

Paladyum Komplekslerine Dayalı İyodür-Seçici Karbon Pasta Elektrot Hazırlanması

Semra MURATOĞLU¹, H. Elif KORMALI ERTÜRÜN¹, Ayça DEMİREL ÖZEL*¹

¹Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 06100, Ankara

(Alınış / Received: 27.02.2017, Kabul / Accepted: 26.05.2017, Online Yayınlanma / Published Online: 17.06.2017)

Anahtar Kelimeler

Karbon pasta elektrot,
İyodür-seçici elektrot,
Potansiyometri,
Paladyum kompleksleri

Özet: Dibromo[1,1'-bis(difenilfosfin)ferrosen] paladyum(II) (iyonofor I) ve dikloro[1,1'-bis(difenilfosfin)ferrosen] paladyum(II) (iyonofor II) olarak adlandırılan paladyum komplekslerinin kullanıldığı yeni iyodür-seçici karbon pasta elektrotlar hazırlandı. İyonofor I ve II kullanılarak optimum karbon pasta bileşimiyle hazırlanan elektrotların pH 4,0'da sırasıyla $-43,2 \pm 0,6$ mV/pI ve $-43,8 \pm 0,6$ mV/pI eğimle, $3,5 \times 10^{-6}$ M ve $3,7 \times 10^{-7}$ M gözlenebilme sınırıyla, $1,0 \times 10^{-5}$ – $1,0 \times 10^{-1}$ M ve $1,0 \times 10^{-6}$ – $1,0 \times 10^{-1}$ M derişim aralığında doğrusal cevap verdikleri gözlemlendi. Önerilen elektrotların kısa cevap sürelerine, 3 aylık ömre, iyi bir tekrarlanabilirlik ve üretilebilirliğe sahip oldukları bulundu. Ayrıca, elektrotlar, iyodür içeren ilaç numunelerinde iyodürün potansiyometrik tayini için indikatör elektrot olarak başarılı bir şekilde kullanıldı.

Preparation of Iodide-Selective Carbon Paste Electrode Based on Palladium Complexes

Keywords

Carbon paste electrode,
Iodide-selective electrode,
Potentiometry,
Palladium complexes

Abstract: New carbon paste iodide-selective electrodes based on palladium complexes named as dibromo[1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene] palladium(II) (ionophore I) and dichloro[1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene] palladium(II) (ionophore II) were developed. The electrodes, prepared with optimum carbon paste composition by using ionophore I and II exhibited linear response with slopes of -43.2 ± 0.6 and -43.8 ± 0.6 mV/pI, detection limits of 3.5×10^{-6} M and 2.9×10^{-6} M at pH 4.0 over the concentration range of 1.0×10^{-5} – 1.0×10^{-1} M and 1.0×10^{-6} – 1.0×10^{-1} M, respectively. The proposed electrodes were found to have short response times, lifetime of three months, good reproducibility and repeatability. Moreover, the electrodes were successfully used as an indicator electrode for the potentiometric determination of iodide in an iodide containing drug sample.

1. Giriş

İyot ve iyodür, insan sağlığı için pek çok açıdan oldukça önemli olup suların dezenfekte edilmesi, tiroid bezi hormonlarının dengeli tutulması, antiseptik özelliğinden yararlanılarak ciltteki çeşitli alerjik durumların tedavisi gibi alanlarda kullanılmaktadır. Ayrıca, sofraya tuzundan içme sularına kadar çeşitli gıdalarda ve ilaçlarda bulunan bu türlerin eksikliği ya da fazlalığı tiroid bezi hastalıklarına neden olmaktadır. Bu nedenle, klinik ve kimyasal analizlerde iyodür ve/veya iyot tayininin doğru bir şekilde yapılması oldukça önemlidir [1].

Düşük derişimlerde iyodür tayini için donanımı pahalı, kullanımı için tecrübeli personele ihtiyaç duyulan, numunelerin bazı ön işlemlerle analize hazırlanmasını gerektiren ve analiz süresi uzun olan amperometrik [2], spektrometrik [3-7],

kromatografik [8-10], voltametrik [11], kemilüminesans [12] ve akış enjeksiyon analizi [13-16] gibi çeşitli enstrümantal analiz yöntemleri bulunmaktadır. Potansiyometrik yöntem, bu yöntemlerle kıyaslandığında, daha kısa analiz süresi, ekonomik olma, elektrotların kolay hazırlanabilmesi, kullanım pratikliği ve numunenin özelliğini bozmadan doğrudan ölçüm yapılabilmesi gibi pek çok açıdan üstünlük sağlayarak dikkatleri üzerine çekmektedir [17]. Bu amaçla kullanılacak iyon-seçici elektrotların (ISE) hazırlanmasında uzun yıllardır poli(vinil klorür)ün (PVC) destek malzemesi olarak kullanıldığı iç dolgu çözeltisi PVC membran elektrotlar genellikle tercih edilmektedir [18]. Ancak, membrandan elektroaktif bileşenlerin zamanla numuneye sızması veya membranın yırtılması nedeniyle elektrot ömrünün kısılması, iç dolgu çözeltisinin buharlaşması ve elektrodun dikey konumda kullanıma zorunluluğu iç dolgu çözeltisi

PVC membran elektrotların kullanılmasındaki en büyük sınırlamalardır. İç dolgu çözeltisinin gerekmemesi, elektrotla çözelti arasındaki dengenin genellikle hızlı kurulabilmesi, elektrot yapımının ve minyatürleştirilmesinin kolay olması, düşük alt tayin sınırlarına ulaşılabilmesi, kararlı ve tekrarlanabilir sonuçların elde edilmesi gibi avantajlarından dolayı, iç dolgu çözeltisiz elektrotların yapımı son yıllarda önem kazanmaya başladı [19-23].

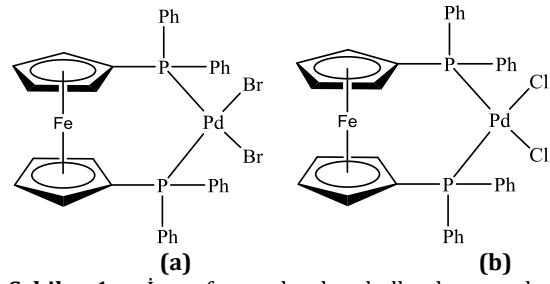
Kasyon ve anyonlara duyarlı iyonoforlarla ilgili ilk İSE çalışmaları aynı tarihlerde yayınlanmış olmasına rağmen, kasyonlarla ilgili çalışmalar anyonlarla ilgili olanlara oranla hızlı bir şekilde gelişmiştir [24]. Anyonların kompleksleşmesi ve anyon duyarlı iyonoforların tasarımı kasyon duyarlıların tasarımından daha az geliştiği için iç dolgu çözeltisiz potansiyometrik anyon-seçici elektrotların geliştirilmesi konusunda daha çok araştırma yapılması gerektiğini düşündürmektedir. Bu nedenle, çalışmada, iç dolgu çözeltisiz iyodür-seçici elektrot geliştirilmesi amaçlandı.

İSE'lerin geliştirilmesinde, en önemli parametre olan seçicilik, temel seçici bileşen olan iyonoforun çözelti içindeki diğer iyonlarla zayıf, analit iyonlarıyla ise daha kuvvetli kompleksleşmesiyle sağlanır [25, 26]. Son yıllarda literatürde belirtilen iyodür-seçici elektrotların hazırlanmasında metal kompleksleri iyonofor olarak kullanılmaktadır [27-29]. Ancak, elektrotların pek çoğu yukarıda bazı dezavantajları belirtilen PVC membran elektrotlardır. Günümüzde, çeşitli katı-temaslı iyon-seçici elektrotlar hazırlanıyor olsa da, bu elektrotların tekrarlanabilirliğinin düşük olması ve potansiyel okumalarındaki kararsızlıklar, iç dolgu çözeltisiz elektrot yapımında farklı yaklaşımların ortaya çıkmasına ön ayak oldu. Bu sorunların üstesinden gelmek için yeni bir yaklaşımla elektrot modifikasyonunda en kullanışlı materyallerden biri sayılan grafit tozu ile karbon pasta elektrotların (CPE) hazırlanmasına başlandı [30, 31]. Diğer katı-temaslı elektrotların hazırlanması çok uğraştırıcıdır. Buna karşılık, CPE'ler oldukça kolay bir şekilde hazırlanmaktadır [32]. Elektrot yüzeyinin yenilenerek tekrar pürüzsüz hale getirilmesiyle, defalarca kullanılabilmesi [33], ohmik direncinin çok düşük olması ve kararlılık göstermesiyle CPE'ler, PVC membran elektrotlara alternatif olarak tercih edilmektedirler [34].

2. Materyal ve Metot

2.1. Reaktifler ve çözeltiler

İyonofor olarak kullanılan paladyum kompleksleri ticari olarak Sigma Aldrich firmasından temin edildi. Hazırlanan karbon pastaların yapımı için; grafit tozu (Fluka), plastikleştirici olarak *o*-nitrofenil oktiler (*o*-NPOE) (Fluka) ve iletkenlik artırıcı olarak tetradodesilamonyum tetrakis-(4-klorofenil)borat (TDATpKFB) (Fluka) kullanıldı.



Şekil 1. İyonofor olarak kullanılan paladyum kompleksleri **(a)** dibromo[1,1'-bis(difenilfosfin)ferrosen] paladyum(II) (iyonofor I) ve **(b)** dikloro[1,1'-bis(difenilfosfin)ferrosen] paladyum(II) (iyonofor II); (Ph: fenil).

Elektrotların seçiciliğinin belirlenmesinde kullanılan bromür, benzoat, florür, nitrat, nitrit ve rodanür anyonlarının sodyum tuzları Merck firmasından; klorür, perklorat, salisilat anyonlarının sodyum tuzları Sigma-Aldrich'ten; sodyum sitrat Riedel-de Haën'den, sodyum iyodür ile sodyum format ise Fluka'dan temin edildi. Her bir sodyum tuzu için $1,0 \times 10^{-8}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M derişim aralığında bir seri çözelti hazırlandı. Çözeltilerin pH'sı, asetik asit (Riedel-de Haën) ve sodyum hidroksit (Merck) kullanılarak hazırlanan asetik asit/asetat tamponu ile 4,0'a ayarlandı. Sodyum iyodür ve sodyum nitrit çözeltileri taze olarak hazırlanıp hemen kullanıldı.

Farklı pH'lardaki (5,0; 6,0 ve 7,0) tampon çözeltilerin hazırlanmasında morfolinoetansülfonik asit (MES) (Sigma Aldrich) ve tris(hidroksimetil aminometan hidroksit) (TRIS) (Fluka) maddelerinden yararlanıldı.

Potansiyometrik titrasyonlarda standart potasyum iyodür çözeltisi (Riedel-de Haën) kullanıldı; gümüş nitrat çözeltisi Fluka firmasından temin edilen katı maddeden hazırlandı. Jodid ilaç tabletleri Merck Serono ilaç firmasının ürünü olup piyasadan temin edildi.

2.2. Kullanılan cihazlar

Potansiyometrik ölçümler, Mettler Toledo Rondolino otomatik örnek değıştiricili (51302888) Mettler-Toledo SevenMulti S-80 masaüstü pH/ iyon/ mV/ ORP/ sıcaklık ölçüm cihazı (51302813) ve 720A Orion pH-iyon metreler kullanılarak yapıldı. Orion 720A Model pH-iyon metrede, iç dolgu çözeltisi olarak doygun AgCl içeren, %17'lik KNO_3 ve %5 KCl karışımını (900002) ve dış dolgu çözeltisi olarak %10'luk KNO_3 çözeltisini (900003) içeren çift temaslı Orion Marka Ag/AgCl referans elektrodu (900200); Mettler Toledo marka pH-iyon metrede ise, tek temaslı Ag/AgCl referans elektrodu (51343190) (doygun KCl'li) kullanıldı.

pH ölçümleri, Mettler-Toledo U402-S7/120 (10 402 3311) marka veya ORION 812600 marka kombine pH elektrotları kullanılarak gerçekleştirildi. Manyetik karıştırıcı (Chiltern magnetic stirrer

MS21S) ile karıştırılan deney çözeltilerine daldırılan elektrotlar denge potansiyeline ulaştıktan sonra potansiyel değerleri kaydedildi.

Çözeltilerin hazırlanmasında Elga Purelab Classic UV (İngiltere) cihazıyla elde edilen ve iletkenliği 18,2 MΩ olan deiyonize su kullanıldı.

Bütün potansiyometrik ölçümler 20±1 °C'ta aşağıdaki elektrokimyasal hücrede yapıldı.

Ag | AgCl referans elektrot || Analit Çözeltisi | CPE

2.3. Elektrot hazırlanması

İyonofor I'li karbon pasta iyodür-seçici elektrot, 30 mg karbon pastanın % 17,6'sı iyonofor, % 41,3'ü o-NPOE ve % 41,1'i grafit tozu olacak şekilde hazırlanan homojen karışımın karbon pasta teflon elektrot gövdesindeki (BASi MF-2010) oyuğa doldurulup, yüzeyin kaygan bir kağıt üzerinde dairesel hareketlerle pürüzsüz hale getirilmesiyle oluşturuldu. İyonofor II'li karbon pasta iyodür-seçici elektrottaki karbon pasta ise % 9,9 iyonofor, % 34,9 o-NPOE, % 15,5 iletkenlik arttırıcı ve % 39,7 grafit tozu içermektedir.

2.4. Seçicilik katsayılarının belirlenmesi

Elektrotların seçicilik katsayıları, ayrı çözelti yöntemi (SSM) [35] ile tayin edildi. Her bir anyon için $1,0 \times 10^{-6}$ M– $1,0 \times 10^{-1}$ M aralığında, pH'sı 4,0'da sabit tutulan, bir seri kalibrasyon çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltilerin her bir derişimi için potansiyel değerleri (E_B) ve aynı derişimlere karşı gelen iyodür çözeltilerinin potansiyel değerleri (E_A) kaydedilerek aşağıdaki formül yardımıyla potansiyometrik seçicilik katsayıları ($K_{A,B}^{pot}$) hesaplandı (Denklem 1). Her bir derişim için elde edilen seçicilik katsayılarının ortalaması alındı. Bu deneyler üç kez tekrarlandı.

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

2.5. Analitik uygulama

Hazırlanan karbon pasta iyodür-seçici elektrotlar kullanılarak 2,5 mL 50 mM standart potasyum iyodür 50 mM standart AgNO₃ çözeltisi ile pH 4,0'da titre edildi. Bu deneyler 4'er kez tekrar edilerek elde edilen titrasyon eğrilerinin dönüm noktalarındaki gümüş nitrat hacminden iyodür miktarı ve verim değerleri hesaplandı.

Tabletlerdeki iyodür miktarı tayini için, 100 µg iyodür/tablet içeren Jodid'den 50 tablet alınarak havanda dövüldü. Üzerine 50 mL etanol ilave edilip 5-6 saat boyunca ultrasonik banyoda bekletildi ve süzüldü. Süzüntünün hacmi deiyonize su ile 250 mL'ye tamamlandı. Elde edilen bu çözeltiden 20,0

mL'lik numuneler alınarak pH 4,0'da $1,3 \times 10^{-3}$ M standart AgNO₃ çözeltisi ile titre edildi. Bu deneyler 4'er kez tekrar edilerek elde edilen titrasyon eğrilerinin dönüm noktalarından ilaç numunesindeki iyodür miktarı ve beyan edilen değerden de yararlanarak verim değerleri bulundu. Sonuçların ortalaması %95 güven seviyesinde $\bar{X} \pm ts/\sqrt{N}$ olarak verildi.

3. Araştırma Sonuçları ve Tartışma

Bu çalışmada, formülleri Şekil 1'de verilen Pd komplekslerine (iyonofor I ve II) dayalı iyodür-seçici karbon pasta elektrotlar hazırlandı. Bilindiği gibi analit iyonu ile iyonofor arasındaki kimyasal etkileşim, yüksek seçiciliğe sahip iyon-seçici elektrot geliştirilmesinde temel oluşturmaktadır [36]. Ayrıca, iyonoforun kimyasal çevresini oluşturan plastikleştirici, iletkenlik arttırıcı ve bu çalışmada kullanılan grafit tozu da bir iyon-seçici elektrodun çalışma aralığı, seçiciliği, duyarlılığı, ömrü gibi birçok performans özelliğine etki eden önemli faktörlerdir. Bu nedenle, ilk olarak elektrotların potansiyometrik cevabına karbon pasta bileşiminin etkisi incelendi.

3.1. İyonofor cinsi ve miktarı ile iletkenlik arttırıcının etkisi

Literatürde, metal komplekslerine dayanan anyon-seçici elektrotlarda seçiciliğin, anyonun lipofilik özelliğiyle veya basit olarak, iyonoforun merkez atomuyla anyonun zıt yüklü olmasından kaynaklanan elektrostatik etkileşimle sağlandığı belirtilmiş olsa da, elektrotların seçiciliği esas olarak iyonoforun metal merkeziyle anyon arasındaki spesifik bir etkileşime dayandığı ifade edilmektedir [34].

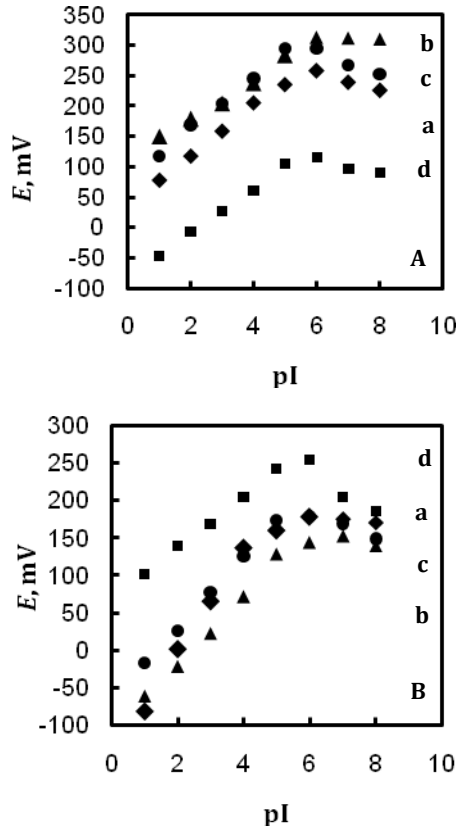
Çalışmada kullanılan iyonoforların yapıları oldukça benzerdir. Tek fark, merkez metal atomuna klorür ve bromür iyonlarının bağlı olmasıdır. Bu iyonoforlar ile iyodürün etkileşiminin, bu halojenler ile iyodürün yer değiştirmesinden kaynaklandığı düşünüldüğünden; ayrıca iyonofor miktarının elektrotların potansiyometrik cevabına önemli bir etkisi olduğundan, bu iki iyonofor ve TDATpKFB kullanılarak 12 elektrot hazırlanıp bu elektrotların performans faktörleri incelendi (Tablo 1). Elektrotların pH 4,0'daki kalibrasyon eğrileri de Şekil 2'de verildi.

Tablodan görüldüğü gibi, iyonofor içermeyen elektrodun (E1) iyodür iyonuna duyarlı olmadığı; ancak karbon pasta içine dört farklı miktarda (3; 6; 9 ve 12 mg) iyonofor I katıldığında, Nernstian eğimden daha düşük bir eğimle elektrotların (E2-E5) $1,0 \times 10^{-5}$ – $1,0 \times 10^{-1}$ M derişim aralığında iyodüre duyarlı olduğu gözlemlendi. Bu potansiyometrik iyodür cevabı, kullanılan paladyum kompleksindeki bromür iyonlarının iyodür iyonlarıyla tersinir olarak karbon pasta içinde yer değiştirmesinden kaynaklanabilir.

Tablo 1. İyonofor I ve iyonofor II ile hazırlanan iyodür-seçici CPE'lerin performans özelliklerine karbon pasta bileşiminin etkisi

	Karbon pasta bileşimleri				İletkenlik artırıcı (mg)*	Eğim, (mV/pl) \pm ts/ \sqrt{N} **	Doğrusal Çalışma Aralığı (mol/L)	Gözlenebilme Sınırı (mol/L)
	Elektrot No	İyonofor (mg)	Grafit tozu (mg)	<i>o</i> -NPOE (μ L)				
İyonofor I	E1	0	30	10	-	2,5 \pm 9,6	1,0 \times 10 ⁻³ – 1,0 \times 10 ⁻²	-
	E2	3	27	10	-	36,6 \pm 5,57	1,0 \times 10 ⁻⁵ – 1,0 \times 10 ⁻¹	2,1 \times 10 ⁻⁶
	E3	6	24	10	-	35,3 \pm 4,7	1,0 \times 10 ⁻⁵ – 1,0 \times 10 ⁻¹	1,0 \times 10 ⁻⁶
	E4	9	21	10	-	43,2\pm0,6	1,0\times10⁻⁵ – 1,0\times10⁻¹	3,5\times10⁻⁶
	E5	12	18	10	-	42,8 \pm 2,7	1,0 \times 10 ⁻⁵ – 1,0 \times 10 ⁻¹	4,4 \times 10 ⁻⁶
	E6	9	21	10	8,3	38,1 \pm 3,5	1,0 \times 10 ⁻⁶ – 1,0 \times 10 ⁻¹	3,8 \times 10 ⁻⁶
İyonofor II	E7	0	30	10	9,3	18,9 \pm 6,7	1,0 \times 10 ⁻³ – 1,0 \times 10 ⁻²	3,2 \times 10 ⁻⁶
	E8	3	27	10	9,3	52,6 \pm 4,3	1,0 \times 10 ⁻⁶ – 1,0 \times 10 ⁻¹	2,3 \times 10 ⁻⁵
	E9	6	24	10	9,3	43,8\pm0,6	1,0\times10⁻⁶ – 1,0\times10⁻¹	3,7\times10⁻⁷
	E10	9	21	10	9,3	42,1 \pm 3,2	1,0 \times 10 ⁻⁶ – 1,0 \times 10 ⁻¹	4,1 \times 10 ⁻⁶
	E11	12	18	10	9,3	31,6 \pm 4,1	1,0 \times 10 ⁻⁶ – 1,0 \times 10 ⁻¹	2,8 \times 10 ⁻⁶
	E12	6	24	10	-	21,0 \pm 3,7	1,0 \times 10 ⁻⁴ – 1,0 \times 10 ⁻¹	3,5 \times 10 ⁻⁶

*İletkenlik artırıcının molü, iyonoforun mol sayısının %70'i olup, miktarı mg olarak hesaplanır.** ts/ \sqrt{N} : %95 güven seviyesinde (t: 2,78, N:5)



Şekil 2. (A) İyonofor I ve (B) İyonofor II ile hazırlanan CPE'lerin potansiyometrik cevabına iyonofor miktarının etkisi: (a) \blacklozenge ; 3mg, (b) \blacktriangle ; 6mg, (c) \bullet ; 9mg ve (d) \blacksquare ; 12mg

Bu elektrotlar içinde E4 ile E5 elektrotlarının eğimleri birbirine yakın olmasına rağmen, iyonofor miktarı daha düşük olan E4 elektrodu diğer performans faktörlerinin incelenmesinde optimum bileşimdeki elektrot olarak kullanıldı. Literatürde iletkenlik artırıcıların elektrodun seçici bölgesine dahil edilmesinin elektrot performansını olumlu yönde etkilediği belirtilmektedir [37]. Bu nedenle, E4 elektrodunu hazırlamada kullanılan karbon pasta bileşimine, iyonoforun mol sayısının %70'ine karşılık

gelecek şekilde mol sayısı hesaplanan TDATpKFB'nin uygun miktarı (8,3 mg) katıldığında (E6), çalışma aralığında (1,0 \times 10⁻⁶ – 1,0 \times 10⁻¹ M) bir genişleme görülmesine rağmen eğiminde (38,1 \pm 3,5) biraz düşme olduğu gözlemlendi.

Kullanılan bu tip iletkenlik artırıcıların anyonlar (özellikle iyodür) için iyonofor gibi davrandığı bilindiğine göre [38, 39], bu bulguların literatürle uyumlu olduğu söylenebilir. Sonuç olarak, iyonofor I varlığında iletkenlik artırıcının çok önemli bir etkisi olmadığından, bu iyonofor kullanılarak iyodür-seçici elektrot hazırlanmasında iletkenlik artırıcı kullanılmadı.

İyonofor II kullanılarak hazırlanan iyodür-seçici CPE'ler incelendiğinde hem sadece iyonofor içeren E12 hem de sadece iletkenlik artırıcı içeren E7 elektrotlarının eğimlerinin (18,9 \pm 6,7 ve 21,0 \pm 3,7) oldukça düşük olduğu gözlemlendi. E7 elektrodu için düşük bir eğimle de olsa iyodür duyarlılığı göstermesi yukarıda da belirtildiği gibi TDATpKFB'nin iyodür ile etkileştiğini göstermektedir. İyonofor II ile düşük bir eğim elde edildiğinden iyonofor miktarının etkisi incelenirken karbon pasta bileşimine bu iyonofora göre %70 mol oranında TDATpKFB katıldı ve dört farklı miktarda (3; 6; 9 ve 12 mg) iyonofor II içeren iletkenlik artırıcılı karbon pasta elektrotlar (E8-E11) hazırlandı. Bu dört elektrodun eğiminin E7 ve E12'nin eğiminden daha yüksek olması, iyonofor II ve TDATpKFB karışımının elektrot cevabını iyileştirmede sinerjik etki yaratmasından kaynaklandığı şeklinde değerlendirilebilir. Ayrıca, iyonofor miktarı arttıkça elektrotların eğimi düştüğü halde çalışma aralığının 1,0 \times 10⁻⁶ – 1,0 \times 10⁻¹ M olarak sabit kaldığı gözlemlendi. En yüksek eğim, karbon pasta bileşiminde 3 mg iyonofor olan E8 ile elde edilmesine rağmen bu elektrodun tekrar kullanılabilirliği oldukça düşük bulundu. Bu nedenle, eğimleri birbirine yakın olan E9 ve E10 elektrotlarından, daha az iyonofor kullanılarak hazırlanan E9 elektrodu ile

diğer performans faktörleri incelendi. CPE'lerin cevabına iyonofor cinsinin etkisini incelemek için aynı miktarda iyonofor içeren E3 ve E12 elektrotlarının cevabı karşılaştırıldı. İyonoforu klorür içeren E12 elektrodunun eğiminin, iyonoforu bromürlü olan E3 elektrodunun eğiminden daha düşük olması, paladyum komplekslerindeki bu halojenürlerle iyodürün tersinir olarak yer değiştirmesinin farkından kaynaklanmaktadır. Bu değişikliğin; klorür, bromür ve iyodürün çapları arasındaki farklılıktan; yani, çapları arasındaki farkın az olduğu iyonlar arasındaki yer değiştirmenin daha kolay olmasından ileri geldiği düşünülebilir. İyonofor II ile TDATpKFB birlikte kullanılarak hazırlanan CPE'lerde (E8-E11), iletkenlik artırıcısız elektroda (E12) göre eğimlerde önemli bir artış görüldü. Ancak, iletkenlik artırıcı miktarı sabit tutularak iyonofor miktarı artırıldığında, eğimlerde kısmen azalma gözlemlendi. Elektrotların iyodür cevabındaki azalmanın nedeni, iletkenlik artırıcısının anyonunun iyonofordaki klorürlerle yer değiştirmesi sonucu yeni oluşan paladyum kompleksindeki pKFB anyonuyla iyodürün tersinir yer değiştirmesinden kaynaklandığı söylenebilir. Bu durum, iletkenlik artırıcı miktarı, 6 mg iyonofor içeren elektroda göre iyonoforun mol sayısının %70'i oranında (9,3 mg) tüm elektrotlarda sabit olduğundan, paladyum kompleksindeki klorür ile pKFB arasındaki dengenin değişmesi sonucu karbon pasta yüzeyinde iyodürün yer değiştirme dengesinin daha zor hale gelmesiyle açıklanabilir.

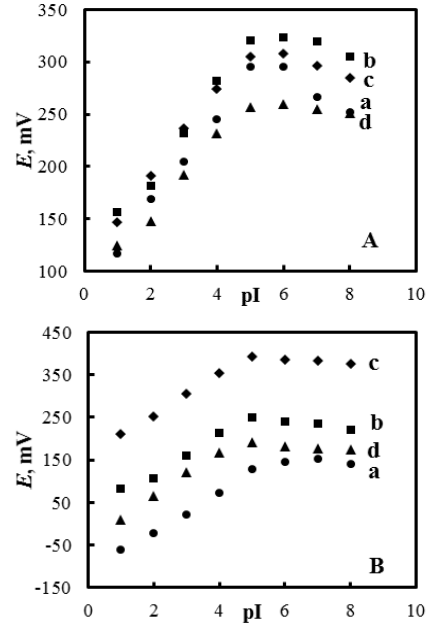
3.2. pH'nın etkisi

Paladyum komplekslerinin kullanıldığı iyodür-seçici karbon pasta elektrotların potansiyometrik cevabına pH'nın etkisi, asetik asit /asetat (pH: 4,0), MES (pH: 5,0; 6,0) ve TRIS tampon (pH: 7,0) çözeltileri kullanılarak dört farklı pH'da incelendi. Geliştirilen CPE'lerin her bir pH'da kalibrasyon eğrileri çizilerek iyodür duyarlılığı belirlendi (Şekil 3). Elde edilen kalibrasyon eğrileri eğim ve çalışma aralığı bakımından değerlendirildiğinde, iyonofor I ve iyonofor II ile hazırlanan her iki elektrot için de pH arttıkça eğimlerin nispeten azaldığı; ancak, çalışma aralıklarının iyonofor I'li elektrotlarda değişmediği, iyonofor II'li elektrotlarda ise sadece pH 4,0'da $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M aralığında olup $1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M'a daraldığı görüldü. Sonuç olarak, hazırlanan iyodür-seçici CPE'lerle çalışılırken optimum çalışma ortamı olarak asetik asit/asetat tamponuyla pH'sı 4,0'a ayarlanan çözeltiler kullanıldı.

3.3. Elektrotların çalışma aralığının, eğiminin ve iyodürün elektrotla gözlenebilme sınırının belirlenmesi

Optimum karbon pasta bileşimi kullanılarak hazırlanan E4 ve E9 elektrotlarının doğrusal çalışma aralığının, eğimlerinin ve gözlenebilme sınırlarının belirlenmesi için Şekil 2'de verilen kalibrasyon eğrilerinden yararlanıldı. İyonofor I ve II ile hazırlanan E4 ve E9 iyodür-seçici CPE'lerin pH 4,0'da

çalışma aralıkları ve eğimleri sırasıyla $1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M; $1,0 \times 10^{-6}$ M - $1,0 \times 10^{-1}$ M ve $43,2 \pm 0,6$; $43,8 \pm 0,6$ gözlenebilme sınırları ise kalibrasyon eğrilerinin doğrusal kısımlarının kesiştirilmesiyle (Şekil 4), sırasıyla $3,5 \times 10^{-6}$ M (E4) ve $3,7 \times 10^{-7}$ M (E9) olarak tespit edildi (Tablo 1).



Şekil 3. (A) İyonofor I ve (B) İyonofor II ile hazırlanan CPE'lerin potansiyel cevabına pH'nın etkisi (a) ●; pH: 4,0 (b) ■; pH: 5,0 (c) ◆; pH: 6,0 (d) ▲; pH: 7,0

Önerilen elektrotlarla elde edilen sonuçlar, Tablo 2'de verilen iyonofor olarak farklı metal komplekslerinin kullanıldığı diğer iyodür-seçici CPE'lerle karşılaştırıldığında, bu elektrotların çalışma aralığı ve alt tayin sınırı açısından literatürdeki elektrotlarla yarışabilir nitelikte olduğu belirlendi [34, 40, 41, 44]. Ancak, 2015'de Mortazavi ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada hazırlanan iyodür-seçici CPE'lerin eğimleri ve çalışma aralıklarının tabloda yer alan diğer tüm CPE'lerden daha üstün olduğu görülmektedir. Bu da, çalışmada iyonofor olarak kullandıkları metal kompleksinin iyodüre daha duyarlı olduğunu düşündürmektedir.

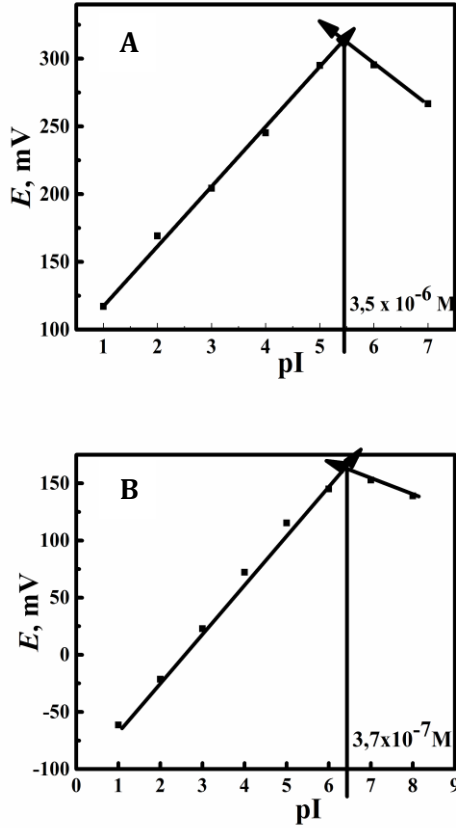
Sonuç olarak, bu çalışmada kullanılan paladyum komplekslerinin, iyodür iyonu için uygun iyonoforlar oldukları söylenebilir.

3.4. Seçicilik

Bir elektrodun seçicilik katsayısı, onun çözeltideki diğer iyonlar varlığında analit iyonuna karşı verdiği cevabın bir ölçüsüdür ve iyon-seçici elektrotların en önemli performans özelliklerinden biridir. Bu çalışmada geliştirilen iyodür-seçici CPE'lerin tiyosiyanat, salisilat, nitrit, nitrat, benzoat, bromür, klorür, florür, perklorat, sitrat, formiyat anyonları için seçicilik katsayıları ayrı çözelti yöntemi kullanılarak Bölüm 2.4'te verilen Denklem 1 yardımıyla hesaplandı ve bulunan sonuçlar Tablo 2'de verildi.

Tablo 2. İyonofor I ve iyonofor II kullanılarak hazırlanan iyodür-seçici CPE'ler için ayrı çözelti yöntemi ile hesaplanan seçicilik katsayıları

İyonofor	Seçicilik katsayıları, $\log K_{A,B}^{pot}$										
	SCN ⁻	C ₇ H ₅ O ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	C ₆ H ₅ CO ₂ ⁻	Br ⁻	ClO ₄ ⁻	C ₆ H ₅ O ₇ ⁻	Cl ⁻	F ⁻	HCOO ⁻
I	-0,79	-0,86	-1,42	-1,68	-1,71	-2,81	-2,06	-4,01	-4,29	-4,35	-5,47
II	-1,13	-0,52	-1,68	-1,76	-1,94	-2,62	-1,81	-4,19	-3,83	-4,49	-5,13

**Şekil 4.** (A) İyonofor I ve (B) İyonofor II ile hazırlanan E4 ve E9 elektrotları ile gözlenebilir sınırlarının tespiti

Buna göre iyonofor I kullanılarak hazırlanan elektrot (E4) için anyonların seçicilik sırasının SCN⁻ > salisilat > NO₂⁻ > NO₃⁻ > benzoat > Br⁻ > ClO₄⁻ > sitrat > Cl⁻ > F⁻ > HCOO⁻, iyonofor II kullanılarak hazırlanan elektrot (E9) için ise salisilat > SCN⁻ > NO₂⁻ > NO₃⁻ > ClO₄⁻ > benzoat > Br⁻ > Cl⁻ > sitrat > F⁻ > HCOO⁻ olduğu bulundu.

Çalışmada kullanılan metal komplekslerinin incelenen anyonlara karşı farklı seçicilik sırasına sahip olmalarının, pH 4,0'da metal komplekslerindeki halojenürlerle (bromür ve klorür) diğer anyonların seçimli olarak yer değiştirmelerindeki farklılıktan kaynaklandığı söylenebilir. Bunun sonucu olarak elektrotların, literatürde anyonlar için belirtilen Hofmeister serisinden (ClO₄⁻ > SCN⁻ ≈ I⁻ > salisilat > NO₃⁻ > Br⁻ > NO₂⁻ ≈ Cl⁻ > HCO₃⁻ > H₂PO₄⁻ ≈ F⁻ ≈ SO₄²⁻) [42] sapma (anti-Hofmeister davranış) gösterdikleri düşünülebilir. Literatürde pek çok iyodür-seçici CPE için nitrat bozucu etki gösterirken, bu çalışmadaki seçicilik sıraları dikkate alındığında, önerilen elektrotların performansına nitratın bozucu etkisinin salisilat ve tiyosiyanattan daha düşük olduğu

belirlendi (Tablo 3) [40, 43, 44]. Bu nedenle, salisilat ve tiyosiyanatın bulunmadığı ortamlarda iyodürün potansiyometrik tayininde hazırlanan elektrotların güvenilir bir şekilde kullanılabileceği düşünüldü.

3.5. Cevap süresi ve ömrü

Bir iyon-seçici elektrodun cevap süresi analitik uygulamalarda kullanılabilmesi açısından önemlidir. Bu nedenle, geliştirilen elektrotlar bir referans elektrotla birlikte kalibrasyon çözeltilerine daldırıldıktan sonra potansiyelin kararlı hale gelmesi için gereken süre kaydedildi.

Her iki iyonofor ile analit-iyon arasındaki dengenin kısa sürede kurulması nedeniyle elektrotların 5-10 s'lik sürelerde hızlı bir şekilde iyodüre cevap verdiği gözlemlendi.

Literatürdeki benzer iyodür-seçici CPE'lerle karşılaştırıldığında, bu elektrotların, cevap süresi açısından, literatürde rapor edilen benzer elektrotlardan çok daha iyi olduğu görüldü [29, 34, 40, 41, 44]. Geliştirilen elektrotların ömrünü belirlemek amacıyla, pH 4,0'da belli zaman aralıklarıyla çizilen kalibrasyon eğrilerinin eğimlerdeki değişim kaydedildi. Bu eğimlerde 3 ay kadar bir sürede önemli bir değişiklik olmadığı gözlemlendi.

Elde edilen bu sonuçlar, önerilen bu elektrotların, ömür açısından da literatürde rapor edilen benzer elektrotlardan çok daha iyi olduğunu gösterdi [29, 40, 41, 43, 44].

3.6. Elektrotların analitik uygulaması

İyonofor I ve II kullanılarak optimum karbon pasta bileşiminde hazırlanan E4 ve E9 iyodür-seçici elektrotların indikatör elektrot olarak kullanılabilirliğini göstermek amacıyla, öncelikle potasyum iyodür çözeltisi standart AgNO₃ çözeltisiyle potansiyometrik olarak titre edildi ve titrasyon eğrileri Şekil 5'te verildi. Titrasyon eğrileri (A1 ve A2) incelendiğinde, dönüm noktalarındaki sıçramanın oldukça keskin olduğu görüldü ve bu elektrotların çeşitli ilaç numunelerindeki iyodür tayini için de kullanılabileceği şeklinde yorumlandı. Bu nedenle, Jodid tablet kullanılarak Bölüm 2.5'te anlatıldığı gibi hazırlanan ilaç çözeltilerinden alınan belirli miktarlardaki numuneler standart AgNO₃ çözeltisiyle titre edildi (Şekil 5, B1 ve B2).

Tablo 3. Önerilen elektrotların karbon pasta bileşimi ve performans özelliklerinin literatürdeki diğer iyodür-seçici CPE'lerle karşılaştırılması

Karbon Pasta Bileşimi	Eğim, mV/pI	Doğrusal Çalışma Aralığı, pI	Gözlenebilme Sınırı, pI	Cevap Süresi, s	pH	Ömür	$K_{A,B}^{pot}$	Uygulama	Kaynak
10 mg İyonofor A; 53,5 mg grafit tozu; 37,5 mg parafin yağı	71,0 ±0,3	6-0,3	6,2	<15	3,5-10,0	-	I ⁻ >SCN ⁻ >CN ⁻ >F ⁻ >CH ₃ COO ⁻ >NO ₂ ⁻ >SO ₄ ²⁻ >ClO ₄ ⁻ , Br ⁻ ~NO ₃ ⁻ , Cl ⁻	AgNO ₃ ile potansiyometrik titrasyon	[34]
%2,4 CTMAI; %40,6 grafit tozu; %16,4 parafin yağı; %40,6 DBS	55,0 ±0,4	4,4-1	4,4	45	5,0-9,0	>2 ay	I ⁻ >SCN ⁻ >NO ₃ ⁻ >Cl ⁻ ~Br ⁻ ~F ⁻ >ClO ₄ ⁻ >SO ₄ ²⁻ ~Cr ₂ O ₇ ²⁻ ~IO ₄ ⁻ >PO ₄ ³⁻ >CH ₃ COO ⁻ >NO ₂ ⁻ >Br ⁻	Hg(I) ve Hg(II) ile potansiyometrik titrasyon	[41]
8 mg IPC; 4,8 mg MTOACI; 0,25 g grafit tozu; 60 mg MWCNT; 50 mg Nujol	58,0 ±0,4	6,3-1	6,4	≤25	3,0-11,5	>2 ay	NO ₃ ⁻ ~NO ₂ ⁻ >MnO ₄ ⁻ >C ₂ O ₄ ²⁻ >SO ₄ ²⁻ >PO ₄ ³⁻ >histamin>CO ₃ ²⁻ >ClO ₄ ⁻ ~salisilat>Br ⁻ ~SCN ⁻ >Cl ⁻	AgNO ₃ ile potansiyometrik titrasyon	[43]
26 mg BCPHgCl ₂ ; 15,6 mg MTOACI; 150 mg grafit tozu; 5 mg MWCNT; 36 mg Nujol	58,5 ±1,0	6-1	6,4	<10	3,0-11,0	2 ay	ClO ₄ ⁻ >NO ₃ ⁻ >SO ₄ ²⁻ >Br ⁻ >histamin>NO ₂ ⁻ ~salisilat>MnO ₄ ⁻ ~Cl ⁻ >SCN ⁻ >CO ₃ ²⁻	AgNO ₃ ile potansiyometrik titrasyon	[44]
25 mg BCPCdCl ₂ ; 17,7 mg MTOACI; 150 mg grafit tozu; 10 mg MWCNT; 45 mg Nujol	58,0 ±0,7	5,3-1	5,6	<8	3,0-11,5		histamin>salisilat>NO ₂ ⁻ >SO ₄ ²⁻ >MnO ₄ ⁻ >ClO ₄ ⁻ >CO ₃ ²⁻ >Br ⁻ >Cl ⁻ >NO ₃ ⁻ >SCN ⁻		
27 mg ZnL ¹ Cl ₂ ; 21,2 mg MTOACI; 150 mg grafit tozu; 12 mg MWCNT; 50 mg Nujol	57,3 ±1,2	6-1	6	20	2,5-11	2 ay	NO ₃ ⁻ >NO ₂ ⁻ >Cl ⁻ ~CO ₃ ²⁻ >C ₂ O ₄ ²⁻ ~SO ₄ ²⁻ >Br ⁻ >salisilat>PO ₄ ³⁻ >SCN ⁻	AgNO ₃ ile potansiyometrik titrasyon	[40]
20 mg HgL ² Br ₂ ; 10 mg MTOACI; 150 mg grafit tozu; 8 mg MWCNT; 50 mg Nujol	59,8 ±0,8	7-1	7,1	15	2,5-11	2 ay	NO ₃ ⁻ >Br ⁻ >NO ₂ ⁻ >Cl ⁻ ~CO ₃ ²⁻ ~SO ₄ ²⁻ >PO ₄ ³⁻ >salisilat>C ₂ O ₄ ²⁻ >SCN ⁻		
8 mg HgLBr ₂ ; 12 mg ZnO; 4,04 mg MTOACI; 220 mg grafit tozu; 80 mg Nujol	59,0 ±2,0	9,2-1	7,4	10-15	2,0-9,5	2 ay	Mg ²⁺ >Cr ³⁺ >Co ²⁺ >Zn ²⁺ >Ni ²⁺ >Pb ²⁺ >Cd ²⁺ >Al ³⁺ >Fe ³⁺		
8 mg HgLBr ₂ ; 15 mg Ag; 4,03 mg MTOACI; 225 mg grafit tozu; 80 mg Nujol	59,7 ±1,9	9,4-1	-	5-10	2,0-10,5		Mg ²⁺ >Co ²⁺ >Ni ²⁺ >Zn ²⁺ >Cr ³⁺ >Pb ²⁺ >Al ³⁺ >Cd ²⁺ >Fe ³⁺	EDTA ile potansiyometrik titrasyon	[29]
8 mg HgLBr ₂ ; 3,75 mg MTOACI; 220 mg grafit tozu; 25 mg MWCNT; 80 mg Nujol	59,5 ±1,7	9,4-1	-	5-8	2,0-11		Mg ²⁺ >Zn ²⁺ >Ni ²⁺ >Pb ²⁺ >Co ²⁺ >Cr ³⁺ >Cd ²⁺ >Al ³⁺ >Fe ³⁺		
9 mg İyonofor I; 21 mg grafit tozu; 10 µL o-NPOE	43,2 ±0,6	5-1	5,4	5-10	4,0-7,0	≥3 ay	SCN ⁻ >salisilat>NO ₂ ⁻ >NO ₃ ⁻ >benzoat>Br ⁻ >ClO ₄ ⁻ >sitrat>Cl ⁻ >F ⁻ >HCOO ⁻	AgNO ₃ ile potansiyometrik titrasyon	Bu çalışma
6 mg İyonofor II; 24 mg grafit tozu; 10 µL o-NPOE	43,8 ±0,6	6-1	5,5	5-10	4,0-7,0	≥3 ay	salisilat>SCN ⁻ >NO ₂ ⁻ >NO ₃ ⁻ >benzoat>Br ⁻ >ClO ₄ ⁻ >sitrat>Cl ⁻ >F ⁻ >HCOO ⁻		

A: N, N', 4, 4', difenilmetan bis-salisildiiminoferrik(III)klorür; **CTMAI**: Setiltrimetilamonyum iyodür; **IPC**: Demir (II) ftalosiyonin; **MTOACI**: Metiltrioktilamonyum klorür; **MWCNT**: Çok duvarlı karbon nanotüp; **BCPHgCl₂**: Bis(Transsinnamaldehit)-1,3-propandiimin cıva (II) klorür; **BCPCdCl₂**: Bis(Transsinnamaldehit)-1,3-propandiimin kadmiyum(II) klorür; **ZnL¹Cl₂**: bis(3-fenil-2-propenaldehit)-1,3-propandiamin çinko(II)klorür; **HgL²Br₂**: bis(4-nitrobenzolidin) etilendiamin cıva(II)bromür, **HgLBr₂**: bis(3-fenil-2-metilpropenaldehidin)1,2-etanediamincıva(II)bromür.

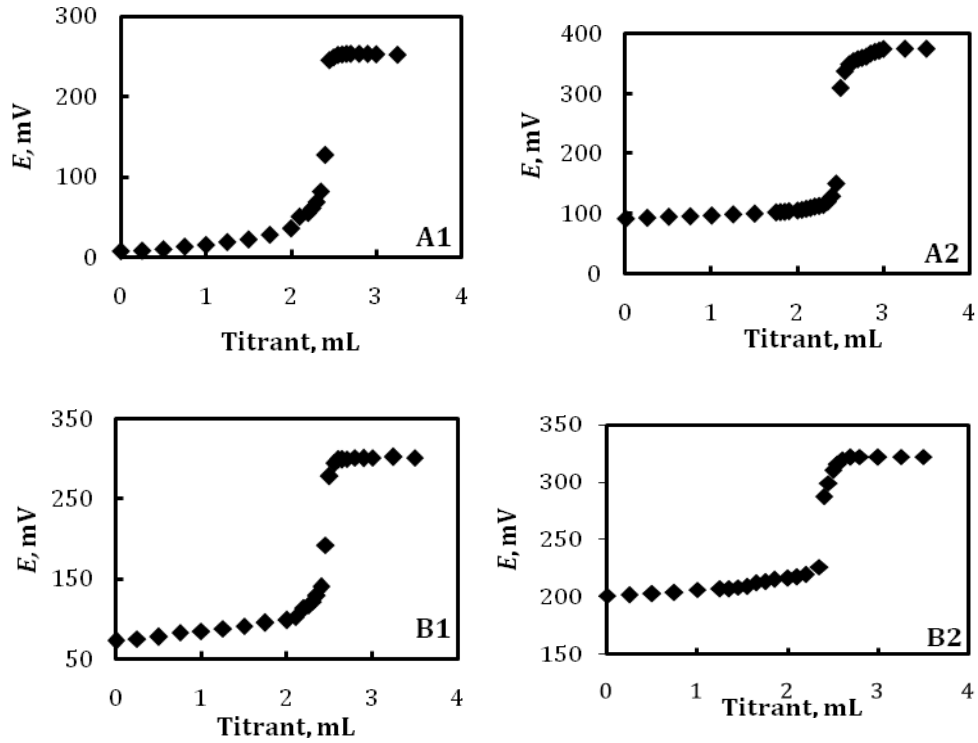
Titrasyon eğrilerinin dönüm noktasındaki gümüş nitrat sarfiyatından ilahtaki iyodür miktarları 4 değerin ortalaması olarak hesaplandı ve %95 güven seviyesinde Tablo 4'te verim değerleri ile birlikte verildi.

Çalışmadan elde edilen sonuçlar, metal kompleksi olarak dibromo[1,1'-bis(difenilfosfin)ferrosen] paladyum (II) ve dikloro[1,1'-bis(difenilfosfin)ferrosen] paladyum(II)'nin iyodür-seçici CPE hazırlanmasında iyonofor olarak kullanılabileceğini gösterdi. Önerilen elektrotların performans özellikleri, literatürde verilen diğer iyodür-seçici CPE'lerle karşılaştırıldığında cevap süresi ve ömür bakımından üstünlük göstermektedir. Ayrıca, çalışma aralığı ve iyodür için gözlenebilir sınırlarının diğer elektrotlarınkilerle yarışabilir özellikte olduğu görüldü. Elektrotların

potansiyometrik cevabındaki kararlılığı, tekrarlanabilirliği, diğer anyonlar varlığında iyodüre gösterdiği yüksek seçiciliği ve kolay hazırlanabilirliği gibi avantajlarıyla gerçek numunelerde iyodürün potansiyometrik olarak tayini için indikatör elektrot olarak kullanımının uygun olduğu sonucuna varıldı. Geliştirilen karbon pasta iyodür-seçici elektrotlarda iyonofor olarak ilk defa paladyum (II) komplekslerinin kullanılmasıyla, ilaçlarda iyodür tayininin yüksek bir doğrulukla yapılabilirliği gösterildi.

Teşekkür

Bu çalışmanın tamamlanmasında Ankara Üniversitesi BAP Koordinatörlüğü 16H0430021 numaralı projeden sağlanan desteğe teşekkür ediyoruz.



Şekil 5. Gümüş nitrat ile potasyum iyodürün E4(A1) ve E9(A2); Jodid tablet çözeltilerinin E4(B1) ve E9(B2) kullanılarak elde edilen titrasyon eğrileri

Tablo 4. İyonofor I ve iyonofor II kullanılarak hazırlanan iyodür-seçici CPE'ler ile Jodid tabletlerinde (100 µg iyodür/tablet) iyodür tayini ve verimi

Deney No*	CPE'lerle bulunan iyodür miktarları**		Verim, %	
	İyonofor I'li elektrot	İyonofor II'li elektrot	İyonofor I'li elektrot	İyonofor II'li elektrot
1	101,1	99,7	99,7	99,6
2	103,3	97,7	101,7	97,7
3	99,3	103,7	97,7	104,6
4	107,4	101,8	105,7	101,7
$\pm ts/\sqrt{N}$	102,8 \pm 5,5	100,7 \pm 4,1	101,2 \pm 5,4	101,9 \pm 4,7

* $t_k=3,18$ $N=4$ % 95 güven seviyesinde, ** µg cinsinden bulunan değer

Kaynakça

- [1] Motlagh, M. G., Taher, M. A., Ahmadi, K., Sheikhshoae, I. 2011. Iodide selective membrane electrodes based on a Molybdenum-Salen as a neutral carrier. *Materials Science and Engineering, C* 31, 1625-1631.
- [2] Nagy, X., Höfler, L. 2016. Lowering Detection Limits Toward Target Ions Using Quasi-Symmetric Polymeric Ion-Selective Membranes Combined with Amperometric Measurements. *Anal Chem.*, 88 (19), 9850-9855.
- [3] Anderson, K. A., Casey, B., Diaz, E., Markowski, P., Wright, B. 1996. Speciation and determination of dissolved iodide and iodine in environmental aqueous samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *J. AOAC Int.*, 79, 751-756.
- [4] Larsen, E. H., Ludwigsen, M. B. 1997. Determination of iodine in food-related certified reference materials using wet ashing and detection by inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 72, 435-439.
- [5] Yebra, M.C. ve Cespon, R. M. 2000. Indirect automatic determination of iodide by flame atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 405, 191-196.
- [6] Haase, O., Broekaert, J. A. C. 2002. Development of an on-line procedure for the indirect determination of iodide by flow-injection cold-vapor atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta B*, 57, 157-165.
- [7] Kamavisdar, A., Patel, R. M. 2002. Flow injection spectrophotometric determination of iodide in environmental samples. *Microchim. Acta*, 140, 119-124.
- [8] Hu, W., Yang, P. J., Hasebe, K., Haddad, P. R., Tanaka, K. 2002. Rapid and direct determination of iodide in seawater by electrostatic ion chromatography. *J. Chromatogr. A*, 956, 103-107.
- [9] Ito, K., Ichihara, T., Zhuo, H., Kumamoto, K., Timerbaev, A. R., Hirokawa, T. 2003. Determination of trace iodide in seawater by capillary electrophoresis following transient isotachophoretic preconcentration: Comparison with ion chromatography. *Analytica Chimica Acta*, 497, 67-74.
- [10] Han, X., Cao, L., Cheng, H., Liub, J., Xu, Z. 2012. Determination of iodine species in seaweed and seawater samples using ion-pair reversed phase high performance liquid chromatography coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Methods*, 4, 3471-3477.
- [11] Yang, S. X., Fu, S. J., Wang, M. L. 1991. Determination of trace iodine in food and biological samples by cathodic stripping voltammetry. *Anal Chem.*, 63, 2970-2973.
- [12] Fujiwara, T., Inoue, H., Mohammadzai, I. U., Kumamaru, T. 2000. Chemiluminescence determination of iodide and/or iodine using a luminol-hexadecyltrimethylammonium chloride reversed micelle system following on-line oxidation and extraction. *Analyst*, 125, 759-763.
- [13] Choengchan, N., Uraisin, K., Choden, K., Veerasai, W., Grudpan, K., Nacapricha, D. 2002. Simple flow injection system for colorimetric determination of iodate in iodized salt. *Talanta*, 58, 1195-1201.
- [14] Hakedal, J. T., Egeberg, P. K. 1997. Determination of iodide in brines by membrane permeation flow injection analysis. *Analyst*, 122, 1235-1238.
- [15] Nacapricha, D., Ratanawimarnwong, K., Grudpan, K. 2004. Simple and selective method for determination of iodide in pharmaceutical products by flow injection analysis using the iodine-starch reaction. *Anal Bioanal Chem.*, 378, 816-821.
- [16] Ratanawimarnwong, N., Amornthammarong, N., Choengchan, N., Chaisuwan, P., Amatatongchai, M., Wilairat, P., McKelvie, I. D., Nacapricha, D. 2005. Determination of iodide by detection of iodine using gas-diffusion flow injection and chemiluminescence. *Talanta*, 65, 756-761.
- [17] Benvidi, A., Ghanbarzadeh, M. T., Mazloun-Ardakani, M., Vafazadeh, R. 2011. Iodide-selective polymeric membrane electrode based on copper(II) bis(N-2-bromophenylsalicylidenaminato)complex. *Chinese Chemical Letters*, 22, 1087-1090.
- [18] Göver, T., Kormalı Ertürün, H.E., Demirel Özel, A., Erdemir, S., Canel, E. 2016. İyonofor olarak bir kaliks[4]aren türevinin kullanıldığı iyodür-seçici PVC Membran Elektrot, DOI: 10.19113/sdufbed.83711.
- [19] Mazloun, M., Salavati-Niassary, M., Chahooki, S. H. M., Amini, M. K. 2002. Silver-selective coated-wire electrode based on resorc[4]arene neutral carrier. *Electroanalysis*, 14(5), 376-381.
- [20] Ardakani, M. M., Ensafi, A. A., Niasari, M. S. 2003. Silver(I)-selective coated-wire electrode based on an octahydroxycalix[4]arene derivative. *Anal Sci.*, 19, 1187-1190.
- [21] Golabi, S. M., Mohammadi, J. 2003. Wire-coated silver (I) ion-selective electrode based on 2-mercaptobenzothiazole (MBT) ionophore: Application to the determination of silver in real samples. *Anal Sci.*, 19, 877-881.
- [22] Abbaspour, A., Izadyar, A., Sharghi, H. 2004. Carbon composition PVC based membrane in a highly selective and sensitive coated-wire electrode for silver ion. *Analytica Chimica Acta*, 525, 91-96.

- [23] Sil, A., Ijeri, V. S., Srivastava, A. K. 2001. Coated-wire silver ion-selective electrode based on silver complex of cyclam. *Anal Sci.*, 17, 477-479.
- [24] Atwood, J. L. ve Steed, J. W. 1997. *Supramolecular Chemistry of Anions*. Wiley-VCH, New York, 148s.
- [25] O'Connor, K. M., Cherry, M., Svehla, G., Harris, S. J., McKervey, M. A. 1994. Symmetrical, unsymmetrical and bridged calyx[4]arene derivatives as neutral carrier ionophores in PVC membrane sodium selective electrodes. *Talanta*, 41(7), 1207-1217.
- [26] Diamond, D., Nolan, K. 2001. Calixarenes: designer ligands for chemical sensors. *Anal Chem.*, 73(1), 22-29A.
- [27] Amini, M. K., Ghaedi, M., Mohammad, A. R., Habibi, H., Zohory, M. M. 2003. Iodide Selective Electrodes Based on Bis(2-mercaptobenzothiazolato) Mercury(II) and Bis(4-chlorothiophenolato) Mercury(II) Carriers. *Sensors*, 3, 509-523.
- [28] Zare, H. R., Memarzadeh, F., Gorji, A., Ardakani, M. M. 2005. Iodide-selective Membrane Electrode Based on Salophen Complex of Cobalt (III). *J. Braz. Chem. Soc.*, 16, 571-577.
- [29] Mortazavi, K., Ghaedi, M., Tehrani, M. S., Montazerzohori, M. 2015. The Influencenanoscale material on response properties of iodide selective electrodes. *IEEE SENSORS JOURNAL*, 15, 322-332.
- [30] Vytras, K., Ježková, J., Skocepa, J. 1998. Some aspects of the use of heteropoly anions in elemental analysis by simple potentiometric ion-pair formation-based titration. *Talanta*, 46, 1619-1622.
- [31] Stanic, Z. ve Girousi, S. 2011. Carbon Paste Electrodes in Potentiometry: The State of the Art and Applications Modern Electroanalysis (A Review). *Sensing in Electroanalysis*, 6, 89-128.
- [32] Yavaş, A. 2014. Karbon pasta elektrotların bitki dokuları ile modifikasyonu ve elektrokataliz özelliklerinin incelenmesi. Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalı, Yüksek Lisans Tezi, 80s, İzmir.
- [33] Gismera, M. J., Hueso, D., Procopio, J. R., Sevilla, A. T. 2004. Ion-selective Carbon Paste Electrode Based on Tetraethyl thiuram disulfide for copper(II) and mercury(II). *Analytica Chimica Acta*, 524, 347-353.
- [34] 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, 37-44.
- [35] IUPAC Recommendations. 1994. Recommendations for nomenclature of ion-selective electrodes. *Pure&Appl. Chem.*, 66, 2527-2536.
- [36] Zolotov, Y. A. 1997. *Macrocyclic Compounds in Analytical Chemistry*. Wiley, New York, 424s.
- [37] Amemiya, S., Bühlmann, P., Umezawa, Y. 1998. A phase boundary potential model for apparently "twice-nerstian" responses of liquid membrane ion-selective electrodes. *Anal Chem.*, 70, 445-454.
- [38] Somer, G., Kalaycı, Ş., Ekmekci, G. 2001. Preparation and application of iodide-mercury selective membrane electrode based on ion exchangers. *Sensor Actuat B-Chem.*, 81, 122-127.
- [39] Zahran, E. M., Hua, Y., Lee, S., Flood, A. H., Bachas, L. G. 2011. Ion-selective electrodes based on a pyridyl-containing triazolophane: altering halide selectivity by combining dipole-promoted cooperativity with hydrogen bonding. *Anal Chem.*, 83, 3455-3461.
- [40] Ghaedi, M., Montazerzohori, M., Behfar, M., Marahel, F. 2011b. Influence of Multiwalled Carbon Nanotubes on The Response Performance of Carbon Paste Iodide Ion-selective Electrode Based on Iron(II) phthalocyanine. *International Journal of Electrochemical Science*, 6, 6074-6084.
- [41] Abbas, M. N. 2003. Chemically modified carbon paste electrode for iodide determination on the basis of cetytrimethylammonium iodide ion pair. *Analytical Sciences*, 19, 229-233.
- [42] Mitchell-Koch, J. T., Pietrzak, M., Malinowska, E., Meyerhoff, M. E. 2006. Aluminum(III) porphyrins as ionophores for fluoride selective polymeric membrane electrodes. *Electroanalysis*, 18(6), 551-557.
- [43] Ghaedi, M., Montazerzohori, M., Mortazavi, K., Behfar, M., Marahel, F. 2011a. Iodide-Selective Electrodes Based on Two New Carriers: Influence of Various Nanoparticle Materials on the Response Performance of proposed electrodes. *International Journal of Electrochemical Science*, 6, 6682-6698.
- [44] 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-Propanediimine Cadmium(II) Chloride [BCPCdCl₂] Carriers: Influence of Multiwalled Carbon Nanotubes on the Response Performance. *International Journal of Electrochemical Science*, 6, 4250-4263.