

T.C.
ERZİNCAN BİNALİ YILDIRIM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BÜTÜNÜYLE KATI-HAL KOMPOZİT POTANSİYOMETRİK
İYODÜR SEÇİCİ ELEKTROT VE POTANSİYOMETRİK
UYGULAMALARI

Semra YILMAZ

Danışman: Prof. Dr. Fatih ÇOLDUR

NANOBİLİM VE NANOTEKNOLOJİ
ANABİLİM DALI

ERZİNCAN
2023

Her Hakkı Saklıdır.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BÜTÜNÜYLE KATI-HAL KOMPOZİT POTANSİYOMETRİK İYODÜR SEÇİCİ ELEKTROT ve POTANSİYOMETRİK UYGULAMALARI

Semra YILMAZ

Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Nanobilim ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Fatih ÇOLDUR

Bu tez çalışmasında, iyodür iyonu tayini için potansiyometrik bir katı-hal kompozit iyon seçici elektrot (İSE) geliştirildi. Elektrotun yapısında sentezi gerçekleştirilen Cıva(II)-Salisilaldehit tiyosemikarbazon kompleksi (1:1) iyonofor madde olarak kullanıldı. Seçici kompozit tabakanın optimizasyonu için, sentezlenen madde kullanılarak grafit, çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT), plastikleştirici, iyonikleştirici ve ortam sağlayıcılar kullanılarak farklı kompozisyonlarda kompozit iyon seçici elektrotlar hazırlandı ve potansiyometrik performans özellikleri test edildi. En iyi potansiyometrik performans özelliklerini 10 mg cıva(II)-salsilaldehit tiyosemikarbazon kompleksi, 26 mg dioktilftalat (DOP) plastikleştiricisi, 5 mg MWCNT, 4 mg metiltioktilamonyum klorür (MTOA-Cl) ve 65 mg grafit bileşimine sahip elektrotun sergilediği belirlendi. Bu elektrotun doğrusal çalışma aralığı, 1.0×10^{-5} - 1.0×10^{-1} M; eğim değeri -55.2 mV/on katlık konsantrasyon değişimi; tayin sınırı, 9.0×10^{-6} M; pH çalışma aralığı, 4-8 ve cevap zamanı, ≈ 60 s olarak belirlendi. Elektrotun iyodür iyonlarına karşı oldukça tekrarlanabilir, kararlı ve seçici potansiyometrik cevap sergilediği görülmüştür. Elektrotun analitik uygulaması sentetik çözeltilerde iyodür iyonunun titrasyonunda indikatör elektrot olarak kullanımıyla ve guatr hastalığının tedavisinde kullanılan bir ilacın KI içeriğinin standart ekleme yöntemiyle belirlenmesinde kullanımı ile gerçekleştirildi.

2023, 68 Sayfa

Anahtar Kelimeler: İyodür tayini, İyodür-seçici elektrot, Kompozit elektrot, Potansiyometrik sensör, Potansiyometrik tayin

ABSTRACT

MSc Thesis

ALL SOLID-STATE COMPOSITE IODIDE-SELECTIVE POTENTIOMETRIC ELECTRODE AND ITS POTENTIOMETRIC APPLICATIONS

Semra YILMAZ

Erzincan Binali Yıldırım University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Nanoscience and Nanotechnology

Supervisor: Prof. Dr. Fatih ÇOLDUR

In this thesis, a potentiometric solid-state composite ion selective electrode (ISE) was developed for iodide ion determination. The synthesized mercury(II)-salcinaldehyde thiosemicarbazone complex (1:1) was employed as ionophore material in the electrode structure. For the optimization of the selective composite layer, composite ion selective electrodes with different compositions were prepared using the synthesized complex, graphite, multi-walled carbon nanotube (MWCNT), plasticizer, ionic additive and media providers, and their potentiometric performance characteristics were tested. It was determined that the electrode with the composition of 10 mg Mercury(II)-salcinaldehyde thiosemicarbazone complex, 26 mg dioctylphthalate (DOP) plasticizer, 5 mg MWCNT, 4 mg methyltriethylammonium chloride (MTEA-Cl) and 65 mg graphite exhibited the best potentiometric performance properties. Linear operating range, slope value, detection limit, pH operating range and response time of the electrode were determined as 1.0×10^{-5} - 1.0×10^{-1} M, 55.2 mV/decade, 9.0×10^{-6} M, 4-8, and ≈ 60 s, respectively. It has been observed that the electrode exhibits a highly reproducible, stable and selective potentiometric response to iodide ions. The analytical application of the electrode was carried out by using it as an indicator electrode in the titration of iodide ion in synthetic solutions and by using the standard addition method to determine the KI content of a drug used in the treatment of goiter.

2023, 68 pages

Keywords: Iodide determination, Iodide selective electrode, Composite electrode, Potentiometric sensor, Potentiometric determination

TEŞEKKÜR

Öncelikle, bana rehberlik eden danışmanım Prof. Dr. Fatih ÇOLDUR'a teşekkür etmek istiyorum. Değerli zamanını bana ayırıp bu tezin gelişimindeki her adımda destek verdiği için minnettarım. Sayesinde bu araştırmayı daha sağlam bir temel üzerine inşa edebildim ve araştırmamın ilerleme sürecinde doğru yönleri bulmama yardımcı oldu.

Ayrıca, bu çalışmanın gerçekleştirilmesindeki katkılarından dolayı Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı ile Fen Bilimleri Enstitüsü Nanobilim ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı'nın değerli öğretim üyelerine özellikle de Prof. Dr. Osman ÇUBUK'a teşekkür etmek istiyorum. Bilgi ve tecrübelerini paylaşarak benim eğitimim ve akademik gelişimim üzerinde olumlu bir etki yarattılar.

Bunun yanında tez çalışmalarım süresince beni cesaretlendiren ve motivasyonumu yükselten, beni gönülden destekleyen canım babama ve her koşulda yanımda olan canım aileme teşekkür ederim. Sabırları, destekleri ve inançları olmadan bu çalışmayı tamamlamam mümkün olmazdı. Sevgi ve desteklerinizle beni motive ederek başarımın arkasında durdunuz.

Son olarak, tüm laboratuvar çalışma arkadaşlarıma teşekkür etmek istiyorum. Sizlerle olan işbirliği ve ortak çalışmalarımız benim için çok değerliydi. Bu süreçte sizlerin desteğiyle daha iyi bir araştırmacı olma fırsatı yakaladım. Bu çalışmanın tamamlanmasında katkısı olan herkese teşekkür etmek istiyorum.

Semra YILMAZ

Temmuz, 2023

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ.....	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	4
3. KURAMSAL TEMELLER.....	13
3.1. Potansiyometri.....	13
3.2. Potansiyometrienin Potansiyel Değerini Okunma Çalışma Prensibi	13
3.3. Potansiyometrik Yöntemlerde Tayin İlkesi.....	14
3.4. Potansiyometrik Ölçüm Sisteminin Elemanları	16
3.4.1. Referans elektrotlar.....	16
3.4.2. İndikatör elektrot	19
3.5. İyon Seçici Elektrotlar	20
3.6. İyon Seçici Elektrotların Performans Özellikleri	22
3.6.1. Doğrusal çalışma aralığı	22
3.6.2. Cevap zamanı.....	22
3.6.3. pH çalışma aralığı	24
3.6.4. Kullanım ömrü	25
3.6.5. Tekrarlanabilirlik	26
3.6.6. Tayin limiti	26
3.6.7. Seçicilik	27
3.7. Karbon Nanotüpler ve İyon-Seçici Elektrotlarda Kullanımı.....	30
4.MATERYAL ve YÖNTEM.....	33
4. 1. Kullanılan Kimyasallar.....	33
4. 2. Kullanılan Cihazlar.....	33
4. 3. Standart Çözeltiler.....	33

4.4. Civa(II)-Salsilaldehit Tiyosemikarbazon Kompleksinin (1:1) Sentezi	33
4.5. Elektrotların Hazırlanması	34
5.ARAŞTIRMA BULGULARI.....	35
5.1.Optimum Kompozit Bileşiminin Araştırılması	35
5.1.1. İyonofor etkisinin araştırılması.....	35
5.1.2. Plastikleştirici etkisinin araştırılması.....	36
5.1.3. MWCNT etkisinin araştırılması	37
5.1.4. İyonikleştirici etkisinin araştırılması	38
5.2. Optimum Kompozit Bileşiminin Belirlenmesi.....	40
5.3. İyodür-Seçici Elektrotun Potansiyometrik Performans Özellikleri.....	41
5.3.1. İyodür -seçici elektrotun kalibrasyon eğrisi, duyarlılık, gözlenebilme sınırı ve doğrusal çalışma aralığı	41
5.3.2. İyodür-seçici elektrotun cevap zamanı.....	43
5.3.3. İyodür -seçici elektrotun tekrarlanabilirliği.....	43
5.3.4. İyodür-seçici elektrotun pH çalışma aralığı.....	44
5.3.5. İyodür-seçici elektrotun seçiciliği.....	45
5.3.6. İyodür-seçici elektrotun kullanım ömrünün belirlenmesi.....	47
5.3.7. İyodür-seçici elektrotun karalılığının belirlenmesi.....	48
5.4.İyodür-Seçici Elektrotun Elektroanalitik Uygulaması	49
5.4.1. Potansiyometrik titrasyon	49
5.4.2. Gerçek numune analizi	50
6. SONUÇLAR.....	52
KAYNAKLAR	53

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1.	Potansiyometrik bir sistemin bileşenleri.....	13
Şekil 3.2.	Potansiyometrenin çalışma prensibinin şematik gösterimi.....	14
Şekil 3.3.	Kalomel referans elektrot.....	18
Şekil 3.4.	Ag/AgCl referans elektrot.....	19
Şekil 3.5.	IUPAC'a göre cevap zamanını gösteren bir grafik.....	23
Şekil 3.6.	IUPAC'a göre $\Delta E/\Delta t$ cevap zamanını gösteren bir grafik.....	23
Şekil 3.7.	Farklı derişimlerdeki bir X iyonu için pH-potansiyel grafiğı	25
Şekil 3.8.	İyon seçici bir elektrotun tekrarlanabilirliğı	26
Şekil 3.9.	IUPAC'a göre tayin limiti.....	27
Şekil 3.10.	Grafen, SWCNT ve MWCNT	31
Şekil 4.1.	Karbon pasta kompozit elektrotların hazırlanmasının şematik gösterimi....	34
Şekil 5.1.	İyodür-seçici elektrotun potansiyometrik cevabı.....	41
Şekil 5.2.	İyodür seçici elektrotun cevap eğrisi	42
Şekil 5.3.	İyodür seçici elektrotun doğrusal çalışma aralığında elde edilen kalibrasyon grafiğı	42
Şekil 5.4.	İyodür seçici elektrotun cevap süresi.....	43
Şekil 5.5.	İyodür-seçici elektrotun tekrarlanabilirliğı	44
Şekil 5.6.	İyodür-seçici elektrotun $1,0 \times 10^{-3}$ ve $1,0 \times 10^{-2}$ M iyodür çözeltilerindeki potansiyometrik cevabının ortamın pH'sine bağılı olarak değışimi.	45
Şekil 5.7.	İyodür-seçici elektrotun iyodür ve farklı iyonik türlerin farklı konsantrasyonlarına karşılık elde edilen cevap eğrileri	46
Şekil 5.8.	İyodür-seçici elektrotun kullanım ömrü.....	48
Şekil 5.9.	İyodür-seçici elektrotun kararlılığı	49
Şekil 5.10.	İyodür iyonunun Ag(I) iyonu ile titrasyonunda sensörün indikatör elektrot olarak kullanımı. (A) $1,0 \times 10^{-2}$ M Ag(I) çözeltisi ile 50 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M NaI çözeltisinin (B) $1,0 \times 10^{-3}$ M Ag(I) çözeltisi ile 50 mL $1,0 \times 10^{-4}$ M NaI çözeltisinin titrasyonu	50

TABLÖLER LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 5.1. İyodür-seçici elektrotun potansiyometrik performans özelliklerine iyonofor miktarının etkisi.....	36
Tablo 5.2. Farklı plastikleştiriciler kullanılarak hazırlanan iyodür-seçici elektrotun performans özellikleri	37
Tablo 5.3. İyodür-seçici elektrotun potansiyometrik performans özelliklerine MWCNT miktarının etkisi.....	38
Tablo 5.4. Sodyumtetrafenilborat iyonikleştiricisinin farklı miktarlarda kullanılarak hazırlanan iyodür-seçici elektrotun performans özellikleri.....	39
Tablo 5.5. MTOA-Cl iyonikleştiricisinin farklı yüzdeleri kullanılarak hazırlanan iyodür-seçici elektrotun performans özellikleri	39
Tablo 5.6. Optimum kompozit bileşimi için farklı kompozisyonlarda hazırlanan elektrotların performans özellikleri	40
Tablo 5.7. İyodür-seçici elektrotun bazı türlere karşı ayrı çözelti metodu kullanılarak hesaplanan seçicilik katsayıları.	47
Tablo 5.8. İyodür-seçici elektrotun iyodür içerikli ilaç analizinde kullanımı.....	51

SİMGELER ve KISALTMALAR

Simgeler

a_A Ana iyon aktivitesi

a_A' Ana türün ana tür ilavesinden sonraki aktivitesi

a_B Bozucu türün aktivitesi

E İndikatör Elektrot Potansiyeli

E^0 Standart Elektrot Potansiyeli

E_A Ana İyon Çözeltisinin Potansiyeli

E_B Bozucu Türün Çözeltisinin Potansiyeli

F Faraday Sabiti

$K_{A,B}^{pot}$ B Türüne Karşı A Türünün Seçicilik Katsayısı

n Alınıp Verilen Elektron Sayısı

R İdeal Gaz Sabiti

R^2 Belirleme Katsayısı

S Elektrodun Doğrusal Potansiyometrik Cevabının Eğimi

T Mutlak Sıcaklık

t_{95} Denge Potansiyelinin %95'ine Ulaşılması İçin Geçen Süre

Z_A Ana İyon Yüğü

Z_B Bozucu Türün Yüğü

$\Delta E/\Delta t$ Birim Zamanda Elektrot Potansiyelinde Meydana Gelen Değişim

Kısaltmalar

ABD Amerika Birleşik Devletleri

Ag/AgCl Gümüş/Gümüş Klorür

DBPDibütil Ftalat

DOPDioktil Ftalat

DOSDioktil sebekat

IUPACUluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği

İSEİyon seçici elektrot

MTOA-Cl Metiltrioktilamonyumklorür

MWCNT Çok duvarlı karbon nanotüp

o-NPOE o-Nitrofeniloktileter

PVCPoli(vinilklorür)

NaTPBSodyumtetrafenilborat

THF Tetrahidrofuran



1. GİRİŞ

İyot, beyin fonksiyonlarının ve hücre büyümesinin gelişmesinde önemli rol oynayan tiroit hormonlarının önemli bir parçasıdır ve eksikliği nörolojik gelişimde ciddi gecikmelere neden olmaktadır (Jakmunee vd., 2001). Fazla iyot veya iyodür guatr ve hipotiroidizmin yanı sıra hipertiroidizme neden olabilir; bu nedenle doğal sularda ve biyolojik numunelerde iyodür tayini çevresel ve biyolojik açıdan önemlidir. Bu biyolojik olarak önemli durum çok düşük bir konsantrasyonda meydana geldiğinden, iyodürün düşük konsantrasyon seviyelerinde belirlenmesi için çok sayıda analitik yöntem bildirilmiştir. Bu yöntemlerin çoğu pahalı enstrümantasyon, oldukça karmaşık ölçüm teknikleri, düşük duyarlılık, uzun zaman alma (klasik titrimetri veya spektrofotometri) ve / veya özellikle atık su gibi karmaşık matrislerde ön işlem gerektirme gibi birçok dezavantaja sahiptirler. Potansiyometrik tayin temelli iyon seçici elektrotlar basit bir yöntem olarak, hız, hazırlık ve işlem kolaylığı, basit enstrümantasyon, kısa analiz süresi, geniş çalışma aralığı, uygun seçicilik ve düşük maliyet gibi çeşitli avantajlar sunar.

Polimerik membranlara dayalı iyon seçici elektrotlarla karşılaştırıldığında modifiye karbon pasta kompozit elektrotlar, çok daha düşük omik direnç, çok kararlı yanıt ve yüzeylerinin kolay yenilenmesi gibi avantajlara sahiptir. Bu avantajlarından dolayı çalışmada hazırlanacak olan elektrotlar kompozit karbon pasta tipi elektrotlar olarak seçildi.

Salisilaldehit tiyosemikarbazon (STSC), çeşitli metal iyonları ile kararlı kompleksler oluşturan spesifik bir tiyosemikarbazon ligandıdır. Bu kompleksler ilginç özellikler göstermiş ve farklı alanlarda uygulama bulmuştur. Salisilaldehit tiyosemikarbazon, iki dişli bir ligand görevi görür, yani tiyosemikarbazon kısmının hem kükürt hem de azot atomları aracılığıyla metal iyonlarına koordine olur. Bu ligand, bir ligandın tek bir metal iyonuna koordine olduğu mononükleer kompleksler veya iki ligandın iki metal merkezi arasında köprü kurduğu çift çekirdekli kompleksler oluşturabilir. Salisilaldehit tiyosemikarbazon kompleksleri, bakır, nikel, kobalt, demir ve çinko gibi geçiş metallerinin yanı sıra cıva ve gümüş gibi metaller dahil olmak üzere çeşitli metal iyonlarıyla oluşturulmuştur. (Petrasheuskaya vd., 2020; Laly ve Parameswaran 1989; Enyedy vd., 2012)

Kompleksleşme spesifik metal iyonuna, koordinasyon tercihlerine ve ligandın sterik ve elektronik özelliklerine bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir. Salisilaldehit tiyosemikarbazon komplekslerinin genellikle tek başına serbest liganddan daha iyi ve önemli derecede antikanser aktivite gösterdiği bulunmuş ve antikanser uygulamalarına yönelik çalışmalar ortaya konmuştur(Jyothi ve Pulivarthi 2022). Yine antimikrobiyal özellikler sergiledikleri, mikrobiyal enfeksiyonlarla savaşmak için tek başlarına veya diğer ilaçlarla kombinasyon halinde antimikrobiyal maddeler olarak araştırılmıştır(Ibrahim vd., 2022). Salisilaldehit tiyosemikarbazonun metal iyonları için seçici sensörler geliştirilmesinde kullanıldığı çalışmalara da literatürde rastlanılmaktadır(Chandra vd., 2013; Mahajan vd., 2003). Salisilaldehit tiyosemikarbazon komplekslerinin, çeşitli reaksiyonlarda katalitik aktivite gösterdiği, yükseltgeme, indirgeme ve hidroliz reaksiyonlarında katalizör veya yardımcı katalizör olarak işlev gördükleri çeşitli çalışmalarda gösterilmiştir (Dkhar vd., 2020; Rogolino vd., 2015).Salisilaldehit tiyosemikarbazon kompleksleri, sulu çözeltilerden metal iyonlarının ekstraksiyonu ve geri kazanımı çalışmalarında araştırılmıştır. Ligandın koordinasyon özellikleri, belirli metal iyonlarının seçici ekstraksiyonunu kolaylaştırarak bunların karmaşık karışımlardan ayrılmasını ve geri kazanılmasını sağladığı ifade edilmiştir. Salisilaldehit tiyosemikarbazonun metal iyonları ile oluşturduğu komplekslerin, özellikle tıp, analitik kimya, kataliz ve metal ekstraksiyonu alanlarında potansiyel uygulamalara sahip olduğu görülmektedir.

Tez çalışması kapsamında metal katyonlarıyla kuvvetli kompleks oluşturunca özelliği bulunan ve bir tiyosemikarbazon türevi olan salisilaldehit tiyosemikarbazon bileşiğinin Cıva(II) iyonu ile 1:1 birleştirilmesiyle elde edilen Cıva(II)-salisilaldehit tiyosemikarbazon kompleksi iyonofor madde olarak grafit/çok duvarlı karbon nanotüp/parafin yağı(veya plastikleştirici) /metil trioktil amonyumklorür kompozit yapısına katkılanarak bütünüyle katı hal kompozit membran iyodür seçici potansiyometrik bir sensör geliştirildi. Tez çalışmasında, düşük konsantrasyonlarda iyot tayininin önemi ve bu alandaki ihtiyaç göz önüne alınarak ilk defa bahsi geçen metal kompleksi elektro aktif madde olarak kullanılarak, bir takım potansiyometrik performans özellikleri literatürde var olanlarla karşılaştırıldığında daha iyi olması planlanan bütünüyle katı hal kompozit iyodür seçici bir elektrot üretiminin gerçekleştirilmesi amaçlandı. Yine geliştirilen elektrot kullanılarak bazı numunelerde iyodür tayininin

başarısının standart yöntemden (Ag^+ ile titrimetrik analiz) elde edilen sonuçlarla kıyaslanarak ortaya kondu.



2. KAYNAK ÖZETLERİ

Belirli iyonların saptanması ve miktarının belirlenmesi için seçici elektrotların geliştirilmesi ve optimizasyonu, analitik kimya, çevresel izleme ve biyomedikal araştırma dahil olmak üzere çeşitli alanlarda büyük önem taşımaktadır. İlgilenilen farklı iyonlar arasında iyodür (I^-), biyolojik önemi, çevresel etkisi ve çeşitli kimyasal işlemlerde yer alması nedeniyle çok önemli bir rol oynar. Güvenilir ve verimli iyodür seçici elektrotlar tasarlamak ve oluşturmak için bu konudaki mevcut literatürü gözden geçirmek önemlidir. Kapsamlı bir literatür taraması, iyodür seçici elektrotların geliştirilmesinde kullanılan ilerlemeleri, zorlukları ve potansiyel stratejileri anlamada temel bir adım olarak hizmet eder. Alandaki araştırmacılar tarafından kullanılan çeşitli malzemeler, algılama mekanizmaları ve optimizasyon teknikleri hakkında değerli bilgiler sağlar. Yine iyodür seçici elektrotlarla ilişkili mevcut boşlukları, sınırlamaları ve zorlukları belirlemeye yardımcı olur. Bu bağlamda; iyodür-seçici potansiyometrik elektrotlarla ilgili mevcut literatür incelenmiş, yapılan çalışmalardan dikkat çekici olanların bir kısmı bu bölümde özetlenmiştir.

Abbas (2003) bu çalışmada iyodür tayini için setiltrimetilamonyum iyodür (STMAI) iyon çiftine dayalı bir karbon pasta elektrotu tasarlamış ve performans özellikleri incelemiştir. Elektrotun $25^{\circ}C$ 'de $4 \times 10^{-5} M$ - $1 \times 10^{-1} M$ konsantrasyon aralığında doğrusal cevap sergilediği ve $4 \times 10^{-5} M$ 'lik bir tayin sınırına sahip olduğu bulunmuştur. Elektrotun pH çalışma aralığı 5.0-9.0, cevap zamanı 45s ve her on katlık konsantrasyon değişimindeki ortalama Nernst eğiminin $-55,0 \pm 0,4$ mV bir olduğu ifade edilmiştir. CTMAI-CPE'nin bazı yaygın iyonlara kıyasla iyodür iyonuna karşı yüksek seçiciliğe sahip olduğu bulunmuştur. Kas gevşetici bir ilaç olan Flaxedil (gallamine triethiodide) ampullerinde iyodür tayininde %1,53'lük bağıl standart sapma ile ortalama %101,83'lük bir geri kazanım değeri elde edilmiştir. Elektrot tuzlu suda iyodür tayini için analitik uygulaması gerçekleştirilmiş; sonuçların Metrohm marka iyodür ISE kullanılarak elde edilenlerle uyumlu analiz sonuçları verdiği görülmüştür. Elektrotla, iyodür tayini için potasyum iyodür standart çözeltisinde $Hg(II)$ ve fenilcıva(I) ile potansiyometrik titrasyon gerçekleştirilmiştir.

Bir diğerk çalışmada, Farhadi vd. (2004) [5,10,15,20-Tetrakis(4-N,N-dimetilaminobenzen)porfirinato]Mn(III)asetat (MnTDPAc), iyodür seçici PVC membran elektrotun yapısında iyonofor madde olarak kullanılmıştır. Sensörün, Cl⁻ ve ClO₄⁻ gibi lipofilik anyonlar ve salisilat anyonu ile karşılaştırıldığında yalnızca iyodür iyonuna karşı mükemmel bir seçicilik sergilediğı bulunmuştur. Aynı zamanda 1,0 x10⁻² M ile 7,5 x10⁻⁶ M konsantrasyon aralığında gibi geniş doğrusal cevap sergilediğı ve her on katlık konsantrasyon değışiminde -59,4 ± 1,2 mV'luk eğime sahip bir Nernst yanıtı sergilediğı ifade edilmiştir. Elektrotun kullanım ömrü en az 2 ay olarak rapor edilmiştir. Elektrot iyodür iyonlarının potansiyometrik titrasyonunda ve ayrıca deniz suyu numunelerinden ve ilaç formülasyonlarından iyodür miktarının belirlenmesinde başarılı bir şekilde indikatör elektrot olarak kullanılmıştır.

Ganjali vd. (2002) tarafından gerçekleştirilen bir başka çalışmada; yeni bir seryum salen kompleksine dayanan oldukça seçici bir PVC membran elektrotu geliştirilmiştir. Sensörün birçok yaygın organik ve inorganik anyona göre iyodür iyonuna anti Hofmeister seçicilik dizisine uyan bir seçicilik sergilediğı belirtilmiştir. Hazırlanan elektrot her on katlık konsantrasyon değışiminde 57,5 mV eğim ve 6,0x10⁻⁶ M tayin limiti ile 5.0x10⁻²-8.0x10⁻⁶ M'lik geniş bir konsantrasyon aralığında iyodür iyonuna doğrusal cevap sergilemiştir. Bunun yanında elektrotun hızlı bir cevap süresine sahip olduğı ve pH çalışma aralığının 3.0-11.0 arasında olduğı bulunmuştur. Hazırlanan elektrotun analitik uygulaması Ag⁺ iyonlarının potansiyometrik titrasyonunda indikatör elektrot şeklinde kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Literatürdeki bir diğerk çalışmada Benvidi vd. (2008) bakır (II)-bis-N fenilsalisildenaminato kompleksine dayanan iyodür iyonu seçici bir PVC membran elektrot geliştirilmiştir. Elektrot, yaygın inorganik anyonlara göre iyodür iyonu için iyi bir seçicilik göstermiştir. Elektrotun 5,0x10⁻⁶-1,0 x10⁻¹ mol L⁻¹ konsantrasyon aralığında doğrusal cevap sergilediğı, 3,0x10⁻⁶ M'lık bir tayin limitine sahip olduğı ve her on katlık konsantrasyon değışiminde ortalama -58.6±0.4 mv'luk bir eğim gösterdiğı ifade edilmiştir. Önerilen elektrot, I⁻ 'nin Ag⁺ iyonu ile potansiyometrik titrasyonunda ve sodyum klorür tuzundaki iyodürün belirlenmesinde bir indikatör elektrot olarak kullanılmıştır.

Latif ve Saraj (2007) tarafından gerçekleştirilen başka bir çalışmada oldukça basit ve oldukça seçici bir potansiyometrik katı hal iyodür elektrotu imal edilmiştir. Sensör, gerektiğinde kolayca yenilenebilen çok ince bir gümüş-kalay oksit filminden oluşturulmuştur. Elektrotun kalibrasyon grafiğinin $1,0 \times 10^{-6}$ ile $1,8 \times 10^{-2}$ M konsantrasyon aralığında doğrusal olduğu ve cevap zamanının 10 saniyeden az olduğu bulunmuştur. Eğim, pH'tan etkilenmiş ve her on katlık konsantrasyon değişiminde 57,1 mV- 64,8 mV arasında değişen bir eğim sergilediği ifade edilmiştir . Sensörün iki çözelti yöntemiyle belirlenen seçicilik katsayıları siyanür ve sülfür dışındaki diğer olası girişim yapan anyonlarına iyodür iyonuna karşı bir girişim etkisinin olmadığını göstermiştir.

Bir başka çalışmada Zare vd.(2005) kobalt-salofen kompleksine dayanan iyodür iyonuna seçiciliği hayli yüksek olan bir PVC membran elektrot tasarlamışlardır. Sensör, birçok yaygın anyonla karşılaştırıldığında iyodür iyonunun karşı anti-Hofmeister seçicilik sıralamasında bir seçicilik sergilemiştir. Elektrotun $5,0 \times 10^{-7}$ ile $1,0 \times 10^{-1}$ mol L⁻¹ konsantrasyon aralığında doğrusal cevap sergilediği, her on katlık konsantrasyon değişiminde ortalama-58,9 mV Nernst eğimine ve $3,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ tayin limitine sahip olduğu gözlenmiştir. Elektrotun pH çalışma aralığı 3.1-9.8, cevap zamanı 15s ve kullanım ömründe yaklaşık 2 ay olarak rapor edilmiştir. Önerilen elektrot, yemek tuzundaki iyodürün doğrudan tayininde ve I⁻'nin Ag⁺'ya karşı potansiyometrik titrasyonunda başarıyla bir indikatör elektrot olarak kullanılmıştır.

Bir başka çalışmada Ibupoto vd. (2013) suda kimyasal büyütme yöntemiyle, ZnO nanotüpler, altın kaplı bir cam substrat üzerinde üretilmiştir. Bu çalışma ile ilk kez nanomalzeme esaslı bir iyodür seçici elektrot geliştirilmiştir. ZnO nanotüpler mikonazol iyon değiştirici ile fonksiyonel hale getirilmiştir. İyodür iyon sensörü, geniş bir konsantrasyon aralığında (1×10^{-6} ile 1×10^{-1} M) doğrusal bir yanıt sergilemiştir. Önerilen elektrotun tayin limiti 5×10^{-7} M olarak bulunmuştur. Ayrıca pH, sıcaklık, katkı maddesi, plastikleştirici ve stabilizatörün iyodür iyonu seçici elektrotun potansiyometrik cevabına etkileri incelenmiştir. Elektrotun 5 s'den daha kısa bir cevap zamanına ve yaygın organik ve inorganik anyonlarına göre iyodür iyonuna karşı yüksek seçiciliğe sahip olduğu belirtilmiştir. Çalışmada geliştirilen elektrotun çevresel su numunelerinde, farmasötik ürünlerde ve diğer gerçek numunelerde iyodür iyonunun tayini için kullanılabileceği ortaya koymuştur.

Benvidi vd.(2011) tarafından yapılan bir başka çalışmada iyonofor olarak bakır(II) bis(N-2-bromofenilsalisildenaminato)'nın kullanıldığı bir PVC membran iyodür seçici elektrot önerilmiştir. Elektrot, inorganik anyonlar ile test edilmiş ve iyodür iyonu için iyi bir seçicilik gösterdiği gözlenmiştir. Bu elektrot, 25 °C'de her on konsantrasyon değişiminde -57,8 mV'lik bir eğimle Nernst davranışı sergilemiştir. Önerilen elektrotun, $5,0 \times 10^{-6}$ mol/L tayin limiti ile $1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M konsantrasyon aralığında doğrusal bir cevap sergilediği bulunmuştur. Önerilen elektrot, su ve antiseptik örneklerdeki iyodürün belirlenmesi için uygulanmıştır.

Ghaedi vd. (2005) tarafından yapılan bir çalışmada yeni sentezlenen cıva(II) kompleksleri, Bis[N(2-metil-fenil) 4-Nitro-tiyobenzamidato]civa(II) Hg(Nmpntb)₂ ve Bis[N-fenil 3,5-Dinitro-tiyobenzamidato]civa(II) Hg(Npdntb)₂, elektroaktif madde olarak kullanılarak yüksek seçiciliğe sahip iyodür seçici PVC membran elektrotları geliştirilmiştir. Membran bileşimi, ortam pH'ı ve olası girişim yapan anyonlar dahil olmak üzere çeşitli parametrelerin elektrotların cevapları üzerine etkisi araştırılmıştır. Hg(Npdntb)₂ ve Hg(Nmpntb)₂ ile hazırlanan elektrotların sırasıyla 7×10^{-7} - 0,1 M ve 1×10^{-6} -0,1 M konsantrasyon aralığında doğrusal cevap sergilediği ifade edilmiştir. Yine her iki elektrotun iyodür konsantrasyonunun her on katlık konsantrasyon değişimi için sırasıyla ortalama $59,6 \pm 0,8$ ve $58,9 \pm 0,9$ mV eğim değerine ve 3×10^{-7} M ve 7×10^{-7} M tayin sınırlarına sahip oldukları rapor edilmiştir. Her iki elektrotun pH çalışma aralığının da 3-11 gibi geniş bir aralıkta olduğu bulunmuştur. Elektrotların cevap zamanlarının 5 s'den daha kısa olduğu ve potansiyometrik cevaplarında önemli bir farklılık olmaksızın en az 2 ay kullanılabilecekleri belirtilmiştir. Önerilen elektrotların, iyodür iyonlarına çeşitli inorganik ve organik anyonlara göre yüksek bir seçicilik gösterdiği bulunmuştur. Geliştirilen elektrotlar, sentetik karışım, atık su ve içme suyunda iyodürün doğrudan tayininde ve çöktürme titrasyonlarında da indikatör elektrotlar olarak başarıyla kullanılmışlardır.

Bir başka çalışmada, Xu vd. (2006) Cu(II)-N,N'-bis(salisiliden)-1,2-bis(p-aminofenoksi)etan 4 dişli kompleksi (Cu(II)BBAP) 'ne dayanan iyodür iyonuna karşı seçicilik gösteren yeni bir PVC temelli sıvı membran anyon seçici elektrot tanımlanmıştır. Geliştirilen elektrot, pH 2,0'de iyodür iyonuna karşı anti-Hofmeister seçicilik sıralamasına uyan bir seçicilik sergilemiştir: $I^- > SCN^- > ClO_4^- > NO_2^- > H_2PO_4^- > NO_3^-$

$\text{SO}_4^{2-} > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$. Elektrot, $5,3 \times 10^{-7}$ M tayin limiti ve her on katlık konsantrasyon değişiminde $-58,8$ mV'luk bir eğim değeri ile $8,2 \times 10^{-7} - 1,0 \times 10^{-1}$ M iyodür konsantrasyonu aralığında teorik Nernst cevabına yakın doğrusal bir davranış sergilemiştir. Önerilen elektrot, bazı ilaçlardaki iyodür içeriğinin belirlenmesinde kullanılmıştır.

Bir diğer çalışmada Dobenik vd.(1996) HNO_3 ile muamele edilen Ag tel, Hg(II) iyonlarıyla etkileştirilerek yeni bir iyodür seçici elektrot hazırlanmıştır. Elektrotun 1×10^{-6} mol/L'ye kadar düşük konsantrasyonlarda iyodürün doğrudan potansiyometrik tayini için uygun olduğu bulunmuştur. Önerilen elektrot; C vitamini, glutasyon gibi bileşiklerin dolaylı olarak potansiyometrik tayinlerinin gerçekleştirilmesinde kullanılmıştır.

Yine bir diğer çalışmada Kaftanoğlu (2018) çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) ve nanopartikül kullanarak hazırlanan iyodür seçici elektrotun performans özelliklerini araştırmıştır. Yapılan araştırma sonuçlarına göre elektrotun yapısına eklenen MWCNT çalışma aralığına etki etmese de ($1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-6}$ M), pH=4,0'da eğimin Nernstian eğime çok yakın olan $55,1 \pm 0,8$ mV/pI'lık değerine yükseldiği gözlenmiştir. İyodür seçici elektrotun cevap süresi 5- 10 s, tayin limiti $7,93 \times 10^{-7}$ M olarak bulunurken kullanım ömrü en az 6 ay olarak belirlenmiştir. Ayrı çözelti yöntemiyle hesaplanan elektrotun farklı iyonlara karşı gösterdiği seçicilik sırası $\text{ClO}_4^- > \text{SCN}^- \approx \text{Salisilat} > \text{Benzoat} > \text{NO}_3^- > \text{NO}_2^- > \text{CrO}_4^{2-} > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{Sitat} > \text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_3^{2-} > \text{F}^- > \text{HCOO}^-$ olarak bulunmuştur. Hazırlanan iyodür seçici elektrot bir ilaç numunesinde iyodür iyonunun potansiyometrik olarak kantitatif tayininde indikatör elektrot olarak kullanılmıştır.

Shahrokhian vd. (2002) tarafından gerçekleştirilen bir diğer çalışmada, iyodür tayini için iyon taşıyıcı olarak bakır ftalosiyanın kompleksinin kullanıldığı polimerik bir membran elektrot hazırlanmıştır. Elektrot, iyonoforun grafit elektrot yüzeyi üzerine kaplanmış plastikleştirilmiş poli(vinil klorür) (PVC) membrana dahil edilmesiyle hazırlanmıştır. Bu yeni elektrot, birçok yaygın inorganik ve organik anyona göre iyodür için yüksek seçicilik göstermiştir. Elektrot iyodür için $5,0 \times 10^{-6} - 1,0 \times 10^{-1}$ M'luk geniş bir konsantrasyon aralığında doğrusal bir cevap sergilemiştir. Elektrotun cevap süresinin oldukça hızlı olduğu ve yaklaşık 1×10^{-6} M'luk bir tayin sınırına sahip olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanında elektrotun 3,0- 8,0 gibi geniş bir pH çalışma aralığında kullanılabileceği ifade

edilmiştir. Hazırlanan elektrot, gümüş nitrat ile iyodür iyonunun potansiyometrik titrasyonunda indikatör elektrot olarak kullanılmıştır. Elektrotun analitik uygulaması ise göl suyu numunelerindeki çok düşük iyodür miktarlarının tayini yapılarak gerçekleştirilmiştir.

Çiftçi ve Tamer (2010) tarafından yapılan çalışmada; Poli(3-aminofenilboronik asit) (PAPBA) film temelli potansiyometrik bir elektrot iyodür tayini üretilmiştir. Poli(3-Aminofenilboronik asit) filmleri, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak platin elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Geliştirilen iyodür iyonu seçici elektrot iyodür iyonları için 10^{-6} - 10^{-1} M konsantrasyon aralığında doğrusal bir potansiyometrik cevap sergilemiştir. Elektrotun tayin sınırı 8×10^{-7} M, cevap zamanı 5 sn ve kullanım ömrü yaklaşık bir hafta olarak belirlenmiştir. PAPBA filminin iyodür iyonuna karşı seçiciliğini incelemek için Cl^- , Br^- , F^- , CN^- , IO_3^- , Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi iyon çözeltilerinde potansiyometrik testler gerçekleştirilmiştir. Testler neticesinde elektrotun iyodür iyonlarına karşı seçici cevaplar sergilediği ortaya konmuştur. Önerilen PAPBA temelli iyodür iyonu seçici elektrot ticari sofrata tuzundaki iyodür iyonlarının tayininde kullanılmıştır.

Bir başka çalışmada Suman ve Singh (2020) 2-asetiltiofen semikarbazonun bakır (II) kompleksinin iyonofor olarak kullanıldığı iyodür iyonuna karşı oldukça seçici bir poli(vinil klorür) (PVC) membran elektrot hazırlamıştır. Hazırlanan elektrotun pH 2,5 - 10,5 aralığında pH'dan etkilenmeksizin iyodür iyonlarının 1×10^{-6} - $3,2 \times 10^{-2}$ M'lik konsantrasyon aralığında 57,2 mV/10 katlık konsantrasyon değişimi eğim değeri ile doğrusal bir cevap sergilediği bulunmuştur. Ayrıca elektrotun tayin limiti $5,50 \times 10^{-7}$ M, cevap süresi 15 saniye ve kullanım ömrü 3 ay olarak rapor edilmiştir.

Amini vd. (2003) tarafından yapılan başka bir çalışmada Bis(2-merkaptobenzotiazolato)cıva(II) $[\text{Hg}(\text{MBT})]$ ve bis(4-klorotiyofenolato)cıva(II) $[\text{Hg}(\text{CTP})_2]$ iyonofor maddeleri kullanılarak iyodür seçici elektrotlar tasarlanmıştır. Elektrotlar, bir dizi inorganik ve organik anyona göre iyodür için yüksek seçicilik sergilemiştir. Elektrotların, 1×10^{-1} - 1×10^{-6} M iyodür konsantrasyon aralığında doğrusal cevap sergilediği bulunmuştur. $[\text{Hg}(\text{MBT})_2]$ ve $[\text{Hg}(\text{CTP})_2]$ 'ye dayalı elektrotların sırasıyla tayin sınırları 4×10^{-7} M ve 6×10^{-7} M ve her on katlık konsantrasyon değişiminde ortalama $-57,6 \pm 0,8$ ve $-58,4 \pm 1,4$ mV eğim değeri sergilediği ifade

edilmiştir. Elektrotların cevap zamanlarının 10 s civarında ve kullanım ömürlerinin de en az iki ay olduğu belirtilmiştir. Elektrotların potansiyometrik tepkileri, 3,5 – 11,5 aralığında test solüsyonunun pH değerinden bağımsızdır.

Vlascici vd. (2018) tarafından yapılan bir çalışmada iyodür ve bromür seçici elektrotların yapımında Pt(II) 5,10,15,20-tetra(4-metoksi-fenil)-porfirin (PtTMeOPP) iyonofor madde olarak kullanılmıştır. O-nitrofeniloktileter (NPOE), dioktilftalat (DOP) ve dioktilsebakat (DOS) ile plastikleştirilmiş poli(vinil klorür) membranlardaki (PtTMeOPP) metaloporfirine dayalı iyodür ve bromür seçici elektrotların potansiyometrik cevap özellikleri karşılaştırılmış, en iyi cevap özelliklerini DOP ve NPOE ile plastikleştirilmiş membranların sergilediği bulunmuştur. Sensörler, bromür ve iyodür iyonlarına karşı iyi bir seçicilikle, Nernst davranışına yakın eğimlerle doğrusal cevaplar sergilemiştir. NPOE ile plastikleştirilen membran, membrana su adsorbsiyonu ve difüzyon katsayısını belirlemek için EIS yöntemi kullanılarak elektrokimyasal olarak karakterize edilmiştir. Çok yönlü bir kullanım sunan Pt(II) 5,10,15,20-tetra(4-metoksi-fenil)-porfirinle, farklı plastikleştiriciler (NPOE ve DOP) kullanarak iki farklı elektrot üretilmiştir. Kalibrasyon eğrilerinin 10^{-5} ila 10^{-1} M konsantrasyon aralığında doğrusal olduğu, tayin sınırının iyodür seçici elektrot için 9×10^{-6} M, bromür seçici elektrot için ise 8×10^{-6} M olduğu rapor edilmiştir. Elektrotların analitik uygulamaları gerek sentetik numunelerde gerekse farmasotik formülasyonlarda bromür ve iyodür iyonlarının tayini yapılarak gerçekleştirilmiştir.

Başka bir çalışmada Ganjali vd.(2003) titanyum asetilasetonat PVC membran esaslı bir iyodür seçici elektrotun yapımında kullanılmıştır. Elektrotun, çok sayıda yaygın inorganik ve organik anyonlara göre iyodür iyonu için çok iyi bir seçicilik sergilediği ifade edilmiştir. Elektrotun her on katlık konsantrasyon değişiminde 59,1 mV'lik bir eğimle Nernst davranışı sergilediği, doğrusal çalışma aralığının $1,0 \times 10^{-1}$ - $5,0 \times 10^{-6}$ M olduğu ve tayin sınırının da $3,0 \times 10^{-6}$ M olduğu ifade edilmiştir. Elektrotun cevap zamanının oldukça hızlı olduğu (<8 s), pH çalışma aralığının 4,0-9,2 olduğu ve kullanım ömrünün de yaklaşık iki hafta olduğu belirtilmiştir. En iyi performansı gösteren membran bileşiminin, %30 PVC, %65 dibütil ftalat,%3 titanyum asetilasetonat ve %2 heksadesiltrimetilamonyum bromürden oluşan bileşim olduğu ifade edilmiştir. Önerilen

sensör, iyodürün gümüş iyonu ile potansiyometrik titrasyonunda başarıyla indikatör elektrot olarak kullanılmıştır

Shamsipur vd.(2001) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada da I^- iyonu için Fe(III) Schiff bazı kompleksine uygun bir iyon taşıyıcısı olarak kullanılarak modifiye edilmiş karbon pasta elektrot (CPE) geliştirilmiştir. Elektrot, $1,0 \times 10^{-6}$ - $5,0 \times 10^{-1}$ M gibi geniş bir konsantrasyon aralığında iyodür iyonlarına karşı doğrusal bir cevap, $6,5 \times 10^{-7}$ M'lik tayin sınırı ve her on katlık konsantrasyon değişiminde de $71,0 \pm 0,3$ mV'lik bir Nernst eğimi sergilemiştir. Önerilen elektrotun, diğer yaygın anyonlara kıyasla iyodür iyonuna karşı oldukça iyi bir seçicilik gösterdiği bulunmuştur. Önerilen elektrot, iyodür iyonunun potansiyometrik titrasyonunda indikatör elektrot olarak kullanılmıştır.

Göver vd. (2017) tarafından yapılan bir başka çalışmada 5,11,17,23-tetra(tert-bütül)-25,26,27,28- tetra(4-propilimidazol asetamit)-kaliks[4]aren bileşiğinin iyonofor olarak kullanıldığı yeni bir iyodür seçici polivinil klorür (PVC) membran elektrot hazırlanmıştır. Optimum membran bileşimi %2 iyonofor, %29,7 PVC, %68,3 o-NPOE olarak bulunmuştur. pH 4,0'de elektrotun doğrusal çalışma aralığının ve eğiminin sırasıyla $1,0 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-2}$ M ve $52,1 \pm 2,6$ mV/pI olduğu belirlenmiştir. Elektrotun cevap süresi 5- 10 s aralığında ve kullanım ömrünün de 5 aydan daha uzun olduğu ifade edilmiştir. Elektrot iyodür iyonuna karşı $I^- > \text{Salisilat} > \text{ClO}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{SCN}^- \approx \text{Benzoat} > \text{NO}_2^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^- > \text{Sitrat} > \text{HCOO}^-$ sırasına sahip bir seçicilik göstermiştir. Geliştirilen elektrot, gümüş nitrat ile iyodürün çöktürme titrasyonunda indikatör elektrot olarak başarılı bir şekilde kullanılmıştır.

Muratoğlu vd.(2017) tarafından gerçekleştirilen bir diğer çalışmada; dibromo[1,1'-bis(difenilfosfin)ferrosen] paladyum(II) (iyonofor I) ve dikloro[1,1'-bis(difenilfosfin)ferrosen] paladyum(II) (iyonofor II) olarak kompleksleri kullanılarak yeni bir iyodür-seçici karbon pasta elektrotlar hazırlanmıştır. İyonofor I ve II kullanılarak optimum karbon pasta bileşimiyle hazırlanan elektrotların pH 4,0'da sırasıyla $-43,2 \pm 0,6$ mV/pI ve $-43,8 \pm 0,6$ mV/pI eğimle, $3,5 \times 10^{-6}$ M ve $3,7 \times 10^{-7}$ M tayin limitiyle, $1,0 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-1}$ M ve $1,0 \times 10^{-6} - 1,0 \times 10^{-1}$ M konsantrasyon aralığında doğrusal cevap sergiledikleri gözlenmiştir. Elektrotların cevap sürelerinin oldukça kısa olduğu ve 3 aylık kullanım ömrüne sahip oldukları rapor edilmiştir. Elektrotların analitik uygulamaları,

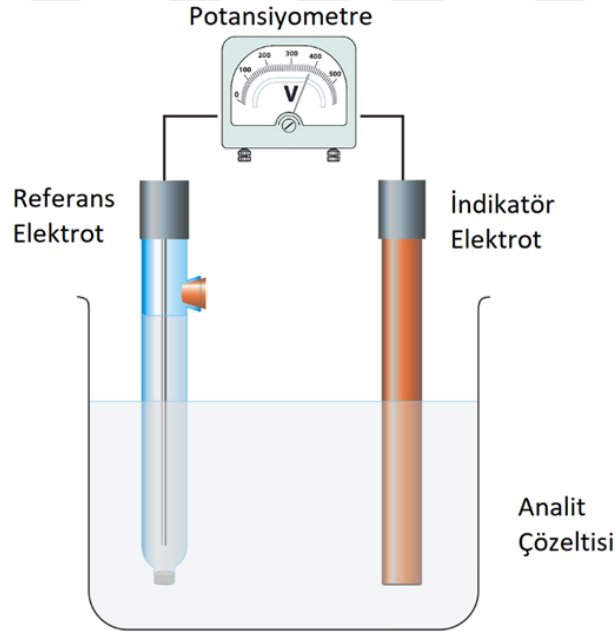
iyodür içeren ilaç numunelerinde iyodürün potansiyometrik tayini yapılarak gerçekleştirilmiştir.



3. KURAMSAL TEMELLER

3.1. Potansiyometri

Elektrokimyasal tayin tekniklerinden biri olan potansiyometrik tayinlerde iki elektrot arasındaki potansiyel (çalışma ve referans elektrotları), bu elektrotlar arasındaki elektrik akımı genellikle sıfıra yakın değerlerde tutulurken ölçülür. Referans elektrot, uzun bir süre boyunca oldukça kararlı bir potansiyel sağlamaktan sorumluyken, indikatör elektrot birincil veya analit iyonu olarak bilinen belirli bir iyon türünün aktivitesine bağlı olarak değişen potansiyel değerleri sergilemekten sorumludur. Algılayıcı membranda gelişen potansiyel, membran/çözelti ara yüzeyinde meydana gelen bir iyon değişim veya bir iyon taşınım işleminin sonucudur. Potansiyometrik bir sistemin bileşenleri olan test hücresi (analit çözeltisi), indikatör(çalışma) elektrotu, referans(karşılaştırma) elektrot ve oluşan potansiyel farkını ölçmeye yarayan potansiyometre şematik olarak Şekil 3.1’de görülmektedir.

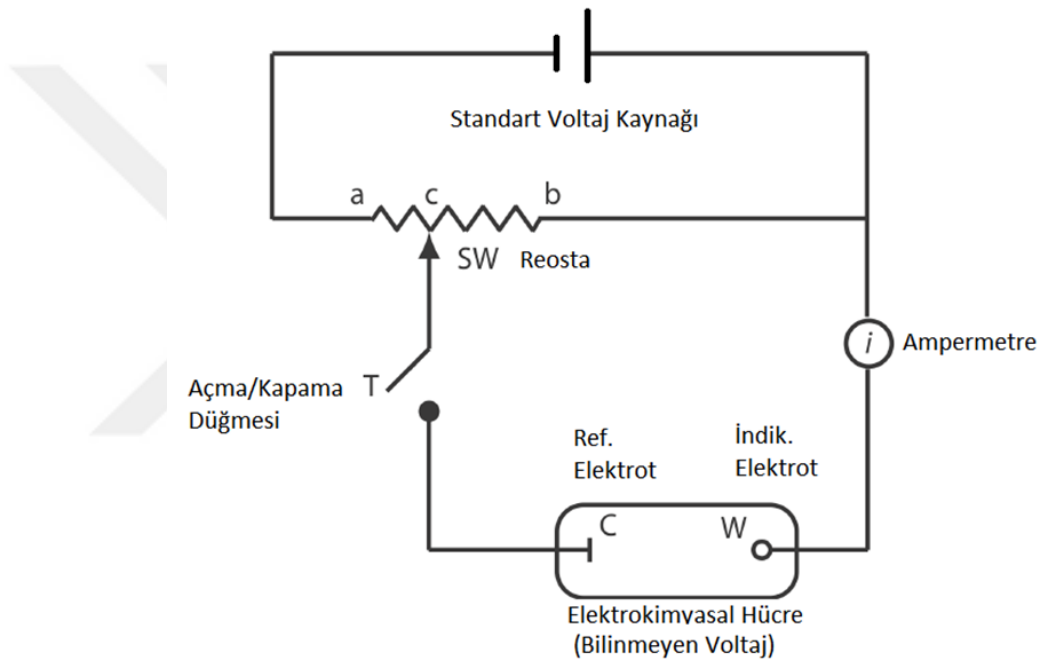


Şekil 3.1. Potansiyometrik bir sistemin bileşenleri

3.2. Potansiyometrienin Potansiyel Değerini Okunma Çalışma Prensibi

Test çözeltisindeki iyon derişim farkına bağlı olarak referans elektrot ve indikatör elektrot arasında bir potansiyel farkı oluşur. Oluşan bu potansiyel fark potansiyometre ile ölçülür

ve iyonların aktiviteleri ile ilişkilendirilerek tayinin temelini oluşturur. Bu yöntemin basit olması, kolay bulunan malzemelerden yapılması ve ucuz olmasının yanında birçok tayin için de kullanılması başlıca avantajlarındandır. Şekil 3,2’de potansiyometrenin potansiyel farkını belirleme prensibini ifade eden bir devre şeması gösterilmiştir. Reosta ve direnç kullanılarak, bilinen bir potansiyel ile bilinmeyen bir potansiyel arasındaki değişimi takip etmek amacıyla bir denge kurulur. Galvanometre, akımın geçmediği bir noktayı belirleyerek, bilinen potansiyelin yardımıyla bilinmeyen potansiyeli okumaktan sorumludur.



Şekil 3.2. Potansiyometrenin çalışma prensibinin şematik gösterimi

3.3. Potansiyometrik Yöntemlerde Tayin İlkesi

Elektrotun potansiyeli, içine daldırıldığı çözeltide bulunan iyon veya iyonların aktivitesine bağlıdır. Modern iyon seçici elektrotta iyon seçici membran, iç standart çözelti ve test çözeltisindeki iyonları birbirinden ayırt etme görevini üstlenir. Basit iyonlar, elektronlar veya test edilen iyonun yüklü veya nötral kompleksleri, membranın iç kısımlarına doğru hareket ederler ve bu hareket, iç standart çözeltinin kompozisyonuyla orantılıdır. Bu hareket sonucunda, membranda elektrostatik bir potansiyel (EMF) oluşur.

Oluşan bu potansiyel, referans elektrot yarı hücresi ile membran elektrot yarı hücresinin birleştirilmesiyle hesaplanır.

$$E_{\text{hücre}} = E_{\text{İndikatör elektrot}} + E_{\text{Referans Elektrot}} + E_{\text{Sıvı Temas Potansiyeli}}$$

Eşitlikte, referans elektrotun potansiyeli sabit kabul edilir. İyi tasarlanmış ölçüm sistemlerinde, sıvı bağlantı potansiyeli değişkenlik gösterebilse de genellikle ihmal edilebilecek düzeydedir ve sabit kabul edilebilir. Bu nedenle, ölçülen hücre potansiyeli doğrudan indikatör elektrotun potansiyeliyle matematiksel olarak ilişkilidir. Konsantrasyon ile elektrot potansiyeli (E) arasındaki ilişki genel olarak aşağıdaki



tersinir yarı reaksiyonu (Eş. 3.1) ele alındığında, Nernst Eşitliğiyle ifade edilebilir (Eş. 3.2)

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (3.2)$$

E = İndikatör elektrot potansiyeli

E^0 = Standart elektrot potansiyeli

R = Gaz sabiti, 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹

T = Sıcaklık, kelvin (0 °C için 273,15 K)

F = Faraday sabiti = (96486 J.volt⁻¹)

$[A]$, $[B]$, $[C]$ ve $[D]$ = Elektrotta hissedilen iyon aktiviteleri

a , b , c ve d = yarı reaksiyonda yer alan her bir türün mol sayısı

n = Alınıp-verilen elektron sayısı veya membrandaki aktif iyon yüküdür.

a_i iyon aktivitesi olmak üzere, eşitlik tek bir iyon için yazılırsa, eşitlik aşağıdaki gibi olur (Eş. 3.3).

($\pm$) ; Anyonlar için (-), katyonlar için (+) olur

$$E = E^0 \pm \frac{RT}{nF} \ln a_i \quad (3.3)$$

Eğer iyon aktivitesi a_1 'den a_2 'ye değişirse potansiyel değişimi aşağıdaki Eş. 3.4'deki gibi olur.

$$E = E^0 \pm \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (3.4)$$

Eşitliğe göre, çözeltide iyon aktivitesinin artması sonucu elektrotun cevabı logaritmik olarak gözlenir (Eş. 3.5).

$$E = E^0 \pm \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{a_2}{a_1} \quad (3.5)$$

Eğer ölçümler 25 °C de alınırsa, sabit sayılar yerine yazıldığında Nernst Eşitliği Eş. 3.6'daki gibi olur.

$$E = E^0 \pm \frac{0.0592}{n} \log \frac{a_2}{a_1} \quad (3.6)$$

Bu eşitliğe göre 25°C de E-log(a) ilişkisinde her on katlık konsantrasyon farkındaki teorik değişim, n yüklü iyonlar için 59,2/n mV dur. Bu değişim genel olarak katyonlar için pozitif, anyonlar için negatif yönde olur. Nernst eşitliğine göre, tek yüklü, iki yüklü ve üç yüklü iyonlar için on katlık aktivite farkındaki teorik değişim sırasıyla 59.2, 29.6 ve 19.8 mV' dur (Yolcu, 2001).

3.4.Potansiyometrik Ölçüm Sisteminin Elemanları

3.4.1. Referans elektrotlar

Üzerinde çalışma yapılan çözeltide bulunan analitin veya diğer iyonların konsantrasyonundan etkilenmeyen, kullanımı sırasında potansiyeli değişmeyen, sabit bir potansiyele sahip olan elektrotlardır. Standart elektrot olarak ta adlandırılan referans elektrolar potansiyeli tam olarak bilinen bir yarı hücredir. Referans elektrot tersinir özellikte ve Nernst eşitliğine uyar, sabit potansiyeli zamanla değişmez, küçük bir akım

akışıyla karşı karşıya kaldıktan sonra bile orijinal potansiyeline döner, sıcaklık değişiminden önemli ölçüde etkilenmez. En yaygın kullanılan referans elektrotlar, gümüş/gümüş klorür elektrot ve kalomel elektrotlardır.

Kalomel referans elektrot

Kalomel elektrot 25 °C sıcaklıkta standart hidrojen elektrotuna karşı yaklaşık 244 mV potansiyel oluşturur. Bu elektrot bir cıva/cıva klorür hücresidir. Elektrotta meydana gelen reaksiyon (Eş.3,7’de) verilmiştir.

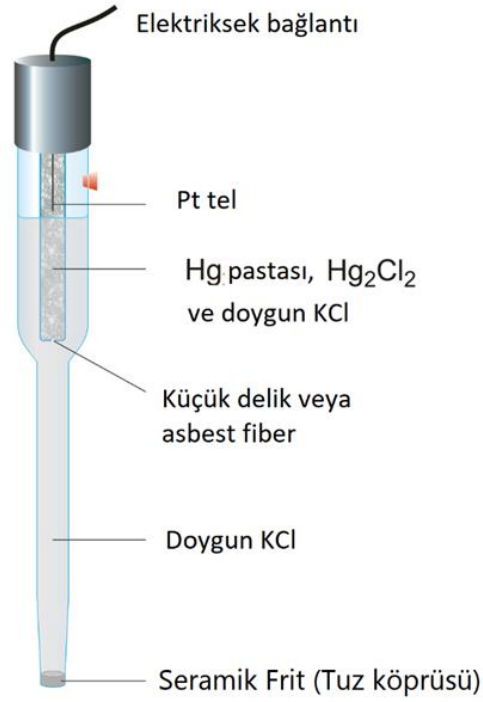


Reaksiyonda potansiyel, klorür iyonu derişimine bağlıdır.

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{2} \log[\text{Cl}^-]^2 \quad (3.8)$$

Eş. 3.8’e göre elektrot yarı hücre reaksiyonundaki klorür derişimi sabit kaldığında Nernst Eşitliğine göre potansiyelinin sabit kalması da sağlanmış olur.

Kalomel elektrot KCl ile doyurulduğunda “*Doymuş Kalomel Elektrot*” olarak isimlendirilir, doymuş KCl çözeltisi kullanılmasının avantajı bir miktar sıvı buharlaşsa dahi klorür konsantrasyonunun değişmeyip sabit kalmasıdır. Sıcaklık değişmelerinden etkilenme derecesi gümüş/gümüş klorür referans elektrota göre daha yüksektir. Bu yüzden 80 °C’nin üzerindeki sıcaklıklarda tercih edilmez (Harvey,2000). Toksik bir madde olan cıva içermesi de başka bir dezavantajıdır. Fakat hazırlanması kolay ve gümüş/gümüş klorür referans elektroda göre kirlenmeye daha az meyilli olan bir referans tipidir. Nedeni ise cıva/cıva klorür ara yüzeyinin bir tüpün içerisinde korunuyor olması ve doğrudan elektrolitle temas halinde olmamasıdır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Kalomel referans elektrot

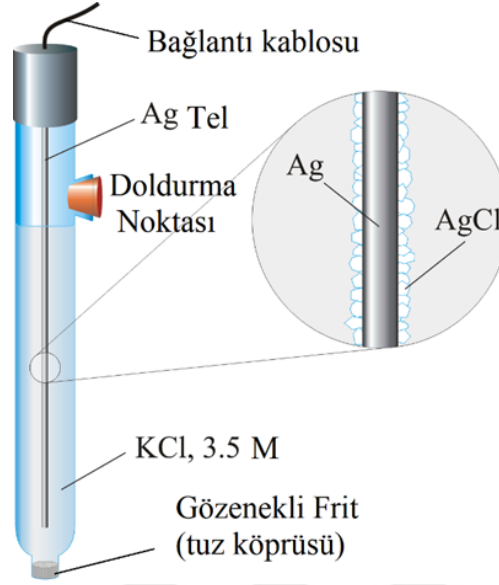
Gümüş/gümüş klorür referans elektrot

Gümüş veya platin bir telin yüzeyi, AgCl ile elektrokaplama yöntemiyle kaplanarak gümüş-klorür elektrotu elde edilir. Bu elektrot, yoğun KCl çözeltisine yerleştirildiğinde, 25 °C sıcaklıkta standart hidrojen elektrotuna göre 198 mV'lık bir potansiyel üretir. Bu potansiyel, Nernst eşitliği (Eşitlik 3.10) aracılığıyla çözeltinin klorür konsantrasyonu tarafından belirlenir. Klorür konsantrasyonu sabit tutulduğu sürece elektrotun potansiyeli de sabit kalır.



$$E = E_{\text{AgCl/Ag}}^{\circ} - 0.0592 \log[\text{Cl}^-] \quad (3.10)$$

KCl pH ölçümlerinde bozucu bir etkide bulunmaz, çünkü potasyum iyonu ile klorür iyonunun mobiliteleri benzerdir. Bu nedenle, Gümüş/Gümüş klorür referans elektrotta en yaygın kullanılan elektrolit KCl'dir. Tipik bir Ag/AgCl referans elektrot Şekil 3,4'te şematik olarak görülmektedir.



Şekil 3.4. Ag/AgCl referans elektrot

Basitlik, ucuzluk, kararlılık, zehirli etkisinin olmaması, üretiminin kolaylığı ve 353 °K'lik yüksek sıcaklıklarda bile kullanılabilme avantajlarından dolayı en yaygın kullanılan referans elektrottur. Ayrıca, minyatür boyutlarda üretilebilme kabiliyeti, toksik cıva içeren kalomel elektrota kıyasla önemli bir üstünlüğüdür (Harvey, 2000).

Gümüş/gümüş klorür ve kalomel elektrotlar bir hücreye çalışma elektrotlarına karşı ayrı olarak yerleştirilebildikleri gibi kombine olarak da kullanılabilirler. Gümüş/gümüş klorür ve çalışma elektrotu veya kalomel elektrot ve çalışma elektrotu kombine edilerek bir tüp içine yerleştirilebilir.

3.4.2.İndikatör elektrot

Çalışma elektrotu olarakta adlandırılan indikatör elektrot potansiyeli analit derişimiyle ilişkili olan bir elektrot sistemidir. Çalışma elektrotu, analiz sürecinde ölçüm yapılan iyon veya iyon grubuyla etkileşime girerek potansiyel değişimleri gösterir. İdeal bir çalışma elektrotu, test çözeltisindeki bir tek iyonun veya iyon grubunun konsantrasyonundaki değişimlere hızlı ve tekrarlanabilir bir şekilde cevap verir. Çalışma elektrotları metalik elektrotlar, membran elektrotlar ve iyon seçici alan etkili transistörler olmak üzere üçe ayrılırlar.

3.5. İyon Seçici Elektrotlar

Birçok iyon varlığında yalnızca belli iyon veya iyonlara seçicilik gösterip bu iyonların aktivitelerinin potansiyometrik olarak belirlenmesine yarayan elektrokimyasal sensörlere iyon seçici elektrotlar bir diğer ifadeyle P-iyonlar denir. P-iyon terimi, genellikle bu elektrotlardan elde edilen verilerin adlandırılış şekline (örneğin, pH, pCa veya pNO₃ gibi) dayanmaktadır. İyon seçici elektrotlar genel olarak, katı veya sıvı fazdan oluşan elektrokimyasal membranlar olarak tanımlanan ve yalnızca belirli bir iyonun geçişine izin veren yapıları ifade eder. Membran fazının özellikleri membranın bileşimine ve çeşitli iyonları geçirme hızına bağlıdır. Bu elektrotlar bir iç referans elektrot ve membranla temas halinde olan, bileşimi sabit iç dolgu çözeltisinden meydana gelir (Yüzer, 2005). Bir İSE, seçici davrandığı iyonları içeren bir çözeltiye daldırıldığında, bu iyonlar membrana doğru hareket ederek yüksek konsantrasyonlu çözeltiden düşük konsantrasyonlu çözeltiye geçer. Bu süreç sonucunda, membran üzerinde sıvı temas potansiyeli veya difüzyon potansiyeli olarak adlandırılan bir potansiyel ortaya çıkar ve membranın her iki tarafında elektriksel çift tabakalar oluşur. Aynı potansiyel, membranın iç yüzeyi ile iç dolgu çözeltisi arasında da mevcuttur (Ma ve Hassan, 1982).

Kompozit elektrotlar

1980'li yıllarda iyon-seçici elektrotların yeni bir türü olarak üreilmeye başlanan bu tür elektrotlara "non-konvensiyonel katı-hal iyon-seçici elektrotlar" da denilmektedir. Uzun ömürlü olma ve minyatür olarak hazırlanabilme özelliklerinden dolayı ilgi çekici bir elektrot tipidir. Bu elektrotlar karbon ve polimerik inert bir matriks içine organik veya inorganik iyon-değişim reçinesinin ilavesi yoluyla hazırlanmaktadır. Son yıllarda, metakrilat ve akrilat bazlı kompozit elektrotların hazırlanması, düşük tayin limitlerine sahip olma özellikleriyle dikkat çekmektedir (Çoldur, 2010).

Potansiyometrik bütünüyle katı hal ve kompozit elektrotlar, geleneksel iyon seçici elektrotlara (ISE'ler) göre önemleri ve avantajları nedeniyle son yıllarda büyük ilgi görmüştür. Gelişmiş performans, kararlılık ve dayanıklılık gibi çeşitli avantajlarından dolayı birçok uygulamada kullanılabilir hale getirmiştir. Bütünüyle katı hal ve kompozit elektrotların önem ve avantajlarını sıralayacak olursak:

Yüksek Seçicilik: Potansiyometrik bütünüyle katı hal ve kompozit elektrotlar, belirli iyonlara karşı yüksek seçicilik sergiler. Karmaşık numune matrislerinde doğru ve güvenilir ölçümler sağlayarak özel olarak belirli bir analite yanıt verecek şekilde tasarlanabilir.

Geniş Çalışma Aralığı: Bu elektrotlar, metal iyonları, organik türler ve biyomoleküller dahil olmak üzere çok çeşitli analitleri saptamak için üretilebilir. Elektrotlara farklı iyonoforlar veya tanıma elemanları dahil edilerek, belirli analitler tayin edilebilir.

Düşük tayin limiti: bütünüyle katı hal ve kompozit elektrotlar, geleneksel ISE'lere kıyasla gelişmiş hassasiyet sunar. Analitlerin eser konsantrasyonlarını dahi ölçerek daha düşük tayin limitleri sergilerler. Bu iyileştirilmiş hassasiyet, numune matrislerinden en aza indirilmiş girişime ve iyon konsantrasyonu değişikliklerinin ölçülebilir elektrik sinyallerine verimli bir şekilde iletilmesine bağlanır.

Kararlılık ve Dayanıklılık: bütünüyle katı hal ve kompozit elektrotların en önemli avantajlarından biri, üstün kararlılıkları ve dayanıklılıklarıdır. Sıvı elektrolit içermemeleri ve genellikle katı hal malzemelere dayandıkları için kimyasal ve mekanik hasara daha az eğilimlidirler.

Minyatürize edilebilme ve Entegrasyon: Bütünüyle katı hal ve kompozit elektrotlar kolayca minyatürleştirilebilir ve çeşitli tayin cihazları ve sistemlerine entegre edilebilir. Küçük boyutları ve mikro fabrikasyon teknikleriyle uyumlulukları, taşınabilir sensörlerin geliştirilmesine olanak tanır. Bu minyatürleştirme ve entegrasyon, farklı ortamlardaki analitlerin yerinde ve gerçek zamanlı olarak tayinini sağlar.

Çevresel ve Güvenlik Hususları: Geleneksel ISE'ler genellikle tehlikeli maddeler içerebilen veya özel işlem gerektirebilen sıvı elektrolitlerin kullanılmasını gerektirir. Bütünüyle katı hal ve kompozit elektrotlar, sıvı elektrolit içermemeleri sebebiyle çevresel etkiyi azaltır ve daha güvenli çalışma sağlar.

Değişken Formda Kullanımları: Bu gelişmiş elektrotlar, ince filmler, nanopartiküller, mikroeletrotlar ve esnek substratlar gibi farklı formlarda tasarlanabilir. Bu çok yönlülük, çevresel izleme, biyomedikal teşhis, endüstriyel proses kontrolü ve giyilebilir sensörler dahil olmak üzere çeşitli alanlarda uygulamalarını mümkün kılar.

Potansiyometrik bütünüyle katı hal ve kompozit elektrotlar, yüksek seçicilik, geniş çalışma aralığı, düşük tayin limiti, kararlılık ve dayanıklılık dahil olmak üzere geleneksel ISE'lere göre önemli avantajlar sunar. Sıvı elektrolitlerin ortadan kaldırılmasıyla birlikte minyatürleştirme ve entegrasyon yetenekleri, onları çeşitli tayin ve analitik uygulamalar için değerli araçlar haline getirir.

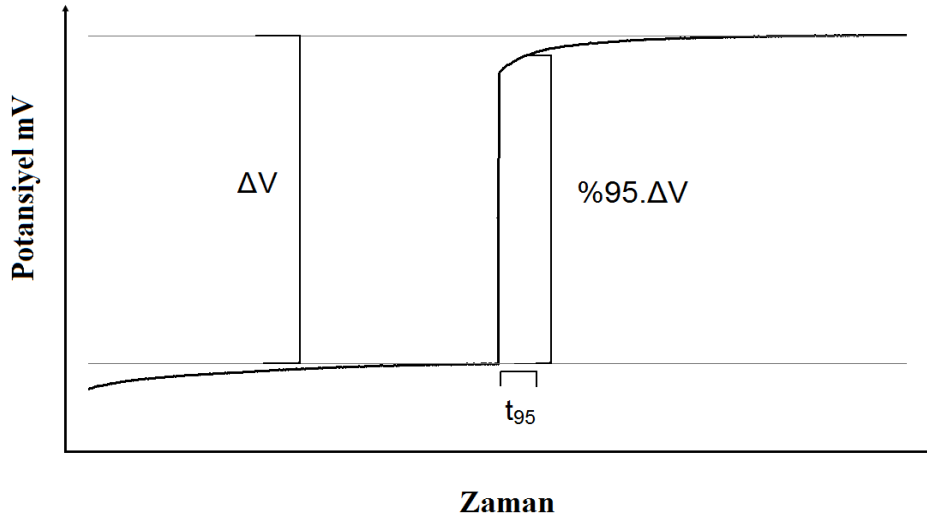
3.6. İyon Seçici Elektrotların Performans Özellikleri

3.6.1. Doğrusal çalışma aralığı

Analitik tayinlerde doğrusal çalışma aralığı, bir ölçüm yönteminin veya aletin doğrusal bir cevap sergilediği konsantrasyon veya miktar aralığını ifade eder. Ölçülen sinyal ile analit konsantrasyonu veya miktarı arasında doğru orantının olduğu aralıktır. Doğrusal çalışma aralığı genellikle kalibrasyon eğrisi incelenerek belirlenir. Ölçülen sinyal ile analit arasındaki ilişkinin doğrusal olduğu konsantrasyon veya miktar aralığını kapsar. Bu aralıkta, kalibrasyon eğrisi tipik olarak düz bir çizgidir veya doğrusal regresyon denklemi gibi basit bir matematiksel ilişkiyi takip eder. Doğrusal çalışma aralığı analitin doğru ve güvenilir bir şekilde ölçümünü gerçekleştirmek için oldukça önemlidir. Analit konsantrasyonu veya miktarı doğrusal çalışma aralığının üzerinde veya altında olursa, cihazın yanıtı lineerlikten saparak ölçüm sonucunun doğruluğunun ve kesinliğinin azalmasına yol açar. Doğrusal çalışma aralığı ölçüm yapılan analitik yöntem, cihaza ve analite bağlı olarak değişebilmektedir. Bu nedenle, doğru ve hassas ölçümler sağlamak için her bir özel analiz için doğrusal çalışma aralığını belirlemek önemlidir. Doğrusal çalışma aralığının geniş konsantrasyon aralığında olması ve düşük derişimlerden başlaması elektrotun kullanım alanını genişletmektedir.

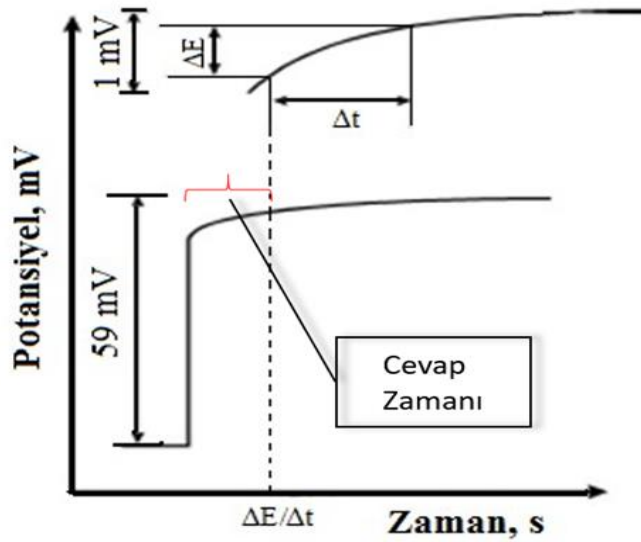
3.6.2. Cevap zamanı

İyon-seçici elektrot ile referans elektrotun analit içeren bir çözeltiye daldırılmasından sonra potansiyelinin dengeye gelmesi için geçen süreyi ifade eder. IUPAC "International Union of Pure and Applied Chemistry" tarafından geliştirilen cevap zamanı hesaplama yöntemlerinden birinde dengedeki hallerde gözlenen potansiyel değişiminin % 95'inin gerçekleşmesi için geçen süre olarak ifade edilir ve (t_{95}) şeklinde gösterilir (Şekil 3.5) (Buck ve Lindner, 1994).



Şekil 3.5. IUPAC'a göre cevap zamanını gösteren bir grafik

IUPAC tarafından önerilen bir diğer yöntemle göre (Lindner vd., 1986) iyon seçici elektrotların cevap zamanının belirlenmesinde de hedeflenen doğruluk derecesine bağlı olarak, elektrot cevabında birim zamandaki potansiyel değişimi için bir kriter belirlenir ($\Delta E/\Delta t < 1 \text{ mV/s}$ gibi) sonra bu kriterin sağlanması için geçen süre, cevap zamanı olarak kabul edilir (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. IUPAC'a göre $\Delta E/\Delta t$ cevap zamanını gösteren bir grafik

İyon seçici elektrotlarda cevap sürelerinin kısa olmasını sağlamak için aşağıdaki noktalar göz önünde bulundurulabilir:

- Çözeltinin etkili çalkalanması ve karıştırılması; elektrotun dengeye ulaşması için gereken süreyi azaltarak elektrot yüzeyine doğru iyonların kütle taşınımını artırır.
- Elektrot boyutunun küçültülmesi; daha küçük elektrot boyutları tipik olarak daha kısa yanıt süreleriyle sonuçlanır. Bunun nedeni, daha küçük elektrotların iyon difüzyonuna karşı daha az direnç sunarak iyonların algılayıcı yüzeye daha hızlı ulaşmasını sağlamasıdır.
- Sıcaklık artışı; çözeltinin sıcaklığının yükseltilmesi iyon difüzyonunu hızlandırabilir ve elektrotun cevap süresini artırabilir. Ancak, daha yüksek sıcaklıklar algılayıcı membranın kararlılığını etkileyebileceğinden veya diğer kimyasal reaksiyonlardan kaynaklanan girişim etkilerine yol açabileceğinden kullanışlı bir yol değildir.
- Membran kalınlığının optimize edilmesi; İyon seçici membranın kalınlığı cevap süresini etkileyebilir. Daha ince membranlar, hedef iyonlar için daha kısa difüzyon mesafeleri gerektirmesi nedeniyle genellikle daha hızlı cevap sürelerine yol açar. Bununla birlikte, yeterli seçicilik ve hassasiyeti sağlamak için uygun bir membran kalınlığını sağlamak gerekir.
- Elektrotun ön koşullandırma işlemine tabi tutulması: İSE'nin ön koşullandırılması, gerçek ölçümden önce elektrotun belirli bir süre numune çözeltisinde veya bir koşullandırma çözeltisinde bekletilmesini içerir. Bu işlem, elektrotun cevabını kararlı kılmaya ve ilk gecikme süresini azaltmaya yardımcı olabilir.
- Membran yüzeyinde oluşan kirlenmenin uzaklaştırılması
- Ölçümlerin artan derişimli çözeltilere doğru yapılması gerekmektedir.

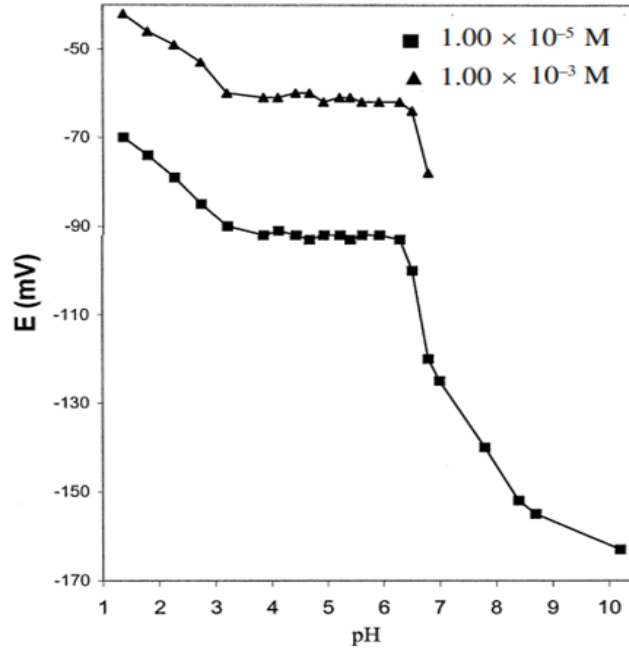
3.6.3. pH çalışma aralığı

İyon seçici elektrotlarda pH çalışma aralığı, elektrotun doğru ve güvenilir ölçümler sağlayabileceği pH aralığını ifade eder. İSE'ler, bir çözeltideki belirli bir iyonun konsantrasyonunu seçici olarak ölçmek için tasarlanmıştır. Bununla birlikte, çözeltinin pH'ı potansiyel olarak ölçümünün doğruluğuna bozucu etkide bulunabilir.

Çözeltinin pH'ı İSE'nin çalışma aralığının dışında kalırsa, bazı sorunlar ortaya çıkar. Bunlar, iyon seçici membranın hasar görmesi veya bozulması dolayısıyla seçicilik ve

hassasiyette azalmaların ortaya çıkması, elektrotun cevabının tahmin edilemez hale gelmesi ve yanlış ölçümlere yol açması ve elektrotun kullanım ömrünün azalmasıdır.

Elektrotun pH çalışma aralıkları belirlenirken, seçici olduğu ana iyonun sabit bir konsantrasyonunu içeren ve pH'ı belli bir aralıkta değişen tampon çözeltilerde potansiyometrik ölçümler alınır ve okunan potansiyel değerleri pH'a karşı grafiğe geçirilir. Potansiyel değerlerinde kayda değer bir farklılaşmanın meydana gelmediği pH aralığı elektrotun pH çalışma aralığı olarak ifade edilir. Herhangi bir türe karşı seçici bir elektrotun pH çalışma aralığını belirlemede kullanılan E(mV)-pH grafiği Şekil 3.7'de temsili olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.7. Farklı derişimlerdeki bir X iyonu için pH-potansiyel grafiği

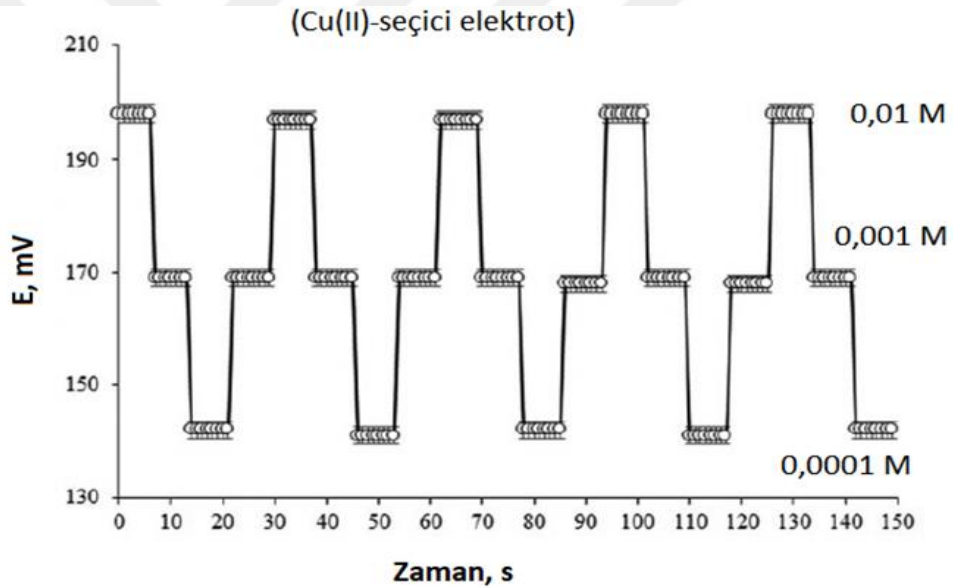
3.6.4. Kullanım ömrü

Bir ISE'nin kullanım ömrü, elektrotun algılayıcı membran bileşenlerinin kimyasal yapı ve dayanıklılıkları, ölçüm alınan numunelerin matrisleri, kullanım sıklığı, çalışma ve saklama koşulları gibi faktörlere bağlı olarak değişmektedir. Polimer membran elektrotların kullanım ömrüne etki eden en önemli faktörlerden birisi membran bileşenlerinin zamanla çözeltiye sızmasıdır. Elektrotların kullanım ömürleri Nernst tepkisini gösterdikleri süre olarak tanımlanır. Elektrotların kullanım ömürleri kalibrasyon

grafiklerindeki eğim değerleri zamana bağlı olarak alınan ölçümlerle izlenerek belirlenir. Belirlenen bu eğim değerleri kullanılarak zamana karşı grafikler oluşturulur. Eğim değerlerinin izlendiği süre içerisinde, eğim değerinin elektrotun ilk kullanımdaki eğim değerinin %70'ine düştüğü süre elektrotun kullanım ömrü olarak ifade edilir.

3.6.5. Tekrarlanabilirlik

İyon seçici elektrotların tekrarlanabilir potansiyeller vermesi hataların en aza indirilmesi için istenilen bir özelliktir. Tekrarlanabilirlik, standart çözeltide seyreltikten derişığe daha sonra derişikten seyreltiğe ölçülen bir seri potansiyel değerinin standart sapması olarak verilmektedir. A iyonuna seçici bir elektrotun tekrarlanabilirliğini gösteren temsili bir grafik Şekil 3,8'de görülmektedir.

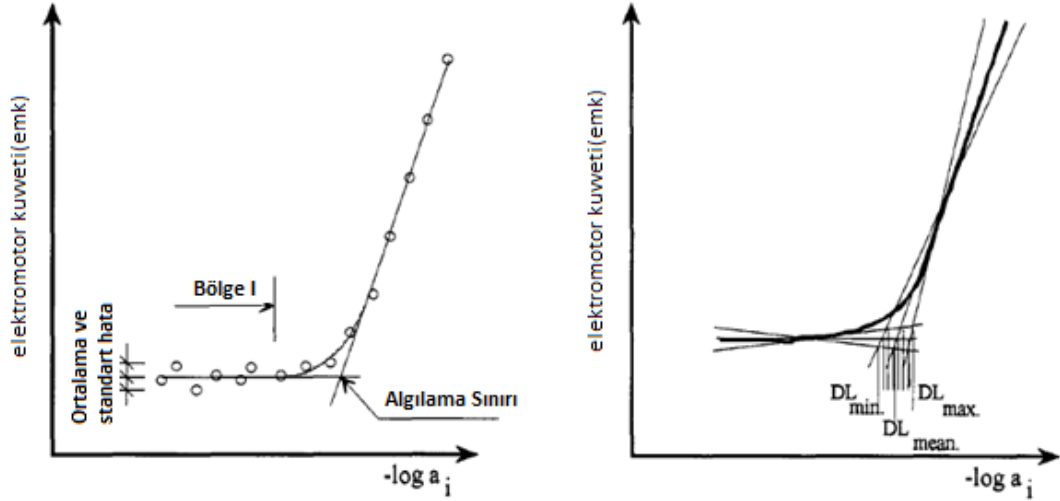


Şekil 3.8. İyon seçici bir elektrotun tekrarlanabilirliği

3.6.6. Tayin limiti

Tayin limiti genellikle ilgilenilen türe ait sinyalin arka plan (background) gürültüsünden ayırt edilebilir hale geldiği konsantrasyon olarak tanımlanır. Bunu belirlemek için elektrotun hedef türe karşı cevabı, bu türün gittikçe seyrelen çözeltilerinde ölçülür. Potansiyometrik cevap, tipik olarak boş bir çözeltide veya hedef iyon içermeyen bir çözeltide elektrotun cevabının ölçülmesiyle belirlenen gürültü seviyesiyle karşılaştırılır. UPAC (1994)'a göre çoğunlukla tayin limiti, iyon seçici elektrotlarda, elektrotun

doğrusal cevap sergilediği bölgeye ait doğru ile gürültü sinyaline ait doğrusal bölgenin ekstrapolasyonu ile elde edilen kesim noktasına karşılık gelen konsantrasyon değeri olarak kabul edilmiştir (Şekil 3.9).



Şekil 3.9. IUPAC'a göre tayin limiti

3.6.7. Seçicilik

İyon seçici bir elektrot çözeltideki hedef iyonun varlığına yanıt verirken fiziksel ve kimyasal açıdan hedef iyonla benzeyen diğer iyonların varlığından da etkilenir. İyon seçici elektrotlarda (ISE'ler) seçicilik, numune çözeltisinde bulunan diğer türlerden kaynaklanan girişim derecesini dolayısıyla elektrotun ilgilenilen hedef iyonla spesifik olarak yanıt verme yeteneğini ifade eder. Bozucu iyonların varlığında elektrotta ortaya çıkan potansiyel farkın ortamdaki türlerin konsantrasyonu ile ilişkisi Nikolskii-Eisenman tarafından Eşitlik 3.11'deki eşitlikle ifade edilmiştir (Umezawa vd., 2000). Eşitlik her bir bozucu türün elektrot sinyaliye katkısını, seçicilik katsayılarını kullanarak ifade etmektedir.

$$E = E^0 + \frac{0.0592}{n} \log[a_A + \sum(k_{A,B}^{pot} a_B^{z_A/z_B})] \quad (3.11)$$

a_A = Ölçülecek iyonun aktivitesi

a_B = Girişim yapan iyonun aktivitesi

z_A, z_B = Her bir türün yükü

$k_{A,B}^{pot}$ = Seçicilik katsayısı

Nikolskii-Eisenman eşitliği kapsamında elektrotlar yalnızca hedef iyon için değil aynı zamanda girişim yapan iyonlar için de Nernst cevabı sergiler. Potansiyometrik seçicilik katsayılarının belirlenmesinde kullanılan birçok deneysel yöntem bu eşitliğe dayanır.

Literatürde, seçicilik katsayılarını hesaplamak için birçok yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemler karıştırılmış çözelti metotları ve ayrı çözelti metotları olmak üzere iki ana kategori altında toplanabilir.

3.6.7.1. Karıştırılmış çözelti metotları

Bu metotla seçicilik katsayısı hesabı dört farklı yaklaşım kullanılarak belirlenebilir.

Sabit Bozucu Metodu: İSE ve referans elektrottan oluşan hücrenin potansiyeli girişim yapan iyon aktivitesinin (a_B) sabit tutulduğu, fakat ana iyon aktivitesinin (a_A) değiştirildiği çözeltilerde ölçülür. Gözlemlenen potansiyel değerleri, ölçüm alınan çözeltilerin log a_A değerlerine karşı grafiğe geçirilir. Elde edilen grafiğin doğrusallık gösteren iki bölümüne ait doğruların kesiştiği nokta belirlenir. Bu noktadaki potansiyel değerine karşılık gelen ana iyon aktivitesi, Eşitlik 3.12’de yerine konularak seçicilik katsayıları hesaplanır. (Umezawa vd., 2000).

$$k_{A,B}^{pot} = a_A / (a_B)^{z_A/z_B} \quad (3.12)$$

İki Çözelti Metodu: Ana iyon çözeltisinin potansiyeli (E_A) ile ana iyon ve girişim yapan iyonun karışımından oluşan çözeltinin potansiyelinin (E_{A+B}) ölçümünü kapsayan bir yöntemdir. Bu metoda göre seçicilik katsayıları, iki çözeltide ölçülen potansiyel değerlerinin farkı ($\Delta E = E_{A+B} - E_A$) Eşitlik 3.13’de yerine yazılarak hesaplanır (Umezawa vd., 2000).

$$k_{A,B}^{pot} = a_A \cdot [e^{\Delta E \cdot z_A \cdot F / R \cdot T} - 1] / a_B^{z_A/z_B} \quad (3.13)$$

Sabit Ana iyon Metodu: Bu yöntemde, İSE ve referans elektrottan oluşan elektrokimyasal hücrenin potansiyeli, ana iyonun aktivitesinin (a_A) sabit tutulduğu fakat girişim yapan iyonun aktivitelerinin (a_B) değiştirildiği çözeltilerde ölçülen potansiyel değerleri kullanılır. Elde edilen potansiyel değerleri ölçüldükleri çözeltilerin $\log a_B$ değerlerine karşı grafiğe geçirilir. Bu grafiğin iki doğrusal bölgesine ait doğruların ekstrapole edilmesiyle doğruların birbiriyle kesiştiği nokta belirlenir. Bu noktadaki potansiyel değerine karşılık gelen girişim yapan iyonun aktivitesi, Eşitlik 3.14'de yerine yazılarak seçicilik katsayıları hesaplanır (Umezawa vd.,2000).

$$k_{A,B}^{pot} = a_A / (a_B)^{Z_A/Z_B} \quad (3.14)$$

Potansiyel Eşitleme Metodu: Bu metotta potansiyometrik seçicilik katsayıları hesabı Nikolskii-Eisenman eşitliğine dayanmaz. Potansiyometrik seçicilik katsayıları aynı koşullar altında aynı potansiyel değişimini veren ana iyon ve girişim yapan iyonun aktivitelerinin oranı olarak ifade edilir. İlk olarak, ana iyonun aktivitesinin önceden ayarlanmış olduğu referans çözeltiye (a_A), ana iyonun bir çözeltisi eklemeyen sonra bilinen aktivitede (a_A') ana iyon konsantrasyonu oluşturacak şekilde ilave edilir ve ilave yapılmadan önceki ve ilave yapıldıktan sonraki çözeltilerin potansiyelleri arasındaki fark kaydedilir. Daha sonra, girişim yapan iyonun çözeltisi (a_B) aynı potansiyel fark kaydedilene kadar başka bir referans çözeltiye (a_A aktivitede) eklenir. a_B 'ye karşılık gelen potansiyel fark ölçümü süresince çözeltide a_A daima değişmeden kalmalıdır. Dolayısıyla girişim yapan türün eklenen çözeltisi, a_A aktivitede ana iyonu da içermelidir. Bu metotta potansiyometrik seçicilik katsayıları Eşitlik 3.15'te göre hesaplanır (Umezawa vd.,2000).

$$k_{A,B}^{pot} = (a_A' - a_A) / a_B \quad (3.15)$$

3.6.7.2. Ayrı çözelti metotları

Bu metotla iki farklı şekilde seçicilik katsayısı hesaplanır.

1. metotta, iyon seçici elektrot ve referans elektrottan oluşan hücrenin potansiyeli iki ayrı çözeltide ölçülür. Bu çözeltilerin birincisi a_A aktivitede A iyonu içerirken hiç B iyonu içermez. Bu çözeltinin ölçülen potansiyeli E_A olarak ifade edilir. İkinci çözelti ise, ilk çözeltideki ana iyonunun aktivitesine eşit aktivitede B iyonu (a_B) içerirken, hiç A iyonu

içermez. Bu çözeltinin ölçülen potansiyeli de E_B 'dir. Bu yöntemle göre seçicilik katsayıları, A ve B nin eşit aktivitelerdeki çözeltilerinde okunan potansiyel değerleri Eşitlik 3.16'da yerine konularak hesaplanır (Umezawa vd.,2000). Yani, $a_A=a_B$ koşulu geçerlidir.

$$\log k_{A,B}^{pot} = \frac{(E_B - E_A) \cdot z_A \cdot F}{R \cdot T \cdot \ln 10} + (1 - z_A/z_B) \cdot \log a_A \quad (3.16)$$

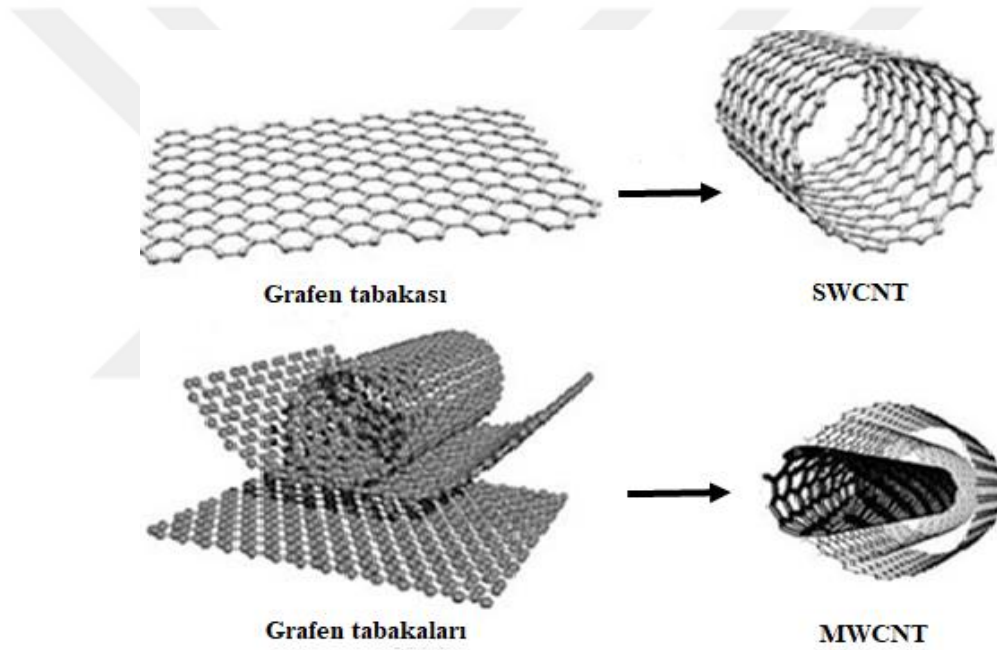
2. metotta, $\log a$ ve E arasındaki ilişki ana iyon ve girişim yapan iyon için ayrı ayrı cevap eğrileri çizilerek elde edilir. Her iki türe ait bu eğrilerin doğrusal bölgelerine düşen aynı potansiyel değere karşılık gelen aktiviteler, Eşitlik 3.17'de yerine konularak seçicilik katsayıları hesaplanır (Umezawa vd.,2000). Bu hesaplama metodunda da $E_A=E_B$ koşulu dikkate alınır.

$$k_{A,B}^{pot} = a_A / (a_B)^{z_A/z_B} \quad (3.17)$$

3.7. Karbon Nanotüpler ve İyon-Seçici Elektrotlarda Kullanımı

Elmas, grafit, grafen, karbon nanotüpler ve fullerenerler gibi çeşitli karbon allotroplarının farklı fiziksel ve elektrokimyasal özellikliklerinden dolayı son yıllarda oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Sahip oldukları elektronik özellikleri ve mükemmel elektrokatalitik etkinliklerinden dolayı elektrotların modifikasyonu ile potansiyometrik ölçüm sistemlerinde kullanıldığı ve elektrotların performans özelliklerini geliştirdiği yapılan çalışmalarda görülmüştür. (Asefa vd. 2009). Saxena ve Das (2016) tarafından belirtildiği üzere, nanomalzemeler kullanılarak modifiye edilmiş elektrotlar genellikle düşük gözlenebilirlik sınırlarına ulaşmanın yanı sıra sinyal/gürültü (S/N) oranının artmasıyla da dikkat çekmektedir. Ayrıca, biyolojik uyumluluk özelliklerine sahip nanomalzemelerin, biyomoleküllerin aktivitelerini daha uzun süre korumasına yardımcı olduğu bilinmektedir. Potansiyometrik ölçüm uygulamalarında sıklıkla kullanılan karbon nanomalzemelerden biri olan karbon nanotüpler (CNT)'ler hakkındaki ilk kapsamlı çalışma Sumio Iijima tarafından 1991 yılında yapılmıştır (Iijima 1991). Karbon nanotüpler, grafen tabakalarının yuvarlanması ile oluşmuş içi boş ve uzun duvarlı yapılardır. Grafen

tabakalarının sayısına göre; tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT) ve çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) olmak üzere iki grupta sınıflandırılırlar. Tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT) tek grafen tabakasının silindirik şekilde içi boş ve uzun duvarlı olarak sarılmasıyla, birden fazla grafen tabakasının üst üste sarılmasıyla çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) elde edilmiştir(Şekil 3.10). Kimyasal ve termal olarak kararlı, elektriksel iletkenlikleri yüksek, çok dayanıklı, gözenekli, küçük boyutlu, yüksek ısı iletkenliği, metalik veya yarı metalik davranış, yüksek sertlik ve yük transfer kapasitesi, hidrofobiklik, termal ve kimyasal kararlılık geniş yüzey alanına sahip olma gibi üstün özelliklerinden dolayı yüzey modifikasyonu yapılarak elektrot hazırlanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. (Vairavapandian vd. 2007).



Şekil 3.10. Grafen, SWCNT ve MWCNT

CNT'ler, İSE'lerin performans özelliklerini çeşitli şekillerde kullanılarak arttırabilirler: Karbon nanotüpler, iyon seçici membranlar için iletken bir destek malzemesi görevi görebilirler. CNT'ler membran bileşimine dahil edilerek elektrotun elektriksel iletkenliği arttırılabilir. Bu, CNT'ler membran ve elektrot arasında yük transferini kolaylaştırdığından iyonların daha hızlı algılanmasını sağlar (Yadav vd., 2011). CNT'ler, iyon sinyallerini ölçülebilir elektrik sinyallerine dönüştürmek için verimli dönüştürücüler olarak işlev görürler (Erkoç, 2007).

CNT'lerin yüzeyi iyonofor veya ligandlarla fonksiyonel hale getirilip, CNT'lerin elektriksel özelliklerinde bir takım değişiklikler oluşturularak hedef iyonlara seçici cevaplar sergileyen elektrotlar da geliştirilmiştir (Yin ve Qin 2013).

CNT'ler, mekanik stabilitelerini, esnekliklerini ve iyon algılama özelliklerini geliştirmek için iyon seçici elektrotlarda kullanılan kompozit malzemelerin yapısına dahil edilerek de kullanılmıştır. CNT'lerin yüksek yüzey alanı ve mükemmel kimyasal stabilitesi, elektrotların performans özelliklerinin geliştirilmesi ve kullanım ömrünün artmasına katkıda bulunur.

Karbon nanotüpler, nano ölçekli veya mikro ölçekli boyutlarda iyon seçici elektrotların yapısına dahil edilebilirler. Karbon nanotüp dahil edilmiş bu elektrotlar, iyon algılama için giyilebilir cihazlara, çip üzerinde laboratuvar sistemlerine veya diğer taşınabilir analitik platformlara entegre edilebilmektedir.

Karbon nanotüplerin, yüksek iletkenlik, yüksek seçicilik, artan hassasiyet ve minyatürleştirme gibi avantajlarından dolayı iyon seçici elektrotların yapısında kullanımı son yıllarda yoğun bir şekilde üzerinde çalışılan konulardan biri haline gelmiştir.

4.MATERYAL ve YÖNTEM

4.1. Kullanılan Kimyasallar

Yüksek molekül ağırlıklı poli vinilklorür (PVC), Dioktilftalat (DOP), bis(2-etilhekzil) sebakat (DOS), o-nitrofeniloktileter (NPOE), Dibütilftalat (DBP), parafin yağı, grafit Tetrahidrofuran (THF), çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT), Metiltrioktilamonyumklorür (MTOA-Cl), sodyumtetrafenilborat (NaTPB), hazırlanan çözeltilerin tamamında deiyonize su (18,3 MΩ) kullanıldı. Analizi gerçekleştirilen KI içerikli ilaç yerel bir eczaneden temin edildi.

4. 2. Kullanılan Cihazlar

Potansiyometrik ölçümler için laboratuvar yapımı 4 kanallı bilgisayar kontrollü potansiyometrik ölçüm sistemi kullanıldı. Tüm potansiyel ölçümlerde referans elektrot olarak doymuş Ag/AgCl elektrot (Gamry, ABD) kullanıldı. pH ölçümleri masa üstü Orion Star A215 (Thermo Fisher Scientific, ABD) pH/İletkenlik ölçüm cihazıyla gerçekleştirildi. Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan deiyonize su Human Corporation Zeener Power II (Kore) su saflaştırma sistemi kullanılarak elde edildi.

4. 3. Standart Çözeltiler

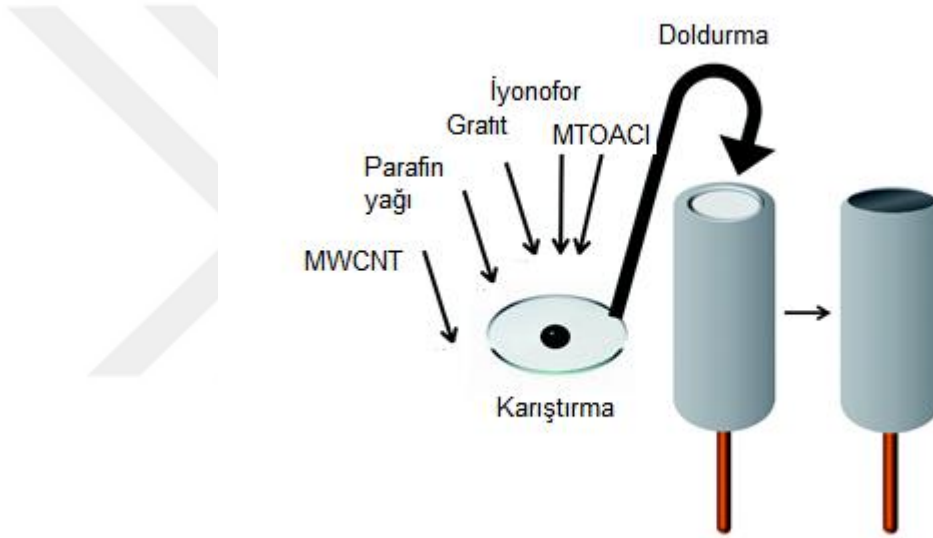
İlk olarak, her bir tür için 0.1 M standart çözeltiler, deiyonize su kullanılarak hazırlandı. Daha sonra, çalışmada gereken konsantrasyondaki standart çözeltiler, başlangıçta hazırlanan 0.1 M'lık stok çözeltinin gerekli miktarda deiyonize su ile seyreltilmesi yoluyla elde edildi.

4.4. Civa(II)-Salsilaldehit Tiyosemikarbazon Kompleksinin (1:1) Sentezi

20 mL etanole 1 mmol Hg(Cl)₂ ilave edilerek hazırlanan çözelti, 1 mmol salsilaldehit tiyosemikarbazonun 20 mL etanolik çözeltisine yavaş yavaş ilave edildi. Hazırlanan çözelti 3 saat geri soğutucu altında reflaks edildi. Reflaks işlemi sonunda oluşan çökelek filtrelenip etanol ve dietil eterle yıkandıktan sonra oda koşullarında kurumaya bırakıldı. Kurutulan çökelek herhangi bir başka işleme tabi tutulmadan iyonofor madde olarak elektrotların hazırlanmasında kullanıldı.

4.5. Elektrotların Hazırlanması

Karbon pasta elektrotların hazırlanması, belirli oranlarda grafit, mineral yağı (veya plastikleştirici), MTOACl, MWCNT ve iyonofor maddenin bir araya getirilmeleri, iyice karıştırıldıktan sonra bir PVC borunun içerisine doldurulup sıkıştırılması basamaklarından meydana gelmiştir. PVC borunun bir ucuna iletken bağlantı olarak bakır tel sabitlenmiş, diğer uç ise algılayıcı ölçüm yüzeyi olarak kullanılmıştır. PVC borunun bağlantı telinin bulunduğu uç izole edilerek ölçüm çözeltisinin sızıntısı engellenerek elektrot ölçüm alınabilir duruma getirilmiştir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Karbon pasta kompozit elektrotların hazırlanmasının şematik gösterimi

Elektrot optimum kompozit bileşimi 10 mg iyonofor, 26 ml DOP, 65 mg grafit, 5 mg MWCNT, 400 μ L MTOACl oranlarında hazırlandı.

5.ARAŞTIRMA BULGULARI

İlk olarak bir ön çalışmada, sentezlenen SATSC-Hg kompleksi iyonofor olarak kullanılarak kompozit bir elektrot hazırlandı. Hazırlanan elektrotun anyonik bir potansiyometrik cevap sergilediği, çalışılan anyonlar içerisinde Hofmeister serisine göre kendilerinden yüksek seçicilik ve duyarlılık beklenen SCN^- ve ClO_4^- iyonlarıyla dahi karşılaştırıldığında iyodür iyonuna karşı daha seçici ve duyarlı bir cevap sergilediği gözlemlendi. Bu nedenle iyodür iyonu seçici elektrot için en iyi potansiyometrik performans özelliklerini gösteren optimum kompozit bileşimi araştırıldı. Algılayıcı kompozitin performans özelliklerini etkileyen bileşenlerin etkisini ayrı ayrı ele alınarak incelendi. Bunun için farklı bileşimlerde kompozitlerden meydana gelen elektrotlar hazırlanarak ilk etapta tasarlanan elektrotların potansiyometrik performans özellikleri; doğrusal çalışma aralıkları, tayin sınırları ve duyarlılıkları dikkate alınarak karşılaştırıldı. Optimum kompozit bileşimi belirlendikten sonra bu bileşime ait potansiyometrik performans özellikleri daha ayrıntılı çalışmalarla detaylı olarak belirlendi. Elektrotun analitik uygulanabilirliği, iyodür içeren ilaç örneklerinde iyodür tayini gerçekleştirilerek ortaya kondu.

5.1.Optimum Kompozit Bileşiminin Araştırılması

İyonofor, plastikleştirici, grafit, MWCNT, MTOACl, oranları plastikleştirici türleri elektrotun potansiyometrik performans özelliklerini etkileyen önemli parametrelerdir. Bu yüzden en iyi potansiyometrik performans özelliği sergileyen elektrotun belirlenebilmesi için bu parametreler değiştirilerek farklı bileşimlerde kompozitlerden oluşan elektrotlar hazırlandı ve hazırlanan elektrotların potansiyometrik performans özellikleri (eğim, tayin limiti, doğrusal çalışma aralığı, ve kalibrasyon doğrusu için R^2 değeri) araştırıldı.

5.1.1.İyonofor etkisinin araştırılması

Bu araştırmada kompozit içerisinde 2mg, 4mg, 6mg, 10mg, 15mg oranlarında iyonofor kullanılarak hazırlanan elektrotların performans özellikleri Tablo 5.1’de özetlenmiştir. Tablo incelendiğinde, iyonoforun artışının elektrotun performansına katkı sağladığı görülmektedir. Deneysel olarak, hazırlanan bileşimlerden en iyi performans özelliklerine sahip olan bileşimin 10 mg iyonofor içeren bileşim olduğu bulunmuştur (doğrusal çalışma

aralığı ve tayin sınırı yönünden). Bundan sonraki kompozit bileşimi optimizasyon çalışmalarında, iyonofor bileşimi 10 mg oranında sabitlenerek diğer parametrelerin etkisi incelenmiştir.

Tablo 5.1. İyodür-seçici elektrotun potansiyometrik performans özelliklerine iyonofor miktarının etkisi

Membran				
Bileşimi (İyonofor, MWCNT, Grafite, DOP) (mg)	Eğim, mV/10 kat konsantrasyon değişimi	Tayin Sınırı, M	Doğrusal Aralık, M	R ²
2:5:65:26	-25,6	$8,0 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^{-3}$ - $1,0 \times 10^{-6}$	0,994 8
4:5:65:26	-29,4	$8,0 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^{-3}$ - $1,0 \times 10^{-6}$	1
6:5:65:26	-30,0	$7,0 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^{-3}$ - $1,0 \times 10^{-7}$	1
10:5:65:26	-31,6	$4,0 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^{-2}$- $1,0 \times 10^{-6}$	0,995 1
15:5:65:26	-40,5	$5,0 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^{-1}$ - $1,0 \times 10^{-3}$	0,999 9

5.1.2. Plastikleştirici etkisinin araştırılması

Farklı türlerde plastikleştiricilerin (NPOE, Parafin yağı, DOP, DBP ve DOS) hazırlanan elektrotların performansı üzerine etkisi aynı oranlarda fakat farklı plastikleştiriciler

kullanılarak hazırlanan elektrot cevapları karşılaştırılarak araştırıldı. Hazırlanan elektrotların performans özellikleri Tablo 5.2’de verilmiştir.

Tablo 5.2. Farklı plastikleştiriciler kullanılarak hazırlanan iyodür-seçici elektrotun performans özellikleri

Plastikleştirici	Eğim, mV/10 kat konsantrasy on değişimi	Tayin Sınırı, M	Doğrusal Aralık, M	R ²
NPOE	-51,5	$9,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-3} - 1,0 \times 10^{-1}$	0,9484
Parafin yağı	-52,0	$2,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-3} - 1,0 \times 10^{-1}$	0,9484
DOP	-31,6	$4,0 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^{-6} - 1,0 \times 10^{-2}$	0,9951
DOS	-39,0	$4,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-3} - 1,0 \times 10^{-1}$	0,9862
DBP	-45,5	$9,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-3} - 1,0 \times 10^{-1}$	0,9952

Tablo 5.2’de verilen değerlere göre en geniş doğrusal çalışma aralığına sahip elektrotun DOP kullanılarak hazırlanan elektrot olduğu görüldü. Bundan sonraki optimizasyon çalışmalarında plastikleştirici olarak DOP kullanıldı.

5.1.3.MWCNT etkisinin araştırılması

Kompozit algılayıcı tabakanın cevabına MWCNT miktarının etkisini incelemek için farklı miktarlarda MWCNT kullanılarak hazırlanan elektrotların test çözeltilerinden elde edilen potansiyometrik cevapları değerlendirildi. Farklı miktarlarda MWCNT ile hazırlanan elektrotların performans özellikleri Tablo 5.3’de özetlenmiştir.

Tablo 5.3. İyodür-seçici elektrotun potansiyometrik performans özelliklerine MWCNT miktarının etkisi

MWCNT (İyonofor, MWCNT, Grafit, DOP (mg))	Eğim, mV/10 kat konsantrasy on değişimi	Tayin Sınırı, M	Doğrusal Aralık, M	R ²
10:0:65:26	-35	$9,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-2}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	0,919
10:2:65:26	-95,1	$8,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-4}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	0,978
10:4:65:26	-64,2	$4,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-4}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	0,9726
10:5:65:26	-31,6	$4,0 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^{-6}$-$1,0 \times 10^{-2}$	0,9951
10:10:65:26	-73,5	$3,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-4}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	0,9053

Tabloya göre kompozit yapının içerisinde MWCNT'nin bulunmasının elektrotun performans özelliklerini iyileştirdiği görülmektedir. En iyi performans özelliğini gösteren MWCNT miktarı 5 mg olarak bulundu. Bundan sonraki optimizasyon çalışmalarında MWCNT miktarı sabit 5 mg olarak kullanıldı.

5.1.4.İyonikleştirici etkisinin araştırılması

Çalışmanın bu kısmında optimum kompozit bileşeni olarak daha önce belirlenen 10mg iyonofor, 26 mg DOP, 65mg Grafite, 5mg MWCNT içeren bileşime sodyum tetrafenil borat ve metiltrioktilamonyumklorür (MTOA-Cl) iyonikleştiricilerinin farklı miktarlarda ilavesinin elektrot performansına etkisi araştırılıp potansiyometrik performans özellikleri Tablo 5.4 ve 5.5.'de özetlenmiştir. Tablolar incelendiğinde NaTPB iyonikleştiricisi kullanıldığında elektrot duyarlılığının arttığı fakat buna karşılık doğrusal çalışma

aralığının daraldığı görülmektedir. Oysa MTOA-Cl iyonikleştiricisi kullanıldığında duyarlılıkta hafif bir kayıp söz konusu olsa da doğrusal çalışma aralığının daha geniş olduğu görülmektedir. Bununla birlikte MTOA-Cl miktarı 4 mg'a çıkarıldığında duyarlılıkta müthiş bir artmanın olduğu görülmektedir. Bu veriler ışığında iyonikleştirici olarak 4 mg MTOA-Cl kullanımının uygun olduğuna karar verilmiştir.

Tablo 5.4. Sodyumtetrafenilborat iyonikleştiricisinin farklı miktarlarda kullanılarak hazırlanan iyodür-seçici elektrotun performans özellikleri

Sodyumtetrafe nilborat(mg)	Eğim, mV/10 kat konsantrasy on değişimi	Tayin Sınırı, M	Doğrusal Aralık, M	R ²
1	-37,0	$4,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-3}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	0,9978
2	-38,4	$2,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-4}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	0,9926

Tablo 5.5. MTOA-Cl iyonikleştiricisinin farklı yüzdeleri kullanılarak hazırlanan iyodür-seçici elektrotun performans özellikleri

MTOA-Cl (mg)	Eğim, mV/10 kat konsantrasy on değişimi	Tayin Sınırı, M	Doğrusal Aralık, M	R ²
0,5	-26,5	$4,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-3}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	0,9803
1	-31,0	$3,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-3}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	0,9665
2	-27,0	$8,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	0,9781
4	-55,2	$9,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	0,9991

5.2. Optimum Kompozit Bileşiminin Belirlenmesi

Çalışmaların sonucunda; en uygun iyonofor miktarının 10 mg, plastikleştirici türü ve miktarının 26 mg DOP, MWCNT miktarının 5mg ,iyonikleştirici türü ve miktarının 4,0 mg MTOA-Cl, grafit miktarının 65 mg olduğu kompozit bileşiminin optimum kompozit bileşimi olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca hazırlanan elektrotlarda cevabın iyonofor maddeden kaynaklandığını, MWCNT ve iyonikleştirici olarak kullanılan MTOA-Cl'den kaynaklanmadığını teyit etmek için içerisinde iyonofor içermeyen fakat MWCNT ve MTOA-Cl'den birini veya ikisini birden içeren veya hiçbirini içermeyen yeni kompozisyonda elektrotlar da hazırlandı ve bu elektrotların potansiyometrik performans özellikleri değerlendirildi. Tablo 5.6'daki kompozisyonlardan elde edilen potansiyometrik özellikler incelendiğinde yukarıda optimum kompozisyona ait potansiyometrik performans özelliklerinin bu elektrotların hepsinden daha iyi olduğu görülmektedir. Sonuç olarak optimum kompozisyona ait potansiyometrik performans özelliklerinin bileşenlerin her birisinin bir arada bulunmasının getirdiği sinerjik etkinin bir sonucu olarak ortaya çıktığı söylenebilir.

Tablo 5.6. Optimum kompozit bileşimi için farklı kompozisyonlarda hazırlanan elektrotların performans özellikleri

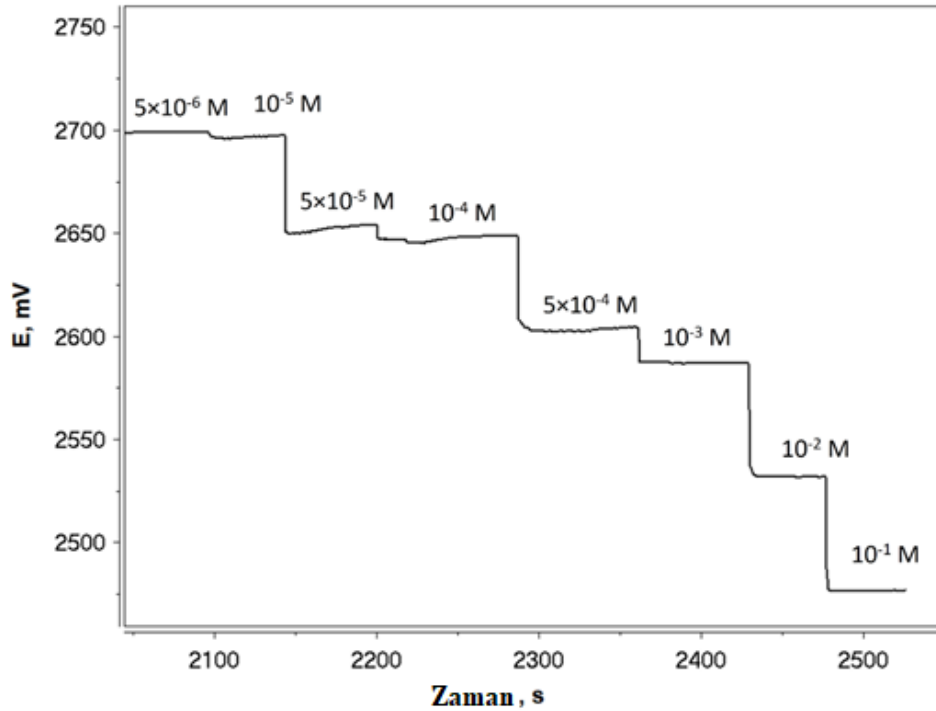
MWCNT					
(İyonofor, MWCNT, Grafit, DOP, MTOA-Cl) (mg)	Eğim, mV/10 kat konsantrasy on değişimi	Tayin Sınırı, M	Doğrusal Aralık, M	R ²	
0:0:70:26:0	-38;0	6.0×10^{-6}	1.0×10^{-5} - 1.0×10^{-1}	0,9834	
0:5:65:26:0	-40,3	5.0×10^{-6}	1.0×10^{-5} - 1.0×10^{-1}	0,9893	
0:0:70:26:4	-34,3	5.0×10^{-6}	1.0×10^{-5} - 1.0×10^{-1}	0,9821	
0:5:65:26:4	-27,6	8.0×10^{-5}	1.0×10^{-4} - 1.0×10^{-1}	0,9898	

Çalışmanın bundan sonraki bölümünde optimum kompozisyon kullanılarak hazırlanan iyodür seçici elektrotun potansiyometrik performans özellikleri daha detaylı olarak araştırılacaktır.

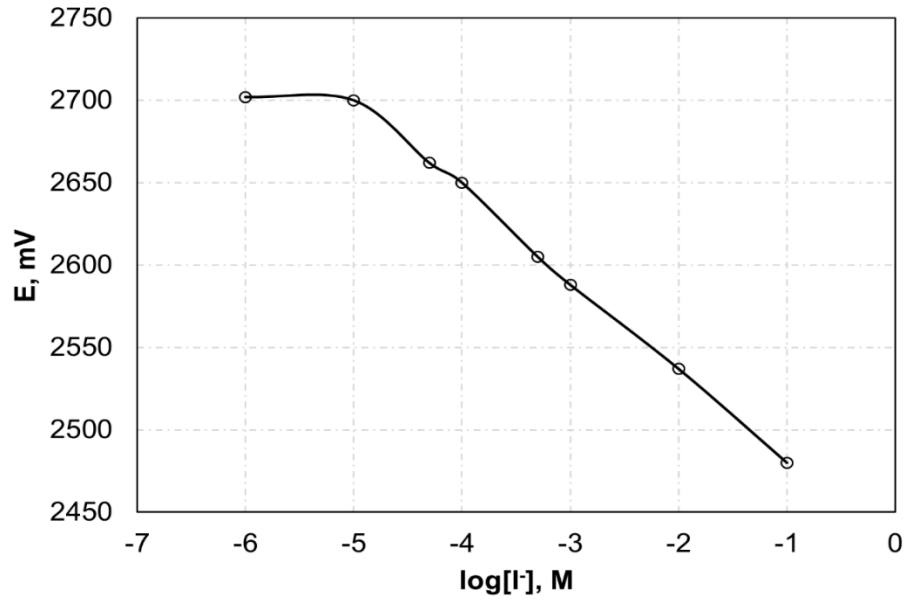
5.3. İyodür-Seçici Elektrotun Potansiyometrik Performans Özellikleri

5.3.1. İyodür -seçici elektrotun kalibrasyon eğrisi, duyarlılık, gözlenebilme sınırı ve doğrusal çalışma aralığı

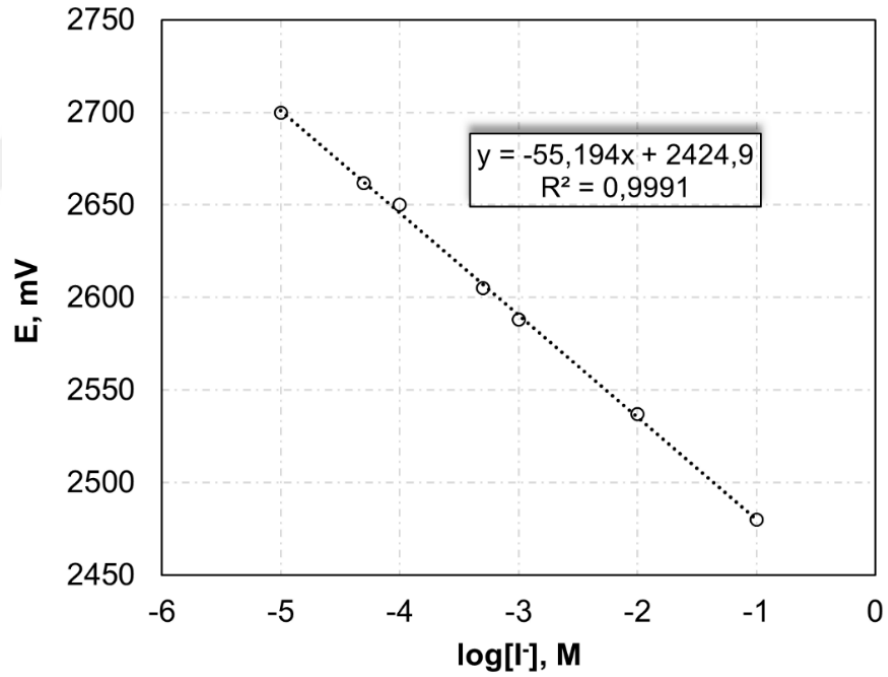
Elektrotun iyodür iyonuna karşı potansiyometrik cevabının karakteristik özelliklerini belirlemek için ilk olarak, $1,0 \times 10^{-1}$ M iyodür stok çözeltisinin uygun miktarlarda deiyonize su ile seyreltilmesiyle seri standart çözelti hazırlandı ve bu çözeltilerde potansiyometrik ölçümler alındı. Değişen iyodür konsantrasyonuna karşılık potansiyometreden okunan potansiyel değerleri şekil de görülmektedir. Aynı grafikteki potansiyel değerleri ve $\log[I^-, M]$ değerleri kullanılarak çizilen cevap eğrisi de Şekil 5.1' de verilmiştir.



Şekil 5.1. İyodür-seçici elektrotun potansiyometrik cevabı



Şekil 5.2. İyodür seçici elektrotun cevap eğrisi

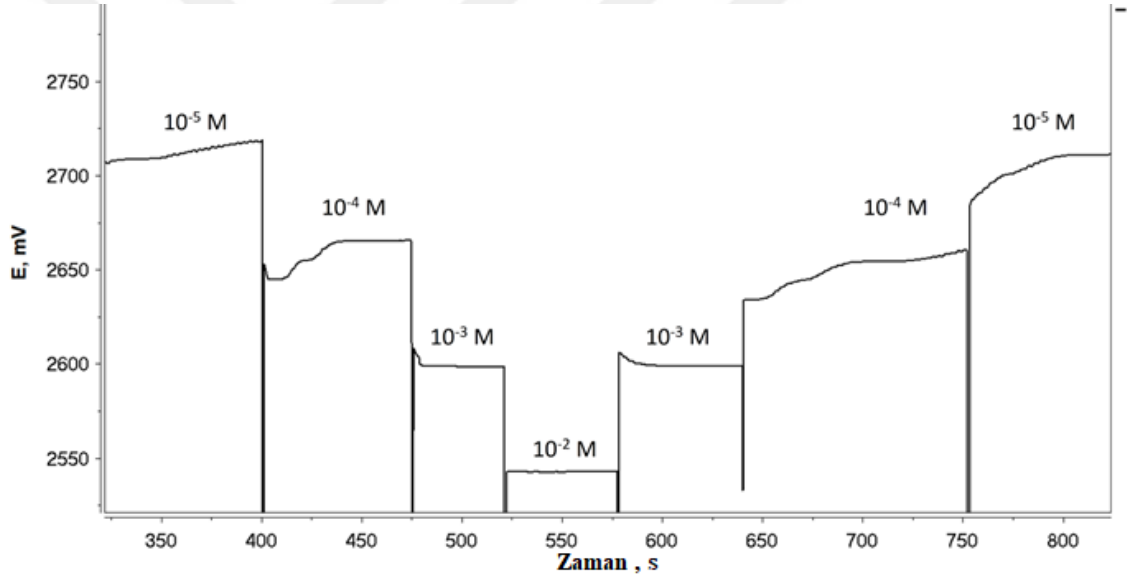


Şekil 5.3. İyodür seçici elektrotun doğrusal çalışma aralığında elde edilen kalibrasyon grafiği

İyodür seçici elektrotun her on katlık konsantrasyon değişiminde ortalama 55.2 mV potansiyel değişimi ile 1.0×10^{-5} - 1.0×10^{-1} M iyodür konsantrasyon aralığında doğrusal cevap sergilediği Şekil 5.3’de görülmektedir. Elektrotun tayin sınırı Şekil 5.2’deki kalibrasyon eğrisinin iki doğrusal kısmının kesişiminden 9.0×10^{-6} M olarak hesaplandı.

5.3.2. İyodür-seçici elektrotun cevap zamanı

Elektrotun cevap zamanı belirlenirken 10×10^{-5} , 1.0×10^{-4} , 1.0×10^{-3} ve 1.0×10^{-2} M'lık iyodür çözeltilerinde düşük derişiminden yüksek derişimine ve yüksek derişiminden düşük derişimine doğru olacak şekilde elektrotlar potansiyellerinin iyodür derişimleri değıştirildikten sonra kararlı hale gelmesi için geçen süreler kaydedildi (t_{95}). Potansiyellerin kararlı hale geldiğı ortalama süre elektrotun cevap süresi olarak belirlendi. Şekil 5,4'de farklı konsantrasyonlara sahip çözeltiler arasındaki geçişlerde elektrot cevabının dengeye ulaşma süreleri görölmektedir. Elektrotun ortalama cevap zamanı yaklaşık olarak 1 dakika olarak bulundu.

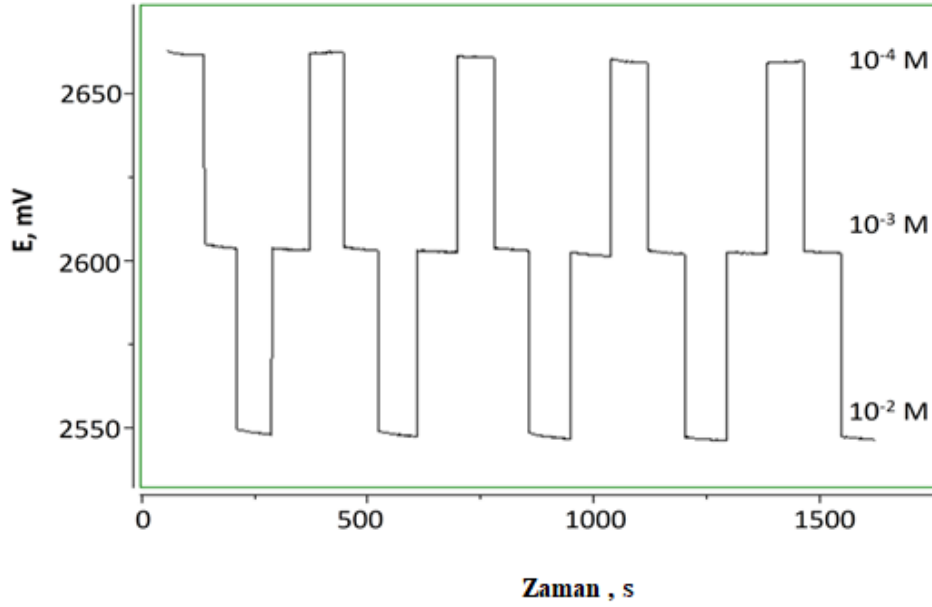


Şekil 5.4. İyodür seçici elektrotun cevap süresi

5.3.3. İyodür -seçici elektrotun tekrarlanabilirliği

İyodür-seçici elektrotun tekrarlanabilirliğini belirlemek için 1.0×10^{-2} , 1.0×10^{-3} ve 1.0×10^{-4} M standart iyodür çözeltilerinde artarda ölçümler alındı (Şekil 5.5). Bu çözeltilerde potansiyometrik cevaplar kararlı değere ulaştıktan sonra okundu ve bu potansiyel değerleri kullanılarak çalışılan konsantrasyonlarda ortalama ve standart sapma değerleri hesaplandı. 1.0×10^{-2} , 1.0×10^{-3} ve 1.0×10^{-4} M iyodür çözeltilerinde okunan potansiyel

değerlerinin ortalama ve standart sapma değerleri sırasıyla $2546 \pm 1,2$, $2602 \pm 0,9$ ve $2658 \pm 1,4$ olarak hesaplandı.

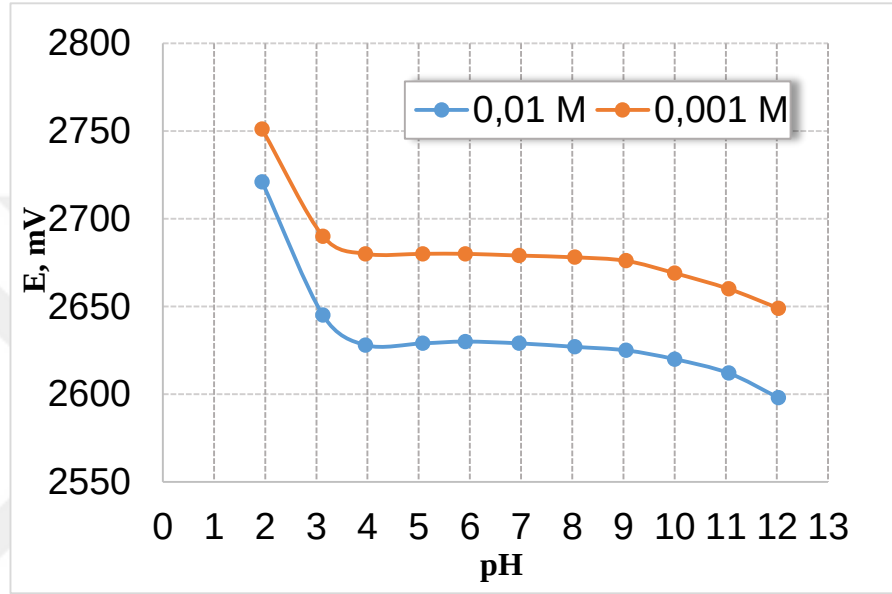


Şekil 5.5. İyodür-seçici elektrotun tekrarlanabilirliği

5.3.4. İyodür-seçici elektrotun pH çalışma aralığı

İyon seçici elektrotlarda (ISE'ler) pH çalışma aralığı iyonların ölçüm doğruluklarını ve güvenilirliklerini doğrudan etkilediği için çok önemlidir. Mevcut çalışmada geliştirilen iyodür seçici elektrotun pH çalışma aralığı belirlenirken, iyodür konsantrasyonu bakımından sabit fakat pH'ları farklı standart iyodür çözeltilerinde alınan potansiyel değerleri kullanıldı. Bunun için 250 mL hacme sahip 10^{-2} ve 10^{-3} M'lık iyodür standart çözeltileri hazırlandı. Çözeltilerin pH'ları çözeltiler karıştırılırken içlerine çözelti hacimlerini önemli derecede değiştirmeyecek miktarda NaOH ve HCl eklenerek değiştirildi ve çözeltiliye daldırılan pH elektrotla pH değerleri kaydedildi. pH ölçümleriyle eş zamanlı olarak da çözeltilerde iyodür seçici elektrotla referans elektrot arasındaki potansiyel değerleri kaydedildi. Ölçülen pH değerlerine karşı elektrot sisteminden okunan potansiyel değerleri grafiğe geçirildi (Şekil 5. 6).Grafikte de görüldüğü gibi pH=4,0-8,0 aralığında elektrotun potansiyometrik cevabı pH değişiminden önemli derecede etkilenmeden neredeyse sabit kalmıştır. Bu durum pH 4,0-8,0 aralığında elektrotun potansiyometrik cevabının hidronyum iyonundan etkilenmediğini ifade etmektedir. pH

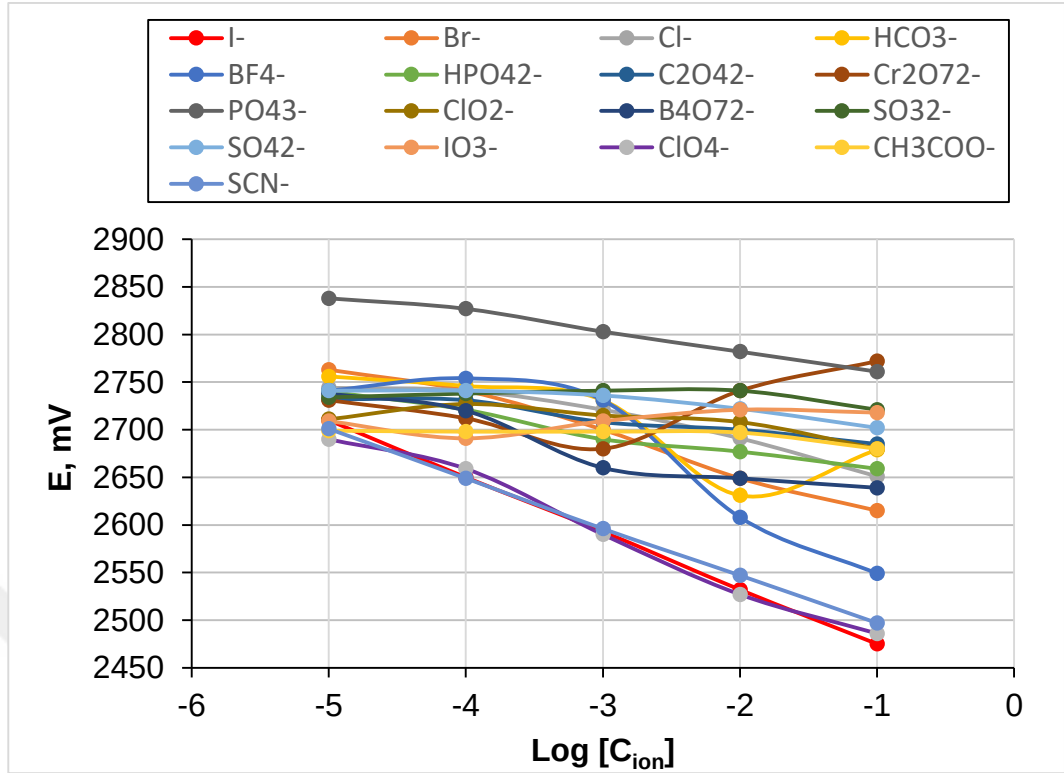
4,0'ın altında iyodür iyonlarının yükseltgenmesi nedeniyle ortamdaki iyodür konsantrasyonu azalmış ve azalan iyodür konsantrasyonuna bağlı olarak elektrot potansiyelinde bir artış gözlenmiştir(Akhond,2001). pH=8,0'ın üstünde ise ortamda artan OH⁻ iyonu konsantrasyonu nedeniyle OH⁻ iyonunun girişim etkisi hissedilmeye başlamış bunun bir sonucu olarak da yüksek alkali ortamlarda gözlenen potansiyel değeri giderek azalmıştır.



Şekil 5.6 İyodür-seçici elektrotun $1,0 \times 10^{-3}$ ve $1,0 \times 10^{-2}$ M iyodür çözeltilerindeki potansiyometrik cevabının ortamın pH'sine bağlı olarak değişimi.

5.3.5. İyodür-seçici elektrotun seçiciliği

Elektrotun seçici davranışını göstermek için elektrotun iyodür ve farklı iyonik türlerin farklı konsantrasyonuna sahip çözeltilerde alınan potansiyometrik cevaplar karşılaştırıldı. Şekil 5.7'de elektrotun iyodür iyonuna ve çalışılan diğer anyonik türlere karşı potansiyometrik cevabı toplu olarak gösterilmiştir. Görüldüğü gibi, elektrotun iyodür iyonuna karşı potansiyometrik cevabının diğer türlerle karşılaştırıldığında önemli derecede farklılığı (SCN^- ve ClO_4^- anyonları dışında) göze çarpmaktadır.



Şekil 5.7. İyodür-seçici elektrotun iyodür ve farklı iyonik türlerin farklı konsantrasyonlarına karşılık elde edilen cevap eğrileri

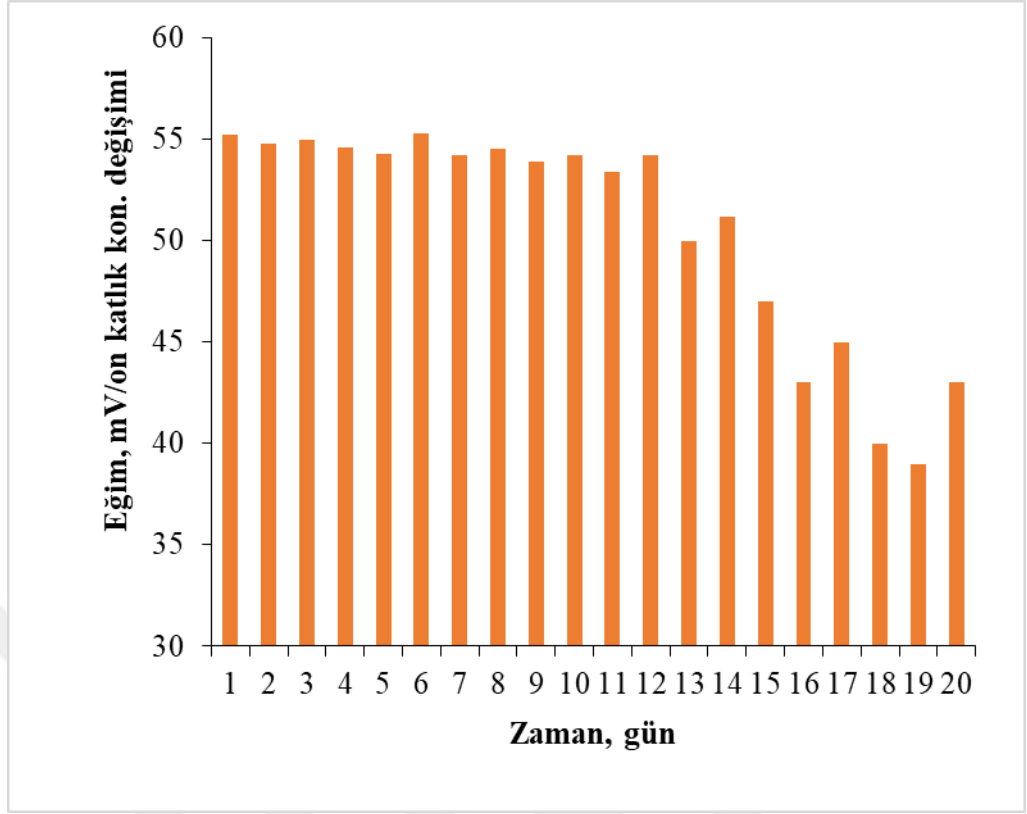
Önerilen elektrotun seçiciliğini kantitatif olarak ifade etmek için, girişim yapan türler için sensörün seçicilik katsayıları ayrı çözelti metoduna göre $E_A = E_B$ durumu dikkate alınarak hesaplanmıştır. Hesaplanan seçicilik katsayıları Tablo 5.7’de verilmiştir. Görüldüğü gibi seçicilik katsayıları iyodür iyonuna göre genel olarak 10^{-3} mertebelerindedir. Girişim yapan SCN^- ve ClO_4^- iyonlarına elektrotun potansiyometrik cevaplarının iyodür iyonuna karşı potansiyometrik cevabıyla aynı mertebelerde olduğu görülmektedir. Hofmeister serisine göre anyon duyarlı elektrotlarda elektrot cevabının SCN^- ve ClO_4^- iyonlarına karşı iyodür iyonlarına olduğundan daha seçici ve duyarlı olduğu bilinmektedir.

Tablo 5.7. İyodür-seçici elektrotun bazı türlere karşı ayrı çözelti metodu kullanılarak hesaplanan seçicilik katsayıları.

Türler	log K _{A,B}	Türler	log K _{A,B}	Türler	log K _{A,B}
Br ⁻	-1.97	CH ₃ COO ⁻	-2.79	HPO ₄ ²⁻	-3.45
Cl ⁻	-2.68	SCN ⁻	-0.23	C ₂ O ₄ ²⁻	-3.84
HCO ₃ ⁻	-1.66	ClO ₂ ⁻	-2.97	Cr ₂ O ₇ ²⁻	-4.53
BF ₄ ⁻	-1.27	B ₄ O ₇ ²⁻	-2.97	PO ₄ ³⁻	-5.56
IO ₃ ⁻	-4.19	SO ₃ ²⁻	-4.53	SO ₄ ²⁻	-4.21
ClO ₄ ⁻	0.11				

5.3.6. İyodür-seçici elektrotun kullanım ömrünün belirlenmesi

Elektrotun kullanım ömrünü belirlemek için taze olarak hazırlanmış elektrot yüzeyine sahip elektrotun duyarlılığında (eğiminde) zamana bağlı olarak meydana gelen değişim takip edildi. Bu amaçla elektrotun doğrusal cevap sergilediği $1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M konsantrasyon aralığındaki iyodür çözeltilerinde farklı zamanlarda ölçümler alınarak bu ölçümlere ait kalibrasyon doğruları oluşturuldu ve bu doğruların eğim değerleri hesaplanarak zamana karşılık grafiğe geçirildi (Şekil 5.8). Şekilde görüldüğü gibi ilk 12 günlük periyotta günlük alınan kalibrasyon ölçümlerine ait eğim değerlerinde ciddi değişiklikler ortaya çıkmamıştır. Ancak 12. günden sonra eğim değerlerinde azalmanın arttığı görülmektedir. Yine 12. Günden sonra, elektrot eğiminde günden güne dalgalanmaların büyüklüğünün de arttığı dolayısıyla elektrotun kararlılığının düştüğü görülmektedir. Bu değerlendirmeler ışığında yeni bir kompozit elektrot yüzeyi oluşturulduktan sonra elektrotun 12 günlük bir kullanım ömrüne sahip olduğu söylenebilir (kullanım sıklığı, kullanım koşulları ve saklanma koşullarına bağlı olarak). Elektrotun kompozit bir yapıya sahip olması yüzeyinden ince bir kesit uzaklaştırılarak yeni yüzeyler oluşturulmasına ve elektrotun defalarca kullanılmasına imkan tanımaktadır. Bu nedenle elektrotun yüzeyinin yenilenme sayısı ile orantılı olarak kullanım ömrünün çok daha uzun olacağını öngörmek mümkündür.



Şekil 5.8. İyodür-seçici elektrotun kullanım ömrü

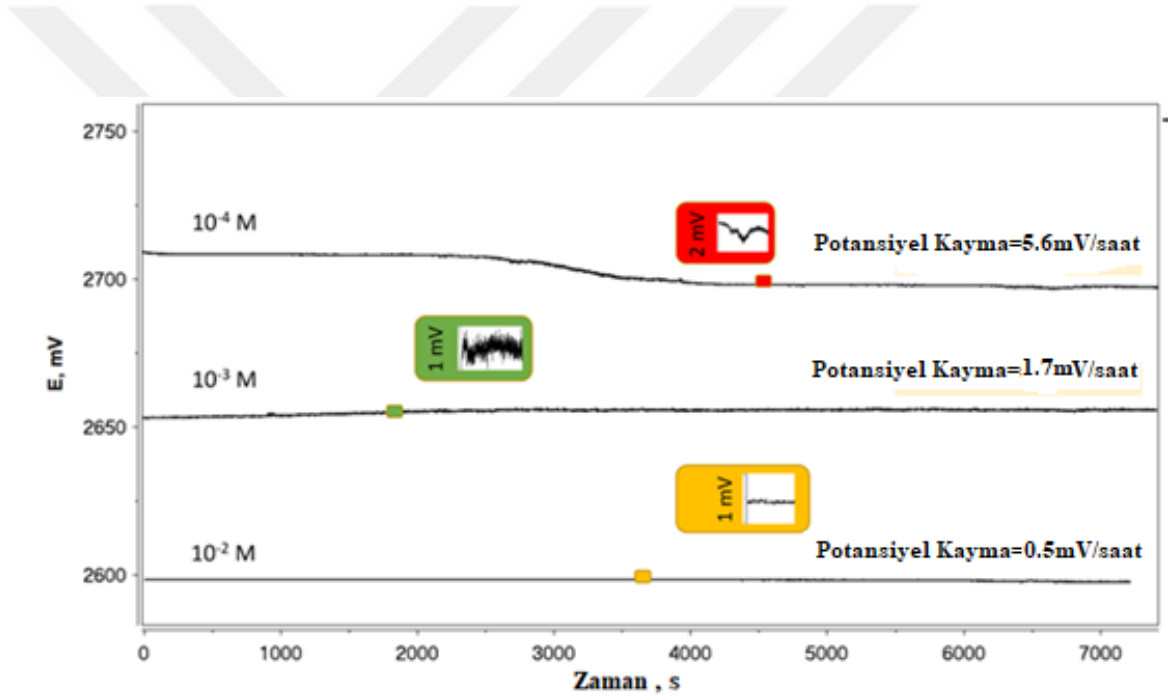
5.3.7. İyodür-seçici elektrotun kararlılığının belirlenmesi

İyon seçici elektrotların (ISE'ler) kararlılığı, zaman içinde tutarlı ve güvenilir ölçümler sağlama yeteneklerini ifade eder. ISE'lerle çalışırken dikkate alınması gereken önemli bir özelliktir. Genel olarak aynı derişimdeki çözelti içerisinde elektrot cevabı kararlı hale geldikten sonra, zamanla elektrot cevabında $MV h^{-1}$ veya $mV h^{-1}$ cinsinden meydana gelen kayma olarak ifade edilebilir. Bu kayma, sabit bir bileşime ve sıcaklığa sahip bir çözeltide ölçüm alan bir elektrokimyasal hücre düzeneğinin potansiyel cevabında meydana gelen yavaş ve rastgele olmayan bir değişiklik olarak ifade edilebilir. Sıcaklık dalgalanmaları, elektroaktif maddenin membrandan sızması veya bozucu türlerin elektrot yüzeyine adsorbe olması gibi çeşitli fiziksel veya kimyasal parametreler nedeniyle bu kaymalar görülebilir.

Mevcut çalışmada önerilen iyodür seçici kompozit elektrotun sinyal kararlılığını irdellemek için elektrot 1.0×10^{-4} , 1.0×10^{-3} ve 1.0×10^{-2} M iyodür çözeltilerine 2 saat süresince aralıksız olarak daldırıldı ve gerçek zamanlı ölçümlerle bu süre boyunca

potansiyelde meydana gelen değişimler izlendi. İlgili çözelti konsantrasyonlarında zamana bağlı olarak kaydedilen potansiyel değerleri Şekil 5,9’da verilmiştir.

1.0×10^{-4} , $1,0 \times 10^{-3}$ ve $1,0 \times 10^{-2}$ M iyodür çözeltilerinde potansiyometrik cevaplarda meydana gelen potansiyel kaymaları sırasıyla 5,6; 1,7 ve 0,5 mV/saat olarak belirlenmiştir. Düşük konsantrasyonlarda potansiyeldeki kayma değerinin daha yüksek olduğu göze çarpmaktadır. Ancak yüksek konsantrasyonlarda kayma derecelerinin oldukça düşük olduğu ve elektrot kararlılığının oldukça iyi olduğu dikkati çekmektedir. Bu durum sık sık kalibrasyona ihtiyaç duyulmadan yüksek doğrulukta iyodür tayinlerinin gerçekleştirilebileceğini ifade etmektedir.



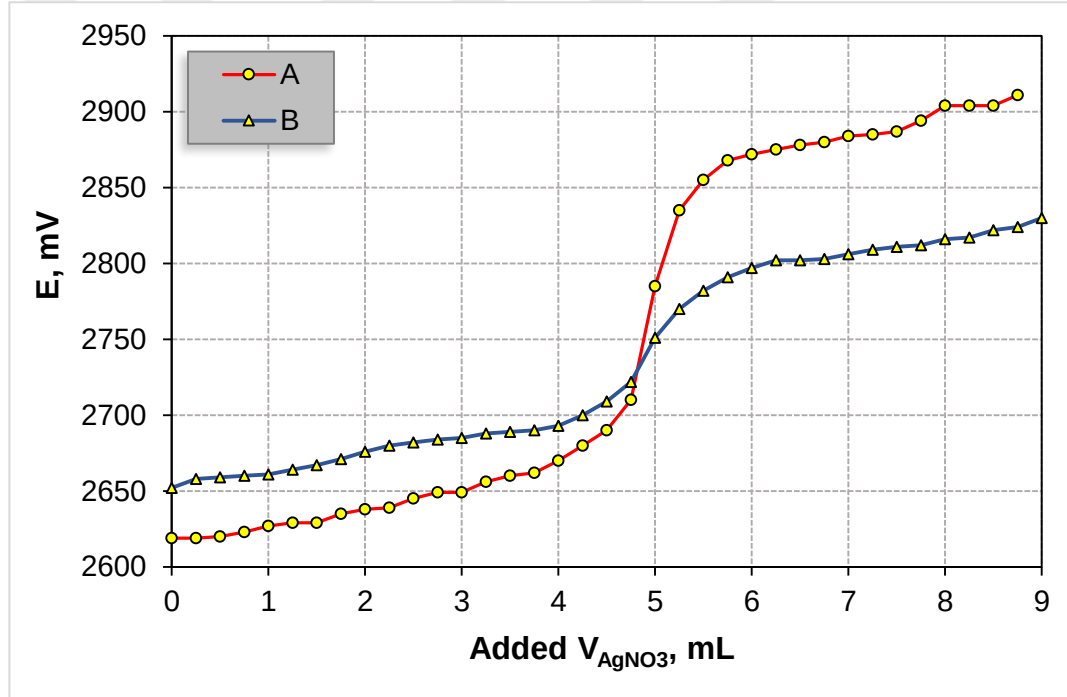
Şekil 5.9. İyodür-seçici elektrotun kararlılığı

5.4.İyodür-Seçici Elektrotun Elektroanalitik Uygulaması

5.4.1. Potansiyometrik titrasyon

Çalışmada üretilen potansiyometrik iyodür-seçici elektrotun analitik uygulaması, standart NaI çözeltilerinin standart AgNO_3 çözeltileri ile titrasyonlarında indikatör elektrot olarak kullanılarak gerçekleştirildi. Manyetik karıştırıcıda belli bir hızda karıştırılan 50 mL $1,0 \times 10^{-3}$ ve 50 mL $1,0 \times 10^{-4}$ M NaI çözeltilerine azar azar $1,0 \times 10^{-2}$ ve $1,0 \times 10^{-3}$ M standart

AgNO₃ çözeltileri eklenirken potansiyometrik sistemden elde edilen cevaplar kaydedildi. Bu işlem sonucunda elde edilen titrasyon eğrileri birisi Şekil 5.10'da verilmiştir. Ortama AgNO₃ eklendikçe standart iyodür çözeltisinde bulunan I⁻ iyonları Ag⁺ iyonlarıyla çökeltme reaksiyonu vererek çöktüğünden dolayı iyodür konsantrasyonu her standart Ag⁺ çözeltisi ilavesinden sonra azalmakta ve titrasyon süresince bu konsantrasyon azalmasına bağlı olarak da elektrot potansiyelinde bir artma meydana gelmektedir. 1.0×10⁻² M Ag(I) çözeltisi ile 50 mL 1.0×10⁻³ M NaI çözeltisinin titrasyonunda potansiyometrik dönüm noktasında hesaplanan titrant hacmi ve standart sapması 4,9 ±0.2 mL (N=3) olarak bulundu (% bağıl hata: -2.0). Benzer şekilde 1.0×10⁻³ M Ag(I) çözeltisi ile 50 mL 1.0×10⁻⁴ M NaI çözeltisinin titrasyonunda potansiyometrik dönüm noktasında hesaplanan titrant hacmi ve standart sapması da 4,8 ±0.3 mL (N=3) olarak bulundu (% bağıl hata: -4.0).



Şekil 5.10. İyodür iyonunun Ag(I) iyonu ile titrasyonunda sensörün indikatör elektrot olarak kullanımı. (A) 1.0×10⁻² M Ag(I) çözeltisi ile 50 mL 1.0×10⁻³ M NaI çözeltisinin (B) 1.0×10⁻³ M Ag(I) çözeltisi ile 50 mL 1.0×10⁻⁴ M NaI çözeltisinin titrasyonu

5.4.2. Gerçek numune analizi

Elektrotun bir diğer analitik uygulamasında da guatr hastalığının engellenmesi, tedavisinden sonra da tekrar guatr oluşumunun engellenmesi amacıyla kullanılan ve her bir tableti ortalama 100 µg KI içeren bir guatr ilacının iyodür içeriğinin potansiyometrik

ayini gerçekleştirildi. İlk olarak ilaçtan alınan 10 adet tablet havanda ezilerek homojen hale getirildikten sonra 50 mL deiyonize su içerisinde ultrasonik karıştırıcıda iyice karıştırıldı. Daha sonra çözünmeyen ilaç kalıntısı filtrelenerek atıldı ve süzüntü analiz için alındı. Çözeltinin pH'ı 6,0'ya ayarlandı. pH'ı 6,0'ya ayarlanmış $5,0 \times 10^{-3}$ M standart KI çözeltisinden 0,5, 1,0, 2,0 ve 4,0 mL'lik hacimlerde eklenerek çoklu standart ekleme yöntemi ile ilacın KI içerikleri potansiyometrik olarak tayin edildi. Elde edilen analiz sonucu tablo 5.8'de verilmiştir. Görüldüğü gibi % 97'lik bir geri kazanım değeriyle ilacın KI içeriğı başarılı bir şekilde geliştirilen elektrot kullanılarak gerçekleştirilebilmiştir.

Tablo 5.8. İyodür-seçici elektrotun iyodür içerikli ilaç analizinde kullanımı

İlaç	Potansiyometrik olarak hesaplanan KI±StdSap,µg (N=5)	Rapor edilen KI, µg	% Geri kazanım
Jodid® 100 mcg Tablet	97±5	100	%97

6. SONUÇLAR

Bu çalışma bütünüyle katı hal kompozit iyodür seçici bir elektrotun üretimi için ucuz, kolay, kullanışlı ve esnek bir yöntem önermiştir. Membran optimizasyon çalışmaları en iyi performans özelliklerine sahip iyodür seçici elektrot bileşiminin 10 mg SATSC-Hg, 5 mg MWCNT, 26 mg DOP, 65 mg Grafit ve 4 mg MTOA-Cl'dan oluştuğunu göstermiştir. Elektrotun ClO_4^- ve SCN^- anyonları haricinde diğer anyonlara karşı oldukça yüksek seçiciliğe sahip olduğu gösterildi. Elektrotun yüksek sinyal kararlılığına sahip olduğu ve tekrarlanabilir sinyaller ürettiği görüldü. Elektrotun titrasyon uygulamasında indikatör elektrot olarak kullanılabildiği gibi, guatr hastalığının tedavisinde kullanılan KI içerikli ilacın standart ekleme yöntemiyle tayininde de başarıyla kullanılabileceği gösterilmiştir. Taze bir elektrot yüzeyinin kullanım ömrünün yaklaşık 12 gün civarında olduğu gösterilmiştir. Ancak, elektrotun en önemli özelliklerinden birisi kompozit doğasından dolayı algılayıcı membranının ince bir kesit alınarak yenilenebilir olmasıdır. Bu özellik elektrotun yüzeyinin yenilenerek defalarca kullanılması açısından önemli bir özelliktir. Yine iç referans çözelti içermemesi, algılayıcı tabakanın sadece kompozit katı materyalden meydana gelmesi minyatürizasyon açısından da önemli avantajlar sağlamaktadır.

KAYNAKLAR

- Abbas, M.N.E.D. (2003) "Chemically modified carbon paste electrode for iodide determination on the basis of cetyltrimethylammonium iodide ion pair" *Analytical Sciences*, 19(2), 229-233.
- Abdel-Latif, M. S. and Al-Saraj, M. R. (2007) "A Novel Potentiometric Solid-State Iodide Sensor" *Analytical Letters*, 40(4), 729-736.
- Amini, M. K., Ghaedi, M., Rafi, A., Habibi, M. H. and Zohory, M. M. (2003) "Iodide selective electrodes based on bis (2-mercaptobenzo-thiazolato) mercury (II) and bis (4-chlorothiophenolato) mercury (II) carriers" *Sensors*, 3(11), 509-523.
- Asefa, T., Duncan, C.T. and Sharmac, K.K. (2009) "Recent advances in nanostructured chemosensors and biosensors" *Analyst*, 134, 1980-1990.
- Benvidi, A., Elahizadeh, M., Zare, H. R. and Vafazadeh, R. (2008) "Iodide selective membrane electrode based on copper (II)-bis-N-phenylsalicylidenaminato complex" *Journal of the Iranian Chemical Research*, 1, 103-111.
- Benvidi, A., Ghanbarzadeh, M.T., Ardakani, M.M. and Vafazadeh, R. (2011) "Iodide selective polymeric membrane electrode based on copper(II) bis(N-2-bromophenylsalicylidenaminato) complex" *Chinese Chemical Letters*, 22(9), 1087-1090.
- Buck, R.P. and Lindner, E. (1994) "Recommendations for nomenclature of ion-selective electrodes" *Pure and Applied Chemistry*, 66(12), 2527-2536.
- Chandra, S., Sharma, K. and Kumar, A. (2012) "Tin (II) Selective PVC Membrane Electrode Based on Salicylaldehyde Thiosemicarbazone as an Ionophore" *Journal of Chemistry*, 2013.
- Çiftçi, H. and Tamer, U.(2011) "Electrochemical determination of iodide by poly(3-aminophenylboronic acid) film electrode at moderately low pH ranges" *Analytica Chimica Acta*, 687(2), 137-140.
- Çoldur, F.(2004) "Bütünüyle katı-hal pvc membran ve kompozit Li^+ -seçici potansiyometrik sensörler ve uygulamaları", Yüksek Lisans Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun.
- Çoldur, F.(2011) "Potansiyometrik çoklu mikro-sensör sisteminin tasarımı ve uygulamaları", Doktora Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun.
- Demirel, Özel, A., Ertürün, Kormalı, E.H. ve Muratoğlu, S.(2017) "Paladyum Komplekslerine Dayalı İyodür-Seçici Karbon Pasta Elektrot Hazırlanması" *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 22,1-10.

- Dkhar, L., Banothu, V., Poluri, K. M., Kaminsky, W. and Kollipara, M. R. (2020) "Platinum group complexes containing salicylaldehyde based thiosemicarbazone ligands: Their synthesis, characterization, bonding modes, antibacterial and antioxidant studies" *Journal of Organometallic Chemistry*, 918, 121298.
- Dobčnik, D., Stergulec, J. and Gomišček, S. (1996) "Preparation of an iodide ion-selective electrode by chemical treatment of a silver wire" *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 354, 494-496.
- Enyedy, É. A., Zsigó, É., Nagy, N. V., Kowol, C. R., Roller, A., Keppler, B. K. and Kiss, T. (2012) "Complex-formation ability of salicylaldehyde thiosemicarbazone towards ZnII, CuII, FeII, FeIII and GaIII ions" *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2012(25), 4036-4047.
- Erkoç, Ş. (2007) Nanobilim ve Nanoteknoloji, *ODTÜ Yayınları*, Ankara, 107.
- 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" *Analytical sciences*, 20(5), 805-809.
- Ganjali, M. R., Daftari, A., Mizani, F. and Salavati-Niasari, M. (2003) "Titanium acetylacetonate as an excellent ion-carrier in construction of iodide sensor" *Bulletin-Korean Chemical Society*, 24(1), 23-26.
- Ganjali, M. R., Poursaberi, T., Hosseini, M., Salavati-Niasary, M., Yousefi, M. and Shamsipur, M. (2002) "Highly selective iodide membrane electrode based on a cerium salen" *Analytical Sciences*, 18(3), 289-292.
- Ghaedi, M., Shojai, A. F., Montazerzohori, M., Karami, B. and Gharaghani, S. (2005) "Iodide-Selective Electrodes Based on Bis [N (2-methyl-phenyl) 4-Nitro-thiobenzamidato] mercury (II) and Bis [N-phenyl 3, 5-Dinitro-thiobenzamidato] mercury (II) Carriers" *Electroanalysis*, 17(19), 1746-1754.
- Göver, T., Ertürün, H. E. K., Özel, A. D., Erdemir, S. and Canel, E. (2017) "İyonofor olarak bir Kaliks [4] aren türevinin kullanıldığı iyodür-seçici PVC Membran elektrot" *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 21, 437-443.
- Harvey, D. (2000) *Modern Analytical Chemistry*. Quebecor Printing Book Group, 797 s, Kingsport.
- Hassan, S. S. M. and Ma, T. S. (1982) Organic Analysis Using Ion-Selective Electrodes, *Academic Pres*, London.
- Ibrahim, A. A., Kareem, M. M. and Khathi, M. T. (2022) "Complex Anti-microbial Ability of Salicylaldehyde Thiosemicarbazone towards ZnII, AgI & LaIII Ions" *HIV Nursing*, 22(2), 3514-3517.

- Ibupoto, Z. H., Khun, K. and Willander, M. (2013) "A selective iodide ion sensor electrode based on functionalized ZnO nanotubes" *Sensors*, 13(2), 1984-1997.
- Jakmunee, J. and Grudpan, K. (2001) "Flow injection amperometry for the determination of iodate in iodized table salt" *Analytica Chimica Acta*, 438, 299-304.
- Jyothi, N.R. and Pulivarthi, S. (2022) "Cytotoxic Activity of Schiff Bases and their Complexes" *Schiff Base in Organic, Inorganic and Physical Chemistry*.
- Kaftanoğlu, İ.S.(2018) "Dikloro [1,1'-bis(difenilfosfin) ferrosen] paladyum(II)'ye dayanan karbon pasta iyodür-seçici elektrot yapımı: karbon nanotüp ve nanopartikül kullanımı", Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- Kalaycı, Ş. (2020) "Preparation of New Uric Acid Sensors Based on Iodide Selective Electrode" *American Journal of Analytical Chemistry*, 11, 205-212.
- Laly, S. and Parameswaran, G. (1989) "Gravimetric Determination of Nickel with Salicylaldehyde Thiosemicarbazone" *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 62(11), 3763-3765.
- Mahajan, R.K., Kaur, I. and Lobana, T.S (2003) "A mercury(II) ion-selective electrode based on neutral salicylaldehyde thiosemicarbazone" *Talanta*, 59(1) 101-105.
- Petrashchinskaya, T. V., Kiss, M. A., Dömötör, O., Holczbauer, T., May, N. V., Spengler, G. And Enyedy, É. A. (2020) "Salicylaldehyde thiosemicarbazone copper complexes: Impact of hybridization with estrone on cytotoxicity, solution stability and redox activity" *New Journal of Chemistry*, 44(28), 12154-12168.
- Rogolino, D., Bacchi, A., De Luca, L., Rispoli, G., Sechi, M., Stevaert, A. and Carcelli, M. (2015) "Investigation of the salicylaldehyde thiosemicarbazone scaffold for inhibition of influenza virus PA endonuclease" *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 20, 1109-1121.
- Shahrokhian, S., Taghani, A. and Moattar, F. (2002) "Iodide-selective electrode based on copper phthalocyanine" *Electroanalysis*, 14(23), 1621-1628.
- 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)" *Analytica Chimica Acta*, 450(1-2), 37-44.
- Suman, S. and Singh, R. (2020) "Iodide-selective PVC membrane electrode based on copper complex of 2-acetylthiophene semicarbazone as carrier" *Analytical Chemistry Letters*, 10(3), 357-365.
- Umezawa, Y., Bühlmann, P., Umezawa, K., Tohda, K. and Amemiya, S. (2000) "Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes. Part I. Inorganic cations (technical report)" *Pure and Applied Chemistry*, 72(10), 1851-2082.

- Vairavapandian, D., Vichchulada, P. and Lay, M. D. (2008) "Preparation and modification of carbon nanotubes: Review of recent advances and applications in catalysis and sensing" *Analytica Chimica Acta*, 626(2), 119-129.
- Vlascici, D., Plesu, N., Fagadar-Cosma, G., Lascu, A., Petric, M., Crisan, M. and Fagadar-Cosma, E. (2018) "Potentiometric sensors for iodide and bromide based on Pt (II)-porphyrin" *Sensors*, 18(7), 1-18.
- Vlascici, D., Plesu, N., Fagadar-Cosma, G., Lascu, A., Petric, M., Crisan, M. and Fagadar-Cosma, E. (2018) "Potentiometric sensors for iodide and bromide based on Pt (II)-porphyrin" *Sensors*, 18(7), 1-18.
- Xu, W. J., Chai, Y. Q., Yuan, R., Xu, L. and Liu, S. L. (2006) "Highly Selective Iodide Electrode Based on the Copper (II)-N, N'-bis (salicylidene)-1, 2-bis (p-aminophenoxy) ethane Tetradentate Complex" *Analytical Sciences*, 22(10), 1345-1349.
- Yadav, S., Devi, R., Kumari, S., Yadav, S. and Pundir, C.S. (2011) "An amperometric oxalate biosensor based on sorghum oxalate oxidase bound carboxylated multiwalled carbon nanotubes-polyaniline composite film" *Journal of Biotechnology*, 151, 212-217.
- Yin, T. and Qin, W. (2013) "Applications of nanomaterials in potentiometric sensors" *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 51, 79-86.
- Yolcu, M. (2001) "Yeni aza crown eter nötral iyonoforları ile katyon seçici elektrotlar ve potansiyometrik performans karakteristikleri" , Yüksek Lisans Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun.
- Yüzer, D. (2005) "Fullerenlerin Çeşitli Türevlerinin Sentezi ve Bu Türevlerin İyon Seçici Elektrot Yapımında Kullanılmaları", Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara
- Zare, H. R., Memarzadeh, F., Gorji, A. and Ardakani, M. M. (2005) "Iodide-selective membrane electrode based on salophen complex of cobalt (III)" *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 16, 571-577.