösteren Dönüşümlü Voltamogram

Şekil 4.1 grafit elektrodun 1,5 V'tan -1,5V'a kadar değişen potansiyel aralığında, sülfanilik asit diazonyum iç tuzu ile modifiye oluşunu gösteren dönüşümlü voltamogramıdır.



Şekil 4.1. Sülfanilik asit diazonyum iç tuzu ile modifiye olan grafit elektrodun dönüşümlü voltamogramı. Tarama aralığı: 100 mV/ min T=293K

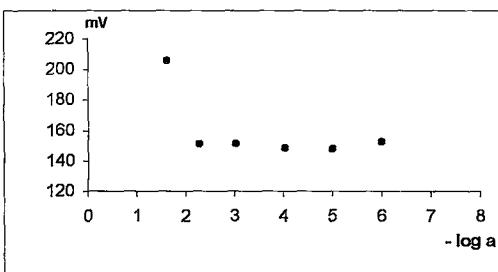
İncelenen literatürlerden edinilen bilgilere göre ve sonuç voltamogramda -0,2 V'ta ve -0,8 V'ta görülen katodik pikler doğrultusunda yüzey modifikasyonu gerçekleştirildi.

Bu amaçla, Bölüm 3.3.'de hazırlanmış verilen grafit elektrot gövdesi Bölüm 3.3.1.'de verilen işlemlerle sülfanilik asitin diazonyum tuzu kullanılarak modifiye edilmiştir. Çalışmalarda, Pb^{+2} iyonlarına duyarlılığı belirlemek amacıyla, hazırlanan bu elektrotlar kullanılmıştır.

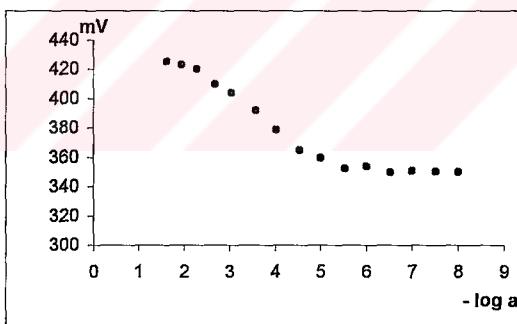
4.2. Kurşun(II)-Seçici Elektrodun Çalışma Aralığı ve Alt Tayin Sınırı

Pb^{+2} iyonu konsantrasyonunun 10^{-8} - 10^{-1} M arasında olduğu bir seri standart kurşun(II) nitrat çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltilerin potansiyelleri, düşük derişimden yüksek derişime doğru, önce sülfanilik asit diazonyum iç tuzu ile modifiye edilmemiş grafit

elektrot ile sonra da kurşun(II)- seçici elektrotla okundu. Elde edilen mV değerleri $-\log a$ ’ye karşı grafiğe geçirildi. Bu şekilde elde edilen kalibrasyon grafikleri Şekil 4.2. ve Şekil 4.3.’ te verilmiştir.



Şekil 4.2. Sulfanilik asit diazonium iç tuzu ile modifiye olmamış grafit elektrotla kör okuma grafiği



Şekil 4.3. Kurşun(II)- seçici elektrot ile elde edilen Pb kalibrasyon grafiği

Şekil 4.3.’ de belirtilen kalibrasyon grafiğinden de görüldüğü gibi kurşun(II) iyonu derişiminin $1.10^3 - 3.10^5$ M olduğu aralıkta elektrodun cevabının doğrusal olarak

değiştiği görüldü. Bu aralıktaki Nernst eğimi 40 ölçüm için $26,0 \pm 0,65$ olarak bulundu.

Elektrodun alt tayin sınırını belirlemek amacıyla, Bölüm 3.4.4.'te belirtildiği gibi hazırlanan 10 tane tanık deneyden elde edilen veriler yardımıyla, elektrodun alt tayin sınırı (ΔX_{\min}) aşağıda verilen eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

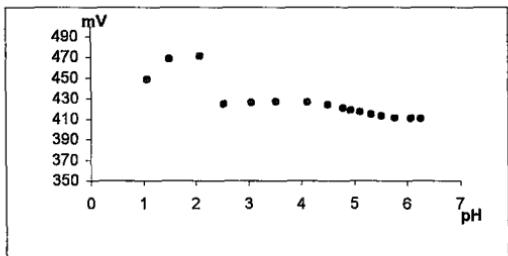
$$\Delta X_{\min} = X_1 - X_b > t \cdot S_b \sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 \cdot N_2}}$$

Burada; S_b , tanık deneyin standart sapması; N_1 , analiz sayısı; N_2 tanık deney sayısıdır (Skoog 1997).

On adet tanık deneyle, bir analiz için hesaplanan bu sınır $7,6 \cdot 10^{-6}$ M olarak tespit edildi.

4.3. Kurşun(II)-Seçici Elektrodun Optimum Çalışma pH Aralığı

Optimum pH aralığının belirlenmesi amacıyla Bölüm 3.4.3' de de belirtildiği gibi $1 \cdot 10^{-3}$ M' lik kurşun(II) nitrat çözeltisinden 50 ml alınarak bir behere konuldu, çözeltinin pH'sı $0,1$ M' lik HNO_3 çözeltisi ile 1'e ayarlandı. Çözeltinin pH' ı $0,1$ birim artacak şekilde damla damla 1 M' lik ve $0,1$ M' lik $NaOH$ çözeltisi ilave edildi. Her pH değişime karşılık gelen potansiyel değerleri okundu. Bu işlemler pH: 6,2'in üstünde kurşun (II) hidroksit çöktüğünden dolayı işleme son verildi. Ayarlanan pH değerlerine karşılık gelen mV değerleri grafiğe geçirildi. Elde edilen grafiğe bakılarak en uygun pH aralığının 2,5- 4,7 arasında olduğu tespit edildi. Kurşun(II)-seçici elektrodun pH çalışma aralığının belirlenmesine ait grafik Şekil 4.4' de verilmiştir.



Şekil 4.4. Elektrot cevabının pH ile değişimi

4.4. Kurşun(II)- Seçici Elektrodun Cevap Süresi ve Ömrü

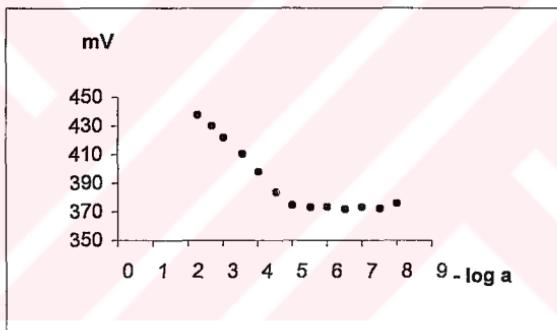
Kurşun(II)-seçici elektrodun cevap süresini belirlemek amacıyla, sabit hızla karıştırılan kalibrasyon çözeltilerinin her birine, seyreltik çözeltilerden derisiğe doğru, kurşun(II)-seçici elektrot ve Ag/AgCl çift temashı referans elektrot daldırıldı. Elektrotların daldırıldığı andan potansiyellerin kararlı hale geldiği ana kadar geçen süre kaydedildi. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde seyreltik çözeltilerde bu sürenin ortalama 15-20 saniye arasında, derişik çözeltilerde ise 5-10 saniye arasında olduğu gözlandı.

Kurşun(II)-seçici elektrodun kararlılığını ve ömrünü belirlemek amacıyla, iyon seçici elektrodun yapılması itibaren her gün kalibrasyon çözeltilerinin potansiyelleri okundu.

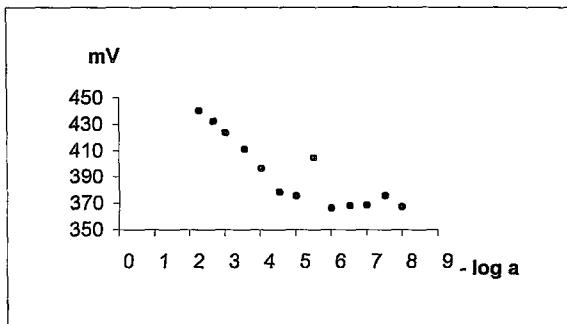
Elektrodun tekrarlanabilir değerler vermesinden sonra, seçicilik katsayılarının hesaplanması ve numune analizi gibi çalışmaları yapılrken de elektrodun eğiminin belirlenmesi işlemine devam edildi. Çalışma süresince elektrodun eğiminde düşmeler tespit edildi. Bu durumda yeni elektrot yapıldı. Elektrot ömrünün 2 ay kadar olduğu tespit edildi.

4.5. Kurşun(II)- Seçici Elektrodun Seçiciliği

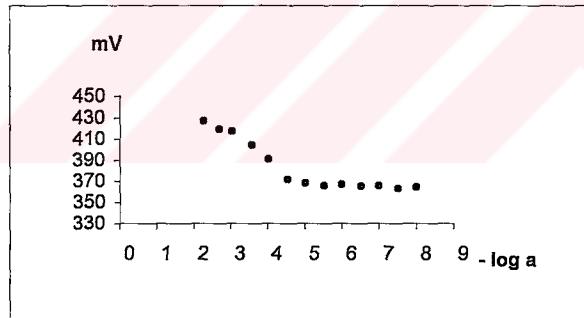
Eğimi, çalışma aralığı, ömrü, cevap süresi tayin edilen elektrodun ortamda bulunabilecek başka türde iyonlara karşı seçicilik gösterip göstermediği araştırıldı. Bu amaçla Pb^{+2} iyonları ile beraber bulunabilecek; Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ag^+ , Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} , Mg^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} ve Cu^{+2} gibi katyonların bozucu etkileri incelendi. Bu katyonların seçicilik katsayılarının hesaplanmasımda karışık çözelti metodu kullanıldı. Bu yöntem, Bölüm 3.4.7'de belirtildiği gibi uygulandı. Seçicilik katsayılarının belirlenmesinde kullanılan grafikler Şekil 4.5.- 4.15.'de verilmiştir. Ayrıca bu katyonlar için hesaplanan seçicilik katsayıları, istatistikî verilerle birlikte Çizelge 4.1'de belirtilmiştir.



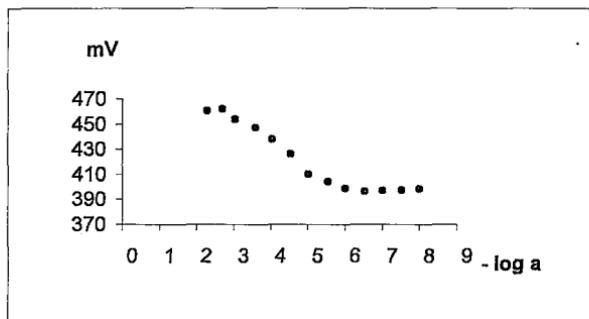
Şekil 4.5. Pb(II)-seçici elektrodun sodyum için seçicilik katsayısının belirlenmesi



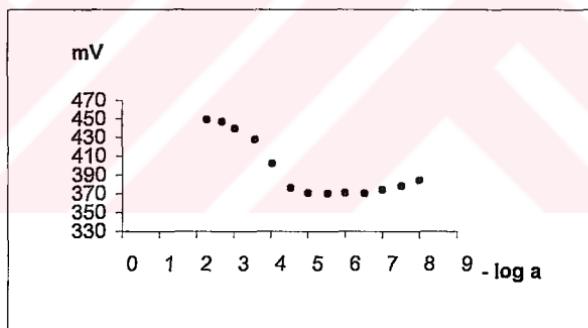
Şekil 4.6. Pb(II)-seçici elektrodun amonyum için seçicilik katsayısının belirlenmesi



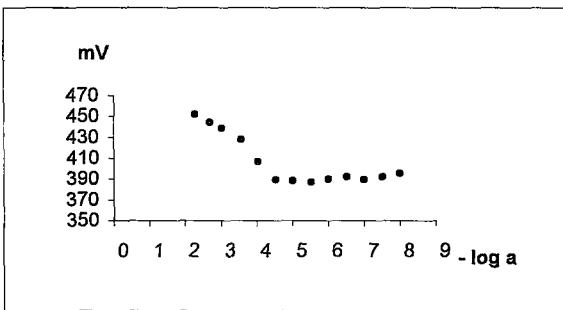
Şekil 4.7. Pb(II)- seçici elektrodun potasyum için seçicilik katsayısının belirlenmesi



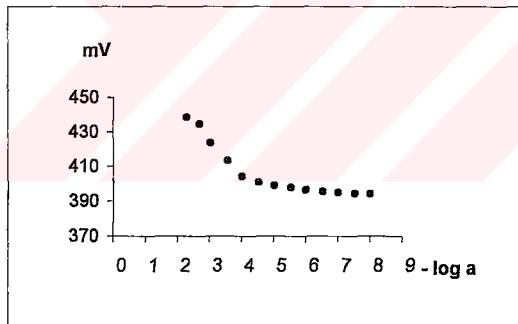
Şekil 4.8. Pb(II)-seçici elektrodun gümüş için seçicilik katsayısının belirlenmesi



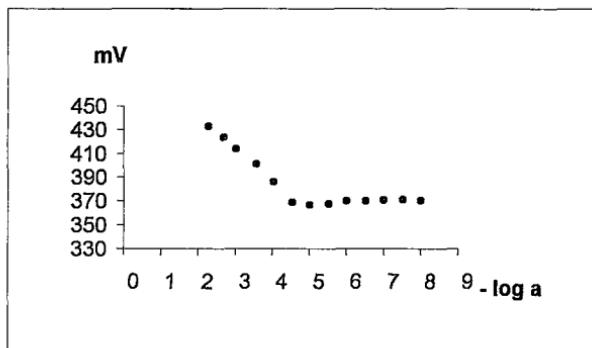
Şekil 4.9. Pb(II)- seçici elektrodun kalsiyum için seçicilik katsayısının belirlenmesi



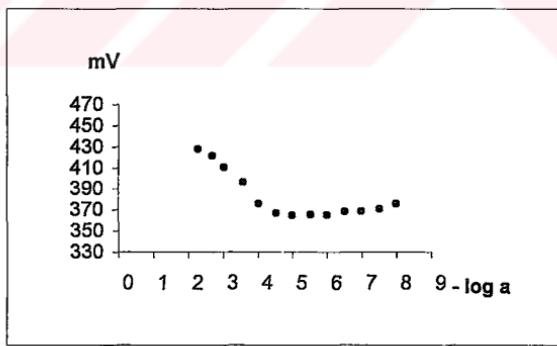
Şekil 4.10. Pb(II)- seçici elektrodun stroniyum için seçicilik katsayısının belirlenmesi



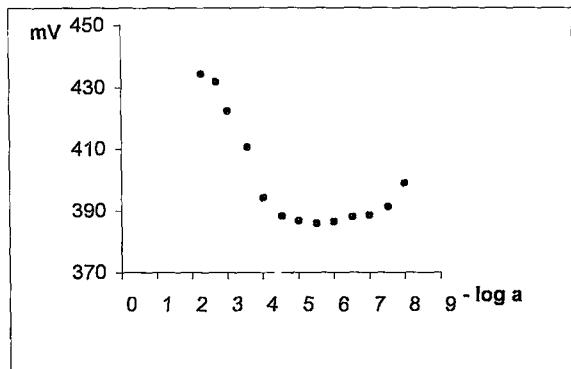
Şekil 4.11. Pb(II)- seçici elektrodun baryum için seçicilik katsayısının belirlenmesi



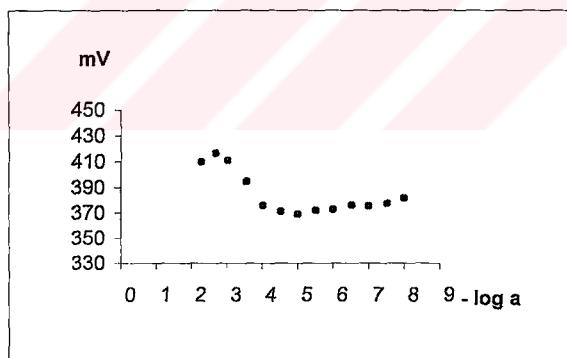
Şekil 4.12. Pb(II)- seçici elektrodun magnezyum için seçicilik katsayısının belirlenmesi



Şekil 4.13. Pb(II)-seçici elektrodun çinko için seçicilik katsayısının belirlenmesi



Şekil 4.14. Pb(II)- seçici elektrodun kadmiyum için seçicilik katsayısının belirlenmesi



Şekil 4.15. Pb(II)-seçici elektrodun bakır için seçicilik katsayısının belirlenmesi

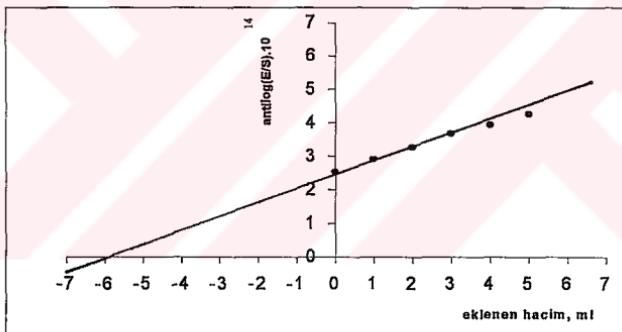
Çizelge 4.1. Kurşun(II)-seçici elektrot için çeşitli katyonlara ait karışık çözelti yöntemiyle bulunan seçicilik katsayıları ve istatistiksel sonuçları

| X^{n+} | $k_{Pb, X}$ | n | % 95 G.S $\bar{x} \pm ts / \sqrt{N}$ |
|-----------|----------------------|---|---|
| Na^+ | $1,54 \cdot 10^{-2}$ | 3 | $1,54 \cdot 10^{-2} \pm 0,65 \cdot 10^{-2}$ |
| NH_4^+ | $1,36 \cdot 10^{-2}$ | 3 | $1,36 \cdot 10^{-2} \pm 0,45 \cdot 10^{-2}$ |
| K^+ | $1,71 \cdot 10^{-2}$ | 3 | $1,71 \cdot 10^{-2} \pm 0,58 \cdot 10^{-2}$ |
| Ag^+ | $16,0 \cdot 10^{-2}$ | 3 | $16,0 \cdot 10^{-2} \pm 9,2 \cdot 10^{-2}$ |
| Ca^{+2} | $2,07 \cdot 10^{-2}$ | 3 | $2,07 \cdot 10^{-2} \pm 0,34 \cdot 10^{-2}$ |
| Sr^{+2} | $2,72 \cdot 10^{-2}$ | 3 | $2,72 \cdot 10^{-2} \pm 0,93 \cdot 10^{-2}$ |
| Ba^{+2} | $5,44 \cdot 10^{-2}$ | 3 | $5,44 \cdot 10^{-2} \pm 1,84 \cdot 10^{-2}$ |
| Mg^{+2} | $3,43 \cdot 10^{-2}$ | 3 | $3,43 \cdot 10^{-2} \pm 1,17 \cdot 10^{-2}$ |
| Zn^{+2} | $3,04 \cdot 10^{-2}$ | 3 | $3,04 \cdot 10^{-2} \pm 0,47 \cdot 10^{-2}$ |
| Cd^{+2} | $5,87 \cdot 10^{-2}$ | 3 | $5,87 \cdot 10^{-2} \pm 1,84 \cdot 10^{-2}$ |
| Cu^{+2} | $6,84 \cdot 10^{-2}$ | 3 | $6,84 \cdot 10^{-2} \pm 2,34 \cdot 10^{-2}$ |

4.6. Kurşun(II)-Seçici Elektrodun Numunedeki Kurşunun Tayininde Kullanılması

Bu çalışmada, kurşun(II)-seçici elektrodun gerçek bir numunedede bulunan kurşunun tayininde kullanılıp kullanılamayacağı araştırıldı. Bu amaçla içerisinde % 99,41 oranında kurşun bulunan bir numune temin edildi. Numuneye, Bölüm 3.4.8.'de anlatılan işlemler uygulandı. Hazırlanan 3 örnek çözeltideki kurşun içeriği standart ekleme metodu ile tayin edildi. Hazırlanan ve potansiyeli ölçülen numune üzerine standart olarak 1.10^2 M Pb^{+2} iyonu içeren $Pb(NO_3)_2$ çözeltisinden her 1 ml eklendikten sonra numunenin potansiyel değeri kaydedildi.

Standart ekleme metodu ile numunedeki kurşun miktarı tayin edildi. Şekil 4.16.'da bu metoda ait grafik, Çizelge 4.2.'de ise istatistiksel sonuçlar verilmiştir.



Şekil 4.16. Standart ilave etme metodu için elde edilen tipik grafik.

Çizelge 4.2. Kurşun içeren numune için kurşun(II) seçici elektrotla elde edilen sonuçlar ve istatistikî veriler

| Numune % Pb μ | Hazırlanan Pb^{+2} İ.S.E kullanılarak yapılan Pb^{+2} analizi | | | |
|----------------------|--|------|---|---|
| | % \bar{x}_1 | S | N | $\mu - \bar{x}_1 < \frac{ts}{\sqrt{N}}$ |
| %99,41 | 97,2 | 0,98 | 3 | $2,2 < 2,4$ |

Elde edilen bu sonuçlara göre geliştirilen kurşun(II)- seçici elektrodun gerçek numunelerin analizinde kullanılabilceği anlaşılmaktadır. Göründüğü gibi, gerçek değer ile tayin edilen değer arasındaki fark, % 95 güven seviyesinde hesaplanan farktan daha küçük olduğu için sonuçlar arasında anlamlı bir fark olduğu söylenemez.

5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Karbon yüzeylerin modifikasyonu elektrokimyada önemli bir araştırma alanıdır. Karbon elektrot yüzeylerin elektrokimyasal kovalent modifikasyonu ile sağlanan modifiye elektrotlar katalitik ve analistik amaçlar ile biyoteknolojik uygulamalar için kullanılmaktadır.

Grafit karbonun bir allotropudur ve iletken özelliği nedeniyle elektrokimya alanında, sanayide vb. alanlarda yaygın bir şekilde elektrot olarak kullanılmaktadır. Grafit, elektrokimyada iletken özelliği nedeniyle elektrot yüzeyinde elektrokimyasal indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarında kullanılmaktadır. Ayrıca, potansiyometride, grafitin gözenekleri içine su ile karışmayan bir organik çözücü içinde iyon aktif bir maddenin çözeltisi emdirilerek yada grafitin yüzeyi iyon aktif bir madde içeren polimerik bir karışım ile kaplanarak iyon seçici elektrotlar yapılmaktadır.

Bu çalışma ile, sülfanilik asit (*p*-amino sülfonik asit)'in diazonyum iç tuzu sentezlendikten sonra, elektrokimyasal olarak grafit yüzeyine modifikasyonunu sağlanarak, modifiye grafitin kurşun iyonuna karşı seçiciliğini incelenmiştir.

Geliştirilen Pb(II)-seçici elektrotla yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir:

Şekil 4.1'de görülen, grafit elektrodun 1,5 V'tan -1,5V'a kadar değişen potansiyel aralığında, sülfanilik asit diazonyum iç tuzu ile modifiye oluşunu gösteren dönüşümlü voltamograma göre -0,2 V'ta ve -0,8 V'ta görülen katodik pikler doğrultusunda yüzey modifikasyonu gerçekleştirildi. Katodik piklerin belirgin olmamasının, grafit yüzeyin gözenekli yapıda oluşundan kaynaklandığı sonucuna varıldı.

Kurşun(II)- seçici elektrodun çalışma aralığı ve alt tayin sınırını belirlemek amacıyla Pb^{+2} iyonu konsantrasyonunun 10^{-8} - 10^{-1} M arasında olduğu bir seri standart kurşun(II) nitrat çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltilerin potansiyelleri, düşük derişimden yüksek derişime doğru, önce sülfanilik asit diazonyum iç tuzu ile modifiye edilmemiş grafit elektrot ile sonra da kurşun(II)- seçici elektrotla okundu. Elde edilen mV değerleri -log

a'ye karşı grafiğe geçirildi. Bu şekilde elde edilen kalibrasyon grafikleri Şekil 4.2. ve Şekil 4.3.' te verilmiştir.

Şekil 4.3.' de belirtilen kalibrasyon grafiğinden de görüldüğü gibi kurşun(II) iyonu derişiminin $1.10^{-3} - 3.10^{-5}$ M olduğu aralıktaki elektrodun cevabının doğrusal olarak değiştiği görüldü. Bu aralıktaki Nernst eğimi 40 ölçüm için $26,0 \pm 0,65$ olarak bulundu.

Elektrodun alt tayin sınırını belirlemek amacıyla, Bölüm 3.4.4.'te belirtildiği gibi hazırlanan 10 tane tanık deneyden elde edilen veriler yardımıyla, elektrodun alt tayin sınırı (ΔX_{\min}) hesaplandı. On adet tanık deneyle, bir analiz için hesaplanan bu sınır $7,6.10^{-6}$ M olarak tespit edildi.

Optimum pH aralığının belirlenmesi amacıyla Bölüm 3.4.3' de belirtildiği gibi 1.10^{-3} M' lik kurşun(II) nitrat çözeltisinden 50 ml alınarak bir behere konuldu, çözeltinin pH'sı $0,1$ M' lik HNO_3 çözeltisi ile 1'e ayarlandı. Çözeltinin pH'sı $0,1$ birim artacak şekilde damla damla 1 M' lik ve $0,1$ M' lik $NaOH$ çözeltisi ilave edildi. Her pH değişimine karşılık gelen potansiyel değerleri okundu. Bu işlemler pH: 6,2'in üstünde kurşun (II) hidroksit çöktüğünden dolayı işleme son verildi. Ayarlanan pH değerlerine karşılık gelen mV değerleri grafiğe geçirildi. Elde edilen grafiğe bakılarak en uygun pH aralığının 2,5- 4,7 arasında olduğu tespit edildi.

Geliştirilen bu elektrodun; kurşun(II) iyonuna karşı yüksek seçicilik gösterdiği tespit edildi. Optimum çalışma pH'sı 2,5-4,7 olarak bulundu. Yüksek pH değerlerinde kurşun(II) hidroksitin çöktüğü ve bu durumda elektrot eğiminin şiddetle azaldığı belirlendi.

Kurşun(II)-seçici elektrodun cevap süresini belirlemek amacıyla, sabit hızla karıştırılan kalibrasyon çözeltilerinin her birine, seyreltik çözeltilerden derişige doğru, kurşun(II)-seçici elektrot ve Ag/AgCl çift temaslı referans elektrot daldırıldı. Elektrotların daldırıldığı andan potansiyellerin kararlı hale geldiği ana kadar geçen süre kaydedildi. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde seyreltik çözeltilerde bu sürenin ortalama 15-20 saniye arasında, derişik çözeltilerde ise 5-10 saniye arasında olduğu gözlandı.

Kurşun(II)-seçici elektrodun kararlılığını ve ömrünü belirlemek amacıyla, iyon seçici elektrodun yapılmasılarından itibaren her gün kalibrasyon çözeltilerinin potansiyelleri okundu.

Elektrodun tekrarlanabilir değerler vermesinden sonra, seçicilik katsayılarının hesaplanması ve numune analizi gibi çalışmalar yapılrken de elektrodun eğiminin belirlenmesi işlemine devam edildi. Çalışma süresince elektrodun eğiminde düşmeler tespit edildi. Bu durumda yeni elektrot yapıldı. Elektrot ömrünün 2 ay kadar olduğu tespit edildi.

Eğimi, çalışma aralığı, ömrü, cevap süresi tayin edilen elektrodun ortamda bulunabilecek başka türde iyonlara karşı seçicilik gösterip göstermediği araştırıldı. Bu amaçla Pb^{+2} iyonları ile beraber bulunabilecek; Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ag^+ , Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} , Mg^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} ve Cu^{+2} gibi katyonların bozucu etkileri incelendi. Bu katyonların seçicilik katsayılarının hesaplanmasımda karışık çözelti metodu kullanıldı. Elektrodun Na^+ , NH_4^+ , K^+ ve Ca^{+2} iyonlarına karşı seçiciliğinin düşük olduğu, Sr^{+2} , Ba^{+2} , Mg^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} ve Cu^{+2} iyonlarına karşı seçiciliğinin orta düzeyde olduğu, Ag^+ iyonuna karşı ise daha duyarlı olduğu tespit edildi.

Kurşun(II)-seçici elektrodun gerçek bir numunedede bulunan kurşunun tayininde kullanılıp kullanılmayacağı araştırıldı. Bu amaçla içerisinde % 99,41 oranında kurşun bulunan bir numune temin edildi. Numuneye, Bölüm 3.4.8.' te anlatılan işlemler uygulandı. Hazırlanan 3 örnek çözeltideki kurşun içeriği standart ekleme metodu ile tayin edildi. Hazırlanan ve potansiyeli ölçülen numune üzerine standart olarak $1 \cdot 10^{-2} M$ Pb^{+2} iyonu içeren $Pb(NO_3)_2$ çözeltisinden her 1 ml eklendikten sonra numunenin potansiyel değeri kaydedildi. Hazırlanan kurşun (II)- seçici elektrota standart ekleme metodu ile elde edilen sonuçlar, geliştirilen bu elektrodun kantitatif amaçla kullanılabilceğini gösterdi.

Sonuç olarak, geliştirilen kurşun(II)- seçici elektrodun bu konuda literatürde bulunan boşluğu doldurmada katkı sağlayacağı ve dolayısıyla bilime yararlı olabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Atkins P. ve Jones L. 1998. Temel Kimya. Bilim Yayıncılık 751, Ankara.
- Baralkiewicz D. 2001. Fast Determination of Lead In Lake Sediment Samples Using Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry with Slurry Samples Introduction. *Talanta*, 56, 105-114.
- Bakker, E., Bühlmann, P. and Pretsch, E. 1997. Carrier- Based Ion- Selective Electrodes and Bulk Optodes. 1. General Characteristics. *Chem. Rev.*, 97; 3083-3132.
- Büyükbayram M.A. 2001. Kurşunun Piromellitik Asit Kullanılarak Gravimetrik Metotla Tayini İçin Metot Geliştirilmesi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Combellaas, C., Kanoufi, F., Mazouzi, D., Thiebault, A. and Bertrand, N.M. 2002. Surface Modification of Halogenated Polymers. 4. Functionalisation of Poly (Tetrafluoroethylene) Surfaces by Diazonium Salts. *Polymer*, 44, 19-24.
- Craggs, A., Moody, G.J. and Thomas, J.D.R. 1974. PVC Matrix Membrane Ion Selective Electrodes, 51(8); 541-544.
- Delamar, M., Desarmot, G., Fagebaume, O., Hitmi, R., Pinson, J. and Saveant, J.M. 1997. Modification of Carbon Fiber Surfaces by Electrochemical Reduction of Aryl Dizonium Salts: Application to Carbon Epoxy Composites. *Carbon*, 35,801-807.
- Düzgün, E. 2001. Demir (III)-seçici elektrot hazırlanması. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Durst, R.A. 1969. Ion-Selective Electrodes. *Nat. Bur. (U.S.), Speck. Publ.* 314, 474, Washington D.C.

EPA (Environmental Protection Agency). 1986. Air quality criteria for lead, June 1986 and Addendum, September 1986. Research Triangle Park, N.C., EPA 600/8-83-018F.

Fiesher, L.F.F. and Fiesher, M. 1954. Lehrbuch der Organischen Chemic. Verlag Chemic.GMBH-Weinheim, pp.702.

Gündüz, T. Kantitatif Analiz Laboratuari. 1996. Bilge Yayıncılık, 64-66, Ankara.

Harris, D.C. 1984. Anal. Chem. W.H. Freeman and Company, 462, USA.

Hirata, H. and Higashiyama K. 1971. Ion-Selective Lead Selenide and Telluride Membrane Electrodes. *Anal. Chim. Acta*, 57, 476-477.

Hixon, D.C. 1988. A Guide to Ion-Selective Electrodes. *Nature*, 335(15); 279-280.

Karami, H., Mousavi, M.F. and Shamsipur, M. 2003. Flow Injection Potentiometry by A New Coated Graphite Ion-Selective Electrode for the Determination of Pb^{+2} . *Talanta*, 60,775-786.

Knez, M., Sumser, M. and Bittner, A.M. 2001. Electrochemical Modification of Individual Nano-Objects. *Journal of Electroanal. Chem.*, 552, 70-74.

Lemos, V.A., Guardia, M. and Ferreira, S.L.C. 2002. An On-Line System for Preconcentration and Determination of Lead In Wine Samples By FAAS. *Talanta*, 58, 475-480.

Lima, E.C., Brasil, J.L. and Santos, A.H.D.P. 2003. Evaluation of Rh, Ir, Ru, W-Rh, W-Ir, W-Ru as Permanent Modifiers for the Determination of Lead In Ashes, Coals, Sediments, Sludges, Soils and Freswaters by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 484, 233-242.

Lu, J., Chen, R. and He, X. 2002. A Lead Ion-Selective Electrode Based on A Calixarene Carboxyphenyl Azo Derivative. *J. Electroanal. Chem.*, 528, 33-38.

- Malinowska, E. 1990. Lead-Selective Membrane Electrodes Based on Neutral Carriers. Part I. Acyclic Amides and Oxamides. *Analyst*, 115, 1085-1087.
- Mosawatt, P., Liawruangrath, S. and Slater, J.M. 2003. Flow Injection Measurement of Lead Using Mercury- Free Disposable Gold- Sputtered Screen- Printed Carbon Electrodes (SPCE). *Sensors and Actuators B*, 91, 52-59.
- Matoso, E., Kubota, L.T. and Cadore, S. 2003. Use of Silica Gel Chemically Modified With Zirconium Phosphate for Preconcentration and Determination of Lead and Copper by Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Talanta*, 60, 1105-1111.
- Monterroso, S.C.C., Carapuça, H.M., Simao, J.E.J. and Duarte, A.C. 2004. Optimisation of Mercury Film Deposition on Glassy Carbon Electrodes: Evaluation of The Combined of pH, Thiocyanate Ion and Deposition Potential. *Anal. Chim. Acta*, 503, 203-212.
- Morita, K., Yamaguchi, A. and Teramae, N., 2003. Electrochemical Modification of Benzo-15-Crown-5 Ether on A glassy Carbon Electrode for Alkali Metal Cation Recognition. *J. Electroanal. Chem.*, 563, 249-255.
- Ortiz, B., Saby, C., Champagne G.Y. and Belnger, D. 1998. Electrochemical Modification of A Carbon Electrode Using Aromatic Diazonium Salts. 2. Electrochemistry of 4- Nitrophenyl Modified Glassy Carbon Electrodes In Aqueous Media. *J. Electroanal. Chem.*, 455, 75-81.
- Ouangpipat, W., Lelasattarakul T., Dangduen, C. and Liawruangrath, S. 2003. Bioaccumulation and Determination of Lead Using Treated-Pennisetum- Modified Carbon Paste Electrode. *Talanta*, 61, 455-464.
- Öz, S. 2003. Üç Çekirdekli Cu^{II}- Pb^{II} -Cu^{II}- Schiff Bazı Kompleksi Yardımıyla Hidrojen Fosfat Anyonuna Duyarlı İyon Seçici Elektrot Geliştirilmesi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

Sheen, S.R. and Shih, J.S. 1992. Lead (II) Ion- Selective Electrodes Baased on Crown Ethers. Analyst, 117, 1691-1695.

Skoog, D.A., West, D.M. and Holler, F.J. 1997. Fundamentals of Anal. Chem. Harcourt Brace and Company, 496, USA.

Vacek, J., Petrek, J. and Havel, L. 2004. Electrochemical Determination of Lead and Glutathione In A Plant Cell Culture. Bioelectrochemistry, 56, 57-61.

Xintaras, C. 1992. Analysis Paper: Impact of Lead- Contaminated Soil on Public Health. ATSDR.

ÖZGEÇMİŞ

13.03.1979'da Ankara'da doğdu. İlkokulu İhsan Sungu İlkokulu'nda, ortaokulu Kamil Ocak Ortaokulu'nda ve liseyi Fatih Sultan Mehmet Süper Lisesi'nde tamamladı. 1997 yılında Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'ne girdi ve 2000-2001 öğretim yılında 87,9 ortalama ile mezun oldu.

07.09.2001 tarihinde Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Tezli Yüksek Lisans'a başladı.