

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SALİSİLAT VE PERKLORATIN İLAÇ, ÇEVRE VE GIDA ÖRNEKLERİNDE
POTANSİYOMETRİK TAYİNİ İÇİN ASİMETRİK ELEKTROTLARIN
GELİŞTİRİLMESİ VE UYGULAMALARI

Ege AYDIN

KİMYA ANABİLİM DALI

ANKARA
2025

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans tezi

SALİSİLAT VE PERKLORATIN İLAÇ, ÇEVRE VE GIDA ÖRNEKLERİNDE POTANSİYOMETRİK TAYİNİ İÇİN ASİMETRİK ELEKTROTLARIN GELİŞTİRİLMESİ VE UYGULAMALARI

Ege AYDIN

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ayça DEMİREL ÖZEL

Bu çalışmada, salisilat ve perklorat iyonları için karbon pasta bileşiminde iyonofor olarak [1,1' bis(difenilfosfino)ferrosen] dikloro nikel(II) kompleksinin kullanıldığı iki farklı asimetric elektrot geliştirildi. Hazırlanan elektrotların potansiyometrik ölçümlerinden, doğrusal çalışma aralığı, eğimi, gözlenebilme sınırı, cevap süresi, ömrü ve seçicilik katsayıları gibi performans özellikleri belirlendi. Ayrıca, karbon pasta bileşimine nanomalzeme olarak çok duvarlı karbon nanotüplerin (MWCNT) ve metal oksit nanopartiküllerinin (Me_xO_y -NP) eklenmesinin elektrotların performansına etkisi değerlendirildi. Nanomalzemeli ve nanomalzemesiz karbon pasta bileşiminin optimizasyon çalışmaları perklorat duyarlılığının MWCNT katılımıyla iyileştğini gösterirken en iyi salisilat duyarlılığının bileşime Fe_3O_4 -NP ilavesiyle elde edildiğini ortaya çıkardı. Salisilat için geliştirilen asimetric elektrotun pH=4,0 ortamında $1,0 \times 10^{-1}$ - $1,0 \times 10^{-5}$ M doğrusal çalışma aralığında $63,8 \pm 1,5$ mV/pSal super-Nernstian eğimle cevap verdiği gözlenirken perklorat-seçici asimetric elektrotun aynı ortamda $1,0 \times 10^{-1}$ - $1,0 \times 10^{-6}$ M doğrusal çalışma aralığında $59,1 \pm 4,2$ mV/pClO₄ eğim gösterdiği gözlemlendi. Elektrotların gözlenebilme sınırları salisilat ve perklorat için sırasıyla $1,9 \times 10^{-7}$ M ve $1,4 \times 10^{-8}$ M olarak hesaplandı. Her iki elektrotun cevap süresi 10-15 s ve ömrü 6 hafta olarak belirlendi. Farklı anyonlara karşı ayrı çözelti yöntemiyle hesaplanan seçicilik katsayılarının sırası salisilat için geliştirilen asimetric elektrot için $ClO_4^- > SCN^- > I^- > benzoat > Br^- > NO_2^- > NO_3^- > Cl^- > CH_3COO^- > F^-$ olarak, perklorat için geliştirilen asimetric elektrot için ise $I^- > Salisilat > Benzoat > SCN^- > NO_3^- > NO_2^- > Br^- > Cl^- > F^-$ şeklinde gözlenerek anti-Hoffmeister davranış sergilediği görüldü. Önerilen asimetric elektrotlar su örneğinde perklorat, Aspirin ve kahve örneklerinde salisilat tayini için indikatör elektrot olarak başarıyla kullanıldılar.

Ocak 2025 , 100 sayfa

Anahtar kelimeler: Asimetric elektrot, potansiyometri, salisilat-seçici elektrot, perklorat-seçici elektrot, nanomalzeme, karbon pasta

ABSTRACT

Master Thesis

DEVELOPMENT AND APPLICATIONS OF ASYMMETRIC ELECTRODES FOR THE POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF SALICYLATE AND PERCHLORATE IN PHARMACEUTICAL, ENVIRONMENTAL, AND FOOD SAMPLES

Ege AYDIN

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ayça DEMİREL ÖZEL

In this study, two different asymmetric electrodes were developed for salicylate and perchlorate ions using [1,1' bis(diphenylphosphino)ferrocene] dichloro nickel(II) complex as ionophore in carbon paste composition. From the potentiometric measurements of the prepared electrodes, performance characteristics such as linear operating range, slope, limit of detection, response time, lifetime and selectivity coefficients were determined. Furthermore, the effect of adding multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) and metal oxide nanoparticles ($\text{Me}_x\text{O}_y\text{-NP}$) as nanomaterials to the carbon paste composition on the performance of the electrodes was evaluated. The optimization studies of carbon paste composition with and without nanomaterials presented that the best salicylate sensitivity was obtained with the addition of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NP}$ to the composition, while perchlorate sensitivity was improved with the incorporation of MWCNT. It was observed that the asymmetric electrode developed for salicylate exhibited a super-Nernstian slope of 63.8 ± 1.5 mV/pSal in the linear operating range of 1.0×10^{-1} - 1.0×10^{-5} M at pH=4.0, while the perchlorate-selective asymmetric electrode displayed a slope of 59.1 ± 4.2 mV/pClO₄ in the linear operating range of 1.0×10^{-1} - 1.0×10^{-6} M in the same medium. The detection limits of the electrodes were calculated to be 1.9×10^{-7} M and 1.4×10^{-8} M for salicylate and perchlorate, respectively. The response time and lifetime of both electrodes were determined to be 10-15 s and 6 weeks, respectively. The selectivity coefficients towards other anions, determined by the separate solution method, followed the order $\text{ClO}_4^- = \text{SCN}^- > \text{I}^- > \text{benzoate} > \text{Br}^- > \text{NO}_2^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{F}^-$ for the salicylate electrode and $\text{I}^- > \text{salicylate} > \text{benzoate} > \text{SCN}^- > \text{NO}_3^- > \text{NO}_2^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ for the perchlorate electrode, exhibiting an anti-Hofmeister behavior. The proposed asymmetric electrodes were successfully used as indicator electrodes for the determination of perchlorate in water samples and salicylate in Aspirin and coffee samples.

January 2025, 100 pages

Key Words: Asymmetric electrodes, potentiometry, salicylate-selective electrode, perchlorate-selective electrode, nanomaterials, carbon paste

TEŞEKKÜR

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

Yüksek lisans eğitimim boyunca bana destek olan ve gelişmemde yol gösterici katkılar sunan saygıdeğer anabilim dalı öğretim üyelerine,

Hayatımda her daim yanımda olan ve bana olan ilgilerini ve sevgilerini her zaman hissettiren, karşılaştığım her zorluğu aşmamda en büyük destekçilerim aileme; gösterdikleri sabır, sevgi ve anlayıştan dolayı annem Cavidan AYDIN'a, babam Veli AYDIN'a ve ablam Ece AYDIN'a,

Bu süreçte yanımda olan, zorlukları paylaştığım ve her adımda yanımda hissettiğim sevgili arkadaşlarım Saule GIZATOVA, Sezen İrem ASLANER, Ceren YILDIZ, Erdal EMİR'e, ve çalışmalarım süresince her aşamada bana destek olan değerli çalışma arkadaşlarıma, teşekkürlerimi sunarım.

Ege AYDIN
Ankara, Ocak 2025

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ	6
2.1 Potansiyometri.....	6
2.1.1 Potansiyometride kullanılan iyon-seçici elektrot çeşitleri	7
2.2 Karbon pasta elektrot ve yapımı	8
2.3 Karbon Pastanın Modifikasyonu ile Hazırlanan Elektrotlar	10
2.3.1 Nanomalzemelerle modifiye edilmiş elektrotlar	11
2.3.2 Modifikasyonda kullanılan nanomalzeme türleri	14
2.4 Karbon Pasta Bileşiminde İyon Duyarlılığı için Kullanılan Malzemeler	16
2.4.1 İyonofor	16
2.4.2 Plastikleştiriciler ve bağlayıcı madde olarak kullanımı	17
2.4.3 İletkenlik artırıcı	18
2.5 Salisilat Tayininin Önemi	19
2.6 Perklorat Tayininin Önemi	20
2.7 Elektrotun Performans Özellikleri.....	21
2.7.1 Çalışma aralığı, eğim, gözlenebilme ve alt tayin sınırı	21
2.7.2 Seçicilik katsayılarının hesaplanması.....	22
2.7.3 Cevap süresi ve ömrünün belirlenmesi	22
2.7.4 Tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik	23
2.7.5 Elektrokimyasal empedans çalışmaları	23
2.8 Salisilat-seçici elektrotlarla İlgili Kaynak Araştırması	24
2.9 Perklorat-seçici elektrotlarla İlgili Kaynak Araştırması.....	29
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	35

3.1 Materyal	35
3.1.1 Kullanılan cihazlar ve donanım	35
3.1.2 Kullanılan kimyasal maddeler ve çözeltiler	36
3.1.2.1 Kimyasal maddeler	36
3.1.2.2 Tampon çözeltiler	37
3.1.2.3 Kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanması	38
3.1.2.4 Seçicilik katsayısının belirlenmesinde kullanılan çözeltiler	38
3.1.2.5 Sodyum klorür çözeltisinin hazırlanması	39
3.1.2.6 Aspirin numunesinin analize hazırlanması	39
3.1.2.7 Kahve numunesinin analize hazırlanması	39
3.1.2.8 Su numunelerinin analize hazırlanması	39
3.2 Yöntem	40
3.2.1 Salisilat- ve perklorat-seçici karbon pastaya dayanan asimetric İSEler'in hazırlanması	40
3.3 Çalışma Koşullarının Belirlenmesi	40
3.3.1 pH	41
3.3.2 Şartlandırma çözeltisi	41
3.4 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi	41
3.5 Hazırlanan elektrotun performans özelliklerinin belirlenmesi	42
3.5.1 Çalışma aralığı, eğim, gözlenebilme ve alt tayin sınırı	42
3.5.2 Cevap süresi ve ömür	42
3.5.3 Tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik	43
3.5.4 Seçicilik katsayıları	43
3.6 Asimetric Anyon-seçici Elektrotların Analitik Uygulamaları	44
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	46
4.1 Karbon Pasta Bileşiminin Elektrot Cevabına Etkisi	47
4.1.1 İyonoforun çeşitli anyonlara duyarlılığı	47
4.1.2 Salisilat- ve perklorat-seçici asimetric KPE'lere iyonofor miktarının etkisi	48
4.1.2 Plastikleştirici türünün etkisi	50
4.1.3 İletkenlik artırıcı türünün ve miktarının etkisi	53
4.1.4 Nanomalzemelerin etkisi	56
4.1.4.1 MWCNT türü ve miktarı etkisi	57
4.1.4.2 Metal oksit nanopartiküllerin etkisi	61

4.2 Asimetrik Karbon Pasta Elektrotların Cevabına Çalışma Koşullarının Etkisi.....	65
4.2.1 pH'nın etkisi	65
4.2.2 Şartlandırma çözeltisinin etkisi	68
4.3 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Sonuçları.....	70
4.4 Elektrotun Performans Özelliklerinin Belirlenmesi	70
4.4.1 Çalışma aralığı, eğim, gözlenebilme sınırı	70
4.4.2 Cevap süresi ve ömrü.....	73
4.4.3 Seçicilik katsayıları	76
4.4.4 Tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik.....	78
4.4.5 Analitik uygulama.....	79
5. SONUÇ.....	86
KAYNAKLAR	89
ÖZGEÇMİŞ.....	100

SİMGELER DİZİNİ

C	Derişim
V	Hacim
M	Molarite
mM	Milimolar
nM	Nanomolar
μg	Mikrogram
μL	Mikrolitre
mg	Miligram
g	Gram
$^{\circ}\text{C}$	Celcius
mV	Milivolt
L	Litre
mL	Mililitre
s	Saniye
R	Gaz sabiti
F	Faraday sabiti
T	Sıcaklık
$K_{A,B}^{pot}$	Seçicilik katsayısı
E_A	Analit çözeltisindeki potansiyel değeri
E_B	Girişim yapan iyon çözeltisindeki potansiyel değeri
a_A	Analitin aktivite değeri
z_A	Analitin yükü
z_B	Girişim yapan iyonun yükü
%	Yüzde
t	Zaman
E_0	Standart potansiyel
cm	Santimetre
C_0	Derişimi bilinmeyen numuneden belirlenen analit miktarı
S	Eğim (duyarlılık)
$\bar{x}$	Sonuçların ortalama değeri
S	Sonuçların standart sapma değeri
N	Deney sayısı
R^2	Regresyon katsayısı
ϵ	Dielektrik sabit

Kısaltmalar

AES	Atomik emisyon spektroskopisi
Ag/AgCl	Gümüş/gümüş klorür
AgNO ₃	Gümüş nitrat
Al ₂ O ₃ NP	Alüminyum oksit nanopartikülleri
BBPA	Bis(1-butilpentil)adipat
BEHF	Bis(2-etilhekzil) ftalat
BR	Britton-robinson
CaCl ₂ ·2H ₂ O	Kalsiyum klorür dihidrat
CL	Güven seviyesi
Co ₃ O ₄ NP	Kobalt oksit nanopartikülleri
DBP	Dibütil ftalat
DÇA	Doğrusal çalışma aralığı
dk	Dakika
DNA	Dinoniladipinat
DOA	Bis(2-etilhekzil) adipat
DODMAC	Dimetildioctadekilamonyum klorür
DOP	Dioktilfthalat
DOS	Bis(2-etilhekzil) sebakat
EDAX	Enerji dağılımı x-ışını analizi
EIS	Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
EMF	Elektromotor kuvvet
e-PAD	Elektrokimyasal kağıt temelli analitik cihazlar
Fe ₂ O ₃ NP	Demir (II) oksit nanopartikülleri
FIM	Sabit girişim yöntemi
G	Grafit
GC	Camsı karbon
GS	Gözlenebilme sınırı
HSAB	Sert ve yumuşak asitler ve bazlar teorisi
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
İP	İletken polimerler
İSE	İyon-seçici elektrot
İSM	İyon-seçici membran
İŞA	İyonik şiddet ayarlayıcı
KCl	Potasyum klörür
KNO ₃	Potasyum nitrat
KNT	Karbon nanotüp
LKM	Lipofilik katkı madde
LOD	Limit of Detection
LOQ	Limit of Quantification
MeONP	Metal oksit nanopartikülleri
MES	Morfolinoetansülfonikasit

MMA-DMA	Metil metakrilat-desil metakrilat
MPM	Eşleştirilmiş potansiyel yöntemi
MWCNT	Çok duvarlı karbon nanotüp
NaCl	Sodyum klörür
NaClO ₄	Sodyum perklorat
NaH ₂ PO ₄ ×H ₂ O	Sodyum dihidrojen fosfat (monohidrat)
NaSCN	Sodyum tiyosiyanat
NaTPB	Sodyum tetrafenilborat
NiO NP	Nikel oksit nanopartikülleri
<i>o</i> -NPOE	<i>o</i> -nitrofeniloktil eter
<i>o</i> -NPPE	<i>o</i> -Nitrofenilpentileter
POT	Poli(3-octiltiyofen)
PVC	Poli (vinil klörür)
RE	Referans elektrot
SDBS	Sodyum dodesilbenzen sülfonat
SEM	Taramalı elektron mikroskopi
SSM	Ayrı çözeltiler yöntemi
SWCNT	Tek duvarlı karbon nanotüp
TBATPB	Tetrabutylammonium tetraphenylborate
TDATpCLPB	Tetradodesilamonyum tetrakis-(4-klorofenil) borat
TDDAB	Tetradodesilamonyum bromür
TDMACl	Tridodesilmetilamonyum klorür
TEHP	Tris(2-etilhekzil) fosfat
THF	Tetrahidrofuran
TiO ₂	Titanyum oksit nanopartikülleri
TOAB	Tetraoktilamonyum bromür
TODAB	Tetraoktildekilamonyum bromür
TRIS-HCl	Tris(hidroksimetilaminometan hidroklorür)
TS	Tayin sınırı LOQ
WE	Çalışma (indikatör) elektrotu
ZnO NP	Çinko oksit nanopartikülleri

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Karbon pasta elektrotun temel gövde yapısı (Wijaya, K vd. 2023).....	11
Şekil 2.2 Karbon nanomalzemelerin farklı boyutlardaki türleri	15
Şekil 4.1 Salisilat- ve perklorat-seçici asimetrik KPE’lerin yapımında kullanılan iyonoforun yapısı.....	46
Şekil 4.2 İyonoforun farklı anyonlar için potansiyometrik cevabı (pH=4, iyonofor %10, grafit %90 ve yeterli miktarda plastikleştirici olarak o-NPPE, a. Salisilat, b. I ⁻ , c. ClO ₄ ⁻ , d. F ⁻ , e. Benzoat, f. NO ₂ , g. SCN ⁻ , h. Br ⁻ , i. NO ₃ ⁻ , j. Cl ⁻)	47
Şekil 4.3 Asimetrik A) salisilat-seçici B) perklorat-seçici karbon pasta elektrotun potansiyometrik cevabına iyonofor miktarının etkisi (a: 3 mg, b: 6 mg, c: 9 mg, d: 12 mg, e: 0 mg)	49
Şekil 4.4 Asimetrik iyon-seçici elektrotların potansiyometrik cevabına plastikleştirici türünün etkisi A) Salisilat-seçici KPE için a. BEHP b. BEHS c. BEHA d. o-NPPE e. o-NPOE. B) Perklorat-seçici KPE için a. o-NPPE b. Tris(2-etilheksil)fosfat c. o-NPOE d. BEHS	52
Şekil 4.5 Salisilat- ve perklorat-seçici asimetrik karbon pasta elektrotun potansiyometrik cevabına iletkenlik artırıcı türünün etkisi.....	54
Şekil 4.6 Salisilat- ve perklorat-seçici asimetrik karbon pasta elektrotların potansiyometrik cevabına iletkenlik artırıcı miktarının etkisi (a.%30 b.%50 C.%70).....	55
Şekil 4.7 Salisilat- ve perklorat-seçici asimetrik karbon pasta elektrotların potansiyometrik cevabına MWCNT türünün etkisi (a. MWCNT b. MWCNT-OH c. MWCNT-COOH)	57
Şekil 4.8 Perklorat-seçici asimetrik karbon pasta elektrotun potansiyometrik cevabına MWCNT miktarının etkisi	60
Şekil 4.9 A. Salisilat-seçici asimetrik karbon pasta elektrotun potansiyometrik cevabına nanopartikül türünün etkisi (a. Fe ₃ O ₄ b. ZnO c. NiO d. SnO ₂ e. TiO ₂), B. Perklorat-seçici asimetrik karbon pasta elektrotun potansiyometrik cevabına nanopartikül türünün etkisi (a. Co ₃ O ₄ b. TiO ₂ c. ZnO d. SnO ₂ e. Fe ₃ O ₄)	62
Şekil 4.10 Salisilat- ve perklorat-seçici karbon pastaya dayanan asimetrik İSE’lerin potansiyometrik cevabına pH’nın etkisi A. Salisilat-seçici elektrot için BR tamponu, B. Perklorat-seçici elektrot için BR tamponu, C. Farklı pH’lar ile hazırlanan <i>E</i> - pSal grafiği, D. Farklı pH’lar ile hazırlanan <i>E</i> - pClO ₄ grafiği	67
Şekil 4.11 Salisilat-seçici karbon pastaya dayanan asimetrik İSE’nin potansiyometrik cevabına şartlandırma koşullarının etkisi (A. 15 dk, B. 30 dk, C. 45, dk, a. $1,0 \times 10^{-3}$ b. $1,0 \times 10^{-4}$ c. $1,0 \times 10^{-5}$ d. Saf su)	69

- Şekil 4.12 Salisilat-seçici karbon pastaya dayanan asimetrik İSE'nin $1,0 \times 10^{-5}$ M NaCl'li pH= 4,0 ortamında empedans ölçümleri (A. $1,0 \times 10^{-5}$ M analit varlığında a. Grafit+İA+Fe₃O₄+İyonofor b. Grafit+İA+Fe₃O₄ c. Grafit; B. Farklı analit çözeltilerinde d. $1,0 \times 10^{-2}$ M e. $1,0 \times 10^{-4}$ M f. $1,0 \times 10^{-6}$ M g. Analitsiz pH 4,0 ortamı) 71
- Şekil 4.13 Perklorat-seçici karbon pastaya dayanan asimetrik İSE'nin $1,0 \times 10^{-5}$ M NaCl'li pH= 4,0 ortamında empedans ölçümleri (A. $1,0 \times 10^{-3}$ M analit varlığında a. Grafit+iyonofor+İA+MWCNT b. Grafit+İA+MWCNT B. Farklı analit çözeltilerinde. a. $1,0 \times 10^{-3}$ M b. $1,0 \times 10^{-5}$ M c. $1,0 \times 10^{-7}$ M d. Analitsiz pH 4,0 ortamı) 72
- Şekil 4.14 A. Optimum bileşimli salisilat-seçici asimetrik elektrotun çalışma aralığı ve eğimi (N=10) B. Optimum bileşimli perklorat-seçici asimetrik elektrotun çalışma aralığı ve eğimi (N=7) 73
- Şekil 4.15 Optimum salisilat-seçici asimetrik elektrotun dinamik cevabını gösteren kronopotansiyometrik çalışmalar ve bu çalışmalardan elde edilen kalibrasyon eğrisi 75
- Şekil 4.16 Optimum perklorat-seçici asimetrik elektrotun dinamik cevabını gösteren kronopotansiyometrik çalışmalar ve bu çalışmalardan elde edilen kalibrasyon eğrisi 75
- Şekil 4.17 Optimum salisilat-seçici asimetrik elektrotun seçicilik grafiği (a. Salisilat b. Br⁻ c. I⁻ d. F⁻ e. Cl⁻ f. Benzoat g. NO₃⁻ h. NO₂⁻ i. SCN⁻ j. ClO₄⁻) 77
- Şekil 4.18 Optimum perklorat-seçici asimetrik elektrotun seçicilik grafiği (a. ClO₄⁻ b. Br⁻ c. I⁻ d. F⁻ e. Cl⁻ f. Benzoat g. NO₃⁻ h. NO₂⁻ i. SCN⁻ j. Salisilat) 78
- Şekil 4.19 Optimum salisilat-seçici asimetrik elektrot kullanılarak $2,5 \times 10^{-3}$ M C₇H₅NaO₃ çözeltisinin $2,5 \times 10^{-3}$ M ayarlı NaOH çözeltisiyle titrasyonu 79
- Şekil 4.20 Optimum salisilat-seçici asimetrik elektrot ile Aspirin numunesinde salisilat/asetil salisilik asidin 0,5389 M NaOH ile titrasyonu 80
- Şekil 4.21 Şekil 4.20'de verilen titrasyon eğrisinin dönüm noktasını belirlemek amacıyla elde edilen birinci türev eğrisi 80
- Şekil 4.22 Salisilat-seçici asimetrik karbon pasta elektrot ile kahve numunesindeki salisilat miktarının A. Standart ekleme yöntemi ile belirlenmesi B. C_{bulunan}-C_{bilinen} eğrisi (pH=4,0) 82
- Şekil 4.23 Perklorat-seçici asimetrik karbon pasta elektrot ile su numunelerindeki perklorat miktarının standart ekleme yöntemi ile belirlenmesi (pH=4,0) (A. Ankara şebeke suyu B. İzmir şebeke suyu C. Bakırçay Nehri D. Aliğa körfezi) 83
- Şekil 4.24 Perklorat-seçici asimetrik karbon pasta elektrot ile su numunelerinin içindeki perklorat miktarının C_{bulunan}-C_{bilinen} eğrisi (pH=4,0) (A. Ankara şebeke suyu B. İzmir şebeke suyu C. Bakırçay Nehri D. Aliğa körfezi) 84

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Nanomalzemelerin potansiyometri alanına en önemli katkılarının zaman çizelgesi	12
Çizelge 2.2 Literatürdeki salisilat-seçici asimetrik ve simetrik elektrot çalışmaları	28
Çizelge 2.3 Literatürdeki perklorat-seçici asimetrik ve simetrik elektrot çalışmaları	34
Çizelge 3.1 Tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddeler, bu maddelerin saflık dereceleri ve tedarikçi firmalar	36
Çizelge 4.1 Salisilat- ve perklorat-seçici asimetrik karbon pasta elektrotların potansiyometrik cevabına iyonofor miktarının etkisi.....	50
Çizelge 4.2 Salisilat- ve perklorat-seçici asimetrik karbon pasta elektrotların potansiyometrik cevabına plastikleştirici türlerin etkisi.....	52
Çizelge 4.3 Salisilat-seçici asimetrik karbon pasta elektrotun potansiyometrik cevabına iletkenlik arttırıcıların etkisi.....	54
Çizelge 4.4 Salisilat- ve perklorat-seçici asimetrik karbon pasta elektrotların potansiyometrik cevabına iletkenlik artırıcı miktarının etkisi.....	56
Çizelge 4.5 Salisilat-seçici asimetrik elektrotun potansiyel cevabına karbon pasta bileşenlerinin etkisi	58
Çizelge 4.6 Perklorat-seçici asimetrik elektrotun potansiyel cevabına karbon pasta bileşenlerinin etkisi	59
Çizelge 4.7 Salisilat- ve perklorat- seçici asimetrik karbon pasta elektrotların potansiyometrik cevabına MWCNT türünün etkisi	60
Çizelge 4.8 Perklorat-seçici asimetrik karbon pasta elektrotun potansiyometrik cevabına MWCNT miktarının etkisi	61
Çizelge 4.9 Salisilat- ve perklorat-seçici asimetrik karbon pasta elektrotların potansiyometrik cevabına nanopartikül türünün etkisi	61
Çizelge 4.10 Salisilat-seçici asimetrik elektrotun potansiyometrik cevabına nanomalzemenin etkisi	63
Çizelge 4.11 Perklorat-seçici asimetrik elektrotun potansiyometrik cevabına nanomalzemenin etkisi	64
Çizelge 4.12 Salisilat- ve perklorat-seçici asimetrik karbon pasta elektrotların potansiyometrik cevabına farklı pH'ların etkisi	67
Çizelge 4.13 Salisilat-duyarlı karbon pastaya dayanan asimetrik İSE'nin potansiyometrik cevabına şartlandırmanın etkisi	68
Çizelge 4.14 Salisilat- ve perklorat-seçici asimetrik elektrotların pH-iyon metreden ve kronopotansiyometrik ölçümlerden elde edilen performans özelliklerinin karşılaştırılması.....	76
Çizelge 4.15 Optimum salisilat-seçici asimetrik karbon pasta bileşimine girişim yapan iyonlar.....	77

Çizelge 4.16 Optimum perklorat-seçici karbon pasta bileşimine girişim yapan iyonlar	78
Çizelge 4.17 Optimum salisilat-seçici asimetric elektrotun Aspirin ile yapılan analitik uygulamasından elde edilen geri kazanımlar	81
Çizelge 4.18 Salisilat-seçici asimetric karbon pasta elektrot ile yapılan farklı şehirlerden elde edilen kahve numunelerinin analitik uygulamaları	84
Çizelge 4.19 Perklorat-seçici asimetric karbon pasta elektrot ile yapılan farklı şehirlerden elde edilen su numunelerinin analitik uygulamaları	85



1. GİRİŞ

Negatif yüklü iyonlar hem insan vücudu hem de çevrenin ayrılmaz bir parçasıdır. Bu iyonlardaki dengesizlikler her zaman olumsuz sonuçlara yol açar. Çevredeki dengesizlikler çevre kirliliğine neden olurken, insan vücudundaki dengesizlikler çeşitli hastalıklara sebep olabilir. Bu nedenle, bu iyonların kalitatif ve kantitatif tayini her zaman araştırmaların odak noktası olmuştur (Suman ve Singh 2019). Son yıllarda, anyonların tayinine yönelik atomik absorpsiyon spektrometrisi, spektrofotometri, iyon kromatografisi ve kütle spektrometrisi gibi çeşitli yöntemler geliştirilmiştir (Amemiya 2007). Bununla birlikte, elektrokimyasal tayin, bu yöntemlere kıyasla kullanım kolaylığı, düşük maliyet, doğrudan tespit ve hızlı yanıt süreleri gibi bir dizi avantaj sunmaktadır. Elektrokimyasal teknikler arasında kolay taşınabilen, en basit ve ucuz olan potansiyometridir. Kimyasal sensörlerin en önemli gruplarından biri olan iyon-seçici elektrotlar (İSE'ler) potansiyometride kullanılan indikatör elektrotlardır. Küçük boyutları, basit kullanımları, taşınabilirlikleri ve düşük enerji tüketimleri nedeniyle pratik uygulamalar için caziptirler. Birçok alanda geliştirilen rutin analitik yöntemlerin bir parçası olarak İSE'lerin kullanımı, klinik ve çevresel analizlerde, fizyoloji çalışmalarında giderek artmaktadır (Amemiya 2007). Bu elektrotlar, birçok anyonik türün kantitatif tayininde doğrudan, hızlı yanıt veren ve düşük maliyetli bir yöntem sunarak faydalı olduklarını kanıtlamışlardır (Gupta 2010). Bu durumda, çok sayıda türe duyarlı ve seçici elektrotların hazırlanması ve türlerin matriks ortamlarındaki tayini için yeni yöntem ve elektrotların geliştirilmesi hala önemli bir çalışma alanıdır.

Potansiyometrik indikatör elektrotlar simetrik ve asimetric İSE'ler olmak üzere iki genel sınıfa ayrılmıştır. Simetrik iyon-seçici elektrotlar, bir iç ve bir dış analit çözeltisi arasına iyon-seçici bir membran yerleştirilerek oluşturulurken asimetric İSE'lerde iyon-seçici membranın iç yüzeyi katı-hal dönüştürücü ile temas halindedir ve sadece dış yüzeyi numune çözeltisi ile temas halindedir (Faridbod, F vd. 2016). Günümüzde, iç dolgu çözeltisine sahip geleneksel simetrik potansiyometrik İSE'ler, yüksek seçicilik, yüksek duyarlılık ve düşük tayin limitleri sunmaktadır, ancak yapısal kısıtlamalara dayalı olarak, simetrik İSE'ler için iki temel dezavantaj söz konusudur; yani simetrik İSE'lerde iç dolgu çözeltisinin kullanılması gerekir ve minyatürleştirilmeleri mümkün olmaz. Ayrıca,

geleneksel simetrik İSE'ler, tasarımlarına bağlı olarak iç dolgu çözeltisinin kuruması, elektrot'un dik tutulma zorunluluğu, sıcaklık değişimleri, basınç aralığı ve elektrotların kısa ömürleri gibi çeşitli dezavantajlara sahiptir (Lindner ve Gyurcsányi, 2009). Bir iyon-seçici membran ile kaplanan karbonik veya metalik iletkenler ve iyon-duyarlı karbon pastaya dayanan asimetrik İSE'lerin minyatürleştirilebilme(küçültülebilme) imkânı ve her an temiz ve yeni elektrot yüzeyinin varlığı, asimetrik elektrotların diğer simetrik elektrotlara göre kıyaslanamaz bir avantajıdır. Bu nedenle tez çalışmasında, yeni bir asimetrik iyon-duyarlı elektrot geliştirilerek literatüre kazandırılması hedeflenmektedir. Literatürde anyon-duyarlı asimetrik elektrotların sayısı simetrik elektrotlara oranla az olduğundan, bu tez çalışmasıyla karbon pastayla hazırlanan anyon-duyarlı asimetrik elektrot geliştirilmesi amaçlandı.

İSE'lerdeki sürekli gerçekleşen gelişmeler, sadece daha iyi performans sağlayan değil, aynı zamanda daha basit ve güvenilir bir yapıya sahip sensörlerin geliştirilmesine yol açmıştır. Karbon pasta elektrotlar (KPE'ler), 1970'lerde ortaya çıkışlarından bu yana basit sensörlerin üretiminde faydalı malzemeler olarak kullanılmaktadır. Simetrik PVC elektrotlarla karşılaştırıldığında, KPE'ler çok daha düşük ohmik direnç, hızlı ve kararlı bir yanıt performansına, elektrot yüzeyinin kolayca yenilenebilirliğine ve uzun işlevsel ömre sahip olmaları gibi avantajlar sunmaktadır (Khaled vd. 2008). Modern sensör uygulamaları, son yıllarda teknolojinin gelişmesiyle birlikte potansiyometriye dayanan anyon-duyarlı yeni asimetrik elektrotlar için farklı yüzeylerin hazırlanmasına olanak sağlamaktadır. Anyon-duyarlı karbon pastayı hazırlamak amacıyla uygun bileşimlerde grafit, bağlayıcı sıvılar, iyonofor, lipofilik katkı maddeleri karıştırılarak asimetrik potansiyometrik elektrotlar hazırlanabilmektedir. Son yıllarda, bu malzemelere ilave olarak literatürde simetrik ve asimetrik İSE'lerin hazırlanmasında elektrot'un anyon duyarlılığını artırmak amacıyla yüksek reaksiyon aktivitesi, yüksek katalitik etkinlik, yüksek yüzey/hacim oranı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi gibi faydalı özelliklerinden dolayı metal oksit nanopartikülleri (MONP), karbon nanotüpler (KNT) gibi nanomateriyaller geniş bir uygulama alanı bulmuştur (Abbaspour 2014). Ayrıca, bu nanomalzemelerin birlikte kullanılmasına dayanan nanokompozit yaklaşımla hazırlanan karbon pastalarla oluşturulan asimetrik elektrotların performans özelliklerine sinerjetik etki gösterip göstermedikleri araştırıldı.

İSE'lerin geliştirilmesinde, temel seçici bileşenleri iyonofor olarak adlandırılan lipofilik kompleksleştirici maddelerdir. Bir iyonofor ortamdaki diğer iyonların varlığında, hedef iyonu seçici olarak bağlayabilme özelliğine sahiptir. Bugüne kadar simetrik ve asimetrik İSE'lerin hazırlanmasında farklı iyonlar için yüksek seçicilik gösteren bazı doğal antibiyotikler, oligoamitler, taç eterler, kaliksarenler, porfirinler, ftalosiyaninler ve bunların metal kompleksleri, klorofil, vitamin B12, valinomisin, tiyofenler gibi makrosiklik bileşikler, (2-[(E)-2-(4nitrofenil)hidrazono]-1-fenil-2-(2-quinolil)-1-etanone)Cu(II), Sn(IV)- ve O=Mo(V)-porfirinler, Schiff bazı kompleksleri, o-vanilin-metioninin tetranükleer bakır kompleksleri, tribenziltin(IV) fenolatları, lipofilik kalay (IV) ftalosiyonin gibi maddeler iyonofor olarak kullanılmıştır (Ganjali vd. 2016). Bu tez çalışmasında ilk kez iyonofor olarak [1,1'-Bis(difenilfosfin)ferrosen] dikloronikel(II) kompleksi kullanıldı. Bu iyonoforla hazırlanan karbon pastanın en yüksek potansiyometrik duyarlılığı salisilat ve perklorat iyonları için gösterdiği görüldü. Bu nedenle iki farklı asimetrik potansiyometrik elektrot geliştirilmesi ve performans özelliklerinin araştırılması hedeflendi.

Salisilat ve türevleri, ağrı kesicilerde, ateş düşürücülerde ve iltihaplanma tedavilerinde terapötik ajanlar olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca antifungal, antimikrobiyal (harici kullanım), antiinflamatuvar ve analjezik (dahili kullanım) ajanlar olarak da kullanımı söz konusudur. Asetilsalisilik asit gibi salisilatlar trombosit agregasyonunu inhibe eder, kanın pıhtılaşmasını azaltır ve böylece kalp hastalıklarına karşı korur. 2-etilhekzil salisilat(EHS) ve 3,3,5-trimetilsiklohekzil salisilat (TMSHS) ise güneş koruyucu kremlerde UV filtresi olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda bu maddeler yüzey sularında tayin edilmektedir (Cuderman vd. 2007, Rodil vd. 2008). Ayrıca çeşitli meyve, sebze, kuruyemiş ve baharatlarda da bulunan salisilatın mast hücrelerini uyararak düz kasların kasılmalarına neden olan lökotrien metabolitlerinin aşırı üretimine neden olduğu literatürde yer almaktadır. Salisilat ve salisilik asit türevlerinin kanda yüksek dozda bulunabileceği ve toksikliğe yol açabileceği bilinmektedir. Kandaki terapötik olarak etkili salisilat konsantrasyonu 1,1 ila 2,2 μM arasında değişir ve 2,2 μM 'nin (300 g/L) üzerindeki dozlarda toksik hale gelir ve 4,3 μM 'nin (600 mg/L) üzerindeki salisilatlar öldürücü kabul edilir (Mitic vd. 2011). Diğer raporlara göre, aspirinin akut toksik dozu yaklaşık $150 \text{ mg} \times \text{kg}^{-1}$ vücut ağırlığıdır. Kronik toksisite, iki veya daha fazla gün boyunca

günde $100 \text{ mg} \times \text{kg}^{-1}$ gibi düşük dozlarda ortaya çıkabilir. $300 \text{ mg} \times \text{kg}^{-1}$ 'e kadar olan dozlarda orta derecede toksisite, 300 ila 500 mg/kg 'de şiddetli toksisite ve 500 mg/kg 'in üzerindeki dozlarda ise öldürücülük ortaya çıkabilir (Chyka vd. 2007, Mohamed Ibrahim vd. 2022). Bu nedenle salisilatın farmasötiklerde ve vücut sıvılarındaki tayini oldukça önemlidir. Bu zamana kadar salisilat ve salisilik asit türevlerinin tayini için kullanılmış pek çok kromatografik, spektrofotometrik, florometrik, ve enzimatik analitik yaklaşımların (Poursaberi ve Hassanisadi 2012) kullanıldığı pek çok yöntem geliştirilmiştir. Kullanılan bu analitik yöntemler uğraştırıcı, vakit alıcı ve maliyeti yüksektir (Luo vd. 2009).

Perklorat anyonu, doğada bazı jeolojik kaynaklarda bulunabilmektedir; örneğin, Şili'deki nitrat madenlerinde destekleyici bir bileşik olarak veya suyun klor bileşikleri ile dezenfekte edilmesi sırasında perklorat iyonunun oluşmasına yol açan bir yan ürün olarak görülebilmektedir (Trumpolt vd. 2005). Buna karşılık, perkloratın antropojenik kaynağı, genellikle havai fişekler, patlayıcılar ve piroteknik formülasyonlarda katı-itici maddeler olarak kullanılan sentetik kimyasal bileşiklerden gelebilmektedir (Kumarathilaka vd. 2016). Bu durum, özellikle mühimmat üretimi yapılan veya savaş geçmişi olan ülkelerde, örneğin Kore'de (Lee vd. 2012), yaygın olarak görülmektedir. Perkloratın diğer bir kaynağı, eser miktarda perklorat içerebilen nitrat bazlı gübreler (Kumarathilaka vd. 2016) veya tiroid hastalıklarının tedavisinde kullanılan bazı ilaçlar olabilir. Perkloratın insan vücudu üzerindeki bu etkisi tehlikeli olabilir, çünkü perklorat, tiroid bezine iyot alımını engelleyebilmektedir (Trumpolt vd. 2005). Perklorat anyonu, sudaki yüksek çözünürlüğü ve diğer bileşenlerle düşük reaktivitesi nedeniyle sulu sistemlerde oldukça hareketlidir (Seyfferth ve Parker, 2008). Son yıllarda perkloratın çevresel etkileri detaylı bir şekilde incelenmiştir, çünkü bu bileşiğe yüzey suları, yeraltı suları veya süt, balık, toprak, taze meyve ve sebzeler gibi diğer biyolojik kaynaklarda su/toprak kirliliği nedeniyle rastlanabilmektedir (Blount vd. 2006). Özellikle su numunelerinde ve gıda ürünlerinde perklorat konsantrasyonunun detaylı olarak belirlenmesi son derece önemli bir parametredir (Seyfferth ve Parker, 2008). Çevresel Koruma Ajansı (EPA), içme suyu için maksimum perklorat konsantrasyonunu $4 \text{ } \mu\text{g} \times \text{L}^{-1}$ ($0,04 \text{ } \mu\text{M}$) olarak belirlemiştir. ABD'deki federal eyaletlerin yarısında, toplum içme suyu sistemlerinin %4,1'inde en az bir kez perklorat tespit edilmiştir ve derişim seviyeleri minimum $4 \text{ } \mu\text{g} \times \text{L}^{-1}$ ($0,04 \text{ } \mu\text{M}$) ile maksimum $420 \text{ } \mu\text{g} \times \text{L}^{-1}$ ($4,2 \text{ } \mu\text{M}$) arasında değişmektedir (Leoterio vd. 2017). Literatürde

anyon-duyarlı asimetrik elektrot çalışmalarının sayısı oldukça az olup bunların içinde bilgimiz dahilinde karbon pastayla hazırlanan asimetrik salisilat-seçici elektrotun geliştirildiği tek bir çalışmaya rastlanmıştır (Abdel-Haleem vd. 2019). Bunun yanında, peklorat-seçici elektrotlarında daha çok simetrik olarak hazırlandığı söylenebilir. Bu tez çalışmasıyla litaratre anyon-duyarlı iki farklı asimetrik elektrot'un kazandırılcağı n görülmektedir.



2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Potansiyometri

Yöntemin temel prensibi, sıfır-akım akışı altında bir hücrenin elektromotor kuvvetinin (EMK) ölçümüne dayanır. Bu ölçüm, potansiyel değişimlerine bağımlı olarak gerçek zamanlı bir potansiyometrik cevap sağlar (Bobacka vd. 2008). Potansiyometrik hücre iki tip elektrottan oluşur. Referans elektrot, örnek çözeltinin bileşimi ve derişiminded bağımsız olarak sabit potansiyele sahip olmalıdır. İndikatör (çalışma) elektrotu, iyon-seçici membranın veya algılayıcı tabakanın duyarlı olduğu örnek çözeltideki hedef iyonun aktivitesine bağılı olarak potansiyel değışikliğı gösterir (Bakker vd. 1999). İndikatör ve referans elektrotlar arasındaki potansiyel fark, iyon aktivitesinin veya gaz fugasitesinin (veya derişiminin) logaritmasıyla orantılıdır. Bu ilişki, Nernst-Donnan denklemiyle tanımlanır. Ancak bu durumun geçerli olabilmesi için aşağıdaki koşullar sağlanmalıdır:

1. Membran veya tabakanın seçiciliğı sonsuz olmalı ya da bozucu iyonların derişimi sabit veya yeterince düşük olmalıdır.
2. Farklı faz sınırlarında oluşan potansiyel farkları membran-örnek çözelti sınırı dışında ihmal edilebilir veya sabit olmalıdır.

Bu temel ilkeler, potansiyometrik ölçümlerin doğruluğunu ve güvenilirliğini sağlamak için kritik öneme sahiptir (Stanić ve Girousi 2011).

Potansiyometri yönteminde çoğı durumda, ölçüm için örnek hazırlama adımlarına gerek duyulmamaktadır. Ayrıca, yöntemin geniş doğrusal aralığı, diğere yöntemlerde (örneğin ASA veya HPLC) genellikle gerekli olan örnek çözeltinin seyreltilmesi veya konsantre edilmesi işlemlerini ortadan kaldırır. Ölçüm öncesinde, gerekirse sadece az miktarda iyonik şiddet ayarlayıcı tampon çözeltisi ve/veya diğere maddelerin örnek çözeltiye eklenmesi yeterlidir. Bazı durumlarda, analiz edilen numunenin pH'sı elektrotların girişim olmadan çalışabileceğı aralıkta değilse uygun bir pH ortamı sağlamak gerekebilir. Ancak çoğı durumda, bu aralık, iyonların doğrudan toplanan örnek içinde belirlenmesini

sağlayacak kadar geniştir. İyon-seçici elektrotların (İSE) en önemli avantajlarından biri renkli veya bulanık çözeltileri analiz edebilmesidir. Çözeltinin rengi veya içinde bulunan katı parçacıklar testlerin doğruluğunu etkileyen faktörler değildir. Bu durum potansiyometriyi karmaşık matrisli numunelerin analizi için özellikle uygun bir yöntem olarak öne çıkarmaktadır (Wardak vd. 2023).

Diğer elektrokimyasal yöntemlerin arasında potansiyometri, oldukça seçici ve nispeten düşük maliyetli bir yöntemdir. Bu yöntem, düşük tayin sınırına ulaşmayı ve sensörlerin dinamik aralığını sekiz mertebeye kadar genişletmeyi mümkün kılar (Lindner ve Pendley 2013, Düzgün vd. 2011). Bu yöntemde F^- , I^- , CN^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} gibi iyonlar veya gazlar (örneğin CO_2 , NH_3) için İSE'ler yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.1.1 Potansiyometride kullanılan iyon-seçici elektrot çeşitleri

Potansiyometride kullanılan iyon-seçici elektrotların çeşitleri yapım tekniğine göre farklılık göstermektedir. Geleneksel PVC membran elektrotlar iç dolgu çözeltisi olup, membran malzemelerinin membrandan çözeltiye sızması ve iç dolgu çözeltisinin buharlaşması gibi kısıtlamalara sahiptir. Bu nedenle zaman içinde farklı yapım teknikleriyle elektrotların hazırlanmasına ihtiyaç duyulmuştur. Bunlar arasında herhangi bir katı yüzeyin (camı karbon(GC), altın(Au), platin(Pt), kalem grafit elektrot...) bir PVC membranla kaplandığı yüzeyi kaplı katı-temaslı elektrotlar alternatif olarak ortaya çıkmıştır. Ayrıca grafit kullanılarak hazırlanan ve bir iyon duyarlılığı sağlayacak şekilde uygun bileşimlerde karbon pasta elde edilmesiyle farklı bir elektrot türü olarak karbon pasta elektrotlar da (KPE) literatürde yer almaktadır. Yapım tekniğinde gözlenen bu değişiklikler zamanla iyon-seçici elektrotların farklı şekillerde gruplandırılmalarına da sebep olmuştur. İç dolgu çözeltisi PVC membran elektrotlar simetrik elektrot olarak adlandırılırken, iç dolgu çözeltisiz katı-temaslı elektrotların asimetric elektrolar olarak anılmaya başlamıştır (Damala vd. 2022). Bu tez çalışmasında, asimetric elektrot grubuna giren karbon pasta elektrot yapımı kullanılarak salisilat ve perklorat duyarlı elektrotlar hazırlanmıştır.

Asimetrik bir elektrot türü olarak karbon pasta elektrotlar, esas olarak membran elektrotlara göre kimyasal inertlik, sağlamlık, yenilenebilirlik, kararlı cevap, düşük omik direnç, iç dolgu çözeltisine ihtiyaç duymama ve çeşitli algılama ve tayin işlemleri için uygunluğu gibi avantajları nedeniyle iyon-seçici elektrotlar arasında oldukça yaygındır. Ayrıca, yüzeyinin basit ve hızlı bir şekilde yenilenmesi avantajına sahip karbon pasta ile hazırlanmış asimetrik elektrotlar toksik olmayan ve çevre dostu olan elektrotlardandır. Yüzeylerinin basit ve hızlı bir şekilde yenilenmesiyle kolaylıkla giderilebilir (Tajik vd. 2020).

2.2 Karbon pasta elektrot ve yapımı

Grafit tozu ve uygun bir sıvı bağlayıcı karışımından oluşan karbon pastası, en yaygın laboratuvar yapımı elektrot malzemeleri arasında yer almakta ve kimyasal ile biyolojik modifikasyonlar için oldukça esnek bir substrat sunmaktadır (Poghossian vd. 2006). Karbon pasta karışımları, grafit dışında çeşitli malzemelerden de hazırlanabilmektedir. Bunlar arasında asetilen siyahı, organik bir bağlayıcı sıvı ile camsı karbon mikropartikülleri, toz haline getirilmiş elmas, fullerenerler (C₆₀), karbon pasta konfigürasyonunda çok kullanılan karbon nanotüpler bulunmaktadır (Miranda-Hernandez vd. 2005, Palchetti ve Mascini 2005, Li vd. 2007).

Bağlayıcı maddelerin bulunması nedeniyle, genellikle yüksek lipofilik özelliklere sahip sıvılarla hazırlanan karbon pasta karışımları (Poghossian vd. 2006), hidrofobik bir yüzeye sahiptir. Bu durum, sulu çözeltielerde, çok sayıda redoks sisteminin elektrot dönüşümlerine dahil olan hidrofilik türlerin yüzeyden uzaklaşmasına neden olur. Sonuç olarak, KPE'lerde meydana gelen spesifik reaksiyon kinetikleri, kullanılan karbon pastasının gerçek bileşimine ve her iki ana bileşenin (grafit ve bağlayıcı) kalitesine bağlıdır. Tipik karbon pasta karışımları genellikle yaklaşık 1,0 g grafit tozu ile 0,5-1,0 mL sıvı bağlayıcı içermektedir (Poghossian vd. 2006). Günümüzde yaygın olarak kullanılan karbon pastayla hazırlanmış asimetrik elektrotların büyük bir kısmı, yalıtkan sıvılar (parafin yağı, silikon yağı, bromonaftalen, trikrezilfosfat ve dielektrik sabiti büyük olan o-nitrofenil oktil eter gibi plastikleştiriciler) içeren pastalardan oluşmaktadır. Bağlayıcı sıvı olarak tercih edilen plastikleştiriciler, iyon-seçici elektrot yapımında PVC

membran hazırlanırken kullanılan plastikleştiriciler arasından seçilebilir (Aslaner, S. İ., ve Demirel Özel, A. 2022). Bu tez çalışmasında o-nitrofenil pentil eter kullanılmasına karar verilmiştir. Karbon pastalarda kullanılan bağlayıcı sıvılar için temel gereklilikler şunlardır:

- Ölçüm sırasında kullanılan çözelti içerisinde pratik olarak çözünmemesi,
- Düşük buhar basıncı sayesinde mekanik stabilite ve uzun ömür sağlaması,
- Voltametrik ve amperometrik uygulamalar için, ilgi alanındaki potansiyel aralığında elektrokimyasal olarak etkisiz (aktif olmayan) olması.

Asimetrik bir elektrot türü olarak karbon pasta elektrotların heterojen karakteri, sıvı bağlayıcının spesifik etkisi, kullanılan karbon malzemenin değişkenliği ve çeşitli orantılı bileşimler, geniş ve güvenilir bir karakterizasyon yöntemleri gerektirmektedir. Katı substratların oldukça karmaşık modifikasyonlarının aksine, karbon pastalar, istenen ve çoğu zaman önceden belirlenmiş özelliklere sahip, tamamen yeni sensörler elde etmek için basitçe modifiye edilebilmektedir (Stanic ve Girousi 2011). Elektroanaliz ve elektrokimya alanlarında karbon pasta elektrotları, kolay hazırlanabilmesi, gözenekli yüzey yapısı, geniş potansiyel aralığı, düşük kalıntı akımı, düşük maliyeti ve yüzeyin pratik bir şekilde yenilenebilmesi gibi avantajları nedeniyle giderek daha fazla ilgi görmekte ve yaygın olarak kullanılmaktadır (Li vd. 2007).

Yumuşak karbon pastaları geleneksel olarak uygun elektrot gövdeleri içine paketlenir. Karbon pastaları için bir gövde, kısa bir teflon çubuğa yerleştirilmiş bir kanal (Adams 1969), bir cam tüp veya iletken bir tel aracılığıyla elektriksel olarak temas ettirilen pasta ile doldurulmuş bir polietilen şırınga (Pei vd. 1991, Tuzhi vd. 1993) şekillerinde gerçekleştirilebilir. Genel olarak yapılan denemelerde, KPE gövdeleri tasarım ve işlevsellik açısından önemli değişiklikler göstermemiştir (Pliuta vd. 2018, Mahanthappa vd. 2018, Jayaprakash vd. 2018, Hassaninejad-Darzi ve Shajie 2018). Teflon gövdenin bir ucunda yer alan ve karbon pastanın doldurulduğu boşluğun çapı, tipik KPE'ler için 2 mm ila 10 mm aralığında seçilir ve çoğu elektrokimyasal ölçüm için bu uygundur (Afkhami vd. 2014, Karimi-Maleh vd. 2014, Ghaedi vd. 2015, Kalambate ve Srivastava 2016, Arabali vd. 2016, Bijad vd. 2017, Xu vd. 2017). KPE gövdesi için kullanılan

yapıların en büyük avantajı yüzeyin kolay ve hızlı bir şekilde yenilenmesini ve gerektiğinde pastanın büyük bir kısmının çıkarılabilmesini veya yenilenebilmesini sağlamasıdır. Gerçek uygulamalarda, yüzeyin hızlı bir şekilde yenilenmesi, ıslak filtre kağıdı kullanılarak pastanın silinmesiyle yapılabilir. Dikkatli bir şekilde yapıldığında bu işlem, elektrot yüzeyini cilalamak için kağıt ped kullanmak gibi zaman alıcı yöntemler kullanılarak elde edilenle neredeyse karşılaştırılabilir bir yüzey tekrarlanabilirliği sağlar (Tajik vd. 2020).

2.3 Karbon Pastanın Modifikasyonu ile Hazırlanan Elektrotlar

Modifiye edilmiş karbon pastalarının temeli, genellikle elektrolitik olmayan bir bağlayıcı ile toz grafitten oluşan bir karışımdır. Karışıma dahil edilen bir diğer bileşen ise modifiye edici bir bileşendir. Modifiye edici bileşen genellikle tek bir madde olsa da, iki veya daha fazla bileşenin kullanıldığı karışımlar da oluşturulabilir. Modifiye edici bileşenlerin miktarı, bu bileşenlerin özelliklerine ve modifiye edilmiş pasta içinde yeterli aktif bölgeler oluşturma yetkinliğine bağlıdır (örneğin, fonksiyonel gruplar, elektrot yüzeyinde zayıflatılmış bölgeler veya kütledeki ekstraktör moleküller).

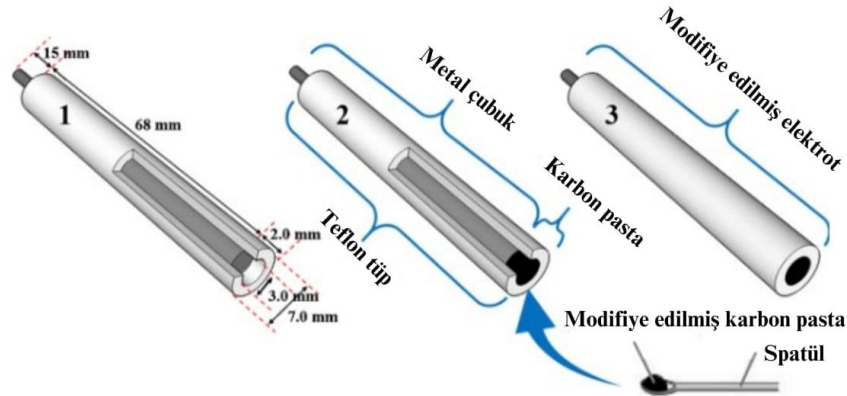
Genel olarak elektrotların modifiye edilmesindeki temel amaç, önceden tanımlanmış ve uygun özelliklere sahip, niteliksel olarak yeni sensörler elde etmektir. Bu bağlamda, karbon pastalar, modifiye edilmiş elektrotların hazırlanmasında şüphesiz en avantajlı elektrotlardan biridir (Ahmadpour-Mobarakeh, L., ve Nezamzadeh-Ejhi, A. 2015). Katı alt tabakaların nispeten karmaşık modifiyelerine kıyasla, karbon modifiye karbon pasta elektrotlar'lerin (KMKPE'lerin) hazırlanması genellikle daha basittir ve farklı alternatif yollarla gerçekleştirilebilir. Modifiye edici bileşen, doğrudan bağlayıcı içinde çözdürülerek ya da pastanın homojenizasyonu sırasında mekanik olarak karışıma dahil edilerek hazırlanabilir. Ayrıca, grafit parçacıkları bir modifiye edici çözelti ile doyurulabilir ve çözücünün buharlaştırılmasıyla karbon tozu emdirilebilir. Daha sonra, hazırlanan pastalar yerinde ayarlanabilir.

Doğrudan yapılan modifikasyonlar, genellikle belirli bir amaç için özelleştirilmiş sensörlerin geliştirilmesini sağlarken, dikkatli bir şekilde yöntem, aynı karbon pastasının

farklı modifiye edici bileşenlerle tekrarlı olarak modifiye edilmesine olanak tanır. (Liu, S., ve Ju, H. 2003) Kalcher, modifiye edicilerin dört olası işlevini şu şekilde kategorize etmiştir:

1. KPE'nin yüzey özelliklerinin ayarlanması.
2. Elektrokimyasal reaksiyonlarda katalitik rol oynama.
3. Elektrot reaksiyonlarının immobilize edilmiş moleküller veya ilgili parçalar aracılığıyla kolaylaştırılması.
4. Favori türlerin tercihli olarak tutulması, örneğin sıyırma analizinde ön deriştirme.

Bu potansiyellerin ve karbon pastanın esnekliğinin bir araya gelmesi, KMKPE'lerin hazırlanmasında kullanılan çok çeşitli maddelerin çeşitlenmesine olanak tanımıştır. Son on yılda bu maddelerin kullanımı artmıştır. Günümüzde kullanılan modifiye ediciler arasında tek bileşikler, spesifik inorganik maddeler ve matrisler, sofistike kimyasal ajanlar ve hatta canlı organizmalar yer almaktadır. Geleneksel modifiye ediciler ise farklı gruplar altında sınıflandırılmaktadır.



Şekil 2.1 Karbon pasta elektrot'un temel gövde yapısı (Wijaya, K vd. 2023)

2.3.1 Nanomalzemelerle modifiye edilmiş elektrotlar

Asimetrik karbon pasta elektrotun modifikasyonu, nanomolar düzeyde elektroaktif bileşiklerin analizi için sensörün kalitesini geliştirebilir. Kontrollü morfolojilere sahip ve yüzeyi daha işlevsel hale getiren nanomalzemeler, elektrokimyasal duyarlılık için ultra

hassas ve seçici elektrot yüzeyleri sağlamaktadır. Elektrokimyasal sensörlerin yapımıyla ilgili literatür çalışmaları, dayanıklı elektrokimyasal sensörler elde etmek için morfolojik olarak kontrol edilebilen ve uygun şekilde fonsiyonelleştirilebilen elektrot modifikatörlerine doğru bir geçiş olduğunu göstermektedir (Baig vd. 2019). Son yıllarda, nanomalzemeler potansiyometrik sensörlere giderek daha fazla entegre edilmiştir (Şekil 1). “Nanomalzeme” terimi, boyutları 1-100 nm arasında olan malzemeler için kullanılır. Farklı sentetik yollarla, artık şekil, yüzey alanı, boyut, yük ve fizikokimyasal özellikleri yüksek bir şekilde kontrol edilen nano ölçekte malzemeler geliştirmek mümkündür. Örneğin, nanomalzemelerin yüksek elektriksel ve hidrofobik özellikleri, onları katı hal iyon-seçici elektrotlar için uygun hale getirmektedir. İyonoforun nanomalzemelere immobilizasyonu, iyon-seçici membranlardan sızmasını engellemekle kalmaz, aynı zamanda alternatif bir algılama membranı geliştirilm”esine olanak tanır (Yin ve Qin 2013).

Çizelge 2.1 Nanomalzemelerin potansiyometri alanına en önemli katkılarının zaman çizelgesi

Yıl	Nanomalzeme	Uygulamalar
2003	Biotin-modifiye altın nanoporlar	Etiket-siz potansiyometrik protein sensörü
2007	3DOM Karbon	Katı-temaslı
2008	Karbon nanotüpler	Katı-temaslı
	Polikarbonat Nanoporlu Membran	İyon Kanalı Taklit Edici Sensörler
2009	Aptamer-modifiye Edilmiş Karbon Nanotüpler	Potansiyometrik Aptasensör
2010	İyonofor-modifiye Edilmiş Altın Nanopartiküller	İyonofor İmmobilizasyonu
	Altın nanopartiküller	Katı-temaslı
	Grafen	Katı-temaslı
2011	İyonofor-Modifiye Edilmiş Karbon Nanotüpler	İyonofor İmmobilizasyonu
	İyonofor-modifiye Edilmiş Altın Nanoporlar	Katı Hal İyon Kanalları
	Altın Nanokümler	Katı-temaslı
2012	İyonofor-Modifiye Edilmiş Altın Nanopartiküller	Potansiyometrik Duyarlı Membranı

Elektrot modifikasyonunda nanomalzemelerin kullanılmasıyla elde edilebilecek önemli avantajlardan bazıları şunlardır:

- i) Geliştirilmiş yüzey kinetiği,
- ii) Geliştirilmiş elektroaktif yüzey alanının elde edilmesiyle hızlandırılmış elektrokimyasal reaksiyonlar,
- iii) Karbon malzemeler gibi nanomalzemeler, elektrot yüzeyinde analitlerin adsorpsiyonunu önemli ölçüde artırarak eser miktardaki analitlerin tayinini kolaylaştırır,
- iv) Nanomalzemeler, elektrotun seçiciliğini artırmak üzere işlevselleştirme için gerçekten aktif bölgelerin yanı sıra kararlı bir destek sağlar (Baig vd. 2019).

Nanomalzemeler, kütsel halleriyle karşılaştırıldığında birçok benzersiz ve ilgi çekici özelliğe sahiptir. Bu farklılık, nanoparçacıkların kütsel malzemelerden farklı olduğunu ve çeşitli faydalı özellikler sunabileceğini göstermektedir. Nanomalzemeler, elektriksel, elektronik, mekanik ve termal açıdan benzersiz özellikler sergiler. Yüksek yüzey alanı/hacim oranı, hızlı yük transferi, manyetizma ve kuantum etkileri gibi bir dizi özellik gösterebilirler. Yüzey atomları, genellikle iç atomlara kıyasla daha reaktif davranış sergiler. Makro ölçekte erişilemeyen kristal düzlemler, nano ölçekte açığa çıkar ve bu, katalitik akımın iyileştirilmesi gibi özelliklere katkıda bulunur. Geniş yüzey alanı, daha fazla atomun etkileşim için erişilebilir olduğu anlamına gelir. Özellikle karbon ailesine ait nanomalzemelerin bu özellikleri, belirli bir analit için duyarlılık ve seçicilik sağlamak amacıyla ek fonksiyonelleştirme olanakları sunar. Fonksiyonelleştirilmiş nanomalzemeler, bir sensör oluşturmak için taşıyıcıların kolay ve kararlı bir şekilde immobilize edilmesini de destekler (Baig vd. 2019).

Nanomalzemelerin morfolojisi, özelliklerini belirlemede kritik bir öneme sahiptir. Nanoteller, nanotüpler ve nanorodlar gibi tek boyutlu malzemeler, uzunluklarından dolayı yanal boyutlarda elektron delokalizasyonu gösterir. Nanotriangüller, nanoheksagonlar ve nanoküpler gibi çok köşeli yapılar, köşelerdeki keskin kenarlarıyla yük birikimine olanak tanır. Benzer şekilde, yıldız ve tetrapod şekline sahip nanoparçacıklar, yüksek katalitik aktivite sergilemektedir (Murph vd. 2017). Bu özellikler, nanomalzemeleri eser miktardaki analitlerin tayini için hassas ve seçici

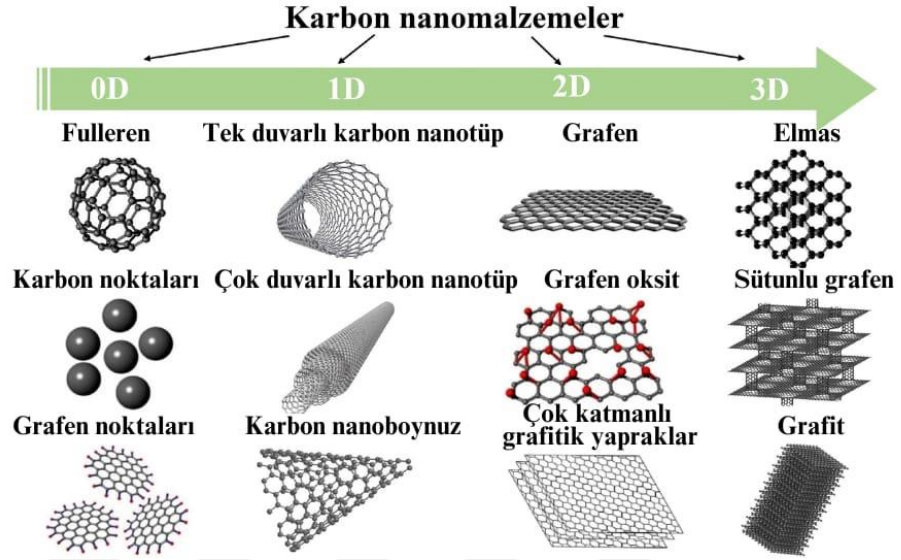
elektrokimyasal sensörlerin tasarımında değerli hale getirmektedir. Geleneksel elektrot yüzeyleri, grafen, grafen kuantum noktaları, karbon nanotüpler, iletken polimerler, metal ve metal oksit nanoparçacıkları gibi gelişmiş nanomalzemelerle geliştirilmiştir (Baig ve Kawde 2015, Baig ve Kawde 2016).

2.3.2 Modifikasyonda kullanılan nanomalzeme türleri

Karbon nanomalzeme ailesi, elektrot malzemesi olarak kapsamlı bir şekilde araştırılmaktadır. Bu aile, 0 boyutlu fullerenleri, 1 boyutlu karbon nanotüpleri ve 2 boyutlu grafeni içermektedir. Çeşitli karbon malzemelerinin şekil ve geometrisi Şekil 1'de gösterilmektedir. Karbon nanomalzemeler; yüksek elektriksel iletkenlik, mekanik dayanıklılık, kimyasal kararlılık ve yüksek yüzey/hacim oranı gibi dikkat çekici özelliklere sahiptir (Eissa vd. 2018). Ayrıca, karbon bazlı nanomalzemeler, diğer nanomalzemelerle birleştirilerek sinerjik özelliklere sahip kompozitler oluşturma olanağı sağlar. Bu sinerjik etki, modifiye edilmiş yüzeylerin duyarlılığını ve seçiciliğini büyük ölçüde artırmaktadır.

Karbon nanotüpler (KNT'ler), sp^2 hibrit karbon atomlarından oluşan bir boyutlu silindirik yapılardır. Çapları birkaç nanometreden onlarca nanometreye kadar değişirken, uzunlukları birkaç santimetreye kadar uzayabilir. KNT'lerin boyut oranı (aspect ratio) genellikle 100-1000 aralığındadır. Her iki ucu da genellikle fullerene benzeri yapılarla kapatılmıştır. Rulo halindeki grafen katmanlarının sayısına göre KNT'ler; tek duvarlı karbon nanotüpler (TD-KNT'ler), iki duvarlı karbon nanotüpler (İD-KNT'ler) ve çok duvarlı karbon nanotüpler (ÇD-KNT'ler) olarak sınıflandırılır. TD-KNT'lerin çapları 0,4-2 nm arasında değişirken, uzunlukları birkaç mikrona ulaşabilir. ÇD-KNT'ler ise birbiri içine geçmiş grafen tabakalarından oluşur. Bu tabakalar arasındaki mesafe yaklaşık 0,34 nm olup, çapları 2-100 nm arasında değişebilir. Ancak KNT'lerin çap ve uzunluk değerleri farklılık gösterebilir (Wang 2005). KNT'lerin boyut oranı genellikle 10.000'in üzerine çıkar ve bu, onları üretilmiş en anizotropik malzemelerden biri haline getirir (Georgakilas vd. 2015). Karbon nanotüpler, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, üstün elektriksel, mekanik ve termal özellikleriyle dikkat çeker. Bu özellikler, onları elektrokimyasal sensörler ve biyosensörlerin üretimi için ideal bir malzeme yapar (Lan

vd. 2014). KNT'ler çeşitli yöntemlerle sentezlenebilir ve sert kimyasal çevre koşullarında stabil kalma kapasitesine sahiptirler (Sherigara vd. 2003).



Şekil 2.2 Karbon nanomalzemelerin farklı boyutlardaki türleri

Metal nanopartikülleri (MNP'ler), elektronik, manyetik, optik ve katalitik özellikleri nedeniyle büyük bir ilgi görmektedir. Çeşitli analitlerin algılanması için çok sayıda MNP ile modifiye edilmiş elektrot geliştirilmiştir. Metal parçacığının boyutunun, özelliklerini önemli ölçüde etkilediği bilinmektedir. MNP'ler, kütsel metallere kıyasla oldukça kullanışlı özellikler sunmaktadır. Katalitik davranışları önemli ölçüde iyileşir ve yüzey alanları nano düzeyde son derecede büyük olur. Altın (Au), paladyum (Pd), gümüş (Ag) ve platin (Pt) gibi metal nanopartikülleri, elektrokimyasal tayin uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadır (Palanisamy vd. 2015a, Palanisamy vd. 2015b). MNP'ler, doğru bileşimde bir araya geldiklerinde, belirli özelliklerini daha etkili bir şekilde sergileyerek seçicilik ve duyarlılığı artırır. Metal nanopartiküllerin ikili veya üçlü kombinasyonları, oksit, sülfür ya da metalik formda olabilir ve bu tür kombinasyonlar, daha iyi elektrokimyasal performans, seçicilik ve duyarlılık sunan sensörlerin geliştirilmesinde kullanılabilir (George vd. 2018). Bu tez çalışmasında karbon pasta ile hazırlanmış asimetrik elektrotun yüzey modifikasyonu amacıyla metal oksit nanopartiküllerinden (MO-NP) (Fe_3O_4 , SnO_2 , ZnO , TiO_2 , NiO , Co_3O_4) yararlanıldı.

2.4 Karbon Pasta Bileşiminde İyon Duyarlılığı için Kullanılan Malzemeler

2.4.1 İyonofor

İyonofor terimi, Yunanca'dan gelen 'iyon' ve 'taşıyıcı' sözcüklerinin birleşimiyle türetilmiş olup, ilk kez 1964 yılında Pressman tarafından literatüre kazandırılmıştır (Maniriho, 2016). İyon taşıyıcı olarak bilinen bu iyonoforlar, boyutları ve kimyasal yapıları doğrultusunda çeşitli iyonik türlere bağlanabilme kabiliyetine sahip olup, analit iyonlarının membranlardan geçişinde etkili bir rol üstlenmektedir (Bakker ve Pretsch, 2005; Gallardo-González ve diğerleri, 2018). Katyon ve anyonları kimyasal olarak ayırt edebilen ve bozucu iyonların varlığında seçici bir cevap verebilen özgül moleküllerdir. İSE içindeki bu moleküller seçicilik ve hassasiyet gibi belirleyici özellikler nedeniyle İSE'lerin en kritik yapı taşlarından birini oluşturmaktadır (Shamsipur vd. 2005; Faridbod vd. 2007; Ampurdanes vd. 2009; Behfar vd. 2016). İSE'lerin farklı seçicilik sergilemesinin temel nedeni, elektrotta kullanılan iyonoforlar ile hedef iyonlar arasındaki bağlanma kuvvetlerindeki farklılıklardan ileri gelmektedir (Faridbod vd. 2007). İSE'nin duyarlılık yüzeyine iyonofor eklenmesi, iyonoforun etkileşimde olduğu iyonların organik faza taşınmasına olanak tanımakta ve bu sürecin, sistemin toplam serbest enerjisini azalttığı öne sürülmüştür (Johnson ve Bachas, 2003). Bu bağlamda, iyonoforun bir iyon ile ne kadar kuvvetli bağ kurarsa, iyonun transfer dengesine yaptığı etkinin de o ölçüde artacağı ifade edilebilir. İyonoforların taşıyıcı özelliği, dış yüzeylerindeki polar olmayan tabaka ile kompleks oluşturabilme yeteneğinden ve iç yapısında bulunan polar boşluktan kaynaklanmaktadır. İyonoforlar, su fazındaki belirli iyonlara bağlanabilen hidrofilik merkezleri ve organik fazda (membran içerisinde) sabitlenmelerini sağlayan hidrofobik bölgeleriyle, İSE'lerin işleyişinde kritik bir rol üstlenmektedir (Johnson ve Bachas, 2003; Yüzer, 2005; Maniriho, 2016). Bugüne dek geliştirilen İSE'lerde, Schiff bazı türevleri, oligoamitler, doğal antibiyotikler, metal kompleksleri, kaliksaren türevleri ve taç eterler gibi çeşitli organik yapılar iyonofor olarak kullanılmıştır.

2.4.2 Plastikleştiriciler ve bağlayıcı madde olarak kullanımı

Plastikleştiriciler, eklendikleri malzemenin esneklik veya akışkanlık özelliklerini artırarak, iyonoforların membran içinde hareketliliğini sağlar ve membran bileşenlerinin çözeltiye geçişini engeller (Choi vd. 2005; Faridbod vd. 2007; O'Rourke vd. 2011). Bu işlevleri nedeniyle plastikleştiricilerin elektrot performansı üzerinde önemli bir etkisi olduğu bilinmektedir. Yüksek hassasiyet ve seçicilik, hızlı yanıt süresi ve uzun ömür gibi analitik özelliklere sahip elektrotlar elde etmek için iyi lipofilik özellik gösteren bir plastikleştiricinin elektrot bileşimine eklenmesi gereklidir. Bu sayede, eğim, doğrusal çalışma aralığı ve algılama sınırının kontrolü sağlanarak, seçicilik ve hassasiyet artırılır; aynı zamanda membrana esneklik ve dayanıklılık kazandırılır (Gupta vd. 2007; O'Rourke vd. 2011; Mihali ve Vaum, 2012).

Plastikleştiricilerin potansiyometrik sensörlerin üretiminde tercih edilme nedenleri şunlardır: (i) polimerin camsı geçiş sıcaklığını oda sıcaklığının altına düşürerek optimum elektrot performansı sağlamak ve (ii) polimerik membranın esnekliğini artırarak mekanik dayanıklılığı desteklemek. Ayrıca, plastikleştiriciler, membran içinde yer alan aktif bileşenlerin çözünürlüğünü artırmak amacıyla lipofilik bir çözücü ortam oluşturmak için de kritik bir rol oynamaktadır (Qin vd. 2002; O'Rourke vd. 2011).

Plastikleştiricinin yapısı, membranın dielektrik sabitini ve iyonofor ile kompleksin hareketliliğini önemli ölçüde etkilemektedir (Mihali ve Vaum, 2012; Khalil vd. 2017). Bu nedenle, iyon-seçici elektrotların hazırlanmasında kullanılacak plastikleştiricilerin belirli özelliklere sahip olması gerekmektedir. Literatüre göre, istenen bu özellikler arasında kimyasal kararlılık, polimerle uyumluluk, düşük buhar basıncı, düşük viskozite, maliyet etkinlik, düşük toksisite, sulu çözeltilerde düşük çözünürlük, düşük uçuculuk ve organik çözücülerle uyumsuzluk yer almaktadır (Švancara vd. 2008; O'Rourke vd. 2011; Bühlmann ve Chen, 2012).

İSE'lerin hazırlanmasında yüksek lipofilik özellik gösteren plastikleştiriciler tercih edilmektedir. En yaygın kullanılan plastikleştiriciler ve bazı dielektrik sabitleriyle birlikte şu şekilde sıralanabilir: bis (2-etilheksil) adipat (BEHA, $\epsilon=4,0$), bis (2-etilheksil) ftalat

(BEHF, $\epsilon=5,1$), bis (2-etilheksil) sebakat (BEHS, $\epsilon=4,6$), *o*-nitrofenil oktil eter (*o*-NPOE, $\epsilon=24,0$), 2-nitrofenilpentil eter (*o*-NPPE, $\epsilon=24,0$), 2-nitrofenildesil eter (*o*-NPDE), 2-nitrofenildodesil eter (*o*-NPDDE), dibütilftalat (DBF, $\epsilon=6,4$), dinoniladipinat (DNA), tris (2-etilheksil) fosfat (TEHP, $\epsilon=4,0$), benzil asetat (BA) (Faridbod vd. 2007; O'Rourke vd. 2011; Mihali vd. 2012; Pabby vd. 2015). Bu plastikleştiriciler arasında, orta düzey viskozite, yüksek lipofiliklik ve $\epsilon=24$ gibi yüksek bir dielektrik sabitine sahip olan *o*-NPOE en çok tercih edilen seçenek olarak öne çıkmaktadır (Huang vd. 2014).

Plastikleştiriciler yalnızca membran elektrotlarda değil, aynı zamanda katı-temaslı elektrotlar ve karbon pasta elektrotlarında (KPE) da yaygın olarak kullanılmaktadır (Vytřas vd. 2009). Geleneksel karbon pasta kompozisyonunda, grafit tozunu mekanik olarak bağlayan parafin yağı, olefin yağı ve Nujol gibi organik sıvılar kullanılırken (Švancara vd. 2008), yukarıda belirtilen plastikleştiriciler de karbon pasta yapımında bağlayıcı maddeler olarak tercih edilebilmektedir (Mohamed vd. 2013; Abdel-Haleem vd. 2016; Ertürün, 2017; Khalil vd. 2017; Abdel-Haleem vd. 2018). Bu tez çalışmasında kullanılan bağlayıcı sıvılar arasında BEHA, BEHS, BEHF, *o*-NPOE ve parafin yağı gibi organik sıvılar bulunmaktadır.

2.4.3 İletkenlik artırıcı

İletkenlik artırıcılar (İA), İSE'lerde kullanılan lipofilik tuzlar olarak bilinmektedir (Benvidi vd. 2011). Bu lipofilik maddelerin elektrot bileşimine eklenmesi, İSE'lerin omik direncini azaltmakta ve elektrotun seçiciliği ile potansiyel davranışlarında önemli iyileşmeler sağlamaktadır (Shamsipur vd. 2001, 2005; Pouretedal vd. 2006; Khalil vd. 2017). Ayrıca, katyonik ve anyonik iletkenlik artırıcıların bileşime eklenmesi, numune-elektrot arayüzündeki iyon değişim kinetiğini hızlandırmakta ve iyon girişimini azaltarak elektrotun Nernstian cevabını olumlu yönde etkileyebilmektedir (Shamsipur vd. 2002; Farhadi vd. 2004; Zare vd. 2005; Pouretedal vd. 2006; Benvidi vd. 2011; Mazloun-Ardakani vd. 2011; Sharma vd. 2014; Khalil vd. 2017).

Elektrot'un katyon veya anyon seçici özelliğine göre seçilen iletkenlik artırıcı maddeler şu şekildedir: Sodyum tetrafenilborat (NaTFB), potasyum tetrakis[*p*-klorofenilborat]

(KTPKFB), sezyum tetrakis[*p*-klorofenilborat] (CsTpKFB) ve tridodesilmetilamonyum klorür (TDMACl). Ayrıca, tetraalkil amonyum tuzları da sıkça tercih edilmektedir; bunlar arasında tetrabütilamonyum tetrafenil borat (TBATFB), tetradodesilamonyum tetrakis-(4-klorofenil) borat (TDATpCLPB) ve tetraheptilamonyum tetrafenil borat (THATFB) bulunmaktadır.

2.5 Salisilat Tayininin Önemi

Salisilik asit çeşitli kozmetik formülasyonlarda denatürant, saç bakım maddesi ve cilt bakım maddesi olarak %0,0008 ila %3 arasında değişen derişimlerde kullanılan aromatik bir asittir. Salisilik asidin kalsiyum, magnezyum ve (monoetanolamin)MEA tuzları koruyucu madde olarak kullanılır. Sodyum salisilat, denatürant ve koruyucu olarak (%0,09 ila %2); (trietanolamin)TEA tuzu ise bir ultraviyole (UV) ışık soğurucu (%0,0001 ila %0,75) olarak kullanılmaktadır. Çeşitli salisilik asit esterlerinin; saç bakım ve cilt bakım maddelerinin üretiminde, koku bileşenleri, güneş koruyucu krem maddesi , UV ışık soğurucu madde, denatürant ve aroma maddesi olarak kullanıldığı da bilinmektedir (Cuderman vd. 2007, Rodil vd. 2008). 1990'ların başından bu yana yapılan çalışmalarda oldukça farklı yöntemlerle salisilat tayini gerçekleştirilse de günümüzde bunun en yaygın yöntemlerinden biri Trinder testidir. Trinder reaksiyonuna dayanan bu yöntem eksikliklerinden dolayı yeterli seçiciliğe sahip değildir (Luo vd. 2009). Ancak Trinder testi her ne kadar diğer geleneksel tayin yöntemlerine göre hızlı olsa da bu testin sonucu tayin edilecek numune içinde bulunan salisilat derişiminin 2,17 mmol/L'den yüksek ya da alçak olduğunu belirtirek sadece salisilatın varlığı ile ilgili pozitif veya negatif sonuç vermektedir. Oysaki salisilatseçici sensörlerle yapılan tayinler, hazırlama kolaylığı, hızlı cevap süresi, düşük maliyet, geniş çalışma aralığı, yüksek seçicilik ve analiz öncesi numuneye zarar vermeden deney çözeltilerini hazırlamak gibi avantajlar sağlar. Bu durumda, çok sayıda türe duyarlı ve seçici sensörlerin hazırlanması ve türlerin matriks ortamlarındaki tayini için yöntem geliştirilmesi hala önem kazanmaktadır. Bu çalışmada, potansiyometrik ve amperometrik olarak geliştirilmiş salisilat sensörlerinin hazırlanma şekilleri, özellikleri, çeşitli matriks ortamlarında uygulamaları ve uygulama performanslarının farklı analiz yöntemleri ile karşılaştırılması anlatılmaktadır.

2.6 Perklorat Tayininin Önemi

Bitkilerde, gıda ürünlerinde ve gübrelerde perklorat iyonlarının varlığını tespit etmeye yönelik çok sayıda bilimsel araştırma gerçekleştirilmiştir (Ellington vd. 2001; Kirk vd. 2003; Krynitsky vd. 2004; Sanchez vd. 2005). Bu ürünlerde perklorat iyonlarının bulunması, insan sağlığı için ciddi bir tehdit teşkil etmektedir. Perklorat iyonunun boyutsal olarak iyodür iyonuna benzerlik göstermesi, tiroit bezinin iyodür alımını engelleme potansiyeline sahiptir. Bu durum, hormonal dengenin bozulmasına ve tiroit hormonları ile ilişkili fizyolojik süreçlerin olumsuz etkilenmesine neden olabilir. Özellikle iyodür iyonlarının uzun süre düşük dozda alınması, gebe kadınlar için kritik bir risk taşımakta ve çocuklarda kalıcı nörolojik bozukluklara yol açabilmektedir (Mahajan vd. 2010). Perklorat iyonu, sığır besiciliğinde büyümeyi destekleyici ilaçların bir bileşeni olarak da kullanılmaktadır. Ancak yüksek dozlarda maruz kalınması, bu hayvanlarda tiroit bezi tümörlerinin oluşumuna yol açmaktadır (Batjoens vd. 1993; Clark, 2000; Li vd. 2000; Ting vd. 2006). Bu bağlamda, yeraltı suları, patlayıcılar ve idrar numuneleri gibi çeşitli örneklerde perklorat tayini, diğer anyonların varlığına rağmen özel bir önem taşımaktadır.

Perklorat iyonlarının belirlenmesi, titrimetri, gravimetri, spektrofotometri, atomik absorpsiyon spektrofotometri ve kromatografi gibi çeşitli klasik ve enstrümantal yöntemlerle doğrudan veya dolaylı olarak gerçekleştirilmektedir (Gholamian vd. 2011). Ancak bu yöntemler, zaman alıcı ve maliyetli olmasının yanı sıra, farklı türlerin varlığı nedeniyle bozucu etkiler gösterebilmektedir. Bu nedenle, perklorat iyonlarının tayini için basit, hızlı, seçici ve duyarlı bir yöntemin geliştirilmesi gereklidir (Rezaei vd. 2009). İyon-seçici elektrotlarla gerçekleştirilen potansiyometrik ölçümler, hem düşük maliyetli olması hem de rutin izlemeler için uygunluğu nedeniyle etkili bir yöntem olarak öne çıkmaktadır (Hosseini vd. 2011). Perklorat-seçici elektrotların geliştirilmesi, yaklaşık 30 yıl öncesine dayanmaktadır. İlk tasarımlar, iyon değişim prensiplerine dayanmakta olup, bu elektrotların sınırlı seçicilik performansı Hofmeister seçicilik serisi kapsamında açıkça gösterilmiştir. Ancak, günümüzdeki araştırmalar büyük ölçüde, taşıyıcı maddeler olarak çeşitli komplekslerin kullanıldığı ve plastikleştirilmiş poli(vinil klorür) (PVC) membran teknolojilerine dayanan perklorat-seçici elektrotlara odaklanmaktadır.

Taşıyıcı bazlı polimer membranların perklorat seçiciliğine yönelik avantajlarına rağmen, bu konuda mevcut çalışmalar sınırlı sayıda kalmıştır. Literatürde bu tür elektrotlarla ilgili yalnızca birkaç araştırma bulunmaktadır (Ardakani vd. 2005; Rezaei vd. 2007; Rezaei vd. 2009; Ghomian vd. 2011). Bu durum, polimer membranların taşıyıcı materyallerle kombinasyonu konusunda daha fazla araştırma yapılması gerektiğine işaret etmektedir.

2.7 Elektrotun Performans Özellikleri

Bir iyon-seçici elektrotun (İSE) performansını karakterize ederken incelenmesi gereken başlıca parametreler, çalışma aralığı, eğim, algılama sınırı, seçicilik, yanıt süresi, ömür, tekrarlanabilirlik ve yeniden üretilebilirlik gibi özelliklerdir. Aşağıda, bu özelliklerin nasıl belirlendiğine dair bilgiler sunulmuştur.

2.7.1 Çalışma aralığı, eğim, gözlenebilme ve alt tayin sınırı

Potansiyometrik yöntemlerde analitik amaçla kullanılan İSE'lerin mümkün olduğunca geniş bir doğrusal çalışma aralığına sahip olması tercih edilir. İSE'lerin çalışma aralığı, kalibrasyon eğrisinin, potansiyel değerlerinde doğrusal kısmın 2 mV'den fazla sapma göstermediği bölümü olarak tanımlanır (Faridbod vd. 2007; Ganjali vd. 2009). Alternatif bir tanıma göre, İSE'lerin alt ve üst tayin sınırları arasındaki iyon aktivite aralığı da doğrusal çalışma aralığı olarak ifade edilir (Ganjali vd. 2009). Birçok elektrot için bu aralık 1 M'den $1,0 \times 10^{-6}$ M, hatta $1,0 \times 10^{-7}$ M seviyelerine kadar uzanabilir (Faridbod vd. 2007).

Kalibrasyon grafiğindeki doğrusal kısmın eğimi ise elektrot eğimi olarak adlandırılır ve iyon yüküne bağlı olarak her iyon için elde edilen Nernst eğimi farklılık gösterir.

İyon-seçici elektrotların algılama sınırları, kalibrasyon eğrisinin doğrusal kısımlarının ekstrapolasyonu ile elde edilen kesişim noktasında belirlenen derişim değeriyle tanımlanır (Anonymous 1994; Ganjali vd. 2009). Analitik uygulamalarda kullanılan İSE'lerde algılama sınırı genellikle $<1,0 \times 10^{-6}$ M olarak kabul edilmektedir.

2.7.2 Seçicilik katsayılarının hesaplanması

Seçicilik, İSE'lerin en kritik özelliklerinden biridir ve elektrotun, bozucu iyon olarak adlandırılan diğer iyonlara karşı verdiği yanıtın bir ölçüsü olarak tanımlanır (Faridbod vd. 2007; Khalil vd. 2017).

Potansiyometrik seçicilik katsayıları, karışık çözelti yöntemi (MSM) ve ayrı çözelti yöntemi (SSM) olmak üzere iki temel yöntemle ölçülmektedir ve seçicilik katsayısı ($\log K_{A,B}^{pot}$) olarak ifade edilir. Bu çalışmada, seçicilik katsayısının belirlenmesi için ayrı çözelti yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde, bir İSE ve bir referans elektrot içeren hücrede, analit iyonu içeren çözeltide (EA) ve bozucu iyonları içeren çözeltide (EB) ölçülen potansiyel değerleri kaydedilir ve aşağıdaki formüle yerleştirilerek seçicilik katsayısı hesaplanır (Umezawa vd. 2000). Formülde bulunan a_A , z_A ve z_B ile ilgili açıklamalar aşağıda verilmiştir."

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

E_A : Analit çözeltisinin potansiyeli E_B : Bozucu iyonun çözeltisinin potansiyeli a_A : Analit aktivitesi z_A : Analitin yükü z_B : Bozucu iyonunun yükü

2.7.3 Cevap süresi ve ömrünün belirlenmesi

İyon-seçici elektrot (İSE) ve referans elektrotun, ilgilenilen analitin farklı aktivite seviyelerine sahip bir numune çözeltisine daldırılmasından sonra, elektromotor kuvvetin (emf) zamanla (E/t) belli deney koşulları altında sabit bir değerde dengelendiği ana kadar geçen süre, elektrotun yanıt süresi olarak tanımlanır (Buck vd. 1994). Başka bir ifadeyle, deneysel koşullar belirlendiğinde, İSE ve referans elektrot, ardışık olarak her biri 10 kat derişim farkına sahip bir dizi analit çözeltisine daldırıldığında, ölçülen potansiyel değerlerinin $\pm 0,1$ mV/dk'lık sapma ile dengeye ulaştığı ana kadar geçen süre yanıt süresi olarak adlandırılır (Umezawa vd. 2000; Faridbod vd. 2007; Khalil vd. 2017). Bu nedenle, elektrotun analitik uygulamalar için kullanımı açısından yanıt süresi kritik bir

parametredir. Elektrotun yanıt süresi, çözeltinin karıştırılma veya akış hızı, analit çözeltisinin iyonik derişimi ve bileşimi, ölçüm öncesi elektrotun maruz kaldığı çözeltinin derişimi ve yapısı, elektrotun önceki kullanımları veya ön koşullandırması ve analiz sıcaklığı gibi deneysel koşullardan önemli ölçüde etkilenir (Faridbod vd. 2007; Ganjali vd. 2009).

Optimum deney koşullarında hazırlanmış kalibrasyon çözeltilerine daldırılan ve ideal bileşime sahip elektrotun ömrü, belirli aralıklarla potansiyel ölçümleri yapılarak kalibrasyon eğrilerinin çizilmesi ve bu eğrilerin eğiminde ya da algılama sınırında önemli bir değişiklik gözlenmeyen süre olarak tanımlanır (Faridbod vd. 2007; Canel vd. 2008).

2.7.4 Tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik

İyon-seçici elektrotlar için tekrar üretilebilirlik, aynı koşullarda ve aynı yöntemle üretilen birden fazla elektrotun yanıt özelliklerinin ne derece uyumlu olduğunun bir göstergesidir (Ibupoto vd. 2013). Bu uyumu değerlendirmek için, her bir elektrotun kalibrasyon eğrisinin eğimlerindeki bağıl standart sapma hesaplanır. Tekrarlanabilirlik ise, aynı elektrot ile yapılan çoklu ölçümlerde elde edilen potansiyel değerlerine dayalı kalibrasyon eğrilerinin eğimlerindeki bağıl standart sapmanın hesaplanmasıyla belirlenir. Her iki durumda da, Nernst denkleminde uyumun sağlanması, sulu ve organik fazlar arasındaki termodinamik dengenin sabit kalmasına bağlıdır (Faridbod vd. 2007).

2.7.5 Elektrokimyasal empedans çalışmaları

Elektrotların yanıt mekanizmasının anlaşılması için yüzeylerinin detaylı olarak incelenmesi gereklidir. Bu amaçla, 1980'lerden itibaren İSE'lerin yüzeyini görüntülemek, analit ile elektrot yüzeyi arasındaki etkileşimleri desteklemek ve yüzey bileşenlerini optimize etmek amacıyla elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yaygın olarak kullanılmaktadır (Anderson vd. 2016; Khalil vd. 2018). EIS yöntemi, yüzeyi modifiye edilmiş elektrotların farklı analit derişimlerine sahip çözeltielerde meydana gelen ara yüzey özellikleri, elektrot yüzeyinin iletkenliği ve elektrot-çözelti ara

yüzeyindeki elektron ve iyon değişim mekanizmaları hakkında ayrıntılı bilgi sunar. Potansiyometrik İSE'lerin yanıtı ise, elektrot-çözelti ara yüzeyindeki iyon değişimine dayanmaktadır (Zhou vd. 2009; Guo vd. 2011). Tipik bir empedans spektrumu, Nyquist eğrisi olarak gösterilir; bu eğride, yüksek frekanslarda elektron transferini temsil eden yarı dairesel bir bölüm ve düşük frekanslarda difüzyonu temsil eden doğrusal bir bölüm bulunur. Empedans spektrumundaki yarı dairenin çapı, elektron transfer direncini (R_{ct}) yansıtır (Liu vd. 2003; Fan vd. 2012; Afkhami vd. 2014; Khalil vd. 2018). Yarı dairesel kısmın küçük bir çapa sahip olması, elektrot yüzeyinin kütle veya yük transferine karşı düşük direnç gösterdiğini ve yüksek iletkenliğe sahip olduğunu belirtir.

2.8 Salisilat-seçici elektrotlarla İlgili Kaynak Araştırması

Zhong-li ve arkadaşlarının 1995 yılında yaptığı çalışmada, salisilat iyonuna yüksek seçicilik ve hızlı cevap gösteren lipofilik (2,9,16,23-tetra-tert-butyl ftalosiyanın) kalay(IV) diklorür kompleksine dayanan bir simetrik PVC membran elektrot geliştirilmiştir. Elde edilen sonuçlardan, elektrotun oda sıcaklığında 0,05 M fosfat tampon çözeltisinde salisilat için geniş bir derişim aralığında ($1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M) -54 mV/pSal eğimle doğrusal bir potansiyometrik cevap verdiği bulunmuştur. Gözlenebilme sınırı ise $7,0 \times 10^{-6}$ M olarak belirlenmiştir. Bu membran elektrot, diğer lipofilik inorganik ve biyolojik açıdan önemli organik anyonlarla karşılaştırıldığında salisilat için yüksek duyarlılığa sahip bir anti-Hofmeister seçicilik sırası sergilemiştir. Elektrot, farmasötik preparatlarda ve biyolojik örneklerde salisilat tayini için başarıyla uygulanmıştır.

Qiang-Li ve arkadaşlarının 1998'de gerçekleştirdiği çalışmada, bir dizi tribenziltin(IV) fenolat bileşiği sentezlenmiş ve bu bileşikler, simetrik PVC membran elektrotları için anyon iyonoforu olarak kullanılmıştır. Çalışma sonucunda bu yeni elektrotların salisilat iyonuna karşı doğrusal bir cevap gösterdiği ve birçok yaygın anyon arasında salisilata karşı yüksek duyarlılığa sahip bir anti-Hofmeister seçicilik sırası sergilediği belirlenmiştir. Bu sonuçlar, elektrotların davranışının taşıyıcı moleküllerin yapıları ve deneysel koşullardan büyük ölçüde etkilendiğini ortaya koymuştur. Özellikle tribenziltin(IV) p-nitrofenolata dayalı elektrotun potansiyometrik cevap özellikleri değerlendirildiğinde, fosfat tamponunda pH 5,38'de, $1,0 \times 10^{-6}$ - $3,98 \times 10^{-1}$ M derişim

aralığında -57,05 mV/pSal eğimle doğrusal bir cevap verdiği görülmüş ve LOD değeri $2,51 \times 10^{-6}$ M olarak hesaplanmıştır.

Rover ve diğerlerinin 1998 yılında gerçekleştirdiği çalışmada, akış enjeksiyon analizi (FIA) için salisilata duyarlı tübüler bir potansiyometrik elektrot geliştirilmiştir. Bu elektrot, epoksi reçine ve grafit karışımından oluşan iletken bir malzeme üzerine %40 vinil asetat içeren bir etilen-vinil asetat (EVA) kopolimer membran doğrudan uygulanarak üretilmiştir. Etilen-vinil asetat membranlı bu salisilata duyarlı tübüler elektrot kullanılarak, FIA'ya dayalı potansiyometrik analiz ile farmasötik numunelerde asetilsalisilik asit tayini yapılabilmektedir. Elektrotun yapımında iyon değiştirici olarak trikaprilil-trimetil-amonyum salisilat kullanılmış olup, bu bileşik polimer matrisin üzerine plastikleştirici olmadan sabitlenmiştir. Tübüler elektrot, 0,1 M Tris-HCl tamponunda (pH 7,5) $5,0 \times 10^{-3}$ - $5,0 \times 10^{-1}$ M aralığında 58,3 mV/pSal eğim göstermiştir.

Shahrokhian ve arkadaşlarının 2000 yılında yaptığı çalışmada, Al(III) ve Sn(IV) salofen bazlı salisilat-seçici elektrotlar geliştirilmiştir. Alüminyum (III) ve kalay (IV) salofenlerine dayalı bu elektrotlar, iyonoforların doğrudan grafit elektrotların yüzeyine kaplanmış plastikleştirilmiş poli(vinil klorür) (PVC) membranlara dahil edilmesiyle üretilmiştir. Bu asimetrik elektrotlar, diğer birçok yaygın inorganik ve organik anyona kıyasla salisilat için yüksek seçicilik göstermiştir. Çalışmada, membran bileşimi, pH ve lipofilik katyonik ve anyonik katkı maddelerinin elektrotların cevap özellikleri üzerindeki etkileri de incelenmiştir. %32 PVC, %65,8 plastikleştirici ve %2,2 iyonofor içeren alüminyum salofene dayalı elektrot, $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M derişim aralığında, pH 7,0 fosfat tampon çözeltisinde -59,2 mV/pSal eğim göstermiştir. Kalay (IV) salofen içeren elektrotun optimum bileşimi %38,8 PVC, %57,3 plastikleştirici, %2,6 Sn(salofen) ve %1,3 sodyum tetrafenilborat olarak bulunmuştur. Bu elektrotların, hızlı cevap sürelerine sahip olduğu, mikromolar seviyede ($1,0 \times 10^{-6}$ M) tayin sınırı gösterdiği ve geniş bir pH aralığında (3,0-8,0) kullanılmaya uygun olduğu görülmüştür.

Pasekova ve arkadaşlarının 2001 yılında yaptığı çalışmada, bir İSE içeren sıralı enjeksiyon analizi (SIA) sistemi kullanılarak formülasyon deneyleri ve çözünme testleri için otomatik bir prosedür geliştirilmiştir. Bu çalışmada, farmasötik formülasyonlarda

asetilsalisilik asidin (ASA) potansiyometrik tayini için uygun bir tübüler salisilat-seçici elektrot yapımı anlatılmıştır. Geliştirilen elektrot, %29,2 PVC, %5,8 tetraoktilamonyum salisilat (iyonik sensör), %58,5 o-nitrofeniloktileter (plastikleştirici) ve %6,5 PVC içeren membrandan oluşmuştur. Bu elektrot için doğrusal çalışma aralığı 0,05-10 mM, gözlenebilme sınırı (LOD) 0,05 mM ve eğimi 56,0 mV/pSal olarak belirlenmiştir. Elektrot, bir SIA sistemi içinde salisilata çevrimiçi kimyasal hidroliz işlemi sonrasında ASA tayininde kullanılmıştır.

Firooz ve arkadaşlarının 2001 yılında gerçekleştirdiği çalışmada, okso(ftalosyanato)-vanadyum(IV) [VO(Pc), vanadil ftalosiyenin] ve okso-(ftalosyanato)molibden(IV) [MoO(Pc), molibdenil ftalosiyenin] kompleksine dayanan salisilat-seçici elektrotlar geliştirilmiştir. Bu elektrotlar, iyonoforların doğrudan grafit elektrotların yüzeyine kaplanmış plastikleştirilmiş poli(vinil klorür) (PVC) membranlara dahil edilmesiyle hazırlanmıştır. Elektrotlar, $1,0 \times 10^{-7}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M arasında geniş bir doğrusal çalışma aralığında $59,1 \pm 1,5$ mV/pSal Nernstian bir cevap sergilemiştir. Bu elektrotların, pH 6,0-9,0 aralığında kararlılığını koruduğu, yaklaşık 20 saniyede hızlı cevap verdiği, mikromoların altında bir gözlenebilme sınırına ($1,0 \times 10^{-7}$ M) sahip olduğu ve 2 ay boyunca etkin bir şekilde kullanılabildiği belirlenmiştir.

Ardakani ve arkadaşlarının 2005 yılında gerçekleştirdiği çalışmada, membran olarak (2-[(E)-2-(4-nitrofenil)hidrazono]-1-fenil-2-(2-kinolil)-1-etanon) Cu(II) kompleksine dayalı yeni bir salisilat-seçici elektrot geliştirilmiştir. Bu elektrot, salisilat için $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M arasında geniş bir doğrusal çalışma aralığında $59,6 \pm 1,0$ mV/pSal Nernstian eğim sergilemiştir. Gözlenebilme sınırı $5,0 \times 10^{-7}$ M olarak bulunmuş, elektrotun 10 saniyelik hızlı bir cevap süresine ve 3 aydan fazla kullanım ömrüne sahip olduğu belirlenmiştir.

2007 yılında YE ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, nötr bir taşıyıcı olarak yeni bir Schiff bazı tetranükleer bakır kompleksi olan Ovannlinmetiyonin (Cu(II)4-TVM)'e dayanan yeni bir salisilat-seçici PVC membran elektrotu hazırlanmıştır. Elektrot, 20°C'de fosfat tamponunda -56,3 mV/pSal eğimle, $1,5 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M arasında Nernstiana yakın doğrusal bir çalışma aralığı göstermiştir. Bu elektrotun LOD değeri $8,0 \times 10^{-7}$ M olarak hesaplanmış ve pH 3,0-8,0 aralığında sabit kaldığı görülmüştür. Ayrıca, $\text{Sal}^- >$

$\text{ClO}_4^- > \text{SCN}^- > \text{I}^- > \text{NO}_2^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{H}_2\text{PO}_4^-$ şeklinde anti-Hofmeister seçicilik sırası sergilemiştir.

2009 yılında Ping Luo ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, tiyomakrosiklik Schiff bazına dayanan yeni iki çekirdekli metalik kompleksler, 3,9,13,19-tetrafenil-6,16-ditiyon-1,11-ditiyo-4,5,7,8,14,15,17,18-oktaazasikloeikosa-3,8,13,18-tetraen binükleer metal(II) $[\text{M(II)}_2 \text{TDDOCT}]$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}$), sentezlenmiş ve anyon cevap özellikleri incelenmiştir. Elektrotların performanslarının, merkezi metallerin doğasından önemli ölçüde etkilendiği gözlenmiştir. Cu(II) kompleksine dayanan elektrot, anti-Hofmeister seçicilik modeliyle salisilat anyonuna karşı iyi bir seçicilik göstermiştir: $\text{Sal}^- > \text{ClO}_4^- > \text{SCN}^- > \text{I}^- > \text{Benzoat} > \text{Br}^- > \text{Asetat} > \text{F}^- > \text{SO}_3^{2-} > \text{NO}_2^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{H}_2\text{PO}_4^-$. Bu elektrot, 25 °C'de pH 5,0 fosfat tampon çözeltilerinde $-59,3 \text{ mV/pSal}$ eğimle, $9,0 \times 10^{-7} \text{ M}$ - $1,0 \times 10^{-1} \text{ M}$ aralığında bir doğrusal cevap sergilemiştir. Elektrotun gözlenebilme sınırı $5,0 \times 10^{-7} \text{ M}$ olarak bulunmuş ve 15 saniye içinde hızlı bir cevap süresine sahip olduğu görülmüştür.

Çizelge 2.2 Literatürdeki salisilat-seçici asimetric ve simetrik elektrot çalışmaları

Elektrot tipi	Eğim, mV/pSal	DÇA, M	LOD, M	pH	Cevap süresi	Ömür	Kaynak
PVC membran elektrot	54,0±0,8	$1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	$7,0 \times 10^{-6}$	5,5	6-20 s	-	Zhong-li vd. 1995
PVC membran elektrot	57,1±0,8	$1,0 \times 10^{-6}$ - $3,98 \times 10^{-1}$	$2,51 \times 10^{-6}$	5,38	<30 s	2 ay	Qiang-Li vd. 1998
Epoksi reçine ve grafit karışımla doldurulmuş borunun yüzeyi membranla kaplı asimetric elektrot	58,3±1,4	$5,0 \times 10^{-3}$ - $5,0 \times 10^{-1}$	$2,5 \times 10^{-3}$	7,5	5 s	>3 ay	Rover vd. 1998
Grafit yüzeyine kaplanmış PVC membrana dayanan elektrot	59,2±1,2 57,2±1,2	$1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^{-6}$ $8,0 \times 10^{-7}$	7,0	20-30 s	1 ay	Shahrokhian vd. 2000
Simetrik PVC membran elektrot	56,0±0,6	$5,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-5}$	8,0	<5 s	<6 ay	Pasekova vd. 2001
Grafit yüzeyine kaplanmış PVC membrana dayanan asimetric elektrot	59,1±1,5	$1,0 \times 10^{-7}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^{-7}$	6,0-9,0	<20 s	3 ay	Firooz vd. 2001
Simetrik PVC membran elektrot	59,6 ± 1,0	$1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	$5,0 \times 10^{-7}$	4,0-10,5	10 s	>3 ay	Ardakani vd. 2005
PVC membran elektrot	56,3± 8,2	$1,5 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	$8,0 \times 10^{-7}$	3,0-8,0	<15 s	3 ay	Ye vd. 2007
PVC membran elektrot	59,3±3,8	$9,0 \times 10^{-7}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	$5,0 \times 10^{-7}$	5,0	15 s	3 ay	Ping Luo vd. 2009
Asimetric karbon pasta elektrot	59,0±1,2	$1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^{-5}$	5,5-9,5	5 s	2 ay	Abdel-Haleem vd. 2019
Salisilat-duyarlı karbon pastaya dayanan asimetric iyon seçici elektrot	63,8±1,5	$1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	$1,9 \times 10^{-7}$	4,0	5-15s	>1 ay	Bu çalışma

2.9 Perklorat-seçici elektrotlarla İlgili Kaynak Araştırması

2006 yılında Zanjanchi ve arkadaşları tarafından, plastikleştirilmiş poli(vinil klorür) membrana entegre edilen bir kobaloksim ([klorobis(dimetilglioksimato)(trifenilfosfin)] kobalt (III), [Co(dmgH)2pph3Cl]) kullanılarak perklorat-seçici bir elektrot geliştirilmiştir. Elektrotun performans özelliklerine membran bileşiminin etkisi incelenmiştir. Elektrot, $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M aralığında $-56,8 \pm 0,7$ mV/pClO₄ eğimle Nernstian bir cevap sergilemiştir. Elektrot, geniş bir pH çalışma aralığı (3,0-10,0), $8,3 \times 10^{-7}$ M gözlenebilme sınırı ve hızlı bir cevap süresi (<15 s) sunmuştur. Bu elektrot, birçok yaygın anyona göre perklorata yüksek seçicilik göstermiştir su ve insan idrarında perklorat tayini için kullanılmıştır.

2009 yılında Parra ve arkadaşları, MWCNT'lerin İSE'lerde iyon-elektron dönüştürücüler olarak kullanımını inceleyen yenilikçi bir çalışma gerçekleştirmiştir. Bu araştırma, MWCNT'lerin özelliklerinden yararlanarak sudaki perklorat iyonlarının elektrokimyasal tayinini geliştirmeyi hedeflemiştir. Parra ve ekibi, perklorat iyonlarına seçici bir akrilik membran ile camı karbon substratı arasında yerleştirilmiş karboksilleştirilmiş MWCNT tabakası içeren bir elektrot tasarlamıştır. Bu yapı, iyon-elektron dönüşümünde verimliliği artırmakta ve MWCNT'lerin yüksek iletkenlik özelliklerinden faydalanmaktadır. Elektrot, $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-2}$ çalışma aralığında 57 mV/pClO₄ Nernstian cevap göstermiş, $4,0 \times 10^{-8}$ M gözlenebilme sınırı ve derişik çözeltilerde 10 saniyeden kısa cevap süresine sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, elektrot, birkaç saat boyunca minimal sapma ile potansiyel kararlılığını korumuştur. Bu yeni İSE, sıvı temaslı elektrotlarla karşılaştırılabilir bir seçicilik sunmuş ve membran ile MWCNT tabakası arasında kararlılığı olumsuz etkileyen su tabakasının oluşumunu azaltmıştır. Gerçek su örneklerinde test edilen elektrot, perklorat algılamada yüksek geri kazanım oranları göstererek pratik uygulanabilirliğini ortaya koymuştur. Çalışmanın sonuçları, MWCNT içeren İSE'nin maliyet açısından etkili, miniaturize edilebilir ve sudaki perklorat tayini için hızlı bir alternatif sunduğunu göstermektedir. Bu bulgular, geleneksel elektrotlara kıyasla avantaj sağlayabilecek yeni bir yaklaşım ortaya koymaktadır.

Rezaei ve arkadaşları (2009) tarafından yapılan çalışmada, iyonofor olarak 'bis(dibenzoilmetanato)kobalt(II) [Co(DBM)₂]' kompleksi kullanılan bir perklorat-seçici elektrot geliştirilmiştir. Çalışmada, kütlece %3,5 iyonofor, %27,9 PVC, %60 dibutil ftalat (DBP) ve %2,4 trioktilmetilamonyum klorür (TOMACl) içeren membran elektrotun, $8,0 \times 10^{-7}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M derişim aralığında $60,3 \pm 0,5$ mV/pClO₄ eğimle cevap verdiği görülmüştür. Elektrotun LOD değeri $5,6 \times 10^{-7}$ olarak belirlenmiş olup, optimum çalışma pH aralığı 2,0-9,0 olarak saptanmıştır. Çeşitli anyonların perklorat-seçici elektrotun cevabı üzerindeki etkileri incelenmiş ve seçicilik katsayıları ayrı çözelti yöntemi (SSM) ile hesaplanmıştır. Seçicilik sırası SCN⁻ > IO₄⁻ > I⁻ > NO₃⁻ > Br⁻ > CN⁻ > IO₃⁻ > Salisilat > NO₂⁻ > Cl⁻ > CH₃COO⁻ şeklinde bulunmuştur. Perklorat-seçici elektrot, idrar ve su örneklerinde perklorat iyonlarının tayininde başarılı bir şekilde kullanılmış ve analizler standart katma yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Sonuçların geri kazanım oranlarının oldukça iyi olduğu rapor edilmiştir.

Mahajan vd. tarafından 2010 yılında yapılan çalışmada, geliştirilen yeni sentezlenen nötr iyon-çifti kompleksi dodesiltrimetilamonyum-perklorata dayanan (DTA+ClO₄⁻) polimerik membran elektrot hazırlanmıştır. Elektrot, geniş bir derişim aralığında ($5,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M) perklorat iyonları için -57,34 mV/ClO₄ Nernstian eğim sergilemiştir. Önerilen elektrotun gözlenebilme sınırı $2,51 \times 10^{-6}$ M olup, hızlı cevap süresi (10 s) ve geniş bir pH aralığı (1,40-6,05) göstermiştir. Seçicilik katsayısı değerleri, elektrotun çeşitli bozucu anyonlar ortamında perklorat iyonlarını seçici olarak tanıma özelliğine sahip olduğunu göstermiştir. Önerilen elektrotun uygulanabilirliği, sentetik su örneklerinde perklorat iyonlarının doğrudan potansiyometrik tayini ile incelenmiş ve indikatör elektrot olarak başarıyla kullanılmıştır.

Gholamian ve arkadaşları (2011) tarafından gerçekleştirilen bu çalışmada, perklorat-seçici bir elektrot geliştirilmiş olup, iyonofor olarak 1,9-dibenzil-1,3,7,9,11,15-heksaaza sikloheksadekan kompleksinin kullanıldığı bildirilmiştir. Çalışmada optimum membran bileşimi %3 iyonofor, %32 PVC, %64 dioktil ftalat (DOP) ve %1 trioktilmetilamonyum klorür (TOMACl) içerdiği belirlenmiştir. Hazırlanan polimer membran elektrotun, $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M doğrusal bir çalışma aralığında, $59,4 \pm 0,3$ mV/pClO₄ eğimle perklorat anyonuna karşı duyarlı olduğu rapor edilmiştir. Perklorat-seçici elektrotun

çeşitli anyonlara karşı seçicilik katsayıları ayrı çözelti yöntemi (SSM) ile hesaplanmış ve seçicilik sıralaması $\text{SCN}^- > \text{ClO}_3^- \approx \text{Sitrat} \approx \text{I}^- > \text{CO}_3^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{NO}_2^- > \text{Cl}^- > \text{IO}_3^- > \text{HPO}_4^{2-} > \text{SO}_3^{2-} \approx \text{F}^- > \text{SO}_4^{2-}$ şeklinde bulunmuştur. Elektrotun musluk sularında perklorat tayininde etkili bir şekilde kullanılabileceği belirtilmiş olup, analizlerin standart katma yöntemi ile gerçekleştirildiği ifade edilmiştir.

Wang vd. tarafından 2013 yılında, suyun mikromolar altı seviyelerinde perklorat tayini için dördüncül aminlerin (metiltrioctilamonyum klorür) iyon taşıyıcı olarak kullanıldığı yüksek duyarlılığa sahip bir polimerik membran elektrot hazırlanmıştır. Membranlar, kalınlık, potansiyometrik cevap ve cevap süresi özelliklerinden karakterize edilmiştir. Elektrotun performansını etkileyebilecek bozucu anyonlar, hümkik asit ve pH gibi faktörler incelenmiştir. Membran elektrot, suda klorür, nitrat, sülfat ve bikarbonat gibi bozucu anyonlara göre perklorata karşı yüksek bir seçicilik göstermiş ve $1,0 \times 10^{-6}$ ile $1,0 \times 10^{-1}$ M aralığında yaklaşık 5 saniyelik bir cevap süresi ve oda sıcaklığında $58,5 \pm 0,4$ mV/ ClO_4 bir Nernstian eğim gözlenmiştir. Elektrotun potansiyometrik cevabı, pH 3,0 ile 11,0 aralığında sabit kaldığı görülmüş ve gözlenebilme sınırı $7,0 \times 10^{-7}$ M (veya 70 ppb) olarak belirlenmiştir. Polimerik membran elektrotun uygulanabilirliği, perklorat iyonunun doğal su sistemlerine benzer koşullar altında mikro-molar altı seviyelerde tayininde başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

2014 yılında Gupta vd. yaptığı çalışmada, makrosiklik ligandların çinko komplekslerine dayanan (6,7:13,14-dibenzo-2,4,9,11-tetrametil-1,5,8,12-tetraazasilklotetradekan-1,4,6,8,11,13-hekseen (I1) ve 6,7:13,14-dibenzo-2,4,9,11-tetrametilakrilat-1,5,8,12-tetraazasilklotetradekan-6,13-dien (I2)) PVC dayalı perklorat-seçici kaplamalı grafit elektrot (KGE) ve polimerik membran elektrotun (PME) performans özellikleri ve seçicilikleri incelenmiştir. PVC, plastikleştiriciler, iyonik katkıları ve iyonoforlar içeren farklı bileşimlerde membranlar hazırlanmış ve en iyi cevap, 7:32:59:2 (ağırlıkça; mg) oranında I2:PVC:BA:HTAB bileşimine sahip membranda gözlenmiştir. Yukarıda belirtilen membrana dayalı PME'nin cevap özellikleri KGE ile de karşılaştırılmıştır. Elektrot, perklorat iyonları için geniş derişim aralığında Nernstian bir cevap sergilemiştir; PME için $8,3 \times 10^{-7}$ ile $1,0 \times 10^{-2}$ mol/L⁻¹, CGE için $1,0 \times 10^{-7}$ ile $1,0 \times 10^{-2}$ mol/L⁻¹ aralığında olup, cevap süreleri sırasıyla 12 s ve 9 s olarak kaydedilmiştir. Ayrıca,

elektrotların çalışma pH aralığı potansiyelin sabit kaldığı PME için 3,0–8,0, CGE için ise 2,5–9,0 olarak elde edilmiştir. KGE'nin yüksek perklorat iyonu seçiciliği, bu elektrotun su ve insan idrar örneklerinde perklorat iyonlarının belirlenmesinde kullanılmasına olanak tanımıştır.

2015 yılında Gil vd. tarafından yapılan çalışmada, yeni bir poliamin olan bisnaftalimidopropil-4,4'-diaminodifenilmetan, perklorat-duyarlı potansiyometrik sensörler için yeni bir iyonofor olarak önerilmiştir. Membran için optimum formülasyon, 12 mmol kg⁻¹ iyonofor, %68 2-nitrofenil fenil eter plastikleştirici ve %31 yüksek moleküler ağırlıklı PVC'den oluşmuş ve sensör gövdesinin iletken yüzeyi üzerine damlatılmıştır. Bu iletken yüzey, grafit tozu ile epoksi reçine (Araldite M) karışımından oluşturulmuştur. Sensörler, aniyonik safsızlıkların uzaklaştırılması amacıyla bir hafta boyunca suda bekletilmiş, ardından ilk kullanımdan kaynaklanan tekrarlanabilirliği artırmak için bir gün boyunca perklorat çözeltisinde ($1,0 \times 10^{-4}$ M) bekletilmiştir. Sensör, $1,24 \times 10^{-7}$ - $1,0 \times 10^{-3}$ M derişim aralığında 54,1 ($\pm 0,7$) mV/pClO₄ eğim sergilemiştir. pH 3,5 ile 11,0 arasında sabit kaldığı görülen ve $7,66 (\pm 0,42) \times 10^{-8}$ M pratik bir gözlenebilme sınırı gösteren sensörlerin, $5,0 \times 10^{-6}$ M üzerindeki perklorat derişimleri için 60 saniyenin altında bir cevap süresine sahip olduğu belirlenmiştir. Sonuçların doğruluğu, sertifikalı referans su örneğindeki kirleticilerin analizi ile doğrulanmıştır.

2016 yılında Memon vd. tarafından yapılan çalışmada, perklorat- seçici elektrot yapımında iyonofor olarak 25,27-bis-N-(N,N-dietil-2-aminoetil)karbonilmetoksi-26,28-dihidroksikaliks[4]aren uygulanmıştır. Elektrot, $1,0 \times 10^{-9}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M derişim aralığında $59,24 \pm 0,5$ mV/ClO₄ Nernstian eğim göstermiştir. Kalibrasyon eğrisinin ekstrapole edilen doğrusal segmentlerinin kesişiminden hesaplanan gözlenebilme sınırı $3,04 \times 10^{-9}$ M olarak belirlenmiştir. Elektrot, birçok yaygın anyona göre perklorata yüksek bir seçicilik sergilemiştir. Sensörün cevap süresi 5-10 saniye olup, asidik pH ortamında maksimum 2 aylık bir ömre sahip olduğu görülmüştür. Elektrot, gerçek su örneklerinde perklorat tayini için kullanılmıştır. İyonofor ile perklorat iyonlarının etkileşimi, UV-vis spektroskopisi kanıtlanmıştır.

Onder vd. 2018 yılında fenantrolin türevi olan neokuproin (2,9-dimetil-1,10-fenantrolin) dayanan potansiyometrik perklorat-seçici bir elektrot geliştirilmişler. Elektrot membran yapısında, şartlandırma sürecinde in situ olarak oluşan Cu^{2+} ile neokuproin kompleksi, perklorat iyonlarına seçici bir cevap sergilemiştir. Membran optimizasyon çalışmaları, potansiyometrik performans açısından en uygun membran bileşiminin %1,0 neokuproin, %69,0 *o*-nitrofeniloktil eter (*o*-NPOE) ve %30,0 polivinil klorür (PVC) olduğunu göstermiştir. Önerilen elektrot için doğrusal aralık, eğim, LOD, pH çalışma aralığı ve cevap süresi sırasıyla $2,5 \times 10^{-7}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M, $-53,01$ mV/ ClO_4 , $1,0 \times 10^{-7}$ M, 4,0-12,5 ve yaklaşık 3s olarak belirlenmiştir. Önerilen sensör, musluk, nehir ve baraj suyu örneklerinde perklorat içeriğinin belirlenmesinde başarıyla kullanılmıştır.

Çizelge 2.2 Literatürdeki perklorat-seçici asimetric ve simetrik elektrot çalışmaları

Elektrot tipi	Eğim, mV/pSal	DÇA, M	LOD, M	pH	Cevap süresi	Ömür	Kaynak
PVC membran elektrot	56,8 ± 0,7	1,0×10 ⁻⁶ -1,0×10 ⁻¹	8,3× 10 ⁻⁷	3,0-10,0	<15 s	>4 ay	Zanjanchi vd. 2006
GC çubuk yüzeyi akrilik membranla kaplanmış asimetrik elektrot	57,0±3,0	1,0×10 ⁻⁶ -1,0×10 ⁻²	4,0×10 ⁻⁸	-	10 s	3 ay	Parra vd. 2009
Simetrik PVC membran elektrot	60,3±0,5	1,0×10 ⁻⁷ -8,0×10 ⁻¹	5,6×10 ⁻⁷	2,0-9,0	5 s	2 ay	Rezaei vd. 2009
Simetrik polimerik membran elektrot	57,34	1,0×10 ⁻⁶ -5,0×10 ⁻¹	2,51×10 ⁻⁶	1,4-6,1	10 s	3 ay	Mahajan vd. 2010
Simetrik PVC membran elektrot	59,4±0,3	1,0×10 ⁻⁶ -1,0×10 ⁻¹	4,0 × 10 ⁻⁷	3,0-10,0	7 s	2 ay	Gholamian vd. 2011
Simetrik polimerik membran elektrot	58,5 ± 0,4	1,0×10 ⁻⁶ - 1,0×10 ⁻¹	7,0×10 ⁻⁷	3,0-11,0	5 s	>2 ay	Wang vd. 2013
a) Grafit yüzeyi PVC membranla kaplı asimetrik elektrot b) Polimerik membran elektrot	59,3 ± 0,2 58,7 ± 0,3	1,0×10 ⁻⁷ - 1,0 × 10 ⁻² 8,3×10 ⁻⁷ - 1,0 × 10 ⁻²	8,4 × 10 ⁻⁸ 5,4 × 10 ⁻⁷	2,5-9,0 3,0-8,0	9 s 12 s	65 gün 30 gün	Gupta vd. 2014
Simetrik PVC membran elektrot	59,24±0,5	1,0×10 ⁻⁹ -1,0×10 ⁻¹	3,04×10 ⁻⁹	4,0	5-10 s	2 ay	Memon vd. 2014
Epoksi reçine ve grafit karışımla doldurulmuş borunun yüzeyi membranla kaplı asimetrik elektrot	54,1±0,7	1,24×10 ⁻⁷ -1,0×10 ⁻³	7,6×10 ⁻⁸	3,5-11,0	<60 s	>3 ay	Gil vd. 2015
Cu tel yüzeyi PVC membranla kaplı asimetrik elektrot	53,01±0,5	2,5×10 ⁻⁷ -1,0×10 ⁻¹	1,0×10 ⁻⁷	4,0-12,5	3 s	2 ay	Onder vd. 2018
Perklorat-duyarlı karbon pastaya dayanan asimetrik iyon seçici elektrot	59,1±1,7	1,0×10 ⁻⁶ - 1,0×10 ⁻¹	1,4×10 ⁻⁸	4,0	5-15 s	>1 ay	Bu çalışma

3. MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan cihazlar ve donanım

Bu çalışmada potansiyometrik ve pH ölçümler için orion 720 A model pH-iyon metre adlı cihaz kullanıldı. pH ölçümlerinde Ingold 10.402.3311 kombine pH cam elektrotu kullanılarak gerçekleştirildi; potansiyel ölçümlerde ise Thermo Scientific Orion çift bağlantılı Ag/AgCl (gümüş/gümüş klorür) referans elektrotu (Kat. No. 900200, iki farklı dolgu çözeltisi içermektedir: iç dolgu çözeltisi AgCl (Kat. No. 900002) ve dış dolgu çözeltisi %10 KNO₃ (Kat. No. 900003)), çalışma elektrotu olarak ise hem salisilat hem de perklorat için karbon pasta elektrot kullanıldı. Bu çalışmada kullanılan elektrot gövdesi (BASi MF-2010) Bioanalytical systems inc. tarafından tedariki sağlandı. Chiltren MS212 model manyetik karıştırıcı ve daha önce bahsi geçen elemanlar ile gerekli deney düzenekleri tasarlandı.

Bütün deneylerde kullanılan iletkenliği 18,3 MΩ olan deiyonize su, ELGA Purelab Classic Ultra Pure Water System adlı cihazdan temin edildi.

Elektrotların empedans ölçümlerini yapmak ve potansiyel-zaman (E-t) grafikleri çizmek amacıyla CHi 660D Model Elektrokimyasal Analiz Cihazı ve BASi C3 hücre standı kullanıldı. Üçlü elektrot sisteminde, referans elektrot olarak Ag/AgCl (BASi MF-2052), indikatör elektrot olarak hazırlanan salisilat-seçici ve perklorat-seçici karbon pasta elektrotlar ve karşıt elektrot olarak platin tel (BASi MW-1032) kullanıldı.

3.1.2 Kullanılan kimyasal maddeler ve çözeltiler

3.1.2.1 Kimyasal maddeler

Bu çalışmada, salisilat ve perklorat seçici elektrotların yapımında iyonofor olarak kullanılan [1,1'-bis(difenilfosfino) ferrosen] dikloronikel(II)) kompleksi ticari olarak sağlandı. Diğer kimyasal maddeler, tedarikçi firmalar ve bu maddelerin saflık dereceleri Çizelge 3.1'de listelenmiştir.

Çizelge 3.1 Tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddeler, bu maddelerin saflık dereceleri ve tedarikçi firmalar

Kimyasal madde	Kimyasalların saflık derecesi	Tedarikçi firma
Asetik asit	% 100	Riedel-de Haën
Alüminyum oksit, < 50 nm	>99%	Sigma-Aldrich
Tris(2-etilheksil) fosfat	Selectophore, >99%	Fluka
Bis(2-etilheksil) ftalat (BEHF)	Selectophore	Fluka
Bis(2-etilheksil) sebakat (BEHS)	Selectophore, >97%	Fluka
Borik asit	≥% 98,0	Merck
Çinko oksit <100 nm	≥% 99,0	Sigma-Aldrich
Demir (III) oksit <50 nm	% 99,0	Sigma-Aldrich
Etil alkol	≥% 98,0	Merck
Grafit tozu	≥% 95,0	Fluka
Hidroklorik asit	% 37-38	Merck
[1,1'-bis(difenilfosfino) ferrosen] dikloronikel(II))	% 95,0	Sigma-Aldrich
Fosforik asit	% 85,0	Sigma-Aldrich
Formik asit	Ekstra saf	Merck
Kobalt (II, III) oksit <50 nm	% 99,8	Sigma-Aldrich
Morfolinoetansülfonikasit (MES)	% 99,0	Sigma-Aldrich
MWCNT	≥% 95,0	www.cheaptubes.com
Nikel (II) oksit, < 50 nm	% 99,8	Sigma-Aldrich
o-Nitrofeniloktileter (o-NPOE)	Selectophore, >99%	Fluka
o-Nitrofenilpentileter (o-NPPE)	Selectophore, >99%	Fluka
Potasyum iyodür	≥ % 99,5	Merck
Sodyum bromür	% 99,0	Merck
Sodyum benzoat	Analitik saflıkta	Merck

Çizelge 3.1 Tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddeler, bu maddelerin saflık dereceleri ve tedarikçi firmalar (devam)

Kimyasal madde	Kimyasalların saflık derecesi	Tedarikçi firma
Sodyum dihidrojen fosfat	Analitik saflıkta	Riedel-de Haën
Sodyum florür	En az % 99,0 saflıkta	Merck
Sodyum format	Analitik saflıkta	Fluka
Sodyum hidroksit	en az % 97	Merck
Sodyum karbonat	Analitik saflıkta	Merck
Sodyum klorür	Analitik saflıkta	Sigma-Aldrich
Sodyum nitrat	% 98,0	Merck
Sodyum nitrit	en az % 99,0	Merck
Sodyum perklorat	% 98,0	Sigma-Aldrich
Sodyum tiyosiyanat	% 98,5	Merck
Sodyum salisilat	Analitik saflıkta	Sigma-Aldrich
Sodyum tetrafenilborat	ASC	Merck
Sodyum iyodür	% 99,0	Fluka
Tetrabutylammonium tetraphenylborate (TBATPB)	Selectophore	Fluka
Tetradodesilamonyum tetrakis-(4-klorofenil) borat (TDATpCLPB)	Selectophore	Sigma-Aldrich
Tetrahidrofuran	Kromatografi için	Merck
Titanyum (IV) dioksit, 21 nm	≥ % 99,5	Sigma-Aldrich
Tridodesilmetilamonyum klorür (TDMACl)	Selectophore	Sigma-Aldrich
Tris(hidroksimetilaminometan hidroklorür) (TRİS-HCl)	Selectophore	Fluka

3.1.2.2 Tampon çözeltiler

Çalışmada, dört farklı tampon çözeltisi kullanıldı bunlar sırasıyla: asetik asit/asetat, MES, TRIS-HCl ve Britton-Robinson (BR). pH 4,0 tampon çözeltisi hazırlanırken, 1,0 M derişime ulaşmak için belirli miktarda asetik asit üzerine derişik sodyum hidroksit çözeltisi eklendi. pH 4,0 olarak ayarlandıktan sonra çözeltinin hacmi 1,0 litreye tamamlandı. pH'sı 5,0 ve 6,0 olan iki farklı tampon çözelti hazırlamak amacıyla MES tamponu kullanıldı ve bu tampon 0,5 M derişim sağlanacak biçimde katı kimyasalın tartımıyla ve bu tartılan kimyasalın deiyonize su ile seyreltik HCl karışımı içinde çözdürüldükten sonra pH'sı ayarlandı ardından hacim 1,0 L olacak şekilde deiyonize su ilave edildi. 0,5 M analitik derişiminde pH'sı 7,0 olan tampon çözeltisi hazırlamak

amacıyla TRIS-HCl çözeltisine gerekli miktarda derişik sodyum hidroksit konuldu ve tampon hacmi 1,0 litreye tamamlandı. Takriben pH'sı 2,0 olan BR tampon çözeltisi hazırlamak için asetik astitten 2,29 mL, fosforik asitten 2,69 mL ve borik asitten 2,472 gram alındı ve toplam hacim 1,0 L olacak şekilde deiyonize kullanılarak bütün kimyasalların çözünmesi sağlandı. Bu çözeltiden alınan miktarlar ile pH'sı 2,0 ile 11,0 arasında olan değişiklik gösteren 10 adet çözelti hazırlamak için seyreltik NaOH ve iyonik şiddet attırıcı olarak sodyum klorür kullanıldı.

3.1.2.3 Kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanması

Kalibrasyon çözeltilerinin stok çözeltilerini hazırlarken gerekli iyonların sodyum ve potasyum tuzlarından yararlanıldı. Bu tuzlardan yeterli miktarlarda hepsi 50 mL olacak şekilde 0,5 M; $2,0 \times 10^{-2}$ M; $2,0 \times 10^{-4}$ M; $2,0 \times 10^{-6}$ M stok çözelti hazırlandı.

pH'sı 4,0 olacak şekilde stok çözelti-lerden belirli hacimler alınarak derişim aralığı $1,0 \times 10^{-8}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M aralığında ayarlandı ve sodyum klorür iyonik şiddet ayarlayıcı olarak tercih edildi. Sodyum klorür çözeltisi aynı gün hazırlandı. Seçicilik katsayılarının belirlenmesinde de stok çözelti-lerden faydalanıldı.

3.1.2.4 Seçicilik katsayısının belirlenmesinde kullanılan çözelti-ler

Ayrı çözelti yöntemiyle gerçekleştirilen çalışmada, hazırlanan salisilat-seçici ve perklorat-seçici karbon pasta elektrotların (asimetrik elektrotların) seçicilik katsayılarını belirlemek amacıyla sodyum tuzları formundaki bromür, florür, klorür, salisilat, benzoat, nitrat, nitrit, sülfid, , tiyosiyanat ve perklorattan faydalanıldı. Her bir anyon için hazırlanan 0,5 M, $2,0 \times 10^{-2}$ M, $2,0 \times 10^{-4}$ M ve $2,0 \times 10^{-6}$ M derişime sahip stok çözelti-lerden alınan uygun miktarlar kullanılarak pH değerleri, asetik asit/asetat tampon sistemi ile 4,0 olarak ayarlandı. $1,0 \times 10^{-8}$ M- $1,0 \times 10^{-1}$ M aralığında kalibrasyon serileri oluşturuldu.

3.1.2.5 Sodyum klorür çözeltisinin hazırlanması

Elektrotların elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve kronopotansiyometri deneyleri için gereken çözeltilerde iyonik şiddet ayarlayıcı (İŞA) olarak kullanılan 2,0 M 250,0 mL NaCl stok çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltiden alınan uygun miktarlarla hazırlanan 50,0 mL'lik deney çözeltilerinde İŞA'nın ortamda 0,1 M olması sağlandı.

3.1.2.6 Aspirin numunesinin analize hazırlanması

Salisilat-duyarlı karbon pasta elektrotun gerçek numunelerde kullanılabilirliğini denemek amacıyla, 10 adet aspirin tableti, havanda toz haline getirilip 250,0 mL'lik bir balon jojeye aktarıldı ve üzerine etanol eklenerek çözünmesi amacıyla ultrasonik banyoda yaklaşık bir saat tutuldu. Elde edilen karışım süzöldükten sonra 10 mL'lik örnekler alınarak ortam pH=4,0 olarak ayarlandı ve %20 etanol içerecek şekilde deiyonize su ile seyreltilip hacim 50,0 mL'ye tamamlandı.

3.1.2.7 Kahve numunesinin analize hazırlanması

Salisilat-duyarlı karbon pasta elektrotun analitik uygulamalarında kullanılmak üzere yerel bir marketten satın alınan toz halindeki kahve numunesinin 20,0 g miktarı 100,0 mL distile suda çözüldü. Bu çözelti kaba süzgeç kağıdından geçirildikten sonra elde edilen stok kahve numunesinden alınan uygun miktarları, pH=4,0 olarak ayarlandı ve deiyonize su ile seyreltilip hacmi 50,0 mL'ye tamamlandı.

3.1.2.8 Su numunelerinin analize hazırlanması

Perklorat-duyarlı karbon pasta elektrotun analitik uygulamalarında kullanılmak üzere Ankara ve İzmirden dört farklı su numunesi alındı; bunlar sırasıyla; Ankara şebeke suyu, İzmir şebeke suyu, İzmir Aliğa'daki Bakırçay Nehri ve İzmir Aliğa Körfezinden deniz suyu. Bu su numunelerinin her birinden 10,0 mL alındı ve pH=4,0 olarak ayarlandıktan sonra distile su ile 50,0 mL'ye tamamlandı.

3.2 Yöntem

3.2.1 Salisilat- ve perklorat-seçici karbon pastaya dayanan asimetrik İSEler'in hazırlanması

Asimetrik salisilat-seçici elektrot hazırlanırken, 3 mg iyonofor, 24,74 mg grafit tozu, 1,51mg TDATpCLPB ve 0,75 mg Fe₂O₃ bir petri kabına alınıp en az yarım saat boyunca spatül ile iyice karıştırılarak homojen bir pasta karışım elde edildi. Bu karışımın üzerine 80 µL THF eklenip karıştırıldıktan sonra THF'nin tamamen buharlaşması için çeker ocakta bekletildi. 10-15 µL o-NPPE ilave edilip karışımın pasta kıvamına gelmesi sağlandı. Hazırlanan pasta, karbon pasta elektrot gövdesinin ucundaki oyuğa sıkıca yerleştirildikten sonra, yağlı bir kağıt üzerinde dairesel hareketlerle yüzeyin pürüzsüz hale getirilmesi sağlandı ve elektrot kullanıma hazır hale getirildi.

Asimetrik perklorat-seçici elektrot yapımında 6 mg iyonofor, 20,96 mg grafit tozu, 2,54 mg TDATpCLPB ve 0,5 mg MWCNT petri kabında homojen hale gelene kadar karıştırıldı. Bu karışımın üstüne 80 µL THF eklenip karıştırıldıktan sonra THF'nin tamamen buharlaşması için çeker ocakta bekletildi. 10-15 µL o-NPPE ilave edilip karışımın pasta kıvamına gelmesi sağlandı. Hazırlanan pasta, karbon pasta elektrot gövdesinin ucundaki oyuğa sıkıca yerleştirildikten sonra, yağlı bir kağıt üzerinde dairesel hareketlerle yüzeyin pürüzsüz hale getirilmesi sağlandı ve elektrot kullanıma hazır hale getirildi.

3.3 Çalışma Koşullarının Belirlenmesi

Bu çalışmada, tüm deneyler 21±2 °C'de gerçekleştirilmiş olup, hazırlanan elektrotun performans özelliklerini ve çalışma koşullarını belirlemek amacıyla aşağıdaki şekilde bir elektrokimyasal hücre düzeni oluşturuldu:

Çift temaslı Ag/AgCl referans elektrot || Deney Çözeltisi | Asimetrik anyon-seçici elektrot

3.3.1 pH

İyonoforun pH duyarlılığını belirlemek ve geliştirilen asimetrik anyon-seçici elektrotların cevabına etkisini incelemek amacıyla, Bölüm 3.1.2.2'de hazırlanan tampon çözeltiler kullanıldı. Analit (salisilat ve perklorat) içermeyen, çeşitli seyreltik NaOH çözeltileriyle pH değeri 2,0-11,0 aralığında ayarlanmış ve 0,1 M NaCl içeren bir seri çözelti hazırlandı. Bu çözeltilerde, geliştirilen elektrot kullanılarak hücre potansiyel değerleri pH'ya göre kaydedildi. Elektrotların optimum pH değeri, potansiyellerin değişmeden sabit kaldığı (iyonoforun pH'dan etkilenmediği bir bölge) aralıktan seçildi. En uygun çalışma pH'sını belirlemek amacıyla, Bölüm 3.1.1.2'de açıklanan şekilde hazırlanan pH 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 tampon çözeltileri kullanılarak kalibrasyon çözeltilerinde hücre potansiyelleri ölçüldü ve bu verilere dayanarak kalibrasyon eğrileri çizildi. Elektrot için en yüksek Nernst eğimine en yakın eğimi ve en geniş çalışma aralığını sağlayan pH değeri, optimum çalışma pH'sı olarak belirlendi.

3.3.2 Şartlandırma çözeltisi

Elektrotların potansiyometrik cevabına şartlandırma çözeltisinin ve şartlandırma süresinin etkisini incelemek amacıyla, salisilat-seçici elektrot saf su, $1,0 \times 10^{-3}$ M $C_7H_5O_3Na$ ve $1,0 \times 10^{-4}$ M $C_7H_5O_3Na$ çözeltilerinde şartlandırıldı, aynı molaritedeki çözeltiler perklorat-seçici elektrot için sodyum perklorat kullanılarak hazırlandı. Şartlanmış elektrotlarla yapılan potansiyel ölçümlerine göre kalibrasyon eğrileri oluşturuldu. Bu eğrilerden elde edilen eğimler ve çalışma aralıkları incelenerek, elektrot için en uygun şartlandırma çözeltisi belirlendi.

3.4 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri, üç elektrotlu bir düzenek kullanılarak CHi 660D Model elektrokimyasal analiz sistemi ve BASi C3 hücre standı ile gerçekleştirildi. Referans elektrot olarak Ag/AgCl(BASi MF-2052), çalışma elektrotu olarak bu tez çalışmasında geliştirilen asimetrik anyon-seçici elektrotlar ve karşıt elektrot

olarak platin tel(BASi MW-1032) kullanıldı. Çalışma, pH 4,0 asetik asit/asetat tamponu ve 0,1 M NaCl içeren ortamda, 25°C’de yapıldı. Farklı salisilat ve perklorat derişimlerinde ($1,0 \times 10^{-5}$, $1,0 \times 10^{-4}$, $1,0 \times 10^{-3}$, $1,0 \times 10^{-2}$ M) ve analitsiz çözeltilerde incelemeler gerçekleştirildi.

Deneyde 0,2 V potansiyel, 0,005 V uyarma sinyal genliği ve 10^6 - 10^3 Hz frekans aralığı kullanılarak empedans spektrumları ölçüldü ve Nyquist eğrileri çizildi.

3.5 Hazırlanan elektrotun performans özelliklerinin belirlenmesi

3.5.1 Çalışma aralığı, eğim, gözlenebilme ve alt tayin sınırı

Optimum bileşimde hazırlanan asimetric anyon-seçici elektrotların çalışma aralığını, eğimini, gözlenebilme (LOD) ve alt tayin sınırını (LOQ) belirlemek amacıyla, Bölüm 3.3'te tanımlanan elektrokimyasal hücre kullanılarak ölçümler gerçekleştirildi. $1,0 \times 10^{-8}$ ile $1,0 \times 10^{-1}$ M derişim aralığındaki anyon çözeltilerinin potansiyelleri, anyonların derişiminin eksi logaritmasına karşı ($-\log C_{\text{anyon}}$) grafiğe geçirildi. Çalışma aralığı bu grafikten elde edilen kalibrasyon eğrisinin doğrusal kısmı olup, bu bölgenin eğimi de elektrot eğimi olarak tanımlandı.

Gözlenebilme sınırı, Microsoft Office Excel programı ile çizilen kalibrasyon eğrilerinde, doğrusal kısım ile bu doğrusallıktan sapma gösteren kısmın kesişiminden elde edilen derişim değeriyle belirlendi.

3.5.2 Cevap süresi ve ömür

Elektrotun cevap süresini belirlemek amacıyla, geliştirilmiş MWCNT'li perklorat-seçici ve metal oksit nanopartikül içeren salisilat-seçici asimetric elektrotlar, $1,0 \times 10^{-8}$ ile $1,0 \times 10^{-1}$ M aralığındaki kalibrasyon çözeltilerine düşükten yükseğe doğru bir sıralamayla daldırıldı. Her çözeltilde, potansiyelin dengeye ulaşması için geçen süre ölçüldü ve bu süre, elektrotun cevap süresi olarak kabul edildi. Alternatif bir yöntem olarak elektrotların dinamik cevabını göstermek için bölüm 3.1’de verilen CHi 660D Model Elektrokimyasal

Analiz Cihazı kullanılarak kronopotansiyometrik ölçümlerden yararlanıldı. Bu yöntem için, iyonik şiddeti 0,1 M NaCl ile sabit tutulan ve pH'si 4,0 olan tampon çözeltisine anyon ilaveleri 10 katlık derişim farkı oluşturacak şekilde yapıldı. Çizilen *E-t* grafiklerinde her anyon ilavesinin ardından okunan potansiyelin %95 oranında sabit kaldığı süreler kaydedilerek, bu sürelerin ortalaması cevap süresi olarak belirlendi.

Asimetrik anyon-seçici elektrotların ömrünü belirlemek amacıyla, her gün en az üç kez kalibrasyon çözeltilerinde potansiyel ölçümleri yapılarak kalibrasyon eğrileri oluşturuldu. Bu eğrilerden elde edilen eğim değerlerinin zamanla değişimi gözlemlendi. Eğimlerde Nernstian eğim değerinden çok fazla bir değişim gözlenmeyinceye kadar geçen süre, elektrotun ömrü olarak kabul edildi.

3.5.3 Tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik

Tekrarlanabilirliği belirlemek için, aynı pasta bileşiminde hazırlanan bir tane asimetrik anyon-seçici elektrotla, aynı gün içinde belirli aralıklarla art arda hem salisilat hem de perklorat çözeltilerinde elde edilen potansiyel değerleri ile kalibrasyon eğrileri çizildi ve eğim değerleri hesaplandı. Tekrar üretilebilirlik ise, aynı yöntemle, aynı bileşimde hazırlanan beş farklı asimetrik anyon-seçici elektrot kullanılarak farklı zamanlarda yapılan ölçümlerle kalibrasyon eğrileri çizildi ve eğimleri kaydedildi. Bu eğrilerden hesaplanan eğimlerin bağıl standart sapmasının %5'ten küçük olması gerektiğinden hesaplanan bağıl standart sapma değerleri yorumlandı.

3.5.4 Seçicilik katsayıları

Geliştirilen metal oksit nanopartikül içeren salisilat-seçici asimetrik elektrotun ve MWCNT'li perklorat-seçici elektrotun seçicilik katsayıları ($\log K_{A,B}^{pot}$) tek yüklü anyonlar kullanılarak ayrı çözelti yöntemi (SSM) ile hesaplandı. Bölüm 3.1.2.4'de belirtilen anyonlar için $1,0 \times 10^{-8}$ ila $1,0 \times 10^{-1}$ M aralığında, pH 4,0'da hazırlanan çözeltilere daldırılmadan önce elektrotların perklorata ve salisilata olan duyarlılıkları belirlendi.

Seçicilik katsayıları her bir anyon çözeltisinde yapılan potansiyel ölümlerine göre çizilen kalibrasyon eğrileri yardımıyla Microsoft Office Excel programında Bölüm 2.5’de verilen formüle göre uyarlanan sayfa üzerinden hesaplandı.

3.6 Asimetrik Anyon-seçici Elektrotların Analitik Uygulamaları

Karbon pastaya dayanan asimetrik salisilat-seçici elektrotun analitik uygulanabilirliği, sodyum salisilat çözeltisinin sodyum hidroksit çözeltisiyle potansiyometrik titrasyonu üzerinde incelendi. Bu amaçla, pH=4,0 ortamında $2,5 \times 10^{-3}$ M $C_7H_5NaO_3$ özeltisi $2,5 \times 10^{-3}$ M ayarlı NaOH özeltisiyle titre edildi ve potansiyel değerleri değerlendirildi. Salisilat miktarının tayini, eğdeğerlik noktasında harcanan NaOH hacmi üzerinden gerçekleştirildi. Aynı prosedür beş kez tekrarlanarak, ölümlerden elde edilen verilerin ortalaması hesaplandı.

Asimetrik salisilat-seçici elektrotun gerçek numunede kullanılabilirliğini incelemek amacıyla, ilaç örneği olarak Bölüm 3.1.2.6’da hazırlanması verilen aspirin numunesi, ayarlı NaOH ile titre edildi. Titrasyon eğrisinde belirlenen dönüm noktalarına göre NaOH miktarları hesaplanarak, tabletlerin ortalama asetil salisilik asit miktarları belirlendi.

Yüzde geri kazanım değeri, aşağıda verilen formüle göre hesaplandı ve bu işlem toplamda beş kez yinelendi.

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

Hesaplanan geri kazanım değerleri üzerinde t-testi uygulanarak, deneysel sonuç ile bilinen değer %95 güven seviyesinde istatistiksel olarak karşılaştırıldı.

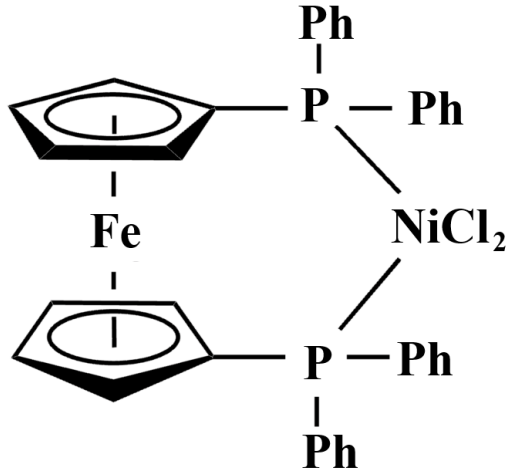
Asimetrik salisilat-seçici elektrot kullanılarak kahve numunesinin analizi için standart ekleme yöntemi uygulandı. Bu kapsamda, Bölüm 3.1.2.7’de elde edilen stok kahve numunesinin 10 mL’lik kısımlarına standart çözelti olarak 2,0 M $NaC_7H_5NaO_3$ özeltisi farklı hacimlerde ilave edildi. Ardından, pH 4,0 koşulları sağlanıp toplam hacim 50,0

mL'ye seyreltildi. Analiz sürecinde, ölçümler hem standart çözelti eklenmeden önce hem de standart çözelti hacimlerinin her bir ilavesinden sonra gerçekleştirildi. Bu ölçümler sırasında elde edilen potansiyel değerleri kaydedildi ve $10^{(-\Delta E/S)}$ - C grafiğine aktarıldı. Elde edilen doğru, x-eksenine kadar uzatılarak kesişim noktası belirlendi. Bu kesişim noktası, numunedeki orijinal analit derişimi (C_0) olarak kabul edildi. C_0 belirlendikten sonra, geri kazanım oranı hesaplamaları gerçekleştirildi. Bu hesaplamalarda, numuneye eklenen analit miktarları ile bulunan analit miktarları arasındaki oran dikkate alındı.

Karbon pastaya dayanan asimetric perklorat-seçici elektrotun analitik uygulanabilirliğı çalışmalarında ise 4 farklı su numunesi incelendi. Su numunelerinin analizinde de yukarıda anlatılan standart katma yöntemi uygulandı. Bu kapsamda, 10 mL'lik numune kısımlarına standart çözelti olarak 0,2 M NaClO₄ çözeltisi farklı hacimlerde ilave edildi. Ardından, pH 4,0 koşulları sağlanıp toplam hacim 50,0 mL'ye seyreltildi. Standart çözelti eklenmeden önce ve standart çözeltisinin her bir ilavesinden sonra kaydedilen potansiyel değerlerinden elde edilen $10^{(-\Delta E/S)}$ - C grafiğinde, doğrusalın x-eksenine kadar uzatılmasıyla belirlenen kesişim noktası, numunedeki orijinal analit derişimi (C_0) olarak kabul edildi. C_0 belirlendikten sonra, geri kazanım oranı hesaplamaları gerçekleştirildi. Bu hesaplamalarda, numuneye eklenen analit miktarları ile bulunan analit miktarları arasındaki oran dikkate alındı.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Şekilde açık formülü verilen ve bazı reaksiyonlar için katalizör olarak kullanılan ([1,1'-bis(difenilfosfino) ferrosen] dikloronikel(II)) (nikel(II) kompleksi), bu çalışmada ilk kez salisilat- ve perklorat-seçici asimetrik elektrotların yapımında iyonofor olarak kullanıldı. Bu elektrotların yapımında kullanılan ve elektrotların performans özelliklerini etkileyen karbon pasta bileşenlerinin çeşitli türlerinin ve miktarlarının etkisi incelendi. Bu türler; iletkenlik artırıcılar, plastikleştiriciler ve nanomalzeme olarak metal oksitler ve karbon nanotüplerdir.



Şekil 4.1 Salisilat- ve perklorat-seçici asimetrik KPE'lerin yapımında kullanılan iyonoforun yapısı

Bu türlerle geliştirilen asimetrik elektrotların potansiyometrik cevabına pasta bileşiminin, pH'nın ve şartlandırma çözeltisinin ve süresinin etkileri incelendikten sonra optimum pasta bileşimi ve optimum çalışma koşulları saptandı. Elektrotların eğimi, analitik amaçlı uygulanabilirliği, gözlenebilme sınırı, seçicilik katsayıları, cevap süresi, tekrarlanabilirlik, tekrar üretilebilirlik, çalışma aralığı ve ömrü gibi performans özellikleri incelendi. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi yardımıyla hazırlanan elektrotların duyarlı yüzeylerinin karakterizasyonunu yapmak amacıyla Nyquist eğrileri oluşturuldu. Ayrıca, her ilavede on katlık bir derişim farkı oluşturacak şekilde salisilat ve perklorat içeren sabit pH'lı ortamda potansiyel-zaman ($E-t$) eğrileri çizilerek elektrotların dinamik

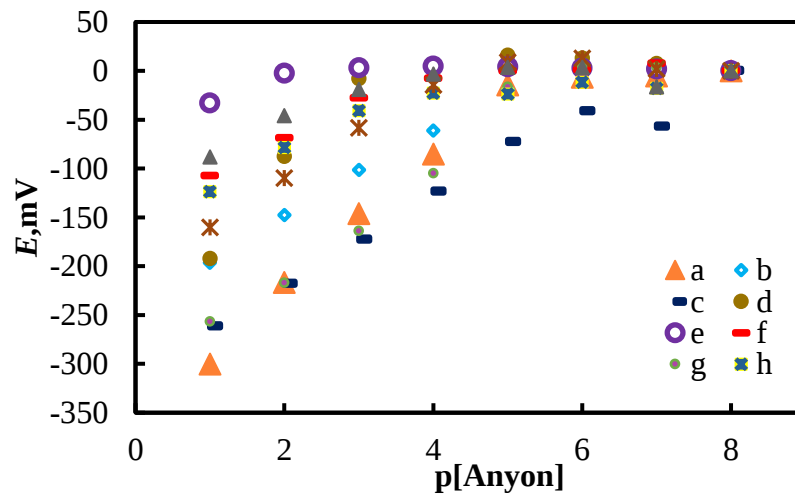
cevabı kronopotansiyometrik olarak değerlendirildi. Bu deneylere dayanan sonuçlar ve yorumlar literatür ile karşılaştırılarak aşağıda verildi.

4.1 Karbon Pasta Bileşiminin Elektrot Cevabına Etkisi

Bu çalışmada Şekil 4.1’de verilen iyonofor yardımıyla asimetrik KPE’ler hazırlanmasına karar verilmesinde, KPE’lerin düşük ohmik dirence sahip olmaları, yüzeylerinin gerektiğinde tekrar zımparalanıp pürüzsüz hale getirilebilir olup böylece defalarca kullanılabilmesi gibi faktörler etkili oldu. Bu farklı yüzeylerin bileşiminin elektrot cevabına etkisi incelenirken sırasıyla; iyonofor miktarı, plastikleştiricinin, iletkenlik artırıcının ve nanomalzemelerinin türleri ve miktarları değiştirilerek her seferinde kalibrasyon eğrileri çizildi. Elde edilen sonuçlar eğim ve çalışma aralığı açısından değerlendirilerek yorumlar ve ilgili grafikler aşağıda verildi.

4.1.1 İyonoforun çeşitli anyonlara duyarlılığı

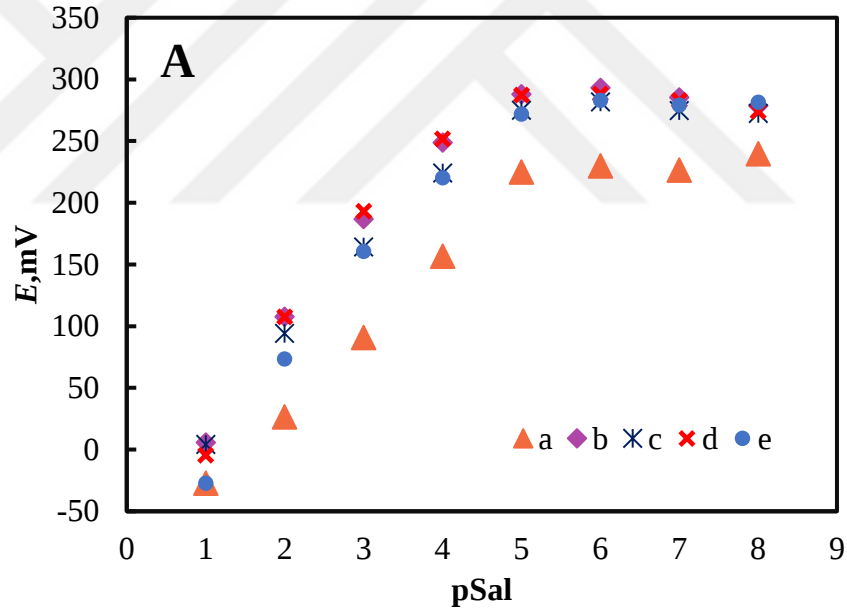
Şekil 4.2’de görüldüğü gibi nikel(II) kompleksinin, karbon pasta bileşimine iyonofor olarak dahil edilmesiyle salisilat ve perklorat duyarlı asimetrik elektrot yapmanın mümkün olabildiği söylenebilir.



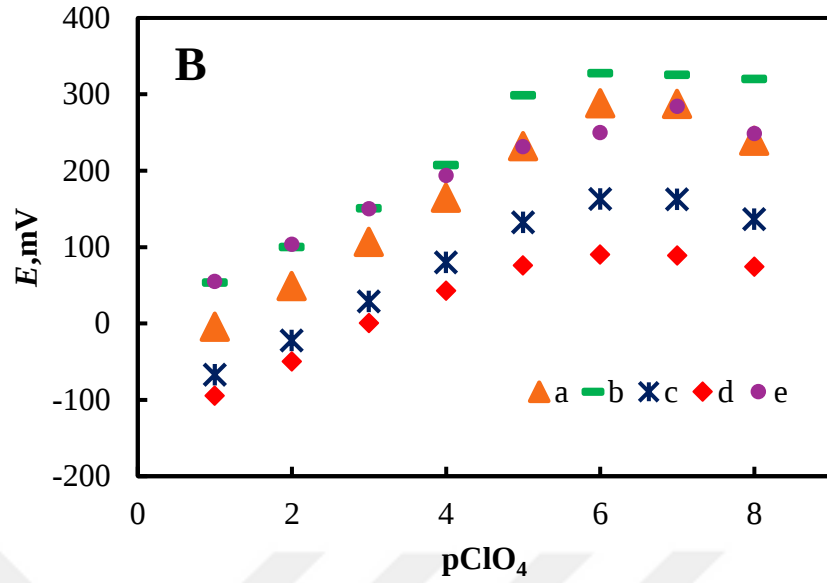
Şekil 4.2 İyonoforun farklı anyonlar için potansiyometrik cevabı (pH=4, iyonofor %10, grafit %90 ve yeterli miktarda plastikleştirici olarak *o*-NPPE, a. Salisilat, b. I^- , c. ClO_4^- , d. F^- , e. Benzoat, f. NO_2^- , g. SCN^- , h. Br^- , i. NO_3^- , j. Cl^-)

4.1.2 Salisilat- ve perklorat-seçici asimetric KPE'lere iyonofor miktarının etkisi

Salisilat ve perklorat iyonlarına daha duyarlı olduğu gözlenen iyonoforun miktarı değiştikçe elektrotların performans özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin incelenmesi amacıyla iyonofor miktarı 3-12 mg aralığında değiştirilerek katı bileşenlerin toplam kütlesi 30 mg olacak şekilde karbon pastalar hazırlandı. Bu bileşenleri pasta kıvamına getirmek amacıyla yeterince miktarda o-NPPE eklendi. Bölüm 3.2.1'de anlatıldığı gibi hazırlanan potansiyometrik ölçümler için asimetric elektrotlar oluşturuldu. Bu elektrotlar kullanılarak aşağıda verilen elektrokimyasal hücrede potansiyel ölçümleri kaydedilerek salisilat ve perklorat duyarlılığını gösteren kalibrasyon eğrileri Şekil 4.3' te ve bu eğrilerden elde edilen elektrot eğim değerleriyle birlikte çalışma aralıkları Çizelge 4.1'de verildi.



Şekil 4.3 Asimetric A) salisilat-seçici B) perklorat-seçici karbon pasta elektrotun potansiyometrik cevabına iyonofor miktarının etkisi (a: 3 mg, b: 6 mg, c: 9 mg, d: 12 mg, e: 0 mg)



Şekil 4.3 Asimetrik A) salisilat-seçici B) perklorat-seçici karbon pasta elektrotun potansiyometrik cevabına iyonofor miktarının etkisi (a: 3 mg, b: 6 mg, c: 9 mg, d: 12 mg, e: 0 mg) (devam)

Şekil 4.3 A ve B’de görüldüğü gibi en geniş çalışma aralığına ve en yüksek duyarlılığa; salisilat için 3 mg’da, perklorat için 6 mg iyonofor miktarında ulaşıldı. Hiç iyonofor kullanılmadan hazırlanan elektrotların bu anyonlara gösterdiği duyarlılığın ise plastikleştirici olarak kullanılan *o*-NPPE’in yüksek dielektrik sabiti ve dolayısıyla lipofilik özelliği ile anyonları seçmesinden kaynaklandığı söylenebilir (Huang vd. 2014).

İyon-seçici elektrot çalışmalarında kullanılan plastikleştiricilerin lipofilik özelliği sayesinde elektrotların pek çok anyona potansiyometrik cevap verdiği bilinmektedir. Bu çalışmada hazırlanan elektrotun plastikleştiricisi olarak seçilen *o*-NPPE’in karbon pastanın bileşimine iyonofor kullanılmadan sadece grafit ile birlikte dahil edilmesiyle, salisilat ve perklorat için gösterdiği duyarlılıklar sırasıyla $73,2 \pm 9,4$ /pSal ve $44,3 \pm 4,4$ mV/pClO₄ olarak bulundu. Aşağıdaki çizelgede görüldüğü gibi nikel(II) kompleksinin pasta bileşimine katılmasından sonra perklorat duyarlılığının artması ($59,9 \pm 9,4$ mV/pClO₄) ve özellikle salisilat için bu duyarlılığın süper Nernstian’lıktan Nernstian’a yaklaşması ($64,2 \pm 1,5$ /pSal), iyonoforun elektrot performansına önemli derecede katkı sağladığının bir göstergesidir.

Perklorat ve salisilat cevaplarının diğer iyonofor miktarları için hemen hemen aynı çalışma aralığında gözleniyor olmasına rağmen R^2 ve eğimleri incelendiğinde daha düşük değerlerde oldukları görüldü. Bu sonuçlar Çizelge 4.1’de verildi.

Çizelge 4.1 Salisilat- ve perklorat-seçici asimetrik karbon pasta elektrotların potansiyometrik cevabına iyonofor miktarının etkisi

Elektrot No	İyonofor, %	Eğim ^a , mV/pSal	DÇA ^b , pSal	R^2 , ^c
SE1	3 mg %10	64,2±1,5 (N=3)	1-5	0,9985
SE2	6 mg %20	70,5 ± 14,2 (N=3)	1-5	0,9715
SE3	9 mg %30	67,1±17,9 (N=3)	1-5	0,9875
SE4	12 mg %40	72,8±2,9 (N=3)	1-5	0,9579
SE5 ^d	-	73,2±9,4 (N=3)	1-4	0,9797
Elektrot No	İyonofor, %	Eğim ^a , mV/pClO ₄	DÇA ^b , pClO ₄	R^2 , ^c
PE1	3 mg %10	59,72±3,3 (N=3)	1-5	0,9791
PE2	6 mg %20	59,9±9,4(N=4)	1-6	0,9991
PE3	9 mg %30	51,1±1,5 (N=9)	1-5	0,9992
PE4	12 mg %40	43,3±8,1 (N=6)	1-5	0,9791
PE5 ^d	-	44,3±4,4 (N=3)	1-5	0,9977

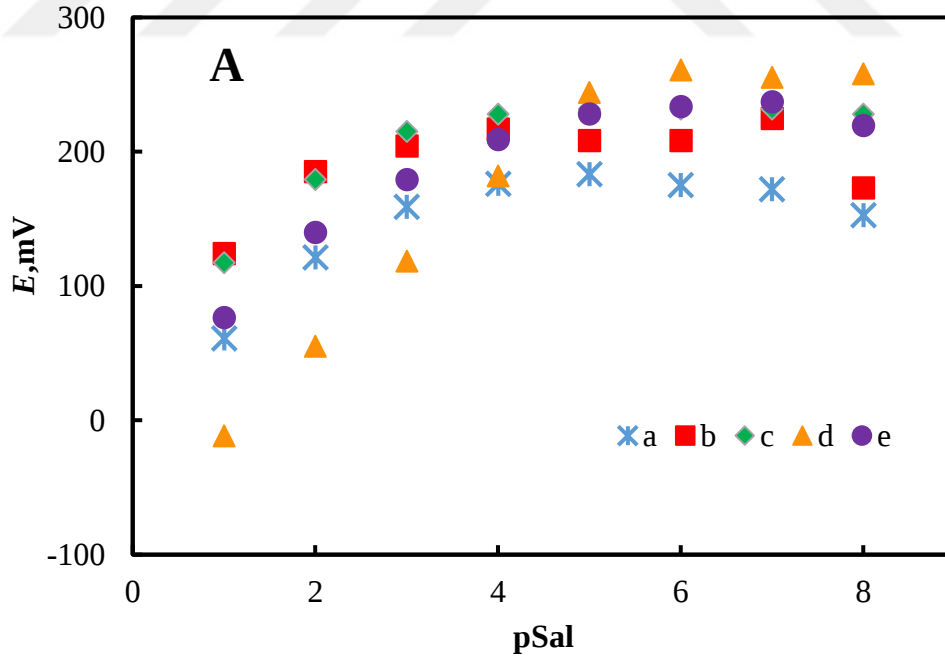
^a95 GS $\bar{x} \pm tS / \sqrt{N}$, ^b DÇA: Doğrusal çalışma aralığı, ^c R^2 : Regresyon katsayısı, ^d Grafit + o-NPPE içeren pasta karışımı ile hazırlanan elektrot

Bundan sonraki çalışmalara, salisilat- ve perklorat-seçici karbon pastaya dayanan asimetrik İSE yapımında sırasıyla 3 mg ve 6 mg iyonofor kullanılarak devam edildi.

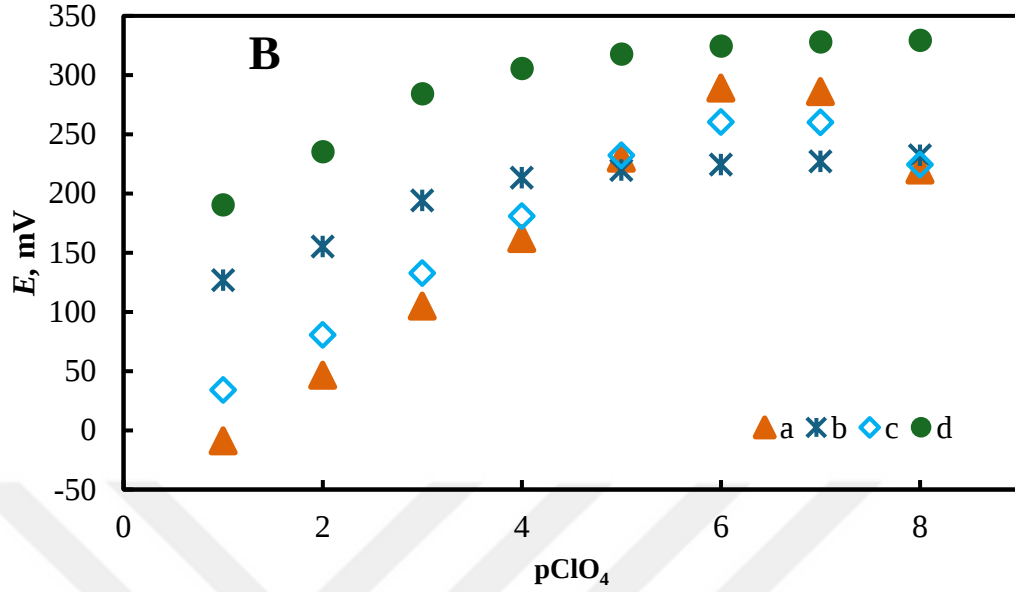
4.1.2 Plastikleştirici türünün etkisi

Plastikleştiriciler, yalnızca membran elektrotlarda değil diğer birçok çalışma elektrotunda, bileşenlerin arasında bağlayıcı madde olarak da yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Vytřas vd. 2009). Karbon pastada, grafit tozunu diğer bileşenlerle bir arada tutmak için genellikle parafin yağı, olefin yağı veya nujol gibi organik sıvılar yer almaktadır (Švancara vd. 2008). Bunun yanı sıra, membran elektrotlarda sıkça tercih edilen o-NPOE ve diğer plastikleştiricilerin karbon pastanın homojen bir dağılımını

sağlamak ve bileşenleri birleştirmek amacıyla kullanıldığı çeşitli çalışmalara literatürde rastlanmaktadır (Mohamed, 2013; Abdel-Haleem vd. 2016; Ertürün, 2017; Khalil vd. 2017; Abdel-Haleem vd. 2018). Yüksek seçicilik ve duyarlılık, hızlı cevap süresi ve uzun kullanım ömrü gibi analitik performans özelliklerine sahip elektrotların hazırlanması için, pasta karışımına eklenmesi gereken uygun plastikleştiriciyi belirlemek pek çok deneyin yapılmasını gerektirir. Bu durum, plastikleştiricilerin karbon pastanın polaritesini artırarak bileşenlerin daha homojen dağılmasını ve iyon hareketliliğinin sağlanmasını kolaylaştırabileceği fikrine dayanmaktadır. Bu tez çalışmasında BEHS, BEHA, BEHF, *o*-NPPE ve *o*-NPOE gibi birçok farklı bağlayıcı maddenin seçilmesinin sebebi budur. Aşağıda verilen Çizelge 4.2 ve Şekil 4.4’ te de görüldüğü gibi BEHS, BEHA, BEHF ile hazırlanan salisilat-seçici asimetric KPE’ler düşük eğim ve dar aralık gösterirken, *o*-NPPE ve *o*-NPOE ile hazırlanan asimetric KPE’lerin Nernstian eğime daha yakın ve daha geniş bir aralıkta sonuç verdikleri gözlemlendi. Bu iki plastikleştirici de kendi içlerinde karşılaştırıldıktan sonra çalışmada, salisilat- ve perklorat-seçici KPE hazırlığında *o*-NPPE kullanılmasına karar verildi.



Şekil 4.4 Asimetric iyon-seçici elektrotların potansiyometrik cevabına plastikleştirici türünün etkisi A) Salisilat-seçici KPE için a. BEHP b. BEHS c. BEHA d. *o*-NPPE e. *o*-NPOE. B) Perklorat-seçici KPE için a. *o*-NPPE b. Tris(2-etilheksil)fosfat c. *o*-NPOE d. BEHS



Şekil 4.4 Asimetrik iyon-seçici elektrotların potansiyometrik cevabına plastikleştirici türünün etkisi A) Salisilat-seçici KPE için a. BEHP b. BEHS c. BEHA d. o-NPPE e. o-NPOE. B) Perklorat-seçici KPE için a. o-NPPE b. Tris(2-etilheksil)fosfat c. o-NPOE d. BEHS (devam)

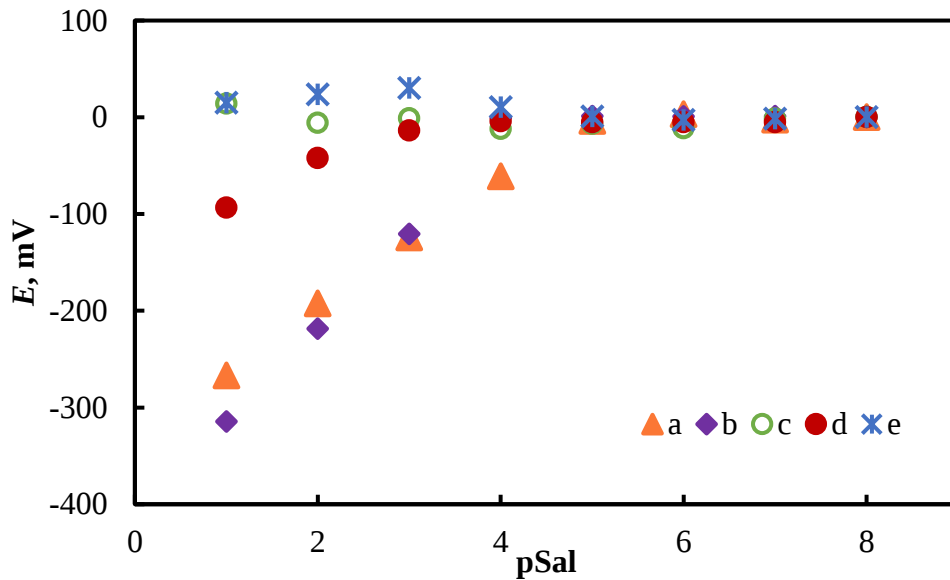
Çizelge 4.2 Salisilat- ve perklorat-seçici asimetrik karbon pasta elektrotların potansiyometrik cevabına plastikleştirici türlerin etkisi

Elektrot No	Platikleştirici türü	Eğim ^a , mV/ pSal	DÇA ^b , pSal	R ² , ^c
SE6	<i>o</i> -NPOE	71,5±1,2 (N=3)	1-5	0,9858
SE7	<i>o</i>-NPPE	64,2 ± 1,5 (N=3)	1-5	0,9985
SE8	DEHP	48,9±0,4 (N=3)	1-3	0,9824
SE9	BEHA	48,7±0,2 (N=3)	1-3	0,9763
SE10	BEHS	40,1±1,1 (N=3)	1-3	0,9168
Elektrot No	Platikleştirici türü	Eğim ^a , mV/pClO ₄	DÇA ^b , pClO ₄	R ² , ^c
PE6	<i>o</i>-NPPE	59,9±4,9 (N=4)	1-6	0,9991
PE7	TEHP	33,6 ± 5,8 (N=3)	1-3	0,9917
PE8	<i>o</i> -NPOE	49,6±4,9 (N=3)	1-5	0,9997
PE9	BEHS	46,8±2,5 (N=3)	1-3	0,9994

^a%95 GS $\bar{x} \pm tS / \sqrt{N}$, ^bDÇA: Doğrusal çalışma aralığı, ^c R²: Regresyon katsayısı

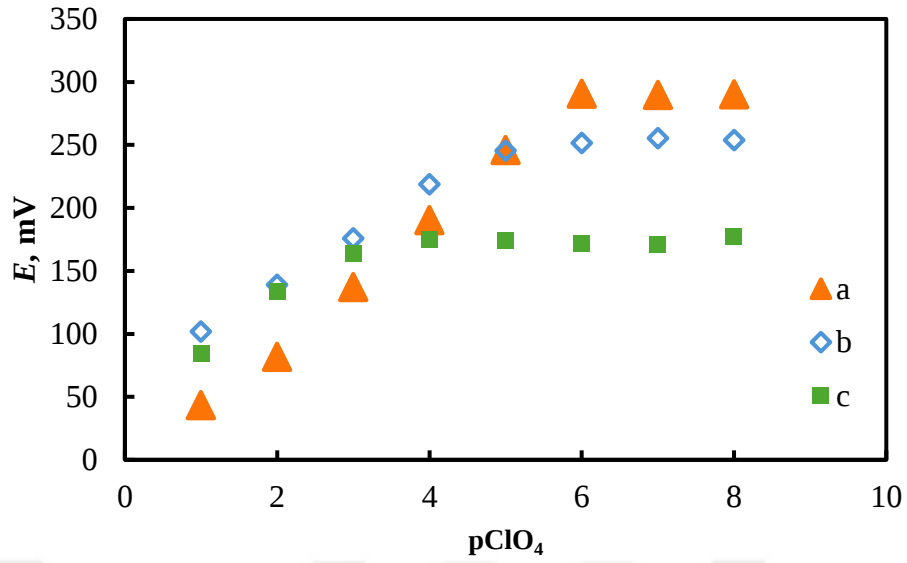
4.1.3 İletkenlik artırıcı türünün ve miktarının etkisi

Literatürde mevcut olan araştırmalarda iletkenlik artırıcı olarak kullanılan lipofilik tuzların elektrot bileşimine katılmasıyla elektrotun potansiyometrik cevabının iyileştiği görülmüştür (Farhadi vd. 2004, Shamsipur vd. 2005, Benvidi vd. 2011, Khalil ve El-Aziz 2017). Kullanılan iletkenlik artırıcıların miktarının genellikle iyonoforun mol sayısının %70'i kadar olduğuna literatürde rastlanmaktadır (Eugster vd. 1991, Schaller vd. 1994). Bu tez çalışmasında, TDMACl (SE11), TDATpClPB (SE12, PE10), Na-TPB (SE13), TBATPB (SE14, PE11) ve TPPTPB (SE15, PE12) iletkenlik artırıcı olarak kullanıldı. Şekil 4.5'te ve Çizelge 4.3'de görüldüğü gibi en iyi Nernstian cevabı her iki asimetric KPE için de TDATpClPB kullanılarak hazırlanan asimetric elektrot verdi. Bu çalışmada kullanılan iletkenlik artırıcı oranları %30-70 arasında değiştirildi (Şekil 4.6 ve Çizelge 4.4). Optimum elektrotların tüm bileşenleri dikkate alındığında daha iyi bir salisilat ve perklorat duyarlılığı göstermesinin, bu bileşenlerin kendi aralarında sinerjetik etki yaratmalarından kaynaklandığı düşünülebilir. Aynı zamanda TDATpClPB'ye ait anyonik grubun iyonofor içindeki klorürlerle arasındaki yer değiştirme dengesinin, salisilat ve perklorat iyonlarının merkezdeki nikel metale daha tersinir olarak bağlanmasını mümkün kılmasından kaynaklandığı söylenebilir.



a. TDATpClPB, b. TDMACl, c. Na-TPB, d. TPPTPB, e. TBATPB

Şekil 4.5 Salisilat- ve perklorat-seçici asimetric karbon pasta elektrotun potansiyometrik cevabına iletkenlik artırıcı türünün etkisi



a. TDATpClPB, b. TBATPB, c. TPPTPB

Şekil 4.5 Salisilat- ve perklorat-seçici asimetrik karbon pasta elektrotun potansiyometrik cevabına iletkenlik artırıcı türünün etkisi (devam)

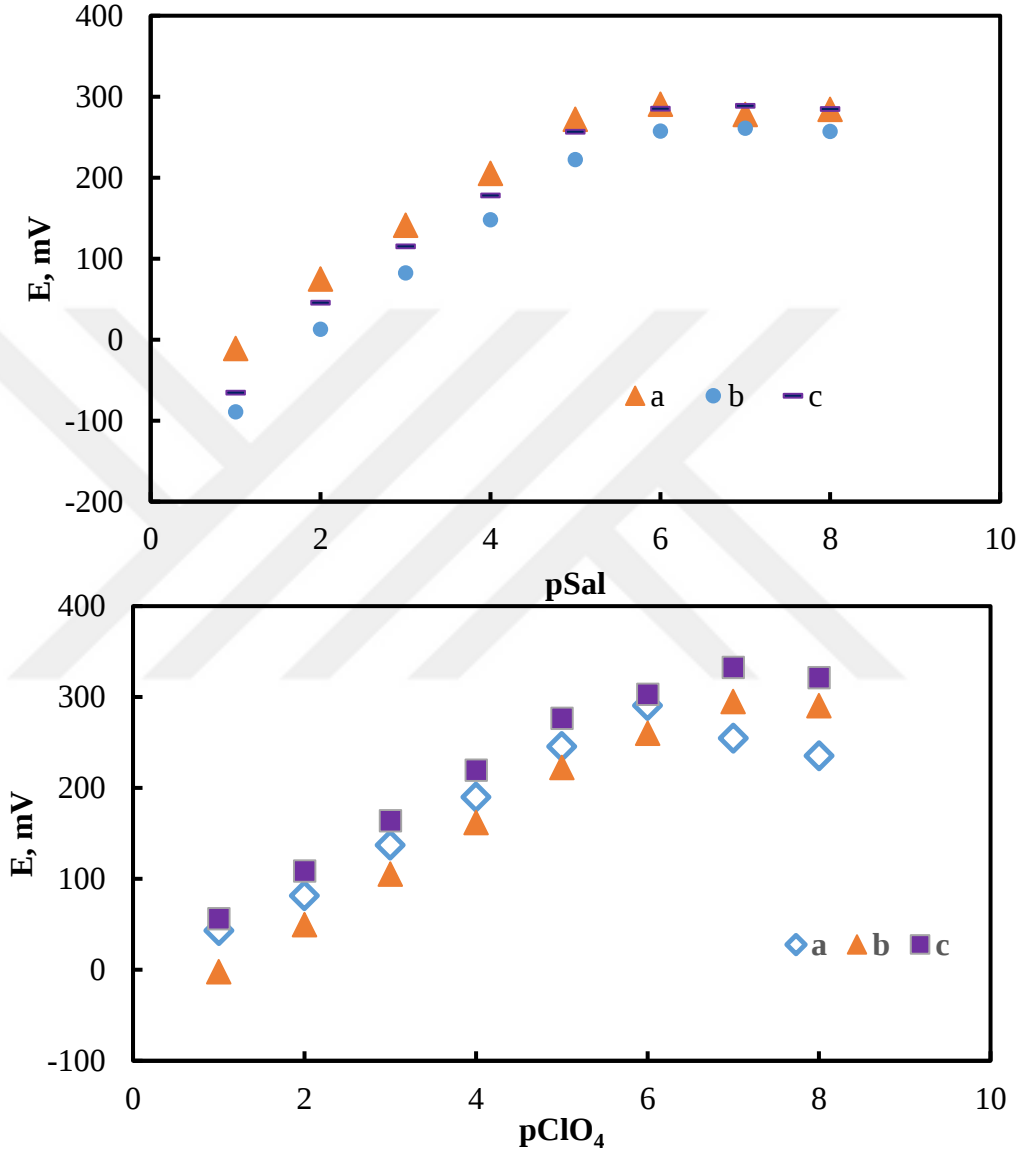
Çizelge 4.3 Salisilat-seçici asimetrik karbon pasta elektrotun potansiyometrik cevabına iletkenlik artırıcıların etkisi

Elektrot No	İA türü	Eğim ^a , mV/pSal	DÇA ^b , pSal	R ² , ^c
SE11	TDMACl	103,9±12,8 (N=5)	1-4	0,9969
SE12	TDATpClPB	69,6 ± 1,1 (N=3)	1-5	0,9966
SE13	Na-TPB	-	-	-
SE14	TBATPB	37,5±1,4 (N=3)	1-3	0,9688
SE15	TPPTPB	39,8±0,4 (N=3)	1-3	0,9733
Elektrot No	İA türü	Eğim ^a , mV/pClO ₄	DÇA ^b , pClO ₄	R ² , ^c
PE10	TDATpClPB	58,7±4,2 (N=5)	1-6	0,9921
PE11	TBATPB	38,7 ± 0,7 (N=5)	1-4	0,9986
PE12	TPPTPB	39,9±0,3 (N=3)	1-3	0,9816

^a95 GS $\bar{x} \pm tS / \sqrt{N}$, ^bDÇA: Doğrusal çalışma aralığı, ^cR²: Regresyon katsayısı

Hem salisilat hem de perklorat için en geniş aralık ve en yüksek duyarlılıkla potansiyometrik cevap elde edilmesini sağlayan TDATpClPB'nin kullanılmasıyla hazırlanan karbon pasta bileşimindeki asimetrik elektrotlarda (SE12 ve PE10), bu İA'nın

miktarının etkisi de incelendi. Şekil 4.6 ve Çizelge 4.4’ de görüldüğü gibi salisilat- ve perklorat-seçici elektrotlar için iyonoforun mol sayısının sırasıyla %30 (SE16) ve %50 (PE14)’si kadar İA’nın molüne karşılık gelen miktarları kullanılacak şekilde hazırlanan karbon pastaların en iyi cevabı gösterdiği görüldü.



Şekil 4.3 Salisilat- ve perklorat-seçici asimetrik karbon pasta elektrotların potansiyometrik cevabına iletkenlik artırıcı miktarının etkisi (a.%30 b.%50 C.%70)

Çizelge 4.4 Salisilat- ve perklorat-seçici asimetrik karbon pasta elektrotların potansiyometrik cevabına iletkenlik artırıcı miktarının etkisi

Elektrot No	İA miktarı ^a (%)	Eğim ^b , mV/pSal	DÇA ^c , pSal	R^2 , ^d
SE16	30	69,6 ± 1,1 (N=5)	1-5	0,9966
SE17	50	75,9±1,2(N=5)	1-5	0,9927
SE18	70	77,7±1,1 (N=5)	1-5	0,9885
Elektrot No	İA miktarı ^a (%)	Eğim ^b , mV/pClO ₄	DÇA ^c , pClO ₄	R^2 , ^d
PE13	30	50,9 ± 0,5 (N=5)	1-6	0,9976
PE14	50	63,4±4,2(N=5)	1-6	0,9892
PE15	70	51,2±0,2 (N=5)	1-6	0,9922

^a İyonofora göre % mol oranı, ^b %95 GS $\bar{x} \pm tS / \sqrt{N}$, ^c DÇA: Doğrusal çalışma aralığı, ^d R^2 : Regresyon katsayısı

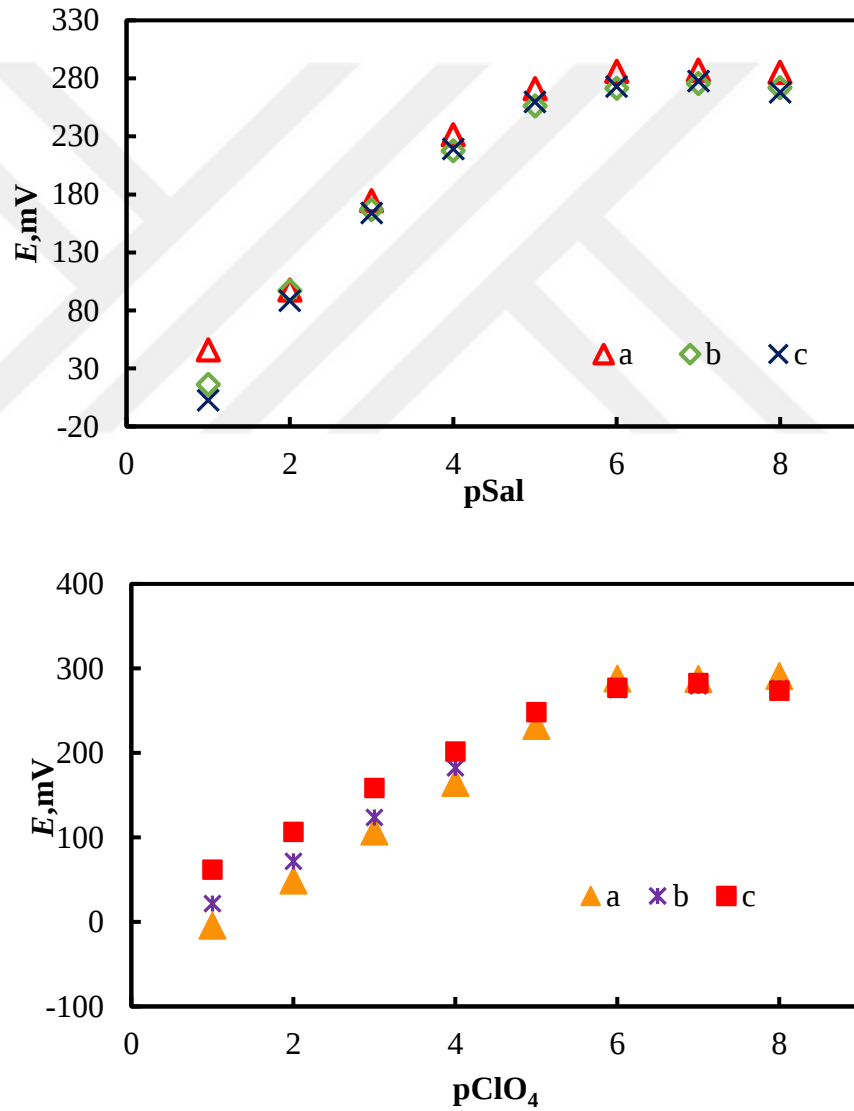
Nanomalzeme kullanılmadan hazırlanan asimetrik KPE'lerin pasta bileşimine dahil edilen malzemelerin performans özelliklerini toplu olarak bir arada görmeyi sağlayan Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6 aşağıda verildi. Buna göre, %10,0 iyonofor, %5,1 İA ve %84,9 grafit içeren SE16 ve %20,0 iyonofor, %16,8 İA ve %63,2 grafit içeren PE14 ile çalışmalara devam edilerek bu pasta bileşimlerine nanomalzemeler eklendi.

4.1.4 Nanomalzemelerin etkisi

Nanoteknoloji, genel anlamda, maddeyi atomik veya moleküler düzeyde 1 ila 100 nanometre ölçeğinde kontrol etmeyi ve bu boyut aralığında cihazlar üretmeyi amaçlayan bir uygulamalı bilim ve teknoloji alanını ifade eder. İyi ve güvenilir bir elektrokimyasal sensör elde etmenin temel noktası, algılama platformunu oluşturan malzemenin türüne bağlıdır. Bu alanda, nanomalzemeler birçok avantaj sağlamıştır. Yeni elektrokimyasal dönüştürücü platformların geliştirilmesi, aynı zamanda algılama teknolojileri için sinyal artırımı amacıyla elektrokimyasal etiketler veya işaretleyiciler olarak kullanımına yönelik çalışmalarla ilgilidir (Aragay vd. 2011).

4.1.4.1 MWCNT türü ve miktarı etkisi

Salisilat-seçici asimetrik karbon pasta elektrotun potansiyometrik cevabına nanomalzeme olarak MWCNT türlerinin (MWCNT, MWCNT-OH, MWCNT-COOH) incelendiğinde hiç bir türün cevaba olumlu bir etki yapmadığı görülürken, perklorat-seçici elektrotun karbon pasta bileşimine MWCNT dahil edildiğinde potansiyometrik cevaba iyi bir etki gösterdiği gözlemlendi (Şekil 4.7, Çizelge 4.7).



Şekil 4.4 Salisilat- ve perklorat-seçici asimetrik karbon pasta elektrotların potansiyometrik cevabına MWCNT türünün etkisi (a. MWCNT b. MWCNT-OH c. MWCNT-COOH)

Çizelge 4.5 Salisilat-seçici asimetrik elektrotun potansiyel cevabına karbon pasta bileşenlerinin etkisi

Elektrot No ^b	Karbon Pasta Bileşimi % (w/w) ^a			Plastikleştirici ^d	Performans özellikleri		
	İyonofor	Grafite tozu	İletkenlik artırıcı ^c		Eğim, ^e (mV/pSal)	DÇA, (M)	R ² , ^f
SE1	10	90	-	<i>o</i> -NPPE	64,2±1,5	1,0×10 ⁻⁵ - 1,0×10 ⁻¹	0,9985
SE2	20	80	-	<i>o</i> -NPPE	70,5±14,2	1,0×10 ⁻⁵ - 1,0×10 ⁻¹	0,9715
SE3	30	70	-	<i>o</i> -NPPE	67,1±17,9	1,0×10 ⁻⁵ - 1,0×10 ⁻¹	0,9875
SE4	40	60	-	<i>o</i> -NPPE	72,8±2,9	1,0×10 ⁻⁵ - 1,0×10 ⁻¹	0,9579
SE5	-	100	-	<i>o</i> -NPPE	73,2±9,4	1,0×10 ⁻³ - 1,0×10 ⁻¹	0,9797
SE6	10	90	-	<i>o</i> -NPOE	71,5±1,2	1,0×10 ⁻⁵ - 1,0×10 ⁻¹	0,9858
SE7	10	90	-	<i>o</i> -NPPE	64,2±1,5	1,0×10 ⁻⁵ - 1,0×10 ⁻¹	0,9985
SE8	10	90	-	DEHP	48,9±0,4	1,0×10 ⁻³ - 1,0×10 ⁻¹	0,9824
SE9	10	90	-	BEHA	48,7±0,2	1,0×10 ⁻³ - 1,0×10 ⁻¹	0,9763
SE10	10	90	-	BEHS	40,1±1,1	1,0×10 ⁻³ - 1,0×10 ⁻¹	0,9168
SE11	10	64,9	25,1 TDMACl	<i>o</i> -NPPE	103,9±12,8	1,0×10 ⁻⁴ - 1,0×10 ⁻¹	0,9969
SE12	10	84,9	5,1 TDATpClPB	<i>o</i>-NPPE	69,6±1,1	1,0×10⁻⁵ - 1,0×10⁻¹	0,9966
SE13	10	88,5	1,5 Na-TPB	<i>o</i> -NPPE	-	-	-
SE14	10	88,6	1,4 TBATPB	<i>o</i> -NPPE	-	-	-
SE15	10	87,1	2,9 TPPTPB	<i>o</i> -NPPE	39,8±0,4	1,0×10 ⁻³ - 1,0×10 ⁻¹	0,9733
SE12	10	84,9	5,1 TDATpClPB	<i>o</i> -NPPE	69,6±1,1	1,0×10 ⁻⁵ - 1,0×10 ⁻¹	0,9966
SE16	10	81,6	8,4 TDATpClPB	<i>o</i> -NPPE	75,9±1,2	1,0×10 ⁻⁵ - 1,0×10 ⁻¹	0,9927
SE17	10	78,2	11,8 TDATpClPB	<i>o</i> -NPPE	77,7±1,1	1,0×10 ⁻⁵ - 1,0×10 ⁻¹	0,9885

^aKakarbon pasta katı bileşenlerin toplamı = 30 mg, ^bFarklı bileşimlerle hazırlanmış karbon pasta elektrot isimlerinin kısaltmaları, ^cİyonoforların mol sayısının %30,%50 ve %70'ine karşılık gelen miktarlarda İA, ^dBağlayıcı sıvı olarak yeterince plastikleştirici, ^e%95 GS $\bar{x} \pm ts/\sqrt{N}$ (N=5, tc =2,78), ^fRegresyon katsayısı

Çizelge 4.6 Perklorat-seçici asimetrik elektrotun potansiyel cevabına karbon pasta bileşenlerinin etkisi

Elektrot No ^b	Karbon Pasta Bileşimi % (w/w) ^a			Plastikleştirici ^d	Performans özellikleri		
	İyonofor	Grafit tozu	İletkenlik artırıcı ^c		Eğim, ^e (mV/pClO ₄)	DÇA, (M)	R ² , ^f
PE1	10	90	-	<i>o</i> -NPPE	59,72±3,3	1,0×10 ⁻⁵ - 1,0×10 ⁻¹	0,9791
PE2	20	80	-	<i>o</i> -NPPE	59,9±9,4	1,0×10 ⁻⁶ - 1,0×10 ⁻¹	0,9991
PE3	30	70	-	<i>o</i> -NPPE	51,1±1,5	1,0×10 ⁻⁵ - 1,0×10 ⁻¹	0,9992
PE4	40	60	-	<i>o</i> -NPPE	43,3±8,1	1,0×10 ⁻⁵ - 1,0×10 ⁻¹	0,9791
PE5	-	100	-	<i>o</i> -NPPE	44,3±4,4	1,0×10 ⁻⁵ - 1,0×10 ⁻¹	0,9977
PE6	20	80	-	<i>o</i> -NPPE	59,9±9,4	1,0×10 ⁻⁶ - 1,0×10 ⁻¹	0,9991
PE7	20	80	-	TEHP	33,6 ± 5,8	1,0×10 ⁻³ - 1,0×10 ⁻¹	0,9917
PE8	20	80	-	<i>o</i> -NPOE	49,6±4,9	1,0×10 ⁻⁵ - 1,0×10 ⁻¹	0,9997
PE9	20	80	-	BEHS	46,8±2,5	1,0×10 ⁻³ - 1,0×10 ⁻¹	0,9994
PE10	20	70,0	10,0 TDATpClPB	<i>o</i> -NPPE	58,7±4,2	1,0×10 ⁻⁶ - 1,0×10 ⁻¹	0,9921
PE11	20	77,1	2,9 TBATPB	<i>o</i> -NPPE	38,7 ± 0,7	1,0×10 ⁻⁴ - 1,0×10 ⁻¹	0,9986
PE12	20	74,2	5,8 TPPTPB	<i>o</i> -NPPE	39,9±0,3	1,0×10 ⁻³ - 1,0×10 ⁻¹	0,9816
PE13	20	70,0	10,0 TDATpClPB	<i>o</i> -NPPE	58,7±4,2	1,0×10 ⁻⁶ - 1,0×10 ⁻¹	0,9921
PE14	20	63,2	16,8 TDATpClPB	<i>o</i>-NPPE	63,4±4,2	1,0×10⁻⁶ - 1,0×10⁻¹	0,9892
PE15	20	56,5	23,5 TDATpClPB	<i>o</i> -NPPE	51,2±0,2	1,0×10 ⁻⁶ - 1,0×10 ⁻¹	0,9922

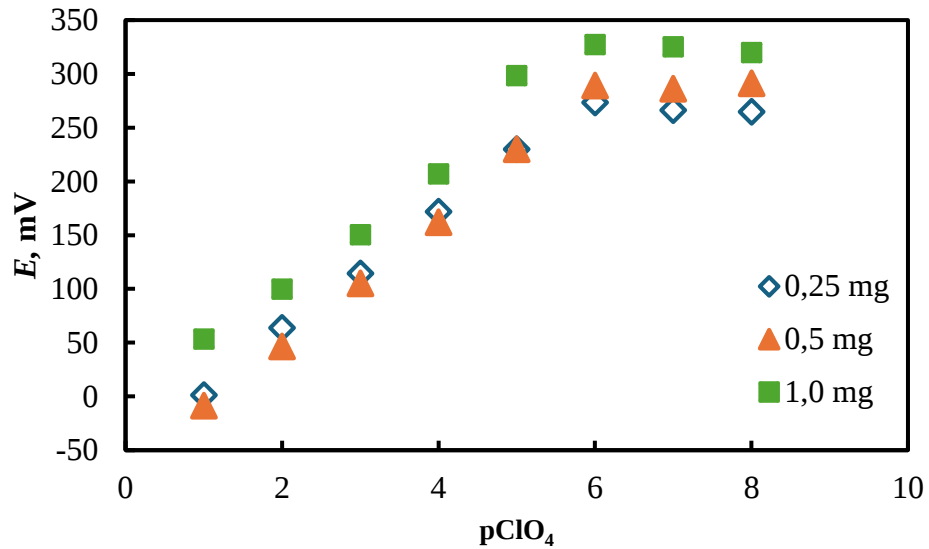
^aKakarbon pasta katı bileşenlerin toplamı = 30 mg, ^bFarklı bileşimlerle hazırlanmış karbon pasta elektrot isimlerinin kısaltmaları, ^cİyonoforların mol sayısının %30,%50 ve %70'ine karşılık gelen miktarlarda İA, ^dBağlayıcı sıvı olarak yeterince plastikleştirici, ^e%95 GS $\bar{x} \pm ts/\sqrt{N}$ (N=5, tc =2,78), ^fRegresyon katsayısı

Çizelge 4.7 Salisilat- ve perklorat- seçici asimetrik karbon pasta elektrotların potansiyometrik cevabına MWCNT türünün etkisi

Elektrot No	MWCNT türü	Eğim ^a , mV/pSal	DÇA ^b , pSal	R ² , ^c
SE19	MWCNT	56,6±1,2 (N=3)	1-5	0,9748
SE20	MWCNT-OH	53,9 ± 1,3 (N=3)	1-5	0,9912
SE21	MWCNT-COOH	55,1±4,3 (N=3)	1-5	0,9780
Elektrot No	MWCNT türü	Eğim ^a , mV/pSal	DÇA ^b , pSal	R ² , ^c
PE16	MWCNT	59,1±4,2 (N=7)	1-6	0,9989
PE17	MWCNT-OH	52,8 ± 3,3 (N=3)	1-6	0,9931
PE18	MWCNT-COOH	44,1±3,7 (N=3)	1-6	0,9947

^a%95 GS $\bar{x} \pm tS / \sqrt{N}$, ^b DÇA: Doğrusal çalışma aralığı, ^c R²: Regresyon katsayısı

Perklorat-seçici asimetrik karbon pasta elektrotun potansiyometrik cevabına en iyi etkiyi MWCNT'nin verdiği görüldükten sonra (Çizelge 4.7) bu nanomalzemenin miktarının etkisi incelendi. Şekil 4.8 ve Çizelge 4.8'den anlaşılabileceği gibi en iyi potansiyometrik cevabı 0.5 mg verdiği görüldü.



Şekil 4.8 Perklorat-seçici asimetrik karbon pasta elektrotun potansiyometrik cevabına MWCNT miktarının etkisi

Çizelge 4.5 Perklorat-seçici asimetrik karbon pasta elektrotun potansiyometrik cevabına MWCNT miktarının etkisi

Elektrot No	MWCNT miktarı (mg)	Eğim ^a , mV/pClO ₄	DÇA ^b , pClO ₄	R ² , ^c
PE19	0,25	54,8±7,1 (N=3)	1-6	0,9981
PE20	0,50	59,1±4,2(N=7)	1-6	0,9989
PE21	1,0	57,8±0,7 (N=3)	1-6	0,9857

^a%95 GS $\bar{x} \pm tS / \sqrt{N}$, ^bDÇA: Doğrusal çalışma aralığı, ^c R²: Regresyon katsayısı

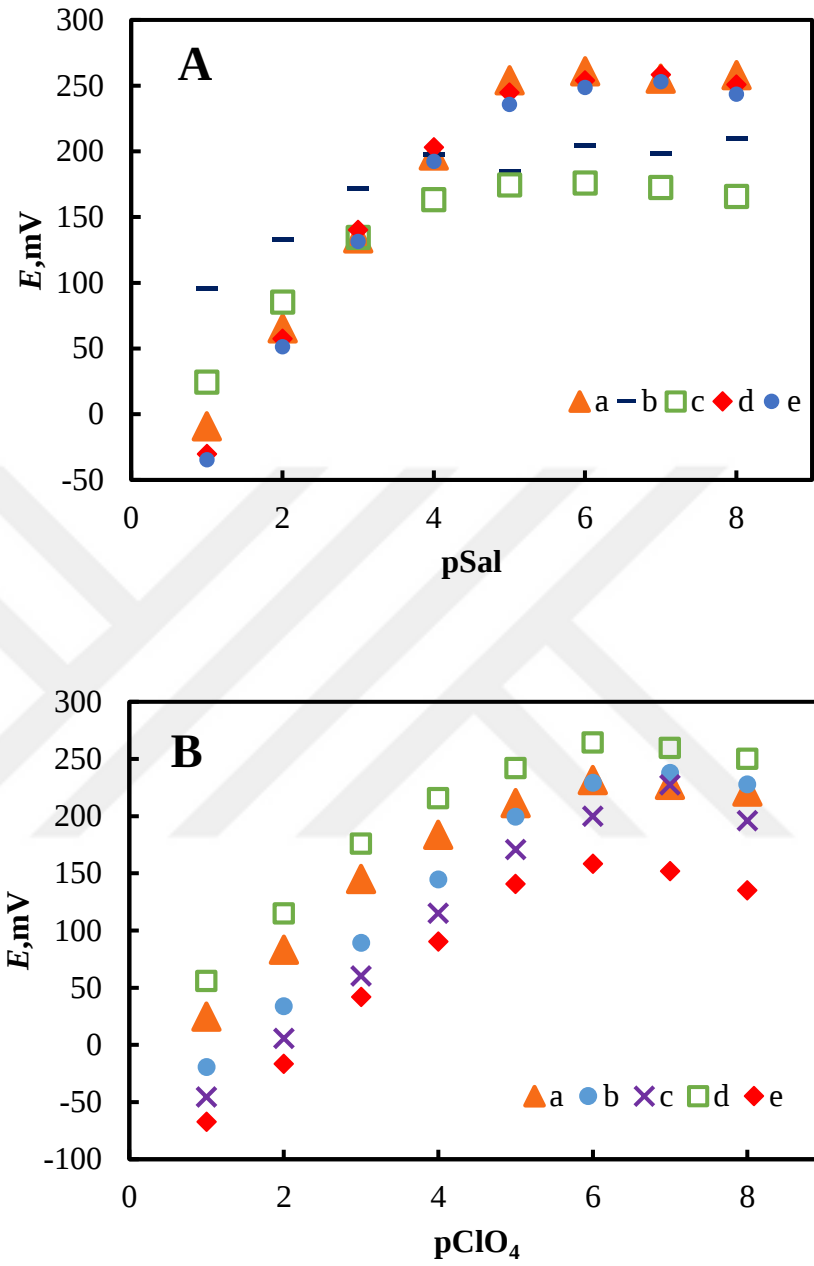
4.1.4.2 Metal oksit nanopartiküllerin etkisi

Bu tez çalışmasında Me_xO_y nanopartiküllerin etkisi incelenirken farklı nanopartiküller denendi. Me_xO_y ile geliştirilen salisilat-seçici elektrotlardan hem çalışma aralığı en yüksek hem de Nernstian eğime en yakın olan cevabı Fe₃O₄ nanopartikülü ile hazırlanmış olan elektrotun verdiği görüldü. Bu yüzden devam eden çalışmalarda nanomalzeme olarak Fe₃O₄ içeren salisilat-seçici elektrot tercih edildi ve sonuçlar Şekil 4.9 ve Çizelge 4.9'da verildi.

Çizelge 4.6 Salisilat- ve perklorat-seçici asimetrik karbon pasta elektrotların potansiyometrik cevabına nanopartikül türünün etkisi

Elektrot No	NP türü	Eğim ^a , mV/pSal	DÇA ^b , pSal	R ² , ^c
SE22	Fe₃O₄	63,8 ± 1,5 (N=10)	1-5	0,9998
SE23	ZnO	34,6±5,9 (N=3)	1-4	0,9921
SE24	NiO	46,6±8,1 (N=3)	1-4	0,9764
SE25	SnO ₂	69,6±9,0 (N=3)	1-5	0,9811
SE26	TiO ₂	68,2±3,2 (N=3)	1-5	0,9833
Elektrot No	NP türü	Eğim ^a , mV/pClO ₄	DÇA ^b , pClO ₄	R ² , ^c
PE22	Co ₃ O ₄	47,4 ± 17,2 (N=3)	1-5	0,9759
PE23	TiO ₂	51,3±1,7 (N=8)	1-6	0,9935
PE24	ZnO	50,8±1,3 (N=10)	1-6	0,9939
PE25	SnO ₂	47,2±13,0 (N=3)	1-5	0,9749
PE26	Fe ₃ O ₄	52,3±2,1 (N=3)	1-5	0,9991

^a%95 GS $\bar{x} \pm tS / \sqrt{N}$, ^bDÇA: Doğrusal çalışma aralığı, ^c R²: Regresyon katsayısı



Şekil 4.5 **A.** Salisilat-seçici asimetrik karbon pasta elektrotun potansiyometrik cevabına nanopartikül türünün etkisi (a. Fe_3O_4 b. ZnO c. NiO d. SnO_2 e. TiO_2), **B.** Perklorat-seçici asimetrik karbon pasta elektrotun potansiyometrik cevabına nanopartikül türünün etkisi (a. Co_3O_4 b. TiO_2 c. ZnO d. SnO_2 e. Fe_3O_4)

Çizelge 4.7 Salisilat-seçici asimetrik elektrotun potansiyometrik cevabına nanomalzemenin etkisi

Elektrot No ^b	Karbon Pasta Bileşimi % (w/w) ^a				Plastikleştirici ^d	Performans özellikleri		
	İyonofor	Grafit tozu	İletkenlik artırıcı ^c	Nanomalzeme		Eğim, ^e (mV/pSal)	DÇA, (M)	R^2 , ^f
SE18	10	83,2	5,1 TDATpClPB	1,7 MWCNT	<i>o</i> -NPPE	56,6±1,2	$1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	0,9748
SE19	10	83,2	5,1 TDATpClPB	1,7 MWCNT-OH	<i>o</i> -NPPE	53,9±1,3	$1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	0,9912
SE20	10	83,2	5,1 TDATpClPB	1,7 MWCNT-COOH	<i>o</i> -NPPE	55,1±4,3	$1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	0,9780
SE21	10	82,4	5,1 TDATpClPB	2,5 Fe₃O₄	<i>o</i>-NPPE	63,8±1,5	$1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	0,9998
SE22	10	82,4	5,1 TDATpClPB	2,5 ZnO	<i>o</i> -NPPE	34,6±5,9	$1,0 \times 10^{-4}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	0,9921
SE23	10	82,4	5,1 TDATpClPB	2,5 NiO	<i>o</i> -NPPE	46,6±8,1	$1,0 \times 10^{-4}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	0,9764
SE24	10	82,4	5,1 TDATpClPB	2,5 SnO ₂	<i>o</i> -NPPE	69,6±9,0	$1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	0,9811
SE25	10	82,4	5,1 TDATpClPB	2,5 TiO ₂	<i>o</i> -NPPE	68,2±3,2	$1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	0,9833

^aKakarbon pasta katı bileşenlerin toplamı = 30 mg, ^b Farklı bileşimlerle hazırlanmış karbon pasta elektrot isimlerinin kısaltmaları, ^cİyonoforların mol sayısının %30,%50 ve %70'ine karşılık gelen miktarlarda İA, ^dBağlayıcı sıvı olarak yeterince plastikleştirici, ^e %95 GS $\bar{x} \pm ts/\sqrt{N}$ (N=5, tc =2,78), ^fRegresyon katsayısı)

Çizelge 4.8 Perklorat-seçici asimetrik elektrotun potansiyometrik cevabına nanomalzemenin etkisi

Elektrot No ^b	Karbon Pasta Bileşimi % (w/w) ^a				Plastikleştirici ^d	Performans özellikleri		
	İyonofor	Grafit tozu	İletkenlik artırıcı ^c	Nanomalzeme		Eğim, ^e (mV/ pClO ₄)	DÇA, (M)	R ² , ^f
PE16	20	61,5	16,8 TDATpClPB	1,7 MWCNT	<i>o</i> -NPPE	59,1±4,2	1,0×10 ⁻⁶ - 1,0×10 ⁻¹	0,9989
PE17	20	61,5	16,8 TDATpClPB	1,7 MWCNT-OH	<i>o</i> -NPPE	52,8 ± 3,3	1,0×10 ⁻⁶ - 1,0×10 ⁻¹	0,9931
PE18	20	61,5	16,8 TDATpClPB	1,7 MWCNT-COOH	<i>o</i> -NPPE	44,1±3,7	1,0×10 ⁻⁶ - 1,0×10 ⁻¹	0,9947
PE19	20	62,4	16,8 TDATpClPB	0,8 MWCNT	<i>o</i> -NPPE	54,8±7,1	1,0×10 ⁻⁶ - 1,0×10 ⁻¹	0,9981
PE16	20	61,5	16,8 TDATpClPB	1,7 MWCNT	<i>o</i>-NPPE	59,1±4,2	1,0×10⁻⁶ - 1,0×10⁻¹	0,9989
PE20	20	60,7	16,8 TDATpClPB	2,5 MWCNT	<i>o</i> -NPPE	57,8±0,7	1,0×10 ⁻⁶ - 1,0×10 ⁻¹	0,9857
PE21	20	61,5	16,8 TDATpClPB	1,7 Co ₃ O ₄	<i>o</i> -NPPE	47,4 ± 17,2	1,0×10 ⁻⁵ - 1,0×10 ⁻¹	0,9759
PE22	20	61,5	16,8 TDATpClPB	1,7 TiO ₂	<i>o</i> -NPPE	51,3±1,7	1,0×10 ⁻⁶ - 1,0×10 ⁻¹	0,9935
PE23	20	61,5	16,8 TDATpClPB	1,7 ZnO	<i>o</i> -NPPE	50,8±1,3	1,0×10 ⁻⁶ - 1,0×10 ⁻¹	0,9939
PE24	20	61,5	16,8 TDATpClPB	1,7 SnO ₂	<i>o</i> -NPPE	47,2±13,0	1,0×10 ⁻⁵ - 1,0×10 ⁻¹	0,9749
PE25	20	61,5	16,8 TDATpClPB	1,7 Fe ₃ O ₄	<i>o</i> -NPPE	52,3±2,1	1,0×10 ⁻⁵ - 1,0×10 ⁻¹	0,9991

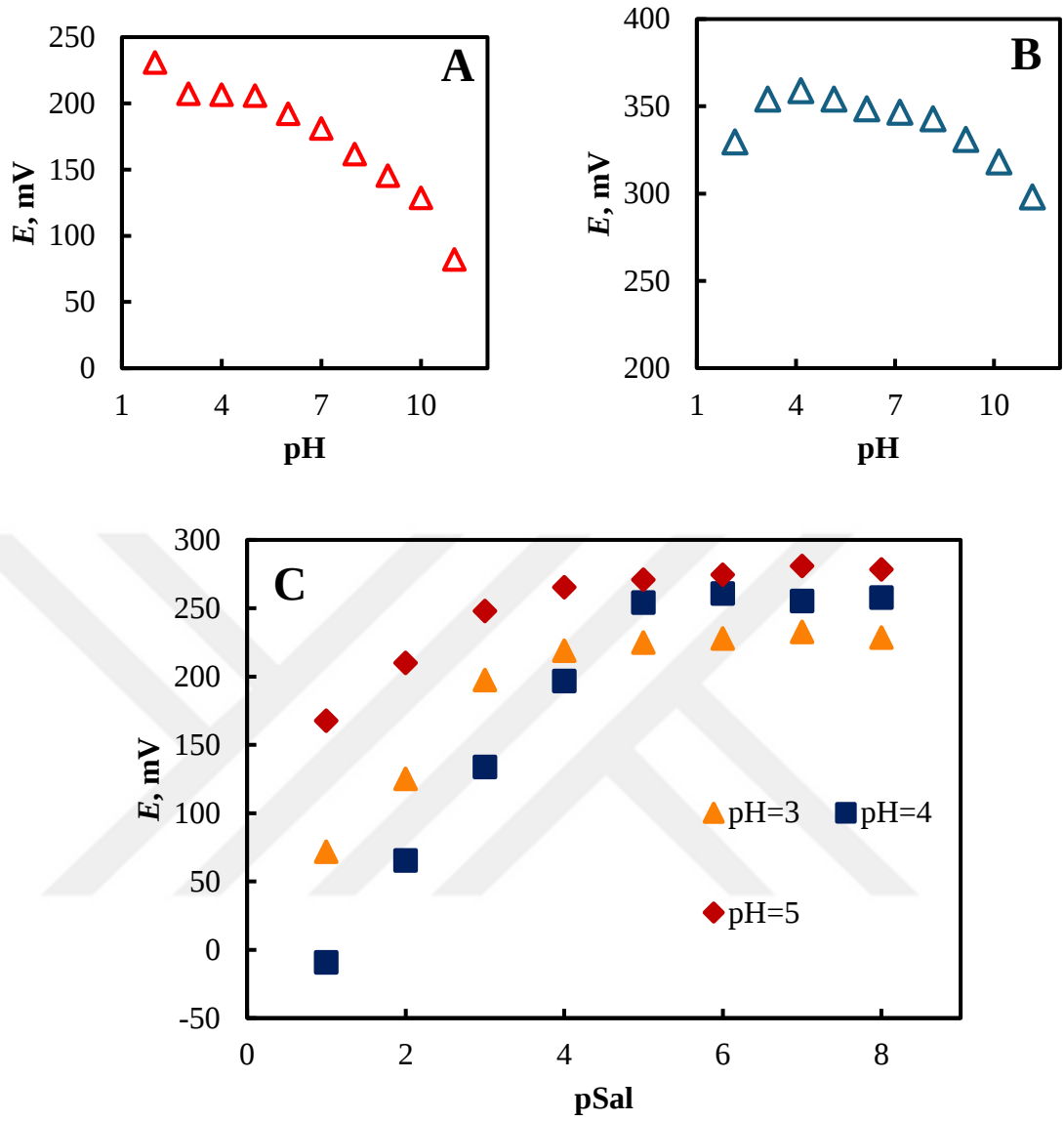
^aKakarbon pasta katı bileşenlerin toplamı = 30 mg, ^b Farklı bileşimlerle hazırlanmış karbon pasta elektrot isimlerinin kısaltmaları, ^cİyonoforların mol sayısının %30,%50 ve %70'ine karşılık gelen miktarlarda İA, ^dBağlayıcı sıvı olarak yeterince plastikleştirici, ^e %95 GS $\bar{x} \pm ts/\sqrt{N}$ (N=5, tc =2,78), ^fRegresyon katsayısı)

4.2 Asimetrik Karbon Pasta Elektrotların Cevabına Çalışma Koşullarının Etkisi

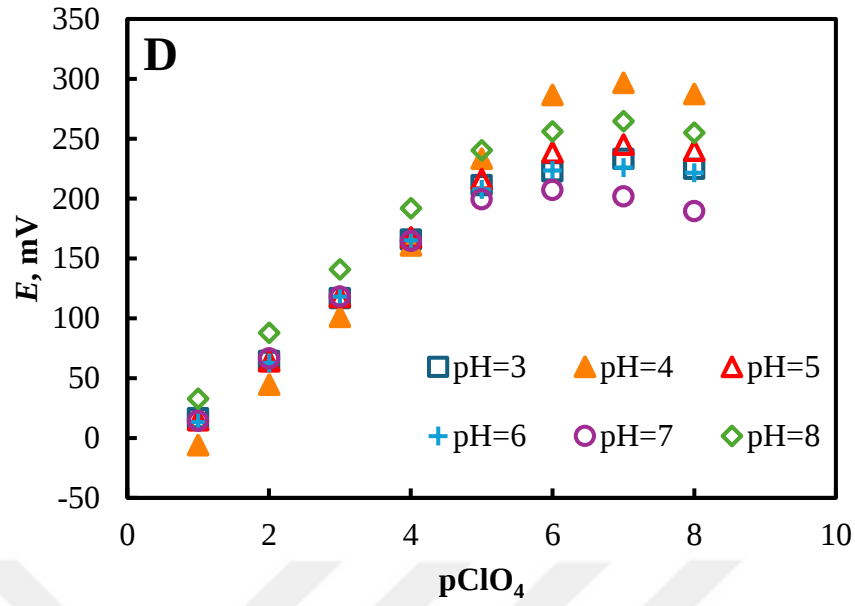
Bu çalışmada hazırlanan salisilat-seçici asimetrik KPE'nin optimizasyon işlemlerinin sonunda en iyi performans özelliklerini sağlayan yüzey bileşimi %10 iyonofor, %2,5 Fe₃O₄, %5,1 TDATpClPB ve %82,4 grafit tozu olduğu görüldü. Perklorat-seçici asimetrik KPE'nin yüzey bileşiminin ise %20 iyonofor, %1,7 MWCNT, %16,8 TDATpClPB ve %61,5 grafit tozu olduğu bulundu. Optimum bileşimde bu elektrotlar için şartlandırma koşulları ve çalışma pH'sının etkisi incelendi.

4.2.1 pH'nın etkisi

Bu çalışmada kullanılan nikel(II) metal kompleksinin pH'ya duyarlılığını ve geliştirilen asimetrik elektrotların kullanılacağı optimum pH değerini belirlemek için 0,1M NaCl içeren pH=2,0-11,0 aralığında BR tampon çözeltilerinde çalışıldı. Şekil 4.10 A'daki salisilat-seçici elektrotun cevabından anlaşıldığı gibi asimetrik elektrotun pH'dan etkilenmediği aralık 3,0-5,0 olarak belirlendi. Optimum karbon pasta bileşimi ile hazırlanan salisilat-seçici asimetrik elektrotun potansiyometrik cevabına pH'nın etkisini araştırmak amacıyla farklı tampon çözeltileri kullanılarak pH= 3,0-5,0 aralığında kalibrasyon serileri hazırlandı. Elde edilen potansiyel değerleri pSal'a karşı çizildiğinde en yüksek salisilat duyarlılığının pH 4,0'da elde edildiğini gösteren eğri Şekil 4.10 C'de verildi. Perklorat-seçici elektrot ile yapılan pH çalışmalarında elektrotun pH'dan etkilenmediği aralık daha geniş bir aralıkla pH= 3,0-8,0 olduğu belirlendi. Ardından optimum karbon pasta bileşimi ile hazırlanan perklorat-seçici asimetrik elektrotun potansiyometrik cevabına pH'nın etkisi araştırılırken pH'sı 3,0-8,0 arasında değişen perklorat çözeltileriyle ölçümler yapıldı. Bu bulgular ışığında salisilat-seçici elektrotta olduğu gibi perklorat-seçici elektrotun da pH= 4,0'da en yüksek duyarlılıkla cevap verdiği belirlendi (Çizelge 4.12).



Şekil 4.10 Salisilat- ve perklorat-seçici karbon pastaya dayanan asimetric İSE'lerin potansiyometrik cevabına pH'nın etkisi **A.** Salisilat-seçici elektrot için BR tamponu, **B.** Perklorat-seçici elektrot için BR tamponu, **C.** Farklı pH'lar ile hazırlanan E - $p\text{Sal}$ grafiği, **D.** Farklı pH'lar ile hazırlanan E - $p\text{ClO}_4$ grafiği



Şekil 4.10 Salisilat- ve perklorat-seçici karbon pastaya dayanan asimetrik İSE'lerin potansiyometrik cevabına pH'nın etkisi **A.** Salisilat-seçici elektrot için BR tamponu, **B.** Perklorat-seçici elektrot için BR tamponu, **C.** Farklı pH'lar ile hazırlanan $E - p\text{Sal}$ grafiği, **D.** Farklı pH'lar ile hazırlanan $E - p\text{ClO}_4$ grafiği (devam)

Çizelge 4.9 Salisilat- ve perklorat-seçici asimetrik karbon pasta elektrotların potansiyometrik cevabına farklı pH'ların etkisi

Elektrot No	pH	Eğim ^a , mV/pSal	DÇA ^b , pSal	R^2 , ^c
SE 27	3,0	51,3±0,2 ($N=3$)	1-4	0,9638
SE28	4,0	63,8 ± 1,5 ($N=8$)	1-5	0,9998
SE29	5,0	40,2±3,8 ($N=3$)	1-3	0,999
Elektrot No	pH	Eğim ^a , mV/pClO ₄	DÇA ^b , pClO ₄	R^2 , ^c
PE27	3,0	49,0±0,5 ($N=3$)	1-5	0,9995
PE28	4,0	59,1±4,2($N=7$)	1-6	0,9989
PE29	5,0	50,6 ± 0,4 ($N=3$)	1-5	0,9997
PE30	6,0	49,2±0,7 ($N=3$)	1-5	0,998
PE31	7,0	46,8 ± 0,3 ($N=3$)	1-5	0,9943
PE32	8,0	51,9±0,6 ($N=3$)	1-5	0,9994

^a0%95 GS $\bar{x} \pm tS / \sqrt{N}$, ^bDÇA: Doğrusal çalışma aralığı, ^c R^2 : Regresyon katsayısı

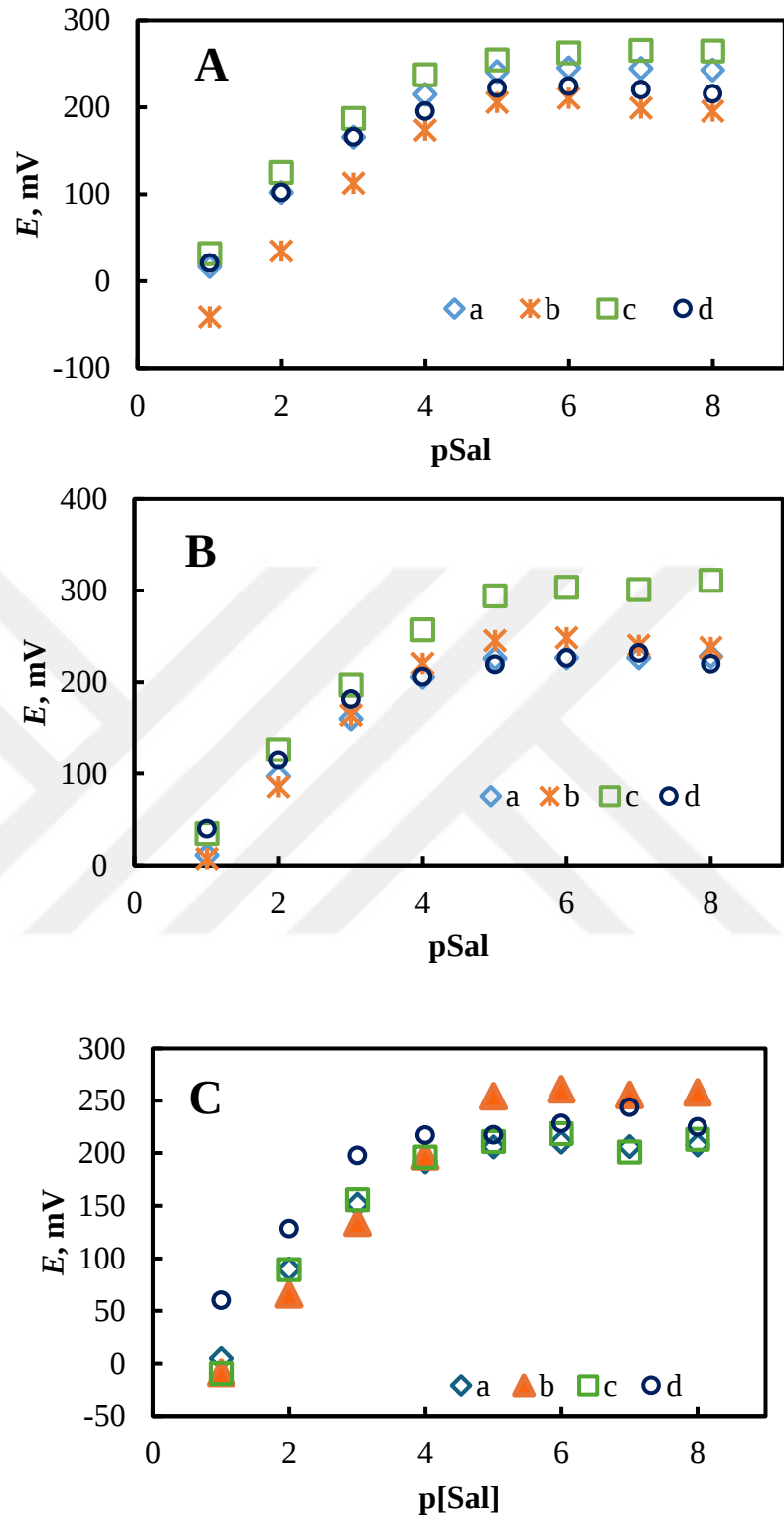
4.2.2 Şartlandırma çözeltisinin etkisi

Geliştirilen salisilat- ve perklorat-seçici elektrotların cevabına şartlandırma koşullarının etkisi 15-30-45 dakika sürelerle $1,0 \times 10^{-3}$, $1,0 \times 10^{-4}$, $1,0 \times 10^{-5}$ M analit çözeltileri içinde bekletilerek incelendi. Aynı deney koşullarında cevap verdikleri bulunduğundan aşağıdaki grafikler salisilat-seçici elektrot için verildi. Şekil 4.11'den görüldüğü gibi optimum şartlandırma ortamının $1,0 \times 10^{-4}$ M süresinin 45 dk olduğu anlaşıldı (Şekil 4.11 ve Çizelge 4.13).

Çizelge 4.10 Salisilat-duyarlı karbon pastaya dayanan asimetrik İSE'nin potansiyometrik cevabına şartlandırmanın etkisi

Şartlandırma süresi	Şartlandırma çözeltisi	Eğim ^a , mV/pSal	DÇA ^b , -logC	R ² , ^c
Şartlandırmaz		61,4±20,4 (N=3)	1-4	0,9907
15 dk	Saf su	72,6±0,5 (N=3)	1-3	0,9979
	$1,0 \times 10^{-8}$ M	56,1±5,6 (N=3)	1-5	0,962
	$1,0 \times 10^{-4}$ M	63,3±6,7 (N=3)	1-5	0,9784
	$1,0 \times 10^{-3}$ M	67,9±2,6 (N=3)	1-4	0,9793
30 dk	Saf su	70,8±1,5 (N=3)	1-3	0,9988
	$1,0 \times 10^{-8}$ M	64,7±2,3 (N=3)	1-4	0,9808
	$1,0 \times 10^{-4}$ M	61,0±2,1 (N=3)	1-5	0,9663
	$1,0 \times 10^{-3}$ M	6,49±4,2 (N=3)	1-5	0,9762
45 dk	Saf su	68,9±0,9 (N=3)	1-3	0,9987
	$1,0 \times 10^{-8}$ M	62,3±2,2 (N=3)	1-4	0,9745
	$1,0 \times 10^{-4}$ M	63,8 ± 1,48 (N=8)	1-5	0,9998
	$1,0 \times 10^{-3}$ M	68,43±3,6 (N=3)	1-4	0,9648

^a95 GS $\bar{x} \pm tS / \sqrt{N}$, ^bDÇA: Doğrusal çalışma aralığı, ^cR²: Regresyon katsayısı



Şekil 4.6 Salisilat-seçici karbon pastaya dayanan asimetric İSE'nin potansiyometrik cevabına şartlandırma koşullarının etkisi (A. 15 dk, B. 30 dk, C. 45, dk, a. $1,0 \times 10^{-3}$ b. $1,0 \times 10^{-4}$ c. $1,0 \times 10^{-5}$ d. Saf su)

4.3 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Sonuçları

Bu tez çalışmasında, salisilat- ve perklorat-seçici asimetrik karbon pasta elektrotların yanıt mekanizması, arayüzey özellikleri, elektrot direnci ve farklı analit derişimlerinde elektrot-çözelti arayüzeyindeki kütle transferine ilişkin bilgileri değerlendirmek amacıyla Nyquist eğrilerinden yararlanıldı. Bu doğrultuda, optimum deney koşullarında elde edilen empedans eğrileri incelenerek, elektrot cevap mekanizması iyonofor ile analit iyonlar (salisilat ve perklorat) arasındaki etkileşim temelinde, elektrot yüzeyindeki direnç değışimleri aracılığıyla açıklandı. Şekil 4.12’de görülebildiği gibi her karbon pasta bileşimi modifikasyon adımıında salisilat-seçici elektrot için oluşan çeyrek daireler aracılığıyla iletkenliğin arttığı belirlenmiştir. Şekil 4.13’den perklorat-seçici elektrotta olduğu gibi pasta bileşimine yapılan eklemelerin elektrotun iletkenliğini oldukça arttırdığı açıkça görülmektedir.

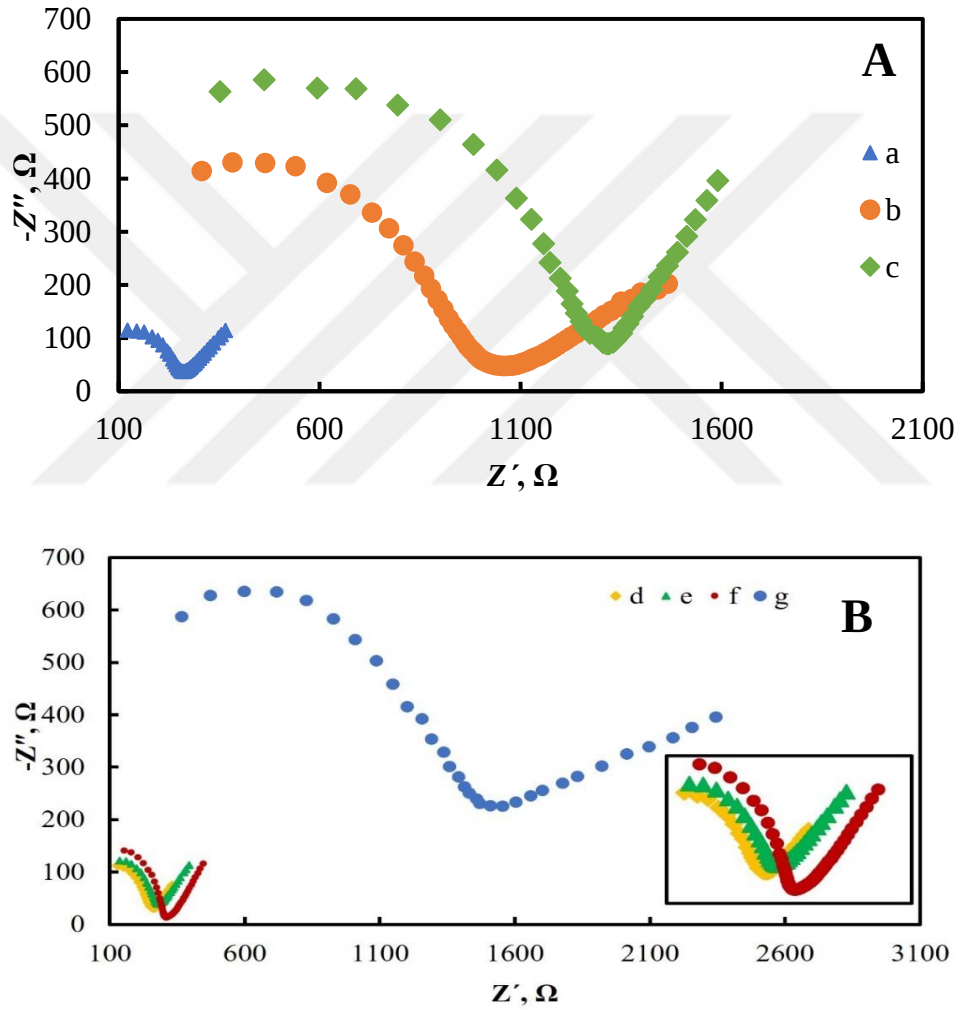
4.4 Elektrotun Performans Özelliklerinin Belirlenmesi

Çalışma aralığı, seçicilik katsayıları, eğimi, gözlenebilme sınırı ve alt tayin sınırı, tekrarlanabilirlik, tekrar üretilebilirlik, cevap süresi ve ömrü gibi performans özelliklerinin belirlenmesi için optimum karbon pasta bileşimli asimetrik elektrotla optimum pH’da aşağıdaki çalışmalara gerçekleştirildi.

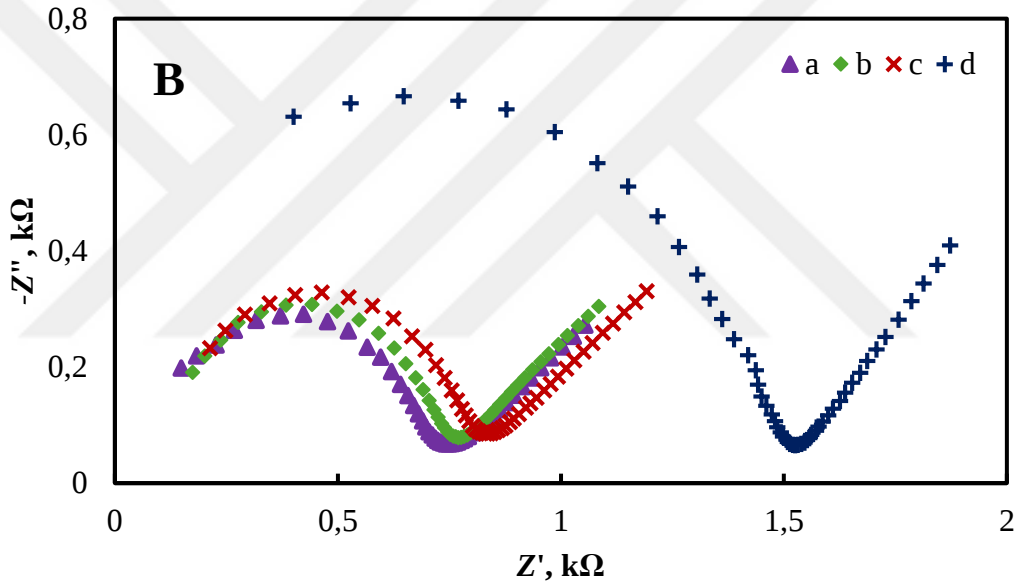
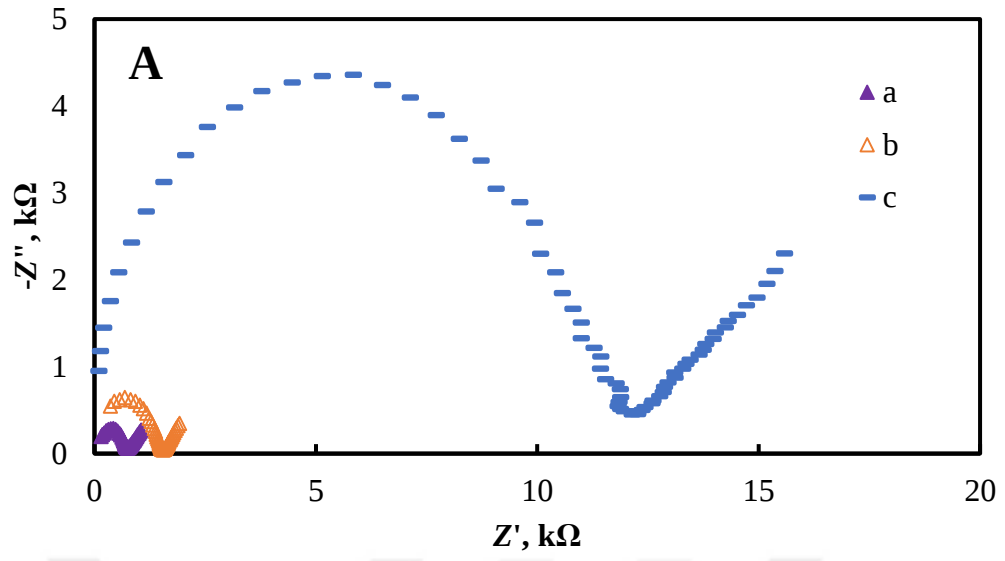
4.4.1 Çalışma aralığı, eğim, gözlenebilme sınırı

Şekil 4.14’ü çizmek için yararlanılan kalibrasyon verilerinden salisilat-seçici elektrotla yapılan on tekrar, perklorat-seçici elektrotla yapılan yedi tekrar için eğimlerin standart sapması ve ortalaması bulundu. Bu veriler gözlenebilme sınırı, LOD ve alt tayin sınırı, LOQ için sırasıyla $3S/\text{eğim}$ ve $10S/\text{eğim}$ formülleri kullanılarak salisilat-seçici elektrot için $\text{LOD}=1,9 \times 10^{-7}$ M ve $\text{LOQ}=6,2 \times 10^{-7}$ M, perklorat-seçici elektrot için $\text{LOD}=1,4 \times 10^{-8}$ M ve $\text{LOQ}=4,6 \times 10^{-8}$ M olarak bulundu. Bu tez çalışmasında geliştirilen salisilat-seçici asimetrik karbon pasta elektrotun çalışma aralığının literatürdeki bazı çalışmalardan daha geniş olduğu (Rover vd. 1998, Pasekova vd. 2001), bazı çalışmalarla ile benzer olduğu

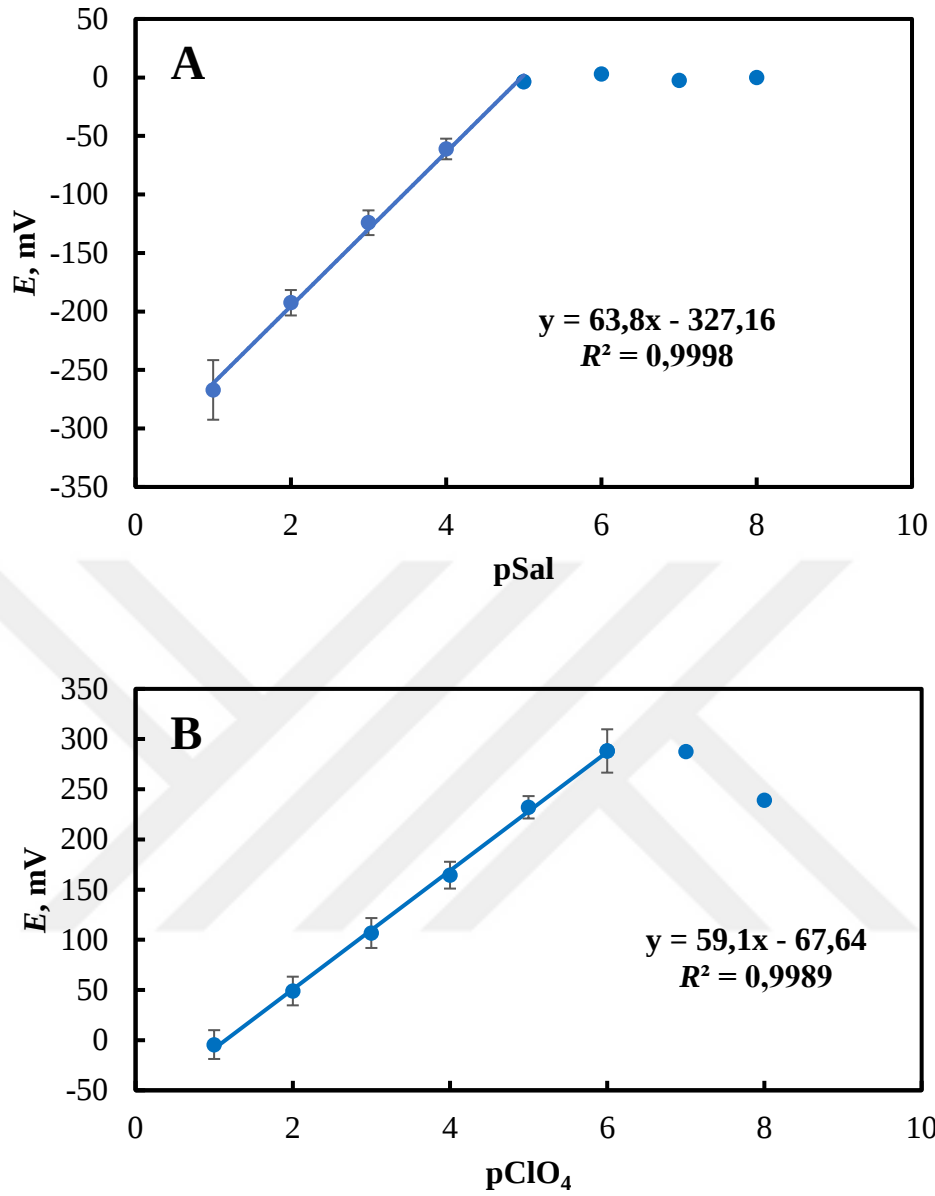
(Zhong-li vd. 1995, Abdel-Haleem vd. 2019), bazı çalışmalarla ile ise yarışabilir olduğu (Shahrokhian vd. 2000, Firooz vd. 2001, Ardakani vd. 2005) görüldü. Perklorat-seçici asimetrik karbon pasta elektrotun çalışma aralığı literatürdeki bazı çalışmalarla karşılaştırıldığında geliştirilen elektrotun çalışma aralığının bazı çalışmalardan geniş olduğu (Parra vd. 2009, Mahajan vd. 2010,), bazı çalışmalarla benzer olduğu (Zanjanchi vd. 2006, Gholamian vd. 2011, Wang vd. 2013), bazı çalışmalar ile ise yarışabilir olduğu (Rezaei vd. 2009, Gupta vd. 2014, Memon vd. 2014) görüldü.



Şekil 4.7 Salisilat-seçici karbon pastaya dayanan asimetrik İSE'nin $1,0 \times 10^{-5}$ M NaCl'li pH= 4,0 ortamında empedans ölçümleri (A. $1,0 \times 10^{-5}$ M analit varlığında a. Grafit+İA+Fe₃O₄+İyonofor b. Grafit+İA+Fe₃O₄ c. Grafit; B. Farklı analit çözeltilerinde d. $1,0 \times 10^{-2}$ M e. $1,0 \times 10^{-4}$ M f. $1,0 \times 10^{-6}$ M g. Analitsiz pH 4,0 ortamı)



Şekil 4.8 Perklorat-seçici karbon pastaya dayanan asimetric İSE'nin $1,0 \times 10^{-5}$ M NaCl'li pH= 4,0 ortamında empedans ölçümleri (A. $1,0 \times 10^{-3}$ M analit varlığında a. Grafit+iyonofor+İA+MWCNT b. Grafit+İA+MWCNT B. Farklı analit çözeltilerinde. a. $1,0 \times 10^{-3}$ M b. $1,0 \times 10^{-5}$ M c. $1,0 \times 10^{-7}$ M d. Analitsiz pH 4,0 ortamı)

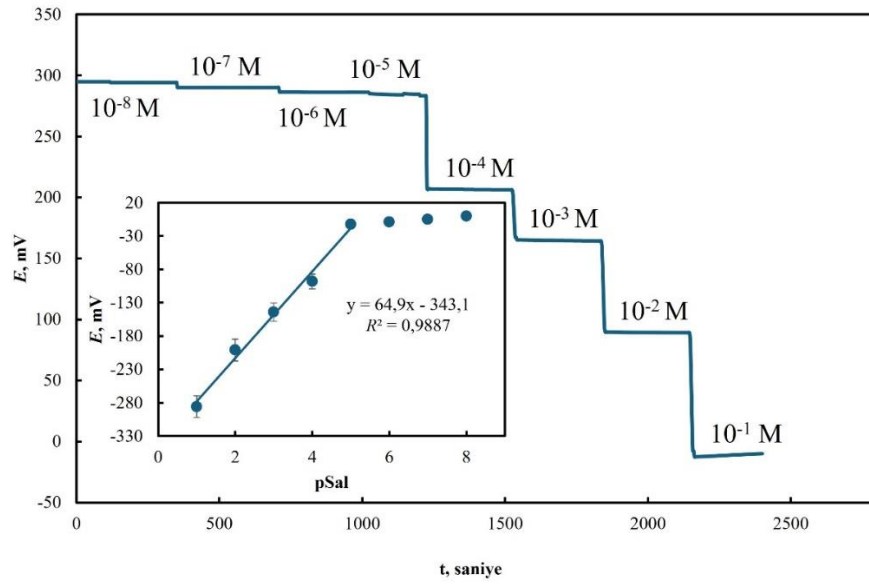


Şekil 4.9 A. Optimum bileşimli salisilat-seçici asimetrik elektrotun çalışma aralığı ve eğimi ($N=10$) B. Optimum bileşimli perklorat-seçici asimetrik elektrotun çalışma aralığı ve eğimi ($N=7$)

4.4.2 Cevap süresi ve ömrü

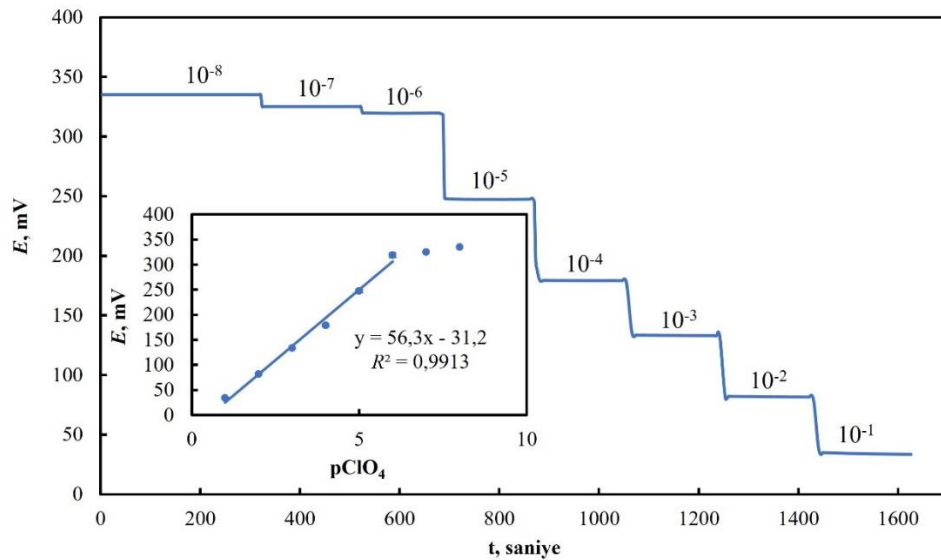
Cevap süresini belirlemek amacıyla derişimi on kat değıştirmek şekilde uygun analit çözeltisi ilaveleriyle Bölüm 3.1’de verilen elektrokimyasal analiz sisteminde kronopotansiyometrik çalışmalar yapıldı. Şekil 4.15’ten görüldüğü gibi salisilat-seçici asimetrik elektrotun ve Şekil 4.16’da perklorat-seçici asimetrik elektrotun cevap

sürelerinin oldukça kısa olup 10-15 saniye olduğu belirlendi. Üç kez tekrarlanan kronopotansiyometrik çalışma verilerinden hem salisilat hem de perklorat asimetrik elektrotları için her bir derişime karşılık gelen potansiyellerin ortalamalarından kalibrasyon eğrileri çizilerek salisilat-seçici elektrotun eğimi $64,9 \pm 12,4$ mV/pSal ve perklorat-seçici elektrotun eğimi $56,3 \pm 1,7$ mV/pClO₄ olarak bulundu. Aynı zamanda pH-iyon metreden elde edilen verilerle hem salisilat hem de perklorat-seçici asimetrik elektrotları için çizilen kalibrasyon eğrilerinin eğimleri sırasıyla $63,8 \pm 3,2$ mV/pSal ve $59,1 \pm 4,2$ mV/pClO₄ olarak belirlendi. İki farklı yöntemle elde edilen veriler karşılaştırıldığında eğimlerin birbirine hemen hemen yakın çıkması, hem kronopotansiyometrik çalışmalarla hem de pH-iyon metre yardımıyla elde edilen elektrot cevaplarının $1,0 \times 10^{-8}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M aralığında tekrarlanabilir olduğunu gösterdi (Çizelge 4.14). Bu tez çalışmasında geliştirilen salisilat-seçici asimetrik karbon pasta elektrotun cevap süresinin literatürdeki bazı çalışmalardan daha hızlı olduğu (Qiang-li vd. 1998, Shahrokhian vd. 2000), bazı çalışmalarla ile benzer olduğu (Zhong-li vd. 1995, Firooz vd. 2001, Ping Luo vd. 2009), bazı çalışmalarla ile ise yarışabilir olduğu (Pasekova vd. 2001, Ardakani vd. 2005, Abdel-Haleem vd. 2019,) görüldü. Perklorat-seçici asimetrik karbon pasta elektrotun cevap süresi literatürdeki bazı çalışmalarla karşılaştırıldığında geliştirilen elektrotun cevap süresinin bazı çalışmalardan hızlı olduğu (Gild vd. 2015), bazı çalışmalarla benzer olduğu (Zanjanchi vd. 2006, Parra vd. 2009, Mahajan vd. 2010, Memon vd. 2014), bazı çalışmalar ile ise yarışabilir olduğu (Rezaei vd. 2009, Gholamian vd. 2011, Gupta vd. 2014,) görüldü.



Şekil 4.10 Optimum salisilat-seçici asimetrik elektrotun dinamik cevabını gösteren kronopotansiyometrik çalışmalar ve bu çalışmalardan elde edilen kalibrasyon eğrisi

Optimum salisilat- ve perklorat-seçici elektrotların kararlı olduğu süreyi ölçmek amacıyla 4-6 hafta arasında aynı elektrot ile okumalar yapıldı. Ancak altıncı haftanın sonunda eğimin düşmeye başlaması elektrotların maksimum altı hafta süreyle kullanılabileceğini gösterdi.



Şekil 4.11 Optimum perklorat-seçici asimetrik elektrotun dinamik cevabını gösteren kronopotansiyometrik çalışmalar ve bu çalışmalardan elde edilen kalibrasyon eğrisi

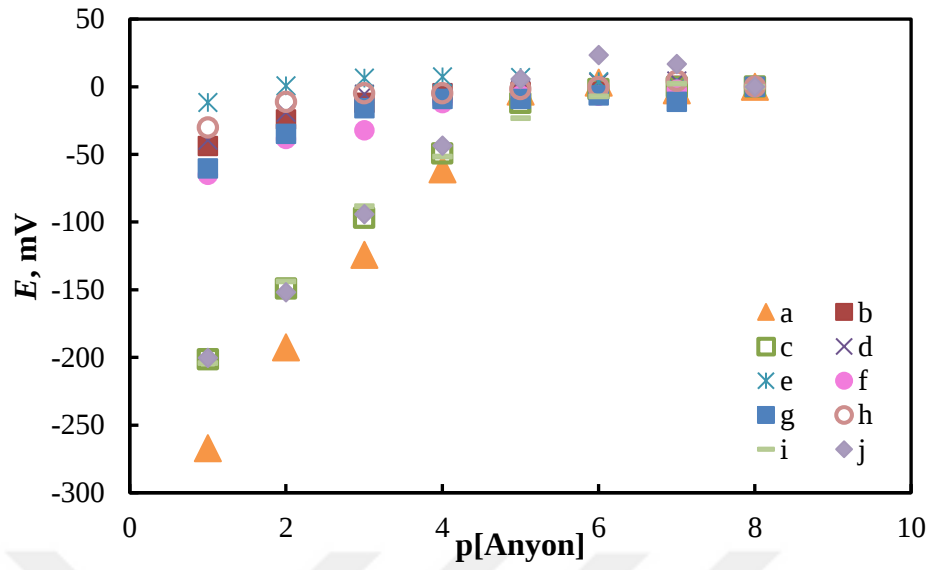
Çizelge 4.11 Salisilat- ve perklorat-seçici asimetrik elektrotların pH-iyon metreden ve kronopotansiyometrik ölçümlerden elde edilen performans özelliklerinin karşılaştırılması

	Eğim ^a , mV/pSal	DÇA ^b , pSal	Alt tayin sınırı, M	R^2 , ^c
pH-iyon metre	63,8±3,2 (N=10)	1-5	1,9×10 ⁻⁷	0,9998
Kronopotansiyometri	64,9±12,4 (N=3)	1-5	1,5×10 ⁻⁷	0,9887
	Eğim ^a , mV/pClO ₄	DÇA ^b , pClO ₄	Alt tayin sınırı, M	R^2 , ^c
pH-iyon metre	59,1±4,2 (N=7)	1-6	1,4×10 ⁻⁸	0,9943
Kronopotansiyometri	56,3±1,7 (N=3)	1-6	2,3×10 ⁻⁹	0,9913

^a95 GS $\bar{x} \pm tS / \sqrt{N}$, ^bDÇA: Doğrusal çalışma aralığı, ^c R^2 : Regresyon katsayısı

4.4.3 Seçicilik katsayıları

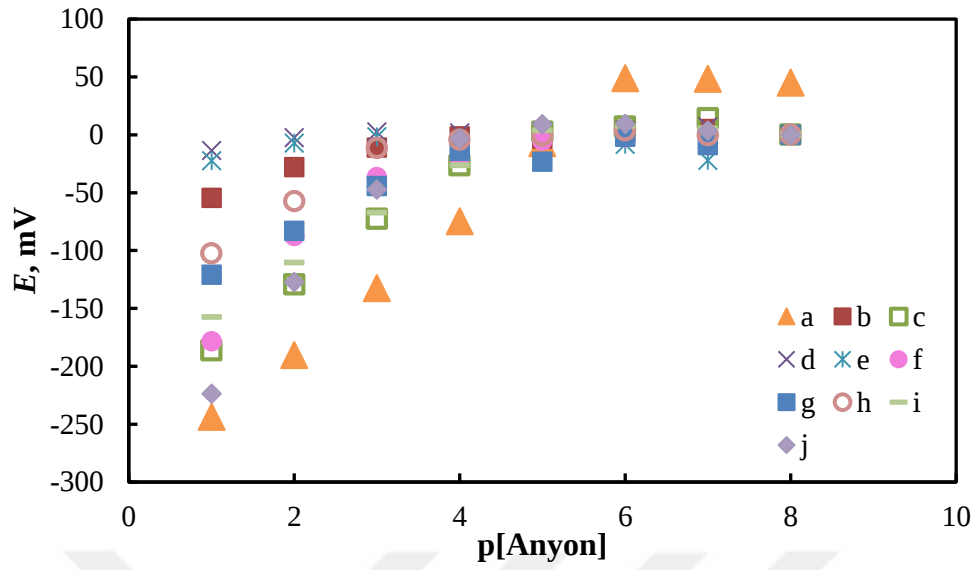
Bu çalışmada geliştirilen optimum elektrotların seçicilik katsayılarını belirlemek amacıyla Bölüm 2.5.2’de verilen formül kullanılarak aşağıdaki gibi bir grafik oluşturuldu (Şekil 4.17 ve 4.18). Bu grafiklerden elde edilen çizelge yardımıyla elektrota en çok girişim yapan iyonlardan en az yapana doğru bir sıra oluşturuldu. (Çizelge 4.15 ve 4.16)



Şekil 4.12 Optimum salisilat-seçici asimetrik elektrotun seçicilik grafiği (a. Salisilat b. Br⁻ c. I⁻ d. F⁻ e. Cl⁻ f. Benzoat g. NO₃⁻ h. NO₂⁻ i. SCN⁻ j. ClO₄⁻)

Çizelge 4.12 Optimum salisilat-seçici asimetrik karbon pasta bileşimine girişim yapan iyonlar

Anyon	$\log K_{Sal,B}^{pot}$	Anyon	$\log K_{Sal,B}^{pot}$
Salisilat	0	SCN ⁻	-1,3
F ⁻	-4,1	NO ₃ ⁻	-3,9
Cl ⁻	-4,7	Benzoat	-3,8
Br ⁻	-4,1	NO ₂ ⁻	-4,6
I ⁻	-1,5	ClO ₄ ⁻	-1,3
ClO ₄ ⁻ = SCN ⁻ > I ⁻ > Benzoat > NO ₃ ⁻ > F ⁻ = Br ⁻ > NO ₂ ⁻ > Cl ⁻			



Şekil 4.13 Optimum perklorat-seçici asimetrik elektrotun seçicilik grafiği (a. ClO₄⁻ b. Br⁻ c. I⁻ d. F⁻ e. Cl⁻ f. Benzoat g. NO₃⁻ h. NO₂⁻ i. SCN⁻ j. Salisilat)

Çizelge 4.13 Optimum perklorat-seçici karbon pasta bileşimine girişim yapan iyonlar

Anyon	$\log K_{\text{ClO}_4, B}^{\text{pot}}$	Anyon	$\log K_{\text{ClO}_4, B}^{\text{pot}}$
ClO ₄ ⁻	0	SCN ⁻	-1,9
F ⁻	-4,8	NO ₃ ⁻	-2,6
Cl ⁻	-4,6	Benzoat	-1,1
Br ⁻	-3,8	NO ₂ ⁻	-2,7
I ⁻	0,8	Salisilat	-0,4

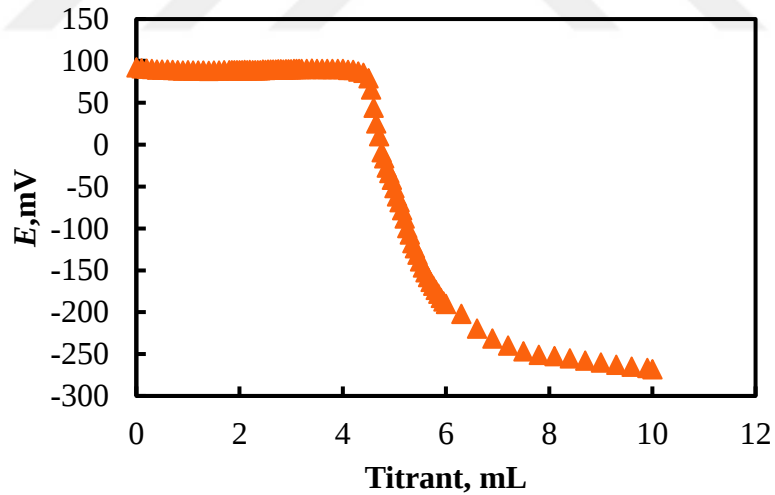
I⁻ > Salisilat > Benzoat > SCN⁻ > NO₃⁻ > NO₂⁻ > Br⁻ > Cl⁻ > F⁻

4.4.4 Tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik

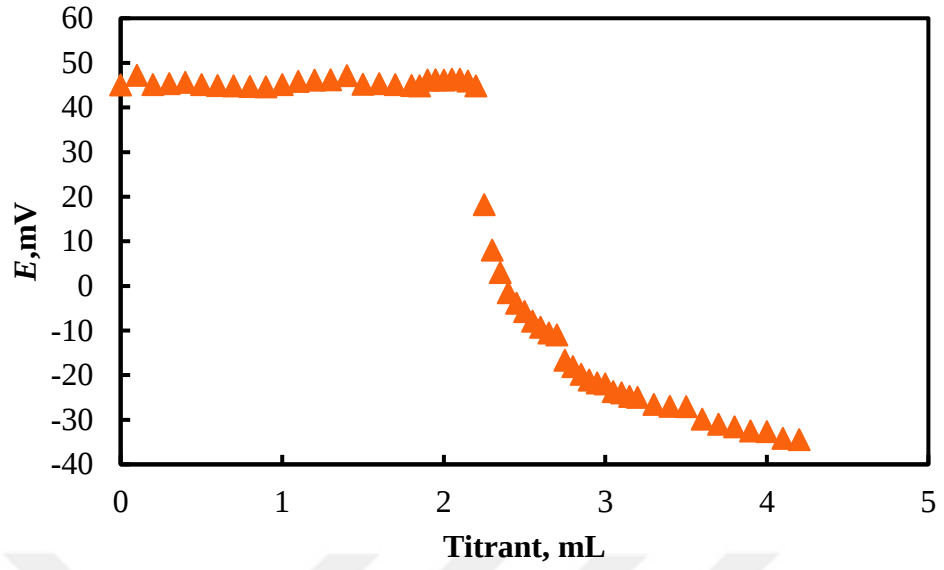
Bu tezde geliştirilen salisilat- ve perklorat-seçici elektrotların tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik çalışmaları için 1 elektrotu aynı gün içinde 5 defa ve 5 farklı elektrot 1 günde 5 tekrarlı olacak şekilde okundu bu veriler doğrultusunda elektrotun tekrarlanabilirliğinin bağıl hatası sırasıyla %1,8 ve %2,5 olurken tekrar üretilebilirliğin bağıl hatası %4,6 ve %4,1 oldu. Bu değerlerin %5'ten düşük olarak belirlenmesi bize elektrotların farklı zamanlarda tekrar kullanılabileceğini ve aynı karbon pasta ile hazırlanan farklı elektrotların bir biri içinde uyumlu sonuç verdiği görüldü.

4.4.5 Analitik uygulama

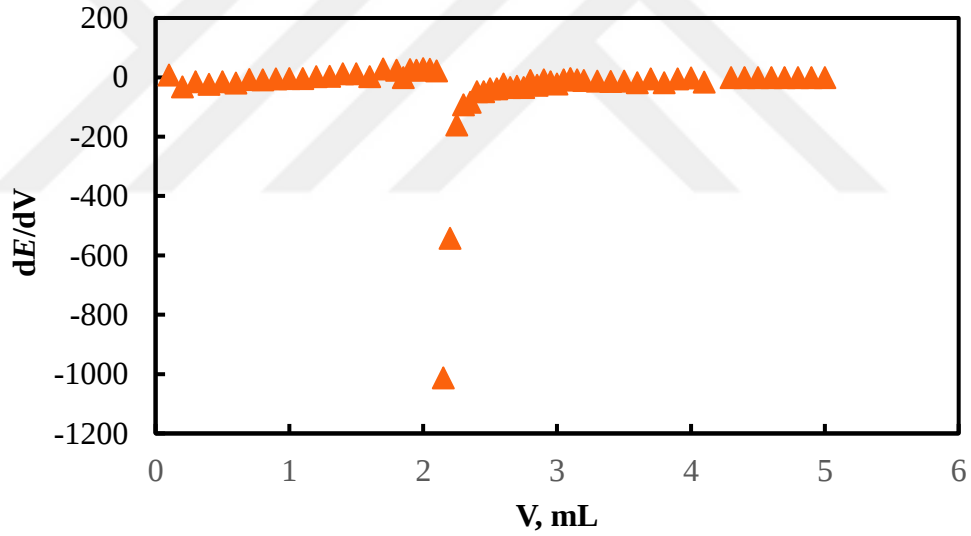
Optimum karbon pasta bileşimi ile hazırlanan salisilat-seçici elektrotun Aspirin tabletleri içindeki salisilat/asetil salisilik asidin tayininde kullanılabilirliğini göstermek amacıyla bazı titrasyonlar yapıldı. Bu titrasyonlarda elde edilen bilgilerle elektrotun analitik uygulama için uygun olup olmadığına bakıldı. Önce elektrotun $C_7H_5NaO_3$ çözeltisinin ayarlı NaOH ile yapılan titrasyonunda dönüm noktasını belirlemede kullanılabildiği görüldü (Şekil 4.19). Bundan sonra elektrot, içinde 10,0 g asetil salisilik asit içeren aspirin tabletlerinin titrasyonunda kullanıldı (Şekil 4.20 ve 4.21). Çizelge 4.17’den de anlaşılacağı üzere, elektrotun oldukça yüksek bir geri kazanım oranı ile başarılı sonuçlar verdiği görüldü. Ayrıca, hesaplanan t deneysel değeri (t_d), t -testi uygulanarak %95 GS’de t_{kritik} değeri ($t_k=2,78$) ile karşılaştırıldı. $t_d < t_k$ olduğundan, beyan edilen değer ile hesaplanan deneysel ortalamalar arasında anlamlı bir fark olmadığı ve böylece sistematik bir hatanın bulunmadığı söylenebilir. Bu veriler ışığında tezde geliştirilen salisilat-seçici asimetrik elektrotun analitik uygulamalar için uygun olduğuna karar verildi.



Şekil 4.14 Optimum salisilat-seçici asimetrik elektrot kullanılarak $2,5 \times 10^{-3}$ M $C_7H_5NaO_3$ çözeltisinin $2,5 \times 10^{-3}$ M ayarlı NaOH çözeltisiyle titrasyonu



Şekil 4.15 Optimum salisilat-seçici asimetrik elektrot ile Aspirin numunesinde salisilat/asetil salisilik asidin 0,5389 M NaOH ile titrasyonu



Şekil 4.16 Şekil 4.20’de verilen titrasyon eğrisinin dönüm noktasını belirlemek amacıyla elde edilen birinci türev eğrisi

Kahve numunelerinin analiz sürecinde, numune çözeltilerinden belirli bir hacim (10,0 mL) alınarak pH 4,0’e ayarlandı, ardından farklı hacimlerde bilinen derişimde (2,0 M) $\text{NaC}_7\text{H}_5\text{NaO}_3$ standart çözeltisi eklendi. Numunelerin toplam hacmi, saf su ile 50,0 mL’ye tamamlandı. Standart ilave edilmemiş ve farklı hacimlerde standart ilave edilmiş çözeltilerin potansiyel değerleri, her bir durum için 3’er kez ölçülerek kaydedildi ($N=3$).

Şekil 4.22’de kahve numuneleri için standart katma yöntemiyle elde edilen $C_{bulunan}$ değerine karşılık $C_{bilinen}$ değerlerini gösteren grafikler verildi.

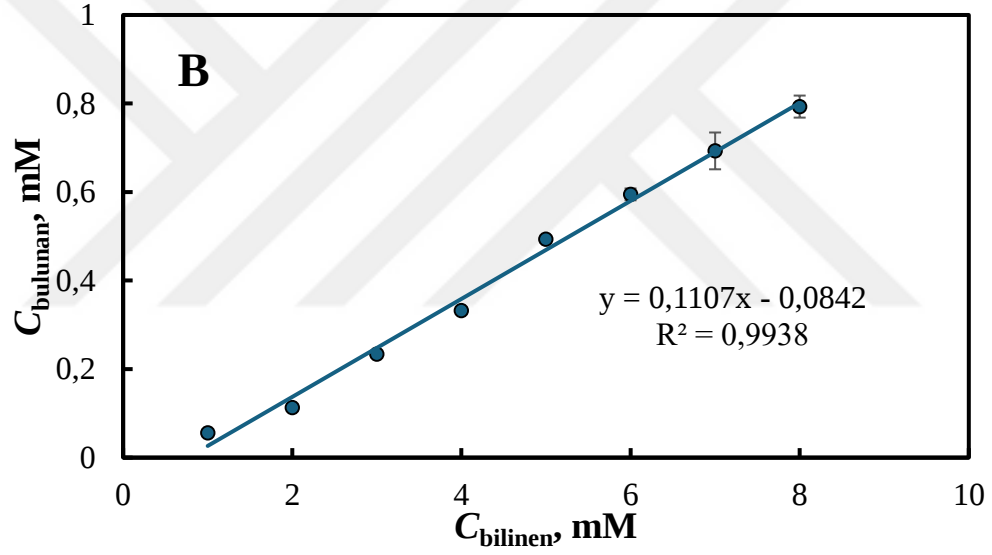
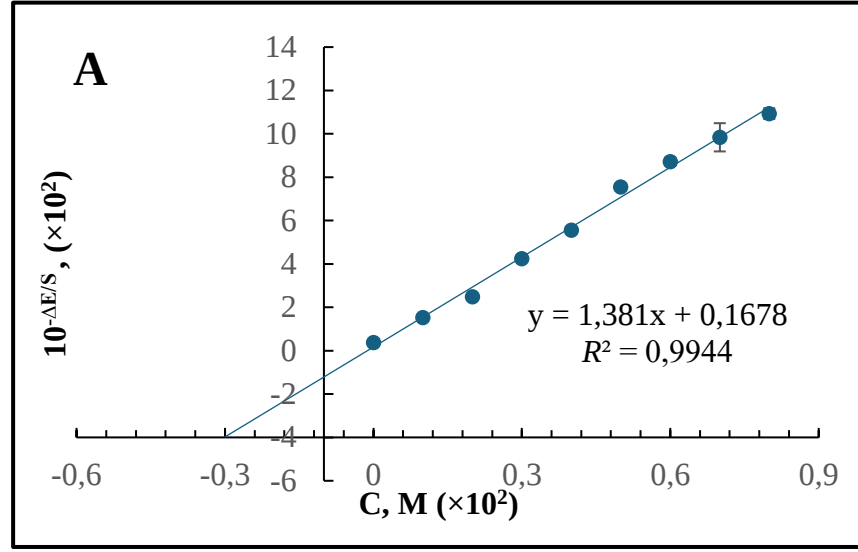
Çizelge 4.14 Optimum salisilat-seçici asimetrik elektrotun Aspirin ile yapılan analitik uygulamasından elde edilen geri kazanımlar

Deney no	Asimetrik salisilat-seçici KPE ile hesaplanan asetilsalisilik asit miktarı, (mg)	Geri kazanım, (%)
1	498,7	99,74
2	498,7	99,74
3	498,7	99,74
4	498,7	99,74
5	510,2	102,1
$\bar{x} \pm tS / \sqrt{N}^a$	$501 \pm 6,4$ $t_d=0,44, t_{kritik}=2,78$	$100,2 \pm 1,3$

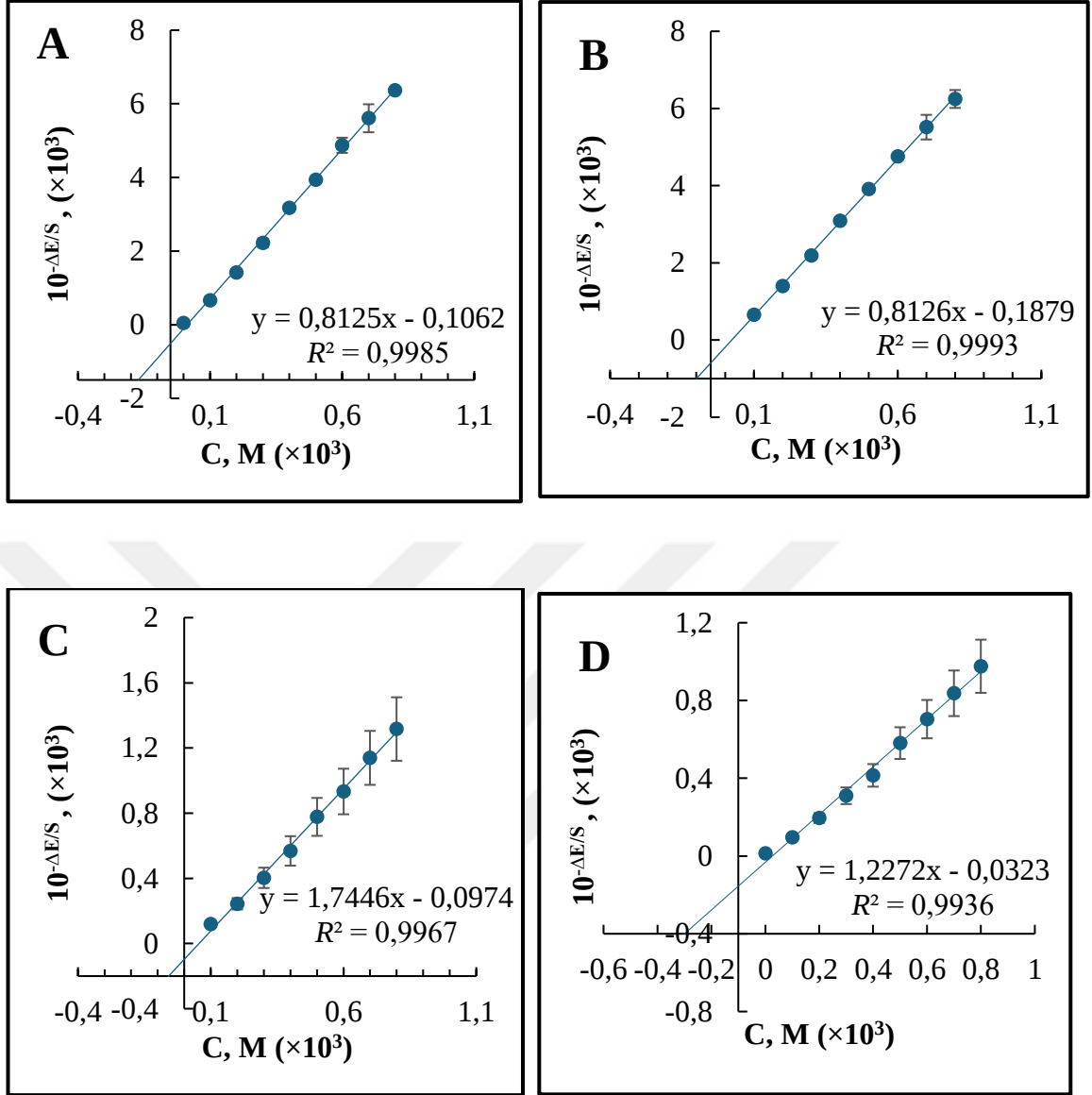
^a $t_k= 2,78$ $N=5$ %95 GS

Su numunlerinin analizinde de yine her bir su numunesinden 10,0 mL alınarak pH 4,0’a ayarlandı ve bilinen derişimde (0,2 M) $NaClO_4$ çözeltisinden farklı hacimler eklendi. Numunelerin toplam hacmi saf su ile 50,0 mL’ye tamamlandı ve standart ilave edilen ve edilmeyen çözeltilerin potansiyel ölçümleri 3’er defa tekrarlandı. Şekil 4.23’de su numuneleri için standart katma yöntemiyle elde edilen $C_{bulunan}$ değerine karşılık $C_{bilinen}$ değerlerini gösteren grafikler verildi.

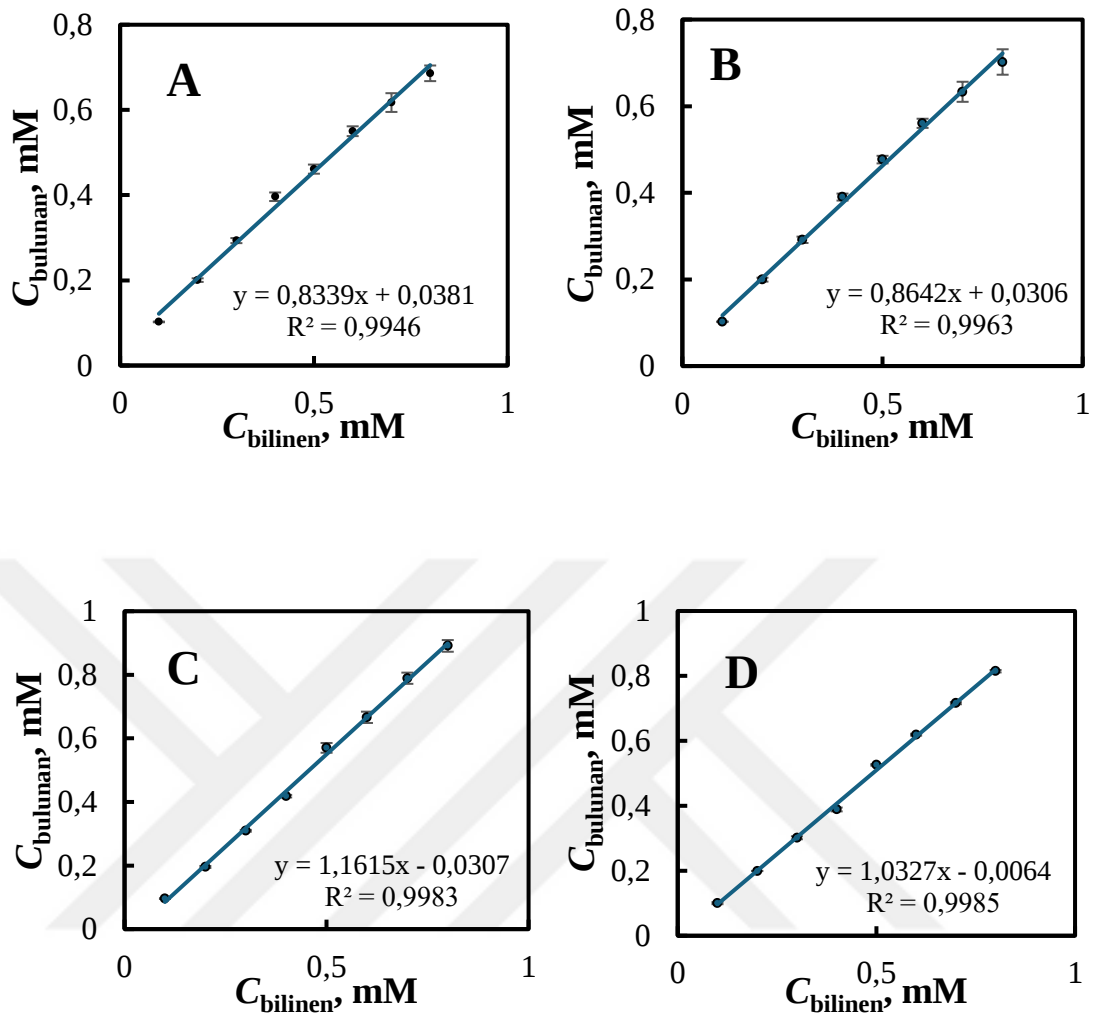
Optimum salisilat- ve perklorat-seçici elektrotlarla elde edilen bu grafikler doğrultusunda her iki elektrot için de yüksek R^2 değerlerinin 1’e yakın olması bu elektrotların iyi bir performansla çalıştığını gösterdi. Çizelge 4.13 ve çizelge 4.14 dikkate alındığında iki elektrot kendi duyarlı oldukları anyonlar için iyi birer geri kazanım değeri verdiği görüldü. Bu durum önerilen iki asimetrik karbon pasta elektrotun da gıda ve su numunelerinde kendi anyonlarını yüksek hassasiyet ve doğrulukla analizlerinde kullanılabileceğini gösterdi.



Şekil 4.17 Salisilat-seçici asimetrik karbon pasta elektrot ile kahve numunesindeki salisilat miktarının **A.** Standart ekleme yöntemi ile belirlenmesi **B.** $C_{bulunan}$ - $C_{bilinen}$ eğrisi (pH=4,0)



Şekil 4.18 Perklorat-seçici asimetric karbon pasta elektrot ile su numunelerindeki perklorat miktarının standart ekleme yöntemi ile belirlenmesi (pH=4,0) (A. Ankara şebeke suyu B. İzmir şebeke suyu C. Bakırçay Nehri D. Aliğa körfezi)



Şekil 4.19 Perklorat-seçici asimetrik karbon pasta elektrot ile su numunelerinin içindeki perklorat miktarının $C_{bulunan}$ - $C_{bilinen}$ eğrisi (pH=4,0) (A. Ankara şebeke suyu B. İzmir şebeke suyu C. Bakırçay Nehri D. Aliğa körfezi)

Çizelge 4.15 Salisilat-seçici asimetrik karbon pasta elektrot ile yapılan farklı şehirlerden elde edilen kahve numunelerinin analitik uygulamaları

Numune	Eklenen, $\mu\text{g/mL}$	Bulunan ^a , $\mu\text{g/mL}$	GK ^a , %
Kahve	0	-	-
	0,691	$0,682 \pm 0,013$	$98,8 \pm 1,9$
	0,829	$0,821 \pm 0,045$	$99,1 \pm 5,5$
	0,967	$0,957 \pm 0,142$	$99,0 \pm 1,5$
	1,105	$1,095 \pm 0,085$	$99,1 \pm 7,7$

Çizelge 4.16 Perklorat-seçici asimetrik karbon pasta elektrot ile yapılan farklı şehirlerden elde edilen su numunelerinin analitik uygulamaları

Numune	Eklenen, µg/mL	Bulunan ^a , µg/mL	GK ^a , %
Ankara Şebeke	0	-	-
	9,9	10,2±0,2	102,3±2,0
	19,9	19,8±0,9	99,9±4,5
	29,8	29,5±1,3	98,9±4,2
	39,8	39,7±1,2	99,9±3,0
İzmir Şebeke	0	-	-
	9,9	10,2±0,2	102,4±2,0
	19,9	20,2±0,5	101,4±2,5
	29,8	29,3±1,7	98,3±5,5
	39,8	39,6±1,3	99,5±3,3
Bakırçay Nehri	0	-	-
	9,9	9,5±0,1	96,0±0,8
	19,9	19,5±0,7	97,8±3,9
	29,8	30,8±0,7	103,1±2,4
	39,8	41,6±0,9	104,6±2,4
Aliağa Körfezi	0	-	-
	9,9	10,0±0,3	100,2±7,7
	19,9	19,8±0,1	99,7±0,5
	29,8	30,0±1,1	100,5±3,7
	39,8	38,7±1,4	97,2±3,7

^a N = 3 %95 GS

5. SONUÇ

Çalışmada, daha önce literatürde hiç iyonofor olarak kullanılmamış olan, [1,1'-bis(difenilfosfin)ferrosen] dikloronikel(II) kompleksi salisilat- ve perklorat-seçici iki asimetrik karbon pasta elektrot yapımında kullanıldı. Elektrotun performansı üzerine karbon pasta matrisine eklenen nanotüpler ve nanopartiküllerin etkileri değerlendirildi. Literatürde salisilat-seçici asimetrik ve simetrik elektrotların oldukça az olmasının, bu tez çalışmasında geliştirilen elektrotun nanomalzemeyeyle modifiye edilmiş olmasının ve nikel(II) kompleksinin ilk kez iyonofor olarak kullanılmış olmasının, tez çalışmasına bir ayrıcalık kazandırmakta olduğu söylenebilir ve çalışmanın literatüre katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

- Geliştirilen salisilat- ve perklorat-seçici karbon pasta ile hazırlanan elektrotların optimum pasta bileşimleri sırasıyla 3 mg iyonofor, 24,72 mg grafit tozu, 1,53 mg TDATpClPB ve 0,75 mg Fe₃O₄ üzerine yeterince o-NPPE ve 6 mg iyonofor, 20,96 mg grafit tozu 2,54 mg TDATpClPB ve 0.5 mg MWCNT üzerine yeterince o-NPPE olarak belirlendi.
- Elektrotların performanslarına şartlandırma çözeltisinin ve pH'nın etkisi incelendiğinde, en uygun pH'nın 4,0 ve en uygun şartlandırma çözeltilerinin salisilat-seçici elektrot için $1,0 \times 10^{-4}$ M C₇H₅NaO₃, perklorat-seçici elektrot için $1,0 \times 10^{-4}$ M NaClO₄ ve şartlandırma süresinin 45'er dakika olduğu bulundu.
- Salisilat-seçici elektrotun doğrusal çalışma aralığı $1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M ve eğimi 63,8±1,5 mV/pSal olarak bulunurken perklorat-seçici elektrotun doğrusal çalışma aralığı $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M ve eğimi 59,1±4,2 mV/pClO₄ olarak belirlendi. Her iki elektrotun da literatürdeki diğer simetrik ve asimetrik elektrotlarla eğim ve çalışma aralığı açısından yarışabilir özellikte olduğu görüldü.

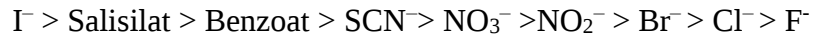
- Önerilen salisilat-seçici elektrotun gözlenebilme sınırının $1,9 \times 10^{-7}$ M olması literatürdeki diğer salisilat-seçici elektrotlar ile karşılaştırıldığında, en düşük tayin sınırlarına ulaşabilenler arasında yer aldığını gösterirken, perklorat-seçici elektrotun gözlenebilme sınırının son derece seyreltik bir değer olan $1,4 \times 10^{-8}$ M olarak hesaplanmış olmasıyla literatürdeki diğer elektrotların üstün olduğunu desteklemektedir.

- Elektrotların 10-15 saniye gibi kısa bir cevap süresine ve 6 hafta gibi bir ömre sahip olmaları, bu elektrotların uzun vadeli tayinlerde kullanılabilir olduğunu gösterdiği söylenebilir.

- Optimum bileşimdeki salisilat-seçici asimetric karbon pasta elektrotun ayrı çözelti yöntemiyle bulunan seçicilik katsayıların göre anyon seçiciliği sırasının Hofmeister serisinden sapma göstererek ;



şeklinde olduğu bulunurken bu sıranın optimum bileşimdeki perklorat-seçici asimetric karbon pasta elektrot için;



olduğu gözlemlendi. Bu seçicilik katsayılarına bakıldığında salisilat-seçici elektrot için perklorat, tiyosiyonat ve iyodür, perklorat-seçici elektrot için de iyodür, salisilat, benzoat ve tiyosiyonat maskelendiğinde içinde birçok farklı iyon bulunan bir numunedeki salisilat ve perklorat içeriğinin belirlenmesinin sorunsuz bir şekilde gerçekleştirilebileceği söylenebilir.

- Bağlı hatanın hem aynı salisilat-seçici karbon pasta bileşimine hem de aynı perklorat-seçici karbon pasta bileşimine sahip beşer elektrot için %5'ten küçük olması bu pasta bileşimlerinin kararlı bir yapıya sahip olup iyi bir tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik gösterdiği belirlendi.
- Optimum karbon pasta bileşimiyle hazırlanmış salisilat-seçici elektrotun analitik uygulamalarında kullanılabilirliği için ayarlanmış NaOH ile hem sodyum salisilat içinde hem de asetilsalisilik asit içeren Aspirin

numunelerinde titrasyonu yapıldı. Asetilsalisilik asidin ilaç kutusu üstünde beyan edilen miktardan çok da farklı bulunmaması bu elektrotun farmasotik alanda salisilat tayini için indikatör elektrot olarak iyi bir seçenek olduğunu gösterdi. Aynı zamanda gıda alanında standart ekleme yöntemi ile yapılan kahve analizlerinden elde edilen geri kazanımların oldukça yüksek olması bu elektrotun gıda alanında da kullanılabileceğini kanıtladı.

- Optimum karbon pasta bileşimiyle hazırlanmış perklorat-seçici elektrotun analitik uygulamalarında Türkiye'nin farklı yerlerinden alınan dört su numunesi kullanıldı. Bu su numunelerinin her birinde kullanılan standart ekleme yöntemi ile yapılan tayinlerden elde edilen sonuçlara bakacak olursak, bu elektrotun su analizlerinde güçlü bir seçenek olduğu da söylenebilir.
- Elektriksel iletkenliğini belirlemek için yapılan elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümlerinde, karbon pasta bileşimine dahil edilen nanomalzeme ve iletkenlik artırıcı ile Nyquist eğrilerinin daha belirgin yarı daireler vermesinin, yüzey iletkenliğinde meydana gelen değişikliklerin daha iyi yorumlanabilmesini sağladığı gözlemlendi. Bu sayede, amperometrik çalışmalarda da kullanılabilecek düşük dirençli (elektron transferinin daha kolay olduğu) salisilat- ve perklorat-seçici asimetric karbon pasta elektrotların hazırlanmasının mümkün olduğu gösterildi.

Sonuç olarak, bu çalışmada geliştirilen salisilat-seçici karbon pastayla hazırlanan asimetric elektrotun pasta bileşimine Fe_3O_4 nanopartikülünün ve perklorat-seçici karbon pasta ile hazırlanan asimetric elektrotun pasta bileşimine MWCNT'lerin eklenmesi ile birlikte performans özelliklerinin, literatürde az bulunan diğer asimetric ve simetric elektrotlara göre daha iyi olduğu söylenebilir. Bu durum, yüzey modifikasyonlarıyla literatürdeki diğer elektrotların önüne geçilebildiğini gösterdi. Her iki elektrotun da diğer analiz yöntemleri için iyi bir alternatif olabilecekleri söylenebilir.

KAYNAKLAR

- Abbaspour, A., Tashkhourian, J., Ahmadpour, S., Mirahmadi, E., Sharghi, H., Khalifeh, R., Shahriyari, M. R. (2014) Construction of a new selective coated disk electrode for Ag (I) based on modified polypyrrole-carbon nanotubes composite with new lariat ether. *Materials Science and Engineering: C*, 34, 326-333.
- Abdel-Haleem, F. M., Salah, A., Rizk, M. S., Moustafa, H., Bechelany, M., & Barhoum, A. (2019). Carbon-based Nanosensors for Salicylate Determination in Pharmaceutical Preparations. *Electroanalysis*, 31(4), 778-789.
- Adams, R. N. (1969). *Electrochemistry at solid electrodes*. (No Title).
- Afkhami, A., Khoshsafar, H., Bagheri, H., & Madrakian, T. (2014). Facile simultaneous electrochemical determination of codeine and acetaminophen in pharmaceutical samples and biological fluids by graphene-CoFe₂O₄ nanocomposite modified carbon paste electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 203, 909-918.
- Agrahari, S. K., Kumar, S. D., Srivastava, A. K. (2014) Ion selective electrode for uranium based on composite multiwalled carbon nanotube-benzo-15-crown-5 in PVC matrix coated on graphite rod. *Journal of Analytical Chemistry*, 69, 36-44.
- Ahmadpour-Mobarakeh, L., & Nezamzadeh-Ejhieh, A. (2015). A zeolite modified carbon paste electrode as useful sensor for voltammetric determination of acetaminophen. *Materials Science and Engineering: C*, 49, 493-499.
- Amemiya, S. (2007). Potentiometric ion-selective electrodes. In *Handbook of electrochemistry* (pp. 261-294). Elsevier.
- Ampurdanés, J., Crespo, G. A., Maroto, A., Sarmentero, M. A., Ballester, P., Rius, F. X. (2009) Determination of choline and derivatives with a solid-contact ion-selective electrode based on octaamide cavitand and carbon nanotubes. *Biosensors and Bioelectronics*, 25(2), 344-349.
- Arabali, V., Ebrahimi, M., Gheibi, S., Khaleghi, F., Bijad, M., Rudbaraki, A., ... & Ganjali, M. R. (2016). Bisphenol A analysis in food samples using modified nanostructure carbon paste electrode as a sensor. *Food Analytical Methods*, 9, 1763-1769.
- Ardakani, M. M., Jalayer, M. S., Safari, J., Sadeghi, Z., Zare, H. R. (2005) Salicylate poly (vinyl chloride) membrane electrode based on (2-[(E)-2-(4-nitrophenyl) hydrazono]-1-phenyl-2-(2-quinolyl)-1-ethanone) Cu (II). *Analytical Biochemistry*, 341(2), 259-266.

- 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(10), 881-893.
- Bagheri, H., Afkhami, A., Shirzadmehr, A., Khoshsafar, H., Khoshsafar, H., Ghaedi, H. (2013) Novel potentiometric sensor for the determination of Cd²⁺ based on a new nano-composite. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 93(5), 578-591.
- Baig, N., & Kawde, A. N. (2015). A novel, fast and cost effective graphene-modified graphite pencil electrode for trace quantification of l-tyrosine. *Analytical Methods*, 7(22), 9535-9541.
- Baig, N., & Kawde, A. N. (2016). A cost-effective disposable graphene-modified electrode decorated with alternating layers of Au NPs for the simultaneous detection of dopamine and uric acid in human urine. *RSC advances*, 6(84), 80756-80765.
- Baig, N., Sajid, M., & Saleh, T. A. (2019). Recent trends in nanomaterial-modified electrodes for electroanalytical applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 111, 47-61.
- 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. Polymer Membrane Ion-Selective Electrodes-What Are the Limits? *Electroanalysis* 1999, 11, 915–933.
- Batjoens, P., De Brabander, H. F., & T'Kindt, L. (1993). Ion chromatographic determination of perchlorate in cattle urine. *Analytica chimica acta*, 275(1-2), 335-340.
- Behfar, M., Ghaedi, M., & Behfar, R. (2016). Synthesis and Application of MWCNT-SPIMP as a Suitable Neutral Carrier for Construction of New Copper Selective Carbon Paste Electrode. *International Journal of Electrochemical Science*, 11(7), 5607-5617.
- Benvidi, A., Ghanbarzadeh, M. T., Mazloun-Ardakani, M., & Vafazadeh, R. (2011). Iodide-selective polymeric membrane electrode based on copper (II) bis (N-2-bromophenylsalicylidenaminato) complex. *Chinese Chemical Letters*, 22(9), 1087-1090.
- Bijad, M., Karimi-Maleh, H., Farsi, M., & Shahidi, S. A. (2017). Simultaneous determination of amaranth and nitrite in foodstuffs via electrochemical sensor based on carbon paste electrode modified with CuO/SWCNTs and room temperature ionic liquid. *Food analytical methods*, 10, 3773-3780.
- Blount, B. C., Pirkle, J. L., Osterloh, J. D., Valentin-Blasini, L., & Caldwell, K. L. (2006). Urinary perchlorate and thyroid hormone levels in adolescent and adult men

- and women living in the United States. *Environmental health perspectives*, 114(12), 1865-1871.
- Bobacka, J.; Ivaska, A.; Lewenstam, A. Potentiometric Ion Sensors. *Chem. Rev.* 2008, 108, 329–351.
- Choi, Y. W., Minoura, N., & Moon, S. H. (2005). Potentiometric Cr (VI) selective electrode based on novel ionophore-immobilized PVC membranes. *Talanta*, 66(5), 1254-1263.
- Chyka, P. A., Erdman, A. R., Christianson, G., Wax, P. M., Booze, L. L., Manoguerra, A. S., Troutman, W. G. (2007) Salicylate poisoning: an evidence-based consensus guideline for out-of-hospital management. *Clinical Toxicology*, 45(2), 95-131.
- Crespo, G. A., Gugsá, D., Macho, S., Rius, F. X. (2009) Solid-contact pH-selective electrode using multi-walled carbon nanotubes. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 395, 2371-2376.
- Crespo, G. A., Macho, S., Bobacka, J., Rius, F. X. (2009) Transduction mechanism of carbon nanotubes in solid-contact ion-selective electrodes. *Analytical Chemistry*, 81(2), 676-681.
- Crespo, G. A., Macho, S., Rius, F. X. (2008) Ion-selective electrodes using carbon nanotubes as ion-to-electron transducers. *Analytical Chemistry*, 80(4), 1316-1322.
- Cuderman, P., and Heath, E. (2007) Determination of UV filters and antimicrobial agents in environmental water samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387, 1343-1350.
- Damala, P., Zdrachek, E., Forrest, T., & Bakker, E. (2022). Unconditioned symmetric solid-contact electrodes for potentiometric sensing. *Analytical Chemistry*, 94(33), 11549-11556.
- Düzgün, A.; Zelada-Guillén, G.A.; Crespo, G.A.; Macho, S.; Riu, J.; Rius, F.X. Nanostructured Materials in Potentiometry. *Anal. Bioanal. Chem.* 2011, 399, 171–181
- Eissa, S., Alshehri, N., Rahman, A. M. A., Dasouki, M., Abu-Salah, K. M., & Zourob, M. (2018). Electrochemical immunosensors for the detection of survival motor neuron (SMN) protein using different carbon nanomaterials-modified electrodes. *Biosensors and Bioelectronics*, 101, 282-289.
- Ellington, J. J., Wolfe, N. L., Garrison, A. W., Evans, J. J., Avants, J. K., & Teng, Q. (2001). Determination of perchlorate in tobacco plants and tobacco products. *Environmental science & technology*, 35(15), 3213-3218.

- Ertürün, H. E. K., Özel, A. D., Ayanoğlu, 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.
- Faridbod, F., Ganjali, M. R., Dinarvand, R., Norouzi, P. (2007) The fabrication of potentiometric membrane sensors and their applications. *African Journal of*
- Faridbod, F., Shoghi-Kalkhoran, M., Pirali-Hamedani, M. (2016) Symmetric and Asymmetric PVC Membrane Potentiometric Electrodes for the Analysis of Morphine Hydrochloride. *Analytical and Bioanalytical Electrochemistry*, 8(8), 1055-1066.
- Firooz, A. R., Amini, M. K., Tangestaninejad, S., Shahrokhian, S. (2001) Vanadyl and molybdenyl phthalocyanines as ionophores for salicylate-selective membranes coated on graphite electrodes. *Analytical Letters*, 34(5), 661-674.
- Gallardo-González, J., Baraket, A., Bonhomme, A., Zine, N., Sigaud, M., Bausells, J., & Errachid, A. (2018). Sensitive potentiometric determination of amphetamine with an all-solid-state micro ion-selective electrode. *Analytical Letters*, 51(3), 348-358.
- Ganjali, M. R. and Davarkhah, N. (2016) Fabrication of a Lead All Solid State Sensor for ppb Level Monitoring of Aqueous Lead Samples. *Analytical and Bioanalytical Electrochemistry*, 8(2), 256-267.
- Ganjali, M. R., Kiani-Anbouhi, R., Shamsipur, M., Poursaberi, T., Salavati-Niasari, M., Talebpour, Z., Emami, M. (2004) Novel potentiometric PVC-membrane and coated graphite sensors for lanthanum (III). *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, 16(12), 1002-1008.
- Ganjali, M. R., Larijani, B., Pourbasheer, E. (2016) Fabrication of an all solid state (ASS) polymeric membrane sensor (PME) for tramadol and its application. *Int. J. Electrochem. Sci*, 11(3), 2119-2129
- Genter M. B., Cosmetic Ingredient review expert panel. (2003). Safety assessment of salicylic acid, butyloctyl salicylate, calcium salicylate, c12-15 alkyl salicylate, capryloyl salicylic acid, hexyldodecyl salicylate, isocetyl salicylate, isodecyl salicylate, magnesium salicylate, mea-salicylate, ethylhexyl salicylate, potassium salicylate, methyl salicylate, myristyl salicylate, sodium salicylate, tea-salicylate, and tridecyl salicylate. *Int. J. of Toxicology*, 22, 1-108.
- Georgakilas, V., Perman, J. A., Tucek, J., & Zboril, R. (2015). Broad family of carbon nanoallotropes: classification, chemistry, and applications of fullerenes, carbon dots, nanotubes, graphene, nanodiamonds, and combined superstructures. *Chemical reviews*, 115(11), 4744-4822.

- George, J. M., Antony, A., & Mathew, B. (2018). Metal oxide nanoparticles in electrochemical sensing and biosensing: a review. *Microchimica Acta*, 185, 1-26.
- Ghaedi, M., Jaber, S. Y. S., Hajati, S., Montazeri, M., Zarr, M., Asfaram, A., ... & Gupta, V. K. (2015). Preparation of iodide selective carbon paste electrode with modified carbon nanotubes by potentiometric method and effect of CuS-NPs on its response. *Electroanalysis*, 27(6), 1516-1522.,
- Gholamian, F., Sheikh-Mohseni, M. A., & Salavati-Niasari, M. (2011). Highly selective determination of perchlorate by a novel potentiometric sensor based on a synthesized complex of copper. *Materials Science and Engineering: C*, 31(8), 1688-1691.
- Gil, R., Amorim, C. G., Crombie, L., Kong Thoo Lin, P., Araújo, A., & da Conceição Montenegro, M. (2015). Study of a Novel Bisnaphthalimidopropyl Polyamine as Electroactive Material for Perchlorate-selective Potentiometric Sensors. *Electroanalysis*, 27(12), 2809-2819.
- Guinovart, T., Parrilla, M., Crespo, G. A., Rius, F. X., Andrade, F. J. (2013) Potentiometric sensors using cotton yarns, carbon nanotubes and polymeric membranes. *Analyst*, 138(18), 5208-5215.
- Gupta, V. K. (2010). Potentiometric sensors for inorganic anions based ON neutral carriers—an invited review. *Arabian journal for science and engineering*, 35(2A), 8.
- Gupta, V. K., Singh, A. K., Singh, P., & Upadhyay, A. (2014). Electrochemical determination of perchlorate ion by polymeric membrane and coated graphite electrodes based on zinc complexes of macrocyclic ligands. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 199, 201-209.
- Hassaninejad-Darzi, S. K., & Shajie, F. (2018). Simultaneous determination of acetaminophen, pramipexole and carbamazepine by ZSM-5 nanozeolite and TiO₂ nanoparticles modified carbon paste electrode. *Materials Science and Engineering: C*, 91, 64-77.
- Hosseini, M., Abkenar, S. D., Ganjali, M. R., & Faridbod, F. (2011). Determination of zinc (II) ions in waste water samples by a novel zinc sensor based on a new synthesized Schiff's base. *Materials Science and Engineering: C*, 31(2), 428-433.
- 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.
- Ibrahim, A. M., Abdel-Haleem, F. M., Salah, A., Rizk, M. S., Abdel-Latif, S. A., Turkey, A. O., Barhoum, A. (2022) Development of potentiometric sensors based on thiourea derivatives, Gd₂O₃@ rGO and MoO₃@ rGO for the determination of

salicylate in drug tablets and biofluids and DFT studies. *Microchemical Journal*, 183, 108064.

Jayaprakash, G. K., Swamy, B. K., Ramírez, H. N. G., Ekanthappa, M. T., & Flores-Moreno, R. (2018). Quantum chemical and electrochemical studies of lysine modified carbon paste electrode surfaces for sensing dopamine. *New Journal of Chemistry*, 42(6), 4501-4506.

Johnson, R. D., & Bachas, L. G. (2003). Ionophore-based ion-selective potentiometric and optical sensors. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 376, 328-341

Júnior, L. R., de Oliveira Neto, G., Fernandes, J. R., Kubota, L. T. (2000) Determination of salicylate in blood serum using an amperometric biosensor based on salicylate hydroxylase immobilized in a polypyrrole–glutaraldehyde matrix. *Talanta*, 51(3), 547-557.

Kalambate, P. K., & Srivastava, A. K. (2016). Simultaneous voltammetric determination of paracetamol, cetirizine and phenylephrine using a multiwalled carbon nanotube-platinum nanoparticles nanocomposite modified carbon paste electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 233, 237-248.

Karimi M., Aboufazeli F., Zhad H.R.L.Z., Sadeghi O., Najafi E., *Current World Environment* 2012 7(2), 201.

Karimi-Maleh, H., Sanati, A. L., Gupta, V. K., Yoosefian, M., Asif, M., & Bahari, A. (2014). A voltammetric biosensor based on ionic liquid/NiO nanoparticle modified carbon paste electrode for the determination of nicotinamide adenine dinucleotide (NADH). *Sensors and Actuators B: Chemical*, 204, 647-654.

Khaled, E., Hassan, H. N. A., Girgis, A., & Metelka, R. (2008). Construction of novel simple phosphate screen-printed and carbon paste ion-selective electrodes. *Talanta*, 77(2), 737-743.

Krynitsky, A. J., Niemann, R. A., & Nortrup, D. A. (2004). Determination of perchlorate anion in foods by ion chromatography– tandem mass spectrometry. *Analytical chemistry*, 76(18), 5518-5522

Kumarathilaka, P., Oze, C., Indraratne, S. P., & Vithanage, M. (2016). Perchlorate as an emerging contaminant in soil, water and food. *Chemosphere*, 150, 667-677.

Lan, L., Yao, Y., Ping, J., & Ying, Y. (2017). Recent advances in nanomaterial-based biosensors for antibiotics detection. *Biosensors and Bioelectronics*, 91, 504-514.

Lan, W. J., Zou, X. U., Hamed, M. M., Hu, J., Parolo, C., Maxwell, E. J., Bühlmann, P., & Whitesides, G. M. (2014). Paper-based potentiometric ion sensing. *Analytical Chemistry*, 86(19), 9548–9553.

- Lee, J. W., Oh, S. H., & Oh, J. E. (2012). Monitoring of perchlorate in diverse foods and its estimated dietary exposure for Korea populations. *Journal of hazardous materials*, 243, 52-58.
- Leoterio, D. M., Paim, A. P. S., Belian, M. F., Galembeck, A., Lavorante, A. F., Pinto, E., ... & Montenegro, M. C. (2017). Potentiometric perchlorate determination at nanomolar concentrations in vegetables. *Food chemistry*, 227, 166-172
- Li, G., Wan, C., Ji, Z., & Wu, K. (2007). An electrochemical sensor for Cd²⁺ based on the inducing adsorption ability of I⁻. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 124(1), 1-5.
- Li, J. Z., Pang, X. Y., Gao, D., Yu, R. Q. (1995) Salicylate-selective electrode based on lipophilic tin (IV) phthalocyanine. *Talanta*, 42(11), 1775-1781.
- Li, Z. Q., Song, X. P., Shen, G. L., Yu, R. Q. (1998) Salicylate-selective PVC membrane electrodes based on Tribenzyltin (IV) phenolates as neutral carriers. *Analytical Letters*, 31(9), 1473-1486.
- Lindner, E., & Gyurcsányi, R. E. (2009). Quality control criteria for solid-contact, solvent polymeric membrane ion-selective electrodes. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 13, 51-68.
- Lindner, E.; Pendley, B.D. A Tutorial on the Application of Ion-Selective Electrode Potentiometry: An Analytical Method with Unique Qualities, Unexplored Opportunities and Potential Pitfalls; Tutorial. *Anal. Chim. Acta* 2013, 762, 1–13.
- Liu, S., & Ju, H. (2003). Reagentless glucose biosensor based on direct electron transfer of glucose oxidase immobilized on colloidal gold modified carbon paste electrode. *Biosensors and Bioelectronics*, 19(3), 177-183.
- Luo, E. P., Chai, Y. Q., Yuan, R., Dai, J. Y., Xu, L. (2009) Highly salicylate-selective membrane electrode based on a new thiomacrocyclic Schiff base complex of binuclear copper (II) as neutral carrier. *Desalination*, 249(2), 615-620.
- Mahajan, R. K., Nandni, D., & Puri, R. K. (2010). Novel perchlorate selective electrode based on neutral surfactant ion-pair complex of dodecyltrimethylammonium-perchlorate. *Analytical letters*, 43(13), 2114-2124.
- Mahajan, R. K., Nandni, D., & Puri, R. K. (2010). Novel perchlorate selective electrode based on neutral surfactant ion-pair complex of dodecyltrimethylammonium-perchlorate. *Analytical letters*, 43(13), 2114-2124.
- Mahanthappa, M., Kottam, N., & Yellappa, S. (2018). Electrocatalytic performance of a zinc sulphide nanoparticles-modified carbon paste electrode for the simultaneous determination of acetaminophen, guanine and adenine. *Analytical Methods*, 10(11), 1362-1371.

- Maniriho, H. 2016. Ionophores. Yüksek Lisans Tez Sunumu. www.slideshare.net/ManirihoHillary/ionophores.
- Memon, A. A., Solangi, A. R., Memon, S., Bhatti, A. A., & Bhatti, A. A. (2016). Highly selective determination of perchlorate by a calix [4] arene based polymeric membrane electrode. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 36(2), 106-119.
- Miranda-Hernandez, M., Rincon, M. E., & González, I. (2005). Characterization of carbon–fullerene–silicone oil composite paste electrodes. *Carbon*, 43(9), 1961-1967.
- Mitić, S. S., Miletić, G., Rašić, I. D., & Pavlović, A. N. (2011) Kinetic quantification of sodium salicylate in human serum and wine. *Journal of Analytical Chemistry*, 66(1), 94-101.
- Mitić, S. S., Miletić, G., Rašić, I. D., & Pavlović, A. N. (2011). Kinetic quantification of sodium salicylate in human serum and wine. *Journal of Analytical Chemistry*, 66(1), 94-101.
- Murph, S. E. H., Larsen, G. K., & Coopersmith, K. J. (2017). *Anisotropic and Shape-Selective Nanomaterials*. Springer International Publishing, Cham.
- Norouzi, P., Rashedi, H., Alipour, A., Faridbod, F., Shahtaheri, S. J., Ganjali, M. R. (2011) PVC membrane sensor and wire coated electrode for determination of flurazepam. *International Journal of Electrochemical Science*, 6, 2312-2322.
- Nur Ayanoğlu, 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.
- 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).
- O'Rourke, M., Duffy, N., De Marco, R., & Potter, I. (2011). Electrochemical impedance spectroscopy—A simple method for the characterization of polymer inclusion membranes containing Aliquat 336. *Membranes*, 1(2), 132-148.
- Palanisamy, S., Thirumalraj, B., & Chen, S. M. (2015)a. Electrochemical fabrication of gold nanoparticles decorated on activated fullerene C60: an enhanced sensing platform for trace level detection of toxic hydrazine in water samples. *RSC advances*, 5(115), 94591-94598.
- Palanisamy, S., Thirumalraj, B., Chen, S. M., Ali, M. A., & Al-Hemaid, F. M. (2015)b. Palladium nanoparticles decorated on activated fullerene modified screen printed carbon electrode for enhanced electrochemical sensing of dopamine. *Journal of colloid and interface science*, 448, 251-256.

- Palchetti, I., & Mascini, M. (2005). Electrochemical adsorption technique for immobilization of single-stranded oligonucleotides onto carbon screen-printed electrodes. *Immobilisation of DNA on Chips II*, 27-43.
- Parra, E. J., Rius, F. X., Blondeau, P. (2013) A potassium sensor based on non-covalent functionalization of multi-walled carbon nanotubes. *Analyst*, 138(9), 2698-2703.
- Pasekova, H., Sales, M. G., Montenegro, M. C., Araujo, A. N., Polášek, M. (2001) Potentiometric determination of acetylsalicylic acid by sequential injection analysis (SIA) using a tubular salicylate-selective electrode. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 24(5-6), 1027-1036.
- Pei, J., Yin, Q., & Zhong, J. (1991). Potentiometric determination of trace silver based on the use of a carbon paste electrode. *Talanta*, 38(10), 1185-1189.
- Pliuta, K., Chebotarev, A., Koicheva, A., Bevziuk, K., & Snigur, D. (2018). Development of a novel voltammetric sensor for the determination of quercetin on an electrochemically pretreated carbon-paste electrode. *Analytical Methods*, 10(12), 1472-1479.
- Poghossian, A., Schöning, M. J., Grimes, C. A., Dickey, E. C., & Pishko, M. V. (2006). *Encyclopedia of sensors*. American Scientific Publishers Stevenson Ranch. USA, 9, 463-534.
- Pouretedal, H. R., & Keshavarz, M. H. (2004). Copper (I)-bathocuproine complex as carrier in iodide-selective electrode. *Talanta*, 62(1), 221-225.
- Poursaberi, T. and Hassanisadi, M. (2012) Application of metalloporphyrin grafted-graphene oxide for the construction of a novel salicylate-selective electrode. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 16(10), 1140-1147.
- Rezaei, B., Meghdadi, S., & Bagherpour, S. (2009). Perchlorate-selective polymeric membrane electrode based on bis (dibenzoylmethanato) cobalt (II) complex as a neutral carrier. *Journal of hazardous materials*, 161(2-3), 641-648.
- Rodil, R., and Moeder, M. (2008) Development of a simultaneous pressurised-liquid extraction and clean-up procedure for the determination of UV filters in sediments. *Analytica Chimica Acta*, 612(2), 152-159.
- Rover Jr, L., Garcia, C. A. B., de Oliveira Neto, G., Kubota, L. T., Galembeck, F. (1998) Acetylsalicylic acid determination in pharmaceutical samples by FIA-potentiometry using a salicylate-sensitive tubular electrode with an ethylene-vinyl acetate membrane. *Analytica Chimica Acta*, 366(1-3), 103-109.
- Seyfferth, A. L., & Parker, D. R. (2008). Uptake and fate of perchlorate in higher plants. *Advances in agronomy*, 99, 101-123.

- Shahrokhian, S., Amini, M. K., Kia, R., Tangestaninejad, S. (2000) Salicylate-selective electrodes based on Al (III) and Sn (IV) salophens. *Analytical Chemistry*, 72(5), 956-962.
- Shamsipur, M., Ershad, S., Samadi, N., Rezvani, A. R., & Haddadzadeh, H. (2005). The first use of a Rh (III) complex as a novel ionophore for thiocyanate-selective polymeric membrane electrodes. *Talanta*, 65(4), 991-997.
- Sherigara, B. S., Kutner, W., & D'Souza, F. (2003). Electrocatalytic properties and sensor applications of fullerenes and carbon nanotubes. *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, 15(9), 753-772.
- Soleimani, M., and Afshar, M. G. (2013) Potentiometric sensor for trace level analysis of copper based on carbon paste electrode modified with multi-walled carbon nanotubes. *Int. J. Electrochem. Sci*, 8, 8719-8729.
- Stanić, Z., & Girousi, S. (2011). Carbon paste electrodes in potentiometry: the state of the art and applications in modern electroanalysis (a review). *Sensing in electroanalysis*. K. Kalcher, R. Metelka, I. Švancara, K. Vytrás (Eds.). 2011, Volume 6.
- Suman, S., & Singh, R. (2019). Anion selective electrodes: A brief compilation. *Microchemical Journal*, 149, 104045.
- Sangsawang, R., Buranachai, C., Thavarungkul, P., Kanatharana, P., & Jeerapan, I. (2021). Cavitas electrochemical sensors for the direct determination of salivary thiocyanate levels. *Microchimica Acta*, 188, 1-12.
- Švancara, I., Vytrás, 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.
- Tajik, S., Beitollahi, H., Nejad, F. G., Safaei, M., Zhang, K., Van Le, Q., ... & Shokouhimehr, M. (2020). Developments and applications of nanomaterial-based carbon paste electrodes. *RSC advances*, 10(36), 21561-21581.
- Ting, D., Howd, R. A., Fan, A. M., & Alexeeff, G. V. (2006). Development of a health-protective drinking water level for perchlorate. *Environmental Health Perspectives*, 114(6), 881-886.
- Trumpolt, C. W., Crain, M., Cullison, G. D., Flanagan, S. J., Siegel, L., & Lathrop, S. (2005). Perchlorate: sources, uses, and occurrences in the environment. *Remediation Journal: The Journal of Environmental Cleanup Costs, Technologies & Techniques*, 16(1), 65-89.

- Tuzhi, P., Huiping, L., & Shuwen, W. (1993). Selective extraction and voltammetric determination of gold at a chemically modified carbon paste electrode. *Analyst*, 118(10), 1321-1324.
- Umezawa, Y., Bühlmann, P., Umezawa, K., Tohda, K., & Amemiya, S. (2000). Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes. Part I. Inorganic cations (technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 72(10), 1851-2082.
- Urbansky, E. T. (Ed.). (2000). *Perchlorate in the Environment* (Vol. 440). New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers.
- Wang, J. (2005). Nanomaterial-based electrochemical biosensors. *Analyst*, 130(4), 421-426.
- Wang, P. Y., Shah, S. I., & Huang, C. P. (2013). A polymeric membrane electrode for the detection of perchlorate in water at the sub-micro-molar level. *Analytical Methods*, 5(14), 3530-3537.
- Wardak, C., Pietrzak, K., Morawska, K., & Grabarczyk, M. (2023). Ion-selective electrodes with solid contact based on composite materials: a review. *Sensors*, 23(13), 5839.
- Wijaya, K., Pratika, R. A., Nadia, A., Rahmawati, F., Zainul, R., Oh, W. C., & Saputri, W. D. (2023). Recent Trends and Application of Nanomaterial Based on Carbon Paste Electrodes: A Short Review.
- Xu, L., Xie, S., Du, J., & He, N. (2017). Porous magnetic pseudo-carbon paste electrode electrochemical biosensor for DNA detection. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 17(1), 238-243.
- Ye, G., Chai, Y., Ruo, Y., Zhou, L., Li, Y., Zhang, L. (2007) Salicylate ion-selective electrode based on new tetranuclear copper complexes of O-vannlin-methionine as neutral carriers. *Analytical Sciences*, 23(2), 171-176.
- Yılmaz, T. (2022) Sağlık bilimlerinde güncel araştırmalar-II, Gece kitaplığı, 457, Türkiye.
- Yin, T., & Qin, W. (2013). Applications of nanomaterials in potentiometric sensors. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 51, 79-86.
- Yüzer, D. 2005. Fullerenlerin çeğitli türevlerinin sentezi ve bu türevlerin iyon seçici elektrot yapımında kullanılmaları. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 140, Ankara
- Zayed, S. I., and Issa, Y. M. (2013) Plastic membrane, carbon paste and multiwalled carbon nanotube composite coated copper wire sensors for determination of oxeladin citrate using batch and flow injection techniques. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 24, 585-594.