

Metiltrioktilamonyum Klorür Temelli Potansiyometrik Perklorat-Seçici PVC-Membran Sensör

Fatih ÇOLDUR^{*1}, Müberra ANDAÇ², Ahmet ÖNDER¹

¹Erzincan Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 24100, Erzincan

²Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 55139, Samsun

(Alınış / Received: 14.06.2016, Kabul / Accepted: 22.01.2017, Online Yayınlanma / Published Online: 21.04.2017)

Anahtar Kelimeler
İyon-seçici Elektrot,
Metiltrioktilamonyum,
Perklorat,
Potansiyometri,
PVC Membran

Öz: Bu çalışmada perklorat tayini için potansiyometrik bir PVC membran iyon seçici elektrot (İSE) geliştirildi. Elektrot membranının yapısında ionofor madde olarak lipofilik bir kuaterner amonyum tuzu olan metiltrioktilamonyum klorür kullanıldı. Elektrot mebranı % 3.0 metiltrioktilamonyum klorür, % 67.0 Nitrofeniloktiletler, % 30.0 Polivinilklorür içermektedir. Elektrodun doğrusal çalışma aralığı 1.0×10^{-6} - 1.0×10^{-1} M, 10 katlık konsantrasyon değişimindeki eğimi, -49.0 mV; tayin limiti, 9.0×10^{-7} M; pH çalışma aralığı, 5.0-11.0; cevap zamanı, ≈ 20 s olarak belirlendi. Elektrot oldukça tekrarlanabilir bir potansiyometrik cevap sergilemiştir. Elektrodun seçiciliği literatürde var olan bazı perklorat seçici elektrotların seçicilikleriyle karşılaştırıldığında oldukça iyi olduğu görüldü. Elektrodun analitik uygulaması, içerisine belli miktarlarda perklorat iyonu eklenmiş musluk sularında perklorat tayini yapılarak gerçekleştirildi. Elektrot kullanılarak elde edilen sonuçların ilave edilen perklorat içerikleriyle oldukça uyumlu olduğu gözlemlenmiştir.

Potentiometric Perchlorate-Selective PVC-Membrane Sensor Based on Methyltriocetylammmonium Chloride

Keywords
Ion-selective Electrode,
Methyltriocetylammmonium,
Perchlorate,
Potentiometry,
PVC Membrane

Abstract: In this study; a potentiometric PVC membrane ion-selective electrode (ISE) for the determination of perchlorate was developed. Methyltriocetylammmonium chloride, a lipophilic quaternary ammonium salt, were used as ionophore substance in electrode membrane structures. The electrode membrane was composed of at the ratio of 3% izoniazid-tetraphenylborate ion pair, 67% nitrophenyloctylether and 30% PVC. For this electrode, linear range, slope, detection limit, pH working range and response time were determined as 1.0×10^{-6} - 1.0×10^{-1} M, -49.0 mV/decade, 9.0×10^{-7} M, 5.0-11.0 and ≈ 20 s, respectively. The proposed electrode performed highly reproducible responses. It was observed that the selectivity of the electrode was quite well when compared to the some perchlorate selective electrodes available in literature. Analytical application of the electrode was realized by determining the perchlorate contents of the tap waters to which added certain amounts of perchlorate anions. The obtained results by the electrode were in good agreement with those of the added perchlorate amounts.

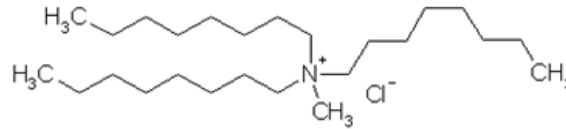
1. Giriş

Perklorat (ClO_4^-) tuzlarının kazayla salınımı veya materyallerin gelişi güzel etrafa atılmasından dolayı perklorat toprağa, yüzey ve yeraltı sularına bulaşmakta, çözünürlük, hareketlilik ve dayanıklılık gibi özellikleri de içme sularını kirletmesine yol açmaktadır [1]. Son yıllardaki araştırmalar dünyadaki yüzey ve yer altı sularında perklorat'ın 1000 ppm'den bile daha yüksek seviyelerde bulunabileceğini göstermiştir [2]. Bu kirliliklerin genel kaynağı olarak roketler ve füzelerdeki iticiler, havai fişekler, çeşitli askeri mühimmatlar, hava yastığı patlayıcıları ve birçok endüstriyel uygulamalarda kullanılan perklorat tuzları olarak ifade edilebilir [3].

Perklorat tiroid bezinin iyot alımını etkileyerek fonksiyonunun bozulmasına neden olduğundan insanlar için önemli bir sağlık riski oluşturabilmektedir. Bu nedenden dolayı idrar doğal sular gibi farklı örneklerde diğer iyonların varlığında perklorat tayini önemli bir çalışma alanı oluşturmaktadır [4-7]. Perklorat iyonunun tayini volumetrik titrasyon [8], gravimetri [9], spektrofotometri [10], atomik absorpsiyon spektrofotometri [11] ve kromatografi [12] gibi çok sayıda klasik ve enstrümental metotlar kullanılarak doğrudan veya dolaylı yollardan gerçekleştirilmiştir. Bu metotların birçoğu zaman alıcı, pahalı ve girişim etkilerine açık tekniklerdir.

Günümüzde teknolojideki ilerlemeler sayesinde türlerin çok düşük miktarlarını dahi ölçmeye imkân veren, yüksek kesinlik ve doğruluğa sahip tayin yöntemleri geliştirilmiş, bu tayin yöntemlerini kullanan modern aletler piyasada kullanıcıların hizmetine sunulmuştur. Ancak numunelerde bulunan türlerin tayini için kullanılan cihazların çoğu pahalı olup yine pahalı sarf malzemelerinin kullanımını gerektirmektedir. Ayrıca bu cihazların kullanımı son derece karmaşık ölçüm ve kullanım basamaklarının izlenmesini zorunlu kıldığından, derin bir kullanıcı bilgisi ve tecrübesi gerektirmektedir. Bu durumda, analitik kimyacıların basit, maliyeti düşük, daha doğru, daha kesin, daha seçici ve daha duyarlı yeni analitik yöntemlerin geliştirilmesine olan ihtiyacı hiçbir zaman bitmeyecek ve bu tür yöntemlerin geliştirilmesi önemli olmaya devam edecektir. İyon seçici elektrotlar (İSE)'in geliştirilmesi ve uygulamaları ile ilgili çalışmalar 1960'lı yılların sonunda başlamış ve halen ivme kazanarak devam etmektedir [13]. İyon seçici elektrotların kullanıldığı potansiyometrik tayinler yüksek seçicilik, geniş çalışma aralığı, düşük tayin sınırları, yüksek doğruluk ve kesinlik, kısa analiz süresi, basit tasarım, düşük maliyet, ölçülen materyale zarar vermeme, çoğu zaman ön ayırım gerektirmeme, renkli ve bulanık çözeltilerde dahi ölçüme izin verme gibi avantajlarından dolayı yukarıda bahsedilen pahalı tayin yöntemlerine alternatif olarak son yıllarda çevre kirliliği izlenmesi [14], tarım [15], yiyecek içecek endüstrisi [16, 17], içme suyu analizleri [18], biyomedikal analizlerde [19], kağıt, deterjan, patlayıcı vb üreten birçok endüstriyel üretim tesisinde [20], eczacılıkta [21, 22] vb. alanlarda tayinlerde sıklıkla kullanılmaktadır.

Quarterner amonyum tuzları potansiyometrik sensörlerde anyon duyarlılıklarıyla bilinirler [23,24] ve farklı anyonlara karşı seçici davranışları genel olarak Hofmeister serisine uygunluk gösterir (ClO_4^- ; SCN^- ; I^- ; NO_3^- ; Br^- ; Cl^- ; HCO_3^- ; CH_3CO_2^- ; SO_4^{2-} ; F^- ; H_2PO_4^-) [25]. Bu çalışmada; lipofilik bir kuaterner amonyum tuzu olan metiltrioktilamonyum klorür (Şekil 1) iyonofor madde olarak kullanılarak perklorat seçici potansiyometrik bir elektrot geliştirilmiş ve geliştirilen elektrodun potansiyometrik performans özellikleri araştırılmıştır. Hazırlanan elektrodun analitik uygulaması çeşme sularında perklorat tayini yapılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. Metiltrioktilamonyum klorürün kimyasal yapısı

2. Materyal ve Metot

Tetrahidrofuran (THF), Metiltrioktilamonyumklorür, yüksek molekül ağırlıklı polivinilklorür (PVC) ve o-nitrofeniloktiletler (NPOE), Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından, katı-kontakların hazırlanmasında kullanılan epoksi (TP3100) Denlaks (Türkiye), sertleştirici (Desmodur RFE) Bayer (Almanya) firmasından temin edildi. Çalışmadaki çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan bütün tuzlar Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından temin edildi. Bütün çözeltilerin hazırlanmasında Human Corporation Zeener Power II (Kore) su saflaştırma sistemi kullanılarak elde edilen deiyonize su (18,3 M Ω) kullanıldı. Potansiyometrik ölçümler, laboratuvar yapımı bilgisayar kontrollü potansiyometrik ölçüm sistemi kullanılarak gerçekleştirildi. Bütün potansiyel ölçümlerinde referans elektrot olarak Gamry (ABD) marka doygun Ag/AgCl elektrot kullanıldı. Ölçümlerde kullanılan standart çözeltiler analitik saflıkta türler kullanılarak hazırlandı. İlk olarak, her bir türün 0.1 M derişimdeki standart çözeltileri deiyonize su kullanılarak hazırlandı. Daha sonra bu türlerin çalışmada ihtiyaç duyulan derişimlerdeki standart çözeltileri başlangıçta hazırlanan 0.1 M konsantrasyondaki standart çözeltilerinin deiyonize su ile seyreltilmesi ile hazırlandı.

Elektrodun üretimi genel olarak iki basamaktan meydana gelmiştir. İlk basamak membranın kaplanacağı yüzeyi meydana getiren katı kontakın hazırlanması, ikinci basamak ta membran kokteylinin hazırlanarak katı kontak yüzeye kaplanması işlemlerinden oluşmuştur. Katı kontak %50 (m/m) grafit, % 35 (m/m) epoksi ve % 15 (m/m) sertleştirici içeren homojenize edilmiş karışıma bakır bir telin açık uçlarından birinin daldırılması ve daha sonrada oda koşullarında 1 gece süreyle kurutulmasıyla hazırlanmıştır. Katı kontak yüzeye kaplanmış olan

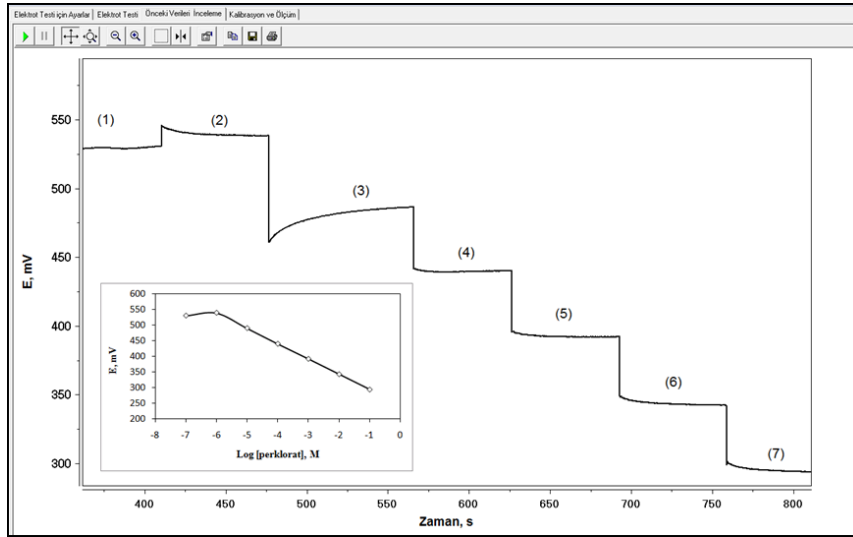
PVC membran % 30 PVC, %67 NPOE ve % 3 metiltrioktilamonyumklorür içermektedir. Membran, 100 mg'lık toplam membran kütesinin 2 ml THF de çözülmesiyle hazırlanmıştır. Katı kontak yüzey hazırlanan PVC membran kokteylinin içerisine birkaç kez daldırılarak kaplanmış ve en az 12 saat boyunca oda koşullarında kurumaya bırakılmıştır. Elektrot membranları kurutulduktan sonra 10^{-2} M ClO_4^- içeren 20 mL'lik çözeltinin içine 12 saat süresince daldırılarak şartlandırılmış ve ölçüme hazır hale getirilmiştir. Elektrot kullanılmadığı zamanlarda laboratuvar koşullarında havada asılı olarak saklanmış olup her ölçüm işlemine başlamadan önce şartlandırma çözeltisinde en az yarım saat süresince bekletilmiştir. Çalışmada kullanılan potansiyometrik ölçüm hücresi şematik olarak aşağıdaki gibidir.

İletken tel|Katı-hal kontakt| ClO_4^- -seçici membran|Test çözeltisi || Dış referans elektrot

3. Bulgular ve Tartışma

Hazırlanan ClO_4^- -seçici elektrodun, kalibrasyon doğrusunu çizmek ve eğimini belirlemek için bir seri ClO_4^- çözeltisi (1.0×10^{-1} - 1.0×10^{-7} M) hazırlandı. Kalibrasyon çözeltisi serisine ClO_4^- -seçici elektrot ve çift temaslı Ag/AgCl referans elektrot daldırılarak potansiyometrik bir hücre oluşturuldu. Hücrenin potansiyel ölçümleri düşük ClO_4^- derişiminden yüksek ClO_4^- derişimine doğru 25 ± 1 °C' da yapıldı.

Elektrodun gerçek zamanlı olarak farklı ClO_4^- konsantrasyonlarına karşı cevabı ve ClO_4^- derişiminin logaritmasına ($\log a_{\text{perklorat}}$) karşı okunan potansiyel değerleri kullanılarak çizilen kalibrasyon grafiği Şekil 2'de görülmektedir. Elektrot 1.0×10^{-6} - 1.0×10^{-1} M konsantrasyon aralığında doğrusal çalışmakta olup ($R^2=0.9999$), -49.0 mV'luk bir eğim sergilemiştir. Elektrodun tayin sınırı IUPAC'ın önerisine göre [26] kalibrasyon eğrisinin iki doğrusal bölgesinin ekstrapolasyonla kesiştirilmesiyle yaklaşık 9.0×10^{-7} M olarak hesaplanmıştır.



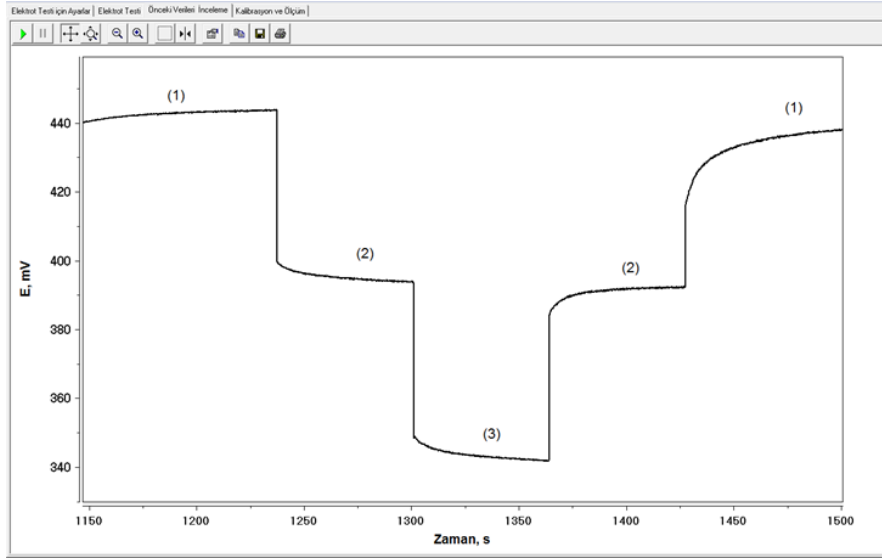
Şekil 2. Elektrodun gerçek zamanlı olarak farklı ClO_4^- konsantrasyonlarındaki çözeltilerde potansiyometrik cevabı ve bu potansiyel değerlerine karşılık çizilen kalibrasyon grafiği. 1: 1.0×10^{-7} M, 2: 1.0×10^{-6} M, 3: 1.0×10^{-5} M 4: 1.0×10^{-4} M, 5: 1.0×10^{-3} M, 6: 1.0×10^{-2} M 7: 1.0×10^{-1} M)

Elektrodun cevap süresinin belirlenmesi için 1.0×10^{-4} , 1.0×10^{-3} ve 1.0×10^{-2} M'lık kalibrasyon çözeltilerinin her birine düşük derişimden yüksek derişime ve yüksek derişimden düşük derişime doğru olmak üzere elektrotlar daldırıldı (Şekil 3).

Çözelti sabit hızla karıştırılırken, potansiyelin kararlı hale gelmesi için gerekli süreler kaydedildi (t_{95}) [27]. Potansiyellerin kararlı hale geldiği ortalama süre elektrodun cevap süresi olarak belirlendi. Elektrodun ortalama cevap süresi yaklaşık olarak 20 s olarak hesaplandı. Seçicilik, gerçek numune analizlerinde elektrodun uygulanabilirliğinin ölçüsünü gösteren en önemli elektrot parametrelerinden biridir. Seçicilik katsayılarının belirlenmesi için çeşitli hesaplama yöntemleri önerilmiş olmasına rağmen bunların içerisinde en yaygın olarak kullanılanlar ayrı çözelti yöntemi ve potansiyel karşılaştırma yöntemleridir. Bu çalışmada, girişim yapan türlere karşı elektrodun seçicilik katsayıları ayrı çözelti yöntemine göre $E_A = E_B$ durumu dikkate alınarak, aşağıdaki eşitlik aracılığıyla hesaplanmıştır [28]:

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

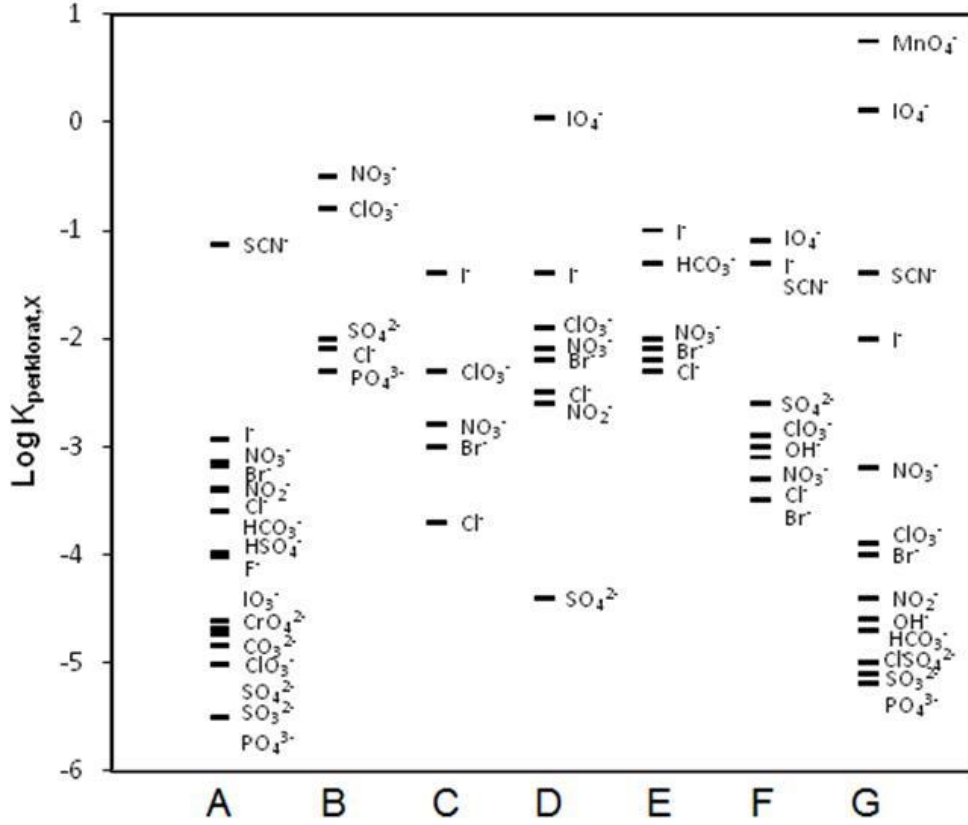
Bu eşitlikte; a_A ana iyonun (perklorat) aktivitesi, a_B girişim yapan türün aktivitesi, Z_A ana iyonun yükü ve Z_B de girişim yapan türün yüküdür.



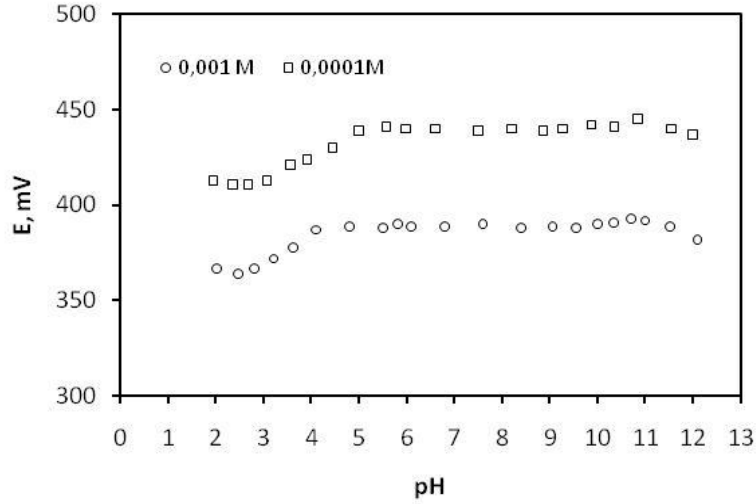
Şekil 3. Perklorat seçici elektrodun farklı konsantrasyonlardaki perklorat çözeltilerindeki cevap zamanı. (1: 1.0×10^{-4} M, 2: 1.0×10^{-3} M, 3: 1.0×10^{-2} M)

Girişim yapan türlerin 1.0×10^{-2} M'lık çözeltilerinden okunan potansiyel değerlerine karşılık gelen perklorat iyonunun aktivitesi perklorat için elde edilen kalibrasyon eğrisi kullanılarak hesaplandı. Elde edilen perklorat aktivitesi ve girişim yapan türün aktivitesi (1.0×10^{-2}) yukarıdaki eşitlikte yerine konularak elektrodun girişim yapan o türe karşı seçicilik katsayısı hesaplandı. Hazırladığımız elektrodun seçicilik katsayılarına ilave olarak literatürden seçilen 6 adet perklorat seçici elektrodun da seçicilik sabitleri karşılaştırmalı olarak Şekil 4'de verilmiştir. Şekil 4 de B ile ifade edilen elektrot [29] membran yapısında Aliquat 336 olarak adlandırılan metil trioktil amonyum ve metil tridesilamonyum tuzu içeren kuarterner amonyum tuzları karışımı bulunmaktadır. Mevcut çalışmamızda elektrot membranında tek başına metiltrioktil amonyum tuzunun kullanımının perklorat iyonuna karşı seçiciliği mükemmel derecede iyileştirdiği görülmektedir. Kuarterner amonyum tuzunun yapısında yer alan alkil gruplarının uzunluğunun belli bir değerin üzerine çıkması (lipoflitesinin artmasının) perklorat iyonu yanında diğer iyonların girişimine yol açmaktadır. Imato ve arkadaşları [29], hazırladıkları divinilbenzen-stiren çapraz bağlı polimerini trioktil aminle modifikasyon işleminden sonra klorür tuzlarına dönüştürmüşler ve elde edilen reçineyi iyonofor madde olarak elektrot membranının yapısında kullanarak C ile ifade edilen elektrotu hazırlamışlardır. Hazırlanan elektrodun seçiciliğinin Cl^- , NO_3^- ve Br^- iyonlarına karşı mevcut çalışmayla benzer seçicilikler elde edildiğini, ancak diğer iyonlar için seçiciliğin bir hayli düşük olduğu görülmektedir. Perez-Olmos ve çalışma arkadaşları [30], oktil amonyum klorür tuzunu iyonofor olarak kullanarak katı hal kontakt PVC membran perklorat seçici elektrot hazırlamışlardır (Elektrot D). Hazırlanan elektrot yine benzer şekilde tüm iyonlar için mevcut çalışmayla kıyaslandığında oldukça düşük seçicilik değerleri sergilemiştir. Fog ve çalışma arkadaşları [31], brilliant yeşili tetrasiyanoçinkat (II) temelli sıvıhal membran elektrot kullanarak perklorat seçici bir elektrot hazırlamışlar (Elektrot E), sınırlı sayıda iyon için seçicilik hesabı yapmışlardır. Ancak çalışılan iyonların tümünün seçiciliğinin Şekil 4 'te görüldüğü gibi mevcut elektrodun seçiciliğinden oldukça düşük kaldığı göze çarpmaktadır. Kataoka ve Kambara [32], perklorat iyonuyla metil mavisini arasında oluşan iyon çiftini elektrot yapısında iyonofor madde olarak kullanmışlardır (Elektrot F). Şekil 4'te de görüldüğü gibi elektrot Cl^- , NO_3^- ve Br^- iyonlarına karşı mevcut çalışmamızdaki elektrot ile benzer seçicilikler göstermişken, ClO_3^- ve SO_4^{2-} iyonlarının girişimi oldukça önemlidir. Sanchez-Pedreno ve arkadaşları [33] perklorat iyonuyla iyon çifti oluşturan Au(I) organik kompleksini membranın yapısında elektroaktif madde olarak kullanarak PVC membran perklorat seçici bir elektrot hazırlamışlardır (Elektrot F). Elektrot I, SCN^- , NO_2^- ve Br^- iyonlarına karşı mevcut çalışmamızdan daha yüksek derecede bir seçicilik sergilemekle birlikte, diğer iyonlar için elde edilen seçicilikler mevcut çalışmamızda elde edilen seçiciliklerle hemen hemen benzerdir. Bu sonuçlar önerdiğimiz perklorat seçici elektrodun seçicilik değerlerinin literatürde mevcut perklorat seçici elektrotların birçoğundan daha iyi olduğunu göstermektedir.

Çeşitli perklorat konsantrasyonundaki çözeltilerde (1.0×10^{-4} ve 1.0×10^{-3} M) elektrodun potansiyometrik cevabına pH'ın etkisi Şekil 5'de gösterilmiştir. Çözeltilerin pH'ı ortama HCl veya NaOH eklenerek ayarlandı. Şekilden de anlaşılacağı gibi perkloratın her iki konsantrasyonundaki çözeltiler için pH=5.0-11.0 aralığında elektrot potansiyeline pH'dan kaynaklanan önemli bir etki görülmemektedir.



Şekil 4. Perklorat seçici elektrodun farklı konsantrasyonlardaki perklorat çözeltilerindeki tekrarlanabilirliği. (A: Mevcut çalışma, B: [28] C: [29], D: [30], E: [31], F: [32], G: [33].

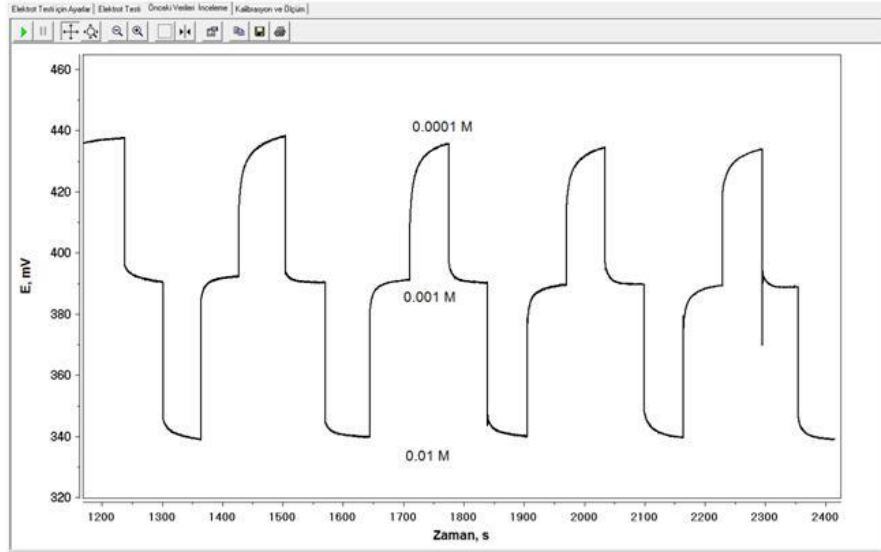


Şekil 5. Farklı perklorat konsantrasyonlarına sahip çözeltilerde elektrot cevabına pH'ın etkisi.

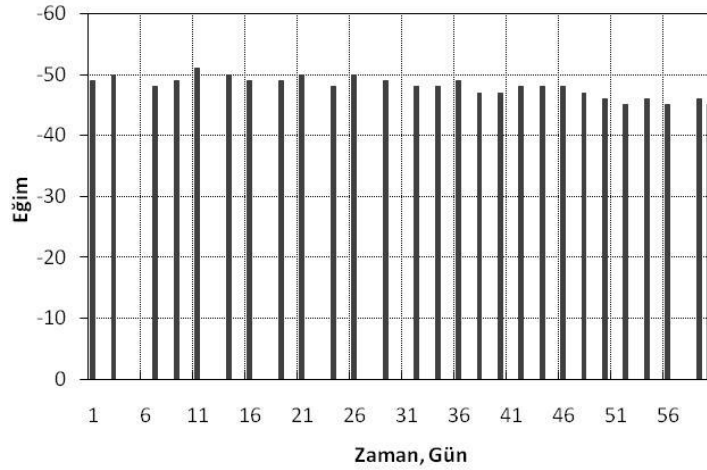
Perklorat-seçici elektrodun tekrarlanabilirliğini ortaya koymak için 10^{-2} , 10^{-3} ve 10^{-4} M perklorat konsantrasyonuna sahip çözeltilerde ardarda ölçümler alındı. Elde edilen potansiyel ölçümleri Şekil 6'da gösterilmiş olup; 10^{-2} , 10^{-3} ve 10^{-4} M perklorat çözeltileri için ortalama ve standart sapma değerleri sırasıyla, 340.2 ± 1.1 , 390.3 ± 1.1 ve 436.0 ± 2.0 mV olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar perklorat seçici elektrodun tekrarlanabilirliğinin yeterince iyi olduğunu göstermektedir.

Perklorat-seçici elektrodun kullanım ömrünü belirlemek için, elektrodun doğrusal çalıştığı 1.0×10^{-6} - 1.0×10^{-1} M konsantrasyon aralığında elektrot kullanılarak belirli günlerde ölçümler alındı ve bu ölçümlerden kalibrasyon doğrularının eğimleri belirlendi. Ölçümler alınmadan önce elektrot her defasında 1.0×10^{-2} M perklorat çözeltisinde koşullandırıldı. Ölçüm alınmayan zamanlarda elektrot oda koşullarında, kapalı ve karanlık bir ortamda muhafaza edildi. Kalibrasyon doğrularından elde edilen eğim değerleri zamana (gün) karşılık grafiğe

geçirildiğinde Şekil 7'deki grafik elde edildi. Grafik incelendiğinde, 2 aylık zamanın sonunda elektrodun eğiminde önemli bir azalmanın meydana gelmediği görülmektedir. Bu durumda elektrodun kullanım ömrü en az 2 ay olarak ifade edilebilir.



Şekil 6. Perklorat seçici elektrodun farklı konsantrasyonlardaki perklorat çözeltilerindeki tekrarlanabilirliği.

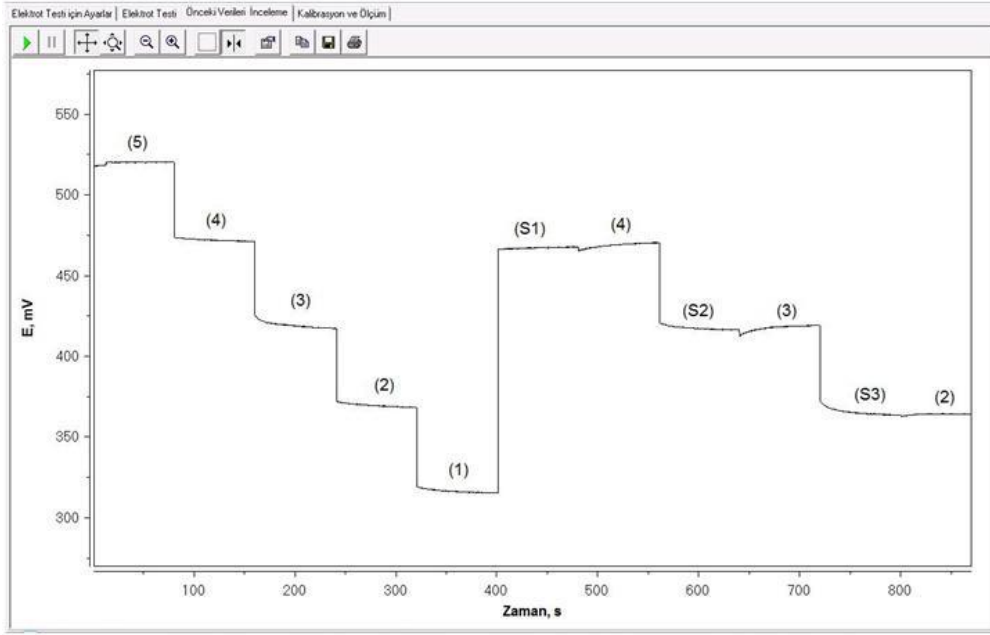


Şekil 7. Perklorat seçici elektrodun kullanım ömrü.

Seçiciklerin kıyaslanmasında kullanılan literatürdeki elektrotlarla önerdiğimiz elektrodun potansiyometrik performans özellikleri kıyaslandığında tayin limitinin düşük, cevap zamanının diğerleriyle kıyaslanabilecek kadar hızlı olduğu görülmüştür. Önerilen elektrodun doğrusal çalışma aralığı Kataoka ve Kambara'nın çalışmaları [32] hariç diğerlerinden daha geniş, olduğu anlaşılmıştır. Önerilen elektrodun 10 katlık konsantrasyon değişimindeki ortalama eğim değerinin verilen diğer çalışmalardan daha düşük kaldığı görülmüştür. Yine benzer şekilde önerilen elektrot pH çalışma aralığı açısından diğerleriyle karşılaştırıldığında daha düşük bir pH çalışma aralığı sergilemiştir.

Geliştirilen sensörün gerçek örneklere uygulanabilirliğini değerlendirmek için çeşitli miktarlarda perklorat iyonu ilave edilmiş bazı musluk sularında perklorat içerikleri sensör aracılığıyla doğrudan kalibrasyon yöntemi kullanılarak tayin edildi. Bunun için ilk olarak 1.0×10^{-1} - 1.0×10^{-5} M konsantrasyon aralığında standart perklorat çözeltileri hazırlandı. Daha sonra, musluk sularından alınan 45 ml'lik hacimlere standart çözeltilerden uygun miktarlarda eklenim son hacimler yine musluk sularıyla 50 ml'ye tamamlanarak 0.1, 1.0 ve 10 mM perklorat içeren musluk suyu örnekleri hazırlandı. Elektrot kullanılarak standart çözeltiler ve musluk sularında ölçümler alındı ve potansiyel değerleri kaydedildi. Elde edilen ölçümler Şekil 8'de görülmektedir. Standart çözeltilerin potansiyel değerleri kullanılarak kalibrasyon doğrusu oluşturuldu ve bu doğru kullanılarak musluk sularından okunan potansiyel değerlerine karşılık gelen perklorat konsantrasyonları belirlendi. Elde edilen sonuçlar ve % geri kazanım değerleri Tablo 1'de verilmiştir. Tablo 1'de de görüldüğü gibi elektrot kullanılarak belirlenen

perklorat miktarları için geri kazanım değerleri oldukça yüksektir. Bu sonuç bize elektrodun gerçek numunelerde başarıyla ve oldukça etkin bir şekilde kullanılabileceğini göstermiştir.



Şekil 8. Perklorat seçici elektrodun standart çözeltilerde ve içerisine perklorat eklenmiş musluk sularındaki potansiyometrik cevabı. (1: 1.0×10^{-1} M, 2: 1.0×10^{-2} M, 3: 1.0×10^{-3} M, 4: 1.0×10^{-4} M, 5: 1.0×10^{-5} M standart perklorat çözeltileri; S1: içerisine 0.1 mM olacak şekilde perklorat eklenmiş musluk suyu, S2: içerisine 1.0 mM olacak şekilde perklorat eklenmiş musluk suyu, S3: içerisine 10.0 mM olacak şekilde perklorat eklenmiş musluk suyu)

Tablo 1. Musluk sularında perklorat tayini.

Musluk Suyu Örneği	Musluk Suyuna Eklenen Perklorat, mM	Elektrotla Bulunan Perklorat, mM	% Geri Kazanım
S1	0.100	0.101	101.3
S2	1.000	0.979	97.9
S3	10.000	9.618	96.2

4. Sonuç

Bir çeşit quarterner amonyum tuzu olan metiltrioktilamonyum klorürün elektroaktif madde olarak kullanıldığı perklorat-seçici PVC membran potansiyometrik bir sensör geliştirildi ve geliştirilen elektrodun potansiyometrik performans özellikleri incelendi. Elektrot, musluk sularındaki perklorat tayinlerinde başarılı bir şekilde kullanıldı. Elektrot, ölçüm ortamında yaygın olarak bulunma ihtimali yüksek olan iyonlara karşı yüksek seçicilik sergilediğinden dolayı karmaşık matrislerde perklorat anyonu için doğru ölçümler elde edilmesine olanak tanyabilecektir. Elektrodun ölçüm ortamında kararlı bir potansiyel oluşturma süresi ortalama 20 s civarında olup, oldukça hızlı tayinler gerçekleştirmeye imkân verebilmektedir. Bu çalışmada membran optimizasyonu için herhangi bir çaba sarf edilmemiştir ancak optimizasyon işlemi daha iyi potansiyometrik performanslar sergileyen elektrotların üretilmesini olanaklı kılabilir.

Geliştirilen elektrot; hazırlanışının basitliği, maliyetinin düşüklüğü, hızlı, duyarlı ve oldukça seçici ölçümler sunması, geniş doğrusal çalışma aralığı ve düşük tayin sınırı gibi avantajlarından dolayı daha pahalı, zaman alıcı ölçümler gerektiren, karmaşık ölçüm tekniklerine alternatif olarak kullanılma potansiyeline sahiptir. Özellikle cevap zamanının kısa oluşu, akış enjeksiyon analizi gibi otomatik sistemlerde dedektör olarak kullanılabilme potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir.

Kaynakça

- [1] Abbas, M. N., Radwan, A. L. A., Bühlman, P., Abd El Ghaffar, M. A. Solid-contact perchlorate sensor with nanomolar detection limit based on cobalt phthalocyanine ionophores covalently attached to polyacrylamide, American Journal of Analytical Chemistry, 2(2011), 820-831.
- [2] Urbansky, E. T. Perchlorate chemistry: implications for analysis and remediation, Biochem. J., 2(1998), 81-95.

- [3] Jackson, P. E., Gokhale, S., Streib, T., Rohrer, J. S., Pohl, C. A. Improved method for the determination of trace perchlorate in ground and drinking waters by ion chromatography, *Journal of Chromatography A*, 888(2000), 151-158.
- [4] Rezaei, B., Meghdadi, S., Bagherpour, S. Perchlorate-selective polymeric membrane electrode based on bis (dibenzoylmethanato) cobalt(II) complex as a neutral carrier, *Journal of Hazardous Materials*, 161(2009), 641-648.
- [5] Soleymanpour, A., Garaili, B., Nabavizadeh, S. M. Perchlorate Selective Membrane Electrodes Based on a Platinum Complex, *Monatshefte fur Chemie*, 139(2008), 1439-1445.
- [6] Ganjali, M. R., Norouzi, P., Faridbod, F., Yousefi, M., Naji, L., Salavati-Niasari, M. Perchlorate-selective membrane sensors based on two nickel-hexaaza-macrocyclic complexes. *Sensors and Actuators B*, 120(2007), 494-499.
- [7] Arvand, M., Pourhabib, A., Shemshadi, R., Giahi, M. The potentiometric behavior of polymer-supported metallophthalocyanines used as anion-selective electrodes, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387(2007), 1033-1039.
- [8] Baczuk, R. J., Bolleter, W. T. Conductometric titration of perchlorate with tetraphenylarsonium chloride, *Anal. Chem.*, 39(1967), 93-95.
- [9] Vogel, A. I. 1978. Text book of quantitative inorganic analysis, 4th ed., Long-man, London, 498s.
- [10] Burns, D. T., Dunford, M. D., Sutthivaiyakit, P. Spectrophotometric determination of perchlorate after extraction as protriptylinium perchlorate, *Anal.Chim. Acta*, 356(1997), 141-143.
- [11] Gallego, M., Valcarcel M. Indirect atomic absorption spectrophotometric determination of perchlorate by liquid-liquid extraction in flow injection system, *Anal. Chim. Acta*, 169(1985), 161-169.
- [12] Narayanan, L., Buttler, G. W., Yu, K. O., Mattie, D. R., Fisher, J. W. Sensitive high performance liquid chromatography method for the determination of low levels of perchlorate in biological samples, *J.Chromatogr.B*, 788(2003), 393-399.
- [13] Pretsch, E. The new wave of ion-selective electrodes, *Trends Anal. Chem.*, 26(2007), 46-51.
- [14] Le Goff, T., Braven, J., Ebdon, L., Scholefield, D. Automatic continuous river monitoring of nitrate using a novel ion-selective electrode, *J. Environ. Monit.*, 5(2003), 353-358.
- [15] Kim, H. J., Hummel, J. W., Birrell, S. J. Evaluation of nitrate and potassium ion-selective membranes for soil macronutrient sensing, *Transactions of the ASABE*, 49(2006), 597-606.
- [16] Andac, M., Eren, H., Coldur, F. Determination of nitrate in leafy vegetables by flow injection analysis with potentiometric detection", *Journal of Food and Drug Analysis*, 19(2011), 457-462.
- [17] Eren H., Uzun, H., Andac, M., Bilir, S. Potentiometric monitoring of cobalt in beer sample by solid contact ion selective electrode, *Journal of Food and Drug Analysis*, 22(2014), 413-417.
- [18] Maj-Zurawska, M., Rouilly, M., Morf, W. E., Simon, Determination of magnesium and calcium in water with ion-selective electrodes, *Analytica Chimica Acta*, 218(1989), 47-59.
- [19] Mir, M., Lugo, R., Tahirbegi, I. B., Samitier, J. Miniaturizable ion-selective arrays based on highly stable polymer membranes for biomedical applications, *Sensors*, 14(2014), 11844-11854.
- [20] Fujinaga, T., Okazaki, S., Freiser, H. 1974. Ion selective electrodes responsive to anionic detergents. *Anal Chem.*, 46(1974), 1842-1844.
- [21] Kanberoglu, G. S., Coldur, F., Topcu, C., Cubuk, O. PVC-membrane potentiometric sensor for the determination of tamoxifen in pharmaceutical formulations, *IEEE Sensors Journal*, 15(2015), 6199-6207.
- [22] Kanberoglu, G. S., Coldur, F., Cubuk, O., Topcu, C., Caglar, B. A novel flow-injection potentiometric detector for determination of tamoxifen in anticancer drug formulations, *Sensor Letters*, 14(2016), 59-64.
- [23] Coetzee, C. J., Freiser, H. Anion responsive electrodes based on ion-association extraction systems, *Anal. Chem.*, 40(1968), 2071-2071.
- [24] He M.-M., Yang H.-Z. Development of a poly(vinyl chloride)-based nitrate ion-selective electrode, *Chem. Res. Chinese Universities*, 28(2012), 957-962.
- [25] Wojciechowski, K., Kucharek, M., Wroblewski, W., Warszynski, P. On the origin of the Hofmeister effect in anion-selective potentiometric electrodes with tetraalkylammonium salts, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 638(2010), 204-211.

- [26] Buck, R. P., Lindner, E. Recommendations for nomenclature of ion-selective electrodes. *Pure Appl. Chem.*, 66(1994), 2527-2536.
- [27] Umezawa, Y., Buhlmann, P., Umezawa, K., Tohda, K., Amemiya, S. Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes Part 1 Inorganic cations, *Pure Appl. Chem.*, 72(2000), 1851-2082.
- [28] Coetzee, C. J., Freiser, H. Liquid-liquid membrane electrodes based on ion association extraction systems, *Anal.Chem.*, 41(1969), 1128-1130.
- [29] Imato, T., Jyo, A., Ishibashi, N. Anion selective electrode based on oleophilic anion-exchange resin membrane, *Anal. Chem.*, 52(1980), 1893-1896.
- [30] Perez-Olmos, R., Rios, A., Martin, M. P., Lapa, R. A. S., Lima, J. L. F. C. Construction and evaluation of ion selective electrodes for perchlorate with a summing operational amplifier: application to pyrotechnic mixtures analysis, *Analyst*, 124(1999), 97-100.
- [31] Fogg, A. G., Pathan, A. S., Burns, D. T. A liquid state perchlorate ion-selective electrode based on Brilliant green perchlorate. *Anal. Chim. Acta*, 73(1974), 220-223.
- [32] Kataoka, M., Kambara, T. A liquid membrane type perchlorate ion-selective electrode, *J. Electroanal. Chem.*, 73(1976), 279-284.
- [33] Sanchez-Pedreno, C., Ortuno, J. A., Hernandez, J. Perchlorate-selective polymeric membrane electrode based on a gold(I) complex: application to water and urine analysis, *Analytica Chimica Acta*, 415(2000), 159-164.