

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DEMİR (III) – SEÇİCİ ELEKTROT HAZIRLANMASI

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

ECE DÜZGÜN

104352

KİMYA ANABİLİM DALI

104352

ANKARA
2001

Her hakkı saklıdır.



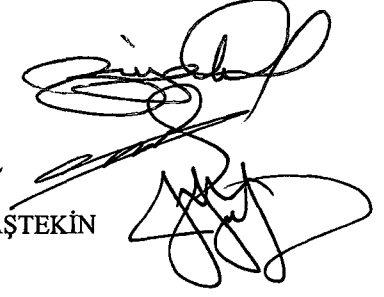
৫২৫৭০১

Prof. Dr. Orhan ATAKOL danışmanlığında, Ece DÜZGÜN tarafından hazırlanan bu çalışma 24 / 08 / 2001 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından KİMYA Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ziya KILIÇ

Üye : Prof. Dr. Orhan ATAKOL

Üye : Yrd. Doç. Dr. Mustafa TAŞTEKİN



Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Esmâ KILIÇ
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DEMİR (III) – SEÇİCİ ELEKTROT HAZIRLANMASI

Ece DÜZGÜN

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Orhan ATAKOL

Bu çalışmada, $Ag_2S-KFeS_2$ bileşiği kullanılarak demir(III) kationuna duyarlı yeni bir katı hal membran elektrot geliştirildi. Hazırlanan elektrodun demir(III) iyonuna iyi bir seçicilik gösterdiği ve eğimin Nernst değerine yakın olduğu görüldü. Elektrodun optimum çalışma pH'ının 2,3 olduğu tespit edildi. Çeşitli kasyonlar için potansiyometrik seçicilik katsayıları karışık çözelti yöntemiyle incelendi ve ayrıca elektrotların tekrarlanabilirliği, cevap süresi ve ömrü belirlendi. Elektrotların uygulanabilirliğini görmek amacıyla numunenin potansiyometrik titrasyon yöntemiyle uygulaması yapıldı.

2001, 74 sayfa

Anahtar Kelimeler: Katı hal membran, $Ag_2S-KFeS_2$, potansiyometri, demir(III)- seçici elektrot

ABSTRACT

Master Thesis

CONSTRUCTION OF IRON (III) – SELECTIVE ELECTRODE

Ece DÜZGÜN

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

Supervisor: Prof. Dr. Orhan ATAKOL

In this study, a new solid state membran electrode based on $\text{Ag}_2\text{S-KFeS}_2$ compound is described. Resulting the electrode exhibited good selectivity properties toward the iron(III) cation and gave near-Nernstain slope. The optimum working pH of electrode was 2,3. The potentiometric selectivity coefficients for some cations were evaluated by the mixed solution method and furthermore, the performance of the electrodes with respect to electrode reproducibility, life time and response time was determined. Electrode was applied in potentiometric titration method for sample in order to demonstrate their applicability.

2001, 74 pages

Key Words: Solid state membrane, $\text{Ag}_2\text{S-KFeS}_2$, potentiometry, iron(III)-selective electrode

TEŐEKKÖR

Öncelikle, bu yüksek lisans tez çalışmasının hazırlanması ve yürütülmesi esnasında, değerli bilgileri ve önerilerinden yararlandığım ve bana her zaman destek olan, yardımlarını esirgemeyen değerli hocam, Sayın Prof. Dr. Orhan ATAKOL'a sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Deneylerin yürütülmesinde benden yardımını esirgemeyen Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa TAŞTEKİN'e ve Sayın Doç. Dr. Adnan KENAR'a da en samimi duygularıyla teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca her türlü desteklerini ve yardımlarını gördüğüm başta çalışma arkadaşlarım Araş. Gör. Sefa DURMUŐ, Dr. Zehra DURMUŐ, Araş. Gör. Raif KURTARAN, Araş. Gör. Ümit ERGUN, Dr. Mecit AKSU'ya ve tüm Analitik Kimya personeline sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Her zaman yanımda olan sevgili arkadaşlarım Öznur BALAMAN, Melike KOÇOĞLU, Erkut ÖNEN'e ve değerli aileme teőekkürü bir borç bilirim.

Ece DÜZGÜN
Ankara, 2001

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı.....	1
1.2. Çalışmanın Önemi	2
2. KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1. Potansiyometri	4
2.2. Membran İndikatör Elektrotlar	5
2.3. Membran Elektrotların Sınıflandırılması	5
2.4. İyon Seçici Elektrotlar	6
2.5. İyon Seçici Elektrot Tipleri.....	8
2.5.1. Homojen Katı Hal Membran Elektrotlar.....	8
Polikristal veya Karışık Kristalli Membran Elektrotlar	9
2.5.2. Heterojen Katı Hal Membran Elektrotlar.....	12
2.5.3. Sıvı Membran Elektrotlar.....	13
2.5.4. Cam Membran Elektrotlar	15
2.6. Molekül Seçici Elektrot Tipleri.....	16
2.6.1. Gaz Duyarlı Membran Elektrotlar	17
2.6.2. Enzim Elektrotları.....	18
2.7. İyon Seçici Elektrotların Özellikleri	20
2.7.1. Seçicilik ve Seçicilik Katsayısı Tayin Yöntemleri.....	20
2.7.2. Ölçüm Sınırları.....	23

2.7.3. Ölçüm Zamanı	25
2.7.4. Kararlılık ve Elektrot Ömrü	26
2.8. İyon Seçici Elektrotların Avantajları ve Dezavantajları.....	27
2.9. İyon Seçici Elektrotların Kullanım Alanları	28
3. KAYNAK ARAŞTIRMASI	30
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	39
4.1. Katı Hal Membranın Hazırlanması ve Bileşimi	39
4.2. Çalışma Elektrodunun Hazırlanması.....	41
4.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözeltiler.....	42
4.3.1 Su	42
4.3.2. Diğer Kimyasal Maddeler	42
4.3.3. Kullanılan Çözeltiler	44
4.3.3.1. Stok demir (III) çözeltisinin hazırlanması.....	44
4.3.3.2. İyonik şiddet ayarlayıcısı (İŞA) hazırlanması	44
4.3.3.3. Seçicilik katsayıları tayin edilecek iyonların çözeltilerinin hazırlanması	44
4.3.3.4. Potasyum permanganat çözeltisinin hazırlanması.....	44
4.3.3.5. Sülfirik asit çözeltisinin hazırlanması	44
4.3.3.6. Kalay (II) klorür çözeltisinin hazırlanması	45
4.3.3.7. Civa (II) klorür çözeltisinin hazırlanması	45
4.3.3.8. Zimmermann-Reinhardt çözeltisinin hazırlanması	45
4.3.3.9. Etilendiamin Tetrasetik Asit çözeltisinin hazırlanması	45
4.4. Kullanılan Cihazlar	45
4.4.1. Potansiyometre.....	45
4.4.2. Cam Elektrot	46
4.4.3. Ag/AgCl Referans Elektrot.....	46
4.5. Çalışma Prosedürü	47
4.5.1. Hücre Tasarımı.....	47

4.5.2. Kalibrasyon Grafiğinin Hazırlanması ve Elektrot Eğiminin Belirlenmesi	48
4.5.3. Optimum Çalışma pH'nın Belirlenmesi.....	48
4.5.4. Alt Tayin Sınırının Belirlenmesi.....	49
4.5.5. Cevap Süresinin Belirlenmesi	49
4.5.6. Elektrot Kararlılığının ve Ömrünün Belirlenmesi	49
4.5.7. Seçicilik Katsayılarının Belirlenmesi.....	49
4.5.8. Demir (III)-Seçici Elektrodun Standart Demir Numunelerine Uygulanması	51
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	53
5.1. Demir(III)-Seçici Elektrot.....	53
5.2. Demir (III) Seçici Elektrodun Optimum Çalışma pH Aralığı.....	57
5.3. Demir (III)-Seçici Elektrodun Çalışma Aralığı Ve Alt Tayin Sınırı	60
5.4. Demir (III)-Seçici Elektrodun Cevap Süresi ve Ömrü.....	62
5.5. Demir(III)-Seçici Elektrodun Seçiciliği	65
5.6. Demir (III)-Seçici Elektrodun Numunedeki Demirin Tayininde Kullanılması.....	72
KAYNAKLAR.....	77
ÖZGEÇMİŞ.....	80

SİMGELER DİZİNİ

a	:	Aktiflik
DKE	:	Doygun kalomel elektrot
E	:	Potansiyel
EDTA	:	Etilendiamintetraasetik asit
$E_{\text{hücre}}$:	Hücre potansiyeli
2-FNDPE	:	2-floro-2-nitrodifenil eter
FI	:	Flow injection (akış enjeksiyonu)
ISE	:	İyon seçici elektrot
İŞA	:	İyonik şiddet ayarlayıcısı
$K_{A,B}^{\text{pot}}$:	Elektrodun seçicilik katsayısı
KTCIPB	:	Potasyum tetrakis (4-klorofenil) borat
L	:	Hücre kalibrasyon sabiti
M	:	Metal
MS	:	Metal sülfür
NaTFPB	:	Sodyum tetrakis (4-florofenil) borat
NaTPB	:	Sodyum tetrafenil borat
NPPE	:	Nitrofenil fenil eter
o-NPOE	:	orto-Nitrofenil oktil eter
o-NPPE	:	orto-Nitrofenil fenil eter
org	:	Organik
pH	:	Hidrojen iyonu konsantrasyonunun eksi logaritması
PS	:	polistiren
PVA	:	poli(vinil alkol)
PVC	:	Poli(vinil klorür)
THF	:	Tetrahidro furan
XRD	:	X-ışını difraksiyonu
XRF	:	X-ışını floresans

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1.	Demir (III) seçici elektrot membranının hazırlanmasında kullanılan iyonoforların yapıları	36
Şekil 4.1.	Membran maddesinin sentez düzeneği	39
Şekil 4.2.	Hazırlanan demir (III)-seçici elektrot şekli	42
Şekil 4.3.	Ag/AgCl referans elektrodunun hazırlanmasında kullanılan elektroliz düzeneği	46
Şekil 4.4.	Potansiyometrik ölçümlerde kullanılan hücre	47
Şekil 4.5.	Seçicilik katsayısını belirlemek amacıyla çizilen grafik	50
Şekil 5.1.	(a) Seramik olmayan membrana ve (b) seramik membrana ait kalibrasyon grafikleri	55
Şekil 5.2.	Demir (III) seçici elektrodun optimum çalışma pH aralığının belirlenmesine ait grafik	58
Şekil 5.3.	(a) pH = 2,2 ; (b) pH = 2,3 ; (c) pH = 2,4'te çizilen kalibrasyon grafikleri	60
Şekil 5.4.	Demir (III) seçici elektrodun kalibrasyon grafiği	61
Şekil 5.5.	Değişik zaman aralıklarında çizilen kalibrasyon grafikleri	64
Şekil 5.6.	Demir (III)-seçici elektrodun gümüş için seçicilik katsayısının belirlenmesi	66
Şekil 5.7.	Demir (III)-seçici elektrodun kobalt için seçicilik katsayısının belirlenmesi	66
Şekil 5.8.	Demir(III)-seçici elektrodun demir(II) için seçicilik katsayısının belirlenmesi	67
Şekil 5.9.	Demir (III)-seçici elektrodun çinko için seçicilik katsayısının belirlenmesi	68
Şekil 5.10.	Demir (III)-seçici elektrodun kurşun için seçicilik katsayısının belirlenmesi	69
Şekil 5.11.	Demir (III)-seçici elektrodun nikel için seçicilik katsayısının belirlenmesi	70
Şekil 5.12.	Demir (III)-seçici elektrodun mangan için seçicilik katsayısının belirlenmesi	70

Şekil 5.13. Demir(III)-seçici elektrodun bakır için seçicilik katsayısının belirlenmesi.....	71
Şekil 5.14. Demir (III)-seçici elektrodun krom için seçicilik katsayısının belirlenmesi.....	71
Şekil 5.15. Demir (III) seçici elektrot kullanılarak numunede bulunan demirin analizine ait titrasyon eğrileri (a) 4 mL numune çözeltisi + 10 mL NaClO ₄ + 6 mL saf su (b) 5 mL numune çözeltisi + 10 mL NaClO ₄ + 5 mL saf su (c) 6 mL numune çözeltisi + 10 mL NaClO ₄ + 4 mL saf su	74

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	Membran elektrotların sınıflandırılması.....	6
Çizelge 2.2.	Katı hal membranlı elektrotlar	12
Çizelge 2.3.	Sıvı membranlı elektrotlar	15
Çizelge 2.4.	Çeşitli iyon seçici elektrotlar ve bunlara ait bilgiler (Hixon 1988).....	19
Çizelge 4.1.	Kullanılan kimyasal maddeler temin edildikleri firma ve safılık dereceleri.....	43
Çizelge 5.1.	Demir (III) iyonlarına duyarlı membran bileşimleri	56
Çizelge 5.2.	Demir (III) iyonlarına duyarlı elektrot için karışık çözelti yöntemi ile bulunan seçicilik katsayıları ve istatistiki sonuçları.....	71
Çizelge 5.3.	Demir içeren numune için demir (III) seçici elektrotla ve Zimmermann–Reinhardt metoduyla elde edilen sonuçlar ve istatistiki veriler	75

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Bu çalışmanın amacı, demir (III) iyonlarına duyarlı bir katı hal membran elektrot geliştirmek ve bu elektrodun demir içeren numunelerin analizinde kullanıp kullanılmayacağını incelemektir. Literatürde, demir-seçici elektrotlarla ilgili kaynaklara çok fazla rastlanmamaktadır (Bakker 1997, Bühlmann 1998). Bu konudaki boşluğu doldurmada katkısı olabileceği düşünülerek demir (III) iyonlarına duyarlı ISE tasarlanmıştır.

Demir (III) ve diğer yüksek yüklü katyonlar aşırı elektron ilgilerinden dolayı ISE üretimi için çok uygun materyaller değildir. Bu nedenle demir (III) ile ilgili olarak gerek katı hal veya PVC membranlı gerekse sıvı membranlı ISE'lara kaynak araştırmasında az sayıda çalışmaya rastlanmıştır (Cattrall 1975, Hassan 1984, Hulanicki 1987, Saleh 2000). Özellikle Ag_2S esaslı katı hal membranlı elektrotlara ait makaleler bulunmaktadır ve bu kaynaklardan elde edilen bilgiler daha güven vericidir (Fung 1977). Bu sebeble çalışmada, katı hal membranlı elektrot tasarlanmıştır.

Bu tür elektrotlarda katyona duyarlı membranın yapısı genellikle gümüş sülfür–metal sülfür karışımı şeklindedir. Demir seçici elektrot için membran gümüş sülfür–demir sülfür şeklinde düşünülebilir. Ancak Fe_2S_3 'ün sulu ortamda kararlı olmaması, bunun yanı sıra literatür bilgilerine göre $KFeS_2$ 'ün sulu çözeltilerde daha kararlı olduğunun belirlenmesi üzerine membran maddesi olarak Ag_2S – $KFeS_2$ kullanılmıştır. Hazırlanan bu katı madde yüksek basınç altında preslenerek membranlar oluşturulmuş ve bu membranlarda elektrot gövdelerine yapıştırılarak demir–seçici elektrotlar meydana getirilmiştir. Bu elektrotların, demir (III) standart çözeltilerine karşı verdiği sinyaller incelenmiştir.

Demir–seçici elektrotların membran maddeleri olan Ag_2S – $KFeS_2$ 'nin sentezi, membranın yapısı ve elektrodun hazırlanması ile ilgili bilgiler ayrıntılı olarak Bölüm 4'de açıklanmıştır.

1.2. Çalışmanın Önemi

İyon seçici elektrotlar, günümüzde, analitik kimyanın başlıca araştırma alanlarından bir tanesidir. Çeşitli iyon seçici elektrotların geliştirilmesi ve bunların uygulamaları 30 yılı aşkın bir süredir devam etmektedir (Bakker 1997). Pratik uygulama alanlarının çoğunluğu, bu konuya olan ilginin artmasının en önemli nedenlerinden birisidir. Örneğin, sadece klinik laboratuvarlarda dünya çapında ISE'larla senede bir milyardan üzerinde ölçüm yapıldığı tespit edilmiştir. Ancak, yine de bütün iyonlar için girişimlerin çok az, tayin sınırlarının son derece düşük olduğu ISE'lar geliştirmek pek mümkün olmamıştır.

Bu konuda en büyük eksikliklerden birisi de demir (III) iyonlarına duyarlı elektrotların geliştirilmesi hakkındadır. Daha öncede belirtildiği gibi literatür araştırmalarında demir seçici elektrotlar hakkında çok fazla bilgiye rastlanamamıştır.

Oysa ki, demir, madencilik, jeokimya, metalurji, çevre kimyası ve biyokimyada çok rastlanan bir elementtir. Bilindiği gibi insan vücudunda bulunan eser elementler arasında en bol bulunanı demirdir. Hatta bazı kaynaklara göre insan ve hayvan bünyelerinde, demir, eser elementler arasında değil temel elementler arasında yer alır. Eksikliğinde ve fazlalığında vücutta birçok sendrom ortaya çıkar. Çok belirgin bir örnek vermek gerekirse Thalassaemia (Akdeniz anemisi) hastalarında kanda biriken demir böbrekler tarafından demir (III) şeklinde atılamaz, desferroksamin adı verilen bir kompleksleştirici ilaç kana verildikten sonra demir (III) kompleks halinde bağlanır ve böbreklerden süzülerek dışarı atılabilir hale getirilir.

Aynı zamanda vücuttaki demir eksikliği de insan sağlığını tehlikeye sokmaktadır. Bu durumda oksijenin beyine ve kaslara iletimi azalır, ilk belirti kronik yorgunluktur.

Bu nedenle kandaki demir (III) ve toplam demir miktarının belirlenmesi son derece önemlidir. Sağlıklı, yetişkin bir kişinin vücudunda, çoğu hemoglobinin şeklinde 3 g kadar demir bulunur. Her gün ter, vücut atığı ve saç dökülmesi ile 1 mg civarında demir kaybedilir. Bunun için gerektiğinde demir içeren ilaçlar kullanılmalıdır (Atkins, v.d. 1999).

Günümüzde kanda ve serumda demir(III) derişimi genellikle spektrofotometrik olarak tayin edilmektedir. Biyokimyasal analizörlerde henüz demire duyarlı ISE'lar kullanım alanı bulamamıştır.

Demir tayini yalnızca biyokimyasal analizlerde değil bunun yanısıra jeolojide, seramik endüstrisinde, metalurjide, çelik endüstrisinde, endüstriyel ve evsel atıklarda da yapılmaktadır. Örneğin, bir kayaçta Fe_2O_3 derişimi % 5'in üzerinde olursa bu kayacı XRF ve XRD teknikleriyle analiz etmek mümkün değildir.

Demir tayini, yukarıda verilen birkaç örnekten de anlaşılacağı gibi çok önemlidir. Bu nedenle bu çalışmada demir (III) iyonunu, sulu çözeltilerde tayin edebilmek amacıyla bir elektrot geliştirilmiş; elektrot ile başarılı sonuçlar alındığı gözlenmiş ve bazı örneklerde farklı bir yöntemle bulunan demir miktarları elektrotla tayin edilen miktarlarla karşılaştırılmış ve elektrodun amaca son derece uygun olduğu görülmüştür.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Potansiyometri

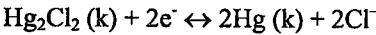
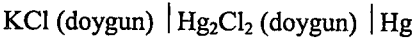
İki elektrot ve elektroaktif tür içeren bir hücrenin potansiyelinin ölçülmesine dayanan yöntem potansiyometri denir. Yirminci yüzyılın ortalarına kadar potansiyometri, sadece titrimetrik analizlerde dönüm noktası belirlenmesi amacıyla yararlanılırken son yıllarda bu yöntemle, bir iyon veya moleküle karşı 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

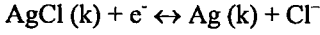
Bir referans elektrot, analit çözeltisinin bileşiminden bağımsız sabit elektrot potansiyeline sahip bir yarı-hücredir. Referans elektrot yapımında kullanılan ve az çözünen üç tane tuz bulunmaktadır. Bunlar civa(I) klorür (kalomel), gümüş klorür ve civa(I) sülfattır. Bu tuzlardan yapılmış referans elektrotlara ait yarı-hücre şemaları ve elektrot reaksiyonları aşağıdaki gibidir;

Doygun kalomel elektrot (DKE) için;

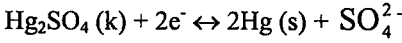
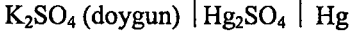


Gümüş, gümüş klorür elektrot için;





Civa, civa (I) sülfat elektrodu için;



İndikatör elektrotlar ise deney çözeltilisindeki 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

Çalışmada yer alan elektrot, membran indikatör elektrot olduğundan burada sadece bu tip elektrotlar hakkında bilgi verilecektir.

2.2. 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.

2.3. Membran Elektrotların Sınıflandırılması

Membran elektrotlar iki ana sınıfa 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.

Karbondioksit, 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 sınıflandırmaya ait tablo izelge 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.

2.4. İyon Seçici Elektrotlar

İyon seçici elektrotlar üç ayrı bileşenden meydana gelmişlerdir. Bunlar;

- İyon seçici membran
- İ referans elektrot
- Bileşimi sabit olan i dolgu özteltisi

İyon seçici elektrot analit çözeltisine daldırıldığında membranın dış yüzeyinde bulunan iyon aktivitesi ile analit çözeltisindeki iyon aktifliği muhtemelen biraz farklı olacaktır. Bu durumda denge kurmak için membran ile analit çözeltisi arasında iyon geçişi 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 edilebilirler;

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

Bu ifadeyi Nernst eşitliğinde yerine koyarsak;

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

ifadesi 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.

2.5. 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.

2.5.1. 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 geçişi 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, büyüklük, şekil ve yük dağılımı açısından sadece belirli bir iyona uyur 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 elektrodudur. Bu tür elektrotlarda iletkenliği arttırmak amacıyla kristal içerisine $\text{Eu}(\text{II})$ gibi iki yüklü katyonlar dop edilebilir. Bu elektrotlarda, 10^{-7} M florür konsantrasyonuna kadar doğrusal bir Nernst cevabı görülmüştür. Dolgu çözeltisi 0,1 M NaF içerdiğinden dolayı kristalin üst yüzeyinde adsorplanan F^- miktarı sabittir. Elektrodun alt 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.

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

Polikristal veya Karışık Kristalli Membran Elektrotlar

Gümüş Sülfür Sistemleri: Ag_2S , çok düşük çözünürlüğe sahip olmasından, indirgen ve yükseltgen maddelere karşı dayanıklılığından ve preslenerek yoğun polikristal membran pelleti haline getirilebilmesinden dolayı elektrot yapımı için ideal bir materyaldir. Burada iletkenliği sağlayacak olan hareketli tür gümüştür.

Bu maddelerden yapılmış olan elektrotlarla çözelti içindeki hem gümüş iyonları, hem de sülfür iyonları ölçülebilir. Bu membran, gümüş-iyon seçici elektrot olarak kullanıldığında, kuvvetli yükseltgen maddelerle temas etmediği ve çözeltideki redoks çiftlerine karşı duyarlılık göstermediği durumlarda, metal gümüş elektrotlardan çok daha üstündür. Sülfür iyon seçici elektrot olarak kullanıldığında ise gümüş metal – gümüş sülfür elektrotlara nazaran tercih edilir. Bunun sebebi ise membran yüzeyinin daha yoğun ve porözitesinin daha az olmasıdır. Bunun sonucu olarak örnek içindeki sülfür iyonlarına daha hızlı bir şekilde cevap verir.

Gümüş sülfürün çözünürlüğünün çok az olmasından dolayı, elektrodun, 10^{-8} M'lık iyon konsantrasyonlarına bile duyarlı olduğu tespit edilmiştir.

Bu tür bir elektrot gümüş iyonlarının tayini için kullanıldığında elektrot potansiyeli;

$$E_{(hücre)} = E^* + 0,0592 \log a (Ag^+)$$

sülfür iyonlarının tayini için kullanıldığında ise

$$E_{(hücre)} = E^* - 0,0592 \log a (S^{-2})$$

olarak verilir.

Ag₂S – AgX Karışımı Sistemleri: Yıllar önce Kolthoff, klorür ve bromür elektrotlarının, gümüş klorür ve gümüş bromür membranlardan yapılabileceğini belirtmiştir. Hem gümüş klorür hem de gümüş bromür iyonik karakterli maddeler olup, bu tür elektrotlarda hareketliliği sağlayan tür gümüştür. Bu elektrotlar redoks çiftlerinden etkilenmemelerine ve klasik gümüş metal–gümüş tuzu elektrotlardan daha hızlı cevap vermelerine rağmen kimyasal analizlerde çok geniş bir kullanım alanları yoktur. Bu elektrotlardaki temel dezavantaj gümüş klorürün oda sıcaklığında yüksek dirence ve foto elektrik potansiyele sahip olmasıdır. Bu dezavantajları, gümüş matrisi içine uygun gümüş tuzları dağıtılmış bir elektrot membranı kullanarak elimine edilebilir.

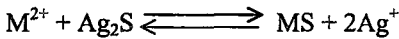
Bu sistemler için, gümüş iyodür, gümüş tiyosiyonat ve daha başka gümüş tuzları da kullanılabilir. Membran yapımında kullanılacak olan gümüş tuzlarında aranan başlıca özellik, bu tuzların çözünürlüğünün gümüş sülfürün çözünürlüğünden daha büyük olması gerektiridir.

Bu tip bir elektrodun potansiyeli,

$$E (\text{hücre}) = E^{\circ} - 0,0592 \log a (X^{-})$$

eşitliğinden de görüldüğü gibi çözelti içindeki X⁻ iyonlarının aktifliği ile belirlenir.

Gümüş Sülfür – Metal Sülfür Karışımı Sistemler: Gümüş sülfür, metal sülfürdeki metal iyonlarına karşı seçiciliğini sağlamak amacıyla kullanılabilir. Bu tür elektrotlardaki temel prensip de, metal sülfürün çözünürlüğünün gümüş sülfürün çözünürlüğünden daha büyük olmasıdır. Aksi halde membran yüzeyinde gümüş sülfürün 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. Bu tür elektrotlarda çalışma pH'sı çok önemlidir. Düşük pH'larda HS^- ve H_2S oluşacağından dolayı metal sülfürlerin çözünürlükleri artmaktadır. Yüksek pH'larda ise çözeltideki metal iyonları, hidroksitleri halinde çökerler.

Katı hal membran elektrotlarda, membran genellikle bir polimerden veya camdan yapılmış sağlam bir elektrot gövdesine tutturulur. Bu elektrotlarda, iç referansın nasıl olacağı konusunda üç farklı durum gözlenmektedir.

Birinci tip referansta, iç dolgu çözeltisi kullanılmaktadır. Bu çözelti, tayin edilecek iyonun çözülmüş tuzu, KCl ve AgCl içerir ve bu çözelti içerisine Ag/AgCl elektrodu daldırılır.

İkinci tip iç referansta ise iç dolgu çözeltisi kullanılmaz. Burada, gümüş gibi iletken bir tel direkt olarak membrana, gümüş tozu içeren bir yapıştırıcı yardımıyla yapıştırılır ve bu şekilde iletkenlik sağlanmış olur. Telin diğer ucu potansiyometreden gelen kabloya bağlanır.

Üçüncü tipte ise, üzeri iyonik bir bileşik ile kaplanmış metal, ikinci tipte olduğu gibi, doğrudan membrana tutturulur. Diğer uçta yine potansiyometrenin kablosuna doğrudan bağlanır.

Katı hal elektrotların membranlarının yapılması da farklılık gösterir. Bunların en basiti, bileşiğin tek bir kristalini içeren homojen membrandır. Bu kristal şekillendirilir ve elektrot gövdesine yerleştirilir. Membran materyalinin büyük bir kristali elde edilemiyorsa küçük toz halindeki kristaller preslenerek disk haline getirilir. Aynı zamanda, bu yöntemle, iyonik bileşiklerin karışımından da membran hazırlanabilir. Örneğin, kurşun (II) iyon seçici membran için, kurşun ve gümüş sülfür birlikte çöktürülür ve preste disk haline getirilir.

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+}

2.5.2. Heterojen Katı Hal Membran Elektrotlar

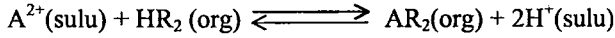
Bu tip elektrotlarda, iyonoforun inert bir matriks içine dağıtılmasıyla membran hazırlanır. İyonofor olarak toz haline getirilmiş metal tuzları, şelatlar, iyon değıştiriciler ve nötral taşıyıcılar kullanılır.

Bu tür membranlarda matriks olarak en çok kullanılan madde poli(vinilklorür)'dür. Membran, iyonoforun ve PVC'nin tetrahidrofurana veya sikloheksanda çözülmesi ile hazırlanır. Elde edilen bu çözelti silindirik şeklindeki bir borunun içine dökülerek yavaş yavaş bir şekilde çözücüsünün uzaklaşması sağlanır. Bu şekilde kalınlığı genellikle 0,3–0,5 mm olan membranlar elde edilmiş olur. Burada genellikle dikkat edilecek husus, buharlaşmanın yavaş yapılması ve bu şekilde homojen kalınlıkta ve görüntüde bir membran elde edilmesidir.

2.5.3. Sıvı Membran Elektrotlar

Sıvı membran elektrotlar, iyon değiştirici veya nötral taşıyıcı bileşiğin suda çözünmeyen organik bir çözücüde çözümlenmesiyle ve bu çözeltinin, gözenek çapı yaklaşık 100 nanometre (milimikron) 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.



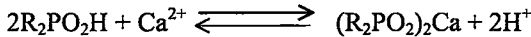
İç dolgu çözeltisiyle temas halinde olan membranın iç yüzeyinde meydana gelen potansiyel sabit olduğundan toplam elektrot potansiyeli, analit çözeltisindeki A^{2+} iyonlarının aktifliği tarafından belirlenir. Buna göre Nernst eşitliği;

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

olarak yazılır.

Bu tip elektrotlara verilebilecek en güzel örnek Ca^{2+} 'ye duyarlı sıvı membran elektrottur. 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 fosfor grupları kendilerini su tarafına yönlendirirken, polar olmayan uzun zincirli organik grup, membranın iç kısmına yönlenecektir. Başlangıçta fosfatlar asit formundadır; ancak Ca^{2+} içeren çözeltiye daldırıldığında iyon değişimi meydana gelecektir.



Meydana gelen bu reaksiyon bir denge reaksiyonu olduğu için ortamın pH'sı önemli olup elektrodun cevabını etkiler. Düşük pH'larda denge sola kayacağından Ca^{2+} iyonları membran yüzeyinde bulunma olasılığı azalır ve de 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 elektroda 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.

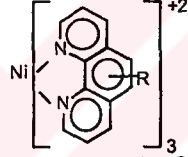

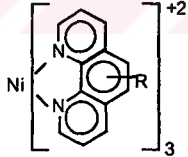
Aynı zamanda sülfür grupları içeren maddeler, kararlı merkapt kompleksleri oluşturduklarından dolayı bu maddelerin ağır metallere karşı gösterdikleri seçicilikleri yüksektir. Dolayısıyla, $R-S-CH_2COO^-$ şeklindeki moleküller, yapısındaki sülfür ve karboksilat gruplarının ağır metal iyonları ile şelat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

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

Yüksek molekül ağırlıklı tetraalkil amonyum tuzları da sıvı membran elektrotlarda kullanılan moleküllerdir. Sülfür ve az miktarda bromür ve

iyodür bulunan bir ortamda dimetil–distearil amonyum kullanılarak hazırlanan sıvı membranlı bir elektrotla klorür iyonları tayin edilebilir.

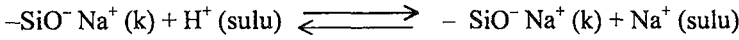
Çizelge 2.3. Sıvı membranlı elektrotlar

Tayin Edilen İyon	İyon Değiştirici	Girişim Yapan İyonlar
Ca^{2+}	$(RO)_2 PO_2^-$	Zn^{2+}
Ca^{2+} ve Mg^{2+}	$(RO)_2 PO_2^-$	$Zn^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}$
Cu^{2+}	$R-S-CH_2-COO^-$	H^+, Fe^{2+}
Pb^{2+}	$R-S-CH_2-COO^-$	Cu^{2+}
NO_3^-		ClO_4^-, ClO_3^-, I^-
ClO_4^-		OH^-
BF_4^-		I^-
Cl^-	NR_4^+	$OH^-, ClO_4^-, I^-, NO_3^-, Br^-$

2.5.4. Cam Membran Elektrotlar

Cam membran elektrotlar en çok pH ölçümleri 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 solvatlaşmış 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 çözeltiliye 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;

$$E = E^* - 0,0592 \log a (\text{H}^+)$$

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.

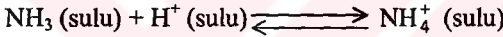
2.6. Molekül Seçici Elektrot Tipleri

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

2.6.1. 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 CO₂ veya NH₃ ve NO, NO₂ gibi azot oksitlere duyarlı problemler de kullanılmaktadır.

Gaz duyarlı problemlerde iki membran bulunur. Örnek olarak amonyak probunu ele alırsak bu elektrot NH₄Cl çözeltisi içine daldırılmış bir pH elektrodu ve bir Ag / AgCl referans elektrodundan meydana gelmektedir. Bu elektrotlarla deney çözeltisi arasında, seçici olarak sadece amonyak gazının difüzyonuna izin veren, bir membran bulunur. Çözeltide çözünmüş halde bulunan amonyak gazı, iç ve dış çözeltideki kısmi basınçları eşit oluncaya kadar, membrandan içeri doğru difüzyonlanır. Difüzyonlanan amonyak, iç çözeltide, aşağıdaki gibi bir denge oluşturur.



Elektrodun içinde yer alan cam elektrot çözelti ortamındaki pH değişimlerine duyarlı olacaktır. İç çözeltide bulunan NH₄⁺ iyonlarının aktifliği membrandan difüzyonlanan NH₄⁺ tarafından oluşturulan NH₄⁺ iyonları aktifliği yanında bağıl olarak çok büyük olacağından sabit kabul edilir. Buna göre gaz duyarlı prob, sadece dış çözeltide bulunan çözünmüş amonyakın aktifliğine cevap verecektir. Nernst eşitliğine ise;

$$E = E^* - 0,0592 \log a (\text{NH}_3)$$

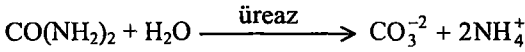
olarak verilir.

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

2.6.2. Enzim Elektrotları

Bu tür elektrotlarda enzim çözelti içindeki bir türü iyon seçici elektrodun duyarlı olduğu iyonla 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 difüzenir ve burada bulunan amonyak elektrodu difüzlenen iyonlarına cevap verir. Dolayısıyla dolaylı yoldan üre aktivitesi ölçülmüş olur. Nernst ifadesi;

$$E = E^* + 0,0296 \log a (\text{üre})$$

şeklindedir.

Çizelge 2.4'de çeşitli iyon seçici elektrotlar ve bunlara ait bilgiler verilmiştir.

Çizelge 2.4. Çeşitli iyon seçici elektrotlar ve bunlara ait bilgiler (Hixon 1988)

Elektrod	Tip	Konsantrasyon Aralığı	Uygulama
Amonyak (NH ₃) [Amonyum (NH ₄ ⁺)]	Gaz duyarlı	1,0–5.10 ⁻⁷ M 17,000–0,01 ppm	Hava, su, atık su, toprak, şarap
Bromür (Br ⁻)	Katı Hal	1,0–5.10 ⁻⁶ M 79,900–0,40 ppm	Toprak, bitki dokusu, şarap, sulu örnekler
Kadmiyum (Cd ²⁺)	Katı Hal	10 ⁻¹ –10 ⁻⁷ M 11,200–0,01 ppm	Kaplanmış filmler, sulu örnekler
Kalsiyum (Ca ²⁺)	Sıvı Membran	1,0–5.10 ⁻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 –10 ⁻⁴ M 440–4,4 ppm	Bakteri kültürleri, meşrubat, şarap
Klorür (Cl ⁻)	Katı Hal	1,0–5.10 ⁻⁵ M 35,500–1,8 ppm	Yiyecek, meşrubat, bitki doku su, kaplanmış filmler, ter, deniz suyu, tuzlu su, su, atık su, toprak
Klor (Cl ₂)	Katı Hal	3.10 ⁻⁴ –10 ⁻⁷ M 20–0,01 ppm	İçme suyu, atık su
Bakır (Cu ²⁺)	Katı Hal	0,1–10 ⁻⁸ M 6,350–6,4.10 ⁻⁴ ppm	Kaplanmış filmler, su
Siyanür (CN ⁻)	Katı Hal	10 ⁻² –8,10 ⁻⁶ M 260–0,2 ppm	Biyolojik materyaller, bitki dokusu, kaplanmış filmler, su, atık su, tuzlu su
Florür (F ⁻)	Katı Hal	Doğun – 10 ⁶ M Doğun – 0,02 ppm	İçme suyu, diş macunu, kemik, jeolojik örnekler, asitler, biyolojik sıvılar
Tetraflorborat (BF ₄ ⁻)	Sıvı Membran	1,0–7.10 ⁻⁶ M 86,800–0,61 ppm	Kaplanmış filmler

Çizelge 2.4. (devam)

Elektrod	Tip	Konsantrasyon Aralığı	Uygulama
İyodür (I^-)	Katı Hal	$1,0-5.10^{-8}$ M 127,000– 5.10^{-3} ppm	Süt, yem, su, yiyecek, bitkiler
Kurşun (Pb^{2+})	Katı Hal	$0,1-10^{-6}$ M 20,700–0,2 ppm	Su, organik bileşikler, boya
Nitrat (NO_3^-)	Sıvı Membran	$0,1-7.10^{-6}$ M 14,000–0,01 ppm azot	Su, bitki dokusu, toprak, gübre, yiyecek
Nitrojen oksit (NO_x) [nitrit NO_2^-]	Gaz duyarlı	$5.10^{-3}-4.10^{-6}$ M 230–0,18 ppm	Hava, toprak, su, yiyecek
Oksijen (O_2)	Gaz duyarlı	0 – 14 ppm	Biyolojik oksijen ihtiyacı (BOD), su
Perklorat (ClO_4^-)	Sıvı Membran	$1,0-7.10^{-6}$ M 99,500–0,7 ppm	Patlayıcılar, katı kuvvetler, sulu örnekler
Potasyum (K^+)	Sıvı Membran	$1,0-10^{-6}$ M 39,000–0,04 ppm	Toprak, gübre, şarap, biyolojik örnekler
Gümüş / Sülfür (Ag^+ / S^{2-})	Katı Hal	Ag^+ : $1,0-10^{-7}$ M 107,900–0,01 ppm S^{2-} : $1,0-10^{-7}$ M 32,100–0,003 ppm	Ag^+ : Kaplanmış filmler S^{2-} : Su, posa, bitki materyalleri, proteinler
Sodyum (Na^+)	Cam	Doygun – 10^{-6} M Doygun – 0,02 ppm	Yiyecek, içecek, toprak, bitki dokusu

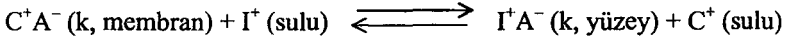
2.7. İyon Seçici Elektrotların Özellikleri

2.7.1. 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 iyonu fiziksel ve kimyasal olarak benzemesinden kaynaklanmaktadır. Örneğin klorür iyon seçici elektrodu, klorüre benzer bromür iyonuna karşı da bir seçicilik gösterebilir.

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



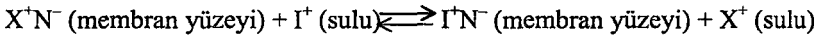
Anyonun ISE için bozucu etki göstermesi ise;



reaksiyonları ile verilir.

Buna göre bozucu etkinin bağlı büyüklüğü, katıların bağlı çözünürlüklerine bağlıdır. Reaksiyonda yer alan katılardan hangisinin çözünürlüğü daha düşükse denge o yöne doğru kayar. Buradan da ilgili iyonun bozucu etkisinin büyüklüğü tahmin edilebilir. Örneğin LaF_3 elektrodunda, LaF_3 'ün $La(OH)_3$ 'e göre çözünürlüğü biraz daha az olduğundan OH^- 'in 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 bağlı 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 davranacaktır. Ancak, I^+N^- , X^+N^- 'den daha kararlı ise, bu durumda 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 ayırabilme yeteneğinin sayısal değeridir. $K_{A,B}^{pot}$ şeklinde gösterilen seçicilik katsayısı Nikolskii–Elsenman eşitliğinden çıkarılır.

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

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

şeklinde dir. $a_A [A]$, 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:

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

$a_A (AB)$, 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;

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

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

Ayrı Çözelti Metodu

Bu metotta seçicilik katsayısı, bir tanesinde sadece tayini yapılacak iyon, diğerinde de yalnızca bozucu iyon bulunduran iki çözelti kullanılarak belirlenir. Hazırlanan bu çözeltilerin ayrı ayrı potansiyelleri ölçülür. Her iki iyonun aktiviteleri ve yükleri eşit olduğunda seçicilik katsayısı aşağıdaki eşitlikle hesaplanır.

$$\log k_{AB} = (E_A - E_B) / 0,0592 / Z_A$$

Karışık Çözelti Metodu

Bu metotta ise hem tayin edilecek iyon hem de bozucu iyonun bir arada bulunduğu çözeltiler kullanılır. Burada ya bozucu iyonun konsantrasyonu sabit tutulup tayin edilen iyonun konsantrasyonu değiştirilir ya da bu sistemin tam tersi yapılır. Bu şekilde hazırlanan çözeltilerin potansiyelleri okunarak E'ye karşı a_A 'nın grafiği çizilir ve aşağıdaki eşitlikten seçicilik katsayısı hesaplanır.

$$K_{AB} = a_A / a_B$$

2.7.2. Ölçüm Sınırları

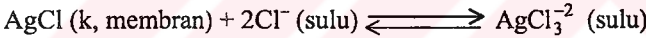
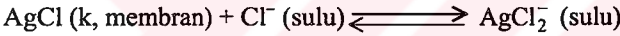
Bir iyon seçici elektrodun hangi türe cevap verdiğinin ve bu tür dışında ortamda bulunabilecek diğer iyonlara karşı seçiciliğinin nasıl olduğunun belirlenmesi dışında elektrodun çalıştığı konsantrasyon aralığının da belirlenmesi gerekir.

1976 yılında IUPAC'ın önerisiyle ölçüm sınırı kalibrasyon grafiğinin lineer kısmı ile üst ve alt bölgedeki 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 çözücünün 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 anyonlar ile kompleks verecek şekilde reaksiyona girerler.



Bu gibi membranlarda ölçmenin üst limitindeki 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 difüzyonlar ve ana tabakanın iç kısmındaki aktif madde molekülleri ile kompleks yapar. Normal

konsantrasyondaki ölçümlerde, membranın iç kısmındaki 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 limitleri 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 çözücüsünün deney çözeltisindeki çözünürlüğüne bağlıdır.

2.7.3. Ölçüm Zamanı

Ölçüm zamanı iyon seçici elektrotların en önemli özelliklerinden biridir. IUPAC'a göre ölçüm zamanı, ISE ve bir referans elektrodun analit çözeltisiyle temas ettirildiği 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 problardan daha çabuk cevap verme meyilindedir.
- **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 bağlı olarak hızlı karıştırma cevap süresini azaltacaktır.
- **Konsantrasyonu 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 çözeltiliye 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 mertebesinde.

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

2.7.4. Kararlılık ve Elektrot Ömrü

Katı hal membran elektrotlar, bütün ISE içinde en kararlı olanlarıdır. 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 elektrotların kararlılığına iki ara 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 çözümler meydana gelecektir. Bu çözümler elektrot yüzeyinde oyuklar oluşturacaktır.

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

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

İyon değiştiricili ve nötral taşıyıcılı 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 dışarı difüzenmesi 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 difüzenir 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.

2.8. 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 metotlar vasıtasıyla 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 kullanımını kolay olup ölçüm sırasında numuneye zarar vermezler. Sadece ihmal edilebilir ölçüde numuneyi kirlетirler. Bu sayede küçük ve tek bir örnek üzerinde defalarca tayin yapılması gereken biyolojik uygulamalarda kullanılabilirler.

Koyu renkli ve bulanık çözeltiler, spektrofotometrik ölçümlere uygun olmadıkları halde elektrotlara ölçüme uygundur. Bu nedenle birçok kez numuneye ön işlem yapmak gerekmez. 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 ucuzdur.

Ne yazık ki elektrotlar her zaman yüksek doğrulara sahip cihazlar olmayabilirler. Her elektrot, sabit bir Nernst eğimi göstermek eğilimindedir. Ancak bu değer sıcaklığa bağlı olduğundan dolayı laboratuvar ortamında Nernst eğiminin günde iki milivolt kadar değişime uğradığı görülür. Açık olanlarda değişimler daha fazla ve düzensiz olmaktadır. Bundan dolayı, elektrodun, periyodik olarak şartlandırılması gerekmektedir. Numune ve standartların aynı sıcaklıkta muhafaza edildiği bir laboratuvar ortamında optimum şartlarda yapılan ölçümlerde aynı numune için 0,2 milivolt hata ile ölçümler tekrarlanabilmiştir. 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).

2.9. 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 endüstride kullanılan suları kontrol etmek amacıyla sürekli olarak kullanılırlar. Elektrotlarda örneğin, içme sularındaki flor miktarı, klor konsantrasyonu, su sertliği belirlenirken doğal sulardaki sülfat ve sülfidlerin tayini yapılmaktadır.

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 florun; kan, serum ve idrarda klor, kalsiyum, potasyum, flor, sodyum ve enzimlerin ve terde klorun tayin edilmesinde; klinik patolojide ve biyomedikal araştırmalarda çalışılabilir.

Kimyasal Endüstri; İyon seçici elektrotlar endüstri laboratuvarlarında geniş olarak kullanılmaktadır. Bu laboratuvarlarda temel kimyasal bileşiklerin tayininde ve kontrolünde kullanılmaktadırlar.

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

Metallurji; Bu endüstride çeşitli aşamalarda kontrol amaçlı gümüş, bakır, klor, flor, 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 preparatların tayininde kullanılmaktadır.

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Giriş kısmında da belirtildiği gibi demir iyonlarına duyarlı elektrotlarla ilgili çalışmalar literatürde pek azdır. Literatürde bulabildiğimiz çalışmaların özetleri aşağıda kronolojik olarak verilmiştir. Demir iyonlarına duyarlı ISE'lar literatürde hiç yok değildir ancak pek çok iyonla karşılaştırıldığında diğer anyon ve katyonlara göre çok daha az olduğu kolaylıkla görülür.

R. W. Cattrall ve Pul Chin-Pah tarafından yapılan bir çalışmada (1975) demir (III) iyonunu, kaplanmış tel iyon seçici elektrotla, potansiyometrik olarak tayin etmişlerdir.

Bu çalışmadan önce, membran materyali olarak PVC ve tricaprilmetilamonyum klorürün kullanıldığı, kaplanmış tel iyon seçici elektrotlarla bir seri anyonun tayinini içeren bir literatür yayınlanmıştır (James v.d. 1972). Bu elektrotlar 10^{3-} – 10^{1-} M arasında Nernst cevabı göstermiştir.

Aynı zamanda 1970 yılında yayınlanan bir çalışmada ise tetrakloroçinkat (III) ve tetrakloropallat (II) kompleks anyonlarının sıvı membranla tayini yapılmıştır (Scibana v.d. 1970). Scibana, bu çalışmada, Fe^{3+} gibi çok değerlikli katyonların, komplekslerini oluşturarak tayin edilebileceklerini öne sürmüştür.

Bu çalışmada, yukarıda belirtilen literatürlerin ışığında, tetrakloroferrat (III) iyonuna duyarlı kaplanmış tel elektrot geliştirilmesi ve geliştirilen bu elektrotla, çözelti ortamında yapılan uygun ayarlamalar sonucunda, demir (III) iyonu tayinin yapılması hedeflenmiştir.

Tetrakloroferrat (III) çözeltisini hazırlamak amacıyla tricoprilmetilamonyum klorürün kloroformdaki % 10'luk çözeltisi ile 8 M HCl içeren 2 M'lik demir (III) klorür çözeltisi birlikte çalkalanmıştır. Bir gece fazların ayrılması beklenmiş, daha sonra da organik faz ayrılmış, kloroform uzaklaştırılmış ve tetrakloroferrat (III) koyu kahverengi bir yağ olarak elde edilmiştir.

Kaplanmış platin tel elektrotların yapılış tekniği yukarıda belirtilen literatürlerde ve yayınlanan başka bir çalışmada (Cattrall v.d. 1971) açıklanmıştır.

Bu çalışmada ise elektrodu hazırlamak için, tetrakloroferrat (III) tuzu ve PVC'nin çok az miktardaki çözücünde çözünmesiyle bir karışım elde edilir ve platin tel bu karışıma daldırılarak üzerinin homojen bir şekilde kaplanması sağlanır. Çözücü olarak THF veya sikloheksan kullanılabilir. Sikloheksanla hazırlanan elektrot kaplamasının daha temiz ve homojen olduğu belirtilmiştir.

Bu yöntemle, membran bileşimi % 90 tetrakloroferrat (III) tuzu – % 10 PVC alandan, bileşimi % 30 tetrakloroferrat (III) tuzu – % 70 PVC olana kadar pek çok elektrot hazırlanmıştır. Hazırlanan tüm elektrotlar 1 saat boyunca klorür konsantrasyonu 6 M olan (5 M LiCl ve 1 M HCl) 10^{-2} M lık Fe (III) içeren çözeltide şartlandırılmıştır.

HCl'in difüzyonu problemi nedeniyle, referans elektrot olarak, dış haznesi doygun KCl ile doldurulmuş, çift temaslı kalomel elektrot kullanılmıştır.

Potansiyel ölçümleri sonucunda en iyi cevabı veren elektrot membranının bileşimi % 80 tetrakloroferrat (III) tuzu ve % 20 PVC'dir. Bu elektrottan elde edilen kalibrasyon grafiği 10^{-4} – 10^{-1} M toplam demir konsantrasyonlarında doğrusallık gösterir. Elektrodun eğimi -55 mV'tur. Bu durum, elektrotların tetrakloroferrat (III) kompleksine duyarlı olduğunu göstermektedir.

Seçicilik katsayıları karışık çözelti metoduna göre tayin edilmiştir. Buna göre bozucu iyon konsantrasyonu 10^{-2} M'da sabit tutulmuş, demir konsantrasyonu 10^{-5} – 10^{-1} M arasında değiştirilmiştir. Hesaplamalar sonucunda Sn^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{2+} ve Zn^{2+} nin bozucu etki yaptığı görülmüştür.

Demir (III) içeren çözeltileri, potansiyometrik titrasyon yoluyla tayin etmek için titrant olarak EDTA kullanılmıştır.

Demir içeren kaya ve mineral örnekleri, kaplanmış tel tetrakloroferrat (III)– seçici elektrotla analiz edilmiştir. Veriler, numunelerdeki demirin bilinen bir metotla tayininden elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Buna göre geliştirilen bu elektrodun demir (III) iyonunun tayininde kullanılabileceği, çabuk ve doğru sonuçlar elde edilebileceği saptanmıştır.

Bu çalışmanın temelini oluşturan literatür Y.S. Fung ve K.W. Fung tarafından gerçekleştirilmiştir (1977). Bu literatürde demir (III), membran bileşimi Ag_2S-CuS olan, Orion marka, bakır seçici elektrot kullanılarak tayin edilmiştir.

Stok demir (III) çözeltisi demir nitrattan veya % 99,9 saflıkdaki demir telden hazırlanmış ve bu çözeltinin uygun şekilde seyreltilmesiyle standart demir (III) çözeltileri meydana getirilmiştir. Potansiyel ölçümleri $25^{\circ}C$ 'da, ışığın etkisini önlemek amacıyla karanlıkta yapılmıştır. Her ölçümden önce elektrot destile suyla yıkanıp kurutulmuştur.

İyonik şiddet ayarlayıcısı olarak sodyum perklorat kullanılmıştır.

Okuma sırasında, her çözelti arasında bir dakika kadar beklenmiştir. Elektrodun cevap zamanı, derişik çözeltilerde bir dakika, seyreltik çözeltilerde ise 10 dakika olarak belirlenmiştir.

Ölçümler düşük pH'larda ($pH=2-3$) gerçekleştirilmiştir. Yüksek pH'larda demir hidroksit çökeceğinden, düşük pH'larda ise hidrojen iyonunun girişim etkisi olacağından dolayı $10^{-5}-10^{-2}$ M Fe (III) çözeltileri için en iyi pH'ın 2 olduğu yapılan çalışma sonucunda belirlenmiştir.

Elektrodun eğimi 25 mV olarak bulunmuştur. Bu eğim, elektrot potansiyelini dolaylı yoldan kontrol eden bakır iyonu için bulunması gereken Nernst değerinden (29,5 mV) daha düşüktür.

Çalışmada, pH 3 olduğunda 10^{-6} M Fe (III) çözeltisinin de tayin edilebileceği belirtilmiştir.

Standart demir (III) çözeltilerinin elektrot ile okunmasından sonra membran yüzeyinde oksitlenmeden meydana gelen poröz kısımlar, membran yüzeyi

alüminyum pasta ile parlatılarak temizlenmiştir. Aynı zamanda elektrot kullanılmadan önce seyreltik asit ($\text{pH} = 2$) veya 1 M'lık bakır (II) sülfat çözeltilerinde bir saat kadar bekletilmiştir.

Seçicilik katsayısı tayininde ise karışık çözelti metodu kullanılmıştır. Bu amaçla bozucu iyon konsantrasyonunun değiştiği, demir (III) konsantrasyonunun 10^{-4} M'da sabit olduğu çözeltiler hazırlanmış ve potansiyelleri okunarak seçicilik katsayıları hesaplanmıştır.

Seçicilik katsayıları tayin edilen katyonlardan bakırın, doğal olarak, girişim yaptığı belirlenmiş ve bu girişimin etkisini en aza indirmek için çözelti ortamına salisilaldoksim ilave edilmiştir.

Elektrodun, bakır (II) tayininde kullanılmasının ömrünü azaltacağını tespit edilmiştir.

Hulanicki vd. tarafından yapılan bir çalışmada (1987) kalkosit bakır seçici elektrodun, demir (III) iyonu içeren çözeltilerdeki davranışı incelenmiştir. Ayrıca demir (III) ile kompleks yapan ligandlar ile pH'nın etkisi belirlenmiştir.

Daha önce yapılan çalışmalarda bakır seçici elektrodun hazırlanışı ve özellikleri belirtilmiştir (Hulanicki v.d. 1976, Hulanicki v.d. 1984).

Standart demir çözeltileri 0,980 M'lık demir nitrattan veya 0,98 M'lık demir sülfattan hazırlanmıştır. Bu çözeltiler, 5 mL 2 M sodyum nitrat veya 0,5 M magnezyum nitrat ile 95 mL destile su içeren çözeltilere ilave edilerek kalibrasyon grafiğini belirlemek amacıyla kullanılmıştır. Çözeltilerin pH değerleri, nitrik asit veya sülfürik asit ile 1–2 arasına ayarlanır. Hazırlanan bu çözeltiler argon atmosferi altında 30 dakika kadar magnetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır.

Demir (III) iyonunu tayin etmek için, standart çözeltiler öncelikle demir (III) nitrattan hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH'ı 2'ye ayarlanmış ve çözeltilerin potansiyeli okunup kaydedilmiştir. Elde edilen veriler yardımıyla çizilen kalibrasyon grafiği 10^{-4} – 10^{-2} M arasındaki demir (III) konsantrasyonlarında doğrusaldır ve tespit edilen Nernst eğimi 29,6 mV'tur.

Aynı ölçümler demir sülfattan hazırlanan ve iyonik şiddet ayarlayıcısı olarak magnezyum sülfatın kullanıldığı standart çözeltilerle de yapılmış ve sonuçlar, demir nitrat çözeltilerinden elde edilen verilerle karşılaştırılmıştır. Bu çözeltilerden okunan potansiyellerin, nitrat ile hazırlanan çözeltilerin potansiyellerine göre daha düşük olduğu görülmüştür. Örneğin 10^{-3} M'lık demir (III) konsantrasyonundaki sülfattan hazırlanan çözeltinin potansiyeli, aynı derişimdeki demir (III) nitrat çözeltisinin potansiyelinden 15 mV kadar daha düşük bir değer verdiği belirtilmiştir. Bunun sebebi olarak da demir (III)–sülfat kompleksinin daha kuvvetli olduğu ve dolayısıyla çözeltide bulunan serbest demir (III) iyonu miktarının daha az olduğuna dikkat edilmiştir.

pH üzerine yapılan çalışmalar sonucunda en iyi çalışma pH'sının 2 olduğu bulunmuştur. Bu değerin üzerinde $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ kompleksinin olduğu, altında ise membranın korozyona uğradığı belirlenmiştir.

Elektrodun, hava gazını sülfürden arıtmada kullanılan asit çözeltilerinde bulunan, 10^{-4} M'dan daha yüksek konsantrasyonlardaki demiri tayin etmek amacıyla kullanılabileceği tespit edilmiştir.

Hassan ve Marzouk tarafından yapılan bir diğer çalışmada ise (1994) iyonofor olarak ferroin –TPB, plastikleştirici olarak 2–nitrofenil fenil eter'in kullanıldığı PVC esaslı membran kullanılarak ferroin ve demir (III) tayini yapılmıştır.

Literatürde tris–(1,10-fenantrolin) demir (II) kompleksinin (ferroin), tetrafenilborat (TPB) ile reaksiyona girmesiyle, suda çözünmeyen organik çözücüler ile ekstrakte edilebilen ve bazı plastikleştiricilerde çözünebilen bir kompleks meydana geldiği belirtilmiştir. Bu kompleksin hazırlanması için 10^{-2} M NaTPB'tan 10 mL alınarak 5 mL 10^{-2} M'lık ferroin çözeltisiyle karıştırılır. 5 dakika kadar karıştırılan çözeltiden kırmızı çökelekler süzülerek ayrılır ve oda sıcaklığında 24 saat kurutulur.

Membranı hazırlamak için, elde edilen bu kompleksten 10 mg, bir petri kabına alınır; 0,45 g NPPE, 0,19 PVC ve 5 mL THF ile karıştırılır. Petri kabının ağız bir süzgeç kağıdı ile kapatılarak bir gece bekletilir ve oda sıcaklığında yavaş yavaş buharlaşmanın olması sağlanır. Böylece ~ 0,1 mm kalınlığında, bileşimi 28:2:70 % (h/h) PVC, ferroin – TPB iyon çifti ve 2–nitrofenil fenil eter olan bir PVC membran elde edilir.

Bu şekilde hazırlanan PVC membran elektrot gövdesine tutturulur. İç dolgu çözeltisi, eşit hacimlerde 10^{-2} M ferroin ve 10^{-2} M sodyum klorür çözeltilerini içerir. İç referans olarakta çözelti içine Ag/AgCl tel daldırılır. Elektrot, 10^{-2} M'lık ferroin çözeltisi içinde 2 saat şartlandırılır ve kullanılmadığı zamanlarda bu çözelti içinde bekletilir.

10^{-2} M'lık stok ferroin çözeltisi, 10 mL 10^{-1} M'lık 1,10 fenantrolin ve 10 mL asetat tamponunun (pH = 4,7) karıştırılması ve 100 mL'lik bir balon jode işaret çizgisine kadar suyla seyreltilmesiyle hazırlanır. Bu çözeltinin uygun oranlarda seyreltilmesiyle 10^{-2} – 10^{-6} M'lık standart ferroin çözeltileri elde edilmiştir.

Ferroin PVC membran, Ag/AgCl referans elektrotla beraber, içinde 9 mL $2,5 \times 10^{-2}$ M borat tampon çözeltisi (pH=8,9) olan 50 mL'lik behere daldırılır. 10^{-6} – 10^{-2} M'lık standart ferroin çözeltilerinden 1'er mililitre eklenir ve her ilave sonrasında potansiyelin konsantrasyonunun logaritmasına karşılık grafiğe geçirilir ve bu şekilde hazırlanan kalibrasyon eğrisi, bilinmeyen numunelerin analizinde kullanılır.

Borat tamponu (pH=8,9) kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafiği, ferroin için, 10^{-6} – 10^{-4} M arasında doğrusallık gösterir ve buradaki Nernst eğimi $30 \pm 0,2$ mV'tur. En düşük tayin sınırı ise yaklaşık olarak 4×10^{-7} M ferroin ($\equiv 0,03$ ppm Fe)'dir. Cevap zamanı ise $\geq 10^{-5}$ M ferroin konsantrasyonları için 30 saniye, $< 10^{-5}$ M ferroin konsantrasyonları için ise 45 saniyedir. Ölçüm sınırı, eğim ve cevap zamanı 5 hafta boyunca sabit kalmaktadır. Aynı zamanda potansiyel ölçümleri pH = 3–9 arasında daha iyi sonuçlar vermiştir.

Seçicilik katsayıları ise karışık çözelti metoduna göre tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre Co (II), Zn (II) Cu (II), Ni (II) ve Cd (II)'nin ciddi manada bozucu etki yaptığı ortaya çıkmıştır. Bu katyonların fenantrolin ile kompleks yapıp girişim yapmasını önlemek amacıyla sitrik asit, EDTA, merkaptasetik asit ve florür iyonu kullanılarak bu katyonların maskelenmesi sağlanmıştır (Yamumana v.d. 1966).

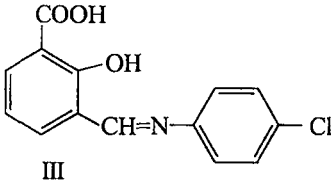
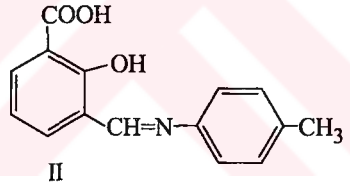
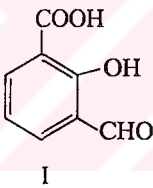
Geliştirilen bu elektrotla, Fe (II) ve Fe (III) karışımlarındaki toplam demir tayin edilmiştir. Ayrıca demirin akış enjeksiyonu (FI) metoduyla analizi

yapılmıştır. Son olarakta çeşitli numunelerde bulunan demirin tayini gerçekleştirilmiştir.

2000 yılında yapılan bir çalışmada (Saleh) formilsalisilik asit ve türevleri kullanılarak demir (III) iyonuna duyarlı PVC membran elektrotlar yapılmıştır.

Literatürde formilsalisik asit türevlerinin değişik metallerle kararlı kompleksler verdiği belirtilmiştir. Ayrıca demir (III)-salisilik asit kompleksinin demire karşı, diğer fenolik demir komplekslerinden daha duyarlı olduğu söylenmiştir. Bu nedenle iyonofor olarak formilsalisilik asit türevleri çalışılmıştır.

Membran maddesini hazırlamak için öncelikle 3-formilsalisilik asit sentezlenmiş ve sentezlenen bu madde ile p-toluidin ve p-kloroanilin arasında schiff bazı kondenzasyonu meydana getirilmiştir. Elde edilen maddeler iyonofor olarak kullanılmıştır. Bu maddelerin yapılarına ait şekiller aşağıdaki gibidir;



Şekil 3.1. Demir (III) seçici elektrot membranının hazırlanmasında kullanılan iyonoforların yapıları

Membranın hazırlanmasında ise 3 mg iyonofor, 1,5 mg lipofilik tuz, 60 mg membran destek maddesi ve 120 mg plastikleştirici, 2 mL THF'de çözülmüş ve buharlaşmanın olabilmesi için çapı 30 mm olan cam bir haznenin içine dökülmüştür. Buharlaşmadan sonra elde edilen PVC membranın kalınlığı yaklaşık 0,2 mm olarak ölçülmüştür.

Bu membrandan 11 mm çapında bir parça kesilip bir PVC tüpe tutturulmuştur. Tüpün içine Ag/AgCl tel daldırılıp, eşit hacimlerde 10^{-2} M FeCl_3 ve 10^{-2} M KCl'den oluşan iç dolgu çözeltisi ilave edilmiştir. Bu şekilde hazırlanan elektrot bir saat kadar 10^{-2} M'lık FeCl_3 çözeltisinde şartlandırılmış, kullanılmadığı zamanlarda da dış ortamda muhafaza edilmiştir.

Hazırlanan bu elektrotla 25°C 'da pH'ı 2,1-3,3 olan 10^{-6} - 10^{-1} M'lık FeCl_3 standart çözeltilerinin potansiyelleri okunmuştur.

Çalışmada üç tane plastikleştirici; O-NPOE, O-NPPE ve 2-FNDPE denenmiş, en iyi Nernst cevabı O-NPOE kullanıldığında alınmıştır. Diğer plastikleştiriciler kullanıldığında daha düşük değerler elde edilmiştir.

Seçicilik açısından, sentezlenen üç iyonoforun etkisi incelenmiş ve sonuç olarak demire karşı seçiciliklerinin III>I>II olduğu tespit edilmiştir.

Lipofilik tuz olarak ise NaTFPB, NaTPB ve KTCIPB kullanılmıştır. Burada da, tayin sınırlarını ve elektrot cevabını en iyi seviyeye çıkaran maddenin KTCIPB olduğu belirtilmiştir.

Membran destek maddesi olarak PVC, PVA ve PS'nin etkileri incelenmiş, en iyi sonuçlar, PVC kullanıldığında alınmıştır.

Bütün bu tespitlere göre en iyi sonuç, membran bileşimi, 3 mg iyonofor III, 1,5 mg KTCIPB, 120 mg O-NPOE ve 60 mg PVC olduğunda alınmıştır. Buna göre bu bileşimde hazırlanan elektrotla yapılan ölçümler sonucunda $10^{-1} - 5 \times 10^{-5}$ M FeCl_3 çözeltilerinde 20 mV'luk bir Nernst cevabı alınmıştır.

Elektrodun ölçüm zamanı, derişik çözeltilerde 1 dakika, seyreltik çözeltilerde ($<10^{-5}$) 2 dakikadır.

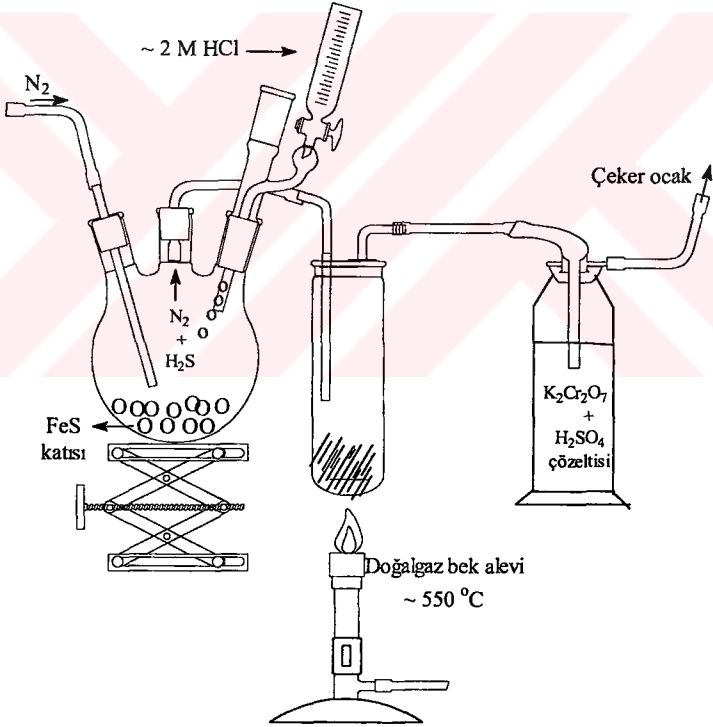
Seçicilik katsayıları ayrı çözelti metoduna göre tayin edilmiştir. İncelenen katyonlar Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Ce^{3+} olup, hepsinin seçicilik katsayıları 10^{-2} 'den küçük bulunmuştur.

Son olarak, elektrot bazı kaya örneklerindeki demirin tayini için kullanılmıştır. Veriler, kompleksometrik EDTA titrasyonu ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmış ve bu elektrodun kaya örneklerinde demir tayini için uygun olduğu belirtilmiştir.

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Katı Hal Membranın Hazırlanması ve Bileşimi

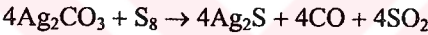
Cu_2S ve Ag_2S esaslı katı membranlar çoğunlukla çöktürülmüş Ag_2S ve Cu_2S kristallerinin termal olarak seramikleştirilmesi ile hazırlanır. Bu amaçla metalik bakır tozları veya Ag_2CO_3 bol miktarda kükürt ile homojen bir şekilde karıştırılarak N_2 ve H_2S karışımından oluşan atmosfer altında kademe kademe ısıtılır. Böylece $550\text{-}600^\circ\text{C}$ sıcaklıkta meydana gelen Cu_2S veya Ag_2S 'in seramikleşmesi sağlanır. Başlangıçta bu ortama başka komponentler eklenirse bu komponentlerin sülfürleri kristal örgü içinde yer alabilir. Bu şekilde susuz ortamlarda ve yüksek sıcaklıklarda Fe_2S_3 gibi sülfür bileşiklerini elde etmek mümkün olmaktadır (Brauer 1954).



Şekil 4.1. Membran maddesinin sentez düzeneği

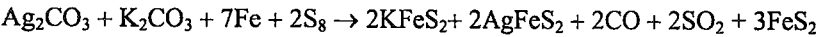
Ayrıca K_2CO_3 , Fe ve S'den bu yöntemle $KFeS_2$ 'nin hazırlanabildiği literatürde belirtilmiştir (Brauer 1954). Bu amaçla, Ag_2CO_3 , Fe, K_2CO_3 ve bol miktarda S karışımı homojen hale getirilerek önce yavaş yavaş kükürdün erime noktasının altına, sonra kükürdün erime noktası civarına ve daha sonrada yavaş yavaş 250, 300, 350, 400 ve $550^\circ C$ ta kadar ısıtılmıştır. Reaksiyon esnasında ortama N_2 ile H_2S gazları karışımı sevkedilmiştir. Membran maddesi olan $Ag_2S-KFeS_2$ 'nin sentezlendiği düzenek Şekil 4.1'de şematik olarak gösterilmiştir.

Reaksiyona giren kükürdün fazlası süblimasyon ve yoğunlaşma sonucu kabin üst cidarlarında kristallenirken; karışım, reaksiyon sonunda son derece homojen, opak, parlak gri-siyah ve hatta bazen gözlenebilecek büyüklükte kristalin yapıda bir kütle halini alır. Oluşan kristaller ışık mikroskobu altında kolaylıkla seçilebilmektedir. İndirgen H_2S atmosferinde meydana gelen reaksiyon muhtemelen,



şeklinde dir. Cu_2S , FeS_2 , Fe_2S_3 ve $KFeS_2$ gibi sülfürlerde benzer şekilde meydana gelmektedir.

Kesin olarak kanıtlanamamakla beraber $AgCO_3$, Fe ve S karışımından bir miktarda $AgFeS_2$ şeklinde bir katı sülfürün meydana geldiği düşünülmektedir. Meydana gelen reaksiyon



şeklinde dir. Ele geçen maddenin homojen kristalin görünüşü ve element analizi sonuçları böyle bir maddenin oluştuğunu göstermektedir.

Bu şekilde hazırlanan katı madde bir havanda öğütülmüş ve yüksek basınçta preslenerek 1cm çapında 0,3mm kalınlığında katı membranlar hazırlanmıştır.

Reaksiyon sonucu meydana gelen karmaşık sülfürlü yapı, HNO_3 içinde elementel kükürt açığa çıkarak çözünür. Bu çözeltilen Ag^+ iyonları gravimetrik olarak kolaylıkla tayin edilir. Aynı zamanda çözelti kuruluğa

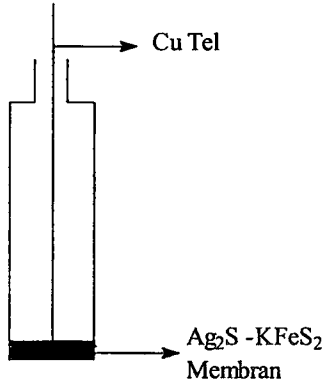
kadar buharlaştırılıp kalıntı HCl'de çözüldüğünde demir tayini de kolaylıkla yapılabilmektedir. Kükürt tayini ise Na_2O_2 eritilişi sonunda gravimetrik olarak yapılabilir.

Çok homojen bir ısıtma sağlanamadığından her seferinde aynı bileşimde membran elde edilememekte; S, Fe ve Ag %'leri membran maddesinin her hazırlanmasında aynı olmamaktadır. En tutarlı sonuçlar aşağıda bileşimi verilen membranla elde edilmiştir.

Madde	% Cinsinden Sonuç
Ag	%6,82
Fe	%34,66
S	%58,40
Toplam	%99,88

4.2. Çalışma Elektrodunun Hazırlanması

Bölüm 4.1'de sentezi anlatılan $\text{Ag}_2\text{S-KFeS}_2$ membran maddesi agat bir havanda iyice öğütülüp, yaklaşık 8-9 ton basınç altında preslenerek disk haline getirildi. İletkenliği sağlamak amacıyla, hazırlanan diske, iç referans olarak bakır bir tel gümüş yapıştırıcısı yardımıyla yapıştırıldı. Bakır tel yapıştırılmış olan disk, camdan yapılmış bir elektrot gövdesine tutturuldu. Telin diğer ucu ise potansiyometreye bağlandı. Bu şekilde hazırlanan elektrot, Bölüm 2.5.1'de Gümüş Sülfür-Metal Sülfür Karışımı Sistemlerinde anlatılan ikinci tip referans elektrotlar sınıfına benzemektedir. Aşağıda, hazırlanması anlatılan demir (III)-seçici elektroda ait şekil görülmektedir.



Şekil 4.2. Hazırlanan demir (III)-seçici elektrot şekli

4.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözeltiler

4.3.1 Su

Çözeltilerin hazırlanmasında, Elgestat-prima 2 ve Elgestat-maksima UF cihazları ile elde edilen damıtılmış ve deiyonize edilmiş su kullanıldı. Bu cihazdan elde edilen suyun iletkenliği $2,5 \times 10^{-6}$ Siemenstir.

4.3.2. Diğer Kimyasal Maddeler

Demir (III)-seçici elektrot hazırlanmasında, seçicilik katsayılarının tayininde ve elektrotla yapılan diğer çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firma ve saflık dereceleri belirtilerek, Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Kullanılan kimyasal maddeler temin edildikleri firma ve saflık dereceleri

Kullanılan Kimyasal Maddeler	Temin Edildiği Firma	Saflık Dereceleri
Fe (NO ₃) ₃ . 9H ₂ O	Merck	% 99
AgNO ₃	Merck	% 99,8
Cr(NO ₃) ₃ . 9H ₂ O	Merck	% 99
Ni(NO ₃) ₂ . 6H ₂ O	Merck	% 97
Pb(NO ₃) ₂	Merck	% 98,5
Co(NO ₃) ₂ . 6H ₂ O	Merck	% 99
Cu(NO ₃) ₂ . 3H ₂ O	Merck	% 97
MnCl ₂ . 4H ₂ O	Riedel-De Haën	% 99,0
Na ₂ C ₂ O ₄	Merck	% 99,8
HClO ₄	Merck	% 70
NaOH	Merck	% 97
SnCl ₂	Merck	% 99
HgCl ₂	Merck	% 99,5
MnSO ₄ . 4H ₂ O	Merck	% 90,4
KMnO ₄	Merck	% 99
H ₃ PO ₄	Merck	% 85
H ₂ SO ₄	Merck	% 98
HCl	Riedel-De Haën	% 37, d= 1,19 kg/L
HNO ₃	Birpa	% 65, d = 1,42 kg/L
EDTA	Merck	% 98

4.3.3. Kullanılan Çözeltiler

4.3.3.1. Stok demir (III) çözeltisinin hazırlanması

Kalibrasyon grafiğinin belirlenmesi amacıyla Çizelge 4.1'de belirtilen demir (III) nitrattan gerekli miktarda tartılıp 0,2M 100 mL'lik stok çözelti hazırlandı.

4.3.3.2. İyonik şiddet ayarlayıcısı (İŞA) hazırlanması

Çizelge 4.1'de belirtilen NaOH ve HClO₄'ten gerekli miktarlarda alınıp balon jöjeye konuldu ve saf suyla 250 mL'ye tamamlanarak 1M'lık çözelti hazırlandı..

4.3.3.3. Seçicilik katsayıları tayin edilecek iyonların çözeltilerinin hazırlanması

Çizelge 4.1'de belirtilen Cr(NO₃)₃.9H₂O, Ni(NO₃)₂.6H₂O, Zn(NO₃)₂.6H₂O, Pb(NO₃)₂, Co(NO₃)₂.6H₂O, Cu(NO₃)₂.3H₂O, MnCl₂.4H₂O, AgNO₃, tuzlarından gerekli miktarlarda alınıp 10⁻³M 100 mL'lik stok çözeltiler hazırlandı.

4.3.3.4. Potasyum permanganat çözeltisinin hazırlanması

Zimmermann-Reinhardt yöntemiyle demir tayini yapmak amacıyla, Çizelge 4.1'de belirtilen KMnO₄'ten gerekli miktarda alınıp 0,1M 1L'lik çözelti hazırlandı. Hazırlanan bu çözelti, yine Çizelge 4.1'de belirtilen Na₂C₂O₄'a karşı ayarlandı.

4.3.3.5. Sülfürik asit çözeltisinin hazırlanması

KMnO₄'ın ayarlanmasında kullanılmak amacıyla, Çizelge 4.1'de belirtilen H₂SO₄'ten gerekli miktarda alınarak 3M 150 mL'lik H₂SO₄ çözeltisi hazırlandı.

4.3.3.7. Civa (II) klorür çözeltilisinin hazırlanması

Zimmermann-Reinhardt yöntemiyle demir tayini yapmak amacıyla, Çizelge 4.1'de belirtilen HgCl_2 'den gerekli miktarda alınarak %5'lik çözelti hazırlandı.

4.3.3.8. Zimmermann-Reinhardt çözeltilisinin hazırlanması

KMnO_4 ile demir tayini yapmak amacıyla, Çizelge 4.1'de belirtilen $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'dan 20 g alınıp 100 mL saf suda çözülür. Bu çözeltiye 40 mL derişik H_2SO_4 ve 40 mL derişik H_3PO_4 'in 120 mL saf suda çözülmesiyle elde edilen çözelti ilave edilir.

4.3.3.9. Etilendiamin Tetraasetik Asit çözeltilisinin hazırlanması

Potansiyometrik titrasyon metoduyla demir tayini yapmak amacıyla, EDTA'nın primer standart olarak kullanılabilen disodyum tuzundan ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) gerekli miktarda alınarak 0,02 M'lık EDTA çözeltisi hazırlandı.

4.4. Kullanılan Cihazlar

4.4.1. Potansiyometre

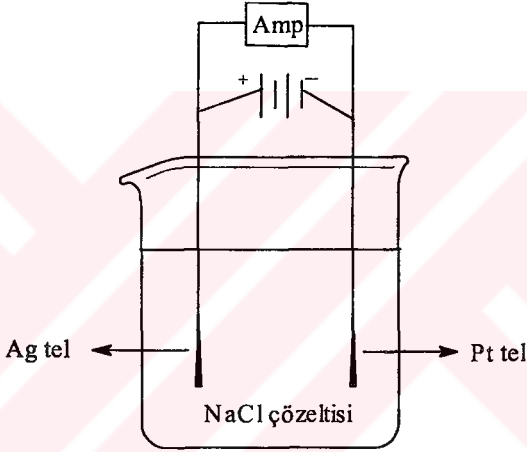
Deneylerde potansiyel ölçümleri Jenway 3040 Ion Analyser model pH-iyon metre kullanılarak oda sıcaklığında, hazırlanışı Bölüm 4.4.3'te belirtilen Ag/AgCl referans elektroda karşı yapıldı.

4.4.2. Cam Elektrot

Çözeltilerin pH ölçümleri Ingold U402-S7/120 Order No, 402 3311 marka cam elektrotla yapıldı. Cam elektrot kullanılmadığı zamanlarda daima saf su içinde bekletilerek performansının sabit kalması sağlandı.

4.4.3. Ag/AgCl Referans Elektrot

Potansiyel ölçümlerinde kullanılan Ag/AgCl referans elektrodun hazırlanması amacıyla temin edilen gümüş tel, 20-30 saniye, derişik HNO₃ asit içine konur ve sonrada deiyonize su ile yıkanır. Bu şekilde temizlenen Ag teli AgCl ile kaplamak için, 6M'lık NaOH'le pH'sı 11-12 yapılan 0,1M'lık NaCl çözeltisine daldırılır. Kaplamanın olabilmesi için, anodu Ag tel, katodu platin tel olan hücreye 30 dakika boyunca 5-10 mA'lık doğru akıma maruz bırakılır (Craggs v.d. 1974). Bu hücrenin şekli aşağıdaki gibidir.

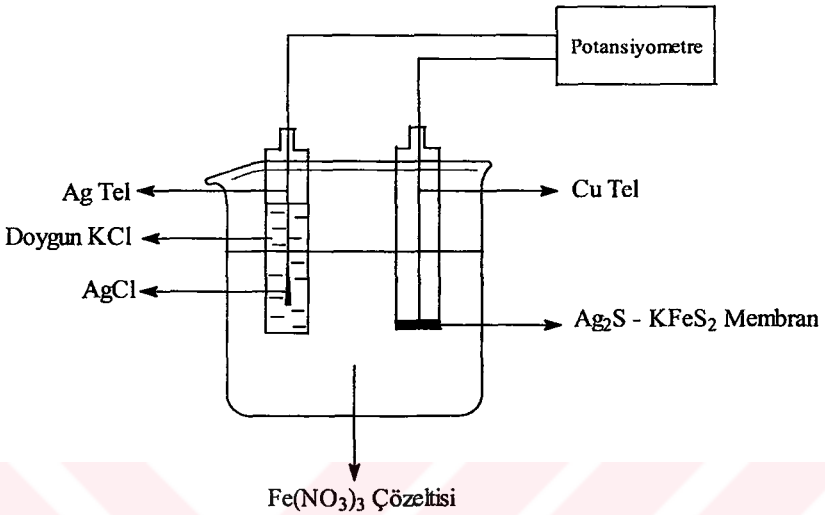


Şekil 4.3. Ag/AgCl referans elektrodunun hazırlanmasında kullanılan elektroliz düzeneği

4.5. Çalışma Prosedürü

4.5.1. Hücre Tasarımı

Demir (III) iyonlarını potansiyometrik olarak tayin etmek için kullanılan sistem; Bölüm 4.2'de hazırlanışı anlatılan demir (III)-seçici elektrot, Bölüm 4.4.3'te hazırlanışı anlatılan Ag/AgCl referans elektrot ve Bölüm 4.4.1'de belirtilen potansiyometreden oluşmaktadır.



Şekil 4.4. Potansiyometrik ölçümlerde kullanılan hücre

Bu hücrenin şematik gösterimi ise



şeklinde dir.

4.5.2. Kalibrasyon Grafiğinin Hazırlanması ve Elektrot Eğiminin Belirlenmesi

Bölüm 4.2’de belirtildiği şekilde hazırlanan demir (III)-seçici elektrodun kalibrasyon grafiğinin çizilmesi ve eğiminin belirlenmesinde $1,0 \times 10^{-1}$ - $1,0 \times 10^{-6}$ M’lık standart demir nitrat çözeltileri kullanıldı. Bu standart çözeltileri hazırlamak için öncelikle Bölüm 4.3.3.1’de belirtilen stok demir (III) çözeltisi uygun oranlarda seyreltildi ve böylece $2,0 \times 10^{-1}$ - $2,0 \times 10^{-6}$ M’lık çözeltiler hazırlandı. Bu çözeltilerden alınan 10’ar mililitrelik kısımların üzerine, Bölüm 4.3.3.2’te belirtilen İŞA’dan 10 mL ilave edilerek toplam hacim 20 mL’ye tamamlandı. Böylece iyonik şiddeti 0,5 olan $1,0 \times 10^{-1}$ - $1,0 \times 10^{-6}$ M’lık standart demir (III) çözeltileri hazırlandı. Çözeltilerin pH’ı, Çizelge 4.1’de belirtilen NaOH ve HClO₄ ile ayarlandı.

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

4.5.3. Optimum Çalışma pH'nın Belirlenmesi

Hazırlanan demir (III)-seçici elektrodun en iyi cevabı hangi pH aralığında verdiğini belirlemek amacıyla $1,0 \times 10^{-3}$ M'lık $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ çözeltisi bir behere kondu. Bu çözeltinin pH'ı 0,1 M'lık HNO_3 ile 1,5'e ayarlandı. Sürekli magnetik karıştırıcı ile karıştırılan bu çözeltiye damla damla 0,1 M'lık 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.

4.5.4. Alt Tayin Sınırının Belirlenmesi

Bölüm 4.5.2'de anlatıldığı gibi kalibrasyon grafiği ve eğimi belirlenen demir (III)-seçici elektrodun alt tayin sınırını tespit etmek amacıyla behere 10 mL saf su ve 10 mL İŞA kondu. Bu şekilde 10 tane tanık çözelti hazırlandı ve bu çözeltilerin potansiyelleri okundu. Daha sonra yeni hazırlanmış kalibrasyon grafiğinden, bu potansiyel değerlerine karşılık gelen demir (III) iyon derişimi tespit edildi. Bu işlemden sonra ise %95 güven seviyesinden demir (III)-seçici elektrodun alt tayin sınırı hesaplandı.

4.5.5. Cevap Süresinin Belirlenmesi

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

4.5.6. Elektrot Kararlılığının ve Ömrünün Belirlenmesi

Bölüm 2.7.4'te de belirtildiği gibi katı hal membran elektrotlar, bütün ISE içinde en karalı ve ömrü en uzun olanlarıdır. Elektrodun kararlılığını ve ömrünü belirlemek amacıyla yeni hazırlanmış demir (III)-seçici elektrot bir saat kadar $1,0 \times 10^{-3}$ M'lık $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ çözeltisinde bekletildi. Bu şekilde şartlandırılan elektrotla kalibrasyon çözeltilerinin potansiyelleri okundu ve Bölüm 4.5.2'de belirtildiği gibi elektrodun eğimi belirlendi. Daha sonra aynı elektrotla, şartlandırma yapmadan, her gün belirli aralıklarla bir hafta boyunca okuma yapıldı. Ayrıca her potansiyel okumasından önce, membran yüzeyi zımparalanarak taze ve temiz bir yüzey oluşması sağlandı. Tez çalması boyunca elektrodun eğimi sürekli olarak kontrol edildi.

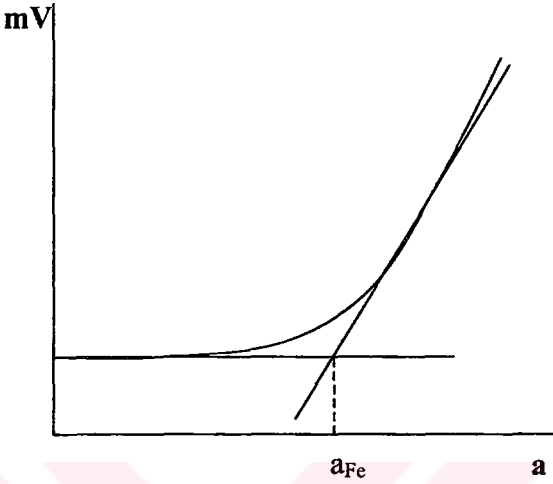
4.5.7. Seçicilik Katsayılarının Belirlenmesi

Bozucu etki yapabileceği düşünülen bazı katyonların seçicilik katsayıları, Bölüm 2.7.1'de belirtilen karışık çözelti metoduna göre tayin edildi. Bu amaçla, bozucu iyon konsantrasyonunun $1,0 \times 10^{-3}$ M, demir (III) konsantrasyonunun $1,0 \times 10^{-1}$ - $1,0 \times 10^{-6}$ M olduğu bir seri çözelti hazırlandı. Böylece bozucu iyon konsantrasyonu sabit tutulup demir (III) konsantrasyonu değiştirilmiş oldu. Bu şekilde hazırlanan çözeltilere, ortamın iyonik şiddeti 0,5 M olacak şekilde İŞA ilave edildi ve çözeltilerin pH'ı NaOH ve HClO_4 kullanılarak ayarlandı. Her bir çözeltinin potansiyel değeri okundu, a_{Fe} 'ye karşı, Şekil 4.5'de görüldüğü gibi, grafiğe geçirildi ve aşağıda verilen eşitlik yardımıyla seçicilik katsayıları hesaplandı.

$$K_{\text{Fe,B}} = a_{\text{Fe}}/a_{\text{B}}$$

Bu işlemler; Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} ve Cr^{3+} iyonları için yapıldı ve her biri için seçicilik katsayısı hesaplandı.

Fe^{2+} nin seçicilik katsayısını belirlemek amacıyla laboratuvar ortamında toz demirin, sıcakta HCl ile çözünmesi ve sonra da çözeltinin kristallendirilmesi sonucu FeCl_2 elde edildi. İŞA olarak da NaCl kullanıldı.



Şekil 4.5. Seçicilik katsayısını belirlemek amacıyla çizilen grafik

4.5.8. Demir (III)-Seçici Elektrodun Standart Demir Numunelerine Uygulanması

Hazırlanan demir (III)-seçici elektrodun gerçek numunelerde bulunan demirin tayininde kullanılıp kullanılmayacağı araştırıldı. Bu amaçla, içinde demir bulunan standart bir filiz numunesi temin edildi. Bu numuneden, yaklaşık demir konsantrasyonu 10^{-3} M olacak şekilde gerekli miktarda tartım alındı, numune HNO_3 'te çözüldü ve süzüldü. Süzüntü 100 mL'lik ölçülü bir balona alındı ve işaret çizgisine kadar saf suyla tamamlandı. Hazırlanan bu çözeltiden 4, 5, 6 mL'lik kısımlar alındı, üzerlerine 10 mL iyonik şiddet ayarlayıcısı ilave edildi ve saf suyla 20 mL'ye tamamlandı. Çözeltilerin pH'ları 1,5'e ayarlandı. Bölüm 4.3.3.9'da hazırlanan EDTA çözeltisi bir bürete dolduruldu ve yukarıda belirtilen çözeltilere belirli miktarlarda ilave edildi. Her ilaveden sonra çözeltilerin potansiyelleri demir (III)-seçici elektrotla, Ag/AgCl referans elektroda karşı okundu. Elde edilen sonuçlar, ilave edilen EDTA hacmine karşı grafiğe geçirildi. Bu şekilde çizilen titrasyon eğrilerinin dönüm noktaları belirlendi. Bulunan değerlerden, numune içindeki demirin gram miktarı ve %'si hesaplandı.

Bulunan sonuçları doğrulamak ve elektrodun performansını kontrol etmek amacıyla, aynı numunedeki demir, Bölüm 4.3.3.4'te hazırlanışı ve ayarlanışı belirtilen $KMnO_4$ ile Zimmermann-Reinhardt metoduna göre tayin edildi. Bu amaçla belirli miktarlarda numune tartıldı, HNO_3 'te çözüldü ve süzüldü. Elde edilen süzüntü, ortamdaki nitrati uzaklaştırmak amacıyla, kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Kalıntı HCl ile tekrar çözüldü ve bir erlene aktarıldı. Isıtılan çözeltiye, Bölüm 4.3.3.6'da hazırlanışı anlatılan $SnCl_2$ çözeltisinden damla damla, çözeltinin sarı rengi kayboluncaya kadar, ilave edildi. Sarı rengin kaybolmasından sonra, birkaç damla daha $SnCl_2$ çözeltisi kondu. Oda sıcaklığına soğutulan çözeltiye, 10 mL kadar Bölüm 4.3.3.7'de hazırlanışı belirtilen $HgCl_2$ çözeltisi birden ilave edildi. Böylece ortamda ipek parlaklığında Hg_2Cl_2 oluşması sağlandı.

Çözelti bu şekilde indirgendikten sonra, üzerine, Bölüm 4.3.3.8'de belirtilen Zimmermann-Reinhardt çözeltisinden 25 mL konuldu. Erlene bir miktarda saf su ilave edildikten sonra $KMnO_4$ ile titrasyon yapıldı. Dönüm noktasına gelindiğinde (dönüm noktasında $KMnO_4$ 'ün rengi ortamda 30 saniye kadar kalmaktadır) titrasyona son verildi. Harcanan $KMnO_4$ 'ün hacminden, numune içindeki demirin gram olarak kütlesi ve %'si bulundu (Gündüz 1990).

Bu tayinler beşer kez tekrarlandı ve sonuçlar %95 güven seviyesinde hesaplandı (Skoog 1997).

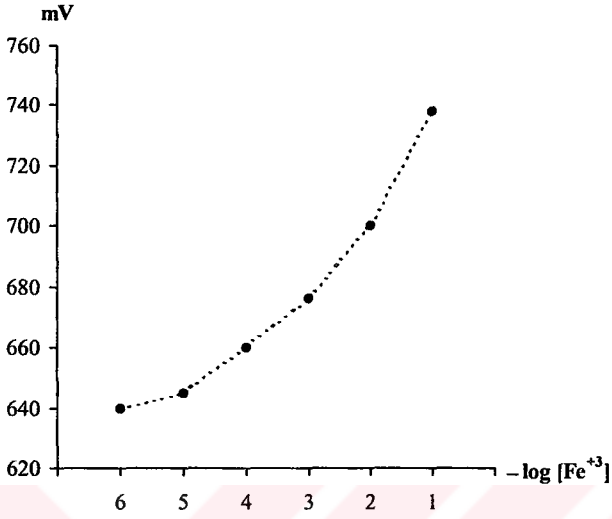
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, $Ag_2S-KFeS_2$ bileşiği kullanılarak demir (III) iyonlarına duyarlı bir katı hal iyon seçici elektrot yapımı tasarlandı. Literatürde demir (III) iyonu için geliştirilen elektrotların az sayıda olması ve bunun yanında katı hal iyon seçici elektrotlarla pek çok iyonun başarılı bir şekilde tayin edilebildiğinin görülmesi üzerine demir (III) iyonlarının bir katı hal membran elektrotla tayini yapılabileceği düşünüldü.

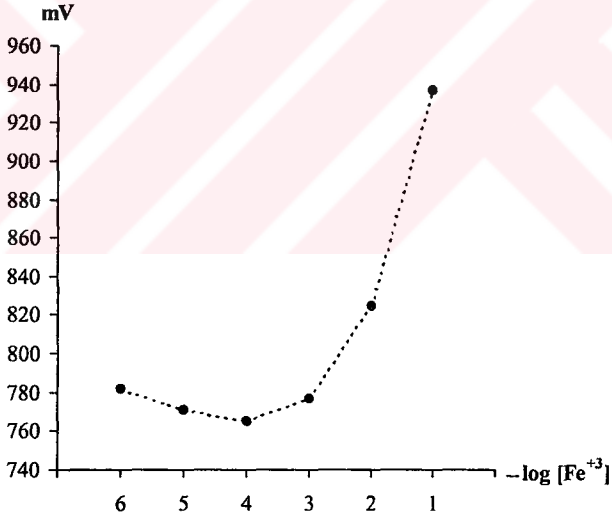
Bu amaçla, kendi araştırma laboratuvarımızda sentezlenen $Ag_2S-KFeS_2$ maddesinin membran olarak kullanılabilceği düşünüldü. Bu bileşiğin membran olarak kullanıldığı elektrotların demir (III) iyonlarına duyarlılığı, çalışma pH aralığı, başka iyonlara karşı seçiciliği tespit edildi. Aynı zamanda bu elektrotların cevap zamanları ve ömürleri belirlendi. Hazırlanan bu elektrotların, bir numune içinde bulunan demirin tayininde kullanılıp kullanılmayacağı araştırıldı. Bu amaçla EDTA kullanılarak potansiyometrik titrasyon yoluyla demir tayini yapıldı ve elde edilen sonuçlar başka metot kullanılarak elde edilen verilerle karşılaştırıldı.

5.1. Demir(III)-Seçici Elektrot

Bölüm 4.1'de sentezi anlatılan $Ag_2S-KFeS_2$ maddesi yüksek basınçta preslenerek disk haline getirildi. Elde edilen disklerden bir kısmı, yüksek sıcaklıkta, H_2S ve N_2 atmosferi altında, pişirilerek seramik haline getirildi. Diğer diskler ise hiçbir ısı işleme tabi tutulmadı. Bu şekilde hazırlanan seramik ve seramik olmayan disklerden, Bölüm 4.2'de anlatıldığı gibi demir (III) seçici elektrotlar hazırlandı. Daha sonra her bir elektrotla, $10^{-1}-10^{-6}$ M'lık $Fe(NO_3)_3$ çözeltilerinin potansiyelleri okundu. Elde edilen verilerle kalibrasyon grafikleri çizildi ve elektrotların eğimleri belirlendi. Alınan sonuçlar karşılaştırıldı. Buna göre seramik olmayan membranla elde edilen sonuçların seramik membrana göre daha iyi olduğu görüldü.



(a)



(b)

Şekil 5.1. (a) Seramik olmayan membrana ve (b) seramik membrana ait kalibrasyon grafikleri

Ayrıca seramikleştirilmiş membranla yapılan okuma işlemleri sonucunda, membran yüzeyinin bozulduğu tespit edildi.

Bu işlemde sonra en uygun membran bileşimini tespit etmek için çalışmalar yapıldı. Bu amaçla Ag_2CO_3 ile Fe, ayrı ayrı, K_2CO_3 ve bol miktarda S ile karıştırıldı ve sırasıyla Bölüm 4.1’de belirtilen işlemlere tabi tutuldu. Bu şekilde ayrı ayrı olarak sentezlenen Ag_2S ve $KFeS_2$ değişik oranlarda karıştırıldı, bir agat havanda öğütülerek homojen hale getirildi ve yüksek basınçta preslenerek diskler yapıldı. Bu disklerden, yine Bölüm 4.2’de belirtildiği gibi elektrotlar hazırlandı ve bu elektrotlarla demir (III) standart çözeltilerinin potansiyelleri okundu, kalibrasyon grafikleri çizilip elektrot eğimleri belirlendi. Optimum membran bileşimini bulmak için yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen veriler Çizelge 5.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 5.1. Demir (III) iyonlarına duyarlı membran bileşimleri

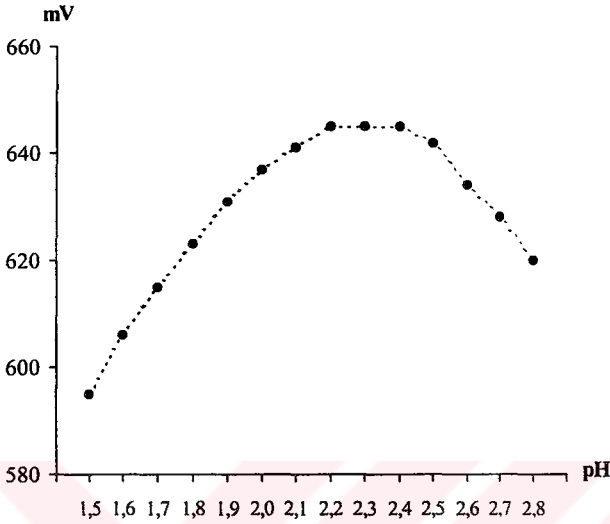
Membran No	Membran Bileşimi		Eğim (mV)
	Ag_2S (mg)	$KFeS_2$ (mg)	
1	–	300	4
2	50	250	5
3	100	200	8
4	150	150	18,7
5	250	50	10
6	290	10	8
7	335	15	6

Çizelge 5.1'de de görüldüğü gibi gümüş sülfür ve potasyum demir (III) sülfür'ün 1:1 oranında karıştırılmasıyla elde edilen membranla hazırlanan elektrodun eğiminin, demir(III) iyonu için bulunması gereken Nernst değerine en yakın olduğu tespit edildi. Daha sonra, optimum pH aralığının belirlenmesi, seçicilik katsayılarının bulunması, elektrot ömrünün ve cevap süresinin tespiti, alt tayin sınırının belirlenmesi ve numune analizi gibi çalışmalarda bu bileşime sahip membranlarla hazırlanan elektrotlar kullanıldı.

5.2. Demir (III) Seçici Elektrodun Optimum Çalışma pH Aralığı

İncelenen literatürlerde de belirtildiği gibi, çalışmalar, düşük pH değerlerine sahip demir (III) standart çözeltileriyle yapılmalıdır (pH=2-3 arası) (Fung v.d. 1977). Çünkü yüksek pH değerlerinde hidrokso komplekslerinin oluşması veya demir (III) hidroksitin çökmesi muhtemeldir. Bu oluşum, çözelti ortamındaki demir (III) iyonunun aktivitesinin düşmesine neden olmaktadır. Diğer yandan, çok düşük pH'larda hidrojen iyonlarının girişim etkisi görülmektedir.

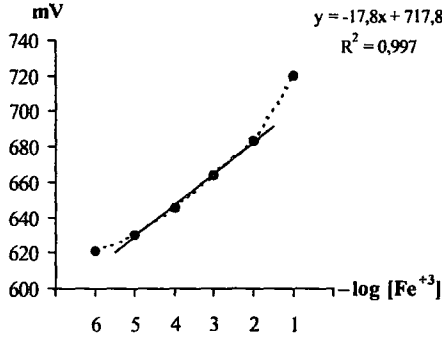
Bu nedenle optimum pH aralığının belirlenmesi amacıyla Bölüm 4.5.3'te de belirtildiği gibi 1×10^{-3} M'lık demir (III) nitrat çözeltisinden 50 mL alınarak bir behere konuldu, çözeltinin pH'ı, 0,1 M'lık HNO₃ çözeltisi ile 1,5'e ayarlandı. Çözeltinin pH'ı 0,1 birim artacak şekilde damla damla 0,1 M'lık NaOH çözeltisi ilave edilir. Her pH değişimine karşılık gelen potansiyel değerleri okundu. Bu işlemler pH=2,8'e kadar tekrarlandı. pH=2,8'in üstünde demir (III) hidroksit çöktüğünden dolayı işleme son verildi. Ayarlanan pH değerlerine karşılık gelen mV değerleri grafiğe geçirildi. Elde edilen grafiğe bakılarak en uygun pH aralığının 2,2-2,4 arasında olduğu tespit edildi. Demir(III)-seçici elektrodun pH çalışma aralığının belirlenmesine ait grafik Şekil 5.2'de verilmiştir.



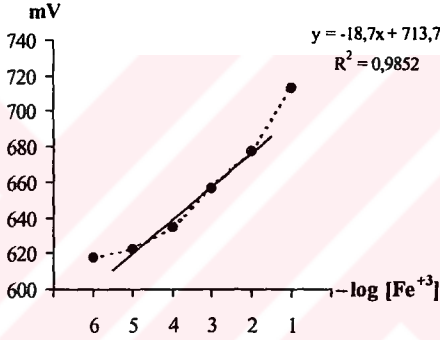
Şekil 5.2. Demir (III) seçici elektrodun optimum çalışma pH aralığının belirlenmesine ait grafik

Bu şekilde pH aralığı belirlendikten sonra 10^{-6} - 10^{-1} M'lık demir (III) nitrat çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltilere ortamın iyonik şiddeti 0,5 M olacak şekilde NaClO_4 ilave edildi. İyonik şiddet ayarlayıcısı olarak NaClO_4 'ın tercih edilmesinin sebebi ise bu maddenin kompleks oluşturma eğiliminin düşük olması ve daha önceden yapılan çalışmalarda da iyonik şiddet ayarlayıcısı olarak kullanılmasıdır(Fung v.d. 1977).

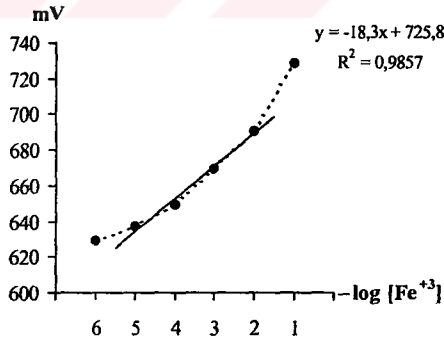
Hazırlanan çözeltilerin pH'ları sırasıyla 2,2; 2,3 ve 2,4'e, HClO_4 ve NaOH yardımıyla ayarlandı. Bu çözeltilerin potansiyelleri demir (III)-seçici elektrot ile Ag/AgCl referans elektroda karşı okundu. Elde edilen verilerle kalibrasyon grafiği çizildi ve Nernst eğimi belirlendi. Her üç pH değerine karşılık gelen Nernst eğimlerinin birbirinden farklı olmadığı tespit edildi. Buna göre optimum çalışma pH değeri 2,3 olarak belirlendi. Aşağıda $\text{pH}=2,2$; 2,3 ve 2,4'te çizilen kalibrasyon grafikleri verilmiştir.



(a)



(b)

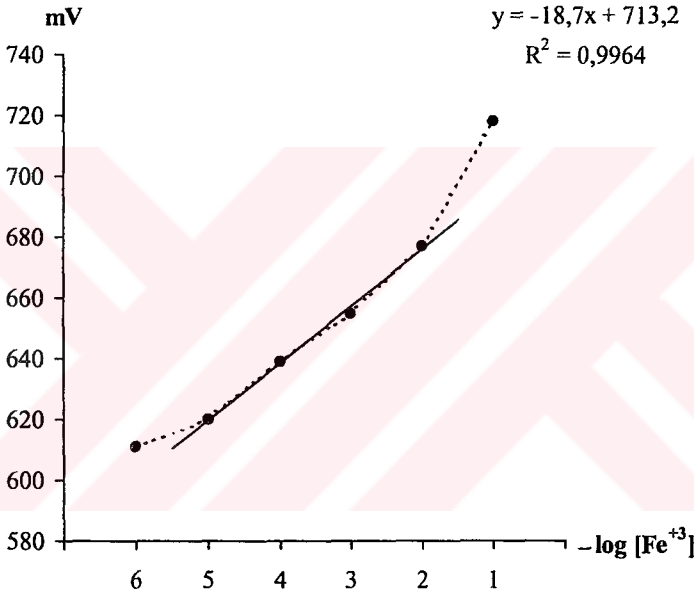


(c)

Şekil 5.3. (a) pH = 2,2 ; (b) pH = 2,3 ; (c) pH = 2,4'te çizilen kalibrasyon grafikleri

5.3. Demir (III)-Seçici Elektrodun Çalışma Aralığı Ve Alt Tayin Sınırı

Demir (III) iyonu konsantrasyonunun 10^{-6} - 10^{-1} M arasında olduğu bir seri standart demir(III) nitrat çözeltileri hazırlandı ve bu çözeltilerin pH'ı ve iyonik şiddeti Bölüm 4.5.2'de belirtildiği gibi ayarlandı. Bu çözeltilerin potansiyelleri, düşük derişimden yüksek derişime doğru, demir (III)-seçici elektrotla okundu. Elde edilen mV değerleri pFe'e karşılık grafiğe geçirildi. Bu şekilde elde edilen kalibrasyon grafiği Şekil 5.4'te verilmiştir.



Şekil 5.4. Demir (III) seçici elektrodun kalibrasyon grafiği

Şekil 5.4'te belirtilen kalibrasyon grafiğinden de görüldüğü gibi demir (III) iyonu derişiminin 10^{-2} - 10^{-5} M olduğu aralıktaki elektrodun cevabının doğrusal olarak değiştiği görüldü. Bu aralıktaki Nernst eğimi $18,7 \pm 0,77$ olarak bulundu. Elektrodun dar bir çalışma aralığına sahip olduğu görülmektedir. Buna rağmen literatürler incelendiğinde, tespit edilen bu aralığın, çalışmalarda belirtilen değerlerle uyumlu olduğu görülmektedir (Cattrall v.d. 1975, Fung v.d. 1977, Hulanicki v.d. 1987).

Elektrodun alt tayin sınırını belirlemek amacıyla, Bölüm 4.5.4'te belirtildiği gibi hazırlanan on 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).

Çalışmada üç numune ve on adet tanık deney için hesaplanan alt tayin sınırı $5,1 \times 10^{-5}$ M. olarak tespit edildi.

5.4. Demir (III)-Seçici Elektrodun Cevap Süresi ve Ömrü

Demir (III)-seçici elektrodun cevap süresini belirlemek amacıyla, sabit hızla karıştırılan kalibrasyon çözeltilerinin her birine, seyreltik çözeltilerden derişige doğru, demir (III)-seçici elektrot ve Ag/AgCl 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 gözlemlendi.

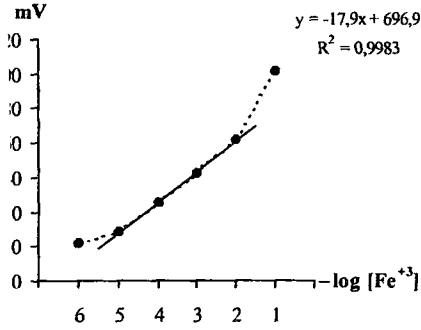
Demir (III)-seçici elektrot için tespit edilen cevap sürelerinin, literatürde belirtilen Ag_2S esaslı katı hal membran elektrodun cevap süresiyle uyumlu olduğu görüldü (Fung v.d. 1977).

Demir (III)-seçici elektrodun kararlılığını ve ömrünü belirlemek amacıyla, iyon seçici elektrodun yapılmasından itibaren hergün kalibrasyon çözeltilerinin potansiyelleri okundu. Gün içerisinde elektrodun eğiminde bir değişiklik gözlenmedi ve bir hafta boyunca elektrot kararlı potansiyel değerleri okudu. Bir hafta sonunda elektrodun eğiminde düşme tespit edildi. Elektrodun 10^{-3} M'lık demir(III) nitrat çözeltisi içinde 30 dakika boyunca şartlandırılması sonucunda eğimin tekrar yükseldiği ve eski değerine ulaştığı görüldü. Bu işlem, tez çalışması süresince tekrar edildi. Bu süre içerisinde elde edilen değerler %95 güven seviyesinde hesaplandı.

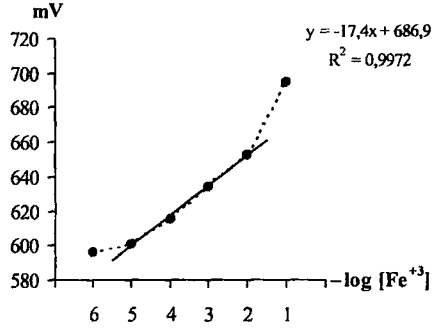
Elektrodun tekrarlanabilir değerler vermesinden sonra, seçicilik katsayılarının hesaplanması ve numune analizi gibi çalışmalar yapılırken de elektrodun eğiminin belirlenmesi işlemine devam edildi. Çalışmaların bitimine kadar elektrodun eğiminde bir değişikliğin olmadığı tespit edildi. Bu durum elektrot ömrünün 1 yıldan fazla olduğunu göstermektedir. Literatürde de belirtildiği gibi katı hal elektrotlar, bütün ISE içinde en kararlı ve ömrü en uzun olanlarıdır. Bu tür elektrotların ömrünün 2-3 yıl olduğu belirtilmiştir (Durst 1969).

Demir (III)-seçici elektrot sürekli çözelti ortamında kullanıldığından dolayı membran yüzeyinde bir film tabakası olduğu ve membranın bazı kısımlarında çözünmeden kaynaklanan oyuklar meydana geldiği görüldü. Bu durum elektrodun kararlılığını ve ömrünü etkileyeceğinden dolayı, taze ve düzgün bir yüzey oluşturmak amacıyla, membran yüzeyi elektrot kullanıldıktan sonra zımparalandı (Fung v.d. 1977).

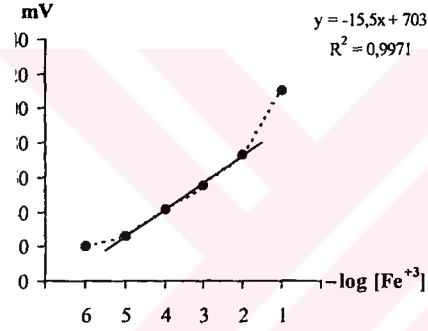
Demir (III)-seçici elektrodun çeşitli zaman aralıklarında çizilen kalibrasyon grafikleri Şekil 5.5'te verilmiştir.



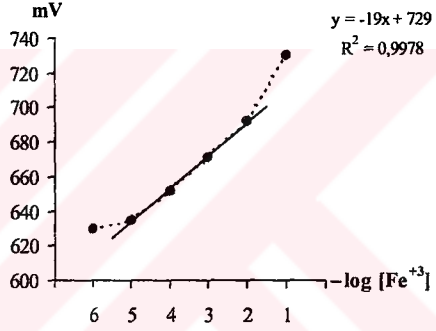
(a) Şartlandırmadan sonra



(b) Şartlandırma işleminden 3 gün sonra



(c) Şartlandırma işleminden 1 hafta sonra



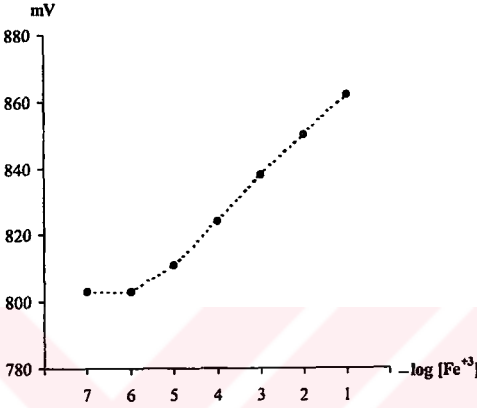
(d) Tekrar şartlandırıldıktan sonra

Şekil 5.5. Değişik zaman aralıklarında çizilen kalibrasyon grafikleri

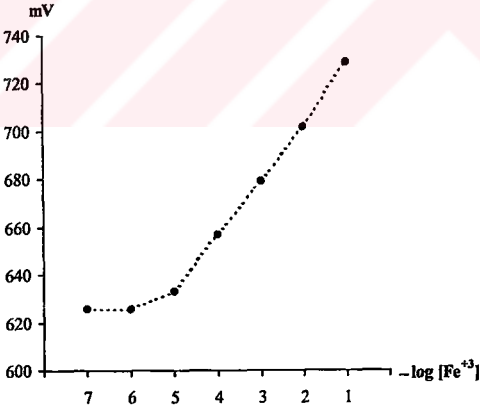
5.5. Demir(III)-Seçici Elektrodun Seçiciliği

Eğimi, çalışma aralığı, ömrü, cevap süresi tayin edilen elektrodun ortamda bulunabilecek başka türde iyonlara karşı seçicilik gösterip göstermediği araştırıldı. Bu amaçla demir (III) iyonları ile beraber bulunabilecek; Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} ve Cr^{3+} gibi katyonların bozucu etkileri incelendi. Bu katyonların seçicilik katsayılarının hesaplanmasında karışık çözelti metodu kullanıldı. Bu yöntem, bölüm 4.4.7'de belirtildiği gibi uygulandı. Seçicilik katsayılarının belirlenmesinde kullanılan grafikler Şekil 5.6-Şekil 5.14'te verilmiştir. Ayrıca bu katyonlar için hesaplanan seçicilik katsayıları, istatistikî verilerle birlikte Çizelge 5.2'de belirtilmiştir.

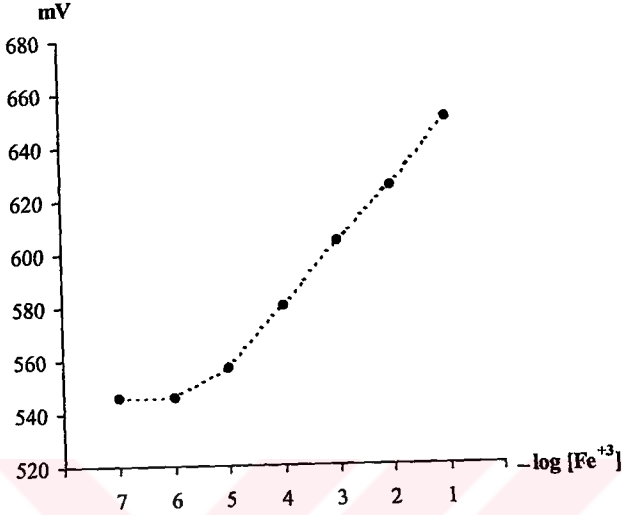
Bu grafiğe göre elektrodun Cu^{2+} , Mn^{2+} ve Ag^+ iyonlarına da duyarlılık gösterdiği ve bu yüzden de bu iyonların demir (III) tayininde bozucu etki yaptığı anlaşılmaktadır.



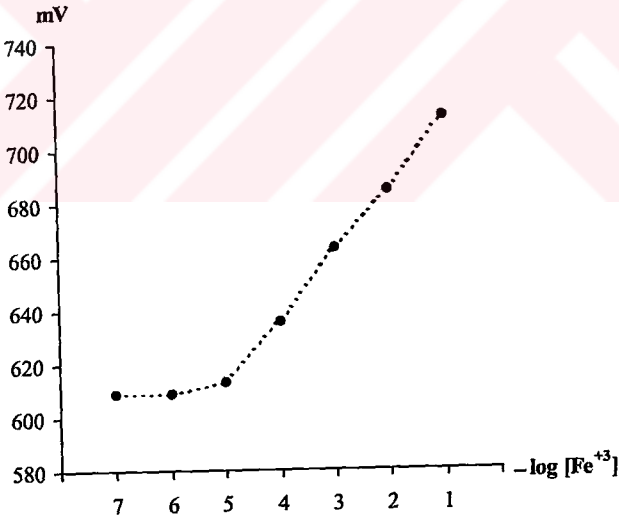
Şekil 5.6. Demir (III)-seçici elektrodun gümüş için seçicilik katsayısının belirlenmesi



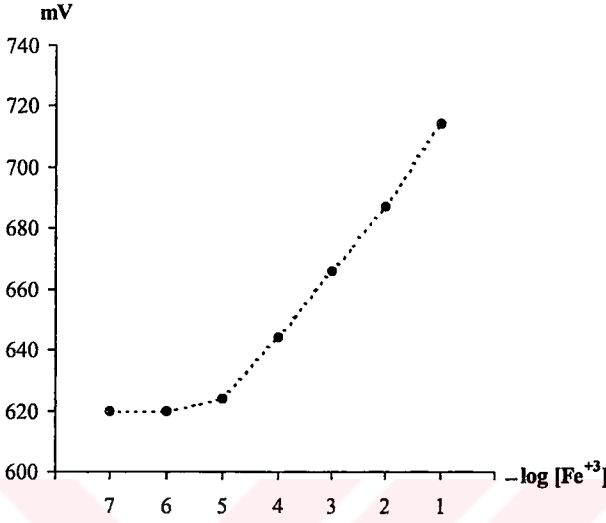
Şekil 5.7. Demir (III)-seçici elektrodun kobalt için seçicilik katsayısının belirlenmesi



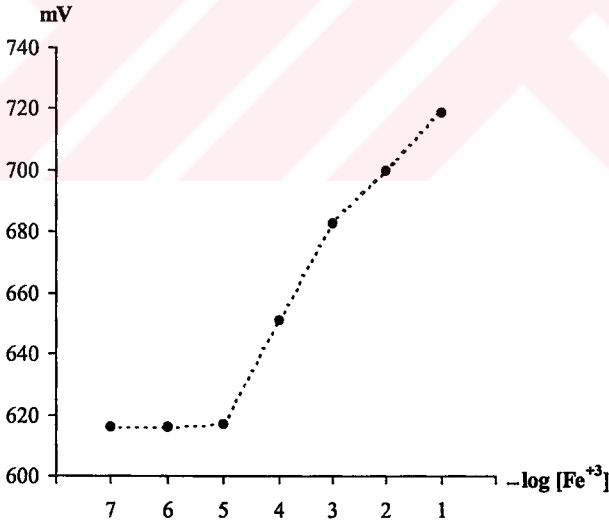
Şekil 5.8. Demir(III)-seçici elektrodun demir(II) için seçicilik katsayısının belirlenmesi



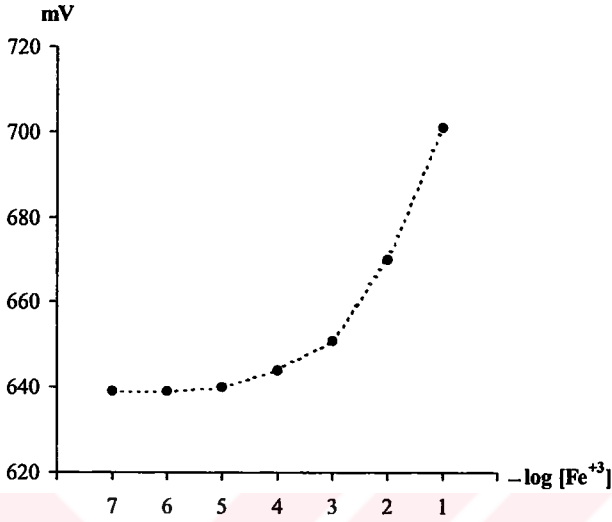
Şekil 5.9. Demir (III)-seçici elektrodun çinko için seçicilik katsayısının belirlenmesi



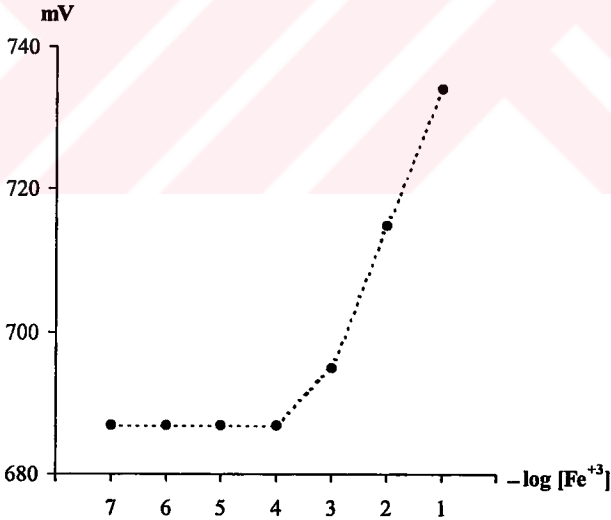
Şekil 5.10. Demir (III)-seçici elektrodun kurşun için seçicilik katsayısının belirlenmesi



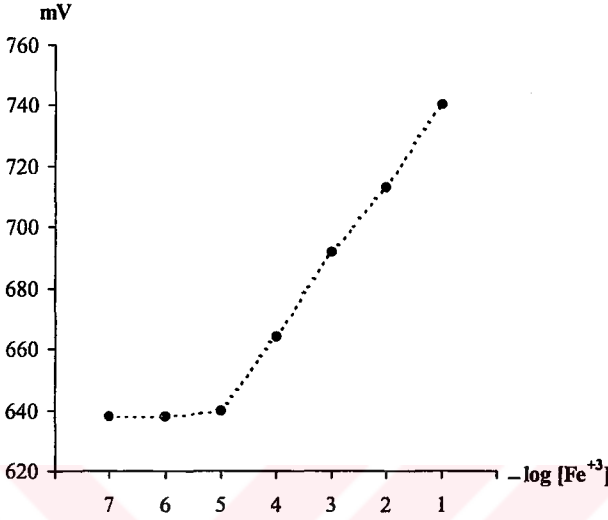
Şekil 5.11. Demir (III)-seçici elektrodun nikel için seçicilik katsayısının belirlenmesi



Şekil 5.12. Demir (III)-seçici elektrodun mangan için seçicilik katsayısının belirlenmesi



Şekil 5.13. Demir(III)-seçici elektrodun bakır için seçicilik katsayısının belirlenmesi



Şekil 5.14. Demir (III)-seçici elektrodun krom için seçicilik katsayısının belirlenmesi

Çizelge 5.2. Demir (III) iyonlarına duyarlı elektrot için karışık çözelti yöntemi ile bulunan seçicilik katsayıları ve istatistiki sonuçları

x^{n+}	$\bar{k}Fe, x$	n	% 95 G.S $\bar{x} \pm ts / \sqrt{N}$
Ag^+	12,6	3	$12,6 \pm 0,401$
Co^{2+}	0,41	3	$0,41 \pm 0,030$
Pb^{2+}	0,43	3	$0,43 \pm 0,062$
Zn^{2+}	0,46	3	$0,46 \pm 0,087$
Ni^{2+}	0,47	3	$0,47 \pm 0,082$
Cu^{2+}	5,97	3	$5,97 \pm 0,303$
Fe^{2+}	0,40	3	$0,40 \pm 0,053$
Mn^{2+}	1,05	3	$1,05 \pm 0,138$
Cr^{3+}	0,0093	3	$0,0093 \pm 4,8 \times 10^{-4}$

5.6. Demir (III)-Seçici Elektrodun Numunedeki Demirin Tayininde Kullanılması

Bu çalışmada, demir (III)-seçici elektrodun gerçek bir numunede bulunan demirin tayininde kullanılıp kullanılamayacağı araştırıldı. Bu amaçla içerisinde %34 oranında demir içeren bir numune temin edildi. Bu numuneye, Bölüm 4.4.8'de anlatılan işlemeler uygulandı. Hazırlanan standart çözeltilerdeki demir miktarı, geliştirilen demir(III)-seçici elektrot kullanılarak, Bölüm 4.3.3.9'da hazırlanışı belirtilen EDTA zeltisiyle titrimetrik olarak tayin edildi. Bu titrasyonlara ait grafikler Şekil 5.15'da verilmiştir.

Demir (III)-seçici elektrot kullanılarak elde edilen sonuçların karşılaştırılması amaçıyla, aynı numunede bulunan demir, ayarlı $KMnO_4$ kullanılarak Zimmermann-Reinhardt metoduna göre, Bölüm 4.8.8'de anlatıldığı gibi tayin edildi. Her iki metotla elde edilen sonuçlar ve bunlarla ilgili istatistiki veriler izelge 5.3'de verilmiştir.

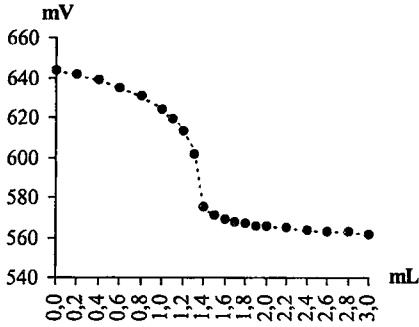
Elde edilen bu sonuçlara göre geliştirilen demir (III)-seçici elektrodun gerçek numunelerin analizinde kullanılabileceği anlaşılmaktadır.

Geliştirilen Ag_2S esaslı demir (III)-seçici elektrotla yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir:

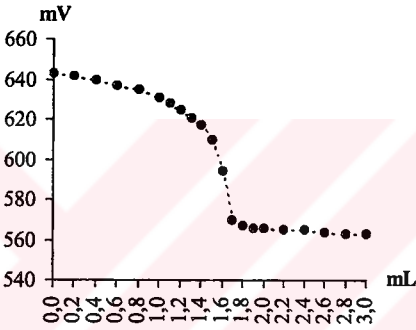
Bugüne kadar katı hal membran elektrotlar pek çok iyonun tayininde kullanılmıştır (Solsky 1988). Literatürde demir(III) iyonunun tayininde kullanılan katı hal membran elektrot bulunmaktadır (Fung v.d. 1977).Bu alışma göz önüne alınarak, demir (III) iyonuna duyarlı, Ag_2S esaslı yeni bir katı hal membran elektrot yapımı tasarlandı.

Geliştirilen bu elektrodun, demir (III) iyonuna karşı yüksek seçicilik gösterdiği tespit edildi. Optimum alışma pH'ı 2,3 olarak bulundu. Şekil 5.2'den de anlaşılacağı gibi, düşük pH değerlerinde, hidrojen iyonunun girişim etkisi gösterdiği, dolayısıyla elektrodun cevabını etkilediği görüldü. Yüksek pH değerlerinde ise demir(III) hidroksitin çöktüğü ve bu durumda elektrot eğiminin şiddetle azaldığı belirlendi.

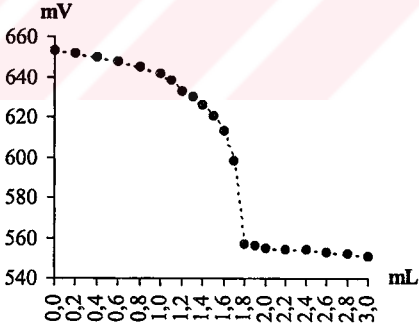
pH = 2,3'te, 10^{-5} – 10^{-2} M demir (III) konsantrasyonu aralığında,elektrodun eğimi 18,7 olarak tespit edildi. Bu değer, Nernst değerine oldukça yakındır.



(a)



(b)



(c)

Şekil 5.15. Demir (III) seçici elektrot kullanılarak numunede bulunan demirin analizine ait titrasyon eğrileri (a) 4 mL numune çözeltisi + 10 mL NaClO_4 + 6 mL saf su (b) 5 mL numune çözeltisi + 10 mL NaClO_4 + 5 mL saf su (c) 6 mL numune çözeltisi + 10 mL NaClO_4 + 4 mL saf su

Çizelge 5.3. Demir içeren numune için demir (III) seçici elektrotla ve Zimmermann-Reinhardt metoduyla elde edilen sonuçlar ve istatistikleri veriler

Numune % Fe μ	Hazırlanan Demir (III)-ISE kullanılarak EDTA ile yapılan analiz				Zimmermann-Reinhardt Metoduyla yapılan analiz			İki Metodun Karşılaştırılması	
	% \bar{x}_1	S	N	$\mu - \bar{x}_1 < \frac{ts}{\sqrt{N}}$	% \bar{x}_2	S	N		$\bar{x}_1 - \bar{x}_2 < (tsb) \sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 \cdot N_2}}$
% 33,86	33,32	0,46	3	0,54 < 1,14	33,41	0,38	3	0,45 < 0,94	0,09 < 0,48

Elektrodun cevap verme süresi, seyreltik çözeltilerde 15–20 saniye arasında, derişik çözeltilerde ise 5–10 saniye arasında olduğu gözlemlendi.

Elektrodun, çalışmalar tamamlandığında, performansında bir değişiklik görülmedi. Literatür verilerinde de belirtildiği gibi katı hal membran elektrotların ömrü 1 seneyi aşmaktadır. Bu durumda geliştirilen elektrodun uzun süre kullanılabilceğini göstermektedir.

Geliştirilen elektrodun, toplam dokuz katyona gösterdiği seçiciliği araştırıldı ve bu katyonlar için, karışık çözelti metoduna göre, seçicilik katsayıları hesaplandı. Elektrodun, bu katyonlardan Ag^+ , Cu^{2+} ve Mn^{2+} ,ye duyarlı olduğu görüldü. Membran maddesinin yapısında gümüş olduğundan dolayı, elektrodun Ag^+ iyonuna duyarlılık gösterdiği düşünöldü. Hazırlanan elektrodun bakır (II) iyonlarına duyarlı olması beklenen bir durumdur. Çünkü, literatür bilgilerine göre, bakır – seçici elektrodun demir iyonuna duyarlı olmasından dolayı, bu elektrotlarla demir tayini yapılmıştır (Fung v.d. 1977, Hulanicki v.d. 1987). Buna göre, membran yüzeyinde, demir ve bakır arasında bir yer değiştirme reaksiyonu meydana geldiği düşünöldü. Bu durumu, literatür bilgileri de desteklemektedir (Hulanicki 1987).

Hazırlanan demir (III) – seçici elektrot ile, EDTA kullanılarak yapılan potansiyometrik titrasyonlardan elde edilen sonuçlar, geliştirilen bu elektrodun kantitatif amaçla kullanılabilceğini gösterdi. Potansiyometrik titrasyonlardan elde edilen sonuçlar, $KMnO_4$ kullanılarak Zimmermann–Reinhardt metodu ile yapılan tayinlerden elde edilen verilerle karşılaştırıldığında, % 95 güven seviyesinde, aralarında önemli bir fark olmadığı tespit edildi.

Sonuç olarak geliştirilen demir (III) – seçici elektrodun, bu konuda literatürde bulunan boşluğu doldurmada bir katkı sağlayacağı ve dolayısıyla bilime yararlı olabileceği düşünölmektedir.

KAYNAKLAR

- Atkins, P. and Jones, L. 1997. Chemistry: Molecules, Matter and Change. W. H. Freeman and Company, 886, N.Y.
- Bakker, E., Bühlmann, P. and Pretsch, E. 1997. Carrier-Based Ion-Selective Electrodes and Bulk Optodes. 1. General Characteristics. Chem. Rev., 97; 3083-3132.
- Brauer, G. 1954. Handbuch Der Präparativen anorganischen Chemie. Ferdinand Enke Verlag, 1439, Stuttgart.
- Bühlmann, P., Pretsch, E. and Bakker, E. 1998. Carrier-Based Ion-Selective Electrodes and Bulk Optodes. Z. Ionophores for Potentiometric and Optical Sensors. Chem. Rev., 98; 1593-1687.
- Catrrall, R.W. and Chin-Poh, P. 1975. Coated Wire Ion Selective Electrode for the Determination of Iron(III). Anal. Chem., 47(1); 93-95.
- Catrrall, R.W., Freiser, H. 1971. Coated Wire Ion Selective Electrodes. Anal. Chem., 43(13); 1905-1906.
- Craggs, A., Moody, G.J. and Thomas, J.D.R. 1974. PVC Matrix Membrane Ion Selective Electrodes, 51(8); 541-544.
- Durst, R.A. 1969. Ion-Selective Electrodes. Nat. Bur. (U.S.), Speck. Publ. 314, 474, Washington D.C.
- Fung, Y.S., Fung, K.W. 1977. Determination of Iron(III) with a Copper(II) Selective Electrode, 49(3); 497-499.
- Gündüz, T. 1980. Kantitatif Analiz Laboratuvar Kitabı. Bilge Yayıncılık, 312, Ankara.

- Harris, D.C. 1984. Anal. Chem. W.H. Freeman and Company, 462, USA.
- Hassan, S.S.M. and Marzouk, S.A.M. 1984. A Movel Ferroin Membrane Sensor For Potentiometric Determination of Iron. Talanta, 41(6); 891-899.
- Heijne, G.J.M., Van Der Linden, W.E. and Boet, G. 1978. The Formation of Mixed Copper Sulfide-Silver Sulfide Membranes for Copper (II). Selective Electrodes Part IV. Selectivity Coefficients and Compleximetric Titrations. Analytica Chimica Acta, 98; 221-226.
- Hixon, D.C. 1988. A Guide to Ion-Selective Electrodes. Nature, 335(15); 279-280.
- Horvai, G. 1997. The Matched Potential Method, a Generic Approach to Characterize the Differential Selectivity of Chemical Sensors. Elsevier, 43; 94-98.
- Hulanicki, A., Trojanowicz, M. and Cichy, M. 1976. Talanta., 23; 47.
- Hulanicki, A., Krawczyński vel Krowczyk and lewenstam, A. 1984. Anal. Chim. Acta, 158; 343
- Hulanicki, A., and Krawczyński vel Krawczyk, T. 1987. Behaviour of a Chalcocite Copper Ion-Zselective Electrode in Solution of Iron(III) Ions. Talanta, 34(4); 407-410.
- James, H., Carmack, G. and Freiser, H. 1972. Coated Wire Ion Selective Electrodes. Anal. Chem., 44(4); 856-857.
- Mocca, C. and Cakrt, M. 1983. Determination of Selectivity Coefficients of Ion-Selective Electrodes By Means of Linearized Multiple Standard Addition Techniques. Analytica Chimica Acta, 154; 51-60.

Saleh, M.B. 2000. Iron(III) ionophores based on formylsalicylic acid derivatives as sensors for ion-selective electrodes. *Analyst*, 125; 179-183.

Scibona, G., Mantella, L. and Danesi, P.R. 1970. *Anal. Chem.* 42; 845.

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

Solsky, R.L. 1988. Ion-Selective Electrodes. *Anal. Chem.*, 60; 106R-113R.

Yamamuna, S.S., Sikes, J.H. 1966. Use of Citrate-EDTA Masking for Selective Determination of Iron with 1,10-Phenanthroline. *Anal. Chem.*, 38(6); 793-795.

ÖZGEÇMİŞ

16.07.1976'da Ankara'da doğdu. İlk öğrenimini Seka İlkokulu'nda, orta öğrenimini Özel Seymen Lisesi'nde ve lise öğrenimini de Kocaeli Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 1995 yılında girdiği Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nden 1999 yılında mezun oldu.

Nisan 2000 yılından itibaren Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalı'nda araştırma görevlisi olarak görevini sürdürmektedir.