**ANKARA ÜNİVERSİTESİ**
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

# DİKLORO [1,1′-BİS(DİFENİLFOSFİN) FERROSEN] PALADYUM(II)'YE DAYANAN KARBON PASTA İYODÜR-SEÇİCİ ELEKTROT YAPIMI: KARBON NANOTÜP VE NANOPARTİKÜL KULLANIMI

**Sezen İrem KAFTANOĞLU**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ANKARA**
**2018**

**Her hakkı saklıdır**

## TEZ ONAYI

Sezen İrem KAFTANOĞLU tarafından hazırlanan **"Dikloro [1,1′-bis(difenilfosfin) Ferrosen] Paladyum(II)'ye Dayanan Karbon Pasta İyodür-Seçici Elektrot Yapımı: Karbon Nanotüp ve Nanopartikül Kullanımı"** adlı tez çalışması 09/07/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

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

**Jüri Üyeleri:**

**Başkan :** Prof. Dr. Esma KILIÇ
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

**Üye :** Prof. Dr. Güler EKMEKCİ
Gazi Üniversitesi Gazi Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Bölümü

**Üye :** Doç. Dr. Ayça DEMİREL ÖZEL
Ankara 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.

09/07/2018



Sezen İrem KAFTANOĞLU

# ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DİKLORO [1,1′-BİS(DİFENİLFOSFİN) FERROSEN] PALADYUM(II)'YE DAYANAN KARBON PASTA İYODÜR-SEÇİCİ ELEKTROT YAPIMI: KARBON NANOTÜP VE NANOPARTİKÜL KULLANIMI

Sezen İrem KAFTANOĞLU

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ayça DEMİREL ÖZEL

Bu çalışmada, nanomalzemelerin kullanıldığı iyodür-seçici karbon pasta elektrot hazırlandı. Elektrodun doğrusal çalışma aralığı, gözlenebilme sınırı, eğimi, cevap süresi, ömrü ve çeşitli iyonlara karşı seçicilik katsayıları belirlendi. Karbon pasta bileşimine çok duvarlı karbon nanotüplerin (MWCNT) ve nanopartiküllerin dahil edilmesiyle elektrodun performans özelliklerinin etkilenip etkilenmediği incelendi. Buna göre, elektrodun çalışma aralığı değişmese de ($1{,}0\times10^{-1}$-$1{,}0\times10^{-6}$ M), pH=4,0'da 43,8±0,6 mV/pI olan eğimin pasta bileşimine MWCNT'nin katılmasıyla Nernstian eğime çok yakın olan 55,1±0,8 mV/pI'lık değerine yükseldiği gözlendi. Elektrodun cevap süresi 5-10 s, gözlenebilme sınırı $7{,}93\times10^{-7}$ M, ömrü ise en az 6 ay olarak belirlendi. Ayrı çözelti yöntemiyle hesaplanan seçicilik sırası $ClO_4^-$ > $SCN^-$ ≈ Salisilat > Benzoat > $NO_3^-$ > $NO_2^-$ > $CrO_4^{2-}$ > $Br^-$ > $Cl^-$ > Sitrat > $CO_3^{2-}$ > $SO_3^{2-}$ > $F^-$ > $HCOO^-$ olarak bulundu. Ayrıca, hazırlanan elektrot bir ilaç numunesinde iyodürün potansiyometrik tayininde indikatör elektrot olarak başarılı bir şekilde kullanıldı.

**Temmuz, 2018, 84 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** İyodür-seçici elektrot, potansiyometri, karbon pasta elektrot, karbon nanotüpler, metal oksit nanopartiküller, iyodür tayini

## ABSTRACT

Master Thesis

CONSTRUCTION OF CARBON PASTE IODIDE-SELECTIVE ELECTRODE BASED ON DICHLORO [1,1′-BIS(DIPENYLPHOSPHINO)FERROCENE] PALLADIUM(II): USING OF CARBON NANOTUBES AND NANOPARTICLES

Sezen İrem KAFTANOĞLU

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ayça DEMİREL ÖZEL

In this study, iodide-selective carbon paste electrode was prepared by using nanomaterials. The linear working range, low detection limit, slope, response time, lifetime and the selectivity coefficients of the electrode in the presence of other anions were determined. The question whether or not the performance characteristics of the electrode were affected by the incorporation of multi-walled carbon nanotubes and nanoparticles into the carbon paste was investigated. According to this information, by the introduction of MWCNT to the carbon paste, the Nernstian slope of the electrode was improved to 55.1±0.8 mV/pI from a value of 43,8±0,6 mV/pI in the same working range ($1.0\times10^{-1}$-$1.0\times10^{-6}$ M) at pH= 4.0. It was found that the response time, the lifetime and detection limit of the electrode were 5-10 s, at least 6 months and $7{,}93\times10^{-7}$ M, respectively. The selectivity sequence obtained by separate solution method was observed as $ClO_4^-$ > $SCN^-$ ≈ Salisilat > Benzoat > $NO_3^-$ > $NO_2^-$ > $CrO_4^{2-}$ > $Br^-$ > $Cl^-$ > Sitrat > $CO_3^{2-}$ > $SO_3^{2-}$ > $F^-$ > $HCOO^-$. Furthermore, the proposed electrode was successfully employed as an indicator electrode for the potentiometric determination of iodide in a pharmaceutical sample.



**July, 2018**, **84 pages**

**Key Words:** Iodide-selective electrode, potentiometry, carbon paste electrode, carbon nanotubes, metal oxides nanoparticles, determination of iodide

## TEŞEKKÜR

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

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

Her zaman yanımda olduklarına inandığım, hayatımın her döneminde bana verdikleri destek, göstermiş oldukları sonsuz sevgi ve anlayıştan dolayı canım babam Nabi KAFTANOĞLU'na, canım annem Gülderen KAFTANOĞLU'na ve kardeşim Kerem KAFTANOĞLU'na,

Sonsuz destekleri için canım arkadaşlarım Can Berk CAMCI, Ceren YILDIZ, Nazlı ÖNCÜ ve yardımlarını benden hiç esirgemeyen Erdal EMİR'e, araştırmalarım ve çalışmalarım sırasında bana her konuda yardımcı olan çalışma arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Sezen İrem KAFTANOĞLU
Ankara, Temmuz 2018

# İÇİNDEKİLER

**TEZ ONAY SAYFASI**
**ETİK** ..... **i**
**ÖZET** ..... **ii**
**ABSTRACT** ..... **iii**
**TEŞEKKÜR** ..... **iv**
**SİMGELER DİZİNİ** ..... **viii**
**ŞEKİLLER DİZİNİ** ..... **xi**
**ÇİZELGELER DİZİNİ** ..... **xiii**
**1. GİRİŞ** ..... **1**
**2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ** ..... **4**
**2.1 Potansiyometri** ..... **4**
**2.2 Karbon Pasta Elektrotlar** ..... **5**
**2.3 İyon-seçici Elektrotlarda Kullanılan Malzemeler** ..... **6**
**2.3.1 İyonofor** ..... **6**
**2.3.2 Plastikleştiriciler ve bağlayıcı madde olarak kullanımı** ..... **7**
**2.3.3 İletkenlik arttırıcı** ..... **9**
**2.3.4 Nanomalzeme** ..... **10**
**2.4 İyodür ve İyodür Tayini** ..... **14**
**2.5 Elektrodun Performans Özellikleri** ..... **16**
**2.5.1 Çalışma aralığı, eğim ve gözlenebilme sınırı** ..... **17**
**2.5.2 Seçicilik** ..... **17**
**2.5.3 Cevap süresi ve ömür** ..... **18**
**2.5.4 Tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik** ..... **19**
**2.5.5 Elektrokimyasal empedans çalışmaları** ..... **19**
**2.6 İyodür-seçici Karbon Pasta Elektrotlarla İlgili Kaynak Araştırmaları** ..... **20**
**3. MATERYAL VE YÖNTEM** ..... **29**
**3.1 Materyal** ..... **29**
**3.1.1 Kullanılan cihazlar ve donanım** ..... **29**
**3.1.2 Kullanılan kimyasal maddeler ve çözeltiler** ..... **31**
**3.1.2.1 Kimyasal maddeler** ..... **31**

**3.1.2.2 Tampon çözeltiler ..... 33**
**3.1.2.3 Kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanması ..... 34**
**3.1.2.4 Seçicilik katsayısının belirlenmesinde kullanılan çözeltiler ..... 34**
**3.1.2.5 Sodyum klorür çözeltisinin hazırlanması ..... 35**
**3.1.2.6 Potasyum iyodür ve gümüş nitrat çözeltilerinin hazırlanması ..... 35**
**3.1.2.7 Jodid tabletlerinin analize hazırlanması ..... 35**
**3.2 Yöntem ..... 36**
**3.2.1 Karbon pasta iyodür-seçici elektrot hazırlanması ..... 36**
**3.3 Çalışma Koşullarının Belirlenmesi ..... 36**
**3.3.1 pH ..... 36**
**3.3.2 Şartlandırma çözeltisi ..... 37**
**3.4 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi ..... 37**
**3.5 Hazırlanan Elektrodun Performans Özelliklerinin Belirlenmesi ..... 37**
**3.5.1 Çalışma aralığı, eğim ve gözlenebilme sınırı ..... 37**
**3.5.2 Cevap süresi ve ömür ..... 38**
**3.5.3 Tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik ..... 39**
**3.5.4 Seçicilik katsayıları ..... 39**
**3.5.5 Analitik uygulama ..... 39**
**4. BULGULAR VE TARTIŞMA ..... 41**
**4.1 Karbon Pasta Bileşiminin Elektrot Cevabına Etkisi ..... 42**
**4.1.1 İyonofor miktarının etkisi ..... 42**
**4.1.2 Plastikleştirici türünün etkisi ..... 45**
**4.1.3 İletkenlik arttırıcı türünün etkisi ..... 47**
**4.1.4 Nanomalzemelerin etkisi ..... 48**
**4.2 Karbon Pasta Elektrodun Cevabına Çalışma Koşullarının Etkisi ..... 52**
**4.2.1 pH'nın etkisi ..... 52**
**4.2.2 Şartlandırma çözeltisinin etkisi ..... 54**
**4.3 Elektrokimyasal Empedans Sonuçları ..... 55**
**4.4 Elektrodun Performans Özelliklerinin Belirlenmesi ..... 58**
**4.4.1 Çalışma aralığı, eğim, gözlenebilme sınırı ..... 58**
**4.4.2 Cevap süresi ve ömür ..... 61**
**4.4.3 Seçicilik katsayıları ..... 62**

**4.4.4 Tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik ..... 64**
**4.4.5 Analitik uygulama ..... 65**
**5. SONUÇ ..... 68**
**KAYNAKLAR ..... 71**
**ÖZGEÇMİŞ ..... 84**

## SİMGELER DİZİNİ

| | |
|---|---|
| $a_A$ | Tayin edilen iyonun aktivitesi |
| $a_B$ | Bozucu iyonun aktivitesi |
| $^oC$ | Celcius |
| C | Konsantrasyon (derişim) |
| $E_A$ | Tayin edilen iyonun potansiyeli |
| $E_B$ | Bozucu iyonun çözeltisinin potansiyeli |
| $F$ | Faraday sabiti |
| $K_{A,B}^{pot}$ | Seçicilik katsayısı |
| L | Litre |
| µL | Mikrolitre |
| M | Molarite |
| mg | Miligram |
| mV | Milivolt |
| $R$ | Gaz sabiti |
| s | Saniye |
| $z_A$ | Tayin edilen iyonun yükü |
| $z_B$ | Bozucu iyonun yükü |
| % | Yüzde |

**Kısaltmalar**

| | |
|---|---|
| $Ag_2S$-NP | Gümüş sülfür nanopartikülü |
| AgI-NP | Gümüş iyodür nanopartikülü |
| BA | Benzil asetat |
| $BCPCdCl_2$ | Bis(trans-sinnamaldehit)1,3-propandiimin kadmiyum(II)klorür |
| $BCPHgCl_2$ | Bis(trans-sinnamaldehit)1,3-propandiimin cıva(II) klorür |
| BEHA | Bis (2-etilhekzil) adipat |
| BEHS | Bis (2-etilhekzil) sebakat |

| | |
|---|---|
| CL | Güven seviyesi |
| $Co_3O_4$ | Kobalt (II,III) oksit |
| CsT*p*KFB | Sezyum tetrakis-[*p*-klorofenilborat] |
| CTMAI | Setiltrimetilamonyum iyodür |
| DBF | Bis (2-etilhekzil) ftalat |
| DÇA | Doğrusal çalışma aralığı |
| DNA | Dinoniladipinat |
| EIS | Elektrokimyasal empedans spektroskopisi |
| $Fe_2O_3$ | Demir (III) oksit |
| Fe-FCN | Demir(II)ftalosiyanin |
| FeL1 | N,N′,4,4′-difenilmetan-bis-salisaldiminatodemir(III) klorür |
| FeL2 | N,N′,4,4′-difenileter-bis-salisilaldiminatodemir (III) klorür |
| FIM | Sabit bozucu yöntemi |
| GS | Gözlenebilme sınırı |
| $HgL^2Br_2$ | Bis(4-nitrobenziliden)etilendiamin cıva(II)bromür |
| $HgLBr_2$ | Bis(3-fenil-2-metilpropenaldehit)-1,2-etandiamin cıva(II)bromür |
| İA | İletkenlik arttırıcı |
| İSE | İyon-seçici elektrot |
| İŞA | İyonik şiddet ayarlayıcı |
| KNT | Karbon nanotüp |
| KPE | Karbon pasta elektrot |
| KT*p*ClFB | Potasyum tetrakis[*p*-klorofenilborat] |
| MES | 2-(*N*-morfolino) etansülfonik asit |
| MMSPIMP | 2-metoksi-6-((3-(trimetoksilil)propilimino)metil) fenol |
| MSM | Karışık çözelti yöntemi |

| | |
|---|---|
| MTOACl | Metiltrioktilamonyum klorür |
| MWCNT | Çok duvarlı karbon nanotüp |
| MWCNT-COOH | Karboksilli çok duvarlı karbon nanotüp |
| MWCNT-OH | Hidroksilli çok duvarlı karbon nanotüp |
| NaTFB | Sodyum tetrafenilborat |
| *o*-NPDDE | *o*-nitrofenildodesil eter |
| *o*-NPDE | *o*-nitrofenildesil eter |
| *o*-NPOE | 2-Nitrofenil oktil eter |
| *o*-NPPE | *o*-nitrofenilpentil eter |
| PVC | Poli(vinilklorür) |
| $SnO_2$ | Kalay (IV) oksit |
| SSM | Ayrı çözelti yöntemi |
| SWCNT | Tek duvarlı karbon nanotüp |
| TBATFB | Tetrabütilamonyumtetrafenil borat |
| TDAT*p*KFB | Tetradodesilamonyumtetrakis-(4-klorofenil) borat |
| TDMACl | Tridodesilmetilamonyum klorür |
| TEHP | Tris (2-etilhekzil) fosfat |
| THATFB | Tetraheptilamonyumtetrafenil borat |
| TRIS- HCl | Tris(hidroksimetilaminometanhidroklorür) |
| $ZnL^1Cl_2$ | Bis(3-fenil-2-propenaldehit)-1,3-propandiamin çinko(II)klorür |
| ZnO | Çinko oksit |

# ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Bir referans elektrot Ag/AgCl'nin ve bir indikatör elektrot olarak KPE'nin kullanıldığı elektrokimyasal hücre ..... 4

Şekil 2.2 Karbon pasta ve elektrodun hazırlanışı ..... 6

Şekil 2.3 SWCNT ve MWCNT görünümü ..... 13

Şekil 3.1 Orion 720 A Model pH-iyon metre ve Thermo Orion 812600 kombine cam elektrot ..... 29

Şekil 3.2 Potansiyometrik ölçümlerde kullanılan pH-iyon metre, Chiltern MS212S Model manyetik karıştırıcı, Ag/AgCl referans elektrot ve indikatör elektrottan oluşan deney düzeneği ..... 30

Şekil 3.3 CHi 660D Model elektrokimyasal analiz sistemi ve BASi C3 hücre standı ..... 30

Şekil 3.4 Analitik uygulama amacıyla kullanılan Orion 940 Model otomatik titratör ..... 31

Şekil 4.1 İyodür-seçici karbon pasta elektrot yapımında kullanılan iyonoforun kimyasal yapısı ..... 41

Şekil 4.2 MWCNT'li karbon pasta iyodür-seçici elektrodun potansiyometrik cevabına iyonofor miktarının etkisi ..... 45

Şekil 4.3 MWCNT'li karbon pasta iyodür-seçici elektrodun potansiyometrik cevabına plastikleştirici türünün etkisi ..... 46

Şekil 4.4 MWCNT'li elektrodun potansiyometrik cevabına İA etkisi ..... 48

Şekil 4.5 Hazırlanan karbon pasta iyodür-seçici elektrodun potansiyometrik cevabına karbon nanotüp çeşitlerinin etkisi ..... 51

Şekil 4.6 Hazırlanan karbon pasta iyodür-seçici elektrodun cevabına nanopartikül çeşitlerinin ve MWCNT ile birlikte kullanımının etkisi ..... 51

Şekil 4.7 KPE1 elektrodunun potansiyometrik cevabına pH'nın etkisi ..... 53

Şekil 4.8 KPE1 elektrodunun farklı pH'lardaki kalibrasyon eğrileri ..... 54

Şekil 4.9 KPE1 elektrodunun potansiyometrik cevabına şartlandırma çözeltisinin etkisi ..... 55

Şekil 4.10 KPE1 elektrodunun 0,1 M NaCl içeren pH 4,0 ortamında elde edilen Nyquist eğrileri ..... 56

Şekil 4.11 KPE1 elektrodunun, pH 4,0 ve 0,1 M NaCl ortamında farklı derişimlerde NaI içeren çözeltilerde elde edilen Nyquist eğrileri ..... 57

Şekil 4.12 0,1 M NaCl'li pH 4,0 ortamında $1{,}0\times10^{-2}$ M NaI varlığında a. MWCNT'siz, b. MWCNT'li elektrot için elde edilen Nyquist eğrileri ..... 57

Şekil 4.13 KPE1 elektrodu için pH-iyon metreden elde edilen potansiyel değerleriyle çizilen hata çubuklu kalibrasyon eğrisi ..... 59
Şekil 4.14 KPE1 elektrodunun pH 4,0'da 0,1 M NaCl'li ortamda iyodür ilaveleriyle elde edilen potansiyel-zaman grafiği ..... 60
Şekil 4.15 Hazırlanan KPE1 elektrodunun kronopotansiyometrik verilerden elde edilen hata çubuklu kalibrasyon eğrisi ..... 60
Şekil 4.16 KPE1 elektrodunun ömrü ..... 62
Şekil 4.17 Hazırlanan MWCNT'li karbon pasta elektrodun çeşitli anyonlara cevabı ..... 64
Şekil 4.18 KPE1 elektrodu kullanılarak $2,5\times10^{-3}$ M KI çözeltisinin $2,5\times10^{-3}$ M standart $AgNO_3$ çözeltisiyle titrasyonu ..... 66
Şekil 4.19 KPE1 elektrodu kullanılarak $1,57\times10^{-4}$ MJodid tablet çözeltisinin $1,26\times10^{-3}$ M standart $AgNO_3$ çözeltisiyle titrasyon eğrileri ..... 67

# ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Literatürde kullanılan bazı iyonofor örnekleri ..... 7

Çizelge 2.2 İyot eksikliğinde ortaya çıkan hastalıkların gelişim evrelerine göre dağılımı ..... 15

Çizelge 2.3 Önerilen karbon pasta iyodür-seçici elektrotla literatürdeki benzer elektrotların pasta bileşimleri ve performans özelliklerinin karşılaştırılması ..... 25

Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firmalar ve saflık dereceleri ..... 31

Çizelge 4.1 Karbon pasta iyodür-seçici elektrodun performans özelliklerine karbon pasta bileşiminin etkisi ..... 44

Çizelge 4.2 Karbon pasta iyodür-seçici elektrodun performans özelliklerine karbon pastadaki nanomalzeme çeşitlerinin etkisi ..... 50

Çizelge 4.3 KPE1 elektrodunun performans özelliklerine pH'nın etkisi ..... 53

Çizelge 4.4 KPE1 elektrodunun performans özelliklerine şartlandırma çözeltisinin etkisi ..... 55

Çizelge 4.5 MWCNT'li iyodür-seçici KPE için ayrı çözelti yöntemi ile çeşitli anyonlar için hesaplanan seçicilik katsayıları ..... 63

Çizelge 4.6 MWCNT'li iyodür-seçici KPE'nin Jodid tablet (100 μg iyodür/tablet) çözeltilerindeki iyodür miktarı tayininde kullanılmasıyla elde edilen sonuçlar ve geri kazanım değerleri ..... 66

Çizelge 5.1 Optimum karbon pasta bileşimine sahip elektrodun performans özelliklerinin nanomalzemesiz elektrodunkiyle karşılaştırılması ..... 68

# 1. GİRİŞ

Herhangi bir türün çevreyle ilgili, klinik ve endüstriyel araştırmalarda kullanılan çeşitli numunelerde yüksek doğruluk, yüksek kesinlikle, en kısa zamanda, mümkün olan en ucuz yöntemle ve hatta ön ayırma işlemi gerektirmeden tayininin yapılması son derece önemlidir. Ancak, mevcut enstrümantal analiz yöntemleri pahalı donanımlara sahip olup uygulama zorluğu bulunmakta ve tecrübeli personel gerektirmektedir (Švancara vd. 2001, Gupta vd. 2005, Dalkıran vd. 2010, Mortazavi vd. 2011). Oysaki iyon-seçici elektrotlarla yapılan tayin, hazırlama kolaylığı, hızlı cevap süresi, düşük maliyet, geniş çalışma aralığı, yüksek seçicilik ve analiz öncesi numuneye zarar vermeme gibi avantajlar sağlar. Bu durumda, çok sayıda türe duyarlı ve seçici elektrotların hazırlanması ve türlerin matriks ortamlarındaki tayini için yöntem geliştirilmesi önem kazanmıştır (Gupta vd. 2005).

1967 yılında başlayan çeşitli iyon-seçici elektrot (İSE) ve bunların çeşitli uygulamaları ile ilgili çalışmalar hala devam etmektedir (Pretsch vd. 2002). Bu tip elektrotlar ortaya çıktığından beri potansiyometri, elektrot mekanizmalarının aydınlatılması, ziraat ve çevre ile ilgili analizler, klinik, endüstriyel, biyokimyasal ve biyomedikal çalışmalar, farmakolojik analizler gibi birçok alanda uygulama imkanı bulmuştur. 1967'den bugüne kadar 20000'den fazla anyon- ve katyon-seçici elektrot çalışması yayınlanmıştır (Bühlmann ve Chen 2012).

Anyonların katyonlara göre farklı molekül geometrisine sahip olması, anyon duyarlı iyonofor sentezinin daha zor olması, anyonların daha büyük boyutta olması, bazılarının dar pH aralığında kararlı olması gibi nedenlerden dolayı literatürde rapor edilen katyon-seçici elektrotlar anyon-seçici elektrotlardan sayıca daha fazladır. Ancak, anyonların biyolojik, tıbbi ve çevresel süreçlerde önemli rol oynaması nedeniyle anyon-seçici elektrot geliştirilmesi ile ilgili çalışmalar hala devam etmektedir (Schmidtchen vd. 1997, Beer vd. 2001, Martinez-Manez vd. 2003, Canel vd. 2008).

Büyük çaptaki anyonlardan olan iyodürün, gıdalarda, cilt yaralarının iyileştirilmesinde ve tiroid bezinin işlevlerinin düzenlenmesinde kullanılan ilaçlarda tayini de, insan sağlığı için son derece önemlidir. İyot eksikliğinde ortaya çıkabilecek sağlık sorunlarını önlemek amacıyla iyot kaynağı olarak sofra tuzlarındaki bulunan iyot, insanlar için vazgeçilmez temel bir element olup beyin fonksiyonları, hücre büyümesi, nörolojik aktiviteler, metabolizma gibi birçok biyolojik faaliyette önemli bir role sahip olmasına rağmen aynı zamanda buharı toksik olduğundan, gözleri ve akciğerleri tahriş etmektedir (Ghaedi vd. 2011a). Ayrıca, polimer üretiminde katalizör veya dengeleyici, içme ve yüzme sularında temizleme maddesi olarak da iyodür kullanılmaktadır (Abdel-Haleem 2016). Fazla miktarda iyot ve iyodürün guatr, hipotiroit, hipertiroit, akut- böbrek yetmezliği, mide-bağırsak rahatsızlıkları gibi sağlık sorunlarına neden olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, klinik, biyolojik, çevresel, endüstriyel ve ilaç analizlerde iyot ve iyodürün tayini hayati öneme sahiptir (Ghaedi vd. 2011a, 2015).

İyodür tayini için sıyırma voltametrisi (Yang vd. 1991, Švancara vd. 1998, Yeom vd. 1999), gaz kromatografisi-kütle spektrofotometrisi (Shin vd. 1996, Mishra vd. 2000, Hu vd. 2002, Han vd. 2012), iyon kromatografisi (Anderson vd. 1996, Bichsel vd. 1999, Hu vd. 1999), atomik absorpsiyon spektroskopisi (Bermejo-Barrea 2001, Haase vd. 2002), indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektroskopisi (ICP-MS) (Larsen vd. 1997), kemilüminesans (Fujiwara vd. 2000), akış enjeksiyon (Hakedal vd. 1997, Jakmunee vd. 2001, Choengchan vd. 2002, Nacapricha vd. 2004, Ratanawimarnwong vd. 2005), amperometri (Nagy vd. 2016) gibi çeşitli yöntemler kullanılmıştır (Abbas vd. 2003, Švancara vd. 2002, Ghaedi vd. 2015, Mortazavi vd. 2015). Ancak, bu yöntemlerin bazıları pahalı cihaz, uzman personel ve analiz işleminden önce numunenin hazırlanmasında ön işlemler gerektirdiğinden potansiyometrik yöntemlere göre daha zaman alıcıdır (Švancara vd. 2002, Mortazavi vd. 2011). Bu nedenle, iyon-seçici elektrotlar çok çeşitli numunelerde doğrudan tayin yapılabilmesi için en umut verici yöntem olarak ortaya çıkmıştır (Ghaedi vd. 2011a). Literatürde genellikle iç dolgu çözeltili poli (vinilklorür) (PVC) membran elektrotlara daha çok rastlanıp katı temaslı elektrotlarla ilgili çalışmaların az olduğu görülmektedir (Somer vd. 2001, Sharma 2014, Abdel-Haleem ve Shehab 2016). Katı temaslı elektrotlara örnek olarak karbon pasta elektrotların (KPE) hazırlanması ile ilgili çalışmalar polimerik membrana dayalı iyon-

seçici elektrotlar ile karşılaştırıldığında, karbon pasta elektrotların daha düşük ohmik dirençli olması, yüzeylerinin kolay hazırlanması ve yenilenebilmesi, kararlı cevap vermesi gibi avantajlara sahip olduğu belirtilmiştir (Abbas vd. 2003, Ganjali vd. 2009, Karimipour vd. 2012). PVC membran elektrotlarda ise membranın yırtılması, zamanla elektroaktif maddenin membrandan sızması elektrot ömrünün kısalmasına neden olmaktadır. Ayrıca, elektrodun iç dolgu çözeltisinin buharlaşması ve hep dikey konumda kullanılması gerektiğinden PVC membran elektrotların kullanımını sınırlamaktadır. Bununla birlikte, iç dolgu çözeltisine gerek kalmadan, elektrotla çözelti arasındaki dengenin çok çabuk kurulabilmesi, düşük gözlenebilme sınırına ulaşabilmesi, kararlı ve tekrarlanabilir sonuçların elde edilmesi iç dolgu çözeltisiz elektrotların yapımına olan ilgiyi arttırmıştır (Sil vd. 2001, Mazloum vd. 2002, Ardakani vd. 2003, Abbospour vd. 2004).

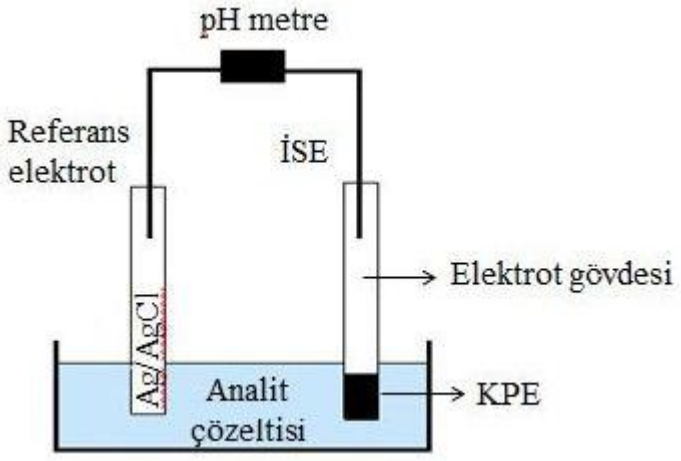
Bu tez çalışmasında, iç dolgu çözeltisiz katı-temaslı iyon-seçici elektrot olarak karbon pasta iyodür-seçici elektrot hazırlanması amaçlandı. Elektrodun yapımında, son yıllarda kullanılmaya başlanan yüksek termal, mekanik ve kimyasal kararlılık ve yüksek yüzey alanına sahip karbon nanotüpler (KNT) (Ghaedi vd. 2011a, b) ile nanopartiküller kullanılarak elektrodun performansına etkileri incelendi.

# 2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

## 2.1 Potansiyometri

Bir referans elektrot ve bir indikatör elektrottan oluşan elektrokimyasal hücrede, akımın geçmediği kabul edilecek kadar küçük olduğu anda iki elektrot arasındaki potansiyel farkının ölçülmesine dayanan yöntemdir. Analit çözeltisinin bileşiminden bağımsız bilinen sabit elektrot potansiyeline sahip yarı hücreye referans elektrot; tayin edilecek türün derişimiyle orantılı olarak cevap gösteren elektrotlara indikatör elektrot denir (Gündüz 2004).

Potansiyometrik yöntemlerde kullanılan hücrenin şeması referans elektrot/ tuz köprüsü/ analit çözeltisi/ indikatör elektrot olup elektrotların her iki ucu yüksek dirençli bir pH-iyon metreye (potansiyometre) bağlıdır (Şekil 2.1).




Şekil 2.1 Bir referans elektrot Ag/AgCl'nin ve bir indikatör elektrot olarak KPE'nin kullanıldığı elektrokimyasal hücre

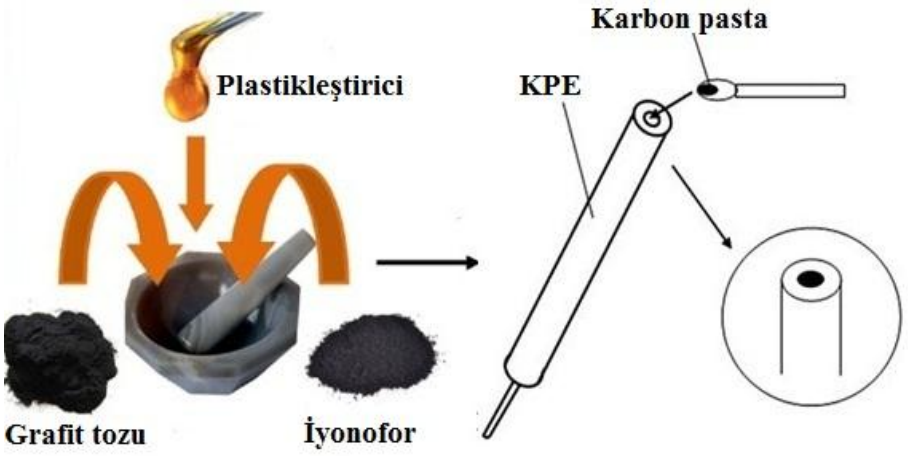
Potansiyometrik yöntemler diğer birçok analiz yöntemine kıyasla, cihazının taşınabilir olması avantajı ile birlikte elektrot potansiyellerinin ölçülmesinden yararlanılarak numuneleri hızlı bir şekilde analiz edilmesini, geniş çalışma aralığında, düşük maliyetle analit derişiminin bulunmasını sağlamaktadır (Maleki vd. 2009).

Potansiyometrik ölçümlerde indikatör elektrot olarak kullanılan İSE'ler; i) cam, kristal veya PVC membranlı, ii) katı-temaslı ve iii) karbon pasta elektrot olarak farklı şekillerde hazırlanmaktadır (Bahesti ve Amini 2007, Ghaedi vd. 2011a, Ayanoğlu vd. 2014). Bu tez çalışmasında iyodür- seçici karbon pasta elektrot hazırlandığı için aşağıda karbon pasta elektrotlar ve kullanılan malzemeler hakkında bilgi verilmiştir.

## 2.2 Karbon pasta elektrotlar

Karbon pasta elektrotların ilk temel özellikleri ve elektrokimyada kullanılmaları ile ilgili araştırmalar 1958 yılında R.N. Adams ve çalışma grubu ile başlamıştır (Švancara vd. 2001, Ourari vd. 2018). Bir karbon tozu(grafit) ve bağlayıcı madde (pasta sıvısı) ile birlikte analite duyarlılık gösterecek iyonoforun karışımından oluşan karbon pasta elektrotların ve sensörlerin hazırlanması için son yıllarda çeşitli nanomalzemeler de pasta bileşimine dahil edilerek en popüler elektrot çeşidi haline gelmiştir. (Švancara vd. 2008, Ganjali vd. 2009, Khani vd. 2010).

Genel olarak karbon pastalar yumuşak olduklarından uygun elektrot gövdelerine yerleştirilmelidir (Švancara vd. 2001, Vytřas vd. 2009). Bunların yapımı elektrot türüne ve elektrot hücre düzenine bağlıdır. Çeşitli cam, PVC borular ile uç kısmında pastanın doldurulacağı oyuğu bulunan ve ticari olarak satılan teflon karbon pasta elektrot gövdesi en popüler elektrot gövdeleridir. Yaygın olarak karbon pasta elekrot gövdesindeki oyuğun çapı 2-10 mm seçilir ve bunun da elektrokimyasal ölçümler için uygun olduğu söylenir (Švancara vd. 2001). Tipik bir karbon pasta elektrot yapımı için grafit tozu, iyonofor, iletkenlik arttırıcı ve plastikleştirici (bağlayıcı madde) gereklidir. Bu maddelerin aşağıdaki gibi homojen bir şekilde karıştırılmasından sonra elektrot gövdesine doldurulmasıyla iyonoforun duyarlı olduğu tür için bir elektrot geliştirilmiş olur (Şekil 2.2).




Şekil 2.2 Karbon pasta ve elektrodun hazırlanışı (Kalambate vd. 2016)

Yapılan son çalışmalarda bu karbon pastaların içine elektrodun performansını iyileştirmek için nanotüpler (Ganjali vd. 2009), nanopartiküller (Feng 2005), nanoteller (Lian 2007) ve nanoçubuklar (Al-Hilli 2006, Zhou 2017) gibi nanomalzemeler de katılarak elektrotlar hazırlanmaktadır.

## 2.3. İyon-seçici Elektrotlarda Kullanılan Malzemeler

### 2.3.1 İyonofor

İyonofor kavramı, Yunanca "iyon" ve "taşıyıcı" kelimelerinden türemiş ve ilk olarak 1964'de Pressman tarafından ortaya atılmıştır (Maniriho 2016). İyon taşıyıcı olarak adlandırılan iyonoforlar, büyüklükleri ve kimyasal yapılarına göre çok çeşitli iyonik türlere bağlanma yeteneği sunarak, analit iyonlarının membranlara taşınmasında rol oynar (Bakker ve Pretsch 2005, Gallardo- González vd. 2018). Katyonları ve anyonları kimyasal olarak tanımlayabilen ve ayrıca bozucu iyon varlığında seçicilik sunabilen spesifik moleküllerdir. Seçicilik ve duyarlılık gibi algılama sistemindeki özellikleri nedeniyle İSE'lerin en önemli bileşenidir (Shamsipur vd. 2005, Faridbod vd. 2007, Ampurdanes vd. 2009, Behfar vd. 2016). İSE'lerin farklı seçicilikte olmasının temel nedeninin, elektrotta kullanılan iyonofor ile iyon arasında oluşan bağlanma kuvvetindeki farklılıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir (Faridbod vd. 2007).

İSE'nin duyarlılık yüzeyine iyonofor eklenmesi ile iyonoforun etkileştiği iyonların organik faza transferi söz konusu olmakta ve bu olayın da toplam serbest enerjiyi düşürdüğü ifade edilmiştir (Johnson ve Bachas, 2003). Bu durumda, iyonofor iyona ne kadar güçlü bağlanırsa, iyonun transfer dengesindeki etkinin de o kadar fazla olduğu söylenebilir. İyonoforların taşıyıcı özelliği, hem dış kısımlarında kompleks yapabilme yeteneğine sahip polar olmayan bir tabaka, hem de yapısındaki polar bir boşluktan kaynaklanmaktadır.

İyonoforlar, sulu fazdaki spesifik iyonları bağlayan hidrofilik merkezleriyle ve organik fazda (membranda) tutunmasnı sağlayan hidrofobik kısımlarıyla İSE'lerin çalışması için gereken en temel bileşendir (Johnson ve Bachas 2003, Yüzer 2005, Maniriho 2016). Bugüne kadar yapılan iyon-seçici elektrotlarda, Schiff bazı türevleri, oligoamitler, doğal antibiyotikler, metal kompleksleri, kalixaren türevleri ve taç eterler pek çok organik bileşik iyonofor olarak kullanılmıştır (Çizelge 2.1).

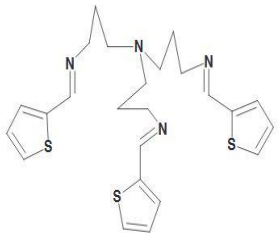
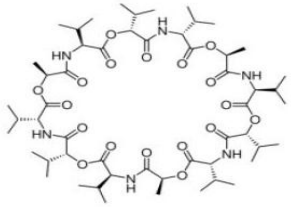
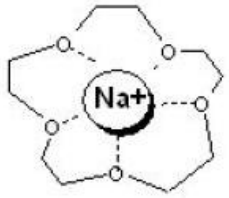
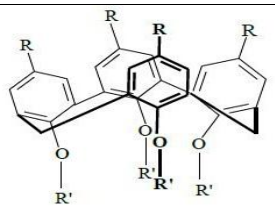
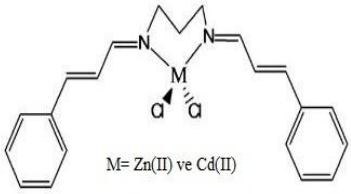
### 2.3.2 Plastikleştiriciler ve bağlayıcı madde olarak kullanımı

Plastikleştiriciler, eklendiği malzemenin esnekliğini veya akışkanlığını arttıran, iyonları membran içinde taşıyan iyonoforlara hareketlilik sağlayan, membran bileşiminin çözeltiye süzülmesini önleyen maddelerdir (Choi vd. 2005, Faridbod vd. 2007, O'Rourke vd. 2011). Bu özelliklerinden dolayı plastikleştiricilerin de elektrot performansında önemli etkileri olduğu bilinmektedir. Yüksek duyarlılık ve seçicilik, kısa cevap süresi ve uzun ömür gibi analitik performanslara sahip elektrot elde etmek için iyi bir lipofilikliğe sahip plastikleştiricinin elektrot bileşimine eklenmesi gerekir. Böylece, eğim, doğrusal çalışma aralığı ve gözlenebilme sınırını kontrol eder, seçiciliği ve duyarlılığı etkileyerek membrana elastikiyet ve dayanıklılık sağladığı ifade edilmektedir (Gupta vd. 2007, O'Rourke vd. 2011, Mihali ve Vaum 2012).

Plastikleştiricilerin potansiyometrik sensörlerin yapımında kullanılmasının nedenleri; (*i*) polimerin camsı geçiş sıcaklığını optimum elektrot performansı için oda sıcaklığının altına düşürmesi (*ii*) polimerik membranın esnekliğini arttırarak mekanik dayanıklılığını

sağlamasına yardımcı olmasıdır. Ayrıca, membran içerisinde bulunan aktif bileşenlerin çözünürlüğünü arttırmak için önemli olan lipofilik bir çözücü ortamı yaratmaktadır (Qin vd. 2002, O'Rourke vd. 2011).

Çizelge 2.1 Literatürde kullanılan bazı iyonofor örnekleri

| | |
|---|---|
|  | Schiff bazı (Zamani vd. 2012) |
|  | Antibiyotik (Stefanac ve Simon, 1966) |
|  | Taç eter (Sholer ve Simon, 1970) |
|  | Kalixaren (Gutsche vd. 1983) |
|  | Metal kompleksi (Ghaedi vd. 2012) |

Plastikleştiricinin yapısı membranın hem dielektrik sabitini hem de iyonoforun ve kompleksin hareketliliğini etkilemektedir (Mihali ve Vaum 2012, Khalil vd. 2017). Bu nedenle iyon-seçici elektrotlar hazırlanırken plastikleştiricilerde istenilen özelliklerin kimyasal kararlılık, polimerle uyumluluk, düşük buhar basıncı, düşük viskozite, düşük

maliyet, düşük toksisite, sulu çözeltilerde düşük çözünürlük, düşük uçuculuk ve organik çözücüler ile birbirine karışmaması olduğu literatürde belirtilmektedir (Švancara vd. 2008, O'Rourke vd. 2011, Bühlmann ve Chen 2012).

İyon-seçici elektrotlar hazırlanırken yüksek lipofilikliğe sahip plastikleştiriciler tercih edilmektedir. En yaygın olarak kullanılan plastikleştiriciler ve bazılarının dielektrik sabitleri şu şekilde verilebilir: bis (2-etilhekzil) adipat (BEHA, $\mathcal{E}$=4,0), bis (2-etilhekzil) ftalat (BEHF, $\mathcal{E}$=5,1 ), bis (2-etilhekzil) sebakat (BEHS, $\mathcal{E}$=4,6), 2-nitrofenil oktil eter (*o*-NPOE, $\mathcal{E}$=24,0), 2-nitrofenilpentil eter (*o*-NPPE, $\mathcal{E}$=24,0), 2-nitrofenildesil eter (*o*-NPDE), 2-nitrofenildodesil eter (*o*-NPDDE), dibütilftalat (DBF, $\mathcal{E}$=6,4), dinoniladipinat (DNA), tris (2-etilhekzil) fosfat (TEHP, $\mathcal{E}$=4,0), benzil asetat (BA) (Faridbod vd. 2007,O'Rourke vd.2011,Mihali vd. 2012,Pabby vd. 2015). Bahsedilen plastikleştirici türlerinden orta derecede viskozite, lipofiliklik ve $\mathcal{E}$= 24 gibi yüksek dielektrik sabitine sahip olan *o*-NPOE en çok tercih edilenidir (Huang vd. 2014).

Plastikleştiriciler sadece membran elektrotlarda değil, katı-temaslı elektrotlarda ve KPE'lerde de yaygın olarak kullanılmaktadır (Vytřas vd. 2009). Geleneksel karbon pasta bileşiminde grafit tozunu mekanik olarak bağlayan parafin yağı, olefin yağı, Nujol gibi organik sıvılar yer alırken (Švancara vd. 2008) yukarıda bahsedilen plastikleştiriciler de karbon pasta yapımında bağlayıcı madde olarak kullanılabilmektedir (Mohamed vd. 2013, Abdel-Haleem vd. 2016, Ertürün 2017, Khalil vd. 2017, Abdel-Haleem vd 2018). Bu tez çalışmasında kullanılan bağlayıcı sıvılar BEHA, BEHS, BEHF, *o*-NPOE ve parafin yağı gibi organik sıvılardır.

### 2.3.3 İletkenlik arttırıcı

İletkenlik arttırıcılar (İA), iyon-seçici elektrotlarda kullanılan lipofilik tuzlardır (Benvidi vd. 2011). Bu lipofilik maddelerin elektrot bileşimine eklenmesiyle iyon-seçici elektrotların ohmik direncini azalttığı, elektrodun seçiciliğinde ve potansiyel davranışlarında önemli iyileşmeler sağladığı gözlenmektedir (Shamsipur vd. 2001, 2005, Pouretedal vd. 2006, Khalil vd. 2017). Bunlara ek olarak katyonik ve anyonik

iletkenlik arttırıcıların bileşime katılmasıyla numune-elektrot arayüzeyindeki iyon değişim kinetiğini katalizleyebildiği ve iyonların girişimini azaltarak elektrodun Nernst cevabını da olumlu yönde etkilediği belirtilmiştir (Shamsipur vd. 2002, Farhadi vd. 2004, Zare vd. 2005, Pouretedal vd. 2006, Benvidi vd. 2011, Mazloum-Ardakani vd. 2011, Sharma vd. 2014, Khalil vd. 2017).

Elektrodun katyon- veya anyon- seçici olmasına bağlı olarak kullanılan iletkenlik arttırıcılar sırasıyla sodyum tetrafenilborat (NaTFB), potasyum tetrakis[p-klorofenilborat] (KT*p*KFB), sezyum tetrakis-[*p*-klorofenilborat] (CsT*p*KFB) ve tridodesilmetilamonyum klorür (TDMACl), tetraalkil amonyum tuzları (örneğin, tetrabütilamonyumtetrafenil borat (TBATFB), tetradodesilamonyumtetrakis-(4-klorofenil) borat (TDAT*p*KFB), tetraheptilamonyumtetrafenil borat (THATFB)) arasından tercih edilmektedir.

### 2.3.4 Nanomalzemeler

Nanoteknoloji, mevcut yüzyılın son teknoloji alanlarından biri olarak algılanan bilimdeki en önemli gelişmelerden biridir (Behfar vd. 2016). Nanokompozit, nanotel, nanotüp, nanopartikül, nanorod gibi pek çok nanoyapılı materyalleri içine alan nanomalzemeler, yüksek iletkenlik, yüzey/ hacim oranı, elektrokatalitik etkinlik, mekanik kuvvet ve silindirik nano boyutlu geometri gibi benzersiz fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı çeşitli kemosensörler ve biyosensörler üretmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu nanomalzemelerin potansiyometrik sensör yapımında kullanıldığını gösteren pek çok çalışma da mevcuttur (Asefa vd. 2009, Gautam vd. 2017).

Nanokompozit malzemeler potansiyometrik sensörler de dahil olmak üzere birçok teknolojik alanda devrim yaratmaktadır. Bu malzemelerin sensör yapımındaki eksikliklerinin telafi edilmesi için bilim adamları, ileri elektrokimyasal ve enzimatik sensörler için yeni malzemeler keşfetmektedir. Karbon esaslı yeni nanomalzemelerin keşfi, hızlı elektron transferi, yüksek termal/elektrik iletkenliği, kararlılık,

biyouyumluluk ve geniş yüzey alanı/hacim oranı sunarak sensör araştırmalarına da yeni boyutlar kazandırmaktadır. Bu nedenle genel olarak, çok bileşenli bir kompozit malzeme sistemi, elektrot ve sensörlerin hazırlanmasında kullanıldığında bileşenleri arasında karmaşık etkileşimlere sahip olduğu için elektrot ve sensörlerin çok farklı performans özellikleri sergilemelerini sağlar (Dou vd. 2016, Miao vd.2017, Gautam vd 2018).

Nanomalzemelerin iletken polimerlere iyi bir alternatif olarak düşünüldüğü ve polimer matriks içine dahil edilmeleriyle sinerjiye neden olup bunun sonucunda gelişmiş özelliklere yol açtığı literatürde belirtilmektedir (Gautam vd. 2017). Bu gelişmiş özelliklerden biri olan potansiyometrik sinyalin kararlı olmasının sebebi, iyon-seçici yüzey ile elektronik olarak iletken nanoyapılı materyal arasında daha iyi bir temas alanının sağlanmış olmasıdır (Hernández vd. 2010). Ayrıca, nanomalzemelerin işlevselleştirilmesiyle iyon-seçici tabakadan analit çözeltisine iyonofor sızıntısının etkin bir şekilde giderildiği ve buna bağlı olarak İSE'lerin uzun ömürlü ve kararlı olmasının sağlandığı literatürde söylenmiştir (Yin ve Qin 2013).

Nanomalzeme olarak karbon nanotüpler (KNT) 1991 yılında Iijimain tarafından keşfedilmiştir (Soleimani ve Afshar 2013). Günümüzde de yüksek en/boy oranı, hafiflik, yüksek ısı ve elektrik iletkenliği, mekanik dayanıklılık, geniş yüzey alanı, düşük direnç, metalik ve yarı metalik davranış gibi kimyasal, elektronik ve mekanik özellikleri ile benzersiz boru yapıları ve geniş uzunluk/ çap oranı açısından birçok farklı uygulama için kullanılabilecek avantajları nedeniyle büyük ilgi görmüştür (Wang vd. 2005, Ganjali vd. 2009, Khani vd. 2010, Soleimani ve Afshar 2013, Behfar vd. 2016). Karbon nanotüplerin güçlü elektrokatalitik etkinlik sağlama, adsorpsiyona bağlı kirlilikleri en aza indirgeme yeteneği, metalik ve yarı iletken özellikleri ile elektron taşıma ve konuk molekülleri depolamak için uygun boşluklu yapılara sahip olma gibi olağanüstü özellikleri kimyasal yapılarından kaynaklanmaktadır (Crespo vd. 2008, Tiwari vd. 2009). KNT, benzersiz ve üstün özellikleri ile mükemmel atom düzenlemeleri nedeniyle polimer esaslı kompozit malzemelerin mekanik, termal ve elektriksel özelliklerini değiştirebilir. Ayrıca, birçok maddenin elektrokimyasal amaçlı kullanımı sırasında katalizör olmaları ve biyomoleküllerin elektron transfer

reaksiyonlarını desteklemeleri gibi birçok farklı rol oynamaktadırlar. Genel olarak, nanotüpler ve bunların kompozit materyalleri ile ilgili araştırma çalışmaları dört aşamada özetlenebilir:

(1) Nanotüp ve kompozitlerinin üretimi

(2) Arayüzeyde tutunmanın iyileştirilmesi

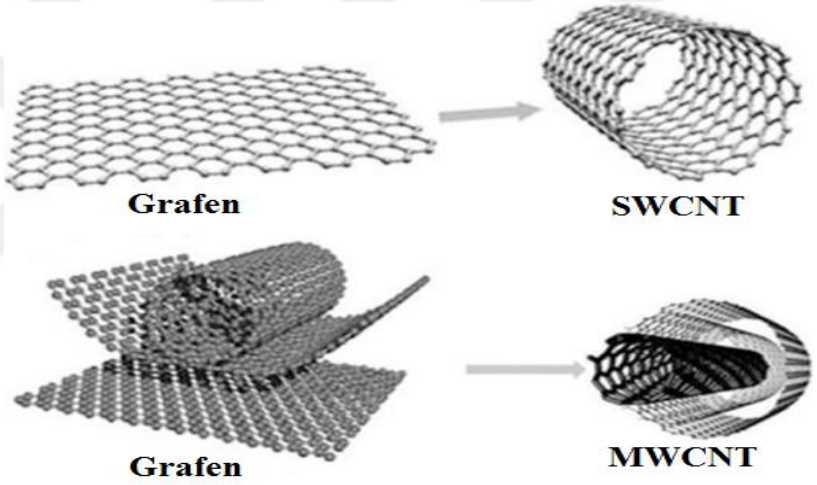
(3) Dağılım özelliklerinin ayarlanması

(4) Nanotüpler/polimer kompozit uygulamaları

KNT'ler elektroiletken polimerlerle karşılaştırıldığında, hidrofobik olması nedeniyle polimerik membran ile karbon nanotüp arasındaki ara yüzde hemen hemen hiçbir su tabakasının oluşmamasını sağlamak ve redoks reaksiyonlarını içermemesi gibi avantajlara sahiptirler. KNT kullanımıyla oluşan potansiyele bozucu olabilecek yanıltıcı yan reaksiyonların oluşmasının önlenmiş olması da oldukça önemlidir (Crespo vd. 2009).

Karbon nanotüpler kimyasal buhar biriktirme, karbon ark yöntemleri veya lazer buharlaştırma ile hazırlanabilirler. Tek bir grafen tabakasının bir tüpe yuvarlanmasıyla oluştrulmuş silindirik bir nanoyapıya SWCNT (tek duvarlı karbon nanotüp) adı verilirken ve MWCNT'ler (çok duvarlı karbon nanotüp) ise, ağacın gövdesindeki halkalar gibi 3,4 $A°$ ara katman aralığı, $sp^2$ karbon birimlerinden ve iç içe geçmiş silindirik grafen katmanlarından oluşmaktadır (Baughman vd. 2002, Davis vd. 2003, Wang vd. 2005, Khani vd. 2010, Behfar vd. 2016) (Şekil 2.3). Karbon nanotüplerin uzunluklarının birkaç yüz nanometreden birkaç mikrometreye değiştiği çaplarının ise SWCNT'ler için 0,2-2 nm ve MWCNT'ler için 2-100 nm arasında değişebildiği literatürde verilmiştir (Tiwari vd. 2009). MWCNT'lerin karbon pastalarda kullanılması ile iletkenlik ve dolayısıyla kimyasal bir sinyalin elektrik sinyaline dönüştürülmesi iyileştirilmiş olmaktadır (Shariyati vd. 2014). Hızlı iyon iletimi, yüksek mekanik, termal ve kimyasal kararlılık ile elektrodun cevap süresi ve gözlenebilme sınırı gibi performans özelliklerinde iyileşme sağlamaktadır (Bakker ve Pretsch 2005, Hernández vd. 2010, Mortazavi vd. 2011, Ghaedi vd. 2011a, b, Parra vd. 2013, Yin ve Qin 2013). Bu özelliklerin birleşimi KNT'leri farklı uygulamalar için eşsiz malzemeler yapmış ve günümüzde KPE'lerde de kullanılmaktadır (Ganjali vd. 2009, Khani vd. 2010).

SWCNT'ler ve MWCNT'ler katı temaslı iyon-seçici elektrotlarda mükemmel iyon-elektron transdüserleri olarak kullanılmaktadır (Hernández vd. 2010, Parra vd. 2013). Karbon pasta bileşiminde MWCNT varlığı, elektrodun iletkenliğini geliştirerek, kimyasal sinyalin elektrik sinyaline iletilmesini arttırmaktadır. Buna ek olarak, özellikle MWCNT'ler boyutları ve akım iletim mekanizması ile elektrik devrelerinde ideal bir bileşen haline gelmiştir. MWCNT'ler varlığında elektrodun iletim özelliğinin iyileşmesi potansiyel cevabı Nernst davranışına yaklaştırmaktadır (Crespo vd. 2009, Khalil ve El-Aziz 2017). Bu nedenle, çeşitli metal iyonlarının tayini için çevresel, biyokimyasal ve endüstriyel numunelerde başarılı bir şekilde kullanılmak üzere hazırlanan MWCNT içeren pek çok karbon pasta iyon-seçici elektrotlar başarıyla kullanılmıştır (Soleimani vd. 2013, Shariyati vd. 2014, Zaheiritousi vd. 2017).




Şekil 2.3 SWCNT ve MWCNT görünümü (Vidu vd. 2014)

Son birkaç yılda İSE'leri geliştirmek amacıyla metal oksit nanopartiküllerinin nanomalzeme olarak kullanıldığı çalışmalara da rastlanmaktadır (Mashhadizadeh vd. 2008, Shirzadmehr vd. 2016, Ramezan vd. 2016). Eşsiz elektriksel, optik ve katalitik özellikleri olan metal nanopartikülleriyle elektrot yüzeylerinin modifiye edilmesi son yıllarda nanoboyutta cihazların yapımına katkı sağlayacak yeni yüzey geliştirme stratejilerine olan ilginin artmasına sebep olmuştur (Mashhadizadeh vd. 2008). Geleneksel metal yüzeyleriyle kıyaslandığında metal nanopartiküllerin, biyolojik bileşiklerden gelişmiş cevapların elde edilmesini sağlayan sensörlerin yapımında çok kullanışlı olmaları nedeniyle modern biyoanalitik kimyada önemli rol oynadıkları

söylenmektedir (Mashhadizadeh vd. 2008). Çünkü metal nanopartiküllerinin elektronik davranışlarının metalin kendisininkinden daha farklı olduğu literatürde belirtilmektedir (Bigot vd. 2000). Sonuç olarak, bu tez çalışmasında hem karbon nanotüplü hem de metal oksit nanopartiküllü elektrot hazırlanarak potansiyometrik cevaptaki değişiklikler incelendi.

## 2.4 İyodür ve İyodür Tayini

İyot bileşiklerinin doğada başlıca toprakta bulunduğu bilinmektedir (Cincy vd. 2017). Yağmurla beraber ırmaklara ve okyanuslara taşınan iyot miktarının deniz suyunda 50µg/L, yağmur suyunda 1,8-8,5 µg/L, ırmak ve göl sularında yaklaşık 5 µg/L ve havada ise yaklaşık 0,7 µg/L olduğu belirtilmiştir. Aynı zamanda, az miktarda da olsa çevre ve sanayi numunelerinde de rastlanmaktadır (Amini vd. 2003, Xie vd. 2004, Benvidi vd. 2011, Ibupoto vd. 2013). İyot ve/veya iyodür, suda, gıdalarda (deniz ürünleri, yumurta, et, süt, tahıllar) ve ilaçların bileşiminde de bulunmaktadır. İyot eksikliğini önlemek amacıyla kullanılan iyotlaştırılmış tuzda yani, sofra tuzunda önerilen iyodür oranının % 0,0046-0,0077 (46-77µg/g) olduğu literatürde verilmiştir (Cincy vd. 2017). Bu nedenle, günlük iyot ihtiyacı % 90 oranında gıdalardan, % 10'u ise içme suyundan sağlanmaktadır.

İnsan vücuduna çeşitli yollarla alınan iyot, hücre büyümesi ve metabolizma için gerekli bir besin maddesi olup beyin gelişiminde, nörolojik aktivitelerde ve tiroid bezi fonksiyonlarında olmak üzere birçok biyolojik faaliyette rol oynadığından insan sağlığı için son derece önemli bir yere sahiptir. Bunlara ek olarak iyot, hücre solunumunda ve oksijen tutulmasında, sinir ve kemik dokunun yapısı üzerinde, deri, saç ve tırnak gibi uzantılarda, büyüme ve gelişmede, protein sentezinde ve genel olarak enerji üretiminde, karotenden A vitamini ve nükleik asitlerden protein elde edilmesinde, karbonhidratların bağırsaklardan emilmesinde ve kolesterol sentezinde etkilidir (Sebotsa vd. 2003). Bu yüzden fazla iyot alımı veya iyot eksikliği insan sağlığı için oldukça önemlidir.

WHO'ya göre, sağlıklı bir insan vücudu için izin verilen günlük iyot miktarının 200 µg/gün olduğu bildirilmiştir. Yetersiz veya aşırı iyot alımı birçok hastalığa ve sağlık sorunlarına neden olmaktadır. Bunlar arasında, beyin hasarları, zeka geriliği, tiroid bozuklukları, kilo alma, depresyon ve hayatın ilerleyen dönemlerinde kardiyovasküler hastalıkların ortaya çıkması, hipotiroidizm, hipertiroidizm, patolojik rahatsızlıklar, guatr, yüksek TSH, göz hasarı bulunmaktadır (Amini vd. 2003, Ghaedi vd. 2011a, Ibupoto vd. 2013, Ristic 2015, Ghaedi vd. 2015, Wang vd. 2017) (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.2 İyot eksikliğinde ortaya çıkan hastalıkların gelişim evrelerine göre dağılımı (Anonymous 1996)

| **Gelişim evresi** | **Bozukluk** |
|---|---|
| Fetüs | Kürtajlar, Ölü doğumlar, Doğuştan anomaliler, Nörolojik kretinizm (zeka geriliği, şaşılık, felç, sağırlık), Miksödem kretinizm (cücelik), Psikomotor bozukluklar, Hipotiroidizm |
| Yenidoğan | Yenidoğan guatrı, Hipotiroid, Beyin ve sinir sistemi gelişiminde bozukluklar |
| Çocuk ve gençler | Guatr, Çocuk hipotiroidi, Zihinsel işlev bozukluğu, Fiziksel gelişmeyi geciktirme |
| Yetişkin | Guatr komplikasyonları, Hipotiroid, Zihinsel işlev bozuklukları, İyotla uyarılan hipertiroidizm |
| Tüm yaşlar | Nükleer radyasyona duyarlılık artışı |

İyodürün düşük derişimleri bile insan sağlığında önemli rol oynadığından kalitatif ve kantitatif analizleri de oldukça önemlidir (Buinovskii vd. 2004, Motlagh vd. 2011, Ghaedi vd. 2012, Ibupoto vd. 2013, Sharma 2014, Abdel-Haleem ve Shehab 2016) ve bunun için birçok analiz yöntemi kullanılmaktadır. Bunlar; titrimetri (Anonymous 2000), iyon kromatografisi (Anderson vd. 1996, Hu vd. 1999), akış enjeksiyon analizi (Hakedal vd. 1997, Jakmunee vd. 2001, Choengchan vd. 2002, Nacapricha vd. 2004, Ratanawimarnwong vd. 2005), nötron aktivasyon analizi (Hou vd. 1999), gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi (Shin vd. 1996, Mishra vd. 2000, Hu vd. 2002, Han

vd. 2012), UV-görünür bölge spektroskopisi (Khazan vd. 2013), spektrofotometre (Hakedal vd. 1997, Yebra vd. 2000, Haase vd. 2002, Kamavisdar vd. 2002), kemilüminesans (Fujiwara vd. 2000), sıyırma voltametrisi (Yang vd. 1991, Švancara vd. 1998, Yeom vd. 1999), indüktif eşlemiş plazma (ICP), optik emisyon spektroskopisi (Larsen 1997, Mesko 2010), atomik absorpsiyon spektroskopisi (Bermejo-Barrea 2001, Haase vd. 2002), ICP-MS (Larsen vd. 1997), amperometri (Nagy vd. 2016) ve iyon-seçici elektrotlara dayanan potansiyometrik yöntemlerdir. Bu yöntemlerin çoğu pahalı cihaz ve donanım gerektirmesi, analiz sürelerinin uzun olması, deneyimli elemanlara ihtiyaç duyulması ve numunelerin ön işlemlerle analize hazırlanma zorunluluğunun olması gibi dezavantajlara sahiptir. Bu dezavantajlar göz önüne alındığında daha kısa analiz süresi, elektrotların hazırlanma ve kullanım kolaylığı, ekonomik olması, tahribatsız analiz gibi avantajlara sahip İSE'lere dayanan potansiyometrik yöntemler alternatif olarak görülmektedir (Lizondo-Sabater 2002, Poursaberi vd. 2002, Abbas vd. 2003, Amini vd. 2003, Zare vd. 2005, Jeong vd. 2006, Benvidi vd. 2011, Ghaedi vd. 2015, Mortazavi vd. 2015, Göver vd. 2016). Bu amaçla, ilk iyodür-seçici elektrotlar 1961 yılında Pungor ve Hollos tarafından parafin ve gümüş iyodür içeren bir membran kullanılarak hazırlanmıştır. Sonraki yıllar içerisinde kompleks yapıda PVC membran elektrotlar (Sharma 2014) ve karbon pasta gibi katı-temaslı elektrotlar hazırlanarak iyodür tayini yapılmıştır (Shamsipur vd.2001, Abbas vd. 2003, Ghaedi vd. 2011a, b, Mortazavi vd. 2011, 2015, Ghaedi vd. 2015, Abdel-Haleem vd. 2016, Wang vd. 2017).

## 2.5 Elektrodun Performans Özellikleri

Çalışma aralığı, eğimi, gözlenebilme sınırı, seçiciliği, cevap süresi ve ömrü, tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik gibi özellikler bir İSE'nin performansını karakterize ederken incelenmesi gereken parametrelerdir. Bu özelliklerin nasıl belirlendiğiyle ilgili bilgiler aşağıda verildi.

### 2.5.1 Çalışma aralığı, eğim, gözlenebilme sınırı

İyon-seçici elektrotların analitik amaçlı kullanıldığı potansiyometrik yöntemlerde doğrusal çalışma aralığının mümkün oldukça geniş olması istenir. İSE'lerin çalışma aralığı, kalibrasyon eğrisinin, regresyon katsayısının potansiyel değerlerinin doğrusallıktan 2 mV'den daha fazla sapma göstermediği doğrusal kısmı olarak tanımlanır (Faridbod vd. 2007, Ganjali vd. 2009). Başka bir tanıma göre ise, İSE'lerin üst ve alt tayin sınırları arasındaki aktivite aralığı da doğrusal çalışma aralığı olarak ifade edilir (Ganjali vd. 2009). Birçok elektrot için bu aralık 1 M'dan $1{,}0\times10^{-6}$ M, hatta $1{,}0\times10^{-7}$ M'a kadar uzanabilmektedir (Faridbod vd. 2007).

Kalibrasyon grafiğinin doğrusal kısmının eğimi ise elektrodun eğimi olup iyonun yüküne bağlı olarak, her iyon için elde edilen Nernst eğimi farklılık göstermektedir (Anonymous 1994).

İyon-seçici elektrotların gözlenebilme sınırları, kalibrasyon eğrisinin doğrusal kısımlarının ekstrapole edildikten sonra kesiştiği noktadan hesaplanan derişim değeridir (Anonymous 1994, Ganjali vd. 2009). Analitik amaçlı kullanılan İSE'ler için gözlenebilme sınırı değerleri genellikle $<1{,}0\times10^{-6}$ M'dır.

### 2.5.2 Seçicilik

Seçicilik, iyon-seçici elektrotların en önemli özelliği olup, bozucu iyon olarak adlandırılan diğer iyonlara elektrodun gösterdiği cevabın ölçüsü olarak tanımlanır (Faridbod vd. 2007, Khalil vd. 2017).

Potansiyometrik seçicilik katsayıları karışık çözelti yöntemi (MSM) ve ayrı çözelti yöntemi (SSM) olmak üzere iki ana gruba ayrılan farklı yöntemlerle ölçülmektedir ve seçicilik katsayıları $K_{A,B}^{pot}$ olarak verilmektedir. Bu çalışmada seçicilik katsayısının hesaplanmasında ayrı çözelti yönteminden yararlanıldı. Bu yöntemdeki seçicilik

katsayıları, bir İSE ve bir referans elektrot içeren hücrenin analit çözeltisinde ölçülen potansiyeli ile bozucu iyonları içeren çözeltisinde ölçülen potansiyellerin değerleri sırasıyla $E_A$ ve $E_B$ kaydedilerek aşağıdaki formülde yerleştirilmesiyle hesaplandı (Umezawa vd. 2000). Formülde yer alan $a_A$, $z_A$ ve $z_B$ ile ilgili bilgiler aşağıda verildi.

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

$E_A$: analit çözeltisinin potansiyeli

$E_B$: bozucu iyonun çözeltisinin potansiyeli

$a_A$: analit aktivitesi

$z_A$: analitin yükü

$z_B$: bozucu iyonunun yükü

### 2.5.3 Cevap süresi ve ömür

İSE ile referans elektrodun, ilgilenilen analitin değişen aktivitelerine sahip bir numune çözeltisine daldırıldıktan sonra emf/zaman (*E*/t) eğrisinin belli deney şartları içinde belli bir değerde sabit kaldığı ana kadar geçen süre elektrodun cevap süresi olarak tanımlanmaktadır (Buck vd. 1994). Başka bir deyişle, deneysel koşullar belirlendiğinde, İSE ve referans elektrodun art arda her biri 10 kat derişim farkına sahip bir dizi ilgili analit çözeltisine daldırıldığında elde edilen potansiyel değerlerinin ±0,1 mV/dk'lık sapmalar göstererek denge durumuna geldiği ana kadar geçen süreye cevap süresi denmektedir (Umezawa vd. 2000, Faridbod vd. 2007, Khalil vd. 2017). Bu nedenle, herhangi bir elektrodun analitik amaçlı kullanılması için cevap süresi önemli bir faktördür. Elektrodun cevap süresi karıştırma veya akış hızı, analit çözeltisinin iyonik derişimi ve bileşimi, deney ölçümü yapmadan önce elektrodun maruz kaldığı çözeltinin derişimi ve bileşimi, elektrodun önceki kullanımları veya ön şartlandırması ve analiz sıcaklığı gibi deneysel koşullardan önemli derecede etkilenmektedir (Faridbod vd. 2007, Ganjali vd. 2009).

Optimum deney şartlarında hazırlanan kalibrasyon çözeltilerine daldırılan optimum bileşimdeki elektrodun ömrü, çözeltilerdeki potansiyellerin düzenli aralıklarla kaydedilip kalibrasyon eğrilerinin çizilmesiyle bu eğrilerin eğiminde ve gözlenebilme sınırında önemli değişikliğin olmadığı ana kadar geçen süre olarak ifade edillir (Faridbod vd. 2007, Canel vd. 2008).

### 2.5.4 Tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik

İyon-seçici elektrotlar için tekrar üretilebilirlik, aynı çalışma koşulları altında aynı yöntemle hazırlanan birden fazla elektrodun herbirinin cevap özelliklerinin diğerininkilerle ne kadar örtüştüğünün ölçüsüdür (Ibupoto vd. 2013). Bu amaçla, her bir elektrodun kalibrasyon eğrilerinin eğimlerindeki bağıl standart sapma hesaplanır. Tekrarlanabilirliğin belirlenmesinde ise, aynı elektrot kullanılarak birkaç kez ölçülen potansiyel değerlerinden elde edilen kalibrasyon eğrilerinin eğimlerindeki bağıl standart sapmadan yararlanılır. Her ikisi için Nernst denkleminin geçerli olması, sulu ve organik fazlar arasındaki termodinamik dengenin sabit kalmasına bağlıdır (Faridbod vd. 2007).

### 2.5.5 Elektrokimyasal empedans çalışmaları

Geliştirilen elektrotların cevap mekanizmasının aydınlatılması için elektrot yüzeyinin incelenmesi gerekmektedir. Bu nedenle, 1980'li yıllardan itibaren iyon-seçici elektrotların yüzeyini görüntülemek, analit ile elektrot yüzeyi arasındaki etkileşimi desteklemek ve yüzeyi oluşturan bileşenleri optimize etmek için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) sıklıkla kullanılmaktadır (Anderson ve Bühlmann 2016, Khalil vd. 2018). Bu yöntem, yüzeyi modifiye edilmiş elektrotların farklı analit derişimlerindeki çözeltilerde oluşan ara yüzey özellikleri, elektrot yüzeyinin iletkenliği, elektrot-çözelti ara yüzeyindeki elektron ve iyon değişim mekanizması hakkında bilgi sağlayan etkili bir yöntemdir. Potansiyometrik İSE'lerin cevabı ise, elektrot-çözelti ara yüzeyindeki iyon değişimine bağlıdır (Zhou vd. 2009, Guo vd. 2011). Tipik bir empedans spektrumu Nyquist eğrisi şeklinde ifade edilebilir. Bu eğri, elektron transferinin olduğu bölgeye karşılık gelen yüksek frekanslarda bir yarı dairesel kısmı ve

difüzyonun olduğu bölgeye karşılık gelen düşük frekans aralığında ise doğrusal bir kısmı gösterir. Empedans spektrumunda bulunan bu yarı dairenin çapı elektron transfer direncini yansıtır ($R_{ct}$) (Liu vd. 2003, Fan vd. 2012, Afkhami vd. 2014, Khalil vd. 2018). Yarı dairesel kısmın çapının düşük olması elektrot yüzeyinin direncinin kütle veya yük transferi için düşük olduğunu yani elektrot yüzeyinin sahip olduğu iletkenliğin yüksek olduğunu göstermektedir.

## 2.6 İyodür-seçici Karbon Pasta Elektrotlarla İlgili Kaynak Araştırması

Bu tez çalışmasında paladyum(II) kompleksinin kullanıldığı KPE hazırlanmıştır. Genellikle KPE bileşimi iyonofor, grafit tozu, bağlayıcı madde, iletkenlik arttırıcı, nanopartikül ve nanotüplerden oluşmaktadır. Bu amaçla, literatürde verilmiş olan iyodür- seçici karbon pasta elektrotların pasta bileşimleri ve performans özellikleri bu çalışmada geliştirilen elektrodunkiyle beraber çizelge 2.3'te verilerek yapımları ile ilgili bilgiler ayrıntılı bir şekilde anlatılmıştır.

Shamsipur vd. (2001) yapmış oldukları bir çalışmada, Fe(III) Schiff bazı türevlerinin iyonofor olarak kullanıldığı bir KPE hazırlamışlardır. Hazırlanan elektrotlarda kullanılan iyonoforlar N,N′, 4,4′-difenilmetan-bis-salisaldiminatodemir (III) klorür (FeL1) ve N,N′,4,4′-difenileter-bis-salisilaldiminatodemir (III) klorür (FeL2) şeklindedir. Bu kompleksleri içeren karbon pastalar 10 mg iyonofor, 52,5 mg grafit tozu ve 37,5 mg parafin yağının en az 10 dakika pasta haline gelene kadar karıştırılması ile hazırlanmıştır. Hazırlanan elektrotlar arasında FeL1 kompleksinin kullanıldığı elektrodun doğrusal çalışma aralığı geniş olduğundan iyodür- seçici elektrodun hazırlanması için en uygun iyonofor olarak FeL1 seçilmiştir. Elektrot $6{,}5\times10^{-7}$ M gözlenebilme sınırı, 71,0±0,3 mV/pI süper Nernst eğim, $1{,}0\times10^{-6}$- $5{,}0\times10^{-1}$ M doğrusal çalışma aralığı (DÇA) göstermiş ve 3,5- 10,0 gibi geniş bir pH aralığında en az 3 ay süreyle kullanılmıştır. Hazırlanan elektrotta $SCN^-$ en bozucu anyon olarak bulunmuştur. Elektrot iyodürün $AgNO_3$ ile potansiyometrik titrasyonunda başarılı şekilde kullanılmıştır.

Abbas vd. (2003) yaptıkları bir çalışmada, setiltrimetilamonyum iyodüre (CTMAI) dayanan KPE hazırlanmıştır. Hazırlanan elektrot bileşimi % 40,6 grafit tozu, % 16,4 parafin yağı, % 40,6 dibütilsebakat (DBS) ve % 2,4 CTMAI şeklindedir. Yeni hazırlanan bu elektrot 1 saat boyunca $1{,}0\times10^{-2}$ M sulu iyodür çözeltisinde şartlandırılmıştır. Elektrot 25°C'de pH 5,0-9,0 aralığında $4{,}0\times10^{-5}$M'lik gözlenebilme sınırı, 55,0±0,4 mV/pI'lık bir eğim, $4{,}0\times10^{-5}$- $1{,}0\times10^{-1}$ M çalışma aralığı ve 45 saniye gibi hızlı bir cevap süresine sahiptir. Elektrodun ömrü yaklaşık 2 aydır. Hg (II) ve fenilcıva (I) ile potansiyometrik titrasyonda başarılı bir şekilde indikatör elektrot olarak kullanılmış, ilaç numunesinde ve tuzlu suda iyodür içeriği hesaplanmıştır. SSM ile pH 7'de ölçülen seçicilik katsayılarından en bozucu iyonun $SCN^-$ olduğu bulunmuştur.

Ghaedi vd. (2011a) tarafından yapılan çalışmada, iyonofor olarak bis(3-fenil-2-propenaldehit)-1,3-propandiamin çinko(II)klorür $[ZnL^1Cl_2]$ ve bis(4 nitrobenziliden)etilendiamin cıva(II)bromür $[HgL^2Br_2]$ kullanılarak KPE'ler hazırlanmıştır ve MWCNT'lerin karbon pasta elektrodunun cevabına etkisi araştırılmıştır. $ZnL^1Cl_2$'a dayanan KPE'nin bileşimi 150 mg grafit tozu, 27 mg iyonofor, 21,2 mg metiltrioktilamonyum klorür (MTOACl), 12 mg MWCNT, 50 mg Nujol; $HgL^2Br_2$'e dayanan KPE'nin bileşimi ise 150 mg grafit tozu, 20 mg iyonofor, 10 mg MTOACl, 8 mg MWCNT, 50 mg Nujol şeklindedir. $[ZnL^1Cl_2]$ ve $[HgL^2Br_2]$ komplekslerine dayanan elektrotlar için çalışılabilir pH aralığı pH 2,5-11,0 arasındadır. Eğimler $[ZnL^1Cl_2]$'li elektrot için 57,3±1,2 mV/pI; $[HgL^2Br_2]$'li elektrot için ise 59,8±0,8 mV/pI olarak bulunmuştur. Doğrusal çalışma aralığı sırasıyla $1{,}0\times10^{-6}$-$1{,}0\times10^{-1}$ M ve $1{,}0\times10^{-7}$-$1{,}0\times10^{-1}$ M, gözlenebilme sınırı $8{,}8\times10^{-7}$ M ve $7{,}5\times10^{-8}$ M, cevap süreleri 20 s ve 15 s, ömürleri 2 aydır. Hazırlanan bu elektrot $AgNO_3$ ile potansiyometrik titrasyonla ilaç içeren numunelerde ve sularda iyodür içeriğinin tayini için indikatör elektrot olarak başarıyla kullanılmıştır. SSM ve FIM kullanılarak elektrodun cevabına en bozucu etkiyi yapan iyonun $NO_3^-$ olduğu bulunmuştur.

Ghaedi vd. (2011b) tarafından yapılan bir başka çalışmada, demir(II)ftalosiyanin (Fe-FCN) bileşiğinin iyonofor olarak kullanıldığı KPE hazırlanmış ve elektrot cevabına MWCNT'lerin etkisi incelenmiştir. Elektrodun karbon pasta bileşimi 0,25 g grafit tozu,

8 mg iyonofor, 4,8 mg MTOACl, 60 mg MWCNT ve 50 mg Nujol'dür. Elektrot, $5{,}0\times10^{-7}$-$1{,}0\times10^{-1}$ M doğrusal çalışma aralığı ve 58,0±0,3 mV/pI eğime sahiptir. 3,0-11,5 gibi geniş pH aralığında kullanılabilen elektrodun gözlenebilme sınırı $4{,}0\times10^{-7}$ M, cevap süresi ≤ 25 s ve ömrü > 2 aydır. SSM ve FIM gibi farklı yöntemler kullanılarak elektrodun potansiyometrik cevabına en bozucu etki yapan iyonun $NO_3^-$ olduğu gözlenmiştir. Elektrot $AgNO_3$ ile yapılan potansiyometrik titrasyonlarda başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

Mortazavi vd. (2011) tarafından yapılan bir çalışmada Hg ve Cd komplekslerinin karbon pasta bileşimine dahil edilmesine dayanan KPE'ler hazırlanmıştır. İyonofor olarak bis(trans-sinnamaldehit)1,3-propandiimin cıva(II) klorür ($BCPHgCl_2$) ve bis(trans-sinnamaldehit)1,3-propandiimin kadmiyum(II) klorür ($BCPCdCl_2$) kullanılmış, MWCNT'lerin bu elektrotların cevabına etkisi incelenmiştir. $BCPHgCl_2$ iyonoforu ile hazırlanan elektrodun karbon pastası, 26 mg iyonofor, 15,6 mg MTOACl, 150 mg grafit tozu, 5 mg MWCNT karışımı üzerine 36 mg nujol eklenerek oluşturulmuştur. 3,0 - 11,0 sabit pH aralığında kullanılabilen elektrodun eğimi 58,5±1,0 mV/pI ve DÇA'sı $1{,}0\times10^{-6}$- $1{,}0\times10^{-1}$ M olarak bulunmuştur. $BCPCdCl_2$'li elektrot ise, 25 mg iyonofor, 17,7 mg MTOACl, 150 mg grafit tozu, 10 mg MWCNT ve 45 mg Nujol içermektedir. DÇA'sı $1{,}0\times10^{-6}$-$1{,}0\times10^{-1}$ M, eğimi 58,0±0,7 mV/pI olan elektrotun çalışılan pH aralığı 3,0-11,5'dur. Gözlenebilme sınırları sırasıyla $0{,}6\times10^{-6}$ M; $2{,}4\times10^{-6}$ M, cevap süreleri <10 s; <8 s ve ömürleri 2 aydır. Elektrot cevabına etki eden bozucu türlerin sırasıyla $ClO_4^-$ ve histamin olduğu SSM ve FIM ile bulunmuştur. Hazırlanmış olan her iki KPE de musluk suyunda ve ilaç numunesinde iyodür tayini için $AgNO_3$ ile titrasyonunda başarılı şekilde uygulanmıştır.

Mortazavi vd. 2015'de yapmış olduğu bir başka çalışmada, iyonofor olarak bis(3-fenil-2-metilpropenaldehit)-1,2-etandiamin cıva(II)bromür ($HgLBr_2$) kullanılmasıyla üç farklı karbon pasta elektrot hazırlanmıştır. KPE-I'de 8 mg iyonofor, 220 mg grafit tozu, 12 mg ZnO nanopartikülü, 4,04 mg MTOACl ve 80 mg nujol; KPE-II'de 8 mg iyonofor, 225 mg grafit tozu, 15 mg Ag, 4,03 mg MTOACl ve 80 mg nujol; KPE-III'de ise 8 mg iyonofor, 220 mg grafit tozu, 3,75 mg MTOACl, 25 mg MWCNT ve 80 mg nujol kullanılmıştır. 2,0-9,5 pH aralığında kullanılabilen KPE-I'in eğimi 59,1 mV/pI, DÇA'sı

$0,06\times10^{-8}$-$1,0\times10^{-1}$M; 2,0-10,5 pH aralığında kullanılabilen KPE-II'nin eğimi 59,7 mV/pI, DÇA'sı $0,04\times10^{-8}$-$1,0\times10^{-1}$ M; diğerlerinden daha geniş pH aralığında (2,0-11,0) kullanılabilen KPE-III'ün ise eğimi 59,5 mV/pI, DÇA'sı $0,04\times10^{-8}$-$1,0\times10^{-1}$ M bulunmuştur. Gözlenebilme sınırları sırasıyla $4,0\times10^{-8}$ M; $3,0\times10^{-8}$ M; $3,0\times10^{-8}$ M, cevap süreleri 10-15 s; 5-10 s; 5-8 s ve ömürleri 2 aydır. Elektrotlar gümüş ile iyodürün ve EDTA ile iyodürün potansiyometrik titrasyonlarında ve ayrıca çeşitli su numunelerinde iyodür tayininde başarılı bir şekilde kullanılmıştır. SSM ve FIM ile belirlenen seçicilik katsayılarından en bozucu iyonun $Mg^{2+}$ olduğu söylenmiştir.

Ghaedi vd. (2015) tarafından yapılan çalışmada, 2-metoksi-6-((3-(trimetoksilil) propilimino) metil) fenol bileşiğinin (MMSPIMP) iyonofor olarak kullanıldığı KPE yapılmıştır. Hazırlanan bu elektrodun optimum pasta bileşimi 40 mg iyonofor, 12 mg MTOACl, 150 mg grafit tozu ve 5 mg CuS-NP olarak belirlenmiştir. 2,5-10,0 pH aralığında çalışılabilen elektrodun 59,12±0,7 mV/pI eğim, $1,8\times10^{-6}$- $1,15\times10^{-1}$ M DÇA, $1,8\times10^{-6}$ M gözlenebilme sınırı gösterdiği söylenmiştir. Elektrotun cevabına en bozucu iyonun $CN^-$ olduğu SSM ve FIM ile belirlenmiştir. Hazırlanan elektrot sularda ve ilaç numunelerinde iyodür tayininde başarılı bir şekilde kullanılmıştır.

Abdel- Haleem vd. (2016) tarafından yapılan bir çalışmada, bakır (II)-sülfometazin Schiff bazı kompleksine dayanan iyodür-seçici KPE oluşturulmuştur. Elektrodun optimum karbon pasta bileşimi, % 1 Cu (II) kompleksi, % 49,7 grafit tozu, % 49,0 *o*-NPOE ve iyonoforun molüne göre % 30 oranında tridodesilmetilamonyum klorür (TDMACl) olarak belirlenmiştir. Elektrodun $1,0\times10^{-5}$-$1,0\times10^{-1}$ çalışma aralığında 61,2 mV/pI'lık bir eğime ve $1,0\times10^{-5}$ M tayin sınırına sahip olduğu tespit edilmiştir. Ayrı çözelti yöntemi ile bulunan seçicilik katsayıları elektrotun potansiyometrik cevabına en çok bozucu etki yapan iyonların $ClO_4^-$, $Sal^-$, $SCN^-$ olduğunu göstermiştir. Ayrıca, önerilen elektrodun cevap süresinin 1 dakika, ömrünün ise 1 hafta olduğu söylenmiştir. Elektrodun analitik amaçlı kullanılabilirliğini göstermek amacıyla hem potasyum iyodürün gümüş nitratla potansiyometrik titrasyonundan hem de deniz suyundaki iyodürün doğrudan potansiyometri ile tayininden yararlanılmış ve geri kazanım değerlerinin oldukça yüksek olduğu bulunmuştur.

Wang vd. 2017'de yapmış olduğu bir çalışmada, idrar örneklerinde iyodürün potansiyometrik tayini için gümüş iyodür nanopartikülleri (AgI-NP) ile birlikte gümüş sülfür ($Ag_2S$-NP) nanopartiküllerini de içeren basit ve duyarlı bir KPE hazırlanmıştır. Bu karbon pasta elektrot, 1200 mg grafit tozu, grafit tozuna göre kütlece % 10-30 aralığında (300 mg)AgI-NP'lerin ve AgI-NP'ye göre kütlece % 0-10 aralığında (15 mg) $Ag_2S$-NP'lerin en az 10 dakika boyunca karıştırılması ve sonra 400 mL parafin yağı kullanılarak homojen bir pasta elde edilmesiyle hazırlanmıştır. Optimum koşullar altında (0,1 M fosfat tamponu, pH:2) nanopartiküllerle hazırlanan KPE'nin $8{,}0\times10^{-9}$-$1{,}0\times10^{-3}$ M çalışma aralığında, Nernst'e yakın 55,3 mV/pI'lık bir eğimle cevap verdiği gözlenmiştir. Alt tayin sınırının $7{,}0\times10^{-9}$ M ve cevap süresinin <60 s olduğu söylenmiştir. Hazırlanan iyodür-seçici KPE için hesaplanan seçicilik katsayıları, $1{,}0\times10^{-4}$ M bakır nitratla maskelenebilen sülfür iyonları dışında insan idrarında yaygın olarak bulunan tüm iyonlara karşı çok iyi seçiciliğe sahip olduğunu göstermiştir. Farklı iyodür derişimindeki 10 gerçek insan idrar örneğindeki iyodür miktarları iyi bir kararlılığa ve tekrarlanabilirliğe sahip bu KPE kullanılarak belirlenmiş ve böylece AgI ve $Ag_2S$ nanopartikülleri kullanılarak hazırlanan karbon pasta iyodür-seçici elektrodun gerçek numunede iyodür tayininde başarılı bir şekilde kullanılabildiği söylenmiştir.

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

| İyonofor | Karbon Pasta Bileşimi | Eğim, mv/pI | DÇA, M | GS, M | Cevap Süresi | pH | Ömür | Seçicilik Katsayıları | Uygulamaları | Kaynak |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **(I)** | 10 mg iyonofor; 52,5 mg grafit tozu; 37,5 mg parafin yağı | 71,0±0,3 | $1,0\times10^{-6}$-$5,0\times10^{-1}$ | $6,5\times10^{-7}$ | <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 tozu; % 16,4 parafin yağı; % 40,6 DBS | 55,0±0,4 | $4,0\times10^{-5}$-$1,0\times10^{-1}$ | $4,0\times10^{-5}$ | 45 s | 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 fenilcıva (I) ile potansiyometrik titrasyonlarda | Abbas vd. 2003 |
| **(IIIa)** | 27 mg $ZnL_1Cl_2$; 21,2 mg MTOACl; 150 mg grafit tozu; 12 mg MWCNT; 50 mg nujol | 57,3±1,2 | $1,0\times10^{-6}$-$1,0\times10^{-1}$ | $8,8\times10^{-7}$ | 20 s | 2,5-11,0 | 2 ay | $NO_3^- > NO_2^- > Cl^- \sim CO_3^{2-} > C_2O_4^{2-} \sim SO_4^{2-} > Br^- > sal^- > PO_4^{3-} > SCN^-$ | $AgNO_3$ ile potansiyometrik titrasyonlarda | Ghaedi vd. 2011a |
| **(IIIb)** | 20 mg $HgL_2Br_2$; 10 mg MTOACl; 150 mg grafit tozu; 8 mg MWCNT; 50 mg nujol | 59,8±0,8 | $1,0\times10^{-7}$-$1,0\times10^{-1}$ | $7,5\times10^{-8}$ | 15 s | | | $NO_3^- > Br^- > NO_2^- > Cl^- \sim CO_3^{2-} \sim SO_4^{2-} > PO_4^{3-} >$ salisilat$^- > C_2O_4^{2-} > SCN^-$ | | |

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

| İyonofor | Karbon Pasta Bileşimi | Eğim, mv/pI | DÇA, M | GS, M | Cevap Süresi | pH | Ömür | Seçicilik Katsayıları | Uygulamaları | Kaynak |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **(IV)** | 8 mg İyonofor; 4,8 mg MTOACl; 250 mg grafit tozu; 60 mg MWCNT; 50 mg nujol | 58,0±0,4 | $5,0\times10^{-7}$-$1,0\times10^{-1}$ | $4,0\times10^{-7}$ | ≤ 25 s | 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. 2011b |
| **(Va)** | 26 mg $BCPHgCl_2$; 15,6 mg MTOACl; 150 mg grafit tozu; 5 mg MWCNT; 36 mg nujol | 58,5±1,0 | $1,0\times10^{-6}$-$1,0\times10^{-1}$ | $0,6\times10^{-6}$ | 10 s | 3,0-11,0 | >2 ay | $I^- > ClO_4^- > NO_3^- > SO_4^{2-} > Br^-$ > histamin$^-$ $> NO_2^-$ ~ salisilat$^-$ $> MnO_4^-$ ~$Cl^-$ > $SCN^- > CO_3^{2-}$ | $AgNO_3$ ile potansiyometrik titrasyonlarda, ilaç numunesinde, musluk suyunda | Mortazavi vd. 2011 |
| **(Vb)** | 25 mg $BCPCdCl_2$; 17,7 mg MTOACl; 150 mg grafit tozu; 10 mg MWCNT; 45 mg nujol | 58,0±0,7 | $5,0\times10^{-6}$-$1,0\times10^{-1}$ | $2,4\times10^{-6}$ | 8 s | 3,0-11,5 | | $I^-$ > histamin$^-$ > salisilat$^-$ > $NO_2^-$ > $SO_4^{2-}$ > $MnO_4^-$ > $ClO_4^-$ > $CO_3^{2-}$ > $Br^- > Cl^- > NO_3^- > SCN^-$ | | |
| **(VI)** | 40 mg iyonofor, 12 mg MTOACl, 150 mg grafit tozu ve 5 mg CuS-NP; olefin yağı | 59,12±0,7 | $1,8\times10^{-6}$-$1,15\times10^{-1}$ | $1,8\times10^{-6}$ | >12 s | 2,5-10,0 | ~2 ay | $I^- > CN^- > CO_3^{2-} > Cl^- = HS^- > HCO_3^- > SO_4^{2-} > F^- > CrO_4^{2-} > SO_3^{2-} > NO_3^- > SCN^- > Br^- > NO_2^-$ | $AgNO_3$ ile potansiyometrik titrasyonlarda, ilaç numunesinde, musluk suyunda | Ghaedi vd. 2015 |

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

| İyonofor | Karbon Pasta Bileşimi | Eğim, mv/pI | DÇA, M | GS, M | Cevap Süresi | pH | Ömür | Seçicilik Katsayıları | Uygulamaları | Kaynak |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **(VII)** | **KPE-I:** 8 mg iyonofor; 12 mg ZnO; 4,04 mg MTOACI; 220 mg grafit tozu; 80 mg nujol; | 59,1±1,9 | $0,06\times10^{-8}$-$1,0\times10^{-1}$ | $4,0\times10^{-8}$ | 10-15 s | 2,0-9,5 | 2 ay | $Mg^{2+}$> $Cr^{3+}$> $Co^{2+}$> $Ni^{2+}$> $Zn^{2+}$> $Pb^{2+}$> $Cd^{2+}$> $Al^{3+}$> $Fe^{3+}$ (FIM)<br>$Mg^{2+}$> $Cr^{3+}$> $Co^{2+}$> $Zn^{2+}$> $Ni^{2+}$>> $Pb^{2+}$> $Cd^{2+}$> $Al^{3+}$> $Fe^{3+}$ (SMM) | EDTA ve $AgNO_3$ ile potansiyometrik titrasyonlarda ve çeşitli su numunelerinde | Mortozavi vd. 2015 |
| | **KPE-II:** 8mg iyonofor; 15 mg Ag; 4,03 mg MTOACI; 225 mg grafit tozu; 80mg nujol; | 59,7±2,1 | $0,04\times10^{-8}$-$1,0\times10^{-1}$ | | 5-10 s | 2,0-10,5 | | $Cr^{3+}$> $Zn^{2+}$> $Al^{3+}$> $Mg^{2+}$> $Cd^{2+}$> $Co^{2+}$> $Pb^{2+}$> $Ni^{2+}$> $Fe^{3+}$ (FIM)<br>$Mg^{2+}$> $Co^{2+}$> $Ni^{2+}$> $Zn^{2+}$> $Cr^{3+}$> $Pb^{2+}$> $Al^{3+}$> $Cd^{2+}$> $Fe^{3+}$ (SMM) | | |
| | **KPE-III:** 8 mg iyonofor; 3,75 mg MTOACI; 220 mg grafit tozu; 25mg MWCNT; 80mg nujol | 59,5 | $0,04\times10^{-8}$-$1,0\times10^{-1}$ | | 5-8 s | 2,0-11,0 | | $Mg^{2+}$> $Zn^{2+}$> $Co^{2+}$> $Ni^{2+}$> $Al^{3+}$> $Pb^{2+}$> $Cd^{2+}$> $Cr^{3+}$>$Fe^{3+}$ (FIM)<br>$Mg^{2+}$> $Zn^{2+}$> $Ni^{2+}$> $Pb^{2+}$> $Co^{2+}$> $Cr^{3+}$> $Cd^{2+}$> $Al^{3+}$> $Fe^{3+}$ (SMM) | | |
| **(VIII)** | % 1 Cu (II) kompleksi, % 49,7 grafit tozu, % 49,0 *o*-NPOE ve % 30 (TDMACl) | 61,2 | $1,0\times10^{-5}$-$1,0\times10^{-1}$ | $1,0\times10^{-5}$ | 1 dak | 4,0–8,5 | 1 hafta | $ClO_4^-$ > $SCN^-$ > $Sal^-$ > $I^-$ > $NO_3^-$ > $Br^-$ > $Cl^-$ | $AgNO_3$ ile potansiyometrik titrasyonlarda ve deniz suyunda | Abdel-Haleem 2016 |

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

| İyonofor | Karbon Pasta Bileşimi | Eğim, mv/pI | DÇA, M | GS, M | Cevap Süresi | pH | Ömür | Seçicilik Katsayıları | Uygulamaları | Kaynak |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **(IX)** | 300 mg AgI-NP; 15 mg $Ag_2S$-NP; 1200 mg grafit tozu; 400 mL parafin yağı | 55,3±0,5 | $8{,}0\times10^{-9}$-$1{,}0\times10^{-3}$ | $7{,}0\times10^{-9}$ | < 60 s | 2,0-5,0 | | Kreatinin> Üre= $NH_4^+$> $NO_3^-$ > $F^-$ =Glisin> $Cl^-$ > $Co^{3+}$> $Fe^{2+}$> $Mn^{2+}$> $Cu^{2+}$= $Ca^{2+}$ | İdrar numunelerinde | Wang vd. 2017 |
| **Paladyum (II) kompleksi** | 6 mg iyonofor; 24 mg grafit tozu; 9,3 mg TDAT*p*KFB; 0,5 mg MWCNT; 10 µL *o*-NPOE | 55,1±0,8 | $1{,}0\times10^{-6}$-$1{,}0\times10^{-1}$ | $7{,}93\times10^{-7}$ | 5-10 s | 4,0-7,0 | > 6 ay | $ClO_4^-$ > $SCN^-$ ≈ Salisilat> Benzoat> $NO_3^-$ > $NO_2^-$ > $CrO_4^{2-}$> $Br^-$ > $Cl^-$ > Sitrat> $CO_3^{2-}$ > $SO_3^{2-}$> $F^-$ > $HCOO^-$ | $AgNO_3$ ile potansiyometrik titrasyonlarda ve ilaç numunelerinde | Bu çalışma |

**I:** (FeL1), (FeL2); **II:** CTMAI; **IIIa:** $ZnL_1Cl_2$; **IIIb:** $HgL_2Br_2$; **IV:** Fe-FCN; **Va:** $BCPHgCl_2$; **Vb:** $BCPCdCl_2$; **VI:** MMSPIMP; **VII**: $HgLBr_2$; **VIII**: Cu(II)-sülfometazin Schiff bazı; **IX**: $AgI+Ag_2S$

# 3. MATERYAL VE YÖNTEM

## 3.1 Materyal

### 3.1.1 Kullanılan cihazlar ve donanım

Potansiyometrik ölçümler için Orion 720 A Model pH-iyon metre cihazı kullanıldı (Şekil 3.1). pH ölçümlerinde Thermo Orion 812600 kombine cam elektrottan; potansiyel ölçümlerinde iç ve dış dolgu çözeltileri sırasıyla gümüş klorür ile doygun potasyum klorür (900002) ve potasyum nitrat (900003) olan çift temaslı Orion marka Ag/AgCl (900200) referans elektrottan ve indikatör elektrot olarak çalışmada hazırlanan iyodür-seçici karbon pasta elektrottan yararlanıldı (Şekil 3.2). Çalışmada hazırlanan elektrot için ticari karbon pasta elektrot gövdesi (BASi MF-2010) Bioanalytical Systems, Inc. (BASi) firmasından temin edildi.




Şekil 3.1 Orion 720 A Model pH-iyon metre ve Thermo Orion 812600 kombine cam elektrot

Bu elektrotlar ve çözeltilerin karıştırılması amacıyla kullanılan Chiltern MS21S Model manyetik karıştırıcıdan oluşan deney düzeneği şekil 3.2'de verildi.



Şekil 3.2 Potansiyometrik ölçümlerde kullanılan pH-iyon metre, Chiltern MS212S Model manyetik karıştırıcı, Ag/AgCl referans elektrot ve indikatör elektrottan oluşan deney düzeneği

ELGA Purelab Classic Ultra Pure Water System cihazından elde edilen ve iletkenliği 18,3 MΩ olan deiyonize su bütün çözeltilerin hazırlanması için kullanıldı.

Elektrotların empedans ölçümlerinin gerçekleştirilmesi ve potansiyel-zaman (*E*-*t*) eğrilerinin çizilmesi için CHi 660D Model Elektrokimyasal Analiz Sistemi ve BASi C3 hücre standından yararlanıldı (Şekil 3.3). Üçlü elektrot sisteminde referans, indikatör ve karşıt elektrot olarak sırasıyla Ag/AgCl (BASi MF-2052), hazırlanan iyodür-seçici karbon pasta elektrot ve platin tel (BASi MW-1032) kullanıldı.



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

Elektrodun analitik uygulaması için iyodür içeren numunelerde titrasyon deneylerinin gerçekleştirilmesi amacıyla Orion 940 model otomatik titratörden yararlanıldı (Şekil 3.4)



Şekil 3.4 Analitik uygulama amacıyla kullanılan Orion 940 Model otomatik titratör

### 3.1.2 Kullanılan kimyasal maddeler ve çözeltiler

#### 3.1.2.1 Kimyasal maddeler

Bu çalışmada, iyodür-seçici elektrot yapımında iyonofor olan dikloro[1,1′-bis(difenilfosfin) ferrosen] paladyum (II) kompleksi ticari olarak temin edildi. Kullanılan diğer kimyasal maddeler, firmalar ve kimyasal maddelerin saflık dereceleri çizelge 3.1'de belirtildi.

Çizelge 3.1 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 |

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

| **Kullanılan kimyasal maddeler** | **Temin edildiği firma** | **Saflık derecesi** |
|---|---|---|
| Borik asit | Merck | ≥% 98,0 |
| Çinko oksit <100 nm | Sigma-Aldrich | ≥% 99,0 |
| Demir (III) oksit <50 nm | Sigma-Aldrich | % 99,0 |
| Etil alkol | Merck | ≥% 98,0 |
| Grafit tozu | Fluka | ≥% 95,0 |
| Gümüş nitrat | Fluka | ≥% 95,0 |
| Hidroklorik asit | Merck | % 37-38 |
| Dikloro[1,1′-bis(difenilfosfin)ferrosen] paladyum (II) kompleksi | Sigma-Aldrich | % 95,0 |
| Fosforik asit | Sigma-Aldrich | % 85,0 |
| Jodid tablet | Merck Serono | 100 µg iyodür/tablet |
| Kalay (IV) oksit <100 nm | Sigma-Aldrich | % 99,0 |
| Kobalt (II, III) oksit <50 nm | Sigma-Aldrich | % 99,8 |
| 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 |
| *o*-Nitrofeniloktileter (*o*-NPOE) | Fluka | Selectophore |
| Parafin yağı | Fluka | Selectophore |
| Potasyum iyodür | Merck | ≥ % 99,5 |
| Sodyum bromür | Merck | > % 99,0 |
| Sodyum benzoat | Merck | Analitik saflıkta |
| Sodyum dihidrojen fosfat | Riedel-de Haën | Analitik saflıkta |
| Sodyum florür | Merck | En az % 99,0 saflıkta |

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

| **Kullanılan kimyasal maddeler** | **Temin edildiği firma** | **Saflık derecesi** |
|---|---|---|
| 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 |
| Sodyum tiyosiyanat | Merck | % 98,5 |
| Sodyum salisilat | Sigma-Aldrich | Analitik saflıkta |
| Sodyum sitrat | Riedel-de Haën | % 99,5 |
| Sodyum iyodür | Fluka | ≥% 99,0 |
| Tetradodesilamonyum tetrakis-(4-klorofenil) borat (TDAT*p*KFB) | Sigma-Aldrich | Selectophore |
| Tetraheptilamonyum tetrafenilborat (THATFB) | Sigma-Aldrich | Selectophore |
| Tridodesilmetilamonyum klorür (TDMACl) | Sigma-Aldrich | Selectophore |
| Tris(hidroksimetilaminometan hidroklorür) (TRİS-HCl) | Fluka | Selectophore |

### 3.1.2.2 Tampon çözeltiler

Çalışmada asetik asit/ asetat, MES, TRİS-HCl ve Britton-Robinson (BR) olmak üzere dört farklı tampon çözeltisi kullanıldı. pH 4,0 tampon çözeltisi için analitik derişimi 1,0 M olacak şekilde uygun miktardaki asetik asit üzerine derişik 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 tartılan katı kimyasalın deiyonize su üzerine seyreltik HCl katılarak çözünmesi sağlandıktan sonra pH'sı ayarlandı ve hacmi 1,0 L'ye tamamlandı. Analitik derişimi 0,5 M olacak şekilde hazırlanan TRİS-HCl çözeltisine uygun miktarlarda derişik sodyum hidroksit çözeltisi ilave edilerek pH 7,0 olan 1,0 L tampon çözelti hazırlandı. pH'sı yaklaşık 2,0 olan BR tampon çözeltisi, asetik asit (2,29 mL), fosforik asit (2,69 mL) ve borik asidin (2,472 g) 1 L deiyonize suda çözünmesi ile hazırlandı. Bu tampondan alınan uygun miktarlara iyonik şiddet ayarlayıcı olarak sodyum klorür eklendikten sonra seyreltik NaOH'ın ilave edilmesiyle pH'sı 2-11 aralığında değişen çözeltiler elde edildi.

### 3.1.2.3 Kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanması

Kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanması için kullanılan stok çözeltiler, ilgili anyonların sodyum tuzlarından alınan uygun miktarlarla 50'şer mL 0,5 M; $2{,}0\times10^{-2}$ M; $2{,}0\times10^{-4}$ M; $2{,}0\times10^{-6}$ M olacak şekilde hazırlandı. Stok çözeltilerden uygun hacimler alınarak $1{,}0\times10^{-8}$- $1{,}0\times10^{-1}$ M derişim aralığında hazırlanan serinin pH'sı 4,0'a ayarlandı ve iyonik şiddet ayarlayıcı olarak sodyum klorür (2 M) kullanıldı. Sodyum iyodür ve sodyum nitrit çözeltileri aynı gün hazırlanıp kullanıldı. Stok çözeltilerden seçicilik katsayılarının belirlenmesinde de yararlanıldı.

### 3.1.2.4 Seçicilik katsayısının belirlenmesinde kullanılan çözeltiler

Ayrı çözelti yöntemiyle, çalışmada hazırlanan iyodür-seçici elektrotların seçicilik katsayılarının tayininde kullanılmak üzere bromür, florür, klorür, salisilat, formiyat, benzoat, sitrat, nitrat, nitrit, karbonat, sülfit, kromat, tiyosiyanat ve perkloratın sodyum tuzlarından yararlanıldı. İlgili anyonların kalibrasyon serileri, her bir anyon için hazırlanan 0,5 M; $2{,}0\times10^{-2}$ M; $2{,}0\times10^{-4}$ M ve $2{,}0\times10^{-6}$ M'lık stok çözeltilerden uygun miktarlar alınarak ve sabit iyonik şiddetli ortamda (2 M NaCl) asetik asit/ asetat tampon çözeltisiyle pH'ları 4,0'a ayarlanarak $1{,}0\times10^{-8}$ M-$1{,}0\times10^{-1}$ M aralığında hazırlandı.

### 3.1.2.5 Sodyum klorür çözeltisinin hazırlanması

Elektrotların kalibrasyon eğrilerinin elde edilmesi, empedans ölçümlerinin yapılması ve *E-t* eğrilerinin oluşturulabilmesi için iyonik şiddet ayarlayıcı (İŞA) olarak kullanılmak üzere katı sodyum klorürden 2,0 M 250 mL'lik stok çözelti hazırlandı.

### 3.1.2.6 Potasyum iyodür ve gümüş nitrat çözeltilerinin hazırlanması

Potansiyometrik titrasyonlarda analit olarak kullanılan potasyum iyodürün derişimi $2{,}5\times10^{-3}$ M olacak şekilde stok çözeltisi hazırlandı.

Analitik uygulamada kullanılmak üzere 0,05 M 250 mL çözelti hazırlamak için uygun miktarda gümüş nitrat tartılarak deiyonize suda çözüldü ve bu çözelti ayarlanarak stok titrant çözeltisi olarak kullanıldı.

### 3.1.2.7 Jodid tabletlerinin analize hazırlanması

Jodid tablet, hamilelikte iyot eksikliğinden gelişen guatrın önlenmesinde, tiroid hormon tedavisinin tamamlanmasından sonra veya iyot eksikliğinden dolayı gelişen guatr için yapılan cerrahi müdahaleden sonra guatrın yeniden büyümesinin önlenmesinde, yeni doğan bebeklerde, çocuklarda ve ergenlerde iyot eksikliğine bağlı gelişen guatrda kullanılan bir ilaçtır. Tablet başına düşen iyodür miktarı 100 µg iyodüre eşdeğer olan 130,8 µg potasyum iyodür içermektedir.

Bu tabletin stok çözeltisi, bir havan içerisinde 50 tablet dövülerek ince toz haline getirildikten sonra ölçülü balona aktarılması ve üzerine 50 mL etil alkol eklenerek ultrasonik banyoda karıştırılmasıyla içinde bulunan iyodürün çözeltiye geçmesi sağlanarak hazırlandı. Daha sonra, 100 mL deiyonize su ilave edilerek 1 gün boyunca ultrasonik banyoda karıştırılıp mavi banttan süzüldükten sonra hacmi 250 mL'ye tamamlandı.

## 3.2 Yöntem

### 3.2.1 Karbon pasta iyodür-seçici elektrotların hazırlanması

6 mg iyonofor, 24 mg grafit tozu, 9,3 mg TDAT*p*KFB ve 0,5 mg MWCNT üzerine 10 µL *o*-NPOE ilave edilip en az yarım saat spatül yardımıyla karıştırılarak hazırlanan pastanın, karbon pasta elektrot gövdesinin ucundaki oyuğa iyice doldurulup daha sonra yağlı bir kağıt üzerinde dairesel hareketlerle yüzeyin pürüzsüz hale getirilmesiyle hazırlandı. Kullanılmadığı durumlarda elektrot $1{,}0\times10^{-4}$ M NaI çözeltisinde muhafaza edildi.

## 3.3 Çalışma Koşullarının Belirlenmesi

Tüm deneylerin 21±2 °C'de gerçekleştirildiği bu çalışmada hazırlanan elektrodun performans özelliklerinin ve çalışma koşullarının belirlenmesi için, aşağıdaki gibi bir elektrokimyasal hücre oluşturuldu.

Referans elektrot || Deney Çözeltisi | İyodür-seçici Karbon Pasta Elektrot

### 3.3.1 pH

İyonoforun pH'ya duyarlılığını belirlemek ve geliştirilen karbon pasta elektrodun potansiyel cevabına pH'nın etkisini incelemek için Bölüm 3.1.2.2'de hazırlanan tampon çözeltilerden yararlanıldı. İyodür içermeyen, çeşitli seyreltik NaOH çözeltileriyle pH'sı 2,0-11,0 aralığında değişecek şekilde hazırlanan ve 0,1 M NaCl içeren bir seri çözeltide, geliştirilen elektrot kullanılarak pH'ya karşı hücre potansiyelleri kaydedildi. Potansiyelin değişmediği aralıktan iyonoforun pH'dan etkilenmediği ve bu nedenle elektrodun çalışması için uygun pH'nın bu aralıktan seçilmesi gerektiği belirlendi. Ancak, en uygun çalışma pH'sının bulunması için Bölüm 3.1.1.2'de anlatıldığı gibi hazırlanan pH 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 tampon çözeltileri kullanılarak kalibrasyon

çözeltilerinde ölçülen hücre potansiyelleri ile kalibrasyon eğrileri çizildi. Elektrot için Nernst eğimine en yakın eğimin ve en geniş çalışma aralığının elde edildiği pH değeri optimum çalışma pH'sı olarak kabul edildi.

### 3.3.2 Şartlandırma çözeltisi

Elektrotların potansiyometrik cevabına şartlandırma çözeltisinin etkisini incelemek için, hazırlanan iyodür-seçici elektrot saf su, $1{,}0\times10^{-3}$ M NaI ve $1{,}0\times10^{-4}$ M NaI olmak üzere üç farklı ortamda şartlandırıldı ve kalibrasyon eğrileri çizildi. Kalibrasyon eğrilerinden bulunan eğimler ve çalışma aralıklarından faydalanılarak en uygun şartlandırma çözeltisine karar verildi.

## 3.4 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) için yapılan elektrokimyasal ölçümlerde; referans elektrot olarak Ag/AgCl'nin, çalışma elektrodu olarak hazırlanan iyodür-seçici karbon pasta elektrodun ve karşıt elektrot olarak platin telin kullanıldığı üçlü elektrot sistemiyle çalışıldı. 25°C'ta, asetik asit/asetat tamponunda (pH 4,0) 0,1 M NaCl'lü olacak şekilde hazırlanan ve farklı derişimlerde iyodür içeren ($10^{-5}$; $10^{-4}$; $10^{-3}$; $10^{-2}$ M) ve içermeyen çözeltilerde çalışıldı. Deney parametreleri olarak, 0,2 V'da, uyarma sinyal genliği 0,005 V olacak şekilde, $10^{6}$–$10^{3}$ Hz frekans aralıklarında empedans spektrumları alınarak Nyquist eğrileri elde edildi.

## 3.5 Hazırlanan elektrodun performans özelliklerinin belirlenmesi

### 3.5.1 Çalışma aralığı, eğim ve gözlenebilme sınırı

Optimum bileşimdeki karbon pasta ile hazırlanan elektrodun çalışma aralığı, eğimi ve gözlenebilme sınırını belirlemek amacıyla, Bölüm 3.3'de verilen elektrokimyasal hücre kullanıldı. $1{,}0\times10^{-8}$–$1{,}0\times10^{-1}$ M derişim aralığındaki iyodür çözeltilerinin potansiyelleri,

çözünmüş oksijeni yüksek saflıkta azot gazı geçirilerek uzaklaştırılan, sabit iyonik şiddetli ortamda iyodür iyonu derişiminin eksi logaritmasına (-log $C_{\text{iyodür}}$) karşı grafiğe geçirildi. Elde edilen kalibrasyon eğrilerinin doğrusal kısmı çalışma aralığı; bu doğrusal kısmın eğimi elektrodun eğimi olarak belirlendi.

Elektrodun gözlenebilme sınırları, OriginPro programı ve Microsoft Office Excel kullanılarak çizilen kalibrasyon eğrilerinin, doğrusallıktan sapan kısmı ile doğrusal kısmının kesiştiği noktadaki derişim değeri bulunarak belirlendi.

### 3.5.2 Cevap süresi ve ömür

Elektrodun cevap süresinin belirlenmesi için, geliştirilen MWCNT'li iyodür-seçici karbon pasta elektrot, $1{,}0\times10^{-8}$–$1{,}0\times10^{-1}$ M aralığında hazırlanan kalibrasyon çözeltilerine önce düşük derişimden başlanarak yüksek derişime doğru daldırıldı. Elektrodun daldırıldığı her çözeltide, potansiyelin dengeye gelmesi için gereken süreler kaydedildi ve bu süre elektrodun cevap süresi olarak kabul edildi. Cevap süresinin belirlenmesi için bir diğer yöntem olarak da kronopotansiyometrik yöntem kullanıldı. Bunun için, 0,1 M NaCl ile iyonik şiddeti sabit tutulan pH'sı 4,0 olan tampon çözeltisine iyodür derişimi 10 katlık farklılık gösterecek şekilde ilaveler yapılarak *E-t* grafikleri çizildi. Her iyodür ilavesinden sonra potansiyelin % 95 sabit kaldığı süre kaydedilerek ve daha sonra bu sürelerin ortalaması alınarak cevap süresi belirlendi.

Elektrodun ömrü için ise, her gün günde en az üç kez tekrarlanmak üzere kalibrasyon çözeltilerinde potansiyeller okunarak kalibrasyon eğrileri çizildi. Elde edilen eğimler zamana karşı grafiğe geçirildi. Bu eğimlerde önemli bir değişikliğin olmadığı ana kadar geçen süre elektrodun ömrü olarak belirlendi.

### 3.5.3 Tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik

Tekrarlanabilirlik için aynı elektrodun; tekrar üretilebilirlik için aynı yöntemle hazırlanan beş farklı elektrot ile kalibrasyon eğrilerinin çizilmesi ve elde edilen eğrilere ait eğimlerin bağıl standart sapmasının hesaplanması ile belirlendi.

### 3.5.4 Seçicilik katsayıları

Bu çalışmada geliştirilen MWCNT'li iyodür-seçici karbon pasta elektrodun seçicilik katsayıları ($K_{A,B}^{pot}$) tek yüklü anyonlar kullanılarak ayrı çözelti yöntemi (SSM) ile hesaplandı. Hazırlanan elektrodun seçicilik çalışmalarında kullanılmaya başlamadan önceki iyodür duyarlılığı belirlendikten sonra, Bölüm 3.1.2.4'de belirtilen anyonlar için $1{,}0\times10^{-8}$-$1{,}0\times10^{-1}$ M aralığında, sabit iyonik şiddetli pH 4,0 asetik asit/asetat tamponu ortamında hazırlanan çözeltilerde potansiyeller kaydedildi. Bölüm 2.4.2'de verilen formülde yerine konularak anyonlar için seçicilik katsayıları hesaplandı.

### 3.5.5 Analitik uygulama

Optimum pasta bileşimine sahip elektrodun analitik uygulanabilirliği iki şekilde gösterildi:

*Potasyum iyodür çözeltisinin gümüş nitrat ile titrasyonu:* Derişimi $2{,}5\times10^{-3}$ M olan sabit İŞA'lı ve pH'sı 4,0 olan KI çözeltisi 0,05 M standart $AgNO_3$ çözeltisi ile titre edildi. Dönüm noktasında harcanan $AgNO_3$ hacminden iyodür miktarı hesaplandı ve bu işlem beş kez tekrarlanarak ortalama değer olarak verildi.

*Jodid tabletlerindeki iyodür tayini:* Bölüm 3.1.2.7'deki gibi hazırlanan Jodid tabletlerin stok çözeltisinden 20'şer mL'lik örnekler alınarak pH'sı asetik asit/asetat tamponu ile 4,0'a ayarlandı. Potansiyometrik titrasyon yöntemi kullanılarak örnekler, derişimi $1{,}25\times10^{-3}$ M olan standart $AgNO_3$ ile titre edildi. Dönüm noktasındaki $AgNO_3$ sarfiyatından bir tablete karşılık gelen iyodür miktarı hesaplanarak ilaç üzerindeki

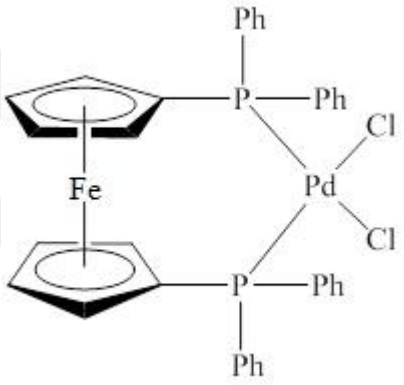
bilinen değerle karşılaştırıldı. Aşağıdaki formül yardımıyla yüzde geri kazanım değeri hesaplandı ve bu işlem beş kez tekrarlandı.

$$\%\ Geri\ kazanım = \frac{m_{deneysel}}{m_{bilinen}} \times 100$$

Hesaplanan geri kazanım değerlerine *t* testi uygulanarak bilinen değerle deneysel olarak bulunan değer % 95 güven seviyesinde istatistik olarak karşılaştırıldı.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, şekil 4.1'de açık formülü gösterilen ve daha önceden Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda tamamlanmış bir doktora çalışmasında (Muratoğlu 2017) iyonofor olarak kullanılan dikloro[1,1′-bis(difenilfosfin) ferrosen] paladyum(II) kompleksinden yararlanarak yeni bir iyodür-seçici karbon pasta elektrot hazırlandı. Elektrodun yapımında daha önceden hazırlanmış iyodür-seçici karbon pasta elektrottan farklı olarak karbon nanotüp ve metal oksit nanopartiküllerinin, plastikleştirici ve iletkenlik arttırıcı türünün elektrot performansına çeşitli nanomalzemelerin etkisi araştırıldı.




Şekil 4.1 İyodür-seçici karbon pasta elektrot yapımında kullanılan iyonoforun kimyasal yapısı

Nanomalzemelerle geliştirilmesi hedeflenen bu yeni iyodür-seçici KPE'nin potansiyometrik cevabına karbon pasta bileşiminin, şartlandırma çözeltisinin ve pH'nın etkisi incelenerek optimum karbon pasta bileşimi ve optimum çalışma koşulları belirlendi. Çalışma aralığı, gözlenebilme sınırı, eğimi, seçiciliği, cevap süresi, ömrü, tekrarlanabilirliği, tekrar üretilebilirliği ve gibi performans özellikleri ve analitik amaçlı uygulanabilirliği araştırıldı. Ayrıca, kronopotansiyometri yöntemi ile her bir iyodür ilavesi için çizilen potansiyel-zaman *(E-t)* eğrileri ve elektrot yüzeyinin karakterizasyonu için elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile elde edilen Nyquist eğrileri de incelendi. Bu elektrot ile ilgili araştırmalar ve sonuçları aşağıda ayrıntılı olarak verildi.

## 4.1 Karbon Pasta Bileşiminin Elektrot Cevabına Etkisi

KPE'ler, düşük ohmik dirence sahip olması, yüzeyi yenilenerek tekrar pürüzsüz hale getirilebilmesi ve böylece defalarca kullanılabilmesi, kolay bir şekilde hazırlanabilmesi gibi avantajlardan dolayı literatürdeki diğer elektrot tiplerine alternatif olarak tercih edilmeye başlanmıştır (Shamsipur vd. 2001, Gismera vd. 2004). Bu nedenle, tez çalışmasında şekil 4.1'de verilen iyonofor kullanılarak, farklı karbon pasta bileşimlerinde iyodür-seçici elektrotlar hazırlandı (KPE1−KPE19). Muratoğlu'nun 2017'de tamamladığı doktora çalışmasında, aynı iyonoforun sadece miktarı değiştirilerek (% 0-20) nanomalzeme kullanılmadan ve plastikleştirici, iletkenlik arttırıcı çeşitlerinin etkisi incelenmeden hazırlanmış olan optimum karbon pasta bileşimli iyodür-seçici KPE'ler (ÖKPE1−ÖKPE3), bu tez çalışmasında, adı geçen malzemeler kullanılarak yeniden hazırlanan elektrotların performansında meydana gelen gelişmeler gösterildi. Bu amaçla, karbon pasta bileşimine uygun miktarlarda grafit tozu, iyonofor, plastikleştirici olarak *o*-NPOE ve iletkenlik arttırıcı olarak TDAT*p*KFB'nin dışında çeşitli plastikleştiriciler (BEHS, BEHA, BEHF), karbon nanotüpler (MWCNT, MWCNT-OH, MWCNT-COOH), nanopartiküller (ZnO, $SnO_2$, $Co_3O_4$, $Fe_2O_3$) ve iletkenlik arttırıcılar (TDMACl, THATFB) dahil edildi. Bu bileşenlerin elektrot cevabına etkisi ile ilgili sonuçlar çizelge 4.1'de verildi.

### 4.1.1 İyonofor miktarının etkisi

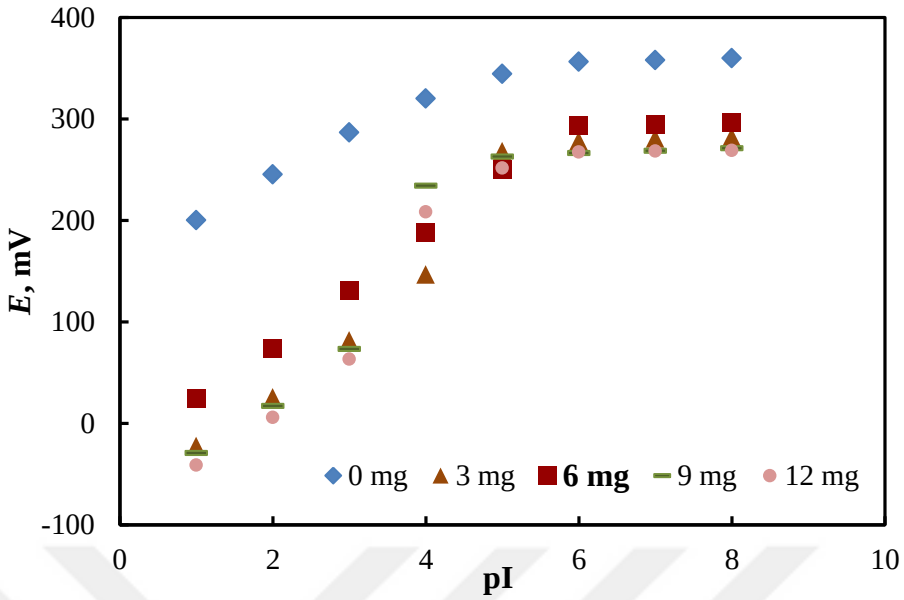
Aynı iyonofor ile daha önceden nanomalzeme kullanılmadan hazırlanmış olan iyodür-seçici KPE'nin $1{,}0\times10^{-6}$- $1{,}0\times10^{-1}$ M derişim aralığındaki iyodür çözeltilerinde 43,8±0,6 mV/pI eğimle cevap verdiği gözlenmiştir. Bu elektrodun karbon pasta bileşimi % 12,1 iyonofor, % 48,3 grafit tozu, % 20,9 *o*-NPOE ve % 18,7 TDAT*p*KFB (ÖKPE3) olarak belirtilmiştir. Bu tez çalışmasında öncelikle grafit tozu, *o*-NPOE ve TDAT*p*KFB'nin oranı sabit tutulup karbon pasta bileşimine çeşitli nanopartikül ve nanotüpler ilave edildi. İlk olarak grafit tozu, *o*-NPOE ve TDAT*p*KFB'nin miktarı daha önceden belirlendiği gibi sabit tutularak karbon pasta bileşimine karbon nanotüplerden fonksiyonel grubu bulunmayan MWCNT (0,5 mg) ilave edildi (KPE1). Eğim ve

çalışma aralığı bakımından ÖKPE3 ile karşılaştırıldığında çalışma aralığı değişmezken eğimin 55,1±0,8 mV/pI'ya arttığı gözlendi. Elektrot cevabında gözlenen bu iyileşmenin karbon pasta bileşimine MWCNT'nin katılmasından kaynaklandığı söylenebilir (Ganjali vd. 2011, Ghaedi vd. 2011a, b, Mortazavi vd. 2011, 2015, Jalali 2016, Sohrabi-Gilani vd. 2018). Ayrıca, karbon pastada iyonofor dışındaki MWCNT, grafit tozu, TDAT*p*KFB ve *o*-NPOE'nin iyodür seçiciliğine etkisini belirlemek amacıyla, matriks bileşenlerinin miktarları sabit tutularak iyonofor içermeyen karbon pasta elektrot da hazırlandı (KPE2). Daha önceden hazırlanmış MWCNT'siz İyonofor içermeyen ÖKPE1 elektrodunun $1{,}0\times10^{-3}$- $1{,}0\times10^{-2}$ M aralığında 18,9±6,7 mV/pI'lık eğimle verdiği cevabın karbon pasta bileşimine MWCNT ilavesiyle hazırlanan KPE2 elektrodu için $1{,}0\times10^{-6}$- $1{,}0\times10^{-1}$ M aralığında 31,7±9,5 mV/pI'lık eğim verecek şekilde değiştiği gözlendi. Eğimler ve çalışma aralıkları arasındaki farkın çok fazla olması nedeniyle, iyonofor miktarının etkisinin MWCNT'li elektrotlar için yeniden incelenmesine karar verildi. Bu amaçla, iyonofor miktarı değiştirilerek, plastikleştiricisinin *o*-NPOE, iletkenlik arttırıcısının TDAT*p*KFB olduğu ve sabit oranda MWCNT içeren çeşitli iyodür-seçici KPE'ler hazırlandı. Bu elektrotlardan performans özellikleri daha iyi olan KPE3, KPE4, KPE5 elektrotları çizelge 4.1'de verildi ve iyonoforsuz MWCNT'li KPE2 ile karşılaştırıldı. Çizelge incelendiğinde, eğim ve doğrusal çalışma aralıklarının iyonofor miktarı arttıkça iyileştiği ancak iyonofor miktarının daha fazla arttırılmasının elektrodun performansında önemli bir gelişmeye katkı sağlamadığı görüldü. Bu durum, KPE4 ve KPE5 elektrotlarında daha dar bir çalışma aralığında ($1{,}0\times10^{-5}$- $1{,}0\times10^{-1}$ M) daha düşük regresyon katsayılı ($R^2$< 0,9700) kalibrasyon eğrilerinin elde edilmesi ve eğimlerinin süper Nernstian olması şeklinde çizelge 4.1 ve şekil 4.2'de gösterildi. Elektrotların eğimlerindeki süper Nernstian davranış ve düşük $R^2$ değerinin, iyodür iyonuna çok yüksek duyarlılık gösteren iyonoforun miktarı arttıkça pastadaki iyodür ile etkileşim gösterecek aktif uçların düzensiz olarak artmasından ve deney çözeltilerindeki çözünmüş oksijen ile iyoda yükseltgenmiş olan iyodürün iyotla tersinir olarak triiyodür oluşturmasından ve böylece iyodür ve triiyodürün yarışmalı cevap vermesinden kaynaklanabileceği söylenebilir. Sonuç olarak, karbon pasta bileşiminde % 12 iyonofor içeren elektrodun (KPE1) en iyi performans özelliklerini gösterdiğine ve diğer parametrelerin incelenmesi için yapılan çalışmalarda bu oranın sabit tutulmasına karar verildi.

Çizelge 4.1 Karbon pasta iyodür-seçici elektrodun performans özelliklerine karbon pasta bileşiminin etkisi

| Elektrot No | Karbon pasta bileşimi, % | | | | | Performans özellikleri | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | İyonofor % (mg) | Grafit tozu | Plastikleştirici, [a] | İletkenlik arttırıcı, [a] | MWCNT | Eğim, [b] (mV/pI) | DÇA, [c] (M) | $R^2$, [d] |
| **ÖKPE1** | - | 60,4 | 29,4 o-NPOE | 18,7 TDAT*p*KFB | - | 18,9±6,7 | $1,0\times10^{-3}$- $1,0\times10^{-2}$ | 0,9984 |
| **ÖKPE2** | 14,9 (6 mg) | 59,4 | 25,7 o-NPOE | - | - | 21,0±3,7 | $1,0\times10^{-4}$- $1,0\times10^{-1}$ | 0,9978 |
| **ÖKPE3** | 12,1 (6 mg) | 48,3 | 20,9 o-NPOE | 18,7 TDAT*p*KFB | - | 43,8±0,6 | $1,0\times10^{-6}$- $1,0\times10^{-1}$ | 0,9973 |
| **KPE1** | **12 (6 mg)** | **47,8** | **20,7 *o*-NPOE** | **18,5 TDAT*p*KFB** | **1,0** | **55,1±0,8** | **$1,0\times10^{-6}$-$1,0\times10^{-1}$** | **0,9980** |
| KPE2 | - | 59,8 | 20,7 o-NPOE | 18,5 TDAT*p*KFB | 1,0 | 31,7±9,5 | $1,0\times10^{-6}$- $1,0\times10^{-1}$ | 0,9637 |
| KPE3 | 6 (3 mg) | 53,8 | 20,7 o-NPOE | 18,5 TDAT*p*KFB | 1,0 | 56,3±2,6 | $1,0\times10^{-4}$- $1,0\times10^{-1}$ | 0,9955 |
| KPE4 | 17,9 (9 mg) | 41,9 | 20,7 o-NPOE | 18,5 TDAT*p*KFB | 1,0 | 80,2±1,6 | $1,0\times10^{-5}$-$1,0\times10^{-1}$ | 0,9421 |
| KPE5 | 24 (12 mg) | 35,8 | 20,7 o-NPOE | 18,5 TDAT*p*KFB | 1,0 | 78,8±1,9 | $1,0\times10^{-5}$-$1,0\times10^{-1}$ | 0,9580 |
| KPE6 | 12,3 (6 mg) | 49,3 | 18,3 Parafin yağı | 19,1 TDAT*p*KFB | 1,0 | 21,1±7,8 | $1,0\times10^{-6}$-$1,0\times10^{-3}$ | 0,9734 |
| KPE7 | 12,3 (6 mg) | 49 | 18,6 BEHS | 19,1 TDAT*p*KFB | 1,0 | 46,8±4,1 | $1,0\times10^{-6}$-$1,0\times10^{-1}$ | 0,9987 |
| KPE8 | 12,3 (6 mg) | 49 | 18,7 BEHA | 19,0 TDAT*p*KFB | 1,0 | 50,8±4,3 | $1,0\times10^{-6}$-$1,0\times10^{-1}$ | 0,9956 |
| KPE9 | 12,1 (6 mg) | 48,4 | 19,7 BEHF | 18,8 TDAT*p*KFB | 1,0 | 53,1±1,2 | $1,0\times10^{-6}$-$1,0\times10^{-1}$ | 0,9922 |
| KPE10 | 14,7 (6 mg) | 58,7 | 25,4 o-NPOE | - | 1,2 | 36,1±3,6 | $1,0\times10^{-6}$-$1,0\times10^{-2}$ | 0,9932 |
| KPE11 | 13,6 (6 mg) | 54,3 | 23,5 o-NPOE | 7,5 TDMACl | 1,1 | 46,7±2,7 | $1,0\times10^{-4}$- $1,0\times10^{-1}$ | 0,9916 |
| KPE12 | 13,3 (6 mg) | 53,2 | 23,1 o-NPOE | 9,3 THATFB | 1,1 | 52,2±0,3 | $1,0\times10^{-4}$- $1,0\times10^{-1}$ | 0,9967 |

([a] % 70 mol oranı, [b] % 95 CL $\overline{X}\pm ts/\sqrt{N}$[a] ($N$=5, $t$=2,78), [c]DÇA: Doğrusal çalışma aralığı, [d]$R^2$: Regresyon katsayısı)

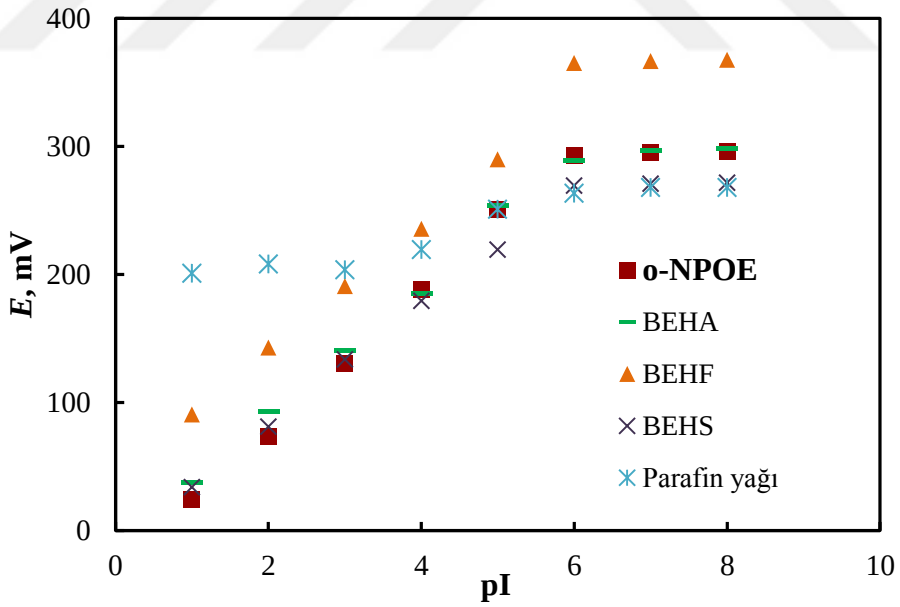



Şekil 4.2 MWCNT'li karbon pasta iyodür-seçici elektrodun potansiyometrik cevabına iyonofor miktarının etkisi

### 4.1.2 Plastikleştirici türünün etkisi

Plastikleştiriciler sadece membran elektrotlarda değil, KPE'lerde de pasta bileşiminde bağlayıcı madde göreviyle yaygın olarak kullanılmaktadır (Vytřas vd. 2009). Geleneksel karbon pastalar grafit tozunu diğer pasta bileşenleriyle mekanik olarak bağlayan parafin yağı, olefin yağı, nujol gibi organik sıvılar içermektedir (Švancara vd. 2008). Bu sıvıların dışında karbon pasta bileşenlerinin birbirine tutunması ve homojen bir dağılımın elde edilmesi amacıyla membran elektrotlarda plastikleştirici olarak yaygın bir şekilde kullanılan *o*-NPOE'nin ve diğer plastikleştiricilerin kullanıldığı çalışmalar da literatürde mevcuttur (Mohamed 2013, Abdel-Haleem vd. 2016, Ertürün 2017, Khalil vd. 2017, Abdel-Haleem vd. 2018). Yüksek duyarlılık ve seçicilik, kısa cevap süresi ve uzun ömür gibi analitik performanslara sahip elektrotlar hazırlanırken en uygun plastikleştiricinin pasta bileşimine eklenerek belirlenmesi çok sayıda deney yapmayı gerektirir. Çünkü membran elektrotlarda olduğu gibi plastikleştiricilerin, karbon pastanın polarlığını arttırarak bileşenlerin dağılımını kolaylaştırabileceği ve böylece karbon pasta içerisinde iyonlara hareketlilik kazandırabileceği düşünülmektedir. Bu nedenle, tez çalışmasında, parafin yağı ve *o*-NPOE dışında BEHA, BEHS, BEHF

olmak üzere üç farklı plastikleştirici türünün elektrodun cevap karakteristiklerine etkisi incelendi (KPE6 − KPE9). Çizelge 4.1 ve şekil 4.3 dikkate alındığında, parafin yağı kullanılarak hazırlanan elektrodun çalışma aralığında daralma ($1{,}0\times10^{-6}$ – $1{,}0\times10^{-3}$ M) ve eğiminde önemli derecede düşüş (21,1 ±7,8 mV/pI) gözlendi. BEHS kullanılarak hazırlanan KPE10 elektrodunun ise, *o*-NPOE kullanılarak hazırlanan KPE1 elektrodu ile aynı aralıkta ancak daha düşük bir eğimle (46,8±4,1 mV/pI ) cevap verdiği gözlendi. BEHA (KPE11) ve BEHF (KPE12) kullanılarak hazırlanan elektrotlar KPE1 ile karşılaştırıldığında ise KPE1 elektrodunun eğimine oldukça yakın eğimle aynı aralıkta cevap verdikleri görüldü. Sonuç olarak, MWCNT'li iyodür-seçici karbon pasta elektrotlarda plastikleştirici türünün değiştirilmesinin çalışma aralığında bir iyileşmeye sebep olmadığı gözlendi. Bu nedenle, daha yüksek eğim verdiği belirlenen KPE1 elektrodunun yapımında kullanılan *o*-NPOE'nin en uygun plastikleştirici olduğuna karar verildi. Bu durum, pek çok karbon pasta elektrodun yapımında kullanılan organik sıvılara alternatif olarak *o*-NPOE'nin de kullanılabilirliğini göstererek literatüre katkı sağlamaktadır (Abdel-Haleem vd. 2016, Ertürün 2017, Khalil vd. 2017).

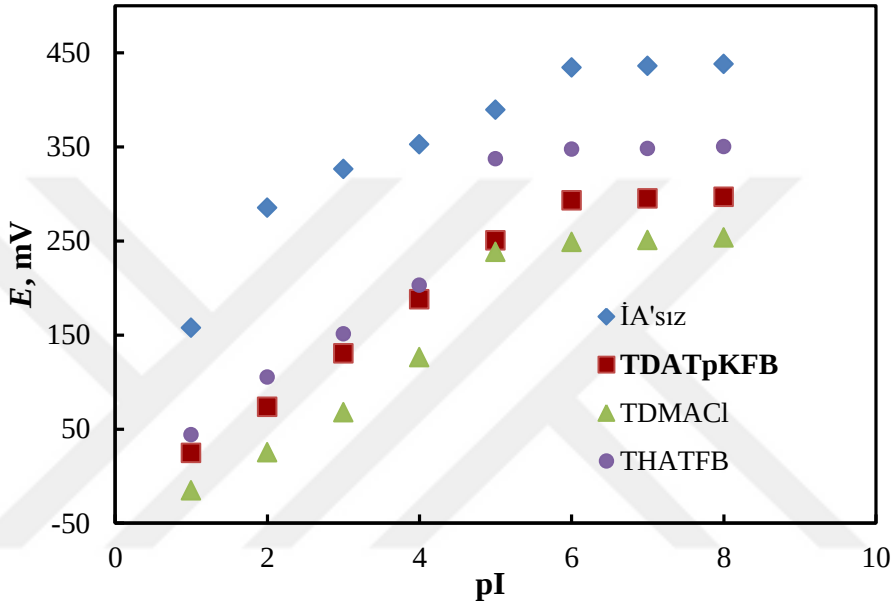



Şekil 4.3 MWCNT'li karbon pasta iyodür-seçici elektrodun potansiyometrik cevabına plastikleştirici türünün etkisi

### 4.1.3 İletkenlik arttırıcı türünün etkisi

Lipofilik tuz olmalarından dolayı iletkenlik arttırıcıların (İA) elektrot bileşimine dahil edilmesiyle elektrodun potansiyometrik cevabını olumlu yönde etkilediğini gösteren araştırmalar literatürde mevcuttur (Farhadi vd. 2004, Shamsipur vd. 2005, Benvidi vd. 2011, Khalil ve El-Aziz 2017). Genellikle, iletkenlik arttırıcı miktarının iyonoforun mol sayısının % 70'i kadar olabildiği literatürde belirtilmektedir (Eugster vd. 1991, Schaller vd. 1994). Bu tez çalışmasında, iletkenlik arttırıcıların karbon pasta bileşimine katılan miktarı ÖKPE3 elektrodu için belirlenen değerde (% 70) sabit tutularak çalışıldı. İletkenlik arttırıcı türünün etkisini incelemek amacıyla MWCNT'siz olarak hazırlanan ÖKPE3 elektrodunun potansiyometrik cevabını iyileştirdiği belirlenen TDAT*p*KFB'den farklı olarak, TDMACl'li (KPE11) ve THATFB'li (KPE12) olmak üzere iki elektrot hazırlandı. Ayrıca, iletkenlik arttırıcısız MWCNT'li karbon pasta iyodür-seçici elektrot da hazırlandı (KPE10). Bu elektrotlara ait kalibrasyon eğrileri şekil 4.4'de verildi. Şekil ve çizelge 4.1 incelendiğinde, iletkenlik arttırıcı olmadan hazırlanan KPE10 elektrodunun KPE1 elektroduna göre nispeten dar bir çalışma aralığına ($1{,}0\times10^{-6}$ – $1{,}0\times10^{-2}$ M) ve Nernstian olmayan bir eğime (36,10±3,6 mV/pI) sahip olduğu gözlendi. KPE1 elektrodunun iyonofor, İA, plastikleştirici ve MWCNT karışımında daha iyi iyodür duyarlılığı göstermesinin sinerjik etki yaratmalarından kaynaklandığı düşünülebilir. Ayrıca, karbon pasta içindeki TDAT*p*KFB'ye ait anyonik grubun iyonoforun yapısındaki klorürlerle arasındaki yer değiştirme dengesinin iyodür iyonlarının merkezdeki paladyum metaline daha tersinir olarak bağlanmasını sağlamasından kaynaklandığı söylenebilir. Bu nedenle, sadece performans özelliklerinde iyileşmeye sebep olduğundan değil aynı zamanda analit çözeltisi ile karbon pasta ara yüzündeki kinetik olayların sınırlandığı durumlarda, faz transferini katalizleme görevi yaptığı için iletkenlik arttırıcının MWCNT'li karbon pasta iyodür-seçici elektrotlar hazırlanırken pasta bileşimine türü değiştirilerek eklenmesi gerektiğine karar verildi (Ganjali vd. 2003, Abdel-Haleem vd. 2016). Bu amaçla, pasta bileşiminde TDMACl ve THATFB kullanılarak hazırlanan KPE11 ve KPE12 elektrotları hazırlandı. KPE1 elektrodu ile bu iki elektrodun performans özellikleri karşılaştırıldığında, eğimlerinde azalma (sırasıyla 52,2±0,3 ve 46,7±2,7 mV/pI) çalışma aralıklarında ise daralma ($1{,}0\times10^{-4}$ – $1{,}0\times10^{-1}$ M ) gözlendi. Elektrotların cevabındaki bu değişikliğin

nedeninin, farklı türdeki İA'ların anyonlarının iyonofordaki klorürlerle yer değiştirmesi sonucu oluşan yeni paladyum kompleksindeki anyonlarla, *p*KFB'li elektroda göre iyodürün kolay bir şekilde tersinir olarak yer değiştirememesinden kaynaklandığı düşünüldü. Sonuç olarak, MWCNT'li karbon pasta iyodür-seçici elektrodun hazırlanmasında pasta bileşimine dahil edilecek en iyi iletkenlik arttırıcının TDAT*p*KFB olduğuna karar verildi.




Şekil 4.4 MWCNT'li elektrodun potansiyometrik cevabına İA türünün etkisi

### 4.1.4 Nanomalzemelerin etkisi

Nanomalzemelerin yüksek yüzey/hacim oranları, metalik ve yarı metalik davranış sergilemesi, iyi iletkenlik ve yüksek mekanik dayanıklılık gibi avantajlarından dolayı bu tez çalışmasında, nanomalzeme olarak çeşitli karbon nanotüpler ve metal oksit nanopartikülleri kullanıldı. Hazırlanan elektrotlar için elde edilen kalibrasyon eğrilerinin eğimlerine ve çalışma aralıklarına nanomalzemelerin etkisini incelemek amacıyla karbon nanotüp olarak MWCNT (KPE1), MWCNT-OH (KPE13), MWCNT-COOH (KPE14), nanopartikül olarak da ZnO, $SnO_2$, $Fe_2O_3$ ve $Co_3O_4$ (sırasıyla KPE15, KPE16, KPE17 ve KPE18) pasta bileşimine ilave edildi (Çizelge 4.2). Ayrıca, nanotüp ve nanopartikülün birlikte kullanımında elektrodun potansiyometrik cevabının nasıl

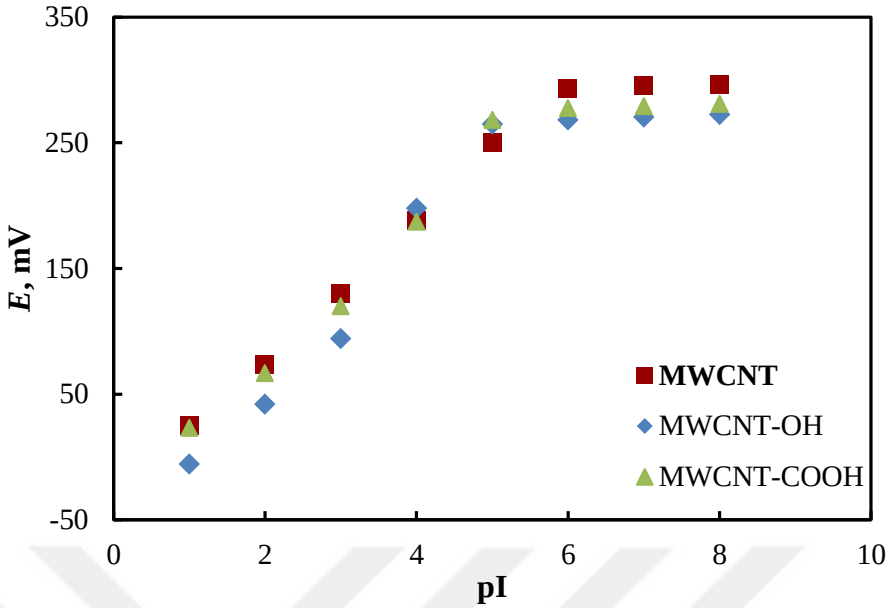
değiştiği de KPE19 elektrodu ile incelendi. KPE1, KPE13 ve KPE14 elektrotları çalışma aralığı ve eğim bakımından karşılaştırıldığında, fonksiyonel grup bağlı olan nanotüplerin kullanıldığı elektrotlarda düşük eğim (KPE13 için 49,8±2,3 mV/pI ve KPE14 için 48,4±2,7 mV/pI) ve dar çalışma aralığı ($1,0\times10^{-3}$ − $1,0\times10^{-1}$ M) gözlendi (Şekil 4.5). Bu nedenle, fonksiyonel grubu olmayan MWCNT'nin kullanımı tercih edildi.

Metal oksit nanopartiküllerinin etkisi incelenirken nanotüp yüzdesiyle aynı olacak şekilde metal oksitlerin karbon pastaya katılmasıyla hazırlanan KPE15 (53,8±1,4 mV/pI), KPE16 (50,9±1,6 mV/pI), KPE17 (54,8±3,6 mV/pI), KPE18 (56,7±1,6 mV/pI) elektrotlarının $1,0\times10^{-8}$ – $1,0\times10^{-1}$ M iyodür çözeltilerindeki kalibrasyon eğrileri (Şekil 4.6) ve çizelge 4.2 incelendiğinde doğrusal çalışma aralıklarının $1,0\times10^{-4}$ – $1,0\times10^{-1}$ M olduğu belirlendi. MWCNT'li KPE1 elektroduna göre daha dar olan bu aralığın, elektrot yapımında nanopartikülün tek başına kullanılmasının MWCNT kadar elektrot performansını iyileştirmeye katkı sağlamadığını gösterdiği söylenebilir. Bu nedenle, hem nanopartikül hem de MWCNT içerecek şekilde KPE19 elektrodu da hazırlandı. Nanopartiküllü elektrotların eğimleri ve çalışma aralıkları arasında önemli bir fark olmadığı için örnek olarak $Co_3O_4$ nanopartikülünün seçilmesiyle karbon pastada kütlece aynı bileşimde olacak şekilde $Co_3O_4$ ve MWCNT'nin karışımını içeren bu elektrodun çalışma aralığında bir değişiklik gözlenmezken ($1,0\times10^{-4}$ – $1,0\times10^{-1}$ M) eğiminde artış (63,0±8,0 mV/pI) elde edildi. KPE19 elektrodu her ne kadar süper Nernstian davranış gösterse de, çalışma aralığının dar olması nedeniyle tez çalışmasının ilerleyen basamakları düşünüldüğünde KPE1'in analitik amaçlı kullanımı daha uygun olacağından pasta bileşiminde nanopartikül ve nanotüp karışımı tercih edilmedi. Sonuç olarak, hem çalışma aralığı hem de eğim bakımından pasta bileşimine dahil olan karbon nanotüpün iyonoforun kimyasal çevresini değiştirerek nanomalzeme olarak tek başına kullanıldığında analit iyonuna ait kütle transferini iyileştirdiği ve bunun sonucunda potansiyometrik iyodür duyarlılığını arttırdığı söylenebilir. Literatürde de verildiği gibi hem iyodür-seçici hem de diğer türlere duyarlı karbon pasta elektrotlarda nanotüpün potansiyometrik cevaptaki iyileştirici etkisi bu tez çalışmasında da ortaya konuldu (Ghaedi vd. 2011a, b, Mortazavi vd. 2015, Sohrabi-Gilani vd. 2018, Tamaddon ve Asghari 2018).

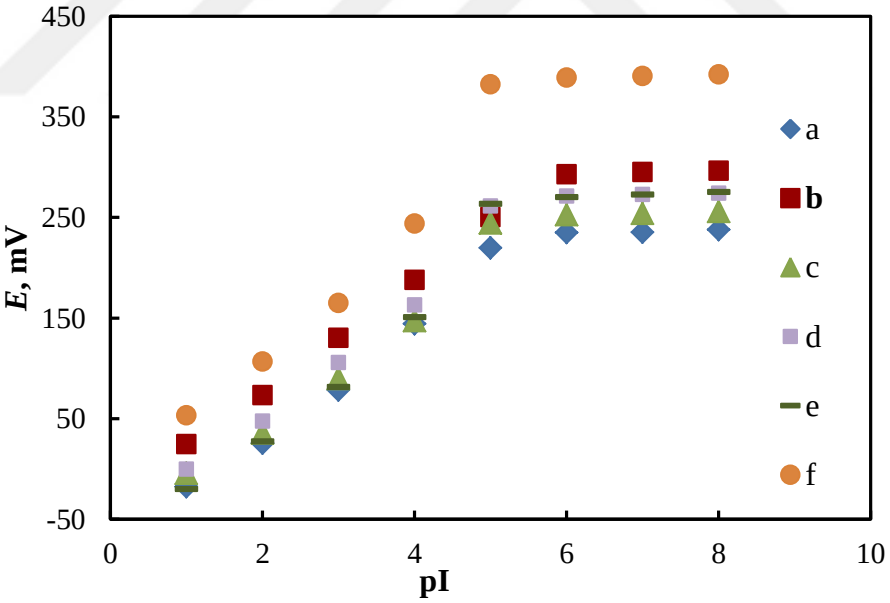
Çizelge 4.2 Karbon pasta iyodür-seçici elektrodun performans özelliklerine karbon pastadaki nanomalzeme çeşitlerinin etkisi

| Elektrot No | Karbon pasta bileşimi, % | | | | | | | | Performans özellikleri | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | İyonofor | Grafit tozu | Plastikleştirici | İletkenlik arttırıcı, [a] | MWCNT | MWCNT -OH | MWCNT -COOH | Nanopartikül | Eğim, [b] (mV/pI) | DÇA, [c] (M) | $R^2$, [d] |
| ÖKPE3 | 12,1 (6 mg) | 48,3 | 20,9 o-NPOE | 18,7 TDAT*p*KFB | - | - | - | - | 43,8±0,6 | $1,0\times10^{-6}$-$1,0\times10^{-1}$ | 0,9973 |
| **KPE1** | **12 (6 mg)** | **47,8** | **20,7 o-NPOE** | **18,5 TDAT*p*KFB** | **1,0** | **-** | - | **-** | **55,1±0,8** | **$1,0\times10^{-6}$-$1,0\times10^{-1}$** | **0,9980** |
| KPE13 | 12 (6 mg) | 47,8 | 20,7 o-NPOE | 18,5 TDAT*p*KFB | - | 1,0 | - | - | 49,8±2,3 | $1,0\times10^{-3}$-$1,0\times10^{-1}$ | 0,9994 |
| KPE14 | 12 (6 mg) | 47,8 | 20,7 o-NPOE | 18,5 TDAT*p*KFB | - | - | 1,0 | - | 48,4±2,7 | $1,0\times10^{-3}$-$1,0\times10^{-1}$ | 0,9967 |
| KPE15 | 12 (6 mg) | 47,8 | 20,7 o-NPOE | 18,5 TDAT*p*KFB | - | - | - | 1,0 ZnO | 53,8±1,4 | $1,0\times10^{-4}$-$1,0\times10^{}$ | 0,9914 |
| KPE16 | 12 (6 mg) | 47,8 | 20,7 o-NPOE | 18,5 TDAT*p*KFB | - | - | - | 1,0 $SnO_2$ | 50,9±1,6 | $1,0\times10^{-4}$-$1,0\times10^{-1}$ | 0,9940 |
| KPE17 | 12 (6 mg) | 47,8 | 20,7 o-NPOE | 18,5 TDAT*p*KFB | - | - | - | 1,0 $Fe_2O_3$ | 54,8±3,6 | $1,0\times10^{-4}$-$1,0\times10^{-1}$ | 0,9980 |
| KPE18 | 12 (6 mg) | 47,8 | 20,7 o-NPOE | 18,5 TDAT*p*KFB | - | - | - | 1,0 $Co_3O_4$ | 56,7±1,6 | $1,0\times10^{-4}$-$1,0\times10^{-1}$ | 0,9924 |
| KPE19 | 11,9 (6 mg) | 47,3 | 20,5 o-NPOE | 18,3 TDAT*p*KFB | 1,0 | - | - | 1,0 $Co_3O_4$ | 63,0±8,0 | $1,0\times10^{-4}$-$1,0\times10^{-1}$ | 0,9913 |

([a] % 70 mol oranı, [b] % 95 CL $\overline{X}\pm ts/\sqrt{N}$[a] ($N$=3, $t$=4,30), [c]DÇA: Doğrusal çalışma aralığı, [d]$R^2$: Regresyon katsayısı)




Şekil 4.5 Hazırlanan karbon pasta iyodür-seçici elektrodun potansiyometrik cevabına karbon nanotüp çeşitlerinin etkisi




Şekil 4.6 Hazırlanan karbon pasta iyodür-seçici elektrodun cevabına nanopartikül çeşitlerinin ve MWCNT ile birlikte kullanımının etkisi

a: ZnO; b: MWCNT; c: $SnO_2$; d: $Fe_2O_3$; e: $Co_3O_4$; f: MWCNT+$Co_3O_4$

## 4.2 Karbon Pasta Elektrodun Cevabına Çalışma Koşullarının Etkisi

Paladyum(II) kompleksi ile hazırlanan iyodür-seçici karbon pasta elektrodun optimizasyon çalışmaları sonucunda en iyi performans özelliklerinin karbon pasta bileşimi % 12 iyonofor, % 20,7 *o*-NPOE, % 18,5 TDAT*p*KFB, % 1 MWCNT ve % 47,8 grafit tozu olduğunda elde edildiği gözlendi. Optimizasyon çalışmaları sırasında elektrot $1{,}0\times10^{-4}$ M NaI çözeltisinde şartlandırıldıktan sonra potansiyometrik cevabı pH 4,0 asetik asit/asetat tamponunda oksijensiz ortamda elde edildiğinden, çeşitli pH'ların ve şartlandırma çözeltilerinin de performans faktörlerine etkisi incelendi. Deney koşullarının elektrodun cevabına etkisinin belirlenmesi için optimize edilmiş KPE1 elektrodu ile çalışıldı ve elde edilen sonuçlar aşağıda verildi.

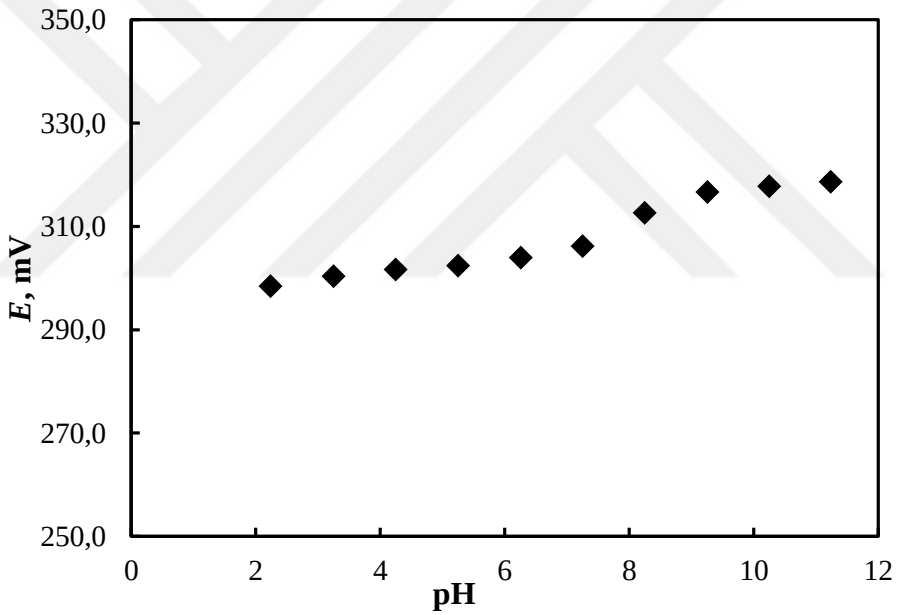
### 4.2.1 pH'nın etkisi

Bu çalışmada iyonofor olarak kullanılan paladyum(II) kompleksi gibi metal kompleksinin dayanıklı olması için ortamın pH'sı önemlidir. Çünkü, bazı metal komplekslerinde asidik ortamda, protonun metal iyonunun yerine geçmesi kompleksin kararlı yapısını bozabilir ve iyonofor olma özelliğinin kaybolmasına neden olabilir (Skoog vd. 1998) veya özellikle sahip oldukları ortaklanmamış elektron çiftleri nedeniyle azotlu, fosforlu ligandların çözeltideki protonla etkileşimi söz konusu olabilir. Bu nedenle, hazırlanan karbon pasta iyodür-seçici elektrodun potansiyometrik cevabına ortamın pH'sının etkisi incelendi.

KPE1 elektrodunun *E*-pH grafiklerini elde edebilmek için oksijensiz ortamda 0,1 M NaCl varlığında pH'sı NaOH ilavesiyle 2,0-11,0 aralığında değiştirilen BR tampon çözeltilerinde potansiyeller pH'ya karşı kaydedilerek şekil 4.7'de verildi. Elektrot potansiyellerinin yaklaşık 2,0-7,0 pH aralığında sabit kaldığı gözlendi. Şekilde görüldüğü gibi, asidik ortamlarda, iyonoforun pH'dan etkilenmemesinin nedeninin paladyum iyonu ile $H^+$ iyonunun yer değiştirerek $H^+$ iyonunun fosfor atomuna bağlanmasının oldukça güç olmasından kaynaklandığı şeklinde açıklanabilir. Böylece iyonoforun geniş bir pH aralığında kararlılığını koruduğu görüldü. Bu aralıktaki en

uygun çalışma pH'sının belirlenmesi için, sabit iyonik şiddetli ortamda asetik asit/asetat (pH 4,0), MES (pH 5,0; pH 6,0) ve TRIS (pH 7,0) tamponu kullanılarak dört farklı kalibrasyon serisi hazırlandı. KPE1 için çizilen kalibrasyon eğrileri Şekil 4.8'de ve bu eğrilerden elde edilen eğim ve çalışma aralıkları çizelge 4.3'de verildi.

Bu değerler karşılaştırıldığında, pH 5,0 ve 6,0'da eğimlerin nispeten arttığı gözlense de çalışma aralığının daraldığı görüldü. Ancak, eğimin en yüksek (55,1±0,8 mV/pI) ve çalışma aralığının en geniş ($1,0\times10^{-6}$-$1,0\times10^{-1}$ M) olduğu pH 4,0'nnın karbon pasta iyodür-seçici elektrotlar ile yapılacak tüm çalışmalarda optimum pH değeri olarak kullanılmasına karar verildi.

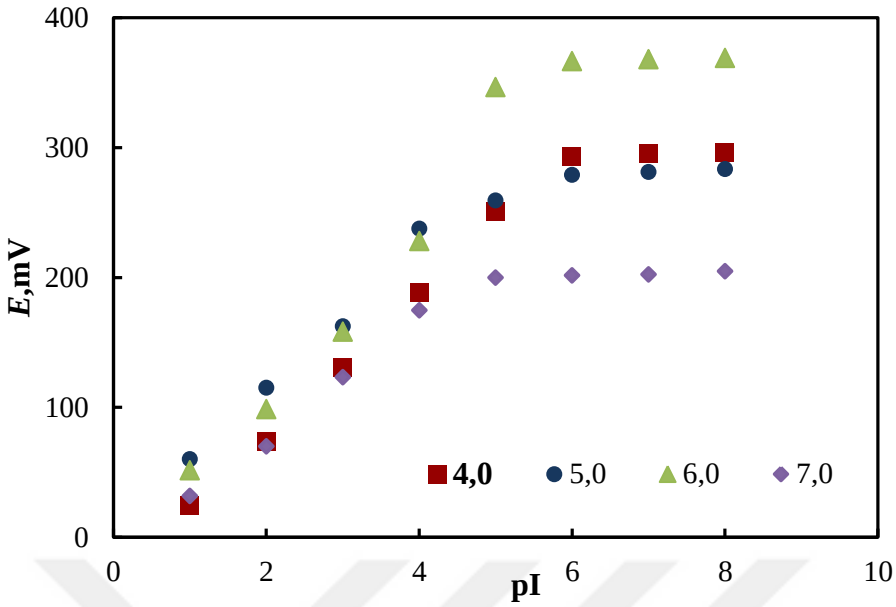



Şekil 4.7 KPE1 elektrodunun potansiyometrik cevabına pH'nın etkisi

Çizelge 4.3 KPE1 elektrodunun performans özelliklerine pH'nın etkisi

| pH | Eğim[a], mV/pI | DÇA[b], pI | $R^2$, [c] |
|---|---|---|---|
| **4,0** | **55,1±0,8** | **1-6** | **0,998** |
| 5,0 | 58,0±0,4 | 1-4 | 0,990 |
| 6,0 | 58,9±0,5 | 1-4 | 0,992 |
| 7,0 | 47,6±1,4 | 1-4 | 0,993 |

[a] % 95 CL $\bar{x}\pm ts/\sqrt{N}$ ($N$=5, $t$=2,78), [b] DÇA: Doğrusal çalışma aralığı, [c] $R^2$: Regresyon katsayısı

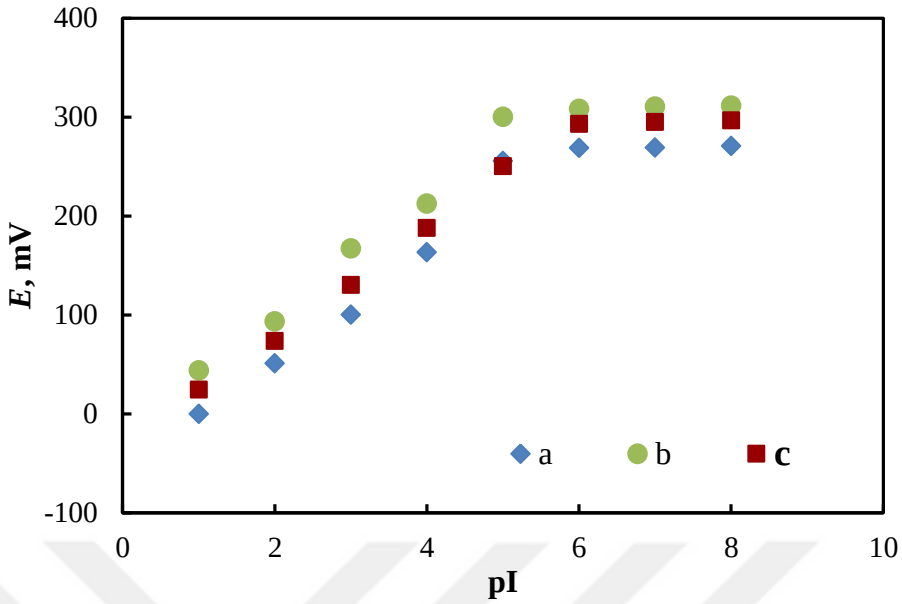



Şekil 4.8 KPE1 elektrodunun farklı pH'lardaki kalibrasyon eğrileri

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

### 4.2.2 Şartlandırma çözeltisinin etkisi

Şartlandırma çözeltisinin İSE'lerin performans özelliklerine önemli bir etkisinin olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, genellikle analit iyonun farklı derişimlerdeki çözeltileri ile saf su kullanılabilmektedir. Bu çalışmada, şartlandırma çözeltisi olarak saf su, $1{,}0\times10^{-3}$ M NaI ve $1{,}0\times10^{-4}$ M NaI kullanılıp elektrodun cevabındaki farklanmalar, eğimler ve çalışma aralıkları göz önünde bulundurularak incelendi. Elde edilen kalibrasyon eğrileri şekil 4.9'da, elektrodun performans özellikleri ise çizelge 4.4'te verildi. $1{,}0\times10^{-4}$ M NaI çözeltisinde şartlandırmanın elektrodun eğimi ve doğrusal çalışma aralığında iyileşmeye neden olduğu bulundu. Literatürde de belirtildiği gibi elektrodun potansiyometrik okumalar için kalibrasyon serisine daldırılmadan önce yeterince süreyle seyreltik bir analit çözeltisinde bekletilmesiyle, analit iyonu ve elektrot arasındaki etkileşimin arttığı görülmektedir (Lindner vd 1999, Konopka vd. 2006, Morf vd. 2009). Bu tez çalışmasında da önemli bir basamak olan şartlandırma çözeltisinin etkisinin incelenmesiyel elektrodun analit seçiciliğinde ve dolayısıyla kalibrasyon eğrisinin eğiminde iyileşmeye katkı sağladığı söylenebilir.




Şekil 4.9 KPE1 elektrodunun potansiyometrik cevabına şartlandırma çözeltisinin etkisi
a. Saf su; b. $1{,}0\times10^{-3}$ M NaI; c. $1{,}0\times10^{-4}$ M NaI

Çizelge 4.4 KPE1 elektrodunun performans özelliklerine şartlandırma çözeltisinin etkisi

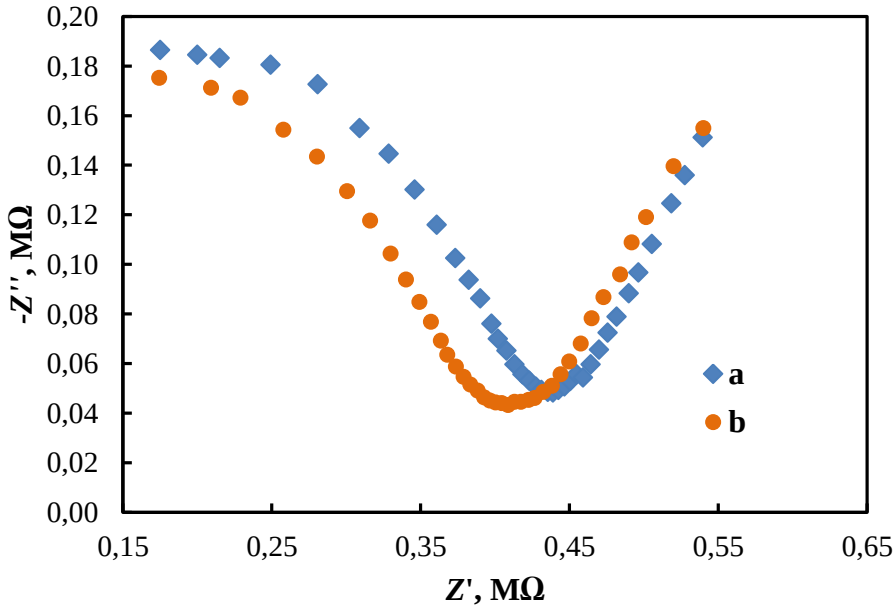
| **Performans Özellikleri** | Saf su | $1{,}0\times10^{-3}$ M NaI | **$1{,}0\times10^{-4}$ M NaI** |
|---|---|---|---|
| Eğim[a], mV/pI | 53,9±1,0 | 58,0±1,4 | **55,1±0,8** |
| DÇA[b], pI | 1-4 | 1-4 | **1-6** |
| $R^2$, [c] | 0,9969 | 0,9918 | **0,9980** |

[a] % 95 CL $\bar{x}\pm ts/\sqrt{N}$ ($N$=5, $t$=2,78), [b] DÇA: Doğrusal çalışma aralığı, [c]$R^2$: Regresyon katsayısı

### 4.3 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Sonuçları

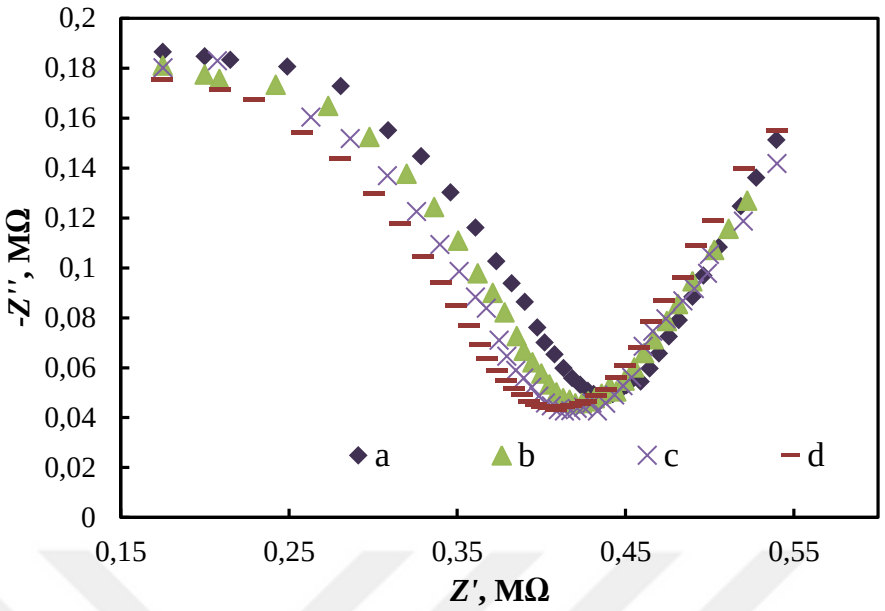
Bu tez çalışmasında hazırlanan MWCNT'li iyodür-seçici KPE'nin cevap mekanizması, ara yüzey özellikleri, elektrot direnci ve farklı analit derişimlerinde elektrot-çözelti ara yüzeyindeki kütle transferi hakkında bilgi edinmek için Nyquist eğrilerinden yararlanıldı. Bu amaçla, optimum deney koşullarında elde edilen empedans eğrilerinden iyonofor ile iyodürün etkileşimine dayanan elektrot cevabı, elektrot yüzeyindeki direncin değişiminden yararlanılarak açıklandı. pH 4,0'da 0,1 M NaCl içerecek şekilde farklı iyodür derişimlerinde ve iyodür yokken hazırlanan çözeltilere daldırılan elektrot

için Nyquist eğrileri elde edildi (Şekil 4.10−4.11). İlgili eğriler incelendiğinde, düşük frekanslarda iyodürün çözeltiden elektrot yüzeyine difüzyon sürecini gösteren doğrusal kısımlar; yüksek frekanslarda ise, elektrot-çözelti ara yüzeyindeki kütle transfer direncini gösteren ancak yarı dairesel olmak üzere tamamlanamayan kısımlar gözlendi. Şekil 4.10'da daha düşük derecede gözlenen yarı dairesel eğri, MWCNT'li karbon pastadaki iyonofor ile çözeltideki iyodürün etkileşmesi sonucunda elektrot yüzeyinin direncinin azaldığını yani iletkenliğinin arttığını ifade etmektedir. Ayrıca, çözeltideki iyodür derişiminin artmasıyla dairesel kısımların çaplarının daha da azalması iyodür iyonuna yüksek duyarlılık gösteren paladyum(II) kompleksinin MWCNT'li iyodür-seçici KPE yapımında başarılı bir şekilde kullanılabildiğini göstermektedir. Elde edilen Nyquist eğrileri MWCNT'siz olarak hazırlanan KPE için elde edilenle karşılaştırıldığında ise, ÖKPE3 elektrodunun direncinin daha büyük olduğunu gösteren yarı dairesel kısımdan oluştuğu gözlendi (Şekil 4.12). Bu durum, karbon pasta bileşimine yüksek elektriksel iletkenliğe sahip MWCNT'nin katılmasıyla elektrodun direncini azaltarak iletkenliği yüksek bir iyodür-seçici elektrodun hazırlanabilmesinin mümkün olabildiğini açıklamaktadır.



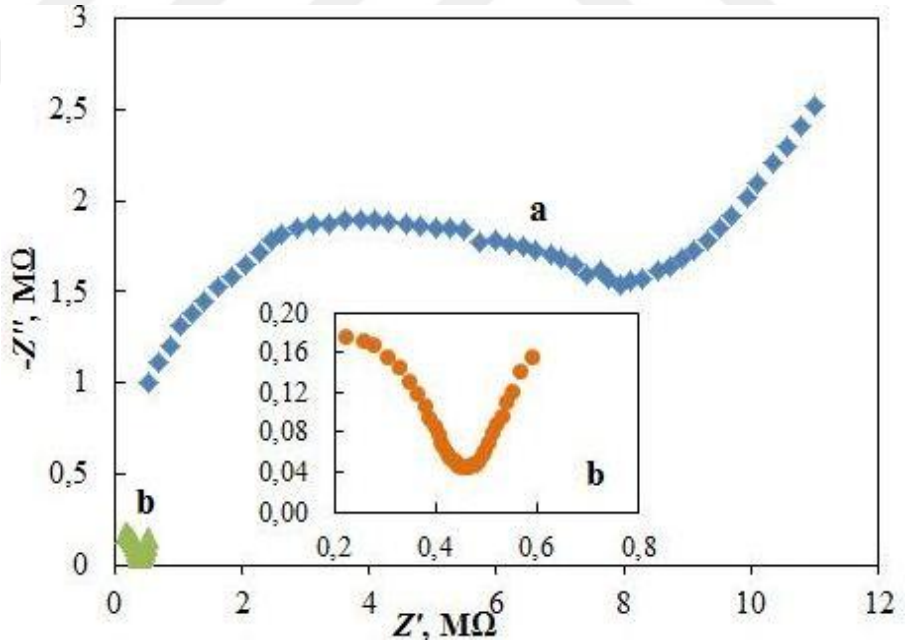

Şekil 4.10 KPE1 elektrodunun 0,1 M NaCl içeren pH 4,0 ortamında elde edilen Nyquist eğrileri

a: 0 M NaI, b: $1{,}0\times10^{-2}$ M NaI




Şekil 4.11 KPE1 elektrodunun, pH 4,0 ve 0,1 M NaCl ortamında farklı derişimlerde NaI içeren çözeltilerde elde edilen Nyquist eğrileri

a. 0 M, b. $1{,}0\times10^{-4}$ M, c. $1{,}0\times10^{-3}$ M ve d. $1{,}0\times10^{-2}$ M NaI




Şekil 4.12 0,1 M NaCl'li pH 4,0 ortamında $1{,}0\times10^{-2}$ M NaI varlığında: a. MWCNT'siz, b. MWCNT'li elektrot için elde edilen Nyquist eğrileri

## 4.4 Elektrodun Performans Özelliklerinin Belirlenmesi

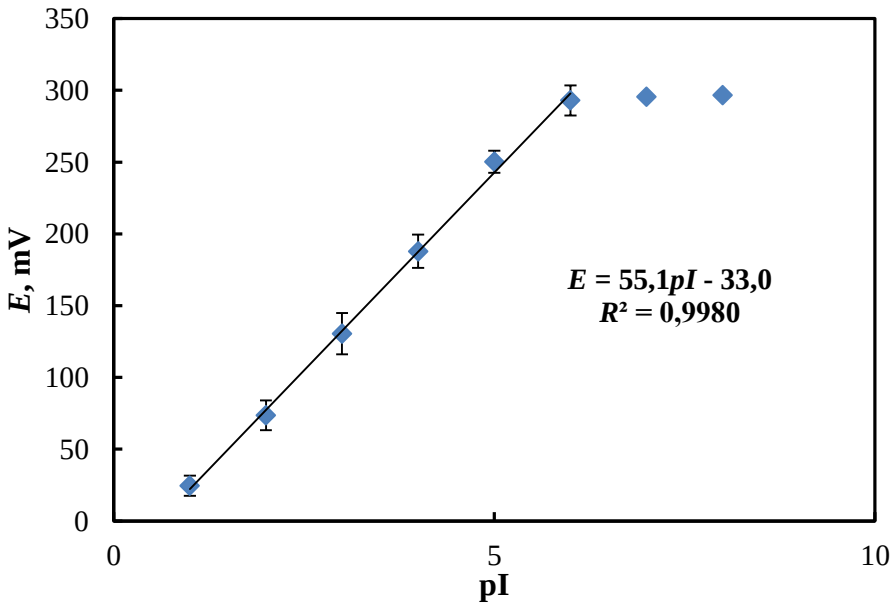
Optimum karbon pasta bileşiminde hazırlanan KPE1 elektrodu için en uygun çalışma pH'sı ve şartlandırma çözeltisi belirlendikten sonra, bu elektrodun cevap süresi, ömrü, çalışma aralığı, gözlenebilme sınırı, tekrarlanabilirliği, eğimi, tekrar üretilebilirliği, seçicilik katsayıları ve analitik uygulaması gibi performans özellikleri incelenerek bulguları detaylı bir şekilde aşağıda verildi.

### 4.4.1 Çalışma aralığı, eğim, gözlenebilme sınırı

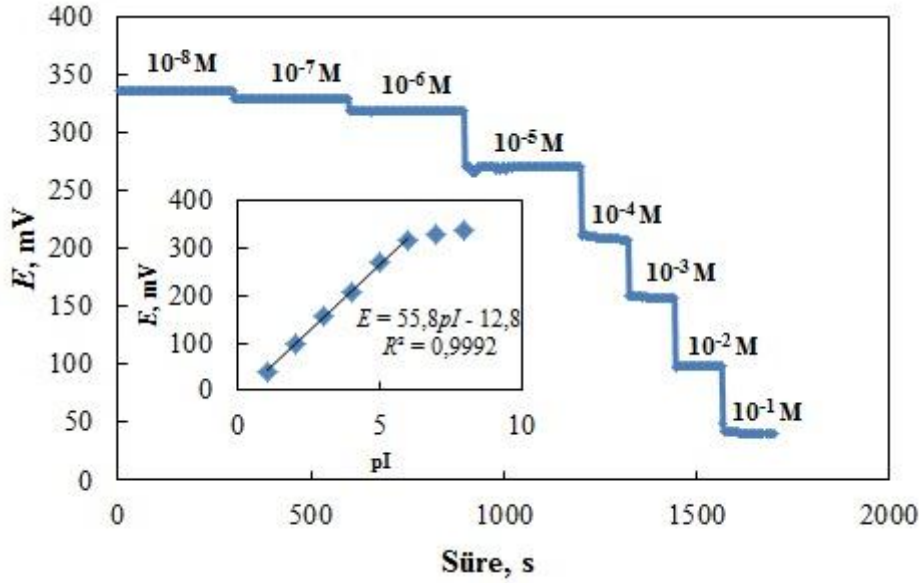
Optimum karbon pasta bileşimine sahip olan KPE1 elektrodunun eğimi, gözlenebilme sınırı ve doğrusal çalışma aralığını belirlemek için iyodür içeren $1{,}0\times10^{-8}$-$1{,}0\times10^{-1}$ M derişim aralığındaki kalibrasyon çözeltilerinin potansiyelleri pH-iyon metrede art arda ölçülerek iyodür iyonunun derişiminin eksi logaritmasına ($-\log C_{\text{iyodür}}$) karşı grafiğe geçirildi. Ancak, iyodürün suda çözünmüş oksijen ile iyoda yükseltgenmesi nedeniyle bu işlem tez çalışması süresince oksijensiz ve iyonik şiddetli ortamda gerçekleştirilmiş olup beş tekrar deneyi için elde edilen kalibrasyon eğrisi hata çubuklarıyla birlikte şekil 4.13'de verildi. Ayrıca, elektrodun kalibrasyon eğrisi, kronopotansiyometrik verilerden yararlanarak da çizildi. Her 10 katlık derişim farkı gösterecek şekilde yapılan iyodür ilavelerinde de oksijensiz ortamda kronopotansiyometrik çalışmalar tekrarlanarak *E*-*t* grafiği çizildi (Şekil 4.14). Ortamdan azot gazı geçirilerek yapılan iyodür ilaveleri ile elde edilen potansiyel okumalarının elektrodun dengeye geldiği andaki verilere ait olması için düşük derişimlerde ($1{,}0\times10^{-8}$-$1{,}0\times10^{-5}$ M) 5'er dakika, yüksek derişimlerde ise 2'şer dakika beklendi. Potansiyelin zamanla değiştiğini gösteren bu işlem de üç kez tekrarlanarak elde edilen kalibrasyon eğrisi hata çubuklarıyla birlikte verildi (Şekil 4.15). Şekilden de görüldüğü gibi iyodür ilavelerine karşılık potansiyel değişimleri Nernstian'a yakın eğim verecek şekilde elde edildi. Bu yüzden pH-iyon metreden ve oksijensiz ortamdaki kronopotansiyometrik ölçümlerle elde edilen kalibrasyon eğrilerinden elektrodun DÇA'sı $1{,}0\times10^{-6}$-$1{,}0\times10^{-1}$ M olarak belirlendi. Eğimi ise, pH-iyon metreden elde edilen verilerden 55,1±0,8 mV/pI ($N$=5); kronopotansiyometrik verilerden de 55,1±2,1 ($N$=3) olarak bulundu. Literatürde belirtilen benzer iyodür-seçici

karbon pasta elektrotların çalışma aralıklarıyla geliştirilen elektrodun çalışma aralığı karşılaştırıldığında, MWCNT'siz olarak Abbas vd. 2003 ve Abdel-Haleem vd. 2016'da hazırlanmış olan elektrotların DÇA'larından daha iyi olmasına rağmen, MWCNT'li elektrotların çoğu ile yarışabilir durumda olduğu (Ghaedi vd. 2011a, b, Mortazavi vd. 2011, Ghaedi vd. 2015) gözlendi. Ayrıca, eğimler yönünden MWCNT'li ve MWCNT'siz, iyodür-seçici karbon pasta elektrotlarla karşılaştırıldığında yarışabilir bir eğim gösterdiği söylenebilir (Shamsipur vd. 2003, Abbas vd. 2003, Ghaedi vd. 2011a, b, Mortazavi vd. 2011, Ghaedi vd. 2015, Mortazavi vd. 2015, Abdel-Haleem vd. 2016, Wang vd. 2017).

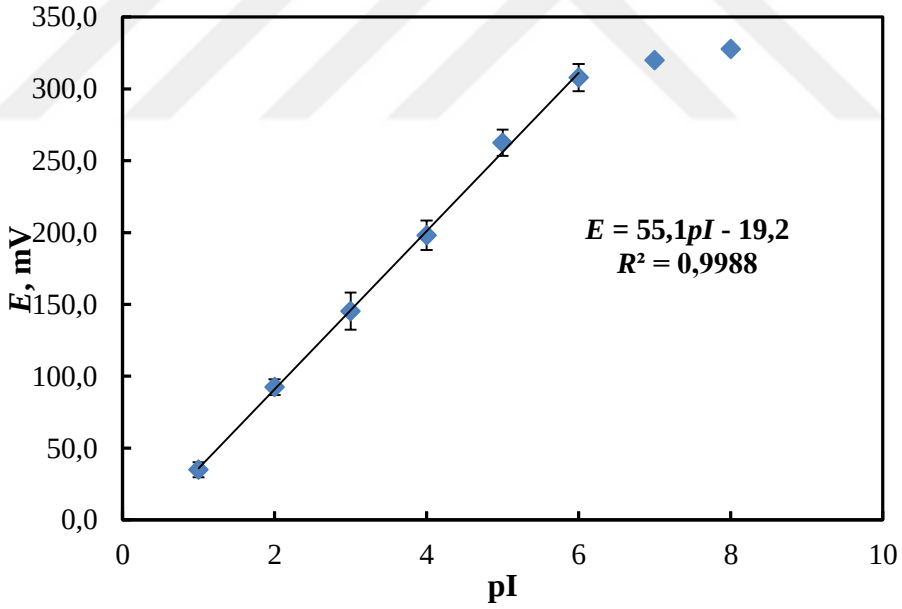
Elektrodun gözlenebilme sınırının belirlenmesi için ise Origin ve Excel programlarından yararlanıldı. Kalibrasyon eğrisinin düşük derişimlerindeki doğrusallıktan sapan kısım ile doğrusal kısmının kesiştiği noktadaki $-\log C_{\text{iyodür}}$ değerinin antilogaritmasından hazırlanan elektrodun gözlenebilme sınırı olarak hesaplandı ve $7{,}93\times10^{-7}$ M olarak bulundu. Elektrot, gözlenebilme sınırı açısından da karşılaştırıldığında, literatürdeki karbon pasta elektrotlarla yarışabilir özellikte olduğu söylenebilir (Ghaedi vd. 2011a, b, Mortazavi vd. 2011, Ghaedi vd. 2015).




Şekil 4.13 KPE1 elektrodu için pH-iyon metreden elde edilen potansiyel değerleriyle çizilen hata çubuklu kalibrasyon eğrisi ($N$=5)




Şekil 4.14 KPE1 elektrodunun pH 4,0'da 0,1 M NaCl'li ortamda iyodür ilaveleriyle elde edilen potansiyel-zaman grafiği

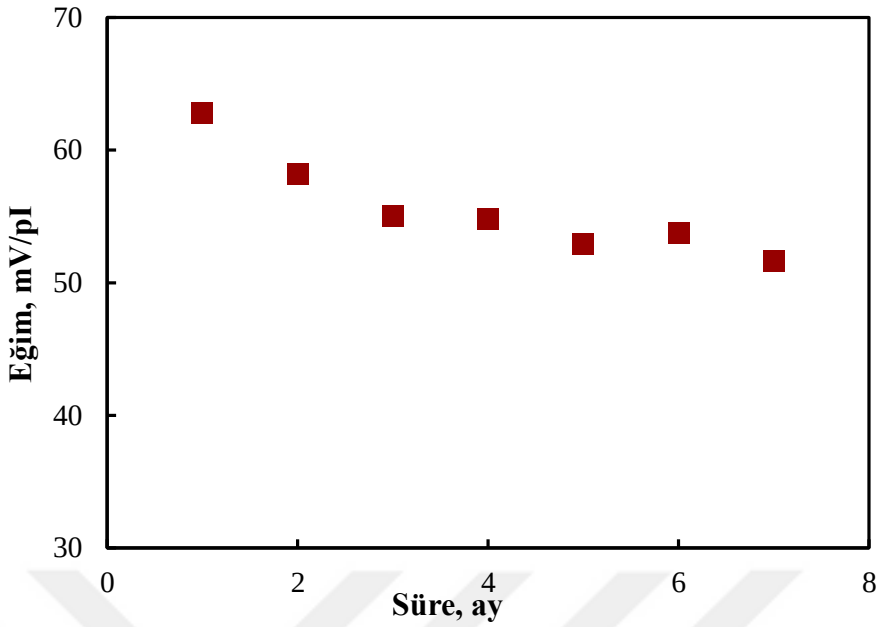



Şekil 4.15 Hazırlanan KPE1 elektrodunun kronopotansiyometrik verilerden elde edilen hata çubuklu kalibrasyon eğrisi (*N*=5)

### 4.4.2 Cevap süresi ve ömrü

Mümkün oldukça kısa cevap süresine sahip olma, tüm sensörler için olduğu gibi bir İSE'yi analitik amaçla kullanırken de önemli faktörlerden birisidir. Bu nedenle, Bölüm 3.5.2'de anlatıldığı gibi pH iyon metre kullanılarak kalibrasyon çözeltilerinde iyonoforla iyodür arasındaki etkileşime ait dengenin kurulması için gereken zaman elektrodun cevap süresi olarak belirlendi ve 5-10 s gibi oldukça kısa bir süre olduğu gözlendi. Bu süre, literatürdeki benzer MWCNT'li ve MWCNT'siz karbon pasta iyodür-seçici elektrotlar için verilen süreler ile karşılaştırıldığında, geliştirilen elektrodun cevap süresinin daha iyi (Shamsipur vd. 2001, Abbas vd. 2003, Ghaedi vd. 2011a, Ghaedi vd. 2011b, Ghaedi vd. 2015, Abdel-Haleem vd. 2016, Wang vd. 2017 ) veya yarışabilir (Mortazavi vd. 2011, Mortazavi vd. 2015) olduğu söylenebilir. Ayrıca, şekil 4.14'den görüldüğü gibi, kronopotansiyometrik *E*-t grafiklerinden de yararlanılarak her bir iyodür ilavesinden sonra elektrodun çok hızlı bir şekilde dengeye geldiği gözlendi. Bu gözlem, geçen sürenin Bölüm 3.5.2'de anlatılan yöntemle elde edilen cevap süresi ile aynı olduğunu desteklemiştir.

Optimum karbon pasta bileşimiyle hazırlanan MWCNT'li iyodür-seçici elektrodun ömrünü belirlemek amacıyla, aynı elektrodun kalibrasyon çözeltilerinde farklı zaman aralıklarında potansiyelleri ölçülüp, kalibrasyon eğrileri çizildi. Günde en az 3 ölçüm alınarak ayda yaklaşık 90 ölçüme ait kalibrasyon eğrilerinden 5'er tanesinin ortalaması alınarak şekil 4.16'da her ay için bir ortalama eğim verilerek grafiğe geçirildi. Bu eğimlerde fark edilebilir düzeyde (> % 15) bir değişiklik olmayıncaya kadar geçen süre ( en az 6 ay) elektrodun ömrü olarak kabul edildi. Bu ömür, literatürdeki metal kompleksinin iyonofor olarak kullanıldığı birçok iyodür-seçici MWCNT'li ve MWCNT'siz KPE'lerle kıyaslandığında oldukça iyi olduğu söylenebilir (Shamsipur vd. 2001, Abbas vd. 2003, Mortazavi vd. 2011, Ghaedi vd. 2011a, Ghaedi vd. 2011b, Mortozavi vd. 2015, Abdel-Haleem vd. 2016). Karbon pastanın homojen bir dağılım göstermesi için uzun süre karıştırılmasıyla dayanıklı bir elektrot yüzeyinin elde edilmesinin ve çalışmada kullanılan iyonoforun pH 4,0 ortamında kararlılığını korumuş olmasının, geliştirilen elektrodun ömrünün literatürdekilerden daha uzun olmasına katkı sağladığı söylenebilir.




Şekil 4.16 KPE1 elektrodunun ömrü (her ay için 5 eğimin ortalaması grafiğe geçirildi).

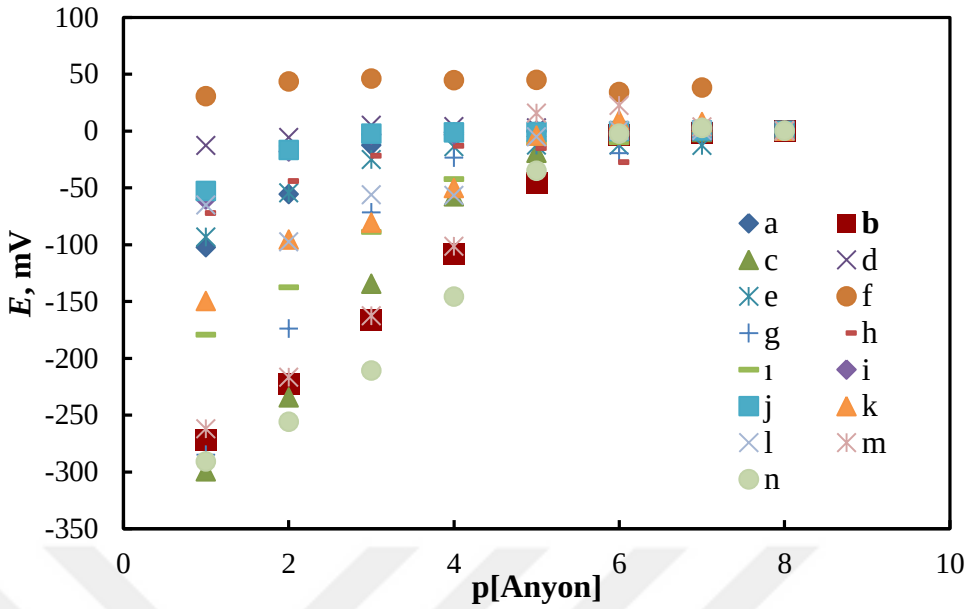
### 4.4.3 Seçicilik katsayıları

Elektrodun seçiciliği iyon-seçici elektrotların farklı ortamlarda türlerin potansiyometrik tayininde kullanılabilirliğini belirlemek için önemli bir parametredir. Bu nedenle, IUPAC tarafından seçicilik katsayılarının belirlenmesi için tavsiye edilen yöntemlerden biri olan ayrı çözelti yöntemi kullanılarak, hazırlanan MWCNT'li karbon pasta iyodür-seçici elektrodun (KPE1) bromür, salisilat, florür, klorür, formiyat, benzoat, sitrat, nitrit, karbonat, sülfit, kromat nitrat, tiyosiyanat, perklorat gibi çeşitli anyonlara karşı seçicilik katsayıları belirlendi. Elektrodun, bu anyonların çözeltilerindeki potansiyel okumalarından elde edilen kalibrasyon eğrilerinden yararlanarak Bölüm 2.4.2'de verilen formülün kullanılmasıyla hesaplanan seçicilik katsayıları çizelge 4.5'de ve kalibrasyon eğrileri şekil 4.17'de verildi. Buna göre, MWCNT'li KPE1 için seçicilik sırası $ClO_4^-$ > $SCN^-$ ≈ Salisilat > Benzoat > $NO_3^-$ > $NO_2^-$ ≈ $CrO_4^{2-}$ > $Br^-$ > $Cl^-$ > Sitrat > $CO_3^{2-}$ > $SO_3^{2-}$ > $F^-$ > $HCOO^-$ olarak bulundu. Çizelge incelendiğinde perklorat, tiyosiyanat ve salisilat anyonları dışında pek çok anyonun oldukça küçük seçicilik katsayısına sahip olduğu görülmektedir. Bu da, çalışmada kullanılan iyonoforun potansiyometrik iyodür tayini için sağlıklı bir şekilde uygulanabileceğini düşündürdü. Ayrıca, seçicilik sırasının

literatürde verilen Hofmeister serisinden ($ClO_4^-$ ~ > $SCN^-$ > $I^-$ > $NO_3^-$ > $Br^-$ ~ $N_3^-$ > $NO_2^-$ > $Cl^-$ > $HCO_3^-$ ~ $CH_3COO^-$) (Daunert vd. 1991) nispeten farklılık göstermesi de iyonoforun iyodür için uygun bir nötral taşıyıcı olduğunu göstermektedir. Çalışmada kullanılan paladyum (II) kompleksinin incelenen anyonlara karşı farklı seçicilik sırasına sahip olmasının, yapısındaki halojenürle diğer anyonların farklı kuvvetlerde yer değiştirmelerinden kaynaklandığı söylenebilir. Literatürdeki MWCNT'li iyodür-seçici karbon pasta elektrotlara bakıldığında nitrat iyonu en bozucu etkiyi gösterirken, bu tez çalışmasındaki sıralamaya bakıldığında elektrodun performansına perklorat iyonunun en bozucu etkiyi yaptığı, nitrat iyonunun bozucu etkisinin daha düşük olduğu belirlendi (Ghaedi vd. 2011a, Ghaedi vd. 2011b). Sonuç olarak, perklorat iyonunun bulunmadığı ya da iyodür iyonundan daha düşük derişimlerde olduğu ortamlarda hazırlanan MWCNT'li KPE'nin iyodürün potansiyometrik tayininde başarılı bir şekilde kullanılabileceği belirlendi. Ayrıca, literatürde seçicilik katsayısı hesaplanan diğer anyonlardan $ClO_4^-$, $SCN^-$, salisilat ele alındığında, literatürdeki benzer iyodür-seçici KPE'ler için elde edilen seçicilik katsayılarından daha iyi olduğu söylenebilir (Ghaedi vd. 2011a, Mortazavi vd. 2011, Abdel-Haleem vd. 2016).

Çizelge 4.5 MWCNT'li iyodür-seçici KPE için ayrı çözelti yöntemi ile çeşitli anyonlar için hesaplanan seçicilik katsayıları

| **Bozucu Anyon** | **Seçicilik katsayıları, $\log K_{A,B}^{pot}$** | **Bozucu Anyon** | **Seçicilik katsayıları, $\log K_{A,B}^{pot}$** |
|---|---|---|---|
| $ClO_4^-$ | 1,0 | $Br^-$ | -3,2 |
| $SCN^-$ | 0,5 | $Cl^-$ | -3,6 |
| Salisilat | 0,5 | Sitrat | -4,2 |
| Benzoat | 0,1 | $CO_3^{2-}$ | -4,4 |
| $NO_3^-$ | -1,8 | $SO_3^{2-}$ | -4,5 |
| $NO_2^-$ | -2,6 | $F^-$ | -5,56 |
| $CrO_4^{2-}$ | -2,6 | $HCOO^-$ | -6,3 |




Şekil 4. 17 Hazırlanan MWCNT'li karbon pasta elektrodun çeşitli anyonlara cevabı

a:$Br^-$, b:$I^-$, c: Salisilat, d: $F^-$, e: $Br^-$, f: $HCOO^-$, g: Benzoat, h: Sitrat, ı: $NO_3^-$, i: $CO_3^{2-}$, j: $SO_3^{2-}$, k: $CrO_4^{2-}$, l: $NO_2^-$, m: $SCN^-$, n: $ClO_4^-$

### 4.4.4 Tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik

KPE1 elektrodu kullanılarak aynı gün içerisinde art arda kaydedilen potansiyel ölçümlerinden *E*-pI eğrilerinin çizilmesi ve bu eğrilerin eğimlerinin bağıl standart sapmasının hesaplanması ile elektrodun tekrarlanabilirliği belirlendi. Tekrar üretilebilirlik için ise aynı karbon pasta bileşiminde hazırlanmış olan dört ayrı elektrodun her biri için kalibrasyon serisindeki potansiyeller kaydedilerek *E*-pI eğrileri çizildi. Aynı şekilde bu eğrilerin eğimlerindeki bağıl standart sapmadan yararlanılarak da elektrodun tekrar üretilebilirliği belirlendi. Buna göre, eğimlerdeki bağıl standart sapmanın % 5'den küçük olduğunun bulunması ile hazırlanan MWCNT'li karbon pasta iyodür-seçici elektrodun tekrar üretilebilirliğinin ve tekrarlanabilirliğinin oldukça iyi olduğu söylenebilir.

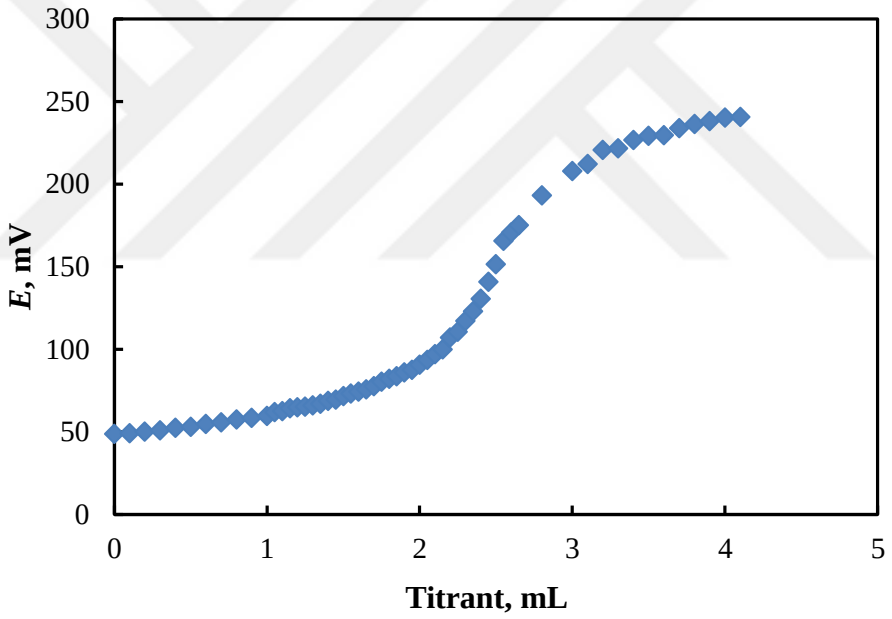
### 4.4.5 Analitik uygulama

Optimum karbon pasta bileşimine sahip MWCNT'li karbon pasta iyodür-seçici elektrodun (KPE1) indikatör elektrot olarak iyodür tayininde analitik amaçlı kullanılıp kullanılamayacağı potansiyometrik titrasyon yöntemi ile belirlendi. Bu amaçla, Bölüm 3.5.5'de anlatıldığı gibi hem potasyum iyodürün hem de iyodür içeren ilaç tabletlerinden hazırlanan çözeltinin standart $AgNO_3$ ile titrasyonu yapıldı. Elde edilen titrasyon eğrileri şekil 4.18− 4.19'da verildi. Şekiller incelendiğinde, potansiyelin aniden değişim gösterdiği sıçrama bölgesinden yararlanılarak dönüm noktası kolaylıkla belirlendi. Ancak sıçramanın keskin olmaması nedeniyle dönüm noktası, titrasyon eğrilerinin($E$, mV−V, mL) birinci türevi ($\Delta E/\Delta$V−V, mL) alınarak eğrinin maksimum değeri alınarak belirlendi. Bu sıçramanın her iki titrasyon eğrisinde de fark edilir şekilde görülmesi elektrodun çeşitli ortamlardaki iyodür tayinlerinde kullanılabileceğini gösterdi. İlaç numunesindeki iyodürün tayini için yapılan titrasyonlar beş kez tekrar edildikten sonra % 95 güven seviyesinde hesaplanan % geri kazanım değerleri çizelge 4.6'da verildi. Bu değerler, Jodid tabletlerindeki beyan edilen değer (100 µg iyodür/tablet) ile karşılaştırıldığında, geri kazanımın % 100'e yakın bulunması KPE1'in potansiyometrik iyodür tayini için başarılı bir şekilde kullanılabileceğini gösterdi. Bu sonuçların güvenilirliğini arttırmak için, istatistiki hesaplamalardan da yararlanıldı. Bu amaçla, bilinen değer (100 µg iyodür/tablet) ile deneylerden bulunan sonuçların ortalaması *t* testi uygulanarak karşılaştırıldı. KPE1 kullanılarak bulunan iyodür miktarlarının ortalamasından elde edilen deneysel *t* değerlerinin ($t_d$ =1,21), % 95 güven seviyesinde serbestlik derecesi 4 için verilen kritik *t* değeri ($t_k$=2,78) ile karşılaştırılması sonucunda $t_d<t_k$ olduğu gözlendi. Bu nedenle, beyan edilen değer ile hesaplanan deneysel ortalama arasında sistematik bir hata ve dolayısıyla anlamlı bir fark olmadığı söylenebilir.

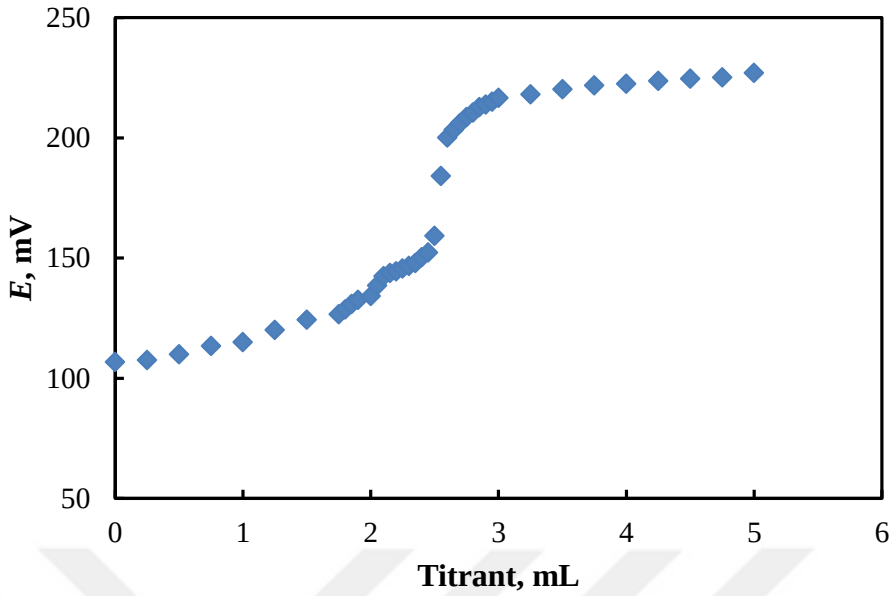
Çizelge 4.6 MWCNT'li iyodür-seçici KPE'nin Jodid tablet (100 µg iyodür/tablet) çözeltilerindeki iyodür miktarı tayininde kullanılmasıyla elde edilen sonuçlar ve geri kazanım değerleri

| Deney no | MWCNT'li iyodür-seçici KPE ile hesaplanan tablet başına iyodür miktarı, (µg) | Geri kazanım, (% ) |
|---|---|---|
| 1 | 103,6 | 103,6 |
| 2 | 99,6 | 99,6 |
| 3 | 99,6 | 99,6 |
| 4 | 103,6 | 103,6 |
| 5 | 99,6 | 99,6 |
| $\overline{X}\pm ts/\sqrt{N}$[a] | 101,2±2,7 | 101,2±2,7<br>$t_d$= 1,21 |

[a] $t_k$= 2,78 $N$=5 % 95 CL




Şekil 4.18 KPE1 elektrodu kullanılarak 2,5×10$^{-3}$ M KI çözeltisinin 2,5×10$^{-3}$ M standart $AgNO_3$ çözeltisiyle titrasyonu




Şekil 4.19 KPE1 elektrodu kullanılarak $1,57\times10^{-4}$ MJodid tablet çözeltisinin $1,26\times10^{-3}$ M standart $AgNO_3$ çözeltisiyle titrasyon eğrileri

## 5. SONUÇ

Çalışmada, paladyum(II) kompleksine dayanan yeni bir karbon pasta iyodür-seçici elektrot hazırlandı ve elektrodun performansına karbon pasta bileşimine dahil edilen nanotüp ve nanopartiküllerin etkisi incelendi. Optimum karbon pasta bileşimine sahip elektrodun performans özellikleri daha önceden Muratoğlu (2017) tarafından tamamlanmış doktora tezinde nanomalzemesiz olarak hazırlanan elektrodunkilerle karşılaştırılarak çizelge 5.1'de verildi.

Çizelge 5.1 Optimum karbon pasta bileşimine sahip elektrodun performans özelliklerinin nanomalzemesiz elektrodunkiyle karşılaştırılması

| | Eğim, mV/pI $\bar{X}$±ts/$\sqrt{N}$ | DÇA, pI | GS, M | pH | Cevap süresi | Ömür |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **ÖKPE3** | 43,8±0,6 | 1-6 ($R^2$= 0,9973) | $5{,}5\times10^{-7}$ | 4,0 | 5-10 s | 3 ay |
| **KPE1** | 55,1±0,8 | 1-6 ($R^2$= 0,9980) | $7{,}93\times10^{-7}$ | 4,0 | 5-10 s | > 6 ay |

Çizelge incelendiğinde, dikloro[1,1′-bis(difenilfosfin)ferrosen] paladyum(II) kompleksinin iyonofor olarak kullanıldığı MWCNT'siz KPE'ye göre pasta bileşimine MWCNT katılmasıyla elektrodun performansında eğim ve ömür açısından önemli derecede değişiklikler gözlendi. Optimum bileşimde hazırlanan ve optimum deney koşullarında çalışılan KPE1 elektrodunun cevap karakteristikleri aşağıda literatürle karşılaştırılarak maddeler halinde verildi.

- Hazırlanan MWCNT'li iyodür-seçici karbon pasta elektrodun optimum pasta bileşimi 6 mg iyonofor, 24 mg grafit tozu, 9,3 mg TDAT*p*KFB ve 0,5 mg MWCNT üzerine 10 µL *o*-NPOE olarak belirlendi.

- Elektrodun potansiyometrik cevabına pH'nın ve şartlandırma çözeltisinin etkisi incelendiğinde, en uygun çalışma pH'sının 4,0 ve şartlandırma çözeltisinin $1{,}0\times10^{-4}$ M NaI olduğu bulundu.

- Elektrodun doğrusal çalışma aralığı $1{,}0\times10^{-6}$ - $1{,}0\times10^{-1}$ M ve eğimi 55,1±0,8 mV/pI olarak belirlenmiş olup literatürdeki diğer MWCNT'li iyodür-seçici karbon pasta elektrotlar ile karşılaştırıldığında, eğimler ve çalışma aralıkları yönünden elektrotların çoğu ile yarışabilir durumda olduğu (Ghaedi vd. 2011a, Mortazavi vd. 2011, Ghaedi vd. 2011b, Ghaedi vd. 2015) söylenebilir.
  Ayrıca, önerilen elektrot önceden hazırlanmış olan ÖKPE3 elektrodu ile karşılaştırıldığında, DÇA açısından bir değişiklik gözlenmezken, MWCNT ilavesiyle eğiminin Nernstian değerine yaklaştığı gözlendi.

- Elektrodun gözlenebilme sınırı $7{,}93\times10^{-7}$ M olarak bulundu. Bu değer, literatürdeki diğer MWCNT'li iyodür-seçici karbon pasta elektrotlar ile karşılaştırıldığında, Ghaedi vd. 2011a, Mortazavi vd. 2011, Ghaedi vd. 2011b, Ghaedi vd. 2015'deki elektrotlarla yarışabilir durumda olduğu söylenebilir.

- Elektrodun cevap süresi 5-10 s gibi kısa bir süre, ömrü ise >6 ay olarak belirlendi. Literatürdeki benzer elektrotlar ile karşılaştırıldığında, Ghaedi vd. 2011a, Ghaedi vd. 2011b, Ghaedi vd. 2015'de hazırlanmış elektrotlardan daha uzun ömürlü olduğu görüldü.

- KPE1 elektrodunun seçicilik katsayıları ayrı çözelti yöntemi kullanılarak belirlendi ve elektrodun Hofmeister serisinden sapma gösteren seçicilik sırası $ClO_4^-$ > $SCN^-$ ≈ Salisilat > Benzoat > $NO_3^-$ > $NO_2^-$ > $CrO_4^{2-}$ > $Br^-$ > $Cl^-$ > Sitrat > $CO_3^{2-}$ > $SO_3^{2-}$ > $F^-$ > $HCOO^-$ olarak bulundu. Seçicilik sırası incelendiğinde, KPE1 elektrodu için perklorat, tiyosiyanat ve salisilat anyonları dışında pek çok anyonun ihmal edilecek kadar düşük bozucu etkisi olduğu ve böylece iyodür tayini için sağlıklı bir şekilde kullanılabileceği sonucuna varıldı.

- Aynı elektrot için art arda ve aynı şekilde hazırlanmış dört farklı elektrot için alınan potansiyel ölçümlerinden elde edilen kalibrasyon eğrilerinin eğimlerindeki bağıl standart sapmanın % 5'ten küçük bulunmasıyla, KPE1

elektrodunun iyi bir tekrarlanabilirliğe ve tekrar üretilebilirliğe sahip olduğu söylenebilir.

- Optimize edilmiş elektrodun analitik amaçlı tayinlerde kullanılabilirliği için standart gümüş nitrat çözeltisi ile hem potasyum iyodürün hem de iyodür içeren Jodid tablet çözeltilerinin titrasyonu gerçekleştirildi. İyodürün ilaç numunesinde beyan edilen değeri ile elde edilen % geri kazanımlar karşılaştırıldığında sonuçların birbirine yakın bulunmaları önerilen elektrodun numunelerdeki iyodürün tayini için başarılı bir şekilde indikatör elektrot olarak kullanılabileceğini gösterdi.

- Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümlerinde; karbon pasta bileşimine yüksek elektriksel iletkenlik özelliğine sahip MWCNT'nin ilave edilmesiyle hazırlan elektrodun Nyquist eğrilerinde, yarı dairesel olarak tamamlanamayan dairesel kısımların çaplarında azalmalar gözlendi. Böylece, nanomalzeme kullanılmasıyla direnci düşük yani yüksek iletkenliğe sahip iyodür-seçici karbon pasta elektrot hazırlanmasının mümkün olduğu gösterildi. Bu durum, kullanılan çok duvarlı karbon nanotüpün iyon-elektron transferini kolaylaştırmasının bir sonucu olduğu şeklinde yorumlanabilir.

  Ayrıca, iyodür derişimi arttıkça iletkenliğinin arttığını gösteren dairesel kısımların çaplarının daha da azalması iyonofor olarak kullanılan paladyum(II) kompleksinin iyodür elektrot yapımında uygun bir iyonofor olduğunu da desteklemektedir.

Sonuç olarak, bu tez çalışmasında hazırlanan elektrodun pasta bileşimine çok duvarlı karbon nanotüpün ilave edilmesiyle cevap özelliklerinin, daha önceden hazırlanmış olan MWCNT'siz elektrotlara (ÖKPE1-ÖKPE3) göre daha iyi olduğu söylenebilir. Buna göre, literatürle uyumlu olarak nanomalzeme kullanımıyla daha yüksek performansta elektrot hazırlanabildiği sonucuna varıldı (Ghaedi vd. 2011b, Mortazavi vd. 2011, Parra Arno vd. 2012, Sohrabi-Gilani vd. 2018).

## KAYNAKLAR


Abbas, M.N. 2003. Chemically modified carbon paste electrode for iodide determination on the basis of cetyrtrimethylammonium iodide ion pair. Analytical Sciences, 19, 229-233.

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.

Abdel- Haleem, F.M., Saad, M., Barhoum, A., Bechelany, M. and Rizk, M.S. 2018. PVC membrane, coated-wire, and carbon paste ion-selective electrodes for potentiometric determination of galantamine hydrobromide in physiological fluids. Materials Science&Engineering. C89, 140-148.

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., Khoshsafar, H., Bagheri, H. and Madrakian, T. 2014. Construction of a carbon ionic liquid paste electrode based on multi-walled carbon nanotubes-synthesized Schiff base composite for trace electrochemical detection of cadmium. Materials Science and Engineering C 35, 8–14.

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 octaamide cavitand and carbon nanotubes. Biosens. Bioelectron., 25(2) 344-349.

Anderson, E. L. and Bühlmann, P. 2016. Electrochemical Impedance Spectroscopy of Ion- Selective Membranes: Artifacts in Two-, Three-, and Four- Electrode Measurements. Anal. Chem. 2016, 88, 9738−9745.

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.

Anonymous.1994. IUPAC Recommendations. Pure&Appl. Chem., 66(12), 2527-2536.

Anonymous. 1996. World Health Organization, Geneva. 1996. Trace elements in human nutrition and health.

Anonymous. 2000. Chinese Pharmacopoeis, second part, 2000,970 pp.

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.

Asefa, T., Duncan, C.T. and Sharmac, K.K. 2009. Recent advances in nanostructured chemosensors and biosensors. Analyst, 134, 1980-1990.

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.

Bakker, E. and Pretsch, E. 2005. Potentiometric sensors for trace-level analysis. Trends Analyt Chem., 24(3), 199-207.

Baughman, R.H., Zakhidov, A.A., de Hee, W.A. 2002. Carbon Nanotubes- The route toward Applications (Review). Science, Vol 29.

Beer, P.D. and Gale, P.A. 2001. Anion Recognition and Sensing: The State of the Art and Future Perspectives (Review). Angew Chem. Int. Ed., 40, 486-516.

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.

Behfar, M., Ghaedi, M. and Behfar, R. 2016. Synthesis and application of MWCNT-SPIMP as a suitable neutral carrier of construction of new copper selective carbon paste electrode. Int. J. Electrochem. Sci., 11, 5607-5617.

Benvidi, A., Elahizadeh, M., Zare, H.R and Vafazadeh, R. 2008. Iodide selective membrane electrode based on copper (II)-bis-Nphenilsalicyldenaminato complex. J. Iran. Chem. Res., 1, 103-111.

Benvidi, A., Ghanbarzadeh, M.T., Mazloum-Ardakani, M. and Vafazadeh, R. 2011. Iodide-selective polymeric membrane electrode based on copper(II)bis(N-2-bromophenylsalicyldenaminato) complex. Chin. Chem. Lett., 22, 1087–1090.

Bermejo-Barrera, P., Aboal-Somoza, M., Bermejo-Barrera, A., Cervera, M.L. and de la Guardia, M. 2001. Microwave-assisted distillation of iodine for the indirect atomic absorption spectrometric determination of iodide in milk samples. J Anal Atom Spectrom., 16(2001), 382-389.

Bigot, J. Y., Halté, V., Merle, J. C. and Daunols, A. 2000. Electron Dynamics in metallic nanoparticles. Chemical Physic 251, 181-203.

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.

Buck, R.P. and Lındner, E. 1994. Recomendatıons for Nomenclature of Ion-selectıve electrodes. Pure &App/Chem., Vol. 66, No. 12, pp. 2527-2536.

Buinovskii, A.S., Bezrukova, S.A. and Kolpakova, N.A. 2004. Effect of the lactic acid on the electrochemical determination of iodide ions. Journal of Analytical Chemistry, Vol.59, No.9, pp. 861-864.

Bühlmann, P. and Chen Li, D. 2012. Ion-selective electrodes with ionophore-doped sensing membranes. Supramolecular chemistry: From molecules to nanomaterials.

Canel, E., Erden, S., Demirel, A., Memon, S., Yılmaz, M. ve Kılıç, E. 2008. A Hydrogen Ion-Selective Poly(Vinyl Chloride) Membrane Electrode Based on Calix[4]arene as a Perchlorate Ion-Selective Electrode. Turk J Chem 32, 323 – 332.

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.

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.

Cincy, J., Miljab, T.E. and Prathish, K.P. 2017. Fabrication of flexible carbon cloth based solid contact iodide-selective electrode. Anal. Methods, 9, 2947-2956.

Crespo, G.A., Gugsa, 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. 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., 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.

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.

Davis, J.J., Coleman, K.S., Azamian, B.R., Bagshaw, C.B. and Green, M.L.H. 2003. Chemica and biochemical sensing with modified single walled carbon nanotubes. Chem. Eur. J., 9, 3732-3739.

Dou, R., Du, Z., Bao, T., Dong, X., Zheng, X. and Yu, M.. The polyvinylpyrrolidone functionalized rGO/$Bi_2S_3$nanocomposite as a near infrared light-responsive nano vehicle for chemo-photothermal therapy of cancer. Nanoscale; 8:11531–42.

Ertürün, H. E. 2017. Fabrication of New Carbon Paste Electrode Based on 5,11,17,23-tetra-tert-butyl-25,27-bis(pyren-1-yl-methylimido-propoxy)- 26,28-dihydroxy-calix[4]arene for Potentiometric Perchlorate determination. Int. J. Electrochem. Sci., Vol.12.

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.

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.

Feng, P., Wan, Q. and Wang, T.H. 2005. Contact-controlled sensing properties of flowerlike ZnO nanostructures. Appl. Phys. Lett., 87, 213111-1, DOİ:10.1063/1.2135391.

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.

Gallardo-Gonzalez, J., Baraket, A., Bonhomme, A., Zine, N., Sigaud, M., Bausells, J. and Errachid, A. 2018. Sensitive potentiometric determination of Amphetamine with all-solid-state micto ion-selective electrode. Analytical Letters, Vol.51, No.3, 348-358.

Ganjali, M. R., Rezapour, M., Pourjavid, M. R. and Salavati-Niasari, M. 2003. Highly Selective PVC-membrane electrodes Based on Co (III)- Salen for Determination of Nitrite Ion. Analytical Sciences. Vol.19.

Ganjali, M.R., Khoshsafar, H., Shirzadmehr, A., Javanbakht, M. and Faridbod, F. 2009. Improvement of carbon paste ion-selective electrode response by using room temperature ionic liquids (RTILs) and multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs). Int. J. Electrochem. Sci., 4, 435-443.

Ganjali, M.R., Motakef-Kazemi, N., Norouzi, P. and Khoee, S. 2009. A Modified $Ho^{3+}$ Carbon Paste Electrode Based on Multi-walled Carbon Nanotubes (MWCNTs) and Nanosilica. Int. J. Electrochem. Sci., 4, 906 – 91.

Gautam, V., Karan, P. S. and Yadav, V.L. 2018. Polyaniline/MWCNTs/starch modified carbon paste electrode for non-enzymatic detection of cholesterol: application to real sample (cow milk). Analytical and Bioanalytical Chemistry. https://doi.org/10.1007/s00216-018-0880-6

Gautam, V., Srivastava, A., Singh, K.P. and Yadav, V.L. 2017. Preparation and Characterization of Polyaniline, Multiwall Carbon Nanotubes, and Starch Bionanocomposite Material for Potential Bioanalytical Applications. Polymer Composites. DOI 10.1002/pc.23608

Ghaedi, M., Jaberi, S.Y.S., Hajati, S., Montazerozohori, M., Zarr, M., Asfaram, A., Kumawat L.K. and Gupta, V. K. 2015. Preparation of iodide-selective carbon paste electrode with modified carbon nanotubes by potentiometric method and effect of CuS-NPs on its response. Electroanalysis, 27,1516-1522.

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 [$ZnLCl_2$] and bis(trans-cinnamaldehyde)1,3-propanediimine(L) cadmium(II) chloride [$CdLCl_2$]. Mater. Sci. and Eng. C, 32, 523–529.

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.

Göver, T., Kormalı Ertürün, H.E., Demirel Özel, A., Erdemir, S. ve Canel, E. 2016. İyonofor olarak bir kaliks[4]aren türevinin kullanıldığı iyodür-seçici PVC membran elektrot, DOİ: 10.19113/sdufbed.83711.

Guo, J., Chai, Y., Yuan, R., Song, Z. and Zou, Z. 2011. Lead (II) carbon paste electrode based on derivatized multi-walled carbon nanotubes: Application to lead content determination in environmental samples. Sensors and Actuators B 155 (2011) 639–645.

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.

Gupta, V.K., Singh, A.K. and Gupta, B. 2007. Schiff bases as cadmium (II) selective ionophores in polymeric membrane electrodes. Analytica Chimica Acta, 583 (2007) 340-348.

Gutsche, C.D. 1983. Calixarenes. Acc. Chem. Res., 16(5), 161-170.

Haase, O. and Broekaert, J.A.C. 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.

Hou, X., Dahlgaard, H., Rietz, B., Jacobsen, U., Nielsen, S.P. and Aarkrog, A. 1999. Determination of chemical species of iodine in seawater by radiochemical neutron activation analysis combined with ion exchange preseparation. Anal. Chem., 71(1999), 2745-2750.

Hu, W., Haddad, P.R., Hasebe, K., Tanaka, K., Tong, P. and Khoo, C. 1999. Direct determination of bromide, nitrate, and iodide in saline matrixes using electrostatic ion chromatography with an electrolyte as eluent. Analytical Chemistry, Vol 71, No. 8.

Hu, W., Yang, P.J., Hasebe, K., Haddad. P.R. and Tanaka, K. 2002. Rapid ve direct determination of iodide in seawater by electrostatic ion chromatography.J. Chromatogr. A., 956, 103-105.

Huang, M.R., Ding, Y.B. and Li, X.G. 2014. Combinatorial screening of potentiometric Pb(II) sensors from polysulfoaminoanthraquinone solid ionophore. ACS Comb Sci., 10;16(3):128-38. doi: 10.1021/co400140g.

Ibupoto, Z.H., Khun, K. and Willander, M. 2013. A selective iodide ion sensor electrode based on functionalized ZnO nanotubes. Sensors, 13, 1984-1997.

Jakmunee, J. and Grudpan, K. 2001. Flow injection amperometry for the determination of iodate in iodized table salt. Analytica Chimica Acta, 438 (2001), 299-304.

Jeong, D. C., Lee, H. K. and Jeon, S. 2006. Polymeric Iodide-ion Selective Electrodes Based on Urea Derivative as an Ionophore. Bulletin of the Korean Chemical Society, 27(2006),12, 1985-1988.

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

Kalambate, K.P., Rawool, C.R., Karna, S.P. and Srivastava, A.K. 2016. Highly sensitive and selective determination of methylergometrine maleate using carbon nanofibers/silver nanoparticles composite modified carbon paste electrode. Materials Science and Engineering, C69 453-461.

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)$Cl_2$] as Carrier for Construction of Iodide-selective Electrode. E-J. Chem. 9(4), 2565-2574.

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

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

Khani, H., Rofoueia, M.K., Arabb, P., Gupta, V.K. and Vafaeia, Z. 2010. Multi-walled carbon nanotubes-ionic liquid-carbon paste electrode as a super selectivity sensor: Application to potentiometric monitoring of mercury ion (II). Journal of Hazardous Materials, 183, 402-409.

Khazan, M., Azizi, F. and Hedayati, M. 2013. A Review on Iodine Determination Methods in Salt and Biological Samples. Scimetr, 1(2013), 1, e14092.

Konopka, A., Sokalski, T., Lewenstam, A., Maj-Żurawska, M. 2006. The Influence of the Conditioning Procedure on Potentiometric Characteristics of Solid Contact Calcium-Selective Electrodes in Nanomolar Concentration Solutions. Electroanalysis 18, No. 22, 2232 – 2242.

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.

Lian, 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, DOİ:10.1063/1.2800812. 34.

Liu, Y., Yin, F., Long, Y., Zhang, Z. and Yao, S.2003. Study of the immobilization of alcohol dehydrogenase on Au-colloid modified gold electrode by piezoelectric quartz crystal sensor, cyclic voltammetry, and electrochemical impedance techniques. Journal of Colloid and Interface Science 258, 75–81.

Lizondo-Sabater, J., Mart´ınez-Máñez, R., Sancenón F., Segu´ı, 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.

Maleki, R. Hosseinzadeh, R., Mehrabi, H., Hassanzadeh, A. and Farhadi, K. 2009. 6-Ketomethyl phenanthridine as a new carrier in the construction of a highly selective Fe(III) ion-selective membrane electrode. Turk J Chem, 33 (2009) 1-10.

Maniriho, H. 2016. Ionophores. Yüksek Lisans Tez Sunumu. www.slideshare.net/ ManirihoHillary/ionophores.

Martinez-Ma´nez, R. and Sancen, F. 2003. Ion, Fluorogenic and chromogenic chemosensors and reagents for anions. Chem. Rev., 103, 4419–4476.

Mashhadizadeh, M. H., Eskandari, K., Foroumadi, A. and Shafiee, A. 2008. Self-assembled Mercapto-Compound-Gold-Nanoparticle-Modified Carbon Paste Electrode for Potentiometric Determination of Cadmium (II). Electroanalysis 20, No. 17, 1891-1896.

Mashhadizadeh, M. H., Eskandari, K., Foroumadi, A. and Shafiee, A. 2008. Copper (II) modified carbon paste electrodes based on self-assembled mercapto compounds-gold-nanoparticle. Talanta. 76, 497-502.

Mazloum, M., Salavati-Niassary, M., Chahooki, SHM. and Amini, M.K. 2002. Silver-selective coated-wire electrode based on resorc[4]arene neutral carrier. Electroanalysis, 14(5), 376-381.

Mesko, M.F., Mello, P.A., Bizz,i C.A., Dressler, V.L., Knapp, G. and Flores, E.M. 2010. Iodine determination in food by inductively coupled plasma mass spectrometry after digestion by microwave-induced combustion. Anal Bioanal Chem., 398,1125-1131.

Miao, P., Tang, Y. and Wang, L. DNA modified $Fe_3O_4$-Au magnetic nanoparticles as selective probes for simultaneous detection of heavy metal ions. ACS Appl Mater Interfaces. 2017;9(4):3940–7.

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.

Mishra, S., Singh, V., Jain, A. and Verma, K.K. 2000. Determination of iodide by derivatization to 4-iodo-*N*,*N*-dimethylaniline and gas chromatography–mass spectrometry. Analyst,125, 459-464.

Mohamed, G.G., Nour El-Dien F. A., Frag, Y. Z. E. and Mohamed, M. E. 2013. In situ modified screen printed and carbon paste ion selective electrodes for potentiometric determination of naphazoline hydrochloride in its formulation. Journal of Pharmaceutical Analysis. 3(5):367,375.

Morf W.E., Pretsch, E. and Rooija N.F. 2009. Memory Effects of Ion-Selective Electrodes: Theory and Computer Simulation of the Time-Dep endent Potential Response to Multiple Sample Changes. J Electroanal Chem. 633(1): 137–145.

Mortazavi, K., Ghaedi, M., Tehrani, M.S. and Montazerozohori, M. 2015. The influence of nanoscale material on response properties of iodide selective Electrodes. IEEE Sensors Journal, 15, 322-332.

Mortazavi, K., Ghaedi, M., Montazerozohori, 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-Propandiimine Cadmium(II) Chloride [BCPCdCl2] Carriers: Influence of Multiwalled Carbon Nanotubes on the Response Performance. Int. J. Electrochem. Sci., 6, 4250 – 4263.

Motlagh, M. G., Taher, M. A., Ahmadi, K., Sheikhshoaie, I. 2011. Iodide selective membrane electrodes based on a Molybdenum–Salen as a neutral carrier. Materials Science and Engineering, C 31, 1625–1631.

Muratoğlu, S. 2017. Bazı Paladyum komplekslerinin iyonofor olarak kullanıldığı iyodür-seçici elektrotların yapımında yeni yaklaşımlar, Doktora tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Ankara.

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.

Nagy, X. and 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.

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.

Ourari A., Tennah F., Ruíz-Rosas R., Aggoun D. and Morallón E. 2018. Bentonite Modified Carbon Paste Electrode as a Selective Electrochemical Sensor for the Detection of Cadmium and Lead in Aqueous Solution. Int. J. Electrochem. Sci., 13 (2018) 1683 – 1699, doi: 10.20964/2018.02.35.

Pabby, A.K., Rizvi, SSH. and Sastre, A.M. 2015. Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological applications. Kolev, S.D., Almeida, M.I.G.S., Cettrall, R. W. Chapter 27, "Polymer Inclusion Membranes", CRC Press, Taylor and Francis group, Boca Raton 33487-2742. pages 723-736, Florida.

Parra, E.J., Rius, F.X. and Blondeau, P. 2013. A potassium sensor based on non-covalent functionalization of multi-walled carbon nanotubes. Analyts. 138: 2698-703. DOİ: 10.1039/c3an00313b.

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., Shamsipurb, M. and Ganjalia, 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.

Qin, Y., Peper, S. and Bakker, E. 2002. Plasticizer-free polymer membrane ion-selective electrodes containing methacrylic copolymer matrix. Electroanalysis, 14, No. 19-20.

Ramezani, S., Mashhadizadeh, M.H., Ghobadi, M. and Jalilian, S. 2016. Silica gel/ gold nanoparticles/ $(NS)_2$ ligand nanoporous platform-modifie ionic liquid carbon paste electrode for potentiometric ultratrace assessment of Ag (I). Int. J. Environ. Sci. Techol. 13:2175-2188.

Ratanawimarnwong, N., Amornthammarong, N., Choengchan, N., Chaisuwan, P., Amatatongchai. 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.

Ristic, D. and Glibetic, M. 2015. Iodine: Physiology. Encyclopedia of food and healthy. 444-451.

Schmidtchen, F.P. and Berger, M. 1997. Artificial organic host molecules for anions, Chem. Rev., 97, 1609–1646.

Sebotsa, M.L.D., Dannhauser, A., Jooste, P.L. and Joubert, G. 2003. Prevalance of goitre and urinary iodine status of primary-school children in Lesotho. Bull World Health Organ, 2013;81.

Shamsipur, M. and Mashhadizadeh, M.H. 2001. Cadmium ion-selective electrode based on tetrathia-12-crown-4. Talanta, 53, 1065-1071.

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.

Shariyati, M, Zamani H.A:, Dehnavi, A. and Abedi M.R. 2014. Construction of a $Fe^{3+}$ carbon paste electrode based on multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)/Nanosilica. Int. J. Electrochem. Sci., 9,8320-8329.

Sharma, S. and Sharma, K. K. 2014. Highly selective iodide–membrane electrode Based on [CoL] $SO_4$. 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.

Shirzadmehr, A., Rezaei, M., Bagheri, H. and Khoshsafar, H. 2016. Novel potentiometric sensor for the trace-level determination of $Zn^{2+}$ based on a new nanographene/ ion imprinted polymer composite. International Journal of Environmental Analytical Chemistry. Vol.96, No. 10,929-944.

Sholer, R. P. and Simon, W. 1970. Ammonium-selective Electrode. Chimia, 24, 372-379.

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.

Skoog, D.A., Holler, F.J. and Nieman, T.A. 1998. Enstrümental analiz ilkeleri, V. Baskı, Bilim Yayıncılık, 849 s., Ankara.

Sohrabi-Gilani, N., Nasirtabrizi, M. H., Parchehbaf, A. J. 2018. A new multiwalled carbon nanotube/copolymer based Ag (I) carbon paste electrode for potentiometric measurements. Measurement. Vol. 125, 84-91.

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., 8, 8718-8729.

Somer, G., Kalaycı, Ş. and Ekmekci G.2001. Preparation and application of iodide-mercury selective membrane electrode based on ion exchangers. Sensors and Actuators B, 81, 122-127.

Stefanac, Z. and Simon, W. 1966. Highly selective cation electrode systems based on in-vitro behaviour of macrotetrolides in membrans. Chimia, 20, 436-440.

Švancara, I., Konvalina, J., Schachl, K., Kalcher, K. and Vytřas, K. 1998. Stripping voltammetric determination of iodide with synergistic accumulation at a carbon paste electrode. Electroanalysis,10, No.6.

Švancara, I., Ogorevc, B. Nović, M. and Vytřas, K. 2002. Simple and rapid determination of iodide in table salt by stripping potentiometry at a carbon paste electrode. Anal. Bioanal. Chem., 372: 795-800.

Švancara, I., Vytřas, K., Barek, J. and Zima, J. 2001. Carbon paste electrodes in modern electroanalysis. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 31(4): 311-345.

Švancara, I., Vytřas, K., Kalcher, K., Walcarius, A. and Wang J. 2008. Carbon paste electrodes in facts, numbers and notes: A review on the occasion of the 50-years jubilee of carbon paste in electrochemistry and electroanalysis. Electroanalysis, 21, No.1, 7-28.

Tamaddon, A. and Asghari, A. 2018. Potentiometric Determination of Salbutamol using Carbon Paste Electrode Assisted with Multi-Walled Carbon Nanotubes. Anal. Bioanal. Electrochem., Vol. 10, No. 2, 2018, 230-238.

Tiwari, I., Singh, K. P. and Singh, M. 2009. An Insight Review on the Application of Polymer-Carbon Nanotubes Based Composite Material in Sensor Technology. Russian Journal of General Chemistry. Vol. 79, No. 12, pp. 2685–2694.

Umezawa, Y., Bühlmann, P., Umezawa, K., Tohda, K. and Shıgeru, A., 2000. Potentiometric selectivity coefficıents of ion-selective electrodes part I. inorganic cations. International union of pure and applied chemistry, 72, 1851–2082.

Vidu, R., Rahman, M., Mahmoudi, M., Enachescu, M., Poteca, T.D. and Opric, I. 2014. Nanostructures:A platform for brain repair and dugmentation. Frantiers in Systems Neuroscience, Vol 8, Article 91.

Vytřas, K., Švancara, I. and Metelka, R. 2009. Carbon paste electrodes in electroanalytical chemistry. J. Serb. Chem. Soc., 74(10) 1021-1033.

Wang, J. 2005. Carbon-Nanotube Based Electrochemical Biosensors: A Review. Electroanalysis, 17, No. 1.

Wang, N., Wang F.,Liao Y., Liu H., Li Y. and Hea X. 2017. Potentiometric determination of urinary iodide using a nanoparticle modified carbon paste electrode. Anal. Methods, 9, 3159-3165.

Xie, Z. and Zhao, J. 2004. Reverse flow injection spectrophotometric determination of iodate and iodide in table salt. Talanta 63 (2004) 339–343.

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.

Yebra, M.C. and Cespon, R.M., 2000. Indirect automatic determination of iodide by flame atomic absorption spectrometry. Anal. Chim. Acta, 405; 191.

Yeom, J., Won, M. and Shim, Y. 1999. Voltammetric determination of the iodide ion with a quinine copper (II) complex modified carbon paste electrode. Journal of Electroanalytical Chemistry 463 (1999) 16-23.

Yin, T. and Qin, W. 2013. Applications of nanomaterials in potentiometric sensors. Trends in Analy. Chem., 51, 79-86.

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.

Zaheiritousi, N., Zamani, H.A., Abedi, M. R. and Meghdadi, S. 2017. Fabrication of a new modified $Tm^{3+}$ carbon paste sensor using multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and nanosilica based on 4-hydroxy salophen. Int. J. Electrochem. Sci., 12, 2647-2657.

Zamani, H.A., Ganjali, M.R., Faridbod, F. and Salavati-Niasari, M. 2012. Heptadentate Schiff-base based PVC membrane sensor for Fe(III) ion determination in water samples. Materials Science and Engineering, C32,564-568.

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.

Zhou, W., Chai, Y., Yuan, R., Guo, J., Wu, X.. 2009. Organically nanoporous silica gel based on carbon paste electrode for potentiometric detection of trace Cr(III). Analytica Chimica Acta 647,210–214.

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.

# ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Sezen İrem KAFTANOĞLU

Doğum Yeri : İSTANBUL

Doğum Tarihi : 28.12.1992

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu:

Lise : İstanbul Erenköy Kız Lisesi (2010)

Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü (2015)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı (Eylül 2015-Temmuz 2018)