

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**BAZI PALADYUM KOMPLEKSLERİNİN İYONOFOR OLARAK
KULLANILDIĞI İYODÜR-SEÇİCİ ELEKTROTLARIN YAPIMINDA YENİ
YAKLAŞIMLAR**

Semra MURATOĞLU

KİMYA ANABİLİM DALI

**ANKARA
2017**

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Semra MURATOĞLU tarafından hazırlanan “**Bazı Paladyum Komplekslerinin İyonofor Olarak Kullanıldığı İyodür-Seçici Elektrotların Yapımında Yeni Yaklaşımlar**” adlı tez çalışması 12/07/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

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



Jüri Üyeleri :

Başkan : Prof. Dr. Esmâ KILIÇ
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



Üye : Prof. Dr. Güler EKMEKÇİ
Gazi Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



Üye : Prof. Dr. Esin CANEL
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



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



Üye : Doç. Dr. Semahat KÜÇÜKKOLBAŞI
Selçuk Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Atila YETİŞEMİYEN
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, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

12/07/2017



Semra MURATOĞLU

ÖZET

Doktora Tezi

BAZI PALADYUM KOMPLEKSLERİNİN İYONOFOR OLARAK KULLANILDIĞI İYODÜR-SEÇİCİ ELEKTROTLARIN YAPIMINDA YENİ YAKLAŞIMLAR

Semra MURATOĞLU

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ayça DEMİREL ÖZEL

Bu çalışmada, dibromo[1,1'-bis(difenilfosfin)ferrosen] paladyum(II) (iyonofor I) ve dikloro[1,1'-bis(difenilfosfin)ferrosen] paladyum(II) (iyonofor II)'ye dayanan üç farklı tipte iyodür-seçici elektrot geliştirildi. İyodür-seçici poli(vinil klorür) (PVC) elektrotlar sabit bir plastikleştirici/PVC oranı kullanılarak iyonofor, plastikleştirici, PVC, iletkenlik arttırıcının uygun miktarlarını içeren membran kokteylleriyle hazırlandı. İyodür-seçici katı-temaslı elektrotlar; camı karbon (GC) elektrot yüzeyinin, çeşitli çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) içeren veya içermeyen aynı membran kokteylleriyle kaplanarak yapıldı. Bu paladyum komplekslerine dayanan iyodür-seçici karbon pasta elektrotlar (CPE) ise iyonofor, plastikleştirici, grafit tozu ve iletkenlik arttırıcının uygun miktarları homojen bir şekilde karıştırılarak oluşturuldu.

Önerilen optimum PVC membranlı ve karbon pasta bileşimli elektrotlar, pH 4,0'da geniş çalışma aralığında Nernst'e yakın eğim, kısa cevap süresi (5-10 s), iyi bir tekrar üretilebilirlik ve tekrarlanabilirlik göstermektedir. Ancak, PVC membranlı ve karbon pasta elektrotlarla kıyaslandığında, MWCNT katılarak hazırlanan iyodür-seçici katı-temaslı elektrotların eğimlerinde iyileşme gözlemlendi. Ayrıca; yapım tekniğine bağlı olarak PVC membranlı elektrotların, katı-temaslı elektrotların ve CPE'lerin ömürlerinin sırasıyla beş ay, bir ay ve üç ay olarak değiştiği gözlemlendi.

Son olarak, önerilen elektrotların, gerçek numunelerdeki potansiyometrik iyodür tayininde indikatör elektrot olarak kullanılıp kullanılmayacağını araştırıldı.

Temmuz 2017, 145 sayfa

Anahtar Kelimeler: İyodür-seçici elektrot, katı-temaslı elektrot, karbon pasta elektrot, multiwall karbon nanotüp, potansiyometri, iyodür tayini.

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

NEW APPROACHES FOR THE PREPARATION OF IODIDE-SELECTIVE ELECTRODES BASED ON SOME PALLADIUM COMPLEXES USED AS IONOPHORE

Semra MURATOĞLU

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

Supervisor: Doç. Dr. Ayça DEMİREL ÖZEL

In this study, three different types of iodide-selective electrodes based on dibromo[1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene] palladium(II) (ionophore I) and dichloro[1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene] palladium(II) (ionophore II) were developed. Iodide-selective poly(vinyl chloride) (PVC) membrane electrodes were prepared with membrane cocktails including appropriate amounts of ionophore, plasticizer, PVC, lipophilic additive by using a constant ratio of plasticizer/PVC. Iodide-selective solid-contact electrodes were constructed by coating the glassy carbon (GC) electrode surface with same membrane cocktails including different multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) or not. Finally, iodide-selective carbon paste electrodes (CPEs) based on these palladium complexes were formed by mixing appropriate amounts of ionophore, plasticizer, graphite powder and lipophilic additive homogeneously.

The proposed electrodes with optimum PVC membrane and carbon paste composition have shown near-Nernstian slopes in wide working ranges at pH 4.0, short response times (5-10 s), good reproducibility and repeatability. However, an improvement was observed in the slopes of the iodide-selective solid-contact electrodes prepared by the incorporation of MWCNT when compared with PVC membrane and carbon paste electrodes. Furthermore, depending on the construction technique, the lifetimes of the PVC membrane electrodes, solid-contact electrodes and CPEs were observed to change as five months, one month and three months, respectively.

Finally, whether or not the proposed electrodes could be used as an indicator electrode for the potentiometric determination of iodide in real sample was investigated.

July 2017, 145 pages

Key Words: Iodide-selective electrode, solid-contact electrode, multiwalled carbon nanotube, carbon paste electrode, potentiometry, iodide determination.

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her aşamasında ilgisini ve bilgisini benden esirgemeyerek bana destek olan, akademik ortamda olduğu kadar beşeri ilişkilerde de engin fikirleriyle gelişmeye katkıda bulunan danışman hocam sayın Doç. Dr. Ayça DEMİREL ÖZEL'e (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı)

Tez çalışmam süresince her zaman yanımda olup çalışmalarımı yönlendiren Sayın Prof. Dr. Esmâ KILIÇ (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı), Sayın Prof. Dr. Güler EKMEKÇİ (Gazi Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı) ve Uzm. Dr. H. Elif KORMALI ERTÜRÜN'e (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı)

Araştırmalarım sırasında bana her konuda yardımcı olan değerli arkadaşlarım Araş. Gör. Seray Ece KESKİN ve Araş. Gör. Tuğçe GÖVER'e,

Hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen canım ailem ve hayatıma girdiği andan itibaren bana verdiği manevi destek, göstermiş olduğu sonsuz sevgi ve anlayıştan dolayı sevgili eşim Mehmet Erbil KAYA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasının tamamlanmasında Ankara Üniversitesi BAP Koordinatörlüğü 16H0430021 numaralı projeden sağlanan desteğe teşekkür ediyoruz.

Semra MURATOĞLU

Ankara, Temmuz 2017

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI	
ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ	5
2.1 İyodür ve İyodür Tayini	5
2.2 Potansiyometride İyon-seçici Elektrotlar	6
2.2.1 PVC membran elektrotlar	6
2.2.2 Katı-temaslı elektrotlar	7
2.2.3 Karbon pasta elektrotlar	9
2.3 İyon-seçici Elektrotlarda Kullanılan Malzemeler	10
2.3.1 İyonofor	10
2.3.2 Plastikleştiriciler	11
2.3.3 İletkenlik arttırıcılar	12
2.3.4 Elektrot yapımında nanomalzemeler	13
2.3.5 Polimer destek malzemeleri	16
2.4 İyon-seçici Elektrotların Performans Özellikleri.....	16
2.4.1 Çalışma aralığı, eğim ve gözlenebilme sınırı.....	16
2.4.2 Cevap süresi ve ömür	17
2.4.3 Tekrarlanabilirlik ve tekrarüretilebilirlik	17
2.4.4 Seçicilik	18
2.5 İyodür-seçici Elektrotlarla İlgili Kaynak Araştırması	19
2.5.1 PVC membran iyodür-seçici elektrotlar	19
2.5.2 Katı-temaslı iyodür-seçici elektrotlar.....	28
2.5.3 Karbon pasta iyodür-seçici elektrotlar	37
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	44
3.1 Materyal	44
3.1.1 Kullanılan cihazlar ve donanım	44
3.1.2 Kullanılan kimyasal maddeler ve çözeltiler	46
3.1.2.1 Kimyasal malzemeler	46
3.1.2.2 Kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanması	48
3.1.2.3 Tampon çözeltiler	49
3.1.2.4 Kalsiyum klorür çözeltisi.....	49
3.1.2.5 Sodyum klorür çözeltisi	49
3.1.2.6 Seçicilik katsayısının belirlenmesinde kullanılan çözeltiler	49
3.1.2.7 Gümüş nitrat ve potasyum iyodür çözeltisi	50
3.1.2.8 Jodid tablet çözeltisinin hazırlanması	50
3.2 Yöntem	51
3.2.1 Elektrotların yapımı	51
3.2.1.1 PVC membran iyodür-seçici elektrotların yapımı.....	51
3.2.1.2 Katı-temaslı iyodür-seçici elektrotların yapımı.....	51
3.2.1.3 Karbon pasta iyodür-seçici elektrotların yapımı	52

3.3 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi	52
3.4 Çalışma Koşullarının Belirlenmesi	53
3.4.1 pH	53
3.4.2 Şartlandırma çözeltisi	53
3.4.3 İç dolgu çözeltisi	54
3.5 Elektrotların Performans Özelliklerinin Belirlenmesi	54
3.5.1 Çalışma aralığı, eğim ve gözlenebilme sınırı.....	54
3.5.2 Cevap süresi ve ömür.....	55
3.5.3 Tekrarlanabilirlik ve üretilebilirlik.....	55
3.5.4 Seçicilik	55
3.5.5 Analitik uygulama.....	56
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	58
4.1 PVC Membran İyodür-seçici Elektrotlar	59
4.1.1 Elektrot cevabına membran bileşiminin etkisi.....	60
4.1.1.1 İyonofor oranı.....	61
4.1.1.2 İletkenlik artırıcı türü	63
4.1.1.3 Plastikleştirici türü.....	65
4.1.1.4 Plastikleştirici/PVC oranı.....	66
4.1.2 Elektrot cevabına çalışma koşullarının etkisi.....	66
4.1.2.1 pH	67
4.1.2.2 Şartlandırma ve iç dolgu çözeltileri.....	69
4.1.3 Membran yüzeyinin karakterizasyonu	71
4.1.4 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları.....	73
4.1.5 Performans özelliklerinin belirlenmesi	75
4.1.5.1 Çalışma aralığı, eğim ve gözlenebilme sınırının belirlenmesi	75
4.1.5.2 Elektrotların cevap süresi ve ömrü	78
4.1.5.3 Tekrarlanabilirlik ve üretilebilirlik.....	79
4.1.5.4 Elektrotların seçiciliklerinin belirlenmesi	79
4.1.5.5 Analitik uygulama.....	81
4.2 Katı-temaslı İyodür-seçici Elektrotlar	84
4.2.1 PVC membran kaplı katı-temaslı iyodür-seçici elektrotlar	85
4.2.2 MWCNT içeren PVC membran kaplı katı-temaslı iyodür-seçici elektrotlar	90
4.2.3 Elektrot cevabına membran bileşiminin etkisi.....	95
4.2.4 Elektrot cevabına çalışma koşullarının etkisi.....	97
4.2.4.1 pH	98
4.2.5 Membran yüzeyinin karakterizasyonu	99
4.2.6 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları.....	100
4.2.7 Performans özelliklerinin belirlenmesi	102
4.2.7.1 Çalışma aralığı, eğim ve gözlenebilme sınırının belirlenmesi	102
4.2.7.2 Elektrotların cevap süresi ve ömrü	105
4.2.7.3 Tekrarlanabilirlik ve tekrarüretilebilirlik.....	105
4.2.7.4 Elektrotların seçiciliklerinin belirlenmesi.....	106
4.2.7.5 Analitik uygulama.....	107
4.3 Karbon Pasta İyodür-seçici Elektrotlar.....	110
4.3.1 Karbon pasta bileşiminde iyonofor miktarının etkisi.....	110
4.3.2 Elektrotların cevabına çalışma koşullarının etkisi	113
4.3.3 Performans özelliklerinin belirlenmesi	114
4.3.3.1 Çalışma aralığı, eğim ve gözlenebilme sınırı	114
4.3.3.2 Seçicilik	115

4.3.3.3 Cevap süresi ve ömrü.....	117
4.3.3.4 Tekrarlanabilirlik ve tekrarüretilebilirlik.....	117
4.3.3.5 Analitik uygulama.....	117
5. SONUÇ.....	120
KAYNAKLAR	129
ÖZGEÇMİŞ.....	144



SİMGELER DİZİNİ

a_i	Tayin edilen iyonun aktivitesi
a_j	Bozucu iyonun aktivitesi
$^{\circ}\text{C}$	Celcius
C	Konsantrasyon (derişim)
E_s	Faz sınır potansiyeli
F	Faraday sabiti
dk	Dakika
$K_{A,B}^{pot}$	Seçicilik katsayısı
L	Litre
μL	Mikrolitre
M	Molarite
R	Gaz sabiti
R_{ct}	Elektron aktarım direnci
s	Saniye
z_i	Tayin edilen iyonun yükü
z_j	Bozucu iyonun yükü
%	Yüzde
ϵ	Dielektrik sabiti

Kısaltmalar

BBPA	Bis(1-bütülpentil)adipat
BEHA	Bis(2-etilhekzil)adipat
BEHF	Bis(2-etilhekzil)ftalat
BEHS	Bis(2-etilhekzil)sebakat
BCPHgCl ₂	Bis(trans-sinamaldehyt)1,3-propandiimin cıva(II) klorür
BCPCdCl ₂	Bis(trans-sinamaldehyt)1,3-propandiimin kadmiyum (II) klorür
CMKPE	Modifiye edilmiş karbon pasta elektrot
CGE	Kaplanmış grafit elektrot
CL	Güven seviyesi
CNT	Karbon nanotüp
CPE	Karbon pasta elektrot
CWE	Kaplanmış tel elektrot
CPtE	Kaplanmış Pt disk elektrot
DBF	Dibütülfталat
DBS	Dibutil sebakat
DÇA	Doğrusal çalışma aralığı
DOF	Bis(2-etilhekzil)ftalat(dioktilftalat))
DOS	Bis(n-oktil)sebakat
EIS	Elektrokimyasal empedans spektrometresi
FIM	Sabit bozucu yöntemi
FIP	Direk akış enjeksiyon analizi

GCE	Camsı karbon elektrot
GE	Grafit elektrot
GT	Grafit tozu
Hg ^L Br ₂	Bis(4-nitrobenziliden)etilendiamin cıva(II)bromür
Hg(MBT) ₂	Bis(2-merkaptobenzothiazolato) cıva(II)
Hg(CTP) ₂	Bis(4-klorotiyofenolato) cıva(II)
Hg ₂ (II)BMTB(NO ₃) ₄	1,4-bis(5-metil-1,3,4-thiadiazol-2-yl-tiyo)bütan cıva(II)
Hg(Npdntb) ₂	Bis[<i>N</i> -fenil-3,5-dinitro-tiyobenzamidat] cıva(II)
Hg(Nmpntb) ₂	Bis(2-metil-fenil)-4-nitro-tiyobenzamidat] cıva(II)
HTAB	Hekzadesiltrimetil-amonyum bromür
İA	İletkenlik arttırıcı
İSE	İyon-seçici elektrot
İŞA	İyonik şiddet ayarlayıcı
kGE	Kaplanmış grafit elektrot
kPtE	Kaplanmış platin disk elektrot
KTE	Katı-temaslı elektrot
KT _p CIPB	Potasyumtetrakis <i>para</i> klorofenil borat
MES	2-(<i>N</i> -morfolino) etansülfonik asit
MPM	Eş potansiyel metodu
MSM	Karışık çözelti metodu
MTOAC	Metiltrioktilamonyum klorür
MWKNT	Çok duvarlı karbon nanotüp
MWKNT-OH	Hidroksilli çok duvarlı karbon nanotüp
MWKNT-COOH	Karboksilli çok duvarlı karbon nanotüp
NaTImB	Sodyum tetrakis (1-imidaz-olil) borat
NaTFB	Sodyum tetrafenilborat
<i>o</i> -NPOE	<i>o</i> -Nitrofeniloktiller
PBE	Perde baskılı elektrot
PME	Polimer membran elektrot
PVC	Poli(vinil klorür)
SSM	Ayrı çözelti yöntemi
SWKNT	Tek duvarlı karbon nanotüp
TBAB	Tetrabutilamonyum bromür
TBATFB	Tetrabutilamonyumtetrafenil borat
THF	Tetrahidrofur
TDAT _p KFB	Tetradodesilamonyum tetrakis-(4-klorofenil)borat
TDMACl	Tridodesilmetilamonyum klorür
TEHF	Tris(2-etilheksil)fosfat
THATFB	Tetraheptilamonyumtetrafenil borat
TRIS	Tris(hidroksimetilaminometan)hidroklorür
[ZnL ¹ Cl ₂]	Bis(3-fenil-2-propenaldehit)-1,3-propandiamin çinko(II)klorür

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 PVC membranlı elektrot hazırlanışı ve indikatör elektrot olarak kullanıldığı elektrokimyasal hücre	7
Şekil 2.2 Yüzeyi kaplı GC elektrot kullanılarak hazırlanan katı-temaslı elektrot ve indikatör elektrot olarak kullanıldığı elektrokimyasal hücre	8
Şekil 2.3 Karbon pasta ve elektrodun hazırlanışı.....	10
Şekil 2.4 İyonoforla etkileşen iyonun membran içinde taşınması	10
Şekil 3.1 Mettler Toledo pH-iyon metre ve otomatik örnek tutucu.....	45
Şekil 3.2 Orion 720 A Model pH-iyon metre, titrasyon sistemi ve Thermo Orion 812600 kombine cam elektrodu	45
Şekil 3.3 CHi 660D Model elektrokimyasal analiz sistemi ve BASi C3 hücre standı ...	46
Şekil 3.4 ZEISS Marka EVO 40 Model taramalı elektron mikroskobu	46
Şekil 4.1 İyodür-seçici elektrot yapımında kullanılan iyonoforlar	58
Şekil 4.2 İyonofor I kullanılarak hazırlanan PVC membran elektrodun (I-E2) çeşitli anyonlara cevabı	59
Şekil 4.3 İyonofor II kullanılarak hazırlanan PVC membran elektrodun (II-E5) çeşitli anyonlara cevabı	60
Şekil 4.4 PVC membran iyodür-seçici elektrotların potansiyometrik cevabına iyonofor oranının etkisi	63
Şekil 4.5 PVC membran iyodür-seçici elektrotların potansiyometrik cevabına iletkenlik arttırıcı türünün etkisi	64
Şekil 4.6 PVC membran iyodür-seçici elektrotların potansiyometrik cevabına plastikleştirici türünün etkisi	66
Şekil 4.7 PVC membran iyodür-seçici elektrotların potansiyometrik cevabına plastikleştirici/PVC oranının etkisi.....	67
Şekil 4. 8 A. I-E2 ve B. II-E5 iyodür-seçici elektrotların potansiyometrik cevabına pH'nın etkisi	68
Şekil 4.9 A. I-E2 ve B. II-E5 iyodür-seçici elektrotların çeşitli pH'lardaki kalibrasyon eğrileri	69
Şekil 4.10 PVC membran iyodür-seçici elektrotların potansiyometrik cevabına şartlandırma çözeltisinin etkisi	70
Şekil 4.11 PVC membran iyodür-seçici elektrotların potansiyometrik cevabına iç dolgu çözeltisinin etkisi	71
Şekil 4.12 I-E2 ve II-E5 elektrot membranlarının SEM görüntüleri	72
Şekil 4.13 A. I-E2 ve B. II-E5 iyodür-seçici elektrotlarının, 0,1 M NaCl içeren asetik asit/asetat tamponunda (pH 4,0) $1,0 \times 10^{-2}$ M NaI çözeltisinde elde edilen Nyquist eğrileri.....	74

Şekil 4.14 A. I-E2 ve B. II-E5 iyodür-seçici elektrotlarının, pH 4,0’da farklı derişimlerde NaI ve 0,1 M NaCl içeren asetik asit/asetat tamponundaki Nyquist eğrileri	74
Şekil 4.15 A. I-E2 ve B. II-E5 olmak üzere PVC membran iyodür-seçici elektrotlar için pH-iyon metreden elde edilen potansiyel değerleriyle çizilen hata çubuklu kalibrasyon eğrileri (N=5)	76
Şekil 4.16 A. I-E2 ve B. II-E5 olmak üzere PVC membran iyodür-seçici elektrotların pH 4,0’da 0,1 M NaCl içeren ortama bilinen miktarda iyodür ilaveleriyle elde edilen potansiyel-zaman grafikleri	76
Şekil 4.17 A. I-E2 ve B. II-E5 olmak üzere PVC membran iyodür-seçici elektrotların kronopotansiyometrik verilerden elde edilen hata çubuklu kalibrasyon eğrileri (N=5).....	77
Şekil 4.18 A. I-E2 ve B. II-E5 iyodür-seçici membran elektrotların kalibrasyon eğrileri ve gözlenebilme sınırları.....	77
Şekil 4.19 A. I-E2 ve B. II-E5 için elektrot ömrü.....	79
Şekil 4.20 A. I-E2 ve B. II-E5 PVC membran iyodür-seçici elektrotlar kullanılarak potasyum iyodürün AgNO ₃ ile titrasyonu.....	81
Şekil 4.21 A. I-E2 ve B. II-E5 PVC membran iyodür-seçici elektrotlar kullanılarak tabletlerdeki iyodürün AgNO ₃ ile titrasyonu.....	82
Şekil 4. 22 A. İyonofor I ve B. İyonofor II ile hazırlanan PVC membran kaplı katı-temaslı iyodür-seçici elektrotların, potansiyometrik cevabına iyonofor oranının etkisi	89
Şekil 4.23 A. İyonofor I ve B. İyonofor II ile hazırlanan PVC membran kaplı katı-temaslı iyodür-seçici elektrotların, potansiyometrik cevabına plastikleştirici türünün etkisi.....	89
Şekil 4.24 İyonofor II kullanılarak hazırlanan PVC membran kaplı katı-temaslı iyodür-seçici elektrotların potansiyometrik cevabına iletkenlik artırıcının etkisi.....	90
Şekil 4.25 A. İyonofor I ve B. İyonofor II ile hazırlanan PVC membran kaplı katı-temaslı iyodür-seçici elektrotların, potansiyometrik cevabına MWCNT miktarının etkisi	92
Şekil 4.26 A. İyonofor I ve B. iyonofor II kullanılarak hazırlanan katı-temaslı iyodür-seçici elektrotların potansiyometrik cevabına substrat elektrodun etkisi	92
Şekil 4.27 A. İyonofor I ve B. iyonofor II kullanılarak hazırlanan katı-temaslı iyodür-seçici elektrotların potansiyometrik cevabına membran kalınlığının etkisi	93
Şekil 4.28 İyonofor I kullanılarak hazırlanan MWCNT’li katı-temaslı elektrodun (KTI-E14) çeşitli anyonlara cevabı	94
Şekil 4.29 İyonofor II kullanılarak hazırlanan MWCNT’li katı-temaslı elektrodun (KTII-E15) çeşitli anyonlara cevabı	94

Şekil 4.30 A. İyonofor I ve B. İyonofor II kullanılarak hazırlanan PVC membran kaplı katı-temaslı elektrodun potansiyometrik cevabına iyonofor oranının etkisi	95
Şekil 4.31 A. İyonofor I ve B. İyonofor II kullanılarak hazırlanan MWCNT'li PVC membran kaplı katı-temaslı elektrodun potansiyometrik cevabına iletkenlik artırıcı türünün etkisi	96
Şekil 4.32 A. İyonofor I ve B. İyonofor II kullanılarak hazırlanan katı-temaslı elektrotların potansiyometrik cevabına plastikleştirici türünün etkisi.....	97
Şekil 4.33 A. İyonofor I ve B. İyonofor II kullanılarak hazırlanan katı-temaslı iyodür-seçici elektrotların cevabına plastikleştirici/PVC oranının etkisi.....	97
Şekil 4.34 A. KTI-E14 ve B. KTII-E15 MWCNT'li katı-temaslı iyodür-seçici elektrotların potansiyometrik cevabına pH'nın etkisi	98
Şekil 4.35 A. KTI-E14 ve B. KTII-E15 olmak üzere MWCNT'li katı-temaslı iyodür-seçici elektrotların çeşitli pH'lardaki kalibrasyon eğrileri.....	99
Şekil 4.36 KI-E14 ve KTII-E15 elektrot membranlarının SEM görüntüleri	100
Şekil 4.37 A. KI-E14 ve B. KTII-E15 olmak üzere MWCNT'li katı-temaslı iyodür-seçici elektrotların, pH 4,0'da $1,0 \times 10^{-2}$ M NaI derişimde ve 0,1 M NaCl içeren asetik asit/asetat tamponundaki Nyquist eğrileri	101
Şekil 4.38 A. KI-E14 ve B. KTII-E15 olmak üzere MWCNT'li katı-temaslı iyodür-seçici elektrotların, pH 4,0'da farklı derişimlerde NaI ve 0,1 M NaCl içeren asetik asit/asetat tamponundaki Nyquist eğrileri	101
Şekil 4.39 A. KI-E14 ve B. KTII-E15 olmak üzere MWCNT'li katı-temaslı iyodür-seçici elektrotlar için pH-iyon metreden elde edilen potansiyel değerleriyle çizilen hata çubuklu kalibrasyon eğrileri (N=5).....	103
Şekil 4.40 A. KI-E14 ve B. KTII-E15 olmak üzere MWCNT'li katı-temaslı iyodür-seçici elektrotların pH 4,0'da 0,1 M NaCl içeren ortama bilinen miktarda iyodür ilaveleriyle elde edilen potansiyel-zaman grafikleri	103
Şekil 4.41 A. KI-E14 ve B. KTII-E15 olmak üzere MWCNT'li katı-temaslı iyodür-seçici elektrotların kronopotansiyometrik verilerden elde edilen hata çubuklu kalibrasyon eğrileri (N=5).....	104
Şekil 4.42 A. KI-E14 ve B. KTII-E15 olmak üzere MWCNT'li katı-temaslı iyodür-seçici membran elektrotların kalibrasyon eğrileri ve gözlenebilme sınırları	104
Şekil 4.43 A. KI-E14 ve B. KTII-E15 elektrotları için ömür grafikleri (burada sadece her beş günde elde edilen bir veri grafiğe geçirildi)	106
Şekil 4.44 A. KTI-E14 ve B. KTII-E15 iyodür-seçici elektrotlar kullanılarak, potasyum iyodürün $AgNO_3$ ile titrasyonu	108
Şekil 4.45 A. KTI-E14 ve B. KTII-E15 iyodür-seçici elektrotlar kullanılarak, tablet çözeltinin $AgNO_3$ ile titrasyonu.....	109
Şekil 4.46 (A) İyonofor I ve (B) İyonofor II ile hazırlanan CPE'lerin potansiyometrik cevabına iyonofor miktarının etkisi.....	112

Şekil 4.47 (A) İyonofor I ve (B) İyonofor II ile hazırlanan CPE'lerin potansiyel cevabına pH'nın etkisi	115
Şekil 4.48 (A) İyonofor I ve (B) İyonofor II ile hazırlanan KPI-E4 ve KPII-E4 elektrotlarının gözlenebilme sınırlarının bulunması.....	115
Şekil 4.49 Gümüş nitrat ile potasyum iyodürün titrasyonu.....	118



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1	Önerilen elektrotlarla literatürde verilen metal kompleksine dayalı PVC membranlı iyodür-seçici elektrotların membran bileşimleri ve performans özelliklerinin karşılaştırılması	22
Çizelge 2.2	Önerilen katı-temaslı iyodür-seçici elektrotlarla literatürdeki benzer elektrotların membran bileşimleri ve performans özelliklerinin karşılaştırılması.....	31
Çizelge 2.3	Önerilen karbon pasta iyodür-seçici elektrotlarla literatürdeki benzer elektrotların pasta bileşimleri ve performans özelliklerinin karşılaştırılması.....	40
Çizelge 3.1	Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firmalar ve saflık dereceleri.....	47
Çizelge 4.1	İyonofor I ve iyonofor II kullanılarak hazırlanan PVC membran iyodür-seçici elektrotların membran bileşimleri ve bazı performans özellikleri.....	62
Çizelge 4.2	I-E2 ve II-E5 iyodür-seçici elektrotların cevabına pH'nın etkisi.....	69
Çizelge 4.3	I-E2 ve II-E5 elektrotların performansına iç dolgu ve şartlandırma çözeltilerinin etkisi.....	71
Çizelge 4.4	I-E2 ve II-E5 elektrotların optimum membran bileşimleri ve optimum çalışma koşullarında belirlenen performans özellikleri.....	77
Çizelge 4.5	Ayrı çözelti ve sabit bozucu yöntemiyle I-E2 ve II-E5 için bulunan seçicilik katsayıları.....	80
Çizelge 4.6	Jodid tabletlerinde I-E2 ve II-E5 elektrotları kullanılarak bulunan iyodür miktarları ve yüzde geri kazanım değerleri.....	83
Çizelge 4.7	Standart katma yöntemi kullanılarak Jodid tabletlerindeki iyodür miktarının I-E2 ve II-E5 elektrotları yardımıyla tayininden elde edilen sonuçlar.....	83
Çizelge 4.8	İyonofor I ve iyonofor II kullanılarak hazırlanan katı-temaslı (KT) iyodür-seçici elektrotların membran bileşimleri ve bazı performans özellikleri.....	86
Çizelge 4.9	Katı-temaslı iyodür-seçici elektrotların performansına MWCNT miktarının ve membran kalınlığının etkisi.....	93
Çizelge 4.10	KTI-E14 ve. KTII-E15 olmak üzere MWCNT'li katı-temaslı iyodür-seçici elektrotların cevabına pH'nın etkisi.....	99
Çizelge 4.11	KTI-E14 ve KTII-E15 elektrotların optimum membran bileşimleri ve optimum çalışma koşullarında belirlenen performans özellikler.....	104
Çizelge 4.12	Ayrı çözelti ve sabit bozucu yöntemiyle KI-E14 ve KTII-E15 için bulunan seçicilik katsayıları.....	107
Çizelge 4.13	KTI-E14 ve KTII-E15 katı-temaslı iyodür-seçici elektrotların iyodür miktarı tayini.....	109

Çizelge 4.14	Standart katma yöntemi kullanılarak Jodid tabletlerindeki iyodür miktarının KTI-E14 ve KTII-E15 elektrotları ile tayininden elde edilen sonuçlar.....	109
Çizelge 4.15	İyonofor I ve iyonofor II ile hazırlanan iyodür-seçici CPE'lerin performans özelliklerine karbon pasta bileşiminin etkisi.....	111
Çizelge 4.16	İyonofor I ve iyonofor II kullanılarak hazırlanan iyodür-seçici CPE'ler için ayrı çözelti yöntemi ile hesaplanan seçicilik katsayıları.....	116
Çizelge 4.17	İyonofor I ve iyonofor II kullanılarak hazırlanan iyodür-seçici CPE'lerin Jodid tablet (100 µg iyodür/tablet) çözeltilerindeki iyodür miktarı tayiniyle ilgili sonuçlar ve geri kazanım değerleri....	118
Çizelge 5.1	İyonofor I ve iyonofor II kullanılarak hazırlanan iç dolgu çözeltili PVC membran, katı-temaslı ve karbon pasta iyodür-seçici elektrotların bazı performans özelliklerinin karşılaştırılması...	120

1. GİRİŞ

İyon-seçici elektrotlar ve çeşitli alanlardaki uygulamaları ile ilgili çalışmalar, 1967 yılında başlamış ve hala devam etmektedir (Pretsch 2002). Bu zamana kadar birçok anyon ve katyon için 20000'den fazla iyon-seçici elektrot çalışması yayınlanmıştır (Bühlmann ve Chen 2012). Anyonlar ve katyonlar arasındaki bazı önemli farklılıklardan dolayı, literatürde yer alan katyon-seçici elektrotlar anyon-seçici elektrotlardan sayıca daha fazladır. Bu farklılıklar arasında; katyonların anyonlara göre daha küçük olması nedeniyle, katyonla etkileşime girerek duyarlılığı sağlayan ve iyonofor adı verilen seçici bileşenin sentezinin, anyonlar için seçici olanlara göre kolay olması; anyonların katyonlara göre daha farklı şekillerde molekül geometrisine sahip olması ve bazı anyonların dar bir pH aralığında ortamda bulunuyor olması sayılabilir. Pek çok biyolojik, klinik ve çevresel analizlerde önemli rol oynayan anyonlar için, sentetik reseptörlerin geliştirilmesi ve bunların seçici bileşen olarak kullanılmasıyla hazırlanan anyon-seçici elektrotlarla ilgili çalışmalar her geçen gün artmaktadır (Schmidtchen vd. 1997, Beer vd. 1998, Martinez-Manez vd. 2003). Bu nedenle, bu tez çalışmasında da, anyon duyarlı elektrot geliştirilmesi amaçlandı.

Sağlıklı bir insan vücudunda ortalama 10-20 mg bulunması gerektiği belirtilen (Ristic vd. 2015) ve pek çok açıdan insan sağlığı için oldukça önemli bir anyon olan iyodür de, çeşitli gıdalarda, ilaçlarda ve çevresel numunelerde sıkça karşılaşılan anyonlardandır. Sofra tuzunda ve içme sularında bulunup; suların dezenfekte edilmesinde, tiroid bezi hormonlarının dengede tutulmasında, ciltteki çeşitli alerjik durumların tedavisinde iyodür ve/veya iyot kullanılmaktadır. Ayrıca, iyodürün eksikliğinin ya da fazlalığının tiroid bezi hastalıklarına neden olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, klinik, biyolojik ve çevresel numunelerdeki iyodür ve/veya iyot tayininin doğru bir şekilde yapılması oldukça önemlidir.

İyodür tayini için; amperometrik (Nagy ve Höfler 2016), spektroskopik (Anderson vd. 1996, Shin vd. 1996, Larsen vd. 1997, Yebra vd. 2000, Haase ve Broekaert 2002, Kamavisdar vd. 2002), kromatografik (Hu vd. 2002, Ito vd. 2003, Han vd. 2012),

voltametik (Yang vd. 1991), kemilüminesans (Fujiwara vd. 2000, Choengchan vd. 2002) ve akış enjeksiyon (Hakedal ve Egeberg 1997, Nacapricha vd. 2004, Ratanawimarnwong vd. 2005) gibi pahalı donanımına sahip, uzman personel gerektiren, numune hazırlama basamağı zaman alıcı olan ve analiz süresi uzun pek çok tayin yöntemi literatürde mevcuttur. İyon-seçici elektrotların (İSE'lerin) indikatör elektrot olarak kullanıldığı potansiyometrik tayin yöntemleri bu yöntemlerle kıyaslandığında; hazırlama kolaylığı, düşük maliyet, kısa cevap süresi, geniş çalışma aralığı, yüksek seçicilik gibi pek çok avantaja sahip olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, literatürde çeşitli uygulamalar için hazırlanmış pek çok iyodür-seçici elektrot bulunmaktadır. Bu elektrotlar daha çok iç dolgu çözeltili poli(vinil klorür) (PVC) membran iyodür-seçici elektrotlar olup, katı-temaslı iyodür-seçici elektrotlarla ilgili çalışmalara daha az rastlanmaktadır (Sharma vd. 2014, Abdel-Haleem ve Shehab 2016, Rzhavskaia vd. 2016, Mendecki vd. 2016). Bunun, iç dolgu çözeltisinin zamanla buharlaşması, mekanik esneklik ve elektrodun dikey konumda kullanılma zorunluluğu gibi sebeplerden kaynaklandığı söylenmektedir (Parra Arnó 2012, Ertürün vd. 2016). İç dolgu çözeltili PVC membran elektrotlarla kıyaslandığında; yapımı ve hazırlanışı çok kolay olup, çok daha yüksek mekanik dirence sahiptir (Karimipour vd. 2012). PVC membranlı elektrotların getirdiği bu sınırlamaların ortadan kalkması için; iç dolgu çözeltisinin gerekmediği katı-temaslı elektrotların tasarımıyla ilgili çalışmalar önem kazanmıştır.

Günümüzde, katı-temaslı iyon-seçici elektrotların hazırlanmasında çeşitli iletken polimerler kullanılıyor olsa da, bunların kullanımı sırasında gerçekleşen bazı ikincil elektrokimyasal reaksiyonlar, polimerlerin CO₂, O₂ ve ışığa karşı duyarlı olmaları, iyon-seçici membranla iletken polimer arasında oluşan ince bir su tabakasının varlığı sensörlerin kararlılığında sınırlamalara yol açmıştır (Lindfors vd. 2009). Elektrotla çözelti arasındaki dengenin genellikle daha hızlı kurulabilmesi, elektrot yapımının istenilen boyutta hazırlanmasının daha kolay olması, daha düşük gözlenebilme sınırlarına ulaşılabilmesi, daha kararlı ve tekrarlanabilir sonuçların elde edilmesi gibi avantajlara (Sil vd. 2001, Mazloum vd. 2002, Ardakani vd. 2003, Golabi vd. 2003, Abbospour vd. 2004, Lu vd. 2004 ve Zare vd. 2004), sahip katı-temaslı elektrotların performans özelliklerinin iyileştirilmesi için ise elektrot yapımında grafit tozu (Vytras vd. 1998, Stanic vd. 2011) ile yüksek reaksiyon aktivitesi, yüksek katalitik etkinlik,

yüksek yüzey/hacim oranı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi gibi faydalı özellikleri olan nanotüpler de kullanılmaya başlandı (Crespo vd. 2008, Ampurdanes vd. 2009, Crespo vd. 2009, Bagheri vd. 2013, Guinovart vd. 2013, Parra vd. 2013, Soleimani vd. 2013, Zayed vd. 2013, Abbaspour vd. 2014, Agrahari vd. 2014). Bu amaçla, en yaygın kullanılan nanotüpler çok duvarlı (MWCNT) ve tek duvarlı karbon nanotüplerdir (SWCNT).

Yukarıda anlatıldığı gibi; bu tez çalışmasında, elektrotların cevabına yapım tekniğinin etkisini incelemek amacıyla, hem iç dolgu çözeltili PVC membran elektrotlar hem de camsı karbon (GC), platin (Pt) ve karbon pasta (KP) gibi bazı çalışma elektrotları kullanılarak iç dolgu çözeltilisiz iyodür-seçici elektrotlar hazırlandı. PVC membran kaplı katı-temaslı elektrotlar; GC ve Pt yüzeyi plastikleştirici, PVC, iyonofor, iletkenlik artırıcı (İA), karbon nanotüplerin (CNT) uygun bileşimdeki karışımlarından hazırlanan ve optimum cevabı sağlayan membran kokteyli ile kaplanarak modifiye edildi. Karbon pasta elektrot (CPE) yapımında ise, grafit tozu, plastikleştirici, iyonofor, İA'nın uygun bileşimdeki karışımlarından yararlanıldı. İç dolgu çözeltili PVC membran, iç dolgu çözeltilisiz katı-temaslı (KT) ve KP iyon-seçici elektrotlarda seçicilikte en önemli bileşen iyonofor olarak adlandırılırken, bunun yanında plastikleştirici, İA, PVC gibi çeşitli destek materyallerinin kullanılması elektrotlarda seçicilikte önemli rol oynamaktadır.

İyon-seçici elektrotların seçiciliğinde temel bileşen lipofilik kompleksleştirici olarak adlandırılan, ilgilenilen iyonu seçici olarak bağlayabilme özelliğine sahip ve diğer iyonlarla zayıf, analit iyonlarıyla ise kuvvetli kompleksleşen iyonoforlardır (Diamond vd. 1988, Grady vd. 1996, Diamond vd. 1996). Literatürde iyodür-seçici elektrot yapımında genellikle metal komplekslerinin iyonofor olarak kullanıldığı çalışmalara rastlanmaktadır. Bu tez çalışmasında da, ticari olarak temin edilen dibromo[1,1'-bis(difenilfosfin) ferrosen] paladyum (II) (iyonofor I) ve dikloro[1,1'-bis (difenilfosfin) ferrosen] paladyum (II) (iyonofor II) kompleksleri iyonofor olarak kullanıldı.

İyonofor I ve iyonofor II kullanılarak hazırlanan iç dolgu çözeltili PVC membranlı, katı-temaslı ve karbon pasta iyodür-seçici elektrotların potansiyometrik cevabına, membran

ve karbon pasta bileşiminin etkisiyle pH, şartlandırma ve iç dolgu çözeltisi gibi çalışma koşullarının etkisi araştırıldı. Ayrıca, hazırlanan elektrotların hem sentetik hem de gerçek numunede (ilaçta) potansiyometrik iyodür tayini için indikatör elektrot olarak kullanılıp kullanılmayacağı, analiz sonuçlarının gerçek numune için beyan edilen değerle istatistiksel olarak karşılaştırılmasıyla irdelendi.



2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 İyodür ve İyodür Tayini

İlk iyodür-seçici elektrotla ilgili çalışma 1961 yılında Pungor ve Hollos tarafından yapılmış ve membran olarak parafin ve gümüş iyodür kullanmıştır. Sonraki on yıl içinde de kompleks yapıdaki iyonoforlar ile bazı PVC membran elektrotlar geliştirilmiştir (Sharma 2014). 1980'lerde İSE'lerle yapılan çalışmalar artmış ve analitik kimya dışında başka alanlarda da anyon veya katyonların tayininde kullanılmaya başlanmıştır (Bühlmann ve Chen 2012).

İnsan sağlığı için pek çok açıdan oldukça önemli olan iyot ve iyodür, suların dezenfekte edilmesi, tiroid bezi hormonlarının dengede tutulması, antiseptik özelliğinden yararlanılarak ciltteki çeşitli alerjik durumların tedavisi gibi alanlarda kullanılmaktadır. Ayrıca, pek çok gıdada (deniz ürünleri, iyotlu tuz, sebze, çilek, süt ve süt ürünleri) ve ilaçta da bulunur. Sağlıklı bir insan vücudunda ortalama 10-20 mg iyodür bulunmaktadır (Ristic vd. 2015). İyodürün eksikliği ya da fazlalığı tiroid bezi hastalıklarına neden olmaktadır. İyot eksikliği sonucu tiroid bezi genişlemektedir. Erkeklerle nazaran kadınlarda daha fazla görülmektedir. Bu nedenle, klinik ve kimyasal analizlerde iyodür ve/veya iyot tayininin doğru bir şekilde yapılması oldukça önemlidir (Buinovskii vd. 2004, Motlagh vd. 2011, Ghaedi 2012, Ibupoto 2013, Sharma 2014, Abdel-Haleem ve Shehab 2016).

Akış enjeksiyon analizi, iyon kromatografisi, kemilüminesans, indüktif eşleşmiş plazma, optik emisyon spektrometrisi (Hu vd. 2002, Kamavisdar vd. 2002, Ito vd. 2003, Nacapricha vd. 2004, Ratanawimarnwong vd. 2005) gibi birçok farklı enstrümantal teknikler iyodür tayininde kullanılan analitik yöntemlerdir. Ancak bu yöntemler; yüksek maliyetli, zaman alıcı olduğundan ve tecrübeli personel gerektirdiğinden alternatif olarak iyon-seçici elektrotların kullanımı yaygınlaşmaya başlamıştır (Motlagh vd. 2011, Anonymous 2015, Ghaedi vd. 2012, Sharma vd. 2014, Abdel-Haleem ve Shehab 2016).

2.2 Potansiyometride İyon-seçici Elektrotlar

Potansiyometri, bir referans elektrot ve indikatör elektrot kullanılarak hazırlanan bir elektrokimyasal hücrede elektrotlar arasındaki potansiyel farkın yüksek dirençli bir voltmetre ile ölçülmesine dayanan bir elektrokimyasal analiz yöntemidir. Referans elektrodun potansiyeli; çözültedeki analit iyonu derişiminden bağımsızken, indikatör elektrodunki ise; hangi türün tayini yapılacaksa o türün derişimine bağılı olarak değişir. Elektrot potansiyellerinin ölçülmesiyle analit derişiminin tayinine dayanan potansiyometrik metotlar amperometrik, spektroskopik, kromotografik, voltametrik, kemilüminesans ve akış enjeksiyon gibi pahalı, deneyimli eleman ve numune hazırlama basamağı gerektiren, pek çok tayin yöntemiyle kıyaslandığında; hazırlama kolaylığı, düşük maliyet, kısa analiz süresi, numunenin özelliğini bozmadan doğrudan ölçüm yapılabilmesi, taşınabilir özelliğinden dolayı yerinde ölçüm yapılabilmesi, geniş çalışma aralığı, yüksek seçicilik gibi pek çok avantaja sahip olduğu bilinmektedir (Benvidi vd 2011).

Potansiyometrik çalışmalarda pek çok türün çeşitli ortamlarda tayini için; (i) cam, kristal ve PVC membranlı, (ii) GC, Pt, altın (Au), bakır (Cu) gibi yüzeylerin kaplandığı katı-temaslı ve (iii) karbon pasta olmak üzere farklı yapım teknikleriyle hazırlanan İSE'ler, indikatör elektrot olarak başarılı bir şekilde kullanılmaktadır (Beheshti ve Amini 2007, Ghaedi vd. 2011a, Parra vd. 2013, Ayanoğlu vd. 2014). Aşağıda, bu tez çalışmasında hazırlanan iç dolgu çözülteli PVC membranlı, yüzeyi PVC membranla kaplı katı-temaslı ve karbon pasta elektrotların özellikleri ve hazırlanmasıyla ilgili genel bilgiler verilmiştir.

2.2.1 PVC membran elektrotlar

PVC membran elektrotlar, iyonofor, plastikleştirici, İA ve PVC'nin tetrahidrofuran (THF) veya sikloheksanda çözülmesi ile hazırlanır. PVC membran hazırlanırken; % 1-7 iyonofor, % 66-69 plastikleştirici, % 30-36 PVC ve iyonofora göre % 0-120 mol oranında İA (Eugster vd. 1991, Schaller vd. 1994, Zolotov 1997) olacak şekilde gereken

membran bileşenleri 5-6 mL THF’de iyice karıştırıldıktan sonra, cam levhaya yapıştırılmış belirli çaptaki halkanın içine dökülür. Çözücünün uzaklaşması için bir gün boyunca oda sıcaklığında tutulan membran çözeltilisinden saydam bir polimerik membran elde edilir (Şekil 2.1). Oluşan membrandan uygun çapta diskler kesilerek cam bir elektrot gövdesi ucuna tutturulur. İç dolgu çözeltisi ile doldurulan cam boruya iç referans elektrot olarak AgCl kaplı bir Ag tel daldırılmış elektrodun indikatör elektrot olduğu ve çift temaslı referans elektrodun (Ag/AgCl) kullanıldığı elektrokimyasal hücre şekil 2.1’de gösterilmektedir.



Şekil 2.1 PVC membranlı elektrot hazırlanışı ve indikatör elektrot olarak kullanıldığı elektrokimyasal hücre

2.2.2 Katı-temaslı elektrotlar

İç dolgu çözeltili elektrotların sıcaklık ve basınç değişimlerinden etkilenmesi, iç dolgu çözeltilisinin zamanla buharlaşması ve elektrodun düz konumda yerleştirme zorunluluğu gibi sınırlamaları söz konusudur (Lindner ve Gyurcsanyi 2009). 1970’li yıllarda, bu sınırlamaların üstesinden gelmek için, kaplanmış tel elektrotlar (kTE) kullanılarak basit bir tasarımla çalışılmış ancak yine de elektrotlar potansiyel olarak düşük kararlılık göstermişlerdir. Bu elektrotlar, geleneksel iç dolgu çözeltili PVC membran İSE’lerle karşılaştırıldığında dayanıklılık, yapım kolaylığı ve sıklıkla ana iyonla karşı seçiciliği yüksek, düşük gözlenebilirlik sınırı, ucuz ve mekanik kararlılığa sahip olması, minyatürize edilerek hücre içi veya in vivo çalışmalarda elektrokimyasal ölçümleri yapabilmeyi mümkün kılması gibi avantajları bulunmaktadır (Abbas ve Zahran 2005). Ancak, tekrarlanabilirliğinin çoğu zaman olmaması, temassızlık yaşanması potansiyel kararsızlıklara sebep olmuştur. Böylece, iç dolgu çözeltilisi kaldırılarak daha farklı katı-

temaslı elektrotların hazırlanması ihtiyacı doğmuştur. Bu elektrotların bir ucundaki membranın dış yüzeyi analit çözeltisiyle temas ederken, iç yüzeyi iç dolgu çözeltisi yerine ya bir katı-temasla ya da sinyal dönüştürücü katı yüzeyle temas halindedir (Parra Arnó 2012). Pt, Au, grafit ve GC gibi yüzeylerin yaygın olarak kullanıldığı katı-temaslı İSE'ler dayanıklılıkları, minyatürleştirilme kolaylığı ve düşük bakım masrafları veya sıklıkla bakım gerektirmemesi nedeniyle potansiyometrik iyon sensörlerinin en umut verici ürünü olarak görülmektedir (Lu vd. 2004, Yin vd. 2013). Behesthi ve Amini 2007 ile Ghanei-Motlagh 2011, iyonofor, PVC ve plastikleştiricinin 5-6 mL THF'de iyice çözülmesiyle hazırladığı membran çözeltisine sırasıyla GC ve Pt elektrodu daldırarak elektrotların yüzeyini kaplamış ve kurumaya bırakmıştır. Singh 2013, grafit yüzeyi parlatarak bakır telin bir ucuna yapıştırdıktan sonra epoksi reçineli cam boru içerisine daldırarak elektrot gövdesini hazırlamıştır. Grafitli ucu, oda sıcaklığında bir süre çözücünün uzaklaştırılması sağlanmış membran çözeltisine daldırılarak yüzeyi kaplanmıştır. Bu elektrotların yapımının kolay olması ve uzun süre kullanılabilmesi Ganjali vd. 2003 tarafından belirtilmiştir.

Bu tez çalışmasında, temizlenmiş Pt ve GC elektrotların yüzeyi MWCNT içeren/içermeyen PVC membran kokteylleriyle kaplanarak katı-temaslı elektrot hazırlanmıştır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 GC elektrot yüzeyi kaplanarak hazırlanan katı-temaslı elektrot ve indikatör elektrot olarak kullanıldığı elektrokimyasal hücre

2.2.3 Karbon pasta elektrotlar

1958'de R.N. Adams tarafından ilk kez bahsedilen karbon pasta elektrotlar (CPE'ler) yaygın olarak elektrokimyasal araştırmalarda kullanılmaya başlanmıştır. 1970'lerden beri potansiyometrik elektrotların üretimi için tercih edilmektedirler (Soleimani vd. 2013). Düşük ohmik direnç, yüksek potansiyel cevap, modifikasyon kolaylığı, yenilenebilir yüzey sağlaması ve kararlı elektrokimyasal cevap gibi birçok faktör popüler olmasına sebep olmuştur (Gismera vd. 2004, Afkhami vd. 2014). CPE'ler taşınabilir, sağlam ve ekonomiktirler. Polimer membranlara dayanan iyon-seçici elektrotlarla karşılaştırıldığında; kolay hazırlanmaları, daha ucuz olmaları, çok daha düşük ohmik dirence ve yüksek kararlılıkta cevaba sahip oldukları bildirilmiştir (Shamsipur vd. 2001, Soleimani vd. 2013).

CPE'lerin modifikasyonu için elektrot modifikasyonunda pasta bileşimini oluşturan malzemelerin türüne dikkat edilerek, çok sayıda yöntem kullanılabilir. Bu amaçla, geleneksel karbon pasta hazırlanmasına alternatif malzemeler araştırılarak değişiklik getirilmesi amaçlanmıştır. Grafitle birlikte fullerenler, karbon fiberler veya karbon nanotüpler gibi yeni karbon malzemeler tercih edilirken (Švancara vd. 2009), parafin yağı, nujol gibi pasta kıvamını veren geleneksel sıvıların yerine ise, oda sıcaklığında iyonik sıvılar veya yeni sentezlenen organik sıvılar kullanılmaktadır (Afkhami vd. 2012).

İyonoforun, yüksek saflıktaki grafit tozu, İA ve plastikleştiriciyle karıştırılmasından elde edilen homojen bir pasta elektrot gövdesine yerleştirildikten sonra (Şekil 2.3), kağıt üzerinde dairesel hareketlerle yüzeyi pürüzsüzleştirilir. Bu pastanın içine elektrodun veya sensörün performans özelliklerini arttırabilmek için son yıllarda nanopartikül (Feng vd. 2005), nanotel (Liao vd. 2007) ve nanoçubuk (Al-Hilli vd. 2006, Zhou vd. 2017) gibi nanomalzemelerin de (Feng 2006) katıldığı çalışmalar mevcuttur.

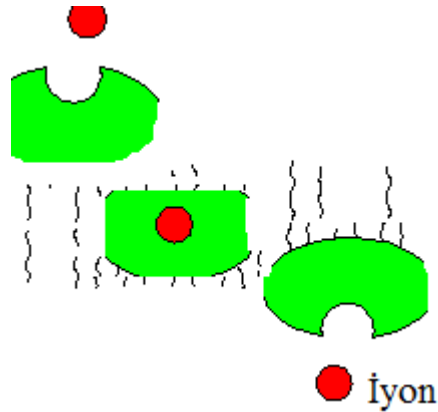


Şekil 2.3 Karbon pasta ve elektrodun hazırlanışı

2.3 İyon-seçici Elektrotlarda Kullanılan Malzemeler

2.3.1 İyonofor

Seçici membranın en önemli bileşeni olan iyonoforlar, iyonlara bağlanıp onların membran içinde taşınmasını sağlayan hareketli moleküller olduklarından iyon taşıyıcı veya iyon reseptörü olarak adlandırılırlar (Şekil 2.4). İyonların bağlandığı iyon aktif grup büyük ve hidrofobik özelliktedir. İyonofordaki iyon aktif gruplar polar özellikte olduğu için, organik fazla suyun oluşturduğu ara yüzeydeki iyonları bağlarken hidrofobik kısımlar da iyonoforun organik fazda tutunmasını sağlar (Yüzer 2005).



Şekil 2.4 İyonoforla etkileşen iyonun membran içinde taşınması

İyonoforlar membranın seçiciliğinden sorumludur. İyonofor, girişim yapan ya da ikincil iyonlardan ziyade hedef analit için daha yüksek seçicikte olmalıdır. Bir iyon-seçici elektrodun analit dışındaki iyonlara karşı farklı seçicilik göstermesinin nedeninin,

elektrodun yapımında kullanılan iyonoforun, analitle arasındaki etkileşimin diğer iyonlarla etkileşiminden farklı olmasından kaynaklandığı düşünülebilir. Örneğin, metal komplekslerine dayanan anyon-seçici elektrotlarda seçiciliğin, anyonun lipofilik özelliğiyle veya basit olarak, iyonoforun merkez atomuyla anyonun zıt yüklü olmasından kaynaklanan elektrostatik etkileşimle sağlandığı belirtilmiş olsa da, elektrotların seçiciliği esas olarak iyonoforun metal merkeziyle anyon arasındaki spesifik bir etkileşime dayandığı ifade edilmektedir (Shamsipur vd. 2001). Bu da, iyonofordaki metal merkezinin hedef anyon ve diğer anyonlarla etkileşiminin farklı olabileceğinin bir göstergesidir.

Bu nedenle, zayıf van der Waals kuvvetleri, hidrojen bağları, metal koordinasyonu ve hidrofilik/lipofilik kuvvetler gibi etkileşimler ve tayin edilmek istenen iyonun yük, şekil ve boyut gibi yapısal özellikleri dikkate alınarak yeni iyonoforlar sentezlenmektedir (Amburdanes vd. 2009).

Günümüze kadar yapılan iyon-seçici elektrot çalışmalarında, iyonofor olarak kalixaren türevleri, oligoamitler, bazı doğal antibiyotikler, taç eterler, schiff bazı türevleri ve birçok metal kompleksi kullanılmıştır. Bu tez çalışmasında da, ticari olarak temin edilen paladyum (II) kompleksleri iyonofor olarak kullanıldı.

2.3.2 Plastikleştiriciler

Literatürde, membran hazırlarken plastikleştiricinin kullanılmasının, membran bileşenlerinin çözeltiliye sızmasını önlemede en iyi yol olduğu söylenmektedir (Choi vd. 2005). Oysaki, plastikleştirici olmadan hazırlanan iyonofor içeren membranların analit iyonunun membran boyunca difüzyonunu ve iyon değişimini sağlayacak kanalları oluşturamayacak kadar yoğun olduğu belirtilmektedir (Choi vd. 2005). Bu nedenle, plastikleştiriciler, uygun miktarda kullanıldığında, polimer membranların esneklik ve mekanik gibi bazı özelliklerini iyileştiren organik maddelerdir.

Plastikleştiriciler, elektrokimyasal sensörlerin önemli bir sınıfı olan potansiyometrik sensörlerde seçici polimerik membranın tasarımı için çok önemlidir. Çünkü, membranın dielektrik sabitini (ϵ) sabitleyerek; iyonoforun ve analit iyonu ile kompleksinin hareketliliğini etkiler, iyon değişimini kolaylaştırır, yeterli mekanik özelliklere kavuşmasını sağlayıp bu sensörlerin seçiciliklerini geliştirir. Bu nedenle, iyon-seçici elektrot yapımında uygun bir plastikleştiricinin seçimi ve doğru kullanımı çok önemlidir ve lipofilik özelliği yüksek olanlar tercih edilir (Mihali vd. 2012). Ayrıca, membran hazırlanırken kullanılan bir plastikleştirici; polimerle uyumlu, düşük uçuculuk ve sulu çözüldüde düşük, membran yapımında kullanılan organik çözücülerde (örneğin; THF, N-methyl-pirolidin, N,N-dimetilasetamid, dimetilformamid, sikloheksan, diklorometan) yüksek çözünürlüğe sahip, düşük viskoziteli, düşük toksisiteli ve düşük maliyetli olmalıdır (O'Rourke vd. 2011). İyon-seçici elektrot hazırlanmasında en yaygın olarak kullanılan plastikleştiriciler; *o*- nitrofenil oktil eter (*o*-NPOE, $\epsilon=24,0$), *o*- nitrofenil pentil eter (*o*- NPPE, $\epsilon=24,0$), *o*-nitrofenildesil eter (*o*- NPDE), *o*-nitrofenil dodesil eter (*o*- NPDDE), *o*-nitrofenil tetradesil eter (*o*- NPTDE), dibütil ftalat (DBF, $\epsilon=6,4$), dinoniladipinat (DNA), bis(2-etilhekzil) adipat (BEHA, $\epsilon=4,0$), bis(2-etilhekzil) ftalat (BEHF, $\epsilon=5,1$), bis(2-etilhekzil) sebakat (BEHS, $\epsilon=4,6$), tris(2-etilhekzil) fosfat (TEHF, $\epsilon=4,0$)'dır (Mihali vd. 2012, Pabby vd. 2015). Elektrot hazırlanmasında; bu plastikleştiricilerden hangisinin seçileceği, çok sayıda farklı membran bileşimleriyle hazırlanan iyon-seçici elektrotların performans özelliklerinin karşılaştırılmasıyla belirlenir. Yukarıda bahsedilen plastikleştirici türlerinden *o*-NPOE, yüksek elektriksel geçirgenliği ve hidrofobik özelliği nedeniyle membran içinde iyonların hareketliliğini kolaylaştırdığı için en sık tercih edilen plastikleştiricidir (Choi vd. 2005).

2.3.3 İletkenlik arttırıcılar

İyon-seçici elektrotların performansına etkisi olduğu belirtilen en önemli membran bileşenlerinden biri de lipofilik tuz olarak da adlandırılan İA'lardır (Shamsipur vd. 2005, Benvidi 2011, Sharma 2014). İA'nın kullanılması, membran ve deney çözüldü arasında bazı iyonların seçimli bir şekilde dağılmasını sağlayarak numune elektrot arayüzünde iyon değişim kinetiğini katalizleyebilir (Schaller vd. 1994, Shamsipur vd.

2002). İyon-seçici elektrot membranında lipofilik tuzun varlığı, sadece membran direncini etkilemekle kalmayıp elektrotların potansiyometrik cevabının ve seçiciliğinin gelişmesine, seçicilik sırasının değişmesine, ortamdaki diğer iyonların girişiminin azalmasına ve Nernst cevabının iyileşmesine katkıda bulunduğu literatürde belirtilmektedir (Pungor vd. 1998).

İA'lar katyon değiştirici olarak, büyük bir lipofilik anyon ve küçük bir katyondan (örneğin; sodyum tetrafenilborat (NaTfB) ya da potasyum tetrakis[*p*-klorofenilborat] (KT*p*ClfB)) veya anyon değiştirici olarak, küçük bir lipofilik anyon ve büyük bir katyondan (örneğin; tridodesilmetilamonyum klorür (TDMACl), tetrabutilamonyum tetrafenilborat (TBATfB), tetradodesilamonyum tetrakis-(4-klorofenil)borat (TDAT*p*KfB) ve tetraheptilamonyum tetrafenilborat (THATfB)) oluşmaktadır. Buna göre genellikle katyon-seçici membranlar için tetrafenil borat türevi tuzlar kullanılırken; anyon-seçici membranlar için lipofilik kuaterner amonyum tuzlarının kullanıldığı söylenmektedir (Eugster vd. 1991).

Literatürde membrana ilave edilecek optimum İA miktarı iyonofora göre % 0-120 mol oranında olacak şekilde hazırlanan elektrotların seçiciliğinde önemli ölçüde artış olduğunu gösteren çalışmalar mevcuttur (Eugster vd. 1991, Schaller vd. 1994). Ayrıca, seçicilik sırasında İA kullanımından kaynaklanan değişikliklerin, iyonofor ve analit iyon arasındaki kompleksin stokiometriyi bilindiğinde, membrana ilave edilecek iyonik bölgelerin iyonofora göre optimum oranının tahmin edilebildiğini gösteren teorik modellerle uyumlu olduğu da söylenmektedir (Eugster vd. 1991, Schaller vd. 1994). Bu tuzların iyonofora bağlı olarak belirli miktarlarda membrana dahil edilmesiyle membran direncinin de azaldığı bilinmektedir (Mazloum-Ardakani vd. 2011, Shamsipur vd. 2005).

2.3.4 Elektrot yapımında nanomalzemeler

Nanotüp, nanotel, nanofiber, nanoyapı, nanoçubuk, nanopartikül, nanokompozit ve diğer nano yapıları kapsayan nanomateryaller; geniş yüzey alanı/hacim oranı,

iyi iletkenlik, mükemmel elektrokatalitik etkinlik ve yüksek mekanik güç gibi eşsiz fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı çeşitli kemosensörlerin ve biyolojik sensörlerin üretiminde yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar (Asefa vd. 2009).

Karbonun allotropları olarak özellikle, karbon atomlarının birbirine altıgen oluşturacak şekilde bağlanmaları sonucu oluşan grafen ve grafen katmanlarının biraraya gelmesiyle oluşan grafit, Iijima tarafından 1991'de farklı uygulamalarda kullanılmak üzere yeniden gündeme getirilmiştir (Parra Arnó 2012, Soleimani vd. 2013). İsimlerini, grafenin bir atom kalınlığındaki tabakalarının oluşturduğu, içi boş ve uzun duvarlı yapılardan alan karbon nanotüpler (Parra Arnó 2012) tek duvarlı ve çok duvarlı olmak üzere iki grupta sınıflandırılırlar. Tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT) grafenin, bir atom kalınlığındaki ağımsı tabakalarının bir silindir şeklinde içi boş ve uzun duvarlı olarak sarılmasıyla türetilirken, çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) bu tabakaların üst üste sarılmasıyla elde edilmiştir (Parra Arnó 2012). SWCNT'ler metalik veya yarı iletken davranış gösterirler, hidrofobik özelliktedirler ve UV/Vis ışığından etkilenmezler (Rius-Ruiz vd. 2011). MWCNT'ler ise büyük yüzey/hacim oranı, yüksek elektrik iletkenliği, yüksek ısı iletkenliği, yüksek sertlik, metalik veya yarı metalik davranış, yüksek yük transfer kapasitesi, hidrofobiklik, termal ve kimyasal kararlılık gibi benzersiz özelliklere sahiptir (Vairavapandian vd. 2007, Khalil ve El-aziz Abed 2016). Bu özelliklerin kombinasyonu CNT'leri, elektron transfer reaksiyonunu kolaylaştırma ve elektrokimyasal duyarlılığı artırma özellikli eşsiz materyaller yapar ve bu nedenle modifiye elektrotlar hazırlamak için yaygın olarak kullanılırlar. Ayrıca, karbon nanotüpler, genel olarak karbonun elektriksel, elastik ve optik özelliklerini taşıyan, bakır ve gümüşünkinden 1000 kat daha fazla olmak üzere yüksek akım taşıma kapasiteli, yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklı, aynı ağırlıktaki çelikle kıyaslandığında 100 kat daha güçlü, ince, içi boş silindirik yapılardır. Her iki tip CNT de nanoteknoloji, elektronik, optik ve diğer alanlardaki materyal bilimi ve teknolojileri için değerli olağanüstü özelliklere sahiptir. Bu özellikler, heterojen fazlar arasındaki iletkenlik için CNT'leri mükemmel bir nanomateryal haline getirmiştir (Parra Arnó 2012).

Son yıllarda, nanomalzemeler kademeli olarak potansiyometrik çalışmalara da dahil edilmiştir. Örneğin, nanomalzemelerin olağanüstü elektriksel ve hidrofobik özellikleri,

katı-hal İSE'ler için katı-temas olarak kullanılmalarına olanak sağlamaktadır. Potansiyometrik sensörlerde en önemli katkıyı, katı-temas görevi yapmak üzere nanomalzemelere dayanan katı-hal İSE'lerin ve potansiyometrik biyosensörler ile iyonoforla modifiye edilmiş nanomalzemelere dayanan İSE'lerin yapımında sağlamaktadırlar. İyonoforun nanomalzemeler üzerinde tutturulmasıyla hazırlanan modifiye nanomalzemeli İSE'ler iyonoforun iyon-seçici membrandan sızmasını önlemekle kalmayıp aynı zamanda alternatif bir duyarlı membranın da gelişmesini sağlamaktadır (Yin ve Qin 2013).

Katı-temaslı iyon-seçici elektrot yapımı, son yıllarda oldukça tercih edilmektedir. Ancak, elektrodun membranı ile katı-temas yüzeyi arasında oluşan ince su tabakasının iyon-seçici elektrotlarda gözlenebilme sınırını etkilediği bilinmektedir (Bakker ve Pretsch 2005, Khalil ve El-aziz Abed 2016). Karbon nanotüplerin, yukarıda sayılan eşsiz özellikleri ve hidrofobikliğinden dolayı, katı-temaslı iyon-seçici elektrotların yapımında kullanılmasıyla, su tabakasının sebep olduğu bu kısıtlamasının giderildiği belirtilmiştir (Parra Arnó 2012, Yin ve Qin 2013, Khalil ve El-aziz Abed 2016).

Katı-temaslı İSE'lerin potansiyel cevaplarındaki kararlılığa olası su tabakasının etkisini incelemek için elektrotların hem analit çözeltisinde hem de en bozucu iyonu içeren çözeltide elde edilen potansiyel değerlerinin karşılaştırılması gerektiği literatürde verilmiştir (Parra vd. 2009). Bu amaçla, elektrot, önce analit çözeltisine sonra bozucu iyonu içeren çözeltiye daldırılarak her iki çözeltide de kararlı bir potansiyel değeri elde edilinceye kadar bekletilir. Bozucu iyonu içeren çözeltiden çıkarılan elektrot, tekrar analit çözeltisine daldırıldığında elde edilen potansiyel değerlerinin analit çözeltisine ilk daldırıldığında elde edilen değerlerden farklı olması, membran ve iletken yüzey arasında istenmeyen su tabakasının varlığını göstermektedir. Bu deney, su tabakası testi olarak adlandırılır (Parra vd. 2009). Ancak, literatürde, katı-temaslı elektrotların yapımında MWCNT kullanılmasıyla bu arayüzeyde su tabakasının oluşmasının önlendiğini gösteren çalışmalar da bulunmaktadır (Crespo vd. 2009, Parra vd. 2009, Hernandez vd. 2010).

Kararlı, güvenilir potansiyel cevaplar elde etmek için katı-temas olarak kullanılacak yeni malzemelerin geliştirilmesiyle ilgili çalışmalar hala devam etmektedir. Yeni malzemenin (Yin ve Qin 2013):

- (1) Kararlı potansiyel değerleri elde etmek için, iyon-elektron iletkenliğinin tersinir bir geçişi ve yeterince yüksek redoks kapasitesine sahip olmasına (Bobacka 1999),
- (2) Elektronik iletkenliği sağlayan yüzey ile iyon-seçici membran arasındaki istenmeyen su tabakasını ortadan kaldırmak için iyi bir hidrofobikliğe sahip olmasına (De Marco vd. 2007),
- (3) İyon-elektron iletimi sırasında mükemmel kimyasal kararlılığa sahip olmasına ve yan reaksiyonların gerçekleşmemesine (Nikolskii ve Materova 1985) dikkat edilmelidir (Yin ve Qin 2013).

2.3.5 Polimer destek malzemeleri

Polimerik iyon-seçici membranların hazırlanmasında genellikle polimer destek olarak PVC, karboksilli PVC, silikon kauçuğu, poliüretan ve polistiran esaslı polimerler kullanılmaktadır (Choi vd. 2005). İyon-seçici elektrot membranlarının bazı bileşenleri zamanla iç dolgu çözeltisine ve numuneye sızabileceğinden, bu malzemeler kullanımı polimer membranın hidrofobikliğini arttırdığından sensörün ömrü ve seçici geçirgenliği açısından önemlidir.

2.4 İyon-Seçici Elektrotların Performans Özellikleri

Optimum bileşimde hazırlanan tüm iyodür-seçici elektrotların 20 ± 2 °C'de ve pH 4,0'da 0,1 M asetik asit/asetat tamponunda performans özellikleri belirlendi ve aşağıda verildi.

2.4.1 Çalışma aralığı, eğim ve gözlenebilme sınırı

Elektrodun doğrusal çalışma aralığı (DÇA), analit iyonun aktivitesinin/derişiminin negatif logaritmasına karşılık ölçülen potansiyel değerlerinden yararlanılarak çizilen

kalibrasyon eğrisinin, doğrusallıktan 2 mV'den daha fazla sapma göstermeyen veri noktalarının bulunduğu, doğrusal bir kısmı olarak tanımlanır. Bir İSE için, DÇA'nın geniş olması beklenir. Çoğu elektrot için bu aralık 1 M'den 10^{-6} ya da 10^{-7} M'ye kadar uzanabilir (Faridbod vd. 2007). Doğrusal kısmın eğimi ise $(2,303 RT/nF)$ ($59,16/n \sim$ mV/pAnalit iyon), elektrodun eğimi olarak kabul edilir. Buradaki n iyonun yükü olup, Nernst eğimi her iyon için yüküne göre farklılık göstermektedir (IUPAC 1994).

İSE'nin gözlenebilme sınırı, IUPAC'a göre kalibrasyon eğrisinin ekstrapole edilmiş iki doğrusal kısmının kesiştirilmesiyle hesaplanır (Faridbod vd. 2007). Pratikte, gözlenebilme sınırı değerlerinin $<10^{-6}$ M olması beklenir.

2.4.2 Cevap süresi ve ömür

Referans elektrot ve iyon-seçici elektrodun numune çözeltisine daldırıldığı ilk andan itibaren okunan potansiyel değerlerinin $\pm 0,1$ mV/dk'lık sapmalar gösterecek şekilde sabit kalıncaya kadar geçen süre elektrodun cevap süresi olarak kabul edilmektedir (IUPAC 1994, Faridbod vd. 2007). İyon-seçici elektrotların performansını belirleyen önemli faktörlerden biridir ve bir İSE'nin cevap süresinin oldukça kısa olması beklenir.

Elektrotların ömrünü belirlemek için, her gün çizilen kalibrasyon eğrilerinin eğimlerinde zamanla meydana gelen değişiklik izlenir. Elektrotların eğiminde önemli bir düşme olmadığı ana kadar geçen süre elektrodun ömrü olarak kabul edilir.

2.4.3 Tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik

Tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik için, elektrotlar çözeltiliye daldırıldığında her seferinde sulu ve organik fazlar arasında kurulan termodinamik dengenin mümkün olduğunca değişmeden kalması beklenir. Çünkü, çizilen kalibrasyon eğrilerindeki eğim için Nernst denkleminin geçerliliği bu ön şarta bağlıdır (Faridbod vd. 2007). Bu amaçla, tekrarlanabilirlik için, aynı elektrot kullanılırken; tekrar üretilebilirlikte, aynı yöntemle hazırlanmış birden fazla elektrottan yararlanır. Bu elektrotlarla çizilen kalibrasyon

eğrilerinin eğimlerindeki bağıl standart sapmanın hesaplanmasıyla elektrodun tekrarlanabilirliği ve tekrar üretilebilirliği belirlenmektedir.

2.4.4 Seçicilik

İSE'nin seçiciliğinin belirlenmesi için literatürde yayınlanmış çeşitli metotlar vardır. Bu tez çalışmasında, sabit bozucu yöntemi (FIM) ve ayrı çözelti yöntemi (SSM) kullanıldı. Çoğunlukla seçicilik katsayıları, logaritma ($\log K_{A,B}^{pot}$) olarak verilir. Sabit bozucu yönteminde; bir kalibrasyon eğrisi, girişim yapan bir iyonun, B , bilinen aktivitesi varlığında esas iyonun, A , değişen aktivitesine karşılık gelen potansiyellerin grafiğe geçirilmesiyle elde edilir.

Ayrı çözelti yönteminde, Bölüm 3.1.2.6'da anlatılan kalibrasyon çözeltilerinde ölçülen potansiyeller (E_B) kaydedildi. Aynı gün, incelenen anyonlarla aynı şartlardaki her bir derişime karşılık gelen iyodür çözeltilerinin potansiyeli de (E_A) ölçüldü. Potansiyometrik seçicilik katsayıları ($K_{A,B}^{pot}$), bu potansiyellerle aşağıdaki formül yardımı ile hesaplandı (Anonymous 1994, Umezawa vd. 2000).

$$\text{Log}K_{A,B}^{pot} = \frac{(E_B - E_A)}{2,303RT} z_A F + \left(1 - \frac{z_A}{z_B}\right) \log a_A \quad (2.1)$$

E_A : İyodür çözeltilerinin potansiyeli

E_B : Bozucu anyon çözeltilerinin potansiyeli

a_A : İyodürün aktivitesi

z_A : İyodürün yükü

z_B : Bozucu etkisi incelenen anyonun yükü

Sabit bozucu yönteminde ise; Bölüm 3.1.2.6'da anlatılan ve herbir bozucunun sabit derişimini içerecek şekilde ayrı ayrı hazırlanan kalibrasyon çözeltileri için kalibrasyon

eğrileri çizilerek iyodür iyonunun gözlenebilme sınırı (C_A) değerleri bulunup aşağıdaki eşitlik yardımıyla seçicilik katsayıları hesaplandı.

$$k = C_A / C_B^{(Z_A/Z_B)}$$

2.5 İyodür-Seçici Elektrotlarla İlgili Kaynak Araştırması

Bu tez çalışmasında, iki farklı paladyum kompleksinin iyonofor olarak ilk kez kullanıldığı PVC membranlı (iç dolgu çözeltisi), katı-temaslı ve karbon pasta iyodür-seçici elektrotlar hazırlandı. Bu elektrotların performans özelliklerinin, literatürde yer alan metal komplekslerine dayanan benzer elektrotlarınciyle karşılaştırılmasını içeren ayrıntılı bir kaynak araştırması yapıldı ve yapım tekniklerindeki farklılığa göre üç grup halinde incelenerek aşağıda anlatıldı.

2.5.1 PVC membran iyodür-seçici elektrotlar

İç dolgu çözeltisi PVC membran iyodür-seçici elektrotların, membran bileşimi ve performans özellikleri çizelge 2.1'de ayrıntılı olarak verildi. Çizelgede yer alan elektrotlar daha detaylı olarak aşağıda özetlendi.

Aamrani vd. (1996) tarafından yapılan bir çalışmada iyonofor olarak 1,6-bis(N,N-dietiltiyo-karbamoilimino)-1,6-difenil-2,5-ditiyahekzan gümüş kompleksi (TCTH) kullanılmıştır. Hazırlanan bu elektrodun pH 6,5'da $1,8 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-4}$ M NaI derişim aralığında, $59,2 \pm 0,7$ mV/pI Nernst eğimle iyodüre cevap verdiği görülmüştür. Optimum membran bileşiminin % 2 iyonofor, % 66 DOS (Bis(n-oktil)sebakat) ve %32 PVC olduğu bulunmuştur. Gözlenebilme sınırı, $7,5 \times 10^{-9}$ M olmasına rağmen elektrodun analitik amaçlı kullanılabilirliğini gösteren herhangi bir uygulaması bulunmamaktadır. Bu elektrotların anti-Hofmeister davranışta olduğu gözlenmiştir. Gözlenen seçicilik sırasının $I \gg SCN^- > Br^- > ClO_4^- \gg Cl^- \approx CO_3^{2-} > HCO_3^- \approx NO_2^- \approx NO_3^-$ şeklinde olduğu görülmüştür. Elektrodun cevap süresinin 10 s ve ömrünün >35 gün olduğu söylenmiştir. Ying vd. (1997) tarafından yapılan bir çalışmada, Ni(II) 5,7,12,14-tetrametildibenzo[b,i][1,4,8,11]tetraazasiklotetradekahekzanat kompleksine (Ni-

Me₄DBTA) dayanan bir iyodür-seçici elektrot geliştirilmiştir. Optimum membran bileşimi % 1,5 iyonofor, % 66 *o*-NPOE ve %32 PVC olan elektrodun, 54,7±0,2 mV/pI eğimle, pH 3,0'de, 8,0×10⁻⁶-1,0×10⁻¹ M DÇA'da cevap verdiği belirtilmiştir. gözlenebilme sınırı, 5,0×10⁻⁶ M, cevap süresi 5 s ve ömrü >2 aydır. Elektrodun potansiyometrik cevabına en çok bozucu etki yapan iyonun ClO₄⁻ olduğu söylenmiştir. Elektrodun analitik uygulaması için, bir ilaç numunesindeki iyodür miktarı standart katma metoduyla hesaplanmıştır.

Song vd. (1997), iyonofor olarak Hg(II), Cd(II), Zn(II)'nin bis(benzoin)semietilen diamin kompleksi (BBSEA) kullanılmıştır. İyodür kalibrasyon çözeltileri BR tamponuyla pH 9,15'e ayarlanmıştır. Hg(II) bis(benzoin)-semietilendiamin iyonoforuyla hazırlanan membran elektrodun 58,0±0,2 mV/pI eğimine ve 5,0×10⁻⁷-5,0×10⁻⁴ M DÇA'ya sahip olduğu, bu nedenle bu iyonoforun tercih edildiği belirtilmiştir. Elektrodun potansiyometrik cevabına en çok bozucu etki yapan iyonun ClO₄⁻ olduğu söylenmiştir. Elektrodun gözlenebilme sınırı 3,5×10⁻⁷ M, cevap süresi <5 s, ömrü 2 aydır.

Somer vd. (2001), optimum membran bileşimi; % 20 tridodesilmetilamonyumiyodür (TDMAI), % 20 DBF ve %60 PVC olan iyodür-seçici elektrot geliştirmiştir. pH 2'de 1,0×10⁻⁶-1,0×10⁻¹ M DÇA'da, 54 mV/pI eğimle cevap verdiği, > 4 aylık ömre ve 5 dakikalık cevap süresine sahip olduğu bulunmuştur. Elektrodun potansiyometrik cevabına en çok bozucu etki eden iyonun Ag (I) olduğu söylenmiştir. Elektrot, sofratuzundaki iyodür ve kömür numunesindeki Hg (II) tayininde başarılı bir şekilde kullanılmıştır.

Ganjali vd. (2002) tarafından yüksek seçiciliğe sahip iyodür membran elektrodunun yapımında yeni sentezlenen Ce-*N,N*-bis(salisilidin1,2-etilendiamin) (Ce-S) iyonoforu kullanılmıştır. Optimum membran bileşiminin %3 iyonofor, % 65 DBF, % 2 heksadesiltrimetil-amonyum bromür (HTAB) ve % 30 PVC olduğu bulunmuştur. Bu membran elektrodun 8,0×10⁻⁶-5,0×10⁻² M derişim aralığında, 57,2 mV/pI eğimle cevap verdiği görülmüştür. AgNO₃ ile KI'nın potansiyometrik titrasyonunda kullanılmıştır.

gözlenebilme sınırının $6,0 \times 10^{-6}$ M, cevap süresinin 7 s ve ömrünün ise 12 hafta olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, elektrodun çeşitli anyonlar varlığındaki seçicilik katsayıları eş potansiyel metoduyla (MPM) hesaplandığında, tüm anyonlar için seçicilik katsayısının SCN^- ($5,0 \times 10^{-3}$) hariç $\leq 5,0 \times 10^{-4}$ mertebesinde olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle, incelenen anyonların elektrot cevabına bozucu etki yapmadığı belirtilmiştir.

Lizondo-Sabater vd. (2002), 1,4,8-tri(n-oktil)-1,4,8,11-tetraazasiklo tetradekan (L^1)'nın Ni(II) ve Co(II) komplekslerini iyonofor olarak kullanmışlardır. Optimum membran bileşiminin % 7 $[\text{Co}(\text{L}^1)]^{2+}$, % 53 *o*-NPOE, % 40 PVC ve % 7 $[\text{Ni}(\text{L}^1)]^{2+}$, % 53 DBF, % 40 PVC'dir. $[\text{Ni}(\text{L}^1)]^{2+}$ ve $[\text{Co}(\text{L}^1)]^{2+}$ iyonoforlarıyla hazırlanan her iki elektrot için de en uygun çalışma pH'sı 7 olarak bulunmuştur. $[\text{Co}(\text{L}^1)]^{2+}$ kompleksine dayanan elektrodun, $7,6 \times 10^{-6}$ - $5,0 \times 10^{-1}$ M derişim aralığında $53,3 \pm 0,4$ mV/pI eğimle cevap verdiği, $4,0 \times 10^{-6}$ M gözlenebilme sınırı ile 10 günlük ömre sahip olduğu; $[\text{Ni}(\text{L}^1)]^{2+}$ kompleksine dayananın ise, $4,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M derişim aralığında, $58,6 \pm 0,9$ mV/pI eğimle cevap verdiği, $1,6 \times 10^{-6}$ M gözlenebilme sınırına ve 30 günlük ömre sahip olduğu gözlenmiştir. Elektrodun potansiyometrik cevabına en çok bozucu etki eden iyonun NO_3^- olduğu söylenmiştir. Her iki iyonoforla hazırlanan iyodür-seçici elektrotların cevap sürelerinin 3 s olduğu belirtilmiştir.

Pouretedal ve Keshavarz (2004) tarafından yapılan bir çalışmada, %3 Cu(I) batokuproin kompleksi (Cu(I)-B), % 60 DBF ve % 37 PVC içeren membran hazırlanan elektrodun pH'dan etkilenmediği aralığın 3,0-9,0 olduğu belirlenmiştir. İyodüre $5,0 \times 10^{-6}$ - $2,0 \times 10^{-1}$ M derişim aralığında, $56,8$ mV/pI eğimle cevap verdiği, $1,0 \times 10^{-6}$ M gözlenebilme sınırına, 10 s cevap süresine ve >3 ay ömre sahip olduğu bulunmuştur. Elektrodun potansiyometrik cevabına bozucu etkisi en yüksek olan iyonun SCN^- olduğu söylenmiştir. İyodürün AgNO_3 ile potansiyometrik titrasyonunda indikatör elektrot olarak kullanılmıştır.

Chai vd. (2004), iyodüre karşı yüksek seçicilik gösteren 1,4-bis (5-metil-1,3,4-thiadiazol

Çizelge 2.1 Önerilen elektrotlarla literatürde verilen metal kompleksine dayalı PVC membranlı iyodür-seçici elektrotların membran bileşimleri ve performans özelliklerinin karşılaştırılması

İyonofor	Membran Bileşimi	Eğim, mv/pI	DÇA, M	GS, M	Cevap Süresi	Çalışma pH'sı	Ömür	Seçicilik Katsayıları	Uygulamaları	Kaynak
(I)	% 2 iyonofor % 66 DOS % 32 PVC	59,2±0,7	1,8×10 ⁻⁶ - 1,0×10 ⁻⁴	7,5×10 ⁻⁹	10 s	6,5	>35 gün	I ⁻ >> SCN ⁻ > Br ⁻ > ClO ₄ ⁻ >> Cl ⁻ ≈ CO ₃ ²⁻ > HCO ₃ ⁻ ≈ NO ₂ ⁻ ≈ NO ₃ ⁻	-	Aamrani vd. 1996
(II)	% 1,5 iyonofor % 66 <i>o</i> -NPOE % 35 PVC	54,7±0,2	8,0×10 ⁻⁶ - 1,0×10 ⁻¹	5,0×10 ⁻⁶	5 s	3,0-4,0	>2 ay	I ⁻ > ClO ₄ ⁻ > SCN ⁻ > NO ₂ ⁻ > Br ⁻ > NO ₃ ⁻ > OAc ⁻ > Cl ⁻ > SO ₄ ²⁻	İlaç numunelerinde	Ying vd. 1997
(III)	% 2,5 iyonofor % 64,5 <i>o</i> -NPOE % 33 PVC	58,0±0,2	5,0×10 ⁻⁷ - 5,0×10 ⁻⁴	-	< 5 s	9,15	-	ClO ₄ ⁻ > SCN ⁻ > I ⁻ > NO ₃ ⁻ > Br ⁻ > NO ₂ ⁻ > Cl ⁻ > SO ₄ ²⁻	İlaç numunelerinde	Song vd 1998
(IV)	% 20 iyonofor % 20 DBF % 60 PVC	54,0	1,0×10 ⁻⁶ - 1,0×10 ⁻¹	-	5 dk	2-12	>4 ay	I ⁻ > Ag ⁺ > Cl ⁻ > Br ⁻ > F ⁻ > Fe ³⁺ > Hg ²⁺ > Cu ²⁺ > SO ₄ ²⁻	Sofra tuzunda iyodür ve kömür numunesinde cıva (II) tayini	Somer vd. 2001
(V)	% 3 iyonofor % 65 DBF % 2 HTAB % 30 PVC	57,5	8,0×10 ⁻⁶ - 5,0×10 ⁻²	6,0×10 ⁻⁶	7 s	3,0-11,0	-	I ⁻ > SCN ⁻ > Cl ⁻ ≈ SO ₃ ²⁻ > SO ₄ ²⁻ > Sitrat > HCO ₃ ⁻ > Salisilat > NO ₃ ⁻ > Askorbat > H ₂ PO ₄ ⁻ > HPO ₄ ²⁻ > CO ₃ ²⁻ > Br ⁻ > ClO ₄ ⁻ > NO ₂ ⁻ > C ₂ O ₄ ²⁻ ≈ F ⁻ > CH ₃ COO ⁻	AgNO ₃ ile potansiyometrik titrasyonlarda	Ganjali vd. 2002
(VI)	% 7 [Co(L ¹)] ²⁺ % 53 <i>o</i> -NPOE % 40 PVC % 7 [Ni(L ¹)] ²⁺ % 53 DBF % 40 PVC	53,3±0,4 58,6±0,9 56,8	7,6×10 ⁻⁶ - 5,0×10 ⁻³ 4,0×10 ⁻⁵ - 1,0×10 ⁻¹	4,0×10 ⁻⁶ - 1,6×10 ⁻⁵	3 s	7,0	10 gün 30 gün	I ⁻ > NO ₃ ⁻ ≈ ClO ₃ ⁻ > Br ⁻ ≈ NO ₂ ⁻ > Cl ⁻ > HCO ₃ ⁻ > HPO ₄ ²⁻ > C ₂ O ₄ ²⁻ > SO ₄ ²⁻ I ⁻ > NO ₃ ⁻ ≈ HPO ₄ ²⁻ > ClO ₃ ⁻ > Br ⁻ > NO ₂ ⁻ > HCO ₃ ⁻ > Cl ⁻ > C ₂ O ₄ ²⁻ > SO ₄ ²⁻	Su numunelerinde	Lizondo-Sabater vd. 2002
(VII)	% 3 iyonofor % 60 DBF % 37 PVC		5,0×10 ⁻⁶ - 2,0×10 ⁻¹	1,0×10 ⁻⁶	10 s	3-9	>3 ay	I ⁻ > SCN ⁻ > F ⁻ > CH ₃ COO ⁻ > NO ₂ ⁻ > C ₂ O ₄ ²⁻ > SO ₄ ²⁻ > NO ₃ ⁻ > Cl ⁻ > Br ⁻	AgNO ₃ ile potansiyometrik titrasyonlarda	Pouretedal vd. 2004

Çizelge 2.1 Önerilen elektrotlarla literatürde verilen metal kompleksine dayalı PVC membranlı iyodür-seçici elektrotların membran bileşimleri ve performans özelliklerinin karşılaştırılması (devam)

İyonofor	Membran Bileşimi	Eğim, mv/pI	DÇA, M	GS, M	Cevap Süresi	Çalışma pH'sı	Ömür	Seçicilik Katsayıları	Uygulamaları	Kaynak
(VIII)	% 2,5 iyonofor % 66,5 <i>o</i> -NPOE % 31 PVC	59,0	$2,0 \times 10^{-8}$ - $2,0 \times 10^{-1}$	$8,0 \times 10^{-9}$	<10 s	3,0	>3 ay	$I^- > Br^- > SCN^- > NO_2^- > NO_3^- > Cl^- > ClO_4^- > CH_3COO^- > SO_4^{2-}$	Irmak sularında	Chai vd. 2004
(IX)	% 1,5 iyonofor % 69,5 <i>o</i> -NPOE % 1 TBAB % 28 PVC	59,4±1,2	$7,5 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-6}$	<8 s	2-8	>2 ay	$I^- > Salisilat > SCN^- > ClO_4^- > Br^- > Cl^- > NO_2^- > NO_3^- \approx SO_4^{2-} \approx CH_3COO^-$	Farmakolojik numunelerde ve deniz suyunda	Farhadi vd. 2004
(X)	% 5 iyonofor % 59 BEHF % 6 HTAB % 30 PVC	58,9	$5,0 \times 10^{-7}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	$3,0 \times 10^{-7}$	15 s	3,1-9,8	2 ay	$CN^- > Askorbat > SCN^- > ClO_4^- > HCO_3^- > C_2O_4^{2-} \approx S_2O_3^{2-} > Cl^- > Sitrat \approx Br^- > NO_3^- > SO_4^{2-} \approx CO_3^{2-} > NO_2^-$	AgNO ₃ ile potansiyometrik titrasyonlarda, sofrata tuzunda	Zare vd. 2005
(XIa)	% 7 iyonofor % 60 DBF % 2 HTAB % 31 PVC	59,2±0,24	$5,3 \times 10^{-7}$ - $1,0 \times 10^{-2}$	$1,9 \times 10^{-7}$	11 s	2,5-9,0	3 ay	$I^- > SCN^- > CN^- > Salisilat > ClO_4^- > F^- > OH^- > Br^- > NO_2^- > SO_4^{2-} > NO_3^- > CH_3COO^- > HPO_4^{2-} > Sitrat > Cl^- > HCO_3^- > C_2O_4^{2-}$	Çevresel su numunelerinde, ağız yıkama sularında	Singh ve Mehtab 2008
(XIb)	% 6 iyonofor % 59 DBF % 4 HTAB % 31 PVC	59,3	$8,1 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-2}$	-	-	3-8,5	-	$I^- > SCN^- > Salisilat > CN^- > ClO_4^- > F^- > OH^- > Br^- > NO_2^- > SO_4^{2-} > NO_3^- \approx Sitrat > HPO_4^{2-} > CH_3COO^- > Cl^- > HCO_3^- > C_2O_4^{2-}$	-	-
(XII)	% 4 iyonofor % 62 DBF % 3 HTAB % 31 PVC	58,6±0,4	$5,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	$3,0 \times 10^{-6}$	9-25 s	3-10	-	$I^- > CN^- > ClO_4^- > CrO_4^{2-} > Br^- > SO_3^{2-} > CO_3^{2-} > Cl^- > NO_2^- > BrO_3^- \approx NO_3^- > F^- > SCN^- > IO_3^- > HCO_3^- > OH^- > SO_4^{2-}$	AgNO ₃ ile potansiyometrik titrasyonlarda, ağız yıkama suyu, sularda	Benvidi vd. 2008
(XIII)	% 2 iyonofor % 63 DBF % 2 HTAB	57,8	$1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	$5,0 \times 10^{-6}$	10 s	3,0-10,0	>8 hafta	$I^- > Salisilat > SCN^- > ClO_4^- \approx NO_3^- > CN^- \approx Br^- > Cl^- > CrO_4^{2-} > IO_3^- > F^- > NO_2^- > SO_3^{2-} > BrO_3^- > SO_4^{2-} > CO_3^{2-}$	Sularda ve antiseptik örneklerde	Benvidi vd. 2011

Çizelge 2.1 Önerilen elektrotlarla literatürde verilen metal kompleksine dayalı PVC membranlı iyodür-seçici elektrotların membran bileşimleri ve performans özelliklerinin karşılaştırılması (devam)

İyonofor	Membran Bileşimi	Eğim, mV/pI	DÇA, M	GS, M	Cevap Süresi	Çalışma pH'sı	Ömür	Seçicilik Katsayıları	Uygulamaları	Kaynak
(XIV)	% 2 iyonofor % 63 DOS % 33 PVC %5 CTAB	62,0 ±1,0	1,0×10 ⁻⁶ - 1,0×10 ⁻¹	5,0 × 10 ⁻⁷	5 s	1,0	3 hafta	I ⁻ > Br ⁻ > Sitrat > SO ₄ ²⁻ > F ⁻ > Cl ⁻ ≈ CH ₃ COO ⁻ ≈ C ₂ O ₄ ²⁻ ≈ CO ₃ ²⁻ ≈ Askorbat ≈ CN ⁻ > SO ₃ ²⁻ > NO ₃ ⁻ > ClO ₄ ⁻ > SCN ⁻ > IO ₃ ⁻	AgNO ₃ ile potansiyometrik titrasyonlarda	Ibupoto vd. 2013
(XV)	%2 iyonofor % 65,3 <i>o</i> -NPOE % 32,7 PVC	55,0±2,0	1,0×10 ⁻⁵ - 1,0×10 ⁻¹	6,0×10 ⁻⁶	20 s	4,0-10,5	-	I ⁻ > ClO ₄ ⁻ > SCN ⁻ > Salisilat > NO ₃ ⁻ > NO ₂ ⁻ > Benzoat > Br ⁻ > CH ₃ COO ⁻ ≈ Cl ⁻ > HPO ₄ ²⁻ ≈ F ⁻ > SO ₄ ²⁻	İlaç numunesinde	Shvedene vd. 2013
(XVI)	% 6 iyonofor % 59 BEHF % 30 PVC % 5 CoSPPClO ₄	58,6 ±0,4	1,0×10 ⁻⁶ - 1,0×10 ⁻²	8,0×10 ⁻⁷	<15 s	3,0-9,5	2 ay	I ⁻ > ClO ₄ ⁻ > CrO ₄ ²⁻ > Br ⁻ > SO ₃ ²⁻ > CO ₃ ²⁻ > Cl ⁻ > NO ₂ ⁻ > NO ₃ ⁻ ≈ BrO ₃ ⁻ > F ⁻ > SCN ⁻ > IO ₃ ⁻ > HCO ₃ ⁻ > SO ₄ ²⁻	AgNO ₃ ile potansiyometrik titrasyonlarda	Sharma vd. 2014
(XVII)	% 1 iyonofor % 66 <i>o</i> -NPOE % 33 PVC	54,2	1,0×10 ⁻⁵ - 1,0×10 ⁻¹	3,2×10 ⁻⁶	-	4,0-8,5	3 hafta	I ⁻ > Salisilat > ClO ₄ ⁻ > SCN ⁻ > NO ₃ ⁻ > Br ⁻ > Cl ⁻	Çakıllı deniz suyu numunesinde	Abdel-Haleem ve Shehab 2016
(XVIII)	% 1 iyonofor % 66 DOS % 33 PVC	57,6 ±2,6	1,0×10 ⁻⁷ - 1,0×10 ⁻³	8,5×10 ⁻⁸	-	-	-	I ⁻ > Br ⁻ > Cl ⁻ > NO ₃ ⁻	-	Rich vd. 2016
İyonofor I	% 2 iyonofor % 68,3 <i>o</i> -NPOE % 29,7 PVC	53,6 ±0,3	1,0×10 ⁻⁵ - 1,0×10 ⁻¹	2,9×10 ⁻⁶	10-15 s	4,0-8,0	5 ay	I ⁻ > SCN ⁻ > Salisilat > NO ₂ ⁻ > NO ₃ ⁻ > Benzoat > Br ⁻ > Cl ⁻ > ClO ₄ ⁻ > HCOO ⁻ > Sitrat > F ⁻	İlaç numunesinde	Bu çalışma
İyonofor II	% 66,9 <i>o</i> -NPOE % 29,1 PVC % 2,13 TDATpKFB	53,8 ±0,3	1,0×10 ⁻⁶ - 1,0×10 ⁻¹	1,1×10 ⁻⁷						

I: TCTH; II: Ni-Me₄DBTA; III: BBSEA; IV: TDMAI; V: Ce-S; VI: [Co(L¹)]²⁺ [Ni(L¹)]²⁺; VII: Cu(I)-B; VIII: Hg₂(II)BMTB(NO₃)₄; IX: MnTDPAc; X: CoSPPClO₄; XIa: Cd-S₁; XIb: Cd-S₂; XII: Cu(II)-Sal; XIII: (Cu(II)BBPSD); XV: Mn-P; XVI: [Co(L)]SO₄; XVIII: MC3

-2-il-thio)bütan cıva(II) [Hg₂(II)BMTB(NO₃)₄] bileşiğine dayanan polimer membran elektrot yapmıştır. Optimum membran bileşimi % 2,5 iyonofor, % 66,5 *o*-NPOE ve % 31 PVC olarak belirlenmiştir. Br⁻'nin elektrodun potansiyometrik cevabına en çok bozucu etki yapan iyon olduğu söylenmiştir. Bu membran elektrodun pH 3'de 2,0×10⁻⁸-2,0×10⁻¹ M derişim aralığında, 59,0 mV/pI Nernst eğimle iyodüre cevap verdiği ve 8,0×10⁻⁹ M gözlenebilme sınırına, < 10 s cevap süresine ve > 3 ay ömre sahip olduğu bulunmuştur. Irmak sularında iyodür tayini için başarılı bir şekilde kullanıldığı ifade edilmiştir.

Farhadi vd. (2004), iyonofor olarak [5,10,15,20-tetrakis(4-*N,N*-dimetilaminobenzen) porfirinato] Mn(III)asetat (MnTDPAc) bileşiğini kullanmış ve elektrodun 7,5×10⁻⁶-1,0×10⁻² M derişim aralığında, 59,4±1,2 mV/pI Nernst eğimle pH 6'da iyodüre cevap verdiğini bulmuştur. Optimum membran bileşiminin % 1,5 iyonofor, % 69,5 *o*-NPOE, % 1 tetrabutyl-amonyum bromür (TBAB) ve % 28 PVC olduğu belirlenmiştir. >2 aylık ömrü olan bu elektrot < 8 s cevap süresine sahiptir. gözlenebilme sınırı 6,0×10⁻⁶ M'dir. Farmakolojik ve deniz suyu numunelerinde potansiyometrik iyodür tayininde kullanılmıştır. Salisilatın en bozucu iyon olduğu söylenmiştir.

Zare vd. (2005), [Co(III)(salofen) (piperidin)₂] ClO₄ kompleksine (CoSPPClO₄) dayalı iyodür-seçici elektrot hazırlamışlardır. Optimum membran bileşimi % 5 iyonofor, % 59 BEHF, % 6 HTAB ve % 30 PVC'dir. 58,9 mV/pI eğimle ve 5,0×10⁻⁷-1,0×10⁻¹ M derişim aralığında potansiyometrik cevaba sahip olduğu bulunmuştur. 3,1-9,8 pH aralığında çalışılmıştır. Elektrodun potansiyometrik cevabına en çok bozucu etki eden iyonun CN⁻ olduğu söylenmiştir. Sofra tuzunda iyodürün AgNO₃ ile potansiyometrik titrasyon ve standart katma yöntemleriyle tayini yapılarak yüksek geri kazanım değerleri elde edildiği belirtilmiştir. 3,0×10⁻⁷ M gözlenebilme sınırına, 2 aylık ömre ve 15 s kadar cevap süresine sahiptir.

Singh ve Mehtab (2008), *N,N'*-bis(salisiliden)-1,4- diaminobütan kadmiyum kompleksi (Cd-S₁) ve *N,N'*-bis(salisiliden)-3,4- diaminotoluen kadmiyum kompleksi (Cd-S₂) olmak üzere iki farklı türde kadmiyum Schiff bazı kompleksini iyonofor olarak

kullanmıştır. Bu elektrotların membran bileşimleri iyonofor: HTAB: PVC: DBF oranı dikkate alınarak Cd-S₁'in kullanıldığı elektrot için; 7: 2: 31: 60, Cd-S₂'li elektrot için ise 6: 4: 31: 59 olarak bulunmuştur. Cd-S₁'e dayanan PVC membran elektrodun cevabının pH 2,5-9,0 aralığında 59,2 mV/pI Nernst eğimle, $5,3 \times 10^{-7}$ - $1,0 \times 10^{-2}$ M DÇA'da olduğu gözlenmiştir. Ömrü 3 ay, gözlenebilme sınırı $1,9 \times 10^{-7}$ M ve cevap süresi 11 s'dir. Cd-S₂'ye dayanan PVC membran elektrot ise; pH 3,0-8,5 aralığında 59,3 mV/pI Nernst eğimle, $8,1 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-2}$ M DÇA'da cevap vermiştir. Her iki elektrot için de SCN⁻'nin en çok bozucu etki eden iyon olduğu söylenmiştir.

Benvidi vd. (2008), yaptığı çalışma iyodür-seçici elektrot Cu(II)bis-N-fenil salisilidenaminato kompleksine (Cu(II)-Sal) dayanmaktadır. % 4 iyonofor, % 62 DBF, % 3 HTAB, % 31 PVC oranındaki membranla hazırlanan elektrodun $5,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M DÇA'da, $58,6 \pm 0,4$ mV/pI eğimle, pH 3-10 aralığında iyodüre duyarlı olduğu bulunmuştur. $3,0 \times 10^{-6}$ M gözlenebilme sınırına ve 9-25 s cevap süresine sahip olduğu belirlenmiştir. AgNO₃ ile iyodürün potansiyometrik titrasyonu yapıldıktan sonra elektrot doğrudan potansiyometri yöntemiyle ağız yıkama suyunda ve sularda iyodürün tayininde kullanılmıştır. Elektrodun potansiyometrik cevabına en çok bozucu etki eden iyonun CN⁻ olduğu söylenmiştir.

Benvidi vd. (2011), yaptığı başka bir çalışmada iyodür-seçici elektrot Cu(II) bis(N-2bromofenil) salisilidenaminato kompleksi (Cu(II)BBPSD) iyonofor olarak kullanılmıştır. Optimum membran bileşimi; % 2 iyonofor, % 63 DBF, % 33 PVC, % 2 HTAB olup pH 3,0-10,0 aralığında 57,8 mV/pI eğimle, $1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M DÇA'da cevap verdiği gözlenmiştir. Gözlenebilme sınırının $5,0 \times 10^{-6}$ M, cevap süresinin 10 s ve ömrünün >8 hafta ve en çok bozucu etki yapan iyonun salisilat olduğu söylenmiştir. Elektrot antiseptik numunelerde doğrudan potansiyometri ile iyodür tayininde başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Elde edilen sonuç, spektrofotometrik yöntemle bulunan sonuçla *t* testi yapılarak karşılaştırıldığında, $t_{deneyysel} (1,05) < t_{kritik} (2,78)$ bulunduğu için iki yöntem arasında anlamlı bir fark olmadığı ve sistematik hatanın bulunmadığı söylenmiştir. Ayrıca, elektrot kuyu suyu ve içme sularında standart katma yöntemiyle iyodür tayininde de kullanılmıştır.

Shvedene vd. (2013) yaptığı bir çalışmada ise, mangan(III) porfirazin (Mn-P) iyonofor olarak kullanılmıştır. pH 4,0-10,5 aralığında, 55,0 mV/pI eğimle, $1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M DÇA'da cevap verdiği gözlenmiş ve gözlenebilme sınırı $6,0 \times 10^{-6}$ M, cevap süresi 20 s olarak bulunmuştur. Optimum membran bileşimi % 2 iyonofor, % 32,7 PVC, % 65,3 *o*-NPOE olarak belirlenmiştir. ClO_4^- 'nin elektrodun potansiyometrik cevabına en çok bozucu etki yapan iyon olduğu söylenmiştir. İlaç numunesinde iyodür tayini için standart katma yöntemi ve doğrudan potansiyometri kullanılarak, standart katma yöntemiyle elde edilen sonuçların daha güvenilir olduğu belirtilmiştir.

Sharma vd. (2014) yaptığı bir iyodür-seçici elektrotta (3,5,13,15 tetrametil-4,14- dietil-2, 6, 12, 16, 21, 22 – hekza aza trisiklo [15. 3. II- 17 I7 - 11] dikosal, (21), 2, 5, 7, 19, 11 (22), 12, 15, 17, 19- dekan kobalt sülfat) ($[\text{Co(L)}]\text{SO}_4$) iyonofor olarak kullanılmıştır. Optimum membran bileşimi %6 iyonofor, % 30 PVC, % 59 BEHF, % 5 CoSPPClO_4 olarak belirlenen elektrotla pH 3,0-9,5 aralığında çalışılmıştır. Elektrodun diğer anyonlar varlığında seçicilik katsayıları sabit bozucu yöntemiyle tayin edilmiş ve en bozucu anyonların ClO_4^- ve CrO_4^{2-} olduğu bulunmuştur. Eğimi 58,6 mV/pI, gözlenebilme sınırı $8,0 \times 10^{-7}$ M, DÇA'sı $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-2}$ M, cevap süresi <15 s ve ömrü 2 ay olarak belirlenmiştir. KI'nın AgNO_3 ile potansiyometrik titrasyonunda başarılı bir şekilde kullanılan elektrot ile gerçek numune olarak sofratuzundaki iyodür tayini, yüksek geri kazanım değerleri elde edilerek gerçekleştirilmiştir.

Abdel-Haleem ve Shehab (2016) tarafından yapılan bir çalışmada, Cu(II)-Schiff bazı kompleksi olan N-(4,6-dimetil-pirimidin-2-yl)-4-[(2-hidroksibenzilidin)amino] benzen sülfonamidbakır(II) dihidrat kompleksini iyonofor olarak kullanmış ve hazırlanan elektrot çakıllı deniz suyu numunesinde iyodür tayini için uygulanmıştır. pH 5,0'da 54,2 mV/pI eğimle, $1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M DÇA'da cevap verdiği gözlenmiştir. 1-3 dakikalık cevap süresi ve 3 haftalık ömrü olan elektrodun, gözlenebilme sınırı $3,2 \times 10^{-6}$ M bulunmuştur. Ayrı çözelti yöntemi kullanılarak seçicilik katsayıları hesaplanan elektrodun potansiyometrik cevabına en çok bozucu etki eden iyonun salisilat olduğu söylenmiştir.

Rich vd. (2016), civakarbonart-3 (MC3) iyonofor olarak kullanılmıştır. Optimum membran bileşimi; 1,0 kg/mmol iyonofor ve 0,75 kg/mmol tri-dodesilmetilamonyum nitrat (TDMANO₃), % 33,3 PVC ve % 66,6 DOS olarak belirlenmiştir. DÇA'sı $1,0 \times 10^{-7}$ - $1,0 \times 10^{-3}$ M; eğimi 57,6 mV/pI; gözlenebilme sınırı $8,5 \times 10^{-8}$ M olarak bulunmuştur. Elektrodun potansiyometrik cevabına en çok bozucu etki yapan iyonun Br⁻ olduğu söylenmiştir.

2.5.2 Katı-temaslı iyodür-seçici elektrotlar

Literatürde verilen katı-temaslı iyodür-seçici elektrotların çoğunda metal kompleksleri iyonofor olarak kullanılmıştır. Bu elektrotların hazırlanması amacıyla kullanılan yüzeyler ise genellikle grafit elektrot (GE), camsı karbon elektrot (GCE), Pt elektrot ve perde baskılı elektrotlardır (PBE). Bu tez çalışmasında, PVC membranlı elektrotlar hazırlanırken belirlenen optimum membran bileşiminden yararlanarak MWCNT içeren/içermeyen membran kokteylleriyle GCE ve Pt elektrot yüzeyleri kaplanarak katı-temaslı iyodür-seçici elektrotlar hazırlanmıştır. Çizelge 2.2'de, tez çalışmasındaki optimum bileşime sahip katı-temaslı iyodür-seçici elektrotların performans özellikleri literatürdekilerle birlikte karşılaştırılarak, bu çalışmalarla ilgili bilgiler aşağıda ayrıntılı olarak verilmiştir.

Amini vd. (2003) yaptığı bir çalışmada, bis(2-merkaptobenzotiazolat) cıva(II) [Hg(MBT)₂] ve bis(4-klorotiyofenolat) cıva(II) [Hg(CTP)₂] iyonoforları kullanılarak iyodür-seçici yüzeyi kaplanmış GE yapılmıştır. [Hg(MBT)₂] iyonoforu ile hazırlanan elektrodun optimum membran bileşimi; % 5 iyonofor, % 61,9 DBF, % 2,1 metiltrioktilamonyum klorür (MTOAC), % 31 PVC iken, [Hg(CTP)₂] iyonoforu ile olanın ise; % 5 iyonofor % 61,8 Bis(2-etilhekzil)ftalat(dioktilftalat) (DOF), % 2,3 MTOAC, % 30,9 PVC'dir. [Hg(MBT)₂] ve [Hg(CTP)₂] iyonoforlarını içeren kaplanmış GE'ler pH 3,5-11,5 aralığında sırasıyla $57,6 \pm 0,8$ mV/pI ve $58,4 \pm 1,4$ mV/pI eğimle $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M DÇA'da iyodür iyonuna cevap verirken, her iki elektrot için de en bozucu iyonun SCN⁻ olduğu tespit edilmiştir. İki elektrodun da cevap süresi ≤ 10 s, ömrü > 2 aydır. Elektrotların gözlenebilme sınırları sırasıyla $4,0 \times 10^{-7}$ M ve $6,0 \times 10^{-7}$

M'dir. Elektrodun analitik amaçlı kullanılabilirliğini gösterebilmek için musluk suyu ve ilaç numunelerindeki iyodür AgNO_3 ile titre edilmiştir.

Ghaedi vd. (2005) yaptığı bir çalışmada, bis[*N*-fenil-3,5-dinitro-tiyobenzamidat] cıva(II) $\text{Hg}(\text{Nfdntb})_2$ ve bis(2-metil-fenil)-4-nitro-tiyobenzamidat] cıva(II) ($\text{Hg}(\text{Nmfntb})_2$) iyonoforları kullanılarak iyodür-seçici kaplanmış GE hazırlanmıştır. $\text{Hg}(\text{Nfdntb})_2$ iyonoforu ile hazırlanan elektrodun optimum membran bileşimi; % 3,8 iyonofor, % 63,7 DOF, % 0,7 MTOAC, % 31,8 PVC iken, ($\text{Hg}(\text{Nmfntb})_2$) iyonoforu ile hazırlananınki ise; % 5,5 iyonofor, % 61,9 DOF, % 1,7 MTOAC ve % 31 PVC'dir. Her iki elektrot için en uygun pH çalışma aralığı pH 3-11,5 olarak belirlenmiştir. $\text{Hg}(\text{Nfdntb})_2$ ile yapılan iyodür-seçici GE için; $59,6 \pm 0,8$ mV/pI eğimle, $7,0 \times 10^{-7}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M DÇA'da; ($\text{Hg}(\text{Nmfntb})_2$ 'lı olan elektrodun ise $58,9 \pm 0,9$ mV/pI eğimle, $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M DÇA'da iyodür iyonlarına cevap verdiği gözlenmiştir. Her iki elektrot için de; en bozucu iyon ClO_4^- , cevap süresi ≤ 5 s ve ömür > 2 aydır. Elektrotların gözlenebilme sınırları sırasıyla $3,0 \times 10^{-7}$ M ve $7,0 \times 10^{-7}$ M'dir. İyodürün AgNO_3 ile potansiyometrik titrasyonlarında indikatör elektrot olarak başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Gerçek numunelerde iyodür tayini ise, standart katma yöntemiyle doğrudan potansiyometri kullanılarak atık sularda, ırmak ve musluk sularında, sentetik karışımlarda gerçekleştirilmiştir.

Shokrollahi vd. (2007)'de yaptıkları bir çalışmada fenil cıva(II) (2-merkaptobenzotiazolat) (PMMBT) bileşiğinin iyonofor olarak kullanıldığı GE'nin % 4,8 iyonofor, % 58,2 DOF, % 7,7 MTOAC, % 29,1 PVC membran bileşiminde iyodüre duyarlı olduğu bulunmuştur. pH 2,0-11,5 aralığında $1,0 \times 10^{-7}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M DÇA'da, $57,6 \pm 0,8$ mV/pI bir eğimle iyodüre cevap veren bu elektrot için, sabit bozucu yöntemi ve ayrı çözelti yöntemi kullanılarak, en bozucu iyonun CN^- olduğu belirlenmiştir. Elektrodun cevap süresi $\leq 0,5$ s, ömrü > 2 ay iken gözlenebilme sınırları $8,0 \times 10^{-8}$ M'dir. Potansiyometrik titrasyonla farmakolojik numunelerde, atık ve içme sularında iyodür tayini için başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

Behesthi ve Amini (2007) tarafından yapılan bir çalışmada, bis(4-klorotiyofenolat) cıva(II)'e dayanan $[Hg(CTP)_2]$ iyodür-seçici yüzeyi kaplı GCE geliştirilmiştir. Kaplamada kullanılan membranın bileşimi % 5 iyonofor, % 61,7 DBF, % 2,3 MTOAC, % 31 PVC'dir. Elektrot; $1,0 \times 10^{-6}$ - $7,6 \times 10^{-2}$ M DÇA'da, $59,4 \pm 0,8$ mV/pI eğimle pH 6,0'da iyodüre cevap vermektedir. Elektrodun diğer iyonlar varlığında seçicilik katsayıları ayrı çözelti yöntemiyle hesaplanmış ve en bozucu etki yapan iyonun SCN^- olduğu görülmüş, gözlenebilme sınırının $5,0 \times 10^{-7}$ M, cevap süresinin ≤ 5 s ve pH çalışma aralığının 3,0-11,0 olduğu belirtilmiştir İlaç numunesidenki iyodür $AgNO_3$ ile potansiyometrik olarak titre edilmiştir.

Ghanei-Motlagh vd. (2011), bir molibdenyum(VI) kompleksi olan metanol [E-N/(2-hidroksibenziliden) benzohidroazido] dioksidomolibdenyum (VI)'yı (Mo (MHBD)) iyonofor olarak kullanmışlar ve Pt diskin yüzeyini, % 2 iyonofor, % 65 *o*-NPOE, % 33 PVC içeren membran çözeltisiyle kaplamışlardır. Bu elektrot pH 2,0-8,5 aralığında, $9,1 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M DÇA'da, 63,0 mV/pI eğimle cevap vermiştir. $4,0 \times 10^{-6}$ M gözlenebilme sınırına ve <10 s cevap süresine sahiptir. Elektrodun potansiyometrik cevabına en çok bozucu etki eden iyonun SCN^- olduğu söylenmiştir. Kuyu suyu, atık su, nehir suyu gibi çeşitli su numunelerinde ve idrarda standart katma yöntemiyle iyodür tayini yapılmıştır.

Karimipour vd. (2012) yaptığı bir çalışmada, iyonofor olarak bis(trans-sinamaldehyt)-1,3-propandiimin) cıva(II)klorürünün $[Hg(BPPP)Cl_2]$ kullanıldığı, GE'nin yüzeyi membran bileşimi % 7 iyonofor, % 59,5 DOF, % 4 MTOACI ve % 29,5 PVC olacak şekilde kaplanarak iyodür-seçici elektrot hazırlanmıştır. 0,05 M KI' da bir gün şartlandırıldıktan sonra yapılan ölçümlerle elektrodun, pH 3,0-11,0 aralığında $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M DÇA'da, $58,0 \pm 0,8$ mV/pI eğimle cevap verdiği gözlenmiştir. Elektrodun gözlenebilme sınırı ($8,0 \times 10^{-7}$ M), cevap süresi (<5 s) ve ömrü (> 2 ay) belirlenerek, potansiyometrik cevabına en çok bozucu etki eden iyonun CN^- olduğu söylenmiştir. Diğer anyonlar için seçicilik katsayıları hem ayrı çözelti yöntemi (SSM) hem de sabit bozucu yöntemiyle (FIM) hesaplanmış ve $< 10^{-2}$ mertebelerinde olduğu bulunmuştur. Geliştirilen elektrodun analitik uygulaması musluk suyunda ve ilaç numunelerinde başarıyla yapılmıştır. Bu elektrot pH 2,0-8,5 aralığında $9,1 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$

Çizelge 2.2 Önerilen katı-temaslı iyodür-seçici elektrotlarla literatürdeki benzer elektrotların membran bileşimleri ve performans özelliklerinin karşılaştırılması

İyonofor	Elektrot Tipi	Membran Bileşimi	Eğim, mV/pI	DÇA, M	GS, M	Cevap Süresi	Çalışma pH'sı	Ömür	Seçicilik Katsayıları	Uygulamaları	Kaynak
Ia		% 5 iyonofor % 61,9 DBF % 2,1 MTOAC							I ⁻ > SCN ⁻ > ClO ₄ ⁻ > Br ⁻ > Cl ⁻ > F ⁻ > CO ₃ ²⁻ > Salisilat > N ₃ ⁻ > SO ₄ ²⁻ > C ₂ O ₄ ²⁻ > NO ₂ ⁻ > NO ₃ ⁻		
Ib	GE	% 31,0 PVC % 5 iyonofor % 61,8 DOF % 2,3 MTOAC % 30,9 PVC	57,6±0,8	1,0×10 ⁻⁶ - 1,0×10 ⁻¹	4,0×10 ⁻⁷	≤ 10 s	3,5-11,5	>2 ay	I ⁻ > SCN ⁻ > ClO ₄ ⁻ > Br ⁻ > F ⁻ > Cl ⁻ > Salisilat > CO ₃ ²⁻ > N ₃ ⁻ > SO ₄ ²⁻ > C ₂ O ₄ ²⁻ > NO ₃ ⁻ > NO ₂ ⁻	Musluk suyunda, ilaç numunelerinde	Amini vd. 2003
IIa	GE	% 3,8 iyonofor % 63,7 DOF % 0,7 MTOAC % 31,8 PVC % 5,5 iyonofor % 61,9 DOF % 1,7 MTOAC % 31,0	59,6±0,8	7,0×10 ⁻⁷ - 1,0×10 ⁻¹	3,0×10 ⁻⁷	≤ 5 s	3,0-11,5	>2 ay	I ⁻ > ClO ₄ ⁻ > SCN ⁻ > Br ⁻ > Cl ⁻ > Salisilat > PO ₄ ³⁻ > N ₃ ⁻ > F ⁻ > C ₂ O ₄ ²⁻ > SO ₄ ²⁻ > NO ₂ ⁻ ≈ CO ₃ ²⁻ > CH ₃ COO ⁻ > NO ₃ ⁻	AgNO ₃ ile potansiyometrik titrasyonlarda, sularda, sentetik karışımlarda	Ghaedi vd. 2005
IIb									I ⁻ > ClO ₄ ⁻ > SCN ⁻ > > Br ⁻ > Cl ⁻ > Salisilat > CO ₃ ²⁻ > N ₃ ⁻ > PO ₄ ³⁻ > F ⁻ > C ₂ O ₄ ²⁻ > SO ₄ ²⁻		
III	GE	% 4,8 iyonofor % 58,2 DOF % 7,7 MTOAC % 29,1 PVC	57,6±0,8	1,01×10 ⁻⁷ - 1,0×10 ⁻¹	8×10 ⁻⁸	≤ 0,5 s	2,0-11,5	>2 ay	I ⁻ > CN ⁻ > SCN ⁻ > ClO ₄ ⁻ > Br ⁻ > Cl ⁻ > > Salisilat > N ₃ ⁻ > F ⁻ > PO ₄ ³⁻ > CO ₃ ²⁻ > C ₂ O ₄ ²⁻ > SO ₄ ²⁻ > NO ₂ ⁻	Farmakolojik numunelerde, atık ve içme sularında	Shokrollahi vd. 2007

Çizelge 2.2 Önerilen katı-temaslı iyodür-seçici elektrotlarla literatürdeki benzer elektrotların membran bileşimleri ve performans özelliklerinin karşılaştırılması (devam)

İyonofor	Elektrot Tipi	Membran Bileşimi	Eğim, mV/pI	DCA, M	GS, M	Cevap Süresi	Çalışma pH'sı	Ömür	Seçicilik Katsayıları	Uygulamaları	Kaynak
IV	GCE	% 5 iyonofor % 61,7 DBF % 2,3 MTOAC % 31 PVC	59,4±0,8	$1,0 \times 10^{-6}$ - $7,6 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-7}$	<5 s	3-11	-	$I^- > SCN^- > Br^-$ $> ClO_4^- > Cl^- > F^- >$ Salisilat $> SO_4^{2-} >$ $C_2O_4^{2-} > CH_3COO^-$ $> NO_2^- > NO_3^-$ $I^- > SCN^- > Sitrat >$ $Br^- > NO_2^-$ $> CH_3COO^-$	AgNO ₃ ile potansiyometrik titrasyonlarda	Beheshti ve Amini 2007
V	Pt	% 2 iyonofor % 65 o-NPOE % 33 PVC 4 mL THF	63,0±0,5	$7,9 \times 10^{-7}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	$5,0 \times 10^{-7}$	<10 s	2,0-8,5	-	$> C_2O_4^{2-} > SO_4^{2-} >$ $IO_3^- > Cl^- > F^- >$ $ClO_4^- > H_2PO_4^- >$ NO_3^- $I^- > CN^- > SCN^- >$ $Br^- > ClO_4^- > Cl^- >$ Salisilat $> N_3^- > F^- >$ $H_2PO_4^{3-} > C_2O_4^{2-} >$ $CO_3^{2-} > NO_2^- >$ $CH_3COO^- > SO_4^{2-}$	AgNO ₃ ile potansiyometrik titrasyonlarda, sularda, idrarda	Ghanei-Motlagh vd 2011
VI	GE	% 7,0 iyonofor % 59,5 DOF % 4,0 MTOACI % 29,5 PVC	58,0±0,8	$1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	$8,0 \times 10^{-7}$	≤ 5 s	3-11	>2 ay	$I^- > SO_3^{2-} > Cr_2O_7^{2-}$ $> CO_3^{2-} > CrO_4^{2-} \approx$ Salisilat $> NO_3^- >$ $NO_2^- \approx Br^- > C_2O_4^{2-}$ $\approx Cl^-$	Su numunelerinde	Karimipour vd 2012
VIIa	GE	% 5 iyonofor % 62,2 o- NPOE % 31,1 PVC % 1,8 MTOACI	60±1,9	$5,0 \times 10^{-7}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	$4,0 \times 10^{-7}$	6 s	1,5-10,5	2 ay	$I^- > Cr_2O_7^{2-} > CO_3^{2-}$ $> SO_3^{2-} > Br^- \approx$ Salisilat $> NO_2^-$ $> NO_3^- > C_2O_4^{2-} >$ $Cl^- > CrO_4^{2-}$	Farmakoljik numunelerde, atık ve içme sularında	Ghaedi vd. 2012
VIIb		% 5 iyonofor % 55,7 o- NPOE % 30,6 PVC % 7,8 MTOACI					2,0-10,5				

Çizelge 2.2 Önerilen katı-temaslı iyodür-seçici elektrotlarla literatürdeki benzer elektrotların membran bileşimleri ve performans özelliklerinin karşılaştırılması (devam)

İyonofor	Elektrot Tipi	Membran Bileşimi	Eğim, mV/pI	DÇA, M	GS, M	Cevap Süresi	Çalışma pH'sı	Ömür	Seçicilik Katsayıları	Uygulamaları	Kaynak
VIII	PBE	-	58,0± 0,8	1,0×10 ⁻⁴ - 1,0×10 ⁻¹	6,0×10 ⁻⁵	15 s	-	1 ay	I ⁻ > SCN ⁻ > DDS > Benzoat ≈ Salisilat ⁻ > NO ₃ ⁻ > Br ⁻ > Cl ⁻ ≈ SO ₄ ²⁻	-	Shvedene vd. 2012
IX	GE	-	56,9± 0,5	1,0×10 ⁻⁶ - 1,0×10 ⁻¹	6,0×10 ⁻⁷	1-5 dk	-	4 ay	-	Na ₂ S ₂ O ₃ ile potansiyometrik titrasyonlarda	Mequanint vd. 2012
X	AuKC - AuKS	% 2 iyonofor % 63 DOS % 33 PVC % 2 CTAB	62,0± 1,0	1,0×10 ⁻⁶ - 1,0×10 ⁻¹	5,0×10 ⁻⁷	5 s	4,0-12,0	3 hafta	I ⁻ > Br ⁻ > Sitrat ⁻ > SO ₄ ²⁻ > F ⁻ > Cl ⁻ ≈ C ₂ O ₄ ²⁻ ≈ CH ₃ COO ⁻ ≈ CO ₃ ²⁻ ≈ CN ⁻ ≈ Askorbat > NO ₃ ⁻ ≈ ClO ₄ ⁻ ≈ SO ₃ ²⁻ > IO ₃ ⁻	Farmakoljik numunelerde, içme sularında ve gerçek numunelerde	Ibupoto vd. 2013
(XI)	PBE	% 1 iyonofor % 66 DOS % 33 PVC	56,1± 2,1	1,0×10 ⁻⁵ - 1,0×10 ⁻²	6,3×10 ⁻⁸	-	3,0-6,0	2 hafta	I ⁻ > Br ⁻ > NO ₃ ⁻ > SO ₄ ²⁻ > Cl ⁻	İdrar numunesinde	Mendecki vd. 2016
(XII)	PBE	% 5 iyonofor % 65 <i>o</i> -NPOE % 32 PVC	59,0± 1	5,0×10 ⁻⁵ - 1,0×10 ⁻¹	8,0×10 ⁻⁶	15 s	3,0-9,0	2 hafta	I ⁻ > SCN ⁻ > NO ₃ ⁻ > Br ⁻ > Cl ⁻ > Benzoat > Dodesilsülfat > SO ₄ ²⁻	İlaç numunesinde	Rzhevskaiia vd. 2016
(XIII)	GE	% 1,5 iyonofor % 69,5 <i>o</i> -NPOE % 28 PVC % 1 TBAB	-	1,0×10 ⁻⁵ - 1,0×10 ⁻²	-	6s	2,0-9,5	-	I ⁻ > CN ⁻ > SCN ⁻ > HPO ₄ ²⁻ > C ₂ O ₄ ²⁻ > Br ⁻ > N ₃ ⁻ > CO ₃ ²⁻ > S ²⁻ > Cl ⁻ > F ⁻ > NO ₃ ⁻ ≈ SO ₄ ²⁻ ≈ CH ₃ COO ⁻	-	Shirmardi vd. 2016

Ia: Hg(MBT)₂; **Ib:** Hg(CTP)₂; **IIa:** Hg(Nfdntb)₂; **IIb:** Hg(Nmfntb)₂ **III:** PMMBT; **IV:** (Hg(CTP)₂); **V:** (Mo (MHBD)); **VI:** (Hg(BPPP)Cl₂); **VIIa:** (ZnLCl₂); **VIIb:** (CdLCl₂); **VIII:** Tf₂N ve PF₆; **IX:** Ag₂S-AgI; **X:** AuKC ve AuKS; **XI:** IL; **XII:** [(C₁₆)₂Im]I **XIII:** Ft-Co(III)

Çizelge 2.2 Önerilen katı-temaslı iyodür-seçici elektrotlarla literatürdeki benzer elektrotların membran bileşimleri ve performans özelliklerinin karşılaştırılması (devam)

İyonofor	Elektrot Tipi	Membran Bileşimi	Eğim, mV/pI	DÇA, M	GS, M	Cevap Süresi	Çalışma pH'sı	Ömür	Seçicilik Katsayıları	Uygulamaları	Kaynak
İyonofor I	GCE	% 2 iyonofor % 2,30 <i>o</i> -NPOE/PVC	57,8± 0,6	$1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	-			-	-	-	
İyonofor II	GCE	% 2 iyonofor % 2,30 <i>o</i> -NPOE/PVC %2,12 TDATpKFB	57,5± 0,4	$1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	-	<5 s	4,0	-	-	-	
İyonofor I	GCE	% 2 iyonofor % 2,30 <i>o</i> -NPOE/PVC %0,12 MWCNT	60,5± 0,4	$1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	$1,6 \times 10^{-6}$				I ⁻ > SCN ⁻ > ClO ₄ ⁻ > NO ₂ ⁻ > Salisilat > NO ₃ ⁻ > Br ⁻ > Cl ⁻ > Benzoat > HCOO ⁻ > Sitrat > F ⁻	İlaç numunesinde	Bu çalışma
İyonofor II	GCE	% 2 iyonofor % 2,30 <i>o</i> -NPOE/PVC %2,13 TDATpKFB %0,11 MWCNT	60,1± 0,5	$1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	$1,8 \times 10^{-7}$	<5 s	4,0-8,0	1 ay	I ⁻ > SCN ⁻ > ClO ₄ ⁻ > Salisilat > NO ₂ ⁻ > Br ⁻ > NO ₃ ⁻ > Cl ⁻ > HCOO ⁻ > Benzoat > Sitrat > F ⁻	İlaç numunesinde	

Ia: Hg(MBT)₂; **Ib:** Hg(CTP)₂; **Ia:** Hg(Nfdntb)₂; **Ib:** Hg(Nmfntb)₂ **III:** PMMBT; **IV:** (Hg(CTP)₂); **V:** (Mo (MHBD)); **VI:** (Hg(BPPPB)Cl₂) ; **VIIa:** (ZnLCl₂); **VIIb:** (CdLCl₂); **VIII:** Tf₂N ve PF₆; **IX:** Ag₂S-AgI; **X:** AuKC ve AuKS; **XI:** IL; **XII:** [(C₁₆)₂Im]I **XIII:** Ft-Co(III)

M DÇA'da, 63,0 mV/pI eğimle cevap vermiştir. $4,0 \times 10^{-6}$ M gözlenebilme sınırına ve <10 s cevap süresine sahiptir. Elektrodun potansiyometrik cevabına en çok bozucu etki eden iyonun SCN^- olduğu söylenmiştir. Kuyu suyu, atık su, nehir suyu gibi çeşitli su numunelerinde ve idrarda standart katma yöntemiyle iyodür tayini yapılmıştır.

Karimipour vd. (2012)'de yaptığı bir çalışmada, iyonofor olarak bis(trans-sinmaldehit)-1,3-propandiimin) cıva(II)klorürünün $[Hg(BPPP)Cl_2]$ kullanıldığı, GE'nin yüzeyi membran bileşimi % 7 iyonofor, % 59,5 DOF, % 4 MTOACI ve % 29,5 PVC olacak şekilde kaplanarak iyodür-seçici elektrot hazırlanmıştır. 0,05 M KI' da bir gün şartlandırıldıktan sonra yapılan ölçümlerle elektrodun, pH 3,0-11,0 aralığında $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M DÇA'da, $58,0 \pm 0,8$ mV/pI eğimle cevap verdiği gözlenmiştir. Elektrodun gözlenebilme sınırı ($8,0 \times 10^{-7}$ M), cevap süresi (<5 s) ve ömrü (> 2 ay) belirlenerek, potansiyometrik cevabına en çok bozucu etki eden iyonun CN^- olduğu söylenmiştir. Diğer anyonlar için seçicilik katsayıları hem ayrı çözelti yöntemi (SSM) hem de sabit bozucu yöntemiyle (FIM) hesaplanmış ve $< 10^{-2}$ mertebelerinde olduğu bulunmuştur. Geliştirilen elektrodun analitik uygulaması musluk suyunda ve ilaç numunelerinde başarıyla yapılmıştır.

Ghaedi vd. (2012)'de yapılan bir çalışmada, hazırlanan iyodür-seçici kaplanmış GE için, çinko ve kadmiyum kompleksi olan bis(trans-sinmaldehit)1,3-propandiimin çinko(II)klorür ($ZnLCl_2$) ve bis(trans-sinmaldehit)1,3-propandiimin kadmiyum(II)klorür ($CdLCl_2$) iyonofor olarak kullanılmıştır. $ZnLCl_2$ iyonoforu kullanılarak geliştirilen GE'nin hazırlanmasında; %5 iyonofor, % 62,2 *o*-NPOE, % 1,8 MTOACI, % 31,1 PVC kullanırken, $CdLCl_2$ iyonoforu ile hazırlanan elektrotta; % 5 iyonofor, % 62,2 *o*-NPOE, % 1,8 MTOACI ve % 30,5 PVC tercih edilmiştir. $ZnLCl_2$ 'li elektrot için; pH 1,5-10,5 aralığında $60,0 \pm 1,9$ mV/pI eğimle ve $5,0 \times 10^{-7}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M DÇA'da cevap verdiği gözlenirken, $CdLCl_2$ 'li elektrot için ise; pH 2,0-10,5 aralığında $58,5 \pm 1,7$ mV/pI eğimle ve $5,0 \times 10^{-7}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M DÇA'da iyodüre duyarlı olduğu görülmüştür. Her iki elektrodun ömrü 2 ay, cevap süresi 6 s ve gözlenebilme sınırı $4,0 \times 10^{-7}$ M'dir. SSM, FIM ve MPM kullanılarak hesaplanan seçicilik katsayıları en bozucu iyonun her iki elektrot için sırasıyla SO_3^{2-} ve SCN^- olduğunu göstermiştir. Atık ve musluk sularında, iyodoquinol, L-tiroksin gibi farmakolojik numunelerde ve sentetik karışımlarda iyodür tayini için başarıyla uygulanmıştır.

Shvedene vd. (2012), yüzeyi kaplı iyodür-seçici perde baskılı elektrot yapımında bis(triflorometilsülfonil)imid ve hekzaflorofosfat olmak üzere iki iyonik sıvıyı iyonofor olarak kullanmış ve elektrodun eğiminin 58,0 mV/pI, DÇA'sının $1,0 \times 10^{-4}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M, gözlenebilme sınırının $6,0 \times 10^{-5}$ M olduğunu ifade etmişlerdir. Elektrodun potansiyometrik cevabında ve performans özelliklerinde bir ay boyunca önemli bir değişiklik gözlenmediği ancak sonrasında giderek cevabının kötüleştiği belirtilmiştir. Cevap süresi 15 s'dir. Her iki iyonik sıvıya dayanan iyodür-seçici perde baskılı elektrotların SSM yöntemiyle hesaplanan seçicilik katsayıları en bozucu iyonun SCN^- olduğunu göstermiştir.

Mequanint vd. (2012) grafit çubuk üzerine Ag_2S-AgI kaplayarak hazırladığı iyodür-seçici elektrodun eğimi $56,9 \pm 0,5$ mV/pI, DÇA'sı $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M, gözlenebilme sınırı $6,0 \times 10^{-7}$ M bulunmuştur. Elektrodun ömrü dört aydır. 1-5 dk arasında cevap verme süresi bulunmaktadır. En bozucu iyonların Ag^+ , CN^- ve S^{2-} olduğu belirtilmiştir. Tuzlardaki iyot içeriğinin 3×10^{-3} M $Na_2S_2O_3$ ile iyodometrik titrasyonla bulunmasında indikatör elektrot olarak kullanılmıştır. Ayrıca, elektrot ilaç tabletlerindeki ve birkaç ülkeden temin edilen portakal suyundaki C vitaminin (askorbik asit) tayin edilmesinde asidik ortamda I_3^- 'ün fazlası standart $Na_2S_2O_3$ ile geri titre edilerek başarılı bir şekilde kullanılmıştır.

Ibupoto vd. (2013), % 2 mikanazol nitratla fonksiyonelleştirilmiş ZnO nanopartikülü, % 63 DOS, % 2 CTAB ve % 33 PVC içeren membran kokteylinde alınan bir kısım ile hem altın kaplanmış bir cam (AuKC) hem de altın kaplanmış bir silikon (AuKS) üzerine kaplayarak iyodür-seçici elektrot geliştirmişlerdir. pH 1,0'da 62,1 mV/pI eğimle, $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M DÇA'da cevap verdiği ve $5,0 \times 10^{-7}$ M gözlenebilme sınırına, 5 s'lik cevap süresine ve 3 haftalık ömre sahip olduğu belirtilmiştir. Elektrodun potansiyometrik cevabına en bozucu etki yapan iyonun Br^- olduğu söylenmiştir. Elektrodun ömrü üç hafta, cevap süresi 5 s'dir. $AgNO_3$ ile iyodürün potansiyometrik titrasyonunda, başarılı bir şekilde indikatör elektrot olarak kullanılmıştır. Farmakolojik numunelerde, içme sularında ve bazı gerçek numunelerde potansiyometrik iyodür tayininde kullanılmıştır.

Mendecki vd (2016), bir iyonik sıvı olan 1,2,3 triazolün kopolimerinin iyonofor olarak kullanıldığı çalışmada, iyodür-seçici PBE'nin optimum membran bileşimi % 2 iyonofor, % 33

PVC, % 6 DOS ve % 1 TDMACl olarak belirlenmiştir. pH 6,0'da elektrodun eğimi 56,1 mV/pI, DÇA'sı $1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-2}$ M olarak bulunmuştur. SSM kullanılarak üre, nitrat, sülfat, klorür ve bromür varlığında hesaplanan seçicilik katsayıları elektrodun cevabına en çok bozucu etki yapan iyonun Br^- olduğunu göstermiştir. $6,3 \times 10^{-8}$ M gözlenebilme sınırına ve iki hafta gibi kısa bir ömre sahiptir. Hem yapay hem de gerçek idrar numunelerinde iyodür tayini için başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

Rzhevskaja vd. (2016), hazırladığı iyodür-seçici PBE'de iyonik sıvı olan 1,3-dihekzadesilimidazolyum iyodür ($[(\text{C}_{16})_2\text{Im}]\text{I}$) iyonofor olarak kullanılmıştır. Yüzeyin kaplanmasında kullanılan membranın % 5 iyonofor, % 32 PVC, % 65 *o*-NPOE içerdiği belirtilmiştir. Eğimi $59,0 \pm 1$ mV/pI, DÇA'sı $5,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M olan elektrodun, 2 haftalık bir ömre ve 15 s cevap süresine sahip olduğu görülmüştür. Gözlenebilme sınırı $8,0 \times 10^{-6}$ M olan elektrodun hem SSM hem de MPM ile hesaplanan seçicilik katsayıları en bozucu iyonun SCN^- olduğunu göstermiştir. Elektrodun analitik amaçlar için kullanılabilirliği iyot içeren ilaç numunelerinde iyodür tayini yapılarak araştırılmıştır.

Shirmardi vd. (2016)'da yaptıkları bir çalışmada, metal porfirin komplekslerinin iyonofor olarak kullanıldığı iyodür-seçici kaplanmış GE geliştirilmiştir. Optimum membran bileşimi % 1,5 iyonofor, % 28 PVC, % 69,5 *o*-NPOE ve % 1 TBAB olarak belirlenmiştir. Elektrodun pH 2,0-9,5 aralığında kullanılabilirdiği, DÇA'sının $1,0 \times 10^{-5}$ M- $1,0 \times 10^{-2}$ M ve cevap süresinin 6 s olduğu belirtilmiştir. FIM kullanılarak elektrodun potansiyometrik cevabına en çok bozucu etki eden iyonun CN^- olduğu belirlenmiştir.

2.5.3 Karbon pasta iyodür-seçici elektrotlar

Bu tez çalışmasında, iki farklı paladyum kompleksi kullanılarak iyodür-seçici CPE'ler de hazırlanmıştır. CPE'lerde pasta bileşimi genellikle grafit tozu, plastikleştirici, parafin yağı, nujol, iyonofor, İA, nanopartikül ve MWCNT gibi çeşitli bileşenleri içermektedir. Bu nedenle, literatürde yer alan, iyonofor olarak çoğunlukla metal komplekslerinin kullanıldığı iyodür-seçici CPE'lerin pasta bileşimi ve performans özellikleri önerilen elektrodunkıyla birlikte çizelge 2.3'de verilerek ayrıntılı olarak aşağıda özetlenmiştir.

Shamsipur vd. (2001)'de yaptıkları bir çalışmada Fe(III)'ün Schiff bazı kompleksine dayanan CPE geliştirilmiştir. Bu amaçla, FeL1 ve FeL2 kompleksleri, N,N',4,4'-difenilmetan-bis-salisilaldiminatodemir(III)klorür (FeL1) ve N,N',4,4'-difenileter-bis-salisilaldiminatodemir(III)klorür (FeL2) iyonoforları kullanılmıştır. 10 mg iyonofor, 52,5 mg grafit tozu ve 37,5 mg parafin yağı bir havanda CPE yapmak amacıyla karıştırılmıştır. FeL2 iyonoforunu içeren elektrotla elde edilen veriler pek iyi olmadığından sadece FeL1'e dayanan karbon pasta elektrotla elde edilen veriler paylaşılmıştır. Elektrot geniş bir pH aralığında (3,5-10,0) $1,0 \times 10^{-6}$ - $5,0 \times 10^{-1}$ M DÇA'da, $71,0 \pm 0,3$ süper-Nernst eğimle en az üç ay süreyle kullanılabilmiştir. Gözlenebilme sınırı $6,5 \times 10^{-7}$ M ve cevap süresi < 15 s'dir. SCN⁻'nin bozucu etkisi olduğu bulunan elektrot, AgNO₃ ile iyodürün potansiyometrik titrasyonunda uygulanmıştır.

Abbas vd. (2003)'de yaptığı bir çalışmada ise, setiltrimetilamonyum (CTMAI) iyodüre dayanan CPE hazırlanmıştır. % 2 iyonofor, % 40,6 grafit, % 16,4 parafin yağı ve %40,6 Dibutil sebakat (DBS) kullanılmıştır. pH 5,0-9,0 aralığında, eğimi $55,0 \pm 0,4$ mV/pI, DÇA'sı $4,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M, gözlenebilme sınırı $4,0 \times 10^{-5}$ M bulunmuştur. Elektrodun ömrü > 2 ay, cevap süresi 45 s'dir. SSM ile pH 7'de hesaplanan seçicilik katsayıları en bozucu iyonun SCN⁻ olduğunu göstermiştir. Hg(I) ve Hg(II) ile potansiyometrik titrasyonlarda uygulama yapılmıştır. Önerilen elektrotla tuzlu suda ve bir ilaçta iyodür içeriği hesaplanmıştır.

Mortazavi vd. (2011) tarafından yapılan bir çalışmada, bis(trans-sinamaldehyit)1,3-propandiimin cıva(II) klorür (BCPHgCl₂) ve bis(trans-sinamaldehyit)1,3-propandiimin kadmiyum(II) klorür (BCPCdCl₂) iyonoforlarına dayanan CPE'lerin cevabına MWCNT'lerin etkisi incelenmiştir. BCPHgCl₂ iyonoforu ile hazırlanan elektrodun karbon pastası, 26 mg iyonofor; 15,6 mg metiltrioktilamonyum klorür (MTOACl); 150 mg grafit tozu, 5 mg MWCNT karışımı üzerine 36 mg Nujol eklenerek oluşturulmuştur. 3,0-11,0 sabit pH aralığında çalışan elektrodun eğimi $58,5 \pm 1,0$ mV/pI ve DÇA'sı $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M olarak bulunmuştur. BCPCdCl₂'li CPE'nin pastası ise, 25 mg iyonofor; 17,7 mg MTOACl; 150 mg grafit tozu; 10 mg MWCNT ve 45 mg Nujol içermektedir. DÇA'sı $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M, eğimi $58,0 \pm 0,7$ mV/pI olan elektrodun çalışılan pH aralığı 3,0-11,5'dur. Elektrotların gözlenebilme sınırlarının ve cevap sürelerinin sırasıyla $0,6 \times 10^{-6}$ M; $2,4 \times 10^{-6}$ M ve < 10 s; < 8 s olduğu belirtmiştir. Ömürleri 2 ay olan elektrotlar için, elektrot cevabına önemli derecede

etki eden bozucu türlerin sırasıyla ClO_4^- ve histamin olduğu SSM ve FIM ile belirlenmiştir. Her iki CPE de ilaç numunesinde ve musluk suyunda iyodürün AgNO_3 ile potansiyometrik titrasyonunda başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

Ghaedi vd. (2011a) tarafından yapılan bir çalışmada demir(II)ftalosiyanın (Fe-FCN) bileşiği iyonofor olarak kullanılmıştır. Karbon pasta bileşimindeki 8 mg iyonofor; 4,8 mg MTOACl; 0,25 g grafit tozu; 60 mg MWCNT ve 50 mg Nujol karıştırılarak elde edilen iyodür duyarlı CPE'nin DÇA'sı $5,0 \times 10^{-7}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M, eğimi $58,0 \pm 0,3$ mV/pI olarak bulunmuştur. Elektrodun gözlenebilme sınırı $4,0 \times 10^{-7}$ M, cevap süresi ≤ 5 s ve ömrü > 2 aydır. SSM ve karışık çözelti metodu (MSM) kullanılarak elektrodun potansiyometrik cevabına bozucu etki yapan iyonun NO_3^- olduğu gözlenmiştir. Elektrot AgNO_3 ile potansiyometrik titrasyonlarda başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

Ghaedi vd. (2011b) yaptığı başka bir çalışmada ise, CPE hazırlamak için iyonofor olarak bis(3-fenil-2-propenaldehit)-1,3-propandiamin çinko(II)klorür [ZnL^1Cl_2] ve bis(4-nitrobenziliden)etilendiamin cıva(II)bromür [HgL^2Br_2] kullanmıştır. CPE'lerin cevabına MWCNT'lerin etkisi incelenmiştir. ZnL^1Cl_2 'a dayanan CPE için pasta bileşenleri 27 mg iyonofor; 21,2 mg MTOACl; 150 mg grafit tozu; 12 mg MWCNT; 50 mg Nujol iken; HgL^2Br_2 'a dayanan CPE için ise 20 mg iyonofor; 10 mg MTOACl; 150 mg grafit tozu; 8 mg MWCNT; 50 mg Nujol kullanılmıştır. ZnL^1Cl_2 'li CPE; $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M DÇA'da, $57,3 \pm 1,2$ mV/pI eğimle; HgL^2Br_2 'li CPE ise $1,0 \times 10^{-7}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M DÇA'da $59,8 \pm 0,8$ mV/pI eğimle iyodür duyarlılığı göstermiştir. pH 2,5-11,0 aralıkta çalışılan her iki CPE için sırasıyla; gözlenebilme sınırları $8,8 \times 10^{-7}$ M, $7,5 \times 10^{-8}$ M; cevap süreleri 20 s, 18 s ve ömürleri 2 aydır. SSM ve FIM kullanılarak elektrodun potansiyometrik cevabına bozucu etki yapan iyonun NO_3^- olduğu gözlenmiştir. Elektrot AgNO_3 ile potansiyometrik titrasyonlarla, sularda ve ilaç tabletlerinde iyodür tayininde uygulanmıştır.

Mortozavi vd. (2015)'de hazırlanan bir iyodür-seçici CPE'de, bis(3-fenil-2-metilpropenaldehit)-1,2-etandiamin cıva(II)bromür (HgLBr_2) iyonofor olarak kullanılmıştır. Bu iyonoforla hazırlanan üç farklı pasta bileşimi söz konusudur. CPE-I'de; 8 mg iyonofor; 12

Çizelge 2.3 Önerilen karbon pasta iyodür-seçici elektrotlarla literatürdeki benzer elektrotların pasta bileşimleri ve performans özelliklerinin karşılaştırılması

İyonofor	Membran Bileşimi	Eğim, mv/pI	DÇA, M	GS, M	Cevap Süresi	Çalışma pH'sı	Ömür	Seçicilik Katsayıları	Uygulamaları	Kaynak
(I)	10 mg iyonofor, 52,5 mg grafit tozu, 37,5 mg parafin yağı	71,0±0,3	$1,0 \times 10^{-6}$ - $5,0 \times 10^{-1}$	$6,5 \times 10^{-7}$	<15 s	3,5-10	>3 ay	$I^- > SCN^- > CN^- > F^- >$ $CH_3COO^- > NO_2^- >$ $SO_4^{2-} > ClO_4^- > Cl^- \approx$ Br^-	AgNO ₃ ile potansiyometrik titrasyonlarda	Shamsipur vd. 2001
(II)	% 2,4 CTMAI % 40,6 grafit % 16,4 parafinyacağı, % 40,6 DBS	55,0±0,4	$4,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	$4,0 \times 10^{-5}$	45	5,0-9,0	>2ay	$I^- > SCN^- > NO_3^- > Cl^-$ $\sim Br^- \sim F^- > ClO_4^- >$ $SO_4^{2-} \sim Cr_2O_7^{2-} \sim IO_4^-$ $> PO_4^{3-} > CH_3COO^-$ $> NO_2^- > Br^-$	Hg(I) ve Hg(II) ile potansiyometrik titrasyonlarda.	Abbas; 2003
(IIIa)	26 mg BCPHgCl ₂ ; 15,6 mg MTOACl; 150 mg grafit tozu; 5 mg MWCNT; 36 mg Nujol	58,5±1,0	$1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	$0,6 \times 10^{-6}$	10 s	3,0-11,0	>2 ay	$I^- > ClO_4^- > NO_3^- > SO_4^{2-}$ $> Br^- > histamin > NO_2^-$ $\sim salisilat > MnO_4^- \sim Cl^-$ $> SCN^- > CO_3^{2-}$	AgNO ₃ ile potansiyometrik titrasyonlarda,	Mortazavi vd. 2011
(IIIb)	25 mg BCPCdCl ₂ ; 17,7 mg MTOACl; 150 mg grafit tozu; 10 mg MWCNT; 45 mg Nujol	58,0±0,7	$5,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	$2,4 \times 10^{-6}$	8 s	3,0-11,5		$I^- > histamin > salisilat >$ $NO_2^- > SO_4^{2-} > MnO_4^-$ $> ClO_4^- > CO_3^{2-} > Br^- > Cl^-$ $> NO_3^- > SCN^-$	ilaç numunesinde, musluk suyunda	
(IV)	8 mg iyonofor 4,8 mg MTOACl; 0,25 g grafit tozu; 60 mg MWCNT; 50 mg Nujol	58,0±0,4	$5,0 \times 10^{-7}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	$4,0 \times 10^{-7}$	≤25	3,0-11,5	>2ay	$NO_3^- \sim NO_2^- > MnO_4^- >$ $C_2O_4^{2-} > SO_4^{2-} > PO_4^{3-} >$ $histamin > CO_3^{2-} > ClO_4^-$ $\sim salisilat > Br^- \sim SCN^-$ $> Cl^-$	AgNO ₃ ile potansiyometrik titrasyonlarda	Ghaedi vd 2011a

Çizelge 2.3 Önerilen karbon pasta iyodür-seçici elektrotlarla literatürdeki benzer elektrotların pasta bileşimleri ve performans özelliklerinin karşılaştırılması (devam)

İyonofor	Membran Bileşimi	Eğim, mv/pI	DÇA, M	GS, M	Cevap Süresi	Çalışma pH'sı	Ömür	Seçicilik Katsayıları	Uygulamaları	Kaynak
(Va)	27 mg ZnL ₁ Cl ₂ ; 21,2 mg MTOACI; 150 mg grafit tozu; 12 mg MWCNT; 50 mg Nujol	57,3± 1,2	1,0×10 ⁻⁶ - 1,0×10 ⁻¹	8,8×10 ⁻⁷	20	2,5-11,0	2 ay	NO ₃ ⁻ >NO ₂ ⁻ >Cl ⁻ ~CO ₃ ²⁻ >C ₂ O ₄ ²⁻ ~SO ₄ ²⁻ >Br ⁻ >salisilat>PO ₄ ³⁻ >SCN ⁻	AgNO ₃ ile potansiyometrik titrasyonlarda	Ghaedi vd 2011b
(Vb)	20 mg HgL ₂ Br ₂ ; 10 mg MTOACI; 150 mg grafit tozu; 8 mg MWCNT; 50 mg Nujol	59,8± 0,8	1,0×10 ⁻⁷ - 1,0×10 ⁻¹	7,5×10 ⁻⁸	15			NO ₃ ⁻ >Br ⁻ >NO ₂ ⁻ >Cl ⁻ ~CO ₃ ²⁻ ~SO ₄ ²⁻ >PO ₄ ³⁻ > salisilat>C ₂ O ₄ ²⁻ > SCN ⁻ Mg ²⁺ >Cr ³⁺ >Co ²⁺ >Ni ²⁺ >Zn ²⁺ >Pb ²⁺ >Cd ²⁺ >Al ³⁺ >Fe ³⁺ (FIM)		
	CPE-I: 12mg ZnO; 4,04 mg:MTOACI; 220 mg Grafit tozu; 80 mg Nujol; 8mg L	59,1± 1,9	0,06×10 ⁻⁸ - 1,0×10 ⁻¹		10-15	2,0-9,5		Mg ²⁺ >Cr ³⁺ >Co ²⁺ >Zn ²⁺ Ni ²⁺ >>Pb ²⁺ >Cd ²⁺ >Al ³⁺ >Fe ³⁺ (SMM)		
(VI)	CPE-II: 15mg Ag; 4,03 mg MTOACI; 225 mg Grafit tozu; 80mg Nujol;8mg L	59,7± 2,1	0,04×10 ⁻⁸ - 1,0×10 ⁻¹	4,0×10 ⁻⁸	5-10	2,0-10,5	2 ay	Cr ³⁺ >Zn ²⁺ >Al ³⁺ >Mg ²⁺ > Cd ²⁺ >Co ²⁺ >Pb ²⁺ > Ni ²⁺ >Fe ³⁺ (FIM) Mg ²⁺ >Co ²⁺ >Ni ²⁺ >Zn ²⁺ >Cr ³⁺ >Pb ²⁺ >Al ³⁺ >Cd ²⁺ >Fe ³⁺ (SMM)	EDTA ve AgNO ₃ ile potansiyometrik titrasyonlarda ve çeşitli su numunelerinde	Mortozavi vd. 2015
	CPE-III: 8 mg L; 3,75 mg MTOACI; 220 mg Grafit tozu; 25mg MWCNT; 80mg Nujol	59,5	0,04×10 ⁻⁸ - 1,0×10 ⁻¹		5-8	2,0-11,0		Mg ²⁺ >Zn ²⁺ >Co ²⁺ > Ni ²⁺ >Al ³⁺ >Pb ²⁺ > Cd ²⁺ >Cr ³⁺ > Fe ³⁺ (FIM) Mg ²⁺ >Zn ²⁺ >Ni ²⁺ > Pb ²⁺ >Co ²⁺ >Cr ³⁺ > Cd ²⁺ >Al ³⁺ >Fe ³⁺ (SMM)		

Çizelge 2.3 Önerilen karbon pasta iyodür-seçici elektrotlarla literatürdeki benzer elektrotların pasta bileşimleri ve performans özelliklerinin karşılaştırılması (devam)

İyonofor	Membran Bileşimi	Eğim, mv/pI	DÇA, M	GS, M	Cevap Süresi	Çalışma pH'sı	Ömür	Seçicilik Katsayıları	Uygulamaları	Kaynak
İyonofor I	% 18 iyonofor % 41,3 <i>o</i> -NPOE % 40,7 Grafit tozu	43,2±0,6	$1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	$3,5 \times 10^{-6}$	10-15 s	4,0-7,0	3 ay	I ⁻ >SCN ⁻ > salisilat > NO ₂ ⁻ > NO ₃ ⁻ > benzoat > Br ⁻ > ClO ₄ ⁻ > sitrat >Cl ⁻ > F ⁻ > HCOO ⁻	İlaç numunelerinde	Bu çalışma
İyonofor II	% 10 iyonofor % 34,9 <i>o</i> -NPOE % 15,4 TDATpKFB % 40,7 Grafit tozu	43,8±0,6	$1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	$3,7 \times 10^{-7}$				I ⁻ >salisilat >SCN ⁻ > NO ₂ ⁻ > NO ₃ ⁻ > ClO ₄ ⁻ > benzoat > Br ⁻ > Cl ⁻ > sitrat> F ⁻ > HCOO ⁻		

I: (FeL1), (FeL2); II: CTMAI; IIIa: BCPHgCl₂; IIIb: BCPCdCl₂; IV: Fe-FCN; Va: ZnL₁Cl₂; Vb: HgL₂Br₂; VI: HgLBr₂

mg ZnO nanopartikül; 4,04 mg MTOACI; 220 mg grafit tozu ve 80 mg Nujol; *CPE-II'de*; 8 mg iyonofor; 15 mg Ag; 4,03 mg MTOACI; 225 mg grafit tozu ve 80 mg Nujol ve *CPE-III'de*; 8 mg iyonofor; 3,75 mg MTOACI; 220 mg grafit tozu; 25 mg MWCNT ve 80 mg Nujol kullanılmıştır. 2,0-9,5 pH aralığında çalışan *CPE-I*'in eğimi 59,1 mV/pI, DÇA'sı $0,06 \times 10^{-8}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ bulunmuştur. *CPE-II*'nin eğimi $0,04 \times 10^{-8}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ DÇA'da 59,7 mV/pI ve pH çalışma aralığı 2,0-10,5'dur. Diğerlerinden daha geniş pH aralığında (2,0-11,0) çalışılan *CPE-III* ise $0,04 \times 10^{-8}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ DÇA'da 59,5 mV/pI eğimle iyodüre cevap vermiştir. Her üç CPE için sırasıyla; gözlenebilme sınırları $4,0 \times 10^{-8}$ M, cevap süreleri 10-15 s; 5-10 s; 5-8 s ve ömürleri 2 aydır. Elektrotlar EDTA ile iyodürün ve gümüş ile iyodürün potansiyometrik titrasyonlarında başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Ayrıca, çeşitli su numuellerindeki iyodür miktarı da tayin edilmiştir. SSM ve FIM ile belirlenen seçicilik katsayılarından en bozucu iyonun Mg^{2+} olduğu söylenmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan Cihazlar ve Donanım

Potansiyometrik ölçümler Mettler-Toledo Rondolino otomatik örnek değiştiricili (51302888) Mettler-Toledo Seven Multi S-80 masaüstü pH/ iyon/ mV/ ORP/ sıcaklık ölçüm cihazı (51302813) ile yapıldı. Bu cihaz ile yapılan pH ölçümlerinde Mettler Toledo Inlab Routine Pro pH elektrodu (51343055); indikatör elektrot olarak bu tez çalışmasında hazırlanan iç dolgu çözeltili iyodür-seçici PVC membran elektrot veya katı-temaslı iyodür-seçici elektrotlar; 51343190 kod numaralı Mettler-Toledo Inlab referans elektrot kullanıldı (Şekil 3.1). Mettler-Toledo marka cam membran pH elektrodu ve referans elektrot kullanılmadığında doygun potasyum klorür çözeltisinde bekletildi.

Orion 720 A Model pH-iyon metre kullanılarak yapılan potansiyometrik titrasyonlarda çift temaslı Orion marka Ag/AgCl (900200) referans elektrottan; pH ölçümlerinde Thermo Orion 812600 kombine cam elektrottan ve indikatör elektrot olarak çalışmada hazırlanan iyodür-seçici elektrotlardan yararlanıldı (Şekil 3.2). Çift temaslı referans elektrodun iç ve dış dolgu çözeltileri sırasıyla gümüş klorür ile doygun potasyum klorür (900002) ve potasyum nitrattır (900003).

Katı-temaslı iyodür-seçici elektrotların hazırlanmasında Pt elektrot (BASi MF-2113), GC elektrot (BASi MF-2012) ve karbon pasta elektrot gövdesi (BASi MF-2015) kullanıldı. Pt ve GC elektrotların yüzeyi kullanılmadan önce temizleme kitindeki (BASi MF-2060) bir pede birkaç damla alüminyum oksit süspansiyonu (Buehler marka, 40-6377-032) damlatılıp dairesel hareketlerle mekanik olarak temizlendi. Sonra saf su ve/veya etil alkolde yıkanarak ultrasonik banyoda aynı çözücü içinde bir süre tutuldu ve oda sıcaklığında kurutuldu.

Çözeltilerin karıştırılması amacıyla Chiltern MS21S Model manyetik karıştırıcıdan; elektrot hazırlamada kullanılan iyon-seçici membran kokteyllerini homojen hale getirmek için Isolab (1.622.01.001) marka Vorteks cihazından yararlanıldı.

Çalışmada tüm çözeltilerin hazırlanması için, iletkenliği 18,3 M Ω olan deiyonize su ELGA Purelab Classic Ultra Pure Water System cihazından sağlandı.



Şekil 3.1 Mettler Toledo pH-iyon metre ve otomatik örnek tutucu



Şekil 3.2 Orion 720 A Model pH-iyon metre, titrasyon sistemi ve Thermo Orion 812600 kombine cam elektrot

Elektrotların potansiyel-süre ($E-t$) eğrilerinin çizilmesi ve empedans ölçümlerinin gerçekleştirilmesi için CHi 660D Model Elektrokimyasal Analiz Sistemi ve BASi C3 hücre standı kullanıldı (Şekil 3.3). Bu üçlü elektrot sisteminde karşıt, referans ve

indikatör elektrot olarak sırasıyla platin tel (BASi MW-1032), Ag/AgCl (51343190) ve hazırlanan iyodür-seçici elektrotlar kullanıldı.



Şekil 3.3 CHI 660D Model elektrokimyasal analiz sistemi ve BASi C3 hücre standı

Ankara Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü'nde yer alan ZEISS Marka EVO 40 Model cihazla taramalı elektron mikroskopiden (SEM) yararlanılarak hazırlanan elektrotların yüzey karakterizasyonu yapıldı (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 ZEISS Marka EVO 40 Model taramalı elektron mikroskobu

3.1.2 Kullanılan kimyasal maddeler ve çözeltiler

3.1.2.1 Kimyasal maddeler

Bu çalışmada, iyodür-seçici elektrot yapımında iyonofor olarak kullanılan dibromo [1,1'-bis(difenilfosfin) ferrosen] paladyum (II) (iyonofor I) ve dikloro [1,1'-bis

(difenilfosfin) ferrosen] paladyum (II) (iyonofor II) kompleksleri ticari olarak temin edildi ve çizelge 3.1’de çalışmada kullanılan diğer kimyasal maddelerle birlikte temin edildikleri firma ve saflık dereceleri belirtilerek çizelge 3.1’de verildi.

Çizelge 3.1 Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firmalar ve saflık dereceleri

Kullanılan kimyasal maddeler	Temin edildiği firma	Saflık derecesi
Asetik asit	Riedel-de Haën	% 100
Bis(2-etilhekzil) adipat (BEHA)	Fluka	% 99,0
Bis(2-etilhekzil) ftalat (BEHF)	Fluka	Selectophore
Bis(2-etilhekzil) sebakat (BEHS)	Fluka	% 97,0
Dibütilftalat (DBF)	Fluka	≥% 98,0
Etil alkol	Merck	≥% 98,0
Grafit tozu	Fluka	≥% 95,0
Gümüş nitrat	Fluka	≥% 95,0
Hidroklorik asit	Merck	% 37-38
İyonofor I	Sigma-Aldrich	% 95,0
İyonofor II	Sigma-Aldrich	% 95,0
Jodid tablet	Merck Serono	100 µg iyodür/tablet
Kalsiyum klorür	Riedel-de Haën	% 99,0-103,0
Morfolinoetansülfonikasit (MES)	Sigma-Aldrich	% 99,0
MWCNT	www.cheaptubes.com	≥% 95,0
MWCNT-OH	www.cheaptubes.com	≥% 95,0
MWCNT -COOH	www.cheaptubes.com	≥% 95,0
<i>o</i> -Nitrofeniloktil eter (<i>o</i> -NPOE)	Fluka	Selectophore
<i>o</i> -Nitrofenilpentil eter (<i>o</i> -NPPE)	Fluka	Selectophore
Polivinil klorür (PVC)	Fluka	Selectophore
Potasyum iyodür çözeltisi (1M)	Riedel-de Haën	Standart çözelti
Potasyum klorür	Merck	% 99,5
Potasyum nitrat	Riedel-de Haën	% 99,0-100,5
Sodyum asetat	Merck	Analitik saflıkta
Sodyum bromür	Merck	> % 99,0
Sodyum benzoat	Merck	Analitik saflıkta
Sodyum dihidrojen fosfat	Riedel-de Haën	Analitik saflıkta

Çizelge 3.1 Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firmalar ve saflık dereceleri (devam)

Kullanılan kimyasal maddeler	Temin edildiği firma	Saflık derecesi
Sodyum florür	Merck	En az % 99,0 saflıkta
Sodyum format	Fluka	Analitik saflıkta
Sodyum hidroksit	Merck	en az % 97
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
Sodyumrodanür	Merck	% 98,5
Sodyum salisilat	Sigma-Aldrich	Analitik saflıkta
Sodyum sitrat	Riedel-de Haën	% 99,5
Sodyum tetrafenil borat (NaTPF)	Fluka	Selectophore
Sodyum iyodür	Fluka	≥% 99,0
Tetrabütilamonyumtetrafenilborat (TBATFB)	Fluka	Selectophore
Tridodesilamonyumtetraakis-(4-klorofenil)borat (TDATpKFB)	Sigma-Aldrich	Selectophore
Tetraheptilamonyumtetrafenilborat (THATFB)	Fluka	Selectophore
Tetrahidrofuran (THF)	Fluka	% 99,5
Tris(2-etilhekzil)fosfat (TEHF)	Fluka	% 99,0
Tris(hidroksimetilaminometanhidroklorür) (TRIS)	Fluka	Selectophore

3.1.2.2 Kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanması

Hem kalibrasyon çözeltileri hem de seçicilik katsayılarının belirlenmesinde kullanılmak üzere stok çözeltiler, ilgili anyonların sodyum tuzlarından alınan uygun miktarlarla 0,5 M 100 mL olacak şekilde hazırlandı. Sodyum iyodür ve sodyum nitrit çözeltileri ise günlük olarak hazırlanıp kullanıldı. Stok çözeltilerden uygun hacimler alınarak $1,0 \times 10^{-8}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M derişim aralığında hazırlanan bir seri 50'şer mL'lik çözeltilerin pH'sı 4,0'a ayarlandı.

3.1.2.3 Tampon çözeltiler

Çalışmada üç farklı tampon çözeltilen yararlanıldı. pH 4,0 tampon çözeltisi, analitik derişimi 1,0 M olacak şekilde alınan uygun miktardaki asetik asit üzerine sodyum hidroksit çözeltisi ilave edildi ve pH'sı 4,0'a ayarlandıktan sonra hacmi 1,0 L'ye tamamlandı. MES kullanılarak pH'sı 5,0 ve 6,0 olan iki farklı tampon çözelti hazırlamak için analitik derişimi 0,5 M olacak şekilde alınan kimyasaldan hazırlanan çözelti üzerine seyreltik hidroklorik asit çözeltisi katılarak pH 5,0 veya 6,0'a ayarlandı ve hacmi 1,0 L olacak şekilde seyreltilti. TRİS-HCl'nin analitik derişimi 0,5 M olacak şekilde hazırlanan çözeltiliye uygun miktarlarda sodyum hidroksit çözeltisi ilave edilerek pH'sı 7,0 veya 8,0 olan iki ayrı 0,5 L'lik tampon çözeltiler hazırlandı.

3.1.2.4 Kalsiyum klorür çözeltisi

Katı kalsiyum klorürden uygun miktarda tartılarak 0,1 M 100 mL'lik stok çözelti elde edildi ve bu çözelti seyreltilerek hazırlanan $1,0 \times 10^{-3}$ M CaCl_2 çözeltisi iç dolgu çözeltisi olarak kullanıldı.

3.1.2.5 Sodyum klorür çözeltisi

Elektrotların potansiyellerinin bilinen miktarlarda ilave edilen analit derişimiyle sürenin değişimini gösteren potansiyel-süre eğrilerinin elde edilmesi ve empedans ölçümlerinin yapılması için iyonik şiddet ayarlayıcı (İŞA) olarak kullanılmak üzere katı sodyum klorürden 2,0 M 250 mL'lik stok çözelti hazırlandı. Bu çözeltilen uygun miktar alınarak ortamdaki derişimi 0,2 M olacak şekilde deney çözeltilerine ilave edildi.

3.1.2.6 Seçicilik katsayısının belirlenmesinde kullanılan çözeltiler

Çalışmada hazırlanan iyodür-seçici elektrotlar için seçicilik katsayıları ayrı çözelti yöntemi ve sabit bozucu yöntemi olmak üzere iki farklı yöntemle belirlendi. Bu amaçla, sitrat, rodanür, klorür, perklorat, nitrat, bromür, nitrit, salisilat, formiyat, benzoatın sodyum tuzlarından 0,5 M; $1,0 \times 10^{-2}$ M; $1,0 \times 10^{-4}$ M ve $1,0 \times 10^{-6}$ M olmak üzere dört

farklı stok çözelti hazırlandı. Aynı çözelti yöntemi için her bir anyonun stok çözeltisinden uygun miktarlarda alınarak ve asetik asit/asetat tampon çözeltisiyle pH'sı 4,0'a ayarlanarak $1,0 \times 10^{-8}$ M- $1,0 \times 10^{-1}$ M aralığında bir seri kalibrasyon çözeltisi elde edildi. Sabit bozucu yöntemi için ise; bozucu iyon derişimi $1,0 \times 10^{-3}$ M (C_B) olacak şekilde sabit tutulan ve pH'sı 4,0'a ayarlanan $1,0 \times 10^{-8}$ M- $1,0 \times 10^{-1}$ M derişimi aralığındaki bir seri sodyum iyodür çözeltileri kullanıldı.

3.1.2.7 Gümüş nitrat ve potasyum iyodür çözeltileri

Analitik uygulamalarda kullanılan 0,05 M 250 mL'lik stok titrant çözeltisi hazırlamak için uygun miktardaki katı gümüş nitrat tartılarak deiyonize suda çözüldü.

Gümüş nitratla yapılan potansiyometrik titrasyonlarda stok analit çözeltisi olarak 1,0 M standart potasyum iyodür çözeltisi (Çizelge 3.1) kullanıldı.

3.1.2.8 Jodid tablet çözeltisinin hazırlanması

İyot alımı yetersiz olduğu durumlarda guatr tedavisinde kullanılan Jodid; 100 µg iyodüre eşdeğer, etkin madde olarak da 130,8 µg potasyum iyodür içermektedir.

Jodid tabletlerinden 50 adet alınarak bir havan içerisinde dövüldü ve ince toz haline getirildi. Ölçülü balona aktarılan toz halindeki ilacın üzerine 50 mL etil alkol eklenerek 12 saat ultrasonik banyoda karıştırılarak tabletlerdeki bileşenlerin çözünmesi sağlandı. Ardından, karışıma yaklaşık 150 mL deiyonize su ilave edilerek 12 saat süreyle tekrar ultrasonik banyoda karıştırıldı ve bu karışım mavi banddan süzülerek hacmi deiyonize su ile 250 mL'ye tamamlandı.

3.2 Yöntem

3.2.1 Elektrotların yapımı

Hem iyonofor I hem de iyonofor II ile üç farklı tipte iyodür-seçici elektrot hazırlandı. Bu elektrotların yapımı aşağıda ayrıntılı olarak anlatıldı.

3.2.1.1 PVC membran iyodür-seçici elektrotların yapımı

İyonofor I'in kullanıldığı optimum bileşimli PVC membran iyodür-seçici elektrot yapımında, 0,0085 g iyonofor, 0,2935 g *o*-NPOE 5 mL THF'de çözüldü. 0,1276 g PVC hızlı bir şekilde karıştırılan bu çözeltiliye eklendi. Elde edilen homojen membran çözeltisi cam plaka üzerine yapıştırılmış cam halka (çap: 3,5 cm) içine döküldü. THF'nin buharlaşması için oda sıcaklığında bir gece bekletildi. Oluşan polimerik membranlardan 7 mm'lik kısımlar kesilerek bir cam borunun (çap: 0,5 cm) ucuna tutturuldu. Bu cam boruya $1,0 \times 10^{-3}$ M CaCl₂ çözeltisi dolduruldu ve içine gümüş klorür ile kaplanmış gümüş tel daldırıldı.

İyonofor II'nin kullanıldığı PVC membran iyodür-seçici elektrot yapımında membran çözeltisi, 0,0085 g iyonofor, 0,2935 g *o*-NPOE ve 9,34 mg TDATpKFB'ın 5 mL THF'de çözülmesi ile 0,1276 g PVC kullanılarak iyonofor I için anlatıldığı şekilde hazırlandı ve elektrot benzer şekilde oluşturuldu.

3.2.1.2 Katı-temaslı iyodür-seçici elektrotların yapımı

İyonofor I ve II kullanılarak optimum bileşimli katı-temaslı iyodür-seçici elektrotlar, yukarıda hazırlanan PVC membran çözeltilerinin veya çeşitli MWCNT türevleri katılmış bu çözeltilerin, aşağıda ayrıntılı bir şekilde anlatıldığı gibi, Pt ve GC elektrot yüzeylerine kaplanmasıyla hazırlandı.

PVC membran kaplı katı-temaslı elektrotlar: 8,0 mg iyonofor I ve 76,56 mg *o*-NPOE 1 mL THF'de çözüldü. Üzerine 25,52 mg PVC hızlı bir şekilde vorteks ile karıştırılan bu

çözeltiye eklenerek homojen membran çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltiden alınan 10 µL'lik kısımlar GC elektrot yüzeyine damlatılarak THF'nin uzaklaşması için oda sıcaklığında bekletildi.

İyonofor II ile hazırlanan elektrotlarda, yukarıdaki membran çözeltisine ayrıca 7,56 mg TDATpKFB katıldı ve elektrotlar aynı yolla hazırlandı.

MWCNT içeren PVC membran kaplı katı-temaslı elektrotlar: Hem iyonofor I hem de iyonofor II'li MWCNT'li katı-temaslı elektrotlar yukarıda belirtilen membran çözeltilerine 0,5'şer mg MWCNT katılarak hazırlanan membran kokteyllerinin GC elektrot yüzeyine 10 µL'lik kısımların kaplanmasıyla benzer şekilde hazırlandı.

3.2.1.3 Karbon pasta iyodür-seçici elektrotların yapımı

İyonofor I'li karbon pasta elektrot yapımı için, 9 mg iyonofor I, 21 mg grafit tozu; İyonofor II'li için ise 6 mg iyonofor II, 14,7 mg grafit tozu ve 9,3 mg TDATpKFB üzerine 10 µL *o*-NPOE ilave edilip homojen bir karbon pasta oluşturmak için en az yarım saat karıştırılarak hazırlandı. Bu pastalar elektrot gövdesinin ucundaki oyuğa doldurularak pürüzsüz bir kağıt üzerinde dairesel hareketlerle yüzeyin pürüzsüz hale getirilmesi sağlandı.

3.3 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) için yapılan elektrokimyasal ölçümler; çalışma elektrodu olarak hazırlanan iyodür-seçici elektrotların, karşıt elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak Ag/AgCl'nin kullanıldığı geleneksel üçlü elektrot sistemiyle çalışıldı. 25°C'ta, asetik asit/asetat tamponunda (pH 4,0) 0,1 M NaCl'lü olacak şekilde hazırlanan farklı derişimlerde iyodür içeren/içermeyen çözeltiye daldırılan, iyonofor I'li ve iyonofor II'li elektrotlar için 0,2 V'da ve uyarılma sinyal genliği 0,025 V olan sırasıyla, 10⁶-0,5 Hz ve 10⁵-0,01 Hz frekans aralıklarında empedans spektrumları alınarak Nyquist eğrileri elde edildi.

3.4 Çalışma Koşullarının Belirlenmesi

Bu çalışmada hazırlanan tüm elektrotların çalışma koşulları ve performans özelliklerinin belirlenmesi için, aşağıdaki gibi bir elektrokimyasal hücre oluşturuldu ve tüm çalışmalar 20 ± 2 °C’de gerçekleştirildi.



3.4.1 pH

İyonoforların pH’ya duyarlılıklarını belirlemek için, 0,1 M sodyum klorür içeren ve pH’sı 1,0-10,0 aralığında değişen iyodür içermeyen bir seri çözelti hazırlandı. Bu çözeltilerin pH’sı sodyum hidroksit veya hidroklorik asit çözeltileriyle ayarlandı. Bu çözeltiler $1,0 \times 10^{-4}$ M, $1,0 \times 10^{-3}$ M veya $1,0 \times 10^{-2}$ M iyodür iyonunu içerecek şekilde de hazırlandı. Bu dört çözelti serisi için, yukarıda belirtilen hücre kullanılarak, hücre potansiyelleri kaydedildi ve pH’ya karşı hücre potansiyelleri grafiğe geçirildi. Bu yöntemde hücre potansiyeli değerlerinin hemen hemen sabit kaldığı pH aralığının elektrotların çalışması için uygun olduğu belirlendi. Ancak, en uygun çalışma pH’sının bulunması için Bölüm 3.1.2.3’de belirtilen tampon çözeltiler kullanılarak pH 4,0-8,0 aralığındaki beş farklı pH’da hazırlanan kalibrasyon çözeltilerinin hücre potansiyelleri ölçülüp kalibrasyon eğrilerinin çizildi. Nernst eğimine en yakın eğimin elde edildiği pH değeri, optimum çalışma pH’sı olarak kabul edildi.

3.4.2 Şartlandırma çözeltisi

Hazırlanan tüm iyodür-seçici elektrotların potansiyometrik cevabına şartlandırma çözeltisinin etkisini incelemek için, elektrotlar saf su, $1,0 \times 10^{-3}$ M NaBr (iyonofor I’li elektrotlar), $1,0 \times 10^{-3}$ M NaI, $1,0 \times 10^{-4}$ M NaI ve $1,0 \times 10^{-3}$ M NaCl (iyonofor II’li elektrotlar), olmak üzere farklı ortamlarda şartlandırıldı ve kalibrasyon eğrileri çizildi. Kalibrasyon eğrilerinin eğimleri ve çalışma aralıklarından yararlanılarak en uygun şartlandırma çözeltisine karar verildi.

3.4.3 İç dolgu çözeltisi

İç dolgu çözeltili iyodür-seçici PVC membranlı elektrotların potansiyometrik cevabına iç dolgu çözeltisinin etkisini incelemek amacıyla, $1,0 \times 10^{-3}$ M CaCl_2 ; $1,0 \times 10^{-3}$ M CaCl_2 ve $1,0 \times 10^{-4}$ M NaI 'nin karışımı olmak üzere iki farklı iç dolgu çözeltisi kullanıldı. Oluşturulan elektrokimyasal hücre yardımıyla bu elektrotlarla kalibrasyon eğrileri çizilip eğim ve çalışma aralıkları belirlendi. Nernst eğimine en yakın eğimli ve en geniş çalışma aralıklı kalibrasyon eğrilerinin elde edildiği iç dolgu çözeltisi en uygun çözelti olarak seçildi.

3.5 Elektrotların Performans Özelliklerinin Belirlenmesi

Optimum bileşimde hazırlanan tüm iyodür-seçici elektrotların 20 ± 2 °C'de ve pH 4,0'da 0,1 M asetik asit/asetat tamponunda performans özellikleri belirlendi ve aşağıda verildi.

3.5.1 Çalışma aralığı, eğim ve gözlenebilme sınırı

Hazırlanan tüm elektrotların çalışma aralıklarını, eğimlerini ve gözlenebilme sınırlarını belirlemek amacıyla, Bölüm 3.3'de verilen elektrokimyasal hücre kullanılarak, $1,0 \times 10^{-8}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M derişim aralığında hazırlanan iyodür çözeltilerinin potansiyelleri ölçülerek iyodür iyonu derişiminin eksi logaritmasına ($-\log C_{\text{iyodür}}$) karşı grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrileri oluşturuldu. Bu eğrilerin doğrusal kısmı çalışma aralığı; bu doğrusal kısmın eğimi elektrodun eğimi olarak kabul edildi.

Elektrotların gözlenebilme sınırları ise, çizilen kalibrasyon eğrilerinin, düşük derişimlerdeki doğrusallıktan sapan kısmı ile doğrusal kısmının kesiştiği noktadaki derişim değeri bulunarak belirlendi. Bu amaçla, OriginPro programı ve Microsoft Office Excell kullanıldı.

3.5.2 Cevap süresi ve ömür

Cevap süresinin belirlenmesi için elektrotlar, hazırlanan kalibrasyon çözeltilerinin her birine düşük derişimden yüksek derişime doğru olmak üzere daldırıldı. Çözelti sabit hızla karıştırılırken, potansiyelin kararlı hale gelmesi için gereken süreler kaydedildi ve bu süre cevap süresi olarak alındı. Ayrıca, cevap süresi kronopotansiyometrik yöntemle de belirlendi. Bunun için, pH'sı 4,0 olan tampon çözeltisine art arda iyodür ilave edilerek $E-t$ grafikleri çizildi. Her ilaveden sonra potansiyelin kararlı hale geldiği süre kaydedildi ve bu sürelerin ortalaması cevap süresi olarak değerlendirildi.

Elektrotların ömrü, her bir elektrotla her gün kalibrasyon eğrileri çizilerek eğimlerin zamana karşı grafiğe geçirilmesi ile belirlendi. Elektrotların eğiminde önemli bir düşme olmadığı ana kadar geçen süre elektrodun ömrü olarak kabul edildi.

3.5.3 Tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik

Tekrarlanabilirlik, aynı elektrot; tekrar üretilebilirlik ise, aynı yöntemle hazırlanmış beş farklı elektrot kullanılarak art arda kalibrasyon eğrilerinin çizilmesi ve eğimlerin bağıl standart sapmasının hesaplanmasıyla belirlendi.

3.5.4 Seçicilik

Çalışmada hazırlanan iyodür-seçici elektrotların potansiyometrik seçicilik katsayıları ($K_{A,B}^{pot}$) çeşitli tek yüklü anyonlar varlığında ayrı çözelti ve sabit bozucu yöntemleriyle bulundu.

Ayrı çözelti yönteminde, bozucu türlerin ve iyodürün aynı derişime karşı gelen potansiyelleri kaydedildi ve Bölüm 2.4.4'deki formül yardımı ile hesaplandı. Bu amaçla, hem analitin hem de bozucu anyonların $1,0 \times 10^{-8}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M derişim aralığında hazırlanan kalibrasyon serilerinde sabit pH'da çalışıldı.

Sabit bozucu yönteminde ise; iyodür kalibrasyon çözeltilerinin her birine sabit derişimde ($1,0 \times 10^{-3}$ M) bozucu iyon katılarak sabit pH'da kalibrasyon eğrileri çizildi ve gözlenebilme sınırları (C_A) belirlenip Bölüm 2.4.4'deki formül yardımıyla seçicilik katsayıları hesaplandı.

3.5.5 Analitik Uygulama

Optimum şartlarda hazırlanan tüm iyodür-seçici elektrotların analitik uygulanabilirliği iki şekilde gösterildi:

- (i) *Gümüş nitrat çözeltisiyle standart potasyum iyodür çözeltisinin titrasyonu:* pH'sı 4,0'a ayarlanan standart $2,5 \times 10^{-3}$ M potasyum iyodür çözeltisi 0,05 M gümüş nitrat çözeltisi ile titre edilip dönüm noktasındaki gümüş nitrat sarfiyatından iyodür miktarı hesaplanıp standart çözeltinin iyodür miktarıyla karşılaştırıldı. Bu deneyler her bir elektrot için dört kez tekrarlandı.
- (ii) *İlaç tabletlerinde iyodür tayini:* Bu amaçla potansiyometrik titrasyon ve doğrudan potansiyometri yöntemleri kullanıldı. Potansiyometrik titrasyon yönteminde, Bölüm 3.1.2.8'de anlatıldığı gibi hazırlanan ilaç tabletlerinin stok çözeltisinden belli hacimde alınıp asetik asit/asetat tamponu eklenerek pH'sı 4,0'a ayarlandı ve hacmi 25,0 mL'ye seyreltildi. Dört kez tekrar edilen bu deneylerde, $1,3 \times 10^{-3}$ M gümüş nitrat titrant olarak kullanıldı. Dönüm noktasındaki titrant sarfiyatından bir tablete karşı gelen iyodür miktarı hesaplanıp beyan edilen değerle karşılaştırılarak yüzde geri kazanım değeri aşağıdaki formül yardımıyla hesaplandı.

$$\% \text{ Geri kazanım} = (m_{\text{deneysel}}/m_{\text{beyan edilen}}) \times 100 \quad (3.3)$$

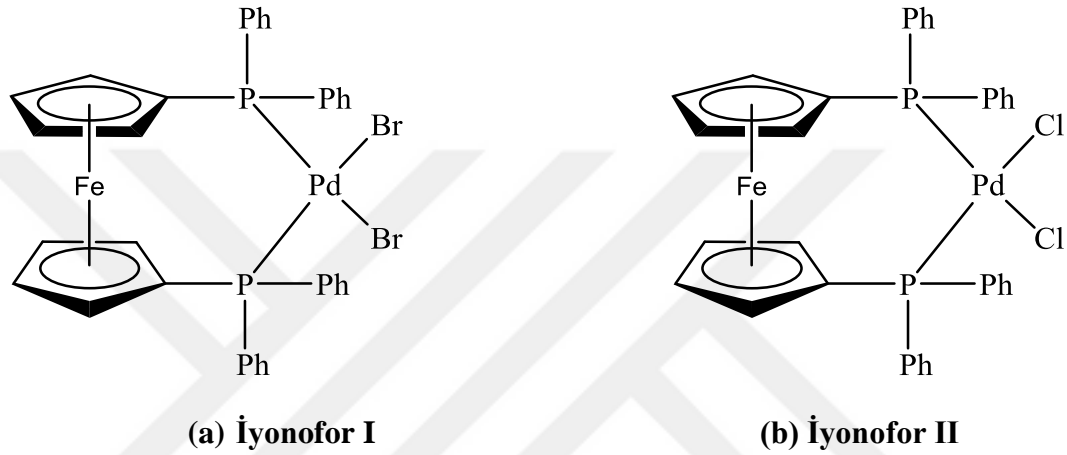
Bulunan yüzde geri kazanım değerlerine küçük örneklem t testi uygulanarak beyan edilen değerle bulunan deneysel değer istatistiki olarak karşılaştırıldı.

Doğrudan potansiyometri yönteminde ise, kalibrasyon serisine ilave olarak ilaç tabletlerinden hazırlanan çözeltilerin belli miktarına standart iyodür çözeltilerinden belli kısımların ilave edildiği çözeltiler de eklenerek potansiyelleri ölçüldü. Bu amaçla, ilaç tabletlerinin stok çözeltisinden 5,0 mL'lik örnekler alınıp pH'sı 4,0'a ayarlanan ve 50,0 mL'ye seyreltilen çözeltilere 0-100 µL aralığında 0,25 M standart potasyum iyodür çözeltisinden bilinen miktarlarda ilaveler yapılarak potansiyel değerleri kaydedildi. Buradan hesaplanan toplam iyodürden yararlanarak her bir ilaç numunesindeki tablet başına düşen iyodür miktarı hesaplanıp, yüzde geri kazanım değerleri belirlendi.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, iyodür-seçici elektrot yapımında ilk defa (i) dibromo[1,1'-bis(difenilfosfin)ferrosen] paladyum(II) (iyonofor I) ve (ii) dikloro[1,1'-bis(difenilfosfin)ferrosen] paladyum(II) (iyonofor II) komplekslerinin iyonofor olarak kullanılabilirliği araştırıldı. İyodür-seçici elektrotlarda kullanılan iyonoforların açık formülleri şekil 4.1'de verildi.



Şekil 4.1 İyodür-seçici elektrot yapımında kullanılan iyonoforlar

a. dibromo[1,1'-bis(difenilfosfin)ferrosen] paladyum(II), b. dikloro[1,1'-bis(difenilfosfin) ferrosen] paladyum(II)

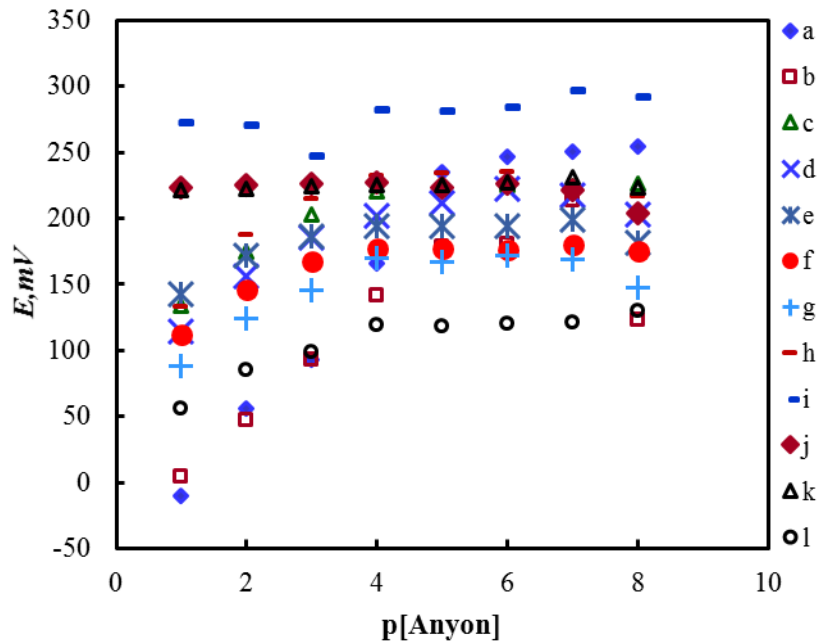
Bu iyonoforlar kullanılarak hazırlanan iyodür-seçici elektrotların cevabına farklı yapım tekniklerinin etkisi incelendi. Bu amaçla: üç farklı tipte iyodür-seçici elektrot hazırlandı: (i) iç dolgu çözeltili PVC membranlı, (ii) katı-temaslı (iç dolgu çözeltisiz) ve (iii) karbon pasta.

Bu tez çalışmasında hazırlanan tüm iyodür-seçici elektrotların cevabına; membran bileşiminin, iç dolgu ve şartlandırma çözeltisinin, pH'nın etkisi incelenerek optimum membran bileşimi ve en uygun çalışma koşulları belirlendi. Hazırlanan tüm elektrotların eğimi, DÇA, gözlenebilme sınırı, cevap süresi, ömrü, seçicilikleri ile analitik uygulanabilirliği araştırılarak performans özellikleri belirlendi. Ayrıca, elektrot yüzeyleri taramalı elektron mikroskopi (SEM); potansiyel-süre ($E-t$) eğrilerinin çizilmesi kronopotansiyometri ve membran bileşenleri ile membran dirençlerinin

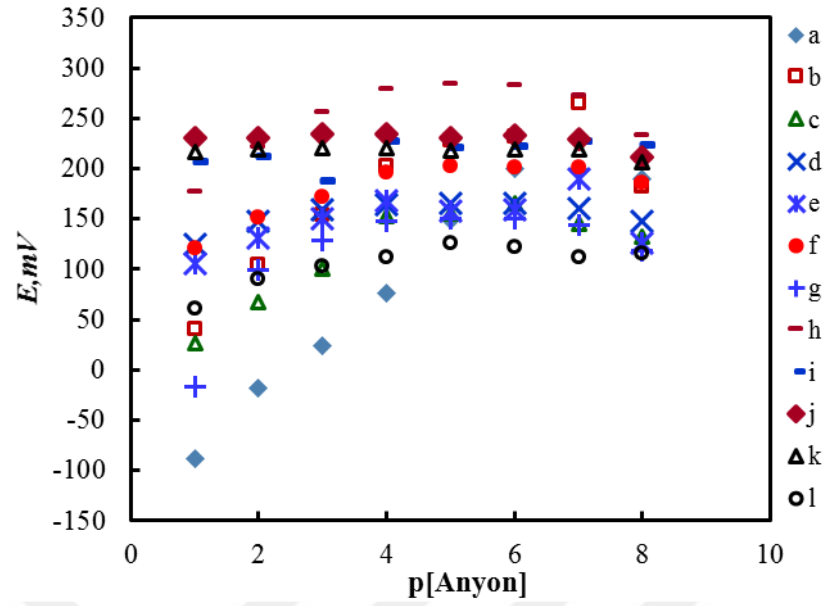
değişimi elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile incelendi. Hazırlanan bu elektrotlarla ilgili araştırma bulguları ve irdelemeleri aşağıda verildi.

4.1 PVC Membran İyodür-seçici Elektrotlar

İyodür-seçici elektrot yapımına geçmeden önce, bu çalışmada kullanılan iyonofor I ve iyonofor II kullanılarak hazırlanan PVC membran elektrotların pH 4,0'da iyodür, tiyosiyonat, salisilat, nitrit, nitrat, benzoat, bromür, klorür, perklorat, formiyat, sitrat ve florür 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 çözeltilerinin potansiyel (E) değerleri okunarak E -p[Anyon] grafikleri çizildi. İyonofor I ve iyonofor II ile elde edilen bu kalibrasyon grafikleri sırasıyla şekil 4.2 ve 4.3'de verildi. Şekilden de görüleceği gibi, bu PVC membran elektrotların en yüksek duyarlılıkla iyodüre; perklorat ve tiyosiyonat anyonlarına ise düşük bir eğimle cevap verdiği gözlemlendi. İncelenen diğer anyonlar için, elektrot cevaplarının yüksek derişimlerde oldukça düşük, düşük derişimlerde ise ihmal edilebilecek düzeyde olduğu belirlendi. Sonuç olarak, söz konusu metal komplekslerinin iyodür-seçici elektrot yapımında etkin iyonoforlar olabileceği düşünüldü.



Şekil 4.2 İyonofor I kullanılarak hazırlanan PVC membran elektrodun (I-E2) çeşitli anyonlara cevabı
a. I⁻, b. SCN⁻, c. Br⁻, d. Cl⁻, e. NO₃⁻, f. NO₂⁻, g. Salisilat, h. ClO₄⁻, i. HCOO⁻, j. Sitrat, k. F⁻ ve l. Benzoat (pH 4,0'da)



Şekil 4.3 İyonofor II kullanılarak hazırlanan PVC membran elektrodun (II-E5) çeşitli anyonlara cevabı

a. I^- , b. SCN^- , c. Br^- , d. Cl^- , e. NO_3^- , f. NO_2^- , g. Salisilat, h. ClO_4^- , i. $HCOO^-$, j. Sitrat, k. F^- ve l. Benzoat (pH 4,0'da)

4.1.1 Elektrot cevabına membran bileşiminin etkisi

İyon-seçici elektrotlarda, seçici membran genellikle bir iyonofor, bir plastikleştirici, polimerik destek malzemesi ve pek çok durumda da iletkenlik arttırıcı içermektedir. Söz konusu membran bileşenlerinin oranlarının % 1-7 iyonofor, % 63-69 plastikleştirici, % 30-36 PVC ve iyonofora göre %0-120 mol oranında İA olacak şekilde değişebildiği ifade edilmektedir (Eugster vd. 1991, Schaller vd. 1994, Zolotov 1997). Günümüze kadar yaptığımız iyon-seçici elektrot hazırlamalarla ilgili çalışmalarda, iyi bir membran oluşturabilmek için membrandaki iyonofor oranının yaklaşık % 1-3 aralığında değiştirilmesiyle Nernst cevabına yakın cevaplar elde edildiği görüldü. Bu bilgiler ışığında plastikleştirici/PVC oranı, iyonofor miktarı, plastikleştirici ve iletkenlik arttırıcı türü değiştirilerek optimum membran bileşimi belirlenmeye çalışıldı. Membran bileşimi değiştirilerek hazırlanan tüm PVC membranlı elektrotlarla ilgili sonuçlar çizelge 4.1'de listelendi ve her bir membran bileşiminin etkisinin ayrıntıları ve yorumları aşağıda verildi.

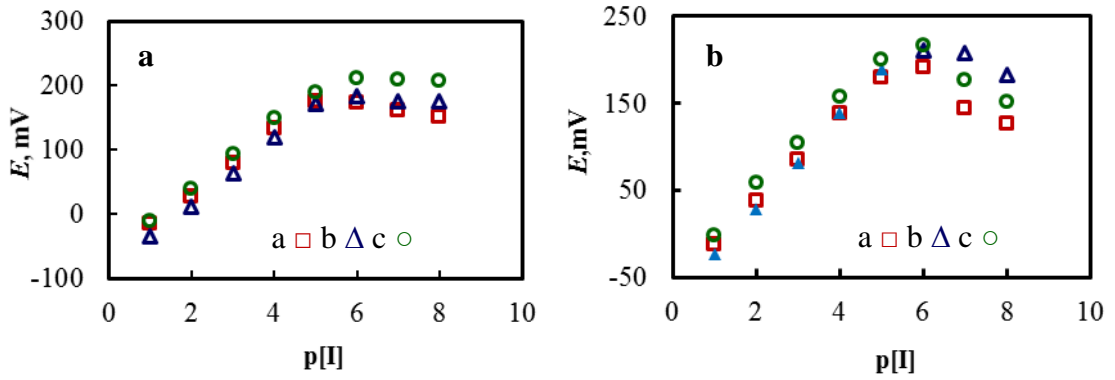
4.1.1.1 İyonofor oranı

Çalışmada kullanılan hem iyonofor I hem de iyonofor II için, iyonoforsuz ve iyonofor oranı % 1-3 olacak şekilde değiştirilerek sekiz farklı elektrot hazırlandı. İyonofor oranı değiştirilirken, plastikleştirici olarak *o*-NPOE, polimerik matriks olarak PVC kullanıldı. Plastikleştirici/PVC oranı ise 2,30'da sabit tutuldu. Ayrıca, iyonofor dışındaki diğer matriks bileşenlerinin iyodür seçiciliğine etkisini belirlemek amacıyla, matriks bileşenleri sabit tutularak iyonofor içermeyen membranlar da hazırlandı. Çizelge 4.1'de, iyonofor I'siz iletkenlik arttırıcı içermeyen (I-E0) ve iyonofor II'siz iletkenlik arttırıcı içeren (II-E0) membranlarla hazırlanan elektrotların, iyodür duyarlılığı için, çalışma aralığı ve eğimi sırasıyla; I-E0'm $1,0 \times 10^{-3} - 1,0 \times 10^{-2}$ M NaI aralığında $14,1 \pm 4,1$ mV/pI; II-E0'm ise $1,0 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-2}$ M NaI aralığında $23,3 \pm 3,7$ mV/pI eğimle olduğu görüldü. İyonofor olmadığı halde, düşük de olsa, elektrotların iyodüre duyarlı davranmasının nedeninin, I-E0 için PVC ile *o*-NPOE'nin oluşturduğu membranın hidrofobikliğinden; II-E0 için ise hidrofobikliğin yanı sıra İA olarak TDATpKFB'nin iyonofor gibi davranmasından kaynaklandığı söylenebilir. Literatürde bazı iletkenlik arttırıcıların anyonlar için iyonofor gibi davrandığını gösteren çalışmalar bulunmaktadır (Somer vd. 2001, Bratov vd. 2004). Her iki iyonoforun oranı, diğer membran bileşenlerinin oranı sabit kalmak kaydıyla ve İA içermeyecek şekilde % 1, % 2 ve % 3 oranlarında değiştirilerek, iyonofor I için I-E1, I-E2 ve I-E3; iyonofor II için II-E2, II-E18 ve II-E19 elektrotları hazırlandı ve çizilen kalibrasyon eğrileri şekil 4.4'de verildi. Bu elektrotların tümünün $1,0 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-1}$ M NaI aralığında yaklaşık 50 mV/pI eğimle doğrusal cevap verdiği gözlemlendi. Bu eğim ve aralığın iyonofor içermeyen elektrotlarınkinden daha iyi olduğu söylenebilir. Bu çalışmada kullanılan iyonofor I ve iyonofor II'nin iyodür için etkin iyonoforlar olduğunun bir göstergesidir. Ancak, çizelge 4.1'deki ilgili veriler ve şekil 4.4 ayrıntılı incelendiğinde, her iki iyonofor için de % 2 iyonofor içeren elektrotların (I-E2, II-E5) eğimlerinin nispeten daha yüksek olduğu gözlemlendi. Sonuç olarak, membrandaki diğer tüm bileşenlerinin etkilerinin incelenmesinde, iyonofor oranı % 2'de sabit tutuldu.

Çizelge 4.1 İyonofor I ve iyonofor II kullanılarak hazırlanan PVC membran iyodür-seçici elektrotların membran bileşimleri ve bazı performans özellikleri

Elektrot no	İyonofor, %	Plastikleştirici/ PVC, m/m	İA, ^a %	Eğim, ^b mV/pI	DÇA, ^c pI	R ² , ^d
İyonofor I'li Elektrotlar ve Sonuçları						
I-E0	-	2,30 <i>o</i> -NPOE	-	14,1±4,1	2-3	1
I-E1	1	2,30 <i>o</i> -NPOE	-	48,1±1,6	1-5	0,9993
I-E2	2	2,30 <i>o</i> -NPOE	-	53,6±0,3	1-5	0,9996
I-E3	3	2,30 <i>o</i> -NPOE	-	50,2±0,6	1-5	0,9975
I-E4	2	2,30 <i>o</i> -NPOE	TBATFB, 0,94	44,3 ±0,9	1-5	0,9897
I-E5	2	2,30 <i>o</i> -NPOE	TDATpKFB, 1,90	49,7±0,2	1-5	0,9980
I-E6	2	2,30 <i>o</i> -NPOE	THATFB, 0,57	46,9±0,3	1-5	0,9916
I-E7	2	2,30 DBF	-	41,9±3,5	3-5	0,9849
I-E8	2	2,30 <i>o</i> -NPPE	-	50,2±0,8	1-5	0,9949
I-E9	2	2,30 BEHF	-	67,0±1,7	1-4	0,9931
I-E10	2	2,30 BEHA	-	56,2±3,7	1-4	0,9972
I-E11	2	2,30 BEHS	-	23,8±2,8	2-5	0,9897
I-E12	2	2,19 <i>o</i> -NPOE	-	50,2±8,9	1-4	0,9966
I-E13	2	2,09 <i>o</i> -NPOE	-	45,4±1,5	2-5	0,9944
I-E14	2	1,99 <i>o</i> -NPOE	-	42,5±1,0	2-5	0,9891
I-E15	2	1,91 <i>o</i> -NPOE	-	42,7±1,3	2-5	0,9922
I-E16	2	1,83 <i>o</i> -NPOE	-	45,4±5,1	3-5	0,9903
I-E17	2	1,75 <i>o</i> -NPOE	-	46,4±1,9	2-5	0,9872
İyonofor II'li Elektrotlar ve Sonuçları						
II-E0	-	2,30 <i>o</i> -NPOE	TDATpKFB, 2,17	23,3±3,7	2-5	0,9868
II-E1	1	2,30 <i>o</i> -NPOE	TDATpKFB, 2,15	48,5±1,2	1-5	0,9967
II-E2	2	2,30 <i>o</i> -NPOE	-	53,1±0,7	1-5	0,9993
II-E3	3	2,30 <i>o</i> -NPOE	TDATpKFB, 2,13	50,7±1,1	1-5	0,9917
II-E4	2	2,30 <i>o</i> -NPOE	TBATFB, 1,05	57,9±2,3	1-5	0,9851
II-E5	2	2,30 <i>o</i> -NPOE	TDATpKFB, 2,13	53,8±0,3	1-6	0,9994
II-E6	2	2,30 <i>o</i> -NPOE	THATFB, 0,64	53,1±0,8	1-5	0,9980
II-E7	2	2,30 DBF	TDATpKFB, 2,13	41,2±2,4	1-6	0,9949
II-E8	2	2,30 <i>o</i> -NPPE	TDATpKFB, 2,13	49,7±3,6	2-5	0,9977
II-E9	2	2,30 BEHF	TDATpKFB, 2,13	60,7±1,4	1-4	0,9945
II-E10	2	2,30 BEHA	TDATpKFB, 2,13	45,2±6,6	1-5	0,9837
II-E11	2	2,30 BEHS	TDATpKFB, 2,13	27,6±4,5	1-6	0,9953
II-E12	2	2,19 <i>o</i> -NPOE	TDATpKFB, 2,13	49,3±1,7	1-5	0,9907
II-E13	2	2,09 <i>o</i> -NPOE	TDATpKFB, 2,13	53,5±1,5	1-5	0,9945
II-E14	2	1,99 <i>o</i> -NPOE	TDATpKFB, 2,13	54,5±1,9	1-5	0,9944
II-E15	2	1,91 <i>o</i> -NPOE	TDATpKFB, 2,13	51,6±2,4	1-5	0,9928
II-E16	2	1,83 <i>o</i> -NPOE	TDATpKFB, 2,13	55,6±1,5	1-5	0,9913
II-E17	2	1,75 <i>o</i> -NPOE	TDATpKFB, 2,13	53,6±2,2	1-5	0,9919
II-E18	1	2,30 <i>o</i> -NPOE	-	50,2±1,2	1-5	0,9986
II-E19	3	2,30 <i>o</i> -NPOE	-	49,0±2,3	1-5	0,9990

^a % 70 mol oranı, ^b% 95 CL, $\bar{X} \pm ts/\sqrt{N}$ (N=5), ^cDÇA. Doğrusal çalışma aralığı, ^dR²: Regresyon katsayısı (iç dolgu çözeltisi: 1,0×10⁻³ M CaCl₂, pH=4,0; Asetik asit/asetat tampon çözeltisi)

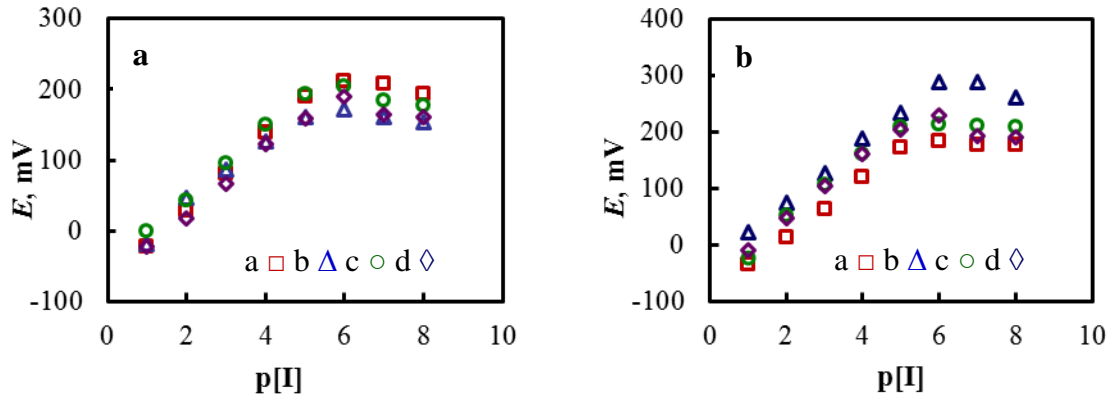


Şekil 4.4 PVC membran iyodür-seçici elektrotların potansiyometrik cevabına iyonofor oranının etkisi

a. İyonofor I için a. % 1 (I-E1), b. % 2 (I-E2) ve c. % 3 (I-E3), b. İyonofor II için a. % 1 (II-E18), b. % 2 (II-E2) ve c. % 3 (II-E19)

4.1.1.2 İletkenlik arttırıcı türü

İletkenlik arttırıcılar, iyon-seçici elektrotların seçici geçirgenliğinden sorumlu olduğu için elektrot performansına önemli etkilerinin olabileceği belirtilmektedir. Lipofilik tuz olarak da adlandırılan bu membran katkı maddeleri sadece elektrodun seçiciliğini arttırmakla kalmayıp, aynı zamanda bozucu iyonların girişimini ve membran direncini azalttığı bilinmektedir (Talanta 2005, Benvidi 2011, Sharma 2014). Anyon- ve katyon-seçici elektrotların yapımında kullanılan çok çeşitli iletkenlik arttırıcılar mevcuttur. Literatür araştırmalarında, nötral iyonoforlara dayanan katyon-seçici membranlar için tetrafenil borat türevi tuzların; anyon-seçici membranlar için ise lipofilik kuaterner amonyum tuzlarının kullanıldığı ifade edilmiştir (Eugster vd. 1991). Bu nedenle, bu çalışmada hazırlanan iyodür-seçici elektrodun cevabına İA türünün etkisi incelendi. Bu amaçla, tetrabutilamonyum tetrafenilborat (TBATFB), tetradodesilamonyum tetrakis-(4-klorofenil)borat (TDATpKFB) ve tetraheptilamonyum tetrafenilborat (THATFB) olmak üzere üç farklı İA kullanıldı. İletkenlik arttırıcıların membrana katılmasında, genellikle, iyonoforun mol sayısının % 70'i kadar olması gerektiği literatürde belirtilmektedir (Eugster vd. 1991, Schaller vd. 1994).



Şekil 4.5 PVC membran iyodür-seçici elektrotların potansiyometrik cevabına iletkenlik arttırıcı türünün etkisi

a. İyonofor I için a. iletkenlik arttırıcı yok (I-E2), b. TBATFB (I-E4), c. TDATpKFB (I-E5) ve d. THATFB (I-E6), b. İyonofor II için a. iletkenlik arttırıcı yok (II-E2), b. TBATFB (II-E4), c. TDATpKFB (II-E5) ve d. THATFB (II-E6)

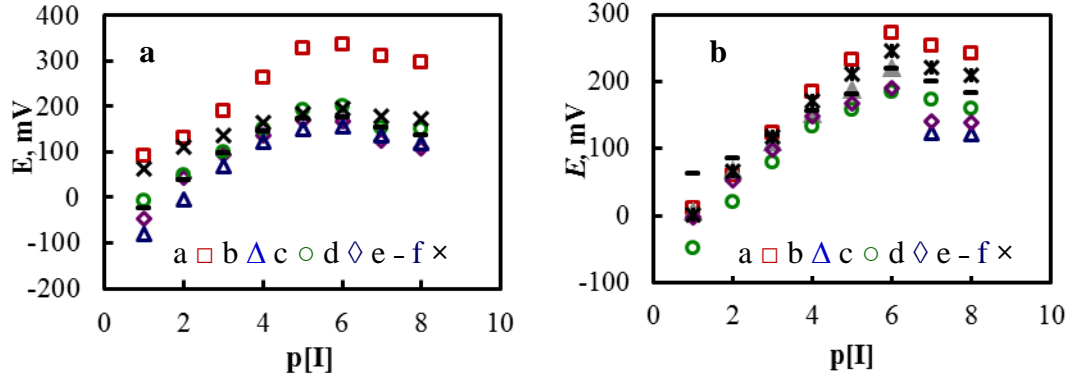
İyonofor I ve iyonofor II için, *o*-NPOE/PVC oranı 2,30'da; iyonofor % 2'de sabit tutularak iyonofora göre % 70 mol oranında İA olacak şekilde, sırasıyla I-E4, I-E5, I-E6 ve II-E4, II-E5, II-E6 elektrotları hazırlandı (Çizelge 4.1). Bu elektrotlara ait kalibrasyon eğrileri şekil 4.5'de verildi. Çizelge ve şekilden, iyonofor I'in yer aldığı PVC membranlı elektrotların performansını iyileştirme yönünde üç iletkenlik arttırıcının da herhangi bir etkisinin olmadığı; iyonofor II'li elektrotlarda ise sadece TDATpKFB'nin ilavesinin çalışma aralığı ($1,0 \times 10^{-6}$ – $1,0 \times 10^{-1}$ M NaI) yönünden elektrot performansını iyileştirdiği görüldü. II-E0, II-E2 ve II-E5 eğimleri ve çalışma aralıkları kıyaslandığında, bu iyileşmenin elektrot membranı İA ve iyonofor II içerdiği durumda (II-E5), sinerjik bir etkiden kaynaklandığı şeklinde değerlendirildi. TDATpKFB'nin iyonofor I ile oluşturulan elektrot performansına etkisinin olmaması; ancak, iyonofor II ile oluşturulan elektrotların performansını iyileştirmesi iki iyonoforun yapısındaki farktan ileri geldiği düşünülebilir. İyonofor I'deki bromür iyonlarının çapının iyodür iyonuna, iyonofor II'deki klorür iyonlarının çapından daha yakın olduğundan, iyodür iyonun bromür iyonlarıyla kolayca yer değiştirebilirken klorür iyonlarıyla yer değiştirmesi daha zor olabilir. İyonofor II durumunda bu İA varlığında, elektrodun daha iyi cevap vermesi, membran içindeki TDATpKFB'ye ait anyonik grubun klorür iyonları arasındaki yer değiştirmesi dengesi nedeniyle iyodür iyonlarının paladyum metaline daha tersinir olarak bağlanmasını sağladığı düşünülebilir ve dolayısıyla, çalışma aralığının genişleme nedeninin bu olduğu söylenebilir. Literatürde, İA kullanımıyla anyon-seçici elektrotların performansında iyileşme görüldüğünü gösteren anyon-seçici

elektrotlar da bulunmaktadır (Talanta 2005, Benvidi 2011, Karimipour 2012, Sharma 2014)

4.1.1.3 Plastikleştirici türü

Literatürde, plastikleştirici türünün membran elektrotların cevabını eğim, DÇA ve seçicilik gibi temel performans özellikleri bakımından önemli ölçüde etkilediği belirtilmektedir (Gupta 2010). Membran hazırlanırken kullanılan plastikleştiricinin yapısı, polimer destek malzemesi ve iyonofor ile uyumlu olmalı, yüksek lipofilik özelliğe sahip olmalı ve sulu çözeltide çözünürlüğü düşük olmalıdır. Belli bir iyonaya duyarlı polimerik membran hazırlanırken genellikle en iyi cevap karakteristiklerinin elde edilmesini sağlayacak plastikleştiriciyi bulmak için pek çok deney yapmak gerekir (Mihali vd. 2012).

Plastikleştirici camsı geçiş sıcaklığını düşürür, membranın polarlığını artırarak iyonların dağılımını kolaylaştırır ve iyonoforlara hareketlilik kazandırır (Antonisse ve Reinhoudt 1999). Bunun nedeninin, ortama konulan iyonoforun bazı plastikleştiricili ortamlardaki çözünürlüğü, hidrofobik özellikleri ve plastikleştiricinin dielektrik sabiti gibi özellikler olduğu literatürde söylenmektedir (Choi vd. 2005). Sonuç olarak, plastikleştiricinin dielektrik sabitinin ve PVC içinde dağılmış olan İA'nın lipofilikliğinin, PVC membranın dış yüzeyi ile numune çözeltisi arasındaki aktivasyon engelini azaltarak membran direncini düşürdüğü ve PVC membranın dış yüzeyi ile numune çözeltisinin arasında analitin hareketliliği arttırdığı söylenmektedir (Mihali vd. 2012). Ancak, plastikleştiricinin etkisi konusunda genel bir irdeleme verilmemektedir. Bu nedenle, *o*-NPOE ($\epsilon= 24$), *o*-NPPE ($\epsilon= 24$), DBF ($\epsilon= 6,4$), BEHA ($\epsilon= 4,0$), BEHF ($\epsilon= 5,1$) ve BEHS ($\epsilon= 4,6$) (Mihali vd. 2012, Pabby vd. 2015) olmak üzere altı farklı plastikleştirici kullanılarak iyonofor I ile I-E2, I-E7-I-E11; iyonofor II ile II-E5, II-E7-II-E11 elektrotları hazırlandı. Bu elektrotların hazırlanmasında plastikleştirici/PVC oranı 2,30'da sabit tutuldu ve Bölüm 4.1.1.2'de belirtilen nedenlerden dolayı, iyonofor I'li elektrotlarda İA bulunmazken, iyonofor II'li elektrotlar TDATpKFB kullanılarak hazırlandı. Tüm elektrotlarla kalibrasyon eğrileri çizildi ve şekil 4.6'da verildi. Çizelgedeki veriler ve bu şekil incelendiğinde, *o*-NPOE'nin kullanıldığı I-E2 ve II-E5 en iyi performansa sahip olduğu görüldü.



Şekil 4.6 PVC membran iyodür-seçici elektrotların potansiyometrik cevabına plastikleştirici türünün etkisi

a. İyonofor I için a. *o*-NPOE (I-E2), b. DBF (I-E7), c. *o*-NPPE (I-E8), d. BEHF (I-E9), e. BEHA (I-E10) ve f. BEHS (I-E11), b. İyonofor II için a. *o*-NPOE (II-E5), b. DBF (II-E7), c. *o*-NPPE (II-E8), d. BEHF (II-E9), e. BEHA (II-E10) ve f. BEHS (II-E11)

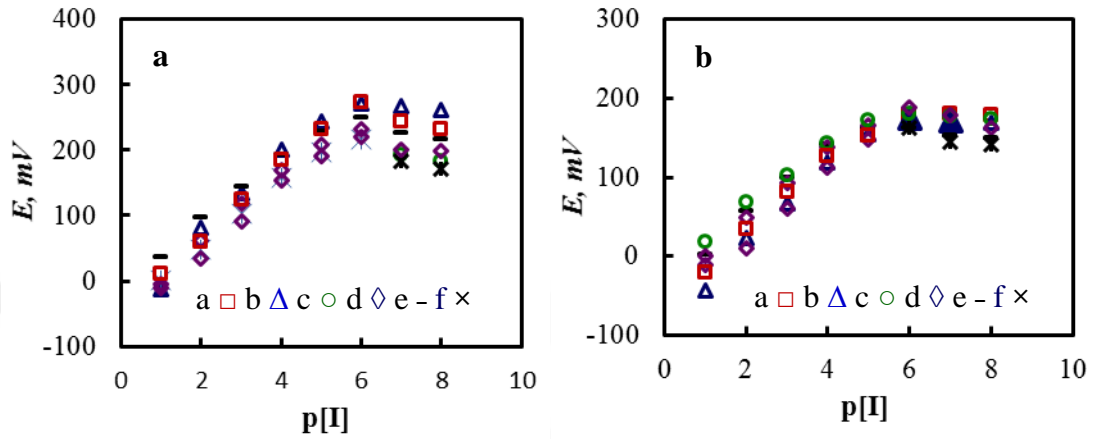
4.1.1.4 Plastikleştirici/PVC oranı

Literatürdeki pek çok çalışmada iyon-seçici elektrotların performansına plastikleştirici/PVC oranının etkisinin olduğu belirtilmektedir (Farhadi vd. 2002, Amini vd. 2003, Shamsipur 2005, Karimipour 2012). Belirli bir plastikleştirici/PVC oranıyla hazırlanan polimerik membranların genellikle optimum fiziksel özelliklere sahip olduğu ve bileşenlerine yeterince hareketlilik sağladığı da söylenmiştir (Shamsipur vd. 2002). Bu nedenle, bu çalışmada en iyi plastikleştiricinin *o*-NPOE olduğu belirlendikten sonra, *o*-NPOE/PVC oranı 1,75-2,30 aralığında değiştirilerek her iki iyonofor için yedişer elektrot (I-E2, I-E12-I-E17 ve II-E5, II-E12-II-E17) hazırlandı. Bu elektrotlarda elde edilen kalibrasyon eğrilerinden (Şekil 4.7) ve çizelge 4.1'den en iyi performansa sahip elektrotların plastikleştirici/PVC oranının 2,30'a ayarlanarak hazırlanan elektrotlara ait olduğu görüldü. Bu oranın daha fazla arttırılmaması, plastikleştirici miktarı arttıkça membranın akışkanlığının artması sonucunda katı bir membran elde edilememesinden kaynaklanmaktadır.

4.1.2 Elektrotların cevabına çalışma koşullarının etkisi

İyonofor I ve iyonofor II ile hazırlanan elektrotların optimizasyonundan elde edilen sonuçlar doğrultusunda en iyi performans gösteren elektrotların iyonofor I için, I-E2, iyonofor II için ise, II-E5 olduğu belirlendi. Her iki elektrotta da iyonofor oranı % 2

olup *o*-NPOE/PVC kütlece oranı 2,30'da sabit tutuldu. Ancak, II-E5 elektrodu, iyonoforun mol sayısına göre % 70 oranında TDATpKFB içermektedir. Çalışma koşullarının optimizasyonunda ve performans faktörlerinin belirlenmesinde bu iki elektrot kullanıldı.



Şekil 4.7 PVC membran iyodür-seçici elektrotların potansiyometrik cevabına plastikleştirici/PVC oranının etkisi

a. İyonofor I için a. 2,19 (I-E12), b. 2,09 (I-E13), c. 1,99 (I-E14), d. 1,91 (I-E15), e. 1,83 (I-E16) ve f. 1,75 (I-E17), b. İyonofor II için a. 2,19 (I-E12), b. 2,09 (I-E13), c. 1,99 (I-E14), d. 1,91 (I-E15), e. 1,83 (I-E16) ve f. 1,75 (I-E17)

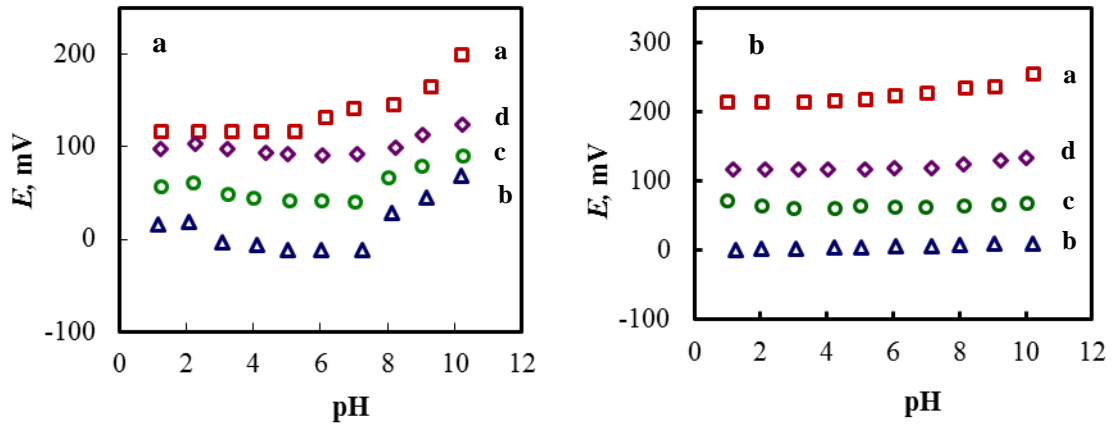
4.1.2.1 pH

Bu çalışmada, iyonofor olarak iki farklı paladyum (II) kompleksi kullanıldı. Pek çok metal kompleksinin dayanıklılığı ortamın pH'sı ile yakından ilgilidir. Asidik ortamlarda, bazı metal komplekslerinde (özellikle azot içeren ligandlı olanlar), metal iyonu yerine protonun geçmesiyle kompleks bileşiğin yapısı bozulabilir ve bu bileşik iyonofor olma özelliğini kaybedebilir (Skoog vd. 1998). Bu nedenle, metal kompleksleri kullanılarak hazırlanan iyodür-seçici elektrotların cevabına ortamın pH'sının etkisi araştırıldı.

Bu amaçla, 0,1 M NaCl içeren ve iyodür derişimi 0 M, $1,0 \times 10^{-4}$ M, $1,0 \times 10^{-3}$ M ve $1,0 \times 10^{-2}$ M olan dört farklı çözelti hazırlandı. Bu çözeltilerin pH'sı HCl veya NaOH ile pH 1,0-10,0 aralığında değiştirilerek I-E2 ve II-E5 elektrotları yardımıyla potansiyelleri okunup E -pH grafikleri çizildi. Şekil 4.8a'da, I-E2 elektrodunun potansiyelinin, her bir iyodür derişiminde, pH yaklaşık 4,0-6,0 aralığında sabit kaldığı gözlemlendi. II-E5 için ise,

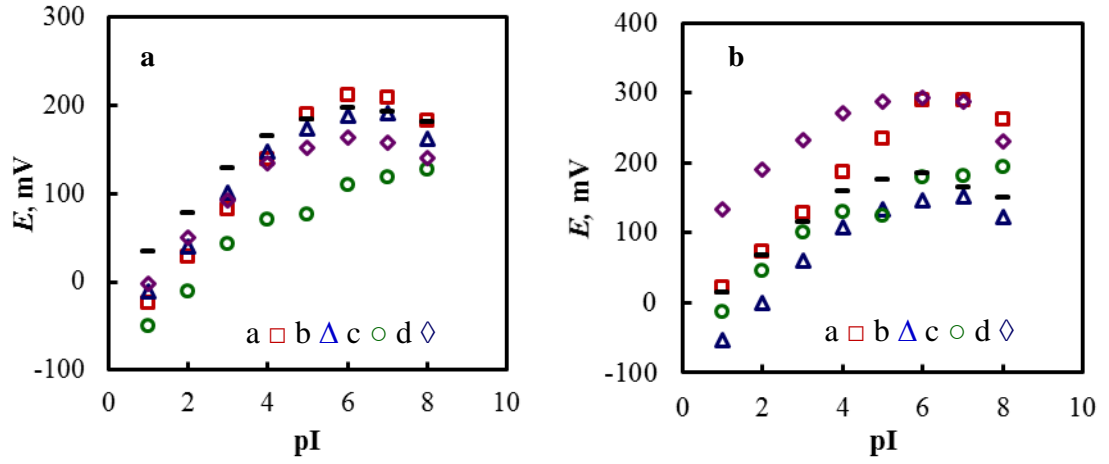
elektrot potansiyelinin daha geniş bir pH aralığında (2,0-9,0) sabit kaldığı ve bu aralığın iyodür derişiminden etkilenmediği belirlendi (Şekil 4.8b). Bu sonuçlar, paladyum komplekslerinden klorür içeren iyonofor II'nin bromür içeren iyonofor I'den pH'ya daha az duyarlı olduğunun da bir göstergesidir. Bunun nedeninin, iyonofor I'in yapısındaki bromür iyonlarının bazik ortamda hidroksil iyonlarıyla kısmen de olsa yarışmasından kaynaklandığı söylenebilir. Asidik ortamlarda, her iki iyonoforun da pH'dan etkilenmemesi ise, paladyum iyonu ile H^+ iyonunun yer değiştirerek H^+ iyonunun fosfor atomuna bağlanmasının oldukça güç olmasıyla açıklanabilir.

En uygun çalışma pH'sının belirlenmesi için, iyonoforların pH'dan nispeten daha az etkilendiği aralıkta olmak kaydıyla, çeşitli tamponlar kullanılarak (Bölüm 3.1.2.3) pH'sı 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 ve 8,0 olan beş farklı iyodür kalibrasyon çözelti serisi hazırlandı. Bu çözeltilerle iyonofor I ve iyonofor II'ye dayanan iyodür-seçici elektrotlar için çizilen kalibrasyon eğrilerinin (Şekil 4.9) eğimleri ve çalışma aralıkları belirlenerek sırasıyla çizelge 4.2'de verildi. pH'ya bağlı olarak her iki elektrodun da çalışma aralığı değişmediği; ancak en yüksek eğimin pH 4,0'da elde edildiği belirlendi. Bu iki elektrot için de optimum çalışma pH'sı 4,0 olarak kabul edildi ve bundan sonraki tüm çalışmalar bu pH'da yapıldı.



Şekil 4.8 a. I-E2, b. II-E5 iyodür-seçici elektrotların potansiyometrik cevabına pH'nın etkisi

İyodür derişimi, a. 0 M, b. 10^{-2} M NaI, c. 10^{-3} M NaI ve d. 10^{-4} M NaI



Şekil 4.9 a. I-E2, b. II-E5 iyodür-seçici elektrotların çeşitli pH'lardaki kalibrasyon eğrileri

pH: a. 4,0; b. 5,0; c. 6,0; d. 7,0 ve e. 8,0

Çizelge 4.2 I-E2 ve II-E5 iyodür-seçici elektrotların cevabına pH'nın etkisi

pH	I-E2 (İyonofor I)			II-E5 (İyonofor II)		
	Eğim ^a , mV/pI	DÇA ^b , pI	R ^{2c}	Eğim ^a , mV/pI	DÇA ^b , pI	R ^{2c}
4,0	53,6±0,3	1-5	0,9996	53,8±0,3	1-6	0,9994
5,0	44,4±2,6	1-5	0,9892	44,3±6,1	1-6	0,9891
6,0	42,7±0,4	1-5	0,9985	36,2±3,4	1-6	0,9889
7,0	36,9±0,7	1-5	0,9977	38,1±1,9	1-6	0,9955
8,0	38,2±1,6	1-5	0,9960	31,8±3,1	1-6	0,9960

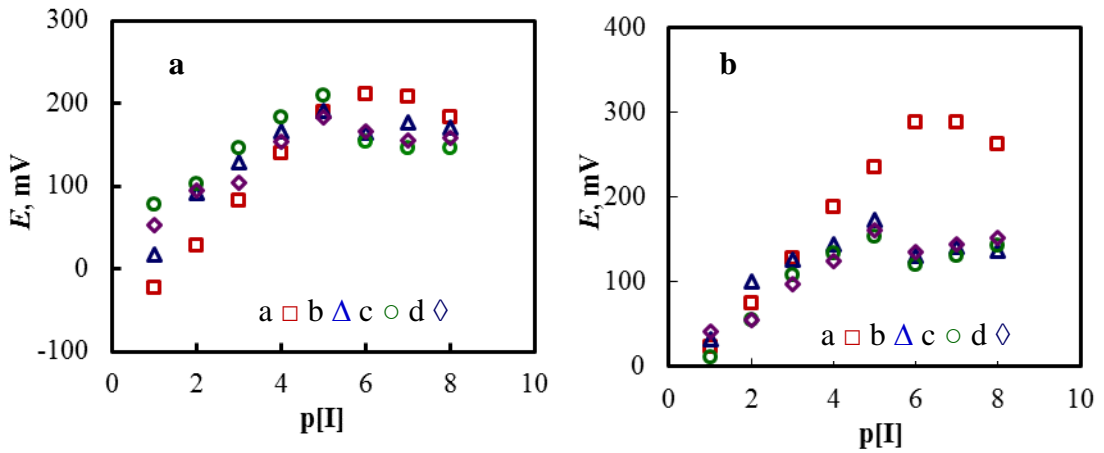
^a% 95 CL, $\bar{X} \pm ts/\sqrt{N}$ (N=5), ^bDÇA. Doğrusal çalışma aralığı, ^cR²: Regresyon katsayısı

4.1.2.2 Şartlandırma ve iç dolgu çözeltileri

İyon-seçici elektrotların potansiyometrik cevabına, şartlandırma ve iç dolgu çözeltilerinin etkisinin önemli olduğu bilinmektedir. Bu amaçla, şartlandırma çözeltisi olarak saf su, $1,0 \times 10^{-3}$ M NaI, $1,0 \times 10^{-4}$ M NaI'ya ilave olarak iyonoforların yapısındaki halojenür farklılığından dolayı I-E2 için $1,0 \times 10^{-3}$ M NaBr ve II-E5 için $1,0 \times 10^{-3}$ M NaCl'de kullanıldı. Elektrotların potansiyometrik cevaplarındaki değişim, çalışma aralığı ve eğim dikkate alınarak incelendi. İlgili kalibrasyon eğrileri şekil 4.10'da ve performans özellikleri çizelge 4.3'de verildi. Her iki elektrot için de saf suda şartlandırmanın performans özelliklerini iyileştirdiği belirlendi. Şartlandırma

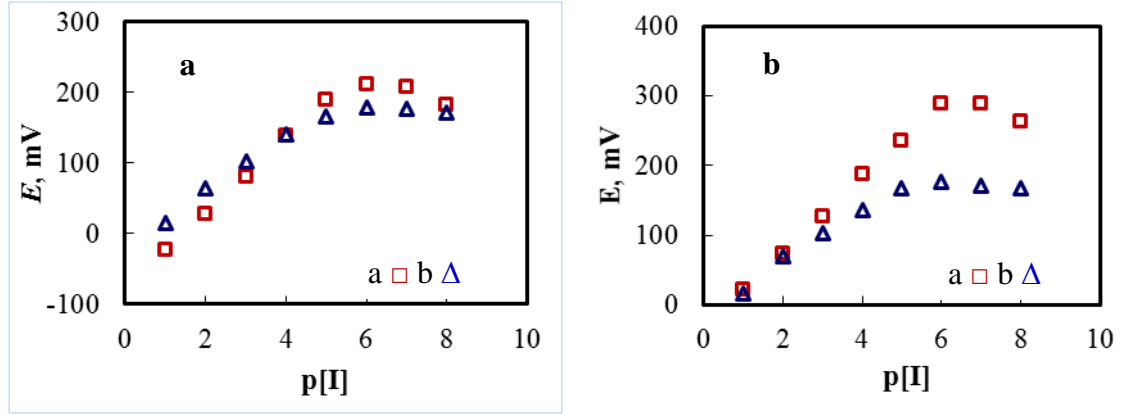
çözeltisinde analit iyonun veya paladyum komplekslerindeki halojenürlerin bulunması, II-E5 elektrodun elektrot performansını hem DÇA hem de eğim açısından kötüleştirdiği gözlemlendi. I-E2 için ise, çalışma aralığı değişmediği halde eğimde bir düşme görüldü. Bunun nedeni tam olarak açıklanamadı.

İyodür-seçici PVC membran elektrotların potansiyometrik cevabına iç dolgu çözeltisinin etkisini incelemek için ise, $1,0 \times 10^{-3}$ M CaCl_2 ve $1,0 \times 10^{-3}$ M $\text{CaCl}_2 + 1,0 \times 10^{-4}$ M NaI'nın karışımı olmak üzere iki farklı çözelti kullanıldı. Bu çözeltiler kullanılarak I-E2 ve II-E5 için elde edilen kalibrasyon eğrilerinin (Şekil 4.11) eğimleri ve çalışma aralıkları belirlenip çizelge 4.3'de verildi. Performans özellikleri ele alındığında, analit iyon içeren iç dolgu çözeltili elektrotlardan II-E5'in çalışma aralığının daraldığı ancak; I-E2'ninkinin ise değişmediği ve ayrıca her iki elektrodun eğiminin Nernst eğiminden daha düşük olduğu gözlemlendi. NaI içeren iç dolgu çözeltili elektrotlarda çalışma aralığının daralması, eğiminin düşme nedeninin; analit iyonunun PVC membran boyunca sızmasından kaynaklandığı şeklinde düşünüldü. Sonuç olarak, analit içermeyen $1,0 \times 10^{-3}$ M CaCl_2 çözeltisinin en uygun iç dolgu çözeltisi olduğu görüldü.



Şekil 4.10 PVC membran iyodür-seçici elektrotların potansiyometrik cevabına şartlandırma çözeltisinin etkisi

a. İyonofor I için a. Saf su, b. 10^{-3} M NaBr, c. 10^{-3} M NaI ve d. 10^{-4} M NaI, b. İyonofor II için a. Saf su, b. 10^{-3} M NaCl, c. 10^{-3} M NaI ve d. 10^{-4} M NaI



Şekil 4.11 PVC membran iyodür-seçici elektrotların potansiyometrik cevabına iç dolgu çözeltisinin etkisi

a. İyonofor I için (a) 10^{-3} M CaCl₂ ve (b) 10^{-3} M CaCl₂+ 10^{-4} M NaI, b. İyonofor II için (a) 10^{-3} M CaCl₂ ve (b) 10^{-3} M CaCl₂+ 10^{-4} M NaI

Çizelge 4.3 I-E2 ve II-E5 elektrotların performansına iç dolgu ve şartlandırma çözeltilerinin etkisi

Performans Özellikleri	I-E2 (iyonofor I)					
	Saf su	Şartlandırma çözeltisi			İç dolgu çözeltisi	
		$1,0 \times 10^{-3}$ M NaBr	$1,0 \times 10^{-3}$ M NaI	$1,0 \times 10^{-4}$ M NaI	$1,0 \times 10^{-3}$ M CaCl ₂	$1,0 \times 10^{-3}$ M CaCl ₂ + $1,0 \times 10^{-4}$ M NaI
Eğim ^a , mV/pI	53,6±0,3	42,2±2,5	34,6±3,6	31,9±1,8	53,6±0,3	37,9±2,6
DÇA, pI	1-5	1-5	1-5	1-5	1-5	1-5
R ²	0,9996	0,9982	0,9920	0,9820	0,9996	0,9895
Performans Özellikleri	II-E5 (iyonofor II)					
	Saf su	$1,0 \times 10^{-3}$ M NaCl	$1,0 \times 10^{-3}$ M NaI	$1,0 \times 10^{-4}$ M NaI	$1,0 \times 10^{-3}$ M CaCl ₂	$1,0 \times 10^{-3}$ M CaCl ₂ + $1,0 \times 10^{-4}$ M NaI
		$1,0 \times 10^{-3}$ M NaCl	$1,0 \times 10^{-3}$ M NaI	$1,0 \times 10^{-4}$ M NaI	$1,0 \times 10^{-3}$ M CaCl ₂	$1,0 \times 10^{-3}$ M CaCl ₂ + $1,0 \times 10^{-4}$ M NaI
Eğim ^a , mV/pI	53,8±0,3	48,1±1,5	24,9±2,4	23,5±2,6	53,8±0,3	32,0±2,3
DÇA, pI	1-6	1-6	1-4	1-4	1-6	1-5
R ²	0,9994	0,9896	0,9901	0,9905	0,9994	0,9946

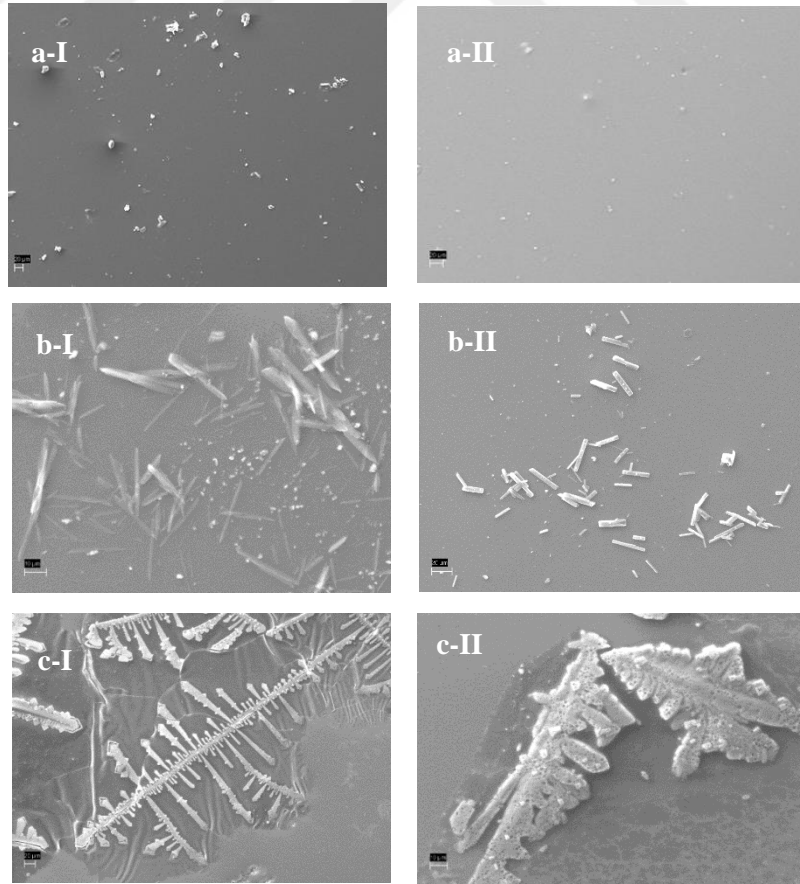
^a% 95 CL, $\bar{X} \pm ts/\sqrt{N}$ (N=5)

4.1.3 Membran yüzeyinin karakterizasyonu

İletken veya iletken olmayan yüzeylerin karakterizasyonu için yüksek çözünürlüğe sahip taramalı elektron mikroskopi (SEM) ile, elektrotların membran yüzeyleri incelenebilir. Bu tez çalışmasında, iyonofor I ve iyonofor II kullanılarak hazırlanan

optimum bileşimdeki PVC membran elektrotların (I-E2 ve II-E5) membran yüzeylerinin karakterizasyonu için SEM görüntüleri kaydedildi. Şekil 4.12’de iyonoforsuz ve her iki iyonofor kullanılarak hazırlanan optimum bileşimli membranlar için alınan SEM görüntüleri gösterildi.

Şekil 4.12’de a1, a2’deki SEM görüntüleri iyonofor kullanılmadan hazırlanan membranlara ait olup ve iyonofor dışındaki bileşenlerin homojen olarak membran içinde dağıldığını göstermektedir. İyonofor I’li (b1) ve iyonofor II’li (b2) membranlarda görülen çubuğumsu yapıların membrana dahil edilen ve iyodür-seçiciliğini sağlayan paladyum komplekslerine ait olduğu düşünüldü. İyonofor I’li (c1) ve iyonofor II’li (c2) membranlar $1,0 \times 10^{-2}$ M NaI’de şartlandırıldıktan sonra elde edilen SEM görüntülerinde, b1, b2’de dağınık duran ve ince olan çubuğumsu yapıların, iyonoforla etkileşen iyodür iyonları nedeniyle düzenli ve kalın bir görünüme sahip olup balık kılıçına benzer bir şekil aldığı görülmektedir.



Şekil 4.12 I-E2 ve II-E5 elektrot membranlarının SEM görüntüleri

a-I, a-II: iyonoforsuz; b-I, b-II: iyonoforlu ve c-I, c-II: $1,0 \times 10^{-2}$ M NaI ile şartlanmış

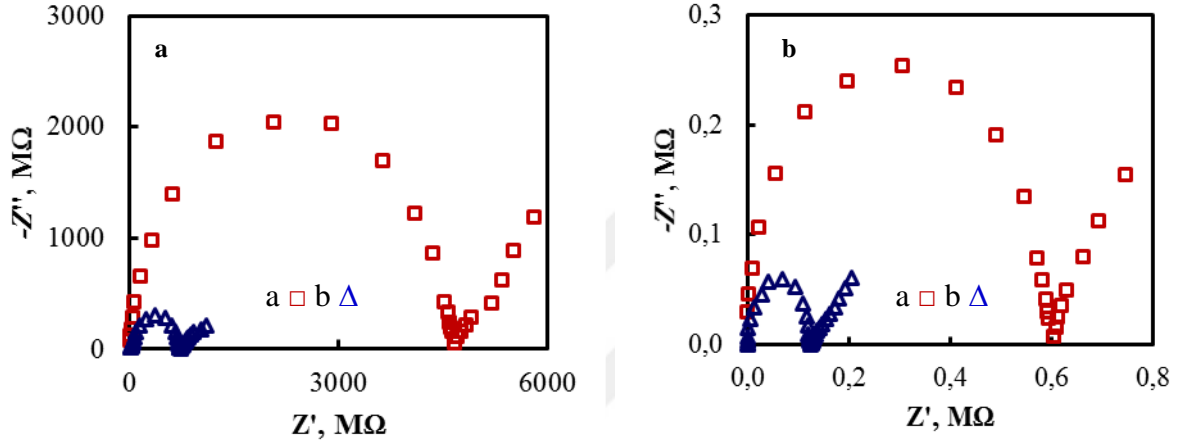
Sonuç olarak, iyonofor I ve iyonofor II'nin iyodür ile etkileştiğini ve iyodür-seçiciliğinin bu etkileşimden kaynaklandığı söylenebilir.

4.1.4 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), yüzeyi modifiye edilmiş elektrotların arayüzey özelliklerini incelemek için etkili bir yöntemdir. Nyquist eğrisi şeklinde ifade edilen tipik bir empedans spektrumu, membran ve analit iyon arasındaki etkileşimin yüksek frekanslarda elektron aktarımına dayandığını gösteren yarı dairesel bir bölüm ile düşük frekanslarda elektrot cevabının analit iyonunun difüzyonuna bağlı olduğunu temsil eden doğrusal bir kısımdan oluşur. Empedans spektrumundaki yarı dairenin çapı elektron aktarım direncine eşittir (R_{ct}). Bu direnç, elektrot arayüzünde incelenen redoks probunun elektron aktarım kinetiğini kontrol eder. Bu nedenle, R_{ct} , elektrodun arayüz özelliklerini tanımlamak için kullanılabilir. Bu direncin değeri, elektrot yüzeyi ile çeşitli türlerin etkileşimi sonucu değişebilir (Liu vd. 2003, Afkhami vd. 2012).

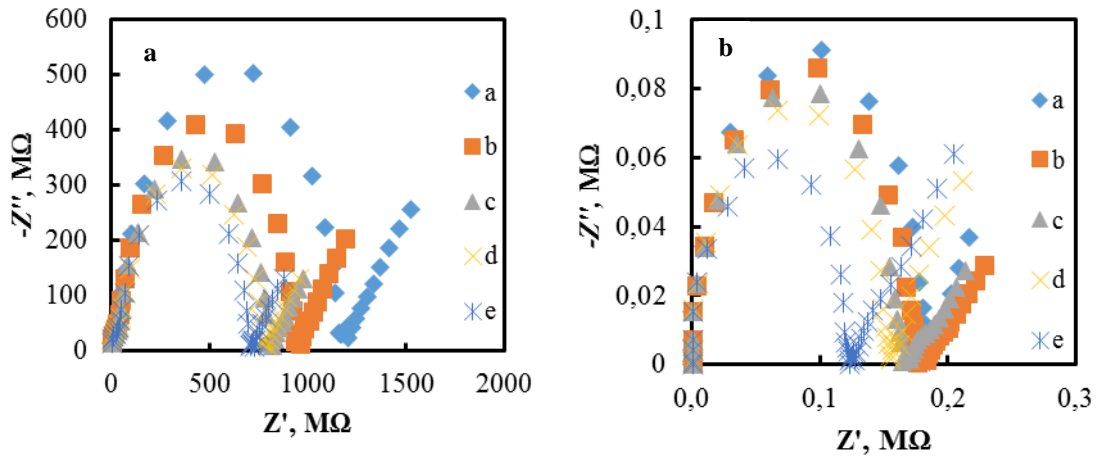
Bu nedenle, elektrodun cevap mekanizmasını yani iyonofor ile iyodürün etkileşimini incelemek için, asetik asit/asetat tamponunda (pH 4,0) 0,1 M NaCl'li olacak şekilde iyodür içermeyen ve farklı derişimlerde iyodür içeren çözeltilere daldırılan, iyonoforlu ve iyonoforsuz elektrotlar için Nyquist eğrileri çizildi (Şekil 4.13, 4.14). Her iki şekilde de, yüksek frekanslarda, çözelti-membran ara yüzeyindeki yük aktarım direncini gösteren, belirgin görünümde yarı dairesel eğriler; düşük frekanslarda ise, difüzyon süreci hakkında bilgi veren, doğrusal kısımlar gözlemlendi. Şekil 4.13a, b'de $1,0 \times 10^{-2}$ M NaI içeren çözeltilerde iyonoforsuz elektrot membranı için elde edilen Nyquist eğrisinin yarı dairesel kısmının iyonoforlu elektrotlara göre daha büyük çapta olduğu görüldü. İyonoforlu membranlar için yarı dairesel kısmın küçük çapta olması (Şekil 4.13a(b), 4.13b(b)), iyonoforun çözeltideki iyodür ile etkileşmesi sonucu membranın iletkenliğinin artması ve dolayısıyla membran direncinin azalması olarak söylenebilir. Bu gözlem, iyonofor olarak kullanılan paladyum komplekslerinin iyodür iyonuna yüksek duyarlılık göstermesinin bir sonucu olarak açıklanabilir. Bu durumu desteklemek için, elektrotların (I-E2 ve II-E5) farklı derişimlerde NaI içeren çözeltilerde

elde edilen Nyquist eğrileri şekil 4.14a, b’de görülmektedir. Şekiller incelendiğinde, çözeltinin iyodür derişimindeki artışa bağı olarak yarı dairesel kısımların çaplarında giderek küçülme gözlemlendi. Bu durum, iyodür derişimi arttıkça membran direncinin azalması ve iletkenliğinin artması; yani iyodür ile paladyum komplekslerinin etkileşiminin bir göstergesi olarak değerlendirildi.



Şekil 4.13 a. I-E2, b. II-E5 iyodür-seçici elektrotlarının, 0,1 M NaCl içeren asetik asit/asetat tamponunda (pH 4,0) $1,0 \times 10^{-2}$ M NaI çözeltisinde elde edilen Nyquist eğrileri

a. iyonoforsuz, b. iyonoforlu



Şekil 4.14 a. I-E2, b. II-E5 iyodür-seçici elektrotlarının, pH 4,0’da farklı derişimlerde NaI ve 0,1 M NaCl içeren asetik asit/asetat tamponundaki Nyquist eğrileri

a. 0 M, b. $1,0 \times 10^{-5}$ M, c. $1,0 \times 10^{-4}$ M, d. $1,0 \times 10^{-3}$ M ve e. $1,0 \times 10^{-2}$ M NaI

4.1.5 Performans özelliklerinin belirlenmesi

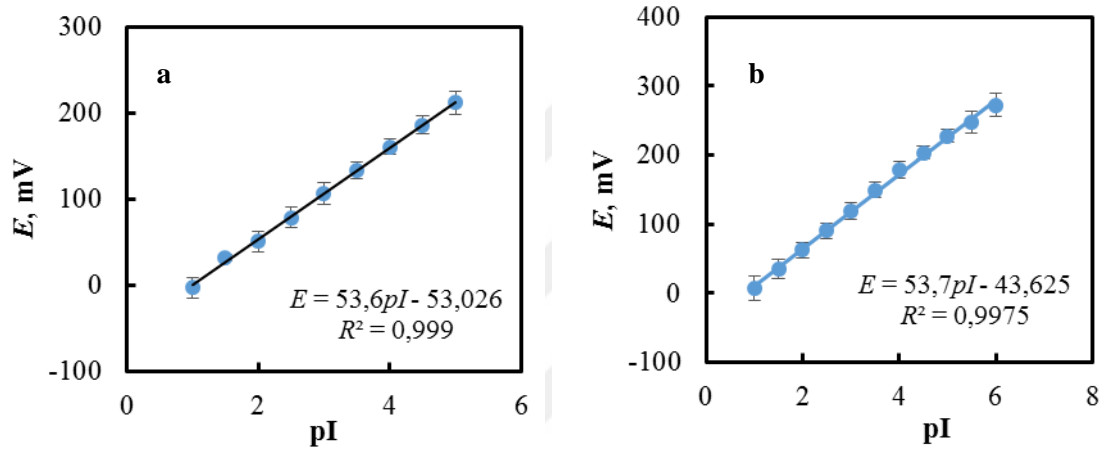
Optimum bileşimde hazırlanan I-E2 ve II-E5 elektrotların çalışması için en uygun pH, iç dolgu ve şartlandırma çözeltileri belirlendikten sonra, bu elektrotların DÇA, eğimi, gözlenebilme sınırı, cevap süresi, ömrü, tekrarlanabilirliği, tekrar üretilebilirliği ve seçicilik gibi performans özellikleri incelendi ve bulgular aşağıda daha ayrıntılı olarak verildi.

4.1.5.1 Çalışma aralığı, eğim ve gözlenebilme sınırının belirlenmesi

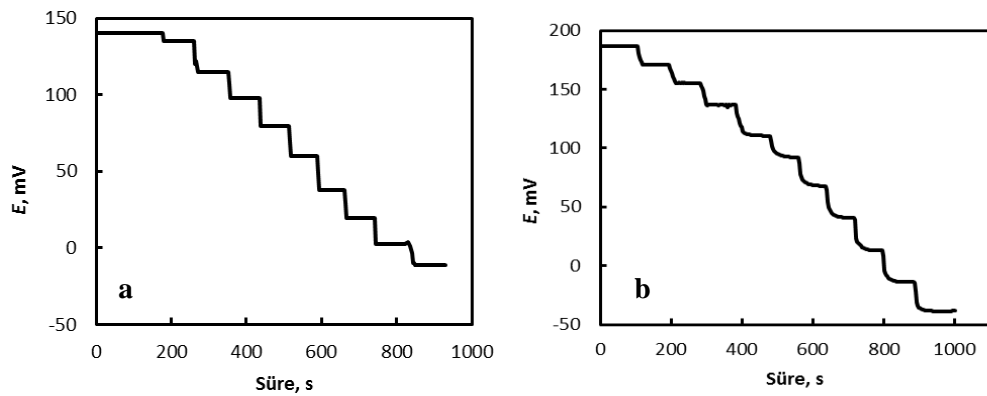
Hazırlanan tüm elektrotların çalışma aralıklarını, eğimlerini ve gözlenebilme sınırlarını belirlemek amacıyla, optimum deney koşullarında $1,0 \times 10^{-8}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M derişim aralığında bir seri iyodür çözeltilisinin potansiyelleri ölçülerek iyodür iyonu derişiminin eksi logaritmasına ($-\log C_{\text{iyodür}}$) karşı grafiğe geçirildi (Şekil 4.15). Ayrıca, her iki elektrodun kalibrasyon eğrileri kronopotansiyometrik verilerden ($E-t$ grafiklerinden, Şekil 4.16) yararlanarak da çizildi (Şekil 4.17). Tüm kalibrasyon eğrileri, 5'er kez tekrarlanarak hata çubuklarıyla birlikte verildi. Bu kalibrasyon eğrilerinin doğrusal kısımları çalışma aralığı; eğimleri ise, elektrotların eğimi olarak kabul edildi. I-E2 ve II-E5 elektrotları için, eğimleri potansiyometrik olarak sırasıyla $53,6 \pm 0,3$ ve $53,7 \pm 0,3$ mV/pI; kronopotansiyometrik olarak ise $54,0 \pm 0,6$ ve $53,3 \pm 0,9$ mV/pI olarak bulundu. Bu veriler, hem potansiyometrik hem de kronopotansiyometrik yöntemle elde edilen sonuçların birbirleriyle uyumlu olduğunu gösterdi.

Şekil 4.18a, b'de, gözlenebilme sınırının nasıl hesaplandığını gösteren bir örnektir. Kalibrasyon eğrilerinin düşük derişimlerindeki doğrusallıktan sapan kısım ile doğrusal kısmının kesiştiği noktadaki derişim değeri bulunarak belirlenir. Bu tip hesaplama yöntemiyle gözlenebilme sınırı olarak; I-E2 için $3,0 \times 10^{-6}$ M ve II-E5 için $1,6 \times 10^{-6}$ M bulundu. Hesaplanan bu performans özellikleri, ilgili elektrotların membran bileşimleri ile birlikte çizelge 4.4'de verildi. Bu elektrotlar, literatürde yer alan metal komplekslerine dayanan iyodür-seçici PVC membran membran elektrotlarla karşılaştırıldığında, çalışma aralığı yönünden Aamrani vd. 1996, Lizonda-Sabater vd. 2002, Maleki vd. 2007, Aslan vd. 2009, Shirmardi vd. 2016'daki elektrotlardan çok daha iyi ve pek çoğuyla da yarışabilecek durumda (Ying vd. 1997, Somer vd 2001,

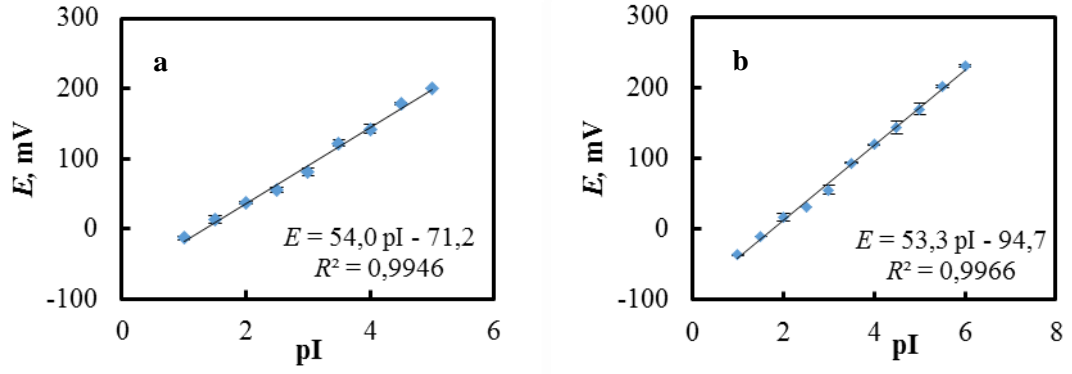
Ganjali vd. 2002, Pouretedal vd. 2004, Farhadi vd. 2004, Singh ve Mehtab 2008, Benvidi vd. 2008, Ghanei-Motlagh vd. 2011, Ibutoto vd. 2013) olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, eğimleri dikkate alındığında pek çoğundan nispeten daha düşük olmasına rağmen, gözlenebilme sınırı açısından, Ying vd. 1997, Ganjali vd. 2002, Lizonda-Sabater vd. 2002, Pouretedal vd. 2004, Farhadi vd. 2004, Benvidi vd. 2008, Benvidi vd. 2011, Shvedene vd. 2013, Abdel-Haleem vd. 2016'daki elektrotlar ile yarışabilecek durumda olduğu gözlemlendi.



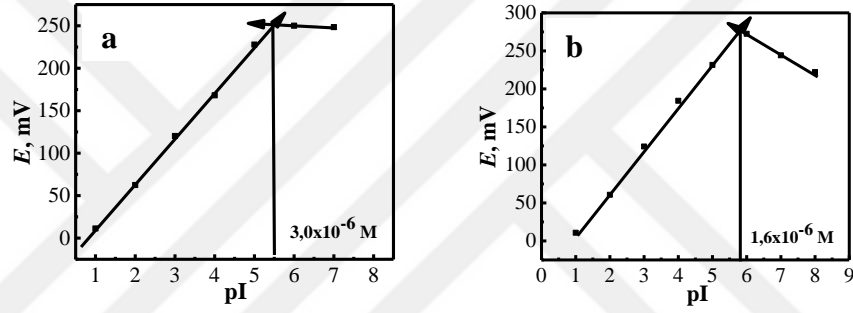
Şekil 4.15 a. I-E2, b. II-E5 olmak üzere PVC membran iyodür-seçici elektrotlar için pH-iyon metreden elde edilen potansiyel değerleriyle çizilen hata çubuklu kalibrasyon eğrileri ($N=5$)



Şekil 4.16 a. I-E2, b. II-E5 olmak üzere PVC membran iyodür-seçici elektrotların pH 4,0'da 0,1 M NaCl içeren ortama bilinen miktarda iyodür ilaveleriyle elde edilen potansiyel-süre grafikleri



Şekil 4.17 a. I-E2, b. II-E5 olmak üzere PVC membran iyodür-seçici elektrotların kronopotansiyometrik verilerden elde edilen hata çubuklu kalibrasyon eğrileri ($N=5$)



Şekil 4.18 a. I-E2, b. II-E5 iyodür-seçici membran elektrotların kalibrasyon eğrileri ve gözlenebilir sınırları

Çizelge 4.4 I-E2 ve II-E5 elektrotların optimum membran bileşimleri ve optimum çalışma koşullarında belirlenen performans özellikleri

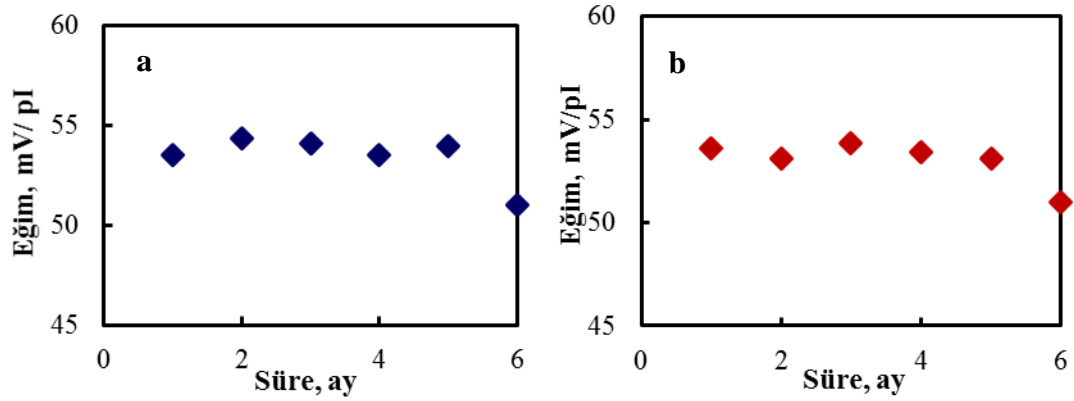
Yöntem	Elektrot	İyonofor, %	<i>o</i> -NPOE/PVC, m/m	İA, %	Eğim ^a , mV/pI	DÇA (M)	GS, M	R^2
Potans.	I-E2	2	2,30	-	53,6±0,3	1-5	3,0×10 ⁻⁶	0,9996
	II-E5	2	2,30	2,13	53,7±0,3	1-6	1,6×10 ⁻⁶	0,9994
Krono-Potans.	I-E2	2	2,30	-	54,0±0,6	1-5	3,3×10 ⁻⁶	0,9946
	II-E5	2	2,30	2,13	53,3±0,5	1-6	1,3×10 ⁻⁶	0,9966

^a% 95 CL, $\bar{X} \pm ts/\sqrt{N}$ ($N=5$)

4.1.5.2 Elektrotların cevap süresi ve ömrü

Bir iyon-seçici elektrodun analitik amaçlarla kullanılabilmesi için, cevap süresinin oldukça kısa olması beklenir. Bu nedenle, elektrotların cevap süresinin belirlenmesinde, kronopotansiyometrik $E-t$ grafiklerinden yararlanıldı. Şekil 4.16 incelendiğinde, her bir iyodür ilavesinden sonra elektrodun 5 s'den daha kısa bir sürede dengeye ulaştığı görüldü. Bu süre, literatürde aynı tip iyodür-seçici elektrotlar için verilen cevap süreleri ile yarışabilecek kadar kısadır (Somer vd. 2001, Poursaberi vd. 2002, Zare vd. 2005, Singh ve Mehtab 2008, Shvedene vd. 2013, Rzhevskaja vd. 2016). Ayrıca cevap süresi, hazırlanan elektrotların, kalibrasyon çözeltilerinin her birine düşük derişimden yüksek derişime doğru olmak üzere daldırılıp, dengeye gelmesi için geçen süre kaydedilerek de belirlendi. Her iki iyonofor kullanılarak hazırlanan I-E2 ve II-E5 elektrotları için, cevap süresi 5-10 s olarak kabul edildi.

Elektrotların ömrü, aynı elektrodun her gün kalibrasyon eğrileri çizilip, eğimlerindeki değişim gözlenerek bulundu (Şekil 4.19). Çalışma aralığı sabit kalmak kaydıyla, elektrotların eğimlerinde yaklaşık % 5-10 oranında azalma olduğu ana kadar geçen süre elektrodun ömrü olarak kabul edildi. Bu süre, I-E2 ve II-E5 için beş ay olarak belirlendi. Bu elektrotların ömrünün, literatürdeki benzer elektrotları ile karşılaştırıldığında oldukça uzun olduğu görüldü (Ying vd. 1997, Song vd. 1998, Somer vd. 2001, Ganjali vd. 2002, Poursaberi vd. 2002, Lizonda-Sabater vd. 2002, Pouretedal vd. 2004, Chai vd. 2004, Farhadi vd. 2004, Zare vd. 2005, Maleki vd. 2007, Singh ve Mehtab 2008, Aslan vd. 2009, Benvidi vd. 2011, Sharma vd. 2014, Abdel-Haleem ve Shebab 2016, Rzhevskaja vd. 2016). Elektrotların ömrünün uzun olması, çalışmada kullanılan iyonoforların ortamın pH'sından etkilenmemesi nedeniyle oldukça kararlı ve dayanıklı bileşikler olmasından kaynaklanabilir.



Şekil 4.19 a. I-E2, b. II-E5 için elektrot ömrü (burada sadece her ay için bir veri grafiğe geçirildi).

4.1.5.3 Tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik

Elektrotların (I-E2 ve II-E5) tekrarlanabilirliğinin belirlenmesi için, aynı gün içerisinde aynı elektrot kullanılarak art arda on kez potansiyometrik kalibrasyon eğrileri çizildi. Bu eğrilerin eğimlerinin bağıl standart sapmaları hesaplandı. İki elektrot için de, bağıl standart sapmanın % 5'den daha küçük olduğu bulundu ve elektrot tekrarlanabilirliğinin oldukça iyi olduğu saptandı.

Tekrar üretilebilirliğin iyi olup olmadığı, aynı hazırlama yöntemiyle oluşturulan beşer tane I-E2 ve II-E5 elektrodunun her biri ile potansiyometrik kalibrasyon eğrileri çizilip, eğimlerin bağıl standart sapmalarının hesaplanmasıyla belirlendi. Bu durumda da, % 5'den daha küçük bir bağıl standart sapma değerinin hesaplanması, elektrotların tekrar üretilebilirliğinin oldukça iyi olduğunu gösterebilir.

4.1.5.4 Elektrotların seçiciliklerinin belirlenmesi

Hazırlanan elektrotların matris ortamında iyodür tayininde kullanılabilirliğinin araştırılması hedeflendiğinden, I-E2 ve II-E5 elektrodun seçicilik katsayıları ayrı çözelti ve sabit bozucu yöntemi olmak üzere iki ayrı yöntemle belirlendi: Bu amaçla, incelenen anyonlar tiyosiyanat, salisilat, nitrit, nitrat, benzoat, bromür, klorür, perklorat, formiyat, sitrat ve florürdür. Elde edilen sonuçlar çizelge 4.5'de verildi. Ayrı çözelti ve sabit bozucu yöntemiyle, I-E2 için, seçicilik katsayılarının sırasıyla;

SCN⁻ > Salisilat > NO₂⁻ > NO₃⁻ > Sitrat > Benzoat > Br⁻ > Cl⁻ > ClO₄⁻ > HCOO⁻ > F⁻
 Sitrat > SCN⁻ > Cl⁻ > Salisilat > ClO₄⁻ > NO₃⁻ > NO₂⁻ > Br⁻ ~ F⁻ > HCOO⁻ > Benzoat;

II-E5 için ise;

SCN⁻ > Salisilat > NO₃⁻ > NO₂⁻ > Benzoat > Br⁻ > Cl⁻ > ClO₄⁻ > Sitrat > HCOO⁻ > F⁻
 Sitrat > SCN⁻ > Salisilat > Cl⁻ ~ ClO₄⁻ > NO₃⁻ > NO₂⁻ > F⁻ > HCOO⁻ > Br⁻ > Benzoat

şeklinde değiştiği bulundu. Çizelgedeki sayısal değerlere bakıldığında söz konusu anyonların pek çoğunun, seçicilik katsayılarının oldukça küçük olduğu; dolayısıyla, çalışmada kullanılan iki paladyum kompleksinin iyodür için iyi bir iyonofor olduğunu göstermektedir. Ayrıca, seçicilik sırasının Hofmeister seçicilik sırasından (ClO₄⁻ ~ > SCN⁻ > I⁻ > NO₃⁻ > Br⁻ ~ N₃⁻ > NO₂⁻ > Cl⁻ > HCO₃⁻ ~ CH₃COO⁻) (Hidrofobikliğin azalış sırası) (Daunert vd. 1991) farklılık göstermesi de bu iki kompleksin iyodür iyonu için oldukça seçici bir iyonofor olduğunu düşündürülebilir. Literatürdeki diğer iyodür-seçici PVC membran elektrotlar için belirlenen seçicilik sıraları dikkate alındığında da, Aamrani vd. 1996, Ganjali vd. 2002, Pouretedal vd. 2004, Singh ve Mehtab 2008'deki elektrotlar için en bozucu iyonun SCN⁻ olduğu görülmektedir. Sonuç olarak, düşük derişimlerde tiyosiyanat ve salisilat iyonları olmak üzere bu çalışmada incelenen pek çok anyonun varlığında, hazırlanan bu iyodür-seçici elektrotların iyodür tayininde başarılı bir şekilde kullanılabileceği değerlendirildi.

Çizelge 4.5 Ayrı çözelti ve sabit bozucu yöntemiyle I-E2 ve II-E5 için bulunan seçicilik katsayıları

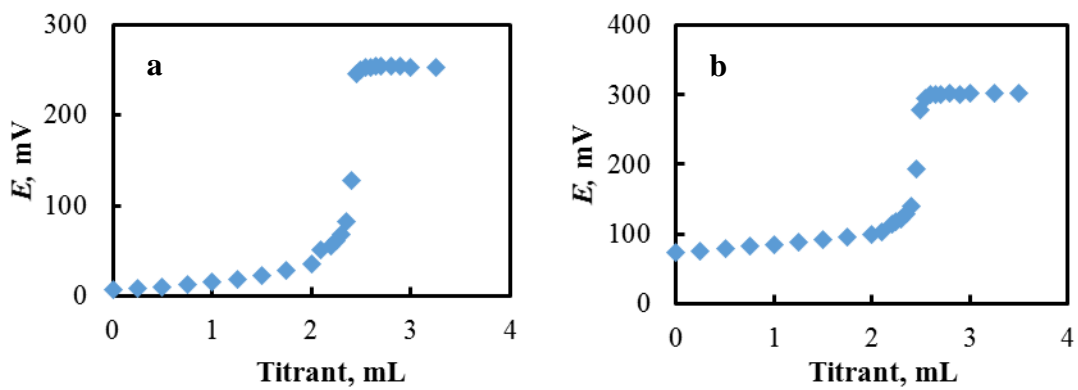
Elektrot	Seçicilik katsayıları, $K_{A,B}^{pot}$										
	Ayrı çözelti yöntemi										
	SCN ⁻	Salisilat	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	Benzoat	Br ⁻	ClO ₄ ⁻	Sitrat	Cl ⁻	F ⁻	HCOO ⁻
I-E2	-0,99	-1,02	-2,70	-3,23	-4,19	-4,52	-5,04	-4,01	-4,8	-5,44	-5,13
II-E5	-1,22	-2,74	-4,32	-4,04	-4,41	-4,94	-5,32	-5,59	-5,23	-5,76	-5,60
Sabit bozucu yöntemi											
I-E2	-2,03	-2,38	-3,57	-3,47	-5,35	-3,81	-2,54	-1,34	-2,24	-3,81	-4,4
II-E5	-2,85	-3,42	-3,88	-3,79	-6,45	-6,1	-3,65	-2,61	-3,65	-4,30	-5,76

4.1.5.5 Analitik uygulama

Optimum bileşimde hazırlanan I-E2 ve II-E5 elektrotların analitik amaçlı kullanılabilirliği araştırıldı. Bu amaçla, her bir elektrotla iki tip uygulama yapıldı. Bunların ilkinde, standart KI çözeltisinin standart AgNO_3 ile titrasyonu; ikincisi ise, iyodür içeren ilaç tabletlerinde (Jodid) iyodür tayini yapıldı. Bunlarla ilgili ayrıntılar aşağıda verildi.

Potasyum iyodürün gümüş nitrat ile titrasyonu

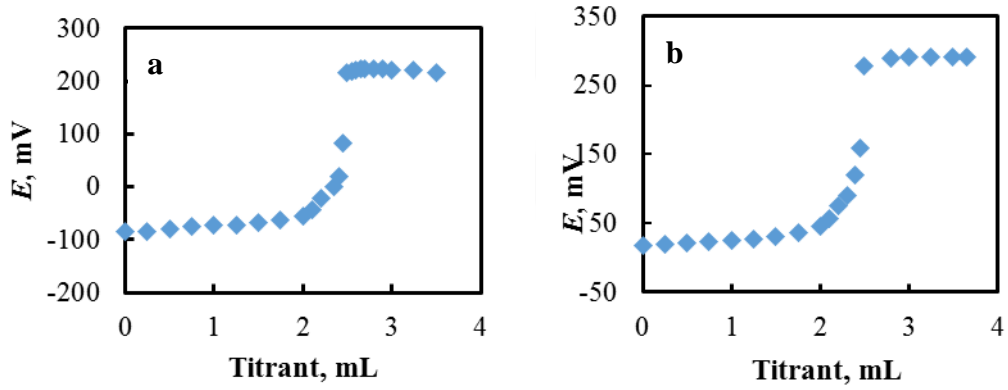
Bölüm 3.4.5’de de anlatıldığı gibi, gümüş nitrat çözeltisiyle standart potasyum iyodür çözeltisinin titrasyonunda; pH’sı 4,0’a ayarlanan standart potasyum iyodür çözeltisi, ayarlı gümüş nitrat çözeltisi ile titre edilip dönüm noktasındaki gümüş nitrat sarfiyatından iyodür miktarı hesaplandı. Bu deneyler her bir elektrot için dört kez tekrarlandı. I-E2 ve II-E5 ile elde edilen titrasyon eğrileri şekil 4.20’de verildi. Şekilden de görüleceği gibi, keskin bir dönüm noktası veren sigmoidal titrasyon eğrileri elde edildi. Buradan elde edilen sonuçlar, % 5’den daha küçük bir bağıl standart sapmaya sahiptir. Tüm bu sonuçlardan, söz konusu iki elektrodun da iyodür çözeltilerinin gümüş nitrat ile titrasyonunda indikatör elektrot olarak kullanılabileceğini gösterdi.



Şekil 4.20 a. I-E2, b. II-E5 PVC membran iyodür-seçici elektrotlar kullanılarak potasyum iyodürün AgNO_3 ile titrasyonu

İlaç tabletlerinde iyodür tayini

İlaç tabletlerinde iyodür tayininde hem potansiyometrik titrasyon hem de doğrudan potansiyometri yöntemi kullanıldı. Titrasyon yönteminde, elde edilen titrasyon eğrileri şekil 4.21'de; dört deneye ait olan sonuçlar çizelge 4.6'da verildi. Titrasyon eğrileri incelendiğinde, her iki elektrot ile de keskin dönüm noktalarının elde edildiği görüldü. Elde edilen veriler, Jodid tabletlerindeki beyan edilen değer (100 µg iyodür / tablet) ile karşılaştırılıp % geri kazanım değerleri hesaplandı. Çizelgeden görüleceği gibi, geri kazanım değerleri % 100'e yakın bulundu. Sonuç olarak, I-E2 ve II-E5 elektrotlarının iyodür içeren ilaç tabletlerinde iyodürün başarılı bir şekilde tayini için indikatör elektrot olarak kullanılabilceği düşünüldü.



Şekil 4.21 a. I-E2, b. II-E5 PVC membran iyodür-seçici elektrotlar kullanılarak tabletlerdeki iyodürün AgNO₃ ile titrasyonu

Ayrıca, ilaçlarda bulunan iyodürün tayininde, doğrudan potansiyometri yani kalibrasyon yöntemi kullanıldı. Bu amaçla, bölüm 3.4.5'de anlatıldığı gibi, elde edilen kalibrasyon eğrilerinden her bir ilaç numunesindeki tablet başına düşen iyodür miktarı hesaplandı ve yaklaşık 99,7 µg / tablet olarak bulundu (Çizelge 4.7). Buradan hesaplanan % 99,7'lik geri kazanım değeri tabletlerde iyodür tayininde doğrudan potansiyometri yönteminin de kullanılabilceğini gösterdi. Ayrıca, ileride biyolojik ortamlarda da, iyodür tayini yapmak gerektiğinde, bu elektrotların kullanılabilceği düşünülebilir.

İlaç tabletlerinde bulunan katkı maddelerinin etkisini daha iyi belirlemek amacıyla, tabletlerden hazırlanan çözeltilerin belli miktarlarına standart iyodür çözeltisi ilave

edilerek, doğrudan potansiyometri yöntemiyle toplam iyodür miktarı (ilaçtaki+eklenen) tayin edildi ve çizelge 4.7’de verildi. Elde edilen bulgulardan hesaplanan %’de geri kazanım değerlerinin 100’e yakın olması, tabletteki katkı maddelerinin tayini bozmadığının bir göstergesi olarak değerlendirildi.

Çizelge 4.6 Jodid tabletlerinde I-E2 ve II-E5 elektrotları kullanılarak bulunan iyodür miktarları ve yüzde geri kazanım değerleri

Deney Sayısı	I-E2		II-E5	
	Potansiyometrik Titrasyon, µg	Geri kazanım, %	Potansiyometrik Titrasyon, µg	Geri kazanım, %
1	99,7	99,7	99,7	99,7
2	101,7	101,7	97,7	97,7
3	97,7	97,7	103,7	103,7
4	105,7	105,7	101,7	101,7
Ortalama değer ^a	101,1±5,5	101,2±5,4 t _d : 0,67	100,7±4,1	100,7±4,1 t _d : 0,54
Beyan edilen değer: 100 µg iyodür / tablet % 95 CL, SD: 3 için t _k : 3,18				

^a% 95 CL, $\bar{X} \pm ts/\sqrt{N}$ (N=4)

Çizelge 4.7 Doğrudan potansiyometri yöntemi kullanılarak Jodid tabletlerindeki^a iyodür miktarının I-E2 ve II-E5 elektrotları yardımıyla tayininden elde edilen sonuçlar

Eklenen/mg,	I-E2		II-E5	
	Bulunan / mg	Geri kazanım/ %	Bulunan / mg	Geri kazanım/ %
-	0,0997	-	0,0997	-
1,588	1,617	95,8	1,612	95,5
3,275	3,167	93,8	3,189	94,5
6,350	6,41	99,4	6,501	100,8

Beyan edilen değer: 100 µg / tablet

Katı-temaslı İyodür- Seçici Elektrotlar

Membrandan elektroaktif bileşenlerin zamanla numuneye sızması, dolayısıyla da elektrot ömrünün kısalması, iç dolgu çözeltisinin buharlaşması ve elektrodun dikey konumda kullanılma zorunluluğu iç dolgu çözeltili PVC membran elektrotların kullanılmasındaki en büyük sınırlamalardır. İç dolgu çözeltisinin gerekmemesi, elektrotla çözelti arasındaki dengenin genellikle daha hızlı kurulabilmesi, elektrot yapımının ve küçük boyutta hazırlanmasının kolay olması, daha düşük gözlenebilme sınırlarına ulaşılabilmesi, daha kararlı ve tekrarlanabilir sonuçların elde edilmesi ve PVC membranlı elektrotların getirdiği sınırlamaların ortadan kalkması gibi üstünlüklerinden dolayı, iç dolgu çözeltisiz katı-temaslı elektrotların yapımı önem kazanmaktadır (Sil vd. 2001, Mazloum vd. 2002, Ardakani vd. 2003, Golabi vd. 2003, Abbospour vd. 2004, Lu vd. 2004 ve Zare vd. 2004). Bu tip elektrotlara ilk örnekler, ticari olarak da bulunan, kristal membranlı elektrotlar olup, bunlar genellikle gümüş klorür, gümüş sülfür ve bakır sülfür gibi suda çözünmeyen tuzlardan oluşturulan disklerle iletken bir tel tutturulmasıyla hazırlanır. 1970'li yıllarda ise, kaplanmış tel elektrotların geliştirilmesiyle (Catrall vd. 1971) yeni bir iç dolgu çözeltisiz elektrot tasarımı sağlanmasına rağmen, tekrarlanabilirliğinin düşük olması ve potansiyel okumalarındaki kararsızlıklar, iç dolgu çözeltisiz elektrot yapımında farklı yaklaşımların ortaya çıkmasına ön ayak olmuştur. Karbon nanotüp ve nanopartikül materyallerinin kullanımıyla iç dolgu çözeltisiz elektrotların hazırlanması son yıllarda yaygınlaşmaya başlamıştır (Crespo vd. 2008, Ampurdanes vd. 2009, Crespo vd. 2009, Bagheri vd. 2013, Guinovart vd. 2013, Parra vd. 2013, Soleimani vd. 2013, Zayed vd. 2013, Abbaspour vd. 2014, Agrahari vd. 2014). Bu amaçla, en yaygın kullanılan nanomateryaller metal oksit nanopartikülleri ve karbon nanotüplerdir. Bu tip malzemeler kullanılarak hazırlanan potansiyometrik katı-temaslı iyodür-seçici elektrotlarla ilgili bazı çalışmalara literatürde rastlanmaktadır (Karimipour vd. 2012, Crespo vd. 2009, Crespo vd. 2009, Abbaspour vd. 2014). Bu çalışmada, ilk defa iyonofor I ve iyonofor II kullanılarak (i) PVC membran kaplı ve (ii) MWCNT içeren PVC membran kaplı katı-temaslı elektrotlar hazırlandı. Bu tip elektrotlar, membran bileşimi ve performans özellikleriyle birlikte çizelge 4.8'de; ayrıntıları ise aşağıda verildi.

4.2.1 PVC membran kaplı katı-temaslı iyodür-seçici elektrotlar

Bölüm 4.1’de ayrıntılı bir şekilde incelenen iç dolgu çözeltili PVC membran elektrotların optimum membran bileşiminde (% 2 iyonofor) kullanılarak, hem iyonofor I hem de iyonofor II ile PVC membran kaplı katı-temaslı iyodür-seçici elektrotlar (KTI-E2 ve KTII-E2) ve iyonofor içermeyen elektrotlar (KTI-E0 ve KTII-E0), Bölüm 3.2.1.2’ye göre, hazırlandı. PVC membranların lipofilik özelliğinden dolayı, iyonofor içermeyen elektrotların da dar bir iyodür derişim aralığında (pI: 1-3); ancak düşük bir eğimle iyodüre duyarlı olduğu gözlemlendi. İyonofor I ve iyonofor II’yi içeren PVC membran kaplı katı-temaslı elektrotların sırasıyla çalışma aralığı pI:1-5 ve 1-6; eğimleri ise, $57,8 \pm 0,6$ mV/pI ve $57,5 \pm 0,4$ mV/pI olarak bulundu. Katı-temaslı elektrotların performans özellikleri iç dolgu çözeltili PVC membran elektrotlarınkıyla (I-E2 ve II-E5, çizelge 4.1) karşılaştırıldığında, her iki tip elektrodun da çalışma aralıklarının aynı; ancak katı-temaslı elektrotların eğimlerinin ise, Nernst eğimine daha yakın olduğu görüldü. İç dolgu çözeltili elektrotlarda olduğu gibi, membran bileşiminin değişmesiyle elektrot cevabının nasıl etkilendiğini ayrıntılı olarak incelemek için, katı-temaslı elektrotlarda da iyonofor oranı % 1 (KTI-E1 ve KTII-E1) ve % 3 (KTI-E3 ve KTII-E3) olacak şekilde hazırlandı. Bu elektrotların çalışma aralıkları aynı kaldığı halde, eğimlerinin Nernst eğiminden daha düşük olduğu gözlemlendi. İyonofor yüzdesine bağlı olarak katı-temaslı iyodür-seçici elektrotların kalibrasyon eğrileri şekil 4.22’de verildi. Sonuç olarak, söz konusu iyonoforlarla hazırlanan iç dolgu çözeltili PVC membranlarla PVC membran kaplı katı-temaslı elektrotların potansiyometrik cevabının, iyonofor oranından aynı şekilde etkilendiği düşünüldü.

Plastikleştirici/PVC oranı 2,30; iyonofor oranı % 2 de sabit tutularak *o*-NPOE’den başka beş farklı plastikleştirici kullanılarak da iyonofor I ile KTI-E4–KTI-E8; iyonofor II ile KTII-E4–KTII-E8 elektrotları hazırlandı ve bu elektrotların performans faktörleri sırasıyla KTI-E2 ve KTII-E2 ile karşılaştırıldığında (Çizelge 4.8, Şekil 4.23), genellikle hem eğim hem de çalışma aralığı yönünden en iyi plastikleştiricinin *o*-NPOE olduğu belirlendi. Bu sonucun da, iç dolgu çözeltili PVC membran elektrotlar (I-E7–I-E11 ve II-E7–II-E11) için elde edilenlerle uyumlu olduğu görüldü.

Çizelge 4.8 İyonofor I ve iyonofor II kullanılarak hazırlanan katı-temaslı iyodür-seçici elektrotların membran bileşimleri ve bazı performans özellikleri

Elektrot no ^a	Membran Bileşimi				Performans Özellikleri		
	İyonofor, %	Plastikleştirici/PVC, m/m	İA, %	MWCNT, %	DÇA, ^b pI	Eğim, ^c mV/pI	R ²
İyonofor I ile hazırlanan katı-temaslı iyodür-seçici elektrotlar							
KTI-E0	0	2,30 <i>o</i> -NPOE	-	-	1-3	40,1±3,1	0,9931
KTI-E1	1	2,30 <i>o</i> -NPOE	-	-	1-5	48,3±2,1	0,9948
KTI-E2	2	2,30 <i>o</i>-NPOE	-	-	1-5	57,8±0,6	0,9963
KTI-E3	3	2,30 <i>o</i> -NPOE	-	-	1-5	49,9±1,3	0,9977
KTI-E4	2	2,30 DBF	-	-	2-5	21,4±2,4	0,9910
KTI-E5	2	2,30 <i>o</i> -NPPE	-	-	1-5	49,7±3,5	0,9983
KTI-E6	2	2,30 BEHF	-	-	2-5	55,4±1,8	0,9939
KTI-E7	2	2,30 BEHA	-	-	1-5	48,9±2,5	0,9898
KTI-E8	2	2,30 BEHS	-	-	1-4	42,0±3,9	0,9953
KTI-E9	2	2,30 <i>o</i> -NPOE	0,94 TBATFB	0,12 MWCNT	1-5	28,2±1,4	0,9927
KTI-E10	2	2,30 <i>o</i> -NPOE	1,89 TDATpKFB	0,11 MWCNT	1-5	39,2±1,7	0,9907
KTI-E11	2	2,30 <i>o</i> -NPOE	0,57 THATFB	0,12 MWCNT	1-5	35,8±1,2	0,9972
KTI-E12	0	2,30 <i>o</i> -NPOE	-	0,12 MWCNT	2-5	21,8±3,1	0,9916
KTI-E13	1	2,30 <i>o</i> -NPOE	-	0,12 MWCNT	1-5	47,4±1,4	0,9989
KTI-E14	2	2,30 <i>o</i>-NPOE	-	0,12 MWCNT	1-5	60,5±0,4	0,9989
KTI-E15	3	2,30 <i>o</i> -NPOE	-	0,12 MWCNT	1-5	51,8±0,6	0,9904
KTI-E16	2	2,30 <i>o</i> -NPOE	-	0,06 MWCNT	1-5	49,2±0,9	0,9968
KTI-E17	2	2,30 <i>o</i> -NPOE	-	0,24 MWCNT	1-5	50,5±1,1	0,9979
KTI-E18	2	2,30 <i>o</i>-NPOE	-	0,12 MWCNT-OH	1-5	58,9±0,5	0,9985
KTI-E19	2	2,30 <i>o</i>-NPOE	-	0,12 MWCNT-COOH	1-5	59,1±0,5	0,9994
KTI-E20	2	2,30 DBF	-	0,12 MWCNT	2-5	51,5±0,9	0,9906
KTI-E21	2	2,30 <i>o</i> -NPPE	-	0,12 MWCNT	1-5	50,8 ±2,1	0,9962
KTI-E22	2	2,30 BEHF	-	0,12 MWCNT	1-4	35,9±0,8	0,9984

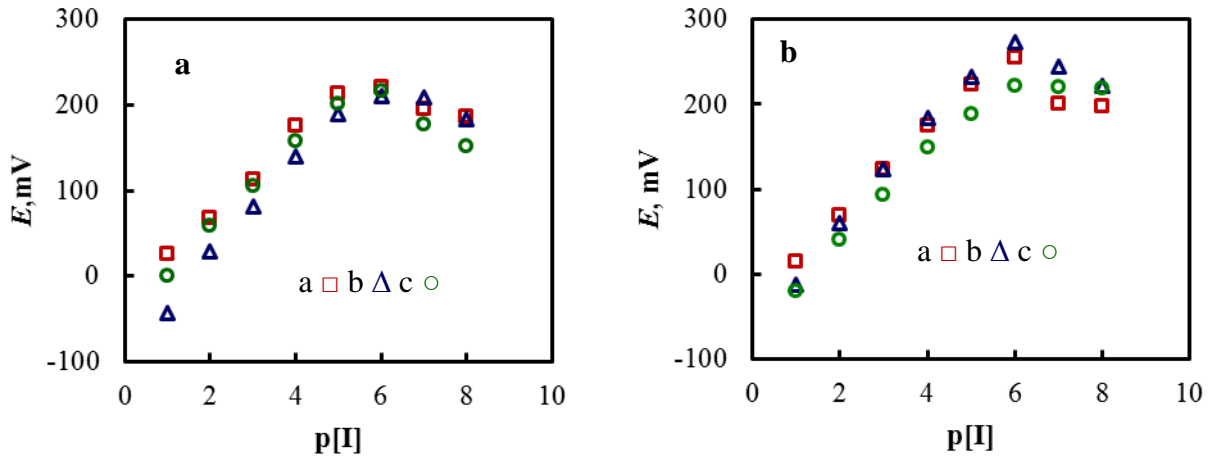
Çizelge 4.8 İyonofor I ve iyonofor II kullanılarak hazırlanan katı-temaslı iyodür-seçici elektrotların membran bileşimleri ve bazı performans özellikleri (devam)

Elektrot no ^a	Membran Bileşimi				Performans Özellikleri		
	İyonofor, %	Plastikleştirici/PVC, m/m	İA, %	MWCNT, %	DÇA, ^b pI	Eğim, ^c mV/pI	R ²
İyonofor I ile hazırlanan katı-temaslı iyodür-seçici elektrotlar							
KTI-E23	2	2,30 BEHA	-	0,12 MWCNT	1-4	35,3±1,3	0,9889
KTI-E24	2	2,30 BEHS	-	0,12 MWCNT	1-4	26,8 ±1,7	0,9910
KTI-E25	2	2,19 <i>o</i> -NPOE	-	0,12 MWCNT	1-5	49,9±1,7	0,9982
KTI-E26	2	2,09 <i>o</i> -NPOE	-	0,12 MWCNT	1-5	52,7±2,1	0,9902
KTI-E27	2	1,99 <i>o</i> -NPOE	-	0,12 MWCNT	1-5	51,9±1,3	0,9953
KTI-E28	2	1,91 <i>o</i> -NPOE	-	0,12 MWCNT	2-5	51,7±1,8	0,9945
KTI-E29	2	1,83 <i>o</i> -NPOE	-	0,12 MWCNT	1-5	47,7±0,9	0,9923
KTI-E30	2	1,75 <i>o</i> -NPOE	-	0,12 MWCNT	1-5	53,2±2,5	0,9921
İyonofor II ile hazırlanan katı-temaslı iyodür-seçici elektrotlar							
KTII-E0	0	2,30 <i>o</i> -NPOE	2,17 TDATpKFB	-	1-3	36,0±4,0	0,9985
KTII-E1	1	2,30 <i>o</i> -NPOE	2,15 TDATpKFB	-	1-6	48,8±1,1	0,9933
KTII-E2	2	2,30 <i>o</i>-NPOE	2,12 TDATpKFB	-	1-6	57,5±0,4	0,9955
KTII-E3	3	2,30 <i>o</i> -NPOE	2,11 TDATpKFB	-	1-6	48,9±2,4	0,9889
KTII-E4	2	2,30 DBF	2,12 TDATpKFB	-	1-5	42,0±2,3	0,9984
KTII-E5	2	2,30 <i>o</i> -NPPE	2,12 TDATpKFB	-	1-4	42,9±3,4	0,991
KTII-E6	2	2,30 BEHF	2,12 TDATpKFB	-	1-5	40,2±1,8	0,9953
KTII-E7	2	2,30 BEHA	2,12 TDATpKFB	-	1-5	49,2±2,5	0,9926
KTII-E8	2	2,30 BEHS	2,12 TDATpKFB	-	1-4	45,6±0,9	0,9918
KTII-E9	2	2,30 <i>o</i> -NPOE	1,05 TBATFB	-	1-5	50,3±2,3	0,9967
KTII-E10	2	2,30 <i>o</i> -NPOE	0,64 THATFB	-	1-5	52,3±3,4	0,9978
KTII-E11	2	2,30 <i>o</i> -NPOE	1,05 TBATFB	0,12 MWCNT	2-5	36,9 ±2,5	0,9921
KTII-E12	2	2,30 <i>o</i> -NPOE	0,64 THATFB	0,12 MWCNT	2-5	48,7 ±2,1	0,9974
KTII-E13	0	2,30 <i>o</i> -NPOE	2,17 TDATpKFB	0,12 MWCNT	2-4	28,8±1,9	0,9976

Çizelge 4.8 İyonofor I ve iyonofor II kullanılarak hazırlanan katı-temaslı (KT) iyodür-seçici elektrotların membran bileşimleri ve bazı performans özellikleri (devam)

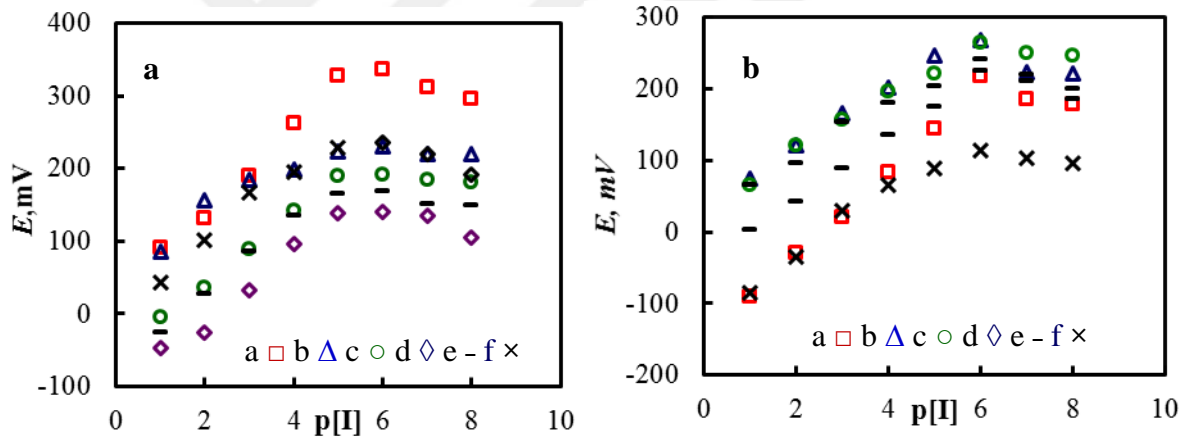
Elektrot no ^a	Membran Bileşimi				Performans Özellikleri		
	İyonofor, %	Plastikleştirici/PVC, m/m	İA, %	MWCNT, %	DÇA, ^b pI	Eğim, ^c mV/pI	R ²
İyonofor II ile hazırlanan katı-temaslı iyodür-seçici elektrotlar							
KTII-E14	1	2,30 <i>o</i> -NPOE	2,14 TDATpKFB	0,11 MWCNT	1-6	48,8±0,9	0,9894
KTII-E15	2	2,30 <i>o</i> -NPOE	2,12 TDATpKFB	0,11 MWCNT	1-6	60,1±0,5	0,9977
KTII-E16	3	2,30 <i>o</i> -NPOE	2,10 TDATpKFB	0,11 MWCNT	1-6	48,1±2,4	0,9893
KTII-E17	2	2,30 <i>o</i> -NPOE	2,12 TDATpKFB	0,06 MWCNT	1-6	50,4±0,8	0,9969
KTII-E18	2	2,30 <i>o</i> -NPOE	2,12 TDATpKFB	0,24 MWCNT	1-6	50,8±1,2	0,9985
KTII-E19	2	2,30 <i>o</i> -NPOE	2,12 TDATpKFB	0,11 MWCNT-OH	1-6	59,4±0,9	0,9978
KTII-E20	2	2,30 <i>o</i> -NPOE	2,12 TDATpKFB	0,11 MWCNT-COOH	1-6	59,3±0,6	0,9973
KTII-E21	2	2,30 DBF	2,12 TDATpKFB	0,11 MWCNT	1-6	47,6±2,1	0,9948
KTII-E22	2	2,30 <i>o</i> -NPPE	2,12 TDATpKFB	0,11 MWCNT	1-6	41,8±1,8	0,9884
KTII-E23	2	2,30 BEHF	2,12 TDATpKFB	0,11 MWCNT	1-5	43,2±2,6	0,9924
KTII-E24	2	2,30 BEHA	2,12 TDATpKFB	0,11 MWCNT	1-5	37,9±4,2	0,9932
KTII-E25	2	2,30 BEHS	2,12 TDATpKFB	0,11 MWCNT	1-6	49,0±3,6	0,9918
KTII-E26	2	2,19 <i>o</i> -NPOE	2,12 TDATpKFB	0,11 MWCNT	2-5	43,5±4,1	0,9989
KTII-E27	2	2,09 <i>o</i> -NPOE	2,12 TDATpKFB	0,11 MWCNT	1-4	58,8±2,4	0,9969
KTII-E28	2	1,99 <i>o</i> -NPOE	2,12 TDATpKFB	0,11 MWCNT	2-5	62,3±1,9	0,9899
KTII-E29	2	1,91 <i>o</i> -NPOE	2,12 TDATpKFB	0,11 MWCNT	1-4	52,9±2,7	0,9943
KTII-E30	2	1,83 <i>o</i> -NPOE	2,12 TDATpKFB	0,11 MWCNT	1-5	48,7±3,0	0,9893
KTII-E31	2	1,75 <i>o</i> -NPOE	2,12 TDATpKFB	0,11 MWCNT	1-5	43,3±2,1	0,9953

^aKT. Katı temaslı elektrot, ^bDÇA. Doğrusal çalışma aralığı, ^c% 95 CL, $\bar{x} \pm ts/\sqrt{N}$ (N=5)



Şekil 4.22 a. İyonofor I, b. İyonofor II ile hazırlanan PVC membran kaplı katı-temaslı iyodür-seçici elektrotların, potansiyometrik cevabına iyonofor oranının etkisi

a. % 1 (KTI-E1 ve KTII-E1), b. % 2 (KTI-E2 ve KTII-E2) ve c. % 3 (KTI-E3 ve KTII-E3)



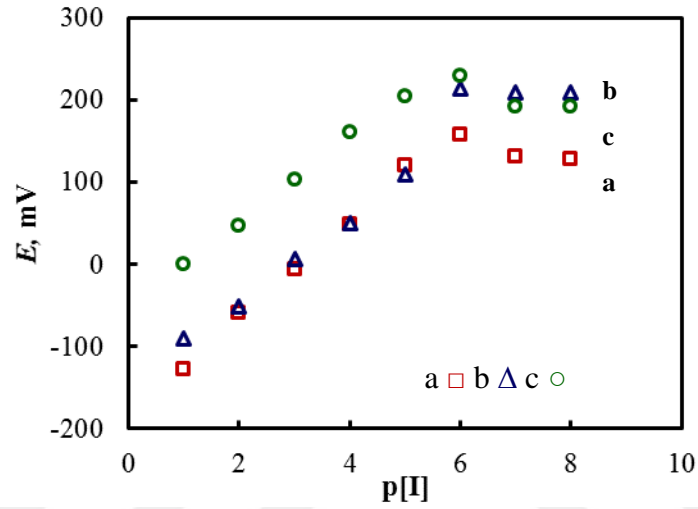
Şekil 4.23 a. İyonofor I, b. İyonofor II ile hazırlanan PVC membran kaplı katı-temaslı iyodür-seçici elektrotların, potansiyometrik cevabına plastikleştirici türünün etkisi

a. *o*-NPOE (KTI-E2 ve KTII-E2), b. DBF (KTI-E4 ve KTII-E4), c. *o*-NPPE (KTI-E5 ve KTII-E5), d. BEHF (KTI-E6 ve KTII-E6), e. BEHA (KTI-E7 ve KTII-E7) ve f. BEHS (KTI-E8 ve KTII-E8)

İyonofor II ile hazırlanan iç dolgu çözeltili elektrotların iyodür-seçiciliğinde İA'nın ve bunun türünün etkin olduğu Bölüm 4.1'de belirlenmişti. Bu iyonoforu içeren katı-temaslı elektrotların performansında İA türünün etkisini incelemek için, TDAT p KFB ile hazırlanan elektrotlara ilave olarak farklı İA olan TBATFB (KTII-E9) ve THATFB (KTII-E10) kullanılarak da elektrot hazırlandı. Çizelge 4.8 ve şekil 4.24'den, en iyi

İA'nın TDATpKFB olduğu belirlendi. Bunun nedeninin, İA'daki katyonik grupların boyutuyla ilgili olabileceği düşünüldü.

PVC membran ile kaplı katı-temaslı iyodür-seçici elektrotların cevabı, iç dolgu çözeltili PVC membran elektrotlarla karşılaştırıldığında, katı-temaslılar için elde edilen eğimin Nernst eğimine daha yakın olduğu sonucuna varıldı.



Şekil 4.24 İyonofor II kullanılarak hazırlanan PVC membran kaplı katı-temaslı iyodür-seçici elektrotların potansiyometrik cevabına iletkenlik arttırıcısının etkisi

a. TDATpKFB (KTII-E2), b. TBATFB (KTII-E9) ve c. THATFB (KTII-E10)

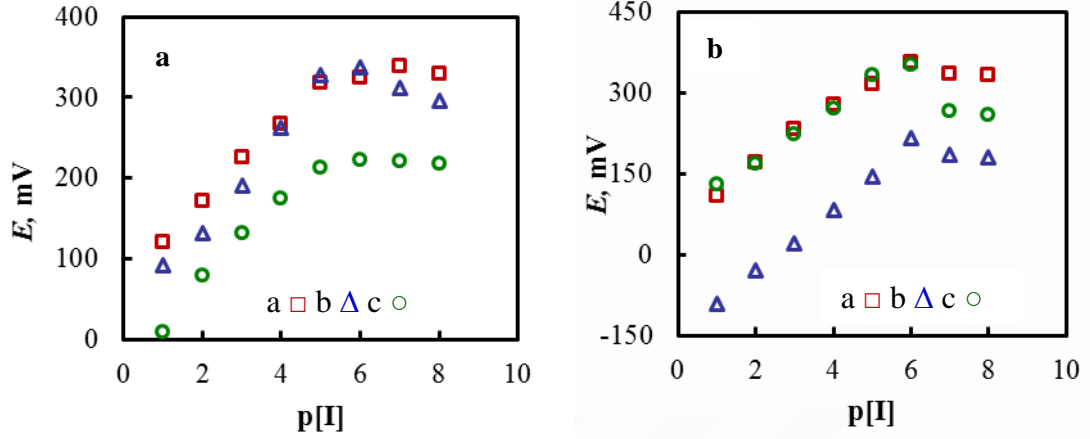
4.2.2 MWCNT içeren PVC membran kaplı katı-temaslı iyodür-seçici elektrotlar

Yüksek reaksiyon aktivitesi, yüksek katalitik etkinlik, yüksek yüzey/hacim oranı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi gibi faydalı özellikleri olan MWCNT'ler genel olarak metalik karakterli oldukları için, İSE membranlarında kullanıldıklarında ilgili sinyali daha iyi aktararak mükemmel bir iyon-elektron iletimi sağladıkları söylenmektedir. MWCNT'lerin iletkenliği çoğunlukla en dış katmandan sağlanırken, iç katmanla olan etkileşimlerin de membranın elektriksel özelliklerini değiştirebileceği ifade edilmektedir. Ayrıca, MWCNT'lerin hidrofobikliğinin bir sonucu olarak, MWCNT kullanılarak hazırlanan iyon-elektron aktarımının olduğu membran ile iletken yüzey (GC) arasındaki su tabakasının oluşmasının önlenebileceği de literatürde belirtilmiştir (Parra Arnó 2012). Bu nedenle, tez çalışmasında da, MWCNT'nin etkisini incelemek

amacıyla; hem iyonofor I hem de iyonofor II'li MWCNT'li katı-temaslı elektrotlar Bölüm 3.2.1.2'de belirtildiği gibi, *o*-NPOE/PVC oranı 2,30'da sabit tutularak % 2 iyonofor içeren membran çözeltilerine 0,25 mg (% 0,06), 0,5 mg (% 0,12) ve 1,0 mg (% 0,24)'lük MWCNT katılarak membran kokteylleri hazırlandı. Bu kokteyllerden 10 µL'lik kısımlar alınarak GC elektrot yüzeyine kaplanarak her iki iyonofor için üçer elektrot (KTI-E16, KTI-E14, KTI-E17; KTII-E17, KTII-E15, KTII-E18) hazırlandı (Çizelge 4.9 ve Şekil 4.25). Eğim yönünden incelendiğinde, hem iyonofor I'li hem de iyonofor II'li elektrotlar arasında en iyi performans % 0,12 MWCNT'li elektrotlarla elde edildi. Optimum MWCNT miktarı olarak % 0,12 seçildi. Bu MWCNT yüzdesi aynı tutulmak kaydıyla, MWCNT-OH (KTI-E18 ve KTII-E19) ve MWCNT-COOH (KTI-E19 ve KTII-E20) formundaki MWCNT'lerin de elektrot performansına etkisi incelendi. Çizelge 4.8'dan da görüleceği gibi, hidroksil ve karboksil grubu içeren MWCNT'lerin de süstitüent içermeyen ile aynı çalışma aralığında Nernst eğimine sahip olduğu belirlendi. Sonuç olarak, MWCNT içeren elektrotların performansının, bu çalışmada hazırlanan diğer tüm elektrotların performansından çok daha iyi olması, bu nanomalzemelerin membrana iletkenlik kazandırması ve iyon-elektron aktarımını kolaylaştırmasından kaynaklandığı şeklinde değerlendirildi. Bu sonuç literatür verileriyle de uyumludur (Parra Arnó 2012).

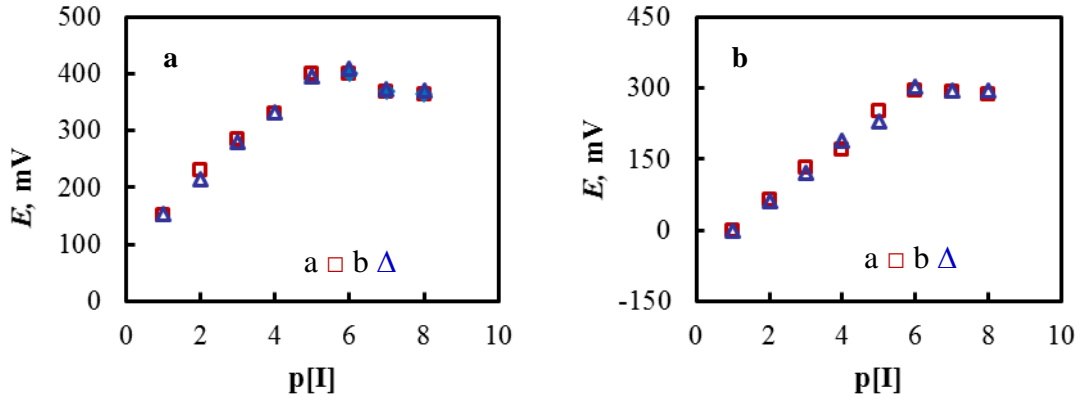
Substrat elektrodun cinsinin ve membran kalınlığının etkisini incelemek için, 10 µL ve 20 µL'lik membran kokteyli hem GC hem de Pt elektrot yüzeyine kaplanarak dört farklı elektrot hazırlandı (Şekil 4.26). Elektrot yüzeyine damlatılan kokteyl hacmi ile membran kalınlığının orantılı olduğu varsayıldı. Bu şekilde elde edilen katı-temaslı iyodür-seçici elektrotlara ait performans faktörleri çizelge 4.7'de; kalibrasyon eğrileri ise şekil 4.27'de verildi. Şekilden de görüldüğü gibi, hem iki membran kalınlığında da elektrotların Pt veya GC olmasına bağlı olmaksızın eğim ve çalışma aralığının aynı kaldığı; ancak, daha ince membranlı elektrotların performansının daha iyi olduğu gözlemlendi (Şekil 4.27). Bundan sonraki çalışmalarda, 10 µL membran kokteyliyle kaplanmış GC elektrot substrat olarak kullanıldı. İnce film tabakasıyla kaplı elektrodun kalın filmle kaplı olana göre daha iyi cevap vermesi, elektrodun daldırıldığı çözeltilerde daha çabuk dengeye gelmesinden ve yüzeyin daha homojen kaplanmış olmasından dolayı kararlı cevaplar vermesinden kaynaklandığı düşünüldü. Literatürde kalın

filmlerle kaplanan elektrotların cevabının dengeye gelmesi için gereken sürenin daha uzun olduğu ifade edilmektedir (Vanamo vd. 2016).



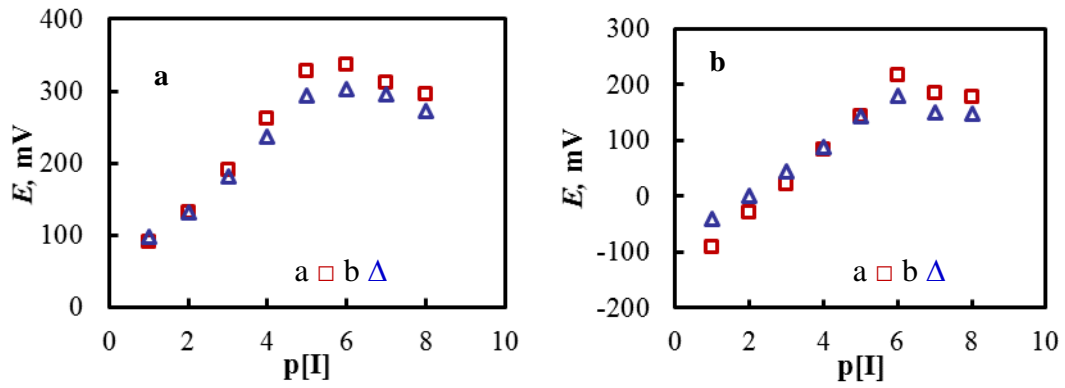
Şekil 4.25 a. İyonofor I, b. İyonofor II ile hazırlanan PVC membran kaplı katı-temaslı iyodür-seçici elektrotların, potansiyometrik cevabına MWCNT miktarının etkisi

a. % 0,06 MWCNT (KTI-E16 ve KTIIE-17), b. % 0,12 MWCNT (KTI-E14 ve KTIIE-15) ve c. % 0,24 MWCNT (KTI-E17 ve KTIIE-18)



Şekil 4.26 a. İyonofor I, b. İyonofor II kullanılarak hazırlanan katı-temaslı iyodür-seçici elektrotların potansiyometrik cevabına substrat elektrodun etkisi

a. Pt, b. GC yüzeyleri



Şekil 4.27 a. İyonofor I, b. iyonofor II kullanılarak hazırlanan katı-temaslı iyodür-seçici elektrotların potansiyometrik cevabına membran kalınlığının etkisi

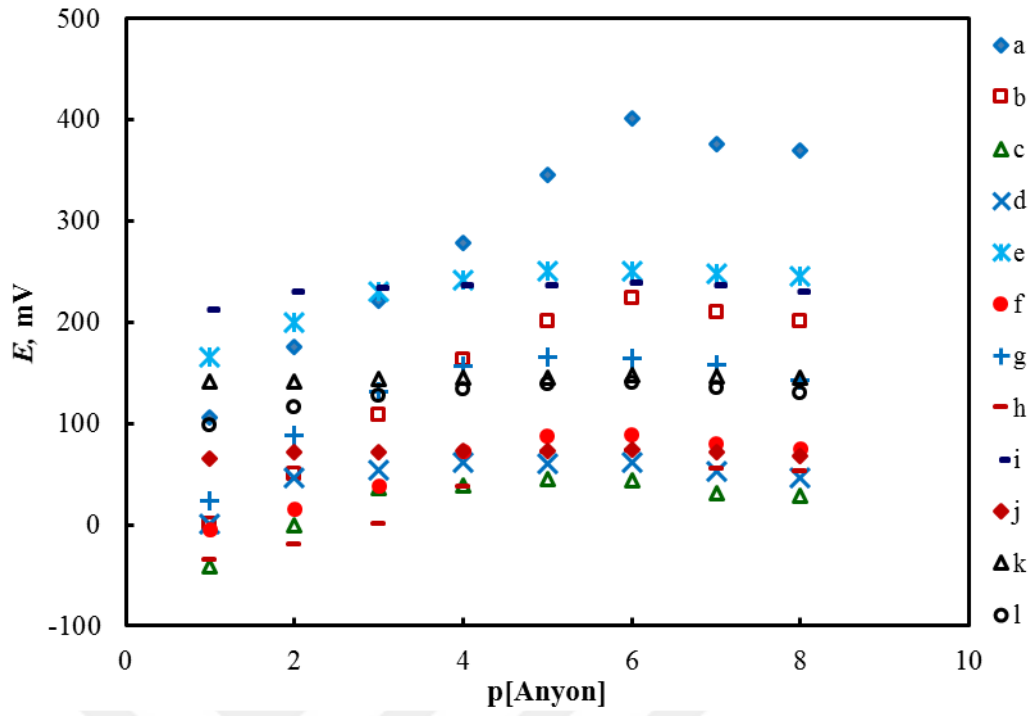
Membran kokteyl hacmi; a. 10 µL, b. 20 µL

Çizelge 4.9 Katı-temaslı iyodür-seçici elektrotların performansına MWCNT miktarının ve membran kalınlığının etkisi

İyonofor I				
MWCNT, %	10 µL		20 µL	
	Eğim ^a , mV/pI	DÇA, pI	Eğim ^a , mV/pI	DÇA, pI
0,06	49,2±0,9	1-5	41,1±1,7	1-5
0,12	60,5±0,4	1-5	49,0±1,2	1-5
0,24	50,5±1,1	1-5	45,6±1,4	1-5
İyonofor II				
0,06	50,4±0,8	1-6	44,3±2,1	1-6
0,12	60,1±0,5	1-6	44,7±0,7	1-6
0,24	50,8±1,2	1-6	43,6±1,7	1-6

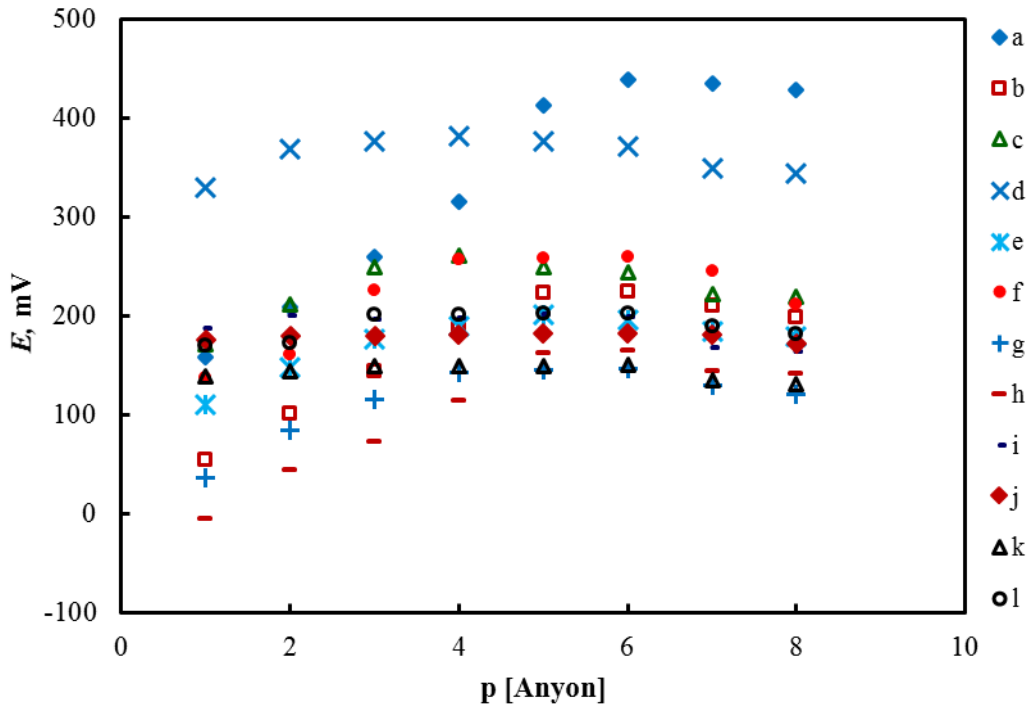
^a % 95 CL, $\bar{X} \pm ts/\sqrt{N}$ (N=5)

Yukarıda da belirtildiği şekilde hazırlanan MWCNT'li katı-temaslı elektrotların (KTI-E14 ve KTII-E15) iyodüre ilave olarak hangi anyonlara duyarlı olduğunu belirlemek amacıyla; tiyosiyanat, salisilat, nitrit, nitrat, benzoat, bromür, klorür, perklorat, formiyat, sitrat ve florür anyonlarına potansiyometrik cevabı incelendi. İyonofor I ve iyonofor II ile elde edilen bu kalibrasyon grafikleri sırasıyla şekil 4.28, 4.29'da verildi. Şekilden de görüleceği gibi, bu katı-temaslı elektrotların en yüksek duyarlılıkla iyodüre; perklorat ve tiyosiyanat anyonlarına ise düşük bir eğimle cevap verdiği gözlemlendi. İncelenen diğer anyonlar için, elektrot cevaplarının yüksek derişimlerde oldukça düşük, düşük derişimlerde ise ihmal edilebilecek düzeyde olduğu belirlendi. Sonuç olarak, söz konusu metal komplekslerinin katı-temaslı iyodür-seçici elektrot yapımında da etkin iyonoforlar olabileceği düşünüldü.



Şekil 4.28 İyonofor I kullanılarak hazırlanan MWCNT'li katı-temaslı elektrodun (KTI-E14) çeşitli anyonlara cevabı

a. Γ^- , b. SCN^- , c. Br^- , d. Cl^- , e. NO_3^- , f. NO_2^- , g. Salisilat, h. ClO_4^- , i. HCOO^- , j. Sitrata, k. F^- ve l. Benzoat (pH 4,0'da)



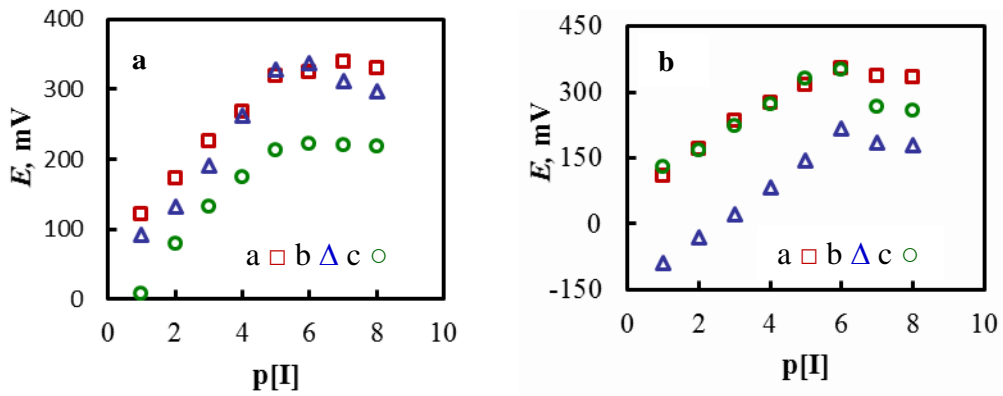
Şekil 4.29 İyonofor II kullanılarak hazırlanan MWCNT'li katı-temaslı elektrodun (KTII-E15) çeşitli anyonlara cevabı

a. Γ^- , b. SCN^- , c. Br^- , d. Cl^- , e. NO_3^- , f. NO_2^- , g. Salisilat, h. ClO_4^- , i. HCOO^- , j. Sitrata, k. F^- ve l. Benzoat (pH 4,0'da)

4.2.3 Elektrot cevabına membran bileşiminin etkisi

MWCNT içeren katı-temaslı iyodür-seçici elektrotlarda MWCNT oranını belirledikten sonra, iyonofor yüzdesinin; MWCNT, plastikleştirici ve İA türünün; plastikleştirici/PVC oranının elektrot cevabına etkisi incelendi ve ilgili sonuçlar aşağıda ayrıntılı olarak verildi.

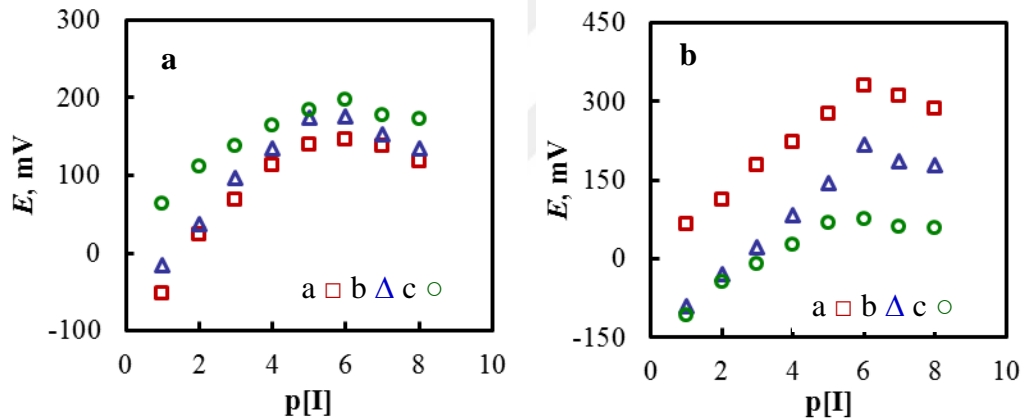
Şimdiye kadarki çalışmalarda, iç dolgu çözeltili elektrotlarda olduğu gibi, % 2 iyonoforlu ancak MWCNT içeren membranlarla hazırlanmış elektrotlar kullanıldı. MWCNT içeren katı-temaslı elektrotlarda da iyonofor oranının etkisini incelemek için iyonoforsuz (KTI-E12 ve KTII-E13); % 1 (KTI-E13 ve KTII-E14) ve % 3 (KTI-E15 ve KTII-E16) iyonoforlu elektrotlar da hazırlandı. İyonofor içermeyen ve membranında MWCNT bulunan elektrotların iyodür duyarlılığının iyi olmadığı gözlemlendi. İyonoforlu elektrotlarla ilgili kalibrasyon eğrileri şekil 4.30'da verildi. Çizelge 4.6'daki ilgili veriler ve şekil 4.31 incelendiğinde, her iki iyonoforu da % 2 oranında içeren elektrotların (KTI-E14 ve KTII-E15) çalışma aralıkları aynı olmakla birlikte, eğimlerinin nispeten daha yüksek olduğu gözlemlendi. Burada da, MWCNT içermeyen PVC membran kaplı elektrotlarda ve iç dolgu çözeltili PVC membran elektrotlarda olduğu gibi, en uygun iyonofor oranının % 2 olduğu belirlendi. Sonuç olarak, membrandaki diğer tüm bileşenlerin etkilerinin incelenmesinde, iyonofor oranı % 2'de sabit tutuldu.



Şekil 4.30 a. İyonofor I, b. İyonofor II kullanılarak hazırlanan MWCNT'li PVC membran kaplı katı-temaslı elektrodun potansiyometrik cevabına iyonofor oranının etkisi

a. % 1, b. % 2 ve c. % 3

Bölüm 4.1’de, İA’nın iyonofor I ile hazırlanan elektrotlarda potansiyometrik iyodür cevabına etkisinin olmadığı; ancak, iyonofor II’li elektrotlarda ise performansta bir iyileşmeye neden olduğu belirlendi. Bu çalışmada kullanılan üç İA’nın (TBATFB, TDATpKFB ve THATFB) MWCNT’li PVC membran katı-temaslı iyodür-seçici elektrodun performansına aynı etkiyi yapıp yapmadığı araştırıldı (Çizelge 4.8) ve ilgili kalibrasyon eğrileri şekil 4.31’de verildi. Çizelgedeki KTI-E9, KTI-E10 ve KTI-E11 elektrotlarının performans faktörlerine bakıldığında, eğimlerinin İA’sız KTI-E14 elektrodununkinden daha düşük olduğu yani Nernst eğiminden uzaklaştığı görüldü. İyonofor II ile hazırlanan elektrotlarda (KTII-E11, KTII-E12 ve KTII-E15) ise, çalışma aralığı değişirken, aynen iç dolgu çözeltili PVC membran elektrotlarda olduğu gibi, TDATpKFB’li elektrodun eğiminin (KTII-E15) Nernst eğimine yakın olduğu, diğerlerininkinin ise Nernst eğiminden daha düşük olduğu gözlemlendi.

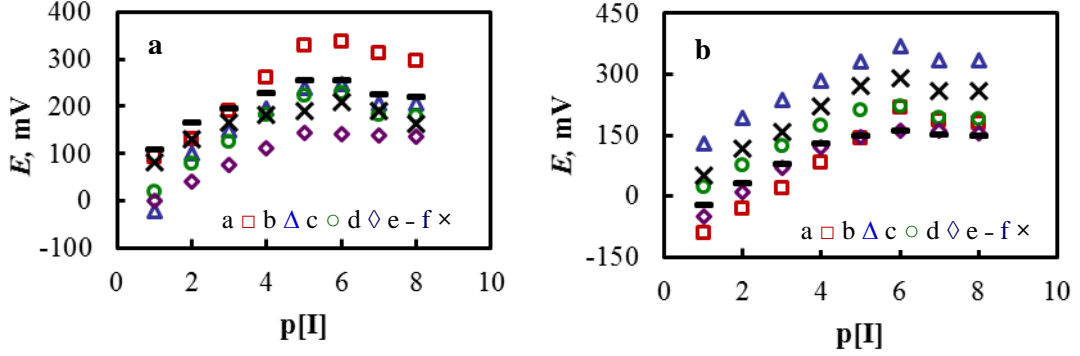


Şekil 4.31 a. İyonofor I, b. İyonofor II kullanılarak hazırlanan MWCNT’li PVC membran kaplı katı-temaslı elektrodun potansiyometrik cevabına iletkenlik artırıcı türünün etkisi

a. TBATPA, b. TDATpKFB ve c. THATFB

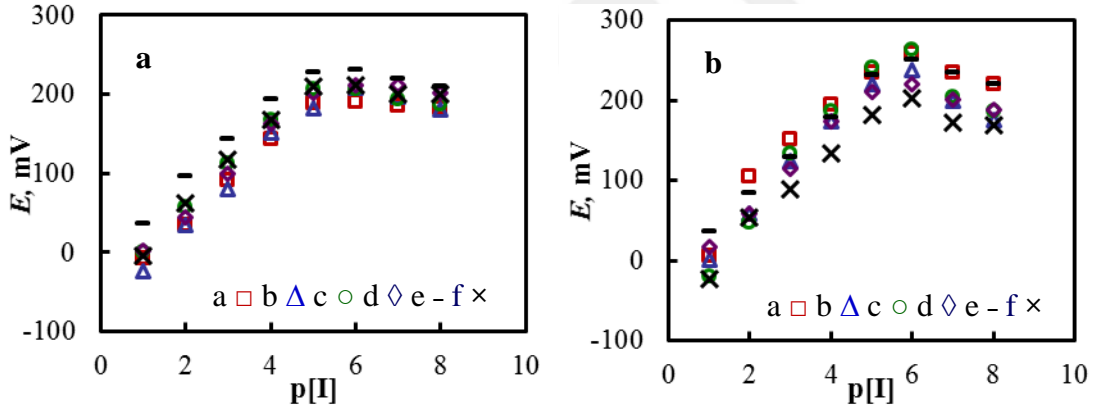
MWCNT içeren katı-temaslı elektrotlarda da, altı farklı plastikleştirici türünün etkisini incelemek amacıyla, iyonofor I ile KTI-E14 ve KTI-E20–KTI-E24; iyonofor II ile KTII-E15 ve KTII-E21–KTII-E25 elektrotları hazırlandı ve performans özellikleri belirlendi (Çizelge 4.8 ve Şekil 4.32). Burada da en uygun plastikleştiricinin *o*-NPOE olduğu görüldü ve *o*-NPOE/PVC oranı 1,75-2,30 aralığında değiştirilip iyonofor I ile KTI-E14 ve KTI-E25–KTI-E30 ve iyonofor II ile KTII-E15 ve KTII-E26–KTII-E31 elektrotları hazırlanarak bu oranın etkisi incelendi (Şekil 4.33). Bu verilerden de

anlaşılabacağı üzere, MWCNT'li katı-temaslı iyodür-seçici elektrot için de en iyi *o*-NPOE/PVC oranının 2,30 olduğuna karar verildi.



Şekil 4.32 a. İyonofor I, b. İyonofor II kullanılarak hazırlanan katı-temaslı elektrotların potansiyometrik cevabına plastikleştirici türünün etkisi

a. *o*-NPOE (KTI-E14 ve KTII-E15), b. DBF (KTI-E20 ve KTII-E21), c. *o*-NPPE (KTI-E21 ve KTII-E22), d. BEHF (KTI-E22 ve KTII-E23), e. BEHA (KTI-E23 ve KTII-E24) ve f. BEHS (KTI-E24 ve KTII-E25)



Şekil 4.33 a. İyonofor I, b. İyonofor II kullanılarak hazırlanan katı-temaslı iyodür-seçici elektrotların cevabına plastikleştirici/PVC oranının etkisi

a. 2,19 (KTIE-25 ve KTII-E26), b. 2,09 (KTIE-26 ve KTII-E27), c. 1,99 (KTIE-27 ve KTII-E28), d. 1,91 (KTIE-28 ve KTII-E29), e. 1,83 (KTIE-29 ve KTII-E30) ve f. 1,75 (KTIE-30 ve KTII-E31)

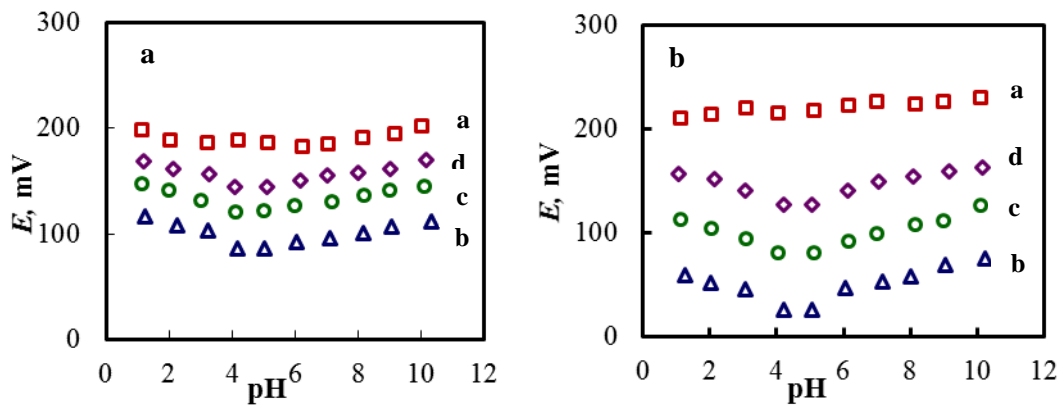
4.2.4 Elektrotların Cevabına Çalışma Koşullarının Etkisi

İyonofor I ve İyonofor II ile hazırlanan elektrotların yüzey optimizasyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar, en iyi performansa sahip elektrotların İyonofor I için, KTI-E14, İyonofor II için ise, KTII-E15 olduğunu gösterdi. Her iki elektrotta da PVC membranlı elektrotlarda olduğu gibi, İyonofor oranı % 2; *o*-NPOE/PVC oranı

2,30' da sabit tutularak % 0,12 MWCNT kullanıldı. Ancak, KTII-E15 elektrodu bunlara ilave olarak, iyonofora göre % 70 mol oranında TDATpKFB içermekteydi. Çalışma koşullarının optimizasyonunda ve performans faktörlerinin belirlenmesinde bu iki elektrotla çalışıldı. Elektrotlar kullanılmadıkları zamanlarda, PVC membran iyodür-seçici elektrotlarla ilgili çalışmalar sırasında en uygun şartlandırma ortamı olarak belirlenen saf suda şartlandırılarak saklandı.

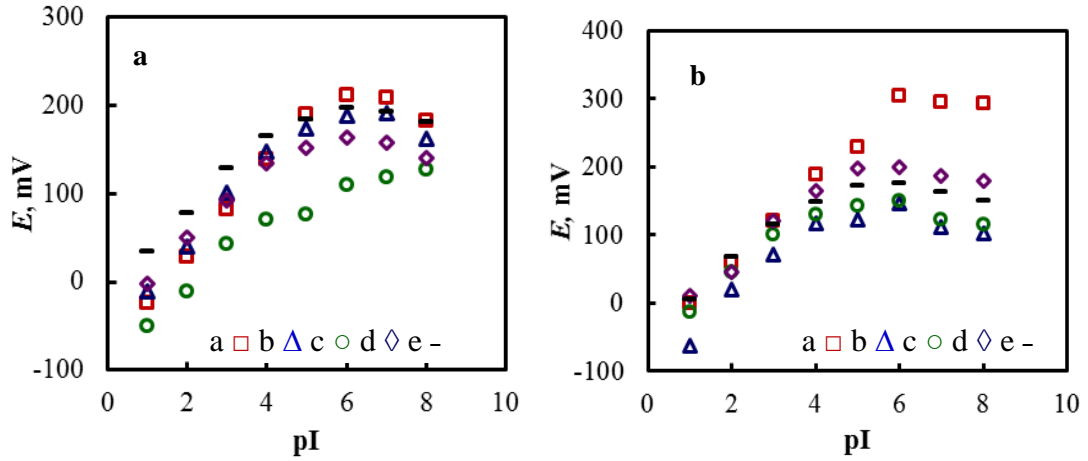
4.2.4.1 pH

KTI-E14 ve KTII-E15 elektrotlarının potansiyometrik cevabına PVC membran elektrotlardan farklı olarak sadece pH'nın etkisi araştırıldı. Bu amaçla, E -pH grafikleri çizilerek şekil 4.34'de verildi. KTI-E14 ve KTII-E15 için, elektrotların potansiyelinin, her bir iyodür derişiminde, pH yaklaşık 4,0-5,0 aralığında sabit kaldığı gözlemlendi ve bu aralığın iyodür derişiminden etkilenmediği görüldü. Bu aralık çok dar olduğu için, en uygun çalışma pH'sının belirlenmesi amacıyla, sadece pH 4,0 ve 5,0'da değil 6,0; 7,0 ve 8,0'da da olmak üzere beş farklı pH'da kalibrasyon çözeltileri hazırlanıp en yüksek eğimin ve en geniş çalışma aralığının elde edildiği pH belirlendi (Şekil 4.35 ve Çizelge 4.10). İyodür duyarlılığının yani eğimin en yüksek olduğu pH 4,0 optimum değer olarak seçildi ve tüm çalışmalar bu pH'da gerçekleştirildi.



Şekil 4.34 a. KTI-E14, b. KTII-E15 MWCNT'li katı-temaşlı iyodür-seçici elektrotların potansiyometrik cevabına pH'nın etkisi

İyodür derişimi: a. 0 M, b. 10^{-2} M NaI, c. 10^{-3} M NaI ve d. 10^{-4} M NaI



Şekil 4.35 a. KI-E14, b. KII-E15 olmak üzere MWCNT’li katı-temaslı iyodür-seçici elektrotların çeşitli pH’lardaki kalibrasyon eğrileri

pH: a. 4,0; b. 5,0; c. 6,0; d. 7,0 ve e. 8,0

Çizelge 4.10 KI-E14 ve KII-E15 olmak üzere MWCNT’li katı-temaslı iyodür-seçici elektrotların cevabına pH’nın etkisi

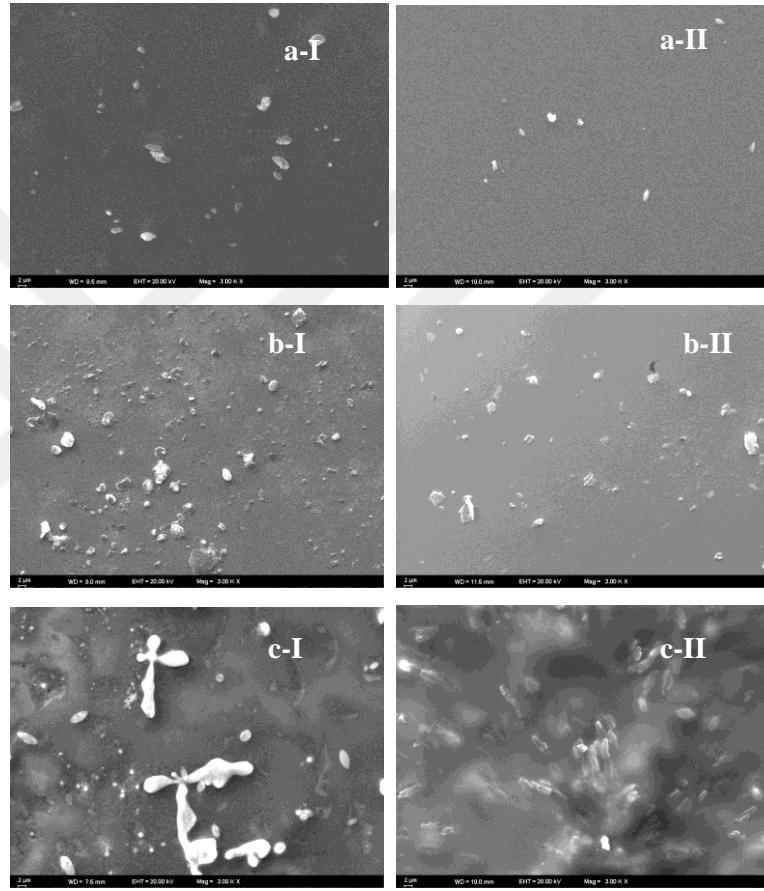
pH	KI-E14 (İyonofor I)			KII-E15 (İyonofor II)		
	Eğim ^a , mV/pI	DÇA, pI	R ²	Eğim ^a , mV/pI	DÇA, pI	R ²
4,0	60,5±0,4	1-5	0,9989	60,1±0,5	1-6	0,9977
5,0	49,2±1,6	1-5	0,9963	50,7±3,1	1-5	0,9928
6,0	43,2±1,3	1-4	0,9915	48,9±2,3	1-6	0,9963
7,0	48,2±2,4	1-4	0,9927	42,1±2,1	1-6	0,9976
8,0	42,7±1,5	1-5	0,9971	39,2±1,4	1-5	0,9949

^a% 95 CL, $\bar{X} \pm ts/\sqrt{N}$ (N=5)

4.2.5 Membran yüzeyinin karakterizasyonu

İyonofor I ve iyonofor II kullanılarak hazırlanan katı-temaslı elektrotların membran yüzeylerinin karakterizasyonu için de SEM görüntüleri kaydedildi. Şekil 4.36’da her iki iyonofor kullanılarak ve iyonoforsuz olarak hazırlanan optimum bileşimli membranlar için alınan SEM görüntüleri verildi. Şekil 4.36’da a1, a2’deki SEM görüntüleri iyonofor kullanılmadan hazırlanan membranlara ait olup iyonofor dışındaki bileşenlerin homojen olarak membran içinde dağıldığını göstermektedir. İyonofor I’li (b1) ve iyonofor II’li (b2) membranlarda görülen beyaz lekelerin membrana dahil edilen ve iyodür-seçiciliğini sağlayan iyonoforlara ait olduğu düşünüldü. c1, c2 görüntüleri, membranlar

$1,0 \times 10^{-2}$ M NaI'de şartlandırıldıktan sonra elde edilen SEM görüntülerine aittir. Bu görüntüler b1 ve b2 ile karşılaştırıldığında ortaya çıkan farklılıkların, iyonofor ile iyodür arasındaki etkileşimden kaynaklandığı şeklinde değerlendirildi. Bu görüntülerin (c1, c2), MWCNT içermeyen PVC membranlardan elde edilen görüntülere benzememesinin, iyonoforun çevresinin MWCNT'ler tarafından değiştirilmesi ve iyodürle etkileşiminin sonucunda oluşan yapının farklı olmasından kaynaklandığı değerlendirildi.



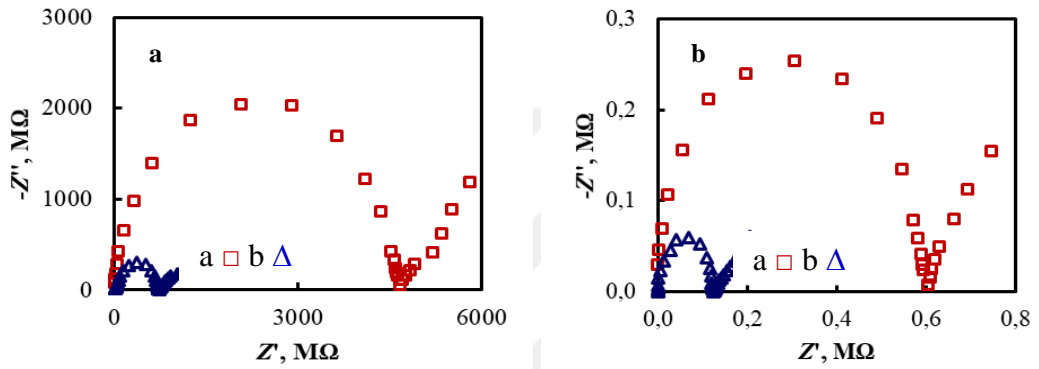
Şekil 4.36 KI-E14 ve KTII-E15 elektrot membranlarının SEM görüntüleri

a-I, a-II: iyonoforsuz; b-I, b-II: iyonoforlu ve c-I, c-II: $1,0 \times 10^{-2}$ M NaI ile şartlanmış

4.2.6 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları

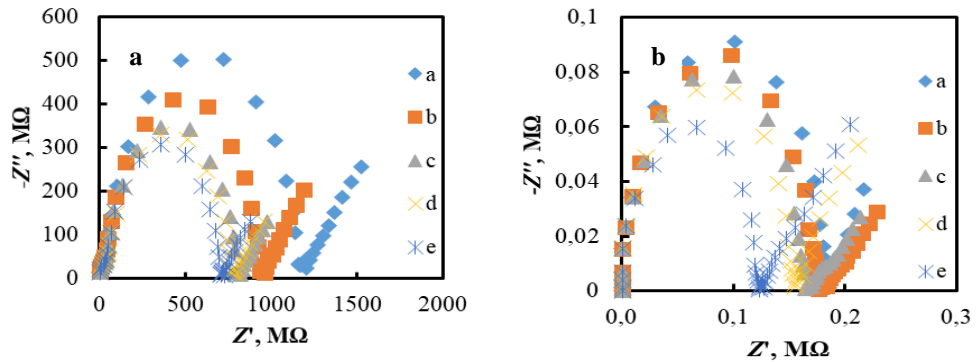
MWCNT'li katı-temaslı iyodür-seçici elektrot (KI-E14 ve KTII-E15) membranlarındaki iyonoforun iyodür ile etkileşimi, EIS yöntemiyle, Bölüm 3.3'deki gibi, belirlendi. İlgili Nyquist eğrileri şekil 4.37, 4.38'de verildi. Burada elde edilen sonuçlar da, iyodür derişimi arttıkça membranın iletkenliğinin arttığını ve dolayısıyla membran direncinin

azaldığını gösterdi. Bu gözlem de, iyonofor olarak kullanılan paladyum komplekslerinin iyodür iyonuna yüksek duyarlılık göstermesini desteklemektedir. Elde edilen Nyquist eğrilerinin yarı dairesel kısımlarının çapları, PVC membran iyodür-seçici elektrotları ile karşılaştırıldığında, çok daha küçük çaplı oldukları gözlemlendi. Bunun sebebinin, katı-temaslı elektrotlarda kullanılan yüksek iletkenlik özelliğine sahip MWCNT'nin membranın iletkenliğini artırması yani direncini azaltmasından kaynaklandığı söylenebilir.



Şekil 4.37 a. KI-E14, b. KTII-E15 olmak üzere MWCNT'li katı-temaslı iyodür-seçici elektrotların, pH 4,0'da $1,0 \times 10^{-2}$ M NaI derişimde ve 0,1 M NaCl içeren asetik asit/asetat tamponundaki Nyquist eğrileri

a. iyonoforsuz, b. iyonoforlu



Şekil 4.38 A. KI-E14 ve B. KTII-E15 olmak üzere MWCNT'li katı-temaslı iyodür-seçici elektrotların, pH 4,0'da farklı derişimlerde NaI ve 0,1 M NaCl içeren asetik asit/asetat tamponundaki Nyquist eğrileri

a. 0 M, b. $1,0 \times 10^{-5}$ M, c. $1,0 \times 10^{-4}$ M, d. $1,0 \times 10^{-3}$ M ve e. $1,0 \times 10^{-2}$ M NaI

4.2.7 Performans özelliklerinin belirlenmesi

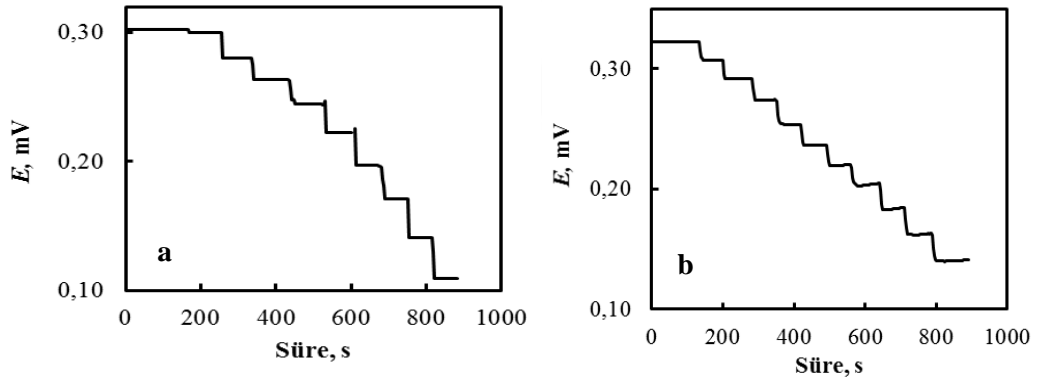
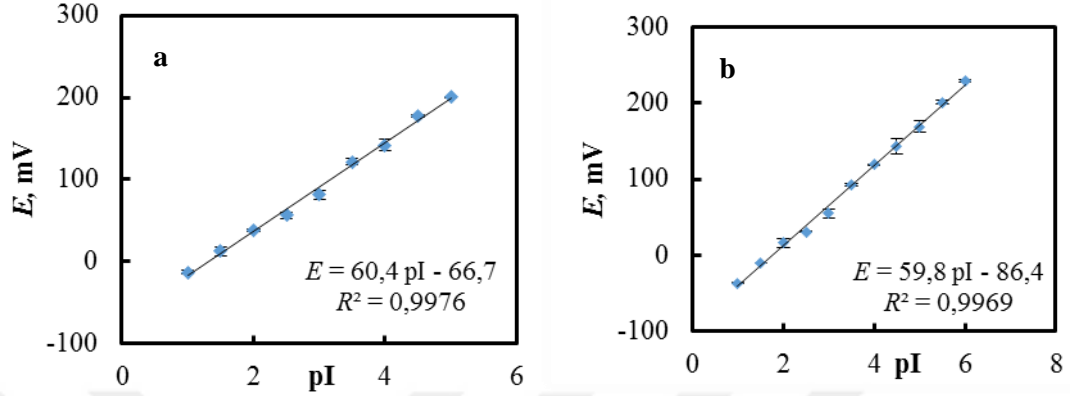
Optimum bileşimde hazırlanan KTI-E14 ve KTII-E15 elektrotlarının çalıştığı en uygun pH belirlendikten sonra, bu elektrotların DÇA'sı, eğimi, gözlenebilme sınırı, cevap süresi, ömrü, tekrarlanabilirliği, tekrar üretilebilirliği ve seçiciliği gibi performans özellikleri incelendi ve bulgular aşağıda daha ayrıntılı olarak verildi.

4.2.7.1 Çalışma aralığı, eğim ve gözlenebilme sınırının belirlenmesi

PVC membran iyodür-seçici elektrotlarda olduğu gibi, hazırlanan MWCNT'li katı-temaslı iyodür-seçici elektrotların çalışma aralıklarını, eğimlerini ve gözlenebilme sınırlarını bulmak amacıyla, optimum deney koşullarında $1,0 \times 10^{-8}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M derişim aralığında bir seri iyodür çözeltisinin potansiyelleri ölçülerek iyodür iyonu derişiminin eksi logaritmasına ($-\log C_{\text{iyodür}}$) karşı grafiğe geçirildi (Şekil 4.39). Ayrıca, her iki elektrodun kalibrasyon eğrileri kronopotansiyometrik verilerden ($E-t$ grafiklerinden, Şekil 4.40) yararlanarak da çizildi (Şekil 4.41). Tüm kalibrasyon eğrileri, 5'er kez tekrarlanarak hata çubuklarıyla birlikte verildi. KTI-E14 ve KTII-E15 elektrotlarının eğimleri; pH-iyon metreden elde edilen verilerle sırasıyla $60,4 \pm 0,4$ ve $59,8 \pm 0,5$ mV/pI; kronopotansiyometrik verilerden ise $60,3 \pm 1,0$ ve $59,9 \pm 0,7$ mV/pI olarak bulundu. Bu veriler, hem potansiyometrik hem de kronopotansiyometrik yöntemle elde edilen sonuçların birbirleriyle uyumlu olduğunu gösterdi (Çizelge 4.11).

Gözlenebilme sınırları, PVC membran iyodür-seçici elektrotlarda olduğu gibi belirlendi ve nasıl hesaplandığını gösteren tipik bir örneği şekil 4.42a, b'de verildi. Bu tip hesaplama yöntemiyle; gözlenebilme sınırları KTI-E14 için $3,8 \times 10^{-6}$ M ve KTII-E15 için $1,8 \times 10^{-6}$ M bulundu (Çizelge 4.8). Bu elektrotlar, literatürde yer alan metal komplekslerine dayanan iyodür-seçici katı-temaslı elektrotları ile karşılaştırıldığında, çalışma aralığı yönünden Shvedene vd. 2012, Mendecki vd. 2016, Shirmardi vd. 2016'daki elektrotlardan çok daha iyi olduğu söylenebilir. Ayrıca, eğimleri dikkate alındığında Amini vd. 2003, Ghaedi vd. 2005, Shokrollahi vd. 2007, Beheshti ve Amini 2007, Karimipour vd. 2012, Shvedene vd. 2012, Mendecki vd. 2016, Rzhvskaaia vd. 2016'dakilerden çok daha iyi olduğu ve gözlenebilme sınırı için de Shvedene vd. 2012

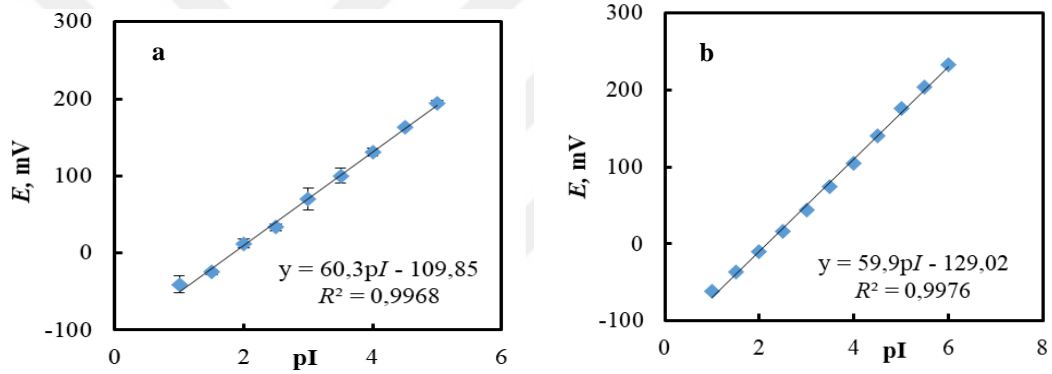
ve Shirmardi vd. 2016'daki elektrotlardan daha iyi ve Rzhvevskaia vd. 2016'daki elektrotla da yarışabilecek durumda olduğu gözlenmiştir.



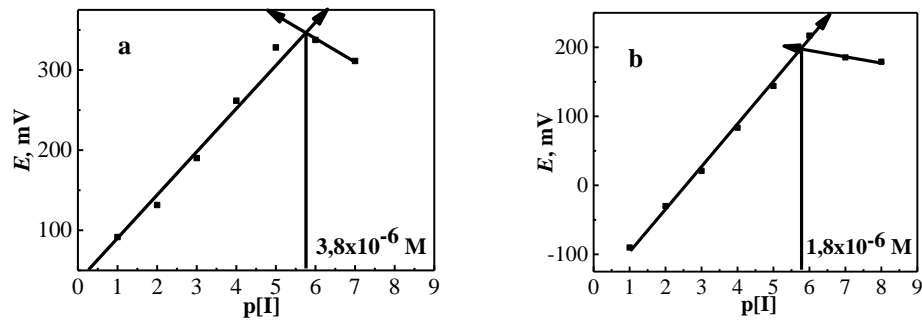
Çizelge 4.11 KTI-E14 ve KTII-E15 elektrotların optimum membran bileşimleri ve optimum çalışma koşullarında belirlenen performans özellikleri

Yöntem	Elektrot	İyonofor, %	<i>o</i> -NPOE/PVC, m/m	İA, %	Eğim ^a , mV/pI	DÇA, M	GS, M	R ²
Potans.	KTI-E14	2	2,30	-	60,4±0,4	1-5	3,8×10 ⁻⁶	0,9976
	KTII-E15	2	2,30	2,12	59,8±0,5	1-6	1,8×10 ⁻⁶	0,9969
Krono-Potans.	KTI-E14	2	2,30	-	60,3±1,0	1-5	2,5×10 ⁻⁶	0,9968
	KTII-E15	2	2,30	2,12	59,9±0,7	1-6	1,5×10 ⁻⁶	0,9976

^a % 95 CL, $\bar{X} \pm ts/\sqrt{N}$ (N=5)



Şekil 4.41 a. KI-E14, b. KTII-E15 olmak üzere MWCNT'li katı-temaslı iyodür-seçici elektrotların kronopotansiyometrik verilerden elde edilen hata çubuklu kalibrasyon eğrileri (N=5)



Şekil 4.42 a. KI-E14, b. KTII-E15 olmak üzere MWCNT'li katı-temaslı iyodür-seçici membran elektrotların kalibrasyon eğrileri ve gözlenebilme sınırları

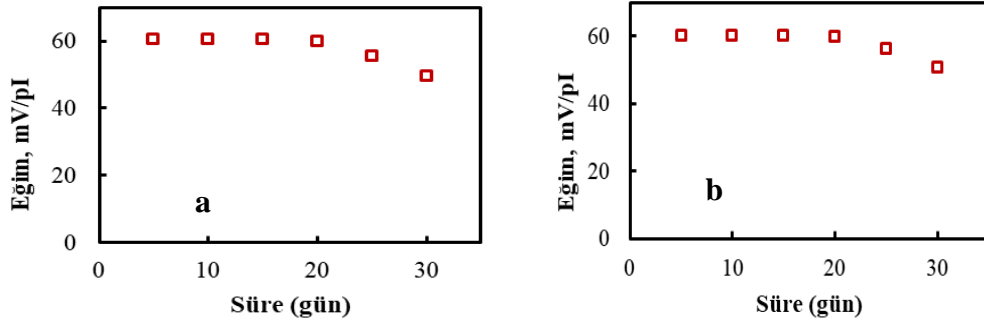
4.2.7.2 Elektrotların cevap süresi ve ömrü

Elektrotların cevap süresinin belirlenmesinde, kronopotansiyometrik $E-t$ grafiklerinden yararlanıldı. Şekil 4.41 incelendiğinde, her bir iyodür ilavesinden sonra elektrodun 5 s'den daha kısa bir sürede dengeye ulaştığı görüldü. Bu süre, literatürde aynı tipteki iyodür-seçici elektrotların cevap süreleri ile yarışabilecek durumdadır (Ghaedi vd. 2005, Beheshti ve Amini 2007, Karimipour vd. 2012, Ghaedi vd. 2012). Amini vd. 2003, Ghanei-Motlagh vd. 2011, Mequanint vd. 2012, Shvedene vd. 2012, Rzhavskaia vd. 2016, Sharmardi vd. 2016'daki elektrotlardan çok daha iyi olduğu gözlenmiştir. Ayrıca cevap süresi, elektrotlar, hazırlanan kalibrasyon çözeltilerinin her birine düşük derişimden yüksek derişime doğru olmak üzere daldırılıp, dengeye gelmesi için geçen süre kaydedilerek de belirlendi. Bu şekilde belirlenen cevap sürelerinin her iki iyonofor kullanılarak hazırlanan KTI-E14 ve KTII-E15 elektrotları için 5 s olduğu kabul edildi.

Katı-temaslı elektrotların ömrü de, aynı elektrodun her gün kalibrasyon eğrileri çizilip, eğimlerdeki değişim gözlenerek belirlendi (Şekil 4.43). KTI-E14 ve KTII-E15 elektrotlarının ömürlerinin bir ay olduğu gözlendi. Bu ömür, literatürde aynı tip iyodür-seçici elektrotlar için verilenlerle kıyaslandığında Amini vd. 2003, Ghaedi vd. 2005, Shokrollahi vd. 2007, Karimipour vd. 2012, Ghaedi vd. 2012, Ibutoto vd. 2013, Mendecki vd. 2016, Rzhavskaia vd. 2016'daki elektrotlardan çok daha iyi ve Shvedene vd. 2012'deki ile yarışabilecek durumdadır. Elektrotların ömrünün uzun olması, çalışmada kullanılan iyonoforların membran yüzeyinden kolay sızmadığının ve ortamın pH'sından etkilenmeyerek oldukça kararlı ve dayanıklı bileşikler olduğunun göstergesi olarak söylenebilir.

4.2.7.3 Tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik

Elektrotların tekrarlanabilirliği için, aynı gün içerisinde KTI-E14 ve KTII-E15 kullanılarak art arda on kez çizilen kalibrasyon eğrileri ile; tekrar üretilebilirliği için, aynı hazırlama yöntemiyle oluşturulan beşer adet KTI-E14 ve KTII-E15 elektrotlarının her biri için çizilen kalibrasyon eğrilerinin bağıl standart sapmaları hesaplandı. Bu bağıl standart sapmaların her iki elektrot için de % 5'den daha küçük olduğu bulunduğundan katı-temaslı elektrotların da PVC membran elektrotlar gibi oldukça iyi bir



Şekil 4.43 a. KI- E14, b. KTII-E15 elektrotları için ömür grafikleri (burada sadece her beş günde bir elde edilen eğim grafiğe geçirildi)

tekrarlanabilirliğe ve tekrar üretilebilirliğe sahip olduğu saptandı.

4.2.7.4 Elektrotların seçiciliklerinin belirlenmesi

Hazırlanan elektrotların potansiyometrik cevabına matriks ortamındaki diğer anyonların etkisinin bir göstergesi olan seçicilik katsayıları, PVC membranlı elektrotlardaki gibi, KTI-E14 ve KTII-E15 elektrotları için de ayrı çözelti ve sabit bozucu yöntemleriyle belirlendi ve elde edilen sonuçlar çizelge 4.12’de verildi. Ayrı çözelti ve sabit bozucu yöntemiyle, KTI-E14 için, seçicilik katsayılarının, sırasıyla;

$SCN^- > ClO_4^- > NO_2^- > Salisilat > NO_3^- > Br^- > Cl^- > Benzoat \sim HCOO^- > Sitrat > F^-$
 $SCN^- > Salisilat > ClO_4^- > Br^- > Cl^- > Sitrat > NO_2^- > NO_3^- > F^- > HCOO^- > Benzoat$;

KTII-E15 için ise;

$SCN^- > ClO_4^- > Salisilat > NO_2^- > Br^- > NO_3^- > Cl^- > HCOO^- > Benzoat > Sitrat \sim F^-$
 $SCN^- > Salisilat > ClO_4^- > Br^- > Cl^- > Sitrat > NO_2^- > NO_3^- > F^- > HCOO^- > Benzoat$

şeklinde değiştiği bulundu. Çizelgedeki sayısal değerlere bakıldığında söz konusu bu anyonların pek çoğunun, seçicilik katsayıları oldukça küçük olduğundan, çalışmada kullanılan iki paladyum kompleksinin iyodür için iyi bir iyonofor olduğu söylenebilir. İyonofor I’li ve II’li katı-temaslı elektrotların sabit bozucu yöntemiyle belirlenen seçicilik katsayıları farklı olsa da, sırasının değişmediği de gözlenmiştir. Ayrıca, seçicilik sırasının PVC membran elektrotların seçicilik sırası gibi Hofmeister sırasından

farklılık göstermesi, bu iki kompleksin MWCNT'li katı-temaslı iyodür-seçici elektrot yapımında da uygun seçicilikte bir iyonofor olduğunu düşündürdü. Literatürdeki diğer katı-temaslı iyodür-seçici elektrotlar için belirlenen seçicilik sıraları dikkate alındığında, Amini vd. 2003, Beheshti ve Amini 2007, Ghanei-Motlagh vd. 2011, Shvedene vd. 2012 ve Rzhevskaja vd. 2016'daki elektrotlar için de en bozucu iyonun SCN^- olduğu görülmektedir. Sonuç olarak, düşük derişimlerde tiosiyanat, salisilat ve perklorat iyonları olmak üzere bu çalışmada incelenen pek çok anyonun varlığında, bu katı-temaslı iyodür-seçici elektrotların iyodür tayininde başarılı bir şekilde kullanılabileceği değerlendirildi.

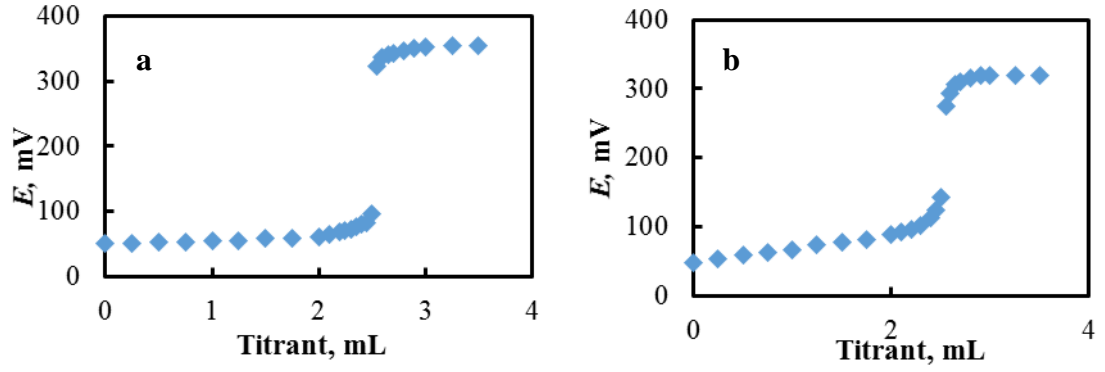
Çizelge 4.12 Ayrı çözelti ve sabit bozucu yöntemiyle KI-E14 ve KII-E15 için bulunan seçicilik katsayıları

Elektrot	Seçicilik katsayıları, $K_{A,B}^{pot}$											
	Ayrı çözelti yöntemi											
	SCN^-	Sal.	NO_2^-	NO_3^-	Benz.	Br^-	ClO_4^-	Sitrat	Cl^-	F^-	$HCOO^-$	
KI-E14	-2,1	-3,3	-3,0	-3,7	-5,3	-4,0	-2,5	-5,5	-4,7	-5,6	-5,3	
KII-E15	-1,1	-3,1	-3,3	-4,2	-5,02	-3,7	-2,7	-5,3	-4,3	-5,3	-5,0	
Elektrot	Sabit bozucu yöntemi											
	KI-E14	-1,68	-2,42	-4,79	-4,85	-6,12	-3,47	-3,24	-4,2	-3,92	-5,25	-5,41
	KII-E15	-0,71	-1,13	-3,92	-4,64	-5,82	-2,65	-1,26	-3,5	-2,84	-4,95	-5,17

4.2.7.5 Analitik uygulama

Potasyum iyodürün gümüş nitrat ile titrasyonu

Gümüş nitrat çözeltisiyle standart potasyum iyodür çözeltisinin titrasyonunda; standart potasyum iyodür çözeltisi ayarlı gümüş nitrat çözeltisi ile titre edilip dönüm noktasındaki gümüş nitrat sarfiyatından iyodür miktarı hesaplandı ve standart çözeltinin iyodür miktarıyla karşılaştırıldı. Bu deneyler her bir elektrot için dört kez tekrarlandı. KTI-E14 ve KII-E15 ile elde edilen titrasyon grafikleri şekil 4.44'de gösterildi.

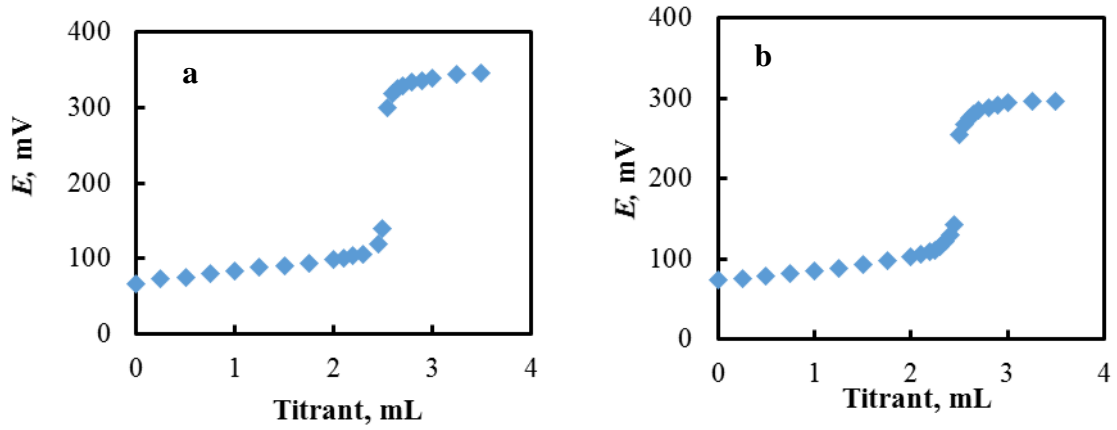


Şekil 4.44 a. KTI-E14, b. KTII-E15 iyodür-seçici elektrotlar kullanılarak potasyum iyodürün AgNO_3 ile titrasyonu

İlaç tabletlerinde iyodür tayini

Bölüm 3.5.5'te de anlatıldığı gibi, ilaç tabletlerinde iyodür tayininde potansiyometrik titrasyon ve doğrudan potansiyometri yöntemi olmak üzere iki farklı yol izlendi. Titrasyon yönteminde, ilaç tabletlerinin stok çözeltisinden uygun hacimlerde alınıp asetik asit/asetat tamponu eklenerek pH'sı 4,0'a ayarlandı ve hacmi 25,0 mL'ye seyreltildi. Bu çözeltiler, $1,3 \times 10^{-3}$ M gümüş nitrat ile titre edildi. Dönüm noktasındaki titrant sarfiyatından bir tablete karşı gelen iyodür miktarı hesaplandı. İyonofor I ve İyonofor II ile hazırlanan sırasıyla, KTI-E14 ve KTI-E15 elektrotları ile elde edilen titrasyon grafikleri şekil 4.45'de gösterildi.

Ayrıca, doğrudan potansiyometri yöntemi uygulandı. Doğrudan potansiyometri yöntemi için, elde edilen kalibrasyon eğrilerinden her bir ilaç numunesindeki tablet başına düşen iyodür miktarı hesaplandı ve yaklaşık $99,7 \mu\text{g}$ / tablet olarak bulundu (Çizelge 4.14). Buradan hesaplanan % 99,7'lik geri kazanım değeri; tabletlerde iyodür tayininde doğrudan potansiyometri yönteminin de kullanılabileceği ve tabletteki katkı maddelerinin tayini bozmadığının bir göstergesi olarak değerlendirildi.



Şekil 4.45 a. KTI-E14, b. KTII-E15 iyodür-seçici elektrotlar kullanılarak tablet çözeltisinin AgNO_3 ile titrasyonu

Çizelge 4.13 Jodid tabletlerinde KTI-E14 ve KTII-E15 katı-temaslı iyodür-seçici elektrotları kullanılarak bulunan iyodür miktarları ve yüzde geri kazanım değerleri

Deney Sayısı	KTI-E14		KTII-E15	
	Potansiyometrik ^a Titrasyon	Geri kazanım, %	Potansiyometrik ^a Titrasyon	Geri kazanım, %
1	99,7	99,7	97,7	97,7
2	99,7	99,7	99,7	99,7
3	97,7	97,7	99,7	99,7
4	101,7	101,7	99,7	99,7
Ortalama değer	99,7±2,6	99,7±2,6 $t_d: 0,37$	99,2±1,6	99,2±1,6 $t_d: 1,60$
Beyan edilen değer: 100 µg iyodür / tablet % 95 CL, SD: 3 için $t_k: 3,18$				

^a % 95 CL, $\bar{X} \pm t_s / \sqrt{N}$ (N=4)

Çizelge 4.14 Doğrudan potansiyometri yöntemi kullanılarak Jodid tabletlerindeki^a iyodür miktarının KTI-E14 ve KTII-E15 elektrotları yardımıyla tayininden elde edilen sonuçlar

Eklenen/mg,	KTI-E14		KTII-E15	
	Bulunan/mg	Geri kazanım/%	Bulunan/mg	Geri kazanım/%
-	0,0997	-	0,0997	-
1,588	1,676	99,3	1,507	89,3
3,275	3,276	97,1	3,098	91,8
6,350	6,442	99,9	6,466	100,2

^a Beyan edilen değer: 100 µg / tablet

4.3 Karbon Pasta İyodür-seçici Elektrotlar

PVC membran elektrotlarla çalışılırken iç dolgu çözeltisinin buharlaşması, elektrotların dik pozisyonda kullanım zorunluluğu, membranı oluşturan malzemelerin zamanla membrandan sızması gibi pek çok dezavantajla karşılaşılır. Bu nedenle, yüzeyi kaplı katı-temaslı elektrotlar dışında grafit tozu kullanılarak karbon pasta elektrotların da hazırlanması önem kazanmıştır (Vytras vd. 1998, Stanic vd. 2011). Oldukça kolay bir şekilde hazırlanabilen CPE'lerin yüzeyi yenilenerek tekrar pürüzsüz hale getirilebilmesi, defalarca kullanılabilmesi (Gismera vd. 2004), düşük ohmik dirence sahip olması PVC membran elektrotlara alternatif olarak tercih edilmesine sebep olmuştur (Shamsipur vd. 2001). Bu tez çalışmasında, PVC membran ve katı-temaslı elektrotlardan farklı bir yapım tekniğiyle son olarak, iyonofor I'li (KPI-E4) ve iyonofor II'li (KPII-E4) karbon pasta iyodür-seçici elektrotlar hazırlandı. Her iki elektrodun pasta bileşimi için, hem PVC membran hem de katı-temaslı iyodür-seçici elektrotlarda en uygun plastikleştirici olarak belirlenen *o*-NPOE kullanıldı. Pasta bileşiminde sadece iyonofor oranının ve İA'nın elektrot cevabına etkisi incelenerek hazırlanan on iki farklı iyodür-seçici CPE'lerle ilgili sonuçlar çizelge 4.15'de listelendi ve her bir pasta bileşiminin etkisinin ayrıntıları ve yorumları aşağıda verildi.

4.3.1 Karbon pasta bileşiminde iyonofor miktarının etkisi

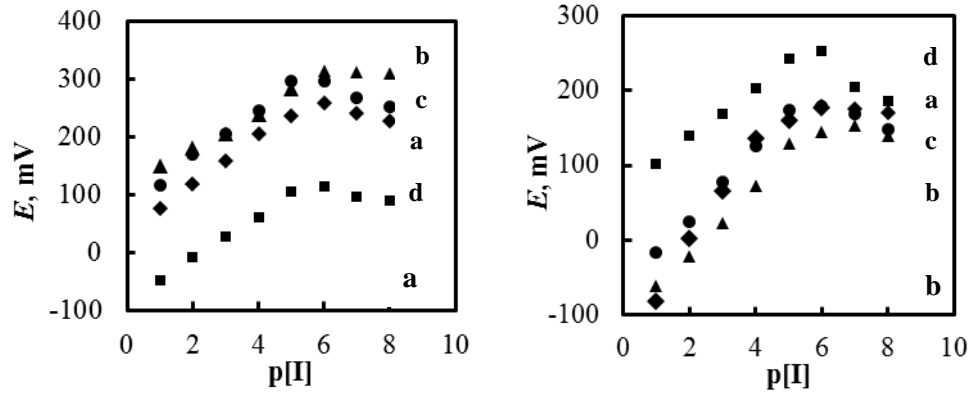
Çalışmada kullanılan iyonoforların yapıları oldukça benzerdir. Tek fark, merkez metal atomuna klorür ve bromür iyonlarının bağlı olmasıdır. Bu iyonoforlar ile iyodürün etkileşiminin, halojenler ile iyodürün yer değiştirmesinden kaynaklandığı düşünüldüğünden; ayrıca iyonofor miktarının, çalışmanın PVC membran ve MWCNT'li katı-temaslı iyodür-seçici elektrot hazırlanması bölümlerinde, elektrotların potansiyometrik cevabına önemli bir etkisi olduğu belirlendiğinden, bu iki iyonoforun pasta bileşimindeki yüzdeleri değiştirildi. İyonofor I'li elektrotlar için % 0-24 (0-12 mg) (KPI-E1–KPI-E6); iyonofor II'li elektrotlar için ise % 0-20 (0-12 mg) (KPII-E1–KPII-E6) oranında iyonofor kullanıldı. İyonofor II'li elektrotlarda buna ilave olarak TDAT_pKFB pasta bileşimine katıldı. Ayrıca, pasta bileşimindeki diğer bileşenlerin elektrot cevabına etkisini incelemek için, iyonofor içermeyen KPI-E1 ve KPII-E1

elektrotları da hazırlandı. Farklı miktarlarda iyonofor içeren elektrotların sabit pH'da elde edilen kalibrasyon eğrileri her iki iyonoforun da iyodür iyonuna duyarlı olduğunu gösterdi (Şekil 4.46). Şekil ve çizelge incelendiğinde iyonofor miktarı arttıkça eğimde düzenli bir artış görülmesine de en iyi performans özelliklerinin, iyonofor I'li elektrotlar için % 18 (9 mg, KPI-E4), iyonofor II'li elektrotlar için ise % 10 (6 mg, KPII-E4) oranında paladyum komplekslerini içeren pasta bileşimlerinde elde edildiği gözlemlendi. Bu elektrotlar içinde, eğimleri birbirine yakın olmasına rağmen, diğer performans faktörlerinin incelenmesinde optimum bileşimdeki elektrot olarak KPI-E5 ve KPII-E5 yerine KPI-E4 ve KPII-E4'ün tercih edilmesinin nedeni, daha düşük miktarda iyonofor içermeleridir. İyonofor içermeyen KPI-E1 ve KPII-E1 elektrotlarının ise iyodür iyonuna duyarlı olmadığı görüldü.

Çizelge 4.15 İyonofor I ve iyonofor II ile hazırlanan iyodür-seçici CPE'lerin performans özelliklerine karbon pasta bileşiminin etkisi

Elektrot No	Karbon pasta bileşimi, %				Eğim, ^c mV/pI	DÇA, pI
	İyonofor	GT ^a	<i>o</i> -NPOE	İA ^b		
KPI-E1	-	58,7	41,3	-	2,5±9,60	2-3
KPI-E2	6	52,7	41,3	-	36,6±5,6	1-5
KPI-E3	12	46,7	41,3	-	35,3±4,7	1-5
KPI-E4	18	40,7	41,3	-	43,2±0,6	1-5
KPI-E5	24	34,7	41,3	-	42,8±2,7	1-5
KPI-E6	15	35,5	35,5	13,9	38,1±3,5	1-6
KPII-E1	-	49,7	34,9	15,4	18,9±6,7	2-3
KPII-E2	12	46,7	41,3	-	21,0±3,7	1-4
KPII-E3	5	44,7	34,9	15,4	67,4±4,3	2-4
KPII-E4	10	39,7	34,9	15,4	43,8±0,6	1-6
KPII-E5	15	34,7	34,9	15,4	42,1±3,2	1-6
KPII-E6	20	29,7	34,9	15,4	31,6±4,1	1-6

^a GT Grafit tozu, ^b İA TDATpKFB (iyonofora göre % 70 mol oranında), ^c ts/ \sqrt{N} : % 95 CL (t: 2,78, N:5)



Şekil 4.46 a. İyonofor I, b. İyonofor II ile hazırlanan CPE'lerin potansiyometrik cevabına iyonofor miktarının etkisi

a. % 6 ve % 5 (3 mg), b. % 12 ve % 10 (6 mg), c. % 18 ve % 15 (9 mg) ve d. % 24 ve % 20 (12 mg)

Literatürde, iletkenlik artırıcıların elektrodun seçici bölgesine dahil edilmesinin elektrot performansını olumlu yönde etkilediği belirtilmektedir (Amemiya 1998). Bu nedenle, hem iyonofor I'li elektrodun pasta bileşimine iyonofora göre % 70 mol oranında TDATpKFB katıldığında (KPI-E6), çalışma aralığında ($1,0 \times 10^{-6}$ – $1,0 \times 10^{-1}$) bir genişleme görülmesine rağmen eğiminde ($38,1 \pm 3,5$) biraz düşme ve tekrarlanabilirliğinin kötü olduğu gözlemlendi. Sonuç olarak, iyonofor I'li iyodür-seçici CPE'lerin hazırlanmasında iletkenlik artırıcı kullanılmamasına karar verildi. Bu da, elektrodun yapım tekniği karbon pasta olarak değiştirilmesine rağmen, PVC membran ve MWCNT'li katı-temaslı iyodür-seçici elektrotlarda olduğu gibi, iyonofor I'li elektrot yapımında İA'nın, çalışma aralığını ve eğimini değiştirecek kadar önemli bir rolü olmadığını düşündürdü.

İyonofor II kullanılarak hazırlanan iyodür-seçici CPE'ler incelendiğinde hem iyonofor (KPII-E1) hem de İA içermeyen (KPII-E2) elektrotların eğimlerinin ($18,9 \pm 6,7$ ve $21,0 \pm 3,7$ mV/pI) oldukça düşük olduğu gözlemlendi. KPII-E1 elektrodu için düşük bir eğimle de olsa iyodür duyarlılığı göstermesi TDATpKFB'nin iyodür ile etkileştiğini göstermektedir. İyonofor II ile düşük bir eğim elde edildiğinden iyonofor miktarının etkisi incelenirken karbon pasta bileşimine, bu iyonofora göre % 70 mol oranında TDATpKFB katıldı; ve dört farklı oranda (% 5–20) iyonofor II içeren İA'lı karbon pasta elektrotlar (KPII-E3–KPII-E6) hazırlandı. Ayrıca, iyonofor miktarı arttıkça

elektrotların eğimi düştüğü halde çalışma aralığının $1,0 \times 10^{-6}$ – $1,0 \times 10^{-1}$ M olarak sabit kaldığı gözlemlendi. En yüksek eğim, karbon pasta bileşiminde % 5 (3 mg) iyonofor olan KPII-E3 ile elde edilmesine rağmen bu elektrodun çalışma aralığının oldukça dar olduğu bulundu. Bu nedenle, eğimleri birbirine yakın olan KPII-E4 ve KPII-E5 elektrotlarından, iyonofor I'li CPE'lerde olduğu gibi, daha az iyonofor ile hazırlanan KPII-E4 elektrodu diğer performans faktörlerinin incelenmesinde kullanıldı. CPE'lerin cevabına iyonofor cinsinin etkisini incelemek için % 6 oranında iyonofor içeren KPII-E3 ve KPII-E2 elektrotlarının cevabı karşılaştırıldı. İyonoforu klorür içeren KPII-E2 elektrodunun eğiminin, iyonoforu bromürlü olan KPII-E3 elektrodunun eğiminden daha düşük olması, paladyum komplekslerindeki bu halojenürlerle iyodürün tersinir olarak yer değiştirmesinin farkından kaynaklanmaktadır. Bu değişikliğin; klorür, bromür ve iyodürün çapları arasındaki farklılıktan; yani, çapları arasındaki farkın az olduğu iyonlar arasındaki yer değiştirmenin daha kolay olmasından ileri geldiği düşünülebilir. İyonofor II ile TDATpKFB birlikte kullanılarak hazırlanan CPE'lerde (KPII-E3–KPII-E6), İA'sız elektroda (KPII-E2) göre eğimlerde önemli bir artış görüldü. Ancak, İA miktarı sabit tutularak iyonofor miktarı arttırıldığında, eğimlerde kısmen azalma gözlemlendi. Elektrotların iyodür cevabındaki azalmanın nedeni, İA'nın anyonunun iyonofordaki klorürlerle yer değiştirmesi sonucu yeni oluşan paladyum kompleksindeki pKFB anyonuyla iyodürün tersinir yer değiştirmesinden kaynaklandığı söylenebilir. Bu durum, İA miktarı, % 10 (6 mg) iyonofor içeren elektroda göre % 70 mol oranında değişen iyonofor miktarına bağlı olmaksızın tüm elektrotlarda sabit olduğundan, paladyum kompleksindeki klorür ile pKFB arasındaki dengenin değişmesi sonucu karbon pasta yüzeyinde iyodürün yer değiştirme dengesinin daha zor hale gelmesiyle açıklanabilir. Buna göre; optimum karbon pasta bileşimi iyonofor I'li elektrotlar için (KPII-E4), % 18'i (9 mg) iyonofor, % 41,3'ü o-NPOE ve % 40,7'i grafit tozu, iyonofor II'li elektrotlar için ise (KPII-E4), % 10 (6 mg) iyonofor, % 34,9 o-NPOE, % 15,4 İA ve % 39,7 grafit tozu olarak belirlendi

4.3.2 Elektrotların cevabına çalışma koşullarının etkisi

Paladyum komplekslerinin kullanıldığı iyodür-seçici karbon pasta elektrotların potansiyometrik cevabına çalışma koşullarının etkisi incelenirken, PVC membran

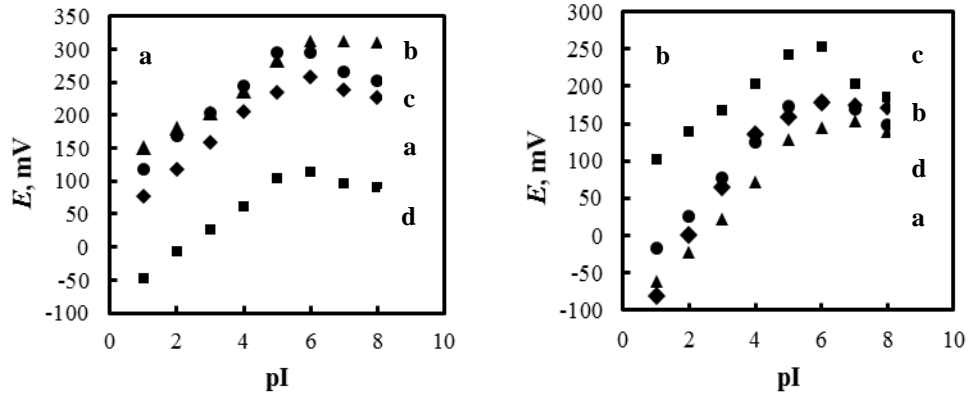
elektrotlardan farklı olarak sadece pH'nın etkisi araştırıldı. Kullanılmadığı zaman saf suda şartlandırılan KPI-E4 ve KPII-E4 elektrotlarının potansiyometrik cevabı; asetik asit/asetat (pH 4,0), MES (pH 5,0; 6,0) ve TRİS tampon (pH 7,0) çözeltileri kullanılarak dört farklı pH'da incelendi (Şekil 4.47). Bu elektrotların her bir pH'da çizilen kalibrasyon eğrilerinin eğim ve çalışma aralıkları karşılaştırıldığında, iyonofor I ve iyonofor II ile hazırlanan her iki elektrot için de pH arttıkça eğimlerin nispeten azaldığı görüldü. Ancak, çalışma aralıkları iyonofor I'li elektrotlarda değişmezken, iyonofor II'li elektrotlarda sadece pH 4,0'da $1,0 \times 10^{-6}$ M - $1,0 \times 10^{-1}$ M aralığında olup $1,0 \times 10^{-5}$ M - $1,0 \times 10^{-1}$ M'a daraldığı görüldü. Sonuç olarak, hazırlanan iyodür-seçici CPE'lerle çalışılırken optimum çalışma ortamı olarak asetik asit/asetat tamponuyla pH'sı 4,0'a ayarlanan çözeltiler kullanıldı.

4.3.3 Performans özelliklerinin belirlenmesi

Optimum bileşimde hazırlanan KPI-E4 ve KPII-E4 elektrotları için en uygun pH belirlendikten sonra, bu elektrotların DÇA'sı, eğimi, gözlenebilme sınırı, cevap süresi, ömrü, tekrarlanabilirliği, tekrar üretilebilirliği ve seçicilik gibi performans özellikleri incelendi ve bulgular aşağıda daha ayrıntılı olarak verildi.

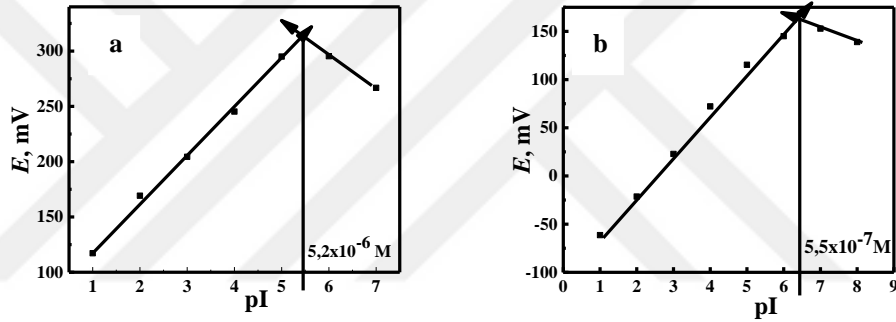
4.3.3.1 Çalışma aralığı, eğim ve gözlenebilme sınırı

Optimum karbon pasta bileşimi kullanılarak hazırlanan KPI-E4 ve KPII-E4 elektrotlarının DÇA'sının, eğimlerinin ve gözlenebilme sınırlarının belirlenmesi için Bölüm 4.1.5.1'de anlatıldığı gibi elde edilen kalibrasyon eğrilerinden yararlanıldı. İyonofor I ve II ile hazırlanan KPI-E4 ve KPII-E4 iyodür-seçici CPE'lerin pH 4,0'da çalışma aralıkları ve eğimleri sırasıyla $1,0 \times 10^{-5}$ M - $1,0 \times 10^{-1}$ M aralığında $43,2 \pm 0,6$ mV/pI ve $1,0 \times 10^{-6}$ M - $1,0 \times 10^{-1}$ M aralığında $43,8 \pm 0,6$ mV/pI olarak bulundu. İyodür-seçici CPE'lerin gözlenebilme sınırları ise kalibrasyon eğrilerinin doğrusal kısımlarının kesiştirilmesiyle (Şekil 4.48), sırasıyla $5,2 \times 10^{-6}$ M (KPI-E4) ve $5,5 \times 10^{-7}$ M (KPII-E4) olarak hesaplandı.



Şekil 4.47 a. İyonofor I, b. İyonofor II ile hazırlanan CPE'lerin potansiyel cevabına pH'nın etkisi

a. pH: 4,0; b. pH: 5,0; c. pH: 6,0 ve d. pH: 7,0



Şekil 4.48 a. İyonofor I, b. İyonofor II ile hazırlanan KPI-E4 ve KPII-E4 elektrotlarının gözlenebilir sınırlarının belirlenmesi

KPI-E4 ve KPII-E4 elektrotları için belirlenen çalışma aralığı ve gözlenebilir sınırları değerleri, iyonofor olarak farklı metal komplekslerinin kullanıldığı diğer iyodür-seçici CPE'lerle karşılaştırıldığında, literatürdeki elektrotlarla yarışabilir nitelikte olduğu belirlendi (Shamsipur vd. 2001, Ghaedi vd. 2011b, Abbas vd. 2003, Mortazavi vd. 2011). Sonuç olarak, bu çalışmada kullanılan paladyum komplekslerinin, iyodür iyonu için CPE yapımında da uygun iyonoforlar oldukları söylenebilir.

4.3.3.2 Seçicilik

İyon-seçici elektrotların en önemli performans özelliklerinden biri olan seçicilik katsayılarının KPI-E4 ve KPII-E4 elektrotları için de belirlenmesi amacıyla, ayrı çözelti

yönteminden yararlanıldı. Bu elektrotların tiyosiyanat, salisilat, nitrit, nitrat, benzoat, bromür, klorür, florür, perklorat, sitrat, formiyat varlığında çizilen kalibrasyon eğrilerinden hesaplanan seçicilik katsayıları çizelge 4.16'da verildi.

Buna göre iyonofor I kullanılarak hazırlanan elektrot (KPI-E4) için anyonların seçicilik sırasının $SCN^- > Salisilat > NO_2^- > NO_3^- > Benzoat > ClO_4^- > Br^- > Sitrat > Cl^- > F^- > HCOO^-$, iyonofor II kullanılarak hazırlanan elektrot (KPII-E4) için ise $Salisilat > SCN^- > NO_2^- > NO_3^- > ClO_4^- > Benzoat > Br^- > Cl^- > Sitrat > F^- > HCOO^-$ olduğu bulundu.

Çizelge 4.16 İyonofor I ve iyonofor II kullanılarak hazırlanan iyodür-seçici CPE'ler için ayrı çözelti yöntemi ile hesaplanan seçicilik katsayıları

İyonofor	Seçicilik katsayıları, $K_{A,B}^{pot}$										
	SCN^-	Sal	NO_2^-	NO_3^-	Benzoat	Br^-	ClO_4^-	Sitrat	Cl^-	F^-	$HCOO^-$
I	-0,79	-0,86	-1,42	-1,68	-1,71	-2,81	-2,06	-4,01	-4,29	-4,35	-5,47
II	-1,13	-0,52	-1,68	-1,76	-1,94	-2,62	-1,81	-4,19	-3,83	-4,49	-5,13

Çalışmada kullanılan metal komplekslerinin incelenen anyonlara karşı farklı seçicilik sırasına sahip olmalarının, pH 4,0'da metal komplekslerindeki halojenürlerle (bromür ve klorür) diğer anyonların seçimli olarak yer değiştirmelerindeki farklılıktan kaynaklandığı söylenebilir. Bunun sonucu olarak elektrotların, literatürde anyonlar için belirtilen Hofmeister serisinden (Daunert vd. 1991) sapma gösterdikleri düşünülebilir. Nitrat iyonu literatürdeki pek çok iyodür-seçici CPE için bozucu etki gösterirken, bu çalışmadaki seçicilik sıraları dikkate alındığında, elektrotların performansına nitratın bozucu etkisinin salisilat ve tiyosiyanattan daha düşük olduğu belirlendi (Ghaedi vd. 2011a; Mortazavi vd. 2011; Ghaedi vd. 2011b). Bu nedenle, salisilat ve tiyosiyanatın bulunmadığı ortamlarda iyodürün potansiyometrik tayininde hazırlanan elektrotların güvenilir bir şekilde kullanılabileceği düşünüldü.

4.3.3.3 Cevap Süresi ve Ömrü

Her iki iyonofor ile hazırlanan KPI-E4 ve KPII-E4 elektrotlarının cevap sürelerinin iyonoforla iyodür arasındaki dengenin kısa sürede kurulması nedeniyle 5-10 s olduğu gözlemlendi. Literatürdeki benzer iyodür-seçici CPE'lerle karşılaştırıldığında, bu elektrotların, cevap süresi açısından, çok daha iyi olduğu söylenebilir (Shamsipur vd. 2001, Abbas vd. 2003, Mortazavi vd. 2011, Ghaedi vd. 2011b, Mortozavi vd. 2015).

Elektrotların ömrünü belirlemek amacıyla, pH 4,0'da belli zaman aralıklarıyla çizilen kalibrasyon eğrilerinin eğimlerdeki değişim kaydedildi. Bu eğimlerde 3 ay kadar bir sürede önemli bir değişiklik olmadığı gözlemlendi. Bu süre, literatürde rapor edilen metal komplekslerine dayanarak hazırlanan CPE'lerin ömürleriyle karşılaştırıldığında diğerlerinden üstün olduğu söylenebilir (Abbas vd. 2003, Mortazavi vd. 2011, Ghaedi vd. 2011, Mortozavi vd. 2015).

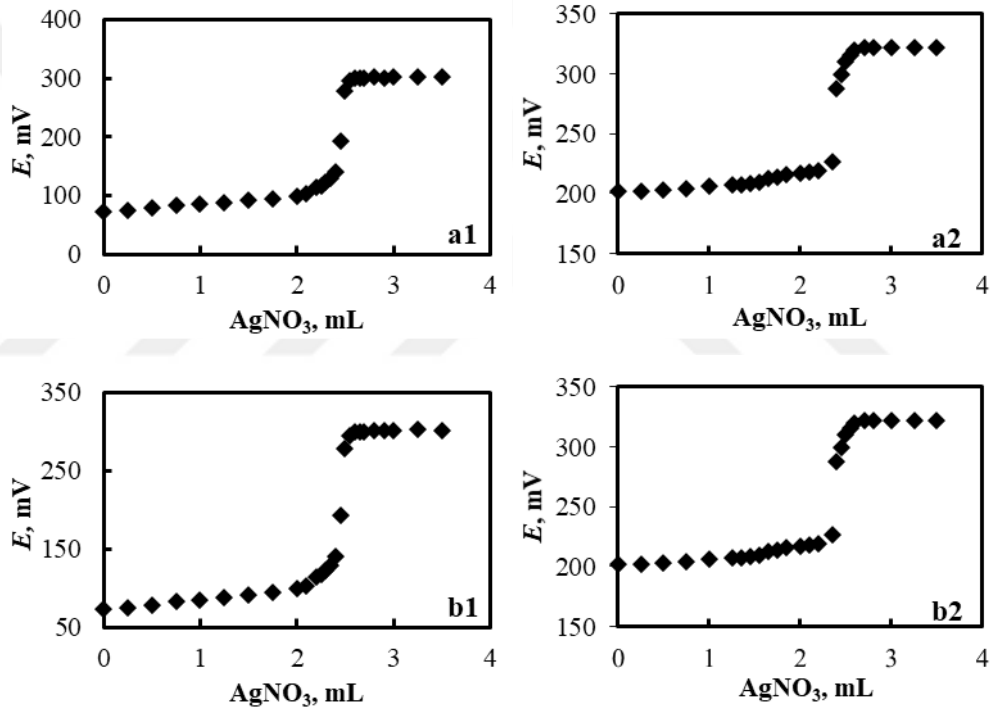
4.3.3.4 Tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik

Elektrotların tekrarlanabilirliği için, aynı gün içerisinde KPI-E4 ve KPII-E4 elektrotları kullanılarak art arda on kez tekrarlanarak elde edilen kalibrasyon eğrileri ile; tekrar üretilebilirliği için, aynı hazırlama yöntemiyle oluşturulan beşer adet KPI-E4 ve KPII-E4 elektrotlarının her biri için çizilen kalibrasyon eğrilerinin bağıl standart sapmaları hesaplandı. Bu bağıl standart sapmaların her iki elektrot için de % 5'den daha küçük olduğu bulunduğundan CPE'lerin de, bu tez çalışmasında farklı yapım teknikleriyle hazırlanmış diğer elektrotlar gibi iyi bir tekrarlanabilirliğe ve tekrar üretilebilirliğe sahip olduğunu gösterdi.

4.3.3.5 Analitik Uygulama

Optimum karbon pasta bileşimli KPI-E4 ve KPII-E4 elektrotlarının indikatör elektrot olarak iyodür tayininde kullanılması amacıyla sadece potansiyometrik titrasyon yöntemi uygulandı. Bölüm 3.5.5'de hazırlanan, hem standart potasyum iyodürün hem de

tabletteki iyodürün standart AgNO_3 ile titrasyonu gerçekleştirildi ve titrasyon eğrileri şekil 4.49’da verildi. Titrasyon eğrileri (a1 ve b1) incelendiğinde, dönüm noktalarındaki sıçramanın oldukça keskin olduğu görüldü ve bu elektrotların çeşitli ilaç numunelerindeki iyodür tayini için de kullanılabileceği şeklinde yorumlandı. Bu nedenle, Jodid tablet kullanılarak Bölüm 3.5.5’de anlatıldığı gibi hazırlanan ilaç numunesinden alınan belirli kısımlar standart AgNO_3 çözeltisiyle titre edildi (a2 ve b2). Titrasyon eğrilerinin dönüm noktasındaki gümüş nitrat sarfiyatından ilaçtaki iyodür miktarları dört değerin ortalaması olarak hesaplandı ve % 95 güven seviyesinde çizelge 4.17’de geri kazanım değerleri ile birlikte verildi.



Şekil 4.49 Gümüş nitrat ile potasyum iyodürün ve Jodid tablet çözeltilerinin titrasyonu
Potasyum iyodür için; a1. KPI-E4, b1. KPII-E4, Jodid tablet çözeltisi için; a2. KPI-E4, b2. KPII-E4

Sonuç olarak, PVC membran ve MWCNT’li katı-temaslı iyodür-seçici elektrotlarda olduğu gibi, iyonofor I ve iyonofor II kullanılarak hazırlanan KPI-E4 ve KPII-E4 elektrotların da iyodür tayininde başarılı bir şekilde kullanılabileceği söylenebilir. Ayrıca; deneysel olarak her bir tablet başına bulunan ortalama değerle (\bar{x}), tabletlerde beyan edilen gerçek değer ($\mu=100 \mu\text{g}$ iyodür/tablet) karşılaştırılması amacıyla, t

testinden yararlanıldı. Her iki CPE kullanılarak hesaplanan iyodür miktarlarının ortalamasına ait deneysel t değerleri (t_d) % 95 güven seviyesinde serbestlik derecesi 3 için verilen $t_k=3,18$ değeriyle karşılaştırıldığında, $t_d < t_k$ olduğu görülmüştür. Bu nedenle, gerçek değer ile bulunan deneysel ortalamalar arasında sistematik hata ve dolayısıyla anlamlı bir fark olmadığı söylenebilir.

Çizelge 4.17 İyonofor I ve iyonofor II kullanılarak hazırlanan iyodür-seçici CPE'lerle Jodid tablet (100 µg iyodür/tablet) çözeltilerindeki iyodür miktarı tayininde elde edilen sonuçlar ve geri kazanım değerleri

Deneysel No	İyodür-seçici CPE'ler, µg		Geri kazanım, %	
	İyonofor I	İyonofor II	İyonofor I	İyonofor II
1	101,1	99,7	99,7	99,6
2	103,3	97,7	101,7	97,7
3	99,3	103,7	97,7	104,6
4	107,4	101,8	105,7	101,7
$\bar{x} \pm ts/\sqrt{N}^a$	102,8±5,5	100,7±4,1	101,2±5,4 $t_d= 1,62$	101,9±4,7 $t_d= 0,71$

^a $t_k= 3,18$ $N=4$ % 95 CL

5. SONUÇ

Bu tez çalışmasında, iyonofor olarak kullanılabilirliği araştırılan paladyum komplekslerine dayalı, iyodür-seçici elektrotlar hazırlandı. Bu elektrotların hazırlanmasında yararlanılan yeni yaklaşımlarla, üç farklı yapım tekniğinin kullanılmasının ve MWCNT'lerin membran bileşimine katılıp katılmamasının geliştirilen elektrotların performans özelliklerine etkisi incelendi. Elde edilen bulgulardan çıkarılan sonuçlar aşağıda sırasıyla iç dolgu çözeltili PVC membran iyodür-seçici elektrotlar, MWCNT'li/MWCNT'siz PVC membran kaplı katı-temaslı iyodür-seçici elektrotlar ve karbon pasta iyodür-seçici elektrotlar için özetlendi ve optimum bileşime sahip elektrotlar için performans özelliklerinin karşılaştırılması çizelge 5.1'de verildi.

Çizelge 5.1 İyonofor I ve iyonofor II kullanılarak hazırlanan iç dolgu çözeltili PVC membran, katı-temaslı (KT) ve karbon pasta (KP) iyodür-seçici elektrotların bazı performans özelliklerinin karşılaştırılması

İyonofor I'li elektrotların performans özellikleri							
	Eğim, mV/pI	DÇA, pI	GS, M	R^2	Cevap Süresi	Ömür	
I-E2	53,6±0,3	1-5	$3,0 \times 10^{-6}$	0,9996	<5 s	5 ay	
KTI-E2	57,8±0,6	1-5	$1,7 \times 10^{-6}$	0,9963	<5 s	-	
KTI-E14	60,5±0,4	1-5	$3,8 \times 10^{-6}$	0,9989	<5 s	1 ay	
KPI-E4	43,2±0,6	1-5	$5,2 \times 10^{-6}$	0,9962	5-10 s	3 ay	
İyonofor II'li elektrotların performans özellikleri							
II-E5	53,8±0,3	1-6	$1,6 \times 10^{-6}$	0,9994	<5 s	5 ay	
KTII-E2	57,5±0,4	1-6	$2,1 \times 10^{-6}$	0,9955	<5 s	-	
KTII-E15	60,1±0,5	1-6	$1,8 \times 10^{-6}$	0,9977	<5 s	1 ay	
KPII-E4	43,8±0,6	1-6	$5,5 \times 10^{-7}$	0,9973	5-10 s	3 ay	

- ✓ Çizelge 5.1'deki veriler incelendiğinde, iyon-seçici elektrot yapımında iyonofor olarak ilk defa kullanılan (i) dibromo[1,1'-bis(difenilfosfin)ferrosen] paladyum(II) (iyonofor I) ve (ii) dikloro[1,1'-bis(difenilfosfin)ferrosen] paladyum(II) (iyonofor II)

komplekslerinin iyodür-seçici elektrot yapımı için uygun iyonoforlar oldukları görüldü. Aşağıda, elektrotların yapım tekniğine göre elde edilen sonuçlar sırasıyla özetlendi.

İç dolgu çözeltili PVC membran iyodür-seçici elektrotlar için elde edilen performans özellikleri;

Optimum bileşimde hazırlanan I-E2 ve II-E5 elektrotlarının potansiyometrik cevabına pH'nın, iç dolgu çözeltisinin ve şartlandırma çözeltisinin etkileri incelendiğinde, sırasıyla optimum pH değerinin 4,0; en uygun iç dolgu çözeltisinin $1,0 \times 10^{-3}$ M CaCl_2 ve şartlandırma ortamının saf su olduğu bulundu. Bu çalışma koşullarında elde edilen performans özellikleri aşağıda verildi.

- ✓ Hazırlanan I-E2 ve II-E5 elektrotları için, çalışma aralıkları ve eğimleri sırasıyla $1,0 \times 10^{-5}$ M - $1,0 \times 10^{-1}$ M ve $53,6 \pm 0,3$ mV/pI ile $1,0 \times 10^{-6}$ M - $1,0 \times 10^{-1}$ M ve $53,8 \pm 0,3$ mV/pI olarak bulundu.
- ✓ Gözlenebilme sınırları; I-E2 için $3,0 \times 10^{-6}$ M ve II-E5 için $1,6 \times 10^{-6}$ M olarak bulundu.

Bu elektrotlar, literatürde yer alan metal komplekslerine dayanan iyodür-seçici PVC membran elektrotlarla karşılaştırıldığında, çalışma aralığı yönünden Aamrani vd. 1996, Lizonda-Sabater vd. 2002, Maleki vd. 2007, Aslan vd. 2009, Shirmardi vd. 2016'daki elektrotlardan çok daha iyi ve pek çoğuyla da yarışabilecek durumda (Ying vd. 1997, Somer vd 2001, Ganjai vd. 2002, Pouretedal vd. 2004, Farhadi vd. 2004, Singh ve Mehtab 2008, Benvidi vd. 2008, Ghanei-Motlagh vd. 2011, Ibupoto vd. 2013) olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, eğimleri dikkate alındığında pek çoğundan nispeten daha düşük olmasına rağmen, gözlenebilme sınırı açısından, Ying vd. 1997, Ganjali vd. 2002, Lizonda-Sabater vd. 2002, Pouretedal vd. 2004, Farhadi vd. 2004, Benvidi vd. 2008, Benvidi vd. 2011, Shvedene vd. 2013, Abdel-Haleem vd. 2016'daki elektrotlar ile yarışabilecek durumda olduğu gözlemlendi.

- ✓ I-E2 ve II-E5 elektrotları için cevap süreleri ve ömürleri sırasıyla; <5 s ve 5 ay olarak belirlendi.

Cevap süreleri açısından, literatürdeki benzer iyodür-seçici elektrotlarla karşılaştırıldıklarında elde edilen cevap sürelerinin diğerleriyle yarışabilecek kadar kısa oldukları gözlemlendi (Somer vd. 2001, Poursaberi vd. 2002, Zare vd. 2005, Singh ve Mehtab 2008, Shvedene vd. 2013, Rzhavskaia vd. 2016). Ömürlerinin ise, pek çoğundan uzun olduğu görüldü (Ying vd. 1997, Song vd. 1998, Somer vd. 2001, Ganjali vd. 2002, Poursaberi vd. 2002, Lizonda-Sabater vd. 2002, Pouretedal vd. 2004, Chai vd. 2004, Farhadi vd. 2004, Zare vd. 2005, Maleki vd. 2007, Singh ve Mehtab 2008, Aslan vd. 2009, Benvidi vd. 2011, Sharma vd. 2014, Abdel-Haleem ve Shebab 2016, Rzhavskaia vd. 2016).

- ✓ I-E2 ve II-E5 elektrotları için, diğer anyonlar varlığında seçicilik katsayıları ayrı çözümlendi ve sabit bozucu yöntemiyle belirlendi ve her iki iyonoforla hazırlanan elektrotlar için Hofmeister serisinden sapma gösteren seçicilik sıraları sırasıyla aşağıda verildi.

I-E2 için;

SCN⁻ > Salisilat > NO₂⁻ > NO₃⁻ > Sitrat > Benzoat > Br⁻ > Cl⁻ > ClO₄⁻ > HCOO⁻ > F⁻
Sitrat > SCN⁻ > Cl⁻ > Salisilat > ClO₄⁻ > NO₃⁻ > NO₂⁻ > Br⁻ ~ F⁻ > HCOO⁻ > Benzoat;

II-E5 için ise;

SCN⁻ > Salisilat > NO₃⁻ > NO₂⁻ > Benzoat > Br⁻ > Cl⁻ > ClO₄⁻ > Sitrat > HCOO⁻ > F⁻
Sitrat > SCN⁻ > Salisilat > Cl⁻ ~ ClO₄⁻ > NO₃⁻ > NO₂⁻ > F⁻ > HCOO⁻ > Br⁻ > Benzoat

Seçicilik sıraları dikkate alındığında, her iki elektrot için en bozucu iyonun SCN⁻ olduğu görüldü. Tiyosiyanat ve salisilat iyonlarının düşük derişimlerinde ve diğer anyonlar varlığında, hazırlanan PVC membran iyodür-seçici elektrotların iyodür tayininde başarılı bir şekilde kullanılabileceği söylenebilir.

- ✓ I-E2 ve II-E5 elektrotların analitik amaçlı kullanılabilirliği hazırlanan elektrotların AgNO_3 ile yapılan titrasyonlarda indikatör elektrot olarak uygulanmasıyla belirlendi. Bu amaçla, her bir elektrot hem standart KI çözeltisinin hem de iyodür içeren ilaç tabletlerinin standart AgNO_3 ile titrasyonunda ve ilaçlarda bulunan iyodürün doğrudan potansiyometri yöntemi ile tayininde başarılı bir şekilde kullanıldı. Elde edilen veriler, Jodid tabletlerindeki beyan edilen değer (100 μg iyodür / tablet) ile karşılaştırılıp % geri kazanım değerleri % 100'e yakın bulundu. Sonuç olarak, I-E2 ve II-E5 elektrotlarının iyodür içeren numunelerde indikatör elektrot olarak kullanılabilmesi söylenebilir.
- ✓ Elektrotların eğimlerdeki bağıl standart sapmanın $< \% 5$ olmasıyla, tekrar kullanılabilirliği ve tekrar üretilebilirliğinin yüksek olduğu söylenebilir.
- ✓ EIS ölçümleri; iyodür derişimi arttıkça membranın iletkenliğinin arttığını ve dolayısıyla membran direncinin azaldığını gösterdi. Bu da, iyonofor olarak kullanılan paladyum komplekslerinin iyodür iyonuna yüksek duyarlılık göstermesini desteklemektedir.

MWCNT'siz/MWCNT'li PVC membran kaplı katı-temaslı iyodür-seçici elektrotlar için elde edilen performans özellikleri;

Optimum bileşimde hazırlanan MWCNT'siz PVC membran kaplı katı-temaslı iyodür-seçici elektrotların (KTI-E2, KTII-E2) çalışma aralıkları değişmeksizin, iç dolgu çözeltili PVC membran elektrotlara kıyasla eğimlerinin arttığı ve sırasıyla, $57,8 \pm 0,6$, $57,5 \pm 0,4$ mV/pI olduğu bulundu. MWCNT'siz elektrotların potansiyometrik cevabı, iç dolgu çözeltili PVC membran elektrotlara göre daha iyi olduğundan, membran çözeltisine MWCNT katılarak hazırlanan MWCNT'li PVC membranla kaplı elektrotların (KTI-E14, KTII-E15) eğimlerinin daha da iyileştiği gözlemlendi.

Optimum bileşimde hazırlanan MWCNT'li PVC membran kaplı katı-temaslı iyodür-seçici elektrotların (KTI-E14, KTII-E15) potansiyometrik cevabına pH'nın ve

şartlandırma çözeltisinin etkileri incelendiğinde, iç dolgu çözeltili PVC membran elektrotlarda olduğu gibi, sırasıyla optimum pH değerinin 4,0 ve şartlandırma ortamının saf su olduğu bulundu. Bu çalışma koşullarında elde edilen ve aşağıda verilen performans özellikleri MWCNT kullanımının eğim açısından iyileşme sağladığını gösterdi.

- ✓ Hazırlanan KTI-E14 ve KTII-E15 elektrotlarının çalışma aralıkları ve eğimleri; sırasıyla $1,0 \times 10^{-5}$ – $1,0 \times 10^{-1}$ M ve $60,5 \pm 0,4$ ile $1,0 \times 10^{-6}$ – $1,0 \times 10^{-1}$ M ve $60,1 \pm 0,4$ mV/pI olduğu gözlemlendi.
- ✓ Gözlenebilme sınırları KTI-E14 için $3,8 \times 10^{-6}$ M ve KTII-E15 için $1,8 \times 10^{-6}$ M olarak bulundu.

Literatürde yer alan metal komplekslerine dayanan iyodür-seçici katı-temaslı elektrotlar ile bu elektrotların çalışma aralıkları karşılaştırıldığında, Shvedene vd. 2012, Mendecki vd. 2016, Shirmardi vd. 2016'dakilerden, eğimlerinin ise Amini vd. 2003, Ghaedi vd. 2005, Shokrollahi vd. 2007, Beheshti ve Amini 2007, Karimipour vd. 2012, Shvedene vd. 2012, Mendecki vd. 2016, Rzhavskaia vd. 2016'daki elektrotlarından çok daha iyi olduğu gözlenmiştir. Gözlenebilme sınırı için de Shvedene vd. 2012 ve Shirmardi vd. 2016'daki elektrotlardan daha iyi ve Rzhavskaia vd. 2016'daki elektrotla da yarışabilecek durumda olduğu gözlenmiştir.

- ✓ KTI-E14 ve KTII-E15 elektrotları için cevap süreleri ve ömürleri sırasıyla; <5 s ve 1 ay olarak belirlendi.

Elektrotların cevap süreleri, literatürde benzer iyodür-seçici elektrotlar için verilen cevap süreleriyle yarışabilecek durumdayken (Ghaedi vd. 2005, Beheshti ve Amini 2007, Karimipour vd. 2012, Ghaedi vd. 2012). Amini vd. 2003, Ghanei-Motlagh vd. 2011, Mequanint vd. 2012, Shvedene vd. 2012, Rzhavskaia vd. 2016, Sharmardi vd. 2016'daki elektrotlarından çok daha kısa olduğu görüldü.

- ✓ KI-E14 ve KTII-E15 elektrotları için, diğer anyonlar varlığında seçicilik katsayıları, PVC membran elektrotlarda olduğu gibi, ayrı çözelti ve sabit bozucu yöntemiyle belirlendi ve her iki iyonoforla hazırlanan elektrotlar için Hofmeister serisinden sapma gösteren seçicilik sıraları elde edildi.

KTI-E14 için;

$SCN^- > ClO_4^- > NO_2^- > Salisilat > NO_3^- > Br^- > Cl^- > Benzoat \sim HCOO^- > Sitrat > F^-$
 $SCN^- > Salisilat > ClO_4^- > Br^- > Cl^- > Sitrat > NO_2^- > NO_3^- > F^- > HCOO^- > Benzoat$;

KTII-E15 için ise;

$SCN^- > ClO_4^- > Salisilat > NO_2^- > Br^- > NO_3^- > Cl^- > HCOO^- > Benzoat > Sitrat \sim F^-$
 $SCN^- > Salisilat > ClO_4^- > Br^- > Cl^- > Sitrat > NO_2^- > NO_3^- > F^- > HCOO^- > Benzoat$

Görüldüğü gibi, her iki elektrot için en bozucu iyonun SCN^- olduğu; tiosiyanat, perklorat ve salisilatın düşük derişimleri ve diğer anyonlar varlığında, hazırlanan katı-temaslı iyodür-seçici elektrotların iyodür tayininde başarılı bir şekilde kullanılabilceği söylenebilir.

- ✓ KTI-E14 ve KTII-E15 elektrotlarının analitik amaçlı kullanılabilirliği standart $AgNO_3$ ile yapılan titrasyonlarla ve doğrudan potansiyometri yöntemiyle gösterildi. Elde edilen sonuçlarla, PVC membran elektrotlarda olduğu gibi, KI-E14 ve KTII-E15 elektrotlarının, gerçek numunelerde iyodürün potansiyometrik tayini için indikatör elektrot olarak kullanılabilceği söylenebilir.
- ✓ EIS ölçümleri; iyodür derişimi arttıkça membranın iletkenliğinin arttığını ve dolayısıyla membran direncinin azaldığını gösterdi. Bu da, yapım tekniğine bağlı olmaksızın iyonofor olarak kullanılan paladyum komplekslerinin iyodür iyonuna yüksek duyarlılık göstermesini desteklemektedir. Ayrıca, membrana dahil edilen MWCNT'lerin yüksek iletkenlik özelliğiyle, iç dolgu çözeltili PVC membranlar için

elde edilen iletkenlikten daha yüksek iletkenliğe sahip membranla elektrot yüzeyinin kaplandığı söylenebilir.

- ✓ İç dolgu çözeltili PVC membran elektrotlarda da olduğu gibi, katı-temaslı elektrotların eğimlerdeki bağıl standart sapmanın <% 5 olmasıyla, yüksek tekrar kullanılabilirlik ve tekrar üretilebilirliğe sahip oldukları söylenebilir.

Karbon pasta iyodür-seçici elektrotlar için elde edilen performans özellikleri;

- ✓ Optimum karbon pasta bileşiminde KPI-E4 ve KPII-E4 elektrotlarının çalışma aralıkları ve eğimleri sırasıyla $1,0 \times 10^{-5} \text{ M} - 1,0 \times 10^{-1} \text{ M}$ ve $43,2 \pm 0,6 \text{ mV/pI}$ ile $1,0 \times 10^{-6} \text{ M} - 1,0 \times 10^{-1} \text{ M}$ ve $43,8 \pm 0,6 \text{ mV/pI}$ olarak bulundu.
- ✓ Gözlenebilme sınırları ise KPI-E4 için $5,2 \times 10^{-6} \text{ M}$ ve KPII-E4 için $5,5 \times 10^{-7} \text{ M}$ olarak hesaplandı.

KPI-E4 ve KPII-E4 elektrotları için belirlenen çalışma aralığı ve gözlenebilme sınırı değerleri, iyonofor olarak farklı metal komplekslerinin kullanıldığı diğer iyodür-seçici CPE'lerle karşılaştırıldığında, literatürdeki elektrotlarla yarışabilir nitelikte olduğu belirlendi (Shamsipur vd. 2001, Ghaedi vd. 2011b, Abbas vd. 2003, Mortazavi vd. 2011).

- ✓ KPI-E4 ve KPII-E4 elektrotları için cevap süreleri ve ömürleri sırasıyla; 5-10 s ve 3 ay olarak belirlendi.

Literatürdeki benzer iyodür-seçici CPE'lerle karşılaştırıldığında, bu elektrotların cevap süresi çok daha iyidir (Shamsipur vd. 2001, Abbas vd. 2003, Mortazavi vd. 2011, Ghaedi vd. 2011b, Mortozavi vd. 2015). Ömürlerinin ise, literatürde rapor edilen metal komplekslerine dayanarak hazırlanan CPE'lerin ömürleriyle karşılaştırıldığında daha

uzun olduğu görülmüştür (Abbas vd. 2003, Mortazavi vd. 20110, Ghaedi vd. 2011, Mortozavi vd. 2015).

- ✓ KPI-E4 ve KPII-E4 elektrotları için seçicilik katsayıları, ayrı çözelti yöntemiyle belirlendi ve her iki iyonoforla hazırlanan elektrotlar için Hofmeister serisinden sapma gösteren seçicilik sıraları aşağıda verildi. her iki iyonofor kullanılarak hazırlanan elektrotlar için de iç dolgu çözeltisi PVC membran ve MWCNT'li PVC membran kaplı katı-temaslı iyodür-seçici elektrotlar için de olduğu gibi, en bozucu anyonların tiyosiyanat ve salisilat olduğu görüldü.

KPI-E4 için;

$SCN^- > Salisilat > NO_2^- > NO_3^- > Benzoat > ClO_4^- > Br^- > Sitrata > Cl^- > F^- > HCOO^-$,

KPII-E4 için ise;

$Salisilat > SCN^- > NO_2^- > NO_3^- > ClO_4^- > Benzoat > Br^- > Cl^- > Sitrata > F^- > HCOO^-$

- ✓ KPI-E4 ve KPII-E4 elektrotları kullanılarak hem standart KI çözeltilerinin hem de ilaç tabletlerinden hazırlanan numune çözeltilerinin standart $AgNO_3$ ile titrasyonu başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği için KPI-E4 ve KPII-E4 elektrotlarının da indikatör elektrot olarak kullanılabilirdiği sonucuna varıldı.

Genel olarak, bu tez çalışmasında hazırlanan tüm elektrot çeşitlerinin çalışma aralıklarının aynı olduğu; sentetik ve gerçek numunelerde başarılı bir şekilde analitik amaçla kullanılabilirler söylenebilir. Ancak;

- ✓ Nernst eğimine en yakın değere ve en kısa cevap süresine sahip elektrotların, iç dolgu çözeltisi PVC membran ve MWCNT'li PVC membran kaplı katı-temaslı iyodür-seçici elektrotlar,

- ✓ En uzun ömürlü elektrotların iç dolgu çözeltisi PVC membran elektrotlar,
- ✓ Üç farklı yapım tekniğiyle hazırlanan elektrotlar arasında gözlenebilir sınırları en düşük olan elektrotların iyonofor II'li elektrotlar

olduğu bulundu. Sonuç olarak, MWCNT içeren elektrotların performansının, bu çalışmada hazırlanan diğer tüm elektrotların performansından çok daha iyi olmasının, nanomalzemelerle hazırlanan membranlarda iletkenliğin artmasından ve iyon-elektron aktarımının kolaylaşmasından kaynaklandığı şeklinde yorumlanabilir. Bu sonuç literatür verileriyle de uyumludur (Parra Arnó 2012).

KAYNAKLAR

- Aamrani, F., Sastre, Z.E., Aguliar, M., Beyer, L. and Florido, A. 1996. Iodide-selective electrodes based on the silver(I) complex of a novel *N*-thiocarbamoylimine-dithioether derivative. *Anal. Chim. Acta*, 329, 247-252.
- Abbas, M.N. 2003. Chemically modified carbon paste electrode for iodide determination on the basis of cetyltrimethylammonium iodide ion pair. *Analytical Sciences*, 19, 229-233.
- Abbas, M.N. and Zahran, E. 2005. Novel solid-state cadmium ion-selective electrodes based on its tetraiodo- and tetrabromo ion pairs with cetylpyridinium. *J. Electroanal. Chem.*, 576, 205-213.
- 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.
- Abbaspour, A., Tashkhourian, J., Ahmadpour, S., Mirahmedi, E., Sharghi, H., Khalifeh, R. and Shahriyari, M.R., 2014. Construction of a new selective coated disk electrode for Ag (I) based on modified polypyrrole carbon nanotubes composite with new lariat ether. *Materials Science and Engineering, C* 34; 326 –333
- Abdel-Haleem, F.M. and Shehab, O.R. 2016. Comparative study of carbon paste, screen printed and PVC potentiometric sensors based on coppersulphamethazine Schiff base complex for determination of iodide –experimental and theoretical approaches. *Electroanalysis*, 28, 800–807.
- Afkhami, A., Bagheri, H., Shirzadmehr, A., Khoshsafar, H. and Hashemi, P. 2012. Potentiometric sensor for Cd^{2+} based on carbon nanotube paste electrode constructed from room temperature ionic liquid, ionophore and silica nanoparticles. *Electroanalysis*, 24 (11), 2176 – 2185.
- Afkhami, A., Khoshsafar, H., Bagheri, Hasan. 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. *Mater. Sci. Eng.*, C 35, 8–14.
- Agrahari, S.K., Kumar, S. D. and Srivastava, A.K. 2014. Ion selective electrode for uranium based on composite multiwalled carbon nanotube-benzo-15-crown-5 in PVC matrix coated on graphite rod. *J. Anal. Chem.*, 69(1), 36-44.
- Al-Hilli, S.M. Al-Mofarji, R.T. and Willander, M. 2006. Zinc oxide nanorods for intracellular pH sensing. *Appl. Phys. Lett.*, 89, 173119–1, DOI: 10.1063/1.2367662.

- Amini, M.K., Ghaedi, M., Rafi, A., Habibi, M.H. and Zohory, M. 2003. Iodide selective electrodes based on Bis(2-mercaptobenzothiazolato)mercury(II) and bis(4-chlorothiophenolato)mercury(II) carriers. *Sensors*, 3, 509-523.
- Ampurdanes J., Crespo G.A., Maroto A., Sarmentero A., Ballester P. and Rius F.X. 2009. Determination of choline and derivatives with a solid-contact ion-selective electrode based on octamide cavitand and carbon nanotubes. *Biosens. Bioelectron.*, 25(2) 344-349.
- Anonymous. IUPAC Recommendations. 1994. *Pure&Appl. Chem.*, 66(12), 2527-2536.
- Anonymous, 2015. Web sitesi: <http://shodhganga.inflibnet.ac.in/handle/10603/33441> chapter 8/ 2015. Erişim Tarihi: 30/01/2017
- Anderson, K.A., Casey, B., Diaz, E., Markowski, P. and Wright, B., 1996. Speciation and determination of dissolved iodide and iodine in environmental aqueous samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *J. AOAC Int.*, 79, 751–756.
- Antonisse, MMG. and Reinhoudt, D.N. 1999. Potentiometric anion-selective sensors. *Electroanalysis*, 11(14), 1035-1048.
- 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.
- Armstrong, R.D. and Horvai, G. 1990. Properties of PVC based membranes used in ion-selective electrodes. Review Article. *Electrochim. Acta.* 35(1), 1-7.
- Asefa, T., Duncan, C.T. and Sharmac, K.K. 2009. Recent advances in nanostructured chemosensors and biosensors. *Analyst*, 134, 1980-1990.
- Aslan, N., Kenar, A., Atakol, O. ve Kılıç, E. 2009. Iodide-, thiocyanate- and perchlorate-selective liquid membrane electrodes based on tris (2 ,2',2''-salicylidene-imino)triethylamineiron (III). *Erciyes Üni. Fen. Bil. Enst. Dergisi*, 25 (1-2), 237-250.
- Atwood, J.L. and Steed, J.W. 1997. *Supramolecular chemistry of anions*. Wiley-VCH, 148, New York.
- Ayanoğlu, M.N. Ertürün H.E., Özel, A., Şahin, Ö., Yılmaz, M. ve Kılıç, E. 2014. Salicylate ion-selective electrode based on a calix[4]arene as ionophore. *Electroanalysis*, 27, 1–10.
- Badr, İHA., Meyerhoff, M.E. and Hassan, S.S.M. 1995. Potentiometric anion selectivity of polymer membranes doped with palladium organophosphine complex. *Anal. Chem.*, 67(15), 2613-2618.

- Bagheri H., Afkhami A., Shirzadmehr A., Khoshsafar H., Khoshsafar H. and Ghaedi H., Novel potentiometric sensor for the determination of Cd^{2+} based on a new nano-composite. *Int. J. Environmental Anal. Chem.*, 2013, 93(5), 578-591.
- Bakker, E., Bühlmann, P. and Pretsch, E. 1999. Polymer membrane ion-selective electrodes-what are the limits. *Electroanalysis*, 11, 915-933.
- Bakker, E. and Pretsch, E. 2005. Potentiometric sensors for trace-level analysis. *Trends Analyt Chem.*, 24(3), 199-207.
- Beer, P. D., Gale, P. A., Chen, Z., Drew, M. G. B. and Heath, J. A. 1998. Lower-rim ferrocenyl substituted calixarenes: New electrochemical sensors for anions. *Polyhedron*, 17(4), 405-412.
- Beheshti, S.S. and Amini, M.K. 2007. A simple and selective flow-injection potentiometric method for determination of iodide based on a coated glassy carbon electrode sensor. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2, 778-787.
- Benvidi, A., Elahizadeh, M., Zare, H.R and Vafazadeh, R. 2008. Iodide selective membrane electrode based on copper (II)-bis-Nphenilsalicylidenaminato complex. *J. Iran. Chem. Res.*, 1, 103-111.
- Benvidi, A., Ghanbarzadeh, M.T., Mazloun-Ardakani, M. and Vafazadeh, R. 2011. Iodide-selective polymeric membrane electrode based on copper(II)bis(N-2-bromophenylsalicylidenaminato) complex. *Chin. Chem. Lett.*, 22, 1087-1090.
- 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., Väänänen, V., Lewenstam, A. and Ivaska, A. 2004. Influence of Anionic additive on Hg^{2+} interference on Ag^+ -ISEs based on [2.2.2]p,p,p-cyclophane as neutral carrier. *Talanta*, 63, 135-138.
- Bratov, A., Abramova, N. and Dominguez, C. 2004. Investigation of chloride sensitive ISFETs with different membrane compositions suitable for medical applications. *Anal. Chim. Acta*, 514, 99-106.
- Bueno, A.M., Marin, M.A., Contento, A.M. and Rios, A., 2016. Determination of mutagenic amines in water and food samples by high pressure liquid chromatography with amperometric detection using a multiwall carbon nanotubes-glassy carbon electrode. *Food Chemistry*, 192, 343-350.
- Bühlmann P. and Chen Li, D. 2012. Ion-selective electrodes with ionophore-doped sensing membranes. *Supramolecular chemistry: From molecules to nanomaterials*.

- Cadoğan, A., Diamond, D., Smyth, M.R., Svehla, G., McKervey, M.A. Seward, E.M. and Harris, S.J. 1990. Cesium-selective poly(vinyl chloride) membrane electrodes based on calix[6]arene esters. *Analyst*, 115(9), 1207.
- Casabo, J., Perez-Jimenez, C. and Escriche, L. 1998. Poly(vinyl chloride) Membrane cesium-selective electrodes based on doubly crowned 1,3-calix[4]arenes. *Anal. Chim. Acta.*, 371, 155-162.
- Cattrall R.W., Freise H. 1971. Coated wire ion-selective electrodes. *Anal. Chem.* 1971, 43(13), 1905-1906.
- Chai, Y.-Q., Yuan, R., Xu, L., Xu, W.-J., Dai, J.-Y. and Jiang, F. 2004. A highly sensitive PVC membrane iodide electrode based on complexes of mercury(II) as neutral carrier. *Anal. Bioanal. Chem.*, 380, 333–338.
- Choengchan, N., Uraisin, K., Choden, K., Veerasai, W., Grudpan, K. and Nacapricha, D., 2002. Simple flow injection system for colorimetric determination of iodate in iodized salt. *Talanta*, 58, 1195
- Choengchan, N., Lukkanakul, K., Ratanawimarnwong, N., Waiyawat, W., Wilairat, P. and Nacapricha, D., 2003. Use of pseudo-first order kinetics in flow injection for determination of trace inorganic iodine. *Anal. Chim. Acta*, 499, 115
- Choi, Y.W., Minoura, N. and Moon, S.H. 2005. Potentiometric Cr(VI)-selective Electrode based on novel ionophore-immobilized PVC membranes. *Talanta*, 66, 1254-1263.
- Cosofret, V.V., Buck, R.P. and Erdosy, M. 1994. Carboxylated poly(vinyl chloride) as a substrate for ion sensors: Effects of native ion exchange on responses. *Anal. Chem.*, 66, 3592-3599.
- Craggs, A., Moody, G. J. and Thomas, JDR. 1974. PVC Matrix Membrane Ion-selective electrodes, construction and laboratory experiments. *J. Chem. Educ.*, 51(8), 541-544.
- Crespo G.A., Macho S. and Rius F.X. 2008. Ion-selective electrodes using carbon nanotubes as ion-to-electron transducers. *Anal. Chem.*, 80(4), 1316-1322.
- Crespo, G.A., Gugsá, D., Macho, S. and Riu, F.X. 2009. Solid-contact pH-selective electrode using multi-walled carbon nanotubes. *Anal. Bioanal. Chem.*, 395, 2371–2376.
- Crespo G.A., Macho S., Bobacka J. and Rius F.X. 2009. Transduction mechanism of carbon nanotubes in solid-contact ion-selective electrodes. *Anal. Chem.*, 81(2), 676-681.

- Cunningham, K., Svehla, G., Harris, S. J. and McKervey, M. A. 1993. Sodium-selective membrane electrode based on p-tert-butylcalix[4]arene methoxyethylester. *Analyst*, 118, 341-345.
- Dalkıran, B., Demirel Özel, A., Parlayan, S., Canel, E., Ocak, Ü. ve Kılıç, E. 2010. A novel lariat crown compound as ionophore for construction of a mercury(II)-selective electrode. *Monatsh. Chem.*, 141, 829-839.
- Daunert, S., Wallace, S., Florido A. and Bachas L. G. 1991. Anion-selective electrodes based on electropolymerized porphyrin films. *Anal. Chem.*, 63, 1676-1679.
- De Marco, R., Veder, J.-P., Clarke, G., Nelson, A., Prince, K., Pretsch, E. and Bakker, E. 2007. Evidence of a water layer in solid-contact polymeric ion sensors. *Phys. Chem. Chem. Phys*, 10, 73-76.
- Demirel, A., Doğan, A., Canel, E., Memon, S., Yılmaz, M. ve Kılıç, E. 2004. Hydrogen ion-selective poly(vinyl chloride) membrane electrode based on a p-tert-butylcalix[4]arene-oxacrown-4. *Talanta*, 62, 123-129.
- Diamond, D., Svehla, G., Seward, E. M. and McKervey, M.A. 1988. A sodium ion-selective electrode based on p-t-butylcalix[4]aryl acetate as the ionophore. *Anal. Chim. Acta*, 204, 223-231.
- Diamond, D. and McKervey, M. A. 1996. Calixarene-based sensing agents. *Chem. Soc. Rev.*, 25, 15-24.
- Ertürün, H. E., Özel, A., Ayanoğlu, M. N., Şahin, Ö. ve Yılmaz, M. 2016. A calix[4]arene derivative-doped perchlorate-selective membrane electrodes with/without multi-walled carbon nanotubes. *Ionics*, DOI 10.1007/s11581-016-1906-8.
- 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.
- Evans, J.F. and Kuwana, T. 1979. Introduction of functional groups on to carbon electrodes via treatment with radio-frequency plasmas. *Anal. Chem.* 51(3), 358-365.
- Farhadi, K., Maleki, R. and Shamsipur, M. 2002. Triiodide ion-selective polymeric membrane electrode based on a ketoconazole-triiodide ion pair. *Electroanalysis*, 14 (11), 760-766.
- Farhadi, K., Maleki, R., Hosseinzadeh Yamchi, R., Sharghi, H. and Shamsipur, M. 2004. [Tetrakis(4-N,N-dimethylaminobenzene)porphyrinato]-manganese (III) acetate as a Novel Carrier for a Selective Iodide PVC Membrane Electrode. *Anal. Sci.*, 20, 805-809.

- Feng, P., Wan, Q. and Wang, T.H. 2005. Contact-controlled sensing properties of flowerlike ZnO nanostructures. *Appl. Phys. Lett.*, 87, 213111-1, DOI:10.1063/1.2135391.
- Feng, P.X. 2006. Control of distributions and sizes of nanocomposite carbon particles. *Surface Review and Letters*, 13 (5), 711-721.
- Fujiwara, T., Inoue, H., Mohammadzai, I.U. and Kumamaru, T., 2000. Chemiluminescence determination of iodide and/or iodine using a luminol-hexadecyltrimethylammonium chloride reversed micelle system following on-line oxidation and extraction. *Analyst*, 125, 759–763.
- 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.
- Ganjali, M. R., Poursaberi, T., Hosseini, M., Salavati-Niasary, M., Yousefi, M and Shamsipur, M. 2002. Highly selective iodide membrane electrode based on a cerium salen. *Anal. Sci.*, 18, 289-292.
- Ghaedi, M., Shojaie, A.F., Montazerozohori, M., Karami, B. and Gharaghania, S. 2005. Iodide-selective electrodes based on bis[N(2-methyl-phenyl)4-Nitrothiobenzamidato] mercury(II) and bis[N-phenyl 3,5-Dinitro-thiobenzamidato] mercury(II) carriers. *Electroanalysis*, 17(19), 1746–1754.
- Ghaedi, M., Montazerozohori, M., Behfar M. and Marahel, F. 2011b. Influence of multiwalled carbon nanotubes on The response performance of carbon paste iodide ion-selective Electrode Based on Iron(II) phthalocyanine. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6, 6074-6084.
- Ghaedi, M., Montazerozohori, M., Mortazavi, K., Behfar, M. and Marahel. F. 2011a. Iodide–selective electrodes based on two new carriers: Influence of various nanoparticle materials on the response performance of proposed electrodes. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6, 6682–6698.
- Ghaedi, M., Montazerozohori, M., Mousavi, A., Khodadoust, S. and Mansouri, M. 2012. Construction of new iodide-selective electrodes based on bis(trans-cinnamaldehyde)1,3-propanediimine(L) zinc(II) chloride [ZnLCl₂] and bis(trans-cinnamaldehyde)1,3-propanediimine(L) cadmium(II) chloride [CdLCl₂]. *Mater. Sci. and Eng. C*, 32, 523–529.
- Ghanei-Motlagh.M., Taher M.A. and Ahmadi K., Sheikhshoaie I. 2011. Iodide-selective membrane electrodes based on a molybdenum–salen as a neutral carrier. *Material and Science*, 31, 1625–1631.
- Gismera, M.J., Hueso , D., Procopio, J.R. and Sevilla, A.T. 2004. Ion-selective carbon paste electrode based on tetraethyl thiuram disulfide for copper(II) and mercury(II). *Anal. Chim. Acta.*, 524, 347-353.

- 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.
- Grady, T., Cadogan, A., McKittrick, T., Harris, S.J., Diamond, D. and McKervey, M.A. 1996. Sodium-selective electrodes based on triester monoacid derivatives of *p*-*tert*-butylcalix[4]arene. Comparison with tetraester calix[4]arene ionophores. *Anal. Chim. Acta*, 336, 1-12.
- Guinovart, T., Parrilla, M., Crespo, G.A., Rius, F. X. and Andrade, F.J. 2013. Potentiometric sensors using cotton yarns, carbon nanotubes and polymeric membranes. *Analyst.*, 138 (18), 5208-5215.
- Gupta, V.K. 2010. Potentiometric sensors for inorganic anions based on neutral carriers- an invited review article. *The Arabian Journal for Science and Engineering*, 35, Number 2A.
- Gupta, V.K., Chandra, S. and Lang, H. 2005. A highly selective mercury electrode based on a diamine D donor ligand. *Talanta*, 66, 575-580.
- Haase, O. and Broekaert, JAC. 2002. Development of an on-line procedure for the indirect determination of iodide by flow-injection cold-vapor atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta B*, 57, 157-165.
- Hakedal, J.T. and Egeberg, P.K., 1997. Determination of iodide in brines by membrane permeation flow injection analysis. *Analyst*, 122, 1235-1238.
- Han, X., Cao, L., Cheng, H., Liub, J. and Xu, Z. 2012. Determination of iodine species in seaweed and seawater samples using ion-pair reversed phase high performance liquid chromatography coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal Methods*, 4, 3471-3477.
- Hernandez, R., Rius, J. and Rius, F.X. 2010. Determination of calcium ion in sap using carbon nanotubes-based ion-selective electrodes. *Analyst*, 135, 1979-1985.
- Hu, W., Yang, P.J., Hasebe, K., Haddad, P.R. and Tanaka, K., 2002. Rapid and direct determination of iodide in seawater by electrostatic ion chromatography. *J. Chromatogr. A.*, 956, 103-105.
- Issa, Y.M., Ibrahim, H. and Shehab, O.R. 2012. New copper(II)-selective chemically modified carbon paste electrode based on etioporphyrin I dihydrobromide. *J. Electroanal. Chem.*, 666, 11-18.
- Ibupoto, Z.H., Khun, K. and Willander, M. 2013. A selective iodide ion sensor electrode based on functionalized ZnO nanotubes. *Sensors*, 13, 1984-1997.

- Ito, K., Ichihara, T., Zhuo, H., Kumamoto, K., Timerbaev, A.R. and Hirokawa, T., 2003. Determination of trace iodide in seawater by capillary electrophoresis following transient isotachophoretic preconcentration: Comparison with ion chromatography. *Anal. Chim. Acta*, 497, 67-71.
- Javanbakht, M., Ganjali, M.R., Eshghi, H., Sharghi, H. and Shamsipur, M. 1999. Mercury(II) Ion-selective electrode based on dibenzo-diazathia-18-crown-6-dione. *Electroanalysis*, 11, 81-84.
- Kalaycı, Ş., Somer, G. and Ekmekci, G. 2005. Preparation and application of a new glucose sensor based on iodide ion-selective electrode. *Talanta*, 65, 87-91.
- Kamavisdar, A. and Patel, R.M., 2002. Flow injection spectrophotometric determination of iodide in environmental samples. *Microchim. Acta*, 140, 119–124.
- Karimipour, G., Gharaghani S. and Ahmadpour. R. 2012. Bis(trans-cinnamaldehyde)-1,3-propanediimine)mercury(II)chloride, [Hg(BPPPB)Cl₂] as Carrier for Construction of Iodide-selective Electrode. *E-J. Chem.* 9(4), 2565-2574.
- Khalil, M.M. and El-aziz Abed, G. M. 2016. 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.
- Kormalı Ertürün, H.E., 2006. Anyon-seçici Elektrot Hazırlanması: Dikromat-seçici Elektrot. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara.
- Köseoğlu, T. 2011. Oksimler kullanılarak iyon seçici elektrot hazırlanması. Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Isparta.
- Kuruoğlu, D., Canel, E., Memon,S., Yılmaz, M. and Kılıç, E. 2003. Hydrogen ion-selective poly(vinyl chloride) membrane electrode based on a calix[4]arene. *Anal. Sci.*, 19, 217-221.
- Larsen, E.H. and Ludwigsen, M.B., 1997. Determination of iodine in food-related certified reference materials using wet ashing and detection by inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. Atom. Spectrom.*,72,435–439.
- Liao, L., Lu, H.B., Li, J.C., Liu, C., Fu, D.J. and Liu, Y.L. 2007. The sensitivity of gas sensor based on single ZnO nanowire modulated by helium ion radiation. *Appl. Phys. Lett.*, 91,173110-1, DOI:10.1063/1.2800812. 34.
- Lindfors T. 2009. Light sensitivity and potential stability of electrically conducting polymers commonly used in solid contact ion-selective electrode. *J. Solid State Electrochem.*, 13, 77-89.

- Lindner, E., Cosofret, V.V., Kusy, R.P., Buck, R.P., Rosatzin, T., Schaller, U., Simon, W., Jeney, J., Toth, K. and Pungor, E. 1993. Responses of H⁺-selective solvent polymeric membrane electrodes fabricated from modified PVC membranes. *Talanta*, 40, 957-967.
- Lindner, E., Graf, E., Nigreis, Z., Toth, K., Pungor, E. and Buck, R.P. 1988. Responses of Site-Controlled, Plasticized Membrane Electrodes. *Anal. Chem.*, 60(4), 295-301.
- Lindner, E. and Gyurcsanyi R.E. 2009. Quality control criteria for solid-contact, solvent polymeric membrane ion-selective electrodes. *J. Solid State Electrochem.*, 13, 51-68.
- Liu, Y., Fan, Y., 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.
- Lizondo-Sabater, J., Martínez-Máñez, R., Sancenón F., Seguí, M.-J. and Soto, J. 2002. Cobalt(II) and nickel(II) complexes of a cyclam derivative as carriers in iodide-selective electrodes. *Anal. Chim. Acta.*, 459, 229–234.
- Lu, J., Chen, R. and He, X. 2002. A lead ion-selective electrode based on a calixarene carboxyphenyl azo derivative. *J. Electroanal. Chem.*, 528, 33-38.
- 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.
- Maleki, R., Hosseinzadeh, R., Matina, A.A. and Farhadib, K. 2007. Ketoconazol-triiodide ion pair complex as a suitable carrier in an iodide-selective membrane electrode. *J. Chin. Chem. Soc.*, 54, 699-704.
- Martinez-Mañez, R. and Sancen, F. 2003. Ion, Fluorogenic and chromogenic chemosensors and reagents for anions. *Chem. Rev.*, 103, 4419–4476.
- Mazloun, 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.
- Mazloun-Ardakani, M., Pourhakkak, P., Salavati-Niasari, M., Karimid M.A. and Mashhadizadehe M. H. 2011. Highly selective and sensitive membrane salicylate electrode based on complex of (1,8-Diamino-3,6-dioxaoctane) Nickel(II). *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 22, No. 1, 30-37.
- McKervey, M.A., Diamond, D., Svehla, G. and Seward, E. 1988. A sodium ion-selective Electrode based on methyl-p-t-butyl calix[4]aryl acetate as the ionophore. *Anal. Chim. Acta*, 204, 223-231.

- Mendecki, L., Callan, N., Ahern, M., Schazmann, B. and Radu, A. 2016. Influence of ionic liquids on the selectivity of ion exchange-based polymer membrane sensing layers. 16, 2-11, No: 1106, DOI:10.3390/s16071106.
- Mequanint, T., Moges, G., Tessma, M. and Mehretu, S. 2012. All-solid-state iodide selective electrode for iodimetry of iodized salts and Vitamin C. *Orient. J. Chem.*, 28(4), 1547-1555.
- 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.
- Molaakbari, E., Mostafavi, A. and Beitollahi, H. 2015. Simultaneous electrochemical determination of dopamine, melatonin, methionine and caffeine. *Sens. Actuators B*, 208, 195-203.
- Morf, W.E. 1981. *The Principles of Ion-selective electrodes and of membrane transport*. Elsevier, 446, New York.
- Mortazavi, K., Ghaedi, M., Montazerzohori, M. and Andikaey, Z. 2011. Iodide-selective Electrodes Based on Bis(Trans-Cinnamaldehyde)1,3-Propanediimine Mercury (II) Chloride [BCPHgCl₂] and Bis(Trans-Cinnamaldehyde)-1,3-Propanediimine Cadmium(II) Chloride [BCPCdCl₂] Carriers: Influence of Multiwalled Carbon Nanotubes on the Response Performance. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6, 4250 – 4263.
- Mortazavi, K., Ghaedi, M., Tehrani, M. S. and Montazerzohori, M. 2015. “The influence of nanoscale material on response properties of iodide selective Electrodes”. *IEEE SENSORS JOURNAL*, 15, 322-332,
- Nacapricha, D., Ratanawimarnwong, K. and Grudpan, K., 2004. Simple and selective method for determination of iodide in pharmaceutical products by flow injection analysis using the iodine-starch reaction. *Anal. Bioanal. Chem.*, 378; 816–821.
- Nägele, M., Bakker, E. and Pretsch, E. 1999. General description of the simultaneous response of potentiometric ionophore-based sensors to ions of different charge. *Anal. Chem.* 71(5), 1041-1048.
- Nagy, X., Höfler, L. 2016. Lowering detection limits toward target ions using quasi-symmetric polymeric ion-selective membranes combined with amperometric measurements. *Anal. Chem.*, 88 (19), 9850–9855.
- Nikolskii, B.P. and Materova, E.A. 1985. Solid contact in membrane ion-selective electrodes. *Ion-Sel. Electro Rev.*, 7, 3-39.

- O'Rourke, M., Duffy, N. and De Marco, R. & Potter, I. 2011. Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Simple method for the characterization of polymer inclusion membranes containing aliquat 336. *Membranes*, 1, 132-148.
- Pabby, A.K., Rizvi, S.S.H. and Sastre, A.M. 2015. *Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological applications*. Kolev, S.D., Almeida, M.I.G.S., Cetrall, R. W. Chapter 27, "Polymer Inclusion Membranes", CRC Press, Taylor and Francis group, Boca Raton 33487-2742. pages 723-736, Florida.
- Parra Arnó, E.J. 2012. New approaches for the development of solid-contact ionselective electrodes based on carbon nanotubes. *Doktora tezi*, Universitat Rovira/ virgili Dipòsit Legal: T. 273-2012. Tarragona, Íspanya.
- Parra, E.J., Rius, F.X. and Blondeau, P. 2013. A potassium sensor based on non-covalent functionalization of multi-walled carbon nanotubes. *Analysts*. 138: 2698-703. DOI: 10.1039/c3an00313b.
- Pineiro, J.M., Rodriguez, E.A., Pineiro, A.M., Perez, C.M., Mahia, P.L., Lorenzo, S.M. and Rodriguez, D.P., 2012. Use of pressurized hot water extraction and high performance liquid chromatography–inductively coupled plasma–mass spectrometry for water soluble halides speciation in atmospheric particulate matter. *Talanta*, 101, 283–291.
- Pouretedal, H.R. and Keshavarz, M.H. 2004. Copper(I)-bathocuproine complex as carrier in iodide-selective electrode. *Talanta*, 62, 223–227.
- Poursaberi, T., Hosseinia, M., Taghizadeha, M., Pirelahia, H., Shamsipur, M. and Ganjalnia, M.R. 2002. A Selective membrane electrode for iodide ion based on a thiopyrilium ion derivative as a new ionophore. *Microchem. J.*, 72, 77–83.
- Pretsch, E. 2002. The New Wave of Ion-selective Electrodes. *Anal. Chem.*, 74(15), 420A-426A.
- Pungor, E. 1998. The theory of ion-selective electrode. *Anal. Sci.*, 14, 249-256.
- Ratanawimarnwong, N., Amornthammarong, N., Choengchan, N., Chaisuwan, P., Amatongchai, M., Wilairat, P., McKelvie, I.D. and Nacapricha, D., 2005. Determination of iodide by detection of iodine using gas-diffusion flow injection and chemiluminescence. *Talanta*, 65, 756–761.
- Rich, M., Mendecki, L., Mensah, S.T., Blanco-Martinez, E., Armas, S., Calvo-Marzal, P. Radu, A. and Chumbimuni-Torres K.Y. 2016. Circumventing traditional conditioning protocols in polymer membrane-based ion-selective electrodes. *Anal. Chem.*, 88, 8404–8408.

- Ristic, D. and Glibetic, M. 2015. Iodine: Physiology. *Encyclopedia of food and healthy*. 444-451.
- Rius-Ruiz, F., Kisiel, A., Michalska, A., Maksymiuk, K., Riu, J. and Rius, F.X. 2011. Solid-state reference electrodes based on carbon nanotubes and polyacrylate membranes. *Anal Bioanal Chem.*, 399, 3613–3622.
- Rzhevskaja, A.V., Shvedene, N.D. and Pletnev, I.V. 2016. Anion-selective electrode based on solidified 1,3-dihexadecylimidazolium ionic liquids with halide and pseudohalide anions. *Journal of electroanalytical Chemistry*, 783, 274-279.
- Sahin, O. and Yilmaz, M. 2011. Synthesis and fluorescence sensing properties of novel pyrene-armed calix[4]arene derivatives. *Tetrahedron*, 67, 3501-3508.
- 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.
- Schmidtchen, F.P. and Berger, M. 1997. Artificial organic host molecules for anions, *Chem. Rev.*, 97, 1609–1646.
- Shamsipur, M., Soleymanpour, A., Akhond, M., Sharghi, H. and Naseri, M.A. 2001. Iodide-selective carbon paste electrodes based on recently synthesized schiff base complexes of Fe(III). *Anal. Chim. Acta*, 450, 37-44.
- Shamsipur, M., Yousefi, Mohammad., Hosseini, M. and Ganjali, M.R. 2002. Lanthanum(III) PVC membrane electrodes based on 1,3,5-Trithiacyclohexane. *Anal. Chem.*, 74, 5538-5543.
- Shamsipur, M., Ershad, S., Samadi, N., Rezvani, A.R. 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.
- Sharma, S. and Sharma, K. K. 2014. Highly selective iodide–membrane electrode Based on [CoL] SO₄. *Journal of Applied Chemistry*, 7, 50-56.
- Shin, H.S., Oh-shin Y.S., Kim, J.H. and Ryu, J.K., 1996. Trace level determination of iodide, iodine and iodate by gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr., A*, 732, 327.
- Shirmardi, A., Shamsipur, M., Akhond, M. and Monjezi, J. 2016. Electronic tongue simultaneous determination of cyanide, thiocyanate and iodide. *Measurement* 88, 27–33.
- Shokrollahi, A., Ghaedi, M., Montazerzohori, M., Hosaini, O. and Ghaedi, H. 2007. construction of suitable iodide-selective electrode based on phenyl mercury (II)(2-mercaptobezothiozolate) carrier. *Anal. Lett.*, 40, 1714–1735.

- Shvedene, N.V., Rzhevskaja, A.V. and Pletnev, I.V. 2012. Ionic liquids based on quaternary phosphonium cation as active components of solid-state iodide-selective electrode. *Talanta*, 102, 123-127.
- Shvedene, N.V., Otkidacha, K.N., Gumerova, M.R., Tarakanov, P.A. and Tomilovab, L.G. 2013. New metalloporphyrazines as active components of membranes of anion selective electrodes. *J. Anal. Chem.*, 70 (1), 72–80.
- Sil, A., Ijeri, V.S. and Srivastava, A.K. 2001. Coated-wire silver ion-selective electrode based on silver complex of cyclam. *Anal. Sci.*, 17, 477-479.
- Singh, A.K. Bandi, K.R., Upadhyay, A. and Jain., A.K. 2013. A comparative study on fabrication of Mn^{2+} -selective polymeric membrane electrode and coated graphite electrode. *Mate. Sci. Eng. C.*, 33, 626-633.
- Singh, A.K. and Mehtab, S. 2008. Polymeric membrane sensors based on Cd(II) schiff base complexes for selective iodide determination in environmental and medicinal samples. *Talanta*, 74, 806–814.
- Skoog, D.A., Holler, F.J. and Nieman, T.A. 1998. *Enstrümental analiz ilkeleri*, V. Baskı, Bilim Yayıncılık, 849 s., Ankara.
- Soleimani M. and Afshar M.G. 2013. Potentiometric sensor for trace level analysis of copper based on carbon paste electrode modified with multi-walled carbon nanotubes. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2013, 8, 8718-8729.
- Somer, G., Kalaycı, Ş. and Ekmekci, G. 2001. Preparation and application of iodide-mercury selective membrane Electrode Based on Ion Exchangers. *Sens. Actuators B*, 81, 122-127.
- Song, Y. Q., Yuan, R., Ying, M., Li, Z. Q., Chai, Y.Q., Cui, H., Shen, G.L. and Yu., R. Q. 1998. A highly selective iodide electrode based on the bis(benzoin)-semiethylenediamine complex of mercury(II) as a carrier. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 360, 47–51.
- Stanic, Z., and Girousi, S. 2011. Carbon Paste electrodes in potentiometry: The state of the art and applications modernn electroanalysis (a review). *Sensing in Electroanalysis*, 6, 89-128.
- Stozhko, N., Malakhova, N. A., Fyodorov, M. V. and Brainina, K.Z. 2008. Modified carbon-containing electrodes in stripping voltammetry of metals. Part I. Glassy carbon and carbon paste electrodes. *J Solid State Electrochem.*, 12, 1185–1204.
- Švancara, I., Walcarius, A., Kalcher, K. and Vytřas, K. 2009. Carbon paste electrodes in the new millennium (Review). *Central European Journal of Chemistry*, 7, 598-656.

- Umezawa, Y., Bühlmann, P., Umezawa, K., Tohda, K. and Shigeru, A., 2000. Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes part I. inorganic cations. *International union of pure and applied chemistry*, 72, 1851–2082.
- Vairavapandian, D., Vichchulada, P. and Lay, M.D. 2008. preparation and modification of carbon nanotubes: Review of recent advanced and applications in catalysis and sensing. *Anal. Chim. Acta*, 626, 119.
- Vanamo, U., Hupa, E., Yrjänä Y. and Bobacka, J. 2016. New signal readout principle for solid-contact ion-selective electrodes. *Anal. Chem.*, 88, 4369-4374.
- Vytras, K., Ježková, J. and Skocepa, J. 1998. Some aspects of the use of heteropoly anions in elemental analysis by simple potentiometric ion-pair formation-based titration. *Talanta*, 46, 1619-1622.
- Yang, S.X., Fu, S.J. and Wang, M.L., 1991. Determination of trace iodine in food and biological samples by cathodic stripping voltammetry. *Anal. Chem.*, 63; 2970–2973.
- Yanming, M., Green, C. and Bakker, E. 1998. Polymeric membrane pH electrodes based on electrically charged ionophores. *Anal. Chem.*, 70(24), 5252-5258.
- Yebra, M.C. and Cespon, R.M., 2000. Indirect automatic determination of iodide by flame atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 405; 191.
- Yin, T. ve Qin, W. 2013. Applications of nanomaterials in potentiometric sensors. *Trends in Analy. Chem.*, 51, 79-86.
- Ying, M., Yuan, R., Zhang, X.M., Song, Y.Q., Li, Z. Q., Shen, G.L. and Yu., R.Q. 1997. Highly selective iodide poly(vinyl chloride) membrane electrode based on a nickel(II) tetraazaannulene macrocyclic complex. *Analyst*, 122, 1143–1146.
- Yüzer, D. 2005. Fullerenlerin çeşitli türevlerinin sentezi ve bu türevlerin iyon seçici elektrot yapımında kullanılmaları. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 140, Ankara.
- Zare, H R, Salavati-Niassary, M., Memarzadeh, F., Mazloum, M. and Nasirzadeh, N. 2004. Coated wire silver-ion selective electrode based on a N, N'-bis(2-thienylmethylene)-1,2-diaminobenzene. *Anal Sci.*, 20, 815-819.
- Zare, H.R., Memarzadeh, F., Gorji, A. and Ardakani, M.M. 2005. Iodide-selective membrane electrode based on salophen complex of cobalt (III). *J. Braz. Chem. Soc.*, 16, 571-577.
- Zayed, SIM. and Issac, Y.M. 2013. Plastic membrane, carbon paste and multiwalled carbon nanotube composite coated copper wire sensors for determination of

oxeladin citrate using batch and flow injection techniques. *J. Braz. Chem. Soc.*, 24(4), 585-594.

Zhou, Y., Yang, L., Li, S. and Dang, Y. 2017. A novel electrochemical sensor for highly sensitive detection of bisphenol A based on the hydrothermal synthesized Na-doped WO_3 nanorods. *Sens. Actuators B*, 245, 238–246.

Zolotov, Y.A. 1997. *Macrocyclic compounds in analytical chemistry*. John Wiley and Sons Ltd., 448, USA.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Semra MURATOĞLU

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Tarihi : 10.08.1983

Medeni Hali : Nişanlı

Yabancı Dili : İngilizce

Öğrenim Bilgisi

Lise : Ömer Seyfettin Anadolu Lisesi (2000)

Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü (2006)

Y. Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı (Eylül 2006- Ocak 2009)

Doktora : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı (Eylül 2011- Temmuz 2017)

Ulusal hakemli dergilerde yayımlanan makaleler:

Muratoğlu Semra, Kormalı Ertürün H. Elif, Demirel Özel Ayça. Paladyum komplekslerine dayalı iyodür-seçici karbon pasta elektrot hazırlanması. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, Kabul edildi, DOI: 10.19113/sdufbed.82321.

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler:

Muratoğlu Semra, Demirel Özel Ayça (2015). PVC Membrane Electrode for the Potentiometric Determination of Iodide. 1st International Conference On Engineering and Natural Sciences (Özet Bildiri/Poster Sunum).

Muratoğlu Semra, Demirel Özel Ayça (2016). Development of Iodide-Selective Electrode and Its Use in Pharmaceutical Samples. 2nd International Conference On Engineering and Natural Sciences (Özet Bildiri/Sözlü Sunum).

Muratoğlu Semra, Demirel Özel Ayça (2016). Multi-walled Carbon Nanotubes Modified Poly(vinyl chloride) Membrane Coated Glassy Carbon Electrode for Iodide Determination. 7th International Science and Technology Conference (Özet Bildiri/Sözlü Sunum).

Muratoğlu Semra, Demirel Özel Ayça (2017). Palladium(II) complex for the fabrication of a new solid contact iodide-selective electrode. III International Conference On Engineering and Natural Sciences (Özet Bildiri/Sözlü Sunum)

