

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**YENİ TİP MAGNETİT TEMELLİ
KATI-HAL KOMPOZİT pH SENSÖR VE UYGULAMALARI**

DOKTORA TEZİ

Kimyager Barış KEMER

OCAK 2010

TRABZON

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**YENİ TİP MAGNETİT TEMELLİ
KATI-HAL KOMPOZİT pH SENSÖR VE UYGULAMALARI**

Kimyager Barış KEMER

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
"Doktor (Kimya)"
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 24.12.2009
Tezin Savunma Tarihi : 21.01.2010**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mustafa ÖZDEMİR
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Mehmet TÜFEKÇİ
Jüri Üyesi : Doç. Dr. Şule BAHÇECİ
Jüri Üyesi : Prof. Dr. H. Basri ŞENTÜRK
Jüri Üyesi : Prof. Dr. İbrahim İŞILDAK**

Enstitü Müdürü: Prof. Dr. Salih TERZİOĞLU

Trabzon 2010

ÖNSÖZ

Çalışmalarım boyunca engin fikir ve becerilerini benimle paylaşan, bilimsel hayatıma yön veren ve desteklerini üzerimden hiç esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa ÖZDEMİR'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Doktora çalışmamın bütün aşamaları boyunca her türlü yardım ve desteğini benden esirgemeyen çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. İbrahim IŞILDAK' a en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Değerli bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım Sayın Prof. Dr. H. Basri ŞENTÜRK'e ve Sayın Prof. Dr. Mehmet TÜFEKÇİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımın şekillenmesinde bilgi ve tecrübelerinden çokça faydalandığım Sayın Y.Doç. Dr. T. Murat YOLCU'ya, Sayın Fatih ÇOLDUR'a ve Sayın Arş. Gör. Sema KALKAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamda kullandığım iyonofor maddenin temininde bana yardımlarını esirgemeyen Maden Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyelerinden Sayın Y. Doç. Dr. İbrahim ALP' e teşekkür ederim.

Doktora tez çalışmamda laboratuvar imkanlarından faydalanmama imkan sağlayan değerli hocam Sayın Doç.Dr. Ümmühan OCAK'a, tüm çalışmalarım boyunca maddi manevi her türlü yardımlarını benden esirgemeyen Sayın Öğr. Gör. Dr. Celal DURAN'a, Sayın Y. Doç. Dr. Volkan Numan BULUT'a, Sayın Arş. Gör. Ali GÜNDOĞDU'ya ve Duygu ÖZDEŞ'e sonsuz teşekkür ederim.

K.T.Ü Kimya bölümünde birlikte çalıştığımız aynı havayı soluduğumuz tüm hocalarıma, araştırma görevlisi arkadaşlarıma, y.lisans ve doktora öğrencilerine ve tüm çalışanlara her türlü yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Tezin yazımında ve düzenlenmesinde emeğini benden esirgemeyen değerli kardeşim Sayın Arş. Gör. Burcu KEMER'e, değerli babam Sayın Uzman Turgut KEMER'e, değerli annem Sayın Öğretmen Emine KEMER'e, hocam Sayın Öğr. Gör. Dr. Sinan NOHUT'a ve doktora çalışmamda beni hiç yalnız bırakmayan Kübra TOMAKİN, Ersin DEMİR ve tüm arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Doktora çalışmamı “2007.111.002.4” kodlu proje ile destekleyen KTÜ-Bilimsel Araştırma Projeleri (KTÜ-BAP) birimine ve dolayısıyla KTÜ Rektörlüğüne teşekkürü borç bilirim.

Barış KEMER
Trabzon 2010

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER	III
ÖZET	VIII
SUMMARY	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
TABLolar DİZİNİ	XIII
SEMBOLLER DİZİNİ	XVII
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Potansiyometri	3
2.1.1. Potansiyometrik Tayin İlkesi	4
2.2. Referans Elektrotlar	7
2.2.1. Kalomel Elektrot	7
2.2.2. Gümüş/Gümüş Klorür Elektrot	7
2.3. İyon-Seçici Elektrotlar	8
2.3.1. İyon-Seçici Elektrotların Sınıflandırılması	8
2.3.2. Kompozit Elektrotlar	8
2.3.3. İyon-Seçici Elektrotların Performansını Ortaya Koyan Faktörler	9
2.3.3.1. Cevap Zamanı	9
2.3.3.2. Tayin Limiti	9
2.3.3.3. Seçicilik	10
2.3.3.3.1. Karışık (Mixed) Çözelti Metodu	11
2.3.3.3.1.1. Sabit Girişim (Fixed Interference) Metodu	11
2.3.3.3.1.2. İki Çözelti (Two Solution) Metodu	11
2.3.3.3.1.3. Sabit Ana İyon (Fix Primary Ion) Metodu	12
2.3.3.3.1.4. Potansiyel Eşitleme (Matched Potantial) Metodu	12
2.3.3.3.2. Ayrı (Seperate) Çözelti Metodu	12
2.4. Akış Enjeksiyon Analizi (AEA)	13
2.4.1. AEA Tekniği	14
2.4.2. AEA Sinyali	14

2.4.3.	AEA Sistemi	16
2.4.3.1.	Pompa	16
2.4.3.2.	Örnek Enjeksiyon Vanası	16
2.4.3.3.	Reaksiyon Kolonu	17
2.4.3.4.	Dedektör	17
2.4.3.5.	Çıktıları Kaydedici Sistem	18
2.4.4.	AEA Tekniğinin Uygulamaları	18
2.4.5.	AEA Titrasyonları	18
2.5.	pH	20
2.5.1.	pH' nın Tanımı	20
2.5.2.	pH Skalası	21
2.5.3.	pH' nın Önemi	23
2.5.3.1.	Canlı Organizmalarda Su ve pH	23
2.5.3.2.	Canlılarda pH Dengesi	24
2.5.3.3.	İnsan Vücudunda pH' nın Önemi	25
2.5.3.3.1.	Kanın pH' sı	25
2.5.3.3.2.	Mide pH' sı	26
2.5.3.3.3.	İdrar pH' sı	26
2.5.3.3.3.1.	Böbrek Taşı	27
2.5.3.3.4.	Tükrük pH' sı.....	28
2.5.3.3.5.	Cildin pH' sı.....	28
2.5.4.	pH Ölçümü.....	29
2.5.4.1.	Çeşitli Alanlarda pH Ölçümü.....	29
2.5.4.1.1.	Tekstil, Boyama.....	29
2.5.4.1.2.	Kimya.....	30
2.5.4.1.3.	Kağıt, Kağıt Hamuru.....	30
2.5.4.1.4.	Metaller ve Mineraller.....	30
2.5.4.1.5.	Elektrik, Elektrokimya.....	31
2.5.4.1.6.	Elektrik Gücü, Gaz.....	31
2.5.4.1.7.	İlaç ve Kozmetik.....	31
2.5.4.1.8.	Balıkçılık.....	31
2.5.4.1.9.	Akvaryum.....	32
2.5.4.1.10.	Besin ve Mayalama.....	33

2.5.4.1.11.	Süt ve Süt Ürünleri.....	33
2.5.4.1.12.	Meyve Suları.....	34
2.5.4.1.13.	Ziraat (Çiftçilik), Hayvan Çiftçiliği.....	35
2.5.4.1.14.	Su Kaynağı/Kirli Su.....	35
2.5.4.1.15.	Tıbbi Alanlar.....	35
2.5.4.1.16.	Baskı.....	37
2.5.4.1.17.	Çevresel Kirlilik.....	37
2.5.4.1.18.	Diğer pH Ölçüm Alanları.....	38
2.5.5.	pH Ölçüm Yöntemleri.....	39
2.5.5.1.	Yaygın Yöntemler.....	39
2.5.5.1.1.	İndikatör Metot.....	40
2.5.5.1.2.	Potansiyometrik Metot.....	40
2.5.5.1.2.1.	Hidrojen Elektrot.....	40
2.5.5.1.2.2.	Kinhidron Elektrot.....	42
2.5.5.1.2.3.	Antimon Elektrot.....	42
2.5.5.1.2.4.	Cam Elektrot.....	43
2.5.5.2.	Modern Yöntemler.....	46
2.5.5.2.1.	Optik–Lif Temelli pH Sensörler.....	46
2.5.5.2.2.	Kütle-Duyarlı pH Sensörler.....	47
2.5.5.2.3.	İletken Polimer pH Sensörler.....	47
2.5.5.2.4.	Microcantilever pH Sensörler.....	48
2.5.5.2.5.	ISFET Temelli pH Sensörler.....	48
2.5.5.2.6.	pH-Imaging Sensörler.....	49
2.5.5.2.7.	Metal Oksit Temelli pH Elektrotlar.....	49
2.5.6.	Fe ₃ O ₄ Temelli Katı-Hal Kompozit pH Elektrot.....	53
2.5.6.1.	Fe ₃ O ₄ (Magnetit).....	53
2.5.6.2.	Spinel Yapı.....	54
2.5.6.3.	Magnetit (Fe ₃ O ₄)’ in Yapısı.....	55
2.5.6.4.	Fe ₃ O ₄ Temelli Katı-hal Kompozit pH Elektrodun Çalışma Mekanizması.....	56
2.5.7.	pH Elektrotların Uygulama Alanları.....	57
2.5.7.1.	Doğrudan Ölçümler.....	58
2.5.7.2.	Potansiyometrik Asit-Baz Titrasyonları.....	59

2.5.7.2.1.	Dönüm Noktası Tayin Metotları.....	61
2.5.7.3.	pK _a Tayini.....	63
2.5.7.4.	İyon-Seçici Elektrotların Hareketli Ortamlarda Kullanılması.....	63
3.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	65
3.1.	Kullanılan Materyaller.....	65
3.2.	Metot.....	66
3.2.1.	Fe ₃ O ₄ 'ün Sentezlenmesi.....	66
3.2.2.	Fe ₃ O ₄ 'ün Sülfatlanması.....	66
3.2.3.	Standart Çözeltilerin Hazırlanması.....	66
3.2.4.	Yeni Tip Fe ₃ O ₄ Temelli Katı-Hal Kompozit pH Elektrotların Hazırlanması.....	67
3.2.5.	Hareketli Ortam Hücrelerinin Hazırlanması.....	67
4.	BULGULAR.....	71
4.1.	Doğal Fe ₃ O ₄ /Silikon Temelli Katı-Hal Kompozit pH Elektrodun Davranışı.....	71
4.1.1.	Potansiyel-pH Grafiği.....	71
4.1.2.	Doğrusal pH Aralığı ve Eğim.....	73
4.1.3.	Cevap Zamanı ve Tekrarlanabilirlik.....	73
4.1.4.	Seçicilik.....	74
4.2.	Sentezlenip Sülfatlanmış Fe ₃ O ₄ /Silikon Temelli Katı-Hal Kompozit pH Elektrodun Davranışı	75
4.2.1.	Potansiyel-pH Grafiği.....	75
4.2.2.	Doğrusal pH Aralığı ve Eğim.....	77
4.2.3.	Cevap Zamanı ve Tekrarlanabilirlik.....	78
4.2.4.	Seçicilik.....	78
4.3.	Sülfatlanmış doğal Fe ₃ O ₄ /Epoksi Temelli Katı-Hal Kompozit pH Elektrodun Davranışı.....	80
4.3.1.	Potansiyel-pH Grafiği.....	80
4.3.2.	Doğrusal pH Aralığı ve Eğim.....	81
4.3.3.	Cevap Zamanı ve Tekrarlanabilirlik.....	82
4.3.4.	Seçicilik.....	83
4.4.	Sülfatlanmış Doğal Fe ₃ O ₄ /Silikon Temelli Katı-Hal Kompozit pH Elektrodun Davranışı.....	84
4.4.1.	Elektrodun En İyi Performans Gösterdiği Bileşimin Belirlenmesi.....	84

4.4.2.	Potansiyel-pH Grafiği.....	86
4.4.3.	Doğrusal pH Aralığı ve Eğim.....	92
4.4.4.	Cevap Zamanı.....	96
4.4.5.	Seçicilik.....	97
4.4.6.	Tekrarlanabilirlik.....	98
4.4.7.	Kullanım Ömrü.....	100
4.5.	Sülfatlanmış Doğal Fe ₃ O ₄ / Silikon Temelli Katı-Hal Kompozit pH Elektrodun Hareketli Ortam Testleri.....	101
4.6.	Sülfatlanmış Doğal Fe ₃ O ₄ /Silikon Temelli Katı-Hal Kompozit pH Elektrodun Potansiyometrik Uygulamaları.....	103
4.6.1.	Durgun Ortam Asit-Baz Titrasyonları.....	103
4.6.2.	Durgun Ortam Doğrudan pH Ölcümleri.....	107
4.6.3.	Akış Enjeksiyon Uygulamaları.....	110
4.6.3.1.	Asit-Baz Titrasyonları.....	110
4.6.3.2.	Çeşitli Ticari Süt Numunelerinde pH Tayini.....	115
4.6.3.3.	Çeşitli Ticari İçecek Numunelerinde pH Tayini.....	119
5.	TARTIşMA.....	122
6.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	128
7.	KAYNAKLAR.....	131
ÖZGEÇMİş		

ÖZET

Bu çalışmada, sentezlenerek ve doğal olarak elde edilen Fe_3O_4 (magnetit) bileşiği doğrudan ve sülfatlanmış olarak kullanılıp epoksi ve silikon temelli pH elektrotlar hazırlandı. Bu elektrotların durgun ortamda bilgisayar kontrollü potansiyometrik sistem kullanılarak performans özellikleri araştırıldı. En iyi performans gösterenin sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /silikon temelli pH elektrot olduğu belirlendi. Bu pH elektrodun matris bileşimi araştırıldı ve en uygun bileşimin % 20 (a/a) sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 , % 40 (a/a) grafit, % 40 (a/a) silikon olduğuna karar verildi. pH 2-12 aralığında hazırlanan tampon çözeltilerle yapılan ölçümlerde doğrusal cevap sergileyen bu elektrot bir birimlik pH değişimi için 30.80 ± 5.4 mV potansiyel fark vermektedir. Katı-hal kompozit pH elektrodun cevap zamanı asidik bölgeden bazik bölgeye doğru bir miktar artarak ortalama 15 sn ve kullanım ömrü ise bir yıldan daha uzun bir süre olarak tespit edildi. pH elektrodu için seçicilik katsayıları karışık çözelti metotlarından sabit girişim metodu kullanılarak, K^+ , Na^+ , Li^+ , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} ve CH_3COO^- iyonları yanında H_3O^+ iyonu için hesaplandı. Hazırlanan kompozit elektrodun bu anyon ve katyonların varlığında girişim olmaksızın çalıştığı ve H_3O^+ iyonlarına oldukça duyarlı olduğu gözlemlendi.

Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /silikon temelli pH elektrodu ve referans pH elektrodu olarak cam elektrot kullanılarak durgun ortamda asit-baz titrasyonları ile çeşitli ticari süt ve içecek numunelerinde doğrudan pH ölçümü gerçekleştirildi. Kompozit pH elektrot ile elde edilen sonuçların cam elektrotla ölçülen değerlerle karşılaştırıldığında, tam bir uyum içinde çalıştığı gözlemlendi.

pH'nın rutin tayini için kompozit pH elektrot ile hazırlanan mikro ölü hacime sahip hareketli ortam akış hücresi kullanılarak oluşturulan AEA sisteminin akış hızı ve enjeksiyon hacmi parametreleri optimize edildi. AEA sisteminde elektrotların tekrarlanabilirlikleri ve kararlılıkları test edildi. Ayrıca geliştirilen AEA sisteminde, potansiyometrik asit-baz titrasyonları ve çeşitli ticari süt ve içecek numunelerinde pH ölçümü gerçekleştirildi.

Anahtar Kelimeler: Fe_3O_4 Temelli pH sensör, AEA, Asit-Baz Titrasyonları, ticari süt ve içecek, magnetit

SUMMARY

New Type Magnetite Based Solid-State Composite pH Sensor and Applications

In this work, epoxy and silicone based pH electrodes were prepared by using sulphated and pure Fe_3O_4 either synthesized or natural. Potentiometric performance characteristics of the prepared electrodes were tested in steady-state conditions by using a computer-controlled potentiometric system. Sulphated natural Fe_3O_4 /silicon based pH electrode was determined to have the best performance among the prepared electrodes. The best potentiometric response was reached for an electrode composition of 20% (w/w) sulphated natural Fe_3O_4 , 40% (w/w) graphite, and 40% (w/w) silicon. The electrode, exhibiting a linear response in the pH 2-12 range, showed 30.80 ± 5.4 mV/pH potential difference. The response time of the all solid-state composite pH electrode, though increasing a little from acidic to basic region, was 15 sec in average, and life time of this electrode was determined to be longer than one year. Selectivity coefficients of pH electrodes tested against interfering ions (K^+ , Na^+ , Li^+ , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , and CH_3COO^-) were calculated by fixed interference method of mixed solution method for the H_3O^+ ion. The prepared composite electrode showed to work efficiently in the presence of these anions and cations without any interference effect and had high sensitivity against H_3O^+ ion.

Acid-base titrations and direct pH measurements of various commercial milk and soft drink samples were carried out by using sulphated natural Fe_3O_4 /silicon based pH electrode and glass pH electrode, for reference electrode. The results obtained with the composite pH electrode were comparable to those of glass pH electrode.

The flow-rate of carrier and injection volume of a FIA system constituted with a flow-through cell that has a few microliter dead volume prepared with composite pH electrode for routine pH determination were optimized. Reproducibility and stability of the electrodes were tested under dynamic conditions. Potentiometric acid-base titrations and pH measurements of various commercial milk and soft drink samples were carried out in the FIA system developed.

Key Words: Fe_3O_4 based pH sensor, FIA, acid-base titrations, commercial milk and soft drink, magnetite

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 1. Potansiyometrenin çalışma prensibinin şematik olarak gösterilimi.....	3
Şekil 2. Basit bir potansiyometrik sistem.....	4
Şekil 3. Membran-çözeltili ara yüzeyindeki iyon değişimi (cam membran).....	6
Şekil 4. IUPAC'a göre cevap zamanı.....	9
Şekil 5. IUPAC'a göre tayin limiti.....	10
Şekil 6. AEA sinyali.....	15
Şekil 7. AEA sisteminin basit bir gösterimi.....	16
Şekil 8. 8-portlu enjeksiyon vanasının çalışma ilkesi.....	17
Şekil 9. Mide ve onikiparmak bağırsağına takılan bir pH elektrot ile ölçüm örneği...	36
Şekil 10. Hidrojen elektrot.....	41
Şekil 11. pH ölçüm hücresinin diyagramı.....	43
Şekil 12. Bir cam membranın analit çözeltisinden iç referans çözeltisine doğru, bir yandan diğerine potansiyel profili.....	44
Şekil 13. Cam elektrotta asit-baz hatası.....	45
Şekil 14. Gümüş/gümüş klorür referans elektrotlu kombine cam elektrot.....	45
Şekil 15. (a) Spinellerdeki iki yüklü katyonların tetrahedral boşluklara yerleşimi (b) Spinellerdeki üç yüklü katyonların oktahedral boşluklara yerleşimi.....	55
Şekil 16. Magnetitin birim hücre yapısı ve birim hücredeki demir polihidraları.....	56
Şekil 17. Demir(III) oksit yüzeyinin hidrasyonu ve yüzey hidroksitinin ayrışması....	57
Şekil 18. Basit bir kalibrasyon grafiği.....	58
Şekil 19. Standart ekleme metodu ile iyon tayini.....	59
Şekil 20. Çeşitli kuvvetteki (a) asitlerin kuvvetli bir bazla, (b) bazların kuvvetli bir asitle titrasyonunda elde edilen potansiyometrik titrasyon eğrileri.....	60
Şekil 21. pH-mL grafiği.....	61
Şekil 22. $\Delta pH/\Delta V$ -mL grafiği (birinci. türev eğrisi).....	62
Şekil 23. $\Delta^2 pH/\Delta V^2$ -mL grafiği (ikinci türev eğrisi).....	62
Şekil 24. Hareketli ortam ölçüm sistemi.....	64
Şekil 25. Çoklu sensör dizisine sahip polikarbonit temelli akış hücresi.....	68
Şekil 26. Çalışmada kullanılan AEA sistemi.....	68
Şekil 27. Çalışmada kullanılan mikro ölü hacme sahip akış hücresi.....	69
Şekil 28. Çalışmada kullanılan AEA düzeneği.....	69

Şekil 29.	Çalışmada kullanılan akış enjeksiyon analiz titrasyon düzeneği	70
Şekil 30.	Doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun potansiyometrik davranışı.....	72
Şekil 31.	Doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun cevap zamanı ve tekrarlanabilirliği.....	74
Şekil 32.	Sentezlenip sülfatlanmış Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun potansiyometrik davranışı.....	77
Şekil 33.	Sentezlenip sülfatlanmış Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun cevap zamanı ve tekrarlanabilirliği.....	78
Şekil 34.	Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Epoksi temelli katı-hal kompozit pH elektrodun potansiyometrik davranışı.....	81
Şekil 35.	Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Epoksi temelli katı-hal kompozit pH elektrodun cevap zamanı ve tekrarlanabilirliği.....	83
Şekil 36.	Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun potansiyometrik davranışı.....	85
Şekil 37.	Değişik bileşimde hazırlanmış sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 temelli elektrotların eğim (mV/pH) değerleri.....	86
Şekil 38.	Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun potansiyometrik davranışı.....	91
Şekil 39.	Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun 5×10^{-3} M (I= 0.1 M KCl) fosfat tamponundaki potansiyometrik davranışı.....	92
Şekil 40.	Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun 5×10^{-3} M (I=0.1 M NaCl) fosfat tamponundaki potansiyometrik davranışı.....	93
Şekil 41.	Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun 5×10^{-3} M (I= 0.1 M LiCl) fosfat tamponundaki potansiyometrik davranışı.....	93
Şekil 42.	Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun 5×10^{-3} M (I= 0.1 M NH_4Cl) fosfat tamponundaki potansiyometrik davranışı.....	94
Şekil 43.	Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun 5×10^{-3} M (I= 0.1 M NaNO_3) fosfat tamponundaki potansiyometrik davranışı.....	94
Şekil 44.	Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun 5×10^{-3} M (I= 0.1 M Na_2SO_4) fosfat tamponundaki potansiyometrik davranışı.....	95
Şekil 45.	Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun 5×10^{-3} M (I= 0.1 M CH_3COONa) fosfat tamponundaki potansiyometrik davranışı.....	95

Şekil 46.	Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun cevap zamanı ve pH 2-12 arasında tekrarlanabilirliği.....	97
Şekil 47.	Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun tekrarlanabilirliği.....	99
Şekil 48.	Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun kullanım ömrü grafiği.....	100
Şekil 49.	Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun hareketli ortamdaki tekrarlanabilirliği.....	102
Şekil 50.	1.028×10^{-1} M HCl'in 9.40×10^{-2} M NaOH ile durgun ortam titrasyon eğrisi.....	104
Şekil 51.	9.68×10^{-2} M H_2SO_4 ' in 9.40×10^{-2} M NaOH ile durgun ortam titrasyon eğrisi.....	104
Şekil 52.	6.77×10^{-2} M CH_3COOH ' in 9.40×10^{-2} M NaOH ile durgun ortam titrasyon eğrisi.....	105
Şekil 53.	9.49×10^{-2} M H_3PO_4 ' in 9.40×10^{-2} M NaOH ile durgun ortam titrasyon eğrisi.....	105
Şekil 54.	7.55×10^{-2} M NH_3 ' in 1.028×10^{-1} M HCl ile durgun ortam titrasyon eğrisi..	106
Şekil 55.	Titrasyon düzeneği.....	111
Şekil 56.	1.028×10^{-1} M HCl'in 9.40×10^{-2} M NaOH ile hareketli ortam titrasyon eğrisi.....	111
Şekil 57.	6.77×10^{-2} M CH_3COOH ' in 9.40×10^{-2} M NaOH ile hareketli ortam titrasyon eğrisi.....	112
Şekil 58.	9.68×10^{-2} M H_2SO_4 ' in 9.40×10^{-2} M NaOH ile hareketli ortam titrasyon eğrisi.....	112
Şekil 59.	9.49×10^{-2} M H_3PO_4 ' in 9.40×10^{-2} M NaOH ile hareketli ortam titrasyon eğrisi.....	113
Şekil 60.	7.40×10^{-2} M HF' in 9.25×10^{-2} M NaOH ile hareketli ortam titrasyon eğrisi.....	113
Şekil 61.	7.40×10^{-2} M NH_3 ' in 1.028×10^{-1} M HCl ile hareketli ortam titrasyon eğrisi.....	114
Şekil 62.	5.08×10^{-2} g Na_2CO_3 ' in 1.028×10^{-1} M HCl ile hareketli ortam titrasyon eğrisi.....	114
Şekil 63.	AEA sistemi ile tampon çözeltilerinin ve çeşitli ticari süt numunelerinden elde edilen flowgram eğrileri.....	116
Şekil 64.	Süt numuneleri için kullanılan kalibrasyon grafiği.....	118
Şekil 65.	İçecek numuneleri için kullanılan kalibrasyon grafiği.....	120

TABLOLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Bazı doğal, biyolojik numuneler ve endüstriyel ürünlerin yaygın pH değerleri.....	22
Tablo 2. Asit- baz bozuklukları.....	25
Tablo 3. Yetiştiriciliği yapılan bazı balık türlerinin pH istekleri.....	32
Tablo 4. Bazı vücut sıvılarının pH değerleri.....	37
Tablo 5. Doğal Fe ₃ O ₄ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti farklı katyon çözeltileri ile (I= 0.1 M KCl, NaCl, LiCl ve NH ₄ Cl) sabitlenen 5x10 ⁻³ M fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerleri ve standart sapması.....	71
Tablo 6. Doğal Fe ₃ O ₄ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti farklı anyon çözeltileri ile (I= 0.1 M NaNO ₃ , Na ₂ SO ₄ ve CH ₃ COONa) sabitlenen 5x10 ⁻³ M fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerleri ve standart sapması.....	72
Tablo 7. Doğal Fe ₃ O ₄ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun katyonlar için elde edilen doğrusal pH aralığı, eğim ve R ² değerleri.....	73
Tablo 8. Doğal Fe ₃ O ₄ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun anyonlar için elde edilen doğrusal pH aralığı, eğim ve R ² değerleri.....	73
Tablo 9. Doğal Fe ₃ O ₄ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun katyonlar için seçicilik katsayıları.....	74
Tablo 10. Doğal Fe ₃ O ₄ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun anyonlar için seçicilik katsayıları.....	75
Tablo 11. Sentezlenip sülfatlanmış Fe ₃ O ₄ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti farklı katyon çözeltileri ile (I= 0.1 M KCl, NaCl, LiCl ve NH ₄ Cl) sabitlenen 5x10 ⁻³ M fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerleri ve standart sapması.....	76
Tablo 12. Sentezlenip sülfatlanmış Fe ₃ O ₄ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti farklı anyon çözeltileri ile (I= 0.1 M NaNO ₃ , Na ₂ SO ₄ ve CH ₃ COONa) sabitlenen 5x10 ⁻³ M fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerleri ve standart sapması.....	76
Tablo 13. Sentezlenip sülfatlanmış Fe ₃ O ₄ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun katyonlar için elde edilen doğrusal pH aralığı, eğim ve R ² değerleri.....	77
Tablo 14. Sentezlenip sülfatlanmış Fe ₃ O ₄ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun anyonlar için elde edilen doğrusal pH aralığı, eğim ve R ² değerleri.....	78

Tablo 15.	Sentezlenip sülfatlanmış Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun katyonlar için seçicilik katsayıları.....	79
Tablo 16.	Sentezlenip sülfatlanmış Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun anyonlar için seçicilik katsayıları.....	79
Tablo 17.	Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Epoksi temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti farklı katyon çözeltileri ile ($I= 0.1 \text{ M KCl, NaCl, LiCl}$ ve NH_4Cl) sabitlenen $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerleri ve standart sapması ($n=4$).....	80
Tablo 18.	Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Epoksi temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti farklı anyon çözeltileri ile ($I= 0.1 \text{ M NaNO}_3, \text{Na}_2\text{SO}_4$ ve CH_3COONa) sabitlenen $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerleri ve standart sapması ($n=4$).....	80
Tablo 19.	Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Epoksi temelli katı-hal kompozit pH elektrodun katyonlar için elde edilen doğrusal pH aralığı, eğim ve R^2 değerleri.....	82
Tablo 20.	Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Epoksi temelli katı-hal kompozit pH elektrodun anyonlar için elde edilen doğrusal pH aralığı, eğim ve R^2 değerleri.....	82
Tablo 21.	Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Epoksi temelli katı-hal kompozit pH elektrodun katyonlar için seçicilik katsayıları.....	83
Tablo 22.	Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Epoksi temelli katı-hal kompozit pH elektrodun anyonlar için seçicilik katsayıları.....	84
Tablo 23.	Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun farklı bileşimlerdeki bir birimlik pH değişimi için mV farkları ve R^2 değerleri.....	85
Tablo 24.	Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti 0.1 M KCl çözeltisi ile sabitlenen $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerlerinin ortalaması ve standart sapması.....	87
Tablo 25.	Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun iyonik şiddeti 0.1 M NaCl çözeltisi ile sabitlenen $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerlerinin ortalaması ve standart sapması.....	87
Tablo 26.	Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti 0.1 M LiCl çözeltisi ile sabitlenen $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerlerinin ortalaması ve standart sapması.....	88
Tablo 27.	Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti $0.1 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ çözeltisi ile sabitlenen $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerlerinin ortalaması ve standart sapması.....	88

Tablo 28.	Sülfatlanmış doğal Fe ₃ O ₄ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti 0.1 M NaNO ₃ çözeltisi ile sabitlenen 5x10 ⁻³ M fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerlerinin ortalaması ve standart sapması.....	89
Tablo 29.	Sülfatlanmış doğal Fe ₃ O ₄ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti 0.1 M Na ₂ SO ₄ çözeltisi ile sabitlenen 5x10 ⁻³ M fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerlerinin ortalaması ve standart sapması.....	89
Tablo 30.	Sülfatlanmış doğal Fe ₃ O ₄ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti 0.1 M CH ₃ COONa çözeltisi ile sabitlenen 5x10 ⁻³ M fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerlerinin ortalaması ve standart sapması.....	90
Tablo 31.	Sülfatlanmış doğal Fe ₃ O ₄ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti farklı katyon çözeltileri ile (I= 0.1 M KCl, NaCl, LiCl ve NH ₄ Cl) sabitlenen 5x10 ⁻³ M fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerleri ve standart sapması.....	90
Tablo 32.	Sülfatlanmış doğal Fe ₃ O ₄ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti farklı anyon çözeltileri ile (I= 0.1 M NaNO ₃ , 0.1 M Na ₂ SO ₄ ve 0.1M CH ₃ COONa) sabitlenen 5x10 ⁻³ M fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerleri ve standart sapması.....	91
Tablo 33.	Sülfatlanmış doğal Fe ₃ O ₄ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun katyon için elde edilen doğrusal pH aralığı, eğim ve R ² değerleri.....	96
Tablo 34.	Sülfatlanmış doğal Fe ₃ O ₄ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun anyon için elde edilen doğrusal pH aralığı, eğim ve R ² değerleri.....	96
Tablo 35.	Fe ₃ O ₄ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun farklı pH'larda hesaplanan cevap zamanı değerleri (t ₉₅).....	97
Tablo 36.	Sülfatlanmış doğal Fe ₃ O ₄ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun katyonlar için seçicilik katsayıları.....	98
Tablo 37.	Sülfatlanmış doğal Fe ₃ O ₄ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun anyonlar için seçicilik katsayıları.....	98
Tablo 38.	Sülfatlanmış doğal Fe ₃ O ₄ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun tekrarlanabilirliğini gösteren ortalama ve standart sapma değerleri.....	99
Tablo 39.	Akış hızı ve enjeksiyon hacmi parametrelerinin optimizasyon sonuçları.....	101
Tablo 40.	Sülfatlanmış doğal Fe ₃ O ₄ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun hareketli ortamdaki tekrarlanabilirliğini gösteren ortalama ve standart sapma değerleri.....	102
Tablo 41.	Ayarlanan analit ve titrant çözeltileri ile yapılan titrasyonlar.....	103

Tablo 42.	Kompozit pH elektrot ve cam elektrot kullanılarak yapılan durgun ortam asit-baz titrasyonlarının dönüm noktaları, teorik hesaplama değerleri, yüzde teorik hatalar ve kompozit pH elektrot ile cam elektrodun yüzde geri kazanım değerleri (n=3).....	107
Tablo 43.	Sülfatlanmış doğal Fe ₃ O ₄ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrot ve kombine cam elektrot kullanılarak elde edilen ticari süt numunelerinin pH ölçüm değerleri ve yüzde hataları (n=3).....	108
Tablo 44.	Sülfatlanmış doğal Fe ₃ O ₄ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrot ve kombine cam elektrot kullanılarak elde edilen ticari içecek numunelerinin pH ölçüm değerleri ve yüzde hataları (n=3).....	109
Tablo 45.	Ayarlanan analit çözeltileri, Na ₂ CO ₃ 'ün hassas terazi ile belirlenen miktarı, titrant çözeltileri ve yapılan titrasyonlar.....	110
Tablo 46.	Hareketli ortam asit-baz titrasyonları için elde edilen dönüm noktaları, teorik hesaplama değerleri ve yüzde teorik hatalar (n=3).....	115
Tablo 47.	Ticari süt numuneleri ve sülfatlanmış doğal Fe ₃ O ₄ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrot ile hazırlanan sisteme optimizasyon şartlarında enjekte edilmesi ile elde edilen potansiyometrik pH ölçüm değerleri (n=3).....	119
Tablo 48.	İçecek numunelerinin ticari isimleri ve sülfatlanmış doğal Fe ₃ O ₄ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrot ile hazırlanan sisteme optimizasyon şartlarında enjekte edilmesi ile elde edilen potansiyometrik pH ölçüm değerleri (n=3).....	121
Tablo 49.	Hem durgun hemde hareketli ortamda gerçekleştirilen çeşitli ticari süt ve içecek numunelerinin pH ölçüm değerleri ve yüzde bağıl hatalar.....	126

SEMBOLLER DİZİNİ

A	: Pik alanı
AEA	: Akış Enjeksiyon Analizi
C	: Konsantrasyon
D	: Dedektör
dk	: Dakika
E	: İndikatör elektrot potansiyeli
EMK	: Elektrostatik motor kuvveti
EPA	: Environmental Protection Agency
EV	: Enjeksiyon vanası
F	: Faraday sabiti = 96486 J.volt ⁻¹
H	: Pik yüksekliği
IC	: İyon kromatografi
ISE	: İyon seçici elektrot
ISFET	: İyon-seçici alan etki transistörleri
IUPAC	: The International Union of Pure and Applied Chemistry
k	: Orantı sabiti
l	: Sıvı faz
ln	: e tabanında logaritma
log	: Logaritma
M	: Molarite (mol.L ⁻¹)
mL	: Mililitre
mV	: Milivolt
n	: Eşleştirilmiş numunelerin sayısı
N	: Normalite
P	: Elektrot yüzeyindeki basınç
pH	: -Log(α_{H^+})
pm	: Pikometre
Po	: Pompa
PPME	: Poli-m-fenilendiamin modifiye elektrot
PVC	: Yüksek molekül ağırlıklı polivinilklorür

R	: Gaz sabiti, 8,314 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
RÇ	: Reaksiyon (çemberi) kolonu
RE	: Referans Elektrot
s	: Katı faz
SHE	: Standart Hidrojen Elektrot
sn	: Saniye
T	: Sıcaklık, Kelvin (0 °C için 273,15 K)
t	: Güven sınırları ve anlamlılık hesaplarında kullanılan büyüklük
THF	: Tetrahidrofuran
W	: Pik genişliği
z	: Alınip-verilen elektron sayısı veya membrandaki aktif iyon yükü
A ⁰	: Angstrom
a _A	: Ölçülecek iyonun aktivitesi
a _B	: Girişim yapan iyonun aktivitesi
a-BC _x N _y	: Amorf bor karbon nitrat
a _H ⁺	: Hidrojen iyonu aktivitesi
a _i	: İyon aktivitesi
a _x	: Hidratize x iyonunun nanometre cinsinden etkin çapı
$\bar{d}$	: Eşleştirilmiş örneklerin farklarının ortalaması
E _b	: Sınır potansiyeli
E _j	: Temas potansiyeli
E°	: Standart elektrot potansiyeli
E _{ref}	: Referans elektrodun potansiyeli
Fe ₃ O ₄	: Magnetit
[H ⁺]	: Hidrojen iyonunun molar derişimi
K _a , K _b	: İyonlaşma sabitleri
k _{A,B} ^{pot}	: Seçicilik katsayısı
°C	: Santigrat derece
R ²	: Korelasyon katsayısı
s _d	: Eşleştirilmiş örneklerin farklarının standart sapması
T _b	: Pikin başlangıç ile yeniden temel hale dönüş arasında geçen zaman
T _m	: Enjeksiyon anından pik maksimumuna kadar geçen süre

t_{95}	: Dengeye gelme zamanının % 95'i
z_A	: Ölçülen iyonun yükü
z_B	: Girişim yapan iyonun yükü
z_x	: x türünün yükü
γ_{H^+}	: Hidrojen iyonunun aktivite katsayısı
γ_x	: x türünün aktivite katsayısı
μL	: Mikro litre
μ_s	: Kimyasal potansiyeller
μ_x	: Çözeltinin iyonik şiddeti
ϕ	: Galvani potansiyeli
$\pm s$	: Standart sapma

1. GİRİŞ

Günümüzde çok çeşitli çevresel veya biyolojik numunelerde anyon ve katyonların doğru, hassas ve güvenilir tayini büyük önem arz etmektedir. Başvurulan modern yöntemlerin başında kromatografik yöntemler gelmektedir [1-3]. Bu tayin yöntemlerinin çoğunun oldukça pahalı olması ve uygulanmasının zorluğu nedeniyle son yıllarda bu tür tayinlerin farklı yöntemlerle gerçekleştirilmesi üzerine çalışmalar artmaktadır. Bu tayin yöntemlerinden sıklıkla kullanılan potansiyometrik yöntemlerdir.

Potansiyometrik yöntemler sulu çözeltilerdeki iyonik türlerin tayinlerinde iyon-seçici elektrotların (ISE) kullanımıyla yaygın olarak uygulanmaktadır [2-6]. İyon-seçici elektrotlarla ilgili yapılan araştırmaların önemli bir bölümü, birçok iyon yanında sadece bir iyon seçicilik gösteren elektrotlar üzerinedir. Bunun yanında yalnızca bir tür gruba (ağır metaller) seçicilik gösteren ISE 'ların üstünlükleri de bulunmaktadır.

İyon-seçici sensör teknolojisindeki gelişmeler, ekonomik oluşları, çalışma mekanizmalarının anlaşılması, farklı tip ve büyüklükte akış hücrelerinin hazırlanabilmesi, bu tür sensörlerin AEA ve kromatografik sistemlerde dedektör olarak da yaygın bir biçimde kullanılmasına imkan sağlamıştır [7-14]. Bu tip potansiyometrik dedektörlerin en önemli üstünlüğü, diğer dedektörlerle tek basamakta analiz edilemeyen anyon ve katyonların tayinini çok kısa sürede gerçekleştirebilmesidir.

İyon-seçici sensörler kullanılarak yapılan tayinlerin en önemlilerinden biri pH analizleridir. pH, bir çözeltinin asitlik veya bazlık derecesini gösteren ölçü birimidir. Tüm kimyasal ve biyolojik süreçler pH' a bağımlı olduğundan pH ölçümü, oldukça önemlidir [15].

Doğruluğunun ve güvenilirliğinin yüksek, uygulamasının kolay ve ucuz, uygulama alanının geniş olması nedeniyle rutin pH analizlerinde en fazla kullanılan yöntem potansiyometrik pH ölçümüdür [16].

Günlük hayatta pH ölçümleri, farklı metotlar kullanılarak yapılır ve ölçümler için genellikle cam elektrot kullanılır. Cam elektrot, geniş pH aralığında cevap verme, yüksek seçicilik ve duyarlılık gösterme, cevap zamanının kısa olması, uzun kullanım ömrü ve yüksek tekrarlanabilirlik gibi pek çok üstünlüğe sahip olduğundan yaygın olarak kullanılmaktadır. Tüm bu üstünlüklere rağmen cam elektrodun kırılmalık, alkali metal

iyonlarına karşı duyarlılığı, kalibrasyon gerekliliği ve F^- iyonlarının elektroda etkisi, gibi bilinen sakıncaları vardır ve bu sakıncalar cam elektrodun kullanımını sınırlandırır [17-19].

Cam elektrodun kullanımındaki sınırlandırmalar nedeniyle alternatif pH elektrotlara ihtiyaç duyulmuştur. Cam elektroda alternatif olarak geliştirilen elektrotların bir türü metal oksit temelli pH elektrotlardır [20]. Metal oksit temelli pH elektrotlar, yüksek sıcaklık ve basınçlarda kararlı olma, mekanik dayanıklılık, minyatürizasyona uygun olma (in-vivo ve küçük hacimle ölçümler için), hazırlanmasının kolay olması, maliyetinin düşük olması, korozyon ortamlarda çalışması, direncinin düşük olması, cevap zamanının kısa olması ve kullanım ömrünün uzun olması gibi üstünlüklere sahiptir. Metal oksit temelli pH elektrotların sahip olduğu bu üstünlükler nedeniyle metal oksitler üzerinde kapsamlı bir şekilde çalışılmıştır [21-23].

Tez kapsamında hazırlanan kompozit pH elektrot, Silikon/Grafit/Sülfatlanmış Fe_3O_4 temel teşkil etmekte, hareketli ortamlarda kullanılabilen bir baştan öbür tarafa kanal bulunduran (flow-through) mikro hacimli akış hücrelerinin dizaynına izin vermektedir. Hazırlanan akış hücreleri, akış enjeksiyon analizlerinde, iyon kromatografi (IC) ve kapiler elektrokromatografi tekniklerinde dedektör olarak kullanılabilir.

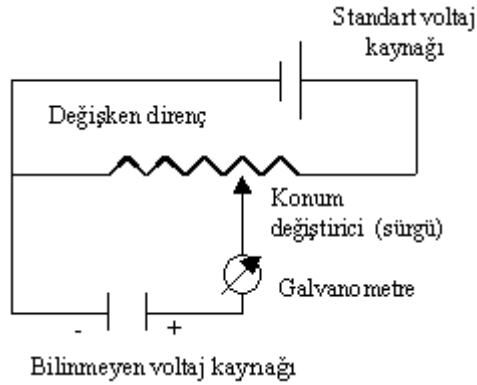
Çalışmada, sentezlenerek ve doğal olarak elde edilen Fe_3O_4 (magnetit) bileşiği doğrudan ve sülfatlanmış olarak kullanılıp epoksi ve silikon temelli pH elektrotlar hazırlandı. Bu elektrotların durgun ortamda potansiyometrik performans özellikleri araştırıldı. En iyi performans gösteren sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /silikon temelli pH elektrot, hem durgun ortamda doğrudan kullanılarak ve hem de hareketli ortamda dedektör olarak kullanılarak gerçek numune analizleri gerçekleştirildi.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Potansiyometri

Akımın çok az geçtiği veya hiç geçmediği sistemlerde, indikatör elektrodun referans elektroda karşı gösterdiği, konsantrasyon değişimine bağlı olarak değişen potansiyelin ölçüldüğü tayin yöntemidir.

Potansiyel ölçümüne dayalı analitik metotlar *potansiyometrik metotlar* olarak adlandırılır. Potansiyel ölçümlerinde genellikle iki tür cihaz kullanılır. Bunlar potansiyometre ve pH metredir. Potansiyometre düşük dirençli devre ölçümleri için kullanılırken, pH metre yüksek dirençli cam elektrotların kullanımı için dizayn edilmiştir. Cam elektrotla pH ölçümleri, potansiyel ölçümünü de içine alır. Şekil 1’ de bir potansiyometrenin çalışma ilkesi 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. Böylelikle bilinmeyen voltaj, değişken direncin pozisyonundan okunabilir.

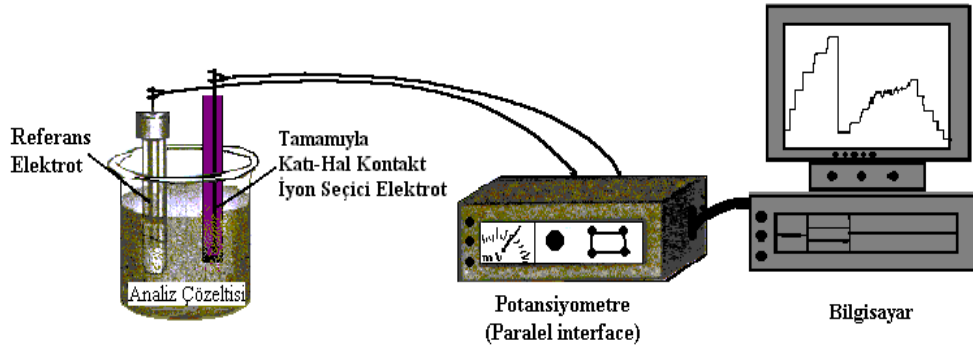


Şekil 1. Potansiyometrenin çalışma ilkesinin şematik olarak gösterilmesi

Potansiyometrik sistem; bir test hücresi (analit çözeltisi), buna bağlantılı olan indikatör elektrot (değişken potansiyel) ve referans elektrot (sabit potansiyel) ile kararlı bir

potansiyometreden oluşur. Bunlara *potansiyometrik hücre elemanları* da denir. Şekil 2’de basit bir potansiyometrik sistem görülmektedir.

Analit çözeltisine daldırılan indikatör elektrotta, mevcut iyon veya iyonların konsantrasyonuna bağlı olan bir potansiyel değişimi meydana gelir. Bu potansiyel değişimi ölçülerek iyonların konsantrasyonları tayin edilebilir.

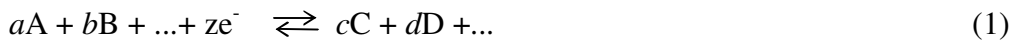


Şekil 2. Basit bir potansiyometrik sistem

2.1.1. Potansiyometrik Tayin İlkesi

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.

Konsantrasyon ile elektrot potansiyeli arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir:



tersinir yarı reaksiyon denklemi ele alındığında, bir elektrodun potansiyel farkı (E), Nernst Eşitliğiyle (1) verilmiştir [24]:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots} \quad (2)$$

E = İndikatör elektrot potansiyeli

E^0 = Standart elektrot potansiyeli

R = Gaz sabiti, $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

T = Sıcaklık, kelvin (0°C için $273,15 \text{ K}$)

F = Faraday sabiti = $96486 \text{ J.volt}^{-1}$

$[A]$, $[B]$, $[C]$ ve $[D]$ = Elektrottaki iyon aktiviteleri

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

z = Alınıp-verilen elektron sayısı veya membrandaki aktif iyon yüküdür.

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

$$E = E^0 \pm \frac{RT}{zF} \ln a_i \quad (3)$$

($\pm$) = Anyonlar için (-), katyonlar için (+) anlamına gelir.

Eğer iyon aktivitesi a_1 ' den a_2 ' ye değişirse potansiyel değişimi aşağıdaki gibi olur:

$$E = E^0 \pm \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (4)$$

Ondalık logaritma cinsinden ise

$$E = E^0 \pm \frac{2,303RT}{zF} \log \frac{a_2}{a_1} \quad (5)$$

eşitliği ile verilir.

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

$$E = E^0 \pm \frac{0,0592}{z} \log \frac{a_2}{a_1} \quad (6)$$

Buna göre 25°C 'de E -log(a) ilişkisinin teorik değişimi n yüklü iyonlar için $59,2/n \text{ mV}$ ' dur. Bu değişim genel olarak katyonlar için pozitif anyonlar için negatiftir. Dolayısıyla tek yüklü, iki yüklü ve üç yüklü iyonlar için bu değer sırasıyla $59,2$; $29,6$; ve $19,8 \text{ mV}$ ' dur [24].

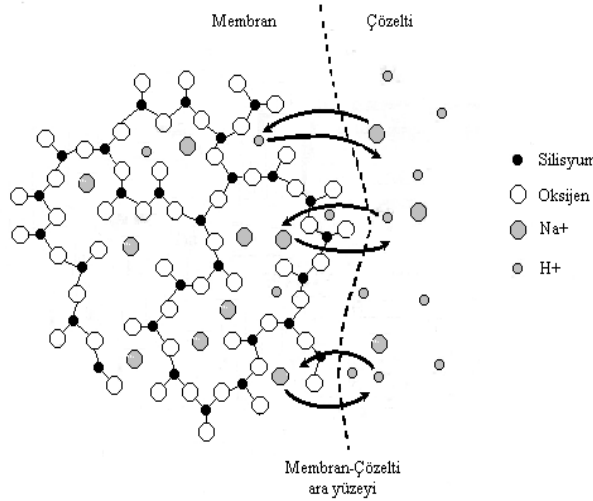
Bir iyon-seçici elektrot hücresindeki potansiyel değişimi şematik olarak aşağıdaki gibi gösterilebilir:

İ referans elektrot / İ referans özelti // İyon-seçici membran elektrot // Test özeltisi / Dış referans elektrot, veya;

İ referans elektrot (bakır tel) / Katı-hal kontakt // iyon-seçici membran elektrot // Test özeltisi / Dış referans elektrot, veya;

İ referans elektrot (bakır tel) / Katı-hal kontakt kompozit elektrot // Test özeltisi / Dış referans elektrot

Örnek olarak, şekil 3’de cam membran için membran-çözelti ara yüzeyinde iyon değişiminin nasıl sağlandığı görölmektedir. Protonlar cam membranın silikat yapısındaki hareketli hidrojen ve sodyum iyonlarıyla yer değiştirir [24]. Böylece membranın iç ve dış yüzeyindeki H^+ konsantrasyonu değişimiyle bir potansiyel farkı oluşur. Dolayısıyla oluşan bu potansiyel farkı ölçölerek Nernst Eşitliğinden H^+ konsantrasyonu (pH) hesaplanabilir.



şekil 3. Membran-özelti ara yüzeyindeki iyon değişimi (cam membran)

2.2. Referans Elektrotlar

Bir hücrede, kullanımı sırasında potansiyeli değişmeden kalabilen elektrotlara *referans elektrotlar* denir. Bu elektrotlara *standart elektrotlar* da denir. Diğer bir deyişle elektrot potansiyeli tam olarak bilinen bir yarı hücredir. Referans elektrotların potansiyeli, üzerinde çalışma yapılan çözeltiye bağlı değildir. Yani incelenen çözeltide bulunan analitin veya diğer iyonların konsantrasyonundan etkilenmez.

2.2.1. Kalomel Elektrot

Kalomel elektrot referans olarak çok kullanılan bir elektrottur. Elektrotta gerçekleşen reaksiyon şu şekildedir;



Reaksiyonda potansiyel, klorür derişimine bağlıdır.

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{2} \log [\text{Cl}^-]^2 \quad (8)$$

2.2.2. Gümüş/Gümüş Klorür Elektrot

Gümüş/gümüş klorür elektrot, genellikle bir gümüş veya platin tel yüzeyine gümüş klorür kaplanmasıyla hazırlanır. Elektrodun hücre ile ilişkisini gözenekli cam sağlamaktadır.

Elektrot reaksiyonu şu şekildedir:



$$E = E^{\circ}_{\text{AgCl/Ag}} - 0,059 \log [\text{Cl}^-] \quad (10)$$

2.3. 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 iddet sabit tutulursa konsantrasyon aktiflikle doğru orantılı olduğundan ISE ile konsantrasyonlar ölçülmüş olur. İyon verici elektrotlar az veya çok birden fazla iyonla cevap verebilir, fakat bir iyonla karşı üstün bir seçicilik gösterirler.

2.3.1. İyon-Seçici Elektrotların Sınıflandırılması

1. Cam iyon-seçici elektrotlar
2. Metalik (katı-hal) iyon-seçici membran elektrotlar
 - 2.1. I. Sınıf elektrotlar
 - 2.2. II. Sınıf elektrotlar
 - 2.3. III. Sınıf elektrotlar
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)

2.3.2. Kompozit Elektrotlar

İyon-seçici elektrotların yeni bir türü olarak 1980'li yıllarda üretilmeye başlanmıştır. Bu tür elektrotlara *geleneksel olmayan katı-hal iyon-seçici elektrotlar* da denilmektedir. Son yıllarda bu tip elektrotların hazırlanması üzerine çalışmalarda yoğunluk gözükmemektedir. Bu elektrotlar karbon ve polimerik inert bir matriks içine organik veya inorganik iyon-değişim reçinesinin dope edilmesi yoluyla hazırlanmaktadır [25]. Geliştirilen kompozit elektrotlar, klasik katı-hal kontakt PVC membran iyon-seçici elektrotlara göre; hazırlanışının kolaylığı, ekonomikliği, minyatürizasyona uygunluğu,

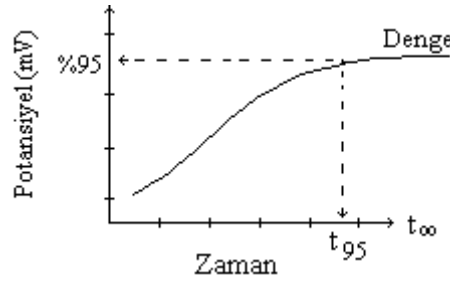
uzun ömürlü oluşları ve istenilen şekillerde elektrot hazırlamaya elverişliliği gibi özelliklerinden dolayı pek çok üstünlüklere sahiptir.

Kompozit elektrotta; elektronlar, basit iyonlar veya test edilen iyonun yüklü yada nötral kompleksleri, kompozitin iç kısımlarına doğru taşınırlar. Böylece oluşan elektrostatik motor kuvveti (EMK), standart referans elektrot yarı hücresiyle membran elektrot yarı hücresi birleştirilerek ölçülür.

2.3.3. İyon-Seçici Elektrotların Performansını Ortaya Koyan Faktörler

2.3.3.1. 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 ise; dengeye gelme zamanının % 95'i olarak alınır ve t_{95} olarak gösterilir (denge potansiyelinin de %95'ine karşılık gelir) [26]. Şekil 4'de IUPAC'a göre cevap zamanı grafiksel olarak gösterilmiştir.

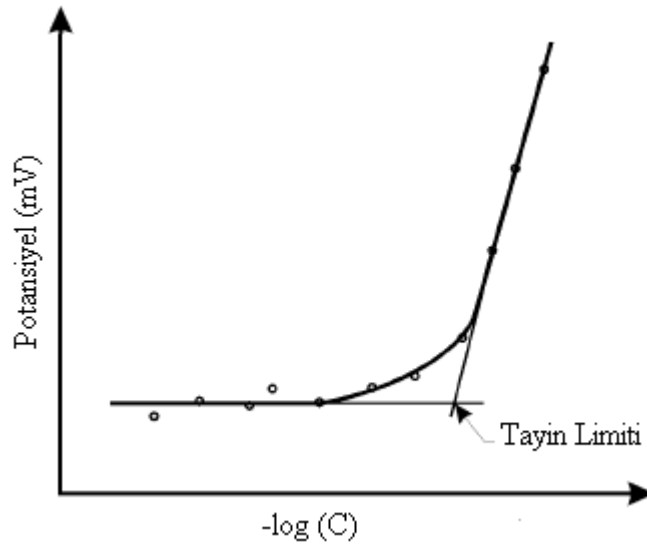


Şekil 4. IUPAC'a göre cevap zamanı

2.3.3.2. Tayin Limiti

İyon-seçici elektrotların tayin limiti, membran ara fazında ölçülebilir bir potansiyel farkı meydana getiren en düşük iyon konsantrasyonu olarak tanımlanır.

IUPAC'a göre [26]; çoğunlukla tayin limiti, doğrusal ölçüm aralığının uzantısı ile potansiyelin sabit kaldığı doğrusallığın uzantısının kesim noktasına karşılık gelen derişimdir. Şekil 5'de IUPAC'a göre tayin limiti grafiksel olarak gösterilmiştir.



Şekil 5. IUPAC'a göre tayin limiti

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 (konsantre sulu çözeltilerde su molekülleri iyonların hidrofobik membrana girişini önler ve tayin limiti ters yönde etkilenir).

Tayin limitine etki eden birçok faktör vardır. Teorik değerler göz önüne alınarak sınır değeri önceden belirlemek mümkün değildir. En iyi yol analiz süresince kalibrasyon eğrisinin değişmediği durumdur.

2.3.3.3. Seçicilik

Potansiyometrik seçicilik sabitleri temelde, karışık (mixed) çözelti metodu ve ayrı (seperate) çözelti metodu olmak üzere iki sınıfa ayrılan farklı yöntemlerle hesaplanabilirler. Bunlardan en sık kullanılan yaklaşım ise, 1975 yılında IUPAC tarafından önerilen ve bir karışık (mixed) çözelti metodu olan sabit girişim (fixed interference) metodudur. Bununla birlikte diğer yöntemlerde sıklıkla kullanılmaktadır.

Nicolsky Eisenman eşitliği sadece ana iyon için değil girişim yapan iyonlar için de Nernst cevabı sergiler. Potansiyometrik seçicilik sabitlerinin belirlenmesinde kullanılan çoğu deneysel yöntem bu eşitliğe dayanır. Nicolsky Eisenman eşitliği ana iyon ve farklı yüklü girişim yapan iyonların potansiyele önemli derecede katkıda bulunduğu konsantrasyon aralıklarında cevabı doğru olarak tanımlayamaz. Bu şekildeki

karışımlardaki iyonların cevabını doğru olarak tanımlamak için daha karmaşık eşitlikler kullanılmalıdır. Karışık çözelti metotları içinde ne Nicolsky Eisenman eşitliğine, ne de bu eşitliğin farklı bir formuna bağlı olmayan tek yöntem, potansiyel eşitleme (matched potentiel) yöntemidir. Bu yöntem 1995 yılında ilgili seçicilik sabitlerini pratik olarak veren bir metot olarak IUPAC tarafından önerilmiştir [26].

2.3.3.3.1. Karışık (Mixed) Çözelti Metodu

Bu metotlar dört ana grupta toplanmaktadır:

2.3.3.3.1.1. Sabit Girişim (Fixed Interference) Metodu

ISE ve referans elektrottan oluşan hücrenin potansiyeli girişim yapan iyonun aktivitesinin (a_B) sabit tutulduğu fakat ana iyon aktivitesinin (a_A) değiştirildiği çözeltiler yardımıyla ölçülür. Elde edilen potansiyel değerleri ana iyonun aktivitesine karşı grafiğe geçirilir. Bu grafiğin ekstrapole edilmiş doğrusal kısmı ile doğrusallıktan sapan ölçümlerin deneysel eğrisi arasındaki farkın $18/Z_A$ mV olduğu yerden aktivite eksenini kestiği nokta seçicilik sabitinin hesaplanmasında kullanılan eşitlikte ana iyonun aktivitesini verir [27]. Bu eşitlik aşağıda verilmiştir.

$$k_{A,B}^{pot} = a_A / (a_B)^{Z_A/Z_B} \quad (11)$$

2.3.3.3.1.2. İki Çözelti (Two Solution) Metodu

Saf ana iyon çözeltisinin potansiyeli (E_A) ile ana iyon ve girişim yapan iyonun karışımından oluşan çözeltinin potansiyelinin (E_{A+B}) ölçümünü kapsar. Seçicilik sabiti potansiyel farkı değerinin ($\Delta E = E_{A+B} - E_A$) aşağıdaki eşitlikte yerine yazılmasıyla hesaplanır.

$$k_{A,B}^{pot} = a_A [e^{\Delta E Z_A F / (RT)} - 1] / (a_B)^{Z_A/Z_B} \quad (12)$$

2.3.3.3.1.3. Sabit Ana İyon (Fix Primary Ion) Metodu

ISE ve referans elektrottan oluşan hücrenin potansiyeli ana iyonun aktivitesinin (a_A) sabit tutulduğu fakat girişim yapan iyonun aktivitesinin (a_B) değiştirildiği çözeltiler kullanılarak ölçülür. Elde edilen potansiyel değerleri girişim yapan iyonun aktivitesine karşı grafiğe geçirilir. Bu grafiğin ekstrapole edilmiş doğrusal kısmının kesişimi Eşitlik (11)'den seçicilik sabitinin hesaplanmasında kullanılan girişim yapan iyonun aktivitesini verir.

2.3.3.3.1.4. Potansiyel Eşitleme (Matched Potantial) Metodu

Bu metotta, potansiyometrik seçicilik sabitleri aynı koşullar altında aynı potansiyel değişimini veren ana iyon ve girişim yapan iyonun aktiviteleri oranı olarak tanımlanır. İlk olarak, ana iyonun bilinen aktivitedeki (a_A') bir çözeltisi ana iyonun aktivitesinin (a_A) önceden ayarlanmış olduğu referans çözeltiliye ilave edilir ve potansiyel değişimi kaydedilir. Daha sonra, girişim yapan iyonun çözeltisi (a_B) aynı potansiyel değişimi kaydedilene kadar referans çözeltisine ilave edilir. Bu yöntemde seçicilik sabiti aşağıdaki eşitlikten hesaplanır.

$$k_{A,B}^{pot} = (a_A' - a_A) / a_B \quad (13)$$

2.3.3.3.2. Ayır (Seperate) Çözelti Metodu

Ayır çözelti metoduyla seçicilik sabiti hesaplaması iki farklı biçimde yapılabilir.

ISE ve referans elektrottan oluşan hücrenin potansiyeli iki ayrı çözeltiyle ölçülür. Bu çözeltilerin birincisinde a_A aktivitede A iyonu bulunurken hiç B iyonu bulunmaz. Bu çözeltinin ölçülen potansiyeli E_A 'dır. İkinci çözeltide ise ilk çözeltideki iyonunun aktivitesine eşit aktivitede B iyonu (a_B) bulunurken A iyonundan hiç bulunmaz. Bu çözeltinin ölçülen potansiyeli E_B 'dir. Bu veriler kullanılarak bu yönteme göre seçicilik sabitleri aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır. Bu yöntemde $a_A = a_B$ durumu dikkate alınır.

$$\log k_{A,B}^{pot} = \frac{(E_B - E_A) z_A F}{RT \ln 10} + (1 - z_A / z_B) \log a_A \quad (14)$$

ISE’lerdeki $\log a$ ve E arasındaki ilişki ana iyon ve girişim yapan iyon için elde edilir. Bu ilişki yardımıyla aynı potansiyel değişime neden olan aktiviteler hesaplanarak Eşitlik (11) yardımıyla seçicilik sabitleri belirlenir. Bu yöntemde $E_A=E_B$ durumu dikkate alınır [26].

2.4. Akış Enjeksiyon Analizi (AEA)

Akış Enjeksiyon Analiz tekniği ilk olarak 1975 yılında Ruzicka ve Hansen tarafından tanımlanmıştır. Seri halinde olan denemeleri otomatikleştirmek için tasarlanan AEA, genel bir çözelti boşaltma ve toplama tekniği olarak ortaya çıkmıştır. Ruzicka ve Hansen’ in Danimarka’ da, Stewart’ ın Amerika’ da aynı zamanlarda aldıkları patentlerle başlatılan bu yeni teknoloji, hızlı bir şekilde dünyada büyük kabul görerek rutin analizlerde yaygın uygulama alanları bulmuştur.

AEA; basit temelli, oldukça ucuz donanımlı, elle gerçekleştirilen seyreltme, deriştirme, karıştırma, çözücü ekstraksiyonu vb. pek çok analitik işlemin otomasyonunu sağlayan, hızlılık, kesinlik, doğruluk açısından mükemmel sonuçları elde edebilme kapasitesine sahip, çok amaçlı kullanıma uygun bir tekniktir. AEA sistemi çok basittir ve arzu edilen herhangi bir ihtiyacı karşılamak için karmaşık değişiklikler gerektirmemektedir. Aynı zamanda sistemin optimizasyonunu ve kimyasal değişkenlerin kontrolünü sağlamak çok kolaydır.

AEA tekniği toprak örneklerinin analizinde, atıksu analizinde ve fosfat, amonyum, nitrat ölçümlerinin gerekli olduğu çevresel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu durum sistemin amaca uygun olarak çalışmasını sağlayan değişkenlerin belirlenmesi ihtiyacını doğurmuştur. Bu nedenle farklı AEA sistemlerinin makul tasarımı için bu tekniği oluşturan genel kavramların bilinmesi gerekmektedir [28].

2.4.1. AEA Tekniği

AEA tekniği belirli hacimdeki örnek çözeltisinin uygun bir taşıyıcı faz içerisine enjeksiyonuna dayanmaktadır. Enjekte edilen örnek, bir bölge oluşturur ve dedektöre doğru taşınır. Bu taşınma sırasında reaktif ile karşılaşır ve kimyasal reaksiyona girerek dedekte edilebilir türlerine dönüşürler. Olay, örnek bölgesinin taşınması nedeniyle sürekli olarak değişen absorbands, elektrot potansiyeli gibi parametreleri devamlı olarak kaydeden dedektörde geçici bir pik oluşumu ile sonuçlanır. Pik yüksekliği veya alanı derişimle orantılıdır ve bilinen derişimdeki örneklerle karşılaştırılarak kantitatif tayin amaçlı kullanılır.

Kısaca AEA tekniğinin başarılı bir şekilde çalışması ve uygulanması için bazı temel özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bunlar ;

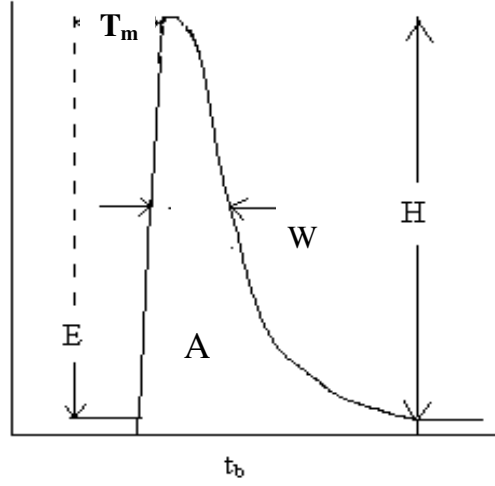
1. Kesintisiz sürekli akış,
2. Tekrarlanabilir örnek enjeksiyonu,
3. Örnek bölgesinin kontrollü kısmi dağılması,
4. Tekrarlanabilir işlem zamanlaması,

şeklinde sıralanabilir [28].

2.4.2. AEA Sinyali

Çoğu analitik teknikte olduğu gibi AEA sistemindeki dedektör biriminin cevabı geçici olarak oluşan pik şeklindedir. Bu AEA piki 2 kinetik sürecin sonucunda oluşmaktadır. Biri, taşıyıcı faz ile örnek bölgesinin dağılmasını kapsayan fiziksel süreç, diğeri ise örnek ve reaktifin karışması sonucunda dedektörde hissedilebilen kimyasal türlerin oluşumunu kapsayan kimyasal süreçtir. Bu 2 süreç eş zamanlı gerçekleşmektedir ve dedektörün dinamik karakteristikleri ile birlikte AEA sisteminin cevap eğrisini oluştururlar (Şekil 6).

Şekilde H pik yüksekliği, W pik genişliği, A pik alanı ve T_m enjeksiyon anından pik maksimumuna kadar geçen süredir. Bu süre alıkonma zamanı olarak da adlandırılır. T_b pikin başlangıcıyla yeniden temel hale (baseline) dönüş arasında geçen zaman olup bu parametre analizi yapılan maddenin seyrelme veya dağılmasının bir ölçüsüdür.



Şekil 6. AEA sinyali

Dedektörün enjekte edilen türlere hızlı ve doğrusal bir şekilde cevap verdiği durumlarda pik yüksekliği, pik alanı veya pik genişliği ölçümü arasında herhangi bir fark yoktur. Enjekte edilen materyalin derişimi her bir parametreye farklı şekilde bağlı olmasına rağmen böyle durumlarda her birinden yararlı bilgiler alınabilir.

Pik yüksekliği kolayca tanımlandığı ve absorbands, potansiyel, akım gibi dedektör cevaplarıyla doğrudan ilgili olduğundan en sık kullanılanıdır.

$$H=k.C \quad k, \text{ orantı sabiti}; C, \text{ çözelti derişimi}$$

Pik yüksekliğine benzer şekilde pik alanı da dedektör cevabıyla doğrudan ilişkilidir.

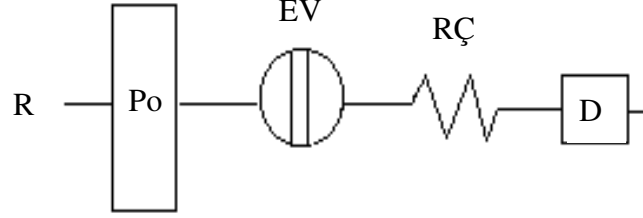
$$A=k.C \quad k, \text{ orantı sabiti}; C, \text{ çözelti derişimi}$$

Fakat pik alanı ölçümlerinin bazı sakıncaları vardır. Temel hale yakın olan pik kısmı, pik maksimumuna yakın olan kısımlara göre daha orantısız hesaplandığından logaritmik dedektörlerin ($\log C$) cevabını kabaca değiştirir. Dolayısıyla pik alanı ile derişim arasındaki ilişkide yanlışlıklara neden olabilir.

Derişimin logaritması ile orantılı olan pik genişliği de geniş bir dinamik aralığa sahip olmakla birlikte pik yüksekliği ve pik alanı ölçümleri kadar kesinlik arz etmez [28].

2.4.3. AEA Sistemi

En basit AEA sistemi Şekil 7' de gösterilmektedir.



Şekil 7. AEA sisteminin basit bir gösterimi

Şekilde R reaktif akışı, Po pompa, EV enjeksiyon vanası, RÇ reaksiyon kolonu (çemberi), D dedektör olarak ifade edilmiştir.

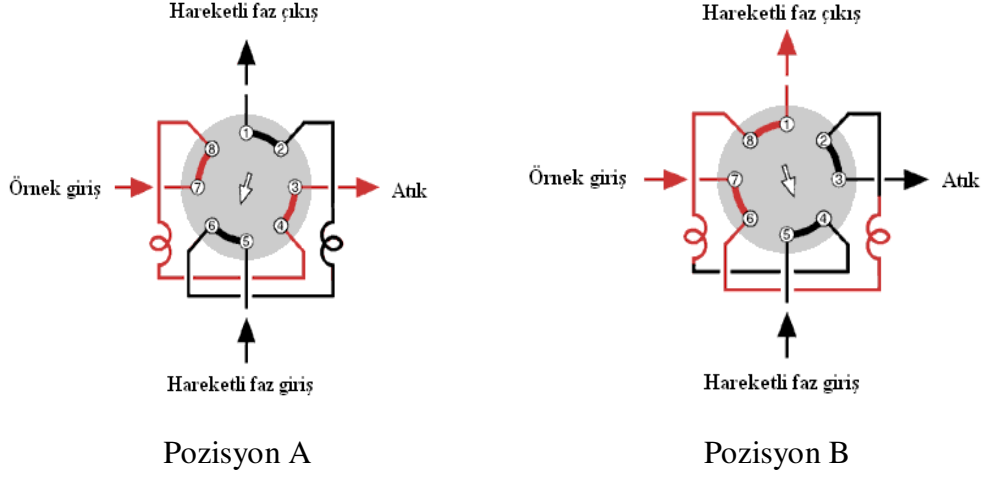
AEA sisteminin temel bileşenleri; pompa, örnek enjeksiyon vanası, reaksiyon kolonu, dedektör ve sinyal kaydedicidir.

2.4.3.1. Pompa

Dar kolonlar boyunca taşıyıcı ve reaktif çözeltilerini göndermek amacıyla kullanılır. En sık olarak kullanılanları peristaltik ve şırınga tipi pompalardır. Pompalar özelliklerine göre 4-8 reaktif veya taşıyıcı fazı pompalama kapasitesine sahiptir. AEA sisteminde genellikle kullanılan akış hızı 0.5-4 mL/dk' dır [15].

2.4.3.2. Örnek Enjeksiyon Vanası

Küçük hacimlerdeki örneğin tekrarlanabilir bir şekilde taşıyıcı faz akış yolu içine enjeksiyonu için kullanılır. En yaygın olarak tercih edilen, düşük basınçlı ve iki pozisyonlu 8-port enjeksiyon vanasıdır. Bu vana A ve B pozisyonuna sahiptir. A pozisyonunda vana örnek ile doldurulur. B pozisyonunda ise doldurulan örnek hareketli faz içine verilir. Şekil 8' de Pozisyon A ve Pozisyon B gösterilmiştir.



Şekil 8. 8-portlu enjeksiyon vanasının çalışma ilkesi

2.4.3.3. Reaksiyon Kolonu

Reaksiyon kolonlarının fonksiyonu, radyal karışmanın şiddetini dolayısıyla örnek bölgesi ile reaktif arasındaki reaksiyonu artırmaktır. Kısa ve geniş düz kolon, kıvrılmış uzun ince kolon veya karıştırıcı bölmesi bulunan ince kolon, içi tanecik dizili kolon veya örgülü kolon tipi reaksiyon kolonları mevcuttur. Kıvrılmış uzun ince kolon şeklindeki reaksiyon kolonları en yaygın kullanılanlarıdır.

2.4.3.4. Dedektör

AEA sistemleri için yüksek derecede duyarlı dedektörler geliştirilmiştir. AEA Sisteminde absorbands, floresans, atomik emisyon veya absorpsiyon, pH, elektrot potansiyeli, difüzyon akımı, elektriksel iletkenlik gibi değişimleri hissedebilen bir veya daha fazla sayıda dedektör kullanılabilir. Kullanılan dedektörün küçük hacim, düşük gürültü düzeyi, geniş bir derişim aralığı için hızlı ve doğrusal cevap, yüksek duyarlılık gibi özelliklere sahip olması arzulanır. Küçük dedektör hacmi, özellikle kısa cevap zamanı ve pik genişliğini minimumda tutmak için temeldir.

2.4.3.5. Çıktıları Kaydedici Sistem

Analiz işlemlerinin zamanlaması, sinyal gösterimi, kalibrasyon ve sonuçların hesaplanması için mikroişlemcilerin kullanıldığı oldukça gelişmiş ve ticari olarak elde edilebilen, kısmen veya tamamen otomatik sistemler üretilmiştir [15].

2.4.4. AEA Tekniğinin Uygulamaları

AEA tekniğinin uygulamalarının yaklaşık üçte birlik kısmını kirlilik oluşturan maddelerin tayini oluşturmaktadır. Bu alanda yapılan çalışmalar kısaca şu şekilde özetlenebilir,

- 1- Deniz suyunda eser miktardaki Cd, Zn, Pb gibi ağır metallerin tayini,
- 2- Atık sularda, toprak ekstraktlarında, havada ve gübrede nitrat tayini,
- 3- Endüstriyel atık sularda ve nehir sularında Al tayini,
- 4- Doğal sularda Cr(VI) tayini,
- 5- Amonyum, sülfat, klorür, florür, fosfat tayini

Klinik kimya alanında da çok geniş uygulama alanı bulmuştur. Bu alanda yapılan yaygın uygulamalar; kan serumunda kalsiyum, bakır ve lityum tayini, idrarda sülfat tayini, kandaki amonyak düzeyi tayini, serumda toplam karbondioksit tayinidir. Endüstri, gıda ve farmakolojik maddeler üzerine yapılan çalışmaların sayısı da giderek artmaktadır. Ayrıca, AEA titrasyonlarda da yaygın olarak kullanılmaktadır [28].

2.4.5. AEA Titrasyonları

Asit ve bazların hızlı tayini, endüstriyel kontrol laboratuvarlarında olduğu gibi kimyasal ve farmakoloji araştırma laboratuvarlarında da oldukça önemlidir. Bu tayinler, doğruluğu ve güvenilirliği yüksek sonuçlar veren batch titrasyonuyla yapılır. Ancak batch titrasyon metotları, yavaştır bu nedenle süreçlerin kontrolü için uygun değildir. Daha da önemlisi büyük örnek ve reaktif hacmi gerektirir. Titrasyon için harcanan süre, örnek ve reaktif kullanımı; dağıtma, karıştırma ve ayırma gibi işlemleri yapan otomatikleşmiş çözelti boşaltma sistemlerini kullanarak azaltılabilir. Titrasyon metotlarının otomasyonu ve minyatürizasyonu için şimdiye kadar tanımlanan yaklaşımlar aşağıda verilmektedir:

1. Mekanik olarak mikro şırıngalarla çalıştırılan geleneksel sistemler,
2. Mikro büret ve mikro örnekleri kullanarak mikrotitrasyon,
3. Elektrokimyasal dönüm noktası tayini ile kulometrik reaktant üretimi,
4. Akış enjeksiyon titrasyonu

Akış enjeksiyon titrasyonlarında, asidin örnek bölgesi, hareketli baz fazına enjekte edilir. Asit, örnek bölgesinin ön ve arka kısmında hareketli bazla yavaş yavaş nötralize olur. Değişmeyen asit/baz oranlarını içeren bu iki dağılım bölgelerinin her birinde asit, baz ile tamamen nötralize olur. Bu, iki eşdeğer noktanın gözlenmesi anlamına gelir. Bunlardan biri cephelenme bölge diğeri ise kuyruklama bölgedir. Bu durum, dağılıma birinden daha geniş olduğunda ve analit derişimi titrantından daha büyük olduğunda doğrudur. Eğer analit derişimi, titrantından daha küçükse pikin her iki tarafında bükülme noktaları meydana gelir ve bu bükülmelerin uzaklığı, analit derişimlerinin bir fonksiyonudur. Akış enjeksiyon titrasyonları, elle yapıldığı zaman kararsız veya güvenilir olmayan kimyasal prosedürlerin kullanımına izin verir. Çünkü reaktifler ve reaksiyon ürünleri, kararsız olabilir.

Akış enjeksiyon titrasyonlarında yaygın olarak kullanılan dedektörler spektrofotometrik ve elektrokimyasal dedektörlerdir. AEA titrasyonlarında spektrofotometrik tayin, analizi yapılacak örnek ile etkileşebilecek bir indikatör kullanımını gerektirir. Tek kanallı AEA titrasyon metotları, pH indikatörlerinin renk değişiminin doğrudan spektrofotometrik tayini için geliştirilmiştir. Elektrokimyasal dedeksiyon metotları, özellikle potansiyometrik deteksiyon akış enjeksiyon titrasyonları için ilginç alternatif metotlardır. Çünkü, titrasyon için geleneksel reaktifler, gerekli değildir, enstruman basit ve ucuzdur, elektrotları minyatürize etmek kolaydır. Analiti izlemek için iyon seçici elektrotların kullanıldığı potansiyometrik titrasyonlar, yaygın olarak kullanılmaktadır. Çünkü ISE' ler analit aktivitelerinin logaritmasına cevap verir. Bu nedenle renkli indikatörlerden daha geniş bir derişim aralığında cevap sergilerler. Akış enjeksiyon potansiyometrisinde pH tayini için kullanılan elektrotlar şunlardır; cam elektrotlar, PVC veya epoksiakrilat membranlar, diyaliz tüplerle kombine pH duyarlı elektrotlar, metal/metal oksit elektrotlar, pH duyarlı ISFET'ler ve paslanmaz çelik elektrotlardır [29].

2.5. pH

2.5.1. pH' nın Tanımı

pH, bir çözeltinin asitlik veya bazlık derecesini gösteren ölçü birimidir.

pH teriminde p; eksi logaritmanın matematiksel sembolünden, H ise hidrojenin kimyasal formülünden türetilmiştir [15]. Genellikle 0'dan 14'e kadar olan bir skalada bu ölçümler yapılır fakat pH değerinin negatif olduğu veya 14'den büyük olduğu değerler de gözlenmiştir. Örneğin, çok derişik kuvvetli asit çözeltilerinde skalanın negatif, çok derişik kuvvetli baz çözeltilerinde ise 14'den daha büyük olduğu gözlenebilir [30].

pH, bir ortamdaki hidrojen iyonları aktivitesinin negatif logaritması olarak tanımlanır. Bu tanıma göre, bir çözeltinin pH' sı ölçüldüğü zaman ölçülen, H^+ iyonlarının derişimi değil aktivitesinin negatif logaritmasıdır.

$$pH = -\log(a_{H^+}) \quad (15)$$

Aktivite terimi, bir türün etkin derişiminin bir ölçüsüdür ve H^+ iyonu için a_{H^+} ile gösterilen aktivite aşağıdaki formül ile tanımlanır.

$$a_{H^+} = \gamma_{H^+} [H^+] \quad (16)$$

Burada, $[H^+]$ hidrojen iyonlarının molar derişimi, γ_{H^+} ise birimsiz bir çokluktur ve aktivite katsayısı adını alır. Aktivite katsayısının, iyonların yükleri ve ortalama büyüklükleri yardımıyla hesaplanabileceği teorik bir eşitlik, P. Debye ve Hückel tarafından 1923 yılında türetilmiştir [24,31]. Debye-Hückel eşitliği olarak bilinen bu eşitlik aşağıdaki gibidir.

$$-\log \gamma_x = \frac{0,51 Z_x^2 \sqrt{\mu}}{1 + 3,3 a_x \sqrt{\mu}} \quad (17)$$

γ_x ; x türünün aktivite katsayısı,

Z_x ; x türünün yükü,

a_x ; hidratize X iyonunun nanometre cinsinden etkin çapı,

μ_x ; çözeltinin iyonik şiddetidir.

İyonik şiddet, çözeltideki iyonların toplam derişimine ve bu iyonların her birinin yüküne bağı olan bir çözelti özelliğidir [24].

2.5.2. pH Skalas

Canlı organizmalarda veya bilimsel araştırmalarda hidrojen iyonu (H^+) derişimindeki küçük değışikler çok önemli sonuçlar ortaya çıkarabilir. Bundan dolayı, bilim adamları sürekli olarak hidrojen iyonu derişimi ile ilgilenmişler ve bunu ölçme teknikleri geliştirmişlerdir.

1909 yılında, İsveçli kimyacı Sorensen hidrojen iyonu derişimini ölçmek için "hidrojen iyonu potansiyeli " anlamında, pH skalasını ortaya atarak, hidrojen iyonu derişimini matematiksel olarak aşağıdaki formülle ifade etmiştir.

$$[H^+] = 1 \times 10^{-pH} \text{ mol/L} \quad (18)$$

$$pH = -\log [H^+] \quad (19)$$

Sorensen'in geliştirdiğı yönteme göre bir çözeltinin pH'sı, bu çözeltinin hidrojen iyonu $[H^+]$ derişiminin eksi (-) logaritmasına eşittir.

pH skalasının logaritmik olarak ifade edilmesinin sebebi, çok küçük rakamlar ile gösterilen $[H^+]$ iyonu derişimini tam sayılarla ifade etmektir. Örneğın, hidrojen iyon derişimi 1×10^{-5} mol/L olan bir çözeltinin pH değeri 5'dir.

Oda sıcaklığında saf suyun hidrojen iyonu $[H^+]$ derişimi 1×10^{-7} mol/L'dir. Bundan dolayı saf suyun pH değeri 7'dir. Saf suda $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ mol/L'dir.

Bir çözeltinin pH değeri 0-7 arasında ise çözelti asidik, 7-14 arasında ise çözelti bazık, 7 ise çözelti nötürdür.

Bazı doğal, biyolojik numuneler ve endüstriyel ürünlerin yaygın pH değeri aşağıda Tablo 1' de verilmiştir [32].

Tablo 1. Bazı doğal, biyolojik numuneler ve endüstriyel ürünlerin yaygın pH değerleri

Madde	pH
Gastrik asit (Mide asidi)	1.5 – 2.0
Kola	2.5
Sirke	2.9
Portakal	3.5
Bira	4.5
Kahve	5.0
Çay	5.5
Süt	6.5
Su	7.0
İnsan tükürüğü	6.5 – 7.4
Kan	7.34 – 7.45
İdrar (alınan besine bağlı olarak)	5.0 – 8.0
Safra sıvısı	7.0 – 8.0
Gözyaşı	7.4
Pankreas özsuğu	7.8 – 8.0
Beyin omurilik sıvısı	7.4
Deniz suyu	8.0
Amonyak (NH ₃)	11.5
Çamaşır suyu	12.5
Kostik soda (NaOH)	13.9

2.5.3. pH' nın Önemi

Çoğu kimyasal ve biyolojik olaylar pH'ya bağımlı olduğundan pH, en yaygın laboratuvar ölçümlerinden biridir. pH ölçümü, bir maddenin kimyasal özelliklerini belirlemede önemli bir parametredir. Bu nedenle çözelti ortamındaki kimyasalların veya biyomoleküllerin çözünürlüğü, kimyasal reaksiyonların hızı veya oranı pH'ya bağlıdır. Reaksiyon ortamında istenen reaksiyonu optimize etmek ve istenmeyen reaksiyonları önlemek için pH kontrolü gereklidir.

Tüm organizmaların metabolizmasında pH ve bunun dengede tutulması çok önemlidir. Organizmalarda vücut sıvılarının (kan, idrar, mide öz sıvısı v.b.) spesifik bir pH aralığı vardır. Canlılarda özellikle kanın pH'sı tüm vücut fonksiyonları için hayatidir ve dengede tutulması gerekir.

Göllerin, nehirlerin ve okyanusların pH değerleri birbirinden farklıdır ve orada yaşayan bitki ve hayvan türlerine bağlıdır. Toprak pH'sı bitkilerin yaşayabilirliğini etkiler ve tarımsal üretimde önemlidir. Fabrikalardan ve evlerden gelen atık su, suyun pH değişimine neden olur.

pH ölçümü, kimyasal reaksiyonların kontrolü için temel oluşturur. İçme suyu, besin, ilaç, kağıt, plastik, yarı iletkenler, çimento, cam veya tekstil gibi birçok endüstride gereklidir [17].

2.5.3.1. Canlı Organizmalarda Su ve pH

Su, birçok biyokimyasal reaksiyona aktif olarak katılan ve protein gibi makro moleküllerin özelliklerini tayin eden önemli bir maddedir. Su, OH^- ve H^+ oluşturacak şekilde iyonlarına ayrışır. pH terimi, hücreler içinde ve vücut sıvılarında bulunan hidrojen iyonu konsantrasyonunu göstermek için kullanılır. pH, biyokimya ve tıpta anahtar konumunda olan bir kavramdır. Biyomoleküllerin fonksiyonel grupları (amino ve karboksil grupları ve diğer gruplar), spesifik pH'da iyonlaşır ve bu moleküllerin biyolojik ve fiziksel özelliklerinin birçoğu bu iyonlaşmaya bağlıdır [33].

Canlı organizmalarda hemen hemen tüm metabolik olaylar enzimler ve hormonlarla işlemektedir. Canlılığın devamında anahtar rol oynayan molekül ve bileşiklerin büyük bir kısmı (enzimler ve hormonlar gibi), protein yapıdadır. Proteinlerin en önemli özelliklerinden biri de, hassas pH derecelerine bağımlı olmalarıdır. Ortamdaki pH derecesi

belirli bir seviyenin altında veya üstünde olduğunda, proteinler kendilerine özel 3-boyutlu katlanmış yapılarını kaybederler. Bu 3-boyutlu yapının bozulması olayına “*denatürasyon*” adı verilir. Denatürasyona uğrayan proteinler biyolojik işlevlerini yitirirler [34].

2.5.3.2. Canlılarda pH Dengesi

Asit-baz dengesi bozuklukları cerrahi hastalarda yaygındır. Vücut sıvılarının pH’sı, hücre metabolizmasının bir yan ürünü olarak üretilen büyük asit miktarına rağmen genellikle dar sınırlar içinde düzenlenmektedir. Bu asitler birkaç tampon sistemi tarafından etkili bir şekilde nötralize edilmekte ve ardından akciğer ve böbrekler tarafından atılmaktadırlar. En önemli tamponlar proteinler, fosfatlar ve bikarbonat-karbonik asit sistemleridirler [35].

Protein ve karbonhidrat metabolizması sonucunda hidrojen iyonu ve buna ek olarak su ile birleşerek karbonik aside dönüşen karbondioksit açığa çıkar. Etkin tampon sistemi ve atılım mekanizmaları ile bu kadar asit açığa çıkmasına rağmen kanın pH’sı 7.35 ile 7.45 arasında değişir. 7 - 7.70 sınırları dışındaki pH’da yaşam mümkün değildir. Bu tampon sistemleri hücre içi ve dışı pH’sını düzenler. Hücre içi tampon sistemleri arasında en önemlisi fosfat tampon sistemi, doku düzeyindeki en önemli tampon sistemi protein tampon sistemi, hücre dışında ise bikarbonat-karbonik asit sistemidir [36].

Birçok kronik hastalığın, örneğin; egzama, selülit, kemik erimesi, eklem iltihabı, tırnaklarda, saçlarda, dişlerde bozukluk, sinir ağrıları, uykusuzluk, mide-bağırsak ve böbrek hastalıkları oluşumunda asit fazlalığı rol oynamaktadır.

Ani ve şiddetli asit ataklarında rezervler yetersiz kalır. Hücre ve dokularda hasarlar oluşur. Kalp krizi ve inme en büyük asit facialarıdır. Hayati tehlike oluşturacak organ hasarından kaçınmak için vücut kendi mineral deposunu kullanır. Bu depolar vücut fonksiyonu için önem sırasına göre art arda boşalır. Önce saç köklerindeki ve tırnaklardaki, daha sonra damarlardaki, dişlerdeki ve en sonunda da kemiklerdeki mineral depoları kullanılır. Sürekli mineral kaybı, giderek artan bedensel çöküntüye neden olur. Kemik erimesi, eklem bozuklukları, damar sertliği organlardaki sürekli olan asit fazlalığının etkileri sonucunda ortaya çıkar. Vücuttaki performans düşüklüğünü gidermek için başvuru kahve ve şekerli enerji içecekleri asit fazlalığının oluşumundan sorumlu maddeler olup, tekrar içilmeleriyle mevcut asit fazlalığını daha da artırır.

Nötralize olmaları için vücuttan sağlanan mineral maddelerle birleşmeye zorlanan asitler, asit tuzlarını oluşturur. Ancak bu tuzların çözünürlüğü az olduğundan vücuttan atılmaları da çok zordur. Böylece dokularda ve organlarda birikmeye başlarlar. Örneğin, yağ dokusunda olan ve derinin portakal kabuğu görünümü aldığı bir birikme biçimi selülittir.

İnsan organizmasında %70 baz %30 asitten oluşan bir denge olmalıdır. Ancak çoğu insanda bu tersinedir. Asit fazlalığı yanlış beslenme ve stresle oluşur. Beslenmede et, şekerli ürünlerin, beyaz un ürünlerinin fazla olması en önemli etkindir. Çok sağlıklı beslenmelerine rağmen aceleci, telaşlı ve stresli yaşayan insanların vücutlarında asit fazlalığı vardır. Sigara ve alkol kullanımı da asit fazlalığına yol açmaktadır [15].

2.5.3.3. İnsan Vücudunda pH'nın Önemi

2.5.3.3.1. Kanın pH'sı

Kanın, hidrojen iyonu konsantrasyonu normalde kesin sınırlar içinde tutulması hayatidir. Temiz kanda (Arteryel kan) normal pH 7.4'tür. Kirli kanda (Venöz kan) ve hücreler arası sıvılarda ise dokulardan gelen ilave karbondioksit ile oluşturulan H_2CO_3 nedeniyle pH yaklaşık 7.35 düzeyindedir. Normal temiz kan pH değeri 7.4 olduğundan pH bu değerin altına düştüğünde bir şahısta asidoz olduğu ve 7.4 üstüne çıktığında ise alkaloz olduğu kabul edilir. Bir insanın birkaç saatten fazla yaşayabileceği en düşük pH değeri yaklaşık 6.8 ve en yüksek sınır ise yaklaşık 8.0'dir [37].

Asit - baz bozuklukları incelendiğinde bulguların yorumları Tablo 2 'de verilmiştir.

Tablo 2. Asit- baz bozuklukları

pH	Asit-baz bozuklukları
< 7.40	Asidoz
>7.40	Alkaloz
< 7.34	Düzeltilemeyen asidoz
>7.46	Düzeltilemeyen alkaloz
7.35 – 7.39	Düzelebilir asidoz
7.4 – 7.45	Düzelebilir alkaloz

Asidoz ve alkalozun varlığında asit-baz bozuklukları respiratuar (solunumsal) asidoz ve alkaloz ile metabolik alkaloz ve asidoz olmak üzere dört tipte incelenmektedir.

2.5.3.3.2. Mide pH'sı

Mide, yemek borusu ile bağırsaklar arasında besinlerin mekanik ve kimyasal sindirimi için tutulduğu yerdir. Asidik vücut sıvıları için en belirgin örnek mide mukozasındaki oksintik hücrelerin mide içine salgıladığı HCl salgısıdır. Bu hücrelerdeki hidrojen iyon konsantrasyonu kanın hidrojen iyon konsantrasyonundan 4 milyon kez daha fazla olup pH 0.8 düzeyindedir[37]. Mideden sonraki ortamın pH'sı ise baziktir. Midede achen pH 1-2 arasında iken yemeklerle bu değeri 4'e kadar yükseltebilir.

Mide çeperinde pH'nın fazla düşmesinden dolayı yaraların oluşması sonucu mide ülseri meydana gelir. Hemen hemen her asit düzensizliği olan kişide mide ülseri ya da gastrit bulunur. Ülserin iyileşebilmesi için mide pH'sı 4'ün üzerine çıkmalıdır.

2.5.3.3.3. İdrar pH'sı

Böbrekler normal metabolizma sonucunda açığa çıkan uçucu olmayan asitleri dışarı atar ve böylece vücudu asidozdan korur. Böbreklere gelen bu asitin bir kısmı NaH_2PO_4 olarak bir kısmı da $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ şeklinde atılır; az bir kısmı da serbest H^+ iyonu şeklinde atılır. pH tayinlerinde ölçülen, bu serbest H^+ iyonudur [38,39,40].

Sağlıklı bir böbrek alınan gıdalara ve metabolizmanın durumuna göre değişmek üzere, idrarın pH'sını 4 ile 8 arasında değiştirebilir. Ortalama pH 6 olarak kabul edilebilir. Sonuç olarak idrar pH'sı asidiktir. Bekletilen idrar, ürenin amonyağa parçalanması ile alkali hale gelir.

Organizmanın asit-baz dengesine bağlı olarak idrarın pH'sı da değişir ve optimum kan pH'sı sağlanmaya çalışılır; asidozlarda idrar asiditesi artar, alkalozlarda idrar alkali çıkar; böylece vücudun metabolik dengesi korunur.

Normalde, idrar pH'sı asidik olmasına rağmen, günlük aktiviteye bağlı olarak değişkenlik de gösterebilir. Uyku sırasında solunum derinliği azaldığı için solunumsal asidoz oluşur, sabah idrarı bu nedenle hemen her zaman asidiktir. Yemekten sonra ise, mideye asit salgılanması artar ve idrar bazik çıkar.

Sürekli asidik idrar; Metabolik ve solunumsal asidozda, dehidratasyonda (su kaybı), ağır hipopoasemide (kan potasyumunun normal sınırların altında olması), gutta, ateşli hastalıklarda, amonyum klorür, askorbik asit gibi asit valanslı ilaçları alanlarda ve fazla miktarda etle beslenen insanlarda görülür.

Sürekli bazik idrar; Üreaz içeren bakterilerle oluşan üriner sistem infeksiyonlarında, solunumsal ve metabolik alkalozda, hiperemeziste (aşırı bulantı ve kusma), nazogastrik (burundan mideye inen) sonda ile mide sıvısının sürekli dışarı alındığı durumlarda, karbonik anhidraz inhibitörü, tiazid grubu diüretik (idrar söktürücü), sodyum bikarbonat alanlarda ve vejetaryenlerde görülür [41].

2.5.3.3.1. Böbrek Taşı

Hayati öneme sahip olan bu kıymetli organımızın iç havuzcuk denilen kısımlarında, bazı etkenlerden dolayı kum ve taş oluşabilir.

Sağlıklı bir kişide idrarın pH derecesi 5.8–6.2 arasında değişir. Bazı hastalıklar nedeniyle veya bazı gıda maddelerinin sürekli ve çok yenmesinden idrarın pH derecesi 5.8’ den aşağı veya 6.2’ den yukarı olabilir. Bu iki sınır değer dışındaki idrar içerisinde ayrı ayrı çeşitli mikroplar üreme imkanı bulur ve böbreklerde ayrı tiplerde taşların oluşmasına neden olur. Bu taş tipleri şunlardır:

✓ Kalsiyum Okzalat Tipi Taş;

En fazla rastlanan taş tiplerinden biridir. Beslenme şekli ve gıdalar idrar yapısını ve pH’yı etkileyerek kalsiyum oksalat taşı oluşumunda oldukça önemli rol oynar. Bu taşın oluşmasının nedeni pH derecesinin 5.2’den aşağıya düşmesidir.

Oksalattan zengin besin maddeleri arasında ıspanak, maydanoz gibi sebzeler, kuruyemişler ve tahıl ürünleri, çikolata ve çay sayılabilir. Özellikle konsantre meyve sularında oksalat oranları oldukça yüksektir [41].

✓ Kalsiyum Fosfat Tipi Taş;

İdrar pH’sı da taşın oluşumunda özellikle kristalizasyon açısından önemli ve belirleyici bir etkidir. Nefrit (böbrek iltihabı), piyelonefrit (böbrek çanağı iltihabı), kanser, cilt hastalıkları, deri yanması gibi rahatsızlıklarda pH derecesi yükselir. Bundan dolayı idrar içerisinde çeşitli mikroplar ürer ve böbreklerde fosfat tipi taş oluşur. Bu taş tipi daha çok böbrek rahatsızlığı olanlarda görülür.

İdrar pH'sına bağlı olarak başlıca iki tip kalsiyum fosfat taşı bulunmaktadır. Bunlar $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve karbonat apatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CO}_3)_2$) taşlarıdır. $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ taşları, pH'sı 6.5 ila 6.8 arasında değişen asidik idrarda, yüksek miktarda kalsiyum ve fosfat varlığında oluşur. pH değeri 6.8'in üzerinde olduğunda karbonat apatit oluşmaya başlar [41].

2.5.3.3.4. Tükürük pH'sı

Tükürük pH'sı, normal olarak 6.7–7.4 arasındadır ama yaklaşık 5.5'tan 8.0'e kadar değişebilir. Tükürük salgılanma hızı arttığında, karbondioksit kaybı ve bikarbonat yoğunluğunun artması ile pH değeri 7.8'e kadar yükselebilir. Kanda CO_2 yükseldiğinde ise tükürüğe geçer ve pH düşebilir. Tükürük pH değeri, kan karbondioksit seviyesine göre değişir. Çoğunlukla sabahları ve aç karnına düşük olan pH, daha sonra giderek yükselir.

Tükürük, kalsiyum ve fosfor gibi inorganik maddeler içerir. Kalsiyum karbonat ve fosfatlar alkali pH'da çökerler. Dolayısıyla pH'nın yükselmesi halinde kalsiyum, fosfor gibi maddelerin çökmesi sonucu diş taşları oluşur. pH değeri 5.5' in altına düştüğü zaman diş minesinde çözünme nedeniyle diş çürümeleri meydana gelir. Hemen hemen bütün gazlı içeceklerin ve çoğu meyveli içeceklerin pH değeri 5.5' in altındadır. pH değeri 2.7 olan kola gibi içecekler asit içeriği yüksek içeceklerdir ve bu içeceklerde kullanılan fosforik asit diş minesindeki kalsiyuma zarar verdiği için çürüme riskini artırır. Bu nedenle gazlı içecekler içildikten hemen sonra ağızdaki asitlik olabildiğince çabuk nötralize edilmelidir. Bunun en iyi yolu ise şekersiz sakız çiğnemektir. Sakız tükürük üretimini artırarak asitleri nötralize eder [15,42].

2.5.3.3.5. Cildin pH'sı

Cildin mikroplara karşı korunmada en büyük özelliği, asit bir manto teşkil etmesidir. Görevi, cildi zararlı mikroorganizmalardan ve çevrenin zararlı etkilerinden koruyarak, cildi enfeksiyon, alerji, tahriş ve kuruluğa karşı korumaktır. pH'sı 4.2 - 5.6 arasında olan bu asit mantonun oluşumunda ter bezlerinin salgısı önemli rol oynar[43]. Cilt yüzeyindeki hidrolipid film tabakası su içerdiğinden, cildimizin pH değeri ölçülebilir. Bu değer, ciltte

bulunan asidik maddelerden (ter, yağ bezlerinin meydana getirdiği salgı ve cilt hücreleri) ve cilt yüzeyindeki su kaybından kaynaklanır.

Cildin pH değeri yaşa göre değişir. Yeni doğan çocukların cilt pH'sı nötrale yakındır ve zamanla hızlı bir şekilde asidik olur. Yirmili yaşlardan önce cildimiz genellikle sağlıklı görünür ve incindiği zaman hızlı bir şekilde iyileşir. Ancak ilerleyen yaşlarda cildin pH'sı daha nötral olur. Dolayısıyla cilt zayıflar ve incindiği zaman daha yavaş iyileşir. Cildin pH'sı 6'nın üzerine çıktığında cilt problemleri ortaya çıkar. Bu problemler; cilt daha az esnek olduğu için kurur ve kırılmaya başlar, sarkmaya başlayan ciltte yağlı tabaka yok olur.

2.5.4. pH Ölçümü

pH, tüm süreçlerde ölçülebilen ve kontrol edilebilen önemli bir parametre olduğundan çeşitli alanlarda pH ölçümü yapılır. pH ölçümü daha çok suyla çalışan endüstrilerde yapılmasına rağmen, ziraatta, atık su arıtımında, çevresel izlemeye, araştırma ve geliştirmede, balıkla ilgili endüstrilerde ve biyolojik endüstrilerde de yapılır. Bu nedenle pH ölçümünün nerede ve niçin önemli olduğu tartışılmalıdır.

2.5.4.1. Çeşitli Alanlarda pH Ölçümü

2.5.4.1.1. Tekstil, Boyama

Tekstil endüstrisinde pH ölçümü, ürün testi için gereklidir. Örneğin bir kumaşın ter gibi maddelerle nasıl reaksiyon vereceği test edilmelidir. Sentetik kumaşlar geliştirirken güvenliği ve dayanıklılığı sağlamak için pH ölçümü gereklidir.

Boyama sürecinde de pH ölçümü, vazgeçilmezdir. Çünkü boyanın kalıcılığı ve boyama işleminin hızı boya banyosunun pH'sına bağlıdır. Bu nedenle uygun pH değerini korumak için boya banyosunun pH'sı otomatik olarak ayarlanır [15].

2.5.4.1.2. Kimya

pH ölçümü, kimyasal reaksiyonların kontrolü için temel oluşturduğundan hemen hemen tüm kimyasal ürünlerin üretimi sırasında yapılır. Bu ürünlere plastik, gübre, yarıiletkenler gibi elektronik endüstriyel materyaller, çimentolar veya camlar örnek verilebilir. İstenen reaksiyonu optimize etmek ve istenmeyen reaksiyonları önlemek için çözeltilerin pH kontrolü çok önemlidir. Örneğin plastiklerin üretim sürecinde pH, sıkı bir şekilde kontrol edilir. Özellikle polimerizasyon ve kondenzasyon gibi uzun zincirli moleküler ürünlerin üretildiği süreçlerde pH daha sıkı kontrol edilir.

Azotlu gübreler, potasyum nitrat ve fosfat gübreleri gibi kimyasal gübrelerin üretim verimini artırmak için pH kontrol edilir. pH ölçümü çimento ve cam üretiminde de önemlidir. Örneğin işlenmiş camın saydamlığı pH'dan oldukça etkilenir [15].

2.5.4.1.3. Kağıt, Kağıt Hamuru

Kağıt ve kağıt hamurunun imalat işleminde pH ölçümü, daha sık ve sürekli olarak yapılır. Kimyasalların tüketimini azaltmak ve donanımın korozyonunu engellemek için; ısı ile yumuşatma, ağartma, kağıtların geri dönüşümü gibi işlemlerde pH kontrolü önemlidir. Dayanıklılık ve kurutma hızı kağıdın pH'ına bağlı olduğundan pH, kalite kontrolün önemli bir parçasıdır ve kesinlikle kontrol edilmelidir [15].

2.5.4.1.4. Metaller ve Mineraller

Her metal, belirli bir pH'da kendiliğinden çözünmeye eğilimlidir. Bu özelliğe dayanarak, işlenmemiş maden cevheri veya metal karışımından belirli bir materyal çıkarılacağı zaman cürufu çözmeksizin sadece istenen metali çıkarmak için pH kontrol edilir. Örneğin bakır ve çinkonun bir karışımı asidik elektrolitik çözeltiye yerleştirilirse ve elektroliz edilirse sadece bakır negatif elektroda ayrılır [15].

2.5.4.1.5. Elektrik, Elektrokimya

Bu alanda pH ölçümü, metal yüzeylerin asitle oyulması, kaplanması ve pillerin üretimine uygulanır. Bir kaplama çözeltisinin pH kontrolü, sonucu oldukça etkiler. Kaplama çözeltisinin pH'sı kontrol edilmezse kaplama soyulur ve istenen renk ve parlaltı sağlanamaz [15].

2.5.4.1.6. Elektrik Gücü, Gaz

Termal güç fabrikalarında kullanılan geniş buhar kazanları suyunun pH'sı, boruların korozyonunu önlemek için 8'in üzerinde tutulur. Bunun için buhar kazanı suyunu bazik tutmak gerekir. Ancak buhar kazanı suyu çok bazik olursa kalsiyum oksit oluşur ve buhar kazanının duvarına bağlanır. Bu nedenle termal güç fabrikalarının buhar kazanlarında pH yaklaşık 9.4'de tutulmalıdır.

Gaz endüstrisinde sıvılaştırılmış gazdaki suyun pH'sı, tankların ve boruların korozyonunu önlemek için karıştırma işleminde kontrol edilir [15].

2.5.4.1.7. İlaç ve Kozmetik

İlaç ve kozmetik endüstrilerinde, üretimdeki kimyasal reaksiyonları kontrol etmek için pH ölçülür. Reaksiyonların hızı çözeltinin pH'sına bağlıdır ve reaksiyonun son noktası pH bilinerek tahmin edilebilir. Örneğin antibiyotikler üretilirken fermentasyon işleminde, yüksek verimi sağlamak ve antibakteriyel özellikleri korumak için pH kontrol edilmelidir. İlaç ve kozmetikler vücuda alınmadan önce veya cilde uygulanmadan önce sıkı bir kalite kontrol gerektirir. Eğer cilt ve kozmetik ürünleri arasında büyük bir pH farkı varsa etkiler olumsuz olabilir veya ilacın pH'sı uygun değilse ilaç zehirli olabilir [15].

2.5.4.1.8. Balıkçılık

Avrupa iç sular balıkçılığı için saptanan kalite kriterlerinden asitlik ve alkalilik, dikkate alınan faktörlerdendir. İyi bir balıkçılık için uygun bulunan sularda, normal bir pH beklenmektedir. pH'nın 5-9 arasındaki değerleri, balıklar için uygun görülmektedir.

Bununla birlikte, genel kirletici maddelerin özellikle zehir etkilerinin pH'daki değişimle dalgalandığı, bunun sonunda zehir etkisinin artıp azaldığı belirtilmektedir [44].

Suyun pH dengesi deniz yaşamını oldukça etkiler. Avlanma yerleri ve balık havuzlarının su kalitesi, pH ölçülerek belirlenebilir. Bu nedenle balık havuzları için bir yer seçilirken pH faktörü dikkate alınır. Çeşitli avlanma yerlerinden toplanan balıkların pH değeri ölçülerek balığın tazeliği hakkında bilgi edinilebilir [15].

2.5.4.1.9. Akvaryum

Suyun pH değeri akvaryumculukta çok önem kazanmıştır. Her balık veya bitki türü, sağlıklı yaşayabilmek için belli sınırlar içindeki pH değerlerini gerektirirler. Bazı türler, 6.5–8.5 gibi geniş bir pH aralığında sorunsuzca yaşamlarını sürdürürken bazıları 5.5–6.5 aralığı gibi özel su şartlarına gereksinim duyarlar. Tablo 3'de yetiştiriciliği yapılan bazı balık türlerinin pH istekleri verilmiştir.

Tablo 3. Yetiştiriciliği yapılan bazı balık türlerinin pH istekleri

Balık Türü	pH İsteği
Gökkuşaağı Alabalığı	6.5 – 8.5
Levrek	7.0 – 8.5
Dil Balığı	8.1 – 8.2
Çipura	7.5 – 8.0

Bunun dışındaki değerlerde ise, balıklarda olumsuzluklar gözlenmekte, kuvvetli zarar görmesi halinde, balık dibe çökmektedir. Diğer etkiler ise, solungaçlarda renk değişimi, solungaçların kahverengi renk alması, vücuttan salgılanan mukus miktarında artış, solungaçlarda büzölmeler, yüzgeçlerde lifleşmeler olarak belirtilebilir. Ayrıca, pH'nın zehir etkisi, ortamda Zn gibi metallerin varlığıyla artmaktadır. Yüksek pH'larda, NH₃ gibi maddelerin zehir etkisi artmaktadır[44].

Sudaki hızlı pH değişimleri ise tehlikelidir. Çoğu zaman, suyun mutlak pH derecesinden çok, pH'nın dengede sabit tutulması önemlidir. Çünkü balıklar, bitkiler ve mikroorganizmalar ani pH değişimlerinden son derece olumsuz etkilenirler. Bu nedenle akvaryumun pH değeri sürekli ölçülerek kontrol edilmelidir [15].

2.5.4.1.10. Besin ve Mayalama

pH ölçümünü en çok gerektiren besin ve mayalanma ürünleri; ekmek, içki, bira, soya sosu, peynir ve süt gibi ürünlerdir. Bu ürünlerin üretimi enzim reaksiyonlarını içerdiğinden üretimde enzimlerin aktivitesi önemlidir. Enzimlerin aktivitesi ise pH'dan oldukça etkilenir ve her bir enzimin optimum pH değeri vardır.

Bazı besinlerin tadı ve güvenilirliği açısından da pH önemlidir. Her bir besinin optimum pH değeri vardır. Bu değerden çok düşük veya çok yüksek pH'larda besin tadını veya güvenilirliğini kaybeder [15].

2.5.4.1.11. Süt ve Süt Ürünleri

Yeni sağılan taze ve normal bir sütün hidrojen iyonları konsantrasyonu pH 6,6 civarındadır. Yani süt hafif asidik bir reaksiyon gösterir. Eğer yeni sağılan 10 mL süt fenolftalein indikatörü kullanılarak N/10 sodyum hidroksitle titre edilirse 1,6 mL alkaliye ihtiyaç gösterir. Yani süt asidi cinsinden değerlendirilirse taze sütün asitlik derecesi % 0,16 kadardır. Tabii asitlik olarak adlandırılan bu asitlik birinci derecede kazein, fosfat ve sitratlardan, ikinci derecede de albumin, globulin ve karbondioksitten ileri gelmektedir. Sütün bileşimi değişiklik arz ettiği için asitlik derecesi farklı çıkmaktadır.

Süt tabii asitliği ile sabit kalmaz. Çeşitli mikroorganizmalar, özellikle laktozu parçalayan süt asidi bakterilerinin faaliyeti sonucunda meydana gelen laktik asit sütün asitliğini geliştirir.

Sütte asitliğin gelişmesi arzulanmayan bir olaydır. Asitliğin gelişmesi sütün tadını değiştirdiği gibi, sütlerin çeşitli şekillerde işlenmesini, özellikle yüksek derecelerde ısıtılmasını da zorlaştırmaktadır. Asitlik daha da gelişirse oda sıcaklığında bile sütün yapısı değişir, yani pıhtılaşır.

Sütün pH değeri pıhtılaşma, enzim aktivitesi, bakteri gelişimi, renk indikatörlerinin reaksiyonu ve tat gibi özelliklere etki eder.

Normal bir memeden sağılan sütün pH'sı 6,4-6,7 arasında değişir. pH'nın alkali yöne kayması sütün bileşiminde alkalilerin fazlaştığı anlamına gelir. Hastalıklarla da sütün pH'sı değişir.

Sütün asitliği mastitis, şap, çiçek ve meme veremi gibi hastalıklarda düşmektedir. Ayrıca süte katılan su ile soda vs. nötralize edici maddeler de asitliğin azalmasına sebep olurlar.

Sütte asitlik ya hidrojen iyonları konsantrasyonu, yani pH ile veyahut da titrasyon asitliği olarak belirtilir. Gıda maddeleri tüzüğüümüzde sütün asitlik derecesi Soxhlet-Henkel (SH) olarak belirtilmektedir. Isıtma sırasında sütün pH'sı artar. pH 4,6'da süt pıhtılaşır [45].

2.5.4.1.12. Meyve Suları

Meyve sularında mayalanma için en uygun ortam az asitli olanı olup asitlik yükseldikçe mayalanmaya başlama tehlikesi azalır. Onun için meyve sularının asitliği yükseldikçe daha az koruyucu kimyasal maddeye, pastörize etmek için daha düşük sıcaklığa gereksinme vardır. Birçok koruyucu maddelerin mikroorganizmalar üzerine olan zehirli etkileri pH'a göre değişir ve 4,5'dan yukarı olmamak şartıyla optimum pH 3,0'dadır. Pratikte yüksek pH'lı meyve suları daha asitli olan örneğin, limon suyu ile karıştırılmak suretiyle pH'ları düşürülür.

Bazı sıvı içeceklerin pH'larına bakılırsa;

- ✓ Domates suyu 4.3
- ✓ Üzüm suyu 3.2
- ✓ Kolalı meşrubat 2.8
- ✓ Limon suyu 2.3 olduğu görülmektedir [46].

Benzoik asit doğada erik ve yabani mersinde (% 0,2) bulunur. Onun için yabani mersin çabuk bozulmaya dayanır. Suda fazla çözünür oluşundan sodyum benzoat, benzoik asitten daha geniş ölçüde kullanılmaktadır. Bu maddenin antibiyotik etkisi pH'a bağlıdır, yalnız serbest, hiç dissosiye olmamış asit etkilidir. Onun için pH düştükçe etki de artar. Örneğin, dissosiye olmamış kısım pH 7'de % 0,15 iken, pH 2'de % 99,3'tür. Bu bakteriyostatik etki benzen halkasına yan zincir katılmasıyla artar. Bu şekilde p-hidroksi benzoik asidin metil, etil ve propil gibi esterleri daha etkili olup özellikle Almanya'da çok kullanılmaktadır. Bu esterlerin etkisi pH'a az bağlıdır, onun için nötral ortamda da koruma aracı olarak uygundur [47].

2.5.4.1.13. Ziraat (Çiftçilik), Hayvan Çiftçiliği

Bitkilerin gelişimi ve büyümesi, pH ile yakından ilgilidir. Her bitkinin gelişimi için gerekli olan belirli bir pH değeri vardır.

Tarlalarda toprak ve suyun pH ölçümü, üretimin artması ve tarımsal ürünlerin gelişiminin kontrolü için önemlidir.

Çiftlik hayvanları endüstrisinde araştırmacılar, hayvanların kanının ve besinlerinin pH'sını ölçerek pH'nın hayvan sağlığı ve gelişimi ile ilişkisini incelerler. Suni aşılama yaparken, etin ve yumurtanın tazelik testini yaparken pH'yı kontrol ederler [15].

2.5.4.1.14. Su Kaynağı/Kirli Su

Su arıtma tesislerinde, nehirlerden ve göllerden alınan su, klor ile dezenfekte edilir. Kirlilikler dibe çöktürülür, süzülür ve kompleksleştirici bir reaktifin yardımıyla uzaklaştırılır. Bu aşamada suyun pH'sı, klor ve reaktifin etkili olabilmesi için uygun bir değerde tutulmalıdır.

EPA (1979), pH için uygun değerleri, evsel atık sular için 5-9, tatlı sular için 6.5-9.0 ve deniz yaşamı için 6.5-8.5 olarak bildirmektedir.

Genellikle, düşük pH'ya bataklıklarda, yüksek pH'ya ise, akarsularda rastlanılmaktadır[44].

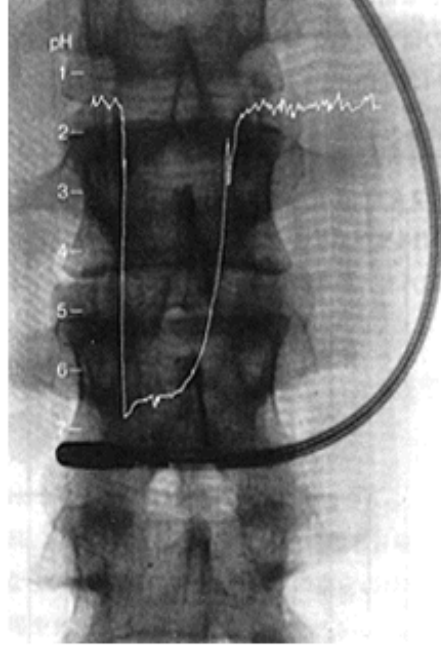
2.5.4.1.15. Tıbbi Alanlar

Tıbbi alanda pH ölçümü, belirteçleri ayarlamak için yapılır. Aynı zamanda tıbbi araştırma, tıbbi deneme ve tedavi için; kan, mide özsuyu ve idrar gibi vücut sıvılarının pH'sı ölçülür. Diş fakültelerindeki araştırmacılar dişin çürüme nedenini araştırırken pH'yı ölçerek yemekten beş dakika sonra ağızda pH'nın azaldığını ve pH 2.5' den daha az olduğunda ise ağızdaki sıvının diş minesini çözmeye başladığını tespit etmişlerdir [15].

Son yıllarda araştırmacılar, çok küçük boyuttaki pH elektrotlarla mide özsuyunun pH'sını ölçerek reflü rahatsızlığını teşhis etmektedirler. Reflü, asitli mide içeriğinin yemek borusuna kaçması ve asidin burada hasar yapması sonucu oluşan bir mide rahatsızlığıdır. Bu hastalığın tanısı için ucunda pH ölçen bir kısım bulunan kablo şeklinde bir kateter,

burundan geçirilerek yemek borusu ile midenin birleşme yerine, asit ölçümü yapmak üzere yerleştirilir. Bu kateter hastanın rahatça üzerinde taşıyabileceği kadar küçük bir kayıt cihazına bağlanır. Böylece hastanın mide asit içeriği 24 saat boyunca izlenerek reflü rahatsızlığının var olup olmadığına karar verilir [15].

Şekil 9’ da mide ve onikiparmak bağırsağına takılan bir pH elektrot ile yapılan ölçüm örneği görülmektedir.



Şekil 9. Mide ve onikiparmak bağırsağına takılan bir pH elektrot ile ölçüm örneği

Vücut sıvılarının pH değerlerinin ölçülmesi oldukça önemlidir. Vücut sıvılarının pH değeri ölçülerek çeşitli hastalıklara teşhis konulabilmektedir. Tablo 4’ de bazı vücut sıvılarının pH değerleri verilmektedir.

Tablo 4. Bazı vücut sıvılarının pH değerleri

Vücut Sıvıları	pH Değerleri
Mide özsuyu	1.5-2.0
Cilt	4.5-6.0
Vajinal sıvı	4.4-5.6
Duedenal özsuyu	5.0
İdrar	4.8-8.0
Tükürük	5.0-7.5
Cerahat sıvısı	6.0-6.8
Ter	7.0-8.0
Gözyaşı	7.2
Beyin sıvısı	7.3-7.5
Anne sütü	6.6-6.9
Kan	7.42
Bağırsak özsuyu	7.7
Rahim sıvısı	8.0-8.8
Testis sıvısı	8.3
Mide sakatat	8.0
Meni	8.9-9.5

2.5.4.1.16. Baskı

En yaygın baskı metodu olan Ofset baskıda daldırma sıvısının kontrolü birçok karmaşık faktörleri içerir. pH'nın ayarlanması, bu faktörlerden biridir ve en önemlisidir. pH; mürekkebin kuruluşunu, renk tonunu ve fotoğraflık baskının berraklığını oldukça etkiler [15].

2.5.4.1.17. Çevresel Kirlilik

Su kirliliği kontrolü yönetmeliğine (2004) göre, akan suyun pH'sı en çok ölçülen parametrelerden biridir. pH, kirliliğin belirli bir türünü göstermemesine rağmen suya ait

yaşamın devamlılığı hakkında bilgi verir. Çok yüksek ve düşük pH değerleri, su kirliliğine neden olabilir.

Endüstriyel atık suyunun neden olduğu su kirliliğine karşı tüm fabrikalar, atık boşalımını kontrol etmelidir. Her fabrika, atık suyunu deşarj standardına uygun bir duruma getirmeyi amaçlar. Bu işlemde pH ölçümü çok önemlidir. Örneğin kaplama sanayinde atık sudan siyanür veya kromun uzaklaştırılması sırasında ortamın pH değeri oldukça önemlidir [15].

2.5.4.1.18. Diğer pH Ölçüm Alanları

✓ Kriminal Araştırmalar;

Kriminal araştırmalarda pH ölçümü, oldukça önemli bir parametredir. Çünkü pH ölçümü ile kurbanın ölüm zamanı belirlenebilir.

✓ Alışveriş Merkezleri ve Tüketici Merkezlerinde Ticari Eşyanın Test Edilmesi;

Alışveriş merkezleri ve tüketici merkezlerinin araç gereçlerinin test edilmesi, ticari eşyaların kalite kontrolü için gereklidir. Bu kalite kontrol, tüketicilerin ticari eşyaları sıkıntı olmaksızın satın alabilmelerini, kullanabilmelerini ve yiyebilmelerini sağlar. pH ölçümü ile kumaştaki boyanın kalıcılığı veya besinin tazeliği hakkında bilgi edinilebilir.

✓ Fotoğraf Yıkama (banyo) Laboratuvarları;

Fotoğraf yıkama çözeltisinin pH kontrolü, mavi gökyüzünün, parlak kırmızı bir çiçeğin ve cilt tonlarının rengini tam olarak verebilmek için çok önemlidir. Renk negatifleri için yıkama çözeltisinin pH değeri, yıkama işlemlerine bağlı olarak 3'den 12'e değişir. pH' da az bir değişim renklere farklılığa neden olabilir.

✓ Bitki Fizyolojisi;

pH ölçümü, bitki fizyolojisinde önemlidir. Bitki yetiştirme denemesi yapıldığında veya çiçeklerin rengini değiştirme çalışmasında pH ölçümü yapılır.

✓ Güzellik Salonları;

Modaya uygun saç stilleri için kullanılan soğuk dalga sıvısının pH'sı, güzel saç dalgalarının oluşturulmasında önemlidir. Bu nedenle güzellik salonlarında, soğuk dalga sıvısının pH'sı saç tarzı ve istenilen dalgaya uygun olarak ayarlanır.

✓ Golf Salonları;

Golf salonlarındaki aynı boyda olan parlak ve yeşil çimenler, pH'dan oldukça etkilenir. Bu çimenleri korumak için toprağın pH'sı sürekli olarak kontrol edilir ve ona göre gerekli bakım yapılır.

✓ Temizlik;

Temizlik için kullanılan temizleyicilerin pH'sı da oldukça önemlidir. Temizleyicilerle elde edilen parlaklık, temizleyicilerin baz içeriğine bağlıdır. Eğer temizleyicilerin baz içeriği yüzeyden tamamen uzaklaştırılamazsa yüzey üzerinde bulunan cila, parlaklığını kaybeder. Bu nedenle günlük yaşamımızda pH önemli bir faktördür [15].

✓ Yüzme Havuzları;

Havuz suyu dengesinin en önemli faktörlerinden biri pH'dır. Gözlerimizin pH'sı 7.2-7.4 arasında olup, havuz için amaçladığımız değer bu değerlerdir. Klorun kullanılabilme oranı pH'a bağlı olduğu için, yüksek pH'larda klorun aktif oranı çok düşüktür ve düşük pH'larda klorun aktif oranı yükseldiği için klor çabuk tükenir.

Havuzlar için ideal pH değeri 7.0–7.6 arasındadır. Bu değerleri korumak için havuz suyunun pH ölçümü gereklidir [15].

2.5.5. pH Ölçüm Yöntemleri

pH ölçüm yöntemleri, yaygın yöntemler ve modern yöntemler olarak iki grupta incelenmektedir.

2.5.5.1. Yaygın Yöntemler

Doğruluğunun ve güvenilirliğinin yüksek, uygulamasının kolay ve ucuz, uygulama alanının geniş olması nedeniyle biyoloji ve tıp gibi bilim dallarında, eczacılıkta fabrikalarda ve özellikle analitik kimya, elektrokimya ve biyokimya gibi kimya dallarının araştırma laboratuvarlarında en fazla kullanılan yöntemlerdir [16].

pH değerleri için yaygın ölçüm metotları, iki bölümde incelenir. Bunlar; indikatör metot (indikatör belirteçler, pH test şeritleri) ve potansiyometrik metottur.

2.5.5.1.1. İndikatör Metot

İndikatör ile pH ölçümü, indikatör belirteçleri ve pH kağıtları (test şeritleri) kullanılarak iki şekilde yapılabilir. pH belirteçleri, çözeltinin pH'sını kolaylıkla belirleyebilmek için çözeltiye küçük miktarlarda ilave edilen kimyasal bileşiklerdir. Çözeltinin pH'ına bağlı olarak çözeltinin renk değişimine neden olurlar ve hidronyum iyonları için kimyasal bir dedektördürler [15].

Metil oranj veya fenolftalein gibi indikatör boyalar görünür bölgede absorpsiyon yapan organik bileşiklerdir. Bu bileşikler, bileşiğin maksimum absorbansında ve renginde değişime neden olan hidrojen iyonlarının aktivitesiyle konformasyonlarını değiştirirler.

pH şeritleri, indikatörler ile doldurulan kağıt veya diğer materyal şeritlerdir. pH şeritleri test çözeltisine daldırıldığında, çözeltinin pH'sına karşılık gelen özel bir renk verir. Bu renk, pH değerini kabaca belirlemek için standart bir renkle karşılaştırılır. Bu metot basittir fakat yüksek tuz derişimleri, sıcaklık veya test sıvısındaki organik maddelerden gelen hatalar nedeniyle doğru sonuç elde etmek zordur [17].

2.5.5.1.2. Potansiyometrik Metot

pH ölçümü, potansiyometrinin en iyi bilinen uygulama alanıdır. pH ölçümleri için metal elektrotlar (hidrojen elektrot, kinhidron elektrot ve antimon elektrot) ve membran elektrot (cam elektrot) yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.5.5.1.2.1. Hidrojen Elektrot

Hidrojen elektrot, pH ölçümü için kullanılan elektrotlar arasında en önemli elektrottur. Hidrojen elektrot ile hidrojen iyonlarının aktivitesi, bir referans elektrot ve standart bir hidrojen elektrot kullanılarak potansiyometrik ölçüm ile belirlenir [17].

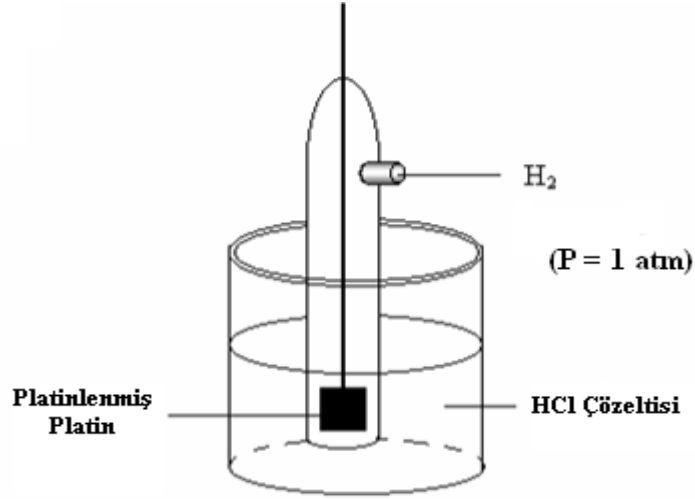
Hidrojen elektrot, aktivitesi bir olan HCl çözeltisine daldırılan platin (platin siyahı) ile kaplanmış veya platinlenmiş bir platin parçası üzerine basıncı 1 atm olan saf hidrojen gazı göndermekle elde edilir ve SHE olarak kısaltılır. Platin, elektrokimyasal reaksiyonlara katılmaz, sadece elektronların aktarılmasına yardımcı olur. Bu elektrotta gelişen potansiyel için yarı-reaksiyon şöyledir:



Hidrojen elektrot şematik olarak ise şöyle gösterilir:



Hidrojen elektrodun potansiyeli, sıcaklığa, çözeltideki hidrojen iyonu aktivitesine ve elektrot yüzeyindeki hidrojen basıncına bağlıdır. $P_{\text{H}^+} = 1.00 \text{ atm}$ ve $a_{\text{H}^+} = 1.00$ olduğundan hidrojen elektrodun potansiyeli bütün sıcaklıklarda sıfır volt olarak kabul edilir. Şekil 10'da bir hidrojen elektrot görülmektedir.



Şekil 10. Hidrojen elektrot

Platin yüzeyinde adsorblanan hidrojenin, doymuş bir tabakasını oluşturmak için platin elektrodun yüzeyine sürekli olarak hidrojen gazı kabarcıkları gönderilir. Böylece hidrojen akışı, elektroda bitişik tabakanın bu gazla doyurulmasına hizmet eder.

Hidrojen elektrot, kalomel referans elektrotla birlikte bir ortamda bulunan hidrojen iyonu aktifliğini ve dolayısıyla pH' sını tayin etmede kullanılabilir. Ancak bu metot pek pratik ve kullanışlı değildir. Çünkü her ölçüm almada basıncı 1atm olan hidrojen gazını temin etmek oldukça zor bir iştir. Ayrıca permanganat, demir(III), iyot gibi yükseltgenler hidrojen iyonunu yükseltgeyerek, krom(II), titan(II) gibi indirgenler de platin katalizörü yanında hidrojen iyonunu indirgeyerek hatalara neden olur [48].

2.5.5.1.2.2. Kinhidron Elektrot

Kinhidron elektrot, cam elektrottan önce potansiyometrik pH tayini için kullanılan elektrottur. İlk kinhidron temelli pH elektrot 1921’ de E. Biilman tarafından hazırlanarak pH ölçümleri için kullanılmıştır. Kinhidron, 1:1 kinon ve hidrokinondan oluşan bir komplekstir. Suda çözündüğü zaman kinhidron, pH’ ya bağımlı yükseltgenme-indirgeme çifti oluşturur. Oluşan dengenin redoks potansiyeli pH ile orantılıdır. Platin bir elektrot kullanılarak bu redoks potansiyeli ölçülür. Bu elektrot, tekrarlanabilirliğinin düşük olması nedeniyle sınırlı kullanım alanına sahiptir. Kinhidron elektrot, diğer referans elektrotları kalibre etmek veya bir ORP (Oxidation Reduction Potential) metrenin belirli bir pH’ da kinhidron çözeltisiyle iyi çalışıp çalışmadığını kontrol etmek için kullanılmıştır [17].

1987’de ve daha sonraki yıllarda yapılan çalışmalarla kinhidron temelli yeni pH elektrotlar hazırlanmış ve sulu çözeltilerde pH 8’e kadar olan pH ölçümleri için kullanılmıştır. Mevcut kinhidron elektrotların özellikleri dikkate alınarak ve farklı materyaller (polipropilen, PVC, metakrilat, akrilat v.b gibi), kinhidron ve türevleri kullanılarak kompozit pH elektrotlar hazırlanmıştır. Hazırlanan pH elektrotlar mevcut kinhidron pH elektrotlara göre tekrarlanabilirliği yüksek ve geniş pH aralığında çalışabilme gibi önemli üstünlüklere sahiptir. Ayrıca geliştirilen Metakrilat/Grafit/Kinhidron temelli kompozit pH elektrot, hareketli ortamlarda kullanılabilen (flow-through) akış hücreleri dizaynına ve minyatürizasyona izin vermektedir. Geliştirilen pH elektrot iyon kromatografide (IC) dedektör olarak kullanılarak çevre, endüstriyel ve biyolojik örneklerde, yaygın olarak bulunan iyonik türlerin (inorganik anyon ve katyonlar, karboksilli asitler) tayinleri yapılmıştır [49-52].

2.5.5.1.2.3. Antimon Elektrot

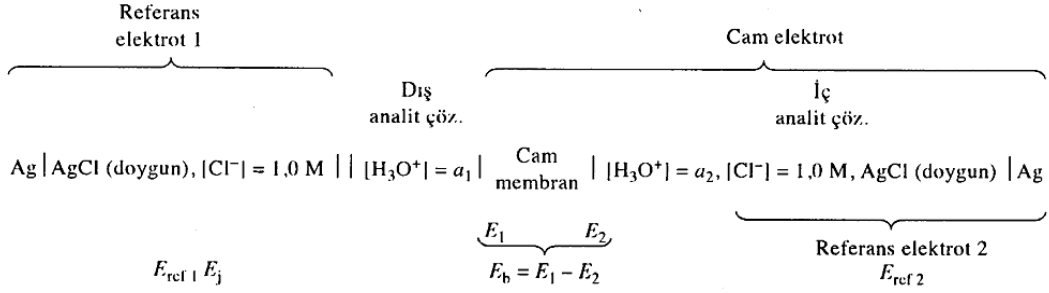
Antimon elektrot ile pH ölçümü, test çözeltisine daldırılan cilalı antimon çubuk ve referans elektrot arasındaki potansiyel farkının ölçümüne dayanır. Bu elektrot, dayanıklı ve kullanılmasının kolay olması nedeniyle yaygın olarak kullanılmıştır. Ancak bu elektrodun rutin analizlerde kullanılması sınırlıdır. Çünkü bu elektrottan elde edilen sonuçlar, elektrodun cilalama derecesine bağlıdır ve tekrarlanabilirliği düşüktür. Antimon elektrot, daha çok örnek çözelti F^- iyonlarını içerdiği ve yüksek doğruluğa ihtiyaç duyulmadığı zaman kullanılır [15,17].

2.5.5.1.2.4. Cam Elektrot

Cam elektrot H^+ iyonuna karşı duyarlıdır. Konsantrasyonları farklı iki asit çözeltisi özel olarak hazırlanmış bir cam membran ile ayrılırsa, protonlar cam membranın silikat yapısındaki hareketli sodyum iyonlarıyla yer değiştirir [24]. Böylece membranın iç ve dış yüzeyindeki H^+ konsantrasyonu değişimiyle bir potansiyel farkı oluşur. Dolayısıyla oluşan bu potansiyel farkı ölçülerek Nernst Eşitliğinden H^+ konsantrasyonu hesaplanabilir. Bu potansiyel farkı ;

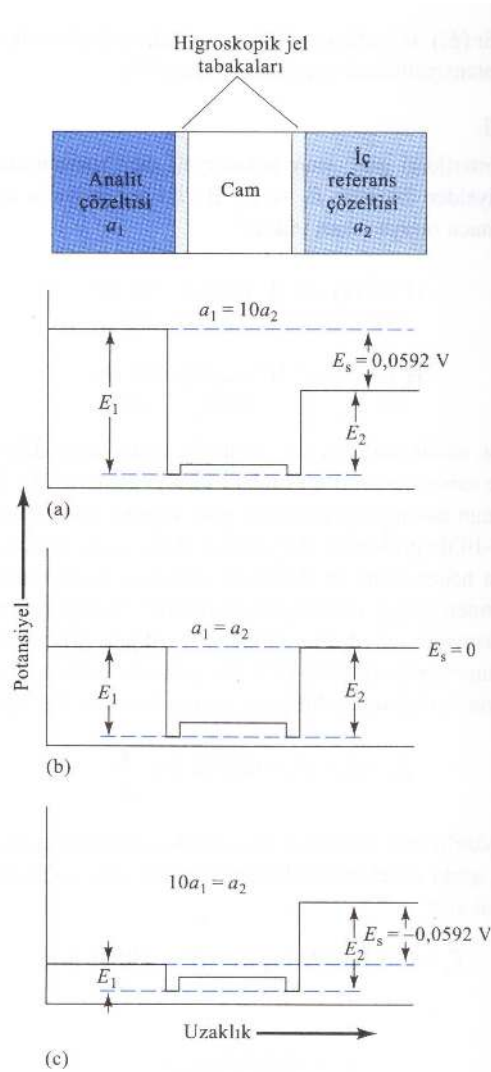
$$E_H = k(sbt) - 0.059 \text{ pH şeklinde gösterilir.} \quad (22)$$

Bu eşitlikten yararlanarak pH tayinleri yapılır. Bir pH ölçüm sistemi Şekil 11' de gösterilmiştir.



Şekil 11. pH ölçüm hücresinin diyagramı

İç ve dış konsantrasyonlara bağlı olarak bir cam membran sistemi Şekil 12' de verilmiştir.

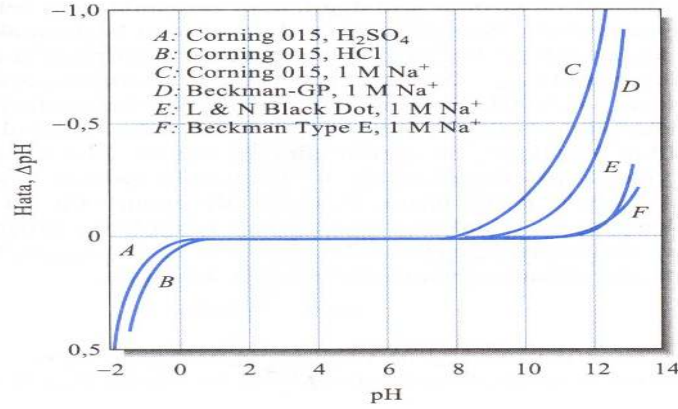


Şekil 12. Bir cam membranın analit çözeltisinden iç referans çözeltisine doğru, bir yandan diğerine potansiyel profili (Referans elektrot potansiyelleri gösterilmemiştir.)

Bir çok cam elektrot 1-10 pH aralığında kullanılır. pH 10' u geçtiği zaman elektrot alkali iyonlarına özellikle de Na^+ , K^+ gibi iyonlara duyarlı olduğundan hatalı sonuçlar verir. Bu hataya *Negatif Hata (Alkali Hatası)* denir. Çok düşük pH'larda ise çözeltinin pH'ı beklenenden düşük çıkar. Bu hataya *Pozitif Hata (Asit Hatası)* denir.

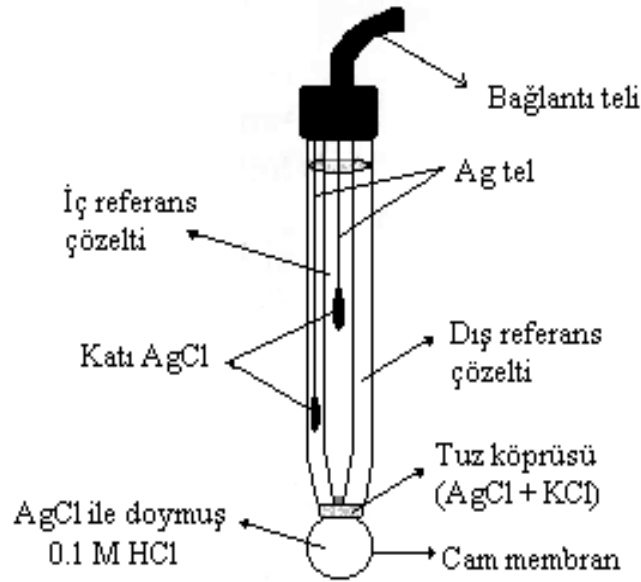
Alkali ve asit hatalarını gösteren grafik Şekil 13' da görülmektedir. Bu hataları en aza indirmek ve girişim yapan iyonun varlığında elektrodun ölçülen iyona duyarlılığını artırmak amacıyla yeni cam kompozisyonları önerilmiştir. Camın bileşimi değiştirilerek hidrojen iyonuna olduğu gibi Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ gibi tek yüklü katyonlara duyarlı cam elektrotlar da yapılmıştır [24].

Cam elektrotlar, organik ve inorganik asitlerin pH'larının doğrudan tayininde ve çözünebilen anyon ve katyonların dolaylı olarak tayininde kullanılabilir.



Şekil 13. Cam elektrotta asit-baz hatası

Laboratuvarlarda pH'ın rutin tayini için genellikle kombine pH cam elektrot kullanılmaktadır. Şekil 14' de indikatör ve referans elektrotları tek bir prob içerisinde olan kombine bir pH elektrot gösterilmektedir.



Şekil 14. Gümüş/gümüş klorür referans elektrotlu kombine cam elektrot

pH ölçümleri için yaygın olarak kullanılan cam elektrodun üstünlükleri ve sakıncaları aşağıda özetlenmiştir [17-19, 24, 53-57].

Üstünlükleri;

- Bu elektrot redoks girişimlerinden bağımsızdır; kuvvetli yükseltgenenleri, indirgenenleri, gazları ve proteinleri içeren çözeltilerde girişim olmaksızın kullanılabilir,
- Viskoz hatta yarı katı akışkanları içeren çözeltilerde kullanılabilir,
- Geniş bir pH aralığında cevap verir,
- Üstün seçicilik ve duyarlılık gösterir,
- Vücut sıvılarının pH ölçümünde oldukça duyarlıdır,
- Cevap zamanı kısadır (> %90 1 saniye),
- Tekrarlanabilirliği yüksektir,
- Kullanım ömrü uzundur (40-50 çalışma),
- Küçük bant kayması vardır.

Sakıncaları;

- Yüksek ve düşük pH'larda Nernst davranışından önemli ölçüde sapma göstermesi,
- Düşük mekanik dayanıklılığının olması (kırılgan olması nedeniyle in-vivo uygulamalar için kullanışlı değildir)
- Minyatürizasyona uygun olmaması,
- Direncinin yüksek olması (organik ve sulu çözeltilerde),
- Sıcaklıkla değişken olması (100°C' den daha yüksek sıcaklıklarda kararsızdır)
- Membranın kirlenmesi,
- Pahalı olması,
- Sık kalibrasyon gerektirmesi,
- Kullanmadan önce şartlandırma gerektirmesi,
- Korozyon sistemlerde (HF içeren) kimyasal olarak kararsız olması.

Cam elektrodun yukarıda bahsedilen sakıncaları nedeniyle alternatif pH elektrotlara ihtiyaç duyulmuştur. pH ölçümü için yeni tip elektrotlar ve yöntemler geliştirilmiştir.

2.5.5.2. Modern Yöntemler

2.5.5.2.1. Optik–Lif Temelli pH Sensörler

Optik metotlar, pH ölçümü için yaygın olarak kullanılan cam elektrot veya diğer elektrokimyasal cihazlarla kıyaslandığında pek çok üstünlüklere sahiptir. Son yıllarda,

organik boyar moleküller pH' ya bağımlı spektral özelliklerinden dolayı pH ölçümü için optik lif probu geliştirmede indikatör olarak kullanılmaktadır.

Yeni geliştirilen optik-lif temelli pH sensör, duyarlı lifi çevreleyen küçük bir alanda absorpsiyon oluşturan metilen mavisinin yüzey adsorpsiyonuna dayanır. Doğrusal pH çalışma aralığı 3-9 arasındadır ve cevap zamanı pH duyarlı kimyasalların spektral değişimlerini ölçen indikatör temelli problemlardan çok daha kısadır. Bu sensörün bir diğer üstünlüğü ise iyonik şiddetin etkilerinin ihmal edilebilmesidir.

Yeni sentez edilen Schiff bazları, pH 3.0-7.8 aralığında protonlara absorpsiyon ve emisyon temelli optik cevaplar sergiler. Bu nedenle Schiff bazları pH skalasının nötral bölgesi yakınında optik pH sensör olarak kullanılabilir. Dinamik aralıkta sensörün cevabı tamamen tersinirdir ve cevap zamanı yaklaşık olarak 3 dakikadır [17].

2.5.5.2.2. Kütle-Duyarlı pH Sensörler

Bu sensör, tersinir bir kütle-değişim pH-duyarlı hidrojele dayanır. Hidrojel, herhangi bir kütle temelli sensörle kullanılabilir. Örneğin rezonans frekansının uygulanan kütle yüküne karşılık geldiği magnetoelastik sensörle birleştirilerek kullanılabilir. Bu durumda pH sensörün cevabı, $f_r = 49.891 - 1.04 \text{ pH} + 0.048 \text{ pH}^2$ eşitliğindeki gibidir [17].

2.5.5.2.3. İletken Polimer pH Sensörler

Bütünüyle katı-hal pH sensörleri geliştirmek için kullanışlı olan polianilin, polipirrol, vb. iletken polimerlerin pH duyarlılığı konusunda pek çok araştırma yapılmıştır. Bu iletken polimerler kullanılarak pH sensörler hazırlanmıştır [17].

Polianilin temelli hazırlanan pH sensörün Nernst Eğimi 52.1 mV/pH ve doğrusal çalışma aralığı 3.50-11.94 arasındadır. Bu elektrot doğrudan insan kanına uygulandığında da aynı sonuçlar elde edilmiştir. Aynı zamanda hidroflorik asit, elektrodun cevabını etkilemez.

Bir poli-m-fenilendiamin modifiye elektrot (PPME), bir platin elektrot üzerinde m-fenilendiaminin elektropolimerizasyonu ile pH sensör olarak hazırlanmıştır. Bu sensörle yapılan pH tayinine, 46 °C' nin üzerindeki sıcaklığın belli bir etkisi yoktur. Sensörün

doğrusal pH çalışma aralığı 1.5-13.0 arasında, Nernst Eğimi 56.7 mV/pH' dur. Sensör oldukça iyi bir potansiyel kararlılığı ve tekrarlanabilirliğe sahiptir.

m-fenilendiaminin modifikasyonu ile hazırlanan poli-m-fenilendiamin modifiye membran temelli pH sensör, diğer sensöre göre daha geniş pH cevap aralığına sahiptir. Membranın pH cevap mekanizması ise aşağıdaki formülle ifade edilmiştir. [17]



2.5.5.2.4. Microcantilever pH Sensörler

Bu tür sensörler, silikon microcantileverler üzerine duyarlı hidrojellerin UV fotolitografisi ile kaplanmasıyla hazırlanır. Microcantileverler; kimyasal, fiziksel ve biyolojik mikrosensörler için oldukça duyarlı transdüserlerdir. Microcantilever üzerine kaplanan hidrojeller, suyla etkileştiğinde şişme özelliği gösteren polimerlerdir. Hidrojel, pH' ya bağımlı bir şişme gösterir. pH değişimi, polimer ağının şişmesine veya büzülmesine neden olur. Microcantilever civarında pH arttığında polimer ağı genişler ve şişer. Microcantileverin eğilmesine neden olan yüzey geriliminde tersinir bir değişim meydana gelir. Yüzey gerilimi, cantileverlerin ucunun nanomekanik olarak belirli miktarda sapsmasına neden olur. Bu sapmanın miktarı, pH' ya bağımlıdır ve mikroskop kullanılarak ölçülebilir. Bu sensörün en önemli üstünlükleri, çok küçük hacminin olması, duyarlılığının yüksek olması, seri üretiminin kolay ve ucuz olmasıdır [17,58].

2.5.5.2.5. ISFET Temelli pH Sensörler

pH ölçümünde son gelişme, cam elektroda bir alternatif olarak geliştirilen iyon seçici alan etkili transistörlerdir. pH-ISFET; küçük boyut (yaklaşık 1-2 mm²), dayanıklılık, hızlı cevap, düşük elektriksel direnç, dış çevreden etkilenmeme, basit enstruman ve ucuz olma gibi üstünlüklere sahiptir. Ancak elektriksel parametrelerin kayması ve ambalajlama zorluğu gibi sakıncaları vardır. Bu nedenle çok sık kalibrasyon gerektirir ve sürekli ölçüm için kararsızdır [21].

Gelecekteki mümkün uygulamalar için yeni ISFET' ler geliştirilmektedir. Substrat materyal olarak makro gözenekli Si ve pH transdüser olarak $\text{SiO}_2/\text{LPCVD-Si}_3\text{N}_4$ çift tabakasının kullanıldığı ISFET sensör, geliştirilen bu sensörlere örnek verilebilir. Geliştirilen bu gözenekli pH sensörler, duyarlı tabaka olarak Si_3N_4 ' ün kullanıldığı düzlemsel pH sensörlerle karşılaştırılabilir. Duyarlılık yaklaşık 68.5-61 mV/pH ve 6 aylık bir ölçüm periyodu boyunca ortalama değişim 1 mV/gün dur. Bu sensörler pH temelli biyosensörleri geliştirmek için de kullanılabilir. Çünkü bu makro gözenekli yapı, biyomoleküllerin immobilizasyonu için yüzey alanını genişletir ve duyarlılığı artırır.

Sensörlerde duyarlı membran olarak amorf bor karbon nitrit (a-BCxNy) kullanıldığında karbon içeriğinin artması nedeniyle pH duyarlılığı artmaktadır. % 47 karbon derişimi için maksimum 46 mV/pH potansiyel farkı elde edilmiştir. Bu sensörlerin cevap zamanı ise 6 s' e yakındır [17].

2.5.5.2.6. pH-Imaging Sensörler

Yarı iletken silikonun fotoakım özelliklerine dayanan yeni bir pH-imaging sensör, takma dişlerin, çürük diş kemiğinin yüzey analizi için geliştirilmiştir. Diş kemiğinin yüzeyinde asit veya baz dağılımı, pH değeri olarak belirlenir [17].

pH imaging sensör kullanılarak katı örnekler kimyasal olarak analiz edilebilir. Katı örneğin yerleştirildiği pH imaging sensör üzerinde ince agar film oluşturulur ve agar film üzerinde oluşan pH dağılımları izlenir. Katı materyal, çözeltiyle etkileştiği zaman küçük pH dağılımı meydana gelir. Bu küçük pH dağılımını gözlemleyerek ve dedekte ederek katı örneğin yüzey durumu ve hatta iç durumu dolaylı olarak belirlenebilir. pH dağılımının nedeni, örnek yüzeyine proton veya hidroksitin bağlanması veya yüzey reaksiyonu olabilir. Belirli bir noktada pH dağılımının ne kadar hızlı genişlediği veya pH değişiminin ne kadar büyük olduğu; protonun serbest kalma kapasitesi, yüzeye tutunan asit miktarı, yüzey kirliliği ve reaksiyona girme kabiliyeti gibi özellikler hakkında bilgi verir [15].

2.5.5.2.7. Metal Oksit Temelli pH Elektrotlar

Cam elektrot kullanımındaki sınırlandırmalar nedeniyle pH ölçümü için alternatif pH elektrotlar üzerinde kapsamlı bir şekilde çalışmalar yapılmıştır. Bu alternatif elektrotlardan

birisi de metal oksit temelli pH elektrotlardır [20]. Yüksek sıcaklık ve basınçta geniş uygulama alanı olan PtO_2 , IrO_2 , RuO_2 , SbO_2 , OsO_2 , Ta_2O_5 , TiO_2 , PdO , SnO_2 , ZrO_2 , PbO_2 ve MnO_2 gibi metal oksitler, pH duyarlı materyal olarak kullanılmıştır. En çok kullanılan ve en iyi sonuçlar veren metal oksitler ise IrO_2 , RuO_2 ve PtO_2 'dir. IrO_2 temelli pH elektrotlar, yüksek sıcaklık ve basınçta kararlı olma, susuz çözeltilerde hızlı cevap sergileme ve geniş pH aralığında çalışma gibi üstünlüklere sahip olduğundan IrO_2 , en ilgi çekici metal oksittir. Tek sakıncası ise, iridyum metalinin pahalı olmasıdır [17]. RuO_2 , pH'daki değişime oldukça hızlı cevap verir. Ancak bazik bölgede cevap zamanı uzundur. PtO_2 , temelli pH elektrotlar, asidik çözeltilerde yüksek ve tekrarlanabilir duyarlılık (>50 mV/pH) gösterirler. Ancak cevap zamanı oldukça uzundur ve Cl^- içeren çözeltilerde çözünürler [22]. pH duyarlılığı için incelenen diğer metal oksitlerden; ZrO_2 temelli pH elektrotlar, yüksek sıcaklıkta iyi cevap sergiler ancak 150°C 'nin altında elektrodun cevabı yavaşlar ve pH duyarlılığını kaybeder. PdO temelli pH elektrotlar, zor şartlar altında kararlıdır ancak PtO_2 gibi Cl^- içeren çözeltilerde çözünür. PbO_2 temelli pH elektrotlar, basitlik, yüksek kararlılık ve hızlı cevap gibi üstünlüklere sahiptir [21]. MnO_2 temelli pH elektrotlar, MnO_2 'in bol ve ucuz olması, toksik olmaması nedeniyle hem asidik hem de bazik ortamda daha iyi elektrokimyasal performans gösterir [55,59]. Sb_2O_3 temelli pH elektrotlar, platin grubu (iridyum, platin, rutenyum vb.) metallerle kıyaslandığında daha ucuzdur ve son zamanlarda akış enjeksiyon potansiyometrik tayinde dedektör olarak kullanılmaktadır. Ancak potansiyel cevabının kayması ve pH çalışma aralığının sınırlı olması nedeniyle uzun süreli uygulamalar için uygun değildir [21].

pH elektrot hazırlanmasında kullanılan bütün metal oksitler değerlendirildiğinde, metal oksit temelli pH elektrotların üstünlükleri ve sakıncaları vardır. pH elektrotlar; yüksek sıcaklık ve basınçlarda kararlı olma, mekanik dayanıklılık, minyatürizasyona uygun olma (in-vivo ve küçük hacim ölçümleri için), hazırlanmasının kolay olması, maliyetinin düşük olması, korozif ortamlarda çalışması, direncinin düşük olması, cevap zamanının kısa olması ve kullanım ömrünün uzun olması gibi üstünlüklere sahiptir. Sakıncaları ise, ortamda bulunan indirgeyici ve yükseltgeyici türlerden etkilenmeleri ve elektrodun çözeltilere daldırılması esnasında metalin çözeltilere geçerek çözeltiliye zehirlemeleridir [21-23,60].

Daha çok geçiş metal gruplarından oluşan metal oksitler, sulu ortamlarda çözünmeme ve kararlı olma gibi özelliklere sahiptir. Metal oksit temelli elektrotlarda metal fazı, potansiyel belirleme reaksiyonuna katılmaz. Reseptör olarak kullanılan metal oksitler

stokiyometrik olmayan bileşimleri nedeniyle elektronik iletkenliğine sahiptir. Bu oksitler genellikle oksijence fakirdirler ve baskın metalin yükseltgenme basamağındaki değişime (indirgenme) bağlı olarak farklı değerlikli oksitler oluşturur. Oksitin stokiyometrisi, oksijence zenginleşmeyi sağlayan ısıtma işlemiyle az veya önemli bir şekilde değiştirilebilir. Bu esnada daha düşük değerlikli oksit veya metalin kendisi (daha düşük değerlikli oksit oluşmadığı zaman) oluşur. Karışık değerlikli oksitler, yabancı metal ilave edilerek de oluşturulabilir. Örneğin SnO_2 e Sb un ilavesi ile karışık değerli oksit hazırlanır.

Karışık değerlikli oksitler, su ile etkileştiğinde yüzey hidrolizi meydana gelir ve proton değişimi, çözelti ve oksit (veya hidroksit) yüzeyi arasında ara yüzey potansiyel farkı oluşturur, Çözelti/oksit ara yüzeyi, proton değişimi açısından ve oksit/substrat arayüzeyi ise, elektronik açıdan tersinir olduğunda ölçülen potansiyel farkı pH ' ya bağlıdır.

Karışık değerlikli iletken oksitlerin olası cevap mekanizmaları, iyon değişim ve redoks reaksiyonlarının farklı türlerini içerir. Bu oksitlerin cevap mekanizmalarının açıklanması aşağıda açık olarak belirtilmektedir:

a) İki farklı katı faz (daha düşük ve daha yüksek değerlikli oksit) veya bir oksit ve saf metal fazı (antimon elektrot gibi) arasındaki redoks dengesi



Ölçülen potansiyel, aşağıdaki formül ile bulunur.

$$\phi^s - \phi^l = (1/F)(\mu_{\text{H}^+}^l + \mu_{\text{Sb}_2\text{O}_3}^s / 6 + \mu_{\text{Sb}}^s / 3 - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^l / 2) = \text{sabit} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}^l \quad (26)$$

μ_s , kimyasal potansiyeller (saf fazların kimyasal potansiyelleri sabittir), s ve l katı ve sıvı fazı ifade eder ve ϕ , galvani potansiyeli.

b) Elektrottan geçen akımla hidrojen içeriği sürekli olarak değişen tek bir katı fazın redoks dengesi. Bu denge, aşağıda yazıldığı gibidir.



Oksitteki hidrojen atomlarının katı bir çözeltisi olarak tanımlanan H_xMO_n ' e ait elektrot potansiyeli aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

$$\phi^s - \phi^1 = (1/F)(\mu_{H^+}^1 + \mu_{e^-}^s - \mu_H^s) = 'sabit' + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}^1 + \frac{RT}{F} \ln a_H^s \quad (28)$$

Eşitlik (28), su fazındaki hidrojen iyonlarına elektrodun Nernst cevabını gösterir. a_H , katı çözelti fazındaki hidrojen atomlarının aktivitesidir. Bu mekanizmaya uygun pH elektrot örneği, sodyum tungsten bronz elektrottur.

c) Oksijence fakir olan fazları içeren pH elektrotlara örnek olmamasına rağmen tek bir faz oksijenin araya girdiği elektrot tanımlanabilir. Hidrasyon suyunun açığa çıktığı mekanizma aşağıda görülmektedir.



Bu durumda elektrot potansiyeli aşağıdaki gibidir,

$$\phi^s - \phi^1 = (1/F)(\mu_{H^+}^1 + \mu_{e^-}^s + \mu_o^s / 2 - \mu_{H_2O}^1 / 2) = 'sabit' + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}^1 + \frac{RT}{2F} \ln a_o^s \quad (30)$$

μ_o^s ve a_o^s , kimyasal potansiyel ve katı fazdaki oksijenin aktivitesi

d) Elektrot materyalinin kararlı hal korozyonu, bazı durumlarda pH' a bağımlı bir potansiyele neden olabilir [61].

e) Hidroksil (–OH) gruplarını içeren yüzey tabakasındaki basit iyon değişimi:

Oksit tabakasının yük transfer mekanizmasını tanımlamak için bir seri ayrışma modeli geliştirilmiştir. Çözelti ortamındaki H^+ iyonları ile MOH yüzey grupları arasındaki dengenin bir sonucu olarak oksit tabakasının yük transferi, aşağıdaki yüzey reaksiyonlarıyla tanımlanır.





Yüzey reaksiyonları için termodinamik eşitlikler aşağıda verilmektedir.

$$K_a = \frac{[MO^-][H^+]_s}{[MOH]} \quad (33)$$

$$K_b = \frac{[MOH][H^+]_s}{[MOH_2^+]} \quad (34)$$

H_s^+ , katı yüzeye yakın bulunan H^+ iyonlarıdır. K_a ve K_b , eşitlik (33) ve (34)' nın denge sabitleridir. $[MOH_2^+]$, $[MOH]$ ve $[MO^-]$ yüzeydeki türlerin derişimi, $[H^+]_s$, H^+ iyonlarının yüzey aktivitesidir.

pH elektrodun yüzey potansiyeli, duyarlı membran yüzeyindeki bağlı gruplar ve çözelti arasındaki H^+ iyonları değişimiyle tanımlanır. pH elektrodun kimyasal duyarlılığı ve seçiciliği ise, elektrolit/izolatör ara yüzeyin özellikleri tarafından kontrol edilir. pH elektrodun cevabı Nernst Eşitliğine uyar ve elektrodun cevabı aşağıdaki gibidir.

$$E = E_o + \frac{RT}{zF} \ln[i] \quad (35)$$

E , ölçülen potansiyel E_o , iyon-duyarlı/dış elektrot sistemi için karakteristik bir sabit, R , gaz sabiti, T , mutlak sıcaklık (K), z , iyonik yük, F , Faraday sabiti ve $[i]$, serbest iyonik türlerin molar derişimi [62].

2.5.6. Fe₃O₄ Temelli Katı-Hal Kompozit pH Elektrot

2.5.6.1. Fe₃O₄ (Magnetit)

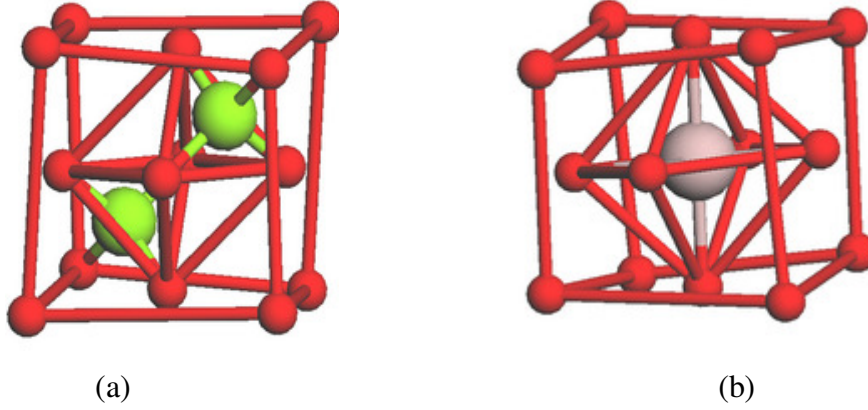
Magnetit, spinal yapısındaki ferrimanyetik, Fe₃O₄ formülüyle gösterilen demir mineralidir. Ferro-ferrik oksit olarak da bilinen magnetit ayrıca demir 2-3 oksit olarak da adlandırılır. Kimyasal formülü FeO.Fe₂O₃ şeklinde de yazılmaktadır. Bu gösterim demirin iki farklı değeriğe aynı anda (+2 ve +3) sahip olduğunu göstermektedir [63]. Kimyasal

bileşimi, %72.4 Fe ve %27.6 O'dır. Rengi Fe siyahı, çizgi rengi siyah ve metalik parlaklıktadır. Sertliği 5.6-6, yoğunluğu 4.9-5.2'dir. Kuvvetli manyetik özelliğe sahiptir. Manyetik özelliğini 580 °C'nin üzerinde kaybeder, soğursa tekrar bu özelliğini kazanır. Saf magnetitin erime sıcaklığı 1594 °C'dir. Magnetit kayaçlar içinde serpilmiş olarak bulunur. Toz halinde HCl'de çözülür.

Magnetit en önemli demir minerali olup, magmatik ve metamorfik kayaçlarda oldukça yaygın olarak bulunmaktadır. Türkiye'de Divriği ve Kangal (Sivas), Kemaliye ve İliç (Erzincan), Ayvalık (Balıkesir), Anamur (İçel), Yahyalı (Kayseri), Simav (Kütahya) ve Hasağcebi (Hekimhan-Malatya) yörelerinde önemli magnetit cevherleri vardır. Dünyada önemli olarak İsveç, Norveç, Romanya ve Urallarda yatakları bulunur [64,65].

2.5.6.2. Spinel Yapı

Kaba formülleri AB_2O_4 olan karışık-metal oksitlerin önemli sınıflarından birine spineller denir. Normal olarak A çapı 80 ile 110 pm arasındaki iki yüklü katyonlardır. Örnek olarak Mg, Fe, Mn, Zn ve Cu verilebilir. B ise çapı 75 ile 90 pm arasındaki Ti, Fe, Al ve Co gibi üç yüklü katyonlardır. Formüldeki oksijenler sık istiflenmiş kübik bir yapı meydana getirirler. Böylece bir yapıda oksijen sayısının iki katı tetrahedral, oksijen sayısı kadar da oktahedral boşluk vardır. Spinellerdeki iki yüklü katyonlar tetrahedral boşluklara, üç yüklü katyonlar ise oktahedral boşluklara yerleşirler (Şekil 15a, 15b). Ama bu yerleşimde tetrahedral boşlukların ancak sekizde biri, oktahedral boşlukların da yarısı doldurulur. Böylece iki yüklü katyonun koordinasyonu dört, üç yüklü katyonun koordinasyonu ise altı olur.



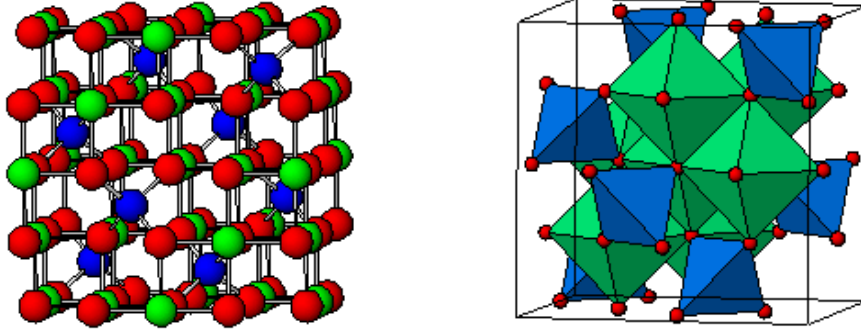
Şekil 15. (a) Spinellerdeki iki yüklü katyonların tetrahedral boşluklara yerleşimi (b) spinellerdeki üç yüklü katyonların oktahedral boşluklara yerleşimi (Yeşil ile gösterilenler A tipi katyonlar, Gri ile gösterilen B tipi katyonlar, Kırmızı ile gösterilenler O'leri temsil etmektedir)

Spinellere $MgAl_2O_4$, $MnMn_2O_4$, $CoCo_2O_4$, $MnCr_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $FeFe_2O_4$ gibi bileşikler örnek verilebilir. Bunlardan $NiFe_2O_4$ ve $FeFe_2O_4$ ters spinel diğerleri ise normal spineldir. Ters spinellerde +2 yüklü iyonların sayısı +3 yüklü iyonlarla yer değiştirir. Ters spinellerin başlıca özelliği içlerinde tetrahedral yapının oktahedral yapıya kısmen de olsa tercih edilmesidir [66].

2.5.6.3. Magnetit (Fe_3O_4)' in Yapısı

Magnetit (Fe_3O_4), $8.3941 \text{ \AA}$ kafes boyutu ile spinel tipi yapıya sahiptir. Magnetit ters spineldir. Yapısında Fe^{3+} katyonları tetrahedral boşlukları doldururken Fe^{2+} ve geri kalan Fe^{3+} ler ise rastgele oktahedral boşlukları doldururlar. Küçük çaptaki Fe^{3+} katyonlarının yarısı daha küçük olan tetrahedral boşlukları ve çapları daha büyük olan Fe^{2+} katyonları ise daha büyük olan oktahedral boşlukları doldururlar. Ters spinel yapıda B katyonları tetrahedral yapının içinde iken hem A hem de B katyonları oktahedral yapının içinde bulunur [67].

Magnetitin birim hücre yapısı ve birim hücredeki demir polihidraları Şekil 16'de gösterilmiştir.



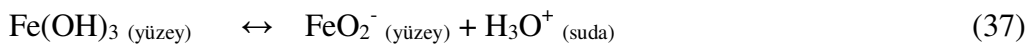
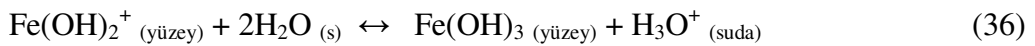
Şekil 16. Magnetitin birim hücre yapısı ve birim hücredeki demir polihedraları

2.5.6.4. Fe₃O₄ Temelli Katı-hal Kompozit pH Elektrodun Çalışma Mekanizması

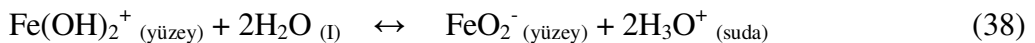
Fe₃O₄ temelli katı-hal kompozit pH elektrodun sulu ortamda farklı pH'lardaki potansiyometrik cevabı, Fe₃O₄/sulu çözelti ara yüzeyindeki yük transfer reaksiyonuyla tanımlanır. Az miktarda sülfat ile aktive edilen Fe₃O₄, asidik davranış sergiler ve sülfatlanmış Fe₃O₄ temelli katı-hal kompozit pH elektrot daha iyi performans gösterir. Bunun nedeni ise sülfat gruplarıyla kimyasal modifikasyona uğrayan oksit yüzeyi, metal katyonunun Lewis asitliğini artırarak elektronik induktif etki gösterir.

Sülfatlanmış ve sülfatlanmamış Fe₃O₄'lerle hazırlanan kompozit pH elektrotlarının performans özellikleri incelendiğinde sülfatlanmış Fe₃O₄' in duyarlılığı daha yüksektir. Aynı koşullarda hazırlanan kompozit pH elektrotların eğimleri karşılaştırıldığında, sülfatlanmış Fe₃O₄ yaklaşık 31 mV/pH potansiyel farkı verirken sülfatlanmamış Fe₃O₄ 23 mV/pH potansiyel farkı vermektedir.

Fe₃O₄ temelli katı-hal kompozit pH elektrot yüzeyi FeO.Fe₂O₃'lerden oluşur. Bu yüzden Fe₂O₃ yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonları vererek mekanizmayı anlatabiliriz:



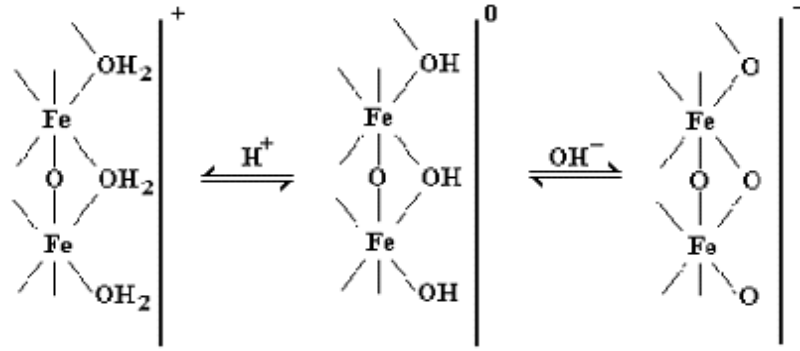
(36) ve (37) eşitliklerini topladığımızda aşağıdaki denge elde edilir.



Katı-hal kompozit yapıdaki Fe_2O_3 , sulu çözeltiye daldırıldığında $\text{Fe}(\text{OH})_3$ formuna dönüşür. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ise ortamın pH'sına bağlı olarak hidroksil gruplarının ayrışması sonucu demir(III) hidrokso komplekslerini oluşturur. Çözeltinin pH'sı düşük olduğunda (36. denge) $\text{Fe}(\text{OH})_3$, bir proton adsorblayarak $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ formuna dönüşür ve elektrot yüzeyi pozitif yükle yüklenir. pH yükseldiğinde (37. denge) ise $\text{Fe}(\text{OH})_3$, bir proton desorbe ederek FeO_2^- formuna dönüşür ve elektrot yüzeyi negatif yükle yüklenir.

Net reaksiyona bakıldığında (38. denge), çözeltinin pH'sına bağlı olarak elektrot yüzeyinde pozitif ve negatif yükler arasında bir denge oluşur. Elektrot yüzeyinde bu zıt yüklenmeden dolayı bir potansiyel farkı oluşur ve bu potansiyel farkı ölçerek pH tayin edilir.

Çözeltinin pH değişimine bağlı olarak elektrot yüzeyinde gerçekleşen olaylar şematik olarak Şekil 17' de gösterilmiştir [18,19].



Şekil 17. Demir(III) oksit yüzeyinin hidrasyonu ve yüzey hidroksitinin ayrışması

2.5.7. pH Elektrotların Uygulama Alanları

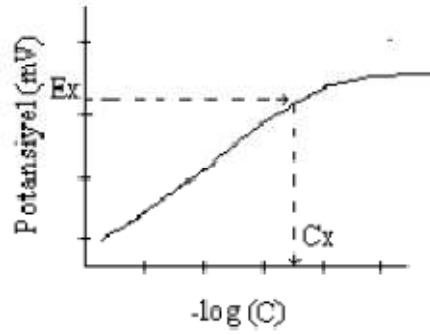
pH elektrotlar genellikle dört farklı analitik uygulamada yaygın olarak kullanılır. Bunlar;

1. Doğrudan pH ölçümlerinde,
2. Potansiyometrik asit-baz titrasyonlarının dönüm noktalarının tayininde,
3. Denge sabiti ve buna bağlı fiziksel sabitlerin hesaplanmasında,
4. Hareketli ortamlarda dedektörler olarak kullanılır.

2.5.7.1. Doğrudan Ölçümler

İyon-seçici elektrotlar analit konsantrasyonlarını doğrudan ve seçimli olarak ölçmek için yaygın olarak kullanılmaktadır [24]. 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 18’ de basit bir kalibrasyon grafiği görülmektedir.

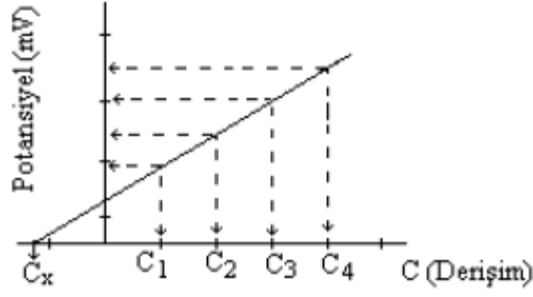


Şekil 18. Basit bir kalibrasyon grafiği

Bu yöntemle iyon-seçici elektrot ile doğrudan ölçülen analit potansiyeline (E_x) karşılık gelen bilinmeyen konsantrasyon (C_x) kalibrasyon grafiği ile tayin edilebilir.

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 üstünlüğü; matriks etkisinden kaynaklanabilecek girişimlerin en aza indirgenmiş olmasıdır. Numune ihtivası kalibrasyonda birbirinden farklı iken, standart eklemede aynı ortam şartları sağlanır. Şekil 19’ da standart ekleme metodu ile iyon tayini grafiksel olarak görülmektedir.



Şekil 19. Standart ekleme metodu ile iyon tayini

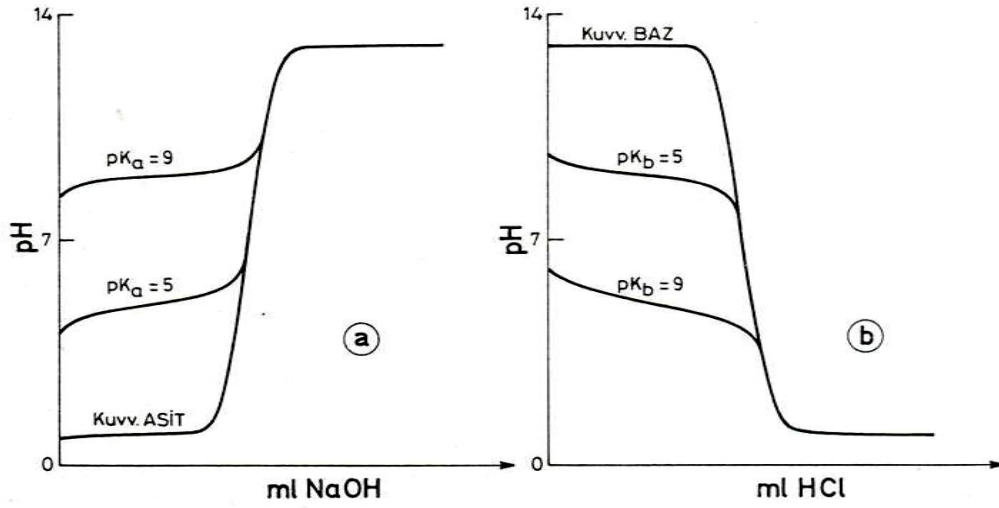
2.5.7.2. Potansiyometrik Asit-Baz Titrasyonları

Potansiyometrik asit-baz titrasyonlarında her titrant eklenmesinden sonra ölçülen potansiyel veya pH değeri eklenen titrant hacmine karşı grafiğe geçirilerek potansiyometrik titrasyon eğrisi oluşturulur. S şeklinde olan potansiyometrik titrasyon eğrisinde dönüm noktası eğrinin eğiminin en büyük olduğu noktadır. Dönüm noktasının hatasız bir biçimde elde edilebilmesi için eşdeğerlik noktası civarındaki titrant eklenmesi çok özenli olarak yapılmalıdır. Potansiyometrik titrasyon ile doğru ve kesin sonuçlar elde edilir ve sürekli olarak bir potansiyel değişmesi ölçüldüğünden sıvı temas potansiyelinin ve aktiflik katsayısının ölçümlere etkisinin dikkate alınması gerekmez. Potansiyometrik nötralleşme titrasyonları her tip çözeltiye; asidik ve bazik renkli çözeltilere, asidik ve bazik bulanık çözeltilere (jeller dahil), asit ve baz karışımları, poli asitler ve poli bazlara uygulanır. Bu metodun en büyük sakıncası, diğer indikatörlü metotlara göre daha çok zaman almasıdır.

Potansiyometrik titrasyon sudan başka çözücülerde de uygulanabilir. Sudan daha asidik olan asetik asit ve formik asit gibi çözücülerde çok zayıf bir baz olmaları nedeniyle sulu ortamda titre edilemeyen bazlar titre edilebilir. Örneğin, asetik asitte çözünen aminler yine asetik asitte hazırlanmış perklorik asit gibi kuvvetli bir asit çözeltisi ile titre edildiğinde belirgin bir titrasyon eğrisi elde edilir. Sudan daha bazik olan etilendiamin ve piridin gibi çözücülerde ise çok zayıf bir asit olmaları nedeniyle sulu ortamda titre edilemeyen asitler titre edilebilir.

Örneğin, etilendiaminde çözünmüş naftol gibi bir zayıf asit yine aynı çözücüde hazırlanmış sodyum metoksit gibi kuvvetli bir baz çözeltisi ile titre edildiğinde belirgin bir dönüm noktası elde edilir.

Asit-baz titrasyonlarında yaygın olarak kullanılan iyon seçici elektrot cam elektrottur. Bu titrasyonlarda eşdeğerlik noktasında pH değerinde birdenbire büyük bir değişme olur. Asitin veya bazın kuvveti azaldıkça yani pK_a veya pK_b değerleri arttıkça dönüm noktasında gözlenen pH değişmesinin büyüklüğü ve keskinliği azalır. Aynı durum kullanılan titrant derişiminin azaldığı zaman ve zayıf bir asidin kuvvetli bir baz yerine zayıf bir bazla titre edildiğinde de gözlenir. Şekil 20' de çeşitli kuvvetteki asitlerin bir kuvvetli bazla ve çeşitli kuvvetteki bazların bir kuvvetli asitle titre edildiklerinde elde edilen titrasyon eğrileri görülmektedir. Potansiyometrik olarak bulunan dönüm noktaları, indikatör kullanılan titrasyonlardan daha doğru sonuç verir.



Şekil 20. Çeşitli kuvvetteki (a) asitlerin kuvvetli bir bazla, (b) bazların kuvvetli bir asitle titrasyonunda elde edilen potansiyometrik titrasyon eğrileri

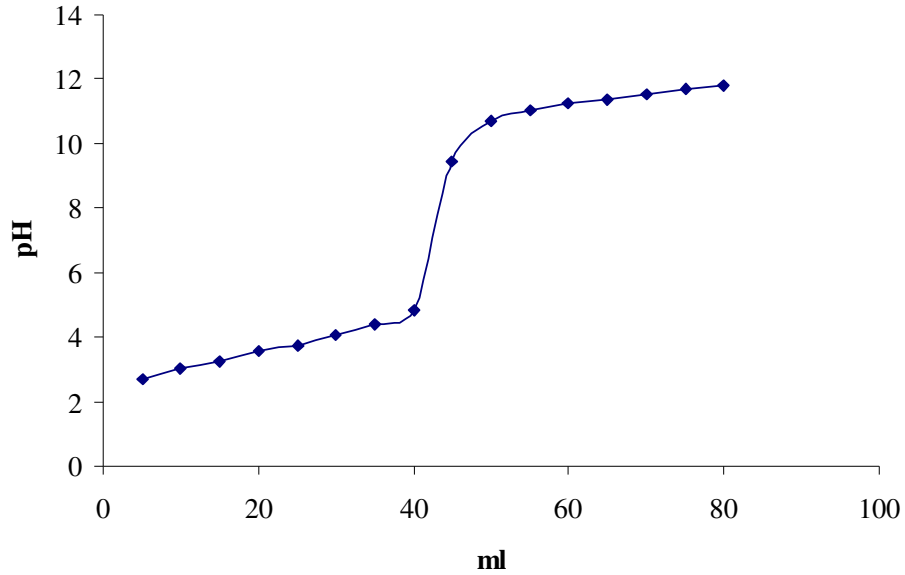
Nötralleşme titrasyonlarında kuvvetli asitler için derişim 3×10^{-4} ve daha büyük, zayıf asitler için ise derişim ile asitlik sabiti çarpımı 10^{-7} ve daha büyük olduğu zaman analiz yapılabilir. Titrasyon eğrilerinden görüldüğü gibi, kuvvetli asit veya bazların titrasyon eğrilerinin dönüm noktası pH değeri 7 dir. Zayıf asitlerin titrasyonunda elde edilecek dönüm noktası pH değeri 7 den büyük, zayıf bazların titrasyonunda elde edilecek dönüm noktası pH değeri ise 7 den küçüktür [68].

2.5.7.2.1. Dönüm Noktası Tayin Metotları

Potansiyometrik çalışmalarda dönüm noktası çeşitli metotlarla tayin edilir. Bunlar;

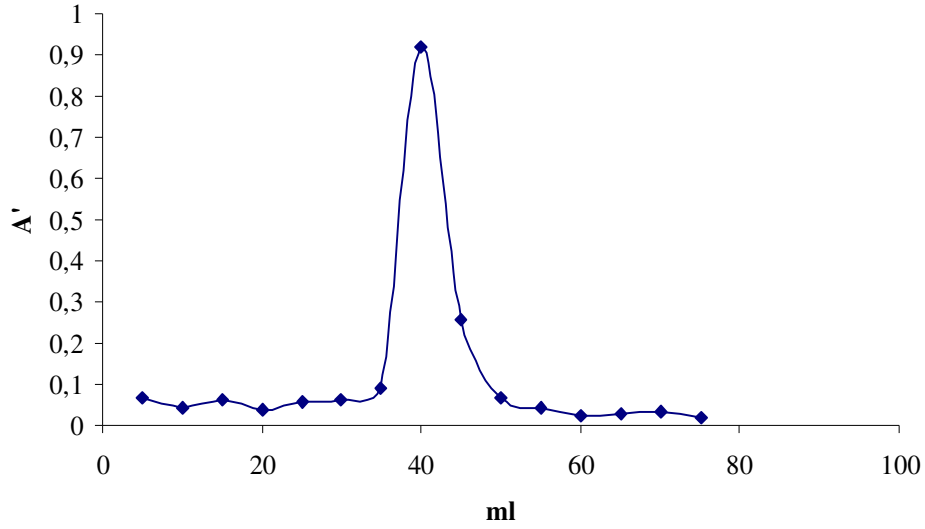
- a) E(pH)-mL grafiğiyle,
- b) $\Delta E(\Delta pH)/\Delta V$ -mL grafiğiyle
- c) $\Delta^2 E(\Delta pH)/\Delta V^2$ -mL grafiğiyle

İlk metotta, harcanan titrantın mL hacmine karşılık okunan potansiyel farkı veya pH grafiği (mL-E veya mL-pH) çizilir, Şekil 21’ de bu eğri görülmektedir. Eğrinin dik olarak yükseldiği kısmın tam ortası bulunur. Buradan mL eksenine indirilen dikmenin bu eksen kestiği nokta titrasyon için harcanan titrantın hacmini verir.



Şekil 21. pH-mL grafiği

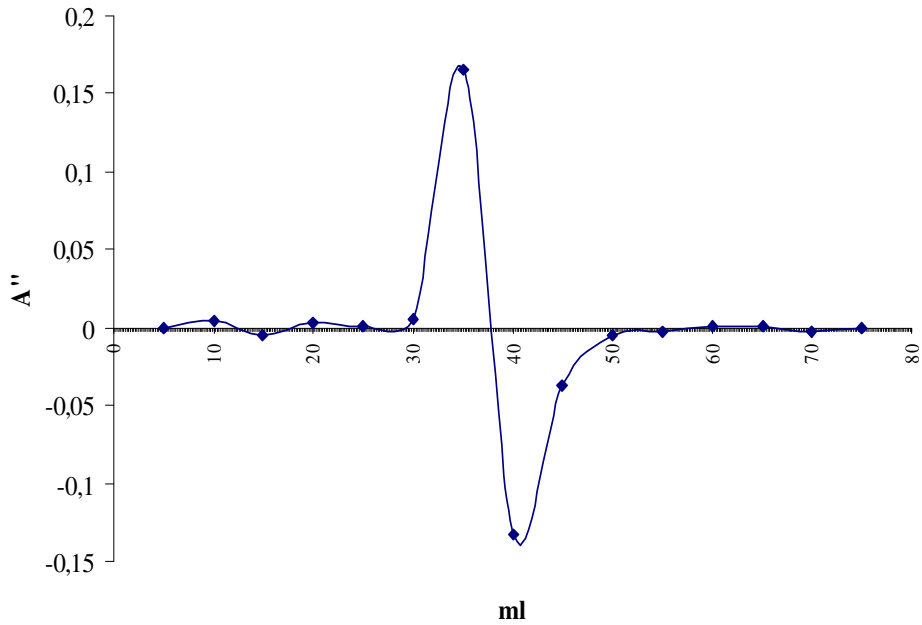
İkinci metotta ortama ilave edilen titrantın birim hacmi başına potansiyel veya pH değişimleri ($\Delta E/\Delta V$ veya $\Delta pH/\Delta V$) ordinat eksenine titrantın ortalama mL hacimleri de apsis eksenine işaretlenir. Şekil 22’ de titrasyon grafiği türev esasına göre çizilmiştir. Genel olarak bulunan noktaların ekstrapolasyonundan bulunan maksimum, harcanan titrant hacmini verir. Ancak, böyle bir maksimum bulunmasında bir takım hatalar yapılır. Çünkü maksimum noktası ekstrapolasyonun nasıl yapıldığına bağlıdır.



Şekil 22. $\Delta\text{pH}/\Delta\text{V}$ -mL grafiği (birinci türev eğrisi)

Her iki metotta da dönüm noktasının bulunmasında, eğrinin eşdeğerlik noktası etrafında simetrik olması esas olarak alınır. Ancak, her titrasyonda da bu esasa rastlanmaz.

Potansiyelin veya pH'nın hacimle değişmesinin ikinci türevi alınmak ve $\Delta^2\text{E}/\Delta\text{V}^2$ -mL veya $\Delta^2\text{pH}/\Delta\text{V}^2$ -mL grafiği çizilmek suretiyle de dönüm noktası bulunabilir. Böyle bir grafikte $\Delta^2\text{E}/\Delta\text{V}^2$ veya $\Delta^2\text{pH}/\Delta\text{V}^2$ değerinin sıfır olduğu nokta eşdeğerlik noktası olarak alınır. Şekil 23' de $\Delta^2\text{pH}/\Delta\text{V}^2$ -mL grafiği görülmektedir.



Şekil 23. $\Delta^2\text{pH}/\Delta\text{V}^2$ -mL grafiği (ikinci türev eğrisi)

2.5.7.3. pK_a Tayini

Potansiyometrik asit-baz titrasyonu ile, zayıf asit ve bazların dissosiyasyon sabitleri ve eşdeğer gramları da tayin edilebilir. Bu amaçla zayıf asit, ayarlı kuvvetli bir baz ile potansiyometrik olarak titre edilir. Titrasyon için harcanan çözeltinin mL hacminin yarısından çizilen dikmenin pH eğrisini kestiği nokta söz konusu asidin dissosiyasyon sabitinin pK_a'sını verir. Çünkü zayıf bir asit için,

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (39)$$

yazılır. Yarı titrasyonda,

$$[A^-] = [HA] \quad (40)$$

$$K_a = [H^+] \quad (41)$$

$$pK_a = pH \quad (42)$$

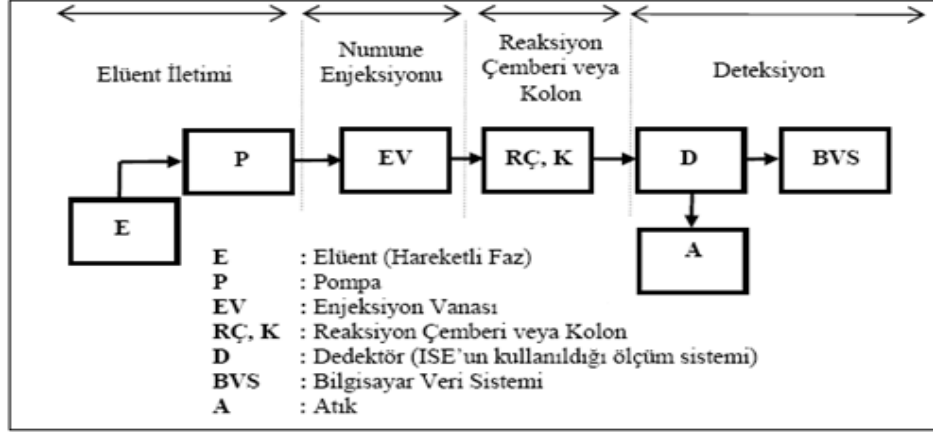
olur.

Bir asit dissosiyasyon sabiti ve ekivalentgramı yardımıyla kolaylıkla teşhis edilebilir [69].

2.5.7.4. İyon-Seçici Elektrotların Hareketli Ortamlarda Kullanılması

Elektrotların potansiyometrik bir dedektör olarak hareketli ortamlarda kullanımı yaygınlaşmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda, PVC'de temel teşkil eden ve iç referans çözeltinin kullanılmadığı katı-hal kontakt tipi sıvı-membran iyon seçici elektrotların yaygınlık kazandığı gözlenmektedir. İyon kromatografi ve akış yolu enjeksiyonu yöntemleri ile potansiyometrik tayinlerde en fazla iyon-seçici elektrotlar kullanılmaktadır [2]. İyon seçici elektrotların dedektör olarak kullanıldığı bir hareketli ortam ölçüm sistemi Şekil 24' de görülmektedir. Genel olarak, ISE akış yolu üzerine ya bir

kromatografik kolondan hemen sonra veya reaksiyon çemberinden hemen sonra yerleştirilerek seçici olarak tayin amaçlanır [2].



Şekil 24. Hareketli ortam ölçüm sistemi

3. YAPILAN ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Materyaller

Katı kontakt matriksinde kullanılan silikon (Henkel, CS 225, Düsseldorf/Almanya), epoksi (Macroplast Su 2227, Henkel, İstanbul A.Ş.) ve sertleştirici (Desmodur RFE, Bayer AG, Germany) firmalarından temin edildi. Tetrahidrofuran (THF) ve grafit, Fluka firmasından (Bucks, Switzerland) temin edildi. Çalışmada kullanılan bütün tuzlar Merck (Darmstadt, Germany) firmasından sağlandı. İyonofor (aktif) madde olarak kullanılan magnetit (Fe_3O_4) iki farklı yolla temin edildi;

- KTÜ Maden Mühendisliği Bölümünden %99 oranında saflaştırılmış olarak,
- $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tuzlarından laboratuvarımızda sentezlenerek

KTÜ Maden Mühendisliği Bölümünden alınarak kullanılan magnetit (Fe_3O_4) numunesi Edremit Divhan Maden A.Ş. tesisinden, yaş manyetik ayırma ile zenginleştirme sonrası konsantresinden alınmış, laboratuvarında kurutulmuş ve deneyler için hazırlanmıştır.

Potansiyometrik ölçümler, bilgisayar kontrollü potansiyometre (ELIT 9808, Serial No: 1254100 CE) ve Athlon AMD PC vasıtasıyla ve akış enjeksiyon analizleri ise, programlanabilir şırınga tipi pompa (Lambda, VIT-FIT, Zurich, Switzerland), 8-portlu enjeksiyon vanası (Vici cheminert), manyetik karıştırıcı (Chiltern, MS21S), 1 mL ve 5 mL'lik ayarlanabilir dijital mikro pipetler (Socorex, Acura 825, İsviçre) ve çapı 0.50 mm olan teflon tubingler ile gerçekleştirildi. Bütün potansiyel ölçümlerinde referans elektrot olarak Gümüş (Ag) / Gümüş klorür (AgCl) elektrot (Mettler Toledo inlab 302) ve referans pH ölçümleri için cam elektrot (Schott BlueLine 17 pH) kullanıldı. Maddelerin tartım işleminde, Sartorius Extend (AG Germany) hassas terazisi kullanıldı. Tampon çözeltilerin pH ölçümü Jenway 3040 iyon analiz cihazı ile yapıldı.

Akış hücrelerinin ve bakır blokların hazırlanmasındaki delik açma, kesme ve yüzey düzeltme gibi işlemler için torna matkabı ve torna zımparası kullanıldı. Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan deiyonize su Millipore UV marka ultra deiyonize su cihazı kullanılarak temin edildi.

3.2. Metot

3.2.1. Fe₃O₄'ün Sentezlenmesi

Fe₃O₄'ün sentezi literatürde açıklandığı gibi yapıldı. [70,71]. 2.6M Fe³⁺ ve 1.3M Fe²⁺ 2 M HCl ile birlikte hazırlandı. Eşit hacimlerde (2 mL) Fe³⁺ ve Fe²⁺ çözeltilerinden alınarak çözeltiler 100 mL'lik balon jojeye konuldu. Damlatma hunisine %25'lik 25 mL NH₃ çözeltisi konuldu. Damla damla NH₃ çözeltisi Fe³⁺ ve Fe²⁺ çözeltilisine N₂ gazı geçirilen ortamda ilave edildi ve sıcaklık 80°C'ye getirilerek 2-3 saat geri soğutucu altında muamele edildi. Karışım manyetik karıştırıcıda bir saat etkileştirildi. Deiyonize suyla birkaç kez yıkanan çökelek süzgeç kağıdından süzüldü ve 130°C' ye ayarlanan etüvde 4 saat süreyle kurutuldu. Son olarak sentezin olup olmadığı mıknatıs ile kontrol edildi. Mıknatısta toplanan tanecikler sentezlenen madde olarak ayrıldı.

3.2.2. Fe₃O₄'ün Sülfatlanması

Sentezlenmiş ve doğal Fe₃O₄ numuneleri sülfatlama işlemine tabi tutuldu. Bunun için sentezlenmiş Fe₃O₄'ün tamamı (0.6 g) ve doğal Fe₃O₄'den ayrı ayrı alınarak 1.0x10⁻² mol L⁻¹ amonyum sülfat çözeltisinin 50 mL'siyle manyetik karıştırıcıda bir saat etkileştirildi. Daha sonra süzülen sülfatlanmış Fe₃O₄ numuneleri, 90°C' ye ayarlanan etüvde kurutuldu. Son olarak, amonyağın uzaklaşması için 600°C' ye ayarlanan fırında 4 saat kurutuldu [15].

3.2.3. Standart Çözeltilerin Hazırlanması

Standart tampon çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan stok katyon çözeltileri, katyonların klorür tuzlarından; stok anyon çözeltileri ise, anyonların sodyum tuzlarından hazırlandı. Bütün stok standart katyon ve anyon çözeltileri deiyonize su ile analitik saflıktaki maddelerden 0,1 M olacak şekilde hazırlandı.

Hareketli ortam çalışmalarında kullanılan asitlerin 0.1 M derişimdeki standart çözeltileri deiyonize su kullanılarak hazırlandı. Daha sonra bu asitlerin çalışmada ihtiyaç duyulan derişimlerdeki standart çözeltileri başlangıçta hazırlanan 0.1 M derişimdeki standart çözeltilerinin deiyonize su ile seyreltilmesi ile hazırlandı.

3.2.4. Yeni Tip Fe₃O₄ Temelli Katı-Hal Kompozit pH Elektrotların Hazırlanması

Yeni-tip Fe₃O₄ temelli katı-hal kompozit pH elektrodun hazırlanması için farklı aktif maddeler, farklı matriksler (silikon ve epoksi) ve matriks bileşimleri denendi. Denenen farklı matrikslerin en uygununun silikon matriks olduğu ve en uygun bileşimin, %20 (a/a) aktif madde, %40 (a/a) Grafit, %40 (a/a) silikon kompozisyonuna sahip olduğu belirlendi. Silikonla hazırlanan katı-hal kompozit karışımında çözücü kullanılmadı. Sülfatlanmış Fe₃O₄ tozu, grafit ile karıştırıldıktan sonra silikonla iyice homojenize edildi. Uygun kıvama gelen karışım ince borulara dolduruldu. Borunun bir ucuna ince bir tel, katı kontakt ile bağlandı. Daha sonra elektrotlar kuruması için bir hafta bekletildi. Elektrotlar kuruduktan sonra pH 2 olan tampon çözeltisi içerisinde 15-20 dk şartlandırılıp ölçüm alındı.

Epoksiyle hazırlanan katı-hal kompozit karışımında çözücü olarak THF kullanıldı. Sülfatlanmış Fe₃O₄ tozu ve grafitin iyice homojenize edilmesiyle elde edilen karışım, %35 epoksi, %15 sertleştirici ve 1.0 mL THF ile karıştırıldı. Uygun kıvama gelen katı kompozit yine ince borulara doldurulup katı kontakt ile bağlantısı yapıldı. Elektrotlar birkaç gün kurutulduktan sonra ölçümleri alındı.

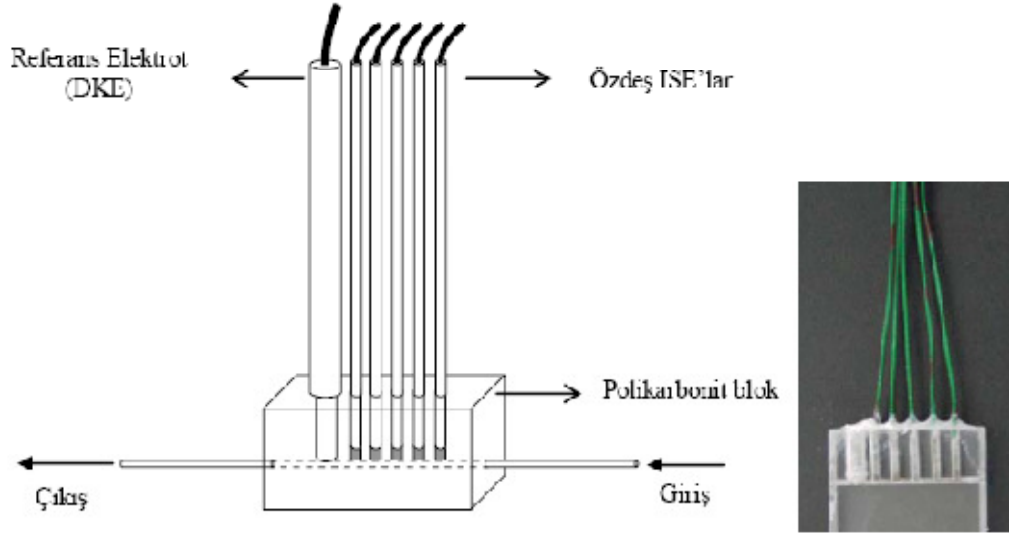
Her ölçümden önce indikatör elektrot ve referans elektrot çifti deiyonize su ile yıkandı. Ölçümler, iyonik şiddeti farklı katyon çözeltileri kullanılarak sabitlenen ve pH'sı 2-12 arasında değişen 5×10^{-3} M fosfat tamponu çözeltileri kullanılarak yapıldı.

3.2.5. Hareketli Ortam Hücrelerinin Hazırlanması

Genel olarak polikarbonit, polimetilmetaakrilat veya epoksi temelli olmak üzere, hareketli ortamlarda kullanılabilen farklı tiplerde mikro ölü hacme sahip akış hücreleri tasarlandı.

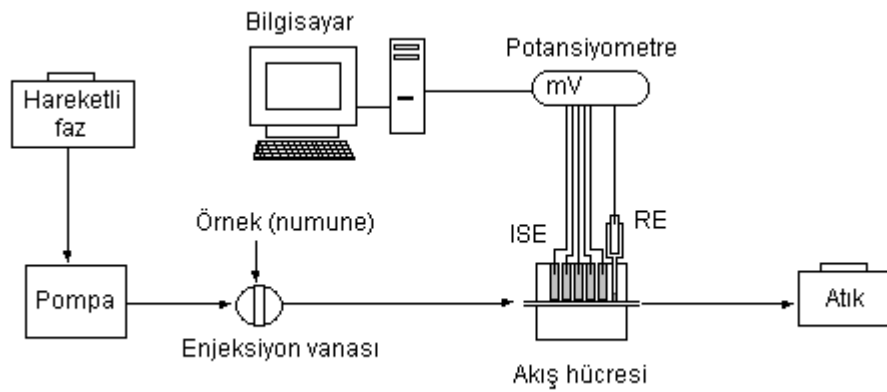
Potansiyometrik ölçümlerde kullanılmak üzere; 10x25x5 mm boyutlarında polikarbonit bloklar kesildi. Mikro torna ve uçları yardımıyla akış yolu (0,5-0,7 mm çap ve 25 mm uzunlukta) ve sensörlerin yerleştirileceği silindirik kuyucuklar (0,7-1 mm çap ve 5 mm derinlikte) oluşturuldu. Referans elektrot ve iyon seçici sensörler akış yoluna gelecek şekilde yerleştirildi. Akış yolunun her iki tarafına bu yolla aynı çapta olan ince borular bağlanmıştır. Bu şekilde oluşturulan hareketli ortam hücresi, potansiyometrik ölçüm

sistemine bağlanarak ölçümler alınmıştır. Hazırlanan hücre Şekil 25’de şematik olarak gösterilmektedir [28].

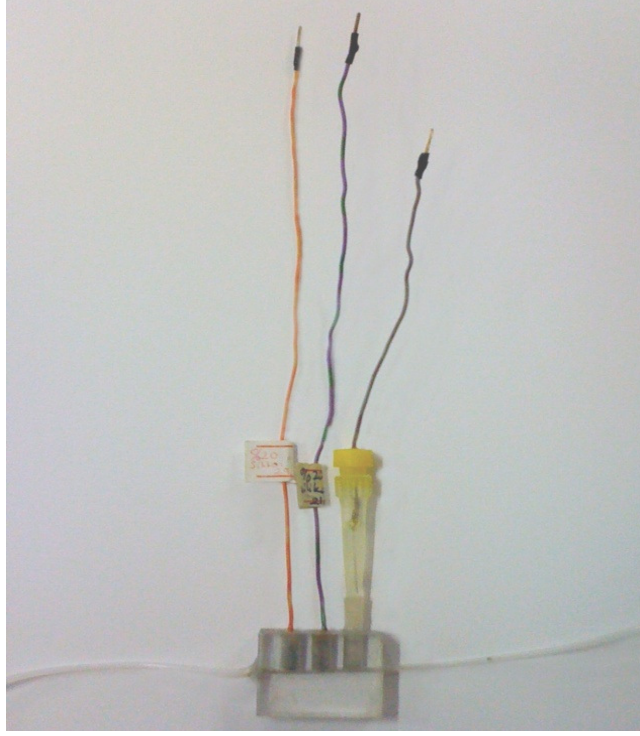


Şekil 25. Çoklu sensör dizisine sahip polikarbonit temelli akış hücresi

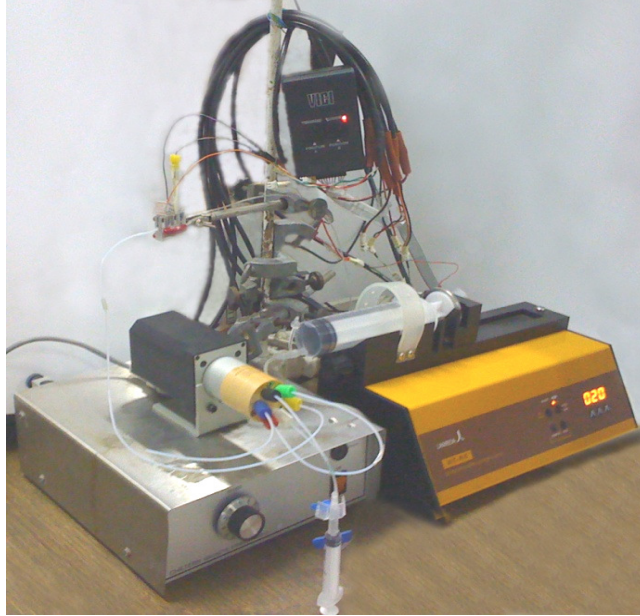
Çalışmada kullanılan AEA sistemi Şekil 26’da şematik olarak gösterilmiştir. Kullanılan mikro ölü hacme sahip akış hücresi, AEA düzeneği ve AEA titrasyon düzeneği de Şekil 27, Şekil 28 ve Şekil 29’da görülmektedir.



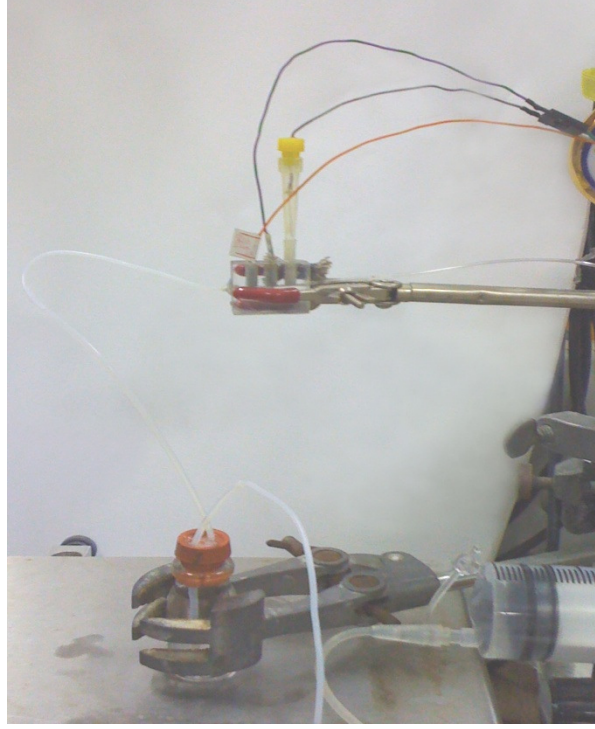
Şekil 26. Çalışmada kullanılan AEA sistemi



Şekil 27. Çalışmada kullanılan mikro ölü hacme sahip akış hücresi



Şekil 28. Çalışmada kullanılan AEA düzeneği



Şekil 29. Çalışmada kullanılan AEA titrasyon düzeneği

4. BULGULAR

Sentezlenmiş Fe_3O_4 'in sülfatlanması ile elde edilen, doğal Fe_3O_4 ve sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 'in aktif madde olarak kullanılmasıyla katı-hal kompozit pH elektrotlar hazırlandı. En iyi performans gösteren elektrot bileşimini belirleyebilmek için farklı aktif maddeler ve matrisler (epoksi ve silikon) denendi. Bu değişkenler kullanılarak hazırlanan pH elektrotların sergilediği performans özellikleri aşağıda özetlendi.

4.1. Doğal Fe_3O_4 /Silikon Temelli Katı-Hal Kompozit pH Elektrodun Davranışı

4.1.1. Potansiyel-pH Grafiği

Doğal Fe_3O_4 'in aktif madde olarak kullanılmasıyla hazırlanan silikon temelli kompozit pH elektrotların iyonik şiddeti 0.1 M KCl; 0.1 M NaCl; 0.1 M LiCl; 0.1 M NH_4Cl ; 0.1 M NaNO_3 ; 0.1 M Na_2SO_4 ve 0.1 M CH_3COONa çözeltisiyle sabitlenmiş pH'sı 2-12 arasında değişen 5×10^{-3} M fosfat tamponunda göstermiş olduğu potansiyel değerleri ölçüldü. Farklı pH değerleri için elde edilen potansiyel değerlerinin ortalamaları ve standart sapmaları Tablo 5 ve Tablo 6'da özetlendi.

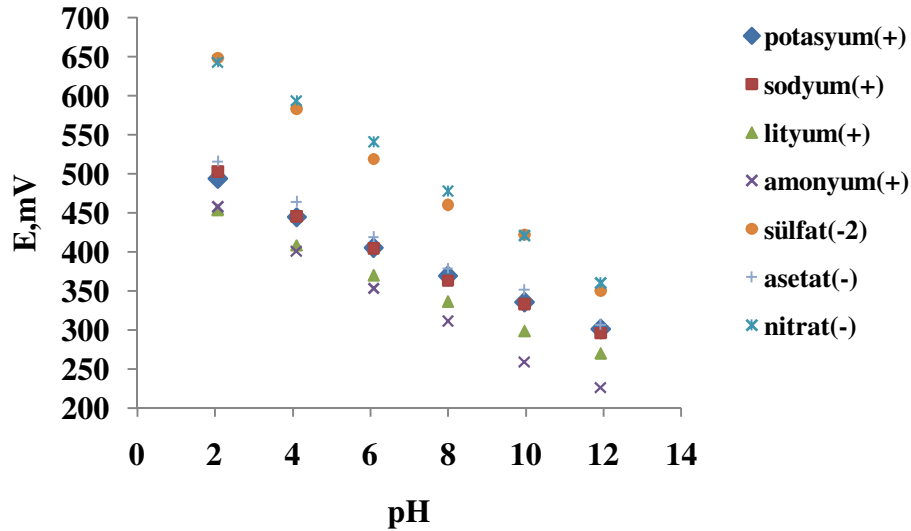
Tablo 5. Doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti farklı katyon çözeltileri ile ($I= 0.1$ M KCl, NaCl, LiCl ve NH_4Cl) sabitlenen 5×10^{-3} M fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerleri ve standart sapması

İyon	mV Değerleri					
	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10	pH 12
K^+	493±3	444±1	405±3	369±7	335±6	301±4
Na^+	502±2	445±3	404±7	363±5	333±6	296±3
Li^+	454±8	408±4	370±9	336±11	298±12	269±6
NH_4^+	458±3	401±5	353±4	311±3	259±4	225±1

Tablo 6. Doğal Fe₃O₄/Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti farklı anyon çözeltileri ile (I= 0.1 M NaNO₃, Na₂SO₄ ve CH₃COONa) sabitlenen 5x10⁻³ M fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerleri ve standart sapması

İyon	mV Değerleri					
	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10	pH 12
NO ₃ ⁻	643±8	593±12	540±10	478±11	421±9	360±5
SO ₄ ²⁻	648±11	583±8	518±11	460±10	421±13	350±12
CH ₃ COO ⁻	516±1	464±8	419±6	378±5	351±4	306±6

Hazırlanan kompozit pH elektrodun farklı anyon ve kationları içeren tampon çözeltilerde potansiyometrik davranışını gösteren Tablo 5 ve Tablo 6'daki değerler düzenlenerek elde edilen potansiyel-pH değişimini gösteren grafik Şekil 30'da görülmektedir. Grafikten, doğal Fe₃O₄ kullanılarak hazırlanan kompozit pH elektrodun pH 2-12 arasında kation ve anyon varlığında girişim olmaksızın doğrusal davranış sergilediği görülmektedir.



Şekil 30. Doğal Fe₃O₄/Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun potansiyometrik davranışı

4.1.2. Doğrusal pH Aralığı ve Eğim

Doğal Fe_3O_4 'in aktif madde olarak kullanılmasıyla hazırlanan silikon temelli kompozit pH elektrotların iyonik şiddeti 0.1 M KCl; 0.1 M NaCl; 0.1 M LiCl; 0.1 M NH_4Cl ; 0.1 M NaNO_3 ; 0.1 M Na_2SO_4 ve 0.1 M CH_3COONa çözeltisiyle sabitlenmiş pH'sı 2-12 arasında değişen 5×10^{-3} M fosfat tamponundaki potansiyometrik davranışı Şekil 30'da görülmektedir. Tablo 7 ve 8'de ise girişim yapan her bir iyonun varlığında elde edilen doğrusal pH aralığı, eğim ve R^2 değerleri verilmiştir.

Tablo 7. Doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun katyonlar için elde edilen doğrusal pH aralığı, eğim ve R^2 değerleri

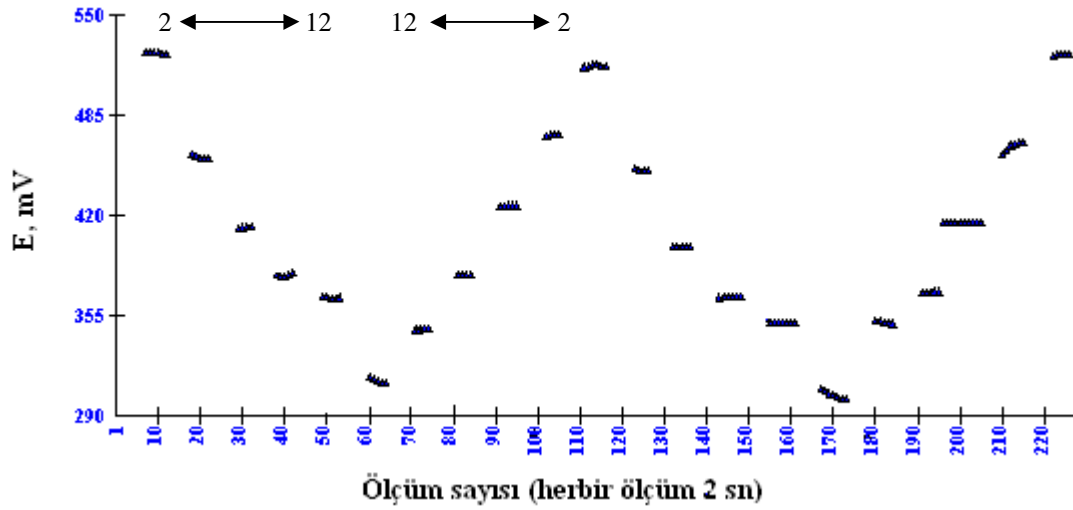
Katyonlar	Eğim (mV/pH)	Doğrusal pH Aralığı	R^2 Değerleri
K^+	19.26	2-12	0.9957
Na^+	20.61	2-12	0.9907
Li^+	18.72	2-12	0.9964
NH_4^+	23.70	2-12	0.9960

Tablo 8. Doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun anyonlar için elde edilen doğrusal pH aralığı, eğim ve R^2 değerleri

Anyonlar	Eğim (mV/pH)	Doğrusal pH Aralığı	R^2 Değerleri
NO_3^-	28.98	2-12	0.9980
SO_4^{2-}	29.59	2-12	0.9954
CH_3COO^-	20.75	2-12	0.9933

4.1.3. Cevap Zamanı ve Tekrarlanabilirlik

Doğal Fe_3O_4 kullanılarak hazırlanan silikon temelli kompozit pH elektrodun cevap zamanı ve tekrarlanabilirliği, Şekil 31'de görülmektedir. Şekil 31, kompozit pH elektrodun pH'sı 2, 4, 6, 8, 10, 12 olan tampon çözeltilere daldırılması sonucu zamana karşı potansiyometrik davranışını göstermektedir.



Şekil 31. Doğal Fe₃O₄/Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodunun cevap zamanı ve tekrarlanabilirliği

4.1.4. Seçicilik

Doğal Fe₃O₄ kullanılarak hazırlanan silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodunun seçicilik katsayıları, karışık çözelti metodlarından sabit girişim metodu kullanılarak, K⁺, Na⁺, Li⁺, NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻ ve CH₃COO⁻ iyonları yanında H₃O⁺ iyonu için hesaplandı. K⁺, Na⁺, Li⁺, NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻ ve CH₃COO⁻ iyonlarının derişimlerinin sabit tutulup H₃O⁺ iyon derişiminin değiştirildiği fosfat tamponları kullanılarak Şekil 30' da görülen ve potansiyel-pH değişimini gösteren bir grafik elde edildi. Bu grafik kullanılarak sabit girişim metodu ile seçicilik sabitinin hesaplanmasında kullanılan eşitlikteki H₃O⁺ iyonunun derişimleri bulunur. Bulunan değerlerin Eşitlik (11)'de yerine yazılmasıyla elde edilen Log $k_{H^+, M^{n+}}^{pot}$ değerleri Tablo 9 ve 10'da görülmektedir.

Tablo 9. Doğal Fe₃O₄/Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodunun katyonlar için seçicilik katsayıları

Katyonlar	Log $k_{H^+, M^{n+}}^{pot}$	Doğrusal pH Aralığı
K ⁺	-11.64	2-12
Na ⁺	-11.51	2-12
Li ⁺	-11.60	2-12
NH ₄ ⁺	-11.37	2-12

Tablo 10. Doğal Fe₃O₄/Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun anyonlar için seçicilik katsayıları

Anyonlar	Log $k_{H^+, M^{n+}}^{pot}$	Doğrusal pH Aralığı
NO ₃ ⁻	-11.67	2-12
SO ₄ ⁻²	-12.09	2-12
CH ₃ COO ⁻	-11.67	2-12

Sonuç olarak, tablodaki veriler incelendiğinde hazırlanan doğal Fe₃O₄/Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun pH 2-12 arasında katyon ve anyon varlığında girişim olmaksızın doğrusal davranış sergilediği görülmektedir. Ayrıca pH elektrodun performans özellikleri değerlendirildiğinde cevap zamanı oldukça uzundur ve bir birimlik pH değişimi için verdiği mV farkı diğer matrikslerle kıyaslandığında daha azdır.

4.2. Sentezlenip Sülfatlanmış Fe₃O₄/Silikon Temelli Katı-Hal Kompozit pH Elektrodun Davranışı

4.2.1. Potansiyel-pH Grafiği

Sentezlenip sülfatlanmış Fe₃O₄' in aktif madde olarak kullanılmasıyla hazırlanan silikon temelli kompozit pH elektrotların iyonik şiddeti 0.1 M KCl; 0.1 M NaCl; 0.1 M LiCl; 0.1 M NH₄Cl; 0.1 M NaNO₃; 0.1 M Na₂SO₄ ve 0.1 M CH₃COONa çözeltisiyle sabitlenmiş pH'sı 2-12 arasında değişen 5x10⁻³ M fosfat tamponunda göstermiş olduğu potansiyel değerleri ölçüldü. Farklı pH değerleri için elde edilen potansiyel değerlerinin ortalamaları ve standart sapmaları Tablo 11 ve Tablo 12'de özetlendi.

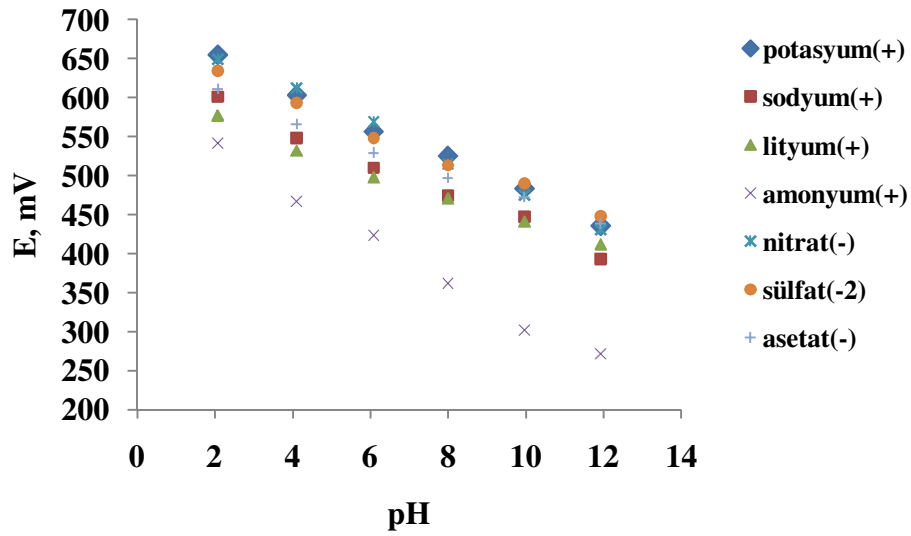
Tablo 11. Sentezlenip sülfatlanmış Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti farklı katyon çözeltileri ile ($I= 0.1 \text{ M KCl, NaCl, LiCl}$ ve NH_4Cl) sabitlenen $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerleri ve standart sapması

İyon	mV Değerleri					
	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10	pH 12
K^+	655±3	603±5	556±6	525±9	483±5	435±4
Na^+	601±6	548±5	509±7	474±5	446±7	392±3
Li^+	576±8	531±10	497±9	470±11	441±12	411±6
NH_4^+	541±3	466±7	423±4	362±6	301±4	271±1

Tablo 12. Sentezlenip sülfatlanmış Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti farklı anyon çözeltileri ile ($I= 0.1 \text{ M NaNO}_3, \text{Na}_2\text{SO}_4$ ve CH_3COONa) sabitlenen $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerleri ve standart sapması

İyon	mV Değerleri					
	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10	pH 12
NO_3^-	648±8	612±12	568±9	514±11	474±9	431±7
SO_4^{2-}	634±11	593±8	547±11	513±10	489±13	448±12
CH_3COO^-	611±6	566±8	529±9	496±5	471±5	438±6

Hazırlanan kompozit pH elektrodun farklı anyon ve katyonları içeren tampon çözeltilerde potansiyometrik davranışını gösteren Tablo 11 ve Tablo 12'deki değerler düzenlenerek elde edilen potansiyel-pH değişimini gösteren grafik Şekil 32'de görülmektedir. Grafikten, sentezlenip sülfatlanmış Fe_3O_4 kullanılarak hazırlanan kompozit pH elektrodun pH 2-12 arasında katyon ve anyon varlığında girişim olmaksızın doğrusal davranış sergilediği görülmektedir.



Şekil 32. Sentezlenip sülfatlanmış Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun potansiyometrik davranışı

4.2.2. Doğrusal pH Aralığı ve Eğim

Sentezlenip sülfatlanmış Fe_3O_4 'in aktif madde olarak kullanılmasıyla hazırlanan silikon temelli kompozit pH elektrotların iyonik şiddeti 0.1 M KCl; 0.1 M NaCl; 0.1 M LiCl; 0.1 M NH_4Cl ; 0.1 M NaNO_3 ; 0.1 M Na_2SO_4 ve 0.1 M CH_3COONa çözeltisiyle sabitlenmiş pH'sı 2-12 arasında değişen 5×10^{-3} M fosfat tamponundaki potansiyometrik davranışı Şekil 32' de görülmektedir. Tablo 13 ve 14'de ise girişim yapan her bir iyonun varlığında elde edilen doğrusal pH aralığı, eğim ve R^2 değerleri verilmiştir.

Tablo 13. Sentezlenip sülfatlanmış Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun katyonlar için elde edilen doğrusal pH aralığı, eğim ve R^2 değerleri

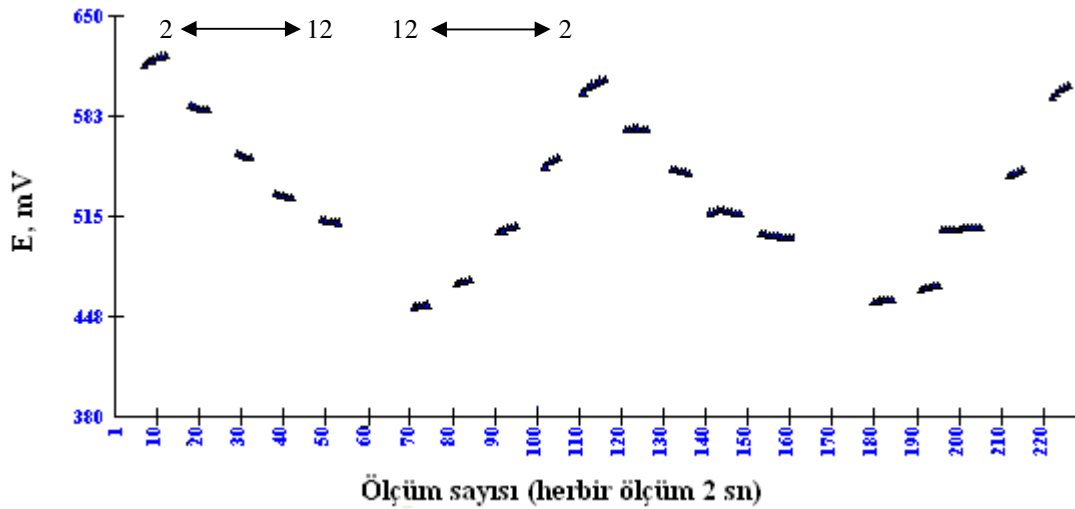
Katyonlar	Eğim (mV/pH)	Doğrusal pH Aralığı	R^2 Değerleri
K^+	21.62	2-12	0.9967
Na^+	20.09	2-12	0.9917
Li^+	16.42	2-12	0.9930
NH_4^+	27.76	2-12	0.9904

Tablo 14. Sentezlenip sülfatlanmış Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun anyonlar için elde edilen doğrusal pH aralığı, eğim ve R^2 değerleri

Anyonlar	Eğim (mV/pH)	Doğrusal pH Aralığı	R^2 Değerleri
NO_3^-	22.64	2-12	0.9972
SO_4^{2-}	18.59	2-12	0.9931
CH_3COO^-	17.13	2-12	0.9926

4.2.3. Cevap Zamanı ve Tekrarlanabilirlik

Sentezlenip sülfatlanmış Fe_3O_4 kullanılarak hazırlanan silikon temelli kompozit pH elektrodun cevap zamanı ve tekrarlanabilirliği, Şekil 33’de görülmektedir. Şekil 33, kompozit pH elektrodun pH’sı 2, 4, 6, 8, 10, 12 olan tampon çözeltilere daldırılması sonucu zamana karşı potansiyometrik davranışını göstermektedir.



Şekil 33. Sentezlenip sülfatlanmış Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun cevap zamanı ve tekrarlanabilirliği

4.2.4. Seçicilik

Sentezlenip sülfatlanmış Fe_3O_4 kullanılarak hazırlanan silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun seçicilik katsayıları, karışık çözelti metotlarından sabit girişim

metodu kullanılarak, K^+ , Na^+ , Li^+ , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} ve CH_3COO^- iyonları yanında H_3O^+ iyonu için hesaplandı. K^+ , Na^+ , Li^+ , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} ve CH_3COO^- iyonlarının derişimlerinin sabit tutulup H_3O^+ iyon derişiminin değıştirildiğı fosfat tamponları kullanılarak Şekil 32’ de görülen ve potansiyel-pH değışimini gösteren bir grafik elde edildi. Bu grafik kullanılarak sabit girişim metodu ile seçicilik sabitinin hesaplanmasında kullanılan eşitlikteki H_3O^+ iyonunun derişimleri bulunur. Bulunan değerlerin Eşitlik (11)’de yerine yazılmasıyla elde edilen $\text{Log } k_{H^+, M^{n+}}^{\text{pot}}$ değerleri Tablo 15 ve 16’da görülmektedir.

Tablo 15. Sentezlenip sülfatlanmış Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun katyonlar için seçicilik katsayıları

Katyonlar	$\text{Log } k_{H^+, M^{n+}}^{\text{pot}}$	Doğrusal pH Aralığı
K^+	-11.82	2-12
Na^+	-12.03	2-12
Li^+	-11.79	2-12
NH_4^+	-11.10	2-12

Tablo 16. Sentezlenip sülfatlanmış Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun anyonlar için seçicilik katsayıları

Anyonlar	$\text{Log } k_{H^+, M^{n+}}^{\text{pot}}$	Doğrusal pH Aralığı
NO_3^-	-11.71	2-12
SO_4^{2-}	-12.32	2-12
CH_3COO^-	-11.78	2-12

Sonuç olarak, tablodaki veriler incelendiğinde hazırlanan doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun pH 2-12 arasında katyon ve anyon varlığında girişim olmaksızın doğrusal davranış sergilediğı görülmektedir. Ayrıca pH elektrodun performans özellikleri değerlendirildiğinde cevap zamanı oldukça uzundur ve bir birimlik pH değışimi için verdiği mV farkı diğer matrikslerle kıyaslandığında daha azdır.

4.3. Sülfatlanmış Doğal Fe₃O₄ / Epoksi Temelli Katı-Hal Kompozit pH Elektrodun Davranışı

4.3.1. Potansiyel-pH Grafiği

Sülfatlanmış doğal Fe₃O₄'in aktif madde olarak kullanılmasıyla hazırlanan epoksi temelli kompozit pH elektrotların iyonik şiddeti 0.1 M KCl; 0.1 M NaCl; 0.1 M LiCl; 0.1 M NH₄Cl; 0.1 M NaNO₃; 0.1 M Na₂SO₄ ve 0.1 M CH₃COONa çözeltisiyle sabitlenmiş pH' sı 2-12 arasında değişen 5x10⁻³ M fosfat tamponunda göstermiş olduğu potansiyel değerleri ölçüldü. Farklı pH değerleri için elde edilen potansiyel değerlerinin ortalamaları ve standart sapmaları Tablo 17 ve Tablo 18'de özetlendi.

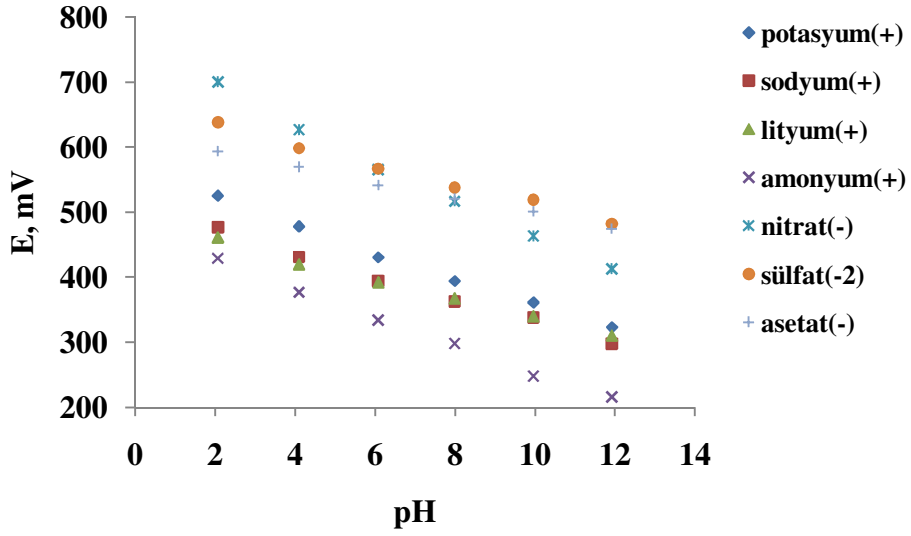
Tablo 17. Sülfatlanmış doğal Fe₃O₄/Epoksi temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti farklı katyon çözeltileri ile (I= 0.1 M KCl, NaCl, LiCl ve NH₄Cl) sabitlenen 5x10⁻³ M fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerleri ve standart sapması (n=4)

İyon	mV Değerleri					
	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10	pH 12
K ⁺	525±3	478±6	430±5	394±6	361±2	323±2
Na ⁺	477±4	431±3	394±5	362±5	338±6	297±6
Li ⁺	461±5	419±4	392±4	367±6	340±7	310±3
NH ₄ ⁺	429±2	377±6	334±3	297±3	247±3	216±3

Tablo 18. Sülfatlanmış doğal Fe₃O₄/Epoksi temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti farklı anyon çözeltileri ile (I= 0.1 M NaNO₃, Na₂SO₄ ve CH₃COONa) sabitlenen 5x10⁻³ M fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerleri ve standart sapması (n=4)

İyon	mV Değerleri					
	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10	pH 12
NO ₃ ⁻	700±8	626±12	565±9	516±11	463±9	412±7
SO ₄ ²⁻	638±11	598±8	567±11	538±10	519±13	482±12
CH ₃ COO ⁻	593±6	569±8	541±9	520±5	501±5	474±6

Hazırlanan kompozit pH elektrodun farklı anyon ve katyonları içeren tampon çözeltilerde potansiyometrik davranışını gösteren Tablo 17 ve Tablo 18'deki değerler düzenlenerek elde edilen potansiyel-pH değişimini gösteren grafik Şekil 34'de görülmektedir. Grafikten, sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 kullanılarak hazırlanan kompozit pH elektrodun pH 2-12 arasında katyon ve anyon varlığında girişim olmaksızın doğrusal davranış sergilediği görülmektedir.



Şekil 34. Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Epoksi temelli katı-hal kompozit pH elektrodun potansiyometrik davranışı

4.3.2. Doğrusal pH Aralığı ve Eğim

Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 'in aktif madde olarak kullanılmasıyla hazırlanan epoksi temelli kompozit pH elektrotların iyonik şiddeti 0.1 M KCl; 0.1 M NaCl; 0.1 M LiCl; 0.1 M NH_4Cl ; 0.1 M NaNO_3 ; 0.1 M Na_2SO_4 ve 0.1 M CH_3COONa çözeltilisiyle sabitlenmiş pH' s 2-12 arasında değişen 5×10^{-3} M fosfat tamponundaki potansiyometrik davranışı Şekil 34'de görülmektedir. Tablo 19 ve 20'de ise girişim yapan her bir iyonun varlığında elde edilen doğrusal pH aralığı, eğim ve R^2 değerleri verildi.

Tablo 19. Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Epoksi temelli katı-hal kompozit pH elektrodun katyonlar için elde edilen doğrusal pH aralığı, eğim ve R^2 değerleri

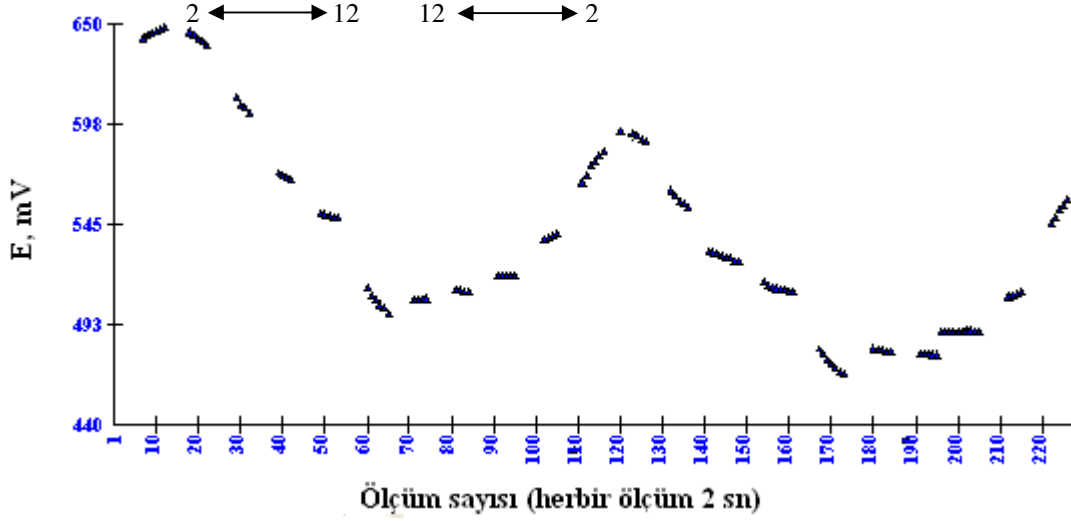
Katyonlar	Eğim (mV/pH)	Doğrusal pH Aralığı	R^2 Değerleri
K^+	20.35	2-12	0.9954
Na^+	17.58	2-12	0.9934
Li^+	14.85	2-12	0.9946
NH_4^+	21.71	2-12	0.9967

Tablo 20. Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Epoksi temelli katı-hal kompozit pH elektrodun anyonlar için elde edilen doğrusal pH aralığı, eğim ve R^2 değerleri

Anyonlar	Eğim (mV/pH)	Doğrusal pH Aralığı	R^2 Değerleri
NO_3^-	28.76	2-12	0.9951
SO_4^{2-}	15.27	2-12	0.9921
CH_3COO^-	11.96	2-12	0.9977

4.3.3. Cevap Zamanı ve Tekrarlanabilirlik

Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 kullanılarak hazırlanan epoksi temelli kompozit pH elektrodun cevap zamanı ve tekrarlanabilirliği, Şekil 35’de görülmektedir. Şekil 35, kompozit pH elektrodun pH’ sı 2, 4, 6, 8, 10, 12 olan tampon çözeltilere daldırılması sonucu zamana karşı potansiyometrik davranışını göstermektedir.



Şekil 35. Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Epoksi temelli katı-hal kompozit pH elektrodun cevap zamanı ve tekrarlanabilirliği

4.3.4. Seçicilik

Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 kullanılarak hazırlanan epoksi temelli katı-hal kompozit pH elektrodun seçicilik katsayıları, karışık çözelti metotlarından sabit girişim metodu kullanılarak, K^+ , Na^+ , Li^+ , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} ve CH_3COO^- iyonları yanında H_3O^+ iyonu için hesaplandı. K^+ , Na^+ , Li^+ , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} ve CH_3COO^- iyonlarının derişimlerinin sabit tutulup H_3O^+ iyon derişiminin değiştirildiği fosfat tamponları kullanılarak Şekil 34’ de görülen ve potansiyel-pH değişimini gösteren bir grafik elde edildi. Bu grafik kullanılarak sabit girişim metodu ile seçicilik sabitinin hesaplanmasında kullanılan eşitlikteki H_3O^+ iyonunun derişimleri bulunur. Bulunan değerlerin Eşitlik (11)’de yerine yazılmasıyla elde edilen $\text{Log } k_{\text{H}^+, \text{M}^{n+}}^{\text{pot}}$ değerleri Tablo 21 ve 22’de görülmektedir.

Tablo 21. Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Epoksi temelli katı-hal kompozit pH elektrodun katyonlar için seçicilik katsayıları

Katyonlar	$\text{Log } k_{\text{H}^+, \text{M}^{n+}}^{\text{pot}}$	Doğrusal pH Aralığı
K^+	-11.60	2-12
Na^+	-11.95	2-12
Li^+	-12.06	2-12
NH_4^+	-11.50	2-12

Tablo 22. Sülfatlanmış doğal Fe₃O₄ /Epoksi temelli katı-hal kompozit pH elektrodun anyonlar için seçicilik katsayıları

Anyonlar	Log $k_{H^+, M^{n+}}^{pot}$	Doğrusal pH Aralığı
NO ₃ ⁻	-11.32	2-12
SO ₄ ⁻²	-12.61	2-12
CH ₃ COO ⁻	-12.45	2-12

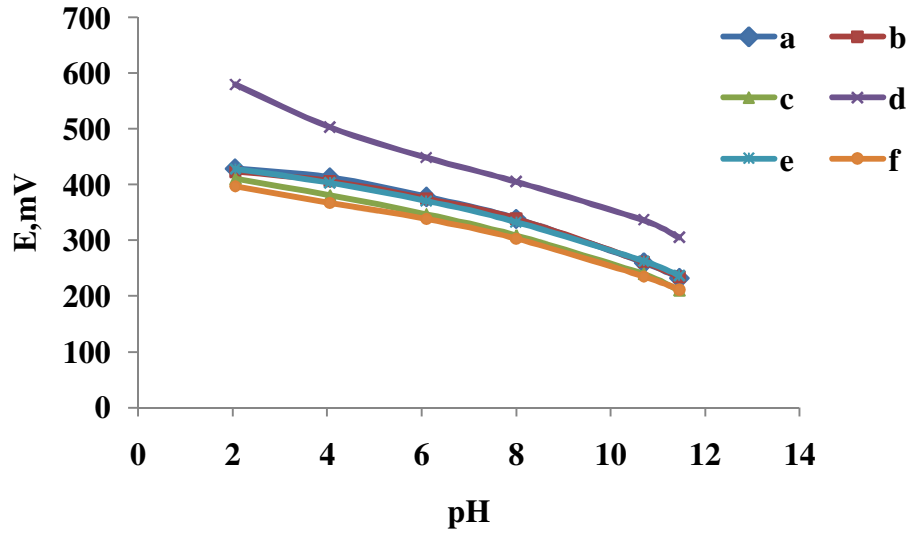
Sonuç olarak, tablodaki veriler incelendiğinde hazırlanan sülfatlanmış doğal Fe₃O₄ /Epoksi temelli katı-hal kompozit pH elektrodun pH 2-12 arasında katyon ve anyon varlığında girişim olmaksızın doğrusal davranış sergilediği görülmektedir. Ayrıca pH elektrodun performans özellikleri değerlendirildiğinde cevap zamanı oldukça uzundur ve bir birimlik pH değişimi için verdiği mV farkı diğer matrikslerle kıyaslandığında daha azdır.

4.4. Sülfatlanmış Doğal Fe₃O₄ / Silikon Temelli Katı-Hal Kompozit pH Elektrodun Davranışı

4.4.1. Elektrodun En İyi Performans Gösterdiği Bileşimin Belirlenmesi

Sülfatlanmış doğal Fe₃O₄ kullanılarak hazırlanan silikon temelli kompozit pH elektrodun en iyi performans gösterdiği bileşimi belirlemek için farklı bileşimlerde elektrotlar hazırlandı ve bu elektrotların potansiyometrik davranışları incelendi. Hazırlanan bileşimler şunlardır; a) % 5 sülfatlanmış doğal Fe₃O₄, % 55 grafit, % 40 silikon, b) % 10 sülfatlanmış doğal Fe₃O₄, % 50 grafit, % 40 silikon, c) %15 sülfatlanmış doğal Fe₃O₄, % 45 grafit, % 40 silikon, d) % 20 sülfatlanmış doğal Fe₃O₄, % 40 grafit, % 40 silikon, e) % 25 sülfatlanmış doğal Fe₃O₄, % 35 grafit, % 40 silikon, f) %35 sülfatlanmış doğal Fe₃O₄, % 25 grafit, % 40 silikon.

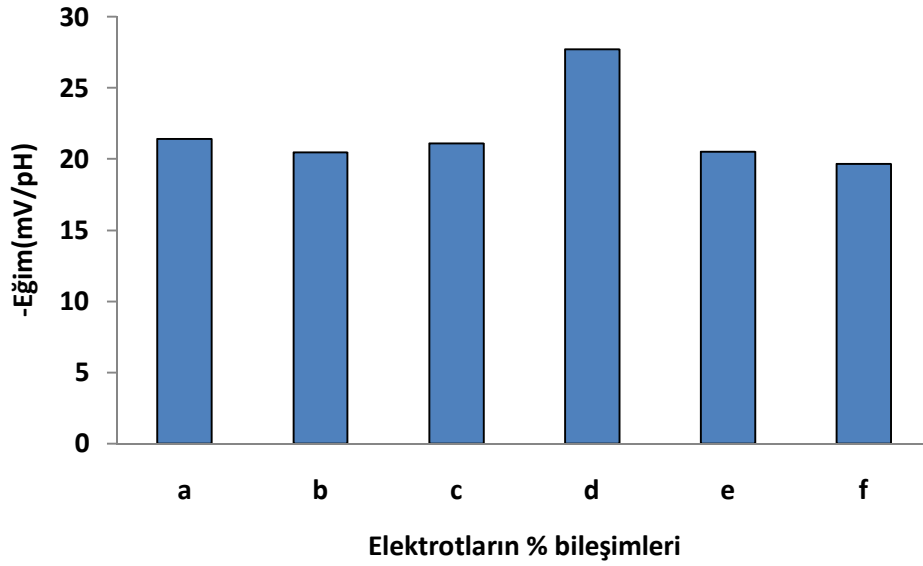
Hazırlanan kompozit pH elektrodların potansiyometrik davranışını gösteren grafik Şekil 36'da, bu grafikten elde edilen veriler Tablo 23'de ve elektrotların farklı bileşimlerinin eğimleri (mV/pH) Şekil 37'de görülmektedir.



Şekil 36. Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun potansiyometrik davranışı

Tablo 23. Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun farklı bileşimlerdeki bir birimlik pH değişimi için mV farkları ve R^2 değerleri

Elektrotların % Bileşimleri	mV/pH	R^2
a	-21,41	0,9615
b	-20,45	0,9587
c	-21,10	0,9816
d	-27,70	0,9936
e	-20,50	0,9778
f	-19,68	0,9816



Şekil 37. Değişik bileşimde hazırlanmış sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 temelli elektrotların eğim (mV/pH) değerleri

Tablodaki değerler incelendiğinde elektrodun Fe_3O_4 içeriği arttıkça mV farkının arttığı ve en uygun Fe_3O_4 yüzdesinin 20 olduğu ve bu bileşiminde hazırlanan elektrodun R^2 değeri ise diğer bileşimlerde hazırlanan elektrodalara göre çok daha iyi davranış gösterdiği görülmektedir. Ancak Fe_3O_4 yüzdesi % 25 veya % 35 seçildiğinde hazırlanan elektrotların bir birim pH değişimine karşı mV farkı azalmaktadır. Bunun nedeni, iletkenliği düşük olan Fe_3O_4 yüzdesinin artması sonucu daha iletken olan grafitin yüzdesinin azalmasıdır. İletkenlik elektrodun performansını etkileyen en önemli faktör olduğundan iletkenliğin azalması mV farkını da azaltmaktadır.

4.4.2. Potansiyel-pH Grafiği

Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 ' in aktif madde olarak kullanılmasıyla hazırlanan silikon temelli kompozit pH elektrotların iyonik şiddeti 0.1 M KCl; 0.1 M NaCl; 0.1 M LiCl; 0.1 M NH_4Cl ; 0.1 M NaNO_3 ; 0.1 M Na_2SO_4 ; 0.1 M CH_3COONa çözeltisiyle sabitlenmiş pH'ı 2-12 arasında değişen 5×10^{-3} M fosfat tamponunda göstermiş olduğu potansiyel değerleri ölçüldü. Farklı pH değerleri için elde edilen potansiyel değerlerinin ortalamaları ve standart sapmaları Tablo 24, Tablo 25, Tablo 26, Tablo 27, Tablo 28, Tablo 29, Tablo 30, Tablo 31 ve Tablo 32'de gösterildi.

Tablo 24. Sülfatlanmış doğal Fe₃O₄ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti 0.1 M KCl çözeltisi ile sabitlenen 5x10⁻³ M fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerlerinin ortalaması ve standart sapması

Ölçüm Sayısı(n)	mV Değerleri					
	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10	pH 12
1	600	551	491	440	397	324
2	604	517	462	420	365	334
3	605	543	487	434	391	320
4	578	512	464	414	357	315
($\bar{x} \pm s$)	596±12	530±19	476±15	427±12	378±19	324±8

Tablo 25. Sülfatlanmış doğal Fe₃O₄ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti 0.1 M NaCl çözeltisi ile sabitlenen 5x10⁻³ M fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerlerinin ortalaması ve standart sapması

Ölçüm Sayısı(n)	mV Değerleri					
	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10	pH 12
1	595	525	474	421	362	293
2	581	491	439	386	334	291
3	583	518	471	428	366	289
4	574	495	442	389	339	289
($\bar{x} \pm s$)	583±8	507±17	456±18	406±21	350±15	291±2

Tablo 26. Sülfatlanmış doğal Fe₃O₄ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti 0.1 M LiCl çözeltisi ile sabitlenen 5x10⁻³ M fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerlerinin ortalaması ve standart sapması

Ölçüm Sayısı(n)	mV Değerleri					
	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10	pH 12
1	587	512	452	412	360	305
2	589	510	456	419	361	305
3	591	518	463	420	375	312
4	580	512	420	420	373	312
($\bar{x} \pm s$)	587±5	513±3	452±8	418±4	367±8	309±4

Tablo 27. Sülfatlanmış doğal Fe₃O₄ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti 0.1 M NH₄Cl çözeltisi ile sabitlenen 5x10⁻³ M fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerlerinin ortalaması ve standart sapması

Ölçüm Sayısı(n)	mV Değerleri					
	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10	pH 12
1	558	484	416	345	277	230
2	549	465	399	334	270	230
3	549	481	420	348	279	225
4	534	456	385	321	259	225
($\bar{x} \pm s$)	547±10	471±13	405±16	337±12	271±9	227±3

Tablo 28. Sülfatlanmış doğal Fe₃O₄ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti 0.1 M NaNO₃ çözeltisi ile sabitlenen 5x10⁻³ M fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerlerinin ortalaması ve standart sapması

Ölçüm Sayısı(n)	mV Değerleri					
	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 9	pH 12
1	800	718	637	554	528	373
2	797	715	635	553	529	373
3	809	720	637	574	546	391
4	799	717	640	575	546	391
($\bar{x} \pm s$)	801±5	718±2	637±2	564±12	537±10	382±10

Tablo 29. Sülfatlanmış doğal Fe₃O₄ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti 0.1 M Na₂SO₄ çözeltisi ile sabitlenen 5x10⁻³ M fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerlerinin ortalaması ve standart sapması

Ölçüm Sayısı(n)	mV Değerleri					
	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10	pH 12
1	651	585	521	471	430	353
2	650	581	510	447	411	350
3	650	589	527	478	440	350
4	642	578	517	445	406	350
($\bar{x} \pm s$)	648±4	583±5	518±7	460±17	421±16	350±1

Tablo 30. Sülfatlanmış doğal Fe₃O₄ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti 0.1 M CH₃COONa çözeltisi ile sabitlenen 5x10⁻³ M fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerlerinin ortalaması ve standart sapması

Ölçüm Sayısı(n)	mV Değerleri					
	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10	pH 12
1	627	559	505	452	414	344
2	604	546	479	422	376	344
3	604	545	495	442	404	335
4	607	542	474	418	385	335
($\bar{x} \pm s$)	610±11	548±7	488±14	434±16	395±18	339±5

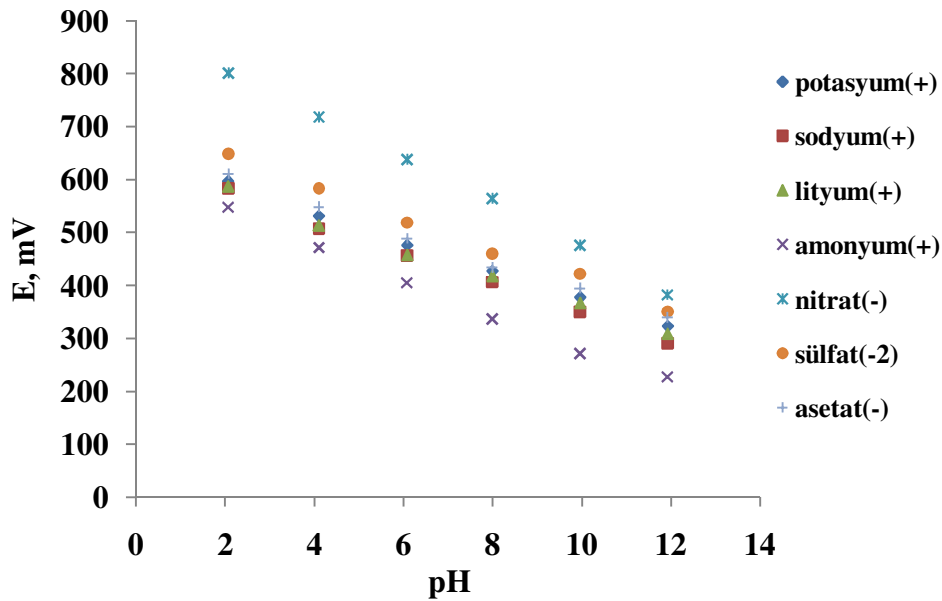
Tablo 31. Sülfatlanmış doğal Fe₃O₄ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti farklı katyon çözeltileri ile (I= 0.1 M KCl, NaCl, LiCl ve NH₄Cl) sabitlenen 5x10⁻³ M fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerleri ve standart sapması

İyon	mV Değerleri					
	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10	pH 12
K ⁺	596±12	530±19	476±15	427±12	378±19	324±8
Na ⁺	583±8	507±17	456±18	406±21	350±15	291±2
Li ⁺	587±5	513±3	168±8	418±4	367±8	309±4
NH ₄ ⁺	547±10	471±13	405±16	337±12	271±9	227±3

Tablo 32. Sülfatlanmış doğal Fe₃O₄ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun, iyonik şiddeti farklı anyon çözeltileri ile (I= 0.1 M NaNO₃, 0.1 M Na₂SO₄ ve 0.1M CH₃COONa) sabitlenen 5x10⁻³ M fosfat tamponunun değişen pH değerlerine karşı elde edilen potansiyel değerleri ve standart sapması

İyon	mV Değerleri					
	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10	pH 12
NO ₃ ⁻	801±5	718±2	637±2	564±12	537±10	382±10
SO ₄ ⁻²	648±4	583±5	518±7	460±17	421±16	350±1
CH ₃ COO ⁻	610±11	548±7	488±14	434±16	395±18	339±5

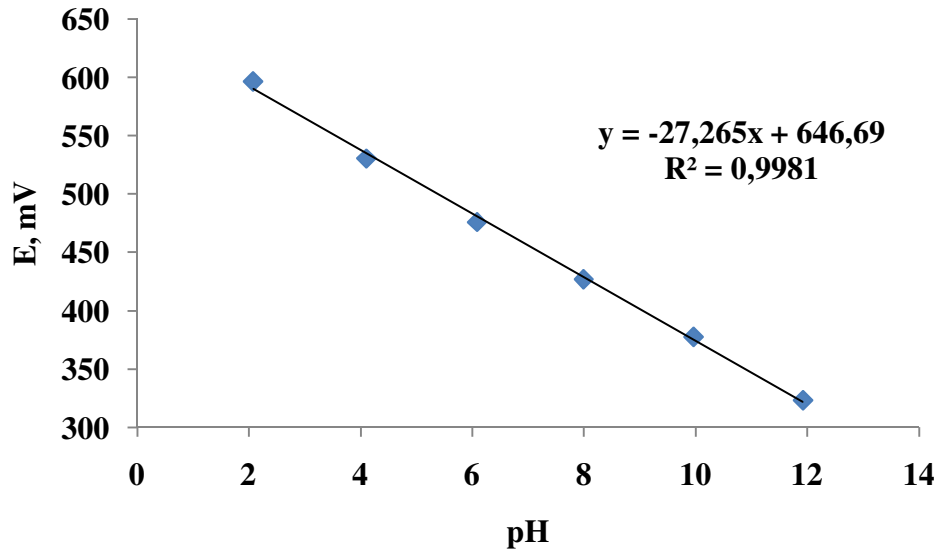
Tablo 31 ve Tablo 32'deki değerler düzenlenerek, potansiyel-pH değişimini gösteren bir grafik elde edildi. Hazırlanan kompozit pH elektrodun potansiyometrik davranışını gösteren bu grafik Şekil 38'de görülmektedir. Grafikten, sülfatlanmış doğal Fe₃O₄ kullanılarak hazırlanan kompozit pH elektrodun pH 2-12 arasında anyon ve katyon varlığında girişim olmaksızın doğrusal davranış sergilediği görülmektedir.



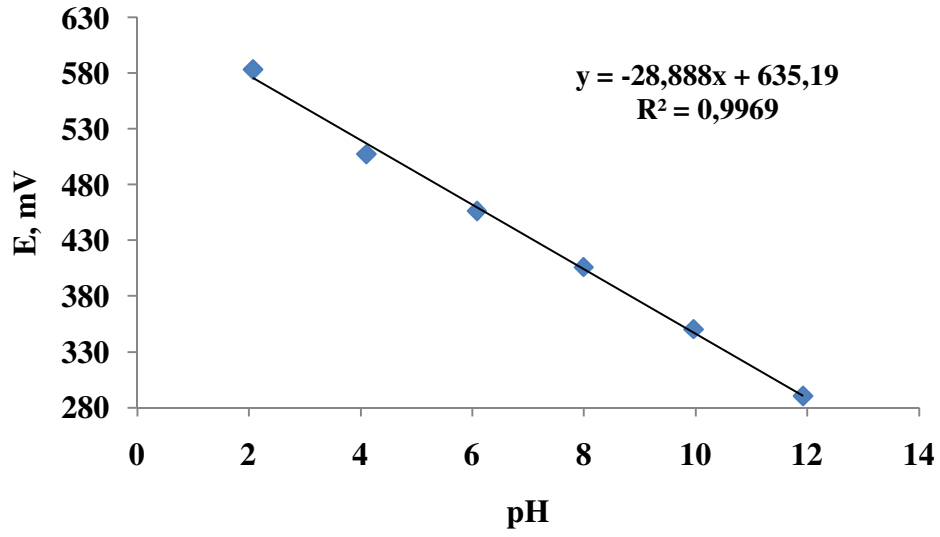
Şekil 38. Sülfatlanmış doğal Fe₃O₄ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun potansiyometrik davranışı

4.4.3. Doğrusal pH Aralığı ve Eğim

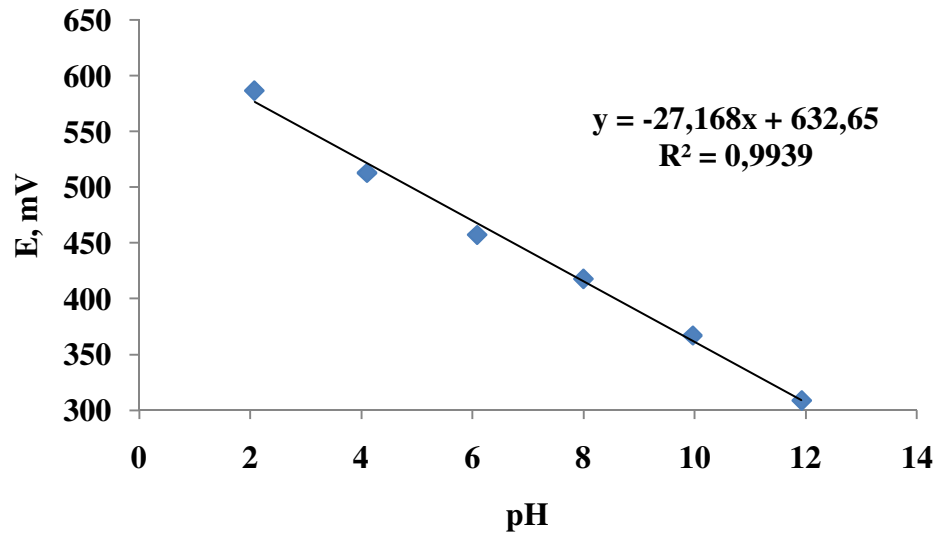
Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 ' in aktif madde olarak kullanılmasıyla hazırlanan katı-hal kompozit pH elektrotların iyonik şiddeti 0.1 M KCl; 0.1 M NaCl; 0.1 M LiCl; 0.1 M NH_4Cl ; 0.1 M NaNO_3 ; 0.1 M Na_2SO_4 ve 0.1 M CH_3COONa çözeltisiyle sabitlenmiş pH' sı 2-12 arasında değişen 5×10^{-3} M fosfat tamponundaki potansiyometrik davranışı Şekil 39, Şekil 40, Şekil 41, Şekil 42, Şekil 43, Şekil 44 ve Şekil 45'de görülmektedir.



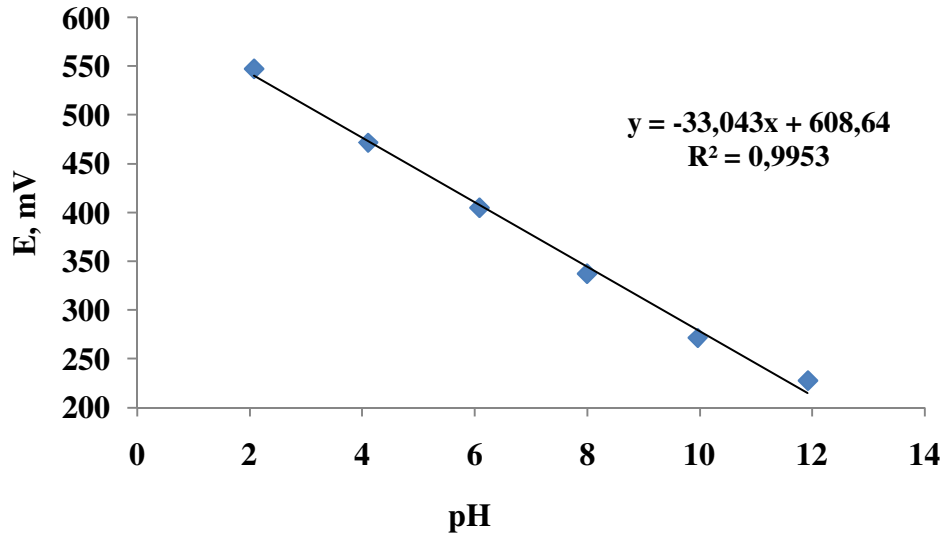
Şekil 39. Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun 5×10^{-3} M ($I = 0.1$ M KCl) fosfat tamponundaki potansiyometrik davranışı



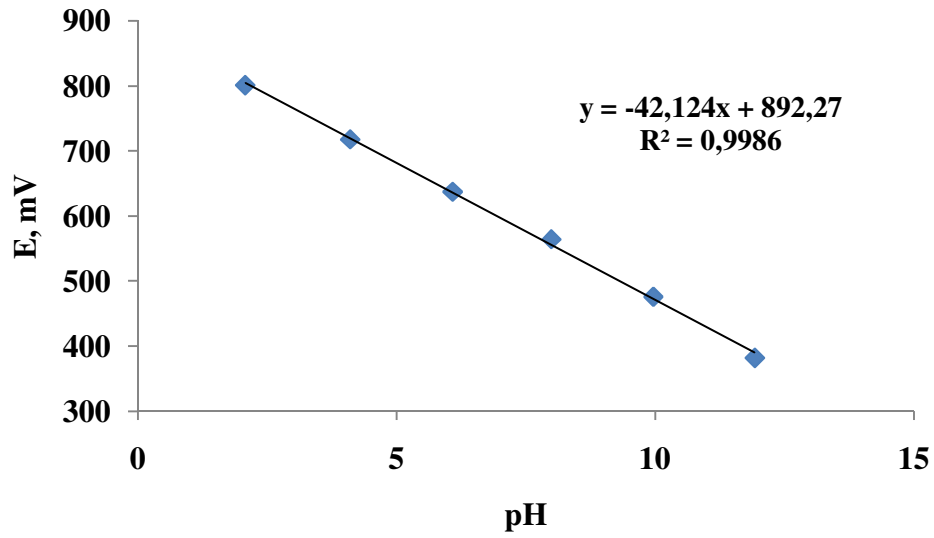
Şekil 40. Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun 5×10^{-3} M ($I = 0.1$ M NaCl) fosfat tamponundaki potansiyometrik davranışı



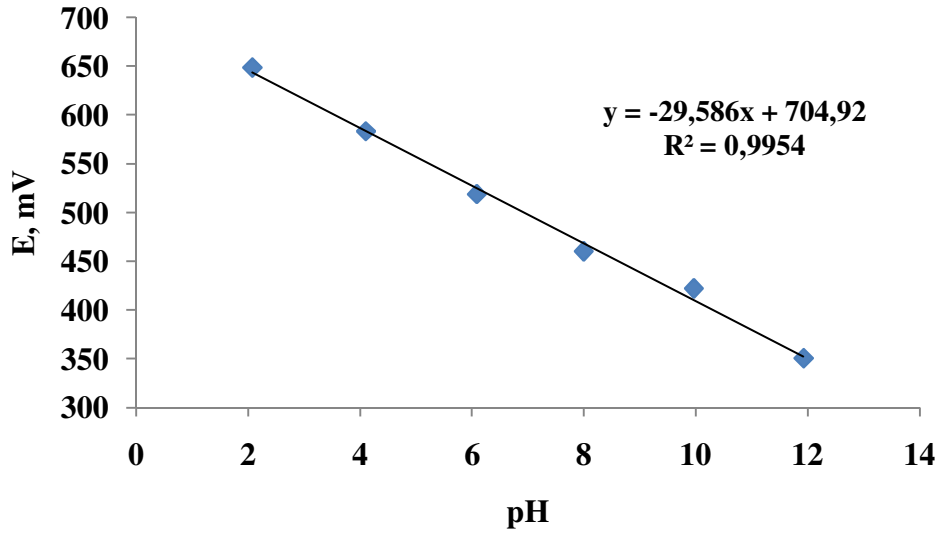
Şekil 41. Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun 5×10^{-3} M ($I = 0.1$ M LiCl) fosfat tamponundaki potansiyometrik davranışı



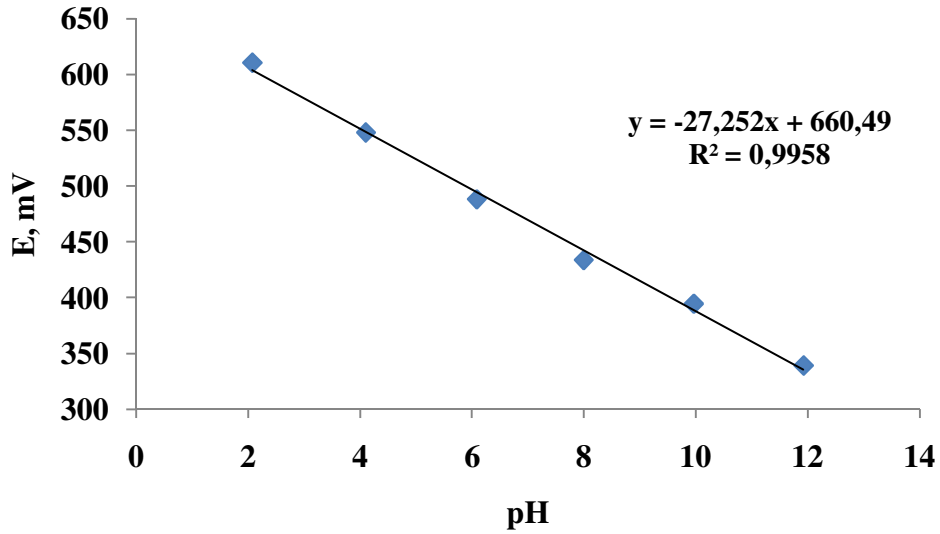
Şekil 42. Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun 5×10^{-3} M ($I = 0.1$ M NH_4Cl) fosfat tamponundaki potansiyometrik davranışı



Şekil 43. Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun 5×10^{-3} M ($I = 0.1$ M NaNO_3) fosfat tamponundaki potansiyometrik davranışı



Şekil 44. Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun 5×10^{-3} M ($I = 0.1$ M Na_2SO_4) fosfat tamponundaki potansiyometrik davranışı



Şekil 45. Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun 5×10^{-3} M ($I = 0.1$ M CH_3COONa) fosfat tamponundaki potansiyometrik davranışı

Tablo 33 ve 34’de girişim yapan her bir iyonun varlığında elde edilen doğrusal pH aralığı, eğim ve R^2 değerleri verildi.

Tablo 33. Sülfatlanmış doğal Fe₃O₄ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun katyon için elde edilen doğrusal pH aralığı, eğim ve R² değerleri

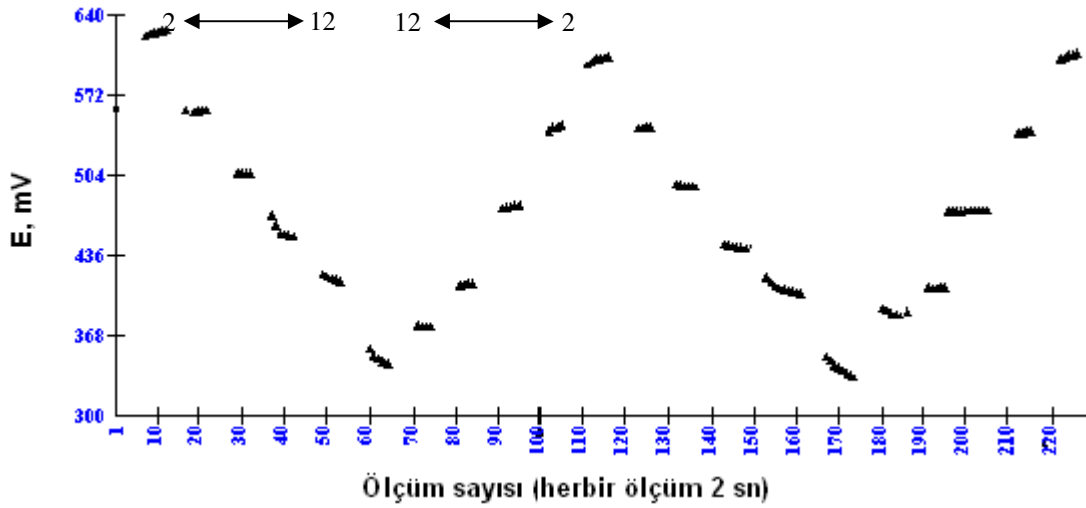
Katyonlar	Eğim (mV/pH)	Doğrusal pH Aralığı	R ² Değerleri
K ⁺	27.26	2-12	0.9981
Na ⁺	28.89	2-12	0.9969
Li ⁺	27.17	2-12	0.9939
NH ₄ ⁺	33.04	2-12	0.9953

Tablo 34. Sülfatlanmış doğal Fe₃O₄ /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun anyon için elde edilen doğrusal pH aralığı, eğim ve R² değerleri

Anyonlar	Eğim (mV/pH)	Doğrusal pH Aralığı	R ² Değerleri
NO ₃ ⁻	42.12	2-12	0.9986
SO ₄ ²⁻	29.59	2-12	0.9954
CH ₃ COO ⁻	27.25	2-12	0.9958

4.4.4 Cevap Zamanı

Sülfatlanmış doğal Fe₃O₄ kullanılarak hazırlanan silikon temelli kompozit pH elektrodun cevap zamanı Şekil 46’da görülmektedir. Şekil 46, kompozit pH elektrodun pH’sı 2, 4, 6, 8, 10, 12 olan tampon çözeltilere daldırılması sonucu zamana karşı potansiyometrik davranışını göstermektedir.



Şekil 46. Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodunun cevap zamanı ve pH 2-12 arasında tekrarlanabilirliği

Kompozit pH elektrodunun farklı pH' lardaki tampon çözeltilere daldırılması sonucu hesaplanan (% 95' i alınarak) cevap zamanı değerleri Tablo 35'de verildi.

Tablo 35. Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodunun farklı pH' larda hesaplanan cevap zamanı değerleri (t_{95})

pH	2-4	4-6	6-8	8-10	10-12
Cevap zamanı(sn)	10	12	14	18	22

Tablodaki değerler incelendiğinde kompozit pH elektrodunun cevap zamanı, asidik bölgede yaklaşık 10 sn iken nötr bölgeye doğru değerler bir miktar artmakta, yaklaşık 14 sn olup bazik bölgelerde ise artış devam ederek yaklaşık 20 sn'lere kadar varmaktadır. Bu sonuçtan görüldüğü gibi silikon temelli kompozit pH elektrodunun cevap zamanı, epoksi ve PVC temelli pH elektrotlarla kıyaslandığında oldukça kısadır.

4.4.5. Seçicilik

Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 kullanılarak hazırlanan silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodunun seçicilik katsayıları, karışık çözelti metodlarından sabit girişim metodu kullanılarak, K^+ , Na^+ , Li^+ , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} ve CH_3COO^- iyonları yanında H_3O^+ iyonu

için hesaplandı. K^+ , Na^+ , Li^+ , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} ve CH_3COO^- iyonlarının derişimlerinin sabit tutulup H_3O^+ iyon derişiminin değıştirildiğı fosfat tamponları kullanılarak Şekil 38’de görülen ve potansiyel-pH değışimini gösteren bir grafik elde edildi. Bu grafik kullanılarak sabit girişim metodu ile seçicilik sabitinin hesaplanmasında kullanılan eşitlikteki H_3O^+ iyonunun derişimleri bulunur. Bulunan değerlerin Eşitlik (11)’de yerine yazılmasıyla elde edilen $\text{Log } k_{H^+, M^{n+}}^{\text{pot}}$ değerleri Tablo 36 ve 37’de görülmektedir.

Tablo 36. Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun katyonlar için seçicilik katsayıları

Katyonlar	$\text{Log } k_{H^+, M^{n+}}^{\text{pot}}$	Doğrusal pH Aralığı
K^+	-11.51	2-12
Na^+	-11.55	2-12
Li^+	-11.58	2-12
NH_4^+	-11.08	2-12

Tablo 37. Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun anyonlar için seçicilik katsayıları

Anyonlar	$\text{Log } k_{H^+, M^{n+}}^{\text{pot}}$	Doğrusal pH Aralığı
NO_3^-	-11.11	2-12
SO_4^{2-}	-12.08	2-12
CH_3COO^-	-11.45	2-12

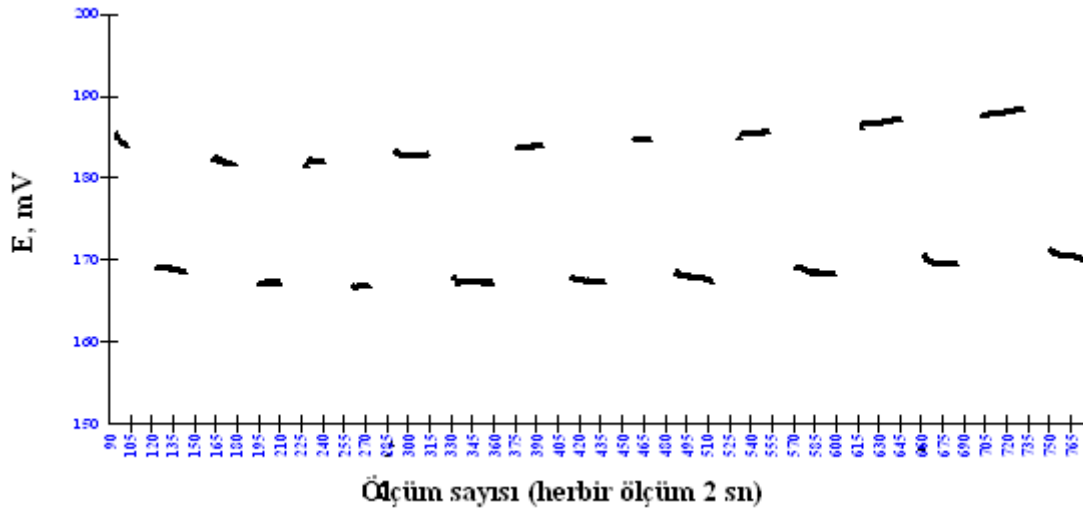
4.4.6. Tekrarlanabilirlik

Hazırlanan kompozit pH elektrotlar, aynı konsantrasyondaki çözeltilerin ölçümünde tekrarlanabilir potansiyeller vermelidir. Tekrarlanabilirlik analiz işlemlerinde hataların en aza indirilebilmesi ve analizin güvenilirliği yönlerinden çok önemli bir özelliktir.

Tekrarlanabilirlik, farklı pH’ lardaki tampon çözeltilerde elektrodun uzaklaştırılıp yıkandıktan sonra tekrar çözeltilere daldırılmasıyla sergilediğı bir seri potansiyel değerlerinin standart sapması olarak verilebilir.

Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun tekrarlanabilirliği pH 4 ve 6 tampon çözeltilerinde alınan dokuz tane potansiyel ölçümün ortalaması ve standart sapması kullanılarak verildi. Ölçümler arasında elektrodun deiyonize su ile iyice yıkanmasına dikkat edildi.

Şekil 47’de sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun tekrarlanabilirliği görülmektedir.



Şekil 47. Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun tekrarlanabilirliği

Elde edilen ölçüm değerleri, ölçüm değerlerinin ortalaması ve standart sapması Tablo 38’de verilmektedir.

Tablo 38. Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun tekrarlanabilirliğini gösteren ortalama ve standart sapma değerleri

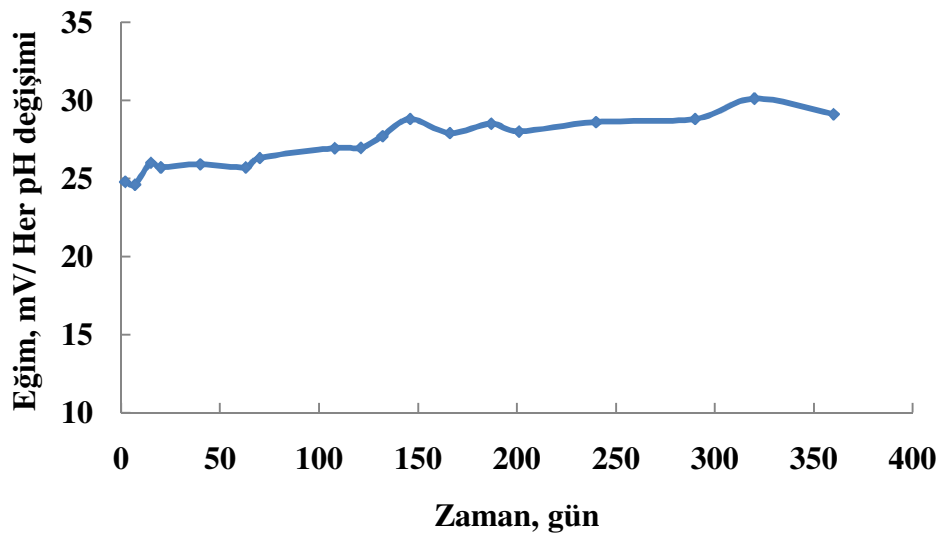
pH	Ölçümler (mV)									$\bar{X} \pm S$
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
4	184	182	182	183	184	185	186	187	188	185 ± 2
6	169	167	167	167	168	168	168	170	170	168 ± 1

Tablodaki veriler incelendiğinde, sülfatlanmış Fe_2O_3 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun oldukça tekrarlanabilir sonuçlar verdiği görülmektedir.

Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun pH 2'den 12'ye, 12'den 2'ye potansiyometrik davranışı incelendiğinde de oldukça tekrarlanabilir sonuçlar verdiği görülmektedir. Şekil 48'de pH elektrodun pH 2-12 aralığındaki potansiyometrik davranışı görülmektedir.

4.4.7. Kullanım Ömrü

Elektrotların kullanım ömürleri en önemli performans özelliklerinden biridir. pH elektrotların kullanım ömürlerini belirleyebilmek için belirli periyot sürelerinde alınan ölçümlerden bir birimlik pH değişimine karşılık potansiyel farklar hesaplanarak belirlenir. Ölçülen bu potansiyel farklar kullanılarak zamana karşı grafikler oluşturulur. Eğimde, önemli bir farkın meydana gelmediği süre kullanım ömrü olarak verilebilir. Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun kullanım ömrünü belirlemede kullanılan grafik Şekil 48'de görülmektedir.



Şekil 48. Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun kullanım ömrü grafiği

Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrot hazırlandığı tarihten 2 gün sonra alınan sonuçlar ile kullanım ömrü testleri yapılmaya başlandı. Şekil 48'de elektrodun 12 aylık bir süre içerisindeki performansı görülmektedir. Şekil 48'de görüldüğü gibi bu süreç içerisinde pH elektrodun eğiminde önemli bir fark yoktur ve

elektrot hala çalışmaktadır. Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun şu ana kadar belirlenen kullanım ömrü bir yıldır. Bu durum, elektrodun kullanılabilirliği açısından iyi bir sonuçtur.

4.5. Sülfatlanmış Doğal Fe_3O_4 / Silikon Temelli Katı-Hal Kompozit pH Elektrodun Hareketli Ortam Testleri

Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrot için hareketli ortam akış hücresi tasarlanarak dedektör olarak kullanıldı. Bu pH elektrot ile hareketli ortamda çalışılırken belirli parametreler optimize edildi. Akış hızı ve enjeksiyon hacmi parametrelerinin optimizasyon sonuçları Tablo 39’da verildi.

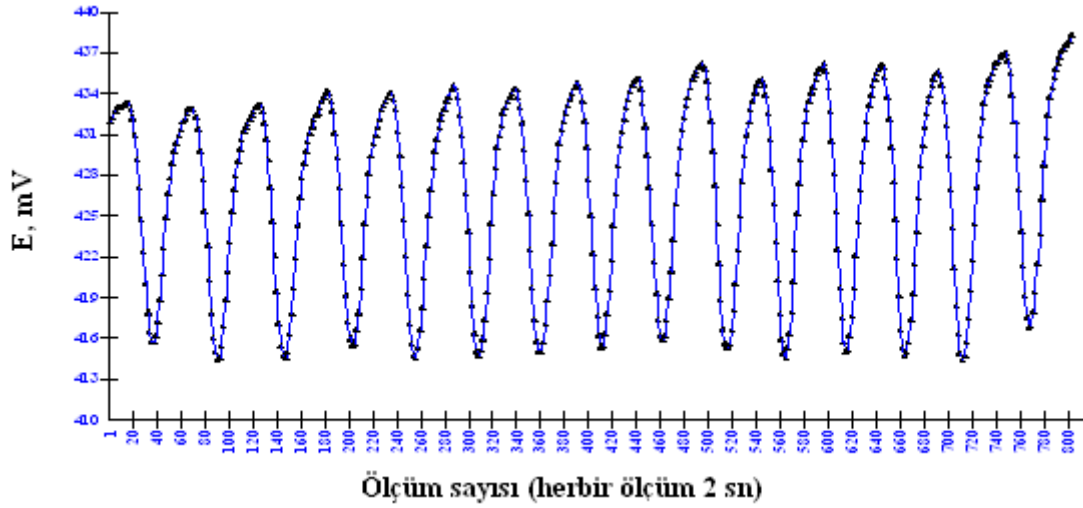
Tablo 39. Akış hızı ve enjeksiyon hacmi parametrelerinin optimizasyon sonuçları

Değiştirilen Parametreler	Test Edilen Değerlerin Aralıkları	Optimum Değerler
Akış Hızı (mL dk^{-1})	0.3 – 1.8	0.6
Enjeksiyon Hacmi (μL)	24-200	46

Tampon çözeltinin akış hızı 0.3 – 1.8 mL dk^{-1} arasında optimizasyon testleri yapıldı ve en uygun akış hızı değeri 0.6 olarak bulundu. Tespit edilen bu akış hızı değeri ile analizler gerçekleştirildi.

Kullanılan 0.5 mm çapındaki tubinglerin uzunlukları değiştirilerek hazırlanan 24-200 μL arasındaki enjeksiyon hacmelerinin optimizasyon testleri yapıldı. Optimum enjeksiyon hacmi 46 μL olarak belirlendi ve bu değer gerçekleştirilen tüm analizlerde kullanıldı.

Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun hareketli ortam performansını test etmek için elektrodun tekrarlanabilirliği incelendi. Tekrarlanabilirlik testi, akış hızı: 0.6 mL dk^{-1} , hareketli faz olarak kullanılan tampon çözelti: 1.10^{-3} M HCl, enjeksiyon hacmi: 46 μL pH’sı 8 olan tampon çözelti on beş kez enjekte edilerek yapıldı. Şekil 49’ de sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun hareketli ortamdaki tekrarlanabilirliği görülmektedir.



Şekil 49. Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun hareketli ortamdaki tekrarlanabilirliği

Tablo 40'da sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun hareketli ortamdaki tekrarlanabilirliğini gösteren ortalama ve standart sapma değerleri verilmektedir.

Tablo 40. Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun hareketli ortamdaki tekrarlanabilirliğini gösteren ortalama ve standart sapma değerleri

Pik Yüksekliği (mV)															
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	$\bar{x} \pm S$
17,6	18,4	18,6	18,5	19,4	19,9	18,7	19,3	19,2	20,8	20,5	21,1	21,4	21,2	20,2	19,7 $\pm$ 1,2

Tablodaki veriler incelendiğinde, sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun hareketli ortamda oldukça tekrarlanabilir sonuçlar verdiği görülmektedir.

4.6. Sülfatlanmış Doğal Fe₃O₄ / Silikon Temelli Katı-Hal Kompozit pH Elektrodun Potansiyometrik Uygulamaları

Sülfatlanmış doğal Fe₃O₄/Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun potansiyometrik uygulamaları, durgun ortam titrasyonları, akış enjeksiyon sisteminde titrasyonlar ve çeşitli numunelerde doğrudan ve AEA ile pH ölçümleri gerçekleştirildi.

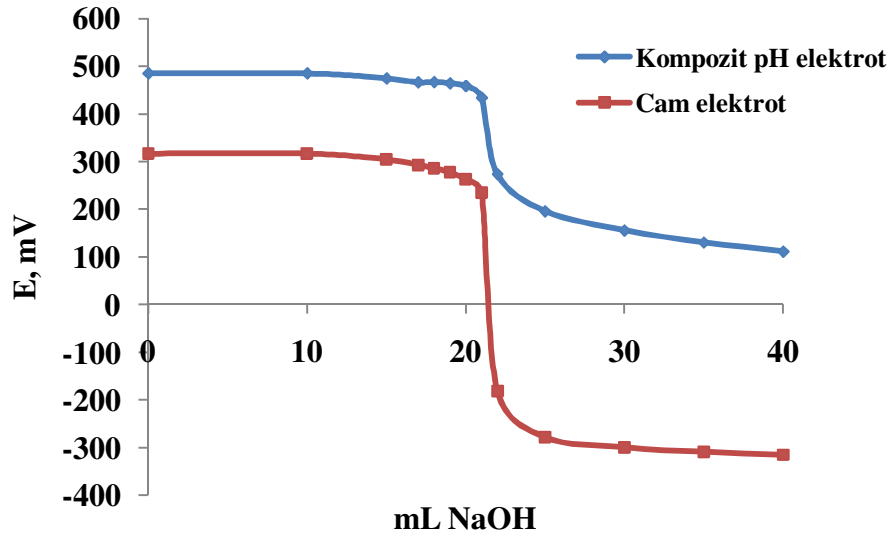
4.6.1. Durgun Ortam Asit-Baz Titrasyonları

Sülfatlanmış doğal Fe₃O₄/Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrot ve referans pH elektrot olarak cam elektrot kullanılarak potansiyometrik asit-baz titrasyonları durgun ortamda yapıldı. Titrasyon işlemlerinden önce HCl, H₂SO₄, CH₃COOH, H₃PO₄, NH₃ ve NaOH çözeltileri ayarlandı. Ayarlanan analit ve titrant çözeltileri ile yapılan titrasyonlar Tablo 41’de verildi. Titrant olarak kullanılan NaOH ve HCl çözeltileri sisteme mikropipet yardımıyla gönderildi. Titrasyon sonucu elde edilen eğrilerden faydalanılarak her bir asit için dönüm noktaları belirlendi.

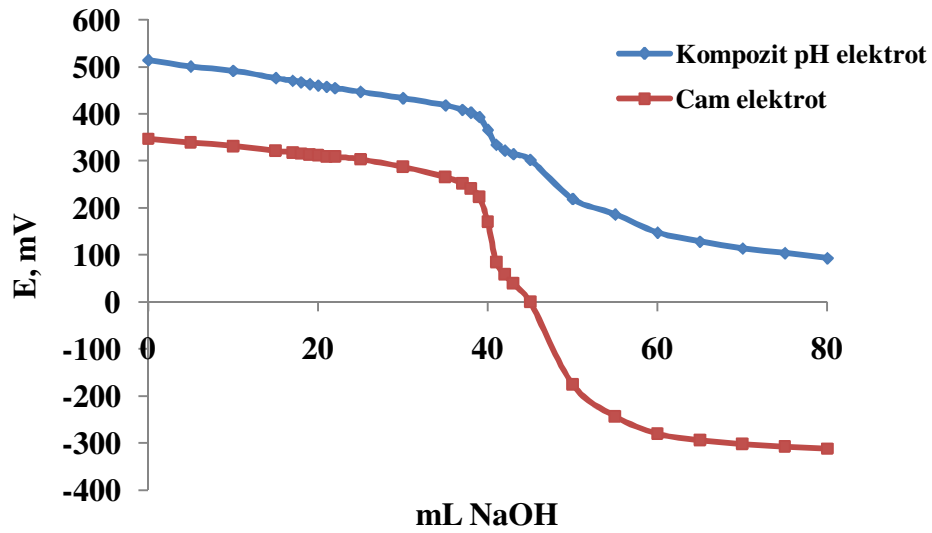
Tablo 41. Ayarlanan analit ve titrant çözeltileri ile yapılan titrasyonlar

Analit	Titrant
20 mL 1.028x10 ⁻¹ M HCl	9.40x10 ⁻² M NaOH
20 mL 9.68x10 ⁻² M H ₂ SO ₄	9.40x10 ⁻² M NaOH
20 mL 6.77x10 ⁻² M CH ₃ COOH	9.40x10 ⁻² M NaOH
20 mL 9.49x10 ⁻² M H ₃ PO ₄	9.40x10 ⁻² M NaOH
20 mL 7.55x10 ⁻² M NH ₃	1.028x10 ⁻¹ M HCl

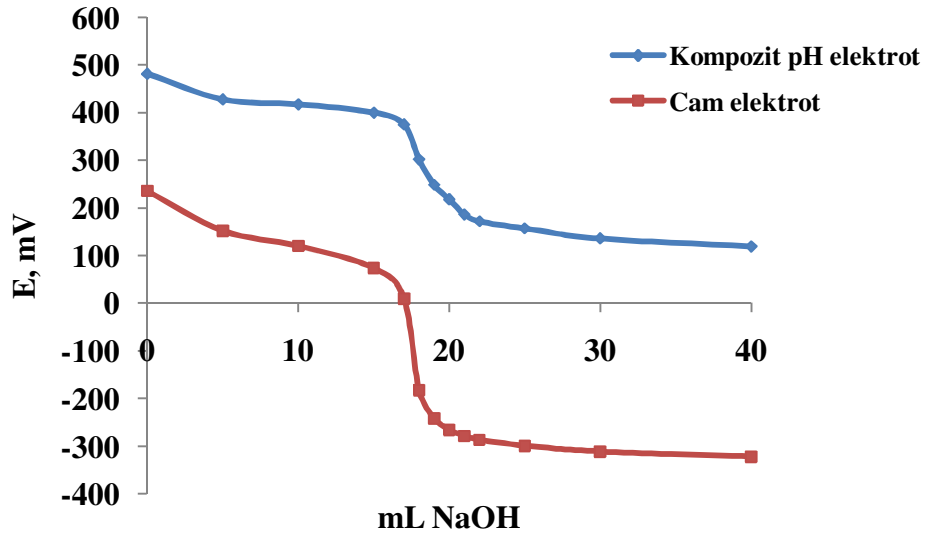
20’şer mL alınan HCl, H₂SO₄, CH₃COOH, H₃PO₄ ve NH₃ analit çözeltilerinin titrant çözeltileri ile titrasyonu sonucu elde edilen titrasyon eğrileri Şekil 50, Şekil 51, Şekil 52, Şekil 53 ve Şekil 54’de görülmektedir.



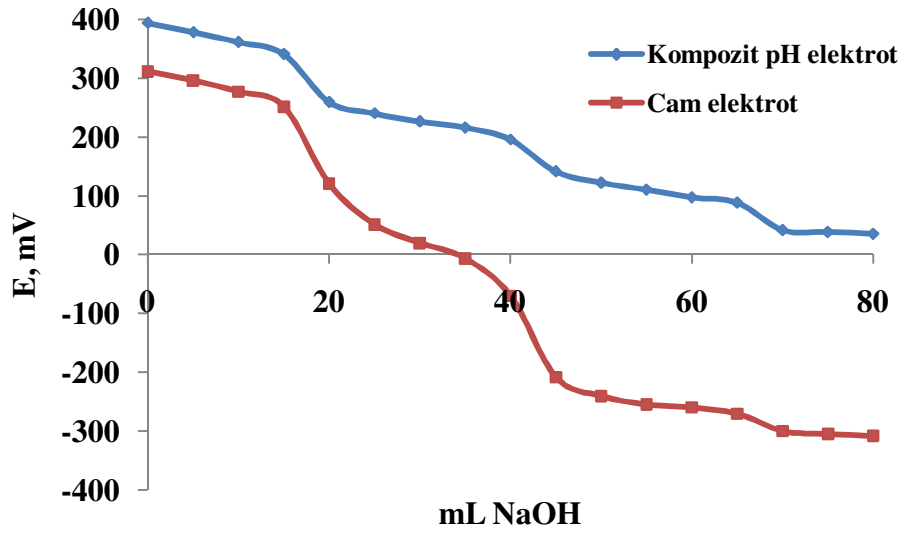
Şekil 50. 1.028×10^{-1} M HCl' in 9.40×10^{-2} M NaOH ile durgun ortam titrasyon eğrisi



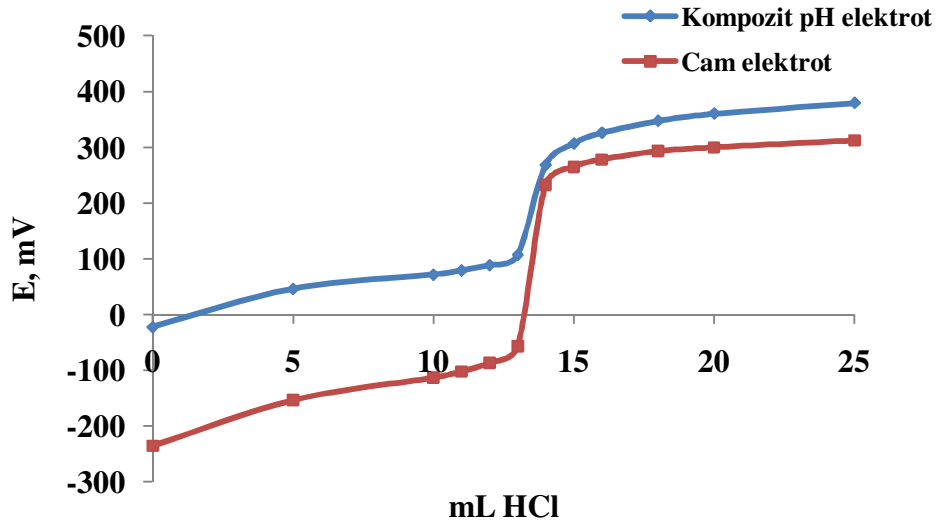
Şekil 51. 9.68×10^{-2} M H_2SO_4 ' in 9.40×10^{-2} M NaOH ile durgun ortam titrasyon eğrisi



Şekil 52. $6.77 \times 10^{-2} \text{ M CH}_3\text{COOH}$ ' in $9.40 \times 10^{-2} \text{ M NaOH}$ ile durgun ortam titrasyon eğrisi



Şekil 53. $9.49 \times 10^{-2} \text{ M H}_3\text{PO}_4$ ' in $9.40 \times 10^{-2} \text{ M NaOH}$ ile durgun ortam titrasyon eğrisi



Şekil 54. 7.55×10^{-2} M NH_3 ' in 1.028×10^{-1} M HCl ile durgun ortam titrasyon eğrisi

Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrot ve referans pH elektrot olarak cam elektrot kullanılarak yapılan asit-baz titrasyonlarından elde edilen titrasyon eğrileri, $\Delta E/\Delta V$ -mL grafikleri (birinci türev eğrileri) ve $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafikleri (ikinci türev eğrileri) çizilerek dönüm noktaları tespit edildi. Tablo 42'de dönüm noktaları, teorik hesaplama değerleri, yüzde teorik hatalar ve kompozit pH elektrot ile cam elektrodun yüzde geri kazanım değerleri kıyaslanarak verildi.

Tablo 42. Kompozit pH elektrot ve cam elektrot kullanılarak yapılan durgun ortam asit-baz titrasyonlarının dönüm noktaları, teorik hesaplama değerleri, yüzde teorik hatalar ve kompozit pH elektrot ile cam elektrodun yüzde geri kazanım değerleri (n=3)

Analit	Titrant	Dönüm Noktaları (mL)			Yüzde Teorik Bağlı Hata (%)	Yüzde Geri Kazanım (%)
		Kompozit pH Elektrot	Cam Elektrot	Teorik Hesaplama		
HCl	NaOH	21.45±0.05	21.50	21.87	2	99.7
CH ₃ COOH	NaOH	17.60±0.04	17.50	14.40	9	100.6
H ₂ SO ₄	NaOH	41.30±0.06	41.00	41.19	0	100.7
H ₃ PO ₄	NaOH	18.00±0.05	18.10	20.20	11	99.4
		42.40±0.04	42.20	40.40	5	100.5
		67.40±0.03	67.30	60.80	10	100.2
NH ₃	HCl	13.45±0.06	13.50	14.7	9	99.6

Sülfatlanmış doğal Fe₃O₄/Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrot ve cam elektrotla yapılan asit-baz titrasyonlarından elde edilen dönüm noktaları, *çift taraflı t-testi (eşleştirilmiş t-denemesi)* uygulanarak karşılaştırıldı ve *yok hipotezi* kabul edildi [72]. $t = \bar{d}\sqrt{n}/s_d$ eşitliği kullanılarak Tablo 42'deki değerlerden hesaplanan t değeri (1.29) % 95 güven aralığında (P=0.05) serbestlik derecesi (n-1) için tablodan bulunan kritik t değeri (2.45) ile kıyaslandı. $t_{\text{kritik}} > t_{\text{deneyse}}$ olduğundan “ Kompozit pH elektrot ve cam elektrotla yapılan asit-baz titrasyonlarından elde edilen dönüm noktaları arasında önemli derecede bir fark yoktur ” sonucuna varıldı.

4.6.2. Durgun Ortam Doğrudan pH Ölçümleri

Sülfatlanmış doğal Fe₃O₄/Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrot ile durgun ortamda gerçek numune analizleri gerçekleştirildi. Çeşitli ticari süt ve içecek numunelerinde pH değerleri kompozit pH elektrot ve cam elektrotla ölçülerek elde edilen pH değerleri karşılaştırıldı.

Kompozit paralel pH elektrotlar ve kombine cam elektrot çok kanallı potansiyometreye bağlandı. pH 4 ve pH 7 ticari standart tampon çözeltileri ile herbir elektrot ayrı ayrı kalibre edildi. Kullanılan kombine cam elektrodun referans bölmesi tüm sistemde referans elektrot olarak kullanılarak ölçümler gerçekleştirildi. Kalibrasyon işleminden sonra herbir numuneye kompozit paralel pH elektrotlar ve kombine cam elektrot doğrudan daldırılarak numunelerin pH değerleri ölçüldü. Sülfatlanmış doğal Fe₃O₄/Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrot ve kombine cam elektrot kullanılarak elde edilen ölçümler, çift taraflı t testi uygulanarak karşılaştırıldı. Tablo 43 ve Tablo 44’de sülfatlanmış doğal Fe₃O₄/Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrot ve kombine cam elektrot kullanılarak elde edilen ticari süt ve içecek numunelerinin pH ölçüm değerleri ve yüzde hataları verildi.

Tablo 43. Sülfatlanmış doğal Fe₃O₄/Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrot ve kombine cam elektrot kullanılarak elde edilen ticari süt numunelerinin pH ölçüm değerleri ve yüzde hataları (n=3)

Numuneler	Kompozit pH Elektrot	Cam Elektrot	Yüzde Bağlı Hata (%)
Dost süt	6.68±0.02	6.76	1.18
İçim süt	6.60±0.03	6.67	1.05
Danone süt	6.63±0.04	6.69	0.90
Sek süt	6.70±0.03	6.74	0.59
Dimes süt	6.76±0.02	6.80	0.59
Pınar süt	6.70±0.04	6.73	0.45
Pınar light süt	6.67±0.05	6.69	0.30
Sek light süt	6.60±0.01	6.64	0.60
Dost light süt	6.73±0.03	6.75	0.30
Kay süt	6.75±0.02	6.80	0.74
Sütaş süt	6.63±0.04	6.65	0.30

Tablo 44. Sülfatlanmış doğal Fe₃O₄ / Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrot ve kombine cam elektrot kullanılarak elde edilen ticari içecek numunelerinin pH ölçüm değerleri ve yüzde hataları (n=3)

Numuneler	Kompozit pH Elektrot	Cam Elektrot	Yüzde Bağlı Hata (%)
Lipton Ice Tea (limon)	3.12±0.01	3.12	0
Nestea Ice Tea (limon)	3.50±0.03	3.44	1.7
Sprite (limon)	3.16±0.01	3.14	0.6
Fanta	3.10±0.02	3.11	0.3
Dimes %100 Elma suyu	3.76±0.01	3.76	0
Dimes %100 Üzüm suyu	3.80±0.02	3.78	0.5
Cappy Vişne suyu	3.11±0.04	3.18	2.2
Dimes Portakal suyu	3.59±0.03	3.53	1.7
Dimes Nar suyu	3.11±0.03	3.06	1.6
Burn Enerji içeceği	2.60±0.04	2.66	2.3
Doğanay % 100 Limon suyu	2.39±0.03	2.45	2.4
Schweppes (Bitter limon)	2.65±0.02	2.70	1.8

Sülfatlanmış doğal Fe₃O₄/Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrot ve cam elektrotla ticari süt ve içecek numunelerinin pH ölçüm değerleri, *çift taraflı t-testi* (*eşleştirilmiş t-denemesi*) uygulanarak karşılaştırıldı ve *yok hipotezi* kabul edildi [72]. $t = \bar{d}\sqrt{n}/s_d$ eşitliği kullanılarak Tablo 43'deki ticari süt numunelerinden hesaplanan t değeri (1.10) % 95 güven aralığında (P=0.05) serbestlik derecesi (n-1) için tablodan bulunan kritik t değeri (2,23) ile kıyaslandı. $t_{\text{kritik}} > t_{\text{deneyse}}$ olduğundan “Kompozit pH elektrot ve cam elektrotla ölçülen ticari süt numunelerinin pH değerleri arasında önemli derecede bir fark yoktur” sonucuna varıldı.

Eşleştirilmiş t-denemesi eşitliği kullanılarak Tablo 44'deki ticari içecek numunelerinden hesaplanan t değeri (0.24) %95 güven aralığında (P=0.05) serbestlik derecesi (n-1) için tablodan bulunan kritik t değeri (2,20) ile kıyaslandı. $t_{\text{kritik}} > t_{\text{deneyse}}$ olduğundan “Kompozit pH elektrot ve cam elektrotla ölçülen ticari içecek numunelerinin pH değerleri arasında önemli derecede bir fark yoktur” sonucuna varıldı.

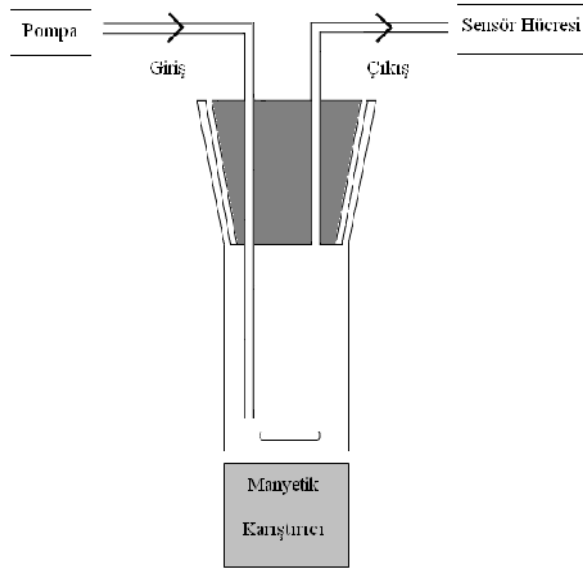
4.6.3. Akış Enjeksiyon Uygulamaları

4.6.3.1. Asit-Baz Titrasyonları

Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrot kullanılarak hazırlanan mikro hacimli hücre potansiyometrik asit-baz titrasyonlarında dedektör olarak kullanıldı. Mikro hacimli hareketli ortam hücresine yerleştirilen pH elektrot, titrasyon düzeneğine bağlanarak titrasyon işlemi gerçekleştirildi. Titrasyon işlemlerinden önce HCl, H_2SO_4 , CH_3COOH , H_3PO_4 , HF, NH_3 çözeltileri ayarlandı. Na_2CO_3 'in hassas terazi ile belirlenen miktarları, ayarlanan analit çözeltileri ve titrant çözeltileri Tablo 45'de verildi. Titrant olarak kullanılan NaOH ve HCl çözeltileri sisteme, şırınga tipi pompa ile tüm titrasyonlar için 1.2 mL/dk, HF titrasyonu için ise 0.6 mL/dk hızla gönderildi. Titrasyon sonucu elde edilen eğrilerden faydalanılarak her bir asit için dönüm noktası değerleri belirlendi. Şekil 55'da hareketli ortam akış hücresiyle bağlantıda olan titrasyon düzeneği görülmektedir.

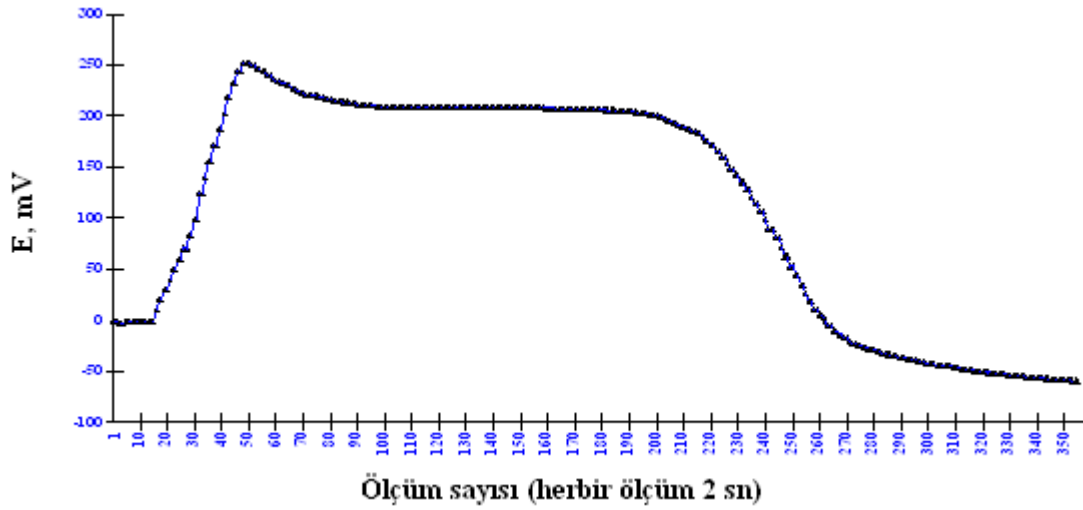
Tablo 45. Ayarlanan analit çözeltileri, Na_2CO_3 ' in hassas terazi ile belirlenen miktarı, titrant çözeltileri ve yapılan titrasyonlar

Analit	Titrant
8.5 mL 1.028×10^{-1} M HCl	9.40×10^{-2} M NaOH
8.5 mL 9.68×10^{-2} M H_2SO_4	9.40×10^{-2} M NaOH
8.5 mL 6.77×10^{-2} M CH_3COOH	9.40×10^{-2} M NaOH
8.5 mL 9.49×10^{-2} M H_3PO_4	9.40×10^{-2} M NaOH
8.5 mL 7.40×10^{-2} M HF	9.25×10^{-2} M NaOH
8.5 mL 7.40×10^{-2} M NH_3	1.028×10^{-1} M HCl
5.08×10^{-2} g Na_2CO_3	1.028×10^{-1} M HCl

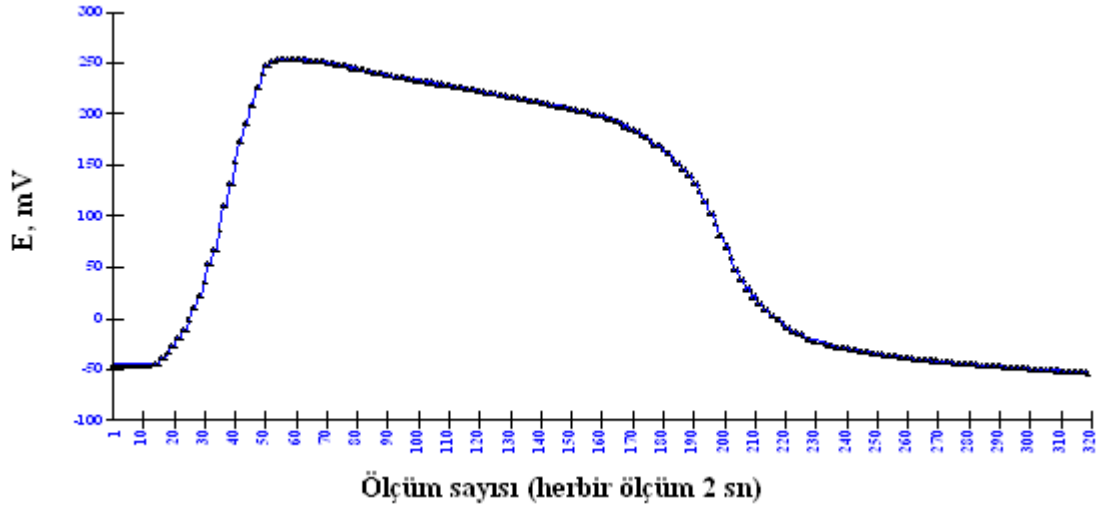


Şekil 55. Titrasyon düzeneği

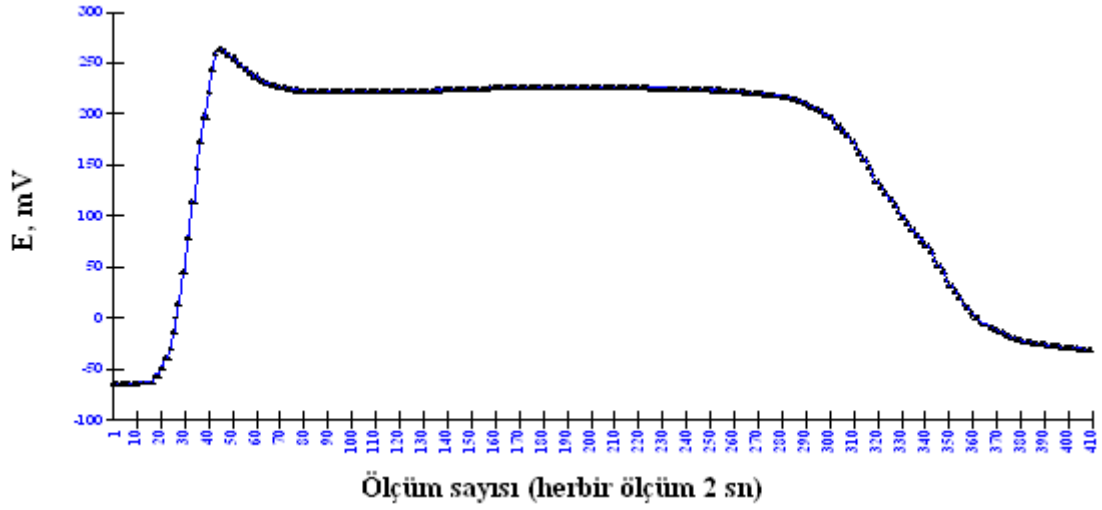
HCl, H_2SO_4 , CH_3COOH , H_3PO_4 , HF, NH_3 ve Na_2CO_3 ' ın titrant çözeltileri ile titrasyonu sonucu elde edilen titrasyon eğrileri Şekil 56, Şekil 57, Şekil 58, Şekil 59, Şekil 60, Şekil 61 ve Şekil 62'de görülmektedir.



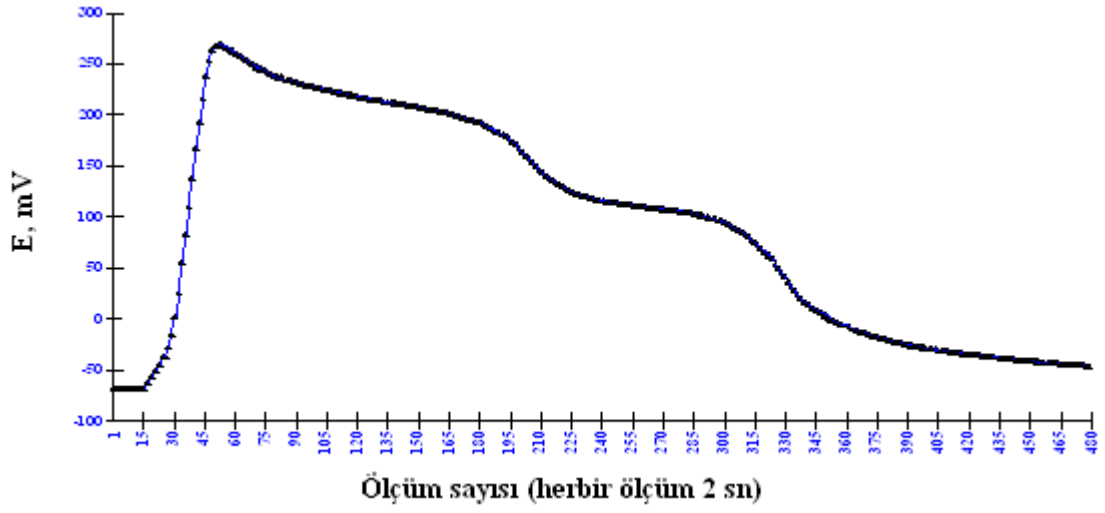
Şekil 56. 1.028×10^{-1} M HCl' in 9.40×10^{-2} M NaOH ile hareketli ortam titrasyon eğrisi



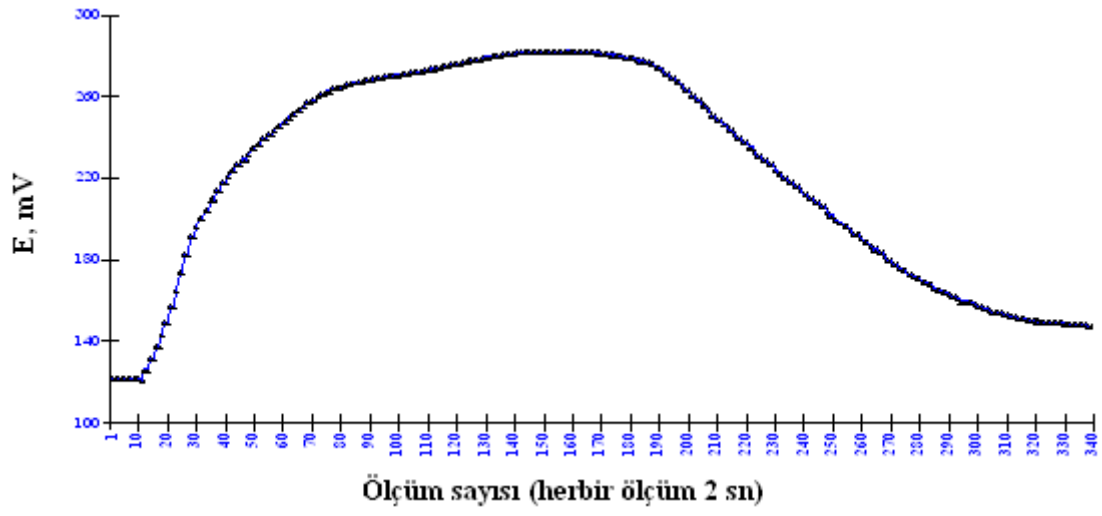
Şekil 57. 6.77×10^{-2} M CH_3COOH ' in 9.40×10^{-2} M NaOH ile hareketli ortam titrasyon eğrisi



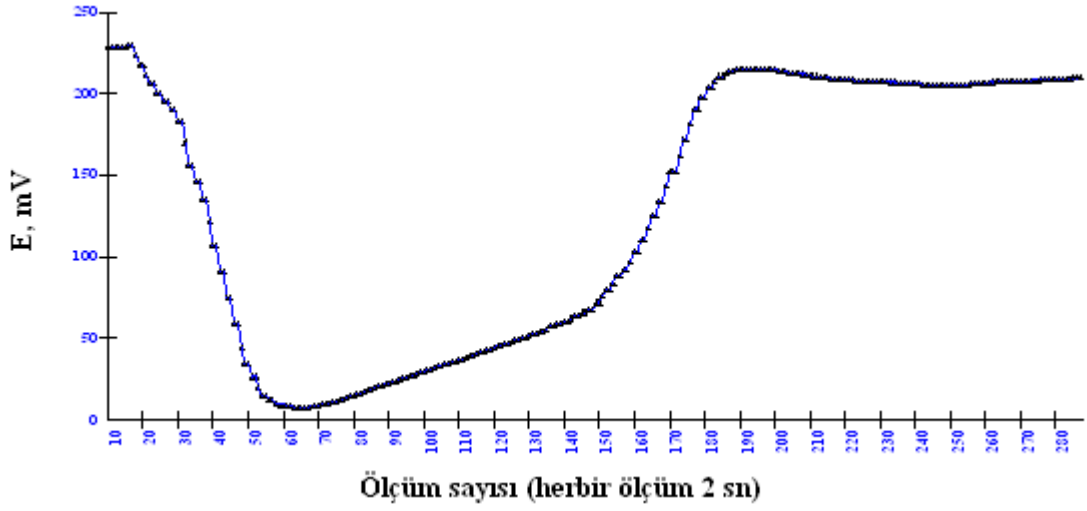
Şekil 58. 9.68×10^{-2} M H_2SO_4 ' in 9.40×10^{-2} M NaOH ile hareketli ortam titrasyon eğrisi



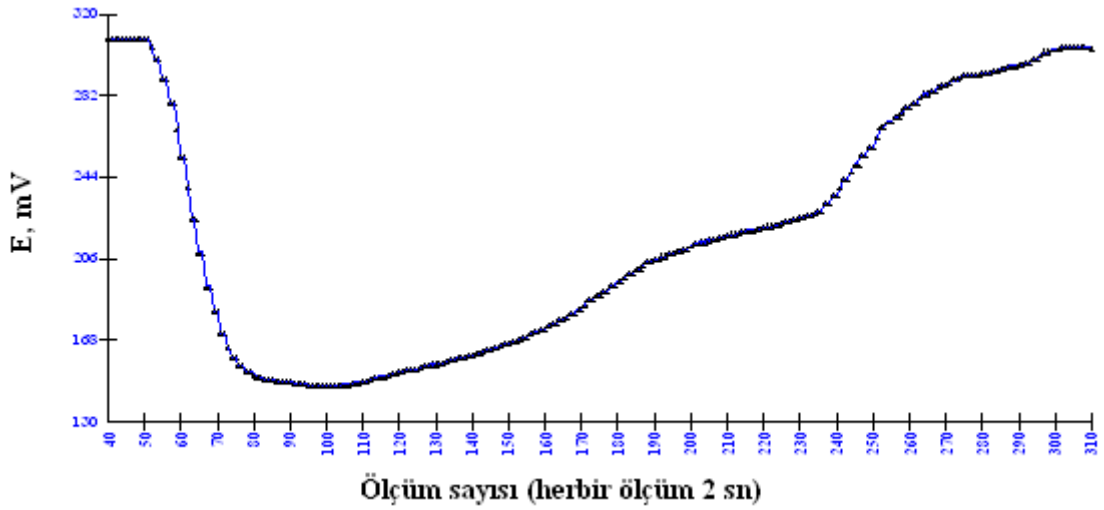
Şekil 59. 9.49×10^{-2} M H_3PO_4 ' in 9.40×10^{-2} M NaOH ile hareketli ortam titrasyon eğrisi



Şekil 60. 7.40×10^{-2} M HF' in 9.25×10^{-2} M NaOH ile hareketli ortam titrasyon eğrisi



Şekil 61. 7.40×10^{-2} M NH_3 ' in 1.028×10^{-1} M HCl ile hareketli ortam titrasyon eğrisi



Şekil 62. 5.08×10^{-2} g Na_2CO_3 ' in 1.028×10^{-1} M HCl ile hareketli ortam titrasyon eğrisi

Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrot kullanılarak yapılan hareketli ortam asit-baz titrasyonlarından elde edilen titrasyon eğrileri, $\Delta E/\Delta V$ -mL grafikleri (birinci türev eğrileri) ve $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -mL grafikleri (ikinci türev eğrileri) çizilerek dönüm noktaları tespit edildi. Tablo 46'da dönüm noktaları, teorik hesaplama değerleri ve yüzde teorik hatalar kıyaslanarak verildi.

Tablo 46. Hareketli ortam asit-baz titrasyonları için elde edilen dönüm noktaları, teorik hesaplama değerleri ve yüzde teorik hatalar (n=3)

Analit	Titrant	Dönüm Noktaları (mL)		Yüzde Teorik Bağlı Hata (%)
		Kompozit pH Elektrot	Teorik Hesaplama	
HCl	NaOH	9.16±0.05	9.30	1.5
CH ₃ COOH	NaOH	6.12±0.06	7.24	18.3
H ₂ SO ₄	NaOH	12.56±0.04	17.50	28.3
H ₃ PO ₄	NaOH	7.48±0.07	8.58	12.8
		12.56±0.08	17.16	26.8
HF	NaOH	4.70±0.1	6.80	30.8
NH ₃	HCl	6.08±0.03	6.12	0.6
Na ₂ CO ₃	HCl	4.44±0.04	4.66	4,7
		8.56±0.05	9.32	8.15

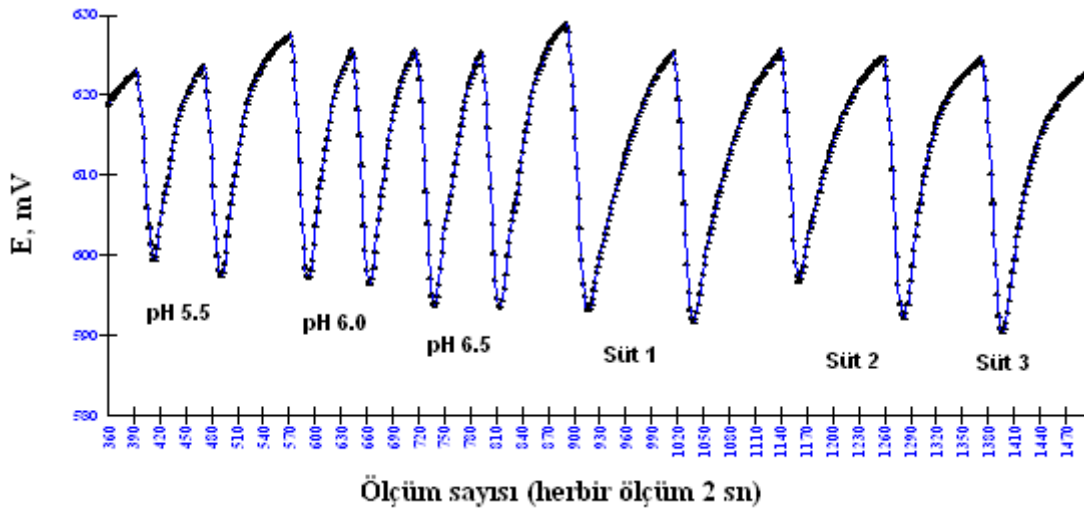
Dönüm noktası hesabında ortaya çıkan hatalar kullanılan titrasyon düzeneğinden kaynaklanmaktadır. Sabit hacimdeki titrasyon kabında çıkan çözelti belirli bir oranda analit de içerebilir. Dolayısıyla analitin reaksiyona girmeyen belirli bir kısımda titrasyon kabından akış hücresine doğru ilerleyerek beklenen dönüm noktası değerinin daha erken gözlenmesine neden olabilir. Aynı zamanda bazı titrasyonlarda analit ile titrantın birbirleri ile karışarak oluşturduğu reaksiyonun süresi uzundur ve reaksiyon kolonunda bu işlem tamamlanmadan detektöre varıldığından dönüm noktasını veya noktalarını daha erken gözlemleyebiliriz.

4.6.3.2. Çeşitli Ticari Süt Numunelerinde pH Tayini

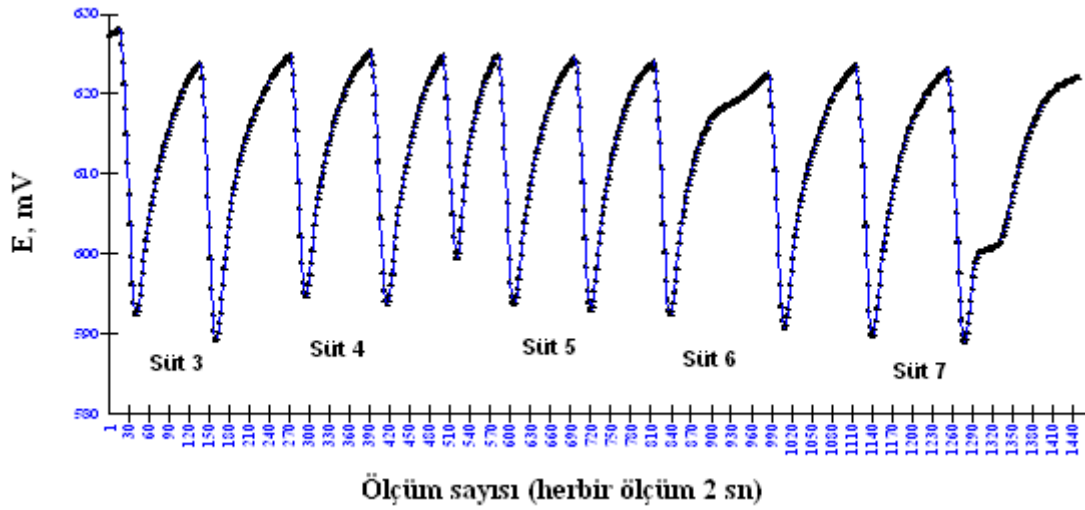
Sülfatlanmış doğal Fe₃O₄/Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrot kullanılarak mikro hacimli hücre hazırlandı ve potansiyometrik pH ölçümlerinde detektör olarak kullanıldı. Mikro hacimli hareketli ortam hücresine yerleştirilen pH elektrot, AEA düzeneğine bağlanıp düzenek optimizasyon şartlarına ayarlandı ve Tablo 47’de verilen çeşitli ticari süt numunelerinde potansiyometrik pH tayini gerçekleştirildi.

Standart pH çözeltileri ile kalibre edilen cam elektrot ve potansiyometre ile pH'ı ayarlanan tampon çözeltiler sisteme enjekte edilerek kalibrasyon grafiği oluşturuldu. Tampon çözeltilerin ölçümlerinden sonra ticari süt numunelerinin ölçümleri alındı.

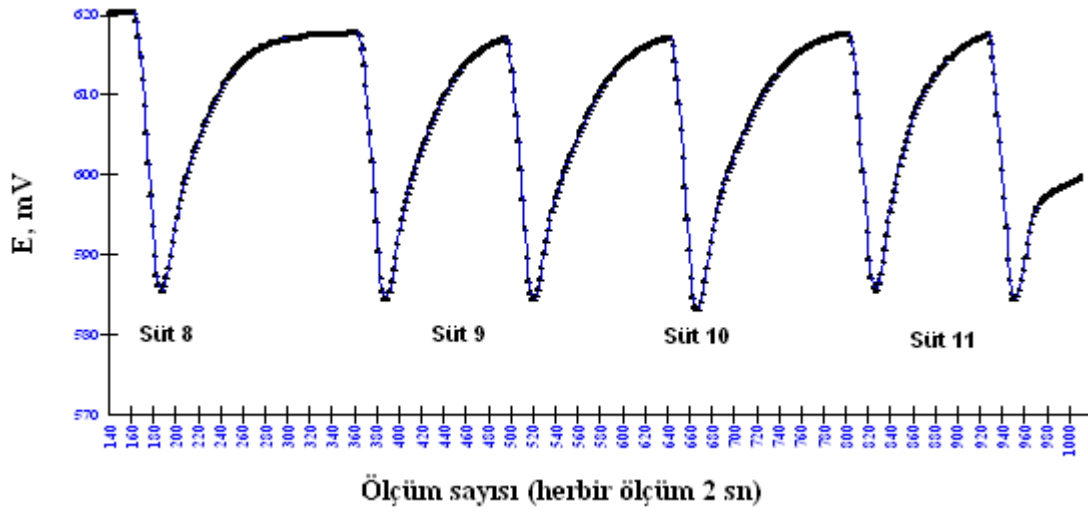
Şekil 63'de AEA sistemine pH'ları daha önceden ayarlanan tampon çözeltilerinin ve çeşitli ticari süt numunelerinin optimizasyon şartlarında enjekte edilmesi ile elde edilen akış enjeksiyon eğrileri (flowgram) görülmektedir.



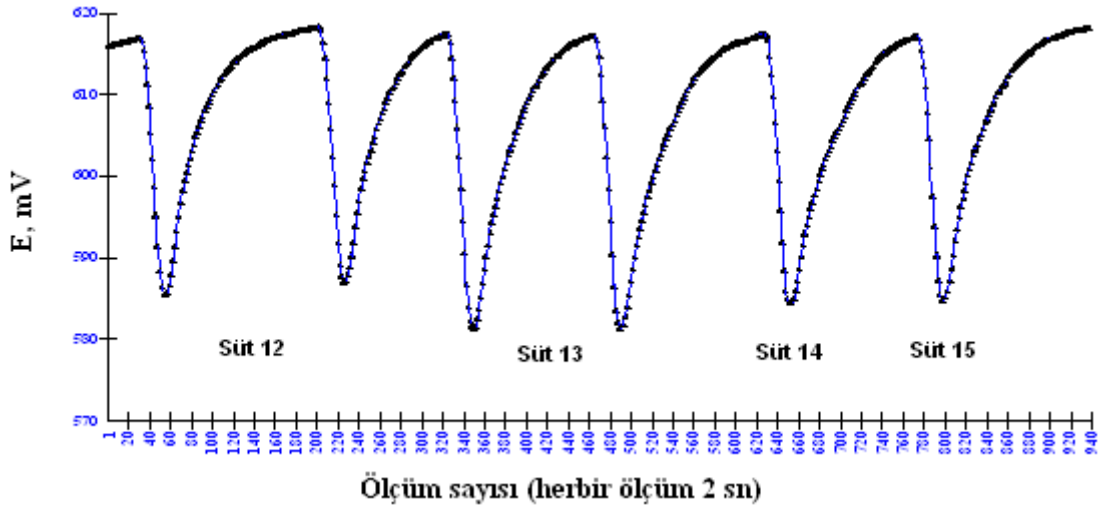
(a)



(b)



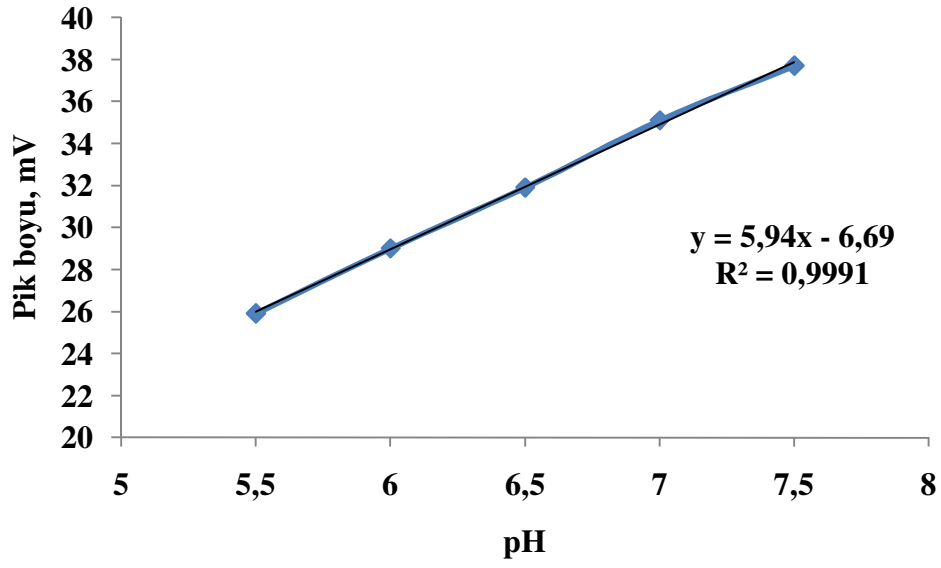
(c)



(d)

Şekil 63. AEA sistemi ile tampon çözeltilerinin ve çeşitli ticari süt numunelerinin elde edilen flowgram eğrileri (*Detektör tipi*: Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit, *Hareketli faz*: 1×10^{-3} M HCl, *Akış Hızı*: 0.6 mL.dak^{-1} , *Enjeksiyon Hacmi*: $46 \mu\text{L}$)

AEA sistemine pH'ları daha önceden ayarlanan tampon çözeltilerin optimizasyon şartlarında enjekte edilmesi ile elde edilen ve Şekil 63'de görülen flowgram eğrilerindeki pik yükseklikleri (boyları) dikkate alınarak oluşturulan kalibrasyon grafiği Şekil 64'de görülmektedir.



Şekil 64. Süt numuneleri için kullanılan kalibrasyon grafiği

Tablo 47’de çeşitli ticari süt numuneleri ve elde edilen kalibrasyon grafiğinden faydalanılarak hesaplanan potansiyometrik pH ölçüm değerleri verildi.

Tablo 47. Ticari süt numuneleri ve sülfatlanmış doğal Fe₃O₄/Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrot ile hazırlanan sisteme optimizasyon şartlarında enjekte edilmesi ile elde edilen potansiyometrik pH ölçüm değerleri (n=3)

Süt No	Süt Numunelerinin Ticari İsimleri	Sütlerin pH Değerleri (Kalibrasyon Grafiğinden)
Süt 1	Migros süt	6.95±0.06
Süt 2	Yörsan süt	6.58±0.05
Süt 3	Bütçem süt	6.98±0.04
Süt 4	Dost süt	6.33±0.05
Süt 5	Danone süt	6.40±0.02
Süt 6	Sek süt	6.44±0.01
Süt 7	Dimes süt	6.78±0.04
Süt 8	Pınar süt	7.01±0.05
Süt 9	Pınar organik süt	6.68±0.07
Süt 10	Pınar light süt	6.85±0.02
Süt 11	Sek light süt	6.60±0.03
Süt 12	Dost light süt	6.40±0.04
Süt 13	Kay keçi sütü	7.19±0.02
Süt 14	O.N.O. Gold süt	6.66±0.03
Süt 15	Meysu family süt	6.60±0.04

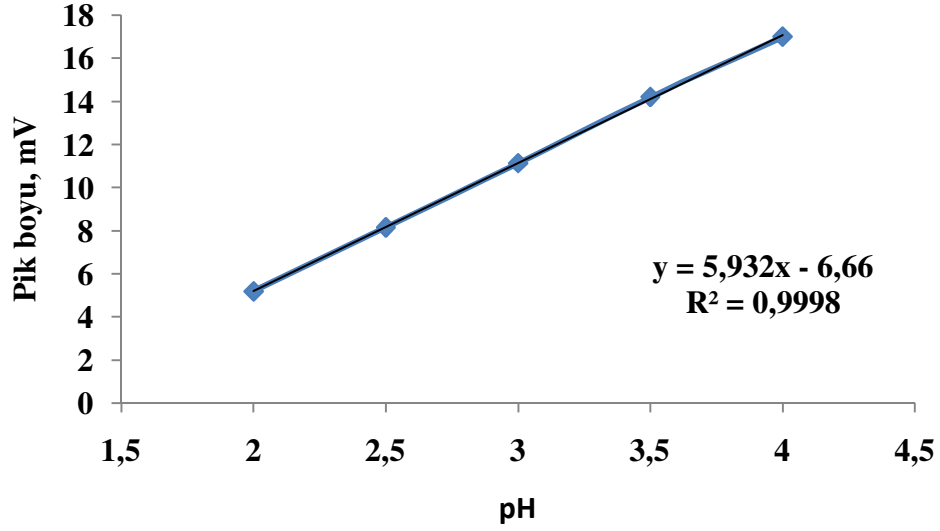
4.6.3.3. Çeşitli Ticari İçecek Numunelerinde pH Tayini

Sülfatlanmış doğal Fe₃O₄/Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrot kullanılarak hazırlanan mikro hacimli hücre, AEA sisteminde detektör olarak kullanılarak çeşitli ticari içecek numunelerinde potansiyometrik pH tayini gerçekleştirildi.

Oluşturulan ölçüm sisteminin optimizasyon şartları ayarlandı. (*Detektör tipi: Sülfatlanmış doğal Fe₃O₄/Silikon temelli katı-hal kompozit, Hareketli faz: 1x10⁻⁵ M NaNO₃, Akış Hızı: 0.6 mL.dak⁻¹, Enjeksiyon Hacmi: 46µL*)

Standart pH çözeltileri ile kalibre edilen kombine cam elektrot ve potansiyometre ile pH'ı ayarlanan tampon çözeltiler sisteme enjekte edilerek kalibrasyon grafiği oluşturuldu. Tampon çözeltilerin ölçümlerinden sonra ticari içecek numunelerinin ölçümleri hem kalibrasyon hemde standart ekleme metodu ile gerçekleştirildi.

AEA sistemine pH'ları daha önceden ayarlanan tampon çözeltilerin optimizasyon şartlarında enjekte edilmesi ile elde edilen piklerin yükseklikleri (boyları) dikkate alınarak oluşturulan kalibrasyon grafiği Şekil 65' de görülmektedir.



Şekil 65. İçecek numuneleri için kullanılan kalibrasyon grafiği

Tablo 48'de çeşitli içecek numunelerinin ticari isimleri, içecek numunelerinin kalibrasyon ile standart ekleme yöntemleri kullanılarak elde edilen pH ve yüzde hata değerleri verilmektedir.

Tablo 48. İçecek numunelerinin ticari isimleri ve sülfatlanmış doğal Fe₃O₄/Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrot ile hazırlanan sisteme optimizasyon şartlarında enjekte edilmesi ile elde edilen potansiyometrik pH ölçüm değerleri (n=3)

İçecek Numunelerinin Ticari İsimleri	İçeceklerin pH Değerleri		Yüzde Bağlı Hata (%)
	Kalibrasyon	Standart Ekleme	
Lipton Ice Tea (limon)	3.10±0.01	3.15±0.02	1.6
Nestea Ice Tea (limon)	3.40±0.02	3.43±0.01	0.9
Yedigün (portakal)	3.08±0.03	3.13±0.02	1.6
Sprite (limon)	3.14±0.02	3.17±0.04	0.9
7 up (limon)	3.17±0.07	3.23±0.06	1.9
Fanta	3.10±0.08	3.17±0.07	2.2
Dimes %100 Elma suyu	3.75±0.02	3.78±0.01	0.8
Dimes %100 Üzüm suyu	3.78±0.04	3.82±0.03	1.1
Cappy Vişne suyu	3.18±0.05	3.22±0.04	1.2
Netto %100 Nar suyu	3.12±0.06	3.16±0.07	1.3
Burn Enerji içeceği	2.67±0.02	2.70±0.01	1.1
Doğanay % 100 Limon suyu	2.44±0.04	2.47±0.02	1.2
Schweppes (Tonik suyu)	2.60±0.05	2.63±0.06	1.1

Sülfatlanmış doğal Fe₃O₄/Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrot kullanılarak ticari içecek numunelerinin hareketli ortamda kalibrasyon ve standart ekleme metodları ile elde edilen pH değerleri, *çift taraflı t-testi (eşleştirilmiş t-denemesi)* uygulanarak karşılaştırıldı ve *yok hipotezi* kabul edildi [72]. $t = \bar{d}\sqrt{n}/s_d$ eşitliği kullanılarak Tablo 48'deki ticari içecek numunelerinden hesaplanan t değeri (0.44) % 95 güven aralığında (P=0.05) serbestlik derecesi (n-1) için tablodan bulunan kritik t değeri (2,18) ile kıyaslandı. $t_{\text{kritik}} > t_{\text{deneysel}}$ olduğundan “Kompozit pH elektrot kullanılarak ticari içecek numunelerinin hareketli ortamda kalibrasyon ve standart ekleme metodları ile elde edilen pH değerleri arasında önemli derecede bir fark yoktur” sonucuna varıldı.

5. TARTIŞMA

Yeni-tip Fe_3O_4 temelli katı-hal kompozit pH elektrodun hazırlanması için sentezlenmiş ve doğal Fe_3O_4 (manyetit) aktif maddeleri doğrudan ve sülfatlanmış olarak, farklı matriksler (silikon ve epoksi) ve matriks bileşimleri denendi. Denenen aktif maddelerin en uygun olanının sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 , farklı matrikslerin en uygununun silikon matriks olduğu belirlendi. Bu sonuca elektrotların bir birimlik pH değişimi için verdiği potansiyel fark ve cevap zamanı incelenerek karar verildi. Doğal Fe_3O_4 /silikon, sentezlenip sülfatlanmış Fe_3O_4 /silikon, sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /epoksi ve sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /silikon temelli pH elektrotların hazırlanan tampon çözeltilerle yapılan ölçümlerinde bir birimlik pH değişimi için sırasıyla 23.1 ± 4.5 , 20.6 ± 3.9 , 18.6 ± 5.6 ve 30.8 ± 5.4 mV potansiyel farkları hesaplandı. Tablo 7, Tablo 8, Tablo 13, Tablo 14, Tablo 19, Tablo 20, Tablo 33 ve Tablo 34'den elde edilen bu verilerden en iyi performansı gösteren elektrot bileşiminin sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /silikon temelli pH elektrot olduğu belirlendi. Elektrotların cevap zamanları karşılaştırıldığında ise doğal Fe_3O_4 /silikon, sentezlenip sülfatlanmış Fe_3O_4 /silikon ve sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /epoksi temelli pH elektrotların cevap zamanları Şekil 31, Şekil 33 ve Şekil 35'de görüldüğü gibi uzundur. Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /silikon temelli pH elektrodun cevap zamanı asidik bölgede 10 sn iken nötr bölgeye doğru değerler bir miktar artmakta, yaklaşık 14 sn olup bazik bölgelerde ise artış devam ederek yaklaşık 20 sn'lere kadar varmaktadır. Şekil 46'daki grafikten bu değerler hesaplandı ve Tablo 35'de verildi. Bu verilerden, sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /silikon temelli pH elektrodun ara yüzeyi ile çözelti arasındaki dengenin diğer elektrotlara göre daha hızlı kurulduğunu göstermektedir. Elektrodun cevap zamanının kısa olması analizlerin daha kısa zamanda yapılmasına ve buna bağlı olarak hareketli ortamda detektör olarak kullanılabilmesine olanak sağlamaktadır.

Hazırlanan pH elektrotların bazı anyon ve katyonlara (K^+ , Na^+ , Li^+ , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^-) karşı seçicilik katsayıları karışık çözelti metotlarından sabit girişim metodu kullanılarak hesaplandı. Tablo 9, Tablo 10, Tablo 15, Tablo 16, Tablo 21, Tablo 22, Tablo 36 ve Tablo 37'de verilen seçicilik katsayıları, pH elektrotların yukarıda bahsedilen anyon ve katyonların varlığında girişim olmaksızın çalıştığını ve H_3O^+ iyonlarına oldukça duyarlı olduğunu göstermektedir. Elektrotların

seçiciliklerinde önemli bir fark yoktur. Ancak Tablo 7, Tablo 8, Tablo 13, Tablo 14, Tablo 19, Tablo 20, Tablo 33 ve Tablo 34'deki eğim ve R^2 değerlerine bakıldığında sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /silikon temelli pH elektrotta bir birimlik pH değişimi için mV farkı diğer elektrotlara göre daha büyüktür ve R^2 değerleri birbirine çok yakındır. Doğal Fe_3O_4 /silikon, sentezlenip sülfatlanmış Fe_3O_4 /silikon, sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /epoksi ve sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /silikon temelli pH elektrotların doğrusal pH çalışma aralığı ise 2-12 arasındadır.

Sonuç olarak, doğal Fe_3O_4 /silikon, sentezlenip sülfatlanmış Fe_3O_4 /silikon, sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /epoksi ve sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /silikon temelli pH elektrotların mV değişimleri, tekrarlanabilirlikleri ve cevap zamanları değerlendirildiğinde, mV farkının fazla ve cevap zamanının kısa olması nedeniyle sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /silikon temelli pH elektrot daha üstün performansa sahiptir.

Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /silikon temelli pH elektrodun en iyi performans gösterdiği silikon matris bileşimi araştırıldı. Farklı bileşimlerde elektrotlar hazırlandı ve performansları test edildi. Hazırlanan pH elektrodun potansiyometrik davranışını gösteren grafik Şekil 36'da, bu grafikten elde edilen veriler Tablo 23'de ve elektrotların farklı bileşimlerinin eğimleri (mV/pH) Şekil 37'de görülmektedir. Bu tablo ve şekillerden bir birimlik pH değişimi için en fazla mV farkını (27.70 mV) veren en uygun bileşimin % 20 (a/a) sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 , % 40 (a/a) grafit, % 40 (a/a) silikon olduğuna karar verildi.

Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /silikon temelli pH elektrodun durgun ortamdaki tekrarlanabilirlik değerlerine bakıldığında oldukça iyi bir kararlılık da cevap verdiği görülmektedir (Şekil 47). Ayrıca Şekil 46 elektrodun pH 2-12 aralığında oldukça tekrarlanabilir davranış sergilediğini göstermektedir. Elektrodun kullanım ömrü Şekil 48'de de görüldüğü gibi oldukça uzun olup yaklaşık 1 yıldır.

Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /silikon temelli pH elektrot ve referans pH elektrot olarak cam elektrot kullanılarak durgun ortamda asit-baz titrasyonları gerçekleştirildi. Tablo 41'de gerçekleştirilen titrasyonlar verildi ve titrasyon eğrileri Şekil 50, Şekil 51, Şekil 52, Şekil 53 ve Şekil 54'de gösterildi. Titrasyon sonucu elde edilen verilerden 1. türev ve 2. türev eğrileri çizilerek her bir asidin dönüm noktası değerleri belirlendi. Sonuç olarak Tablo 42'de kompozit pH elektrot ve cam elektrot kullanılarak yapılan durgun ortam asit-baz titrasyonlarının dönüm noktaları, teorik hesaplama değerleri, yüzde teorik hatalar ve kompozit pH elektrot ile cam elektrodun yüzde geri kazanım

değerleri verildi. Sonuçlara bakıldığında çok fazla yüzde teorik bağıl hatanın olmadığı gözlemlendi. Cam elektrot ve kompozit pH elektrot arasındaki yüzde geri kazanım değerlerinden yapılan titrasyonların tam bir uyum içinde gerçekleştiği anlaşıldı. Tablo 42'deki sonuçlara çift taraflı t-testi uygulandığında ise her iki elektrotla yapılan asit-baz titrasyonlarından elde edilen dönüm noktaları arasında önemli derecede bir fark olmadığı görüldü. Bu sonuçlardan hazırlanan sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /silikon temelli pH elektrodun durgun ortamda potansiyometrik titrasyon uygulamaları için çok uygun bir elektrot olduğu anlaşıldı.

Hazırlanan kompozit pH elektrot ve kombine cam elektrot ile çeşitli ticari süt ve içecek numunelerinde doğrudan pH ölçümü yapıldı. Tablo 43 ve Tablo 44'de tüm numunelerin her iki elektrotla elde edilen pH değerleri ve yüzde bağıl hataları verildi. Yüzde bağıl hataların minimum 0 ile maksimum 2.4 arasında olduğu belirlendi. Tablo 43 ve Tablo 44'deki sonuçlara çift taraflı t-testi uygulandığında ise her iki elektrotla ticari süt ve içeceklerde yapılan pH ölçüm değerleri arasında önemli derecede bir fark olmadığı görüldü. Sonuç olarak cam elektrot ile hazırlanan kompozit elektrodun tam bir uyum içinde çalıştığı gözlemlendi.

Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /silikon temelli pH elektrot ile hazırlanan hareketli ortam ölçüm sisteminin akış hızı ve enjeksiyon hacmi parametreleri optimize edildi ve sonuçlar Tablo 39'da verildi. Optimizasyon sonuçlarında en uygun akış hızı 0.6 mL dk^{-1} ve en uygun enjeksiyon hacmi ise $46 \mu\text{L}$ olarak belirlendi. Hareketli ortam tekrarlanabilirlik testleri belirlenen optimizasyon değerleriyle yapılarak Şekil 49'da gösterildi ve sonuç olarak oldukça tekrarlanabilir sonuçlar elde edildi.

Hazırlanan hareketli ortam akış hücresi titrasyon düzeneğine bağlanarak hareketli ortamda çeşitli asit ve bazlarla potansiyometrik titrasyonlar gerçekleştirildi. Tablo 45' de gerçekleştirilen titrasyonlar verildi. Titrasyonlar 1.2 mL dk^{-1} akış hızı ile gerçekleştirildi ve elde edilen titrasyon eğrileri Şekil 56, Şekil 57, Şekil 58, Şekil 59, Şekil 60, Şekil 61 ve Şekil 62'de gösterildi. Titrasyon sonucu elde edilen verilerden 1. türev ve 2. türev eğrileri çizilerek her bir asidin dönüm noktası değerleri belirlendi. Tablo 46'da dönüm noktaları, teorik hesaplama değerleri ve yüzde teorik hatalar kıyaslanarak verildi. Yüzde teorik bağıl hataların minimum 0.6 ile maksimum 30.8 arasında olduğu belirlendi. Hazırlanan kompozit pH elektrot kullanılarak HF'in NaOH ile titrasyonu başarılı bir şekilde gerçekleştirildi. Gerçekleştirilen bu titrasyon ile cam

elektrodun HF'li ortamlarda kullanılamama sakıncasına karşın hazırlanan kompozit pH elektrodun kullanılabilmesi bir üstünlük olarak gözlemlendi.

Hazırlanan kompozit pH elektrot kullanılarak hareketli ortamda çeşitli ticari süt ve içecek numunelerinde pH ölçümü gerçekleştirildi. Şekil 63'de AEA sistemi ile tampon çözeltilerinin ve çeşitli ticari süt numunelerinin elde edilen flowgram eğrileri görülmektedir. Elde edilen bu flowgram eğrilerinin ve ticari içecek numunelerinin ölçümünden hesaplanarak elde edilen pik yüksekliklerinden kalibrasyon grafikleri çizdirildi (Şekil 64 ve Şekil 65). Ölçümü yapılan bu gerçek numunelerin pH değerleri çizdirilen kalibrasyon grafiklerinden elde edildi. Ticari içecek numunelerinin standart ekleme yöntemi ile de pH hesaplamaları yapıldı. Tüm sonuçlar Tablo 47 ve Tablo 48'de verildi. Tablo 48'de hem kalibrasyon hemde standart ekleme metodu ile pH değerleri belirlenen ticari içecek numunelerinin sonuçları karşılaştırıldı. Sonuçlardan elde edilen yüzde bağıl hataların minimum 0.9 maksimum 2.2 arasında olduğu hesaplandı. Tablo 48'deki sonuçlara çift taraflı t-testi uygulandığında ise hazırlanan kompozit pH elektrot kullanılarak ticari içecek numunelerinin hareketli ortamda kalibrasyon ve standart ekleme metodları ile elde edilen pH değerleri arasında önemli derecede bir fark olmadığı görüldü. Süt numunelerinde standart ekleme metodu sütün denatüre olması nedeniyle gerçekleştirilemedi.

Hem durgun hemde hareketli ortamda gerçekleştirilen çeşitli ticari süt ve içecek numunelerinin pH ölçüm değerleri ve yüzde bağıl hatalar Tablo 49'da kıyaslanarak verildi.

Tablo 49. Hem durgun hemde hareketli ortamda gerçekleştirilen çeşitli ticari süt ve içecek numunelerinin pH ölçüm değerleri ve yüzde bağıl hatalar

Numunelerinin Ticari İsimleri	pH Değerleri		Yüzde Bağıl Hata (%)
	Durgun Ortam	AEA	
Dost süt	6.68±0.02	6.33±0.05	5.2
Danone süt	6.63±0.04	6.40±0.02	3.5
Sek süt	6.70±0.03	6.44±0.01	3.9
Dimes süt	6.76±0.02	6.78±0.04	0.3
Pınar süt	6.70±0.04	7.01±0.05	4.6
Pınar light süt	6.67±0.05	6.85±0.02	2.7
Sek light süt	6.60±0.01	6.60±0.03	0
Dost light süt	6.73±0.03	6.40±0.04	4.9
Lipton Ice Tea (limon)	3.12±0.01	3.10±0.01	0.6
Nestea Ice Tea (limon)	3.50±0.03	3.40±0.02	2.9
Sprite (limon)	3.16±0.01	3.14±0.02	0.6
Fanta	3.10±0.02	3.10±0.08	0
Dimes %100 Elma suyu	3.76±0.01	3.75±0.02	0.3
Dimes %100 Üzüm suyu	3.80±0.02	3.78±0.04	0.5
Cappy Vişne suyu	3.11±0.04	3.18±0.05	2.3
Burn Enerji içeceği	2.60±0.04	2.67±0.02	2.7
Doğanay % 100 Limon suyu	2.39±0.03	2.44±0.04	2.1
%100 Nar suyu (Farklı Marka)	3.11±0.03	3.12±0.06	0.3

Hesaplanan yüzde bağıl hata değerlerinin minimum 0 ile maksimum 5.2 arasında olduğu hesaplandı. Sonuç olarak sülfatlanmış doğal Fe₃O₄/silikon temelli pH elektrot ile durgun ortamda ve AEA’de gerçekleştirilen pH ölçümlerinin birbirleriyle kıyaslandığında ve yüzde bağıl hata değerlerinden de anlaşıldığı gibi sonuçların birbirine çok yakın olduğu anlaşıldı.

Sülfatlanmış doğal Fe₃O₄/Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrot kullanılarak ticari süt ve içecek numunelerinin durgun ortamda ve hareketli ortamda

kalibrasyon metodu ile elde edilen pH değerleri, *ift taraflı t-testi (eşleştirilmiş t-denemesi)* uygulanarak karşılaştırıldı ve *yok hipotezi* kabul edildi [72]. $t = \bar{d}\sqrt{n}/s_d$ eşitliği kullanarak Tablo 49'daki ticari içecek numunelerinden hesaplanan t değeri (0.88) % 95 güven aralığında ($P=0.05$) serbestlik derecesi ($n-1$) için tablodan bulunan kritik t değeri (2,11) ile kıyaslandı. $t_{\text{kritik}} > t_{\text{deneyse}}$ olduğundan ‘‘Kompozit pH elektrot kullanılarak ticari süt ve içecek numunelerinin durgun ortamda ve hareketli ortamda kalibrasyon metodu ile elde edilen pH değerleri arasında önemli derecede bir fark yoktur’’ sonucuna varıldı.

Tüm bu sonuçlardan hazırlanan sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /silikon temelli pH elektrot kullanılarak hem durgun ortamda ölçümlerin gerçekleştirilebildiği hem de AEA sistemlerinde dedektör olarak kullanılmasıyla oldukça hızlı, basit, tekrarlanabilir, ekonomik numune analizlerinin gerçekleştirilebileceği anlaşıldı.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışmanın amacı, ticari olarak temin edilen kombine cam pH elektrodun sakıncalarını gideren, literatürdeki benzer metal oksit temelli elektrotlardan daha üstün niteliklere sahip Fe_3O_4 temelli katı-hal kompozit pH elektrot hazırlamak ve hazırlanan elektrodun potansiyometrik dedektör olarak kullanılabilirliğinin araştırılmasıdır. Bunun için hem sentezlenerek hemde doğal olarak Edremit Divhan Maden A.Ş. tesisinden temin edilen Fe_3O_4 (magnetit) aktif maddesini doğrudan ve sülfatlama işleminden sonra kullanarak katı-hal kompozit pH elektrotlar hazırlandı. Hazırlanan elektrotların durgun ortamda potansiyometrik performans özellikleri incelendi. Bu performans özelliklerinden en uygun aktif maddenin doğal olarak elde edilen Fe_3O_4 olduğu tespit edildi ve buradan doğal bir maden cevherinden hemen hemen sıfır maliyette katı-hal kompozit pH elektrot hazırlanabileceği anlaşıldı. Bu özelliği ile sentezlenerek elde edilen aktif maddeleri kullanarak hazırlanan literatürdeki diğer elektrotlara göre çok üstün bir özelliği olduğu anlaşıldı. Hazırlanan elektrotlar ile düşük hacimli hareketli ortam akış hücreleri elde edilerek AEA sisteminde dedektör olarak kullanıldı. Elektrotların durgun ve hareketli ortamda incelenen performans özellikleri dikkate alındığında hazırlanan Fe_3O_4 temelli katı-hal kompozit pH elektrotların kısa cevap zamanlarına ve uzun kullanım ömürlerine sahip oldukları gözlemlendi. Literatürde mevcut Fe_2O_3 temelli pH elektrodun cevap zamanı, 15 s ve kullanım ömrü 8 ay [19] ve 19 Mayıs Üniversitesi Kimya bölümünde yapılan bir tez çalışması kapsamında hazırlanan Fe_2O_3 temelli pH elektrotun cevap zamanı yaklaşık 10 s ve kullanım ömrü yaklaşık bir yıl [15] iken çalışmamız kapsamında hazırlanan sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun cevap zamanı asidik bölgede yaklaşık 10 sn, nötr bölgeye doğru değerler bir miktar artmakta, yaklaşık 14 sn olup bazik bölgelerde ise artış devam ederek yaklaşık 20 sn'lere kadar varmaktadır ve kullanım ömrü ise bir yıldan daha uzun bir süre olarak tespit edildi. Literatürde verilen elektrotlar ile çalışmamızda hazırladığımız elektrotların çalışma ilkeleri aynıdır. Literatürde doğal Fe_3O_4 kullanılarak hazırlanan bir pH elektroda rastlanmadı ve bu sebepten dolayı Fe_2O_3 temelli pH elektrotlar ile elektrotumuz kıyaslandı.

Hazırlanan sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrot, cam elektrotun bilinen birçok sakıncalarının giderildiği pek çok üstünlüğe

sahiptir. Önemli üstünlükleri, hazırlanan pH elektrodun kompozit yapısı ile minyatürizasyona uygun olması ve kırılkan olmamasıdır. Bu üstünlükler hazırlanan elektrodumuzun AEA sisteminde mikro hacimli dedektör hücresi olarak kullanılabilmesine imkan sağlamaktadır. Hazırlanan elektrodun mekanik olarak dayanıklı olması in-vivo (hücre içi) ölçümler için kullanılabilmesine imkan sağlayabilir. Cam elektrodun kırılkan yapısı nedeniyle in-vivo uygulamalar için kullanışlı olmaması, sıcaklıkla kararlılığının değişmesi, HF içeren ortamlardan etkilenmesi ile kullanım alanlarının ve ortamlarının daralması ve pahalı olması nedeniyle temin edilmesinin zor olması gibi sakıncaları bulunmaktadır. Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrodun hazırlanmasının kolay ve maliyetinin düşük olması, elektrodun yüksek sıcaklık ve basınçta kararlı olması, korozyon ortamlardan etkilenmemesi rutin pH ölçümlerinde elektrodun kullanımını artırmaktadır. Hazırladığımız elektrodun cam elektroda göre bir diğer önemli üstünlüğü de, elektrot yüzeyinin herhangi bir nedenden dolayı inaktif olduğunda ince bir kesit alınarak yenilenebilmektedir. Böylece elektrodun kullanım ömrü artmaktadır. Cam elektrotta böyle bir durum söz konusu değildir. Cam membran yenilenemediğinden elektrot yüzeyinin inaktif olması durumunda elektrot yüzeyi aktif hale getirilmeden tekrar kullanımı zordur.

Sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrot ve cam elektrotla durgun ortamda yapılan asit-baz titrasyonları ve doğrudan pH ölçümlerinden elde edilen sonuçlar birbiriyle uyum içindedir. Bu durum, hazırladığımız pH elektrotla durgun ortamda alınan ölçümlerin doğruluğunun yüksek olduğunu ve cam elektrot yerine alternatif elektrot olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Hazırlanan sülfatlanmış doğal Fe_3O_4 /Silikon temelli katı-hal kompozit pH elektrot ile hazırlanan mikro hacimli hücreler kullanılarak hareketli ortamda asit-baz titrasyonları ve çeşitli gerçek numunelerde pH ölçümleri de başarı ile gerçekleştirildi. Bu durum, kullanılan pH elektrodun düşük hacimli örneklerde ölçüm alınabilmesi için uygunluk gösterdiği anlaşıldı. Elektrodun kompozit yapısından dolayı minyatürize edilebilmesi ve kırılkan olmaması gibi özellikleri nedeniyle in-vivo ortamlarda ölçüm almaya uygun olabileceği düşünülmektedir.

Daha sonraki çalışmalarımızda, hazırlanan pH elektrot kullanılarak in-vivo (hücre içi) ölçümler için uygulamalarının araştırılması düşünülmektedir. Ayrıca hazırlanan mikro hacimli akış hücrelerinin, iyon kromatografi (IC) ve kapiler

elektrokromatografi tekniklerinde diğ er pH dedektörler yerine alterm tanif olarak kullanılması ö ngörölmektedir.

7. KAYNAKLAR

1. Koch, W., F., Ion Chromatography from Anions to Metals, Research of the National Bureau of Standart, 93,3 (1988) 411.
2. Isildak, I. ve Asan, A., Simultaneous Detection of Monovalent Anions and Cations using all Solid-State Contact PVC Membrane Anion and Cation Selective Electrodes as Detectors in Single Column Ion Chromatography, Talanta, 48 (1999) 967-978.
3. Deelder, R., S., Linnsen, H., A., Koen J., G. and Beeren A., B., A Potentiometric Membrane Cell as Detector in Liquid Chromatography, Journal of Chromatography, 203 (1981) 153.
4. Suzuki, K., Tohda, K. ve Shirai, T., Response Amplification of an Ion-Selective Electrode, Analytical Letters, 20,11 (1987) 1773-1779.
5. Jovanovic, V., M. ve Jovanovic, M., S., Determination of Low Sulfide and Cyanide Levels in Biochemical and Enviromental-Control using a Deposited-on-wire Ag-Ag₂S Electrode, Analyst, 113 (1988) 71.
6. Nomura, T., Hikichi, Y. ve Nakagawa, G., Determination of Iodide-Ion using Alkali-Free Lead Phosphate-Glasses as Potentiometric Detector Sensors in Non Suppressed Ion Chromatography, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 61 (1988) 2993-2995.
7. Alexander, P., W., Dimitrakopoulos, T. ve Hibbert D., B., A Photo-cured Coated-wire Calcium Ion Selective Electrode for Use in Flow Injection Potentiometry, Talanta, 44 (1997) 1397-1405.
8. Pungor, E., Tóth, K. ve Hrabéczy-Páll, A., Application of Ion-Selective Electrodes in Flow Analysis, Trends in Analytical Chemistry, 3 (1984) 28-30.
9. Benedetto, L., T., D., Dimitrakopoulos, T., Farrell, J., R. ve Iles, P., J., Evaluation of Perchlorate Tolerant Photo-Cured Calcium Selective Electrodes for Use in Flow Injection Potentiometry, Talanta, 44 (1997) 349-356.
10. Hassan, S., S., M., Marei, S., A., Badr, I., H. ve Arida, H., A., Flow Injection Analysis of Sulfite Ion with a Potentiometric Titanium Phosphate-epoxy based Membrane Sensor, Talanta, 54 (2001) 773-782.
11. Sweileh, J., A., On-line Flow Injection Solid Sample Introduction, Leaching and Potentiometric Determination of Fluoride in Phosphate Rock, Analytica Chimica Acta, 581 (2007) 168-173.
12. Sales, M., G., F., Tomas, J., F., C. ve Lavandeira, S., R., Flow Injection Potentiometric Determination of Chlorpromazine, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 41 (2006) 1280-1286.

13. Gismara, M., J., Sevilla, M., T. ve Procopio, J., R., Flow and Batch Systems for Copper(II) Potentiometric Sensing, Talanta, 74 (2007) 190–197.
14. Buchberger, W., W., Detection Techniques in Ion Chromatography of Inorganic Ions, Trends in Analytical Chemistry, 20 (2001) 296-303.
15. Kalkan, S., Yeni Tip Fe₂O₃ Temelli Katı-hal Kompozit pH Elektrot ve Potansiyometrik Uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 2007.
16. Demirelli, H., Yapılandırıcı Öğrenme Teorisine Dayalı Bir Laboratuvar Aktivitesi: Elektrot Kalibrasyonu ve Gran Metodu, G.Ü. Gazi Eğitim Fakültesi Dergisi, 23,2 (2003) 161-170.
17. Yuqing, M., Jianrong, C. ve Keming, F., New Technology for the Detection of pH, The Journal of Biochemical and Biophysical Methods, 63 (2005) 1-9.
18. Teixeira, M., F., S., Ramos, L., A., Cassiano, N., M., Fatibello-Filho, O., ve Boochi, N., Evaluation of a Fe₂O₃-based Graphite-epoxy Tubular Electrode as pH Sensor in Flow Injection Potentiometry, Journal of the Brazilian Chemical Society, 11 (2000) 1-12.
19. Teixeira, M., F., S., Ramos, L., A., Neves, E., A. ve Cavaleiro, E., T., G., A Solid Fe₂O₃ Based Carbon-Epoxy Electrode For Potantiometric Measurements of pH, Portugaliae Electrochimica Acta, 20 (2002) 139-149.
20. Santi Chrisanti, B., S., A pH Electrode Based On Melt-Oxidized Iridium Oxide, , Master of Science, The Ohio State University, Indonesia, 2003.
21. Ha, Y. ve Wang, M., Capillary Melt Method for Micro Antimony Oxide pH Electrode, Electroanalysis 18,11 (2006) 1121-1125.
22. Koncki, R. ve Mascini, M., Screen-printed Ruthenium Dioxide Electrodes for pH Measurements, Analytica Chimica Acta, 351 (1997) 143-149.
23. Quingwen, L., Guoan, L. ve Youqin, S., Response of Nanosized Cobalt Oxide Electrodes as pH Sensors, Analytica Chimica Acta, 409 (2000) 137-142.
24. Skoog, D., A., West, D., M., Holler, F., J. ve Crouch, S., R., Fundamentals of Analytical Chemistry, Kılıç, E., Yılmaz, H., 8. Baskı, Bilim Yayıncılık, Ankara, 2006.
25. Edmonds T. E., Chemical Sensors, Blackie and Son, USA,1988.
26. IUPAC Analytical Chemistry Division, Commission on Electroanalytical Chemistry, Recommendations for Nomenclature of Ion-selective Electrodes, Pure and Applied Chemistry, 66 (1994) 2527-2536.

27. Ekmekçi, G., Selenit İyon-seçici Elektrotların Hazırlanması ve Uygulanması, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1997.
28. Yolcu, M., Seçici Kondüktometrik ve Potansiyometrik Mikro-Sensörlerin ve Hareketli Ölçüm Sistemlerinin Çevre Örneklerine Uygulanması, Doktora Tezi, 19 Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 2008.
29. Kahlert, H., Pörksen, J.R., Behnert, J. ve Scholz, F., FIA Acid-base Titrations with a New Flow-through pH Detector, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 382 (2005) 1981-1986.
30. İrez, G. ve Özler, M., A., Laboratuvar Tekniği, Muğla Üniversitesi Yayınları, Muğla, 2002.
31. Debye, P. ve Hückel, E., Zeitschrift fur Physik, 24 (1923) 185
32. <http://tr.wikipedia.org/wiki/PH>. 17 Aralık 2009
33. Murray, R., K., Mayes, P., A., Granner, D., K. ve Rodwell, V., W., Harper's Biochemistry, Menteş G. ve Ersöz B., Barış Kitabevi, İstanbul, 1993.
34. Güner, S., Biyokimya-1, Karadeniz Teknik Üniversitesi Matbaası, Trabzon, 2007.
35. Schwartz, S., I., Principles of Surgery Companion Handbook, Özçelik M., F., Cilt 1, Nobel Tıp Kitabevleri, 2002.
36. Kodal, L., Genel Cerrahi, 3.Baskı, Tumer Yayıncılık, 2005.
37. Guyton, A., C. ve Hall, J., E., Textbook of Medical Physiology, Çavuşoğlu H., 9. Baskı, Nobel Tıp Kitabevleri, 1996.
38. Tanner, G., A., Renal Regulation of Acid-base Balance: Ammonia Excretion, Physiologist, 27 (1984) 95-97.
39. Joeppen, B., M. ve Stanton, B., A., Renal Physiology, 4. Edition, Mosby, 2007.
40. Rose, B., D. ve Post, T., W., Clinical Physiology of Acid-Base and Electrolyte Disorders, McGraw-Hill, 2001.
41. Müslümanoğlu, A., Y., Esen, T. ve Tefekli, A., Üriner Sistem Taş Hastalığı, Nobel Tıp Kitabevleri, 2007.
42. Pinkham, J., R., Casamassimo, P., S., Mc Tighe, D., J., Fields, H., W. ve Nowak, A., J., Pediatric Dentistry: Infancy Thorough Adolescence, Tulunoğlu Ö. ve Tortop T., Atlas Kitapçılık, Ankara, 2009.

43. Nemlioğlu, F., Deri Hastalıkları, Ar Basım Yayım ve Dağıtım A.Ş., İstanbul, 1979.
44. Göksu, M., Z., L., Su Kirliliği, Nobel Kitabevleri, Balcalı, Adana, 2003.
45. Demirci, M. ve Gündüz, H., Süt Teknoloğunun El Kitabı, Hasat Yayıncılık, İstanbul, 2004.
46. Keha, E. ve Küfrevioğlu, İ., Biyokimya, 3. Baskı, Aktif Yayınevi, Erzurum, 2004.
47. Keskin, H., Besin Kimyası, 1.Cilt, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul, 1981.
48. Genç, S., Trioktilamin ve Tridodesilaminde Temel Teşkil Eden Bütünüyle Katı-Hal PVC Membran Potansiyometrik pH Sensörler, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 2006.
49. Gomathi, H. ve Prabhakaro Rao, G., Chemical and Electrochemical Modification of the Glassy Carbon Surface with Quinhydrone, Journal of Electroanalytical Chemistry, 190 (1985) 85-94.
50. Aquino-Binag, C., Pigam, P.J, Lamb, R.N. ve Alexander, P.W., Surface Studies of Quinhydrone pH Sensors, Analytica Chimica Acta, 291 (1994) 65-73.
51. Behnert, J., Scholz, F. ve Kahlert, H., 2001. DE 101 08539 A1.
52. Kahlert, H., Steinhardt, T., Behnert, J. ve Scholz, F., A New Calibration Free pH-probe for in Situ Measurements of Soil pH, Electroanalysis, 16 (2004) 2058-2064.
53. Skoog, D., A., Holler, F., J. ve Nieman, T., A., Principles of Instrumental Analysis, 5. Edition, Saunders College Publishing, USA, 1998.
54. Eftekhari, A., pH Sensor Based on Deposited Film of Lead Oxide on Aluminum Substrate Electrode, Sensors and Actuators, 88 (2002) 234-238.
55. Teixeira, M., F., S., Moraes, F., C., Fatibello-Fillo, O., Ferracin, L., C., Rocha-Filho, R., C. ve Bocchi, N., A Novel λ -MnO₂-based Graphite-epoxy Electrode for Potentiometric Determination of Acids and Bases, Sensors and Actuators B, 56 (1999) 169-174.
56. Kahrilas, P. ve Quigley, E., Clinical Esophageal pH Recording: A Technical Review for Practise Guideline Development, Gastroenterology, 110 (1996) 1982-1996.

57. Weusten, B., Akkermans, L. ve Vanberge-Henegouwen, S., A., Spatiotemporal Characteristics of Physiological Gastroesophageal Reflux, American Journal of Physiology, 266 (1994) 357-362.
58. Vasudev, A., Microcantilever-based Sensors, NNIN REU Research Accomplishments, NY, 2006.
59. Quingwen, L., Guoan, L. ve Yiming, W., pH-response of nanosized MnO₂ Prepared with Solid State Reaction Route at Room Tempature, Sensors and Actuators B, 59 (1999) 42-47.
60. Shuk, P., Ramanujachary, K.V. ve Geenblatt, M., New Metaloxide-type pH Sensors, Solid State Ionics, 86-88 (1996) 1115-1120.
61. Fog, A. ve Buck, R.P., Electronic Semiconducting Oxides as pH Sensors, Sensors and Actuators, 5 (1984) 137-146.
62. Tsai, C., N., Chou, J., C., Sun, T., P. ve Hsiung, S., K., Study on the Sensing Characteristics and Hysteresis Effect of the Tin Oxide pH Electrode, Sensors and Actuators B, 108 (2005) 877-882.
63. <http://tr.wikipedia.org/wiki/Manyetit>. 09 Aralık 2009
64. Kurt, H. ve Arık, F., Mineraloji, 2. Basım, Nobel Yayın Dağıtım, Ostim Ankara, 2007.
65. Karakaya, M., Ç. ve Karakaya, N., Sistematik Mineraloji, 2. Basım, Bizim Büro Basımevi, Demirtepe Ankara, 2007.
66. Gündüz, T., Koordinasyon Kimyası, Bilge Yayıncılık, Ankara, 1994.
67. <http://wikis.lib.ncsu.edu/index.php/Spinel>. 05 Aralık 2009
68. Genç, Ö. ve Yıldız, A., Enstrümantal Analiz Yöntemleri, Hacettepe Yayınları, Ankara, 1997.
69. Gündüz, T., İnstrümantal Analiz, 5. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 1999.
70. Fried, T., Shemer, G. ve Markovich, G., Ordered two-dimensional arrays of Ferrite Nanoparticles, Advanced Materials, 13,15 (2001) 1158-1161.
71. Berger, P., Adelman, N., B., Beckman, K., J., Campbell, D., J., Ellis, A., B. ve Lisensky, G. C., Preparation and Properties of an Aqueous Ferrofluid, Journal of Chemical Education, 76, 7 (1999) 943-948.
72. Miller, J., N. ve Miller, J., C., Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry, Uyanık A., 5. Baskı, İlke Yayınevi, Ankara, 2005.

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Trabzon'da doğdu. İlköğrenimini Fatih İlkokulunda, orta ve lise öğrenimini ise Kanuni Anadolu Lisesinde tamamladı. 1997 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne başladı. 2001 yılında lisans eğitimini tamamlayarak Kimyager unvanını aldı. Yüksek Lisansını 2001-2005 yılları arasında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda tamamladı. 2005 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Doktora programına başladı. Halen Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı'nda Araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır. İyi derecede İngilizce bilmektedir.