

**T.C.  
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POTANSİYOMETRİK TİYOSİYANAT TAYİNİ İÇİN NANOMALZEME İLE  
MODİFİYE EDİLMİŞ KATI-TEMASLI ELEKTROT HAZIRLANMASI**

**DOKTORA TEZİ**

**Ummahan AKTAŞ**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Serap TİTRETİR DURAN**

**OCAK, 2025**

**T.C.  
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POTANSİYOMETRİK TİYOSİYANAT TAYİNİ İÇİN NANOMALZEME İLE  
MODİFİYE EDİLMİŞ KATI-TEMASLI ELEKTROT HAZIRLANMASI**

**DOKTORA TEZİ**

**Ummahan AKTAŞ  
36173613087**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr.Serap TİTRETİR DURAN  
Eş Danışman: Doç. Dr. Ayça DEMİREL ÖZEL**

**OCAK, 2025**

## TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının her aşamasında yardım, öneri, bilgi, tecrübe ve desteklerini esirgmeden sunan danışman hocam Sayın Doç. Dr. Serap TİTRETİR DURAN'a

Deneysel çalışmalarında beni her konuda yönlendiren ve engin bilgilerini bizlere aktaran ve üç yıl boyunca bizlerden yardım ve bilgilerini esirgemeyen, bana Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Laboratuvarlarını açarak beraber araştırma yapma fırsatını sunan eş danışman hocam Sayın Doç. Dr. Ayça DEMİREL ÖZEL'e,

Doktora çalışmalarım esnasında hiç bir durumda ve koşulda desteğini esirgemeyen, hep yanımda olan, hayatımın her döneminde yanımda görmek istediğim, önerilerini ve söylediklerini dikkate aldığım, her konuda bana yardımcı olmaktan çekinmeyen çok sevdiğim arkadaşım Serkan UĞURLU'ya,

Doktoraya başlamamda beni teşvik eden ve yönlendiren, her durumda bana destek olan, hayatımın her alanında yanımda olan uzun yıllar önce tanıştığım güzel insanlardan biri ve ilki olan, çok sevdiğim kadim dostum Lütfi GÖLPUNAR'a

Tüm hayatım boyunca olduğu gibi çalışmalarım da benden desteğini bir an olsun eksiltmeyen, hep yanımda olan, çocuğumun bakımını ve evimin bütün yükünü alarak beni destekleyen canım annem Sultan AKTAŞ'a

Tüm doktora çalışmalarım süresince, her ihtiyacım olduğunda desteğini esirgemeyen ve doktora çalışmamda büyük katkı sağlayan hayatım boyunca tanıştığım en güzel insanlardan biri olan sevgili aile hekimimiz Dr. Alper Tunga TÜRK BEN'e sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunuyorum.

Bu çalışmanın yürütülmesi sırasında malzeme desteği sağlayan İnönü Üniversitesi BAP FDK-2022-2949 nolu proje için Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine ve çalışmalarımı yapabilmem için laboratuvarlarını kullanma imkanı sunan Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'ne teşekkür ederim.

## ONUR SÖZÜ

Doktora tezi olarak sunduğum ‘‘Potansiyometrik Tiyosiyanat Tayini İçin Nanomalzeme ile Modifiye Edilmiř Katı-Temaslı Elektrot Hazırlanması’’ başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı dūřecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığına ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Ummahan AKTAş

## İÇİNDEKİLER

|   |           |
|---|-----------|
| TEŞEKKÜR.....   | i         |
| ONUR SÖZÜ .....   | ii        |
| İÇİNDEKİLER.....  | iii       |
| ÇİZELGELER DİZİNİ.....  | v         |
| ŞEKİLLER DİZİNİ.....  | vi        |
| SEMBOLLER VE KISALTMALAR .....  | viii      |
| ÖZET .....  | x         |
| ABSTRACT .....  | xi        |
| <b>1. GİRİŞ.....</b>  | <b>1</b>  |
| <b>2. PRENSİPLER VE KAYNAK ÖZETLERİ.....</b>                                      | <b>4</b>  |
| 2.1 İyon Seçici Elektrotlar .....   | 4         |
| 2.2 Potansiyometri .....  | 4         |
| 2.3 Karbon Pasta Elektrotlar.....   | 5         |
| 2.4 İyon Seçici Elektrotların Bileşimindeki Maddeler .....                        | 6         |
| 2.4.1 Grafit .....  | 6         |
| 2.4.2 Plastikleştiriciler.....  | 7         |
| 2.4.3 İletkenlik arttırıcı.....   | 8         |
| 2.4.4 İyonofor.....   | 8         |
| 2.4.5 Nanomalzemeler.....   | 9         |
| 2.5 Tiyosiyanatın Önemi ve Analiz Yöntemleri.....                                 | 11        |
| 2.6 Elektrodun Performans Özellikleri.....  | 12        |
| 2.6.1. Eğim, gözlenebilme sınırı, çalışma aralığı .....                           | 12        |
| 2.6.2 Seçicilik.....  | 13        |
| 2.6.3 Cevap süresi .....  | 13        |
| 2.6.4 Ömür.....   | 14        |
| 2.6.5 Tekrarlanabilirlik.....   | 14        |
| 2.6.6 Tekrar üretilebilirlik .....  | 14        |
| 2.7 Tiyosiyanat-Seçici Karbon Pasta Elektrotlarla İlgili Kaynak Araştırması ..... | 14        |
| <b>3. MATERYAL VE METOT .....</b>   | <b>18</b> |
| 3.1 Materyal.....   | 18        |
| 3.1.1 Kullanılan cihazlar ve donanım.....   | 18        |
| 3.1.2 Kullanılan kimyasal maddeler ve çözeltiler .....                            | 21        |
| 3.1.2.1 Kimyasal maddeler .....   | 21        |
| 3.1.2.2 Çalışmada kullanılan tampon çözeltiler.....                               | 22        |
| 3.1.2.3 Kalibrasyon çözeltileri .....   | 22        |
| 3.1.2.4 Seçicilik katsayılarının belirlenmesinde kullanılan çözeltiler .....      | 23        |
| 3.1.2.5 İyonik şiddet ayarlayıcı (İŞA) sodyum klorür çözeltisi.....               | 23        |
| 3.1.2.6 Analitik uygulamada kullanılan çözeltiler .....                           | 23        |
| 3.1.2.7 Analitik uygulama için numune hazırlama .....                             | 23        |
| 3.2 Yöntem .....  | 24        |
| 3.2.1 Tiyonat-seçici karbon pasta elektrotların hazırlanması.....                 | 24        |
| 3.3 Çalışma Koşullarının Belirlenmesi.....  | 24        |
| 3.3.1 pH.....   | 24        |
| 3.3.2 Şartlandırma çözeltisinin ve süresinin etkisi.....                          | 24        |

|  |           |
|--|-----------|
| 3.4 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EES).....                           | 25        |
| 3.5 Hazırlanan Elektrodun Performans Özelliklerinin Değerlendirilmesi .....      | 25        |
| 3.5.1 Çalışma aralığı, eğim ve gözlenebilme sınırı .....                         | 25        |
| 3.5.2 Cevap süresi ve ömür .....   | 25        |
| 3.5.3 Seçicilik katsayıları .....  | 26        |
| 3.5.4 Analitik uygulama .....  | 26        |
| <b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....</b>                                  | <b>28</b> |
| 4.1 Karbon Pasta Bileşiminin Optimizasyonu.....                                  | 29        |
| 4.1.1 İyonofor miktarının etkisi.....  | 29        |
| 4.1.2 Plastikleştirici türün etkisi .....  | 32        |
| 4.1.3 İletkenlik artırıcı türün etkisi.....                                      | 33        |
| 4.1.4 Nanomalzeme türü ve miktarının etkisi .....                                | 35        |
| 4.2 Karbon Pasta Elektrodun Potansiyel Cevabına Çalışma Koşullarının Etkisi..... | 36        |
| 4.2.1 pH'nın etkisi .....  | 36        |
| 4.2.2 Şartlandırma çözeltilisinin etkisi .....                                   | 38        |
| 4.3 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Sonuçları .....                      | 39        |
| 4.4 Hazırlanan Elektrodun Performans Özelliklerinin Belirlenmesi.....            | 42        |
| 4.4.1 Çalışma aralığı, eğim, gözlenebilme sınırı.....                            | 42        |
| 4.4.2 Cevap süresi ve ömür .....   | 44        |
| 4.4.3 Seçicilik katsayıları .....  | 44        |
| 4.4.4 Tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik .....                         | 45        |
| 4.4.5 Analitik uygulama .....  | 46        |
| 4.4.6 Yüzey karakterizasyon analizleri .....                                     | 48        |
| 4.4.6.1 SEM analizleri .....   | 48        |
| 4.4.6.2 EDX analizleri .....   | 49        |
| <b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER .....</b>  | <b>51</b> |
| <b>KAYNAKLAR.....</b>  | <b>54</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>  | <b>62</b> |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|   |    |
|---|----|
| <b>Çizelge 2.1:</b> Tiyosiyanat-seçici bazı PVC membran ve karbon pasta elektrotların bileşimleri ve performans özelliklerinin karşılaştırılması. ....          | 17 |
| <b>Çizelge 3.1:</b> Kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firmalar ve saflık dereceleri. ....   | 21 |
| <b>Çizelge 4.1:</b> Karbon pasta bileşiminin elektrodun performans özellikleri üzerindeki etkisi.....   | 31 |
| <b>Çizelge 4.2:</b> Önerilen elektrodun performansına pH'nın etkisi. ....   | 38 |
| <b>Çizelge 4.3:</b> Şartlandırma çözeltilerinin hazırlanan elektrodunun performans özelliklerine etkisi.....  | 39 |
| <b>Çizelge 4.4:</b> Modifiye edilmiş tiyosiyanat-seçici KPE'nin ayrı çözelti yöntemiyle bulunan seçicilik katsayıları. ....                                     | 45 |
| <b>Çizelge 4.5:</b> İlaç numunesindeki tiyosiyanatın potansiyometrik tayini ve geri kazanım değerleri ( %95 GS'de N = 6, $t_k = 2,57$ ). ....                   | 47 |
| <b>Çizelge 5.1.</b> Optimum karbon pasta bileşimine sahip hazırlanan elektrodun performans özelliklerinin nanomalzemesiz elektrodunkıyla karşılaştırılması..... | 51 |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|   |    |
|---|----|
| Şekil 2.1: Ag/AgCl referans elektrot ve KPE indikatör elektrot kullanılarak kurulan elektrokimyasal hücre. ....   | 5  |
| Şekil 2.2: Karbon pasta elektrodun hazırlanması .....   | 6  |
| Şekil 2.3: Grafitin yapısı.....   | 7  |
| Şekil 2.4: SWCNT ve MWCNT.....  | 10 |
| Şekil 3.1: pH ölçümleri için kullanılan Orion 720A Model pH-iyon metre ve Thermo Orion 812600 kombine cam elektrot. ....  | 18 |
| Şekil 3.2: Potansiyometrik ölçümler için kullanılan Orion 720A Model pH-iyon metre, Chiltern MS212S Model manyetik karıştırıcı, Ag/AgCl referans elektrot ve tiyosiyanat-seçici karbon pasta elektrottan (indikatör elektrot) oluşan deney düzeneği. ....   | 19 |
| Şekil 3.3: Elektrotların empedans ölçümü ve potansiyel-zaman (E-t) eğrilerinin elde edilmesi için kullanılan CHI 660D marka elektrokimyasal analiz sistemi ve BASi C3 hücre standı. ....  | 19 |
| Şekil 3.4: LEO Marka EVO 40 Model taramalı elektron mikroskobu.....   | 20 |
| Şekil 3.5: Numunelerin iletken malzeme ile kaplanması için kullanılan sputter kaplama cihazı.....   | 20 |
| Şekil 4.1: Tiyosiyanat-seçici karbon pasta elektrot yapımında kullanılan iyonoforun kimyasal yapısı. ....   | 28 |
| Şekil 4.2: Tiyosiyanat-seçici karbon pasta elektrodun potansiyometrik cevabına iyonofor miktarının etkisi.....  | 30 |
| Şekil 4.3: Tiyosiyanat-seçici karbon pasta elektrodun potansiyometrik cevabına plastikleştirici türünün etkisi. ....  | 33 |
| Şekil 4.4: Tiyosiyanat-seçici karbon pasta elektrodun potansiyometrik cevabına iletkenlik arttırıcı türünün etkisi. ....  | 34 |
| Şekil 4.5: MWCNT ve metaloksit nanopartiküllerinin tiyosiyanat-seçici karbon pasta elektrotlarının cevabına etkisi <b>a:</b> SnO <sub>2</sub> ; <b>b:</b> Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ; <b>c:</b> ZnO; <b>d:</b> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; <b>e:</b> MWCNT. ....                            | 36 |
| Şekil 4.6: Önerilen elektrodun potansiyometrik cevabına pH'nın etkisi.....  | 37 |
| Şekil 4.7: Önerilen elektrodun farklı pH değerlerindeki kalibrasyon eğrileri.....   | 38 |
| Şekil 4.8: Şartlandırma çözeltilerinin önerilen elektrodun potansiyometrik cevabı üzerindeki etkisi Saf su; <b>b.</b> 1,0×10 <sup>-3</sup> M NaSCN; <b>c.</b> 1,0×10 <sup>-4</sup> M NaSCN. ....  | 39 |
| Şekil 4.9: Farklı yüzey bileşimlerinde hazırlanan elektrotların 0,1 M NaCl'lü pH 4,0 ortamında 1,0×10 <sup>-2</sup> M NaSCN'de elde edilen Nyquist eğrileri ( <b>a</b> ) iyonoforsuz ve nanopartikülsüz ( <b>b</b> ) iyonoforlu ve nanopartikülsüz ( <b>c</b> ) iyonofor ve nanopartikül içeren. .... | 41 |
| Şekil 4.10: Önerilen elektrot için 0,1 M NaCl içeren pH 4,0 tampon ortamında ( <b>a</b> ) 0, ( <b>b</b> ) 1,0×10 <sup>-6</sup> ( <b>c</b> ) 1,0×10 <sup>-4</sup> ve ( <b>d</b> ) 1,0×10 <sup>-2</sup> M NaSCN çözeltilerinde Nyquist eğrileri.....  | 41 |
| Şekil 4.11: Önerilen elektrodun pH-iyon metre ile elde edilen verilerle tiyosiyanat konsantrasyonuna karşı potansiyel değişimini gösteren kalibrasyon eğrisi (N=5). ....  | 43 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Şekil 4.12:</b> Önerilen elektrodun pH 4,0'da 0,1 M NaCl'li ortamda NaSCN eklemeleriyle elde edilen potansiyel-zaman grafiği (içteki grafik, kronopotansiyometrik verilerle çizilmiş kalibrasyon eğrisi, N=5).....                                       | 43 |
| <b>Şekil 4.13:</b> Önerilen elektrodun ömrü (her ay için 5 eğimin ortalaması grafiğe geçirildi). .....  | 44 |
| <b>Şekil 4.14:</b> Önerilen elektrot kullanılarak $1 \times 10^{-3}$ M NaSCN çözeltisinin $2 \times 10^{-2}$ M standart $\text{AgNO}_3$ çözeltisiyle titrasyonu. ....   | 47 |
| <b>Şekil 4.15:</b> Önerilen elektrot kullanılarak $0,98 \times 10^{-3}$ M veteriner ilaç çözeltisinin $2 \times 10^{-2}$ M standart $\text{AgNO}_3$ çözeltisiyle titrasyonu. ....   | 48 |
| <b>Şekil 4.16:</b> Optimum miktarlara sahip bileşenleri içeren önerilen elektrodun SEM görüntüleri (a) iyonofor, grafit, plastikleştirici (b) iyonofor, plastikleştirici, grafit, iletkenlik arttırıcı (c) Önerilen elektrot bileşimi (d) iyonoforsuz. .... | 49 |
| <b>Şekil 4.17:</b> Optimum bileşime sahip bileşenleri içeren önerilen elektrodun EDX analizi. ....  | 50 |



## SEMBOLLER VE KISALTMALAR

|                      |   |
|----------------------|---|
| %                    | : Yüzde                                   |
| $a_A$                | : Tayin edilen iyonun aktivitesi          |
| $a_B$                | : Bozucu iyonun aktivitesi                |
| $AgNO_3$             | : Gümüş nitrat                            |
| $Al_2O_3$ -NP        | : Alüminyum oksit nanopartikülü           |
| BEHA                 | : Bis (2-etilhekzil) adipat               |
| BEHP                 | : Bis (2-etilhekzil) ftalat               |
| BEHS                 | : Bis (2-etilhekzil) sebakat              |
| C                    | : Konsantrasyon (derişim)                 |
| $CH_3COOH$           | : Asetik asit                             |
| CL                   | : Güven seviyesi                          |
| $Co_3O_4$ -NP        | : Kobalt (II,III) oksit nanopartikülü     |
| DÇA                  | : Doğrusal çalışma aralığı                |
| $E_A$                | : Tayin edilen iyonun potansiyeli         |
| $E_B$                | : Bozucu iyonun çözeltisinin potansiyeli  |
| EES                  | : Elektrokimyasal empedans spektroskopisi |
| F                    | : Faraday sabiti                          |
| GS                   | : Gözlenebilme sınırı                     |
| $H_3BO_3$            | : Borik asit                              |
| $H_3PO_4$            | : Fosforik asit                           |
| İA                   | : İletkenlik arttırıcı                    |
| İŞA                  | : İyonik şiddet ayarlayıcı                |
| İSE                  | : İyon-seçici elektrot                    |
| KNT                  | : Karbon nanotüp                          |
| KPE                  | : Karbon pasta elektrot                   |
| L                    | : Litre                                   |
| $\log K_{A,B}^{pot}$ | : Seçicilik katsayısı                     |
| M                    | : Molarite                                |
| MES                  | : 2-(N-morfolino) etansülfonik asit       |
| mg                   | : Miligram                                |
| MSM                  | : Karışık çözelti yöntemi                 |
| mV                   | : Milivolt                                |
| MWCNT                | : Çok duvarlı karbon nanotüp              |
| $^{\circ}C$          | : Celcius                                 |
| <i>o</i> -NPOE       | : 2-Nitrofenil oktil eter                 |
| PVC                  | : Poli(vinilklorür)                       |
| R                    | : Gaz sabiti                              |
| s                    | : Saniye                                  |
| SEM                  | : Taramalı elektron mikroskobu            |
| $SnO_2$ -NP          | : Kalay (IV) oksit nanopartikülü          |
| SSM                  | : Ayrı çözelti yöntemi                    |
| TBATFB               | : Tetrabütülamonyum tetrafenilborat       |
| TFFTFB               | : Tetrafenilfosfonyum tetrafenilborat     |

|                      |  |
|----------------------|--|
| <b>THATFB</b>        | : Tetraheptilamonyum tetrafenilborat       |
| <b>TRİS-HCl</b>      | : Tris(hidroksimetilaminometanhidroklorür) |
| <b>XRD</b>           | : X-Işını kırınımı                         |
| <b>Z<sub>A</sub></b> | : Tayin edilen iyonun yükü                 |
| <b>Z<sub>B</sub></b> | : Bozucu iyonun yükü                       |
| <b>ZnO-NP</b>        | : Çinko oksit nanopartikülü                |
| <b>µL</b>            | : Mikrolitre                               |



## ÖZET

Doktora Tezi

### POTANSİYOMETRİK TİYOSİYANAT TAYİNİ İÇİN NANOMALZEME İLE MODİFİYE EDİLMİŞ KATI-TEMASLI ELEKTROT HAZIRLANMASI

UMMAHAN AKTAŞ

İnönü Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı  
62+xi sayfa

2025

Danışman: Doç. Dr. Serap TİTRETİR DURAN  
Eş Danışman: Doç. Dr. Ayça DEMİREL ÖZEL

Bu çalışmada, iyonofor olarak diklorobis(metildifenilfosfin)palladyum(II) kompleksinin kullanıldığı yeni bir tiyosiyanat-seçici katı-temaslı nanokompozit elektrot hazırlandı. Bazı metal oksit nanopartiküllerinin karbon pasta bileşimine eklenmesiyle hazırlanan bu elektrodun; en iyi performans özelliklerini sergilediği optimum bileşimi % 11,6 grafit tozu, % 34,8 iyonofor, % 13,0 *o*-nitrofenil oktileter (*o*-NPOE), % 31,9 tetraheptilamonyum tetrafenilborat (THATFB) ve % 8,7 kobalt oksit nanopartikülleri (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NP) olarak bulundu. Nanokompozit elektrodun çalışma aralığı, eğimi, kullanım ömrü, alt tayin sınırı ve cevap süresi sırasıyla  $1,0 \times 10^{-1}$  -  $1,0 \times 10^{-6}$  M,  $59,7 \pm 0,6$  mV/pSCN, en az 2 ay,  $1,4 \times 10^{-8}$  M ve 5 s'dir. Ayrıca, farklı anyonların varlığında pH 4,0'da ayrı çözelti yöntemiyle hesaplanan seçicilik katsayılarının sırası karbonat> salisilat> perklorat> iyodür> klorür> nitrat> nitrit> sülfat> bromür> asetat> florür olarak bulundu. Elektrodun, tiyosiyanat tayini için iyi çalışan bir indikatör elektrot olduğu bir veteriner ilaç numunesinde gösterildi.

**Anahtar Kelimeler:** Anyon-seçici elektrot, Tiyosiyanat, Katı-temaslı elektrot, Metal oksit nanopartikülleri, Potansiyometri, Karbon pasta elektrot

## ABSTRACT

Phd. Thesis

### PREPARATION OF NANOMATERIAL-MODIFIED SOLID-CONTACT ELECTRODE FOR POTENTIOMETRIC THIOCYANATE DETERMINATION

UMMAHAN AKTAŞ

Inonu University  
Graduate School of Nature and Applied Sciences  
Department of Chemistry

62+XI pages

2025

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Serap TİTRETİR DURAN  
Cosupervisor: Assoc. Prof. Dr. Ayça DEMİREL ÖZEL

In this study, a new thiocyanate-selective solid-contact nanocomposite electrode was prepared by using dichlorobis(methyldiphenylphosphine) palladium(II) complex as ionophore. The optimum composition exhibiting the best performance characteristics of this electrode, constructed by adding some metal oxide nanoparticles to the carbon paste composition, was found as 11.6 % graphite powder, 34.8 % ionophore, 13.0 % *o*-nitrophenyl octylether (*o*-NPOE), 31.9 % tetraheptylammonium tetraphenylborate (THATFB) and 8.7 % cobalt oxide nanoparticles (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NP). The linear range, slope, lifetime, detection limit, and the response time of the nanocomposite electrode are  $1.0 \times 10^{-1} - 1.0 \times 10^{-6}$  M,  $59.7 \pm 0.6$  mV/pSCN, at least 2 months,  $1.4 \times 10^{-8}$  M and 5 s, respectively. Furthermore, the order of the selectivity coefficients calculated by the separate solution method in the presence of other anions at pH 4.0 was found as carbonate > salicylate > perchlorate > iodide > chloride > nitrate > nitrite > sulfite > bromide > acetate > fluoride. It was shown to be a well-functioning indicator electrode for the quantification of thiocyanate in a veterinary drug sample.

**Keywords:** Anion-selective electrode, Thiocyanate, Solid-contact electrode, Metal oxide-nanoparticles, Potentiometry, Carbon paste electrode.

## 1. GİRİŞ

Bir analitin matriks ortamında tayini için kullanılan analitik yöntemlerin çoğu karmaşık ve pahalıdır. Ayrıca, bu yöntemler uygulanması zor numune hazırlama adımları ve uzmanlık gerektirirler. Potansiyometrik iyon-seçici elektrotlar (İSE'ler), basitlik, düşük maliyet, hızlı yanıt, geniş bir aralıkta yüksek duyarlık, tekrarlanabilirlik ve dayanıklılık sağladıkları için çok daha avantajlıdır. Bu yöntemde bir hedef iyonun aktivitesi, elektrik potansiyeli sinyaline dönüştürülerek, verimli olarak ölçülebilir (Reboiras, 1996).

Elektrokimyasal iyon sensörleri olarak da bilinen, çeşitli iyon-seçici elektrotların geliştirilmesi ve bunların hem katyonların hem de anyonların klinik, kimyasal, tarımsal, tıbbi ilaç ve çevresel analizlerde kantitatif tayini üzerine çalışmalar 1960'ların sonunda başlamıştır ve halen sürmektedir. Literatürde potansiyometrik anyon-seçici elektrotlarla ilgili az sayıda çalışma bulunmaktadır (Martinez-Manez ve Sancenon, 2003). İyon-seçici elektrotlarda en önemli faktör, duyarlılığı sağlayan elektrot yüzeyinin geliştirilmesidir. Bu nedenle farklı yüzey bileşenlerine sahip, yeni potansiyometrik anyon-seçici elektrotların yapımı büyük ilgi görmüştür (Işıldak ve Yıldız, 2023; Manandhar ve diğ., 2024). PVC membran elektrotlarda iç dolgu çözeltisinin buharlaşması ve membranın yırtılması kullanım ömrünün kısalmasına neden olduğundan, kaplanmış tel elektrotlar, PVC membran kaplı substrat bazlı elektrotlar ve karbon pasta elektrotlar (KPE) gibi iç dolgu çözeltisi içermeyen elektrotların geliştirilmesi önem kazanmıştır (Ertürün ve diğ., 2017). Bunlar arasında KPE'ler hazırlama kolaylığı, düşük ohmik direnç, düşük maliyet, tekrarlanabilirlik ve yenilenebilir yüzey nedeniyle daha avantajlıdır (Karimipour ve diğ., 2012; El-Kosasy ve diğ., 2019; El-Sanafery ve diğ., 2022). Son yıllarda yüksek reaksiyon ve katalitik aktiviteleri, üstün yüzey-hacim oranı ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi özelliklerinden dolayı, çok duvarlı karbon tüpler (MWCNT'ler) (Bakker ve Pretsch, 2005; Ghaedi ve diğ., 2016; Gautam diğ., 2017), metal oksit nanopartiküller (MONP'ler) (Atta ve diğ., 2019; Afkhami ve diğ., 2014; Alizadeh ve Zargr, 2020; Mazloum Ardakani ve diğ., 2010; Afkhami ve diğ., 2013), nanoçubuklar ve nanoteller (Zhou ve diğ., 2017; Savari ve diğ., 2013; Asefa ve diğ., 2009) gibi nanomalzemelerle modifiye edilmiş KPE'lerin

üretilmesine büyük önem verilmiştir. Bununla birlikte, katyon-seçici olanlara kıyasla nanomateryal bazlı anyon-seçici KPE'ler hakkında çok daha az çalışma mevcuttur.

İnsan vücudunda aşırı tiyosiyanat birikimi, iyot alımını olumsuz etkileyerek iyot eksikliğine ve hipotroidizme yol açmaktadır (Ayanoglu ve diğ., 2015). Bunun sonucunda, saç dökülmesi, hafıza sorunları, depresyon, tiroid büyümesi, kas ağrıları, yüksek kolesterol, kilo alımı ve cilt kuruluğu gibi çeşitli sağlık sorunları ortaya çıkabilmektedir. Daha da önemlisi, yüksek tiyosiyanat düzeyleri gastrointestinal sistemde tahrişe ve ülserlere, akut böbrek yetmezliğine, hemolitik anemiye ve protein diyalizinin engellenmesine yol açarak komaya kadar ilerleyebilen ciddi sağlık sorunlarına neden olabilmektedir (Chen ve diğ., 1996; Connolly ve diğ., 2005). Dolayısıyla, tiyosiyanat düzeylerinin kontrol altında tutulması büyük önem arz etmektedir. Tiyosiyanat, sigara içenleri sigara içmeyenlerden ayırmak için tükürükte bir belirteç görevi görür (Han ve diğ., 2011; Pena-Pereira ve diğ., 2016). Tiyosiyanat, insan sağlığı için geliştirilen ilaçların yanı sıra, özellikle tavuk ve hindi gibi kümes hayvanlarında, bazı hastalıkların tedavi edilmesi ve önlenmesi için geliştirilen bazı veteriner ilaçlarında da kullanılır (Yang ve diğ., 2007; Ognean ve diğ., 2011). Bu nedenlerle, tiyosiyanatın basit ve hızlı bir yöntemle belirlenmesi önemlidir (Ozalp, 2007; Aydın, 2019).

İSE'lerin geliştirilmesinde iyonik tanımadan sorumlu olan iyonoforlar, katyon veya anyon seçici elektrotlar için en temel yüzey bileşenleridir (Bakker ve diğ., 1997). İyonoforların, çözeltideki diğer iyonlarla daha zayıf etkileşime girerken, analit iyonlarıyla güçlü bir şekilde etkileşim yeteneğine sahip olmaları gerekir (Amini ve diğ., 2003; Schaller ve diğ., 1994). Tiyosiyanatın potansiyometrik tayini için geliştirilen KPE ve PVC membran elektrotlarda, iyonofor olarak, sülfadimidin metal (Shehab ve Mansour, 2014), ftalosiyanın (Xu ve diğ., 2006; Amini ve diğ., 1999), porfirin (Brown ve diğ., 1989), tiyoüre (El Aamrani ve diğ., 1999), etilen diamin-bis-(salisilaldehit) (Xu ve diğ., 2012), salisilhidrazonat (Ardakani ve diğ., 2005) kompleksleri, imidopiridinler (Hassan ve diğ., 2003), taç eter- setil trimetil amonyum tiyosiyanat iyon çifti (Arvand ve diğ., 2007), kaliks [4] aren (Erden ve diğ., 2006; Ertürün ve diğ., 2017) ve Schiff bazı kompleksleri (Xu ve diğ., 2009) kullanılmıştır. Konuyla ilgili literatür incelendiğinde tiyosiyanat-seçici KPE'lerin sayısının diğer anyon-seçici KPE'lere göre daha az olduğu görülmüştür (Mortazavi ve diğ., 2011; Abdel-Haleem ve Shehab, 2016; Ertürün ve diğ., 2017). Ayrıca bu elektrotların çok azı, karbon pasta bileşimine katılan nanomateryalleri içermektedir (Afkhami, 2014) Bu nedenlerle, nanomateryaller ile modifiye edilmiş yeni tiyosiyanat-

seçici karbon pasta elektrot geliştirilmesiyle ilgili bu tez çalışmasının literatüre değerli bir katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Literatürde az sayıda katı-temaslı tiyosiyanat-seçici elektrot olması, kullanılan iyonoforun daha önce kullanılan metal komplekslerinden farklı olması ve geliştirilen elektrotların mikro boyutlarda hazırlanarak ticari hale getirilebilmesi için bir ön çalışma niteliği taşıması açısından tez çalışmasının özgün değere sahip olduğu düşünülmektedir.

Bu tez kapsamında, karbon pasta bileşiminin etkisi araştırılarak elde edilen optimum nanomalzemelerle modifiye edilmiş tiyosiyanat-seçici karbon pasta elektrodun potansiyometrik cevabı, pH'nın etkisi, elektrodun doğrusal tepki verdiği çalışma aralığı, minimum tespit edilebilen analit konsantrasyonunu belirleyen gözlenebilme sınırı, kalibrasyon eğrisinin eğimi, diğer iyonlara karşı gösterdiği seçicilik, dengeye ulaşma cevap süresi, kararlı çalışma ömrü, tekrarlanabilirliği, üretilebilirliği ve analitik olarak kullanılabilirliği incelenmiştir.

Bu çalışmada, literatürdeki diğer tiyosiyanat-seçici membran elektrotların bileşimleri ve performans özellikleri incelendi ve geliştirilen elektrodun özellikleri Çizelge 2.1'de sunulmuştur. Ayrıca, elektrodun yapısal özellikleri ve hazırlanması hakkında ayrıntılı bilgiler de verilmiştir. Geliştirilen KPE'nin avantajları ve dezavantajları, diğer tiyosiyanat-seçici membran elektrotlarla karşılaştırılarak tartışılmıştır.

Bu çalışmanın amacı, tiyosiyanat iyonlarının seçici ve hassas bir şekilde ölçülmesini sağlayan yeni bir KPE geliştirmek ve bu elektrodun potansiyel uygulamalarını araştırmaktır.

## 2. PRENSİPLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1 İyon Seçici Elektrotlar

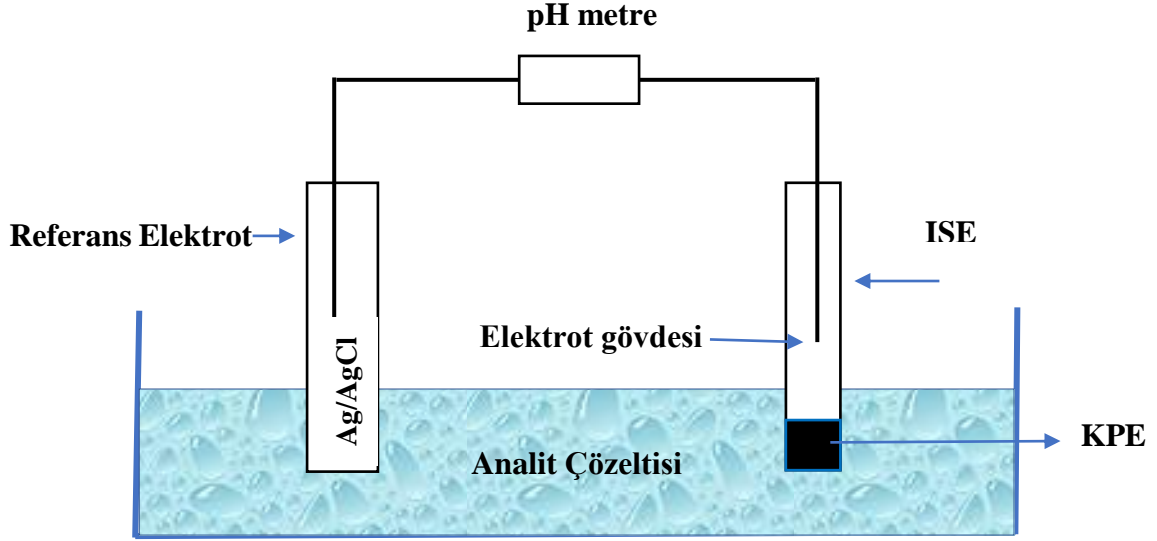
Belirli bir iyonun aktivitesini bir elektrik potansiyeli olarak ölçebilen sensörler olan İSE'ler, klinik, kimyasal ve çevresel analizler için çok yararlı elektrokimyasal iyon sensörüdür. Potansiyometrik ölçümlerde indikatör olarak kullanılan İSE'ler, düşük maliyetli olmaları ve kolayca üretilibilmelerinin yanı sıra, analiz edilecek iyonlara yüksek seçicilik göstermeleri, kısa süre içinde tepki vermeleri ve yerinde ölçüm yapmaya olanak sağlamaları açısından elektroanalitik uygulamalarda sıklıkla tercih edilmektedir.

### 2.2 Potansiyometri

Güncel analiz yöntemlerinin maliyet, karmaşıklık ve uygulanabilirlik sorunları göz önünde bulundurulduğunda, matris ortamlarında bulunan çeşitli analitlere duyarlı ve seçici elektrotların tasarlanması ve bu elektrotlar yardımıyla analit tayinlerinin gerçekleştirilmesi önemli bir araştırma alanı olarak kabul edilmektedir.

Elektrokimyasal analizlerde kullanılan sensörler, temel olarak analit konsantrasyonunu elektrik sinyallerine dönüştürme prensiplerine göre üç ana gruba ayrılırlar: amperometrik, voltametrik ve potansiyometrik sensörler. Amperometrik sensörler, analit ile elektrot arasında gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyon sonucu oluşan akımın ölçülmesi esasına dayanır. Bu sensörler, analit konsantrasyonu ile akım şiddeti arasındaki ilişkiyi kullanarak ölçüm yaparlar. Voltametrik sensörler, uygulanan bir potansiyel taraması sırasında oluşan akım değişimlerini analiz ederek analit hakkında bilgi edinirler. Bu yöntem, özellikle redoks aktif maddelerin belirlenmesinde sıklıkla kullanılır. Son olarak, potansiyometrik sensörler, elektrot potansiyelindeki değişimi ölçerek analit konsantrasyonunu belirlerler (Leepheng ve diğ., 2020; Yang ve diğ., 2007; Duan ve diğ., 2021; Motia ve diğ., 2018). V

Potansiyometrik sensörler, elektrokimyasal bir hücrede, referans ve indikatör elektrotlar arasındaki potansiyel farkının, ihmal edilebilir akım koşulları altında ölçülmesine dayanır (Şekil 2.1).



**Şekil 2.1:** Ag/AgCl referans elektrot ve KPE indikatör elektrot kullanılarak kurulan elektrokimyasal hücre.

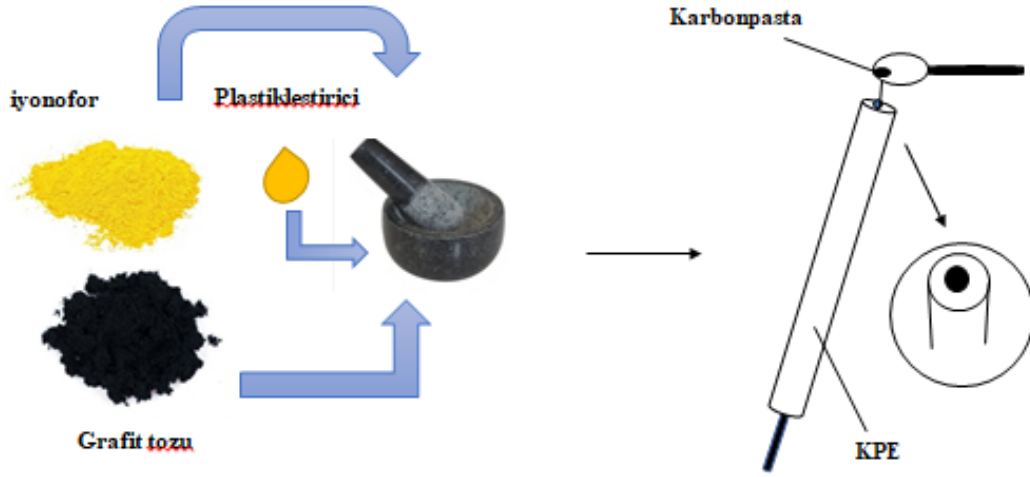
Potansiyometrik yöntemler, taşınabilir cihazlarıyla ve elektrot potansiyellerinin ölçümüne dayalı hızlı analizleriyle birçok analitik tekniğe göre avantajlıdır. Bu yöntem, geniş çalışma aralığında, düşük maliyetle ve hızlı bir şekilde analit konsantrasyonunun belirlenmesini sağlar.

Potansiyometrik ölçümlerde kullanılan İSE'ler, cam, kristal veya PVC membranlı, katı temaslı veya karbon pasta elektrot olmak üzere çeşitli şekillerde hazırlanabilir (Ghaedi ve diğ., 2011a; Ayanoglu ve diğ., 2014).

Bu tez çalışmasında hazırlanan tiyosiyanat-seçici karbon pasta elektrotların temel özellikleri, yapısı ve hazırlanma aşamaları hakkında ayrıntılı bilgiler verilmiştir.

### 2.3 Karbon Pasta Elektrotlar

KPE'ler temelde grafit tozu, iyonofor, lipofilik katkı maddesi, bağlayıcı olarak parafin yağı ve/veya plastikleştiricileri içerirler (Aslaner ve Demirel Özel 2022; Özel ve diğ., 2018). Elektrot gövdesi olarak genellikle 2-10 mm çapındaki oyuga sahip ticari olarak satılan teflon elektrot gövdesi tercih edilir (Švancara ve diğ., 2001). Bu maddelerin homojen olarak karıştırılıp, elektrot gövdesine doldurulmasıyla seçilen iyonofora duyarlı iyon-seçici karbon pasta elektrot elde edilir (Şekil 2.2).



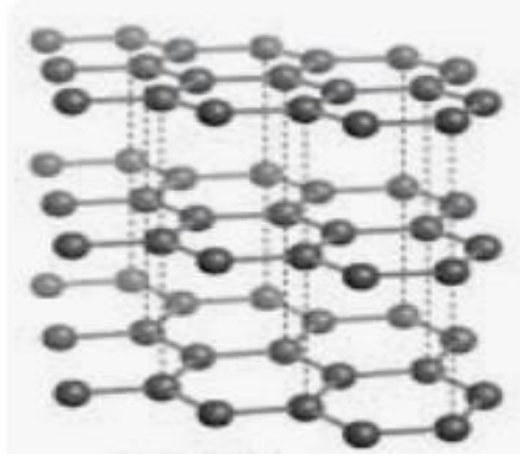
**Şekil 2.2:** Karbon pasta elektrodun hazırlanması (Kalambate ve diğ., 2016).

Bu bileşiğe yüksek reaksiyon aktivitesi, katalitik performans, geniş yüzey alanı ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi gibi avantajları nedeniyle nanotüp ve nanopartikül gibi nanomalzemeler eklenerek yeni KPE'lerin geliştirilmesine son yıllarda büyük önem verilmiştir (Abbaspour ve Izadyar, 2007; Yang ve diğ., 2007).

## 2.4 İyon Seçici Elektrotların Bileşimindeki Maddeler

### 2.4.1 Grafit

Karbonun allotroplarından biri olan grafit, siyah renkli, yumuşak ve parlak bir yapıdadır. Grafitte her karbon atomu, çevresindeki üç karbon atomuna kovalent bağlanarak tabakalar halinde altıgen halkalar oluşturur. Bu tabakaların birbirine zayıf etkileşimlerle tutunması grafitte kayganlık özelliği verir. Karbon atomları arasında güçlü kovalent bağlar olması nedeniyle yüksek erime noktasına sahiptir. Grafit, yapısındaki elektronların serbest olması nedeniyle elektriği iletir. Bu nedenle elektrot yapımında iletken olarak kullanılır.



**Şekil 2.3:** Grafitin yapısı.

#### 2.4.2 Plastikleştiriciler

Plastikleştiriciler, eklendikleri malzemenin camsı geçiş sıcaklığını ( $T_g$ ) düşürerek esnekliğini veya akışkanlığını artıran ve membranda iyonları taşıyan iyonoforlara hareketlilik sağlayan maddelerdir. Bu malzemenin eklenmesi, orijinal malzemenin esnekliğini, kırılma dayanıklılığını ve dielektrik sabitini artırırken, sertlik, yoğunluk, viskozite ve elektrik iletkenliği gibi diğer özelliklerini de etkilemektedir. Bu özelliklerinden dolayı plastikleştiriciler elektrot bileşimine ilave edilerek, kısa cevap süresi, uzun ömür, yüksek duyarlılık ve seçicilik gibi yüksek performans özelliklere sahip elektrotlar elde edilebilmektedir.

İyon-seçici elektrotlarda plastikleştirici olarak bis (2-etilhekzil) adipat, bis (2-etilhekzil) ftalat, bis (2-etilhekzil) sebakat, 2-nitrofenil oktil eter, 2-nitrofenilpentil eter, 2-nitrofenildesil eter, benzil asetat, dibütilftalat, 2-nitrofenildodesil eter, dinoniladipinat kullanılmaktadır. Bunların içerisinde en çok tercih edilen plastikleştirici *o*-NPOE'dir. (Huang ve diğ., 2014). Bu tez çalışmasında plastikleştirici olarak selektör saflıkta olan plastikleştiriciler; bis(2-etilhekzil) sebakat, (BEHS), bis(2-etilhekzil) adipat (BEHA), bis (2-etilhekzil) ftalat (BEHF), 2-nitrofenil oktileter (*o*-NPOE) tercih edilmiştir.

Literatürde karbon pasta yapımında grafit tozunu mekanik olarak bağlayan parafin yağı, olefin yağı, Nujol ve plastikleştirici olarak *o*-nitrofenil oktileter (*o*-NPOE) kullanılmıştır (Ertürün ve diğ., 2017; Khalil ve El-aziz, 2017; Vytşas ve diğ., 2009; Abdel-Haleem ve diğ., 2018).

### 2.4.3 İletkenlik arttırıcı

İletkenlik arttırıcılar (İA) olarak bilinen lipofilik tuzlar iyon-seçici elektrotlarda kullanılmaktadır. Elektrot bileşimine lipofilik bileşenler eklenerek ohmik direnç azaltılabilir ve elektrotların seçiciliği ile potansiyel performansında önemli iyileşmeler sağlanabilir. Ek olarak, iletkenlik arttırıcılar, numuneyle elektrot arayüzeyindeki iyon değişim hızı arttırarak elektrotların Nernst yanıtını iyileştirmektedir (Khalil ve diğ., 2017).

Sıkça tercih edilen iletkenlik arttırıcılar arasında potasyum tetrakis[p-klorofenilborat] (KTPKFB), sezyum tetrakis-[p-klorofenilborat] (CsTpKFB), sodyum tetrafenilborat (NaTFB) ve tridodesilmetilamonyum klorür (TDMACl) bulunmaktadır. Ayrıca, bu tez çalışmasında da kullanılan tetrabütilamonyum tetrafenilborat (TBATFB), tetrafenilfosfonyum tetrafenilborat (TFFTFB) ve tetraheptilamonyum tetrafenilborat (THATFB) gibi tetraalkil amonyum tuzları da yaygın olarak kullanılmaktadır.

### 2.4.4 İyonofor

İSE'lerin geliştirilmesinde kullanılan ve hedef iyon seçici ve duyarlı bir cevaptan sorumlu olan iyonoforlar bir iyon-seçici elektrodun en önemli temel bileşenidir (Onder ve diğ., 2018). İSE'lerin potansiyometrik cevabını etkileyen en önemli faktör, elektroaktif yüzey üzerindeki iyonofordur.

İyonoforda belirli bir iyonun boyutuna ve yüküne uygun olan boşluklar ve yarıkların oluşumu, çok seçici etkileşimlere yol açabilir (Singh ve diğ., 2007). İyonoforun, yüksek seçicilik gösterebilmesi için, çözelti ortamındaki diğer iyonlarla düşük etkileşim göstermesi, buna karşın analit iyonu ile güçlü bir bağ kurabilme kapasitesine sahip olması gerekir (Diamond ve McKervey, 1996; Grady ve diğ., 1996). Lipofilik iyonoforların bağlanma tercihleri, membranların iyon değişim özelliklerini doğrudan etkilediği için, doğru iyonofor seçimi ile katyon ve anyonlar için farklı seçicilikler elde etmek mümkündür (Bakker ve Meyerhoff, 2000). İyonofor olarak doğada bulunan bazı antibiyotikler, oligoamitler, taç eterler, kaliksarenler, porfirinler, ftalosiyanimler ve bunların metal kompleksleri, vitamin B12, valinomisin, tiyofenler gibi makrosiklik bileşikler kullanılmaktadır (Zanjanchi ve diğ., 2006; Benvidi ve diğ., 2011). Bunlardan farklı olarak bu tez çalışmasında, ticari olarak temin edilen diklorobis(metildifenilfosfin)palladyum(II) kompleksi iyonofor olarak kullanılmıştır.

#### 2.4.5 Nanomalzemeler

Son yıllarda, kimyasal algılama, biyomedikal ve biyolojik analizlerde kullanılmak üzere nanomalzemelerin geliştirilmesi öne çıkmıştır. Nanomalzemeler, boyut ve şekle bağlı kimyasal ve fiziksel özelliklerinin yüksek derecede ayarlanabilir olması nedeniyle bu analizlerde umut vadetmektedir. Ayrıca, bu malzemeler benzersiz yüzey kimyası, termal ve elektriksel özellikler ile birim kütle başına yüksek yüzey alanı sunar. Bu özellikler, sensörlerin duyarlılığını ve yanıt sürelerini artırabilmesi sebebiyle sensör üretiminde kullanılabilir. Sensör üretiminde başarıyla kullanılan nanomalzemeler arasında metaller, polimerler, metal oksitler, karbon nanomalzemeler ve silika yer almakta olup, bu malzemeler nanopartiküller ve nanotellerden gözenekli ve çekirdek-kabuk yapılarına kadar çeşitlilik göstermektedir.

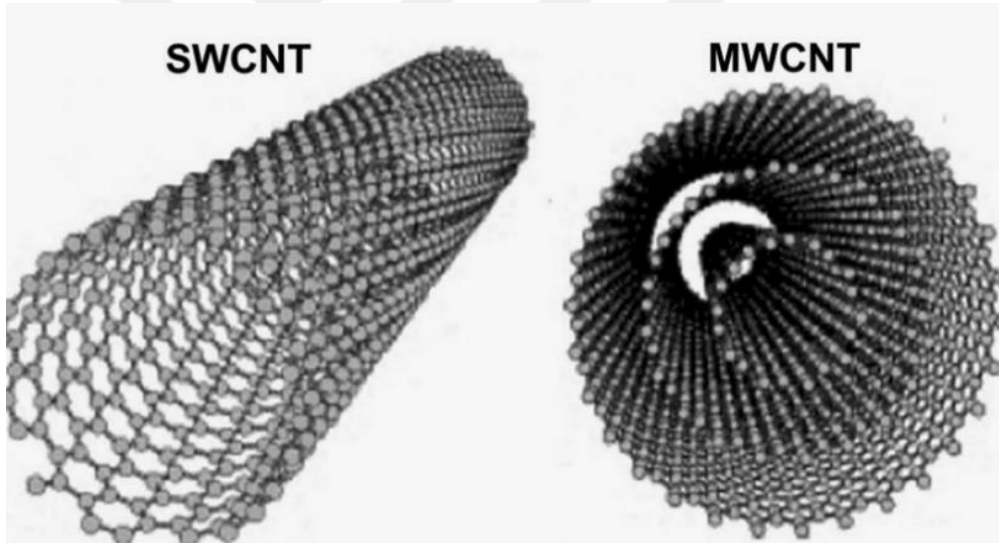
Polimerler, son yıllarda sensörlerin imalatı için yaygın olarak kullanılan önemli bir malzeme haline gelmiştir. Özellikle, nano ölçekli yapılara sahip iletken polimerler, kimyasal sensörlerin üretiminde kullanılır. İletken özelliğe ve gözenekli yapıya sahip polimerlerin elektrokimyasal özellikleri metalik iyonlarla ve nanomalzemelerle immobilize edilerek elektrokimyasal özellikleri artırılabilir. Birçok metal nanopartikül, doğrudan sensör olarak kullanılacak kadar stabil olmamasına rağmen, polimerik bir matris veya membrana stabilize edilerek kullanılır. Böylece, polimer nanopartiküllerin agregasyonu önlenirken nanopartiküllerin çevrelerine olan duyarlılığını artırır. Diğer taraftan, polimer içinde nanopartiküllerin varlığı kompozit yapının iletkenliğini artırır.

Nanoteller, nanoskalalı sensörlerin geliştirilmesinde önemli bir rol oynayan malzemelerdir. Nanotellerin yüksek yüzey alanı/hacim oranı, yüksek reaktivite sağlayarak onları sensör uygulamaları için ideal hale getirir. Bu özelliği, nanotellerin çeşitli hedef analit için yüksek duyarlılık ve seçicilik göstermesini sağlar. Nanoteller, ayrıca, belirli bir analite karşı hızlı yanıt süreleri sunar. Bazı durumlarda, nanoteller, belirli bir analite karşı duyarlılık ve seçiciliği artırmak için diğer metallerle doplanmış veya polimerlerle hibridize edilmiştir.

Son yıllarda nanopartiküller de nanomalzeme olarak kullanılmaktadır. Altın (AuNP'ler), gümüş (AgNP'ler) ve demir oksit ( $Fe_2O_3/Fe_3O_4$ ) nanopartiküller gibi metal ve metal oksit nanopartiküller, çok çeşitli sensör ve biyoanalitik cihazların üretiminde kullanılmaktadır. Bu nanomalzemeler, sensör uygulamaları için yararlanılabilecek benzersiz optik ve manyetik özellikler sunar. Genel olarak, ZnO, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve

WO<sub>3</sub> gibi metal oksit nanopartiküller, kimyasal veya biyosensör olarak geliştirilme konusunda büyük bir potansiyel göstermiştir (Tewodros ve diğ., 2009)

Karbon nanotüpler (KNT), çok hafif olmaları, elektriği ve ısıyı çok iyi iletmeleri, yüksek mukavemetli olmaları ve geniş yüzey alanlarına sahip olmaları gibi özellikleri sayesinde birçok alanda kullanılmaktadır (Khani ve diğ, 2010; Soleimani ve Afshar, 2013; Behfar ve diğ, 2016). Benzersiz ve üstün özellikleri sayesinde, KNT'ler, polimer kompozitlerin mekanik, termal ve elektriksel karakteristiğini yeniden şekillendirme potansiyeline sahiptir. Bunun yanı sıra, çeşitli maddelerin elektrokimyasal tepkimelerinde katalizör işlevi görürler ve biyomoleküllerin elektron transferini hızlandırırlar. Bir grafen tabakasının silindir şeklinde katlanmasıyla oluşan nano yapıya tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) denirken, iç içe geçmiş silindir grafen katmanlarından meydana gelen yapıya ise çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) adı verilir (Khani ve diğ, 2010; Behfar ve diğ, 2016) (Şekil 2.4).



Şekil 2.4: SWCNT ve MWCNT.

Karbon pastalarda MWCNT kullanımı, iletkenliği artırarak kimyasal sinyallerin elektrik sinyallerine dönüşümünü iyileştirir (Shariyati ve diğ, 2014). Bu, hızlı iyon iletimini, yüksek mekanik, termal ve kimyasal kararlılığı destekleyerek elektrodun yanıt süresini ve algılama sınırını iyileştirir (Ghaedi ve diğ, 2011; Parra ve diğ, 2013; Yin ve Qin, 2013). KNT'lerin bu çeşitli özelliklerinin birbiriyle etkileşimi, onları farklı uygulamalar için oldukça cazip bir seçenek haline getirmiş ve karbon pasta elektrotlarda (KPE'lerde) sıkça kullanılmalarının önünü açmıştır (Ganjali ve diğ, 2009; Khani ve diğ, 2010).

## 2.5 Tiyosiyanatın Önemi ve Analiz Yöntemleri

Tiyosiyanat, siyanojenik glikozitler ve tiyoglikozitler (glukonatlar) içeren bitkiler tüketildiğinde hem insanlarda hem de hayvanlarda yaygın olarak bulunan bir metabolittir (Glatz ve diğ, 2001). İnsan vücudunda serum, tükürük ve idrar gibi sıvılarda düşük düzeylerde tespit edilen tiyosiyanat iyonu, glukosinolat içeren (örneğin, lahana, şalgam) sebzelerin tüketimi ya da peynir ve benzeri süt ürünlerinden elde edilen tiyosiyanat bileşikleri yoluyla vücuda girebilmektedir ve siyanürün metabolik bir ürünü olan tiyosiyanat iyonunun daha yüksek konsantrasyonu ise tütün dumanından kaynaklanmaktadır (Weuffen, 1984; Arvand, 2007). Ayrıca tiyosiyanat, boyama, madencilik, elektrokaplama ve tiyoüre, akrilik elyaf ve pestisit üretimi gibi bir dizi endüstriyel işlemlerde ve ayrıca insanlarda tiroid bozukluklarının tedavisindeki ilaçların üretiminde kullanılmaktadır. Tiyosiyanat, sigara içenleri sigara içmeyenlerden ayırmak için tükürükte bir belirteç görevi görür (Han ve diğ, 2011; Pena-Pereira ve diğ, 2016). Tiyosiyanat, insan sağlığı için geliştirilen ilaçların yanısıra, özellikle tavuk ve hindi gibi kümes hayvanlarının, bazı hastalıklarının tedavi edilmesi ve önlenmesi için geliştirilen bazı veteriner ilaçlarında da kullanılır (Bernabéu ve diğ, 2001; Ognean ve diğ, 2011; Shuaib ve diğ, 1981). Tiyosiyanat genellikle endüstriyel atık sularında, örneğin kömür gazlaştırma atıklarında kirletici olarak da bulunmaktadır (Pana ve diğ, 2018). Tiyosiyanat, siyanürden daha az toksik olarak bilinse de, su ekosistemlerinde, yani su canlıları için zehirli bir tehdit oluşturabilir (Han ve diğ, 2011).

Tiroid hormonunun üretiminde iyotun önemli bir rolü varken, tiyosiyanat bu süreci engeller. Yani, tiyosiyanat seviyesi arttıkça, iyotun vücuttan atılımı da artar. Dolayısıyla, tiroid bezinin sağlıklı çalışması, bu iki iyonun vücuttaki dengesine bağlıdır (Chandra, 2015). Vücut sıvılarında tiyosiyanatın yüksek derişimi hipotiroidizm, gastrointestinal irritasyon, ülserasyon, akut böbrek yetmezliği, hemolitik anemi ve konjenital guatr gibi ciddi sağlık sorunlarına yol açar. Bu nedenlerle, tiyosiyanatın basit ve hızlı bir yöntemle belirlenmesi önemlidir (Özalp, 2007).

Tiyosiyanat iyonunun belirlenmesi için spektrofotometri (Bowler, 1944; Agrawal ve Bhatt, 1987), kromatografi (Chikamoto ve Maitani, 1986; Tanabe ve diğ, 1988, Patel ve diğ, 2009; Chen ve diğ, 1996) polarografi (Cai ve Zhao, 1988), kapiller elektroforez (Glatz ve Novakova, 2001), amperometri (Cox ve diğ, 2001), potansiyometrik yöntemler gibi çeşitli enstrümantal teknikler daha önce bildirilmiştir. Bu yöntemler arasında, iyon-

seçici elektrotlar, basitlik, hızlı cevap süresi, düşük maliyet, yüksek hassasiyet ve geniş bir dinamik aralık sağladığı için faydalıdır (Han ve diğ., 2011). Ancak, literatürde potansiyometrik anyon-seçici elektrotlarla ilgili az sayıda çalışma bulunmaktadır (Martinez-Manez ve Sancenon, 2003).

## 2.6 Elektrodun Performans Özellikleri

Bir İSE'nin performansını kapsamlı bir şekilde değerlendirmek ve doğru ölçümler elde etmek için incelenmesi gereken parametreleri şunlardır: eğim, gözlenebilme sınırı, çalışma aralığı, seçicilik, cevap süresi, ömür, tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik.

### 2.6.1. Eğim, gözlenebilme sınırı, çalışma aralığı

Eşitlik 2.1'de verilen Nernst denklemine göre eğim, elektrot potansiyeli ile iyon konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi ifade eder. Bu, farklı konsantrasyonlarda ölçülen potansiyel farklarının logaritmik konsantrasyon farklarına oranlanmasıyla hesaplanır.

$$E = E^o - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (2.1)$$

E:Hücre potansiyeli

$E^o$ : Standart hücre potansiyeli

R: 8,314 JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>

T: 25°C (298 K)

F: 96485 C/mol

Çalışma aralığı, İSE'nin güvenilir ve doğru ölçümler yapabildiği iyon konsantrasyonu aralığını belirler. Bu aralık, çeşitli iyon konsantrasyonlarında elektrot potansiyeli ölçülerek ve kalibrasyon eğrisi oluşturularak belirlenir.

Gözlenebilme sınırı, İSE'nin algılayabileceği en düşük iyon konsantrasyonudur. Kalibrasyon eğrisinin düşük konsantrasyon bölgesinde sinyal-gürültü oranı dikkate alınarak belirlenir.

### 2.6.2 Seçicilik

İSE'ler temel performans kriterlerinden biri olan seçicilik, bir elektrodun belirli bir iyonu diğer iyonlardan ne kadar iyi ayırt edebildiğini gösterir. Diğer iyonlara verilen yanıtta bozucu iyon etkisi denir.

Bir İSE'nin seçiciliği, potansiyometrik seçicilik katsayısı ( $K_{A,B}^{pot}$ ) ile ölçülür.  $K_{A,B}^{pot}$  değeri, elektrodun belirli bir iyonla karşı gösterdiği duyarlılığın diğer iyonlara karşı gösterdiği duyarlılığa oranını temsil eder.  $K_{A,B}^{pot}$  u ölçmek için iki farklı yöntem kullanılmaktadır. *Karışık Çözelti Yöntemi (MSM)*: Bu yöntemde, analit iyonu ve bozucu iyonun birlikte bulunduğu bir çözeltide ölçüm yapılır. *Ayrı Çözelti Yöntemi (SSM)*: Bu yöntemde ise, analit iyonunun bulunduğu çözelti ile sadece bozucu iyonun bulunduğu çözelti ayrı ayrı ölçülür.

Bu analiz yönteminde, İSE ve bir referans elektrot kullanılarak bir elektrokimyasal hücre oluşturulur. Hücrenin, hedef analitin bulunduğu çözeltide ölçülen potansiyel  $E_A$  ve olası girişimci iyonların bulunduğu çözeltide belirlenen potansiyel  $E_B$  olarak kaydedilir.  $K_{A,B}^{pot}$  değeri,  $E_A$  ve  $E_B$  değerlerini kullanarak aşağıdaki formül 2.2 ile hesaplanır.

$$\log K_{A,B}^{pot} = \frac{(E_B - E_A)}{2,303RT} z_A F + \left(1 - \frac{z_A}{z_B}\right) \log a_A \quad (2.2)$$

$E_A$ : Hedef iyonun çözeltisinin potansiyeli (mV)

$E_B$ : Bozucu iyonun çözeltisinin potansiyeli (mV)

$a_A$ : Hedef iyonun aktivitesi (mol/L)

$a_B$ : Bozucu iyonun aktivitesi (mol/L)

$z_A$ : Hedef iyonun yükü.

$z_B$ : Bozucu iyonun yükü

### 2.6.3 Cevap süresi

İSE'ler, belirli iyonların konsantrasyonunu ölçmek için kullanılan önemli bir araçtır. Ancak, bir İSE'nin performansı sadece hedef iyonuna karşı duyarlılığıyla değil, aynı zamanda bu duyarlılığa ulaşmak için geçen zamanla da belirlenir. Bu zaman aralığı,

cevap süresi olarak adlandırılır ve bir İSE'nin analitik doğruluk ve duyarlılık üzerinde önemli bir etkisi vardır.

Bir İSE'nin cevap süresi, hedef iyonun konsantrasyonunun değiştiği bir çözeltiliye daldırıldıktan sonra ölçülen potansiyelin sabit değere ulaşması için geçen zamandır. Bu sabitlik genellikle, potansiyel değerinin belirli bir zaman aralığında, örneğin  $\pm 0,1$  mV/dk'lık bir sapma göstermemesi ile ölçülür. İyon konsantrasyonundaki ani değişikliklere karşı elektrot potansiyelinin kararlı hale gelme süresi ölçülerek belirlenir.

Bir İSE'nin cevap süresi, çözeltinin karıştırma hızı, konsantrasyonu, sıcaklığı, elektrodun ön şartlandırılması veya önceki kullanımlardan kalma kirlenme, temizlik durumu (örneğin, kalibrasyon çözeltinde bekletilme süresi) gibi çeşitli etmenlerden etkilenebilir.

Bir İSE'nin cevap süresi kısa ve tekrarlanabilir olmalıdır. Bu, hızlı ve güvenilir ölçümler elde etmek için önemlidir.

#### **2.6.4 Ömür**

Bir İSE'nin ömrü, kalibrasyon eğrisinin eğiminde ve gözlenebilirlik sınırında önemli bir değişim olmadan, kalibrasyon çözeltilerinde ölçüm yapıp doğru ve güvenilir sonuçlar alınabilen süreyi ifade eder ve bu süre belirli aralıklarla test edilerek izlenir. Elektrodun ömrü de, doğru kullanımı, temizliği ve saklanması ile uzatılabilir.

#### **2.6.5 Tekrarlanabilirlik**

Tekrarlanabilirlik, aynı koşullarda ardışık yapılan ölçümlerin tutarlılığını gösterir. Kısa süre içinde aynı numune ile yapılan tekrarlanan ölçümler arasındaki varyasyon hesaplanarak değerlendirilir.

#### **2.6.6 Tekrar üretilebilirlik**

Tekrar üretilebilirlik ise farklı zamanlarda veya laboratuvarlarda yapılan ölçümlerin tutarlılığını ifade eder ve bu ölçümler arasındaki varyasyon analiz edilerek belirlenir.

### **2.7 Tiyosiyanat-Seçici Karbon Pasta Elektrotlarla İlgili Kaynak Araştırması**

KPE'ler genellikle iyonofor, grafit tozu, bağlayıcı madde, iletkenlik arttırıcı, nanopartikül ve nanotüplerden oluşur. İyonofor, hedef iyonu bağlayan ve elektrot yüzeyine

taşıyan moleküldür. Grafit tozu, elektrodun iletkenliğini sağlar. Bağlayıcı madde, bileşenleri bir arada tutan polimerik maddedir. İletkenlik arttırıcı, elektrodun iletkenliğini artırır. Nanopartikül ve nanotüpler, elektrodun yüzey alanını artırarak performansını iyileştirir.

Shehab ve Mansour (2014) yapmış oldukları bir çalışmada, iyonofor olarak üç sülfadimidin metal kompleksi (Fe(III), Cu(II), and Ag(I)) içeren KPE oluşturmuştur. KPE-I'de % 7,0 Cu(II) kompleks, % 37,0 (a/a) grafit, % 53,0 (a/a) *o*-NPOE ve % 3,0 (a/a) setilpiridinyum klorür; KPE-II'de % 6 (a/a) Ag(I) kompleks, % 52 (a/a) *o*-NPOE, % 40,5 (a/a) grafit ve % 2,5 (a/a) setilpiridinyum klorür; KPE-III'de ise % 6 (a/a) Fe(III), % 40,5 (a/a) grafit tozu, % 52,0 (a/a) *o*-NPOE, % 2,5 (a/a) setilpiridinyum klorür kullanılmıştır. KPE-I elektrodun eğimi  $63,2 \pm 0,7$ , doğrusal çalışma aralığı (DÇA)  $1,5 \times 10^{-5}$  -  $1,09 \times 10^{-2}$ , gözlenebilme sınırı  $6,9 \times 10^{-7}$  M, cevap süresi 5 s, çalışılabilir pH aralığı 5,0-9,0; KPE-II elektrodun eğimi  $63,2 \pm 0,7$ , çalışma aralığı  $1,5 \times 10^{-5}$  -  $1,09 \times 10^{-2}$  M, gözlenebilme sınırı  $8,7 \times 10^{-6}$  M, cevap süresi 5 s, çalışılabilir pH aralığı ise 5,0-9,0; KPE-III elektrot için ise eğim  $60,6 \pm 0,4$ , çalışma aralığı  $9,33 \times 10^{-6}$  -  $1,86 \times 10^{-2}$ , gözlenebilme sınırı  $2,1 \times 10^{-6}$ , cevap süresi 5 s, çalışılabilir pH aralığı ise 5,0 - 9,0 arasında bulunmuştur.

Xu ve diğ. (2006) tarafından yapılan çalışmada, % 28,9 (a/a) PVC, (*o*-NPOE), % 65,0 (a/a) 2-nitrofenil oktil eter ve iyonofor olarak % 5,1 (a/a) çinko ftalosiyanın (ZnPc) içeren membran elektrot hazırlanmıştır. Elektrodun eğimi 25 °C'de pH 5 - 9 fosfat tampon çözeltisinde  $59,5 \pm 0,5$  mV,  $5,5 \times 10^{-7}$  M gözlenebilme sınırı, çalışma aralığı  $1,0 \times 10^{-7}$  ile  $1,0 \times 10^{-1}$  M, cevap süresinin 15 saniyeden daha az ve ömrü ise 3 ay olduğu bulunmuştur. Salisilat iyonunun en fazla bozucu etki yaptığı gözlenmiştir.

Amini ve diğ. (1999) yapmış olduğu bir çalışmada çinko ftalosiyanın (ZnPc) ve kobalt ftalosiyanın (CoPc) bileşiği iyonofor olarak kullanarak iki farklı membran elektrot yapmıştır. Bileşiminde % 30 (a/a) PVC, % 60 Bis(2-etilhekzilftalat (BEHP), % 10 (a/a) CoPc, % 2 (a/a) trioktilmetilamonyum klorür (TOMAC) bulunan elektrodun pH 5-9 aralığında eğimi 59,1, çalışma aralığı  $1,0 \times 10^{-1}$  -  $1,0 \times 10^{-6}$  M, gözlenebilme sınırı  $5 \times 10^{-7}$  cevap süresi 20 s ve ömrü en az 1 ay; % 30 (a/a) PVC, % 60 (a/a) bis(2-etilhekzil)ftalat (BEHP) ve % 10 (a/a) MnPc içeren elektrodun ise pH 5-9 aralığında eğiminin 55,2, çalışma aralığının  $1,0 \times 10^{-1}$  -  $1,0 \times 10^{-6}$  M, gözlenebilme sınırının  $5 \times 10^{-7}$  M, cevap süresi 20 s ve ömrünün en az 1 ay olduğu görülmüştür. Seçicilik katsayılarından salisilat iyonunun en bozucu iyonun olduğu söylenmiştir.

Brown ve diğ. (1989) tarafından yapılan çalışmada % 1 (a/a), 5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trifenilfenil) porfirinatomangan(III)klorür ( $Mn[TPPP]Cl$ ), % 66 (a/a) dibütil sebakat (DBS) ve % 33 (a/a) PVC içeren membran elektrot hazırlanmış ve elektrodun cevabı incelenmiştir. Elektrodun, pH 5,5' da eğimi 52-56 mV/pSCN, doğrusal çalışma aralığı  $9,33 \times 10^{-5}$  -  $1,86 \times 10^{-3}$  M ve cevap süresinin <60 s olduğu söylenmiştir. Elektrodun cevabına en bozucu iyonun salisilat olduğu belirlenmiştir.

Hassan ve diğ. (2003) tarafından bir başka çalışmada, bis(3-fenil2-metilpropenaldehit)-1,2-etandiamin cıva(II)bromür ( $HgLBr_2$ ) iyonoforu kullanılarak % 1,5 (N-dipicolinoyl)-bis-[l-leucyl-dlnorvaline % 65 dioktil ftalat (DOP), % 33 PVC ve % 0,5 (TDMAC) içeren membran elektrot hazırlanmışlardır. Bu elektrodun eğiminin 58,3 mV/pSCN, DÇA'nın  $1,0 \times 10^{-2}$  -  $1,0 \times 10^{-6}$  M; KPE- DÇA'nın  $10^{-2}$  -  $10^{-6}$  M ve cevap süresinin <60 s bulunmuştur. Ömrünün 8 hafta ve seçicilik katsayıları değerlendirildiğinde, en yüksek bozucu etkiye sahip iyonun  $IO_4^-$  olduğu belirlenmiştir.

Arvand ve diğ. (2007) yapmış oldukları bir çalışmada, % 31 PVC plastikleştirici, % 64 dioktil ftalat (DOP) ve % 5 taç eter-setiltrimetil amonyum tiyosiyanat içeren membran elektrot hazırlanmışlardır. Hazırlanan elektrot 57,6 eğime,  $1,0 \times 10^{-7}$  -  $1,0 \times 10^{-1}$  M çalışma aralığına ve  $5 \times 10^{-7}$  M gözlenebilme sınırına sahiptir. Elektrodun cevap süresi  $\leq 20$  s ve ömrü yaklaşık 6 aydır. En bozucu iyonun  $IO_4^-$  olduğu bulunmuştur.

Ardakani ve diğ. (2005) tarafından yapılan çalışmada % 32 PVC, % 60 DOP, % 6 bütan-2,3-dion bis(salisilhidrazonat)Cinko(II) membran elektrot hazırlanmıştır. Elektrot,  $1,0 \times 10^{-1}$  -  $1,0 \times 10^{-6}$  M çalışma aralığı ve  $56,5 \pm 1$  mV/pSCN eğime sahiptir. 3,5–8,5 pH aralığında kullanılabilen elektrodun gözlenebilme sınırı  $7 \times 10^{-7}$  M, cevap süresi 5-15s ve ömrü 3 aydır. Elektrot performansını olumsuz yönde en çok etkileyen iyonun  $ClO_4^-$  olduğu gözlenmiştir.

**Çizelge 2.1:** Tiyosiyanat-seçici bazı PVC membran ve karbon pasta elektrotların bileşimleri ve performans özelliklerinin karşılaştırılması.

| İyonofor | Karbon Pasta/PVC membran Bileşimi  | Eğim, mv/pSCN | DÇA, M                                      | LOD <sup>b</sup> , M | Cevap Süresi | Çalışma pH aralığı | Ömrü     | Kaynak                  |
|----------|--|---------------|---|----------------------|--------------|--------------------|----------|-------------------------|
| (Ia)     | <b>KPE-I:</b> %6 AgSD, %52 o-NPOE, %40,5 grafit, %2,5 CPC                      | 63,2±0,7      | $1,5 \times 10^{-5} - 1,09 \times 10^{-2}$  | $8,7 \times 10^{-6}$ | 5 s          |                    |          | Shehab ve Mansour, 2014 |
| (Ib)     | <b>KPE-II:</b> %7 CuSD <sub>2</sub> , %53 o-NPOE, %37 grafit, %3 CPC           | 60,6±0,6      | $1,82 \times 10^{-6} - 1,17 \times 10^{-2}$ | $6,9 \times 10^{-7}$ | 5 s          | 5-9                |          |                         |
| (Ic)     | <b>KPE-III:</b> %6 FeSD <sub>3</sub> ; %40,5 grafit tozu; %52 o-NPOE, %2,5 CPC | 60,6±0,4      | $9,33 \times 10^{-6} - 1,86 \times 10^{-2}$ | $2,1 \times 10^{-6}$ | 5 s          |                    |          |                         |
| (II)     | %5,1 iyonofor, %28,9 PVC, %65 o-NPOE   | 59,5±0,5      | $1,0 \times 10^{-7} - 1,0 \times 10^{-1}$   | $5,5 \times 10^{-7}$ | <15 s        | 5-9                | 3 ay     | Xu ve diğ, 2006         |
| (IIIa)   | %10 iyonofor, %30 PVC, %60 BEHP, %2 TOMAC                                      | 59,1          | $1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-6}$   | $5 \times 10^{-7}$   | 20 s         | 5-9                | >1 ay    | Amini ve diğ, 1999      |
| (IIIb)   | %10 iyonofor, %30 PVC, %60 BEHP,   | 55,2          | $1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-6}$   | $5 \times 10^{-7}$   | 20 s         | 5-9                | >1 ay    |                         |
| (IV)     | %1 iyonofor, %66 DBS, %33 PVC  | 52-56         | $9,33 \times 10^{-5} - 1,86 \times 10^{-3}$ | -                    | <60 s        | 5,5                | -        | Brown, ve diğ, 1989.    |
| (V)      | %6 iyonofor, %32 PVC, %60 DOP, %2 TOMAC  | 56,5±1,1      | $1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-6}$   | $7,0 \times 10^{-7}$ | 5-15s        | 3,5-8,5            | 3 ay     | Ardakani ve diğ, 2005   |
| (VI)     | %1,5 iyonofor, %65 DOP, %33 PVC, %0,5 TDMAC                                    | 58,3±0,1      | $1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-6}$   | $5 \times 10^{-6}$   | 10-20 s      | 2-8                | 8 hafta  | Hassan ve diğ, 2003     |
| (VII)    | %5 iyonofor, %31 PVC, %64 DOP  | 57,6±1,1      | $1,0 \times 10^{-7} - 1,0 \times 10^{-1}$   | $5 \times 10^{-7}$   | ≤20 s        | 3,8-9,2            | ~6 hafta | Arvand ve diğ, 2007     |

Tespit sınırı; I: iyonofor; Ia: AgSD; Ag(I) sulfadimidin IIb: CuSD<sub>2</sub>; Cu(II) sulfadimidin CPC; setilpiridinium klorür IIIc: FeSD<sub>3</sub>; Fe(III)sulfadimidin CPC; setilpiridinium klorür II: MnPc; Manganez ftalosiyanın IIIa:ZnPc; Çimko Ftalosiyanın IIIb: CoPc; kobalt ftalosiyanın DOP: dioktil ftalat IV: Mn[TPPP]Cl: 5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trifenil) porfirinato)Manganez(III) klorür

### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1 Materyal

##### 3.1.1 Kullanılan cihazlar ve donanım

Thermo Orion 720 A Model pH-iyon metre kullanılarak potansiyometrik ölçümler yapıldı. Bu sistemde; Thermo Orion 812600 model kombine cam elektrodu pH ölçümlerinde kullanıldı. Potansiyometrik ölçümler için iç dolgu çözeltisi gümüş klorür ile doymuş potasyum klorür (900002) ve dış dolgu çözeltisi potasyum nitrat (900003) olan çift temaslı referans elektrot ve indikatör elektrot olarak da önerilen tiyosiyanat-seçici karbon pasta elektrottan yararlanıldı (Şekil 3.2). KPE gövdesi Bioanalytical Systems, Inc.'den (BASi MF-2010) temin edildi.



**Şekil 3.1:** pH ölçümleri için kullanılan Orion 720A Model pH-iyon metre ve Thermo Orion 812600 kombine cam elektrot.

Çalışmada kullanılan çözeltilerin homojen karıştırılması için kullanılan Chiltern MS21S model manyetik karıştırıcı kullanıldı (Şekil 3.2) .



**Şekil 3.2:** Potansiyometrik ölçümler için kullanılan Orion 720A Model pH-iyon metre, Chiltern MS212S Model manyetik karıştırıcı, Ag/AgCl referans elektrot ve tiyosiyanat-seçici karbon pasta elektrottan (indikatör elektrot) oluşan deney düzeneği.

Elektrotların empedans ve kronopotansiyometrik ölçümleri, CHi 660D analiz sistemi ile birleştirilmiş BASi C3 hücre standı (Şekil 3.3) kullanılarak gerçekleştirildi. Bu ölçümlerde; referans elektrot (Ag/AgCl, 0,1 M NaCl), karşıt elektrot (Pt tel BASi MW-1032) ve nanomateryalle modifiye edilmiş tiyosiyanat-seçici karbon pasta indikatör elektrodundan oluşan üçlü elektrot sistemi kullanıldı.



**Şekil 3.3:** Elektrotların empedans ölçümü ve potansiyel-zaman (E-t) eğrilerinin elde edilmesi için kullanılan CHI 660D marka elektrokimyasal analiz sistemi ve BASi C3 hücre standı.

Tüm çözeltiler, iletkenliği 18,2 M $\Omega$  olan yüksek saflıkta su kullanılarak hazırlandı (ELGA Purelab Classic Ultra Pure Water System).

Elektrotların karakterizasyon analizi, İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi'ndeki (İBDAM) LEO-EVO 40 SEM cihazı kullanılarak, taramalı elektron dedektörü ile 10<sup>-5</sup> mbar vakum ve 20 kV hızlandırma voltajı altında

gerçekleştirilen taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) teknikleri ile incelendi.

EDX, malzemelerin yüzeyindeki elementlerin niteliksel ve yarı-nicel analizini sağlayan bir tekniktir. EDX analizleri de aynı şartlar altında Bruker 125 eV markalı dedektör kullanılarak gerçekleştirildi.



**Şekil 3.4:** LEO Marka EVO 40 Model taramalı elektron mikroskobu.



**Şekil 3.5:** Numunelerin iletken malzeme ile kaplanması için kullanılan sputter kaplama cihazı.

### 3.1.2 Kullanılan kimyasal maddeler ve çözeltiler

#### 3.1.2.1 Kimyasal maddeler

Bu çalışmada tiyosiyanat-seçici elektrot üretiminde iyonofor görevi gören diklorobis(metildifenil-fosfin)palladium(II) kompleksi, en yüksek saflıkta Sigma-Aldrich firmasından tedarik edilmiştir.

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

| Kullanılan kimyasallar                               | Firmalar           | Saflık Dereceleri                                     |
|--|--------------------|---|
| Asetik asit  | Riedel-de Haën     | % 100   |
| bis(2-etilhekzil) sebakat (BEHS)                     | Sigma-Aldrich      | Selektöfor  |
| bis(2-etilhekzil) adipat (BEHA)                      | Sigma-Aldrich      | Selektöfor  |
| bis (2-etilhekzil) ftalat (BEHF)                     | Sigma-Aldrich      | Selektöfor  |
| Etil alkol   | Sigma-Aldrich      | % 98,0  |
| Hidroklorik asit                                     | Merck              | % 37-38   |
| Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> < 50 nm               | Sigma-Aldrich      | % 99,8  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 50 nm               | Sigma-Aldrich      | % 99,8  |
| SnO <sub>2</sub> <100 nm                             | Sigma-Aldrich      | % 99,0  |
| ZnO <100 nm  | Sigma-Aldrich      | ≥% 99,0   |
| <i>o</i> -Nitrofenil oktil eter ( <i>o</i> -NPOE)    | Sigma-Aldrich      | ≥ % 99,0  |
| Sodyum hidroksit                                     | Merck              | % 97  |
| Sodyum benzoat                                       | Merck              | Analitik saflıkta                                     |
| Potasyum iyodür                                      | Merck              | ≥ % 99,5  |
| Sodyum florür  | Merck              | En az % 99,0 saflıkta                                 |
| Sodyum hidroksit                                     | Merck              | En az % 97  |
| Grafit tozu  | Grafit tozu Fluka  | ≥% 95,0   |
| MWCNT  | www.cheaptubes.com | ≥% 95,0   |
| Fosforik asit  | Sigma-Aldrich      | % 85,0  |
| Borik asit   | Merck              | ≥% 98,0   |
| Morfolinoetansülfonik asit (MES)                     | Sigma-Aldrich      | % 99,0  |
| Sodyum iyodür  | Sigma-Aldrich      | ≥ % 99,0  |
| Sodyum karbonat                                      | Merck              | Analitik saflıkta                                     |
| Sodyum klorür  | Sigma-Aldrich      | Analitik saflıkta                                     |
| Sodyum nitrat  | Merck              | ≥ % 98,0  |
| Sodyum nitrit  | Merck              | En az % 99,0  |
| Sodyum perklorat                                     | Sigma-Aldrich      | % 98,0  |
| Sodyum salisilat                                     | Sigma-Aldrich      | Analitik saflıkta                                     |
| Sodyum tiyosiyanat                                   | Merck              | % 98,5  |
| Tetraetilamonyum tetrafenilborat (TBATFB)            | Sigma-Aldrich      | Selektöfor  |
| Tetrafenilfosfonyum tetrafenilborat (TFFTFB)         | Sigma-Aldrich      | Selektöfor  |
| Tetraheptilamonyum tetrafenilborat (THATFB)          | Sigma-Aldrich      | Selektöfor  |
| Tetrahidrofuran (THF)                                | Sigma-Aldrich      | % 99,5  |
| Tris(hidroksimetil)aminometan hidroklorür (TRIS-HCl) | Sigma-Aldrich      | ≥ % 99  |
| Ertruth  | Medicavet          | 359,84mg Eritromisin<br>0.02846g tiyosiyanata eşdeğer |

### 3.1.2.2 Çalışmada kullanılan tampon çözeltiler

Bu çalışmada, elektrodun performansını farklı pH koşullarında değerlendirmek için dört farklı tampon çözeltisi kullanılmıştır.

Asetik asit ve asetat kullanılarak hazırlanan ve pH'sı 4,0'a ayarlanmış tampon çözeltisi, 1,0 M asetik asit çözeltisi olacak şekilde asetik asit üzerine pH 4,0'a ulaşıncaya kadar derişik sodyum hidroksit çözeltisi ilave edilerek hazırlanmıştır. Son olarak, hacim 1 L'ye tamamlanmıştır.

0,5 M 2-(N-morfolino)etansülfonik asit (MES) tampon çözeltisi hazırlamak için, tartılan katı kimyasal de iyonize suya eklenmiştir. Çözelti tamamen çözüldükten sonra, pH 5,0 ve 6,0'a ulaşıncaya kadar seyreltik HCl ilave edilmiştir. Son olarak, hacim 1 L'ye tamamlanmıştır.

2-(N-morfolino)etansülfonik asit (MES) kullanılarak, pH değerleri 5,0 ve 6,0 olan iki farklı tampon çözeltisi hazırlanmıştır. Her bir çözelti için, 0,5 M analitik derişime denk gelecek miktarda katı MES, deiyonize su içerisinde çözülmüş ve seyreltik HCl eklenerek pH ayarı yapıldıktan sonra, son hacimleri 1,0 L olacak şekilde tamamlanmıştır.

Britton-Robinson (BR) tamponu, 2,29 mL asetik asit, 2,69 mL fosforik asit ve 2,472 g borik asidin 1 L de iyonize suda çözülmesiyle hazırlandı. İyonik şiddeti sodyum klorür ile ayarlanan bu tampondan alınan uygun miktarlar, seyreltik HCl ve sodyum hidroksit eklenerek pH'sı 2 ila 11 aralığına getirilmiş ve böylece farklı pH'larda çözeltiler oluşturulmuştur.

### 3.1.2.3 Kalibrasyon çözeltileri

Kalibrasyon çözeltileri, ilgili anyonların sodyum tuzlarından hazırlanan stok çözeltileri kullanılarak hazırlandı. Stok çözeltiler, 50 mL hacimde 0,5 M,  $2,0 \times 10^{-2}$  M,  $2,0 \times 10^{-4}$  M ve  $2,0 \times 10^{-6}$  M konsantrasyonlarda hazırlandı. Stok çözeltilerden uygun hacimler alınarak  $1,0 \times 10^{-8}$  -  $1,0 \times 10^{-1}$  M aralığında kalibrasyon serisi hazırlandı. Bu serilerin pH değeri 4,0'a ayarlandı. İyonik şiddet ayarlayıcı olarak 2 M NaCl çözeltisi kullanıldı. Sodyum iyodür ve sodyum nitritin kalibrasyon çözeltileri, aynı gün içerisinde hazırlanarak ölçümler gerçekleştirildi.

#### **3.1.2.4 Seçicilik katsayılarının belirlenmesinde kullanılan çözeltiler**

Tiyosiyanat-seçici elektrotların seçicilik katsayılarını belirlemek için, SSM yöntemi kullanıldı. Bu yöntemde, çeşitli anyonların (bromür, florür, klorür, salisilat, formiyat, benzoat, sitrat, nitrat, nitrit, karbonat, sülfid, kromat, tiyosiyanat ve perklorat) sodyum tuzları kullanıldı. Ölçülen anyonların kalibrasyon serileri, her bir anyon için 0,5 M,  $2,0 \times 10^{-2}$  M,  $2,0 \times 10^{-4}$  M ve  $2,0 \times 10^{-6}$  M konsantrasyonlarında hazırlanan stok çözeltilerden uygun miktarlar alınarak, sabit iyonik şiddetli ortamda (2,0 M NaCl) asetik asit/asetat tampon çözeltisi ile pH'ları 4,0 olacak şekilde  $1,0 \times 10^{-8}$  M -  $1,0 \times 10^{-1}$  M aralığında kalibrasyon serileri oluşturuldu.

#### **3.1.2.5 İyonik şiddet ayarlayıcı (İŞA) sodyum klorür çözeltisi**

Empedans ölçümlerinin yapılması ve E-t eğrilerinin elde edilmesinde kullanılan kalibrasyon çözeltilerin iyonik şiddetini ayarlamak için, katı sodyum klorürden 2,0 M konsantrasyonda 250 mL stok çözelti hazırlandı. Bu çözelti, İŞA olarak kullanıldı.

#### **3.1.2.6 Analitik uygulamada kullanılan çözeltiler**

Potansiyometrik titrasyonlarda analit olarak çözeltisi,  $2 \times 10^{-2}$  M sodyum tiyosiyanat stok çözeltisi hazırlandı.

Analitik çalışmalarda kullanılmak üzere 0,05 M konsantrasyonunda 250 mL'lik bir çözelti hazırlamak için, gerekli miktarda gümüş nitrat deiyonize suda çözülerek seyreltildi. Bu çözelti, stok titrant çözeltisi olarak kullanılmak üzere ayarlanarak kullanıldı.

#### **3.1.2.7 Analitik uygulama için numune hazırlama**

İçerisinde Eritromisin Tiyosiyanat bulunan Medicavet isimli bir antibiyotik olan veteriner ilacı hayvanlarda, özellikle tavuk ve hindi gibi kuşlarda ağızdan verilerek tedavi edici olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle bu çalışmada ilaç örneği kullanıldı. Bu ilacın, oral çözelti hazırlamak için sunulan tozunda beyan edilen değer 0,0285 g tiyosiyanat/1,0 g eritromisin tiyosiyanattır. Stok çözelti hazırlamak için, 1,0 g Medicavet tozu tartıldı ve 50,0 mL etil alkolde yaklaşık 3 saat ultrasonik banyoda bekletilerek tamamen çözünmesi sağlandı. Daha sonra balon jodede deiyonize su ilave edilerek toplam hacmi 100 mL'ye tamamlandı ve tekrar 1 saat karıştırıldı. Bu stok çözeltilerden uygun miktarlarda alınarak pH'ları 4,0'e ayarlandı ve analiz çözeltileri olarak kullanıldı.

## 3.2 Yöntem

### 3.2.1 Tiyonat-seçici karbon pasta elektrotların hazırlanması

Karbon pasta tiyosiyanat-seçici elektrotlar, % 13,3 grafit tozu, % 40 iyonofor, % 21,1 *o*-NPOE, % 36,7 THATFB ve % 10 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ile karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Karbon pasta elektrodun ucundaki boşluğa karbon pasta doldurulmuş ve yağlı bir kağıt yardımıyla dairesel hareketlerle yüzeyi düzeltilmiştir.

### 3.3 Çalışma Koşullarının Belirlenmesi

Tüm analizler, 22,0±2,0 °C'de aşağıdaki verilen elektrokimyasal hücre düzeneğiyle ölçüldü.

Ag/AgCl Referans Elektrot || analit çözeltisi | KPE

#### 3.3.1 pH

İyonofor olarak palladyum(II) kompleksi içeren KPE elektroduna pH'nın etkisi Bölüm 3.1.2.2'de hazırlanan tampon çözeltileri kullanılarak incelendi. Bunun için, KPE 0,1 M NaCl varlığında pH'sı 2,0-10,0 aralığında değiştirilen BR tampon çözeltilerinde potansiyeller pH'ya karşı kaydedildi. Bir elektrodun çalışması için uygun pH aralığı, bu sabit potansiyel aralığı içinde seçilmelidir. Bu nedenle, optimum çalışma pH'sı, Nernst denkleminde en yakın doğrusal davranışa ve en geniş çalışma aralığına sahip pH değeri 4,0 olarak belirlendi.

#### 3.3.2 Şartlandırma çözeltisinin ve süresinin etkisi

Elektrot performansına şartlandırma çözeltisinin etkisi, optimum bileşimdeki tiyosiyanat-seçici karbon pasta elektrot, pH 4'de saf su,  $1,0 \times 10^{-5}$ ,  $1,0 \times 10^{-4}$  M ve  $1,0 \times 10^{-3}$  M NaSCN çözeltisinde 1 saat süreyle şartlandırılarak incelendi. Daha sonra,  $1,0 \times 10^{-8}$  ile  $1,0 \times 10^{-1}$  M NaSCN kalibrasyon çözeltilerinde potansiyel cevabı ölçüldü. Kalibrasyon eğrilerinin eğimleri ve elektrotların çalışma aralıkları dikkate alınarak, optimum şartlandırma çözeltisi  $1,0 \times 10^{-4}$  M NaSCN olarak tespit edildi.

Şartlandırma süresinin elektrotların potansiyometrik cevabı üzerindeki etkisini araştırmak için, hazırlanan tiyosiyanat-seçici elektrot, şartlandırılmadan ve farklı süreler boyunca (30 ve 45 dak.)  $1,0 \times 10^{-4}$  M NaSCN şartlandırılarak hücre potansiyeli ölçülerek

derişimlere karşı grafiğe geçirildi. En iyi eğimi ve aralığı veren süre, optimum şartlandırma süresi 45 dk olarak belirlendi.

### **3.4 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EES)**

Analit ile KPE arasındaki etkileşim, Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EES) kullanılarak araştırıldı. EES ölçümleri, üçlü elektrot sistemi kullanılarak gerçekleştirildi. Bu sistem, Ag/AgCl referans elektrot, tiyosiyanat-seçici karbon pasta elektrot çalışma elektrodu ve platin tel karşıt elektrot olmak üzere kuruldu. Ölçümler 24 °C’de, asetik asit/asetat tamponunda (pH 4,0) hazırlanan 0,1 M NaCl’ lü, derişimleri farklı tiyosiyanat içerikli ( $1,0 \times 10^{-1}$ ;  $1,0 \times 10^{-2}$ ;  $1,0 \times 10^{-3}$ ;  $1,0 \times 10^{-4}$ ;  $1,0 \times 10^{-5}$  M) özeltilerden elde edilen Nyquist grafikleri incelenilerek değerlendirildi. Bu empedans spektrumları  $1,0 \times 10^{-1}$  -  $1,0 \times 10^{-6}$  Hz frekans aralığında 0,005 V genlikli 0,2 V açık devre potansiyeli kullanılarak alternatif akım empedans tekniği ile elde edildi.

### **3.5 Hazırlanan Elektrodun Performans Özelliklerinin Değerlendirilmesi**

#### **3.5.1 alışma aralığı, eğim ve gözlenebilme sınırı**

Nanopartikülle modifiye edilmiş optimum karbon pasta elektrodun performansını değerlendirmek için,  $1,0 \times 10^{-8}$  -  $1,0 \times 10^{-1}$  M derişim aralığındaki tiyosiyanat içeren analit çözeltilerinde potansiyel değerleri (E, mV) ölçüldü. Elde edilen potansiyel değerleri, tiyosiyanat iyonu konsantrasyonunun eksi logaritmasına ( $-\log C_{SCN}$ ) karşı grafiğe geçirildi. Bu ölçümler, Bölüm 3.3’de verilen elektrokimyasal hücrede gerçekleştirildi. Oluşturulan kalibrasyon eğrilerinin doğrusal kısmı, elektrodun çalışma aralığı tanımlar. Bu doğrusal kısmın eğimi ise elektrot eğimi olarak tanımlandı.

Elektrodun gözlenebilme sınırı, OriginPro ve Microsoft Office Excel programları kullanılarak çizilen kalibrasyon eğrilerinin, doğrusal kısmı ile doğrusallıktan saptığı nokta ile kesişim noktasındaki konsantrasyon değeri olarak belirlendi.

#### **3.5.2 Cevap süresi ve ömür**

Geliştirilen elektrodun cevap süresini tespit etmek amacıyla, düşük derişimden yüksek derişime doğru kalibrasyon çözeltilerine daldırılarak potansiyel ölçümleri yapıldı. Elektrotların çözeltilerde kararlı potansiyel değerine ulaşma süreleri kaydedildi. Cevap süresi, bu sürelerin ortalama değeri hesaplanarak bulundu. Ayrıca cevap süresini

belirlemek için, kronopotansiyometrik yöntem de kullanıldı. Kronopotansiyometrik çalışmalarda E-t grafikleri çizilemek için 0,1 M NaCl'lü ortamda pH 4,0 tampon çözeltisine tiosiyanat derişiminde on katlık değişim sağlayacak şekilde ilaveler yapılarak E-t grafikleri çizildi. Elektrotların çözeltide kararlı potansiyel değerine ulaşma süreleri kaydedildi. Elektrot cevap süresi, belirtilen sürelerin aritmetik ortalaması alınarak hesaplandı.

Elektrodun ömrünü belirlemek amacıyla, günde en az 3 kez potansiyel değerleri ölçülerek kalibrasyon eğrileri çizildi. Günlük kalibrasyon eğrilerinden elde edilen ortalama eğimlerin zamana karşı grafiği çizildi. Elektrodun ömrü, katı temaslı nanokompozit elektrodun eğiminde belirgin bir değişiklik olana dek geçen süre olarak belirlendi.

Tekrarlanabilirlik için hazırlanan elektrodun kalibrasyon eğrileri, 5 gün boyunca 5'er kez ardarda çizilerek, eğimleri belirlendi. Aynı yöntemle optimum bileşimde hazırlanan beş farklı KPE'nin kalibrasyon eğrileri çizilerek tekrar üretilebilirlik gözlemlendi.

### 3.5.3 Seçicilik katsayıları

Geliştirilen tiosiyanat-seçici karbon pasta elektrodun seçicilik katsayıları ( $\log K_{SCN}$ ,  $X_{pot}$ ), tek yüklü anyonlar kullanılarak SSM ile hesaplanarak değerlendirildi. Elektrodun seçicilik çalışmalarına başlamadan önce, tiosiyanat duyarlılığı belirlendi. Daha sonra, Bölüm 3.1.2.4'de belirtilen anyonlar için  $1,0 \times 10^{-8}$  M -  $1,0 \times 10^{-1}$  M aralığında, pH 4,0 asetik asit/asetat tampon çözeltisi içinde potansiyel ölçümleri gerçekleştirildi. Referans elektrot ve hazırlanan elektrot ile oluşan hücrede, her seferinde farklı anyonlara ait kalibrasyon serisine daldırılarak kaydedilen potansiyel değerleri, Bölüm 2.6.2'de verilen formül yardımıyla SSM ile seçicilik katsayıları hesaplandı.

### 3.5.4 Analitik uygulama

Optimum bileşimde hazırlanan karbon pasta elektrodun analitik performansı, iki farklı titrasyon kullanılarak bulundu. Bu titrasyonların ilkinde  $1,0 \times 10^{-3}$  M NaSCN çözeltisi ile  $2,0 \times 10^{-2}$  M  $AgNO_3$  çözeltileri titre edildi. Dönüm noktalarından sarfedilen  $AgNO_3$  hacmine karşılık gelen eşdeğer tiosiyanat miktarları bulundu. Bu işlem beş tekrar sonucunda hesaplanan tiosiyanat değerlerinin ortalama değeri olarak verildi. İkinci olarak hazırlanan veteriner ilacı stok çözeltisinden alınan 25,0 mL'lik kısımlar 50,0 mL'ye seyreltilerek  $2,0 \times 10^{-2}$  M standart  $AgNO_3$  çözeltisi ile titre edildi. Dönüm noktasındaki harcanan  $AgNO_3$  çözeltisinden 1,0 g ilacın içerisindeki hesaplanan tiosiyanat miktarı,

beyan edilen değer ile karşılaştırıldı. Bu işlem altı kez tekrarlandı ve sonuçlar aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanarak yüzde geri kazanım değeri hesaplandı.

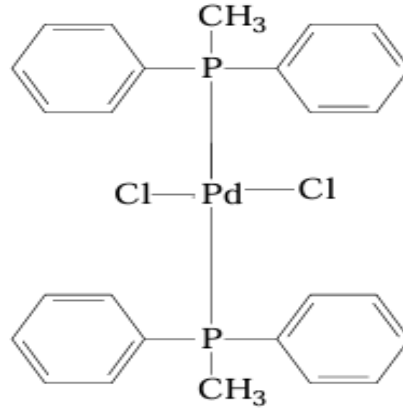
$$\% \text{ Geri kazanım} = \frac{m_{deneysel}}{m_{bilinen}} \times 100$$

Hesaplanan geri kazanım değerlerinin bilinen değerle uyumluluğu, t-testi kullanılarak % 95 güven seviyesinde olarak değerlendirildi.



#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmanın amacı, iyonofor olarak diklorobis(metildifenilfosfin)palladyum(II) kompleksine (Şekil 4.1) dayalı yeni bir tiyosiyanat-seçici KPE'nin yapımında farklı nanokompozitlerin uygulanabilirliğinin gösterilmesidir. Bu iyonofor, daha önce Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda tamamlanan bir yüksek lisans çalışmasında (Aydın, 2019) kullanılmıştır. Bu çalışmada, önceki tiyosiyanat-seçici karbon pasta elektrodun yapımından farklı olarak, metal oksit nanopartiküllerinin etkileri incelenmiştir. Ayrıca, elektrot performansına çeşitli nanomalzemelerin, iletkenlik artırıcı maddelerin ve plastikleştirici türlerinin etkileri de araştırıldı.



**Şekil 4.1:** Tiyosiyanat-seçici karbon pasta elektrot yapımında kullanılan iyonoforun kimyasal yapısı.

Daha düşük ohmik dirençleri sağlamak için her bir karbon pasta bileşeninin yüzeyin direnci üzerindeki etkisi araştırıldı. Ayrıca çalışma koşullarının ve yüzey bileşenlerinin önerilen elektrodun performansına etkisi incelendi.

Karbon pasta bileşiminin etkisi araştırılarak elde edilen nanomalzemelerle modifiye edilmiş optimum bileşimdeki tiyosiyanat-seçici karbon pasta elektrodun cevap süresi, gözlenebilme sınırı, ömrü, eğimi, seçiciliği, çalışma aralığı, tekrarlanabilirliği, tekrar üretilebilirliği, pH'nın etkisi ve analitik olarak kullanılabilirliği araştırıldı. Ayrıca,

kronopotansiyometri ile elde edilen (E-t) eğrileri ve EES ile elde edilen Nyquist eğrileri incelenerek elektrot yüzeyi karakterize edildi. Elde edilen deney sonuçları aşağıda verildi.

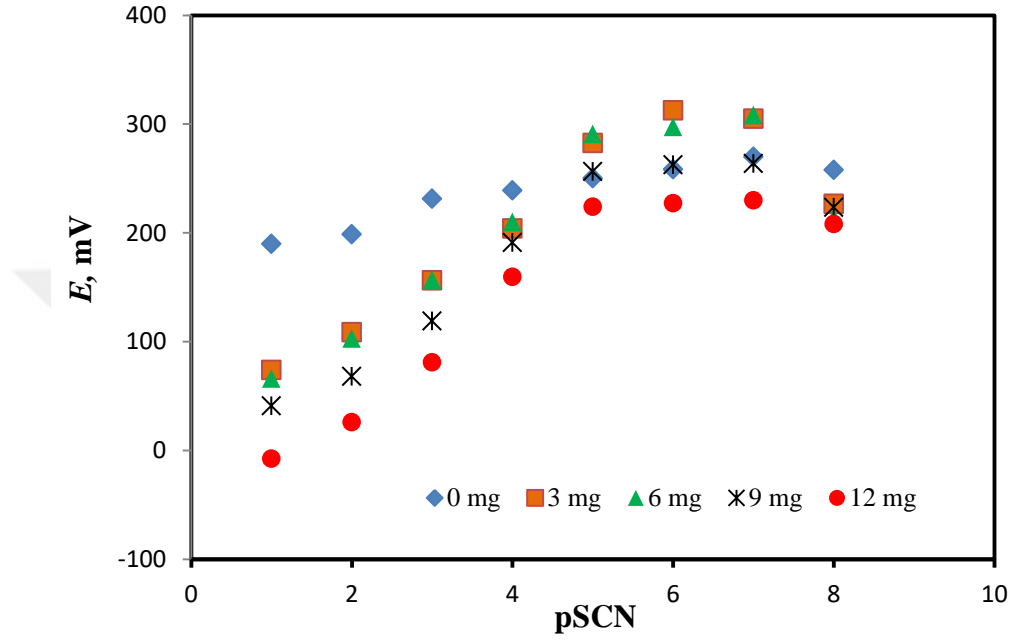
#### 4.1 Karbon Pasta Bileşiminin Optimizasyonu

KPE'ler, düşük ohmik dirençleri, yenilenebilir yüzeyleri ve kolay üretim özellikleriyle diğer elektrot tiplerine göre bazı avantajlar sunmaktadır (Shamsipur diğ, 2001; Gissera vd., 2004). Bu çalışma, Şekil 4.1'de gösterilen iyonoforu kullanarak, farklı karbon pasta bileşimleri ile tiyosiyanat-seçici KPE'ler (KPE0-KPE17) geliştirmeyi hedeflemektedir. Bu amaçla, karbon pasta bileşimine grafit tozu, iyonofor, plastikleştirici (*o*-NPOE), karbon nanotüpler (MWCNT) çeşitli iletkenlik arttırıcılar (THATPB, TBATPB, THPTPB) ve plastikleştiriciler (BEHS, BEHA, BEHF), metaloksit nanopartiküller (ZnO, SnO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) eklendi. Bu bileşenlerin elektrot cevabına etkisi, Çizelge 4.1'de özetlendi.

##### 4.1.1 İyonofor miktarının etkisi

İSE'lerin potansiyometrik cevabını etkileyen en önemli faktör, elektroaktif yüzey üzerindeki iyonofor miktarıdır. Bu nedenle, karbon pasta bileşiminde iyonoforun etkisini incelemek için, % 0 - 40 arasında değişen miktarlarda iyonofor ilave edilerek KPE0 - KPE4 nolu elektrotların doğrusal çalışma aralığı ve regresyon katsayıları incelendi. İlk olarak grafit tozu, *o*-NPOE içerip hiç iyonofor içermeyen (% 0) KPE0 elektrodun, çalışma aralığı  $1,0 \times 10^{-4}$  -  $1,0 \times 10^{-1}$  M ve eğimi  $18,3 \pm 3,3$  mV/pSCN; % 10 (a/a) iyonofor içeren (a/a) KPE1 elektrodun çalışma aralığı  $1,0 \times 10^{-5}$  -  $1,0 \times 10^{-1}$  ve eğimi  $51,2 \pm 2,6$  mV/pSCN; % 20 (a/a) iyonofor içeren KPE2 elektrodun çalışma aralığı ise  $1,0 \times 10^{-5}$  -  $1,0 \times 10^{-1}$  eğimi  $55,7 \pm 3,7$  mV/pSCN olarak bulundu. % 30 (a/a) ve % 40 (a/a) iyonofor içeren KPE3 ve KPE4 elektrodun çalışma aralığı aynı kalırken, KPE4 elektrodun eğimi ve R<sup>2</sup> değeri arttı. Hazırlanan KPE0 - KPE4 karşılaştırıldığında en iyi sonucu veren % 40 iyonofor içeren KPE4 elektrodun eğimi  $59,6 \pm 3,8$ , çalışma aralığı  $1,0 \times 10^{-5}$  -  $1,0 \times 10^{-1}$  ve R<sup>2</sup> değeri 0,9814 bulundu. Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi yüksek oranda (% 40) iyonofor içeren KPE, Nernstian'a yakın bir cevap ve daha iyi bir R<sup>2</sup> değeri gösterdiğinden bu miktardan fazlasının kullanılmasına gerek görülmedi. Elektrot cevabındaki iyileşmenin, iyonofor miktarı arttıkça pasta bileşimindeki iyonoforun tiyosiyanatla etkileşim merkezlerinin artmasından kaynakladığı söylenebilir. Ayrıca, daha düşük iyonofor içeren pastalarla hazırlanan elektrotların cevabındaki nispeten düşük olan eğim ve R<sup>2</sup> değerlerinin grafit

miktarı fazla olduğu için iyonoforun tiyosiyanatla etkileşen aktif uçlarının kapanmasına neden olduğu düşünülebilir. % 40 oranında iyonofor kullanıldığında grafit miktarı daha az olduğu için bu engelin ortadan kalkmasının bir sonucu olarak daha yüksek  $R^2$  değeriyle Nernstian eğime uygun bir davranış gösterdiği gözlemlendi. Bu yüzden, sonraki aşamalar iyonofor miktarı % 40 seviyesinde sabit tutuldu.



**Şekil 4.2:** Tiyosiyanat-seçici karbon pasta elektrodun potansiyometrik cevabına iyonofor miktarının etkisi.

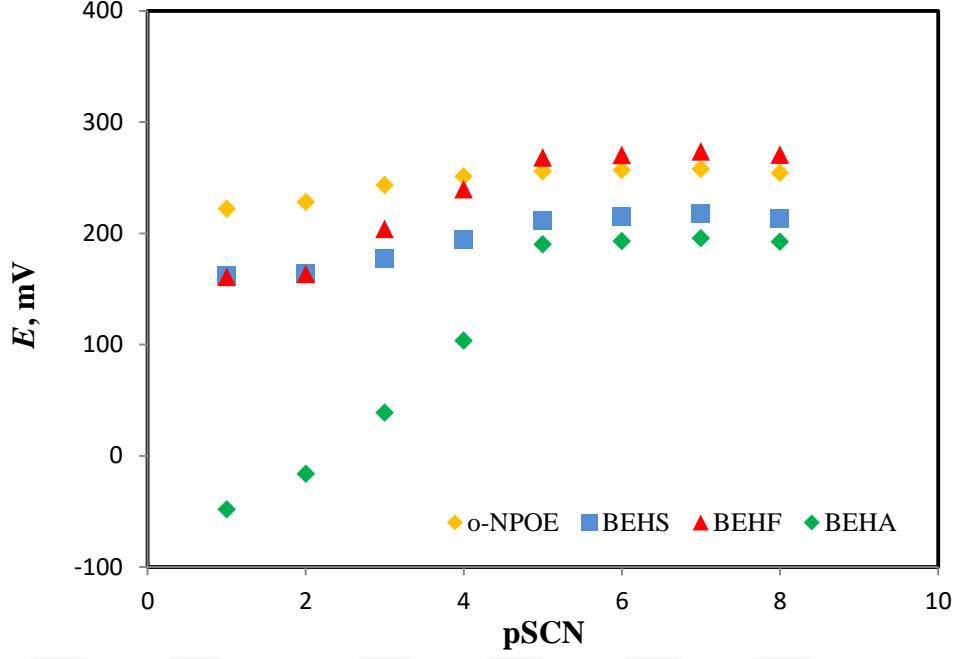
Çizelge 4.1: Karbon pasta bileşiminin elektrodun performans özellikleri üzerindeki etkisi.

| Elektrot ismi <sup>b</sup> | Karbon pasta bileşimi, % (w/w) <sup>a</sup> |        |                     |                                     | Performans özelliği            |                               |  |                               |
|----------------------------|---|--------|---------------------|-------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|--|-------------------------------|
|                            | İyonofor                                    | Grafit | İletkenlik Artırıcı | NP                                  | Plastikleştirici, <sup>c</sup> | Eğim <sup>d</sup> , (mV/pSCN) | DÇA (M)                                    | R <sup>2</sup> , <sup>e</sup> |
| KPE0                       | 0   | 100    | -                   | -                                   | <i>o</i> -NPOE                 | 18,3±3,3                      | 1,0×10 <sup>-4</sup> -1,0×10 <sup>-1</sup> | 0,9371                        |
| KPE1                       | 10  | 90     | -                   | -                                   | <i>o</i> -NPOE                 | 51,2±2,6                      | 1,0×10 <sup>-5</sup> -1,0×10 <sup>-1</sup> | 0,9772                        |
| KPE2                       | 20  | 80     | -                   | -                                   | <i>o</i> -NPOE                 | 55,7±3,7                      | 1,0×10 <sup>-5</sup> -1,0×10 <sup>-1</sup> | 0,9792                        |
| KPE3                       | 30  | 70     | -                   | -                                   | <i>o</i> -NPOE                 | 54,4±2,4                      | 1,0×10 <sup>-5</sup> -1,0×10 <sup>-1</sup> | 0,9607                        |
| KPE4                       | 40  | 60     | -                   | -                                   | <i>o</i> -NPOE                 | 59,6±3,8                      | 1,0×10 <sup>-5</sup> -1,0×10 <sup>-1</sup> | 0,9814                        |
| KPE5                       | 40  | 60     | -                   | -                                   | BEHA                           | 10,2±1,6                      | 1,0×10 <sup>-4</sup> -1,0×10 <sup>-1</sup> | 0,9668                        |
| KPE6                       | 40  | 60     | -                   | -                                   | BEHS                           | 12,8±2,2                      | 1,0×10 <sup>-5</sup> -1,0×10 <sup>-1</sup> | 0,9407                        |
| KPE7                       | 40  | 60     | -                   | -                                   | BEHF                           | 29,1±1,6                      | 1,0×10 <sup>-5</sup> -1,0×10 <sup>-1</sup> | 0,9561                        |
| KPE8                       | 40  | 23,3   | 36,7 THATFB         | -                                   | <i>o</i> -NPOE                 | 56,1±1,8                      | 1,0×10 <sup>-6</sup> -1,0×10 <sup>-1</sup> | 0,9882                        |
| KPE9                       | 40  | 30     | 30 TBATFB           | -                                   | <i>o</i> -NPOE                 | 47,5±2,3                      | 1,0×10 <sup>-5</sup> -1,0×10 <sup>-1</sup> | 0,9891                        |
| KPE10                      | 40  | 35     | 25 TFFTFB           | -                                   | <i>o</i> -NPOE                 | 58,9±0,9                      | 1,0×10 <sup>-5</sup> -1,0×10 <sup>-1</sup> | 0,9843                        |
| KPE11                      | 40  | 13,3   | 36,7 THATFB         | 10 MWCNT                            | <i>o</i> -NPOE                 | 77,6±0,6                      | 1,0×10 <sup>-5</sup> -1,0×10 <sup>-1</sup> | 0,9604                        |
| KPE12                      | 40  | 13,3   | 36,7 THATFB         | 10 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | <i>o</i> -NPOE                 | 65,6±1,5                      | 1,0×10 <sup>-5</sup> -1,0×10 <sup>-1</sup> | 0,9784                        |
| KPE13                      | 40  | 13,3   | 36,7 THATFB         | 10 SnO <sub>2</sub>                 | <i>o</i> -NPOE                 | 50,8±1,8                      | 1,0×10 <sup>-5</sup> -1,0×10 <sup>-1</sup> | 0,9987                        |
| KPE14                      | 40  | 13,3   | 36,7 THATPB         | 10 ZnO                              | <i>o</i> -NPOE                 | 69,783                        | 1,0×10 <sup>-6</sup> -1,0×10 <sup>-1</sup> | 0,975                         |
| KPE15                      | 40  | 13,3   | 36,7 THATFB         | 10 Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>   | <i>o</i> -NPOE                 | 59,7±0,6                      | 1,0×10 <sup>-6</sup> -1,0×10 <sup>-1</sup> | 0,9943                        |
| KPE16                      | 40  | 20,1   | 36,7 THATFB         | 3,2 Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>  | <i>o</i> -NPOE                 | 57,4±1,3                      | 1,0×10 <sup>-6</sup> -1,0×10 <sup>-1</sup> | 0,9753                        |
| KPE17                      | 40  | 6,7    | 36,7 THATFB         | 16,6 Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | <i>o</i> -NPOE                 | 59,7±2,9                      | 1,0×10 <sup>-6</sup> -1,0×10 <sup>-1</sup> | 0,9781                        |
| KPE18                      | 0   | 63,3   | 36,7 THATFB         | -                                   | <i>o</i> -NPOE                 | 48,6±3,6                      | 1,0×10 <sup>-4</sup> -1,0×10 <sup>-1</sup> | 0,9982                        |

<sup>a</sup>toplam karbon pasta kütlesi = 30 mg, <sup>b</sup> Bu çalışmada kullanılan farklı bileşimlerle hazırlanmış karbon pasta elektrot isimlerinin kısaltmaları, iyonoforun mol sayısının %70'i, <sup>d</sup> 95 CL x ± ts/√N (N=5, t<sub>c</sub> =2.78), <sup>e</sup> Doğrusal çalışma aralığı, <sup>f</sup> Regresyon katsayısı

#### 4.1.2 Plastikleştirici türün etkisi

Plastikleştiriciler, eklendikleri malzemenin esnekliğini akışkanlığını artıran ve iyonoforlara hareketlilik sağlayan katkı malzemeleridir. Geleneksel karbon pasta elektrotlarında, grafit tozunun diğer bileşenlerle mekanik olarak bağlanması için nujol, olefin yağı ve parafin yağı, gibi bağlayıcılar kullanılır (Švancara ve diğ, 2008). Bu organik bağlayıcılar, karbon pasta bileşenlerinin homojen bir şekilde dağılmasını ve bir araya gelmesini sağlar. Ancak, membran elektrotlarında yaygın olarak kullanılan *o*-NPOE gibi plastikleştiriciler de bu amaç için etkili birer alternatiftir. Literatürde, *o*-NPOE ve diğer plastikleştiricilerin kullanıldığı karbon pasta elektrotları ile ilgili çalışmalar bulunmaktadır (Abdel-Haleem ve diğ, 2016; Ertürün, 2017; Khalil ve diğ, 2017; Abdel-Haleem ve diğ, 2018). Plastikleştiricilerin karbon pastanın polaritesini artırarak, bileşenlerin homojen dağılımını kolaylaştırdığı ve iyon hareketliliğini iyileştirdiği membran elektrotlarındaki gözlemlerden yola çıkarak, bu tez çalışmasında, bağlayıcı sıvı türü olarak *o*-NPOE (KPE4) dışında BEHA (KPE5), BEHS (KPE6), BEHF (KPE7) olmak üzere üç farklı plastikleştiricinin elektrot cevabına etkisi araştırıldı (Çizelge 4.1). Çizelge 4.1’de sunulan sonuçlar, BEHA ile üretilen elektrodun çalışma aralığında daralma ( $1,0 \times 10^{-4}$  -  $1,0 \times 10^{-1}$  M) ve eğiminde bir düşüş ( $10,2 \pm 1,6$  mV/pSCN) gösterdiğini ortaya koymaktadır. BEHS (KPE6) ve BEHF (KPE7) ile hazırlanan elektrotların, KPE4 elektroduyla karşılaştırıldığında benzer bir çalışma aralığında ancak eğiminin oldukça düşük olduğu görüldü. Plastikleştirici türünün çalışma aralığı üzerindeki etkisini incelemek için yapılan deneylerde, tiyosiyanat-seçici karbon pasta elektrotlarda kullanılan farklı plastikleştiricilerin çalışma aralığını anlamlı ölçüde değiştirmedeği gözlemlendi. Bu sebeple, geliştirilen tiyosiyanat-seçici elektrodun pasta bileşiminde karar verilen uygun bağlayıcı sıvısının Nernstian’a en yakın eğimi veren *o*-NPOE olması, çalışmanın KPE’lerin üretiminde plastikleştirici kullanımıyla ilgili başka bir örnek olarak literatüre katkı sağlayabileceği söylenebilir (Aslaner ve diğ; 2022; Muratoğlu ve diğ, 2018).



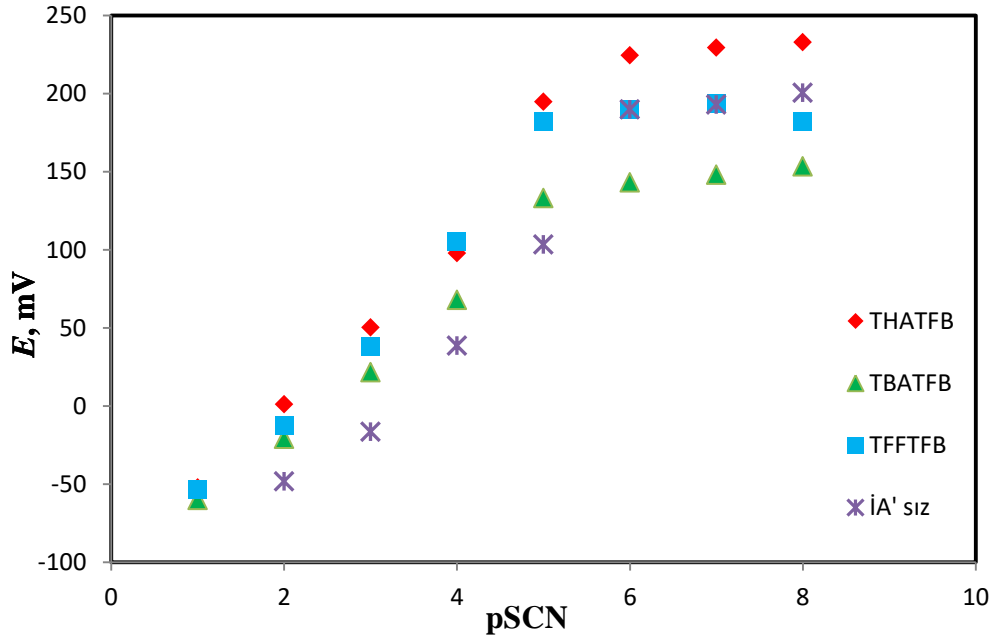
**Şekil 4.3:** Tiyosiyanat-seçici karbon pasta elektrodun potansiyometrik cevabına plastikleştirici türünün etkisi.

#### 4.1.3 İletkenlik artırıcı türün etkisi

Elektrodun yüzey bileşenlerine katkı maddelerinin dahil edilmesinin ohmik direnci azalttığı, analit çözelti-elektrot arayüzünde iyon değişim kinetiğini katalize ettiği ve diğer iyonların girişimini azaltarak elektrodun Nernstian cevabını iyileştirdiği belirtilmiştir [Benvidi ve ve diğ, 2011; Khalil ve diğ, 2017). %40 iyonofor ve *o*-NPOE içeren karbon pasta elektrodun eğimi Nernstian'a yakın bulunduğundan, lipofilik katkı maddesi ve MONP'lerin elektrot performansı üzerindeki etkisi, KPE4'de olduğu gibi % 40 iyonofor miktarı sabit tutularak incelendi. Literatürde, iletkenlik artırıcıların miktarının genellikle iyonoforun mol sayısının % 70'ine kadar olabileceği belirtilmektedir (Schaller diğ, 1994). Karbon pasta bileşimine lipofilik bir katkı maddesi eklenmesi performans özelliklerine olumlu etki sağladığından % 60 oranında farklı tip lipofilik katkı maddesi uygulanmasına karar verildi. Elektrot KPE4'ün hem Nernst eğimi hem de DÇA dikkate alınarak performansı, üç farklı lipofilik katkı maddesiyle hazırlanan, THATFB'li (KPE8), TBATFB'li (KPE9) ve TFFTFB'li (KPE10) yeni elektrotlarla karşılaştırıldı. Bu elektrotlardan KPE9 ve KPE10 için aynı doğrusal çalışma aralığında (DÇA) ve eğimleri daha düşük bulunurken, KPE8'in on kat daha geniş ( $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$  M) derişim aralığında ve KPE4 gibi Nernstian'a yakın cevap verdiği gözlemlendi. THATFB'li KPE8 elektrodundaki bu olumlu gelişmeyle, tiyosiyanat duyarlılığını artırmak için denenecek nanokompozit bileşiminde % 40 iyonofor ve onun mol sayısının % 60'ı kadar THATFB

sabit tutuldu. THATFB kullanımının DÇA'yı genişletmiş olmasının yapısındaki anyonik grubun iyonofordaki halojenlerle yer değiştirmesi sonucunda oluşan yeni kompleks yapısıyla  $SCN^-$ 'nin daha kolay ve tersinir şekilde etkileşiminden kaynaklandığı düşünülebilir. Bu nedenle, karşılaştırma amacıyla iyonofor olmadan THATFB ile hazırlanan KPE18'in potansiyometrik cevabı incelendiğinde, üç hafta süreyle  $1,0 \times 10^{-5}$  -  $1,0 \times 10^{-1}$  M derişim aralığında 48,6 mV/pSCN'lik duyarlık göstermesi, iyonoforla birlikte kullanıldıklarında sinerjik etki göstererek hem duyarlılığın artmasına hem de  $R^2$  değeri bire daha yakın olacak şekilde DÇA'nın genişlemiş olmasına katkıda bulunduğu şeklinde yorumlandı.

Bu elektrotlardan KPE8 elektrodun Nernstian'a yakın eğim ve daha geniş çalışma aralığına sahip olmasından dolayı tiyosiyanat-seçici karbon pasta elektrodun bileşimine dahil edilecek en iyi iletkenlik artırıcı olarak THATFB olarak seçilmiştir.



**Şekil 4.4:** Tiyosiyanat-seçici karbon pasta elektrodun potansiyometrik cevabına iletkenlik artırıcı türünün etkisi.

#### 4.1.4 Nanomalzeme türü ve miktarının etkisi

Son yıllarda literatürde nanomalzemeler, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, termal ve elektriksel özellikler ile birim kütle başına yüksek yüzey/hacim oranı gibi çeşitli avantajlarından dolayı kullanılmaya başlanmıştır (Abbaspour ve Izadyar 2007; Guo ve diğ., 2011)

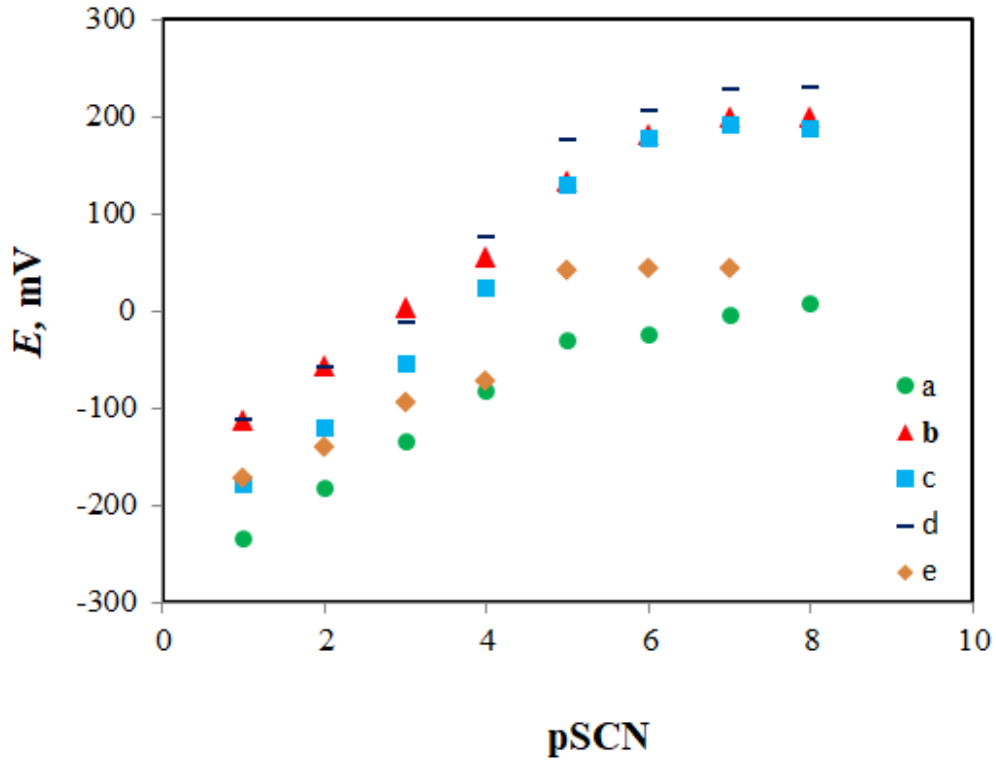
KPE8 elektrodunun performansını nanomalzeme kullanımının iyileştirip iyileştiremeyeceğini araştırmak için karbon pasta karışımına karbon nanotüp olarak MWCNT (KPE11) ve nanopartikül olarak da  $Al_2O_3$  (KPE12),  $SnO_2$  (KPE13),  $ZnO$  (KPE14),  $Co_3O_4$  (KPE15) eklendi (Çizelge 4.1). Elde edilen elektrotların kalibrasyon eğimleri ve çalışma aralıkları incelendiğinde, nanomalzemelerin elektrot performansı üzerinde belirgin bir etkiye sahip olduğu gözlemlendi. Bu bulgular, Çizelge 4.1’de özetlendi.

KPE11, KPE12, KPE13, KPE14 ve KPE15 elektrotlarının çalışma aralığı ve eğim açısından karşılaştırılması sonucunda, KPE11- KPE13 elektrotlarının  $1,0 \times 10^{-5}$  -  $1,0 \times 10^{-1}$  M çalışma aralığında hem süper Nernstian hem de Nernstian’dan düşük (sub-Nernstian) davranış sergiledikleri gözlemlendi (KPE11 için  $77,7 \pm 0,6$  mV/pSCN, KPE12 için  $65,6 \pm 1,5$  mV/pSCN, KPE13 için  $50,8 \pm 1,8$  mV/pSCN). KPE14 elektrodu, KPE15 elektroduyla karşılaştırıldığında aynı çalışma aralığında ( $1,0 \times 10^{-6}$  -  $1,0 \times 10^{-1}$  M) süper Nernstian davranış gösterse de (KPE14 için  $69,8$  mV/pSCN), yapılan deneylerin tekrarlanabilirliğinin düşük olması nedeniyle pasta bileşiminde  $ZnO$  nanopartikülleri yerine  $Co_3O_4$  nanopartiküllerinin kullanılması tercih edildi. Sonuç olarak, KPE15 elektrodunun en yüksek Nernstian eğim değerine sahip olduğu ( $59,7 \pm 0,6$  mV/pSCN) ve  $R^2$  değerinin 1’e en yakın olduğu göze alındığında, karbon pasta bileşimine  $Co_3O_4$  nanopartiküllerin eklenmesine karar verildi.

Metal oksit nanopartikül miktarının etkisi incelenirken farklı miktarlarda (1, 3 ve 5 mg)  $Co_3O_4$  eklenerek nanopartikül miktarının karbon pastanın bileşimi üzerindeki etkisi araştırıldı. Metal oksitlerin karbon pasta bileşimine katılmasıyla hazırlanan KPE16 ( $57,4 \pm 1$  mV/pSCN), KPE17 ( $59,7 \pm 2$  mV/pSCN), elektrotlarının  $1,0 \times 10^{-8}$  -  $1,0 \times 10^{-1}$  M tiyosiyanat çözeltilerindeki kalibrasyon eğimleri incelendiğinde doğrusal çalışma aralıklarının  $1,0 \times 10^{-6}$  -  $1,0 \times 10^{-1}$  M olduğu belirlendi (Şekil 4.4 ve Çizelge 4.2).

En iyi eğim ve  $R^2$  değeri 3 mg  $Co_3O_4$  NP içeren KPE15 elektrodunda gözlemlendi. Bu optimizasyon çalışmalarından hareketle MONP’lerin karbon pasta bileşimine dahil

edilmesinin elektrodun potansiyometrik tiyosiyanat duyarlılığının eğim açısından artmasına neden olduğu ve tekrarlanabilirlik sağladığı söylenebilir.



Şekil 4.5: MWCNT ve metaloksit nanopartiküllerinin tiyosiyanat-seçici karbon pasta elektrotlarının cevabına etkisi a: SnO<sub>2</sub>; b: Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; c: ZnO; d: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; e: MWCNT.

## 4.2 Karbon Pasta Elektrodun Potansiyel Cevabına Çalışma Koşullarının Etkisi

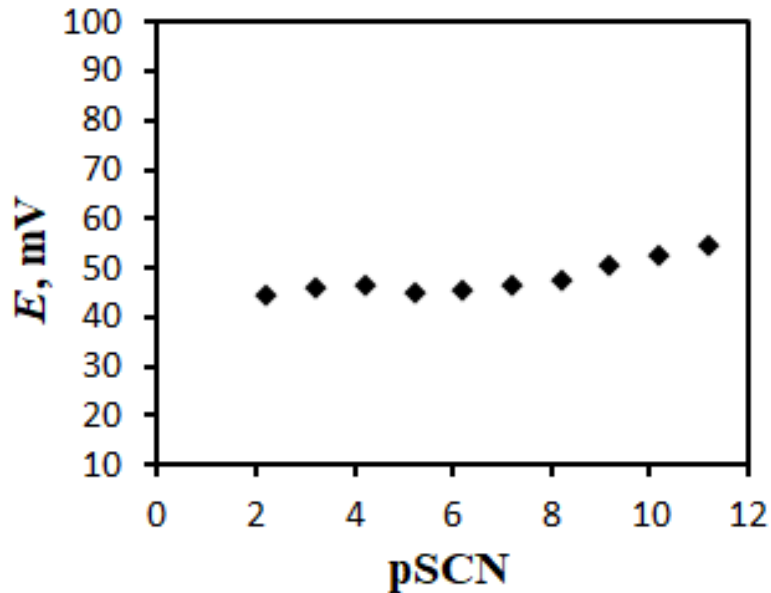
Nanomalzeme ile modifiye edilerek palladyum(II) kompleksi ile hazırlanan tiyosiyanat-seçici karbon pasta elektrotların optimizasyon çalışmaları sonucunda maksimum performansı % 13,3 grafit tozu, % 40 iyonofor, % 21,1 *o*-NPOE, % 36,7 THATFB ve % 10 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> grafit tozu içeren bir pasta bileşimi sergiledi. Çalışma koşullarının elektrot performansına etkisini araştırmak için, optimum bileşimde hazırlanan elektrodun (KPE15) farklı pH değerleri ve farklı şartlandırma çözeltilerindeki performansları değerlendirildi.

### 4.2.1 pH'nın etkisi

Palladyum(II) kompleksi gibi iyonofor olarak kullanılan metal komplekslerinin kararlılığı açısından ortam pH'ı belirleyici bir faktördür. Asidik ortamlarda, protonun metal iyonunun yerini alması kompleksin stabilitesini bozabilir ve iyonofor özelliğini kaybetmesine yol açabilir (Skoog vd., 1998). Bu çalışmada kullanılan palladyum(II)

kompleksi içeren optimum elektrodun E-pH grafikleri 0,1 M NaCl içeren BR çözeltilerinde, farklı pH değerlerinde (2,0-10,0) potansiyeller belirlenerek kaydedildi. (Şekil 4.5). Elektrodun potansiyel cevabında 2,0-7,0 pH aralığında ani bir değişiklik olmadığı, ancak pH 8,0-10,0 arasındaki bazik kısımda ihmal edilebilir bir potansiyel değişim gözlemlendi. Yani, iyonoforun geniş bir pH aralığında kararlılığını koruduğu söylenebilir. İyonoforun asidik ortamlarda pH'dan etkilenmemesi, palladyum iyonu ile yer değiştiren  $H^+$  iyonunun fosfor atomuna bağlanmasının güçlüğünden dolayı olduğu düşünüldü. Diğer taraftan elektrodun optimum çalışma pH'sını seçmek için farklı tampon çözeltileri ile MES: (pH 5,0; pH 6,0); TRİS: tris(hidroksimetil) aminometan hidroklorür; (pH 7,0) çalışıldı. Kalibrasyon grafiklerinin eğimleri ve doğrusal çalışma aralıkları karşılaştırıldı. Bunun için 0,1 M NaCl varlığında pH değeri 4,0 ile 7,0 aralığında değişen ortamlarda E-pSCN grafikleri oluşturuldu (Şekil 4.6). KPE15, pH 4,0'da ( $59,7 \pm 0,6$  mV/pSCN), 5,0'da ( $45,4 \pm 1,4$  mV/pSCN) ve 6,0'da ( $35,7 \pm 0,8$  mV pSCN) Nernstian eğimlerine sahipti, ancak pH 7,0' da elektrot Nernstian altı cevap gösterdi ( $23 \pm 1,4$  mV/pSCN).

Şekil 4.6'da görüldüğü gibi, en geniş çalışma aralığı pH 4,0'da ( $1,0 \times 10^{-6}$ – $1,0 \times 10^{-1}$  M) Nernstian'a yakın en iyi eğim  $59,7$  ve  $R^2$  değeri  $0,9943$  olarak bulundu. Tiyosiyanat-seçici optimum elektrodun en uygun çalışma koşulları için pH'sının  $4,0$  olduğu sonucuna varıldı.

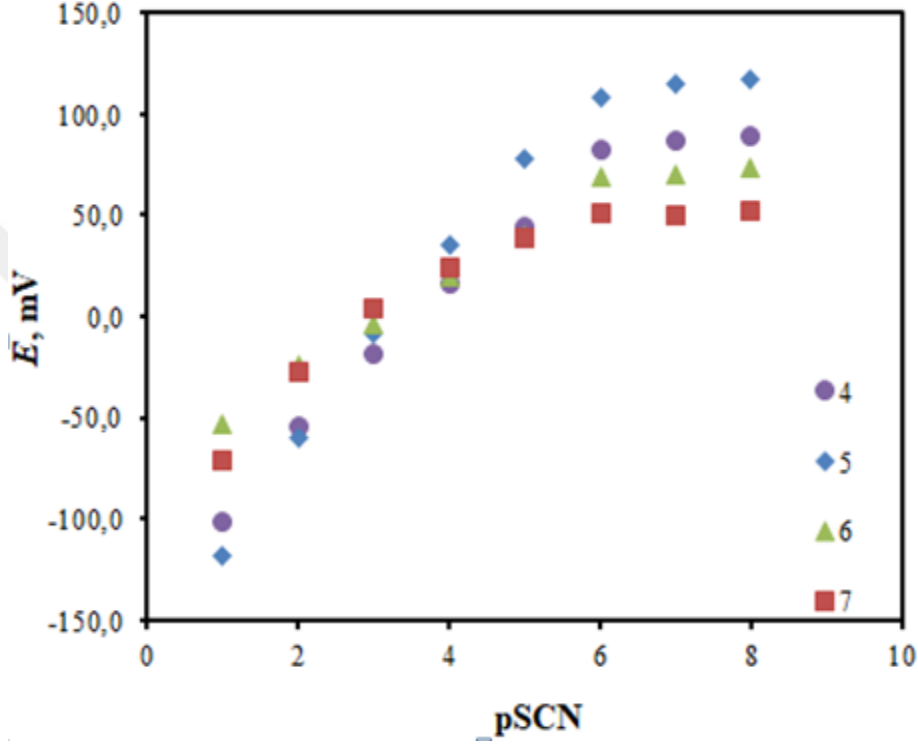


Şekil 4.6: Önerilen elektrodun potansiyometrik cevabına pH'nın etkisi.

**Çizelge 4.2:** Önerilen elektrodun performansına pH'nın etkisi.

| pH  | Eğim <sup>a</sup> , mV/pSCN | DÇA <sup>b</sup> , pSCN | R <sup>2</sup> |
|-----|-----------------------------|-------------------------|----------------|
| 4,0 | 59,7±0,6                    | 1-6                     | 0,994          |
| 5,0 | 45,4 ± 1,4                  | 1-6                     | 0,991          |
| 6,0 | 35,7 ± 0,8                  | 1-6                     | 0,996          |
| 7,0 | 23± 1,4                     | 1-5                     | 0,9425         |

% 95 CL  $\bar{x} \pm ts/\sqrt{N}$  (N=5,  $t_c = 2.78$ ), <sup>b</sup>DÇA:Doğrusal çalışma aralığı, R<sup>2</sup>: Regresyon katsayısı

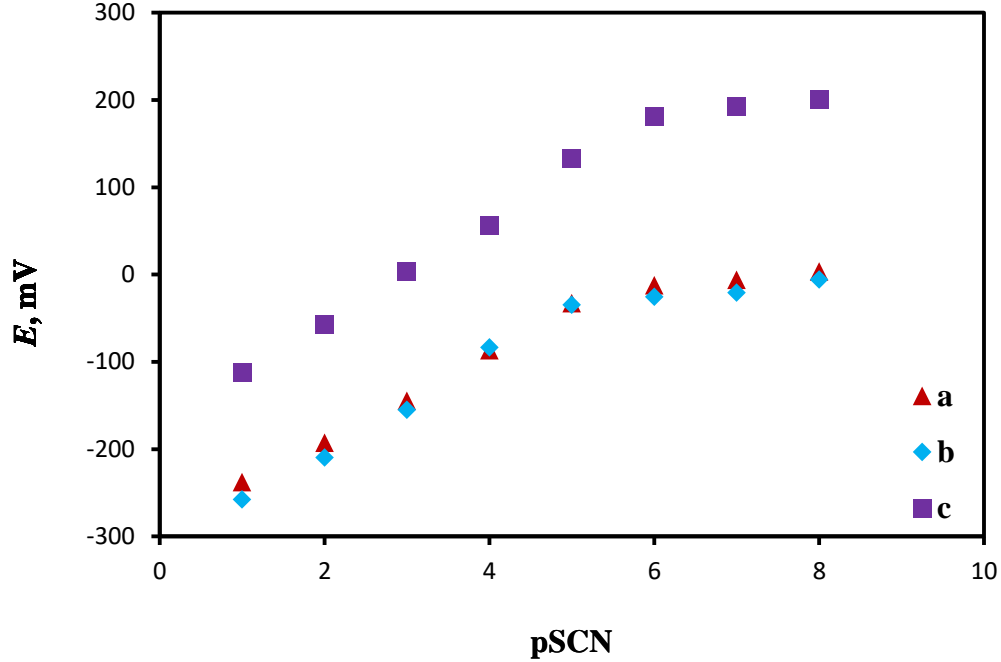


**Şekil 4.7:** Önerilen elektrodun farklı pH değerlerindeki kalibrasyon eğrileri.

#### 4.2.2 Şartlandırma çözeltisinin etkisi

İSE'lerin performansı, uygulanan şartlandırma çözeltisinden önemli ölçüde etkilenir. Bu nedenle, önerilen elektrodunun farklı şartlandırma çözeltilerinde gösterdiği davranışları incelemek, optimum koşulların belirlenmesi açısından önemlidir. Bu çalışmada, optimum tiyosiyanat-seçici elektrodun saf su,  $1,0 \times 10^{-3}$  M NaSCN ve  $1,0 \times 10^{-4}$  M NaSCN ile şartlandırılmasının etkileri incelemiştir. Elektrot kalibrasyon eğrileri Şekil 4.8'de gösterilmiş olup, elektrodun performans özelliklerine ait bilgiler Çizelge 4.3'de verildi. Kalibrasyon eğrilerinin eğimleri ve elektrotların çalışma aralıkları gözönüne alındığında en iyi sonuç,  $1,0 \times 10^{-4}$  M analit çözeltisi ile şartlandırıldığında elde edildi. Bu bulgu, literatürde rapor edilenlerle uyumludur; yani, elektrotların potansiyometrik ölçümlerden önce seyreltik bir analit çözeltisinde yeterli süre bekletilmesi, analit iyonu ile

elektrot arasındaki etkileşimi artırmaktadır (Lindner ve diğ, 1999; Konopka ve diğ, 2006; Morf ve diğ, 2009). Bu çalışmanın bulguları, uygun bir şartlandırma çözeltisinin seçimi ile elektrodun analit seçiciliğinin ve dolayısıyla kalibrasyon eğrisinin eğiminin iyileştirilebileceğini gösterdi.



Şekil 4.8: Şartlandırma çözeltilerinin önerilen elektrodun potansiyometrik cevabı üzerindeki etkisi Saf su; **b**.  $1,0 \times 10^{-3}$  M NaSCN; **c**.  $1,0 \times 10^{-4}$  M NaSCN.

Çizelge 4.3: Şartlandırma çözeltilerinin KPE15 elektrodunun performans özelliklerine etkisi.

| Performans Özellikleri        | Saf su   | $1,0 \times 10^{-3}$ M NaSCN | $1,0 \times 10^{-4}$ M NaSCN |
|-------------------------------|----------|------------------------------|------------------------------|
| Eğim <sup>a</sup> , mV/pSCN   | 51,6±1,1 | 57,2±0,9                     | <b>59,7±0,6</b>              |
| DÇA <sup>b</sup> , pSCN       | 1-5      | 1-5                          | <b>1-6</b>                   |
| R <sup>2</sup> , <sup>c</sup> | 0,9975   | 0,9957                       | <b>0,9943</b>                |

% 95 CL  $x \pm ts/\sqrt{N}$  (N=5, t=2,78), <sup>b</sup>DÇA:Doğrusal çalışma aralığı, <sup>c</sup>R<sup>2</sup> Regresyon katsayısı

### 4.3 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Sonuçları

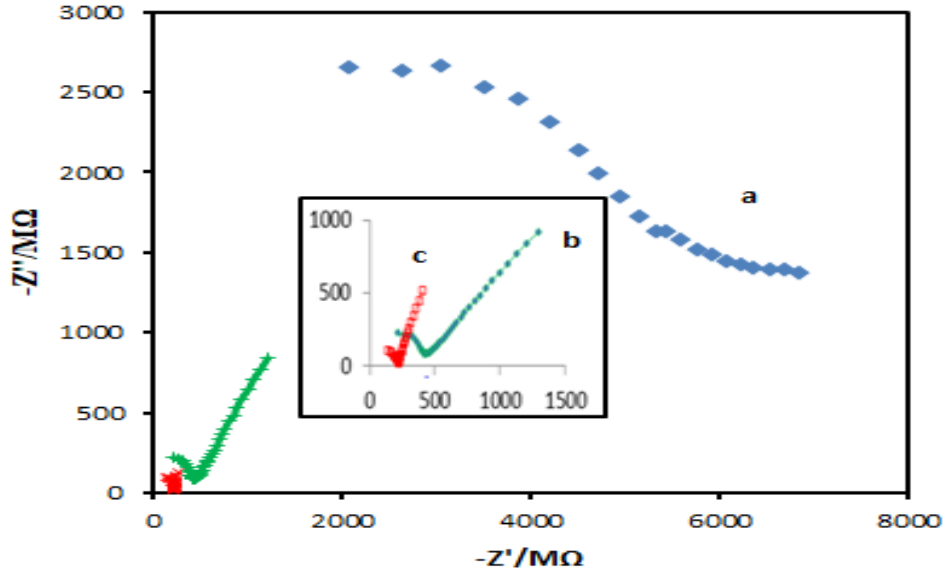
Mevcut çalışmada, optimum elektrodun elektrokimyasal davranışını araştırmak için Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EES) kullanılmıştır. EES, potansiyometrik iyon-seçici elektrotlar için elektrot yüzeyinin karakterizasyonu ve iletkenliği hakkında bilgi sağlayan bir yöntemdir (Guo ve diğ, 2011; Anderson ve Bühlmann, 2016). Önerilen KPE'nin nanokompozit yüzey bileşimindeki iyonofor ile tiyosiyanat arasındaki etkileşimi desteklemek ve katı-temaslı elektrot yüzeyinin

iletkenliğinde meydana gelen değişiklikleri gözlemek için 0,1 M NaCl içeren asetik asit/asetat tamponunda çeşitli tiyosiyanat çözeltilerinde ( $1,0 \times 10^{-6}$ ,  $1,0 \times 10^{-4}$ ,  $1,0 \times 10^{-2}$  M) elde edilen Nyquist eğrileri (Şekil 4.9, Şekil 4.10) etkileşim sonucunda elektrot yüzeyinin direncinde ve dolayısıyla katı temaslı elektrot yüzeyinin iletkenliğinde meydana gelen değişiklikleri gözlemek için kullanıldı. Elektrotlar için yüksek frekanslarda tamamlanamayan yarı dairesel eğriler gözlemlendi. Şekil 4.9 (a)' da 0,1 M NaCl olacak şekilde pH 4,0 asetik asit/asetat tamponunda hazırlanan  $1,0 \times 10^{-2}$  M NaSCN çözeltisine daldırılan ve sadece grafit ve bağlayıcı sıvı içeren karbon pasta elektrodun direncinin ne kadar yüksek olduğu görülmektedir. Pasta bileşimine sırasıyla iyonofor (Şekil 4.9 (b)) ve  $\text{CO}_3\text{O}_4$  NP katılması (Şekil 4.9 (c)) sonucunda elektrodun direncinin önemli derecede düştüğü ve yüzey iletkenliğinin arttığı anlaşıldı. Bu durum, hem, iyonoforun çözeltideki tiyosiyanat iyonlarıyla etkileşiminin gerçekleşmiş olduğunun ve iyon-seçici yüzeyin potansiyometrik cevap mekanizmasını desteklediğinin hem de, optimum KPE yüzey bileşiminde nanopartiküllerin varlığının, elektrot yüzeyinin direncini azaltarak daha hızlı kütle transferi sağlamasına katkıda bulunduğunun göstergesidir. Bu grafikler  $1,0 \times 10^{-1}$ - $1,0 \times 10^{-6}$  Hz frekans aralığında 0,005 V genlikli 0,2 V açık devre potansiyeli kullanılarak elde edildi.

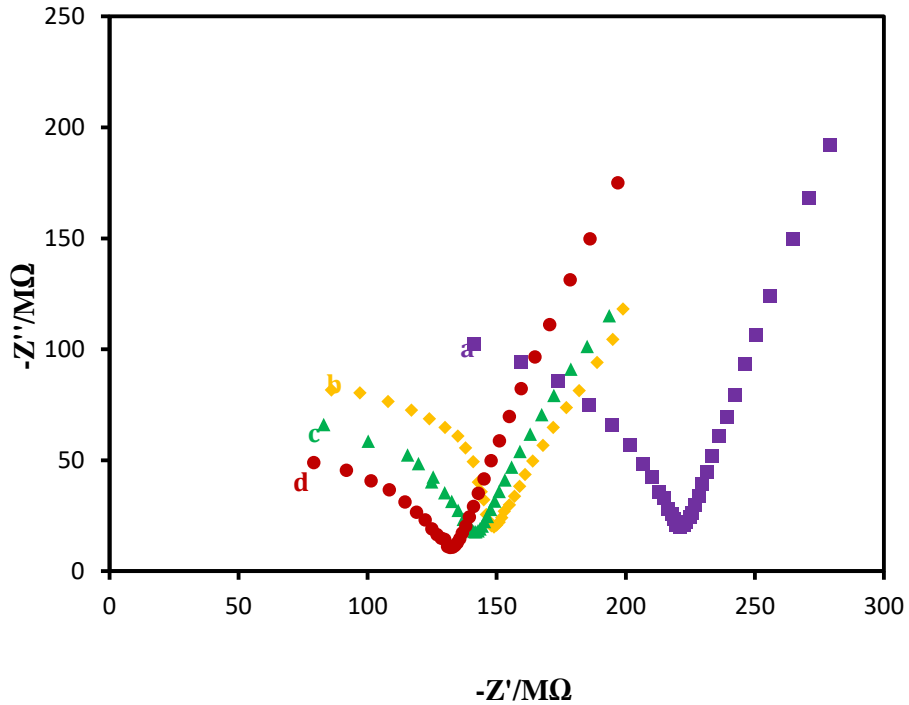
Nyquist eğrileri incelendiğinde, düşük frekanslarda tiyosiyanatın çözeltilerden elektroda difüzyonunu temsil eden doğrusal alanlar tespit edildi. Elektrot yüzeyindeki kütle transfer direncini yansıtan yarı dairesel yapılar yüksek frekanslarda belirlendi. Ancak bu kısımlar tam bir daire oluşturmadı. Bu yapıların boyutları karşılaştırıldığında iyonoforsuz elektrodun yarı dairesel kısmının, iyonoforlu elektroda göre daha geniş bir alana yayıldığı görüldü. Bu eğrilerin yarı dairesel kısımları ele alındığında, iyonoforsuz elektrodun eğrisinin, iyonoforlu elektroda göre daha büyük çapta olduğu görüldü.

Bir diğer empedans çalışmasında elde edilen Şekil 4.10'daki Nyquist eğrileri, nanomalzemelerle modifiye edilmiş tiyosiyanat seçici elektrodun membran iletkenliğinin, farklı tiyosiyanat derişimlerinin etkisi altında nasıl değiştiğini göstermektedir. Çözeltideki tiyosiyanat konsantrasyonundaki artış, Nyquist eğrilerindeki yarı dairesel kısımların çapında gözle görülür bir azalmaya yol açmıştır. Çözeltideki tiyosiyanat konsantrasyonundaki artışla yarı dairesel çapların daha da küçülmesi, palladyum(II) kompleksinin tiyosiyanat iyonuna karşı yüksek hassasiyetini göstermekte ve bu nedenle nanomalzemeli tiyosiyanat-seçici KPE yapımında başarılı bir şekilde kullanıldığını kanıtlamaktadır. İyonoforla analit arasında artan etkileşim sonucu yüzeyde analit

iyonların varlığı bir taraftan iletkenliğin artışı diğer taraftan da elektrodun yüksek tiyosiyanat duyarlılığını desteklemektedir.



**Şekil 4.9:** Farklı yüzey bileşimlerinde hazırlanan elektrotların 0,1 M NaCl'lü pH 4,0 ortamında  $1,0 \times 10^{-2}$  M NaSCN'de elde edilen Nyquist eğrileri (a) iyonoforsuz ve nanopartikülsüz (b) iyonoforlu ve nanopartikülsüz (c) iyonofor ve nanopartikül içeren.



**Şekil 4.10:** Önerilen elektrot için 0,1 M NaCl içeren pH 4,0 tampon ortamında (a) 0, (b)  $1,0 \times 10^{-6}$  (c)  $1,0 \times 10^{-4}$  ve (d)  $1,0 \times 10^{-2}$  M NaSCN çözeltilerinde Nyquist eğrileri.

#### 4.4 Hazırlanan Elektrodun Performans Özelliklerinin Belirlenmesi

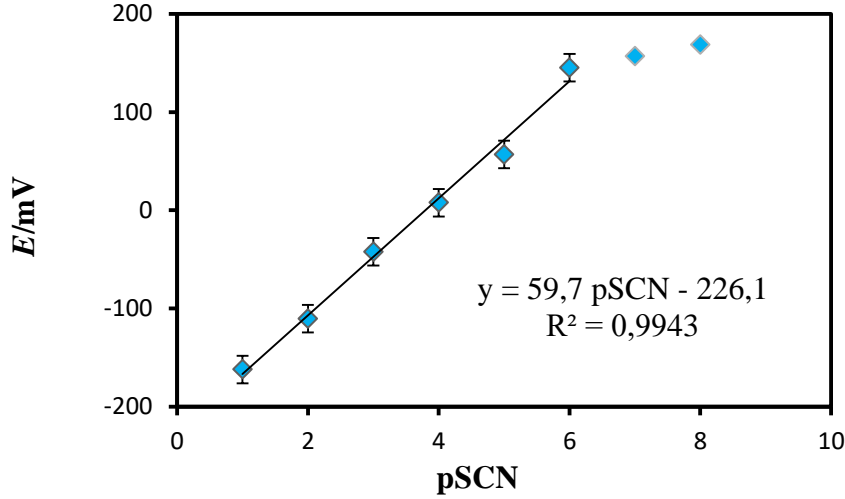
Nanopartiküllerle modifiye edilmiş karbon pasta elektrodun optimum çalışma koşulları (pH ve şartlandırma çözeltisi) tespit edildikten sonra, cevap süresi, ömür, çalışma aralığı, tayin sınırı, eğim, tekrarlanabilirlik, tekrar üretilebilirlik, seçicilik katsayıları ve analitik uygulama yeteneği gibi performans parametreleri ayrıntılı bir şekilde değerlendirildi. Elde edilen bulgular aşağıda sunuldu.

##### 4.4.1 Çalışma aralığı, eğim, gözlenebilme sınırı

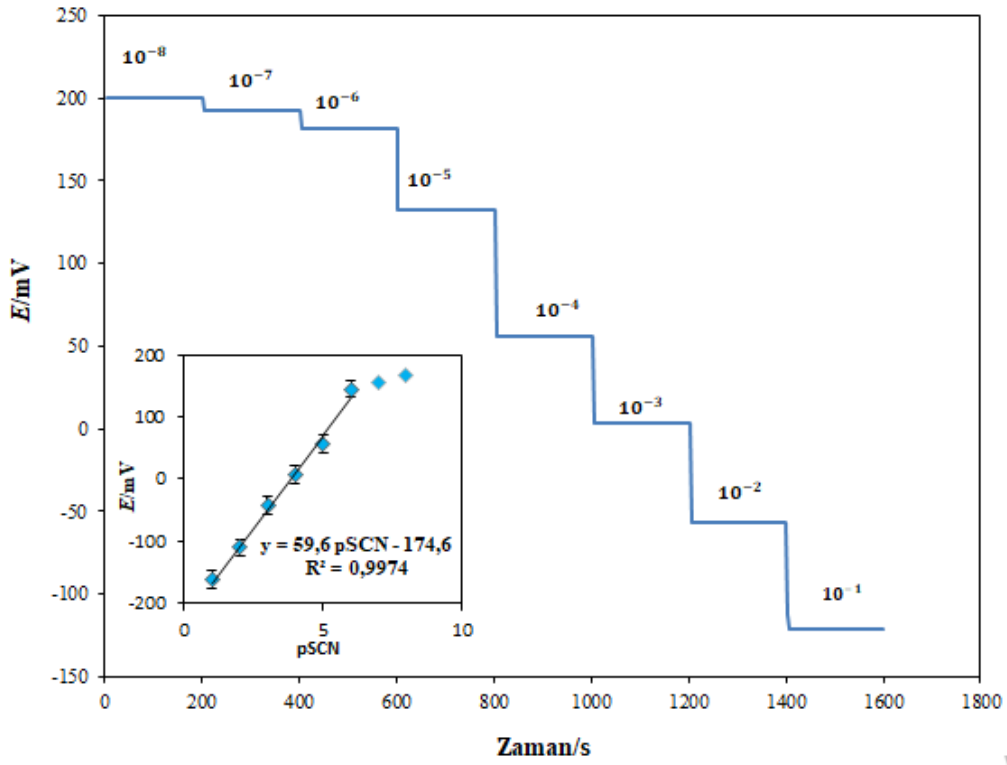
En iyi performansı gösteren optimum elektrodun eğimi, gözlenebilme sınırı ve doğrusal çalışma aralığı,  $1,0 \times 10^{-8}$  -  $1,0 \times 10^{-1}$  M konsantrasyon aralığında tiyosiyanat içeren bir dizi kalibrasyon çözeltisi kullanılarak belirlendi. Bu çözeltilerin potansiyelleri, pH-iyon metre ile ardışık olarak ölçüldü ve elde edilen veriler, tiyosiyanat iyonunun konsantrasyonunun eksi logaritmasına ( $-\log C_{SCN}$ ) karşı çizildi. Şekil 4.11’de beş tekrarlı deney sonucu ile oluşturulan kalibrasyon eğrisi, hata çubukları ile birlikte gösterilmiştir. Elektrodun kalibrasyon eğrisi, ayrıca kronopotansiyometrik verilerden yararlanılarak oluşturuldu. Tiyosiyanat ilaveleri, her seferinde 10 katlık bir konsantrasyon farkı yaratacak şekilde oksijensiz ortamda gerçekleştirildi. Hata çubukları ile birlikte sunulan kalibrasyon eğrisi, Şekil 4.12’de, beş tekrarlı ölçümler sonucunda elde edilmiştir. pH 4,0’da tiyosiyanat içeren çözeltilerdeki kronopotansiyometrik (E-t) verilerden oluşturulan kalibrasyon eğrileri kullanılarak Şekil 4.12’deki iç grafik elde edildi. Elde edilen veriler, tiyosiyanat ilavelerine karşı potansiyel değişimlerinin Nernstian davranışına yakın bir eğim gösterdiğini ortaya koydu. Kalibrasyon eğrilerinden elektrodun doğrusal çalışma aralığı (DÇA)  $1,0 \times 10^{-6}$  -  $1,0 \times 10^{-1}$  M olarak belirlendi. Hata çubuklarıyla birlikte verilen  $1,0 \times 10^{-6}$  -  $1,0 \times 10^{-1}$  M çalışma aralığına sahip bu eğride  $Co_3O_4$  NP’lerin dahil edilmesiyle hazırlanan optimum KPE’in eğimi kronopotansiyometrik verilerden beş tekrar için  $59,6 \pm 1,6$  mV/pSCN olarak hesaplandı. Bu değer, aynı çalışma aralığı için Şekil 3(a)’da verilen ve pH-iyon metreden kaydedilen potansiyel değerleriyle çizilen kalibrasyon eğrilerinin eğim ortalamasıyla ( $59,7 \pm 0,6$  mV/pSCN, N:5) çok uyumlu olduğu görüldü.

Elektrodun gözlenebilme sınırı, Origin ve Excel programları kullanılarak belirlendi. Kalibrasyon eğrisinin doğrusal kısmı ile doğrusal olmayan kısmının kesişim noktasındaki  $-\log C_{SCN}$  değeri, gözlenebilme sınırını hesaplamak için kullanıldı. KPE15’in gözlenebilme (LOD) ve alt tayin sınırları (LOQ) için, literatürde bildirilen IUPAC tavsiyelerine uygun olarak hesap yapıldı (Magnusson ve Örnemark, 2014). LOD’si

literatürdeki  $LOD=3S/eğim$  denklemine göre hesaplanarak  $1,4 \times 10^{-8}$  M bulunurken; LOQ, değeri  $LOQ=10S/eğim$  denklemine göre  $4,7 \times 10^{-8}$  M olarak hesaplandı. Burada S, optimum KPE'nin kalibrasyon eğrilerinde iki doğrusal kısım için kesişme noktalarının standart sapmasıdır.



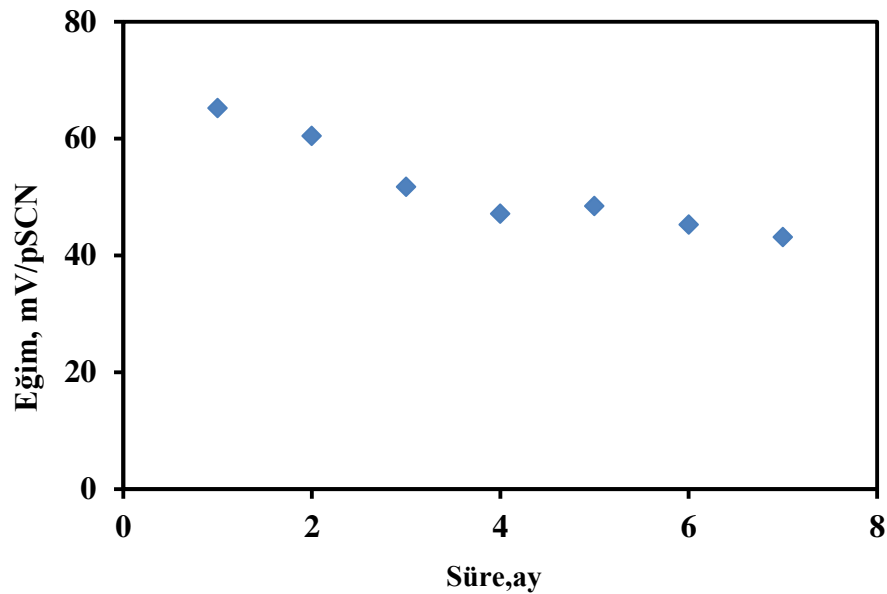
**Şekil 4.11:** Önerilen elektrodun pH-iyon metre ile elde edilen verilerle tiosiyanat konsantrasyonuna karşı potansiyel değişimini gösteren kalibrasyon eğrisi (N=5).



**Şekil 4.12:** Önerilen elektrodun pH 4,0'da 0,1 M NaCl'li ortamda NaSCN eklemeleriyle elde edilen potansiyel-zaman grafiği (içteki grafik, kronopotansiyometrik verilerle çizilmiş kalibrasyon eğrisi, N=5).

#### 4.4.2 Cevap süresi ve ömrü

İyon seçici elektrotların analitik uygulamalarda etkin bir şekilde kullanılabilmesi için kısa cevap sürelerine sahip olması istenen bir özelliktir. Elektrodun cevap süresi, Bölüm 3.5.2’de açıklandığı gibi, kalibrasyon çözeltilerinde iyonofor ile tiyosiyanat arasındaki dengeye ulaşma zamanı olarak, pH-iyon metreyle ölçülmüş ve kronopotansiyometrik E-t grafiği (Şekil 4.12) ile doğrulanmıştır. Grafiğin incelenmesi sonucunda, elektrodun her bir tiyosiyanat ilavesinin ardından dengeye ulaşma süresinin 5 saniyeden daha az olduğu gözlemlendi. Elde edilen sonuçlar ışığında tiyosiyanat-seçici karbon pasta elektrodun cevap süresinin, Çizelge 2.1’de verilen literatürdeki elektrotlardan iyi olduğu bulundu. Elektrodun ömrünü tespit etmek için elektrot  $1,0 \times 10^{-4}$  M NaSCN içinde şartlandırılarak günde günde en az 3 kez potansiyel değerler ölçülerek değişim olup olmadığı gözlemlendi. Elektrodun ömrü, katı temaslı nanokompozit elektrotun eğiminde belirgin bir değişiklik olana dek geçen süre olarak belirlendi Her gün için çizilen kalibrasyon eğrilerinin eğimleri ilk 2 ay Nernstian’a yakın, 2 ayı geçince Nernstian’dan saptığı gözlemlendi (Şekil 4.13). Bunun sonucunda önerilen elektrodun 2 aydan fazla süre kararlı kaldığı söylenebilir.



Şekil 4.13: Önerilen elektrodun ömrü (her ay için 5 eğimin ortalaması grafiğe geçirildi).

#### 4.4.3 Seçicilik katsayıları

İSE için seçicilik katsayısı, elektrodun hangi iyonları tercih ettiği ve hangi iyonların ölçüme müdahale etme olasılığının daha yüksek olduğunu gösteren bir ölçüttür. Farklı matris ortamlarındaki türlerin potansiyometrik olarak belirlemede elektrodun seçiciliği

uygulanabilirliği açısından önemli bir faktördür. Bu amaçla asetat, perklorat, bromür, iyodür, salisilat, florür, klorür, sitrat, nitrat, karbonat, sülfid, kromat, nitrit, varlığında önerilen KPE' nin potansiyometrik cevabı ölçülüp, SSM kullanılarak seçicilik katsayıları belirlendi ( $\log K_{SCN,X}^{pot}$ , X bozucu etki eden iyondur). Çizelge 4.4'de, farklı anyonların çözeltilerinde alınan potansiyel değerlerinden elde edilen kalibrasyon eğrilerinden (Bölüm 2.6.2'deki formül kullanılarak) hesaplanan seçicilik katsayıları sunuldu.

Çizelge 4.4'deki verilere göre önerilen elektrodun seçicilik sırası karbonat> salisilat> perklorat≈ iyodür> klorür> nitrat> nitrit> sülfid> bromür> asetat> florür olarak bulundu. Sabit girişim yöntemi ( $C_X: 1,0 \times 10^{-3}$  M) kullanılarak yaklaşık olarak elde edildi. Çizelge 4.4 ile ilgili olarak önerilen elektrodun karbonat, salisilat, iyodür ve perklorat anyonlarla girişim yaptığı, diğer anyonların çoğunun önemli bir müdahale etkisi yok denecek kadar az olduğu görüldü. İncelenen anyonlara karşı farklı seçicilik gösteren palladyum(II) kompleksinin bu davranışı, kompleks yapısındaki halojenür ile diğer anyonlar arasındaki farklı yer değiştirme kuvvetlerinden kaynaklanmaktadır.

Sonuç olarak, önerilen KPE perklorat, iyodür, salisilat ve karbonat iyonlarının bulunmadığı veya tiyosiyanat iyonundan daha düşük konsantrasyonda olduğu ortamlarda tiyosiyanatın potansiyometrik olarak belirlenmesinde etkili bir şekilde kullanılabileceği saptandı.

**Çizelge 4.4:** Modifiye edilmiş tiyosiyanat-seçici KPE'nin ayrı çözelti yöntemiyle bulunan seçicilik katsayıları.

| Bozucu anyon   | $\log K_{SCN,X}^{pot}$ | Bozucu anyon | $\log K_{SCN,X}^{pot}$ |
|----------------|------------------------|--------------|------------------------|
| $CO_3^{-2}$    | -0,3                   | $NO^{-2}$    | -2,4                   |
| Salisilat      | -1,1                   | $SO_3^{-2}$  | -2,7                   |
| $ClO_4^-$      | -1,3                   | $Br^-$       | -3,8                   |
| I <sup>-</sup> | -1,3                   | $CH_3COO^-$  | -5,6                   |
| $Cl^-$         | -1,8                   | $F^-$        | -5,9                   |

#### 4.4.4 Tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik

Optimum elektrodun tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik çalışmaları, aynı gün ardışık ölçümlerden elde edilen E-pSCN eğrilerinin eğimlerinin bağıl standart sapmasının hesaplanmasıyla gerçekleştirilmiştir. Üretilen optimum bileşimdeki karbon pasta elektrodun (KPE15) tekrarlanabilirlik ve yeniden üretilebilirlik özelliği (beş farklı KPE ile), elektrodun beş farklı kalibrasyon eğrisinden elde edilen eğimlerin ölçülmesiyle

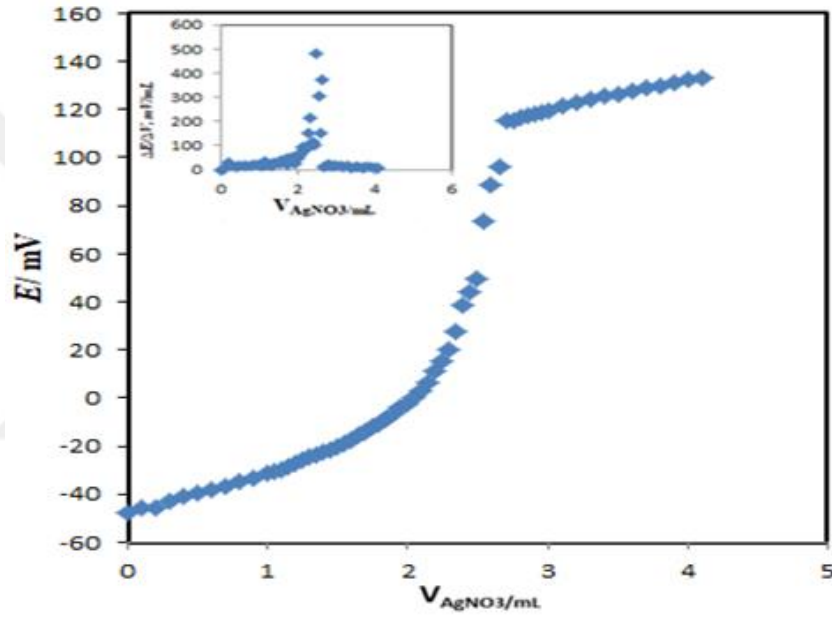
belirlendi. Her ölçüm için eğimlerin standart sapması hesaplanarak % 5'den az olduğu bulundu.

#### 4.4.5 Analitik uygulama

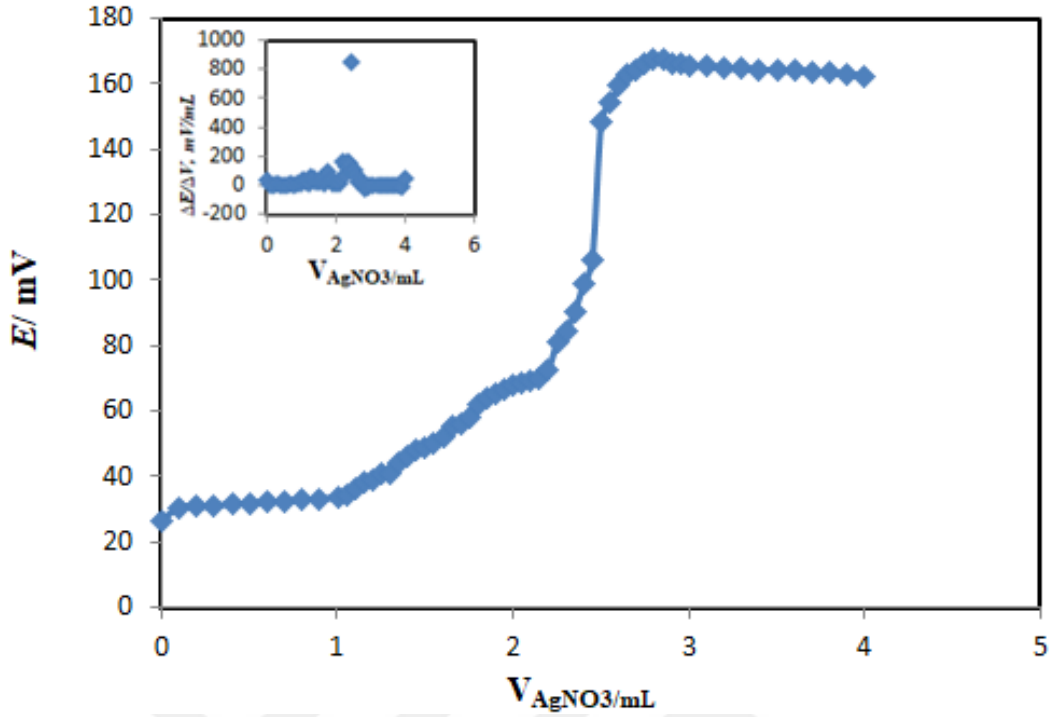
Geliştirilen tiyosiyanat-seçici karbon pasta elektrodun (KPE15) analitik uygulanabilirliği potansiyometrik titrasyonla değerlendirildi. Bu amaçla elektrodun analitik uygulanabilirliği iki farklı şekilde gösterildi. İlk olarak,  $1 \times 10^{-3}$  M standart NaSCN çözeltisi  $2 \times 10^{-2}$  M standart  $\text{AgNO}_3$  ile titre edildi. Daha sonra, bu titrasyon veteriner ilacı Medicavet oral çözelti tozu örneğinde bulunan tiyosiyanat içeriğini belirlemek için kullanıldı. Her analiz, beş kez tekrarlandı ve sigmoidal şeklindeki potansiyometrik titrasyon eğrileri birinci türev eğrileri ile birlikte (iç grafikler) Şekil 4.14 ve 4.15'de verildi. Potansiyeldeki ani değişim (sıçrama) kullanılarak dönüm noktaları belirlendi. Sıçramanın belirgin olmaması durumunda, birinci türev eğrilerinin ( $\Delta E/\Delta V$ ) maksimum noktaları dikkate alındı. Titrasyon eğrilerinin dönüm noktası civarındaki gözlenebilir sıçramalar optimum elektrodun gerçek numunelerde tiyosiyanatın potansiyometrik tayininde uygulanabileceğini gösterdi. Belirli miktarda alınan ilaç numunesi çözeltisinin standart  $\text{AgNO}_3$  çözeltisi ile titre edilmesi sonucunda tiyosiyanat miktarları hesaplandı. Beş tekrarlı ilaç tablet analizinin sonuçları (% 95 güven aralığında) yaklaşık %100 geri kazanım gösterdi (Çizelge 4.5). Elde edilen sonuçların güvenilirliğini artırmak amacıyla, deneysel bulguların ortalaması ile bilinen tiyosiyanat konsantrasyonu (28,5 mg/g ilaç) t-testi kullanılarak karşılaştırıldı. Önerilen elektrotla elde edilen tiyosiyanat konsantrasyonu ölçümlerinin ortalamasından hesaplanan deneysel t-değerleri ( $t_d$ ) % 95 GS'de serbestlik derecesi 6 için kritik t değeri ( $t_k=2,57$ ) ile karşılaştırıldı.  $t_d < t_k$  olduğundan, hesaplanan deneysel ortalamaların beyan edilen değerlerle anlamlı bir farklılık göstermediği, dolayısıyla sistematik bir hatanın bulunmadığı söylenebilir. Sonuç olarak, önerilen elektrodun, ilaçlardaki tiyosiyanatın potansiyometrik tayini amacıyla kullanılabileceği düşünüldü.

**Çizelge 4.5:** İlaç numunesindeki tiosiyanatın potansiyometrik tayini ve geri kazanım değerleri ( %95 GS'de N = 6,  $t_k = 2,57$ ).

| Deney                       | Numunedeki Tiosiyanat miktarı (mg) | Geri Kazanım, (%) |
|-----------------------------|------------------------------------|-------------------|
| 1                           | 27,9                               | 97,9              |
| 2                           | 28,5                               | 100               |
| 3                           | 28,5                               | 100               |
| 4                           | 28,3                               | 99,3              |
| 5                           | 28,3                               | 99,3              |
| 6                           | 28,1                               | 98,6              |
| $\bar{x} \pm ts/\sqrt{N}^a$ | $28,3 \pm 0,2$<br>$t_d = -2,12$    | $99,2 \pm 0,8$    |



**Şekil 4.14:** Önerilen elektrot kullanılarak  $1 \times 10^{-3}$  M NaSCN çözeltisinin  $2 \times 10^{-2}$  M standart  $AgNO_3$  çözeltisiyle titrasyonu.

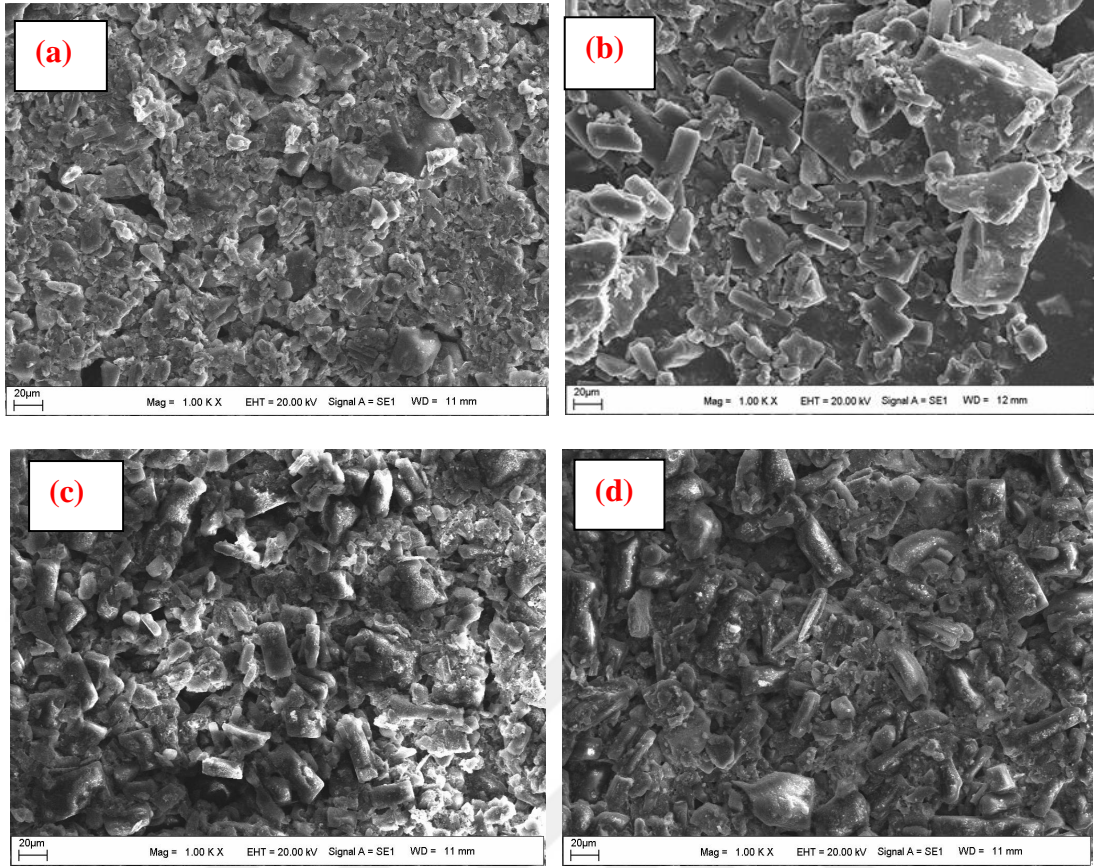


**Şekil 4.15:** Önerilen elektrot kullanılarak  $0,98 \times 10^{-3}$  M veteriner ilaç çözeltisinin  $2 \times 10^{-2}$  M standart  $\text{AgNO}_3$  çözeltisiyle titrasyonu.

#### 4.4.6 Yüzey karakterizasyon analizleri

##### 4.4.6.1 SEM analizleri

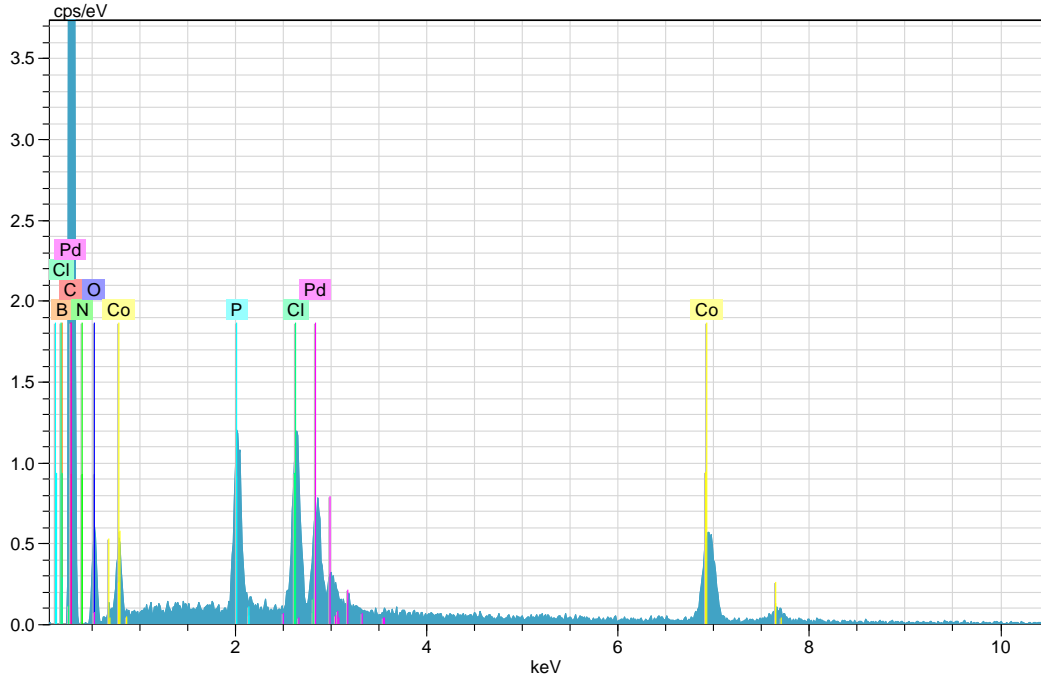
Bu çalışmada, elektrot yüzeylerinin karakterizasyonu için yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu (SEM) tekniği kullanıldı. İyonofor kullanılarak hazırlanan optimum bileşimdeki karbon pasta elektrot ile birlikte iyonoforsuz ve diğer bileşenlerin yüzeylerine ait SEM görüntüleri incelendi ve sonuçlar Şekil 4.16'de gösterildi. Aşağıdaki SEM görüntülerinden Şekil 4.16 (a) pürüzsüz olmayan ancak homojen dağılım gösteren plakaların olduğu iyonoforlu karbon pastaya aittir. Şekil 4.16 (a)'daki pasta bileşimine lipofilik katkı maddesi ve  $\text{Co}_3\text{O}_4$  NP katıldığında gözlenen belirgin kalın dikdörtgen plakalar ve üzerlerindeki küçük beyaz noktasal yapılar önemli farklılıklar olup sırasıyla THATFB ve NP'ye ait oldukları söylenebilir (Şekil 4.15 (b)). Ayrıca, Şekil 4.16 (a) ve 4.16 (b)'de gözlenen ince çubuksu yapıların Şekil 4.16 (c)'de gözlenmeyişi, bu yapıların iyonofora ait olabileceğini düşündürdü.



**Şekil 4.16:** Optimum miktarlara sahip bileşenleri içeren önerilen elektrodun SEM görüntüleri (a) iyonofor, grafit, plastikleştirici (b) iyonofor, plastikleştirici, grafit, iletkenlik arttırıcı (c) Önerilen elektrot bileşimi (d) iyonoforsuz.

#### 4.4.6.2 EDX analizleri

Gelişmiş bir mikroanalitik teknik olan enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX), genellikle SEM ile birlikte kullanılarak, numune yüzeyinin elementel bileşimini yarı-kantitatif ve yarı-kalitatif olarak belirler. EDX spektrumu, malzemedeki tüm bileşenlerin varlığını güçlü bir şekilde kimyasal yapılanmayı belirler (Şekil 15.9). Bu çalışmada hazırlanan optimum bileşime ait yüzeyin EDX analizindeki Palladyum (Pd) ve kobalt (Co) elementlerine ait yüksek yoğunluklu pikler, bu elementlerin yüzeydeki yüksek konsantrasyonlarını göstermektedir. Ayrıca diklorobis(metildifenilfosfin)palladyum(II) kompleksinin diğer bileşenleri olan klor (Cl) ve fosfor (P) elementlerinin ve tetrafenil amonyum boratın varlığını doğrulayan azot (N) ve bor (B) elementlerinin pikleri gözlenmiştir. Oksijen (O) ve karbon (C) pikleri ise yine tetrafenil amonyum borattan (önemli miktarda C ve O içerir), ve grafitten (saf C) kaynaklanmaktadır. Sonuç olarak, EDX analizleri yüzey bileşiminde yer alan bileşenlerin varlığını doğrulamaktadır.



Şekil 4.17: Optimum bileşime sahip bileşenleri içeren önerilen elektrodun EDX analizi.

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, ilk kez iyonofor olarak diklorobis(metildifenilfosfin) palladyum(II) kompleksinin kullanıldığı ve bu durum bilimiz dahilinde potansiyometrik tiyosiyanat-seçici elektrotlar arasında hiç rastlanmayan katı-temaslı nanokompozit elektrot olarak bir ilk olup yeni bir karbon pasta elektrot olduğunu göstermektedir.

Elektrodun performansını artırmak için farklı metaloksit nanopartiküllerin eklenmesi sırasında  $\text{Co}_3\text{O}_4$  NP ile hazırlanan optimum bileşime sahip elektrot (KPE15) için elde edilen kalibrasyon eğrilerinin çalışma aralığı aynı kalırken ( $1,0 \times 10^{-1}$ - $1,0 \times 10^{-6}$ ) eğiminin NP'siz KPE8'e göre  $56,1 \pm 1,8$  mV/pSCN 'den  $59,7 \pm 0,6$  mV/pSCN'ye artmasına katkı sağladığı açıktır. Ayrıca,  $R^2$  değerinin bire yaklaşmasıyla daha tekrarlanabilir potansiyel ölçümlerinin elde edilmesiyle, literatürde sunulan diğer elektrotlarla karşılaştırıldığında daha kısa cevap süresine ve daha uzun kullanım süresine sahip olmasına katkı sağladığı düşünülmektedir (Çizelge 5.1).

**Çizelge 5.1.** Optimum karbon pasta elektrodun performans özelliklerinin nanomalzemesiz elektrodunkıyla karşılaştırılması

|  | Eğim,<br>mV/pSCN | DCA,<br>pSCN                                | $R^2$  | pH | Cevap<br>süresi | Ömür |
|--|------------------|---|--------|----|-----------------|------|
| <b>KPE8</b>                                  | $56,1 \pm 1,8$   | $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ | 0,9882 | 4  | 5 s             | 1 ay |
| <b>Bu çalışmada önerilen<br/>KPE (KPE15)</b> | $59,7 \pm 0,6$   | $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ | 0,9943 | 4  | 5 s             | 2 ay |

Optimum bileşimli ve optimum koşullarda çalıştırılan KPE15 elektrodu, dikloro[1,1'-bis(difenilfosfin)ferrosen]palladyum(II) iyonofor içeren ancak nanomalzeme içermeyen KPE'lere göre, çizelgede de görüldüğü gibi, hem eğim hem de ömür (5-10 s'den 6 aya uzayan çalışma süresi) açısından belirgin bir performans artışı göstermiştir. Optimum bileşime sahip karbon pasta elektrodun performans özellikleri maddeler halinde aşağıda verilmiştir.

Sonuç olarak;

- Hazırlanan tiyosiyanat-seçici karbon pasta elektrodun optimum pasta bileşimi % 40 iyonofor, % 13,3 grafit, % 36,7 THATFB, % 10  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ve % 13,0 *o*-NPOE olarak belirlendi.

- Elektrot performansının pH ve şartlandırma çözeltisi bileşimine bağımlılığı incelenerek, optimum çalışma koşulları belirlendi. Bu koşullar, pH 4,0 ve  $1,0 \times 10^{-4}$  M NaSCN içeren bir çözelti olarak tespit edildi.
- Hazırlanan tiyosiyanat-seçici karbon pasta elektrot (KPE15),  $1,0 \times 10^{-6}$  -  $1,0 \times 10^{-1}$  M aralığında doğrusal bir potansiyometrik yanıt sergiledi. Eğim değeri  $59,7 \pm 0,6$  mV/pSCN olarak ölçüldü. Önerilen elektrot (KPE15), nanopartikül içermeyen (KPE8) elektroda kıyasla, dinamik çalışma aralığında önemli bir farklılık göstermezken, nanopartiküllerin ilavesinin eğim değeri üzerinde Nernstian değere yaklaşma anlamında olumlu bir etkisinin olduğu görüldü.
- Elektrodun yanıt süresi 5 saniye, ömrü ise 2 aydır.
- Ayrı çözelti yöntemi kullanılarak önerilen elektrodun seçicilik katsayıları belirlendi. Elde edilen sonuçlara göre, elektrodun seçicilik sırasının karbonat > salisilat > perklorat  $\approx$  iyodür > klorür > nitrat > nitrit > sülfid > bromür > asetat > florür olduğu bulundu. Bu seçicilik sırası incelendiğinde, karbonat ( $\text{CO}_3^{-2}$ ), perklorat ( $\text{ClO}_4^-$ ), iyodür ( $\text{I}^-$ ) ve salisilat anyonları haricindeki çoğu anyonun tiyosiyanat tayininde ihmal edilebilir derecede düşük bozucu etkiye sahip olduğu sonucuna varıldı.
- Önerilen optimum elektrodun seçicilik performansı incelendiğinde, daha düşük derişimlerde karbonat, salisilat, iyodür ve perklorat içeren veya bunların bulunmadığı veteriner ilaç örneği gibi gerçek numunelerde düşük miktarda tiyosiyanat içeriğinin potansiyometrik tayini için indikatör elektrot olarak tatmin edici sonuçlar verdiği görüldü.
- IUPAC önerisine göre hesaplanan LOD değerinin ( $1,4 \times 10^{-8}$  M), Çizelge 2.1' de verilen bazı PVC membran ve KPE'lerinkilerle karşılaştırıldığında en düşük derişimde bulunması önerilen elektrodun tiyosiyanat tayini için son derece uygun olduğu sonucunu destekledi.
- Aynı elektrot ile gerçekleştirilen ardışık ölçümler ve beş farklı KPE elektrodu ile yapılan potansiyometrik ölçümlerden oluşturulan kalibrasyon eğrilerinin eğimleri arasındaki bağıl standart sapmanın, % 5'den düşük bulunması elektrodun yüksek tekrarlanabilirliğe ve tekrar üretilebilirliğe sahip olduğunu ve dolayısıyla analitik uygulamalarda güvenilir bir performans sergilediğini gösterdi.
- Analitik tayinlerde elektrodun kullanımını değerlendirmek için, standart gümüş nitrat çözeltisi ile hem sodyum tiyosiyanat hem de veteriner ilacı çözeltilerinin

titrasyonu gerçekleştirildi. Veteriner ilacı örneğinde belirtilen tiyosiyanat değeri ile deneysel olarak elde edilen % geri kazanım sonuçları karşılaştırıldığında, yapılan ölçümlerin sonuçları birbirine yakın çıkması elektrodun tiyosiyanatın analitik belirlenmesinde indikatör elektrot başarılı bir şekilde kullanılabileceğini gösterdi.

- EES ölçümleri, karbon pasta bileşimindeki maddelerin ilave edilmesiyle Nyquist grafiklerinde yarı-dairesel bölümlerin çaplarında azalmalar olduğunu ortaya koydu. Bu azalma, nanomalzeme ve iletkenlik artırıcı ilavesinin elektrot direncini düşürdüğünü ve dolayısıyla iletkenliği artırdığını göstermektedir. Bu bulgu, nanomalzemelerin iyon-elektron transferini kolaylaştırdığı sonucunu desteklemektedir. Tiyosiyanat konsantrasyonunun artmasıyla birlikte bu yarı-dairesel bölümlerin çaplarında gözlenen daha da belirgin azalma ise, kullanılan palladyum(II) kompleksinin iyonofor olarak etkinliğini ispatladı. Bu durum, artan tiyosiyanat iyonlarının elektrot yüzeyinde toplanması ve böylece tiyosiyanat geçiş hızının artmasıyla ilişkilendirildi.

Sonuç olarak, nanomalzeme ile modifiye edilmiş tiyosiyanat-seçici karbon pasta elektrodun, hazırlandığı bu çalışmanın nanomaterial içeren tiyosiyanat-seçici karbon pasta çalışmalarının yok denecek kadar az olduğu literatüre değerli bir katkı sağlayacağı düşünüldü.

## KAYNAKLAR

- Abbaspour, A., Izadyar, A. (2007).** Carbon nanotube composite coated platinum electrode for detection of Cr(III) in real samples. *Talanta*, 71(2), 887–892.
- Abdel-Haleem FM, Saad M, Barhoum A, Bechelany M, Rizk MS (2018).** PVC membrane, coated-wire, and carbon-paste ion-selective electrodes for potentiometric determination of galantamine hydrobromide in physiological fluids. *Materials Science and Engineering C* 89,140-148.
- Abdel-Haleem, F. M., & Shehab, O. R. (2016).** Comparative Study of Carbon Paste, Screen Printed, and PVC Potentiometric Sensors Based on Copper-sulphamethazine Schiff Base Complex for Determination of Iodide–Experimental and Theoretical Approaches. *Electroanalysis*, 28(4), 800-807.
- Afkhami, A., Shirzadmehr, A., & Madrakian, T. (2014).** Improvement in performance of a hyoscine butylbromide potentiometric sensor using a new nanocomposite carbon paste: a comparison study with polymeric membrane sensor. *Ionics*, 20, 1145-1154.
- Afkhami, A., Soltani-Felehgari, F., & Madrakian, T. (2013).** Gold nanoparticles modified carbon paste electrode as an efficient electrochemical sensor for rapid and sensitive determination of cefixime in urine and pharmaceutical samples. *Electrochimica Acta*, 103, 125-133.
- Afkhami, A., Soltani-Felehgari, F., & Madrakian, T. (2014).** Highly sensitive and selective determination of thiocyanate using gold nanoparticles surface decorated multi-walled carbon nanotubes modified carbon paste electrode. *Sensors and Actuators B*, 196, 467-474.
- Agrawal Y. K. Bhatt, P. N. (1987).** Spectrophotometric Determination of Thiocyanate Following Complexation with Mercury(II) and N-Phenylbenzohydroxamic Acid. *Analyst*, 112(12), 1767-1769.
- Alizadeh, T., & Zargr, F. (2020).** Highly selective and sensitive iodide sensor based on carbon paste electrode modified with nanosized sulfate-doped  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Materials Chemistry and Physics*, 240, 122118.
- Amini, M. K., Rafi, A., Ghaedi, M., Habibi, M. H., & Zohory, M. M. (2003).** Bis (2-mercaptobenzoxazolato) mercury (II) and bis (2-pyridinethiolato) mercury (II) complexes as carriers for thiocyanate selective electrodes. *Microchemical Journal*, 75(3), 143-150.
- Amini, M.K., Shahrokhian, S., Tangestaninejad, S. (1999).** PVC-based cobalt and manganese phthalocyanine coated graphite electrodes for determination of thiocyanate. *Analytical Letters*, 32(14), 2737-2750.
- Anderson E.L., Bühlmann P., (2016).** Electrochemical impedance spectroscopy of ion-selective membranes: artifacts in two-, three-, and four-electrode measurements. *Analytical Chemistry*, 88(19), 9738-9745.

- Akhond, M., Absalan, G., Tafakori, A., & Ershadifar, H. (2016).** Simultaneous Determination of Thiocyanate and Oxalate in Urine using Carbon Ionic Liquid Electrode Modified with TiO<sub>2</sub>-Fe. *Analytical and Bioanalytical Chemistry Research*, 3(1), 73-86.
- Ardakani, M. M., Sadeghi, A., & Salavati-Niasari, M. (2005).** Highly selective thiocyanate membrane electrode based on butane-2, 3-dione bis (salicylhydrazonato) zinc (II) complex. *Talanta*, 66(4), 837-843.
- Arvand, M. Zanjanchi, M. A. ve Heydari, L. (2007).** Novel thiocyanate-selective membrane sensor based on crown ether-cetyltrimethyl ammonium thiocyanate ion-pair as a suitable ionophore. *Sensors and Actuators B*, 122, 301–308.
- Asefa, T., Duncan, C. T., & Sharma, K. K. (2009).** Recent advances in nanostructured chemosensors and biosensors. *Analyst*, 134(10), 1980-1990.
- Aslaner, S. İ., & Demirel Özel, A. (2022).** The use of nanocomposite approach in the construction of carbon paste electrode and its application for the potentiometric determination of iodide. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 153, 881-893.
- Atta, N. F., Galal, A., El-Ads, E. H., & Hassan, S. H. (2019).** Cobalt oxide nanoparticles/graphene/ionic liquid crystal modified carbon paste electrochemical sensor for ultra-sensitive determination of a narcotic drug. *Advanced Pharmaceutical Bulletin*, 9(1), 110-121.
- Ayanoğlu, M.N., Ertürün, H.E., Özel, A., Şahin, Ö., Yılmaz, M. ve Kılıç, E. (2015).** Salicylate ion-selective electrode based on a calix[4]arene as ionophore. *Electroanalysis*, 27(7), 1676-1684.
- Aydin, A. H. (2019).** Katı-temaslı ve PVC membranlı tiyosiyanat-seçici elektrot yapımında diklorobis (Metildifenilfosfin) palladyum (II)nin iyonofor olarak kullanılması (Yüksek Lisans Tezi). Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara .
- Bakker, E., & Meyerhoff, M. E. (2000).** Ionophore-based membrane electrodes: new analytical concepts and non-classical response mechanisms. *Analytica Chimica Acta*, 416(2), 121-137.
- Bakker, E., & Pretsch, E. (2005).** Potentiometric sensors for trace-level analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 24(3), 199-207.
- Bakker, E., Bühlmann, P., Pretsch, E. (1997).** Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. 1. General characteristics. *Chemical reviews*, 97(8), 3083-3132.
- Benvidi, A. Ghanbarzadeh, M.T. Mazloun-Ardakani, Vafazadeh M. R. (2011).** Iodide-selective polymeric membrane electrode based on copper(II) bis(N-2-bromophenylsalicylidenaminato) complex. *Chinese Chemical Letters*, 22, 1087–1090.
- Bernabéu, J. A., Camacho, M. A., Gil-Alegre, M. E., Torres-Suárez, A. I. (2001).** Procedure to evaluate the stability during processing and storage of a medicated premix and medicated farm feed: erythromycin thiocyanate. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(8), 3709-3712.
- Bowler, R. G. (1944).** The Determination of Thiocyanate in Blood Serum. *Biochemical Journal*, 38, 385-388.

- Brown, D. V., Chaniotakis, N. A., Lee, I. H., Ma, S. C., Park, S. B., Meyerhoff, M. E., ... & Groves, J.T. (1989).** Mn (III)—porphyrin-based thiocyanate-selective membrane electrodes: Characterization and application in flow injection determination of thiocyanate in saliva. *Electroanalysis*, 1(6), 477-484.
- Cai, X., & Zhao, Z. (1988).** Determination of trace thiocyanate by linear sweep polarography. *Analytica chimica acta*, 212, 43-48.
- Chen, S. H. Yang, Z. Y. Wu, H. L. Kou H.S. Lin, S. J. (1996).** Determination of Thiocyanate Anion by High-Performance Liquid Chromatography with Fluorimetric Detection. *Journal of Analytical Toxicology*, 20(1), 38-42.
- Chikamoto, T. Maitani T. (1986).** Gas Chromatographic Determination of Thiocyanate Ion in Biological Fluids Using Immobilized Phase-Transfer Catalyst for Derivatization. *Analytical Science*, 2(2), 161- 164.
- Connolly, D., Barron, L., & Paull, B. (2002).** Determination of urinary thiocyanate and nitrate using fast ion-interaction chromatography. *Journal of Chromatography B*, 767(1), 175-180.
- Cox, J. A. Gray T. Kulkarni, K. R. (1988).** Stable Modified Electrodes for Flow-Injection Amperometry: Application to the Determination of Thiocyanate,” *Analytical Chemistry*, 60(17) 1710-1713.
- Diamond, D. McKervey, M.A. (1996).** Calixarene-Based Sensing Agents. *Chemical Society Reviews*, 25, 15-24.
- Duan, D., Ye, J., Cai, X., & Li, K. (2021).** Cobalt (II)-ion-exchanged Zn-bio-MOF-1 derived CoS/ZnS composites modified electrochemical sensor for chloroneb detection by differential pulse voltammetry. *Microchimica Acta*, 188(4), 1-10.
- El Aamrani, F. Z., García-Raurich, J., Sastre, A., Beyer, L., & Florido, A. (1999).** PVC membranes based on silver (I)—thiourea complexes. *Analytica Chimica Acta*, 402(1-2), 129-135.
- El-Kosasy, A. M., Rahman, M. H. A., & Abdelaal, S. H. (2019).** Graphene nanoplatelets in potentiometry: A nanocomposite carbon paste and PVC based membrane sensors for analysis of Vilazodone HCl in plasma and milk samples. *Talanta*, 193, 9-14.
- El-Sanafery, S. S., Abbas, A. A., & Mohamed, G. G. (2022).** Chemical modified carbon paste electrode for potentiometric determination of Mo (VI) and its application in food analysis and agriculture fertilizers. *Electroanalysis*, 34(5), 872-882.
- Erden, S., Demirel, A., Memon, S., Yılmaz, M., Canel, E., & Kılıç, E. (2006).** Using of hydrogen ion-selective poly (vinyl chloride) membrane electrode based on calix [4] arene as thiocyanate ion-selective electrode. *Sensors and Actuators B*:, 113(1), 290-296.
- Ertürün, H. E. K. (2017).** Fabrication of a New Carbon Paste Electrode Based on 5, 11, 17, 23-tetra-tert-butyl-25, 27-bis (pyren-1-yl-methylimido-propoxy)-26, 28-dihydroxy-calix [4] arene for Potentiometric Perchlorate Determination. *International Journal of Electrochemical Science*, 12(11), 10737-10748.
- Ertürün, H. E. K., Özel, A. D., Ayanoglu, M. N., Şahin, Ö., & Yılmaz, M. (2017).** A calix [4] arene derivative-doped perchlorate-selective membrane electrodes with/without multi-walled carbon nanotubes. *Ionics*, 23, 917-927.

- Ganjali, M. R., Khoshsafar, H., Shirzadmehr, A., Javanbakht, M., & Faridbod, F. (2009).** Improvement of carbon paste ion selective electrode response by using room temperature ionic liquids (RTILs) and multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs). *International journal of electrochemical science*, 4(3), 435-443.
- Gautam, V., Srivastava, A., Singh, K. P., & Yadav, V. L. (2017).** Preparation and characterization of polyaniline, multiwall carbon nanotubes, and starch bionanocomposite material for potential bioanalytical applications. *Polymer Composites*, 38(3), 496-506.
- Ghaedi, H., Afkhami, A., Madrakian, T., & Soltani-Felehgari, F. (2016).** Construction of novel sensitive electrochemical sensor for electro-oxidation and determination of citalopram based on zinc oxide nanoparticles and multi-walled carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering: C*, 59, 847-854.
- Ghaedi, M., Montazerzohori, M., Mortazavi, K., Behfar, M., & Marahel, F. (2011).** Iodide-selective electrodes based on two new carriers: Influence of various nanoparticle materials on the response performance of proposed electrodes. *International Journal of Electrochemical Science*, 6(12), 6682-6698.
- Gismera, M.J., Hueso, D., Procopio, J.R. and Sevilla, A.T. (2004).** Ion-selective carbon paste electrode based on tetraethyl thiuram disulfide for copper(II) and mercury(II). *Anal. Chim. Acta.*, 524, 347-353. Glatz, Z. Novakova S. Sterbova, H. 2001. Analysis of Thiocyanate in Biological Fluids by Capillary Zone Electrophoresis," *Journal of Chromatography A*, 916(1-2), 273-277.
- Grady T. Cadogan A. McKittrick T. Harris S. J. Diamond D. ve McKervey M. A. (1996).** Sodium-selective electrodes based on triester monoacid derivatives of p-terbutylcalix[4]arene. Comparison with tetraester calix[4]arene ionophores. *Analytica Chimica Acta*, 336, 1-12.
- Guo, J., Chai, Y., Yuan, R., Song, Z., & Zou, Z. (2011).** Lead (II) carbon paste electrode based on derivatized multi-walled carbon nanotubes: Application to lead content determination in environmental samples. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 155(2), 639-645.
- Han, W. S., Hong, T. K., Lee, Y. H. (2011).** Thiocyanate ion-selective solid contact electrode based on Mn complex of N, N'-bis-(4-phenylazosalicylidene)-o-phenylene diamine ionophore. *American Journal of Analytical Chemistry*, 2(06), 731-738.
- Hassan, S. S., Abou Ghalia, M. H., Amr, A. G. E., Mohamed, A. H. (2003).** Novel thiocyanate-selective membrane sensors based on di-, tetra-, and hexa-imidepyridine ionophores. *Analytica Chimica Acta*, 482(1), 9-18.
- Huang, M. R., Ding, Y. B., & Li, X. G. (2014).** Combinatorial screening of potentiometric Pb (II) sensors from polysulfoaminoanthraquinone solid ionophore. *ACS combinatorial science*, 16(3), 128-138.
- Isildak, O. & Yildiz, I. (2023).** Highly selective potentiometric determination of nitrate ions using silver bisdiethyldithiocarbamate based membrane electrodes. *Electrochimica Acta*, 459, 142587.
- Kalambate, K.P., Rawool, C.R., Karna, S.P. and Srivastava, A.K. (2016).** Highly sensitive and selective determination of methylergometrine maleate using carbon

nanofibers/silver nanoparticles composite modified carbon paste electrode. *Materials Science and Engineering*, C69 453-461.

- Karimipour, G., Gharaghani, S., & Ahmadpour, R. (2012).** Bis (trans-cinnamaldehyde)-1, 3-propanediimine) mercury (II) chloride, [Hg (BPPPB) Cl<sub>2</sub>] as Carrier for Construction of Iodide Selective Electrode. *Journal of Chemistry*, 9, 2565-2574.
- Khadem, M., Faridbod, F., Norouzi, P., Foroushani, A. R., Ganjali, M. R., Yarahmadi, R. and Shahtaheri, S. J. (2020).** Voltammetric Determination of Carbofuran Pesticide in Biological and Environmental Samples Using a Molecularly Imprinted Polymer Sensor, a Multivariate Optimization. *Journal of Analytical Chemistry*, 75(5), 669-678.
- Khalil M.M., El-aziz GA (2017).** A New Approach for Decreasing the Detection Limit of Gentamicin Ion-selective Electrodes by Incorporation of Multiwall Carbon Nanotubes (MWCNTs)/Lipophilic Anionic Additives. *Electroanalysis*, 29(2), 566-577.
- Khani, H., Rofouei, M. K., Arab, P., Gupta, V. K., & Vafaei, Z. (2010).** Multi-walled carbon nanotubes-ionic liquid-carbon paste electrode as a super selectivity sensor: application to potentiometric monitoring of mercury ion (II). *Journal of Hazardous Materials*, 183(1-3), 402-409.
- Leepheng, P., Limthin, D., Homchan, W., Suramitr, S., & Phromyothin, D. (2020).** An experimental and theoretical study of molecularly imprinted electrode based on methyl methacrylate polymer for pesticide detection. *Japanese Journal of Applied Physics*, 59(SI), S11J09.
- Manandhar, S., Yrjänä, V., Leito, I., & Bobacka, J. (2024).** Determination of benzoate in cranberry and lingonberry by using a solid-contact benzoate-selective electrode. *Talanta*, 274, 125996, 1-8.
- Martinez-Manez, R., & Sancenon, F. (2003).** Fluorogenic and chromogenic chemosensors and reagents for anions. *Chemical reviews*, 103(11), 4419-4476
- Mazloun-Ardakani, M., Beitollahi, H., Amini, M. K., Mirkhalaf, F., & Abdollahi-Alibeik, M. (2010).** New strategy for simultaneous and selective voltammetric determination of norepinephrine, acetaminophen and folic acid using ZrO<sub>2</sub> nanoparticles-modified carbon paste electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 151(1), 243-249
- Mortazavi, K., Ghaedi, M., Montazerzohori, M., & Andikaey, Z. (2011).** Iodide-Selective Electrodes Based on Bis (Trans-Cinnamaldehyde) 1,3-Propanediimine Mercury (II) Chloride [BCPHgCl<sub>2</sub>] and Bis (Trans-Cinnamaldehyde)-1, 3-Propandiimine Cadmium (II) Chloride [BCPCdCl<sub>2</sub>] Carriers: Influence of Multiwalled Carbon Nanotubes on the Response Performance. *International Journal of Electrochemical Science*, 6(9), 4250-4263.
- Motia, S., Tudor, I. A., Popescu, L. M., Piticescu, R. M., Bouchikhi, B. and El Bari, N. (2018).** Development of a novel electrochemical sensor based on electropolymerized molecularly imprinted polymer for selective detection of sodium lauryl sulfate in environmental waters and cosmetic products. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 823, 553-562.

- Muratoğlu, S. (2017).** Bazı Palladyum komplekslerinin iyonofor olarak kullanıldığı iyodür-seçici elektrotların yapımında yeni yaklaşımlar (Doktora tezi). Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Nur Ayanoglu, M., Kormalı Ertürün, H. E., Demirel Özel, A., Şahin, Ö., Yılmaz, M., & Kılıç, E. (2015).** Salicylate Ion-Selective Electrode Based on a Calix [4] arene as Ionophore. *Electroanalysis*, 27(7), 1676-1684.
- Ognean, L., Chiurciu, V., Cernea, C., Trîncă, S., Oroian, R. (2011).** The Evaluation of Therapeutic Doses of Erythromycin on the Main Hematological Parameters of Broiler Chickens. *Bulletin of the University of Agricultural Sciences & Veterinary Medicine Cluj-Napoca. Veterinary Medicine*, 68(1), 277-284.
- Onder, A. Topcu, C. Coldur, F. (2018).** Construction of a novel highly selective potentiometric perchlorate sensor based on neocuproine–Cu(II) complex formed in situ during the conditioning period. *Chemija*, 29 (1), 57–66.
- Özalp, E. (2007).** Tiyosiyanat Bellekli Polimer Sistemlerinin Hazırlanması (Yüksek Lisans tezi). Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Özel, A. D., Muratoğlu, S., & Ertürün, H. E. K. (2018).** Palladyum Komplekslerine Dayalı İyodür-Seçici Karbon Pasta Elektrot Hazırlanması. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 22(1), 237-246.
- Pana, J. Weia, C. Fua, B. Maa, J. Presia, S. Wub, H. ve Zhuc, S. (2017).** Simultaneous nitrite and ammonium production in an autotrophic partial denitrification and ammonification of wastewaters containing thiocyanate. *Bioresource Technology*, 252, 20–27.
- Parra, E.J., Rius, F.X. and Blondeau, P. (2013).** A potassium sensor based on non covalent functionalization of multi-walled carbon nanotubes. *Analyts.* 138: 2698-703.
- Patel, B. Kumar, A. Menon, S.K. (2009).** Thiocyanate: selective membrane electrode based on macrotricyclic binuclear Cu(II)–Schiff base complex. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 64, 239-247.
- Pena-Pereira, F., Lavilla, I., & Bendicho, C. (2016).** based analytical device for instrumental-free detection of thiocyanate in saliva as a biomarker of tobacco smoke exposure. *Talanta*, 147, 390-396.
- Reboiras, M. D. (1996).** Electrochemical properties of cellulosic ion-exchange membranes III. Application to ion-selective electrodes. *Journal of Membrane Science*, 114(1), 105-113.
- Savari, Z., Soltanian, S., Noorbakhsh, A., Salimi, A., Najafi, M., & Servati, P. (2013).** High sensitivity amperometric and voltammetric determination of persulfate with neutral red/nickel oxide nanowires modified carbon paste electrodes. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 176, 335-343.
- Schaller, U., Bakker, E., Spichiger, U. E., & Pretsch, E. (1994).** Ionic additives for ion-selective electrodes based on electrically charged carriers. *Analytical Chemistry*, 66(3), 391-398. **Shamsipur, M., Soleymanpour, A., Akhond, M., Sharghi, H., & 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.

- Shamsipur, M. and Mashhadizadeh, M.H. (2001).** Cadmium ion-selective electrode based on tetrathia-12-crown-4. *Talanta*, 53, 1065-1071.
- Shehab, O. R., Mansour, A. M. (2014). New thiocyanate potentiometric sensors based on sulfadimidine metal complexes: Experimental and theoretical studies. *Biosensors and Bioelectronics*, 57, 77-84.
- Shuaib, A. A., Beswick, G., Tomlins, R. I. (1981).** The thiocyanate ion ( $\text{SCN}^-$ ) content of eggs from hens (*Gallus domesticus*) fed on a diet containing rapeseed meal. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 32(4), 347-352.
- Singh, A.K. Sing, U.P. Mehtab,S. Aggarwal,V. (2007).** Thiocyanate selective sensor based on tripodal zinc complex for direct determination of thiocyanate in biological samples. *Sensors and Actuators B*, 125, 453–461.
- Soleimani, M., & Afshar, M. G. (2013).** Potentiometric sensor for trace level analysis of copper based on carbon paste electrode modified with multi-walled carbon nanotubes. *International Journal of Electrochemical Science*, 8(6), 8719-8729.
- Švancara, I., Vytřas, K., Kalcher, K., Walcarius, A., & Wang, J. (2009).** Carbon paste electrodes in facts, numbers, and notes: a review on the occasion of the 50-years jubilee of carbon paste in electrochemistry and electroanalysis. *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, 21(1), 7-28.
- Tanabe, S. Kitahara, M. Nawata N. Kawanabe, K. (1988).** Determination of Oxidizable Inorganic Anions by High-Performance Liquid Chromatography with Fluorescence Detection and Application to the Determination of Salivary Nitrite and Thiocyanate and Serum Thiocyanat. *Journal of Chromatography*, 424, 29-37.
- Weuffen, W., Franzke, C., & Thürkow, B. (1984).** The alimentary ingestion, analysis and biological significance of thiocyanate. *Die Nahrung*, 28(4), 341-355.
- Xu, G., Dong, W. L., & Ren, L. Y. (2012).** Research and application of thiocyanate-selective electrodes based on copper (II) complex with ethylene-diamine-bis-(salicylaldehyde) base as carrier. *Advanced Materials Research*, 396, 2230-2233.
- Xu, W. J., Chai, Y. Q., Yuan, R., & Liu, S. L. (2006).** A novel thiocyanate-selective electrode based on a zinc-phthalocyanine complex. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 385, 926-930.
- Xu, W. J., Zhang, Y., Chai, Y. Q., & Yuan, R. (2009).** Preparation and characterization of thiocyanate-selective electrodes based on new complexes of copper (II) as neutral carriers. *Desalination*, 249(1), 139-142.
- Yang, P., Wei, W., & Tao, C. (2007).** Determination of trace thiocyanate with nano-silver coated multi-walled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode. *Analytica Chimica Acta*, 585(2), 331-336.
- Yin, T., & Qin, W. (2013).** Applications of nanomaterials in potentiometric sensors. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 51, 79-86.
- Zanjanchi, M.A. Arvand M. Akbari, M. Tabatabaeian, Zaraei K. G. (2006).** Perchlorate-selective polymeric membrane electrode based on a cobaloxime as a suitable carrier. *Sensors and Actuators B*, 113, 304–309.

**Zatirakha, A. V., Smolenkov, A. D., & Shpigun, O. A. (2016).** Preparation and chromatographic performance of polymer-based anion exchangers for ion chromatography: A review. *Analytica Chimica Acta*, 904, 33-50.

**Zhou, Y., Yang, L., Li, S., & Dang, Y. (2017).** A novel electrochemical sensor for highly sensitive detection of bisphenol A based on the hydrothermal synthesized Na-doped WO<sub>3</sub> nanorods. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 245, 238-246.



## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Ummahan AKTAŞ  
ORCID : 0000-0003-4174-4383  
Yabancı Dili : İngilizce, Almanca

### Eğitim Bilgileri

İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Doktora Programı, 2025 .  
Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 2005  
Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi - Kimya Mühendisliği Bölümü, 1999.

### Doktora Tezinden Türetilen Çalışma

Aktaş, U., Özel, A. D., Kaftanoğlu, S. İ., & Duran, S. T. (2024). Potansiyometrik Tiyosiyanat Tayini için Hazırlanan Yeni Bir Katı-Temaslı Nanokompozit Elektrot. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 28(3), 386-399.

Ü. Aktaş Et Al. , "Construction of an electrode for the determination of thiocyanate in veterinary medicine," 5th International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences , Ankara, Turkey, pp.244, 2022.

### İş Deneyimi

Milli Eğitim Bakanlığında öğretmen 2000-halen devam ediyor