

T.C.
ERZİNCAN BİNALİ YILDIRIM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

PERKLORAT-SEÇİCİ KOMPOZİT POTANSİYOMETRİK SENSÖR
GELİŞTİRİLMESİ

Elif MERAL

Danışman: Prof. Dr. Fatih ÇOLDUR

TEZ JÜRİ ÜYELERİ
Prof. Dr. Fatih ÇOLDUR
Doç. Dr. Kemal Volkan ÖZDOKUR
Doç. Dr. Gülşah SAYDAN KANBEROĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ERZİNCAN, 2025

Kabul ve Onay Sayfası

Prof. Dr. Fatih ÇOLDUR danışmanlığında, Elif MERAL tarafından hazırlanan bu çalışma 04/07/2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliğı ile kabul edilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. Gülşah SAYDAN KANBEROĞLU İmza:

Üye : Prof. Dr. Fatih ÇOLDUR İmza:

Üye : Doç. Dr. Kemal Volkan ÖZDOKUR İmza:

Yukarıdaki Yüksek Lisans Tezi Enstitü Yönetim Kurulunun/...../20..... tarih ve/..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Doç. Dr. Kemal Volkan ÖZDOKUR

Enstitü Müdür V.

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, Şekil ve tabloların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

Bilimsel Etiğe Uygunluk Sayfası

“Perklorat-Seçici Kompozit Potansiyometrik Sensör Geliştirilmesi” isimli “Yüksek Lisans” tezini tarafımda intihal tespit programı ile incelenmiştir. Buna göre tezimde bilimsel etik ihlali ve intihal olarak nitelendirilebilecek herhangi bir durum olmadığını taahhüt ederim.

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir biçimde elde edildiğini; aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi beyan ederim.

04/07/2025

(İmza)

Elif MERAL

ÖZET

PERKLORAT-SEÇİCİ KOMPOZİT POTANSİYOMETRİK SENSÖR GELİŞTİRİLMESİ

Elif MERAL

Yüksek Lisans Tezi, Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,

Kimya Ana Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Fatih ÇOLDUR

2025, 54 sayfa

Bu tez çalışması, perklorat iyonlarının potansiyometrik tayini için yeni bir bütünüyle katı hal kompozit iyon seçici elektrodun (ISE) geliştirilmesini konu almaktadır. Algılayıcı elektrot tabakasının aktif bileşeni olarak (iyonofor), metiltrioktilamonyum klorür (MTOACl) tuzu kullanılmıştır. İyon seçici kompozit tabakanın optimum formülasyonunu belirlemek amacıyla, farklı kütle oranlarında grafit, poli (vinil klorür) (PVC), çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT), plastikleştirici ve iyonik katkı maddesi kullanılarak çeşitli kompozisyonlara sahip kompozit ISE'ler üretilmiş ve potansiyometrik performans parametreleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, 5 mg MTOACl, 20 mg PVC, 40 mg 2-nitrofeniloktiletler (o-NPOE) ve 60 mg grafit kullanılarak hazırlanan kompozitin en üstün potansiyometrik özellikleri sergilediğini göstermiştir. Optimum kompozisyonda hazırlanmış kompozit kullanılarak hazırlanan kompozit elektrot, $5,0 \times 10^{-6}$ ila $1,0 \times 10^{-1}$ M perklorat konsantrasyon aralığında doğrusal bir cevap, -51.5 mV/on katlık konsantrasyon değişimi eğimli bir Nernst yanıtı, $2,0 \times 10^{-6}$ M bir tayin sınırı, 3,5-9,0 arasında bir pH çalışma aralığı ve yaklaşık 10 saniyelik bir yanıt süresi sunmaktadır. Geliştirilen elektrotun, perklorat iyonlarına karşı yüksek düzeyde tekrarlanabilir, kararlı ve seçici bir potansiyometrik cevap gösterdiği saptanmıştır. Elektrodun analitik başarısı, içerisine perklorat ilave edilmiş musluk sularının perklorat iyonu içeriğinin doğrudan kalibrasyon yöntemi kullanılarak başarıyla tayin edilmesiyle gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Perklorat tayini, kompozit elektrot, potansiyometrik sensör, potansiyometrik perklorat tayini, iyon-seçici elektrot, bütünüyle katı hal elektrot.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF A PERCHLORATE-SELECTIVE COMPOSITE POTENTIOMETRIC SENSOR

Elif MERAL

Master's Thesis, Erzincan Binali Yıldırım University, Institute of Science and
Technology,

Department of Chemistry

Advisor: Prof. Dr. Fatih ÇOLDUR

2025, 54 pages

This thesis focuses on the development of a novel all-solid-state composite ion-selective electrode (ISE) for the potentiometric determination of perchlorate ions. Methyltrioctylammonium chloride (MTOACl) salt was employed as the active component (ionophore) of the sensing electrode layer. To determine the optimal formulation of the ion-selective composite layer, composite ISEs with varying mass ratios of graphite, poly(vinyl chloride) (PVC), multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs), plasticizer, and ionic additive were fabricated, and their potentiometric performance parameters were thoroughly investigated. The results revealed that the composite prepared using 5 mg of MTOACl, 20 mg of PVC, 40 mg of 2-nitrophenyloctyl ether (o-NPOE), and 60 mg of graphite exhibited the most superior potentiometric characteristics. The composite electrode prepared with this optimal composition demonstrated a linear response within the perchlorate concentration range of $5,0 \times 10^{-6}$ to $1,0 \times 10^{-1}$ M, a Nernstian slope of -51,5 mV/decade, a limit of detection of $2,0 \times 10^{-6}$ M, a pH operating range of 3,5-9,0, and a response time of approximately 10 seconds. The developed electrode exhibited highly reproducible, stable, and selective potentiometric responses towards perchlorate ions. The analytical merit of the electrode was successfully demonstrated through the direct calibration method for the determination of perchlorate ion content in spiked tap water samples.

Keywords: Perchlorate determination, composite electrode, potentiometric sensor, potentiometric perchlorate determination, ion-selective electrode, all-solid-state electrode.

TEŞEKKÜR

Bu çalıőmamda desteğini hiç esirgemeyen, sabırla tım sorularıma çözüm üreten, yol gösteren, bilgisini, tecrübesini, hoşgörüsünü esirgemeyen, saygıdeğer Prof. Dr. Fatih ÇOLDUR hocama minnet ve őükranlarımı sunarım.

Hayatımın her döneminde gösterdikleri manevi destekleri, sabır ve anlayıőlarından dolayı canım aileme çok teşekkür ederim.

Elif MERAL

Temmuz, 2025

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
TABLolar DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE VE İLGİLİ ÇALIŞMALAR.....	3
2.1. Kaynak Özetleri	3
2.2. Potansiyometri	5
2.3. Potansiyometrik Ölçüm Sisteminin Elemanları	6
2.3.1. Potansiyometre	6
2.3.2. Referans elektrot.....	7
2.3.3. Kalomel referans elektrot	8
2.3.4. Gümüş/ gümüş klorür referans elektrot	9
2.3.5. İndikatör elektrot	10
2.4. İyon Seçici Elektrotların Sınıflandırması	11
2.4.1. Cam membran elektrotlar	11
2.4.2. Kristalin membran elektrotlar.....	13
2.4.3. Polimer membran elektrotlar	15
2.4.4. Kaplama tel elektrotlar	17
2.4.5. Sıvı membran elektrotlar	18
2.4.6. Kompozit elektrotlar	20
2.4.7. Gaz duyarlı elektrotlar	21
2.4.8. Enzim esaslı elektrotlar	22
2.5. İyon Seçici Elektrotların Ölçüm Prensibi.....	23
2.6. Analitik performans parametreleri.....	27
2.6.1. Potansiyometrik iyon seçici elektrotların doğrusal çalışma aralığı ve duyarlılıkları (Eğim).....	28
2.6.2. Tayin sınırı.....	29
2.6.3. Seçicilik	30

2.6.3.1. Karışık çözelti yöntemleri	31
2.6.3.2. Ayrı çözelti yöntemleri	32
2.6.4. Cevap zamanı	33
2.6.5. pH çalışma aralığı	33
2.6.6. Kararlılık ve kullanım ömrü	34
3. YÖNTEM	36
3.1. Kullanılan Kimyasallar	36
3.2. Kullanılan Cihazlar	36
3.3. Kompozit Elektrotların Hazırlanması	36
4. BULGULAR	38
4.1. Kompozit Elektrotlarda Optimizasyon Çalışmaları	38
4.2. Kompozit Elektrotta İdeal Membran Oranın Bulunması	39
4.3. Önerilen Elektrodun Performans Özellikleri	40
4.3.1. Kompozit elektrodun doğrusal çalışma aralığı, nerst eğitimi ve tayin sınırı	40
4.3.2. Kompozit elektrodun cevap zamanı	42
4.3.3. Kompozit elektrodun tekrarlanabilirliği	43
4.3.4. Kompozit elektrotta seçicilik	43
4.3.5. Kompozit elektrodun pH çalışma aralığı	44
4.3.6. Kompozit elektrodun kararlılığı	45
4.3.6.1. Potansiyel kayması (Drift)	45
4.3.6.2. Su tabakası testi	46
4.3.6.3. Kullanım ömrü	47
4.4. Elektrodun Analitik Uygulaması	48
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	50
KAYNAKÇA	51
ÖZ GEÇMİŞ	55

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Tez çalışmasında kompozit perklorat seçici elektrodun, kompozit bileşimi araştırmasında incelenen kompozit bileşimleri.	38
Tablo 2. Geliştirilen elektrotların potansiyometrik performans özellikleri.....	40
Tablo 3. Önerilen perklorat seçici kompozit elektrodun bazı bozucu anyonik türkere karşı ayrı çözelti metodu kullanılarak hesaplanan seçicilik katsayıları.....	44
Tablo 4. Perklorat eklenmiş musluk suyu örneklerinin, doğrudan potansiyometri yöntemiyle elde edilen perklorat analiz sonuçları ve istatistiksel değerlendirmeleri.	49

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Potansiyometrik bir sistemin bileşenleri	6
Şekil 2. Potansiyometre cihazının çalışma prensibi.	7
Şekil 3. Kalomel referans elektrot.	9
Şekil 4. Ag/AgCl referans elektrot.	10
Şekil 5. Cam membran tipi bir kombine pH elektrodun şematik gösterimi, (1) Elektrodun algılama parçası, belirli bir camdan yapılmış bir ampul, (2) İç referans elektrot, genellikle gümüş klorür elektrot veya kalomel elektrot, (3) İç dolgu çözeltisi, genellikle pH elektrotları için 0,1 M KCl pH=7 tamponlu çözelti, (4) Gümüş klorür elektrot kullanıldığında, cam elektrotun içinde az miktarda AgCl çökebilir, (5) Referans elektrot, genellikle (2)'de verilen ile aynı tiptedir, (6) Referans iç çözelti, genellikle M KCl. (7) Genellikle seramikten veya asbest veya kuvars elyafı kılcalardan yapılmış, incelenen çözeltiyle bağlantı noktası (8) Elektrot gövdesi, iletken olmayan cam veya plastikten yapılmıştır.	12
Şekil 6. Tipik bir cam pH elektrot membranının şematik yapısı. Membranın hidrasyona uğramış jel tabakaları ile çözelti arasındaki iyon değişimi, potansiyel farkının temelini oluşturur.....	13
Şekil 7. Kristalin tek kristal membranlı bir F ⁻ -seçici elektrodun şematik yapısı. Kristalin membran elektrotlarda membran, tek kristal (örn. LaF ₃) veya polikristalin pelet (örn. Ag ₂ S) olabilir.....	14
Şekil 8. Polimer membran elektrotların yapısı (a) Sıvı kontakt tipi (b) Katı kontakt tipi	16
Şekil 9. (a) Geleneksel iç dolgu çözeltisi içeren sıvı kontakt ve (b) iç dolgu çözeltisi içermeyen katı kontak polimer membran elektrotlarda potansiyometrik cevap oluşumunun şematik gösterimi.....	16
Şekil 10. Kaplama telelektrodun şematik gösterimi.	18
Şekil 11. Tipik bir organik sıvı membran kalsiyum iyonu seçici elektrodun yapısı.	18
Şekil 12. İletken bir kompozit elektrot membranının moleküler düzeydeki şematik gösterimi. İletken parçacıklar (örn. grafit), polimer matrisi içinde sürekli bir ağ oluşturur.....	20
Şekil 13. Tipik bir gaz duyarlı elektrodun (CO ₂ sensörü örneği) şematik yapısı. Gaz, dış membrandan geçerek iç elektrolitin pH'ını değiştirir ve bu değişim içteki pH sensörü tarafından algılanır.....	21
Şekil 14. Enzim temelli bir biyosensörün (üre sensörü örneği) çalışma prensibinin şematik gösterimi. Substrat (üre), enzim tabakasında bir ürüne (NH ₄ ⁺) dönüşür ve bu ürün alttaki ISE tarafından saptanır.	22

Şekil 15. İyon seçici bir elektrottan oluşan bir elektrokimyasal hücrenin yapısı.	23
Şekil 16. İyon seçici elektrotlarda algılayıcı membranla çözelti fazı arasında gerçekleşen reaksiyonlar.	26
Şekil 17. IUPAC'a göre tayin limitinin tespiti.	30
Şekil 18. İyon-seçici elektrotlarda cevap süresi	33
Şekil 19. Kompozit perklorat-seçici elektrotların hazırlanması.	37
Şekil 20. Çeşitli konsantrasyonlardaki perklorat çözeltilerinde elektrodun potansiyometrik cevapları (a) $1,0 \times 10^{-7}$, (b) $2,0 \times 10^{-7}$, (c) $5,0 \times 10^{-7}$, (d) $1,0 \times 10^{-6}$, (e) $2,0 \times 10^{-6}$, (f) $5,0 \times 10^{-6}$ (g) $1,0 \times 10^{-5}$, (h) $2,0 \times 10^{-5}$, (i) $5,0 \times 10^{-5}$, (i) $1,0 \times 10^{-4}$, (j) $2,0 \times 10^{-4}$, (k) $5,0 \times 10^{-4}$ (l) $1,0 \times 10^{-3}$ (m) $5,0 \times 10^{-3}$, (n) $1,0 \times 10^{-2}$, (o) $5,0 \times 10^{-2}$, (ö) $1,0 \times 10^{-1}$ M sodyum perklorat.....	41
Şekil 21. Elektrodun çeşitli konsantrasyonlardaki perklorat çözeltilerinde elde edilen potansiyometrik cevap eğrisi.	41
Şekil 22. Elektrodun doğrusal çalışma aralığına düşen konsantrasyonlara sahip perklorat çözeltilerinde okunan potansiyel değerleri kullanılarak oluşturulan kalibrasyon doğrusu.	42
Şekil 23. Geliştirilen kompozit perklorat-seçici elektrodun çeşitli konsantrasyonlara sahip perklorat çözeltilerinde gözlenen cevap zamanları. (a) $1,0 \times 10^{-4}$, (b) $1,0 \times 10^{-3}$, (c) $1,0 \times 10^{-2}$, (d) $1,0 \times 10^{-1}$ M. (Ölçümler arasındaki potansiyel sıçramaları çözelti değişimleri esnasında referans ve iyon seçici elektrot çözeltiyle temas etmediği esnada meydana gelmiştir.	42
Şekil 24. Önerilen elektrodun farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerde ardarda alınan ölçümlerdeki tekrarlanabilirliği. (a) $1,0 \times 10^{-4}$, (b) $1,0 \times 10^{-3}$ ve (c) $1,0 \times 10^{-2}$ M sodyum perklorat.....	43
Şekil 25. Kompozit esaslı perklorat seçici elektrodun potansiyometrik cevabına ortam pH'ının etkisi.....	45
Şekil 26. Yaklaşık 2 saatlik bir periyot boyunca kompozit esaslı perklorat seçici elektrodun $1,0 \times 10^{-2}$ M sodyum perklorat çözeltisine daldırılması esnasında zamana bağlı olarak potansiyelinde meydana gelen kayma ve sinyal gürültüsü.....	46
Şekil 27. Önerilen kompozitperklorat seçici elektrodun su katmanı testi. (a) $1,0 \times 10^{-2}$ ve (b) $1,0 \times 10^{-3}$ M sodyum perklorat çözeltisi.....	47
Şekil 28. Elektrodun Nernst eğim değerinde zamanla meydana gelen değişim.....	48
Şekil 29. Perklorat- Seçici kompozit elektrodun Analitik uygulaması (a: $5,0 \times 10^{-4}$ b: $1,0 \times 10^{-3}$ c: $2,5 \times 10^{-3}$ d: $5,0 \times 10^{-3}$ e: 10^{-2} S1: $1,0 \times 10^{-3}$ S2: $2,0 \times 10^{-3}$ S3: $5,0 \times 10^{-3}$).	48
Şekil 30. Şekil 29'da gösterilen ölçümlere karşılık elde edilen kalibrasyon doğrusu ve S1, S2 ve S3 örneklerinin tahmin edilen perklorat miktarları.....	49

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

a_A	Ana iyon aktivitesi
a_A'	Ana türün ana tür ilavesinden sonraki aktivitesi
a_B	Bozucu türün aktivitesi
ASS-ISE	Bütünüyle Katı Hal İyon-Seçici Elektrot
CNT	Karbon Nanotüp
CPE	Karbon Pasta Elektrot
DBP	Dibütilftalat
DOP	Dioktilftalat
DOS	Bis(2-etilhekzil) sebekat
E_A	Ana İyon Çözeltisinin Potansiyeli
E_B	Bozucu Türün Çözeltisinin Potansiyeli
EMF	Elektromotor Kuvvet
F	Faraday Sabiti
ISE	İyon Seçici Elektrot
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimyacılar Birliği
$k_{A/B}$	A Türünün B Türüne Karşı Seçicilik Katsayısı
LOD	Tayin Sınırı
MTOACl	Metiltrioktilamonyum Klorür
MWCNT	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
n	Alınım Verilen Elektron Sayısı
NaTPB	Sodyum tetrafenilborat
<i>o</i> -NPOE	2-Nitrofeniloktiletler
PANI	Polianilin
PEDOT	Poli(3,4-etilendioksitiyofen)
PPy	Polipirol
PVC	Poli(vinil klorür)
PVC-COOH	Karboksillenmiş Poli(vinil klorür)
R	İdeal Gaz Sabiti
R^2	Belirleme Katsayısı
S	Elektrodun Doğrusal Potansiyometrik Cevabının Eğimi
SC	Katı kontak
SCE	Doygun Kalomet Elektrot

SHE	Standart Hidrojen Elektrot
SWCNT	Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
T	Mutlak Sıcaklık
t_{95}	Denge Potansiyelinin %95'ine Ulaşılması İçin Geçen Süre
THF	Tetrahidrofur
Z_A	Ana İyon Yükü
Z_B	Bozucu Türün Yükü

1. GİRİŞ

Perklorat iyonu (ClO_4^-), özellikle amonyum perklorat (NH_4ClO_4) formunda, roket yakıtları, havai fişekler, patlayıcılar ve bazı endüstriyel işlemlerde yaygın olarak kullanılan güçlü bir oksitleyicidir. Bu yaygın kullanım, çevreye özellikle su kaynaklarına perkloratın yayılmasına neden olmuştur (Dasgupta vd., 2005). Doğada oldukça kararlı olan bu anyon, çözünürlüğü yüksek ve biyolojik olarak parçalanmaya karşı dirençli olması nedeniyle çevresel ortamda uzun süre kalabilir. Bu özellikler, perkloratın hem yer altı hem de yüzey sularında kalıcı bir kirletici olarak bulunmasına yol açmıştır (Gu ve Coates, 2006). Perkloratın çevresel etkileri büyük ölçüde sucul canlı organizmalar ve topraktaki mikrobiyal aktiviteler üzerindeki olumsuz etkilerinden kaynaklanmaktadır. Bitkiler tarafından kolayca absorbe edilebilmesi ve tarım ürünleri yoluyla besin zincirine katılması, insanların perklorata maruz kalmasına neden olabilir (Dasgupta vd., 2005). Özellikle içme suyunda perklorat varlığı, halk sağlığı açısından dikkatle izlenmesi gereken bir parametredir. Sağlık açısından perkloratın en önemli zararlı etkisi, tiroid bezinin normal işleyişini bozmasıdır. Perklorat, tiroid bezi tarafından iyodun alımını rekabetçi bir şekilde inhibe ederek tiroid hormon sentezini engeller (Leung vd., 2011). Bu durum, özellikle fetüsler, yenidoğanlar ve iyot eksikliği bulunan bireylerde ciddi sağlık sorunlarına yol açabilir. Tiroid hormonları, büyüme, metabolizma ve nörogelişim açısından kritik öneme sahip olduğundan, düşük dozlarda bile uzun süreli perklorat maruziyeti, gelişimsel ve nörolojik bozukluklara neden olabilmektedir (Pearce vd., 2007). Birçok ülke, perkloratın içme suyundaki seviyeleri için sınır değerler belirlemiş olsa da, bu kirleticinin düşük konsantrasyonlarda bile etkili olması, yüksek duyarlılığa sahip analitik yöntemlerin geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Bu bağlamda, perkloratın seçici ve hızlı şekilde tayinini mümkün kılan potansiyometrik sensör sistemleri, çevre ve sağlık alanındaki risklerin erken teşhisi açısından büyük önem taşımaktadır. İçme suyu kaynaklarında perkloratın varlığı, tiroid fonksiyonlarını bozma riski nedeniyle sağlık otoriteleri tarafından yakından takip edilmekte ve çeşitli ülkelerde belirli sınır değerler getirilmiş bulunmaktadır. Bununla birlikte, perklorat düşük konsantrasyonlarda bile biyolojik etkiler oluşturabildiğinden, analiz yöntemlerinin yüksek duyarlılığa ve seçiciliğe sahip olması büyük önem taşımaktadır. Bu bağlamda, hem su hem de gıda örneklerinde perklorat tayininin güvenilir bir şekilde gerçekleştirilmesi, insan sağlığının korunması ve yasal düzenlemelere uygunluk açısından hayati bir gerekliliktir. Perklorat iyonunun (ClO_4^-) izlenmesine yönelik geliştirilen analitik yöntemler, özellikle çevresel ve gıda örneklerinde düşük düzeydeki konsantrasyonların güvenilir şekilde tayin edilmesini amaçlamaktadır. Günümüzde perklorat analizinde en yaygın olarak kullanılan

teknikler arasında iyon kromatografisi (IC), yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), kütle spektrometrisi ile birleşik sistemler (örneğin IC-MS, LC-MS/MS) ve kapiler elektroforez (CE) gibi yüksek duyarlılığa sahip yöntemler yer almaktadır (Gu ve Coates, 2006; Tian vd., 2003).

Bu yöntemler, özellikle karmaşık matrislerde yüksek seçicilik ve düşük tayin limitleri sunmaları bakımından avantajlıdır. Ancak, bu gelişmiş tekniklerin uygulanması çoğu zaman pahalı cihazlara, uzman personel kullanımına ve uzun süren numune hazırlama adımlarına ihtiyaç duyar. Ayrıca, bu sistemlerin taşınabilirliği sınırlı olduğundan yerinde (on-site) analizler için uygun değildirler (Srinivasan vd Seshadri, 2009). Bazı yöntemlerde matris etkileri (özellikle yüksek iyonik güçteki örneklerde) perkloratın doğru şekilde tespit edilmesini zorlaştırabilir.

Günümüzde çevresel kirleticilerin izlenmesi ve analizi, hem insan sağlığını korumak hem de ekosistemin sürdürülebilirliğini sağlamak açısından büyük önem taşımaktadır. Bu amaçla geliştirilen sensör teknolojileri, hızlı, güvenilir ve yerinde ölçüm yapabilme kabiliyetleri sayesinde geleneksel analiz yöntemlerine kıyasla önemli avantajlar sunmaktadır. Özellikle potansiyometrik sensörler, düşük maliyetli olmaları, basit yapıları, kısa yanıt süreleri ve taşınabilir sistemlere kolayca entegre edilebilmeleri nedeniyle çevresel analizlerde sıkça tercih edilen elektrokimyasal sensörler arasında yer almaktadır (Bakker vd Pretsch, 2007). Bu sensörler, iyon-seçici membranları sayesinde belirli iyonlara karşı yüksek seçicilik göstererek; su, toprak ve gıda örneklerinde çeşitli kirleticilerin, özellikle de inorganik anyon ve katyonların tayininde etkili bir çözüm sunmaktadır (Bobacka vd., 2008). Bu bağlamda, basit, hızlı, düşük maliyetli ve taşınabilir sistemler sunan iyon-seçici elektrot (ISE) tabanlı potansiyometrik sensörler, mevcut yöntemlere alternatif olarak büyük ilgi görmektedir.

2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE VE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

2.1. Kaynak Özetleri

Perkloratın düşük konsantrasyonlarının güvenilir bir şekilde tespiti, oldukça hassas analitik tekniklerin kullanımını gerektirir. İyon kromatografisi (IC) ve kütle spektrometrisi (IC-MS/MS) gibi yöntemler, bu hassasiyeti ve seçiciliği sunabilmelerine rağmen; pahalı cihazlar, karmaşık numune hazırlama adımları ve uzman personel gereksinimleri gibi önemli dezavantajlara sahiptir (Almeer vd., 2014). Ayrıca, bu yöntemlerin taşınabilir olmaması, yerinde (on-site) veya sürekli izleme uygulamaları için pratik olmalarını engeller. Bu bağlamda, basit, hızlı, düşük maliyetli ve taşınabilir sistemler sunan potansiyometri temelli iyon seçici elektrot (ISE)'lar mevcut analitik yöntemlere alternatif olarak büyük ilgi görmektedir (Topcu, 2016).

Literatürdeki perklorat seçici ISE'lerin önemli bir kısmı, iyonofor içeren polivinil klorür (PVC) bazlı polimerik membranlara dayanmaktadır. Bu klasik tasarımda, perklorat iyonunu seçici olarak tanıyan bir iyonofor, bir plastikleştirici ve diğer membran bileşenleri, bir iç dolgu çözeltisi ve iç referans elektrodu içeren bir elektrot gövdesine entegre edilir. Son on yıldaki çalışmalar, metal kompleksleri (örn. In-porfirin, Cu-neokuproin), Schiff bazları ve kaliksaren türevleri gibi çeşitli yeni iyonoforların geliştirilmesine odaklanmıştır (Almeer vd., 2014; Gholamian vd., 2011; Kormalı Ertürün, 2017; Önder vd., 2018). Bu çalışmalar, sensörlerin seçiciliklerini ve tayin sınırlarını iyileştirmiş olsa da, hepsi sıvı kontaktlı tasarımın doğasında bulunan kararlılık, kullanım ömrü, sağlamlık, mekanik ve geometrik tasarım, minyatürizasyon gibi temel sınırlılıkları paylaşmaktadır. Gupta vd., 2014). Bu temel sorunlar, araştırmacıları kaçınılmaz olarak daha sağlam ve pratik olan bütünüyle katı hal (all-solid-state) elektrot geliştirmeye yöneltmiştir.

Bütünüyle katı haldeki İSE'ler, iç dolgu çözeltisini, iyonik sinyali doğrudan elektronik bir sinyale dönüştüren bir katı kontakt (SC) ara katmanı ile değiştirerek geleneksel tasarımların sorunlarını kökten çözer. Bu yaklaşım, sensörlerin kararlılığını, ömrünü ve taşınabilirliğini önemli ölçüde artırmıştır. Son yıllarda, perklorat sensörleri için çeşitli SC malzemeleri araştırılmıştır. Poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) gibi iletken polimerler ve tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT'ler) gibi karbon esaslı nanomalzemeler, yüksek yüzey alanları ve uygun kapasitansları sayesinde kararlı bir iyon-elektron dönüşümü sağlamak için katı kontakt

olarak başarıyla kullanılmıştır (Hassann vd., 2019; Itterheimová vd., 2022). Bu tasarımlarda, genellikle bir iletken substrat (örn. grafit, camsı karbon) üzerine önce SC katmanı, ardından da iyonofor içeren PVC membran kaplanır. Bu katmanlı yaklaşım performansı artırsa da, katmanlar arası yapışma sorunları, delaminasyon riski ve çok adımlı üretim süreçleri gibi zorluklar barındırabilir. Son zamanlarda, yüzeyleri sürfaktanlarla modifiye edilerek anyon değiştirici özellik kazandırılmış zeolitler veya smektit gibi doğal killer, PVC membran içinde iyonofor olarak kullanılmıştır (Nezamzadeh-Ejhih ve Badri, 2011; Topcu, 2016; Srisassawatkul, 2021). Bu çalışmalar, ucuz ve çevre dostu malzemelerle sensör geliştirme potansiyelini göstermiş, ancak hala PVC membranın mekanik hassasiyeti ve sıvı kontakt sorunları gibi sınırlılıklarını taşımaktadır.

Geleneksel PVC membranların kırılabilirliği ve katmanlı bütünüyle katı hal ISE'lerin üretim zorlukları göz önüne alındığında, karbon pasta elektrotlar (CPEs) basitlikleri, son derece düşük maliyetleri ve en önemlisi kolayca yenilenebilen yüzeyleri ile daima ilgi çekici bir alternatif olmuştur (Kormalı Ertürün, 2017). Literatürde perklorat için geliştirilen CPE'ler mevcut olsa da, bu çalışmaların neredeyse tamamı bağlayıcı olarak mineral yağı gibi sızabilir ve uçucu bir sıvı kullanır. Bu durum, onları tam anlamıyla "katı hal" olarak sınıflandırmayı engeller ve uzun vadeli kararlılıklarını sınırlar.

İşte bu noktada, bu tez çalışmasında geliştirilen "bütünüyle katı hal kompozit elektrot" konsepti, literatürdeki bu farklı yaklaşımların en iyi yönlerini tek bir platformda birleştirerek mevcut metodolojilerin ötesine geçmektedir: Gerçek Katı Hal Mimarisi: Elektrot yapımızda ne bir iç dolgu çözültisi ne de mineral yağı gibi sızabilir bir sıvı bağlayıcı bulunmaktadır. Bu, çalışmamızı literatürdeki diğer CPE'lerden ve geleneksel İSE'lerden ayıran, gerçek anlamda sağlam, sızdırmaz ve bakım gerektirmeyen bir katı hal malzemesi olarak konumlandırır. Çalışmamız, iyon tanıma elemanını (iyonofor), iyon-elektron dönüştürücüsünü (iletken grafit matrisi) ve katı bağlayıcıyı (örn. polimerik bir reçine) tek bir homojen fazda birleştirmektedir. Bu "kompozit" yaklaşım, katmanlı bütünüyle katı hal ISE'lerde görülen karmaşık üretim süreçlerini ve katmanlar arası yapışma sorunlarını ortadan kaldırır. Sensörün hazırlanması son derece basit, hızlı ve tekrarlanabilir. PVC membranların aksine, kompozit karbon pasta matrisi mekanik olarak çok daha sağlam bir yapı sunar. En önemlisi, sensör yüzeyi eskidiğinde veya performansı düştüğünde, yüzeyin basit bir mekanik parlatma ile saniyeler içinde yenilenmesine olanak tanır. Bu özellik, sensörün ömrünü pratik olarak sonsuz kılar ve

analiz maliyetini önemli ölçüde düşürerek onu rutin ve yoğun kullanım için son derece pratik hale getirir.

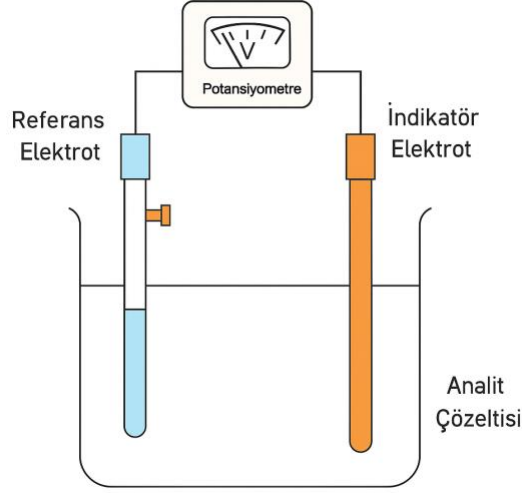
Bu tezde sunulan sensör; geleneksel ISE'lerin kararsızlığından, katmanlı katı hal elektrotların karmaşıklığından ve klasik karbon pastaların sıvı bağlayıcı sorunlarından arındırılmış; sağlam, basit, ucuz, yenilenebilir ve gerçek anlamda katı hal olan bir platformdur. Bu entegre yaklaşım, perklorat tayini için geliştirilen potansiyometrik sensör alanında belirgin bir boşluğu doldurarak hem saha analizleri hem de laboratuvar uygulamaları için üstün niteliklere sahip yeni nesil bir analitik araç sunmaktadır

2.2. Potansiyometri

Potansiyometri, elektroanalitik kimyanın temel dallarından biri olarak, bir elektrokimyasal hücrenin potansiyel farkının, sistemden ihmal edilebilir düzeyde (neredeyse sıfır) bir akım geçerken ölçülmesi ilkesine dayanır. Bu ölçüm hücresi, her biri belirli bir fonksiyona sahip iki temel elektrot bileşeninden oluşur. Bu bileşenlerden ilki olan referans elektrot, analiz süresince potansiyeli değişmeyen, son derece kararlı bir referans noktası sağlama görevini üstlenir. Diğer bileşen olan indikatör elektrot (veya çalışma elektrodu) ise, potansiyeli çözeltideki hedef analit iyonunun aktivitesine bağlı olarak dinamik bir şekilde değişen, duyarlı kısımdır.

İndikatör elektrodun bu seçici yanıtının kaynağı, algılayıcı membran ile numune çözeltisi arasındaki arayüzeyde gerçekleşen iyon değişimi veya iyon transferi gibi elektrokimyasal süreçlerdir. Bu süreçler sonucunda membranda gelişen potansiyel, analitin aktivitesiyle doğrudan ilişkilidir.

Tipik bir potansiyometrik ölçüm düzeneği, Şekil 1'de şematik olarak sunulduğu üzere, dört ana bileşenden meydana gelir: analit çözeltisini içeren test hücresi, indikatör (çalışma) elektrot, referans (karşılaştırma) elektrot ve bu iki elektrot arasındaki potansiyel farkını yüksek hassasiyetle ölçen bir potansiyometre.



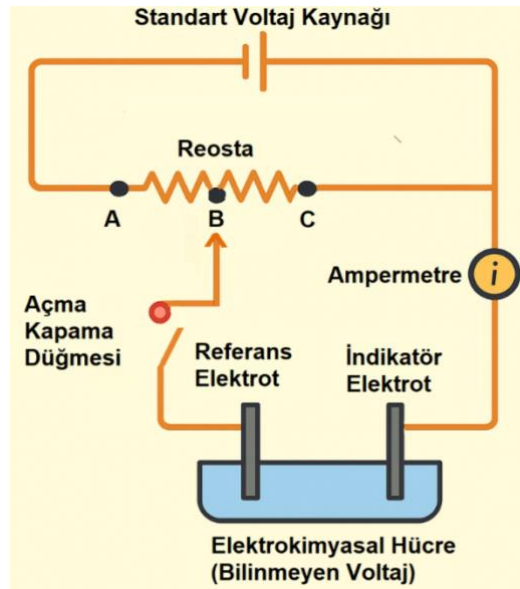
Şekil 1. Potansiyometrik bir sistemin bileşenleri

Potansiyometrik ölçümler, bir elektrokimyasal hücredeki indikatör (çalışma) elektrot ile referans elektrot arasındaki potansiyel farkının, sistemden anlamlı bir akım geçişi olmadan belirlenmesi prensibine dayanır. Bu sistemde referans elektrot, potansiyeli kararlı bir referans noktası sağlarken; indikatör elektrodun potansiyeli, test çözeltisindeki hedef analitin aktivitesine göre değişir. Ölçümün temelini, oluşan bu potansiyel farkının bir potansiyometre aracılığıyla kaydedilmesi ve analit aktivitesiyle ilişkilendirilmesi oluşturur. Yöntemin basitliği, ucuz ve erişilebilir malzemelerle uygulanabilmesi ve geniş bir kullanım alanına sahip olması en önemli avantajlarıdır.

2.3. Potansiyometrik Ölçüm Sisteminin Elemanları

2.3.1. Potansiyometre

Bir potansiyometrenin temel çalışma ilkesi Şekil 2’de şematik olarak gösterilmiştir. Klasik sistemlerde, bilinmeyen hücre potansiyeli, bilinen ve bir reosta ile ayarlanabilen bir karşıt potansiyel ile dengelenir. Devreden akım geçişinin durduğu denge noktası ise bir galvanometre aracılığıyla tespit edilir. Bu "sıfır akım" koşulu altında, bilinmeyen potansiyel, dengeyi sağlayan bilinen potansiyele eşit kabul edilir. Modern dijital potansiyometreler ise, çok yüksek iç empedansları sayesinde bu denge koşulunu doğrudan sağlayarak potansiyel farkını direkt olarak ölçerler.



Şekil 2. Potansiyometre cihazının çalışma prensibi.

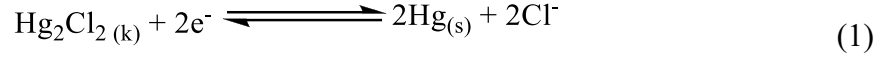
2.3.2. Referans elektrot

Potansiyometrik bir ölçüm sisteminde, analit aktivitesine duyarlı olan indikatör elektrodun potansiyelindeki değişimi doğru bir şekilde ölçebilmek için potansiyeli kararlı ve bilinen bir referans noktasına ihtiyaç duyulur. Bu görevi, referans elektrotlar üstlenir. İdeal bir referans elektrodun, analiz süresince çözelti bileşimindeki değişimlerden etkilenmeyen, sabit ve tekrarlanabilir bir potansiyel sergilemesi beklenir. "Standart elektrot" olarak da anılan bu yarı-hücreler, termodinamik olarak tersinir (reversible) sistemler olup Nernst eşitliğine uyarlar. Pratik kullanımda aranan temel özellikler ise; potansiyellerinin zamanla değişmemesi (kararlılık), üzerinden küçük bir akım geçtiğinde dahi orijinal potansiyeline hızla geri dönebilmesi ve sıcaklık değişimlerine karşı potansiyelinin minimum düzeyde etkilenmesidir (Skoog vd., 2017).

Bu özellikleri büyük ölçüde sağlayan ve elektroanalitik kimyada en yaygın olarak kullanılan iki referans elektrot, doymun kalomel elektrot (SCE) ve gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl) elektrottur.

2.3.3. Kalomel referans elektrot

Kalomel elektrot, cıva metali ile cıvanın az çözünen bir tuzu olan kalomelin (Hg_2Cl_2) ve potasyum klorür (KCl) çözeltisinin oluşturduğu bir sisteme dayanır. Şekil 3.'te şematik bir gösterimi sunulan bu elektrottaki yarı-hücre reaksiyonu aşağıdaki gibidir (Eşitlik .1):

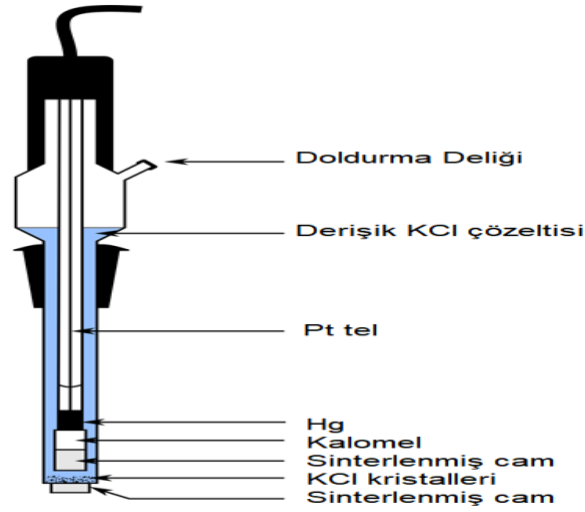


Bu elektrodun potansiyeli Nernst eşitliğine göre klorür iyonu aktivitesine bağlıdır (Eşitlik .2):

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{2} \log [\text{Cl}^-]^2 \quad (2)$$

Eşitlikten de anlaşılacağı üzere, elektrot potansiyelinin sabit kalması, klorür derişiminin sabit tutulmasına bağlıdır. Bu nedenle, pratikte elektrot genellikle doygun KCl çözeltisi ile hazırlanır ve bu haliyle "Doymuş Kalomel Elektrot" (Saturated Calomel Electrode, SCE) olarak adlandırılır. Doygun çözelti kullanmanın en büyük avantajı, buharlaşma nedeniyle bir miktar su kaybı yaşansa bile, çözeltinin klorür derişiminin katı KCl varlığında sabit kalması ve böylece elektrot potansiyelinin kararlılığını korumasıdır (Harris, 2020). Doymuş kalomel elektrot, 25 °C'de standart hidrojen elektroduna (SHE) karşı yaklaşık +0.244 V'luk bir potansiyel sergiler (Skoog vd., 2017).

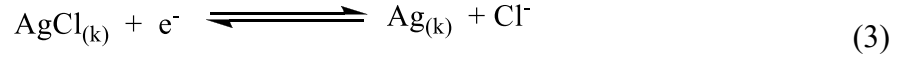
Hazırlanmasının kolay olması ve cıva/cıva klorür ara yüzeyinin bir tüp içinde korunarak doğrudan elektrolit temasından kaynaklanan kirlenmelere daha az eğilimli olması avantajlarıdır. Bununla birlikte, cıvanın toksik bir madde olması önemli bir dezavantajdır. Ayrıca, sıcaklık değişimlerine karşı Ag/AgCl elektroda göre daha hassastır ve 80 °C üzerindeki sıcaklıklarda kararlılığını yitirdiği için kullanımı önerilmez (Harvey, 2000).



Şekil 3. Kalomel referans elektrot.

2.3.4. Gümüş/ gümüş klorür referans elektrot

Günümüzde en yaygın kullanılan referans elektrot olan gümüş/gümüş klorür elektrot, genellikle gümüş bir telin yüzeyinin elektrokimyasal olarak gümüş klorür (AgCl) ile kaplanmasıyla hazırlanır (Şekil 4). Bu elektrot, sabit derişimli bir KCl çözeltisine daldırıldığında aşağıdaki yarı-hücre reaksiyonu gerçekleşir (3):



Bu elektrodun potansiyeli de Nernst eşitliğine göre klorür iyonu aktivitesine bağlıdır.

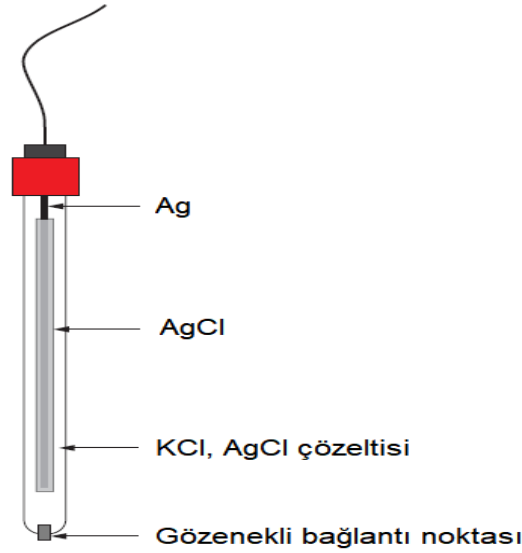
$$E = E_{\text{AgCl/Ag}}^{\circ} - 0.0592 \log[\text{Cl}^-] \quad (4)$$

Doygun KCl çözeltisi ile hazırlandığında, 25 °C'de standart hidrojen elektroduna karşı yaklaşık +0.197 V potansiyel üretir (Harris, 2020). Bu elektrotlarda iç dolgu çözeltisi olarak genellikle KCl kullanılır, çünkü potasyum (K⁺) ve klorür (Cl⁻) iyonlarının iyonik hareketlilikleri (mobiliteleri) birbirine çok yakındır. Bu durum, sıvı temas potansiyelini minimize ederek özellikle pH gibi ölçümlerdeki doğruluğu artırır (Skoog vd., 2017).

Ag/AgCl elektrot; hazırlanmasının basitliği, düşük maliyeti, toksik olmaması, kalomel elektroda kıyasla daha yüksek sıcaklıklarda dahi kararlı bir şekilde çalışabilmesi ve kolayca

minyatürleştirilebilmesi gibi pek çok üstünlüğe sahiptir. Bu avantajları sayesinde, çok daha geniş bir kullanım alanı bulmuştur (Harvey, 2000).

Hem gümüş/gümüş klorür hem de kalomel elektrotlar, elektrokimyasal hücrede ayrı bir elektrot olarak kullanılabildikleri gibi, pratikliği artırmak amacıyla indikatör elektrot ile aynı gövde içinde birleştirilerek “kombine elektrot” olarak da tasarlanabilirler.



Şekil 4. Ag/AgCl referans elektrot.

2.3.5. İndikatör elektrot

Potansiyometrik bir ölçüm sisteminin duyarlı bileşeni olan indikatör elektrot (çalışma elektrodu olarak da bilinir), potansiyeli, çözeltideki hedef analitin aktivitesindeki değişimlere orantılı olarak yanıt veren elektrokimyasal bir dönüştürücüdür (Harris, 2020). Bu yanıt, elektrodun yüzeyinde bulunan ve hedef iyonla seçici bir şekilde etkileşime giren özel bir algılayıcı membran aracılığıyla üretilir. Analiz sürecinde, bu seçici etkileşim, sabit bir potansiyele sahip referans elektroda karşı ölçülen potansiyel farkında anlamlı değişimlere yol açar (Bakker ve Pretsch, 2007).

İdeal bir indikatör elektrodun, yalnızca hedef analite karşı yüksek bir seçicilik göstermesi, bu seçici yanıtı hızlı ve tekrarlanabilir bir şekilde vermesi ve çözelti ortamında bulunabilecek diğer iyonların varlığından minimum düzeyde etkilenmesi beklenir (Skoog vd., 2017).

2.4. İyon Seçici Elektrotların Sınıflandırması

İyon seçici elektrotlar (ISE'ler), bir iyon karışımı içerisinde yalnızca belirli bir iyon türünün aktivitesine karşı seçici ve orantılı bir potansiyel yanıtı üreten elektrokimyasal dönüştürücülerdir (Bakker ve Pretsch, 2007). Bu elektrotların potansiyel yanıtının, analit aktivitesinin logaritmasıyla doğrusal bir ilişki göstermesi, sonuçların genellikle pH, pCa veya pNO₃ gibi “p-fonksiyonu” cinsinden ifade edilmesine olanak tanır; bu nedenle “p-İyon” elektrotları olarak da anılabilirler (Skoog vd., 2017).

Bir İSE'nin kalbi ve seçiciliğinin kaynağı, yapısında bulunan iyon-seçici membrandır. Bu membran, katı kristalin yapılar (cam, inorganik tuzlar), sıvı iyon değiştiriciler veya iyonofor katkılı polimerik filmler gibi farklı formlarda olabilir ve temel görevi, numune çözeltisi ile elektrodun iç bileşenleri arasında seçici bir arayüzey oluşturmaktır (Bobacka vd., 2008).

Sensör bir numune çözeltisine daldırıldığında, potansiyel oluşumunun temelinde membran ile çözelti arasındaki arayüzeyde kurulan bir termodinamik denge yatar. Bu denge, membranın yapısına bağlı olarak, hedef iyonun seçici iyon değişimi veya membran fazına seçici olarak komplekslenmesi (partisyonu) gibi süreçlerle yönetilir. Bu seçici iyon transferi, iki faz arasında bir yük ayrımına neden olarak faz sınırı potansiyeli olarak bilinen bir potansiyel farkı oluşturur. Membranın iç yüzeyi ile sabit bileşimli iç dolgu çözeltisi arasında da benzer bir potansiyel bulunur, ancak bu potansiyel sabittir. Ölçülen net membran potansiyeli (E_M), bu iç ve dış faz sınırı potansiyelleri arasındaki farktan kaynaklanır ve bu fark doğrudan dış çözeltideki analit aktivitesine bağlıdır (Buck ve Lindner, 2012).

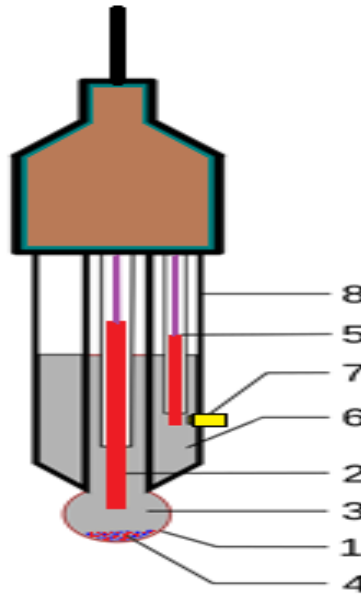
Klasik bir İSE, seçici membranın yanı sıra, membranla temas halinde olan ve bileşimi sabit bir iç dolgu çözeltisi ile bu çözelti içine daldırılmış bir iç referans elektrottan meydana gelir (Yüzer, 2005). Bu yapı, membranın her iki tarafında da tanımlı ve kararlı potansiyellerin oluşmasını sağlar.

2.4.1. Cam membran elektrotlar

Potansiyometrik sensörlerin temeli olarak kabul edilen cam membran elektrotlar, en çok pH ölçümü için kullanılan tipiyle tanınır ve analitik kimyanın temel araçlarından biridir (Covington, 1985). Tipik bir cam pH elektrodu (Şekil 5), ucunda sodyum ve kalsiyum

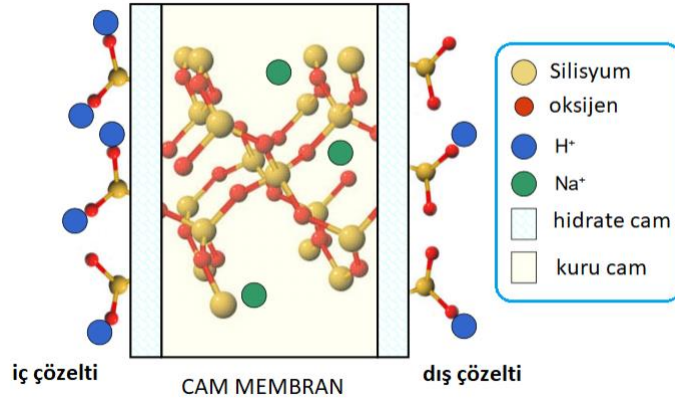
oksitlerle modifiye edilmiş ince (50-100 μm) bir silikat cam (örn. Corning 015: %22 Na_2O , %6 CaO , %72 SiO_2) membranı bulunan bir cam veya polimer tüpten oluşur. Bu tüpün içinde, sabit aktivitede H^+ iyonu içeren bir iç dolgu çözeltisi (genellikle pH 7 tamponu veya 0.1 M HCl) ve bir iç referans elektrodu (genellikle Ag/AgCl) bulunur. Cam membran suya daldırıldığında, dış ve iç yüzeylerinde 10-100 nm kalınlığında hidrasyona uğramış bir jel tabakası oluşur (Şekil 3.6). Potansiyel oluşum mekanizması, bu jel tabakalarındaki sabitlenmiş anyonik silanol grupları ($-\text{SiO}^-$) ile çözeltideki H^+ iyonları arasındaki iyon değişimi dengesine dayanır. Membranın iki tarafındaki H^+ aktivite farkı, bir faz sınırı potansiyeli yaratır ve bu potansiyel, Nernst denklemini takip eder (Harris, 2015).

Cam elektrotlar, kimyasal olarak oldukça dayanıklı, geniş bir pH aralığında (genellikle 1-12) kararlı ve tekrarlanabilir sonuçlar veren güvenilir sensörlerdir. Ancak, mekanik olarak kırılgandırlar. Yüksek elektriksel dirençleri (50-500 $\text{M}\Omega$) nedeniyle, ölçümlerin yüksek giriş empedansına sahip özel bir pH metre/potansiyometre ile yapılması gerekir. En önemli sınırlılıklarından biri, yüksek pH (>12) ve yüksek alkali metal iyonu (özellikle Na^+) konsantrasyonlarında meydana gelen "alkali hatası" dır. Bu durumda, membran H^+ iyonları ile birlikte Na^+ iyonlarına da yanıt vermeye başlar ve ölçülen pH değeri gerçek değerden daha düşük çıkar. Cam bileşimine Al_2O_3 veya B_2O_3 eklenerek Na^+ , K^+ gibi iyonlara seçici elektrotlar geliştirilmiş olsa da, bu elektrotların seçiciliği H^+ elektroduna kıyasla daha düşüktür.



Şekil 5. Cam membran tipi bir kombine pH elektrodun şematik gösterimi, (1) Elektrodun algılama parçası, belirli bir camdan yapılmış bir ampul, (2) İç referans elektrot, genellikle

gümüş klorür elektrot veya kalomel elektrot, (3) İç dolgu çözeltisi, genellikle pH elektrotları için 0,1 M KCl pH=7 tamponlu çözelti, (4) Gümüş klorür elektrot kullanıldığında, cam elektrotun içinde az miktarda AgCl çökebilir, (5) Referans elektrot, genellikle (2)'de verilen ile aynı tiptedir, (6) Referans iç çözelti, genellikle M KCl. (7) Genellikle seramikten veya asbest veya kuvars elyaflı kılcaldan yapılmış, incelenen çözeltiyle bağlantı noktası (8) Elektrot gövdesi, iletken olmayan cam veya plastikten yapılmıştır.



Şekil 6. Tipik bir cam pH elektrot membranının şematik yapısı. Membranın hidrasyona uğramış jel tabakaları ile çözelti arasındaki iyon değişimi, potansiyel farkının temelini oluşturur.

2.4.2. Kristalin membran elektrotlar

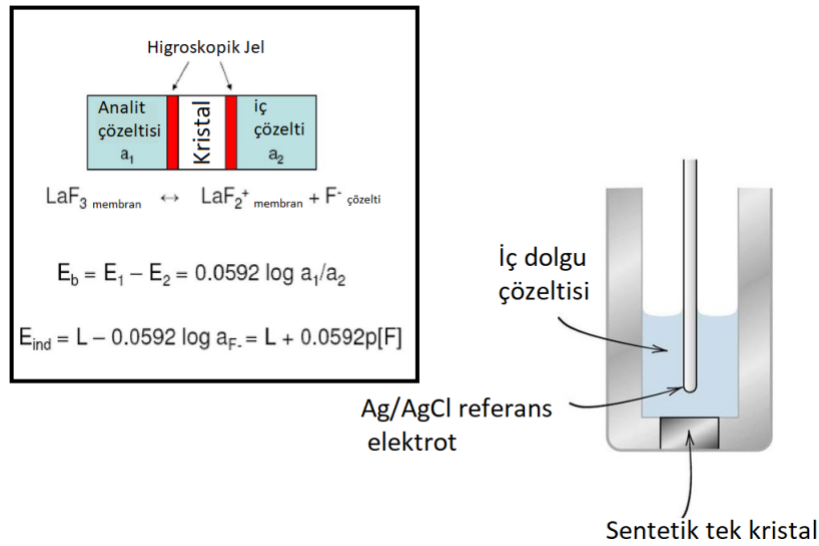
Kristalin membran elektrotlar, iyonik iletkenliğe sahip, suda pratik olarak çözünmeyen inorganik tuzların tek kristallerinden veya preslenmiş peletlerinden yapılır (Şekil 7). Bu elektrotlar, bir elektrot gövdesinin ucuna yerleştirilmiş kristalin bir diskten oluşur. İç dolgu çözeltisi bulunabilir veya membran doğrudan bir katı iletkenle temas halinde olabilir. Potansiyel oluşum mekanizması, kristal kafesindeki kusurlar (boşluklar, yer değiştirmeler) aracılığıyla iyonların hareketine dayanır. Bu hareket, katı fazda iyonik iletkenlik sağlar.

Tek Kristal Membranlar: En başarılı örneği, florür (F⁻) seçici elektrottur. Membran, europium (Eu²⁺) ile katkılandırılmış bir lantan florür (LaF₃) tek kristalidir (Frant ve Ross, 1966). Kristal yapıya Eu²⁺ iyonlarının girmesi, yük denkliliğini sağlamak için F⁻ iyonu boşlukları yaratır. Bu boşluklar, F⁻ iyonlarının kristal içinde hareket etmesini ve bir iyonik akım taşımalarını sağlar.

Membran yüzeyindeki F^- iyon aktivitesi, iç ve dış çözelti arasında bir potansiyel farkı oluşturur.

Polikristalin Membranlar: Bu membranlar, genellikle bir veya daha fazla tuzun tozlarının yüksek basınç altında sıkıştırılmasıyla hazırlanan peletlerdir. Gümüş sülfür (Ag_2S), bu tür membranlar için temel bir matristir. Yüksek iyonik iletkenliğe sahip olan Ag_2S , tek başına Ag^+ ve S^{2-} iyonlarına karşı son derece seçici bir membran oluşturur. Ag_2S , diğer gümüş halojenürleri ($AgCl$, $AgBr$, AgI) veya metal sülfürleri (CuS , PbS , CdS) ile karıştırılarak sırasıyla Cl^- , Br^- , I^- gibi halojenürlere veya Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} gibi metal iyonlarına duyarlı membranlar elde edilebilir (Pungor ve Tóth, 1970). Bu elektrotlarda seçicilik, ilgili tuzların çözünürlük çarpımları ($K_{çç}$) tarafından yönetilir.

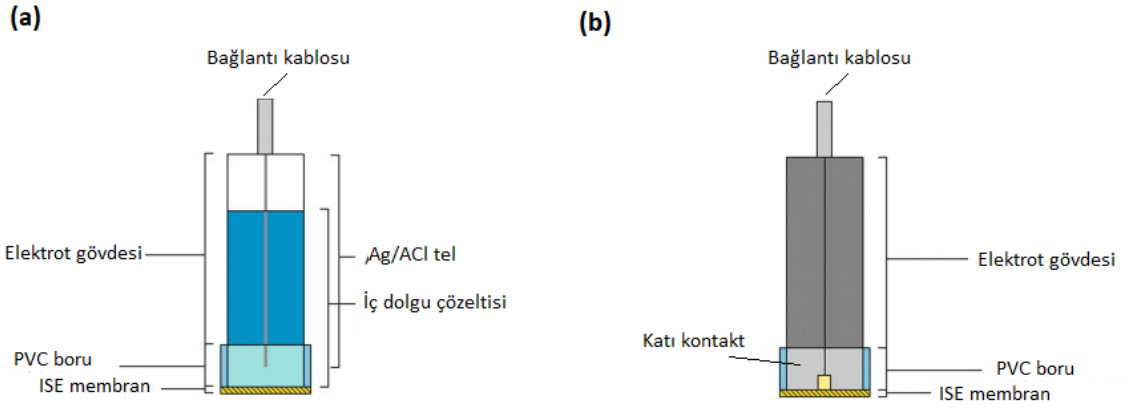
Kristalin elektrotlar genellikle cam elektrotlardan daha sağlamdır ve daha geniş bir sıcaklık aralığında çalışabilirler. Özellikle F^- ve S^{2-} elektrotları gibi bazıları, mükemmel seçicilik gösterir. Ancak, membran yüzeyi, kompleks oluşturucu veya çöktürücü türler tarafından zehirlenebilir. Örneğin, siyanür (CN^-) veya cıva (Hg^{2+}) iyonları Ag_2S bazlı membranların yüzeyiyle reaksiyona girerek performansı bozar.



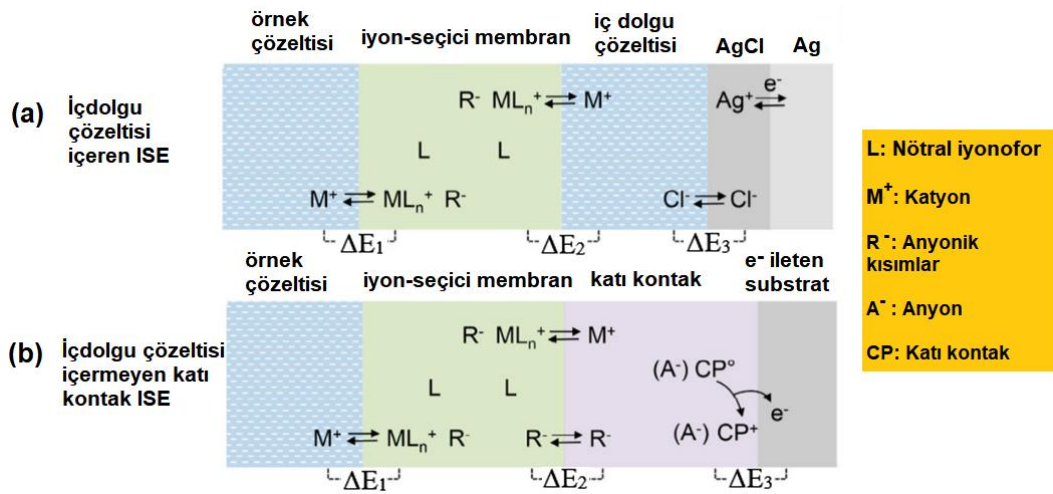
Şekil 7. Kristalin tek kristal membranlı bir F^- -seçici elektrodun şematik yapısı. Kristalin membran elektrotlarda membran, tek kristal (örn. LaF_3) veya polikristalin pelet (örn. Ag_2S) olabilir.

2.4.3. Polimer membran elektrotlar

Günümüzde en yaygın kullanılan İSE sınıfını oluşturur. Tasarımdaki esneklikler, hemen hemen her iyon için (hem katyonlar hem de anyonlar) uygun bir sensör geliştirmeye olanak tanır (Bakkervd., 2000). Literatürdeki polimer membran tip elektrotların şematik gösterimleri Şekil .8(a)'da verilmiştir. Sıvı temas tipi olan elektrotlar bir iç dolgu çözeltisi ve iç referans elektrodu içeren bir gövdeye sahiptir. Katı kontakt tipi polimer membran elektrotlar ise iç dolgu çözeltisi içermez ve algılayıcı polimer membran doğrudan katı kontakt yüzeyine kaplanır (Şekil 8(b)). Her iki elektrot tipinde de gövdenin ucunda, hedef iyonu tanıyan organik bir membran bulunur. Bu membran, dört temel bileşenin homojen bir karışımıdır. Bu bileşenlerden polimer matriks genellikle yüksek molekül ağırlıklı polivinil klorür (PVC)'den meydana gelir. Membrana mekanik bütünlük ve dayanıklılık sağlar. Plastikleştirici membran bileşenlerini çözen, membranın esnekliğini artıran ve iyonların membran içinde hareket etmesini sağlayan yüksek kaynama noktalı, apolar bir organik sıvıdır. *o*-Nitrofenil oktil eter (*o*-NPOE) gibi yüksek dielektrik sabitine sahip plastikleştiriciler anyon seçici elektrotlar için tercih edilirken, bis(2-etilheksil) sebakat (DOS) gibi daha apolar olanlar katyon seçici elektrotlarda kullanılır. İyonofor (İyon Taşıyıcı), elektrodun seçiciliğini belirleyen en kritik bileşendir. Hedef iyonu, diğer iyonlara kıyasla daha güçlü ve seçici bir şekilde bağlayan (kompleksleştiren), lipofilik (yağda çözünen) bir bileşiktir. Valinomisin (K^+ için en bilinen iyonofor), nonaktin (NH_4^+ için), ETH 1001 (Ca^{2+} için) ve çeşitli porfirin veya kuarterner amonyum tuzları (anyonlar için, örneğin perklorat) yaygın örneklerdir. İyonik katkı maddeleri genellikle potasyum tetrakis(4-klorofenil)borat (KTpCIPB) gibi büyük, lipofilik bir anyon içeren tuzlardır. Bu katkıları, membran direncini düşürür, Nernst eğimini iyileştirir ve en önemlisi, numunedeki karşıt iyonların (girişim yapan iyonların) membrana girmesini engelleyen Donnan dışlanma mekanizmasını güçlendirerek seçiciliği artırır (Pretsch, 2007). Potansiyel, membran/örnek çözeltisi arayüzünde meydana gelen iyon değişimi dengesiyle oluşur (Şekil .9). İyonofor, hedef iyonu seçici olarak membran fazına çeker. Bu seçici iyon transferi, iki faz arasında bir yük ayırma ve dolayısıyla bir faz sınırı potansiyeline yol açar.



Şekil 8. Polimer membran elektrotların yapısı (a) Sıvı kontakt tipi (b) Katı kontakt tipi



Şekil 9. (a) Geleneksel iç dolgu çözeltisi içeren sıvı kontakt ve (b) iç dolgu çözeltisi içermeyen katı kontakt polimer membran elektrotlarda potansiyometrik cevap oluşumunun şematik gösterimi.

Geleneksel sıvı dolgulu İSE'lerin en önemli dezavantajı, bakım gerektiren, sızıntı yapabilen ve minyatürleştirmeyi zorlaştıran iç dolgu çözeltisidir. Bütünüyle katı haldeki elektrotlar bu sorunu çözmek için geliştirilmiştir. Katı kontakt ISE'lerde, iç dolgu çözeltisi ve iç referans elektrodu, katı kontakt (SC) adı verilen bir ara katman ile değiştirilir. Bu katman, iyon seçici membrandaki iyonik sinyali (iyon akımını), alttaki elektronik iletkene (genellikle bir metal tel veya basılı bir elektrot) kararlı bir elektronik sinyal (elektron akımı) olarak aktaran bir iyon-elektron dönüştürücüsü görevi görür (Lindner ve Gyurcsányi, 2009). İdeal bir katı kontakt malzemesi, iyon seçici membran ile kimyasal olarak etkileşmemeli, arayüzde kararlı bir potansiyel oluşturmalı ve potansiyel kaymalarına (drift) neden olabilecek su katmanını

oluşumuna veya istenmeyen redoks reaksiyonlarına duyarsız olmalıdır. Bu amaçla kullanılan başlıca malzemeler şunlardır:

İletken Polimerler: Polipirol (PPy), polianilin (PANI) ve özellikle yüksek iletkenliği ve kararlılığı ile bilinen poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT), hacimsel redoks kapasitansları sayesinde kararlı bir potansiyel tamponlama kapasitesi sunar (Ivaskanve Bobacka, 2006).

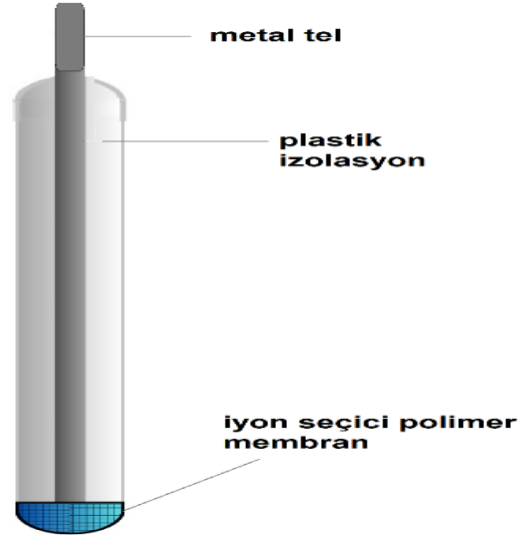
Karbon Bazlı Nanomateryaller: Grafit, grafen, karbon nanotüpler (CNT'ler) ve gözenekli karbon, devasa yüzey alanları sayesinde çok yüksek bir elektriksel çift katman kapasitansı oluşturur. Bu yüksek kapasitans, arayüzde meydana gelebilecek küçük parazitik akımların neden olduğu potansiyel dalgalanmalarını etkili bir şekilde sönmeler (Crespo vd., 2015).

Katı kontakt ISE'ler, iç dolgu çözeltisi içermedikleri için, mekanik olarak çok daha sağlam olup, minyatürleştirilmeye (örn. mikroakışkan çiplere entegrasyon) ve seri üretime son derece uygundur. Bu özellikler onları giyilebilir sensörler, tek kullanımlık test şeritleri ve yerinde çevresel izleme için ideal adaylar yapar.

2.4.4. Kaplama tel elektrotlar

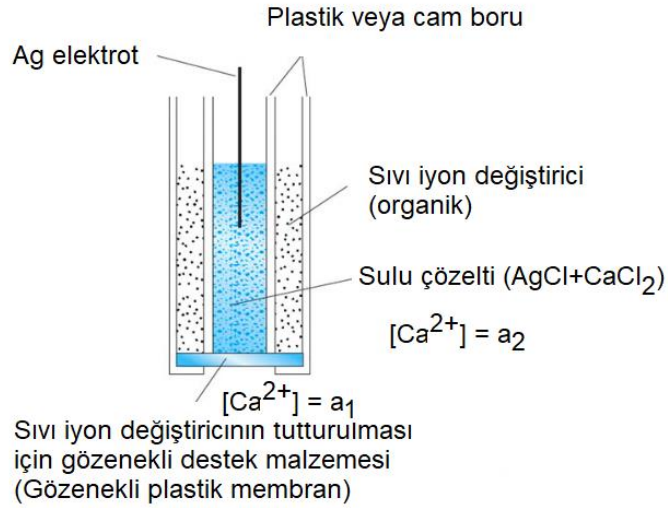
Kaplama tel elektrotlar, katı kontakt ISE tasarımına yönelik ilk ve en basit teşebbüstür. Bu tasarımda, iyon seçici polimer membran kokteyli, doğrudan bir platin (Pt) veya gümüş (Ag) tel gibi bir metal iletkenin yüzeyine kaplanarak kurutulur (Cattrall ve Freiser, 1971) (Şekil .10). Bu yapı, iç dolgu çözeltisini tamamen ortadan kaldırır.

Kaplama tel elektrotların üretimi son derece basit ve ucuz olsa da, bazı temel kusurları vardır. Metal tel ile iyonik membran arasındaki arayüz, termodinamik olarak tanımlı ve kararlı değildir. Bu bloke edilmiş arayüzde zamanla ince bir su tabakası oluşabilir. Bu tabaka, havadaki oksijen (O_2) veya karbondioksit (CO_2) gibi türlerin redoks reaksiyonlarına girmesi için bir ortam yaratarak potansiyelin zamanla kaymasına (drift), düşük tekrarlanabilirliğe ve zayıf bir kararlılığa yol açar (Janata ve Jasowicz, 2005). Bu nedenle, kaplama tel elektrotlar genellikle araştırma ve geliştirme aşamasında kullanılır ve kararlılığın kritik olduğu analitik uygulamalar için uygun görülmezler. Kaplama tel elektrotların bu eksiklikleri, daha gelişmiş katı kontakt malzemelerinin geliştirilmesi için itici bir güç olmuştur.



Şekil 10. Kaplama telelektrodun şematik gösterimi.

2.4.5. Sıvı membran elektrotlar



Şekil 11. Tipik bir organik sıvı membran kalsiyum iyonu seçici elektrodun yapısı.

İyon seçici elektrotlar (ISE) arasında yer alan sıvı membran elektrotlar, belirli bir iyonla karşı yüksek seçicilik göstermeleriyle bilinirler. Tipik bir sıvı membran elektrodun yapısı, Şekil .11'de gösterildiği gibi birkaç temel bileşenden oluşur. Elektrodun ana gövdesi, genellikle kimyasal olarak inert olan bir plastik veya cam tüpten meydana gelir. Bu tüpün içerisinde iç dolgu çözeltisi ve sıvı iyon değıştirici olmak üzere iki temel sıvı faz bulunur:

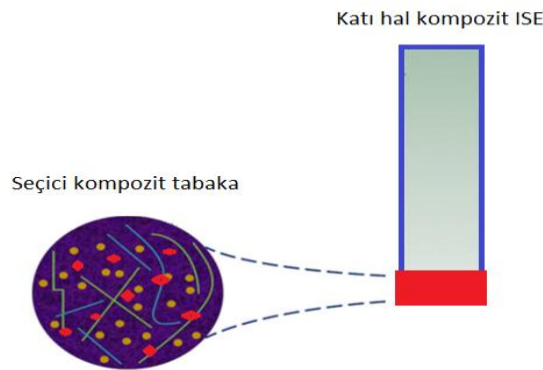
- İç dolgu çözeltisi: sulu bir çözeltidir ve içerisinde iki önemli bileşen barındırır. Bunlardan birincisi, potansiyeli sabitlemek için kullanılan iç referans elektrotla (örneğin Ag elektrot) uyumlu bir tuz (örneğin AgCl). İkincisi de aktivitesi (a_2) sabit ve bilinen bir değerde olan, elektrodun ölçüm yapacağı hedef iyonun (örneğin CaCl_2 çözeltisinden gelen Ca^{2+} iyonları) bir tuzu. Bu sabit aktivite, elektrot potansiyelinin kararlı bir referans noktasına sahip olmasını sağlar. Bu çözeltinin içine, potansiyel ölçümü için bir iç referans elektrot (örneğin Ag/AgCl) daldırılmıştır.
- Sıvı iyon değiştirici (organik membran): Elektrodun en kritik bileşeni, katı bir membran yerine kullanılan, su ile karışmayan (hidrofobik) organik bir sıvıdır. Bu sıvı, hedef iyon (örneğin Ca^{2+}) karşı özel bir afiniteye ve seçiciliğe sahip bir iyonofor veya iyon değiştirici molekül içerir. Bu organik faz, elektrodun ucunda bulunan ve genellikle gözenekli bir plastik malzemeden (membran) yapılmış olan inert bir destek malzemesi tarafından fiziksel olarak tutulur. Bu gözenekli destek, organik sıvının yerinde kalmasını sağlarken, iyonların iç çözelti ile dışarıdaki numune çözeltisi (aktivitesi a_1 olan) arasında bu organik faz üzerinden etkileşime girmesine olanak tanır. Elektrot potansiyeli, numunedeki iyon aktivitesi (a_1) ile iç dolgu çözeltisindeki sabit iyon aktivitesi (a_2) arasındaki farktan kaynaklanan ve bu sıvı membran arayüzünde oluşan potansiyel farkına bağlıdır.

Sıvı membran elektrotlar yüksek seçicilik sunmalarına rağmen, sıvı bileşenler içeren yapıları nedeniyle bütünüyle katı hal (all-solid-state) elektrotlara kıyasla bazı önemli dezavantajlara sahiptirler. En temel ve en önemli dezavantaj, sıvı iyon değiştiricinin ve iç dolgu çözeltisinin zamanla gözenekli destek membrandan dışarıya doğru sızmasıdır. Bu sızıntı (leaching), bir yandan ölçüm yapılan numunenin kirlenmesine neden olurken, diğer yandan elektrodun iç bileşenlerinin tükenmesine yol açar. Bu durum, elektrodun ömrünü önemli ölçüde sınırlar ve potansiyelinde zamanla kaymalara (drift) sebep olarak analitik performansını ve kararlılığını düşürür. Sıvı fazların varlığı, elektrodu mekanik olarak daha hassas hale getirir. Basınç değişiklikleri, ani sarsıntılar veya elektrodun kullanım pozisyonu (örneğin baş aşağı kullanılamaması) ölçüm sonuçlarını olumsuz etkileyebilir. Sızıntı nedeniyle bu elektrotlar, iç dolgu çözeltisinin periyodik olarak yenilenmesini veya değiştirilmesini gerektirebilir. Bu durum, genellikle “bakım gerektirmeyen” olarak nitelendirilen katı hal elektrotlara göre kullanımını daha zahmetli hale getirir.

2.4.6. Kompozit elektrotlar

Kompozit elektrotlar, iyon seçici membran bileşenlerinin, elektriksel iletkenlik, mekanik dayanıklılık veya katalitik aktivite gibi ek işlevler kazandırmak amacıyla başka bir faz (genellikle iletken bir dolgu maddesi) ile karıştırıldığı heterojen sistemlerdir. İyon seçici membran bileşenleri (iyonofor, polimer, plastikleştirici), belirli bir oranda grafit tozu, karbon siyahı, karbon nanotüpler veya grafen gibi elektriksel olarak iletken parçacıklarla homojen bir şekilde karıştırılır (Şekil .12). Bu karışım, bir bağlayıcı (örn. epoksi veya silikon kauçuk) ile birleştirilerek katı bir kompozit oluşturulur veya bir macun (pasta) elektrot olarak bir boruya doldurulabilir. İletken dolgu maddelerinin oranı, "perkolasyon eşiği" olarak bilinen kritik bir seviyenin üzerinde olmalıdır.

Bu eşikte, iletken parçacıklar yalıtkan polimer matrisi içinde birbirine değerek sürekli bir iletken ağ oluşturur (Alegret ve Céspedes, 1997). Bu yapı, iyonik ve elektronik iletkenliği aynı anda barındıran tek bir faz oluşturur. Bu sayede, iyon-elektron dönüşümü ayrı bir katı kontakt tabakası yerine, kompozit malzemenin kendi hacmi içinde gerçekleşir. Bu durum, sensör tasarımını basitleştirir, cevap süresini hızlandırabilir ve potansiyel kararlılığını artırabilir. Ayrıca, karbon esaslı dolgu maddeleri genellikle membranların mekanik sağlamlığını da artırır. Bu tezin konusu olan bütünüyle katı hal kompozit elektro tasarımı, hem ASS-ISE'lerin (iç dolgusuz yapı) hem de kompozit elektrotların (tek fazda iyonik/elektronik iletkenlik) avantajlarını birleştiren modern ve güçlü bir yaklaşımdır.

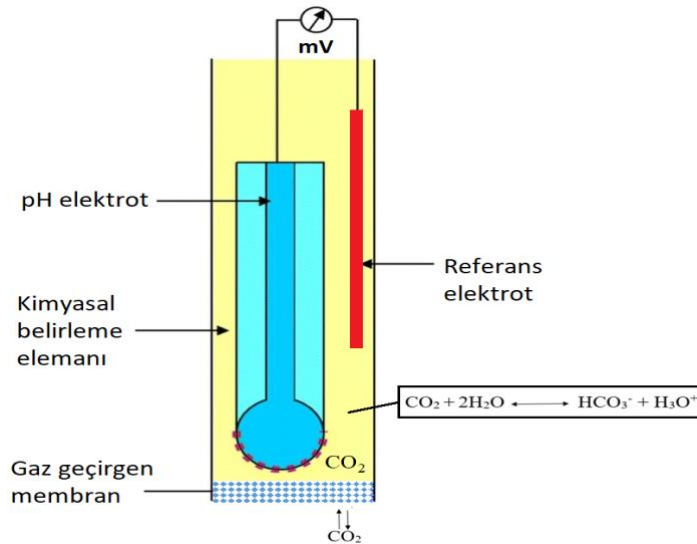


Şekil 12. İletken bir kompozit elektrot membranının moleküler düzeydeki şematik gösterimi. İletken parçacıklar (örn. grafit), polimer matrisi içinde sürekli bir ağ oluşturur.

2.4.7. Gaz duyarlı elektrotlar

Bu özel cihazlar, doğrudan bir iyonu değil, bir çözelti içindeki çözülmüş bir gazı (örn. CO₂, NH₃, SO₂) dolaylı olarak ölçen kombine potansiyometrik sistemlerdir. Gaz duyarlı bir elektrot (Şekil .13), genellikle bir pH veya başka bir ISE olan bir iç sensörün etrafına inşa edilmiş bir düzendir. İç sensörün yüzeyi, hedef gaza karşı geçirgen olan (örn. mikro gözenekli teflon veya polipropilen) ancak iyonlara ve suya karşı geçirgen olmayan hidrofobik bir membran ile kaplıdır. Bu iki membran arasında çok ince bir film halinde bir iç elektrolit çözeltisi bulunur. Bu tip sensörlerden en yaygın bilineni karbondioksit (CO₂) sensörüdür. Bu sensörde, numunedeki CO₂, gaz geçirgen membrandan difüzlenerak iç elektrolit filmine (genellikle sodyum bikarbonat çözeltisi) girer ve su ile reaksiyona girerek karbonik asit oluşturur, bu da H₃O⁺ iyon konsantrasyonunu değiştirir:

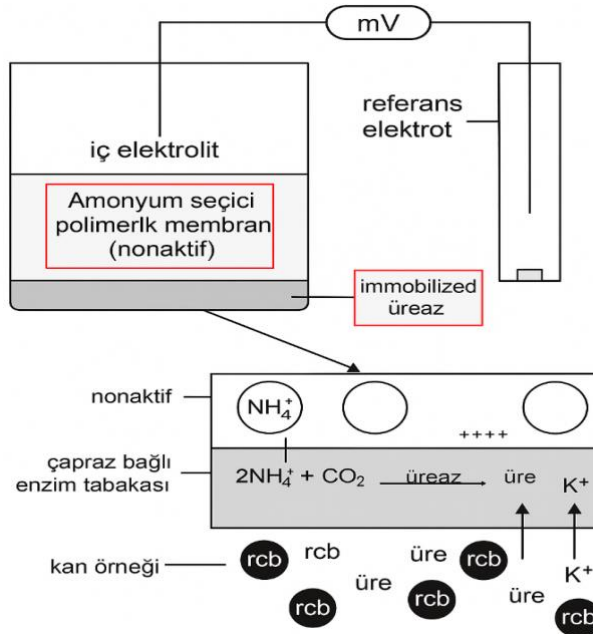
$CO_2 + 2H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^-$. İç elektrolitteki bu pH değişimi, içteki pH elektrodu tarafından algılanır. Benzer şekilde, bir amonyak (NH₃) sensörü de iç elektrolit olarak amonyum klorür (NH₄Cl) ve iç sensör olarak bir pH elektrodu kullanır. NH₃ gazının iç çözeltiliye difüzyonu pH'ı artırır (Severinghaus ve Bradley, 1958). Ancak bu elektrotların yanıt süresi, gazın membrandan difüzyonu ve iç elektrolitte dengeye ulaşması için gereken süre nedeniyle genellikle diğer ISE'lere göre daha yavaştır.



Şekil 13. Tipik bir gaz duyarlı elektrodun (CO₂ sensörü örneği) şematik yapısı. Gaz, dış membrandan geçerek iç elektrolitin pH'ını değiştirir ve bu değişim içteki pH sensörü tarafından algılanır.

2.4.8. Enzim esaslı elektrotlar

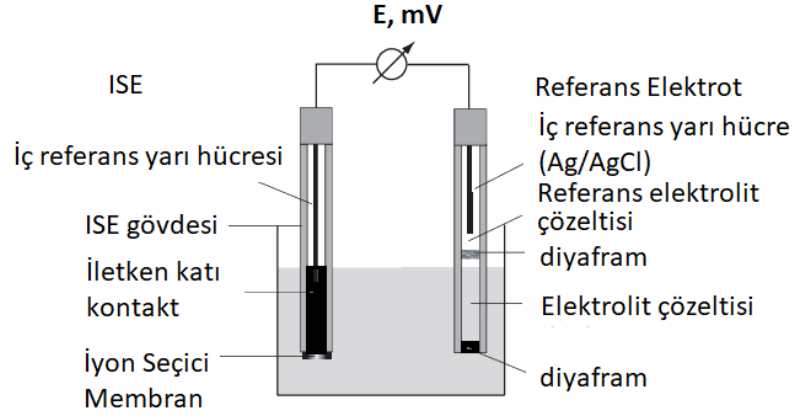
Enzim esaslı elektrotlar, biyosensörlerin en önemli sınıflarından biridir ve biyolojik tanıma elemanının özgülüğünü elektrokimyasal transdüksiyonun hassasiyetiyle birleştirir. Bu sensörlerde, belirli bir biyokimyasal reaksiyonu katalizleyen bir enzim, bir ISE'nin (dönüştürücü) yüzeyine immobilize edilir (fiziksel olarak hapsedilir, kovalent olarak bağlanır veya çapraz bağlanır). Örnekteki hedef molekül (substrat), enzim tabakasına difüzyonla girer ve enzimatik reaksiyon sonucu, alttaki ISE tarafından saptanabilen bir ürüne dönüşür (Şekil .14) (Thévenot vd., 2001). En klasik örneklerden biri, klinik analizlerde kan ve idrardaki üre miktarını ölçmek için kullanılan üre sensörüdür. Üreaz enzimi, bir amonyum (NH_4^+) veya pH seçici elektrodun yüzeyine immobilize edilir. Üre, üreaz tarafından amonyak/amonyum ve karbondioksite hidroliz edilir: $(\text{NH}_2)_2\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{NH}_4^+ + \text{HCO}_3^-$. Reaksiyon sonucu oluşan NH_4^+ iyonları bir amonyum ISE tarafından veya reaksiyonun neden olduğu lokal pH artışı bir pH elektrodu tarafından saptanır (Guilbault ve Montalvo, 1969). Benzer şekilde, glukoz oksidaz enzimi kullanılarak bir pH veya O_2 sensörü ile glukoz tayini de mümkündür. Enzim bazlı sensörlerin en büyük zorlukları, enzimin aktivitesinin ve kararlılığının zamanla azalması (sınırlı ömür), sıcaklık ve pH gibi koşullara duyarlılıkları ve immobilizasyon işleminin tekrarlanabilirliğidir.



Şekil 14. Enzim temelli bir biyosensörün (üre sensörü örneği) çalışma prensibinin şematik gösterimi. Substrat (üre), enzim tabakasında bir ürüne (NH_4^+) dönüşür ve bu ürün alttaki ISE tarafından saptanır.

2.5. İyon Seçici Elektrotların Ölçüm Prensibi

Elektrokimyasal ölçüm hücresi (Şekil 15.) iki galvanik yarı hücreden (iyon seçici elektrot ve referans elektrotlar) oluşur. Referans elektrot, bir elektrokimyasal hücrede çalışma elektrodunun potansiyelini ölçmek için kullanılır. Referans elektrot üzerinden akım geçmediği sürece kararlı bir elektrokimyasal potansiyele sahiptir.



Şekil 15. İyon seçici bir elektrottan oluşan bir elektrokimyasal hücrenin yapısı.

İyon seçici elektrotlar (ISE'ler), belirli iyonlara karşı seçici olarak potansiyel oluşturan ve iyon aktivitelerinin potansiyometrik yöntemle tayinine olanak sağlayan elektrokimyasal sensörlerdir. Bu elektrotlar temel olarak bir referans elektrot, bir membran ve bir iç temas (elektronik iletimi sağlayan katman) yapısından oluşur.

ISE ile referans elektrot arasında ortaya çıkan toplam potansiyel farkı (elektromotor kuvveti, EMF) numune bileşimine bağlıdır ve potansiyometre veya bununla ilişkili çok kanallı ölçüm istasyonu ile ölçülebilir. İki elektrot arasında sıfır akım koşulları altında ölçülen EMF, her elektrokimyasal ara yüzde ortaya çıkan lokal potansiyel farkların toplamıdır.

$$EMF = E_{\text{sabit}} + E_M + E_{D,\text{ref}} \quad (5)$$

Burada sadece örneğe bağlı olarak değişen potansiyeller membran potansiyeli (E_M) ve referans elektrodun sıvı temas veya difüzyon potansiyeli $E_{D,\text{ref}}$ iken diğer tüm potansiyel değerlerinin toplamı sabit tutulabilir ve E_{sabit} şeklinde ifade edilebilir.

Sıvı bağlantı potansiyeli, numune çözeltisindeki ve referans elektrodun köprü elektrolitindeki iyonik türlerin farklı hızlarda hareketliliğinden kaynaklanır. Benzer katyon ve anyon hareketliliğine sahip konsantre köprü elektrolitleri kullanılarak değeri sabit tutulabilir (örn. 1 M KCl, NH₄NO₃ veya LiOAc). E_{D,ref}, büyüklüğü aşağıda verilen Henderson eşitliği yardımıyla tahmin edilebilir (Morf 1981, Handerson 1907):

$$E_{D,ref} \cong - \frac{RT}{F} \frac{\sum_i z_i u_i (a_{i,S} - a_{i,Ref})}{\sum_i z_i^2 u_i (a_{i,S} - a_{i,Ref})} \ln \left(\frac{\sum_i z_i^2 u_i a_{i,Ref}}{\sum_i z_i^2 u_i a_{i,S}} \right) \quad (6)$$

R - Molar gaz sabiti (8,31441 J mol⁻¹ K⁻¹),

F - Faraday sabiti (96484,56 C mol⁻¹),

T - Mutlak sıcaklık (K),

z_i - İyon i'nin yükü,

u_i - İyon i'nin mutlak hareketliliği (10⁻¹³ m² s⁻¹ J⁻¹ mol),

a_i - İyon i'nin numunedeki veya referans elektrodun (Ref) bağlantı çözeltisindeki aktivitesi (mol L⁻¹).

İyonik aktiviterler Debye-Hückel yaklaşımıyla hesaplanabilir (Debye 1923, Meier 1982).

Membran potansiyeli, E_M, genellikle üç ayrı bileşenden oluşur. Bunlar her iki arayüzdeki faz sınır potansiyelleri ve iyon seçici membran içindeki difüzyon potansiyelidir. Membran/iç dolgu çözeltisi arayüzündeki potansiyelin numuneden bağımsız olduğu varsayılabilirken, membran içindeki difüzyon potansiyeli, membranda farklı hareketliliklere sahip iyonların önemli konsantrasyon gradyanları ortaya çıkarsa önemli hale gelebilir. Membran içinde konsantrasyon gradyanı oluşmazsa, difüzyon potansiyeli sıfırdır. Bu, genellikle teorik Nernst cevabı sergileyen membranlar için geçerlidir. Bu nedenle, membran potansiyeli şu şekilde yazılabilir:

$$E_M = E_{sabit} + E_{PB} \quad (7)$$

E_{PB}, membran/numune arayüzündeki faz sınır potansiyelidir. Organik membran ile sulu faz arasındaki iyonik türlerin homojen olmayan dağılımından kaynaklanan bir yük ayrımından kaynaklanır. E_{PB}, kimyasal ve elektriksel potansiyel katkılarının temel termodinamik

değerlendirmesinden türetilir. Çözeltideki (veya membran fazındaki) iyon I'in elektrokimyasal potansiyeli, $\tilde{\mu}_I$, şudur:

$$\tilde{\mu}_I = \mu_I + z_I F \phi = \mu_I^0 + RT \ln a_I + z_I F \phi \quad (8)$$

Burada μ_I , iyonun kimyasal potansiyeli (μ_I^0 standart koşullar altında) ve ϕ , elektriksel potansiyelidir.

Arayüz iyon transferinin ve kompleksleşmenin hızlı olduğunu ve bu nedenle ara yüzde denge sağlandığını ve her iki fazın elektrokimyasal potansiyellerinin eşit olduğunu varsayarak, faz sınır potansiyeli için şu ifade türetilir:

$$E_{PB} = \phi_S - \phi_M = \frac{\mu_{I,S}^0 - \mu_{I,M}^0}{z_I F} + \frac{RT}{z_I F} \ln \left(\frac{a_{I,S}}{a_{I,M}} \right) \quad (9)$$

Burada ϕ_S ve ϕ_M numunenin ve membranın elektriksel potansiyelleridir ve kimyasal potansiyeller ve aktiviteler için S ve M indeksler, sırasıyla numune ve membran fazını ifade eder. Eşitlik.7 ve .9'un birleşimi şu eşitliği verir:

$$E_M = E_{sabit} + E_{PB} = E_{sabit} + \frac{\mu_{I,S}^0 - \mu_{I,M}^0}{z_I F} - \frac{RT}{z_I F} \ln a_{I,M} + \frac{RT}{z_I F} \ln a_{I,S} \quad (10)$$

Eğer $a_{I,M}$ ve diğer örnekten bağımsız katkılar sabit kalırsa, bunları tek bir terime, E_I^0 , dahil edebilir ve Eşitlik.10'u temel Nernst denkleminde indirgeyebiliriz:

$$E_M = E_I^0 + \frac{RT}{z_I F} \ln a_{I,S} \quad (11)$$

Dolayısıyla, ISE'nin iyon I'a karşı seçici potansiyeli şu şekilde yazılabilir:

$$E_I = EMF - E_{D,ref} = E_I^0 + s_I \log a_{I,S} \quad (12)$$

E_I , doğrusal fonksiyonla temsil edilir; burada E_I^0 , ölçüm hücresindeki tüm sabit örnek bağımsız katkıların toplamıdır ve doğrusal cevap fonksiyonunun kesişimine karşılık gelir; $s_I = 2,303RT/(z_I F) = 59,16/z_I$ ($25^\circ C$), ISE cevabının Nernst eğimidir.

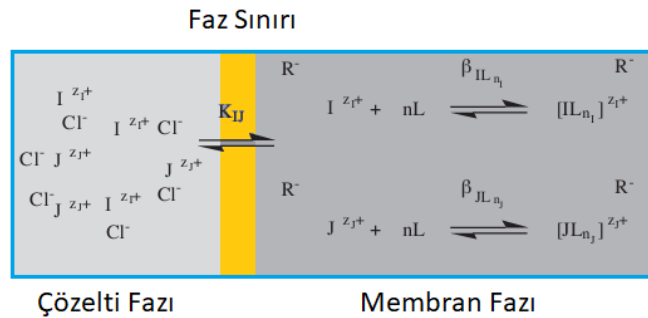
ISE membranının cevabı lipofilik iyonik bölgelerin ve iyonoforun varlığıyla sağlanır. Şekil .16, ISE membranında gerçekleşen kimyasal reaksiyonları temsil eder. İyonofor içermeyen (L) ancak yalnızca lipofilik iyonik bölgeler (R-) içeren membran için, iyonların numuneden membran fazına ekstraksiyonu potansiyel değerini etkileyen tek süreçtir.



Burada k_I - iyon lipofilitesinin bir ölçüsüdür, yani tek-iyon dağılım katsayısıdır ve kimyasal potansiyeller arasındaki farkla şu şekilde ifade edilebilir:

$$k_I = \exp \left\{ \frac{\mu_{I,S}^0 - \mu_{I,M}^0}{RT} \right\} \quad (14)$$

Yeteri miktarda iyonofor içeren membran için, hedef iyonun ligand tarafından kompleksleştirilmesi ve membran/çözelti arasındaki iyon değişimi membran seçiciliğini belirler. Eğer ilki baskınsa ve her iki iyon da iyonofor tarafından kompleksleştirilirse, seçicilik iyon-iyonofor komplekslerinin ($\beta_{IL_n, I}$ ve $\beta_{JL_n, J}$) kararlılık sabitlerindeki farkla ilişkilendirilebilir.



Şekil 16. İyon seçici elektrotlarda algılayıcı membranla çözelti fazı arasında gerçekleşen reaksiyonlar.

Bu bölümde, iyon seçici elektrotların geniş ailesi, yapılarına ve çalışma prensiplerine göre detaylı bir şekilde sınıflandırılmıştır. İncelenen her bir elektrot sınıfı, analitik kimyanın belirli bir ihtiyacını karşılamak üzere evrimleşmiştir. Cam elektrotlar, pH ölçümünde altın standart olmaya devam ederken, kristalin membranlar belirli inorganik iyonlar için yüksek seçicilik sunmaktadır. Polimer membran elektrotlar ise, iyonofor kimyasındaki gelişmeler sayesinde

neredeysse sonsuz bir tasarım esnekliği sağlayarak potansiyometrik sensörlerin kapsamını büyük ölçüde genişletmiştir.

Literatürdeki en belirgin ve önemli eğilim, geleneksel sıvı dolgulı tasarımların doğasında bulunan mekanik kırılğanlık, bakım ihtiyacı ve minyatürleştirme zorlukları gibi kısıtlamaları ortadan kaldırmaya yönelik çabalardır. Bu çabalar, iç dolgu çözeltisini, kararlı bir iyon-elektron dönüşümü sağlayan bir katı kontakt tabakası ile değiştiren bütünüyle katı hal (ASS) elektrotların geliştirilmesine yol açmıştır. İletken polimerler ve özellikle karbon nanomateryaller gibi yenilikçi malzemeler, bu yeni nesil sensörlerin potansiyel kararlılığını ve performansını önemli ölçüde artırmıştır. Kompozit elektrot yaklaşımı ise, membran yapısına doğrudan elektronik iletkenlik kazandırarak sensör tasarımını daha da basitleştirme ve sağlamlaştırma potansiyeli taşımaktadır.

Bu kapsamlı literatür analizi, potansiyometrik sensörlerin temel ilkelerini ve tarihsel gelişimini ortaya koyarak, bu tezin konusunu oluşturan çalışmanın bilimsel zeminini hazırlamaktadır. Takip eden bölümlerde, bu temeller üzerine inşa edilen, perklorat iyonuna seçici, yeni bir bütünüyle katı hal kompozit potansiyometrik elektrodun geliştirilme süreci, elektrokimyasal karakterizasyonu ve analitik performansının değerlendirilmesi ayrıntılı olarak sunulacaktır.

2.6. Analitik performans parametreleri

Yeni bir kimyasal sensörün geliştirilmesi, sadece yeni bir materyalin sentezlenmesi veya yeni bir elektrot mimarisinin tasarlanmasından ibaret değildir. Geliştirilen cihazın güvenilir, tekrarlanabilir ve pratik bir analitik araç olarak kullanılabilirliğini kanıtlamak için, performansının bir dizi standart parametre üzerinden titizlikle değerlendirilmesi gerekir. Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimyacılar Birliği (IUPAC), iyon seçici elektrotların (İSE) performans özelliklerinin tanımlanması ve raporlanması için bir dizi tavsiye ve metodoloji yayınlamıştır (Buck ve Lindner, 2012; Lindner ve Umezawa, 2008). Bu tavsiyeler, farklı laboratuvarlarda geliştirilen sensörlerin sonuçlarının karşılaştırılabilir ve bilimsel olarak geçerli olmasını sağlar.

Bu bölümde, bu tez çalışmasında geliştirilen bütünüyle katı hal kompozit karbon pasta esaslı perklorat seçici sensörün analitik performansını karakterize etmek için kullanılan temel

parametreler ve bu parametrelerin belirlenme yöntemleri detaylı bir şekilde açıklanmaktadır. Değerlendirilen özellikler arasında elektrodun doğrusal cevap aralığı, duyarlılığı (Nernst eğimi), tayin sınırı, seçiciliği, cevap süresi, pH çalışma aralığı, kararlılığı ve kullanım ömrü bulunmaktadır. Bu sistematik karakterizasyon, geliştirilen sensörün literatürdeki diğer perklorat sensörlerine kıyasla potansiyel avantajlarını ve analitik uygulamalar için uygunluğunu ortaya koymayı amaçlamaktadır.

2.6.1. Potansiyometrik iyon seçici elektrotların doğrusal çalışma aralığı ve duyarlılıkları (Eğim)

Bir İSE'nin en temel özelliği, ölçülen potansiyel (E) ile hedef iyonun aktivitesi (a_A) arasındaki ilişkidir. Bu ilişki, ideal koşullar altında Nernst denklemi ile tanımlanır. Elektrot potansiyelinin, hedef iyon aktivitesinin logaritmasına karşı doğrusal bir ilişki sergilediği konsantrasyon aralığı doğrusal çalışma aralığı olarak tanımlanır. Duyarlılık ise, bu doğrusal aralıktaki kalibrasyon eğrisinin eğimidir ve genellikle "mV/on katlık konsantrasyon değişimi" ile ifade edilir. Teorik olarak, 25 °C'de (298.15 K), bu eğimin tek değerlikli iyonlar ($z=\pm 1$) için 59.16 mV/on katlık konsantrasyon değişimi, iki değerlikli iyonlar ($z=\pm 2$) için 29.58 mV/on katlık konsantrasyon değişimi olması beklenir. Bir elektrodun Nernst cevabı vermesi, eğiminin bu teorik değere yakın olması anlamına gelir (Skoog vd., 2017). Deneysel olarak hedef iyonun (bu çalışmada ClO_4^-) bilinen ve giderek artan konsantrasyonlarda bir dizi standart çözeltisi hazırlanır (örn. $1,0 \times 10^{-7}$ M ila $1,0 \times 10^{-1}$ M). Hazırlanan her bir standart çözelti içine, geliştirilen perklorat seçici elektrot (indikatör elektrot) ve bir referans elektrot (genellikle Ag/AgCl) daldırılır. Çözelti yavaşça karıştırılırken, potansiyel değeri kararlı hale gelinceye kadar (genellikle ± 0.1 mV içinde bir değişim) beklenir ve kaydedilir. Elde edilen potansiyel değerleri (E), ilgili iyon aktivitelerinin negatif logaritmasına ($-\log a \approx -\log C$) karşı grafiğe geçirilir. Grafiğin üzerinde, noktaların en iyi doğru oluşturduğu bölge belirlenir. Bu bölge doğrusal cevap aralığını tanımlar. Bu doğruya bir lineer regresyon analizi uygulandığında elde edilen regresyon denkleminin eğim değeri, elektrodun duyarlılığını verir (Harris, 2020). Deneysel kalibrasyonda, bir İSE'nin duyarlılığı elektrot potansiyelinin logaritmik iyon aktivitesine (veya konsantrasyonuna) göre eğiminden belirlenir. Teorik Nernst değerine yakın bir eğim, yüksek duyarlılığı ve elektrotun düzgün çalıştığını gösterir. Bu değerden sapmalar, membran seçiciliği, girişim veya elektrotun fiziksel bozulmasıyla ilgili sorunları gösterir. Kantitatif analiz için, özellikle düşük konsantrasyonlarda, iyon aktivitesindeki küçük değişiklikler için tespit edilebilir ve orantılı cevaplar sağladığı için

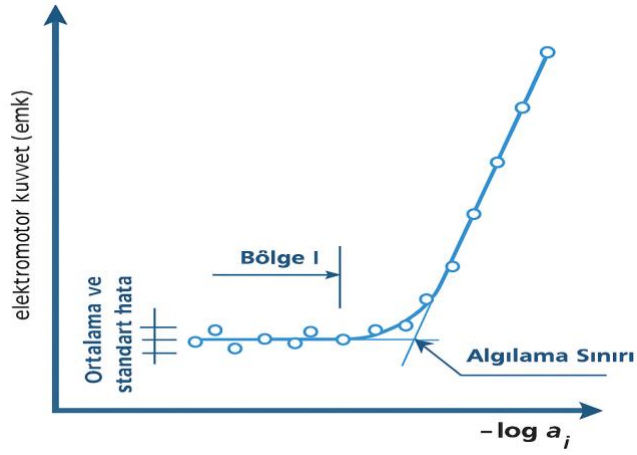
yüksek duyarlılık arzu edilir. Ancak, bozucu iyonlara karşı aşırı duyarlılık (yani düşük seçicilik) ölçüm doğruluğunu azaltır. Birkaç faktör, iyon seçici bir elektrodun duyarlılığını etkiler, bunlar arasında şunlar bulunur:

- ✓ Membran bileşimi: Membranda kullanılan iyonofor, plastikleştirici ve polimer matrisinin türü ve konsantrasyonu, elektrodun seçiciliğini ve iyon değişim özelliklerini belirler.
- ✓ Çözeltilerin iyonik şiddeti: İyonik güçteki değişiklikler, iyon aktivite katsayılarını etkileyebilir ve ideal Nernst cevabından sapmalara yol açabilir.
- ✓ Sıcaklık: Nernst eğiminin sıcaklığa bağlı olması nedeniyle duyarlılık sıcaklıkla birlikte artar. Örneğin, daha yüksek sıcaklıklarda eğim (ve dolayısıyla duyarlılık) artar.
- ✓ Girişim yapan iyonlar: Diğer iyonların varlığı, özellikle benzer fizikokimyasal özelliklere veya yüksek konsantrasyonlara sahip olduklarında elektrot cevabını değiştirebilir ve hedef iyon duyarlılığı azaltabilir.
- ✓ Elektrodun eskimesi: Zamanla, membran bileşenleri bozulabilir veya sızabilir ve bu da duyarlılığın azalmasına ve Nernst olmayan davranışa neden olabilir.

Güvenilir ölçümler sağlamak için, kalibrasyon eğrileri genellikle ölçümü yapılacak konsantrasyon aralığını kapsayan standart çözümler kullanılarak oluşturulmalı ve doğrusal cevap aralığı deneysel olarak doğrulanmalıdır.

2.6.2. Tayin sınırı

Tayin sınırı (LOD), bir sensörün hedef iyonu arka plan gürültüsünden ayırt edebildiği en düşük konsantrasyondur. IUPAC tanımına göre LOD, kalibrasyon eğrisinin Nernst ve Nernst olmayan (düşük konsantrasyonlarda yataylaşan) kısımlarına çizilen iki teğetin kesişim noktasına karşılık gelen konsantrasyon değeridir (Buck ve Lindner, 2012). LOD, elde edilen kalibrasyon grafiği kullanılarak belirlenir. Grafiğin doğrusal olan (Nernst) kısmına bir doğru çizilir. Düşük konsantrasyonlarda potansiyelin sabit kaldığı veya çok az değiştiği bölüme de ikinci bir yatay doğru çizilir. Bu iki doğrunun kesiştiği noktanın x-eksenindeki karşılığı, molarite cinsinden tayin sınırını verir. Düşük bir LOD değeri, sensörün seyreltik çözeltilerde bile hassas ölçüm yapabildiğini gösterir ve analitik olarak arzu edilen bir özelliktir.



Şekil 17. IUPAC'a göre tayin limitinin tespiti.

2.6.3. Seçicilik

Bir iyon seçici elektrodun (İSE) analitik değerini belirleyen en kritik performans parametrelerinden biri seçiciliğidir. Bu terim, sensörün hedef (birincil) iyonla olan özgün yanıtının, numunede potansiyel olarak bulunan diğer (bozucu) türlerin varlığında ne ölçüde korunduğunu ifade eder. İdeal bir sensör sadece hedef iyonla tepki verse de, gerçekte fiziksel veya kimyasal özellikleri benzer olan diğer iyonlar da elektrot potansiyelini etkileyebilir.

Bu karmaşık etkileşimi kantitatif olarak modelleyen temel denklem, Nikolskii-Eisenman eşitliğidir (Eşitlik .15). Bu eşitlik, her bir girişimci türün elektrotun toplam potansiyeline yaptığı katkıyı, potansiyometrik seçicilik katsayısı ($k_{A,B}^{pot}$) aracılığıyla matematiksel olarak tanımlar (Umezawa vd., 2000).

$$E = E^0 + \frac{0.0592}{n} \log [a_A + \sum (k_{A,B}^{pot} a_B^{z_A/z_B})] \quad (15)$$

a_A = Ölçülecek iyonun aktivitesi

a_B = Girişim yapan iyonun aktivitesi

z_A, z_B = Her bir türün yükü

$k_{A,B}^{pot}$ = Seçicilik katsayısı

Seçicilik katsayısı ($k_{A,B}^{pot}$), bir elektrodun girişimci iyonla kıyasla birincil iyonla ne kadar daha fazla duyarlı olduğunun bir ölçüsüdür. Bu katsayının 1'den çok küçük olması ($\ll 1$),

elektrodun yüksek seçiciliğe sahip olduğunu ve girişimci iyondan çok az etkilendiğini gösterir. Bu katsayıların deneysel olarak belirlenmesi için literatürde, özellikle IUPAC tarafından tavsiye edilen, çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bu yöntemler, temel olarak iki ana kategoriye ayrılır. Bunlar “Karışık Çözelti Yöntemleri” ve “Ayrı Çözelti Yöntemleri”dir.

2.6.3.1. Karışık çözelti yöntemleri

Bu yöntemler, hem birincil iyonu hem de girişimci iyonu aynı anda içeren çözeltilerde yapılan potansiyel ölçümlerine dayanır.

Sabit Bozucu Metodu: Bu yaklaşımda, girişimci iyonun (B) aktivitesi (a_B) sabit bir değerde tutulurken, birincil iyonun (A) aktivitesi (a_A) sistematik olarak artırılır. Bu ölçümlerden elde edilen potansiyel (E) değerleri, birincil iyon aktivitesinin logaritmasına ($\log a_A$) karşı grafiğe geçirilir. Elde edilen eğrinin iki farklı doğrusal bölümüne çizilen teğetlerin kesişim noktasındaki birincil iyon aktivitesi (a_A) bulunur. Seçicilik katsayısı, bu değer için Eşitlik .16'de yerine konulmasıyla hesaplanır (Umezawa vd., 2000).

$$k_{A,B}^{pot} = a_A / (a_B)^{Z_A/Z_B} \quad (16)$$

İki Çözelti Metodu: Bu yöntem, iki farklı potansiyel ölçümüne dayanır: ilki sadece birincil iyonu içeren çözeltide (E_A), ikincisi ise hem birincil hem de girişimci iyonu içeren karışık bir çözeltide (E_{A+B}) yapılır. İki ölçüm arasındaki potansiyel farkı ($\Delta E = E_{A+B} - E_A$), Eşitlik .17 kullanılarak seçicilik katsayısının hesaplanmasını sağlar (Umezawa vd., 2000).

$$k_{A,B}^{pot} = a_A \cdot [e^{\Delta E \cdot Z_A \cdot F / R \cdot T} - 1] / a_B^{Z_A/Z_B} \quad (17)$$

Sabit Ana İyon Metodu: Sabit Bozucu Metodu'nun tersi bir mantığa dayanan bu yöntemde, birincil iyonun aktivitesi (a_A) sabit tutulur ve girişimci iyonun aktivitesi (a_B) kademeli olarak artırılır. Potansiyel değerleri, girişimci iyon aktivitesinin logaritmasına ($\log a_B$) karşı grafiğe alınır. Yine, eğrinin doğrusal kısımlarına çizilen teğetlerin kesişim noktasındaki bozucu iyon aktivitesi (a_B) bulunur ve Eşitlik .18 kullanılarak katsayı hesaplanır (Umezawa vd., 2000).

$$k_{A,B}^{pot} = a_A / (a_B)^{Z_A/Z_B} \quad (18)$$

Potansiyel Eşitleme Metodu: Diğer yöntemlerin aksine, doğrudan Nikolskii-Eisenman eşitliğine dayanmayan bu yöntem, IUPAC tarafından özellikle tavsiye edilmektedir. Yöntemin temeli, aynı potansiyel değişimini (ΔE) yaratan birincil iyon ve girişimci iyon aktivitelerindeki değişimin oranlanmasıdır. İlk olarak, belirli bir aktivitede (a_A) birincil iyon içeren referans çözeltiye, yine birincil iyon eklenerek aktivitesi (a'_A) değerine yükseltilir ve bu sırada oluşan potansiyel farkı (ΔE) kaydedilir. İkinci adımda, başlangıç referans çözeltisine (a_A içeren) bu kez bozucu iyon (B) eklenir ve tam olarak aynı ΔE potansiyel farkı elde edilene kadar eklemeye devam edilir. Bu noktadaki bozucu iyon aktivitesi (a_B) belirlenir. Seçicilik katsayısı, Eşitlik .19 ile hesaplanır (Umezawa vd., 2000).

$$k_{A,B}^{pot} = (a'_A - a_A) / a_B \quad (19)$$

2.6.3.2. Ayrı çözelti yöntemleri

Bu kategori, seçicilik katsayısının, birincil ve girişimci iyonlar için ayrı ayrı yapılan ölçümlerden hesaplandığı yöntemleri içerir. Pratikliği nedeniyle oldukça yaygındır.

Eşit aktivite yaklaşımı: En yaygın kullanılan SSM yaklaşımında, potansiyel ölçümleri, birincil iyon (A) ve girişimci iyon (B) için, aktiviteleri birbirine eşit ($a_A = a_B$) olan iki farklı çözeltide gerçekleştirilir. Sadece A iyonunu içeren çözeltideki potansiyel E_A , sadece B iyonunu içeren çözeltideki potansiyel ise E_B olarak kaydedilir. Seçicilik katsayısı, bu iki potansiyel değeri ve deneysel olarak bulunan Nernstian eğim (S) kullanılarak Eşitlik .20 ile hesaplanır (Umezawa vd., 2000).

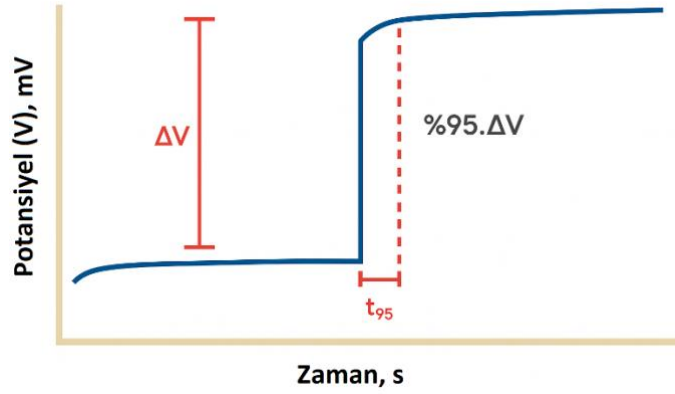
$$\log k_{A,B}^{pot} = \left(\frac{E_B - E_A}{S} \right) + \left(1 - \frac{z_A}{z_B} \right) \cdot \log a_A \quad (20)$$

Eşit potansiyel yaklaşımı: Alternatif bir yaklaşımda ise, hem birincil iyon hem de girişimci iyon için tam kalibrasyon eğrileri (E 'ye karşı $\log a$) ayrı ayrı çizilir. Her iki eğrinin de doğrusal olduğu bölgelerde, aynı potansiyel değerine ($E_A = E_B$) karşılık gelen aktivite değerleri (a_A ve a_B) bulunur. Bu aktiviteler Eşitlik .21'de yerine konularak seçicilik katsayısı belirlenir (Umezawa vd., 2000).

$$k_{A,B}^{pot} = \frac{a_A}{(a_B)^{z_B/z_A}} \quad (21)$$

2.6.4. Cevap zamanı

Cevap süresi, elektrodun bir çözeltiden başka bir çözeltime (genellikle 10 kat konsantrasyon farkı olan) daldırıldığında, nihai kararlı potansiyel değerinin %95'ine ulaşması için geçen süredir (Mattinen vd., 2011) (Şekil .18). Kısa bir cevap süresi (genellikle <30 saniye), sensörün hızlı ve verimli analizler için uygun olduğunu gösterir. Elektrot, bir ana iyon çözeltisi (örn. $1,0 \times 10^{-4}$ M) içinde kararlı bir potansiyele ulaşmıncaya kadar bekletilir. Daha sonra hızlı bir şekilde, çözelti daha derişik bir çözeltime (örn. $1,0 \times 10^{-3}$ M) değiştirilir ve Potansiyel-zaman grafiği kaydedilir. Potansiyelin, ilk ve son kararlı değerler arasındaki toplam değişimin %95'ine ulaştığı an, cevap süresi olarak belirlenir.



Şekil 18. İyon-seçici elektrotlarda cevap süresi

2.6.5. pH çalışma aralığı

Geliştirilen sensörün potansiyometrik yanıtının, çözelti pH'ından etkilenmediği aralıktır. Bu aralığın dışında, potansiyel değerleri genellikle H^+ veya OH^- iyonlarının girişimi veya iyonoforun protonlanması/deprotonlanması nedeniyle sapma gösterir. Geniş bir pH çalışma aralığı, sensörün farklı asitlikteki numunelerde ek bir pH ayarlaması gerektirmeden kullanılabilmesini sağlar. pH çalışma aralığının belirlenmesinde önce sabit bir ana iyon konsantrasyonuna (örn. $1,0 \times 10^{-3}$ M) sahip çözelti hazırlanır. Bu çözeltinin pH'ı, seyreltik HCl veya NaOH çözeltileri eklenerek sistematik olarak değiştirilir (örn. pH=2'den 12'ye kadar). Veya farklı pH larda aynı derişime sahip ana iyon çözeltileri tampon çözeltilerde hazırlanır.

Her bir pH değerinde, elektrot potansiyeli ölçülür. Potansiyel (E) değerleri pH'a karşı grafiğe geçirilir. Grafikte potansiyelin sabit kaldığı pH bölgesi, elektrodun pH çalışma aralığı olarak tanımlanır.

2.6.6. Kararlılık ve kullanım ömrü

Kararlılık, elektrodun temel performans özelliklerini (eğim, LOD vb.) zaman içinde ne kadar iyi koruduğunu ifade eder. Kısa dönemli kararlılık (tekrarlanabilirlik) ve uzun dönemli kararlılık (ömür) olarak incelenir. Kullanım ömrü, elektrodun Nernst eğimi veya diğer kritik parametreleri kabul edilebilir sınırlar dışına çıkmadan önce ne kadar süre (gün, hafta veya ay) veya kaç ölçüm boyunca kullanılabileceğini belirtir.

Tekrarlanabilirlik (Kısa Dönem Kararlılık): Aynı konsantrasyondaki bir çözeltinin potansiyeli, kısa aralıklarla birden çok kez ölçülür. Ölçümlerin standart sapması (RSD%) hesaplanır. Düşük bir RSD, yüksek tekrarlanabilirliği gösterir.

Kullanım Ömrü (Uzun Dönem Kararlılık): Elektrot, belirli aralıklarla (örn. her gün veya her hafta) yeniden kalibre edilir. Kalibrasyon eğrisinin eğimi ve tayin sınırı gibi parametreler kaydedilir. Bu parametrelerde önemli bir bozulma (örn. eğimde %10'dan fazla düşüş) gözlenene kadar geçen süre, elektrodun kullanım ömrü olarak tanımlanır. Bu süreç boyunca elektrot, kullanılmadığı zamanlarda kuru bir ortamda veya seyreltik bir ana iyon çözeltisinde saklanır. Özellikle kompozit karbon pasta elektrotlar için, yüzeyin yenilenmesinin performansı eski haline getirip getirmediği de test edilir.

Potansiyel kayması (drift): İdeal bir sensör, sabit bir iyon aktivitesine sahip bir çözeltide zamanla değişmeyen, sabit bir potansiyel değeri vermelidir. Ancak, özellikle bütünüyle katı haldeki elektrotlarda (ASS-ISEs), potansiyel kayması veya drift olarak bilinen, potansiyelin zamanla yavaş ve sürekli bir şekilde değişmesi sorunuyla sıkça karşılaşılır. Potansiyel kayması, iyon seçici membran (ISM) ile alttaki elektronik iletken (substrat) arasındaki arayüzde termodinamik olarak tanımlı ve kararlı bir potansiyel dengesinin kurulamamasından kaynaklanır. Geleneksel sıvı kontaktlı elektrotlarda bu denge, iç dolgu çözeltisi ve iç referans elektrodu tarafından sağlanırken, ASS-ISE'lerde bu görev katı kontakt (SC) katmanına düşer. Tanımsız arayüz potansiyeli, arayüzde su katmanı oluşumu ve düşük arayüz kapasitansı potansiyel kaymasının başlıca nedenlerini oluşturur. Potansiyel kayması (drift), bir sensörün

zaman içindeki sinyal kararsızlığını nicel olarak belirlemek için yapılan bir ölçümdür. Potansiyel kayması, sensörün sabit bir iyon aktivitesine sahip bir çözelti içinde uzun bir süre boyunca potansiyelinin sürekli olarak kaydedilmesiyle belirlenir. Potansiyel kayması, genellikle “saniye başına mikrovolt ($\mu\text{V/s}$)” veya daha yaygın olarak “saat başına milivolt (mV/h)” birimiyle ifade edilir. Düşük bir potansiyel kayma değeri (ideal olarak $< 1 \text{ mV/h}$), geliştirilen sensörün arayüzünün son derece kararlı olduğunu, istenmeyen yan reaksiyonların ve su katmanı etkisinin minimum düzeyde olduğunu gösterir. Bu, sensörün uzun süreli ve tekrarlanabilir ölçümler için güvenilir bir araç olduğunun güçlü bir kanıtıdır. Yüksek bir kayma değeri ise, sensörün arayüzünde kararsızlıklara yol açan temel sorunlar olduğuna işaret eder.

3. YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

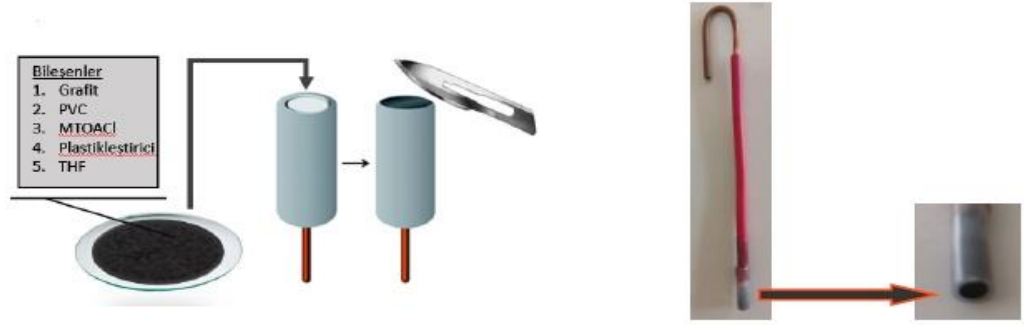
Metiltrioktilamonyumklorür (MTOACl), grafit tozu, poli(vinilklorür) (PVC), plastikleştirici (o-NPOE, DOS, DBP, DOP), çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) iyonik katkı maddesi (NaTPB), tetrahidrofuran (THF), karboksilli polivinilklorür (PVC-COOH) sigma Aldrich (Almanya) firmasından temin edilmiştir. Çalışmada kullanılan anyon çözeltilerinin hazırlanmasında herbir anyonun analitik saflıktaki sodyum tuzları kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Cihazlar

Potansiyometrik analizler, özel olarak tasarlanmış, bilgisayar kontrollü bir potansiyometrik ölçüm düzeneği vasıtasıyla yapılmıştır. Tüm potansiyel değerlerinin belirlenmesinde, referans elektrot olarak Gamry (Amerika Birleşik Devletleri) firmasının ürettiği doygun Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır. Çözeltilerin pH değerleri, Thermo Fisher Scientific (Amerika Birleşik Devletleri) Orion Star A215 model masa tipi pH/iletkenlik metre ile ölçülmüştür. Çalışmalarda kullanılan deiyonize su, Human Corporation firmasının Zeener Power II (Kore) model su arıtma sistemi kullanılarak üretilmiştir.

3.3. Kompozit Elektrotların Hazırlanması

Kompozit perklorat-seçici elektrotların hazırlanması şematik olarak Şekil 19' da özetlenmektedir. Elektrotlar; farklı oranlarda metiltrioktilamonyumklorür (MTOA-Cl), grafit tozu, poli(vinilklorür) (PVC), plastikleştirici (o-NPOE, DOS, DBP, DOP) uygun miktarlarda THF ile karıştırılıp homojenize edildikten sonra PVC boruların içine doldurulup sıkıştırılarak hazırlandı. Boruların bir ucuna bağlantı kablosu olarak bakır tel tutturuldu. Elektrotlar 24 saat kurumaya bırakıldı. Kurutulan elektrotlar 0.01 M NaClO₄ çözeltisinde 12 saat süreyle koşullandırıldı ve ölçüme hazır hale getirildi. Kullanım ömrünü tamamlayan elektrotların yüzeyinden ince bir kesit neşterle kesilip uzaklaştırıldığında, yeni yüzeyler elde edildiğinden taze elektrot yüzeyleri elde edilebilmektedir. Dolayısıyla bu tip elektrotların kullanım ömrü alınabilen ince kesit sayısı ile orantılıdır.



Şekil 19. Kompozit perklorat-seçici elektrotların hazırlanması.

4. BULGULAR

4.1. Kompozit Elektrotlarda Optimizasyon Çalışmaları

Mevcut tez çalışmasında algılayıcı tabaka olarak görev gören kompozit yapısını optimize etmek için farklı bileşime sahip 20 kompozit hazırlanarak test edildi. Bu bileşimlerin içinden en iyi performans özellikleri sergileyen kompozit bileşimi belirlendi. Optimizasyon çalışmalarında, iyonofor oranı, iyonikleştirici etkisi, PVC oranı, plastikleştirici ve çok duvarlı nanotüpün gibi değişkenlerin potansiyometrik cevap üzerine etkisi sistematik olarak incelendi. Çalışılan kompozit bileşimleri Tablo 1’de verilmiştir. Çalışılan bu kompozisyonlara ait potansiyometrik performans özellikleri de Tablo 2’de özetlenmiştir.

Tablo 1. Tez çalışmasında kompozit perklorat seçici elektrodun, kompozit bileşimi araştırmasında incelenen kompozit bileşimleri.

Bileşim	İyonofor (MTOACl)	Polimer	Plastikleştirici	Grafit	MWCNT	İyonik katkı maddesi (NaTPB)
1	5 mg	10 mg (PVC)	20 mg (o-NPOE)	60 mg	-	-
2	5 mg	20 mg(PVC)	40 mg (o-NPOE)	60 mg	-	-
3	5 mg	30 mg(PVC)	60 mg (o-NPOE)	60 mg	-	-
4	1 mg	20mg(PVC)	40 mg (o-NPOE)	64 mg	-	-
5	3 mg	20 mg(PVC)	40 mg 0-(NPOE)	62 mg	-	-
6	10 mg	20 mg(PVC)	40 mg (o-NPOE)	55 mg	-	-
7	5 mg	20 mg(PVC)	40 mg (DOP)	60 mg	-	-
8	5 mg	20 mg(PVC)	40 mg (DBP)	60 mg	-	-
9	5 mg	20 mg(PVC)	40 mg (DOS)	60 mg	-	-
10	5 mg	20 mg(PVC)	40 mg (o-NPOE)	59 mg	1 mg	-
11	5 mg	20 mg(PVC)	40 mg (o-NPOE)	57 mg	3 mg	-
12	5 mg	20 mg(PVC)	40 mg (o-NPOE)	55 mg	5 mg	-
13	5 mg	20 mg(PVC)	40 mg (o-NPOE)	50 mg	10 mg	-
14	5 mg	20 mg(PVC)	40 mg (o-NPOE)	59 mg	-	1 mg
15	5 mg	20 mg(PVC)	40 mg (o-NPOE)	58 mg	-	2 mg
16	5 mg	20 mg(PVC)	40 mg (o-NPOE)	57 mg	-	3 mg
17	5 mg	20 mg (PVC-COOH)	40 mg (o-NPOE)	60 mg	-	-
18	5 mg	20 mg (PVC-COOH)	40 mg (o-NPOE)	59 mg	-	1 mg
19	5 mg	20 mg (PVC-COOH)	40 mg (o-NPOE)	58 mg	-	2 mg
20	5 mg	20 mg (PVC-COOH)	40 mg (o-NPOE)	57 mg	-	3 mg

4.2. Kompozit Elektrotta İdeal Membran Oranın Bulunması

Denenen bileşimler içerisinde ilk olarak iyonofor miktarı 5 mg'da ve grafit miktarı da 60 mg'da sabit tutularak o-NPOE plastikleştiricisi ve PVC oranlarının farklılaştığı kompozit bileşimleri test edildi (Elektrot 1-3). Çalışılan bu kompozisyonlar içinde performans özellikleri bakımından en iyi bileşimin 40 mg o-NPOE ve 20 mg PVC içeren Elektrot 2 bileşimi olduğu görüldü. Daha sonra iyonofor miktarları değiştirilerek iyonofor etkisi araştırıldı (Elektrot 4-6). Çalışılan iyonofor oranları içerisinde yine en uygun miktarın 5 mg iyonofor içeren bileşim olduğu gözlemlendi. İyonofor oranı 5 mg, grafit oranı 60 mg, PVC oranı 20 mg'da sabit tutularak farklı plastikleştirici türleri kullanılarak hazırlanan elektrotların performans özellikleri karşılaştırıldığında (Elektrot 2, Elektrot 7-9) yine en iyi performansın Elektrot 2 tarafından sağlandığı görülmektedir. Elektrot 2 kompozisyonu üzerine çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) miktarının etkisini araştırmak için bu kompozisyona farklı miktarlarda MWCNT katkılanarak yeni kompozisyonlar hazırlandı (Elektrot 10-13) ve test edildi. Tablo 2'de bu elektrotların verilen performans özellikleri Elektrot 2'nin performans özellikleriyle karşılaştırıldığında performans özelliklerinin iyileşmediği tam tersine düştüğü gözlemlendi. Bu yüzden elektrot bileşiminde MWCNT kullanımından sakınıldı. İyonik katkı maddesinin elektrot performans özelliklerini iyileştirebileceği düşüncesinden hareketle Elektrot içerisine farklı miktarlarda iyonik katkı maddesi de katkılanarak hazırlanan elektrotların (Elektrot 14-16) performans özellikleri karşılaştırıldı. İyonik katkı maddesinin ilavesi elektrot performans özelliklerini Elektrot 2'nin performans özelliklerinin önüne geçirecek bir etki yapmadı. Son olarak %5 oranında karboksil grubu içeren PVC-COOH polimeri PVC yerine kullanılarak ve farklı oranlarda iyonik katkı maddesi ilave edilerek hazırlanan elektrotların performans özellikleri incelendi. Yine Tablo 2'de görüldüğü gibi performans özelliklerinden hiç birisinin Elektrot 2 kompozisyonunun sergilediği performans özelliklerinin önüne geçmediği görüldü. Sonuç olarak, optimizasyon çalışmaları bize en iyi potansiyometrik performans özelliklerine sahip elektrot bileşiminin 5 mg MTOACl, 20 mg PVC, 40 mg o-NPOE ve 60 mg grafitten oluşan bileşim (Elektrot 2) olduğunu gösterdi. Çalışmanın ilerleyen kısmında, bu optimum bileşime sahip elektrodun potansiyometrik performans özellikleri detaylı olarak incelendi ve perklorat tayininde analitik uygulanabilirliği gösterildi.

Tablo 2. Geliştirilen elektrotların potansiyometrik performans özellikleri

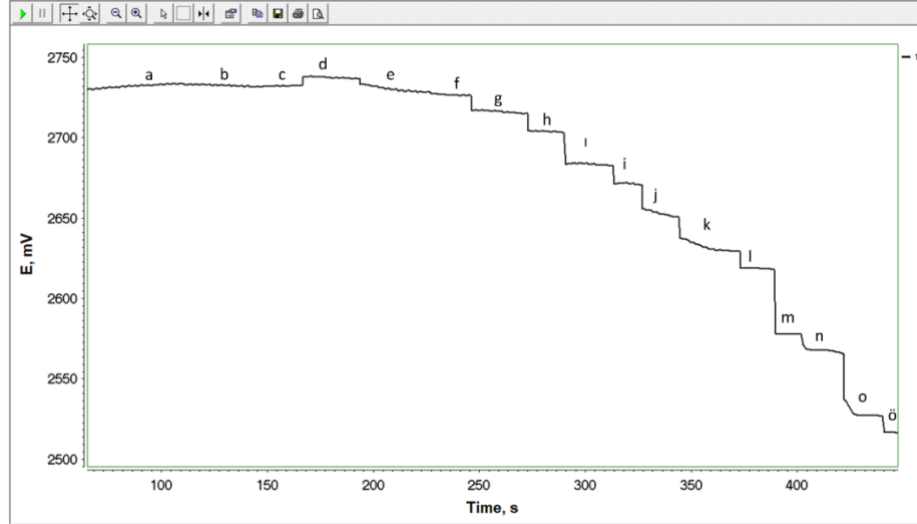
Elektrot çeşitleri	Eğim, mV/10 kat konsantrasyon değişimi	Gözlenebilm e Sınırı, M	Doğrusal Aralık, M	R ²
1	-49,6	$8,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	0,9977
2	-51,53	$2,0 \times 10^{-6}$	$5,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	0,9952
3	-36,4	$5,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-4}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	0,9976
4	-33,2	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	0,9949
5	-41,8	$7,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	0,9957
6	-38,7	$9,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	0,9852
7	-47,4	$8,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	0,9992
8	-43,3	$8,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	0,9957
9	-20,9	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	0,9934
10	-47,2	$3,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-4}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	0,9990
11	-48,2	$8,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	0,9900
12	-47,7	$4,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-4}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	0,9951
13	-38,4	$2,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-4}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	0,9942
14	-47,4	$5,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	0,9934
15	-50,1	$5,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	0,9985
16	-45,0	$4,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-4}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	0,9883
17	-32,9	$7,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	0,9934
18	-22,1	$7,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-4}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	0,9876
19	-48,2	$6,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	0,9979
20	-50,8	$8,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	0,9921

4.3. Önerilen Elektrodun Performans Özellikleri

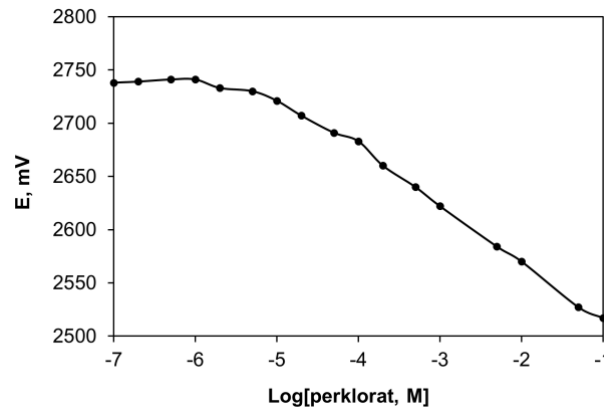
4.3.1. Kompozit elektrodun doğrusal çalışma aralığı, nerst eğitimi ve tayin sınırı

Kompozit elektrodun perklorat iyonuna karşı potansiyometrik cevabına ait doğrusal çalışma aralığı, tayin sınırı ve eğim değerlerini tespit edebilmek için $1,0 \times 10^{-1}$ M NaClO₄ çözeltisi deiyonize su ile seyreltilerek derişimi $1,0 \times 10^{-1}$ M ile $1,0 \times 10^{-7}$ M arasında değişen 17 tane perklorat çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan bu seri çözeltilerde okunan potansiyel değerleri Şekil 20.'de, okunan potansiyel değerleri kullanılarak oluşturulan cevap eğrisi ise Şekil. 21'de

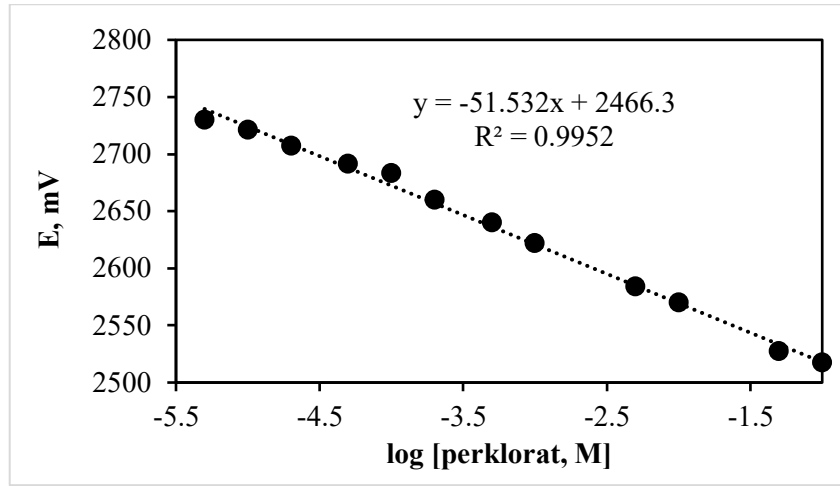
verilmiştir. Yine bu çözeltilere ait doğrusal çalışma bölgesine düşen ölçümlerden elde edilen kalibrasyon doğrusu da Şekil 22’de verilmiştir. Bu verilerden hareketle elektrodun $1,0 \times 10^{-1}$ M ile $5,0 \times 10^{-6}$ M perklorat konsantrasyonu aralığında perklorat iyonlarına karşı doğrusal cevap sergilediği, bu aralıktaki Nernst eğim değerinin de 51.53 mV/on katlık konsantrasyon değişimi şeklinde hesaplandığı görülmektedir. Elektrodun tayin sınırı ise Şekil .21’de verilen cevap eğrisinin iki doğrusal bölgesinin kesişim noktasına karşılık gelen konsantrasyon değerinden $2,0 \times 10^{-6}$ M olarak hesaplanmıştır.



Şekil 20. Çeşitli konsantrasyonlardaki perklorat çözeltilerinde elektrodun potansiyometrik cevapları (a) $1,0 \times 10^{-7}$, (b) $2,0 \times 10^{-7}$, (c) $5,0 \times 10^{-7}$, (d) $1,0 \times 10^{-6}$, (e) $2,0 \times 10^{-6}$, (f) $5,0 \times 10^{-6}$ (g) $1,0 \times 10^{-5}$, (h) $2,0 \times 10^{-5}$, (i) $5,0 \times 10^{-5}$, (j) $1,0 \times 10^{-4}$, (k) $2,0 \times 10^{-4}$, (l) $5,0 \times 10^{-4}$ (m) $1,0 \times 10^{-3}$ (n) $5,0 \times 10^{-3}$, (o) $1,0 \times 10^{-2}$, (ö) $5,0 \times 10^{-2}$, (ö) $1,0 \times 10^{-1}$ M sodyum perklorat.



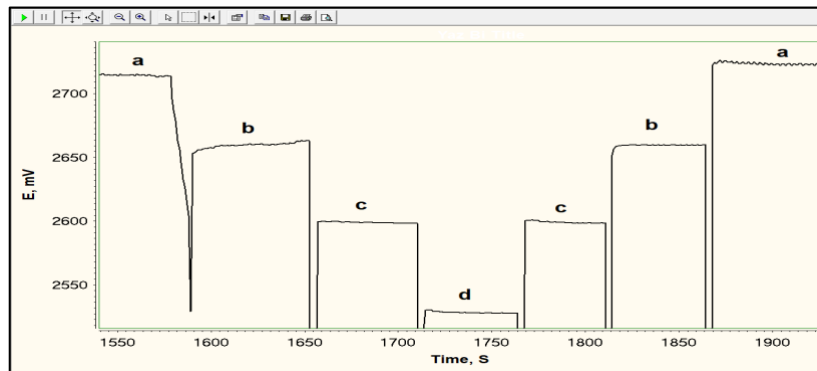
Şekil 21. Elektrodun çeşitli konsantrasyonlardaki perklorat çözeltilerinde elde edilen potansiyometrik cevap eğrisi.



Şekil 22. Elektrodun doğrusal çalışma aralığına düşen konsantrasyonlara sahip perklorat çözeltilerinde okunan potansiyel değerleri kullanılarak oluşturulan kalibrasyon doğrusu.

4.3.2. Kompozit elektrodun cevap zamanı

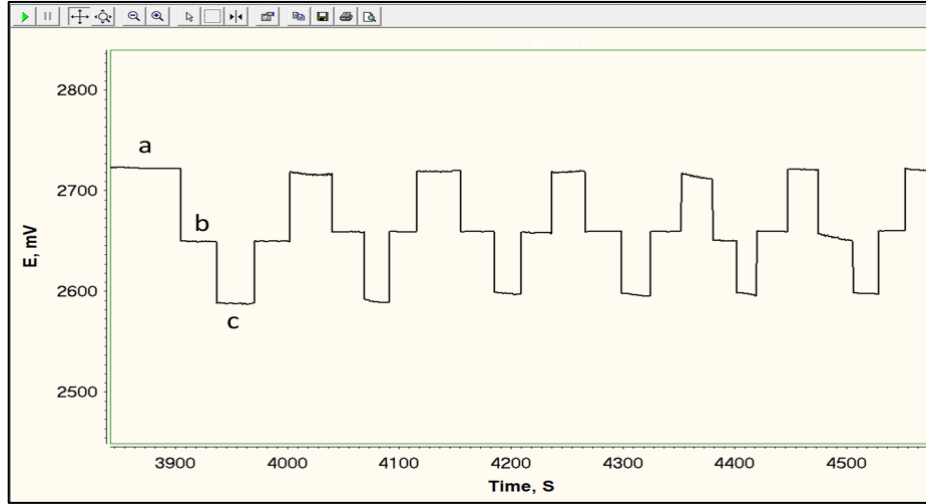
Perklorata seçici kompozit elektrodun cevap zamanını belirleyebilmek için $1,0 \times 10^{-4}$ M, $1,0 \times 10^{-3}$ M, $1,0 \times 10^{-2}$ M, $1,0 \times 10^{-1}$ M 'lık perklorat çözeltileri hazırlandı. Ölçümler 1×10^{-4} M'dan başlanarak 1×10^{-1} M'a doğru artan derişimlere doğru, daha sonra da $1,0 \times 10^{-1}$ M'dan $1,0 \times 10^{-4}$ M'a doğru azalan derişimlere doğru alındı. Kompozit elektrot dengeye gelince çözeltiler arasında geçiş sağlanarak ölçümler alındı. Elde edilen ölçümler Şekil 23'de verilmiştir. Cevap zamanı her bir konsantrasyon geçişi için ayrı ayrı hesaplandı ve ortalaması alındı. Elektrodun cevap zamanı yaklaşık 10 saniye olarak belirlendi.



Şekil 23. Geliştirilen kompozit perklorat-seçici elektrodun çeşitli konsantrasyonlara sahip perklorat çözeltilerinde gözlenen cevap zamanları. (a) $1,0 \times 10^{-4}$, (b) $1,0 \times 10^{-3}$, (c) $1,0 \times 10^{-2}$, (d) $1,0 \times 10^{-1}$ M. (Ölçümler arasındaki potansiyel sıçramaları çözelti değişimleri esnasında referans ve iyon seçici elektrot çözeltiyle temas etmediği esnada meydana gelmiştir.

4.3.3. Kompozit elektrodun tekrarlanabilirliği

Perklorat seçici kompozit elektrodun tekrarlanabilirliğini belirlemek için $1,0 \times 10^{-4}$ M, $1,0 \times 10^{-3}$ M ve $1,0 \times 10^{-2}$ M sodyumun perklorat çözeltilerinde ardarda bir seri ölçümler alındı. Elde edilen ölçümler Şekil 24'de görülmektedir. Ölçülen potansiyellerin herbir konsantrasyon için elde edilen ortalama ve standart sapma değerleri sırasıyla $2711,4 \pm 3,3$, $2656,2 \pm 4,2$ ve $2598,3 \pm 4,5$ olarak tespit edildi.



Şekil 24. Önerilen elektrodun farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerde ardarda alınan ölçümlerdeki tekrarlanabilirliği. (a) $1,0 \times 10^{-4}$, (b) $1,0 \times 10^{-3}$ ve (c) $1,0 \times 10^{-2}$ M sodyum perklorat.

4.3.4. Kompozit elektrotta seçicilik

Perklorat seçici kompozit elektrodun potansiyometrik cevabı üzerine 16 farklı anyonik türün girişim etkisini incelemek için herbir tür için $1,0 \times 10^{-1}$ ile $1,0 \times 10^{-5}$ M arasında farklı derişimlerde çözeltiler hazırlandı. Her bir iyonik tür için hazırlanan bu seri çözeltilerden önce perklorat iyonu için kalibrasyon çözeltilerinde ölçümler alınarak kalibrasyon doğrusu elde edildi. Bozucutürün $1,0 \times 10^{-2}$ M konsantrasyonuna karşılık gelen potansiyel değeri bu kalibrasyon doğrusunda potansiyel (E) yerine konularak karşılık gelen ana iyon derişimi belirlendi. Daha sonra seçicilik sabiti hesaplama eşitliğinde girişim yapan iyon aktivitesi yerine $1,0 \times 10^{-2}$ M, perklorat aktivitesi yerine de kalibrasyon doğrusundan bulunan değer yazılarak ilgili bozucu türe karşı elektrodun seçicilik katsayısı hesaplandı. Hesaplanan seçicilik katsayıları Tablo 3.'de özetlenmiştir. Tablodaki seçicilik katsayıları yorumlandığın

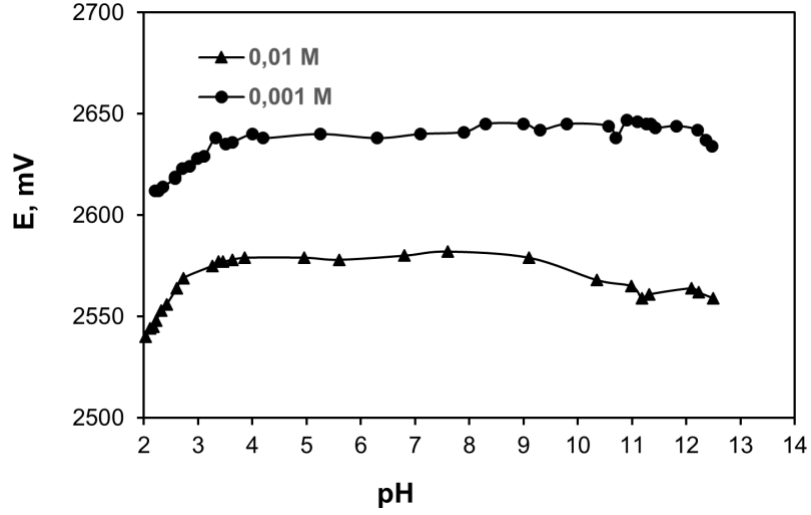
da en büyük bozucu etkiye sahip türlerin sırasıyla BF_4^- ve SCN^- iyonları olduğu görülmektedir. Bunların dışında kalan türlere karşı önerilen elektrodun oldukça seçici olduğu tablodaki seçicilik katsayısı değerlerinden anlaşılmaktadır.

Tablo 3. Önerilen perklorat seçici kompozit elektrodun bazı bozucu anyonik türkere karşı ayrı çözelti metodu kullanılarak hesaplanan seçicilik katsayıları.

Türler	$\log K_{A,B}$	Türler	$\log K_{A,B}$	Türler	$\log K_{A,B}$
SCN^-	-0.537	$\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$	-3.11	SO_4^{2-}	-3.80
NO_3^-	-1.60	PO_4^{3-}	-3.41	HPO_4^{2-}	-3.46
Cl^-	-2.21	IO_3^-	-2.45	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	-3.04
I^-	-0.39	ClO_2^-	-2.02	SO_3^{2-}	-3.53
NO_2^-	-2.00	CH_3COO^-	-2.62		
BF_4^-	0.79	HCO_3^-	-2.43		

4.3.5. Kompozit elektrodun pH çalışma aralığı

Potansiyometrik sensörlerin doğru analiz sonuçları vermesi için uygun pH'larda analizlerin gerçekleştirilmesi oldukça önemlidir. Bu nedenle sensörün pH değişimlerinden etkilenmeden cevap verdikleri pH aralıklarının belirlenmesi ve analizlenen çözeltilerin pH'larının bu aralıkta tutulması gerekir. Sensörün pH çalışma aralığının tespit çalışmasında, $1,0 \times 10^{-2}$ M ve $1,0 \times 10^{-3}$ M sodyum perklorat çözeltilerine çözeltilerin perklorat derişimlerini önemli derecede değiştirmeyecek şekilde küçük hacimlerde HCl ve NaOH çözeltileri eklenerek çözelti pHları değiştirildi. Ve farklı pH'laradaki bu çözeltilerde bir dizi potansiyel ölçümü gerçekleştirildi. Elde edilen potansiyel değerleri çözeltilerin pH değerlerine karşı grafiğe geçirilerek Şekil 25'de ki grafik elde edildi. Şekil 25. incelendiğinde pH=3.5 ile pH=9.0 arasında sensörün potansiyelinin pH değişiminden etkilenmeden hemen hemen sabit kaldığı görülmektedir. Düşük pH bölgesindeki potansiyel değerlerindeki azalma ortama pH'ı düşürmek için eklenen HCl asitten gelen Cl^- iyonları derişiminin artışından kaynaklanan bozucu etkiye bağlanabilir. pH=9'dan daha yüksek pH değerlerinde, elektrodun potansiyelindeki düşüşün artan hidroksit iyonlarından ve bunların girişim etkisinden kaynaklandığı söylenebilir.

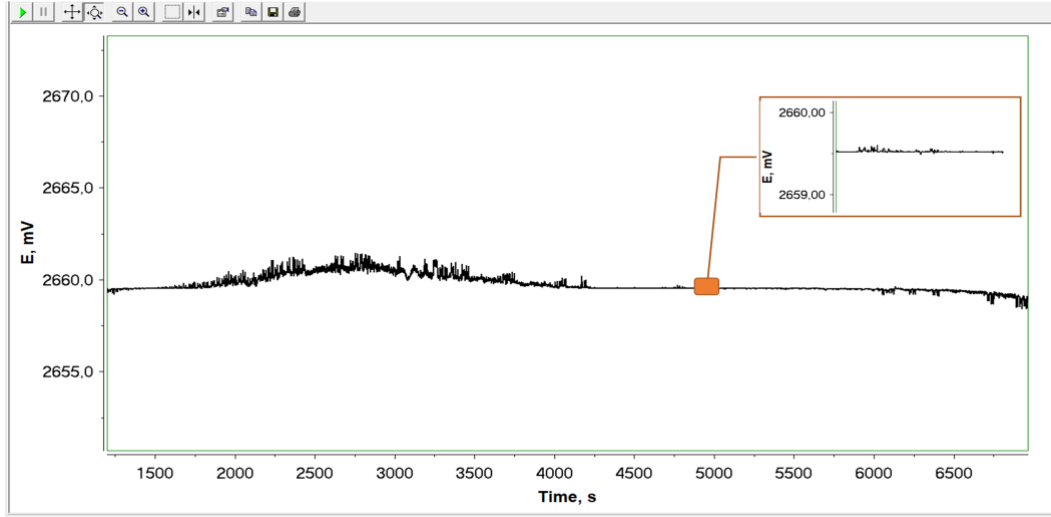


Şekil 25. Kompozit esaslı perklorat seçici elektrodun potansiyometrik cevabına ortam pH'ının etkisi.

4.3.6. Kompozit elektrodun kararlılığı

4.3.6.1. Potansiyel kayması (Drift)

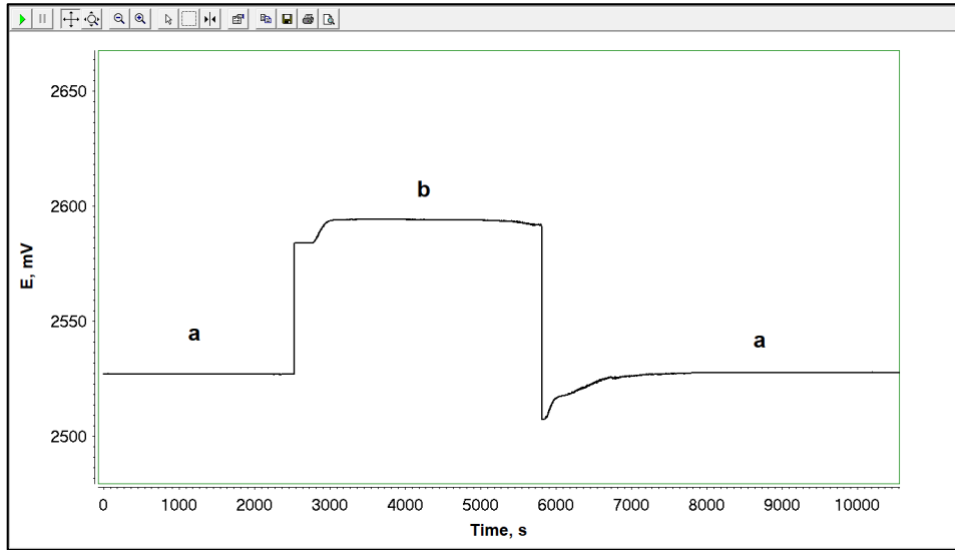
Kompozit elektrotta zamanla meydana gelen potansiyel kayması değerinin büyüklüğünü tespit etmek için elektrot $1,0 \times 10^{-2}$ M sodyum perklorat çözeltisine daldırıldı ve bu çözeltinin içerisinde yaklaşık 2 saat boyunca potansiyel değerleri kaydedildi (Şekil 26). 2 saatlik daldırma süresinin sonunda $1,0 \times 10^{-2}$ M perklorat çözeltisinde elektrot potansiyelinde meydana gelen kayma değeri yaklaşık 0,9 mV olarak gözlemlenmiştir. Elektrodun gürültüsü daldırılma süresinin farklı dilimlerinde değişiklik göstermekle birlikte, ölçüm süresinin genelinde ortalama değer etrafında 0.2 mV'luk potansiyel dalgalanmaları şeklinde gözlemlenmiştir.



Şekil 26. Yaklaşık 2 saatlik bir periyot boyunca kompozit esaslı perklorat seçici elektrodun $1,0 \times 10^{-2}$ M sodyum perklorat çözeltisine daldırılması esnasında zamana bağlı olarak potansiyelinde meydana gelen kayma ve sinyal gürültüsü.

4.3.6.2. Su tabakası testi

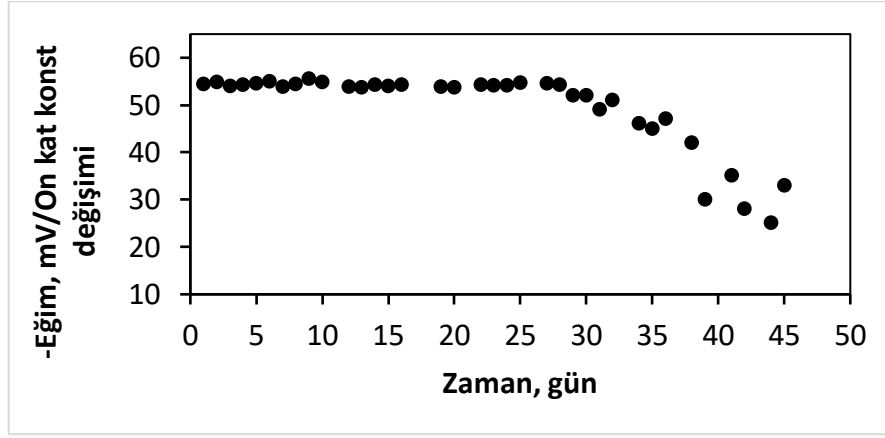
Su katmanı testi katı kontakt ve kompozit iyon seçici elektrotlar için kritik bir validasyon adıdır. Bu test, test edilen katı kontakt polimer membran elektrot için iyon seçici membran ile katı kontakt arasında sulu bir film oluşup oluşmadığını, dolayısıyla katı kontakın gerçek bir katı kontakt gibi davranıp davranmadığını ortaya koymak için yapılır. Benzer şekilde kompozit elektrotların da zamanla su emerek potansiyel kararlılığının bozulup bozulmadığını test etmek için uygulanabilir. Bu amaçla, çalışmada önerilen kompozit elektrot ilk olarak $1,0 \times 10^{-2}$ M sodyum perklorat çözeltisinde yaklaşık 45 dakika bekletilmiş daha sonra çözelti $1,0 \times 10^{-3}$ M konsantrasyona sahip perklorat çözeltisi ile değiştirilmiş ve yaklaşık 1 saat da bu çözeltide bekletildikten sonra tekrar $1,0 \times 10^{-2}$ M sodyum perklorat çözeltisiyle değiştirilmiş ve 1.5 saat daha bekletilmiştir. Sulu çözelti algılayıcı tabakaya girip tutunmuşsa sulu tabakanın iyonik bileşiminin değişmesinden dolayı potansiyel kaymasının meydana gelmesi beklenir. Şekil 27’de bu ölçümlere ait zamana bağlı kaydedilen potansiyel değerleri verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi $1,0 \times 10^{-2}$ M sodyum perklorat çözeltisinden elde edilen iki potansiyometrik cevap birbirinden önemli derecede farklılaşmamıştır (fark yaklaşık 3 mV). Bu sonuç elektroaktif tabakanın ölçümlerde kaymaya neden olacak büyük miktarlarda su katmanı oluşturmadığı ve dolayısıyla membranın potansiyometrik özelliğinin bozulmasına yol açmadığını ifade eder.



Şekil 27. . Önerilen kompozitperklorat seçici elektrodun su katmanı testi. (a) $1,0 \times 10^{-2}$ ve (b) $1,0 \times 10^{-3}$ M sodyum perklorat çözeltisi.

4.3.6.3. Kullanım ömrü

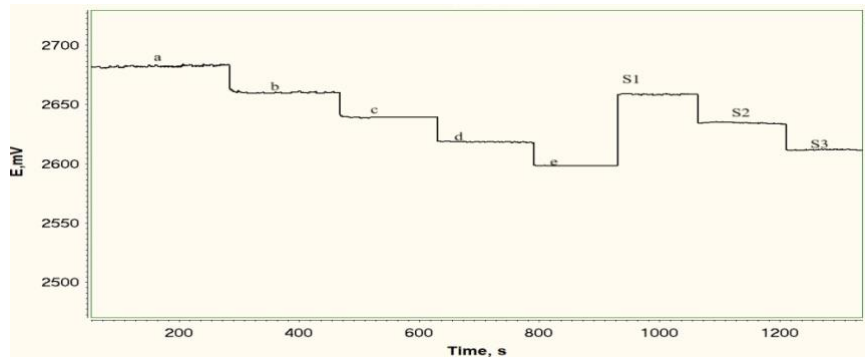
Elektrotun operasyonel ömrünü değerlendirmek için, yeni hazırlanmış bir elektrot yüzeyine sahip sensörün duyarlılığında (Nernst eğimi) zamanla meydana gelen değişim takip edildi. Bu amaçla, elektrotun doğrusal yanıt verdiği $5,0 \times 10^{-6}$ ile $1,0 \times 10^{-1}$ M konsantrasyon aralığındaki sodyum perklorat çözeltilerinde periyodik olarak ölçümler alınmış ve elde edilen potansiyel değerleri kullanılarak farklı zaman noktalarına ait kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur. Bu kalibrasyon doğrularının eğim değerleri hesaplanmış ve zamanın bir fonksiyonu olarak grafiği çizilmiştir (Şekil 28). Elde edilen veriler, ilk 27 günlük süreçte günlük olarak gerçekleştirilen kalibrasyon ölçümlerinin eğim değerlerinde belirgin bir değişiklik olmadığını göstermektedir. Ancak, 27. günden sonra eğim değerlerinde bir azalma eğilimi görülmüştür. Bu bulgular ışığında, yeni bir kompozit elektrot yüzeyi oluşturulduktan sonra elektrotun yaklaşık 4 hafta etkin kullanım ömrüne sahip olduğu sonucuna varılabilir (bu süre, kullanım sıklığı, operasyonel koşullar ve saklama koşullarına göre değişiklik gösterebilir). Elektrotun kompozit yapısı, yüzeyinden ince bir tabakanın uzaklaştırılmasıyla yeni aktif yüzeylerin oluşturulmasına olanak tanıyarak elektrotun çoklu kullanımlarına imkan sağlamaktadır. Bu nedenle, elektrot yüzeyinin yenilenme sıklığıyla doğru orantılı olarak potansiyel kullanım ömrünün önemli ölçüde uzayacağı öngörülebilir.



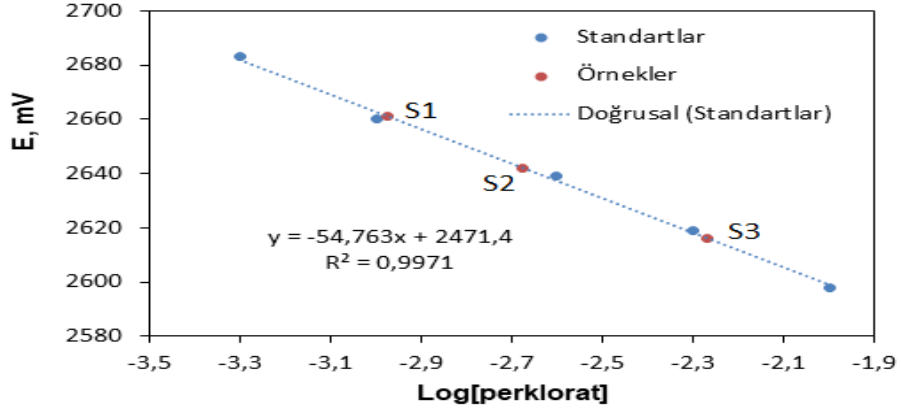
Şekil 28. Elektrodun Nernst eğim değerinde zamanla meydana gelen değişim.

4.4. Elektrodun Analitik Uygulaması

Geliştirilen elektrodun gerçek numunelerde perklorat içeriklerinin belirlenmesinde kullanılabilirliği araştırıldı. Bu amaçla perklorat derişimleri $1,0 \times 10^{-3}$ M, $2,0 \times 10^{-3}$ M ve $5,0 \times 10^{-3}$ M olacak şekilde içlerine perklorat ilavesi yapılmış olan 3 farklı musluk suyu örneği hazırlandı. Kalibrasyon için ise 5 farklı derişimde standart çözelti hazırlandı. Bu standart çözeltiler, örneklerdeki perklorat seviyelerini doğrudan tahmin etmede kullanılacak kalibrasyon doğrusunun oluşturulmasında kullanıldı. Ölçümler 5 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiş olup tekrarlara ait ölçümlerden birisi Şekil 29'da verilmiştir. Bu ölçüm serisine ait standartlardan elde edilen kalibrasyon doğrusu ve kalibrasyon doğrusu kullanılarak tahmin edilen örneklerin derişimleri Şekil 30'da görülmektedir. 5 tekrarlı olarak elde edilen analiz sonuçları ve istatistiksel değerlendirmesi Tablo 4'de özetlenmiştir. Tabloda da görüldüğü gibi önerilen kompozit elektrot kullanılarak gerçekleştirilen doğrudan perklorat tayinlerinde %106-108 arasında değişen geri kazanım değerleri yakalanabilmiştir.



Şekil 29. Perklorat- Seçici kompozit elektrodun Analitik uygulaması (a: $5,0 \times 10^{-4}$ b: $1,0 \times 10^{-3}$ c: $2,5 \times 10^{-3}$ d: $5,0 \times 10^{-3}$ e: 10^{-2} S1: $1,0 \times 10^{-3}$ S2: $2,0 \times 10^{-3}$ S3: $5,0 \times 10^{-3}$).



Şekil 30. Şekil 29’da gösterilen ölçümlere karşılık elde edilen kalibrasyon doğrusu ve S1, S2 ve S3 örneklerinin tahmin edilen perklorat miktarları.

Tablo 4. Perklorat eklenmiş musluk suyu örneklerinin, doğrudan potansiyometri yöntemiyle elde edilen perklorat analiz sonuçları ve istatistiksel değerlendirmeleri.

Örnek	Musluk suyu perklorat içeriği, M	Potansiyometrik olarak bulunan, M	%Bağıl hata	%Geri Kazanım
S1	0,0010	0,0011	+6,3	106
S2	0,0020	0,0021	+5,5	106
S3	0,0050	0,0054	+8,0	108

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Çalışmada yeni bir bütünüyle katı hal kompozit membran perklorat-seçici potansiyometrik iyon seçici elektrot geliştirildi. Optimizasyon çalışmalarıyla, test edilen bileşimler içerisinde en iyi performans özellikleri sergileyen kompozit bileşiminin 5 mg MTOA-Cl, 20 mg polivinilklorür(PVC), 40 mg o-nitrofeniloktiletter(o-NPOE) ve 60 mg grafit tozundan oluşan bileşim olduğu belirlendi. Üretilen elektrot $1,0 \times 10^{-1}$ M ile $5,0 \times 10^{-6}$ M konsantrasyon aralığında -51.5 mV/on katlık konsantrasyon değişimi eğim değerine ve $2,0 \times 10^{-6}$ M tayin sınırına sahip doğrusal bir cevap sergiledi. Önerilen elektrot hızlı ve tekrarlanabilir stabil potansiyometrik cevabı uzun kullanım ömrü ve yüzeyinin yenilenebilir oluşuyla perklorat tayininde önemli kolaylıklar sağlamaktadır. Hazırlanan bu yeni nesil elektrot, tamamen katı hal yapısıyla geleneksel sıvı iç dolgulu elektrotlara kıyasla kullanım kolaylığı, sızdırmazlık ve uzun ömür gibi belirgin avantajlar sunmaktadır. Kompozit membran yapısı, iyonoforun matris içinde daha kararlı bir şekilde tutulmasına olanak tanıyarak elektrotun mekanik dayanımını ve tekrarlanabilirliğini artırmaktadır. Bu özellikler, geliştirilen perklorat iyon seçici elektrotu, saha uygulamaları ve sürekli izleme gibi alanlarda daha uygun bir analitik araç haline getirmektedir. Elektrodun analitik olarak kullanılabilirliği musluk sularında doğrudan potansiyometrik perklorat tayinlerini başarıyla gerçekleştirerek gösterilmiştir. Bu tayinlerde %106-%108 arasında değişen geri kazanım değerleri elde edilmiştir. Önerilen potansiyometrik sensör varolan pahalı perklorat tayin yöntemlerine iyi bir alternatif olarak literatüre kazandırılmıştır.

KAYNAKÇA

- Alegret, S., & Céspedes, F. (1997). Composite materials for electrochemical sensing. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 16(9), 517-524.
- Almeer, S. H. M. A., Zogby, I. A., & Hassan, S. S. M. (2014). Novel miniaturized sensors for potentiometric batch and flow-injection analysis (FIA) of perchlorate in fireworks and propellants. *Talanta*, 129, 191–197.
- Bakker, E., & Pretsch, E. (2007). Modern potentiometry. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(30), 5660-5668.
- Bakker, E., Bühlmann, P., & Pretsch, E. (2000). Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. 1. General characteristics. *Chemical Reviews*, 97(8), 3083-3132.
- Bobacka, J., Ivaska, A., & Lewenstam, A. (2008). Potentiometric ion sensors. *Chemical Reviews*, 108(2), 329-351.
- Buck, R. P., & Lindner, E. (2012). Recommendations for nomenclature of ion-selective electrodes (IUPAC Recommendations 1994). *Pure and Applied Chemistry*, 84(11), 2169-2208.
- Cattrall, R. W., & Freiser, H. (1971). Coated wire ion selective electrodes. *Analytical Chemistry*, 43(13), 1905-1906
- Covington, A. K. (1985). The glass electrode—A historical review. *Analytica Chimica Acta*, 177, 1-9.
- Crespo, G. A., Macho, S., & Riu, J. (2015). Graphene based materials for potentiometric ion-sensors. *Analytical Chemistry*, 87(3), 1438-1446.
- Dasgupta, P. K., Martinelango, P. K., Jackson, W. A., Anderson, T. A., Tian, K., Tock, R. W., & Rajagopalan, S. (2005). The perchlorate problem: A review. *Environmental Science & Technology*, 39(4), 863-874.
- Debye, P., & Hückel, E. (1923). The theory of electrolytes. I. Freezing point depression and related phenomena [Zur Theorie der Elektrolyte. I. Gefrierpunktserniedrigung und verwandte Erscheinungen]. *Phys. Z*, 24, 185-206
- Fibbi, D., Coppedè, N., & Iannotta, S. (2012). A solid-contact polymeric membrane ion-selective electrode with a PEDOT: PSS/graphene composite as ion-to-electron transducer. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 166, 688-693.
- Fiutak, G., Lisak, G., & Michalska, A. (2017). Critical evaluation of the potentiometric water layer test for all-solid-state ion-selective electrodes. *Analytical Chemistry*, 89(10), 5566-5571.

- Frant, M. S., & Ross, J. W. (1966). Electrode for sensing fluoride ion activity in solution. *Science*, *154*(3756), 1553-1555.
- Gholamian, F., Sheikh-Mohseni, M. A., & Salavati-Niasari, M. (2011). Highly selective determination of perchlorate by a novel potentiometric sensor based on a synthesized complex of copper. *Materials Science and Engineering: C*, *31*(8), 1688–1691.
- Gu, B., & Coates, J. D. (Eds.). (2006). *Perchlorate: Environmental occurrence, interactions and treatment*. Springer Science & Business Media.
- Guilbault, G. G., & Montalvo, J. G. (1969). A urease-specific enzyme electrode. *Journal of the American Chemical Society*, *91*(8), 2164-2165.
- Gupta, V. K., Singh, A. K., Singh, P., & Upadhyay, A. (2014). Electrochemical determination of perchlorate ion by polymeric membrane and coated graphite electrodes based on zinc complexes of macrocyclic ligands. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *199*, 201–209.
- Harris, D. C. (2015). *Quantitative chemical analysis* (9th ed.). W. H. Freeman.
- Harris, D. C. (2020). *Quantitative chemical analysis* (10th ed.). W. H. Freeman.
- Harvey, D. (2000). *Modern analytical chemistry*. McGraw-Hill.
- Hassan, S. S., Galal Eldin, A., Amr, A. E. G. E., Al-Omar, M. A., & Kamel, A. H. (2019). Single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) as solid-contact in all-solid-state perchlorate ISEs: Applications to fireworks and propellants analysis. *Sensors*, *19*(12), 2697.
- Henderson, P. (1907). Zur thermodynamik der flüssigkeitsketten. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, *59*(1), 118-127.
- Itterheimová, P., Bobacka, J., Šindelář, V., & Lubal, P. (2022). Perchlorate Solid-Contact Ion-Selective Electrode Based on Dodecabenzylbambusuril. *Chemosensors*, *10*(3), 115.
- Ivaska, A., & Bobacka, J. (2006). Conducting polymers in solid-state ion-selective electrodes. *Journal of Solid State Electrochemistry*, *10*(9), 677-686.
- Janata, J., & Jasowicz, D. (2005). Thirty years of "coated wire" electrodes: A revision. *Electroanalysis*, *17*(22), 2017-2022.
- Kormalı Ertürün, H. E. (2017). Fabrication of a New Carbon Paste Electrode Based on 5,11,17,23-tetra-tert-butyl-25,27-bis(pyren-1-yl-methylimido-propoxy)-26,28-dihydroxy-calixarene for Potentiometric Perchlorate Determination. *International Journal of Electrochemical Science*, *12*, 10737–10748
- Leoterio, D. M. S., Paim, A. P. S., Belian, M. F., Galembeck, A., Lavorante, A. F., Pinto, E., Amorim, C. G., Araújo, A. N., & Montenegro, M. C. B. S. M. (2017). Potentiometric

- perchlorate determination at nanomolar concentrations in vegetables. *Food Chemistry*, 227, 166–172.
- Leung, A. M., Pearce, E. N., & Braverman, L. E. (2011). Perchlorate, an environmental and dietary contaminant, and its effect on the thyroid gland. *Endocrinology and Metabolism Clinics of North America*, 40(4), 799-812.
- Lindner, E., & Gyurcsányi, R. E. (2009). Quality control of solid-contact ion-selective electrodes. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 13(1), 51-68.
- Lindner, E., & Umezawa, Y. (2008). Performance evaluation criteria for electrochemical and optical sensors (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 80(1), 85-104.
- Mattinen, M. J., de Rooij, N. F., & Kostianen, R. (2011). Fast response time all-solid-state ion-selective microelectrodes for miniaturized analytical systems. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 156(2), 920-925.
- Meier, P. C. (1982). Two-parameter Debye-Hückel approximation for the evaluation of mean activity coefficients of 109 electrolytes. *Analytica Chimica Acta*, 136, 363-368..
- Morf, W. E. (1981). The principles of ion-selective electrodes and of membrane transport. Elsevier.
- Nezamzadeh-Ejhi, A., & Badri, A. (2011). Application of surfactant modified zeolite membrane electrode towards potentiometric determination of perchlorate. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 660(1), 71–79.
- Nikolskii, B. P., & Tolmacheva, T. A. (1937). Theory of the glass electrode. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 10, 495-502.
- Önder, A., Topcu, C., & Coldur, F. (2018). Construction of a novel highly selective potentiometric perchlorate sensor based on neocuproine-Cu(II) complex formed in situ during the conditioning period. *Chemija*, 29(1), 57-66.
- Pearce, E. N., Gerber, A. R., Gedeon, M. A., & Braverman, L. E. (2007). Environmental perchlorate exposure: A new threat to the developing thyroid? *Current Opinion in Endocrinology, Diabetes and Obesity*, 14(5), 392-397.
- Pretsch, E. (2007). The new wave of ion-selective electrodes. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 26(1), 46-51.
- Pungor, E., & Tóth, K. (1970). Ion-selective membrane electrodes. A review. *Analytica Chimica Acta*, 47, 291-297.
- Severinghaus, J. W., & Bradley, A. F. (1958). Electrodes for blood pO₂ and pCO₂ determination. *Journal of Applied Physiology*, 13(3), 515-520.

- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2017). *Fundamentals of analytical chemistry* (9th ed.). Cengage Learning.
- Srinivasan, K., & Seshadri, T. P. (2009). A review on the analytical methods for the determination of perchlorate in environmental and biological samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 395(7), 1957-1967.
- Srisassawatkul, B. (2021). *Use of modified NaY zeolite as ionophore for perchlorate selective electrode* [Master's thesis, Chulalongkorn University]. Chula Digital Collections. <https://digital.car.chula.ac.th/chulaetd/4606>
- Thévenot, D. R., Toth, K., Durst, R. A., & Wilson, G. S. (2001). Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification. *Biosensors and Bioelectronics*, 16(1-2), 121-131.
- Tian, K., Dasgupta, P. K., & Anderson, T. A. (2003). Determination of trace perchlorate in high-salinity water samples by ion chromatography with on-line pre-concentration and pre-elution. *Analytica Chimica Acta*, 482(2), 199-206.
- Topcu, C. (2016). Highly selective direct determination of chlorate ions by using a newly developed potentiometric electrode based on modified smectite. *Talanta*, 161, 623–631.
- Tshwenya, L., & Arotiba, O. A. (2021). Carbon paste electrodes in modern electroanalysis: A review. *Electroanalysis*, 33(1), 16-33.
- Umezawa, Y., Bühlmann, P., Umezawa, K., Tohda, K., & Amemiya, S. (2000). Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes. Part I. Inorganic cations (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 72(10), 1851-2082.
- Wang, J., & Lu, J. (2016). Graphene-based composite materials for electrochemical sensing. *Analytical Sciences*, 32(1), 15-26.
- Yüzer, D. (2005). Fullerenlerin çeşitli türevlerinin sentezi ve bu türevlerin iyon seçici elektrot yapımında kullanılmaları (Master's thesis, Ankara Üniversitesi (Turkey))

ÖZ GEÇMİŞ

1986 yılında Trabzon'da doğdu. Orta ve lise öğrenimini Erzincan'da tamamladı. Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2010 yılında kimyager ünvanı ile mezun oldu. 2021 yılından itibaren Milli Eğitim Bakanlığı bünyesinde kimya öğretmeni olarak görev yapmaktadır.