


Bütünüyle Katı Hal PVC Membran Gümüş(I)–Seçici Elektrot ve Potansiyometrik Uygulamaları

Oğuz Özbek 

Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, 60250 Tokat, Türkiye

Öne Çıkanlar

- Yeni bütünüyle katı hal gümüş(I)–seçici potansiyometrik iyon seçici elektrot hazırlandı.
- Gümüş(I) iyonlarına karşı oldukça seçici olan elektrot hızlı ve ekonomiktir.
- Önerilen elektrot çeşitli örneklerdeki gümüş(I) iyonu tayini için diğer analitik yöntemlere bir alternatif olabilir.

Makale Bilgileri

Geliş: 11/04/2024

Kabul: 14/06/2024

Anahtar Kelimeler

Gümüş (I),
İyon seçici elektrotlar,
Potansiyometri,
Sensör

Öz

Gümüş endüstride farklı alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır ve yüksek konsantrasyonlarda toksiktir. Bu nedenle, halk sağlığı açısından tayini önem arz etmektedir. İyon seçici elektrotlar çeşitli iyonların rutin analizlerinde oldukça yaygın olarak kullanılan araçlardır. Bu çalışmada, gümüş(I) iyonlarının tayini için yeni bir poli (vinil klorür)(PVC) membran potansiyometrik elektrot geliştirildi. Yeni geliştirilen elektrodun $1,0 \times 10^{-5}$ – $1,0 \times 10^{-1}$ M konsantrasyon aralığında doğrusal cevap sergilediği ve bu aralıkta standart gümüş(I) çözeltilerine karşı her 10–katlık konsantrasyon değişiminde $53,0 \pm 3,6$ mV potansiyel fark sergilediği belirlendi. Elektrodun tayin sınırı $4,2 \times 10^{-6}$ M olarak hesaplanmıştır. Elektrot, 10 saniyeden kısa hızlı cevap zamanına sahiptir ve pH 3,0–8,0 aralığında pH değişikliklerinden etkilenmeden çalışabilmektedir. Son olarak, önerilen yeni elektrot su numunelerindeki gümüş(I) iyonlarını oldukça yüksek geri kazanımlarla tespit edebilmektedir.

All Solid State PVC Membrane Silver(I)–Selective Electrode and Potentiometric Applications

Highlights

- A novel all-solid state silver(I)–selective potentiometric ion-selective electrode was prepared.
- The electrode, which is highly selective towards silver(I) ions, is fast and economical.
- The proposed electrode can be an alternative to other analytical methods for the determination of silver(I) ion in various samples.

Article Info

Received: 11/04/2024

Accepted: 14/05/2024

Keywords

Silver (I),
Ion–Selective Electrodes,
Potentiometry,
Sensor

Abstract

Silver is widely used in different areas in industry and is toxic in high concentrations. Therefore, its determination is important for public health. Ion selective electrodes are widely used tools in routine analysis of various ions. In this study, a new PVC membrane potentiometric electrode was developed for the determination of silver(I). In this study, a novel poly(vinyl chloride) (PVC) membrane potentiometric electrode was developed for the determination of silver(I) ions. It was determined that the newly developed electrode exhibited a linear response in the concentration range of $1,0 \times 10^{-5}$ – $1,0 \times 10^{-1}$ M and a potential difference of $53,0 \pm 3,6$ mV for each 10–fold concentration change against standard silver(I) solutions in this range. The detection limit of the electrode was calculated as $4,2 \times 10^{-6}$ M. The electrode has a fast response time of less than 10 seconds and can work in the pH range of 3,0–8,0 without being affected by pH changes. Finally, the proposed novel electrode can detect silver(I) ions in water samples with very high recoveries.



1. GİRİŞ

Gümüş, mücevherat, alaşımlar, fotoğrafçılık, elektrikli ekipmanlar, patlayıcılar, dişçilik ve tıp gibi çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılan bir metaldir [1, 2]. Gümüş yaygın olarak kullanılan bir metal olmasına rağmen içme sularında 0,9 µM'dan yüksek konsantrasyonlarda insanlar için toksik olduğu bilinmektedir [3]. Bu nedenle, su örneklerindeki gümüş miktarı halk sağlığı açısından önemlidir. Farklı numunelerdeki gümüş iyonlarının belirlenmesi için indüktif olarak eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS), alev atomik absorpsiyon spektrometrisi (FAAS) ve spektrofotometri gibi bazı analitik yöntemler vardır [4-6]. Oldukça önemli analiz teknikleri olan bu yöntemlerin eğitimli personel ve laboratuvar ihtiyacı, yüksek enerji tüketimi, karmaşıklığı ve yüksek maliyetli olması gibi dezavantajları bulunmaktadır [7-10].

Analitik kimyada, çeşitli numunelerdeki küçük miktarlardaki iyonik türlerin basit ve hızlı bir şekilde belirlenmesi ana hedeflerden biridir. Elektroanalitik kimyada oldukça önemli bir yere sahip olan potansiyometrik yöntemler sensör araştırmacıları tarafından sağladığı avantajlardan dolayı yoğun olarak çalışılan bir araştırma konusudur. Potansiyometri, referans ve çalışma (gösterge) elektrotlarından oluşan akımın hiç geçmediği veya çok az olduğu bir elektrot sisteminin zamana karşı potansiyelinin ölçüldüğü bir yöntemdir. Potansiyometrik iyon seçici elektrotlar (ISE'ler), basit kullanım, hızlı tepki süresi, düşük tespit limiti, geniş konsantrasyon aralığı, düşük maliyet, düşük enerji tüketimi, iyi seçicilik ve iyi tekrarlanabilirlik gibi oldukça önemli avantajlara sahiptir [11-14]. Potansiyometrik ISE'ler bu avantajlarından dolayı gıda, ilaç, tarım, tıp ve çevresel örneklerdeki iyonik türlerin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır [15, 16].

İyonoforlar hem ticari olarak temin edilebilen hem de sentezlenen moleküllerdir. Bu moleküller analit iyonları ile seçici olarak etkileşime girebilen en önemli sensör bileşenidirler [17]. İyonoforlar iyon seçici elektrotların tek bir iyonla karşı seçicilik sergilemesini sağlayan özel moleküllerdir. Bu çalışmada, potasyum hidrotris (*N*-tert-bütül-2-tiyimidazolil) borat molekülü iyonofor olarak kullanıldı ve gümüş(I) iyonlarına karşı yüksek seçicilik sergileyen yeni bir iyon seçici elektrot geliştirildi.

1. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kimyasallar

İletken katı kontak elektrotları hazırlamak için grafit (Sigma Aldrich), epoksi (Macroplast Su 2227; Henkel) ve sertleştirici (Desmodur RFE; Bayer AG) kullanıldı. Polimer membran elektrotların hazırlanmasında kullanılan iyonofor, PVC, DEHA, KTpCIPB ve tetrahidrofuran (THF) Sigma Aldrich'ten temin edildi. Seçicilik çalışmalarında kullanılan metal nitrat tuzları Fluka ve Sigma Aldrich'ten satın alındı. pH çalışmalarında kullanılan sodyum hidroksit (NaOH) ve nitrik asit (HNO₃) Merck'ten temin edildi.

2.2. Cihazlar

Tüm potansiyometrik ölçümler çok kanallı potansiyometre (Medisen Medical Ltd. Şti., Türkiye) kullanılarak alındı. Referans elektrot olarak gümüş/gümüş klorür elektrot (Ag/AgCl, 3 M KCl) kullanıldı (Thermo Scientific Orion 900100). Tüm çözümler MP Minipure ultrasaf su sistemi (Dest up, 0513957) kullanılarak taze olarak hazırlandı.

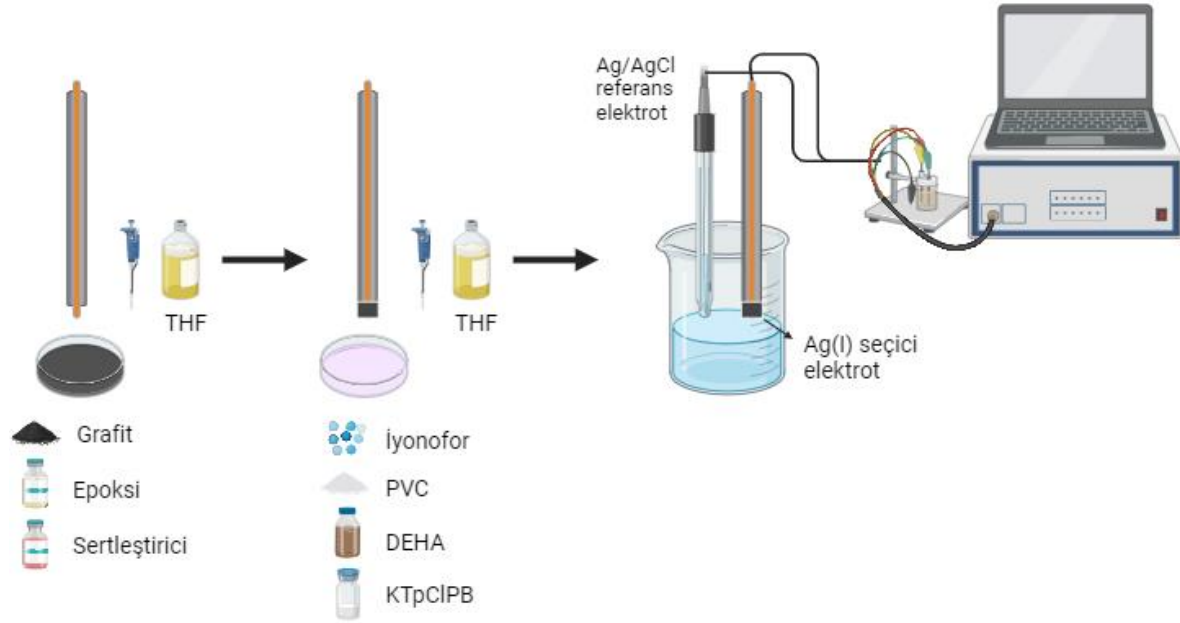
2.3. Gümüş(I)-seçici Sensörlerin Hazırlanması

Bu çalışmada potansiyometrik ISE'ler daha önceki çalışmalarımızdaki gibi iki aşamada hazırlandı [18, 19]. İletken katı kontak elektrotları 50 mg grafit, 35 mg epoksi ve 15 mg sertleştiricinin THF (~3 mL) içerisinde homojen bir şekilde çözülmesiyle hazırlandı. 15 cm uzunluğundaki bakır teller bu karışıma yaklaşık 4-5 kez daldırıldı ve kaplanan elektrotlar 24 saat boyunca karanlık bir ortamda kurumaya bırakıldı. Daha sonra PVC membran iyon seçici elektrotlar, iyonofor, PVC, DEHA ve KTpCIPB'nin yaklaşık 3 mL THF içerisinde çözülmesiyle hazırlandı. Homojen bir karışım elde edildikten sonra önceden hazırlanan iletken katı kontak elektrotların yüzeyi bu karışımla kaplanarak kurumaya bırakıldı.

2.4. Potansiyel Ölçümler

Çalışmada kullanılan potansiyometrik ölçüm hücresi şematik olarak aşağıdaki gibidir: Ag/AgCl; KCl (3M) || Ag⁺ test çözeltisi | Ag⁺ seçici membran | katı kontak | Bakır tel

Yeni gümüş(I)-seçici elektrotların hazırlık aşamaları ve potansiyometrik ölçüm sistemi Şekil 1'de verilmiştir.

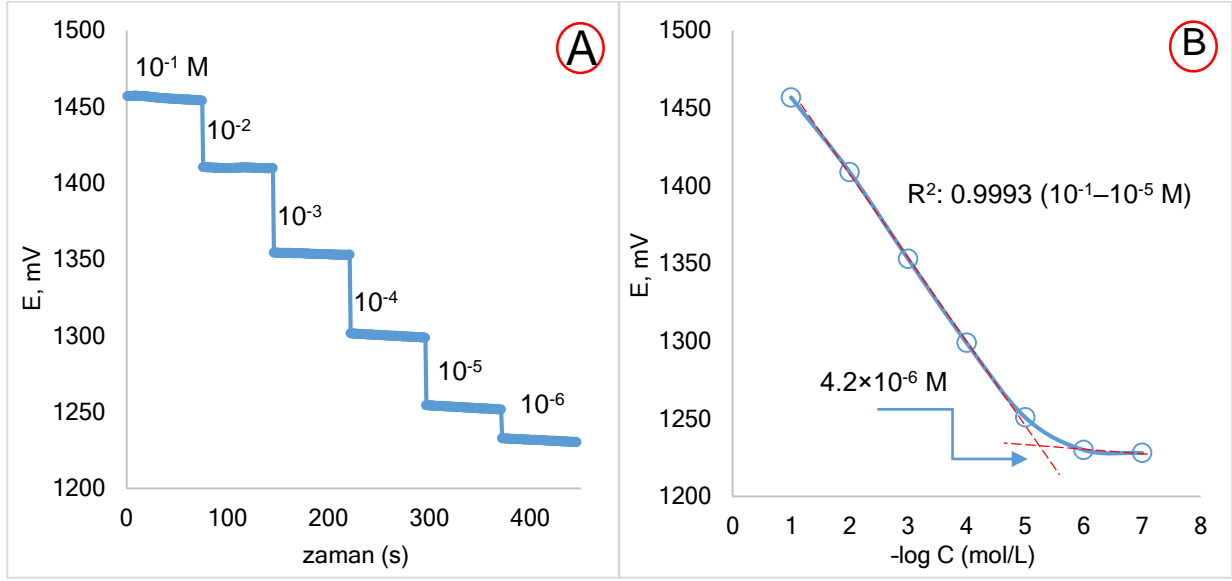


Şekil 1. Yeni gümüş(I) seçici elektrotların hazırlık aşamaları ve potansiyometrik ölçüm sistemi

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Literatürde, PVC membran elektrotların hazırlanmasında genellikle %1–7 iyonofor, %28–33 PVC, %60–69 plastikleştirici ve %0,03–10 anyon dışlayıcı kullanıldığı bildirilmiştir [20]. Literatürde hazırlanan iyon seçici elektrotların bileşimleri değerlendirilerek, %4,0 iyonofor, %62,5 plastikleştirici (DEHA), %33,0 PVC ve %0,5 (a/a) anyon dışlayıcı (KTpClPB) oranında PVC–membran karışımı hazırlandı. Bu bileşimle hazırlanan iyon seçici elektrotun potansiyometrik performans özellikleri gümüş(I) çözeltileri kullanılarak belirlendi.

Geliştirilen gümüş(I)-seçici elektrotun potansiyometrik tepkisi ve kalibrasyon eğrisi Şekil 2'de verilmiştir. Şekil 2'de gösterildiği gibi, geliştirilen gümüş(I)-seçici elektrot, $1,0 \times 10^{-1}$ – $1,0 \times 10^{-5}$ M'lık geniş bir konsantrasyon aralığında gümüş(I) iyonlarına karşı Nernstian'a yakın ($53,0 \pm 3,6$ mV/on katlık derişim) bir tepki sergilemiştir. Geliştirilen yeni gümüş(I)-seçici elektrotun tayin limiti (LOD) Şekil 2b'deki yatay ve dikey doğrusal bölgelerin ekstrapolasyonlarının kesişimine karşılık gelen potansiyel değerini doğru denklemde yerine yazılmasıyla hesaplandı. Böylece, önerilen gümüş(I)-seçici elektrotun tayin limiti $4,2 \times 10^{-6}$ M olarak belirlendi. Gümüş(I)-seçici elektrotun cevap zamanı IUPAC tarafından önerilen kurallara göre incelendi [21]. Böylece, her 10–katlık konsantrasyon değişiminde elektrotun dengeye gelme süresi belirlendi. Sonuç olarak, gümüş(I)-seçici elektrotun 10 saniyeden daha kısa hızlı cevap zamanına sahip olduğu belirlendi.



Şekil 2. Geliştirilen yeni gümüş(I)-seçici elektrotun a-) potansiyometrik yanıtı b-) kalibrasyon eğrisi

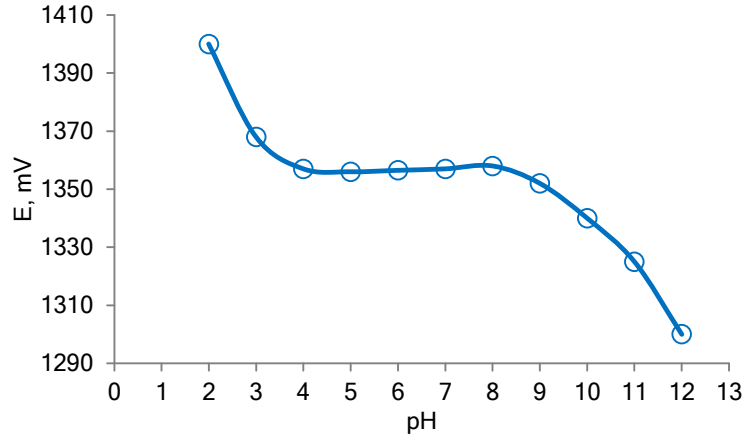
İyon seçici elektrotların en önemli karakterizasyon parametrelerinden biri seçiciliktir. Seçicilik, önerilen bir iyon seçici elektrotun, ortamdaki diğer türlerden etkilenmeden tek bit türe özgü davranışdır. Bu çalışmada, önerilen elektrotun seçiciliği IUPAC tarafından önerilen ayrı çözelti yöntemine (SSM) göre belirlendi ve seçicilik katsayıları hesaplandı [22]. Bu amaçla potansiyometrik ölçümlerden elde edilen veriler kullanılarak Çizelge 1’de verilen iyonların $1,0 \times 10^{-2}$ M konsantrasyonunda sergiledikleri potansiyel değerleri IUPAC tarafından önerilen denklemde yazılarak hesaplanmıştır. Gümüş(I)-seçici potansiyometrik elektrotun seçicilik katsayıları Çizelge 1’de verilmiştir.

Çizelge 1’deki verilere göre incelenen katyonların seçicilik sırası $\text{Cr}^{3+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Li}^{+} > \text{K}^{+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Na}^{+} > \text{Ca}^{2+}$ şeklinde değişmektedir. Geliştirilen elektrot gümüş(I) iyonlarına karşı en yakın girişim yapan katyonik türe göre yaklaşık 1000 kat daha seçicidir. Sonuç olarak, önerilen yeni elektrot gümüş(I) iyonlarına karşı diğer iyonik türlere göre oldukça seçicidir.

Çizelge 1. Yeni önerilen gümüş(I)-seçici potansiyometrik elektrotun seçicilik katsayıları

Girişim Yapan İyonlar	Seçicilik Katsayıları	
	$\log K_{Ag(I),M^{n+}}^{pot}$	$K_{Ag(I),M^{n+}}^{pot}$
Cr^{3+}	-2,85	$1,41 \times 10^{-3}$
Cd^{2+}	-5,28	$5,24 \times 10^{-6}$
Pb^{2+}	-5,51	$3,09 \times 10^{-6}$
Mg^{2+}	-5,55	$2,82 \times 10^{-6}$
Li^{+}	-5,78	$1,66 \times 10^{-6}$
K^{+}	-5,88	$1,32 \times 10^{-6}$
Zn^{2+}	-5,98	$1,05 \times 10^{-6}$
Na^{+}	-6,03	$9,33 \times 10^{-7}$
Ca^{2+}	-6,07	$8,51 \times 10^{-7}$

Geliştirilen iyon seçici elektrotun pH çalışma aralığını belirlemek için nitrik asit ve sodyum hidroksit çözeltileri kullanıldı. pH 2,0–7,0 aralığı için HNO_3 , pH 8,0–12,0 aralığı için NaOH kullanıldı. Hazırlanan pH çözeltilerine 10^{-2} M Ag(I) ilave edildi. Geliştirilen elektrot ile potansiyometrik ölçümler alındı. Elde edilen verilerle potansiyel–pH grafiği çizildi. Gümüş(I)-seçici potansiyometrik elektrotun pH çalışma aralığı Şekil 3’de verilmiştir. Şekil 3’e göre, pH 4,0–8,0 aralığında potansiyel sabit kalmaktadır. $\text{pH} < 4,0$ ’daki yüksek potansiyel değerleri hidronyum iyonu varlığından, $\text{pH} > 8,0$ ’daki düşük potansiyel değerleri gümüş hidroksit oluşumundan kaynaklanabilir.



Şekil 3. Gümüş(I)-seçici potansiyometrik elektrotun pH çalışma aralığı

Hazırlanan yeni gümüş(I)-seçici potansiyometrik elektrotun analitik uygulamaları musluk suyu numuneleri kullanılarak gerçekleştirildi. Su numunelerine Çizelge 2'de verilen miktarlarda Ag(I) ilave edildi ve yeni geliştirilen elektrotla potansiyel değerleri ölçüldü. Su numunelerine eklenen gümüş miktarı, potansiyel değerlerin doğru denkleminde yerine yazılarak hesaplandı. Sonuç olarak geliştirilen elektrot, Ag(I) iyonlarını yüksek geri kazanımlarla tespit edebilmektedir.

Çizelge 2. Su örneklerinde Ag(I) iyon analizi

	Ag ⁺ miktarı, (M)			% Bağıl Standart Sapma
	Eklenen Ag ⁺	Sensör tarafından (\pm SD) bulunan*	% Geri Kazanım	
Musluk suyu I	$1,0 \times 10^{-3}$	$9,12 (\pm 0,4) \times 10^{-4}$	91,2	4,38
Musluk suyu II	$1,0 \times 10^{-2}$	$1,01 (\pm 0,1) \times 10^{-2}$	101,0	9,90

*ortalama değer ($n = 3$).

Bu çalışmada, önerilen gümüş(I)-seçici potansiyometrik elektrot daha önce literatürde bildirilen iyon seçici elektrotlarla konsantrasyon aralığı, tayin limiti, eğim, pH çalışma aralığı ve cevap zamanı parametreleri kullanılarak karşılaştırıldı. Çizelge 3'de görüldüğü gibi önerilen yeni elektrot, literatürdeki muadilleri ile konsantrasyon aralığı, tayin limiti ve cevap zamanı gibi parametrelerde bazılarında üstün bazılarıyla ise yaklaşık değerlere sahiptir. Öte yandan pH çalışma aralıkları değerlendirildiğinde yeni elektrot pH 8,0'de çalışabilmektedir.

Çizelge 3. Önerilen gümüş(I)-seçici elektrotun literatürdeki elektrotlarla karşılaştırılması

No	Konsantrasyon aralığı, M	Tayin limiti, M	Eğim	pH çalışma aralığı	Cevap zamanı, s	Ref.
1	$1,0 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-1}$	$4,25 \times 10^{-6}$	60,25	0,7-7,0	5-30	[23]
2	$5,0 \times 10^{-6} - 1,0 \times 10^{-1}$	$1,3 \times 10^{-6}$	50,6	2,5-7,0	<12	[24]
4	$1,0 \times 10^{-6} - 1,0 \times 10^{-2}$	$8,0 \times 10^{-7}$	$53,8 \pm 1,6$	2,0-6,0	5-10	[25]
5	$1,0 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-1}$	$3,0 \times 10^{-6}$	59,7	1,0-5,6	20	[26]
6	$1,0 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-1}$	$6,8 \times 10^{-6}$	$59,8 \pm 0,2$	5,1-7,2	~20	[27]
7	$1,0 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-1}$	$3,0 \times 10^{-6}$	$58,0 \pm 1,0$	1,5-6,0	<20	[28]
8	$1,0 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-2}$	$5,75 \times 10^{-6}$	56,7	3,5-7,0	<10	[29]
9	$1,0 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-1}$	$4,2 \times 10^{-6}$	$53,0 \pm 3,6$	4,0-8,0	<10	Bu çalışma

4. SONUÇLAR

İyon seçici elektrotlar yüksek seçicilik, hızlı cevap zamanı, geniş konsantrasyon aralığı, düşük maliyet, kolay hazırlık ve kullanım gibi eşsiz özelliklere sahip olduklarından dolayı çeşitli örneklerdeki anyonik ve katyonik türlerin rutin analizlerinde diğer analitik yöntemlere alternatif olarak tercih edilmektedirler. Bu çalışmada, iyonofor olarak potasyum hidrotris(N-tert-butil-2-tiyimidazolil) borat'ın kullanıldığı yeni bir gümüş(I)-seçici PVC membran potansiyometrik elektrot hazırlandı. Önerilen elektrot geniş bir konsantrasyon aralığında düşük bir tayin limiti sergiledi. Öte yandan, geliştirilen yeni elektrot hızlı cevap zamanı, geniş bir pH çalışma aralığı ve düşük maliyet gibi önemli avantajlar sunmaktadır. Su örneklerindeki gümüş(I) iyonlarını oldukça yüksek geri kazanımlarla belirleyebilen elektrot gümüş(I) iyonlarının rutin analizinde diğer analitik yöntemlere önemli bir alternatif olarak değerlendirilebilir.

ÇIKAR ÇATIŞMASI BİLDİRİMİ

Yazar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

YAZAR KATKI ORANI

Oğuz Özbek: Metadoloji, Makalenin yazımı, Araştırma, Makalenin yazımı-İnceleme ve Düzenleme.

KAYNAKLAR

- [1] Xu, K., Perez-Rafols, C., Cuartero, M., & Crespo, G. A. (2021). Electrochemical detection of trace silver. *Electrochimica Acta*, 374, 137929.
- [2] Chen, X., & Schluesener, H. J. (2008). Nanosilver: a nanoparticle in medical application. *Toxicology Letters*, 176(1), 1-12.
- [3] Abu-Shawish, H. M., Saadeh, S. M., Dalloul, H. M., Najri, B., & Al Athamna, H. (2013). Modified carbon paste electrode for potentiometric determination of silver (I) ions in burning cream and radiological films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 182, 374-381.
- [4] Bianchin, J. N., Martendal, E., & Carasek, E. (2011). Determination of trace silver in water samples by online column preconcentration flame atomic absorption spectrometry using termite digestion product. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 2011.
- [5] Valverde, F., Costas, M., Pena, F., Lavilla, I., & Bendicho, C. (2008). Determination of total silver and silver species in coastal seawater by inductively-coupled plasma mass spectrometry after batch sorption experiments with Chelex-100 resin. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 20(4), 217-226.
- [6] Saha, R. K. (2016). Spectrophotometric micro determination of silver (I) using meloxicam as a new analytical reagent. *Oriental Journal of Chemistry*, 32(1), 499-507.
- [7] Verma, S., Sharma, A. K., & Shukla, S. K. (2023). Self-fuelled nickel oxide encapsulated sodium alginate-grafted-polypyrrole for potentiometric sensing of lead ions. *Materials Science and Engineering: B*, 293, 116469.
- [8] Özbek, O., Ugur, Ö. B., Ören, S., Gürdere, M. B., & Kocabas, S. (2024). New solid state contact potentiometric sensor based on a thiosemicarbazone derivative molecule for determination of copper (II) ions in environmental samples. *Polyhedron*, 116878.
- [9] Topcu, C. (2016). Highly selective direct determination of chlorate ions by using a newly developed potentiometric electrode based on modified smectite. *Talanta*, 161, 623-631.
- [10] Isildak, I., Attar, A., Demir, E., Kemer, B., & Aboul-Enein, H. Y. (2018). A novel all solid-state contact PVC-membrane beryllium-selective electrode based on 4-hydroxybenzo-15-crown-5 ether ionophore. *Current Analytical Chemistry*, 14(1), 43-48.
- [11] Cetin, A., Özbek, O., & Erol, A. (2023). Development of a potentiometric sensor for the determination of carbamazepine and its application in pharmaceutical formulations. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 98(4), 890-897.
- [12] Kamel, A. H., & Abd-Rabboh, H. S. (2024). Imprinted polymer/reduced graphene oxide-modified glassy carbon electrode-based highly sensitive potentiometric sensing module for imidacloprid detection. *Microchemical Journal*, 197, 109789.
- [13] Huang, M. R., Rao, X. W., Li, X. G., & Ding, Y. B. (2011). Lead ion-selective electrodes based on polyphenylenediamine as unique solid ionophores. *Talanta*, 85(3), 1575-1584.
- [14] Özbek, O. (2023). A potentiometric sensor for the determination of potassium in different baby follow-on milk, water, juice and pharmaceutical samples. *Journal of Food Composition and Analysis*, 115, 104937.

- [15] Wang, J., Liang, R., & Qin, W. (2024). Improvement of the selectivity of a molecularly imprinted polymer-based potentiometric sensor by using a specific functional monomer. *Analytica Chimica Acta*, 342412.
- [16] Özbek, O., & Altunoluk, O. C. (2023). Potentiometric determination of anti-epileptic drugs: A mini review. *Sensors International*, 4, 100224.
- [17] Özbek, O., Kalay, E., Berkel, C., Aslan, O. N., & Tokalı, F. S. (2024). Synthesis, characterization and sensor properties of a new sulfonyl hydrazone derivative molecule: potentiometric determination of Pb (II) ions. *Chemical Papers*, 1-13.
- [18] Özbek, O., & Ölçenoglu, A. (2023). The use of bis-thiadiazole and bis-oxadiazol derivatives as ionophores: a novel copper (II)-selective potentiometric electrodes. *Microchemical Journal*, 190, 108679.
- [19] Özbek, O. (2022). A novel potentiometric sensor for the determination of Pb (II) Ions based on a carbothioamide derivative in PVC matrix. *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry*, 9(3), 651-662.
- [20] Göver, T., Ertürün, H. E. K., Özel, A. D., Erdemir, S., & Canel, E. (2017). İyonofor olarak bir Kaliks [4] aren türevinin kullanıldığı iyodür-seçici PVC Membran elektrot. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 21(2), 437-443.
- [21] Buck, R. P., & Lindner, E. (1994). Recommendations for nomenclature of ionselective electrodes (IUPAC Recommendations 1994). *Pure and Applied Chemistry*, 66(12), 2527-2536.
- [22] 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.
- [23] Sejmanović, D. M., Petković, B. B., Budimir, M. V., Sovilj, S. P., & Jovanović, V. M. (2011). Characterization of a Silver Modified PVCAc Electrode and Its Application as a Ag (I)-Selective Potentiometric Sensor. *Electroanalysis*, 23(8), 1849-1855.
- [24] Chen, L., Ju, H., Zeng, X., He, X., & Zhang, Z. (2001). Silver ion-selective electrodes based on novel containing benzothiazolyl calix [4] arene. *Analytica Chimica Acta*, 437(2), 191-197.
- [25] Demirel, A., Doğan, A., Akkuş, G., Yılmaz, M., & Kılıç, E. (2006). Silver (I)-Selective PVC Membrane Potentiometric Sensor Based on a Recently Synthesized Calix [4] arene. *Electroanalysis* 18(10), 1019-1027.
- [26] Mahajan, R. K., Kumar, M., Sharma, V., & Kaur, I. (2001). Silver (I) ion-selective membrane based on Schiff base-p-tert-butylcalix [4] arene. *Analyst*, 126(4), 505-507.
- [27] Masrounia, M., Zamani, H., Mohammedzadeh, H., Seyed, S. M., Ganjali, M. R., Eshghi, H., (2009). A silver(I) PVC-membrane sensor based on synthesized dilaktam crown ether. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 54(1), 63-67.
- [28] Mazloum, M., Salavati Niassary, M., Mirhoseini Chahooki, S. H., & Amini, M. K. (2002). Silver-Selective Coated-Wire Electrode Based on Resorc [4] arene Neutral Carrier. *Electroanalysis*, 14(5), 376-381.
- [29] Mahajan, R. K., Kaur, I., Sharma, V., & Kumar, M. (2002). Sensor for silver (I) ion based on Schiff-base-p-tertbutylcalix [4] arene. *Sensors*, 2(10), 417-423.