



GİRESUN
ÜNİVERSİTESİ



FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POTASYUM SEÇİCİ SENSÖRÜN KARBON NANOTÜP
İLE MODİFİYE EDİLEREK PERFORMANS
ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi
Hande KAPLAN
20132106020

2019

GİRESUN

**T.C.
GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POTASYUM SEÇİCİ SENSÖRÜN KARBON NANOTÜP
İLE MODİFİYE EDİLEREK PERFORMANS
ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hande KAPLAN

Enstitü Anabilim Dalı : Kimya

Tez Danışmanı : Dr. Öğr. Üyesi Murat YOLCU

Temmuz 2019

T.C.
GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POTASYUM SEÇİCİ SENSÖRÜN KARBON
NANOTÜP İLE MODİFİYE EDİLEREK
PERFORMANS ÖZELLİKLERİNİN
GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

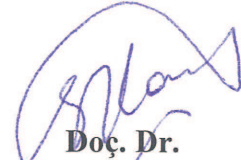
HANDE KAPLAN

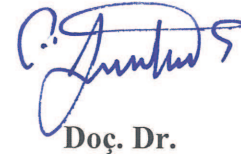
Enstitü Anabilim Dalı

:

Kimya

Bu tez 04/07/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.


**Doç. Dr.
Seydahmet ÇAY
Jüri Başkanı**


**Doç. Dr.
Fatih ÇOLDUR
Üye**


**Dr. Öğr. Üyesi
Murat YOLCU
Üye**

**Doç. Dr.
Bahadır KOZ
Enstitü Müdürü**

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Hande KAPLAN

04 / 07 / 2019

TEŞEKKÜR

Bu tezin planlanmasında ve gerçekleştirilmesinde, teorik bilgi birikiminden pratik uygulamalara dek bütün süreçlerde bilgi ve tecrübesinden yararlandığım, her konuda maddi ve manevi desteğini esirgemeyen çok değerli danışman hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Murat YOLCU'ya teşekkürlerimi sunarım. Tezin yazım ve düzenlemelerinde emeği geçen Öğr. Gör. Nurşen DERE'ye ayrıca teşekkür ederim.

Bu süre zarfında bana her zaman güvenen, desteklerini esirgemeyen aileme ve kuzenlerime de içten bir teşekkürü borç bilirim.

Gerçek numune analizlerinde laboratuvarlarını ve AAS cihazlarını kullanmama izin veren Giresun Fındık Araştırma Enstitüsüne teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	I
İÇİNDEKİLER	II
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	IV
ŞEKİLLER LİSTESİ	VI
TABLolar LİSTESİ	VIII
ÖZET.....	IX
SUMMARY	X
BÖLÜM 1. GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	3
2.1. Nano Malzemeler	3
2.1.1. Karbon Nanoyapılar	3
2.2. Potansiyometri	6
2.2.1. İyon-seçici elektrotlar.....	9
2.2.2. İyon-seçici elektrotların performans özellikleri	11
2.2.2.1. Cevap zamanı	11
2.2.2.2. Tayin limiti	12
2.2.2.3. Seçicilik.....	13
2.2.2.4. İyon-seçici elektrotların uygulamaları	14
2.2.2.5. Doğrudan ölçümler.....	14
2.2.2.6. Potansiyometrik titrasyonların dönüm noktalarının tayini.....	15
2.3. Karbon Nanotüp Katkılı Potansiyometrik Sensör Çalışma Örnekleri	15
BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM	18
3.1. Materyal	18

3.1.1. Kullanılan kimyasallar	18
3.1.2. Kullanılan cihazlar	18
3.2. Yöntem	19
3.2.1. Standart çözeltilerin hazırlanması	19
3.2.2. Mikrosensörlerin hazırlanması	19
3.2.3. Çalışma yöntemi	20
 BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	22
4.1. K ⁺ -Seçici Mikrosensörler İçin PVC-Membran Optimizasyonu	22
4.2. Tekrarlanabilirlik Çalışması	38
4.3. Kararlılık Çalışması	39
4.4. Seçicilik Çalışması	40
4.5. Sıcaklık-Performans Çalışması	41
4.6. pH Çalışma Aralığı	42
4.7. Gerçek Numune Analizi	43
 BÖLÜM 5. SONUÇ VE ÖNERİLER	44
 KAYNAKLAR	45
ÖZGEÇMİŞ	48

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

M veya mol.L ⁻¹	: 1 litre çözeltideki maddenin mol miktarını ifade eder.
mbar	: Mili bar
mg/L	: 1 litre çözeltideki maddenin miligram miktarını ifade eder.
mV	: Milivolt
V	: Volt
AAS	: Atomik Absorbsiyon Spektropisi
CaCl ₂	: Kalsiyum klorür
Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	: Kalsiyum nitrat tetra hidrat
DB18C6	: Dibenzo18crown6
HCl	: Hidroklorik asit
HNO ₃	: Nitrik asit
ISE	: İyon seçici elektrot
ISFET	: İyon-seçici alan etki transistörleri
IUPAC	: Uluslararası Uygulamalı Kimya Birliği
KCl	: Potasyum klorür
KNO ₃	: Potasyum nitrat
KTpCIPB	: Potasyumtetrakis(p-kloro fenil)borat
LiCl	: Lityum klorür
LiNO ₃	: Lityum nitrat
MgCl ₂ .6H ₂ O	: Magnezyum klorür hekza hidrat
Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	: Magnezyum nitrat hekza hidrat
MWCNT	: Çoklu duvar yapılı karbon nanotüp
NaCl	: Sodyum klorür
NaNO ₃	: Sodyum nitrat
Na ₂ SO ₄	: Sodyum sülfat
o-NPOE	: o-Nitrofeniloktileter

NH_4Cl	: Amonyum klorür
NH_4NO_3	: Amonyum nitrat
NaOH	:Sodyum hidroksit
PVC	: Yüksek molekül ağırlıklı polivinilklorür
THF	: Tetrahidrofur



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Karbonun çeşitli yapıları.....	4
Şekil 2.2. Karbon nanotüpün farklı yönelimleri	5
Şekil 2.3. Sol: Tek duvarlı (SWNT) ve Sağ: çok duvarlı karbon nanotüp (MWNT) ..	5
Şekil 2.4. Potansiyometrenin çalışma prensibinin şematik olarak gösterimi.....	6
Şekil 2.5. Bilgisayar kontrollü potansiyometrik ölçüm sistemi	7
Şekil 2.6. o-fenantrolin'in yapısı.....	10
Şekil 2.7. Potasyum tetrakis (p-klorofenil) borat'ın yapısı.....	10
Şekil 2.8. Bazı lityum iyonoforların yapısı	11
Şekil 2.9. IUPAC'a göre cevap zamanı	12
Şekil 2.10. IUPAC'a göre tayin limiti.....	13
Şekil 2.11. Basit bir kalibrasyon grafiği.....	15
Şekil 3.1. Geliştirilen sensörlerin hazırlanış safhalarındaki görüntüleri	20
Şekil 4.1. 1 nolu sensörün standart KCl çözeltilerine karşı potansiyometrik davranış grafikleri	23
Şekil 4.2. 2 nolu sensörün standart KCl çözeltilerine karşı potansiyometrik davranış grafikleri	24
Şekil 4.3. 3 nolu sensörün standart KCl çözeltilerine karşı potansiyometrik davranış grafikleri	25
Şekil 4.4. 4 nolu sensörün standart KCl çözeltilerine karşı potansiyometrik davranış grafikleri	26
Şekil 4.5. 5 nolu sensörün standart KCl çözeltilerine karşı potansiyometrik davranış grafikleri	27
Şekil 4.6. 6 nolu sensörün standart KCl çözeltilerine karşı potansiyometrik davranış grafikleri	28
Şekil 4.7. 7 nolu sensörün standart KCl çözeltilerine karşı potansiyometrik davranış grafikleri	29

Şekil 4.8. 8 nolu sensörün standart KCl çözeltilerine karşı potansiyometrik davranış grafikleri	30
Şekil 4.9. 9 nolu sensörün standart KCl çözeltilerine karşı potansiyometrik davranış grafikleri	31
Şekil 4.10. 10 nolu sensörün standart KCl çözeltilerine karşı potansiyometrik davranış grafikleri.....	32
Şekil 4.11. 11 nolu sensörün standart KCl çözeltilerine karşı potansiyometrik davranış grafikleri.....	33
Şekil 4.12. 12 nolu sensörün standart KCl çözeltilerine karşı potansiyometrik davranış grafikleri.....	34
Şekil 4.13. 13 nolu sensörün standart KCl çözeltilerine karşı potansiyometrik davranış grafikleri.....	35
Şekil 4.14. 14 nolu sensörün standart KCl çözeltilerine karşı potansiyometrik davranış grafikleri.....	36
Şekil 4.15. 15 nolu sensörün standart KCl çözeltilerine karşı potansiyometrik davranış grafikleri.....	37
Şekil 4.16. 16 nolu sensörün standart KCl çözeltilerine karşı potansiyometrik davranış grafikleri.....	38
Şekil 4.17. 5 nolu sensör için tekrarlanabilirlik ölçümü	39
Şekil 4.18. 5 nolu sensör için kararlılık ölçümü.....	40
Şekil 4.19. 5 nolu sensör için sıcaklık- potansiyel grafiği	41
Şekil 4.20. 5 nolu sensör için pH çalışma aralığı grafiği	42

TABLÖLER LİSTESİ

Tablo 4.1. Hazırlanan K^+ -seçici sensörler için membran bileşimleri ve bazı performans özellikleri	22
Tablo 4.2. Tekrarlanabilirlik ölçümleri için potansiyel değerleri	39
Tablo 4.3. K^+ -seçici sensörler için ayrı çözelti metodu ile hesaplanan seçicilik katsayıları	40
Tablo 4.4. Ticari içme suları için elde edilen analiz sonuçları.....	43
Tablo 5.1. Geliştirilen K^+ -seçici sensörün bazı performans karakteristikleri	44

POTASYUM SEÇİCİ SENSÖRÜN KARBON NANOTÜP İLE MODİFİYE EDİLEREK PERFORMANS ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Bu çalışmada tümüyle katı-hal PVC membran K^+ -seçici sensörlerin karbon nanotüp ile modifiye edilerek potansiyometrik performans özellikleri araştırıldı. Hazırlanan mikrosensörlerin performansları durgun ortam ölçümleri ile test edildi. Geliştirilen mikrosensör her 10 katlık konsantrasyon değişimine karşı yaklaşık 56,4 mV'luk bir eğime sahip iken, cevap zamanı kısa (≤ 15 s) ve kullanım ömrü uzundu (4-6 hafta). Geliştirilen sensör 10^{-7} - 10^{-1} mol.L⁻¹'lik derişim aralığında doğrusal davranış sergilerken, 6×10^{-8} mol.L⁻¹'lik tayin sınırına sahipti. Hazırlanan mikrosensör kullanılarak çeşitli ticari su numunelerinde potasyum tayini başarıyla gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar AAS metodu ile karşılaştırıldı.

Anahtar kelimeler: Potasyum, Karbon Nanotüp, PVC membran, Potansiyometri, Mikrosensör

DEVELOPMENT OF PERFORMANCE CHARACTERISTICS OF POTASSIUM SELECTIVE SENSOR MODIFIED WITH CARBON NANOTUBE

SUMMARY

In this study the performance characteristics of all solid-state PVC membrane K^+ -selective sensors modified with carbon nanotube were investigated. The performances of prepared microsensors were tested by static media measurements. The developed microsensor had a slope of approximately 59.4 mV/ per decade, with a short response time (<15 s) and a long lifetime (4-6 weeks). The developed sensor exhibited a linear behavior in the concentration range of 10^{-7} - 10^{-1} mol.L $^{-1}$ with a detection limit of 6×10^{-8} mol.L $^{-1}$. The determination of potassium in various commercial water samples was performed successfully using the prepared microsensor. The results were compared with the AAS method.

Keywords: Potassium, Carbon Nanotube, PVC membrane, Potentiometry, Microsensor

BÖLÜM 1. GİRİŞ

İyonik türlerin çok çeşitli çevre, endüstriyel ve biyolojik numunelerde doğru, hassas ve hızlı tayinleri önem arz etmektedir. Karmaşık numunelerde iyonik türlerin analiz edilmesi için iyon kromatografi gibi teknikler kullanılmaktadır [1]. Bu tür yöntemlerin oldukça pahalı olması ve uygulanma zorluğu gibi dezavantajları dikkate alındığında maliyeti düşük olan tayin yöntemleri ön plana çıkmaktadır [2]. Literatürde sulu çözeltilerdeki iyonik türlerin tayinlerinde iyon-seçici elektrotların (ISE) kullanımıyla yaygın olarak uygulanan potansiyometrik yöntemler üzerine yapılan çalışmalara sıklıkla rastlanmaktadır [3]. İlk iyon-seçici elektrot olarak pH cam elektrodun temelini oluşturan hidrojen iyonuna duyarlı cam membran elektrot geliştirilmiştir. Daha sonraki yıllarda camın bileşimi değiştirilerek ve diğer polimer türü materyaller kullanılarak Na^+ , K^+ ve Li^+ gibi diğer iyonlara da seçicilik sergileyen çok sayıda elektrot da geliştirilmiştir [4]. Elektrotlar ile ilgili çalışmalar, hazırlanmaları daha kolay olan katı hal iyon-seçici polimer membran elektrotların ortaya çıkmasıyla çeşitlilik kazanmıştır [5]. Hazırlanması kolay, maliyeti düşük ve minyatürize edilebilen tamamıyla katı-hal ISE'lerin geliştirilmesiyle çok sayıda anyon ve katyon hassas, doğru, kolay ve seçici olarak tayin edilebilmektedir [6].

Son yıllarda katı hal elektrotlara olan ilgi yoğun şekilde artmaktadır. İyon seçici elektrotların bir tipi olan tümüyle katı kontak elektrotlar, iç referans elektrot seçici membran ile doğrudan temas halindedir ve iç çözelti içermediği için avantaja sahiptir. Katı-temaslı elektrotları kullanmanın en önemli yönlerinden biri, sadece çok küçük bir numune hacmine ihtiyaç duymaları değil, aynı zamanda düşük maliyet, hazırlık kolaylığı, uzun ömür, minyatürleştirme ve çevrimiçi analiz için uygunluk gibi avantajlara da sahip olmalarıdır. Ayrıca, mikro yapılara ihtiyaç duyulması tüm katı hal iyon seçici elektrotların anlaşılmasına yol açar. Spesifik analitik uygulamalar için yeni elektrotların tasarımı, sürekli olarak ilgilenilen bir konudur. İyon değiştirici

veya iyonofor katkılı hidrofobik bir sıvı ile kaplanmış grafit pellet substratlar gibi karbon metaryaller iyon seçici elektrotlarda popüler elektrot bileşenleri olarak araştırılmaktadır [7-9]. Son zamanlarda, çok daha yüksek bir yüzey alanına sahip olan karbon nanotüpleri (CNT) gibi karbon malzemeler [10, 11], üç boyutlu olarak sıralanmış makro gözenekli karbonlar [12, 13] ve fullerener [14] katı kontak bileşimi olarak kullanılmaktadır. Buna ilaveten, üç boyutlu makro gözenekli karbon, tek duvarlı (SWCNT) ve çok duvarlı (MWCNT) karbon nanotüp içeren karbon malzemeler, katı kontak iyon seçici elektrotlarda elektron transferine yardımcı olması amacıyla kullanılmaktadır. Bazı uygulamalarda karbon bazlı malzemeleri iletken polimerlere kıyasla daha avantajlı kılan yönleri, karbon bazlı malzemelerin oksijene ve ışığa duyarlı olmaması ve çok hidrofobik olmalarıdır [15]. Karbon nanotüp bazlı elektrot malzemesinin mekanik destek olarak iletken olmayan bir polivinilklorür çubuğunun üzerine püskürtülerek hazırlanan elektrotlar Nernst eğimi, seçiciliği ve tayin limiti bakımından diğer katı-temas elektrotlarla karşılaştırılabilir özelliklere sahiptir [16].

Bu çalışmada çok duvarlı karbon nanotüp ile modifiye edilen katı hal potasyum-seçici PVC-membran mikrosensörlerin hazırlanması, potansiyometrik performans özelliklerinin incelenmesi, geliştirilmesi ve ardından hazırlanan bu sensörlerin kullanılması ile içme suyu numunelerinde bulunması muhtemel potasyumun seçici, doğru, güvenilir ve hassas tayinlerinin yapılması amaçlanmıştır.

BÖLÜM 2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Nano Malzemeler

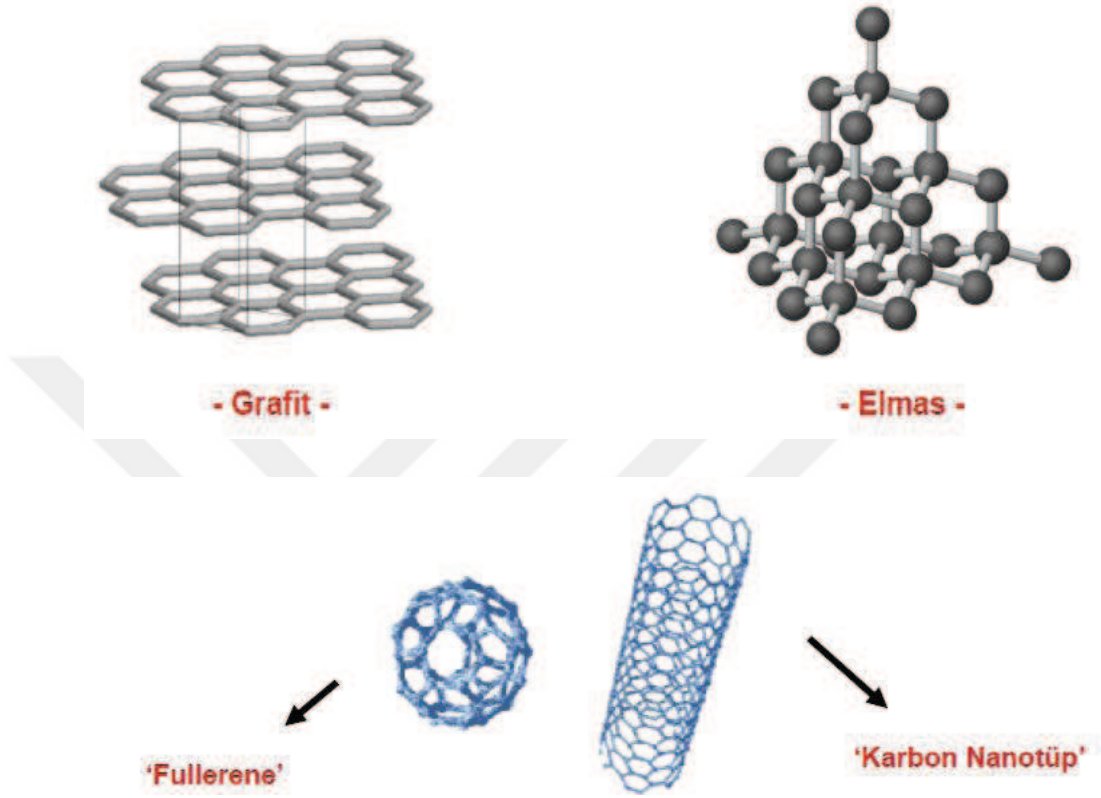
Nanoteknolojinin temelini oluşturan 1-100 nanometre (nm) boyutları olan, doğal veya sentetik olarak üretilen malzemelere nano malzemelerdir. Nanoteknolojinin gelişimi açısından nano malzemelerin üretimi ve geliştirilmesi önemlidir. Değişik uygulama alanlarına sahip olan ve sentetik olarak üretilen nanotüpler, nanoteller, nanotabakalar, nanokompozitler, nanoboyalar katalizörler, sensörler, elektrotlar, enzimler ve manyetik çipler gibi nanomalzemeler bulunmaktadır [17-19].

Yapısında yalnızca karbon atomu bulunduran nanomalzemeler ilgi çekmektedir. Nano malzemelerin en önemli bireyi karbon nanotüpleridir. Karbon nanotüpler (CNT) boyutları değişken, silindirik tüp şeklinde, mukavemeti yüksek ve aynı zamanda esnek yapıda, karbon atomlarının kristal geometrisine göre değişken fiziksel ve elektronik özellikler sergileyen karbon bazlı nanomalzemelerdir. Karbon atomunun kendine özgü fiziksel ve kimyasal özellikler içermesi, karbon nanotüpleri nanoteknoloji alanında önemli bir yere getirmiştir. 1991 yılında laboratuvar ortamında karbon nanotüplerin elde edilebilmesiyle nanoteknolojik çalışmalar hız kazanmıştır. Karbon nanotüpler genellikle manyetik, elektronik ve optik cihazların üretiminde sıklıkla kullanılmaktadır [20, 21].

2.1.1. Karbon Nanoyapılar

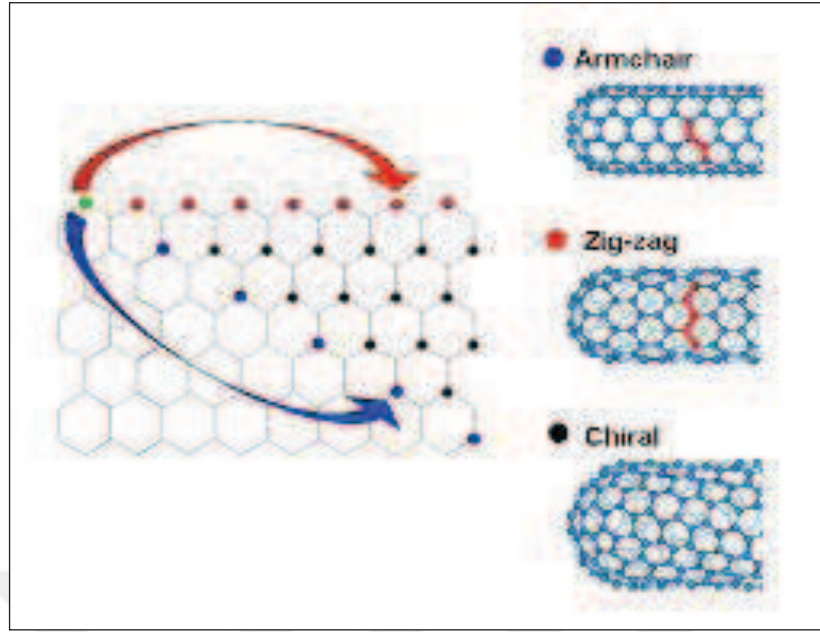
Karbon nanoyapılar genellikle tüp, top, halka ve çubuk şekilli olarak sınıflandırılırlar. Karbon nanotoplar, karbon atomlarının top şeklinde kafes yapıları meydana getirmeleri sonucu oluşur. Bu yapılara fulleren de denilmektedir (Şekil

2.1.). Bütünüyle karbon atomundan oluşan fullerenler tüp, elipsoit veya küre şekilli olabilirler [20, 21].



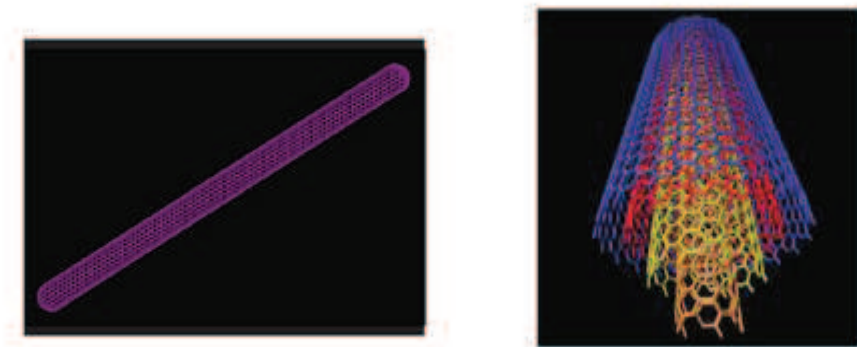
Şekil 2.1. Karbonun çeşitli yapıları

1991’de Japon bilim adamı Lijima yaptığı çalışmalarda grafit plakasının kıvrılarak silindir şekline gelmesiyle içi boş boru halinde tüplerin oluştuğunu ve bu sayede karbonun tüpe benzer şekilde yapısal oluşumlar meydana getirebildiğini tespit etti. Karbon nanotüpler sandalye kolu, çapraz ve zigzag geometri olarak üç farklı şekilde oluşurlar (Şekil 2.2.).



Şekil 2.2. Karbon nanotüpün farklı yönelimleri

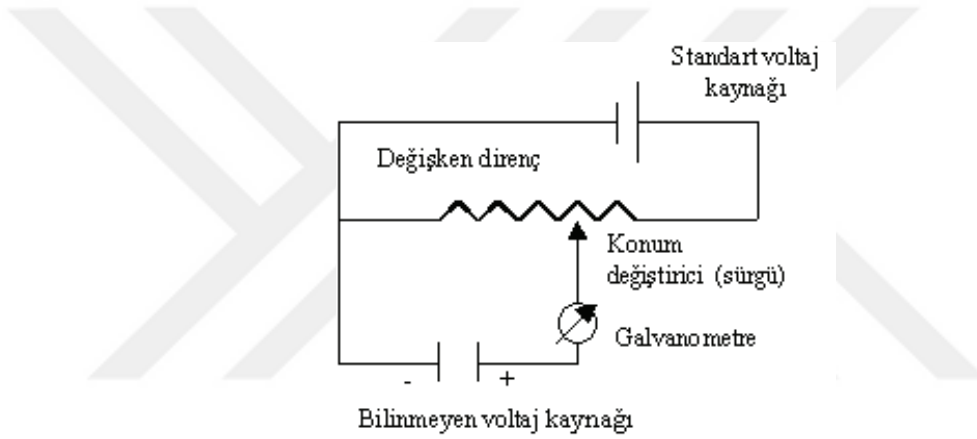
Karbon nanotüpler tek ve çok duvarlı olabilmektedirler (Şekil 2.3.). Geometrilerine bağlı olarak CNT'ler, metalik ve yarı-iletken gösterirler. Karbon nanotüpün geometrisinin değiştirilmesiyle elektronik özellikleri de değiştirilebilir. CNT'lerin elektronik uygulamalardaki yeri önemlidir. İletken ve elektrik alanına duyarlı oldukları için, elektronik malzeme olarak manyetik ve optik nano aygıt, hafıza elemanı, transistör, kapasitör, mantık devresi, diyot ve elektronik anahtar yapımı gibi çok geniş uygulama alanına sahiptir [20, 21].



Şekil 2.3. Sol: Tek duvarlı (SWNT) ve Sağ: çok duvarlı karbon nanotüp (MWNT)

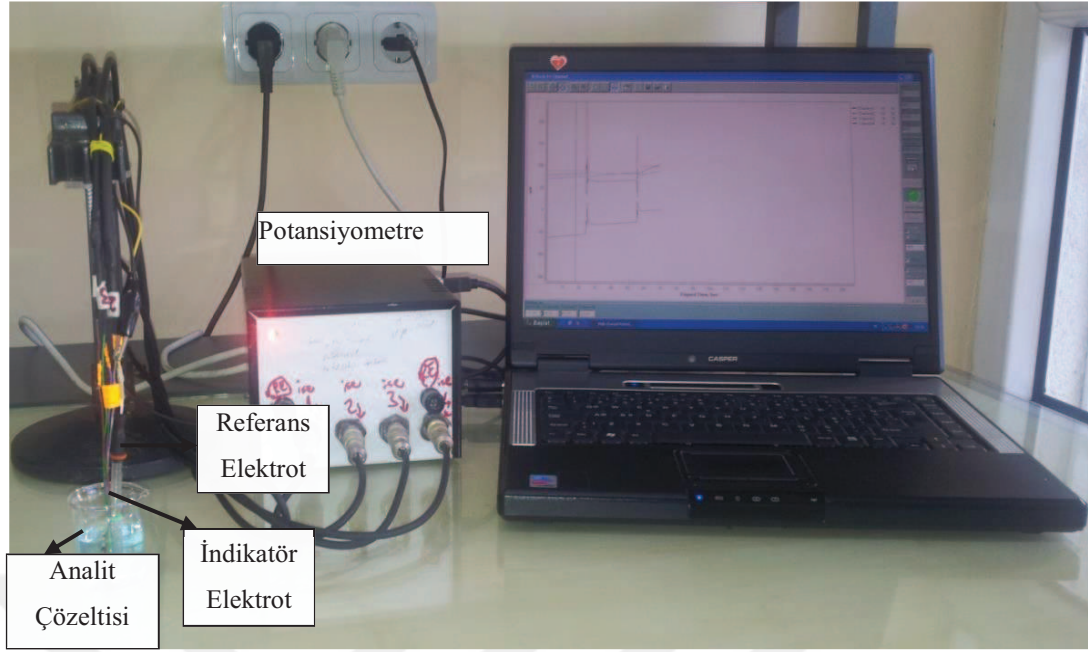
2.2. Potansiyometri

Akımın çok az geçtiği veya hiç geçmediği sistemlerde, indikatör elektrodun referans elektrota karşı gösterdiği, derişim değişimine bağlı olarak değişen potansiyelin ölçüldüğü tayin yöntemine “**potansiyometri**” ve kullanılan cihaza ise “**potansiyometre**” adı verilir. Şekil 2.4.’te bir potansiyometrenin çalışma prensibi şematik olarak gösterilmiştir. Değişken direncin ayarlanması ile standart voltajın bilinen kısmı bilinmeyen voltaja karşı işaretlenir. İki voltaj eşit olduğu an, galvanometreden herhangi bir akım geçmez. Bu sayede bilinmeyen voltaj, değişken direncin pozisyonundan okunabilir [22].



Şekil 2.4. Potansiyometrenin çalışma prensibinin şematik olarak gösterimi

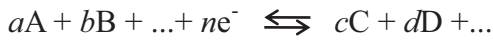
Potansiyometrik sistemin (potansiyometrik hücre elemanları) bir test hücresi (analit çözeltisi), buna bağlantılı olan indikatör elektrot (değişken potansiyel) ve referans elektrot (sabit potansiyel) ile kararlı bir potansiyometreden oluşur. Şekil 2.5.’te bilgisayar kontrollü bir potansiyometrik ölçüm sistemi görülmektedir. Analit çözeltisine daldırılan indikatör elektrotta, mevcut iyon veya iyonların konsantrasyonuna bağlı olan bir potansiyel değişimi meydana gelir. Böylece potansiyel değişimi ölçülerek iyonların konsantrasyonları tayin edilebilir.



Şekil 2.5. Bilgisayar kontrollü potansiyometrik ölçüm sistemi

Modern bir iyon seçici elektrotta, iyon-seçici membran iç standart ve test çözeltisindeki iyonları birbirinden ayırır. Elektronlar, basit iyonlar veya test edilen iyonun yüklü ya da nötral kompleksleri, membranın iç kısımlarına doğru iç standart çözeltinin kompozisyonuyla orantılı olarak taşınırlar. Böylece oluşan elektrostatik motor kuvveti (EMK), standart referans elektrot yarı hücresiyle membran elektrot yarı hücresi birleştirilerek ölçülür [4].

Konsantrasyon ile elektrot potansiyeli arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir.



Yukarıdaki tersinir yarı reaksiyon ele alındığında, bir elektrodun potansiyel farkı (E), Nernst Eşitliğiyle verilir [4].

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c[D]^d \dots}{[A]^a[B]^b \dots} \quad (2.1)$$

E: İndikatör elektrot potansiyeli

E°: Standart elektrot potansiyeli

R: Gaz sabiti, 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹

T: Sıcaklık, kelvin (0 °C için 273,15 K)

F: Faraday sabiti = 96486 J.volt⁻¹

[A], [B], [C] ve [D]: Elektrotta hissedilen iyon aktiviteleri

a, b, c ve d : Yarı reaksiyonda yer alan her bir türün mol sayısı

n: Alınip-verilen elektron sayısı veya membrandaki aktif iyon yüküdür.

a_i: İyon aktivitesi olmak üzere, eşitlik tek bir iyon için yazılırsa, aşağıdaki gibi olur.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_i \quad (2.2)$$

Eğer iyon aktivitesi a₁'den a₂'ye değişirse potansiyel değişimi aşağıdaki gibi olur.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (2.3)$$

Eşitliğe göre; çözeltilde iyon aktivitesinin artması sonucu elektrodun cevabı logaritmik olarak gözlenir.

$$E = E^0 - \frac{2,303.RT}{nF} \log \frac{a_2}{a_1} \quad (2.4)$$

Eğer ölçümler 25 °C'de alınırsa, sabit sayılar yerine yazıldığında Nernst Eşitliği aşağıdaki gibi olur.

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \log \frac{a_2}{a_1} \quad (2.5)$$

Buna göre 25 °C'de her Logaritmik birim başına teorik değişim n yüklü iyonlar için 59,2/n mV'dur. Bu değişim genel olarak katyonlar için pozitif anyonlar için negatiftir. Dolayısıyla ±1 yüklü, ±2 yüklü ve ±3 yüklü iyonlar için bu değer sırasıyla 59,2 mV, 29,6 mV ve 19,8 mV olur [23].

2.2.1. İyon-seçici elektrotlar

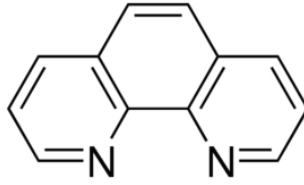
Birçok iyon yanında sadece tek bir iyonla cevap sergileyen elektrotlara “**iyon-seçici elektrotlar (ISE)**” denir. İyon-seçici elektrotlar, serbest iyonun aktifliğine duyarlıdır. İyonik şiddet sabit tutulursa konsantrasyon aktiflikle doğru orantılı olduğundan ISE ile konsantrasyonlar ölçülmüş olur. Hiçbir elektrot sadece tek bir iyon çeşidine cevap vermez, fakat bir iyonla karşı bilinen bir seçicilik gösterir [3-5]. İyon-Seçici elektrotlar genelde aşağıdaki gibi sınıflandırılır.

1. Cam iyon-seçici elektrotlar
2. Metalik (katı-hal) iyon-seçici membran elektrotlar (I., II. ve III. Sınıf)
3. Kaplama tel elektrotlar
4. Sıvı-hal iyon-seçici elektrotlar
5. Gaz ve enzim elektrotlar
6. İyon-seçici alan etki transistörleri (ISFET)
7. Kompozit elektrotlar
8. Sıvı-membran iyon-seçici elektrotlar (polimer-membran elektrotlar)

Sıvı esaslı iyon-seçici elektrotların çalışma prensibi katı-hal ve cam elektrotlarıinki ile aynıdır. İyona bağlı bir membran potansiyelinin oluşabilmesi için, membranın her iki yüzeyinde bir iyon değişim dengesi mevcut olmalıdır ve potansiyelin ölçülebilmesi için membrandan çok küçük bir elektrik akımının herhangi bir şekilde geçebilmesi gerekir. Cam elektrotta bu akım, cam içerisindeki hareketli H^+ iyonları ile olur. Sıvı membranlarda ise, membran içinde hareketli anyon veya katyonlar vasıtasıyla akım taşınır. Sıvı-membran elektrotlarda, membran hidrofobik bir iyon değiştirici emdirilmiş sıvıdır. İyon değiştiricilerin genel özelliği zıt işaretle yüklü bölgelerinden ve organik nötral bölümlerinden küçük iyonları bağlama yeteneğine sahip olmalarıdır. Membran yüzeyinde iyon-değişim işlemi daha hızlıdır. Elektrodun seçiciliği özellikle bu iyon değişim işlemi sırasında oluşan kompleksin kararlılığına bağlıdır [6].

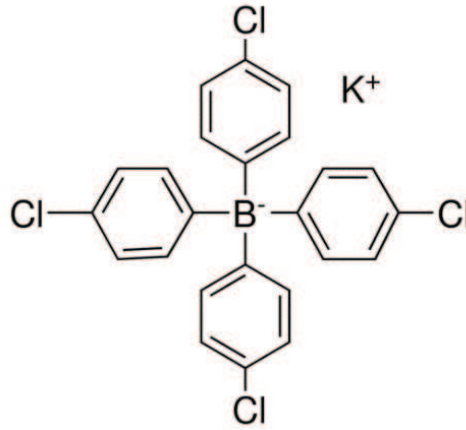
Genellikle membran içerisinde iyon değişimini sağlayan aktif maddeler; organik iyon-değiştiriciler, şelat halkalı yapılar ve iyonofor özellikteki maddelerdir [6]. Bu maddeler yüklerine göre üç grupta toplanırlar;

Pozitif yüklü iyon-değiştiriciler: Anyon duyarlı maddelerdir. Örneğin; Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} gibi anyonlar için tetraalkilamonyum tuzları iyon-değiştirici olarak kullanılır. Yine ClO_4^- , NO_3^- gibi anyonlar için o-fenantrolin tuzları iyon-değiştirici olarak kullanılır (Şekil 2.6.).



Şekil 2.6. o-fenantrolin'in yapısı

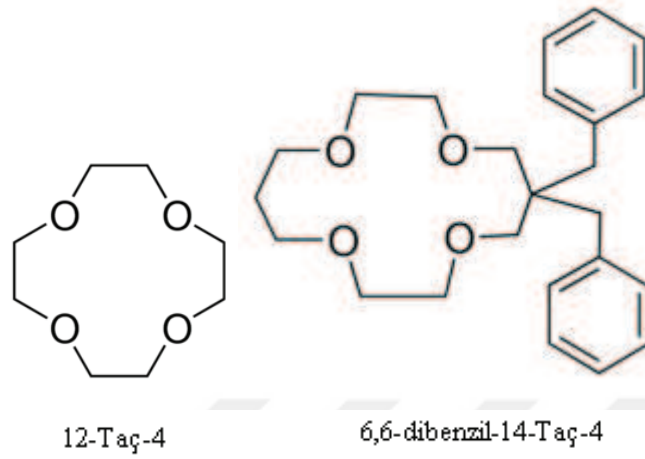
Negatif yüklü iyon-değiştiriciler: Katyon duyarlı maddelerdir. Örneğin; K^+ için potasyum tetrakis (p-klorofenil) borat (Şekil 2.7.) tuzu iyon-değiştirici olarak kullanılır.



Şekil 2.7. Potasyum tetrakis (p-klorofenil) borat'ın yapısı

Nötral taşıyıcı iyon-değiştiriciler: Katyon duyarlı maddelerdir. Örneğin; K^+ ve NH_4^+ için makrosiklik yapıdaki valinomisin ve nonaktin, Na^+ ve K^+ için polisiklik eterler (taç eterler), Ca^{2+} ve Li^+ için sentetik bazı iyonoforlar iyon-değiştirici olarak

kullanılır. Şekil 2.8.'de lityum iyonu için kullanılan bazı iyonofor maddeler görülmektedir.

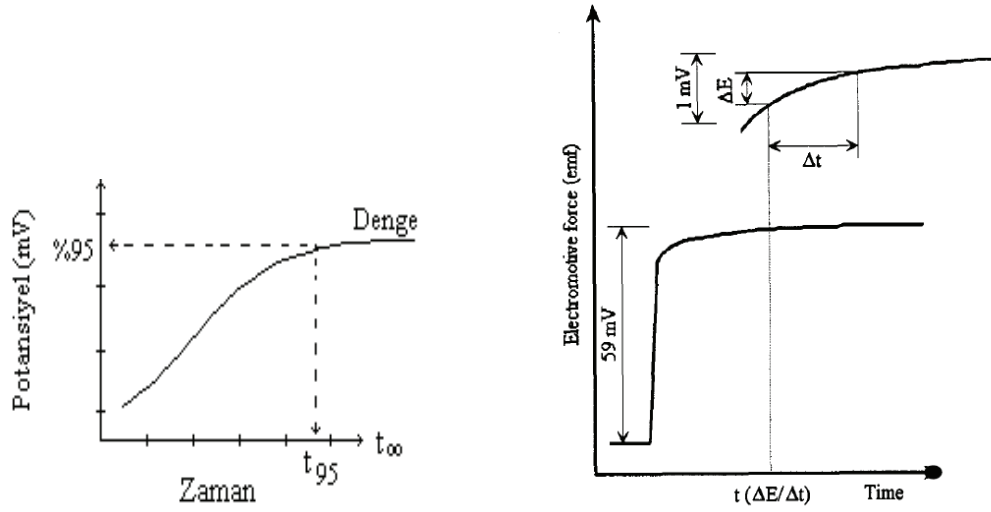


Şekil 2.8. Bazı lityum iyonoforların yapısı

2.2.2. İyon-seçici elektrotların performans özellikleri

2.2.2.1. Cevap zamanı

İyon-seçici elektrotlarda cevap zamanı genel olarak membranın duyarlı kısmıyla çözeltideki iyonun dengeye gelmesi için geçen zaman olarak bilinir. Uluslararası Kuramsal ve Uygulamalı Kimya Birliği'ne (IUPAC) göre [23] ise; dengeye gelme zamanının % 95'i olarak alınır ve t_{95} olarak gösterilir (denge potansiyelinin de %95'ine t_{95} karşılık gelir). Ayrıca deneysel koşullar veya gereksinimleri temeline bağlı olarak belirlenen $\Delta E/\Delta t$ oranına karşılık gelen zaman değeri olarak da kabul edilebilir. Şekil 2.9.'da IUPAC'a göre cevap zamanının belirlenmesi grafiksel olarak gösterilmiştir.



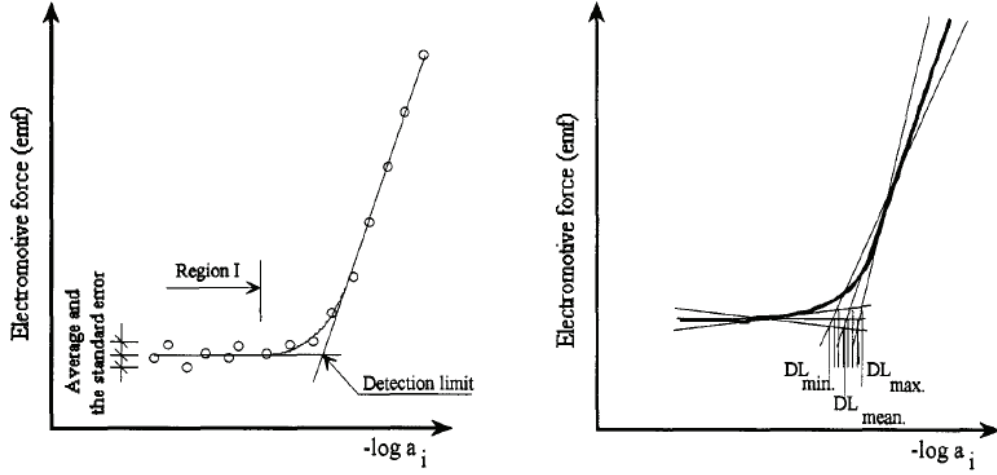
Şekil 2.9. IUPAC'a göre cevap zamanı

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

2.2.2.2. Tayin limiti

İyon-seçici elektrotların tayin limiti, membran ara fazında ölçülebilir bir potansiyel farkı meydana getiren en düşük iyon aktivitesi (veya konsantrasyonu) olarak tanımlanır. IUPAC'a göre [23] çoğunlukla tayin limiti, anyon ve katyonlara duyarlı elektrotlarda, elektrodun doğrusal değişim sergilediği aralığın ekstrapolasyonu ve cevap sergilediği en düşük aktivite (veya konsantrasyon) bölgesinin ekstrapole edilmesi sonucu kesişen noktaya karşılık gelen madde miktarı olarak kabul edilmiştir. Bu limit minimum ve maksimum limitler olarak da ifade edilebilir. Şekil 2.10.'da IUPAC'a göre tayin limiti grafiksel olarak gösterilmiştir.

Çoğu iyon-seçici elektrot için tayin limiti 10^{-6} mol.L⁻¹ civarındadır. Bazılarında ise 10^{-8} mol.L⁻¹ 'e kadar düşebilir. Bu limitler, ortamda bulunan girişim yapan iyonlar ve moleküller ile ters yönde etkilenebilir (derişik sulu çözeltilerde su molekülleri iyonların hidrofobik membrana girişini önler ve tayin limiti ters yönde etkilenir).



Şekil 2.10. IUPAC'a göre tayin limiti

2.2.2.3. Seçicilik

Seçicilik ilk kez Nicolsky tarafından aşağıdaki eşitlikle verilmiştir. Pek çok ISE çoğunlukla aşağıdaki eşitliğe uygun davranır [23]. Denklem, bir elektrodun ölçülecek iyonu X 'e ve bütün girişim yapan iyonlara cevabını gösterir. Elektrodun farklı iyonik türlere karşı (Y) duyarlılığı seçicilik katsayısı ile belirlenir.

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \log a_x + \sum k_{x,y}^{pot} a_y^{n_x/n_y} \quad (2.6)$$

a_x = Ölçülecek iyonun aktivitesi

a_y = Girişim yapan iyonun aktivitesi

n_x, n_y = Herbir türün yükü

$k_{x,y}^{pot}$ = Seçicilik katsayısı

Seçicilik katsayısı ($k_{x,y}^{pot}$) büyüdükçe elektrodun ölçülecek iyona duyarlılığı azalır ve $\log a_x$ -potansiyel grafiği yataya doğru gider. Girişim yapan iyonun yokluğunda Nernst değişimi gözlenir. Seçicilik katsayısı;

1. Ayrı çözelti metodu,
2. Ana iyonun girişim yapan iyon çözeltisine ilavesi metodu,

3. Girişim yapan iyonun ana iyon çözeltisine ilavesi metodu ile hesaplanabilir. Seçicilik katsayısının hesaplanmasında metotlardan herhangi birisi kullanılabilir.

2.2.2.4. İyon-seçici elektrotların uygulamaları

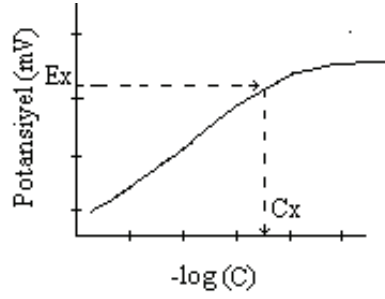
İyon-seçici elektrotlar genellikle dört farklı analitik uygulamada yaygın olarak kullanılır [4, 5]. Bunlar;

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

2.2.2.5. Doğrudan ölçümler

İyon-seçici elektrotlar analit konsantrasyonlarını doğrudan ve seçimli olarak ölçmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Doğrudan ölçüm yöntemlerinden en sık kullanılanı, ölçümü yapılan bir iyonun konsantrasyonuna karşı ölçülen potansiyelin grafiğe geçirilmesiyle alınan kalibrasyon eğrisini içerir.

Kalibrasyon eğrisi yöntemi oldukça doğru sonuç verir. Fakat yorucudur, fazlaca ölçüm gerektirir. Kalibrasyon almak için kullanılan standart çözeltilerin konsantrasyonlarının, test çözeltilerinde ölçümü yapılan iyonun konsantrasyonuna yakın olması doğruluğu daha da artırabilir. Şekil 2.11’de basit bir kalibrasyon grafiği görülmektedir. Bu yöntemle iyon-seçici elektrot ile doğrudan ölçülen analit potansiyeline (E_x) karşılık gelen bilinmeyen konsantrasyon (C_x) kalibrasyon grafiği ile tayin edilebilir.



Şekil 2.11. Basit bir kalibrasyon grafiği

Doğrudan ölçüm yöntemlerinden bir diğeri de standart ekleme metodudur. Bu metot, bilinen hacimdeki bir analit çözeltisine standart çözeltinin bilinen hacimde ilavesinden önce ve sonra elektrot sisteminin potansiyelinin tayinine dayanır.

Standart ekleme yönteminin kalibrasyon yöntemine göre avantajı; matriks etkisinden kaynaklanabilecek girişimlerin en aza indirgenmiş olmasıdır. Numune ihtivası kalibrasyonda birbirinden farklı iken, standart eklemede aynı ortam şartları sağlanır.

2.2.2.6. Potansiyometrik titrasyonların dönüm noktalarının tayini

Potansiyometrik titrasyonlar, titrant hacminin fonksiyonu olarak uygun bir iyon-seçici elektrot ile potansiyel değişiminin ölçülmesi olayı olarak bilinir. Kimyasal indikatörlerin kullanıldığı titrasyonlardan elde edilen verilerden daha makul sonuçlar verirler ve özellikle renkli veya bulanık çözeltilere de uygulanabilirler. Bu yolla;

1. Potansiyometrik çöktürme titrasyonları
2. Kompleks oluşum titrasyonları
3. Nötralleşme titrasyonları
4. Redoks titrasyonlarının dönüm noktaları tayin edilebilmektedir.

2.3. Karbon Nanotüp Katkılı Potansiyometrik Sensör Çalışma Örnekleri

Son yirmi yıldır çok çeşitli biyolojik, çevresel ve metalurjik numunelerde iyonların tayini konusunda çok sayıda makale yayınlanmıştır. Makrosiklik taç eterlerin ilk sentezlenmesi ile birlikte katyonlarla kompleks reaksiyonlarının termodinamik ve

kinetiğini incelemek için kapsamlı araştırmalar yapılmıştır. İyonofor maddeler yanına membran bileşimine katılan nano yapıdaki malzemeler ile elektrotların modifiye edilmesi üzerine son yıllarda çalışmalar artarak devam etmektedir.

2008 yılında Crespo ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada, tek duvarlı nanotüp kullanarak tümüyle katı hal K^+ -seçici elektrot geliştirmişlerdir. İyonofor olarak valinomisın kullanarak geliştirilen elektrodun Nernst eğimi 58,4 mV, cevap zamanı 10 s' den kısa ve birkaç günlük kararlı elektrot sinyali tespit edilmiştir [24].

2011 yılında Rius-Ruiz ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada, karbon nanotüp kullanarak düzlemsel şeritli potansiyometrik katı kontak potasyum seçici elektrot geliştirmişlerdir. Bu amaçla, iyon seçici ve referans elektrot ince film ve döküm yöntemiyle eş zamanlı olarak minyatürleştirilmiştir. Elde edilen tek kullanımlık şerit hücrelerde potansiyometrik özellikleri; Nernst eğimi 57,4 mV, cevap zamanı 30 s' den az, doğrusal çalışma aralığı 10^{-5} - 10^{-2} mol.L⁻¹ ve tayin limiti $10^{-6,5}$ olarak tespit edilmiştir. Geliştirilen potansiyometrik ölçüm hücresi tükürük ve bazı içeceklerde bulunan potasyum tayininde başarıyla kullanılmıştır [25].

2012 yılında Novell ve ekibi su bazlı yüzey aktif bir karışımdaki karbon nanotüp süspansiyonu geleneksel filtre kağıtlarına uyguladıktan sonra iyon seçici elektrotlar oluşturmak için bir substrat olarak kullanılan iletken kağıtlara dönüştürmüşlerdir. Bu sayede karbon nanotüpler hem elektrik iletkeni hem de potansiyometrik sinyalin iyon-elektron dönüştürücüleri olarak görev yapmaktadır. Bu yöntem kullanılarak K^+ , NH_4^+ ve pH'a karşı duyarlı yapılar geliştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar karbon nanotüp ve camısı karbon kullanılarak hazırlanan klasik katı hal iyon seçici elektrotlarla karşılaştırılmıştır. Her durumda, bu tek kullanımlık kağıt elektrotların analitik performansının (hassasiyet, doğrusal aralıklar, tayin sınırları, seçicilik, vs.), geleneksel iyon seçici elektrotlarınkine benzer olduğu tespit edilmiştir [26].

2013 yılında Paczosa-Bator ve arkadaşları, tek parça platinyum nano partiküller ile destekli karbon nanotüpler ve polimerik membran kullanarak tamamıyla katı hal K^+ -seçici elektrot geliştirmişlerdir. Geliştirilen elektrodun, Nersnt eğimi 58,9 mV, tayin

limiti $10^{-6,1}$ ve uzun süreli ölçümlerde oldukça kararlı ve tekrarlanabilir olduğu tespit edilmiştir [27].

2013 yılında Parra ve ekibi tarafından sensör olarak çok duvarlı karbon nanotüpler ve piren esaslı dibenzo-18-crown-6 ile hazırlanan katı hal iyon seçici elektrotlar geliştirilmiş ve geliştirilen elektrotlar K^+ tespitinde başarıyla kullanılmıştır. Elektrodun 10^{-5} - 10^{-2} mol.L⁻¹ konsantrasyon aralığındaki Nernst cevabı 56,9 mV olarak tespit edilmiştir. Ayrıca elektrodun seçiciliği iyonoforun karbon nanotüp üzerindeki immobilizasyonu ile değişmemiştir. Böylece iyonoforun sensör yapısı basitleştirilirken, analitik performansları korunmuştur [28].

2014 yılında Taheri ve Afsari yaptıkları çalışmada, 10^{-5} - 10^{-2} mol.L⁻¹ aralığındaki K^+ konsantrasyonlarında iyi bir potansiyometrik yanıt sergileyen dibenzo-18-crown-6 temelli PVC membran sensör geliştirmişlerdir. Geliştirilen elektrodun Nernst eğimi 53 mV olarak belirtilmiştir. Ayrıca K^+ seçici elektrot için tepki süresi 30 s olarak tespit edilmiştir. Elektrot 4 haftalık bir süre içerisinde alınan ölçümlerde potansiyelinde önemli bir değişiklik olmadığı tespit edilmiştir. Geniş bir pH aralığına sahip elektrot, oral rehidrasyon tuzlarında ve maden suyunda potasyum tayini için başarıyla kullanılmıştır [29].

BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasallar

Çoklu duvar yapılı karbon nanotüp (MWCNT), tetrahidrofuran (THF), yüksek molekül ağırlıklı polivinilklorür (PVC), o-nitrofenilokteter (NPOE), dibenzo18crown6 (DB18C6), potasyumtetrakis(p-kloro)fenilborat (KTpClPB), grafit Fluka (Bucks, Switzerland) firmasından, epoksi reçinesi (Ultrapur SU 2227 Victor (Italy) firmasından, sertleştirici (Desmodur RFE), potasyum klorür (KCl), potasyum nitrat (KNO_3), sodyum nitrat (NaNO_3), sodyum sülfat (Na_2SO_4), sodyum hidroksit (NaOH), sodyum klorür (NaCl), lityum klorür (LiCl), lityum nitrat (LiNO_3), amonyum klorür (NH_4Cl), amonyum nitrat (NH_4NO_3), magnezyum nitrat hekza hidrat ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), magnezyum klorür hekza hidrat ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), kalsiyum nitrat tetra hidrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), kalsiyum klorür (CaCl_2), nitrik asit (HNO_3) ve çalışmada kullanılan diğer bütün çözücüler Merck (Darmstadt, Germany) firmasından sağlandı.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Potansiyel ölçümleri, Giresun Üniversitesi FEN-BAP-A-36 nolu proje ile tasarlanan ve bilgisayar programı ile desteklenmiş çok kanallı potansiyometre cihazıyla gerçekleştirildi. Potansiyel ölçümlerinde referans elektrot olarak, Ag/AgCl elektrot (Basi-MF-2079-RE-5B) kullanıldı. Tartım işlemlerinde, Shimadzu (model AUX220) marka analitik terazi kullanıldı. Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan deiyonize su Sartorius Stedim (Arium*611UV) marka ultra deiyonize su cihazı kullanılarak temin edildi. Çözeltilerin pH ayarlanmasında HANNA pH 211 marka pH metre kullanıldı.

Gerçek numune analizlerinde ise Giresun Fındık Araştırma Enstitüsü Laboratuvarında bulunan Varian SpectrAA 220 FS atomik absorpsiyon spektrofometresi (AAS) kullanıldı.

3.2. Yöntem

3.2.1. Standart çözeltilerin hazırlanması

Kullanılan standart katyon çözeltileri katyonların klorür ve nitrat tuzlarından hazırlandı. Bütün standart stok çözeltileri deiyonize su ile analitik saflıktaki maddelerden 0,1 M olacak şekilde hazırlandı ve istenilen derişimlere seyreltildi.

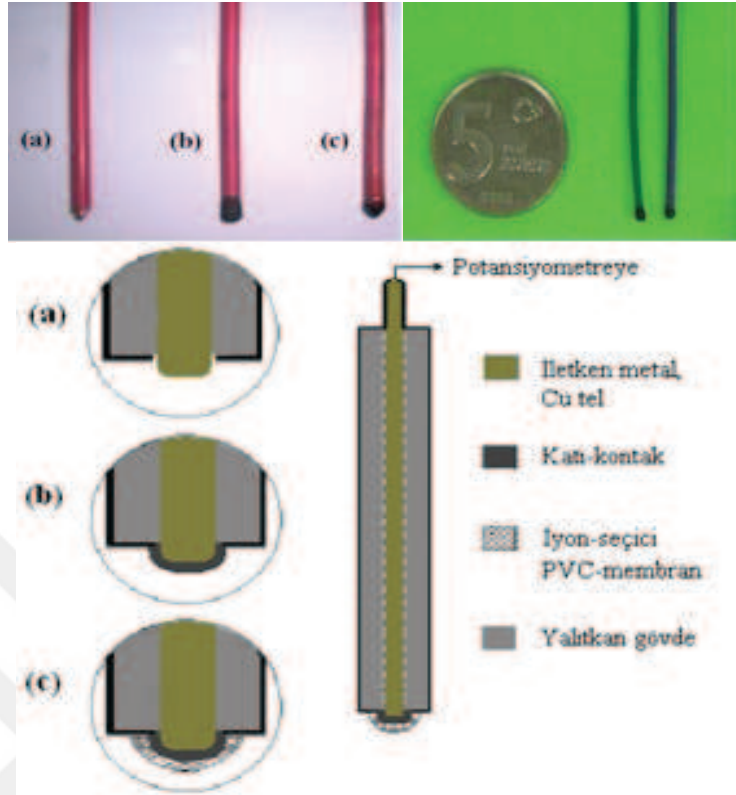
3.2.2. Mikrosensörlerin hazırlanması

Genel olarak sensörlerin hazırlanması; alt yapıyı oluşturan katı kontak karışımının ve MWCNT membran kokteyllerinin hazırlanmasını ve katı kontak yüzeyine membran kokteyllinin kaplanması aşamalarını içermektedir [22].

Katı Kontak Karışımının Hazırlanması; Ağırlıkça %50 grafit, %25 epoksi reçinesi (Ultrapur SU 2227) ve %25 Sertleştirici (Desmadur RFE) içeren karışım THF çözücüsü içerisinde 4-5 dakika karıştırıldı ve uygun viskozite sağlandığında bir bakır tel (yaklaşık 0,4-0,5 mm çap ve 5-10 cm uzunlukta) bu karışıma 5-6 defa daldırılarak üzeri kaplandı ve 25-30 °C’de bir gece bekleme bırakıldı.

Membran Kokteyllerinin Hazırlanması; Ağırlıkça % 2-10 lik MWCNT, % 50-64 o-NPOE, % 28-30 PVC, % 2-8 DB18C6 ve % 0-4 KTpClPB içeren karışımın THF çözücüsünde çözülmesiyle membran kokteylleri hazırlandı.

Şekil 3.1.’de sensörlerin hazırlanış safhalarındaki görüntüleri verilmiştir. Şekilde (a):Uç kısmı kaplanmaya hazırlanmış bakır kablo, (b): Bakır yüzeyin tamamen grafit-epoksi kokteylliyle kaplandığı katı-kontak, (c): Katı kontak yüzeyinin PVC-membran kokteylli ile kaplandığı sensörün son hali görülmektedir.



Şekil 3.1. Geliştirilen sensörlerin hazırlanış safhalarındaki görüntüleri

3.2.3. Çalışma yöntemi

Hazırlanan mikrosensörlerin potansiyometrik davranışları (doğrusal değişim aralıkları, seçicilikleri, cevap zamanları, kullanım ömürleri, tayin limitleri ve pH çalışma aralıkları) araştırıldı.

Bütün sensörler, kullanılmadan önce ana iyon çözeltilerinde 6-12 saat şartlandırıldı. Sensörler kullanımda olmadıkları zaman dilimi içerisinde kuru olarak veya deiyonize su içinde saklandı. Tekrar kullanıldıklarında, kullanmadan önce yukarıdaki şartlandırma işlemi tekrarlandı. Durgun ortamlarda alınan ölçümlerde elektrotlardaki potansiyel değişimleri mikrosensör ve referans elektrodun bir hücrede 5 mL'lik çözeltiye aynı derinlikte daldırılmasıyla yapıldı. Her ölçümden önce sensörler ve referans elektrot deiyonize su ile yıkandı. Ölçümler çoğunlukla katyonların 10^{-7} - 10^{-1} mol.L⁻¹ çözeltileri kullanılarak yapıldı.

Gerçek numune analizlerinde kullanılan numuneler satın alınan ticari içme suyu örnekleri olarak satın alınmıştır. Su numuneleri 0,45 mikronluk filtrelerden süzölmüş, sonrasında hem potansiyometrik ölçömler için hem de atomik absorbsiyon spektrofometresinde analize hazır hale getirilmiştir. Her iki yöntemle elde edilen veriler gerekli deriştirme faktörleri ile çarpılarak sonuçlar hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar için istatistiksel testler uygulanmıştır.



BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. K⁺-Seçici Mikrosensörler İçin PVC-Membran Optimizasyonu

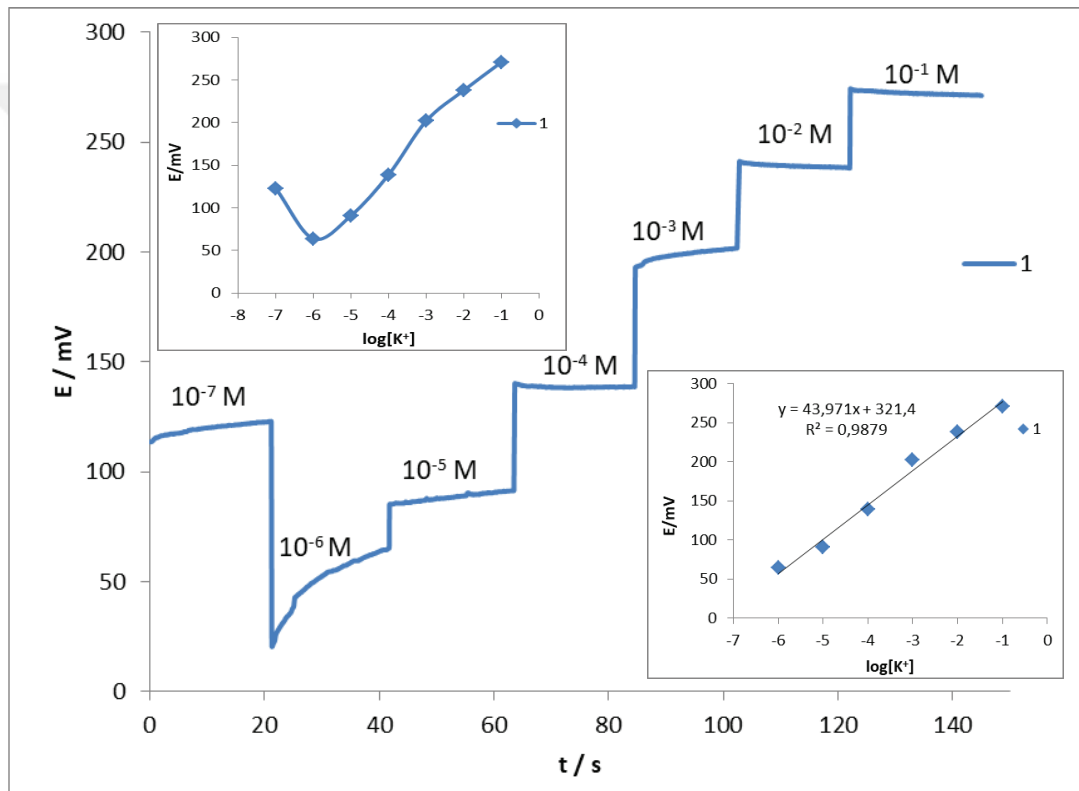
Bölüm 3.2.2.'de anlatılan yöntemle farklı membran bileşimlerine sahip PVC membran K⁺-seçici mikrosensörler hazırlandı (Tablo 4.1).

Tablo 4.1. Hazırlanan K⁺-seçici sensörler için membran bileşimleri ve bazı performans özellikleri

Sensör No	Membran Bileşimi (ağırlıkça %)					R ²	Doğrusal Aralık, mol.L ⁻¹	Eğim, mV
	NPOE	PVC	MWCNT	DB18C6	KTpCIPB			
1	64	30	-	4	2	0,988	10 ⁻⁶ -10 ⁻¹	43,9
2	64	30	2	2	2	0,978	10 ⁻⁵ -10 ⁻¹	39,1
3	62	30	2	4	2	0,998	10 ⁻⁵ -10 ⁻²	51,7
4	62	28	2	8	-	0,998	10 ⁻⁵ -10 ⁻³	45,0
5	60	30	4	4	2	0,992	10 ⁻⁷ -10 ⁻¹	56,4
6	62	30	4	4	-	0,985	10 ⁻⁵ -10 ⁻¹	44,6
7	60	30	6	2	2	0,999	10 ⁻⁵ -10 ⁻¹	52,3
8	60	28	8	4	-	0,985	10 ⁻⁵ -10 ⁻²	36,7
9	62	28	8	2	-	0,998	10 ⁻⁶ -10 ⁻¹	28,8
10	52	30	8	8	2	0,993	10 ⁻⁶ -10 ⁻¹	36,3
11	50	30	8	8	4	0,985	10 ⁻⁵ -10 ⁻¹	39,5
12	55	30	10	5	-	0,993	10 ⁻⁷ -10 ⁻¹	54,0
13	55	30	10	4	1	0,983	10 ⁻⁶ -10 ⁻¹	43,3
14	Kompozit 1 (Grafite+1 nolu membran; %50+%50)					0,985	10 ⁻⁵ -10 ⁻¹	42,1
15	Kompozit 2 (Grafite+12 nolu membran; %50+%50)					0,984	10 ⁻⁵ -10 ⁻¹	39,8
16	Kompozit 3 (Grafite+2 nolu membran; %50+%50)					0,989	10 ⁻⁶ -10 ⁻¹	36,3

Öncelikle çok sayıda özdeş sensör hazırlandı. Özdeş sensörlerden en iyi performansı sergileyen sensör seçilerek potansiyometrik performans özellikleri ortaya konuldu. Hazırlanan sensörlerin potansiyometrik davranışı, derişimi 10^{-7} - 10^{-1} M arasında değişen standart çözeltiler kullanılarak test edildi.

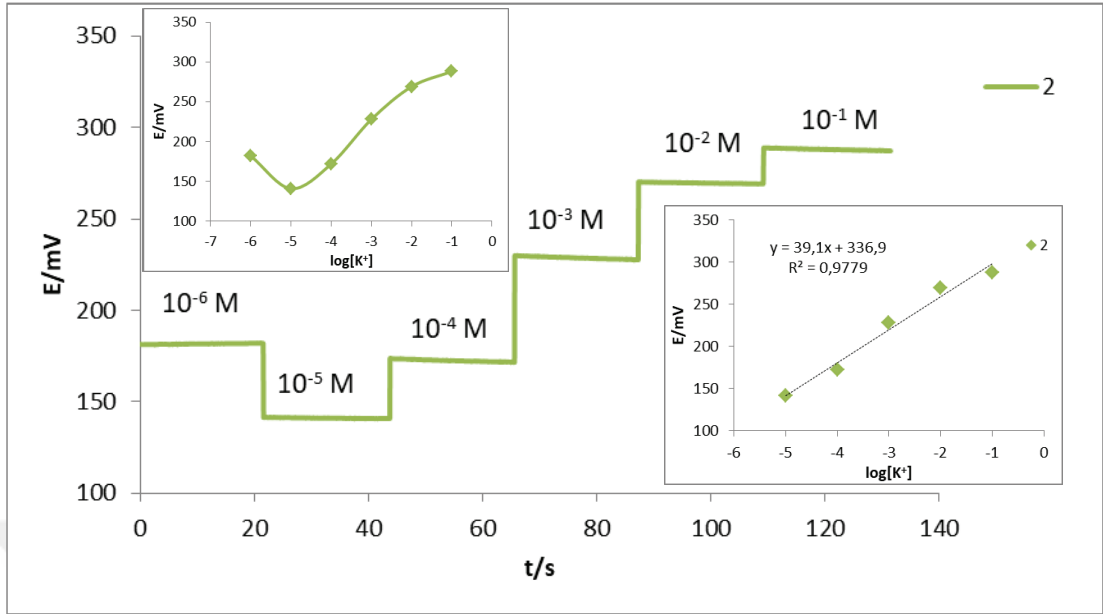
Şekil 4.1.'de 10^{-7} - 10^{-1} M derişim aralığındaki standart K^{+} çözeltilerine sırasıyla daldırılan 1 nolu K^{+} -seçici sensörün potansiyometrik davranışı ve bu davranışa ait kalibrasyon ve doğrusal davranış grafikleri görölmektedir.



Şekil 4.1. 1 nolu sensörün standart KCl çözeltilerine karşı potansiyometrik davranış grafikleri

Şekil 4.1. incelendiğinde 1 nolu sensörün yaklaşık 10^{-6} - 10^{-1} M derişim aralığında doğrusal davrandığı ($R^2=0,9879$) ve bu aralık için eğim değerinin 43,971 mV olduğu görölmektedir.

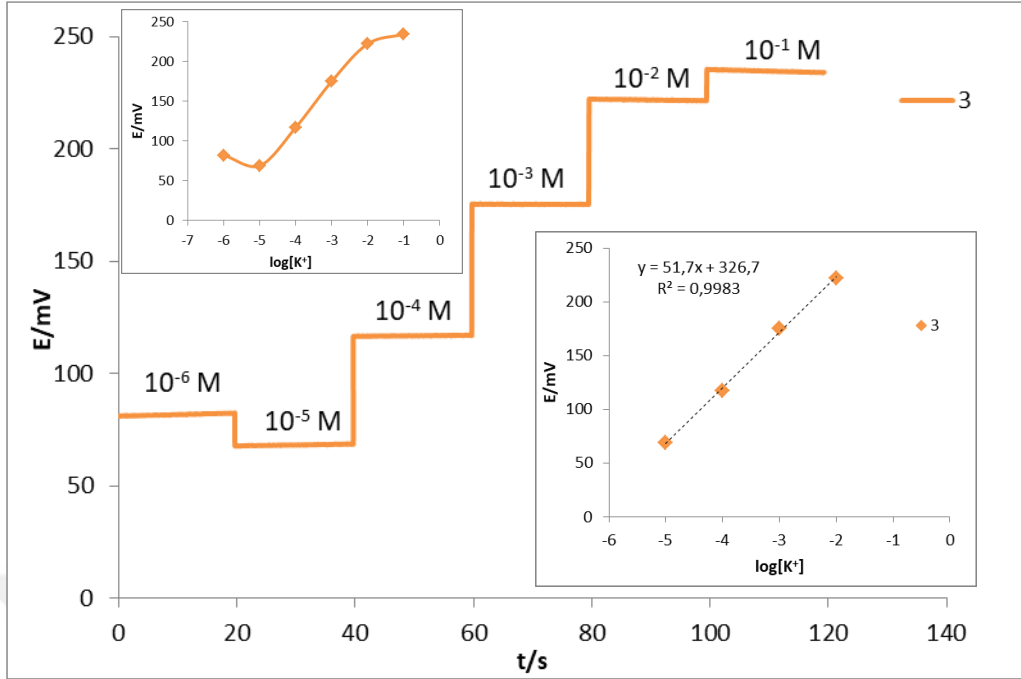
Şekil 4.2.'de 10^{-6} - 10^{-1} M derişim aralığındaki standart K^{+} çözeltilerine sırasıyla daldırılan 2 nolu K^{+} -seçici sensörün potansiyometrik davranışı ve bu davranışa ait kalibrasyon ve doğrusal davranış grafikleri görölmektedir.



Şekil 4.2. 2 nolu sensörün standart KCl çözeltilerine karşı potansiyometrik davranış grafikleri

Şekil 4.2. incelendiğinde 2 nolu sensörün yaklaşık 10^{-5} - 10^{-1} M derişim aralığında doğrusal davrandığı ($R^2=0,9779$) ve bu aralık için eğim değerinin 39,1 mV olduğu görülmektedir.

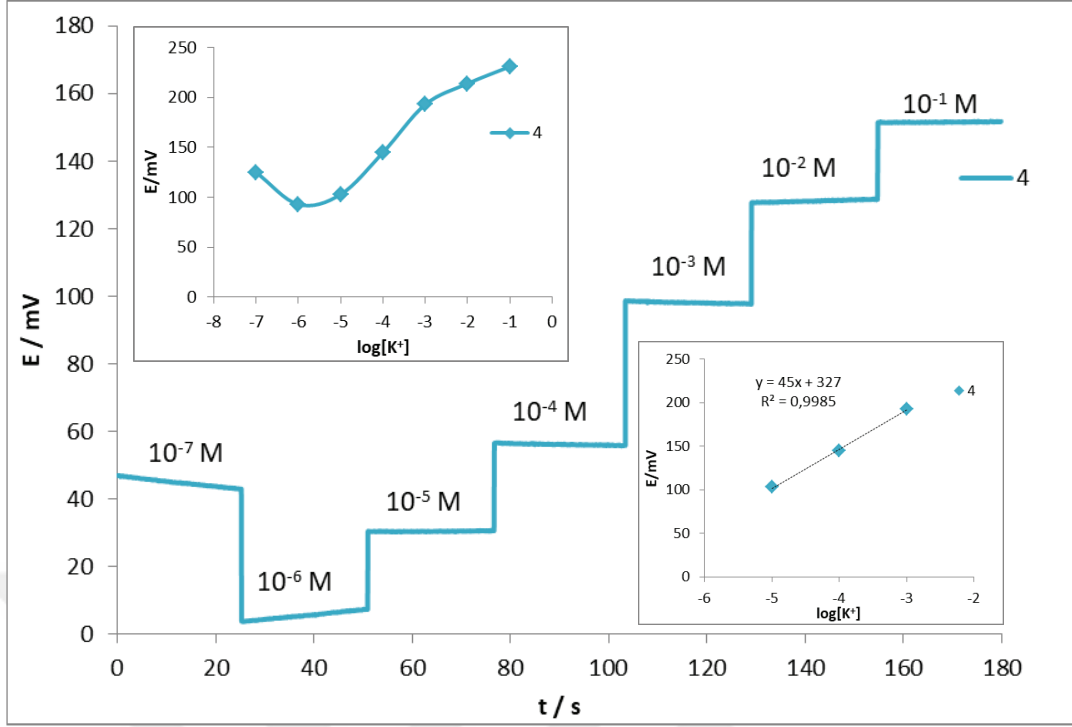
Şekil 4.3.'de 10^{-6} - 10^{-1} M derişim aralığındaki standart K^+ çözeltilerine sırasıyla daldırılan 3 nolu K^+ -seçici sensörün potansiyometrik davranışı ve bu davranışa ait kalibrasyon ve doğrusal davranış grafikleri görülmektedir.



Şekil 4.3. 3 nolu sensörün standart KCl çözeltilerine karşı potansiyometrik davranış grafikleri

Şekil 4.3. incelendiğinde 3 nolu sensörün yaklaşık 10^{-5} - 10^{-2} M derişim aralığında doğrusal davrandığı ($R^2=0,9983$) ve bu aralık için eğim değerin 51,7 mV olduğu görülmektedir.

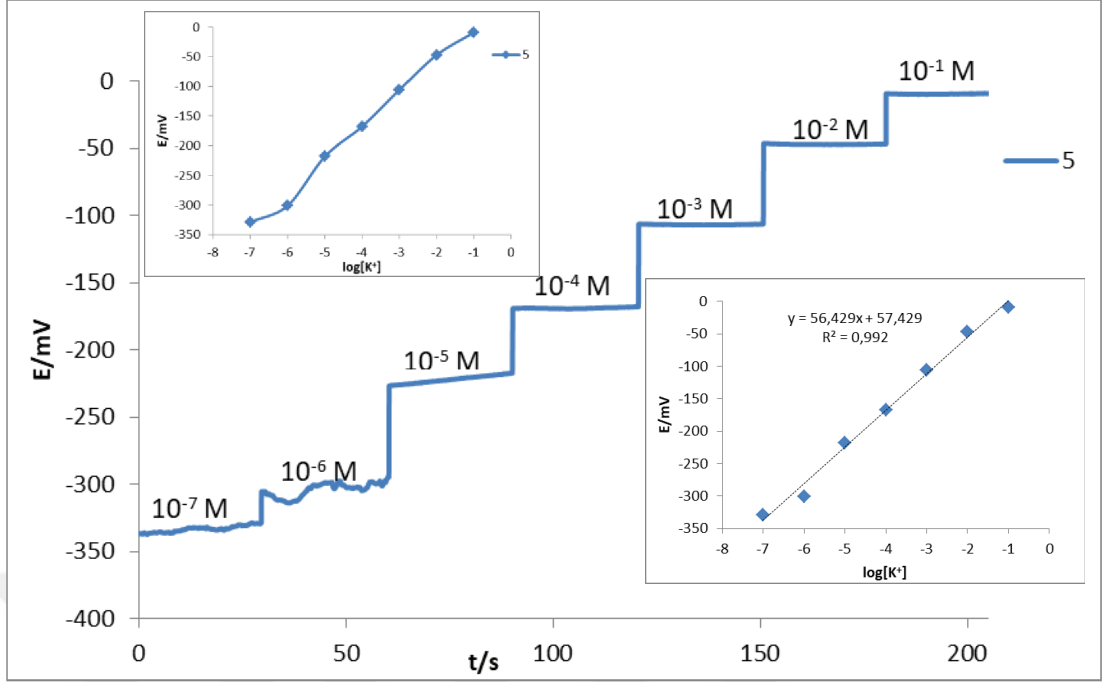
Şekil 4.4.'de 10^{-7} - 10^{-1} M derişim aralığındaki standart K^+ çözeltilerine sırasıyla daldırılan 4 nolu K^+ -seçici sensörün potansiyometrik davranışı ve bu davranışa ait kalibrasyon ve doğrusal davranış grafikleri görülmektedir.



Şekil 4.4. 4 nolu sensörün standart KCl çözeltilerine karşı potansiyometrik davranış grafikleri

Şekil 4.4. incelendiğinde 4 nolu sensörün yaklaşık 10^{-5} - 10^{-3} M derişim aralığında doğrusal davrandığı ($R^2=0,9985$) ve bu aralık için eğim değerinin 45,0 mV olduğu görülmektedir.

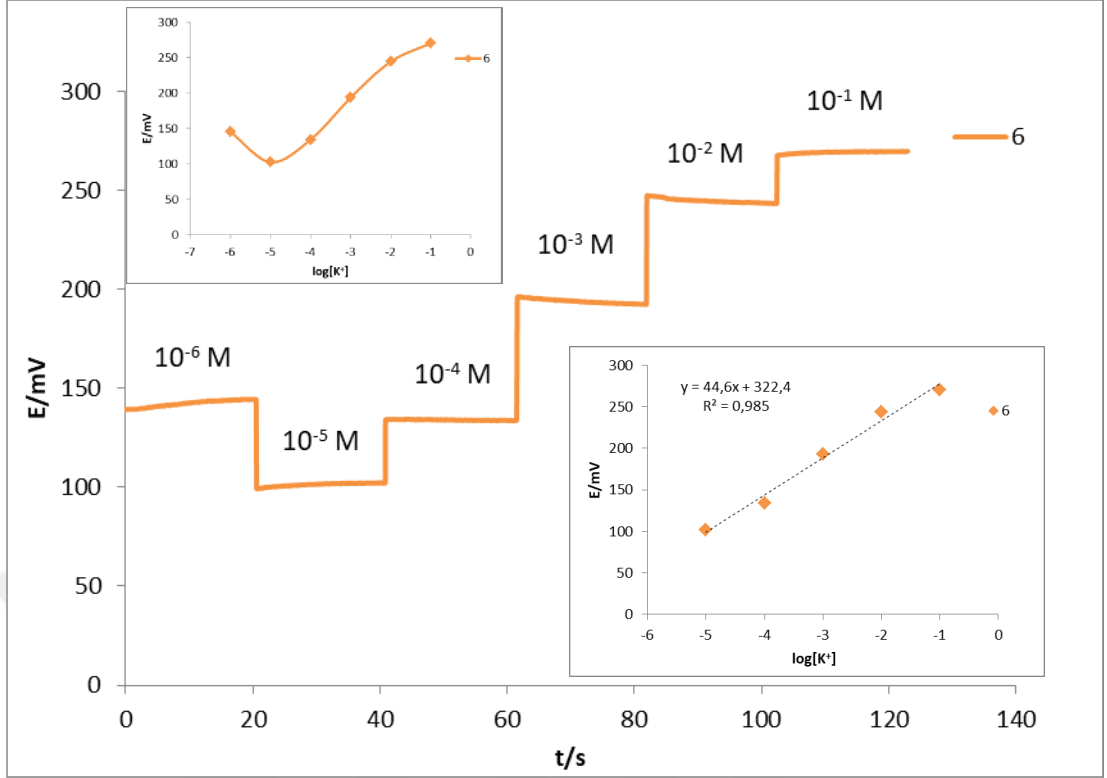
Şekil 4.5’de 10^{-7} - 10^{-1} M derişim aralığındaki standart K^+ çözeltilerine sırasıyla daldırılan 5 nolu K^+ -seçici sensörün potansiyometrik davranışı ve bu davranışa ait kalibrasyon ve doğrusal davranış grafikleri görülmektedir.



Şekil 4.5. 5 nolu sensörün standart KCl çözeltilerine karşı potansiyometrik davranış grafikleri

Şekil 4.5. incelendiğinde 5 nolu sensörün yaklaşık 10^{-7} - $10^{-1} M$ derişim aralığında doğrusal davrandığı ($R^2=0,992$) ve bu aralık için eğim değerinin 56,429 mV olduğu görülmektedir.

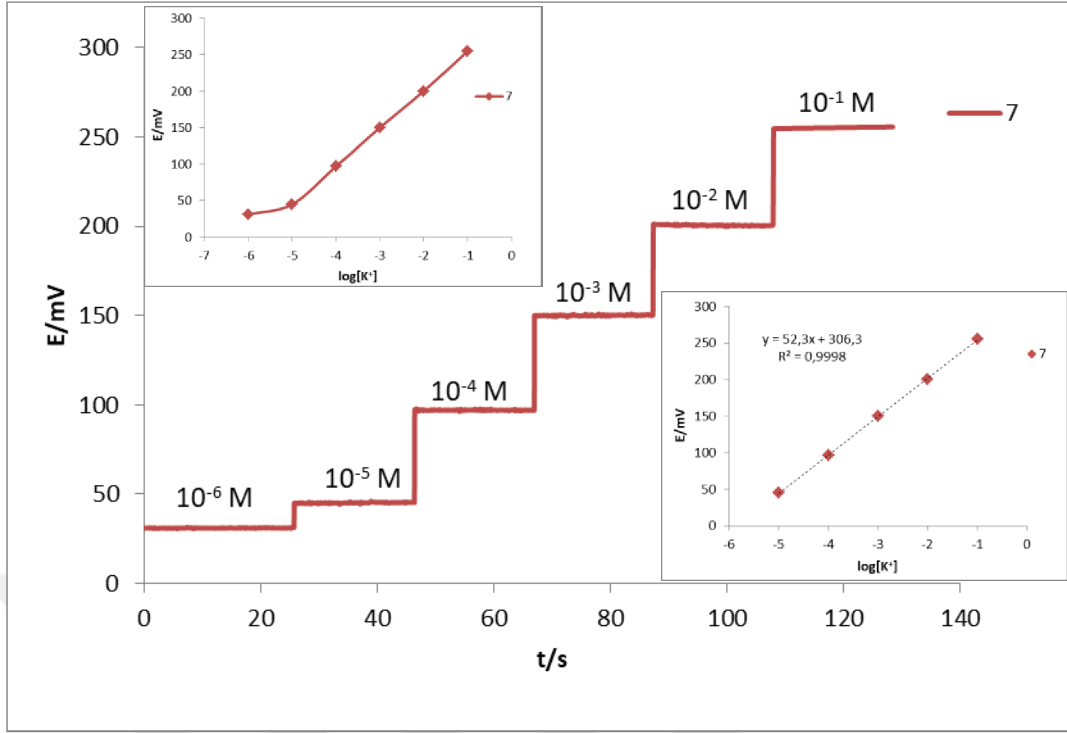
Şekil 4.6.'da 10^{-6} - $10^{-1} M$ derişim aralığındaki K^+ standart çözeltilerine sırasıyla daldırılan 6 nolu K^+ -seçici sensörün potansiyometrik davranışı ve bu davranışa ait kalibrasyon ve doğrusal davranış grafikleri görülmektedir.



Şekil 4.6. 6 nolu sensörün standart KCl çözeltilerine karşı potansiyometrik davranış grafikleri

Şekil 4.6. incelendiğinde 6 nolu sensörün yaklaşık 10^{-5} - 10^{-1} M derişim aralığında doğrusal davrandığı ($R^2=0,985$) ve bu aralık için eğim değerinin 44,6 mV olduğu görülmektedir.

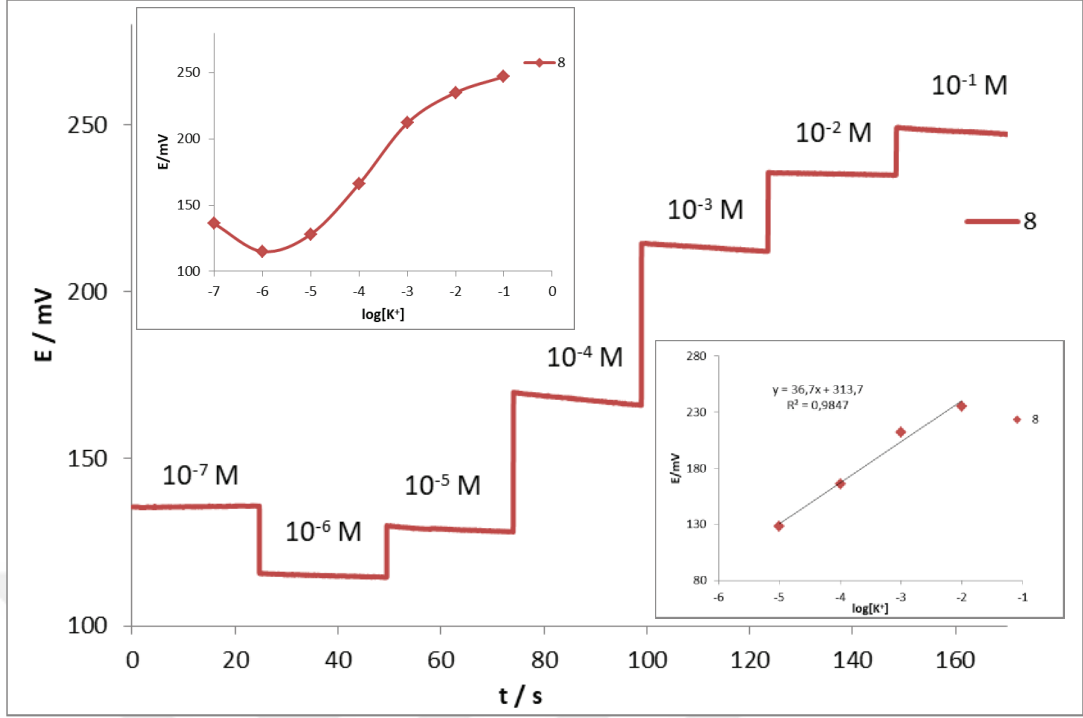
Şekil 4.7.'de 10^{-6} - 10^{-1} M derişim aralığındaki standart K^+ çözeltilerine sırasıyla daldırılan 7 nolu K^+ -seçici sensörün potansiyometrik davranışı ve bu davranışa ait kalibrasyon ve doğrusal davranış grafikleri görülmektedir.



Şekil 4.7. 7 nolu sensörün standart KCl çözeltilerine karşı potansiyometrik davranış grafikleri

Şekil 4.7. incelendiğinde 7 nolu sensörün yaklaşık 10^{-5} - 10^{-1} M derişim aralığında doğrusal davrandığı ($R^2=0,9998$) ve bu aralık için eğim değerin 52,3 mV olduğu görülmektedir.

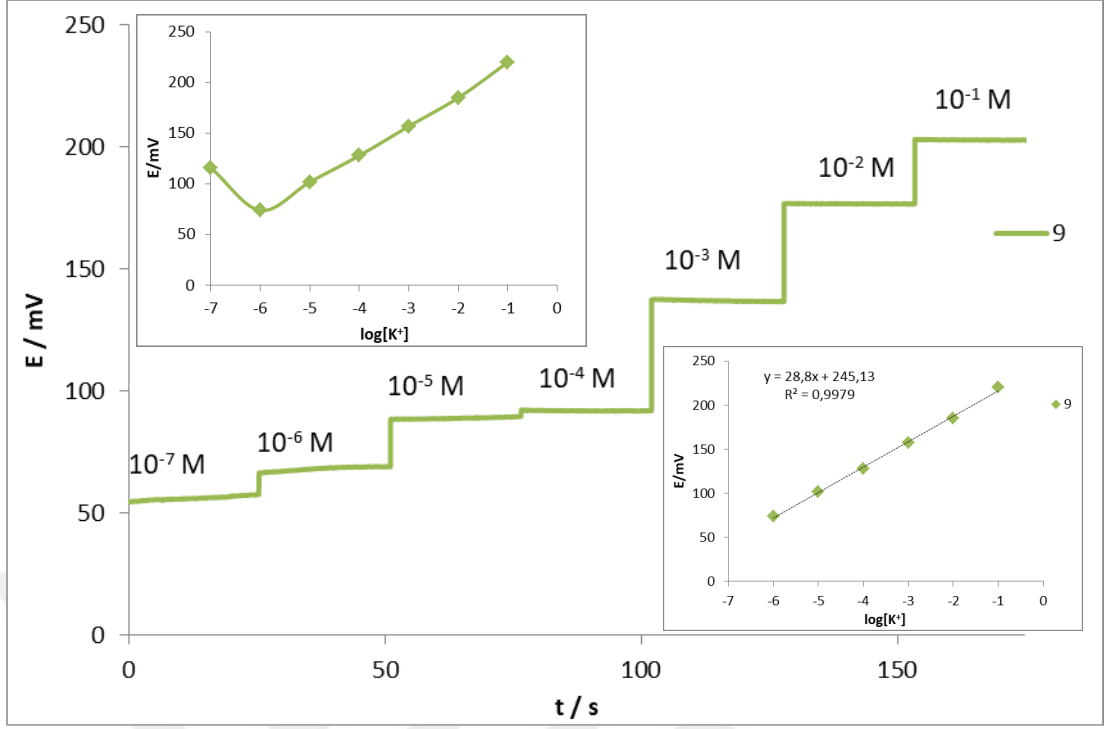
Şekil 4.8.'de 10^{-7} - 10^{-1} M derişim aralığındaki standart K^+ çözeltilerine sırasıyla daldırılan 8 nolu K^+ -seçici sensörün potansiyometrik davranışı ve bu davranışa ait kalibrasyon ve doğrusal davranış grafikleri görülmektedir.



Şekil 4.8. 8 nolu sensörün standart KCl çözeltilerine karşı potansiyometrik davranış grafikleri

Şekil 4.8. incelendiğinde 8 nolu sensörün yaklaşık 10^{-5} - 10^{-2} M derişim aralığında doğrusal davrandığı ($R^2=0,9847$) ve bu aralık için eğim değerin 36,7 mV olduğu görülmektedir.

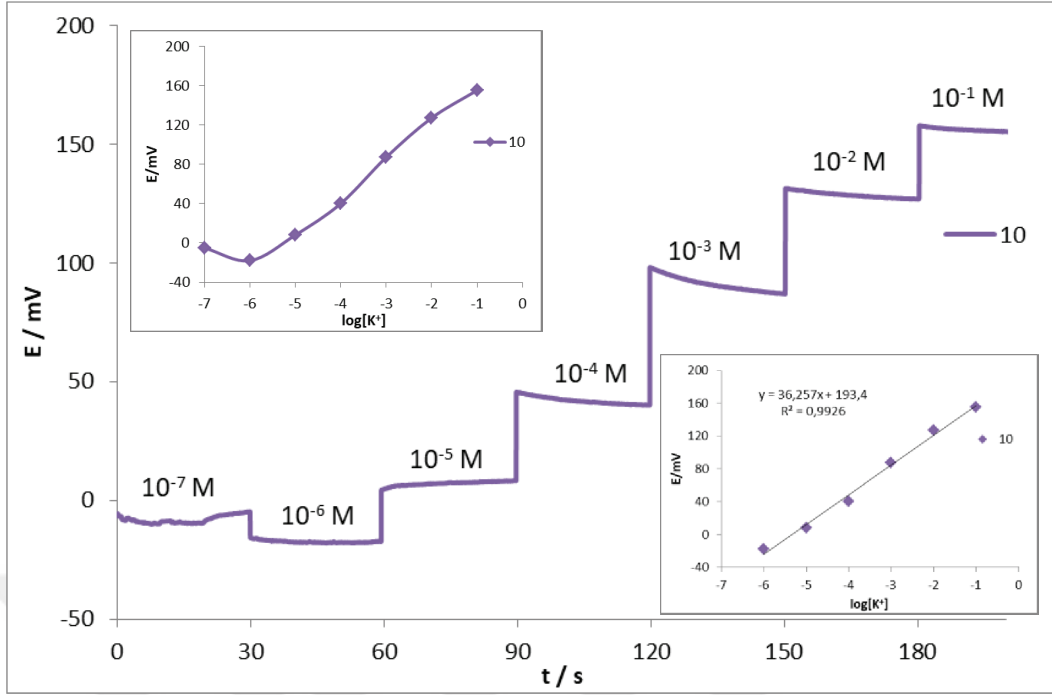
Şekil 4.9.'da 10^{-7} - 10^{-1} M derişim aralığındaki standart K^+ çözeltilerine sırasıyla daldırılan 9 nolu K^+ -seçici sensörün potansiyometrik davranışı ve bu davranışa ait kalibrasyon ve doğrusal davranış grafikleri görülmektedir.



Şekil 4.9. 9 nolu sensörün standart KCl çözeltilerine karşı potansiyometrik davranış grafikleri

Şekil 4.9. incelendiğinde 9 nolu sensörün yaklaşık 10^{-6} - 10^{-1} M derişim aralığında doğrusal davrandığı ($R^2=0,9979$) ve bu aralık için eğim değerinin 28,8 mV olduğu görülmektedir.

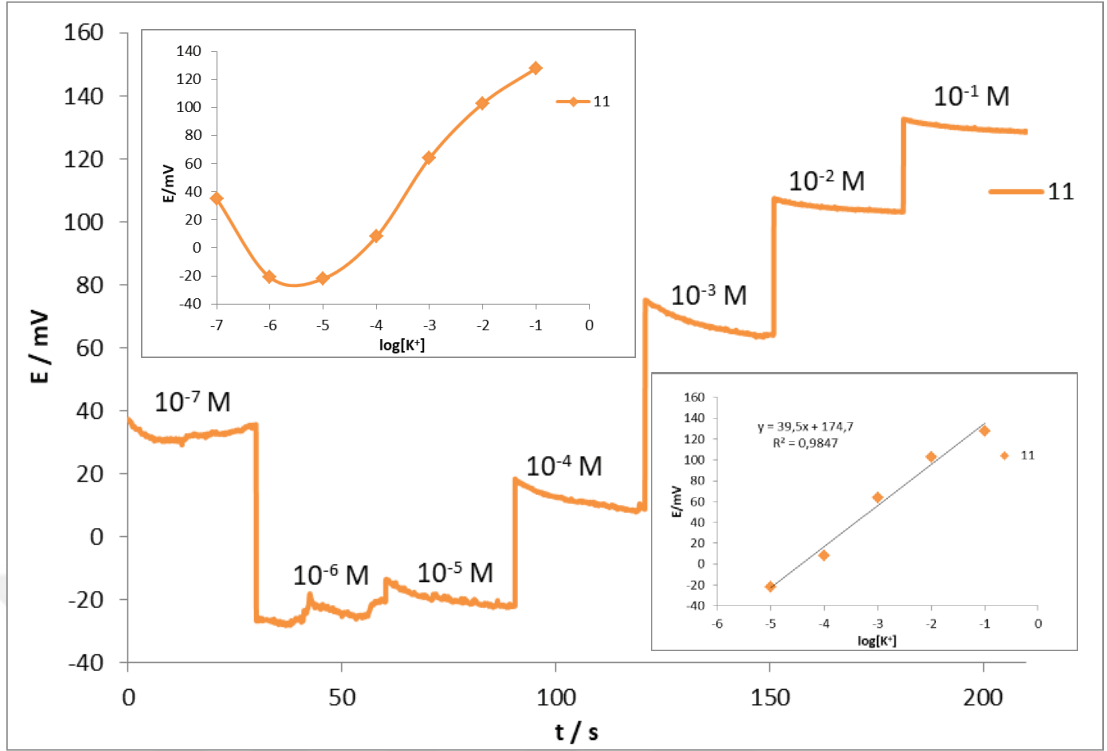
Şekil 4.10.'da 10^{-7} - 10^{-1} M derişim aralığındaki standart K^+ çözeltilerine sırasıyla daldırılan 10 nolu K^+ -seçici sensörün potansiyometrik davranışı ve bu davranışa ait kalibrasyon ve doğrusal davranış grafikleri görülmektedir.



Şekil 4.10. 10 nolu sensörün standart KCl çözeltilerine karşı potansiyometrik davranış grafikleri

Şekil 4.10. incelendiğinde 10 nolu sensörün yaklaşık 10^{-6} - 10^{-1} M derişim aralığında doğrusal davrandığı ($R^2=0,9926$) ve bu aralık için eğim değerinin 36,257 mV olduğu görülmektedir.

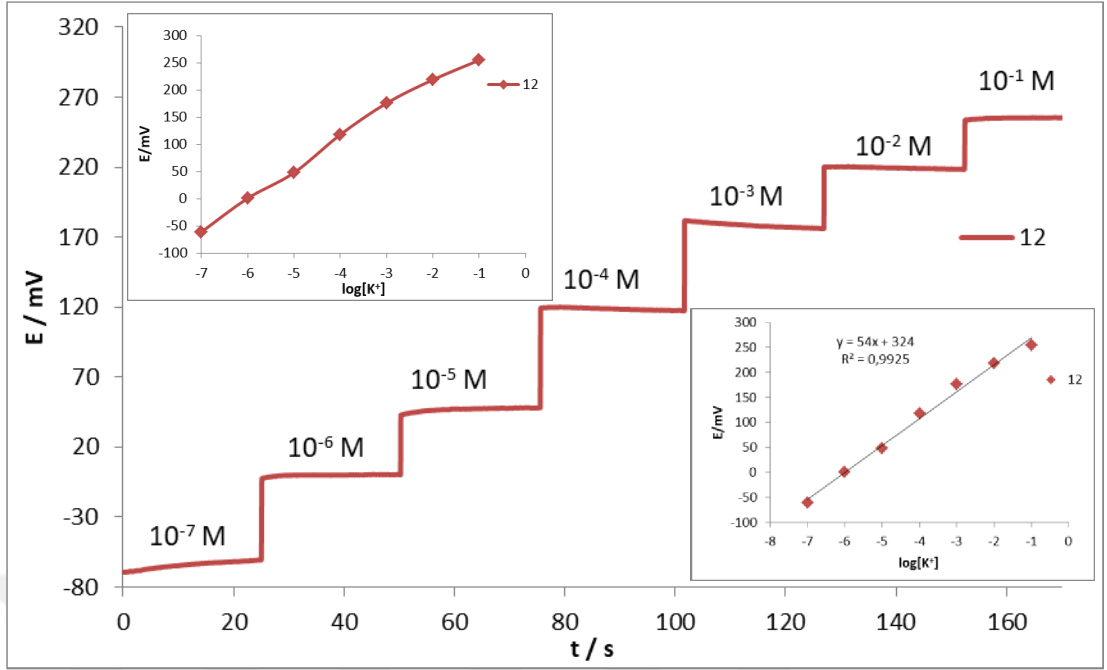
Şekil 4.11.'de 10^{-7} - 10^{-1} M derişim aralığındaki standart K^+ çözeltilerine sırasıyla daldırılan 11 nolu K^+ -seçici sensörün potansiyometrik davranışı ve bu davranışa ait kalibrasyon ve doğrusal davranış grafikleri görülmektedir.



Şekil 4.11. 11 nolu sensörün standart KCl çözeltilerine karşı potansiyometrik davranış grafikleri

Şekil 4.11. incelendiğinde 11 nolu sensörün yaklaşık 10^{-5} - 10^{-1} M derişim aralığında doğrusal davrandığı ($R^2=0,9847$) ve bu aralık için eğim değerinin 39,5 mV olduğu görülmektedir.

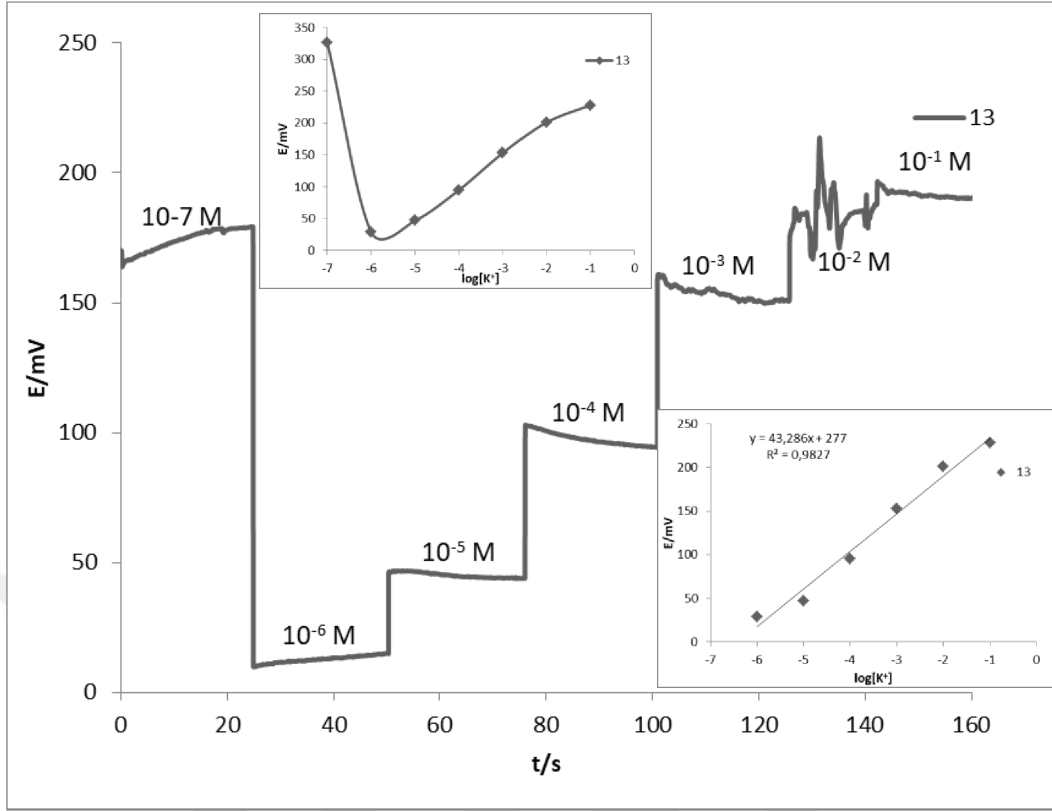
Şekil 4.12.'de 10^{-7} - 10^{-1} M derişim aralığındaki standart K^+ çözeltilerine sırasıyla daldırılan 12 nolu K^+ -seçici sensörün potansiyometrik davranışı ve bu davranışa ait kalibrasyon ve doğrusal davranış grafikleri görülmektedir.



Şekil 4.12. 12 nolu sensörün standart KCl çözeltilerine karşı potansiyometrik davranış grafikleri

Şekil 4.12. incelendiğinde 12 nolu sensörün yaklaşık 10^{-7} - 10^{-1} M derişim aralığında doğrusal davrandığı ($R^2=0,9925$) ve bu aralık için eğim değerinin 54,0 mV olduğu görülmektedir.

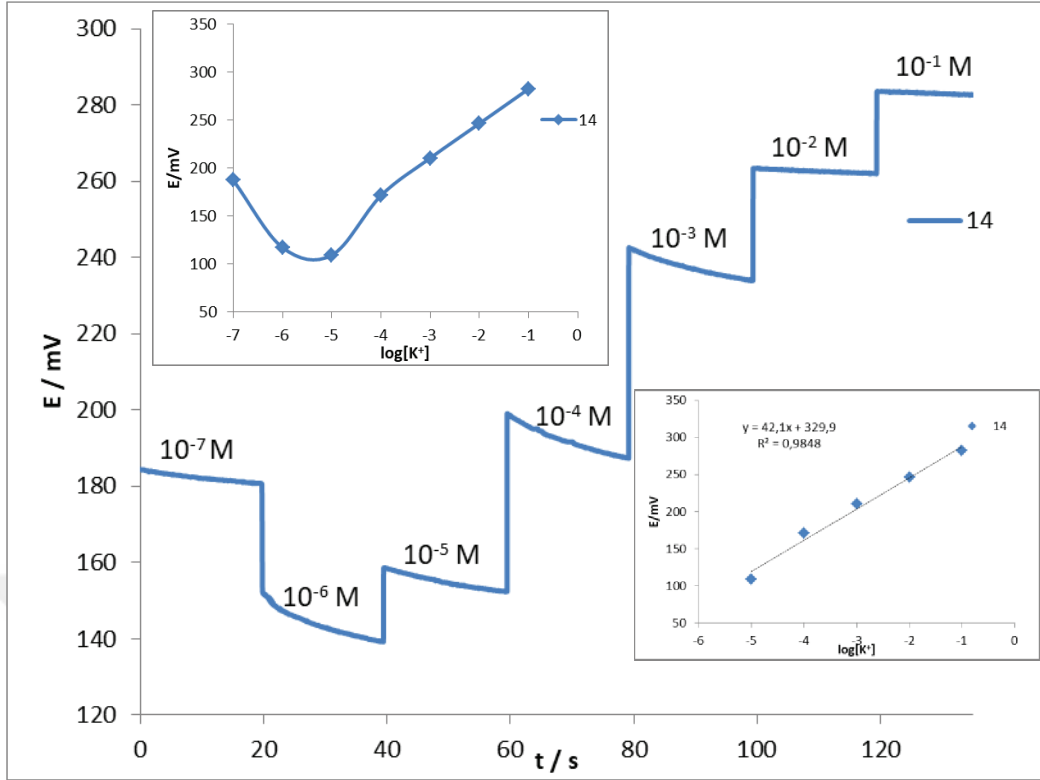
Şekil 4.13.'de 10^{-7} - 10^{-1} M derişim aralığındaki standart K^+ çözeltilerine sırasıyla daldırılan 13 nolu K^+ -seçici sensörün potansiyometrik davranışı ve bu davranışa ait kalibrasyon ve doğrusal davranış grafikleri görülmektedir.



Şekil 4.13. 13 nolu sensörün standart KCl çözeltilerine karşı potansiyometrik davranış grafikleri

Şekil 4.13. incelendiğinde 13 nolu sensörün yaklaşık 10^{-6} - $10^{-1} M$ derişim aralığında doğrusal davrandığı ($R^2=0,9827$) ve bu aralık için eğim değerin 43,286 mV olduğu görülmektedir.

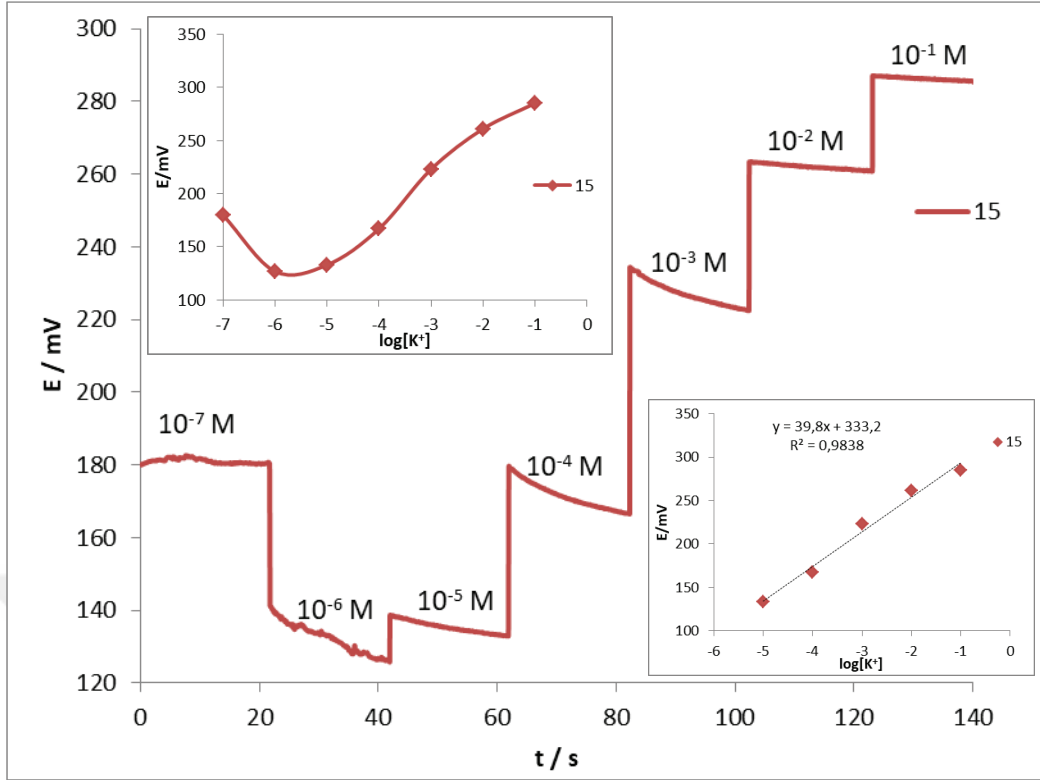
Şekil 4.14.'de 10^{-7} - $10^{-1} M$ derişim aralığındaki standart K^+ çözeltilerine sırasıyla daldırılan 14 nolu K^+ -seçici sensörün potansiyometrik davranışı ve bu davranışa ait kalibrasyon ve doğrusal davranış grafikleri görülmektedir.



Şekil 4.14. 14 nolu sensörün standart KCl çözeltilerine karşı potansiyometrik davranış grafikleri

Şekil 4.14. incelendiğinde 14 nolu sensörün yaklaşık 10^{-5} - 10^{-1} M derişim aralığında doğrusal davrandığı ($R^2=0,9848$) ve bu aralık için eğim değerinin 42,1 mV olduğu görülmektedir.

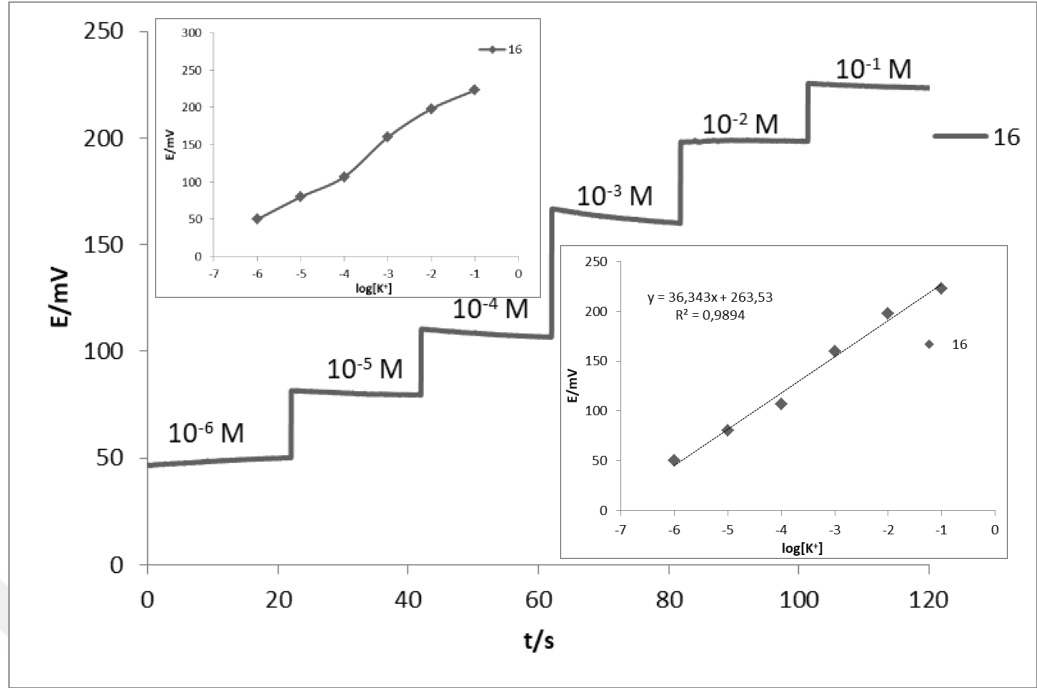
Şekil 4.15.'de 10^{-7} - 10^{-1} M derişim aralığındaki standart K^+ çözeltilerine sırasıyla daldırılan 15 nolu K^+ -seçici sensörün potansiyometrik davranışı ve bu davranışa ait kalibrasyon ve doğrusal davranış grafikleri görülmektedir.



Şekil 4.15. 15 nolu sensörün standart KCl çözeltilerine karşı potansiyometrik davranış grafikleri

Şekil 4.15. incelendiğinde 15 nolu sensörün yaklaşık 10^{-5} - 10^{-1} M derişim aralığında doğrusal davrandığı ($R^2=0,9838$) ve bu aralık için eğim değerinin 39,8 mV olduğu görülmektedir.

Şekil 4.16.'da 10^{-7} - 10^{-1} M derişim aralığındaki standart K^+ çözeltilerine sırasıyla daldırılan 16 nolu K^+ -seçici sensörün potansiyometrik davranışı ve bu davranışa ait kalibrasyon ve doğrusal davranış grafikleri görülmektedir.

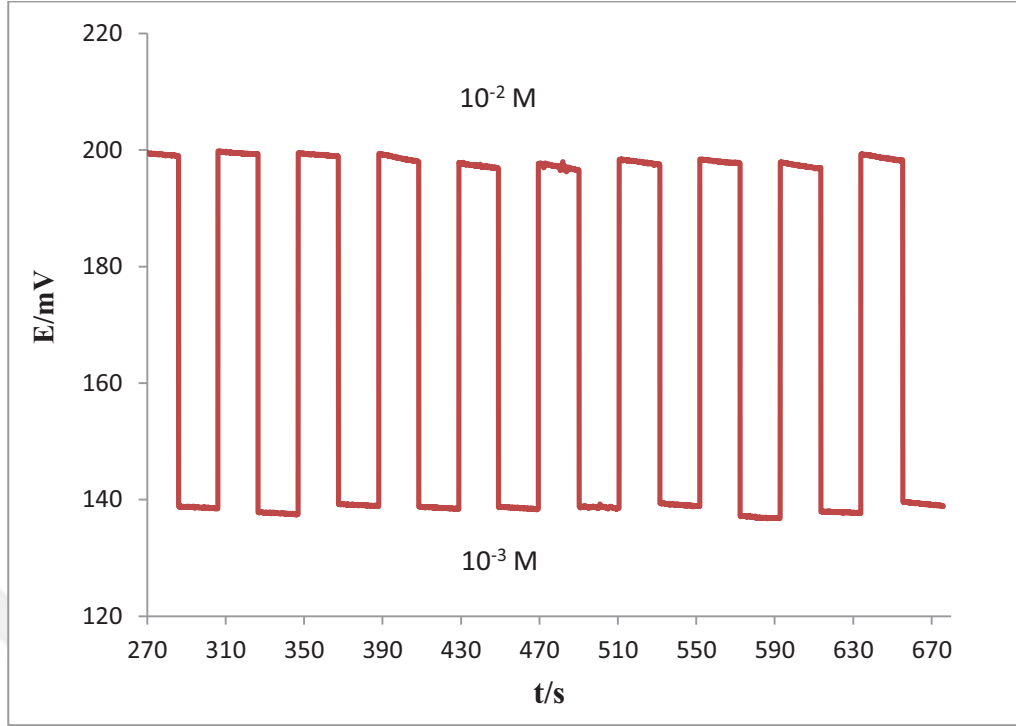


Şekil 4.16. 16 nolu sensörün standart KCl çözeltilerine karşı potansiyometrik davranış grafikleri

Şekil 4.16. incelendiğinde 16 nolu sensörün yaklaşık 10^{-6} - 10^{-1} M derişim aralığında doğrusal davrandığı ($R^2=0,9894$) ve bu aralık için eğim değerinin 36,343 mV olduğu görülmektedir.

4.2. Tekrarlanabilirlik Çalışması

10^{-3} - 10^{-2} - 10^{-3} M derişim aralığındaki standart KCl çözeltilerine dönüşümlü olarak daldırılan ve 10 kez tekrarlanan K^+ -seçici sensörün potansiyometrik davranışı Şekil 4.17.'de ve elde edilen potansiyel değerleri de Tablo 4.2.'de görülmektedir. Elde edilen veriler incelendiğinde ve özellikle küçük standart sapma değerleri göz önüne alındığında; sensörün tekrarlanabilir davranış sergilediği söylenebilir.



Şekil 4.17. 5 nolu sensör için tekrarlanabilirlik ölçümü

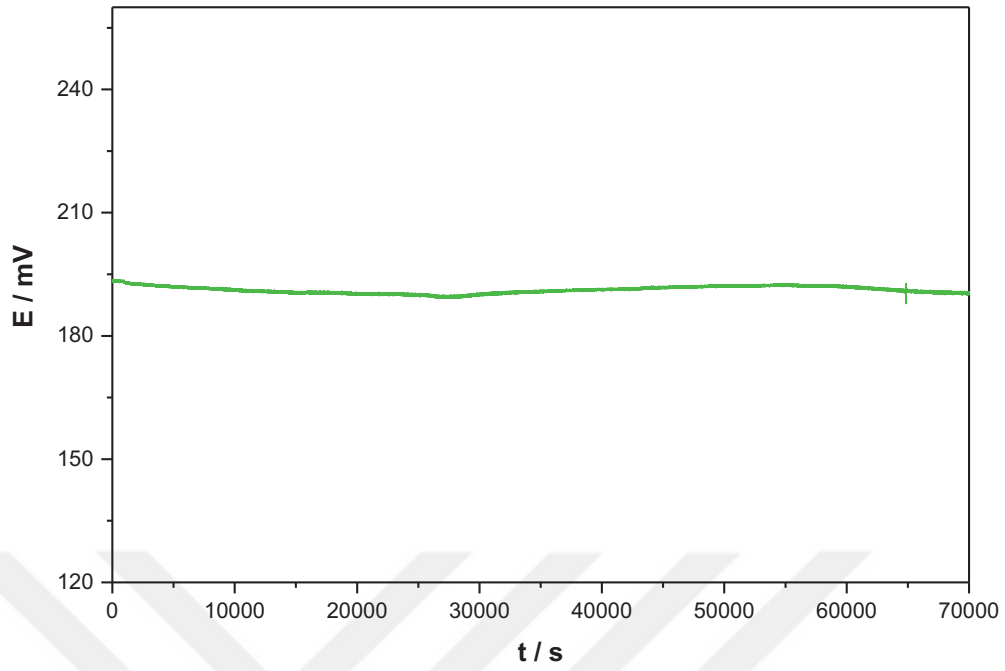
Tablo 4.2. Tekrarlanabilirlik ölçümleri için potansiyel değerleri

[K ⁺] (mol/L)	Ölçümler (mV)										*X±S
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
10 ⁻²	199	199	199	198	197	197	197	197	197	198	197,8±0,9
10 ⁻³	138	137	139	138	138	138	139	137	138	139	138,1±0,7

* Ölçümlere ait değerlerin ortalaması olup ve standart sapması ile birlikte verilmiştir.

4.3. Kararlılık Çalışması

K⁺-seçici sensörün kararlılığını belirlemek amacıyla yaklaşık 1,5 gün süre ile sürekli ölçüm alınmıştır. Şekil 4.18.'de 10⁻² M standart KCl çözeltisine uzun süre daldırılan sensör için elde edilen potansiyel zaman grafiği görülmektedir. Grafik incelendiğinde kayma miktarının yaklaşık 4,4 mV olduğu hesaplanmıştır. Geliştirilen sensörün uzun süreli ölçüm sırasında oldukça kararlı olduğu söylenebilir.



Şekil 4.18. 5 nolu sensör için kararlılık ölçümü

4.4. Seçicilik Çalışması

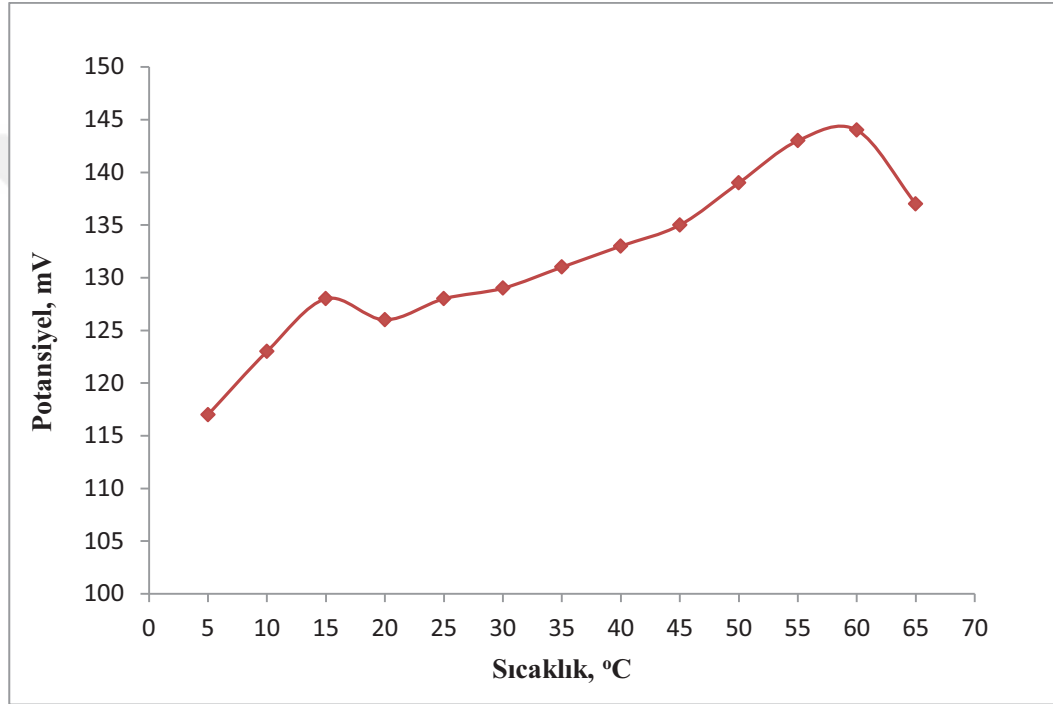
Geliştirilen K^+ -seçici sensörlerin K^+ yanında diğer iyonlara karşı göstermiş olduğu seçicilik davranışı incelenmiştir. Bu amaçla; Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} iyonları için ayrı çözelti metodu ile seçicilik katsayıları hesaplanmıştır (Tablo 4.3.). Karbon nanotüp katkılı sensörün DB18C6 katkılı sensöre göre özellikle Li^+ , Na^+ ve NH_4^+ yanında K^+ seçiciliğinin daha iyi olduğu görülmektedir.

Tablo 4.3. K^+ -seçici sensörler için ayrı çözelti metodu ile hesaplanan seçicilik katsayıları

X^{n+}	Seçicilik Katsayısı, $\log k_{K^+, X^{n+}}^{pot}$	
	DB18C6	MWCNT
Na^+	-1,82	-1,90
NH_4^+	-2,12	-2,98
Li^+	-3,31	-3,40
Mg^{+2}	-5,2	-4,85
Ca^{2+}	-4,9	-4,65

4.5. Sıcaklık-Performans Çalışması

Geliştirilen K^+ -seçici sensörlerin optimum çalışabileceği sıcaklık aralığının tespit edilmesi amacıyla 10^{-3} M standart KCl çözeltisi 5 °C'den 65 °C'ye kadar belirli aralıklarla sıcaklığı değiştirildi. Her sıcaklık değişimi için potansiyel ölçümü yapıldı. K^+ -seçici sensörün sıcaklık değişimine karşı davranışı grafiksel olarak Şekil 4.19.'da görülmektedir.

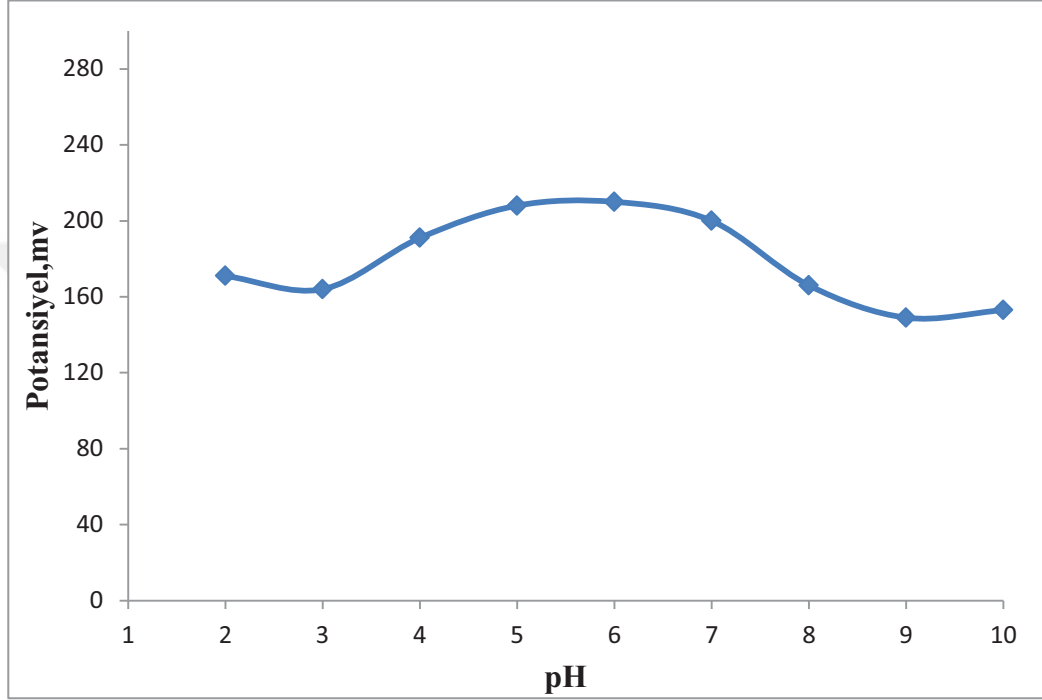


Şekil 4.19. 5 nolu sensör için sıcaklık- potansiyel grafiği

Şekil 4.19. incelendiğinde; geliştirilen K^+ seçici sensörün yaklaşık olarak 20-45 °C sıcaklık aralığında performansında çok fazla bir değişim (± 5 mV) olmadığı, 45-60 °C sıcaklık aralığında ise bir miktar sapma ile çalıştığı görülmektedir. Ayrıca 60 °C'nin üzerinde yapılan ölçümlerden sonra sensörün deforme olduğu tespit edilmiştir. Sensör performansının 20°C'nin altında ve 60°C'nin üzerinde sıcaklık değişiminden oldukça fazla etkilendiği görülmektedir.

4.6. pH Çalışma Aralığı

Geliştirilen K^+ -seçici sensörlerin çalışma aralıkları, K^+ derişimi 10^{-3} M olarak sabit olan fosfat tamponu çözeltileri kullanılarak araştırıldı. K^+ -seçici sensörün pH'ya karşı davranışı grafiksel olarak Şekil 4.20.'de görölmektedir.



Şekil 4.20. 5 nolu sensör için pH çalışma aralığı grafiğı

Şekil 4.20. incelendiğinde; K^+ -seçici sensörün yaklaşık pH: 4,0-7,0 aralığında potansiyel değışiminin oldukça az olduğı ve pH: 4,0'den daha küçük ve pH:7,0'den daha büyük pH değerlerinde ise potansiyelin daha fazla değışim gösterdiği görölmektedir. Bu durum düşük pH değerlerinde sensörün H_3O^+ iyonuna karşı duyarlı olmasından, yüksek pH değerlerinde ise ortamda bulunan anyonik türlerden sensörün etkilendiğı düşünölmektedir. Ayrıca fosfat tamponu içerisinde bulunan alkali türlerden kaynaklanan bir girişimin etkisinin de bu bölgelerde olabileceğı düşünölmektedir.

4.7. Gerçek Numune Analizi

Ticari içme suyu numunesinin mikrosensör ile analizi Bölüm 3.2.3.'de anlatılan yöntemle gerçekleştirildi ve ticari içme sularının K^+ miktarı hesaplandı (Tablo 4.4).

Tablo 4.4. Ticari içme suları için elde edilen analiz sonuçları

Numune No	Numune Adı	Bulunan K^+ miktarları (mg/L)	
		Potansiyometri	AAS
1	Erikli	1,30±0,04	0,7665
2	Ayder	0,43±0,27	0,3476
3	Uzungöl	0,22±0,19	0,2072
4	Kardağ	0,33±0,11	0,2897
5	Pınar	0,25±0,11	0,1765
6	Anzer	0,23±0,18	0,1515
7	Nestle	0,65±0,10	0,8149
8	Damla	0,20±0,11	0,1253
9	Doyum	0,60±0,34	0,7588
10	Fatsu	0,13±0,11	0,3094

*Ortalama konsantrasyon değerleridir (n = 3 için standart sapması ile birlikte verilmiştir.)

Elde edilen sonuçlara istatistiksel çift taraflı t-testi uygulandı ve “Yok Hipotezi” kabul edildi [4]. $t = (\mu - \bar{x}_d) \cdot \sqrt{n} / S_d$ eşitliğinden hesaplanan t değeri (0,560) %95 güven aralığında (P=0,05) serbestlik derecesi, (n-1) = 9 için tablodan bulunan kritik t değeri (2,26) ile kıyaslandı. $t_{\text{kritik}} > t_{\text{deneysel}}$ olduğundan “ *Potansiyometrik metot ve AAS’de belirlenen K^+ miktarları birbirinden önemli derecede farklı değildir* ” sonucuna varıldı.

BÖLÜM 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Geliştirilen K^+ seçici sensörlerin belirlenen bazı potansiyometrik performans karakteristikleri Tablo 5.1.'de toplu olarak verilmiştir.

Tablo 5.1. Geliştirilen K^+ -seçici sensörün bazı performans karakteristikleri

Doğrusal Değişim Aralığı, mol.L ⁻¹	mV Değişimi (her 10 kat için)*	Cevap Zamanı, s	Tayin Limiti, mol.L ⁻¹	Kullanım ömrü, hafta	pH Çalışma Aralığı	Sıcaklık Çalışma Aralığı, °C
10 ⁻¹ -10 ⁻⁷	56,4±1,2	<15 s	6x10 ⁻⁸	4-6	4,0-7,0	20-60

(* n=3 için Ortalama Standart Sapması ile birlikte verilmiştir.)

Geliştirilen K^+ -seçici mikrosensör 10⁻⁷-10⁻¹ M konsantrasyon aralığında doğrusal bir davranış sergilerken, Nernst potansiyel farkı yaklaşık 56,4 mV civarındadır. Geliştirilen sensör çok düşük K^+ konsantrasyonlarına (~10⁻⁸ M) duyarlılık sergilerken, tayin sınırı 6x10⁻⁸ M ve cevap zamanı ise 15 s'den daha kısadır. Sensör geniş pH (4-7) ve sıcaklık (~20-60 °C) aralığında iyi bir performans sergilemektedir.

Sonuç olarak bu çalışmada çok duvarlı karbon nanotüp ile modifiye edilmiş K^+ -seçici katı-hal PVC membran mikrosensörlerin potansiyometrik davranışları geliştirilmiştir. Elde edilen sonuçlardan karbon nanotüp katkılı sensörlerin katkısız olanlara kıyasla performanslarının daha iyi olduğu tespit edilmiştir. Geliştirilen mikrosensör tamamıyla katı-hal yapıda olması, mikro ölü hacme sahip akış hücrelerinin hazırlanmasına imkan vermesi ve bu sayede kromatografi gibi hareketli ortamlarda uygulanma imkanı sağlaması avantajları arasındadır. İleriki çalışmalarımızda geliştirilen sensörün dedektör davranışlarını incelemeyi hedefliyoruz.

KAYNAKLAR

- [1] Buchberger, W.W., Detection techniques in ion chromatography of inorganic ions. *Trends in Analytical Chemistry*, 20, 296-303, 2001.
- [2] Isildak, I., & Covington, A.K. Ion-selective electrode potentiometric detection in ion chromatography. *Electroanalysis*, 5, 815-824, 1990.
- [3] Pungor, E., Ion-selective electrodes - history and conclusions. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 357, 184-188, 1997.
- [4] Skoog, D.A., West, D.M., & Holler, F.J., *Fundamentals of analytical chemistry*. Saunders College Publishing, Rinehart and Winston Inc., USA, 496 p, 1990.
- [5] Covington, A.K., Ion-selective electrodes. *Analytical Chemistry*. CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry, 355-406, 1974.
- [6] Bochenska, M., Structural aspects of host molecules acting as ionophores in ion-selective electrodes. *Journal of Molecular Structure*, 450, 107-115, 1998.
- [7] Abu Shawish, H.M., Khedr, A.M., Abed-Almonem, K.I., & Gaber, M., A comparative study of solid and liquid inner contact benzalkonium chloride ion-selective electrode membranes. *Talanta*, 101, 211-219, 2012.
- [8] Criscuolo, F., Taurino, I., Stradolini, F., Carrara, S., & De Micheli, G. Highly-stable Li^+ ion-selective electrodes based on noble metal nanostructured layers as solid-contacts. *Analytica Chimica Acta*, 1027, 22-32, 2018.
- [9] Pandey, P.C., & Prakash, R., Polyindole modified potassium ion-sensor using dibenzo-18-crown-6 mediated PVC matrix membrane. *Sensor & Actuators B: Chemistry*, 46, 61-65, 1998.
- [10] Michalska, A., Konopka, A., & Maj-Zurawska, M., All-solid state calcium solvent polymeric membrane electrode for low-level concentration measurements. *Analytical Chemistry*, 75, 141-144. 2003.
- [11] Kisiel, A., Mazur, M., Kusnieruk, S., Kijewska, K., Kryszinski, P., & Michalska, A., Polypyrrole microcapsules as a transducer for ion-selective electrodes. *Electrochemistry Communication*, 12, 1568-1571, 2010.

- [12] Lindfors, T., & Ivaska, A., All-solid-state calcium-selective electrode prepared of soluble electrically conducting polyaniline and di (2-ethylhexyl) phosphate with tetraoctylammonium chloride as cationic additive. *Analitica Chimica Acta*, 404, 111–119, 2000.
- [13] Wardak, C., Solid contact cadmium ion-selective electrode based on ionic liquid and carbon nanotubes. *Sensor & Actuators B: Chemistry*, 209, 131–137, 2015.
- [14] Li, F., Ye, J., Zhou, M., Gan, S., Zhang, Q., Han, D., & Niu, L., All-solid-state potassium-selective electrode using graphene as the solid contact. *Analyst*, 137, 618–623, 2012.
- [15] Lai, C., Fierke, M.A., Stein, A., & Buhlmann, P., Ion-selective electrodes with three dimensionally ordered macroporous carbon as the solid contact. *Analytical Chemistry*, 79, 12, 4621–4626, 2007.
- [16] Parra, E.J., Crespo, G.A., Riu, J., Ruiz, A., & Rius, F.X., Ion-selective electrodes using multi-walled carbon nanotubes as ion-to-electron transducers for the detection of perchlorate. *Analyst*, 134, 1905–1910, 2009.
- [17] Tüylek, Z., Küçük Şeylerin Hikayesi: Nanomalzeme, Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi, 5, 2, 130-141, 2016.
- [18] Baykara, T., Günay, V., & Musluoğlu E., Nanoteknoloji ve Nanomalzeme Süreçleri, Tübitak MAM Malzeme Enstitüsü, 2010.
- [19] Edward, L., & Manasa, M., Nanoteknoloji Devrimini Anlamak, Nobel Yayın Dağıtım, 203 s. 2014.
- [20] Erkoç, Ş., Nanobilim ve Nanoteknoloji, ODTÜ Yayınları, Ankara, 107 s., 2007.
- [21] Bhushan, B., Handbook of Nanotechnology, Springer, 1222 s., 2003.
- [22] Yolcu, M., Seçici Kondüktometrik Ve Potansiyometrik Mikro-Sensörlerin Ve Hareketli Ölçüm Sistemlerinin Çevre Örneklerine Uygulanması, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, FenBilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2008.
- [23] IUPAC Analytical Chemistry Division, Commission on Electroanalytical Chemistry, Recommendations for nomenclature of Ion-selective Electrodes. *Pure Applied Chemistry*, 66, 2527-2536, 1994.
- [24] Gasto'n, A.C., Santiago, M., & Xavier, R.F., Ion-Selective Electrodes Using Carbon Nanotubes as Ion-to-Electron Transducers. *Analytical Chemistry*, 80, 1316-1322, 2008.

- [25] Xavier R.F., Crespo, G.A., Bejarano-Nosas, D., Blondeau, P., Riu, J., & Rius, F.X., Potentiometric Strip Cell Based on Carbon Nanotubes as Transducer Layer: Toward Low-Cost Decentralized Measurements. *Analytical Chemistry*, 83, 22, 8810-8815, 2011.
- [26] Novell, M., Parrilla, M., Crespo, G. A., Xavier Rius, F., & Andrade F.J., Paper-Based Ion-Selective Potentiometric Sensors. *Analytical Chemistry*, 84, 11, 4695-4702, 2012.
- [27] Paczosa-Bator, B., Cabaj, L., Piech, R., & Skupien, K., Potentiometric Sensors with Carbon Black Supporting Platinum Nanoparticles. *Analytical Chemistry*, 85, 21, 10255-10261, 2013.
- [28] Parra, E.J., Rius, F.X., & Blondeau, P., A potassium sensor based on non-covalent functionalization of multi-walled carbon nanotubes. *Analyst*, 138, 2698–2703, 2013.
- [29] Taheri, K., & Afsari, T., Fabrication of Potassium Ion-selective Membrane Electrode as Immobilized Liquid based on Dibenzo-18-Crown-6 (DB18C6) as Ionophore, *Analytical & Bioanalytical Electrochemistry*, 6, 4, 475-484, 2014.

ÖZGEÇMİŞ

Hande Kaplan 1989 yılında Giresun’da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Giresun’da tamamladı. 2005 yılında Giresun Lisesi’nden mezun oldu. 2010 yılında başladığı Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyet Fakültesi Kimya Bölümü’nü 2013 yılında bitirdi.2014 yılında Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı.

