

## İyonofor Olarak Bir Kaliks[4]aren Türevinin Kullanıldığı İyodür-Seçici PVC Membran Elektrot

Tuğçe GÖVER<sup>1</sup>, H. Elif KORMALI ERTÜRÜN<sup>2\*</sup>, Ayça DEMİREL ÖZEL<sup>2</sup>, Serkan ERDEMİR<sup>3</sup>, Esin CANEL<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Hitit Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 19040, Çorum

<sup>2</sup>Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 06100, Ankara

<sup>3</sup>Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 42075, Konya

(Alınış / Received: 20.06.2016, Kabul / Accepted: 07.11.2016, Online Yayınlanma / Published Online: 22.11.2016)

### Anahtar Kelimeler

Kaliks[4]aren,  
İyodür-seçici elektrot,  
PVC membran,  
Potansiyometri,  
Çöktürme titrasyonu

**Özet:** Bu çalışmada, iyonofor olarak 5,11,17,23-tetra(*tert*-bütil)-25,26,27,28-tetra(4-propilimidazol asetamid)-kaliks[4]aren bileşiğinin kullanıldığı iyodür-seçici yeni bir polivinil klorür (PVC) membran elektrot hazırlandı. İyodür-seçici membranın hazırlanmasında kullanılan PVC, *o*-nitrofeniloktiletler (*o*-NPOE; plastikleştirici) ve iyonoforun oranı değiştirilerek, optimum membran bileşimi %2 iyonofor, %29,7 PVC, %68,3 *o*-NPOE olarak bulundu. pH 4,0'de elektrodun doğrusal çalışma aralığının ve eğiminin sırasıyla  $1,0 \times 10^{-5}$  –  $1,0 \times 10^{-2}$  M ve  $52,1 \pm 2,6$  mV/pI olduğu belirlendi. Önerilen elektrodun oldukça kısa bir cevap süresine (5-10 s) ve 5 ay'dan daha uzun bir ömre sahip olduğu gözlemlendi. Elektrot diğer anyonlar varlığında  $I^- > Salisilat > ClO_4^- > NO_3^- > SCN^- \approx Benzoat > NO_2^- > Br^- > Cl^- > F^- > Sitrat > HCOO^-$  sırasında bir seçicilik gösterdi. Ayrıca, önerilen elektrot, gümüş nitrat ile iyodürün çöktürme titrasyonunda indikatör elektrot olarak başarılı bir şekilde kullanıldı.

## The Iodide-Selective PVC Membrane Electrode Using a Calix[4]arene Derivative as Ionophore

### Keywords

Calix[4]arene,  
Iodide-selective electrode,  
PVC membrane,  
Potentiometry,  
Precipitation titration

**Abstract:** In this study, a new iodide-selective polyvinyl chloride (PVC) membrane electrode using 5,11,17,23-tetra(*tert*-butyl)-25,26,27,28-tetra(4-propylimidazole acetamide)-calix[4]arene compound as an ionophore was prepared. Optimum membrane composition was found as 2% ionophore, 29.7% PVC and 68.3% *o*-nitrophenyl octyl ether (*o*-NPOE; plasticizer) by changing the ratio of ionophore, *o*-NPOE and PVC used in the preparation of membrane. The linear working range and the slope of the electrode at pH 4.0 were determined as  $1.0 \times 10^{-5}$  –  $1.0 \times 10^{-2}$  M and  $52.1 \pm 2.6$  mV/pI, respectively. It was observed that the proposed electrode had a short response time (5-10 s) and a lifetime of > 5 months. The electrode exhibited selectivity towards different anions in the order of  $I^- > Salicylate > ClO_4^- > NO_3^- > SCN^- \approx Benzoate > NO_2^- > Br^- > Cl^- > F^- > Citrate > HCOO^-$ . Moreover, the proposed electrode was successfully used as an indicator electrode in the precipitation titration of iodide with silver nitrate.

### 1. Giriş

İyot, insan ve hayvanların beyin fonksiyonları, hücre büyümesi, nörolojik faaliyetleri ve metabolizmaları gibi birçok biyolojik sistemlerde önemli rol oynamaktadır. Ancak, yaşam için gerekli bir element olan iyot, yüksek dozda alındığında zehirli etki göstermektedir. Örneğin; iyot buharına maruz kalan kişilerin gözleri ve akciğerleri tahriş olabilir [1,2]. Bazı ilaçlarda da iyot veya iyodür bulunmaktadır [3,4]. Bu nedenle iyot ve/veya iyodür tayininin doğru,

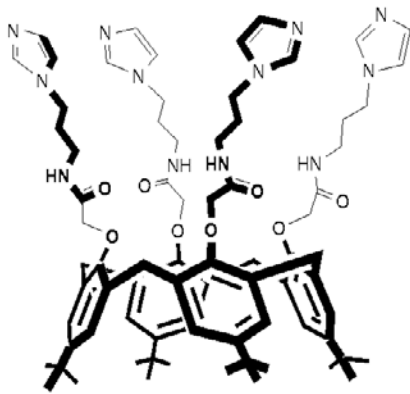
hızlı ve ekonomik bir şekilde yapılması oldukça önemlidir.

Literatürde iyot ve/veya iyodür tayini için çeşitli yöntemler verilmektedir. Bunlar arasında atomik absorpsiyon spektroskopisi [5], indüktif eşleşmiş plazma spektrometrisi [6], nötron aktivasyon analizi [7], UV-görünür bölge spektrometrisi gibi yöntemler sayılabilir [8]. Bu yöntemlerin pahalı cihaz gerektirmeleri, analiz sürelerinin uzun olması, deneyimli elemanlara gerek duyulması gibi çeşitli

dezavantajları vardır. Bu dezavantajların üstesinden gelebilmek için iyon-seçici elektrotlara dayanan potansiyometrik yöntemler alternatif olarak görülebilir [9-12].

Anyon-seçici elektrotların geliştirilmesiyle ilgili çalışmalar katyon-seçici elektrotlara oranla çok daha azdır. Bunun nedenleri kısaca şöyle sıralanabilir: (i) anyonlar katyonlara göre daha büyüktür ve bu yüzden çok daha büyük bağlanma merkezli iyonoforlar gerektirirler; (ii) anyonlar farklı geometrik şekillere sahiptirler; (iii) anyonlar aynı büyüklükteki katyonlardan daha kuvvetli hidratize olurlar ve (iv) bazı anyonlar sadece dar bir pH aralığında ortamda bulunabilirler. Bu nedenlerle, anyon-seçici elektrot hazırlamak çok daha önemli hale gelmiştir [13, 14].

Literatürde iyodür tayini için geliştirilen iyodür-seçici elektrotların hazırlanmasında çeşitli iyonoforların kullanıldığı görülmektedir. Ancak bu elektrotların büyük bir çoğunluğunda, iyonofor olarak, koordinasyon merkezlerinden bazılarında anyonların bağlandığı metal kompleksleri kullanılmaktadır [15, 16]. Bu tip komplekslerde iyodür duyarlılığı, iyodür ile komplekste yer alan anyonun tersinir olarak yer değiştirmesine dayanmaktadır. Kaliksarenler gibi makrosiklik nötral bileşikler kullanılarak hazırlanan iyodür-seçici elektrotların sayısı yok denecek kadar azdır. Bu nedenle, bu çalışmada iyonofor "Şekil 1." olarak 5,11,17,23-tetra(*tert*-bütil)-25,26,27,28-tetra(4-propilimidazol asetamit)-kaliks[4]aren'in kullanılması ile yeni bir iyodür-seçici elektrot hazırlanması düşünüldü. Poli(vinil klorür) (PVC), çeşitli plastikleştirici ve iletkenlik arttırıcı membranlar kullanılarak iç dolgu çözeltili elektrotlar hazırlanması ve bu elektrotların cevabına membran bileşenlerinin türü ve oranının etkisinin incelenmesi amaçlandı. Optimum bileşimde hazırlanan elektrodun çalışma aralığı, cevap süresi, ömrü, seçiciliği gibi performans faktörlerinin belirlenmesi hedeflendi. Ayrıca bu elektrodun gümüş nitrat ile yapılan potansiyometrik titrasyonlarda indikatör elektrot olarak kullanılabilirliği araştırıldı.



Şekil 1. İyonofor olarak kullanılan kaliks[4]aren türevi

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Kullanılan cihazlar

Bu çalışmada, potansiyel ölçümleri ORION 720 A Model pH-iyon metre kullanılarak yapıldı. Referans elektrot olarak çift temaslı ORION Marka Ag/AgCl referans elektrot (900200); pH ölçümleri için Thermo Scientific Orion Marka (912600) kombine cam-pH elektrot kullanıldı. Cam elektrot kullanılmadığında saf suda saklandı. Deney çözeltileri CHILTERN MS21S manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Tüm çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan deiyonize saf su Elga Purelab Classic UV (İngiltere) cihazından elde edildi.

### 2.2. Kimyasal maddeler ve çözeltiler

Bu çalışmada polimer matris (PVC); plastikleştiriciler (*o*-NPOE, *o*-nitrofenil pentil eter (*o*-NPPE), dibütil sebakat (DBS), dibütil ftalat (DBP), bis(2-etilhekzil) adipat (BEHA) ve bis(2-etilhekzil) ftalat (BEHP)); iletkenlik arttırıcılar (tetradodesilamonyum tetrakis-(4-klorofenil)borat (TDACPB) ve tetrabütilamonyum tetrafenilborat (TBATPB)) Fluka firmasından; tetrahidrofuran (THF) ise Merck firmasından temin edildi. Anyon çözeltilerini hazırlamakta kullanılan kimyasallar ilgili anyonların sodyum tuzları olup Merck veya Sigma/Aldrich firmalarından satın alındı. Çalışma ortamı olarak kullanılan asetik asit/asetat tampon çözeltisini hazırlamak için asetik asit (Merck) ve sodyum hidroksit (Riedel-de Haen) kullanıldı. 5,11,17,23-tetra(*tert*-bütil)-25,26,27,28-tetra(4-propilimidazol asetamit)-kaliks[4]aren bileşiği Erdemir ve Yılmaz tarafından literatürde belirtildiği şekilde sentezlendi [17].

### 2.3. Elektrot hazırlanması

İyodür-seçici membran elektrot aşağıdaki gibi hazırlandı: 0,0085 g iyonofor ve 0,2935 g *o*-NPOE, 5 mL THF içerisinde çözüldü. Bu karışıma 0,1276 g PVC yavaş yavaş ilave edildi. Oluşan homojen karışım çapı 35 mm olan cam plaka üzerine tutturulmuş cam bir diske döküldü ve üstü süzgeç kağıdı ile kapatılarak THF'nin uzaklaşması için yaklaşık 24 saat oda sıcaklığında bekletildi. Oluşan polimerik membranlardan 7 mm'lik bir kısım kesilerek çapı 5 mm, boyu 100 mm olan cam bir borunun ucuna tutturuldu. Bu membranın tutturulduğu cam boru, iç dolgu çözeltisi olarak  $1,0 \times 10^{-3}$  M CaCl<sub>2</sub> çözeltisi ile dolduruldu ve içine AgCl ile kaplanmış gümüş tel daldırıldı. Hazırlanan iyodür-seçici elektrot saf suda bir gün şartlandırıldı. Bu elektrot ile çift temaslı Ag/AgCl elektrot (referans elektrot) kullanılarak oluşturulan elektrokimyasal hücrenin şeması aşağıda verildi:

Referans elektrot || Deney çözeltisi | PVC membran |  $1,0 \times 10^{-3}$  M CaCl<sub>2</sub> | AgCl | Ag

Kalibrasyon eğrilerinin çizilmesi ve potansiyometrik titrasyonların yapılması amacıyla yukarıdaki elektrokimyasal hücre kullanıldı. Bu amaçla, her bir çözeltinin pH'sı 0,1 M NaCl içeren asetik asit/asetat tamponu ile 4,0'e ayarlanarak  $1,0 \times 10^{-7}$ - $1,0 \times 10^{-1}$  M aralığında bir seri 50,0 mL'lik sodyum iyodür çözeltisi hazırlandı. Düşük derişimden başlayarak her bir çözeltinin potansiyeli okundu ve iyodür iyonu derişiminin eksi logaritmasına (pI) karşı grafiğe geçirildi. Bu eğrilerin doğrusal kısmından çalışma aralığı; bu doğrusal kısmın eğiminden ise elektrodun eğimi (mV/pI) belirlendi. Elektrodun gözlenebilme sınırı kalibrasyon grafiğinin doğrusal kısmı ile düşük derişimlerdeki doğrusal kısmın kesleştirilmesi ile IUPAC'a göre bulundu [18]. Ölçümler oda sıcaklığında ( $23 \pm 2$  °C) yapıldı.

### 3. Bulgular ve Tartışma

#### 3.1. Membran bileşimi ve çalışma pH'sının belirlenmesi

İç dolgu çözeltisi, PVC-temelli iyon-seçici elektrotların membran bileşenlerinin türünün ve oranının elektrodun potansiyel cevabına etkisinin oldukça önemli olduğu literatürde belirtilmektedir. Bu tip elektrotların hazırlanmasında en yaygın bileşimin %1-7 iyonofor, %28-33 PVC, %60-69 plastikleştirici ve %0,03-3 iletkenlik arttırıcı (lipofilik anyon) olduğu söylenmektedir [19].

Bu çalışmada, PVC ve plastikleştirici miktarı sabit tutularak ve kaliks[4]arene göre iletkenlik arttırıcının mol oranı %60'a ayarlanarak, çeşitli plastikleştiriciler

ve iki farklı iletkenlik arttırıcı ile PVC membran iyodür-seçici elektrotlar hazırlandı. İyonofor olarak kullanılan kaliks[4]arenin sadece oranı değiştirildi. İyonoforun etkinliğini belirlemek amacıyla, iyonofor içermeyen membran ile de bir elektrot hazırlandı ve elde edilen tüm bulgular Tablo 1.'de verildi.

Tabloda da belirtildiği gibi, iyonoforsuz membran ile hazırlanan elektrodun (E1) iyodür iyonuna oldukça düşük bir eğimle cevap verdiği görüldü. Kullanılan kaliks[4]arenin iyodüre duyarlı olup olmadığının belirlenmesi ve membrandaki oranının elektrot cevabına etkisini incelemek için plastikleştirici olarak *o*-NPOE'in kullanıldığı ve kaliks[4]aren oranının %1, %2 ve %3 olacak şekilde değiştirilmesiyle üç farklı elektrot hazırlandı (E2-E4). Bu üç elektrodun da iyonoforsuz elektroda göre daha yüksek bir eğimle iyodür iyonuna cevap verdiği gözlemlendi. Bu bulgulardan, söz konusu kaliks[4]arenin iyodür iyonu için uygun bir iyonofor olduğu sonucuna varıldı. İyonofor oranı %2 ve %3 olan elektrotların eğiminin ise Nernstian değerine daha yakın olduğu görüldü. Ancak, bu çalışmada, fazla kaliks[4]aren kullanmamak için %2 iyonofor içerecek şekilde membran hazırlamanın daha uygun olduğuna karar verildi. Literatürde, makrosiklik bileşik ile analit iyon arasındaki kompleks stokiyometrisinin elektrot performansı üzerine etkisi olduğu belirtilmektedir [19, 20]. %1 iyonofor içeren elektrodun eğiminin düşük olması, elektrot cevabı için gerekli olan iyodür-kaliks[4]aren etkileşimi sonucu oluşan kompleksin stokiyometrisinin uygun olmadığı şeklinde değerlendirildi.

**Tablo 1.** Kaliks[4]aren-temelli iyodür-seçici PVC membran elektrotların membran bileşimleri ve bazı performans özellikleri

Elektrot No	Membran bileşimi (%)				Eğim $\pm ts/\sqrt{N}$ (mV/pI) <sup>b</sup>	Doğrusal çalışma aralığı (M)	Gözlenebilme sınırı (M)
	İyonofor	PVC	Plastikleştirici	İletkenlik arttırıcı <sup>a</sup>			
E1	0	29,7	68,3 <i>o</i> -NPOE	-	22,8 $\pm$ 3,2	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-5}$	$8,1 \times 10^{-6}$
E2	1	30,0	69,0 <i>o</i> -NPOE	-	46,6 $\pm$ 5,2	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-5}$	$3,3 \times 10^{-6}$
<b>E3</b>	<b>2</b>	<b>29,7</b>	<b>68,3 <i>o</i>-NPOE</b>	-	<b>52,1<math>\pm</math>2,6</b>	<b><math>1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-5}</math></b>	<b><math>3,0 \times 10^{-6}</math></b>
E4	3	30,0	67,0 <i>o</i> -NPOE	-	51,9 $\pm$ 2,4	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-5}$	$3,5 \times 10^{-6}$
E5	2	29,7	68,3 DBS	-	23,7 $\pm$ 3,8	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	$6,2 \times 10^{-5}$
E6	2	29,7	68,3 BEHP	-	5,90 $\pm$ 5,5	$1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-3}$	$4,4 \times 10^{-4}$
E7	2	29,7	68,3 <i>o</i> -NPPE	-	51,2 $\pm$ 9,1	$1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-4}$	$4,6 \times 10^{-5}$
E8	2	29,7	68,3 DBP	-	36,4 $\pm$ 9,1	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	$9,8 \times 10^{-5}$
E9	2	29,7	68,3 BEHA	-	34,9 $\pm$ 4,9	$1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^{-4}$
E10	2	29,7	68,3 <i>o</i> -NPOE	TDACPB	38,2 $\pm$ 4,0	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-5}$	$7,5 \times 10^{-6}$
E11	2	29,7	68,3 <i>o</i> -NPOE	TBATPB	10,8 $\pm$ 0,7	$1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-3}$	$9,5 \times 10^{-4}$

<sup>a</sup> İyonofora göre %60 mol oranı. <sup>b</sup>  $ts/\sqrt{N}$ : %95 güven seviyesinde (N=5)

İyon-seçici elektrotların performansını değiştiren en önemli etkenlerden biri de plastikleştirici türüdür. Plastikleştiriciler dielektrik sabitlerine bağlı olarak ilgili analit iyonunun membrana tersinir olarak giriş-çıkışını değiştirmektedir [19, 21]. Bu nedenle, farklı analit iyonları ile çalışılırken plastikleştirici türünün etkisinin incelenmesi önemlidir. Çalışmamızda iyonofor oranı %2'de sabit tutularak altı farklı plastikleştiricinin (*o*-NPOE, *o*-NPPE, DBS, DBP, BEHP, BEHA) elektrot performansı üzerine etkisi incelendi. Tablo 1.'deki verilerden, iyodüre en iyi cevap veren elektrodun,  $52,1 \pm 2,6$  mV eğimle *o*-NPOE ile hazırlanan elektrot (E3) olduğu görüldü ve çalışmalara bu plastikleştirici ile devam edildi.

İletkenlik arttırıcının elektrodun iyodür cevabına etkisi, iki farklı tuz (TDACPB ve TBATPB) kullanılarak araştırıldı. Bu tuzların elektrot cevabını iyileştirme yönünde önemli bir etkisi olmadığı gözlemlendi. Tablodaki E10 ve E11'in eğimlerinin E3'ün eğiminden daha düşük olduğu; ayrıca E11'in çalışma aralığının da daha dar olduğu belirlendi. E11'in eğiminin çok daha düşük olması kullanılan TBATPB'nin TDACPB'tan daha küçük boyutlu anyon ve katyondan oluşması ve bu tuzun kaliks[4]aren'in oluşturduğu boşluğa yerleşerek iyodür iyonunun bu boşluğa girmesini daha çok engellemesi şeklinde yorumlandı.

Sonuç olarak, çalışmada hazırlanan iyodür-seçici elektrot membranının optimum bileşimi %2 kaliks[4]aren, %29,7 PVC, %68,3 *o*-NPOE olduğu bulundu ve performans faktörlerinin belirlenmesinde bu membran bileşimine sahip elektrot (E3) kullanıldı.

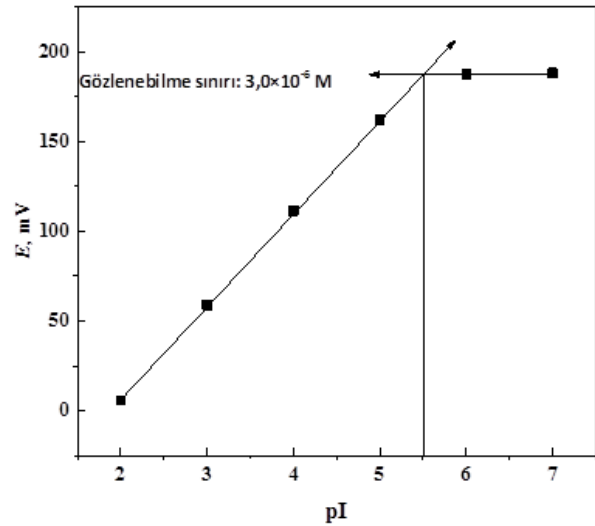
İyon-seçici elektrotların potansiyometrik davranışını etkileyen en önemli faktörlerden biri deney çözeltilerinin pH'sıdır. Bu amaçla, öncelikle iyonoforun pH'ya duyarlılığı pH 1-10 aralığında incelendi ve pH 2-5 aralığında elektrot cevabının pH'dan etkilenmediği gözlemlendi. Bu nedenle, optimum bileşimdeki iyodür-seçici elektrot ile pH 3,0; 4,0 ve 5,0'de kalibrasyon grafikleri çizildi. Bu grafiklerden, en iyi performansın (eğim ve çalışma aralığı bakımından) pH 4,0'de elde edildiği belirlendi ve bundan sonraki tüm çalışmalar deney çözeltilerinin pH'sı asetik asit/asetat tamponu ile 4,0'e ayarlanarak gerçekleştirildi.

### 3.2. İyodür-seçici elektrodun performans faktörleri

Optimum membran bileşiminde hazırlanan elektrodun çalışma aralığını belirlemek için  $1,0 \times 10^{-7}$ - $1,0 \times 10^{-1}$  M aralığında bir seri NaI çözeltisinin potansiyel değerleri, Bölüm 2'deki verilen elektrokimyasal hücre yardımıyla, okundu ve  $E$ - $pI$  grafikleri çizilerek Şekil 2.'de verildi. Bu grafiğin doğrusal kısmından, çalışma aralığı  $1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-2}$  M ve eğimi  $52,1 \pm 2,6$  mV/pI olarak bulundu. Gözlenebilirlik sınırı ise,  $3,0 \times 10^{-6}$  M olarak hesaplandı. Önerilen bu kaliks[4]aren-temelli elektrodun çalışma

aralığı ve eğimi yönünden, literatürdeki diğer iyonoforlar kullanılarak hazırlanan iyodür-seçici elektrotlarla karşılaştırıldığında, bu elektrodun "Tablo 2". söz konusu özellikler bakımından yarışabilir olduğu görüldü [10]. Sonuç olarak, bu çalışmada iyonofor olarak kullanılan kaliks[4]arenin, iyodür iyonu için etkin bir iyonofor olduğu söylenebilir.

Elektrodun cevap süresinin belirlenmesi için, kalibrasyon çözeltilerine ( $1,0 \times 10^{-7}$ - $1,0 \times 10^{-1}$  M NaI), hazırlanan elektrot ve referans elektrot daldırıldıktan sonra potansiyelin kararlı hale gelmesi için gereken süre kaydedildi. Cevap süresinin 5-10 s gibi oldukça kısa olması, önerilen elektrot membranında iyodür ile kaliks[4]aren arasındaki dengenin çok kısa sürede kurulduğu şeklinde yorumlandı. Bu elektrodun, cevap süresi açısından, literatürde rapor edilen benzer elektrotlardan biraz daha iyi olduğu belirlendi [11, 12].



**Şekil 2.** 5,11,17,23-tetra (*tert*-bütil)-25,26,27,28-tetra (4-propilimidazol asetamid)-kaliks[4]aren-temelli iyodür-seçici elektrodun (E3) kalibrasyon eğrisi (Membran bileşimi: %2 iyonofor, %29,7 PVC ve %68,3 *o*-NPOE)

Elektrodun ömrünün belirlenmesi için, hazırlanan elektrot ile 5 ay boyunca kalibrasyon eğrileri çizildi ve bu eğrilerden elde edilen eğimler zamana karşı grafiğe geçirildi. 5 ay sonunda iyodür-seçici elektrodun eğiminde yaklaşık %20 oranında bir azalma gözlemlendi. Bu gözlemler, söz konusu elektrodun ömrünün en az 5 ay olabileceği şeklinde değerlendirildi. Önerilen elektrodun yeniden üretilebilirliği, aynı şekilde hazırlanan beş farklı elektrodun eğiminin bağlı standart sapması hesaplanarak bulundu. Bağlı standart sapmanın %5'ten küçük olması, söz konusu elektrodun tekrarlanabilirliği ve tekrar üretilebilirliğinin iyi olduğunu gösterdi. Sonuç olarak, iyodür-seçici elektrot için belirlenen ömür, tekrarlanabilirlik ve yeniden üretilebilirlik parametrelerinin, literatürde rapor edilen diğer iyodür-seçici elektrotları ile karşılaştırılabilir nitelikte olduğu görüldü [10, 3].

**Tablo 2.** İyodür-seçici PVC membran elektrotlar ile önerilen elektrodun performans faktörlerinin karşılaştırılması.

No	İyonofor	Eğim, mV/pI	Doğrusal çalışma aralığı, M	Gözlenebilme sınırı, M	pH	Cevap süresi, s	Ömür	Seçicilik katsayıları, log $K_{I,j}^{pot}$	Uygulamalar	Kaynak
1	Ia	53,3±0,4	7,6×10 <sup>-6</sup> - 5,0×10 <sup>-3</sup>	4,0×10 <sup>-6</sup>	7,0	3	10 gün	I>NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ≈ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> >Br <sup>-</sup> ≈NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> >Cl <sup>-</sup> HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> > C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> > SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-	[10]
	Ib	58,6±0,9	4,0×10 <sup>-5</sup> - 1,0×10 <sup>-1</sup>	1,6×10 <sup>-5</sup>				30 gün		
2	II	60,2±0,5	8,0×10 <sup>-7</sup> - 1,0×10 <sup>-1</sup>	2,0×10 <sup>-7</sup>	5,5- 8,0	15	>3 ay	I > SCN <sup>-</sup> > CN <sup>-</sup> > S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> > SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> > CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> > NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> > CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> > HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> > IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > Askorbat > Salisilat > NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > Br <sup>-</sup> > Cl <sup>-</sup> > CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> > Sitrat > SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	AgNO <sub>3</sub> ile potansiyometrik titrasyonlarda	[11]
3	III	58,9	5,0×10 <sup>-7</sup> - 1,0×10 <sup>-1</sup>	3,0×10 <sup>-7</sup>	3,1- 9,8	15	2 ay	I > SCN <sup>-</sup> > Sal <sup>-</sup> > ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> > NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > Br <sup>-</sup> > NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> > Cl <sup>-</sup> > F <sup>-</sup>	AgNO <sub>3</sub> ile potansiyometrik titrasyonlarda, sofra tuzunda	[12]
4	IV	57,7	1,0×10 <sup>-5</sup> - 1,0×10 <sup>-2</sup>	2,3×10 <sup>-6</sup>	5,0	10	-	I > SCN <sup>-</sup> > Sal <sup>-</sup> > ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> > NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > Br <sup>-</sup> > NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> > Cl <sup>-</sup> > F <sup>-</sup>	-	[9]
5	V	59,2±0,3	5,3×10 <sup>-7</sup> - 1,0×10 <sup>-2</sup>	1,9×10 <sup>-7</sup>	2,5- 9,0	11	3 ay	I>Salisilat > ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> > NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > SCN <sup>-</sup> ≈ Benzoat > NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> > Br <sup>-</sup> > Cl <sup>-</sup> > F <sup>-</sup> > Sitrat > HCOO <sup>-</sup>	Çevresel su numunelerinde, ağız yıkama sularında	[3]
6	VI	52,1±2,6	1,0×10 <sup>-5</sup> - 1,0×10 <sup>-2</sup>	3,0×10 <sup>-6</sup>	4,0	5-10	>5 ay	I>Salisilat > ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> > NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > SCN <sup>-</sup> ≈ Benzoat > NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> > Br <sup>-</sup> > Cl <sup>-</sup> > F <sup>-</sup> > Sitrat > HCOO <sup>-</sup>	AgNO <sub>3</sub> ile potansiyometrik titrasyonlarda	Önerilen elektrot

I: 1,4,8-tri(n-oktil)- 1,4,8,11-tetraazasiklo tetradekan (L<sup>1</sup>) a:[Co(L<sub>1</sub>)]<sup>2+</sup>, b: [Ni(L<sub>1</sub>)]<sup>2+</sup> ;

II: 4-(4,N,N-dimetilfenil)-2,6- difeniltiyopirilyum perklorat;

III: Co<sup>(III)</sup>(salophen) (piperidin)<sub>2</sub> ClO<sub>4</sub> kompleksi;

IV:[2-(3-(4-nitrofenil)tiyoüreido)-N-(4-nitrofenilkarbamotiyoil)benzamid];

V:N,N'-bis(salisiliden)-1,4- diaminobütan kadmiyum kompleksi;

VI:5,11,17,23-tetra(tert-bütül)-25,26,27,28-tetra(4-propilimidazolasetamit)-kaliks[4]aren

### 3.3. Elektrot seçiciliği

Benzoat	-2,5	HCOO <sup>-</sup>	-6,0
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-3,3		

Bir elektrodun en önemli karakteristik özelliklerinden biri olan potansiyometrik seçicilik katsayısı, çözeltilerde diğer iyonlar varlığında analit iyonu için elektrodun bağıl cevabıyla ilgilidir. İyon-seçici elektrotların seçicilik katsayıları çeşitli yöntemlerle belirlenebilir [18]. Bu çalışmada seçicilik katsayılarının ( $K_{I,j}^{pot}$ ) belirlenebilmesi için ayrı çözeltiler (SSM) kullanıldı [22, 23] ve bulunan değerler Tablo 3.'de verildi.

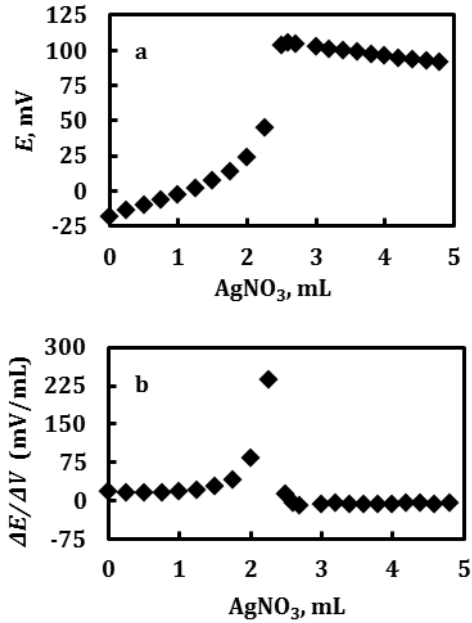
**Tablo 3.** İyodür-seçici elektrodun, ayrı çözeltiler yöntemiyle belirlenen, seçicilik katsayıları

Bozucu anyon	$K_{I,j}^{pot}$	Bozucu anyon	$K_{I,j}^{pot}$
Salisilat	-0,3	Br <sup>-</sup>	-3,8
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-0,7	Cl <sup>-</sup>	-4,8
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-2,4	F <sup>-</sup>	-5,3
SCN <sup>-</sup>	-2,5	Sitrat	-5,5

Tablodaki verilere göre, incelenen anyonların seçicilik sırası I > Salisilat > ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > SCN<sup>-</sup> ≈ Benzoat > NO<sub>2</sub><sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> > F<sup>-</sup> > Sitrat > HCOO<sup>-</sup> şeklinde değişmektedir. Salisilat ve perklorat iyonları hariç, bu iyonların çoğunun önerilen elektrodun performansına etkisinin oldukça az olduğu şeklinde değerlendirildi. Dolayısıyla bu elektrodun söz konusu iyonlar varlığında iyodür tayini için kullanılabileceği düşünüldü. Ayrıca, elde edilen seçicilik katsayıları sırasının, Hofmeister sırasından [24] farklılığı, burada kullanılan kaliks[4]arenin söz konusu anyonlarla hidrojen bağı yoluyla oluşturduğu farklı yapılarla ve/veya iyodür ile kaliks[4]arenin kuvvetli ve seçici olarak bir etkileşimden kaynaklandığı sonucuna varıldı. Pek çok numunede önemli bir kirlenici olarak bulunan klorür iyonunun elektrot cevabına bozucu etkisinin ihmal edilecek kadar düşük olması da, bu elektrodun önemli üstünlüklerinden biridir.

### 3.4. Analitik uygulama

İyodür iyonu için oldukça iyi cevap karakteristiklerine sahip olan önerilen elektrodun indikatör elektrot olarak kullanılabilirliğini araştırmak amacıyla, standart  $\text{AgNO}_3$  çözeltisi ile iyodür iyonu çözeltisi potansiyometrik olarak titre edildi. İlgili titrasyon eğrisine ve buna ait birincitürev eğrisine bir örnek Şekil 3'te verildi. Şekildeki titrasyon eğrisinde dönüm noktasından sonra doğrusal bir azalma görülmesi, elektrodun iyodür duyarlı olması ve ortamda çok az bulunan iyodür derişiminin fazla  $\text{AgNO}_3$  ilavesiyle daha da azalmasından ve ayrıca çözeltinin seyrelmesinden kaynaklanmaktadır. Dönüm noktalarından hesaplanan  $\text{AgNO}_3$  miktarından, iyodür derişimleri için %95 güven seviyesinde kantitatif sonuçlar elde edildi.



Şekil 3. İndikatör elektrot olarak önerilen iyodür-seçici elektrot kullanılarak KI çözeltisinin  $\text{AgNO}_3$  ile titrasyonu: (a) titrasyon eğrisi ve (b) birinci türev eğrisi

### 4. Sonuç

Bu çalışmada, iyodür-seçici elektrot hazırlanmasında 5,11,17,23-tetra(*tert*-bütil)-25,26,27,28-tetra(4-propilimidazol asetamit)-kaliks[4]aren ilk defa iyonofor olarak kullanıldı. Bu elektrodun; çalışma aralığı, Nernstian eğime yakın cevabı, ömrünün uzunluğu, yüksek tekrarlanabilirliği, kısa cevap süresi, tekrar üretilebilirliğin iyi olması ve nispeten yüksek seçicilik göstermesi açısından, literatürdeki pek çok iyodür-seçici elektrot ile yarışabilir düzeyde olduğu belirlendi. Ayrıca, elektrodun kolay hazırlanabilme gibi bir üstünlüğü olduğu görüldü. Elde edilen bütün sonuçlardan, önerilen elektrodun pratik amaçlarla rutin analizlerde indikatör elektrot olarak kullanılabilmesi sonucuna varıldı. Bu çalışma sonucunda elde edilen bulguların, literatüre önemli katkılar da yapabileceği şeklinde değerlendirildi.

### Teşekkür

Bu çalışma, Ankara Üniversitesi BAP 10B4240003 numaralı proje tarafından desteklenmiştir.

### Kaynakça

- [1] Greenwood, N. N., Earnslaw, A. 1984. Chemistry of the Elements. Pergamon, Oxford, 933s.
- [2] Benvidi, A., Ghanbarzadeh, M. T., Mazloum-Ardakani, M., Vafazadeh, R. 2011. Iodide-Selective Polymeric Membrane Electrode Based on Copper (II) Bis (N-2-bromophenylsalicylidenaminato) Complex. Chinese Chemical Letters, 22: 9(2011), 1087-1090.
- [3] Singh, A. K., Mehtab, S. 2008. Polymeric Membrane Sensors Based on Cd(II) Schiff Base Complexes for Selective Iodide Determination in Environmental and Medicinal Samples. Talanta, 74(2008), 806-814.
- [4] Amini, M. K., Ghaedi, M., Rafi, A., Habibi, M. H., Zohory, M. M. 2003. Iodide Selective Electrodes Based on Bis(2-mercaptobenzomercaptobenzothiazolato) Mercury(II) and Bis(4-chlorothiophenolato) Mercury(II) Carriers. Sensors, 3(2003), 509-523.
- [5] Bermejo-Barrera P., Aboal-Somoza M., Bermejo-Barrera A., Cervera M.L., de la Guardia M. 2001. Microwave-assisted distillation of iodine for the indirect atomic absorption spectrometric determination of iodide in milk samples. J Anal Atom Spectrom., 16(2001), 382-389.
- [6] Mesko MF, Mello PA, Bizzi CA, Dressler VL, Knapp G, Flores EM. 2010. Iodine determination in food by inductively coupled plasma mass spectrometry after digestion by microwave-induced combustion. Anal Bioanal Chem., 398(2010), 1125-1131.
- [7] Hou X, Dahlgaard H, Rietz B, Jacobsen U, Nielsen SP, Aarkrog A. 1999. Determination of Chemical Species of Iodine in Seawater by Radiochemical Neutron Activation Analysis Combined with IonExchange Preseparation. Anal Chem., 71(1999), 2745-2750.
- [8] Khazan, M., Azizi, F., Hedayati, M. 2013. A Review on Iodine Determination Methods in Salt and Biological Samples. Scimetr, 1(2013), 1, e14092.
- [9] Jeong, D. C., Lee, H. K., Jeon, S. 2006. Polymeric Iodide-ion Selective Electrodes Based on Urea Derivative as an Ionophore. Bulletin of the Korean Chemical Society, 27(2006), 12, 1985-1988.
- [10] Lizondo-Sabater, J., Mart'inez-Mañez, R., Sancenón, F., Segu'ı, M.-J., Soto, J. 2002. Cobalt(II) and Nickel(II) Complexes of a Cyclam

- Derivative as Carriers in Iodide-selective Electrodes. *Analytica Chimica Acta*, 459(2002), 229-234.
- [11] Poursaberi, T., Hosseinia, M., Taghizadeha, M., Pirelahia, H., Shamsipur, M., Ganjalnia, M. R. 2002. A Selective Membrane Electrode for Iodide Ion Based on a Thiopyrilium Ion Derivative as a New Ionophore. *Microchemical Journal*, 72(2002), 77-83.
- [12] Zare, H. R., Memarzadeh, F., Gorji, A., Ardakani, M. M. 2005. Iodide- Selective Membrane Electrode Based on Salophen Complex of Cobalt (III). *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 16(2005), 571-577.
- [13] Erden, S. 2002. Rodanür ve Perklorat İyon-Seçici Elektrot Geliştirilmesi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2s, Ankara.
- [14] Atwood, J. L., Steed, J. W. 1997. *Supramolecular Chemistry of Anions*. Wiley-VCH, New York, 148s.
- [15] Shamsipur, M., Soleymanpour, A., Akhond, M., Sharghi, H., Naseri, M. A. 2001. Iodide-Selective Carbon Paste Electrodes Based on Recently Synthesized Schiff Base Complexes of Fe(III). *Analytica Chimica Acta*, 450(2001), 37-44.
- [16] Mortazavi, K., Ghaedi, M., Montazerzohori, M., Andikaey, Z. 2011. Iodide-Selective Electrodes Based on Bis(Trans- Cinnamaldehyde)1,3-Propanediimine Mercury (II) Chloride [BCPHgCl<sub>2</sub>] and Bis(Trans-Cinnamaldehyde)-1,3- Propandiimine Cadmium(II) Chloride [BCPCdCl<sub>2</sub>] Carriers: Influence of Multiwalled Carbon Nanotubes on the Response Performance. *International Journal of Electrochemical Science*, 6(2011), 4250-4263.
- [17] Akin, İ., Erdemir, S., Yılmaz, M., Ersöz, M. 2012. Calix[4]arene Derivative Bearing Imidazole Groups as Carrier for the Transport of Palladium by Using Bulk Liquid Membrane. *Journal of Hazardous Materials*, 223- 224(2012), 24- 30.
- [18] Anonim, 1994. IUPAC Recommendations. Analytical Chemistry Division Commission on Electroanalytical Chemistry. Recommendations for Nomenclature of Ion-Selective Electrodes. *Pure and Applied Chemistry*, 2527-2536.
- [19] Zolotov, Y. A. 1997. *Macrocyclic Compounds in Analytical Chemistry*. John Wiley and Sons Ltd., USA, 448s.
- [20] Schaller, U., Bakker, E., Spichiger, U. E., Pretsch, E. 1994. Ionic Additives for Ion-Selective Electrodes Based on Electrically Charged Carriers. *Analytical Chemistry*, 66(1994), 3, 391-398.
- [21] Demirel, A., Doğan, A., Canel, E., Memon, S., Yılmaz, M., Kiliç, E. 2004. Hydrogen Ion-Selective Poly(Vinyl Chloride) Membrane Electrode Based on a *p-tert-butylcalix[4]arene-oxacrown-4*. *Talanta*, 62(2004), 123-129.
- [22] Buck, R. P., Lindner, E. 1994. Recommendations for Nomenclature of Ion-Selective Electrodes. *Pure and Applied Chemistry*, 66(1994), 2527.
- [23] Ayanoglu, M. N., Kormalı, Ertürün, H. E., Demirel, Özel, A., Şahin, Ö., Yılmaz, M., Kiliç, E. 2015. Salicylate Ion-Selective Electrode Based on a Calix[4]arene as Ionophore. *Electroanalysis*, 27(2015), 1-10.
- [24] Daunert, S., Wallace, S., Florido, A., Bachas, L. G. 1991. Anion-Selective Electrodes Based on Elektropolymerized Porphyrin Films. *Analytical Chemistry*, 63(1991), 1676-1679.