

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KATI-TEMASLI ve PVC MEMBRANLI TİYOSİYANAT-SEÇİCİ ELEKTROT  
YAPIMINDA DİKLOROBİS(METİLDİFENİLFOSFİN)PALADYUM(II)'NİN  
İYONOFOR OLARAK KULLANILMASI**

**Ayten Hanım AYDIN**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ANKARA  
2019**

**Her hakkı saklıdır**

## TEZ ONAYI

Ayten Hanım AYDIN tarafından hazırlanan “**Katı-Temaslı ve PVC Membranlı Tiyosiyanat-Seçici Elektrot Yapımında Diklorobis(metildifenilfosfin) paladyum (II)’nin İyonofor Olarak Kullanılması**” adlı tez çalışması 27/09/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Danışman** : Doç. Dr. Ayça DEMİREL ÖZEL  
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



### Jüri Üyeleri:

**Başkan:** Prof. Dr. Güler EKMEKÇİ  
Gazi Üniversitesi Gazi Eğitim Fakültesi,  
Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü, Kimya Eğitimi ABD



**Üye** : Doç. Dr. Ayça DEMİREL ÖZEL  
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



**Üye** : Doç. Dr. Elif KORMALI ERTÜRÜN  
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



**Yukarıdaki sonucu onaylarım.**

**Prof. Dr. Özlem YILDIRIM**  
**Enstitü Müdürü**

## ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı ve yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

27/09/2019



Ayten Hanım AYDIN

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### KATI-TEMASLI ve PVC MEMBRANLI TİYOSİYANAT-SEÇİCİ ELEKTROT YAPIMINDA DİKLOROBİS(METİLDİFENİLFOSFİN)PALADYUM(II)'NİN İYONOFOR OLARAK KULLANILMASI

Ayten Hanım AYDIN

Ankara Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Ayça DEMİREL ÖZEL

Bu çalışmada, iyonofor olarak diklorobis(metildifenilfosfin)paladyum(II) kompleksinin katı-temaslı ve PVC membran tiyosiyanat-seçici elektrotlar için kullanımı anlatılmaktadır. İki farklı teknik ile hazırlanan elektrotlar için, membran bileşimi, doğrusal çalışma aralığı, gözlenebilme sınırı, eğim, cevap süresi, ömür ve diğer anyonların varlığında seçicilik katsayıları araştırıldı. PVC membran elektrot en iyi performans özelliklerini %2 iyonofor: %29,0 PVC: %66,7 o-NPOE: %2,3 TPPTPB oranındaki membran bileşimi ile gösterirken katı-temaslı elektrot % 1 iyonofor: % 30,0 PVC: % 68,9 o-NPOE: %0,12 MWCNT oranındaki membrana sahipti. Katı-temaslı tiyosiyanat-seçici elektrot  $1,0 \times 10^{-6}$  ila  $1,0 \times 10^{-1}$  M aralığında  $62,5 \pm 1,0$  mV/pSCN eğimle (pH 5,0) PVC membran elektrottan ( $55,2 \pm 1,0$  mV/pSCN, pH 4,0) daha duyarlı potansiyometrik cevap gösterdi. Elektrotların cevap süresi çok kısaydı (5-10 s). PVC membran ve katı-temaslı tiyosiyanat-seçici elektrotlar, potansiyel cevaplarında ciddi bir sapma olmadan sırasıyla yaklaşık 5 ay ve 4 ay boyunca kullanılabilir. Ayrıca, önerilen elektrotlar, bir veteriner ilaç numunesinde tiyosiyanatın potansiyometrik tayini için bir indikatör elektrot olarak başarıyla kullanıldı.

**Eylül, 2019, 123 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Anyon-seçici elektrot, tiyosiyanat-seçici elektrot, PVC membran elektrot, katı-temaslı elektrot, çok duvarlı karbon nanotüp, nanopartikül, tiyosiyanat tayini

## ABSTRACT

Master Thesis

### USE OF DICHLOROBIS(METHYLDIPHENYLPHOSPINE)PALLADIUM(II) AS IONOPHORE IN THE CONSTRUCTION OF SOLID-CONTACT AND PVC MEMBRANE THIOCYANATE-SELECTIVE ELECTRODE

Ayten Hanım AYDIN

Ankara University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ayça DEMİREL ÖZEL

In this study, the use of dichlorobis(methyldiphenylphosphine)palladium(II) as ionophore for the solid-contact and PVC membrane thiocyanate-selective electrodes is reported. For both of the electrodes prepared by different techniques, the membrane composition, linear working range, detection limit, slope, response time, lifetime and the selectivity coefficients in the presence of other anions were investigated. The PVC membrane electrode indicated the best performance characteristics with the membrane composition of 2% ionophore: 29.9% PVC: 66.7% *o*-NPOE: 2.3% TPPTPB whereas, the solid-contact electrode had a membrane composition of 1% ionophore: 30,3% PVC: 68.9% *o*-NPOE: 0.12% MWCNT. The solid-contact thiocyanate-selective electrode provided a more sensitive potentiometric response with a slope of  $62.5 \pm 1.0$  mV/pSCN (at pH 5.0) than the PVC membrane electrode ( $55.2 \pm 1.0$  mV/pSCN, at pH 4.0) in the range of  $1.0 \times 10^{-6}$  to  $1.0 \times 10^{-1}$  M. The response time of the electrodes was very short (5-10 s). The PVC membrane and solid-contact thiocyanate-selective electrode could be used for approximately 5 months and 4 months, respectively without any considerable divergence in their potential response. Furthermore, the proposed electrodes were successfully employed as an indicator electrode for the potentiometric determination of thiocyanate in a veterinary drug sample.

**September, 2019 123 pages**

**Key Words:** Anion-selective electrode, thiocyanate-selective electrode, PVC membrane electrode, solid-contact electrode, multi-walled carbon nanotube, nanoparticle, determination of thiocyanate

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her aşamasında bilgisini ve ilgisini benden esirgemeyerek bana destek olan, engine fikirleriyle gelişmeme katkıda bulunan danışman hocam sayın Doç. Dr. Ayça DEMİREL ÖZEL'e (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı)

Yüksek lisans eğitimim boyunca her zaman yanımda olup çalışmalarımı yönlendiren saygıdeğer anabilim dalı hocalarıma,

Her koşulda yanımda olan ve desteklerini esirgemeyen canım aileme ve sevgili arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Ayten Hanım AYDIN  
Ankara, Eylül, 2019

## İÇİNDEKİLER

|   |     |
|---|-----|
| TEZ ONAY SAYFASI  |     |
| ETİK.....   | i   |
| ÖZET.....   | ii  |
| ABSTRACT .....  | iii |
| TEŞEKKÜR .....  | iv  |
| SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR .....  | vii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....   | ix  |
| ÇİZELGELER DİZİNİ .....   | xi  |
| 1.GİRİŞ .....   | 1   |
| 2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ .....   | 5   |
| 2.1 İyon-Seçici Elektrotlar.....  | 5   |
| 2.1.1 İç Dolgu Çözeltili PVC Membran Elektrotlar.....                                     | 6   |
| 2.1.2 Katı-temaslı yüzeyi kaplı iyon- seçici elektrotlar .....                            | 6   |
| 2.2 İyon-Seçici Elektrotların Performans Özellikleri .....                                | 7   |
| 2.2.1 Çalışma aralığı, eğimi ve gözlenebilme sınırı .....                                 | 8   |
| 2.2.2 Seçicilik .....   | 8   |
| 2.2.3 Cevap süresi ve ömür.....   | 9   |
| 2.2.4 Tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik.....                                   | 10  |
| 2.3 Elektrokimyasal empedans çalışmaları.....   | 10  |
| 2.4 Tiyosiyanatın Önemi ve Tayini.....  | 11  |
| 2.5 Tiyosiyanat-Seçici Elektrotlarla İlgili Kaynak Araştırması .....                      | 12  |
| 2.5.1 İç dolgu çözeltili PVC membran tiyosiyanat-seçici elektrotlar .....                 | 12  |
| 2.5.2 Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrotlar .....                      | 26  |
| 3. MATERYAL VE YÖNTEM.....  | 36  |
| 3.1 Materyal .....  | 36  |
| 3.1.1 Kullanılan cihazlar ve donanım.....   | 36  |
| 3.1.2 Kullanılan kimyasal maddeler ve çözeltiler.....                                     | 37  |
| 3.1.2.1 Kimyasal maddeler .....   | 37  |
| 3.1.2.2 Kalsiyum klorür çözeltisi.....  | 37  |
| 3.1.2.3 Sodyum klorür çözeltisi .....   | 37  |
| 3.1.2.4 Sodyum tiyosiyanat ve gümüş nitrat çözeltilerinin hazırlanması.....               | 39  |
| 3.1.2.5 Kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanması .....                                     | 39  |
| 3.1.2.6 Tampon çözeltiler.....  | 40  |
| 3.1.2.7 Seçicilik katsayısının belirlenmesinde kullanılan çözeltiler .....                | 40  |
| 3.1.2.8 Veteriner ilaç numunesinin analize hazırlanması.....                              | 41  |
| 3.2 Yöntem .....  | 42  |
| 3.2.1 Elektrotların yapımı .....  | 42  |
| 3.2.1.1 İç dolgu çözeltili tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrotların hazırlanması..... | 42  |
| 3.2.1.2 Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrotların hazırlanması .....     | 42  |
| 3.2.2 Çalışma koşullarının belirlenmesi .....   | 43  |
| 3.2.2.1 Optimum pH değeri .....   | 43  |
| 3.2.2.2 Şartlandırma çözeltisi .....  | 44  |
| 3.2.2.3 İç dolgu çözeltisi .....  | 44  |
| 3.2.3 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi .....                                       | 44  |
| 3.2.4 Hazırlanan elektrodun performans özelliklerinin belirlenmesi .....                  | 45  |

|   |     |
|---|-----|
| 3.2.4.1 Çalışma aralığı, eğim ve gözlenebilme sınırı .....                  | 45  |
| 3.2.4.2 Seçicilik katsayıları .....   | 46  |
| 3.2.4.3 Cevap süresi ve ömür .....  | 46  |
| 3.2.4.4 Tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik .....                  | 47  |
| 3.2.5 Analitik uygulama .....   | 47  |
| 4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....   | 49  |
| 4.1 İç Dolgu Çözeltili Tiyosiyanat-seçici PVC Membran Elektrot Yapımı ..... | 50  |
| 4.1.1 Elektrot cevabına membran bileşiminin etkisi .....                    | 51  |
| 4.1.1.1 İyonofor miktarının etkisi .....                                    | 52  |
| 4.1.1.2 İletkenlik artırıcı türünün etkisi .....                            | 54  |
| 4.1.1.3 Plastikleştirici türünün ve miktarının etkisi .....                 | 56  |
| 4.1.2 Elektrot cevabına çalışma koşullarının etkisi .....                   | 59  |
| 4.1.2.1 pH'nın etkisi .....   | 60  |
| 4.1.2.2 İç dolgu çözeltileri ve şartlandırma çözeltilisinin etkisi .....    | 62  |
| 4.1.3 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları .....               | 65  |
| 4.1.4 Elektrodun performans özelliklerinin belirlenmesi .....               | 67  |
| 4.1.4.1 Çalışma aralığı, eğim, gözlenebilme sınırı .....                    | 67  |
| 4.1.4.2 Seçicilik katsayıları .....   | 70  |
| 4.1.4.3 Cevap süresi ve ömür .....  | 72  |
| 4.1.4.4 Tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik .....                  | 73  |
| 4.1.4.5 Analitik uygulama .....   | 74  |
| 4.2 Katı-temaslı Yüzeyi Kaplı Tiyosiyanat- seçici Elektrot Yapımı .....     | 76  |
| 4.2.1 Elektrot cevabına membran bileşiminin etkisi .....                    | 79  |
| 4.2.1.1 İyonofor miktarının etkisi .....                                    | 79  |
| 4.2.1.2 İletkenlik artırıcı türünün etkisi .....                            | 80  |
| 4.2.1.3 Plastikleştirici türünün etkisi .....                               | 82  |
| 4.2.1.4 Nanomalzemelerin etkisi .....                                       | 83  |
| 4.2.2 Elektrotların cevabına çalışma koşullarının etkisi .....              | 87  |
| 4.2.2.1 pH'nın etkisi .....   | 87  |
| 4.2.2.2 Şartlandırma çözeltilisinin etkisi .....                            | 89  |
| 4.2.3 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları .....               | 90  |
| 4.2.4 Elektrodun performans özelliklerinin belirlenmesi .....               | 93  |
| 4.2.4.1 Çalışma aralığı, eğim, gözlenebilme sınırı .....                    | 93  |
| 4.2.4.2 Seçicilik katsayıları .....   | 96  |
| 4.2.4.3 Cevap süresi ve ömrü .....  | 98  |
| 4.2.4.4 Tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik .....                  | 99  |
| 4.2.4.5 Analitik uygulama .....   | 99  |
| 5. SONUÇ .....  | 103 |
| KAYNAKLAR .....   | 108 |
| ÖZGEÇMİŞ .....  | 123 |



## SİMGELER DİZİNİ

|                 |                                      |
|-----------------|--------------------------------------|
| $K_{A,B}^{pot}$ | Seçicilik katsayısı                  |
| %               | Yüzde                                |
| $a_A$           | Tayin edilen iyonun aktivitesi       |
| $a_B$           | Bozucu iyonun aktivitesi             |
| C               | Konsantrasyon (derişim)              |
| EA              | Tayin edilen iyonun potansiyeli      |
| EB              | Bozucu iyonun çöztisinin potansiyeli |
| F               | Faraday sabiti                       |
| L               | Litre                                |
| M               | Molarite                             |
| mg              | Miligram                             |
| mV              | Milivolt                             |
| °C              | Celcius                              |
| R               | Gaz sabiti                           |
| s               | Saniye                               |
| zA              | Tayin edilen iyonun yükü             |
| zB              | Bozucu iyonun yükü                   |
| $\mu$ L         | Mikrolitre                           |

### Kısaltmalar

|                                    |   |
|------------------------------------|---|
| AgNO <sub>3</sub>                  | Gümüş nitrat  |
| AP                                 | Asetofenon  |
| BEHP                               | Bis (2-etilhekzil) ftalat   |
| CaCl <sub>2</sub>                  | Kalsiyum klorür   |
| CGCE                               | Yüzeyi kaplanmış camı karbon elektrot                             |
| CGE                                | Grafit yüzeyi kaplanmış elektrot                                  |
| CHN                                | Manyetik moment ve elementel analiz                               |
| Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -NP | Kobalt (II, III) oksit nanopartikülü                              |
| Cu(II)-HAB                         | Hidroksisitronelal ( <i>o</i> -aminobenzoik asit) bakır(II)       |
| Cu(II)-SAB                         | Salisilaldehit ( <i>o</i> -aminobenzoik asit) bakır(II)           |
| CuO-NP                             | Bakır(II) oksit nanopartikülü                                     |
| DBP                                | Dibütil ftalat  |
| DBS                                | Dibütil sebakat   |
| DÇA                                | Doğrusal çalışma aralığı  |
| DOP                                | Dioktil ftalat  |
| DOS                                | Bis (2-etilheksil) sebakat  |
| EIS                                | Elektrokimyasal empedans spektroskopisi                           |
| FePcCl                             | Demir ftalosiyenin klorür   |
| FIM                                | Sabit bozucu yöntemi  |
| FT-IR                              | Fourier transform infrared  |
| GS                                 | Gözlenebilme sınırı   |
| HCl                                | Hidroklorik asit  |
| HDTMABr                            | Heksadesiltrimetilamonyum bromür                                  |
| HEPES-KOH                          | <i>N</i> -2-hidroksietilpiperazin- <i>N</i> '-2-etansülfonik asit |
| Hg(MBO) <sub>2</sub>               | Bis(2-mercaptopbenzoksazolat) cıva(II)                            |

|                     |  |
|---------------------|--|
| Hg(PT) <sub>2</sub> | Bis(2-piridintiolat) cıva(II)                              |
| İA                  | İletkenlik arttırıcı                                       |
| İŞA                 | İyonik şiddet ayarlayıcı                                   |
| İSE                 | İyon-seçici elektrot                                       |
| MES                 | 2-( <i>N</i> -morfolino) etansülfonik asit                 |
| MES-KOH             | 2-( <i>N</i> -morfolino) etansülfonik asit                 |
| MPM                 | Eş potansyel metoduyla                                     |
| MTOACl              | Metiltrioktil amonyum klorür                               |
| MWCNT               | Çok duvarlı karbon nanotüp                                 |
| MWCNT-COOH          | Karboksilli çok duvarlı karbon nanotüp                     |
| MWCNT-OH            | Hidroksilli çok duvarlı karbon nanotüp                     |
| NaTPB               | Sodyum tetrafenilborat                                     |
| NiO-NP              | Nikel (II) oksit nanopartikülü                             |
| NiPc                | Nikel ftalosiyanın   |
| <i>o</i> -NPOE      | <i>o</i> -Nitrofenil oktil eter                            |
| <i>o</i> -NPPE      | <i>o</i> -Nitrofenil pentil eter                           |
| PME                 | Polimerik membran elektrot                                 |
| PtE                 | Platin elektrot  |
| PVC                 | Poli(vinilklorür)  |
| STFPB               | Sodyum tetrakis(triflorometil)fenilborat                   |
| TBATPB              | Tetraütilamonyum tetrafenilborat                           |
| THATPB              | Tetraheptilamonyum tetrafenilborat                         |
| THF                 | Tetrahidrofuran  |
| TOMACl              | Trioktilmetil amonyum klorür                               |
| TPPTPB              | Tetrafenilfosfonyum tetrafenilborat                        |
| TRİS-HCl            | Tris(hidroksimetilaminometanhidroklorür)                   |
| UV                  | Ultraviyole  |
| XRD                 | X-ışını kırınım yöntemi                                    |
| L <sup>1</sup>      | Oktil [2- (2-oktilamino-etilamino)-etil]-amin              |
| L <sup>2</sup>      | Oktil-(2-[2-(2-oktilamino-etilamino)-etilamino]-etil)-amin |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|  |    |
|--|----|
| Şekil 4.1 Tiyosiyanat-seçici elektrot yapımında kullanılan iyonoforun kimyasal yapısı.....   | 49 |
| Şekil 4.2 İç dolgu çözeltili PVC membran elektrodun çeşitli anyonlara duyarlılığı (pH: 4,0, E-4 nolu elektrot) .....   | 51 |
| Şekil 4.3 İç dolgu çözeltili tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrotların potansiyometrik cevabına iyonofor oranının etkisi .....  | 52 |
| Şekil 4.4 İç dolgu çözeltili tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrotların potansiyometrik cevabına iletkenlik artırıcı türünün etkisi.....   | 56 |
| Şekil 4.5 İç dolgu çözeltili tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrotların potansiyometrik cevabına plastikleştirici türünün etkisi .....   | 58 |
| Şekil 4.6 İç dolgu çözeltili tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrotların potansiyometrik cevabına plastikleştirici miktarının etkisi.....   | 59 |
| Şekil 4.7 İç dolgu çözeltili tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrodun potansiyometrik cevabına pH'nın etkisi .....  | 61 |
| Şekil 4.8 İç dolgu çözeltili tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrodunun farklı pH'lardaki kalibrasyon eğrileri.....   | 62 |
| Şekil 4.9 İç dolgu çözeltili tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrotların potansiyometrik cevabına iç dolgu çözeltisinin etkisi.....   | 63 |
| Şekil 4.10 İç dolgu çözeltili tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrotların potansiyometrik cevabına şartlandırma çözeltisinin etkisi.....  | 65 |
| Şekil 4.11 a. E-0 (iyonoforsuz), b. E-4 (iyonoforlu) iç dolgu çözeltili tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrotların, 0,1 M NaCl içeren asetik asit/asetat tamponunda (pH 4,0) $1,0 \times 10^{-3}$ M NaSCN çözeltisinde elde edilen Nyquist eğrileri..... | 66 |
| Şekil 4.12 E-4 tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrotlarının, 0,1 M NaCl içeren asetik asit/asetat tamponunda (pH 4,0) ortamında farklı derişimlerde NaSCN içeren çözeltilerde elde edilen Nyquist eğrileri.....  | 67 |
| Şekil 4.13 E-4 elektrodunun pH-iyon metreden elde edilen potansiyel değerleriyle çizilen hata çubuklu kalibrasyon eğrisi ( $N=5$ ).....  | 68 |
| Şekil 4.14 E-4 elektrodunun pH 4,0'da 0,1 M NaCl'li ortamda on katlık derişim farkı sağlayacak tiyosiyanat ilaveleriyle elde edilen potansiyel-zaman grafiği .....   | 69 |
| Şekil 4.15 E-4 elektrodunun kronopotansiyometrik verilerden elde edilen hata çubuklu kalibrasyon eğrisi ( $N=3$ ) .....  | 70 |
| Şekil 4.16 İç dolgu çözeltili tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrodunun ömrü (her ay için 3 eğimin ortalaması grafiğe geçirildi) .....   | 73 |
| Şekil 4.17 E-4 elektrodu kullanılarak $5,0 \times 10^{-3}$ M NaSCN çözeltisinin $1,0 \times 10^{-1}$ M standart $AgNO_3$ çözeltisiyle potansiyometrik titrasyonu.....  | 74 |
| Şekil 4.18 E-4 elektrodu kullanılarak $2,38 \times 10^{-3}$ M veteriner ilaç numune çözeltisindeki tiyosiyanatın $1,0 \times 10^{-1}$ M standart $AgNO_3$ ile titrasyonu .....   | 76 |
| Şekil 4.19 Hazırlanan katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrotların potansiyometrik cevabına kullanılan yüzeyin etkisi.....   | 77 |
| Şekil 4.20 Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrotların potansiyometrik cevabına iyonofor oranının etkisi .....  | 80 |

|  |     |
|--|-----|
| Şekil 4. 21 Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiosiyanat-seçici elektrotların potansiyometrik cevabına iletkenlik artırıcı türünün etkisi .....  | 81  |
| Şekil 4. 22 Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiosiyanat-seçici elektrotların potansiyometrik cevabına plastikleştirici türünün etkisi .....   | 82  |
| Şekil 4.23 Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiosiyanat-seçici elektrodun potansiyometrik cevabına nanopartikül türünün etkisi.....  | 84  |
| Şekil 4.24 Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiosiyanat-seçici elektrodun potansiyometrik cevabına karbon nanotüp türünün etkisi.....  | 85  |
| Şekil 4.25 Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiosiyanat-seçici elektrotların potansiyometrik cevabına MWCNT miktarının etkisi .....  | 86  |
| Şekil 4.26 Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiosiyanat-seçici elektrodun potansiyometrik cevabına pH'nın etkisi .....   | 88  |
| Şekil 4.27 Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiosiyanat-seçici elektrodunun farklı pH'lardaki kalibrasyon eğrileri.....  | 89  |
| Şekil 4.28 Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiosiyanat-seçici elektrotların potansiyometrik cevabına şartlandırma çözeltisinin etkisi.....  | 90  |
| Şekil 4.29 Karbon nanotüpler kullanılarak hazırlanan katı-temaslı tiosiyanat-seçici elektrotların 0,1 M NaCl içeren MES-HCl tamponunda (pH 5,0) $1,0 \times 10^{-3}$ M NaSCN derişimdeki çözeltilerden elde edilen Nyquist eğrileri..... | 91  |
| Şekil 4.30 MWCNT'li katı-temaslı tiosiyanat-seçici elektrotların 0,1 M NaCl içeren MES-HCl tamponunda (pH 5,0) $1,0 \times 10^{-3}$ M NaSCN derişimdeki çözeltilerden elde edilen Nyquist eğrileri.....                                  | 92  |
| Şekil 4.31 MWCNT'li katı-temaslı tiosiyanat-seçici elektrodun (Kt-17) 0,1 M NaCl içeren MES-HCl tamponunda (pH 5,0) ve farklı derişimlerde NaSCN içeren çözeltilerden elde edilen Nyquist eğrileri.....                                  | 93  |
| Şekil 4.32 Kt-17 elektrodunun pH-iyon metreden elde edilen potansiyel değerleriyle çizilen hata çubuklu kalibrasyon eğrisi ( $N=5$ ).....  | 95  |
| Şekil 4.33 Kt-17 elektrodunun pH 5,0'da 0,1 M NaCl'li ortamda on katlık derişim farkı sağlayacak tiosiyanat ilaveleriyle elde edilen potansiyel-zaman grafiği .....  | 95  |
| Şekil 4.34 Kt-17 elektrodunun kronopotansiyometrik verilerden elde edilen hata çubuklu kalibrasyon eğrisi ( $N=3$ ).....   | 96  |
| Şekil 4.35 Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiosiyanat-seçici elektrodun (Kt-17) çeşitli anyonlara duyarlılığı.....   | 97  |
| Şekil 4.36 Kt-17 elektrodunun ömrü (her ay için 3 eğimin ortalaması grafiğe geçirildi) .....   | 99  |
| Şekil 4.37 Kt-17 elektrodu kullanılarak $5,0 \times 10^{-3}$ M NaSCN çözeltisinin $1,0 \times 10^{-1}$ M standart $AgNO_3$ çözeltisiyle potansiyometrik titrasyonu .....   | 100 |
| Şekil 4.38 Kt-17 elektrodu kullanılarak $2,38 \times 10^{-3}$ M veteriner ilaç numune çözeltisindeki tiosiyanatın $1,0 \times 10^{-1}$ M standart $AgNO_3$ ile titrasyonu .....  | 101 |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|  |    |
|--|----|
| Çizelge 2.1 Metal kompleksine dayalı iç dolgu çözeltili PVC membran tiyosiyanat-seçici elektrotların membran bileşimleri ve performans özellikleri.....  | 15 |
| Çizelge 2.2 Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrotların membran bileşimleri ve performans özellikleri.....  | 29 |
| Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firmalar ve saflık dereceleri .....  | 38 |
| Çizelge 4.1 Hazırlanan iç dolgu çözeltili tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrotların membran bileşimleri ve bazı performans özellikleri .....  | 53 |
| Çizelge 4.2 İç dolgu çözeltili tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrotlarına iyonofor miktarının etkisi.....   | 54 |
| Çizelge 4.3 İç dolgu çözeltili tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrotların potansiyometrik cevabına iletkenlik artırıcı türünün etkisi.....   | 55 |
| Çizelge 4.4 İç dolgu çözeltili tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrotların potansiyometrik cevabına plastikleştirici türünün etkisi.....  | 57 |
| Çizelge 4.5 İç dolgu çözeltili tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrotların potansiyometrik cevabına plastikleştirici miktarının etkisi.....   | 59 |
| Çizelge 4.6 İç dolgu çözeltili tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrodun potansiyometrik cevabına pH'nın etkisi.....   | 61 |
| Çizelge 4.7 İç dolgu çözeltili tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrodun potansiyometrik cevabına iç dolgu çözeltisinin etkisi.....  | 63 |
| Çizelge 4.8 İç dolgu çözeltili tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrodun şartlandırma çözeltisinin etkisi.....   | 64 |
| Çizelge 4.9 E-4 elektrodunun optimum çalışma koşullarında hem potansiyometrik hem de kronopotansiyometrik olarak elde edilen performans özellikleri ....   | 70 |
| Çizelge 4.10 E-4 elektrodunun ayrı çözelti yöntemiyle bulunan seçicilik katsayıları ....   | 71 |
| Çizelge 4.11 Erovil oral çözelti tozunda E-4 elektrodu kullanılarak bulunan tiyosiyanat miktarları ve yüzde geri kazanım değerleri (Beyan edilen değer: 378,17 mg Eritromisin tiyosiyanata eşdeğer 0,0277 g tiyosiyanat/1,0000 g)..... | 75 |
| Çizelge 4.12 Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrotların membran bileşimleri ve bazı performans özellikleri.....  | 78 |
| Çizelge 4.13 Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrotların potansiyometrik cevabına iyonofor oranının etkisi.....   | 80 |
| Çizelge 4.14 Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrodun potansiyometrik cevabına iletkenlik artırıcının etkisi.....   | 81 |
| Çizelge 4.15 Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrodun potansiyometrik cevabına plastikleştirici türünün etkisi.....   | 82 |
| Çizelge 4.16 Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrodun potansiyometrik cevabına nanopartikül türünün etkisi .....  | 84 |
| Çizelge 4.17 Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrodun potansiyometrik cevabına karbon nanotüp türünün etkisi.....   | 85 |
| Çizelge 4.18 Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrodun potansiyometrik cevabına MWCNT miktarının etkisi.....   | 86 |
| Çizelge 4.19 Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrodunun potansiyometrik cevabına pH'nın etkisi.....   | 88 |

|  |     |
|--|-----|
| Çizelge 4.20 Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiosiyanat-seçici elektrodun potansiyometrik cevabına şartlandırma çözeltisinin etkisi.....   | 89  |
| Çizelge 4.21 Kt-17 elektrodunun optimum çalışma koşullarında hem potansiyometrik hem de kronopotansiyometrik olarak elde edilen performans özellikleri .....   | 96  |
| Çizelge 4.22 Kt-17 elektrodunun ayrı çözelti yöntemiyle elde edilen seçicilik katsayıları .....  | 97  |
| Çizelge 4.23 Erovil oral çözelti tozunda Kt-17 elektodu kullanılarak bulunan tiosiyanat miktarları ve yüzde geri kazanım değerleri (Beyan edilendeğer: 378,17 mg Eritromisin tiosiyanata eşdeğer 0,0277 g tiosiyanat/ 1,0000 g)..... | 102 |
| Çizelge 5.1 İç dolgu çözümlü PVC membran ve katı-temaslı yüzeyi kaplı tiosiyanat-seçici elektrotların bazı performans özelliklerinin karşılaştırılması .....   | 103 |



## 1. GİRİŞ

Tıpta, endüstriyel ilerlemeler de, çevreyle ilgili numunelerin izlenmesinde, gıda ve su analizleri gibi alanlarda iyon-seçici elektrotlar (İSE'ler) geniş kullanıma sahip analitik araçlardır (Bobacka vd. 2008, Mikhelson 2013, Kisiel vd. 2018). Potansiyometrik analizler için optimize edilerek geliştirilen bu elektrotlar yüksek potansiyel kararlılığına, hızlı cevap süresine, yüksek tekrarlanabilirliğe ve dayanıklılığa sahiptir (Kisiel vd. 2018). İSE'nin en önemli bileşeni, iyonofordur ve analitle arasında moleküler tanıma yoluyla elektrodun seçiciliği kontrol edilmektedir (Abdel-Haleem ve Rizk 2017). İSE'lerin temel çalışma prensibini aydınlatmak için moleküler tanıma materyallerinin ve iyonlarla yapısal uyumluluğunun araştırılması çalışmaların odak noktası olmuştur. Bu malzemelerin kimyasal ve yapısal özellikleri, şelatlama halkasına yumuşak ve sert donör atomlar dahil edilerek ayarlanabilmekte, böylece metal merkezin hem düşük hem de yüksek yükseltgenme basamaklarının kararlılığı sağlanmaktadır (Gupta vd. 2007). 1970'lerden bu yana İSE'ler, düşük maliyet, kısa cevap süresi, yapım kolaylığı, yüksek seçicilik ve görüntülü izleme gibi birçok avantaj sunan en basit enstrümantal tekniklerden biri olarak çok çeşitli iyonların analitik tayini için kullanılmaktadır (Kumar Singh vd. 2007).

Tiyosiyanat genellikle insan tükürüğünde düşük miktarlarda bulunmaktadır ancak lahana, şalgam, domates gibi glukozinolat içeren sebzelerin sindirimiyle veya tiyosiyanat içeren süt ve peynir gibi gıdaların vücuda alınmasıyla vücuttaki derişimi artmaktadır (Tanaka vd. 2004, Mori vd. 2008, Acebal vd. 2012). Ayrıca, tiroid problemlerinin ve arteriyel hipertansiyonun tedavisinde kullanılan ilaçlarda da mevcuttur. Bu iyonun bir başka önemli kaynağı da tütün dumanından kaynaklanmaktadır, çünkü tiyosiyanat, siyanürün ana metabolik ürünüdür (Acebal vd.2012). Vücut sıvılarında tiyosiyanat derişimi, vegan diyet ve sigara kullanımı gibi birçok çevresel faktör ile artmaktadır (Minarowski vd. 2008, Leung vd. 2011, Chandler vd. 2018). Tiyosiyanat çevreye çok zararlı olmasının yanısıra tıpta, boya sektöründe, fotoğrafçılıkta ve erozyonun önlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle, gıda, atık su ve biyolojik numunelerde tiyosiyanatın belirlenmesi büyük bir önem taşımaktadır (Xu vd. 2006).

Tiyosiyanat tayini için; spektrofotometrik (Ensafi vd. 2007, Chamjangali vd. 2007, Silva Junior vd. 2010), amperometrik (Cox ve Gray 1988, Wang vd. 2004), kromatografik (Chikamoto ve Maitani 1986), spektroflorimetrik (Tanaka vd. 1992, Gong ve Gong 1999), polarografik (Cai, ve Zhao 1988), kolorimetrik analizler (Mohammad ve Chahar 1997), kapiller elektroforez (Glatz vd. 2001) gibi pek çok tayin yöntemi literatürde mevcuttur. Bu yöntemlerin kullanımının karmaşık olmasının yanı sıra, pahalı cihaz donanımının gerekmesi, ölçümlerin sıkıcı ve zaman alıcı olması nedeniyle tiyosiyanat iyonunun belirlenmesi için yüksek duyarlılık, seçicilik ve hızlı cevap süresi gibi özelliklere sahip daha basit ve uygun bir yöntem olan potansiyometrik yöntemler tercih edilir hale gelmiştir. İyon-seçici elektrotlarla yapılan potansiyometrik analizler, kolay numune hazırlama prosedürleri, hızlı cevap süresi, geniş çalışma aralığı, düşük gözlenebilirlik sınırı, hazırlama kolaylığı, düşük maliyet, yüksek seçicilik gibi bazı benzersiz özellikler bakımından yukarıda belirtilen yöntemlere göre pekçok avantaj sunmaktadır. (Chandra vd. 2016). Bu nedenle, literatürde çeşitli uygulamalar için hazırlanmış pekçok tiyosiyanat-seçici elektrot bulunmaktadır. Bu elektrotların yapımında iyonofor olarak genellikle vitamin B12 türevleri (Schulthess vd. 1985, Stepanek vd. 1986), metalloporfirinler (Chaniotaksi vd. 1998), organik cıva bileşikleri (Meyerhoff vd 1989), metal iyonlarının Schiff bazı kompleksleri (Chandra vd. 2008), ftalosiyanimler (Amini vd. 1999), imidepridin (Hassan vd. 2003), organometalik kompleksleri (Ardakani vd. 2002), zeolit (Badri vd. 2011) ve nikel makrosiklik kompleksleri (Abbaspour vd. 2002) kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında ise ticari olarak temin edilen diklorobis(metildifenilfosfin)paladyum(II) kompleksi iyonofor olarak kullanıldı. Önceki yıllarda geliştirilen tiyosiyanat-seçici elektrotlar daha çok iç dolgu çözeltili poli(vinil klorür) (PVC) membran tiyosiyanat-seçici elektrotlar olup katı-temaslı elektrotlar oldukça azdır (Ardakani vd 2002, Amini vd. 2003, Arvand vd. 2007, Chandra vd. 2013, Benvidi vd. 2014, Chandra vd. 2016, Ganjali vd. 2002, Han vd. 2011, Singh ve Singh 2011). İç dolgu çözeltili iyon-seçici elektrotlar, en iyi analitik parametrelerle karakterize edilmesine rağmen, minyatürleştirme, çözeltilinin numuneye sızması ve bakım problemleri ile karşı karşıyadır (Kisiel vd. 2018). İç dolgu çözeltili PVC membran elektrotların getirdiği bu sınırlamaların ortadan kalkması için; iç dolgu çözeltilisinin gerekmediği katı-temaslı elektrotların geliştirilmesiyle ilgili çalışmalar hala önemini korumaktadır.



Elektrot desteği ile iyon-seçici membran arasına katı bir temas tabakasının yerleştirilmesiyle yararlı bir alternatif olarak hazırlanan katı-temaslı iyon-seçici elektrotlarda (Bobacka vd. 2008, Kisiel vd. 2018), katı-temasın rolü, membranın arkasında tersinir olarak tekrarlanabilen yük transferini sağlayarak daha kararlı bir potansiyometrik cevap elde etmektir. Katı-temaslı potansiyometrik iyon-seçici elektrotlar, iç dolgu çözeltilisinin numuneye geçme olasılığı gibi kısıtlamalarını ortadan kaldırarak uygun saklama ve bakım koşullarıyla, minyatürleştirme kolaylığına ve düşük gözlenebilme sınırlarına ulaşan analitik araçlar olarak karakterize edilebilir (Sutter vd. 2004, Lindner ve Gyurcsányi 2009, Abdalla vd. 2019). Bu tip elektrotların performans özelliklerini arttırmak için elektrot yapımında, iyonik iletkenliğe sahip elektroaktif malzemeler kullanılmaktadır (Cadogan vd.1992, Chumbimuni-Torres vd. 2006, Crespo vd. 2008, Lai vd. 2007, Yin vd. 2012). Bu amaçla en çok kullanılan elektroaktif maddeler karbon nanotüpler ve karbon nanopartiküllerdir.

Bu tez çalışmasında, elektrotların potansiyometrik cevabına yapım tekniğinin etkisini incelemek amacıyla, hem iç dolgu çözeltili PVC membran hem de bakır tel ve pirinç tel yüzeyi kaplanarak iç dolgu çözeltilisiz katı-temaslı tiyosiyanat-seçici elektrotlar hazırlandı. İç dolgu çözeltili PVC membran elektrot yapımı için, çeşitli bileşimlerde plastikleştirici, PVC, iletkenlik arttırıcı (İA) ve iyonofordan oluşan karışımlardan hazırlanan membranlar elde edildi. Yüzeyi PVC membran ile kaplı katı-temaslı elektrot yapımında ise, adı geçen bileşenlere ek olarak nanomalzeme miktarları ve/veya türleri değiştirilerek çeşitli bileşimlerde hazırlanan membran kokteyleri bakır tel ve pirinç tel yüzeyine kaplandı.

Farklı membran bileşimlerine dayanarak oluşturulan elektrotların potansiyometrik cevabındaki değişiklikler incelenerek optimum bileşimde hazırlanan iç dolgu çözeltili PVC membran ve katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrotların performans özelliklerine etki eden bazı çalışma koşullarının (pH, tampon türü, şartlandırma çözeltilisi, iç dolgu çözeltilisi iyonik şiddet gibi) optimizasyonu yapıldı. Optimum koşullarda hazırlanan elektrotların cevap mekanizmalarıyla ilgili bilgi edinmek ve yüzeyde meydana gelen değişikliklerin incelenmesi için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) tekniğinden yararlanıldı. Ayrıca optimum şartlarda hazırlanan

elektrodun diğer anyonlar varlığında seçicilik katsayıları hesaplanarak cevap süresi, ömrü, alt tayin sınırı gibi performans özellikleri belirlendi ve hem sentetik hem de tavuklar için kullanılan veteriner ilaç numunesinde potansiyometrik tiyosiyanat tayini için indikatör elektrot olarak analitik amaçlı kullanılıp kullanılmayacağı araştırıldı.



## 2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1 İyon-Seçici Elektrotlar

İyon-seçici elektrotlar (İSE'ler), düşük maliyet, yapımı kolaylığı, yüksek seçicilik, kısa cevap süresi ve yerinde deney yapma imkanı gibi birçok avantaj sağlayan elektroanalitik tekniklerden biridir (Bakker 2016, Mikhelson ve Peshkova 2015, Abdel-Haleem vd. 2018). İSE'lerin bu avantajları birçok inorganik ve organik tür için potansiyometrik sensörlerin geliştirilmesine yol açmıştır (Ardakani vd. 2005). İSE'ler rutin analizlerde, taşınabilir cihazlarda, çevrimiçi izlemelerde, otomatik ve bilgisayarlı sistemlerde geniş bir derişim aralığında çalışmak için uygundur (Borini vd. 2013, Mikhelson ve Peshkova 2015, Abdel-Haleem ve Shehab 2016, Abdel-Haleem vd. 2018). Ayrıca, fizyolojik sıvılar ve farmasötik formülasyonlar gibi bulanık çözeltilerdeki bakteri, katyonik ve anyonik türlerin belirlenmesi için uygulanabilmektedir (Gupta vd. 2007, Mannoor vd. 2012, Mikhelson ve Peshkova 2015, Danil de Namor vd. 2015, Mohamed vd. 2017, Cieplak ve Ostaszewski 2017, Abdel-Haleem vd. 2018).

İyon-seçici elektrotlar, hedef iyonun aktivitesini ölçülebilir sinyal olarak elektriksel bir potansiyele dönüştüren elektrokimyasal iyon sensörleridir. Potansiyometride, referans elektrotlar ile birlikte voltametreye bağlanmaktadır ve sifıra yakın akım koşulları altında kullanılmaktadır (Hu vd. 2016). İSE'ler, altmışın üzerindeki analit için seçici olmuştur ve rutin analitik araçlara dönüşmüştür. Klinik analiz, fizyolojik analiz, çevresel analiz, ve proses kontrolü gibi çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Bakker vd. 1997, Bühlmann vd. 1998, Johnson ve Bachas 2003, Amemiya 2007, Ivaska ve Lewenstam 2008, Lewenstam 2014, Hu vd.2016).

İSE'ler için en önemli değerlerden biri, membrandaki iyonoforun çözeltideki iyonlarla etkileşimi ile sınırlanan, spesifik bir analite karşı seçiciliğidir (Amini vd. 2003). İSE'lerin çeşitli iyonlara seçiciliğini ve duyarlılığını değiştirmek için verimli iyonoforlara ihtiyaç vardır. İyonofora dayalı membranlara sahip İSE'ler en sık kullanılan elektrokimyasal sensör türlerinden birini oluşturmaktadır (Bakker vd. 1997,

Bobacka ve Ivaska 2008, Mikhelson ve Peshkova 2015, Mikhelson 2013, Ivanova vd. 2016). Çünkü spesifik iyonların örnek çözeltiden membrana aktarılması seçici kompleksleşme ile artırılmaktadır (Cuartero vd. 2011). Membrana seçici bir iyonoforun katılmasıyla sağlanan iyon transferi ilgili iyon-iyonofor kompleks oluşum sabitlerine göre değişen farklı potansiyellerle mümkün olur (Kabagambe vd. 2012, Crespo vd. 2015, Cuartero vd. 2017).

Katyon-seçici elektrotlara oranla daha az sayıda olan anyon-seçici elektrotlar alanında yüksek seçicilik ve duyarlılığa sahip iyonoforlara ihtiyaç vardır (Benvidi vd. 2014). Anyon-seçici bir elektrot için cevap mekanizması, iyonofor ve anyon arasında kompleks yapıda güçlü bir etkileşimin olmasını gerektirir (Ardakani vd. 2002).

Bu tez çalışmasında hazırlanan iç dolgu çözeltili PVC membran ve katı-temaslı yüzeyi kaplı elektrotların yapımı ve özellikleriyle ilgili genel bilgiler aşağıda verildi.

### **2.1.1 İç Dolgu Çözeltili PVC Membran Elektrotlar**

Geleneksel İSE'ler iç referans elektrodunun elektriksel olarak iç dolgu çözeltisine temas etmesi, büyük hacimli, bakım ihtiyacı ve zor taşınabilirlik problemlerine sahiptir. İç dolgu çözeltili PVC membran elektrotların iç dolgu çözeltisinin hacminin zamanla azalması ve dengeye gelmesinin zorluğu, geleneksel İSE'lerin başarılı bir şekilde küçültülmesini engellemektedir. Buna karşılık, katı-temaslı iyon-seçici elektrotlarda membranların doğrudan katı iletken teller üzerine kaplanmasıyla iç dolgu çözeltisini kullanımı ortadan kalkmaktadır (Bartoszewicz vd. 2018).

### **2.1.2 Katı-temaslı yüzeyi kaplı iyon- seçici elektrotlar**

Katı-temaslı yüzeyi kaplı iyon-seçici elektrotların Catrall ve Freiser tarafından icat edilmesi, tüm katı hal taşıyıcı temelli iyon-seçici elektrotlara yeni bir yol açmıştır (Catrall ve Freiser 1971, Khorasani vd. 2002). Kaplamalı tip elektrotların yapımı ve kullanımı çok kolaydır, çok daha yüksek bir mekanik dirence sahip, dayanıklı ve

ucuzlardır (Khorasani vd. 2002). Katı-temaslı yüzeyi kaplı elektrotlar iç dolgu çözeltilerinin kullanılmasını önleyen membran elektrotlarının bir alt bölümüdür (Gupta vd. 2007, Danil de Namor vd.2015, Abdel-Haleem vd. 2018). Elektroaktif bir tür içeren polimer filmlerin metalik bir tel üzerine kaplanmasıyla hazırlanabilirler (örneğin, Cu, Ag ve Pt) (Abdel-Haleem vd. 2018). Katı-temaslı elektrotların, metalik tel ile membran arasındaki ara yüzdeki tanımsız faz sınır potansiyeli nedeniyle, uzun vadeli kararlı olmamaları en çok karşılaşılan dezavantajdır (Bartoszewicz vd. 2018). Ancak çözeltilerde birçok anyon ve katyonun belirlenmesi için yüksek seçicilik ve hassasiyet gösterirler (Gupta vd.2007).

Kaplanmış tel elektrotlar analitik uygulamalar için gereken kararlılık koşullarını yerine getirmese de, potansiyel kararlılık, elektronik iletken ile iyon-seçici membran arasında iletken veya redoks polimerleri gibi bir ara tabaka kullanılarak geliştirilebilir. Bununla birlikte, uygun bir taşıyıcı seçimi, belirli bir analite karşı oldukça seçici bir değer elde etmek için en önemli parametre olmakla birlikte, membran matrisi (polimer ve plastikleştirici) ve membran katkı maddeleri gibi diğer parametrelerin etkisi göz ardı edilmemelidir (Bobacka 1999, Khorasani vd. 2002). Bazı katkı maddelerinin dahil edilmesinin İSE'lerin ve özellikle geçiş metali komplekslerine dayanan anyon-seçici elektrotların seçiciliğini ve diğer cevap özelliklerini önemli ölçüde değiştirebildiği gösterilmiştir (Bakker vd. 1994, Schaller vd. 1994, Schaller vd. 1995, Hutchins vd. 1997, Yajima vd. 1997, Fibbioli vd. 2000, Khorasani vd. 2002).

## **2.2 İyon-Seçici Elektrotların Performans Özellikleri**

İyon-seçici elektrotlar cevap süresi, seçicilik, doğrusal aralık ve kullanım ömrü açısından iyi bir performansa sahiptir ve bu özellikler araştırmacıların dikkatini çekmiştir (Michalska 2012, Mikhelson 2013, Zhou vd. 2018). İyon-seçici elektrotların performanslarını belirlerken çalışma aralığı, gözlenebilme sınırı, eğimi, seçiciliği, cevap süresi, ömrü tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik gibi özellikleri incelenmesi gereken parametrelerdir. İSE'lerin performans özelliklerinin nasıl belirlendiği aşağıda belirtildi.

### 2.2.1 Çalışma aralığı, eğimi ve gözlenebilme sınırı

İyon-seçici elektrotlarda doğrusal çalışma aralığının (DÇA) geniş olması istenmektedir. Doğrusal çalışma aralığı çoğu elektrot için 1,0 M 'dan  $1,0 \times 10^{-6}$  ya da  $1,0 \times 10^{-7}$  M'a kadar değişmektedir (Faridbod vd. 2007, Kaftanoğlu 2018). Elektrodun eğimi, doğrusal kısmın eğimi ( $2,303 RT/nF$  ( $59,16 /n \sim$  mV/pAnalit iyon) olarak kabul edilir. Denklemdaki  $n$  iyonun yükünü simgelemekte olup, her bir iyon için Nernst eğimi iyonun yüküne göre değişiklik göstermektedir (Anonymous 1994, Kaftanoğlu 2018). Potansiyometrik bir elektrodun doğrusallığı üst ve alt algılama sınırının aktivite oranı olarak tanımlanır ve yaklaşık olarak elektrotun Nernst denklemine göre cevap verdiği aralığa karşılık gelir (Javanbakht ve Akbari-adergani 2012). IUPAC'a göre kalibrasyon eğrisinin ekstrapole edilmiş iki doğrusal kısmının kesiştirilmesiyle iyon-seçici elektrotların gözlenebilme sınırı belirlenmektedir (Faridbod vd. 2007, Kaftanoğlu 2018). İSE'ler için gözlenebilme sınırı pratikte  $< 1,0 \times 10^{-6}$  M'dır.

### 2.2.2 Seçicilik

İSE'ler, iyon-seçici membran bileşimlerine bağlı olarak katyonlara veya anyonlara karşı duyarlı olabilirler. Seçicilik, tüm İSE'lerin yapısal parametrelerinden biridir (Jasielec vd. 2018). Bir elektrodun seçicilik katsayısı, İSE'nin duyarlı olduğu iyonları bozucu olan iyonlardan ayırt etme özelliği olarak tanımlanır. Seçicilik katsayıları ilk kez 1976 yılında oluşturulup yayınlanmıştır ve 2000'de güncellenmiştir (Anonymous 1976, Burnett vd. 2000, Dimeski vd. 2010). Potansiyometrik seçicilik katsayıları, karışık çözelti yöntemleri (MMS) ve ayrı çözelti yöntemleri (SSM) olmak üzere iki ana gruba giren farklı yöntemlerle ölçülebilir. En yaygın kullanılan yaklaşım, karışık çözelti yöntemi olan sabit bozucu yöntemidir. Bu yöntem, 1975 yılında IUPAC tarafından önerilmiş ancak başka yaklaşımlar da sıklıkla kullanılmaktadır (Guilbault vd. 1976, Umezawa vd. 2000). Genellikle seçicilik katsayıları, logaritma ( $\log K_{A,B}^{pot}$ ) olarak verilmektedir. Yapılan tez çalışmasında seçicilik katsayıları ayrı çözelti yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Bir İSE ve referans elektrot ile oluşturulan hücrenin analit çözeltilerinde ölçülen potansiyeli ile bozucu iyonları içeren çözeltilerde ölçülen potansiyellerin değerleri sırasıyla  $E_A$  ve  $E_B$  kaydedilerek aşağıdaki formülde

yerleştirilmesiyle ayrı çözelti yöntemine göre seçicilik katsayıları hesaplandı (Umezawa vd. 2000).

$$\text{Log}K_{A,B}^{\text{pot}} = \frac{(E_B - E_A)}{2,303RT} z_a F + \left(1 - \frac{z_A}{z_B}\right) \text{log}a_A$$

$E_A$ : Tiyosiyanat çözeltilerinin potansiyeli

$E_B$ : Bozucu anyon çözeltilerinin potansiyeli

$a_A$ : Tiyosiyanatın aktivitesi

$z_A$ : Tiyosiyanatın yükü

$z_B$ : Bozucu etkisi incelenen anyonun yükü

### 2.2.3 Cevap süresi ve ömür

Bir iyon-seçici elektrot ile referans elektrodun değişen aktivitelere analit içeren bir numune çözeltisine daldırıldıktan sonra belli deney şartlarında elde edilen  $E-t$  eğrisinin belli bir değerde sabit kaldığı ana kadar geçen süre elektrodun cevap süresi olarak tanımlanmaktadır (Buck vd. 1994). Bu işlem, İSE ve referans elektrodun art arda her biri 10 kat derişim farkına sahip çözeltilerde elde edilen potansiyel değerlerinin  $\pm 0,1$  mV/dk'lık sapmalar göstererek denge durumuna geldiği ana kadar geçen süre olarak da uygulanıp cevap süresi adını almaktadır (Umezawa vd. 2000, Faridbod vd. 2007, Khalil vd. 2017). Elektrodun cevap süresi, iyon-seçici elektrotların performansını belirleyen önemli bir parametredir ve İSE'nin cevap süresinin kısa olması beklenmektedir.

Her gün çizilen kalibrasyon eğrilerinin eğimlerinde zamanla meydana gelen değişiklikler izlenerek elektrotların ömrü belirlenir ve elektrodun ömrü, eğimlerinde önemli bir değişme olmadığı ana kadar geçen süredir.

#### **2.2.4 Tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik**

Analiz işlemlerinde hataların en az olması için ve analizin güvenilirliği bakımından, iyon-seçici elektrotların tekrarlanabilirliği önemli bir parametredir. Standart çözeltilerde ölçüm yapılan bir seri potansiyel değerlerinden elde edilen kalibrasyon eğrilerinin eğimlerdeki bağıl standart sapması tekrarlanabilirlik olarak verilmektedir (Coldur vd. 2009, Sarp 2016). İyon-seçici elektrotlar çözeltilere daldırıldığı her an organik ve sulu fazlar arasında kurulan termodinamik dengenin, tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik için değişmemesi gerekmektedir ve elde edilen kalibrasyon eğrilerindeki eğim için Nernst denkleminin kabul edilebilirliği termodinamik dengenin değişmemesine bağlıdır (Faridbod vd. 2007). İyon-seçici elektrotların tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik performanslarını incelerken, tekrarlanabilirlik için aynı elektrot, tekrar üretilebilirlik için aynı yöntemle hazırlanmış farklı elektrotlar kullanılmaktadır.

#### **2.3 Elektrokimyasal empedans çalışmaları**

Analitik kimyada, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), elektrot kinetiği, çift tabakalı çalışmalar, piller, korozyon ve membranlar için elektrokimyasal analizde büyük önem taşımaktadır (Gabrielli 1995, Gabrielli vd. 2005, Grysakowski vd. 2011). Bu teknik, sisteme küçük bir bozucu etki uygulayarak, elektrokimyasal reaksiyonun sabit durumundan bozulmasına dayanır ve analiz edilen sistemde meydana gelen elektrokimyasal işlemlerin tanımlanmasına izin vermektedir (Grysakowski vd. 2011). İyon-seçici elektrotların yüzeylerini inceleyerek geliştirilen elektrotların cevap mekanizması aydınlatılmaktadır. 1980'lerden günümüze EIS, iyon-seçici elektrotların yüzeyini görüntülemek, yüzeyi oluşturan bileşenleri optimize etmek, elektrot yüzeyi ile analit arasındaki etkileşimi desteklemek ve ara yüzey özelliklerini karakterize etmek için kullanılmaktadır (Pejcic ve De Marco 2006, Radu vd. 2010, Anderson ve Bühlmann 2016, Khalil vd. 2018, Kaftanoğlu 2018). İSE'lerin cevabı, numune ile membran arayüzündeki ilgili iyonların aktivitesine bağlı olduğundan, membran yüzeyindeki değişikliklerin elektrotların cevabını etkilemektedir (Radu vd. 2010). Bu tez çalışmasında, empedans spektrumlarından Nyquist eğrileri elde edilmektedir. Bu eğrilerde, yüksek frekanslarda görülen yarı dairesel kısım elektron transferinin olduğu



bölgeye, düşük frekanslarda görülen kısım da difüzyonun olduğu bölgeye karşılık gelmektedir. Nyquist eğrilerinde bulunan yarı dairenin çapına bakılarak elektron transfer direnci ( $R_{ct}$ ) incelenmektedir (Liu vd. 2003, Fan vd. 2012, Afkhami vd. 2014, Khalil vd. 2018, Kaftanoğlu 2018).

## 2.4 Tiyosiyanatın Önemi ve Tayini

Tiyosiyanat ( $SCN^-$ ) kükürt içeren bir iyondur. Doğal olarak, ya siyanür alımının işlevsel olmayan detoksifikasyon ürünü ya da mikrobiyal enfeksiyona karşı bir savunma bileşiği olarak üretilir (Hol vd. 1983, Amini vd. 2003). Tiyosiyanatın ana kaynağı bitkiler, organik maddenin biyotik ve abiyotik ayrışması ve siyanürün *in vivo* detoksifikasyonudur. Tiyosiyanat iyonu, insanlarda bazı sebzelerin sindirilmesinin bir sonucu olarak ve siyanür içeren tütün dumanlarındaki bileşiklerin metabolik bir ürünü olarak da bulunmaktadır (Weuffen vd. 1984, Bliss ve O'Connel 1984, Han vd. 2011). Bu nedenle, tiyosiyanat derişiminin sigara içenler ile içmeyenler arasında ayırım yapmak için iyi bir biyobelirteç olduğu düşünülmektedir.  $SCN^-$ 'nin belirlenmesi özellikle tükürük, idrar ve kan serumu için önem taşımaktadır. Kandaki siyanür, plazmadaki tiyosiyanat ve tükürükteki tiyosiyanat arasında bir ilişki olduğu bulunmuştur (Butts vd. 1974, Bedtsen ve Hansen 1991, Tsuge vd. 2001, Chandra vd. 2016). Tiyosiyanatlar genellikle insan tükürüğünde düşük miktarlarda bulunmaktadır. Sigara içmeyenlerin tükürükleri 0,5 ile 2 mM arasında tiyosiyanat derişimi içerirken, sigara içen bireylerde 6 mM derişimde bulunabilmektedir. İnsan plazma seviyeleri sigara içmeyenlerde 2-3 mg/L, sigara içenlerde 9-12 mg/L'dir. (Maliszewski ve Bass 1955, Kumar Singh vd. 2007). Ancak lahana, şalgam, domates gibi glukosinolat içeren sebzelerin sindirilmesi veya süt ve peynir gibi tiyosiyanat içeren yiyeceklerin alınması sonucunda da derişimleri artmaktadır. Tiyosiyanat siyanür bileşiklerinin detoksifikasyonunun son ürünü olmakla beraber idrar, tükürük ve serumla atılmaktadır. Ayrıca tiyosiyanat tiroid hastalığı tedavisinde ilaç olarak ve sütte laktoperoksidaz sisteminin optimal antibakteriyel etkisini belirlemek için kullanılır (Bjorck vd. 1979, Bedtsen ve Hansen 1991, Kumar Singh vd. 2007). Vücut sıvılarındaki tiyosiyanat konsantrasyonları, vegan diyet ve sigara kullanımı gibi birçok çevresel faktör ile artmaktadır (Minarowski vd. 2008, Leung vd. 2011, Chandler vd. 2018). İnsan vücudundaki yüksek tiyosiyanat

derişimleri baş dönmesine veya bilinç kaybına neden olmaktadır (Guien vd.1997, Amini vd. 2003). Ayrıca, peroksidaz için bir substrat görevi görerek antibakteriyel sistemlerde önemli bir rol oynamaktadır (Pruitt vd. 1988, Thomas vd. 1994, Amini vd. 2003). Sindirilmiş kanserojenleri detoksifiye etme kapasitesi de son zamanlarda yapılan çalışmalarda gösterilmiştir (Hovinen vd. 1988, Amini vd. 2003). Tiyosiyanatlar fotoğraf tabı, herbisitler ve böcek öldürücüler gibi endüstriyel işlemlerde kullanılmaktadır. Ayrıca boya maddesi, akrilik elyaf üretimi, tiyoüre üretimi, galvanik kaplama ve korozyon önleyici olarak da kullanılmaktadır (Chandra vd. 2016). Tiyosiyanat siyanürler kadar toksik olmasa da, kronik olarak artmış seviyelerdeki tiyosiyanat yaşam için zararlı olabilir ve tiyosiyanat tayini büyük ilgi çekmektedir. Literatürde tiyosiyanat seviyesini izlemek için, amperometri, florimetri, ve alev-atomik absorpsiyon spektrometrisi dahil olmak üzere farklı tekniklerin uygulandığı kayda değer sayıda yöntem mevcuttur (Cox vd. 1988, Gong ve Gong 1999). Son yıllarda birkaç tiyosiyanat-seçici elektrotta literatürde rastlanmaktadır (Hodinar ve Jyo 1988, Li vd. 1999, Ganjali vd. 2001, Shamsipur vd. 2005, Xu vd. 2009, Acebal vd. 2012).

## **2.5 Tiyosiyanat-Seçici Elektrotlarla İlgili Kaynak Araştırması**

Bu tez çalışmasında, iyonofor olarak diklorobis(metildifenilfosfin)paladyum(II) kompleksini kullanarak iç dolgu çözeltili PVC membran ve katı-temaslı tiyosiyanat-seçici elektrotlar hazırlandı. Literatürde yer alan metal komplekslerine dayanan tiyosiyanat-seçici elektrotların performans özellikleri, yapım teknikleri ayrıntılı olarak incelenerek hem iç dolgu çözeltili PVC membran tiyosiyanat-seçici elektrotlar ve hemde katı-temaslı tiyosiyanat-seçici elektrotlar için aşağıda ayrıntılı olarak belirtildi.

### **2.5.1 İç dolgu çözeltili PVC membran tiyosiyanat-seçici elektrotlar**

İç dolgu çözeltili PVC membran tiyosiyanat-seçici elektrotların, membran bileşimi ve performans özellikleri çizelge 2.1'de ayrıntılı olarak verilmiştir. Çizelgede yer alan elektrotların yapımıyla ilgili detaylı bilgi aşağıda özetlendi.

2002'de Abbaspour ve çalışma grubu, dört farklı simetrik olmayan benzoN<sub>4</sub> nikel(II) makrosiklik kompleksinin iyonofor olarak kullanıldığı tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrot tasarlamışlardır. En iyi potansiyometrik cevabı veren elektrodun yapımında kullanılan iyonoforun 2,4,10,12-tetrametil-1,5,9,13-(benzo) tetrazasiklopentadekinato (2-) nikel(II) olduğu bildirilmiştir. Optimum membran bileşimi; %31,8 PVC, %62,6 *o*-nitrofenil oktil eter (*o*-NPOE), %5,8 iyonofor olarak belirlenmiştir. Önerilen elektrodun 3,5-10,5 pH aralığında, doğrusal çalışma aralığı ve eğiminin sırasıyla;  $1,4 \times 10^{-7}$ -0,1 M ve  $59,7 \pm 0,9$  mV/pSCN olduğu bulunmuştur. Elektrodun diğer anyonlara kıyasla tiyosiyanata karşı yüksek seçicilik gösterdiği ve seçicilik sırasının;  $SCN^- > ClO_4^- > I^- > CN^- > NO_3^-$ ,  $Sal^- > F^-$ ,  $C_6H_5COO^- > Br^-$ ,  $N_3^- > HCOO^- > NO_2^- > S^{2-} > C_2O_4^{2-} > CH_3COO^- > Cl^- > CO_3^{2-} > sitrat > S_2O_3^{2-} > süksinat > tartarat > SO_4^{2-}$  olduğu söylenmiştir. Optimum membran bileşimine sahip elektrodun cevap süresi 5s ve ömrü 3 ay olarak belirlenmiştir. Elektrodun, sigara içen ve içmeyen bireylerin ayırt edilmesi için tükürük ve idrar örneklerinde tiyosiyanat miktarının doğrudan tayininde ve tiyosiyanatın gümüş nitrat ile yapılan potansiyometrik titrasyonlarında indikatör elektrot olarak başarılı bir şekilde kullanılabilirdiği söylenmiştir.

Yuan ve arkadaşlarının 2003 yılında yaptığı bir çalışmada, bis-bebzoin-semiritrientaltetraamin iki çekirdekli bakır(II) kompleksinin iyonofor olduğu yeni bir tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrot hazırlanmıştır. Elektrodun anti-Hofmeister seçicilik sırası gösterdiği belirtilmiştir ( $SCN^- > ClO_4^- > I^- > SaI^- > SO_3^{2-} > NO_3^- > H_2PO_4^- > Cl^- > NO_2^- > SO_4^{2-}$ ). Optimum membran bileşimi %6,5 iyonofor, plastikleştirici olarak *o*-NPOE %64,9 ve %28,6 PVC olarak belirlenmiştir. 25°C'de fosfat tampon çözeltisinde pH 5,0'da elektrodun,  $9,0 \times 10^{-7}$ - $1,0 \times 10^{-1}$  M aralığında, 57,0 mV/pSCN eğimi sergilediği gözlenmiştir. Önerilen elektrodun tayin sınırının  $7,0 \times 10^{-7}$  M olduğu, cevap süresinin 10-25 saniye olarak belirlendiği ifade edilmiştir. İki çekirdekli bakır(II) bileşiğine dayanan elektrodun atık suda tiyosiyanat içeriğini tatmin edici sonuçlarla belirleyebildiği ve elde edilen sonuçların HPLC yöntemi ile elde edilenlerle karşılaştırıldığında uyum içinde olduğu ifade edilmiştir.

Shamsipur ve çalışma grubu 2005 yılında yaptığı bir çalışmada, anyon-seçici polimerik membranlar tasarlamak için iyonofor olarak Rh(III) komplekslerini sentezlemişlerdir.

Sentezlenen iyonoforun diğer anyonlara kıyasla tiyosiyanat iyonuna karşı yüksek seçicilik gösterdiği ve anti-Hofmeister davranışı sergilediği belirlenmiştir. Yapılan çalışmada,  $\text{SCN}^-$ -seçici elektrodun potansiyel cevabına membran bileşiminin, plastikleştirici türlerinin etkisi ve PVC membran elektrotlarda kullanılan iç dolgu çözeltinin etkisi gibi bazı parametreler araştırılmıştır. Elektrodun optimum membran bileşiminin %30 PVC, %65 *o*-NPOE, %3 iyonofor, %2 heksadesiltrimetilamonyum bromür (HDTMABr) olduğu belirlenmiştir. İç dolgu çözeltisi olarak  $1,0 \times 10^{-3}$  M NaSCN çözeltisi kullanılmıştır. Önerilen elektrodun eğimi, doğrusal çalışma aralığı ve tayin sınırı sırasıyla  $58,7 \pm 0,5$  mV/pSCN,  $1,0 \times 10^{-5}$  ila  $1,0 \times 10^{-1}$  M ve  $4,0 \times 10^{-6}$  M (0,23 ppm) olarak bulunmuştur. pH 3,0-8,0 aralığında kullanılabilen elektrodun cevap süresinin yaklaşık 15s ve ömrünün 12 hafta olduğu söylenmiştir. PVC membran elektrodun diğer anyonlara karşı seçicilik sırası:  $\text{ClO}_4^- > \text{IO}_3^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{Cl}^- > \text{S}_2\text{O}_3^{2-} > \text{F}^- = \text{SO}_3^- > \text{SO}_4^- = \text{NO}_2^- > \text{NO}_3^-$  olarak belirlenmiştir. Elektrodun, sigara içen ve içmeyen bireylerin idrar ve tükürük gibi biyolojik sıvı örneklerinde ve  $\text{AgNO}_3$  ile yapılan potansiyometrik titrasyonlarda indikatör elektrot olarak kullanılabildiği bildirilmiştir.

2005'de Ardakani ve arkadaşları yaptığı bir çalışmada, bütan-2,3-dion bis(salisilhidrazonato) çinko(II) kompleksini iyonofor olarak kullanıp tiyosiyanat-seçici elektrot tasarlamışlardır. Optimum PVC membran bileşimi %6 iyonofor, %32 PVC, %60 dioktil ftalat (DOP) ve %2 trioktilmetil amonyum klorür (TOMACl) olarak belirlenmiş ve iç dolgu çözeltisi olarak  $1,0 \times 10^{-5}$  M KSCN kullanılmıştır. Önerilen tiyosiyanat-seçici elektrodun pH 3,5-8,5 aralığında doğrusal çalışma aralığı  $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$  M, eğimi  $56,5 \pm 1,1$  mV/pSCN, tayin sınırı  $7,0 \times 10^{-7}$  M olarak bildirilmiştir. Sabit bozucu yöntemi (FIM) ile belirlenen seçicilik katsayıları dikkate alındığında elektrodun  $\text{SCN}^-$  iyonuna karşı yüksek seçici olduğu ve seçicilik sırası;  $\text{SCN}^- > \text{ClO}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{NO}_2^- > \text{IO}_3^- = \text{Sal}^- > \text{Br}^- > \text{CrO}_4^{2-} = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} = \text{MnO}_4^- > \text{CN}^- > \text{I}^- > \text{CO}_3^{2-} = \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = \text{HPO}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{Cl}^- = \text{SO}_4^{2-} > \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{PO}_4^{3-} = \text{OAc}^-$  olarak belirlenmiştir. Elektrodun cevap süresinin 5-15s ve ömrünün 3 ay olduğu bildirilmiştir. Sigara içen /içmeyen bireylerde, çevre analizlerinde ve tiyosiyanat iyonlarının  $\text{AgNO}_3$  çözeltisi ile titrasyonunda indikatör elektrot olarak kullanılmış, idrar ve tükürük örneklerinde tiyosiyanatın doğrudan belirlenmesi başarıyla uygulanmıştır.

Çizelge 2.1 Metal kompleksine dayalı iç dolgu çözeltili PVC membran tiosiyanat-seçici elektrotların membran bileşimleri ve performans özellikleri

| İyonofor     | PVC Membran Bileşimi                                   | Eğim, mV/pSCN | DÇA <sup>a</sup> M                             | GS, <sup>b</sup> M                 | Cevap Süresi | pH       | Ömür     | Seçicilik Katsayıları  | Uygulamaları   | Kaynak             |
|--------------|--|---------------|--|------------------------------------|--------------|----------|----------|--|--|--------------------|
| <b>(I)</b>   | % 5,8 iyonofor<br>% 31,8 PVC<br>% 62,6 o-NPOE          | 59,7±0,9      | $1,4 \times 10^{-7}$ -<br>$1,0 \times 10^{-1}$ | $1,4 \times 10^{-7}$               | 5s           | 3,5-10,5 | 3 ay     | SCN <sup>-</sup> > ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> > I <sup>-</sup> > CN <sup>-</sup><br>> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Sal <sup>-</sup> > F <sup>-</sup> ,<br>C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup> > Br <sup>-</sup> , N <sub>3</sub> <sup>-</sup> ><br>HCOO <sup>-</sup> > NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> > S <sup>2-</sup> ><br>C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> > CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> > Cl <sup>-</sup><br>> CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> > sitrat > S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ><br>süksinat > tartarat > SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>   | AgNO <sub>3</sub> ile potansiyometrik titrasyonlarda, idrar, tükürük numunelerinde                         | Abbaspour vd. 2002 |
| <b>(II)</b>  | % 6,5 iyonofor<br>% 64,9 o-NPOE<br>% 28,6 PVC          | 57,0          | $9,0 \times 10^{-7}$ -<br>$1,0 \times 10^{-1}$ | $7,0 \times 10^{-7}$               | 10-25s       | 5,0      | -        | SCN <sup>-</sup> > ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> > I <sup>-</sup> > Sal <sup>-</sup> ><br>SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> > NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ><br>Cl <sup>-</sup> > NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> > SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>   | Atık su numunelerinde  | Yuan vd. 2003      |
| <b>(III)</b> | % 3 iyonofor<br>% 30 PVC<br>% 65 o-NPOE<br>% 2 HDTMABr | 58,7±0,5      | $1,0 \times 10^{-5}$ -<br>$1,0 \times 10^{-1}$ | $4,0 \times 10^{-6}$<br>(0,23 ppm) | 15s          | 3,0-8,0  | 12 hafta | ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> > IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > Br <sup>-</sup> > I <sup>-</sup> ><br>Cl <sup>-</sup> > S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> > F <sup>-</sup> = SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ><br>SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> = NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> > NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>   | AgNO <sub>3</sub> ile potansiyometrik titrasyonlarda, tükürük ve idrar numunelerinde                       | Shamsipur vd. 2005 |
| <b>(IV)</b>  | % 6 iyonofor<br>% 2 TOMACl<br>% 32 PVC<br>% 60 DOP     | 56,5±1,1      | $1,0 \times 10^{-6}$ -<br>$1,0 \times 10^{-1}$ | $7,0 \times 10^{-7}$               | 5-15s        | 3,5-8,5  | 3 ay     | SCN <sup>-</sup> > ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> > NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ><br>NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> > IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> = Sal <sup>-</sup> > Br <sup>-</sup> ><br>CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> = MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup><br>> CN <sup>-</sup> > I <sup>-</sup> > CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> =<br>C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> > F <sup>-</sup> ><br>Cl <sup>-</sup> = SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> > S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> =<br>PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> = OAc <sup>-</sup> | AgNO <sub>3</sub> ile potansiyometrik titrasyonlarda, idrar, tükürük numunelerinde ve çevresel analizlerde | Ardakani vd. 2005  |

<sup>a</sup> Doğrusal çalışma aralığı, <sup>b</sup> Gözleneilme sınırı; **I**: 2,4,10,12-tetrametil-1,5,9,13-(benzo) tetrazasiklopentadekinato (2-) nikel(II); **II**: Cu(II)<sub>2</sub>-BBSTA (C<sub>36</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>Cu<sub>2</sub>); **III**: [Rh(trpy)(bpy)Cl](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>; **IV**: bütan-2,3-dion bis (salisilhidrazonato) çinko(II) [Zn(BDSH)]

Çizelge 2.1 Metal kompleksine dayalı iç dolgu çözeltili PVC membran tiosiyanat-seçici elektrotların membran bileşimleri ve performans özellikleri (devamı)

| İyonofor | PVC Membran Bileşimi  | Eğim, mV/pSCN | DÇA <sup>a</sup> M                              | GS, <sup>b</sup> M    | Cevap Süresi | pH      | Ömür    | Seçicilik Katsayıları  | Uygulamaları  | Kaynak               |
|----------|---|---------------|---|-----------------------|--------------|---------|---------|--|---|----------------------|
| (V)      | % 6 iyonofor<br>% 31,5 PVC<br>% 61,0 DOP<br>% 1,5 TOMACI                        | 58,9±0,7      | $1,0 \times 10^{-6}$ -<br>$1,0 \times 10^{-1}$  | $3,1 \times 10^{-7}$  | 5-15s        | 3,5-8,5 | < 3ay   | $\text{ClO}_4^- > \text{Sal}^- > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{CN}^- > \text{OAc}^- > \text{F}^- > \text{NO}_2^- = \text{SO}_4^{2-} > \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} > \text{S}_2\text{O}_3^{2-} > \text{PO}_4^{3-} > \text{CrO}_4^{2-} = \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{Br}^- > \text{CO}_3^{2-} > \text{HPO}_4^{2-}$                           | AgNO <sub>3</sub> ile potansiyometrik titrasyonlarda, idrar, tükürük numulerinde                        | Ardakani vd. 2006    |
| (VI)     | % 1 iyonofor<br>% 33 PVC<br>% 66 o-NPOE   | 58,5          | $7,94 \times 10^{-6}$ -<br>$1,0 \times 10^{-1}$ | $2,63 \times 10^{-6}$ | 3s           | 5,6     | < 1ay   | $\text{SCN}^- > \text{Sal}^- > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- > \text{N}_3^- \approx \text{Br}^- > \text{NO}_2^- = \text{PO}_4^{3-} \approx \text{IO}_3^- = \text{CN}^- = \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- \approx \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \approx \text{SO}_4^{2-} \approx \text{SO}_3^{2-}$ | AgNO <sub>3</sub> ile potansiyometrik titrasyonlarda, idrar, tükürük numunelerinde ve çevresel analizde | Jesús Seguí vd. 2006 |
| (VII)    | % 3 iyonofor<br>% 30,0 PVC<br>% 65,0 DBP<br>% 2 HTABr                           | 58,7±0,6      | $1,0 \times 10^{-6}$ -<br>$1,0 \times 10^{-1}$  | $5,7 \times 10^{-7}$  | < 10s        | 4,3-9,8 |         | $\text{ClO}_4^- > \text{ClO}_3^- > \text{I}^- > \text{CN}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{NO}_2^- = \text{F}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{Cl}^- > \text{IO}_3^- > \text{IO}_4^-$  | AgNO <sub>3</sub> ile potansiyometrik titrasyonlarda, tükürük ve idrar numunelerinde                    | Zamani vd. 2006      |
| (VIII)   | % 1 iyonofor<br>% 66 o-NPOE<br>% 33 PVC<br>% 35 mol TOMACI<br>(iyonofora karşı) | 65,8±1,0      | $1,0 \times 10^{-1}$ -<br>$1,0 \times 10^{-5}$  | $6 \times 10^{-6}$    | 20s          | 5,5     | 6 hafta | $\text{SCN}^- > \text{I}^- > \text{ClO}_4^- > \text{Sal}^- > \text{NO}_2^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$   | İdrar, tükürük numulerinde tiosiyanatın doğrudan belirlenmesinde  | Vlascici vd. 2006    |

<sup>a</sup> Doğrusal çalışma aralığı, <sup>b</sup> Gözleneilme sınırı; **V**: *N,N'*-etilen-bis(4-metilsalisilidiniminato) nikel(II) [Ni(EBMSI)]; **VI**: oktil-(2-[2-(2-oktilamino-etilamino)-etilamino]-etil)-amin; **VII**: nikel(II)-1,4,8,11,15,18,22,25-oktabütoksiftalosiyanın (NOBP); **VIII**: 5,10,15,20 – tetrakis - (4-metoksifenil) -porfirin-Co (II) (CoTMeOPP)

Çizelge 2.1 Metal kompleksine dayalı iç dolgu çözeltili PVC membran tiyosiyanat-seçici elektrotların membran bileşimleri ve performans özellikleri (devamı)

| İyonofor | PVC Membran Bileşimi  | Eğim, mV/pSCN | DÇA <sup>a</sup> M                             | GS <sup>b</sup> M     | Cevap Süresi | pH       | Ömür   | Seçicilik Katsayıları  | Uygulamaları   | Kaynak               |
|----------|---|---------------|--|-----------------------|--------------|----------|--------|--|--|----------------------|
| (IX)     | % 5 iyonofor<br>% 60 DOP<br>% 33 PVC<br>% 2 HTABr                     | 59,4±1,1      | $6,3 \times 10^{-7}$ -<br>$1,0 \times 10^{-2}$ | $3,16 \times 10^{-7}$ | 14s          | 3,5-9,0  | 45 gün | $S_2O_3^{2-} > CN^- > Sal^-$<br>$> HS^- > I^- > OH^- >$<br>$MnO_4^- > Cr_2O_7^{2-} >$<br>$NO_3^- > F^- = ClO_4^- >$<br>$SO_4^{2-} = C_2O_4^{2-} = Br^-$<br>$> Cl^- > NO_3^- =$<br>$H_2PO_4^- > CO_3^{2-} >$<br>$PO_4^{3-} = BrO_3^- >$<br>OAc <sup>-</sup> | İdrar, tükürük numunelerinde ve çevresel analizlerde | Kumar Singh vd. 2007 |
| (X)      | % 3,5 iyonofor<br>% 30,4 PVC<br>% 65,8 <i>o</i> -NPOE<br>% 0,3 TOMACl | 57,3          | $1,0 \times 10^{-6}$ -<br>$1,0 \times 10^{-1}$ | $8,5 \times 10^{-7}$  | 15-20s       | 5,0      | 45 gün | $SCN^- > Sal^- > ClO_4^-$<br>$> I^- > NO_3^- > HCO_3^-$<br>$> H_2PO_4^- > NO_2^- >$<br>$Cl^- > F^-$  | Atık su numunelerinde                                | Xu vd. 2009          |
| (XI)     | % 5 iyonofor<br>% 31 PVC<br>% 64 <i>o</i> -NPOE                       | 58,9          | $1,0 \times 10^{-7}$ -<br>$1,0 \times 10^{-1}$ | $3,1 \times 10^{-8}$  | 20s          | 3,0-8,0  | 2 ay   | $SCN^- > ClO_4^- > NO_3^-$<br>$CN^- > I^- > CO_3^{2-} >$<br>$NO_2^- > Br^- > Cl^- >$<br>$SO_4^{2-}$  | Atık su ve idrar numunelerinde                       | Patel vd. 2009       |
| (XII)    | <i>o</i> -NPOE, DOP, PVC'nin toplamı 60 mg, 2:3 oranında iyonofor     | 57±2          | $1,0 \times 10^{-5}$ -<br>$1,0 \times 10^{-1}$ | $5,0 \times 10^{-6}$  | 20s          | 3,0-11,0 | < 6 ay | $SCN^- > I^- > ClO_4^- >$<br>$NO_3^- > BF_4^- > CO_3^{2-}$<br>$> HPO_4^{2-} > Br^- > F^-$<br>$> Cl^- > CH_3COO^- >$<br>$SO_4^{2-}$   | AgNO <sub>3</sub> ile potansiyometrik titrasyonlarda | Reveno vd. 2010      |

<sup>a</sup> Doğrusal çalışma aralığı, <sup>b</sup> Gözleneilme sınırı; **IX**: çinko-tris (N-tert-bütül-2-tiyimidazolil) hidroborat kompleksi (TTBTHB-Zn); **X**: hidroksisitronelal (*o*-aminobenzoik asit) bakır(II) [Cu(II)-HAB] **XI**: 4,4'-diamino-dibenzo-18-taş-6'nın bis (4-formil fenil) tereftalat; **XII**: trinükleer krom (III) kompleksi

Çizelge 2.1 Metal kompleksine dayalı iç dolgu çözeltili PVC membran tiyosiyanat-seçici elektrotların membran bileşimleri ve performans özellikleri (devamı)

| İyonofor        | PVC Membran Bileşimi   | Eğim mV/pSCN    | DÇA <sup>a</sup> M                                  | GS <sup>b</sup> M          | Cevap Süresi | pH         | Ömür        | Seçicilik Katsayıları   | Uygulamaları   | Kaynak                |
|-----------------|--|-----------------|---|----------------------------|--------------|------------|-------------|---|--|-----------------------|
| <b>XIII</b>     | % 5 iyonofor<br>% 30 PVC<br>% 63 DBP<br>% 2 HTABr                            | 59,7±0,3        | 1,0×10 <sup>-7</sup> -<br>1,0×10 <sup>-1</sup>      | 4,3×10 <sup>-8</sup>       | 5s           | 2,5-10,5   | 4 ay        | SCN <sup>-</sup> > ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> > I <sup>-</sup> > Cl <sup>-</sup><br>> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> > NO <sub>2</sub> <sup>-</sup><br>> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> > Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> =<br>CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> > Br <sup>-</sup> > PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>                  | AgNO <sub>3</sub> ile potansiyometrik titrasyonlarda, idrar, tükürük numunelerinde                         | Chandra vd. 2013      |
| <b>XIV</b>      | % 3 iyonofor<br>% 3 HTAB<br>% 63 DBP<br>% 31 PVC                             | 59,3            | 1,0×10 <sup>-6</sup> -<br>1,0×10 <sup>-1</sup>      | 5,0×10 <sup>-7</sup>       | 21s          | 4,0-10,0   | 2 ay        | I <sup>-</sup> > NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> > NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> = CN <sup>-</sup><br>> Cl <sup>-</sup> = CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> > F <sup>-</sup> ><br>IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> = BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> =<br>SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> > CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>                                      | AgNO <sub>3</sub> ile potansiyometrik titrasyonlarda, idrar, tükürük numunelerinde                         | Benvidi vd. 2014      |
| <b>XV</b>       | % 4,0 iyonofor<br>% 31,0 PVC<br>% 63,0 <i>o</i> -NPOE<br>% 2,0 TOMACI        | 59,4±0,2        | 1,0×10 <sup>-7</sup> -<br>1,0×10 <sup>-1</sup>      | 8,8×10 <sup>-8</sup>       | 6s           | 1,8-10,7   | 3 ay        | SCN <sup>-</sup> > I <sup>-</sup> > SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ><br>NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> > Cl <sup>-</sup> > C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ><br>NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ><br>PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> > Br <sup>-</sup> > CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ><br>Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> | AgNO <sub>3</sub> ile potansiyometrik titrasyonlarda, idrar, tükürük numunelerinde ve çevresel analizlerde | Chandra vd. 2016      |
| <b>XVIa</b>     | % 1 iyonofor<br>% 33 PVC   | 57,9            | 1,0×10 <sup>-1</sup> -<br>1,0×10 <sup>-5</sup>      | 8,3×10 <sup>-6</sup>       | 3 dk.        | 4,7        | 4 hafta     | salisilat > ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> > I <sup>-</sup> ><br>Br <sup>-</sup> > Cl <sup>-</sup> > NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > NO <sub>2</sub> <sup>-</sup><br>> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>  | AgNO <sub>3</sub> ile potansiyometrik titrasyonlarda, idrar, tükürük numunelerinde                         | Abdel-Haleem vd. 2016 |
| <b>XVIb</b>     | % 66 <i>o</i> -NPOE<br>% 5 STFPB   | 60,0            |   | 8,9×10 <sup>-6</sup>       | 30s          |            | 6 hafta     |   |  |                       |
| <b>İyonofor</b> | <b>% 2 iyonofor<br/>% 29,0 PVC<br/>% 66,7 <i>o</i>-NPOE<br/>% 2,3 TPPTPB</b> | <b>55,2±1,0</b> | <b>1,0×10<sup>-6</sup>-<br/>1,0×10<sup>-1</sup></b> | <b>1,1×10<sup>-6</sup></b> | <b>5-10s</b> | <b>4,0</b> | <b>5 ay</b> | <b>Salisilat &gt; ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> &gt; I<sup>-</sup> &gt;<br/>Benzoat &gt; Br<sup>-</sup> &gt; NO<sub>2</sub><sup>-</sup> &gt;<br/>NO<sub>3</sub><sup>-</sup> &gt; Sitrat &gt; F<sup>-</sup> &gt; Cl<sup>-</sup></b>  | <b>İlaç numunelerinde</b>  | <b>Bu çalışma</b>     |

<sup>a</sup> Doğrusal çalışma aralığı, <sup>b</sup> Gözleneilme sınırı; **XIII**: *p*-hidroksiasetofenon tiyosemikarbazon bakır (II) kompleksi; **XIV**: bis(*N*-3-metilfenil salisilaldiminato) bakır(II) [(Cu(MSA)<sub>2</sub>)]; **XV**: bisnitrat[4-hidroksiasetofenon semikarbazon] nikel(II); **XVIa**: fenol 2,2'-[(4,5-dimetil-1,2-fenilen)bis[(E)-nitriolo-metilhidrin]]bis[4,6-bis(1,1-dimetiletıl) Mn(III)(L); **XVIb**: fenol 2,2'-[(4,5-dimetil-1,2-fenilen)bis[(E)-nitriolo-metilhidrin]]bis[4,6-bis(1,1-dimetiletıl) Mn(IV)(L)



2006 yılında Ardakani ve çalışma grubunun yaptığı bir çalışmada, iyonofor olarak *N,N'*-etilen-bis(4-metilsalisilidiniminato) nikel(II) kompleksinin kullanıldığı tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrot bildirilmiştir. Önerilen elektrodun optimum membran bileşimi %31,5 PVC, %61,0 DOP, %6 iyonofor, %1,5 TOMACI olarak belirlenmiş ve iç dolgu çözeltisi olarak  $1,0 \times 10^{-3}$  M KSCN kullanılmıştır. pH 3,5-8,5 çalışma aralığında, elektrodun  $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$  M doğrusal çalışma aralığında eğiminin  $58,9 \pm 0,7$  mV/pSCN ve tayin sınırının  $3,1 \times 10^{-7}$  M olduğu belirlenmiştir. İç dolgu çözeltili PVC membran elektrodun cevap süresinin 5-15s ve ömrünün 3 aydan az olduğu bulunmuştur. Seçicilik katsayıları FIM yöntemi ile belirlenmiştir. Önerilen elektrot, diğer anyonlara kıyasla elektrodun  $SCN^-$  iyonuna karşı yüksek seçicilikte olduğu göstermiş ve seçicilik sırası  $ClO_4^- > Sal^- > I^- > NO_3^- > CN^- > OAc^- > F^- > NO_2^- = SO_4^{2-} > Cr_2O_7^{2-} > S_2O_3^{2-} > PO_4^{3-} > CrO_4^{2-} = C_2O_4^{2-} > Br^- > CO_3^{2-} > HPO_4^{2-}$  bulunarak bu sıranın Hofmeister seçicilik sırasından çok farklı olduğu belirlenmiştir. Tükürük, idrar numunelerinde tiyosiyanatın belirlenmesinde ve tiyosiyanatın  $Ag^+$  ile potansiyometrik titrasyonunda indikatör elektrot olarak uygulanmıştır.

2006'da Jesús Seguí ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, oktil [2- (2-oktilamino-etilamino)-etil]-amin [ $L^1$ ] ve oktil-(2-[2-(2-oktilamino-etilamino)-etilamino]-etil)-amin [ $L^2$ ] olan poliaminler tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrot yapımında iyonofor olarak kullanılmıştır.  $L^1$  ve  $L^2$  iyonoforlarıyla birlikte *o*-NPOE ve bis(2-etilhekzil) sebakat (DOS) plastikleştirici türleriyle farklı membran bileşimine sahip elektrotlar hazırlanmıştır. Farklı membran bileşimlerinde hazırlanan tiyosiyanat-seçici elektrotların cevabı iki farklı tampon ortamında incelenmiştir; *N*-2-hidroksietilpiperazin-*N'*-2-etansülfonik asit (HEPES)-KOH (pH 7) ve 2-(*N*-morfolino) etansülfonik asit (MES)-KOH (pH 5.6).  $L^1$  ve  $L^2$  iyonoforlarıyla hazırlanan elektrotlar için optimum membran bileşimi sırasıyla; %1,0 iyonofor, %33 PVC, %66 DOS ve *o*-NPOE olarak belirlenmiştir.  $L^1$  ve  $L^2$  iyonoforlarıyla (sırasıyla E1 ve E2) ve plastikleştirici olarak *o*-NPOE kullanarak hazırlanan elektrotlar tiyosiyanat iyonu için iyi bir eğim ve kısa cevap süresi göstermişlerdir. Plastikleştirici olarak *o*-NPOE kullanılarak hazırlanan E1 elektrodunun tayin sınırı, doğrusal çalışma aralığı ve eğimi sırasıyla; pH 5,6'da  $3,8 \times 10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup>,  $1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$  mol/dm<sup>3</sup>, 57,2 mV/pSCN ve pH 7,0'da  $4,47 \times 10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup>,  $1,95 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$  mol/dm<sup>3</sup>, 58,1 mV/pSCN olduğu belirlenmiştir. E2 elektrodu için

tayin sınırı, doğrusal çalışma aralığı ve eğimi sırasıyla; pH 5,6'da  $2,63 \times 10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup>,  $7,94 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$  mol/dm<sup>3</sup>, 58,5 mV/pSCN ve pH 7,0'da  $1,23 \times 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>,  $7,95 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$  mol/dm<sup>3</sup>, 46,0 mV/pSCN olduğu gözlenmiştir. Plastikleştirici olarak DOS kullanılarak hazırlanan E1 elektrodu için pH 5,6 'da tayin sınırı, doğrusal çalışma aralığı ve eğimi sırasıyla;  $3,16 \times 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>,  $1,0 \times 10^{-4}$ - $1,0 \times 10^{-1}$  mol/dm<sup>3</sup>, 52,6 mV/pSCN olarak bildirilmiştir. pH 5,6'da L<sup>1</sup> iyonoforu ve *o*-NPOE içeren elektrot tiyosiyanat iyonu için yüksek seçicilik göstermiş ve elektrotlarının seçicilik sırasının  $\text{SCN}^- > \text{Sal}^- > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- > \text{N}_3^- \approx \text{Br}^- > \text{NO}_2^- = \text{PO}_4^{3-} \approx \text{IO}_3^- = \text{CN}^- = \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- \approx \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \approx \text{SO}_4^{2-} \approx \text{SO}_3^{2-}$  olduğu bildirilmiştir. pH 5,6'da E2 elektrodu (*o*-NPOE'li), biyolojik numunelerdeki SCN<sup>-</sup>'nin belirlenmesi ve Ag<sup>+</sup> iyonları ile yapılan potansiyometrik titrasyonlarda indikatör elektrot olarak kullanılmıştır.

Zamani ve arkadaşlarının 2006 yılında yaptığı bir çalışmada, yüksek seçiciliğe sahip nikel(II)-1,4,8,11,15,18,22,25-oktabütoksiftalosiyanın kompleksini kullanarak PVC membran elektrot sunulmuştur. Önerilen elektrodun optimum membran bileşiminin %30,0 PVC, %65,0 dibütil ftalat (DBP), %3 iyonofor ve %2 HTABr olduğu bildirilmiştir. Tiyosiyanat-seçici elektrodun doğrusal çalışma aralığı, eğimi ve tayin sınırı sırasıyla;  $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$  M;  $58,7 \pm 0,6$  mV/pSCN ve  $5,7 \times 10^{-7}$  M (33,06 ng/mL) olduğu gözlenmiştir. İç dolgu çözeltisi olarak  $1,0 \times 10^{-3}$  M KSCN kullanılmıştır. Sunulan elektrodun pH 4,3-9,8 aralığında kullanılabilirdiği ve cevap süresinin 10 saniyeden daha az olduğu söylenmiştir. Seçicilik sırası;  $\text{ClO}_4^- > \text{ClO}_3^- > \text{I}^- > \text{CN}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{NO}_2^- = \text{F}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{Cl}^- > \text{IO}_3^- > \text{IO}_4^-$  olarak bildirilmiştir. Biyolojik numullerdeki (sigara içen/içmeyen bireylerin idrar ve tükürük numuneleri) tiyosiyanatın doğrudan belirlenmesinde ve tiyosiyanatın AgNO<sub>3</sub> ile potansiyometrik titrasyonunda indikatör elektrot olarak başarıyla uygulandığı belirtilmiştir.

2006 yılında Vlascici ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, *o*-NPOE'nin plastikleştirici olduğu metalloporfirin temelli PVC membran elektrodun potansiyometrik cevap özellikleri tek yüklü anyonlar için incelenmiştir. İyonofor olarak, 5,10,15,20-tetrakis-(4-metoksifenil)-porfirin-Co(II) kompleksi kullanılmıştır. Optimum membran bileşimi; %1 iyonofor, %66 *o*-NPOE, %33 PVC ve iyonofora göre %35 mol

TOMACl olarak belirlenmiştir. Potansiyometrik ölçümler pH 5,5 MES-HCl tamponunda gerçekleştirilmiştir. Önerilen elektrodun doğrusal çalışma aralığı, eğimi, tayin sınırı, cevap süresi ve ömrü sırasıyla;  $1,0 \times 10^{-1}$ - $1,0 \times 10^{-5}$  M;  $65,8 \pm 1,0$  mV/pSCN;  $6 \times 10^{-6}$  M; 20s ve 6 hafta olarak bildirilmiştir. Tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrodun seçicilik sırası  $SCN^- > I^- > ClO_4^- > Sal^- > NO_2^- > NO_3^- > Cl^- > F^-$  olarak belirlenmiştir. Optimum membran bileşimine sahip elektrot ile sigara içen ve içmeyen bireylerin idrar ve tükürük örneklerinde tiyosiyanatın doğrudan belirlenmesi için kullanılmıştır.

Kumar Singh ve çalışma grubu 2007 yılında yaptığı bir çalışmada, tiyosiyanat seçici elektrot için nötr bir taşıyıcı olarak çinko-tris(N-tert-bütil-2-tioimidazolil)hidroborat kompleksi kullanımına dayanan bir potansiyometrik tiyosiyanat-seçici elektrot yapılmıştır. En iyi performans gösteren elektrodun optimum membran bileşimi sırasıyla; %60 DOP, %33 PVC, %5 iyonofor, %2 HTABr olduğu belirlenmiştir. Önerilen elektrot tiyosiyanat iyonuna karşı yüksek seçicilik sergilemiştir ve doğrusal çalışma aralığı  $6,3 \times 10^{-7}$ - $1,0 \times 10^{-2}$  M, tayin sınırı  $3,16 \times 10^{-7}$  M ve Nernstian eğimi  $59,4 \pm 1,1$  mV/pSCN olarak bulunmuştur. İç dolgu çözeltisi olarak  $1,0 \times 10^{-2}$  M NaSCN çözeltisi kullanılmıştır. Elektrodun seçicilik sırası;  $S_2O_3^{2-} > CN^- > Sal^- > HS^- > I^- > OH^- > MnO_4^- > Cr_2O_7^{2-} > NO_2^- > F^- = ClO_4^- > SO_4^{2-} = C_2O_4^{2-} = Br^- > Cl^- > NO_3^- = H_2PO_4^- > CO_3^{2-} > PO_4^{3-} = BrO_3^- > OAc^-$  olarak belirlenmiştir. PVC membran ile hazırlanan elektrodun hızlı ve kararlı cevap verdiği, iyi bir tekrarlanabilirliğinin olduğu, uzun süre kararlılığını koruduğu ve geniş bir pH aralığında uygulanabilir (3,5-9,0) olduğu söylenmiştir. Optimum membran bileşimine sahip elektrodun cevap süresi 14s ve ömrü 45 gün olarak bildirilmiştir. Önerilen elektrot, fizyolojik sıvılarda ve çevre analizlerinde tiyosiyanatın doğrudan tayininde başarıyla uygulanmıştır.

Xu ve çalışma grubunun 2009'da yaptığı bir çalışmada, iki farklı Cu(II) kompleksi PVC membran elektrot hazırlamak için iyonofor olarak kullanılmıştır. Kullanılan bu iyonoforlardan birincisi hidrokisisitronelal (*o*-aminobenzoik asit) bakır(II) [Cu(II)-HAB] (İyonofor I) ve ikincisi salisilaldehit (*o*-aminobenzoik asit) bakır(II) [Cu(II)-SAB] (İyonofor II) kompleksidir. Cu(II)-HAB ve Cu(II)-SAB'nin iyonofor olarak kullanıldığı

optimum PVC membran bileşimi sırasıyla; %3,5 ve %3,2 iyonofor; %30,4 ve %30,2 PVC; %65,8 ve %66,3 *o*-NPOE; %0,3 ve %0,3 TOMACI olarak belirlenmiştir. Elektrotların yapımında iç dolgu çözeltisi olarak 0,01 M NaSCN kullanılmıştır. İyonofor olarak kullanılan Cu(II)-HAB ve Cu(II)-SAB kompleksleriyle hazırlanan tiyosiyanat-seçici elektrotların doğrusal çalışma aralığı sırasıyla  $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$  M ve  $4,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$  M olarak belirlenmiştir. Eğimleri sırasıyla Nernstian eğime yakın (57,3 mV/pSCN) ve süper Nernstian eğim (69,4 mV/pSCN) gösterecek şekilde bulunmuştur. 0,01 M fosfat tampon çözeltisinde (pH 5,0) iyonofor I ve iyonofor II ile hazırlanan elektrotların tayin sınırlarının sırasıyla;  $8,5 \times 10^{-7}$  M ve  $2,0 \times 10^{-6}$  M olduğu ifade edilmiştir. PVC membran elektrotların seçicilik sırası incelendiğinde, diğer anyonlara kıyasla tiyosiyanata karşı yüksek seçicilik gösteren iyonofor I'li elektrodun seçicilik sırası;  $SCN^- > Sal^- > ClO_4^- > I^- > NO_3^- > HCO_3^- > H_2PO_4^- > NO_2^- > Cl^- > F^-$  olarak bildirilmiştir. İyonofor I ile hazırlanan elektrodun cevap süresi 15-20s ve ömrü 45 gün olarak bildirilmiştir. Önerilen elektrodun, atık sulardaki tiyosiyanatın potansiyometrik tayininde uygulanabilirliği gösterilmiştir.

2009 yılında Patel ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, makrotrisiklik binükleer Cu (II)-Schiff bazı kompleksinin iyonofor olarak kullanıldığı yüksek seçiciliğe sahip tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrot hazırlanmıştır. Elektrodun optimum membran bileşimi %5 iyonofor, %31 PVC, %64 *o*-NPOE olarak bulunmuştur. İç dolgu çözeltili PVC membran elektrot hazırlamak için  $1,0 \times 10^{-3}$  M  $SCN^-$  çözeltisi kullanılmıştır. Önerilen elektrodun pH 3,0 ila 8,0 aralığında kullanılabildiği ve  $1,0 \times 10^{-7}$ - $1,0 \times 10^{-1}$  M doğrusal çalışma aralığında 58,9 mV/pSCN'lik bir Nernstian eğim sergilediği ve tayin sınırının  $3,1 \times 10^{-8}$  M olduğu bildirilmiştir. Cu(II) kompleksinin kullanıldığı iç dolgu çözeltili PVC membran elektrodun diğer anyonlara karşı seçicilik sırası incelendiğinde anti-Hofmeister seçicilik sırası gösterdiği bulunmuştur. Buna göre;  $SCN^- > ClO_4^- > NO_3^- > CN^- > I^- > CO_3^{2-} > NO_2^- > Br^- > Cl^- > SO_4^{2-}$  olarak belirlenmiştir. Elektrodun 20s'lik bir cevap süresinin olduğu ve yaklaşık iki ay boyunca kullanılabildiği bildirilmiştir. Önerilen elektrodun atık su ve idrar numunelerinde tiyosiyanatın belirlenmesinde başarıyla uygulandığı gösterilmiştir.

Revenco ve çalışma grubunun 2010 yılında yaptığı bir çalışmada, tiyosiyanat-seçici elektrot için yeni bir iyonofor olan trinükleer krom(III) kompleksi kullanılmıştır. Optimum membran bileşimi plastikleştiricilerin (*o*-NPOE ve DOP) ve PVC'nin toplam miktarı 60 mg olacak şekilde 5 mL tetrahidrofur (THF) ve 1 mL nitrobenzen içinde çözülmüştür. Hazırlanan bu karışım içine stokiometrik oranı 2:3 olacak şekilde elektroaktif maddelerin ( $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SCN}$  ve 4,4'-bipiridin) ilave edilmesiyle hazırlanmıştır. İç dolgu çözeltisi olarak  $1,0 \times 10^{-1}$  M  $\text{SCN}^-$  kullanılmıştır. Elektrot, 3 ila 11 arasında geniş bir pH aralığında,  $57 \pm 2$  mV/pSCN'lik eğim sergilemiştir. Elektrodun  $1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$  M doğrusal çalışma aralığında, tayin sınırının  $5,0 \times 10^{-6}$  M, cevap süresinin 20s olduğu ve potansiyelde önemli bir değişim olmadan en az 6 ay kullanılabildiği belirlenmiştir. FIM ile belirlenen seçicilik katsayılarına göre seçicilik sırasının;  $\text{SCN}^- > \text{I}^- > \text{ClO}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{BF}_4^- > \text{CO}_3^{2-} > \text{HPO}_4^{2-} > \text{Br}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{SO}_4^{2-}$  olduğu belirlenmiştir. Önerilen elektrot,  $\text{Ag}^+$  ile tiyosiyanatın potansiyometrik titrasyonunda bir indikatör elektrot olarak uygulanmıştır.

Chandra ve çalışma grubunun 2013 yılında yaptığı bir çalışmada, iyonofor olarak *p*-hidroksiasetofenon tiyosemikarbazon bakır (II) kompleksini kullanarak tiyosiyanata duyarlı polimerik membran elektrot (PME) ve yüzeyi kaplanmış camı karbon elektrot (CGCE) üretmişlerdir. Önerilen PME ve CGCE elektrotlarının doğrusal çalışma aralıkları, eğimleri ve alt tayin sınırları sırasıyla;  $1,0 \times 10^{-7}$ - $1,0 \times 10^{-1}$  M,  $59,7 \pm 0,3$  mV/pSCN,  $4,3 \times 10^{-8}$  M ve  $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$  M,  $53,6 \pm 0,4$  mV/pSCN,  $4,1 \times 10^{-7}$  M olduğu belirlenmiştir. PME elektrodun CGCE elektrodundan daha yüksek duyarlılıkta ve kararlılıkta olduğu tespit edilmiştir. PME ve CGCE elektrotlarını hazırlamak için %5 iyonofor, %30 PVC, %63 DBP, %2 HTABr optimum membran bileşimi kullanılmıştır. PME elektrodu geniş bir pH aralığına (2,5-10,5), hızlı cevap süresine (5s) sahiptir ve potansiyelde ciddi bir sapma olmadan yaklaşık 4 ay boyunca kullanılabildiği bildirilmiştir. Seçicilik katsayıları eş potansiyel metoduyla (MPM) ve sabit bozucu metoduyla belirlenmiştir ve diğer anyonlara kıyasla tiyosiyanat anyonuna karşı yüksek seçicilik göstermiştir. Seçicilik sırasının  $\text{SCN}^- > \text{ClO}_4^- > \text{I}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{CO}_3^{2-} > \text{NO}_2^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} = \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{Br}^- > \text{PO}_4^{3-}$  olduğu bildirilmiştir. PME elektrodu  $\text{AgNO}_3$  çözeltisi ile yapılan titrasyonlarda tiyosiyanatın doğrudan

belirlenmesinde indikatör elektrot olarak ve fizyolojik sıvılarda (idrar numunelerinde) tiyosiyanatın belirlenmesinde başarıyla uygulandığı bildirilmiştir.

2014'de Benvidi ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, iyonofor olarak bis(*N*-3-metilfenil salisilaldiminato) bakır(II) kompleksi kullanılmıştır. Optimum membran bileşimi %3 iyonofor %3 HTABr, %63 DBP, %31 PVC olarak bildirilmiştir. Önerilen elektrodun 25°C'de doğrusal çalışma aralığı  $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$  M, eğimi 59,3 mV/pSCN ve tayin sınırı  $5,0 \times 10^{-7}$  M olarak belirlenmiştir. Tiyosiyanat-seçici elektrot yapımında iç dolgu çözeltisi olarak  $1,0 \times 10^{-3}$  M KSCN çözeltisi kullanılmıştır. Önerilen elektrot anti-Hofmeister seçicilik göstermiştir ve seçicilik sırası;  $\Gamma^- > \text{NO}_2^- > \text{NO}_3^- = \text{CN}^- > \text{Cl}^- = \text{CrO}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{IO}_3^- > \text{SO}_3^{2-} = \text{BrO}_3^- = \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-}$  olarak belirlenmiştir. Elektrodun pH 4,0-10,0 aralığında kullanılabilir olduğu, cevap süresinin 9-21s ve ömrünün 60 gün olduğu söylenmiştir. Tükürük ve idrar numunelerinde SCN<sup>-</sup>'nin belirlenmesi için ve Ag<sup>+</sup> iyonları ile yapılan potansiyometrik titrasyonlarda indikatör elektrot olarak kullanılabilirdiği ifade edilmiştir.

2016'da Chandra ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, iyonofor olarak bisnitrat[4-hidroksiasetofenon semikarbazon]nikel(II) kompleksinin kullanıldığı tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrot hazırlanmıştır. Sentezlenen iyonofor, FT-IR, UV-görünür, XRD, manyetik moment ve elementel analiz (CHN) ile karakterize edilmiştir. %31,0 PVC, %63,0 *o*-NPOE, %4,0 iyonofor, %2,0 TOMACl ile hazırlanan PVC membran bileşimine sahip elektrodun en iyi performans özelliklerini gösterdiği belirlenmiştir. 25 °C'de tiyosiyanat-seçici elektrodun  $1,0 \times 10^{-7}$ - $1,0 \times 10^{-1}$  M doğrusal çalışma aralığında Nernstian eğim ( $59,4 \pm 0,2$  mV/pSCN) sergilediği belirtilmiştir. Elektrodun pH 1,8-10,7 aralığında kullanılabilirdiği, tayin sınırının  $8,8 \times 10^{-8}$  M, cevap süresinin 6s ve ömrünün 3 ay olduğu söylenmiştir. Elektrodun yapımında iç dolgu çözeltisi olarak  $1,0 \times 10^{-2}$  M KSCN çözeltisi kullanılmıştır. Önerilen elektrot, inorganik ve organik anyonlar varlığında tiyosiyanat iyonu için yüksek seçicilik göstermiş ve elektrodun seçicilik sırası;  $\text{SCN}^- > \Gamma^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_2^- > \text{Cl}^- > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{Br}^- > \text{CO}_3^{2-} > \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  olarak belirlenmiştir. Sigara içen ve içmeyen bireylerin idrar ve tükürük örneklerinde, çevresel analizlerde ve AgNO<sub>3</sub>

çözeltisi ile yapılan titrasyonlarda tiyosiyanatın doğrudan belirlenmesinde indikatör elektrot olarak başarıyla uygulanmıştır.

Abdel-Haleem ve arkadaşları (2016), fenol 2,2'-[(4,5-dimetil-1,2-fenilen)bis[(E)-nitroilometilhidrin]]bis[4,6-bis(1,1-dimetiletil)] kullanarak yeni Mn(III) ve Mn(IV) komplekslerini sentezlemiş ve tiyosiyanat membran elektrotlarının yapımında kullanmıştır. Optimum membran bileşimi, %33 PVC, %66 *o*-NPOE, %1 Mn(III) kompleksi (elektrot 2) veya Mn-(IV) kompleksi (elektrot 12) iyonoforun mol sayısının %5 veya %50'si olacak şekilde sodyum tetrakis(triflorometil)fenilborat (STFPB) kullanılarak belirlenmiştir. Polimerik PVC membran hazırlandıktan sonra bir PVC borunun ucuna yerleştirilmiştir.  $1,0 \times 10^{-2}$  M tiyosiyanat çözeltisi iç dolgu çözeltisi olarak kullanılmıştır. Sırasıyla elektrot (2) ve elektrot (12)'nin  $1,0 \times 10^{-1}$ - $1,0 \times 10^{-5}$  M derişim aralığında tiyosiyanata karşı eğiminin 57,9 ve 60,0 mV/pSCN olduğu belirtilmiştir. Tayin sınırlarının da sırasıyla  $8,3 \times 10^{-6}$  ve  $8,9 \times 10^{-6}$  M olduğu bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar, sırasıyla 2 ve 12 numaralı elektrotların pH'dan bağımsız oldukları bölgelerin (2-6) ve (3,5-9,5) olduğunu gösterince, her ikisi için de pH 4,7 asetat tamponunun tercih edildiği söylenmiştir. Optimize edilmiş membran elektrotlar, daha lipofilik anyonlara kıyasla, tiyosiyanata karşı yüksek seçicilik göstermiştir ve önerilen elektrotların pH 4,7'de seçicilik katsayılarına göre seçicilik sırası: salisilat >  $\text{ClO}_4^-$  >  $\text{I}^-$  >  $\text{Br}^-$  >  $\text{Cl}^-$  >  $\text{NO}_3^-$  >  $\text{NO}_2^-$  >  $\text{SO}_4^{2-}$  olarak bildirilmiştir. Elektrotların cevap süreleri düşük ve yüksek derişimler için sırasıyla 3 ve 0,5 dakika olarak belirlenmiştir. Ömürleri ~ 4-6 hafta olarak bildirilmiştir. Geliştirilen elektrotla yapılan farklı tükürük örneklerinde tiyosiyanatın analizi ile ilgili sonuçlardan hesaplanan deneysel *t* değerleri %95 güven seviyesinde kritik *t* değerleri ile *t*-testi uygulanarak karşılaştırılmıştır. Buna göre elektrodun başarılı bir şekilde indikatör elektrot olarak kullanılabilceği söylenmiştir.

## 2.5.2 Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiosiyanat-seçici elektrotlar

İyonofor olarak çoğunlukla metal kompleksleri kullanılarak hazırlanan katı-temaslı tiosiyanat-seçici elektrotlar literatürde yer almaktadır. Genellikle grafit elektrot (GE), camsı karbon elektrot (GCE) ve Pt elektrot (PtE) yüzeylerinin kaplanmasıyla hazırlanmışlardır. Bu elektrotlar hazırlanırken optimum membran bileşimi içeren kokteyller elektrot yüzeylerine kaplanarak katı-temaslı yüzeyi kaplı tiosiyanat-seçici elektrotlar hazırlanmıştır. Literatürde yer alan katı-temaslı yüzeyi kaplı tiosiyanat-seçici elektrotların ve bu tez çalışmasında optimum membran bileşimine sahip katı-temaslı tiosiyanat-seçici elektrodun performans özellikleri çizelge 2.2’de ayrıntılı olarak verildi.

Amini ve çalışma grubunun 1999 yılında yaptığı bir çalışmada, iyonofor olarak nikel ftalosiyanın ve demir ftalosiyanın klorür kullanılarak katı-temaslı tiosiyanat-seçici elektrot geliştirilmiştir. Hazırlanan PVC membran kokteylleri doğrudan grafit elektrot yüzeyine kaplanmıştır. Optimum membran bileşimi, %31,9 PVC, %63,0 DOP, %5,0 nikel ftalosiyanın (NiPc) olarak belirlenmiştir. Önerilen elektrodun eğimi, doğrusal çalışma aralığı ve tayin sınırı sırasıyla; 58,4 mV/pSCN,  $5,0 \times 10^{-7}$ - $1,0 \times 10^{-1}$  M ve  $5,0 \times 10^{-7}$  M olarak bildirilmiştir. Elektrodun pH 3,0-10,0 aralığında kullanıldığı ve cevap süresinin çok hızlı olduğu bulunmuştur. Tiosiyanat-seçici PVC membran elektrot bir dizi inorganik ve organik anyon varlığında tiosiyanat anyonuna karşı yüksek seçicilik göstermiş olduğu ve seçicilik sırası;  $SCN^- > ClO_4^- > I^- > CN^- > N_3^- > Br^- > NO_2^- > Cl^- > CH_3COO^- > Sal^- > NO_3^- > F^- > HCO_3^- > H_2PO_4^- > C_2O_4^{2-} > SO_4^{2-}$  olarak belirlenmiştir. İyonofor olarak demir ftalosiyanın klorür (FePcCl) kullanılarak hazırlanan tiosiyanat-seçici elektrodun nikel ftalosiyanın (NiPc) kullanılarak hazırlanan elektrot gibi tiosiyanata karşı yüksek seçicilik göstermiş olduğu bildirilmiştir ve optimum membran bileşimi %62,8 DOP, %32 PVC, %5,2 FePcCl olan PVC membran kokteylli doğrudan grafit elektrot yüzeyine kaplanmıştır. Önerilen elektrodun pH 5,0 ‘da eğimi, tayin sınırı ve doğrusal çalışma aralığının sırası ile 57,2 mV/pSCN,  $2,0 \times 10^{-6}$  M ve  $5,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$  M olduğu belirlenmiştir. FePcCl iyonoforu ile hazırlanan katı-temaslı tiosiyanat-seçici PVC membran elektrodun seçicilik sırasının  $SCN^- > ClO_4^- > I^- > Sal^- > H_2PO_4^- = F^- > NO_3^- = CH_3COO^- > NO_2^-$



>  $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{HCO}_3^- > \text{N}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{CN}^- > \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  olduğu bildirilmiştir. Yapılan çalışmada, elektrotların tiyosiyanat tayini için idrar numunelerinde kullanıldığı rapor edilmiştir.

2002 yılında Ardakani ve çalışma grubunun yaptığı bir çalışmada, tiyosiyanat iyonuna karşı yüksek seçiciliğe sahip ve iyonofor olarak 1,8-dibenzil-1,3,6,8,10,13-hekza azasiklotetra dekan-Ni(II) kompleksi kullanılarak ve yüzeyi PVC membran ile kaplanmış Pt elektrot hazırlanmıştır. %6,0 iyonofor, %30,2 PVC, %60,2 DBP, %2,7 sodyum tetrafenilborat (NaTPB) kullanarak hazırlanan optimum membran bileşimine sahip elektrodun eğimi, doğrusal çalışma aralığı ve tayin sınırı sırasıyla;  $58,4 \pm 0,3$  mV/pSCN,  $3,3 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$  M ve  $3,0 \times 10^{-6}$  M olarak belirlenmiştir. Önerilen elektrodun cevap süresi 20s ve ömrü 2 ay olarak bulunmuştur. Tiyosiyanat-seçici PVC membranın seçicilik katsayısının;  $\text{SCN}^- > \text{S}_2\text{O}_3^{2-} > \text{I}^- > \text{MnO}_4^- > \text{CrO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{Sitrat} > \text{ClO}_3^- > \text{Br}^- = \text{IO}_3^- > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{Sal}^- > \text{NO}_3^- > \text{CH}_3\text{COO}^- = \text{HCO}_3^- > \text{NO}_3^- > \text{ClO}_4^- > \text{NO}_2^-$  olduğu belirlenmiştir. Optimum membran bileşimine sahip elektrodun idrar ve tükürükte tiyosiyanat iyonunun doğrudan tayininde ve  $\text{Ag}^+$  iyonlarıyla potansiyometrik titrasyonda indikatör elektrot olarak başarılı bir şekilde kullanıldığı gösterilmiştir.

2002 yılında Ganjali ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada,  $\text{SCN}^-$  iyonuna karşı yüksek seçiciliği olan ve grafit elektrot yüzeyi üzerine kaplanmış polimerik membrana dayanan bir katı-temaslı yüzeyi kaplı elektrot anlatılmıştır. İyonofor olarak Ni(II)-2,2,4,9,9,11-hekzametiltetraazasiklotetradekandien perklorat kompleksi kullanılmıştır. Yapılan çalışmada optimum membran bileşimi, pH etkisi ve elektrodun diğer anyonlara karşı seçicilik incelenmiştir. Optimum membran bileşimi %30 PVC, %63 DBP, %2 asetofenon (AP), %5 iyonofor olarak belirlenmiştir. Önerilen elektrodun  $1,0 \times 10^{-7}$ - $1,0 \times 10^{-1}$  M derişim aralığında tiyosiyanat iyonuna karşı 58,7 mV/pSCN'lik yakın bir Nernstian eğimi sergilediği ve tayin sınırının  $4,8 \times 10^{-8}$  M ( $2,8 \text{ ng/cm}^3$ ) olduğu bulunmuştur. Elektrodun organik ve inorganik anyonlara karşı seçicilikleri incelendiğinde tiyosiyanata karşı yüksek seçicilik gösterdiği belirlenmiştir ve seçicilik sırasının  $\text{SCN}^- > \text{I}^- > \text{CN}^- > \text{IO}_3^- > \text{ClO}_3^- > \text{IO}_4^- > \text{ClO}_4^- > \text{NO}_2^- > \text{NO}_3^- > \text{Pikrat} > \text{Askorbat} > \text{Sal}^- > \text{HCO}_3^- > \text{Sitrat} > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{Süksinat} > \text{Br}^- > \text{CO}_3^{2-} > \text{S}_2\text{O}_3^{2-} > \text{SO}_3^{2-} > \text{CrO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{MnO}_4^- > \text{MoO}_4^{3-}$  olduğu

belirtilmiştir. Önerilen elektrodun süt ve biyolojik örneklerde  $\text{SCN}^-$  iyonunun doğrudan belirlenmesinde ve tiyosiyanatın  $\text{Ag}^+$  iyonlarıyla yapılan potansiyometrik titrasyonunda indikatör elektrot olarak kullanıldığı gösterilmiştir.

Amini ve çalışma grubunun 2003 yılında yaptıkları bir çalışmada, iyonofor olarak bis(2-merkaptobenzoksazolot) cıva(II)  $[\text{Hg}(\text{MBO})_2]$  ve bis(2-piridintiolat) cıva(II)  $[\text{Hg}(\text{PT})_2]$  komplekslerine dayanan yüksek seçicilikte tiyosiyanat-seçici poli(vinil klorür) membran kaplı grafit elektrotlar hazırlanmıştır. Elektrotların potansiyometrik cevabını incelemek amacıyla, membran bileşimi, pH ve muhtemel bozucu anyonların etkisi araştırılmıştır.  $[\text{Hg}(\text{MBO})_2]$  kullanılarak hazırlanan elektrot için optimum membran bileşimi, %30,0 PVC, %60,0 DOP, %7,0  $\text{Hg}(\text{MBO})_2$ , %3,0 metiltrioktilamonyum klorür (MTOACl), MTOACl/ $\text{Hg}(\text{MBO})_2$  mol oranı 0,53 olarak belirlenmiştir.  $\text{Hg}(\text{PT})_2$  kullanılarak hazırlanan elektrot için optimum membran bileşimi ise, %30,5 PVC, %61,0 DOP, %6,0  $\text{Hg}(\text{PT})_2$ , %2,5 metiltrioktilamonyum klorür (MTOACl), MTOACl/ $\text{Hg}(\text{PT})_2$  mol oranı 0,43 olarak bulunmuştur.  $\text{Hg}(\text{MBO})_2$  ve  $\text{Hg}(\text{PT})_2$  iyonoforlarının kullanıldığı her iki elektrodun, pH 3-11'de sırasıyla  $60,6 \pm 0,8$  ve  $57,5 \pm 1,2$  mV/pSCN eğimlerle,  $1,0 \times 10^{-6}$  ila 0,1 M derişim aralığında tiyosiyanata karşı Nernstian cevap sergilediği bulunmuştur.  $\text{Hg}(\text{MBO})_2$  ve  $\text{Hg}(\text{PT})_2$  iyonoforların kullanıldığı elektrotların seçicilik katsayıları sırasıyla;  $\text{SCN}^- > \Gamma^- > \text{ClO}_4^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_2^- > \text{N}_3^- > \text{Sal}^- > \text{F}^- > \text{HCO}_3^- > \text{PO}_3^{3-} > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$  ve  $\text{SCN}^- > \Gamma^- > \text{ClO}_4^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{Sal}^- = \text{F}^- > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{N}_3^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{HCO}_3^- > \text{PO}_3^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_2^- > \text{NO}_3^-$  olduğu bildirilmiştir. İki elektrot için alt tayin sınırının  $\approx 6 \times 10^{-7}$  M, cevap süresinin yaklaşık 5s olduğu ve elektrotların en az 2 ay kullanılabilirlikleri belirlenmiştir. Elektrotlar, tükürükte tiyosiyanatın doğrudan tayininde ve indikatör elektrot olarak çöktürme titrasyonlarında başarıyla uygulanmıştır.

Çizelge 2.2 Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrotların membran bileşimleri ve performans özellikleri

| İyonofor    | Elektrot Tipi | PVC Membran Bileşimi                                    | Eğim mV/pSCN | DÇA <sup>a</sup> , M                           | GS <sup>b</sup> , M  | Cevap Süresi | pH       | Ömür | Seçicilik Katsayıları  | Uygulamaları   | Kaynak           |
|-------------|---------------|---|--------------|--|----------------------|--------------|----------|------|--|--|------------------|
| <b>(Ia)</b> | GE            | % 5,0 iyonofor<br>% 31,9 PVC<br>% 63,0 DOP              | 58,4         | $5,0 \times 10^{-7}$ -<br>$1,0 \times 10^{-1}$ | $5,0 \times 10^{-7}$ | 2s           | 3,0-10,0 | 2 ay | SCN <sup>-</sup> > ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> > I <sup>-</sup> ><br>CN <sup>-</sup> > N <sub>3</sub> <sup>-</sup> > Br <sup>-</sup> ><br>NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> > Cl <sup>-</sup> ><br>CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> > Sal <sup>-</sup> ><br>NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > F <sup>-</sup> > HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ><br>H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> > C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ><br>SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>   | İdrar numuneleri   | Amini vd.1999    |
| <b>(Ib)</b> |               | % 5,2 iyonofor<br>% 62,8 DOP<br>% 32 PVC,               | 57,2         | $5,0 \times 10^{-6}$ -<br>$1,0 \times 10^{-1}$ | $2,0 \times 10^{-6}$ | 2s           | 5,0      | 2 ay | SCN <sup>-</sup> > ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> > I <sup>-</sup> ><br>Sal <sup>-</sup> > H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> = F <sup>-</sup> ><br>NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> = CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ><br>NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> > Cl <sup>-</sup> > Br <sup>-</sup> ><br>HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > N <sub>3</sub> <sup>-</sup> > SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ><br>> CN <sup>-</sup> > C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>  |  |                  |
| <b>(II)</b> | PtE           | % 6 iyonofor<br>% 30,2 PVC<br>% 60,2 DPB<br>% 2,7 NaTPB | 58,4±0,3     | $3,3 \times 10^{-6}$ -<br>$1,0 \times 10^{-1}$ | $3,0 \times 10^{-6}$ | < 20s        | 4,0-9,2  | 2 ay | SCN <sup>-</sup> > S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> > I <sup>-</sup> ><br>MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> > CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ><br>Cl <sup>-</sup> > Sitrat > ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ><br>Br <sup>-</sup> = IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ><br>Sal <sup>-</sup> > NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ><br>CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> = HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ><br>> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ><br>NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> | AgNO <sub>3</sub> ile potansiyometrik titrasyonlarda, idrar, tükürük numunelerinde | Ardakani vd 2002 |

<sup>a</sup> Doğrusal çalışma aralığı, <sup>b</sup> Gözleneilme sınırı; **Ia**: Nikel ftalosiyanın (NiPc); **Ib**: Demir ftalosiyanın (FePcCl); **II**: 1,8-dibenzil-1,3,6,8,10,13-hekzaazasiklotetradekan-Ni(II) kompleksi

Çizelge 2.2 Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrotların membran bileşimleri ve performans özellikleri (devamı)

| İyonofor     | Elektrot Tipi | PVC Membran Bileşimi                                       | Eğim mV/pSCN | DÇA, M   | GS,M                       | Cevap Süresi | pH       | Ömür | Seçicilik Katsayıları  | Uygulamaları  | Kaynak           |
|--------------|---------------|--|--------------|--|----------------------------|--------------|----------|------|--|---|------------------|
| <b>(III)</b> | GE            | % 5 iyonofor<br>% 30 PVC<br>% 63 DBP<br>% 2 AP             | 58,7         | $1,0 \times 10^{-7}$ -<br>$1,0 \times 10^{-1}$ | $4,8 \times 10^{-8}$       | 15           | 5,0-10,0 | 2 ay | SCN <sup>-</sup> > I <sup>-</sup> > CN <sup>-</sup> > IO <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>> ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > IO <sub>4</sub> <sup>-</sup> > ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ><br>NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> > NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > Pikrat ><br>Askorbat > Sal <sup>-</sup> ><br>HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > Sitrat ><br>CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> > Süksinat ><br>Br <sup>-</sup> > CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> > S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ><br>SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> > CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> > Cl <sup>-</sup> ><br>C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> > Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> > SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ><br>F <sup>-</sup> > MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> > MoO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | AgNO <sub>3</sub> ile potansiyometrik titrasyonlarda, süt, idrar ve tükürük numunelerinde | Ganjali vd. 2002 |
| <b>(IVa)</b> | GE            | % 7,0 iyonofor<br>% 30,0 PVC<br>% 60,0 DOP<br>% 3,0 MTOACI | 60,6±0,8     | $1,0 \times 10^{-6}$ -<br>$1,0 \times 10^{-1}$ | $\approx 6 \times 10^{-7}$ | ≤ 5s         | 3,0-11,0 | 2 ay | SCN <sup>-</sup> > I <sup>-</sup> > ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> > Br <sup>-</sup><br>> Cl <sup>-</sup> > NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> > N <sub>3</sub> <sup>-</sup> ><br>Sal <sup>-</sup> > F <sup>-</sup> > HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ><br>PO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> > CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ><br>SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> > C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> > NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>   | AgNO <sub>3</sub> ile potansiyometrik titrasyonlarda, idrar, tükürük numunelerinde        | Amini vd. 2003   |
| <b>(IVb)</b> |               | % 6,0 iyonofor<br>% 30,5 PVC<br>% 61,0 DOP<br>% 2,5 MTOACI | 57,5±1,2     |  |                            |              |          |      | SCN <sup>-</sup> > I <sup>-</sup> > ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> > Br <sup>-</sup><br>> Cl <sup>-</sup> > Sal <sup>-</sup> = F <sup>-</sup> > C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>> N <sub>3</sub> <sup>-</sup> > CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ><br>HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > PO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> > SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>> NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> > NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>   |   |                  |

<sup>a</sup> Doğrusal çalışma aralığı, <sup>b</sup> Gözleneilme sınırı; **III**: Ni(II) -2,2,4,9,9,11-hekzametiltetraazasiklotetradekandien perklorat (NiL); **IVa**: bis(2-mercaptobenzoksazolot) cıva(II) [Hg(MBO)<sub>2</sub>] **IVb**: bis(2-piridintiolat) cıva(II) [Hg(PT)<sub>2</sub>]

Çizelge 2.2 Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiosiyanat-seçici elektrotların membran bileşimleri ve performans özellikleri (devamı)

| İyonofor | Elektrot Tipi | PVC Membran Bileşimi                                   | Eğim mV/pSCN | DÇA <sup>a</sup> , M                               | GS <sup>b</sup> ,M         | Cevap Süresi | pH          | Ömür     | Seçicilik Katsayıları   | Uygulamaları   | Kaynak              |
|----------|---------------|--|--------------|--|----------------------------|--------------|-------------|----------|---|--|---------------------|
| (V)      | GE            | % 5 iyonofor<br>% 31,9 PVC<br>% 63,0 DOP               | 57,6±1,1     | $1,0 \times 10^{-6}$ -<br>$1,0 \times 10^{-1}$     | $\approx 5 \times 10^{-7}$ | 8-20s        | 3,8-<br>9,2 | 6 hafta  | $IO_4^- > BrO_3^- > Sal^- > C_2O_4^{2-} = NO_3^- = SO_3^{2-} = ClO_4^- > CH_3COO^- > SO_4^{2-} = CO_3^{2-} > NO_2^- > CN^- = Br^- > Cl^- > MnO_4^- > PO_4^{3-} = CrO_4^{2-}$                      | Bazı metal iyonlarının (örn. Ag <sup>+</sup> , Cu <sup>+</sup> , Pb <sup>2+</sup> ) ikili, üçlü karışımlarının potansiyometrik titrasyonlarında, idrar, tükürük ve atık su numunelerinde | Arvand vd. 2007     |
| (VI)     | GE            | % 2 iyonofor<br>% 65,3 DOP<br>% 30,7 PVC<br>% 2 MTOACI | 59,05±0,91   | $1,0 \times 10^{-6}$ -<br>$1,0 \times 10^{-1}$     | $8,0 \times 10^{-7}$       | < 5s         | 2,8-<br>9,8 | 14 hafta | $SCN^- > ClO_4^- > Br^- > Cl^- > CrO_4^{2-} > I^- > NO_2^- > C_2O_4^{2-} > imidazol$  | İdrar, tükürük ve atık su numunelerinde  | Shokrollahi vd 2008 |
| (VII)    | PtE           | % 4 İyonofor<br>% 30 PVC<br>% 66 DBP                   | 58,1         | $1,0 \times 10^{-5,8}$ -<br>$1,0 \times 10^{-1,0}$ | -                          | < 17 s       | 4,0-<br>6,0 | 6 ay     | $SCN^- > CrO_4^- > ClO_4^- > I^- > Cr_2O_7^{2-} > ClO_3^- > S^{2-} > SO_3^{2-} > SO_4^{2-} = C_7H_5O_3^- > CH_3COO^- > Br^- > S_2O_3^{2-} > IO_3^- > CN^- > C_6H_5COO^- > Cl^- > NO_2^- = NO_3^-$ | Yapay serumda  | Han vd. 2011        |

<sup>a</sup> Doğrusal çalışma aralığı, <sup>b</sup> Gözleneilme sınırı; **V**: taç eter-setiltrimetilamonyum-tiosiyanat (TESTMA-SCN); **VI**: [Kobalt (Salpen = bis (salisilaldehit) propilen diamin) (PBu<sub>3</sub>)] ClO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O; **VII**: olarak N,N'- bis-(4-fenilazosalisiliden)-o-fenilen diaminin mangan (Mn-PASPD) kompleksi;

Çizelge 2.2 Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiosiyanat-seçici elektrotların membran bileşimleri ve performans özellikleri (devamı)

| İyonofor    | Elektrot Tipi          | PVC Membran Bileşimi  | Eğim mV/pSCN | DÇA <sup>a</sup> M                             | GS <sup>b</sup> M     | Cevap Süresi | pH          | Ömür | Seçicilik Katsayıları  | Uygulamaları  | Kaynak              |
|-------------|------------------------|---|--------------|--|-----------------------|--------------|-------------|------|--|---|---------------------|
| <b>VIII</b> | PME                    | % 6 iyonofor<br>% 33 PVC<br>% 50 <i>o</i> -NPOE<br>% 2 HTABr        | 58,2±0,3     | 4,4×10 <sup>-7</sup> -<br>1,0×10 <sup>-2</sup> | 2,2×10 <sup>-7</sup>  | 10s          | 3,0-<br>7,5 | 2 ay | SCN <sup>-</sup> > ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ><br>I <sup>-</sup> > NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > Br <sup>-</sup> ><br>Sal <sup>-</sup> > CN <sup>-</sup> > Cl <sup>-</sup><br>> NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> > F <sup>-</sup> ><br>H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> > MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup><br>> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> > SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>> PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> > Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup><br>> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ><br>CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ><br>CrO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | Biyolojik ve çevresel örneklerde AgNO <sub>3</sub> ile potansiyometrik titrasyonlarda | Singh ve Singh 2011 |
|             | CGE                    |   | 59,0±0,2     | 8,9×10 <sup>-8</sup> -<br>1,0×10 <sup>-2</sup> | 6,7×10 <sup>-8</sup>  | 8s           | 2,5-<br>8,0 | 3 ay |  |   |                     |
| İyonofor    | Cu tel elektrot yüzeyi | % 1 iyonofor<br>% 68,9 <i>o</i> -NPOE<br>% 30,0 PVC<br>% 0,12 MWCNT | 62,5±1,0     | 1,0×10 <sup>-6</sup> -<br>1,0×10 <sup>-1</sup> | 5,07×10 <sup>-7</sup> | 5-10s        | 5,0         | 4ay  | salisilat > ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup><br>> I <sup>-</sup> > benzoat ><br>Br <sup>-</sup> > NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ><br>NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> > Sitrat ><br>Cl <sup>-</sup> > F <sup>-</sup>   | İlaç numunelerinde  | Bu çalışma          |

<sup>a</sup> Doğrusal çalışma aralığı, <sup>b</sup> Gözleneilme sınırı; **VIII**: 6,7: 14,15-Bzo<sub>2</sub>-10,11- (4-metilbenzen) - [15] -6,14-dien- 9,12-dimetilakrilat-9,12-N<sub>2</sub>-1,5-0<sub>2</sub>

2007 yılında Arvand ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, tiosiyanat-seçici bir elektrot için iyonofor olarak taç eter-setiltrimetilamonyum-tiosiyanat kullanılmıştır. Elektrot, optimum bileşimde plastikleştirici ve iyonoforu içeren PVC membran çözeltisinin grafit elektrodunun yüzeyine kaplanmasıyla hazırlanmıştır. Membran bileşimi, pH ve olası bozucu anyonlarının elektrodun cevap özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır ve elektrodun seçicilik sırasının  $IO_4^- > BrO_3^- > Sal^- > C_2O_4^{2-} = NO_3^- = SO_3^{2-} = ClO_4^- > CH_3COO^- > SO_4^{2-} = CO_3^{2-} > NO_2^- > CN^- = Br^- > Cl^- > MnO_4^- > PO_4^{3-} = CrO_4^{2-}$  olduğu bildirilmiştir. Önerilen optimum membran bileşimi %31,9 PVC, %63,0 DOP, %5 iyonofor olarak belirlenmiştir. Geliştirilen elektrodun 3,8–9,2 geniş bir pH çalışma aralığında kullanılabilceği belirtilmiştir. Ayrıca,  $1,0 \times 10^{-6}$ – $1,0 \times 10^{-1}$  M derişim aralığında, alt tayin sınırı 0,03 µg/mL ve eğimi  $57,6 \pm 1,1$  mV/pSCN olarak bulunmuştur. Hızlı ve kararlı cevap vermesi (8-20s), iyi bir tekrarlanabilirlik, ve en az 6 hafta boyunca kararlılığını koruması elektrodun potansiyometrik ölçümlerde iyi bir uygulanabilirlik göstermesini sağlamıştır. Membran kaplı grafit elektrodun gerçek numunelere uygulanabilirliğini değerlendirmek amacıyla, sigara içen ve içmeyen bireylerin idrar ve tükürüklerindeki  $SCN^-$  iyonunu belirlemek için, sigara içen/içmeyenlerden alınan farklı örneklerde standart ekleme yöntemi ile ölçümler gerçekleştirilmiştir. Ayrıca elektrodun tiosiyanat iyonlarının 0,06-5800 µg/mL'lik derişim aralığında doğrudan potansiyometrik ölçümleri sırasında, bazı metal iyonlarının (örn.  $Ag^+$ ,  $Cu^+$ ,  $Pb^{2+}$ ) ikili, üçlü karışımlarında sırayla titrasyonunun izlenmesinde kullanılabildiği söylenmiştir. Bu metal iyonlarının tiosiyanat iyonu ile sıralı bağlanması ve eşdeğerlik noktalarında keskin dönüm noktalarının gözlemlendiği titrasyon eğrileri elde edilmiştir.

2008 yılında Shokrollahi ve çalışma grubunun yaptığı bir çalışmada, Schiff bazı kompleksinin ([Kobalt (Salpen = bis (salisilaldehit) propilen diamin) ( $PBu_3$ )]  $ClO_4 \cdot H_2O$ ) iyonofor olduğu yüksek seçiciliğe sahip katı-temaslı yüzeyi kaplı tiosiyanat-seçici PVC membran elektrot rapor edilmiştir. %65,3 DOP, %30,7 PVC, %2 iyonofor, %2 metiltrioktil amonyum klorür (MTOACl) optimum membran bileşimi olarak belirlenmiştir ve hazırlanan bu membran kokteyli grafit elektrodun yüzeyine kaplanmıştır. Önerilen elektrot  $1,0 \times 10^{-6}$ – $1,0 \times 10^{-1}$  M doğrusal çalışma aralığında  $59,05 \pm 0,91$  mV/pSCN'lik Nernst eğimi

sergilemiştir ve tayin sınırı  $8,0 \times 10^{-7}$  M olarak bulunmuştur. Optimum membran bileşimi ile hazırlanan kokteylin grafit yüzeyine kaplanmasıyla hazırlanan tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrot diğer anyonlar için seçicilik sırası;  $\text{SCN}^- > \text{ClO}_4^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{CrO}_4^{2-} > \text{I}^- > \text{NO}_2^- > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} >$  imidazol olarak belirlenmiştir. Önerilen elektrot, geniş bir pH aralığında (2,8-9,8) uygulanabilirlik, hızlı ve kararlı cevap süresi ve iyi bir tekrarlanabilirlik gibi avantajlara sahiptir. Elektrodun 5s'den daha kısa cevap süresine sahip olduğu ve en az 14 hafta kullanılabildiği bildirilmiştir. Elektrodun atık sularda, tükürük ve idrar numunelerinde tiyosiyanatın belirlenmesinde kullanılabildiği ve sonuçların referans yöntem olarak kalorimetri ile elde edilenlerle uyum sağladığı bildirilmiştir.

Han ve arkadaşları, 2011 yılında yaptığı bir çalışmada, iyonofor olarak *N,N'*- bis-(4-fenilazosalisiliden)-*o*-fenilen diaminin mangan kompleksini kullanarak tiyosiyanat-seçici poli (anilin) temelli katı-temaslı yüzeyi kaplı elektrodu başarıyla geliştirmişlerdir. Geliştirilen katı-temaslı tiyosiyanat-seçici elektrodun optimum membran bileşiminin %4 iyonofor, %30 PVC, %66 DBP olduğu belirlenmiştir. Optimum membran bileşimiyle hazırlanan kokteyl, elektrokimyasal biriktirme ile hazırlanan Pt- poli(anilin) elektrodunun yüzeyine kaplanmıştır.  $20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0,2^\circ\text{C}$ 'de önerilen elektrodun  $1,0 \times 10^{-5,8}$ - $1,0 \times 10^{-1,0}$  M derişim aralığında 58,1 mV/pSCN'lik eğim sergilediği gözlenmiştir. Elektrot pH 4,0 ve 6,0'da diğer anyonlara kıyasla tiyasiyanat anyonuna karşı yüksek seçicilik göstermiştir ve seçicilik sırası;  $\text{SCN}^- > \text{CrO}_4^- > \text{ClO}_4^- > \text{I}^- > \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} > \text{ClO}_3^- > \text{S}^{2-} > \text{SO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} = \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{Br}^- > \text{S}_2\text{O}_3^{2-} > \text{IO}_3^- > \text{CN}^- > \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_2^- = \text{NO}_3^-$  olarak belirlenmiştir. Elektrodun cevap süresinin 17 saniyeden az olduğu ve kararlılığının 170 saniyeden daha düşük olduğu gözlenmiştir. Fizyolojik olarak ilgili iyonları içeren yapay kan serumundaki elektrolitlerin elektrodun potansiyel cevabına önemli bir girişimi gözlenmemiştir. Yapay serumda, bu elektrodun, 57,9 mV'luk Nernstian eğimle ( $20^\circ\text{C} \pm 0,5^\circ\text{C}$ ) daha dar bir çalışma aralığında ( $\cong 1,0 \times 10^{-5,1}$ - $1,0 \times 10^{-1}$  M) olduğu bulunmuştur. Nernstian eğiminin azalması sonucu, inorganik katyonların ( $\text{Ca}^{2+}$  veya  $\text{Mg}^{2+}$  gibi) düşük girişim etkisi olduğu düşünülmüştür. Dolayısıyla, insan kanında mevcut olan bol miktardaki bozucu iyonların potansiyel cevabı etkilemediği söylenmiştir. Tris pH 5,5 tamponlu tiyosiyanat çözeltileri ile sürekli temas eden yüzeyi kaplı elektrodun bir ay



boyunca performansının bozulmadığı gözlemlenmiştir. Önerilen elektrodun cevap süresi 17s ve ömrü 6 ay olarak belirlenmiştir.

2011 yılında Singh ve arkadaşının yaptığı bir çalışmada, yeni sentezlenmiş çinko kompleksleri iyonofor olarak kullanılmış, tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrot özellikleri ve seçicilikleri bildirilmiştir. PME ve grafit yüzeyi kaplanmış (CGE) elektrodun optimum membran bileşimi %6 iyonofor, %33 PVC, %50 *o*-NPOE, % 2 heksadesiltrimetilamonyum bromür (HTABr) olarak belirlenmiştir. İç dolgu çözeltisi tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrot için iç dolgu çözeltisi olarak 0,01 M NaSCN çözeltisi kullanılmıştır. PME ve CGE elektrotları sırasıyla; 2 gün ve 1 gün boyunca 0,01 M NaSCN çözeltisi içerisinde şartlandırılmıştır. Önerilen PME ve CGE elektrotlarının doğrusal çalışma aralığı, eğimi, alt tayin sınırı sırasıyla;  $4,4 \times 10^{-7}$ - $1,0 \times 10^{-2}$  M ve  $8,9 \times 10^{-8}$ - $1,0 \times 10^{-2}$  M;  $58,2 \pm 0,3$  ve  $59,0 \pm 0,2$  mV/pSCN;  $2,2 \times 10^{-7}$  ve  $6,7 \times 10^{-8}$  M olarak bulunmuştur. Elektrotların (PME ve CGE) sırasıyla pH 3,0-7,5 ve 2,5-8,0'da kullanılabildiği, cevap sürelerinin 10 ve 8s, olduğu ve ömürlerinin 2 ve 3 ay olduğu bildirilmiştir. PME ve CGE seçicilik sırası  $SCN^- > ClO_4^- > I^- > NO_3^- > Br^- > Sal^- > CN^- > Cl^- > NO_2^- > F^- > H_2PO_4^- > MnO_4^- > S_2O_3^{2-} > SO_4^{2-} > PO_4^{3-} > Cr_2O_7^{2-} > C_2O_4^{2-} > CH_3COO^- > CrO_4^-$  olarak bulunmuştur. Önerilen elektrodun (CGE), biyolojik ve çevresel numunelerde tiyosiyanatın doğrudan belirlenmesinde ve ayrıca  $SCN^-$  iyonunun potansiyometrik titrasyonunda indikatör elektrot olarak başarıyla uygulandığı bildirilmiştir.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1 Materyal

##### 3.1.1 Kullanılan cihazlar ve donanım

Orion 720 A Model pH-iyon metre kullanılarak potansiyometrik ölçümler yapıldı. Thermo Orion 812600 kombine cam elektrodu pH ölçümlerinde kullanıldı. İç dolgu çözeltisi, gümüş klorür ile doymuş potasyum klorür (900002) ve dış dolgu çözeltisi potasyum nitrat (900003) olan çift temaslı Orion marka Ag/AgCl (900200) referans elektrodu potansiyel ölçümlerinde kullanıldı. Bu tez çalışmasında, iç dolgu çözeltisi tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrot veya katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrot indikatör elektrot olarak kullanıldı. Thermo Orion 812600 kombine cam elektrodu pH ve Orion marka Ag/AgCl (900200) referans elektrodu kullanılmadığında saf suda bekletildi.

Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrot yapımında bakır ve pirinç tel (çap: 3 mm) kullanıldı. Temizleme kitinden (BASi MF-2060) alınan bir ped üstüne bir kaç damla alüminyum oksit süspansiyonu (Buehler marka, 40-6377-032) damlatılarak elektrot yüzeyi kullanılmadan önce mekanik olarak temizlendi. Chiltern MS21S Model manyetik karıştırıcı çözeltilerin karıştırılması için kullanıldı. Isolab (1.622.01.001) marka vorteks cihazı katı-temaslı yüzeyi kaplı elektrotların hazırlanması için kullanılan membran kokteyllerini homojen hale getirmek için kullanıldı.

ELGA Purelab Classic Ultra Pure Water System cihazından iletkenliği 18,3 MΩ olan ultra saf su temin edildi ve tüm çözeltilerin hazırlanması için kullanıldı.

Elektrotların empedans ölçümlerinin gerçekleştirilmesi ve kronopotansiyometri çalışmalarından elde edilen potansiyel-süre ( $E-t$ ) eğrilerinin çizilmesi için CHi 660D Model Elektrokimyasal Analiz Sisteminden ve BASi C3 hücre standından yararlanıldı. Üçlü

elektrot sisteminde, Ag/AgCl (51343190) referans elektrot, Pt tel (BASi MW-1032) karşıt elektrot, hazırlanan iç dolgu çözelti PVC membran ve katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrotlar ise indikatör elektrot olarak kullanıldı.

### **3.1.2 Kullanılan kimyasal maddeler ve çözeltiler**

#### **3.1.2.1 Kimyasal maddeler**

Ticari olarak temin edilen diklorobis(metildifenil-fosfin)palladium(II) kompleksi tiyosiyanat-seçici elektrot yapımında iyonofor olarak kullanıldı. Çalışmada kullanılan tüm kimyasal maddeler, temin edildikleri firmalar ve saflık dereceleri çizelge 3.1’de verildi.

#### **3.1.2.2 Kalsiyum klorür çözeltisi**

0,1 M 100,0 mL’lik stok çözelti elde etmek için katı kalsiyum klorürden uygun miktarda tartıldı ve 100,0 mL’ye deiyonize su ile seyreltildi. İç dolgu çözeltisi olarak kullanılan  $1,0 \times 10^{-3}$  M CaCl<sub>2</sub> çözeltisi, bu stok çözeltiden hazırlandı.

#### **3.1.2.3 Sodyum klorür çözeltisi**

Hazırlanan elektrotların kalibrasyon ve potansiyel-süre eğrilerinin elde edilmesinde ve empedans ölçümlerinin yapılması sırasında iyonik şiddet ayarlayıcı (İŞA) olarak 2,0 M 100,0 mL’lik stok çözeltisi hazırlamak için katı sodyum klorürden uygun miktarda tartıldı ve 100,0 mL deiyonize suda çözüldü. Hazırlanan 2,0 M sodyum klorür stok çözeltisinden, ortamdaki derişimi 0,1 M olacak şekilde uygun miktarda alınıp deney çözeltisine ilave edildi.

Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firmalar ve saflık dereceleri

| <b>Kullanılan kimyasal maddeler</b>                     | <b>Firma Adı</b>   | <b>Saflık Derecesi</b>  |
|---|--------------------|---|
| Asetik asit   | Riedel-de Haën     | % 100   |
| Bakır (II) oksit <50 nm                                 | Sigma-Aldrich      | % 99,8  |
| Bis (2-etilhekzil) ftalat (BEHP)                        | Sigma-Aldrich      | Selectophore  |
| Borik asit  | Merck              | ≥ % 98,0  |
| Dibütil ftalat (DBP)                                    | Sigma-Aldrich      | Selectophore  |
| Dibütil sebakat (DBS)                                   | Sigma-Aldrich      | Selectophore  |
| Diklorobis(metildifenil-fosfin)palladium (II) kompleksi | Sigma-Aldrich      | % 97,0  |
| Erovil  | Vilsan             | 378,17 mg Eritromisin tiyosiyanata eşdeğer<br>0,0277 g tiyosiyanat/<br>1,0000 g |
| Etil alkol  | Merck              | ≥ % 98,0  |
| Gümüş nitrat  | Fluka              | ≥ % 95,0  |
| Hidroklorik asit  | Merck              | % 37-38   |
| Kalsiyum klorür   | Riedel-de Haën     | % 99,0-103,0  |
| Kobalt (II, III) oksit < 50 nm                          | Sigma-Aldrich      | % 99,8  |
| Morfolinoetansülfonik asit (MES)                        | Sigma-Aldrich      | ≥ % 99,0  |
| MWCNT   | www.cheaptubes.com | ≥ % 95,0  |
| MWCNT -COOH   | www.cheaptubes.com | ≥ % 95,0  |
| MWCNT-OH  | www.cheaptubes.com | ≥ % 95,0  |
| Nikel (II) oksit < 50 nm                                | Sigma-Aldrich      | % 99,8  |
| <i>o</i> -Nitrofenil oktil eter ( <i>o</i> -NPOE)       | Sigma-Aldrich      | ≥ % 99,0  |
| <i>o</i> -Nitrofenil pentil eter ( <i>o</i> -NPPE)      | Sigma-Aldrich      | ≥ % 99,0  |
| Poli(vinil klorür) (PVC)                                | Sigma-Aldrich      | Selectophore  |
| Potasyum iyodür   | Merck              | ≥ % 99,5  |
| Sitrik asit   | Merck              | % 99,5-100,5  |
| Sodyum benzoat  | Merck              | Analitik saflıkta   |
| Sodyum bromür   | Merck              | > %90,0   |
| Sodyum florür   | Merck              | En az % 99,0 saflıkta   |
| Sodyum hidroksit  | Merck              | En az % 97  |
| Sodyum iyodür   | Sigma-Aldrich      | ≥ % 99,0  |
| Sodyum karbonat   | Merck              | Analitik saflıkta   |
| Sodyum klorür   | Sigma-Aldrich      | Analitik saflıkta   |
| Sodyum nitrat   | Merck              | ≥ % 98,0  |
| Sodyum nitrit   | Merck              | En az % 99,0  |
| Sodyum perklorat  | Sigma-Aldrich      | % 98,0  |

Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firmalar ve saflık dereceleri (devamı)

| <b>Kullanılan kimyasal maddeler</b>                   | <b>Firma Adı</b> | <b>Saflık Derecesi</b> |
|---|------------------|------------------------|
| Sodyum salisilat                                      | Sigma-Aldrich    | Anaşitik saflıkta      |
| Sodyum sitrat   | Riedel-de Haën   | % 99,5                 |
| Sodyum tiyosiyanat                                    | Merck            | % 98,5                 |
| Tetrahütilamonyum tetrafenilborat (TBATPB)            | Sigma-Aldrich    | Selectophore           |
| Tetrafenilfosfonyum tetrafenilborat (TPPTPB)          | Sigma-Aldrich    | Selectophore           |
| Tetraheptilamonyum tetrafenilborat (THATPB)           | Sigma-Aldrich    | Selectophore           |
| Tetrahidrofuran (THF)                                 | Sigma-Aldrich    | % 99,5                 |
| Tris (hidroksimetil)aminometan hidroklorür (TRIS-HCl) | Sigma-Aldrich    | ≥ % 99                 |

#### 3.1.2.4 Sodyum tiyosiyanat ve gümüş nitrat çözeltilerinin hazırlanması

Potansiyometrik titrasyonlarda, analit olarak kullanılan sodyum tiyosiyanat çözeltisi derişimi  $5,0 \times 10^{-3}$  M olacak şekilde hazırlandı.

0,1 M 250,0 mL  $\text{AgNO}_3$  çözeltisi hazırlamak için uygun miktarlarda gümüş nitrat tartıldı ve deiyonize saf suda çözülerek hacmi 250,0 mL'ye tamamlandı ve hazırlanan gümüş nitrat çözeltisi ayarlanarak, analitik uygulamada stok titrant çözelti olarak kullanıldı.

#### 3.1.2.5 Kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanması

Kalibrasyon çözeltileri için, katı sodyum tiyosiyanattan 50'şer mL 2,5 M;  $2,0 \times 10^{-2}$  M;  $2,0 \times 10^{-4}$  M ve  $2,0 \times 10^{-6}$  M olacak şekilde stok çözeltiler hazırlandı. Bu çözeltilerden, uygun hacimlerde alınarak Bölüm 3.1.2.3'de hazırlanan NaCl çözeltisinden ortamda 0,1 M olacak şekilde ilave edildi. Son olarak, bu çözeltilerin pH'ları uygun tampon çözeltilerle sabit tutularak  $1,0 \times 10^{-8}$ - $1,0 \times 10^{-1}$  M derişim aralığında kalibrasyon serileri oluşturuldu. Bu çalışmada, iç dolgu çözeltili tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrot ve katı-temaslı

yüzeyi kaplı tiosiyanat-seçici elektrot için kalibrasyon çözeltileri sırasıyla pH: 4,0 ve pH: 5,0'a ayarlandı.

### **3.1.2.6 Tampon çözeltiler**

Tez çalışmasında MES, TRİS-HCl, asetik asit/asetat, Britton-Robinson (BR) ve sitrik asit/sitrat tampon çözeltileri kullanıldı. pH 3,0 sitrik asit/sitrat tampon çözeltisi için analitik derişimi 0,5 M olacak şekilde katı sodyum sitrattan uygun miktarda tartılıp seyreltik HCl ile pH'sı 3,0'a ayarlandı ve hacmi 100,0 mL'ye tamamlandı. pH 4,0 asetik asit/asetat tamponunu hazırlamak için analitik derişimi 1,0 M olacak şekilde uygun miktarda asetik asit, derişik sodyum hidroksit çözeltisi ile pH'sı 4,0'a ayarlandıktan sonra hacmi 1,0 L'ye tamamlandı. pH 5,0 ve 6,0 tampon çözeltilerini hazırlamak için MES kullanıldı. Analitik derişimi 0,5 M olacak şekilde uygun miktarda tartılan katı MES seyreltik HCl çözeltisi ile ayrı ayrı pH'sı 5,0 ve 6,0'a ayarlandıktan sonra hacimleri deiyonize su ile 100,0 mL'ye tamamlandı. Analitik derişimi 0,5 M olacak şekilde katı TRİS-HCl'den tartılan uygun miktarlara deiyonize su ilave edildikten sonra pH'sı derişik NaOH çözeltisi ilaveleriyle 7,0 ve 8,0'a ayarlanan 100,0 mL'lik iki farklı tampon çözelti hazırlandı. Fosforik asit (2,69 mL), asetik asit (2,29 mL) ve borik asidin (2,472 g) 1,0 L deiyonize suda çözülmesiyle hazırlanan BR tampon çözeltisinin pH'sı yaklaşık 2,0 olup uygun miktarlarda alınarak ve iyonik şiddet ayarlayıcı olan sodyum klorür ilave edildikten sonra seyreltik sodyum hidroksit çözeltisi ile pH 2 ila 11 arasında değişen tampon çözeltileri hazırlandı.

### **3.1.2.7 Seçicilik katsayısının belirlenmesinde kullanılan çözeltiler**

Tiyosiyanat-seçici elektrotlar için seçicilik katsayıları ayrı çözelti yöntemi kullanılarak belirlendi. Seçicilik katsayılarını belirlemek için, ilgili anyonların (bromür, benzoat, sitrat, salisilat, perklorat, nitrat, florür, klorür, iyodür ve nitrit) sodyum veya potasyum tuzlarından dört farklı stok çözelti (2,5 M;  $2,0 \times 10^{-2}$  M;  $2,0 \times 10^{-4}$  M ve  $2,0 \times 10^{-6}$  M) hazırlandı. Bu anyonlardan nitrit ve iyodür için çözeltilerin kullanılmadan önce hazırlanmasına dikkat

edildi. İç dolgu çözeltili tiosiyanat-seçici PVC membran elektrot ve katı-temaslı yüzeyi kaplı tiosiyanat-seçici elektrot için tampon derişimi ortamda 0,1 M olacak şekilde her bir anyonun stok çözeltisinden uygun miktarlarda alınarak sırasıyla asetik asit/asetat tampon çözeltisiyle pH 4,0'a ve MES tampon çözeltisiyle pH 5,0'a ayarlanan  $1,0 \times 10^{-8}$ - $1,0 \times 10^{-1}$  M aralığında bir seri kalibrasyon çözeltisi hazırlandı.

### **3.1.2.8 Veteriner ilaç numunesinin analize hazırlanması**

Antibakteriyel ilaçlar, kanatlıların bakteriyel enfeksiyonlarının tedavisinde ve kontrolünde kullanılan en önemli araçlardır (Filazi vd. 2017). Düşük konsantrasyonlarda dahi antibakteriyel ilaçlar mikroorganizmaların gelişimini önlemektedir (Botsoglou ve Fletouris 2001, Tekgül 2012). Hayvanlarda hastalıkların kontrol ve tedavisinde kullanılan antibakteriyel ilaçlar insanların tedavisinde kullanılanlarla benzerlik göstermektedir (Prescott 2008, Tekgül 2012). Erovil Oral Çözelti Tozu bu amaçla kullanılan antibakteriyel ilaç sınıfında yer almaktadır. Eritromisin, birçok bakteriyel enfeksiyonun tedavisinde bir makrolid olarak kullanılmaktadır (Fallah vd. 2018). Ayrıca eritromisin, gram pozitif ve bazı gram negatif mikroorganizmalara karşı etkilidir ve solunum, gastrointestinal ve genital sistem enfeksiyonlarının yanı sıra cilt ve yumuşak doku enfeksiyonlarının tedavisinde kullanılır (Jelic ve Antolovic 2016). Eritromisin protein sentezini engellemek için bakteriyel ribozomları doğrudan bağlayan yaygın olarak kullanılan makrolid bir antibiyotiktir (Preston 1986, Uchimura vd. 2019).

Erovil oral çözelti tozunun 1,0000 g'ında 350,0 mg eritromisin baza eşdeğer 378,17 mg eritromisin tiosiyanat içermektedir. Kullanılacak stok çözelti, 1,0000 g Erovil oral çözelti tozu tartılarak üzerine 60,0 mL etil alkol ilave edildikten sonra ultrasonik banyoda 2 saat bekletilerek içinde bulunan eritromisin tiosiyanatın çözeltiye geçmesi sağlandı. Daha sonra deiyonize saf su ile hacmi ölçülü balonda 100,0 mL'ye tamamlanarak derişimi  $4,8 \times 10^{-3}$  M olan bir stok çözelti hazırlandı.

## 3.2 Yöntem

### 3.2.1 Elektrotların yapımı

Ticari olarak temin edilen iyonofor (diklorobis (metildifenil-fosfin) palladium (II) kompleksi) iki farklı tipte tiyosiyanat-seçici elektrot yapımında kullanıldı ve bu elektrotların hazırlanması aşağıda ayrıntılı olarak verildi.

#### 3.2.1.1 İç dolgu çözeltili tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrotların hazırlanması

İç dolgu çözeltili tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrot yapımında iletkenlik artırıcı %2,3 TPPTPB, iyonofor %2,0 ve plastikleştirici %66,7 *o*-NPOE olacak şekilde tartılan miktarlar 5,0 mL THF içinde çözüldü ve daha sonra içine PVC (%29,0) katılarak hızlı bir şekilde karıştırıldı. Cam plaka üzerine yapıştırılmış cam halka (çap: 3,5 cm) içine homojen olan optimum membran çözeltisi döküldü ve oda sıcaklığında THF'nin buharlaşması için 24 saat bekletildi. Hazırlanan polimerik membran 7,0 mm'lik kısımlar halinde kesildi ve çapı 5,0 mm olan cam borunun ucuna tutturuldu. İç dolgu çözeltisi olarak  $1,0 \times 10^{-3}$  M  $\text{CaCl}_2$  çözeltisi kullanıldı ve cam borunun içine AgCl ile kaplanmış gümüş tel daldırılarak iç dolgu çözeltili tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrot hazırlandı.

#### 3.2.1.2 Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrotların hazırlanması

Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrot yapımında %1,0 iyonofor, %68,9 *o*-NPOE ve %30,0 PVC olacak şekilde tartılan miktarların 1,0 mL THF içinde çözülmesiyle membran kokteylleri hazırlandı. Elde edilen membran kokteyllinin her 100,0  $\mu\text{L}$ 'lik kısmı için ayrı ayrı 0,25 mg, 0,50 mg ve 1,0 mg karbon nanotüpler (MWCNT, MWCNT-OH, MWCNT-COOH) ve/veya karbon nanopartikül ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ , NiO, CuO) çeşitleri katıldı. Bu karışımlar her kaplama öncesi vortex ile iyi bir şekilde karıştırıldıktan sonra alınan 10,0



$\mu\text{L}$ 'lik kısımlar bakır tel veya pirinç tel elektrot yüzeyine kaplandı ve oda sıcaklığında THF'nin uzaklaşması için bekletildi.

### **3.2.2 Çalışma koşullarının belirlenmesi**

Optimum bileşimde hazırlanan elektrotların,  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 'de çalışma koşullarını ve performans özelliklerini belirlemek amacıyla tüm potansiyometrik çalışmaların yapılması için oluşturulan elektrokimyasal hücre Referans elektrot || Deney Çözeltisi | İSE şeklindedir.

#### **3.2.2.1 Optimum pH değeri**

Önerilen iç dolgu çözeltili tiosiyanat-seçici PVC membran ve katı-temaslı yüzeyi kaplı tiosiyanat-seçici elektrotların potansiyel cevabına pH'nın etkisini incelemek ve iyonoforun pH'ya duyarlılığını belirlemek için Bölüm 3.1.2.6'da verilen tampon çözeltilerden yararlanıldı. Geliştirilen iki farklı elektrot için, ortamda 0,1 M NaCl olacak şekilde tiosiyanat içermeyen ve seyreltik NaOH çözeltileriyle pH'sı 2,0-11,0 aralığında değişen bir seri çözelti hazırlandı. Geliştirilen elektrotların hazırlanan pH çözeltilerinde pH'ya karşı hücre potansiyelleri kaydedildi.

Elektrotların çalışması için en uygun pH potansiyelin değişmediği bölgeden yani iyonoforun pH'dan etkilenmediği aralıktan seçildi. Bölüm 3.1.2.6'da anlatıldığı gibi hazırlanan pH 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0 tampon çözeltileri kullanılarak iç dolgu çözeltili tiosiyanat-seçici PVC membran elektrot ve katı-temaslı yüzeyi kaplı tiosiyanat-seçici elektrot için ayrı ayrı kalibrasyon çözeltileri hazırlandı ve ölçülen hücre potansiyelleri ile kalibrasyon eğrileri çizildi. En geniş çalışma aralığında, Nernst eğimine en yakın eğimin elde edildiği pH değeri her iki elektrot için optimum pH değeri olarak seçildi.

### 3.2.2.2 Şartlandırma çözeltisi

Şartlandırma çözeltisinin, elektrotların potansiyometrik cevabına etkisi araştırmak için, hazırlanan tiyosiyanat-seçici elektrotlar saf su,  $1,0 \times 10^{-5}$  M NaSCN,  $1,0 \times 10^{-4}$  M NaSCN,  $1,0 \times 10^{-3}$  M NaSCN olmak üzere dört farklı ortamda 1'er saat şartlandırıldıktan sonra ve optimum çalışma pH'sında hazırlanan  $1,0 \times 10^{-8}$ - $1,0 \times 10^{-1}$  M NaSCN kalibrasyon serilerinde hücre potansiyelleri ölçüldü. En uygun şartlandırma çözeltisine karar vermek için elde edilen kalibrasyon eğrilerinin eğimlerine ve elektrotların çalışma aralıklarına bakıldı.

### 3.2.2.3 İç dolgu çözeltisi

Hazırlanan iç dolgu çözeltisi tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrodun potansiyometrik cevabına iç dolgu çözeltisinin etkisini araştırmak için,  $1,0 \times 10^{-3}$  M NaSCN,  $1,0 \times 10^{-3}$  M NaCl,  $1,0 \times 10^{-3}$  M CaCl<sub>2</sub>,  $1,0 \times 10^{-3}$  M NaCl ile  $1,0 \times 10^{-3}$  M NaSCN ve  $1,0 \times 10^{-5}$  M NaSCN ile  $1,0 \times 10^{-3}$  M CaCl<sub>2</sub> karışımı olmak üzere dört farklı iç dolgu çözeltisi kullanıldı. Beş farklı iç dolgu çözeltisi kullanılarak hazırlanan tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrotlarla oluşturulan elektrokimyasal hücrede, elde edilen potansiyel değerleriyle kalibrasyon eğrileri çizildi ve doğrusal çalışma aralıkları belirlendi. En uygun iç dolgu çözeltisini belirlemek için, kalibrasyon eğrilerinden en geniş doğrusal çalışma aralığına sahip ve Nernst eğimine en yakın eğim gösterenlerden yararlanıldı.

### 3.2.3 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

Çalışma elektrodu olarak tiyosiyanat-seçici katı-temaslı yüzeyi kaplı ve/veya iç dolgu çözeltisi PVC membran elektrot, referans elektrot olarak Ag/AgCl, karşıt elektrot olarak platin telin kullanıldığı üçlü elektrot sistemiyle, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) tekniğinden yararlanıldı. Hazırlanan elektrotlarla 25 °C'ta ortamda 0,1 M NaCl olacak şekilde MES (pH 5,0) ve asetik asit /asetat tamponunda (pH 4,0) ve farklı derişimlerde tiyosiyanat içeren ( $1,0 \times 10^{-5}$ ;  $1,0 \times 10^{-4}$ ;  $1,0 \times 10^{-3}$ ;  $1,0 \times 10^{-2}$ ;  $1,0 \times 10^{-1}$ M)

çözeltilerde çalışıldı. Deney parametreleri olarak 0,2 V'da, sinyal genliği 0,05 V olacak şekilde  $1,0 \times 10^6$ -0,01 Hz frekans aralıklarında Nyquist eğrileri elde edildi.

### **3.2.4 Hazırlanan elektrodun performans özelliklerinin belirlenmesi**

$20 \pm 2^\circ\text{C}$ 'da, optimum bileşimde hazırlanan iç dolgu çözelti PVC membranlı ve katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrotların sırasıyla pH 4,0'da ve pH 5,0'da performans özellikleri incelendi.

#### **3.2.4.1 Çalışma aralığı, eğim ve gözlenebilme sınırı**

Bölüm 3.2.2'de verilen elektrokimyasal hücre kullanılarak,  $1,0 \times 10^{-8}$ - $1,0 \times 10^{-1}$  M derişim aralığında hazırlanan çözeltilerde tiyosiyanat-seçici elektrotlarla ölçülen potansiyeller tiyosiyanat derişiminin eksi logaritmasına ( $-\log C_{\text{SCN}}$ ) karşı grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrileri oluşturuldu. Elde edilen bu eğrilerde doğrusal kısma bakılarak çalışma aralığına ve doğrusal kısmın eğimine bakılarak elektrotların eğimine karar verildi. Ayrıca, kronopotansiyometrik çalışmalardan elde edilen potansiyel-süre ( $E-t$ ) eğrilerinin her 10 katlık derişim farkına karşılık gelen denge potansiyellerinden yararlanılarak da kalibrasyon eğrileri çizildi. Bu eğrilerden elde edilen eğim değerleri pH-iyon metreden elde edilen verilerle çizilen kalibrasyon eğrilerinin eğim değerleriyle karşılaştırıldı.

Çizilen kalibrasyon eğrilerinin, düşük derişimlerdeki doğrusallıktan sapan kısmı ile doğrusal kısmının kesiştiği noktadaki derişim değeri bulunarak elektrotların gözlenebilme sınırları Microsoft Office Excel kullanılarak belirlendi.

### 3.2.4.2 Seçicilik katsayıları

Çeşitli tek yüklü anyonlar varlığında, çalışmada geliştirilen tiyosiyanat-seçici elektrotların potansiyometrik seçicilik katsayılarını ( $K_{A,B}^{pot}$ ) belirlemek için ayrı çözelti yöntemi kullanıldı. Ayrı çözelti yöntemi yönteminde (SSM), Bölüm 2.2.2'deki formül yardımı ile sabit pH'da ve  $1,0 \times 10^{-8}$ - $1,0 \times 10^{-1}$  M derişim aralığında, hem analit hem de bozucu anyonlar için hazırlanan kalibrasyon çözeltilerinde aynı derişimlere karşılık gelen potansiyelleri kaydedildi. Elde edilen kalibrasyon eğrilerinin eğim ve kesim noktaları seçicilik katsayılarının hesaplanmasında kullanıldı.

### 3.2.4.3 Cevap süresi ve ömür

İç dolgu çözeltili PVC membran ve katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrotların cevap süresini belirlemek amacıyla, her bir çözelti sabit hızla karıştırılırken hazırlanan elektrotlar düşük derişimden başlayarak yüksek derişime doğru ( $1,0 \times 10^{-8}$ - $1,0 \times 10^{-1}$  M) kalibrasyon çözeltilerine daldırıldı ve potansiyelin kararlı hale gelmesi için gereken süreler kaydedildi ve bu süre cevap süresi olarak alındı.

İkinci bir yöntem olarak kronopotansiyometrik yöntemle de elektrotların cevap süresi belirlendi. Bu amaçla, iç dolgu çözeltili ve katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrotlar için 0,1 M NaCl'li ortamda sırasıyla pH'sı 4,0 ve 5,0 olan tampon çözeltilisine tiyosiyanat derişimi on katlık farklılık gösterecek şekilde ilaveler yapılarak  $E-t$  grafikleri çizildi. Her tiyosiyanat ilavesinden sonra potansiyelin % 95 sabit kaldığı ve kararlı hale geldiği kabul edilen süre kaydedildi ve bu sürelerin ortalaması cevap süresi olarak belirlendi.

Her gün günde en az üç kez tekrarlanmak üzere, optimum membran bileşimindeki her iki elektrodun ömrünü belirlemek için optimum deney koşullarında hazırlanan çözeltilerde potansiyeller ölçülerek kalibrasyon eğrileri çizildi. Kalibrasyon eğrilerinden elde edilen

eğimlerin günlük ortalama değerleri zamana karşı grafiğe geçirildi ve önemli bir değişikliğin olmadığı ana kadar geçen süre elektrotların ömrü olarak belirlendi.

#### **3.2.4.4 Tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik**

Tekrarlanabilirlik için aynı iç dolgu çözeltili PVC membran ve katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrotla aynı gün ve belirli aralıklarla art arda kalibrasyon eğrileri çizilerek eğimler hesaplandı. Tekrar üretilebilirlik için ise aynı yöntemle hazırlanan dört farklı elektrotla belirli zamanlarda kalibrasyon eğrileri çizilerek eğimleri belirlendi. Eğimlerin hesaplanan bağıl standart sapmasının % 5'den küçük olmasıyla karar verildi.

#### **3.2.5 Analitik uygulama**

Optimum membran bileşimine sahip elektrotların analitik uygulanabilirliği iki şekilde incelendi:

*Sodyum tiyosiyanat çözeltisinin gümüş nitrat ile titrasyonu:* İç dolgu çözeltili tiyosiyanat-seçici PVC membran ve katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrotlar sırasıyla; pH'sı 4,0 ve 5,0 olan 0,1 M NaCl'nin kullanıldığı sabit iyonik şiddetli ortamda, derişimi  $5,0 \times 10^{-3}$  M olan NaSCN çözeltisi 0,1 M standart AgNO<sub>3</sub> çözeltisi ile titre edildi. Dönüm noktasında harcanan AgNO<sub>3</sub> hacmine eşdeğer tiyosiyanat miktarı hesaplandı ve beş kere tekrarlanan bu işlem sonucunda elde edilen tiyosiyanat miktarlarının ortalama değeri hesaplanarak sonuçlar % 95 güven seviyesinde güven aralığı şeklinde verildi.

*Erovil oral çözelti tozunda tiyosiyanat tayini:* Bölüm 3.1.2.8'deki gibi hazırlanan stok veteriner ilaç numune çözeltisinden 25'şer mL'lik örnekler alınarak, hazırlanan elektrotlar için sabit İŞA'lı ve pH'sı ayrı ayrı 4,0'a ve 5,0'a ayarlanan 50,0 mL'lik çözeltilerde çalışıldı. Standart AgNO<sub>3</sub> ile örnekler potansiyometrik titrasyon yöntemiyle titre edildi. Dönüm noktasında kullanılan AgNO<sub>3</sub> sarfiyatından ilacın 1,0000 g'ındakine karşılık gelen

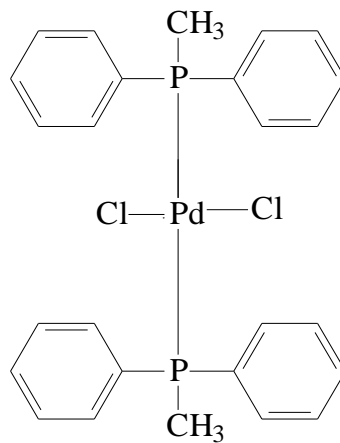
tiyosiyanat miktarı hesaplanarak erovil oral çözelti tozundaki beyan edilen değer ile karşılaştırıldı. Her iki elektrot için beş kez tekrarlanan bu işlem sonucunda yüzde geri kazanım değerleri hesaplandı. Veteriner ilaç numunesi için bulunan tiyosiyanat miktarlarının ortalaması %95 güven seviyesinde beyan edilen değerle istatistiki olarak karşılaştırıldı. Bu amaçla küçük örneklem  $t$  testi uygulanarak  $t$  deneysel ile  $t$  kritik değeri hesaplandı.



#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında açık formülü şekil 4.1’de gösterilen diklorobis(metildifenilfosfin) paladyum(II) kompleksinden iyonofor olarak yararlanılan iç dolgu çözeltili PVC membran ve katı-temaslı yüzeyi kaplı olmak üzere iki farklı yapım tekniğiyle tiyosiyanat-seçici elektrot hazırlandı.

Hazırlanan tiyosiyanat-seçici elektrotların membran bileşenlerinin optimum değerleri, doğrusal çalışma aralığı, eğimi, gözlenebilme sınırı, cevap süresi, ömrü ve seçicilik katsayıları gibi performans özelliklerine etkisi incelenerek belirlendi. Elektrotların uygun çalışma koşullarını belirlemek amacıyla, pH’nın ve şartlandırma çözeltisinin potansiyometrik cevaba etkisi araştırıldı. Katı-temaslı yüzeyi kaplı elektrottan farklı olarak iç dolgu çözeltili PVC membran elektrot için farklı iç dolgu çözeltileriyle de çalışıldı. Ayrıca, hazırlanan tiyosiyanat-seçici elektrotların, analitik uygulanabilirliği için potansiyometrik titrasyon, membran dirençlerindeki değişim gözlenerek cevap mekanizmasını desteklemek için elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve potansiyel-zaman (*E-t*) eğrilerinin çizilmesi için kronopotansiyometri yöntemleri kullanıldı. Hazırlanan bu elektrotlarla ilgili araştırma bulguları ve sonuçları aşağıda ayrıntılı olarak verildi.



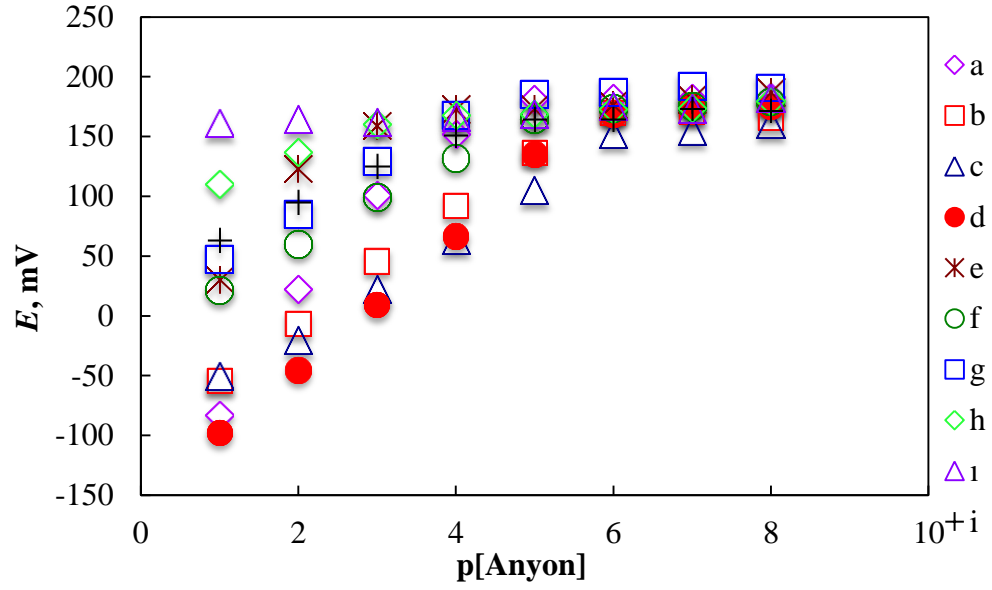
Şekil 4.1 Tiyosiyanat-seçici elektrot yapımında kullanılan iyonoforun kimyasal yapısı

#### 4.1 İç Dolgu Çözeltili Tiyosiyanat-seçici PVC Membran Elektrot Yapımı

Bu çalışmada ilk olarak şekil 4.1’de açık formülü gösterilen iyonoforla hazırlanan iç dolgu çözeltili PVC membran elektrotların pH 4,0’da (asetik asit/asetat tomponu) tiyosiyanat, bromür, benzoat, sitrat, nitrit, salisilat, perklorat, iyodür, nitrat, florür, klorür anyonlarına ne derece duyarlı olduğu belirlendi. Bu amaçla, her bir anyon için derişimi  $1,0 \times 10^{-8}$ - $1,0 \times 10^{-1}$  M aralığında değişen kalibrasyon çözeltilerindeki elektrodun potansiyel  $[E]$  değerleri okunarak  $E$ -p[Anyon] grafikleri çizildi (Şekil 4.2) ve bu PVC membran elektrotların en yüksek duyarlılıkla tiyosiyanata, daha düşük bir eğimle de salisilata ve perklorata cevap verdiği gözlemlendi. İncelenen diğer anyonlar için, elektrot cevaplarının düşük derişimlerde değişmeden kaldığı, yüksek derişimlerde ise ihmal edilecek kadar düşük olduğu bulundu. Sonuç olarak, kullanılan diklorobis(metildifenilfosfin)paladyum(II) kompleksinin tiyosiyanat-seçici elektrot yapımında iyonofor olarak kullanılabilceği belirlendi.

Literatürde metal kompleksleri için verilen merkez atom-anyon arasındaki elektrostatik etkileşimine dayandığı ifade edilmiş olsa da elektrodun cevap mekanizmasının iyonoforun metal merkeziyle anyon arasındaki spesifik bir etkileşime dayandığı da belirtilmektedir (Gismera vd. 2004, Muratoğlu vd. 2018). Buna göre tiyosiyanatın, yukarıda açık formülü görölen iyonoforun merkez atomu olan paladyum(II) ile etkileştiği söylenebilir. Bu etkileşimin paladyum(II) kompleksindeki klorürlerle anyonların tersinir olarak PVC membran içinde yer değiştirmesi şeklinde olduğu düşünöldü. Elektrodun diğer anyonlara göre tiyosiyanata daha duyarlı davranmasının nedeninin ise, merkez atoma bağlı klorürlerle anyonların tersinir yer değiştirmesinin membran içinde iyonoforun kimyasal çevresi dikkate alındığında, diğer anyonlara göre tiyosiyanat için daha kolay olmasından kaynaklandığı söylenebilir.





Şekil 4.2 İç dolgu çözeltili PVC membran elektrodun çeşitli anyonlara duyarlılığı (pH: 4,0, E-4 nolu elektrot)

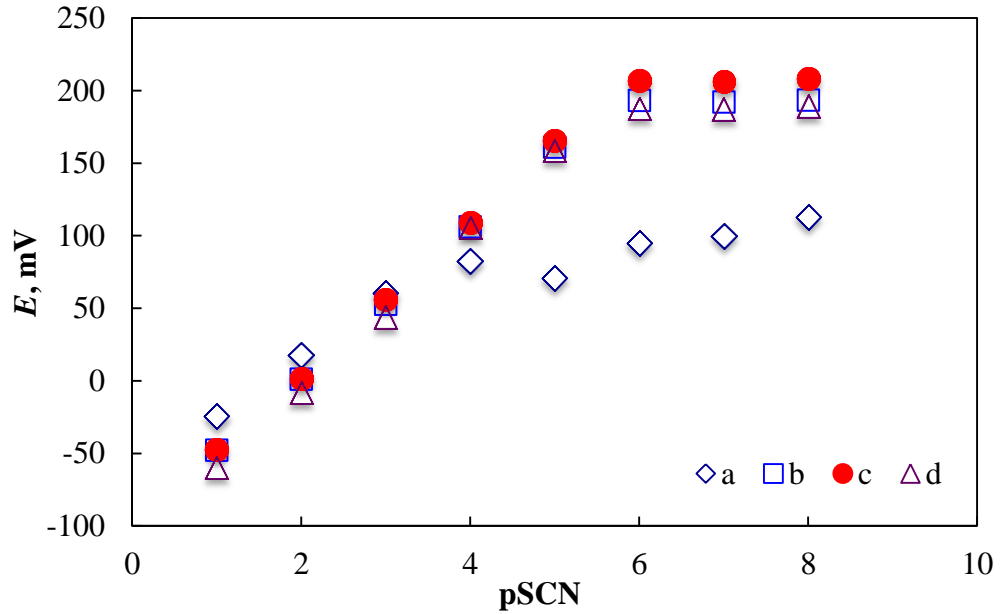
a: Salisilat, b:  $\text{ClO}_4^-$ , c:  $\Gamma^-$ , d:  $\text{SCN}^-$ , e: Benzoat, f:  $\text{Br}^-$ , g:  $\text{NO}_2^-$ , h: Sitrat, i:  $\text{NO}_3^-$ , j:  $\text{F}^-$ , k:  $\text{Cl}^-$

#### 4.1.1 Elektrot cevabına membran bileşiminin etkisi

İyonofor, plastikleştirici, polimerik destek malzemesi ve iletkenlik artırıcı iyon-seçici elektrotlarda seçici membran oluşturmak için kullanılmaktadır. Membran bileşenlerinin %30-33 PVC, %60-66 plastikleştirici, %1-7 iyonofor ve iyonoforun mol sayısına göre %50-70 oranında iletkenlik artırıcı olacak şekilde değiştiği bildirilmiştir (Pechenkina ve Mikhelson 2015, Muratoğlu 2017). %1,0-3,0 iyonofor oranının, Nernst cevabına yakın cevaplar sergileyen iyon-seçici elektrotların elde edilmesinde genellikle tercih edildiği literatürde görülmektedir (Shamsipur vd. 2005, Jesús Seguí vd. 2006, Benvidi vd. 2014). Bu bilgiler varlığında, plastikleştirici ile iletkenlik artırıcının miktarı ve türü, PVC ve iyonoforun miktarı değiştirilerek optimum membran bileşimi belirlendi. Çizelge 4.1'de, membran bileşimi değiştirilerek hazırlanan iç dolgu çözeltili tiosiyanat-seçici PVC membran elektrotlar ile ilgili sonuçlar ve yorumları ayrıntılı şekilde aşağıda verildi.

#### 4.1.1.1 İyonofor miktarının etkisi

Bu tez çalışmasında, hem iyonoforsuz hem de iyonofor oranı %1,0-3,0 olacak şekilde ve diğer membran bileşenleri sabit tutularak dört farklı elektrot hazırlandı. Bu membranlarda plastikleştirici ve PVC miktarları sabit tutularak iyonoforsuz (E-0), %1,0 iyonoforlu (E-1), %2,0 iyonoforlu (E-2) ve %3,0 iyonoforlu (E-3) olmak üzere dört farklı iç dolgu çözeltili PVC membran elektrotlar hazırlandı ve çizilen kalibrasyon eğrileri şekil 4.3'de verildi. İyonofor içermeyen ve %1,0-3,0 iyonofor içeren elektrotların,  $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$  M NaSCN aralığında sırasıyla;  $36,3 \pm 1,0$ ;  $49,1 \pm 1,1$ ;  $51,9 \pm 0,9$ ;  $51,5 \pm 0,7$  mV/pSCN eğimle doğrusal cevap sergiledikleri gözlemlendi. %1,0 %2,0 ve %3,0 iyonofor içeren elektrotların iyonofor içermeyen elektrottan daha yüksek duyarlılık gösterdiği belirlendi ve iyonofor miktarının değiştirilmesiyle hazırlanan elektrotların performans özellikleri çizelge 4.2'de ayrıntılı incelendi.



Şekil 4.3 İç dolgu çözeltili tiosiyanat-seçici PVC membran elektrotların potansiyometrik cevabına iyonofor oranının etkisi  
a. iyonoforsuz (E-0), b. %1,0 iyonofor (E-1), c. %2,0 iyonofor (E-2), d. %3,0 iyonofor (E-3)

Çizelge 4.1 Hazırlanan iç dolgu çözeltili tiosiyanat-seçici PVC membran elektrotların membran bileşimleri ve bazı performans özellikleri

| Elektrot No | İyonofor, % | PVC, %      | Plastikleştirici, %        | İA, % <sup>a</sup> | Eğim, mV/pSCN <sup>b</sup> | DÇA, pSCN <sup>c</sup> | R <sup>2</sup> <sup>d</sup> |
|-------------|-------------|-------------|----------------------------|--------------------|----------------------------|------------------------|-----------------------------|
| E-0         | -           | 30,3        | <i>o</i> -NPOE; 69,7       | -                  | 36,3±1,0 (N=3)             | 1-4                    | 0,9816                      |
| E-1         | 1,0         | 30,0        | <i>o</i> -NPOE; 69,0       | -                  | 49,1±1,1 (N=6)             | 1-6                    | 0,9960                      |
| E-2         | 2,0         | 29,7        | <i>o</i> -NPOE; 68,3       | -                  | 51,9±0,9 (N=6)             | 1-6                    | 0,9986                      |
| E-3         | 3,0         | 29,4        | <i>o</i> -NPOE; 67,6       | -                  | 51,5±0,7 (N=6)             | 1-6                    | 0,9926                      |
| <b>E-4</b>  | <b>2,0</b>  | <b>29,0</b> | <b><i>o</i>-NPOE; 66,7</b> | TPPTPB; 2,3        | <b>55,2±1,0 (N=5)</b>      | <b>1-6</b>             | <b>0,9952</b>               |
| E-5         | 2,0         | 29,0        | <i>o</i> -NPOE; 67,0       | TBATPB; 2,0        | 45,3±2,4 (N=5)             | 1-6                    | 0,9962                      |
| E-6         | 2,0         | 27,3        | <i>o</i> -NPOE; 68,1       | THATPB; 2,6        | 47,2±5,2 (N=5)             | 1-6                    | 0,9858                      |
| E-7         | -           | 29,5        | <i>o</i> -NPOE; 68,1       | TPPTPB; 2,4        | 28,1±3,6 (N=3)             | 1-4                    | 0,9666                      |
| E-8         | 2,0         | 29,0        | <i>o</i> -NPPE; 66,7       | TPPTPB; 2,3        | 52,4±1,0 (N=5)             | 1-6                    | 0,9953                      |
| E-9         | 2,0         | 29,0        | DBS; 66,7                  | TPPTPB; 2,3        | 54,3±9,7 (N=3)             | 1-5                    | 0,9981                      |
| E-10        | 2,0         | 29,0        | DBP; 66,7                  | TPPTPB; 2,3        | 52,6±0,6 (N=5)             | 1-5                    | 0,9990                      |
| E-11        | 2,0         | 29,0        | BEHP; 66,7                 | TPPTPB; 2,3        | 52,8±0,6 (N=3)             | 1-5                    | 0,9998                      |
| E-12        | 2,0         | 29,9        | <i>o</i> -NPOE; 65,8       | TPPTPB; 2,3        | 52,7±0,3 (N=4)             | 1-6                    | 0,9884                      |
| E-13        | 2,0         | 30,9        | <i>o</i> -NPOE; 64,8       | TPPTPB; 2,3        | 61,5±8,0 (N=3)             | 1-5                    | 0,9966                      |
| E-14        | 2,0         | 31,9        | <i>o</i> -NPOE; 63,8       | TPPTPB; 2,3        | 57,2±2,5 (N=3)             | 1-5                    | 0,9962                      |

<sup>a</sup>% 70 mol oranı, <sup>b</sup>% 95 GS,  $\bar{X} \pm ts / \sqrt{N}$  <sup>c</sup> Doğrusal çalışma aralığı, <sup>d</sup> Regresyon katsayısı

Çizilen kalibrasyon eğrilerinden, diklorobis (metildifenilfosfin) paladyum(II) kompleksinin tiyosiyanat iyonu için etkin bir iyonofor olduğu anlaşılmaktadır. Sonuç olarak %2,0 ve %3,0 iyonofor miktarı içeren elektrotların eğimleri arasında önemli bir eğim farkı olmadığından ve deneysel hatalar çerçevesinde hemen hemen sabit kabul edilebildiğinden, bundan sonraki çalışmalar için iyonofor oranı %2’de sabit tutuldu.

Çizelge 4.2 İç dolgu çözümlü tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrotlarına iyonofor miktarının etkisi

| Elektrot No | İyonofor, % | Eğim, mV/pSCN <sup>a</sup> | DÇA, pSCN <sup>b</sup> | R <sup>2</sup> <sup>c</sup> |
|-------------|-------------|----------------------------|------------------------|-----------------------------|
| E-0         | -           | 36,3±1,0 (N=3)             | 1-4                    | 0,9816                      |
| E-1         | 1,0         | 49,1±1,1 (N=6)             | 1-6                    | 0,9960                      |
| <b>E-2</b>  | <b>2,0</b>  | <b>51,9±0,9 (N=6)</b>      | <b>1-6</b>             | <b>0,9986</b>               |
| E-3         | 3,0         | 51,5±0,7 (N=6)             | 1-6                    | 0,9926                      |

<sup>a</sup> % 95 GS,  $\bar{X} \pm ts / \sqrt{N}$ , <sup>b</sup> Doğrusal çalışma aralığı, <sup>c</sup> Regresyon katsayısı

#### 4.1.1.2 İletkenlik arttırıcı türünün etkisi

Membranın lipofilikliğini arttırmak ve iyonoforu tercih edilen bağlanma konformasyonunda organize etmeye hizmet edebilmesi için büyük organik tuzlar kullanılmaktadır. Bu tuzlara yaygın olarak lipofilik tuzlar denir. Bu katkı maddeleri, iyon-seçici elektrotlar için kararlı potansiyel okumaları üretmeye yardımcı olmaktadır (Patko 2009, Grady 2010). Elektrot matrisinde lipofilik tuz olan iletkenlik arttırıcıların kullanılmasının, hazırlanan elektrotların potansiyometrik cevabını etkilediğini gösteren çalışmalar literatürde bulunmaktadır (Ardakani vd 2002, Amini vd. 2003, Shamsipur vd. 2005, Ardakani vd. 2006, Singh vd. 2007, Singh ve Singh 2011, Chandra vd. 2016). Bu çalışmada E-2 elektrodu için elde edilen eğim değerinin (51,9±0,9 mV/pSCN) literatürdeki benzer elektrotlardan nispeten düşük olması nedeniyle membran bileşimine iletkenlik arttırıcılar katılarak elektrotların performansı değerlendirildi. Hazırlanan tiyosiyanat-seçici elektrodun cevabına iletkenlik arttırıcı türünün etkisini incelemek amacıyla, TBATPB, TPPTPB ve THATPB olmak üzere üç farklı iletkenlik arttırıcı kullanıldı. Literatürde iletkenlik arttırıcı miktarının iyonoforun mol sayısının %70’i kadar olmasının uygun olabildiği bildirilmiştir (Eugster vd. 1991, Schaller vd. 1994).

İletkenlik arttırıcı miktarı iyonofora göre %70 mol oranında olacak şekilde, *o*-NPOE, PVC ve iyonofor miktarı sabit tutularak, sırasıyla E-4, E-5, E-6 elektrotları hazırlandı (Çizelge 4.1). Bu elektrotların membran bileşimleri çizelge 4.1’de ve ilgili kalibrasyon eğrileri şekil 4.4’de verildi. Çizelge 4.3 ve şekil 4.4’den anlaşıldığı gibi TPPTPB ilavesinin  $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$  M NaSCN çalışma aralığında elektrodun eğimini iyileştirdiği ve elektrot performansına (E-4) olumlu etki ettiği görüldü. Ayrıca iyonofor kullanılmadan, iletkenlik arttırıcı olarak sadece TPPTPB’nin kullanıldığı ayrı bir PVC membran elektrot (E-7) da hazırlandı (Şekil 4.4). İletkenlik arttırıcı olarak kullanılan TPPTPB ve iyonoforun sinerjik etkiyle elektrodun performansını iyileştirdiği gözlemlendi. Farklı iletkenlik arttırıcılar kullanılarak hazırlanan elektrotların performans özellikleri çizelge 4.3 verildi. İletkenlik arttırıcı olarak TPPTPB kullanılmasına karar verildi.

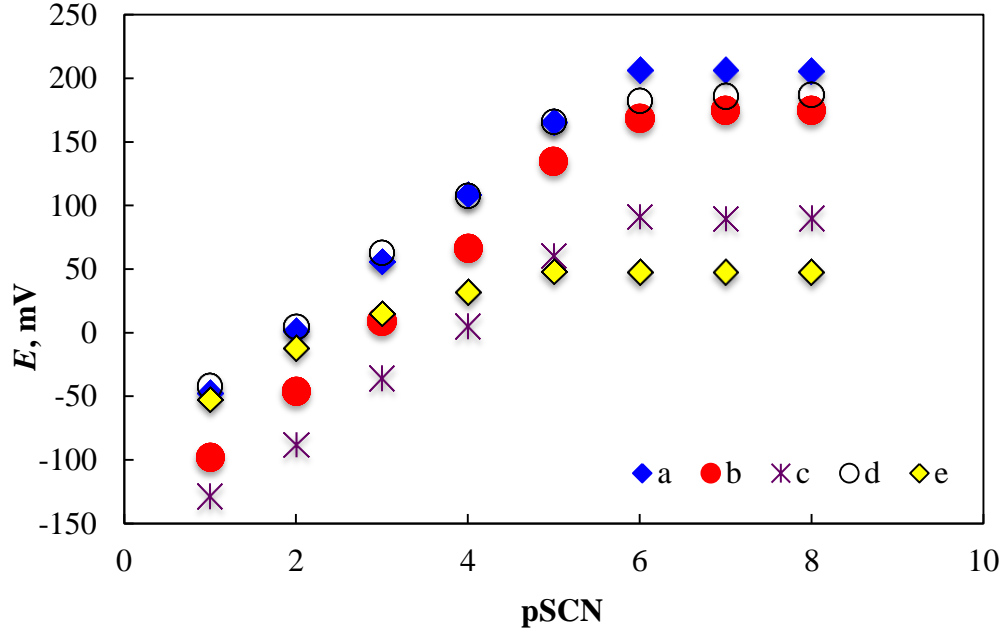
Çizelge 4.3 İç dolgu çözeltili tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrotların potansiyometrik cevabına iletkenlik arttırıcı türünün etkisi

| Performans Özellikleri      | İletkenlik arttırıcı türleri |                          |                   |                   |                      |
|-----------------------------|------------------------------|--------------------------|-------------------|-------------------|----------------------|
|                             | E-2                          | E-4                      | E-5               | E-6               | E-7                  |
|                             | İA’sız                       | TPPTPB                   | TBATPB            | THATPB            | İyonoforsuz + TPPTPB |
| Eğim, mV/pSCN <sup>a</sup>  | 51,9±0,9<br>(N=6)            | <b>55,2±1,0</b><br>(N=5) | 45,3±2,4<br>(N=5) | 47,2±5,2<br>(N=5) | 28,1±3,6<br>(N=3)    |
| DÇA, pSCN <sup>b</sup>      | 1-6                          | <b>1-6</b>               | 1-6               | 1-6               | 1-4                  |
| R <sup>2</sup> <sup>c</sup> | 0,9986                       | <b>0,9952</b>            | 0,9962            | 0,9858            | 0,9666               |

<sup>a</sup> % 95 GS,  $\bar{X} \pm ts / \sqrt{N}$ , <sup>b</sup> Doğrusal çalışma aralığı, <sup>c</sup> Regresyon katsayısı

İyonofor ile TPPTPB birlikte kullanılarak hazırlanan PVC membranlı elektrotta (E-4), iletkenlik arttırıcısız elektroda (E-2) göre eğimde bir artış görüldü. Elektrotların tiyosiyanat cevabındaki artışın nedeninin, iletkenlik arttırıcının anyonunun iyonofordaki klorürlerle yer değiştirmesinden sonra yeni oluşan paladyum kompleksindeki TPPTPB anyonuyla tiyosiyanatın daha kolay tersinir yer değiştirmesinden kaynaklandığı söylenebilir. Bu durum, paladyum kompleksindeki klorür ile TPPTPB anyonu arasındaki dengenin değişmesi sonucu PVC membran yüzeyinde tiyosiyanatın yer değiştirme dengesinin daha kolay hale gelmesiyle açıklanabilir. Sadece iletkenlik arttırıcı içeren E-7 elektrodunun eğiminin (28,1±3,6) oldukça düşük olduğu gözlemlendi. E-7 elektrodunun düşük bir eğimle de olsa tiyosiyanat duyarlılığı göstermesinin nedeni ise

TPPTPB'nin tiyosiyanat ile etkileşmesi olabilir. İyonofor ve TPPTPB karışımının (E-4) elektrot cevabında iyileşme sağlamış olması, membranda sinerjik etki yaratmış olmalarının bir sonucu olarak değerlendirilebilir.



Şekil 4.4 İç dolgu çözeltili tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrotların potansiyometrik cevabına iletkenlik artırıcı türünün etkisi

a. İletkenlik artırıcı yok (E-2), b. TPPTPB (E-4), c. TBATPB (E-5), d. THATPB (E-6), e. iyonofor yok, TPPTPB (E-7)

#### 4.1.1.3 Plastikleştirici türünün ve miktarının etkisi

Plastikleştiriciler iyon-seçici elektrotlarda membranlar için başlıca iki önemli rol oynamaktadır: iyonoforlar için hem çözücü görevi görürler hem de yüksek camsı geçiş sıcaklıklarına sahip polimerlere esneklik kazandırır (Pechenkina ve Mikhelson 2015). Plastikleştiricinin iyon değişim hızı, iyonofor ile karşılaştırıldığında genellikle küçük olmakla birlikte, membrandaki iyonoforla ilişkili plastikleştirici miktarı, İSE'nin duyarlılığını etkileyen önemli bir etkiye sahiptir (Carey, 2015). Yüksek lipofilik özelliğe sahip olan plastikleştiricinin yapısı, polimer destek malzemesi ve iyonofor ile uyumlu olmalı ve sulu çözeltilerde çözünürlüğü düşük olmalıdır. (Mihali vd. 2012). Membranın polarlığını arttıran ve iyonların dağılımını kolaylaştıran plastikleştiriciler polimerlerin camsı geçiş sıcaklığını düşürmektedir ve iyonoforlara hareketlilik

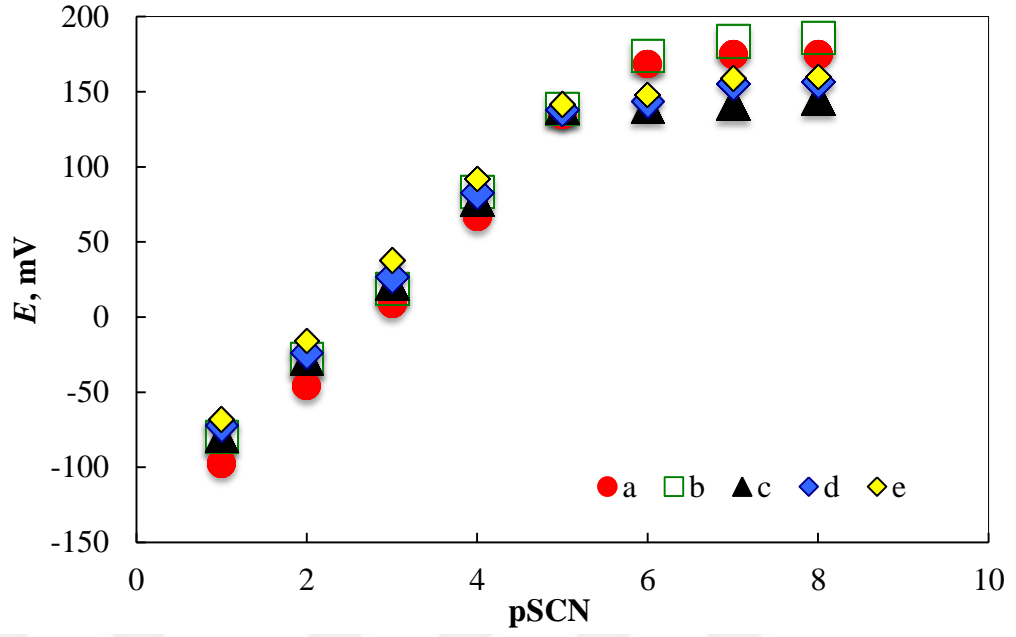
kazandırmaktadırlar (Antonisse ve Reinhoudt 1999). Plastikleştiricilerin, PVC matris içindeki iyonoforun hareketliliğini etkilemesinin yanı sıra polimerik membranın dielektrik sabitini etkilediği de literatürde raporlarında bildirilmiştir (Bakker vd. 1997, Soleymanpour vd. 2006, Chandra vd. 2016).

Bu bilgilere dayanarak plastikleştirici türünün etkisini incelemek amacıyla, iletkenlik arttırıcı olarak TPPTPB'nin kullanıldığı, iyonoforun %2,0, PVC'nin %29,0 ve plastikleştiricinin %66,7'de sabit tutulduğu ve beş farklı plastikleştiricinin kullanıldığı beş adet iç dolgu çözeltili tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrot hazırlandı (E-4, E-8, E-9, E-10 ve E-11). Tüm elektrotlarla ilgili kalibrasyon eğrileri şekil 4.5'de performans özellikleri çizelge 4.4'de verildi. *o*-NPOE ve *o*-NPPE plastikleştiricileri ile hazırlanan iç dolgu çözeltili tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrotların (E-4 ve E-8'in) potansiyometrik cevaplarının daha iyi olduğu çizelge 4.4'de görülmekte olup *o*-NPPE ile hazırlanan E-8 elektrodunun zamanla eğiminin düştüğü belirlendiği için ömrünün kısa olması nedeniyle plastikleştirici türü olarak *o*-NPOE kullanılmasına karar verildi.

Çizelge 4.4 İç dolgu çözeltili tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrotların potansiyometrik cevabına plastikleştirici türünün etkisi

| Performans özellikleri     | Plastikleştirici türleri |                   |                   |                   |                   |
|----------------------------|--------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|                            | E-4                      | E-8               | E-9               | E-10              | E-11              |
|                            | <i>o</i> -NPOE           | <i>o</i> -NPPE    | DBS               | DBP               | BEHP              |
| Eğim, mV/pSCN <sup>a</sup> | <b>55,2±1,0</b><br>(N=5) | 52,4±1,0<br>(N=5) | 54,3±9,7<br>(N=3) | 52,6±0,6<br>(N=5) | 52,8±0,6<br>(N=3) |
| DÇA, pSCN <sup>b</sup>     | <b>1-6</b>               | 1-6               | 1-5               | 1-5               | 1-5               |
| $R^2$ <sup>c</sup>         | <b>0,9952</b>            | 0,9953            | 0,9981            | 0,9990            | 0,9998            |

<sup>a</sup> % 95 GS,  $\bar{X} \pm ts / \sqrt{N}$ , <sup>b</sup> Doğrusal çalışma aralığı, <sup>c</sup> Regresyon katsayısı

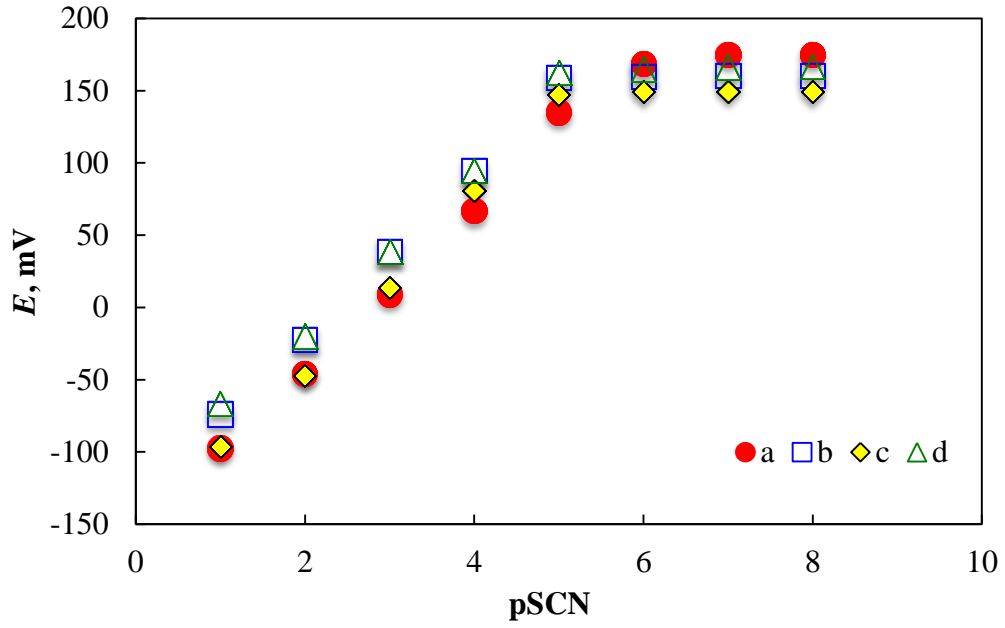


Şekil 4.5 İç dolgu çözeltili tiosiyanat-seçici PVC membran elektrotların potansiyometrik cevabına plastikleştirici türünün etkisi

a. *o*-NPOE (E-4), b. *o*-NPPE (E-8), c. DBS (E-9), d. DBP (E-10), e. BEHP (E-11)

Plastikleştirici miktarının etkisini araştırmak için, dört farklı membran bileşimine sahip elektrot hazırlandı. Hazırlanan E-4, E-12, E-13 ve E-14'ün membran bileşimleri ve performans özellikleri çizelge 4.5'de ve kalibrasyon eğrileri şekil 4.6'da verildi. Plastikleştirici miktarı azaldıkça E-12 elektrodu için elektrodun eğiminde azalma gözlenirken, E-13 ve E-14 elektrotları için çalışma aralıklarında daralma gözlemlendi (Çizelge 4.5). Bunun nedeninin, plastikleştirici miktarı azaldıkça membranın akışkanlığının azalması sonucunda kolay kütle aktarımına imkan tanımayan bir membran elde edilmesinden kaynaklandığı söylenebilir. Bu nedenle, plastikleştirici olarak *o*-NPOE miktarının %66,7'de sabit tutulmasına karar verildi.





Şekil 4.6 İç dolgu çözeltili tiosiyanat-seçici PVC membran elektrotların potansiyometrik cevabına plastikleştirici miktarının etkisi

a. % 66,7 *o*-NPOE (E-4), b. % 66,4 *o*-NPOE (E-12), c. % 66,1 *o*-NPOE (E-13), d. % 65,7 *o*-NPOE (E-14)

Çizelge 4.5 İç dolgu çözeltili tiosiyanat-seçici PVC membran elektrotların potansiyometrik cevabına plastikleştirici miktarının etkisi

| Performans Özellikleri      | Plastikleştirici miktarı ( <i>o</i> -NPOE) |                   |                   |                   |
|-----------------------------|--|-------------------|-------------------|-------------------|
|                             | E-4  | E-12              | E-13              | E-14              |
|                             | % 66,7                                     | % 65,8            | % 64,8            | % 63,8            |
| Eğim, mV/pSCN <sup>a</sup>  | <b>55,2±1,0</b><br>(N=5)                   | 52,7±0,3<br>(N=4) | 61,5±8,0<br>(N=3) | 57,2±2,5<br>(N=3) |
| DÇA, pSCN <sup>b</sup>      | <b>1-6</b>                                 | 1-6               | 1-5               | 1-5               |
| R <sup>2</sup> <sup>c</sup> | <b>0,9952</b>                              | 0,9884            | 0,9966            | 0,9962            |

<sup>a</sup> % 95 GS,  $\bar{X} \pm ts / \sqrt{N}$ , <sup>b</sup> Doğrusal çalışma aralığı, <sup>c</sup> Regresyon katsayısı

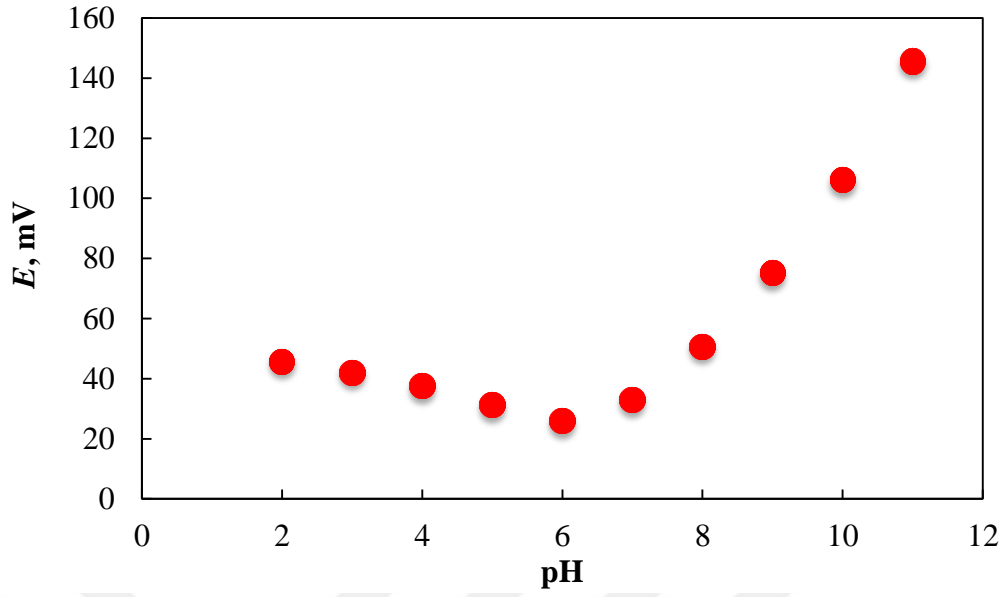
#### 4.1.2 Elektrot cevabına çalışma koşullarının etkisi

İç dolgu çözeltili tiosiyanat-seçici PVC membran elektrotların optimizasyonundan elde edilen sonuçlara bakılarak en iyi performans gösteren elektrodun E-4 olduğu belirlendi. Optimum membran bileşimi; %2,0 iyonofor, %28,96 PVC, %66,73 *o*-NPOE ve iyonoforun mol sayısına göre %70 oranında TPPTPB (%2,3) olan bu elektrodun cevabına çalışma koşullarının etkisi aşağıda ayrıntılı olarak anlatıldı.

#### 4.1.2.1 pH'nın etkisi

Metal kompleksi temelli elektrotlarda, merkezi metal atomu anyon-seçici elektrotların çalışmasında önemli rol oynamaktadır (Suman ve Singh 2019). Özellikle azotlu, fosforlu ligandların sahip oldukları ortaklanmamış elektron çiftlerinin çözeltideki protonla etkileşimleri söz konusu olabilir. Bu nedenle, çalışılan iyonoforun yapısındaki fosfor atomları nedeniyle iç dolgu çözeltili tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrodun potansiyometrik cevabına ortamın pH'sının etkisi incelendi.

Ortamın pH'sı metal komplekslerinin dayanıklılığını etkilemektedir. Bazı metal kompleksleri asidik ortamlarda metal iyonu ile yer değiştirerek metal kompleksin yapısında değişikliğe neden olmaktadır (Skoog vd. 1998). Tiyosiyanat-seçici elektrotların cevabına ortamın pH'sının etkisini araştırmak için, bu çalışmada iyonofor olarak kullanılan paladyum(II) kompleksinin hidrojen iyonuna duyarlılığı 0,1 M NaCl varlığında, pH'sı NaOH ilavesiyle 2,0-11,0 arasında değiştirilen BR tampon çözeltilerindeki potansiyellerin pH'ya karşı kaydedilmesiyle incelendi (Şekil 4.7). Bu amaçla kullanılan E-4 elektrodunun potansiyelinin asidik bölge ( $\text{pH} \leq 6$ ) ile  $\text{pH} \geq 7$  arasında farklı davranış sergilediği gözlemlendi. Bu da iyonoforun asidik pH'larda hemen hemen sabit kalarak  $\text{H}^+$ 'den etkilenmediği,  $\text{pH} \geq 7$  ortamlarında ise iyonoforun yapısındaki klorür iyonlarının bazik ortamda hidroksil iyonlarıyla kısmen de olsa yarışarak elektrodun  $\text{OH}^-$  iyonuna duyarlı ( $28,1\text{mV/pH}$ ) davrandığı şeklinde yorumlanabilir. Şekil 4.7'de görüldüğü gibi, asidik ortamda, iyonoforun pH'dan çok etkilenmemesinin nedeni paladyum iyonu ile  $\text{H}^+$  iyonunun yer değiştirerek  $\text{H}^+$  iyonunun fosfor atomuna bağlanmasının oldukça güç olmasından kaynaklandığı şeklinde açıklanabilir. Bu nedenle sabit iyonik şiddetli ortamda, en uygun çalışma pH'sının belirlenmesi için, BR (pH 2,0), sitrik asit/sitrat (pH 3,0), asetik asit/asetat (pH 4,0), MES (pH 5,0; pH 6,0) ve TRİS-HCl (pH 7,0; pH 8,0) tampon çözeltileri kullanılarak yedi farklı kalibrasyon serisi hazırlandı.



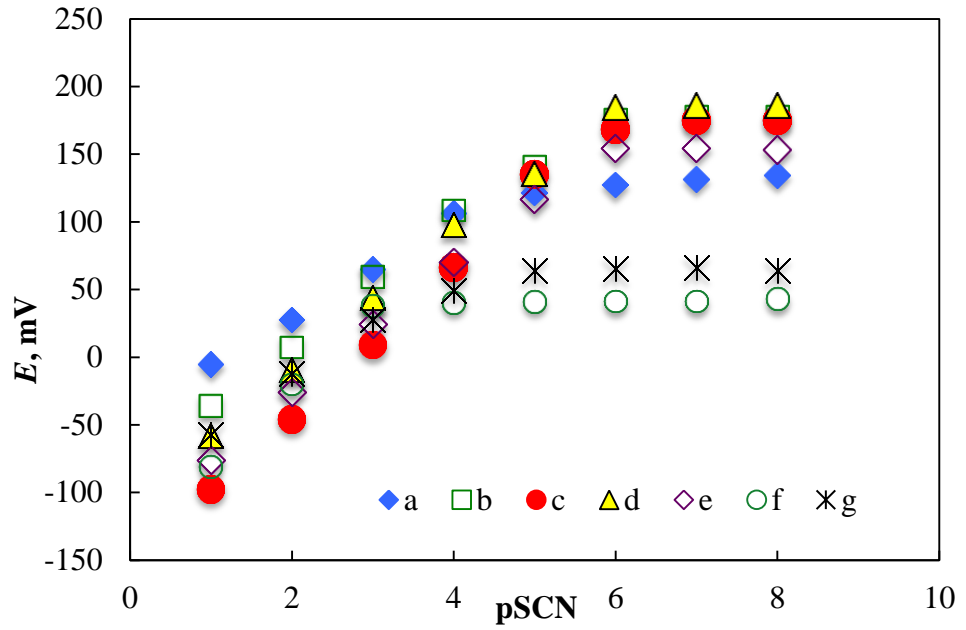
Şekil 4.7 İç dolgu çözeltili tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrodun potansiyometrik cevabına pH'nın etkisi

E-4 elektrodu için çizilen kalibrasyon eğrileri şekil 4.8'de ve bu eğrilerden elde edilen eğim ve çalışma aralıkları çizelge 4.6'da verildi. pH'ya bağlı olarak E-4 elektrodunun çalışma aralıklarının değiştiği ve en yüksek eğimin pH 4,0'da elde edildiği belirlendi. Sonuç olarak iç dolgu çözeltili tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrodun optimum çalışma pH'sı 4,0 olarak kabul edildi ve bundan sonra yapılan tüm çalışmalar bu pH'da gerçekleştirildi.

Çizelge 4.6 İç dolgu çözeltili tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrodun potansiyometrik cevabına pH'nın etkisi

| pH         | Eğim, mV/pSCN <sup>a</sup> | DÇA, pSCN <sup>b</sup> | $R^2$ <sup>c</sup> |
|------------|----------------------------|------------------------|--------------------|
| 2,0        | 37,3±1,0 (N=3)             | 1-4                    | 0,9977             |
| 3,0        | 43,1±3,0 (N=3)             | 1-6                    | 0,9924             |
| <b>4,0</b> | <b>55,2±1,0 (N=5)</b>      | <b>1-6</b>             | <b>0,9952</b>      |
| 5,0        | 48,6±2,3 (N=5)             | 1-6                    | 0,9979             |
| 6,0        | 46,7±1,2 (N=5)             | 1-6                    | 0,9978             |
| 7,0        | 59,5±1,8 (N=3)             | 1-3                    | 0,9997             |
| 8,0        | 42,5±2,1 (N=3)             | 1-3                    | 0,9986             |

<sup>a</sup> % 95 GS,  $\bar{X} \pm ts / \sqrt{N}$ , <sup>b</sup> Doğrusal çalışma aralığı, <sup>c</sup> Regresyon katsayısı



Şekil 4.8 İç dolgu çözeltili tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrodunun farklı pH'lardaki kalibrasyon eğrileri

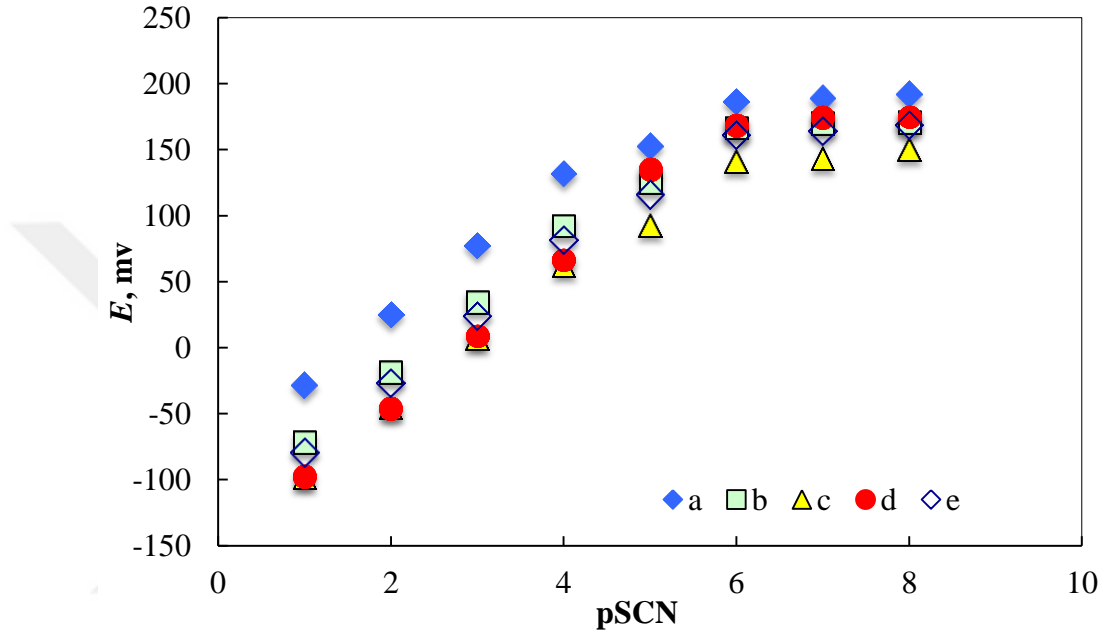
pH: a: 2,0; b: 3,0; c: 4,0; d: 5,0; e: 6,0; f: 7,0; g: 8,0

#### 4.1.2.2 İç dolgu çözeltileri ve şartlandırma çözeltisinin etkisi

İç dolgu çözeltisi ve şartlandırma çözeltisinin iyon-seçici elektrotların potansiyometrik cevabını etkilediği bilinmektedir. Bu amaçla tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrodun potansiyometrik cevabına iç dolgu çözeltisinin etkisini incelemek için  $1,0 \times 10^{-3}$  M NaSCN,  $1,0 \times 10^{-3}$  M NaCl,  $1,0 \times 10^{-3}$  M CaCl<sub>2</sub>,  $1,0 \times 10^{-3}$  M NaCl ile  $1,0 \times 10^{-3}$  M NaSCN ve  $1,0 \times 10^{-5}$  M NaSCN ile  $1,0 \times 10^{-3}$  M CaCl<sub>2</sub> karışımı olmak üzere beş farklı iç dolgu çözeltisi kullanıldı. Bu çözeltiler kullanılarak E-4 için elde edilen kalibrasyon eğrileri şekil 4.9'da, bu eğrilerden belirlenen eğim ve çalışma aralıkları belirlenip çizelge 4.7'de verildi.

Analit iyonu içeren iç dolgu çözeltili elektrotların performans özelliklerine bakıldığında, çalışma aralığının değişmediği ama eğimlerinin Nernst eğiminden düşük olduğu belirlendi. NaSCN içeren iç dolgu çözeltileri kullanılarak hazırlanan elektrotların eğimlerinin düşmesinin nedeni, analit iyonunun PVC membrandan sızmasından kaynaklanabileceği öngörüldü. Farklı iç dolgu çözeltileri ile hazırlanmış elektrotların

eğimlerine bakılarak (Şekil 4.9) analit içermeyen  $1,0 \times 10^{-3}$  M  $\text{CaCl}_2$  çözeltisinin en uygun iç dolgu çözeltisi olduğuna karar verildi. İnert tuzlar kullanılarak hazırlanan iç dolgu çözeltilerinin iyon-seçici elektrotlar için potansiyometrik cevaplarında önemli bir etkisi olduğu literatürde yer almaktadır. Elde edilen bu sonuç da literatürle de uyumludur (Bakker vd. 1999).



Şekil 4.9 İç dolgu çözeltili tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrotların potansiyometrik cevabına iç dolgu çözeltisinin etkisi

(a)  $1,0 \times 10^{-3}$  M NaSCN, (b)  $1,0 \times 10^{-3}$  M NaCl +  $1,0 \times 10^{-3}$  M NaSCN karışımı, (c)  $1,0 \times 10^{-3}$  M NaCl, (d)  $1,0 \times 10^{-3}$  M  $\text{CaCl}_2$ , (e)  $1,0 \times 10^{-5}$  M NaSCN +  $1,0 \times 10^{-3}$  M  $\text{CaCl}_2$  karışımı

Çizelge 4.7 İç dolgu çözeltili tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrodun potansiyometrik cevabına iç dolgu çözeltisinin etkisi

| İç dolgu çözeltisi  | Eğim, mV/pSCN <sup>a</sup>                          | DÇA, pSCN <sup>b</sup> | $R^2$ <sup>c</sup> |
|---|---|------------------------|--------------------|
| $1,0 \times 10^{-3}$ M NaSCN  | $43,2 \pm 3,37$ ( $N=4$ )                           | 1-6                    | 0,9780             |
| $1,0 \times 10^{-3}$ M NaCl   | $48,4 \pm 3,9$ ( $N=4$ )                            | 1-6                    | 0,9931             |
| <b><math>1,0 \times 10^{-3}</math> M <math>\text{CaCl}_2</math></b>   | <b><math>55,2 \pm 1,0</math> (<math>N=5</math>)</b> | <b>1-6</b>             | <b>0,9952</b>      |
| $1,0 \times 10^{-3}$ M NaCl + $1,0 \times 10^{-3}$ M NaSCN            | $48,1 \pm 0,7$ ( $N=3$ )                            | 1-6                    | 0,9922             |
| $1,0 \times 10^{-5}$ M NaSCN + $1,0 \times 10^{-3}$ M $\text{CaCl}_2$ | $48,2 \pm 2,0$ ( $N=3$ )                            | 1-6                    | 0,9951             |

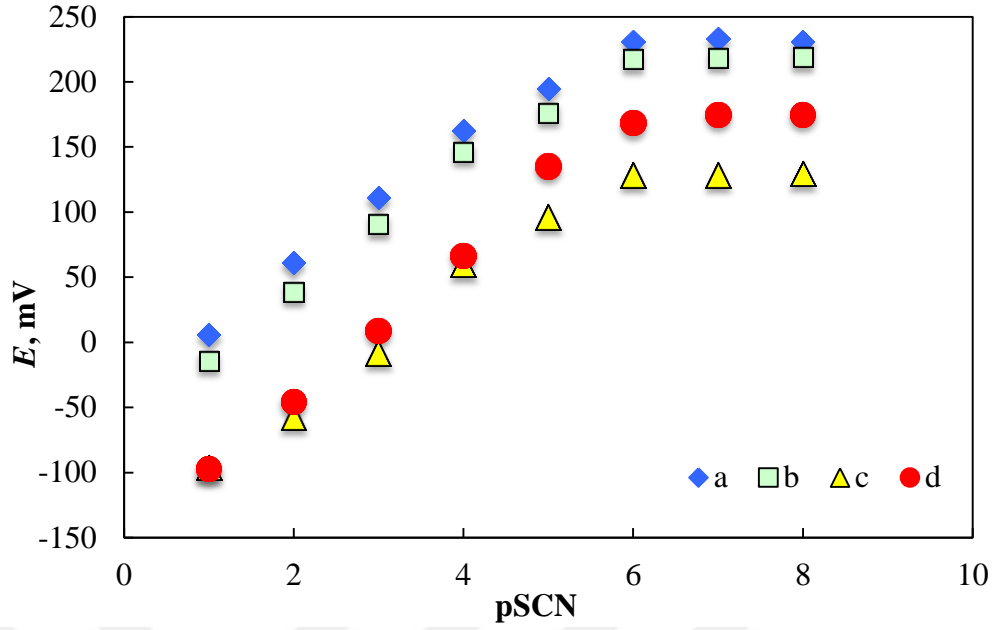
<sup>a</sup> % 95 GS,  $\bar{X} \pm ts / \sqrt{N}$ , <sup>b</sup> Doğrusal çalışma aralığı, <sup>c</sup> Regresyon katsayısı

İç dolgu çözeltili tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrodun (E-4) potansiyometrik cevabına şartlandırma çözeltisinin etkisini incelemek amacıyla elektrot saf su,  $1,0 \times 10^{-5}$  M NaSCN,  $1,0 \times 10^{-4}$  M NaSCN ve  $1,0 \times 10^{-3}$  M NaSCN olmak üzere dört farklı ortamda 1 saat şartlandırıldı ve optimum çalışma pH'sı ile hazırlanan  $1,0 \times 10^{-8}$ - $1,0 \times 10^{-1}$  M NaSCN kalibrasyon serilerinde elde edilen potansiyellerden kalibrasyon eğrileri çizildi (Şekil 4.10) Kalibrasyon eğrilerinin elde edilen doğrusal kısımlarından elektrotların eğimleri ve çalışma aralıkları gibi performans özellikleri belirlendi ve çizelge 4.8'de verildi. Elektrotların çalışma aralığı ve eğimi dikkate alınarak potansiyometrik cevaplarındaki değişim incelendi. İç dolgu çözeltili tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrot için saf suda şartlandırmanın performans özelliklerini iyileştirdiği çizelge 4.8 görülmektedir. Analit iyonunu içeren şartlandırma çözeltisinin elektrodun performansını eğim açısından kötüleştirdiği belirlendi. Bunun nedeni, tiyosiyanat ile doygunluğa ulaşan membrandan analit iyonunun deney çözeltisine sızdığı şeklinde yorumlanabilir. Saf suda şartlanma ile daha yüksek eğim elde edilmesi, tiyosiyanat iyonlarının deney çözeltisinden membran fazına ve membran fazından deney çözeltisine tersinir olarak difüzyonu sayesinde daha kolay ve kısa sürede tekrarlanabilir bir membran yüzeyi sağlanıyor olmasından kaynaklanabilir (Ayanoglu vd. 2015).

Çizelge 4.8 İç dolgu çözeltili tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrodun şartlandırma çözeltisinin etkisi

| Şartlandırma çözeltisi       | Eğim, mV/pSCN <sup>a</sup> | DÇA, pSCN <sup>b</sup> | $R^2$ <sup>c</sup> |
|------------------------------|----------------------------|------------------------|--------------------|
| <b>Saf su</b>                | <b>55,2±1,0 (N=5)</b>      | <b>1-6</b>             | <b>0,9952</b>      |
| $1,0 \times 10^{-5}$ M NaSCN | 47,2±0,1 (N=3)             | 1-6                    | 0,9886             |
| $1,0 \times 10^{-4}$ M NaSCN | 46,5±2,2 (N=3)             | 1-6                    | 0,9912             |
| $1,0 \times 10^{-3}$ M NaSCN | 45,2±1,5 (N=3)             | 1-6                    | 0,9897             |

<sup>a</sup> % 95 GS,  $\bar{X} \pm ts / \sqrt{N}$ , <sup>b</sup> Doğrusal çalışma aralığı, <sup>c</sup> Regresyon katsayısı



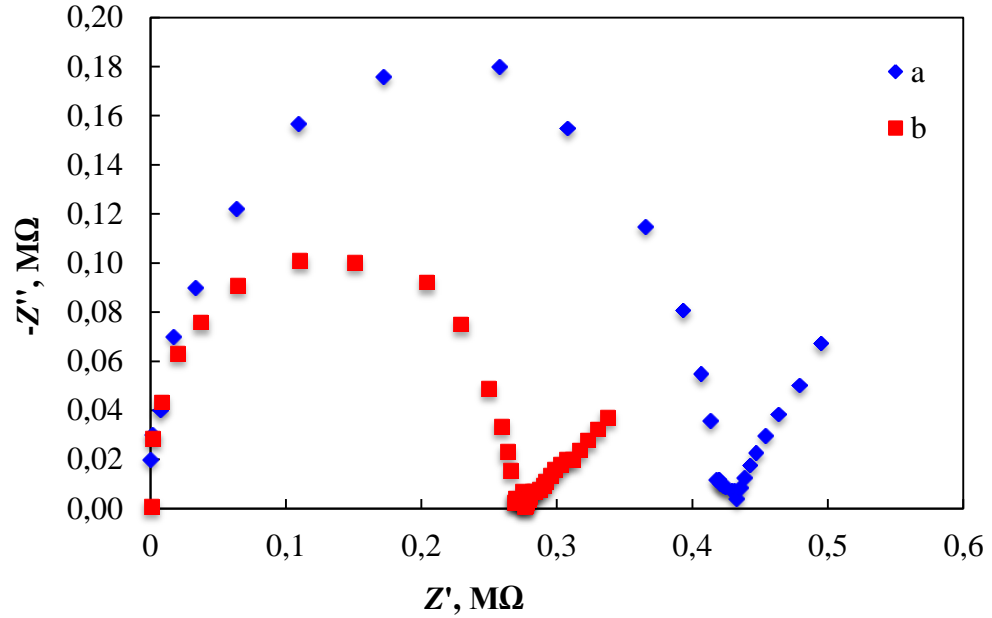
Şekil 4.10 İç dolgu çözeltisi tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrotların potansiyometrik cevabına şartlandırma çözeltisinin etkisi  
a:  $1,0 \times 10^{-3}$  M NaSCN; b:  $1,0 \times 10^{-4}$  M NaSCN; c:  $1,0 \times 10^{-5}$  M NaSCN; d: saf su

#### 4.1.3 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları

Optimum membran bileşiminde hazırlanan iyonoforlu ve iyonoforsuz elektrotların cevap mekanizmasında iyonoforun tiyosiyanat ile etkileşimini incelemek için, ortamda 0,1 M NaCl olacak şekilde pH 4,0 asetik asit /asetat tamponunda tiyosiyanat içermeyen ve farklı derişimlerde tiyosiyanat içeren çözeltilere daldırılan elektrotlar için Nyquist eğrileri çizildi (Şekil 4.11, 4.12). Çözelti-membran ara yüzeyindeki yük aktarım direnci yüksek frekanslarda yarı dairesel eğriler; düşük frekanslarda ise difüzyon süreci hakkında bilgi veren doğrusal kısımlar gözlemlendi.

Şekil 4.11'da  $1,0 \times 10^{-3}$  M NaSCN içeren çözeltilerde iyonoforsuz elektrot membranı için elde edilen Nyquist eğrisinin yarı dairesel kısmının iyonoforlu elektrotlara göre daha büyük çapta olduğu görüldü. İyonoforlu membranın yarı dairesel kısmının küçük çapta olması iyonoforun çözeltideki tiyosiyanat iyonu ile etkileşmesi sonucu membranın iletkenliğinin artmasını ve direncin azaldığını ifade etmektedir. Şekil 4.11b'deki

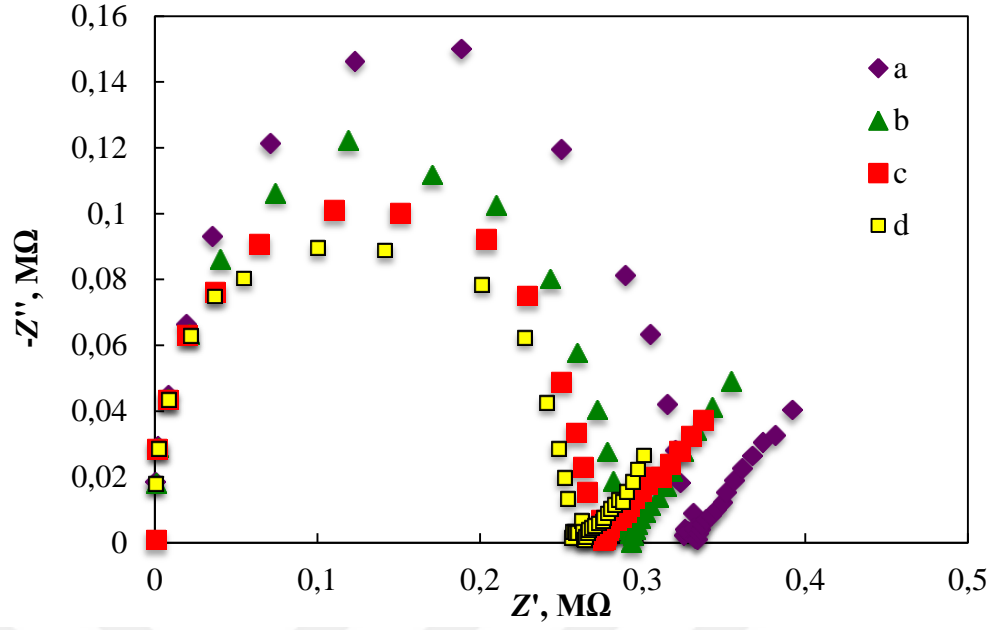
Nyquist eğrisi iyonofor olarak kullanılan paladyum kompleksinin tiosiyanat iyonuna yüksek duyarlılık göstermesinin bir sonucu olarak yorumlanabilir.



Şekil 4.11 a. E-0 (iyonoforsuz), b. E-4 (iyonoforlu) iç dolgu çözeltili tiosiyanat-seçici PVC membran elektrotların, 0,1 M NaCl içeren asetik asit/asetat tamponunda (pH 4,0)  $1,0 \times 10^{-3}$  M NaSCN çözeltisinde elde edilen Nyquist eğrileri

Bu durumu desteklemek için, elektrodun farklı derişimlerde NaSCN içeren çözeltilerde elde edilen Nyquist eğrileri şekil 4.12'de verildi. Şekil incelendiğinde, çözeltilerin tiosiyanat derişimindeki artışa bağlı olarak yarı dairesel kısımların çaplarında kademeli küçülme gözlemlendi. Tiosiyanat derişimi arttıkça membran direncinin azalması ve iletkenliğin artması tiosiyanat ile paladyum kompleksinin artan etkileşiminin bir göstergesi olarak değerlendirildi.





Şekil 4.12 E-4 tiosiyanat-seçici PVC membran elektrotlarının, 0,1 M NaCl içeren asetik asit/asetat tamponunda (pH 4,0) ortamında farklı derişimlerde NaSCN içeren çözeltilerde elde edilen Nyquist eğrileri

a: 0 M, b:  $1,0 \times 10^{-5}$  M, c:  $1,0 \times 10^{-3}$  M, d:  $1,0 \times 10^{-1}$  M NaSCN

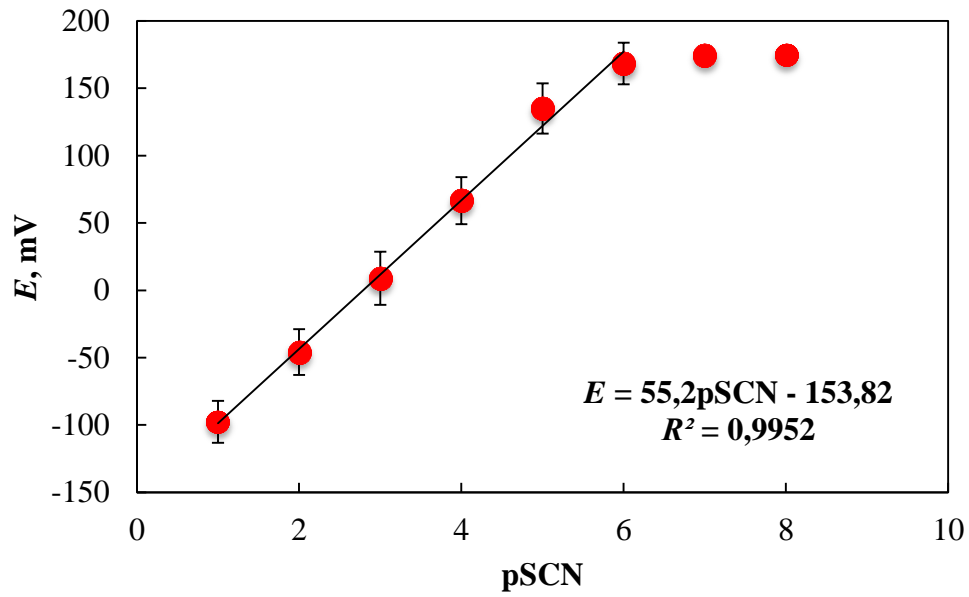
#### 4.1.4 Elektrodun performans özelliklerinin belirlenmesi

Optimum pH, iç dolgu çözeltisi ve şartlandırma çözeltisini belirlendikten sonra optimum membran bileşiminde hazırlanan elektrotlar kullanıldı. Hazırlanan bu elektrotların cevap süresi, doğrusal çalışma aralığı, eğimi, gözlenebilme sınırı, tekrarlanabilirliği, ömrü, seçicilik katsayıları ve tekrar üretilebilirliği gibi performans özellikleri aşağıda ayrıntılı olarak incelendi.

##### 4.1.4.1 Çalışma aralığı, eğim, gözlenebilme sınırı

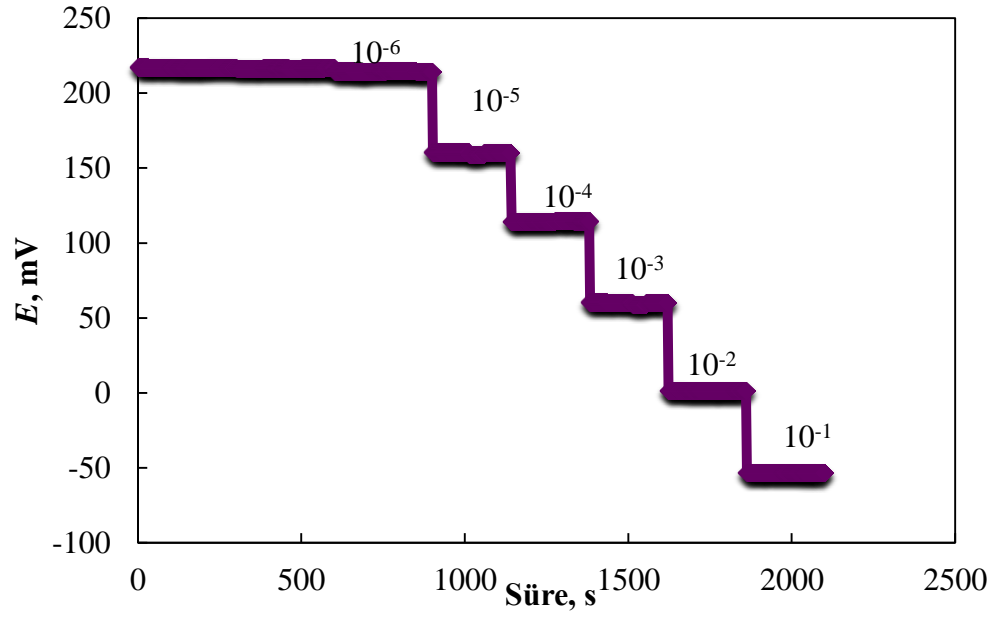
Optimum membran bileşimine sahip E-4 elektrodunun gözlenebilme sınırı, eğimi ve doğrusal çalışma aralığını belirlemek için  $1,0 \times 10^{-8}$ - $1,0 \times 10^{-1}$  M derişim aralığındaki kalibrasyon çözeltilerinin potansiyelleri pH-iyon metrede art arda ölçülerek tiosiyanat derişiminin eksi logaritmasına karşı grafiğe geçirildi ve örnek olarak beş tekrar deneyi için elde edilen potansiyel değerlerinin ortalamasından yararlanılarak çizilen kalibrasyon eğrisi hata çubuklarıyla birlikte şekil 4.13’de verildi. E-4 elektrodunun

kalibrasyon eğrisi kronopotansiyometrik verilerden yararlanarak ( $E-t$  grafiklerinden) da çizildi. Kronopotansiyometrik çalışmada,  $E-t$  grafikleri, her 10 katlık derişim farkına karşılık potansiyelde meydana gelen değişikliği gösterecek şekilde yapılan tiyosiyanat ilaveleriyle elde edildi (Şekil 4.14). Yapılan tiyosiyanat ilavelerinden sonra elektrodun dengeye geldiği andaki potansiyel okumaları kaydedilirken düşük derişimlerde ( $1,0 \times 10^{-8}$ - $1,0 \times 10^{-6}$  M) dengeye ulaşılmaları için 5’şer dakika, yüksek derişimlerde ise 4’er dakika beklendi.



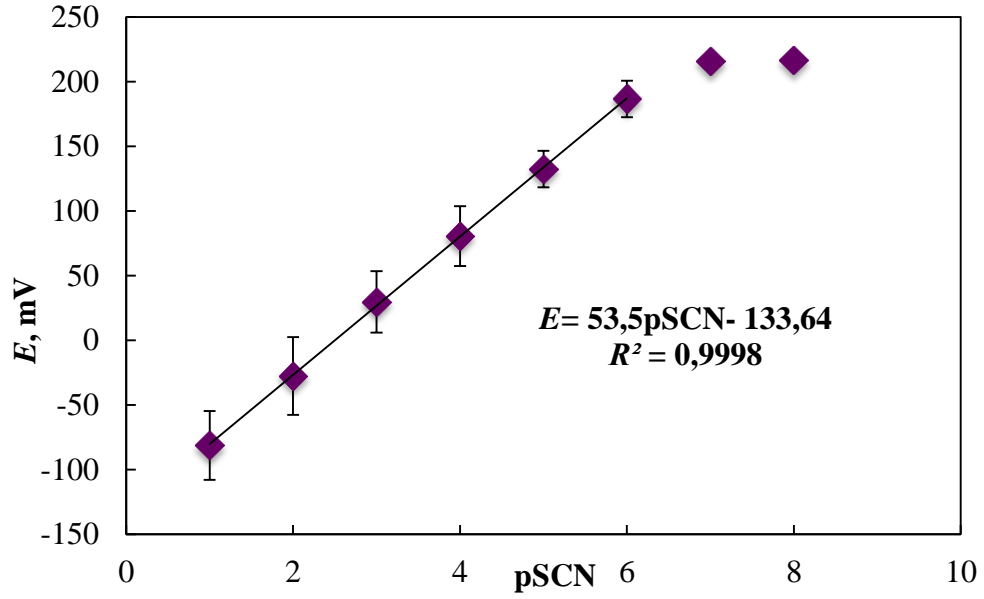
Şekil 4.13 E-4 elektrodunun pH-iyon metreden elde edilen potansiyel değerleriyle çizilen hata çubuklu kalibrasyon eğrisi ( $N=5$ )

Potansiyelin zamanla değiştiğini gösteren bu işlem üç kez tekrarlanarak hata çubuklarıyla birlikte kalibrasyon eğrisi oluşturuldu (Şekil 4.15). Şekil 4.15’de görüldüğü gibi tiyosiyanat ilavelerine karşılık potansiyel değişimlerinden elde edilen kalibrasyon eğrisinin doğrusal kısmına ait eğim değeri Nernstian davranışa yakın elde edildi. pH-iyon metreden ve kronopotansiyometrik ölçümlerle elde edilen kalibrasyon eğrilerinden elektrodun doğrusal çalışma aralığı  $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$  M olarak belirlendi. Elektrodun eğimi pH-iyon metreden elde edilen verilerden  $55,2 \pm 1,0$  mV/pSCN ( $N=5$ ); kronopotansiyometrik verilerden de  $53,4 \pm 2,0$  mV/pSCN ( $N=3$ ) olarak bulundu. Bu veriler, her iki yöntemle elde edilen sonuçların birbirleriyle uyumlu olduğunu gösterdi.



Şekil 4.14 E-4 elektrodunun pH 4,0'da 0,1 M NaCl'li ortamda on katlık derişim farkı sağlayacak tiyosiyanat ilaveleriyle elde edilen potansiyel-zaman grafiği

Elektrodun gözlenebilme sınırını belirlemek için Microsoft Office Excel programı kullanıldı. Elektrodun çalışma aralığındaki doğrusal kısım ile kalibrasyon eğrisinin düşük derişimlerdeki doğrusallıktan sapan kısma ait doğruların kesiştiği noktadaki  $-\log C_{SCN}$  değerinin antilogaritmasından hazırlanan elektrodun gözlenebilme sınırı hesaplandı (Şekil 4.13 ve şekil 4.15). Hesaplanan bu değerler çizelge 4.9'da verildi. Bu elektrot literatürde yer alan metal komplekslerine dayanan tiyosiyanat-seçici iç dolgu çözeltili PVC membran elektrotlarla karşılaştırıldığında, çalışma aralığı yönünden Shamsipur vd. 2005, Jesús Seguí vd. 2006, Vlascici vd. 2006, Singh vd. 2007, Revenco vd. 2010, Abdel-Haleem vd. 2016'daki elektrotlardan çok daha iyi ve pek çoğuyla da yarışabilecek durumda (Ardakani vd. 2005, Zamani vd. 2006, Patel vd. 2009, Xu vd. 2009, Benvidi vd. 2014, Chandra vd. 2016) olduğu gözlenmiştir. Elektrodun eğimi literatürdeki pek çoğundan nispeten daha düşük olmasına rağmen, gözlenebilme sınırı açısından, Revenco vd. 2010, Jesús Seguí vd. 2006, Abdel-Haleem vd. 2016'daki elektrotlar ile yarışabilecek durumdadır.



Şekil 4.15 E-4 elektrodunun kronopotansiyometrik verilerden elde edilen hata çubuklu kalibrasyon eğrisi (N=3)

Çizelge 4.9 E-4 elektrodunun optimum çalışma koşullarında hem potansiyometrik hem de kronopotansiyometrik olarak elde edilen performans özellikleri

| Yöntem              | Eğim, mV/pSCN <sup>a</sup> | DÇA, pSCN <sup>b</sup> | Gözlenebilme sınırı, M | R <sup>2</sup> <sup>c</sup> |
|---------------------|----------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------------|
| Potansiyometri      | 55,2±1,0 (N=5)             | 1-6                    | 1,1×10 <sup>-6</sup>   | 0,9951                      |
| Kronopotansiyometri | 53,5±2,0 (N=3)             | 1-6                    | 3,0×10 <sup>-7</sup>   | 0,9998                      |

<sup>a</sup> % 95 GS,  $\bar{X} \pm ts / \sqrt{N}$ , <sup>b</sup> Doğrusal çalışma aralığı, <sup>c</sup> Regresyon katsayısı

#### 4.1.4.2 Seçicilik katsayıları

İyon-seçici elektrotların farklı ortamlardaki türlerin potansiyometrik tayininde kullanılabilirliğini belirlemek için, elektrodun seçiciliği önemli bir parametredir. Seçicilik katsayılarını belirlemek için IUPAC tarafından önerilen ayrı çözelti yöntemi kullanılarak, hazırlanan iç dolgu çözeltili PVC membran tiyosiyanat-seçici elektrodun bromür, benzoat, sitrat, nitrit, salisilat, perklorat, iyodür, nitrat, florür, klorür gibi anyonlara karşı seçicilik katsayıları belirlendi. Bölüm 2.2.2'de seçicilik katsayılarının bulunması için verilen formül ile hesaplanan seçicilik katsayıları yukarıda belirtilen anyonların çözeltilerindeki potansiyel okumalarından elde edilen kalibrasyon eğrilerinden yararlanılarak belirlendi (Şekil 4.2). Seçicilik katsayıları çizelge 4.10'da

verildi. Optimum membran bileşimine sahip iç dolgu çözeltili PVC membran tiyosiyanat-seçici elektrodun seçicilik sırası salisilat > ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> > I<sup>-</sup> > benzoat > Br<sup>-</sup> > NO<sub>2</sub><sup>-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > sitrat > F<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> olarak bulundu.

Çizelge 4.10'daki seçicilik katsayılarının sayısal değerlerine bakıldığında oldukça düşük oldukları ve salisilat ile perklorat anyonlarının en çok bozucu etkiye sahip oldukları görülmektedir. Bu anyonlar için elde edilen doğrusal çalışma aralıklarının ve R<sup>2</sup> değerlerinin düşük olduğu bulunmuştur; dolayısıyla kullanılan paladyum kompleksinin tiyosiyanat iyonu için daha iyi bir iyonofor olduğuna karar verildi.

Çizelge 4.10 E-4 elektrodunun ayrı çözelti yöntemiyle bulunan seçicilik katsayıları

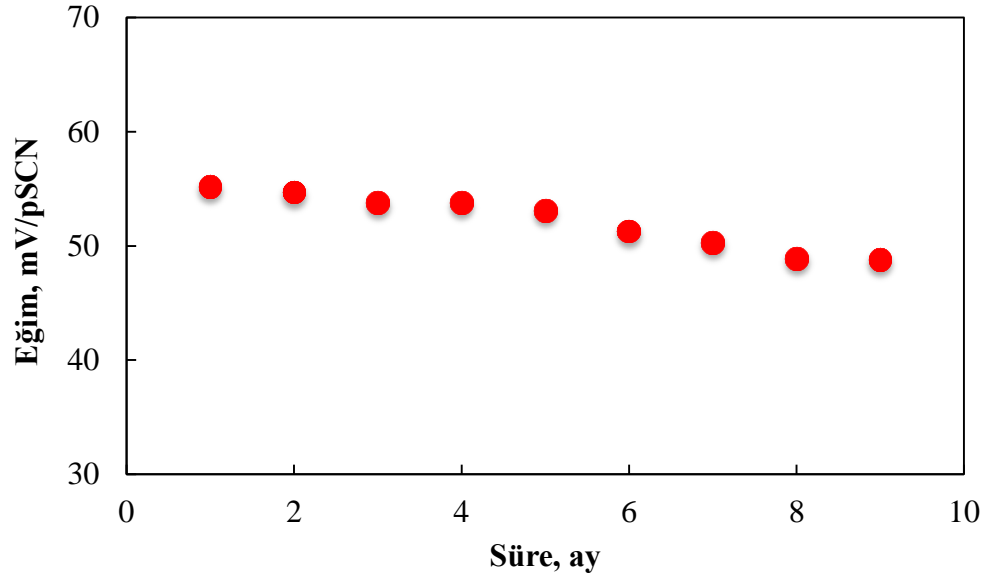
| Bozucu Anyon                  | Seçicilik katsayıları<br>log K <sub>A,B</sub> <sup>pot</sup> | Bozucu Anyon                 | Seçicilik katsayıları<br>log K <sub>A,B</sub> <sup>pot</sup> |
|-------------------------------|--|------------------------------|--|
| Salisilat                     | -0,5   | NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> | -2,7   |
| ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | -1,3   | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | -4,2   |
| I <sup>-</sup>                | -1,4   | Sitrat                       | -4,4   |
| Benzoat                       | -2,2   | F <sup>-</sup>               | -5,7   |
| Br <sup>-</sup>               | -2,6   | Cl <sup>-</sup>              | -5,6   |

Paladyum kompleksinin tiyosiyanat iyonu için oldukça seçici bir iyonofor olduğu, anyonlar için verilen seçicilik sırasının Hofmeister seçicilik sırasından (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> ~ > SCN<sup>-</sup> > I<sup>-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> ~ N<sub>3</sub><sup>-</sup> > NO<sub>2</sub><sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> > HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ~ CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) (Daunert vd.1991) kısmen farklı olmasıyla da desteklenebilir. Literatürde yer alan iç dolgu çözeltili tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrotlar için elde edilen seçicilik sıraları incelendiğinde; Abbaspour vd. 2002, Yuan vd. 2003, Ardakani vd. 2005, Jesús Seguí vd. 2006, Vlascici vd. 2006, Xu vd. 2009, Abdel-Haleem vd. 2016 çalışmalarında kullanılan elektrotlar için en bozucu iyonun salisilat, iyodür ve perklorat iyonu olduğu görülmektedir. Sonuç olarak, incelenen anyonlar varlığında önerilen elektrodun (E-4) en iyi duyarlılığı tiyosiyanat iyonuna karşı gösterdiği anlaşıldı (Şekil 4.2). Bu nedenle elektrodun tiyosiyanat tayininde başarılı bir şekilde kullanılabilmesi düşünüldü.

#### 4.1.4.3 Cevap süresi ve ömür

Analitik amaçlarla kullanılan bir iyon-seçici elektrodun, cevap süresinin oldukça kısa olması beklenir. Bu nedenle, elektrotların cevap süresinin belirlenmesinde, kronopotansiyometrik  $E-t$  grafiklerinden yararlanıldı. Şekil 4.14 incelendiğinde, her bir tiyosiyanat ilavesinden sonra elektrodun 5 s'den daha kısa bir sürede dengeye ulaştığı görüldü. Bu süre, literatürde aynı tip tiyosiyanat-seçici elektrotlar için verilen cevap süreleri ile yarışabilecek kadar kısadır (Yuan vd. 2003, Shamsipur vd. 2005, Ardakani vd. 2006, Jesús Seguí vd. 2006, Vlascici vd. 2006, Singh vd. 2007, Xu vd. 2009, Patel vd. 2009, Revenco vd. 2010, Benvidi vd. 2014, Abdel-Haleem vd. 2016).

Optimum membran bileşiminde hazırlanan iç dolgu çözümlü tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrodun ömrünü belirlemek amacıyla, farklı zaman aralıklarında elde edilen kalibrasyon eğrilerinden eğimleri hesaplandı. Günde en az üç ölçüm alınarak ayda yaklaşık 90 ölçüme ait kalibrasyon eğrilerindeki eğimlerin 3'er tanesinin ortalaması alınarak şekil 4.16'da her ay için bir ortalama eğim grafiğe geçirildi. Bu eğimlerde fark edilebilir düzeyde bir değişiklik olmayıncaya kadar geçen süre (en az 5 ay) elektrodun ömrü olarak kabul edildi. Elektrodun ömrünün literatürdeki iç dolgu çözümlü tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrotlarla kıyaslandığında oldukça iyi olduğu söylenebilir (Abbaspour vd. 2002, Shamsipur vd. 2005, Ardakani vd. 2005, Jesús Seguí vd. 2006, Vlascici vd. 2006, Xu vd. 2009, Patel vd. 2009, Benvidi vd. 2014, Chandra vd. 2016). Elektrodun ömrünün uzun olması, çalışmada kullanılan iyonoforun ortamın pH'sından etkilenmemesi nedeniyle membranlarda oldukça kararlı ve dayanıklı olmasından kaynaklanabilir.



Şekil 4.16 İç dolgu çözeltili tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrodunun ömrü (her ay için 3 eğimin ortalaması grafiğe geçirildi)

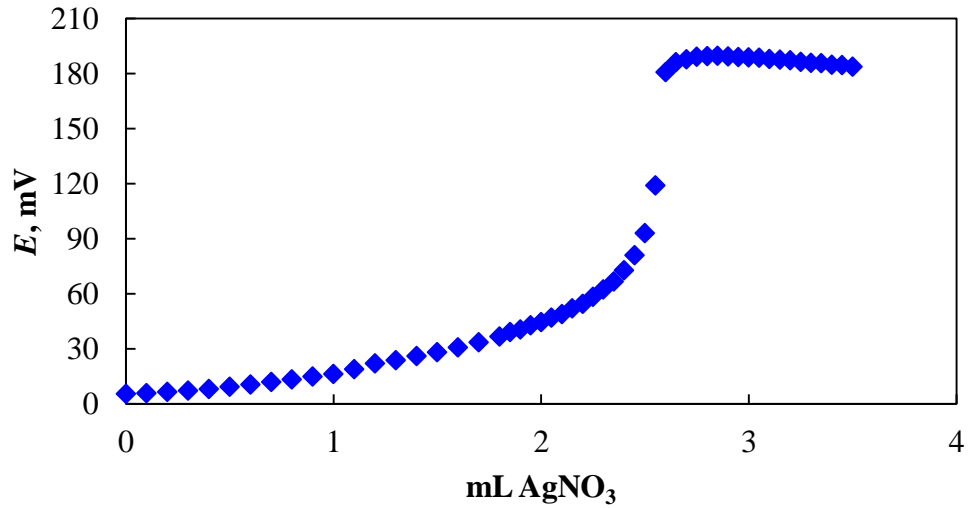
#### 4.1.4.4 Tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik

İç dolgu çözeltili tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrodun tekrarlanabilirliğinin belirlenmesi için aynı gün içerisinde, hazırlanan E-4 elektrodu kullanılarak belirli aralıklarda potansiyel okumaları yapıldı, kalibrasyon eğrileri çizildi ve bu kalibrasyon eğrilerinin eğimlerinin bağlı standart sapmaları hesaplandı. Elde edilen eğimlerin bağlı standart sapmasının %5'den küçük olması tekrarlanabilirliğinin iyi olduğunu gösterdi. Tekrar üretilebilirlik için, aynı optimum membran bileşimine sahip ve aynı hazırlama yöntemi kullanılarak hazırlanan dört ayrı elektrodun her biri için  $E$ -pSCN eğrileri çizildi. Bu eğrilerden hesaplanan her bir eğimin bağlı standart sapmasının da %5'den daha küçük bulunması, elektrodun tekrar üretilebilirliğinin oldukça iyi olduğunu gösterdi.

#### 4.1.4.5 Analitik uygulama

Bu tez çalışmasında geliştirilen iç dolgu çözeltili tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrodun (E-4), tiyosiyanatın potansiyometrik titrasyon yöntemi ile tiyosiyanat tayininde indikatör elektrot olarak kullanılıp kullanılmayacağı araştırıldı. Bu amaçla, Bölüm 3.2.5’de anlatıldığı gibi iki tip uygulama yapıldı. Birincisinde, standart NaSCN çözeltisi standart  $\text{AgNO}_3$  ile titre edildi, ikincisinde ise, kanatlılar için kullanılan veteriner ilacında tiyosiyanat tayini yapıldı. Bu çalışmalarla ilgili ayrıntılar aşağıda verildi.

*Sodyum tiyosiyanatın gümüş nitrat ile titrasyonu;* Bölüm 3.2.5’de de anlatıldığı gibi, pH’sı asetik asit/asetat tamponu ile 4,0’a ayarlanan standart sodyum tiyosiyanat çözeltisi, standart gümüş nitrat çözeltisi ile titre edildi. Dönüm noktalarındaki gümüş nitrat sarfiyatlarından tiyosiyanat miktarı hesaplandı. Beş kez tekrarlanan ve keskin dönüm noktası veren sigmoidal titrasyon eğrilerine bir örnek şekil 4.17’de verildi. Buradan elde edilen sonuçlar söz konusu elektrodun tiyosiyanat çözeltilerinin gümüş nitrat ile titrasyonunda indikatör elektrot olarak güvenle kullanılabileceğini gösterdi.



Şekil 4.17 E-4 elektrodu kullanılarak  $5,0 \times 10^{-3}$  M NaSCN çözeltisinin  $1,0 \times 10^{-1}$  M standart  $\text{AgNO}_3$  çözeltisiyle potansiyometrik titrasyonu

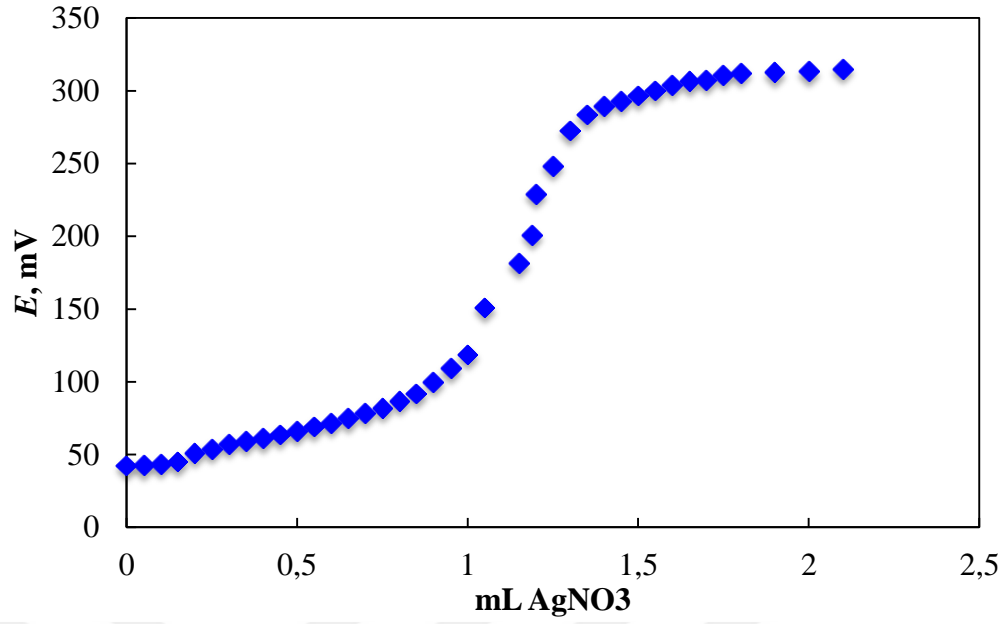


*Veteriner ilaç numunesindeki tiosiyanat miktarının tayini*; Erovil oral çözelti tozundan hazırlanan  $4,8 \times 10^{-3}$  M numune çözeltisinden alınan uygun hacimlerdeki tiosiyanat miktarının potansiyometrik titrasyonla tayini için elde edilen titrasyon eğrilerine bir örnek şekil 4.18'de; beş deneye ait sonuçlar çizelge 4.11'da verildi. Ancak, sıçramanın keskin olmaması nedeniyle dönüm noktası, titrasyon eğrilerinin ( $E$ , mV-V, mL) birinci türevi ( $\Delta E/\Delta V-V$ , mL) alınarak elde edilen eğrinin maksimum değerinden belirlendi. Elde edilen veriler, ilaç numunesinde beyan edilen tiosiyanat miktarı (378,17 mg Eritromisin tiosiyanata eşdeğer 0,0277 g tiosiyanat/1,0000 g) ile karşılaştırılıp % geri kazanım değerleri hesaplandı. Çizelge 4.11'de görüldüğü gibi geri kazanım değerlerinin %100'e yakın bulunması, iç dolgu çözeltili tiosiyanat-seçici PVC membran elektrodun (E-4) potansiyometrik tiosiyanat tayini için indikatör elektrot olarak başarılı bir şekilde kullanılabilceğini gösterdi. Elde edilen sonuçların güvenilirliğini arttırmak için, istatistiki hesaplamalardan da yararlandı. Bu amaçla, bilinen değer (0,0277 g tiosiyanat/ 1,0000 g) ile deneylerden bulunan sonuçların ortalaması  $t$  testi uygulanarak %95 güven seviyesinde karşılaştırıldı. E-4 elektrodu kullanılarak bulunan tiosiyanat miktarlarının ortalamasından elde edilen deneysel  $t$  değerinin ( $t_d = -0,89$ ), %95 güven seviyesinde serbestlik derecesi 4 için verilen kritik  $t$  değeri ( $t_k = 2,78$ ) ile karşılaştırılması sonucunda  $t_d < t_k$  olduğu bulundu. Sonuç olarak, Erovil oral çözelti tozunda beyan edilen değer ile hesaplanan deneysel ortalama arasında anlamlı bir fark olmadığı söylenebilir.

Çizelge 4.11 Erovil oral çözelti tozunda E-4 elektodu kullanılarak bulunan tiosiyanat miktarları ve yüzde geri kazanım değerleri (Beyan edilen değer: 378,17 mg Eritromisin tiosiyanata eşdeğer 0,0277 g tiosiyanat/1,0000 g)

| Deney sayısı   | Potansiyometrik Titrasyonla Bulunan Tiosiyanat, g | Geri Kazanım, %                 |
|----------------|---|---------------------------------|
| 1              | 0,0276  | 99,6                            |
| 2              | 0,0276  | 99,6                            |
| 3              | 0,0267  | 96,4                            |
| 4              | 0,0276  | 99,6                            |
| 5              | 0,0267  | 96,4                            |
| Ortalama değer | $0,0273 \pm 0,001$<br>$t_d = -0,89$               | $98,3 \pm 2,2$<br>$t_d = -2,11$ |

<sup>a</sup>% 95 GS,  $\bar{X} \pm ts / \sqrt{N}$  ( $N=5$ )

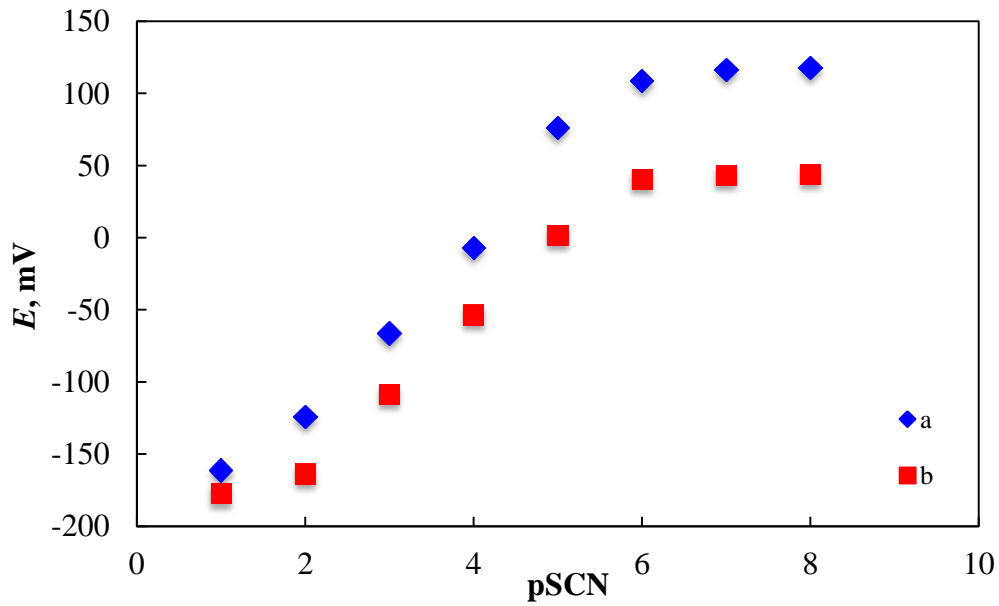


Şekil 4. 18 E-4 elektrodu kullanılarak  $2,38 \times 10^{-3}$  M veteriner ilaç numune çözeltisindeki tiyosiyanatın  $1,0 \times 10^{-1}$  M standart  $\text{AgNO}_3$  ile titrasyonu

#### 4.2 Katı-temaslı Yüzeyi Kaplı Tiyosiyanat- seçici Elektrot Yapımı

İç dolgu çözeltili PVC membran elektrotlarda, elektrotların dikey konumda kullanım zorluğu, iç dolgu çözeltisinin buharlaşması, elektroaktif bileşenlerin membrandan numuneye sızması elektrotların ömrünü azaltmaktadır ve bu zorluklar elektrotların kullanılmasında sınırlamalar getirmektedir. Elektrotla çözelti arasındaki dengenin çoğunlukla daha hızlı kurulması, iç dolgu çözeltisinin kullanılmaması, düşük gözlenebilirlik sınırlarına ulaşılması, elektrot yapımının kolay olması, hazırlanan elektrotların tekrarlanabilirliğinin yüksek olması, iç dolgu çözeltili PVC membran elektrotlarda karşılaşılan zorlukların yaşanmaması nedeniyle alternatif olarak katı-temaslı yüzeyi kaplı elektrotların yapımı son yıllarda daha sık tercih edilmektedir (Sil vd. 2001, Mazloum vd. 2002, Ardakani vd. 2003, Golabi vd. 2003, Abbaspour vd. 2004, Lu vd. 2004 ve Zare vd. 2004). İç dolgu çözeltili tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrodun eğimi ( $55,2 \pm 1,0$  mV/pSCN) ve çalışma aralığı incelendiğinde, literatürdeki benzer elektrotlardan nispeten daha düşük eğimle tiyosiyanata duyarlı olduğu bulundu. Bu duyarlılığı ve diğer performans özelliklerini, elektrodun yapım tekniğini değiştirerek geliştirmenin mümkün olup olmadığını araştırmak amacıyla iç dolgu çözeltili PVC membran elektrotların optimum membran bileşiminden farklı

olarak katı-temaslı yüzeyi kaplı tiosiyanat-seçici elektrotlar Bölüm 3.2.1.2'ye göre hazırlandı. Bu amaçla, ilk olarak pirinç ve bakır tel yüzeylerine PVC membran kokteyllerinin kaplanmasıyla katı-temaslı yüzeyi kaplı elektrotlar hazırlandı. Bu elektrotların hazırlanmasında, %1,0 iyonofor, %69,0 *o*-NPOE, %30,0 PVC membran bileşimi kullanılarak bakır tel ve pirinç tel yüzeyleri kaplandı. Sırasıyla Kt-1 ve Kt-2 olarak isimlendirilen katı-temaslı yüzeyi kaplı tiosiyanat-seçici elektrotların çalışma aralıkları pSCN: 1-6 ve 2-6; eğimleri  $57,5 \pm 1,8/pSCN$  ve  $51,9 \pm 0,5/pSCN$  olarak bulundu. Elektrotların performans özellikleri karşılaştırıldığında bakır tel yüzeyin bundan sonraki elektrot yapımında kullanılmasına karar verildi (Şekil 4.19). Bu tez çalışmasında hazırlanan katı-temaslı yüzeyi kaplı tiosiyanat-seçici elektrotların membran bileşimleri performans özellikleriyle birlikte çizelge 4.12'de verildi.



Şekil 4.19 Hazırlanan katı-temaslı yüzeyi kaplı tiosiyanat-seçici elektrotların potansiyometrik cevabına kullanılan yüzeyin etkisi

a. Bakır tel yüzeyi (Kt-1); b. pirinç tel yüzeyi (Kt-2)

Çizelge 4.12 Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrotların membran bileşimleri ve bazı performans özellikleri

| Elektrot No  | Membran Bileşimi |                            |             |                         |                    |                                      | Performans Özellikleri     |                        |                             |
|--------------|------------------|----------------------------|-------------|-------------------------|--------------------|--------------------------------------|----------------------------|------------------------|-----------------------------|
|              | İyonofor, %      | Plastikleştirici, %        | PVC, %      | İletkenlik Arttırıcı, % | Nanotüpler, %      | Nanopartiküller, %                   | Eğim, mV/pSCN <sup>a</sup> | DÇA, pSCN <sup>b</sup> | R <sup>2</sup> <sup>c</sup> |
| Kt-1         | 1,0              | <i>o</i> -NPOE; 69,0       | 30,0        | -                       | -                  | -                                    | 57,5±1,8 (N=3)             | 1-6                    | 0,9877                      |
| Kt-2         | 1,0              | <i>o</i> -NPOE; 69,0       | 30,0        | -                       | -                  | -                                    | 51,9±0,5 (N=3)             | 2-6                    | 0,9962                      |
| Kt-3         | -                | <i>o</i> -NPOE; 69,7       | 30,3        | -                       | -                  | -                                    | 39,4±5,5 (N=3)             | 1-4                    | 0,9965                      |
| <b>Kt-4</b>  | <b>1,0</b>       | <b><i>o</i>-NPOE; 69,0</b> | <b>30,0</b> | -                       | -                  | -                                    | <b>58,0±2,7 (N=5)</b>      | 1-6                    | 0,9917                      |
| Kt-5         | 2,0              | <i>o</i> -NPOE; 68,3       | 29,7        | -                       | -                  | -                                    | 60,9±2,3 (N=5)             | 1-5                    | 0,9850                      |
| Kt-6         | 3,0              | <i>o</i> -NPOE; 67,7       | 29,4        | -                       | -                  | -                                    | 60,8±1,3 (N=5)             | 1-5                    | 0,9894                      |
| Kt-7         | 1,0              | <i>o</i> -NPOE; 67,4       | 29,6        | TBATPB,2,0              | -                  | -                                    | 36,3±11,4 (N=3)            | 1-3                    | 0,9973                      |
| Kt-8         | 1,0              | <i>o</i> -NPOE; 67,4       | 29,3        | TPPTPB,2,3              | -                  | -                                    | 53,2±6,2 (N=3)             | 1-5                    | 0,9913                      |
| Kt-9         | 1,0              | <i>o</i> -NPOE; 67,2       | 29,2        | THATPB,2,6              | -                  | -                                    | 61,4±18,8 (N=3)            | 1-5                    | 0,9689                      |
| Kt-10        | 1,0              | <i>o</i> -NPPE; 69,0       | 30,0        | -                       | -                  | -                                    | 64,9±2,7 (N=4)             | 1-5                    | 0,9750                      |
| Kt-11        | 1,0              | DBP; 69,0                  | 30,0        | -                       | -                  | -                                    | 53,2±4,1 (N=4)             | 1-4                    | 0,9954                      |
| Kt-12        | 1,0              | DBS; 69,0                  | 30,0        | -                       | -                  | -                                    | 51,6±2,2 (N=3)             | 1-5                    | 0,9990                      |
| Kt-13        | 1,0              | BEHP; 69,0                 | 30,0        | -                       | -                  | -                                    | 20,6±1,7 (N=3)             | 1-4                    | 0,9980                      |
| Kt-14        | 1,0              | <i>o</i> -NPOE; 68,9       | 30,0        | -                       | -                  | Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ; 0,1 | 51,3±7,4 (N=3)             | 1-6                    | 0,9937                      |
| Kt-15        | 1,0              | <i>o</i> -NPOE; 68,9       | 30,0        | -                       | -                  | CuO; 0,12                            | 49,9±7,7 (N=3)             | 1-6                    | 0,9941                      |
| Kt-16        | 1,0              | <i>o</i> -NPOE; 68,9       | 30,0        | -                       | -                  | NiO; 0,12                            | 50,4±4,7 (N=3)             | 1-6                    | 0,9953                      |
| <b>Kt-17</b> | <b>1,0</b>       | <b><i>o</i>-NPOE; 68,9</b> | <b>30,0</b> | -                       | <b>MWCNT; 0,12</b> | -                                    | <b>62,5±1,0 (N=5)</b>      | <b>1-6</b>             | <b>0,9908</b>               |
| Kt-18        | 1,0              | <i>o</i> -NPOE; 68,9       | 30,0        | -                       | MWCNT-OH; 0,12     | -                                    | 60,5±1,7 (N=3)             | 1-6                    | 0,9810                      |
| Kt-19        | 1,0              | <i>o</i> -NPOE; 68,9       | 30,0        | -                       | MWCNT-COOH; 0,12   | -                                    | 57,3±5,5 (N=3)             | 1-6                    | 0,9868                      |
| Kt-20        | 1,0              | <i>o</i> -NPOE; 69,0       | 29,94       | -                       | MWCNT; 0,06        | -                                    | 56,9±8,2 (N=3)             | 1-6                    | 0,9926                      |
| Kt-21        | 1,0              | <i>o</i> -NPOE; 68,8       | 30,0        | -                       | MWCNT; 0,2         | -                                    | 60,3±3,7 (N=3)             | 1-6                    | 0,9799                      |

<sup>a</sup> % 95 GS,  $\bar{X} \pm ts / \sqrt{N}$  <sup>b</sup> Doğrusal çalışma aralığı, <sup>c</sup> Regresyon katsayısı

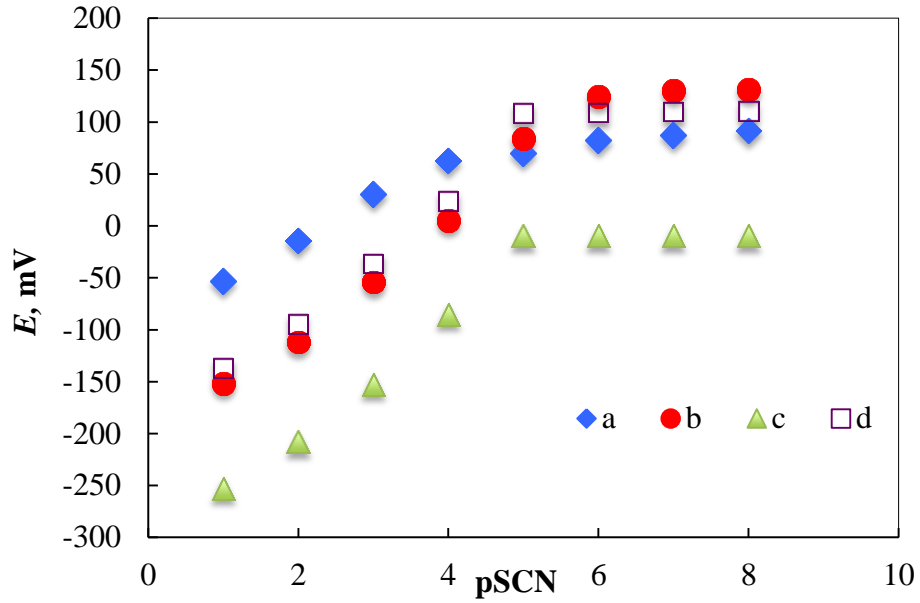
#### 4.2.1 Elektrot cevabına membran bileşiminin etkisi

Bakır tel yüzeyi kaplanarak hazırlanmasına karar verilen katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrotlarda Bölüm 4.1’de hazırlanan iç dolgu çözeltili PVC membran elektroda göre daha iyi performans elde edilip edilemeyeceğini araştırmak için iyonoforun elektrot yüzeyindeki kimyasal çevresinin değiştirilmesine karar verildi. Bu nedenle, iyonofor miktarı, plastikleştirici türü ve iletkenlik artırıcı türü yanında karbon nanotüp ve nanopartikül türlerinin de elektrot cevabına etkisi incelendi ve ilgili sonuçlar aşağıda sırasıyla anlatıldı.

##### 4.2.1.1 İyonofor miktarının etkisi

Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrot yüzeylerindeki iyonofor miktarının elektrot cevabına etkisini incelemek amacıyla, plastikleştirici ve PVC miktarı sabit tutularak hem iyonofor içermeyen hem de iyonofor oranı %1,0-3,0 olacak şekilde dört farklı elektrot hazırlandı. Bu membran kokteyllerinde plastikleştirici, PVC miktarı sabit tutularak iyonoforsuz Kt-3 ve iyonofor miktarları değiştirilerek Kt-4, Kt-5, Kt-6 elektrotları hazırlandı ve çizilen kalibrasyon eğrileri Şekil 4.20’de verildi.

Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrotların, sırasıyla Kt-3 (pSCN: 1-4), Kt-4 (pSCN: 1-6), Kt-5 (pSCN: 1-5) ve Kt-6 (pSCN: 1-5) eğimleri  $39,4 \pm 5,5$  /pSCN;  $58,0 \pm 2,7$ /pSCN;  $60,9 \pm 2,3$ /pSCN ve  $60,8 \pm 1,3$ /pSCN olarak bulundu. %1,0 iyonofor içeren Kt-4’ün performansının diğerlerine oranla daha iyi olduğu, Kt-5 ve Kt-6 elektrotlarının eğiminin zamanla düştüğü belirlendiği için iyonofor miktarı olarak %1,0’a karar verildi. Farklı iyonofor miktarı kullanılarak hazırlanan elektrotların performans özellikleri çizelge 4.13 verildi. Şekil 4.20 ve çizelge 4.13 incelendiğinde elektrot yapım tekniğinin değiştirilmesinin, iç dolgu çözeltili PVC membran elektroda göre Nernstian değerine daha yakın bir eğim elde edilmesini sağladığı görülmektedir.



Şekil 4.20 Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrotların potansiyometrik cevabına iyonofor oranının etkisi  
a. iyonoforsuz (Kt-3), b. %1,0 iyonofor (Kt-4), c. % 2,0 iyonofor (Kt-5), d. %3,0 iyonofor (Kt-6)

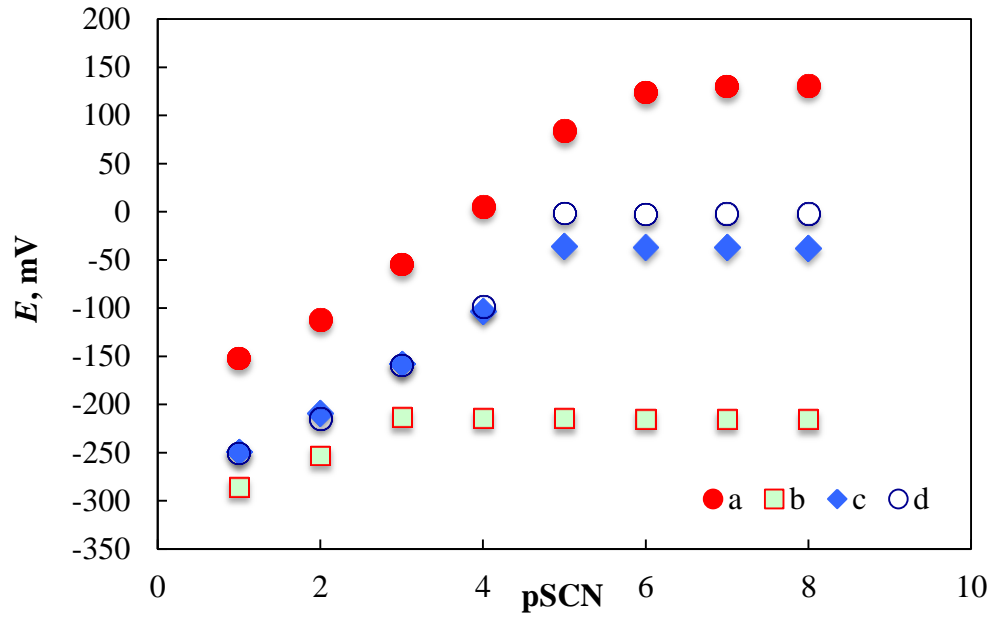
Çizelge 4.13 Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrotların potansiyometrik cevabına iyonofor oranının etkisi

| Elektrot No | İyonofor, % | Eğim, mV/pSCN <sup>a</sup> | DÇA, pSCN <sup>b</sup> | $R^2$ <sup>c</sup> |
|-------------|-------------|----------------------------|------------------------|--------------------|
| Kt-3        | -           | 39,4±5,5 (N=3)             | 1-4                    | 0,9965             |
| <b>Kt-4</b> | <b>1,0</b>  | <b>58,0±2,7 (N=5)</b>      | <b>1-6</b>             | <b>0,9917</b>      |
| Kt-5        | 2,0         | 60,9±2,3 (N=5)             | 1-5                    | 0,9850             |
| Kt-6        | 3,0         | 60,8±1,3 (N=5)             | 1-5                    | 0,9894             |

<sup>a</sup> % 95 GS,  $\bar{X} \pm ts / \sqrt{N}$ , <sup>b</sup> Doğrusal çalışma aralığı, <sup>c</sup> Regresyon katsayısı

#### 4.2.1.2 İletkenlik arttırıcı türünün etkisi

İletkenlik arttırıcı miktarı iyonofora göre %70 mol oranında olacak şekilde iyonofor, *o*-NPOE ve PVC miktarı sabit tutularak Kt-7, Kt-8 ve Kt-9 elektrotları hazırlandı. Farklı iletkenlik arttırıcı türleri kullanılarak hazırlanan elektrotların performans özellikleri çizelge 4.14'de verildi. Bu elektrotlara ait kalibrasyon eğrileri şekil 4.21'de görülmektedir.



Şekil 4. 21 Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiosiyanat-seçici elektrotların potansiyometrik cevabına iletkenlik arttırıcı türünün etkisi  
a.İA'sız (Kt-4), b. TBATPB (Kt-7), c. TPPTPB (Kt-8), d. THATPB (Kt-9)

Çizelge 4.14 ve şekil 4.21'den anlaşıldığı gibi iletkenlik arttırıcı türü ilavesinin elektrodun performansını olumlu yönde etkilemediği, eğimlerin güven aralığı incelendiğinde tekrarlanabilirliklerinin son derece düşük olduğu ve hatta çalışma aralığını daralttığı görüldü. Bu sonuç, iletkenlik arttırıcıların elektrot performansını her zaman olumlu yönde geliştiremeyeceğinin bir göstergesidir. Bu nedenle, literatürdeki iletkenlik arttırıcı kullanılmayan anyon-seçici elektrotlarda olduğu gibi iletkenlik arttırıcı kullanılmamasına karar verildi (Amini vd.1999, Ganjali vd. 2002, Arvand vd. 2007, Han vd. 2011).

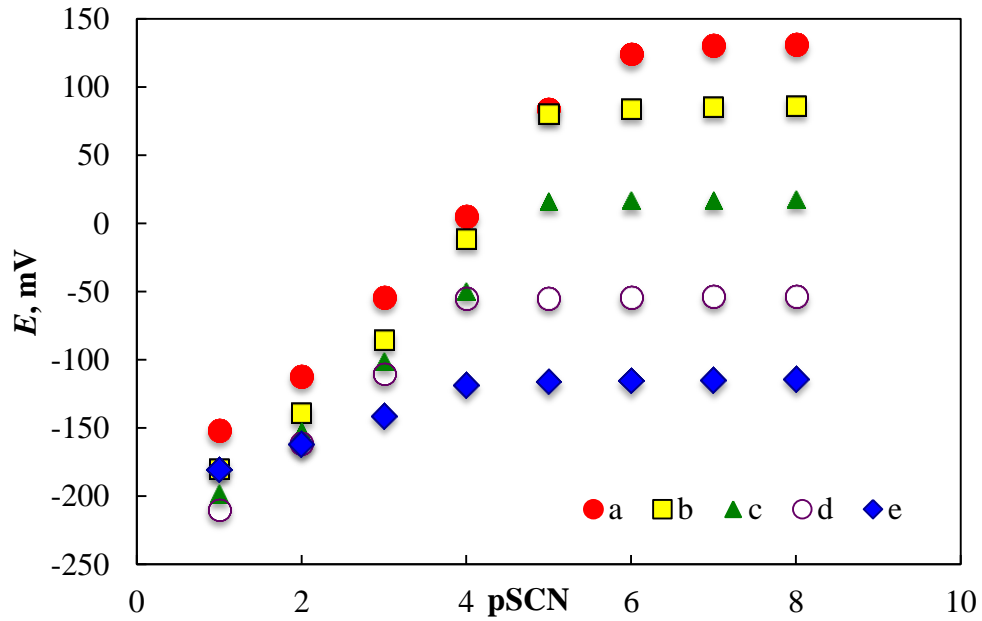
Çizelge 4.14 Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiosiyanat-seçici elektrodun potansiyometrik cevabına iletkenlik arttırıcının etkisi

| Performans Özellikleri      | İletkenlik arttırıcı türleri |                    |                   |                    |
|-----------------------------|------------------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
|                             | Kt-4                         | Kt-7               | Kt-8              | Kt-9               |
|                             | İA'sız                       | TBATPB             | TPPTPB            | THATPB             |
| Eğim, mV/pSCN <sup>a</sup>  | <b>58,0±2,7</b><br>(N=5)     | 36,3±11,4<br>(N=3) | 53,2±6,2<br>(N=3) | 61,4±18,8<br>(N=3) |
| DÇA, pSCN <sup>b</sup>      | <b>1-6</b>                   | 1-3                | 1-5               | 1-5                |
| R <sup>2</sup> <sup>c</sup> | <b>0,9917</b>                | 0,9973             | 0,9913            | 0,9689             |

<sup>a</sup> % 95 GS,  $\bar{X} \pm ts / \sqrt{N}$ , <sup>b</sup> Doğrusal çalışma aralığı, <sup>c</sup> Regresyon katsayısı

#### 4.2.1.3 Plastikleştirici türünün etkisi

Plastikleştirici türünün etkisini incelemek amacıyla, iyonofor oranı %1,0 plastikleştirici %69,0 ve PVC %30,0'de sabit tutularak beş farklı plastikleştirici türü kullanılıp sırasıyla; Kt-4, Kt-10, Kt-11, Kt-12 ve Kt-13 olmak üzere beş farklı katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrot hazırlandı. Tüm elektrotlarla ilgili kalibrasyon eğrileri Şekil 4.22'de ve bu elektrotların performans özellikleri çizelge 4.15'de verildi.



Şekil 4. 22 Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrotların potansiyometrik cevabına plastikleştirici türünün etkisi  
a. *o*-NPOE (Kt-4), b. *o*-NPPE (Kt-10), c. DBP (Kt-11), d. DBS (Kt-12), e. BEHP (Kt-13)

Çizelge 4. 15 Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrodun potansiyometrik cevabına plastikleştirici türünün etkisi

| Performans özellikleri     | Plastikleştirici türleri |                   |                   |                   |                   |
|----------------------------|--------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|                            | Kt-4                     | Kt-10             | Kt-11             | Kt-12             | Kt-13             |
|                            | <i>o</i> -NPOE           | <i>o</i> -NPPE    | DBP               | DBS               | BEHP              |
| Eğim, mV/pSCN <sup>a</sup> | <b>58,0±2,7</b><br>(N=5) | 64,9±2,7<br>(N=4) | 53,2±4,1<br>(N=4) | 51,6±2,2<br>(N=3) | 20,6±4,3<br>(N=3) |
| DÇA, pSCN <sup>b</sup>     | <b>1-6</b>               | 1-5               | 1-5               | 1-4               | 1-4               |
| $R^2$ <sup>c</sup>         | <b>0,9917</b>            | 0,9750            | 0,9954            | 0,9990            | 0,9980            |

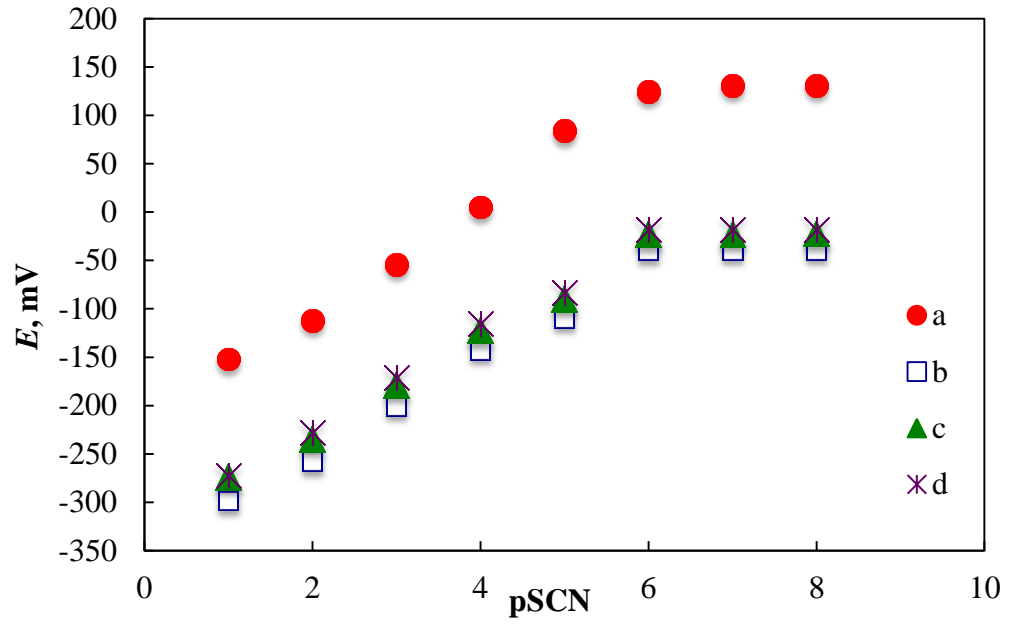
<sup>a</sup> % 95 GS,  $\bar{X} \pm ts / \sqrt{N}$ , <sup>b</sup> Doğrusal çalışma aralığı, <sup>c</sup> Regresyon katsayısı



Şekil 4.22 ve çizelge 4.15'den görüldüğü üzere hazırlanan katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrotlardan plastikleştirici türü olarak *o*-NPOE'in kullanıldığı Kt-4 elektrodunun potansiyometrik cevabının Nernstian eğime en yakın olduğu belirlendi ve en uygun plastikleştirici olarak *o*-NPOE kullanımına karar verildi.

#### 4.2.1.4 Nanomalzemelerin etkisi

Nanomalzemelerin yüksek yüzey/hacim oranları, metalik ve yarı metalik davranış göstermesi, iyi iletkenlik ve yüksek mekanik dayanıklılık gibi avantajlarından dolayı bu tez çalışmasında metal oksit nanopartikülleri ve çeşitli karbon nanotüpler PVC membran kokteyllerine dahil edilerek de katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrotlar hazırlandı. Bu amaçla nanopartikül olarak  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Kt-14), CuO (Kt-15) ve NiO (Kt-16), karbon nanotüp olarak da MWCNT (Kt-17), MWCNT-OH (Kt-18) ve MWCNT-COOH (Kt-19) PVC membran kokteyl bileşimine ilave edildi. Bölüm 3.2.1.2'de belirtildiği gibi, *o*-NPOE, PVC ve iyonofor miktarları sabit kalacak şekilde membran kokteyllerine ilk olarak 0,5 mg (% 0,12) nanopartikül katılmasıyla kokteyller hazırlandı. Bu kokteyllerden 10  $\mu\text{L}$ 'lik kısımlar alındı ve bakır tel yüzeyine kaplanarak üç elektrot ( $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Kt-14), CuO (Kt-15) ve NiO (Kt-16)) hazırlandı. Nanopartiküllü bu elektrotlarla ilgili kalibrasyon eğrileri şekil 4.23'de verildi. Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrotların eğimlerinde azalma gözlenmesi ve doğrusal çalışma aralıklarında bir genişleme olmaması nedeniyle nanopartikül kullanımının elektrot performansına önemli bir katkı sağlamadığına karar verildi (Çizelge 4.16). Bu nedenle çalışmalara diğer nanomalzeme türü olan karbonnanotüplerin *o*-NPOE, PVC ve iyonofor miktarı sabit tutulan membran kokteyllerine katılmasıyla devam edildi. Her bir nanotüpten 0,5'er mg MWCNT (Kt-17), MWCNT-OH (Kt-18) ve MWCNT-COOH (Kt-19) katılarak hazırlanan üç farklı kokteylden 10  $\mu\text{L}$ 'lik kısımlar alınarak bakır tel yüzeyine kaplandı (Şekil 4.24 ve Çizelge 4.17).

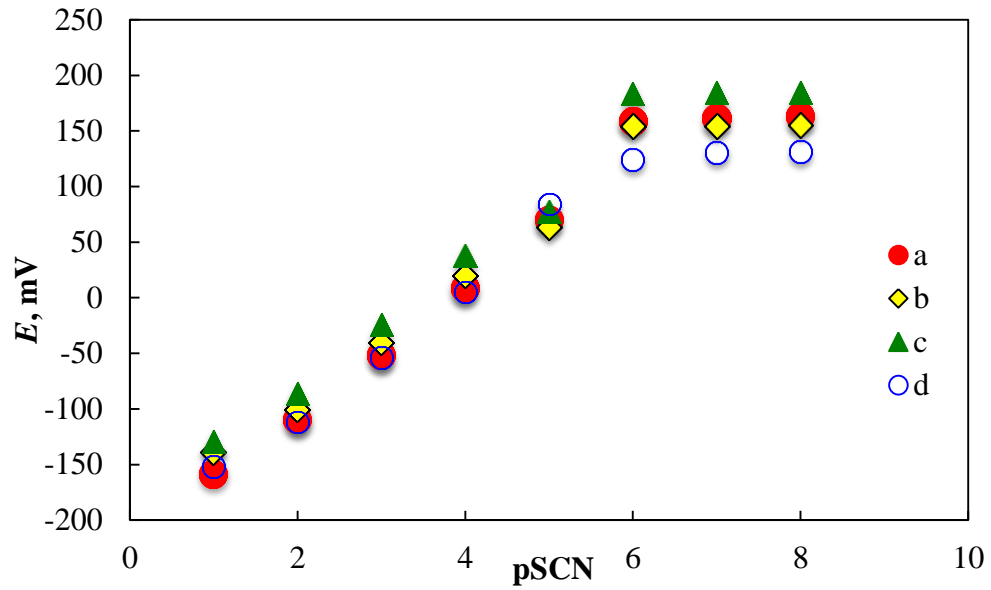


Şekil 4.23 Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiosiyanat-seçici elektrodun potansiyometrik cevabına nanopartikül türünün etkisi  
a. NP'siz (Kt-4), b.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Kt-14), c.  $\text{CuO}$  (Kt-15), d.  $\text{NiO}$  (Kt-16)

Çizelge 4.16 Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiosiyanat-seçici elektrodun potansiyometrik cevabına nanopartikül türünün etkisi

| Performans özellikleri     | Nanopartikül türleri     |                                  |                       |                       |
|----------------------------|--------------------------|----------------------------------|-----------------------|-----------------------|
|                            | Kt-4<br>NP'siz           | Kt-14<br>$\text{Co}_3\text{O}_4$ | Kt-15<br>$\text{CuO}$ | Kt-16<br>$\text{NiO}$ |
| Eğim, mV/pSCN <sup>a</sup> | <b>58,0±2,7</b><br>(N=5) | 51,3±7,4<br>(N=3)                | 49,9±7,7<br>(N=3)     | 50,4±4,7<br>(N=3)     |
| DÇA, pSCN <sup>b</sup>     | <b>1-6</b>               | 1-6                              | 1-6                   | 1-6                   |
| $R^2$ <sup>c</sup>         | <b>0,9917</b>            | 0,9937                           | 0,9941                | 0,9953                |

<sup>a</sup> % 95 GS,  $\bar{X} \pm ts / \sqrt{N}$ , <sup>b</sup> Doğrusal çalışma aralığı, <sup>c</sup> Regresyon katsayısı



Şekil 4.24 Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrodun potansiyometrik cevabına karbon nanotüp türünün etkisi  
a. MWCNT (Kt-17), b. MWCNT-COOH (Kt-19), c. MWCNT-OH (Kt-18), d. Karbon nanotüpsüz (Kt-4)

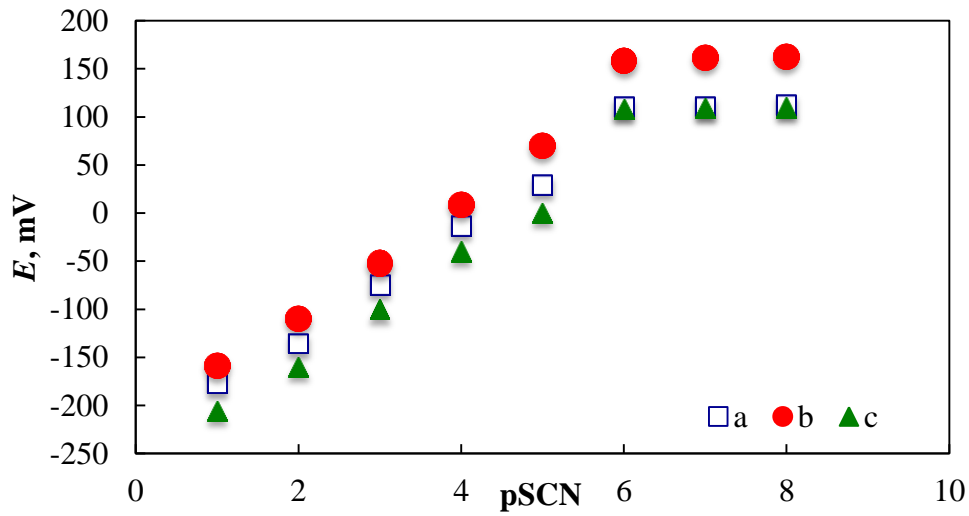
Karbon nanotüp kullanılmasıyla hazırlanan Kt-17, Kt-18, Kt-19 elektrotları eğim bakımından karbon nanotüpsüz Kt-4 elektrodu ile karşılaştırıldığında çalışma aralığı değişmese de eğimlerde bir kaç mV'luk artışlar gözlemlendi. Bu artışların nanotüp türüne göre nasıl değiştiği incelendiğinde ise fonksiyonel grup bağlı olan nanotüplerin kullanıldığı elektrotlarda nispeten daha düşük eğimin sergilendiği çizelge 4.17'de görülmektedir. Fonksiyonel grubu olmayan MWCNT'nin elektrot yapımında kullanılmasının performansta iyileşme sağlaması nedeniyle sonraki elektrot yapımlarında bu karbon nanotüpün kullanılmasına karar verildi.

Çizelge 4.17 Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrodun potansiyometrik cevabına karbon nanotüp türünün etkisi

| Performans özellikleri      | Karbon nanotüp türleri   |                   |                   |                   |
|-----------------------------|--------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|                             | Kt-17                    | Kt-18             | Kt-19             | Kt-4              |
|                             | MWCNT                    | MWCNT-OH          | MWCNT-COOH        | Karbon Nanotüpsüz |
| Eğim, mV/pSCN <sup>a</sup>  | <b>62,5±1,0</b><br>(N=5) | 60,5±1,7<br>(N=3) | 57,3±5,5<br>(N=3) | 58,0±2,7<br>(N=5) |
| DÇA, pSCN <sup>b</sup>      | <b>1-6</b>               | 1-6               | 1-6               | 1-6               |
| R <sup>2</sup> <sup>c</sup> | <b>0,9908</b>            | 0,9810            | 0,9868            | 0,9917            |

<sup>a</sup> % 95 GS,  $\bar{X} \pm ts / \sqrt{N}$ , <sup>b</sup> Doğrusal çalışma aralığı, <sup>c</sup> Regresyon katsayısı

Membran kokteyline ilave edilecek MWCNT miktarının etkisini incelemek amacıyla, *o*-NPOE, PVC ve iyonofor miktarları sabit tutularak içerisinde 0,25 mg (Kt-20) ve 1,0 mg (Kt-21) MWCNT içeren kokteylerle de katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrot hazırlandı. Bu kokteylerden 10  $\mu$ L'lik kısımlar alınarak bakır tel yüzeylerine kaplandı. Kt-20, Kt-21 elektrotlarının performansı Kt-17'ninkilerle karşılaştırıldı (Çizelge 4.18 ve Şekil 4.25). Eğim açısından en iyi performans % 0,12 MWCNT'li elektrotla (Kt-17) elde edildi ve bu değer optimum MWCNT miktarı olarak seçildi.



Şekil 4.25 Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrotların potansiyometrik cevabına MWCNT miktarının etkisi

a. % 0,06 MWCNT (Kt-20), b. % 0,12 MWCNT (Kt-17) ve c. % 0,24 MWCNT (Kt-21)

Çizelge 4.18 Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrodun potansiyometrik cevabına MWCNT miktarının etkisi

| Performans özellikleri     | MWCNT miktarı     |                          |                   |
|----------------------------|-------------------|--------------------------|-------------------|
|                            | Kt-20             | <b>Kt-17</b>             | Kt-21             |
|                            | % 0,06            | <b>% 0,12</b>            | % 0,24            |
| Eğim, mV/pSCN <sup>a</sup> | 56,9±8,2<br>(N=3) | <b>62,5±1,0</b><br>(N=5) | 60,3±3,7<br>(N=3) |
| DÇA, pSCN <sup>b</sup>     | 1-6               | <b>1-6</b>               | 1-6               |
| $R^2$ <sup>c</sup>         | 0,9926            | <b>0,9908</b>            | 0,9799            |

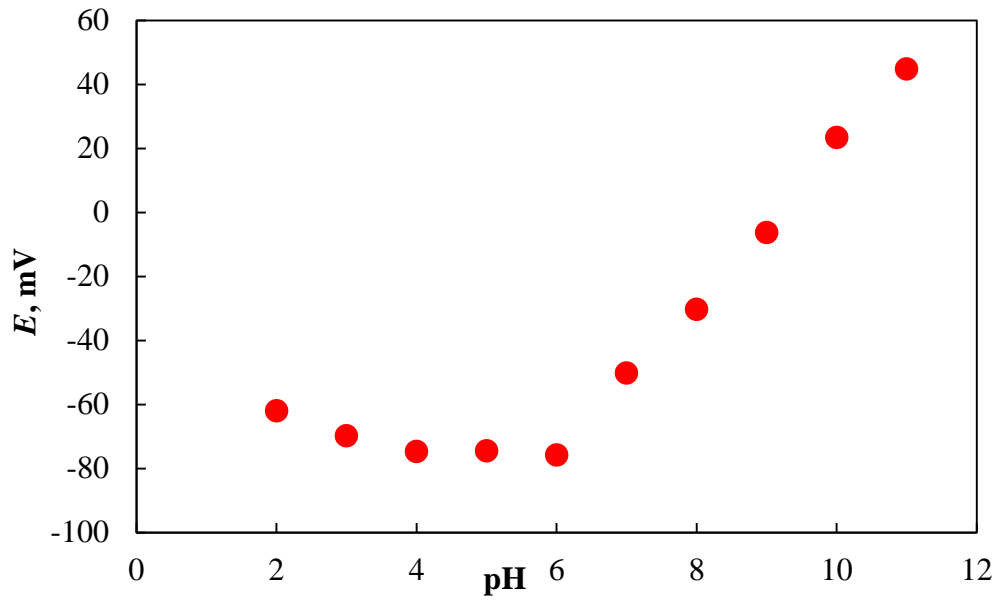
<sup>a</sup> % 95 GS,  $\bar{X} \pm ts / \sqrt{N}$ , <sup>b</sup> Doğrusal çalışma aralığı, <sup>c</sup> Regresyon katsayısı

## 4.2.2 Elektrotların cevabına çalışma koşullarının etkisi

Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiosiyanat-seçici elektrotların optimizasyonundan elde edilen sonuçlara bakılarak en iyi performans gösteren elektrodun Kt-17 olduğu görüldü. Bu nedenle, katı-temaslı yüzeyi kaplı elektrot için optimum membran bileşimi; %1,0 iyonofor, %30,0 PVC, %68,9 *o*-NPOE ve %0,12 MWCNT olarak belirlendi. Kt-17 elektrodunun cevabına pH'nın ve şartlandırma çözeltisinin etkisi aşağıda ayrıntılı biçimde açıklandı.

### 4.2.2.1 pH'nın etkisi

İç dolgu çözeltili tiosiyanat-seçici PVC membran elektrot için yapılan çalışmalara benzer olarak katı-temaslı yüzeyi kaplı tiosiyanat-seçici elektrotların cevabına ortamın pH'sının etkisi araştırıldı. Bu amaçla, Kt-17 elektrodu için 0,1 M NaCl varlığında pH: 2,0-11,0 aralığında değişen Br tampon çözeltileri kullanılarak *E*-pH grafikleri çizildi ve şekil 4.26'da verildi. Potansiyelin pH 2,0-6,0 aralığında hemen hemen sabit kaldığı, pH > 6,0'da ise elektrodun 24,2 mV/pH'lık eğimle OH<sup>-</sup> iyonlarına duyarlı olduğu görüldü. Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiosiyanat-seçici elektrotlar için uygun çalışma pH'sının belirlenmesi amacıyla sabit iyonik şiddetli ortamda, Britton-Robinson (pH 2,0), sitrik asit/sitrat (pH 3,0), asetik asit/asetat (pH 4,0), MES (pH 5,0; pH 6,0) ve TRIS-HCl (pH 7,0, pH 8,0) tampon kullanılarak yedi farklı kalibrasyon serisi hazırlandı. Söz konusu pH'larda Kt-17 elektrodu için elde edilen kalibrasyon eğrileri şekil 4.27'de ve bu eğrilere ait eğim ve çalışma aralıkları çizelge 4.19'de verildi. Kt-17 elektrodunun çalışma aralıklarının pH'ya bağlı olarak değiştiği ve en yüksek eğimin pH 5,0'da elde edildiği belirlendi. Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiosiyanat-seçici Kt-17 elektrodu için optimum çalışma pH'sı 5,0 olarak kabul edildi ve bundan sonra yapılan tüm çalışmalar bu pH'da gerçekleştirildi.

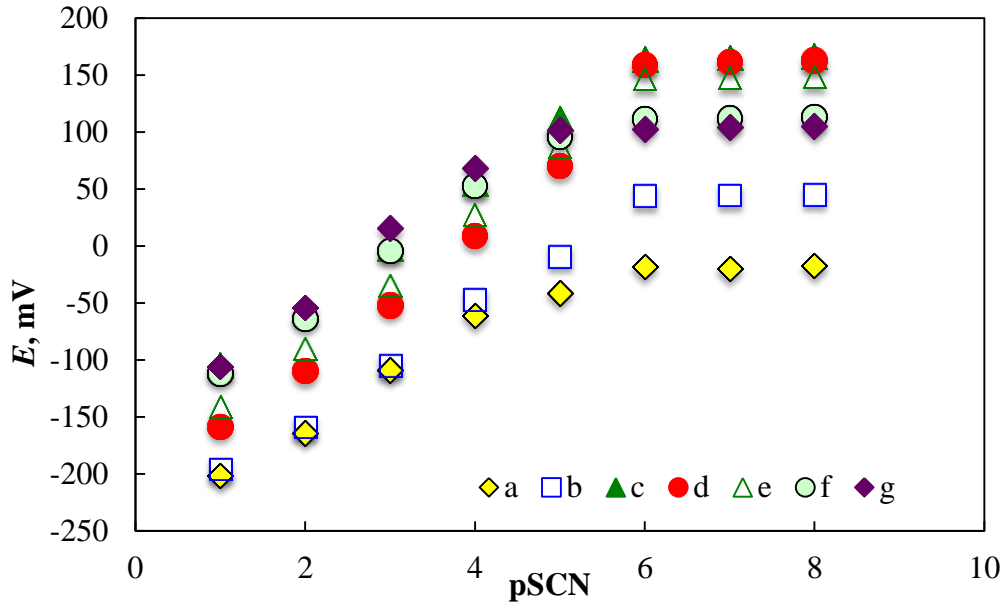


Şekil 4.26 Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiosiyanat-seçici elektrodun potansiyometrik cevabına pH'nın etkisi

Çizelge 4.19 Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiosiyanat-seçici elektrodunun potansiyometrik cevabına pH'nın etkisi

| pH         | Eğim, mV/pSCN <sup>a</sup> | DÇA, pSCN <sup>b</sup> | $R^2$ <sup>c</sup> |
|------------|----------------------------|------------------------|--------------------|
| 2,0        | 38,0±4,0 (N=3)             | 1-6                    | 0,9703             |
| 3,0        | 48,7±5,2 (N=3)             | 1-6                    | 0,9965             |
| 4,0        | 54,3±4,3 (N=4)             | 1-6                    | 0,9994             |
| <b>5,0</b> | <b>62,5±1,0 (N=5)</b>      | <b>1-6</b>             | <b>0,9908</b>      |
| 6,0        | 58,0±2,2 (N=3)             | 1-6                    | 0,9988             |
| 7,0        | 53,2±1,2 (N=3)             | 1-5                    | 0,9973             |
| 8,0        | 53,8±0,7 (N=3)             | 1-5                    | 0,9977             |

<sup>a</sup> % 95 GS,  $\bar{X} \pm ts / \sqrt{N}$ , <sup>b</sup> Doğrusal çalışma aralığı, <sup>c</sup> Regresyon katsayısı



Şekil 4.27 Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrodunun farklı pH'lardaki kalibrasyon eğrileri  
pH: a: 2,0; b: 3,0; c: 4,0; d: 5,0; e: 6,0; f: 7,0; g: 8,0

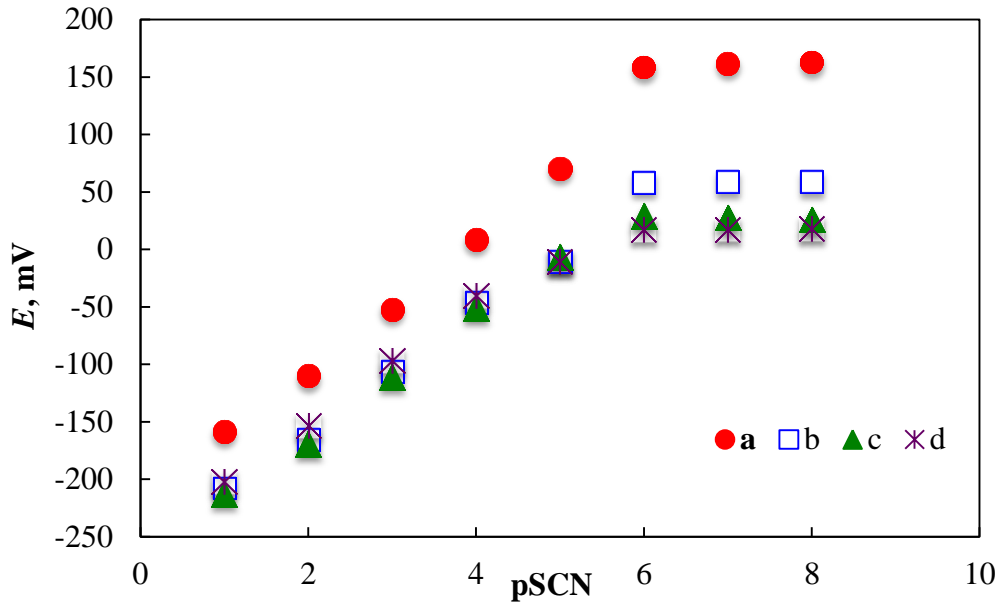
#### 4.2.2.2 Şartlandırma çözeltisinin etkisi

Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrodun potansiyometrik cevabına şartlandırma çözeltisinin etkisini incelemek amacıyla, Kt-17 elektrodu iç dolgu çözeltisi PVC membran elektrotlarda olduğu gibi; saf su,  $1,0 \times 10^{-5}$  M NaSCN,  $1,0 \times 10^{-4}$  M NaSCN,  $1,0 \times 10^{-3}$  M NaSCN ortamında 1'er saat şartlandırıldı ve optimum çalışma pH'sı ile hazırlanan  $1,0 \times 10^{-8}$ - $1,0 \times 10^{-1}$  M NaSCN kalibrasyon serilerinden elde edilen potansiyellerin kalibrasyon eğrileri şekil 4.28'de, elektrotların eğimleri ve doğrusal çalışma aralıkları ise çizelge 4.20'de verildi.

Çizelge 4.20 Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrodun potansiyometrik cevabına şartlandırma çözeltisinin etkisi

| Şartlandırma çözeltisi       | Eğim, mV/pSCN <sup>a</sup> | DÇA, pSCN <sup>b</sup> | $R^2$ <sup>c</sup> |
|------------------------------|----------------------------|------------------------|--------------------|
| <b>Saf su</b>                | <b>62,5±1,0 (N=5)</b>      | <b>1-6</b>             | <b>0,9908</b>      |
| $1,0 \times 10^{-5}$ M NaSCN | 53,0±11,1 (N=3)            | 1-6                    | 0,9951             |
| $1,0 \times 10^{-4}$ M NaSCN | 50,2±16,1 (N=3)            | 1-6                    | 0,9933             |
| $1,0 \times 10^{-3}$ M NaSCN | 45,1±3,7 (N=3)             | 1-6                    | 0,9816             |

<sup>a</sup> % 95 GS,  $\bar{X} \pm ts / \sqrt{N}$ , <sup>b</sup> Doğrusal çalışma aralığı, <sup>c</sup> Regresyon katsayısı



Şekil 4.28 Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrotların potansiyometrik cevabına şartlandırma çözeltisinin etkisi  
a: saf su; b:  $1,0 \times 10^{-5}$  M NaSCN; c:  $1,0 \times 10^{-4}$  M NaSCN; d:  $1,0 \times 10^{-3}$  M NaSCN

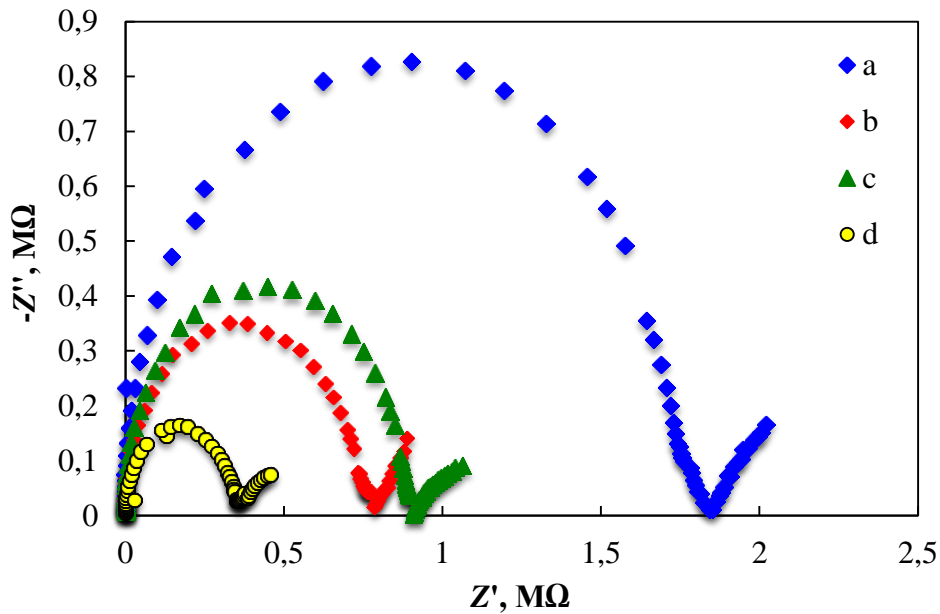
Kt-17 elektrodu için farklı şartlandırma çözeltilerinden elde edilen eğimler dikkate alındığında, saf suda şartlandırmanın iç dolgu çözelti tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrotta olduğu gibi performans özelliklerini iyileştirdiği görüldü. Analit iyonunu içeren şartlandırma çözeltisinin elektrodun performansını eğim açısından kötüleştirdiği ve bu sonucun literatürle uyumlu olduğu söylenebilir (Ayanoğlu vd. 2015). Sonuç olarak, Kt-17 elektrodu kullanılmadan önce şartlandırma çözeltisi olarak saf suda bekletildi.

#### 4.2.3 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları

Optimum membran bileşiminde hazırlanan MWCNT'li Kt-17 elektrodunun çizelge 4.17'deki performans özellikleri incelendiğinde, diğer nanotüp çeşitlerinin kullanıldığı elektrotlardan daha iyi tiyosiyanat duyarlılığı gösterdiği anlaşılmaktadır. Ancak, şekil 4.24'deki kalibrasyon eğrileri incelendiğinde, aynı çalışma aralığında birbirine çok yakın eğim değerlerine sahip nanotüplü elektrotlar arasından hangisinin potansiyometrik cevaba daha iyi katkısı olduğu tam olarak karar verilemedi. Bu durumu netleştirmek için, her bir nanotüplü elektrodun (Kt-17, Kt-18 ve Kt-19) 0,1 M NaCl



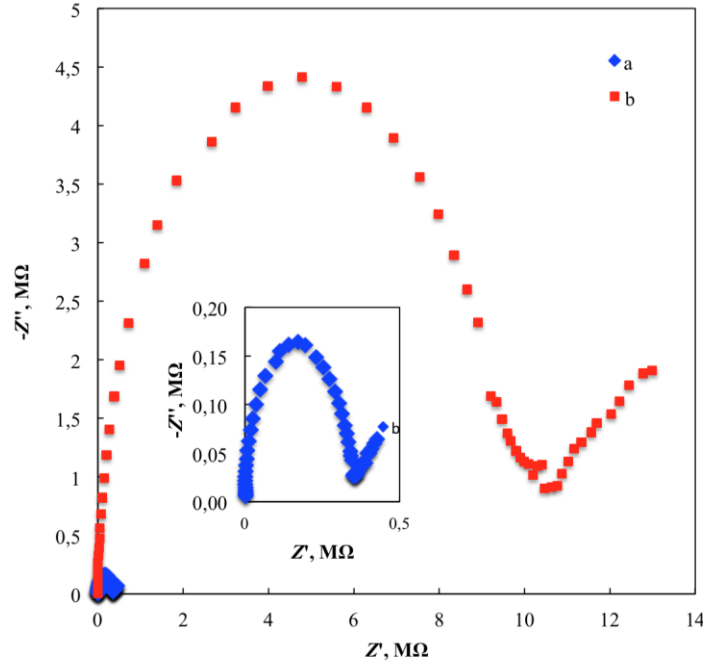
içeren ve pH 5,0'da hazırlanan  $1,0 \times 10^{-3}$  M NaSCN çözeltilerindeki cevapları EIS yöntemiyle incelendi. Nyquist eğrilerinin çaplarına bakıldığında, en küçük çapın MWCNT'li Kt-17 elektrodu için elde edildiği gözlemlendi. Kt-17 elektrodunun daha düşük direnç (yüksek iletkenlik) göstermesiyle membran kokteylinin hazırlanmasında MWCNT'nin tercih edilmesi gerektiği desteklenmektedir (Şekil 4.29). Şekilden görüldüğü gibi, elde edilen Nyquist eğrilerinin çapı nanotüpsüz Kt-4 elektroduna göre de daha küçük bulundu. Bu durum, membranda nanomalzeme kullanımıyla kütle aktarımını kolaylaştıran düşük dirençli elektrotlar hazırlanabildiğini gösterdi.



Şekil 4.29 Karbon nanotüpler kullanılarak hazırlanan katı-temaslı tiyosiyanat-seçici elektrotların 0,1 M NaCl içeren MES-HCl tamponunda (pH 5,0)  $1,0 \times 10^{-3}$  M NaSCN derişimdeki çözeltilerden elde edilen Nyquist eğrileri  
a. Karbon nanotüpsüz, b.MWCNT-COOH'lı, c. MWCNT-OH'lı, d. MWCNT'lı

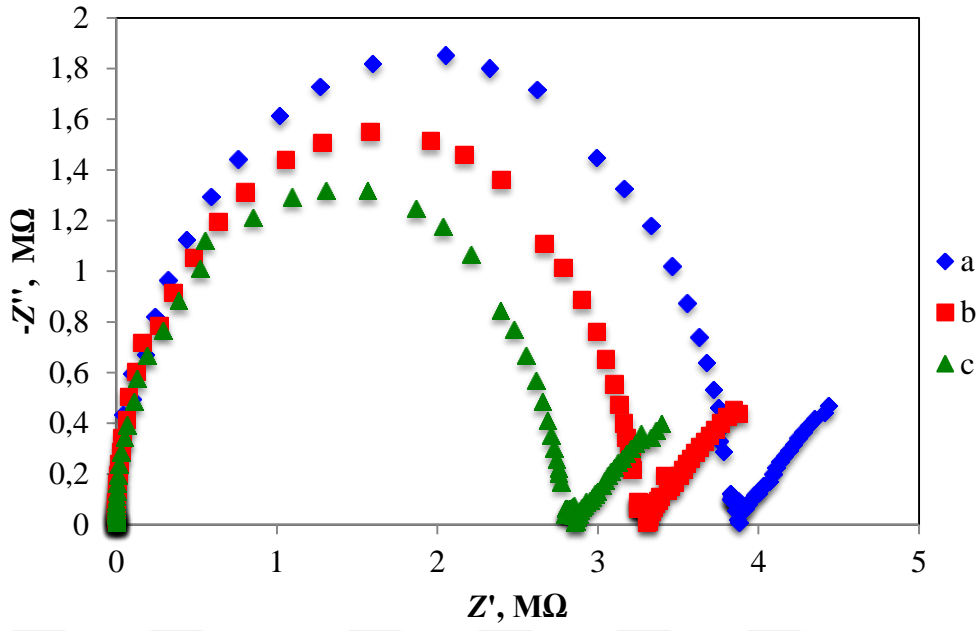
İç dolgu çözeltili PVC membran elektrotlarda olduğu gibi, optimum deney koşullarında Kt-17 elektrodunun cevap mekanizmasını incelemek amacıyla iyonofor olarak kullanılan paladyum (II) kompleksinin tiyosiyanat ile etkileşimini destekleyen empedans ölçümleri kaydedildi ve şekil 4.30'da verildi. Bu amaçla, 0,1 M NaCl içeren ve pH 5,0'da hazırlanan  $1,0 \times 10^{-3}$  M NaSCN çözeltilerinde iyonoforlu ve iyonoforsuz katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrotlar için Nyquist eğrileri elde edildi. Bu eğrilerin yarı dairesel kısımları ele alındığında, iyonoforsuz elektrodun iyonoforlu

elektroda göre daha büyük çapta olduğu görüldü. Bu durum kullanılan paladyum kompleksinin tiyosiyanat iyonuna yüksek duyarlılık göstermesinin bir sonucudur.



Şekil 4.30 MWCNT'li katı-temaslı tiyosiyanat-seçici elektrotların 0,1 M NaCl içeren MES-HCl tamponunda (pH 5,0)  $1,0 \times 10^{-3}$  M NaSCN derişimdeki çözeltilerden elde edilen Nyquist eğrileri  
a. iyonoforsuz b. iyonoforlu

Yapılan bir diğer empedans çalışmasında ise MWCNT'li katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrodunun (Kt-17) membran iletkenliğine analit iyon derişiminin etkisi tiyosiyanat içermeyen ve farklı derişimlerde tiyosiyanat içeren çözeltilerde elde edilen Nyquist eğrileri çizilerek incelendi (Şekil 4.31). Nyquist eğrilerinden görüldüğü gibi çözeltilerin tiyosiyanat derişimindeki artışa bağlı olarak yarı dairesel kısımların çaplarında giderek küçülme gözlemlendi. Bu durum, tiyosiyanat derişimi arttıkça iyonofor ile membran arasındaki artan etkileşim sonucunda direncin azalması ve iletkenliğin artması olarak değerlendirildi.



Şekil 4.31 MWCNT'li katı-temaslı tiyosiyanat-seçici elektrodun (Kt-17) 0,1 M NaCl içeren MES-HCl tamponunda (pH 5,0) ve farklı derişimlerde NaSCN içeren çözeltilerden elde edilen Nyquist eğrileri  
a: 0 M, b:  $1,0 \times 10^{-5}$  M, c:  $1,0 \times 10^{-4}$  M

#### 4.2.4 Elektrodun performans özelliklerinin belirlenmesi

Kt-17 elektrodunun cevap süresi, doğrusal çalışma aralığı, eğimi, gözlenebilme sınırı, tekrarlanabilirliği, ömrü, seçiciliği ve tekrar üretilebilirliği gibi performans özellikleri aşağıda ayrıntılı olarak verildi.

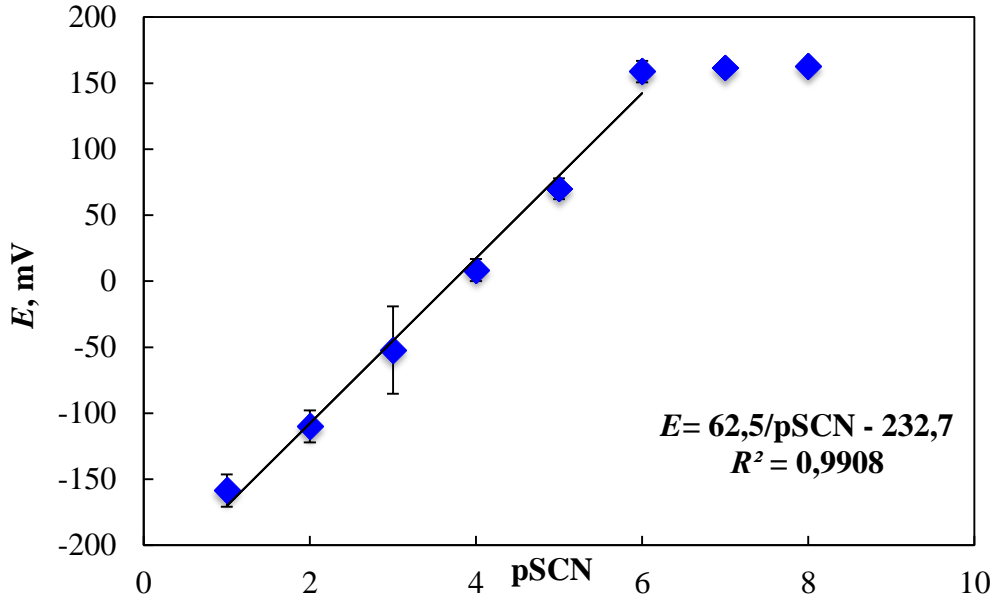
##### 4.2.4.1 Çalışma aralığı, eğim, gözlenebilme sınırı

Optimum membran bileşimine sahip Kt-17 elektrodunun gözlenebilme sınırı, eğimi ve doğrusal çalışma aralığını belirlemek için  $1,0 \times 10^{-8}$ - $1,0 \times 10^{-1}$  M derişim aralığındaki kalibrasyon çözeltilerinin potansiyelleri pH-iyon metrede art arda ölçülerek tiyosiyanat derişiminin eksi logaritmasına karşı grafiğe geçirildi ve örnek olarak beş tekrar deneyi için elde edilen potansiyel değerlerinin ortalamasından yararlanılarak çizilen kalibrasyon eğrisi hata çubuklarıyla birlikte şekil 4.32'de verildi. Kt-17 elektrodunun kalibrasyon eğrisi kronopotansiyometrik verilerden yararlanarak ( $E-t$  grafiği) da çizildi. Kronopotansiyometrik çalışmada,  $E-t$  grafikleri, her 10 katlık derişim farkına karşılık

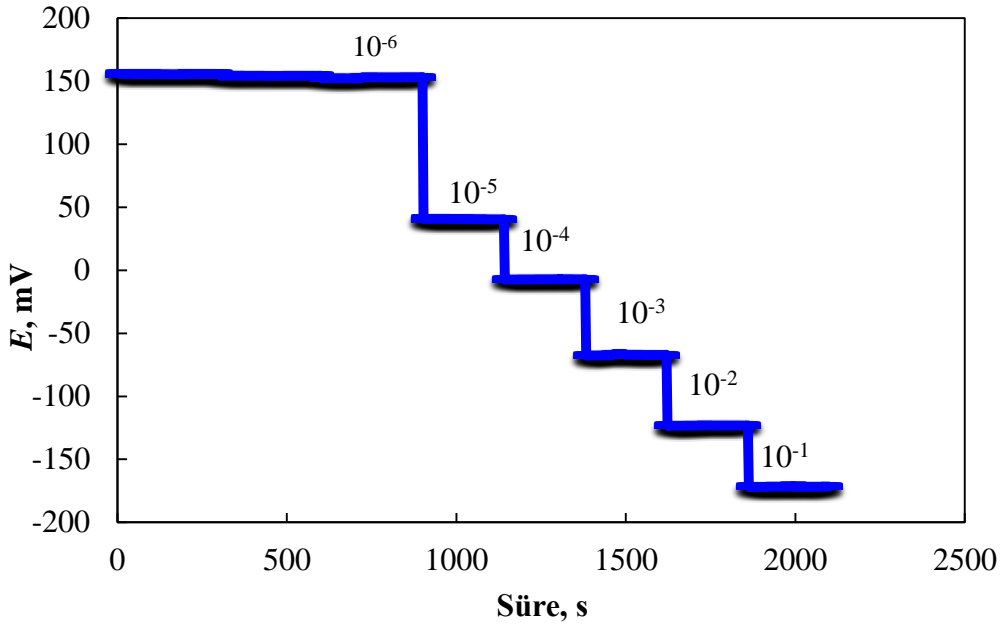
potansiyelde meydana gelen değişikliği gösterecek şekilde yapılan tiyosiyanat ilaveleriyle elde edildi (Şekil 4.33). İç dolgu çözeltili elektrotlarda olduğu gibi, yapılan tiyosiyanat ilavelerinden sonra elektrodun dengeye geldiği andaki potansiyel okumaları kaydedilirken düşük derişimlerde ( $1,0 \times 10^{-8}$ - $1,0 \times 10^{-6}$  M) dengeye ulaşıması için 5’şer dakika, yüksek derişimlerde ise 4’er dakika beklendi.

Potansiyelin zamanla değiştiiğini gösteren bu işlem üç kez tekrarlanarak alınan ortalamaların hata çubuklarıyla birlikte kalibrasyon eğrisi oluşturuldu (Şekil 4.34). Şekil 4.34’de görüldüğü gibi tiyosiyanat ilavelerine karşılık gelen potansiyel değişimlerinden elde edilen kalibrasyon eğrisinin doğrusal kısmına ait eğim değeri Nernstian davranışa yakın elde edildi. pH-iyon metre ve kronopotansiyometrik ölçümlerden elde edilen kalibrasyon eğrilerinden elektrodun doğrusal çalışma aralığı  $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$  M olarak belirlendi. Elektrodun eğimi pH-iyon metreden elde edilen verilerden  $62,5 \pm 1,0$  mV/pSCN ( $N=5$ ) kronopotansiyometrik verilerden ise  $62,0 \pm 2,9$  mV/pSCN ( $N=3$ ) olarak bulundu. Bu veriler, her iki yöntemle elde edilen sonuçların birbirleriyle uyumlu olduğunu gösterdi.

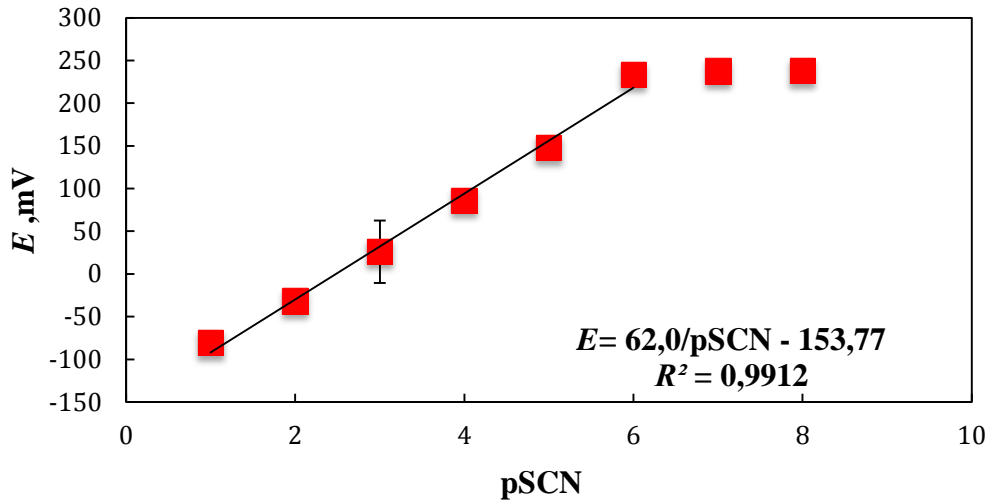
Elektrodun gözlenebilme sınırını belirlemek için Microsoft Office Excel programı kullanıldı. Hazırlanan elektrodun gözlenebilme sınırı, elektrodun çalışma aralığındaki doğrusal kısım ile kalibrasyon eğrisinin düşük derişimlerindeki doğrusallıktan sapan kısma ait doğruların kesiştiği noktadaki  $-\log C_{SCN}$  değerinin antilogaritmasından hesaplandı (Şekil 4.32 ve Şekil 4.34). Hesaplanan bu değerler çizelge 4.21’de verildi. Söz konusu elektrodun performans özellikleri literatürde yer alan metal komplekslerine dayanan katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrotlar ile karşılaştırıldığında, çalışma aralığı açısından Amini vd. 2003, Arvand vd. 2007 Shokrollahi vd 2008’dakilerle yarışabilir olduğu ve eğiminin ise Amini vd. 2003, Arvand vd. 2007, Shokrollahi vd 2008, Han vd. 2011, Singh ve Singh 2011’deki elektrotlardan çok daha iyi olduğu gözlemlendi. Hazırlanan Kt-17 elektrodunun gözlenebilme sınırının Amini vd.1999, Ardakani vd 2002, Arvand vd. 2007, Singh ve Singh 2011’daki elektrotlar ile yarışabilecek durumda olduğu görüldü.



Şekil 4.32 Kt-17 elektrodunun pH-iyon metreden elde edilen potansiyel değerleriyle çizilen hata çubuklu kalibrasyon eğrisi (N=5)



Şekil 4.33 Kt-17 elektrodunun pH 5,0'da 0,1 M NaCl'li ortamda on katlık derişim farkı sağlayacak tiyosiyanat ilaveleriyle elde edilen potansiyel-zaman grafiği



Şekil 4.34 Kt-17 elektrodunun kronopotansiyometrik verilerden elde edilen hata çubuklu kalibrasyon eğrisi (N=3)

Çizelge 4.21 Kt-17 elektrodunun optimum çalışma koşullarında hem potansiyometrik hem de kronopotansiyometrik olarak elde edilen performans özellikleri

| Yöntem              | Eğim, mV/pSCN <sup>a</sup> | DÇA, pSCN <sup>b</sup> | Gözlenebilme sınırı, M | R <sup>2</sup> <sup>c</sup> |
|---------------------|----------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------------|
| Potansiyometri      | 62,5±1,0 (N=5)             | 1-6                    | 5,07×10 <sup>-7</sup>  | 0,9908                      |
| Kronopotansiyometri | 62,0±2,9 (N= 3)            | 1-6                    | 5,01×10 <sup>-7</sup>  | 0,9912                      |

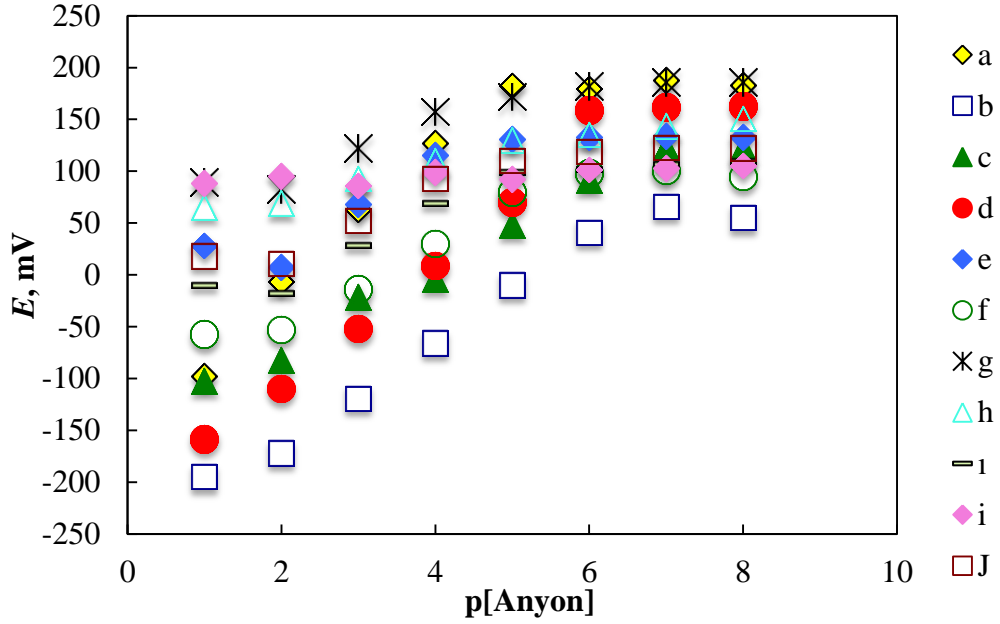
<sup>a</sup> % 95 GS,  $\bar{X} \pm ts / \sqrt{N}$ , <sup>b</sup> Doğrusal çalışma aralığı, <sup>c</sup> Regresyon katsayısı

#### 4.2.4.2 Seçicilik katsayıları

Kt-17 elektrodunun seçicilik katsayıları, Bölüm 4.1.4.2’de iç dolgu çözeltili tiosiyanat-seçici PVC membran elektrotlar için kullanılan ayrı çözelti yöntemiyle, pH: 5,0’da ilgili anyonların kalibrasyon serilerinde çalışılarak hesaplandı. Bulunan seçicilik katsayıları çizelge 4.22’de ve kalibrasyon eğrileri şekil 4.35’de verildi. Optimum membran bileşimine sahip katı-temaslı yüzeyi kaplı tiosiyanat-seçici elektrodun seçicilik sırası salisilat > ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> > I<sup>-</sup> > benzoat > Br<sup>-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > NO<sub>2</sub><sup>-</sup> > sitrat > Cl<sup>-</sup> > F<sup>-</sup> olarak bulundu.

Çizelge 4.22’deki seçicilik katsayılarının sayısal değerleri ve şekil 4.35 incelendiğinde E-4 elektrodunda olduğu gibi Kt-17 elektrodu için de salisilat ve perklorat anyonlarının en çok bozucu etkiye sahip oldukları görüldü. Bu anyonlar için elde edilen doğrusal

çalışma aralığının ve  $R^2$  değerinin düşük olması kullanılan paladyum (II) kompleksinin tiyosiyanat iyonu için iyi bir iyonofor olduğunu gösterdi.



Şekil 4.35 Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrodun (Kt-17) çeşitli anyonlara duyarlılığı

a: Salisilat, b:  $\text{ClO}_4^-$ , c:  $\text{I}^-$ , d:  $\text{SCN}^-$ , e: Benzoat, f:  $\text{Br}^-$ , g:  $\text{NO}_2^-$ , h: Sitrat, i:  $\text{NO}_3^-$ , j:  $\text{Cl}^-$

Çizelge 4.22 Kt-17 elektrodunun ayrı çözelti yöntemiyle elde edilen seçicilik katsayıları

| Bozucu Anyon     | Seçicilik katsayıları $\log K_{A,B}^{pot}$ | Bozucu Anyon    | Seçicilik katsayıları $\log K_{A,B}^{pot}$ |
|------------------|--|-----------------|--|
| Salisilat        | -0,6                                       | $\text{NO}_3^-$ | -2,8                                       |
| $\text{ClO}_4^-$ | -0,8                                       | $\text{NO}_2^-$ | -3,1                                       |
| $\text{I}^-$     | -1,9                                       | Sitrat          | -4,4                                       |
| Benzoat          | -2,6                                       | $\text{Cl}^-$   | -5,1                                       |
| $\text{Br}^-$    | -2,7                                       | $\text{F}^-$    | -6,2                                       |

Literatürde yer alan katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrotlar için yapılan seçicilik sıraları incelendiğinde Amini vd.1999, Amini vd. 2003, Shokrollahi vd 2008, Singh ve Singh 2011 çalışmalarında kullanılan elektrotlar için en bozucu iyonun, iyodür ve perklorat iyonu olduğu görülmektedir. Sonuç olarak, incelenen anyonlar varlığında önerilen elektrodun (Kt-17) en iyi duyarlılığı tiyosiyanat iyonuna karşı gösterdiği

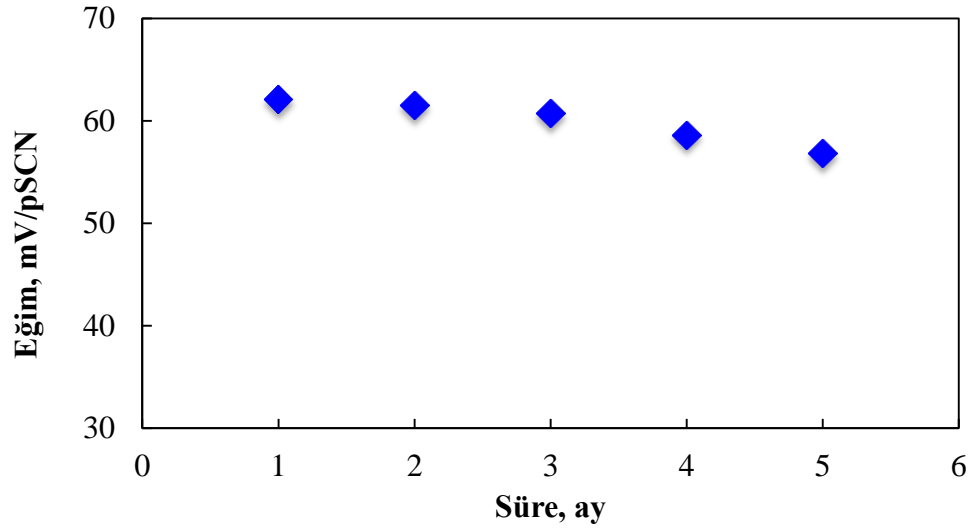
anlaşıldı ve bu nedenle elektrodun tiyosiyanat iyonunun tayininde başarılı bir şekilde kullanılabilceği düşünöldü (Şekil 4.35).

#### 4.2.4.3 Cevap süresi ve ömrü

Elektrotların cevap süresinin belirlenmesinde, kronopotansiyometrik *E-t* grafiklerinden yararlandı. Şekil 4.33 incelendiğinde, her bir tiyosiyanat ilavesinden sonra Kt-17 elektrodunun iç dolgu çözeltili PVC membran elektrot (E-4) gibi 5-10s'den daha kısa bir sürede dengeye ulaştığı göröldü. Bu süre, literatürde benzer tiyosiyanat-seçici elektrotlar için verilen cevap süreleri ile yarışabilecek kadar kısadır (Amini vd.1999, Arvand vd. 2007, Han vd. 2011, Singh ve Singh 2011).

Elektrodun ömrünü belirlemek amacıyla, optimum membran bileşiminde hazırlanan katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrodun; ilgili kalibrasyon çözeltilerinde farklı zaman aralıklarında potansiyellerinden ölçölen, kalibrasyon eğrilerinden yararlanılarak çizilen eğimler hesaplandı. Günde en az üç ölçüm alınarak ayda yaklaşık 90 ölçüme ait kalibrasyon eğrilerindeki eğimlerin 3'er tanesinin ortalaması alınarak her ay için bir ortalama eğim grafiğe geçirildi (Şekil 4.36). Bu eğimlerde fark edilebilir düzeyde bir değişiklik olmayıncaya kadar geçen süre (en az 4 ay) elektrodun ömrü olarak kabul edildi. Bu değer, iç dolgu çözeltili tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrodun (E-4) ömründen daha kısadır. Bunun nedeni, yüzeyi kaplanarak hazırlanan katı-temaslı elektrotlarda kaplamanın iyi yapılmamasından kaynaklanabilir. Ancak, yine de önerilen elektrodun (Kt-17) ömrünün literatürdeki katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrotlarla kıyaslandığında oldukça iyi olduğu söylenebilir (Amini vd.1999, Ardakani vd 2002, Ganjali vd. 2002, Arvand vd. 2007, Shokrollahi vd 2008, Singh ve Singh 2011). Elektrodun ömrünün uzun olması, çalışmada kullanılan iyonoforun ortamın pH'sından etkilenmemesi nedeniyle oldukça kararlı ve dayanıklı olduğunu düşöndürdü.





Şekil 4.36 Kt-17 elektrodunun ömrü (her ay için 3 eğimin ortalaması grafiğe geçirildi)

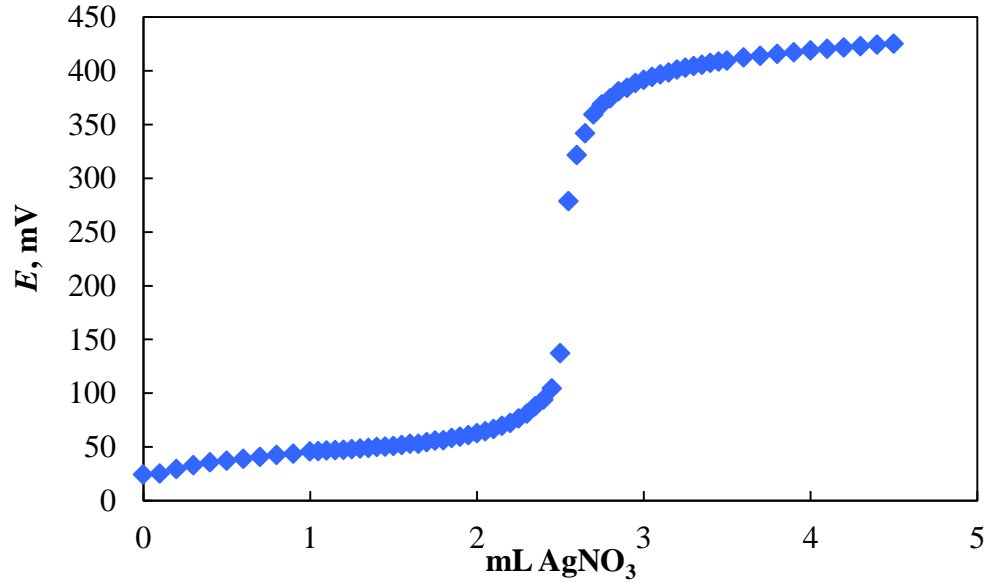
#### 4.2.4.4 Tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik

İç dolgu çözeltili tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrotta olduğu gibi, katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrodun tekrarlanabilirliğinin belirlenmesi için aynı gün içerisinde, hazırlanan Kt-17 elektrodu kullanılarak belirli aralıklarda potansiyel okumaları yapıldı, kalibrasyon eğrileri çizildi ve bu kalibrasyon eğrilerinin eğimlerinin bağıl standart sapmaları hesaplandı. Elde edilen eğimlerin bağıl standart sapmasının %5'den küçük olması tekrarlanabilirliğinin iyi olduğunu gösterdi. Tekrar üretilebilirlik için, aynı optimum membran bileşimine sahip ve aynı hazırlama yöntemi kullanılarak hazırlanan dört ayrı elektrodun her biri için  $E-pSCN$  eğrileri çizildi. Bu eğrilerden hesaplanan her bir eğimin bağıl standart sapmasının da %5'den daha küçük bulunması, elektrodun tekrar üretilebilirliğinin oldukça iyi olduğunu gösterdi.

#### 4.2.4.5 Analitik uygulama

Kt-17 elektrodunun indikatör elektrot olarak tiyosiyanat tayininde analitik amaçlı kullanıp kullanılmayacağını araştırmak için Bölüm 3.2.5'de anlatıldığı gibi iki tip uygulama yapıldı. Birincisinde, standart NaSCN çözeltisi standart  $AgNO_3$  ile titrasyonu; ikincisinde ise, gerçek numune olarak veteriner ilacı olan Erovil oral çözelti tozunda tiyosiyanat tayini yapıldı. Bunlarla ilgili titrasyon eğrileri ve bu eğrilere göre hesaplanan tiyosiyanat miktarları aşağıda verildi. Bölüm 3.2.5'de de anlatıldığı gibi

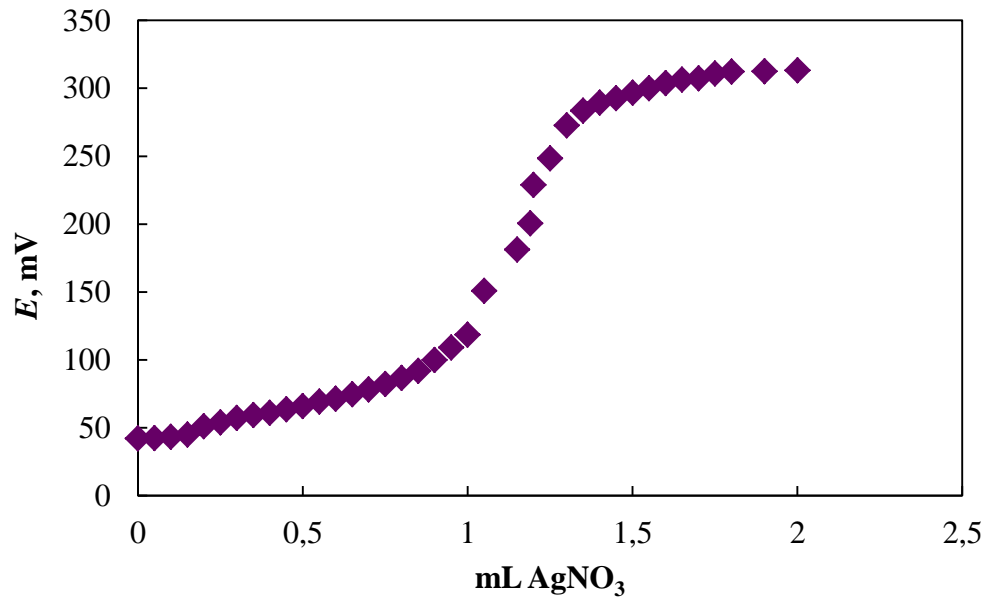
standart  $\text{AgNO}_3$  çözeltisiyle standart  $\text{NaSCN}$  çözeltisinin titrasyonunda; ortamın pH'sı  $\text{MES-HCl}$  tamponu ile 5,0'a ayarlandı. Dönüm noktasındaki gümüş nitrat sarfıyatından tiyosiyanat miktarı hesaplandı. Titrasyonlar, Kt-17 elektrodu için beş kez tekrarlanan ve keskin dönüm noktaları veren sigmoidal titrasyon eğrilerine bir örnek şekil 4.37'de verildi.



Şekil 4.37 Kt-17 elektrodu kullanılarak  $5,0 \times 10^{-3}$  M  $\text{NaSCN}$  çözeltisinin  $1,0 \times 10^{-1}$  M standart  $\text{AgNO}_3$  çözeltisiyle potansiyometrik titrasyonu

*Veteriner ilaç numunesinde tiyosiyanat miktarının tayini;* Bölüm 4.1.4.5'de E-4 elektrodu için hazırlanan numune çözeltisi kullanılarak bu çözeltiden alınan uygun hacimler pH: 5,0 ortamında standart  $\text{AgNO}_3$  ( $1,0 \times 10^{-1}$  M) ile titre edildi. Potansiyometrik titrasyonla elde edilen eğrilere bir örnek şekil 4.38'de; beş deneye ait sonuçlar ise çizelge 4.23'de verildi. Ancak, sıçramanın keskin olmaması nedeniyle dönüm noktası, titrasyon eğrilerinin ( $E$ , mV-V, mL) birinci türev ( $\Delta E/\Delta V-V$ , mL) eğrisindeki maksimum değerinden belirlendi. Elde edilen veriler, iç dolgu çözeltili tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrodun uygulama çalışmasında olduğu gibi, ilaçta beyan edilen değerle karşılaştırılıp, istatistiki test uygulanarak sonuçlar arasında %95 güven seviyesinde anlamlı bir fark olup olmadığı araştırıldı. Erovil oral çözelti tozundaki beyan edilen değer (378,17 mg Eritromisin tiyosiyanata eşdeğer 0,0277 g tiyosiyanat/1,0000 g) kullanılarak hesaplanan % geri kazanım değerleri çizelge 4.23'de

verildi. Geri kazanım değerlerinin %100'e yakın bulunması katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrodun (Kt-17) potansiyometrik tiyosiyanat tayini için gerçek numunelerde indikatör elektrot olarak başarılı bir şekilde kullanılabileceğini gösterdi. Elde edilen sonuçların güvenilirliğini arttırmak için, istatistiki hesaplamalardan da yararlandı. Bu amaçla, bilinen değer (0,0277 g tiyosiyanat/ 1,0000 g) ile deneylerden bulunan sonuçların ortalaması  $t$  testi uygulanarak %95 güven seviyesinde karşılaştırıldı. Kt-17 elektrodu kullanılarak bulunan tiyosiyanat miktarlarının ortalamasından elde edilen deneysel  $t$  değerinin ( $t_d = -1,1$ ), %95 güven seviyesinde serbestlik derecesi 4 için verilen kritik  $t$  değeri ( $t_k = 2,78$ ) ile karşılaştırılması sonucunda  $t_d < t_k$  olduğu bulundu. Sonuç olarak, Erovil oral çözelti tozunda beyan edilen değer ile hesaplanan deneysel ortalama arasında anlamlı bir fark olmadığı söylenebilir.



Şekil 4.38 Kt-17 elektrodu kullanılarak  $2,38 \times 10^{-3}$  M veteriner ilaç numune çözeltisindeki tiyosiyanatın  $1,0 \times 10^{-1}$  M standart  $\text{AgNO}_3$  ile titrasyonu

Çizelge 4.23 Erovil oral çözelti tozunda Kt-17 elektodu kullanılarak bulunan tiyosiyanat miktarları ve yüzde geri kazanım değerleri (Beyan edilen değer: 378,17 mg Eritromisin tiyosiyanata eşdeğer 0,0277 g tiyosiyanat/ 1,0000 g)

| Deney sayısı                                  | Potansiyometrik Titrasyon, g   | Geri Kazanım, %          |
|---|--------------------------------|--------------------------|
| 1   | 0,0276                         | 99,6                     |
| 2   | 0,0276                         | 99,6                     |
| 3   | 0,0276                         | 99,6                     |
| 4   | 0,0276                         | 99,6                     |
| 5   | 0,0267                         | 96,4                     |
| Ortalama değer                                | 0,0275± 0,0004<br>$t_d = -1,1$ | 99,0±1,7<br>$t_d = -1,6$ |
| <sup>a</sup> % 95 GS, SD: 4 için $t_k$ : 2,78 |                                |                          |

<sup>a</sup> % 95 GS,  $\bar{X} \pm ts / \sqrt{N}$  (N= 5)

## 5. SONUÇ

Bu tez çalışmasında, iyonofor olarak kullanılabilirliği araştırılan paladyum (II) kompleksine dayanan tiyosiyanat-seçici elektrotlar hazırlandı. Bu elektrotların hazırlanmasında iki farklı yapım tekniği kullanıldı. Elde edilen sonuçlar sırasıyla iç dolgu çözeltili PVC membran tiyosiyanat-seçici elektrot ve katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrot için özetlendi. Katı-temaslı tiyosiyanat-seçici elektrot için iç dolgu çözeltili PVC membran tiyosiyanat-seçici elektrottan farklı olarak membran kokteyl bileşimine nanotüp ve nanopartiküller de dahil edilerek etkileri incelendi. Her iki yapım tekniği kullanılarak optimum membran bileşiminde hazırlanan elektrotlar için performans özellikleri çizelge 5.1’de verildi.

Çizelge 5.1 İç dolgu çözeltili PVC membran ve katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrotların bazı performans özelliklerinin karşılaştırılması

| Elektrot No | Eğim, mV/pSCN <sup>a</sup> | DÇA, pSCN <sup>b</sup> | GS <sup>c</sup> , M   | R <sup>2c</sup> | Ömrü       | Cevap Süresi |
|-------------|----------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------|------------|--------------|
| E-4         | 55,2±1,0                   | 1-6                    | 1,1×10 <sup>-6</sup>  | 0,9952          | En az 5 ay | < 5-10s      |
| Kt-17       | 62,5 ±1,0                  | 1-6                    | 5,07×10 <sup>-7</sup> | 0,9908          | En az 4 ay | <5-10s       |

<sup>a</sup> % 95 GS,  $\bar{X} \pm ts / \sqrt{N}$  (N=5), <sup>b</sup> Doğrusal çalışma aralığı, <sup>c</sup> Gözlenebilirlik sınırı, <sup>d</sup> Regresyon katsayısı

Çizelge 5.1’deki veriler incelendiğinde, iyon-seçici elektrot yapımında iyonofor olarak kullanılan diklorobis(metildifenilfosfin)paladyum(II) kompleksinin tiyosiyanat-seçici elektrot yapımı için uygun bir iyonofor olduğu görüldü. Elektrotların yapım tekniğine göre elde edilen sonuçlar aşağıda sırasıyla özetlendi.

**İç dolgu çözeltili tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrot için elde edilen performans özellikleri:** Optimum bileşimde (%2,0 iyonofor, %29,0 PVC, %66,7 *o*-NPOE, %2,3 TPPTPB) hazırlanan E-4 elektrodunun potansiyometrik cevabına pH’nın, iç dolgu çözeltisinin ve şartlandırma çözeltisinin etkileri incelendiğinde, sırasıyla en uygun çalışma pH’sı değerinin 4,0; iç dolgu çözeltisinin 1,0×10<sup>-3</sup> M CaCl<sub>2</sub> ve şartlandırma ortamının saf su olduğu bulundu. Bu çalışma koşullarında elde edilen performans özellikleri aşağıda verildi.

Hazırlanan E-4 elektrodu için, çalışma aralığı, eğimi ve gözlenebilme sınırı sırasıyla  $1,0 \times 10^{-6}$  M- $1,0 \times 10^{-1}$  M;  $55,2 \pm 1,0$  mV/pSCN ve  $1,1 \times 10^{-6}$  M olarak bulundu. E-4 elektrodunun performans özellikleri, literatürde yer alan metal komplekslerine dayanan iç dolgu çözeltili tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrotlarla karşılaştırıldığında, çalışma aralığı yönünden Shamsipur vd. 2005, Jesús Seguí vd. 2006, Vlascici vd. 2006, Singh vd. 2007, Revenco vd. 2010, Abdel-Haleem vd. 2016'daki elektrotlardan çok daha iyi ve pek çoğuyla da yarışabilecek durumda (Ardakani vd. 2005, Zamani vd. 2006, Patel vd. 2009, Xu vd. 2009, Benvidi vd. 2014, Chandra vd. 2016) olduğu, eğiminin literatürdeki pek çoğundan nispeten daha düşük olmasına rağmen, gözlenebilme sınırı açısından, Shamsipur vd. 2005, Jesús Seguí vd. 2006, Vlascici vd. 2006, Abdel-Haleem vd. 2016'daki elektrotlar ile yarışabilecek durumda olduğu gözlemlendi.

E-4 elektrodunun cevap süresi ve ömrü sırasıyla;  $< 5-10$  s ve 5 ay olarak belirlendi. Literatürdeki benzer tiyosiyanat-seçici elektrotlarla karşılaştırıldığında elde edilen cevap süresi, diğerleriyle yarışabilecek kadar kısadır (Yuan vd. 2003, Shamsipur vd. 2005, Ardakani vd. 2006, Jesús Seguí vd. 2006, Vlascici vd. 2006, Singh vd. 2007, Xu vd. 2009, Patel vd. 2009, Revenco vd. 2010, Benvidi vd. 2014, Abdel-Haleem vd. 2016). Elektrot ömrünün ise literatürdeki iç dolgu çözeltili tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrotlarla kıyaslandığında oldukça iyi olduğu söylenebilir (Abbaspour vd. 2002, Shamsipur vd. 2005, Ardakani vd. 2005, Jesús Seguí vd. 2006, Vlascici vd. 2006, Xu vd. 2009, Patel vd. 2009, Benvidi vd. 2014, Chandra vd. 2016).

Hazırlanan E-4 elektrodu için, diğer anyonlar varlığında seçicilik katsayıları ayrı çözelti yöntemiyle belirlendi ve Hofmeister serisinden kısmen sapma gösteren seçicilik sırası; salisilat  $> \text{ClO}_4^- > \Gamma^- > \text{benzoat} > \text{Br}^- > \text{NO}_2^- > \text{NO}_3^- > \text{sitrat} > \text{F}^- > \text{Cl}^-$  olarak bulundu. Literatürdeki iç dolgu çözeltili tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrotlar için verilen seçicilik sıraları incelendiğinde Abbaspour vd. 2002, Yuan vd. 2003, Ardakani vd. 2005, Jesús Seguí vd. 2006, Vlascici vd. 2006, Xu vd. 2009, Abdel-Haleem vd. 2016 yaptıkları çalışmalarda kullanılan elektrotlar için en bozucu iyonun salisilat, iyodür ve perklorat iyonu olduğu görüldü.

Elektrodun analitik amaçlı kullanılabilirliği tiyosiyanatın standart  $\text{AgNO}_3$  titrasyonunda E-4'ün indikatör elektrot olarak kullanılmasıyla belirlendi. Bu amaçla, hem standart  $\text{NaSCN}$  çözeltisinin hem de tiyosiyanat içeren veteriner ilaç numunesindeki (Erovil Oral çözelti tozu) tiyosiyanatın standart  $\text{AgNO}_3$  ile titrasyonu gerçekleştirildi. Elde edilen veriler, Erovil Oral çözelti tozunda beyan edilen değer (378,17 mg Eritromisin tiyosiyanata eşdeğer 0,0277 g tiyosiyanat/ 1,0000 g) ile karşılaştırılıp % geri kazanım değerlerinin % 100'e yakın olduğu bulundu. Söz konusu elektrot veteriner ilaç numunesinde bulunan tiyosiyanatın potansiyometrik tayininde indikatör elektrot olarak başarılı bir şekilde kullanıldı. %95 güven seviyesinde serbestlik derecesi 4 için verilen kritik  $t$  değeri ( $t_k= 2,78$ ) ile deneysel olarak hesaplanan  $t_d$ 'nin karşılaştırılması sonucunda  $t_d < t_k$  olduğu bulundu. Sonuç olarak, Erovil oral çözelti tozunda beyan edilen değer ile hesaplanan deneysel ortalama arasında anlamlı bir fark olmadığı söylenebilir.

Eğimlerdeki bağıl standart sapmanın  $< \%5$  olması, elektrodun tekrarlanabilirliğinin ve tekrar üretilebilirliğinin yüksek olduğunu gösterdi.

EIS ölçümleri; tiyosiyanat derişimi arttıkça membran direncinin azaldığını ve dolayısıyla membranın iletkenliğinin arttığını gösterdi. Bu bulgu, iyonofor olarak kullanılan paladyum (II) kompleksinin tiyosiyanat iyonuna yüksek duyarlılık gösterdiğini desteklemektedir.

**Katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrot için elde edilen performans özellikleri:** Optimum bileşimde (%1,0 iyonofor, %68,9 *o*-NPOE, %30,0 PVC, %0,12 MWCNT) hazırlanan katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrodun (Kt-17) çalışma aralıkları değişmeksizin, iç dolgu çözeltili PVC membran elektroda kıyasla eğiminin arttığı ( $62,5 \pm 1,0$  mV/pSCN) bulundu. MWCNT'nin katılmasıyla iç dolgu çözeltili tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrottan daha iyi bir performans gösteren katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrodun hazırlanabileceği görüldü. Ancak, kullanılan nanopartiküllerin nanotüpler kadar elektrot cevabında olumlu katkı yapmadığı gözlemlendi. Bu nedenle, sadece karbonnanotüp kullanılmasına ve incelenen

nanotüp çeşitlerinden MWCNT ile çalışılmasına karar verildi. Kt-17'nin potansiyometrik cevabına pH'nın ve şartlandırma çözeltisinin etkileri incelendiğinde, sırasıyla en uygun çalışma pH'sı 5,0 ve şartlandırma ortamı saf su olarak bulundu. Bu çalışma koşullarında elde edilen veriler aşağıda verildi.

Kt-17 elektrodunun çalışma aralığının, eğiminin ve gözlenebilme sınırının sırasıyla  $1,0 \times 10^{-6}$  M- $1,0 \times 10^{-1}$  M;  $62,5 \pm 1,0$  mV/pSCN ve  $5,07 \times 10^{-7}$  M olduğu bulundu. Literatürde yer alan metal komplekslerine dayanan katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrotlar ile bu elektrodun performans özellikleri karşılaştırıldığında, çalışma aralığı yönünden Amini vd. 2003, Arvand vd. 2007 Shokrollahi vd 2008'dakilerle yarışabilir olduğu ve eğim açısından ise Ganjali vd. 2002, Amini vd. 2003, Arvand vd. 2007, Shokrollahi vd 2008, Han vd. 2011, Singh ve Singh 2011'deki elektrotlardan çok daha iyi olduğu gözlemlendi. Gözlenebilme sınırı ele alındığında Kt-17'nin Han vd. 2011, Ardakani vd 2002'deki elektrotlardan daha iyi ve Shokrollahi vd 2008, Singh ve Singh 2011'deki elektrotlarla da yarışabilecek durumda olduğu belirlendi.

Kt-17 elektrodu için cevap süresi ve ömrü sırasıyla; 5-10 s ve 4 ay olarak bulundu. Elektrodun cevap süresi, literatürde aynı tip tiyosiyanat-seçici elektrotlar için verilen cevap süreleri ile yarışabilecek kadar kısadır (Amini vd.1999, Arvand vd. 2007, Han vd. 2011, Singh ve Singh 2011). Kt-17 elektrodunun ömrünün literatürdeki katı-temaslı yüzeyi kaplı tiyosiyanat-seçici elektrotlarla kıyaslandığında oldukça uzun olduğu söylenebilir (Amini vd.1999, Ardakani vd 2002, Ganjali vd. 2002, Arvand vd. 2007, Shokrollahi vd 2008, Han vd. 2011, Singh ve Singh 2011).

Kt-17 elektrodu için, diğer anyonlar varlığında seçicilik katsayıları ayrı çözelti yöntemiyle belirlendi ve Hofmeister serisinden kısmen sapma gösteren seçicilik sırasıyla; salisilat >  $\text{ClO}_4^-$  >  $\text{I}^-$  > benzoat >  $\text{Br}^-$  >  $\text{NO}_3^-$  >  $\text{NO}_2^-$  > sitrat >  $\text{Cl}^-$  >  $\text{F}^-$  olarak bulundu. Elektrot için en çok bozucu etki yapan salisilat, perklorat ve iyodür iyonlarının düşük derişimlerinde Kt-17'nin tiyosiyanat tayininde başarılı bir şekilde kullanılabileceği söylendi. Literatürdeki katı-temaslı yüzeyi kaplı elektrotlar için verilen



seçicilik sıraları incelendiğinde Amini vd.1999, Amini vd. 2003, Shokrollahi vd 2008, Singh ve Singh 2011'deki çalışmalarda kullanılan elektrotlar için de en bozucu iyonun iyodür ve perklorat olduğu görüldü.

Kt-17 elektrodunun analitik amaçlı kullanılabilirliği standart  $\text{AgNO}_3$  ile yapılan titrasyonlarla ve doğrudan potansiyometri yöntemiyle gösterildi. Elde edilen sonuçlar, iç dolgu çözeltili PVC membran elektrotta olduğu gibi, Kt-17 elektrodunun, gerçek numunelerde tiyosiyanatın potansiyometrik tayini için indikatör elektrot başarılı bir şekilde olarak kullanılabileceğini gösterdi. İç dolgu çözeltili tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrotta olduğu gibi deneysel olarak hesaplanan ortalama tiyosiyanat miktarının veteriner ilaç numunesinde beyan edilen değer ile karşılaştırılması sonucu elde edilen  $t_d$  değerinin, %95 güven seviyesinde beş tekrara ait serbestlik derecesi dörde karşılık gelen  $t_k$  değerinden küçük çıkması, Erovil oral çözelti tozunda beyan edilen değer ile hesaplanan deneysel ortalama arasında anlamlı bir fark olmadığını gösterdi.

Elektrodun EIS ölçümlerinden elde edilen Nyquist eğrilerinde, tiyosiyanat derişimi arttıkça membran direncinin azaldığı ve dolayısıyla membran iletkenliğinin arttığı görüldü. Bu bulgu, katı-temaslı elektrotlar için de iyonofor olarak kullanılan paladyum kompleksinin tiyosiyanat iyonuna yüksek duyarlılık gösterdiğini desteklemektedir.

İç dolgu çözeltili tiyosiyanat-seçici PVC membran elektrotta olduğu gibi, katı-temaslı yüzeyi kaplı elektrodun eğimindeki bağıl standart sapmanın  $< \%5$  olması tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik özelliklerinin iyi olduğunu gösterdi.

MWCNT içeren Kt-17 elektrodunun performansının, hazırlanan diğer E-4 elektrodunun performansından çok daha iyi olmasının, nanomalzemelerle hazırlanan membranlarda iletkenliğin artmasından ve iyon aktarımının kolaylaşmasından kaynaklandığı şeklinde yorumlandı.

## KAYNAKLAR

- Abbaspour, A., Kamyabi, M.A., Esmaeilbeig, A.R. and Kia, R. 2002. Thiocyanate-selective electrode based on unsymmetrical benzoN4 nickel(II) macrocyclic complexes. *Talanta*, 57,859-867.
- Abbaspour, A., Izadyar A. and Sharghi, H. 2004. Carbon composition PVC base membrane in a highly selective and sensitive coated wire electrode for silver ion. *Anal Chim Acta*, 525, 91-96.
- Abdalla, N.S., Youssef, M.A., Algarni, H., Awwad, N.S. and Kamel, A.H. 2019. All Solid-State Poly (Vinyl Chloride) Membrane Potentiometric Sensor Integrated with Nano-Beads Imprinted Polymers for Sensitive and Rapid Detection of Bispyribac Herbicide as Organic Pollutant. *Molecules*, 24 (712), 1-13.
- Abdel-Haleem, F.M. and Rizk, M.S. 2017. Development of ionophore-based nanosphere emulsion incorporating ion-exchanger for complexometric titration of thiocyanate anion. *Journal of Advanced Research*, 8, 449-454.
- Abdel-Haleem, F.M. and Shehab, O.R. 2016. Comparative study of carbon paste, screen printed, and PVC potentiometric sensors based on copper-sulphamethazine Schiff base complex for determination of iodide-experimental and theoretical approaches. *Electroanalysis* 28 (4) 800-807.
- Abdel-Haleem, F.M., Badr, I.H.A. and Rizk, M.S. 2016. Potentiometric anion selectivity and analytical applications of polymer membrane electrodes based on novel Mn(III)-and Mn(IV)-salophen complexes. *Electroanalysis* 28 (12), 2922-2929.
- Abdel-Haleem, F.M., Saad, M., Barhoum, A., Bechelany, M. and Rizk, M.S. 2018. PVC membrane, coated-wire, and carbon-paste ion-selective electrodes for potentiometric determination of galantamine hydrobromide in physiological fluids. *Materials Science & Engineering C*, 89, 140-148.
- Acebal, C.C., Sklenářová, H., Skrlíková, J., Srámková, I., Andruch, C., Balogh, I.S. and Solich, P. 2012. Application of DV-SIA manifold for determination of thiocyanate ions in human saliva samples. *Talanta*, 96, 107-112.
- Afkhami, A., Khoshsavar, H., Bagheri, H. and Madrakian, T. 2014. Construction of a carbon ionic liquid paste electrode based on multi-walled carbon nanotubes-synthesized Schiff base composite for trace electrochemical detection of cadmium. *Materials Science and Engineering C* 35, 8–14.
- Amemiya, S. 2007. Potentiometric ion-selective electrodes, in: C.G. Zoski (Editor), *Handbook of Electrochemistry*, Elsevier, Amsterdam.

- Amini, M.K., Rafi, A., Ghaedi, M., Habibi, M.H. and Zohory, M.M. 2003. Bis(2-mercaptobenzoxazolato)mercury(II) and bis(2-pyridinethiolato)mercury(II) complexes as carriers for thiocyanate selective electrodes. *Microchemical Journal*, 75, 143-150.
- Amini, M.K., Shahrokhian, S. and Tangestaninejad, S. 1999. Thiocyanate-selective electrodes based on nickel and iron phthalocyanines. *Analytica Chimica Acta*, 402, 137-143.
- Anderson, E.L. and Bühlmann, P. 2016. Electrochemical Impedance Spectroscopy of Ion-Selective Membranes: Artifacts in Two-, Three-, and Four-Electrode Measurements. *Analytical Chemistry* 88, 9738–9745. DOI: 10.1021/acs.analchem.6b02641.
- Anonymous. 1976. Recommendations for nomenclature of ion-selective electrodes. Commission on Analytical Nomenclature, *Pure Appl Chem*, 48, 129–32.
- Anonymous. 1994. IUPAC Recommendations. *Pure&Appl. Chem.*, 66(12), 2527-2536.
- Antonisse, M.G.M. and Reinhoudt, D.V. 1999. Potentiometric Anion Selective Sensors. *Electroanalysis*, 11(14). 1035-1048.
- Ardakani, M.A., Ensafi, A.A., Niasari, M.S. and Chahooki, S.M. 2002. Selective thiocyanate poly(vinyl chloride) membrane based on a 1,8-dibenzyl-1,3,6,8,10,13-hexaazacyclotetradecane–Ni(II) perchlorate. *Analytica Chimica Acta*, 462, 25-30.
- Ardakani, M.M., Ensafi, A.A. and Niasari, M. S. 2003. Silver (I)-selective coated wire electrode based on an octahydroxycalix [4] arene derivative. *Anal Sci.*, 19, 1187-1190.
- Ardakani, M.M., Jamshidpour, M., Naeimi, H. and Moradi, L. 2006. Thiocyanate Ion-selective PVC Membrane Electrode Based on N,N'-Ethylene-bis(4-methylsalicylidineiminato)nickel(II). *Analytical Sciences* September, 22, 1221-1226.
- Ardakani, M.M., Sadeghi, A. and Salavati-Niasari, M. 2005. Highly selective thiocyanate membrane electrode based on butane-2,3-dione bis(salicylhydrazonato)zinc(II) complex. *Talanta*, 66, 837-843.
- Arvand, M., Zanjanchi, M.A., and Heydari, L. 2007. Novel thiocyanate-selective membrane sensor based on crown ether-cetyltrimethyl ammonium thiocyanate ion-pair as a suitable ionophore. *Sensors and Actuators B*, 122, 301–308.
- Ayanoğlu, M.N, Kormalı Ertürün, H.E., Demirel Özel, A., S, Ö., Yılmaz, M. and Kılıç, E. 2015. Salicylate Ion-Selective Electrode Based on a Calix[4]arene as Ionophore. *Electroanalysis*, 27, 1676-1684.

- Badri, A. and Pouladsaz, P. 2011. Highly Selective and Sensitive Thiocyanate PVC Membrane Electrodes Based on Modified Zeolite ZSM-5. *International Journal of Electrochemical Science*, 6, 3178 -3195.
- Bakker, E. 2016. Electroanalysis with membrane electrodes and liquid-liquid interfaces. *Analytical Chemistry*, 88, 395-413.
- Bakker, E., Bühlmann, P. and Pretsch, E. 1997. Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. 1. general characteristics. *Chemical Reviews*, 97, 3083-3132.
- Bakker, E., Bühlmann, P. and Pretsch, E. 1999. *Electroanalysis*, 11, 915).
- Bakker, E., Malinowska, E., Schiller, R.D. and Meyerhoff, M.E. 1994. Anion- selective membrane electrodes based on metalloporphyrins. The influence of lipophilic anionic and cationic sites on potentiometric selectivity. *Talanta*, 41, 881-890.
- Bartoszewicz, B., Dąbrowska, S., Lewenstam, A. and Migdalski, J. 2018. Calibration free solid contact electrodes with two PVC based membranes. *Sensors & Actuators: B. Chemical*, 274, 268-273.
- Bedtsen, A.B. and Hansen, E.H. 1991. Spectrophotometric flow injection determination of trace amounts of thiocyanate based on its reaction with 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol and dichromate: assay of the thiocyanate level in saliva from smokers and non-smokers. *Analyst*, 116(6), 647-651. DOI: 10.1039/an9911600647.
- Benvidi, A., Ghanbarzadeh, M.T., Dehghan, M., Mazloum-Ardakani, M. and Vafazadeh, R. 2014. Thiocyanate ion selective electrode based on bis(N-3-methylphenyl salicylidenaminato)copper(II) ionophore. *Chinese Chemical Letters*, 25, 1639-1642.
- Bjorck, L., Claesson, O. and Schulthess, W. 1979. The lactoperoxidase-thiocyanate-hydrogen peroxide system as temporary preservative for raw milk in developing countries. *Milchwissenschaft* 34, 726-729.
- Bliss, R. E. and O'Connell, K. A. 1984. Problems with Thiocyanate as an Index of Smoking Status: A Critical Review with Suggestions with Improving the Usefulness of Biochemical Measures in Smoking Cessation Research, *Health Psychology*, 3(6), 563-581. DOI:10.1037/0278-6133.3.6.563.
- Bobacka, J. 1999. Potential stability of all-solid state ion-selective electrodes using conducting polymers as ion-to-electron transducers. *Anal. Chem.* 71, 4932-4937.
- Bobacka, J., Ivaska, A. and Lewenstam, A. 2008. Potentiometric ion sensors. *Chemical Reviews*, 108(2), 329-351.
- Borini, S., White, R., D., Wei, D., Astley, M., Haque, S., Spigone, E., Harris, N., Kivioja, J. and Ryhanen, T. 2013. Ultrafast graphene oxide humidity sensors, *ACS Nano*, 7 (12) 11166-11173.

- Botsoglou, N.A. and Fletouris, D.J. 2001. Drug Residues in Foods. Marcel Dekker, Inc. USA.
- Buck, R.P. and Lindner, E. 1994. Recommendations for Nomenclature of Ion-selective electrodes. *Pure & App/Chem.*, Vol. 66, No. 12, pp. 2527-2536.
- Bühlmann, P., Pretsch, E., and Bakker, E. 1998. Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. 2. ionophores for potentiometric and optical sensors. *Chemical Reviews*, 98(4), 1593-1688.
- Burnett, R.W., Covington, A.K., Fogh-Andersen, N., Kùlpmann, W.R. Lewenstam, A., Maas, A.H.J Müller-Plathe, O., VanKessel, A.L and Zijlstra, W.G. vd. 2000. Use of ion-selective electrodes for blood-electrolytes analysis. Recommendation for nomenclature, definitions and conventions. *Clin Chem Lab Med*, 38(4), 363-70.
- Butts, W.C., Kuehneman, M., and Widdowson, G.M. 1974. Automated Method for Determining Serum Thiocyanate, to Distinguish Smokers from Nonsmokers. *Clinical Chemistry*, 20 (10), 1344-1348.
- Cadogan, A., Gao, Z., Lewenstam, A., Ivaska, A. and Diamond, D. 1992. All-solid-state sodium-selective electrode based on a calixarene ionophore in a poly (vinyl chloride) membrane with a polypyrrole solid contact. *Analytical Chemistry* 64 (21), 2496-2501. DOI: 10.1021/ac00045a007.
- Cai, X. and Zhao, Z. 1988. Determination of trace thiocyanate by linear sweep polarography. *Analytica Chimica Acta*, 212, 43-43.
- Carey, C. 2015. Plasticizer Effects in the PVC Membrane of the Dibasic Phosphate Selective Electrode. *Chemosensors*, 3, 284-294. DOI:10.3390/chemosensors3040284.
- Catrall, R.W. and Freiser, H. 1971. Coated-wire ion-selective electrodes. *Anal. Chem.* 43, 1905–1906.
- Chamjangali, M.A. Bagherian, G. and Salek-Gilani, N. 2007. Determination of trace amounts of thiocyanate by a new kinetic procedure based on an induction period. *Spectrochimica Acta Part A* 67, 1252-1256.
- Chandler, J.D., Hamed Horati, H., Walker, D.I., Pagliano, E., Tirouvanziam, R., Veltman, M., Scholte, B.J., Janssens, H.M., Go, Y-M. and Jones, D.P. 2018. Determination of thiocyanate in exhaled breath condensate. *Free Radical Biology and Medicine*. 126, 334-340.
- Chandra, S., Hooda, S., Tomar, P.K., Malik, A., Kumar, A., Malik, S. and Gautam, S. 2016. Synthesis and characterization of bis nitrate[4-hydroxyacetophenonesemicarbazone) nickel(II) complex as ionophore for thiocyanate-selective electrode. *Materials Science and Engineering C*, 62, 18-27.

- Chandra, S., Rawat, A., and Sarkar, A. 2008. Thiocyanate-selective PVC membrane electrode based on copper and nickel complexes of para-tolualdehydesemicarbazone as carrier. *Analytical Letters*, 41, 3058-3073.
- Chandra, S., Tomar, P.K., Kumar, A., Malik, A. and Singh, A. 2016. Fabrication of copper-selective PVC membrane electrode based on newly synthesized copper complex of Schiff base as carrier. *Journal of Saudi Chemical Society*, 20, S293–S299.
- Chandra, S., Tomar, P.K., Kumar, A., Malik, A. and Singh, A. 2013. Novel thiocyanate ion-selective electrodes based on a copper(II) complex of p-hydroxyacetophenone thiosemicarbazone as a carrier. *Monatsh Chem*, 144, 573-579. DOI 10.1007/s00706-012-0884-4.
- Chaniotaksi, NA., Chasser, AM. and Meyerhoff, ME . 1998. Influence of porphyrin structure on anion selectivities of manganese(III) porphyrin based membrane electrodes. *Anal Chem* 60:185 -188.
- Chikamoto, T. and Maitani, T. 1986. Gas Chromatographic Determination of Thiocyanate Ion in Biological Fluids Using Immobilized Phase-Transfer Catalyst for Derivatization. *Analytical Sciences*, 2, 161-164.
- Chumbimuni-Torres, K.Y., Rubinova, N., Radu, A., Kubota, L.T. and Bakker, E. 2006. Solid Contact Potentiometric Sensors for Trace Level Measurements. *Analytical Chemistry*, 78(4), 1318-1322.
- Cieplak, M. and Ostaszewski, R. 2017. Polymer membrane ion-selective electrodes as a convenient tool for lipases and esterases assays. *Preparative Biochemistry & Biotechnology*, 47 (7), 673-677.
- Coldur, F., Andac, M., Isildak I. ve Saka, T. 2009. A micro-sized PVC membrane Li<sup>+</sup>-selective electrode without internal filling solution and its medical applications. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 629, 30-35.
- Cox, J.A., Gray, T. and Kulkarni, K.R. 1988. Stable Modified Electrodes for Flow-Injection Amperometry: Application to the Determination of Thiocyanate. *Analytical Chemistry*, 60(17) 1710-1713. DOI: 10.1021/ac00168a015.
- Crespo, G.A., Cuartero, M. and Bakker, E. 2015. Thin layer ionophore-based membrane for multianalyte ion activity detection. *Analytical Chemistry*, 87, 7729-7737.
- Crespo, G.A., Macho, S. and Rius, F.X. 2008. Ion-Selective Electrodes Using Carbon Nanotubes as Ion-to-Electron Transducers. *Analytical Chemistry*, 80(4), 1316-1322.
- Cuartero, M., Ortuño, J.A., García, M.S., Sánchez, G., Más-Montoya, M. and Curiel, D. 2011. Benzodipyrrole derivatives as new ionophores for anion-selective

- electrodes: Improving potentiometric selectivity towards divalent anions. *Talanta* 85, 1876-1881.
- Cuartero, M., Ruiz, A., Oliva, D.J. and Ortuno, J.A. 2017. Multianalyte detection using potentiometric ionophore-based ion-selective electrodes. *Sensors and Actuators B* 243, 144-151.
- Danil de Namor, A.F., Gamouz, A. E., Alharthi, S., Hakawati, N.A. and Varcoe, J.R. 2015. A ditopic calix 4 pyrrole amide derivative: highlighting the importance of fundamental studies and the use of NaPh<sub>4</sub>B as additive in the design and applications of mercury(II) ion selective electrodes. *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 13016-13030.
- Daunert, S., Wallace, S., Florido A. and Bachas L. G. 1991. Anion-selective electrodes based on electropolymerized porphyrin films. *Anal. Chem.*, 63, 1676-1679.
- Dimeski, G., Badrick, T. and St John, A. 2010. Ion Selective Electrodes (ISEs) and interferences-A review. *Clinica Chimica Acta*, 411, 309–317.
- Ensafi, A.A., Khayamian, T. and Tabaraki, R. 2007. Simultaneous kinetic determination of thiocyanate and sulfide using eigenvalue ranking and correlation ranking in principal component-wavelet neural network. *Talanta* 71, 2021-2028.
- Eugster, R., Gehrig, P.M., Morf, W.E., Spichiger, U.E. and Simon, W. 1991. Selectivity-modifying influence of anionic sites in neutral-carrier-based membrane electrodes. *Anal. Chem.*, 63(20), 2285-2289.
- Fallah, F., Zargar, M., Yousefi, M. and Alam, A.N. 2018. Synthesis of the erythromycin-conjugated nanodendrimer and its T antibacterial activity. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 123, 321-326. DOI: 10.1016/j.ejps.2018.07.051.
- Fan, H., Li, Y., Wu, D., Ma, H., Mao, K., Fan, D., Du, B., Li, H. and Wei, Q. 2012. Electrochemical bisphenol A sensor based on N-doped graphene sheets. *Analytica Chimica Acta*, 711, 24-28.
- Faridbod, F., Ganjali, M.R., Dinarvand, R. and Norouzi, P. 2007. The Fabrication of potentiometric membran sensors and their applications. *African J. Biotech.*, 6(25), 2960-2987.
- Fibbioli, M., Berger, M., Schmidtchen, F.P. and Pretsch, E. 2000. Polymeric membrane electrodes for monohydrogen phosphate and sulfate. *Anal. Chem.* 72,156-160.
- Filazi, A., Yurdakök Dikmen, B. ve Kuzukıran, Ö. 2017. Kanatlı Yetiştiriciliğinde Antibakteriyel İlaç Kullanımı, *Türkiye Klinikleri J Vet Sci Pharmacol Toxicol-Special Topics*, 3(3),181-187.

- Gabrielli, C. 1995. *Physical Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*. I. Rubinstein (Ed.), Marcel Dekker, New York, 243–292.
- Gabrielli, C., Keddad, M., Rousseau, P. and Vivier, V. 2005. *Multiphysics User's Conference*. COMSOL, Paris.
- Ganjali, M.R., Poursaberi, T., Basiripour, T., Salavati-Niassari, M., Yousefi, M. and Shamsipur, M. 2001. Highly selective thiocyanate poly(vinyl chloride) membrane electrode based on a cadmium–Schiff's base complex. *Fresenius J Anal Chem*, 370 1091-1095.
- Ganjali, M.R., Yousefi, M., Javanbakht, M., Poursaberi, T., Salavatniasari, M., Hajiagha Babaei, L., Latifi, E., and Shamsipur, M. 2002. Determination of  $\text{SCN}^-$  in Urine and Saliva of Smokers and Non-Smokers by  $\text{SCN}^-$ -Selective Polymeric Membrane Containing a Nickel(II)-Azamacrocyclic Complex Coated on a Graphite Electrode. *Analytical Sciences*, 18, 887-892.
- Gismera, M. J., Hueso, D., Procopio, J. R., Sevilla, A. T. 2004. Ion-selective Carbon Paste Electrode Based on Tetraethyl thiuram disulfide for copper(II) and mercury(II). *Analytica Chimica Acta*, 524, 347-353.
- Glatz, Z., Nova'kova', S., and Ste'rbova', H. 2001. Analysis of thiocyanate in biological fluids by capillary zone electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, 916, 273-277.
- Golabi, S. M. and Mohammadi, J. 2003. Wire-coated silver(I) ion-selective electrode based on 2-mercaptobenzothiazole (MBT) ionophore: application to the determination of silver in real samples. *Anal Sci.*, 19, 877-881.
- Gong, B., and Gong, G. 1999. Fluorimetric method for the determination of thiocyanate with 2,7-dichlorofluorescein and iodine. *Anal. Chim. Acta* 394, 171–175. DOI:10.1016/S0003-2670(99)00295.
- Grady, W. 2010. Ionophore Analysis of 1-Aza-18-crown 6-Ether using an Ion Selective Electrode. A Major Qualifying Project Report. Worcester Polytechnic Institute. Lisans Tezi. Nisan. 1-31. Project Number: WGM MQP M911.
- Grysakowski, B., Jasielc, J.J., Wierzba, B., Sokalski, T., Lewenstam, A., and Danielewski, M. 2011. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) of ion sensors Direct modeling and inverse problem solving using the Nernst–Planck–Poisson (NPP) model and the HGS(FP) optimization strategy. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 662, 143-149.
- Guien, Z., Bin, L., Jing, F. and Suling, F. 1997. Determination of trace thiocyanate in body fluids by a kinetic fluorimetric method. *Talanta*, 44, 1141.
- Guilbault, G.G., Durst, R.A., Frant, M.S., Freiser, H., Hansen, E.H., Light, T.S., Pungor, E., Rechnitz, G., Rice, N.M., Rohm, T.J., Simon, W. and Thomas, J. D.



- R. 1976. Recommendations for Nomenclature of ion-selective electrodes *Pure and Applied Chemistry* 46, 127-132.
- Gupta, V.K., Singh, A.K., Al Khayat, M., and Gupta, B. 2007. Neutral carriers based polymeric membrane electrodes for selective determination of mercury (II). *Analytica Chimica Acta*, 590, 81-90.
- Han, W-S., Hong, T-K. and Lee, Y-H. 2011. Thiocyanate Ion Selective Solid Contact Electrode Based on Mn Complex of N,N'-Bis-(4-Phenylazosalicylidene)-O-Phenylene Diamine Ionophore. *American Journal of Analytical Chemistry*, 2, 731-738.
- Hassan, SSM., Abou Ghalia, MH., Abdel-Galil, EA. and Mohamed, AHK. 2003. Novel thiocyanate-selective membrane sensors based on di-, tetra-, and hexa-imidepyridine ionophores. *Analytica Chimica Acta*, 482,9-18.
- Hodinar, A. and Jyo, A. 1988. Thiocyanate Solvent Polymeric Membrane Ion-Selective Electrode Based on Cobalt(III)  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ -Tetraphenylporphyrin Anion Carrier. *Chemistry Letters*, 17(6), 993-996. DOI:10.1246/cl.1988.993.
- Hol, W.G.J., Lijk, L.J., Kalk, K.H. *Fundam. The high resolution three-dimensional structure of bovine liver rhodanese.*1983. *Appl. Toxicol.* 3, 370.
- Hovinen, J., Silvennoinen, R. and Vilpo, J. 1998. Detoxification of an alkylating drug, N,N-bis(2-chloroethyl)-p-aminophenylbutyric acid (chlorambucil), in human gastric juice and saliva. *Chem. Res. Toxicol.* 11, 91.
- Hu, J., Stein, A. and Bühlmann, P. 2016. Rational design of all-solid-state ion-selective electrodes and reference electrodes. *Trends in Analytical Chemistry*, 76, 102-114.
- Hutchins, R.S., Bansal, P., Molina, P., Alajarin, M., Vidal, A. and Bachas, L.G. 1997. Salicylate-selective electrodes based on a biomimetic guanidinium ionophore, *Anal. Chemistry*, 69,1273-1278.
- Ivanova, A.D., Koltashova, E.S., Solovyeva, E.V. Peshkova, M.A. and Mikhelson, K.N. 2016. Impact of the Electrolyte Co-Extraction to the Response of the Ionophore-based Ion-Selective Electrodes. *Electrochimica Acta*, 213, 439-446.
- Ivaska, B.A. and Lewenstam, A. 2008. Potentiometric ion sensors. *Chemical Reviews*. 108, 329-351.
- Jasielec, J.J., Mousavi, Z., Granholm, K., Sokalski, T. and Lewenstam, A. 2018. Sensitivity and Selectivity of Ion-Selective Electrodes Interpreted Using the Nernst-Planck-Poisson Model. *Analytical Chemistry*, 90, 9644–9649. DOI: 10.1021/acs.analchem.8b02659.
- Javanbakht, M. and Akbari-adergani, B. 2012. Molecularly Imprinted Polymer-Based Potentiometric Sensors for the Determination of Drugs in Pharmaceutical,

Biological, and Environmental Samples. Bölüm 11, Molecularly Imprinted Sensors, 247-273. DOI: 10.1016/B978-0-444-56331-6.00011-6.

Jelić, D. and Antolović, R. 2016. From Erythromycin to Azithromycin and New Potential Ribosome-Binding Antimicrobials. *Antibiotics*, 5, (29), 1-13. DOI:10.3390/antibiotics5030029.

Jesús-Seguí, M., Lizondo-Sabater, J., Martínez-Mañez, R., Sancenón, F. and Soto, J. 2006. Linear polyamines as carriers in thiocyanate-selective membrane electrodes. *Talanta*, 68, 1182-1189.

Johnson, R.D. and Bachas, L. 2003. Ionophore-based ion-selective potentiometric and optical sensors. *Anal. Bioanal. Chem.* 376, 328-341.

Kabagambe, B., Izadyar, A and. Amemiya, S. 2012. Stripping voltammetry of nanomolar potassium and ammonium ions using a valinomycin-doped double-polymer electrode. *Analytical Chemistry*, 84, 7979-7986.

Kaftanoğlu, S.İ. 2018. Dikloro [1,1' bis(difenilfosfin)ferrosen]palladium(II)'ye dayanan karbon pasta iyodür-seçici elektrot yapımı: karbon nanotüp ve nanopartikül kullanımı. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 84, Ankara.

Khalil, M. M., El Roubi, W.M.A. and Abd-Elgawad, I.H. 2018. Novel Potentiometric Sensor Based on Multiwalled Carbon Nanotubes and  $\beta$ -Cyclodextrin for Determination of Antipsychotic Sulpiride: Electrochemical and Surface Morphology Studies. *IEEE Sensors Journal*. Vol. 18, No.9.

Khalil, M.M. and El-aziz Abed, G.M. 2017. A new approach for decreasing the detection limit of gentamicin ion-selective electrodes by incorporation of multiwall carbon nanotubes (MWCNTs)/lipophilic anionic additives. *Electroanaly*, DOI:10.1002/elan.201600444.

Khorasani, J. F., Amini, M. K., Motaghi, H., Tangestaninejad, S. and Moghadam, M. 2002. Manganese porphyrin derivatives as ionophores for thiocyanate-selective electrodes: the influence of porphyrin substituents and additives on the response properties. *Sensors and Actuators B*, 87, 448-456.

Kisiel, A., Michalska, A. and Maksymiuk, K. 2018. Rectifying effect for ion-selective electrodes with conducting polymer solid contact. *Synthetic Metals*, 246, 246-253.

Kumar Singh, A., Singh, U.P., Mehtab, S. and Aggarwal, V. 2007. Thiocyanate selective sensor based on tripodal zinc complex for direct determination of thiocyanate in biological samples. *Sensors and Actuators B*, 125, 453-461.

Lai, C.Z., Fierke, M.A., Stein, A. and Buhlmann, P. 2007. Ion-Selective Electrodes with Three-Dimensionally Ordered Macroporous Carbon as the Solid Contact. *Analytical Chemistry*, 79(12), 4621-4626.

- Leung, A.M., LaMar, A., He, X., Braverman, L.E. and Pearce, E. N. 2011. Iodine status and thyroid function of boston-area vegetarians and vegans. *J. Clin. Endocrinol. Metab.* 96, E1303-E1307.
- Lewenstam, A. 2014. Routines and challenges in clinical application of electrochemical ion-sensors. *Electroanalysis*, 26, 1171-1181.
- Li, Z. Q., Wu, Z.Y., Yuan, R., Ying, M., Shen, G. L. and Yu, R.Q. 1999. Thiocyanate-Selective PVC Membrane Electrodes Based on Mn(II) Complex of N,N'-Bis-(4-Phenylazosalicylidene) O-Phenylene Diamine as a Neutral Carrier. *Electrochimica Acta*, 44(15), 2543- 2548. DOI:10.1016/S0013-4686(98)00361-2.
- Lindner, E. And Gyurcsányi, R.J. 2009. Quality control criteria for solid-contact, solvent polymeric membrane ion-selective electrodes. *Solid State Electrochem.* 13, 51–68.
- Liu, Y., Yin, F., Long, Y., Zhang, Z. and Yao, S. 2003. Study of the immobilization of alcohol dehydrogenase on Au-colloid modified gold electrode by piezoelectric quartz crystal sensor, cyclic voltammetry, and electrochemical impedance techniques. *Journal of Colloid and Interface Science* 258, 75–81.
- Lu, J.Q., Pang, D.W., Zeng, X.S. and He, X.W. 2004. A new solid-state silver ion-selective electrode based on a novel tweezer-type calixarene derivative. *J. Electroanal. Chem.*, 568, 37–43.
- Maliszewski, P.M. and Bass, H.E. 1955. Thiocyanate in body fluids of smokers and non-smokers, *J. Appl. Physiol.* 8, 289-295.
- Mannoor, M.S., Tao, H., Clayton, J.D., Sengupta, A., Kaplan, D.L., Naik, R.R., Verma, N., Omenetto, F.G. and McAlpine, M.C. 2012. Graphene-based wireless bacteria detection on tooth enamel. *Nature Communications*, 3, DOI: 10.1038/ncomms2843.
- Mazloum, M., Salavati-Niassary, M., Chahooki, SHM. and Amini, M.K. 2002. Silver-selective coated-wire electrode based on resorc[4]arene neutral carrier. *Electroanalysis*, 14(5), 376-381.
- Meyerhoff, ME., Pranitis, DM., Yim, HS., Chaniotakis, NA. and Park, SB. 1989. Sulfite-sensitive solvent/polymeric-membrane electrode based on bis (diethyldithiocarbamate) mercury(II). *Anal Chim Acta* 217,123. DOI:10.1016/S0003-2670(00)80392-X.
- Michalska, A. 2012. All-Solid-State Ion Selective and All-Solid-State Reference Electrodes *Electroanalysis*, 24(6), 1253-1265. DOI: 10.1002/elan.201200059
- Mihali, C. and Vaum, N. 2012. Use of Plasticizers for Electrochemical Sensors, *Recent Advances in Plasticizers*, Dr. Mohammad Luqman (Ed.), ISBN: 978-953-51-

0363-9, <http://www.intechopen.com/books/recent-advances-in-plasticizers/use-of-plasticizers-for-electrochemicalsensors>. North University of Baia Mare, 125-140, Romania.

- Mikhelson, K. N. 2013. *Ion-Selective Electrodes*, Springer, Berlin Heidelberg, Germany.
- Mikhelson, K. N. and Peshkova, M. A. 2015. Advances and trends in ionophore-based chemical sensors. *Russian Chemical Reviews*, 84 (6), 555-587.
- Minarowski, L., Sands, D., Minarowska, A., Karwowska, A., Sulewska, A., Gacko, M. and Chyczewska, E. 2008. Thiocyanate concentration in saliva of cystic fibrosis patients. *Folia Histochemica Et Cytobiologica*, 46, 245-246.
- Mohamed, M.A., Atty, S.A., Merey, H.A., Fattah, T.A., Foster, Ch.A. and Banks, C.E. 2017. Titanium nanoparticles (TiO<sub>2</sub>)/graphene oxide nanosheets (GO): an electrochemical sensing platform for the sensitive and simultaneous determination of benzocaine in the presence of antipyrine. *Analyst* 142, 3674-3679.
- Mohammad, A. and Chahar, J.P.S. 1997. Thin-layer chromatographic separation, colorimetric determination and recovery of thiocyanate from photogenic waste, river and sea waters. *Journal of Chromatography A*, 774, 373-377.
- Mori, M., Iwata, T., Satori, T., Ohira, S., Itabashi, H. and Tanaka, K. 2008. Ion-exclusion/cation-exchange chromatographic determination of common inorganic ions in human saliva by using an eluent containing zwitterionic surfactant. *Journal of Chromatography A*, 1213, 125-129.
- Muratoğlu, S. 2017. Bazı Paladyum komplekslerinin iyonofor olarak kullanıldığı iyodür-seçici elektrotların yapımında yeni yaklaşımlar, Doktora tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Ankara.
- Muratoğlu, S., Kormalı Ertürün, E. ve Demirel Özel, A. 2018. Paladyum Komplekslerine Dayalı İyodür-Seçici Karbon Pasta Elektrot Hazırlanması. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 22(1) 237-246.
- Patel, B., Kumar, A. and Menon, S. K. 2009. Thiocyanate: selective membrane electrode based on macrotricyclic binuclear Cu(II)-Schiff base complex. *J Incl Phenom Macrocycl Chem*, 64, 239-247.
- Patko, T.A.D. 2009. *Understanding Ion Selective Sensors*. [Online]Advanced Sensor Technologies, Inc., <http://www.astisensor.com>.
- Pechenkina, I.A. and Mikhelson, K.N. 2015. Materials for the Ionophore-Based Membranes for Ion-Selective Electrodes: Problems and Achievements (Review Paper). *Russian Journal of Electrochemistry*, 51(2) 93-102.

- Pejic, B. and De Marco, R. 2006. Impedance spectroscopy: Over 35 years of electrochemical sensor optimization. *Electrochimica Acta*, 51, 6217–6229.
- Prescott, JF. 2008. Antimicrobial use in food and companion animals. *Animal Health Research Review*, 9,127-133.
- Preston, D.A. 1986. Microbiological aspects of erythromycin, *Pediatr. Infect. Dis.* 5 (89), 120–123.
- Pruitt, K. M., Rahemtulla, B.M., Baldone, D.C. and Rahamtulla, F. 1988. *Biochemistry* 27, 240.
- Radu, A., Anastasova-Ivanova, S., Paczosa-Bator, B., Danielewski, M., Bobacka, J., Lewenstamc, A. and Diamond, D. 2010. Diagnostic of functionality of polymer membrane-based ion selective electrodes by impedance spectroscopy. *Analytical Methods*, 2, 1490-1498.
- Revenco, M., Martin, M. and Abu Dayyih, W. 2010. Thiocyanate Ion-Selective PVC membrane Electrode. *Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry*, 5(1), 73-77.
- Sarp, G. 2016. Organo-modifiye killerin iyon-seçici elektrotlarda aktif bileşen olarak kullanımının araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Erzincan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 73, Erzincan.
- Schaller, U., Bakker, E. and Pretsch, E. 1995. Carrier mechanism for acidic ionophores in solvent polymeric membrane ion-selective electrodes. *Anal. Chem.* 67, 3123-3132.
- Schaller, U., Bakker, E., Spichiger, E. and Pretsch, E. 1994. Ionic additives for ion-selective electrodes based on electrically charged carriers. *Anal. Chem.*, 66(3), 391-398.
- Schulthess P., Ammann, D., Krautler, B., Caderas, C., Stepanek, R. and Simon, W. 1985. Nitrite-Selective Liquid Membrane Electrode *Anal Chem* 57,1397.
- Shamsipur, M., Ershad, S., Samadi, N., Rezvanib, A.Z. and Haddadzadeh, H. 2005. The first use of a Rh(III) complex as a novel ionophore for thiocyanate-selective polymeric membrane electrodes. *Talanta*, 65, 991–997.
- Shokrollahi, A., Ghaedi, M., Ghaedi, H. and Kianfar, A.H. 2008. Thiocyanate-selective membrane electrode based on cobalt(III) Schiff base as a charge carrier. *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry*, 88(12), 841-856.
- Sil, A., Ijjeri, V.S. and Srivastava, A.K. 2001. Coated-wire silver ion-selective electrode based on silver complex of cyclam. *Anal. Sci.*, 17, 477-479.

- Silva Junior, J.J., Farias, M.A., Silva, V.L., Montenegro, M.C.B.S.M., Araujo, A.N., Lavorante, A.F. and Paim, A.P.S. 2010. Spectrophotometric Determination of Thiocyanate in Human Saliva Employing Micropumping Multicommutation Flow System. *Spectroscopy Letters*, 43, 213-219.
- Singh, P. and Singh, A.K. 2011. Determination of thiocyanate ions at nanolevel in real samples using coated graphite electrode based on synthesised macrocyclic Zn(II) complex. *Anal Bioanal Chem*, 400, 2261–2269. DOI 10.1007/s00216-011-4930-6.
- Skoog, D.A., Holler, F.J. and Nieman, T.A. 1998. *Enstrümental analiz ilkeleri*, V. Baskı, Bilim Yayıncılık, 849 s., Ankara.
- Soleymanpour, A., Ahmadi Rad, N. and Niknam, K. 2006. New diamino compound as neutral ionophore for highly selective and sensitive PVC membrane electrode for Be<sup>2+</sup> ion. *Sensors and Actuators B*, 114, 740-746.
- Stepanek, R., Krautler, B., Schulthess, P., Lindemann, B., Ammann, D. and Simon, W. 1986. Aquocyanocobalt (III)-hepta (2-phenylethyl)-cobyrate as a cationic carrier for nitrite-selective liquid-membrane electrodes. *Anal Chim Acta* 182-83. DOI: 10.1016/S0003-2670(00)82439-3.
- Suman, S. and Singh, R. 2019. Anion selective electrodes: A brief compilation. *Microchemical Journal*, 1-23. DOI: 10.1016/j.microc.2019.104045.
- Sutter, J., Radu, A., Peper, S., Bakker, E. and Pretsch, E. 2004. Solid-contact polymeric membrane electrodes with detection limits in the subnanomolar range. *Analytica Chimica Acta*, 523, 53-59.
- Tanaka, A., Deguchi, K. and Deguchi, T. 1992. Spectrofluorimetric determination of cyanide and thiocyanate based on a modified König reaction in a flow-injection system. *Analytica chimica acta* 261(1-2), 281-286.
- Tanaka, Y., Naruishi, N., Fukuya, H., Sakata, J., Saito, K. and Wakida, S. 2004. Simultaneous determination of nitrite, nitrate, thiocyanate and uric acid in human saliva by capillary zone electrophoresis and its application to the study of daily variations. *Journal of Chromatography A*, 1051, 193-197.
- Tekgül, Y. 2012. Aydın ilinde satışa sunulan broiler etlerinde bazı antibiyotik kalıntılarının varlığının araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Besin Hijyeni ve Teknolojisi Anabilim Dalı, 62, Aydın.
- Thomas, E.L., Milligan, T.W., Joyner, R.E. and Jefferson, M.M. 1994. *Infect. Immun.* 62, 529.
- Tsuge, K., Kataoka, M. and Seto, Y. 2001. Rapid Determination of Azide and Cyanide in Beverages Using Micro Diffusion Method Rapid Determination of Azide and

- Cyanide in Beverages Using Micro Diffusion Method. *Journal of Health Science*, 25, 228-236.
- Uchimura, T., Nakamura, D.S., Link, E.M., Noguchi, Y., Ōmura, S., Sunazuka, T., Greenblatt, D.J. and Zeng, L. 2019. Erythromycin acts through the ghrelin receptor to attenuate inflammatory T responses in chondrocytes and maintain joint integrity. *Biochemical Pharmacology*, 165, 79-90.
- Umezawa, Y., Bühlmann, P., Umezawa, K., Tohda, K. and Amemiya, S. 2000. Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes part I. Inorganic Cations (Technical report). *Pure Appl. Chem.*, 72(10),1851-2082.
- Vlascici, D., Fagadar-Cosma, E. and Bizerea-Spiridon, O. 2006. A New Composition for Co(II)-porphyrin-based Membranes Used in Thiocyanate-selective Electrodes. *Sensors*, 6, 892-900.
- Wang, G-F., Li, M-G., Gao, Y-C. and Fang, B. 2004. Amperometric Sensor Used for Determination of Thiocyanate with a Silver Nanoparticles Modified Electrode. *Sensors*, 4,147-155.
- Weuffen, W., Franzke, C. and Turkow, B. 1984. Fortschritts- bericht Zur Alimentären Aufnahme, Analytik und biolo- gischen Bedeutung des Thiocyanats. *Nahrung*, 28(4) 341-355. DOI:10.1002/food.19840280403.
- Xu, W-J., Chai, Y-Q., Yuan, R. and Liu, S-L. 2006. A novel thiocyanate-selective electrode based on a zinc-phthalocyanine complex. *Anal Bioanal Chem.*, 385, 926-930.
- Xu, WJ., Zhang, Y., Chai, YQ. and Yuan, R. 2009. Preparation and characterization of thiocyanate-selective electrodes based on new complexes of copper(II) as neutral carriers. *Desalination*, 249,139-142.
- Yajima, S. Tohda, K. Bühlmann, P. Umezawa, Y. 1997. Donan exclusion failure of neutral ionophore-based ion-selective electrodes studied by optical second harmonic generation. *Anal. Chem.* 69, 1919-1924.
- Yin, T., Pan, D. ve Qin, W. 2012. A solid-contact Pb<sup>2+</sup>-selective polymeric membrane electrode with Nafion-doped poly(pyrrole) as ion-to-electron transducer. *J Solid State Electrochem*, 16, 499-504.
- Yuan, R., Wang, X.L., Chai, Y.Q., Sun, Z.Y., Huang, X.Q., Li, Q.F., Zhao, Q. and Zhou, L. 2003. Highly selective thiocyanate electrode based on bis-benzoin-semiethylenetetraamine binuclear copper(II) complex as neutral carrier. *Electrochemistry Communications*, 5, 717-721.
- Zamani, H.A., Malekzadegan, F. and Ganjali, M.Z. 2006. Highly selective and sensitive thiocyanate membrane electrode based on nickel(II)-1,4,8,11,15,18,22,25-octabutoxyphthalocyanine. *Analytica Chimica Acta*, 555, 336-340.

Zare, H.R., Salavati-Niassary, M., Memarzadeh, F., Mazloun, M. and Nasirizadeh, N. 2004. Coated wire silver-ion selective electrode based on a *N,N'*-bis(2-thienylmethylene)-1,2-diaminobenzene. *Anal Sci.*, 20, 815-819.

Zhou, Y., Wang, Q., Wu, J., Wu, R., Huang, Y., Ye, Y., Qin, H., Zhang, P. 2018. A Novel All-Solid-State Ion-Selective Electrode with Selenite- doped Polyaniline. *International Journal of Electrochemical Science*, 13, 12140-12154. DOI: 10.20964/2018.12.610.





## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ayten Hanım AYDIN

Doğum Yeri : TRABZON

Doğum Tarihi : 02.06.1990

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

### **Eğitim Durumu:**

Lise : Cumhuriyet Fen Lisesi (2009)

Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü (2016)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı  
(Eylül 2016-Ekim 2019)