

**FLOROAPATİT TEMELLİ YENİ BİR İYON SEÇİCİ ELEKTROTUN
GELİŞTİRİLMESİ**

Asuman ÜNAL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MART 2010
ANKARA**

Asuman ÜNAL tarafından hazırlanan FLOROAPATİT TEMELLİ YENİ BİR İYON SEÇİCİ ELEKTROTUN GELİŞTİRİLMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç.Dr. Olcay ŞENDİL
Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı

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

Prof.Dr. Güler SOMER
Analitik Kimya, Gazi Üniversitesi

Doç.Dr. Olcay ŞENDİL
Analitik Kimya, Gazi Üniversitesi

Doç.Dr. Güler EKMEKÇİ
Kimya Eğitim, Gazi Üniversitesi

09/03/2010

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Bilal TOKLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Asuman ÜNAL

**FLOROAPATİT TEMELLİ YENİ BİR İYON SEÇİCİ
ELEKTROT GELİŞTİRLMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Asuman ÜNAL

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Mart 2010**

ÖZET

Bu çalışmada kalsiyum floroapatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F})_2$) temelli yeni bir katı hal iyon seçici elektrot geliştirmek amaçlandı. $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F})_2$ (kalsiyum floroapatit), Ag_2S ve Cu_2S tuzları farklı oranlarda karıştırılarak elektrotlar hazırlandı. Bazı çalışmalarda CaFA yerine öğütülmüş insan dişi kullanıldı. Elektrotun birçok iyonla karşı seçiciliği potansiyometrik metotla araştırıldı.

Elektrotun florür ve klorür iyonları ile düşük ve yüksek pH lara duyarlı olduğu gözlemlendi. Ölçümler sabit iyonik şiddette (0,1 M NaNO_3 ortamı) ve oda sıcaklığında (22°C) yapıldı. En iyi performans % 20 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F})_2$ + % 5 Cu_2S + % 75 Ag_2S bileşimindeki elektrotlardan alındı. Bu bileşimdeki elektrotun seçiciliğinin, florür iyonu için pH 6 da 1×10^{-6} - 1×10^{-2} M F^- konsantrasyon aralığında $10 \pm 3,4$ mV/pF, klorür iyonu için $20 \pm 3,5$ mV/pCl eğime sahip olduğu tespit edildi. Bunun yanı sıra elektrotun pH 1-5 aralığında pH değişimlerine karşı $25 \pm 3,2$ mV/pH, pH:10-13 arasında ise $39 \pm 5,8$ mV/pH eğime sahip olduğu gözlemlendi. 1×10^{-3} M klorür iyonu varlığında K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , OH^- , F^- , I^- , PO_4^{3-} iyonlarını girişimleri araştırıldı ve seçicilik katsayıları hesaplandı.

Bu elektrot, standart ekleme yöntemi uygulanarak suni gözyaşı, çeşme suyu numunelerinde Cl^- miktarının tayin edilmesinde kullanıldı. Numunelerdeki klorür iyonu miktarı, suni gözyaşı $0,6 \pm 0,1 \text{ mgCl}^-/\text{L}$, çeşme suyunda $0,7 \pm 1,2 \text{ mgCl}^-/\text{L}$ olarak bulundu.

Bilim Kodu : 201.1.004

Anahtar Kelimeler : İyon seçici katı hal elektrot, Kalsiyum floroapatit, Klorür iyonu, Florür iyonu, pH

Sayfa Adedi : 105

Tez Yöneticisi : Doç.Dr. Olcay ŞENDİL

**DEVELOPING A NEW ION SELECTIVE ELECTRODE BASED
FLUROAPATİT
(M.Sc. Thesis)**

Asuman ÜNAL

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
March 2010**

ABSTRACT

In this study, developing of a new solid state ion selective electrode based calcium fluorapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F})_2$) purposed. The electrodes was made with mixed different mass ratio of $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F})_2$ (calcium fluorapatite), Ag_2S and Cu_2S salts. Some of electrodes was used the ground human teeth instead of $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F})_2$. Ion selectivity of electrode was researched with using a lot of ions by potentiometric method.

It was observed that electrode has sensitivity to fluoride ions, chloride ions and pH variation in high and low pH. The measurements were made at constant ionic strength (0,1 M NaNO_3 , medium) and at room temperature(22°C). It was achieved best performance from the electrode that composition is % 20 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F})_2$ + % 5 Cu_2S + % 75 Ag_2S . It was established that this electrode have selectivity with slope $10 \pm 3,4$ mV/pF for fluoride ions; $20 \pm 3,5$ mV/pCl for chloride ion at 1×10^{-6} - 1×10^{-2} M ion concentration range and pH 6. In addition to, It was protected that the electrode has a slope with $25 \pm 3,2$ mV/pH at the range of pH:1-5 and $39 \pm 5,8$ mV/pH at the range of pH 10-13 to changing of pH in the cell solution. It was researched the interferences effect of K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , OH^- , F^- , I^- , PO_4^{3-} and identified the selectivity coefficients in presence of 1×10^{-3} M Cl $^-$.

This electrode has been used for the determination of chloride concentration in samples of synthetic tear and top water by applying standard addition method. The concentration of chloride was determined $(0,6 \pm 0,1)$ mgCl/L in tear and $(0,7 \pm 1,2)$ mgCl/L in top water.

Science Code : 201.1.004

Key Words : Ion selective solid state electrode; Calcium fluorapatite, Chloride ion, Fluoride ion, pH

Page Numbers : 105

Adviser : Doç. Dr. Olcay ŞENDİL

TEŞEKKÜR

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

Her türlü maddi ve manevi desteklerini gördüğüm başta ailem olmak üzere Hülya MERCAN' a, Tuba SARIGÜL' e, Dr. Ülkü ÜNAL' a, Funda TEKALP' e ve tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ayrıca her zaman yanımda olan Tuğba TAŞAL' a, Merve YÜCEL' e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL BİLGİLER	8
2.1. Apatit	8
2.2. Potansiyometri	9
2.2.1. Potansiyometrik tayin ilkesi	10
2.3. Referans Elektrot	13
2.3.1. Kalomel elektrot	14
2.3.2. Gümüş/Gümüş klorür elektrot	15
2.3.3. Civa-Civa(I) sülfat elektrot	16
2.3.4. Talyum amalgam/Talyum klorür elektrodu	17
2.3.5. Referans elektrotların kullanılmasında dikkat edilecek hususlar	17
2.4. İyon-Seçici Elektrotlar	18
2.5. İyon Seçici Elektrotların Potansiyelleri	19
2.5.1. Membran potansiyelinin teorisi	20
2.6. İyon Seçici Elektrot Çeşitleri	23
2.6.1. Homojen katı hal membran elektrotlar	23
2.6.2. Heterojen katı hal membran elektrotlar	25
2.6.3. Sıvı membran elektrotlar	27

Sayfa

2.6.4. Gaz duyarlı membran elektrotlar	28
2.7. İyon Seçici Elektrotların Kullanımı	29
2.7.1. Organik bileşiklerdeki element tayininde kullanılması	29
2.7.2. Organik fonksiyonel grupların tayininde kullanılması	29
2.7.3. Biyokimyasal maddelerin tayininde kullanılması	29
2.7.4. Doğal ürünlerin tayininde kullanılması	30
2.7.5. Farmakolojik örneklerin analizinde kullanılması	31
2.8. İyon Seçici Elektrotların Seçicilik Katsayılarının Tayini	31
2.8.1. Farklı çözelti metodu	32
2.8.2. Karışık çözelti metodu	32
2.9. Cevap Verme Süresi	35
2.10. Kararlılık ve Elektrot Ömrü	36
2.11. Tayin Sınırı	38
2.12. İyon Seçici Elektrotlarla Yapılan Ölçüm Teknikleri	39
2.12.1. Kalibrasyon metodu	39
2.12.2. Standart ekleme metotları	40
2.12.3. Potansiyometrik titrasyon	41
2.13. İyon Seçici Elektrotların Avantaj ve Dezavantajları	43
2.14. İyon Seçici Elektrotların Uygulamaları	43
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	44
3.1. Kullanılan Reaktif ve Çözeltiler	44
3.1.1 Kullanılan çözeltiler ve hazırlanması	44

Sayfa

3.1.2. Katı kristal elektrot peletlerin yapımında kullanılan tuzların hazırlanması	46
3.1.3. Katı kristal elektrot peletlerin yapımında kullanılan dişlerin hazırlanması	49
3.2. Kullanılan Cihazlar	49
3.3. Kullanılan Elektrotlar	49
3.3.1. Referans elektrotlar	49
3.3.2. Çalışma elektrotları (ISE)	50
3.4. Kullanılan Hücreler	51
3.5. Çalışma Şartları	51
3.6. Metot	51
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	53
4.1. Kalsiyum Floroapatit Temelli Katı Elektrotların Florür İyonuna Duyarlılığı	54
4.1.1. Yapısında insan dişinin kullanıldığı elektrotlar	54
4.1.2. Çöktürülerek elde edilen kalsiyum floroapatitin (CaFA) kullanıldığı katı elektrotlar	62
4.1.3 MgF ₂ ve CaFA temelli katı elektrotlar	70
4.2. Kalsiyum Floroapatit Temelli Katı Elektrotların pH' ya Duyarlılığı	72
4.2.1. Farklı pH larda çözeltilerin hazırlanması	72
4.2.2. CaFA temelli elektrotun farklı pH lardaki potansiyeli	73
4.2.3. Elektrotların bekletilme şartlarının belirlenmesi	78
4.3. Kalsiyum Floroapatit Temelli Katı Elektrotun Klorür İyonuna Duyarlılığı	79

Sayfa

4.3.1. Elektrotun klorüre duyarlılığında en uygun çözelti pH sınır tespiti	81
4.3.2. Elektrot bileşiminin klorür duyarlılığına etkisi	83
4.4. Kalsiyum Floroapatit Temelli Katı Elektrotların Cevap Verme Süresi	85
4.5. Girişimler	88
4.6. Elektrot Ömrü	93
4.7. Gerçek Numunelerde Klorür Tayini	93
KAYNAKLAR	98
EKLER	103
EK-1 Çok değerlikli anyon ve katyonların seçicilik katsayısı hesap tablosu	104
ÖZGEÇMİŞ	105

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Bileşimin ve sıcaklığın fonksiyonu olarak referans elektrotların, standart hidrojen elektrotuna (SHE) karşı elektrot potansiyelleri	18
Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri	44
Çizelge 4.1. % 10 Diş^* + % 90 Ag_2S bileşimindeki elektrotun, pH 3, 6 ve 10 da farklı F^- derişimlerine karşı ölçülen potansiyelleri	57
Çizelge 4.2. % 10 Diş^* + % 90 Ag_2S bileşimindeki elektrotun bekletilme şartlarına bağlı olarak farklı F^- derişimlerine karşı ölçülen potansiyelleri (pH 6)	57
Çizelge 4.3. % 20 Diş^* + % 80 Ag_2S bileşimindeki elektrotun pH 3, 6 ve 10 da farklı F^- derişimlerine karşı ölçülen potansiyelleri	58
Çizelge 4.4. % 20 Diş^* + % 80 Ag_2S bileşimindeki elektrotun bekletilme şartlarına bağlı olarak farklı F^- derişimlerine karşı ölçülen potansiyelleri (pH 6)	58
Çizelge 4.5. % 30 Diş^* + % 70 Ag_2S bileşimindeki elektrotun pH 3 ve 6 da farklı F^- derişimlerine karşı ölçülen potansiyelleri	59
Çizelge 4.6. % 30 Diş^* + % 70 Ag_2S bileşimindeki elektrotun bekletilme şartlarına bağlı olarak farklı F^- derişimlerine karşı ölçülen potansiyelleri (pH 6)	59
Çizelge 4.7. % 40 Diş^* + % 60 Ag_2S bileşimindeki elektrotun pH 3, 6 ve 10 da farklı F^- derişimlerine karşı ölçülen potansiyelleri	60
Çizelge 4.8. Farklı oranlarda $\text{CaFA} + \text{Ag}_2\text{S} + \%5 \text{ Cu}_2\text{S}$ içeren elektrotların, pH 6 da, farklı F^- derişimlerine karşı ölçülen potansiyelleri	64
Çizelge 4.9. %10 $\text{CaFA} + \%85 \text{ Ag}_2\text{S} + \%5 \text{ Cu}_2\text{S}$ bileşimindeki elektrotun pH 6 ve 10 da, farklı F^- derişimlerine karşı ölçülen potansiyelleri	65
Çizelge 4.10. %20 $\text{CaFA} + \%75 \text{ Ag}_2\text{S} + \%5 \text{ Cu}_2\text{S}$ bileşimindeki çalışma elektrotunun pH 3, 6, 7 ve 9 da farklı F^- derişimlerine karşı ölçülen potansiyelleri	66
Çizelge 4.11. %25 $\text{CaFA} + \%70 \text{ Ag}_2\text{S} + \%5 \text{ Cu}_2\text{S}$ bileşimindeki elektrotun pH 6 da farklı F^- derişimlerine karşı ölçülen potansiyelleri	67

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.12. %30 CaFA + %65 Ag ₂ S + %5 Cu ₂ S bileşimindeki elektrotun pH 3, 6 ve 10 da farklı F ⁻ derişimlerine karşı ölçülen potansiyelleri ..	68
Çizelge 4.13. % 20 MgF ₂ + % 75 Ag ₂ S + % 5 Cu ₂ S bileşimindeki elektrotun pH 6 de farklı F ⁻ derişimlerine karşı ölçülen potansiyelleri	71
Çizelge 4.14. Farklı oranlarda MgF ₂ + Ca ₅ (PO ₄) ₃ F + Ag ₂ S + % 5 Cu ₂ S içeren elektrotların pH 6 da florür derişimine karşı ölçülen potansiyelleri	72
Çizelge 4.15. %20 CaFA + %75 Ag ₂ S + %5 Cu ₂ S bileşimindeki elektrotun aynı 0,1 M NaNO ₃ çözeltisindeki pH değışimine karşı ölçülen potansiyel değerleri	74
Çizelge 4.16. %20 CaFA + %5 Cu ₂ S + %75 Ag ₂ S bileşimindeki elektrotların ortam pH 'sı ile elektrot potansiyellerinin değışimleri	75
Çizelge 4.17. % 20 CaFA + % 5 Cu ₂ S + % 75 Ag ₂ S bileşimindeki elektrotun düşük ve yüksek pH lardaki potansiyel değışimleri	76
Çizelge 4.18. %20 CaFA + %5 Cu ₂ S + %75 Ag ₂ S bileşimindeki elektrotların havada ve suda bekletildikten sonra ortam pH'sı ile potansiyellerinin değışimleri	78
Çizelge 4.19. % 20 CaFA + % 75 Ag ₂ S + % 5 Cu ₂ S bileşimindeki elektrotun pH 6 da değışen klorür derişimi ile potansiyelindeki değışim	80
Çizelge 4.20. % 20 CaFA + % 75 Ag ₂ S + % 5 Cu ₂ S bileşimindeki elektrotun farklı pH larda değışen klorür derişimi ile potansiyelindeki değışim	81
Çizelge 4.21. % 20 CaFA + % 5 Cu ₂ S + % 75 Ag ₂ S bileşimindeki elektrotun 1x10 ⁻³ M Cl ⁻ varlığında farklı pH larda ölçülen potansiyelleri	83
Çizelge 4.22. Farklı bileşim oranlarına sahip CaFA + Cu ₂ S + Ag ₂ S elektrotların pH 6 de Cl ⁻ derişimine bağlı potansiyelleri	84
Çizelge 4.23. % 20 CaFA + % 5 Cu ₂ S + % 75 Ag ₂ S elektrotun farklı derişimlerde F ⁻ çözeltisinde zamana bağlı potansiyel ölçümleri	86
Çizelge 4.24. % 20 CaFA + % 5 Cu ₂ S + % 75 Ag ₂ S elektrotun farklı derişimlerde Cl ⁻ çözeltisinde zamana bağlı potansiyel ölçümleri	87

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.25. 1×10^{-3} M Cl^- ve farklı derişimlerde bazı katyonları içeren çözeltilerin % 20 CaFA + % 5 Cu_2S + % 75 Ag_2S bileşimindeki çalışma elektrotu ile pH 6 da ölçülen potansiyelleri ...	89
Çizelge 4.26. 1×10^{-3} M Cl^- ve farklı derişimlerde bazı anyonları içeren çözeltilerin % 20 CaFA + %5 Cu_2S + %75 Ag_2S bileşimindeki çalışma elektrotu ile pH 6 da ölçülen potansiyel değerleri	90
Çizelge 4.27. Bazı iyonlara karşı klorür iyon seçici elektrotun seçicilik katsayıları	93
Çizelge 4.28. Bazı doğal numunelerde klorür tayininde % 20 CaFA + % 75 Ag_2S + % 5 Cu_2S elektrotu ile elde edilen potansiyel ölçümleri	95
Çizelge 4.29. % 20 CaFA + % 75 Ag_2S + % 5 Cu_2S çalışma elektrotu ile gerçek numunelerde yapılan klorür analiz sonuçları	95

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Hidroksi apatit	9
Şekil 2.2. Membran- çözelti ara yüzeyindeki iyon değişimi (cam membran)	12
Şekil 2.3. Kalomel Elektrotlar	15
Şekil 2.4. Gümüş/Gümüş Klorür elektrot	16
Şekil 2.5. Katı-Hal F^- iyon seçici kristalin membran elektrot	27
Şekil 2.6. Sıvı-membran iyon seçici bir elektrotun şematik gösterimi	28
Şekil 2.7. Gaz duyarlı bir elektrot	28
Şekil 2.8. E-logaA grafiği	33
Şekil 2.9. IUPAC' a göre cevap zamanı	35
Şekil 2.10. Potasyum iyonunu seçici elektrot için tipik kalibrasyon grafiği	38
Şekil 2.11. A iyonunun kalibrasyon grafiği	40
Şekil 2.12. Standart ekleme metodu ile iyon tayini	41
Şekil 2.13. Potansiyometrik titrasyon eğrisi ile bunun birinci ve ikinci türev Eğrileri	42
Şekil 3.1. Elektrokimyasal hücrenin şematik gösterimi	51
Şekil 4.1. Spex öğütücü cihazı	55
Şekil 4.2. Farklı oranlarda $Diş + Ag_2S$ içeren elektrotların pH 3 de pF-potansiyel eğrileri	61
Şekil 4.3. Farklı oranlarda $Diş + Ag_2S$ içeren elektrotların pH 6 da pF-Potansiyel(mV) eğrileri	61
Şekil 4.4. Farklı oranlarda $Diş + Ag_2S$ içeren elektrotların pH 10 da pF-Potansiyel(mV) eğrileri	62
Şekil 4.5. Öğütülmüş diş ile hazırlanan farklı oranlarda, $Diş + Ag_2S$ içeren elektrotların pH 6 da pF-Potansiyel(mV) eğrileri	62

Şekil	Sayfa
Şekil 4.6. Farklı oranlarda CaFA + Ag ₂ S + %5 Cu ₂ S içeren elektrotların pH 6 da pF-Potansiyel(mV) eğrileri	64
Şekil 4.7. %20 CaFA + %75 Ag ₂ S + %5 Cu ₂ S bileşiminde üretilen 4 ayrı elektrotun pH 6 da pF-Potansiyel(mV) eğrileri	67
Şekil 4.8. Farklı bileşim oranlarında CaFA + Ag ₂ S + %5 Cu ₂ S içeren elektrotların pH 6 da pF-Potansiyel(mV) eğrileri	69
Şekil 4.9. %20 CaFA + %75 Ag ₂ S + %5 Cu ₂ S bileşimindeki elektrotun farklı pH larda elde edilen pF-Potansiyel(mV) eğrileri	70
Şekil 4.10. %20 CaFA + %75 Ag ₂ S + %5 Cu ₂ S elektrotun aynı 0,1 M NaNO ₃ çözeltisine asit-baz ilaveleri ile elde edilen pH-potansiyel (mV) eğrisi	74
Şekil 4.11. %20 CaFA + %75 Ag ₂ S + %5 Cu ₂ S elektrotun farklı pH da 0,1 M NaNO ₃ çözeltilerinden elde edilen pH-potansiyel eğrisi	76
Şekil 4.12. pH 1-4 aralığında CaFA elektrotun pH-potansiyel eğrisi	77
Şekil 4.13. pH 10-13 aralığında CaFA elektrotun pH-potansiyel eğrisi	77
Şekil 4.14. %20 CaFA + %75 Ag ₂ S + %5 Cu ₂ S bileşimindeki elektrotun havada ve suda bekletildikten sonraki pH-potansiyel eğrileri	79
Şekil 4.15. %20 CaFA + %75 Ag ₂ S + %5 Cu ₂ S bileşimindeki 3 elektrotun pH 6 de pCl- potansiyel eğrisi	80
Şekil 4.16. Farklı pH ortamında % 20 CaFA + % 75 Ag ₂ S + % 5 Cu ₂ S bileşimindeki elektrotun pCl-potansiyel eğrisi	82
Şekil 4.17. %20 CaFA + %5 Cu ₂ S + %75 Ag ₂ S bileşimindeki elektrotun ortamda 1x10 ⁻³ M Cl ⁻ iyonları varken ve yokken pH-potansiyel eğrisi	83
Şekil 4.18. Farklı bileşim oranlarındaki CaFA + Cu ₂ S + Ag ₂ S elektrotların pCl-potansiyel eğrileri	85
Şekil 4.19. %20 CaFA + %5 Cu ₂ S + %75 Ag ₂ S elektrotun florürün farklı derişimlerine bağlı potansiyel-zaman eğrisi	87
Şekil 4.20. %20 CaFA + %5 Cu ₂ S + %75 Ag ₂ S elektrotun klorürün farklı derişimlerine bağlı potansiyel-zaman eğrisi	88

Şekil	Sayfa
Şekil 4.21. Bazı katyonları içeren 1×10^{-3} M Cl^- çözeltilerinin potansiyel eğrileri ile iyon içermeyen farklı derişimlerdeki Cl^- çözeltilerinin potansiyel eğrisi (%20 CaFA + % 5 Cu_2S + % 75 Ag_2S elektrot, pH 6)	90
Şekil 4.22. Bazı anyonları içeren 1×10^{-3} M Cl^- çözeltileri ile iyon içermeyen farklı derişimlerdeki Cl^- çözeltilerinin potansiyel-derişim eğrileri (%20 CaFA + % 5 Cu_2S + % 75 Ag_2S elektrot, pH 6)	91
Şekil 4.23. Bazı tek yüklü katyonlar varlığında Cl^- elektrotunun seçiciliği	91
Şekil 4.24. Bazı çift yüklü katyonlar varlığında Cl^- elektrotunun seçiciliği	92
Şekil 4.25. Bazı üç yüklü katyonlar varlığında Cl^- elektrotunun seçiciliği	92
Şekil 4.26. Bazı tek yüklü anyonlar varlığında Cl^- elektrotunun seçiciliği	93

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
F	Faraday sabiti (96496 kulon)
°C	Derece santigrat
$k_{A,B}^{pot}$	B iyonu varlığında A iyonuna seçicilik
μ	Kimyasal potansiyel
$\bar{\mu}$	Elektrokimyasal potansiyel
ppm	Milyonda kısım
Kısaltmalar	Açıklama
ΔQ	İç potansiyel farkı (Ara yüzeylerdeki potansiyel farkı)
ISE	İyon seçici elektrot
PVC	Polivinilklorür
DCE	Doygun kalomel elektrot
SHE	Standart hidrojen elektrot
THF	Tetrahidrofuran
AES	Atomik emisyon spektrofotometresi
CaFA	Kalsiyum floroapatit
HA	Hidroksiapatit

1.GİRİŞ

İyon seçici elektrotlar(ISE), birçok iyonun varlığında bazı iyonlara seçici olarak cevap veren membran elektrotlardır. İyon seçici elektrotların kullanımı basittir. Kimyasal analizlerde, iyon seçici elektrotların kullanımı diğer analiz metotlarına göre birçok avantaj sağlar. Analiz sisteminin kurulum maliyeti düşüktür. ISE' in kullanıldığı düzenekte, ISE'nin (çalışma elektrotu) yanısıra milivolt okuyan bir iyonmetre ve referans elektrot vardır [1].

Biyolojik, endüstriyel, bilimsel veya birçok farklı alanda yapılması gereken kimyasal analizlerde, bir türün matriks ortamında doğru ve kesin tayini çok önemlidir. Analitik kimyada, numunelerdeki mevcut eser türlerin, duyarlı tayinleri için geliştirilen çoğu pahalı ve karmaşık metotlara karşı, daha pratik ve ucuz olan iyon seçici elektrotlarla tayin önemli bir alternatif oluşturur. Bundan dolayı iyon seçici elektrotların gelişimi elektroanalitik kimyanın en önemli araştırma alanlarından birisidir. Günümüzde, farklı tekniklerle ve materyallerle üretilen iyon seçici elektrotların katı-sıvı-membran veya tamamıyla katı-hal ISE gibi birçok türü vardır.

İyon seçici elektrotlarla ilgili yapılan araştırmaların önemli bir bölümü, birçok iyon yanında sadece bir iyon seçicilik gösteren elektrotlar üzerinedir. Bu elektrotlar önemli ölçüde girişimlere neden olmaksızın, pek çok sayıda anyon ve katyonun kantitatif tayininin, hızlı ve ekonomik olarak yapılmasına imkan sağlar. Bu avantajları nedeniyle iyon seçici elektrotlar aynı zamanda büyük bir ticari pazar oluşturmaktadır. Üretimleri çok zor olmamakla beraber ülkemizde yapılmamaktadır. Bugün duyarlı analiz için kullanılan her türlü cihaz ve materyal ne yazık ki yurt dışından temin edilmektedir. Elektrotlarla yapılan analizler bu analiz sistemleri içerisinde en ekonomik, basit ve dayanıklı sistemlerdir.

İyon-seçici elektrotların geliştirilmesi ve çeşitli alanlara uygulanması 1960 lı yıllarda başlamış olup günümüzde de hızla devam etmektedir. Dünyadaki pek çok

araştırma enstitüsü yeni iyon-seçici elektrotlarla teorik, deneysel ve analitik uygulanabilirliği olan çalışmalar yapmaktadır [2].

İlk iyon-seçici elektrot olarak hidrojen iyonuna duyarlı cam membran elektrot geliştirilmiştir. Bu elektrot, modern pH cam elektrodun temelini oluşturmuştur. Daha sonraları camın bileşimi değiştirilerek Na^+ , K^+ ve Li^+ gibi iyonlara duyarlı cam membran elektrotlar da geliştirilmiştir. Elektrotlar ile ilgili çalışmalar, dizayn edilebilmeleri daha kolay olan iyon-seçici polimer membran elektrotların ortaya çıkmasıyla çeşitlilik kazanmıştır. Daha sonraki yıllarda değişik kompozisyonlarda mineral membranlar geliştirilerek diğer katyonlara duyarlı elektrotlar hazırlanmıştır. Fakat bu membranların fazla seçici olmaması ve yavaş göstermeleri, çok sayıda anyon ve katyona yüksek duyarlılık gösteren sıvı-membran elektrotların geliştirilmesine neden olmuştur [3-4].

Camın dışında materyallerin kullanıldığı iyon seçici elektrotlar ilk kez Kolthoff ve Sanders tarafından geliştirilmiş ve gümüş halojenlerden hazırlanan katı (pelet) elektrotlarla halojen tayinleri yapılmıştır [5]. Katı hal elektrotların geliştirilmesi birçok avantaj sağlamıştır. Bu elektrotlarla 0-100 °C arasında çalışılabilir. Bunun yanı sıra daha tekrarlanabilir ve kararlı elektrot potansiyellerine sahiptirler.

Örneğin, bugün ticari olarak üretilen florüre duyarlı tek elektrot, LaF_3 temelli bir elektrottur. Bu elektrot, ilk 1966 da Frant ve Ross tarafından tanımlanmış [6]. İlk ticari model olan Orion Model 94-06 elektrotta iç referans elektrot, LaF membran yüzey ile ıslak temastadır ve iç referans çözelti klorür ve florür içerir. Ömrünün kısa olması gibi bazı sebeplerle bu elektrotun geliştirilmesine yıllarca devam edilmiş. Daha sonra Fjeldly and Nagy (1980) tarafından geliştirilen katı hal florür elektrot da AgF ve az miktarda LaF_3 den olan karışımdır. LaF_3 membran yüzeye yüksek sıcaklıkta eritilerek yayılmış ve Ag içerikli bir boya ile elektrotun bağlantı tamamlanmıştır [7]. Bununla birlikte, aynı şekilde çalışan Bixler ve Solomon da (1984) çalışmalarında bağlantıyı koaksiyel bir kablo ile sağlamışlar [8]. Josipa

Komljenoviir ve arkadaşları (1986) ise paslanmaz çelik disk ve LaF_3 membran arasına AgS ün kullanıldığı bir katı hal florür elektrot çalışmışlar [9].

Bunların yanı sıra literatürde birçok araştırmacı tarafından geliştirilen bazı iyonlara karşı duyarlı katı hal elektrotlarla ilgili çalışmalar mevcuttur. Bunlardan bazıları aşağıda verilmiştir;

J. Pick ve arkadaşları (1972), silikon rubber kullanarak bakır sülfür temelli Bakır(II) seçici yeni bir elektrot geliştirmişler. Bakır(II) iyonlarının bu elektrot ile 10^{-1} - 10^{-12} M derişim aralığında tayin edilebildiğini, çeşitli anyonların hiçbir girişim etkilerinin olmadığını ve bu elektrodun pH 2-6 aralığında direkt ölçümlerde kullanılabileceğini bildirmişler [10].

Do Thi Lan ve arkadaşları 1987 de yayınlanan çalışmalarında, klorür seçici katı hal iyon seçici elektrot hazırladıklarını bildirmişler. Çalışmanın özetinde katı hal elektrotun membranını hazırlamak için çeşitli metotlar araştırıldığını, elektrotlardan bazılarının uygulanabilirliği ve seçiciliği denendiğini, elektrokimyasal özellikleri tatmin edici olan membranların, AgCl, Ag_2S ve polisitirenin uygun oranlarda karışımlarından hazırlandığını söylemişler [11].

G. Ekmekçi ve arkadaşları 1999 da yayınlanan çalışmalarında Ag_2S ve Cu_2S tuzları kullanılarak selenit iyonuna duyarlı bir yeni iyon seçici elektrot geliştirmişler. Hücre çözeltisinde selenit konsantrasyonunun 10 katlık değişimlerine karşı 1×10^{-5} - 1×10^{-2} M aralığında elde edilen potansiyelin doğrusal olup, eğimin 28 mV olduğunu bildirmişler [12].

S.H. Wang ve arkadaşları ince film metalizasyon işlemlerinde kullanılan bir kalsiyum iyon seçici katı hal elektrot geliştirmişler. 2003 de yayınlanan çalışmalarında, silikon rubber ve photoresist materyalin kombine edilerek hazırlandığı elektrotlardan silikonun kullanıldığı elektrotun cevap verme süresinin 20 saniye değerinin ise 3 dakikadan daha az olduğunu belirtmişler. Elektrotun

kalsiyumun her 10 kat derişim değişimine karşı 30 mV luk bir eğime sahip olduğu ve Na^+ , K^+ ve Mg^{2+} varlığında seçiciliğinin $-2,9$ ile $-3,8$ aralığında olduğunu bildirmişler [13].

Yine G. Ekmekçi ve arkadaşları, yaptıkları bir çalışmada hidroksit iyon derişimine duyarlı yeni bir katı hal iyon seçici elektrot geliştirmişler (2004). %10 Cu_2S ve %90 Ag_2Se bileşimindeki bu elektrot için pH 8-13 çalışma aralığında, ortamda OH^- iyonu derişiminin 10^{-6} dan 10^{-1} M a kadar değişmesi ile elde edilen potansiyel değişimlerini yaklaşık 58 mV olarak bulmuşlar. Ayrıca bu elektrot ile çalışmalarda K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} katyonları ve Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} anyonlarının girişimlerinin olmadığı, elektrotun cevap süresinin 30s ve ömrünün yaklaşık 2 yıl olduğunu bildirmişler [14].

Lu J.Q. ve arkadaşları 2004 de yayınlanan çalışmalarında, PVC, 25,27-dihidroksit-26,28-bis[5-(4-metil-6-hidroksitpurimidin)tiyamiloks]saliks[4]aren, dioktilftalat ve sodyum tetrafenil borat bileşimindeki çözelti tetrahidrofuranda çözöldü. Daha sonra bir cam karbon elektrodun yüzeyini doğrudan kaplayarak yeni bir katı hal gümüş iyon seçici elektrot hazırlanmışlar. Bu elektrotun 5×10^{-8} - 1×10^{-1} mol dm^{-3} aralığında duyarlı olduğu ve tayin sınırının 1×10^{-8} mol dm^{-3} olduğunu söylemişler [15].

A.Kumar ve S.K.Mittal (2004), geliştirdikleri Ca^{2+} iyon seçici elektrot için iyonofor olarak DB18C6 kullanarak yeni bir PVC temelli membran oluşturmuşlar. Çalışmalarında % 7 iyonofor, % 85 PVC ve % 8 plastikleştirici (dibutilftalat) içeren elektrotun 10^{-5} - 10^{-1} M derişim aralığında doğrusal yanıt verdiği, eğimin 28.0 ± 0.5 mV olduğu ve bu elektrotun pH 3-11 aralığında kullanılabildiği bildirilmiş [16].

M.N. Abbas ve E. Zahran (2005), kadmiyuma duyarlı iki yeni elektrot hazırladıkları çalışmalarında PVC, cetylpyridinium–tetraiodocadmte (I) veya cetylpyridinium–tetrabromocadmte (II), dioctyl phthalate ve sodium tetraphenyl borate içeren tetrahidrofuran çözeltisi ile direkt grafit çubuğun yüzeyi kaplamışlar. İki elektrot için 10 katlık konsantrasyon değişimine karşılık geniş bir pH aralığında (pH: 3-7) -29,8

ve 25,1 mV luk eğim elde etmişler ve çalışmanın uygulamalarını bazı çeliklerde ve kirli sularda yapmışlar [17].

2005 de Michalska ve arkadaşları tek kullanımlık tamamen plastik ve yüksek seçicilikte Cu(II) ye duyarlı bir elektrot geliştirmişler. Elektrotun yapımında poly(4-styrenesulfonate) iyonları ve poly(3,4-ethylenedioxythiophene) karışımı, PEDOT-PSS, kullanılmış ve 0,1- 1×10^{-4} M aralığında elektrotun cevabının Nernstian'a uyduğunu bildirmişler [18].

Ş. Kalaycı ve arkadaşları bir çalışmalarında iyodüre ve civa(II)'ye duyarlı iyon değiştiricili katı membran elektrot hazırlamışlar (2005). Çalışmalarında, %20 TDMAI-%60 PVC-%20 DBF (dibütilftalat) bileşiminde hazırlanan elektrodun, iyodür için 10^{-6} - 10^{-1} M aralığında yaklaşık 54 mV, Hg^{2+} için 10^{-5} - 10^{-1} M aralığında yaklaşık 30-32 mV eğimle duyarlılığı olduğu bulunmuş. Hazırlanan bu elektrot ile sofra tuzunda %95 güvenle $51,1 \pm 1,2$ mg/kg iyodür, linyit kömüründe ise %95 güvenle $4,80 \pm 0,03$ ppm olarak Hg^{2+} tayin etmişler [19].

2006 da Oliveira ve arkadaşları yeni bir nötral taşıyıcı olarak sentezledikleri dithiomacrocycle (4-phenyl-11-decanoyl- 1,7-dithia-11-azacyclotetradecane-4-sulfide) kullanarak Cu(II)'ye duyarlı yeni bir mikroeletrot geliştirmişler. Elektrodun $1 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{-6}$ M arasında $29,5 \pm 1$ mV luk iyi bir eğime sahip olduğu ve tayin sınırının $5,62 \times 10^{-7}$ M olduğunu bildirmişlerdir [20].

2008 de yayınlanan çalışmalarında E. Düzgün ve arkadaşları Fe(III)'e duyarlı $AgFeS_2$ -FeS bazlı modifiye katı membran elektrot geliştirmişler. $18,7 \pm 0,8$ mV/p[Fe] eğime sahip olan elektrotun hazırlanmasının kolay ve ucuz olduğunu bildirmişlerdir [21].

M. Taştekin ve E. Cantay, Hg(II) iyonları için yeni bir katı hal iyon seçici bir elektrot geliştirmişlerdir(2008). Çalışmada metalik cıva(II) ile metalik gümüş tozları karıştırılarak elde edilen küçük tanecikli amalgam, Na_2CO_3 , K_2CO_3 ve elementel

sülfür ile karıştırılmış, bu karışım azot atmosferinde bir cam kap içinde 6 saat boyunca güçlü bir alevde tutulmuş ve sonuçta karışım preslenerek 10 mm çapında ve 0.2 mm kalınlığında peletler elde edilmiş. Hazırlanan elektrodun Hg(II) iyonlarına karşı 29,5 mV luk bir eğime sahip olduğu, tayin sınırının 1×10^{-1} - 1×10^{-6} aralığında, cevap verme süresinin 15-30 s ve ömrünün 18 ay olduğu ve girişimi incelen 10 katyondan yalnızca Ag^+ iyonunun girişim etkisi olduğu bildirmişler [22].

2009 da Lisak G. ve arkadaşları geliştirdikleri poliakrilat bazlı Pb(II)'ye duyarlı elektrotun mikromolar aralıklarda nötral iyonofor içeren geleneksel poli(vinilklorür) bazlı membranlar ve kurşun sülfür, gümüş sulfur karışım içeren katı hal membranlarla kıyaslanabilir bir analitik performans gösterdiğini bildirmişler [23].

Yine M. Taştekin ve arkadaşları, Pb(II) iyonlarına duyarlı yeni bir katı hal membran iyon seçici elektrot geliştirmişler (2009). İki farklı sülfür hazırlama tekniği ile iki ayrı metot kullanılarak elektrodun membranı yapılmış ve bu elektrotların çalışmaları arasında kayda değer herhangi bir farklılık olmadığını ve elektrotların, 1×10^{-1} den 1×10^{-5} M a kadar değişen Pb(II) iyonlarının derişim aralığında 28,3 mV/pPb eğime sahip olduğunu bildirmişler. Bu elektrotun birçok katyona karşı seçiciliğinin iyi olduğunu yalnızca Ag^+ ve Hg^{2+} iyonlarının girişim etkilerinin olduğunu tespit etmişler. Elektrot ölçümlerinin pH 3,5-6,0 çalışma aralığında pH dan bağımsız olduğu bulmuşlar [24].

G. Somer ve arkadaşları 2010 da yayınlanan bir çalışmalarında % 70 Ag_2S , % 10 Cu_2S ve % 20 CaF_2 bileşiminde F^- iyonuna duyarlı yeni bir katı kristal membran iyon seçici elektrot geliştirmişler. Bu elektrodun florüre 1×10^{-6} - 1×10^{-1} M aralığında duyarlı olduğu, 1×10^{-5} - 1×10^{-1} aralığında yaklaşık 26 ± 2 mV potansiyel değişimleri gösterdiği ve 1-8 aralığındaki pH değişimlerinden elektrodun potansiyelinin etkilenmediği bildirmişler [25].

Bu çalışmada ise çözünürlüğü çok küçük olan ve iyon değiştiren kristal bir yapıya sahip, diş minesinin de yapısını oluşturan kalsiyum fluoroapatit (CaFA) temelli yeni bir iyon seçici katı elektrot geliştirmek amaçlandı. Bu elektrotun florür iyonlarına duyarlı olabileceği düşünüldü. Florürün yanı sıra klorür iyonlarına ve pH'ya duyarlılık çalışmaları yapıldı. Bu amaçla;

1. Kalsiyum fluoroapatit ticari olarak üretilmediğinden ilk başlarda elektrotun yapımında öğütülmüş insan dişi kullanıldı. Bunun için sağlam diş numuneleri çeşitli mekanik işlemler ile pelet yapmaya uygun tanecik boyutuna getirildi.
2. Kalsiyum fluoroapatit bileşiği laboratuarda sentezlendi.
3. Öğütülen dişler ve Kalsiyum Fluoroapatit kullanılarak, Ag_2S ve Cu_2S tuzları ile yaklaşık ağırlığı 0.15 g olan belli bileşimlerde elektrotlar hazırlandı.
4. Hazırlanan elektrotların çeşitli iyonlara duyarlı olup olmadığına bakıldı.
5. Çalışma elektrotunun florür ve klorür iyonları ile pH'ya duyarlılık çalışmalarında en iyi şartlar araştırıldı.
6. Girişimler araştırıldı ve seçicilik katsayıları belirlendi.
7. Optimum şartları sağlanan elektrot ile standart ekleme yöntemi kullanarak suni gözyaşında ve çeşme suyunda Cl^- iyonunun miktar tayini yapıldı.

2.KURAMSAL TEMELLER

2.1. Apatit

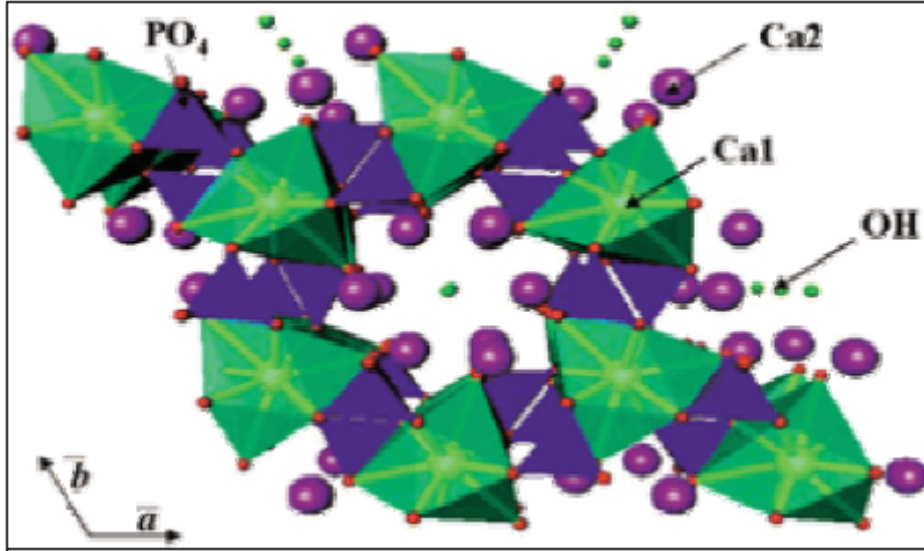
Apatit, fosfat minerallerinin bir grubudur ve kristal yapısında OH^- , F^- , Cl^- ve Br^- iyonları bulunur. Bu iyonlardan hangisinin konsantrasyonu daha yüksekse apatit, hidroksi apatit, floroapatit, kloroapatit veya bromoapatit olarak o iyonun adıyla tanımlanır. Apatit kristalinin tek bir hücresinin genel formülü $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH},\text{F},\text{Cl},\text{Br})_2$ şeklinde yazılır.

Floroapatit, apatit gurubun doğal oluşmuş bir mineralidir ve yüksek fiziksel kimyasal kararlılığa sahip olduğu bilinir. Radyoaktif atıklar için kullanılan bu seramiğin şaşırtıcı kimyasal ve fiziksel özellikleri oldukça ilgi çekmektedir. Yüksek termal kararlılığa sahip Floroapatitin erime noktası 1650°C dir. Hegzagonal tek hücreli kristal yapıda olan FA için kafes parametreleri $a = 9.3642(3) \text{ \AA}$ and $c = 6.8811(2) \text{ \AA}$ olarak verilmiştir. 1,2,3 yükseltgenme basamağına sahip birçok element ve kimyasal gurup için iyi bir taşıyıcıdır. Örneğin kalsiyum iyonları kolaylıkla Mg ve Sr gibi iyonlarla kolaylıkla yer değiştirir. Floroapatit ile birleştirilmiş Mg yapısı aynı termal kararlılığı gösterir [26-30].

Apatit yapıdaki OH^- yerine F^- geçtiğinde oluşan floroapatit yapının asitlere direnci daha büyüktür. Floroapatit yapı $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ veya $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ şeklinde gösterilir. Mükemmel bir kimyasal kararlılığı olduğu bildirilen FA'nın çözünürlük çarpımı $8,6 \times 10^{-61}$, hidroksiapatitin çözünürlük çarpımı ise $6,8 \times 10^{-37}$ olarak verilmiştir [31].

Apatit, biyolojik mikro-sistemlerin ürettiği ve kullandığı birkaç mineralden birisidir. İnsan bedeninde diş minesin yapısını oluşturan en sert bileşendir. Dişteki inorganik yapıyı oluşturan hidroksi-floroapatit kristallerinin %90'ını kalsiyum fosfat ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) oluştururken bunun yanı sıra yapıda CO_3^{2-} , F^- , Mg^{2+} gibi iyonlar da vardır. Tüm hidroksil apatit kristalleri gibi mine kristalleri de dinamik yapıdadır ve sürekli bir iyon değişimi söz konusudur. Örneğin Ca^{2+} ile Sr^{2+} ; OH^- ile F^- ; PO_4^{3-} ile

CO_3^{2-} iyonları yer değiştirerek apatitin yapısına katılır. Sodyum ve magnezyum gibi iyonlar da kristallerin çevresinde toplanır [32].



Şekil 2.1.Hidroksi apatit [34]

Çok farklı kullanım alanlarından dolayı, apatitlerin özellikle hidroksiapatitlerin önemi gün geçtikçe artmaktadır. Hidroksiapatitler özellikle biyoloji için çok büyük önem taşımaktadır. Çünkü hayvanların diş ve kemik dokusunun büyük kısmını oluşturmaktadır. Hatta bu amaçla kemik erimesi hastalığında (Osteoporesis), tedavi edici ilaç olarak kullanılmaktadır. Ayrıca apatit malzemeler floresans özelliği de göstermektedir. Örneğin, içerisine Sb^{3+} ve Mn^{2+} katılan floroapatitler floresans lambalarda kullanılmaktadır. HA'ler kullanım açısından toz, granül veya partikül blok şeklinde bulunurlar. Toz şeklinde olanlar genelde laboratuar araştırmaları için kullanılırlar [33].

2.2. Potansiyometri

Akımın çok az geçtiği veya hiç geçmediği sistemlerde, çalışma elektrotun referans elektrota karşı gösterdiği, derişim değişimine bağlı olarak değişen potansiyelin ölçüldüğü tayin yöntemidir.

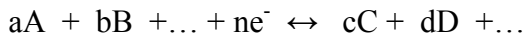
Potansiyel ölçümüne dayalı analitik metotlar “*potansiyometrik metotlar*” olarak adlandırılır. Daha önceleri potansiyometriden, sadece titrimetrik analizlerde dönüm noktası belirlenmesi amacıyla yararlanılırken; son zamanlarda bu yöntemle, bir iyon veya moleküle karşı seçicilik gösteren bir elektrotun potansiyelinin ölçülmesiyle bu türün aktifliği dolayısıyla derişimi tayin edilebilir.

Potansiyel ölçümlerinde genellikle iki tür cihaz kullanılır. Bunlar potansiyometre ve pH metredir. Potansiyometre düşük dirençli devre ölçümleri için kullanılırken, pH metre yüksek dirençli cam elektrotların kullanımı için dizayn edilmiştir. Cam elektrotla pH ölçümleri, potansiyel ölçümünü de içine alır [35].

2.2.1. Potansiyometrik tayin ilkesi

Modern bir iyon-seçici elektrotta, iyon-seçici membran iç standart ve test çözeltisindeki iyonları birbirinden ayırır. Elektronlar, basit iyonlar veya test edilen iyonun yüklü ya da nötral kompleksleri, membranın iç kısımlarına doğru iç standart çözeltinin kompozisyonuyla orantılı olarak taşınırlar. Böylece oluşan elektrostatik motor kuvveti (EMK), standart referans elektrot yarı hücresiyle membran elektrot yarı hücresi birleştirilerek ölçülür.

Derişim ile elektrot potansiyeli arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir.



tersinir yarı reaksiyonu ele alındığında, bir elektrotun potansiyel farkı (E), Nernst Eşitliğiyle verilmiştir.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(C^c D^d \dots)}{(A^a B^b \dots)}$$

E = Çalışma elektrot potansiyeli

E⁰ = Standart elektrot potansiyeli

R = Gaz sabiti, 8.314 J.mol⁻¹.K⁻¹

T = Sıcaklık, kelvin (0°C için 273.15 K)

F = Faraday sabiti = 96486 J.volt⁻¹

[A], [B], [C] ve [D] = elektrotta hissedilen iyon aktiviteleri

a, b, c ve d = yarı reaksiyonda yer alan her bir türün mol sayısı

n = Alınır-verilen elektron sayısı veya membrandaki aktif iyon yüküdür.

ln = doğal logaritma, 2.303 log

25°C için bu sabitlerin sayısal değerleri yerine konduğunda,

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

eşitliği elde edilir. Köşeli parantezlerdeki harfler aktiviteleri gösterir. Fakat pekçok hesaplamalarda aktiviteler yerine molar konsantrasyonları kullanmak daha pratiktir. Bu nedenle, A çözünen bir tür ise, [A] mol/L olarak A'nın konsantrasyonudur. A bir gaz ise, yukarıdaki eşitlikte yer alan [A], A'nın atmosfer cinsinden kısmi basıncı olan P_A ile yer değiştirir. A saf bir sıvı, saf bir katı veya çözücü ise, A için bir terim eşitlikte yer almaz çünkü konsantrasyonu sabittir.

Buna göre 25°C' de E-log(a) ilişkisinin teorik değişimi n yüklü iyonlar için 59.2/n mV'dur. Bu değişim genel olarak katyonlar için pozitif anyonlar için negatiftir. Dolayısıyla tek yüklü, iki yüklü ve üç yüklü iyonlar için bu değer sırasıyla 59.2, 29.6 ve 19.8 mV'dur [35].

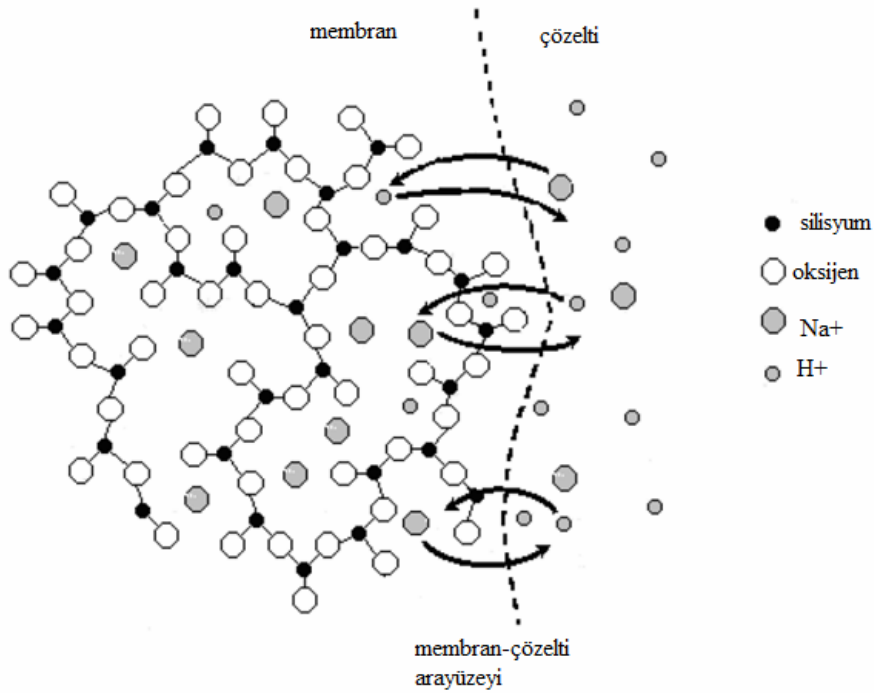
Bir iyon-seçici elektrot hücresindeki potansiyel değişimi şematik olarak aşağıdaki gibi gösterilebilir.

İç referans elektrot / İç referans çözelti // İyon-seçici membran elektrot // Test çözelti / Dış referans elektrot

veya;

İç referans elektrot(bakır tel) / Katı-Hal kontak // İyon-seçici membran elektrot // Test çözelti / Dış referans elektrot

Örnek olarak Şekil 2.2’de cam membran için membran-çözelti ara yüzeyinde iyon değişiminin nasıl sağlandığı görülmektedir. Protonlar cam membranın silikat yapısındaki hareketli hidrojen ve sodyum iyonlarıyla yer değiştirir. Böylece membranın iç ve dış yüzeyindeki H^+ derişimi değişimiyle bir potansiyel farkı oluşur. Dolayısıyla oluşan bu potansiyel fark ölçülerek Nernst Eşitliğinden H^+ derişimi (pH) hesaplanabilir.



Şekil 2.2. Membran-çözelti ara yüzeyindeki iyon değişimi(cam membran) [35].

Potansiyometrik yöntemlerde gerekli olan sistemin bileşenleri şunlardır:

- Referans elektrot
- Çalışma elektrot(ISE)
- Potansiyel ölçme cihazı

Referans elektrot, elektrot potansiyeli tam olarak bilinen ve analit çözeltisinin bileşiminden bağımsız olan bir yarı hücredir. Potansiyometrik ölçümlerde referans elektrotlar anot olarak kullanılırlar.

Analit çözeltisine daldırılan çalışma elektrotu (ISE) elektrotta, mevcut iyon veya iyonların derişimine bağı olan bir potansiyel değışimi meydana gelir. Bu potansiyel değışimi ölçülerek iyonların derişimleri tayin edilebilir [36].

2.3. Referans Elektrot

Birçok elektroanalitik uygulamada, elektrotlardan birinin yarı hücre potansiyelinin sabit, çalışılan çözeltinin bileşiminden bağımsız olması ve değerinin bilinmesi gerekir. Bu tanıma uyan elektrot, referans elektrot olarak isimlendirilir. Referans elektroda bağı olarak çalışan elektrotlara da indikatör elektrot veya çalışma elektrotu denir.

İdeal bir referans elektrot:

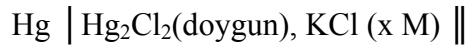
1. Tersinir ve Nernst eşıtlığine uyar.
2. Zamanla değışmeyen bir potansiyeli vardır.
3. Küçük bir akıma maruz kaldıktan sonra orijinal potansiyeline döner.

Bu ideal özellikleri tam anlamıyla sağlayan referans elektrot olmamakla birlikte, bazı elektrotların özellikleri sürpriz bir şekilde istenen değerlere yakındır. En yaygın

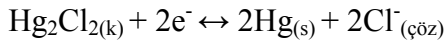
kullanılan referans elektrotlar, kalomel elektrot ve gümüş/gümüş klorür elektrotlardır [37].

2.3.1. Kalomel elektrot

Kalomel referans elektrotlar, doymuş civa (I) klorür (kalomel) ile temasta olan civadan oluşur ve ayrıca bilinen derişimde KCl içerir. Kalomel yarı-hücreleri aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Burada x çözeltisindeki KCl' nin molar derişimini ifade eder. Bu yarı-hücrenin elektrot potansiyeli şu şekildedir:

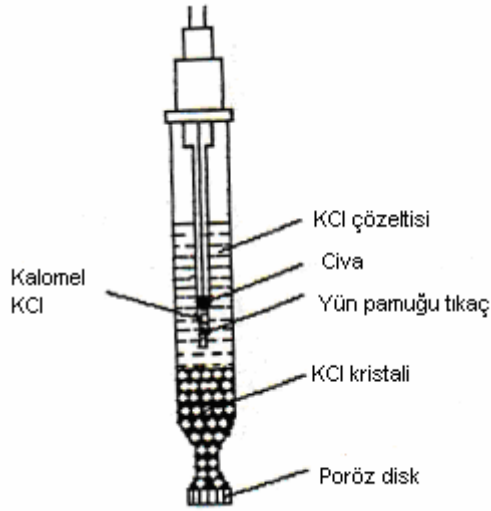


$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log[\text{Cl}^-]^2$$

Reaksiyonu ile belirlenir ve x ile gösterilen klorür derişimine bağlıdır. Bu nedenle, elektrotu tanımlarken bu x büyüklüğü belirtilmelidir.

Yukarıdaki tepkimeye göre elektrotta oluşan klorür, ortamda bulunan Hg(I) iyonu ile tepkimeye gire ve klorür derişiminin sabit kalmasını sağlar. Bunun sonucu olarak da Nernst eşitliğine göre potansiyelinin sabit kalması sağlanmış olur.

KCl ile doymuş kalomel elektroda, “*doymuş kalomel elektrot*” denir. Doymuş KCl çözeltisi kullanılmasının avantajı bir miktar sıvı buharlaşsa dahi klorür derişiminin değişmemesidir. Doymuş kalomel elektrotun 25°C'daki potansiyeli 0.2444 V' dur. Böyle bir elektrot Şekil 2.3' de görülmektedir [37].

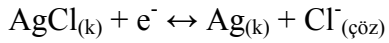


Şekil 2.3. Kalomel Elektrotlar

2.3.2. Gümüş/Gümüş klorür elektrot

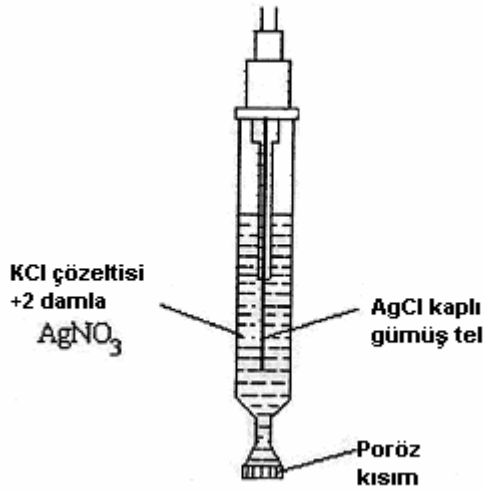
Gümüş/Gümüş Klorür elektrot, genellikle bir gümüş veya platin tel yüzeyine gümüş klorür kaplanmasıyla hazırlanır. Elektrotun hücre ile ilişkisini gözenekli cam sağlamaktadır. Tipik gümüş/gümüş klorür elektrot Şekil 2.4.'de görülmektedir.

Elektrotun reaksiyonu şu şekildedir:



$$E = E^\circ_{\frac{\text{Ag}}{\text{AgCl}}} - 0.059 \log[\text{Cl}^-]$$

Elektrot potansiyeli görüldüğü gibi klorür derişimine bağlıdır. Elektrotta indirgenme veya yükseltgenme tepkimeleri sonucu oluşabilecek potansiyel değişimine karşı, ortamda bulunan potasyum klorür tampon görevi yapar.



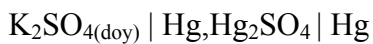
Şekil 2.4. Gümüş/Gümüş Klorür elektrot

Basit, ucuz, kararlı, toksik etkisinin olmaması, üretiminin kolaylığı ve 275°C 'lik sıcaklıkları bile kapsayan geniş bir sıcaklık aralığında kullanılabilmesinden dolayı en yaygın kullanılan referans elektrottur. Ayrıca çok küçük ebatlarda yapılabilmesi de toksik civa içeren kalomel elektroda karşı en önemli üstünlüklerinden biridir [37].

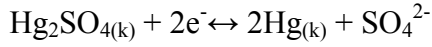
2.3.3. Civa-civa(I) sülfat elektrodu

$\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ elektrodu, Cl^- iyonunun olması istenmediği durumlarda oldukça fazla kullanılır. Civa(I) sülfat kolaylıkla hidroliz olur ve sarı renkte bazik bir tuz oluşur. Ancak normal sıcaklıkta bu reaksiyonunu elektrot potansiyeline olan etkisi açık değildir. Bu elektrotla ilgili bilgiler Ives ve Smith (1961) tarafından derlenmiştir.

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



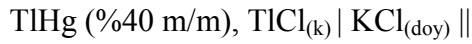
ve elektrot reaksiyonu;



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

2.3.4. Talyum amalgam/talyum klorür elektrotu

Bu elektrot aşağıdaki yarı hücre ile gösterilebilir:



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

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

2.3.5. Referans elektrotların kullanılmasında dikkat edilecek noktalar

Referans elektrotları kullanılırken, elektrot çözeltisinin kirlenmesini ve iç çözeltiden gelen gümüş veya cıva(I) iyonları ile analit çözeltisinin reaksiyonundan dolayı bağlantının tıkanmasını önlemek için, iç sıvının seviyesi numune çözeltisini seviyesinin üstünde olmalıdır. Bağlantı tıkanması, muhtemelen potansiyometrik ölçümlerde hatalı hücre davranışının en temel nedenidir.

Sıvı seviyesinin analit çözeltisinin üstünde olması nedeniyle, numunenin bir miktar kirlenmesi kaçınılmazdır. Birçok durumda kirlenme dikkate alınmayacak ölçüde azdır. Ancak klorür, potasyum, gümüş ve cıva gibi iyonların tayininde bu tip hatalardan kaçınmak için önlemler alınmalıdır. Bu amaçla, genellikle analitle referans elektrot arasına ikinci bir tuz köprüsü konulur, bu köprü potasyum nitrat ve sodyum sülfat gibi girişimine neden olmayan bir elektrolit içermelidir. Bu tasarıma dayalı çift temaslı (double junction) elektrotlar birçok cihaz imalatçısı tarafından piyasaya sunulmuştur [33]. Çizelge 2.1’ de bileşimin ve sıcaklığın fonksiyonu olarak referans elektrotların, standart hidrojen elektroduna (SHE) karşı elektrot potansiyelleri verilmiştir.

Çizelge 2.1. Bileşimin ve sıcaklığın fonksiyonu olarak referans elektrotların, standart hidrojen elektroduna (SHE) karşı elektrot potansiyelleri

Sıcaklık °C	0.1 M Kalomel	3.5 M Kalomel	Doygun Kalomel	3.5 M Ag/AgCl	Doygun Ag/AgCl
12	0,3362	---	0,2528	---	
15	0,3362	0,254	0,2511	0,212	0,209
20	0,3359	0,252	0,2479	0,208	0,204
25	0,3356	0,250	0,2444	0,205	0,199
30	0,3351	0,248	0,2411	0,201	0,194
35	0,3344	0,246	0,2376	0,197	0,189

2.4. İyon-Seçici Elektrot

Birçok iyon yanında sadece tek bir iyonla cevap sergileyen elektrotlara “*iyon seçici elektrotlar (ISE)*” denir. İyon seçici elektrotlar, serbest iyonun aktifliğine duyarlıdır. İyonik şiddet sabit tutulursa derişim aktiflikle doğru orantılı olduğundan ISE ile derişimler ölçülmüş olur. Hiçbir elektrot sadece tek bir iyonla cevap vermez, fakat bir iyonla karşı bilinen bir seçicilik gösterir [38].

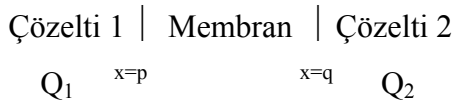
2.5. İyon-Seçici Elektrotların Potansiyeli

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

Membran aktifliğinin tayin edilecek iyon için geçirgen olması, diğer iyonlar için ise geçirgen olmaması gerekmektedir. Bu durumda, membranın iki tarafındaki aktiflik farkından dolayı bir elektriksel tabaka oluşur ve potansiyel farkının doğmasına sebep olur. Bu fark membran potansiyeli olarak adlandırılır.

$$\Delta Q_M = Q_2 - Q_1$$

dir ve aşağıdaki gibi gösterilir.



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

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

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

$$\mu_i^0(1) + RT \ln a_{i(1)} + z_i F Q_{(1)} = \mu_i^0(2) + RT \ln a_{i(2)} + z_i F Q_{(2)} \quad (2.2)$$

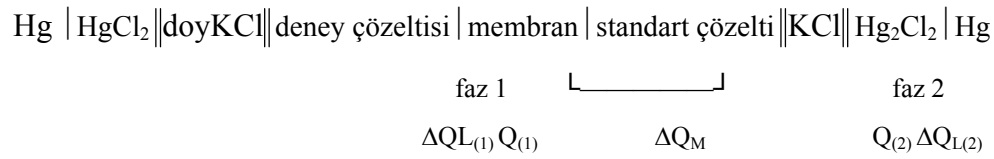
yüzeylerdeki potansiyel farkı;

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

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

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

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



2.5.1. Membran potansiyelinin teorisi

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

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

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

Burada U_i , i türünün mobilitesidir ve

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

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

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

Burada t_i , i türünün taşıma sayısıdır. Bu eşitliğin integrali alındığında taşıma sayıları ve derişimler x 'in fonksiyonu olmalıdır. Henderson(1907, 1908), yüzeyler arasındaki türlerin aktifliklerinin derişimlerine eşit $a_i = c_i$ olduğunu kabul ederek eşitliği çözmüştür. x eksenı boyunca derişim gradienti doğrusaldır, d kalınlığında sıvı temas potansiyeli için, $[d=x(d)-x(0)]$,

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

Henderson denklemi çok sık olarak sıvı temas potansiyellerinin yaklaşık ölçümü için kullanılır. Burada hata birkaç mV mertebesindedir. Eş. 2.6'nın daha genel bir çözümü Planck tarafından verilmektedir (Planck, M. 1890). Bununla birlikte bu denklemler daha az sıklıkla kullanılır. Çünkü sıvı temas potansiyellerinin değerleri tam olarak bulunamaz. İki durumda da sıvı temas potansiyelleri basitçe hesaplanabilir. İlkinde eğer c_1 ve c_2 derişimlerindeki bir elektrolitin iki çözeltisini bir sıvı teması ayırıyorsa, sıvı temas potansiyeli yüzeyler arasında dağılmış derişimden bağımsızdır ve sıvı temas potansiyeli aşağıdaki eşitlikle bulunur [39].

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

Burada $+$ ve $-$ alt indisleri sırasıyla katyon ve anyonu gösterir. İkincisinde, eşit derişimlerde anyon ve katyon içeren, 1 ve 2 elektrolitleri bir sıvı temasla çözeltileri ayırıyorsa Henderson eşitliği aşağıdaki gibi basitleştirilir (Lewis ve Sargent, 1909);

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

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

Şüphesiz pratik ölçümlerdeki şartlarda çok nadiren, sıvı temas potansiyelleri doğru olarak ölçülebilir. En iyisi ölçüm süresince şartları sabit tutmak veya değişimi en az düzeyde tutmak gerekir. Bunun için test edilecek çözeltiye yüksek konsantrasyonda elektrolit ilave edilmelidir.

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

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

ve sonuç olarak

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

ΔQ_D Donnan potansiyeli olarak ifade edilir [40]. Membrandaki gözenek büyüklüğünün etkisi ile veya gözenek duvarlarının karşı yükle yüklenmesi ile çeşitli iyonların geçişleri engellenecektir. Bu tip membranlara örnek olarak iyon değıştiriciler verilebilir. Yarı geçirgen membranlar için teori Sollner [41] tarafından

gerçekleştirildi. ΔQ_M için sonuç eşitlik, Donnan ve Henderson (Planck) terimlerinin kombinasyonu olarak verilir. İyon seçici membran elektrotların potansiyelleri için eşitlikler bu kavramlar temel alınarak türetilir.

2.6. İyon Seçici Elektrot Çeşitleri

İyon seçici elektrotlar,

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

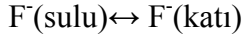
olarak sınıflandırılabilirler.

2.6.1. Homojen katı hal membran elektrotlar

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

Tek kristalli membran elektrotlar

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



Bu elektrotta dolgu çözeltisi 0,1 M NaF içermektedir. Bu nedenle kristalin üst yüzeyinde adsorplanan F^- miktarı sabittir. Elektrodun alt yüzeyine adsorplanan F^- miktarı ise elektrodun daldırıldığı deney çözeltisine bağlı olarak değişir. Bunun yanında F^- iyonları La^{3+} iyonlarından daha küçük ve hareketli olduğu için yük aktarımı kristalde bulunan F^- tarafından gerçekleştirilir [42].

Polikristal ya da karışık kristalli membran elektrotlar

Gümüş halojenürlerin preslenmesi ile hazırlanan membranlardan oluşan elektrotlar sayesinde klorür, bromür ve iyodür iyonlarının seçimli tayinleri yapılabilmektedir. Ag tuzları, düşük çözünürlüğe sahip olan Ag_2S ile karıştırıldığı zaman düşük iletkenlik, düşük mekanik dayanım ve yüksek fotoelektrik potansiyel oluşması gibi dezavantajların minimuma indiği bulunmuştur. Ag_2S ya da $Ag_2S + AgX$ tuzları karışımından oluşan polikristalin membranlar S^{2-} ve Ag^+ iyonlarının tayini için geliştirilmiştir.

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

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

Katı hal membran elektrotlar genellikle iki şekilde dizayn edilirler.

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

İç referans çözelti ve iç referans elektrotlu ISE'lar

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

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

Katı iç temaslı elektrotlar

Bu tip katı membranların yapımı bazı nedenlerden dolayı zordur. Mesela; üretimi, elektriksel ve katı membranın sıvı yalıtımı zordur. Bunun yanında, ölçüm sırasında yüksek sıcaklık değişimlerine karşı kararlı sonuçlar vermesi önemli bir avantajıdır. Ayrıca elektrot, dış ve iç yüzeyindeki basınç farklılıklarından da fazla etkilenmez.

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

Bağlantıyı sağlamak için daha çok gümüş tel kullanılır. Elektroaktif maddelerin bileşimindeki çeşitlilik ve ölçümlerin yorumunun karmaşıklığı, temasın çeşidine göre potansiyel kararlılığına etkisi bilinmemektedir [43].

2.6.2. Heterojen katı hal membran elektrotlar

Bu tip elektrotlar, iyonoforun inert bir matriks içine dağıtılmasıyla elde edilirler. İyonofor olarak toz haline getirilmiş metal tuzları, iyon değiştiriciler ve nötral taşıyıcılar kullanılır. Matriks olarak da silikon kauçuğu, PVC, karbon ya da grafit

veya parafin kullanılabilir. Heterojen katı hal membran elektrotlar kullanılan matrikse göre sınıflandırılırlar. Bunlar;

Silikon kauçuklu membranlar

Kurutulup toz haline getirilmiş iyonoforun silikon kauçuğu monomeri içerisinde dağıtılması ve karışımın polimerleştirilmesi ile hazırlanırlar. Bu polimerleşmenin gerçekleşmesi düşük sıcaklık ve uygun bir çarpaz bağlanma reaktifinin kullanılmasına bağlıdır.

Poli(vinilklorür) matriksli membranlar

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

Bu şekilde hazırlanan membranların sert olmaması ve yüzeyde çatlamanın olmaması için, uygun oranlarda DBF(dibütilftalat), NPOE(nitrofeniloktilen) gibi yumuşatıcılar kullanılır [44].

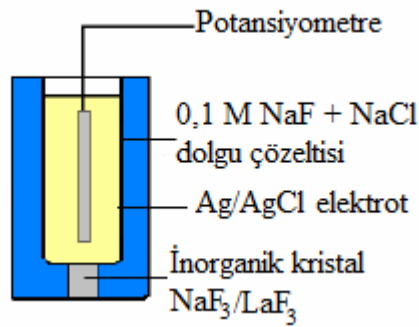
Membran yapımında kullanılacak olan iyon değiştiricili veya nötral taşıyıcılar aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır:

- 1- Kullanılan aktif materyal tayin edilecek iyonla kuvvetli kompleks oluşturmali.
- 2- Ortamda bulunabilecek diğer iyonlarla kuvvetli kompleks oluşturmamalı.

- 3- Suda çözünmemeli, organik çözücünde iyi çözünmeli.
- 4- Toksik olmamalı ve daldırıldığında hücredeki çözelti ile reaksiyon vermemelidir.

Karbon veya grafit matriksli membranlar

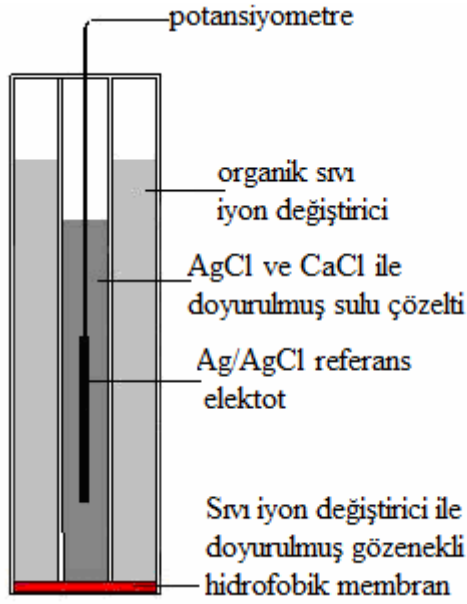
Elektrot gövdesine takılmış pasta veya çubuk formunda bulunan grafit veya karbona iyon değiştirici sıvının emdirilmesiyle elde edilirler. Şekil 2.5’de katı-hal F^- iyonu seçici kristalin membran elektrot sekli görülmektedir.



Şekil 2.5. Katı-Hal F^- iyon seçici kristalin membran elektrot

2.6.3. Sıvı membran elektrotlar

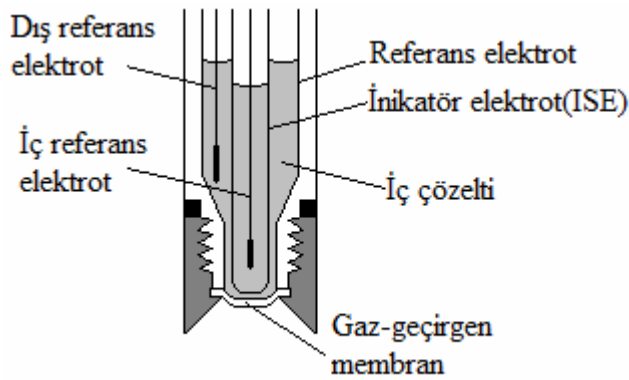
Bu elektrotlar iyon değiştirici veya nötral taşıyıcı bileşiğin suda karışmayan bir organik çözücünde çözülmesiyle hazırlanırlar. Bu çözelti, gözenek çapı yaklaşık 100 nanometre(milimikron) olan bir filtreye emdirilir. Bu filtre elektrot gövdesine tutturulur. İlk sıvı membranlar inört katı destek porözunda tutulan karışmayan sıvı iyon değiştiriciden hazırlanmıştır. Şekil 2.6’da görüldüğü gibi plastik disk iki sulu çözelti arasında bulunan organik tabakanın tutulmasını sağlar.



Şekil 2.6. Sıvı-membran iyon seçici bir elektrodun şematik gösterimi

2.6.4. Gaz duyarlı membran problemler

Bu tür problemler, bir referans elektrot içeren tüp, bir spesifik-iyon seçici elektrot ve bir elektrolit çözeltisinden oluşurlar. Bu elektrotlar cevap verme süreleri uzun olmasına rağmen diğer iyon seçici elektrotlar içerisinde en seçici olanlarıdır. Gaz duyarlı problemler daha çok suda ve başka çözücülerde çözünmüş gazların belirlenmelerinde yaygın olarak kullanılırlar [45]. Şekil 2.7’ de gaz duyarlı bir elektrot görülmektedir.



Şekil 2.7. Gaz duyarlı bir elektrot

2.7. İyon Seçici Elektrotların Kullanımı

Günümüzde, çok sayıda anyon ve katyona duyarlı ve bilimin pek çok alanında uygulama alanı bulmuş iyon-seçici elektrotlar mevcuttur. Bu bölümde, iyon-seçici elektrotların bazı kullanım alanlarından bahsedilmektedir [46].

2.7.1. Organik bileşiklerdeki element tayinlerinde kullanılması

Organik bileşikteki çeşitli elementlerin tayini için ISE'ların kullanılması oldukça basit ve hızlı bir yöntemdir. Organik bileşiğin yapısına uygun olarak yapılan parçalama işleminden sonra, spesifik ISE'lar kullanılarak karbon, azot, kükürt, fosfor, arsenik, florür, klorür, bromür, iyodür ve organik bileşiklerdeki metalleri tayin etmek mümkündür.

2.7.2. Organik fonksiyonel grupların tayininde kullanılması

Organik bileşiklerdeki fonksiyonel grupların bazıları iyoniktir ve bazıları da kantitatif olarak iyonik türe dönüştürülebilirler. Aşağıda bazı fonksiyonel grupların uygun elektrotlarla tayinlerine ait örnekler verilmiştir.

- a) Ag_2S katı hal elektrodu kullanılarak tiyoüre ve bazı tiyollerin tayini, PVC membran elektrotlar kullanarak da sülfonat, karboksilat ve kuaterner amonyum gruplarının tayini gerçekleştirilebilmektedir.
- b) Titrant iyonuna duyarlı bir ISE kullanarak, fonksiyonel grubun uygun bir titrantla doğrudan potansiyometrik titrasyonu ile tayinler yapılmaktadır. Sitrik asit, tiyoasetamit ve nitrilotriasetik asitin bakır (II) tuzları ile titrasyonu bu tayinlere örneklerdir.
- c) Fonksiyonel grupların tayin edilmesinin bir diğer yolu da, fonksiyonel grubun uygun bir inorganik reaktifle reaksiyona sokulduktan sonra, doğrudan

potansiyometrik ölçümle veya potansiyometrik titrasyonla, tüketilen ya da harcanmadan ortamda kalan reaktifin miktarının ISE'la tayin edilmesidir.

- d) Fonksiyonel grup kimyasal olarak parçalanır ve parçalanmanın sonunda fonksiyonel grup ISE kullanarak doğrudan potansiyometrik ölçümle veya potansiyometrik titrasyonla ölçümü yapılabilecek gaz veya iyonik bir türe dönüştürülür.
- e) Uygun bir enzim yardımıyla gerçekleştirilen enzimatik parçalanmanın sonunda stokiyometrik oranda oluşan ürün, ISE kullanılarak tayin edilir. Enzimatik parçalanmayla α -aminoasitlerin üreye, kreatinin amonyağa, alkollerin hidrojen peroksitle, siyanojenik glukazların hidrosiyanik asit ve glukozla dönüştürülerek tayini örnek verilebilir.

2.7.3. Biyokimyasal maddelerin tayininde kullanılması

ISE'ların biyokimyasal uygulamalarına en çok enzimlerin tayinlerinde rastlanmaktadır. Bugün doğrudan tayini yapılabilen çok az enzim olmasına rağmen, enzimatik reaksiyonlar sonunda açığa çıkan ürünün uygun bir ISE ile tayini yapılarak enzimlerin dolaylı olarak tayini yapılabilmektedir. Örneğin, insan serumunda adenozin deaminaz enziminin aktivitesinin ölçülmesiyle sarılık, siroz gibi hastalıklar da dahil pek çok hastalığın tanısı yapılabilmektedir.

2.7.4. Doğal ürünlerin tayininde kullanılması

ISE'lar, karbonhidratlar, proteinler, α -aminoasitler gibi doğal bileşiklerin tayininde de kullanılmaktadırlar.

2.7.5. Farmakolojik örneklerin analizinde kullanılması

Farmakolojik bileşiklerin pek çoğu ya asidik ya da bazik özellik gösterdikleri veya metal kompleksleri oluşturabildikleri için, farmakolojik analizlerde ISE'lerin önemi bir hayli fazladır. Farmakolojik örnekler, pek çok bileşenden hazırlanmış karışımlardır. Uygun bir iyon veya molekül seçici elektrot kullanarak vitaminlerin (B_1 ve B_6), ilaç aktif maddelerin, antiseptik ve antiinsektif bileşiklerin, yapay tatlandırıcıların tayini yapılabilmektedir.

2.8. İyon Seçici Elektrotların Seçicilik Katsayılarının Tayini

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

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

n_A = A iyonunun yükü (asıl iyon)

n_B = B iyonunun yükü (girişim yapan iyonu)

E^0 = Elektrodun standart potansiyeli

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

E_1 = A ve B bir aradayken ölçülen hücre potansiyeli

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

Seçicilik katsayısının tayininde en çok kullanılan iki metot aşağıda verilmektedir. Bunlar;

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

2.8.1. Farklı çözelti metodu

Bu metotta yalnızca A iyonu ve yalnızca B iyonu içeren aynı aktiflikteki iki ayrı çözelti hazırlanır ve bu çözeltilerin her birinin potansiyelleri ölçülür (E_A , E_B). Bu iki iyonun aktiflikleri ve yükleri birbirine eşit olduğunda, k_{AB} aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır [47].

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

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

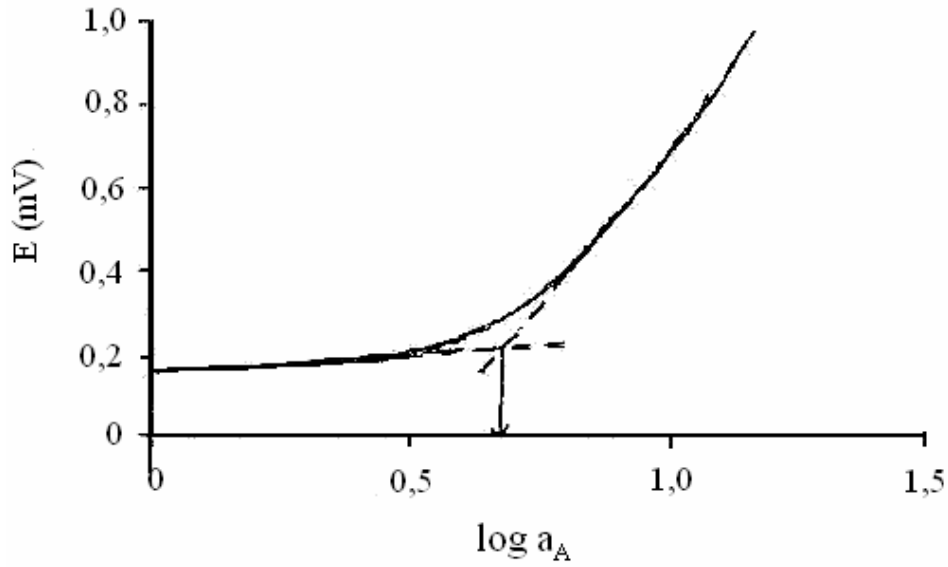
2.8.2. Karışık çözelti metodu

Karışık çözelti metodu ile seçicilik katsayısı iki şekilde tayin edilir.

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

Bozucu iyon sabit, analit değişken

Metodun uygulanması bozucu iyonun sabit aktiflikte tutulup, analitin değişken aktiflikte alınmasıyla sağlanır. Değişik aktiflikte araştırılan iyonun bulunduğu çözeltiler hazırlanır. Bu çözeltilerin hepsinde bozucu iyon aktifliği sabit olacak şekilde bozucu iyon içeren çözeltiden ilave edilir ve potansiyelleri ölçülür. Aktifliğin logaritmasına karşı potansiyeller grafiğe (Şekil 2.8.) geçirilerek elde edilen eğrinin lineer bölgesiyle sabit kaldığı bölgenin uzantılarının kesiştiği noktada $a_A = k_{AB} \cdot a_B$ alınabilir [48].



Şekil 2.8. E-logaA grafiği

Analit sabit, bozucu iyon değişken

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

İyon aktifliği a_A potansiyeli E olan saf primer iyon içeren bir çözeltide ve primer iyon aktifliği a'_A , girişim yapan iyonun aktifliği a'_B potansiyeli E' olan bir seri çözeltilerin potansiyel ölçümüne dayanır [48].

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

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

Katyonlar için ;

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

Anyonlar için ;

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

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

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

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

İki eşitlik birleştirildiğinde;

Katyonlar için;

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

Anyonlar için ;

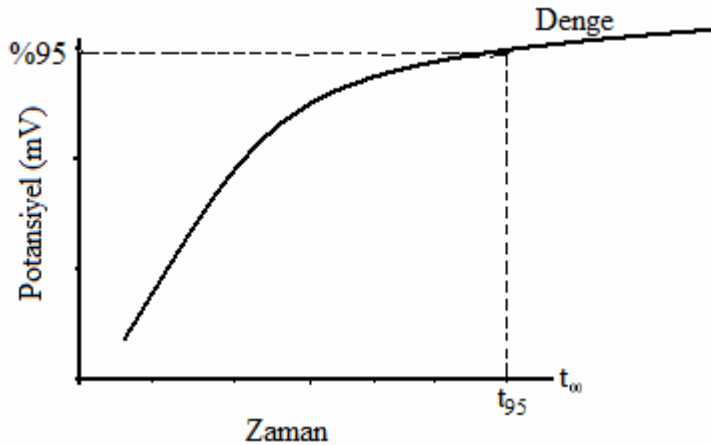
$$a_A^1 - \left\{ \text{anti log} \left[(E - E^1) n_A F / 2,303RT \right] \right\} a_A = k_{A,B}^{\text{pot}} \left\{ \left\{ \text{anti log} \left[(E - E^1) n_A F / 2,303RT \right] \right\} a_B - a_B^1 \right\} \quad (2.17)$$

Eş. 2.16 ve Eş. 2.17'in sağ tarafları sol tarafa karşılık grafiğe geçirildiğine doğrunun eğiminden $k_{A,B}^{pot}$ hesaplanabilir. Bu metot bütün durumlar için kullanılır. Fakat olumsuz tarafı seçiciliğinin daha önceden bilinmesini gerektirir. Üslü terimlerden dolayı, iki büyük sayı arasındaki küçük farklılıkların olması halinde tam doğru sonucu bulmak zor olur. Bu nedenle metot basitleştirilmiştir [49].

2.9. Cevap Verme Süresi

İyon-seçici elektrotlarda cevap zamanı temel olarak elektrodun fiziksel yapısıyla ilgili bir özelliktir. Cevap zamanı, genel olarak membranın duyarlı kısmıyla çözeltideki iyonun dengeye gelmesi için geçen zaman olarak bilinir [49].

IUPAC' a göre cevap süresi, dengeye gelme zamanının % 95' i olarak alınır ve t_{95} olarak gösterilir (denge potansiyelinin de % 95' ine karşılık gelir). Şekil 2.9' de IUPAC' a göre cevap zamanı grafiksel olarak gösterilmiştir [50].



Şekil 2.9. IUPAC' a göre cevap zamanı

Girişim yapan iyonlar, bir Nernst potansiyel farkı oluşması için taşınması gereken iyonların aktif elektrot yüzeyine ulaşmalarını geciktirir ve cevap zamanını etkiler.

Cevap zamanını etkileyen faktörler şu şekilde sıralanabilir;

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

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

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

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

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

Sıcaklık: Genellikle sıcaklık arttıkça cevap verme süresi kısalmır.

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

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

2.10. Kararlılık ve Elektrot Ömrü

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

- ✓ Elektrot sürekli olarak bozucu iyon içeren çözeltilerde kullanılıyorsa membran yüzeyinde bir film tabakası oluşacaktır. Bu durum cevap verme süresini uzatır, kararlılığı etkiler.
- ✓ Elektrot sürekli olarak ve özellikle seyreltik çözetilerde kullanıldığında membranın bazı kısımlarında çözünmeler meydana gelebilir. Bu çözünmeler elektrot yüzeyinde oyuklar oluşturacaktır.

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

Katı hal membran elektrotlar 2-3 yıl güzel sonuçlar verir. Ancak membranla reaksiyona giren maddelerle çalışılıyorsa, bu ömür hızla düşer [49].

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

- ✓ Derişik çözeltilerde membran doygun hale geleceğinden elektrot yüzeyinden fazla iyonların dışarı difüzlenmesi uzun süre alır ve elektrot kullanılmaz hale gelir.
- ✓ Elektrot kuvvetli bozucu etki yapan iyonlara sürekli temas halinde kalırsa membranındaki seçici olduğu iyonların yerine bu iyonlar geçer ve bozucu iyonlara duyarlı bir ISE haline gelir.

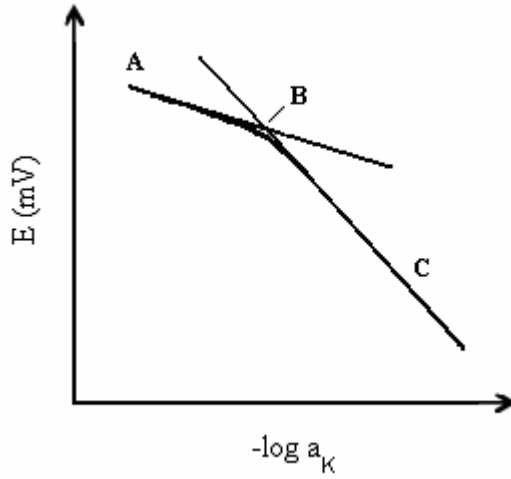
Bozucu iyonlar aynı zamanda membranın iç kısmına da difüzlenir ve elektrotta etkili bir kaymaya neden olur.

Bu membranlarda yer alan aktif maddelerinde bir çözünürlüğü vardır ve ölçüm yapıldıkça bu maddeler yavaş yavaş çözelti ortamına geçecektir. Bu tür elektrotların

membranlarındaki çözünme katı hal elektrotlara göre daha fazladır ve bu nedenle bu elektrotların ömrü daha kısadır.

2.11. Tayin Sınırı

Tayin sınırı, iyonların aktifliklerinin $-\log$ değerlerine karşılık ölçülen potansiyel değerleri grafiğe geçirilerek belirlenir (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. Potasyum iyonunu seçici elektrot için tipik kalibrasyon grafiği

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

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

2.12. İyon-Seçici Elektrotlarla Yapılan lm Teknikleri

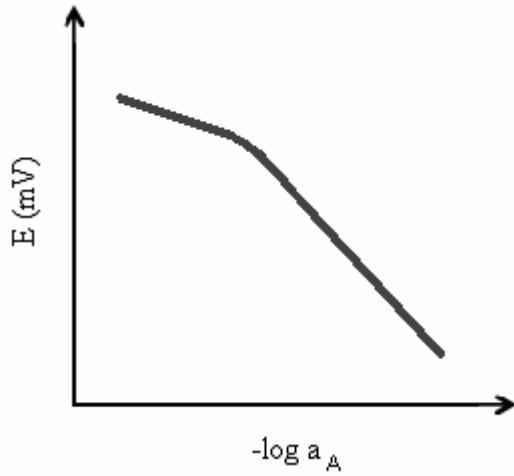
Membran elektrotlar genel olarak iyon ve molekül olmak üzere çeşitli türlere karşı duyarlı olan elektrotlardır. Dolayısıyla söz konusu türlerin kantitatif tayininde son yıllarda oldukça fazla kullanım bulmuştur.

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

1. Kalibrasyon metodu,
2. Standart ekleme metodu
3. Potansiyometrik titrasyon

2.12.1. Kalibrasyon metodu

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



Şekil 2.11. A iyonunun kalibrasyon grafiği

2.12.2. Standart ekleme metotları

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

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

Burada;

$[X]_A$ = Numunenin başlangıç derişimi

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

V_A = Numunenin hacmi

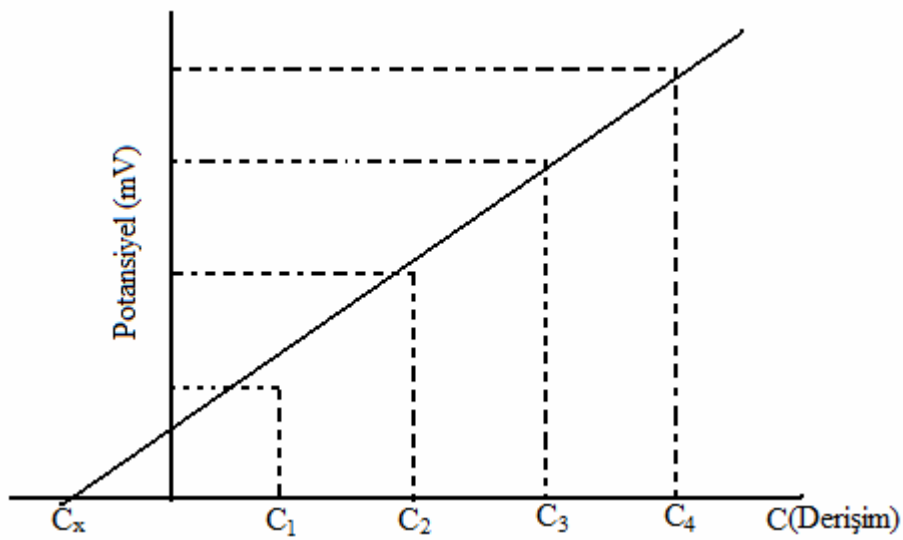
V_B = Eklenen standardın hacmi

ΔE = Hücre potansiyelindeki değişim

S = Kalibrasyon eğrisinin eğimi

Burada seyrelme problemlerini ortadan kaldırmak için derişik standart ilavesi yapılır. Ardından seyrelme problemleri ihmal edilerek denklem basitleştirilir [51].

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



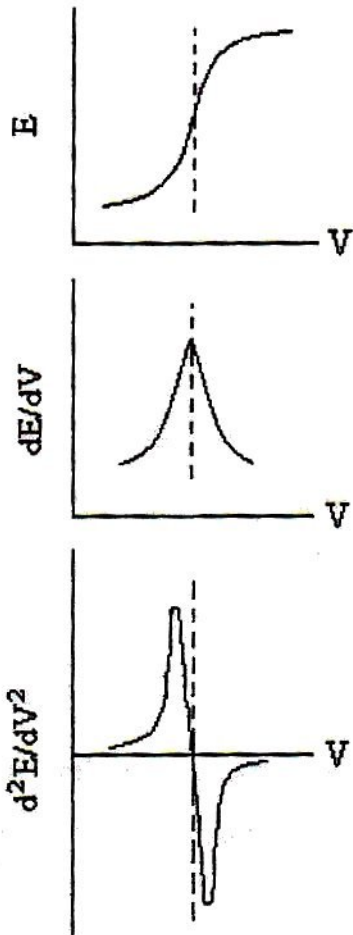
Şekil 2.12. Standart ekleme metodu ile iyon tayini

2.12.3. Potansiyometrik titrasyon

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

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

formülüne göre hesaplanır. İkinci türevde, birinci türev eğrisinden yararlanılarak bulunur. Titrasyon eşdeğerlik noktası, birinci türevde maksimum değerde, ikinci türevde ise sıfır değerindeki noktadadır [51].



Şekil 2.13. Potansiyometrik titrasyon eğrisi ile bunun birinci ve ikinci türev eğrileri

2.13. İyon Seçici Elektrotların Avantaj ve Dezavantajları

İyon seçici elektrotlar aşağıdaki avantajlara sahiptir [52],

1. Elektrotlar, pek çok kimyasal tür için geniş bir derişim aralığında doğrusal olarak değişim gösterirler.
2. Bilinmeyen numunenin bozunmasına neden olmazlar. Sadece numuneyi ihmal edilebilir ölçüde kirletirler.
3. Elektrotların cevap süreleri genellikle kısadır (saniye ve dakika seviyelerinde). Bu nedenle klinik ve endüstriyel numunelerin tayininde kullanılırlar.
4. Spektrofotometrik ölçümlere uygun olmayan, koyu renkli ve bulanık çözeltiler elektrotlarla kolaylıkla ölçülebilirler.
5. Özel olarak hazırlanan elektrotlar ile canlı hücrelerin içi gibi değişik yollarla ulaşılamayan zor ortamlarda ölçüm yapılabilir.
6. Elektrotlar, kromatografik analiz yöntemlerinde dedektör olarak kullanılabilirler.

Bu avantajların yanı sıra elektrotların bazı dezavantajları vardır [52];

1. Elektrotlar, potansiyellerinin kararsız olmasına ve kaymasına yol açacak şekilde, proteinler ve diğer organik maddeler vasıtasıyla kirlenebilirler.
2. Bazı iyonik türler girişim yapar ve veya elektrotları zehirlerler.

2.14. İyon Seçici Elektrotların Uygulamaları

İyon seçici elektrotlar genellikle dört farklı analitik uygulamada yaygın olarak kullanılırlar. Bunlar;

1. Doğrudan ölçümlerde,
2. Potansiyometrik titrasyonların dönüm noktalarının tayininde,
3. Denge sabiti ve buna bağlı fiziksel sabitlerin hesaplanmasında,
4. Hareketli ortamlarda dedektörler olarak kullanılırlar.

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1. Kullanılan Reaktif ve Çözeltiler

Çözeltilerin hazırlanmasında ve elektrot uygulamaları ile ilgili çalışmalarda analitik saflıkta kimyasal maddeler kullanıldı. Kimyasalların temin edildikleri firma ve saflık dereceleri Çizelge 3.1’de verildi. Katı kristal elektrot yapımında kullanılan tuzların bir kısmı laboratuarda hazırlandı. Çözeltilerin hazırlanmasında saf su kullanıldı.

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri

<i>Kullanılan kimyasal maddeler</i>	<i>Temin edildiği firma</i>	<i>Saflık derecesi</i>
Bakır(I) klorür	Riedel-de Haen	% 100
Bakır nitrat	Analar	% 96
Borik Asit	Merck	% 99,5
Hidroklorik asit	Merck	% 37–38
Gümüş nitrat	City-Chemical Corporation	≥ % 99,5
Kalsiyum nitrat	Merck	% 100
Magnezyum nitrat	Carlo Erba	≥ % 99,0
Nikel nitrat	Merck	≥ % 98,0
Nitrik asit	Sigma-Aldrich	% 65
Poli-vinil klorür(PVC)	Fluka	% 98
Potasyum nitrat	Merck	% 100
Sodyum klorür	Merck	% 99,9
Sodyum fosfat	Riedel-de Haen	% 94
Sodyum sülfür	Merck	% 35
Sodyum florür	Merck	En az % 99,0
Sodyum hidroksit	Merck	En az % 97
Sodyum nitrat	Merck	% 99
Tetrahidrofuran	Merck	% 99,9
Suni gözyaşı	Refresh	----

3.1.1. Kullanılan çözeltiler ve hazırlanması

Kullanılan çözeltiler ve hazırlanış biçimleri aşağıda açıklandığı şekildedir.

0,1 M NaNO_3 çözeltisi; 8,5 g NaNO_3 saf suda çözülerek hacmi saf su ile 1.0 L’ye tamamlandı.

0.1 M AgNO₃ çözeltisi; 17.0 g AgNO₃ saf suda çözülerek hacmi saf su ile 1.0 L'ye tamamladı. Çözelti karanlıkta muhafaza edildi.

0.1 M Cu(NO₃)₂ çözeltisi; 1.2366 g Cu(NO₃)₂.3H₂O saf suda çözülerek hacmi saf su ile 50 mL'ye tamamladı.

0.1 M Na₂S çözeltisi; 7.804 g Na₂S x H₂O (x = 7–9) saf suda çözülerek hacmi saf su ile 1.0 L'ye tamamladı.

0.1M HCl çözeltisi; 12 M HCl (% 37, d = 1.19 kg/L) çözeltisinden 2 mL alınıp saf su ile hacmi 250 mL'ye tamamlandı.

0.1 M Ca(NO₃)₂ çözeltisi; 2.36 g Ca(NO₃)₂.4H₂O saf suda çözülerek hacmi 100 mL'ye tamamlandı.

0.1 M NaF çözeltisi; 4.2 g NaF saf suda çözülerek hacmi saf su ile 1.0 L'ye tamamlandı.

Na₃PO₄ çözeltisi; 1.64 g Na₃PO₄ saf suda çözülerek hacmi saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

1.0 M HNO₃ çözeltisi; 14 M HNO₃ (% 65, d = 1.40 kg/L) çözeltisinden 7 mL alınıp saf su ile hacmi 100 mL' ye tamamlandı.

1.0 M NaOH çözeltisi; 4.0 g NaOH saf suda çözülerek hacmi saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

0.1 M CuCl çözeltisi; 0.98 g CuCl saf suda çözülerek hacmi saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

0.1 M KNO₃ çözeltisi; 10.1 g KNO₃ saf suda çözülerek hacmi saf su 100 mL'ye tamamlandı.

0.1 M Mg(NO₃)₂.6H₂O çözeltisi; 2.56 g Mg(NO₃)₂ saf suda çözülerek hacmi saf su 100 mL'ye tamamlandı..

0.1 M Ni(NO₃)₂ çözeltisi; 0.9 g Ni(NO₃)₂ saf suda çözülerek hacmi saf su 50 mL'ye tamamlandı.

0.1 M Borik asit; 0.6 g H₃B₃ saf suda çözülerek hacmi saf su ile 100 mL' ye tamamlandı.

0.1 M NaCl çözeltisi; 0.58 g NaCl saf suda çözülerek hacmi saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

3.1.2. Katı kristal elektrot peletlerin yapımında kullanılan tuzların hazırlanması

Katı elektrotun peletleri Cu₂S, kalsiyum floroapatit ve Ag₂S katılarının belli oranlarda karışımlarından hazırlandı. Bu karışımın homojen hazırlanması önemli bir işlem basamağıdır. Homojen karışım sağlanamadığında en belirgin dezavantajlar peletlerin daha kırılgan olması, elektrot yüzeyinin iletkenliğinin zayıflamasıdır. Bu nedenle iki şekilde pelet karışımlar hazırlandı ve en iyi performans elde edilmeye çalışıldı.

1. Karıştırılmak üzere Cu₂S, kalsiyum floroapatit ve Ag₂S katıları ayrı ayrı çöktürülerek hazırlandı.
2. Cu₂S, kalsiyum floroapatit ve Ag₂S birlikte çöktürülerek katı karışım hazırlandı.

Cu₂S hazırlanışı

Bakır(I)sülfür (Cu₂S), CuCl üzerine Na₂S ilavesi ile elde edildi. CuCl, atmosferde kolaylıkla Cu(II)'ye yükseltgendiği için bu tepkime azot ortamında yapıldı. Yaklaşık olarak 10 g CuCl 1,0 litrelik beher içerisine konularak oksijeni uzaklaştırılmış saf suda çözüldü (sudaki çözülmüş oksijeni uzaklaştırmak için, su bir saat kaynatılıp içerisinden yarım saat kadar azot gazı geçirildi). Çözeltiye, 0.1 M Na₂S çözeltisinden yavaş yavaş ilave edilerek Cu₂S çöktürüldü. Çökme tamamlanıncaya kadar Na₂S ilavesine devam edildi. Bu sırada tepkime kabından sürekli azot gazı geçirilerek 60 °C de yaklaşık 30 dakika bekletildi. Bir gece bekletilerek çökeleğin olgunlaşması sağlandı. Bu şekilde elde edilen siyah Cu₂S çökeleği süzüldü ve fazla sülfürü uzaklaştırmak için çökelek 6–7 kez yıkandı. Sülfürün uzaklaştırılıp uzaklaştırılmadığı AgNO₃ ile test edildi. Çökelek 110 °C de kurutuldu ve desikatörde saklandı.

Ag₂S hazırlanışı

1.0 L lik bir beher içerisine 0.1 M 200 mL AgNO₃ çözeltisi konuldu. Çökme tamamlanıncaya kadar 0.1 M Na₂S ilave edildi. Siyah renkte çöken Ag₂S süzildükten sonra 3–4 kez saf su ile yıkayıp 110 °C kurutularak karanlıkta desikatörde bekletildi.

Kalsiyum floroapatitin hazırlanışı

Kalsiyum Floroapatit sentezi için Ca(NO₃)₂·4H₂O, NaF, Na₃PO₄ kimyasal maddeleri kullanılarak çöktürme ile sentezlenmiştir. Final ürünün stokiometrisi (Ca²⁺: PO₄³⁻: F⁻ = 5:3:1) olacak şekilde stokiometrik miktarlar korunmuştur. Bu maddelerin 10g kalsiyum floroapatit sentezi yapılacak şekilde miktarları hesaplandı. Belirlenen miktarlarda katılar tartıldı (16.4 g Ca(NO₃)₂, 0.84 g NaF, 9.84g Na₃PO₄) ve 800 mL lik bir beherde önce Ca(NO₃)₂ çözüldü daha sonra üzerine sırası ile Na₃PO₄ ve NaF eklenerek bir süre karıştırıldı ve beyaz bir çökelek oluştuğu gözlemlendi. Hazırlanan

karışım bir gece bekletildi ve daha sonra mavi bantlı süzgeç kâğıdından süzölmeye çalışıldı ama süspansiyon şeklinde olan çökeleğin süzölmediğı süzgeç kâğıdından geçtiğı gözlemlendi. Bu nedenle çökelek süzgeç kâğıdından alınan kısmı ve süzöntüye geçen kısmı ile tekrar bir araya getirilerek bir beherde çökeleğin çökmesi için beklendi. Sonra üzerindeki süzöntü damlalık yardımı ile alındı. Çökelek üzerine tekrar saf su konularak çökelek yıkandı ve çökelme tamamlanınca damlalık ile üsteki süzöntü alındı. Son işlem iki kere daha tekrarlandı. Daha sonra elde edilen çökelek 110 °C de etüvde kurutuldu.

Kalsiyum floroapatit + Cu₂S + Ag₂S karışımının birlikte çöktürölerek hazırlanışı,

Yapılan çalışmalarda Ca₅(PO₄)₃F (kalsiyum floroapatit), Ag₂S ve Cu₂S'ün ayrı ayrı tartılıp karıştırılması ile hazırlanan peletlerin daha kırılğan, dayanıksız ve iletkenliğinin iyi olmadığı ve hep aynı kalitede üretilemediğı gözlemlendi. Bunun nedeninin, elle yapılan karıştırma işlemiyle katı karışımın yeterince homojenize edilememesi olduğı düşünöldü. Homojenliği daha iyi sağlamak amacıyla kalsiyum floroapatit(CaFA), Ag₂S ve Cu₂S ile birlikte çöktüröldü.

Katı Bileşimi;

% 10 Ca₅(PO₄)₃F + % 85 Ag₂S + % 5 Cu₂S

% 20 Ca₅(PO₄)₃F + % 75 Ag₂S + % 5 Cu₂S

% 30 Ca₅(PO₄)₃F + % 65 Ag₂S + % 5 Cu₂S

olacak şekilde üç farklı çökelek hazırlandı. Bunun için önce 1 L kadar saf su alındı ve çözönmüş oksijeni uzaklaştırmak amacıyla çözelti kaynatıldı ve sıcaklığı 60°C nin altına düşürmeden sudan N₂ gazı geçirildi. Ortamdan N₂ gazı geçerken önce Ca(NO₃)₂ eklendi ve çözönməsi sağılandı. Daha sonra sırası ile NaF ve Na₃PO₄ eklenerek kalsiyum floroapatit oluşturuldu. CaFA sulu ortamda koloidal jel halinde asılı iken sırası ile AgNO₃ (limon sarısı bir renk oluştu), Na₂S (siyah çökelek oluştu), CuCl (grisi bir çökelek oluştu) eklendi. Bu işlemler sırasında karışım cam baget ile

sürekli karıştırıldı. Eklemeler bittikten sonra N_2 gazı 5 dak daha geçirildi ve kabın ağzı kapatılarak karışım bir gece bekletildi. Bir gece bekletilen bu karışım mavi bantlı süzgeç kâğıdından süzüldü ve 110 °C de etüvde kurutuldu.

3.1.3. Katı kristal elektrot peletlerin yapımında kullanılan dişlerin hazırlanması

Çeşitli sağlık kurumlarından temin edilen insan dişleri önce fırça ile temizlendi. Sonra dişler iki kâğıt arasına konularak çekiçle parçalandı ve daha sonra havanda dövülerek ezildiler. Bu toz kalsiyum fluoroapatit olarak peletlerin yapımında değerlendirildi.

3.2. Kullanılan Cihazlar

Katı kristal elektrotlarla potansiyel ölçümleri JENWAY 3040 Ion Analyser ile pH ölçümler HANNA HI 8521 pH metresi ile yapıldı. Karıştırıcı olarak Chiltern H531 ısıtıcılı manyetik karıştırıcı ve referans elektrot olarak 924036 double junction Ag/AgCl kullanıldı. Katı membran elektrotların peletlerini hazırlamak için ATI UNICAM Model FTIR spektrometresinin press sistemi kullanıldı.

3.3. Kullanılan Elektrotlar

3.3.1. Referans elektrotlar

Ag/AgCl referans elektrot

Orion Marka Ag/AgCl referans elektrot ve bu elektrotta iç dolgu çözeltisi olarak KCl, dış dolgu çözeltisi olarak KNO_3 kullanıldı.

Kalomel elektrot

Bu elektroda iç dolgu çözeltisi olarak doymuş KCl kullanıldı.

3.3.2. Çalışma elektrotları (ISE)

Bu tezin amacını oluşturan ve laboratuarda hazırlanan kalsiyum floroapatit temelli yeni iyon seçici elektrotlar, çalışma elektrotu olarak kullanıldı. Elektrotların hazırlanmasında aşağıdaki yollar izlendi.

Katı kristal peletlerin hazırlanması

Bölüm 3.1.2 de anlatıldığı gibi laboratuarda hazırlanan, sudaki çözünürlüğü küçük olan Cu_2S , Ag_2S ile $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ veya öğütülmüş diş tozunun belli oranları, havanda homojen karıştırılıp yüksek basınçta sıkıştırılması ile elektrotun pelet kısmı hazırlandı. Fiziksel dayanıklılığı, iletkenliği ve duyarlılığı en iyi peletleri hazırlamak için bu katıların farklı oranlarda karışımları denendi. Havanda ezilerek ve uzun süre karıştırılarak homojen hale getirilen katı karışım, üzerine kademeli olarak önce 2 dakika 5000 kg /cm^2 sonra 3 dakika 8000 kg /cm^2 lik basınç uygulanmasıyla pelet haline getirildi.

Peletin cam boruya tutturulması ve iletkenliğinin sağlanması

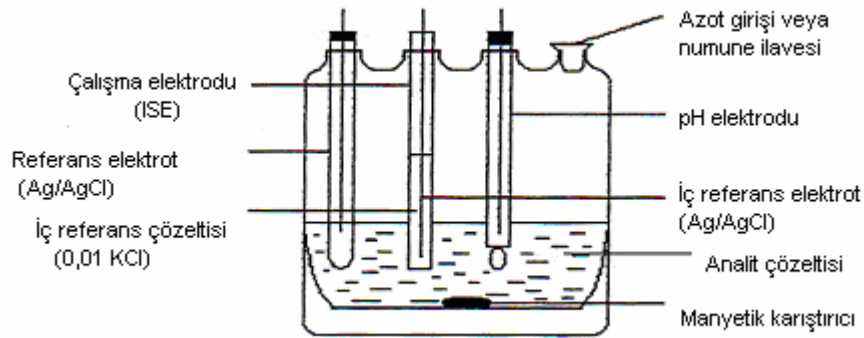
7 mm çapındaki 0.1-0.3 mm kalınlığındaki peletler, aynı çapta, ağzı tıraşlanarak düzeltilmiş bir cam tüpe epoksi reçine ile yapıştırıldı (0.7g epoksi+0.9g sertleştirici). Peletin iletkenlik bağlantısı için ise bakır bir tele kaynak yapılmış gümüş bir tel kullanıldı. Telin gümüş kısmı kullanılmadan önce kâğıt arasında bir çekiçle düzleştirilerek yüzey alanı genişletildi. Cam tüpün iç boşluğundan geçen Cu+Ag tel, pelete Ag ucundan reçine ile tutturuldu. Bunun için reçinenin içerisine 0.5g grafit tozu karıştırıldı ve hazırlanan karışım gümüş tel ile pelet birbiri ile temasta ve dik pozisyonda iken tüp içerisine ilave edildi. İlave edilen reçine karışım miktarı yaklaşık olarak cam tüp içerisinde 1 cm yükseklik oluşturacak şekilde ayarlandı. Reçinenin donması ile Ag tel sabitlenmiş oldu. Bu şekilde hazırlanan elektrot, reçinenin tamamen kuruması için bir gün bekletildi.

Elektrotun kullanıma hazırlanması

Yapılan tüm elektrotların önce elektriksel iletkenliği bir avometre ile ölçüldü. İletkenliği sağlanmış elektrotlar kullanılmadan önce saf su ile yıkandı ve yüzeyi yumuşak bir kâğıtla silinip sonra ölçüm yapılacak hücreye daldırıldı ve sabitlendi. Elektrot, Cu tel ucundan iyonmetreye bağlandı.

3.4. Kullanılan Hücreler

Çözeltinin konduğu bir haznesi olan, üst kısmında referans ve çalışma elektrotu girişlerinin olduğu, sıcaklığın sabit tutulabileceği yaklaşık 30 mL hacimli ceketli cam hücre kullanıldı (Şekil 3.1)



Şekil 3.1. Elektrokimyasal hücrenin şematik gösterimi

3.5. Çalışma Şartları

Ortamin iyonik şiddeti 0.1 M NaNO_3 ile sabit tutuldu. Çalışmalar oda sıcaklığında ($22 \pm 2^\circ\text{C}$) yürütüldü.

3.6. Metot

Hazırlanan elektrotların hangi iyonlara karşı seçiciliğinin olduğunu belirlemek için çalışılan iyonların standart çözeltileri kullanıldı ve iyonların derişim farklarına karşı elektrodun potansiyel ölçümleri yapıldı.

Bunun için önce çalışma hücresine 0.1 M NaNO_3 çözeltisinden 10 mL alındı ve ortam pH sı HNO_3 veya NaOH kullanılarak ayarlandı. Hazırlanan kalsiyum fluoroapatit temelli iyon seçici elektrot (ISE) ile çift temaslı Ag/AgCl referans elektrot doğrudan hücreye daldırıldı. Hücredeki elektrotların konumuna dikkat edildi ve birbirlerine göre mesafeleri potansiyel ölçümleri boyunca sabit tutuldu.

Potansiyel ölçümleri için önce sistemin dengeye gelmesi sağlandı ve hücre potansiyeli kaydedildi. Sonra çalışılacak iyonun hücre içerisindeki derişiminde 10 kat değişim sağlanacak şekilde sırasıyla 1×10^{-8} , 1×10^{-7} , 1×10^{-6} , 1×10^{-5} , 1×10^{-4} , 1×10^{-3} M standart iyon çözeltilerinden ilaveler yapıldı ve karıştırıldı. Her ilaveden sonra hücre potansiyelleri okundu.

İyon derişiminin eksi logaritmasına (örnek: $-\log[\text{F}^-] = \text{pF}$) karşı okunan hücre potansiyeli, E (mV) eğrisi çizildi ve eğrinin eğimi hesaplandı.

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, daha önce de belirtildiği gibi çözünürlüğü çok küçük bir florür bileşiği olan ve dişin en sert kısmı, minenin yapısını oluşturan kalsiyum fluoroapatitin temel alındığı florür seçici yeni bir katı elektrot yapmak amaçlandı. Bu amaçla çalışmalara florüre duyarlılık denemeleriyle başlandı. Daha sonra elektrotun florürden ziyade pH ve klorüre daha duyarlı olduğu gözlemlendi. Tezdeki sıralama, çalışma düzenine paralel verilmeye çalışıldı.

Aktif materyal olarak kullanılan kalsiyum fluoroapatit ticari olarak üretilmediğinden ilk denemelerde insan dişi ve minesini kullanıldı. Fakat dişin öğütülmesindeki zorluklar, mine tabakasının dişin tamamına oranının oldukça küçük olması gibi nedenlerle istenilen kalitede dayanıklı, kararlı elektrotlar yapılamadı. Dişin kullanıldığı bu elektrotlar sadece florür iyonu için denendi ve bu çalışmalar daha ziyade ön denemeler olarak değerlendirildi. Daha sonra çalışmalar için gereken kalsiyum fluoroapatit laboratuvarında sentezlendi. Ayrıca kalsiyum fluoroapatit yerine ticari olarak temin edilebilen kalsiyum hidroksiapatitin kullanıldığı elektrotlar da yapıldı.

Çalışmalarda kalsiyum fluoroapatitin sudaki çözünürlüğünün çok küçük ve suda jelimsi bir katı halinde dağıldığı gözlemlendi. Çözünürlüğünün küçük olması yanında süzülebilirliği de oldukça zordur. Porselen görünümlü bu jel yapı, membran elektrot yapımında da uygun olabileceği fikrini doğurmuş ve fluoroapatitin polivinil klorür (PVC) içine dağıtılarak hazırlandığı membran elektrotlar da yapılmaya çalışıldı. Fakat yapılan denemeler sonucu kalsiyum fluoroapatit'in membran elektrotlar için uygun bir materyal olmadığı gözlemlendi ve bu çalışmalar deneysel kısımda verilmedi. Çalışmalar aşağıdaki gibi üç ana başlıkta toplandı;

- 1- Kalsiyum fluoroapatit temelli katı elektrotun florür iyonuna duyarlılığı
- 2- Kalsiyum fluoroapatit temelli katı elektrotun pH ya duyarlılığı
- 3- Kalsiyum fluoroapatit temelli katı elektrotun klorür iyonuna duyarlılığı

Çalışmalar, katı elektrotun duyarlılık şartlarının belirlenmesi ve geliştirilmesi doğrultusunda yürütüldü. Bunun için en uygun katı kristal bileşimi, pH'nın etkisi, çözelti ortamı ve çeşitli iyonların etkisi araştırmaları yapıldı.

4.1. Kalsiyum Floroapatit Temelli Katı Elektrotların Florür İyonuna Duyarlılığı

Bu çalışmalarda insan dişinin ve laboratuarda sentezlenen kalsiyum floroapatitin kullanıldığı iki tip elektrot üretildi. Bu nedenle florür iyonuna duyarlılık çalışmaları iki grupta toplandı.

4.1.1. Yapısında insan dişinin kullanıldığı katı elektrotlar

Floroapatit temelli katı elektrotları hazırlamak için öncelikle çeşitli sağlık merkezlerinden çürüksüz dişler toplandı. Su ve fırçayla temizlenen dişlerin ince toz halinde getirilmesinde el havanı ve spex öğütücüsünün kullanıldığı iki farklı yol denendi. Ayrıca asıl istenilen floroapatit yapının sadece diş minesinin yapısında bulunduğu ve minenin de kütleye dişin küçük bir oranını oluşturduğu dikkate alındığında mine kısmın kesilerek ayrılması ve sadece bu kısmın öğütülmesi düşünüldü. Bu amaçla Ankara Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesinden yardım istendi ve bilgi edinildi. Ancak bu ayırma işlemi numune miktarı yetersizliğinden ve pratik olmamasından dolayı mümkün olmadı.

El havanının kullanıldığı öğütme işleminde dişler önce çekiçle kırıldı daha sonra havanda uzun süre ezilerek dövüldü. Öğütülen dişler daha sonra ince gözenekli bir süzgeçten elendi. Tekrar havanda ezildi. Ancak un gibi çok küçük tanecikler elde edilemedi.

İkinci yol olarak daha ince boyutta öğütülmüş diş tozu elde edilebilmek için, Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliğinde bulunan üç boyutlu spex öğütücü cihazı

kullanıldı. Bu sistemde dişler 15 dak gibi kısa sürelerde ince toz halinde otomatik olarak öğütüldü (Şekil 4.1) .

İki farklı yolla öğütülen diş tozlarından yapılan elektrotların performansları karşılaştırıldı.



Şekil 4.1. Spex öğütücü cihazı

En uygun elektrot bileşiminin tespiti

Tüm seçici elektrotlar gibi katı kristal elektrotların da seçiciliğinde, tayin aralığının genişliğinde ve uzun süre kararlı olmasında elektrotun bileşimi önemlidir. Eğimin maksimum olduğu elektrot bileşimi ancak deneysel çalışmalar sonucunda belirlenir.

Bu çalışmada elektrotun peletlerinin hazırlanmasında aktif materyal olarak kalsiyum fluoroapatit içeren öğütülmüş diş tozu ve iletkenlik sağlayıcı olarak sadece Ag_2S kullanıldı. Kütlece % 10, 20, 30, 40 oranında diş ve bunu % 100 e tamamlayacak oranda Ag_2S içeren dört farklı bileşimde peletler hazırlandı. Bunlar Bölüm 3.3.2’de anlatıldığı gibi cam borulara tutturularak elektrot tamamlandı.

El havanında öğütülen diş tozunun kullanıldığı elektrotlarla 3, 6 ve 10 olmak üzere üç farklı pH da çalışıldı. Öğütücüden geçirilen diş tozlarının kullanıldığı elektrotlarla

ise sadece pH 6 da çalışıldı. Çünkü pH 6 dan daha yüksek pH larda ve daha düşük pH larda elektrotun peletinin mekanik olarak daha dayanıksız olduğu gözlemlendi.

Çalışılmadığı zamanlarda elektrotlar, havada, suda ve 0,1 M NaF de bekletilerek performansları karşılaştırıldı. En iyi performans öğütülmüş diş içeren elektrotlar için suda bekletmeyle elde edilirken (Çizelge 4.2., 4.4., 4.6.) sentezlenen fluoroapatitin kullanıldığı elektrotlar için havada bekletilenlerden alındı (Çizelge 4.18).

Farklı bileşimlerde hazırlanan elektrotların pH 3, pH 6 ve pH 10 da $1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-2}$ M aralığındaki florür iyonunun derişim farklarına karşı okunan potansiyelleri Çizelge 4.1 – 4.6 da verildi.

Çalışmalarda diş oranının yüksek olduğu %30-40 lık elektrotların mekanik dayanıklılığının az olduğu, elektrotun birkaç kullanım sonucu yüzeyinin gözle görülür şekilde bozulduğu gözlemlendi. %10 -20 oranında diş içeren elektrotlar da ise başlangıçta nispeten daha kararlı sonuçlar alınmasına rağmen birkaç ölçüm sonucunda elektrotun yüzeyinin dolduğu, bozulduğu ve cevap vermediği gözlemlendi.

Bu veriler ve gözlemler değerlendirildiğinde % 20 diş + % 80 Ag_2S bileşiminde ki elektrotun diğerlerine oranla pH 6 da 9,9 mV luk bir eğimle florür iyonuna karşı düşük de olsa bir duyarlılığı olduğu tespit edildi (Çizelge 4.3). Bunun yanı sıra doğal diş örnekleri ile hazırlanan elektrotlar hangi oranlarda hazırlanırsa hazırlansın dayanıklı olmadığı çabuk parçalandığı için tekrar kullanıma uygun olmadığı gözlemlendi. Farklı bileşim oranlarında hazırlanan elektrotlarla yapılan çalışma sonuçları aşağıda verildi;

% 10 Diş + % 90 Ag_2S bileşimindeki elektrotlar; Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2 de verilen %10 Diş + %90 Ag_2S bileşimindeki elektrotlardan, florür derişiminin artmasına karşılık alınan cevapların negatif yöne kayması, florür iyonuna karşı bir duyarlılığın olabildiği şeklinde yorumlandı. Fakat $1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-2}$ M F^- derişim

aralığındaki değişimlere karşı 1-6 mV gibi çok düşük eğimler elde edildi. Bu sonuçlara göre yeterli bir duyarlılığın bu elektrot bileşiminde sağlanamadığı sonucuna varıldı.

Çizelge 4.1. % 10 Diş* + % 90 Ag₂S bileşimindeki elektrotun, pH 3, 6 ve 10 da farklı F⁻ derişimlerine karşı ölçülen potansiyelleri

$[F^-]$	$E \text{ (mV)}$		
	$pH \ 3$	$pH \ 6$	$pH \ 10$
1×10^{-6}	24,3	46,8	312,6
1×10^{-5}	18,0	39,1	315,1
1×10^{-4}	14,5	34,7	320,4
1×10^{-3}	12,9	27,9	316,4
1×10^{-2}	11,4	24,8	314,4
Eğim(10^{-6} - 10^{-2})	3,1	6,5	-0,5
Eğim(10^{-5} - 10^{-2})	2,1	5,0	0,6
Eğim(10^{-4} - 10^{-2})	1,6	1,5	3,0
Eğim(10^{-3} - 10^{-2})	1,5	3,1	2,0

* Havanda öğütölmüş diş

Çizelge 4.2. % 10 Diş* + % 90 Ag₂S bileşimindeki elektrotun bekletilme şartlarına bağlı olarak farklı F⁻ derişimlerine karşı ölçülen potansiyelleri (pH 6)

$[F^-]$	$E \text{ (mV)}$	
	<i>Suda bekletilen</i>	<i>$1 \times 10^{-5} \text{ M NaF}$ de bekletilen</i>
---	299,1	193,4
1×10^{-6}	287,6	190,6
1×10^{-5}	286,5	192,2
1×10^{-4}	285,5	190,5
1×10^{-3}	278,2	189,7
1×10^{-2}	267,1	186,7
Eğim (10^{-6} - 10^{-2})	4,9	1,0
Eğim (10^{-5} - 10^{-2})	6,6	1,7
Eğim (10^{-4} - 10^{-2})	9,2	1,9
Eğim (10^{-3} - 10^{-2})	11,1	3,0

* Cihazda öğütölmüş diş

% 20 Diş + % 80 Ag₂S bileşimindeki elektrotlar; Şekil 4.3 ve Şekil 4.4 de verildiği gibi %20 diş içeren elektrotlardan da aynı şekilde florür derişimindeki artışa karşı mV değerlerinde azalma kaydedildi. 1×10^{-6} – 1×10^{-2} M F⁻ derişim aralığında 10 mV

gibi daha yüksek bir eğime ulaşıldı. Hatta pH 6 da 1×10^{-4} - 1×10^{-2} M F^- aralığında 18 mV gibi bir eğim elde edildi.

Çizelge 4.3. % 20 Diş* + % 80 Ag_2S bileşimindeki elektrotun pH 3, 6 ve 10 da farklı F^- derişimlerine karşı ölçülen potansiyelleri

$[F^-]$	E (mV)		
	pH 3	pH 6	pH 10
---	339,1	316,2	290,7
1×10^{-6}	330,8	317,6	275,4
1×10^{-5}	323,8	312,1	271,3
1×10^{-4}	324,2	313,3	268,0
1×10^{-3}	323,4	293,4	264,6
1×10^{-2}	318,8	277,6	244,0
Eğim (10^{-6} - 10^{-2})	2,4	9,9	7,0
Eğim (10^{-5} - 10^{-2})	1,6	12,3	8,5
Eğim (10^{-4} - 10^{-2})	2,7	17,9	12,0
Eğim (10^{-3} - 10^{-2})	4,6	15,8	20,6

* Havanda öğütölmüş diş

Çizelge 4.4. % 20 Diş* + % 80 Ag_2S bileşimindeki elektrotun bekletilme şartlarına bağılı olarak farklı F^- derişimlerine karşı ölçülen potansiyelleri (pH 6)

$[F^-]$	E (mV)	
	Suda	1×10^{-5} M NaF
---	126,3	200,2
1×10^{-6}	117,8	209,0
1×10^{-5}	110,2	208,4
1×10^{-4}	98,4	207,3
1×10^{-3}	98,0	206,5
1×10^{-2}	92,2	200,4
Eğim (10^{-6} - 10^{-2})	6,3	1,9
Eğim (10^{-5} - 10^{-2})	5,4	2,5
Eğim (10^{-4} - 10^{-2})	3,1	3,5
Eğim (10^{-3} - 10^{-2})	5,8	6,1

*Cihazda öğütölmüş diş

% 30 Diş + % 70 Ag_2S bileşimindeki elektrotlar; %30 diş içeren elektrotlardan alınan sonuçlar Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6 da verildi. Bu bileşimde elektrot hazırlanması oldukça zor olması ve elektrotların dayanıklılığının çok düşük olması nedeniyle

sadece pH 3 ve 6 da çalışıldı. Elektrot yüzeyinin sulu ortamda hızla bozulduğu gözlemlendi. Bu nedenle artan florür derişimine karşılık hem artan hem azalan düzensiz mV değışimler kaydedildi. Bu bileşimde elektrotların sadece Ag₂S kullanılarak hazırlanamayacağı sonucuna varıldı.

Çizelge 4.5. % 30 Diş + % 70 Ag₂S bileşimindeki elektrotun pH 3 ve 6 da farklı F⁻ derişimlerine karşı ölçülen potansiyelleri

$[F^-]$	$E \text{ (mV)}$	
	$pH \ 3$	$pH \ 6$
---	169,9	196,6
1×10^{-6}	168,0	223,2
1×10^{-5}	166,8	228,9
1×10^{-4}	166,8	262,0
1×10^{-3}	165,1	178,4
1×10^{-2}	164,2	188,9
Eğim (10^{-6} - 10^{-2})	0,9	11,9
Eğim (10^{-5} - 10^{-2})	1,0	20,4
Eğim (10^{-4} - 10^{-2})	1,3	36,6
Eğim (10^{-3} - 10^{-2})	0,9	-10,5

Çizelge 4.6. % 30 Diş* + % 70 Ag₂S bileşimindeki elektrotun bekletilme şartlarına bağlı olarak farklı F⁻ derişimlerine karşı ölçülen potansiyelleri (pH 6)

$[F^-]$	$E \text{ (mV)}$	
	<i>Suda</i>	$1 \times 10^{-5} \text{ M NaF}$
---	-25,2	188,6
1×10^{-6}	-27,9	189,2
1×10^{-5}	-30,2	188,7
1×10^{-4}	-32,0	179,9
1×10^{-3}	-36,8	180,4
1×10^{-2}	-39,0	180,5
Eğim (10^{-6} - 10^{-2})	2,9	2,6
Eğim (10^{-5} - 10^{-2})	3,1	2,4
Eğim (10^{-4} - 10^{-2})	3,5	-0,3
Eğim (10^{-3} - 10^{-2})	2,2	-0,1

* Cihazda öğütölmüş diş

% 40 Diş + % 60 Ag_2S bileşimindeki elektrotlar; % 40 diş içeren peletlerin yapılmasında da yine % 30 luk elektrotlarda olduğu gibi dayanıklılıkla ilgili problemler olduğundan çok az elektrot yapılabilirdi. Cihazda öğütülmüş diş örnekleri ile çalışılmadı. Florür derişimindeki artışa karşı pH 3 ve 10 da potansiyellerde negatif yönde az da olsa bir artış gözlenirken, pH 6 da pozitif yönde bir artış elde edildi. Bu nedenle pH 6 daki değişimin florürle alakalı olmadığı düşünüldü. Yine bu bileşimde elektrotların sadece Ag_2S kullanılarak hazırlanamayacağı ve florüre karşı bir duyarlılık göstermediği sonucuna varıldı.

Çizelge 4.7. % 40 Diş + % 60 Ag_2S bileşimindeki elektrotun pH 3, 6 ve 10 da farklı F^- derişimlerine karşı ölçülen potansiyelleri

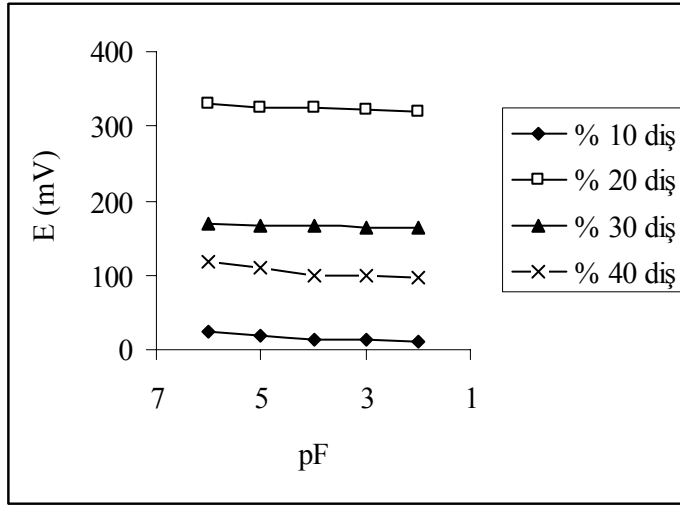
$[F^-]$	E (mV)		
	pH 3	pH 6	pH 10
---	126,3	159,3	125,4
1×10^{-6}	117,8	167,0	124,3
1×10^{-5}	110,2	205,7	123,4
1×10^{-4}	98,4	228,6	123,4
1×10^{-3}	98,0	236,0	123,1
1×10^{-2}	96,2	242,6	122,4
Eğim (10^{-6} - 10^{-2})	5,5	-18,2	0,4
Eğim (10^{-5} - 10^{-2})	4,2	-11,8	0,3
Eğim (10^{-4} - 10^{-2})	1,1	-7,0	0,5
Eğim (10^{-3} - 10^{-2})	1,8	-6,6	0,7

* Havanda öğütülmüş diş

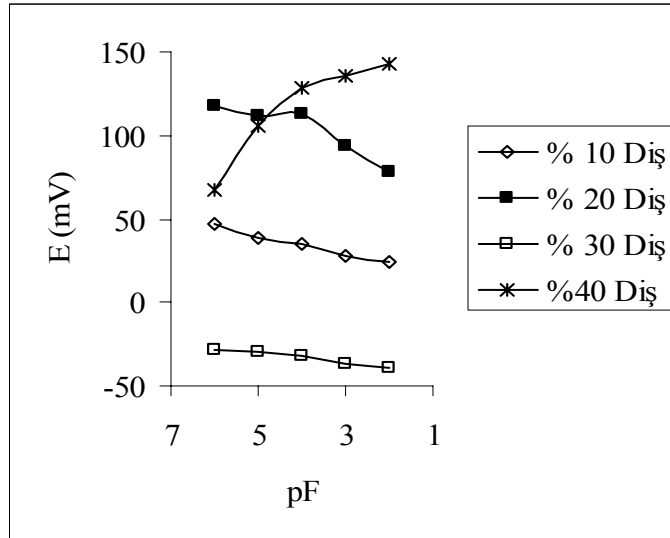
En uygun çalışma pH sınır tespiti

Çalışmalarda başlangıçta pH 3, 6 ve 10 olmak üzere üç farklı pH denendi. Farklı bileşimdeki elektrotların pF'ye karşı çizilen mV potansiyel grafikleri pH 3, 6 ve 10 için sırasıyla Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4 de, öğütülmüş dişlerin kullanıldığı elektrotların pH 6 da pF-mV grafikleri ise Şekil 4.5 de verildi.

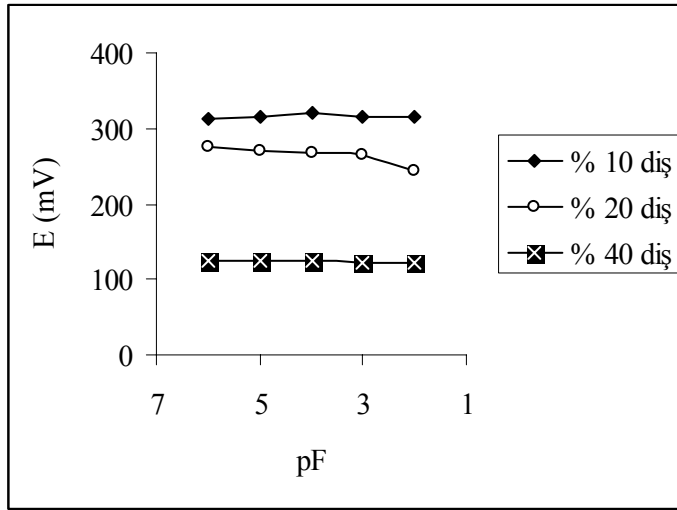
Şekillerde de görüldüğü gibi farklı bileşim oranlarındaki tüm elektrotlar için kesinliği ve duyarlılığı en iyi potansiyel okumaları özellikle % 20 diş içeren elektrotlar için pH 6 da elde edildi (pH yı 3, 6 ve 9 da sabitlemek için boraks tamponu kullanıldı).



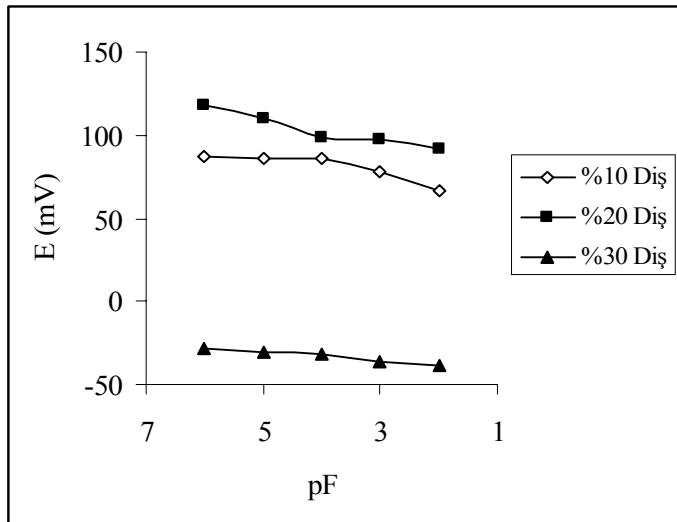
Şekil 4.2. Farklı oranlarda Diş + Ag₂S içeren elektrotların pH 3 de pF-potansiyel eğrileri



Şekil 4.3. Farklı oranlarda Diş + Ag₂S içeren elektrotların pH 6 da pF-Potansiyel(mV) eğrileri



Şekil 4.4. Farklı oranlarda Diş + Ag₂S içeren elektrotların pH 10 da pF-Potansiyel(mV) eğrileri



Şekil 4.5. Öğütülmüş diş ile hazırlanan farklı oranlarda Diş + Ag₂S içeren elektrotların pH 6 da pF-Potansiyel(mV) eğrileri

4.1.2. Çöktürülerek elde edilen kalsiyum floroapatitin (CaFA) kullanıldığı katı elektrotlar

Diş örnekleri ile hazırlanan peletlerin dayanıksızlığı, çözelti ortamında yüzeylerinin çabuk bozulması, tekrar kullanımın birkaç seferden fazla olmaması yapının bir başka

reaktifle kuvvetlendirilmesini gerektirdi. Birçok katı elektrotun yapısında kullanılan Cu_2S ün birkaç deneme sonunda %5 oranında yapıya ilave edilmesi uygun bulundu. Bu ilaveyle gerçektende peletler önemli oranda dayanıklılık kazandı.

Dişlerin kullanıldığı elektrotlarla karşılaştırmak amacıyla yine de Cu_2S ilave edilmeden kalsiyum floroapatit temelli elektrotlar hazırlandı. Fakat elde edilen sonuçlar değerlendirilebilir düzeyde değildi. Bu nedenle bu çalışmaların sonuçları verilmedi.

Bölüm 3.1.2 de anlatıldığı gibi kalsiyum floroapatit iki farklı yolla çöktürülerek katı peletler hazırlanmasında kullanıldı. Bu peletlerin kullanıldığı elektrotların florür iyonuna duyarlılıkları ayrı ayrı çalışıldı ve sonuçlar kıyaslandı.

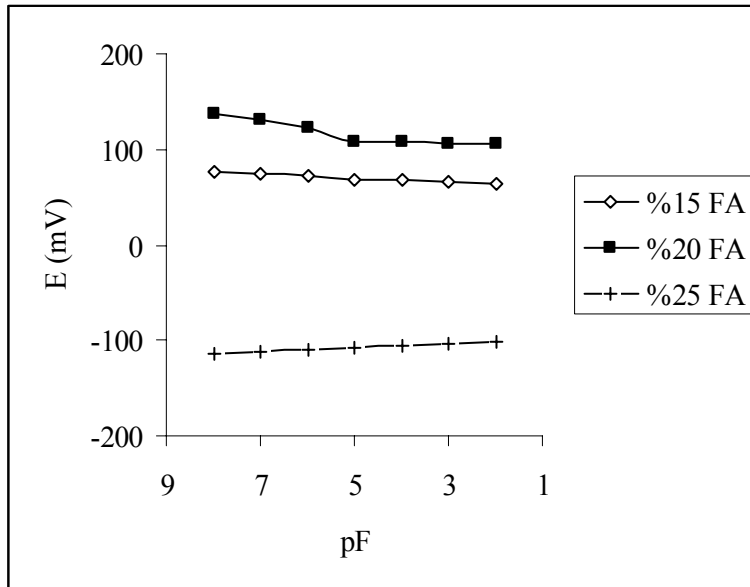
CaFA, Ag_2S ve Cu_2S ün ayrı çöktürülmesiyle hazırlanan elektrotlar

CaFA, Ag_2S ve Cu_2S ayrı ayrı çöktürölüp kurutulduktan sonra çeşitli oranlarda (%15, 20, 25 CaFA + % 80, 75, 70 Ag_2S + %5 Cu_2S) havanda karıştırıldı ve karışım press sistemiyle sıkıştırıldı. Bu peletlerin kullanılmasıyla üretilen elektrotların, pH 6 ve 9 da florür iyon derişimindeki 10 katlık artışlara karşı potansiyelleri ölçüldü. Fakat bu yolla elde edilen peletlerden iyi bir performans ve florüre duyarlılık elde edilemedi. Buna, katı karışımın hazırlanmasında yeterli homojenliği sağlayamamanın neden olduğu düşünöldü (Çizelge 4.8). pH 9 da yapılan çalışmalar ise elektrotların yüzeyinin daha hızlı bozulması ve sağlıklı ölçümler alınamaması sebebiyle verilmedi.

%15, %20 ve %25 oranlarında CaFA içeren elektrotların 1×10^{-8} - 1×10^{-2} M aralığında florür derişimine karşı potansiyellerindeki değışimin eğimleri kıyaslandığında %20 CaFA içeren elektrot 6,7 mV luk bir eğimle az da olsa bir duyarlılık göstermiştir (Şekil 4.6)

Çizelge 4.8. Farklı oranlarda CaFA + Ag₂S + %5 Cu₂S içeren elektrotların, pH 6 da, farklı F⁻ derişimlerine karşı ölçülen potansiyelleri

$[F^-]$	$E(mV)$		
	%15 CaFA	% 20 CaFA	% 25 CaFA
---	83,1	155,1	-115,0
1×10^{-8}	77,2	136,5	-113,3
1×10^{-7}	74,3	131,7	-112,4
1×10^{-6}	71,6	122,5	-109,0
1×10^{-5}	68,9	108,9	-108,0
1×10^{-4}	67,6	107,4	-106,1
1×10^{-3}	65,3	106,3	-104,3
1×10^{-2}	63,7	105,2	-102,2
Eğim (10^{-8} - 10^{-2})	2,2	5,7	-1,9
Eğim (10^{-7} - 10^{-2})	2,1	5,2	-1,9
Eğim (10^{-6} - 10^{-2})	1,9	3,7	-1,7
Eğim (10^{-5} - 10^{-2})	1,8	1,2	-1,9
Eğim (10^{-4} - 10^{-2})	2,0	1,1	-2,0
Eğim (10^{-3} - 10^{-2})	1,6	1,1	-2,1



Şekil 4.6. Farklı oranlarda CaFA + Ag₂S + %5 Cu₂S içeren elektrotların pH 6 da pF-Potansiyel(mV) eğrileri

CaFA, Ag₂S ve Cu₂S ün birlikte çöktürülmesiyle hazırlanan elektrotlar

Farklı oranlarda olacak şekilde Bölüm 3.1.2 de anlatıldığı gibi CaFA, Ag₂S ve Cu₂S birlikte çöktürülüp kurutulduktan sonra sıkıştırılarak pelet haline getirildi. Bu şekilde hazırlanan peletlerden performansı daha iyi elektrotlar elde edildi. Bu elektrotların pH 3, 6, 10 da florüre duyarlılıkları çalışıldı (Çizelge 4.9-4.12).

En uygun elektrot bileşiminin belirlenmesi

%10 Ca₅(PO₄)₃F + % 85 Ag₂S + %5 Cu₂S bileşimindeki elektrotlar; Çizelge 4.9' da verildiği gibi bu bileşimde üretilen elektrotlarla pH 6 ve 10 da çalışıldı. Florür derişimindeki değışimlere karşı ölçülen potansiyel değerlerine bakıldığında bu bileşimdeki elektrotların florüre karşı ölçülebilir bir duyarlılığı olmadığı tespit edildi.

Çizelge 4.9. %10 CaFA + %85 Ag₂S + %5 Cu₂S bileşimindeki elektrotun pH 6 ve 10 da, farklı F⁻ derişimlerine karşı ölçülen potansiyelleri

[F ⁻]	E (mV)	
	pH 6	pH 10
---	313,7	-34,7
1x10 ⁻⁸	313,2	-36,0
1x10 ⁻⁷	312,4	-37,2
1x10 ⁻⁶	311,9	-38,1
1x10 ⁻⁵	310,9	-40,1
1x10 ⁻⁴	309,6	-40,9
1x10 ⁻³	307,1	-41,9
1x10 ⁻²	301,4	-42,4
Eğim (10 ⁻⁸ -10 ⁻²)	1,7	1,1
Eğim (10 ⁻⁷ -10 ⁻²)	2,0	1,1
Eğim (10 ⁻⁶ -10 ⁻²)	2,5	1,0
Eğim (10 ⁻⁵ -10 ⁻²)	3,1	0,8
Eğim (10 ⁻⁴ -10 ⁻²)	4,1	0,8
Eğim (10 ⁻³ -10 ⁻²)	5,7	0,5

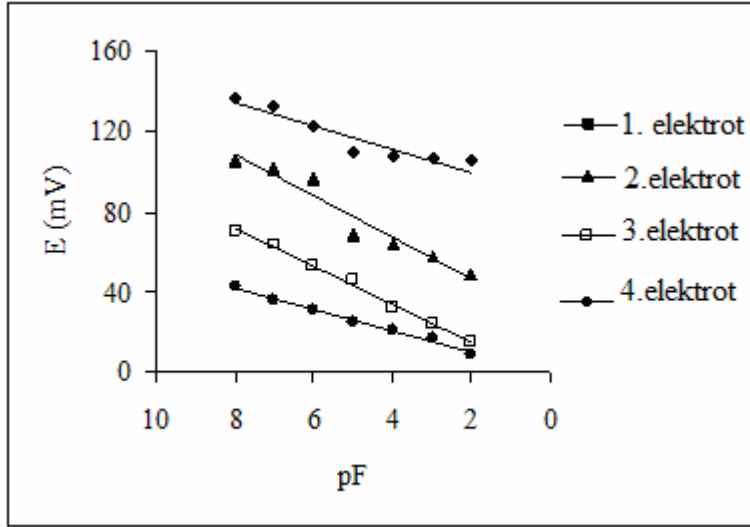
% 20 Ca₅(PO₄)₃F + % 75 Ag₂S + % 5 Cu₂S bileşimindeki elektrotlar; % 20 CaFA içeren elektrotlarla pH 3, 6, 7 ve 9 da çalışıldı. Bu bileşimde elektrotların az da olsa florüre karşı bir duyarlılığı olduğu gözlemlendi (Çizelge 4.10). En yüksek duyarlılık,

1×10^{-6} - 1×10^{-2} M flor derişim aralığında, %90 güven seviyesinde 5 ayrı çalışma sonucuna göre $10,1 \pm 1,2$ mV luk bir eğimle pH 6 da elde edildi. Yine aynı pH da 1×10^{-8} - 1×10^{-2} M derişim aralığında ise elektrotun $10,4 \pm 2,7$ mV/pF eğime sahip olduğu gözlemlendi. Bu verilerle, elektrotun 1×10^{-8} M gibi düşük F^- derişimlerde de duyarlı olabildiği, daha iyi sonuçların elektrotun yüzey özelliklerinin geliştirilmesi ile elde edilebileceği yorumuna varıldı.

Çizelge 4.10. %20 CaFA + %75 Ag_2S + %5 Cu_2S bileşimindeki çalışma elektrotunun pH 3, 6, 7 ve 9 da farklı F^- derişimlerine karşı ölçülen potansiyelleri

$[F]$	E (mV)					
	pH 3		pH 6		pH 7	pH 9
----	300,0	147,4	309,9	74,1	217,4	312,0
1×10^{-8}	300,1	---	305,7	70,6	---	309,6
1×10^{-7}	319,5	---	301,4	63,2	---	308,1
1×10^{-6}	319,5	137,8	296,5	52,7	203,4	298,5
1×10^{-5}	319,6	129	268,4	45,4	191,8	297,6
1×10^{-4}	319,7	122	264,0	31,9	183,5	296,4
1×10^{-3}	318,7	116,8	258,1	23,4	176,1	295,0
1×10^{-2}	314,3	113,3	248,7	14,8	172,1	293,9
Eğim (10^{-8} - 10^{-2})	-1,47	---	10,36	9,56	---	2,69
Eğim (10^{-7} - 10^{-2})	0,81	---	10,94	9,81	---	2,36
Eğim (10^{-6} - 10^{-2})	1,13	6,12	10,59	9,78	7,83	1,18
Eğim (10^{-5} - 10^{-2})	1,69	5,23	6,5	10,03	6,65	1,25
Eğim (10^{-4} - 10^{-2})	2,7	4,35	7,65	8,55	5,7	1,25
Eğim (10^{-3} - 10^{-2})	4,4	3,5	9,4	8,6	4	1,1

% 20 CaFA içeren elektrotların diğer bileşimlerdeki elektrotlara göre daha duyarlı, tekrarlanabilir ve dayanıklı olduğu gözlemlendi. Bu bileşimde üretilen elektrotların tekrarlanabilirliği Şekil 4.7. de verildi.



Şekil 4.7. %20 CaFA + %75 Ag₂S + %5 Cu₂S bileşiminde üretilen 4 ayrı elektrotun pH 6 da pF-Potansiyel(mV) eğrileri

% 25 Ca₅(PO₄)₃F + % 70 Ag₂S + % 5 Cu₂S bileşimindeki elektrotlar; Bu bileşimde üretilen elektrotların yine dayanıklılığının iyi olmadığı yüzeyin çabuk bozulduğu gözlemlendi. Çizelge 4.11 de verildiği gibi bu elektrotlarla florüre karşı değerlendirilebilir bir duyarlılık ölçülemedi.

Çizelge 4.11. %25 CaFA + %70 Ag₂S + %5 Cu₂S bileşimindeki elektrotun pH 6 da farklı F⁻ derişimlerine karşı ölçülen potansiyelleri

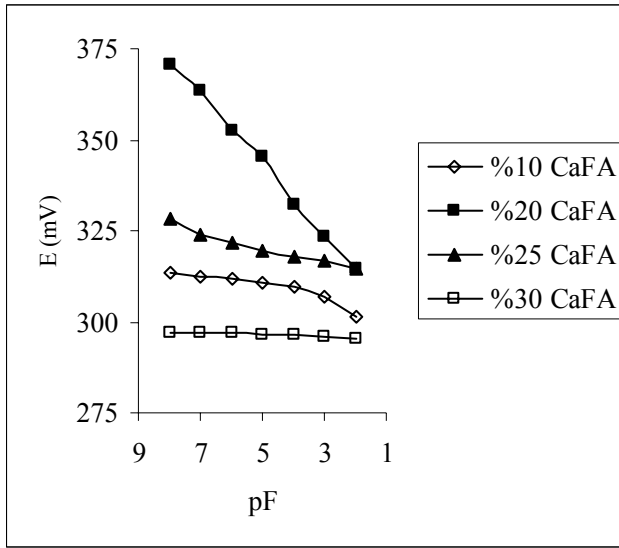
[F ⁻]	E (mV)	
	1.ölçüm	2.ölçüm
---	339,4	322,8
1x10 ⁻⁸	328,5	317,5
1x10 ⁻⁷	324,1	314,5
1x10 ⁻⁶	321,8	312,6
1x10 ⁻⁵	319,5	311,2
1x10 ⁻⁴	317,9	308,6
1x10 ⁻³	316,8	307,8
1x10 ⁻²	314,5	304,5
Eğim (10 ⁻⁸ -10 ⁻²)	2,2	2,0
Eğim (10 ⁻⁷ -10 ⁻²)	1,8	1,9
Eğim (10 ⁻⁶ -10 ⁻²)	1,7	2,0
Eğim (10 ⁻⁵ -10 ⁻²)	1,6	2,1
Eğim (10 ⁻⁴ -10 ⁻²)	1,7	2,1
Eğim (10 ⁻³ -10 ⁻²)	2,3	3,3

$\% 30 \text{ Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} + \% 65 \text{ Ag}_2\text{S} + \% 5 \text{ Cu}_2\text{S}$ bileşimindeki elektrotlar; Bu bileşimde hazırlanan birden fazla elektrotdan da Çizelge 4.12 de verildiği gibi florür derişimindeki değışimlere karşı bir cevap alınamadı.

Çizelge 4.12. $\%30 \text{ CaFA} + \%65 \text{ Ag}_2\text{S} + \%5 \text{ Cu}_2\text{S}$ bileşimindeki elektrotun pH 3, 6 ve 10 da farklı F^- derişimlerine karşı ölçülen potansiyelleri

$[\text{F}^-]$	$E \text{ (mV)}$		
	$\text{pH } 3$	$\text{pH } 6$	$\text{pH } 10$
---	339,3	296,4	285,3
1×10^{-8}	346,5	296,8	285,2
1×10^{-7}	342,1	296,8	294,4
1×10^{-6}	341,6	296,8	295,4
1×10^{-5}	341,2	296,7	269,8
1×10^{-4}	340,9	296,3	274,4
1×10^{-3}	340,0	295,8	272,2
1×10^{-2}	338,7	295,1	263,1
Eğim (10^{-8} - 10^{-2})	1,0	0,3	4,7
Eğim (10^{-7} - 10^{-2})	0,6	0,3	6,3
Eğim (10^{-6} - 10^{-2})	0,7	0,4	6,2
Eğim (10^{-5} - 10^{-2})	0,8	0,5	2,2
Eğim (10^{-4} - 10^{-2})	1,1	0,6	5,6
Eğim (10^{-3} - 10^{-2})	1,3	0,7	9,1

Florüre Duyarlı En Uygun Elektrot Bileşimi; Dört farklı oranda hazırlanan elektrotların florür iyonuna karşı duyarlılıkları kıyaslandığında en iyi sonuçlar $\% 20 \text{ Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} + \% 75 \text{ Ag}_2\text{S} + \% 5 \text{ Cu}_2\text{S}$ oranında hazırlanan elektrotlardan alındı (Şekil 4.8). Bu bileşim oranına sahip elektrotların florür iyonu için pH 6 civarında 10 mV gibi bir eğime sahip olduğu tespit edildi.

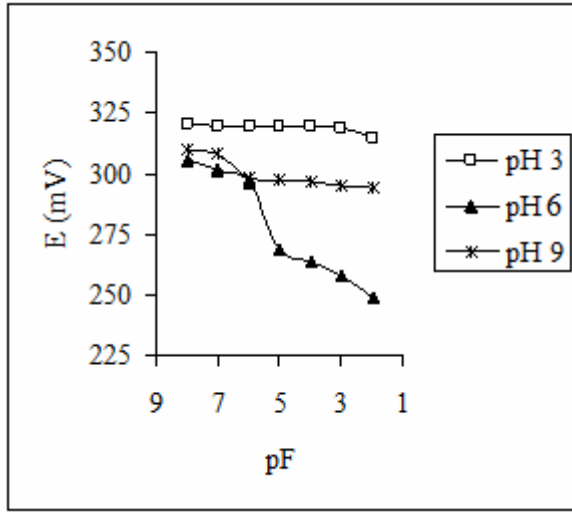


Şekil 4.8. Farklı bileşim oranlarında CaFA + Ag₂S + %5 Cu₂S içeren elektrotların pH 6 da pF-Potansiyel(mV) eğrileri

En uygun çalışma pH sınırının tespiti

Kalsiyum floroapatit temelli elektrotlarla pH 3, 6 ve 9 olmak üzere üç farklı ortamda çalışıldı. En iyi duyarlılığın kazanıldığı %20 CaFA içeren elektrotların pF'ye karşı çizilen mV potansiyel grafikleri pH 3, 6 ve 9 için sırasıyla Şekil 4.9' da verildi.

Farklı bileşim oranlarındaki tüm elektrotlar için kesinliği ve duyarlılığı en iyi potansiyel okumaları pH 6 da elde edildi.



Şekil 4.9. %20 CaFA + %75 Ag₂S + %5 Cu₂S bileşimindeki elektrodun farklı pH larda elde edilen pH-Potansiyel(mV) eğrileri

4.1.3. MgF₂ ve CaFA temelli katı elektrotlar

MgF₂'ü 25 °C de çözünürlük çarpımı 5.16×10^{-11} dir[53]. Buna dayanarak MgF₂ kullanıldığı florüre duyarlı katı elektrotlar geliştirilebileceği de düşünüldü. Bu amaçla yapısında MgF₂ bulunan elektrotlar üretildi. Çalışmalar MgF₂ + Ag₂S + Cu₂S bileşimine sahip elektrotlar ve farklı oranlarda CaFA + MgF₂ + Ag₂S + Cu₂S içeren elektrotlarla yürütüldü.

% 20 MgF₂ + % 75 Ag₂S + % 5 Cu₂S bileşimindeki elektrotlar; Bu elektrotlarla pH 6 de çalışıldı. Çizelge 4.13 de görüldüğü gibi florüre karşı bir duyarlılık tespit edilemedi.

Çizelge 4.13. % 20 MgF_2 + % 75 Ag_2S + % 5 Cu_2S bileşimindeki elektrotun pH 6 de farklı F^- derişimlerine karşı ölçülen potansiyelleri

[F-]	E (mV)	
	1. elektrot	2. elektrot
---	101,5	-89,0
1×10^{-8}	102,2	-86,3
1×10^{-7}	99,5	-85,3
1×10^{-6}	112,3	-83,7
1×10^{-5}	114,8	-82,9
1×10^{-4}	116,7	-82,2
1×10^{-3}	117,4	-81,1
1×10^{-2}	119,3	-80,7
Eğim (10^{-8} - 10^{-2})	-3,3	-1,0
Eğim (10^{-7} - 10^{-2})	-3,3	-0,0
Eğim (10^{-6} - 10^{-2})	-1,7	-0,9
Eğim (10^{-5} - 10^{-2})	-1,4	-0,8
Eğim (10^{-4} - 10^{-2})	-1,3	-0,8
Eğim (10^{-3} - 10^{-2})	-1,9	-0,4

$Ca_5(PO_4)_3F + MgF_2 + Ag_2S + \% 5 Cu_2S$ bileşimindeki elektrotlar; MgF_2 yüzdesi 5, 10, 15 olacak şekilde %15 ve %20 CaFA, % 65 ve %75 Ag_2S ve % 5 Cu_2S içeren elektrotlar hazırlandı. Bu elektrotların çözelti ortamında yüzeylerinin çabuk bozulduğu gözlemlendi. Florür iyon derişimindeki 10 kat değışimlere karşı pH 6 de potansiyel ölçümleri yapıldı. Çizelge 4.14 de görüldüğü gibi bu elektrotların florüre duyarlı olmadığına karar verildi.

Çizelge 4.14. Farklı oranlarda $\text{MgF}_2 + \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} + \text{Ag}_2\text{S} + \% 5 \text{ Cu}_2\text{S}$ içeren elektrotların pH 6 da florür derişimine karşı ölçülen potansiyelleri

$[F^-]$	$E \text{ (mV)}$			
	1.elektrot	2.elektrot	3.elektrot	4..elektrot
---	199,1	147,1	-70,0	87,9
1×10^{-8}	198,2	143,5	-72,0	84,0
1×10^{-7}	197,4	139,4	-73,2	39,1
1×10^{-6}	197,8	138,8	-73,8	8,7
1×10^{-5}	200,0	138,1	-74,1	14,0
1×10^{-4}	201,2	137,6	-74,1	25,3
1×10^{-3}	195,6	134,6	-74,4	28,0
1×10^{-2}	198,0	127,4	-74,7	30,7
Eğim (10^{-8} - 10^{-2})	0,0	2,1	0,4	5,9
Eğim (10^{-7} - 10^{-2})	0,1	2,1	0,3	-0,8
Eğim (10^{-6} - 10^{-2})	0,4	2,6	0,2	-5,8
Eğim (10^{-5} - 10^{-2})	1,2	3,5	0,2	-5,3
Eğim (10^{-4} - 10^{-2})	1,6	5,1	0,3	-2,7
Eğim (10^{-3} - 10^{-2})	-2,4	7,2	0,4	-2,7

1. % 5 $\text{MgF}_2 + \% 20 \text{ Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} + \% 70 \text{ Ag}_2\text{S} + \% 5 \text{ Cu}_2\text{S}$
2. % 10 $\text{MgF}_2 + \% 20 \text{ Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} + \% 65 \text{ Ag}_2\text{S} + \% 5 \text{ Cu}_2\text{S}$
3. % 15 $\text{MgF}_2 + \% 15 \text{ Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} + \% 65 \text{ Ag}_2\text{S} + \% 5 \text{ Cu}_2\text{S}$
4. % 15 $\text{MgF}_2 + \% 20 \text{ Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} + \% 60 \text{ Ag}_2\text{S} + \% 5 \text{ Cu}_2\text{S}$

4.2. Kalsiyum Floroapatit Temelli Katı Elektrotların pH'ya Duyarlılığı

Çözelti ortamlarında kullanılacak bir elektrotun pH ya duyarlılığı veya hangi pH aralığında potansiyelinin sabit olduğu mutlaka çalışılan bir başlıktır. Bunun yanı sıra bu çalışmada temel madde olarak kullanılan kalsiyum apatit yapı, flor ve hidroksit iyonlarının rahatlıkla girip çıkabildiği bir yapıdadır [54]. Bu sebeplerle üretilen katı elektrotların pOH'a veya pH ya duyarlı olma ihtimalinin yüksek olduğu düşünülmüş ve pH ya duyarlılık çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmada %20 CaFA + %5 $\text{Cu}_2\text{S} + \%75 \text{ Ag}_2\text{S}$ bileşimindeki katı elektrotlar kullanıldı.

4.2.1. Farklı pH larda çözeltilerin hazırlanması

Farklı pH' larda çözeltilerin hazırlanmasında iki yol izlendi;

- 1- 200 mL lik bir behere 30 mL 0,1 M NaNO_3 alındı ve üzerine sırasıyla 1×10^{-3} , 1×10^{-2} , 1×10^{-1} ve 1 M HNO_3 ve NaOH çözeltileri kullanılarak ilaveler yapıldı. Her ilaveden sonra pH ve potansiyel ölçüldü. Ne kadar seyreltik çözelti kullanılsa da, aynı kap içinde bu şekilde kuvvetli asit ve baz ilavelerinde dönüm noktasının geniş bir pH aralığında sıçrama yapması söz konusu olduğundan pH 5-9 aralığında çözelti hazırlanamadı. Bu sebeple çalışmalar daha ziyade 2. yol ile hazırlanan ayrı kaplardaki çözeltilerle yürütüldü.
- 2- 0.1 M NaNO_3 çözeltisinden 50'şer mL lik beherlere 10'ar mL alındı. Çözeltiler üzerine HNO_3 ve NaOH çözeltilerinden ilaveler yapılarak bir pH metre yardımıyla farklı pH'larda (pH 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13) çözeltiler hazırlandı. Çalışmaların büyük bir kısmı bu çözeltilerle yürütüldü.

4.2.2. CaFA temelli elektrotun farklı pH lardaki potansiyeli

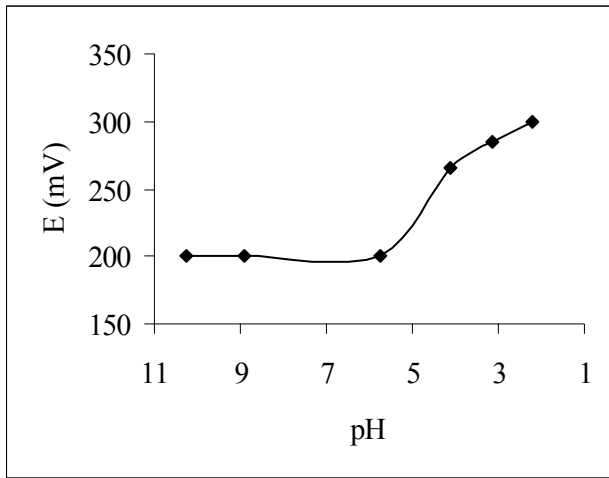
pH 1-13 aralığındaki potansiyel

%20 CaFA + %5 Cu_2S + %75 Ag_2S bileşimindeki elektrotların potansiyeli, farklı pH lardaki 0.1 M NaNO_3 çözeltilerinde referans elektroda karşı ölçüldü.

Bölüm 4.2.1 de anlatıldığı gibi 1. yolla hazırlanan çözeltilerde pH değişimine karşı okunan elektrot potansiyelleri Çizelge 4.15'de, pH-potansiyel eğrisi ise Şekil 4.10'da verildi. Görüldüğü gibi elektrotun pH 2-6 arasında -28,6 mV luk bir eğime sahip olduğu ve bu aralıkta pH ya duyarlı olduğu, pH 6-10 aralığında ise duyarlı olmadığı tespit edildi.

Çizelge 4.15. %20 CaFA + %75 Ag₂S + %5 Cu₂S bileşimindeki elektrotun aynı 0,1 M NaNO₃ çözeltisindeki pH değişimine karşı ölçülen potansiyel değerleri

<i>pH</i>	<i>E (mV)</i>
2,2	300,0
3,2	285,0
4,1	266,0
5,7	200,0
8,9	200,2
10,2	200,5
Eğim (2,2 – 10,2)	-12,9
Eğim (2,2 – 5,7)	-28,6
Eğim (5,7 – 10,2)	0,1



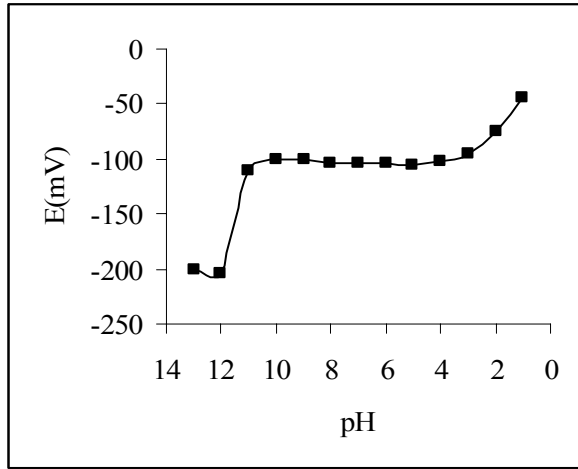
Şekil 4.10. %20 CaFA + %75 Ag₂S + %5 Cu₂S elektrotun aynı 0,1 M NaNO₃ çözeltisine asit-baz ilaveleri ile elde edilen pH-potansiyel (mV) eğrisi

%20 Apatit + %5 Cu₂S + %75 Ag₂S bileşimindeki elektrotun, Bölüm 4.2.1 de anlatılan ve 2.yolla hazırlanan farklı pH lardaki çözeltilerde referans elektrota karşı ölçülen potansiyelleri Çizelge 4.16' de verildi. Ölçülen potansiyeller pH' ya karşı grafiğe geçirildi (Şekil 4.11). Görüldüğü gibi elektrotların pH 5-10 aralığında pH değişimine karşı bir duyarlılık göstermediği, 5 farklı çalışmanın sonucuna göre %90

güven seviyesinde, pH:1-3 aralığında $-26,1 \pm 4,1$ mV/pH ve pH:10-13 aralığında ise $-40,1 \pm 7,7$ mV/pH gibi bir eğime sahip olduğu olduğu tespit edildi. Bu verilere göre elektrotun düşük ve yüksek pH larda pH değişimine karşı önemli ölçüde duyarlı olduğu sonucuna varıldı.

Çizelge 4.16. %20 CaFA + %5 Cu₂S + %75 Ag₂S bileşimindeki elektrotların ortam pH 'sı ile elektrot potansiyellerinin değişimleri

pH	E (mV)						
	1.elektrot				2.elektrot		
	1.ölçüm	2.ölçüm	3.ölçüm	4.ölçüm	1.ölçüm	2.ölçüm	3.ölçüm
1	Ö.Y.	---	---	---	-20,2	-56,3	-44,7
2	ö.y.	---	---	---	-78,5	-96,1	-75,2
3	359,2	360,8	352,5	351,7	-109,7	-124,8	-95,2
4	341,5	347,6	339,2	331,1	-109,6	-128,3	-102,1
5	337,1	336,3	330,5	323,3	-112,6	-122,9	-105,6
6	332,2	332,2	326,3	317,0	-114,6	-121,2	-103,7
7	328,5	331,1	323,7	311,6	-112,9	-119,1	-103,3
8	326,6	328,0	321,5	309,5	-120,0	-114,0	-103,6
9	323,7	326,0	320,7	309,0	-109,4	-114,1	-100,6
10	317,6	316,7	314,0	305,1	-113,1	-114,3	-100,6
11	---	---	---	---	-112,3	-122,5	-110,4
12	---	---	---	---	-179,3	-210,6	-203,3
13	---	---	---	---	-176,1	-211,4	-200,0
Eğim(pH 1-13)	---	---	---	---	-8,0	-7,8	-8,9
Eğim(pH 1-3)	---	---	---	---	-44,8	-34,3	-25,3
Eğim(pH 3-5)	-11,1	-12,3	-11	-14,2	-1,5	1,0	-5,2
Eğim(pH 3-10)	-4,9	-5,3	-4,7	-5,7	-0,5	2,1	-0,3
Eğim(pH 5-10)	-3,6	-3,4	-2,9	-3,3	-0,2	1,3	1,0
Eğim(pH 11-13)	---	---	---	---	-31,9	-44,5	-44,8



Şekil 4.11. %20 CaFA + %75 Ag₂S + %5 Cu₂S elektrotun farklı pH da 0,1 M NaNO₃ çözeltilerinden elde edilen pH-potansiyel eğrisi

pH 1-4 ile pH 10-13 aralığındaki potansiyel

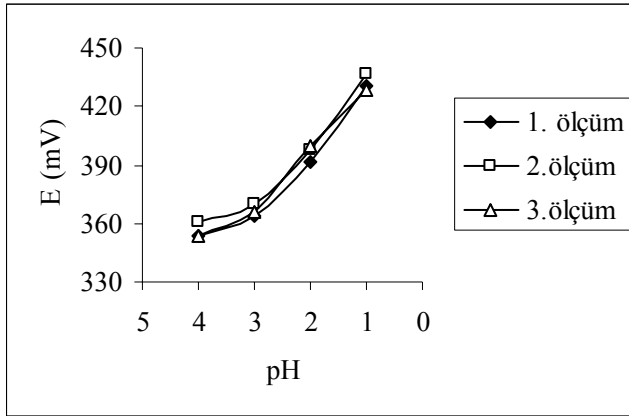
Bunlara ek olarak üretilen elektrotların düşük ve yüksek pH larda davranışları ayrı ayrı da çalışıldı. Çizelge 4.16 da pH 1-4 ile pH 10-13 aralığında ölçülen elektrot potansiyelleri, Şekil 4.14 ve 4.15 de de pH-potansiyel değişim eğrileri verildi.

Çizelge 4.17. % 20 CaFA + % 5 Cu₂S + % 75 Ag₂S bileşimindeki elektrotun düşük ve yüksek pH lardaki potansiyel değişimleri

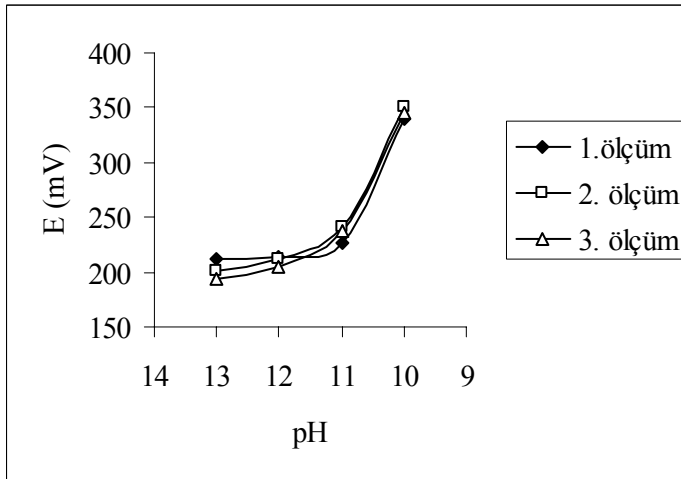
pH	E(mV)		
	1.ölçüm	2.ölçüm	3.ölçüm
1	431,0	436,8	428,8
2	391,5	398,1	400,0
3	364,0	370,0	366,0
4	353,5	360,6	354,0
10	340,2	350,1	346,1
11	227,0	241,3	237,2
12	214,6	212,4	204,0
13	212,1	202,0	193,4

Şekil 4.12 de görüldüğü gibi pH 1-4 aralığında elektrodun $-25,8 \pm 0,25$ mV/pH luk (N=3, %90 GS) bir duyarlılığa sahip olduğu gözlemlendi. pH 10-13 aralığında ise Şekil

4.13 de verildiği gibi elektrotun ortalama $-45,4 \pm 8,4$ mV/pH olan ($N=3$, %90 GS bir eğime sahip olduğu fakat en yüksek potansiyel farkın pH 10-11 arasında olduğu tespit edildi. Her iki çalışmada da üç farklı ölçüm değerlerin birbiri ile uyumlu olduğu yani tekrarlanabilirliğin iyi olduğu gözlemlendi.



Şekil 4.12. pH 1-4 aralığında CaFA elektrotun pH-potansiyel eğrisi



Şekil 4.13. pH 10-13 aralığında CaFA elektrotun pH-potansiyel eğrisi

Elektrodun pH ya duyarlılığında genel sonuç; Yukardaki tüm çalışmalar değerlendirildiğinde %20 CaFA içeren katı elektrotların $N=5$ ve % 90 güven seviyesinde pH 1-4 aralığında $-26,4 \pm 1,9$ eğimle, pH 10-13 aralığında ise $-40,1 \pm 7,7$ mV eğimle pH değişimlerine karşı duyarlı olduğu tespit edildi. Elektrodun pH:4-9

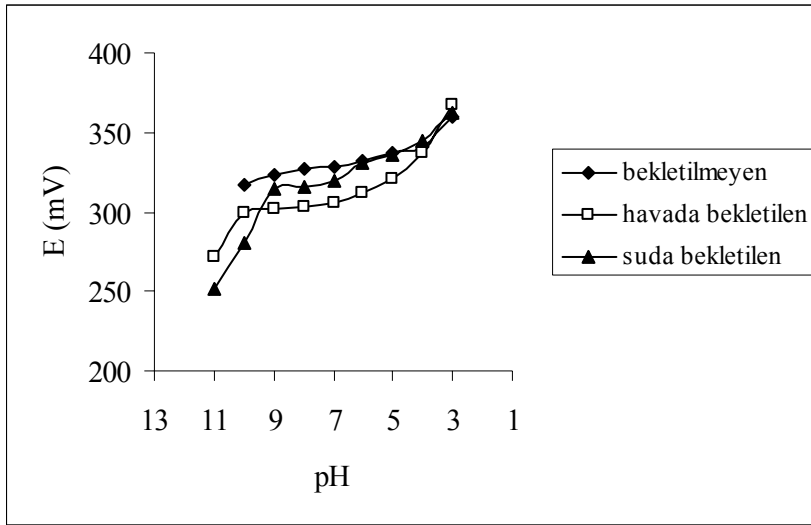
aralığında ise pH değişimlerine duyarlı olmadığı, bu aralıkta yapılan 10 çalışmanın sonucuna göre potansiyelde $-3,8 \pm 0,5$ mV/pH değişimi olduğu tespit edildi.

4.2.3. Elektrotların bekletilme şartlarının belirlenmesi

Elektrotların kullanılmadığı zamanlarda hangi şartlarda bekletilmesinin uygun olacağı da araştırıldı. Bunun için elektrotlar birer gün havada birer gün suda bekletilerek tekrar ölçümleri alındı ve performansları kıyaslandı. Çizelge 4.18 da pH değişimine karşı okunan potansiyel değerleri Şekil 4.14 de ise pH'ya karşı potansiyel değişim eğrisi verildi. Şekil 4.12 da görüldüğü gibi bekletilmeden kullanılan, suda bekletilen ve havada kuru bekletildikten sonra kullanılan elektrotun pH-potansiyel eğrileri arasında belirgin bir fark gözlenmedi. Ama çalışmalarda havada bekletilen elektrotlarla daha çabuk ve tekrarlanabilir ölçümler yapılabildiği gözlemlendi. Bu verilere göre kullanılmadığı zamanlarda elektrotları havada kuru bekletmenin uygun olduğuna karar verildi.

Çizelge 4.18. %20 CaFA + %5 Cu₂S + %75 Ag₂S bileşimindeki elektrotların havada ve suda bekletildikten sonra ortam pH'sı ile potansiyellerinin değişimleri

pH	E (mV)							
	Havada kuru bekletilen elektrot				Suda bekletilen elektrot			
	1.ölçüm	2.ölçüm	3.ölçüm	4.ölçüm	1.ölçüm	2.ölçüm	3.ölçüm	4.ölçüm
3	367,2	326,5	346,7	361,3	362,1	349,1	341,3	342,2
4	337,1	315,1	325,1	340,1	344,2	326,8	330,8	333,2
5	321,3	301,8	319,5	335,3	335,3	321,2	311,2	327,0
6	312,5	302,1	317,5	328,0	330,6	316,0	303,4	322,7
7	305,7	298,8	317,0	323,6	320,1	315,0	309,9	319,7
8	302,9	296,7	315,6	321,1	316,0	314,0	297,1	316,9
9	301,3	296,0	311,6	319,6	314,6	303,6	298,2	314,6
10	299,1	298,1	306,8	316,6	280,0	274,7	277,1	301,6
11	272,0	273,3	289,4	300,8	252,1	252,5	262,1	273,1



Şekil 4.14. % 20 CaFA + % 75 Ag₂S + % 5 Cu₂S bileşimindeki elektrotun havada ve suda bekletildikten sonraki pH-potansiyel eğrileri

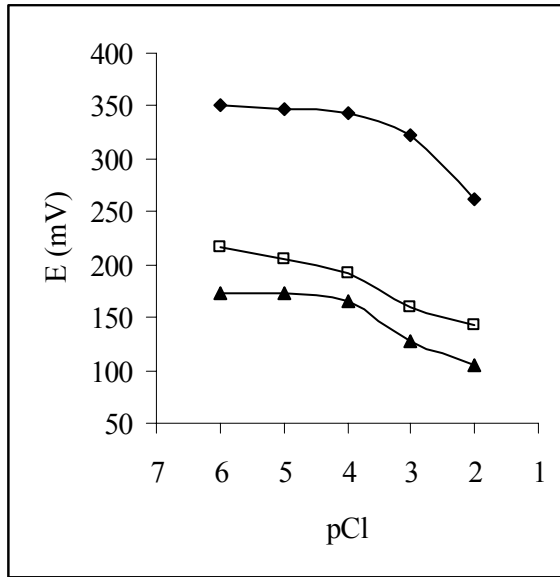
% 20 CaFA + % 5 Cu₂S + % 75 Ag₂S bileşimindeki çalışma elektrodunun Bölüm 4.2.1 de anlatılan ve 2.yolla hazırlanan farklı pH lardaki çözeltilerde pH taraması sırasında elektrodun peletinin çok fazla asidik ortamlarda özellikle pH 1-2 de bozulduğu, parçalandığı gözlemlendi.

4.3. Kalsiyum Floroapatit Temelli Katı Elektrotun Klorür İyonuna Duyarlılığı

Elektrotun çeşitli iyonlara duyarlılığı çalışmalarında klorüre karşı bir duyarlılık olduğu gözlemlendi. Yine % 20 CaFA + % 75 Ag₂S + % 5 Cu₂S bileşimindeki elektrotlar kullanılarak pH 6 de klorür derişimine karşı elektrotun potansiyel değişimleri ölçüldü (Çizelge 4.19). Şekil 4.17 de görüldüğü gibi elektrotun 1×10^{-6} – 1×10^{-2} M aralığında klorür derişimindeki değişmeye karşı ortalama 20 mV eğimle duyarlı olduğu tespit edildi.

Çizelge 4.19. % 20 CaFA + % 75 Ag₂S + % 5 Cu₂S bileşimindeki elektrotun pH 6 da değişen klorür derişimi ile potansiyelindeki değişim

$[Cl^-]$	$E \text{ (mV)}$				
	1.elektrot		2.elektrot	3.elektrot	
	1.ölçüm	2.ölçüm	1.ölçüm	1.ölçüm	2.ölçüm
---	350,1	373,9	170,2	234,1	215,8
1×10^{-6}	349,9	365,5	173,0	217,3	204,4
1×10^{-5}	347,1	360,6	173,7	205,7	197,3
1×10^{-4}	342,4	358,8	164,5	192,4	188,3
1×10^{-3}	322,3	345,1	127,8	160,0	167,6
1×10^{-2}	262,0	271,9	105,0	142,1	88,2
Eğim (10^{-6} - 10^{-2})	20,0	20,2	18,1	19,6	26,2
Eğim (10^{-5} - 10^{-2})	27,5	27,9	24,2	22,3	34,8
Eğim (10^{-4} - 10^{-2})	40,2	43,4	29,7	25,1	50,0
Eğim (10^{-3} - 10^{-2})	60,3	73,2	22,8	17,9	79,4



Şekil 4.15. % 20 CaFA + % 75 Ag₂S + % 5 Cu₂S bileşimindeki 3 elektrotun elektrotun pH 6 de pCl- potansiyel eğrisi

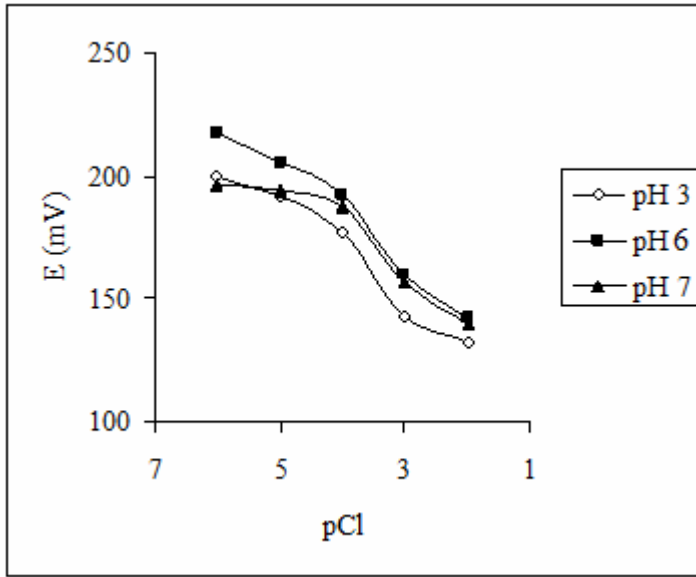
4.3.1. Elektrotun klorüre duyarlılığında en uygun çözelti pH sınırı tespiti

Bunun için iki farklı yol izlendi. Birincisinde pH sabit tutuldu klorür derişimi değıştirildi, ikincisinde klorür derişimi sabit tutuldu pH değıştirildi.

1- % 20 CaFA + % 75 Ag₂S + % 5 Cu₂S bileşimindeki elektrotun klorüre duyarlılığının en iyi olduğu çözelti pH sınırı tespit etmek için pH 3, 6 ve 7 de çalışıldı. Farklı pH larda, klorür derişimine bağılı ölçülen potansiyeller Çizelge 4.20 da verildi. Bu pH larda elektrotların klorüre karşı birbirinden farklı davranmadığı gözlemlendi. pH 6 da yapılan 10 çalışma değerlendirildiğinde 1×10^{-6} – 1×10^{-2} M klorür derişim aralığında elektrotun %90 güven seviyesinde $21,0 \pm 1,1$ mV/pCl olarak hesaplanan bir eğime sahip olduğu tespit edildi. Aynı hesaplama 5 deney sonucu için yapıldığında eğim, $20,4 \pm 1,0$ mV/pCl olarak belirlendi.

Çizelge 4.20. % 20 CaFA + % 75 Ag₂S + % 5 Cu₂S bileşimindeki elektrotun farklı pH larda değışen klorür derişimi ile potansiyelindeki değışim

$[Cl^-]$	E (mV)		
	pH 3	pH 6	pH 7
---	215,2	234,1	195,0
1×10^{-6}	200,0	217,3	196,8
1×10^{-5}	191,6	205,7	194,2
1×10^{-4}	176,8	192,4	187,6
1×10^{-3}	142,7	160,0	157,0
1×10^{-2}	132,5	142,1	140,0
Eğim (10^{-6} - 10^{-2})	18,4	19,6	15,1
Eğim (10^{-5} - 10^{-2})	21,1	22,3	19,3
Eğim (10^{-4} - 10^{-2})	22,2	25,2	23,8
Eğim (10^{-3} - 10^{-2})	10,2	17,9	17,0

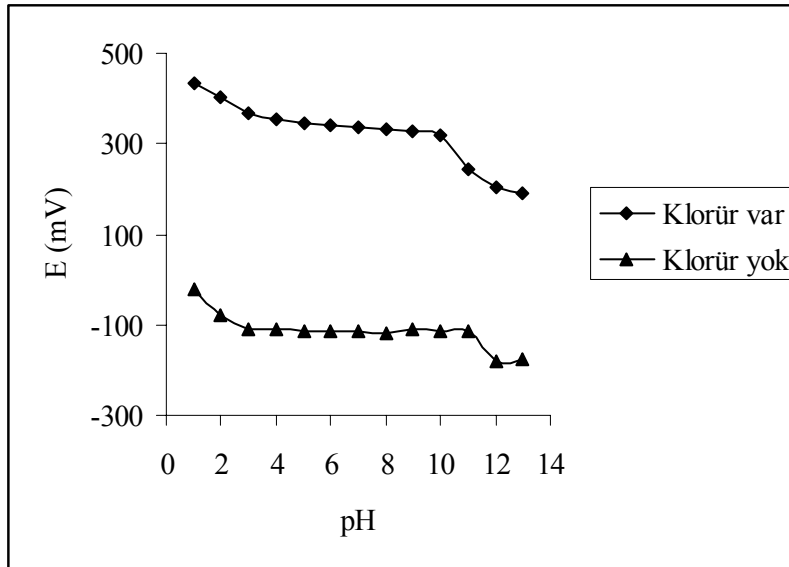


Şekil 4.16. Farklı pH ortamında % 20 CaFA + % 75 Ag₂S + % 5 Cu₂S bileşimindeki elektrotun pCl-potansiyel eğrisi

2- % 20 CaFA + % 75 Ag₂S + % 5 Cu₂S bileşimindeki elektrotun potansiyeli, farklı pH larda hazırlanan ve klorür derişiminin sabit tutulduğu ve 1×10^{-3} M olduğu 0,1 M NaNO₃ çözeltilerinde ölçüldü (Çizelge 4.21). Elektrotun pH-potansiyel eğrisi, klorürün olmadığı aynı şartlarda ölçülen pH-potansiyel eğrileri ile kıyaslandı. Şekil 4.17 da görüldüğü gibi pH 4-11 aralığında elektrotun potansiyeli değişmedi. Buna göre elektrotun klorüre duyarlılığının pH 4-11 aralığında pH değişiminden etkilenmediği bu aralıkta çalışmanın uygun olduğu sonucuna varıldı.

Çizelge 4.21. % 20 CaFA + % 5 Cu₂S + % 75 Ag₂S bileşimindeki elektrotun 1x10⁻³ M Cl⁻ varlığında farklı pH larda ölçülen potansiyelleri

pH	E (mV)
	Cl ⁻ varlığında
1	432,0
2	400,6
3	367,2
4	355,6
5	346,6
6	342,0
7	337,4
8	331,5
9	326,4
10	320,4
11	243,0
12	203,4
13	188,4



Şekil 4.17. % 20 CaFA + %5 Cu₂S + % 75 Ag₂S bileşimindeki elektrotun ortamda 1x10⁻³ M Cl⁻ iyonları varken ve yokken pH-potansiyel eğrisi

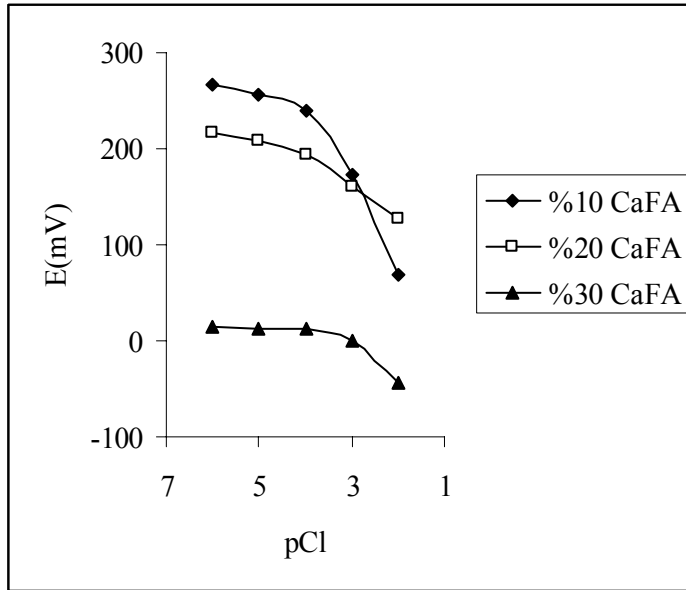
4.3.2. Elektrot bileşiminin klorür duyarlılığına etkisi

Yukardaki çalışmalara göre CaFA + Ag₂S + Cu₂S den oluşturulan çalışma elektrotundan klorüre karşı bir duyarlılık olduğu gözlemlendi. Bu duyarlılığın elektrot

bileşimine ne kadar bağlı olduğunu belirlemek amacıyla sırasıyla üç farklı bileşim oranında elektrot hazırlandı. Bu elektrotların pH 6 de farklı klorür derişimlerine karşı potansiyelleri ölçüldü (Çizelge 4.22) ve pCl-potansiyel grafikleri çizildi (Şekil 4.18). Bu üç elektrot kıyaslandığında CaFA oranı azaldıkça elektrotun klorür değışimlerine karşı potansiyel değışiminin arttığı tespit edildi. Bu artış Nerst eşitliği ile analiz için tam uyumlu olmasada eğrinin negatif eğiminden klorürle alakalı olduğu söylenebilir. Elektrotun yapısında CaFA oranı azaldıkça Ag₂S oranı artmaktadır. Bu durumda klorür iyonlarına karşı duyarlılıkta Ag₂S ün etkili olduğu düşünöldü.

Çizelge 4.22. Farklı bileşim oranlarına sahip CaFA + Cu₂S + Ag₂S elektrotların pH 6 de Cl⁻ derişimine bağı potansiyelleri

<i>[Cl⁻]</i>	<i>E (mV)</i>		
	<i>%10 CaFA</i>	<i>%20 CaFA</i>	<i>%30 CaFA</i>
---	285,5	234,1	17,4
1x10 ⁻⁶	266,0	217,3	14,1
1x10 ⁻⁵	257,0	205,7	13,5
1x10 ⁻⁴	240,0	192,4	12,0
1x10 ⁻³	172,8	160,0	-1,0
1x10 ⁻²	68,2	142,1	-43,0
Eğim (10 ⁻⁶ -10 ⁻²)	47,9	19,6	12,87
Eğim (10 ⁻⁵ -10 ⁻²)	63,3	22,3	18,2
Eğim (10 ⁻⁴ -10 ⁻²)	85,9	25,1	27,5
Eğim (10 ⁻³ -10 ⁻²)	104,6	17,9	42,0



Şekil 4.18. Farklı bileşim oranlarındaki CaFA + Cu₂S + Ag₂S elektrotların pCl-potansiyel eğrileri

4.4. Kalsiyum Floroapatit Temelli Katı Elektrotların Cevap Verme Süresi

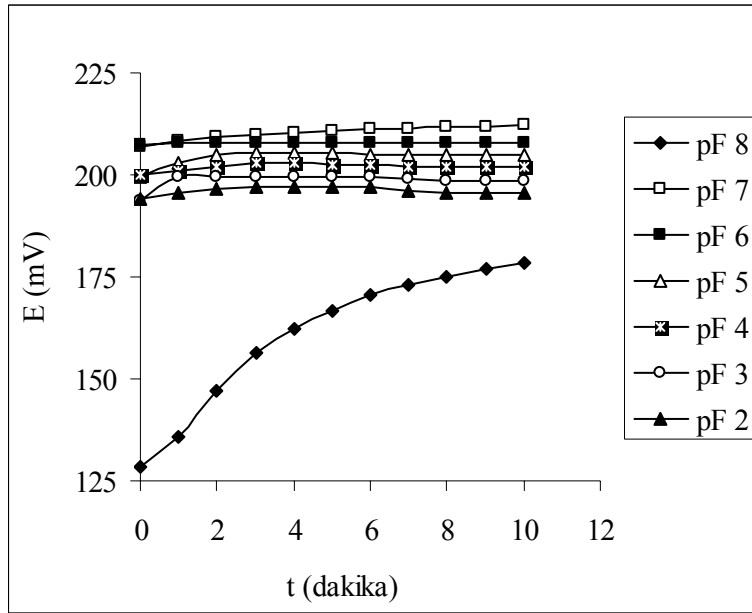
Elektrotların cevap verme süreleri analizin pratikliği ve elektrodun kullanılabilirliği açısından önemlidir. Bu çalışmada da elektrotun cevap verme süresinin belirlenmesinde florür ve klorür iyonları ile çalışıldı. Bunu belirlemek için 10 mL hücre çözeltisi (0.1 M NaNO₃) üzerine F⁻ iyon derişimi 1x10⁻⁸-1x10⁻² M aralığında Cl⁻ iyon derişimi ise 1x10⁻⁶-1x10⁻² M aralığında olacak şekilde standart Cl⁻ veya F⁻ çözeltilerinden belli hacimlerde ilaveler yapıldı. Her ilave sonrası çalışma elektrodunun birer dakika arayla 10 kez potansiyel ölçümü yapıldı.

Florürle yapılan çalışma sonuçları Çizelge 4.23 de klorürle yapılan sonuçlar ise Çizelge 4.24 de verildi. Elektrotun potansiyel-zaman grafikleri çizildi ve her iki iyonun 1x10⁻⁶-1x10⁻² M aralığındaki farklı derişimleri için ilk ölçülen potansiyelle (1. dakika) ile son ölçülen potansiyel (10. dakika) arasında önemli bir fark olmadığı tespit edildi (Şekil 19-20). Bu sonuçlara göre geliştirilen elektrodun 1x10⁻⁶-1x10⁻² M florür ve klorür iyonlarına cevap verme süresinin 1 dk kadar olduğu kabul edildi.

Şekil 4.19. de görüldüğü gibi florür iyon derişimi 1×10^{-8} M olduğunda elektrodun cevap verme süresi bir miktar uzamıştır. Grafiğe göre bu sürenin 8-10 dakika arasında olduğu söylenebilir. Bu farklılığın, bu kadar küçük derişimlerde birtakım hataların sonuçlara etkisinin daha fazla olabilmesi sebebiyle olabileceği düşünöldü. Bunun yanı sıra florür iyonu ile çalışmalarda genelde küçük derişimlerde elektrotun daha duyarlı olduğu veya olabileceği kanaatleri oluşmuştur. Farklılığın sebeplerinden biri, Bölüm 4.1.1 ve 4.1.2 de anlatıldığı üzere hem dış ile hazırlanan elektrotlarda olsun (Çizelge 4.3-Çizelge 4.4) hem de sentezlenen CaFA ile hazırlanan elektrotlarda olsun (Çizelge 4.8) alınan ölçümlerde hücrede bulunan florür derişimi artıkça elde edilen potansiyel farkın küçöldüğü gözlenmiştir. Bu da bize florürün küçük derişimlerinde daha iyi sonuçlar alacağımız kanaatini oluşturmuştur. Bu amaçla daha önce çalışılan 10^{-6} - 10^{-2} M aralığındaki çalışmalara ek olarak 10^{-8} - 10^{-2} M aralığında da çalışmalar yapılmıştır.

Çizelge 4.23. % 20 CaFA + % 5 Cu₂S + % 75 Ag₂S elektrotun farklı derişimlerde F⁻ çözeltilerinde zamana bağı potansiyel ölçümleri

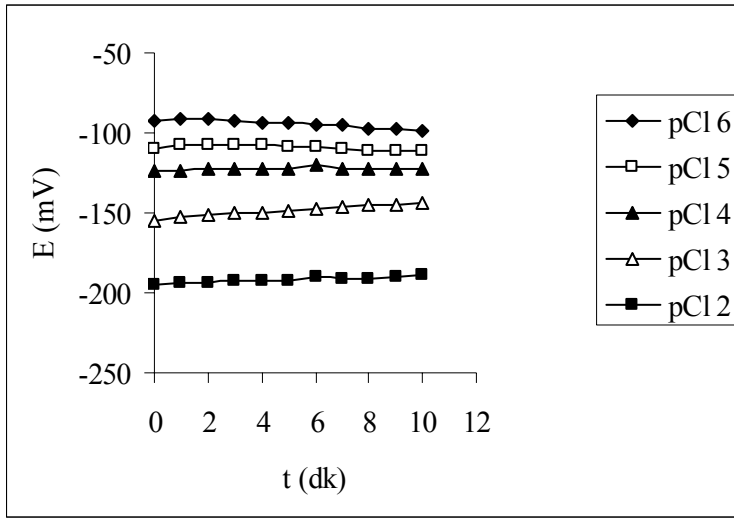
<i>E (mV)</i>											
<i>[F]</i>	<i>t(dk)</i>										
	<i>0</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>
1×10^{-8}	128,6	135,8	147,3	156,4	162,3	166,5	170,5	173,1	175,1	177,2	178,4
1×10^{-7}	206,8	208,5	209,5	210,0	210,5	210,9	211,2	211,5	211,8	212,0	212,1
1×10^{-6}	207,3	207,9	207,9	207,9	207,8	207,6	207,6	207,6	207,6	207,6	207,6
1×10^{-5}	199,4	203,1	204,8	205,2	205,2	205,2	205,1	204,6	204,8	204,8	204,8
1×10^{-4}	199,9	201,2	202,2	202,8	202,7	202,6	202,4	201,9	201,9	201,9	201,9
1×10^{-3}	193,4	199,4	199,6	199,7	199,6	199,5	199,3	199,1	198,7	198,7	198,7
1×10^{-2}	194,2	195,4	196,6	196,6	196,6	196,6	196,6	196,2	195,8	195,8	195,8



Şekil 4.19. % 20 CaFA + % 5 Cu₂S + % 75 Ag₂S elektrotun florürün farklı derişimlerine bağı potansiyel-zaman eğrisi

Çizelge 4.24. % 20 CaFA + % 5 Cu₂S + % 75 Ag₂S elektrotun farklı derişimlerde Cl⁻ çözeltilerinde zamana bağı potansiyel ölçümleri

<i>E (mV)</i>											
<i>[Cl⁻]</i>	<i>t(dk)</i>										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1x10 ⁻⁶	-93,0	-91,8	-91,1	-92,6	-93,3	-93,6	-94,5	-95,5	-97,1	-97,4	-98,2
1x10 ⁻⁵	-109,4	-107,7	-107,8	-107,6	-108,0	-108,8	-109,2	-110,5	-110,7	-111,7	-111,6
1x10 ⁻⁴	-123,7	-123,3	-122,7	-122,4	-122,2	-122,2	-120,6	-122,4	-122,5	-122,6	-122,9
1x10 ⁻³	-155,5	-152,3	-151,4	-150,3	-149,5	-149,0	-147,8	-146,6	-145,3	-145,0	-143,7
1x10 ⁻²	-194,4	-194,3	-193,7	-192,6	-192,4	-192,2	-190,2	-191,5	-191,1	-189,9	-189,1



Şekil 4.20. % 20 CaFA + % 5 Cu₂S + % 75 Ag₂S elektrotun klorürün farklı derişimlerine bağı potansiyel-zaman eğrisi

4.5. Girişimler

İyon seçici elektrotlarla çalışmalarda, elektrodun ortamda olabilecek başka iyonlara karşı seçicilik gösterip göstermediğinin ve bu iyonlar varlığında analit iyonuna karşı seçiciliğinin hangi düzeyde olduğunun tespiti önemlidir. Bunun için elektrodun her bir iyonla karşı seçicilik katsayısının belirlenmesi gerekir. Bu çalışmada seçicilik katsayısı $k_{A,B}^{pot}$ tayini için karışık çözelti metodu kullanıldı. Bunun için;

1. 1×10^{-3} M Cl⁻ içeren 10 mL hücre çözeltisinin (0.1 M NaNO₃) potansiyeli, hazırlanan ISE ile ölçüldü (E_1).
2. Girişim etkileri araştırılacak iyonun standart çözeltilerinden, hücredeki derişimi 1×10^{-6} - 1×10^{-2} M aralığında değışecek şekilde, belli hacimlerde ilaveler yapıldı. Her ilaveden sonra ISE ile potansiyel (E_2) ölçümleri yapılarak kaydedildi (Çizelge 4.25-Çizelge 4.26).
3. Girişim etkileri araştırılan iyonların derişiminin eksi logaritmasına ($-\log [\text{iyon}] = pC$) karşı ölçülen potansiyeller grafiğe geçirildi (Şekil 4.21-Şekil 4.22).

Deneysel veriler kullanılarak her iyon için seçicilik katsayıları hesaplandı. Seçicilik katsayılarının hesaplanmasında Bölüm 2.7.2’ de verilen Eş.2.14 ve Eş.2.15 kullanıldı. Aşağıda verilen eşitliğe göre hesaplanan $a_B^{n_A/n_B}$ ye karşı $a_A \{ \text{antilog} [(E_1 - E_2)/S] \}$ değerleri grafiğe geçirildi ve eğime karşılık gelen seçicilik katsayıları ($k_{A,B}^{\text{pot}}$) belirlendi (Şekil 4.23-26 ve Çizelge 4.27).

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

$2.303 RT / n_A F = S$ (eğim) olduğundan

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

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

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

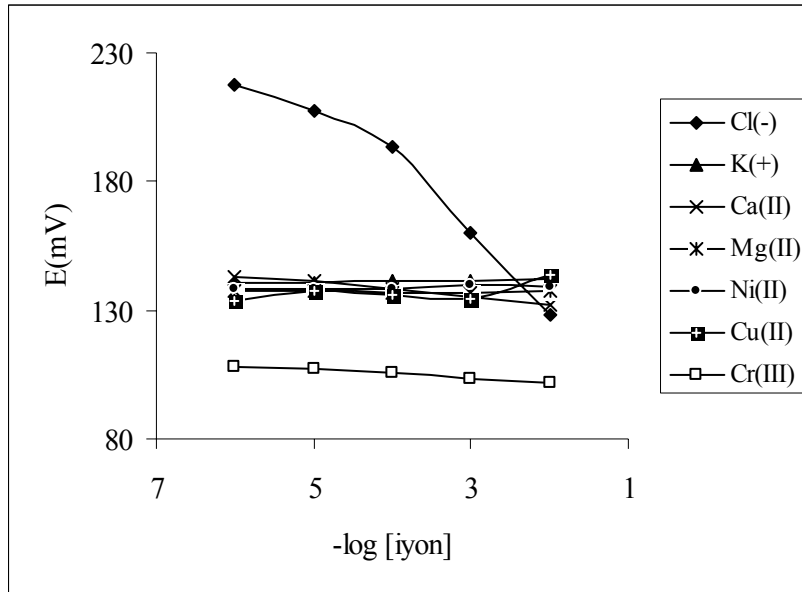
E_1 : Ortamda sadece Cl^- iyonu varken ölçülen potansiyel

E_2 : Cl^- ve girişimi incelenen iyonların bir arada olduğu zaman ölçülen potansiyel

n_A ve n_B : Sırasıyla Cl^- ve girişimi incelenen iyonun yükleridir.

Çizelge 4.25. 1×10^{-3} M Cl^- ve farklı derişimlerde bazı katyonları içeren çözeltilerin % 20 CaFA + % 5 Cu_2S + % 75 Ag_2S bileşimindeki çalışma elektrodu ile pH 6 da ölçülen potansiyelleri

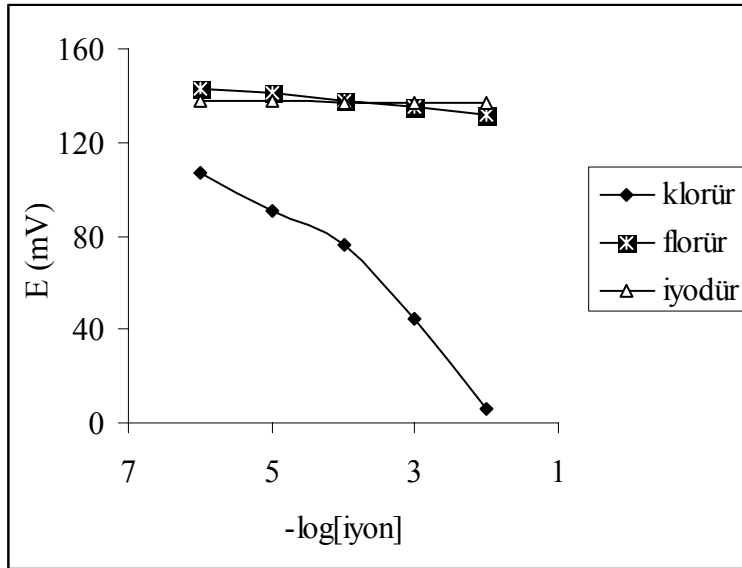
[iyon]	<i>E (mV)</i>						
	Cl^-	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Cr^{3+}
---	106,5	140,4	136,8	138,6	139,3	143,3	108,5
1×10^{-6}	107,0	140,3	143,0	137,7	138,2	134,0	107,6
1×10^{-5}	90,6	141,4	141,6	137,5	138,1	137,6	107,0
1×10^{-4}	76,3	141,5	138,0	137,1	138,1	136,2	105,7
1×10^{-3}	44,5	142,1	134,8	136,7	140,2	134,4	103,1
1×10^{-2}	5,6	143,3	131,8	137,2	139,1	143,9	102,0
Eğim	24,9	-0,5	2,9	0,2	-0,4	-1,7	1,5



Şekil 4.21. Bazı katyonları içeren 1×10^{-3} M Cl^- çözeltilerinin potansiyel eğrileri ile iyon içermeyen farklı derişimlerdeki Cl çözeltilerinin potansiyel eğrisi (%20 CaFA + % 5 Cu_2S + % 75 Ag_2S elektrot, pH 6)

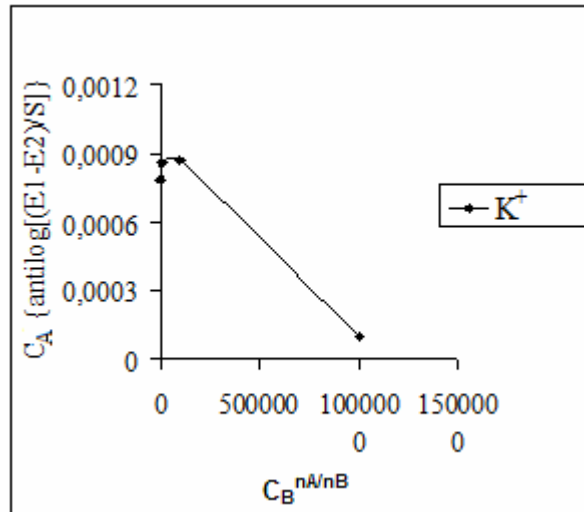
Çizelge 4.26. 1×10^{-3} M Cl^- ve farklı derişimlerde bazı anyonları içeren çözeltilerin % 20 CaFA + %5 Cu_2S + %75 Ag_2S bileşimindeki çalışma elektrodu ile pH 6 da ölçülen potansiyel değerleri

$[\text{iyon}]$	$E \text{ (mV)}$		
	Cl^-	F^-	I^-
---	106,5	136,8	138,6
1×10^{-6}	107,0	143	137,7
1×10^{-5}	90,6	141,6	137,5
1×10^{-4}	76,3	138	137,1
1×10^{-3}	44,5	134,8	136,7
1×10^{-2}	5,6	131,8	137,2
Eğim	24,9	2,9	0,2

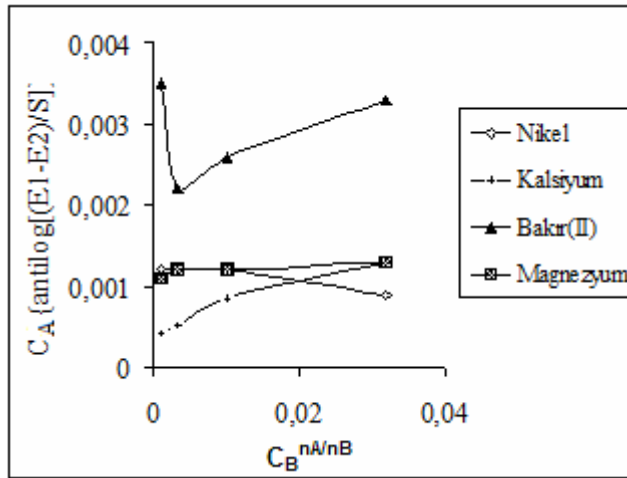


Şekil 4.22. Bazı anyonları içeren 1×10^{-3} M Cl^- çözeltileri ile iyon içermeyen farklı derişimlerdeki Cl^- çözeltilerinin potansiyel-derişim eğrileri (%20 CaFA + % 5 Cu_2S + % 75 Ag_2S elektrot, pH 6)

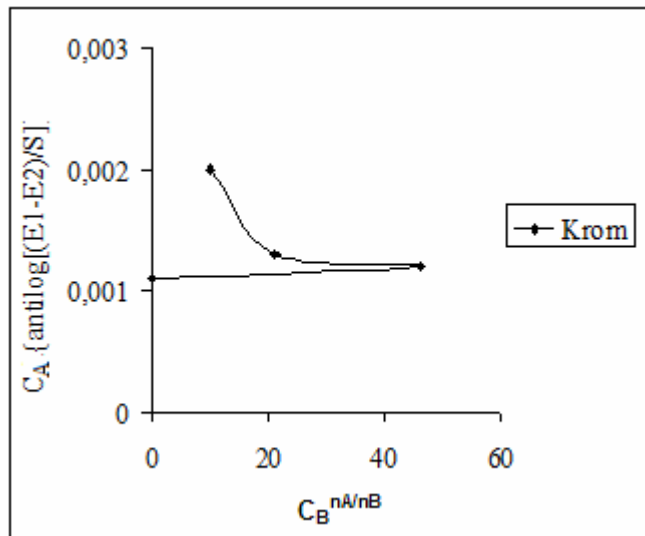
Seçicilik katsayısı eğrileri;



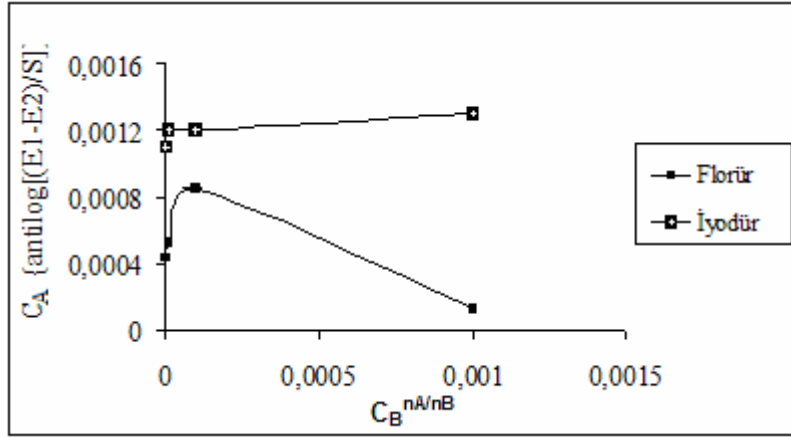
Şekil 4.23. Bazı tek yüklü katyonlar varlığında Cl^- elektrodunun seçiciliği



Şekil 4.24. Bazı çift yüklü katyonlar varlığında Cl^- elektrodunun seçiciliği



Şekil 4.25. Bazı üç yüklü katyonlar varlığında Cl^- elektrodunun seçiciliği



Şekil 4.26. Bazı tek yüklü anyonlar varlığında Cl^- elektrodunun seçiciliği

Çizelge 4.27. Bazı iyonlara karşı klorür iyon seçici elektrodun seçicilik katsayıları

İyon	Eğim $k_{A,B}^{pot}$	İyon	Eğim $k_{A,B}^{pot}$
K^+	-8×10^{-10}	Cr^{3+}	-5×10^{-6}
Ni^{2+}	$-1,09 \times 10^{-2}$	Cu^{2+}	$1,36 \times 10^{-2}$
Ca^{2+}	$2,72 \times 10^{-2}$	F^-	$-4,5 \times 10^{-1}$
Mg^{2+}	$5,2 \times 10^{-3}$	I^-	$1,4 \times 10^{-1}$

4.6. Elektrotun ömrü

Çalışmalarda kullanılan elektrot ile günde 5 defa ölçüm alındığında elektrodun aynı kararlılıkta cevap verdiği gözlemlendi

4.7. Gerçek Numunelerde Cl^- Tayini

Geliştirilen Cl^- iyonuna duyarlı katı kristal elektrot kullanılarak suni gözyaşında ve çeşme suyunda Cl^- tayini yapıldı.

Numune çözeltilerinin hazırlanması:

- Eczaneden temin edilen suni gözyaşı çözeltisinden 1,0 mL alındı ve on kat seyreltildi. Hücreye bu çözeltiden ilave edildi.
- Musluktan alınan çeşme suyu ağzı açık bir beherde 2 saat kadar bekletildi ve bu çözelti çeşme suyu numunesi olarak kullanıldı.

Numunelerde Cl^- tayini standart ekleme metodu ile yapıldı. Potansiyel ölçümleri hazırladığımız % 20 CaFA + % 75 Ag_2S + % 5 Cu_2S bileşimindeki ISE ile yapıldı. Elde edilen veriler ile ilgili bilgiler Çizelge 4.28’ da verildi ve tüm çalışmalarda aşağıdaki yol izlendi.

- 0.1 M NaNO_3 içeren 10 mL hücre çözeltisi üzerine çalışılan numune çözeltisinden belli bir hacimde ilave edildi ve karıştırıldıktan üç dakika sonra çözeltinin potansiyeli okundu (E_1).
- Daha sonra numuneyi içeren hücre çözeltisi üzerine standart NaCl çözeltisinden belli hacimde ilave edilip potansiyel tekrar okundu (Çizelge 4.28) (E_2).

$C_x = C_s V_s / (V_x + V_s) 10^{\Delta E/S} - V_x$ eşitliği kullanılarak numunelerdeki Cl^- derişimleri hesaplandı (Çizelge 4.29). Eşitlikteki sembollerin karşılığı aşağıda verilmiştir.

C_s : İlave edilen standart çözeltinin derişimi

C_x : Numunenin derişimi (M)

V_x : İlave edilen numune hacmi

V_s : İlave edilen standart çözelti hacmi

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

E_1 : Numune ilavesi ile okunan potansiyel

E_2 : Numune üzerine standart ilavesi ile okunan potansiyel

S : Elektrotun Cl^- iyonuna karşı eğimi

Çizelge 4.28. Bazı doğal numunelerde klorür tayininde % 20 CaFA + % 75 Ag₂S + % 5 Cu₂S elektrotu ile elde edilen potansiyel ölçümleri

Numune	Deney Numarası	V _x (mL)	V _s (mL)	E ₁	E ₂
Suni Gözyaşı	1	0.1	0.1	236.0	225.7
	2	0.1	0.1	242.2	228.8
	3	0.1	0.1	236.7	223.0
	4	0.1	0.1	232.4	222.4
	5	0.1	0.1	233.6	218.5
Çeşme Suyu	1	0.1	0.1	234.4	222.1
	2	0.1	0.1	220.0	218.4
	3	0.1	0.1	226.9	216.0
	4	0.1	0.1	231.1	212.4
	5	0.1	0.1	231.3	219.3

Çizelge 4.29. % 20 CaFA + % 75 Ag₂S + % 5 Cu₂S çalışma elektrodu ile gerçek numunelerde yapılan klorür analiz sonuçları

Analiz edilen numuneler		Bulunan miktar mg/L	Ortalama miktar mg/L	Bilinen Derişim mg/L	Bağıl hata
Suni gözyaşı	1.deney	0,6	0,6	0,5	% 10
	2.deney	0,5			
	3.deney	0,8			
Çeşme suyu	1.deney	0,6	0,7	0,8	% 12,5
	2.deney	0,8			
	3.deney	0,6			

Elektrotla elde edilen sonuçların derlenmesi,

1. Aktif materyal olarak kalsiyum floroapatit kullanılarak hazırlanan katı kristal membran elektrotun sulu çözeltide bulunan florür, klorür iyonlarına ve düşük ve yüksek pH lara duyarlı olduğu gözlemlendi. Bu duyarlılığın, diğerlerine göre florür iyonları için daha zayıf olduğu tespit edildi.

2. En iyi performansı veren (klorür, florür ve pH için) elektrot, bileşimdeki tuzlarının birlikte çöktürülmesi ile hazırlanan % 20 CaFA + % 75 Ag₂S + % 5 Cu₂S çalışma elektrodu olduğu bulundu.
3. Florür iyonuna karşı performansının diğer iyonlara oranla daha zayıf olduğu ve 1×10^{-6} - 1×10^{-1} M florür iyonu aralığında pH 6 da eğim 10 mV bulundu.
4. pH ve klorür iyonu varlığında ise elektrotun daha iyi performans gösterdiği gözlemlendi. pH 1-5 aralığında pH değişimlerine karşı 25 mV, pH 10-13 arasında ise 39 mV eğime, 1×10^{-6} - 1×10^{-1} M klorür iyonu aralığında pH 6 da 20 mV eğime sahip olduğu bulundu.
5. Elektrotların bekletme ortamının ne olması gerektiğini araştırmak için hava ve su ortamı denendi. Elde edilen sonuçlara göre havada bekletilen elektrotların performanslarının suda bekleyenlerden daha yüksek performansa sahip oldukları bulundu.
6. % 20 CaFA + % 75 Ag₂S + % 5 Cu₂S bileşimindeki elektrodun cevap verme süresinin yaklaşık 1 dk kadar olduğu bulundu.
7. % 20 CaFA + % 75 Ag₂S + % 5 Cu₂S bileşimindeki elektrotla, çok asidik ve çok bazik ortamlarda çalışıldığında elektrodun peletinde bozulmalar olduğu ve daha sonraki ölçümlerde çalışmadığı gözlemlendi.
8. Elektrotların pH 4-7 aralığında performansının birbirine benzer ve pH 6 da en yüksek olduğu bulunmuştur.
9. Ortamda 1×10^{-3} M Cl⁻ iyonu olduğunda karışık çözelti metodu ile katyon ve anyonların girişim etkilerinin olup olmadığı çalışıldı. Çalışılan katyon ve anyonların önemli bir girişimlerinin olmadığı tespit edildi.

10. Suni gözyaşında ve çeşme suyu numunelerinde klorür tayini standart ekleme metodu ile tayin edildi. Suni gözyaşında klorür % 10,0 çeşme suyunda % 12,5 hata ile tayin edildi.

KAYNAKLAR

1. Gündüz, S., “Bütünüyle katı-hal kontak katyon seçici elektrotlar ve Na⁺ -seçici elektrot”, Yüksek Lisans Tezi, **Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Samsun,1-25 (2006).
2. Isildak, I. and Asan, A., “Simultaneous detection of monovalent anions and cations using all solid-state contact PVC-membrane anion and cation selective electrodes as detectors in single column ion chromatography”, **Talanta**, 48: 967-978 (1999).
3. Moody, G.J. and Thomas, J.D.R., “Characterization of polyvinyl-chloride barium ion-selective electrodes without an Internal reference solution”, **Analyst**, 113(7): 1023-1027 (1988).
4. Canel, E. and Erden, S.,”N,N* –Bis(Salisiliden)-2,2* -dimetil-1,3-diamino propan esaslı bakır(II)-iyon seçici elektrot, **Gazi Üniversitesi Gazi Eğitim Fakültesi Dergisi**, 22(2): 123-131 (2002).
5. Kolthoff, I. M. and Sanders, H. L., “Electric potentials at crystal surfaces and at silver halide surfaces in particular”, **J. Am.Chem. Soc.**, 59: 416-420 (1937).
6. Frant, M. S and Ross, J. **W. Science**, 754: 3756 (1966).
7. Fjeldly T. A. and Nagy K., “Fluoride electrodes with reversible solid-state contacts” **J. Electrochem. Soc.**, 27 (6): 1299-1303 (1980).
8. Bixler, J.W. and Solomon, L.S. “Restoration of unresponsive fluoride ion selective electrodes” **Anal. Chem.**, 56 (14): 3004-3005 (1984).
9. Komljenoviic, J., Krka, S. and Radiic, N., “All-solid-state fluoride electrode”, **Anal. Chem.**, 58: 2893-2895 (1986).
10. Pick, J., Toth, K. and Pungor, E., “A new heterogeneous solid-state copper(II)-selective electrode”, **Analytica Chimica Acta**, 61(2): 169-175 (1972).
11. Lan, D. T., Thac Cat, N., “Preparation of chloride-selective electrode”, **Tap Chi Hoa Hoc**, 25(4): 27-30 (1987).
12. Ekmekçi, G. and Somer, G., “Preparation and properties of solid state selenite ion selective electrodes and their applications”, **Talanta**, 49(1): 91-98 (1999).
13. Wang, S.H., Chou, T.C. and Liu, C.C., “Development of a solid-state thick film calcium ion-selective electrode”, **Sensors and Actuators B: Chemical**, 96(3):

709-716 (2003).

14. Ekmekçi, G., Kalaycı, Ş. and Somer, G., "A solid-state hydroxide ion selective electrode for the measurement of high pH values", ***Sensors and Actuators B: Chemical***, 101(1-2): 260-264 (2004).
15. Lu, J.Q., Pang, D.W., Zeng, X.S., and He, X.W., "A new solid-state silver ion-selective electrode based on a novel tweezer-type calixarene derivative", ***Journal of Electroanalytical Chemistry***, 568: 37-43 (2004).
16. Kumar, A., Mittal, S.K., "PVC based dibenzo-18-crown-6 electrode for Ca(II) ions", ***Sensors and Actuators B: Chemical***, 99: 340-343 (2004).
17. Abbas, M.N. and Zahran, E., "Novel solid-state cadmium ion-selective electrodes based on its tetraiodo- and tetrabromo-ion pairs with cetylpyridinium", ***Journal of Electroanalytical Chemistry***, 576(2): 205-213 (2005).
18. Michalska, A., Ocypa M, Maksymiuk K "Highly selective all-plastic, disposable, Cu^{2+} -selective electrodes", ***Electroanalysis***, 17 (4): 327-333 (2005).
19. Kalaycı, Ş. Somer, G. Ekmekçi, G., "Preparation and application of a new glucose sensor based on iodide ion selective electrode", ***Talanta***, 65: 87-91 (2005).
20. de Oliveira IAM, Pla-Roca M, Escriche L, Casabo J, Zine N, Bausells J, Teixidor F, Crespo E, Errachid A, Samitier J., "Novel all-solid-state copper(II) microelectrode based on a dithiomacrocyclic as a neutral carrier", ***Electrochemical Acta***, 51(24): 5070-5074 (2006).
21. Duzgun, E., Tastekin, M., Atakol, O., "A new modified Fe(III)-selective solid membrane electrode" ***Reviews In Analytical Chemistry***, 27(2); 83-90 (2008).
22. Taştekin, M. and Cantay, E., "Mercury sulfide and silver sulfide based Hg(II) sensitive solid state ion selective electrode", ***Main Group Metal Chemistry***, 31(6): 331-339 (2008).
23. Lisak, G., Grygolicz-Pawlak, E., Mazurkiewicz, M., Malinowska, E., Sokalski, T. Bobacka, J., and Lewenstam, A., "New polyacrylate-based lead(II) ion-selective electrodes", ***Microchimica Acta***, 164(3-4): 293-297 (2009).
24. Taştekin, M., Doğan, A., Ozel, A., Kılıç E., "A new solid-state ion-selective electrode to Pb(II) ions", ***Reviews in Analytical Chemistry***, 28(1): 51-65 (2009).

25. Somer G., Kalaycı Ş. and Başak İ., “Preparation of a new solid state fluoride ion selective electrode and application”, *Talanta*, 80(3): 1129-1132(2010).
26. Chinthaka Silva, G.W., Ma, L., Hemmers, O., Lindle, D., “Micro-structural characterization of precipitation-synthesized fluorapatite nano-material by transmission electron microscopy using different sample preparation techniques” *Micron*, 39: 269–274 (2008).
27. Lexa, D., “Preparation and physical characteristics of a lithium–beryllium substituted fluorapatite”, *Metall. Mater. Trans.*, 30A: 147–153 (1999).
28. Calderin, L., Stott, M.J., “Electronic and crystallographic structure of apatites”, *Phys. Rev.*, B 67: 34106-1–134106-7 (2003).
29. Weber, W.J., Ewing, R.C., Catlow, C.R.A., Diaz de la Rubia, T., Hobbs, L.W., Kinoshita, C., Matzke, H., Motta, A.T., Nastasi, M., Salje, E.H.K., Vance, E.R., Zinkle, S.J., “Radiation effects in crystalline ceramics for the immobilization of high-level nuclear waste and plutonium”, *J. Mater. Res.*, 13: 1434–1484 (1998).
30. Hidouri, M., Bouzouita, K., Kooli, F., Khattech, I., “Thermal behaviour of magnesium-containing fluorapatite”, *Mater. Chem. Phys.*, 80: 496–505 (2003).
31. McCann, H.G., “The solubility of fluorapatite and its relationship to that of calcium fluoride”, *Arch. Oral Biol.*, 13: 987–1001 (1968).
32. Robinson, C., Arends, J., “Kinetics of demineralization and remineralization of the teeth”, *leach, S. A., Edgar, W. M., Samos Greece*, 113-126 (1982).
33. Ögüt F., “Diş minesine çeşitli ortamların etkisi ve florür tayini”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 20-30 (2006).
34. Kartöz, H., “İsparta’ nın içme suları ve diş sağlığımız”, *1. Isparta’nın Dünyü, Bugünü ve Yarını Sempozyumu*, Isparta, 239-252 (1992).
35. Skoog, D.A., West, D.M. and Holler, F.J., “Fundamentals of analytical chemistry”, *Saunders College Publishing*, Rinehart and Winston Inc., (1990).
36. Skoog, D. A., Holler, S. J., West, D. N., “Analitik kimyanın temelleri”, *Bilim Yayıncılık*, Ankara, 390-391 (1997).
37. Uzun D., “Taç eteri esaslı demir (III) iyonuna duyarlı yeni bir membran elektrot hazırlanması ve uygulaması”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 9-21 (2006).

38. Peçenek, E., “Taç eteri esaslı potasyum iyonuna duyarlı yeni bir membran elektrot hazırlanması ve uygulanması”, Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 1-30 (2007).
39. Koryta, J., “Ion-selective electrodes”, **Cambridge University Pres**, Cambridge, (1975).
40. Donnan, F. G., “The theory of membrane equilibrium in the presence of a non-dialyzable electrolyte”, 17, **Z. Electrochem.**, 572 (1912).
41. Solner, K., “Abnormal osmosis at non-swelling membranes.”, **Z. Electrochem.**, 36: 36 (1930).
42. Vesely, J., Weiss, D. and Stulk, K., “Analysis with ion-selective electrodes”, **Press**, New York, (1978).
43. Gerlache, M., Şentürk, Z., “Potentiometric analysis of ionic surfactants by a new type of ion-selective electrode”, **Anal. Chem.**, 1-7 (1997).
44. Moody, I., Oke, R.B. and Thomas, J. D. R., “A calcium-sensitive electrode based on a liquid ion exchanger in a PVC matrix”, **Analyst**, 95: 910-948 (1970).
45. Srinivasa, K. And Rechnitz, G. A., “Selectivity studies on liquid membrane, ion-selective electrodes”, **Anal. Chem.**, 41: 1203 (1969).
46. Berthelot, J. R., Angely, L., “Complexing properties of poly-dibenzo-crown ether resins towards inorganic cations. case of poly-DB18-C6”, **Synthetic Metals**, 58: 51-62 (1993).
47. Baum, G. and Lynn, M., “Polymer membrane electrodes II. potassium ion selective membrane electrode”, **Anal. Chim. Acta.**, 65: 39 (1973).
48. Bakker, E., Bühlmann, P. and Pretsh, E., “Carrier-based ion selective electrodes and bulk optodes. I. general characteristics.”, **Chem. Rev.**, 97: 3083-3132 (1997).
49. Durst, R.A., “Ion-selective electrodes mat. bur.(U.S. 1, Speck-Publ.), 314”, **Washington D.C.**, 474 (1969).
50. IUPAC Analytical Chemistry Division, Commission on Analytical Nomenclature, “Recommendations for nomenclature of ion-selective electrodes”, **Pure Appl. Chem.**, 48: 127, (1976).
51. Ekmekçi, G., “Selenit iyon-seçici elektrotların hazırlanması ve uygulanması”, Doktora Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 25-26 (1997).

52. Yolcu, M., “Yeni aza crown eter nötral iyonoforları ile katyon seçici elektrotlar ve potansiyometrik performans karakteristikleri”, Yüksek Lisans Tezi, **Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Samsun, 1-20 (2001).
53. Somer, G., Türker A.R., Hasdemir E., Şendil O., Şansal Ü., Karacan M., Arslan H. and Tunceli A., “Kalitatif analizi”, **Gazi Yayıncılık**, Ankara, 202-203 (1997).
54. Rodriguez, L.M. and Gross K.A., “Encapsulation of apatite particles for improvement in bone regeneration”, **Journal of Materials Science: Materials in Medicine** 14: 939-943 (2003).

EKLER

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

<i>iyon</i>	$C_B^{nA/nB}$	$E_1(mV)$	$E_2(mV)$	$C_A\{antilog[(E_1-E_2)/S]\}$	<i>Hesaplanan eğim $k_{A,B}^{pot}$</i>
K^+	$1,0 \times 10^6$	140,4	140,3	$1,0 \times 10^{-4}$	-8×10^{-10}
	$1,0 \times 10^5$		141,4	$8,7 \times 10^{-4}$	
	$1,0 \times 10^4$		141,5	$8,6 \times 10^{-4}$	
	$1,0 \times 10^3$		142,1	$7,9 \times 10^{-4}$	
Ni^{+2}	$1,0 \times 10^{-3}$	139,3	138,2	$1,2 \times 10^{-3}$	$-1,09 \times 10^{-2}$
	$3,2 \times 10^{-3}$		138,1	$1,2 \times 10^{-3}$	
	$1,0 \times 10^{-2}$		138,1	$1,2 \times 10^{-3}$	
	$3,2 \times 10^{-2}$		140,2	$8,8 \times 10^{-4}$	
Ca^{+2}	$1,0 \times 10^{-3}$	136,8	143,0	$4,3 \times 10^{-4}$	$2,72 \times 10^{-2}$
	$3,2 \times 10^{-3}$		141,6	$5,2 \times 10^{-4}$	
	$1,0 \times 10^{-2}$		138,0	$8,5 \times 10^{-4}$	
	$3,2 \times 10^{-2}$		134,8	$1,3 \times 10^{-3}$	
Cu^{+2}	$1,0 \times 10^{-3}$	143,3	134,6	$3,5 \times 10^{-3}$	$1,36 \times 10^{-2}$
	$3,2 \times 10^{-3}$		137,6	$2,2 \times 10^{-3}$	
	$1,0 \times 10^{-2}$		136,2	$2,6 \times 10^{-3}$	
	$3,2 \times 10^{-2}$		134,4	$3,3 \times 10^{-3}$	
Mg^{+2}	$1,0 \times 10^{-3}$	138,6	137,7	$1,1 \times 10^{-3}$	$5,2 \times 10^{-3}$
	$3,2 \times 10^{-3}$		137,5	$1,2 \times 10^{-3}$	
	$1,0 \times 10^{-2}$		137,1	$1,2 \times 10^{-3}$	
	$3,2 \times 10^{-2}$		136,7	$1,3 \times 10^{-3}$	
Cr^{+3}	$1,0 \times 10^2$	108,5	107,6	$1,1 \times 10^{-3}$	-5×10^{-6}
	$4,6 \times 10^1$		107,0	$1,2 \times 10^{-3}$	
	$2,1 \times 10^1$		105,7	$1,5 \times 10^{-3}$	
	1×10^1		103,1	$2,0 \times 10^{-3}$	
F^-	$1,0 \times 10^{-6}$	136,8	143,0	$4,3 \times 10^{-4}$	$-4,5 \times 10^{-1}$
	$1,0 \times 10^{-5}$		141,6	$5,2 \times 10^{-4}$	
	$1,0 \times 10^{-4}$		138,0	$8,5 \times 10^{-4}$	
	$1,0 \times 10^{-3}$		131,8	$1,3 \times 10^{-3}$	
I^-	$1,0 \times 10^{-6}$	138,6	137,7	$1,1 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-1}$
	$1,0 \times 10^{-5}$		137,5	$1,2 \times 10^{-3}$	
	$1,0 \times 10^{-4}$		137,1	$1,2 \times 10^{-3}$	
	$1,0 \times 10^{-3}$		137,2	$1,3 \times 10^{-3}$	

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ÜNAL, Asuman
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 29.05.1985 Sivas
 Telefon : 0 (555) 8200312
 E-mail : asuman_unal@mynet.com

Eğitim

<i>Derece</i>	<i>Eğitim Birimi</i>	<i>Mezuniyet tarihi</i>
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Bölümü	2010-
Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi/Kimya Bölümü	2006
Lise	Sivas Lisesi	2001

İş Deneyimi

<i>Yıl</i>	<i>Yer</i>	<i>Görev</i>
2006-2007	Sivas Lider Dershanesi	Danışman Öğretmen

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Doğa gezisi, sinemaya gitmek, müzik dinlemek, internet.