

Potansiyometrik Tiyosiyanat Tayini için Hazırlanan Yeni Bir Katı-Temaslı Nanokompozit Elektrot

Ummahan AKTAŞ¹, Ayça DEMİREL ÖZEL², Sezen İrem ASLANER³, Serap TİTRETİR DURAN⁴

^{1,4}İnönü Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 44280, Malatya
^{2,3}Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 06100, Ankara

(Alınış / Received: 28.05.2024, Kabul / Accepted: 16.09.2024, Online Yayınlanma / Published Online: 23.12.2024)

Anahtar Kelimeler

Anyon-seçici elektrot,
Tiyosiyanat,
Katı-temaslı elektrot,
Metal oksit nanopartikülleri,
Potansiyometri,
Karbon pasta elektrot

Öz: Bu çalışmada, iyonofor olan diklorobis(metildifenilfosfin)paladyum(II) kompleksinin kullanıldığı yeni bir tiyosiyanat-seçici katı-temaslı nanokompozit elektrot hazırlandı. Bazı metal oksit nanopartiküllerinin karbon pasta bileşimine eklenmesiyle hazırlanan bu elektrodun en iyi performans özelliklerinin sergilendiği optimum bileşim % 11,6 grafit tozu, % 34,8 iyonofor, % 13,0 *o*-nitrofenil oktiler (*o*-NPOE), % 31,9 tetraheptilamonyum tetrafenilborat (THATFB) ve % 8,7 kobalt oksit nanopartikülleri (Co₃O₄ NP) olarak bulundu. Nanokompozit elektrodun çalışma aralığı, eğimi, kullanım ömrü, alt tayin sınırı ve cevap süresi sırasıyla $1,0 \times 10^{-1}$ - $1,0 \times 10^{-6}$ moldm⁻³, 59,7±0,6 mV/pSCN, en az 2 ay, $1,4 \times 10^{-8}$ moldm⁻³, 5 s'dir. Ayrıca, farklı anyonların varlığında pH 4,0'da ayrı çözelti yöntemiyle hesaplanan seçicilik katsayılarının sırası karbonat> salisilat> perklorat> iyodür> klorür> nitrat> nitrit> sülfid> bromür> asetat> florür olarak bulundu. Tiyosiyanat tayini için iyi çalışan bir indikatör elektrot olduğu bir veteriner ilaç numunesinde gösterildi.

A Novel Solid-Contact Nanocomposite Electrode Prepared For Potentiometric Determination Of Thiocyanate

Keywords

Anion-selective electrode,
Thiocyanate,
Solid-contact electrode,
Metal oxide nanoparticles
Potentiometry
Carbon paste electrode

Abstract: In this study, a new thiocyanate-selective solid-contact nanocomposite electrode was prepared by using dichlorobis(methyldiphenylphosphine) palladium(II) complex as ionophore. The optimum composition exhibiting the best performance characteristics of this electrode, constructed by adding some metal oxide nanoparticles to the carbon paste composition, was found as 11.6 % graphite powder, 34.8 % ionophore, 13.0 % *o*-nitrophenyl octylether (*o*-NPOE), 31.9 % tetraheptylammonium tetraphenylborate (THATFB) and 8.7 % cobalt oxide nanoparticles (Co₃O₄ NP). The linear range, the slope, the lifetime, the detection limit, and the response time of the nanocomposite electrode are 1.0×10^{-1} - 1.0×10^{-6} moldm⁻³, 59.7±0.6 mV/pSCN, at least 2 months, 1.4×10^{-8} moldm⁻³ and 5 s, respectively. Furthermore, the order of the selectivity coefficients calculated by the separate solution method in the presence of other anions at pH 4.0 was found as carbonate> salicylate> perchlorate> iodide> chloride> nitrate> nitrite> sulfite> bromide> acetate> fluoride. It was shown to be a well-functioning indicator electrode for the quantification of thiocyanate in a veterinary drug sample.

1. Giriş

Bir analitin matriks ortamında tayini için kullanılan analitik yöntemlerin çoğu karmaşık ve pahalıdır. Ayrıca, bu yöntemler uygulanması zor numune hazırlama adımları ve uzmanlık gerektirirler. Ancak, potansiyometrik iyon-seçici elektrotlar (İSE'ler),

basitlik, düşük maliyet, hızlı yanıt, geniş bir aralıkta yüksek hassasiyet, tekrarlanabilirlik ve dayanıklılık sağladıkları için çok daha faydalıdır. Herhangi bir hedef iyonun aktivitesinin, elektrik potansiyeli sinyaline dönüştürülerek, yüksek doğrulukla ölçülebilmesi büyük önem taşıdığından, elektrokimyasal iyon sensörleri olarak da bilinen,

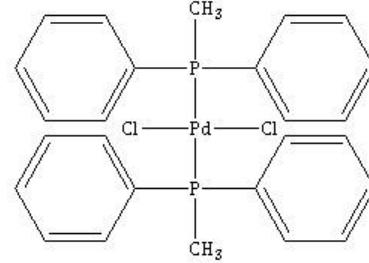
çeşitli İSE'lerin geliştirilmesi ve bunların hem kationların hem de anyonların klinik, kimyasal, tarımsal, tıbbi ilaç ve çevresel analizlerde kantitatif tayini üzerine çalışmalar 1960'ların sonunda başlamıştır [1]. Farklı anyonların tayini için, iyon kromatografisi [2,3], spektrofotometrik yöntemler [4,5,6], elektrokimyasal analiz [7-9] ve gaz kromatografisi [10, 11] gibi çeşitli enstrümantal teknikler kullanılmaktadır. Ancak, literatürde potansiyometrik anyon-seçici elektrotlarla ilgili az sayıda çalışma bulunmaktadır [12]. İSE'lerde en önemli faktör duyarlılığı sağlayan elektrot yüzeyinin geliştirilmesidir. Bu nedenle farklı yüzey bileşenlerine sahip, yeni potansiyometrik anyon-seçici elektrotların yapımı büyük ilgi görmüştür [13-15]. PVC membran elektrotlarda iç dolgu çözeltisinin buharlaşması ve membranın yırtılması kullanım ömrünün kısalmasına neden olduğundan, kaplanmış tel elektrotlar, PVC membran kaplı substrat esaslı elektrotlar ve karbon pasta elektrotlar (KPE) gibi iç dolgu çözeltisi içermeyen elektrotların geliştirilmesi önem kazanmıştır [16]. Bunlar arasında KPE'ler hazırlama kolaylığı, düşük ohmik direnç, düşük maliyet, tekrarlanabilirlik ve yenilenebilir yüzey nedeniyle daha avantajlıdır [17-19]. KPE'ler temelde grafit tozu, iyonofor, lipofilik katkı maddesi, bağlayıcı olarak parafin yağı ve/veya plastikleştiricileri içerirler [20, 21]. Son yıllarda yüksek reaksiyon ve katalitik aktiviteleri, üstün yüzey-hacim oranı ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi özelliklerinden dolayı, çok duvarlı karbon tüpler (MWCNT'ler) [22-25], metal oksit nanopartiküller (MONP'ler) [26-30], nanoçubuklar ve nanoteller [31-33] gibi nanomalzemelerle modifiye edilmiş KPE'lerin üretilmesine büyük önem verilmiştir. Bununla birlikte, kation-seçici olanlara kıyasla nanomateryal bazlı anyon-seçici KPE'ler hakkında çok daha az çalışma mevcuttur.

Tiyosiyanat, boyama, madencilik, elektrokaplama ve tiyoüre, akrilik elyaf ve pestisit üretimi gibi bir dizi endüstriyel işlemlerde ve ayrıca insanlarda tiroid bozukluklarının tedavisindeki ilaçların üretiminde kullanılır. Ancak vücut sıvılarında tiyosiyanatın yüksek derişimi hipotiroidizm, gastrointestinal irritasyon, ülserasyon, akut böbrek yetmezliği, hemolitik anemi ve konjenital guatr gibi ciddi sağlık sorunlarına yol açar [34, 35]. Sigara içenleri sigara içmeyenlerden ayırmak için tükürükte bir belirteç görevi gören tiyosiyanat [36, 37], insan sağlığı için geliştirilen ilaçların yanısıra, özellikle tavuk ve hindi gibi kümes hayvanlarının, bazı hastalıklarının tedavi edilmesi ve önlenmesi için geliştirilen bazı veteriner ilaçlarında da kullanılır [38-42]. Bu nedenlerle, tiyosiyanatın basit ve hızlı bir yöntemle belirlenmesi önemlidir [43].

İSE'lerin geliştirilmesinde iyonik tanımadan sorumlu olan iyonoforlar, kation veya anyon seçici elektrotlar için en temel yüzey bileşenleridir [44]. İyonoforların, çözeltideki diğer iyonlarla daha zayıf etkileşime girerken, analit iyonlarıyla güçlü bir

şekilde etkileşim yeteneğine sahip olmaları gerekir [45, 46].

Tiyosiyanatın potansiyometrik tayini için geliştirilen KPE ve PVC membran elektrotlarda, iyonofor olarak, çeşitli metal kompleksleri [45, 47-53], imidopiridin türevi [54], taç eter- setil trimetil amonyum tiyosiyanat iyon çifti [55], kaliks[4]aren türevi [56] ve Schiff bazı kompleksleri [57] kullanılmıştır. Konuyla ilgili literatür incelendiğinde, bildiğimiz kadarıyla potansiyometrik olarak tiyosiyanat-seçici KPE'ye neredeyse hiç rastlanmamakla birlikte diğer anyonlar için seçici elektrot tiplerinin ve PVC membranlı tiyosiyanat-seçici elektrotların daha fazla olduğu görülmektedir [47-60]. Daha önceki çalışmamızda belirtildiği gibi, karbon pasta bileşimine nanomateryaller katılarak hazırlanan potansiyometrik anyon-seçici elektrotlar da halen çok az olup tiyosiyanat duyarlı olana rastlanmaması araştırma konusu olarak ilgi çekmektedir [20]. İyonofor olarak paladyum (II) kompleksinin (Şekil 1) anyon-seçici elektrot yapımında ilk kez kullanılıyor olması ve en duyarlı olduğu türün tiyosiyanat olması çalışmaya özgün değer katmaktadır. Bu nedenlerle, nanomateryaller ile modifiye edilmiş yeni tiyosiyanat-seçici nanokompozit elektrot geliştirilmesiyle ilgili bu çalışmanın literatüre değerli bir katkı sağlayacağı düşünülmektedir.



Şekil 1. Bu çalışmada kullanılan iyonoforun kimyasal yapısı

2. Materyal ve Metot

2.1.1. Kullanılan cihazlar ve donanım

Potansiyel ölçümlerinde Thermo Orion 720 A Model pH-iyon metre, çift temaslı Ag/AgCl referans elektrot ve indikatör elektrot olarak da önerilen tiyosiyanat-seçici katı-temaslı nanokompozit elektrottan yararlanıldı. pH ölçümleri için Thermo Orion 812600 model kombine cam elektrodu kullanıldı. KPE gövdesi Bioanalytical Systems, Inc.'den (BASi MF-2010) temin edildi. Tüm çözeltiler ELGA Purelab Classic Ultra Saf Su (İngiltere) cihazından 18,2 MΩ iletkenliğe sahip deiyonize saf su ile hazırlandı. Empedans ve kronopotansiyometrik ölçümler, CHi 660D Analiz sistemi ile birleştirilmiş BASi C3 hücre standı kullanılarak gerçekleştirildi. Bu ölçümlerde; referans elektrot (Ag/AgCl, 0,1 moldm⁻³ NaCl), karşıt elektrot (Pt tel BASi MW-1032) ve nanomateryalle modifiye

edilmiş tiyosiyanat-seçici karbon pasta indikatör elektrodundan oluşan üçlü elektrot sistemi kullanıldı. Potansiyometrik titrasyonlarda Orion 940 model otomatik titratörden yararlanıldı.

2.2. Kullanılan kimyasallar ve çözeltilerin hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan diklorobis(metildifenilfosfin) palladium(II) kompleksi, selektör safılıkta olan plastikleştiriciler; bis(2-etilhekzil) sebakat, (BEHS), bis(2-etilhekzil) adipat (BEHA), bis(2-etilhekzil) ftalat (BEHF), 2-nitrofenil oktiler(o-NPOE), lipofilik katkı maddeleri olan tetrafenilfosfonyum tetrafenilborat (TFFTFB), tetrabutylamonyum tetrafenilborat (TBATFB), tetraheptilamonyum tetrafenilborat (THATFB), metaloksit nanopartikülleri ve çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan tüm kimyasallar Sigma-Aldrich'ten temin edildi. Anyon çözeltilerinin pH'ları asetik asit/asetat, MES (4-morfolinetansülfonik asit) ve TRİS (tris(hidroksimetil) aminometan) tampon çözeltileri ile ayarlandı. Ayrıca, elektrot cevabının pH'dan etkilenmediği aralığın belirlenmesi için bir litrelik Britton-Robinson (BR) tamponundan yararlanıldı. 2,30 mL asetik asit, 2,70 mL fosforik asit ve 2,47 g borik asidin deiyonize suda çözülmesiyle hazırlanan pH'sı yaklaşık 2,0 olan bu tampon çözeltisinden alınan uygun miktarlara seyreltik NaOH ilavesiyle pH'ları 2-11 aralığında değişen bir seri çözelti hazırlandı.

2.3. Nanomateryalle modifiye edilmiş tiyosiyanat-seçici elektrot hazırlanması

Bu çalışmada nanomateryalle modifiye edilmiş katı-temaslı tiyosiyanat-seçici nanokompozit elektrotları hazırlamak için KPE gövdesi kullanıldı. Optimizasyonu yapılmış farklı oranlarda iyonofor, plastikleştirici, grafit tozu, lipofilik katkı maddesine ilave olarak üç farklı miktarda (1,0; 3,0 ve 5,0 mg) nanopartikül eklenmesiyle oluşan karışım bir spatül yardımıyla 30-40 dakika karıştırılarak ve üzerine belli miktarda THF ilave edilerek homojen bir pasta hazırlandı. Oluşan kompozit karışım, katı-temaslı KPE gövdesinin boşluğuna dolduruldu. Elektrot yüzeyinin, yağlı bir kâğıt üzerinde dairesel hareketler yapılarak pürüzsüz olması sağlandı.

2.4. Çalışma koşullarının belirlenmesi

Tüm analizler, 22,0±2.0 °C'de Ag/AgCl Referans Elektrot || analit çözeltisi | KPE hücre düzeneğiyle gerçekleştirildi.

Hazırlanan tiyosiyanat-seçici karbon pasta elektroda şartlandırma koşullarının etkisi, saf su, $1,0 \times 10^{-3}$, $1,0 \times 10^{-4}$ ve $1,0 \times 10^{-5}$ moldm⁻³ NaSCN çözeltilerinde bir saat bekletildikten sonra yapılan potansiyel ölçümleriyle incelendi. Şartlandırma süresinin etkisini incelemek için elektrotlar, farklı sürelerle (30, 45 ve 60 dakika) $1,0 \times 10^{-4}$ moldm⁻³ NaSCN çözeltisi

içerisinde tutuldu. Elde edilen eğim, doğrusal çalışma aralığı (DÇA) ve R^2 değerlerine bakılarak en uygun şartlandırma süresi ve çözeltisi belirlendi.

2.5. Yüzey morfolojisinin incelenmesi ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi

Analit ile KPE yüzey arasındaki etkileşimi desteklemek için, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES) kullanıldı. İyonoforun tiyosiyanat duyarlılığı ve nanopartikül varlığının elektrot performansı üzerindeki etkisi; 0,1 moldm⁻³ NaCl' lü, pH' ları 4 olan derişimleri farklı tiyosiyanat içerikli ($1,0 \times 10^{-1}$; $1,0 \times 10^{-2}$; $1,0 \times 10^{-3}$; $1,0 \times 10^{-4}$; $1,0 \times 10^{-5}$ moldm⁻³) çözeltilerden elde edilen Nyquist grafikleri incelenerek değerlendirildi. Bu grafikler $1,0 \times 10^{-1}$ - $1,0 \times 10^{-6}$ Hz frekans aralığında 0,005 V genlikli 0,2 V açık devre potansiyeli kullanılarak elde edildi.

Yüzey görüntüleme çalışmaları için taramalı elektron mikroskopisi ve enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi (EDX), LEO-EVO 40 SEM marka ve model cihazıyla 10^{-5} mb vakum, 20kV hızlandırma voltajında taramalı elektron dedektörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2.6. Hazırlanan elektrodun performans özelliklerinin belirlenmesi

Nanopartikülle modifiye edilmiş optimum karbon pasta elektrodun DÇA, eğimi ve gözlenebilme sınırı, hazırlanan $1,0 \times 10^{-8}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ moldm⁻³ derişim aralığındaki analit çözeltilerinde pH-iyon metreden ölçülen potansiyel değerlerinin (E , mV) $-\log C_{SCN'}$ ye karşı grafiğe geçirilmesiyle belirlendi.

Elektrodun cevap süresi kronopotansiyometrik yöntemle belirlenirken E -t grafikleri çizilemek için $0,1$ moldm⁻³ NaCl'lü ortamda pH 4,0 tampon çözeltisine analit derişiminde on katlık derişim sağlayan ilaveler yapıldı. Nanokompozit elektrotlar bu çözeltilere düşük derişimden yüksek derişim doğru daldırılarak kararlı potansiyel değerleri kaydedildi. Bu değerlere ulaşma sürelerinin ortalamaları cevap süresi kabul edildi. Elektrodun ömrünü belirlemek amacıyla, kalibrasyon eğrileri günde en az 3 kez potansiyel değerler ölçülerek çizildi. Günlük kalibrasyon eğrilerinden elde edilen ortalama eğimlerin zamana karşı grafiği çizildi. Hazırlanan katı-temaslı nanokompozit elektrodun ömrü, eğiminde belirgin bir değişiklik gözlenene kadar geçen süre olarak kaydedildi.

Referans elektrot ve hazırlanan elektrot ile oluşan hücrede, her seferinde farklı anyonlara ait kalibrasyon serisine daldırılarak kaydedilen potansiyel değerleri, önceki çalışmalarımızda belirtildiği gibi ayrı çözelti yöntemiyle seçicilik katsayılarının hesaplanmasında kullanıldı [15, 21].

Tekrarlanabilirlik için hazırlanan elektrodun beşer kez art arda kalibrasyon eğrileri çizilip eğimleri belirlendi. Optimum bileşimde hazırlanan beş adet nanokompozit elektrodun her biri için de beşer kez art arda kalibrasyon eğrileri çizilerek eğimleri yeniden üretilebilirlik için kaydedildi. Her iki durum için de eğimlerdeki bağıl standart sapmanın < %5 olduğu kontrol edildi.

2.7. Numune hazırlama ve analitik uygulama

Analitik numune uygulaması için bir veteriner ilacından eritromisin tiyosiyanat içeren stok çözelti hazırlandı. İlacın 1,0 gramında 350 mg eritromisin baza eşdeğer eritromisin tiyosiyanat olduğu beyan edilmektedir. Bu amaçla, tartılan 1,0 g ilacın 50,0 mL etil alkolde yaklaşık üç saat ultrasonik banyoda bekletilerek tamamen çözünmesi sağlandı. Balon jode deiyonize su ilave edilerek toplam hacmi 100,0 mL'ye tamamlandı ve tekrar bir saat karıştırıldı. Bu stok çözeltiden uygun miktarlarda alınarak pH' ları 4,0'e ayarlandı ve analiz çözeltileri olarak kullanıldı.

Elektrodun analitik uygulaması indikatör elektrot olarak kullanıldığı iki farklı titrasyon ile gösterildi. Bu titrasyonların ilkinde, $2,0 \times 10^{-2}$ moldm⁻³ standart AgNO₃ çözeltisi ile $1,0 \times 10^{-3}$ moldm⁻³ 50,0 mL' lik NaSCN çözeltileri titre edilerek dönüm noktalarından sarfedilen AgNO₃ hacmine karşılık gelen eşdeğer tiyosiyanat miktarları bulundu. Beş tekrar sonucunda hesaplanan tiyosiyanat değerlerinin %95 güven seviyesinde (GS) ortalaması alındı. İkinci titrasyon için hazırlanan veteriner ilacı stok çözeltisinden alınan 25,0 mL' lik kısımlar 50,0 mL'e seyreltilerek standart AgNO₃ çözeltisi ile titre edildi. Dönüm noktasındaki harcanan AgNO₃ hacminden hesaplanan 1,0 g ilacın içerisindeki tiyosiyanat miktarı, ilaçta beyan edilen değerle hesaplanan tiyosiyanat miktarıyla (28,5 mg SCN⁻/1,0 g ilaç) karşılaştırıldı. Bu işlem altı kez tekrarlandı ve sonuçlar %95 GS'de *t* testi uygulanarak verildi.

3. Bulgular

İyonofor olarak ilk kez kullanılan paladyum (II) kompleksine dayalı yeni bir tiyosiyanat-seçici nanokompozit elektrot yapımı, çalışma koşullarının elektrodun performansına etkisi ve analitik olarak uygulanabilirliğinin gösterilmesiyle ilgili bulgular aşağıda verilmektedir. Ayrıca, daha düşük ohmik dirençlere ulaşabilmek için karbon pasta bileşenlerinin yüzeyin direnci üzerindeki etkisi de araştırıldı.

3.1. Karbon pasta bileşiminin optimizasyonu

3.1.1. İyonofor miktarının etkisi

İSE'lerin potansiyometrik cevabını etkileyen en önemli faktör, elektroaktif yüzeydeki iyonofor miktarıdır. Bu nedenle, karbon pasta bileşiminde

iyonoforun etkisini incelemek için, %0-40 aralığında değişen miktarlarda iyonofor ilave edilerek KPE0-KPE4 nolu elektrotların DÇA ve regresyon katsayıları incelendi. İyonofor içermeyen KPE0 elektrodunun çalışma aralığı $1,0 \times 10^{-4}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ moldm⁻³ iken, %10-40 iyonofor ilavesi ile bu aralığın $1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ moldm⁻³'e genişlediği gözlemlendi. Tablo 1'de görüldüğü gibi, aynı çalışma aralığında iyonofor miktarı arttıkça elektrot eğimi giderek artarken %40 iyonofor içeren karbon pasta elektrodun, daha yüksek bir *R*² değeriyle Nernst eğimine sahip bir cevap gösterdiği gözlemlendi. Bu nedenle, daha fazla iyonofor kullanılmasına gerek görülmedi.

Elektrot cevabındaki iyileşmenin, iyonofor miktarı arttıkça pasta bileşimindeki iyonoforun tiyosiyanatla etkileşim merkezlerinin artmasından kaynaklandığı söylenebilir. Ayrıca, daha düşük iyonofor içeren pastalarla hazırlanan elektrotların cevabındaki nispeten düşük olan eğim ve *R*² değerlerinin grafit miktarı fazla olduğu için iyonoforun tiyosiyanatla etkileşen aktif uçlarının kapanmasına neden olduğu düşünülebilir. %40 oranında iyonofor kullanıldığında grafit miktarı daha az olduğu için bu engelin ortadan kalkmasının bir sonucu olarak daha yüksek *R*² değeriyle Nernst eğimine sahip olduğu söylenebilir. Bu nedenle, sonraki basamaklar için iyonofor oranı %40 olarak sabit tutuldu.

3.1.2. Plastikleştirici türünün etkisi

Plastikleştiriciler, eklendikleri malzemenin esnekliğini veya akışkanlığını artıran ve iyonoforlara hareketlilik sağlayan katkı malzemeleridir. Karbon pastanın kıvamı için bağlayıcı sıvı türü olarak literatürde parafin yağı, olefin yağı, Nujol kullanılmakta olsa da bu çalışmada bağlayıcı sıvı türü olarak Tablo 1'de görülebileceği gibi, *o*-NPOE (KPE1) dışında BEHA (KPE6), BEHS (KPE7), BEHF (KPE8) olmak üzere üç farklı plastikleştiricinin kullanılması, DÇA'yı değiştirmeyen Nernstian'a en yakın eğimi veren plastikleştiricinin *o*-NPOE olduğu görüldü. Bu nedenle, geliştirilen tiyosiyanat-seçici elektrodun pasta bileşiminde de karar verilen uygun bağlayıcı sıvının *o*-NPOE olması çalışmanın, KPE'lerin üretiminde plastikleştirici kullanımıyla ilgili başka bir örnek olarak literatüre katkı sağlayabileceği söylenebilir [20,21,57].

3.1.3. İletkenlik artırıcı türü ve miktarının etkisi

Elektrodun yüzey bileşenlerine lipofilik katkı maddelerinin dahil edilmesinin ohmik direnci azalttığı, analit çözeltisi-elektrot arayüzünde iyon değişim kinetiğini katalize ettiği ve diğer iyonların girişimini azaltarak elektrodun Nernstian cevabını iyileştirdiği belirtilmiştir [60]. %40 iyonofor ve yeterince *o*-NPOE içeren KPE4'ün eğimi $1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ moldm⁻³ derişim aralığında Nernstian'a yakın bulunduğundan, iyonofor miktarı sabit tutularak literatürdeki çalışmalarda belirtilen iyonoforun mol

sayısının %60'ı oranında lipofilik katkı maddesinin karbon pasta bileşimine eklenmesine karar verildi [46,61]. Elektrot KPE4'ün hem Nernst eğimi hem de DÇA dikkate alınarak performansı, üç farklı lipofilik katkı maddesiyle hazırlanan, THATFB'li (KPE8), TBATFB'li (KPE9) ve TFFTFB'li (KPE10) yeni elektrotlarla karşılaştırıldı. Bu elektrotlardan KPE9 ve KPE10 için aynı DÇA'da eğimler daha düşük bulunurken KPE8'in on kat daha geniş ($1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M) derişim aralığında ve KPE4 gibi Nernstian'a yakın cevap verdiği gözlemlendi. THATFB'li KPE8 elektrodundaki bu olumlu gelişmeyle, tiyosiyanat duyarlılığını artırmak için denenecek nanokompozit bileşiminde %40 iyonofor ve onun mol sayısının %60'ı kadar lipofilik katkı maddesi sabit tutuldu. TFFTFB kullanımının DÇA'yı genişletmiş olmasının yapısındaki anyonik grubun iyonofordaki halojenlerle yer değiştirmesi sonucunda oluşan yeni kompleks yapısıyla SCN'nin daha kolay ve tersinir şekilde etkileşiminden kaynaklandığı düşünülebilir [20,21]. Bu nedenle, karşılaştırma amacıyla iyonofor olmadan TFFTFB ile hazırlanan KPE16'nın potansiyometrik cevabı incelendiğinde, üç hafta süreyle $1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M derişim aralığında 48,6 mV/pSCN'lik duyarlılık göstermesi, iyonoforla birlikte kullanıldıklarında sinerjik etki göstererek hem duyarlılığın artmasına hem de R^2 değeri bire daha yakın olacak şekilde DÇA'nın genişlemiş olmasına katkıda bulunduğu şeklinde yorumlandı.

Yüksek adsorpsiyon kapasitesi, termal ve elektriksel özellikleriyle birim kütle başına yüksek yüzey/hacim oranı gibi çeşitli avantajlarından dolayı herhangi bir analite duyarlı yüzey hazırlanmasında yararlanılan bir bileşen olarak nanomalzemeler de literatürde kullanılmaya başlanmıştır [38, 62, 63]. KPE4'e göre DÇA'sı on kat geniş ancak eğimi biraz daha düşük ($56,1 \pm 1,8$ mV/pSCN) bulunan KPE8 elektrodunun, tiyosiyanat duyarlılığını nanomalzeme kullanımının etkisini araştırmak için üçer mg Al_2O_3 (KPE11), Sn_2O_3 (KPE12) ve Co_3O_4 (KPE14) NP'lerin pasta yapımına dahil edilmesiyle üç farklı nanokompozit elektrot oluşturuldu. Karbon pasta bileşiminde Co_3O_4 NP içeren KPE14 elektrodunun çalışma aralığı KPE8, KPE11 ve KPE12 elektrotlarınıninkine aynı olmasına rağmen daha yüksek Nernstian eğim ($59,7 \pm 0,6$ mV/pSCN) ve R^2 değerinin bire en yakın olması bakımından yüksek tekrarlanabilirlikle cevap verdiği gözlemlendi. Nanokompozit elektrot olmayan KPE8 ile karşılaştırıldığında, MONP'lerin KPE14 elektrodunun DÇA'ya katkı sağlamadığı ancak potansiyel ölçümlerinde tekrarlanabilirliği ve duyarlılığı artırmış olması nedeniyle miktarının da etkili olabileceği düşünüldü. Bu amaçla, azalan ve artan yüzdelerde Co_3O_4 NP içerecek şekilde hazırlanan KPE13 ve KPE15 elektrotlarının R^2 değerlerinin belirgin olarak birden uzaklaşmalarının pasta bileşiminde değişen grafit miktarından kaynaklanabileceği düşünülerek optimum MONP miktarı olarak %10 seçildi.

3.1.4. Nanomalzeme türünün ve miktarının etkisi

Tablo 1. Karbon pasta bileşiminin elektrodun performans özellikleri üzerindeki etkisi

Elektrot ismi ^b	Karbon pasta bileşimi, % (w/w) ^a				Plastikleştirici, ^c	Performans özelliği		
	İyonofor	Grafit	İletkenlik Artırıcı	NP		Eğim, ^d (mV/pSCN)	DÇA (mol d^{-3})	R^2 , ^e
KPE0	0	100	-	-	<i>o</i> -NPOE	18,3±3,3	$1,0 \times 10^{-4}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	0,9371
KPE1	10	90	-	-	<i>o</i> -NPOE	51,2±2,6	$1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	0,9772
KPE2	20	80	-	-	<i>o</i> -NPOE	55,7±3,7	$1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	0,9792
KPE3	30	70	-	-	<i>o</i> -NPOE	54,4±2,4	$1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	0,9607
KPE4	40	60	-	-	<i>o</i> -NPOE	59,6±3,8	$1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	0,9814
KPE5	40	60	-	-	BEHA	10,2±1,6	$1,0 \times 10^{-4}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	0,9668
KPE6	40	60	-	-	BEHS	12,8±2,2	$1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	0,9407
KPE7	40	60	-	-	BEHF	29,1±1,6	$1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	0,9561
KPE8	40	23,3	36,7 THATFB	-	<i>o</i> -NPOE	56,1±1,8	$1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	0,9882
KPE9	40	30	30 TBATFB	-	<i>o</i> -NPOE	47,5±2,3	$1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	0,9891
KPE10	40	35	25 TFFTFB	-	<i>o</i> -NPOE	58,9±0,9	$1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	0,9843
KPE11	40	13,3	36,7 THATFB	10 Al_2O_3	<i>o</i> -NPOE	65,6±1,5	$1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	0,9784
KPE12	40	13,3	36,7 THATFB	10 Sn_2O_3	<i>o</i> -NPOE	50,8±1,8	$1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	0,9987
KPE13	40	20,0	36,7 THATFB	3,3 Co_3O_4	<i>o</i> -NPOE	57,4±1,3	$1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	0,9753
KPE14	40	13,3	36,7 THATFB	10 Co_3O_4	<i>o</i>-NPOE	59,7±0,6	$1,0 \times 10^{-6}$-$1,0 \times 10^{-1}$	0,9943
KPE15	40	6,7	36,7 THATFB	16,7 Co_3O_4	<i>o</i> -NPOE	59,7±2,9	$1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	0,9781
KPE16	0	63,3	36,7 THATFB	-	<i>o</i> -NPOE	48,6±3,6	$1,0 \times 10^{-4}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	0,9982

(^akarbon pasta katı bileşenlerin toplamı = 30 mg, ^bFarklı bileşimlerle hazırlanmış karbon pasta elektrot isimlerinin kısaltmaları, ^cBağlayıcı sıvı olarak yeterince plastikleştirici, ^d%95 GS $\bar{x} \pm ts/\sqrt{N}$ ($N=5$, $t_c=2.78$), ^eRegresyon katsayısı)

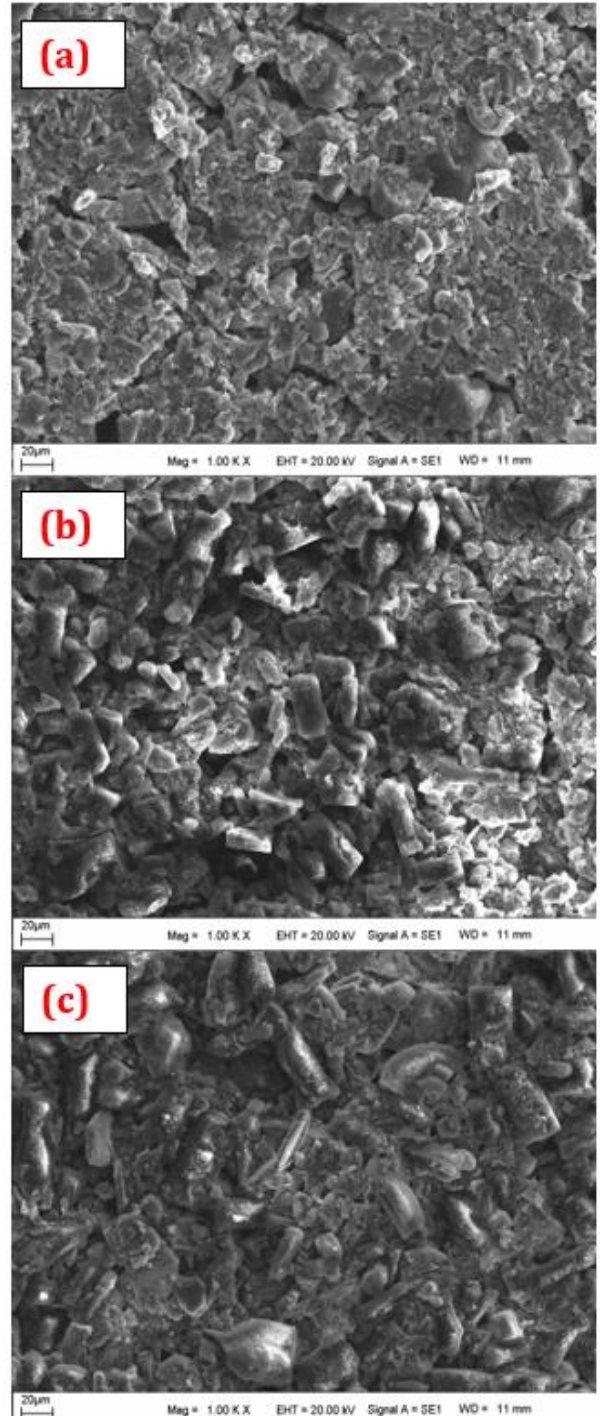
Optimizasyon çalışmaları sonucunda, MONP'lerle modifiye edilerek hazırlanan katı-temaslı nanokompozit elektrodun en iyi performans özelliklerini gösterdiği bileşimi %34,8 iyonofor, %11,6 grafit, %31,9 THATFB, %8,7 Co_3O_4 , %13,0 o-NPOE içermektedir (KPE14). Aşağıdaki SEM görüntülerinden Şekil 2(a) pürüzsüz olmayan ancak homojen dağılım gösteren plakaların olduğu iyonoforlu karbon pastaya aittir.

Şekil 2(a)'daki pasta bileşimine lipofilik katkı maddesi ve Co_3O_4 NP katıldığında gözlenen belirgin kalın dikdörtgen plakalar ve üzerlerindeki küçük beyaz noktasal yapılar önemli farklılıklar olup sırasıyla TFFTFB ve NP'ye ait oldukları söylenebilir (Şekil 2(b)). Ayrıca, Şekil 2(a) ve 2(b)'de gözlenen ince çubuksu yapıların Şekil 2(c)'de gözlenmeyişi, bu yapıların iyonofora ait olabileceğini düşündürdü.

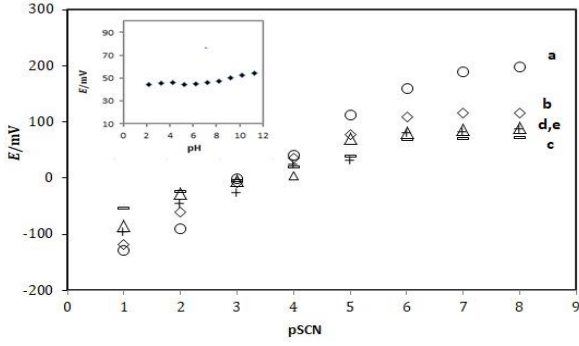
3.2. Çalışma koşullarının etkisi

Katı-temaslı nanokompozit elektrot KPE14'e çalışma koşullarının etkisi araştırılırken ilk olarak pH'nın etkisi incelendi. İyonoforun (paladyum (II) kompleksinin) asidik ve bazik ortamlarda yapısında bir değişiklik meydana gelip gelmediğinin anlaşılması için $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl varlığında pH'sı 2,0-11,0 aralığında değiştirilen BR tampon çözeltilerinde kaydedilen potansiyellerle KPE14 elektrodunun E-pH grafikleri çizildi (Şekil 3).

Elektrodun potansiyel cevabında 2,0-7,0 pH aralığında bir değişiklik olmazken pH 8,0-10,0 arasındaki bazik kısımda gözlenen potansiyel değişiminin ise ihmal edilebilir olduğu görüldü. Bu durum, iyonoforun pH 2,0-7,0 aralığında sulu ortamda kararlılığını koruduğu şeklinde yorumlanabilir. Elektrodun bu aralıktaki optimum çalışma pH'sını seçmek için farklı tampon çözeltilerinde (MES: 4-morfolinetansülfonik asit; TRİS: tris(hidroksimetil) aminometan hidroklorür) pH 4,0-7,0'da çalışıldı. $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl içeren çözeltilerde E-pSCN grafikleri oluşturuldu (Şekil 3). Kalibrasyon grafiklerinin eğimleriyle ilgili DÇA'ları karşılaştırıldı. KPE14, pH 4,0'da ($59,7 \pm 0,6 \text{ mV/pSCN}$) Nernstian eğime sahipken pH 5,0'da ($45,4 \pm 1,4 \text{ mV/pSCN}$), pH 6,0'da ($35,7 \pm 0,8 \text{ mV/pSCN}$) ve pH 7,0'da Nernstian altı cevap gösterdiği ($23 \pm 1,4 \text{ mV/pSCN}$) söylenebilir. Şekil 3' de görüldüğü gibi, pH 4,0' da en geniş çalışma aralığı ($1,0 \times 10^{-6} - 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$), en yüksek Nernst eğimi ($59,7 \pm 0,6 \text{ mV/pSCN}$) ve R^2 değeri 0,9943 olarak bulundu. Sonuç olarak, tiyosiyanat-seçici KPE14 nanokompozit elektrodunun optimum çalışma pH'sının 4,0 olduğu kabul edildi.



Şekil 2. Optimum miktarlara sahip bileşenleri içeren karbon pasta yüzeylerine ait SEM görüntüleri (a) iyonofor, plastikleştirici, grafit, (b) KPE14 bileşimi (c) iyonoforsuz KPE14 bileşimi



Şekil 3. KPE14'ün farklı pH'larda kalibrasyon eğrileri (a) 4,0 (asetik asit/asetat); (b) 5,0 (MES); (c) 6,0 (MES); (d) 7,0 (TRİS) (e) 8,0 (TRİS) içteki: pH 2,0-11,0 aralığında tiyosiyanat içermeyen BR tampon çözeltilerinde KPE14'ün potansiyometrik cevabına pH'nın etkisi)

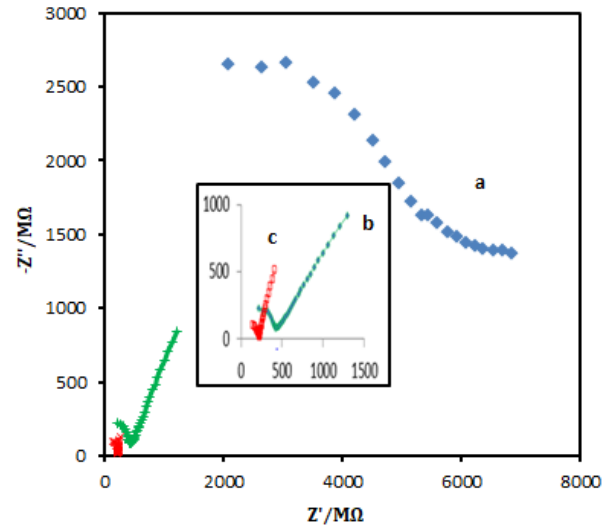
Optimum tiyosiyanat-seçici KPE14, pH 4,0'da her seferinde $1,0 \times 10^{-8}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ mol dm^{-3} NaSCN kalibrasyon çözeltilerinde potansiyel cevabı ölçülmeden önce saf suda, $1,0 \times 10^{-5}$, $1,0 \times 10^{-4}$ ve $1,0 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} NaSCN çözeltisinde 1 saat şartlandırıldı. Kalibrasyon eğrilerinin eğimlerine ve elektrodun çalışma aralıklarına göre en uygun sonuç, elektrodun daha düşük derişimde ($1,0 \times 10^{-6}$ mol dm^{-3}) duyarlılık göstermesini sağlayan $1,0 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3} analit çözeltisinde şartlandırılmasıyla elde edildi.

Her kullanım öncesinde şartlandırılması gereken elektrodun performansına $1,0 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3} analit çözeltisiyle temas süresinin etkisini incelemek için KPE14 elektrodu, hiç şartlandırmadan daha sonra farklı süreler boyunca (30 ve 45 dak.) çözeltide bekletildikten sonra hücre potansiyelleri ölçüldü. Bulunan eğim değerleri şartlandırma olmadan 69,13 mV/pSCN iken, 30 ve 45 dakikalık beklemler için sırasıyla 64,0 mV/pSCN ve 60,8 mV/pSCN olarak bulundu. Nernstian'a yakın en iyi eğim ve R^2 değeri 45 dakikalık koşullandırma esnasında gözlemlendiğinden çalışmadan önce mutlaka 45 dakika şartlandırılarak deneyler gerçekleştirildi.

3.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi

EES, potansiyometrik iyon-seçici elektrotlar için elektrot yüzeyinin karakterizasyonu ve iletkenliği hakkında bilgi sağlayan bir yöntemdir [63,64]. KPE14'ün nanokompozit yüzey bileşimindeki iyonofor ile tiyosiyanat arasındaki etkileşimi desteklemek ve katı-temaslı elektrot yüzeyinin iletkenliğinde meydana gelen değişiklikleri gözlemek için $0,1$ mol dm^{-3} NaCl içeren asetik asit/asetat tamponunda çeşitli tiyosiyanat çözeltilerinde ($1,0 \times 10^{-6}$, $1,0 \times 10^{-4}$, $1,0 \times 10^{-2}$ mol dm^{-3}) elde edilen Nyquist eğrileri değerlendirildi (Şekil 4, Şekil 5). Elektrotlar için yüksek frekanslarda tamamlanamayan yarı dairesel eğriler gözlemlendi. Şekil 4 (a)'da $0,1$ mol dm^{-3} NaCl olacak şekilde pH 4,0 asetik asit/asetat tamponunda hazırlanan $1,0 \times 10^{-2}$ mol dm^{-3} NaSCN çözeltisine daldırılan ve sadece grafit ve bağlayıcı sıvı içeren karbon pasta

elektrodun direncinin ne kadar yüksek olduğu görülmektedir. Pasta bileşimine sırasıyla iyonofor (Şekil 4(b)) ve Co_3O_4 NP katılması (Şekil 4(c)) sonucunda elektrodun direncinin önemli derecede düştüğü ve yüzey iletkenliğinin arttığı anlaşılmaktadır. Bu durum, hem iyonoforun çözeltideki tiyosiyanat iyonlarıyla etkileşiminin gerçekleşmiş olduğunun ve iyon-seçici yüzeyin potansiyometrik cevap mekanizmasını desteklediğinin göstergesidir. Hem de, beklenildiği gibi KPE14 yüzey bileşiminde nanopartiküllerin varlığının, elektrot yüzeyinin direncini azaltarak daha hızlı kütle transferi sağlamasına katkıda bulunduğu şeklinde yorumlanabilir. Ayrıca, Şekil 5'de tiyosiyanat derişimi arttıkça yarı dairesel kısımların alt alta gelerek, elektrot yüzeyinin direncinin düştüğü görülmektedir. İyonoforla analit arasında artan etkileşim sonucu yüzeyde analit iyonlarının varlığı bir taraftan iletkenliğin artışı diğer taraftan da elektrodun yüksek tiyosiyanat duyarlılığını desteklemektedir.



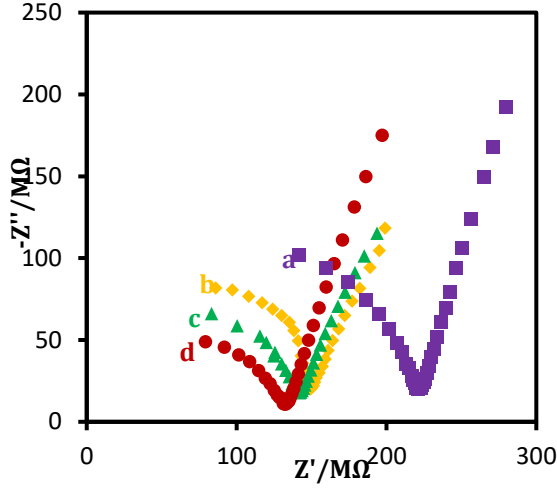
Şekil 4. Farklı yüzey bileşimlerinde hazırlanan elektrotların $0,1$ mol dm^{-3} NaCl'li pH 4,0 ortamında $1,0 \times 10^{-2}$ mol dm^{-3} NaSCN'de elde edilen Nyquist eğrileri (a) iyonoforsuz ve nanopartikülsüz (b) iyonoforlu ve nanopartikülsüz (c) iyonofor ve nanopartikül içeren KPE14

3.4. Çalışma aralığı, eğim, gözlenebilme sınırı

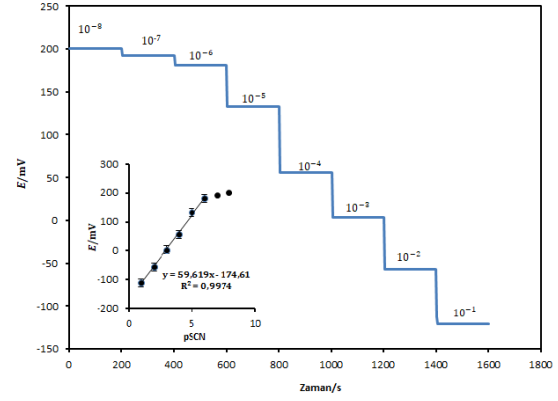
KPE14'ün eğimi ve doğrusal çalışma aralığı iki şekilde belirlendi. pH 4,0'da tiyosiyanat içeren çözeltilerdeki kronopotansiyometrik ($E-t$) verilerden elde edilen kalibrasyon eğrileri kullanılarak Şekil 6'daki iç grafik elde edildi. Hata çubuklarıyla birlikte verilen $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ mol dm^{-3} çalışma aralığına sahip bu eğride Co_3O_4 NP'lerin dahil edilmesiyle hazırlanan KPE14'ün eğimi üç tekrar için $59,6 \pm 1,57$ mV/pSCN olarak hesaplandı. Bu değer, aynı çalışma aralığı için Şekil 3(a)'da verilen ve pH-iyon metreden kaydedilen potansiyel değerleriyle çizilen kalibrasyon

eğrilerinin eğim ortalamasıyla ($59,7 \pm 0,6 \text{ mV/pSCN}$, $N:15$) çok uyumlu olduğu görüldü.

KPE14'ün gözlenebilme (LOD) ve alt tayin sınırları (LOQ) için, literatürde bildirilen IUPAC tavsiyelerine uygun olarak hesap yapıldı [65, 66]. LOD'si literatürdeki $\text{LOD}=3S/\text{eğim}$ denklemine göre hesaplanarak $1,4 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ bulunurken; LOQ, değeri $\text{LOQ}=10S/\text{eğim}$ denklemine göre $4,7 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ olarak hesaplandı. Burada S , KPE14'ün kalibrasyon eğrilerinde iki doğrusal kısım için kesişme noktalarının standart sapmasıdır.



Şekil 5. KPE14 için $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl içeren pH 4,0 tampon ortamında NaSCN çözeltilerinde Nyquist eğrileri (a) 0, (b) $1,0 \times 10^{-6}$ (c) $1,0 \times 10^{-4}$ ve (d) $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$



Şekil 6. KPE 14 elektrodunun pH 4,0' da $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl' li ortamda NaSCN eklemeleriyle elde edilen potansiyel-zaman grafiği (içteki grafik, kronopotansiyometrik verilerle çizilmiş kalibrasyon eğrisi, $N=3$)

3.5. Cevap süresi ve ömrü

Analitik amaçlarla kullanılan iyon-seçici elektrotların kısa cevap süresine sahip olması istenen bir özelliktir. Elektrodun cevap süresinin belirlenmesinde, kronopotansiyometrik $E-t$ grafiğinden (Şekil 6) yararlanıldı. Şekilde görüldüğü gibi, ardışık ilavelerden sonra elektrodun 5s kadar kısa bir sürede dengeye geldiği gözlemlendi. Elde edilen sonuçlar ışığında oluşturulan tiyosiyanat-seçici karbon pasta nanokompozit elektrodun cevap süresinin, Tablo 2'de verilen ve bildiğimiz kadarıyla literatürdeki tek potansiyometrik tiyosiyanat-seçici KPE çalışması olanla aynı sürede olup PVC membran elektrotlardan daha iyi olduğu açıktır [48-53]. KPE14'ün ömrünü belirlemek için elektrot $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ NaSCN içinde şartlandırılarak günde en az iki kez hücre potansiyeli ölçülerek eğiminde değişim olup olmadığı gözlemlendi. Her gün için çizilen kalibrasyon eğrilerinin eğimlerinde ölçülebilir bir değişikliğe yol açan önemli bir sapma olmadığı görüldü. Bunun sonucunda önerilen elektrodun 2 aydan fazla süre kararlı kaldığı söylenebilir.

Tablo 2. Tiyosiyanat-seçici bazı karbon pasta ve PVC membran elektrotların bileşimleri ve performans özelliklerinin karşılaştırılması

İyonofor	Karbon Pasta/PVC membran Bileşimi	Eğim, mv/pSCN	DÇA, M	LOD ^b , M	Cevap Süresi	Çalışma pH aralığı	Ömrü	Kaynak
(Ia)	KPE-I: %6 AgSD, %52 <i>o</i> -NPOE, %40,5 grafit, %2,5 CPC	$63,2 \pm 0,7$	$1,5 \times 10^{-5}$ – $1,09 \times 10^{-2}$	$8,7 \times 10^{-6}$	5 s	5-9		[47]
(Ib)	KPE-II: %7 CuSD ₂ , %53 <i>o</i> -NPOE, %37 grafit, %3 CPC	$60,6 \pm 0,6$	$1,82 \times 10^{-6}$ – $1,17 \times 10^{-2}$	$6,9 \times 10^{-7}$	5 s			
(Ic)	KPE-III: %6 FeSD ₃ ; %40,5 grafit tozu; %52 <i>o</i> -NPOE, %2,5 CPC	$60,6 \pm 0,4$	$9,33 \times 10^{-6}$ – $1,86 \times 10^{-2}$	$2,1 \times 10^{-6}$	5 s			
(II)	%5,1 iyonofor, %28,9 PVC, %65 <i>o</i> -NPOE	$59,5 \pm 0,5$	$1,0 \times 10^{-7}$ – $9,0 \times 10^{-1}$	$5,5 \times 10^{-7}$	<15 s	5-9	3 ay	[48]
(IIIa)	%10 iyonofor, %30 PVC, %60 BEHP, %2 TOMAC	59,1	$1,0 \times 10^{-1}$ – $1,0 \times 10^{-6}$	5×10^{-7}	20 s	5-9	>1 ay	[49]

(IIIb)	%10 iyonofor, %30 PVC, %60 BEHP,	55,2	$1,0 \times 10^{-1}$ – $1,0 \times 10^{-6}$	5×10^{-7}	20 s	5-9	>1 ay	
(IV)	%1 iyonofor, %66 DBS, %33 PVC	52-56	$9,33 \times 10^{-5}$ – $1,86 \times 10^{-3}$	-	<60 s	5,5	-	[50]
(V)	%6 iyonofor, %32 PVC, %60 DOP, %2 TOMAC	56,5±1,1	$1,0 \times 10^{-1}$ – $1,0 \times 10^{-6}$	$7,0 \times 10^{-7}$	5-15s	3,5–8,5	3 ay	[51]
(VI)	%1,5 iyonofor, %65 DOP, %33 PVC, %0,5 TDMAC	58,3±0,1	$1,0 \times 10^{-2}$ – $1,0 \times 10^{-6}$	5×10^{-6}	10-20 s	2-8	8 hafta	[54]
(VII)	%5 iyonofor, %31 PVC, %64 DOP	57,6±1,1	$1,0 \times 10^{-7}$ – $1,0 \times 10^{-1}$	5×10^{-7}	≤20 s	3,8–9,2	~6 hafta	[55]
Pd(II) kompleksi^a	KPE14: %34,8 iyonofor, %11,6 grafit, %31,9 THATFB, %8,7 Co ₃ O ₄ , %13,0 o-NPOE	59,7±0,6	$1,0 \times 10^{-6}$ – $1,0 \times 10^{-1}$	$1,4 \times 10^{-8}$	≤5 s	2-7	≥ 2 ay	Bu çalışma

^aÇalışma için belirlenen bileşenlerin kütleleri sabit tutularak yeterince plastikleştiriciyle birlikte toplam karbon pasta kütlesi=34,5 mg ^bLOD: Gözlenebilirlik sınırı; Ia: AgSD: Ag(I) sulfadimidin Ib:CuSD2: Cu(II) sulfadimidin Ic: FeSD3: Fe(III) sulfadimidin, CPC: setilpiridinyum klorür DOP: Dioktil ftalat, DBS: Dibutil sebakat, TDMAC: Tridodesilmetilamonyum klorür, TOMAC: Trioktilmetilamonyum klorür

3.6. Seçicilik katsayıları

Elektrodun hangi iyonu tercih ettiği ve hangi iyonların ölçüme müdahale etme olasılığının daha yüksek olduğunu gösteren bir ölçüt olan seçicilik katsayısı, İSE için gerçek numune analizlerine geçmeden önce elektrodun uygulanabilirliği açısından önemli bir faktördür. Farklı matris ortamlarındaki türler, potansiyometrik olarak tayin edilirken elektrodun seçiciliği bozucuların bertaraf edilmesi açısından katkı sağlamaktadır. Bu amaçla asetat, perklorat, bromür, iyodür, salisilat, florür, klorür, sitrat, nitrat, karbonat, sülfid, kromat, nitrit varlığında KPE14'ün potansiyometrik cevabı ölçülüp, ayrı çözelti yöntemi kullanılarak seçicilik katsayıları ($\log K_{SCN,X}^{pot}$: X bozucu etki eden iyondur) belirlendi.

Ayrı çözelti yöntemi kullanılarak seçicilik katsayıları belirlendi ($\log K_{SCN,X}^{pot}$: X bozucu etki eden iyondur). Tablo 3' teki verilere göre KPE14' ün seçicilik sırası karbonat> salisilat> perklorat> iyodür> klorür> nitrat> nitrit> sülfid> bromür> asetat> florür olarak bulunmuştur. Tablo 3 ile ilgili olarak, elektroduna karbonat, salisilat, iyodür ve perklorat anyonlarının girişim yaptığı, diğer anyonların çoğunun önemli bir müdahale etkisi yok denecek kadar az olduğu görüldü.

3.7. Tekrarlanabilirlik ve yeniden üretilebilirlik

KPE14 için tekrarlanabilirliğin bir elektrotla ve yeniden üretilebilirliğin beş ayrı elektrotla art arda yapılan potansiyel ölçümlerinde, her biri için beşer kalibrasyon eğrisinden belirlenen eğimlerin standart sapması hesaplandı.

Bu değerlerin %5 'ten az bulunması tekrarlanabilirliğin ve yeniden üretilebilirliğin yüksek olduğunu gösterdi.

Tablo 3. Tiyosiyanat-seçici nanokompozit elektrot için hesaplanan seçicilik katsayıları

Bozucu anyon	$\log K_{SCN,X}^{pot}$	Bozucu anyon	$\log K_{SCN,X}^{pot}$
CO ₃ ²⁻	-0,3	NO ₂ ⁻	-2,4
Salisilat	-1,1	SO ₃ ²⁻	-2,7
ClO ₄ ⁻	-1,3	Br ⁻	-3,8
I ⁻	-1,3	CH ₃ COO ⁻	-5,6
Cl ⁻	-1,8	F ⁻	-5,9

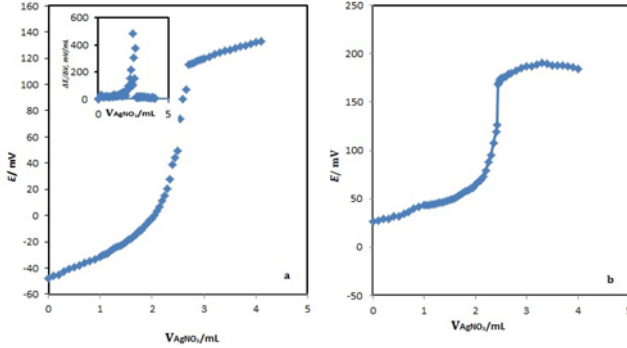
3.8. Analitik uygulama

İçerisinde eritromisin tiyosiyanat bulunan bir antibiyotik olan veteriner ilacı hayvanlarda, özellikle tavuk ve hindi gibi kuşlarda ağızdan verilerek tedavi edici olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle, çalışmada ilaç örneği olarak kullanıldı.

Geliştirilen KPE14 nanokompozit elektrodun analitik uygulanabilirliği iki farklı şekilde gösterildi. Birincisinde, standart NaSCN çözeltisi ikincisinde, veteriner ilacındaki tiyosiyanat içeriğini analiz etmek için hazırlanan örnek çözeltisi standart AgNO₃ ile titre edildi. Her analiz beş tekrar yapılarak S şeklindeki titrasyon eğrilerine bir örnek Şekil 7' de, iç grafikte yer alan birinci türev eğrisiyle birlikte verildi.

Titrasyon eğrilerinin dönüm noktası civarındaki gözlenebilir sıçramalar KPE14'ün gerçek numunelerde tiyosiyanatın potansiyometrik

tayininde uygulanabileceğini gösterdi. Tablo 4' teki veriler, belirli miktarda alınan ilaç numunesi çözeltisinin standart AgNO_3 çözeltisi ile titre edilmesi sonucunda hesaplanan tiyosiyanat miktarları olup geri kazanım değerleri ile birlikte verildi.



Şekil 7. KPE14 elektrotu kullanılarak pH 4.0'da $2,0 \times 10^{-2}$ mol dm^{-3} standart AgNO_3 çözeltisiyle elde edilen titrasyon eğrileri (a) $1,0 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} NaSCN çözeltisinde (iç grafik eğrinin 1. türevidir) ve (b) veteriner ilaç numunesi çözeltisinde

Hesaplanan geri kazanım değerlerinin %100'e yakın olduğu tespit edildi. Aynı zamanda deneysel t değeri (t_d), t testi uygulanarak %95 GS'de kritik t değeri ($t_k=2,57$) 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. Sonuç olarak, önerilen bu elektrot, tiyosiyanatın potansiyometrik tayini amacıyla ilaçlarda kullanılabilir.

Tablo 4. Gerçek numunede tiyosiyanatın potansiyometrik tayini ve geri kazanım değerleri (a %95 GS'de $N = 6$, $t_k = 2,57$)

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

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, ilk kez iyonofor olarak diklorobis (metildifenilfosfin) paladyum (II) kompleksinin kullanıldığı ve bu durum bilgimiz dahilinde potansiyometrik tiyosiyanat-seçici elektrotlar arasında hiç rastlanmayan katı-temaslı

nanokompozit elektrot olarak bir ilk olup yeni bir karbon pasta elektrot olduğunu göstermektedir. Elektrodun performansını artırmak için farklı metaloksit nanopartiküllerin eklenmesi sırasında Co_3O_4 NP ile hazırlanan KPE14 elektrotu için elde edilen kalibrasyon eğrilerinin çalışma aralığı aynı kalırken ($1,0 \times 10^{-1}$ - $1,0 \times 10^{-6}$) eğiminin NP'siz KPE8'e göre $56,1 \pm 1,8$ mV/pSCN'den $59,7 \pm 0,6$ mV/pSCN'ye artmasına katkı sağladığı açıktır. Ayrıca, R^2 değerinin bire yaklaşmasıyla daha tekrarlanabilir potansiyel ölçümlerinin elde edilmesiyle, literatürde sunulan diğer elektrotlarla karşılaştırıldığında daha kısa cevap süresine ve daha uzun kullanım süresine sahip olmasına katkı sağladığı düşünülmektedir [48-51,54,55].

Önerilen optimum elektrodun seçicilik performansı incelendiğinde, daha düşük derişimlerde karbonat, salisilat, iyodür ve perklorat içeren veya bunların bulunmadığı veteriner ilaç örneği gibi gerçek numunelerde düşük miktarda tiyosiyanat içeriğinin potansiyometrik tayini için indikatör elektrot olarak tatmin edici sonuçlar verebileceği görülmektedir. IUPAC önerisine göre hesaplanan LOD değerinin ($1,4 \times 10^{-8}$ mol dm^{-3}), Tablo 2'de verilen bazı PVC membran ve KPE'lerinkilerle karşılaştırıldığında en düşük bulunması da bu sonucu desteklemektedir.

Nanomateriyal içeren tiyosiyanat-seçici KPE çalışmalarının yok denecek kadar az olması, çalışmanın, modifiye edilmiş yeni tiyosiyanat-seçici karbon pasta elektrotlarının geliştirilmesinde nanomateriyallerin kullanımıyla ilgili literatüre değerli bir katkı sağlayacaktır.

Teşekkürler

Bu çalışmanın yürütülmesi sırasında malzeme desteği sağlayan İnönü Üniversitesi BAP FDK-2022-2949 nolu proje ile Ankara Üniversitesi BAP FYL-2024-3282 nolu proje için Bilimsel Araştırma Projesi Koordinatörlüklerine ve çalışmalarımızı yapabilmemiz için laboratuvarlarını kullanma imkanı sunan Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'ne teşekkür ederiz.

Kaynakça

- [1] Reboiras, M. D. 1996. Electrochemical properties of cellulosic ion-exchange membranes III. Application to ion-selective electrodes. Journal of membrane science, 114(1), 105-113.
- [2] Zahirakha, A. V., Smolenkov, A. D., Shpigun, O. A. 2016. Preparation and chromatographic performance of polymer-based anion exchangers for ion chromatography: A review. Analytica chimica acta, 904, 33-50.
- [3] Rutz, C., Schmolke, L., Gvilava, V., Janiak, C. 2017. Anion analysis of ionic liquids and ionic liquid

- purity assessment by ion chromatography. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 643(1), 130-135.
- [4] Yang, J., Cao, Y., Zhang, N. 2020. Spectrophotometric method for superoxide anion radical detection in a visible light (400–780 nm) system. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 239, 118556.
- [5] Liang, CF Huang, N Mohanty, RM Kurakalva 2008. A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO-C-Chemosphere, 73(9):1540-1543.
- [6] Gong B, Gong G., Fluorimetric method for the determination of thiocyanate with 2',7'-dichlorofluorescein and iodine 1999. *Anal. Chim. Acta* Volume 394, Issues 2–3, Pages 171-175.
- [7] Ozoemena, K. I., Nyokong, T. 2005. Surface electrochemistry of iron phthalocyanine axially ligated to 4-mercaptopyridine self-assembled monolayers at gold electrode: Applications to electrocatalytic oxidation and detection of thiocyanate. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 579(2), 283-289.
- [8] Hein, R., Beer, P. D., Davis, J. J. 2020. Electrochemical anion sensing: supramolecular approaches. *Chemical reviews*, 120(3), 1888-1935.
- [9] Titretir, S., Erdoğan, G., Karagözler, A. E. 2006. Determination of iodide ions at poly (3-methylthiophene)-modified electrode by differential pulse stripping voltammetry. *Journal of Analytical Chemistry*, 61, 592-595.
- [10] Pagliano, E., Campanella, B., D'Ulivo, A., Mester, Z. 2018. Derivatization chemistries for the determination of inorganic anions and structurally related compounds by gas chromatography-a review. *Analytica chimica acta*, 1025, 12-40.
- [11] Lin, F. M., Wu, H. L., Kou, H. S., Lin, S. J. 2003. Highly sensitive analysis of iodide anion in seaweed as pentafluorophenoxyethyl derivative by capillary gas chromatography. *Journal of agricultural and food chemistry*, 51(4), 867-870.
- [12] Martinez-Manez, R., Sancenon, F. 2003. Fluorogenic and chromogenic chemosensors and reagents for anions. *Chemical reviews*, 103(11), 4419-4476.
- [13] Işıldak, O., Yıldız, I. 2023. Highly selective potentiometric determination of nitrate ions using silver bisdiethyldithiocarbamate based membrane electrodes. *Electrochimica Acta*, 459, 142587.
- [14] Manandhar, S., Yrjänä, V., Leito, I., Bobacka, J. 2024. Determination of benzoate in cranberry and lingonberry by using a solid-contact benzoate-selective electrode. *Talanta*, 274, 125996.
- [15] Ayanoglu, M. N., 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.
- [16] Ertürün, H. E. K., Özel, A. D., Ayanoglu, M. N., Şahin, Ö., Yılmaz, M. 2017. A calix [4] arene derivative-doped perchlorate-selective membrane electrodes with/without multi-walled carbon nanotubes. *Ionics*, 23, 917-927.
- [17] Karimipour, G., Gharaghani, S., Ahmadpour, R. 2012. Bis (trans-cinnamaldehyde)-1, 3-propanediimine) mercury (II) chloride, [Hg (BPPPB) Cl 2] as Carrier for Construction of Iodide Selective Electrode. *Journal of Chemistry*, 9, 2565-2574.
- [18] El-Kosasy, A. M., Rahman, M. H. A., Abdelaal, S. H. 2019. Graphene nanoplatelets in potentiometry: A nanocomposite carbon paste and PVC based membrane sensors for analysis of Vilazodone HCl in plasma and milk samples. *Talanta*, 193, 9-14.
- [19] El-Sanafery, S. S., Abbas, A. A., Mohamed, G. G. 2022. Chemical modified carbon paste electrode for potentiometric determination of Mo (VI) and its application in food analysis and agriculture fertilizers. *Electroanalysis*, 34(5), 872-882.
- [20] 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.
- [21] Muratoğlu, S., Ertürün, H. E. K., Özel, A. D., 2018. Paladyum Komplekslerine Dayalı İyodür-Seçici Karbon Pasta Elektrot Hazırlanması. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 22(1), 237-246.
- [22] Bakker, E., Pretsch, E. 2005. Potentiometric sensors for trace-level analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 24(3), 199-207.
- [23] Ghaedi, H., Afkhami, A., Madrakian, T., & Soltani-Felehgari, F. 2016. Construction of novel sensitive electrochemical sensor for electro-oxidation and determination of citalopram based on zinc oxide nanoparticles and multi-walled carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering: C*, 59, 847-854.
- [24] Gautam, V., Srivastava, A., Singh, K. P., Yadav, V. L. 2017. Preparation and characterization of

- polyaniline, multiwall carbon nanotubes, and starch bionanocomposite material for potential bioanalytical applications. *Polymer Composites*, 38(3), 496-506.
- [25] Abdallah, N. A. 2021. Novel Potentiometric Solid-Contact Electrode for the determination of Fe²⁺ ions via MWCNTs-Gemifloxacin composite. *Electroanalysis*, 33(5), 1283-1289.
- [26] Atta, N. F., Galal, A., El-Ads, E. H., Hassan, S. H. 2019. Cobalt oxide nanoparticles/graphene/ionic liquid crystal modified carbon paste electrochemical sensor for ultra-sensitive determination of a narcotic drug. *Advanced Pharmaceutical Bulletin*, 9(1), 110-121.
- [27] Afkhami, A., Shirzadmehr, A., Madrakian, T. 2014. Improvement in performance of a hyoscine butylbromide potentiometric sensor using a new nanocomposite carbon paste: a comparison study with polymeric membrane sensor. *Ionics*, 20, 1145-1154.
- [28] Alizadeh, T., Zargr, F. 2020. Highly selective and sensitive iodide sensor based on carbon paste electrode modified with nanosized sulfate-doped α -Fe₂O₃. *Materials Chemistry and Physics*, 240, 122118.
- [29] Mazloun-Ardakani, M., Beitollahi, H., Amini, M. K., Mirkhalaf, F., Abdollahi-Alibeik, M. 2010. New strategy for simultaneous and selective voltammetric determination of norepinephrine, acetaminophen and folic acid using ZrO₂ nanoparticles-modified carbon paste electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 151(1), 243-249.
- [30] Afkhami, A., Soltani-Felehgari, F., Madrakian, T. 2013. Gold nanoparticles modified carbon paste electrode as an efficient electrochemical sensor for rapid and sensitive determination of cefixime in urine and pharmaceutical samples. *Electrochimica acta*, 103, 125-133.
- [31] Zhou, Y., Yang, L., Li, S., Dang, Y. 2017. A novel electrochemical sensor for highly sensitive detection of bisphenol A based on the hydrothermal synthesized Na-doped WO₃ nanorods. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 245, 238-246.
- [32] Savari, Z., Soltanian, S., Noorbakhsh, A., Salimi, A., Najafi, M., Servati, P. 2013. High sensitivity amperometric and voltammetric determination of persulfate with neutral red/nickel oxide nanowires modified carbon paste electrodes. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 176, 335-343.
- [33] Asefa, T., Duncan, C. T., Sharma, K. K. 2009. Recent advances in nanostructured chemosensors and biosensors. *Analyst*, 134(10), 1980-1990.
- [34] Chen, S. H., Yang, Z. Y., Wu, H. L., Kou, H. S., Lin, S. J. 1996. Determination of thiocyanate anion by high-performance liquid chromatography with fluorimetric detection. *Journal of analytical toxicology*, 20(1), 38-42.
- [35] Connolly, D., Barron, L., Paull, B. 2002. Determination of urinary thiocyanate and nitrate using fast ion-interaction chromatography. *Journal of Chromatography B*, 767(1), 175-180.
- [36] Han, W. S., Hong, T. K., Lee, Y. H. 2011. Thiocyanate ion-selective solid contact electrode based on Mn complex of N, N'-bis-(4-phenylazosalicylidene)-o-phenylene diamine ionophore. *American Journal of Analytical Chemistry*, 2(06), 731-738.
- [37] Pena-Pereira, F., Lavilla, I., Bendicho, C. 2016. based analytical device for instrumental-free detection of thiocyanate in saliva as a biomarker of tobacco smoke exposure. *Talanta*, 147, 390-396.
- [38] Yang, P., Wei, W., Tao, C. 2007. Determination of trace thiocyanate with nano-silver coated multi-walled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode. *Anal. Chim. Acta*, 585(2), 331-336.
- [39] Bernabéu JA, Camacho MA 2001. Procedure to evaluate the stability during processing and storage of a medicated premix and medicated farm feed: erythromycin thiocyanate, *Journal of agricultural and food chemistry*, 49(8), 3709-3712.
- [40] Ognean, L., Chiurciu, V., Cernea, C., Trîncă, S., Oroian, R. 2011. The Evaluation of Therapeutic Doses of Erythromycin on the Main Hematological Parameters of Broiler Chickens. *Bulletin of the University of Agricultural Sciences & Veterinary Medicine Cluj-Napoca. Veterinary Medicine*, 68(1), 277-284.
- [41] Nivas, S. C., Sunde, M. L., Bird, H. R. 1967. Erythromycin Thiocyanate and the Performance of Laying Hens 1. *Poultry Science*, 46(5), 1103-1108.
- [42] Shuaib, A. C. A., Beswick, G., Tomlins, R. I. 1981. The thiocyanate ion (SCN⁻) content of eggs from hens (*Gallus domesticus*) fed on a diet containing rapeseed meal. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 32(4), 347-352.
- [43] Özalp, E. 2007. Tiyosiyanat Bellekli Polimer Sistemlerinin Hazırlanması. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 87s, Eskişehir.
- [44] Bakker, E., Bühlmann, P., Pretsch, E. 1997. Carrier-based ion-selective electrodes and bulk

- optodes. 1. General characteristics. *Chemical reviews*, 97(8), 3083-3132.
- [45] Amini, M. K., Rafi, A., Ghaedi, M., Habibi, M. H., Zohory, M. M. 2003. Bis (2-mercaptobenzoxazolato) mercury (II) and bis (2-pyridinethiolato) mercury (II) complexes as carriers for thiocyanate selective electrodes. *Microchemical journal*, 75(3), 143-150.
- [46] Schaller, U., Bakker, E., Spichiger, U. E., Pretsch, E. (1994). Ionic additives for ion-selective electrodes based on electrically charged carriers. *Analytical Chemistry*, 66(3), 391-398.
- [47] Shehab, O. R., Mansour, A. M. 2014. New thiocyanate potentiometric sensors based on sulfadimidine metal complexes: Experimental and theoretical studies. *Biosensors and Bioelectronics*, 57, 77-84.
- [48] Xu, W. J., Chai, Y. Q., Yuan, R., Liu, S. L. 2006. A novel thiocyanate-selective electrode based on a zinc-phthalocyanine complex. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 385, 926-930.
- [49] Amini, M.K., Shahrokhian, S., Tangestaninejad, S. 1999. PVC-based cobalt and manganese phthalocyanine coated graphite electrodes for determination of thiocyanate. *Analytical letters*, 32(14), 2737-2750.
- [50] Brown, D. V., Chaniotakis, N. A., Lee, I. H., Ma, S. C., Park, S. B., Meyerhoff, M. E., ... Groves, J.T. 1989. Mn (III)—porphyrin-based thiocyanate-selective membrane electrodes: Characterization and application in flow injection determination of thiocyanate in saliva. *Electroanalysis*, 1(6), 477-484.
- [51] Ardakani, M. M., Sadeghi, A., Salavati-Niasari, M. 2005. Highly selective thiocyanate membrane electrode based on butane-2, 3-dione bis (salicylhydrazonato) zinc (II) complex. *Talanta*, 66(4), 837-843.
- [52] El Aamrani, F. Z., García-Raurich, J., Sastre, A., Beyer, L., & Florido, A. 1999. PVC membranes based on silver (I)-thiourea complexes. *Analytica chimica acta*, 402(1-2), 129-135.
- [53] Xu, G., Dong, W. L., Ren, L. Y. 2012. Research and application of thiocyanate-selective electrodes based on copper (II) complex with ethylenediamine-bis-(salicylaldehyde) base as carrier. *Advanced Materials Research*, 396, 2230-2233.
- [54] Hassan, S. S., Abou Ghalia, M. H., Amr, A. G. E., Mohamed, A. H. 2003. Novel thiocyanate-selective membrane sensors based on di-, tetra-, and hexa-imidepyridine ionophores. *Analytica chimica acta*, 482(1), 9-18.
- [55] Arvand, M., Zanjanchi, M.A., Heydari, L. 2007. Novel thiocyanate-selective membrane sensor based on crown ether-cetyltrimethyl ammonium thiocyanate ion-pair as a suitable ionophore. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 122(1), 301-308.
- [56] Erden, S., Demirel, A., Memon, S., Yılmaz, M., Canel, E., Kılıç, E. 2006. Using of hydrogen ion-selective poly (vinyl chloride) membrane electrode based on calix [4] arene as thiocyanate ion-selective electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 113(1), 290-296.
- [57] Abdel-Haleem, F. M., Shehab, O. R. 2016. Comparative Study of Carbon Paste, Screen Printed, and PVC Potentiometric Sensors Based on Copper-sulphamethazine Schiff Base Complex for Determination of Iodide—Experimental and Theoretical Approaches. *Electroanalysis*, 28(4), 800-807.
- [58] Xu, W. J., Zhang, Y., Chai, Y. Q., Yuan, R. 2009. Preparation and characterization of thiocyanate-selective electrodes based on new complexes of copper (II) as neutral carriers. *Desalination*, 249(1), 139-142.
- [59] Mortazavi, K., Ghaedi, M., Montazerzohori, M., Andikaey, Z. 2011. Iodide-Selective Electrodes Based on Bis (Trans-Cinnamaldehyde) 1, 3-Propanediimine Mercury (II) Chloride [BCPHgCl₂] and Bis (Trans-Cinnamaldehyde)-1, 3-Propandiimine Cadmium (II) Chloride [BCPCdCl₂] Carriers: Influence of Multiwalled Carbon Nanotubes on the Response Performance. *International Journal of Electrochemical Science*, 6(9), 4250-4263.
- [60] Benvidi, A., Ghanbarzadeh, M.T., Mazloun-Ardakani, M. and Vafazadeh, R. 2011. Iodide-selective polymeric membrane electrode based on copper(II) bis(N-2-bromophenyl salicylidenaminato) complex. *Chin. Chem. Lett.*, 22, 1087-1090.
- [61] Eugster, R., Gehrig, P.M., Morf, W. E., Spichiger, U. E., & Simon, W. 1991. Selectivity-modifying influence of anionic sites in neutral-carrier-based membrane electrodes. *Analytical chemistry*, 63(20), 2285-2289.
- [62] Abbaspour, A., Izadyar, A. 2007. Carbon nanotube composite coated platinum electrode for detection of Cr (III) in real samples. *Talanta*, 71(2), 887-892.
- [63] Guo, J., Chai, Y., Yuan, R., Song, Z., Zou, Z. 2011. Lead (II) carbon paste electrode based on derivatized multi-walled carbon nanotubes: Application to lead content determination in environmental samples. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 155(2), 639-645.
- [64] Anderson E.L., Bühlmann P., 2016. Electrochemical Impedance Spectroscopy of Ion-Selective Membranes: Artifacts in Two-, Three-, and Four-Electrode Measurements. *Anal Chem* 88(19):9738-9745.

- [65] Magnusson B., Örnemark U., 2014. Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods –A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, 2nd, edition., Eurachem, Belgium, 70p.
- [66] Elgamouz A, Shehadi I, Assal A, Bihi A, Kawde A.N., 2021. J Electroanal Chem 895,115443.