T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İLETKEN POLİMER TABANLI CIVA SENSÖRLERİ

Ayşenur KARAÖNDER ŞAHUTOĞLU

Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: **12/06/2017**

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. İsmet KAYA

ÇANAKKALE

Ayşenur KARAÖNDER ŞAHUTOĞLU tarafından Prof. Dr. İsmet KAYA yönetiminde hazırlanan ve **12/06/2017** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan "**İletken Polimer Tabanlı Cıva Sensörleri**" başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

Prof. Dr. İsmet KAYA ……

Başkan

Doç. Dr. Ruhan BENLİKAYA ……

Üye

Yard. Doç. Dr. Feyza KOLCU ……

Üye

Prof. Dr. Levent GENÇ

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Sıra No:……

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Ayşenur KARAÖNDER ŞAHUTOĞLU

TEŞEKKÜR

Bu yüksek lisans tezini hazırlamamda, çalışmam boyunca bilgi ve deneyimleri ile bana yol gösteren, önerileri ile beni yönlendiren, benden bir an olsun yardımlarını esirgemeyen çok değerli danışman hocam Prof. Dr. İsmet KAYA'ya ve her zaman yanımda olduklarına inandığım ve sabırla bana her konuda destek olan aileme içtenlikle teşekkür ederim.

Ayşenur KARAÖNDER ŞAHUTOĞLU

Çanakkale, Haziran, 2017

SİMGELER VE KISALTMALAR

ICP-MS	İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma - Kütle Spektrometresi
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
HR-MS	Tam Kütle Tayini
MALDI-MS	Matriks Destekli Lazer Desorpsiyon İyonizasyonu Kütle Spektroskopisi
DPASV	Diferansiyel Puls Anodik Sıyırma Voltametrisi
ASV	Anodik Sıyırma Voltametrisi
CV	Döngüsel Voltametri
^{o}C	Derece Celcius
s	Saniye
M	Molarite
mV	Milivolt
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
ITO	İndiyum Kalay Oksit
ISE	İyon Seçici Elektrot
CWES	Kaplamalı Tel Elektrot
FET	Alan Etkili Transistor
ISFET	İyon Seçici Alan Etkili Transistor
QME	Kimyasal Olarak Modifiye Edilmiş Elektrot
SAMMS	Mezogözenekli Organik Tek Tabakalı Malzemeler
GCE	Camsı Karbon Elektrot
EMK	Elektromotor Kuvveti
PVC	Polivinil Klorür
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
LOD	Gözlenebilme Sınırı
EPA	Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
a	Aktivite

z	Yük
E	Potansiyel
Car	Karbazol
RhoKarb	Rhodamin-Karbazol
PRhoKarb	Poli(Rodamin-karbazol)
EDTA	Etilen diamin tetra asetik asit
NaCl	Sodyum Klorür
$SnCl_4$	Kalay Klorür
$NaBH_4$	Sodyum Bor Hidrür
DMAP	4-dimetilaminopiridin
DCC	N-N'-disiklohekzilkarbimit
$TBAHPF_6$	tetrabutilamonyumhekzaflorofosfat
TBACl	Tetrabutilamonyumklorür
DCM	Diklorometan
HNO_3	Nitrik Asit
NaOH	Sodyum Hidroksit
EtOAc	Etil Asetat
$CaCl_2$	Kalsiyum Klorür
$BaCl_2$	Baryum Klorür
$CdCl_2$	Kadmiyum Klorür
$CrCl_3$	Krom (III) Klorür
$CuCl_2$	Bakır (II) Klorür
$FeCl_2$	Demir (II) Klorür
$MnCl_2$	Mangan (II) Klorür
$HgCl_2$	Cıva(II) Klorür
$NiCl_2$	Nikel Klorür
$PbCl_2$	Kurşun (II) Klorür
$ZnCl_2$	Çinko Klorür

ÖZET

İLETKEN POLİMER TABANLI CIVA SENSÖRLERİ

Ayşenur KARAÖNDER ŞAHUTOĞLU
Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi
Danışman: Prof. Dr. İsmet KAYA
12/06/2017, 72

Bu tez çalışmasında Rodamin B ile 9H-karbazol-9-etanol çıkış bileşiklerinin esterleşme reaksiyonu gerçekleştirildi ve daha sonra elde edilen monomer polimerleştirildi. Çıkış bileşikleri ve sonuç ürününün yapıları FT-IR yoluyla aydınlatıldı. Monomer ve polimerin UV spektrumları karşılaştırıldı. Moleküler modelleme programı (Spartan'04) ile yapılan hesaplamalar yardımıyla yapının cıva iyonuna karşı seçici olduğu belirlendi. Monomer azot & kükürt içeren heterohalkalı birimler ve elektron yoğunluğu fazla olan gruplar bulundurmaktadır. Yapının cıvaya karşı seçiciliği, duyarlılığı, çalışma aralığı ve cevap zamanı açık devre potansiyometresi ile ölçüldü. İletken polimer değişik alt yapı malzemelerin üzerine kaplanarak sensörün duyarlılığının arttırılması, kullanımının kolaylaştırılması, kullanım ömrünün arttırılması, cevap zamanının azalması için gerekli çalışmalar yapılarak uygun malzeme belirlendi. Ayrıca bu polimer tabanlı sensörün tekrar kullanılabilirliği araştırıldı.

Anahtar sözcükler: Polimer Tabanlı Sensör, Elektropolimerizasyon, İyon Seçici Elektrot

ABSTRACT

CONDUCTIVE POLYMER BASED MERCURY SENSORS

Ayşenur KARAÖNDER ŞAHUTOĞLU
Çanakkale Onsekiz Mart University
Graduate School of Natural and Applied Sciences Master of Science Thesis in Bioengineering and Material Engineering
Advisor: Prof. Dr. İsmet KAYA
12/06/2017, 72

In this thesis, an esterification reaction with Rodamin B and 9H-carbazole-9-ethanol was carried out and the resulting product (monomer) was electropolymerized. The structures of polymer and the reactants were identified via FT-IR analyse. UV spectrums of the monomer and polymer were compared. The fact that the polymer is selective against mercury ion was determined by the calculations made with moleculer modelling program (Spartan'04 The monomer has heterocyclic structure containing nitrogen & sulfur and the groups with high electron density. The selectivity to mercury ion, the working range and the response time of the polymer were measured via open circuit potentiometry. By coating of the polymer on various support materials such as ITO/glass, SPE. The studies on the sensor properties mentioned above were done. Reusability of the polymer based sensor was examined.

Keywords: Polymer Based Sensor, Electropolymerization, Ion Selective Electrode

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ SINAVI SONUÇ FORMU ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI iii
TEŞEKKÜR iv
SİMGELER VE KISALTMALAR v
ÖZET vii
ABSTRACT viii
ŞEKİLLER DİZİNİ xii
ÇİZELGELER DİZİNİ xiv
BÖLÜM 1
GİRİŞ 1
1.1. Cıva Metali Özellikleri 3
1.2. Cıva Tayin Yöntemleri 6
1.3. Sensörler 7
1.4. Elektrokimyasal Sensör Uygulamaları ve Çeşitleri 8
1.4.1. Potansiyometrik Sensörler 8
1.4.2. Amperometri ve Amperometrik Sensörler 11
1.4.3. İletkenlik Esaslı Sensöler 12
1.5. İletken Polimerlerin Sensörlerde Kullanımı 13
1.6. İletken Polimer Esaslı Cıva Seçici Elektrotların Tasarımı ve Uygun Ölçüm Yöntemleri 15
1.7. İyon Seçici Elektrotların Performansını Belirleyen Özellikleri 16
1.7.1. Seçicilik ve Seçicilik katsayısı Belirleme Yöntemleri 16
1.7.2. Duyarlılık Belirleme 19
1.7.3. Doğrusal Çalışma Aralığı Belirleme 19
1.7.4. Gözlenebilme Sınırı Belirleme 20
1.7.5. Cevap Süresi Belirleme 20
1.7.6. Kullanım Ömrü Belirleme 21
1.8. Tek Kullanımlık Sensörler 21
1.8.1. ‘Screen Printing’ Sensörler 21
BÖLÜM 2
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 22
BÖLÜM 3 35

MATERYAL VE METOT 35
3.1. Kullanılan Malzemeler 35
3.2. Denemelerde Kullanılan Analiz Yöntemleri 35
3.2.1. Genel Saflaştırma ve Ön Analiz Teknikleri 35
3.2.1.1. Kromotografi 35
3.2.1.2. Kolon Kromotografisi 35
3.2.1.3. İnce Tabaka Kromotgrafisi (İTK) 36
3.2.2. Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (FT-IR) 36
3.2.3. Mor Ötesi – Görünür Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi (Uv-Vis) 37
3.2.4. Elektrokimyasal Çalışma Ünitesi 37
3.3. Sentez Basamakları 38
3.3.1. Monomerin Seçimi ve Cıva (II) İyonunun Polimer Yüzeyine Yerleşim Yerinin Belirlenmesi 38
3.3.2. RhoKarb Monomerinin Sentezi 38
3.3.3. Elektrokimyasal Polimerizasyon 39
3.4. Hg(II) İyon Seçici Elektrodun Analitik Parametrelerinin Belirlenmesi 45
3.4.1. Kalibrasyon Eğrilerinin Çizilmesi 45
3.4.2. Cevap Süresinin Belirlenmesi 45
3.4.3. Seçiciliğin Belirlenmesi 45
3.4.4. Tekrar Kullanılabilirlik Çalışmaları 46
3.4.5. Uygun pH Aralığının Belirlenmesi 46
3.4.6. İndikatör Elektrot Olarak Kullanımı 46
BÖLÜM 4 47
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA 47
4.1. Kimyasal Yapı Karakterizasyonu 47
4.1.1. FT-IR Analiz Sonuçları 47
4.1.2. Polimer ve Polimer & Hg^{+2} Yapılarının SEM Analizleri 48
4.1.3. Yapıların Optik, Elektrokimyasal ve Açık Devre Potansiyometresiyle Alınan Ölçümler 49
4.1.4. Üçlü Elektrot Sistemi İle Alınan Ölçümler 57
BÖLÜM 5 62
SONUÇ VE ÖNERİLER 62
KAYNAKLAR 64

EKLERİ I
EK 1.İletken Polimer Tabanlı Cıva Sensörleri I
ÖZGEÇMİŞ IV

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Cıva metalinin doğadaki döngüsü (Sherif ve ark.,2012) 3
Şekil 1.2. Elektrokimyasal sensörün şematik gösterimi (Shim ve ark., 2008)..... 13
Şekil 1.3. 'Secreen Printing' sensör 21
Şekil 2.1. Hg^{+2} iyonu ile sentezlenen bileşiğin yapısı 24
Şekil 2.2. Çıplak gözle Hg^{2}'nin gözlenebilmesi ve a)Absorpsiyon spektrumu b)Absorbsiyon yoğunluğu c)Floresans Spektrumu d)Floresans yoğunluğu 25
Şekil 2.3. a) Cıva iyonunun varlığında ve yokluğundaki hidrojel görüntüleri b) 365 nm UV ışığı altında c) Farklı cıva konsantrasyonlarına göre hidrojelin renk değişimi d) hidrojelin geri kazanımının gösterimi 25
Şekil 2.4. RhoT'nin ITO yüzeyine elektropolimerizasyonun şematik gösterimi..... 26
Şekil 2.5. Polimer yapısının farklı iyonlara karşı seçiciliği (floresans spektrumu) 26
Şekil 2.6. a) Elektropolimerizasyon voltagramı b) Polimer yapısına cıva iyonu eklenmesiyle UV-vis spektrum değişimi 26
Şekil 2.7. Sulu çözeltilerde PRhoT'nin potansiyometrik profilleri a) çeşitli katyon analitleri içerirken b) farklı konsantrasyonlarda Hg^{+2} iyonu içerirken (grafikler)%5 sapma gösterebilmektedir) 27
Şekil 2.8. DAP 'ın elektropolimerizasyonu (%5 H_2SO_4, 30 mM DAP ve 0.5 M $ZnSO_4$)28
Şekil 2.9. A) Polimerizasyonun değişen döngü sayısına göre PDAP/CG'nun potansiyometrik cevapları. Elektrot 1, 2, 3, 4 ve 5 için döngü sayıları 5, 10, 15, 20 ve 32) pH test çözeltilerinin PDAP ile modifiye edilmiş elektrotun cevaplarına etkisi ((1) 10^{-3} (2) 10^{-4} M Hg^{+2}'yı temsil etmektedir) 28
Şekil 2.10. Polimerin UV spektrumu 30
Şekil 2.11. Cıva ve diğer metal katyonlarının varlığında polimerin UV-vis spektrumu 30
Şekil 2.12. Hg^{+2} iyonun yükselen miktarına bağlı olarak floresansındaki değişimler ve $2x10^{-5}$ mol/L miktarlarındaki Hg^{+2} ve diğer katyonların polimerin floresans sönümlenme dereceleri 30
Şekil 2.13. (A) *m*-toludin polimer filminin farklı kalınlıklarda $1x10^{-1}$-$1x10^{-10}$ konsantrasyonlarında Hg^{+2} içeren çözeltilerdeki kalibrasyon eğrisi (293 K) (B) 293 K de 0.02 M KCl ve 0.01 M Hg^{+2} içeren çözeltinin döngüsel voltametri eğrisi..... 31
Şekil 2.14. (A) 293 K'de 0.02 M KCl ve Hg^{+2} içeren çözeltinin döngüsel voltametri eğrisi. (B) Hg^{+2} konsantrasyonları ve hem indirgenme hem de yükseltgenme pik yoğunlukları ile ilişkisi 32
Şekil 2.15. Test çözeltisine sensörün cevabı pH'ın etkisi (A) 293 K'de 0.01 M Hg^{+2} nın basit potansiyometrik metod ile ölçümü (B) 293 K'de 0.01 M Hg^{+2} nın basit döngüsel voltametri metodu ile ölçümü..... 32
Şekil 2.16. 293 K'de 0.01 M katyonların seçicilik katsayılarının döngüsel voltametri ile belirlenmesi..... 33
Şekil 2.17. (A) Farklı günlerde m-toludin filmin kalibrasyon eğrisi (B) Au/m-toludin/Pt elektrot ile farklı haftalarda 293 K'de kalibrasyon eğrisi 33
Şekil 2.18. Değişik doğal örneklerin döngüsel voltametri eğrisi..... 34
Şekil 3.1. Kolon ve kolon kromotografisinin şematik gösterimi (kromatografi,2013)..... 36
Şekil 3.2. İTK yapımı gösterimi (kromatografi, 2013) 36
Şekil 3.3. Elektrokimyasal çalışma ünitesi 38
Şekil 3.4. Cıva (II)'nin polimer yapısında yerleşiminin gösterimi 38
Şekil 3.5. Reaksiyon mekanizması..... 39
Şekil 3.6. Rodamin B'nin -2 V & 2 V arasında döngüsel voltagramı **(**0,1 M

$TBAHPF_6$:CH_2Cl_2 100 mV/s) 40
Şekil 3.7. Monomerin -1.8 & 1.8 V döngüsel voltagramı (0,1 M $TBAHPF_6$:CH_2Cl_2 100 mV/s)..... 41
Şekil 3.8. Elektrokimyasal polimerizasyon (0,1 M $TBAHPF_6$:CH_2Cl_2 100 mV/s; 4 döngü) 41
Şekil 3.9. Elektrokimyasal polimerizasyon (0,1 M $TBAHFP_6$:CH_2Cl_2 100 mV/s; 8 döngü) 42
Şekil 3.10. Elektrokimyasal polimerizasyon (0,1 M TBAHPF6:CH_2Cl_2 100 mV/s;12 döngü) 42
Şekil 3.11. Elektrokimyasal polimerizasyon (0,1 M TBAHPF6:CH_2Cl_2 100 mV/s; 16 döngü) 43
Şekil 3.12. Elektrokimyasal polimerizasyon (0,1 M $TBAHPF_6$:CH_2Cl_2 100 mV/s; 32 döngü) 43
Şekil 3.13. Elektrokimyasal polimerizasyon (0,1 M TBAHPF6:CH_2Cl_2 100 mV/s; 64 döngü) 44
Şekil 3.14. Elektrokimyasal polimerizasyon (0,1 M $TBAHPF_6$:CH_2Cl_2 100 mV/s; 72 döngü) 44
Şekil 3.15. Yükseltgenme- indirgenme tepkimesi 45
Şekil 4.1. Rodamin B, 9*H*-karbazol-9-etanol, Rhokarb, PRhokarb, Hg^{+2} & PRhokarb'ın FT-IR spektrumları 48
Şekil 4.2. Elektropolimer filmlerin (a) PRhoKarb, 3000 büyütme, (b) PRoKarb ve Hg^{+2}, 3000 büyütme..... 48
Şekil 4.3. Rhokarb, PRhokarb ve Hg^{+2} & PRhokarb'ın UV spektrumları..... 49
Şekil 4.4. Rhokarb'ın ($1x10^{-3}$ M) ve PRhokarb'ın ($1x10^{-3}$ M) (-1.8 & 1.8 V) aralığında $TBAHPF_6$ /DKM (0,1 M) içinde alınan döngüsel voltagramları ve Rhokarb'ın ($1x10^{-3}$ M) ve PRhokarb'ın ($1x10^{-3}$ M)(0 & 1.6 V aralığında) $TBAHPF_6$ /DKM (0,1 M) içinde alınan döngüsel voltagramları 50
Şekil 4.5. Elektrokimyasal polimerizasyon (0,1 M $TBAHFP_6$ varlığında)(8 döngü, 100 mV/s)..... 52
Şekil 4.6. 8 döngüye sahip polimerin değişen cıva konsantrasyonuna tepkisi 53
Şekil 4.7. 12 döngüye sahip polimerin değişen cıva konsantrasyonuna tepkisi 53
Şekil 4.8. 16 döngüye sahip polimerin değişen cıva konsantrasyonuna tepkisi 53
Şekil 4.9. 32 döngüye sahip polimerin değişen cıva konsantrasyonuna tepkisi 54
Şekil 4.10. 64 döngüye sahip polimerin değişen cıva konsantrasyonuna tepkisi 54
Şekil 4.11. Film kalınlığına bağlı olarak cıva konsantrasyonu değişimiyle potansiyel değişimi..... 54
Şekil 4.12. Cıvaya karşı seçicilik belirleme için farklı konsantrasyonlara sahip çeşitli iyonların açık devre potansiyometrisinde 0.1 M TBACl ile ölçüm sonuçları .. 55
Şekil 4.13. Farklı pH değerlerinde sensörün gösterdiği potansiyel değerleri 56
Şekil 4.14. EDTA çözeltisiyle temizlenen elektrotun tekrar kullanımı 57
Şekil 4.15. Tarama hızı artışına bağlı olarak akım değişimi..... 58
Şekil 4.16. Üçlü elektrot sisteminde elektrokimyasal polimerizasyon (8 döngü $TBAHFP_6$:CH_2Cl_2, 300 mV/s)..... 58
Şekil 4.17. Üçlü elektrot sisteminde PRhokarb'ın değişen cıva konsantrasyonlarına bağlı olarak gösterdiği potansiyel değişimi 59
Şekil 4.18. Üçlü elektrot sisteminde –log[Hg^{+2}]'ye karşı ölçülen potansiyel değerleri..... 59
Şekil 4.19. PRhokarb kaplı üçlü elektrot sisteminin tekrar kullanılabilirlik çalışması..... 60
Şekil 4.20. PRhokarb kaplı üçlü elektrot sisteminin EDTA ile titrasyonu 61

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1.1. Atık su desarj noktalarına göre sınır değerleri.....5
Çizelge 2.1. Girişim yapan iyonlar ve seçicilik katsayıları 29
Çizelge 4.1. Rhokarb ve PoliRhokarb'ın optik ve elektrokimyasal band boşluğu değerleri 51
Çizelge 4.2. 8,12 ve 16 döngüye sahip PRhokarb'ın analitik özellikleri.....55
Çizelge 4.3. 8 döngüye sahip PRhokarb'ın değişen cıva konsantrasyonlarına bağlı olarak gösterdiği cevap zamanları 55
Çizelge 4.4. Elde edilen polimerin (PRhokarb) çeşitli iyonlara karşı seçicilik katsayıları .56
Çizelge 4.5. PRhokarb kaplı üçlü elektrot sisteminin analitik parametreleri 59
Çizelge 4.6. PRhokarb kaplı üçlü elektrot sisteminin konsantrasyona bağlı olarak cevap süresinin değişimi 60

BÖLÜM 1
GİRİŞ

Cıva (Hg^{+2}) iyonunun çevreden alınan numunelerde birikmesi doğadaki kirliliğin ve doğal sulardaki ötrofikasyonun seviyesinin bir ölçütüdür. Son yıllarda çevre kirleticilerinin doğadaki seviyelerinin kontrol altında tutulmasının önemi arttıkça doğadaki cıva miktarının belirlenmesi ve belirlenirken kullanılan yöntemler önemli bir araştırma konusu olarak gündeme gelmektedir (Vijayaroghavan ve Yun, 2008). Günümüzde cıva miktar tayini için en çok Soğuk Buhar Absorbsiyon Spektroskopisi, Atomik Absorbsiyon Spektrometresi, Elektrokimyasal Ölçüm, X-Ray Floresans Spektrometresi, UV-Vis Spektrometresi, Spektroflorometrik Ölçüm ve ICP-MS cihazları kullanılmaktadır. Cihazların pahalı olması ve uygulamalarının zahmetli olması, araştırmacıları değişik ölçüm yöntemlerine geliştirmeye yöneltmiştir. Literatür araştırmalarına göre bu aşamada karşımıza sensörler çıkmaktadır. Sensör; fiziksel bir parametreyi belirleyerek veya ölçerek bir sinyale dönüştürmek suretiyle sonucun elde edilmesini sağlamaktadır. Sensörlerin eser miktardaki toksik-metal iyonlarının belirlenmesinde kullanılması için ölçülecek olan iyona karşı seçicilik göstermesi, hızlı cevap zamanına sahip olması, kullanım ömrünün fazla olması, hata payının ve maliyetinin az olması gibi özeliklere sahip olması beklenmektedir. Bu özellikleri sağlamak için sensörde kullanılacak yapıların uygun seçilmesi gerekmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda sensörlerde aranan özellikleri sağlamak için iletken polimerlerin sıkça kullanıldığı görülmektedir (Yang ve ark., 2007). Yeni bir polimer sınıfı olarak bilinen iletken polimerler veya elektroaktif iletken polimerler sadece inorganik sistemlerin gösterebildiği değişik elektriksel ve optik özellikler göstermektedir. Elektriksel iletken polimerler bilinen bütün inorganik yarı iletkenlerden (silikon ve germanyum); polimerlerin doğası ve polimerlerin sahip olduğu büyük mol kütlesinden kaynaklanan düzensizlik nedeniyle iki noktada farklılık göstermektedir. İletken polimerler, elektriksel iletkenlik, düşük enerji optiksel geçişler, düşük iyonlaşma potansiyeli ve yüksek elektron ilgisi gibi olağandışı elektronik özelliklerine Π-elektron iskeleti sayesinde sahip olmaktadır. Bu özelliklerinden yararlanılarak sensörlerin hızı ve hassaslığı arttırılmaktadır. İletken polimerlerin özellikleri doping seviyesine, dopantın iyon boyutuna, protonlama seviyesine ve su içeriğine bağlıdır (Van, 1995). İletken polimerler ucuzdur ve kolaylıkla küçültülerek fabrika üretimi gerçekleştirilerek işlenebilirler.

Belirli bir iyona karşı seçici sensör teknolojisinde polimerlerin kullanılabilmesi için polimer yapısının belirtilen iyona karşı duyarlı olması gerekmektedir. Ancak sadece

duyarlı olması da bir ölçüt değildir. Performans gösterebilmesi açısından yapının diğer iyonlara karşı bir tepki vermemesi sadece istenilen iyona tepki vermesi gerekmektedir. Literatüre göre cıvaya karşı seçici yapılar; taç eterler, yan grup olarak karboksilik asit taşıyan yapılar, azot & kükürt içeren heterohalkalı yapılar, cıvanın indirgenmesiyle yükseltgenebilecek birimler taşıyan yapılar olduğu görülmektedir (Moreno ve ark., 2005).

Günümüzde kullanılacak maddenin seçimi için deneysel çalışmalara başlamadan önce teorik yöntemlerin kullanımı yaygınlaşmıştır. Moleküler modelleme programları sayesinde kullanılacak olan yapının belirli bir iyona eğilim gösterip göstermeyeceği, yapının atomik pozisyonlarının, moleküler yüzeylerinin, enerjilerinin matematiksel olarak ifade edilebilmesi sağlanmaktadır. Böylece zamandan, maddi kaynaklardan tasarruf sağlanabildiği gibi doğru yöntem seçildiği vakit daha hızlı ve kolay veri elde edilebilmektedir.

Polimerik malzemelerin veya karışımların seçimi, sensörün performansını belirgin bir şekilde etkilemektedir. Örnek olarak sensörün cevap zamanı; iyonların polimer içerisinde difüzyon katsayısı ile belirlenmektedir. İyon seçiciliği durumu için, hidrofilik destekler tercih edilmektedir (Pacyno ve ark., 2006).

Literatüre göre sensör uygulamalarında, polimerler ince membran veya film formlarında kullanılmaktadır. İnce membranlar makrogözenekli, ince gözenekli ve gözeneksiz (yığın membran) olmak üzere çeşitleri vardır. Makrogözenekli malzemeler hidrofobik iyon değiştiriciler ve doğal reçineler bulundurmaktadır (iyon değiştirici jeller, sol-jel camlar vb.).

Reaktifler gözeneğin yüzeyinde sadece örneğin ulaşabildiği yerde bulunmaktadır. Bunun tersine yığın membranlarda ise indikatörler sınırlanmış hareket kabiliyetine sahiptirler. Bu da cevap zamanını daha azaltan bir özelliktir. Yığın membranlar hidrofilik veya hidrofobik yapıda olabilirler. Hidrofilik membranlar hidrojeller olarak adlandırılır ve diğer hidrofilik matrisler gibi belirli orandaki su plastikleştirici etki yapmaktadır. Bütün gözenekli membranlar ve hidrofilik yığın membranlar ölçüm esnasında sulu fazı ayıramaz. Analit ile membran arasında tam olarak ayrılmış bir yüzey yoktur. Bu da membran içerisine yüklü iyonların transferine olanak sağlamaktadır (Pacyno ve ark., 2006).

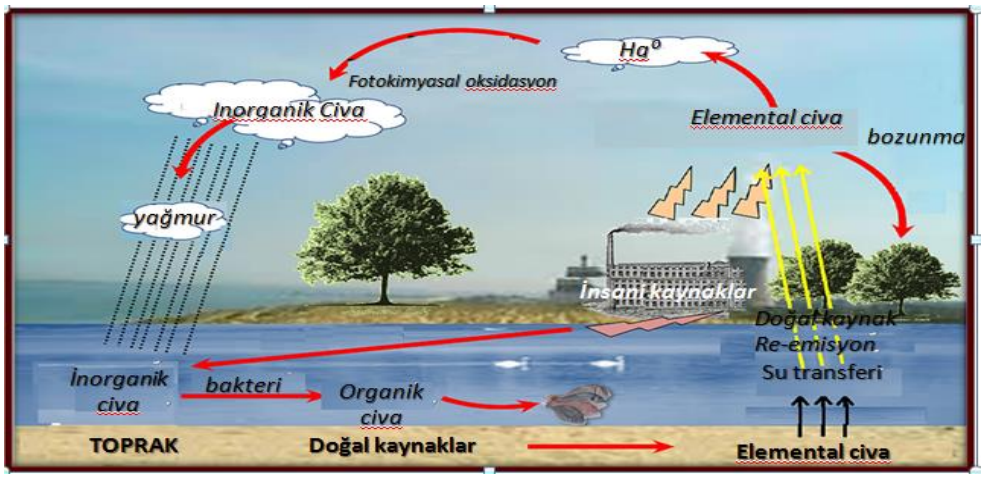
İnce filmlerin eldesi ise çalışma elektrodu üzerine seçilen monomerin elektropolimerizasyonu ile veya polimerin kimyasal polimerizasyon ile eldesinden sonra elektrot üzerine basitçe adsorbsiyonu ile gerçekleştirilmektedir. Yöntem monomerin türüne göre belirlenmektedir. Elektropolimerizasyon ile film eldesinin hem daha kolay olması hem de daha homojen film elde edilmesi onun daha fazla tercih edilmesinin sebepleridir.

Literatürde elde edilen katı hal sensörler için tek kullanımdan sonra geri kazanım çalışmaları devam etmektedir (Harris ve ark. 2003).

Bütün çalışmalar göz önüne alındığında son yıllarda Hg^{+2} iyonunun miktarının kontrol edilmesi için miktar belirlenmesi çalışmalarının önem kazandığı görülmektedir. Bu noktada da maliyetinin az olması ve kullanımının pratikliğinin gerekliliği sensör fikrini ortaya çıkarmaktadır.

1.1. Cıva Metali Özellikleri

Gümüş-beyaz, ağır (d:13,5 g/cm³) ve metalik bir kimyasal elementtir. Doğada en az bulunan elementlerden biri olan cıva serbest halde nadir olarak görülmekte olup, zincifre içinde sülfürlü bileşikler halinde bulunur. Cıva yerkürede doğal olarak bulunan bir maddedir. Genel olarak madencilik, endüstriyel faaliyetler (kömür veya katı yakıt yakarak elektrik üreten fabrikalar) ve fosil yakımı ile yeryüzüne salınır. Rüzgar yolu ile atmosfere cıva yayılır ve yağmur yolu ile tekrar yerküreye ve denizlere döner (Şekil 1.1). İnsani ve volkanlar gibi doğal aktiviteler elemental cıva (Hg^{o})'yı doğada biriken özellikle su ortamında besin zincirine katılan iyonik formuna (Hg (II)) dönüştürürler. Katı yakıtlı tesisler için cıva emisyon sınır değeri 0,05 mg/m³ olarak verilmektedir (Baca gazı ölçüm yönetmeliği).



Şekil 1.1. Cıva metalinin doğadaki döngüsü (Sherif ve ark.,2012)

Cıva; elemental, organik ve inorganik olmak üzere üç formda bulunmaktadır. Cıvanın bütün formları toksik ve canlı bünyesinde belirli değişikliklere sebep olarak problemlere neden olabilmektedir. Cıvanın doğada en fazla bulunduğu formlar elemental ve inorganik formlarıdır. Cıva döngüsü toprak, hava ve su aracılığıyla birçok kompleks

kimyasal ve fiziksel değişim ile gerçekleşir. Atmosferde; Hg kayalar, toprak, su, volkanlar ve insan kaynaklı aktiviteler neticesinde bir yıl boyunca ya da hava akımı sayesinde bir yıldan daha fazla süre zarfında yayılabilmektedir.

Elementel cıva; diğer formlarına su yoluyla veya yağmur ve kar yağışı esnasında toprak yoluyla dönüşebilir. Hg^{o} buharı fotokimyasal dönüşümle su buharıyla birleşen inorganik Hg^{+2} formuna dönüşür, bu da dünya yüzeyine yağmur ile geri döner ve sonrasında su yığınlarında ve toprakta birikir. Daha önce belirtildiği gibi elemental ve formlarında değişim olarak doğada Hg sirkülasyonu gerçekleşmektedir. Elemental formdaki Hg kalıcıdır ve daha az toksik formlarında da bozunmaya uğramaz (Mason ve ark., 2002 ; Goodsite ve ark., 2004).

Cıva vücuda havayı soluma veya kontamine olmuş besinler tüketme yoluyla geçmektedir. Cıva metalinin zararları ne kadar fazla metalin vücuda girdiği ve girerken hangi yolu izlediği ve cıvanın formu ile yakından alakalıdır. Sinir sistemi cıvaya karşı oldukça hassastır. Eğer yüksek miktarlarda elementel veya metil cıvaya maruz kalınırsa, merkezi sinir sitemine olumsuz etkileri olacaktır. (halüsinasyonlar, sayıklamaklar (elementel cıva) körlük, sağırlık, bilinç kaybı (metil cıva)) (Tag ve ark., 2007; Harris ve ark.,2003). Uzun bir zaman dilimde az miktarlarda cıvaya maruz kalınması ise beyin, böbrek, karaciğerde eğer hamilelik durumu varsa fetüs gelişiminde sağlık sorunlarına yol açmaktadır. Yüksek miktarlarda cıva ile kısa süreli temas durumunda ise iştah kaybı, yorgunluk, uykusuzluk davranış değişikliği gibi sağlık sorunlarına yol açar. Maruz kalmanın derecesine veya uzunluğuna göre ek semptonlar gözlenebilir (deri tahrişi, kas kasılması, zayıflama, göz tahrişleri, mide bulantısı, karın krampları gibi…) (Washington, 1999 ; WHO, 1990).

Cıva iyonlarının zararlı etkilerinden dolayı, doğadan cıvanın zorunlu bir şekilde arındırılması gerekmektedir. Hg(II) iyonunu cıva kontamine olmuş sulu sistemlerden arındırmak için birçok teknoloji kullanılmaktadır. En çok kullanılan sistemler fizikokimyasal tekniklerdir. Bunlar ise kimyasal çöktürme, kimyasal yükseltgenme-indirgenme, iyon değişimi, filtrasyon, elektrokimyasal muamele, ters osmoz(membran teknolojisi), buharlaştırma-geri kazanım, ve çözücü ekstraksiyonu, modifiye edilmiş manyetik malzemeler (demir oksit nanoparçacıkları ve dimerkaptosukkinik asit ligandları (Liyuan ve ark., 2002 ; Aguado ve ark., 2005 ; Yantasee ve ark., 2007).

Mezogözenekli organik tek tabakalı malzemelerin (SAMMS) yüklerinin etkisi güçlü çevresel sorbent malzemelerde kullanılmaktadır. Bu malzemeler Hg sorbenti olarak davranırlar ve geleneksel yöntemlerden çok fazla etkilidirler. SAMM sorbentleri ince

ayarlanmış belirli amaca uygun çok seçici malzemelerdir(Girginova ve ark.,2010).

Yüzey sularında cıva konsantrasyonları 2 µg/L ve daha azı nehirlerde, 10 µg/L konsantrasyonları da küçük göl ve rezervuarlarda görülmektedir.

WHO'nun 1984'de belirlediği 0,001 mg/L değeri, organik ve inorganik cıvanın toplamıdır. Ancak 2004 yılında yapılan değerlendirme ile sadece inorganik cıva için standart 0.006 mg/L olarak belirlenmiştir. Bunun sebebi olarak içme suyu kaynaklarında cıvanın daha çok inorganik formda bulunması gösterilmiştir.

Türkiye su kirliliği yönetmeliğine göre ise numuneler 2 saatlik ve 24 saatlik kompozit olarak alınmaktadır. Sınır değerleri ise Çizelge 1.1'de gösterildiği gibidir.

Çizelge 1.1. Atık su desarj noktalarına göre sınır değerleri

Atık Su Desarj Noktaları	2 saatlik kompozit (ppm)	24 saatlik kompozit (ppm)
Deniz suyu	-	0,004
Maden Sanayi atık su desarj	-	0,05
Petrol Sanayi (Hidrokarbon Üretim Tesisleri)	-	0,05
Kimya Sanayi (Klor-Alkali Üretimi)	-	0,05
Kimya Sanayii (Petrokimya ve Hidrokarbon Üretim Tesisleri)	-	0,05
Metal Sanayii (Genelde Metal Hazırlama ve İşleme)	0,01	0,05
Metal Sanayii (Akü İmalatı, Stabilizatör İmali, Birincil ve İkincil Akümülatör, Batarya ve Pil İmalatı ve Benzeri)	0,05	-
Taşıt Fabrikaları	0,005	-
Sanayi bölgeleri deşarj noktaları	-	0,05

1.2. Cıva Tayin Yöntemleri

Cıva miktarının sınır değerlerin altında tutulması için miktarının ölçülmesi gerekmektedir. Cıva miktarının ölçülmesi için birçok metot kullanılmadır.

Soğuk Buhar Sistemli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (CV-AAS), Spektroflorometrik analiz, Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (GF-AAS), Soğuk Buhar Sistemli İndüktif Eşleşmiş Plazma (CV-ICP), İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometrisi (ICP-MS), İndüktif Eşleşmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektrometrisi (ICP-AES), Akış Enjeksiyon İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometrisi (FIICP-OES), Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS), Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (HPLC-MS), Soğuk Buhar Atomik Emisyon Spektrometresi (CV-AES), Soğuk Buhar Atomik Floresans Spektrometresi (CV-AFS) olarak ifade edilebilir (Estefania ve ark.,2009; Leopold ve ark., 2009; Soleimani ve ark.,2011).

Günümüzde daha çok CV-AAS, Spektroflorometrik Analiz, ICP-MS kullanılmaktadır.

Soğuk Buhar Sistemli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (CV-AAS), cıva oda sıcaklığında bile buharlaşabilen tek metal olduğundan atomlaşması için atomlaştırıcıya dışarıdan ısı enerjisi verilmesi gerekmez. Bu nedenle özellikle cıva analizi için soguk buhar yöntemi olarak bilinen bir atomlastırma yöntemi geliştirilmiştir (Kunert ve ark., 1979). Cıva analizi yapılacak çözeltiye Sn^{+2} eklenerek metalik hale indirgenir. Cıva gaz akımıyla absorpsiyon hücresine gönderilir. Sadece cıva (Hg) tayininde kullanılan bu teknik, prensip olarak HG-AAS' ye çok benzer. En belirgin farkı, Hg'nin oda sıcaklığında da yeterli buhar basıncına sahip olması nedeniyle herhangi bir atomlaştırma ünitesine gerek duyulmamasıdır. Çözeltideki cıva, öncelikle çeşitli yükseltgenlerle muamele edilerek Hg^{+2} formuna dönüştürülmüş olmalıdır. Tepkime kabındaki Hg^{+2} bir indirgen ($SnCl_2$) eklenmesiyle elementel hale gelir ve inert gaz ile kuvars T-tüpe tasınır. Atomik Hg buharı lambanın ısıgını absorplar ve absorbans degerinden Hg derisimi bulunur. Standart EN 12338'ye uygun olarak amalgam ile zenginleştirilerek kullanılabilir. Bu yöntem ile çok düşük miktarlarda yani 0,01 µg/L seviyesinde ölçüm yapılabilmektedir. Bir ya da iki değerlikte cıva; kalay klorür ($SnCl_2$) veya asidik ortamda sodyum borhidrür ($NaBH_4$) reaktifi ile metalik cıva formuna indirgenir. Kapalı bir kapta toplanan cıva oda sıcaklığındaki bir gaz akımı ile atomik absorpsiyon spektrofotometresinin absorpsiyon ölçme hücresine gönderilir ve 253,7 nm dalga boyunda absorbansı ölçülür. Deney çözeltisinin absorbansı ile cıva miktarları bilinen kalibrasyon çözeltilerinin absorbansları

karşılaştırılarak numunenin cıva derişimi ölçülür (Özdil, 2012).

Spektroflorometrik analizin temel prensibi; Hg^{+2}'nin müreksid ile kompleks oluşturmasıdır. Kompleks oluştuğu zaman floresans şiddetinde bir miktar azalma meydana gelir. Azalma miktarından bir ölçüt olarak yararlanılmaktadır. Müreksid yerine merkaptopurin veya rodamin-B ile de kompleks oluşturulabilir. Fakat bu komplekslerin floresans şiddetinde gerçekleştirdiği azalma müreksidin kompleksinin gerçekleştirdiği azalmadan daha az miktardadır.

İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometrisi; Örneklerin yüksek sıcaklıktaki bir plazmaya (genel olarak argon gazı sayesinde oluşturulan bu plazmaya) gönderilmesi ve moleküler arası bağların kırılması ve ortaya çıkan atomların iyonlaştırılması temeline dayanan bir yöntemdir. İyonlar örnekleme ve ikinci aşama süzme (skimmer) konileri ara yüzeyinden geçerek vakuma alınır. Burada birleştirilmiş mercek sistemi, iyonları kütle spektrometresine odaklar. Kütle Spektrometresine odaklanan iyonlar, kütlelerine ayrılıp taramalı elektron çoğaltıcısı ile analizlenir. Özetle genel olarak bir solüsyon halinde ve sisleştirici aracılığıyla cihaza gönderilir. ICP-MS çok hızlı bir şekilde farklı kütleleri ölçebildiği için, çoklu element ölçüm cihazı olarak düşünülebilir. Başta metalik elementler olmak üzere periyodik tablodaki elementlerin büyük çoğunluğunun nicel ve yarı-nitel tayinlerinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. ICP-MS'in çalışma aralığı diğer yöntemlere oranla oldukça geniştir. Birçok element için pg-mg/L arasında kalibrasyon grafikleri çizilebilmektedir ve bu farklı derişime sahip birçok elementin aynı anda analizine olanak sağlamaktadır (Kuyumcu M., Nogogil D.,2017).

Son yıllarda akredite olmuş birçok kuruluşta cıva ölçümü için ICP-MS cihazı kullanılmaktadır. Yalnız diğer genel olarak metallerin aksine cıva için ICP cihazına bir hidrür sistem gereklidir. Cıvanın fazla uçucu olması ölçümü zorlaştırmaktadır. Bu da ölçümün hassasiyetini etkilemektir. Cihazın kullanım maliyeti yüksek ve zahmetlidir. Bu da araştırmacıları farklı konulara yönlendirmiştir.

1.3. Sensörler

Bir sensör fiziksel bir parametreyi ölçer veya belirler ve bir gözlemcinin veya bir cihazın okuyabileceği sinyale dönüştürür. Sensörler yüksek seçiciliğe ve hassasiyete sahiptirler, bunun yanında zamanında, yerinde analiz imkanı sağlar ki bu özelliği kimyasal analizlerde bir devrim niteliğindedir, kan ve serum örneklerinin analizi gibi kritik analizleri yüksek hassasiyetle hızlı bir şekilde yapılmasına imkan sağlamaktadır (Yan ve ark.,2001).

Eser miktardaki toksik metal iyonlarının takibi için hızlı yanıt zamanına ve yüksek

seçiciliğe sahip sensörler daha çok tercih edilmektedir. Bu sebepler ve daha birçok sebepten dolayı, sensörler birçok enerji-iletim (radyasyon, elektrik, mekanik ve termal enerjiler) prensipleri temelli geliştirilen sensörler geliştirilmiştir (Mohr ve ark.,1998).
Sensor imalat metotlarındaki gelişmeler birçok prosese sahiptir. Esas özelliklerdeki gelişmeler (hassaslık, doğrusallık, gecikme, seçicilik ve yarılanma ömrü), üretilebilirlik (maliyet, hata payı) ve daha kısa sürede uygulanabilen yeni araştırma metotları (analiz ve imalat). İşlev ve bileşim, hazırlama ve metot aralarındaki kompleks ilişkiler ve sensor malzemelerinin son kullanım koşulları gerçek dünya uygulamalarındaki rasyonel tasarımlarını zorlaştırmaktadır (El-Safty, 2011).

1.4. Elektrokimyasal Sensör Uygulamaları ve Çeşitleri

Analitik kimyada elektrokimyasal sensörler; kimyasal sensörlerin çok hızlı gelişen bir sınıfını temsil etmektedir. Bir kimyasal algılayıcı, ortamı hakkında sürekli bilgi sağlayan bir aygıt olarak tanımlanabilir. İdeal olarak, kimyasal bir sensör, belirli bir kimyasal türün miktarıyla doğrudan ilişkili belirli bir tepki türü sağlar. Bütün kimyasal sensörler bir dönüştürücü içerirler. Tüm kimyasal algılayıcılar, tepkiyi modern bir cihazla bulgulanabilir bir sinyale dönüştüren bir dönüştürücüden ve analitin hemen çevresinden gelen yanıtı izole eden kimyasal olarak seçici bir tabakadan oluşur. Elektrik, optik, kütle veya termal sensörler olarak belirlenecek özelliklere göre sınıflandırılabilirler ve bir analitin gaz, sıvı veya katı halde bulunmasına cevap verip belirlemelerine göre tasarım yapılır. Optik, kütle ve termal sensörlere kıyasla, elektrokimyasal sensörler, gözle görülür saptanabilirliği, deneysel kolaylığı ve düşük maliyeti nedeniyle özellikle caziptir. Bunlar, ticari aşamaya ulaşan ve klinik, endüstriyel, çevresel ve tarımsal analiz alanlarında geniş kapsamlı önemli uygulamalarda kullanılan hali hazırda bulunan sensörler arasında lider konumdadırlar. Elektrokimyasal sensörlerin üç ana çeşidi vardır, bunlar, potansiyometrik, amperometrik ve konduktometrik sensörler (Stndiotto,2003).

1.4.1. Potansiyometrik Sensörler

Potansiyometri akım yok iken potansiyelin ölçülmesi esasına dayanmaktadır. Ölçülen potansiyel analit gaz veya çözeltinin bazı bileşimlerinin analitik konsantrasyonlarını belirlemede kullanılabilir. Elektrokimyasal hücre içinde denge durumu sağlanmadan önce kimyasal bir olay sonucu oluşan serbest enerjinin sonucu potansiyel yükselir. Elektrokimyasal hücrelerle alakalı kantitatif analiz yöntemi olarak bu ilke kullanılabilir. Bu elektrokimyasal hücreler için, katodik potansiyel ile anodik potansiyel

arasındaki potansiyel elektrokimyasal hücrenin potansiyelidir ve Nernst eşitliği ile hesaplanabilmektedir. Başlangıç koşulları sıfır olmayan serbest enerjiye sahip olma şartıyla belirgin redoks reaksiyonları içermeyen fiziksel olaylar potansiyel üretebilir. Bu potansiyometrik bir olaydır ve iyon seçici elektrotlar ile ölçümler yapılabilir. Eşitlik (1.1) genel olarak test çözeltilerindeki analit konsantrasyonunu ölçmek için kullanılmaktadır.

$$E_{mem} = \text{Sabit} - RT/z_i F \ln a_i \quad (1.1)$$

z_i ve a_i sırasıyla iyon yükü ve aktivitesini simgelemektedir.

Potansiyometrik sensör arayüzünde, elektrot veya membran potansiyeli ölçülen yerel denge kurulur ve bir numunenin bileşimi hakkında bilgi, iki elektrod arasındaki potansiyel farktan elde edilir. Potansiyometrik sensörler, basitlik, aşinalık ve maliyetlerinden ötürü 1930'ların başından beri en yaygın uygulanabilirliği bulmuştur.

Potansiyometrik cihazların üç temel tipi vardır: iyon seçici elektrotlar (ISE), kaplamalı tel elektrotlar (CWES) ve alan etkili transistörler (FET). İyon seçici elektrot belirli bir iyonik türün aktivitesini seçici olarak ölçebilen bir gösterge elektrodudur. Klasik konfigürasyonda, bu tür elektrotlar esasen, elektronun içinden numuneyi ayıran seçici geçirgen iyon ileten materyallerden oluşan membrana dayalı cihazlardır.

Bir elektrot, potansiyeli çevre tarafından belirlenen çalışma elektrodudur. İkinci elektrot, potansiyelinin, sabit bir aktivitede ilgi konusu iyonu içeren bir solüsyonla sabitlendiği bir referans elektrodudur. Referans elektrodun potansiyeli sabit olduğu için, potansiyel farkın (hücre potansiyeli) değeri, çözünmüş iyonun konsantrasyonuyla ilişkilendirilebilir (Bower ve Carr, 1976; Weetall,1974)

Bir türe karşı seçici olan bir elektrot üretmek için uygulanan farklı stratejiler temel olarak membran malzemesinin yapısına ve bileşimine dayanır. Bu alandaki araştırma, neredeyse sınırsız sayıda analit için bir seri uygulama vardır; sadece kısıtlama zarın dopant ve iyonofor matrisinin seçimi olmuştur. Zarın niteliğine bağlı olarak İSE'ler üç gruba ayrılabilir: cam, sıvı veya katı elektrotlar. İki düzineden fazla İSE, Orion, Radiometer, Corning, Beckman, Hitachi ve diğerleri tarafından ticari olarak temin edilebilir ve organik iyonların ve çeşitli atıklardan gelen katyonik veya anyonik türlerin yanı sıra ilacın izlemesi ve üretimi analizleri için yaygın olarak Seçilen tepki membran elektrodları kullanılırlar (Wang,1998;Covington,1978).

En yaygın olarak kullanılan potansiyometrik cihaz pH elektrot, birkaç onlarca yıl boyunca kullanılmıştır. Onun başarısı bir dizi tartışmasız avantaja atfedilir. Basitlik,

hızlılık, tahribatsızlık, düşük maliyet, geniş bir konsantrasyon aralığına uygulanabilirlik ve özellikle, hidrojen iyonları için son derece yüksek seçiciliği vardır. Cam elektrotlar, ince iyon duyarlı bir cam zar üzerine dayanan elektrotlardır ve en yaygın olanlarıdır ve birçok türü ve boyutu mevcuttur. Bununla birlikte, diğer potansiyometrik sensörler kullanılarak pH ölçümleri de gerçekleştirilir. Cam elektrotların diğer tek değerli katyonlar (lityum, amonyum ve potasyum) için uygulanması, yeni cam bileşimlerini temelli sensörler de çalışılmıştır. Sıvı-membran-elektrot İSE'ler, suda karışmaz sıvı alt yapı polimerik membrane emdirilmesi temellidir. Bunlar belirli anyonlar kadar birden çok değerlikli katyonların potansiyometrik ölçümlerinin yapılması için kullanılmaktadır.

Polimerik membran hedef iyon çözeltisini içeren iç bölmeden gelen test çözeltisini ayırmada kullanılır. Membran-aktif tanıma bir sıvı iyon değiştirici (Wang,1994) ile veya bir istenilen iyonu çevreleyebilecek boşluklara sahip nötral makrosiklik moleküller (Beer ve Mortimer,1995) yoluyla olur.

Katı hal membran esaslı potansiyometrik sensörlerin gelişimine ilgi büyüktür. Tek kristalden, çok kristalli pelletlerden ve anyonlara karşı seçici karışık kristallerden oluşmaktadır; (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , S^{-2} gibi) veya katyonlar (Cd^{+2}, Cu^{+2}, Pb^{+2} gibi) (Wang,1994).

Kaplamalı tel elektrotlar (CWE)'ler 1970'lerin ortalarında Freiser tarafından keşfedilmiştir. Klasik CWE tasarımında iyon elektrolit konsantarasyonuna duyarlı bir elektrot sistemi oluşturmak için bir iletken iyon seçici polimerik bir membrane tarafından kaplanır bu çoğunlukla polivinilklorür, polivinilbenzil klorür veya poliakrilik asittir.

CWE yanıtı (Freiser,1980; Cunningham ve Freiser,1982) klasik ISE'ninkine tespit edilebilir konsantrasyon aralığına benzer özelliktedirler. Tasarımın en büyük avantajı dahili bir referans elektrot ihtiyacını ortadan kaldırır buda sistemin boyutunu küçültmekte fayda sağlamaktadır.

İyon seçici alan etkili transistörler (ISFET), CWE'lerin genişletilmiş modelleridir. ISFET iyona duyarlı membrane ile doğrudan alan etkili transistor (FET) kapısı üzerinden birleştirmiştir. FET yüksek üretim alternatif akım direnci ve düşük-çıkış alternativ akım direnci gösteren katı hal cihazlarıdır. Bu yüzden iyona duyarlı membrane üzerine yük artşını izleme yeteneğine sahiptir. Bu teknoloji kullanılarak mikroelektronik çipler kullanılabilir (Wang,1988; Kelly ve Owen,1986; Gennett ve Purdy,1991). Birçok iyona duyarlı çoklu kapılara sahip küçük çoklu sensör üretimine katkısı oldukça fazladır. Böylece tüpteki çok küçük miktardaki analitlerin analizi sağlanır. Çeşitli çevrimiçi izleme sistemleri, özgüllük, geniş kapsam, dinamik davranış ve potansiyometrik sensörlerin

sadeliğinden faydalanabilir. 5 sistemler, hava bölmeli ve akış enjeksiyonu içeren sistemlerde (Wang,1994; Toth ve ark.,1986) yüksek hızlı otomatik akış analizörlerinde çokça kullanılırlar. Ek olarak modern iyon kromotografisinde potansiyometrik belirlemede kullanılmaktadır (Trojanowich ve Matuszewski,1982; Isildak,1993). Kapiler elektroforez için kolon üstü dedektörler için minyatürleştirilmiş ISE'ler kullanılmaktadır (Nann ve ark.,1993). Bu sistemler maliyeti düşürmeye uygun olup, kullanımı kolay ve hemde hızlı analiz için otomotikleştirlmesi olasıdır ve küçük miktarlara uygulanabilir. Bu avantajlar potansiyometrik sensörleri hem klinik hem endüstriyel ölçümler için hızından basitliğinden ve doğrulundan dolayı ideal bir seçim yapmaktadır.

1.4.2. Amperometri ve Amperometrik Sensörler

Elektroanalitik tekniklerin içeriğinde, amperometrik ölçümler uygulanan tek bir potansiyelde hücreden geçen akımın ölçülmesi yoluyla yapılmaktadır. Diğer bir yandan, bir voltametrik ölçüm belirli bir değerden diğerine tarandığında elektrokimyasal hücre de potansiyel farkı uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak alınır. Her iki durumda da voltametrik ve amperometrik cihazlarda yapılan işe ait başlıca özellik analitten elektron transferidir. Basit cihaz gereksinimleri kontrol edilir potansiyel ekipmanları ve uygun elektrolit içerisine daldırılmış iki elektrot içeren bir elektrokimyasal hücredir. Biraz daha kompleks sistemlerde ise üç elektrotlu hücre kullanılır. Çalışma elektrodu reaksiyonda gerçekleşenlerle ilgilenen elektrottur. Referans elektrot ise çalışma elektroduna kıyasla stabil potansiyel sağlamaktadır. Inert iletken malzemeler grafit, platin gibi karşıt elektrot olarak kullanılmaktadır. Destek elektrolit elektron göçünün etkilerini yok etmek, çözeltinin direncini arttırmak ve iyonik kuvveti sabit tutmak için kullanılır (Wang, 1994 ve 1988; Janata,1989; Bard ve Faulkner,1980; Smith ve Vos;1992).

Amperometrik sensörlerin performansı çalışma elektrodunun malzemesinden çok fazla etkilenir. Sonuç olarak elektrot yapımı ve kararlılığı oldukça önemlidir. Cıva yıllardır elektrot malzemesi olarak oldukça etkileyiciydi. Çünkü katodik potansiyel aralık penceresi geniştir, yüksek tekrarlanabilirlik ve yenilenebilir yüzeye sahiptir. Katı elektrotlar (karbon, platin, altın, gümüş, nikel, bakır, boyutsal olarak stabil anyonlar) elektrot malzemesi olarak oldukça popülerdir. Bunun nedeni ise düşük arka plan akımı, düşük fiyat, kimyasal inertlik ve çeşitli duyarlılık ve belirleme uygulamalarına yatkın olmalarıdır. Kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotların (QME) çoğalması, elektro yüzeylerine modern bir yaklaşım getirir; burada, elektrot yüzeyinin kasıtlı olarak değiştirilmesi, uygun bir yüzey modifikatörünün birleştirilmesidir. Kimyasal olarak modifiye elektrotlar, amperometrik

biyosensörler, mikroelektrotlar, ekran elektrotları başlıca kullanılan amperometrik sensör çeşitleridir.

1.4.3. İletkenlik Esaslı Sensörler

Bir filmin veya yığın malzemenin hangisinin iletkenliği analit varlığından etkileniyorsa onun elektrik iletkenliğinin değişimine güvenen sensör grubudur. Konduktometride analitin elektrik akımını iletme kabiliyeti izlenmektedir. Ohm kanunu (V=I.R)'den beri elektrik akımının direnç ile ters orantılı olduğu potansiyel ile doğru orantılı olduğu açıktır. İletkenlik ile direnç ters orantılıdır(G=1/R). Konduktometride, elektriksel iletkenlik sayesinde örneğin bileşenleri ve onların konsantrasyonlarını belirlenmektedir. Fakat örneğin değişken iyonik arka planı ve yüksek iyonik kuvvetteki çözeltilerdeki bağıl küçük iletkenlik değişimlerinden dolayı iletkenlik ölçümleri zordur (Kumar ve ark.,2006).

Konduktometrik metotlar temelde seçici değildirler. Sadece seçicilik için modifiye olmuş yüzeyler sayesinde özellikleri geliştirilebilir. Birçok özelliği konduktometrik metotları ilgi çekici yapmıştır. Bunlar düşük maliyet, basitlik ve referans elektroda ihtiyaç olmamasıdır. Geliştirilen cihazlar hıza ve analitlerin belirlenmesinin kolaylığına göre sınıflandırılmaktadır. Bu da iletkenliğin ölçülebilmesinin kolaylığı esasına dayanır. En üstün malzemeler bu sensörlerde kullanılmaktadır. Analitik sinyallerin sayısal olarak değerlendirilmesi duyarlılığın düzeyine göre yapılmaktadır.

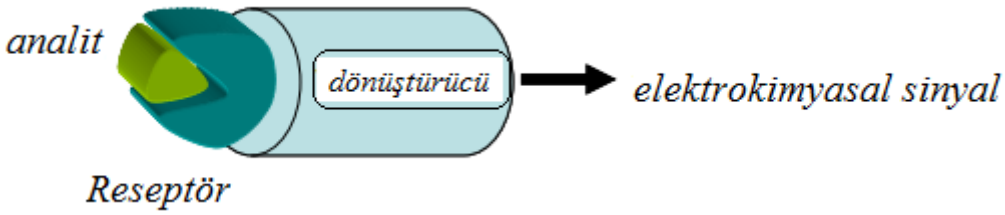
İnce filmler genellikle yüzey kimyasal absorpsiyonu takip eden iletkenlik değişiminden dolayı gaz sensörü olarak kullanılmaktadır. Gaz sensörleri, konjuge polimerler gazları asit, baz veya oksitleyici karakterdekilerle algılama uygulamalarında umut verici sonuçlar göstermişlerdir. Sensörler iki altın mikrobant elektrot arasında 12 μm boşluğa uygun polimerin elektrokimyasal olarak biriktirme yoluyla dizayn edilmişlerdir. Bu polimer filmleri ilk önce potansiyel olarak bilinen ölçüde okside olmuşlardır. Buhara maruz kaldıklarında, polimerler oda sıcaklığında tersinir ve hızlı bir şekilde iletkenlik değişikliği göstermişlerdir. Derişim birimi olarak ppm miktarının altında HCl'yi belirlemek için tetra-fenil-porphyrin ---alkoxy polimer kompozit filmler geliştirilmiştir. Bu sensör eğer matris hissedilen sıcaklığın altında camsı geçiş sıcaklığına sahipse; cevap verir ve geri dönüşümlü davranış gözlenir. Alkoxy grup doğruluk payını arttırıp böylece HCl ye karşı duyarlılığı arttırır.

Konjuge polimerlerin gaz belirleme çalışmalarında çok kullanıldığı görülmüştür. Politiyofen, polipirol, polianilin ve bileşikleri bolca kullanılmaktadır (Ogura ve ark.,1997;

Hirata ve Sun,1994; Torsi ve ark.,1998; Bruschi ve ark., 1994; Morsella ve ark., 1995; Barlett ve ark.,1989).

Nem ise istenmeyen girişimlerin olmasına rağmen sıklıkla karışık oksit iletkenlik sensörlerinin kullanıldığı bir parametredir Nem sensörleri değişik çevrelerdeki bağıl nemi belirlemek için faydalıdır. Polimerik elektrolit sistem nem sensör cihazlarında su buharı ile birlikte elektriksel iletken değişimi esaslıdır. Polimer elektrolitleri, polimer katyon/anyon ve onların karşıt iyonları ve karışımları veya polimer ve inorganik tuzların kompleksleri nem sensörlerin üretiminde üst sınıfı oluşturmaktadır (Adhikari ve Majumber, 2004). Polimer elektrolitleri hidrofilik gruplar içermesine rağmen (COOH, SO_3H, $-N(R)_3Cl$, vb.) suda çözünebildikleri için düşük nemi algılamada kusursuzdurlar.

Genel olarak elektrokimyasal metotların temeli kimyasal bilginin yararlı bir analitik sinyale aktarılmasıdır. Elektroanalitik belirlemede kullanılan herhangi bir sensör, 2 basit fonksiyonel kimyasal bilgiyi taşıyan enerjiyi yararlı bir sinyale dönüştüren bir dönüştürücüdür (Shim ve ark., 2008).



Şekil 1.2. Elektrokimyasal sensörün şematik gösterimi (Shim ve ark., 2008)

1.5. İletken Polimerlerin Sensörlerde Kullanımı

Bir sensörün üretilebilmesi için ilk önce uygun malzemelerin seçilmesi gerekmektedir. Bu konuda literatür araştırması yapıldığında birçok çalışmada iletken polimerlerle karşılaşılmaktadır. Organik iletken polimerler basit hazırlama metodlarından dolayı, benzersiz özellikleri, ortam şartlarında stabil kalması, uygulanan enerjiyi depolayabilmesi, elektrokimyasal cihazlarda, kimyasal sensörlerde yer alması, hafıza cihazlarında kullanımı, elektro katalizör olarak görev yapma gibi özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir. İletken polimerler biyolojik moleküller ile nötral sulu çözelti ortamlarında uyumludur. Bu kadar geniş çapta kullanımı doğru, hızlı ve ucuz olmasıdır (Shim ve ark.,2008).

Organik konjuge polimerler (iletken polimerler) geniş Π-orbital sistemine sahip organik bileşikleridir. Π-orbital sistemi sayesinde elektronlar bir ucundan diğer bir ucuna

hareket edebilir. İletken polimerler modifiye edilebilen önemli ölçüde esnek kimyasal yapıya sahiptirler. Kimyasal modelleme ve sentez ile iletken polimerlerin gerekli olan elektronik ve mekanik özelliklerini ayarlamak mümkündür. Organik iletken polimerleri yaygın sınıfları, poli(pirol)ler, poli(tertiyofen)ler, poli(aniline)ler, poli(florin)ler, poli(3-alkiltiyofen)ler, poli(tetratiyafulvalen)ler, poli(naftalen)ler, poli(p-fenilen sülfit), poli(p-fenilen-vinil)ler vb.'lerdir. Bu iletken polimerlerin farklı uygulamaları vardır (Arbizzani ve ark.,1997). Sahip oldukları birçok istenen özellikleri sayesinde çeşitli pratik cihazların içinde yer almışlardır ve polimer kararlılığı en aranılan kriterdir. İletken polimerler elektrokimyasal teknikler kullanılarak tersinir olarak doplanabilir veya undoping işlemi gerçekleştirilebilir. Böylece de iletkenlik özellikleri değişebilir (Lee ve ark.,1992).

Konjuge polimerlerin özellikleri doplama seviyesine, dopantın iyon boyutuna, protonlama seviyesine ve su içeriğine bağlıdır. İletken polimerlerin elektriksel iletkenliği pH değişimine, çevresel etkilere (Paul ve ark.,1985), uygulanan potansiyellere cevap olarak büyük ölçülerde değişebilir. Ayrıca iletken polimerlerin iskeletine organometallerin aşılama yapılması ile fiziksel özellikleri ayarlanabilir (Kim ve ark.,1998).

İletken polimerlerin keşfinden sonra birçok analitik uygulamada kullanıldığı görülmüştür. Kimyasal sensörlerin gelişiminde bu bileşiklerin yararlı uygulamaları vardır. Son 20 yılda, iletken polimerler elektrokimyasal sensörlerin üretimi için en ilginç malzemeler olarak ortaya çıkmıştır (Guiseppi ve ark.,1998). İletken polimer temelli sensörlerin diğer tekniklere nazaran en muhteşem avantajı, iletken polimerlerin çok ufak bir karışıklığa karşı hassas olmaları ve geliştirilmiş yanıt verme potansiyeli, düşük enerji optik geçişlerinin olması, düşük iyonlaşma potansiyeli, yüksek elektron ilgisi olmasıdır. İnert polimerler sadece mekanik kuvveti membranlara sağlamak amacıyla kullanılırken, iletken polimerler elektriksel iletkenlik veya yük transfer özellikleri sayesinde sensörlerin hassaslık, duyarlılık özelliğini geliştirmiştir.

İletken polimerler bilinen özelliklerinden, yeteneklerinden dolayı biyolojik moleküllerle nötral sulu çözeltilerde uyum göstermektedir (Chaubey ve Malhotra,2002). Üstelik polimer kendi kendini biyomolekülleri biyosensöre bağlama konusunda modifiye edebilmektedir (Mulchandani ve Wang,1996). İletken polimerlerin diğer bir avantajı ise elektrokimyasal sentez yapıldığında biyomolekül immobilizasyonu takiben elektrot alt tabakası üzerine direk biriktirmeye imkan verir (Barlett ve Whitaker,1988).

İletken polimerler elektron organizatörü gibi davranır. Dahası iletken polimerler elektrotların belirlenen alanlara birikebilme özelliğini gösterir. İletken polimerlerin benzersiz özellikleri sayesinde elektrokimyasal sensörlerde ve biyosensörlerde

kullanılmaktadır (Guiiseppi ve ark.,1998;Arbizzani ve ark.,1997).

1.6. İletken Polimer Esaslı Cıva Seçici Elektrotların Tasarımı ve Uygun Ölçüm Yöntemleri

İletken polimerler elektrot yüzeyini modifiye etmek için en çok kullanılan yapılardır. Bu yapılar cıvaya karşı seçici fonksiyon gruplar içerir ve iyon değiştiriciler gibi davranırlar. Polimerik karakterlerinden dolayı, birçok reaktif bölgeye sahiptirler. Elektrot yüzeyine birikimin gerçekleşmesine olanak verirler. Bu polimerler elektrik iletkenliği veya elektrokatalitik yetenek gösterirler. Cıvaya karşı seçimliliği arttırmak için eklenen fonksiyonel gruplar kükürt ve azot içeren heterohalkalı gruplardır. Cıvaya karşı hassaslığı ve seçiciliği geliştirmek için elektronik ve sterik özellikleri bilinen fonksiyonel grupları kullanmak gerekir. En çok kullanılan azobenzen, triazol, timin, bipiridin, 2,1,3 benzotiyazol, tiyano[3,4]pirazin, tiyofen-2-il-kinolin, 18-crown-6, porphidrin, taç eter yapıları ve benzerleridir (Wu ve ark.2014). Son yıllarda seçici sensörlerin tasarımı için umut vaat eden bir iskelet yapısı olarak rodamin spirolaktam gösterilmiştir. Yük yoğunluğu fazla olan bölgelerinden faydalanarak katyonları yakalama konusunda başarısının yanında yapısında bulundurduğu azot ve kükürt atomları cıvaya karşı seçici bir yapı oluşurmuştur. Sensörde kullanılan iletken polimer yapısı tasarlanırken dikkat edilmesi gereken bir diğer konu moleküler boşluktur. İletken polimerde cıvayı içine alabilecek kadar boşluklar bulundurulmak zorundadır. Bunun içinde ek fonksiyonel gruplar kullanılarak boşluklar ayarlanabilir. Sonuçları tahmin edilen tasarım özellikleri moleküler modelleme programlarıyla bir adım daha öne taşınabilir. Teorik kimya kimyanın matematiksel bir anlatımıdır. Hesaplama kimyası geliştirilmiş yeterli bir metod kullanılarak bilgisayar yardımıyla yapılır. Tam veya kusursuz sonuç elde edilmez. Yaklaşımlar kullanılarak yapılan hesaplamalarla iş yükü, kimyasal sarfiyatı, zamandan ve maliyetten tasarruf yapılır fakat üzerinde çalışılan yapıya uygun metot seçilmediği zaman doğru sonuç elde edilemez. Moleküler modelleme programlarıyla tasarlanan iletken polimerin üzerindeki yük alanları belirlenebilir ve cıvanın uygun pozisyonu belirlenebilir.
Uygun polimer belirlenmesinin yanında uygun elektrot seçimi de oldukça önemlidir. Boş elektrot kullanılarak üzeri modifiye edilebilir, düşük fiyatından ve düşük kimyasal reaktivitesinden dolayı karbon elektrotlar kullanılabilir. Modifiye edilmediği takdirde karbon elektrotların cıvaya karşı hassaslığı düşüktür. Altın elektrotlar ise yüksek yumuşaklığa, düşük reaktiviteye, yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptir. Bu özellikler göz önüne alınırsa elektrokimyasal analizlerde kullanım alanı çok geniştir. Cıva analizi için

kusursuz bir alt yapı hazırlamaktadır. Daha kompleks yapılar da elektrot yüzeyinde oluşturulabilir. Burda dikkat edilmesi gereken nokta yapıların cıvaya karşı hassasiyeti arttırıcı nitelikte olmasıdır (Costa-Garcia ve ark.,2013).

Elektrotların modifiyesi ya monomerin elektrot yüzeyine elektropolimerizayonu ile veya polimerin elektrot yüzeyine basitçe adsorpsiyonu ile gerçekleştirilebilir. Elektrokimyasal polimerizasyon ile pürüzsüz ve homojen bir film elde etmek mümkündür. Bu da cıvaya karşı hassasiyeti arttıracaktır. Yalnız elektrokimyasal polimerizasyonu sağlayabilecek yapılar bellidir; yapıya uygun yöntem seçilmelidir. Farklı kaplamalar farklı koşullar gerektirmektedir. Her bir uygulamaya uygun analitik karakteristik tayin özellikler seçilmelidir. Birçok çeşit polimer içeren elektrot elektrokimyasal olarak cıva belirlemeye uygundur.

Elektrokimyasal metotlar cıvanın rutin analizi için uygun bir tekniktir. Bu metotlar gerekli olan masrafı düşürmekle kalmayıp gerekli olan prosesi de basitleştirmektedir. Elektrokimyasal cihazların kullanımının basitliği kolaylık sağlamaktadır. Birçok örnekte özellikle suda cıva belirlemek için sayısız elektrokimyasal metot geliştirilmiştir (EPA,1996).

Cıvanın elektrokimyasal analizi hassas, masrafsız, basit ve hızlı gerçekleştirilebilir minyatürleştirilebilir ve taşınabilir (Matysik,2003). Fakat çalışma elektrodunu üzerinde birikmiş cıvadan kurtarmanın zorluğu bu yöntemin bir dezavantajıdır. Bu yüzden elektrodu yeniden kullanabilme önemli bir uğraştır (Costa-Garcia-2013).

1.7. İyon Seçici Elektrotların Performansını Belirleyen Özellikleri

1.7.1. Seçicilik ve Seçicilik Katsayısı Belirleme Yöntemleri

Bir iyon seçici elektrot (İSE) spesifik bir iyona cevap verirken çözelti içerisindeki diğer iyonların spesifik iyona kimyasal veya fiziksel olarak benzemesi durumunda onlara da cevap verebilir. Bu durumda elektrodun, bozucu etki yapan iyon varlığında, asıl tayin edilen iyona karşı duyarlılığının nasıl olduğu bilinmelidir. Elektrodun tersinir olarak cevap verdiği iyonlardan başka türleri de içeren bir deney çözeltisinde, elektriksel potansiyeldeki değişim, membranın diğer türlere olan seçiciliğine bağlıdır. İSE yalnızca istenen iyona bağlanıyorsa seçiciliği en yüksek noktadadır. Ancak her analit için böyle uygun iyonoforlar mevcut değildir. Genellikle İSE'nin seçiciliği, iyonoforun seçiciliği ile sınırlıdır.

Seçicilik katsayılarını hesaplamak için literatürlerde verilen pek çok yöntem vardır. Seçicilik katsayılarının belirlenmesindeki asıl amaç, bir numunede bulunan çeşitli türlerin

seçicilik katsayılarını ve aktivitelerini uygun bir eşitlikte yerine koyarak belirli bir İSE'nin EMK cevaplarını önceden tahmin edebilmektir. Bu amaçla, Nikolskii-Eisenman eşitliğinden yararlanılabilir (Denklem 1.2). Aktivitesi a_i ve yükü z olan bir i türüne duyarlı elektrot, aktivitesi a_j ve yükü y olan bozucu türleri içeren bir çözeltiye daldırıldığı zaman, hücre potansiyeli aşağıdaki eşitlikle verilir (Denklem 1. 2):

$$E=E^{o}\pm RT/z_iFln[a_i^{1/z}+k_{i,j}^{pot}(a_j)^{z_i/z_j}] \quad (1.2)$$

Ortamda birden fazla bozucu iyon varsa, her bir iyonun aktivitesi ve seçicilik katsayılarının çarpımı toplanabilir. Böylece denklem 1.2, aşağıda verilen genel hali alır (Denklem 1.3):

$$E=E^{o}\pm RT/zFln[a_i^{1/z}+k_{i,j}(a_j)^{z_i/z_j}] \quad (1.3)$$

Burada $k_{i,j}$; seçicilik katsayısıdır ve sadece i türüne cevap veren bir elektrot için $k_{i,j}$ değeri çok küçüktür. Bu değer elektrot yüzeyinde gerçekleşen iyon-değişim reaksiyonu ile ilgili bir büyüklüktür. Seçicilik, çoğunlukla $k_{i,j}^{pot}$ 'nın logaritması olarak ifade edilir. Negatif log $k_{i,j}^{pot}$, değerleri, bozucu iyonlara bakılarak analit iyonunun daha çok tercih edildiğini, pozitif log $k_{i,j}^{pot}$, değerleri ise bozucu iyonların analit iyonuna oranla daha çok tercih edildiğini gösterir. Deneysel seçicilik katsayıları aktiviteye ve tayin edildikleri yönteme bağlı olarak değişim gösterirler.

Literatürde, seçicilik katsayılarının tayininde kullanılan pek çok yöntem yer almaktadır. Bunlardan en çok kullanılan yöntemler şunlardır: ayrı çözelti yöntemi (SSM), karışık çözelti yöntemi (MSM) ve sabit bozucu yöntemi (FIM). Seçicilik tayininde kullanılan bir diğer alternatif yöntem de eş potansiyel yöntemidir (MPM).

Ayrı çözelti yönteminde, yalnızca i iyonunu ve yalnızca j iyonunu içeren iki ayrı çözelti hazırlanır. Her bir çözeltinin potansiyelleri (E_i ve E_j) ölçülür. i ve j iyonlarının aktiviteleri ve yükleri birbirine eşit olduğunda, k_{ij}^{pot} değeri aşağıda verilen denklem 1.4 yardımıyla hesaplanabilir (Srinivason ve ark., 1969).

$$\log k_{i,j}^{pot} = (E_i - E_j)/2.303\ RT/zF \quad (1.4)$$

Bu yöntemin bir diğer uygulama şekli ise kısaca şöyledir: Çeşitli aktivitelerde i ve j iyonlarının bir seri çözeltileri hazırlanır ve çözeltilerin ayrı ayrı potansiyel değerleri

ölçülerek kaydedilir. $E_i = E_j$ olduğu zaman:

$$k_{i,j}^{pot} = a_i/a_j \quad (1.5)$$

olur (Denklem 1.5). Bu yöntemin uygulaması basittir, ancak güvenilir sonuçlar vermediği için fazla tercih edilmemektedir.

Karışık çözelti yöntemi, bozucu iyon aktivitesinin (a_j) değiştiği, tayin edilecek iyonun aktivitesinin (a_i) sabit ve bozucu iyona göre düşük tutulduğu bir seri çözelti hazırlanır. Bazen bunun tam tersi de mümkündür. Yani bozucu iyonun aktivitesi sabit tutulup, tayin edilen türün aktivitesinin değiştiği çözeltiler hazırlanır (sabit bozucu yöntemi). Önce ortamda yalnızca i iyonunu bulunduran çözeltinin potansiyeli (E) daha sonra ise i ve j iyonlarını bulunduran karışık çözeltilerin potansiyelleri (E') ölçülür.

$$E = E^o \pm 2.303RT/F \log a_i \quad (1.6)$$

$$E = E^o \pm 2.303RT/F \log [a_i + k_{ij}(a_j)^{z/y}] \quad (1.7)$$

Denklem (1.6) ve denklem (1.7) düzenlenirse:

$$10^{(-\Delta E/S)} = 1 \pm k_{i,j}^{pot} (a_j)^{z/y}/a_i \quad (1.8)$$

Denklem (1.8) elde edilir. Burada; $\Delta E = E' - E$; $S = 2{,}303\ RT/zF$, elektrodun eğimi; k_{ij}^{pot}, seçicilik katsayısıdır.

Sabit bozucu yönteminde ise iyon-seçici elektrot kullanılarak oluşturulan bir potansiyometrik hücre kullanılarak, sabit derişimde (a_j) bozucu iyon ve buna karşılık değişen derişimlerde (a_i) tayin edilmek istenen iyonu içeren bir seri çözeltinin potansiyeli ölçülür. Ölçülen potansiyel değerleri tayin edilmek istenen iyonun aktivitesine karşı grafiğe geçirilir. Grafiğin doğrusal kısımlarının ekstrapolasyonu ile elde edilen kesim noktasından bulunan ai değerinden yararlanılarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla seçicilik katsayısı k_{ij}^{pot} değeri bulunur (Denklem 1.9):

$$k_{i,j}^{pot} = a_i/(a_j)^{z/y} \quad (1.9)$$

Basit bir yaklaşım ise eş potansiyel yöntemi'dir. Bu yöntemle seçicilik katsayıları

şu şekilde tayin edilir: İlk önce, başlangıç çözeltisindeki analit iyonun aktivitesini arttıran potansiyel değişmesi ölçülür. Daha sonra belirli bir başlangıç çözeltisine, aynı potansiyel değişimi gözlenene kadar bozucu iyon ilave edilir. Analitin ve bozucu iyonun aktivitesindeki değişimlerin oranı, $K_{i,j}$ MPM seçicilik katsayısıdır. Yüksek derecede fark görülen bozucu katyonlar, bazen, gereksiz seçicilik faktörlerine yönelten negatif potansiyel değişimlerine sebep olmalarına rağmen, MPM Nernst olmayan cevaplar durumunda uygulanabilir niteliktedir.

1.7.2. Duyarlılık Belirleme

Elektrodun duyarlılığı bir kalibrasyon eğrisinin doğrusal kısmının eğimi olarak verilir. Duyarlılık, birim aktivite başına sinyaldeki değişiklikler olarak tanımlanır. Yaygın olarak kullanılan İSE'ler, Nernst eşitliğine göre cevap verirler (Denklem 1.2). Bu eşitliğe göre, analitin yükü olan z_i'nin büyümesiyle, elektrodun duyarlılığı önemli ölçüde azalır. Tek yüklü bir iyonun her 10 katlık aktivite değişimi için 59 mV'luk bir EMK değişmesi gözlenirken, iki yüklü iyon için bu değerin yarısı beklenir. İyon-seçici elektrotların kullanımı, numune ve iyon-seçici elektrodun membranın faz temas yerindeki analit iyonlarının dengeli bir şekilde paylaşılmasına dayanır. Bunun sonucunda ortaya çıkan cevaplar Nernst'e uygundur (Denklem 1.2). Çünkü, a_i(org) büyüklüğü numuneden bağımsızdır. Fakat denklem 1.2'den de anlaşıldığı gibi, a_i(org) büyüklüğü, a_i(suda) büyüklüğü ile doğrusal olarak değişirse, gözle görülür şekilde Nernst olmayan EMK cevapları elde edilir (Amemya et al. 1998).

1.7.3. Doğrusal Çalışma Aralığı Belirleme

IUPAC'a göre bir hücrenin, potansiyel değişimine karşı çizilen iyonik aktivite cevabının logaritmasının grafiğinden tayin edilen alt ve üst tayin sınırları arasında yer alan cevap aralığı bölgesi doğrusal çalışma aralığı olarak tanımlanır (Anonymous 1994). Doğrusal çalışma aralığının mümkün olduğunca geniş olması istenir. Ancak bu genişlemenin düşük derişim (gözlenebilme sınırı) yönünde olması için kullanılan cihazlar oldukça karmaşık ve pahalıdır. Bu nedenlerden dolayı, eser analizlerde İSE'nin kullanımı önemli hale gelmiştir. Genel olarak İSE kalibrasyon eğrileri 10^{-5}–10^{-1} M derişim aralığında doğrusal bir cevap gösterirler. Ancak son yıllarda yapılan çalışmalarda, bu doğrusal aralığı daha düşük derişim bölgeleri yönünde genişletmek amaçlanmıştır. Nernst olmayan EMK cevapları elde edilir (Amemiya et al. 1998).

1.7.4. Gözlenebilme Sınırı Belirleme

IUPAC tarafından gözlenebilme sınırı, düşük derişimlerde hücre EMK'nin ortalama EMK değerinden saptığı şartlar altındaki derişim olarak tanımlanır (Anonymous 1994). Başka bir deyişle gözlenebilme sınırı, kalibrasyon grafiğinin düşük derişim seviyesindeki doğrusal kısım ile ara derişim bölgesindeki doğrusal kısmının ekstrapole edilmesi ile elde edilen kesişme noktasından ilgili tür için bulunan aktivite (sabit iyonik şiddetteki derişim) değeri olarak tanımlanır. İncelenen İSE'ların bir kısmı mikromolar aralıkta gözlenebilme sınırı göstermekten çok uzaktır. Bu durum, birçok önemli uygulamaya ve seçicilik katsayılarının güvenli tayinine engel olur. Nispeten yüksek olan bu değerlerin elde edilmesinin başlıca iki temel sebebi olduğu ileri sürülmektedir. Birincisi, eser miktardaki iyonların seviyelerini ölçmek için yeterince yüksek saflıktaki sulu numunelerin özellikle rutin laboratuvar koşullarında elde edilmesinin zor olmasıdır. İkincisi ise, iyi şartlandırılmış bir iyon-seçici membran, tipik bir makroelektrot için kabaca 0,1 μmol'e karşılık gelen yaklaşık olarak 10 mM analit iyonunu kendiliğinden içerir. Çeşitli kimyasal işlemler sonucu, bu analit iyonlarının bazıları sulu faz içine sızar ve sulu faz sınır tabakasına etkili şekilde bulaşır. İSE'lar faz sınırı aktivite değişimlerine cevap verdiklerinden, seyreltik numunelerdeki elektrodun cevabını bu tip bölgesel derişimler belirler. İyonofor bazlı membranlarla bazı işlemlerin, analit iyonların lipofilik karşı-iyonlarıyla beraber membrandan ekstraksiyonu, analit iyonların ve hidrofilik karşı-iyonların iç elektrolitten membrane boyunca birlikte diffüzyonu ve analit iyonların membrandan numuneye benzer yükteki bozucularla karşılıklı diffüzyonu dahil olmak üzere analit iyonların numuneye sızmasına yol açabileceği çok yakın zamanda tartışılmıştır. Bu işlemlerin anlaşılmasıyla, iyonofor bazlı İSE'ların tayin sınırlarının düşürülmesinde son zamanlarda önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Temel iyonun tayin sınırlarını geliştirmek için iç dolgu çözeltisinin, bozucu iyonun oldukça yüksek bir derişimine ve temel iyonun düşük (neredeyse 0) derişimine sahip olması veya inert bir iç dolgu çözeltisi ($CaCl_2$ gibi) kullanılması gerektiği rapor edilmiştir (Sokalski ve ark.,1999).

1.7.5. Cevap Süresi Belirleme

IUPAC'a göre bir İSE'un cevap süresi, iyon-seçici elektrot ile referans elektrodun (İSE hücresi) analit içeren bir çözeltiye daldırıldıktan sonra potansiyelinin kararlı hal değerine ulaşması için geçen süredir (Anonymous 1994). Kararlı hal değerine ulaşılması demek, eğimden beklenen potansiyel değerine (t*) ±1 mV yakınlıkla ulaşılması veya bu değerin % 90'ına (t90) ulaşılması demektir. Bazı durumlarda beklenen değerin % 63'üne

(t63) veya % 95'ine (t95) ulaşılması, kararlı hal değerine ulaşıldığı anlamına gelebilir.

1.7.6. Kullanım Ömrü Belirleme

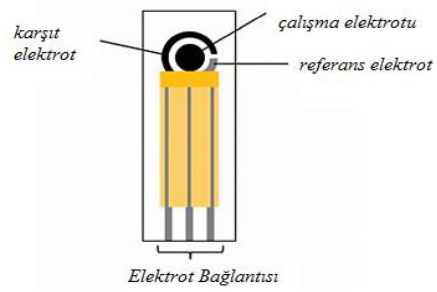
İSE'ların potansiyelde önemli bir değişiklik gözlenmeksizin uzun sure kullanılabilmeleri istenir. Elektrot ömrü, ticari elektrotlarda ilk kullanımlarındaki eğimin % 70'ine indiği süre olarak kabul edilir. Elektrotların ömrünü, kullanım sayısına bağlı olarak, duyarlılığı ve doğrusal çalışma aralığındaki değişim belirler. PVC membran elektrotların ömrüne etki eden en önemli faktör membran bileşenlerinin çözeltiye sızmasıdır (Dalkıran,2009).

1.8. Tek Kullanımlık Sensörler

Tek kullanımlık sensörler doğada ekonomik ve bir kez kullanıma olanak verecek şekilde dizayn edilmişlerdir. Bu yüzden hafıza çalışmaları yapılmamıştır. Kullanmak için ön muamele veya temizleme gerektirmemektedir. Bir çok yönlü bir çok uygulamada da kullanılmaktadır (Figueiredo-Filho ve ark.,2013;Justino ve ark,2013). Tek kullanımlık sensörler ve biyosensörler çevre koruma (Hossain ve Brennan,2011;Tong ve ark.,2011) besin analizleri (Carey ve ark.,2011 ve Jion ve ark.,2013) tıbbi teşhisler (Justino ve ark,2013; Scarpa ve ark.,2010;Kit-Anon ve ark.,2012) gibi alanlarda kullanımı yaygındır. Çeşitli tek kullanımlık sensörler çevre kontrolünde Pb,Cd ve Hg izleme konusunda litografi, toner transferi, , 'screen-printing' gibi yöntemlerle oluşturulabilir.

1.7.1. 'Screen-Printing' Sensörler

Screen-Printing' sensörler minyatürleştirilmiş ve fabrikasyona uygundur. Üzerine metal biriktirme veya destek üzerine grafit yüklü boyama yoluyla oluşturulmuştur. Bu sensörler düşük üretim masrafları, tasarım esnekliği, sürekli kimyasal performansı gibi birçok avantaja sahiptirler (Serrano ve ark.,2013;Li ve ark., 2012).



Şekil 1.3. 'Secreen Printing' sensör

BÖLÜM 2
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

İletken polimerler elektrot yüzeylerini modifiye etmek için en çok kullanılan malzemelerdir. Bu polimerler seçici olarak cıvayı bağlayan tipik grupları içerirler veya iyon değişimi yaparlar. Polimerik karakterlerinden dolayı, çok fazla reaktif bölgeye sahiptirler. Elektrotları modifiye etmek için elektropolimerizasyon veya adsorpsiyon en çok tercih edilen yöntemlerdir. Farklı kaplamalar farklı koşullarda kullanılmaktadır. Birçok polimer cıvanın elektrokimyasal analizi için çeşitli elektrotlarla birlikte kullanılmaktadır.

Katyonik form (Hg^{+2}) veya klorürlerin varlığında anyonik ($HgCl_3^-$ ve $HgCl_3^{-2}$) formlarındaki cıvayı bağlamak için gruplarla işlevselleştirilen polimerlerden bazıları kullanılmaktadır. Bu polimerlerin cıva iyonunu bağlama kabiliyetleri elektrot yüzeyinde birikimle ilişkilidir. Böylece daha hassas ölçüm sağlanabilir. Buica ve ark.(2009)'nın bir çalışmasında bir çok pirol halkasına sahip olan etilendiamin tetra-N-(3-pirol-1-il)-propilasetamit polimerinin Hg^{+2} iyonunu Cu^{+2},Cd^{+2}, Pb^{+2} gibi iyonlardan çok daha fazla ölçüde yakalama imkanı sağladığını görmüşlerdir. Bu polimer ile modifiye edilmiş bir GCE ile su örneklerinde açık devre potansiyometrisinde çalışılmıştır (Buica ve ark.,2009). GCE'ye elektropolimerizasyon ile kaplanmış metil kırmızısı bir film ile Hg^{+2} iyonunun analizi için göl sularında çalışılmış ve Hg^{+2} metil kırmızısı film üzerine adsorbe olmuştur ve -1.2 V'da 10 dak'da indirgenme gerçekleşmiştir. Polimer modifiye elektrot kaydedilen en düşük LOD değeri kaydedilmiştir (0,009µg/L) (Yang ve ark.,2005). Yüksek ön konsantrasyon etkisini sağlayan faktör polimerik filme kimyasal türlerin yüksek difüzyonundan dolayı hassaslıkta gelişme olabilir (Rahman ve ark.,2003). GCE'u iletken bir polimer ve EDTA ile modifiye etmiştirler ve hem polimer hem EDTA, Hg^{+2} ile kompleks oluşturabilmektedir. Hg^{+2} iyonunu belirlemede hassaslık da bu şekilde artırılmıştır (LOD 0,1µg/L) (Rahman ve ark.,2003). Bundan başka poli(3-hekziltiyofen) ile modifiye edilmiş platin elektrotlar balık örneklerinde ve SPCE'lerde Hg^{+2}'yi belirlemek için kullanılmıştır (Tamer ve ark.,2007). Somerset ve ark. (2010) tarafından SPCE'lerin elektropolimerizasyonu anilinin ve 2,2-ditiyoanilin döngüsel voltametri yoluyla gerçekleştirilmiştir. SPCE'lerle Hg^{+2}'nin belirlemesi ise ASV ile elektrokimyasal olarak gerçekleştirilmiştir. Fakat bu yöntemle elde edilen LOD değeri gerçek su örneklerinde geçerli olamamıştır (Somerset ve ark.,2010).

Diğer polimerler ya anyonik ya da katyonik iyon değişimi ile Hg^{+2} miktarını

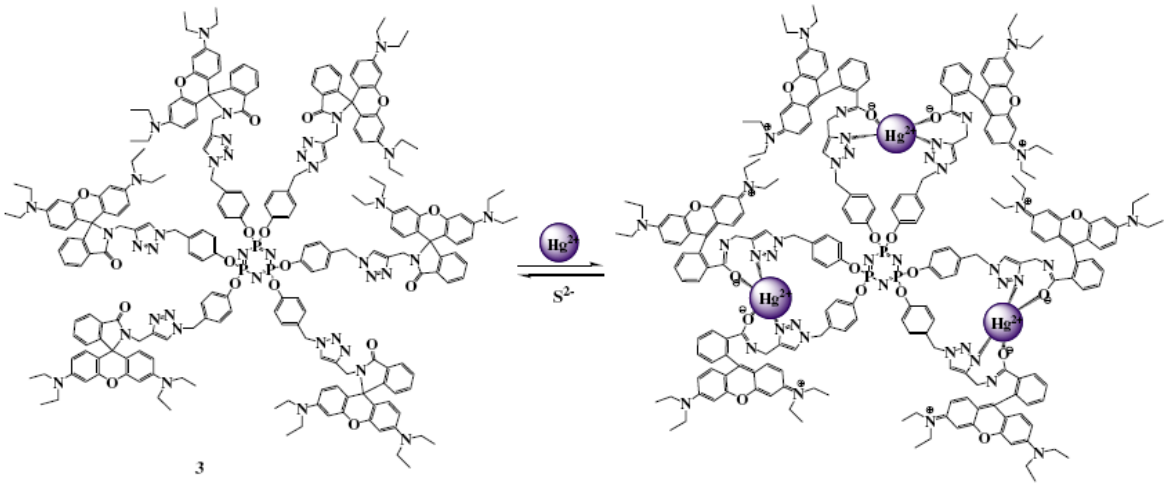
belirlemede kullanılmaktadır. Bu polimerlerin yapılarında Hg^{+2} iyonuyla yer değiştirebilecek kararsız bağa sahip bir iyona sahiptirler ve böylece daha güçlü bir bağ oluşumu ve modifiye elektrot üzerindeki Hg^{+2} miktarı belirlenebilecektir. Elektropolimerize olmuş poliviyolojen kullanılarak da musluk suyu ve deniz suyunda Hg^{+2} iyon belirlemesi yapılabilmektedir. GCE'un poliviyolojen ile modifiye olmasının ardından, $(HgCl_3)^{-}$ ve $(HgCl_4)^{-2}$ gibi cıva anyonlarıyla değiş tokuş basamağı gerçekleşmektedir ve klorür içeren ortamda kompleksler oluşmaktadır. Anyon değişim kapasitesi metodun hassasiyetini eser miktarda maddeyi algılamayı geliştirmektedir. Bu yöntemde sonuç Cheng ve ark.(2008) tarafından LOD 0.3µg/L olarak bulunmuştur. Elektrodun tekrar kullanılması ise yüksek konsantrasyonda klorür iyonu içeren bir çözeltiyle mümkündür (Cheng ve ark.,2008).

Sol-jel elektrotlar bir diğer çeşit polimer esaslı elektrotlardandır. Bu elektrotlar jel karışımı ve karbon pastasından oluşmaktadır. Altın elektrotlar sol-jel cıva analizlerinde fonksiyonlaştırılabilir (Sayen ve Walcarius.,2003). Cabello ve ark.,(2008) tarafından yapılan bir çalışmada, sol – jel karbon kompozit elektrot poli(vinilsülfonik asit) ile modifiye edilmiştir. Anyon değişimi ile elektrot yüzeyinde biriken cıva iyonları yapılabilmektedir. Ölçüm basamağı açık devrede gerçekleştirilmiştir. Elektrot yüzeyinin geri dönüşümü 3 M NaCl çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir. Cıvanın hassas analizi için PVSA'nın kullanımı çok önemlidir. Çünkü modifiye edilmemiş elektrotların cevapları çok düşük olmaktadır(Cabello ve ark.,2008). Sol – jel elektroların bir çeşidi de sonojel elektrotlardır. Bu çeşit elektrotlar elektrot içerisinde karışımdan oluşan yüksek enerji ultrasonik banyo kullanılarak hazırlanmaktadır. Bu metod yüksek yoğunluk, iyi içerik ve homojen yapı gibi özelliklere sahip bir jelin üretimi gerektirmektedir. Literatürdeki bir çalışmada, cıva analizi için 3-metil tiyofen elektropolimerize edilip modifiye edilmiş bir sonojel elektrot kullanılarak, açık devrede Hg(II)'yi elektrot yüzeyinde biriktirmiş ve elektrokimyasal analizi de DPASV ile yapılmıştır. Birçok modifiye edici sol-jel elektrot ile çalışmaktadır ve 3-metiltiyofen bu konuda en iyi hassaslığı göstermektedir (Zejli ve ark.,2005). Fakat sol-jel elektrotlar cıva analizinde kullanılan diğer polimerik elektrotlarla karşılaştırıldığında daha yüksek LOD değerleri göstermektedir.

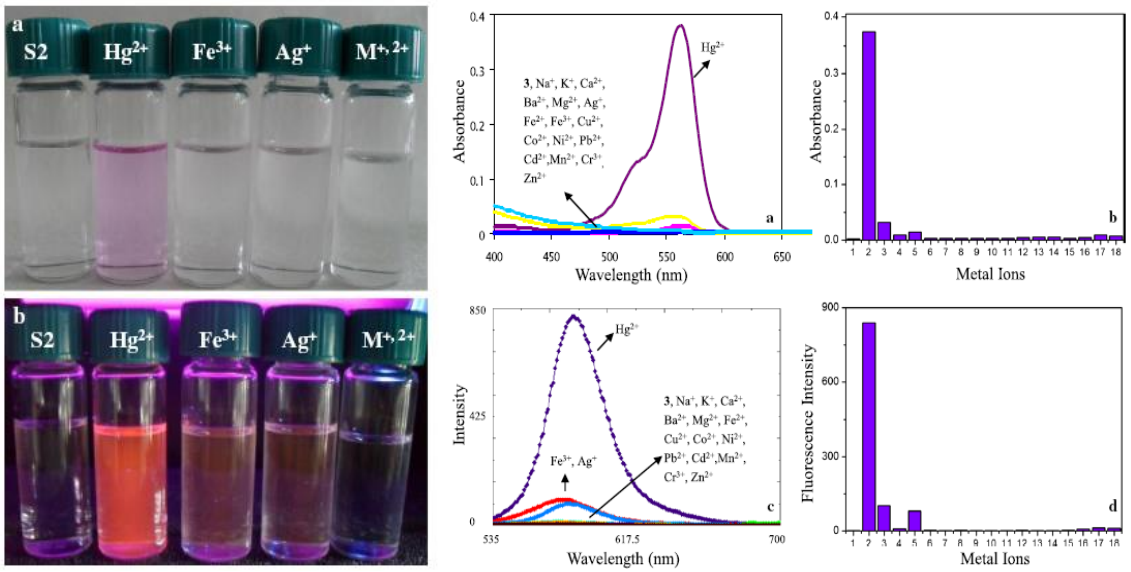
2000 yılında Mohammed B. Saleh ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada Hg^{2} iyonunu belirlemek üzere etil-2-benzol-fenilkarbamoil asetat bazlı iyon seçici polimerik membran sensör geliştirilmiştir. Sensör, (10^{-6} - 10^{-3} mol/L) konsantrasyon aralığında lineer bir eğriyle cevap vermiştir. Sensör cıvaya karşı çok iyi seviyede bir seçicilik

göstermiştir. Polimerik membran sensörün çalışma pH aralığı 2.0 ve 4.0 arasında belirlenmiş ve Ag(I) ve Fe(III) iyonlarının girişim yaptığı görülmüştür. Seçici malzemenin ve cıva ile kompleks oluşturmuş yapının belirlenmesi için FTIR, elementel analiz ve X-Ray Floresans teknikleri kullanılmıştır. Çalışmada yakalanan Hg iyonu miktarının belirlenmesi ve doğrulama yapılabilmesi için atomik absorbsiyon spektrofotometrik metot kullanılmıştır (Saleh ve ark.,2000).

Ozay, Kağıt ve ark. (2015) tarafından yapılan siklofosfozen çekirdekli rodamine hekzapodal triazol bağlanarak elde edilen yapının (Şekil 2.1) cıva sensörü olarak kullanılması amaçlanmıştır. Hekzapodal Rodamin B türevleri sentezlenmiş ve yapılar FT-IR ve 1H, 13C ,31P NMR, HR-MS, MALDI MS ile karakterize edilmiştir. Şekil 2.1 'de gösterilen yapı diğer metallerin varlığında cıvaya karşı çıplak gözle görülebilen bir seçicilik göstermiştir. Bu optik sensör özellikleri UV-Vis ve floresans spektrometreleriyle (Şekil 2.2) desteklenmiştir. LOD değeri 0,75 ppb olarak belirlenmiştir. Tekrar kullanılabilirlik çalışmaları için S^{-2} iyonu kullanılmıştır (Ozay ve ark., 2014).

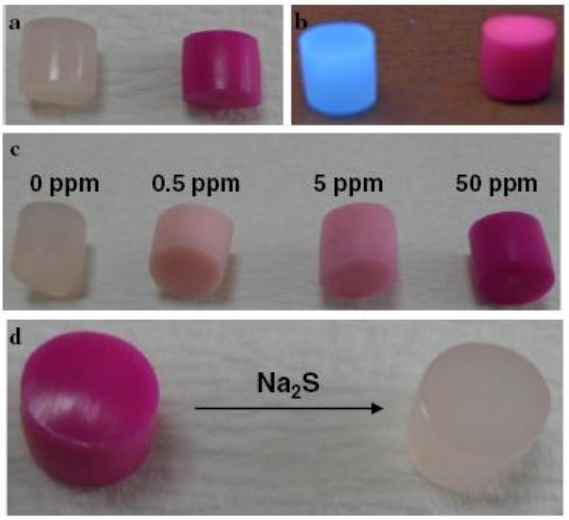


Şekil 2.1. Hg^{+2} iyonu ile sentezlenen bileşiğin yapısı



Şekil 2.2. Çıplak gözle Hg^{2}'nin gözlenebilmesi ve a) Absorpsiyon spektrumu b) Absorbsiyon yoğunluğu c) Floresans Spektrumu d) Floresans yoğunluğu

Şekil 2.3'de farklı metallerin varlığında ölçümler yapılmış ve cıva iyonuna seçiciliği görülmüştür.



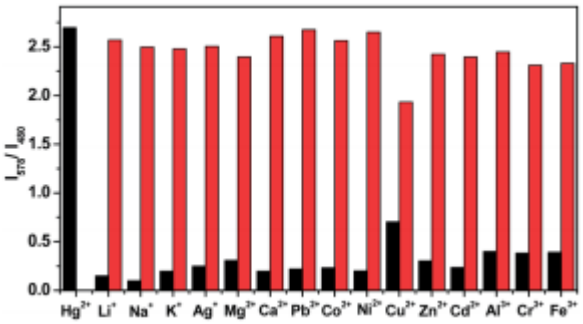
Şekil 2.3. a) Cıva iyonunun varlığında ve yokluğundaki hidrojel görüntüleri b) 365 nm UV ışığı altında c) Farklı cıva konsantrasyonlarına göre hidrojelin renk değişimi d) hidrojelin geri kazanımının gösterimi

2014 yılında Chatthai ve ark. tarafından politertiyofen-Rodamin kullanılarak ITO yüzeyine elektrokimyasal kaplama yöntemi kullanılarak (Şekil 2.4) cıva'ya seçimli sensör (Şekil 2.5) geliştirilmiştir. Polimerin ağ yapılı ince filmi, iyon seçici potansiyometrik

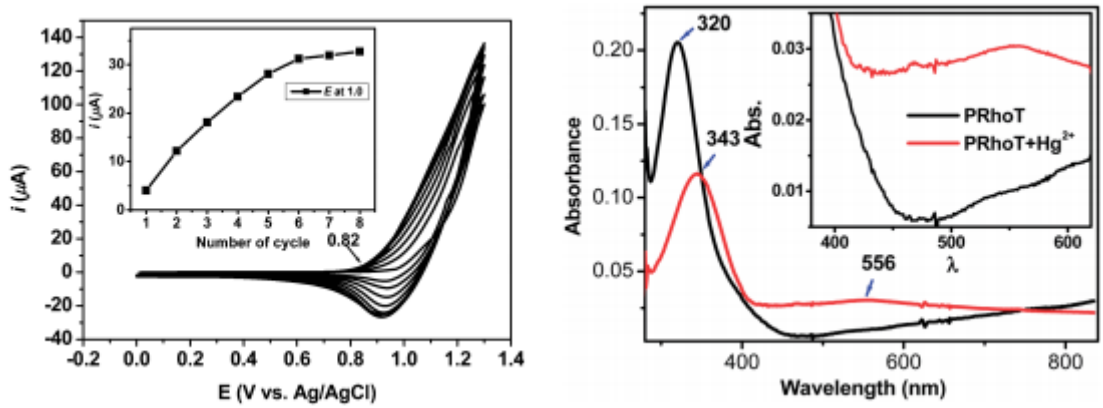
(Şekil 2.7), kromik ve floresans cevaplarını (Şekil 2.5) verdiği görülmüştür. İyon seçici potansiyometrik çalışmalar, Hg^{+2} eklenmesiyle iletken polimer filmin indirgenmesi sayesinde yürütülmüştür. Hg^{+2} ile rodamin bazlı iletken polimer arasında yük taşınımı konjuge polimer boyunca artmıştır. En düşük LOD değeri oldukça ince bir filmde elde edilmiştir (10 µm) cevap zamanı ise 30 s olarak belirlenmiştir. Geri kazanım için EDTA çözeltisi kullanılmış ve cıva iyonları yapıdan uzaklaştırılabilmiştir. Böylece performansı azalsa bile tekrar kullanılabilen bir sensör elde edilmiştir (Chatthai ve ark.,2014).



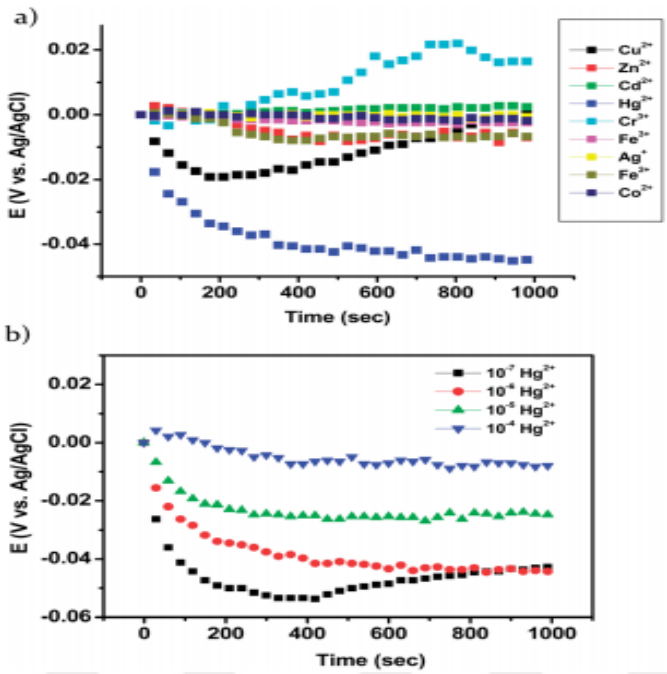
Şekil 2.4. RhoT'nin ITO yüzeyine elektropolimerizasyonun şematik gösterimi



Şekil 2.5. Polimer yapısının farklı iyonlara karşı seçiciliği (floresans spektrumu)

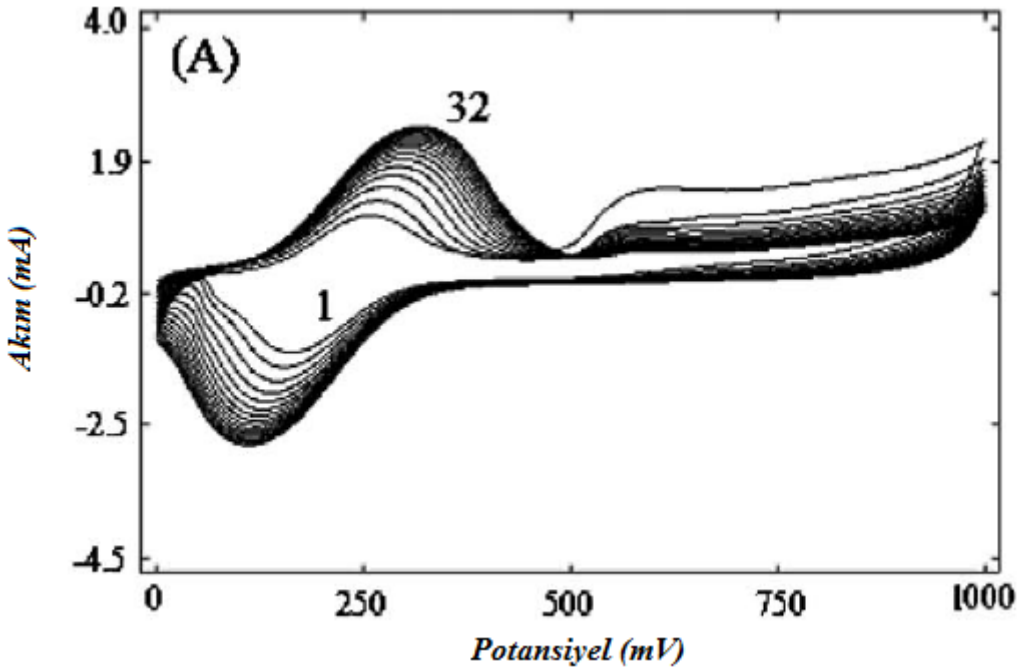


Şekil 2.6. a) Elektropolimerizasyon voltagramı b) Polimer yapısına cıva iyonu eklenmesiyle UV-vis spektrum değişimi

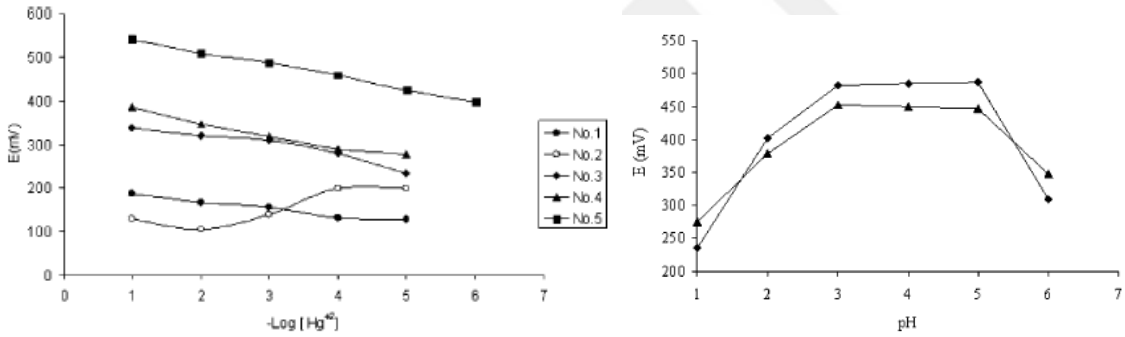


Şekil 2.7. Sulu çözeltilerde PRhoT'nin potansiyometrik profilleri a) çeşitli katyon analitleri içerirken b) farklı konsantrasyonlarda Hg^{+2} iyonu içerirken (grafikler %5 sapma gösterebilmektedir)

2009 yılında Ab Ghani ve Bakhtiarzadeh tarafından yapılan bir çalışmada kompozit grafit elektrot poli(2,6-diaminopiridin) ile modifiye edilmiş ve katı hal iyon seçici elektrot olarak cıva analizinde kullanılmıştır. Monomer 2,6 diamonopiridin (DAP)'nin CG üzerine elektro oksidasyonuyla %5 H_2SO_4, 30 mM DAP ve 0,5 M $ZnSO_4$ varlığında gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.8). Elektrotun pH 3-5 şartlarında $1x10^{-6}$ ile $1x10^{-1}$ M konsantrasyon değerleri aralığında Nerrnstian cevabı 28.4±1 mV/decade olarak bulunmuştur (Şekil 2.9). Elektrot için LOD değeri 3 x 10^{-8} ve yanıt zamanı 25 s'dir. İyodür Hg^{+2} potansiyometrik titrasyonunda indikatör elektrot olarak uygundur (Ab Ghani ve Bakhtiarzadeh, 2009).



Şekil 2.8. DAP 'ın elektropolimerizasyonu (%5 H_2SO_4, 30 mM DAP ve 0.5 M $ZnSO_4$)



(A) (B)

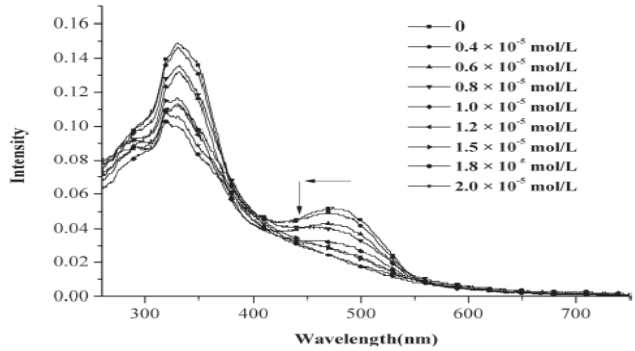
Şekil 2.9. A) Polimerizasyonun değişen döngü sayısına göre PDAP/CG'nun potansiyometrik cevapları. Elektrot 1, 2, 3, 4 ve 5 için döngü sayıları 5, 10, 15, 20 ve 32) pH test çözeltilerinin PDAP ile modifiye edilmiş elektrotun cevaplarına etkisi ((1) 10^{-3} (2) 10^{-4} M Hg^{+2}'yı temsil etmektedir)

Çizelge 2.1. Girişim yapan iyonlar ve seçicilik katsayıları

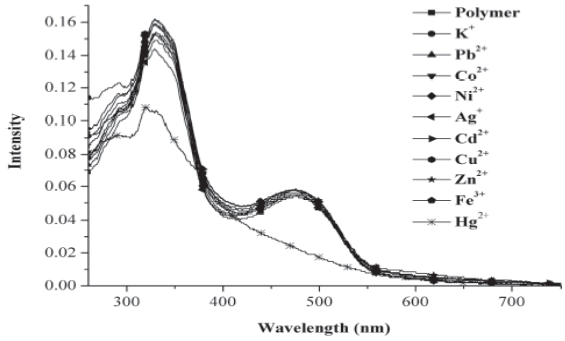
Girişim yapan iyonlar	K^{pot}
Na^{+}	2.6×10^{-4}
Pb^{2+}	5.2×10^{-4}
NH_4^{+}	2.1×10^{-3}
Ni^{2+}	1.6×10^{-3}
Cu^{2+}	3.2×10^{-4}
Al^{3+}	4.1×10^{-3}
Cr^{3+}	8.2×10^{-4}
Fe^{3+}	5.1×10^{-3}
Ag^{+}	7.4×10^{-2}
Mg^{2+}	4.3×10^{-4}
Zn^{2+}	2.9×10^{-3}
Ca^{2+}	7.6×10^{-3}
Ba^{2+}	5.1×10^{-3}

Veriler değerlendirildiğinde katı hal İSE iyi bir Nernstian cevabına ve doğrusal çalışma aralığına sahip olmakla beraber hızlı potansiyel yanıt, yüksek seçiciliği ve Hg iyonu belirleme için makul bir kullanım süresine sahip olduğu görülmüştür (Ghani ve Bakhtiarzadeh, 2009).

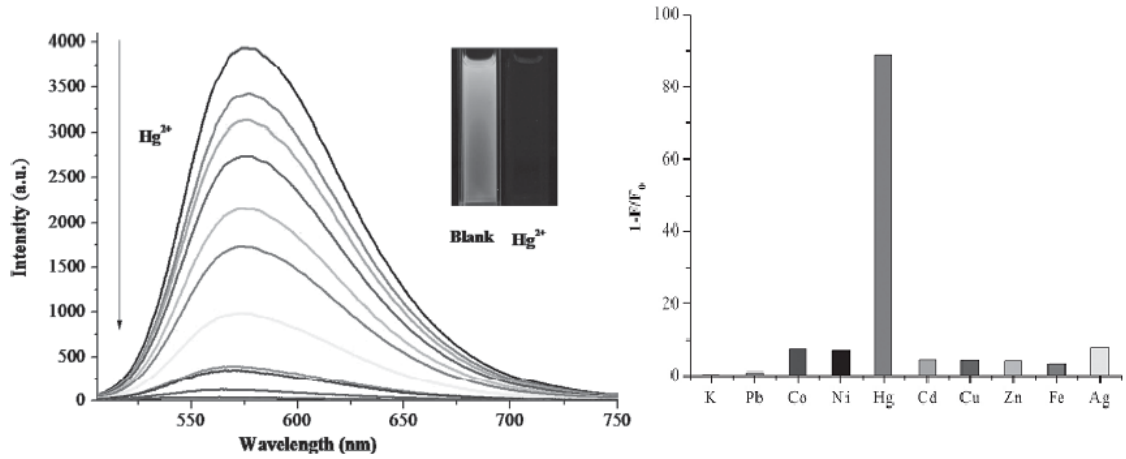
Wu ve ark., 2014 yılında yaptıkları bir çalışmada yeni bir donör-Π-akseptör tipi konjuge polimer esaslı benzo[c][1,2,5]selenadiazol parçalı ve bir alkin modülü vasıtasıyla fluoren grubu hazırlanır. Bu işlem Sonogashira-Hagihara reaksiyonu ile gerçekleştirilir. Bu polimer 477 nm'de daha uzun bir dalga boyunda bir absorpsiyon piki verir ve 576 nm'de turuncu fluoresans gösterir (Şekil 2.10). Polimerin çeşitli metal iyonlarına karşı gösterdiği UV-vis absorpsiyon spektroskopi (Şekil 2.11) ve hassas optik özellikleri floresans (Şekil 2.12) ölçümleriyle belirlenmiştir. Polimerin yanıtlarında diğer metal katyonlarıyla Hg^{+2} iyonu karşılaştırıldığında, Hg^{+2} iyonu en belirgin UV-vis absorpsiyon ve floresans yanıtını vermektedir. Polimer sensörün floresans ve UV-vis absorpsiyon renklerinin her ikiside Hg^{+2} iyonunun eklenmesinin ardından gözle kolayca görülebilecek şekilde kaybolmuştur. Bu sonuçlar benzoselenadiazol birimi içeren bu tür polimerlerin yüksek seçici ve hassas kimyasal sensör olarak kullanılabileceğini göstermiştir (Wu ve ark., 2014).



Şekil 2.10. Polimerin UV spektrumu



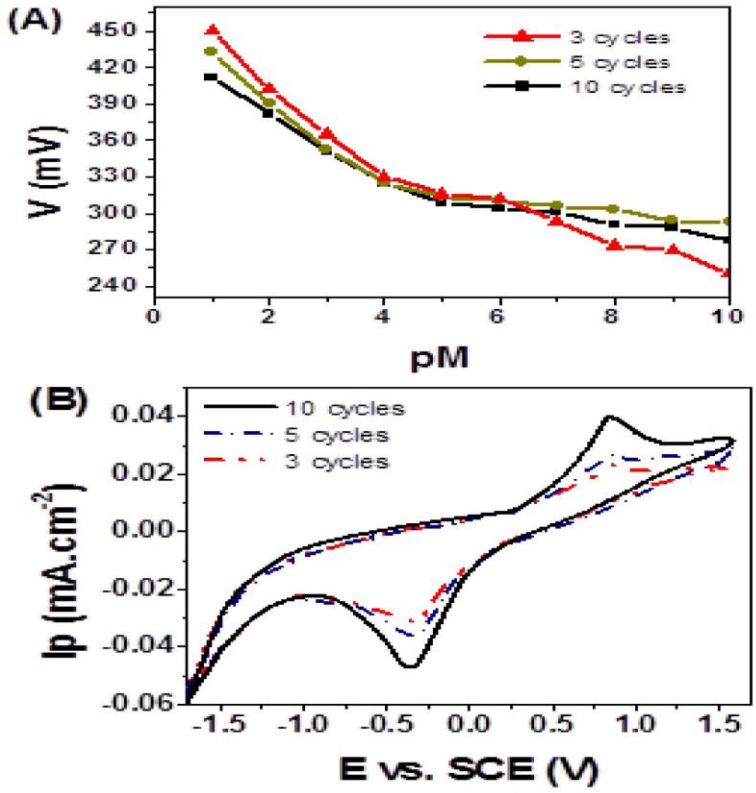
Şekil 2.11. Cıva ve diğer metal katyonlarının varlığında polimerin UV-vis spektrumu



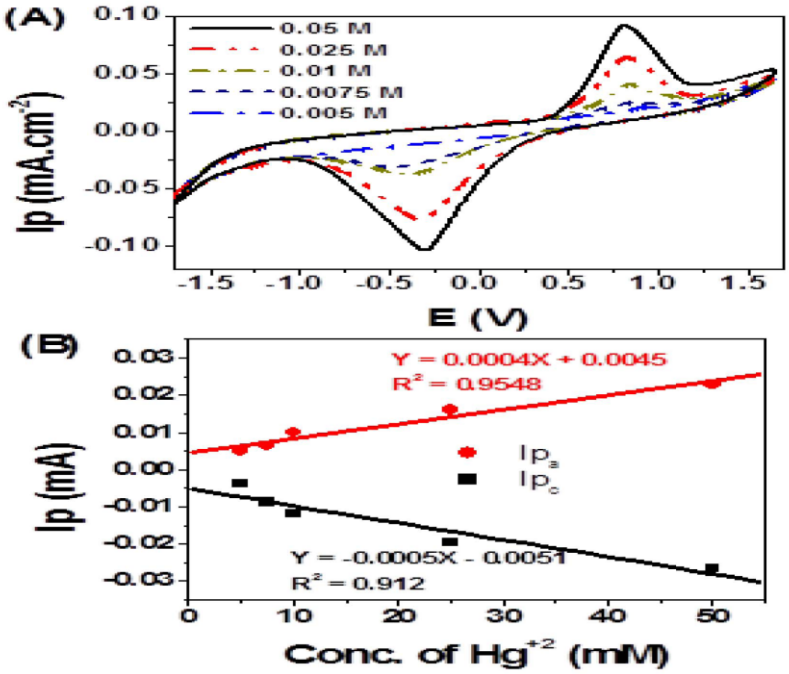
Şekil 2.12. Hg^{+2} iyonun yükselen miktarına bağlı olarak floresansındaki değişimler ve $2x10^{-5}$ mol/L miktarlarındaki Hg^{+2} ve diğer katyonların polimerin floresans sönümlenme dereceleri

2016 yılında Sayyah ve Shaban tarafından yapılan bir çalışmada, sulu çözeltilerdeki cıva iyonu (Hg^{+2}) miktarını platin elektrotu döngüsel voltametri tekniği kullanarak elektropolimerizasyonla *m*-toludin polimer film ile kaplanmıştır. Döngüsel voltametri tekniği kullanılarak basit potansiyometrik ölçümler yapılmıştır. Polimer filminin kalınlığı,

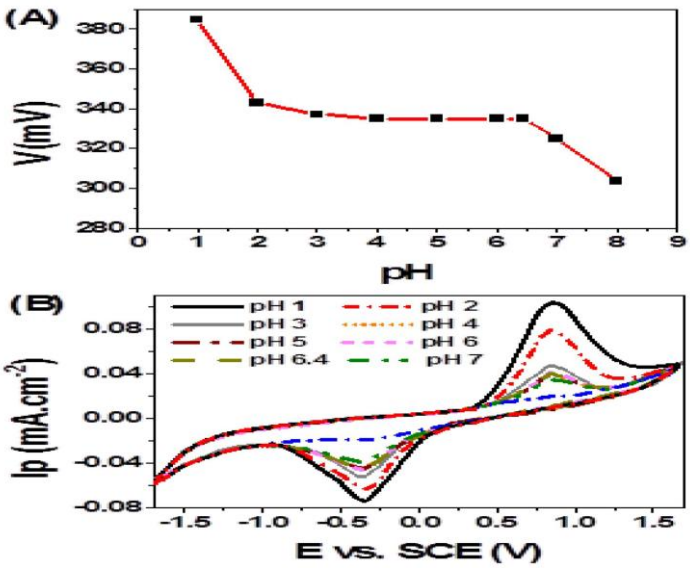
cıva içeren sulu çözeltilerin pH'ının sensör cevabına etkisi, sensörün kararlılığı, hassaslığı ve seçiciliği araştırılmıştır. On voltametrik döngüden sonra optimum incelik elde edilmiştir. Polimer film 29,19 mV/decade Nernstian yanıt eğrisine sahip olmakla beraber 293 K şartında potansiyometrik metod ile 3.54 x 10^{-5} M algılama limitine sahip olduğu görülmüştür. Ek olarak döngüsel voltametri metot ile hassaslığı 4 x 10^{-7} AM^{-1} ve algılama limiti de 1.33 x 10^{-7} M bulunmuştur (Şekil 2.13). Bu sensör diğer metallerin varlığında Hg^{+2} 'ya seçici olduğu görülmüştür. Hg^{+2} iyonunu barındıran çözeltinin pH değerleri 4-6.4 arasında olduğu zaman en kararlı ölçümler 11 hafta boyunca alınabilmiştir (Şekil 2.15-17). Sensör doğal örneklere uygulandığı zaman doğru sonuçlar vermiştir. Musluk suları, yer altı suları, distile su ve Hg^{+2} iyonu içeren her türlü atık suda kullanılabileceği görülmüştür (Şekil 2.18).



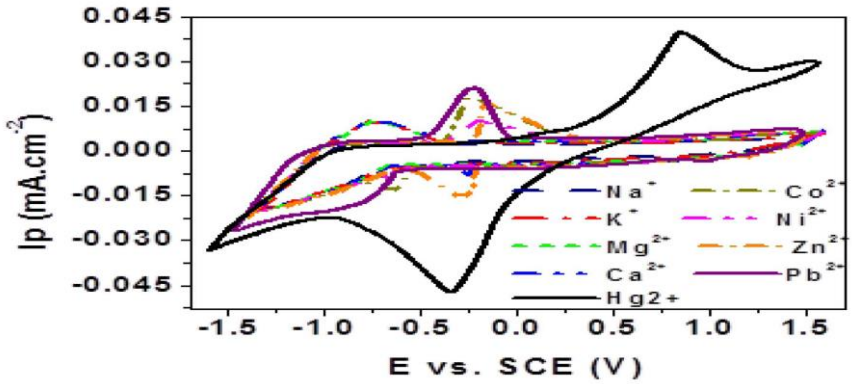
Şekil 2.13. (A) *m*-toludin polimer filminin farklı kalınlıklarda $1x10^{-1}$-$1x10^{-10}$ konsantrasyonlarında Hg^{+2} içeren çözeltilerdeki kalibrasyon eğrisi (293 K) (B) 293 K de 0.02 M KCl ve 0.01 M Hg^{+2} içeren çözeltinin döngüsel voltametri eğrisi



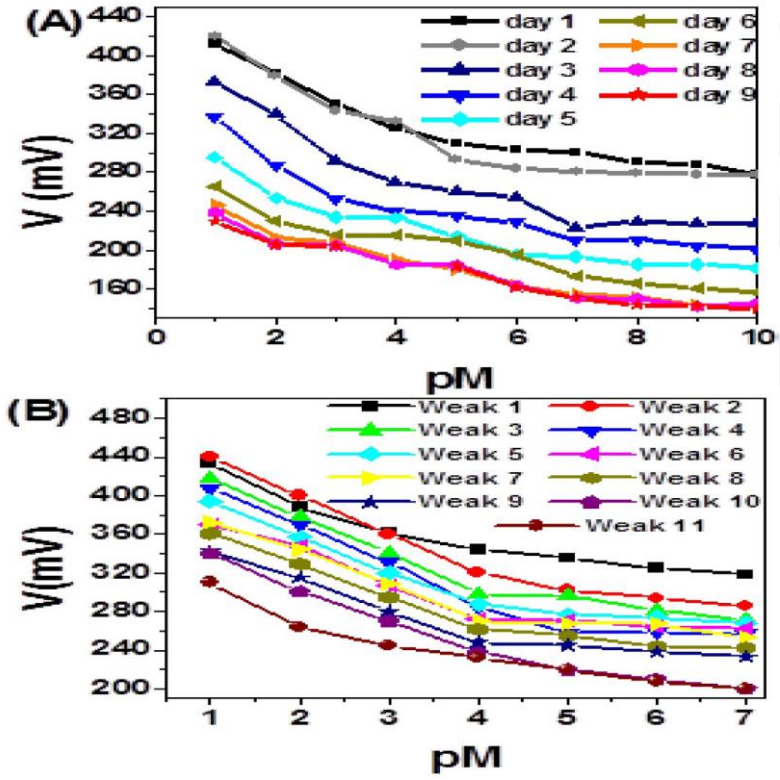
Şekil 2.14. (A) 293 K'de 0.02 M KCl ve Hg^{+2} içeren çözeltinin döngüsel voltametri eğrisi. (B) Hg^{+2} konsantrasyonları ve hem indirgenme hem de yükseltgenme pik yoğunlukları ile ilişkisi



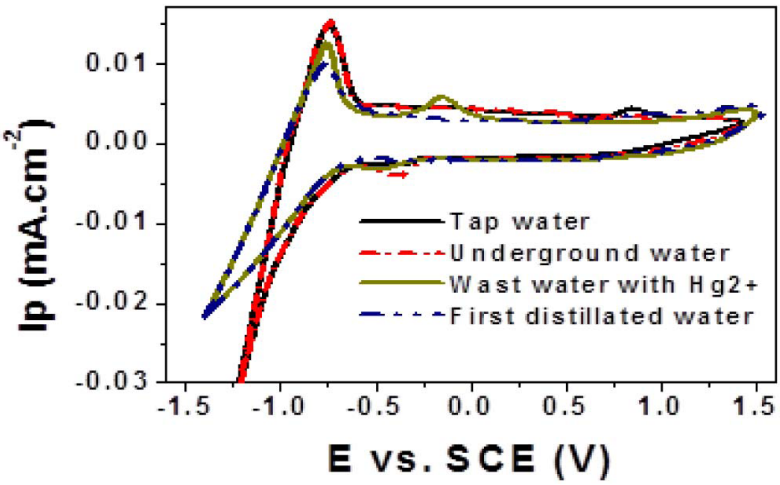
Şekil 2.15. Test çözeltisine sensörün cevabı pH'ın etkisi (A) 293 K'de 0.01 M Hg^{+2} nın basit potansiyometrik metod ile ölçümü (B) 293 K'de 0.01 M Hg^{+2} nın basit döngüsel voltametri metodu ile ölçümü



Şekil 2.16. 293 K'de 0.01 M katyonların seçicilik katsayılarının döngüsel voltametri ile belirlenmesi



Şekil 2.17. (A) Farklı günlerde m-toludin filmin kalibrasyon eğrisi (B) Au/m-toludin/Pt elektrot ile farklı haftalarda 293 K'de kalibrasyon eğrisi



Şekil 2.18. Değişik doğal örneklerin döngüsel voltametri eğrisi

BÖLÜM 3
MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Malzemeler

Rodamin, 9*H*-karbazol-9-etanol, 4-dimetilaminopridin (DMAP), N-N'-disiklohekzilkarboimit (DCC), tetrabütilamonyumhekzaflorofosfat ($TBAHPF_6$), Tetrabütilamonyumklorür (TBACl) ve silika Sigma-Aldirch firmasından temin edilmiştir. Diklorometan (DCM), nitrik asit (HNO_3) sodyum hidroksit (NaOH), etilen diamin tetra asetik asit (EDTA), etil asetat (EtOAc), hekzan ve sodyum bikarbonat ($NaHCO_3$), kalsiyum klorür ($CaCl_2$), baryum klorür ($BaCl_2$), kadmiyum klorür ($CdCl_2$), krom(III) klorür ($CrCl_3$), bakır(II)klorür ($CuCl_2$), demir(II)klorür ($FeCl_2$), mangan(II)klorür ($MnCl_2$), Cıva(II)klorür ($HgCl_2$), Nikel klorür ($NiCl_2$), kurşun(II)klorür ($PbCl_2$) ve çinko klorür($ZnCl_2$) Merck firmasından temin edilmiştir.

3.2. Denemelerde Kullanılan Analiz Yöntemleri

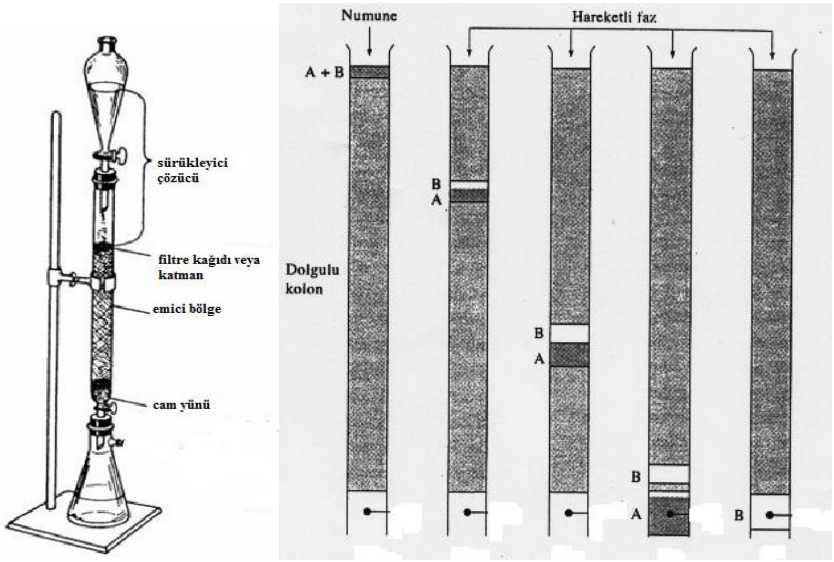
3.2.1. Genel Saflaştırma ve Ön Analiz Teknikleri

3.2.1.1. Kromotografi

Kromotografi, karışımda olan maddelerin biri hareketli biri sabit faz olması ve birbirleriyle karışmaması koşuluyla birbirinden ayrılması ve saflaştırılmasını amaçlayan yöntemdir.

3.2.1.2. Kolon Kromotografisi

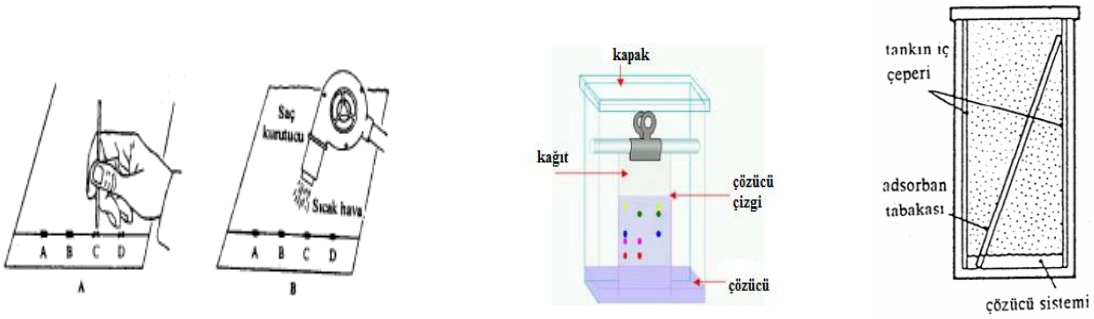
Kolon kromotografisi fiziksel bir ayırma ve saflaştırma yöntemidir. Hem ana hemde yan ürünlerin ayrılmasında hem de ayrılan ürünlerin saflaştırılmasında kullanılan yöntemde adsorban olarak silika jel kullanıldı. Reaksiyon ürünü karışım kuru ve katı olarak adsorban yerleştirilmiş olan kolona özenle aktarıldı. Etil asetat/hekzan çözücü sistemi kullanılarak saf ürün elde edildi**.**



Şekil 3.1. Kolon ve kolon kromotografisinin şematik gösterimi (kromatografi,2013)

3.2.1.3. İnce tabaka kromatografisi (İTK)

İnce Tabaka Kromatografisi (Şekil 3.2) reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığını tespit etmek, olusan ürünlerin göreceli olarak yoğunluklarını tespit etmek, kolon kromatografisi için uygun çözücü sistemini belirlemek ve yapılan kolon esnasında toplanan fraksiyonların ön analizini gerçeklestirmek amacını gütmektedir. Analizler sırasında hazır silika plakalarından faydalanıldı.



Şekil 3.2. İTK yapımı gösterimi (kromatografi, 2013)

3.2.2. Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FT-IR)

Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FT-IR) yapılan reaksiyonların takibi için kullanıldı. Reaksiyonlar sonunda ürünlerde beklenen değişimler (bağ oluşumu ve bağ kaybolması) bu yöntemle takip edildi.

3.2.3. Mor Ötesi-Görünür Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi (UV-vis)

Mor Ötesi-Görünür Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi (UV-vis) olarak Analytic Jena Specord S600 model diyot dizi dedektörlü, tek ışın yollu UV-vis spektrofotometre kullanıldı, İletken polimerin yapısı FT-IR analiziyle desteklendikten sonra UV-Vis spektroskopisi ile absorbsiyon bandları incelendi.1 cm x 1 cm x 4 cm boyutunda kuartz küvetler kullanıldı.

3.2.4. Elektrokimyasal Çalışma Ünitesi

CHI 660 C model elektrokimyasal çalışma ünitesi (potansiyostatgalvanostat) (CH Instruments, Texas, USA) (Şekil 3.3) monomerlerin elektropolimerizasyonla polimerleştirilmelerinde ve ayrıca potansiyometri ölçümlerinin yapılmasında kullanıldı. Elektrokimyasal çalışma hücresinde, elektropolimerizasyon için referans elektrot olarak Ag/AgCl, yardımcı elektrot olarak platin tel, çalışma elektrotu olarak çözelti fazında ITO hemde üçlü elektrot sistemini barındıran çipler kullanıldı. Elektropolimerizasyon işlemlerinde destek elektrolit olarak diklorometanda çözülmüş 0,1 M tetrabütilamonyumhekzaflorofosfat ($TBAHPF_6$) çözeltisi kullanılmıştır. Voltametrik tarama hızları deney koşuluna göre ITO ve çip kullanımı sırasında 0.1 mV'dan 0.3 mV'a değiştirildi ve çözücünün uçucu olması göz önüne alındı. Çip üzerine damlatılarak kaplama yapıldı. Potansiyometrik ölçümlerde ise diklorometan içerisinde 0,1 M tetrabütilamonyumklorür (TBACl) kullanıldı. Farklı katyonların varlığında (Cu^{+2}, Zn^{+2}, Cd^{+2}, Cr^{+3}, Fe^{+2}, Co^{+2}, Ba^{+2}, Mn^{+2}, Mg^{+2}, Ca^{+2}) Hg 'ya karşı seçicilik testleri, ölçümlere ortamın pH'nın etkisi, Hg için uygun çalışma aralığının belirlenmesi, LOD değerinin belirlenmesi, duyarlılığın bir ölçütü olan Nernstian eğimi ve film kalınlıklarının sensör performansına etkileri, cevap zamanı, indikatör elektrot olarak kullanıp kullanamayacağı açık devre potansiyometrisi ile belirlendi.

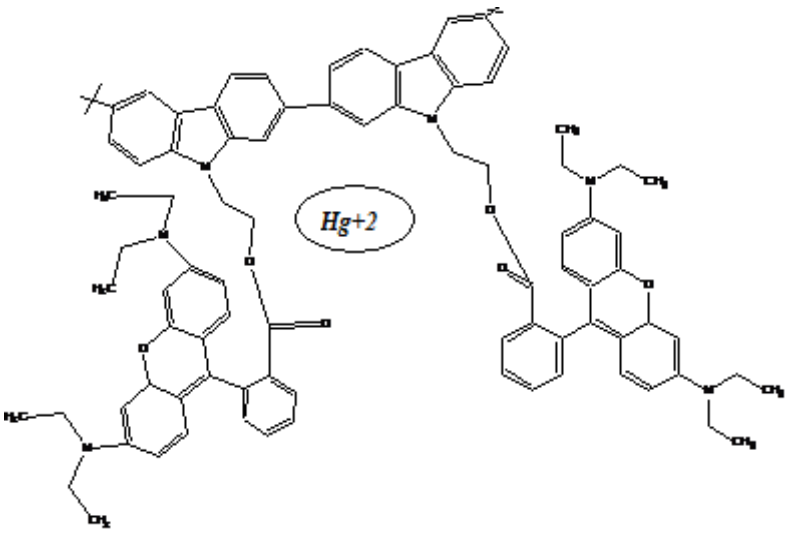


Şekil 3.3. Elektrokimyasal çalışma ünitesi

3.3. Sentez basamakları

3.3.1. Monomerin Seçimi ve Cıva(II) İyonunun Polimer Yüzeyine Yerleşim Yerinin Belirlenmesi

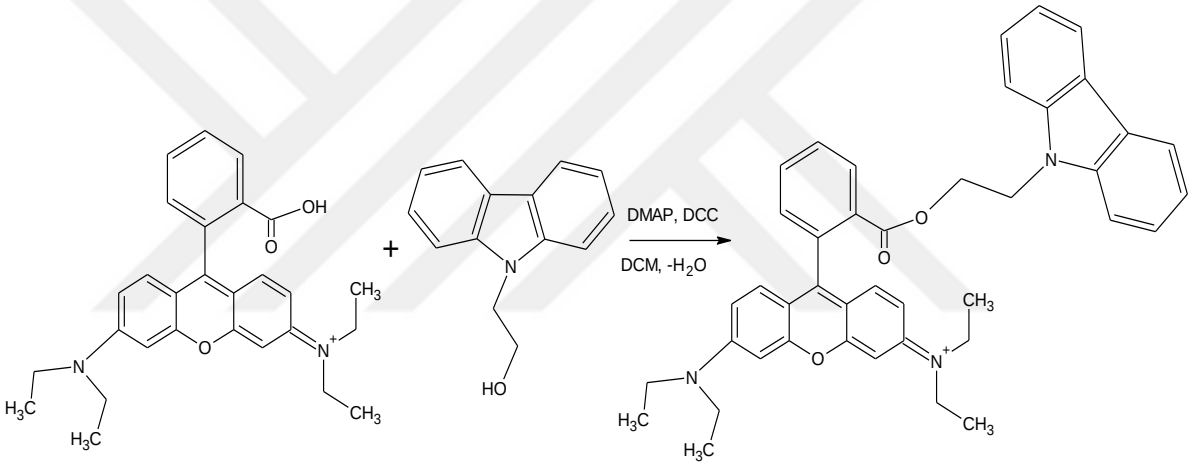
Sentez basamaklarına geçilmeden önce cıva (II) iyonuna eğilimi olduğu tahmin edilen monomerin (RhoKarb) ve polimer yapısının (PRhoKarb) Spartan'04 programı yardımıyla yapılan hesaplamalarının sonucunda cıvaya karşı duyarlı olduğu belirlendi. Yapının yük hesaplamaları yapıldığında ise yük yoğunluğunun en fazla olduğu yer ve dolayısıyla cıva (II)'nin yerleşeceği yer (Şekil 3.4) moleküler modelleme program yardımıyla belirlendi.



Şekil 3.4. Cıva (II)'nin polimer yapısında yerleşiminin gösterimi

3.3.2 Rhokarb Monomerinin Sentezi

100 cm^3'lük tek boyunlu reaksiyon balonuna $CaCl_2$ ile kurutulmuş yaklaşık 30 mL diklormetan, Rodamin B (0,24 g., 0,2 mol), 9*H*-karbazol-9-etanol (0,32 g., 0,6 mol) ve 4-dimetilaminopridin (DMAP) (0,049 g., 0,16 mol) eklendi. Oluşturulan çözelti buz banyosunda 0 ºC'ye karıştırılarak soğutuldu. 5 dak'lık periyot sonrasında N-N'-disiklohekzilkarboimit (DCC) (0,113 g., 0,22 mol) eklendi, 5 dak sonrasında da su banyosu alındı ve 3 saat oda sıcaklığında karıştırma işlemine devam edildi. İnce tabaka kromotografisiyle ürün kontrol edildi. Ardından reaksiyon sonunda elde edilen madde 24 saat buzlukta bekletildi ve $NaHCO_3$ ile yıkama işlemine tabi tutuldu. Bir sonraki basamakta ince tabaka kromotografisiyle belirlenen etilasetat/hekzan çözücü sistemi kullanılarak kolon kromotografisiyle saflaştırıldı. (Verim %87).



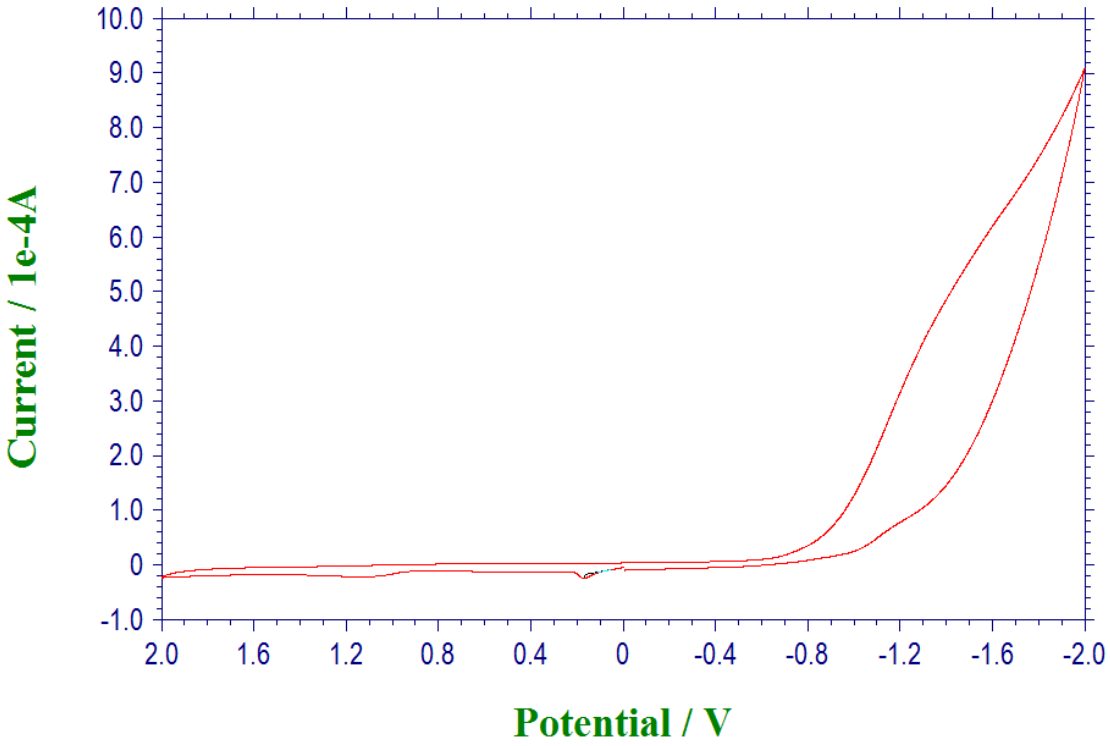
Şekil 3.5. Reaksiyon mekanizması

FT-IR (cm^{-1}): (C–H, aromatik gerilme titreşimi) 3052; (C-H, alifatik gerilmetitreşimi) 2927, 2853; (C-H, alifatik eğilme titreşimi)1451; (C=O ester) 1727; (C-O, gerilme titreşimi)1154.

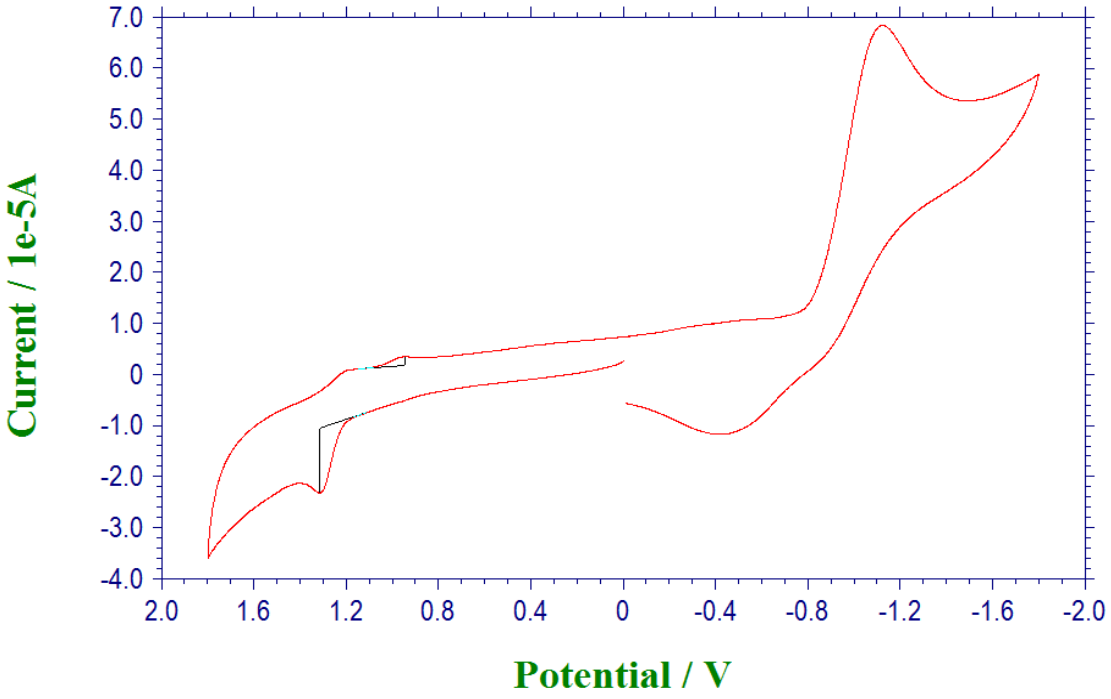
3.3.3 Elektrokimyasal Polimerizasyon

Elektrokimyasal polimerizasyon monomerin yükseltgenmesi için gerekli olan potansiyelin verilmesi ile gerçekleşir. Polimerizasyon ya çoklu döngü verilerek (döngülü voltametri, CV) ya da sisteme sabit potansiyel verilerek (kontrollü potansiyel kulometri) veya sabit akım (kronoamperometri) verilerek gerçekleştirilir. Elektrokimyasal polimerizasyonu için önce Rhokarb monomerinin -1,8 V & 1,8 V (Şekil 3.7) ve polimerleşebilecek diğer bir birim olan Rodamin B'nin -2 V & 2 V arasında döngüsel voltagramı alındı (Şekil 3.6) ve karbazolden polimerleşmenin 0 V &1,6 V aralığında

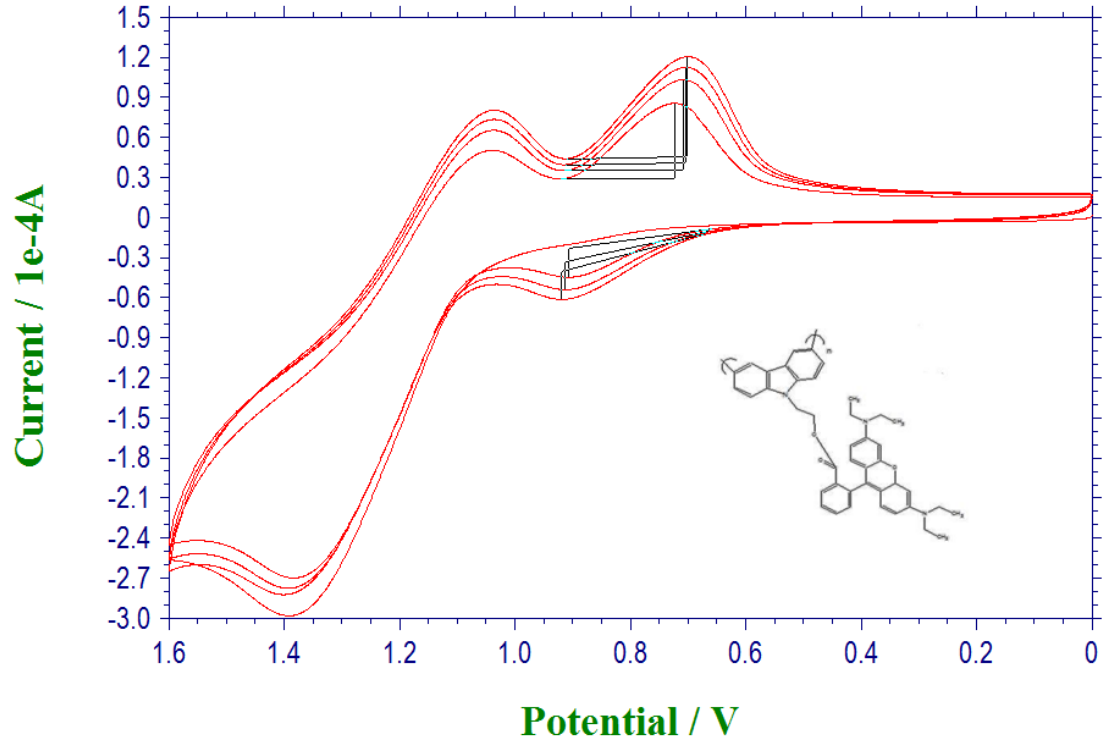
gerçekleşeceği görüldü. 1 x 10^{-3} M RhoKarb monomerinin, 0,1 M $TBAHPF_6$-CH_2Cl_2 elektrolit çözeltisi içerisinde, önce İTO/cam yüzeyinde (1 cm^2) 100 mV/s hızında 4 (Şekil 3.8), 8 (Şekil 3.9), 12 (Şekil 3.10), 16 (Şekil 3.11), 32 (Şekil 3.12), 64 (Şekil 3.13), 72 (Şekil 3.14) döngülerinde potansiyodinamik metot ile gerçekleştirildi. Ardından 300 mV/s hızında altın bazlı üçlü elektrot sistemi kullanılarak kaplama yapıldı. 0 ile +1,6 V potansiyel aralığında yapılan ard arda tarama sonucunda (potansiyodinamik metot) yeni yayvan tersinir pikler meydana geldi ve tarama sayısının artmasıyla piklerin şiddetlendiği gözlendi.



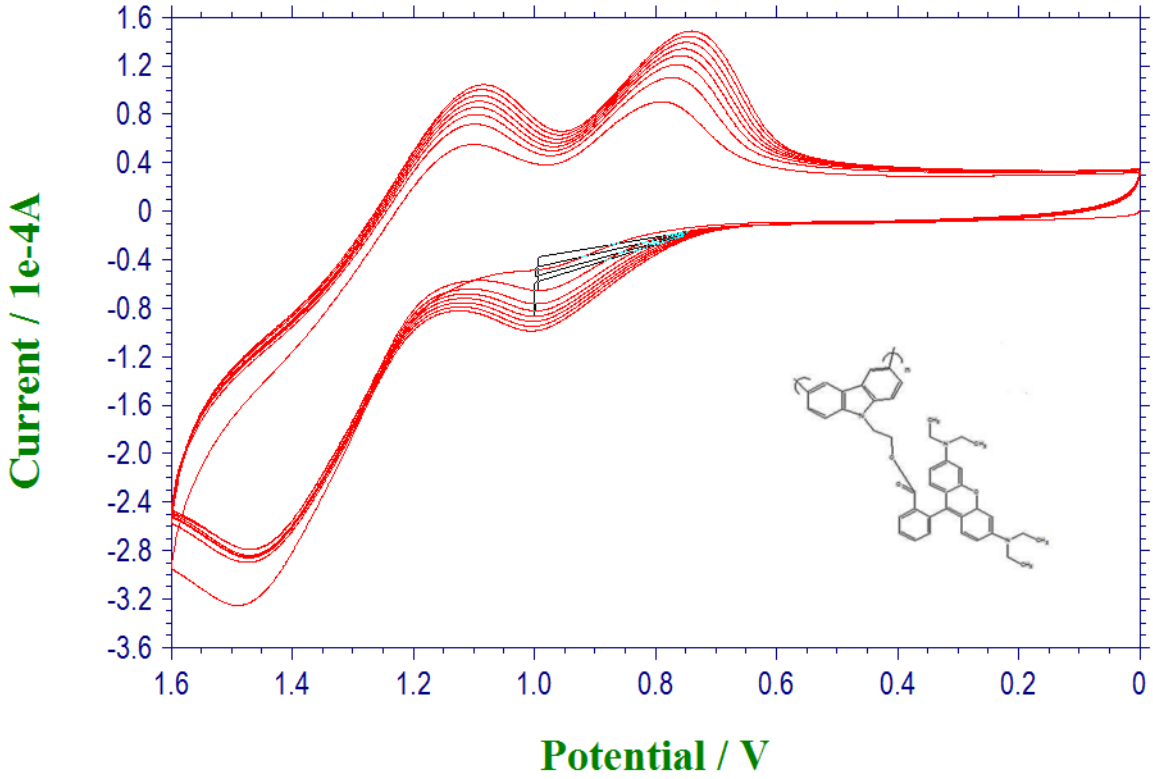
Şekil 3.6. Rodamin B'nin -2 V & 2 V arasında döngüsel voltagramı **(**0,1 M $TBAHPF_6$:CH_2Cl_2 100 mV/s)



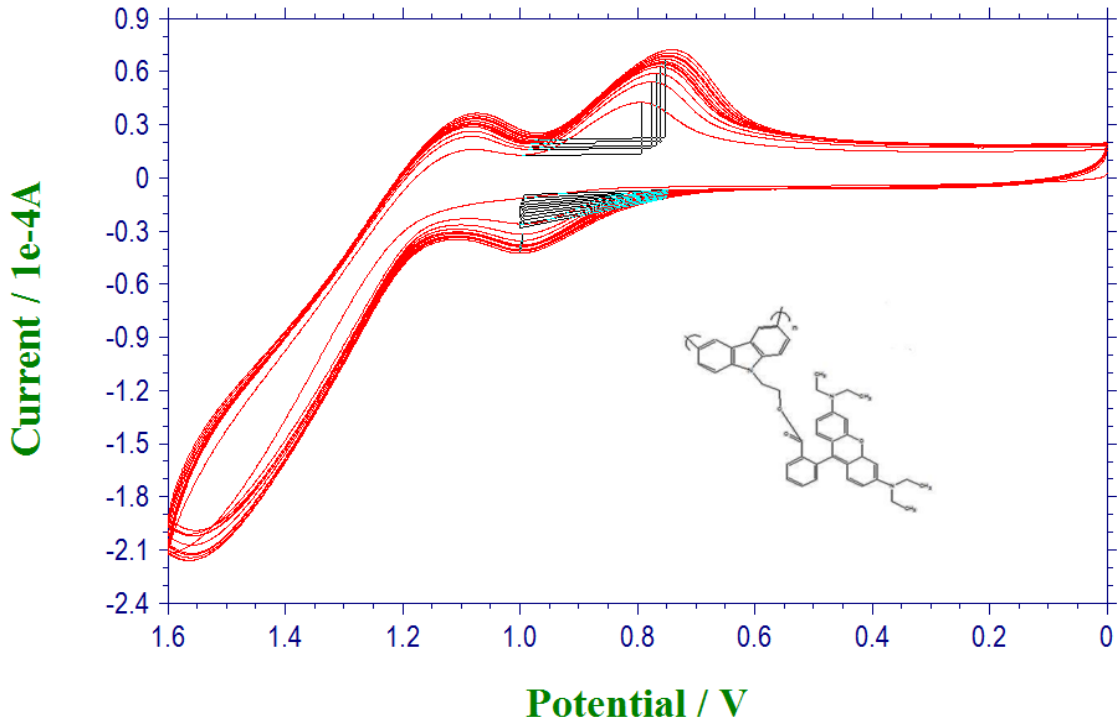
Şekil 3.7. Monomerin -1.8 & 1.8 V döngüsel voltagramı **(**0,1 M $TBAHPF_6$:CH_2Cl_2 100 mV/s)



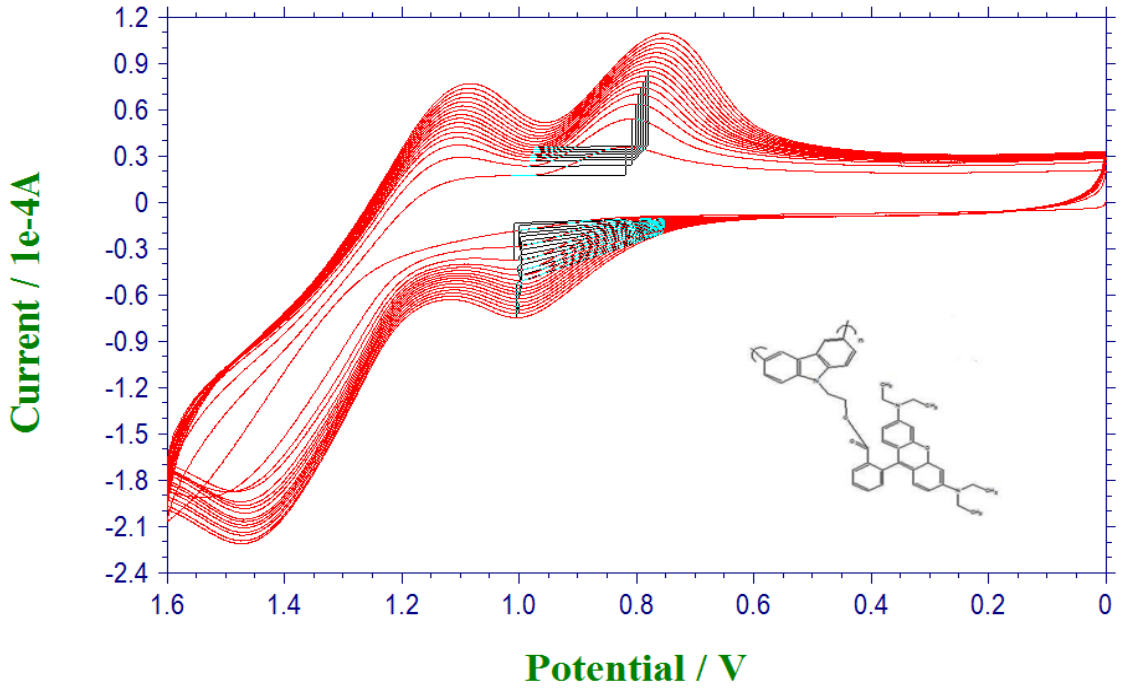
Şekil 3.8. Elektrokimyasal polimerizasyon (0,1 M $TBAHPF_6$:CH_2Cl_2 100 mV/s; 4 döngü)



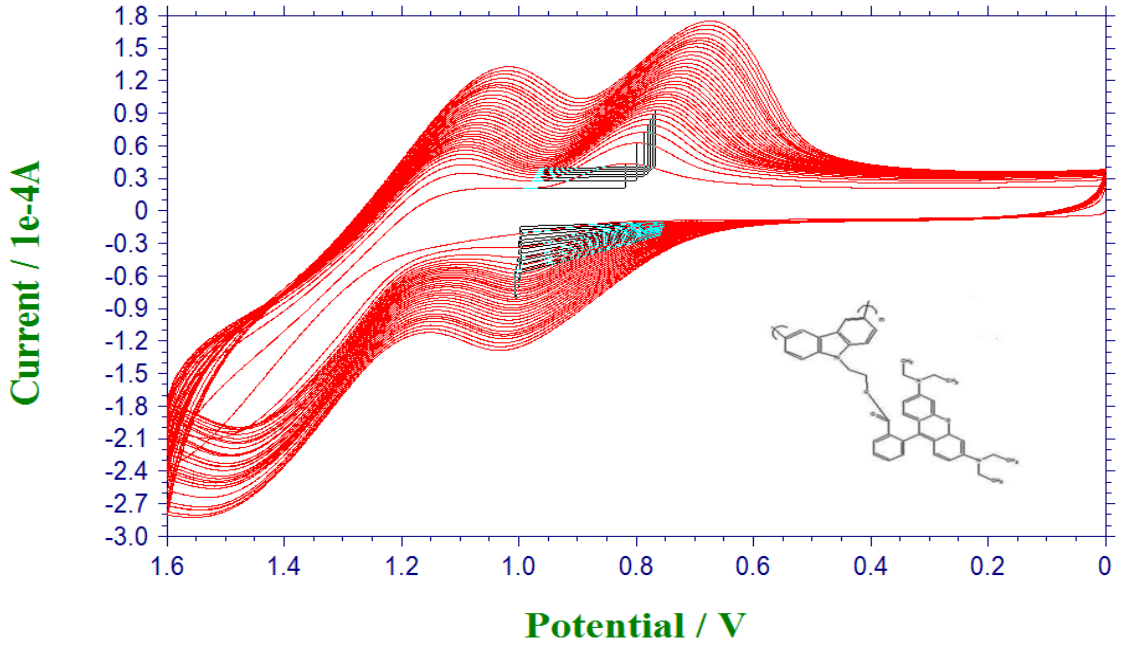
Şekil 3.9. Elektrokimyasal polimerizasyon (0,1 M $TBAHFP_6$:CH_2Cl_2 100 mV/s; 8 döngü)



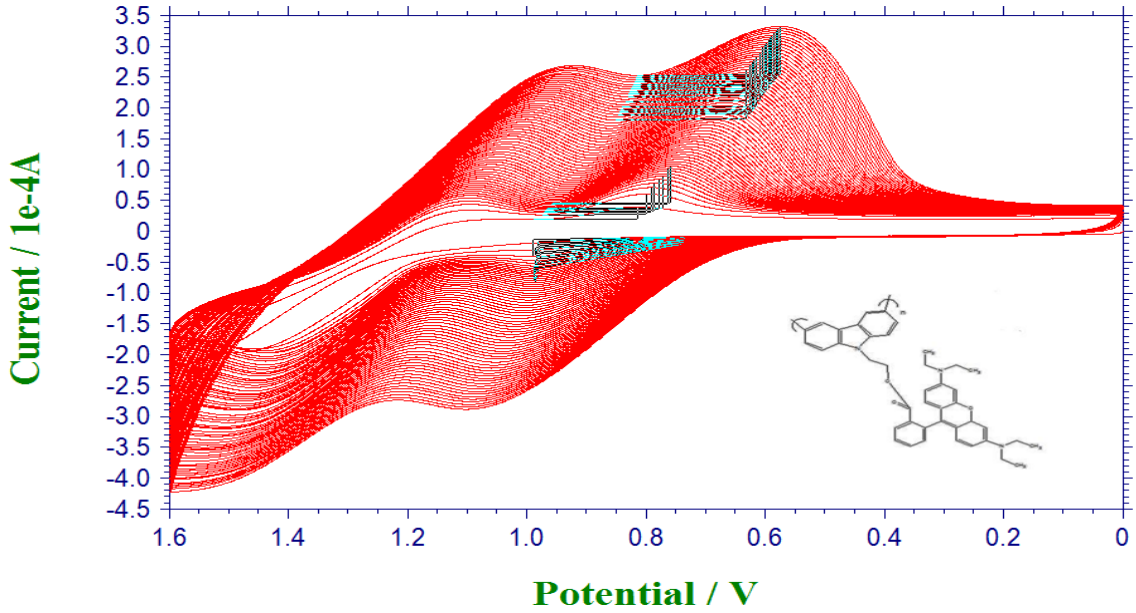
Şekil 3.10. Elektrokimyasal polimerizasyon (0,1 M TBAHPF6:CH_2Cl_2 100 mV/s;12 döngü)



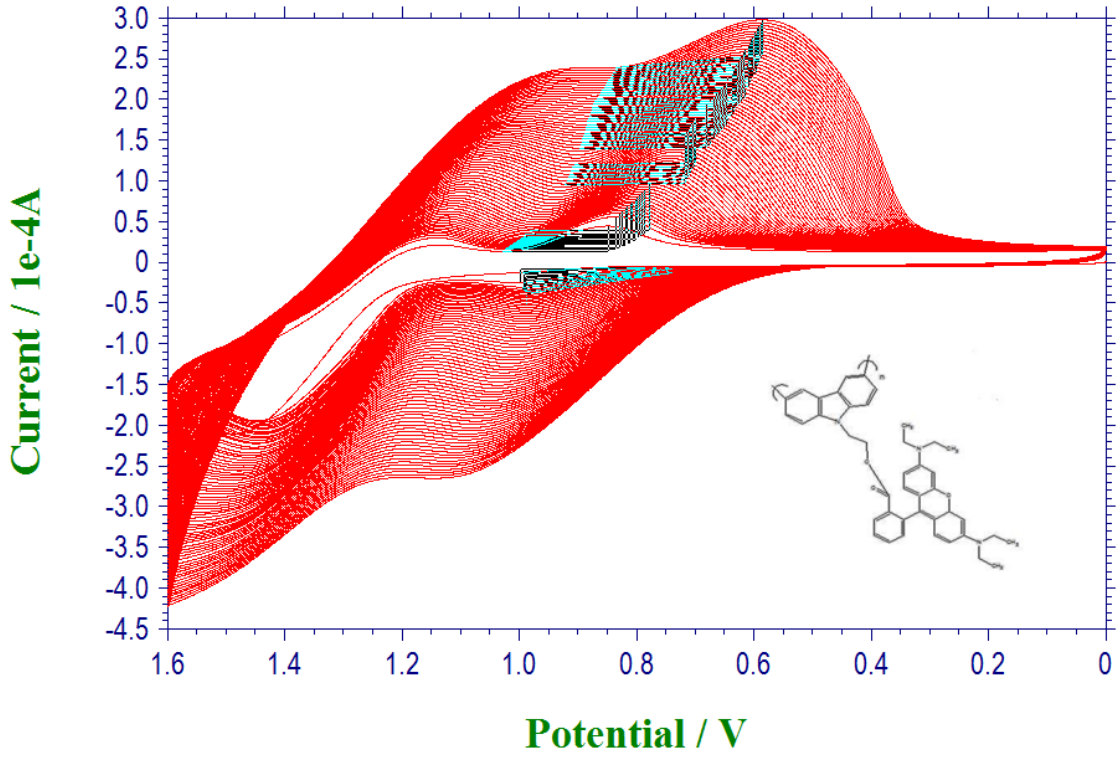
Şekil 3.11. Elektrokimyasal polimerizasyon (0,1 M TBAHPF6:CH_2Cl_2 100 mV/s; 16 döngü)



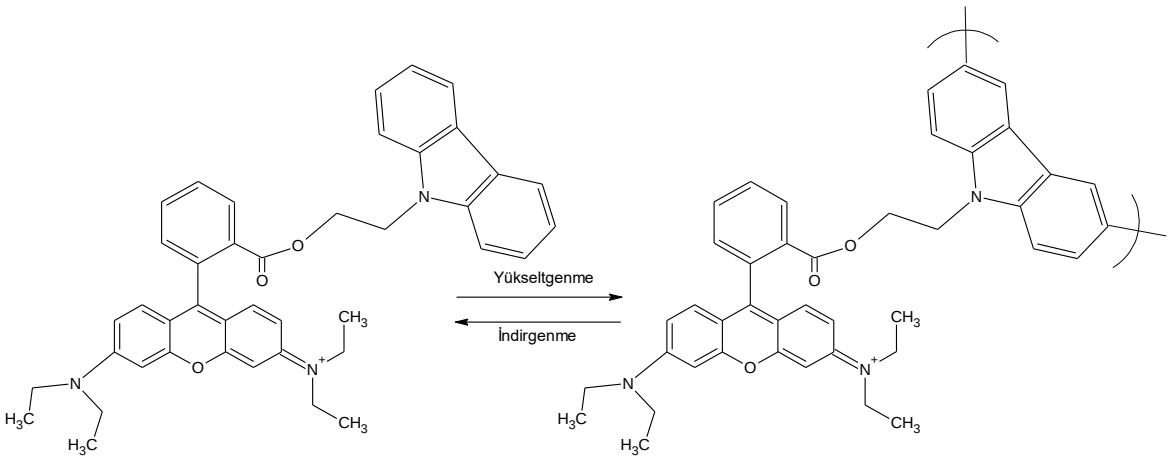
Şekil 3.12. Elektrokimyasal polimerizasyon (0,1 M TBAHPF_6:CH_2Cl_2 100 mV/s; 32 döngü)



Şekil 3.13. Elektrokimyasal polimerizasyon (0,1 M TBAHPF6:CH_2Cl_2 100 mV/s; 64 döngü)



Şekil 3.14. Elektrokimyasal polimerizasyon (0,1 M TBAHPF$_6$:CH_2Cl_2 100 mV/s; 72 döngü)



Şekil 3.15. Yükseltgenme- indirgenme tepkimesi

3.4. Hg(II) İyon-Seçici Elektrodun Analitik Parametrelerinin Belirlenmesi

3.4.1. Kalibrasyon Eğrilerinin Çizilmesi

Elektropolimerleştirilmiş polimer kaplı elektrotların kalibrasyon eğrisinin çizilmesi, eğiminin belirlenmesi ve doğrusal çalışma aralıklarının belirlenmesi için $1{,}0x10^{-1}$-$1x10^{-12}$ M'lık Hg^{+2} sulu kalibrasyon çözeltileri hazırlandı. Çözeltilerin pH'ları 5 ile 8 arasında olmasına dikkat edildi. Destek elektrolit olarak TBACl gümüş ve platin elektrot varlığında açık devre potansiyometrisinde potansiyel ölçümleri 25 ^{o}C'de zamana karşı yüksek cıva iyonu (Hg^{+2}) derişiminden düşük cıva iyonu (Hg^{+2}) derişimine doğru yapıldı. Ölçülen potansiyel değerleri $-\log[Hg^{+2}]$'ye karşı grafiğe geçirildi ve kalibrasyon eğrisi elde edildi. Elde edilen kalibrasyon eğrisinden de elektrodun eğimi, doğrusal çalışma aralığı ve gözlenebilme sınırı tespit edildi.

.

3.4.2. Cevap Süresinin Belirlenmesi

Cevap süresinin belirlenebilmesi için hazırlanan kalibrasyon çözeltilerinin hepsine elektrotlar daldırıldı. Çözelti sabit hızla karıştırılırken, ölçülen potansiyelin kararlı hale gelmesi içi gerekli süreler belirlendi.

3.4.3. Seçiciliğinin Belirlenmesi

Elektrota bozucu etki yapacağı düşünülen bazı katyonların (baryum, bakır, mangan, kadmiyum, kalsiyum, magnezyum, çinko, kurşun, nikel, krom, demir) 10^{-4} - 10^{-8} M çözeltileri hazırlandı ve açık devre potansiyometrisinde ölçümler yapıldı. Girişim yapan iyonlar belirlendi ve K_{pot} değerleri hesaplandı. Bu esnada pH 5-8 arasında sabit tutuldu.

3.4.4. Tekrar Kullanılabilirlik Çalışmaları

Hazırlanan 0,1 M EDTA çözeltisi ile kullanımdan sonra temizlenen elektrotlar ile tekrar ölçüm alındı ve potansiyel değişimleri incelendi. İlk potansiyelin %70'i sınır değer kabul edilerek elektrotların kaç kere kullanılabildiği belirlendi.

3.4.5. Uygun pH Aralığının Seçimi

Cıva tayini için uygun pH aralığının belirlenmesi için nitrik asit (HNO_3) ve sodyum hidroksit (NaOH) çözeltileri yardımıyla pH 1 'den pH 10'a kadar 10^{-7} M Hg^{+2} iyon konsantrasyonuna sahip çözelti ortamları hazırlandı. 0,1 M TBACl destek elektrolit eklenen çözeltilerle 25 °C'de açık devre potansiyometrisinde ölçüm yapıldı.

3.4.6. İndikatör Elektrot Olarak Kullanımı

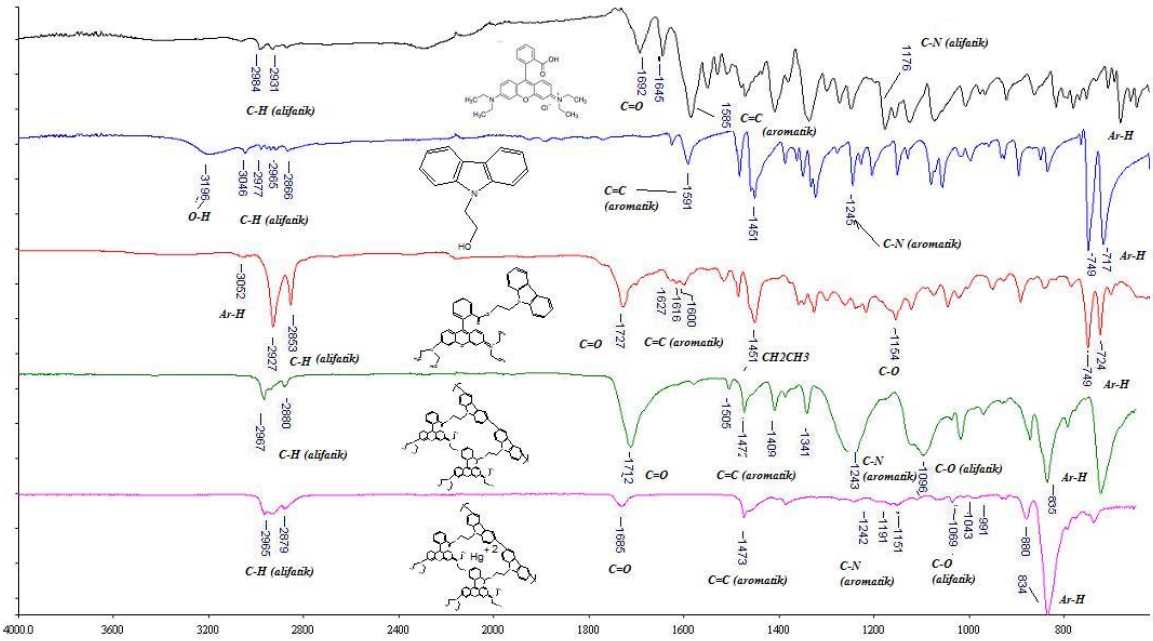
Elde edilen elektrotun indikatör elektrot olarak kullanılıp kullanılamayacağı üzerine çalışma için 10^{-2} M Hg^{+2} iyonu içeren sulu çözelti hazırlandı. Her ölçümde 0,1 M EDTA çözeltisi eklemesi yapılarak TBACl varlığında pH kontrolü yapılarak açık devre potansiyometrisinde ölçüm yapıldı. Eklenen EDTA hacmine karşı ölçülen potansiyel değerleri grafiğe geçirildi.

BÖLÜM 4
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Kimyasal Yapı Karakterizasyonu

4.1.1. FT-IR Analiz Sonuçları

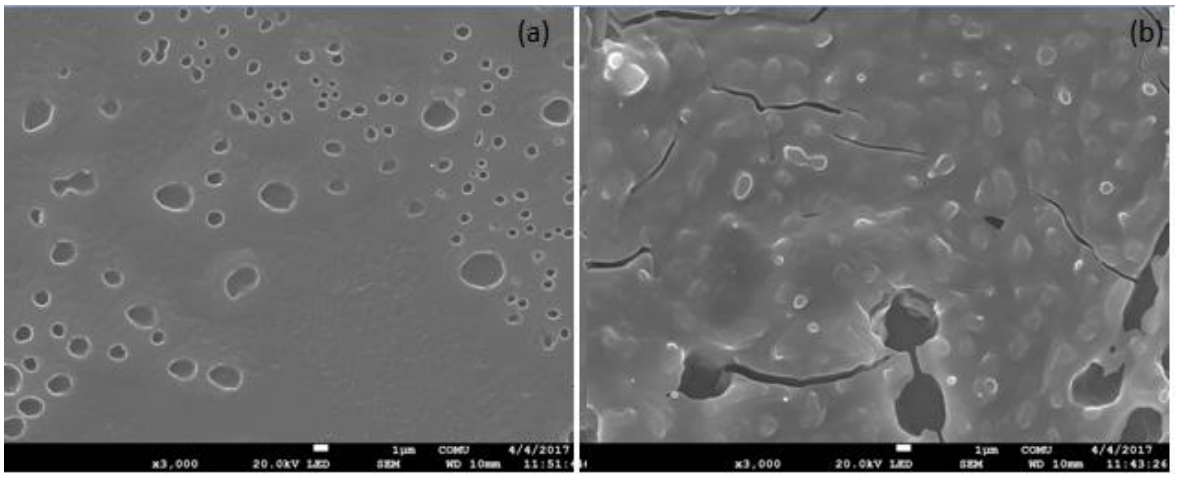
Monomer ve çıkış bileşiklerinin yapısal karakterizasyonunda FT-IR tekniği kullanıldı. İstenilen monomeri elde etme işlemi çerçevesinde reaksiyonlar sonunda oluşan veya kaybolan bağları gözleyebildiğimiz FT-IR tekniği reaksiyon takibi için ideal bir yöntemdir. İlk çıkış bileşiği olan rodaminin FT-IR spektrumuna bakıldığında (Şekil 4.1a), 2964-2931 cm^{-1} 'lerde (C-H) alifatik pikleri, 1692 cm^{-1}'de gözlenen karboksilik asitin (C=O) piki, 1585 cm^{-1} 'de (C=C) aromatik yapıya ait pik ve 1176 cm^{-1}'da (C-N) alifatik eğilme piki gözlendi. Diğer çıkış bileşiği olan 9*H*-karbazol-9-etanol FT-IR spektrumunda ise 3196 cm^{-1} (O-H) gerilme titreşimine ait karakteristik pik, 1591 cm^{-1} (C=C) aromatik yapıya ait pik ve 1245 cm^{-1} 'de aromatik (C-N) piki gözlendi. Rodaminin spektrumundaki karboksilik asite ait (C=O) pikinin ve 9*H*-karbazol-9-etanol spektrumundaki (O-H) eğilmesine ait piklerin monomer spektrumunda kaybolması ve monomer spektrumundaki ester yapısına ait 1727 cm^{-1} 'deki yeni bir pikin oluşması esterleşme reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Polimerin spektrumun incelendiğinde monomerde gözlenen 1727 cm^{-1} 'de ester (C=O) piki görüldü. Ayrıca polimer spektrumunda 1472-1409-1341 cm^{-1} 'de (C=C) aromatik serisine ait pik gözlendi. Cıvanın varlığında polimer yapısına ait spektrumda (C=O) bağına ait titreşime pikinin literatür verilerine göre daha düşük frekans değerlerine kayması beklenmektedir. Spektrumda 1712 cm^{-1} 'den 1685 cm^{-1} 'ye düşüş görüldü ve bu da cıvanın yapıyla etkileştiğini hakkında bilgi vermiştir. Bu da cıvanın ağır metal olmasından dolayı FT-IR spektrumunun uzak bölgesinde meydana çıkmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.1. Rodamin B, 9*H*-karbazol-9-etanol, Rhokarb, PRhokarb, Hg^{+2} & PRhokarb'ın FT-IR spektrumları

4.1.2. Polimer ve Polimer & Hg^{+2} Yapılarının SEM Analizleri

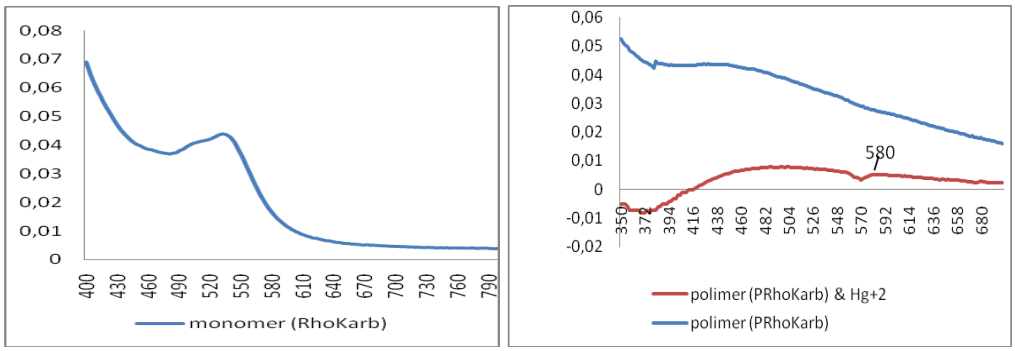
Polimer ve Polimer & Hg^{+2} Yapılarının yüzey morfolojisini incelemek için SEM analizlerinden faydalanıldı (Şekil 4.2). SEM görüntülerinde PRhoKarb'ın gözenekli morfolojiye sahip olduğu ve Hg^{+2} içeren polimer yapısında ise birikimin gerçekleştiği görüldü.



Şekil 4.2. Elektropolimer filmlerin (a) PRhoKarb, 3000 büyütme, (b) PRoKarb ve Hg^{+2}, 3000 büyütme

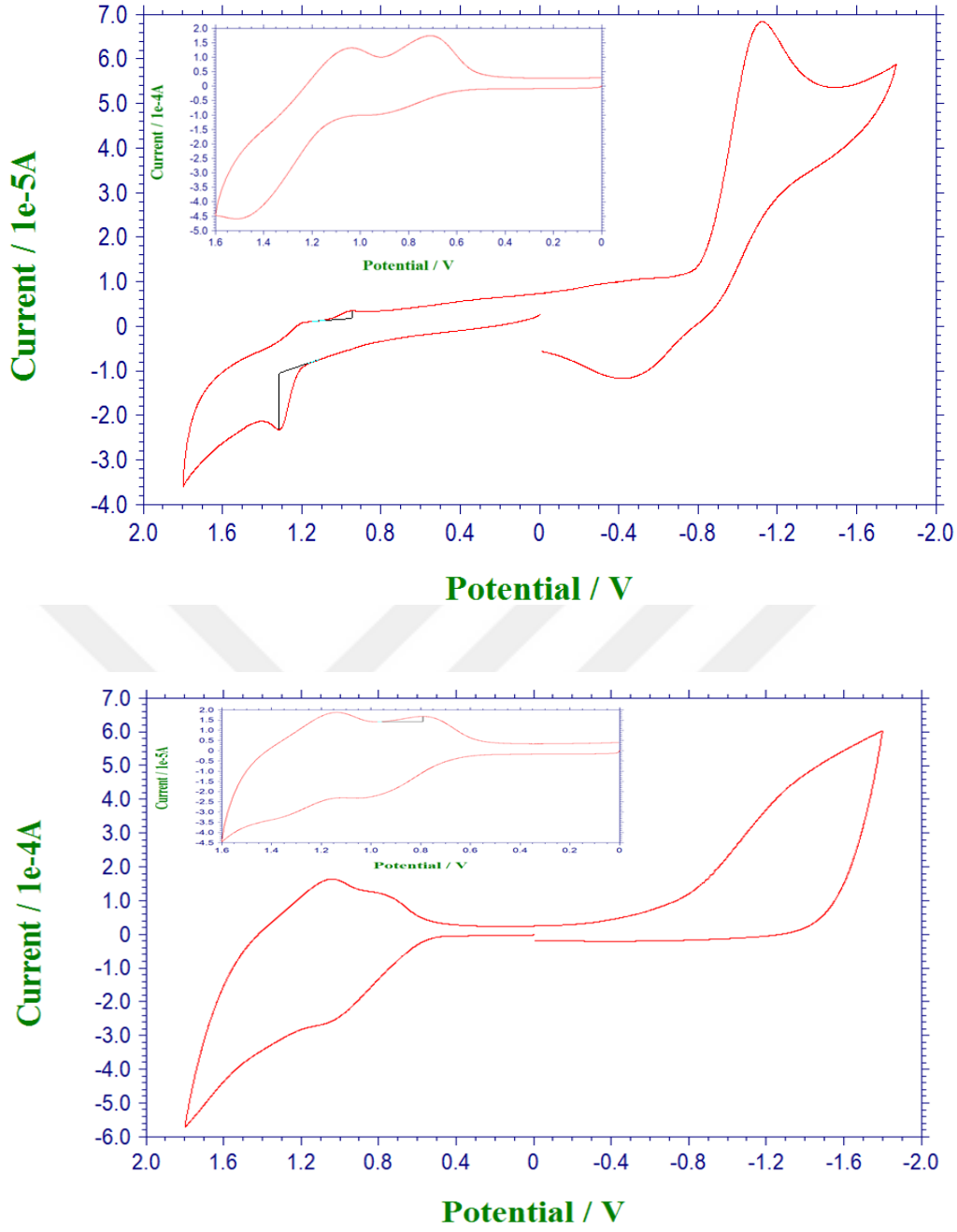
4.1.3. Yapıların Optik, Elektrokimyasal Özellikleri ve Açık Devre Potansiyometri Ölçümleri

Monomerin diklorometan çözeltisi içerisinde ve polimerin ile cıva içeren polimerin ITO/cam yüzeyindeki spektrumları (Şekil 4.3) incelendiğinde monomerin spektrumunda 390-534 nm'de pikler gözlendi. Polimerin ITO/cam yüzeyindeki spektrumunda ise 430 ve 740 nm'de pikler gözlendi. Monomer ve polimer spektrumundaki değerlerin değişimi optik bant boşluğu değerine yansıdı. Optik band boşluğu spektrumlarda en yüksek enerjiye sahip en uzun dalga boyuna teğet çizilmesiyle hesaplandı. Monomerin optik bant boşluğu (E_g) 2.04 eV, polimerin optik bant boşluğu (E_g) ise 1.58 eV olarak bulundu. Monomer ve polimerin bant boşlukları karşılaştırıldığında polimerde bant boşluğunun azaldığı görüldü. Bu kırmızıya kayma sonucunda meydana gelen band boşluğu azalması ve piklerin yayvanlaşması, polimerik yapı oluşumu sırasında meydana gelen konjugasyonun artışındandır. İçerisinde cıva (Hg^{+2}) iyonu ihtiva eden polimerik yapının spektrumu incelendiğinde ise polimer yapısının spektrumunda 430 nm'de görülen pik kırmızı bölgeye kayma göstererek 496 nm'de meydana çıktı. Ayrıca 580 nm'de oluşan yeni karakteristik absorpsiyon bandı cıva (Hg^{+2}) iyonu eklenmesiyle halka açılmasından dolayı meydana geldi ve (Hg^{+2}) iyonu varlığı ile absorbsiyon şiddetinin azaldığı görüldü (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. Rhokarb, PRhokarb ve Hg^{+2} & PRhokarb'ın UV spektrumları

Monomerin (Rhokarb) ve polimerinin (PRhokarb) elektrokimyasal özellikleri döngüsel voltametri tekniği ile incelendi ve Şekil 4.4'de CV voltagramları gösterildi. CV ölçümleri oda sıcaklığında diklormetan çözeltisi içinde alındı ve destek elektrolit olarak 0,1 M $TBAHPF_6$ kullanıldı.



Şekil 4.4. Rhokarb'ın ($1x10^{-3}$ M) ve PRhokarb'ın ($1x10^{-3}$ M) (-1.8 & 1.8 V) aralığında $TBAHPF_6$ /DKM (0,1 M) içinde alınan döngüsel voltagramları ve Rhokarb'ın ($1x10^{-3}$ M) ve PRhokarb'ın ($1x10^{-3}$ M)(0 & 1.6 V aralığında) $TBAHPF_6$ /DKM (0,1 M) içinde alınan döngüsel voltagramları

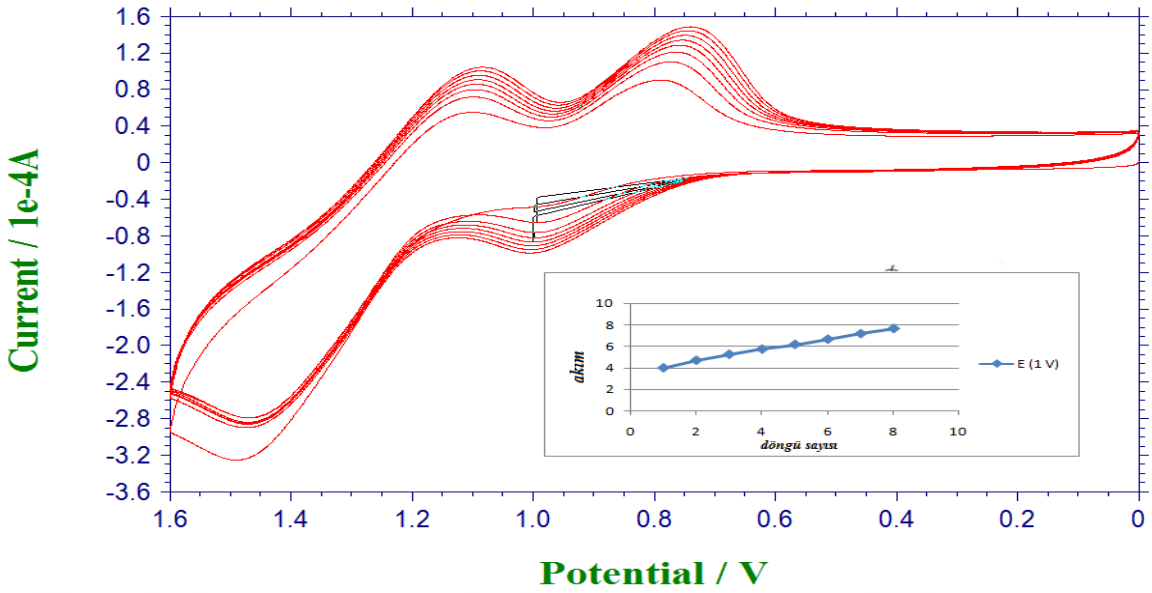
Monomer ve polimere ait döngüsel voltamogramlar incelendiğinde monomerin tersinir yükseltgenme pikleri gözlendi ve bu tersinir sinyallerin yarı sinyal potansiyeli $E^{yük}_{m,1/2}$ = 1,28 V olarak belirlendi. Monomerin tersinir indirgenme piklerinin ise yarı sinyal potansiyeli $E^{ind}_{m,1/2}$ = -1,02 V bulundu. Polimerin döngüsel voltagramına

bakıldığında ise tersinir indirgenme piklerinin yarı sinyal potansiyeli $E^{ind}_{m,1/2}$ = -1,44 V ve tersinir yükseltgenme piklerinin yarı sinyal potansiyeli $E^{yük}_{m,1/2}$ = 1,05 V olarak ortaya çıktı. Polimerizasyon sonrasında oluşan polikonjuge bağ düzeni nedeniyle yükseltgenme potansiyelinin çok daha düştüğü gözlendi. Polimerleşme esnasında gerçekleşen bu azalma, polimerin HOMO düzeyinin monomerin HOMO düzeyinden daha düşük olmasına neden oldu. Aynı zamanda polimerin LUMO düzeyinin de monomerin LUMO düzeyinden daha yüksek olması nedeniyle polimerin elektrokimyasal band boşluğunun monomere oranla daha düşük olduğu görüldü (Çizelge 4.1). Optik band boşluğu Planck eşitliğinden yararlanılarak hesaplanırken; elektrokimyasal band boşlukları Cowan ve ark. tarafından önerilen denklem kullanılarak hesaplandı (Cowan ve ark., 1970)

Çizelge 4.1. Rhokarb ve PoliRhokarb'ın optik ve elektrokimyasal band boşluğu değerleri

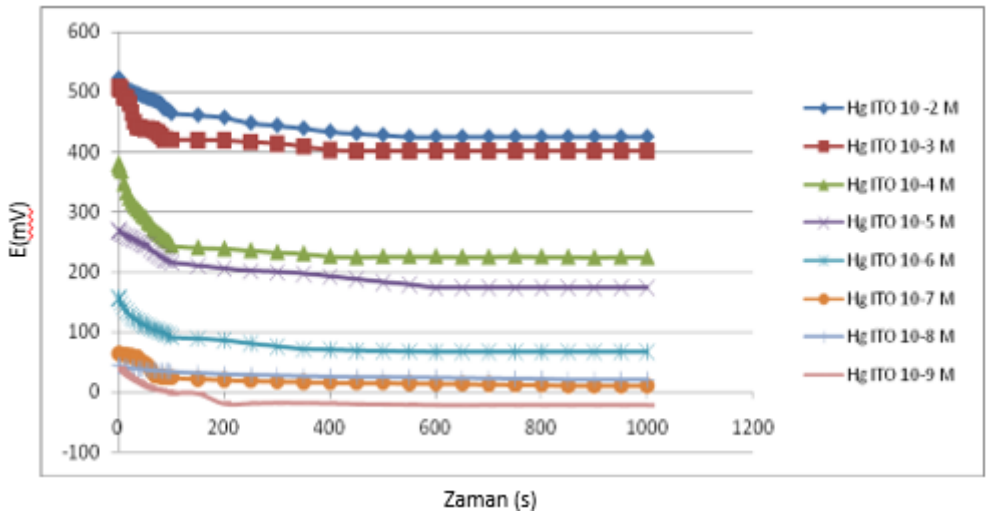
	Elektrokimyasal Band Boşluğu (E'g) (eV)	Optik Band Boşluğu (Eg) (eV)
Monomer(RhoKarb)	2 eV	2.05 eV
Polimer(PRhokarb)	1.4 eV	1.58 eV

Rhokarb, 0,1 M TBAHPF6 içeren DKM çözeltisinde polimerleştirildi ve Şekil 4.5'de gösterildi. Elektropolimerizasyon öncesi monomerin döngüsel voltagramı kontrol edildi ve istenilen birimden polimerleşme sağlanması için çalışma aralığı (0)-(+1.6) V olarak belirlendi. Monomer bünyesinde bulunan rodamin B yapısının döngüsel voltagramı alındı ve katodik bölgede polimerleştiği görüldü (Şekil 3.5). Elektropolimerizasyon sırasında, çoklu döngüler alındı ve bu esnada akım değerlerindeki doğrusal artış, polimer filminin yüzeye kaplandığını ve redoks olaylarının difüzyon kontrolsüz olarak gerçekleştiğini kanıtladı (Şekil 4.5).

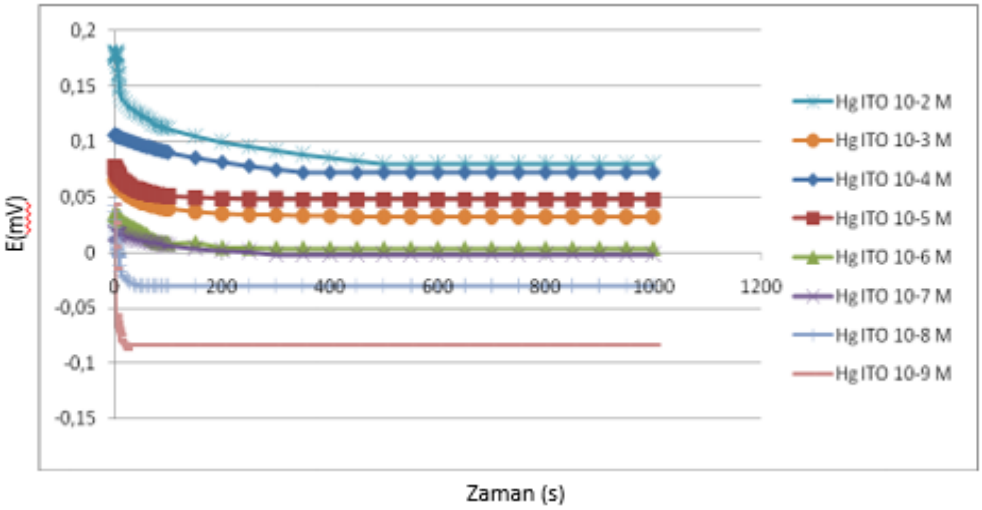


Şekil 4.5. Elektrokimyasal polimerizasyon (0,1 M $TBAHFP_6$ varlığında)(8 döngü, 100 mV/s)

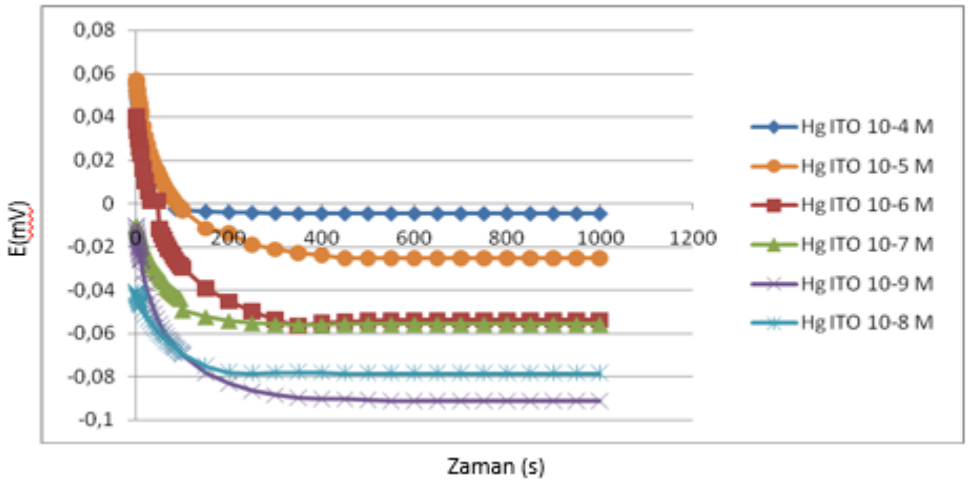
Elektropolimerizasyon basamağında 4, 8, 12, 16, 32, 64, 72 döngü kalınlıklarda filmler hem ITO/cam hem de üçlü elektrot sistemi yüzeylerine kaplandı ve cıvaya eğilimleri ölçüldü. Farklı kalınlıklara sahip filmler ile 10^{-1} M ile 10^{-12} M cıva (Hg^{+2}) içeren sulu çözeltilerde açık devre potansiyometrisiyle ölçüm yapıldı. Artan molariteye gösterdiği duyarlılığa göre optimum film kalınlığı belirlendi. En ince film 4 döngüde gerçekleştirildi ve Hg^{+2} iyonuna karşı açık devre potansiyometresi ile yapılan ölçümlerde sabitlenen bir tepki vermediği ve 32 (Şekil 3.12) ve 64 (Şekil 3.13) döngüye sahip polimer filmlerinin cıva konsantrasyon değişimine bağlı olarak potansiyelin doğrusal olarak değişmediği görüldü. Bu da cıva sensörü için uygun film kalınlıkları olmadığı gösterdi. Sekiz döngüye sahip polimerin çözeltideki Hg^{+2} konsantrasyonun azalmasıyla potansiyelin doğrusal azaldığı (10^{-2} & 10^{-9} M) görülmüştür (Şekil 4.6). 12 döngüye sahip filmde 10^{-3} – 10^{-8} M Hg^{+2} aralığında (Şekil 4.7) 16 döngüye sahip filmde ise 10^{-5} – 10^{-8} M çözeltide doğrusallık görüldü (Şekil 4.8). Polimer filmin sensör uygulaması için 8 döngü optimum değer olarak seçildi (Şekil 4.11). Grafiklerden (Şekil 4.11) elde edilen sonuçlar polimer filmlerinin çalışma aralıklarının, duyarlılığının bir göstergesi olan eğimin ve cevap zamanlarının hesaplanmasında kullanıldı. Sonuçlar Çizelge 4.2' ve Çizelge 4.3'de gösterildi.



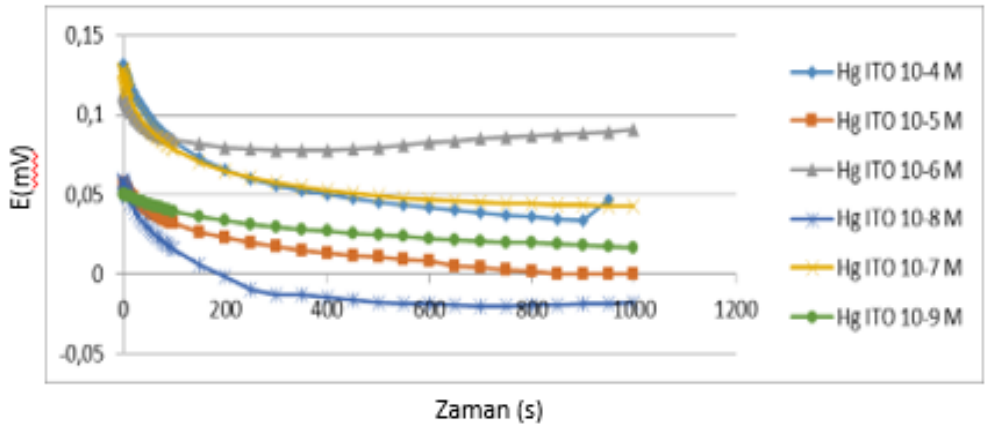
Şekil 4.6. Sekiz döngüye sahip polimerin değişen cıva konsantrasyonuna tepkisi



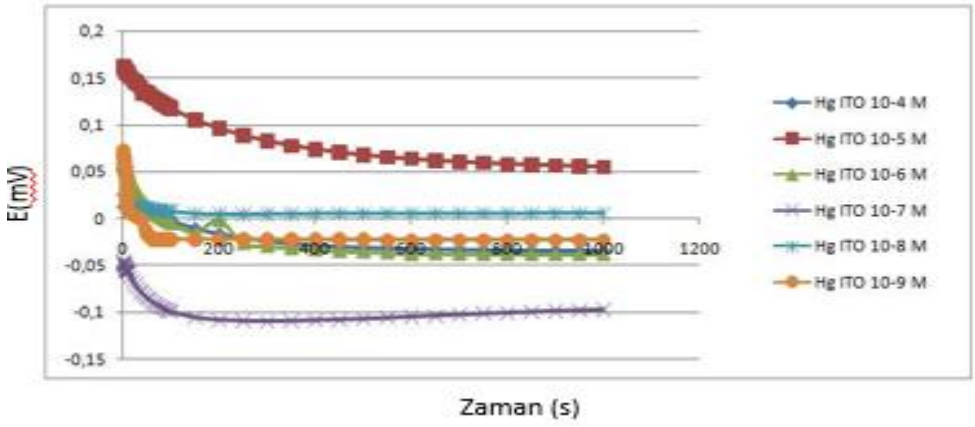
Şekil 4.7. 12 döngüye sahip polimerin değişen cıva konsantrasyonuna tepkisi



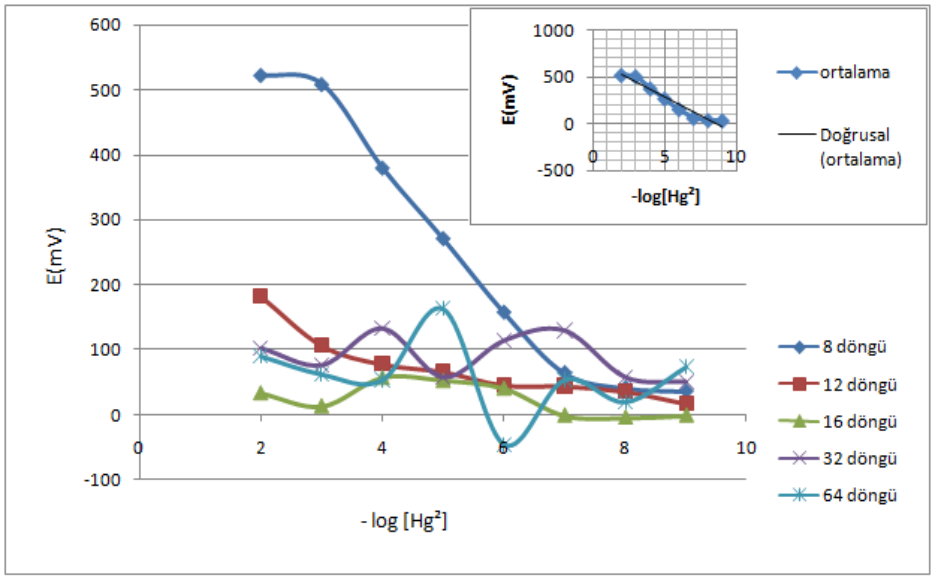
Şekil 4.8. 16 döngüye sahip polimerin değişen cıva konsantrasyonuna tepkisi



Şekil 4.9. 32 döngüye sahip polimerin değişen cıva konsantrasyonuna tepkisi



Şekil 4.10. 64 döngüye sahip polimerin değişen cıva konsantrasyonuna tepkisi



Şekil 4.11. Film kalınlığına bağlı olarak cıva konsantrasyonu değişimiyle potansiyel değişimi

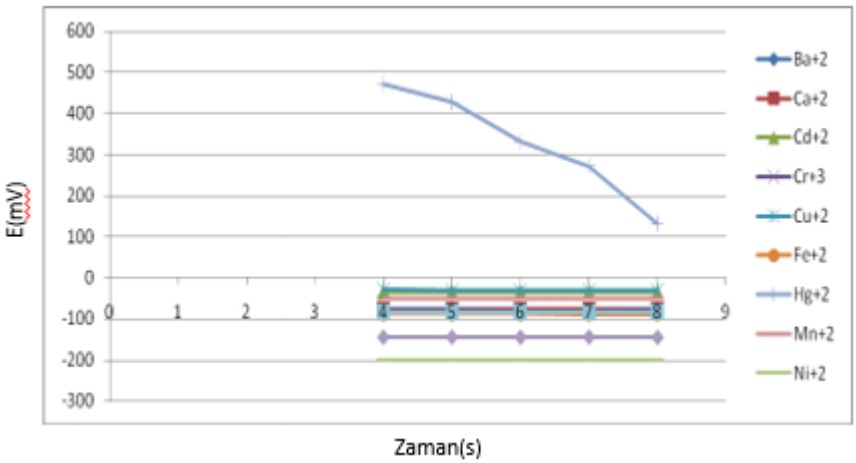
Çizelge 4.2. 8,12 ve 16 döngüye sahip PRhokarb'ın analitik özellikleri

Döngü	Çalışma Aralığı	Eğim	R^2	Gözlenebilme sınırı
8	10-2 & 10-9	80,27	0,947	$6,4x10^{-9}$
12	10-3 &10-8	14,07	0,916	$1,6x10^{-8}$
16	10-5 & 10-8	19,01	0,901	$1,5x10^{-8}$

Çizelge 4.3. 8 döngüye sahip PRhokarb'ın değişen cıva konsantrasyonlarına bağlı olarak gösterdiği cevap zamanları

Konsantrasyon (-log[Hg^{+2}])	2	3	4	5	6	7	8	9
Cevap Zamanı (s)	90,25	90,25	90,25	85,5	80,75	80,75	76	66,5

8 döngü kalınlığa sahip polimer ile Hg^{+2} iyonuna karşı seçiciliği belirlenmesi için ayrı çözelti yöntemi kullanılarak 10^{-4} M ile 10^{-8} M konsantrasyonuna sahip Hg^{+2}, Cu^{+2}, Zn^{+2}, Cd^{+2}, Cr^{+3}, Fe^{+2}, Co^{+2}, Ba^{+2},Ca^{+2}, Mn^{+2}, Ni^{+2}, Pb^{+2}, Zn^{+2} çözeltilerinin 0,1 M TBACl destek elektrolit ile açık devre potansiyometrisinde ölçümleri alındı (Şekil 4.12). Diğer iyonlara karşı tepki göstermeyen 8 döngü kalınlığına sahip polimerin cıvaya karşı seçici olduğu belirlendi. Seçicilik katsayıları hesaplandı ve cıvayı belirlemede diğer iyonların yapacağı girişimlerin çok az etkisi olacağı görüldü (Çizelge 4.4).

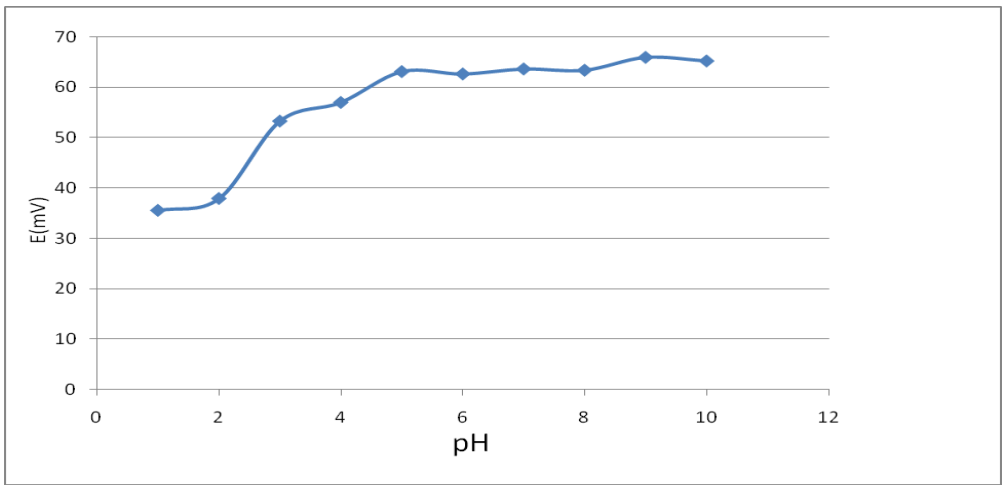


Şekil 4.12. Cıvaya karşı seçicilik belirleme için farklı konsantrasyonlara sahip çeşitli iyonların açık devre potansiyometrisinde 0.1 M TBACl ile ölçüm sonuçları

Çizelge 4.4. Elde edilen polimerin (PRhokarb) çeşitli iyonlara karşı seçicilik katsayıları

Girişim Yapan İyonlar	Kpot
Ba^{+2}	$1,06x10^{-3}$
Ca^{+2}	$2,4x10^{-3}$
Cd^{+2}	$2,01x10^{-4}$
Cr^{+3}	$1,03x10^{-3}$
Cu^{+2}	$5,34x10^{-3}$
Fe^{+2}	$1,4x10^{-3}$
Mn^{+2}	$2,64x10^{-4}$
Ni^{+2}	$2,08x10^{-3}$
Pb^{+2}	$9,09x10^{-4}$
Zn^{+2}	$1,58x10^{-3}$

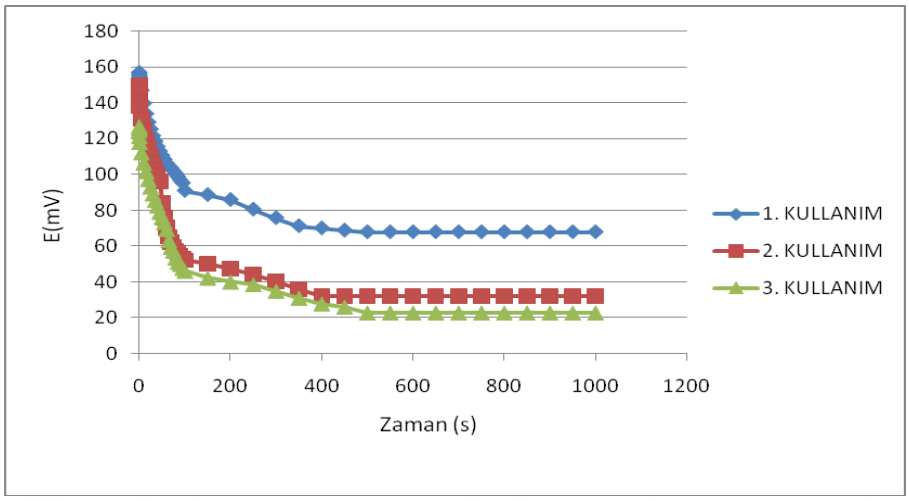
Sensörün kullanılabileceği ortam koşulları 25 ^{o}C' de pH 5-8 aralığı olarak belirlendi. 10^{-7} M Hg^{+2} iyon konsantrasyonuna sahip çözelti ortamları farklı pH'larda hazırlandı ve 0,1 M TBACl destek elektrolit olarak kullanıldı. Açık devre potansiyometrisinde 8 döngüye sahip ITO/cam yüzeye kaplı film için elde edilen sonuçlar grafiğe yansıtıldığında pH 5-8 aralığında sabit sonuçlar alındığı görüldü (Şekil 4.13).



Şekil 4.13. Farklı pH değerlerinde sensörün gösterdiği potansiyel değerleri

ITO/cam yüzeyine kaplanan 8 döngüye sahip polimer filmin cıva (Hg^{+2}) iyonu için seçici elektrot olarak 3 defa kullanılabildiği görüldü. Her ölçüm sonrasında EDTA çözeltisiyle temizlenen filmin 3 defadan sonra potansiyelinin ilk potansiyelinin %70'inin alt değerlerine düştüğü görüldü (Şekil 4.14). Bununla birlikte her kullanımda potansiyel

değerinin sabitlenmesinin daha uzun sürdüğü görüldü.

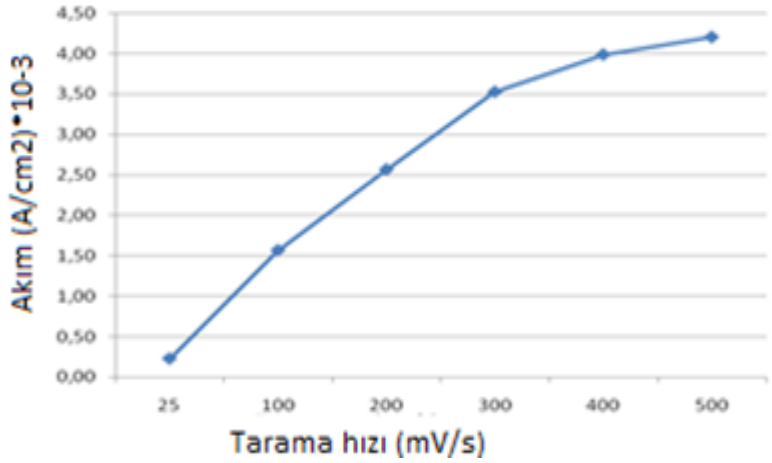


Şekil 4.14. EDTA çözeltisiyle temizlenen elektrotun tekrar kullanımı

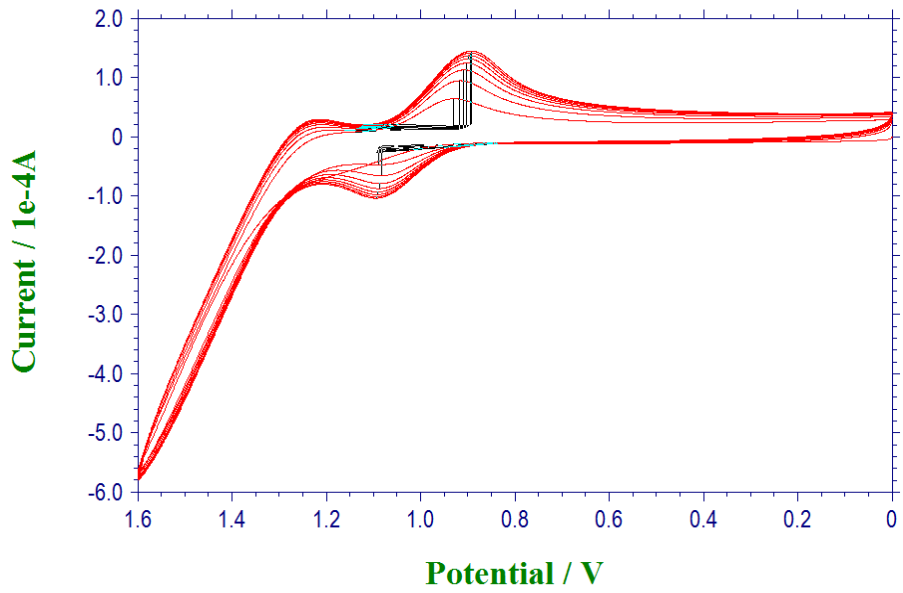
Yukarıda elde edilen sonuçlar doğrultusunda cıva iyonu (Hg^{+2}) sensörü için optimum değerler ITO/cam yüzeyi için belirlendi. Bu optimum değerler esas alınarak üçlü elektrot sistemi için aynı ölçümler tekrarlandı.

4.1.4. Üçlü Elektrot Sistemi İle Alınan Ölçümler

Üçlü elektrot sistemine damlatma ile kaplama yapıldığından dolayı hem hızlı hemde düzgün kaplama yapılabilmesi için polimer filmin tarama hızının artışına ne kadar dayanabildiğine bakılması gerekmektedir. Tarama hızının arttırılarak alınan ölçümler grafiğe yansıtıldığında 300 mV/s 'ye kadar polimer filmin bozulmadığı görüldü (Şekil 4.15).

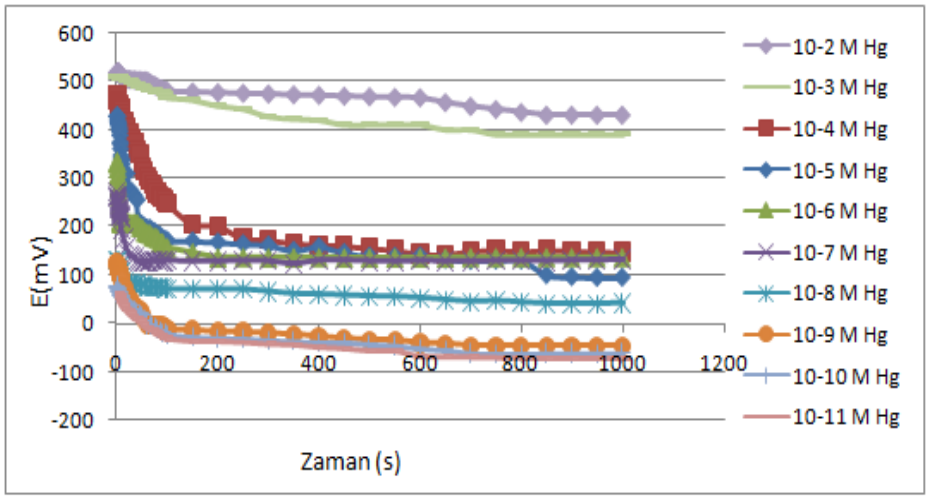


Şekil 4.15. Tarama hızı artışına bağlı olarak akım değişimi



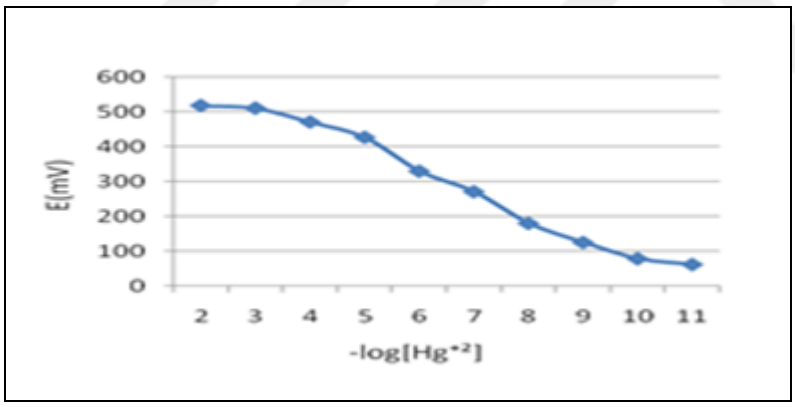
Şekil 4.16. Üçlü elektrot sisteminde elektrokimyasal polimerizasyon (8 döngü $TBAHFP_6$:CH_2Cl_2, 300 mV/s)

Üçlü elektrot sisteminin kaplanmasının (Şekil 4.16) ardından 10^{-2} &10^{-12} M cıva (Hg^{+2}) iyonu konsantrasyonlarına sahip çözeltilerle (Şekil 4.17) kalibrasyon grafiği çizildi ve üçlü elektrot sisteminin cıva (Hg^{+2}) sensörü olarak sahip olduğu analitik parametreleri belirlendi. Ölçümler 25 ºC'de pH 7 şartı sağlanarak yapıldı.



Şekil 4.17. Üçlü elektrot sisteminde PRhokarb'ın değişen cıva konsantrasyonlarına bağlı olarak gösterdiği potansiyel değişimi

Üçlü elektrot sistemi kalibrasyon çözeltileriyle ölçüm yapıldıktan sonra – log[Hg^{+2}] 'ye göre ölçülen potansiyeller grafiğe geçirildiğinde Şekil 4.18 'deki grafik elde edildi. Analitik parametreleri ise Çizelge 4.5. ve Çizelge 4.6'de belirtildi.



Şekil 4.18. Üçlü elektrot sisteminde –log[Hg^{+2}]'ye karşı ölçülen potansiyel değerleri

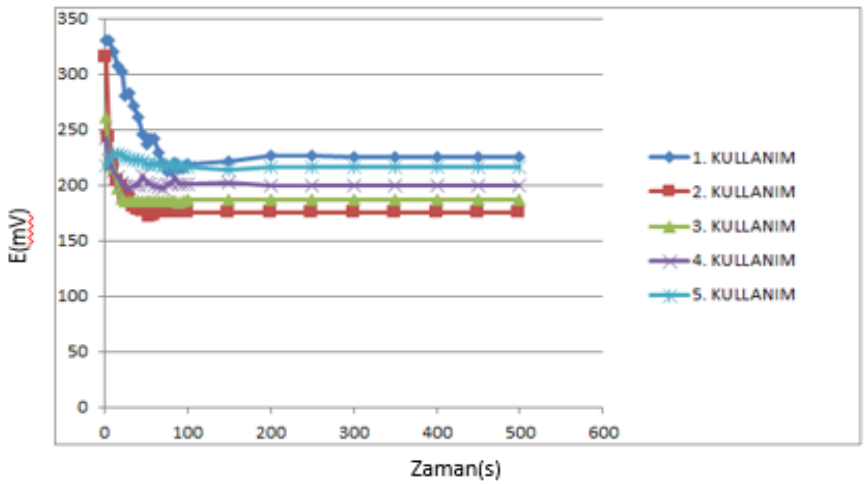
Çizelge 4.5. PRhokarb kaplı üçlü elektrot sisteminin analitik parametreleri

Çalışma Aralığı	Eğim	R^2	LOD
10-2 & 10-11	58,45	0,976	$2,02x10^{-12}$

Çizelge 4.6. PRhokarb kaplı üçlü elektrot sisteminin konsantrasyona bağlı olarak cevap süresinin değişimi

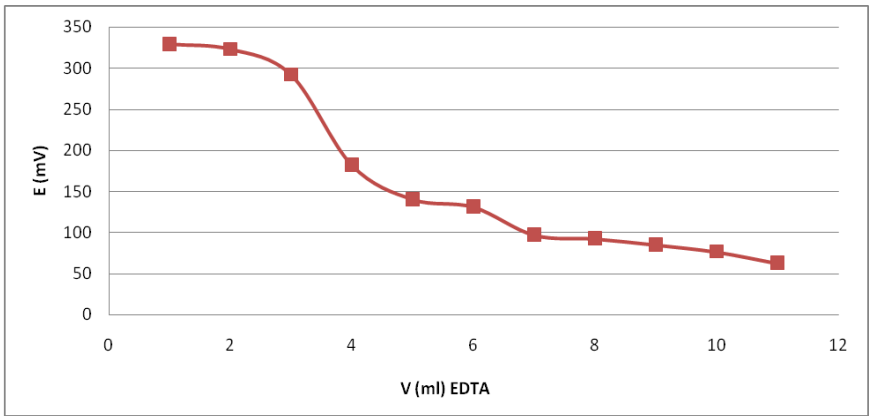
-log[Hg+2]	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
cevap zamanı(s)	800	450	200	85	85	40	20	80	90	90

SPE yüzeyine kaplanan 8 döngüye sahip polimer filmin cıva (Hg^{+2}) iyonu seçici elektrot olarak 4 defa kullanılabildiği görüldü. Her ölçüm sonrasında EDTA çözeltisiyle temizlenen filmin 4 defadan sonra potansiyelinin ilk potansiyelinin %70'inin alt değerlerine düştüğü görüldü (Şekil 4.19).



Şekil 4.19. PRhokarb kaplı üçlü elektrot sisteminin tekrar kullanılabilirlik çalışması

Hazırlanan cıva(II) iyon-seçici üçlü elektrot sisteminin, EDTA ile Hg(II) çözeltilerinin titrasyonu için indikatör elektrot olarak kullanılıp kullanılmayacağı araştırıldı. Bunun için $1{,}0\times10^{-6}$ M cıva(II) klorür çözeltisi 0,02 M EDTA ile titrasyona tabi tutuldu, Elde edilen titrasyon eğrisi Şekil 4.20'da görüldüğü gibidir. On bir ayrı titrasyondan elde edilen sonuçlarla hazırlanan grafiğe bakılarak elektrodun EDTA ile potansiyometrik titrasyonda gösterge elektrot olarak kullanılabileceğini görüldü.



Şekil 4.20. PRhokarb kaplı üçlü elektrot sisteminin EDTA ile titrasyonu

BÖLÜM 5
SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında ilk olarak cıva (II) iyonuna karşı eğilim gösteren kimyasal bir yapı belirlenmiştir. Yapısında azot içeren heterohalkalı birimler ve elektron yoğunluğu fazla olan yapılar bulunduran Rhokarb monomeri, rodamin B ve 9*H*-karbazol-9-etanol çıkış maddelerinin esterleşme reaksiyonu gerçekleştirilerek elde edildi. Yapı üzerinde bulunan elektropolimerize olabilecek birimler olan Rodamin B ve karbazol birimlerinin polimerleşebileceği potansiyel aralıkları belirlendi ve karbazol biriminden elektropolimerleşme 0-1.6 V aralığı sağlanarak ince polimerik filmin yüzeye tutunması sağlandı. Böylece cıva(II) iyonunu yakalayabilecek en uygun yapı oluşturuldu. Monomerin ve elektropolimerizasyon sonunda elde edilen polimerin döngüsel voltagramlarından elde edilen veriler ile elektrokimyasal band boşlukları hesaplandı. Polimerin oluşması sonrasında oluşan polikonjuge bağ düzeninden dolayı yükseltgenme potansiyelinin monomerin yükseltgenme potansiyelinden daha düşük olması, polimerin HOMO düzeyinin monomerin HOMO düzeyinden daha düşük olmasına neden oldu. Buna benzer şekilde polimerin LUMO düzeyinin monomerin LUMO düzeyinden daha yüksek olması sebepleriyle polimerin elektrokimyasal band boşluğunun monomere nazaran daha düşük olduğu görüldü. Monomer, polimer, polimer & Hg^{+2} yapılarının UV-vis ve FT-IR spektrumlarına, döngüsel voltagramlarına ve RhoKarb'ın ve PRhoKarb'ın SEM fotoğraflarına bakıldığında monomer yapısının ve polimerin oluştuğu ve Hg^{+2} iyonunun polimer yapısı tarafından tutulduğu görüldü ve UV-Vis spektrumlarından band boşluğu değerleri hesaplandı ve elektrokimyasal band boşluklarında olduğu gibi monomerdeki optik band boşluğunun polimerde azaldığı görüldü. 4, 8, 12, 16, 32, 64, 72 döngüye sahip ITO/cam yüzeyi üzerinde PRhokarb polimerik filmin farklı konsantrasyonlarından (10^{-2} M & 10^{-11} M) elde edilen kalibrasyon grafiğinden yapının farklı döngü sayısında çalışma aralıkları, duyarlılığı, gözlenebilme sınırı ve cevap zamanı değerleri belirlendi. 4 ve 72 döngüye sahip polimerik film cıva (II) iyonuna karşı tepki vermezken, 32 ve 64 döngüye sahip polimerik filmde ise doğrusal sonuçlar elde edilemedi. Polimerik filmin optimum kalınlığı yapılan ölçümler sonucu 8 döngü olarak belirlendi. En geniş çalışma aralığına (10^{-2} & 10^{-9}), en yüksek duyarlılığa (80.27 mV/decade) ve en düşük gözlenebilme sınırına ($6{,}4x10^{-9}$ M) sahip olduğu görüldü. Ayrı çözelti yöntemi kullanılarak Hg^{+2}, Cu^{+2}, Zn^{+2}, Cd^{+2}, Cr^{+3}, Fe^{+2}, Co^{+2}, Ba^{+2}, Ca^{+2}, Mn^{+2}, Ni^{+2}, Pb^{+2}, Zn^{+2} iyonlarının 10^{-4} M & 10^{-8} M çözeltileriyle alınan ölçümlerden elde edilen grafiklerden yapının cıvaya karşı seçici

olduğu belirlendi ve seçicilik katsayıları hesaplandı. Doğada en çok bulunan metal iyonları ile seçicilik belirleme çalışmaları yapıldı. Cıva (II) iyonuna karşı seçicilik katsayısının yanında diğer metallerinin seçicilik katsayılarının eser miktarda olduğu görüldü. Yapının sensör olarak kullanılması için uygun pH belirlemesi yapıldı ve pH 5-8 arası sabit ölçüm elde edildi. Yapısında yük yoğunluğuna sahip olan Rodamin B'yi içeren yapının bulunduran sensörün asidik ortamda düzgün sonuç vermediği görüldü. Tekrar kullanılabilirlik çalışmaları yapıldığında ise EDTA çözeltisiyle temizlenen elektrotun 3 defa kabul edilebilir ölçüm alabildiği görüldü.

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda hem daha pratik ölçüm yapılması hem de sensörün özelliklerinin iyileştirilebilmesi için altın bazlı üçlü elektrot sistemi üzerinde ve ITO/cam yüzeyinde elde edilen sonuçlardan yararlanılarak denemeler yapılıp cihaz geliştirilmesi yapıldı. Elektropolimerleşme üçlü elektrot yüzeyine monomer çözeltisinin damlatılması sonucu yapıldı. Diklormetan içeren monomer çözeltisinin uçuculuğunu fazla olması nedeniyle kaplama hızının arttırılması gerekti. Bu nedenle polimerik filmin kaplama esnasında bozulmadan hız artımına ne kadar dayanabildiği gözlendi ve 300 mV/s'de kaplamalar gerçekleştirildi. Kaplamalar sonunda altın bazlı üçlü elektrot sistemi üzerine kaplanan 8 döngüye sahip PRhokarb polimerik filmin ITO/cam yüzeyinde kaplanan sensör uygulamasından daha geniş çalışma aralığına (10^{-2} & 10^{-11} M) ve çok daha düşük gözlenebilme sınırına ($2{,}02x10^{-12}$ M) sahip olduğu görüldü. Yüksek konsantrasyonlarda daha fazla olan cevap zamanı daha düşük konsantrasyonlarda ise azaldı. ITO/cam yüzeyinde elde edilen duyarlılığın sayısal değeri 80,27 mV/decade R^2=0,947 iken altın bazlı üçlü elektrot yüzeyinde duyarlılığın elde edildiği grafik eğiminin 58,45 mV/decade R^2=0,976 olduğu görüldü. Üçlü elektrot sisteminin duyarlılığın ITO/cam yüzeyine göre düşmesi üçlü elektrot sisteminde daha geniş ölçüm aralığına sahip olmasıdır. Tekrar kullanılabilme durumuna bakıldığında 4 defa kabul edilebilir sonuç elde edildi. Ayrıca geliştirilen cıva sensörünün indikatör elektrot olduğu da görüldü.

Bütün sonuçlar göz önüne alındığında cıva (II) iyonuna karşı elde edilen ester yapısının seçici olduğu görüldü. Çalışma şartları olarak pH 5-8 olması da kullanımı kolaylaştırmakta ve sahada kullanımına olanak vermektedir. Birden fazla kere kullanılabilecek olması ise çalışma maliyetini düşüren en önemli avantajlardandır. Literatürdeki aynı yöntemle oluşturulan sensörlerin ya duyarlılığının oldukça az ya da çalışma aralığı çok dar olan duyarlılığı yüksek sensörler görülmektedir. Sonuç olarak literatürde her iki özelliği yüksek olan sensör görülmemektedir. Bu zamana kadar ölçümler yapıların bozulmasıyla sonlandığı için tekrar kullanılabilecek sensör geliştirilememiştir. Bu

konu büyük bir sorun olarak görülmektedir. Bu çalışmada geliştirilen cıva sensörünün duyarlılığı ve gözlenebilme sınırının aynı yöntemle yapılan ölçümlerin çok üzerinde olduğu görüldü. Piyasada kullanılan birçok analiz sisteminin aksine, analitik özellikleri belirlenen ve geliştirilen PRhokarb içeren cıva sensörünün, karmaşık sistem yapısı olmadan, pratik kullanımı ve kullanım maliyetinin düşük olması, hassasiyetinin yüksek olması, geniş çalışma aralığına sahip olması ve eser miktardaki cıva(II) iyonunu ölçebilmesi ve tekrar kullanılabilmesi sebepleriyle ticari olarak tercih edilebilir olduğu görüldü.

KAYNAKLAR

Ab Ghani S., Bakhtiarzadeh F., 2009. The electropolymerization of 2,6-diaminopyridine and its application as mercury ıon selective electrode. Electroanalysis. 5: 549-555.

Adhikari B., Majumber S., 2004. Polymers in sensors applications. Prag Polym. Sci. 29: 699-766.

Agency for toxic substances and disease registry (ATSDR), 1999. Toxicology profile for mercury. US Department of Health and Human Services Public Health Service, Washinton DC. USA.

Aguado J., Arsuaga J. M., Arencibia A., 2005. Adsorption of Aqueous Mercury(II) on Propylthiol-Functionalized Mesoporous Silica Obtained by Cocondensation. Ind. Eng. Chem. Res. 44: 3665–3671.

Amemya S., Bühlman P., Umezawa Y., 1998. A Phase boundary potential model for apperantly ‘’twice-Nernstian’’ responses of liquid membrane ion selective electrodes. Anal. Chem. 70: 445-454.

Arbizzani C., Mastragostino M., Scrosati B., 1997. In: Handbook of organic conductive molecules and polmers. Nalwa H. S. ,Ed; Chichester, Wiley. 4: 595-619.

Bard A.J., Faulkner L.R., 1980. Electrochemical methods fundamentals and applications. Wiley. New York. USA.

Barlett P. N., Whitaker R. G., 1988. Strategies for the development of amperometric enzyme electrodes. Biosensors. 3: 359-379.

Beer P.D., Mortimer R. J., Stradiotto N. R., Szemes F., Weightman J. S., 1995. Electrochemical and spectral recognition of chloride ions by novel acyclic ruthenium(II) bipyridyl receptor complexes. Anal. Proc. 32: 419-421.

Bowers L. D., Carp P. W., 1976. Applications of immobilized enzymes in analytical chemistry. Anal. Chem. 48: 545A.

Bruschi P., Cocialli F., Namm,ni A. & Nori B., 1994. Gas an vapor effects an the resistance fluctuation spectra of conducting polymer thin film resistors. Sensors & Actuators B. 18: 421-425.

Buica, G. O., Bucher, C., Moutet, J. C., Royal, G., Saint-Aman, E. and Ungureanu, Estefania M., 2009. Voltammetric sensing of mercury and copper cations atpPoly(EDTA-like) film modified electrode. Electoanalysis. 21: 77-86.

Cabello-Carramolino G., Petit-Dominguez M.D., 2008. Application of new sol-gel electrochemical sensors to the determination of trace mercury. Anal. Chim. Acta. 614: 103-11.

Carey J. R., Suslick K. S., Hulkover K. I., Imlay J. A., Imlay K. R. C., Ingison C. K., 2011. Rapid identification of bacteria with a disposable colorimetric sensing array. J. Am. Chem. Soc. 133: 7571-7576.

Carlos L., Figueiredo-Filho S., Janegitz B. C., Fatibelilo-Filho O., Marcolino-Juniorb L. H., Banks C. E., 2013. Inexpensive and disposable copper mini-sensor modified with bismuth for lead and cadmium determination using square-wave anodic stripping voltammetry. Anal. Methods. 5: 202-207.

Chatthai K., Noi N., Buncha P., Thawatchai T., 2014. Reversible sensing of aqueous mercury using a rhodamine-appended polyterthiophene network on indium tin oxide substrates. RSC Advances. 4: 52235-52240.

Chaubey A., Malhotra B. D., 2002. Mediated biosensors. Biosens. Bioelectron. 17: 441-456.

Cheng K.C., Chen P.Y., 2008. Polyviologen modified glassy carbon electrode employed for anodic stripping voltammetric determination of mercury(II) Electroanalysis. 20: 207-210.

Covington A. K., 1978. Ion selective electrode methodology. CRC Press Boca Raton 1:2

Cowan D.O., Drisko R.L.E., 1978. Photochemical Reactions. IV. Photodimerization of Acenaphthylene. Mechanistic Studies, Journal of American Chemical Society, 92, 6286.

Cunningham L., Freiser H., 1982. Ion-selective electrodes for basic drugs. Anal. Chem. 54: 2390.

Dalkıran B., 2009. Lariat crown bileşiğinin iyonofor olarak kullanıldığı cıva(II) iyon-seçici elektrot geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri

Enstitüsü, Türkiye.

El-Safty S. A., Ismail A. A., Shahat A., 2011., Optical supermicrosensor responses for simple recognition and sensitive removal of Cu (II) ion target. Talanta. 83: 1341-1351.

El-Safty S. A., Shenaskan M. A., 2012. Mercury-ion optical sensors. Trends in Analytical Chemistry. 38: 98-115.

EPA, 1996. Mercury in aqueous samples and extracts by anodic stripping voltammetry method. 7472.

Freiser H. ed., 1980. Ion selective electrodes in analytical chemistry. Vol 1. Ch. 2. Plenum Press. New York. USA.

Gennett T., Purdy W. C., 1991. Electrochemical sensors. American Laboratory. 23: 60-66.

Girginova P.I., Daniel-da-Silva A. L., Lopes C. B., Figueira P., Otero M., Amoral V. S. Fereira E., Trindade T., 2010. Silica coated magnetite particles for magnetic removal of Hg2+ from water. J. Colloid Interface Sci. 345: 234-240.

Goodsite, M.E., Plane, J.M.C., Skov, H., 2004. A theoretical study of the oxidation of Hg^0 to $HgBr_2$ in the troposphere. Environ. Sci. Technol. 38. 1772–1776.

Guiseppi E. A., Wallace G. G., Matsue T.,1998. Handbook of conducting polymers, 2nd edition.; Shotheim T. A., Elsenbaumer R., Reynolds J. R., Eds. Marcel Dekker, New York. 963-991

Gupta N., Sharma S., Mir I. A., Kumar D., 2006. Advances in sensors based on conducting polymers. Journal of Scientific & Industrial Research. 65: 549-557.

Hassan S. S. M., Saleh M. B., Gaber A. A. A., Mekheimer R. A. H., Abdel Kream N. A., 2000. Novel mercury (II) ion selective polymeric membrane sesnsor based on ethyl-2-benzoyl-2-phenylcarbamoylacetate. Talanta. 53: 285-293.

Harris H. H., Pickering I., George G. N., 2003. The chemical form of mercury in fish. Science(Washington DC) 301: 1023.

Hirata M., Sun L., 1994. Characteristics of an organic semiconducter polyaniline film as a sensor for ammonia gas. Sensors and Actuators A. 40: 159-163.

Hossain S. M. Z., Brennan J. D., 2011. ß-galactosidase-based colorimetric paper sensor for determination of heavy metals. Anal. Chem. 83: 8772-8778.

Isildak I., Covington A., 1993. Ion-selective electrode potentiometric detection in ion-chromatography. Electroanalysis. 5: 815-824.

Janata J., 1989. Principles of Chemical Sensors. Plenum Press. New York. USA.

Jion J. M., Liu Y. Y., Zhang Y. L., Guo X. S., Cai Q., 2013. Fast and sensitive detection of Pb^{+2} in foofds using disposable screen-printed electrode modified by reduced graphene oxide. Sensors. 13: 13063-13075.

Justino C.I.L., Freitas A.C, Amaral J.P, Rocha-Santos T.A, Cardoso S, Duarte A.C., 2013. Disposable immunosensors for C-reactive protein based on carbon nanotubes field effect transistors. Talanta. 108: 165-170.

Kelly R. G., Owen A. E., 1985. Solid-state ion sensors. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1: 1195.

Kim D. H., Kang B. S., Lim S. M., Bark K. M., Kim B. G., Shro M., Shim Y. B., Shin Y. B., Shin S. C., 1998. Polyterthiophene bearing pendant orgonomolybdenum complexes electropolymerization of erythro-[$Mo^2(H\text{-}C_5H_5)_2(CO)_4\{H\text{-}n^2\text{:}n^2\text{-}C(R)\approx C[C_4HS(C_4H_3S\text{-}2)_2\text{-}2,5]\}$]. JJ. Chem. Soc. Dalton Trans., 1893-1898.

Kit-Anon W., Olarnwanich A., Sriprachuab-Wang C., Koruman C., Tuantranant A., Wisitsarorat A., 2012. Disposable paper-based electrochemical sensor utilizing inkjet printed polyaniline modified screen-printed carbon electrode for ascorbic acid detection. J. Electroanal. Chem. 685: 72-78.

Kunert I., Kamarek J., Sommer L., 1979. Determination of mercury by atomic absorption spectrofotometry with cold vapour and electrothermal techniques. Anal. Chimica Acta. 106: 285-297.

Kuyumcu M., Nogogil D., 2017. Cıva, cıva zehirlenmesi ve analiz yöntemleri., http://slideplayer.biz.tr/slide/3036333/.

Lee J. W., Park D. S., Shim Y. B., Park S. M., 1992. Electrochemical characterization of poly(1,8-diaminonaphthalene a functionalized polymer. J. Electrochem. Soc. 139: 3507-3514.

Leopold K., Foulkes M., Worsfold P. J., 2009. Preconcentration techniques fort he determination of mercury species in natural waters. Trends in Anal. Chem. 28: 426-435.

Li D., Li H., Liu M., Chen J., Ding J., Huang X., Wu H., 2014. A novel D-Π-A conjugated polymer chemosensor based on benzo[c][1,2,5]selenadiazole for highly selective and sensitive recognation of mercury(II) Ins. Macromol. Chem. Phys. 215: 82-89.

Li M., T Y., D Li., Li W., Long T. Y., 2012. Recent developments and applications of screen-printed electrodes in enviromental assays : a review. Anal. Chem. Acta 734: 31-44.

Liyuan, C., 2002.Study of gelatitinous supports for immobilizing inactivated cells of Rhizopus oligosporus to prepare biosorbent for lead ion. International journal of Environmental Studies 5: 1-6.

Martin D., Begona Y. M., Garcia G., Costa G. A., 2013. Electrochemical determination of mercury: A review. Talanta. 116: 1091-1104.

Matysik F. M., 2003. Miniaturization of electroanalytical systems. Anal. Bioanal. Chem. 375: 33.

Mason R. P., Sheu G. R., 2002. The role of the ocean in the globalmercury cycle. Global Biogeochemistry. 16: 1093.

Mohr G. J., Denauth C., Spichiger-Keller U. E., 1998. Application of chromogenic and flourogenic reactands in the optical sensing of dissolved aliphatic amines. Anal Chem. 70: 3868.

Moreno F. N., Anderson C.W.N., Stewart B.H., 2005. Mercury volatilisation and phytoextraction from base-metal mine tailings. Enviromental Pollution. 136: 341-352.

Morsella M. J., Corroll P. J. & Swager T. M. 1995. Design of chemoresistive sensory material: polythiophene based pseudo polyrotaxanes. J. Amer. Chem Soc. 117: 9832-9841.

Mulchandani A. K., Wang C. L., 1996. Bioenzyme sensors based on poly(anilinomethylferocene)-modified electrodes. Electroanalysis. 8: 414-419.

Nann A., Silvestr I., Simon W., 1993. Quantitative analysis in capillary zone electrophoresis using ion-selective microelectrodes as on-column detectors. Anal. Chem. 65: 1662-1669.

Ogura K., Sairo T., Nakoyama M., Shiigi H., 1997. The humidity dependence of the electrical conductivity of a soluble polyaniline-poly(vinylalcohol) composite film. J. Mater. Chem 7: 2363-2366.

Oğuz T.C., 2015. İçme suyu arıtımında yaygın olarak karşılaşılan su kalite problemleri ve arıtımı için çözüm önerileri, Uzmanlık tezi, T.C. Orman ve Su İşleri Müdürlüğü, Türkiye.

Ozay H., Kağıt R., Yıldırım M., Yeşilot S., Ozay Ö., 2014.Novel hexapodal triazole linked to a cyclephosphazene core rhodamine-based chemosensor for selective determinant of Hg^{+2} ions. J. Fluorescence. 24: 1593-1601.

Özdil H. E., 2012. Cıva önzenginleştirilmesinde schiff bazı kullanılması ve cıvanın AAS soğuk buhar tekniği ile tayini, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Türkiye.

Pacyno E., Pacyno J. M., Steenhusen F., Wilson S. J., 2006. Atmosfer Enviroment. 40: 1203.

Paul E. W., Ricco A. J., Wrighton M. S., 1985. Resistance of polyaniline films as a function of electrochemical potential and the fabrication of polyaniline-based microelectronic devices. J. Phys. Chem. 89: 1441-1447.

Rahman M A., Won M-S., Shim Y-B., 2003. Characterization of an EDTA Bonded Conducting Polymer Modified Electrode: Its Application for the Simultaneous Determination of Heavy Metal Ions. Anal. Chem. 75: 1123-1129.

Rahman A. M., Kumar P., Park D. S., Shim Y.B., 2008., Electrochemical sensors based on organic conjugated polymers. Sensors. 8: 118-141.

Sayyah S. M., Shaban M., Rabia M., 2016. A high sensitivity potantiometric mercuric ion sensor based on *m*-toluidine films. IEEE Sensors Journal. 16: 1558-1748.

Sayen S., Walcarius A., 2003. Grafted sislicas in electroanalysis: Amorphous versus ordered mesoporous materials. Electroanalysis. 15: 414-421.

Scarpa G., Idzko A. L., Yadav A., Martin E., Thalhammer S., 2010. Toward cheap disposable sensing devices for biological assays. IEEE Trans. Nanotechnol. 9: 527-532.

Serrano N., Alberich A., Diaz-Cruz J. M., Arino C., Esteban M., 2013.Coating modifiers and applications of bismuth screen-printed electrodes. Trends. Anal. Chem. 46: 15-29.

Sirinivason K., Rechnitz G. A., 1969. Selectivity studies on liquid membrane ıon selective electrodes. Anal Chem. 41: 1203-1208.

Smith M., Vos J., 1992. Analytical Voltammetry. Elsevier. Amsterdam.

Sokalski T., Zwickl T., Bakkar E., Pretsch E., 1999. Lowering the detection limit of solvent polymeric ion selective electrodes modeling the influence of steady state ion fluxes. Anal. Chem. 71: 1204-1209.

Soleimani M., Mohmedi M. S., Morsali A., Khoni A., Afshar M. G., 2011. Using a new ligand for solid phase extraction of mercury. Journal of Hazadous Material. 189: 371-376.

Somerset V., Leaner J., Mason R., Iwuoha E., Morrin A., 2010. Development and application of a poly (2, 2′-dithiodianiline)(PDTDA)-coated screen-printed carbon electrode in inorganic mercury determination. Electrochimica Acta 55: 4240-4246.

Stndiotto N. R., Yamonaka H., Valnice M., Zonani J., 2003. Electrochemical sensors a powerful tool in analytical chemistry. J. Braz. Chem. Soc. 14: 159-173.

Tamer U., Oymak T., Ertaş N., 2007. Voltammetric determination of mercury (II) at poly(3-hexylthiophene) film electrode: Effect of halide ions. Electroanalysis. 19, 24: 2565-2570.

Tag K., Riedel K., Bauer H. J., Hanke G., Baronian KHR., Kunze G., 2007. Amperometric detection of Cu2+ by yeast biosensors using flow injection analysis (FIA). Sensors Actuat B Chem 122: 403-409.

Tong Z., Chen H., Song S., Ran C., Zang D., Wu A., 2011. Disposable screen printed electrode coupled by recombinant Drosophila melanogasteraacetylcholinesterase and multiwalled carbon nanotubes for rapid detection of pesticides. J. AOAC Int. 94:

307-312.

Torsi L., Pezzuto M., Siciliano P, Fella R., Sabbatini L., Valli L. & Zambanin P. G., 1998. Conducting polymers doped with metallic inclusions new materials for gas sensors. Sensors & Actuators B. 48: 362-367.

Toth K., Lindner E., Feher Z., Pungor E., 1986. Definition and determination of response time of ion selective electrodes. Anal. Chim. Acta. 58,3: 469-479.

Trojanowich M., Matuszewski W., 1982. Limitation of lineał response in flow injection systems with ion-selective electrodes. Anal. Chim. Acta 138: 71-79.

Van Burg R., 1995. Inorganic mercury. Journal of Applied Toxicology. 15: 483-495.

Vijayaroghavan K., Yun Y,S., 2008. Bacterial biosorbents and biosorption-A review. Biotechnology Advances 26: 266-291.

Wang I., 1998. Electoanalytical techniques in clinical chemistry and laboratory medicine. VCH, New York.

Wang J., 1994. Analytical Chemistry. VCH. New York.

Wang J., 1994. Analytical Electrochemistry. VCH Publishers. New York. USA.

Weetall HH., 1974. Immobilized enzymes: analytical applications. Anal Chem 46 :602A-4A.

World Health Organization (WHO), 1990. Enviromental health criteria 101: Methyl mercury., Geneva, Switzerland.

Yan G., Viraraghavan T., 2001. Heavy metal removal in a biosorption column by immobilized M. rouxii biomass. Bioresource Technol. 78: 243-249.

Yang H., Zhou Z., Huang K., Yu M., Li F., Yi T., Huang C., 2007. Multisignaling optical-electrochemical sensor for Hg^{2+} based on a rhodamine derivative with a ferrocene unit. Organic Lett. 9: 4729-4732.

Yang N., Wan Q., Yu J., 2005. Adsorptive voltammetry of Hg(II) ions at a glassy carbon electrode coated with electropolymerized methyl-red film. Sens. Actuators B. 110: 246-251.

Yantasee W., Warner C., Songvanich T., Addlemon R. S., Carter T. G., Wiacek R. J., Fryxell G. E., Timchalk C., Warner M. G., 2007. Removal of Heavy Metals from Aqueous Systems with Thiol Functionalized Superparamagnetic Nanoparticles. Environ. Sci. Technol. 41: 5114-5119.

Zejli H., Sharrock P.,, De Cisneros J. L. H. H., Naranjo-Rodriguez I., Temsamani K. R., 2005. Voltammetric determination of trace mercury at a sonogel-carbon electrode modified with poly-3-methylthiophene. Talanta. 68: 79–85.

EKLERİ

EK 1. İletken Polimer Tabanlı Cıva Sensörleri

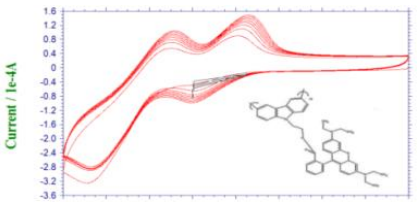
Ayşenur KARAÖNDER ŞAHUTOĞLU[a], İsmet KAYA[b]

[a]*Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği Bölümü,ÇANAKKALE*
[b]*Çanakkale Onsekiz mart Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü,ÇANAKKALE*
akaraonder@hotmail.com

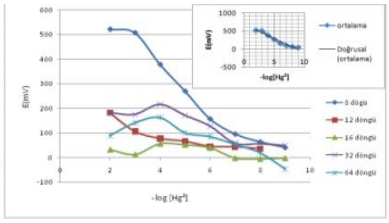
Sensörler; fiziksel bir parametreyi belirleyerek veya ölçerek bir sinyale dönüştürmek suretiyle sonucun elde edilmesini sağlayan cihazlardır. Sensörlerin eser miktardaki toksik-metal iyonlarının belirlenmesinde kullanılabilmesi için ölçülecek olan iyona karşı seçicilik göstermesi, hızlı cevap zamanına sahip olması, kullanım ömrünün fazla olması, hata payının ve maliyetinin düşük olması gibi özeliklere sahip olması beklenmektedir. Sensörde kullanılacak moleküler yapının uygun seçilmesi gerekmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda sensörlerde aranan özellikleri sağlamak için iletken polimerlerin sıkça kullanıldığı görülmektedir. Yeni bir polimer sınıfı olan iletken polimerler veya elektroaktif iletken polimerler sadece inorganik sistemlerin gösterebildiği ilginç elektriksel ve optik özellikler göstermektedir[1].

Bu çalışmada Rodamin B ile 9H-karbazol-9-etanol çıkış bileşikleri ile esterleşme reaksiyonu gerçekleştirildi ve elde edilen monomer polimerleştirildi. Çıkış bileşikleri ve sonuç ürününün yapıları FT-IR yoluyla aydınlatıldı. Elektropolimerleştirilen yapı azot – sülfür içeren heterohalkalı birimler ve elektron yoğunluğu fazla olan yapılar bulundurmaktadır(Şekil 1). Yapının cıvaya karşı seçiciliği (Şekil.3), duyarlılığı, çalışma aralığı ve cevap zamanı açık devre potansiyometresi ile belirlendi. İletken polimer değişik alt yapı malzemelerin üzerine farklı kalınlıklarda kaplanarak sensörün duyarlılığının arttırılması, kullanımın kolaylaştırılması, kullanım ömrünün artması ve cevap zamanının azalması için en uygun malzeme ve kalınlık (Şekil 2) belirlendi. Ayrıca sensörün tekrar kullanılabilirliği incelendi.

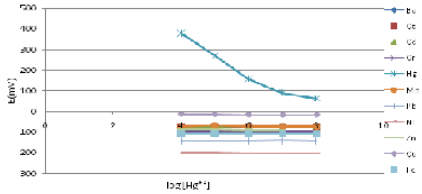
Anahtar Kelimeler: Polimer Tabanlı Sensör, Elektropolimerizasyon, İyon Seçici Elektrot



Şekil.1.Monomerin elektropolimerizasyonu



Şekil.2.Film kalınlığına bağlı -log[Hg^{+2}]&E(mV)



Şekil.3.Değişen metal konsantrasyonlarına bağlı potansiyel değişimi

Kaynaklar

[1]Yang H., Zhou Z., Huang K., Yu M., Li F., Yi T., Huang C.,'' Multisignaling optical-electrochemical sensor for Hg^{2+} based on a rhodamine derivative with a ferrocene unit'' *Org. Lett.*,**9**, 4729-4732, (2007).

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Ayşenur KARAÖNDER ŞAHUTOĞLU

Doğum Yeri: Çan / ÇANAKKALE

Doğum Tarihi: 26.05.1987

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 2005-2010.

Yüksek Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 2011-2013.

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, 2015-2017.

Bildiği Yabancı Diller: İngilizce, Almanca (Başlangıç)

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Bildiriler -Uluslararası –Ulusal

1. Şahutoğlu Karaönder A., Kaya İ., İletken Polimer Tabanlı Cıva Sensörleri, 6. Fiziksel Kimya Kongresi, P 48, 15-18 Mayıs, Zonguldak, Türkiye(2017)

2. Karaonder A., Ergun D., Sefer E., Zafer C., Koyuncu S., "A Novel Efficient Metal Free Organic Dye Containing Bicarbazole Derivative with Qunoxaline-Thiophene Bridging for Dye Sensitizied Solar Cells", 11th International Symposium on Functional π-electron -"F-pi11", p161, Arcachon, Fransa(2013)

3. Aykut D., Karaonder A., Sefer E., Koyuncu S., Zafer C., "Molecular Engineering of Carbazole Based Metal Free Organic Dyes for Electrochemical Solar Cells" Solar Energy for World Peace "Solar4peace", Abstract:0341, İstanbul, Türkiye (2013)

4. Karabıyık E., Karaönder A., Sefer E., Koyuncu F.B., Koyuncu S., Özdemir E., ‘’3,4-Etilendioksitiyofen (EDOT) Türevli Yeni Bir Donör Akseptör Polimer Sentezi ve Elektrokromik Uygulamalari’’, IV. Ulusal Polimer Bilimi ve Teknolojisi Kongresi, ss.PSK-126, ÇANAKKALE, TÜRKİYE, 5-8 Eylül 2012.

5. Karaönder A., Koyuncu S., Özdemir E. , Baycan Koyuncu F., Sefer E. , Karabıyık E. , "İşlenebilir Karbazol İçeren Kinoksalin Köprülü Yeni Bir Elektrokromik Polimer Sentezi", IV. Ulusal Polimer ve Teknolojisi Kongresi , ss.PSK-124, ÇANAKKALE, TÜRKİYE, 5-8 Eylül 2012.

b) Projeler ve Tezler

İşlenebilir Karbazol İçeren Kinoksalin Köprülü Yeni Bir Elektrokromik Polimer Sentezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 2011-2013.

Fotovoltaik Teknoloji için Yeni Tür Donör Akseptör Moleküllerin (Makromolekül ve Polimer) Sentezi, TÜBİTAK-TBAG-110T830, Proje bursiyeri, 2011-2013.

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl:

1. Aydınlık İnşaat Hafriyat Taahhüt Madencilik Sanayi ve TİC. LTD. ŞTİ- (2014) (Kalite Kontrol Mühendisi).
2. Gemar Çevre Ölçüm Ve Analiz Laboratuvarı **(**2014-2015) (Kimya Mühendisi – Deney Sorumlusu) (Su-Atıksu-Toprak-Atık).

İLETİŞİM

E-posta Adresi : akaraonder@hotmail.com, akaraonder@gmail.com