

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Cu-seçici likit mem. elelt.

Yüksek Lisans Tezi

Sevgi Kocaoba

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
KÜTÜPHANE DOKÜMANTASYON
DAİRE BAŞKANLIĞI

Kot : R 361
Alındığı Yer : Fen. Bil. Enstitüsü
Tarih : 23/3/1992
Fatura : -
Fiyatı : 20.000 TL.
Ayniyat No : 1/1
Kayıt No : 48241
UDC :
Ek :

x

1. 9.

KÜTÜPHANE DOK. DAİ. BAŞKANLIĞI

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

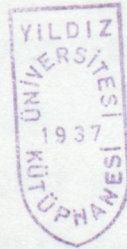


Bu çalışmanın her aşamasında yardımcı olan arkadaşlarıma ve aileme teşekkür ederim.
bilgi ve fikir Cu^{2+} - SEÇİCİ LİKİT MEMBRAN
ELEKTROT

Doç. Dr. Günül KUNT'a en derin saygılarımla teşekkür ederim.

99

YÜKSEK LİSANS TEZİ
SEVGİ KOCAOBA



İSTANBUL 1991

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
I- GİRİŞ VE ÇALIŞMANININ AMACI	1
GENEL BÖLÜM	3
1. İYON SEÇİCİ ELEKTROTLAR	3
TEŞEKKÜR	
1.1. Genel Bilgi	3
1.2. İyon Seçici Elektrotların Uygulanması	8
<p>Bu çalışmanın her aşamasında yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve fikirleriyle çalışmamı yönlendiren değerli hocam Doç.Dr.Gönül KUNT'a en derin saygılarımla teşekkür ederim.</p>	
1.4.1. Katyonik Kompleksler	18
1.4.1.1. Elektrikçe Yüksüz Ligandlı Katyonik Kompleksler	18
1.4.1.2. Katyon Seçici Elektrotlar İçin Membran Olarak Kullanılan Metal Kelatları	18
1.4.1.3. Anyon Seçici Elektrotlar İçin Membran Olarak Kullanılan Metal Kelatları	22
1.4.2. Anyonik Kompleksleri	24
1.4.3. İyon-Asosiyasyon Kompleksleri	25
2. SÜLFONAMİTLER	28
2.1. Sülfonamidlerin Niktar Tayin Yöntemleri	30
II- DENEYSSEL BÖLÜM	
1. MADDELER VE ÇÖZELTİLER	31
2. ARAÇ VE GEREÇLER	31
3. BAKIR (II) SEÇİCİ ELEKTROT İÇİN SIVI MEMBRAN OLARAK KULLANILAN BAKIR (II) KELATININ HAZIRLANMASI.	34

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

	<u>Sayfa No</u>
4. SÜLFONAMİD SODYUM TUZLARININ HAZIRLANIŞI VE BAKIR (II) SEÇİCİ SIVI MEMBRAN ELEKTROT	
I- GİRİŞ VE ÇALIŞMANININ AMACI	1
GENEL BÖLÜM	3
1. İYON SEÇİCİ ELEKTROTLAR	3
1.1. Genel Bilgi	3
1.2. İyon Seçici Elektrotların Uygulama Alanları	8
1.3. İyon Seçici Elektrotların Sınıflandırılmaları	9
1.4. Membran Olarak Kullanılan Kompleks Bileşikler	18
1.4.1. Katyonik Kompleksler Kullanılma Alanları	18
1.4.1.1. Elektrikçe Yüksüz Ligandlı Katyonik Kompleksler	18
1.4.1.2. Katyon Seçici Elektrotlar İçin Membran Olarak Kullanılan Metal Kelatları	18
1.4.1.3. Anyon Seçici Elektrotlar İçin Membran Olarak Kullanılan Metal Kelatları	22
1.4.2. Anyonik Kompleksleri	24
1.4.3. İyon-Asosiyasyon Kompleksleri	25
2. SÜLFONAMİDLER	28
2.1. Sülfonamidlerin Miktar Tayin Yöntemleri	30
II- DENEYSEL BÖLÜM	33
1. MADDELER VE ÇÖZELTİLER	31
2. ARAÇ VE GEREÇLER	31
3. BAKIR (II) SEÇİCİ ELEKTROT İÇİN SIVI MEMBRAN OLARAK KULLANILAN BAKIR (II) KELATININ HAZIRLANMASI.	34

4. SÜLFONAMİD SODYUM TUZLARININ HAZIRLANIŞI	34
VE BAKIR (II) SEÇİCİ SIVI MEMBRAN ELEKTROT	
KULLANARAK MİKTAR TAYİNİ	
III- İNCELEMELER VE SONUÇLARI	36
1. BAKIR (II) SEÇİCİ ELEKTROT İÇİN MEMBRAN	36
OLARAK KULLANILAN BAKIR (II) KOMPLEKSİNİN	
ÖZELLİKLERİ	
1.1. Ditizon	36
1.2. Bakır Ditizonat Kompleksi	37
1.3. Metal Ditizonatların Kullanılma Alanları	38
1.3.1. İyon Seçici Elektrot Olarak Kullanılmaları	38
1.4. Kompleksin Dayanıklılık ve Dayanıksızlık	39
Sabitinin Hesaplanması	
2. BAKIR (II) SEÇİCİ ELEKTRODUN ÖZELLİKLERİ	42
2.1. Bakır (II) Seçici Elektrotla Yapılan	42
Çalışmalar	
3. Cu^{2+} -SEÇİCİ SIVI MEMBRAN ELEKTRODUN	49
KARŞILAŞTIRILMASI	
4. SÜLFONAMİD SODYUM TUZLARININ BAKIR (II)	53
SEÇİCİ MEMBRAN ELEKTROT KULLANARAK	
POTANSİYOMETRİK YÖNTEMLE MİKTAR TAYİNİ	
5. KAYNAKLAR	57

ÖZET

Günümüzde iyon seçici elektrotların potansiyometrik titrasyonlarda, kinetik çalışmalarda, biyokimyasal ve biyomedikal alanlarda, su ve toprak analizlerinde, kalitatif ve kantitatif ilaç analizlerinde sıklıkla kullanıldıklarını görmekteyiz. Bu amaçla üretici firmaların bu tür elektrotları piyasaya çıkarmalarının yanısıra pek çok araştırmacının da belirli bir iyon duyarlı olan elektrotları (I.S.E) kendilerinin hazırladıkları bildirilmektedir. Solid membranlı I.S.E'lerin bir takım sorunlarına karşın likit membran elektrotların hazırlama kolaylığı, ucuzluğu, güvenilirliği, kullanılma kolaylığı nedeniyle çeşitli katyonik ve anyonik tipte elektrotlarla çalışmalar yapılmaktadır.

Bu amaçla bu çalışmada Cu^{2+} katyonunun Ditizon ile verdiği kompleksten $[\text{Cu}(\text{HDz})_2]$ yararlanarak bir likit membran iyon seçici elektrot hazırlandı. Membran konsantrasyonu 1×10^{-4} M dir. Metal ile ligandın birleşme oranı job yöntemiyle saptandı ve kararlılık sabiti hesaplandı.

Aktif madde $\text{Cu}(\text{HDz})_2$ nin likit membran olarak kullanıldığı Cu^{2+} -seçici elektrodun özellikleri incelendi. Bu elektrodun geriliminin konsantrasyonla doğrusal orantılı olduğu alan 10^{-1} - 10^{-5} M ve eğrinin eğiminden çıkan değer ise 28,5 mV/decade olarak bulundu. Elektrot gerilimleri belirli pH değerlerinden etkilenmedi. Elektrodun cevap verme süresi oldukça kısa olup, tekrarlanabilir ölçme değerleri verdiği gözlemlendi. Cu^{2+} seçici elektroda zarar veren katyonlar Ag^+ ve Hg^{2+} olarak belirlendi, seçicilik katsayısı hesaplandı.

SUMMARY

Nowadays, ion selective electrodes are commonly used for Cu^{2+} determination. Prepared Cu^{2+} liquid membrane electrode Orion firmasının bilinen Cu^{2+} solid membran elektrodu ile kıyaslandı. Relatif hatalar hesaplandı.

Ayrıca sülfonamid sodyum tuzlarının miktar tayinini yapmak amacıyla elde edilen Cu^{2+} seçici elektrot yardımıyla bitiş noktası tayin edilerek potansiyometrik yöntemle CuSO_4 ile titrasyon yapıldı. Tayin bir kezde Orion firmasının solid elektrodu kullanılarak yinelendi. Her iki elektrot kullanılarak bulunan sonuçlar karşılaştırılarak istatistik değerlendirmesi sonunda standart sapmalar ve ortalamalar arasındaki farkın önemli olup olmadığına bakıldı.

used in this work consist in utilization of complex of Cu^{2+} with diethylenetriamine in CHCl_3 as membrane. Combination ratio of metal and ligand was found by the Job method and stability constant were calculated.

The properties of Cu^{2+} -selective electrode prepared from $\text{Cu}(\text{RDe})_2$ liquid membrane were investigated. There is a direct relation between electrode potential and concentration in the range of 10^{-1} - 10^{-5} M and has a slope of 28.5 mV/decade. Electrode potential is not affected by the certain pH values. The response time of the electrode potential was rather short and values were reproducible. Ag^+ and Hg^{2+} are the interfere cations to the Cu^{2+} selective-electrode

SUMMARY

Nowadays, ion selective electrodes are commonly used for potentiometric titrations, kinetic studies, biochemical and biomedical researches, oceanographic and soil analysis, qualitative and quantitative medicine analysis. For the purposes mentioned above, many firms are producing this type of electrodes for commercial uses. In addition ion selective electrodes are also produced by researchers. In case of comparison solid electrodes to liquid ones, liquid membrane electrodes are more useful since they are safer, cheaper and their preparation and use is lot easier.

Because of this, cationic and anionic type electrodes are more commonly used. Our proposed Cu^{2+} -selective electrode used in this work consist in utilization of complex of Cu^{2+} with dithizone dissolved in CHCl_3 as membrane. Combination ratio of metal and ligand was found by the Job method and stability constant were calculated.

The properties of Cu^{2+} -selective electrode prepared from $\text{Cu}(\text{HDz})_2$ liquid membrane were investigated. There is a direct relation between electrode potential and concentration in the range of 10^{-1} - 10^{-5} M and has a slope of 28,5 mV/decade. Electrode potential is not affected by the certain pH values. The response time of the electrode potential was rather short and values were reproducible. Ag^+ and Hg^{2+} are the interfere cations to the Cu^{2+} selective electrode

and selectivity coefficients were calculated.

Prepared Cu^{2+} liquid membrane electrode is compared to the Orion Firm's Cu^{2+} -solid membrane electrode. Relative error was calculated.

A liquid membrane Cu^{2+} -selective electrode of our construction and a commercial solid membrane Cu^{2+} -selective electrode were used for the determination of CuSO_4 solution and Sulpha drugs (as the sodium salts) by potentiometric titration. This study concerns the comporation of the results obtained from liquid membrane Cu^{2+} -selective electrode and solid Cu^{2+} -selective electrode. The results were statistically evaluated.

Solid membranli iyon secici elektrotların iyonik iletkenliginin, kristal yapı ile ilişkilerindeki bilgi azlığı, bilinen bir kristalin yararlı bir iyon secici elektrot olup olamayacağını tahmin güçlüğü gibi nedenlerle sıvı membranli iyon secici elektrotlara geçiş başlamıştır. Sıvı membran olarak kullanılmak üzere hazırlanan komplekslerin iyonik ortamındaki davranışları, oluşumları, kullanılan çözücü ile kompleks iyonun stabilitesi sıvı membranli elektrotların başlıca problemleridir.

ISE'nin hazırlanmasında katı membran mı yoksa sıvı membran mı kullanılacağı konusunda araştırmacılar bir yargıya

vermiş değillerdir. Yeni elektrotların geliştirilmesi ve kullanılması araştırmacıya konu olmuştur. Bu konudaki tartışmalar sürüp gitmektedir.

Son zamanlarda kimya literatürlerinde ve ticari alanda bazı iyonların miktar tayininde iyon seçici elektrotlar denilen bazı elektrotlardan faydalanılmaktadır. Analitik Kimya uygulamalarında, biyomedikal ve biyokimyasal çalışmalarda, ilaç analizlerinde, su ve toprak analizlerinde kirlilik kontrollerinde, gıda endüstrisinde, biyosensör ve dedektör olarak kullanımlarında ve daha bir çok alanda yapılan çalışmalarda sıkça kullanılmaktadır. Rutin analizlerde uygulanması son yirmi yılı kapsar. Orion (U.S.A), Beckman (U.S.A), Philips (Hollanda), Radelkis (Macaristan) gibi bilinen firmaların çıkardığı iyon seçici elektrotların yanısıra araştırmacıların kendilerinin hazırladığı özel iyon seçici elektrotlara da artık sıklıkla rastlanmaktadır.

Solid membranlı iyon seçici elektrotların iyonik iletkenliğinin, kristal yapı ile ilişkilerindeki bilgi azlığı, bilinen bir kristalin yararlı bir iyon seçici elektrot olup olamayacağını tahmin güçlüğü gibi nedenlerle sıvı membranlı iyon seçici elektrotlara geçiş başlamıştır. Sıvı membran olarak kullanılmak üzere hazırlanan komplekslerin çözelti içindeki davranışları, oluşumları, kullanılan çözücü ile kompleks iyonun stabilitesi sıvı membranlı elektrotların başlıca problemleridir.

ISE's hazırlanmasında katı membran mı yoksa sıvı membran mı kullanılacağı konusunda araştırmacılar bir yargıya

varmış değillerdir. Yeni elektrotların geliştirilmesi ve kullanılması günümüzde pek çok araştırmacıya konu olmuştur. Bu konudaki tartişmalar sürüp gitmektedir.

Likit membranlı iyon seçici elektrotları hazırlamak için ya anyonik kompleksler ya da katyonik komplekslerin kullanılmalarının yanısıra iyon-assosiasyon bileşikleri de kullanılmaktadır.

Bu çalışmada da bilinen bir kompleks olan Bakır Diti-zonat $[Cu(HDZ)_2]$ kompleksinden yararlanarak bir iyon seçici elektrot elde edildi. Bu elektrodun bütün özellikleri ince-lenerek, sülfonamid grubundan bazı maddelerin miktar tayi-nine uygun olup olmadığı saptandı.

Sıvı membran elektrotlar, laboratuvarda kısa sürede hazırlama kolaylığı, ucuzluğu, güvenilirliği, kullanılma kolaylığı bakımından önerilebilir.

GENEL BÖLÜM

1. İYON SEÇİCİ ELEKTROTLAR

İyon seçici elektrotlar kullanarak yapılan miktar tayinlerini incelemeyi önce kullanılan yöntemin esasını oluşturan iyon seçici elektrotlar (I.S.E) hakkında kısa bir ön bilgi verilmesi yararlı olacaktır.

1.1. Genel Bilgi :

Son yüzyılda çeşitli bilim dallarında kullanılmaya başlayan bu tür elektrotların tarihçesine kısaca bakacak olursak, ilk kez Nernst'in (1,2) ve Planck'in (3,4) elektrolitlerin taşınma olayları ile ilgili çalışmaları, iyon seçici elektrotlar alanına geçişte önemli bir başlangıç olmuştur. Membranların elektrokimyasal incelenmesi Oswald (5) tarafından başlatılmıştır. 1902 de hücre ve dokuların elektriksel özellikleri ile ilgili bir membran teorisini ilk olarak Bernstein vermiştir. Bu teorinin temeli günümüzün biyoelektrik potansiyelleri kavramıdır (6). 19.yüzyıldan 20.yüzyıla geçilirken yoğun araştırmaların sonucu membran sistemleri için uygun modeller getirmektedir. 20.yüzyılın başında katı membranlar üzerine yapılan çalışmalar sırasında ilk iyon seçici elektrotlar keşfedilmiştir. Bu elektrot hidrojen iyonuna göre seçici olan cam elektrottur (7,8). Gözenekli membranların membran gerilim teorisi Teorell, Meyer ve Sievers (9,11) tarafından geliştirilmiştir. Nikolskii ve Tolmacheva (12) ise cam elektrot hakkındaki çalışmalarında iyon değişimi kavramını ortaya koymuştur. Sıvı membranların ilk kez Sollner

ve Shean (13,14) tarafından kullanıldıkları görülmüştür. Onların kullandıkları membran belli bir katyondan ziyade bütün katyonlar için seçiciydi.

Daha sonraları Pungor ve Hallös-Rokasinyi (15) 1966 yılında yeni bir elektrot geliştirmişlerdir. Frant ve Ross'un (16) bir tek kristal içeren elektrotları kullanmaları bu tarihi izleyen yıllara rastlar. Bundan kısa bir süre sonra Ross (17), iki değerli katyonlar için seçici anyonik tip iyon değişimi yapabilen bir sıvı membran geliştirmiştir. 1964 yılında Moore ve Pressman (18), Štefenac ve Simon'un (19) sıvı membran içeren diğer bir tür elektrot üzerinde incelemeler yaptıkları görülür.

Son yılların önemli bir gelişmesi, uygulaması geniş olan selektrotların ortaya çıkışıdır. Bu yolla tek bir membran elektrodun duyar yüzeyi yenilenerek, elektrot fonksiyonu değiştirilip, birçok farklı grupların ölçmeleri yapılabilir. Öte yandan iyon seçici elektrotlar kullanılarak bazı iyonsal olmayan (üre, glikoz, aminoasit, amonyak) gruplarında potansiyometrik nicelikleri ölçülebilmıştır. Çözeltinin redoks potansiyeline bağlı olarak potansiyeli değişen inorganik membranlar üzerinde de çalışılmıştır (20).

Bu tür elektrotların geliştirilmesinde, pH ölçülmesinde kullanılan cam elektrot model olarak alınmıştır.

Cam elektrodun gerilimi nasıl hidrojen iyonu aktivitesi ile orantılı olarak değişiyorsa, yine aynı şekilde bir katyon veya bir anyonun aktivitesine göre gerilimi değişen elektrotlar

yapılmıştır. Bunlar esas olarak membran elektrotlar olduğundan, iyon-seçici membran elektrotlar olarak adlandırılır(21-25).

İyon-seçici elektrotların fonksiyonu membran geriliminin saptanmasına dayanır. Membran, suda çözünmeyen inert veya en fazla temas ettiği çözeltiye göre kısmen çözünebilen nötral, kompleks grupların veya elektronların taşınmasını sağlar.

Elektrokimyasal bakımdan membranlar şu gruplara ayrılır :

1- Poröz (gözenekli) membranlar.

Elektrolitleri ayıran bölge bir membrandan, hem anyonlar hem de kationlar geçebilir.

2- Semi-permeabl (yarı-geçirgen) membranlar.

Böyle bir membran belirli çaptaki anyon ve kationların difüzyonuna elverişlidir. Membranda bu difüzyon nedeniyle gerilim oluşur.

3- Perm-selektif (yarı-seçici) membranlar.

Membran tabakası iyonize gruplu sabit bir matriks (yatak) içerir ve ancak ters iyonlar bu membran tabakasından geçebilir. Perm-selektif bir membran iyonlar arasında bir seçme yapmaz. Perm-selektiflik, membrandaki sabit iyonize gruplarla, çözeltideki ters yüklü iyonların oranına bağlıdır. Buradaki gerilim farkına, iyon değişimi ile difüzyon olayları neden olur.

4- İyon-spesifik membranlar.

Bunlar perm-selektif membranların özel bir çeşididir. Sadece belirli iyonlara değiştirme özelliğine sahiptirler.

Membranları ayrıca yapılarına göre de sınıflamak mümkündür.

1- Homojen Membranlar : Yalnız aktif maddeyi ihtiva eden membranlara denir.

2- Heterojen Membranlar : Aktif maddesi taşıyıcı bir madde içinde elektrik iletkenliği sağlayacak şekilde dağıtılmış membranlara denir.

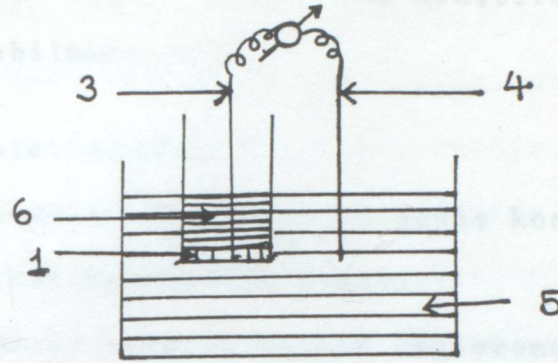
Homojen membran olarak sıkıştırılmış çökeltiler ve büyük şekilde hazırlanmış kristaller kullanılır. Heterojen membranlarda ise homojen membranlarda kullanılan malzemelerden başka iyon değiştirici reçinelerde aktif madde olarak kullanılır .

Membranların homojen veya heterojen oluşu membranların elektrolitik fonksiyonuna tesir etmez. İki membran arasındaki fark sadece bileşim bakımındandır.

Şekil (1) de de gösterildiği gibi membran elektrokimyasal hücrenin bir kısmıdır. Böyle bir membran iyon aktiviteleri farklı olan iki elektrolit çözeltisini birbirinden ayırır. Böylece membranın her iki yüzünde oluşan gerilim (potansiyel) farkı bir potansiyometre ile ölçülebilir.

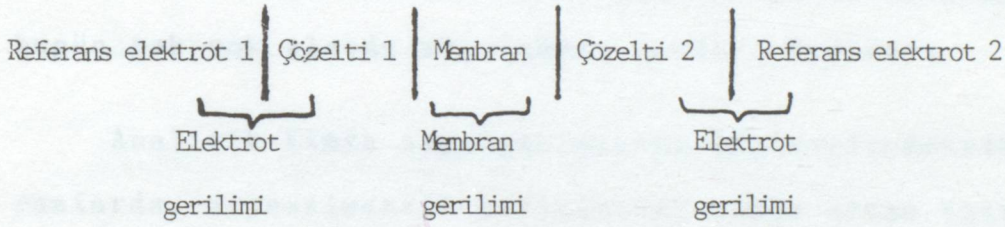
Özgül eğilim eğilimi hesaplanarak iyon aktivitesi ve dolayısıyla konsantrasyonu bulunabilir.

İyon taşıyıcı elektrotların potansiyometrik titrasyonlarda elektrot olarak kullanılması, klâsik potansiyometrik titrasyonlardakilerden ayırdır.



Şekil (1). Membran elektrodun hücre düzeneği.

1. Membran 2. Potansiyometre 3. İç Referans Elektrot.
4. Dış Referans Elektrot 5. Örnek çözeltisi 6. İç dolgu çö-
zeltisi.



İyon seçici elektrotlar iyon aktivitesi ölçülmesinde ve ayrıca bazı potansiyometrik titrasyonlarda indikatör elektrot olarak kullanılır. İyon aktivitesi tayininde ölçüm değerlerinden sonuca bir ölçü eğrisi yardımı ile geçilir. İyon aktivitele-
rinin logaritmaları $[-\log a]$ ile gerilim $[mV]$ arasında çizilen eğrinin eğimi hesaplanarak iyon aktivitesi ve dolayısıyla konsantrasyonu bulunabilir.

İyon seçici elektrotların potansiyometrik titrasyonlarda elektrot olarak kullanılışı, klâsik potansiyometrik titrasyonlardakilerin aynıdır.

Bir iyon seçici elektrodun araştırma ve endüstriyel alan-
da uygulanabilmesi için,

- a) Seçici olması.
- b) Olanaklar ölçüsünde en geniş konsantrasyon aralığında Nernst denklemine uyması.
- c) Zamanla kararlılığının değişmemesi.
- d) Kolaylıkla yenilenebilmesi ve mekanik dayanıklılığının iyi olması.
- e) Düşük ohmik direnç göstermesi, gereklidir.

1.2. İyon Seçici Elektrotların Uygulama Alanları :

İyon seçici elektrotların sürekli geliştirilmesi sonucu bugün pek çok alanda uygulaması vardır. Bunlar :

Analitik Kimya uygulamalarında (Potansiyometrik titras-
yonlarda, arjantimetrik tayinlerde, susuz ortam titrasyonla-
rında, anyon ve katyon analizlerinde v.s), organik mekaniz-
maların aydınlatılmasında, kinetik çalışmalarda, biosensörler-
de, biyomedikal ve biyokimyasal çalışmalarda (kan, idrar, tü-
rüsündeki fark sadece bileşin bakımındadır. Homojen membran-
da, biyomedikal ve biyokimyasal çalışmalarda (kan, idrar, tü-
kürük, safra ve mide sularında, beyin omurilik sıvısında,
kalp kaslarında, böbrek hücrelerinde ve epitel dokularda,
serumda v.s), kliniksel uygulamalarda, veterinerlik uygulamala-
rında, kalitatif ve kantitatif ilaç analizlerinde, invivo
tayinlerde, dedektör olarak likit ve gaz kromatografisinde
(katyon ve anyon dedektörler olarak), akış-ènjeksiyon analiz-
lerinde, ISFET's olarak, deniz ve nehir sularında yapılan
tayinlerde, su sertliği tayinlerinde, atık sularda, deterjan
sanayi'nde, kirlilik kontrollerinde, toprak ve mineral

analizlerinde, metalurjide, arkeolojide, gübrelerde, pestisitlerde, kağıt endüstrisinde, tütün, sigara ve çay analizlerinde, yiyecek (süt, süt tozu, peynir, hububat, şeker ve et endüstrilerinde, yiyecek boyalarında) ve içecek (alkollü-alkolsüz) sanayi'nde, meyva ve sebzelerde, akım sistemlerinde, biyolojik sıvılarda, yüzey kaplamalarda, sabitleştirme banyolarında, öğrenci laboratuvar çalışmalarında (26).
denklemleri ile hesaplanır.

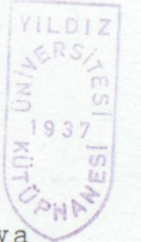
1.3. İyon Seçici Elektrotların Sınıflandırılmaları :

İyon seçici elektrotlar membranı oluşturan maddelerin (elektroaktif maddeler) fiziksel durumlarına göre sınıflandırılırlar. Bunlar katı, sıvı, gaza duyarlı ve enzim elektrotlar olmak üzere dört gruptur.

1- Katı (Solid) Membran Elektrotlar.

Bu tür elektrotların içerdikleri membranlar homojen veya heterojen olabilir. Membranların homojen veya heterojen oluşu membranın elektrolitik fonksiyonunu etkilemez, iki membran arasındaki fark sadece bileşim bakımındandır. Homojen membranlı elektrot yalnız aktif maddeyi içerir. Böyle membranları hazırlamak için suda çözünmeyen tek kristal veya suda az çözünen kristalin maddeler kullanılır. En çok bilinenleri kurşun, bakır ve gümüşün selenürleri, sülfürleri ya da halojenürleridir.

Heterojen membran içeren elektrodun aktif maddesi taşıyıcı bir madde içinde elektrik iletkenliği sağlayacak şekilde dağıtılmıştır. Burada aktif madde parafin, kollodyum, polivinil



klorür, silikon kauçuğu, polistiren gibi bir taşıyıcı içinde dağıtılır. Cam, heterojen membranların özel bir şeklidir. Burada aktif grup cam içinde dağıtılmış silikat iskeletidir. Bu iskelet, hidronyum iyonları için iyon değiştirici rolünü oynar.

Katı membran iyon seçici elektrotların gerilimi Nernst denklemi ile hesaplanır.

$$E = E_0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{[a_i]_s}{[a_i]_m}$$

E = Elektrot gerilimi

E₀ = Standart elektrot gerilimi.

z_i = "i" iyonunun değeri.

[a_i]_s = Çözeltideki iyonun aktivitesi [a_i]_m = Membrandaki iyonun aktivitesi R = Gaz sabiti F = Faraday sabiti T = Mutlak sıcaklık derecesi.

Katı membran elektrotlarla miktar tayini yapılan bazı ilaç maddelerine örnekler, Aminopirin ve antipirin, bromisoval, bromoform, kloroform, etil klorür, flurazepam, kloralhidrat, inaktin ve tiyopentan sodyum tuzları, metadon HCl, fenobarbiton sodyum tuzu, Fenotiyazinler, sulphonal, klorfeniramin maleat, kolin ve esterleri, klobutinol, siklizin HCl, dekstrometorfan HBr, propranolol ve benzerleri, penta eritrol tetra nitrat, prosiklidin HCl, asetik asid, tartarik asid, formaldehit ve heksamin, hidrosikinolin ve türevleri, iyot, civa bileşikleri, kuaterner amonyum bileşikleri, gümüş nitrat,

aminobenzoik asid, kloramfenikol, flurourasil ve floksuridin, meflokuin, penisilin, proguanil HCl, triflorotimidin, Vitamin B₁₂, sitrik asid, disodyum edetat, penisilamin, betame-tazon ve diğeri steroidler, metimazol, nikotink asid ve türevleri, tiyo üre ve türevleri, glikoz, kamfor monobromür, kimotripsin, sistapoz ve sisteamin HCl, fenilhidrazin HCl, ve radyopak maddeler, dikofan ve tiyotironin sodyum (27).

2- Sıvı Membran Elektrotlar :

Bu tür membranlar su ile karışmayan organik bir çözücüde çözülmüş ve elektrik yükü olan veya yüksüz ligand gruplarını içeren elektroaktif maddelerden hazırlanır. Bu nedenle bu tür elektrotlar :

a) Çözülmüş iyon değıştirici esaslı

b) Nötral taşıyıcı esaslı sıvı membranlar olarak iki gruba ayrılabilir ve incelenebilir. Elektrik yüklü ligand-lar ile ilgili çalışmalar Eisenman ve arkadaşları (28) tara-fından yapılmıştır. Elektrik yüksüz taşıyıcı esaslı sıvı mem-branlara ilişkin pek çok araştırmaya rastlanmaktadır.

Sıvı membran elektrodun şeklini şematik olarak verirsek;

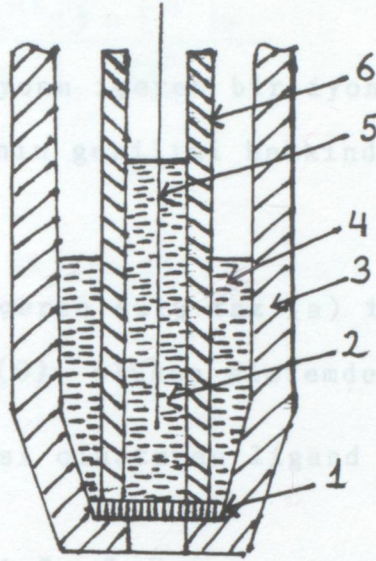
Sıvı membran elektrotlar çoğunlukla, elektroaktif bir maddenin suyla karışmayan bir organik sıvıdaki çözeltisinde, selüloz, P.V.C, asetil selüloz gibi bütün iyonlara geçirilebilen uygun gözenekli bir maddeye emdirilerek hazırlanır. Bir sıvı membran elektrodun seçiciliğı başlıca suyu çözeltiden membra-nın içine geçen iyonlarla, iyon asosiasyonu veya diğeri komp-leks bileşikleri oluşturan organik belirteçlerle özelliğindedir.

bağıdır. Ayrıca organik çözücünün de etkisini unutmamak gerekir.

M^{2+} metal iyonu ile HR ligandı içeren bir sıvı membran elektrotunda genel bir bilgi vermek yerinde olur :

M^{2+} iyonu iyonlaşmış organik fazdan organik fazdan su dengeleri vardır :

$n =$ kompleks oluşum sayısı



Şekil 2. Sıvı membran elektrot.

- 1- Sıvı iyon değiştirici doldurulmuş poröz membran.
- 2- İç referans çözelti.
- 3- Elektrot gövdesi
- 4- Sıvı iyon değiştirici
- 5- İç referans elektrot
- 6- İç referans çözeltisine geçiş tübü.
(İç referans çözelti tübü)

Sıvı membran elektrotlar çoğunlukla, elektroaktif bir maddenin suyla karışmayan bir organik sıvıdaki çözeltisine, selüloz, P.V.C, asetil selüloz gibi bütün iyonları geçirebilen uygun gözenekli bir maddeye emdirilerek hazırlanır. Bir sıvı membran elektrodun seçiciliği başlıca sulu çözeltiden membranın içine geçen iyonlarla, iyon assosiasyonu veya diğer kompleks bileşikleri oluşturan organik belirteçlerin özelliklerine

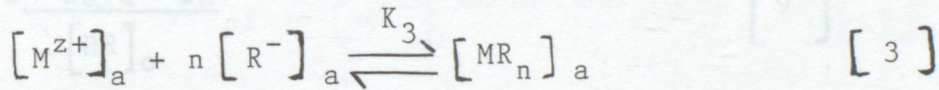
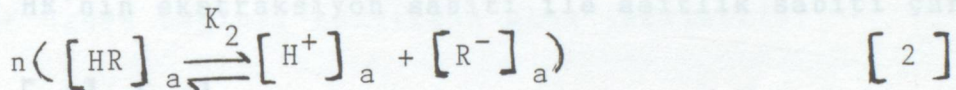
bağlıdır. Ayrıca organik çözücünün de etkisini unutmamak gerekir.

M^{z+} metal iyonu içeren bir iyon ile HR ligandı içeren bir sıvı membranın gerilimi hakkında genel bir bilgi vermek ifadesi bulunur. yerinde olur :

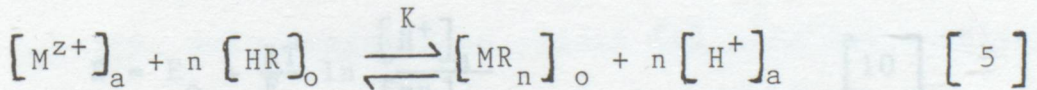
Organik fazdaki HR ile ilgili denge şu şekilde yazılabilir.

M^{z+} iyonu içeren sulu faz (a) ile HR ligandı içeren organik fazdan (0) oluşan sistemde şu dengeler vardır :

n = kompleksi oluşturan ligand sayısı



buradan,



eşitliği elde edilir.

Ölçülen değer K tüm denge sabitlerinin çarpımıdır, yani

$$K = K_1^n \cdot K_2^n \cdot K_3 \cdot K_4 \quad [6]$$

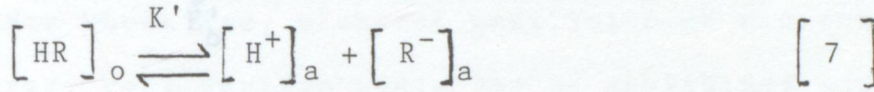
dir.

5 bağıntısından;

$$K = \frac{[MR_n]_o [H^+]_a^n}{[M^{z+}]_a [HR]_o^n} \quad [5']$$

ifadesi bulunur.

Organik fazdaki HR ile ilgili denge şu şekilde yazılabilir.



$$K' = K_1 \cdot K_2 \quad [8]$$

K' = HR'nin ekstraksiyon sabiti ile asitlik sabiti çarpımıdır ve

$$K' = \frac{[H^+]_a [R^-]_a}{[HR]_o} \quad [9]$$

bağıntısı ile verilir.

Organik fazda HR içeren elektrodun gerilimi şu formülle hesaplanır :

$$E = E_o + \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]_a}{[HR]_o} \quad [10]$$

Bu eşitlikte $[E_o]$, Elektrodun standart gerilimi $[H^+]_a/[HR]_o = 1$ olduğu durumdaki elektrodun gerilimi ; $[H^+]_a$, sulu çözeltideki $[H^+]$ konsantrasyonu; $[HR]_o$, organik fazdaki ligandın denge halindeki konsantrasyonudur.

$$\frac{[H^+]_a}{[HR]_o} = K \left(\frac{[M^{z+}]_a}{[MR_n]_o} \right)^{1/n} \quad [11]$$

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \ln K \frac{[M^{z+}]_a}{[MR_n]_o} \quad [12]$$

$$E = \underbrace{E_o + \frac{RT}{nF} \ln K - \frac{RT}{nF} \ln [MR_n]_o}_{E'_o} + \frac{RT}{nF} \ln [M^{z+}]_a \quad [13]$$

E'_o = Şartlı (conditional) elektrot gerilimi.

$$E'_o = E_o + \frac{RT}{nF} \ln K - \frac{RT}{nF} \ln [MR_n]_o \quad [14]$$

olmak üzere bağıntı aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$E = E'_o + \frac{RT}{nF} \ln [M^{z+}]_a \quad [15]$$

Bu eşitlik membran olarak MR_n metal kelatı içeren bir elektrodun geriliminin sulu fazdaki metal iyonunun konsantrasyonuna bağımlılığını veren ifadedir.

1-4 nolu dengelerden yalnız [2] nolu denge pH'ya bağımlıdır. Fakat dengede bulunan R^- iyonu [3] nolu bağıntıya göre devamlı olarak MR_n şeklinde ortamdaki uzaklaştırıldığından [2] nolu denge sağ taraf lehinedir. Dengenin bu şeklinin ancak belli pH alanında aynı kalacağı ortadadır. Eğer pH, $M[OH]_2$ oluşmasını sağlayacak kadar yükselirse denge durumu değişir. Ayrıca eğer pH çok düşecek olursa [2] nolu denge sol tarafa

Bu tür elektrotlarla sodyum nitrit (30), sodyum nitrat (31,32)

kayacağı için R^- iyonunda azalacak ve [3] nolu denge sol taraf lehine döneceğinden MR_n kelat bileşiği oluşmayacaktır. Bu durumda M^{Z+} elektrotu bir seçici elektrot olmaktan çok, bir H^+ elektrotu gibi davranacaktır.

Kompleksin oluşum sabiti K_3 ile bunun ekstraksiyon sabiti K_4 ne kadar büyük ve M^{Z+} metal iyonunun hidroliz sabiti ne kadar küçük ise, elektrot gerilimine pH'nın etkisi o kadar azdır, yani gerilim geniş bir pH aralığında sabit kalır. Eğride belirli bir pH aralığında görülen düzlüğün devamlılığı ve uzunluğu MR_n 'nin oluşma sabiti ve ekstraksiyon sabiti ile metal iyonunun hidroliz sabitine bağlı olarak değişir.

Sıvı membran elektrotlarla miktar tayinleri yapılan bazı ilaç maddelerine örnek verirsek;

Barbiton sodyum tuzu, glutamik asid, tiyo barbitürat. inaktin ve tiyopentan sodyum tuzları, morfin ve diğer alkolitler, prokain HCl, salisilik asid sodyum tuzu, anfetamin sülfat, kolin ve esterleri, difenhidramin HCl, efedrin ve metil efedrin, neositigmin bromür, asetik asid, benzoik asid, kloramin T, kristal viyole, metilen mavisi, gümüş nitrat, isoniyazid, sülfonamidler, triazinler, guanidin türevleri, kobalt klorür, sodyum tiyosülfat, askorbik asid, tiyo üre ve türevleri, Vitamin B_1 ve B_6 , fenol ve türevleri (27).

3- Gaza duyarlı (gas-sensing) elektrotlar :

Dolaylı (indirect) olarak gazlara duyarlı membran elektrotlarla çalışmalar yapılmasına karşılık tamamen gaz olan bir membran söz konusu olmamıştır (29).

Bu tür elektrotlarla meprobat (30), sodyum nitrit (31,32) ve nikotin amid (33), üre (34-40) miktar tayinleri yapılmıştır.

4- Enzim Elektrotlar.

Bu elektrotların esası maddenin enzimatik reaksiyonlarla elektrokimyasal yönden etkili olan başka bir maddeye dönüşmesine dayanır.

Enzimlerin sadece belirli maddelere kataliz etkisi ile seçimli yanıt alma gerçekleştirilmiştir. Elektrot enzim katmanında oluşan reaksiyon ürününe duyarlı özel iyon elektrotundan oluşmuştur. Enzimlerin bazı uygun polimerlerle (kollagen, polioksilamid v.s) tutularak membran elektrodu yapımında kullanılışı, polimerin hem elektroda bazı mekanik dayanıklılıklar sağlaması, hem de enzimin bu ortamdaki kararlılığını artırması yönünden yararlı olmuştur.

Amperometrik, potansiyometrik, absorptiyometrik, polarografik, gaz kromatografisi, spektrofotometrik, iyodometrik, akış enjeksiyon analizlerinde, kemilüminesans mikro tayinlerde, volumetrik uygulamalarda, yiyecek analizlerinde, biyokimyasal analizlerde v.s hidrojen peroksit, oksijen, karbon, ferro ve ferri siyanürler, altın, amonyum, iyodür seçici elektrotlar enzim elektrot olarak kullanılırlar. Ayrıca enzim elektrotlarla miktar tayinleri yapılan bazı ilaç maddelerine örnekler verecek olursak;

Etil alkol, adenzin fosfat, fenol türevleri, sefalosporinler, nistatin, penisilin, üre, laktik asid, glikoz ve amino asitler (27).

Cetvel 1 : Katyon seçici elektrotlar için sıvı membran olarak kullanılan metal kelatları.

Katyon 1.4. Membran Olarak Kullanılan Kompleks Bileşikler :

Ditiazon 42, 43, 44

Sıvı membran iyon seçici elektrotların duyarlı elemanı uygun organik ligandlarla hazırlanan metal kelatlar'dır. 45

Bunlar gruplara ayırarak incelemek yerinde olur. 46

1.4.1. Katyonik Kompleksler :

1.4.1.1. Elektrikçe Yüksüz Ligandlı Katyonik Kompleksler:

Moore ve Pressman (41) alkali metallere kompleks veren ve elektrik yüksüz bir tür makrosiklik antibiyotik olan valinomisin ile çalışmışlardır. 47

1.4.1.2. Katyon Seçici Elektrotlar için Membran Olarak Kullanılan Metal Kelatları (Katyonik Kompleksler) :

Bu elektrotların karakteristikleri Růžička ve Tjell (42) tarafından incelenmiştir. Bazı katyonların metal kelatlarını oluşturmada kullanılan organik belirteçler Cetvel 1'de verilmiştir. 48

Cetvel 1 : Katyon seçici elektrotlar için sıvı membran olarak kullanılan metal kelatları.

Katyon M^{z+}	Organik Belirteç	Kaynaklar
Ag^+	Ditizon	42, 43, 44
	Diketo-hidrindiliden-diketohidrindamin (DYDA)	45
	6-Azaursil türevleri	46
	Dietil ditiyo fosfat	47
	Tiyotriazin türevleri	48, 49
Hg^{2+}	Salisil anilin	50
	1-2-piridinilazo-2-naftalenol (PAN)	51
	Diketo-hidrindiliden-diketohidrindamin (DYDA)	52
	Difeniltiyo karbazid (H_2DFT)	53
	Dietilditiyokarbamat	26
	Salisil anilin	50
	Ditizon	42
Hg_2^{2+}	Tiyotriazin türevleri	49
	6-azaursil türevleri	54
Cu^{2+}	Ditizon	55
	N-benzoyil-N-fenil hidroksilamin (BPHA)	56
	Pirolidin tiyo karbamat	57
	Salisil aldoksim	58
	Ditizon	42, 59, 60
	Dietilditiyo karbamat	60
	Difenil tiyo karbazid (H_2DFT)	53
	6-azaursil türevleri	54
	Salisil anilin	50
	Tiyotriazin türevleri	49
Li^+	Cis-biklo hegzan-1,2 dikarboksamid	26
	difenil maleimid	26
	dibenzo 14-crown-4	26
	oktaetil türevleri	26
	1,5,9,13-tetraoksaşiklohegzadekan	26
	dioktil benzen-dikarboksilat	26

	Ditizon	42,60
Pb ²⁺	Tetrafenilborat	26,60
	Dietilditiyo karbamat	57
	0,0'-diizo butil ditiyo fosfat	61
Fe ²⁺	N,N- dioktadesil-N,N'-dipropil-	26
	3,6-dioxaoktandiamid	26
Cd ²⁺	Ditizon	60
	0,0'-diizobutil ditiyo fosfat	61
	Dietil ditiyo karbamat	26
	N,N,N',N'-tetrabutyl-3,6-	26
	dioxaoktanditiyoamid	26
Zn ²⁺	Ditizon	42,60
	Di(2-etil heksil fosfat)	62
	Alkil fosfatlar	26
Ni ²⁺	0,0'-diizobutilditiyo fosfat	61
	5,6-ditiyobenzen 7,8-fenazin	63
	Ditizon	26
K ⁺	Dietil ditiyo karbamat	26
	Valinomisin	26
	Tetra(p-klorofenil) borat	26
	Dipikrilamin	26,60
Li ⁺	bis-benzo-15-crown-5	26
	dibenzo-24 crown-8, disikloheksil	26
	-18-crown-6	26
	Cis-siklo hegzan-1,2 dikorboksamid	26
	difenil maleimid	26
	dibenzo 14-crown-4	26
oktametil türevleri	26	
1,5,9,13-tetraoksasiklohegzadekan	26	
dioktil benzen-dikarboksilat	26	

Cs ²⁺	Tetrafenilborat	26, 60
	bis-benzo-18-crown-6	26
Fe ²⁺	dietilditiyo karbamat	26
Co ²⁺	Ditizon	26
Ca ²⁺	bis-di(p-1,1,3,3-tetrabutil fenil)	
	-fosfat	26
	trialkil fosfatlar	26
	Ditizon	26
	tetrakis (p-klorofenil) borat	26
Mg ²⁺	N,N'-diheptil-N,N'-dimetil	
	etil malonamid (II)	26
Ba ²⁺	diamino dibenzo-18-crown-6	26

Bunlardan başka hidrojen, sodyum, amonyum, talyum (I), UO₂²⁺, BiOH²⁺, Gd³⁺ v.b seçici elektrotlarda vardır. Ayrıca katyon seçici likit membran elektrotlarda membran olarak kullanılan diğer organik belirteçler :

Kinin , kloramin , çinkonin , berberin , süksinil kolin , hegzamethonyum, dekamethonyum, kafein, atropin, skopolamin, bakır (I)-metil fenantrolin kompleksi, uranil iyonu, metiltrialkil amonyum iyonları, 2-aminoperidinyum, etidiyum, difenilhidramin, levamisol, amethokain, striknin, kloramin-T, moroksidin, promethazin, tetrahidropalmatin, tiyamin , feniltayin ve alizarin.

Yeni olarak kullanmaya başlanan trifenilstilbenilborat ve trialkilsiklotetrasiloksanil amonyum'u da örnek olarak verebiliriz (26).

1.4.1.3. Anyon Seçici Elektrotlar için Membran Olarak

Kullanılan Metal Kelatlar (Katyonik Kompleksler):

Fenantrolin ve türevlerinin α, α' dipiridilin (63-65), Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} metalleri ile verdiği kompleksler bu tür elektrotların en önemli örneklerini oluşturur. Cetvel 2 de bu amaçla kullanılan bazı metal kelatlar gösterilmiştir.

Cetvel 2. Anyon seçici elektrotlar için membran olarak kullanılan metal kolatları.

Anyon	Membrandaki kompleksler	Kaynakları
NO_3^-	$[Cu [2,9\text{-dimetil fenantrolin}]_2]^{2+}$	67
	$[Ni [dipiridin]_3]^{2+}$	
	$[Ni [metil_2 dipiridin]_3]^{2+}$	68
	$[Ni [fenil_2 dipiridin]_3]^{2+}$	
	$[Ni [2,2'\text{-bikinolin}]^{2+}$	68
	$[Ni [2,2'\text{-dipiridindisülfür}]^{2+}$	
	$[Ni [fenantrolin]_3]^{2+}$	69, 70
	$[Ni [4,7\text{-difenil-fenantrolin}]_3]^{2+}$	71
	$[Fe [fenantrolin]_3]^{2+}$	72
	$[Fe [4,7\text{-difenil-fenantrolin}]_3]^{2+}$	
	$[Ag [diethyliditiyo karbamat]]^+$	73

NO_2^-	[Ni(2-feniletıl)kobirinat]	26
BF_4^-	$[\text{Ni}(\text{fenantrolin})_3]^{2+}$	69
PO_4^{3-}	ve Arsenat dialkiltin	26
CO_3^{2-}	trifluoroasetofenon	26
HCO_3^-	Kuaterner tetra alkil amonyum kasyonlar	26
	fenolat, trifluroasetil benzoik asit	26
	$[\text{Ni}(\text{fenantrolin})_3]^{2+}$	74
ClO_4^-	* $[\text{Fe}(\text{fenantrolin})_3]^{2+}$	75,76
	$[\text{Fe}(\text{bato-fenantrolin})_3]^{2+}$	77
	$[\text{Fe}(4,7\text{-difenil-fenantrolin})_3]^{2+}$	77
	$[\text{Ag}(\text{tetrakistrifenil fosfin})]^+$	78
	$[\text{CO}(\text{NH}_3)_6] (\text{ClO}_4)_3$	26
NH_4^+	$[\text{Fe tris}(2\text{-nitroso-4 klorofenol})]$	26

* Bu elektrot MnO_4^- , IO_4^- , Cr_2O_7^- (79), SCN^- ve ReO_4^- anyonlarına da cevap verir (80).

Anyon seçici elektrotlarda kullanılan diğer iyon değiştiricileri ise; Tetrakloroaurat, kolat, pikrat, hegzafllorotantalat, kromat, tetraklorogallat, molibdenyum (IV) çelatlari, Bakır 8-kinolin ditiyokarboksilat, disiyanoaurat, tetrakloroferrat, niobyum (V) anyonik kompleksleri, kobalt (II) ve çinko (II) tetratiosiyanat kompleksleri, tungstat, disiyano argentat, flufenamat, hegzaflloroarsenat, hegzaflloro fosfat, tetra kloro tallat (III), 2 ve 8-kinolin ditiyokarboksilatlar, laktat, salisilat, tetrabromotallat, dikloroasetat,

trinitrobenzen sülfonat, molibdenyum (VI) anyonik kompleksleri, bizmut (III) kompleksi ile 5-merkapt-3-(naftil-2-)-1,3,4-tidiazol-2 tion, bakır (II) alkiltiyofosfat kompleksi, tiyosiyanat, tetrakloroindat, tetrafenil borat, selenosiyanat, tetrakloro aurat, tetraiyodobizmutat, tetrakloro bizmutat, tetrabromo indat, tri iyodoplumbat, hegzafloro tantalat, perteknetat, molibdat, alkoksilat, butilksantat, bromofenolat, dinitrofenolat, benzilat, kloroasetat, trikloroasetat, 2,4-diklorofenoksi asetat, 3,5 dinitrosalisilat, trinitrobenzen sülfonat, dietilditiyo karbamat, pirokateşol violet (26).

1.4.2. Anyonik Kompleksler :

İyon seçici elektrotlarda membran olarak kullanılan anyonik komplekslerle ilgili çalışmalar oldukça çoktur (81-88). Bunların bazıları cetvel 3.de verilmiştir.

1.4.3. İyon-Asosiyasyon Kompleksleri :

Metalik İyon	Anyonik Kompleks	Katyon	Kaynaklar
Co ²⁺	[Co [SCN] ₄] ²⁻	Benzalkonyum klorür	86
	[Co [Cl ₄] ²⁻	Trikaprilil metil amonyum klorür (Alikuat 336 S)	87
Cd ²⁺	[Cd [Cl ₄] ²⁻	Alikuat 336 S	89
Au ³⁺	[AuCl ₄] ⁻	[C ₆ H ₅] ₄ As ⁺	90
Au ⁺	[Au CN ₂] ⁻	[C ₆ H ₅] ₄ As ⁺	90
Fe ³⁺	[FeCl ₄] ⁻	Trifenilpirilyum [TphX ⁺]	91
	[FeCl ₄] ⁻	Alikuat 336 S	92

Cetvel 4. Anyon seçici elektrotlar için membran olarak kul-			
Zn ²⁺	[ZnCl ₄] ²⁻	Alikuat 336 S	82
		Trilaurilamonyum	88
Anyon	[Zn(SCN) ₄] ²⁻	Briyant yeşili	92
		Alikuat 336 S	93
Hg ²⁺	[HgCl ₄] ²⁻	Alikuat 336 S	81
		Setil dimetil benzil amonyum	102
	[HgI ₄] ²⁻	Alikuat 336 S	81
		Setil dimetil benzil amonyum	102
[HgCl ₃] ⁻	Tetradecil fosfonyum	94	
	Alikuat 336 S	100	
B	[BF ₄] ⁻	[C ₆ H ₅] ₄ P ⁺ trifenilmetan	95, 96
		boyalar, Briyant yeşili	97
Re	[ReO ₄] ⁻	Tetradecil amonyum,	98
		[C ₆ H ₅] ₄ As ⁺	99
		Briyant yeşili	90

1.4.3. İyon-Asosiyasyon Kompleksleri :

Coetzee ve Freiser (100) farklı iyonik assosiyasyonlu bileşiklerin organik çözücülerle ekstraksiyonunu incelemişlerdir. Elde edilen bileşikler aktif bileşik olarak sıvı membranlar için kullanılmıştır. Sonraları Luca ve arkadaşları (101) bu elektrotların fonksiyonunu iyon değişim dengesine dayanarak açıklamışlardır. Cetvel 4'de anyon seçici elektrotlar için sıvı membran olarak kullanılan iyon assosiyasyon kompleksleri gösterilmiştir.

Asetat	Alikuat 336 S	100, 106
triflora	Kristal violet, orta fenastrolis	107, 108
asetat		

Cetvel 4. Anyon seçici elektrotlar için membran olarak kullanılan iyon-asosiasyon bileşikleri. 106

Anyon	Katyon	Kaynaklar
ClO_4^-	Alikuat 336 S	100
	Setil dimetil benzil amonyum	102
	Dodesil piridinyum	103
	Tetrafenil arsenyum	103
NO_3^-	Alikuat 336 S	100
	Setil dimetil benzil amonyum	102
	Alkil benzil dimetil amonyum	103
I^-	Alikuat 336 S	100
	Setil dimetil benzil amonyum	102
	Heksadesil piridinyum	103
Cl^-	Alikuat 336 S	100
Br^-	Alikuat 336 S	100
SO_4^{2-}	Alikuat 336 S	100
SCN^-	Alikuat 336 S	100
	Kristal viyole, tetrafenil arsenyum	104
CO_3^{2-}	Alikuat 336 S	105
p-toluen sülfonat	Alikuat 336 S	106
Asetat	Alikuat 336 S	100 , 106
trifloro asetat	Kristal viyole, orto fenantrolin	107, 108

Formiyat Alikuat 336 S	100', 106
Oksalat Alikuat 336 S	106
Salisilat Alikuat 336 S	106
Maleik Kristal viyole, Bato fenantrolin (II) asid	109
Ftalik asid	
Triptofan Alikuat 336 S	110
Fenilalanin Alikuat 336 S	110
Lösin " "	110
Metiyonin " "	110
Valin " "	110
Glutamik asid " "	110
Benzen sülfonat Kristal viyole	111
Naftalin sülfonat Trifenil metan türevleri	111

1- Çabuk absorbe edilen ve çabuk atılan sülfonamidler
(kısa etkili sülfonamidler)

2- Çabuk absorbe edilen ve yavaş atılan sülfonamidler
(uzun etkili veya depo sülfonamidler)

3- Absorbe olmayan veya çok az absorbe olan sülfonamidler
(lokal etkili sülfonamidler)

2. SÜLFONAMİDLER

Sülfonamidler bakteri infeksiyonlarının tedavisi ve önlenmesinde sistemik olarak kullanılan ilk etkin kemoterapötiklerdir. Günümüzde eskisi kadar yaygın olmamakla beraber çeşitli infeksiyonlara karşı başarı ile kullanılmaktadır. Ucuz ve tedaviye olanak veren güvenilir ilaçlardır. Sülfonamidler para-amino benzen sülfonamid diğer adıyla sülfonilamid maddesinin türevleridir. Bu maddenin, sülfonamid $[-SO_2-NH_2]$ grubundaki azot atomundaki hidrojen atomlarından birinin yerine uygun radikaller bağlanarak sülfonamidler elde edilir.

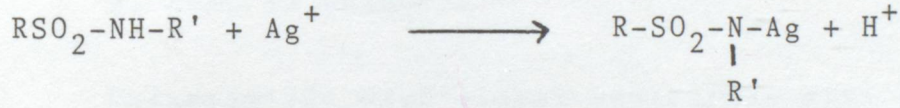
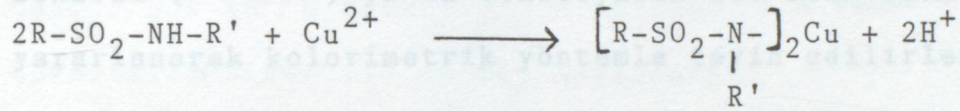
Sülfonamid türevleri adsorpsiyon hızı, plazma proteinlerine bağlanma oranı, dağılım eğilimleri, atılma hızı, biyolojik yarılanma ömrü ve dolayısıyla etki süresi gibi farmakokinetik özellikleri yönünden farklılık gösterirler. Bu özelliklerini ve kullanılış yerlerini gözönünde tutarak aşağıdaki şekilde sınıflandırılır.

1- Çabuk absorbe edilen ve çabuk atılan sülfonamidler (kısa etki süreli sülfonamidler)

2- Çabuk absorbe edilen ve yavaş atılan sülfonamidler (uzun etkili veya depo sülfonamidler)

3- Absorbe olmayan veya çok az absorbe olan sülfonamidler (lokal etkili sülfonamidler).

Sülfonamid ilaç grubunun tanınma ve miktar tayinlerinde bunların çeşitli renk ve çökme reaksiyonlarından yararlanılır. Bu reaksiyonlardan birisi de bakır (II) ve gümüş (I) metalleri ile verdikleri tuzlardır. Örneğin sülfadiyazin gümüş tuzunun antibakteriyal etkisi vardır (112) ve tedavi de kullanılmaktadır. Sülfonamidlerin bakır (II) ile verdiği kompleksler ise pek çok araştırmacı (113-117) tarafından incelenmiştir. Elde edilen bu renkli komplekslerin bileşimlerinin oranı, elementer analizleri IR ve ESR bulguları ilgili literatürlerde verilmiştir. Reaksiyona esas olan denklemler :



Bu denklemlerden anlaşılacağı gibi sülfonamidlerin bu özelliğinden yararlanılarak, bunlar standart bakır sülfat ve gümüş nitrat çözeltileriyle titre edilebilir.

Yukarıda görülen reaksiyon denkleminde pH alanı önemli olup, 8-11 arasında olmalıdır. Asitli alanda sülfonamidin kendisi çöker, pH 11'in üzerinde ise $Cu(OH)_2$ ile birlikte çöker. Ayrıca çökme maddenin pK_a sabitine bağlıdır. Sülfanilamid, sülfasetamid, sülfafurazol gibi sülfat türevlerinin pK_a 'ları düşük olduğundan bakır (II) ile çökelti vermezler.

DENEYSEL BULUN

2.1. Sülfonamidlerin Miktar Tayin Yöntemleri :

İyon seçici elektrotlarla (118 , 119 , 120, 54), nitritometrik (121 - 123) bromometrik (124 - 127), susuz ortamda asit-baz titrasyonu (128 - 134), kompleksometrik (135 - 138), arjantimetrik (139), kalometrik (140 - 142), ultraviyole ve infrared spektrofotometrik (143 - 149), polarografik (150 - 154), kromatografik (155 - 161) gibi yöntemlerle miktar tayinleri yapılmıştır. Ayrıca sülfonamidler diazolandırıldıktan sonra kenetleme reaksiyonları ile (162 , 163) veya schiff bazları oluşturarak (164) 1,2-naftakinon-4-sülfonik asit tuzu ile reaksiyona sokarak (165 - 167) ya da fenotiyazin ile renk reaksiyonundan yararlanarak kolorimetrik yöntemle tayin edilirler (168).

2. ARAÇ VE GEREÇLER

Çalışmamızda özel olarak hazırlanmış sıvı membran içeren iyon seçici elektrotların yapılışı ve ölçmelerde kullanılan alet sistemi :

Elektrotların yapısı : Sıvı halde iyon-seçici elektrotların yapılışı basittir. Videlenerek birbirine tutulabilen A ve B kısımlarını içerir. Her iki kısımda teflondan yapılmıştır. Teflon tabakasının (1) dip kısmına bir grafit çubuk yerleştirilmiştir (2) (1-15 mm, ϕ = 6,5 mm). Bunun için paslanmaz çelikten bir tel videlenmiştir (3) (1-110 mm, ϕ = 1,5 mm).

Bu te DENEYSEL BÖLÜM eflon çubuk (B) kapağından geçerek ölçüm

aleti 1. MADDELER VE ÇÖZELTİLER de böyle bir elektrot şema-

tik olarak gösterilmiştir.

KNO_3 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 (susuz), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, ZnCl_2 , AgNO_3 , HgCl_2 , NaNO_3 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Na_2S , CH_3CSNH_2 , kloroform (E.Merck A.G.Darmstat). Etil alkol, Aseton (BDH Chemical Ltd.).

Sülfapiridin sodyum tuzu (Embio İlaç fb.),

Sülfadimidin sodyum tuzu (Wander-Ciba İlaç fb.),

Sülfadiazin sodyum tuzu (Abdi İbrahim İlaç fb.).

Standart 0,1 N HCl, 0,1 N NaOH, 0,01M CuSO_4 , 0,1 M CuSO_4 , 5×10^{-2} M EDTA, 10^{-3} M Ditizon, 1 M NaOH
Çözeltileri bidestile su ile hazırlandı.

2. ARAÇ VE GEREÇLER

Çalışmamızda özel olarak hazırlanan sıvı membran içeren iyon seçici elektrotların yapılışı ve ölçmelerde kullanılan alet sistemi :

Elektrotların yapısı : Sıvı halde iyon-seçici elektrotların yapılışı basittir. Vidalanarak birbirine takılabilen A ve B kısımlarını içerir. Her iki kısımda teflondan yapılmıştır. Teflon tüpünün (1) dip kısmına bir grafit çubuk yerleştirilmiştir (2)($l=15$ mm, $\varnothing=6,5$ mm). Bunun için paslanmaz çelikten bir tel vidalanmıştır (3)($l=110$ mm, $\varnothing=1,5$ mm).

elektrodun alt kısmında devamlı ve düzgün bir film tabakası ile membranı oluşturur. Bu tabaka ölçüm yapılacak sıvı çözeltiye grafit çubuk arasındaki doğrudan fiziksel teması engeller. Organik faz (4) suyla karışmayan bir sıvıdır ve

Bu tel ayrıca üst teflon çubuk (B) kapağından geçerek ölçüm aleti ile bağlanmıştır. Şekil 3'de böyle bir elektrot şematik olarak gösterilmiştir. (2) sadece organik fazın tutucusu

değil, aynı zamanda deposudur. Bu şekilde hazırlanan elektrotlar (4) iç dolgu çözeltisi içinde saklanır. Ölçümler arasında distile su ile yıkanır kurulanır.

Bütün ölçümlerde referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot (Russell Elektrot Aechtersuchty, Scotland) kullanıldı. Gerekli zamanlar bu elektrot, ölçümü yapılacak çözeltiye doymuş kalomel elektrotla değiştirildi. Karyillastırma yapmak için Orion firmasının (Orion Research Inc. U.S.A.) Cu^{2+} iyonu seçici elektrot (Orion Elektrot Model 94-29) kullanıldı. Titrasyonun yakınlığında ($20^{\circ}C$) ve çözelti bir mekanik karıştırıcı (ve) ile karıştırılarak beher içinde yapıldı. pH ve mV ölçümleri için (Metrohm Z-515-Harrisau) pH/mV metre, pH ölçümleri için (Metrohm AG CN-9101 Harrisau) pH metre kullanıldı. Spektrofotometre (Shimadzu U.V-150-01) ile ölçümler alındı. Analitik terazisi (Mettler 372) ($0,1 \mu g$ 'a kadar duyarlı)

Şekil 3. Sıvı membran iyon seçici elektrodun yapısı; A-Elektrodun primer kısmı; B-Elektrodun sekonder kısmı; 1-Teflon tüp; 2-Grafit çubuk; 3-Çelik tel; 4-İç çözelti (organik faz); 5-Kapak.

Paslanmaz çelik tel referans iç elektrot yerine geçer. Yandaki teflon kapaktan (5) organik çözücü doldurulur (4). Organik sıvı grafit çubuğun boşluklarından girişim yaparak, elektrodun alt kısmında devamlı ve düzgün bir film tabakası ile membranı oluşturur. Bu tabaka ölçüm yapılacak sulu çözelti ve grafit çubuk arasındaki doğrudan fiziksel teması engeller. Organik faz (4) suyla karışmayan bir sıvıdır ve

elektrodun kullanılması sırasında buharlaşmaması için düşük bir buharlaşma basıncına sahip olması gerekir. Teflon tütün (1) içindeki grafit çubuk (2) sadece organik fazın tutucusu değil, aynı zamanda deposudur. Bu şekilde hazırlanan elektrotlar (4) iç dolgu çözeltisi içinde saklanır, ölçümler arasında distile su ile yıkanır ve kurulur.

Bütün ölçümlerde referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot (Russell electrode Auchtermuchty, Scotland) kullanıldı. Gerekli olduğu zaman bu elektrot, ölçümü yapılacak çözeltiye doymuş KNO_3 köprüsüyle bağlandı. Karşılaştırma yapmak için Orion firmasının (Orion Research Inch. U.S.A.) Cu^{2+} iyonu seçici elektrodu (Orion Cupric Electrode Model 94-29) kullanıldı. Titrasyonlar oda sıcaklığında (20°C) ve çözelti bir mekanik karıştırıcı (Nüve) ile karıştırılarak beher içinde yapıldı. pH ve mV ölçümleri için (Metrohm E 510 Herisau) pH/mV metre, pH ölçümleri için pH elektrodu (Metrohm AG CH-9101 Herisau) kullanıldı. Spektrofotometre (Shimadzu/U.V-150-02) de ölçümler alındı, Analitik terazi (Mettler H 72) ($0,1 \text{ mg}'a$ kadar duyarlı) kullanıldı. Titrasyonlar $2 \text{ ml}'lik$ $1/100$ hassasiyetteki büret ile yapıldı.

3. BAKIR (II) SEÇİCİ ELEKTROT İÇİN SIVI MEMBRAN OLARAK
KULLANILAN BAKIR (II) KELATİNİN HAZIRLANMASI.

Cu (II) Seçici Elektrodun Hazırlanması :

Likit membran olarak kullanılacak olan bakır ditizonat $[Cu(HDZ)_2]$ kompleksinin hazırlanmasında çözücü, konsantrasyon ve pH değişimleriyle bir seri deneme yapıldı. En uygun çalışma şartları saptandı :

10 ml $10^{-2}M$ $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (pH: 4,5) çözeltisi bir ayırma hunisinde, 10 ml $10^{-3}M$ Ditizonun kloroformlu çözeltisiyle kuvvetlice 30 dakika çalkalandı. Ayrılan organik faz susuz sodyum sülfat üzerinden geçirilerek kurutuldu. 100 ml'lik bir balon jøjeye aktarıldı ve kloroform ile hacmine tamamlandı.

Likit membran konsantrasyonu, $c = 1 \times 10^{-4}M$ olarak saptandı.

4. SÜLFONAMİD SODYUM TUZLARININ HAZIRLANIŞI ve

BAKIR (II) SEÇİCİ SIVI MEMBRAN ELEKTROT KULLANARAK
MİKTAR TAYİNİ.

Sülfonamidlerin (1M) belirli hacimdeki süspansiyonu hazırlandı. Bu süspansiyonun üzerine 1M sodyum hidroksit çözeltisinden gerekli miktar katıldı. Bu çözelti bir buz banyosunda soğutulduktan sonra üzerine % 96'lık etil alkol katıldı. Yeni bir çökelti oluşmayıncaya kadar etil alkol katılmaya devam edildi. Oluşan çökelti süzüldü önce etil

alkolle, daha sonra asetonla yıkandı ve 60 °C de etüvde 2 saat kurutuldu.

Miktar tayini ise; Sülfonamid sodyum tuzundan 20-60 mg kadar bir miktarı miligramın yüzde birine kadar doğru olarak tartıldı, titrasyon yapılacak olan 50 ml'lik behere aktarıldı ve 25 ml destile suda çözüldü. Çözeltinin pH'ı 9 civarındaydı. Cu^{2+} seçici membran elektrot, indikatör elektrot ve doymuş kalomel elektrot (S.C.E.) ise referans elektrot olarak kullanıldı. Sıvı-temas potansiyelini düşürmek için doymuş KNO_3 ile hazırlanan tuz köprüsü sisteme ilave edildi. Çözelti bir mekanik karıştırıcı ile uygun hızda karıştırıldı. Titrant olarak standart 0,01 M $CuSO_4$ çözeltisi kullanıldı. Elektrot potansiyeli titrant hacminin fonksiyonu olarak kaydedilerek E(mV) ile V(ml) arasındaki grafik oluşturuldu. Grafikten bulunan değerlerle hesaplamalar yapıldı.

Aynı denemeler Orion firmasının Cu^{2+} -seçici elektroduyla yinelenildi.

Sonuçlar "İncelemeler ve Sonuçlar" bölümünde Cetvel 10'da verilmiştir.



Tiyon şekli



Tiyol şekli

Belirtecin fonksiyonel grubunda tiazolün bir azotüyle iki şekli vardır.

Moleküler formülü : $C_{11}H_{11}N_2S$

Molekül ağırlığı : 215,23 g/mol

Görünüş, renk, koku : Havaya siyah kristalin toz, kokusuz.

s.n : 169 °C

İNCELEMELER VE SONUÇLARI

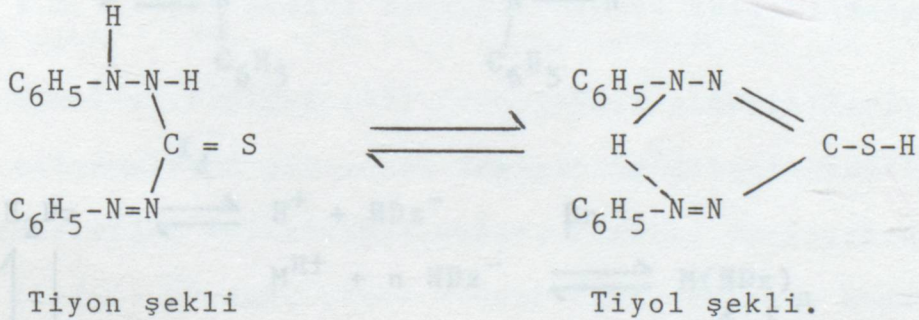
1. BAKIR (II) SEÇİCİ ELEKTROT İÇİN MEMBRAN OLARAK KULLANILAN BAKIR (II) KOMPLEKSİNİN ÖZELLİKLERİ :

Cu^{2+} iyonu ile bazı organik belirteçleri uygun çözücülerde çözerek elde edilen iyon-seçici sıvı membran elektrotlar "Genel Bölüm"de Cetvel 1'de verilmiştir. Bu çalışma da bu tür elektrotları elde etmek için Ditizon bileşiği kullanıldı. Ditizon (HDZ) ile Cu^{2+} iyonu kompleks oluşturularak $Cu(HDZ)_2$ bileşiği elde edildi. Önce Ditizon bileşiğini daha sonra da Cu^{2+} ile oluşturduğu kompleksi inceleyelim :

1.1. Ditizon :

Diğer adları : N, N'-difenil-C-merkaptto formazon, N,N'-difenil formazil merkaptan, 1,5-difenil-3-tiyol-formazon, 1,5-difenil-tiyo karbazon ve formazil merkaptan.

Yapısal formülü :



Belirtecin fonksiyonel grubunun tautomerisi nedeniyle iki şekli vardır.

Moleküler formülü : $C_{13}H_{12}N_4S$

Molekül ağırlığı : 256,33 g/mol

Görünüş, renk, koku : Menekşe-siyah kristalin toz, kokusuz.

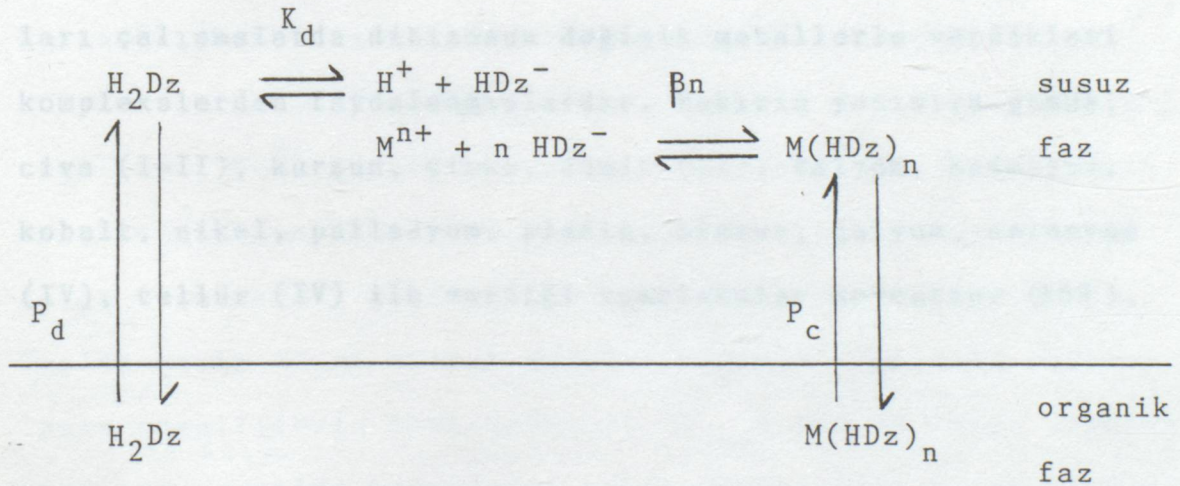
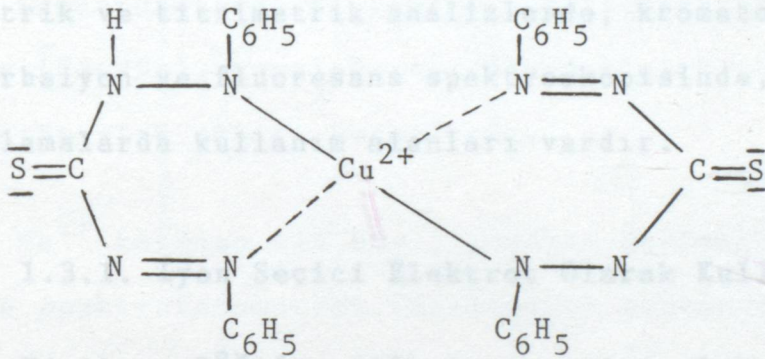
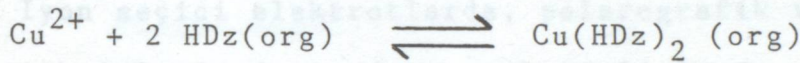
e.n : 169 °C

Çözünürlüğü : Pratikte pH=7'den aşağı değerlerde suda çözünmez. ($\sim 5 \times 10^{-5}$ g/l) fakat alkalilerde sarı bir anyon vererek hemen çözünür. Aromatik hidrokarbonlarda, karbon tetraklorür, kloroform, benzen ve ksilende de iyi çözünür.

Ditizon kloroformla λ_{\max} : 450 nm ve λ_{\max} : 605 nm de iki tane maksimum verir.

Karbon tetraklorürle ise λ_{\max} : 450 nm ve λ_{\max} : 620 nm de iki tane maksimum verir.

1.2. Bakır Ditizonat Kompleksi :

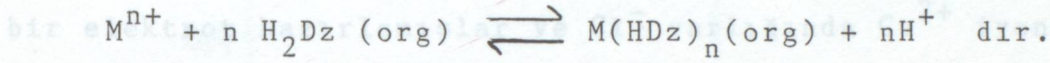


Şekil 4. Metal ditizonat ekstraksiyon şeması.

Burada K_d ve P_d asidin birinci ayrışma sabiti ve diti-
zonun bölünme sabitidir.

$\beta_n = \frac{[M(HDz)_n]}{[M^{n+}][HDz^-]^{n-}}$ metal ditizonatın
tamamının kararlılık sabiti ve $P_c = \frac{[M(HDz)_n]_o}{[M(HDz)_n]}$
bölünme katsayısıdır.

Ekstraksiyon için esas olan eşitlik :



1.3. Metal Ditizonatların Kullanılma Alanları :

İyon seçici elektrotlarda, polarografik ve diğer elektro-
analitik işlemlerde, radyometrik analizlerde, kalitatif, gra-
vimetrik ve titrimetrik analizlerde, kromatografide, emisyon,
absorbsiyon ve fluoresans spektroskopisinde, bazı organik
uygulamalarda kullanım alanları vardır.

1.3.1. İyon Seçici Elektrot Olarak Kullanılmaları :

Tjell ve Ružička (42) iyon seçici elektrotlarla yaptık-
ları çalışmalarda ditizonun değişik metallere verdikleri
komplekslerden faydalanmışlardır. Bakırın yanısıra gümüş,
civa (I-II), kurşun, çinko, demir (II), talyum, kadmiyum,
kobalt, nikel, palladyum, platin, bizmut, galyum, selenyum
(IV), tellür (IV) ile verdiği kompleksler mevcuttur (169).

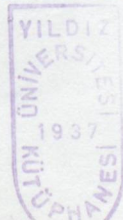
Vasile V. Coşofret'de karbontetraklorürde çözerek hazırladığı Ag^+ -Ditizonat kompleksinden faydalanarak potasyum siyanür, potasyum rodanür, potasyum halojenürler, ferro, ferri, tiyosülfatın $AgNO_3$ çözeltisiyle Ag^+ likit membran elektrot kullanılarak tayini yapılmıştır (170).

Ayrıca André Burdin, Jacques Mesplède ve Maurice Porthault grafitte emdirilerek bakır ditizonatın ksilendeki çözeltisinden bir elektrot hazırlamışlar ve Cl^- varlığında Cu^{2+} iyonunu incelemişlerdir (59).

1.4. Kompleksin Dayanıklılık ve Dayanıksızlık Sabitinin Hesaplanması.

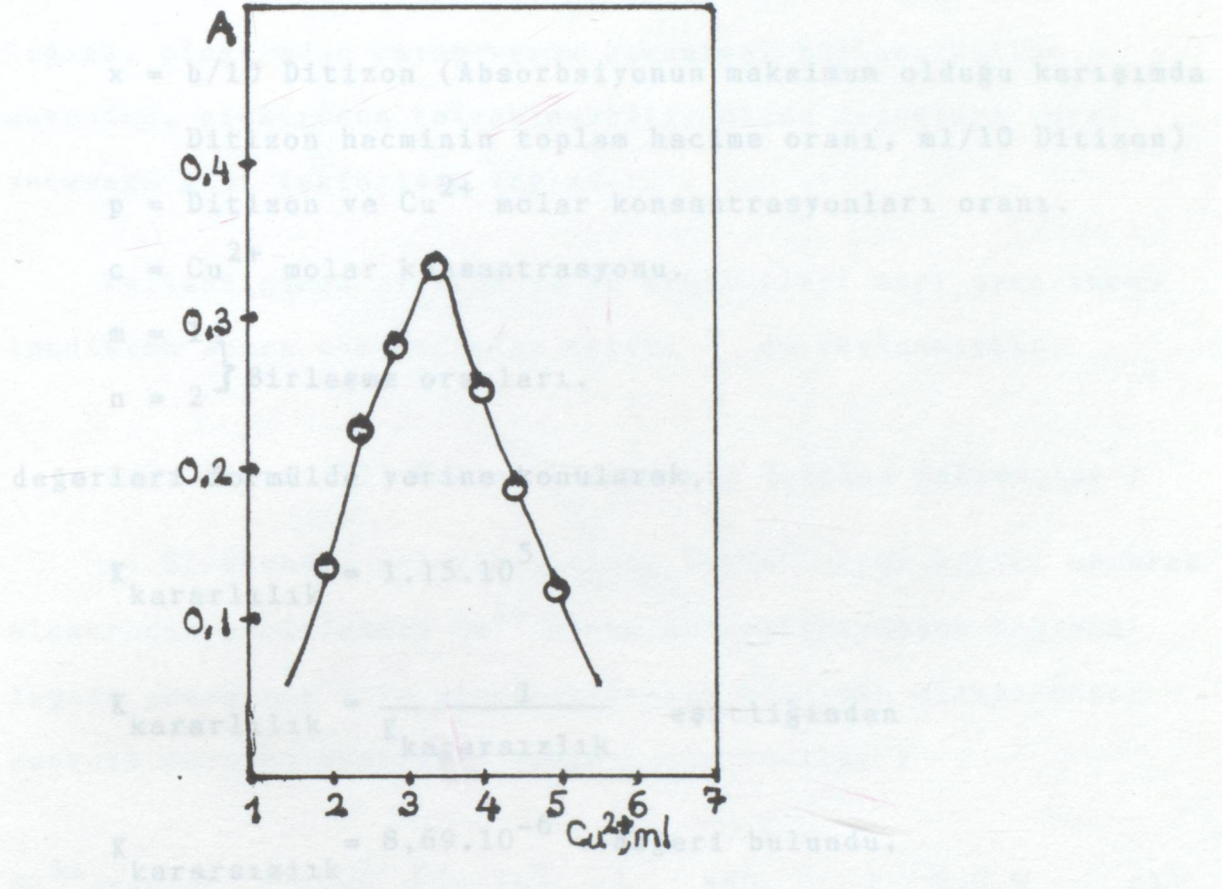
Spektrofotometrik yöntem uygulanarak HDz: Cu^{2+} mol oranı, $[Cu(HDz)_2]$ kompleksinin dayanıklılık (oluşma) sabiti ve dayanıksızlık sabiti hesaplandı.

Cu^{2+} katyonu ile HDz ligandını içeren $[Cu(HDz)_2]$ kompleksinin spektrofotometrik incelenmesi sonucunda tek bir bileşik olduğu ve birleşme oranının Cu^{2+} : HDz nin 1:2 olduğu saptandı. Metal iyonu ile ditizon ligandı arasındaki mol oranını bulmak için Job'un (171) sürekli değişimler yöntemi uygulandı. Cu^{2+} ve HDz'nin eşit konsantrasyonda çözeltileri hazırlandı, kompleksin en şiddetli absorpsiyonunun verdiği dalga boyu tesbit edildi. Cihaz bu dalga boyuna ayarlandı. Toplam hacim 10 ml olacak şekilde değişik oranlarda hazırlanan çözeltilerin absorpsansları $\lambda_{max} = 445$ nm dalga boyunda yine aynı şekilde hazırlanan şahit çözeltilere karşı ölçüldü.



en s. Ölçülen absorpsiyon değerleri ordinata, Cu^{2+} nin ml cinsinden alınan hacimlerini de absise koyarak bir grafik çizildi. Bu grafikten meydana gelen kompleksin Cu^{2+} : Ditizon mol oranının 1:2 olduğu bulundu.

$K_{\text{kararlılık}} = \frac{[a-(m+n)x]^{m+n-1} \cdot [a-(m+n)x]^{m+n-1}}{c^{m+n-1} \cdot p^{n-1} \cdot [(p \cdot c + n) \cdot x - n]^{m+n}}$ (16)



Şekil 5. İzomolar seri çözelti.

$$\text{Cu}^{2+} - 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{HDz} - 10^{-3} \text{ M}$$

$$\lambda = 445 \text{ nm.}$$

Kompleks bileşiğinin oluşumunu etkileyen diğer bir özelliği de dayanıklılık sabitinin belirlenmesidir. Dayanıklılık sabitinin sıfırdan büyük olması çözeltide kompleksin varlığını gösteren

en sağlıklı kanıttır. Bakır ditizonat kompleksinin dayanıklılık sabiti aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplandı.

$$K_{\text{kararlılık}} = \frac{m^{n-1} \cdot n^{n-1} [p-1]^{m+n-1} [n-(m+n)x]}{c^{m+n-1} \cdot p^{n-1} [(p \cdot m + n)x - n]^{m+n}} \quad (16)$$

$x = b/10$ Ditizon (Absorbsiyonun maksimum olduğu karışımda

Ditizon hacminin toplam hacime oranı, ml/10 Ditizon)

$p =$ Ditizon ve Cu^{2+} molar konsantrasyonları oranı.

$c =$ Cu^{2+} molar konsantrasyonu.

$m = 1$
 $n = 2$ } Birleşme oranları.

değerleri formülde yerine konularak,

$$K_{\text{kararlılık}} = 1,15 \cdot 10^5$$

$$K_{\text{kararlılık}} = \frac{1}{K_{\text{kararsızlık}}} \quad \text{eşitliğinden}$$

$$K_{\text{kararsızlık}} = 8,69 \cdot 10^{-6} \quad \text{değeri bulundu.}$$

$$E_1 = E_0^{\text{Cu}^{2+}} + 0,059 \log [\text{Cu}^{2+}] \quad (17)$$

$E_0^{\text{Cu}^{2+}}$ - Bir hücrenin kullanılması şartlarındaki standart elektrodun uygun standart gerilimini (Sartlı standart gerilim) tanımlar.

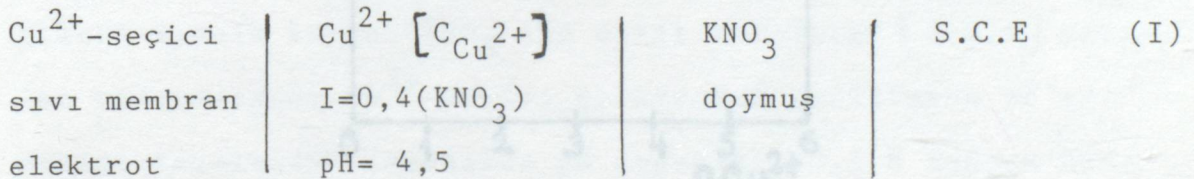
2. BAKIR (II) SEÇİCİ ELEKTRODUN ÖZELLİKLERİ :

Herhangi bir iyon seçici membran elektrot fonksiyonu pek çok faktöre bağlıdır. Bunlar, elektrodun gerilimi ile aktivite arasındaki ilişkiye, çeşitli zararlı iyonların yanında seçiciliğine, çalışılan pH alanına, ortamın sıcaklığına, elektrodun cevap verme zamanına, kullanılabilme süresine, elektrodun tekrarlanabilir ölçme değerleri verme yeteneği gibi faktörlere bağlıdır.

Kullandığımız elektrodun bu özellikleri ayrı ayrı incelendikten sonra tüm sonuçlar cetvel 7 de toplanmıştır.

2.1. Bakır (II) Seçici Elektrotla Yapılan Çalışmalar :

a) Elektrodun işleyiş biçimi, E-pCu²⁺-iyon seçici membran elektrodun geriliminin Cu²⁺ iyonu konsantrasyonuna bağımlılığını göstermek için elektrokimyasal hücrenin elektromotor kuvveti (e.m.k) aşağıdaki bağıntı ile verilir :

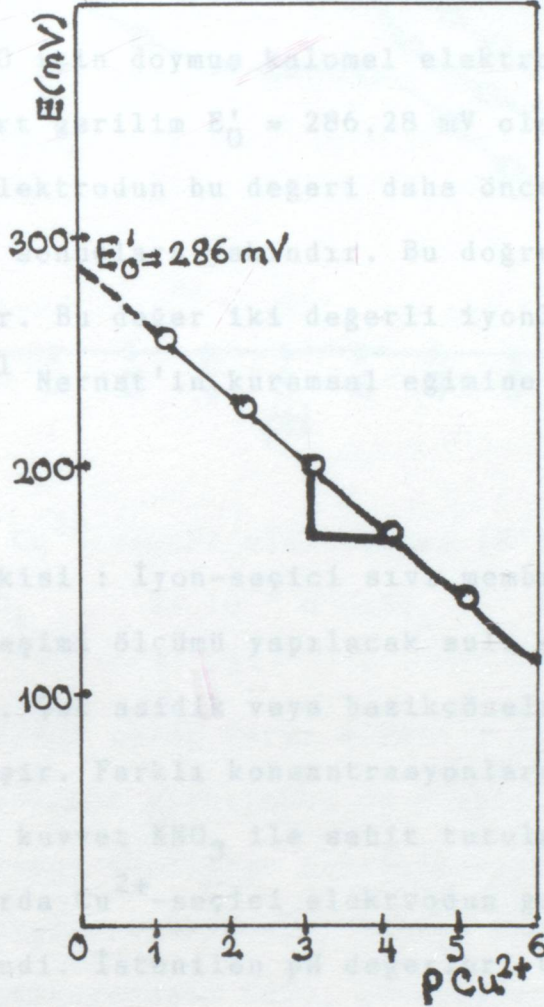


$$E_I = E'_0 + 0,0285 \cdot \log [Cu^{2+}] \quad (17)$$

E'₀ = Bir hücrenin kullanılma şartlarındaki standart elektrodun uygun standart gerilimini (Şartlı standart gerilim) tanımlar.

Ölçümlerde iyonik kuvvet KNO_3 ile $[I=0,4]$ sabit tutuldu. Sıvı-temas gerilimini önemli ölçüde düşürmek için doymuş KNO_3 'lu tuz köprüsü kullanıldı.

Şekil 6'da E (mV) değerleri ordinata $-\log[\text{Cu}^{2+}]$ [$p\text{Cu}^{2+}$] değerleri de apsise konularak çizilen eğri gösterilmektedir.

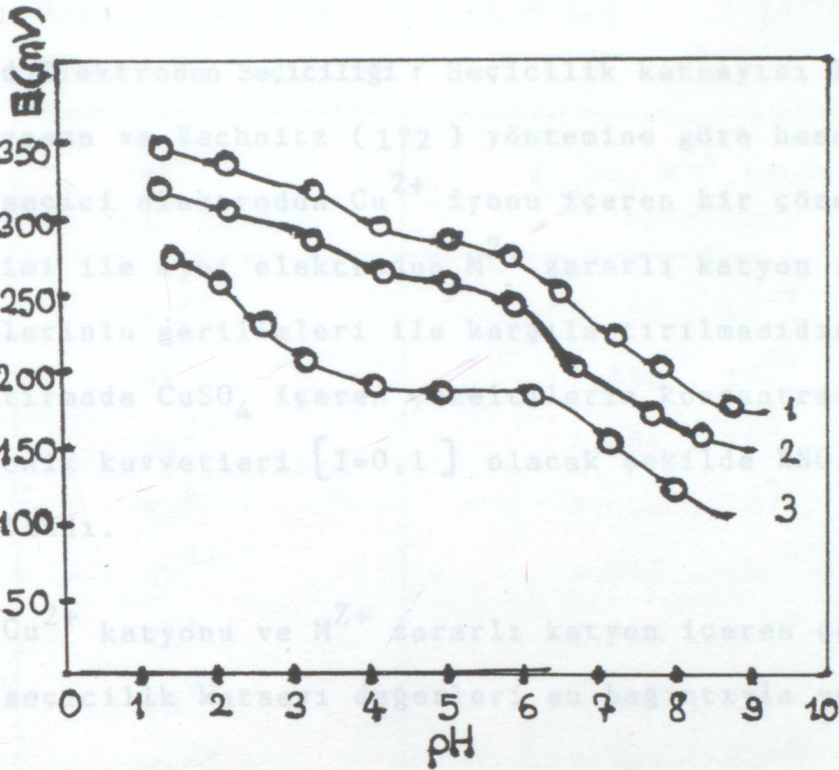


Şekil 6. Cu^{2+} seçici likit membran elektrodun gerilim-konsantrasyon eğrisi.

Elektrot geriliminin konsantrasyonla doğrusal orantılı olduğu alan 10^{-1} - 10^{-5} M arasındadır. 10^{-5} - 10^{-6} M arasında istenilen sonuçları alamadık. Nernst eşitliğinden sapmalar görüldü. Doğrunun eğimi en küçük kareler metodu uygulanarak $28,5 \text{ mV.decade}^{-1}$ (korelasyon kat sayısı $r=0,99993$) olarak bulundu.

$p\text{Cu}^{2+} = 0$ için doymuş kalomel elektrota (S.C.E) göre şartlı standart gerilim $E'_0 = 286,28 \text{ mV}$ olarak hesaplandı. Cu^{2+} seçici elektrodun bu değeri daha önce bu tür çalışmalarda bulunan sonuçlara yakındır. Bu doğrunun eğimi $2,303 \text{ RT/F}$ değerini verir. Bu değer iki değerli iyonlar için 20°C de, $29 \text{ mV.decade}^{-1}$ Nernst'in kuramsal eğimine yakın bir değerdedir.

b) pH etkisi : İyon-seçici sıvı membran elektrotlarda membranın bileşimi ölçümü yapılacak sulu çözeltinin pH'sından etkilenir. Çok asidik veya bazik çözeltilerde membranın bileşimi değişir. Farklı konsantrasyonlardaki CuSO_4 çözeltileri iyonik kuvvet KNO_3 ile sabit tutularak $[I=0,4]$ yapılan çalışmalarda Cu^{2+} -seçici elektrodun gerilimine pH'ın etkisi incelendi. İstenilen pH değerleri $0,1 \text{ N}$ Sodyum Hidroksit ve $0,1 \text{ N}$ Hidroklorik Asitle sağlandı. Kuvvetli asidik ortamda elektrot H^+ iyonuna duyarlı duruma geldiğinden gerilimin arttığı bazik alanda ise Cu(OH)_2 çöktüğü için gerilimin düştüğü görüldü. Şekil'7'de hazırlanan 10^{-1} M , 10^{-2} M ve 10^{-3} M CuSO_4 çözeltileri içinde Cu^{2+} -seçici elektroduna pH'nın etkisi görülmektedir.



Şekil 7. Cu^{2+} seçici elektroduna pH'nın etkisi.

1- 10^{-1} M CuSO_4 2- 10^{-2} M CuSO_4 3- 10^{-3} M CuSO_4

c) Elektrodun cevap verme süresi : Elektrodun kısa sürede cevap vermesi elektrodun en önemli özelliğidir. Tanımlarsak, Elektrodun çözeltiliye batırılmasıyla, sabit bir gerilim değeri göstermeye başladığı zamana kadar geçen süredir. Değişik konsantrasyondaki CuSO_4 çözeltileri iyonik kuvvet KNO_3 ile sabit tutulduktan sonra zamana göre elektromotor kuvvet [emk] ölçümleri yapıldı. Değişik çözeltilerde [10^{-1} - 10^{-3} M] yaklaşık 1 dakikada sabit bir mV değerine ulaşıldı. Seyreltik çözeltilerde ise [10^{-4} - 10^{-5} M] bu süre 4-5 dakika arasında oldu. Cu^{2+} -seçici elektrodun cevap verme süresinin çok kısa olması potansiyometrik titrasyonda olumlu

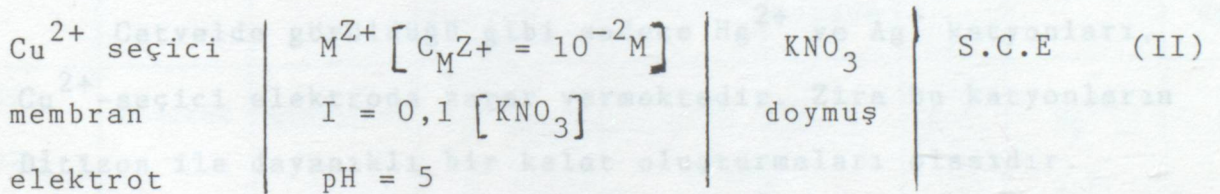
sonuçlar alınmasında önemli bir faktördür.

d)Elektrodun Seçiciliği : Seçicilik katsayısı $K_{Cu^{2+}, M^{Z+}}$ Srinivasan ve Rechnitz (172) yöntemine göre hesaplanmıştır. Cu^{2+} -seçici elektrodun Cu^{2+} iyonu içeren bir çözeltideki gerilimi ile aynı elektrodun M^{Z+} zararlı katyon içeren çözeltilerinin gerilimleri ile karşılaştırılmasıdır. Bu karşılaştırmada $CuSO_4$ içeren çözeltilerin konsantrasyonları ve iyonik kuvvetleri $[I=0,1]$ olacak şekilde KNO_3 ile hazırlandı.

Cu^{2+} katyonu ve M^{Z+} zararlı katyon içeren çözeltilerdeki seçicilik katsayı değerleri şu bağıntıyla verilir :

$$\log K_{Cu^{2+}, M^{Z+}} = \frac{E_{II} - E_I}{0,029} + \log [Cu^{2+}] - \log [M^{Z+}] \quad 2/Z \quad (18)$$

Bu ifade aşağıdaki tipte bir elektrokimyasal hücrenin e.m.k'ini verir.



$[Cu^{2+}] = [M^{Z+}] = 0,01 M$ için hesaplanan seçicilik katsayıları cetvel 5 de verilmiştir.

Cetvel 5. Cu^{2+} seçici elektrodun $K_{\text{Cu}^{2+}, \text{M}^{Z+}}$ seçicilik katsayıları ($C_{\text{Cu}^{2+}} = M^{Z+} = 0,01 \text{ M}$; $I = 0,1 [\text{KNO}_3]$ $\text{pH} = 5$, $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$).

M^{Z+} zararlı katyon	$K_{\text{Cu}^{2+}, \text{M}^{Z+}}$ seçicilik katsayısı
Ni^{2+}	$1,683 \cdot 10^{-3}$
Pb^{2+}	$1,552 \cdot 10^{-3}$
Hg^{2+}	$4,484 \cdot 10^3$
Ag^+	$4,666 \cdot 10^3$
Al^{3+}	$4,742 \cdot 10^{-4}$
Na^+	$8,786 \cdot 10^{-4}$
Zn^{2+}	$5,203 \cdot 10^{-5}$
Mn^{2+}	$5,641 \cdot 10^{-5}$
Cd^{2+}	$2,725 \cdot 10^{-5}$
Sr^{2+}	$1,547 \cdot 10^{-5}$
Ca^{2+}	$7,474 \cdot 10^{-6}$
Co^{2+}	$4,601 \cdot 10^{-6}$

Cetvelde görüldüğü gibi sadece Hg^{2+} ve Ag^+ katyonları, Cu^{2+} -seçici elektroda zarar vermektedir. Zira bu katyonların Ditizon ile dayanıklı bir kelat oluşturmaları olasıdır.

e) Gerilim değerlerinin tekrarlanabilirliği : 10^{-1} - 10^{-5} M konsantrasyonda CuSO_4 çözeltileri ile 2 ay boyunca gerilim ölçümleri yapıldı. Cu^{2+} seçici elektrodun tekrarlanabilir ölçme değerleri verme yeteneği bu süre içinde değişmedi.

Cetvel 6 da 10^{-1} - 10^{-5} M arasında hazırlanan CuSO_4 çözeltilerinin ölçülen gerilimlerinin tekrarlanabilirliği verilmiştir.

Cetvel 6. Cu^{2+} -seçici likit membran elektrotla ölçülen gerilimlerinin tekrarlanabilirliği.

Cu^{2+} (M)	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
E(mV)	257 $\bar{7}$ 6	228 $\bar{7}$ 5	201 $\bar{7}$ 4	172 $\bar{7}$ 4	143 $\bar{7}$ 3

Aynı şekilde Orion Cu^{2+} -katı membran elektrotla da çalışıldı.

Hazırladığımız membran elektrodun özellikleri aşağıda Cetvel 7'deki gibidir.

Cetvel 7. Membran elektrodun özellikleri.

Elektrot	Membran	Çözücü	Gerilimle orantılı konsantrasyon alanı [M]	Membran konsantrasyonu	Eğim (mV/decade)	pH alanı	Zararlı iyonlar	Cevap süresi dak
Cu^{2+} seçici	Ditizon	Kloroform	10^{-1} - 10^{-5}	1×10^{-4} M	28,5	4-6	Hg^{2+} , Ag^+	1

N = Deneme Sayısı

X = Ortalama Değer

S = Standart Sapma

$S \times 100 / X$ = Bağıl standart sapma

3. Cu^{2+} -SEÇİCİ SIVI MEMBRAN ELEKTRODUN KARŞILAŞTIRILMASI

Cu^{2+} -sıvı membran elektrodu bilinen bazı ticari elektrotlarla karşılaştırmak amacıyla "Orion" (Orion Research Inc. U.S.A) marka 94-29 tip Cu^{2+} -seçici elektrot kullanıldı.

Cu^{2+} iyonunun bilinen bir miktarı standart bir E.D.T.A çözeltisiyle titre edildi. Denemelerde önce Cu^{2+} -sıvı membran elektrotla, daha sonra da Orion Cu^{2+} - seçici elektrotla çalışılarak birbiriyle kıyaslama yapıldı.

Titrasyonlar sonunda elde edilen sonuçlar Cetvel 8'de toplandı. Ayrıca sonuçların istatiksel değerlendirmesi Cetvel 9'da gösterildi.

Cetvel 8. Cu^{2+} iyonunun Cu^{2+} seçici sıvı membran elektrotla ve "Orion" tip Cu^{2+} seçici elektrotla tayini.

Titre edilen iyon	Cu^{2+} -seçici sıvı membran elektrot	Cu^{2+} -seçici solid membran "Orion"-94-29 tip.
Cu^{2+}	62,73	63,18
	62,86	62,54
	63,50	62,86
	63,18	62,73
	62,86	63,50
N=6	62,73	62,86
\bar{X}	62,97	62,94
S	0,304	0,342
$S \times 100 / \bar{X}$	0,482	0,543

N = Deneme Sayısı
 \bar{X} = Ortalama değer
S = Standart Sapma
 $S \times 100 / \bar{X}$ = Bağıl standart sapma.

Cetvel 9. Sonuçların İstatistik Değerlendirilmesi.

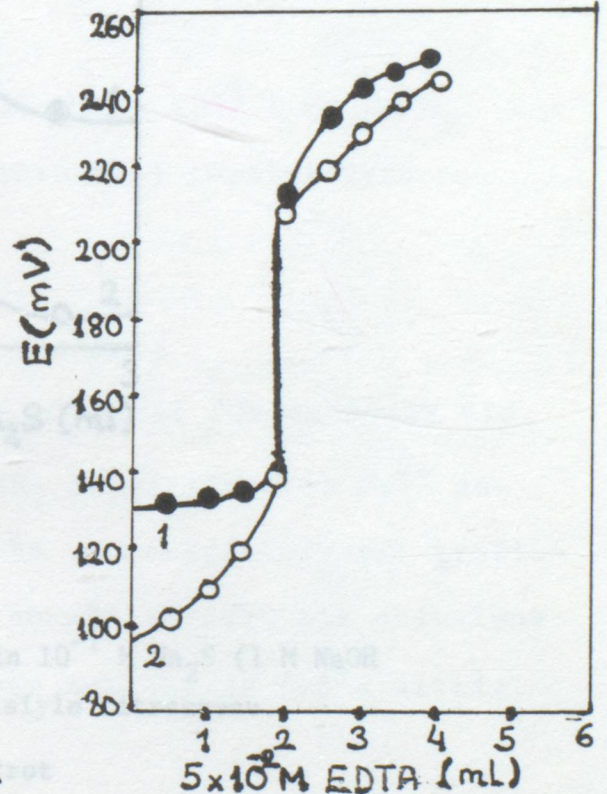
$$N = 6, p = 0,05, t = 2,57, F = 5,05$$

$t_{x,y}$	$F_{x,y}$
0,147	1,270

x = Cu^{2+} -seçici sıvı membran elektrot

y = Cu^{2+} -seçici solid membran elektrot "Orion" tip (94-29).

Sonuçlar Student (t) testi ile ortalamaları, Fisher (F) testi ile de standart sapmaları yönünden % 95 güven düzeyinde karşılaştırıldı. Cetvel 9'da görüldüğü gibi hesaplanan t ve F değerleri ile ilgili cetvellerde verilmiş olan değerlerden küçüktür. İstatistik değerlendirmeler sonucunda gerek standart sapma gerekse ortalamalar yönünden anlamlı bir fark olmadığı ortaya çıkmıştır. Relatif hata Cu^{2+} -seçici sıvı membran elektrot için % 0,838, "Orion" 94-29 model Cu^{2+} -seçici solid membran elektrot için % 0,881 olarak hesaplandı.



Şekil 8. Cu^{2+} -titrasyon eğrileri.

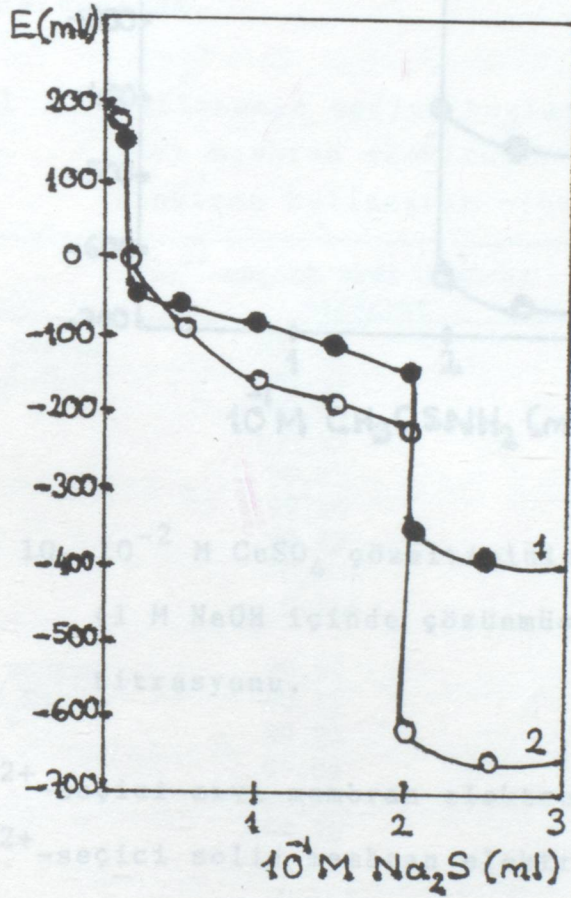
10^{-1}CuSO_4 çözeltisinin $5 \times 10^{-2} \text{M}$ EDTA çözeltisiyle titrasyonu.

1- Cu^{2+} -seçici sıvı membran elektrot.

2- Cu^{2+} -seçici solid membran elektrot "Orion" 94-29 tip.

Titrasyon eğrilerinden de görüldüğü gibi sıvı membran elektrotla yapılan titrasyonun ekivalens noktası ile kıyaslama elektrodu Cu^{2+} -solid membran elektrotla yapılan titrasyonun ekivalens noktaları arasında bir fark görülmemektedir.

Ayrıca bilinen miktarda Cu^{2+} 'nin standart Na_2S ve CH_3CSNH_2 çözeltileriyle potansiyometrik yöntemle miktar tayini de yapıldı. Grafikler Şekil 9 ve 10'da gösterilmiştir.

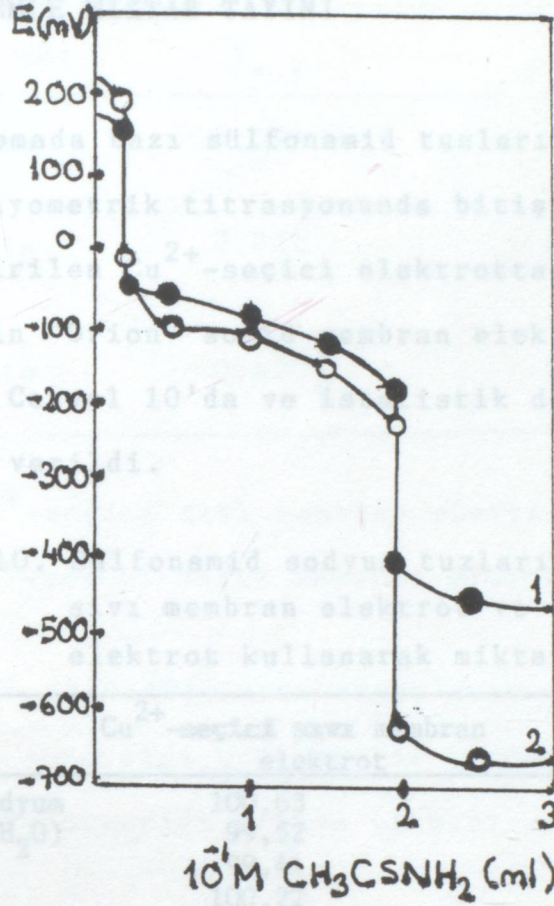


Şekil 9. 10^{-2} M CuSO_4 çözeltisinin 10^{-1} M Na_2S (1 M NaOH içinde çözülmüş) çözeltisiyle titrasyonu.

1- Cu^{2+} -seçici sıvı membran elektrot

2- Cu^{2+} -seçici solid membran elektrot "Orion" 94-29 tip.

4. SÜLFONAMİD SODYUM TUZLARININ BAKIR (II) SEÇİCİ
MEMBRAN ELEKTROT KULLANARAK POTANSİYOMETRİK



Şekil 10. 10^{-2} M CuSO_4 çözeltisinin 10^{-1} M CH_3CSNH_2 (1 M NaOH içinde çözülmüş) çözeltisiyle titrasyonu.

1- Cu^{2+} -seçici sıvı membran elektrot

2- Cu^{2+} -seçici solid membran elektrot "Orion"94-29 tip.

10^{-1} M Na_2S ve 10^{-1} M CH_3CSNH_2 çözeltileriyle Cu^{2+} tayininde iyi sonuçlar alınmıştır. Bu titrasyonlara ait grafikler Şekil 9 ve 10 da verilmişti. Bu eğrilerdeki ilk ekivalens noktası $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 'e, ikinci ekivalens noktası da CuS 'e aittir.

4. SÜLFONAMİD SODYUM TUZLARININ BAKIR (II) SEÇİCİ

MEMBRAN ELEKTROT KULLANARAK POTANSİYOMETRİK

YÖNTEMLE MİKTAR TAYİNİ

Bu çalışmada bazı sülfonamid tuzlarının CuSO_4 çözeltisiyle potansiyometrik titrasyonunda bitiş noktasının tayininde geliştirilen Cu^{2+} -seçici elektrottan yararlanıldı. Kıyaslama için "Orion" solid membran elektrot kullanıldı. Tüm sonuçlar Cetvel 10'da ve istatistik değerlendirmelerde Cetvel 11'de verildi.

Cetvel 10. Sülfonamid sodyum tuzlarının Cu^{2+} -seçici sıvı membran elektrot ve "Orion" Cu^{2+} -seçici elektrot kullanarak miktar tayinleri.

Maddenin Adı	Cu^{2+} -seçici sıvı membran elektrot	Cu^{2+} -seçici solid membran elektrot "Orion"94-29 tip.
Sülfapiridin sodyum ($\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{NaO}_2\text{S}\cdot\text{H}_2\text{O}$)	100,63 99,52 99,41 100,22 99,93	99,78 99,94 100,25 100,34 99,52
N=6	99,29	99,60
\bar{x}	99,83	99,90
S	0,463	0,346
$S \times 100/\bar{x}$	0,464	0,346
Sülfadimidin sodyum ($\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{NaO}_2\text{S}$)	99,85 99,57 99,29 99,64 99,65	99,23 99,82 99,79 99,35 99,27
N=6	99,70	99,48
\bar{x}	99,61	99,49
S	0,185	0,258
$S \times 100/\bar{x}$	0,186	0,259
Sülfadiyazin sodyum ($\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_4\text{NaO}_2\text{S}$)	100,26 99,41 99,65 99,29 99,36	99,85 99,17 100,12 99,48 99,73
N=6	99,50	99,61
\bar{x}	99,57	99,66
S	0,356	0,324
$S \times 100/\bar{x}$	0,357	0,325

Cetvel 11. Sonuçların istatistik değeriendirilmesi.

$N = 6, p = 0,05, t = 2,57, F = 5,05$

Maddenin adı	$t_{x,y}$	$F_{x,y}$
Sülfapiridin sodyum	0,271	1,798
Sülfadimidin sodyum	0,851	1,941
Sülfadiyazin sodyum	0,420	1,211

$x = Cu^{2+}$ -seçici sıvı membran elektrot

$y = Cu^{2+}$ -seçici solid membran elektrot "Orion"tip (94-29).

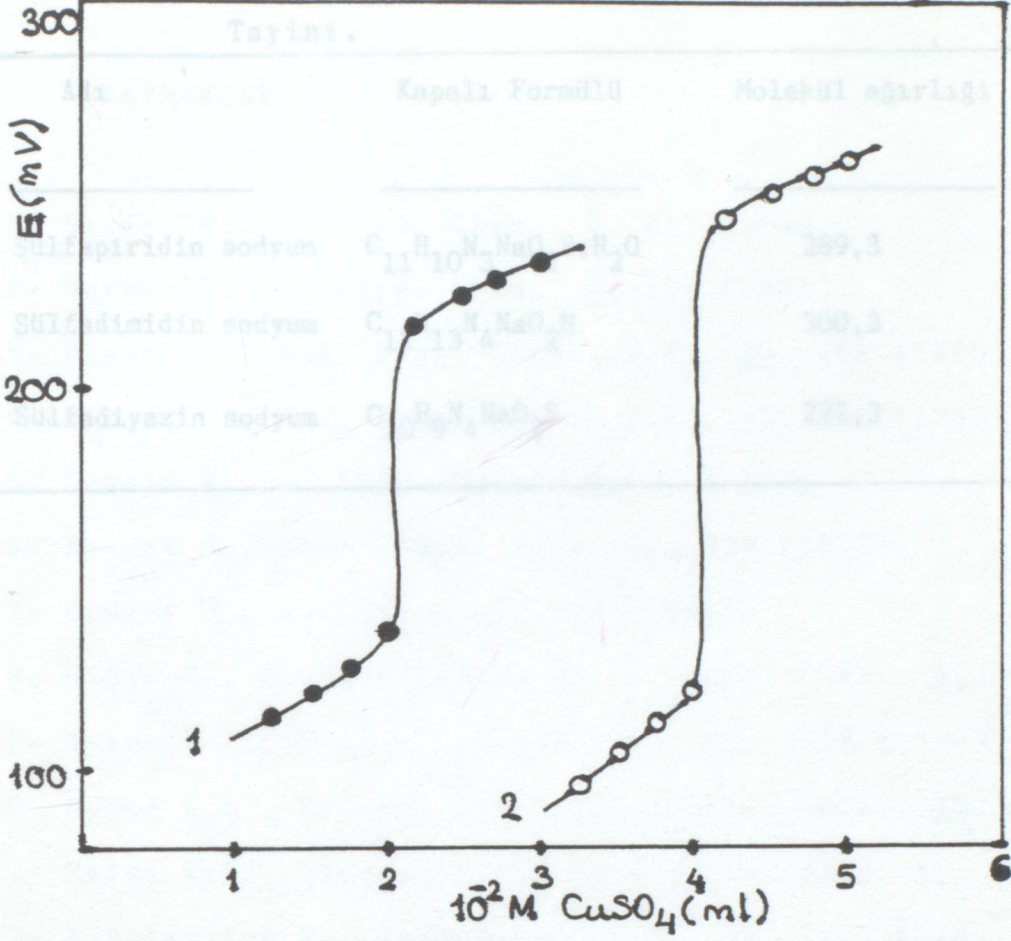
Cetvelde görüldüğü gibi sonuçların istatistik olarak değeriendirilmesi sonucunda ortalamalar ve standart sapmalar yönünden anlamlı bir fark olmadığı ortaya çıkmıştır.

Şekil 11. Sülfapiridin sodyum tuzunun titrasyon eğrisi.

Deneysel bölüm 4 de anlatıldığı şekilde titrasyon yapıldı, E(mV) ile V(ml) arasında oluşturulan grafiğin (Şekil 11) ekivalens noktasında keskin bir gerilim atlaması oldu. Titrasyon eğrisinin eğimi, titrasyonun ekivalens noktası olarak bir cetvelle işaretlenerek bulundu. Bulunan hacim (ml) den sülfonamid sodyum tuzlarının yüzde miktarları hesaplandı. Denemeler Orion firmasının solid membran elektrodu ile de yinelendi. Tüm sonuçlar Cetvel 10 ve 11 de verilmişti.

Cetvel 12. Sülfonamid Sodyum Tuzlarının Saflik Derecelerinin Tayini.

Maddelerin Adı	Kapalı Formülü	Molekül ağırlığı	Asit-Baz titrasyonu için
Sülfapiridin sodyum	$C_{11}H_{10}N_2NaO_2 \cdot H_2O$	269,3	99,6
Sülfadimidin sodyum	$C_{13}H_{14}N_2NaO_2$	300,3	99,6
Sülfadiazin sodyum	$C_{12}H_{12}N_4NaO_2$	272,3	99,1



Şekil 11. Sülfapiridin sodyum tuzunun titrasyon eğrisi.

1- Cu²⁺-seçici likit membran elektrot.

2- Cu²⁺-seçici solid membran elektrot "Orion" 94-29 tip.

Ayrıca hazırlanan sülfonamid sodyum tuzlarının saflik dereceleri asit-baz titrasyonları ile tayin edildi. Standart 0,1 N HCl ile titrasyonda bitiş noktası tayini potansiyometrik yöntemle yapıldı (Cetvel 12).

Cetvel 12. Sülfonamid Sodyum Tuzlarının Safılık derecelerinin Tayini.

Adı	Kapalı Formülü	Molekül ağırlığı	Asit-baz titrasyonu ile %
Sülfapiridin sodyum	$C_{11}H_{10}N_3NaO_2S \cdot H_2O$	289,3	99,4
Sülfadimidin sodyum	$C_{12}H_{13}N_4NaO_2S$	300,3	99,6
Sülfadiyazin sodyum	$C_{10}H_9N_4NaO_2S$	272,3	99,1

1- Nernst W., z. Phys. Chem., 2, 613 (1888).
2- Nernst W., z. Phys. Chem., 4, 129 (1889).
3- Planck M., Ann. Phys. Chem., N.F., 39, 161 (1890).
4- Donald W., z. Phys. Chem., 4, 31 (1888).
5- Koryta J., Anal. Chim. Acta, 61, 329 (1972).
6- Cramer M., z. Biol., 47, 562 (1906).
7- Haber F., Klemensiewicz, z. Phys. Chem., 57, 385 (1909).
8- Toerell T., Trans. Faraday Soc., 33, 1032 (1937).
9- Meyer K.H., Sievers J.F., Helv. Chim. Acta., 19, 649 (1936).
10- Meyer K.H., Sievers J.F., Helv. Chim. Acta., 19, 665 (1936).
11- Nikolskii B.P., Tolmacheva, T.A., Zh. Fiz. Khim., 10, 504 (1937).
12- Sollner K., Shean G.M., J. Am. Chem. Soc., 86, 1901 (1964). -Ref., C.A., 61, 75 e (1964).
13- Sollner K., Shean G.M., Protoplasma., 61, 174 (1967). -Ref., C.A., 67, 57532n (1967).
14- Pungor E., Hallós Rokostnyi E., Acta. Chim. Acad. Sci. (Hung), 27, 63 (1961). -Ref., C.A., 55, 34327a (1961).
15- Frant M.S., Ross J.W., Jr., Science., 156, 1533 (1966). -Ref., C.A., 56, 34203v (1967).
16- Ross J.W., Jr., Science., 156, 1378 (1967). -Ref., C.A., 57, 28956 y (1967).
17- Moore C., Pressman B.G., Biochem. Biophys. Res. Commun., 15, 562 (1964). -Ref., C.A., 61, 3321 b (1964).

19- Stefanac Z., Simon W., *Chimia.*, 20, 476 (1966).-Ref.,
C.A., 61, 61872 v (1967).

KAYNAKLAR

- 20- Nishi G., Yenigai B., "Membran Elektrotlar ve Bu Alan-
1- Nernst W., *z. Phys. Chem.*, 2, 613 (1888).
2- Nernst W., *z. Phys. Chem.*, 4, 129 (1889).
3- Planck M., *Ann. Phys. Chem., N.F.*, 39, 161 (1890).
4- Planck M., *Ann. Phys. Chem., N.F.*, 40, 561 (1890).
5- Oswald W., *z. Phys. Chem.*, 6, 71 (1890).
6- Koryta J., *Anal. Chim. Acta*, 61, 329 (1972).
7- Cremer M., *z. Biol.*, 47, 562 (1906).
8- Haber F., Klemensiewicz. z., *z. Phys. Chem.*, 67, 385 (1909).
9- Toerell T., *Trans. Faraday Soc.*, 33, 1053 (1937).
10- Meyer K.H., Sievers J.F., *Helv. Chim. Acta.*, 19, 649(1936).
11- Meyer K.H., Sievers J.F., *Helv. Chim. Acta*, 19, 665(1936).
12- Nikolskii B.P., Tolmacheva, T.A., *Zh. Fiz. Khim.*, 10, 504
(1937).
13- Sollner K., Shean G.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 1901
(1964). -Ref., *C.A.*, 61, 75 e (1964).
14- Sollner K., Shean G.M., *Protoplasma.*, 63, 174 (1967).-
Ref., *C.A.*, 67, 57532n (1967).
15- Pungor E., Hallós Rokosinyi E., *Acta. Chim. Acad. Sci.*
(Hung), 27, 63 (1961).-Ref., *C.A.*, 55, 24327a (1961).
16- Frant M.S., Ross J.W., Jr., *Science.*, 154, 1553 (1966).
- Ref., *C.A.*, 66, 34203w (1967).
17- Ross J.W., Jr., *Science.*, 156, 1378 (1967).-Ref., *C.A.*,
67, 28956 y (1967).
18- Moore C., Pressman B.C., *Biochem. Biophys. Res. Commun.*,
15, 562 (1964).-Ref., *C.A.*, 61, 3321 h (1964).

19- Nikolaelis D.P., Efstathion G.E., Hadjiannou T.P.,
Analyst., 104, 1181 (1979).

- 19- ✓Štefanac Z., Simon W., *Chimia.*, 20, 436 (1966).-Ref.,
C.A., 66, 61872 v (1967).
- 20- Nişli G., Yenigül B., "Membran Elektrotlar ve Bu Alan-
daki Gelişmeler"., Ege Üniversitesi Mühendislik Fakül-
tesi Baskı İşleri, İzmir, (1983).
- 21- Moody G.J., Thomas J.D.R., "Selective Ion Sensitive
Electrodes", Merrow, Watford, England, 1 (1971).
- 22- Eisenmen G., *Anal. Chem.*, 40, 310 (1968).
- 23- Sandblom J.P., *J.Phys. Chem.*, 73, 249 (1969).-Ref.,
C.A., 70, 50913 (1969).
- 24- Sandblom J.P., Eisenman G. ve Walker S.L., *J.Phys.*
Chem., 71, 3862 (1967).
- 25- Eisenman G., "Ion-Selective Electrodes", N.B.S., Spect.
Publ., Washington, Vol.1, 314 (1969).
- 26- Koryta J., *Anal. Chim. Acta.*, 61, 329 (1972); 91, 1
(1977); 111, 1 (1979); 139, 1 (1982); 159, 1 (1984);
183, 1 (1986); 206, 1 (1988).
- 27- Coşofret V.V., "Membrane, Electrodes in Drug Substances
Analysis"., Pergamon Press, Oxford (1982).
- 28- Eisenman G., "Ion-Selective Electrodes", N.B.S., Spect.
Publ., Washington, Vol. 1, 314 (1969).
- 29- Ross. J.W., Riseman J.H., Krueger J.A., *Pure Appl., Chem.*,
36, 473 (1973).-Ref., *C.A.*, 81, 20118 v (1974).
- 30- Michote Y., Massart D.L., Dryon L., *Pharm. Acta. Helv.*,
52, 152 (1977).
- 31- Clark F.R.S., Mac Pherson H.B., *Analyst.*, 104, 358(1979).
- 32- Chih-Hen Kiang., Kuan S.S., Guilbault C.G., *Anal. Chim.*
Acta., 80, 209 (1975).
- 33- Nikolelis D.P., Efsthion C.E., Hadjiioannou T.P.,
Analyst., 104, 1181 (1979).

- 34- Katz S.A., Rechnitz G.A., Fresenius Z., Anal. Chem., 196, 248 (1963).-Ref., C.A., 59, 1302 b (1963).
- 35- Guilbault G.G., Mads Torp., Anal. Chim. Acta., 73, 355 (1974).-Ref., C.A., 82, 8244 f (1975).
- 36- Llenado R.A., Rechnitz G.A., Anal. Chem., 46, 1109 (1974).
- 37- Hansen Elo H., Růžická J., Anal. Chim. Acta., 72, 353 (1974). 28, 383 (1981).
- 38- Guilbault G.G., Stokbro W., Anal. Chim. Acta., 76, 237 (1975). 87, 3313 y (1977).
- 39- Darius S.R., Pool K.M., Anal. Lett., 6, 801 (1973).
- 40- Rentro J.L., Patel Y., J. Appl. Phys. 37, 756 (1974).-Ref., C.A., 82, 82453 e (1975). *Rev. Chim. (Bucharest)*.
- 41- Moore C., Pressman B.C., Biochem. Biophys. Res. Commun., 15, 562 (1964).-Ref., C.A., 61, 3321 h (1964). *Rev. Chim. (Bucharest)*.
- 42- Růžická J., Tjell J. Chr., Anal. Chim. Acta., 51, 1(1970).
- 43- Lal S., Z.Anal. Chem. 255, 209 (1971).-Ref., C.A., 75, 13678 z (1971). *Rev. Chim. (Bucharest)*.-Ref., C.A., 75, 118786 z (1971).
- 44- Coşofret V.V., Rev. Chim. (Bucharest), 25, 836 (1974).-Ref., C.A., 82, 147009 m (1975).
- 45- Coşofret V.V., Rev. Roum. Chim., 23, 1489 (1978). *Anal. Chim. Acta.*
- 46- Coşofret V.V., Cristescu C., Zugravescu P.G., "Ion-Selective Electrodes Conference 1977" Elsevier, Amsterdam., 325 (1978).-Ref., C.A., 89, 22095 p (1978).
- 47- Coşofret V.V., Bunaciu A.A., Anal. Lett., 12, 617 (1979).-Ref., C.A., 91, 44567 y (1979).
- 48- Baiulescu G.E., Coşofret V.V., Cristescu C., Rev. Chim., 26, 429 (1975).-Ref., C.A., 87, B 110984 c (1977).
- 49- Kandemir G., Doçentlik Tezi. İstanbul (1985).
- 50- Ren K., Talanta., 36 (7), 767 (1989).

- 51- Coşofret V.V., Zugravescu P.G., Baiulescu G.E., Talanta.,
67 24, 461 (1977).-Ref., C.A., 88, 57585 k (1978). (1979).
- 52- Baiulescu G.E., Coşofret V.V., Talanta, 23, 677 (1976).-
68 Ref., C.A., 86, 83116 s (1977). Chim. Acta., 106, 341 (1979).
- 53- Coşofret V.V., Rev. Chim. (Bucharest), 27, 240 (1976).
- 54- Ionescu M.S., Cilianu St., Bunaciu A.A., Coşofret V.V.,
Talanta, 28, 383 (1981). J. Anal. Chem., 603 (1978).
- 55- Baiulescu G.E., Ciocan N., Talanta., 24, 37 (1977).-
71 Ref., C.A., 87, 3313 y (1977). J. Anal. Chem., 603 (1978).
- 56- Szcepaniak W., Ren M., Ren K., Chem. Anal. (Warsaw),
72 24, 51 (1979).-Ref., C.A., 91, 32182 f (1979). J. Anal. Chem., 63 (1979).
- 57- Baiulescu G.E., Coşofret V.V., Rev. Chim. (Bucharest),
73 27, 158 (1976).-Ref., C.A., 85, 136549 y (1976). J. Anal. Chem., 8 (1976).
- 58- Baiulescu G.E., Coşofret V.V., Rev. Chim. (Bucharest),
74 26, 1051 (1975).-Ref., C.A., 85, 86607 t (1976). Chim. Acta., 106, 341 (1979).
- 59- Burdin A., Mesplède J., Porthault M., C.R. Acad. Sci.
75 Ser. C., 276, 65 (1973).-Ref., C.A., 78, 118786 z (1973). J. Anal. Chem., 8 (1976).
- 60- Ružička J., Tjell J. Chr., Anal. Chim. Acta., 49, 346
(1970). J. Anal. Chem., 69, 73600 R (1968).
- 61- Maferova E.A., Muchovnikov V.V., Grigorjeva M.G., Anal.
Lett., 8, 167 (1975).
- 62- Vartanova D.G., Khuzhaev S., Oureeu E.S. Norov Sh.K.,
79 Zh. Anal. Khim., 34, 892 (1979). Chem., 40, 685 (1968).
- 63- Luca C., Pleniceanu M., Mureşan N., Rev. Chim. (Bucharest)
80 27, 1080 (1976). J. Anal. Chem., 2, 295 (1969).
- 64- Ross Jr. J.W., Ion-Selective Electrodes., Vol., 2,
81 Washington D.C., 314 (1969). Anal. Chem., 48, 552 (1976).
- 65- Ishibashi N., Kohara N., Anal. Lett., 4, 785 (1971).
419 (1976).

- 66 - Ross Jr. J.W., U.S. Patent., 3, 483 (1969).
- 67 - Trojanowicz M., Fresenius Z.Anal.Chem., 297, 414 (1979).
-Ref., C.A., 72, 139218 g (1969).
- 68 - Hwang T.L., Cheng H.S., Anal. Chim. Acta., 106, 341(1979).
- 69 - Ross Jr., J.W., U.S. Patent., 3, 483, 112 (1969).
- 70 - Wright J.A., Bailey P.L., Ion-Selective Electrodes
Conference, (1977). Elsevier, Amsterdam, 603(1978).-
Ref., C.A., 89, 122403 s (1978).
- 71 - Hulanicki A., Lewandowski R., Maj M., Anal.Chim.Acta.,
69, 409 (1974).-Ref., C.A., 89, 122403 s (1978).
- 72 - Reinsfelder R.E., Schultz F.A., Anal. Chim. Acta., 65,
425 (1973).
- 73 - Tsuyoshi Nomura., Genkichi Nakagawa., Anal. Lett., 8,
873 (1975).
- 74 - Hopârtean E., Veress E., Muresan V., Rev. Roum. Chim.,
22, 1243 (1977).-Ref., C.A., 89, 122645 x (1978).
- 75 - Rohm T.J., Guilbault G.G., Anal. Chem., 46, 590 (1974).
- 76 - Hseu T.M., Rechnitz G.A., Anal. Lett., 1, 629 (1968).-
Ref., C.A., 69, 73600 R (1968).
- 77 - Cakrt M., Bercik J., Hladky Z., Fresenius Z. Anal.
Chem., 281, 295 (1976).
- 78 - Wilson A.C., Pool K.H., Talanta., 23, 387 (1976).
- 79 - Baczuk R.J., Dubois R.J., Anal. Chem., 40, 685 (1968).-
Ref., C.A., 68, 92694 y (1968).
- 80 - Hirsch R.F., Portock J.D., Anal. Lett., 2, 295 (1969).-
Ref., C.A., 71, 35729 n (1969).
- 81 - Catrall R.W., Chin-Poh Pui., Anal. Chem., 48, 552(1976).
- 82 - Catrall R.W., Chin-Poh Pui., Anal. Chim. Acta., 87,
419 (1976).

- 83 - Catrall R.W., Chin-Poh.Pui., Anal. Chem., 47, 93 (1975).
- 84 - Catrall R.W., Chin-Poh.Pui., Anal. Chim. Acta., 83, 355
98 (1976). Sh. K., Pal's nereskii V.V., Gorskii E.S., Zh. Anal.
- 85 - Catrall R.W., Chin-Poh.Pui., Anal. Chim. Acta., 78, 463
99 (1975). G., Al-Sibaai A.A., Anal. Lett., 9, 33 (1976).
- 86 - Burger K., Tetho G., Anal. Chim. Acta., 107, 113 (1979).
- 87 - Catrall R.W., Geat L.L., Hamilton I.C., Anal. Chim. Acta.,
116, 391 (1980).
- 88 - Scibona G., Montella L., Donesi R.P., Anal. Chem., 42,
844 (1970).
- 89 - Catrall C.W., Pui C.P., Anal. Chim. Acta., 88, 185
(1977).
- 90 - Zarinskii V.A., Petruchin O.M., Bychkov A.S., Shpiqun
L.K., Zolotov Yu.A., Z.Sempozyum, "Ion-Selective Elect-
rodes", Matrafüred (1976).
- 91 - Hopârtean E., Rev. Roum. Chim., 22, 1385 (1977).
- 92 - Fogg A.G., Duzinkewycz M., Pathan A.S., Anal. Lett.,
6, 1101 (1973).-Ref., C.A., 80, 90673 a (1974).
- 93 - Rakhman'ko E.M., Starobinets G.L., Lomako V.L., Beisisn
A., Vesti Akad. Nauk BSSR., Scr. Khim. Nauk., 6, 68
(1978).-Ref., C.A., 89, 15348 v (1978).
- 94 - Kopytin A.V., Zhukov A.F., Urosov Yu.I., Kopytina
L.A., Gordiereskii A.V., Zh. Anal. Khim., 34, 465 (1979).
-Ref., C.A., 91, 67869 n (1979).
- 95 - Liteanu C., Hopârtean E., Stefanigă E., Rev. Roum. Chim.,
22, 653 (1977).-Ref., C.A., 89, 35875 d (1978).
- 96 - Hopârtean E., Stefaniga E., Rev. Roum. Chim., 23, 137
(1978).-Ref., C.A., 89, 35865 a (1978).

- 97- Fogg A.G., Pathon A.S., Burns D., Anal. Lett., 7, 545 (1974).-Ref., C.A., 81, 180617 k (1974).
- 98- Norov Sh. K., Pal'c hereskii V.V., Gureev E.S., Zh.Anal. Khim., 32, 2394 (1977).-Ref., C.A., 89, 122389 s (1978).
- 99- Fogg A.G., Al-Sibaai A.A., Anal. Lett., 5, 35 (1976).
- 100- Coetzee C.Y., Freiser H., Anal. Chem., 40, 2071 (1968).
- 101- Luca C., Semenescu G., Nedea C., Rev. Chim. (Bucharest), 25, 946 (1974).-Ref., C.A., 83, 107691 s (1974).
- 102- Luca C., Seneuscu G., Nedea C., Rev. Chim., 25, 1015 (1974).-Ref., C.A., 83, 10769 s (1975).
- 103- Popa Gr., Birsan G., Luca C., Rev-Chim., 25, 748 (1974).-Ref., C.A., 83, 127719 t (1974).
- 104- Ishibashi N., Kina K., Bull. Chem. Soc. (Japan), 46, 2454 (1973).-Ref., C.A., 79, 111124 y (1973).
- 105- Hermann H.B., Rechnitz G.A., Anal. Chim. Acta., 76, 155 (1975).
- 106- Coetzee C.J., Freiser H., Anal. Chem., 41, 1128 (1969).
- 107- Ishibashi N., Kohara H., Uemura N., Bunseki Kafaku., 21, 1072 (1972).-Ref., C.A., 77, 171847 a (1972).
- 108- Ishibashi N., Jyo A., Microchem. Journal., 18, 220 (1973).-Ref., C.A., 79, 48983 f (1973).
- 109- Jyo. A., Yonemitsu M., Ishibashi N., Bull. Chem. Soc. (Japan), 46, 3734 (1973).-Ref., C.A., 79, 55270 v (1973).
- 110- Matsui M., Freiser H., Anal. Lett., 3, 161 (1970).-Ref., C.A., 73, 51613 s (1970).
- 111- Ishibashi N., Kohara H., Horinouchi K., Talanta., 20, 867 (1973).-Ref., C.A., 79, 132664 k (1973).
- 112- Martindale Extra Pharmacopœia, 27. Edition, The Pharmaceutical Press, London (1977).

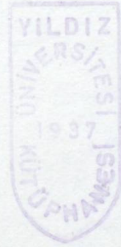
- 113 - Bult A., Vitterdijik J.D., Klasen H.B., Pharm. Weekbl. (Neth), 114, 701 (1979).
- 114 - Bult. A., Vitterdijik J.D., Klosen H.B., Transition Met Chem. 4, 285 (1979).
- 115 - Giorgio P., Aleardo G., Spectro. Chim. Acta. (Eng).5, 439 (1979).-Ref., C.A., 92, 137912 t (1980).
- 116 - Gondswaard A., Pharm. Weekbl. (Neth), 92, 913 (1957).
- 117 - Poethke W., Jaeckel C., Arch. Pharm. (Berlin), 295, 627 (1963).-Ref., C.A., 14333 a (1964).
- 118 - Baiulescu G.E., Kandemir G., Ionescu M.S., Cristescu C., Talanta., 32 (4), 295 (1985).
- 119 - Ionescu M.S., Abrutis A.A., Rădulescu N., Bailescu G.E., Coșofret V.V., Analyst, 110, 929 (1985).
- 120 - Hazemoto N., Kamo N., Kobatake Y., J.Pharm. Sci., 65, 435 (1976).
- 121 - Philips J., Lowy A., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 9, 381 (1937).-Ref., C.A., 31, 7361 s (1937).
- 122 - La Rocha J.P., Water K.L., J. Am. Pharm. Assoc., 39, 521 (1950).
- 123 - Scholten J.G., Stone K.G., Anal. Chem., 24, 749 (1952).
- 124 - Barakat M.Z., Shaker M., Analyst, 89, 216 (1962).
- 125 - Gopal M., Pande M.C., Z. Anal. Chem., 277, 125 (1975).
- 126 - Conway H.S., J.Am. Pharm. Assoc. Sci., Ed., 34, 236(1945).
- 127 - Kaufmann A.P., Arends W., Arch. Pharm. (Berlin),287, 590 (1954).
- 128 - Fritz J.S., Lisicki N.M., Anal. Chem., 23, 539 (1951).
- 129 - Fritz J.S., Yamamura S.S., Anal. Chem., 29, 1079(1957).
- 130 - De Reeder P.L, Anal. Chim. Acta., 10, 413 (1954).
- 131 - Fritz J.S., Keen T.R., Anal. Chem., 24, 303 (1952).

132. Stark Von A., Wagler M.-Zbl. Pharm., 109, 921 (1970).
- 133 - Davis M.G., Taphorn J.E., Caruso A.J., J.Pharm. Sci., 63, 1136 (1974).
- 134 - Buxton L.T., Caruso A.J., Talanta., 20, 254 (1973).-
Ref., C.A., 79, 70731 u (1973).
- 135 - Hennart C., Chim. Anal (Paris), 44, 8 (1962).-Ref.,
C.A., 57, 6618 e (1962).
- 136 - Abdine H., Abdel-Sayed W.S., J.Pharm. Pharmac., 14,
761 (1962).
- 137 - Said F., Amer M.M., Walash M.I., Bull.Fac. Pharm.(Cairo),
Egypt., 2, 1 (1963).-Ref., C.A., 62, 8943 a (1965).
- 138 - Said F., Amer M.M., Walash M.I., Bull. Fac. Pharm.(Cairo),
Egypt., 3, 9 (1964).-Ref.,C.A., 64, 12463 g (1966).
- 139 - Lee Kum-Tatt, Analyst,82, 185 (1957).
- 140 - Sykut K., Ann. Üniv. M.Curie. Sklodowska G, AA 47 (1951).
-Ref., C.A., 48, 11729 (1954).
- 141 - Girard M.F., Rousselet F., Fouye M.H., Levillain P., Ann.
Pharmac. Franc., 26, 535 (1968).
- 142 . Gosselin M.C., Patriarcre G.S., Anal. Chim. Acta., 102,
215 (1978).
- 143 - Milch G., Borsai M., Mogace I., Acta., Pharm. (Hung),
37, 6 (1967).-Ref., C.A., 67, 67667 z (1967).
- 144 - Marzys A.E.O., Analyst., 86, 460 (1961).
- 145 - Ddinsky M.J., Assoc.off. Agric. Chem.,34, 748 (1951).-
Ref., C.A.,45, 10119 t (1951).
- 146 - Mosley R.J., Houghton E.E., J.Pharm. Pharmac., 19,295
(1967).
- 147 - Pernarowski M., Knevel A.M., Christian J.E., J.Pharm.,
Sci., 50, 943 (1961).

- 148 - Wahbi A.M., Abdine H., Kerany M.A., El-Yazbi F., J.Assoc. off. Anal. Chem., 63, 67 (1979).-Ref., C.A.,90, 110041 e (1979).
- 149 - Colaizzi J.L., Boenigk J.W., Martin A.N., Knevel A.M., J.Pharm. Sci., 54, 564 (1965).
- 150 - Heyrovsky J., Anal. Chim. Acta., 12, 600 (1955).
- 151 - Fogg A.G., Ahmed Y.Z., Anal. Chim. Acta., 70, 241(1974).
- 152 - Lehtinen M., Halmekoski J., Farm. Aikok., 85, 35 (1976).
- 153 - Okazaki Y., Analyst.-(Japan)., 11, 1239 (1962).
- 154 - Voorhies J.D., Adams R.N., Anal. Chem. 30, 346 (1958).
- 155 - Ciere U.R., J.Chromatogr., 45, 421 (1969).
- 156 - Brumer C.A., J.Assoc. off. Anal. Chem., 56, 689 (1973).
- 157 - Peot R.B., Pu H.H., J.Pharm. Sci., 62, 809 (1973).
- 158 - Nose N., Kobayashi S., Hirose A., Watanabe A., J. Chromatogr., 123, 167 (1976).
- 159 - Raymond P., Henry H., J.Pharm. Sci., 62, 809 (1973).
- 160 - Jennings E.C., Landgraf W.C., J.Pharm. Sci., 66, 1787 (1977).-Ref., C.A., 88, 126402 t (1978).
- 161 - Cobb P.H., Hill G.T., J.Chromatogr., 123, 444 (1976).
- 162 - Bratton A.C., Marshall, Jr.E.K., J.Biol., Chem., 128, 537 (1939).-Ref., C.A., 33, 50174 (1939).
- 163 - Stewart J.T., Ray A.B., Fackler W.B., J.Pharm. Sci., 58, 1261 (1969).
- 164 - Tulus R., Aydoğan Y., İstanbul Ecz.Fak.Mec.,3, 105(1967).
- 165 - Tulus R., Güren A., Chimie Analytique,, 28, 108 (1963).
- 166 - Amal H., Demir S., İstanbul Ecz.Fak.Mec.,4,28(1968).
- 167 - Amal H., Demir S., İstanbul Ecz.Fak.Mec.,8, 89(1972).
- 168 - Abdine H., Korany M.A., Wahbi A.M., El-Yazbi F., Talanta., 26, 11 (1979).-Ref., C.A.,92,82511 d(1980).

- 169- Irwing H., "Dithizone"., Pergamon Press, Oxford (1981).
170- Coşofret V.V., Rev. Chim. (Bucharest)., 25, 10 (1974).
171- Job P., Ann. Chim. Paris , 9, 113 (1928).-Ref., C.A.,
22, 2120 (1928).
172- Srinivasan K., Rechnitz G.A., Anal. Chem., 41, 1203
(1969).

1978 yılında İstanbul'da doğdu. 1978 yılında İstanbul
1979 yılında ortaokula, 1982 yılında lisyeye bitirdikten
sonra 1983 yılında Yıldız Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümüne girdi. 1987 yılında mezun oldu.
1989 yılında Yıldız Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi
Analitik Kimya Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak
başladığı görevine devam etmektedir.



ÖZGEÇMİŞ

1965 yılında İstanbul'da doğdum. 1976 yılında ilkokulu, 1979 yılında ortaokulu, 1982 yılında liseyi bitirdikten sonra 1983 yılında Yıldız Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne girdim. 1987 yılında mezun oldum. 1989 yılında Yıldız Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Analitik Kimya Anabilim dalında Araştırma Görevlisi olarak başladığım görevime devam etmekteyim.

