



Kil Esaslı Bütünüyle-Katı-Hal Kompozit Kurşun (II)-Seçici Potansiyometrik Elektrot

Bilge DOĞAN¹, Bülent ÇAĞLAR², Cihan TOPCU³, Fatih ÇOLDUR², Agah Oktay ÖZDEMİR⁴, Eda KELEŞ GÜNER⁵, Osman ÇUBUK⁶ ve Kemal Volkan ÖZDOKUR²

How to cite: Doğan, B., Çağlar, B., Topcu, C., Çoldur, F., Özdemir, A. O., Keleş Güner, E., Çubuk, O., & Özdokur, K. V. (2022). Kil esaslı bütünüyle-katı-hal kompozit kurşun (II)-seçici potansiyometrik elektrot. *Sinop Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 7(1), 8-21. <https://doi.org/10.33484/sinopfbid.1080403>

Araştırma Makalesi

Sorumlu Yazar

Bülent ÇAĞLAR

bcaglar@erzincan.edu.tr

Yazarlara ait ORCID

B. D: 0000-0001-7552-3461

B. Ç: 0000-0002-6087-3685

C. T: 0000-0003-0613-5873

F. Ç: 0000-0002-7037-2825

A. O. Ö: 0000-0003-4488-746X

E. K. G: 0000-0002-4421-1315

O. Ç: 0000-0001-7858-2803

K. V. Ö: 0000-0002-9540-7203

Received: 28.02.2022

Accepted: 25.03.2022

Öz

Bentonit kili XRD, FTIR ve SEM-EDX teknikleriyle karakterize edildi. Karakterize edilen kil bütünüyle katı hal kompozit potansiyometrik elektrot yapımında iyonofor madde olarak kullanılmış ve kilin potansiyometrik uygulaması gerçekleştirilmiştir. Elektrodun Pb²⁺ iyonuna karşı, diğer yaygın inorganik katyonlarla karşılaştırıldığında oldukça duyarlı ve seçici potansiyometrik bir cevap sergilediği gözlemlenmiştir. Membran optimizasyon çalışmaları neticesinde en iyi potansiyometrik performans özellikleri sergileyen bileşimin kütlece %65.0 grafit, %5.0 çok duvarlı karbon nanotüp, %20.0 iyonofor (bentonit) ve %10.0 parafin yağı olduğu belirlenmiştir. Pb²⁺ seçici kompozit elektrodun 1.0×10⁻⁵ - 1.0×10⁻¹ M konsantrasyon aralığında doğrusal cevap sergilediği, doğrusal çalışma aralığında standart Pb²⁺ çözeltilerine karşı her 10 katlık konsantrasyon değişiminde ortalama 31 mV potansiyel fark sergilediği gözlenmiştir. Elektrodun tayin sınırı 9.0×10⁻⁶ M olarak hesaplanmıştır. Elektrodun cevap zamanının oldukça kısa olduğu (~5 s) potansiyometrik cevabın ve tekrarlanabilirliğinin de oldukça yüksek olduğu ortaya konmuştur.

Anahtar Kelimeler: Bentonit, XRD, kurşun, potansiyometrik elektrot

All-Solid-State Composite Lead (II)-Selective Potentiometric Electrode Based on Clay

¹Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Erzincan, Türkiye

²Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 24100 Erzincan, Türkiye

³Samsun Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Biyomedikal Mühendisliği Bölümü, Samsun, Türkiye

⁴Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Meslek Yüksekokulu, Tasarım Bölümü,

Abstract

The bentonite clay was characterized by XRD, FTIR and SEM-EDX techniques. The characterized bentonite clay was used as an ionophore material in the production of solid state composite potentiometric electrodes and its potentiometric electrode application was carried out. It was observed that the electrode exhibited a highly sensitive and selective potentiometric response to Pb²⁺ ion compared to other common inorganic cations. Membrane optimization studies indicated that the composition exhibiting the best potentiometric performance properties was 65.0% graphite, 5.0% multi-walled carbon nanotube, 20.0% ionophore (bentonite) and 10.0% paraffin oil by mass. It was also observed that the Pb²⁺ selective composite electrode exhibited a linear response in the concentration range of 1.0×10⁻⁵ - 1.0×10⁻¹ M with an average potential difference of 31 mV for each 10-fold Pb²⁺ concentration change in the linear operating range. The detection limit of the electrode was calculated as 9.0×10⁻⁶ M. It was also revealed that the response time of the electrode

Moda Tasarımı Programı, Erzincan, Türkiye	was quite short (~5 s) and the reproducibility of the potentiometric response was quite high.
⁵ Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Üzümlü Meslek Yüksekokulu, Mülkiyet Koruma ve Güvenlik Bölümü, Sivil Savunma ve İtfaiyecilik Programı, Erzincan, Türkiye	Keywords: Bentonite, XRD, lead, potentiometric electrode
⁶ Hitit Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Fakültesi, Beslenme ve Diyetetik Bölümü, Sağlık Bilimleri Kampüsü, Çorum, Türkiye	
Bu çalışma Creative Commons Attribution 4.0 International License ile lisanslanmıştır	

Giriş

Günümüzde sanayi ve teknolojinin gelişmesiyle birlikte çevre, insan ve diğer canlılar üzerinde ciddi olumsuz etkilere sahip olan ağır metal kirliliği git gide artmaktadır. Pb, Cd, Hg ve Cr ağır metal kirliliğine sebep olan başlıca metallerdir. Bu metal iyonlarının çevre ve su kaynaklarından uzaklaştırılması için adsorpsiyon, iyon değişimi, filtrasyon ve koagülasyon gibi teknikler yaygın olarak kullanılmaktadır [1-4]. Bununla birlikte ilgili yöntemin uygulanabilmesi için öncelikle su kaynaklarındaki bu iyonların tespiti büyük öneme sahiptir. Birçok avantajlarından ötürü ağır metal iyonlarının tespitinde voltametri, kondüktometri, amperometri ve potansiyometri gibi analitiksel yöntemler bilim camiasının ilgisini çekmiştir [5, 6]. Bunların arasında, potansiyometrik iyon seçici elektrotlar, yüksek seçicilik, geniş çalışma aralığı, düşük tayin limiti, hızlı yanıt vermesi, basit ölçüm işlemi, düşük maliyeti ve ön işlem gerektirmemesi gibi üstün özelliklerinden dolayı diğer analitik teknikler arasında yaygın olarak kullanılan elektrokimyasal bir yöntemdir. İyon seçici elektrot çalışmalarında PVC membran elektrotlar klasik olarak en yaygın kullanılan iyon seçici elektrot çeşitleridir. Bu elektrotlarda membran yapısında elektrodun seçiciliğini ve duyarlılığını sağlayan en önemli bileşen iyonofor maddelerdir [7] ve bu türler membranın yapısına ilave edilerek kovalent olmayan etkileşimlerle membran yapısına tutturulur. Fakat elektrot kullanıldıkça membran bileşenlerinin zamanla ölçüm çözeltilerine akması ve membran/iyon elektron dönüştürücüsü ara yüzeyinde su tabakasının oluşmasıyla elektrotun kullanım ömrü ve performans özelliklerinde bozulmalar meydana gelmektedir [8, 9]. Duyarlı membran yapısına iyonoforların kovalent olarak tutturulması veya akma özelliği olmayan iyonofor özelliği gösteren katı hal mikro/nano yapılu materyallerin iyonofor olarak kullanılması bu riskleri azaltmaktadır. Bu bağlamda; killer [10, 11] modifiye karbon temelli nano materyaller [12-14], baskılanmış polimerler [15-17] vb. materyallerin iyonofor madde olarak kullanıldığı elektrotlar önemli hale gelmiştir. Uzun kullanım ömrü; minyatürizasyona elverişli olma, yenilenebilir ölçüm yüzeyine sahip olma, yüksek mekanik kararlılık,

iyon elektron dönüştürücüsü/membran arayüzeyinde su tabakası oluşturmama vb. özelliklerinden dolayı bütünüyle katı-hal kompozit iyon seçici elektrotlar klasik PVC membran elektrotlara göre önemli avantajlar sunmakta ve son yıllarda araştırmacıların giderek ilgisini çekmektedir. Killer merkez atomu silisyum ve ona koordine olan oksijen atomlarından oluşan tetrahedral tabaka ile merkez atomu alüminyum ve ona koordine olan hidroksil iyonlarından oluşan oktahedral tabakaların birleşmesinden meydana gelen alüminasilikatlardır. Tetrahedral ve oktahedral tabaka sayısına göre TO (1:1) veya TOT (2:1) şeklinde adlandırılırlar. Bentonit, başlıca bileşeni montmorillonit olan killerdir. Montmorillonit, iki tetrahedral tabaka arasında bir oktahedral tabakanın yerleştiği (2:1 veya TOT) bir dioktahedral kil mineralidir [18]. Oktahedral tabakadaki alüminyum atomlarını yerine daha düşük yükseltgenme basamağındaki atomların (Mg^{2+} , Fe^{2+}) yer değiştirmesi ve tetrahedral tabakadaki silisyum atomlarının yerine de yine daha düşük yükseltgenme basamağındaki atomların (Fe^{3+}) yer değiştirmesinden ötürü negatif yüklüdür. Bu yük dengesizliği de tabakalar arasına giren ve değiştirilebilir katyonlar olarak adlandırılan Na^+ , Ca^{2+} ve K^+ gibi iyonlarla dengelenir. Montmorillonitler, büyük yüzey alanları, iyi adsorpsiyon yetenekleri, yüksek katyon değişim kapasitesi ve şişme özelliklerinden dolayı endüstrinin birçok alanında adsorban, reolojik kontrol ajanı ve sulu ortamdan metal iyon değiştiricisi olarak kullanılmaktadır. Bunlar dışında tarım, mühendislik, jeoloji, kozmetik, seramik, plastik ve eczacılık gibi diğer endüstriyel uygulamaları da bulunmaktadır. Ayrıca kil minerallerinin yapısal ve yüzey özellikleri değiştirilmek suretiyle hazırlanan modifiye killer ile istenen özelliklere sahip yeni uygulama alanları olan malzemeler de elde edilmektedir [19, 20]. Son yıllarda, kil modifiye elektrotlar, elektrokimyasal sensör uygulamalarında ilgi görmektedir. Killerin, yüzey aktif maddelerle, çeşitli moleküllerle ve nanoparçacıklarla modifiye edilmiş türleriyle ilgili voltametrik ve potansiyometrik sensör uygulamaları üzerine bazı çalışmalar yapılmıştır [21-23]. Bu çalışmada öncelikle Ordu ilinden temin edilen bentonit kilinin yapısal ve morfolojik özellikleri X-ışınları kırınım teknikleri (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı X-ışınları (EDX) ve Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) teknikleri kullanılarak incelendi. Karakterizasyonu gerçekleştirilen kil, bütünüyle katı-hal kompozit potansiyometrik sensörün yapısında ilk defa iyonofor malzeme olarak kullanılarak Pb^{2+} seçici potansiyometrik sensör hazırlandı. Hazırlanan sensörün membran optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilerek en iyi potansiyometrik performans özelliklerine sahip elektrot bileşimi ve bu bileşime ait performans özellikleri araştırıldı.

Materyal ve Metot

Pb^{2+} seçici potansiyometrik sensör hazırlanmasında kullanılan bentonit kili Ordu ili Ünye ilçesinden temin edildi. Öncelikle kil öğütüldü ve sonra kil dışı safsızlıkların uzaklaştırılması için saf suyla dekantasyon işlemi yapıldı. Süzülükten sonra $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de kurutuldu. Kurutulan numune 200 mesh'lik elekten elendi ve kullanılmadan önce tekrar $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de kurutuldu. Sensör hazırlamada kullanılan grafit, multiwalled karbon nano tüp ve parafin oil Sigma-Aldrich'ten temin edildi.

Pb²⁺ Seçici Kompozit Sensörün Hazırlanması

Pb²⁺ seçici kompozit sensörün hazırlanmasında ağırlıkça %65.0 grafit, %5.0 multiwalled karbon nanotüp, %20.0 iyonofor (bentonit) ve %10 parafin oil kullanılmıştır. Bu karışım 30 dakika bir havanda karıştırılarak homojenize edilmiştir. Daha sonra elde edilen bu karışım 0.3 mm çapında ve 3.0 cm uzunluğunda plastik kateter bir boru içerisine doldurulmuştur. Plastik boru içindeki karışım uygun çaptaki metal çubuklar kullanılarak her iki ucundan iyice preslenmiştir. Presleme işleminden sonra 0.5 cm uzunluğunda bir parça kesilerek 15.0 cm uzunluğunda bakır tele bağlanmıştır. Bağlantı noktaları izole edilerek sensörün hazırlanması tamamlanmıştır. Hazırlanan Pb²⁺ seçici kompozit sensör, ölçüm işlemlerinden önce 1.0×10^{-1} M kurşun (II) nitrat çözeltisi içerisinde 4 saat şartlandırılmıştır. Sensör kullanılmadığı zamanlarda kapalı bir alanda karanlıkta muhafaza edilmiştir.

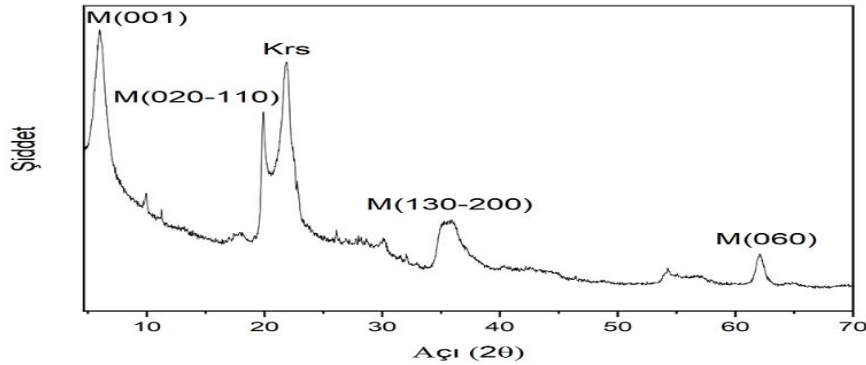
Kullanılan Cihazlar

Bentonit kilinin XRD spektrumu PANalytical Empyrean difraktometresi kullanılarak alınmıştır. FTIR spektrumu ThermoNicolet 6700 spektrometresinde 4000-400 cm⁻¹ aralığında kaydedilmiştir. Numunenin SEM görüntüleri ve EDX verileri FEI-Quanta FEG 450 cihazında alınmıştır.

Bulgular ve Tartışma

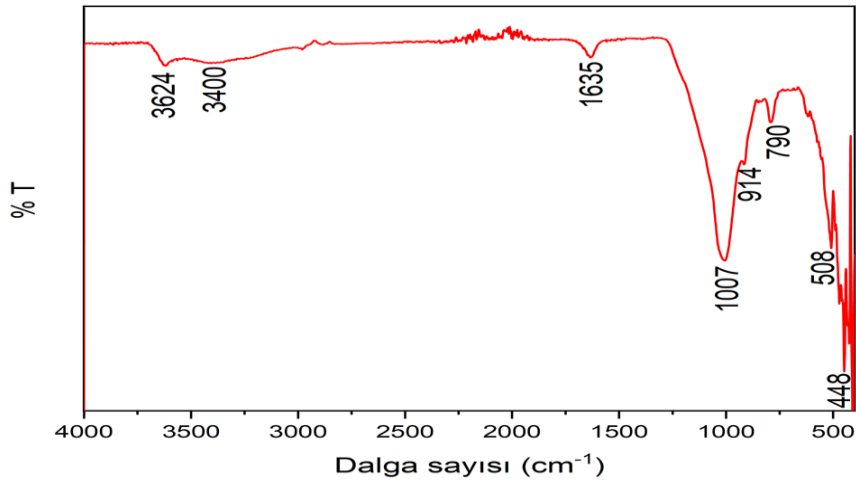
Bentonit kilinin karakterizasyonu

Bentonit kilinin XRD spektrumu Şekil 1'de verilmiştir. 7.02, 19.90, 34.90 ve 61.90 (2θ) açılarında montmorillonit kil bileşeninin (001), (020-100), (130-200) ve (060) kırınımına ait 13.44, 4.46, 2.57 ve 1.50 Å uzaklıklarına sahip pikler gözlenmiştir. Temel (001) kırınım pikinin 13.44 Å değerine sahip olması ve EDX verilerinde K ve Na elementlerinin varlığı; ana bileşeni montmorillonit olan bentonitin tabakalar arasındaki değiştirilebilir katyonlarının K⁺ (çoğunlukla) ve Na⁺ iyonları olduğunu göstermektedir [18, 20]. Ayrıca (060) kırınım pikinin 1.50 Å değerine sahip olması ve EDX verilerinde Al elementinin fazla olması da montmorillonit kilinin alüminyumca zengin dioktahedral olduğunu göstermektedir. Bunlara ilaveten 21.70 ve 9.98 (2θ) açısındaki pikler ise sırasıyla kristobalit ve illit içeriğinden kaynaklanmaktadır.



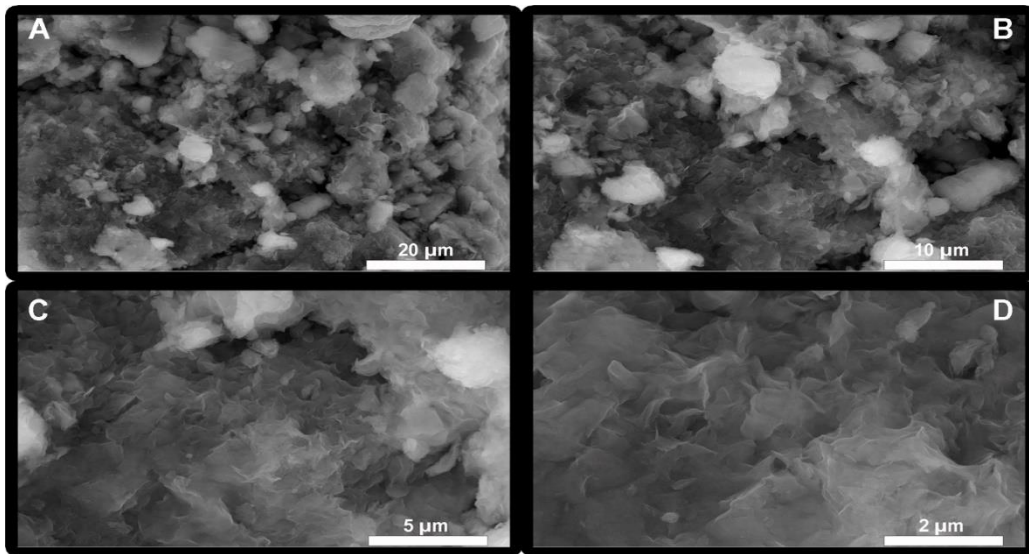
Şekil 1. Bentonit kilinin XRD spektrumu

Bentonit kilinin FTIR spektrumu Şekil 2’de verilmiştir. 3624 cm⁻¹’de yer alan IR piki kilin oktahedral tabakadaki OH gerilmelerinden kaynaklanırken, 914 cm⁻¹’deki pik ise bu OH türlerinin eğilmelerinden kaynaklanmaktadır. 3400 ve 1635 cm⁻¹’deki IR pikleri sırasıyla yapısal suyun OH gerilmesi ve eğilmelerine aittir. 1007, 508 ve 448 cm⁻¹’deki IR pikleri ise sırasıyla Si-O-Si gerilmesi, Al-O-Si eğilmesi ve Si-O-Si eğilmesinden kaynaklanmaktadır. Bunlara ilaveten kristobalit mineraline ait Si-O gerilmesi ise 790 cm⁻¹’de gözlenmiştir. Bentonitin IR spektrumu literatürdeki verilerle iyi bir şekilde uyumlu olup, XRD verilerinde de belirtildiği gibi ana bileşeni montmorillonit ve az miktarda da kristobalit ve illit içermektedir [18-20].



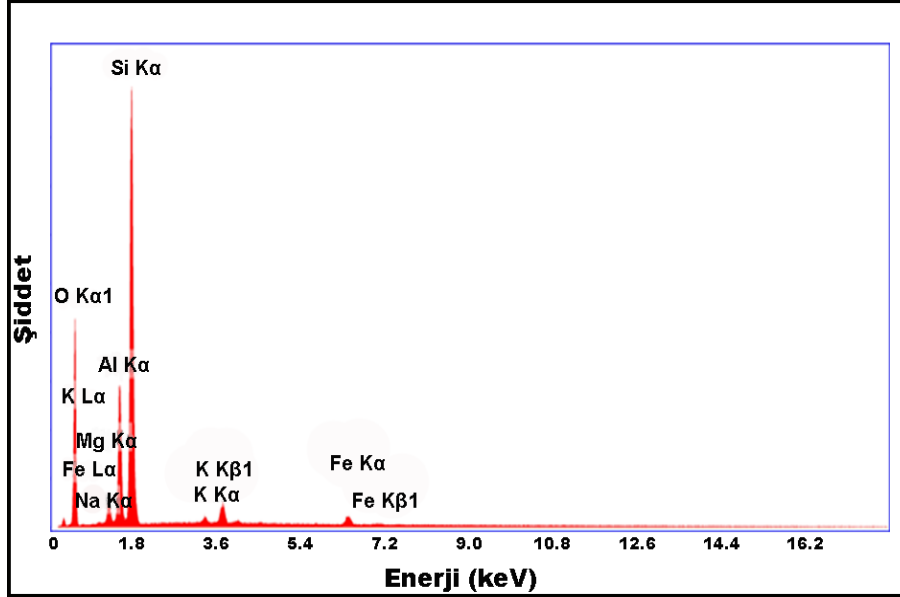
Şekil 2. Bentonit kilinin FTIR spektrumu

Şekil 3’de bentonit kilinin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri verilmiştir. Bentonit, düşük büyütme oranlarında pürüzlü, gözenekli pul morfolojisinde bir görünüm sergilerken, büyütme oranı artıkça daha pürüzsüz, kabarık süngerimsi, yaprağımsı ve daha homojen bir görünüme sahiptir. Bentonit parçacıklarının genişliği mikro inceliği ise nanoboyutlara sahiptir.



Şekil 3. Bentonit kilinin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri

Bentonit kilinin EDX spektrumu Şekil 4'te ve kimyasal bileşimi Tablo 1'de özetlenmiştir. Kilin oktahedral ve tetrahedral tabakalarından kaynaklanan Si, Al ve O atomları başlıca bileşen iken oktahedral ve tetrahedral tabakaların yer değiştirmesinden kaynaklanan sırasıyla Fe ve Mg atomları da bulunmaktadır. Ayrıca tabakalar arasında değiştirilebilir katyon olarak bulunan K^+ ve Na^+ iyonlarının varlığı da mevcuttur.



Şekil 4. Bentonit kilinin EDX spektrumu

Bunlara ilaveten kristobalit ve illitin katkısı silisyum, oksijen ve potasyum miktarlarını etkilemiştir. Sonuç olarak, ana bileşeni montmorillonit ve az miktarda da kristobalit ve illit içerdiği bütün karakterizasyon teknikleriyle uyumludur [24].

Tablo 1. Bentonit kilinin EDX verilerinden elde edilen kimyasal bileşimi

	Si	Al	O	Fe	Mg	K	Na
% ağırlık	33.33	10.57	51.68	1.36	2.49	0.54	0.03
% atomik	23.97	7.91	65.25	0.49	2.07	0.28	0.03

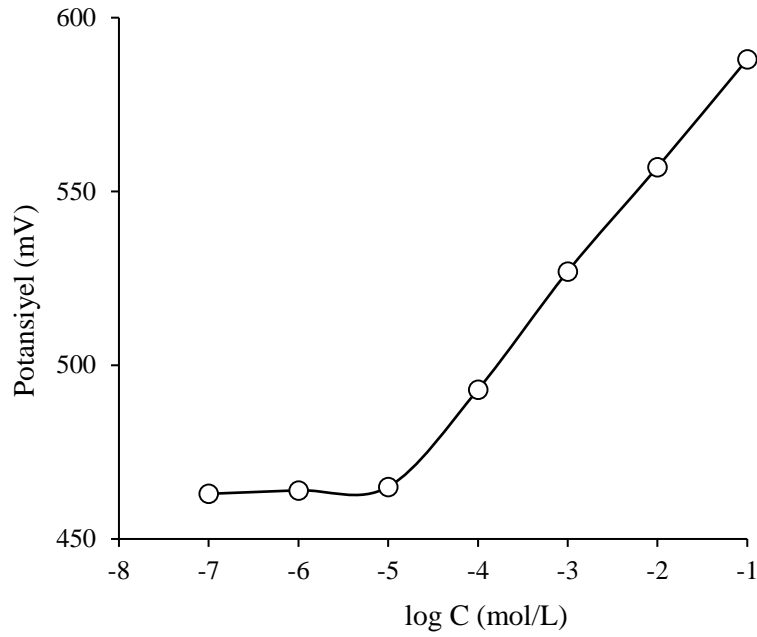
Pb²⁺ Seçici Kompozit Sensörün Sensör Bileşiminin Optimizasyonu

Hazırlanan Pb²⁺ seçici kompozit sensörün en uygun kompozit bileşiminin belirlenebilmesi için farklı oranlarda grafit, multiwalled karbon nano tüp, iyonofor ve parafin oil içeren karışımlar hazırlandı. Hazırlanan karışımlar ile oluşturulan Pb²⁺ seçici kompozit sensörlerin konsantrasyonu 1.0×10^{-6} – 1.0×10^{-1} M arasında değişen standart Pb²⁺ çözeltileri içerisinde sergilediği potansiyometrik davranışlar incelendi. Çalışılan kompozisyonlar ve elde edilen potansiyometrik performans verileri Tablo2'de detaylı olarak verilmiştir.

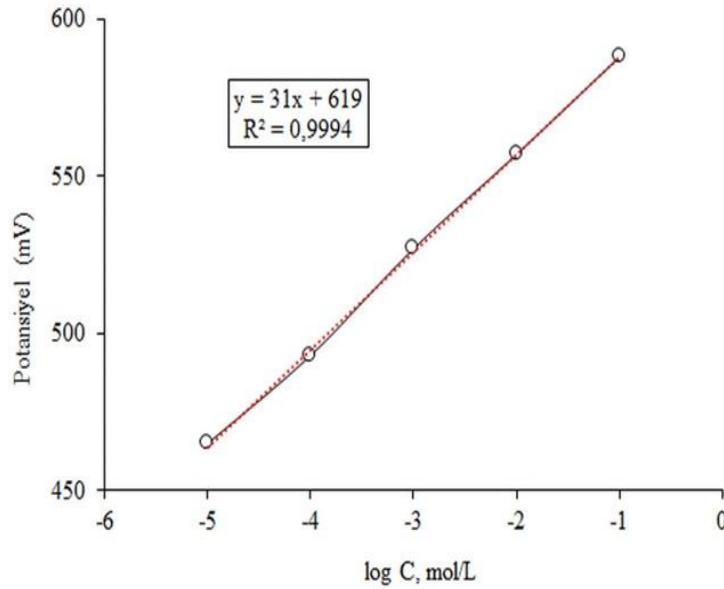
Tablo 2. Pb^{2+} seçici kompozit sensörün sensör bileşiminin optimizasyonu için çalışılan kompozit karışımlar ve elde edilen potansiyometrik performans verileri

Kompozisyon No	İyonofor	Grafit	MWCNT	Parafin oil	Doğrusal aralık (M)	Eğim (mV)	R^2	Cevap Zamanı (s)
1	10	65	5	20	$1.0 \times 10^{-4} - 1.0 \times 10^{-2}$	22.8	0.9479	24
2	15	65	5	15	$1.0 \times 10^{-5} - 1.0 \times 10^{-2}$	25.6	0.9739	11
3	20	65	5	10	$1.0 \times 10^{-5} - 1.0 \times 10^{-1}$	31	0.9994	5
4	25	60	5	10	$1.0 \times 10^{-4} - 1.0 \times 10^{-1}$	26	0.9597	13
5	30	55	5	10	$1.0 \times 10^{-4} - 1.0 \times 10^{-2}$	21.3	0.9359	28
6	20	60	5	15	$1.0 \times 10^{-5} - 1.0 \times 10^{-2}$	24.8	0.9686	17
7	20	55	5	20	$1.0 \times 10^{-4} - 1.0 \times 10^{-2}$	21.2	0.9525	23
8	20	60	-	20	$1.0 \times 10^{-4} - 1.0 \times 10^{-2}$	20.4	0.9482	16
9	20	65	-	15	$1.0 \times 10^{-5} - 1.0 \times 10^{-1}$	26.2	0.9862	10

Tablo 2’de özetlenmiş olan performans değerleri karşılaştırıldığında en uygun sensör kompozisyonunun ağırlıkça % 65.0 grafit, %5.0 çok duvarlı karbon nanotüp, %20.0 iyonofor (bentonit kili) ve % 10 parafin oil olduğu belirlenmiştir. Sensör bileşiminde çok duvarlı karbon nanotüpün (MWCNT) kullanılması hem sensörün iletkenliğini geliştirir hem de kimyasal sinyalin elektrik sinyaline verimli bir şekilde iletilmesini sağlar. İletkenliğin artması ile sensörün dinamik çalışma aralığı genişler, hassasiyeti artar ve tepki süresi kısalmır. Bu nedenle sensör bileşiminde %5.0 oranında çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) kullanıldı [25]. Bu aşamadan sonra yapılan tüm potansiyometrik performans testleri optimum kompozit bileşimine sahip elektrot kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Optimum kompozisyon bileşimi belirlenen Pb^{2+} seçici kompozit sensörün detaylı potansiyometrik cevabı test edildi. Bu çalışma için sensörün $1.0 \times 10^{-7} - 1.0 \times 10^{-1}$ M arasındaki konsantrasyonlarda değişen farklı konsantrasyonlardaki standart Pb^{2+} çözeltileri içerisinde sergilediği potansiyometrik davranış incelendi. Elde edilen veriler kullanılarak potansiyel(E)- $\log[Pb^{2+}]$ grafiği oluşturuldu ve Pb^{2+} seçici kompozit sensörün doğrusal çalışma aralığı, eğim ve R^2 değerleri gibi önemli potansiyometrik performans özellikleri belirlendi. Şekil 5’te elektrodun kalibrasyon eğrisi, Şekil 6’da ise Pb^{2+} seçici kompozit sensörün doğrusal çalışma aralığı, eğim ve R^2 değerleri verilmiştir. Şekil 5 ve Şekil 6’daki grafikler incelendiğinde, Pb^{2+} seçici kompozitsensörün $1.0 \times 10^{-5} - 1.0 \times 10^{-1}$ M arasında standart Pb^{2+} çözeltilerine karşı her 10 katlık konsantrasyon değişiminde 31 mV eğimle doğrusal cevap sergilediği gözlenmiştir. $1.0 \times 10^{-5} - 1.0 \times 10^{-1}$ M doğrusal çalışma aralığına sahip olan Pb^{2+} seçici kompozit sensörün bu doğrusal çalışma aralığındaki belirleme katsayısının (R^2) ise 0.9994 olduğu gözlenmiştir. Elektrodun tayin sınırı Şekil 5’teki kalibrasyon eğrisinin iki doğrusal bölgesinin kesim noktasından 9.0×10^{-6} M olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5. Pb^{2+} seçici kompozit sensör ile gerçekleştirilen detaylı kalibrasyon grafiği

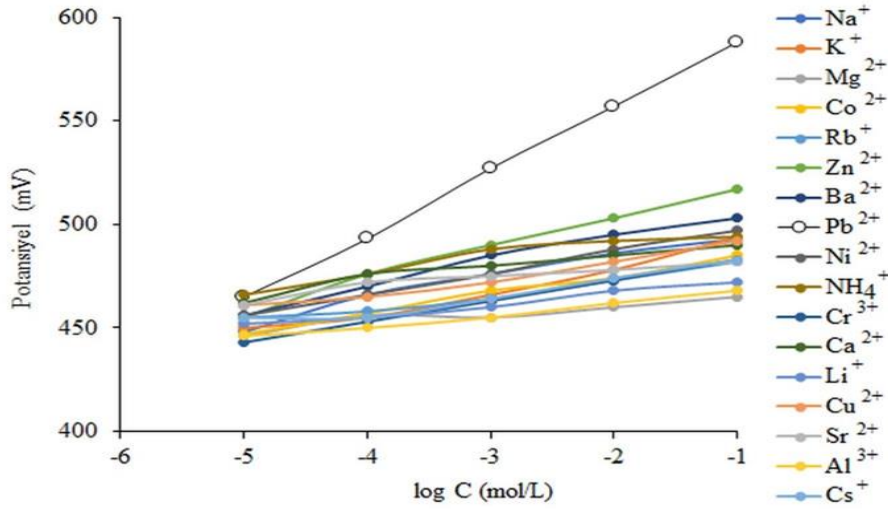


Şekil 6. Pb^{2+} seçici kompozit sensörün doğrusal çalışma aralığı, eğim ve R^2 değerlerini gösteren grafik

Pb²⁺ Seçici Kompozit Sensörün Seçiciliği

Pb^{2+} seçici kompozit sensörün seçiciliğini belirlemek için sensörün yaygın olarak kullanılan katyonların 1.0×10^{-5} - 1.0×10^{-1} M konsantrasyon aralığındaki çözeltilerine karşı sergilediği potansiyometrik davranışı test edildi. Pb^{2+} seçici kompozit sensör tüm katyon çözeltilerine ayrı ayrı daldırıldı ve bu esnada elde edilen potansiyel değerleri kaydedildi [25]. Bir çözeltilen diğer bir çözeltiye geçiş sırasında

sensörün yüzeyinin deiyonize su ile yıkanmasına dikkat edildi. Elde edilen potansiyel değerleri potansiyel-derişim grafiğine geçirildi (Şekil 7).



Şekil 7. Pb^{2+} seçici kompozit sensörün Pb^{2+} iyonu ve diğer iyonlara karşı sergilediği potansiyometrik davranış

Şekil 7’de görüldüğü gibi hazırlanan Pb^{2+} seçici kompozit sensörün yaygın kullanılan katyonların yanında Pb^{2+} iyonlarına karşı seçici ve duyarlı bir potansiyometrik cevap sergilediği gözlemlendi. Şekil 7’deki veriler yardımıyla ayrı çözelti metodu kullanılarak Pb^{2+} seçici kompozit sensörün Pb^{2+} ’nin yanında diğer iyonlara karşı sergilediği seçiciliğin kantitatif ifadesi olan seçicilik katsayısı değerleri hesaplandı. Hesaplanan seçicilik katsayısı değerleri Tablo 3 de verilmiştir.

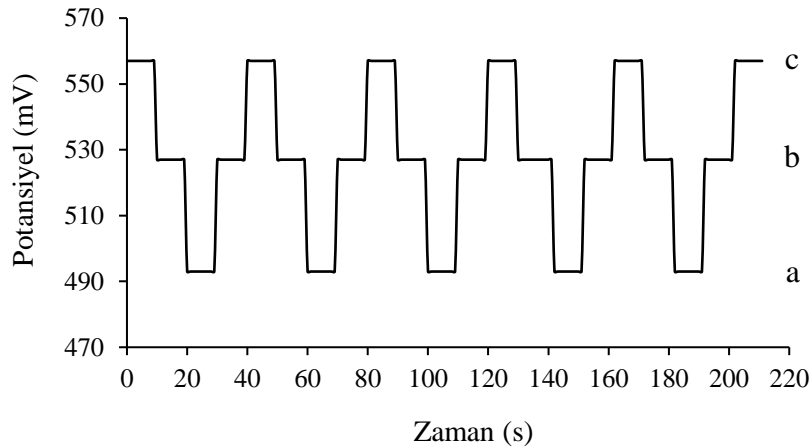
Tablo3. Pb^{2+} seçici kompozit sensörün hesaplanan seçicilik katsayısı değerleri

Girişim Yapan İyon	Ayrı Çözelti Metodu (SSM)	
	Seçicilik katsayısı değerleri ($K_{A,B}^{pot}$)	Logaritmik seçicilik katsayısı değerleri ($-\log K_{A,B}^{pot}$)
K^+	9.28×10^{-3}	2.03
NH_4^+	9.28×10^{-3}	2.03
Na^+	8.62×10^{-3}	2.06
Zn^{2+}	5.12×10^{-3}	2.29
Cs^+	4.10×10^{-3}	2.39
Rb^+	3.81×10^{-3}	2.42
Li^+	1.81×10^{-3}	2.74
Ba^{2+}	1.81×10^{-3}	2.74
Ni^{2+}	1.16×10^{-3}	2.93
Cu^{2+}	8.00×10^{-4}	3.10
Ca^{2+}	6.90×10^{-4}	3.16
Co^{2+}	4.76×10^{-4}	3.32
Sr^{2+}	3.81×10^{-4}	3.42
Cr^{3+}	1.90×10^{-4}	3.72
Mg^{2+}	1.08×10^{-4}	3.97
Al^{3+}	6.25×10^{-5}	4.20

Tablo 3'te verilen logaritmik seçicilik katsayısı değerleri incelendiğinde Pb^{2+} seçici kompozit sensörün potansiyometrik cevabına en yüksek girişim etkisinin 2.03 değeri ile K^+ ve NH_4^+ iyonlarından olduğu görülmektedir. Bu değer bize göstermektedir ki hazırlanan Pb^{2+} seçici kompozit sensörün potansiyometrik cevabına en yüksek girişim etkisi olan K^+ ve NH_4^+ iyonlarının varlığında bile sensör, Pb^{2+} iyonlarına karşı 107.15 kat daha seçici potansiyometrik davranış sergilemiştir. Sonuç olarak, hazırlanan Pb^{2+} seçici kompozitsensörün Pb^{2+} iyonlarına karşı yüksek seçicilikte potansiyometrik davranış sergilediği belirlenmiştir [25].

Pb^{2+} Seçici Kompozit Sensörün Tekrarlanabilirliği

Pb^{2+} seçici kompozit sensörün potansiyometrik cevabının tekrarlanabilirliği 1.0×10^{-2} M, 1.0×10^{-3} M ve 1.0×10^{-4} M standart Pb^{2+} çözeltileri kullanılarak test edildi. Bir çözeltiden diğer bir çözeltiliye geçiş sırasında sensörün yüzeyinin deiyonize su ile yıkanmasına dikkat edildi. Pb^{2+} seçici kompozit sensör standart Pb^{2+} çözeltileri içerisinde denge potansiyeline ulaşınca kadar bekletilmiştir ve denge potansiyeline ulaşıldığı andaki gözlenen potansiyel verileri kaydedilmiştir. Elde edilen potansiyel değerleri potansiyel-zaman grafiğine geçirildi. Şekil 8'de Pb^{2+} seçici kompozit sensörün potansiyometrik cevabının tekrarlanabilirliği verilmiştir.

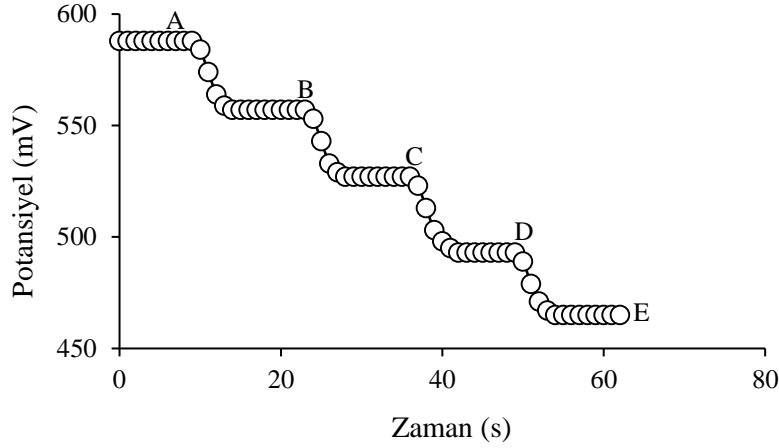


Şekil 8. Pb^{2+} seçici kompozit sensörün potansiyometrik cevabının tekrarlanabilirliği ($a=1.0 \times 10^{-4}$ M, $b=1.0 \times 10^{-3}$ M ve $c=1.0 \times 10^{-2}$ M Pb^{2+})

Pb^{2+} Seçici Kompozit Sensörün Cevap Zamanı

Çalışmamızda, Pb^{2+} seçici kompozit sensörün cevap süresini belirleyebilmek amacıyla 1.0×10^{-1} M, 1.0×10^{-2} M, 1.0×10^{-3} M, 1.0×10^{-4} M ve 1.0×10^{-5} M standart Pb^{2+} çözeltileri kullanıldı. Pb^{2+} seçici kompozit sensör bu çözeltiler içerisine direkt olarak daldırıldı. Bir çözeltiden diğer bir çözeltiliye geçiş sırasında sensörün yüzeyinin deiyonize su ile yıkanmasına dikkat edildi. Bu esnada potansiyometrik sistem sürekli çalışır durumda tutuldu. Pb^{2+} seçici kompozit sensörün 1.0×10^{-1} M standart Pb^{2+} çözeltisi içerisinde ulaştığı denge potansiyeli değerinden 1.0×10^{-2} M, 1.0×10^{-3} M, 1.0×10^{-4} M ve 1.0×10^{-5} M derişimlere sahip Pb^{2+} iyon çözeltilerinde ulaştığı denge potansiyeli değerlerine geçiş süreleri incelendi.

Elde edilen veriler potansiyel-zaman olarak grafiğe geçirildiğinde, geliştirilen Pb^{2+} seçici kompozit sensörün cevap zamanının ortalama 5 saniye olduğu belirlendi. Şekil 9'da Pb^{2+} seçici kompozit sensörün cevap zamanı verilmiştir.



Şekil 9. Pb^{2+} seçici kompozit sensörün cevap zamanı (A: 1.0×10^{-1} , B: 1.0×10^{-2} , C: 1.0×10^{-3} , D: 1.0×10^{-4} , E: 1.0×10^{-5} mol/L Pb^{2+}).

Sonuç

XRD, FTIR ve SEM-EDX teknikleri bentonit kilinin ana bileşeninin montmorillonit ve az miktarda da kristobalit ve illit içerdiğini; tabakalar arasındaki değiştirilebilir katyonlarının K^+ (çoğunlukla) ve Na^+ iyonları olduğunu ortaya koymuştur. Bu kilin Pb^{2+} seçici bir iyonofor olarak bütünüyle katı hal kompozit potansiyometrik sensörün yapısında kullanılabileceği gösterilmiştir. Hazırlanan potansiyometrik sensör Pb^{2+} -iyonlarına karşı oldukça duyarlı seçici ve kararlı potansiyel değerleri sergilemiştir. Sensörün kurşun iyonlarına karşı 10^{-5} - 10^{-1} M konsantrasyon aralığında, 31.0 mV/10 katlık konsantrasyon değişimi eğim değeri ile doğrusal cevap sergilediği, tayin sınırının da 9.0×10^{-6} M olduğu belirlenmiştir. Hazırlanan elektrot bütünüyle katı-hal kompozit yapıya sahip olduğundan minyatürizasyona uygun, hazırlanması oldukça basit, mekanik olarak da oldukça dayanıklıdır. Elektrot yüzeyinden ince kesitler alınarak elektrot yüzeyinin tazelenmesi mümkündür. Bu özellik kullanım ömrünü tamamlayan yüzeyin yenilenecek elektrotun defalarca kullanılabilmesini mümkün kılmaktadır ve ölçüm maliyeti açısından önemli avantajlar sağlamaktadır. Ayrıca elektrotun yapısında çok ucuz ve bolca bulunan kil materyalinin iyonofor olarak kullanılması, çok yüksek maliyetlerle temin edilen ticari iyonofor maddelerle hazırlanan elektrotlarla karşılaştırıldığında önemli bir avantajdır. Yine önerilen elektrodun bir diğer önemli avantajı da polimer yapısında membran içermediğinden dolayı iyon elektron dönüştürücüsü/membran ara yüzeyinde elektrodun stabilitesine zarar veren su tabakasının oluşmuyor olmasıdır. Kullanılan iyonofor maddenin katı halde olması ve çözünerek ölçüm çözeltisine geçme ihtimalinin düşük olması nedeniyle klasik iyonofor temelli PVC membran elektrotlara göre daha uzun kullanım ömrüne sahip olacağı öngörülmektedir.

Teşekkür-

Fon/Finansman bilgileri Bu çalışma Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğünün (BAP) FBA-2020-687 numaralı projesiyle desteklenmiştir.

Etik Kurul Onayı ve İzinler Çalışma, etik kurul izni ve herhangi bir özel izin gerektirmemektedir.

Çıkar çatışmaları/Çatışan çıkarlar Yazarlar çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Yazarların Katkısı 1., 2., 3. ve 4. yazarlar %15, 5., 6., 7. ve 8. yazarlar %10 katkı sağlamıştır. Tüm yazarlar makalenin son halini okumuş ve onaylamıştır.

Kaynaklar

[1] Ramola, S., Belwal, T., Li, C. J., Wang, Y. Y., Lu, H. H., Yang, S. M., & Zhou, C. H. (2020). Improved lead removal from aqueous solution using novel porous bentonite-and calcite-biochar composite. *Science of the Total Environment*, 709, Article 136171. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136171>

[2] Ouni, L., Ramazani, A., & Fardood, S. T., (2019). An overview of carbon nanotubes role in heavy metals removal from wastewater. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 13(2), 274–295. <https://doi.org/10.1007/s11705-018-1765-0>

[3] Fu, F., & Wang, Q., (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407-418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>

[4] Uzoh, C. F., Nwabanne, J. T., & Ozofor, I. H., (2020). Electrocoagulation of Pb²⁺, Co²⁺, and Mn²⁺ from simulated wastewater: An algorithmic optimization using hybrid RSM-GA-PSO. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 39:e13301. <https://doi.org/10.1002/ep.13301>

[5] Wang, T., & Yue, W., (2017). Carbon nanotubes heavy metal detection with stripping voltammetry: a review paper. *Electroanalysis*, 29, 2178-2189. <https://doi.org/10.1002/elan.201700276>

[6] Malik, L. A., Bashir, A., Qureashi, A., & Pandith, A. H., (2019). Detection and removal of heavy metal ions: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 17, 1495-1521. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00891-z>

[7] Pięk, M., Wojciechowska, A., Fendrych, K., Piech, R., & Paczosa-Bator B., (2019). A simple way to modify selectivity of sodium sensitive electrodes by using organic conductive crystals. *Ionics*, 25, 2311-2321. <https://doi.org/10.1007/s11581-018-2600-9>

[8] Lindner, E., & Gyurcsányi, R. E., (2009) Quality control criteria for solid-contact, solven tpolymeric membrane ion-selective electrodes. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 13, 51-68. <https://doi.org/10.1007/s10008-008-0608-1>

[9] Bobacka, J., Ivaska, A., & Lewenstam, A., (2008). Potentiometric Ion Sensors. *Chemical Reviews* 108, 329-351. <https://doi.org/10.1021/cr068100w>

[10] Mendoza, M. O., Ortega, E. P., de Fuentes, O. A., Prokhorov, Y. & Luna Barcenás J. G., (2014) Chitosan/bentonit enanocomposite: Preliminary studies of its potentiometric response to nitrate ions in water. *2014 IEEE 9th Ibero American Congress on Sensors*, 1-4. <https://doi.org/10.1109/IBERSENSOR.2014.6995562>

- [11] Udomphan, K., Wongchaisuwat, A., & Meesuk, L., (2012). CdS-intercalated bentonite: A novel sulfide ions elective electrode. *Applied Mechanics and Materials*, 110-116, 472-477. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amm.110-116.472>
- [12] Parra, E. J., Blondeau, P., Crespo, G. A., & Rius, F.X., (2011). An effective nanostructured assembly for ion-selective electrodes. An ionophore covalently linked to carbon nanotubes for Pb²⁺ determination. *Chemical Communications*, 47, 2438-2440. <https://doi.org/10.1039/c0cc03639k>
- [13] Ghaedi, M., Montazerzohori, M., Behfar, M., Khodadoust S., Andikaey Z., & Biareh, M. N., (2011). Chemically modified multiwalled carbon nanotubes as efficient material for construction of new zinc(II) ion selective carbon paste electrode. *Sensor Letters*, 9(5), 1718-1725. <https://doi.org/10.1166/sl.2011.1735>
- [14] Zhang, T., Chai, Y., Yuan, R., & Guo, J., (2012). Nanostructured multi-walled carbon nanotubes derivate based on carbon paste electrode for potentiometric detection of Ag⁺ ions. *Analytical Methods* 4, 454-459. <https://doi.org/10.1039/C2AY05668B>
- [15] Shirzadmehr, A., Afkhami, A., & Madrakian, T., (2015). A new nano-composite potentiometric sensor containing an Hg²⁺-ion imprinted polymer for the tetra Ce determination of mercury ions in different matrices. *Journal of Molecular Liquids*, 204, 227-235. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.01.014>
- [16] Wang, L., Wang, Z., Zhou, C., Song, W., & Sun, C., (2020). Potentiometric micro sensor based on ion-imprinted polymer for the trace determination of cesium(I) ions. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 41 (7), 1095-1103. <https://doi.org/10.1080/01932691.2020.1730886>
- [17] Yolcu, M., & Dere, N., (2018). All-solid-state potentiometric Cu(II)-selective sensor based on ion imprinted methacrylamide polymer. *Electroanalysis* 30, 1147-1154. <https://doi.org/10.1002/elan.201700849>
- [18] Caglar, B., Keles Guner, E., Ersoy, S., Caglar, S., Özdemir, A.O., Özdokur, K.V., Dogan, B., İcer, F., & Çirak C., (2021). Bi₂S₃ nanorods decorated on bentonite nanocomposite for enhanced visible-light-driven photocatalytic performance towards degradation of organic dyes. *Journal of Alloys and Compounds*, 885, 160964. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160964>
- [19] Caglar, B., Keles Guner, E., Özdokur, K.V., Özdemir, A.O., İcer, F., Caglar, S., Doğan, B., Beşer, B.M., Çirak, Ç., Tabak, A., & Ersoy, S., (2021). Application of BiFeO₃ and Au/BiFeO₃ decorated kaolinite nanocomposites as efficient photocatalyst for degradation of dye and electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 418, Article 113400, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113400>
- [20] Caglar, B., Keles Guner, E., Keles, K., Özdokur, K.V., Cubuk, O., Coldur, F., Caglar, S., Topcu, C., & Tabak, A., (2018). Fe₃O₄ nanoparticles decorated smectite nanocomposite: characterization, photocatalytic and electrocatalytic activities. *Solid State Sciences*, 83, 122-136, <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.07.013>
- [21] Prabhu, K., Malode, S. J., Veerapur, R. S., & Shetti, N. P., (2021). Clay-based carbon sensor for electro-oxidation of nimesulide. *Materials Chemistry and Physics*, 262, Article 124287. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124992>
- [22] Killedar, L. S., Vernekar, P. R., Shanbhag, M. M, Shetti, N. P., Malladi, R. S., Veerapur, R. S., & Reddy K. R., (2022). Fabrication of nanoclay-modified electrodes and their use as an effective electrochemical sensor for biomedical applications. *Journal of Molecular Liquids*, 351, Article 118583. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118583> 0167

[23] Molaei N., Wani O. B., & Bobicki E. R., (2022). A comparative study of bio polymer adsorption on model anisotropic clay surface using quartz crystal microbalance with dissipation (QCM-D). *Journal of Colloid and Interface Science*, 615, 543-553. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.01.180>

[24] Koksall, E., Afsin, B., Tabak, A., & Caglar B., (2011). Structural characterization of aniline-bentonite composite by FTIR, DTA/TG, and PXRD analyses and BET measurement. *Spectroscopy Letters*, 44, 77-82. <https://doi.org/10.1080/00387010903555953>

[25] Topcu, C., Coldur, F., Caglar, B., Ozdokur, K. V., & Cubuk, O. (2022). Solid-state electrochemical sensor based on a cross-linked copper (II)-doped copolymer and carbon nanotube material for selective and sensitive detection of monohydrogen phosphate. *Electroanalysis*, 34(3), 474-484. <https://doi.org/10.1002/elan.202100340>