

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BAZI YÜZEY AKTİF MADDELERİN MİKTAR TAYİNİ İÇİN
POTANSİYOMETRİK YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ**

Alaattin Çağrı TANIK

KİMYA ANABİLİM DALI

**ANKARA
2025**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BAZI YÜZEY AKTİF MADDELERİN MİKTAR TAYİNİ İÇİN POTANSİYOMETRİK YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ

Alaattin Çağrı TANIK

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. H. Elif KORMALI ERTÜRÜN

Bu çalışmada; üç farklı katyonik yüzey aktif maddenin potansiyometrik tayini için bazı Schiff bazlarının iyonofor olarak kullanıldığı polimerik membranlı katyonik sürfaktan-seçici grafit kalem elektrotlar hazırlandı. Poli (vinil klorür) (PVC) esaslı polimerik membranlarda iyonofor ve plastikleştirici türü ve miktarı değiştirilerek elektrotların performans özellikleri incelendi. Arquad (Didesildimetilamonyum klorür) tayini için, bileşime dahil edilen bazı nanomalzemelerin ve lipofilik katkının etkileri ayrıca değerlendirildi. Membranının bileşimi; 1'er mg *N*-salisiliden-2-aminofenol (iyonofor), sodyum tetrafenilborat (lipofilik katkı), kitosan (organik nanomalzeme), TiO₂NP (inorganik nanomalzeme), 66 mg tributil fosfat (plastikleştirici) ve 30 mg PVC olan grafit kalem elektrotun Arquad duyarlılığında en iyi performansı gösterdiği gözlemlendi. Arquad-seçici elektrotun, pH 4,0'de, $-58,6 \pm 3,0$ mV/pARQ eğim ile $1,0 \times 10^{-3}$ - $1,0 \times 10^{-6}$ M derişim aralığında doğrusal cevap verdiği ve gözlenebilme sınırının $2,5 \times 10^{-7}$ M olduğu tespit edildi. Tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik özellikleri açısından tek kullanımlık olarak değerlendirilmesi uygun görülen elektrotun cevap süresi 5-8 s idi. Önerilen elektrotun, bazı bozucu türlerin varlığındaki davranışı, sabit bozucu yöntemiyle (FIM) hesaplanan seçicilik katsayıları belirlenerek incelendi. Analitik uygulama için Avrupa (Hirvatistan) marketlerinden temin edilen çeşitli dezenfeksiyon ürünleri kullanıldı.

Mayıs 2025, 78 sayfa

Anahtar Kelimeler: Yüzey aktif madde tayini, potansiyometri, iyon-seçici elektrot, PVC membran, katı-temaslı elektrot, lipofilik katkı, organik nanomalzeme, inorganik nanomalzeme

ABSTRACT

Master Thesis

DEVELOPMENT OF A POTENTIOMETRIC METHOD FOR THE QUANTIFICATION OF SOME SURFACTANTS

Alaattin Çağrı TANIK

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. H. Elif KORMALI ERTÜRÜN

In this study; cationic surfactant-selective graphite pencil electrodes with polymeric membranes in which some Schiff bases were used as ionophore were prepared for the potentiometric determination of three different cationic surfactants. The performance properties of the electrodes were investigated by changing the type and amount of ionophore and plasticizer in poly (vinyl chloride) (PVC) based polymeric membranes. For the determination of Arquad (didecyldimethylammonium chloride), the effects of some nanomaterials and lipophilic additive included in the composition were also evaluated. The graphite pencil electrode with the composition of the membrane; containing 1 mg each of *N*-salicylidene-2-aminophenol (ionophore), sodium tetraphenylborate (lipophilic additive), chitosan (organic nanomaterial), TiO₂NP (inorganic nanomaterial), 66 mg tributyl phosphate (plasticizer) and 30 mg PVC showed the best performance in Arquad sensitivity was observed. It was determined that the Arquad-selective electrode gave a linear response in the concentration range of 1.0×10^{-3} - 1.0×10^{-6} M with a slope of -58.6 ± 3.0 mV/pARQ at pH 4.0 and the detection limit was 2.5×10^{-7} M. The response time of the electrode, which was deemed suitable for single-use in terms of repeatability and reproducibility properties, was 5-8 s. The behavior of the proposed electrode in the presence of some interference species was investigated by determining the selectivity coefficients calculated with the fixed interference method (FIM). Various disinfection products obtained from European (Croatia) markets were used for analytical application.

May 2025, 78 pages

Key Words: Surfactant determination, potentiometry, ion-selective electrode, PVC membrane, solid-contact electrode, lipophilic additive, organic nanomaterial, inorganic nanomaterial

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her aşamasında ilgisini ve bilgisini benden esirgemeyerek bana destek olan, akademik ortamda olduğu kadar beşeri ilişkilerde de engin fikirleriyle gelişmeye katkıda bulunan danışman hocam sayın Doç. Dr. H. Elif KORMALI ERTÜRÜN'e

Yüksek lisans eğitimim boyunca her zaman yanımda olup çalışmalarımı yönlendiren saygıdeğer anabilim dalı hocalarıma,

Her zaman desteklerini esirgemeyen araştırmalarım sırasında bana her konuda yardımcı olan çalışma arkadaşlarıma,

Hayatımın her döneminde bana verdiği destek, göstermiş olduğu sonsuz sevgi ve anlayıştan dolayı canım babam Aptullah TANIK'a, canım annem Hacer TANIK'a, kardeşim Gizem TANIK'a teşekkürlerimi sunarım.

Alaattin Çağrı TANIK
Ankara, Mayıs 2025

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1 Yüzey Aktif Maddeler (Sürfaktanlar).....	4
2.2 Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması	5
2.2.1 Katyonik yüzey aktif maddeler.....	5
2.2.2 Anyonik yüzey aktif maddeler	6
2.2.3 Amfoterik yüzey aktif maddeler	6
2.2.4 Noniyonik yüzey aktif maddeler	6
2.3 Kimyada Yüzey Aktif Maddelerin Rolü	7
2.4 Yüzey Aktif Maddelerin Tayin Yöntemleri.....	7
2.4.1 Spektroskopik yöntemler	8
2.4.2 Kromatografik yöntemler	8
2.4.3 Titrimetrik yöntemler	9
2.4.4 Elektroanalitik yöntemler	9
2.5 Potansiyometri.....	9
2.6 Polimerik Membranlı İyon-Seçici Elektrotlar.....	11
2.7 İyon-Seçici Elektrotların Performans Özellikleri	13
3. KAYNAK ÖZETLERİ	17
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	32
4.1 Kullanılan Cihazlar.....	32
4.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	33
4.3 Kullanılan Çözeltiler	35
4.3.1 Tampon çözeltiler	35
4.3.2 Kalibrasyon çözeltileri	35

4.3.3 Seçicilik katsayılarının tayini için kullanılan çözeltiler	36
4.3.4 Sodyum dodesil sülfat çözeltisi.....	36
4.3.5 Gerçek numune çözeltileri.....	36
4.4 İyonofor Olarak Kullanılan Schiff Bazlarının Sentezlenmesi	36
4.5 Katyonik Sürfaktan-Seçici Elektrotların Hazırlanması.....	37
4.6 Optimum Çalışma Koşullarının Belirlenmesi	38
4.6.1 pH	38
4.6.2 Desorpsiyon ve şartlandırma	39
4.7 Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi	39
4.8 Arquad-Seçici Elektrotun Performans Özelliklerinin Belirlenmesi.....	39
4.8.1 Eğim, doğrusal cevap aralığı ve gözlenebilme sınırı	39
4.8.2 Ömür ve cevap süresi.....	40
4.8.3 Tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik	40
4.8.4 Seçicilik katsayıları	40
4.9 Arquad-Seçici Elektrotun Analitik Uygulamaları	41
5. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	43
5.1 Membran Bileşiminin Elektrot Cevaplarına Etkisi.....	44
5.1.1 İyonoforların yüzey aktif madde (sürfaktan) duyarlılıkları	44
5.1.2 Plastikleştirici cinsinin etkisi.....	48
5.1.3 İyonofor oranının etkisi	50
5.1.4 Lipofilik katkı ve nanomalzeme türünün etkisi	52
5.2 Deneysel Çalışma Şartlarının Elektrot Cevaplarına Etkisi	55
5.2.1 pH	55
5.2.2 Desorpsiyon ve şartlandırma koşullarının etkisi.....	56
5.3 Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi Çalışmaları	57
5.4 Arquad-Seçici Elektrodun Performans Özellikleri	59
5.4.1 Eğim, doğrusal cevap aralığı ve gözlenebilme sınırı	59
5.4.2 Cevap süresi ve ömür	60
5.4.3 Seçicilik katsayıları	61
5.4.4 Tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik	62
5.5 Analitik Uygulama	63
6. SONUÇ.....	67
KAYNAKLAR	69
ÖZGEÇMİŞ.....	78

SİMGELER DİZİNİ

a_A	Analit aktivitesi
a_B	Bozucu iyonunun aktivitesi
C	Derişim
$^{\circ}\text{C}$	Celcius
E	Potansiyel
Hz	Hertz
$K_{A,B}^{pot}$	Seçicilik katsayısı
L	Litre
μM	Mikromolar
M	Molarite
$\text{M}\Omega$	Megaohm
mg	Miligram
mL	Mililitre
mm	Milimetre
mV	Milivolt
N	Ölçüm sayısı
R^2	Regresyon katsayısı
R_{ct}	Elektron transfer direnci
S	Eğim
s	saniye
s	Standart sapma
t	Zaman
t_d	Deneysel t değeri
t_k	Kritik t değeri
$\bar{x}$	Ortalama değeri
V	Volt
%	Yüzde
z_A	Analitin yükü
z_B	Bozucu iyonunun yükü

Kısaltmalar

3DOM	Üç boyutlu olarak düzenlenmiş mikro gözenekli karbon
AAS	Atomik absorpsiyon spektroskopisi
AChE	Asetilkolinesteraz enzimi
AS	Anyonik sürfaktan
Amf. S	Amfoterik sürfaktan
ARQ	Arquad 2.10-50
Arq-İSE	Arquad-seçici elektrot
BSS	Bağıl standart sapma
α -CD	α -siklodekstrin
CMC	Kritik misel konsantrasyonu
CNT	Karbon nanotüp
CP	Setilpiridinyum
CPC	Setilpiridinyum klorür
CPE	Karbon pasta elektrot
CPFTC	ferrik tiyosiyanat
CPSnP	Setilpiridinyum bazlı Sn(IV) fosfat
CTA	Heksadesiltrimetilamonyum
CTAB	Hekzadesiltrimetilamonyum bromür
DBP	Dibütil ftalat
DBS	Dibütil sebakat
DCA	Doğrusal cevap aralığı
DDAC	<i>N,N</i> -didesil- <i>N,N</i> -dimetilamonyum klorür (Arquad)
DDBS	Dodesilbenzen sülfonat
DDS	Dodesil sülfat
DHBI	1,3-diheksadesil-1H-benzo [d]imidazol-3-yum
DHDA	Dodesil (2-hidroksietil) dimetilamonyum
DMI	1,3-didesil-2-metilimidazolyum
DMTP	1-dodesil-5-metil-1H-benzo[d] [1,2,3] triazol-1-ium bromür
DOAC	<i>N,N</i> -dioktil- <i>N,N</i> -dimetilamonyum klorür
DODI	1,3-dioktadesil-1H-imidazol-3-yum

DOP	Dioktil ftalat
DTA	Dodesiltrimetilamonyum
EIS	Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
EO	Etoksi oksit
ETAAS	Elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi
FIM	Sabit bozucu yöntemi
GO	Grafen oksit
GS	Gözlenebilme sınırı
HDP	Heksadesilpiridinyum
HPLC	Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
HYA	Benzetonyum klorür/Hyamin
IM	İyodo merkürat
İA	İletkenlik artırıcı
İSE	İyon-seçici elektrot
KAB	Kuaterner amonyum bileşiği
KGE	Kalem grafit elektrot
KS	Katyonik sürfaktan
KTp4ClPB	Potasyum tetrakis (4-klorofenil) borat
LH ₂	Bis- <i>N,N'</i> -salisiliden-1,3-diaminopropan
LDMH ₂	Bis- <i>N,N'</i> -salisiliden-2,2-dimetil-1,3-diaminopropan
MPB	1,4-bis-(8-merkaptooktiloksi)-benzen
MSM	Karışık çözelti yöntemi
MWCNT	Çok duvarlı karbon nanotüp
NaTPB	Sodyum tetrafenilborat
NPDOE	2-nitrofenil dodesil eter
<i>o</i> -NPOE	2-nitrofeniloktil eter
NS	Noniyonik sürfaktan
NSBA	<i>N</i> -salisiliden-benzilamin
NTO	<i>N,N,N',N'</i> -tetrasikloheksil-3-oksapentandiamid
NTAB	Noniltrimetilamonyum bromür
PAMPS	poli (2-akrilamido-2-metilpropansülfonik asit)
PDMS	poli (dimetilsiloksan)

f-PNPE	2-florofenil 2-nitrofenil eter
PTFE	poli (tetrafloroetilen)
PVB	poli (vinil bütiral)
PVC	Polivinil klorür
SAP	<i>N</i> -salisiliden-2-aminofenol
SB	Schiff bazı
s-BT	s-benziltiuronyum
SDS	Sodyum dodesil sülfat
Septonex	1-(etoksikarbonil) pentadesiltrimetilamonyum bromür
SPE	Perde baskılı elektrot
SS	Sentetik sürfaktan
SSM	Ayrı çözelti yöntemi
SWCNT	Tek duvarlı karbon nanotüp
TBP	Tribütil fosfat
TCP	Trikresil fosfat
THF	Tetrahidrofuran
TiO ₂ NP	Titanyum oksit nanopartikülleri
TPB	Tetrafenil borat
TRENSAL	Tris- <i>N,N,N'</i> -(salisiliden) -2-aminoetilamin
TTA	Tetradeciltrimetilamonyum

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Yüzey aktif madde (sürfaktan) molekülünün yapısı	4
Şekil 2.2 Yüzey aktif maddelerin sınıflandırılması.....	5
Şekil 2.3 İndikatör elektrot olarak KGE'nin kullanıldığı potansiyometrik hücre.....	10
Şekil 4.1 Potansiyometrik ölçümlerde kullanılan deney düzeneği	33
Şekil 4.2 Hazırlanan katyonik sürfaktan-seçici kalem elektrotlar	38
Şekil 5.1 Çalışmada kullanılan yüzey aktif maddeler	43
Şekil 5.2 Çalışmada iyonofor olarak kullanılan Schiff Bazlarının üç farklı yüzey aktif madde için potansiyometrik cevapları.....	47
Şekil 5.3 Arquad-seçici elektrotların potansiyometrik cevaplarına plastikleştirici cinsinin etkisi	49
Şekil 5.4 Arquad-seçici elektrotların potansiyometrik cevaplarına iyonofor oranının etkisi	51
Şekil 5.5 Arquad-seçici elektrotların potansiyometrik cevaplarına A- lipofilik katkı ve organik nanomalzeme türlerinin etkisi B- lipofilik katkı ve organik/inorganik nanomalzemelerin birlikte kullanılmasının etkisi.....	53
Şekil 5.6 Arquad-seçici elektrot performansına pH değişiminin etkisi	56
Şekil 5.7 Arquad-seçici elektrodun pH 4,0'deki karşılaştırmalı impedans ölçümleri: A-Bileşime nanomalzemelerin dahil edilmesi B- Analit derişiminin değiştirilmesi	58
Şekil 5.8 Optimum bileşimli Arquad-seçici elektrotun eğimi ve doğrusal cevap aralığı	60
Şekil 5.9 Optimum bileşimli Arquad-seçici elektrotun dinamik cevabını gösteren kronopotansiyometrik ölçümler ve bu ölçümlerden elde edilen kalibrasyon eğrisi	61
Şekil 5.10 Hazırlanan elektrot kullanılarak elde edilen titrasyon eğrileri:.....	65

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 Literatürde yer alan bazı potansiyometrik katyonik sürfaktan-seçici elektrot çalışmaları	30
Çizelge 4.1 Tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firmalar ve saflık dereceleri.....	34
Çizelge 5.1 Katyonik yüzey aktif madde-seçici elektrot yapımında iyonofor olarak kullanılan Schiff Bazlarının adları, kısaltmaları, açık formülleri ve mol kütleleri.....	45
Çizelge 5.2 Katyonik sürfaktan-seçici elektrotların potansiyometrik cevaplarına Schiff Bazı (iyonofor) türünün etkisi	48
Çizelge 5.3 Arquad-seçici elektrotların potansiyometrik cevaplarına plastikleştirici cinsinin etkisi.....	49
Çizelge 5.4 Arquad-seçici elektrotların potansiyometrik cevaplarına iyonofor oranının etkisi	51
Çizelge 5.5 Arquad-seçici elektrotların potansiyometrik cevaplarına lipofilik katkı ve organik nanomalzeme türlerinin etkisi	54
Çizelge 5.6 Arquad-seçici elektrotların potansiyometrik cevaplarına lipofilik katkı ve organik/inorganik nanomalzemelerin birlikte kullanılmasının etkisi.....	54
Çizelge 5.7 Arquad-seçici elektrot performansına desorpsiyon ve şartlandırma koşullarının etkisi	57
Çizelge 5.8 Arquad-seçici elektrotun performans özellikleri	60
Çizelge 5.9 Bozucu etkisi incelenen katyonlar ve hesaplanan seçicilik katsayıları.....	62
Çizelge 5.11 Piyasadan temin edilen dezenfektan ürünlerinin, geliştirilen elektrotun indikatör elektrot olarak kullanıldığı titrimetrik yöntemle bulunan Arquad içerikleri	66

1. GİRİŞ

Yüzey aktif maddeler veya sürfaktanlar, endüstride, temizlik ve sterilizasyon işlemlerinde, ilaçlarda, kişisel bakım ve kozmetik ürünlerinde vb. yaygın olarak kullanılan büyük bir kimyasal grubudur (Kulapina ve Makarova 2022).

Sürfaktanlar, moleküler yapılarında polar olmayan bir hidrofobik grup (kuyruk) ve polar hidrofilik bir grup (baş) içerirler. İkili yapıları nedeniyle, iki karışmayan faz arasındaki faz sınırında adsorbe olarak yüzey gerilimini azaltabilirler ve yeniden kendi kendilerine birleşebilirler. Bu iki özellik, geniş uygulama alanlarının ana nedenleridir (Budetić vd. 2024).

Artan nüfus artışı ve buna bağlı olarak artan çevresel ve teknolojik gereksinimler göz önüne alındığında, yüzey aktif maddelerin üretimi ve tüketimi sürekli olarak artmaktadır (Myers 2020). 2025'de küresel yüzey aktif madde pazarının, yıllık bileşik %4,9'luk bir büyüme oranıyla 52,4 milyar ABD doları olacağı tahmin edilmektedir (Anonymous 2023).

Yüzey aktif maddelerin geniş tüketimi göz önüne alındığında, bunların izlenmesi endüstriyel süreçlerin kontrolü ve sürfaktanlara dayalı ürünlerin kalite kontrolü için önemlidir. Ayrıca, yüksek toksisiteleri nedeniyle, çevredeki yüzey aktif madde derişimlerini izlemek de son derece önemlidir. Bu amaçla, bir referans yöntemi olarak iki fazlı titrasyon kullanılır (Anonymous 2010). Uzun yıllardır sürfaktan tayini için bir referans yöntemi olarak kullanılmasına rağmen, bu yöntemin yüksek düzeyde öznelilik, şeffaf olmayan numunelerde tayinin zor olması, sıkıcı işlemler ve büyük hacimli organik çözücü kullanımı gerektirmesi gibi birçok dezavantajı vardır. Bu durum çevre üzerinde olumsuz bir etkiye ve tehlikeli atık bertarafı için daha fazla harcama yapmaya yol açar.

Referans yöntemin yanı sıra yüzey aktif maddelerin miktar tayini için spektroskopik (Biswas ve Pal 2020) ve kromatografik (Sparham vd. 2024) yöntemler kullanılabilir.

Ancak, bu yöntemlerin her ikisi de organik çözücüler, pahalı cihazlar ve zaman alıcı örnek hazırlama işlemlerinin kullanımını gerektirir.

Çeşitli numunelerdeki yüzey aktif maddelerin tayini için güvenilir, doğru, hassas, seçici basit ve düşük maliyetli bir analitik yöntemle sahip olmak gerekir. Son yıllarda, bu amaçla en yaygın kullanılan yöntem potansiyometridir. Potansiyometri, ölçümler için sensör olarak iyon seçici elektrotların (İSE'ler) kullanılması, basitliği, doğruluğu, hassasiyeti, kısa cevap süresi, düşük maliyeti ve taşınabilir enstrümantasyonu, düşük reaktif tüketimi, toksik çözücülerin kullanılmaması, zaman alıcı ve karmaşık örnek hazırlamaya gerek olmaması vb. nedenlerle yukarıda belirtilen tüm yöntemlere mükemmel bir alternatiftir (Budetić vd. 2024).

Setilpiridinyum klorür (CPC), Arquad 2.10-50 ticari isimli didesildimetilamonyum klorür (DDAC/ARQ) ve benzetonyum klorür (Hyamin/HYA) kuaterner amonyum bileşikleridir (KAB) ve sentetik katyonik yüzey aktif maddeler sınıfında yer alırlar. Kuvvetli antiseptik/dezenfektan özelliklere sahip olmalarından dolayı bazı ağız gargaraları, diş macunları, pastiller, boğaz ve burun sprelerinde, lens solüsyonlarında, antibakteriyel nemli mendiller gibi kozmetiklerde ve tuvalet malzemelerinde bulunurlar. Ayrıca, gıda endüstrisinde sert yüzeylerin, tıpta cerrahi aletlerin, endoskopların ve ameliyathanelerin yüzey dezenfeksiyonunda kullanılırlar (Anonymous 2023). Kullanım alanları ve amaçları göz önünde bulundurulduğunda, bu sürfaktanların miktar tayininin doğru bir şekilde gerçekleştirilmesi oldukça önemlidir.

COVID-19 pandemisi ile birlikte artan hijyen gereksinimleri, kuaterner amonyum bileşikleri (KAB'ler) bazlı dezenfektanların aşırı miktarda üretilmelerine ve tüketilmelerine yol açmıştır. Ev tipi dezenfektanlarda da sıklıkla kullanılan DDAC /ARQ, üretim ve tüketim açısından en çok rastlanılan KAB'lerin ilk sıralarında yer alır (Mohapatra vd. 2023, Lu vd. 2024). CPC ve HYA'nın potansiyometrik tayinine yönelik çok sayıda çalışma bulunmasına rağmen (Devi ve Chattopadhyaya, 2012, Sakač vd. 2022), ARQ ile ilgili çalışmalar oldukça az sayıdadır ve potansiyometrik titrasyon yöntemine dayanmaktadır (Sakač vd. 2023).

Bu tez çalışmasının ilk aşamalarında, söz konusu üç yüzey aktif maddenin hassas, seçici, pratik ve ekonomik tayinine yönelik elektrotların geliştirilmesi amaçlanmıştır. Ancak, gerçek numunelerin bulunma kolaylığı ve orjinallik açısından, ilerleyen aşamalarda sadece Arquad-seçici elektrotların (Arq-İSE) optimizasyonu ile ilgili sonuçlara yer verilmiştir.

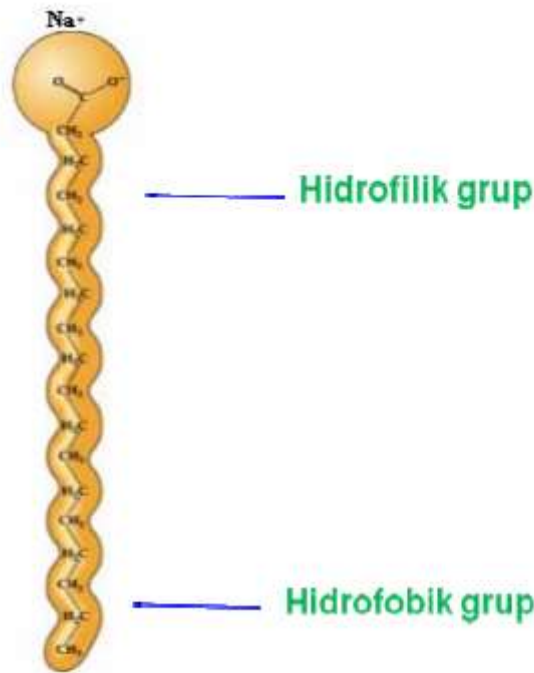
Elektrotların hazırlanmasında, seçicilikten sorumlu elektroaktif tür (iyonofor) olarak bazı Schiff bazlarının, kullanıldığı plastikleştirilmiş membranlar üretilmiş ve kalem grafit (KGE) elektrot yüzeylerine kaplanmıştır. Çeşitli nanomalzemelerle modifiye edilen elektrotların, eğim, doğrusal cevap aralığı (DCA), çalışma pH aralığı, gözlenebilme sınırı (GS) ve cevap süresi gibi performans özellikleri belirlenmiş, tekrarlanabilirlik, tekrar üretilbilirlik ve bazı bozucu türlerin mevcudiyetinde seçicilik özellikleri incelenmiştir. Elektrotların gerçek numune uygulamaları, çeşitli marketlerden temin edilen bazı dezenfeksiyon ürünlerinde potansiyometrik titrasyon yöntemi kullanılarak gösterilmiştir.

İlk kez bu çalışmada, Arquad-seçici elektrotların hazırlanmasında yalın Schiff bazları iyonofor olarak kullanılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Yüzey Aktif Maddeler (Sümfaktanlar)

Belli bir yüzey aktivitesine sahip sümfaktanlar, düşük derişimde olsalar bile, çözüdükleri çözücülerin yüzey gerilimini ani bir şekilde ve büyük ölçüde azaltırlar (Çeltikli 2013).



Şekil 2.1 Yüzey aktif madde (sümfaktan) molekülünün yapısı

Yüzey aktif madde moleküllerinin özel fizikokimyasal özellikleri onları doğada çok yönlü ve çeşitli alanlara uygulanabilir hale getirir. Yüzey aktif maddeler (YAM), kimyasal olarak polar ve polar olmayan parçalara sahip bir "amfifilik" molekül sınıfı olarak tanımlanır (Şekil 2.1). Polar olmayan kısımlar moleküle lipofiliklik (yağ ile karışabilirlik) kazandırır ve genellikle uzun hidrokarbon zincirleri içerir. Moleküllerin kimyasal yapısındaki polar işlevlerin varlığı hidrofiliklikten (su ile karışabilirlik) sorumludur. Bir YAM kısmen hidrofilik (suda çözünür) ve kısmen lipofilik (yağda çözünür) olmalıdır. Sümfaktanların sınıflandırılması kimyasal yapıda bulunan hidrofilik

antiseptikler olarak kullanılabilir. Kumaş yumuşatılardaki KS'ler negatif yüklü bölgelere çekilir ve bu bölgelere yapışarak yumuşak ve rahat bir kumaş dokusu elde edilmesini sağlar.

2.2.2 Anyonik yüzey aktif maddeler

Anyonik sürfaktanlar (AS'ler), sulu ortamda Na^+ , K^+ ve Mg^{2+} gibi pozitif yüklü karşı iyonlarla etkileşime giren negatif yüklü bir hidrofilik kafaya sahip sürfaktan grubudur. Alkil sülfatlar, alkil etoksilat sülfatlar ve sabunlar gibi AS'ler toksik olmayan yapıları nedeniyle yaygın olarak kullanılırlar. Bu yüzey aktif maddeler tipik olarak, uzunlukları C12 - C18 arasında değişen, doymuş veya doymamış düz zincirli alifatik gruplar içerirler. Yüzey aktif maddenin suda çözünürlüğü çift bağların varlığından etkilenir.

2.2.3 Amfoterik yüzey aktif maddeler

Amfoterik sürfaktanlar (Amf.S), "zwitteriyonik yüzey aktif maddeler" olarak da adlandırılır, hem pozitif hem de negatif yüklü gruplar içerir. Bu tür YAM'ler hem katyonik hem de anyonik sürfaktanların özelliklerini sergilerler ve sulu ortamdaki ayrışmaları pH'ya bağlıdır. Amf.S'ler, kişisel bakım ve ev temizlik ürünlerinde kullanım için mükemmel olan hafif bir yapıya ve etkiye sahiptir. Diğer yüzey aktif madde sınıflarıyla iyi kimyasal uyumluluğa sahiptirler ve elektrolitler, asitler, alkaliler gibi diğer kimyasalların yüksek derişimlerinde etkili bir şekilde kolayca çözünürler. Bu sürfaktanlar, pozitif yükün çoğu durumda amonyum olduğu ve negatif yükün kaynağının karboksilat, sülfat ve sülfonat gibi değişebildiği zıt yüklü iki farklı polar grup içerirler. Amf.S'ler mükemmel dermatolojik uyumlulukları nedeniyle şampuanlarda ve diğer kozmetik ürünlerinde ve yüksek köpürme özelliklerine sahip olduklarından bulaşık yıkama sıvılarında sıklıkla kullanılırlar.

2.2.4 Noniyonik yüzey aktif maddeler

Noniyonik sürfaktanlar (NS'ler), iyonik olmayan YAM'lerdir. Bunlar doğaları gereği

nötrdür ve yüksek moleküler kütleye sahiptir. Alkoller, fenoller, eterler, esterler ve amitler gibi gruplar içerirler. NS'ler elektrik yükü taşımazlar ve bu nedenle su sertliği deaktivasyonuna karşı dirençlidirler. Yağları gidermede oldukça etkilidirler ve genellikle çamaşır deterjanlarında, ev temizleyicilerinde ve elde bulaşık yıkama sıvılarında kullanılırlar. NS'lerin önemli bir kısmı, etilen oksit polikondensasyonu yoluyla üretilen bir polietilen glikol zinciri dahil edilerek hidrofilik hale getirilebilir. NS'lerin suda çözünürlüğü nispeten düşüktür.

2.3 Kimyada Yüzey Aktif Maddelerin Rolü

YAM'lerin yapısal benzersizliği, yüzey ve arayüz gerilimini iki veya daha fazla faz arasında düşürmelerine yardımcı olur. Sahip oldukları amfifilik özellikler, deterjanlar, korozyon inhibitörleri, ilaçlar, emülgatörler, ıslatma maddeleri, yağ geri kazanımı, bulamaç stabilizasyonu ve taşınması, boya çözündürme ve bozunması, dökme noktası baskılayıcılar, farmasötik formülasyon, ilaç dağıtımı ve diğer tıbbi uygulamalar dahil olmak üzere çok çeşitli endüstriyel ürünlerde kullanılmalarına olanak tanır. Bu maddeler ayrıca katılar ve sıvılar arasındaki arayüz gerilimini düşürerek süspansiyonlardaki hidrofobik aktif farmasötik malzemelerin nemlendirilmesine ve dağıtılmasına yardımcı olur. Kozmetiklerde; yıkama, köpürtme, koyulaştırma, emülsifiye etme, çözündürme, antimikrobiyal özellikler, penetrasyon artırma ve diğer belirgin etkiler gibi çeşitli işlevler için sürfaktanların kullanımı da görülmüştür. YAM'ler, baş grupların yüküne ve hem hidrofilik grubun hem de hidrofobik zincirin boyutuna bağlı olarak molekül-molekül etkileşimi için elektrostatik veya sterik bir bariyer sağlar. Amfifilik yapıları, hem organik çözücülerde hem de suda çözünürlüğüne yardımcı olur. Bu nedenle, YAM'lerin kullanımı, laboratuvar ve endüstriyel uygulamalarda tehlikeli organik çözücülerin uygulanmasını en aza indirebilir (Saini vd. 2024).

2.4 Yüzey Aktif Maddelerin Tayin Yöntemleri

Sentetik sürfaktanların (SS) belirlenmesine duyulan ihtiyaç, endüstride ve günlük yaşamda yaygın olarak kullanılmalarından ve bunun sonucunda atık sularda bulunmalarından kaynaklanmaktadır. SS'lar, ana çevre kirleticilerindendir (Mohapatra

vd. 2023, Lu vd. 2024). Birçoğu çevrede ayrışmaz ve flora ve faunanın gelişimini ve insan sağlığını olumsuz etkiler. SS'lar, moleküllerinin hidrofobik ve hidrofilik kısımlarının bileşiminde çok çeşitli ve heterojendir. Çeşitli SS tipleri ve derişimlerinin geniş bir aralığı nedeniyle bu toksik maddelerin organik ve inorganik maddeler varlığındaki içeriğinin kontrolü zordur. İyonik YAM'lerin belirlenmesi, hidrofobik radikal ve noniyonik üzerindeki moleküler ağırlık dağılımlarının, oksietilasyon derecesine (hidrofilisite) göre bulunmasını içerir. SS'lerin miktar tayinine yönelik spektroskopik, kromatografik, titrimetrik ve elektrokimyasal yöntemler mevcuttur.

2.4.1 Spektroskopik yöntemler

UV alanda absorpsiyon yapabilen YAM'lerin miktar tayini spektrofotometrik yöntemle doğrudan yapılabilir. Bu özelliğe sahip olmayan sürfaktanların miktar tayini yapılırken, iyonik karakterde olanların kendisiyle, zıt yüklü boyarmaddelerde oluşturdukları iyon çiftlerinden, noniyonik karakterde olanların da oluşturdukları renkli komplekslerden yararlanılır (Yamamoto vd. 2002; Vakh vd. 2017, Biswas ve Pal 2020, Morosanova ve Morosanova 2021). Chattaraj ve Das (1992) yaptıkları bir çalışmada, katyonik yüzey aktif maddelerin tayini için dolaylı atomik absorpsiyon spektrometrik (AAS) yöntemi önermişlerdir. Yöntem, katyonik YAM ile sodyum hekzanitro-kobaltat(III) arasında oluşturulan iyon çiftinin 1, 2-dikloroetana ekstraksiyonunu ve ETAAS ile organik fazda kobalt derişiminin belirlenerek, katyonik sürfaktan derişimiyle dolaylı olarak ilişkilendirilmesini içermektedir (Chattaraj ve Das 1992).

2.4.2 Kromatografik yöntemler

Yüzey aktif maddelerin yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) yöntemiyle tayininde en çok adsorpsiyon kromatografisinden yararlanılmıştır. Anyonik karakterdeki yüzey aktif maddelerin adsorpsiyon kromatografisiyle miktar tayini yapılırken katyonik madde ile oluşturduğu iyon çiftlerinden yararlanılır. Katyonik madde ters faz HPLC'de hareketli faza normal faz HPLC'de sabit faza eklenir. UV alanda absorpsiyon özelliği gösteren yüzey aktif maddeler UV dedektörle saptanır (Paun vd. 2018; Wiest vd., 2021). Yüzey aktif maddelerin gaz kromatografisi ile tayini yapılabilmesi için önce

türevlendirme yapmak gerekir (Akyüz 2006, Sparham vd. 2024, Kulkarni ve Jaspal 2025).

2.4.3 Titrimetrik yöntemler

Yüzey aktif maddelerin titrimetrik miktar tayini çift faz kullanılarak yapılır. Organik çözücü olarak kloroform kullanılır. Titrasyonda titrant olarak analiz edilecek yüzey aktif maddeyle zıt karakterdeki yüzey aktif madde kullanılır. İndikatör olarak anyonik veya katyonik yüzey aktif boyalar kullanılır. Katyonik yüzey aktif maddeler için titrant olarak sodyum dodesil sülfat kullanılır. Titrasyona kloroform fazı maviden pembeye dönünceye kadar devam edilir (Kulkarni ve Jaspal 2025, Anonymous 2010).

2.4.4 Elektroanalitik yöntemler

Yüzey aktif maddelerin miktar tayini potansiyometri ve amperometri gibi elektroanalitik yöntemlerle de gerçekleştirilebilir (Sak-Bosnar vd. 2004). Potansiyometrik titrasyon yöntemi ile miktar tayini yapılırken, NS'ler ve KS'ler için anyonik karakterli, AS'ler için ise katyonik karakterli yüzey aktifler titrant olarak kullanılır (Vytşas vd. 1981).

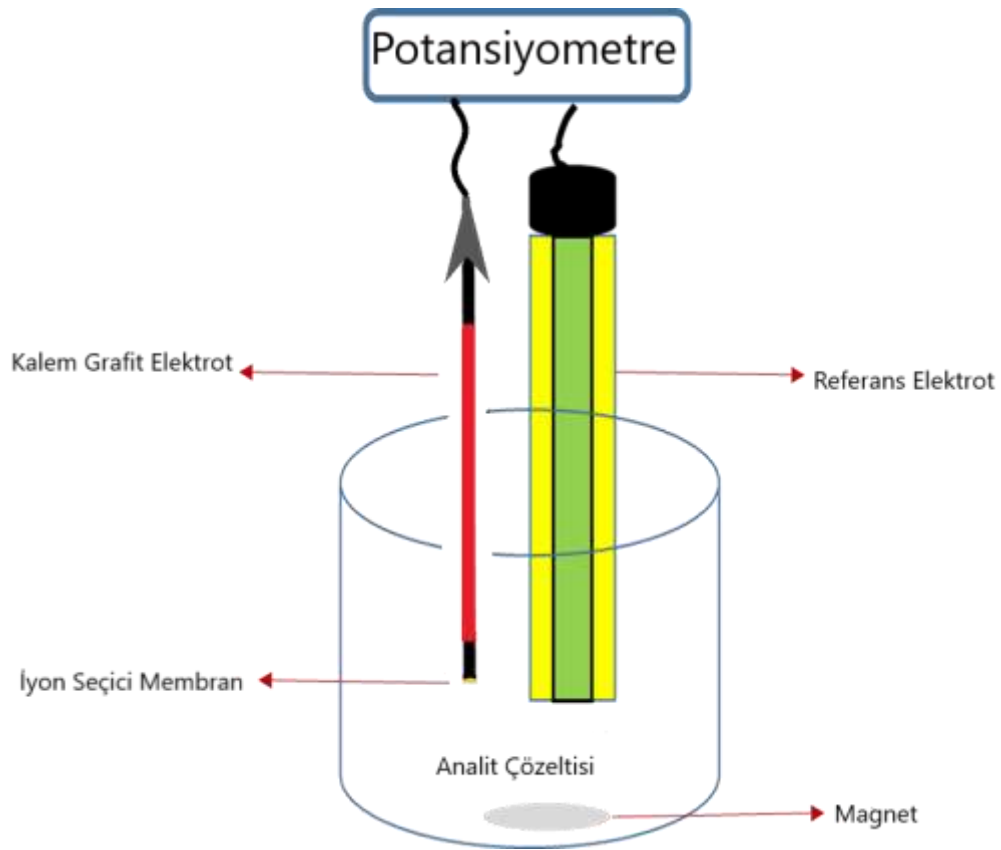
2.5 Potansiyometri

Biri referans ve diğeri indikatör elektrottan oluşan bir elektrokimyasal hücrede, akımın geçmediği kabul edildiği andaki, hücre potansiyelinin ölçülmesi temelli yöntemdir. Burada, analit çözeltisinin bileşiminden bağımsız ve sabit elektrot potansiyeli geliştiren yarı hücreye referans elektrot ve analitin derişimi ile orantılı olarak potansiyel geliştiren elektrotlara da indikatör elektrot denir.

Potansiyometrik analizler, doğrudan potansiyometri ve potansiyometrik titrasyon olmak üzere iki temel yöntemle gerçekleştirilir. Doğrudan potansiyometri, bir çözeltideki analitin bilinmeyen derişimini, ölçülen potansiyel değeri üzerinden belirleme yöntemidir. Bu yöntemde, önce bilinen derişimlerdeki standart çözeltilerin potansiyelleri ölçülerek

bir kalibrasyon grafiği oluşturulur. Ardından, bilinmeyen numunenin potansiyeli ölçölür ve bu grafik kullanılarak analitin derişimi tespit edilir. Potansiyometrik titrasyon, analitin derişimini, eklenen titrant hacmine karşı potansiyel değişimini ölçerek belirler. Bu yöntemde, bir titrantın (standart çözelti) hacmi arttıkça oluşan potansiyel değişimi kaydedilir. Reaksiyonun tamamlandığı dönüm noktasındaki titrant hacmi ve analit ile titrant arasındaki kimyasal reaksiyonun stokiyo metrisi kullanılarak analitin derişimi hesaplanır.

Potansiyometrik yöntemlerde, bir pH-iyon metre ye (potansiyometre) bağlı hücrenin şeması: Referans elektrot/ Tuz köprüsü/ Analit çözeltisi/ İndikatör elektrot şeklindedir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 İndikatör elektrot olarak KGE'nin kullanıldığı potansiyometrik hücre

Yüzey aktif madde seçici elektrotlarla potansiyometri, umut vadeden ve hızlı bir

yöntemdir. Bugüne kadar geliştirilen potansiyometrik yüzey aktif madde-seçici elektrotlar, çeşitli numunelerde belirli tiplerdeki yüzey aktif maddelerin veya toplam yüzey aktif maddelerin belirlenmesini sağlamıştır. Analitlerin güvenilir, tekrarlanabilir ve seçici belirlenmesini sağlayan yeni iyonoforların bulunması, elektrot tasarımlarının optimizasyonu, basitlikleri, kolay üretilebilirlikleri ve düşük maliyetleriyle birlikte günümüz sensör teknolojilerinin modernize edilmesini mümkün kılmıştır (Jozanović vd. 2021).

Potansiyometride kullanılan indikatör elektrotlar (İSE'ler): i) cam veya kristal, ii) sıvı tip veya polimerik membranlı ve iii) katı hal elektrotlar olarak sınıflandırılabilir (Budetić vd. 2024).

2.6 Polimerik Membranlı İyon-Seçici Elektrotlar

PVC esaslı polimerik membranlar temelde, düşük moleküler ağırlıklı bir plastikleştirici ve iyonoforla karıştırılmış yüksek moleküler ağırlıklı PVC'den oluşmaktadır (Zareh 2009). Genel olarak, membran bileşiminin ortak aralığı %1-7 iyonofor, %28-33 PVC (dahili matris), %60-69 plastikleştirici (çözücü) ve %0,03-2 lipofilik katkı olarak belirlenmiştir (Zolotov 1997).

Potansiyometride, iyonoforlar belirli iyonların seçici taşınmasını veya bağlanmasını kolaylaştıran özel moleküllerdir ve elektrotların analitleri seçici olarak tanımlarında temel bir işleve sahiptirler (Korol vd. 2025). Organik heterosiklik bileşikler, polarize edilebilirlikleri ve güçlü iyon komplekslerin oluşumunu teşvik eden heteroatomlara sahip olmaları (Choi vd. 1998); yapısal çok yönlülükleri (Ferdani ve Gokel 2013); ve hem sensörün dayanıklılığını hem de zaman içinde ölçümlerin güvenilirliğini sağlayan uzun vadeli kararlılıklarından (Bühlmann vd. 2000) dolayı bu işlev için özellikle uygundur. İyonoforlar, yapısal çerçevelerine bağlı olarak nötr taşıyıcılar, yüklü taşıyıcılar veya taç eterler ve kriptandlar gibi makrosiklik bileşikler olarak sınıflandırılabilir. Çeşitli heteroatomlara (O, N ve S) sahip psödokaviterler içeren Schiff bazları ve türevleri farklı katyonların, anyonların ve/veya nötr türlerin seçici olarak tayininde sıklıkla kullanılan iyonoforlardır (Kaur vd. 2024, Nworie vd. 2025).

Membranların mekanik kararlılığını sağlayan polimer matrisler, inert olmalıdırlar. Polivinil klorür (PVC), KS'lerin belirlenmesi için İSE'lerde en sık kullanılan polimer matristir.

Plastikleştiriciler; membran esnekliğini, polaritesini, direncini ve membran boyunca iyon hareketliliğini etkileyerek nihai potansiyometrik elektrot cevabı üzerinde büyük değişikliklere yol açabilirler. Plastikleştirici yalnızca seçiciliği değil, aynı zamanda sensörün ömrünü de etkilediğinden, membran hazırlamada iyonoforun lipofilikliğine mümkün olduğunca yakın ve iyonoforun maksimum miktarının membranda çözünmesine izin veren, dielektrik sabiti yüksek uygun bir plastikleştiricinin bulunması önem taşımaktadır (Carey 2015, Sakaç vd 2021). Yüksek miktarlarda plastikleştirici kullanımı elektrot hassasiyetini azaltabileceğinden, genel olarak bu membranlarda plastikleştiricinin PVC'ye kütle oranı 2:1 civarında tutulur (Pechenkina ve Mikhelson 2015, Mahajan ve Shaheen 2008).

Yaygın olarak kullanılan iyonoforlar kompleksleşmediklerinde nötr olduklarından ve kompleksler analit iyonu ile aynı yüke sahip olduklarından, geçirgenliği sağlamak için ilgili membranlara zıt yüklü lipofilik iyonların dahil edilmesi gerekebilir. İSE'lerin performansını optimize etmek amacıyla lipofilik tuzlar olan iletkenlik arttırıcılar (İA) kullanılır. Bu lipofilik katkıların membran bileşimine eklenmesi, sistemin ohmik direncinde belirgin bir azalma sağlarken, elektrotun seçiciliğinde ve potansiyel cevabında kayda değer ilerlemeler gözlemlenmesini mümkün kılar (Eugster vd. 1991). Dahası, katyonik ve anyonik İA'ların varlığı, numune-elektrot arayüzündeki iyon değişim kinetiğini katalize ederek ve bozucu iyonların etkisini minimize ederek elektrotun Nernst cevabını pozitif yönde etkiler (Matešić-Puač vd. 2000). Kullanılan İA, elektrotun hedeflediği iyonla göre değişir. Uygulamada, tetrafenilborat türevlerinin alkali tuzları katyon-seçici membranlar için ve tetraalkilamonyum tuzları anyon-seçici membranlar için kullanılır (Bakker vd. 1997).

Yenilikçi İSE tasarımlarında, performansı iyileştirmek için, membran bileşimlerine gelişmiş nanokompozitlerin ve nanomalzemelerin dahil edilmesi öne çıkmaktadır (Düzgün vd. 2011; Yin ve Qin 2013). Nanomalzemeler; boyutları 100 nm'den küçük olan,

nanoküreler, nanotüpler, nanoçubuklar, nanoteller, nanofiberler, nanokümeler ve kuantum noktaları gibi çok çeşitli yapıları kapsayan önemli bir gelişmiş malzeme grubudur (Trotta ve Mele 2019). Çok yüksek yüzey-hacim oranı, nanotüp yüzeylerinde hareketli elektronların varlığı, yüksek hidrofobisite ve elektron transferini kolaylaştırma yeteneği gibi benzersiz özelliklere sahiptirler (Crespo vd. 2008). Nanomalzemelerin İSE'lerin bir bileşeni olarak uygulanması, Viteri ve Diamond'ın nanoteknolojideki hızlı ilerlemeye birlikte yeni nesil akıllı algılama sistemlerinin gelişimini öngördüğü 1994 yılında başlamıştır. Günümüzde, karbon nanotüpler (CNT'ler), grafen, fulleren, karbon siyahı, üç boyutlu olarak düzenlenmiş mikro gözenekli (3DOM) karbon, metal ve polimer nanomalzemeler ve ayrıca nanokompozitler dahil olmak üzere birçok nanomalzeme türü, yeni nesil İSE'lerin geliştirilmesi için kullanılmaktadır (Eltayeb ve Khan 2019).

Son yıllarda, İSE'lerin algılama performansını en üst düzeye çıkarmak için sinerjik etkiye sahip nanokompozit malzemelerin kullanımları da giderek artan bir ilgi görmektedir (Ghosh vd. 2017). Doğal kaynaklardan elde edilen ve en bol bulunan biyopolimerlerden biri olan kitosan, rastgele dağıtılmış β -(1-4)-bağlı D-glukozamin (deasetillenmiş birim) ve N-asetil-D-glukozamin (asetillenmiş birim) içeren katyonik doğrusal bir polisakkarittir. Elektrokimyasal olarak, kitosan membranlar, polisakkarit omurgası boyunca yük dağılımı nedeniyle yüksek çift katmanlı kapasitansa sahiptir. Kitosan bazlı membranların elektrokimyasal cihazlardaki çok yönlülüğü, bunların potansiyometrik iyon seçici sensörler için katı temas olarak uygulanmasını teşvik etmektedir (Sak-Bosnar vd. 2004).

2.7 İyon-Seçici Elektrotların Performans Özellikleri

İSE'lerin performanslarını belirlemek için eğim, doğrusal cevap aralığı (DCA), gözlenebilme sınırı (GS), seçicilik, cevap süresi, ömür, tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik gibi bir dizi parametre incelenmelidir.

Potansiyometrik analizlerde kullanılacak İSE'lerin geniş bir doğrusal cevap aralığına sahip olması önemlidir. Bu aralık, kalibrasyon eğrisinin potansiyel değerlerinde 2 mV'dan fazla sapma göstermediği doğrusal kısım olarak tanımlanır. Bir diğer tanıma göre ise,

İSE'lerin doğrusal cevap aralığı, alt ve üst tayin sınırları arasındaki iyon aktivite aralığını ifade eder. Birçok İSE için bu aralık oldukça geniştir (Faridbod vd. 2007).

Bir kalibrasyon grafiğinde, doğrusal kısmın eğimi elektrot eğimi olarak bilinir. Bu eğim, iyonun yüküne göre değiştiği için her iyon için farklı bir Nernst eğimi elde edilir (Buck ve Lindner 1994).

Bir İSE'nin gözlenebilme sınırı, kalibrasyon eğrisinin Nernstian (yüksek derişim) ve tepkisiz (düşük derişim) kısımlarının ekstrapole edilmesiyle elde edilen kesişim noktasından belirlenen derişim değeridir. Analitik uygulamalar için kullanılan İSE'lerin gözlenebilme sınırları genellikle 10^{-6} M'dan daha düşüktür (Buck ve Lindner 1994). İSE'lerin, birincil iyon derişimleri uygun iyon tamponlarıyla ayarlanarak hassasiyetleri optimize edilebilir ve böylece GS'ları μM altı düzeylere düşürülebilir (Craggs vd. 1979).

Seçicilik katsayıları, İSE'lerin en kritik performans özelliklerindendir. Bu katsayılar, elektrot membranının, ana iyonu aynı yüke sahip diğer iyonlardan ne kadar verimli bir şekilde seçebildiğini ortaya koyar (Linder ve Umezawa 2008). Potansiyometrik seçicilik katsayılarının ($\log K_{A,B}^{pot}$) ölçülmesinde, sabit bozucu yöntemi (FIM), karışık çözelti yöntemi (MSM) ve ayrı çözelti yöntemi (SSM) olmak üzere üç farklı yöntem kullanılır. Bu çalışmada seçicilik katsayısının hesaplanmasında FIM'dan yararlanıldı. Bu yöntemde, bir İSE ve bir referans elektrot içeren hücrenin, sabit aktivitede bozucu iyonları (a_B) ve değişen aktivitelerde temel iyonu içeren analit çözeltilerinin potansiyelleri ölçülür. Elde edilen potansiyel değerleri, temel iyon aktivitesinin (a_A) eksi logaritmasına karşı grafiğe geçirilir. Bu grafiğin doğrusal kısımlarının ekstrapole edilerek kesiştirilmesi, Nikolsky-Eisenmann eşitliğinden $K_{A,B}^{pot}$ 'nı hesaplamakta kullanılacak olan, a_A değerini verir (Buck ve Lindner 1994).

$$K_{A,B}^{pot} = \frac{a_A}{a_B^{z_A/z_B}}$$

Bu eşitlikte:

a_A : analit aktivitesi

a_B : bozucu iyonunun aktivitesi

z_A : analitin yükü

z_B : bozucu iyonunun yüküdür.

Gelişmiş seçicilik katsayısı verilerini, iyice karıştırılan çözeltilerle elde etmek mümkündür. Bu durum, membrandan elektrot yüzeyine sızan birincil iyon kalıntılarının uzaklaştırılmasıyla açıklanabilir. GS'da görülen iyileşmelere benzer bir etki söz konusudur (Linder ve Umezawa 2008).

Bir İSE'nin cevap süresi, elektrot ve referans elektrotun analit içeren bir numune çözeltisine daldırıldığında, potansiyel/zaman (E/t) eğrisinin belirli sabit bir değere ulaşması için geçen süredir (Buck ve Lindner 1994). Cevap süresi, elektrotun analitik kullanımındaki önemli bir faktördür ve karıştırma/akış hızı, analit çözeltisinin iyonik derişimi/bileşimi, önceki kullanımlar, şartlandırma ve analiz sıcaklığı gibi deneysel koşullardan büyük ölçüde etkilenir.

Bir İSE'nin ömrü, optimum deney koşullarında hazırlanmış kalibrasyon çözeltilerine daldırılan ve optimum membran bileşimine sahip olan elektrotun, düzenli potansiyel ölçümleriyle elde edilen kalibrasyon eğrilerinin eğiminde veya GS'nda önemli bir değişiklik gözlenene kadar geçen süre olarak tanımlanır (Faridbod vd, 2007).

İSE'lerin tekrarlanabilirliği, aynı elektrotla yapılan çoklu ölçümlerden elde edilen potansiyel değerlerine dayalı kalibrasyon eğrilerinin eğimlerdeki bağıl standart sapmanın (BSS) hesaplanmasıyla belirlenen bir parametredir. Tekrar üretilebilirlik ise, aynı koşullarda ve aynı yöntemle hazırlanan birden fazla elektrotun cevaplarının ne kadar tutarlı olduğunu gösterir (Kojima vd. 2021). Bu tutarlılığı değerlendirmek için her bir elektrotun kalibrasyon eğrilerinin eğimlerdeki BSS hesaplanır. Her iki durumda da, Nernst denkleminde uyum, sulu ve organik fazlar arasındaki termodinamik dengenin sabit kalmasına bağlıdır (Faridbod vd. 2007).

Yeni nesil elektrotların çalışma mekanizmasının aydınlatılması kritik öneme sahiptir. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), modifiye edilmiş elektrotların farklı analit derişimlerdeki çözeltilerde sergilediği arayüz özelliklerini, yüzeylerin

iletkenliğini/direncini ve elektrot-çözelti arasındaki elektron ve iyon değişim mekanizmalarını aydınlatmak için kullanılan etkili bir yöntemdir (Retter ve Lohse 2009). Çünkü, potansiyometrik İSE'lerin cevabı, elektrot-çözelti arayüzündeki iyon değişimine bağlıdır (Anderson ve Bühlmann 2016). Bir impedans spektrumu genellikle Nyquist eğrisi şeklindedir. Bu eğride, yüksek frekanslarda elektron transferinin gerçekleştiği alanı temsil eden bir yarı daire ve düşük frekanslarda difüzyonun etkili olduğu doğrusal bir kısım bulunur. İmpedans spektrumundaki bu yarı dairenin çapı, elektron transfer direncini (R_{ct}) yansıtır. Bu çapın düşüklüğü, direncin düşük, yani elektrot iletkenliğinin yüksek olduğu anlamına gelir (Lazanas ve Prodromidis 2023). İletkenliği yüksek İSE'ler daha etkindirler.

3. KAYNAK ÖZETLERİ

1970 yılında Gavach ve Seta, KS'lerin belirlenmesi için sıvı membranlı bir İSE olan ilk potansiyometrik sensörü geliştirmişlerdir. Membrandaki sensör malzemesinin, kuaterner amonyum katyonu ile pikrat veya tetrafenilborat (TPB) anyonundan oluşan bir iyon çifti olduğu bildirilmiştir. Hazırlanan İSE ile potansiyometrik titrasyon yöntemi kullanılarak, 10^{-6} M mertebesindeki derişimlerde KS'lerin belirlenmesi mümkün olmuştur. Bu ilk sıvı membranlı İSE'lerin genellikle tekrarlanamayan cevaplar verdikleri ve membran bileşenlerinin bir analit çözeltisinde çözünmesi nedeniyle kısa ömre sahip oldukları gözlenmiştir (Gavach ve Seta 1970). Bunu, çeşitli algılama malzemelerine dayalı KS'lerin belirlenmesi için İSE'lerin geliştirilmesi izlemiştir.

Aynı yıl, Moody ve arkadaşlarının elektrot ömrünün önemli ölçüde uzamasına yol açan PVC matrisinde sıvı iyon değıştiricili kalsiyum-seçici elektrot hazırlamalarının ardından PVC matris elektrotlarının geliştirilmesine başlanmıştır (Moody vd. 1970).

1974'te Fogg ve arkadaşları, KS ve AS iyon çiftine dayalı olarak KS'lerin belirlenmesi için katı hal silikon-kauçuk membran İSE'yi tanımlamışlardır. Heksadesiltrimetilamonyum (CTA) ve dodesil sülfat (DDS) içeren membran, kurşun cam tüpe bağlanmıştır. Önerilen İSE'nin yalnızca KS'lere cevap verdiği, AS'lere ise vermediği beyan edilmiştir (Fogg vd 1974).

Cutler ve arkadaşları (1977), KS ve AS tayini için, KS ve AS kompleksine dayalı plastikleştirilmiş PVC membranlı elektrotlar geliştirmişlerdir. İyon değışim grupları PVC zincirlerinin uçlarına kimyasal olarak bağlanmış ve bu da çözündürmeyle sensör malzemesinin kaybının azalması nedeniyle elektrot ömrünün uzamasına yol açmıştır (Cutler vd. 1977). Bunu farklı plastikleştiricilerle plastikleştirilmiş PVC membranlı İSE'lerin ve farklı sensör malzemesi türlerine sahip elektrotların geliştirilmesi izlemiştir.

Khalil ve arkadaşları, hyamine tayini için sensör malzemesi türü olarak nötral taşıyıcı dibenzo-18-crown-6'nın kullanıldığı, diizooktil ftalatla plastikleştirilmiş PVC membranlı

İSE'yi geliştirmişlerdir. İyonofor içeren membran elektrotun, yalnızca PVC ve plastikleştirici içeren boş elektrotla karşılaştırıldığında daha iyi seçiciliğe sahip olduğu bildirilmiştir (Khalil vd. 1986).

1988 yılında Shoukry, KS'lerin potansiyometrik tayini için yeni bir yaklaşım geliştirmiştir. Çalışmada, geleneksel bir referans elektrotu olmadan, heksadesilpiridinyum (HDP) bromür tayininde kullanılan iki adet İSE içeren doğru ve hassas bir potansiyometrik sistem kullanılmıştır. İyon çiftleri içeren plastikleştirilmiş PVC membranlara sahip bu iki İSE'nin biri analit (KS) için, diğeri ise titrant (AS) için seçiciydi. Plastikleştirici olarak dioktil ftalat (DOP) kullanıldığı çalışmada, beklenen sigmoidal titrasyon eğrileri yerine, keskin tepe noktaları veya çukurları olan titrasyon eğrileri elde edilmiştir (Shoukry 1988).

Baillarger ve diğeri, 1994 yılında yaptıkları bir çalışmada dodesiltrimetilamonyum (DTA) iyonunun tayini için heterojen bir membranla organo-mineral İSE geliştirmişlerdir. Dinonil ftalatla plastikleştirilmiş PVC membranda KS'nin anyonik taşıyıcısı olarak sentetik bir kil olan laponiti kullanmışlardır (Baillarger vd. 1994).

1997 yılında Gerlache ve arkadaşları, sensör malzemesi olarak 1,3-didesil-2-metimidazolyum (DMI) ve dodesil sülfattan (DDS) oluşan bir iyon çiftinin kullanıldığı, o-NPOE ile plastikleştirilmiş bir PVC membranla CS tayini için İSE'yi geliştirmişlerdir. Hazırlanan İSE'nin, potansiyometrik titrasyon kullanılarak CS tayini veya çevrimiçi akış sisteminde doğrudan potansiyometrik ölçümler kullanılarak AS tayini için kullanılabilir olduğu rapor edilmiştir (Gerlache vd. 1997).

1998'de Matysik ve ekibi, zeolit dolgulu poli (dimetilsiloksan) (PDMS) membranlı iki farklı tür elektrot geliştirmiştir. Bunlardan biri iç elektrolit içeren geleneksel bir elektrotken, diğeri zeolit-PDMS membranla kaplanmış bir iridyum disk elektrottu. Zeolitlerin sensör malzemesi olarak kullanılabilmesi, konuk moleküllerin nüfuz edebildiği kristal kafeslerindeki gözeneklere dayanıyordu. Bu çalışmanın sonuçları, KS'lerin potansiyometrik titrasyonla belirlenmesinde geleneksel tip elektrotun daha pratik olduğunu göstermiştir (Matysik vd. 1998).

1999 yılında Saleh, KS tayini için, sensör malzemesi olarak makrosiklik diimin taç eterli PVC membrana dayalı *o*-NPOE ile plastikleştirilmiş İSE geliştirmiş ve iç elektrolitin derişiminin İSE cevabı üzerindeki etkisini incelemiştir (Saleh 1999).

2000 yılında Abbas ve arkadaşları, setilpiridinyum katyonu (CP) tayini için DOP ile plastikleştirilmiş PVC membranlı bir İSE geliştirmişlerdir. Membranında iyonofor olarak CP iyodomerkürat (CP-IM), kullanılan İSE'nin alt-Nernstian eğimi, dimer benzeri bir yapıda CP varlığıyla açıklanmıştır. Elektrotun, gargarada CP tayini için başarıyla uygulandığı ve sonuçların İngiliz Farmakopisi yöntemi kullanılarak elde edilenlerle iyi bir uyum içinde olduğu bildirilmiştir (Abbas vd. 2000).

Sonraki yıl, aynı gruptan bir yazar, gargarada CP tayini için, iyonofor olarak setilpiridinyum ferrik tiyosiyanatın (CPFTC) kullanıldığı ve daha düşük bir GS değerine ve Nernstian'a yakın bir eğime sahip başka bir İSE geliştirmiştir (Mostafa 2001).

Mahajan ve arkadaşları, 2004 yılında tetradeciltrimetilamonyum (TTA) ve DDS'li HDP iyon çiftlerinin iyonofor olarak kullanıldığı, DOP ile plastikleştirilmiş PVC membranlı elektrotlar kullanarak iki ayrı KS tayini için İSE'ler geliştirmişlerdir. HDP-DDS tabanlı elektrot, Nernstian altı bir eğim sergilemiştir. Yazarlar, çeşitli katkı maddelerinin kritik misel konsantrasyonu (CMC) üzerindeki etkisini araştırmış ve katkı maddelerinin CMC değerini artırdığı sonucuna varmışlardır. Bu durum, yüzey aktif madde ile katkı maddesi arasındaki komplekslerin oluşumuyla açıklanmıştır (Mahajan vd. 2004).

Aynı yıl, Masadome ve arkadaşları, çeşitli plastikleştiricilerin iyon değıştiricisi olmayan İSE'lerin KS'lere cevabı üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Yazarlar, plastikleştirici olarak, *o*-NPOE ve türevlerini kullanmışlardır. İyon değıştiriciye sahip İSE'lerin analitik performanslarının plastikleştirici seçiminden etkilenebileceğini düşünerek, daha yüksek hidrofobisiteye sahip plastikleştiricilerin kullanımının İSE'lerin performansının artmasına yol açtığını varsaymışlardır. Ancak, araştırılan plastikleştiriciler GS'yi azaltırken diğer elektrot özelliklerini geliştirmemiştir. Çalışmada, en iyi plastikleştirici olarak, *o*-nitrofenil dodesil eter (NPDOE) seçilmiştir (Masadome vd. 2004).

Mostafa (2006) yaptığı bir çalışmada, s-benziltiuronyum (s-BT) ve TPB arasındaki iyon çiftine dayanarak, plastikleştirici olarak DOP'un kullanıldığı, CPC tayini için yeni bir İSE geliştirmiştir. Ağız gargarasında CPC tayini için elde edilen sonuçların, İngiliz farmakopisi yöntemi kullanılarak elde edilen sonuçlarla iyi bir uyum içinde olduğu rapor edilmiştir (Mostafa 2006).

2008 yılında Madunić-Čačić ve arkadaşları, ticari elektrot gövdesine monte edilmiş sıvı bir membranda iyonofor olarak DMI-TPB'ye dayalı İSE'yi geliştirmişlerdir. Önerilen İSE'yi, heksadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB), hyamin (HYA) ve setilpiridinyum klorür (CPC) tayini için potansiyometrik titrasyonlarda kullanmışlardır. Yazarlar, potansiyometrik titrasyon üzerinde, KS'lere dayalı ticari ürünlerde yaygın olarak bulunan noniyonik sürfaktanların (NS), NS'lerin KS'lere kütle oranı 5'i geçmiyorsa, söz konusu sensörün dönüm noktası tespitinde ihmal edilebilir bir etkiye sahip olduğunu göstermişlerdir. Bu elektrotun, gıda endüstrisi ve hastanelerde kullanılan dezenfektanlarda ve gargaralarda KS tayini için başarıyla uygulandığı ve sonuçların ticari bir yüzey aktif madde sensörü ve standart iki fazlı titrasyon yöntemi kullanılarak elde edilenlerle tatmin edici bir uyum gösterdiği bildirilmiştir (Madunić-Čačić vd. 2008).

Samardžić ve diğerleri (2011), ticari temizlik maddelerinde ve dezenfeksiyon ürünlerinde KS'lerin ve NS'lerin eş zamanlı potansiyometrik tayini için yöntem geliştirmişlerdir. Tek adımlı titrasyon, anyonik bir titrantın KS ile reaksiyonuna, ardından bir baryum katyonu ve NS'den oluşan psödokatyonik kompleks ile reaksiyonuna dayanmaktaydı. Yazarlar, plastikleştirici olarak o-NPOE yerine DOP'un kullandığı bir DMI-TPB sensörü hazırlamışlardır. Çalışmada, dört KS ve üç NS'nin iki bileşenli karışımları titre edilmiş ve karışımdaki her bileşen için titrant tüketim oranı 3:1'i geçtiğinde hatalar ortaya çıktığı sonucuna varılmıştır. Bu sorun, titrantın daha düşük tüketimine sahip bilinen yüzey aktif maddenin eklenmesiyle çözülmüştür (Samardžić vd. 2011).

Najafi ve arkadaşları (2011), ilk kez tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT) kullanarak KS-seçici elektrot geliştirmişlerdir. SWCNT'ler ve CTAB'nin karıştırılarak iyonofor olarak kullanıldığı çalışmada, SWCNT'nin özellikleri nedeniyle, elektrodun geleneksel PVC membran elektroduna kıyasla daha düşük veri saçılması ve daha iyi stabilite

gösterdiği rapor edilmiştir (Najafi vd. 2011).

Devi ve Chattopadhyaya, 2012 yılında, KS'lerin belirlenmesi için, iyonofor olarak CP bazlı Sn(IV) fosfatın (CPSnP) kullanıldığı bir İSE hazırlamışlar ve doğrudan potansiyometri ve potansiyometrik titrasyon yöntemlerini kullanarak gargaradaki CPC'yi belirlemişlerdir. Her iki yöntemle elde edilen sonuçların, iki fazlı titrasyon kullanılarak elde edilen sonuçlarla iyi bir uyum içinde olduğu bildirilmiştir (Devi ve Chattopadhyaya 2012).

2014 yılında Zorin ve arkadaşları, KS'lerin belirlenmesi için İSE'de sensör malzemesi olarak polielektrolit-süfaktan kompleksinin kullanımının uygulanabilirliğini göstermişlerdir. Geliştirilen elektrotlarda, poli-2-akrilamido-2-metilpropansülfonik asit (PAMPS) ve farklı amonyum süfaktanları kullanılmıştır (Zorin vd. 2014).

2021'de Sakač ve arkadaşları, KS tayini için, yeni bir uzun zincirli kuaterner alkil amonyum tuzu olan, 1,3-diheksadesil-1H-benzo [d]imidazol-3-yum bromür (DHBI-Br) sentezlemiş ve bu tuzun TPB ile oluşturduğu iyon çiftini (DHBI-TPB), İSE'de sensör malzemesi olarak kullanmışlardır. Hazırlanan İSE, potansiyometrik titrasyonla baryum katyonu içeren çözeltilerdede KS ve NS'lerin eş zamanlı tayini için de kullanılmıştır. Potansiyometrik titrasyonda, ilk dönüm noktasının KS için ve ikincisinin NS için olduğu bulunmuştur. Yazarlar, etoksi oksit (EO) birimlerine sahip NS derişiminin artmasının titrasyon eğrisinin şeklini ve potansiyeldeki değişimi olumsuz etkilediğini bulmuşlardır. Sensörün kişisel bakım ürünleri ve dezenfektanlarda KS tayini için uygulanabilirliği gösterilmiştir (Sakač vd. 2021).

Sakač ve arkadaşları, 2021'de yayınladıkları bir diğer çalışmada, altı farklı plastikleştiricinin DMI-TPB sensörünün potansiyometrik cevabı üzerindeki etkisini araştırmışlardır. En iyi sonuçların, plastikleştirici olarak o-NPOE kullanılarak elde edildiği bildirilmiştir (Sakač vd. 2021).

2022'de Sakač ve arkadaşları, 1,3-dioktadesil-1H-imidazol-3-yum bromür (DODI-Br)

adlı bir kuaterner alkil amonyum tuzu daha sentezleyerek yine, KS tayini için İSE'de iyonofor olarak TPB ile iyon çiftini (DODI-TPB) kullanmışlardır. Hazırlanan sensörün dezenfektanlarda ve antiseptiklerde KS tayinine uygulaması gösterilmiştir (Sakač vd. 2022).

Bir yıl sonra, aynı yazar grubu, DODI-TPB sensörlerinin COVID-19 dezenfektanları ve antiseptiklerinde yaygın olarak bulunan hyamin, *N,N*-didesil- *N,N*-dimetilamonyum klorür (DDAC/Arquad) ve *N,N*-dioktil- *N,N*-dimetilamonyum klorür (DOAC) gibi teknik dereceli dördüncül amonyum bileşiklerinin belirlenmesi için kullanımını göstermişlerdir (Sakač vd. 2023).

Kaplamalı tel elektrotlar, sensör malzemesi içeren ince polimer filmlerin metalik bir iletkenle kaplanmasıyla oluşturulan İSE'lerdir. İstenilen film kalınlığını elde etmek için, metal tel birkaç kez membran kokteyline daldırılır ve her daldırma arasında kuruması için elektrot bekletilir. Bu elektrotlar, çok basit olarak hazırlanabilmelerinin yanı sıra, düşük maliyetlidir ve oldukça minyatürleştirilmiş bir tasarıma olanak tanır. Ayrıca, çeşitli uygulamalar için, kaplama malzemesinin veya tel yapısının içeriği değiştirilerek farklı şekillerde hazırlanabilirler (Budetić vd. 2024).

İlk kaplamalı tel İSE, 1971'de Ca^{2+} tayini için geliştirilmiştir (Cattrall vd 1971). Bu gelişmeyi takiben, farklı sensör malzemeleri ve plastikleştiriciler kullanılarak kaplamaların optimizasyonu üzerine çalışmalar yapılmıştır.

1981'de Vyşas ve arkadaşları, KS ve AS'lerin potansiyometrik titrasyonla tayini için iyonofor içermeyen alüminyum kaplı bir tel elektrot geliştirmişlerdir. Bu tayin yöntemi, analit ile titrant arasında bir iyon çifti oluşumuna dayanıyordu. Polimer matris olarak PVC ve poli (vinil bütiral) (PVB) kullanıldığı çalışmada, PVC ile daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Membran optimizasyonu için altı farklı plastikleştirici denenerek, en iyi sonuçların *o*-NPOE kullanılarak elde edildiği bildirilmiştir (Vyşas vd. 1981).

1985 yılında Vyşas ve arkadaşları, KS'lerin belirlenmesi için aynı tip elektrotu dolaylı

titrasyon yönteminde kullanmışlardır. Burada titrant olarak fazladan kullanılan sodyum tetrafenilborat (NaTPB), talyum(I) nitrat çözeltisiyle geri titre edilmiştir (Vytrás vd. 1985).

1983 yılında Pinzauti ve arkadaşları, potansiyometrik titrasyon yöntemini kullanarak KS'ler, sodyum halojenürler ve tiyollerin tayini için bir gümüş-gümüş sülfür katı hal elektrodu geliştirmişlerdir. KS'ler antiseptik formülasyonlarında ve kontakt lens solüsyonunda analiz edilmiştir (Pinzauti vd. 1983).

Dowle ve arkadaşları (1987), tetrabutylamonyum dodesilsülfat iyon çiftine dayalı, tritolil fosfatla plastikleştirilmiş PVC membranlı bir grafit elektrot geliştirmişlerdir. Boş elektrotla karşılaştırıldığında, iyon çiftine sahip elektrotun daha hızlı bir cevap süresine ve daha iyi bir eğime sahip olduğu ve ayrıca, etanol içeriği %20'den düşükse, elektrot su ve etanol içeren karışık sistemlerde iyi performans gösterdiği bildirilmiştir. Hazırlanan elektrot, potansiyometrik titrasyonda kullanılarak, bulaşık deterjanları ve toz çamaşır deterjanlarında KS'lerin belirlenmesi için başarıyla uygulanmıştır (Dowle vd. 1987).

1988 yılında Dowle ve arkadaşları, aynı membran bileşimini kullanarak, rutin kontrol analizlerinde KS'lerin belirlenmesi için akışlı elektrot geliştirmişlerdir. Membran kokteylinin bir grafit tüpün iç yüzeyine uygulanmasıyla hazırlanan elektrotun, sensör malzemesinin sızması nedeniyle sınırlı bir ömür gösterdiği rapor edilmiştir (Dowle vd. 1987).

Matešić-Puač ve diğerleri (2000), KS'lerin tayini için iki elektrot geliştirmiş ve birbirleriyle karşılaştırmışlardır. Elektrotlar *o*-NPOE ile plastikleştirilmiş bir PVC membran ve algılama malzemesi olarak Ca^{2+} taşıyıcı *N*, *N*, *N'*, *N'*-tetrasikloheksil-3-oksapentandiamid (NTO) içermekteydi. Potasyum tetrakis (4-klorofenil) borat (KTP4ClPB), membrandaki anyonların koekstraksiyonunu azaltmak için lipofilik anyonik bir bölge olarak kullanılmıştır. Her iki elektrot da grafit politetrafloroetilen (PTFE) evrensel Ružička selektrodu ve platin metalik elektrot gövdelerine membran karışımı kaplanarak elde edilmiştir. Her iki elektrot ta ticari formülasyonlarda KS'lerin belirlenmesi için başarıyla uygulanmış olsa da, grafit-PTFE elektrot kullanılarak daha iyi

sonuçlar elde edildiği bildirilmiştir (Mateşic-Pua vd. 2000).

Aynı yazar grubu 2004 yılında, dodesilsülfat (DS) ve setilpiridinyum (CP) tayini amacıyla geliştirdikleri dört farklı katı temaslı iyon-seçici elektrodun (İSE) bir karşılaştırmasını sunmuştur. Bütün İSE'lerde iletken substrat olarak teflon kaplı grafit kullanılırken, her bir İSE'nin iyonoforu farklı bir iyon çifti kompleksinden oluşmaktaydı. Sadece dodesildimetilbenzilamonyum dodesilbensensülfonat içeren elektrotun, incelenen her iki dodesilsülfat (DS) ve setilpiridinyum (CP) için de Nernstian yanıt verdiği rapor edilmiştir (Mateşic-Pua vd. 2004).

2000'li yılların başında elektrotların seçiciliğini iyileştirmek için farklı yaklaşımlar denenmiştir. 2000 yılında Kulapina ve Ovchinskii, belirli gözenek boyutlarına sahip PVC moleküler eleklerin bu işlem için uygun olduğunu ortaya koymuştur. Buna ek olarak, molekül boyutuna ve şekline dayalı benzersiz moleküler eleme özelliklerine sahip zeolitler, İSE tasarımında başarıyla uygulanmıştır (Walcarius 1999). Bu kapsamda gerçekleştirilen çalışmalara aşağıda yer verilmiştir.

2000 yılında Kulapin ve Arinushkina, grafit ve gümüş uçlara kaplanmış katı temaslı birkaç İSE geliştirmiş ve elektrotların performans özelliklerini karşılaştırmışlardır. Çalışmada, iyonofor olarak CP-DDS ve CP-TPB, ve plastikleştirici olarak dibütil ftalat (DBP) kullanılmıştır. Geliştirilen İSE'ler, AS'ler, KS'ler ve NS'lerin ayrı ayrı belirlenmesi ve KS'ler ve NS'lerin eş zamanlı belirlenmesi için kullanılmıştır (Kulapin ve Arinushkina, 2000).

2003'te Kulapin ve ekibi tarafından, İSE'lerin potansiyometrik tayini için çığır açan bir yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemde, grafit katı temaslı İSE'ler, PVC moleküler eleklerle modifiye edilmiş membranlarla hazırlanmıştır. Bu yeni konsept, elektrot seçiciliğini önemli ölçüde artırmıştır. Kullanılan moleküler elekler, farklı gözenek çaplarına sahip, DBP ile plastikleştirilmiş inert PVC matrislerinden ve iyonofor olarak CP-TPB'den oluşuyordu. Bu modifiye edilmiş elektrot sayesinde, ikili ve üçlü karışımlarda alkilpiridinyum klorrlerini ayrı ayrı belirlemek mümkün olmuştur (Kulapin vd. 2003).

2005 yılında aynı yazar grubu ek iyileştirmeler yaparak, membranlarında önceden belirlenmiş gözenek boyutlarına sahip moleküler elekler içeren İSE'lerin seçiciliklerini iyileştirmişlerdir. Ayrıca seçici olmayan sensörler kullanarak çok bileşenli çözeltilerde yüzey aktif madde homologlarının ayrı ayrı belirlenmesi için "elektronik dil" gibi çoklu sensör sistemi geliştirmişlerdir. Buradan gelen analitik sinyalleri işlemek için yapay sinir ağları kullanılmıştır. Çok bileşenli saf çözeltiler ile şartlanan elektrotlar, beş bileşenli bir çözeltideki yüzey aktif maddelerin bileşiminin ve derişiminin belirlenmesine olanak sağlamıştır (Kulapin vd. 2005).

2002'de Matysik ve arkadaşları, bakır yüzeyine sabitlenmiş altın levhaya kaplanmış zeolit-PDMS membranlı, tamamen katı halde tek kullanımlık düzlemsel bir İSE hazırlamışlardır. Elektrot, düşük maliyeti ve basit hazırlama prosedürü nedeniyle tek kullanımlık bir karaktere sahip olmasına rağmen, iyi bir stabiliteye sahipti. Bu durum, membran bileşenlerinin sızmasını önleyen zeolit-PDMS membranının yapısının bir sonucu olarak değerlendirilmiştir. Elektrot, potansiyometrik titrasyonlarda KS'ler ve AS'lerin tayininde başarıyla kullanılmıştır (Matysik vd. 2002).

2006 yılında Plesha ve arkadaşları, temizlik sıvılarındaki KS'lerin tayini için, farklı sensör malzemelerine sahip üç kaplamalı tel İSE geliştirmiş ve bunların performans özelliklerini karşılaştırmışlardır. Önerilen tüm İSE'lerin, alt-Nernstian cevaba sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca, KS'lerin PVC membranlı diğer İSE'ler üzerindeki etkisini araştıran grup, 1×10^{-5} M'den daha yüksek yüzey aktif madde derişimlerinin, İSE'lerin eğimlerini önemli ölçüde azalttığı sonucuna varmıştır (Plesha vd. 2006).

Renedo ve arkadaşları, 2007 yılında taşınabilir analizörler kullanılarak yerinde izleme için uygun olacak minyatür elektrotlar geliştirme ihtiyacı olduğunu fark etmişler ve KS'lerin belirlenmesi için perde baskılı elektrotlar (SPE) geliştirmişlerdir. SPE'ler, plastik veya seramik substratlar üzerinde sensör materyali içeren baskı mürekkebiyle üretilen İSE'lerdir. Bu elektrotlar sağlam, tek kullanımlık, düşük maliyetlidir ve aynı substrat üzerinde çalışma ve referans elektrodu veya çoklu çalışma elektrodu tasarımları dahil olmak üzere çok yönlü elektrot tasarımları sunarlar. SPE'lerin başlıca avantajlarından birinin, numune ve reaktif hacimlerinde önemli bir azalmaya yol açan

küçük hacimlerde ölçüm yapma olasılığı olduğu bilinmektedir (Renedo vd. 2007).

Khaled ve arkadaşları (2008), ev yapımı baskı mürekkebi kullanarak KS tayini için ilk tek kullanımlık, aynı şeritte hem çalışma hem de referans elektrotlarını içeren perde baskılı karbon pasta elektrotlarını geliştirmişlerdir. Plastikleştirici türü ve içeriği, bağlayıcı malzeme, karbon içeriği ve çözücünün etkileri araştırılarak optimize edilen SPE'ler, farmasötik preparatlardaki KS'lerin tayini için uygulanmıştır. Çalışmadan elde edilen sonuçların, ticari yüzey aktif madde elektrodu ve resmi yöntem kullanılarak elde edilenlerle oldukça uyum olduğu bildirilmiştir. Geliştirilen elektrotun analitik performansı, kaplanmış tel, kaplanmış grafit, karbon pasta ve geleneksel elektrotlarınciyle karşılaştırılmıştır. Önerilen elektrotun, reaktif ve analit hacimlerinde önemli azalmalar sağladığı rapor edilmiştir (Khaled vd. 2008).

2010 yılında, Mohamed ve arkadaşları, geliştirdikleri elektrotların analitik karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Ayrıca, bu elektrotlarla farmasötik formülasyonlardaki CTAB derişimlerini belirlemişlerdir. Aynı yıl, Mohamed ve ekibi, plastikleştirici olarak trikresil fosfat (TCP) kullanarak modifiye ettikleri elektrotlarını CPC tayini için kullanmıştır (Mohamed vd. 2010a,b).

Mohamed ve arkadaşları (2011), elektrot hazırlamada kullanılan karbon pastaya 1-(etoksikarbonil) pentadesiltrimetilamonyum bromür (Septonex) ve TPB'den oluşan bir iyon çifti ekleyerek, perde baskılı karbon pasta elektrotların başka bir modifikasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Hazırlanan elektrot, Septonexin potansiyometrik titrasyon ve doğrudan potansiyometri ile tayininde kullanılmıştır (Mohamed vd. 2011).

2012 yılında Gaber ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği bir çalışmada HYA belirlenmesi için tamamen katı halli bir sensör geliştirilmiştir. İyonofor olarak HYA ve dört adet heteropoli asit iyon çiftinin etkinliği araştırılmış ve en iyi sonuçların HYA ve fosfomolibdik asitten (Hyamine-PM) oluşan iyon çiftine sahip elektrot kullanılarak elde edildiği rapor edilmiştir. Çalışmada, ayrıca beş çeşit plastikleştirici ve bunların karışımları kullanılmış, ve dibütil ftalat-dioktil ftalat (DBP-DOP) ile plastikleştirilen elektrotların, tek bir plastikleştiriciyle plastikleştirilen elektrotlara kıyasla daha iyi

sonuçlar verdiği gözlenmiştir. Optimize edilmiş karbon pasta elektrot (CPE), göz ve kulak damlalarında HYA tayini için başarıyla uygulanmıştır (Gaber vd. 2012).

2014 yılında Ali ve arkadaşları, dodesil (2-hidroksietil) dimetilamonyum (DHDA) tayini için, iyonofor olarak KTp4ClPB'nin kullanıldığı bir karbon pasta elektrot geliştirmiş ve sensör malzemesinin içeriğini ve plastikleştiricinin türünü değiştirerek optimize etmişlerdir. %7,5 iyonofor ve plastikleştirici olarak DOP içeren sensörün en iyi sonuçları gösterdiği rapor edilmiştir. Bu sensörün su örneklerinde DHDA tayini için uygulanabilirliği gösterilmiştir (Ali vd. 2014).

Ali ve diğerleri (2015), 1-dodesil-5-metil-1H-benzo[d] [1,2,3] triazol-1-ium bromür (DMTB) tayini için, iyonoforu 1,4-bis-(8-merkaptooktiloksi)-benzen (MPB) olan bir karbon pasta elektrodu daha hazırlamışlardır. Sensör malzemesinin içeriğini ve plastikleştiricinin türünü değiştirildiği çalışmada, en iyi sonuçlar pasta bileşiminde %10 iyonofor ve plastikleştirici olarak o-NPOE kullanılan elektrot ile elde edilmiştir (Ali vd. 2015).

2016'da Issa ve ekibi, HYA tayininde kullanılmak üzere, iyonofor olarak HYA-TPB iyon çiftine dayalı bir CPE geliştirmişlerdir. Yazarlar, optimizasyon sürecinde, sensör malzemesinin içeriğini ve plastikleştiricinin türünü değiştirmişler ve en iyi sonuçların, %5 iyonofor ve plastikleştirici olarak trikresil fosfat (TCP) içeren elektrot ile elde edildiğini beyan etmişlerdir. Yazarlar ayrıca hazırlayıp optimize ettikleri geleneksel membran elektrot, CPE kullanılarak elde edilenlerden daha düşük performans göstermiştir. Sensörün analitik uygulaması, antibakteriyel spreylerdeki HYA tayini için gösterilmiştir.

2010'ların sonuna kadar, karbon nanomalzemelerinin yüksek yüzey-hacim oranı, nanotüp yüzeylerinde hareketli elektronların varlığı, yüksek hidrofobisite ve elektron transferini kolaylaştırma yeteneği gibi benzersiz özelliklere sahip olduğu bilinmekteydi (Crespo vd. 2008). Bu zellikler, uzun ömürlü ve iyileştirilmiş performans özelliklerine sahip kararlı ve güvenilir İSE'lerin geliştirilmesine yol açmıştır (Yin ve Qin, 2013). Bu nedenle, nanomalzemelerin İSE tasarımına dahil edilmesi umut verici bir araştırma alanıdır ve İSE

tasarımında dönüştürücüler veya sensör malzemelerinin bir parçası olarak uygulanabilmektedirler (Düzgün vd. 2011).

Hajduković ve arkadaşları (2017), KS'lerin tayini için potansiyometrik bir sensör geliştirmek amacıyla yeni bir yaklaşım ileri sürmüştür. Bu yaklaşımda, sülfat grubu ve CP katyonu ile işlevselleştirilmiş MWCNT MWCNT 'lerden oluşan bir hibrit sensör malzemesi (MWCNT-OSO₃⁻CP⁺) kullanılmıştır. MWCNT'lerin kimyasal olarak modifiye edilmesi, sensörün performansında; membran kararlılığı ve sinyal kaymasında artış ve sensör ömrünün uzaması gibi önemli iyileşmeler sağlamıştır. Ayrıca, membrandaki hareketsiz MWCNT-OSO₃⁻ iyonu, anyonlar için itici bir elektrostatik bariyer oluşturarak seçiciliği artırmıştır. Yazarlar, bu sensörün uygulanabilirliğini göstermek amacıyla, ticari ürünlerde ve ikili karışımlardaki katyonik sürfaktanları başarıyla belirlemişlerdir (Hajduković vd. 2017).

2017'de Khaled ve ekibi, KS tayini için tamamen yeni bir yaklaşımla, tek kullanımlık SPE'leri optimize ederek enzimatik İSE'leri geliştirmişlerdir. Elektrotlar, grafit/PVC iletken bir ray üzerine basılmış özel bir iyon algılama karışımı kullanılarak hazırlanmıştır. Bu karışımının; iyonoforu α -siklodekstrin (α -CD), lipofilik katkısı KTp4ClPB, plastikleştiricisi 2-florofenil 2-nitrofenil eter (f-PNPE), iyon-elektron dönüştürücüsü PVC ve çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT'ler) ve çözücüsü tetrahidrofuran (THF) idi: Önerilen biyosensörün çalışma prensibi, asetilkolinesteraz (AChE) enziminin yüzey aktif maddeler tarafından inhibe edilmesi ve ardından enzimin kalan aktivitesinin ölçülmesine dayanmaktadır. Geliştirilen bu biyosensör, gargara ve ticari deterjanlardaki KS belirlenmesi için başarıyla uygulanmıştır (Khaled vd. 2017).

2023'te Frag ve arkadaşları, su numunelerindeki noniltrimetilamonyum bromür (NTAB) tayini için bir CPE geliştirmiş ve karbon pastanın optimizasyonu için, beş plastikleştirici ve dört iyonoforu farklı miktarlarda kullanmışlardır. En iyi sonuçların, iyonofor olarak NaTPB ve plastikleştirici olarak TCP kullanılarak elde edildiği bildirilmiştir (Frag vd. 2023).

2024 yılında Glumac ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada; Pt katkılı asitle aktive

edilmiş çok duvarlı karbon nanotüpler (Pt@MWCNT'ler) sentezlenerek iki farklı yüzey aktif madde sensörü oluşturulmuştur. Bu sensörler, yeni bir plastikleştirici olan Pt@MWCNT'ler, 1,3-diheksadeasil-1H-benzo[d]imidazol-3-ium (DHBI) ve dodesilbenzensülfonat (DDBS) olmak üzere iki farklı iyonoforun kompozitleri kullanılarak başarılı bir şekilde sentezlenip karakterize edilmiştir. Her iki sensörün de AS (sodyum dodesil sülfat (SDS) ve DDBS) ve KS'lere (CPC ve CTAB) cevap vermesine rağmen, Pt@MWCNT-DHBI sürfaktan sensörünün eğim, DCA ve GS gibi performans özelliklerinin daha üstün olduğu vurgulanmıştır. Pt@MWCNT-DHBI sensörü, teknik dereceli bir katyonik sürfaktanın potansiyometrik titrasyonu ve ticari deterjanların altı örneğinde KS'lerin içeriğinin tayininde iyi geri kazanımlarla başarıyla kullanılmıştır (Glumac vd. 2024).

Yukarıdan görülebileceği gibi, katı hal İSE'leri, dezenfektanlarda, saç kremlerinde, ağız gargaralarında, göz ve kulak damlalarında, çamaşır yumuşatıcılarında ve temizlik sıvılarında KS'lerin tayini için sıklıkla kullanılmaktadır. Kaplamalı tel İSE'ler basittir, ancak performansları zamanla bozulma gösterebilir. Tek kullanımlık SPE'lerin seri olarak üretilmesi kolaydır ve saha ölçümleri için son derece uygundur. Geleneksel elektrotlarla ve kaplamalı tel İSE'lerle karşılaştırıldığında, CPE'ler çok düşük Ohmik dirence, kısa cevap süresine ve uzun bir ömre sahiptir (Ali vd. 2014). Birçok yazar, yeni sensör malzemeleri ve moleküler elekler kullanarak İSE'lerinin seçiciliğini iyileştirmek veya iyonofor ve plastikleştirici içeriğini optimize ederek ve elektrot tasarımlarına nanomalzemeler ekleyerek analitik özelliklerini iyileştirmek için çaba sarf etmektedir.

Çizelge 3.1 Literatürde yer alan bazı potansiyometrik katyonik sürfaktan-seçici elektrot çalışmaları

*Elektrot türü / **İyonofor	***Analit	Tayin yöntemi	Eğim, mV/pKS	DCA, M	GS, M	pH	Cevap Süresi, s	Ömür, gün	Kaynak
İç dolgulu PVC membran / CPC-SnP	CPC	Titrasyon- Kalibrasyon	29,1	$5,0 \times 10^{-6}$ - $5,0 \times 10^{-3}$	-	2,0-6,0	30	-	Devi ve Chattopadhyaya 2012
Katı temaslı CPE / HYA-PM	HYA	Standart ekleme- Kalibrasyon- Titrasyon	$58,2 \pm 0,6$	$1,0 \times 10^{-7}$ - $1,7 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-7}$	5,7-8,6	5-10	<100	Gaber vd. 2012
İç dolgulu PVC membran / PAMPS-CTA	CTAB	Kalibrasyon	$57,7 \pm 1,4$	$4,0 \times 10^{-7}$ - $5,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-7}$	4,0-9,0	40	120-150	Zorin vd. 2014
Katı temaslı CPE / HYA-TPB	HYA	Titrasyon - Standart ekleme	$59,8 \pm 0,5$	$6,0 \times 10^{-7}$ - $3,0 \times 10^{-3}$	$3,2 \times 10^{-7}$	1,0-9,0	<10	30	Issa vd. 2016
Katı temaslı SCE / α -CD	CPC BDHAC CTAB HYA	Standart ekleme	$92,9 \pm 1,8$ $89,5 \pm 1,0$ $9,9 \pm 0,1$ $18,3 \pm 0,5$	$0-2,5 \times 10^{-6}$	$2,0 \times 10^{-7}$	-	-	Kullan- at	Khaled vd. 2017
Katı temaslı GE PVC membran / MWCNT-OSO ₃ ⁻ CP ⁺	CPC CTAB HYA	Titrasyon	$58,9 \pm 0,6$ $56,6 \pm 0,8$ $52,1 \pm 1,2$	$1,5 \times 10^{-7}$ - $9,1 \times 10^{-4}$ $3,5 \times 10^{-7}$ - $1,2 \times 10^{-3}$ $2,0 \times 10^{-6}$ - $2,2 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-7}$ $2,5 \times 10^{-7}$ $1,5 \times 10^{-6}$	3,0-10,0	5	180	Hajduković vd. 2017

Çizelge 3.1 Literatürde yer alan bazı potansiyometrik katyonik sürfaktan-seçici elektrot çalışmaları (devam)

*Elektrot türü / **İyonofor	***Analit	Tayin yöntemi	Eğim, mV/pKS	DCA, M	GS, M	pH	Cevap Süresi, s	Ömür, gün	Kaynak
İç dolgulu PVC membran / DHBI-TPB	CTAB CPC HYA	Titrasyon	59,2±0,5 58,4±0,7 57,1±1,1	2,0×10 ⁻⁶ -1,0×10 ⁻⁴ 3,0×10 ⁻⁶ -1,0×10 ⁻⁴ 3,0×10 ⁻⁶ -1,0×10 ⁻⁴	0,3×10 ⁻⁶ 0,7×10 ⁻⁶ 1,1×10 ⁻⁶	2,0-11,0	2-5	>120	Sakaç vd. 2021
İç dolgulu PVC membran / DODI-TPB	HYA DOAC DDAC (ARQ)	Titrasyon	-	1,8×10 ⁻⁶ -1,0×10 ⁻⁴	-	-	-	-	Sakaç vd. 2023
İç dolgulu PVC membran / Pt@MWCNT- DHBI	CPC CTAB	Titrasyon	49,2 44,7	3,2×10 ⁻⁶ -3,2×10 ⁻³	-	-	-	-	Glumac vd 2024
Katı temaslı KGE PVC membran / SAP	DDAC (ARQ)	Titrasyon	-58,6±3,0	1,0×10 ⁻³ -1,0×10 ⁻⁶	2,5×10 ⁻⁷	4,0	5-8	Kullan- at	Bu çalışma

* CPE: Karbon pasta elektrot; GE: Grafit elektrot; KGE: Kalem grafit elektrot; PVC: Poli (vinil klorür); SCE: Perde baskılı elektrot

** α-CD: α-siklodekstrin; CPC-SnP: Setilpiridinyum bazlı Sn(IV) fosfat; DHBI-TPB: 1,3-diheksadesil-1H-benzo [d]imidazol-3-yum-Tetrafenil borat iyon çifti ; DODI-TPB: 1,3-dioktadesil-1H-imidazol-3-yum-Tetrafenil borat iyon çifti; HYA-TPB: Hyamin-Tetrafenil borat iyon çifti; HYA-PM: Hyamin-Fosfomolibdat iyon çifti; MWCNT-OSO₃ CP⁺: Sülfat ve setilpiridinyum ile fonksiyonlanmış çok duvarlı karbon nanotüp; PAMPS-CTA: Poli (2-akrilamido-2-metilpropansülfonik asit)- Heksadesiltrimetilamonyum iyon çifti; Pt@MWCNT-DHBI: Pt katkılı asitle active edilmiş çok duvarlı karbon nanotüpler ile 1,3-diheksadesil-1H-benzo [d]imidazol-3-yum; SAP: N-salisiliden-2-aminofenol

*** BDHAC: Benzildimetilheksadesilamonyum klorür; CPC: Setilpiridinyum klorür; CTAB: Heksadesiltrimetilamonyum bromür; DDAC (ARQ): N,N-didesil- N,N-dimetilamonyum klorür (Arquad); DOAC: N,N-dioktil- N,N-dimetilamonyum klorür; HYA: Benzetonyum klorür/Hyamin

4. MATERİYAL VE YÖNTEM

4.1 Kullanılan Cihazlar

Bu tez çalışmasındaki potansiyometrik ölçümler, bilgisayar ile kontrol edilen çok kanallı Lawson EMF16 iyon metre ile gerçekleştirildi. Bu sistemde; iç dolgu çözeltisi AgCl, dış dolgu çözeltisi %10' luk KNO₃ olan çift temaslı Ag/AgCl (Orion) referans elektrot ve hazırlanan katyonik sürfaktan-seçici indikatör elektrotlar kullanıldı (Şekil 4.1). pH ölçümlerinde, kombine cam elektrot (Thermo Orion) ve Orion 720 A model pH-iyon metre kullanıldı.

Tez çalışması sırasında çözeltilerin ve membran kokteylerinin hazırlanmasında kullanılan kimyasal maddelerin kütleleri, mg hassasiyetle ölçüm yapabilen Mettler-Toledo marka AB135-S/Fact model analitik terazi ile ölçüldü.

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) çalışmaları, BASi C3 hücre standı ile bağlantılı CHI 660D elektrokimyasal analiz cihazı ile gerçekleştirildi. Bu ölçümlerde, çalışma elektrotu (katyonik sürfaktan-seçici elektrotlar), Ag/AgCl referans elektrot (BASi MF-2052) ve platin tel karşıt elektrotun (BASi MF-2052) yer aldığı üçlü elektrot sistemi kullanıldı.

Kalibrasyon çözeltilerinin karıştırılmasında altılı SBS Multipoint manyetik karıştırıcıdan, membran bileşenlerinin homojenize edilmesinde ise vorteks cihazından (Isolab) ve ultrasonik banyodan (Elma Ultrasonic LC 30 H) yararlanıldı.

Tüm çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan, iletkenliğinin direnç karşılığı 18,3 MΩ olan deiyonize su, Mes MP Minipure saf su cihazından (Türkiye) elde edildi.



Şekil 4.1 Potansiyometrik ölçümlerde kullanılan deney düzeneği

4.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tez çalışması sırasında kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firmalar ve saflık dereceleri Çizelge 4.1’de verildi.

Çizelge 4.1 Tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firmalar ve saflık dereceleri

Kimyasal madde	Temin edildiği firma	Saflık derecesi
Amonyum klorür	Merck	Ekstra saf
Asetik asit	Riedel-de Haën	% 100
Bakır(II) klorür	Aldrich	%97
Benzetonyum klorür (Hyamin/HYA)	Sigma	% 100
Çinko klorür	Merck	Analitik saflıkta
Çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT, MWCOHCNT, MWOHCNT)	Cheaptubes	>%95
Demir(III) klorür	Fluka	>%97
Dibütil ftalat (DBP)	Fluka	Selectophore
Dibütil sebakat (DBS)	Fluka	Selectophore ≥ %97
Didesildimetilamonyum klorür (DDAC/Arquad 2.10-50)	AkzoNobel	% 100
Grafen oksit, 15-20 katmanlı	Sigma-Aldrich	kenarı %4-10 oksitlenmiş,
Hidroklorik asit	Merck	%37-38
Kalsiyum klorür	Fluka	Analitik saflıkta
Kitosan/Poli(1,4-β-D-glukopiranosamin)	Sigma-Aldrich	Yüksek viskoziteli
Kobalt klorür	Sigma-Aldrich	Analitik saflıkta
Magnezyum klorür	Merck	Analitik saflıkta
Nikel klorür	Merck	Analitik saflıkta
o-Nitrofeniloktil eter (o-NPOE)	Fluka	Selectophore >%99
Poli (vinil klorür) (PVC)	Fluka	Selectophore
Potasyum klorür	Merck	Ekstra saf
Setilpiridinyum klorür (CPC)	Sigma	%100
Sodyum dodesil sülfat (SDS)	Merck	Analitik saflıkta

Çizelge 4.1 Tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firmalar ve saflık dereceleri (devam)

Kimyasal madde	Temin edildiği firma	Saflık derecesi
Sodyum hidroksit	Merck	en az % 97
Sodyum klorür	Sigma-Aldrich	Analitik saflıkta
Sodyum tetrafenilborat	Fluka	Selectophore ≥%99,5
Titanyum(IV) oksit, 21 nm	Sigma-Aldrich	≥%99,5
Tribütil fosfat	Fluka	Selectophore ≥%98
Tetrahidrofuran	Merck	%99,8

4.3 Kullanılan Çözeltiler

4.3.1 Tampon çözeltiler

Çalışmada, pH'sı 4,0 ve 5,0 olan asetik asit/sodyum asetat tampon çözeltileri kullanıldı. 1,0 L, 1,0 M'lık stok tampon çözeltileri hazırlamak için, Çizelge 4.1'de verilen asetik asitten belirli hacimlerde alınarak üzerine istenilen pH'ya ulaşıncaya kadar derişik sodyum hidroksit çözeltisi eklendi ve son hacim deiyonize su ile 1,0 L'ye tamamlandı.

4.3.2 Kalibrasyon çözeltileri

Deneylerde kullanılan kalibrasyon çözeltileri iki farklı şekilde hazırlandı. Bu amaçla, söz konusu katyonik yüzey aktif maddelerin 50,0 mL'lik 0,1 M ana stok ve $1,0 \times 10^{-3}$ ve $1,0 \times 10^{-6}$ M'lık ara stok çözeltileri hazırlandı. İlk olarak, bu stok çözeltilerden ve tampon çözeltilerinden uygun hacimlerde alınarak, 0,1 M tamponlu olacak şekilde derişimleri $1,0 \times 10^{-9}$ - $1,0 \times 10^{-2}$ M aralığında değişen kalibrasyon serileri oluşturuldu. İkinci olarak, eklemeli kalibrasyon işlemlerinde kullanılmak üzere, 0,1 M tamponlu 50,0 mL'lik $1,0 \times 10^{-8}$ M katyonik yüzey aktif madde çözeltileri hazırlandı ve üzerlerine $1,0 \times 10^{-2}$ M'a kadar 10 katlık derişim farklılığı sağlayacak şekilde, stok çözeltilerinden uygun hacimlerde eklendi.

4.3.3 Seçicilik katsayılarının tayini için kullanılan çözeltiler

Hazırlanan katyonik sürfaktan-seçici elektrotlardan sadece Arquad-seçici elektrotun amonyum (I), sodyum (I), potasyum (I), kalsiyum (II), magnezyum (II), demir (III), çinko (II), bakır (II), nikel (II), kobalt (II), HYA (I) ve CPC (I) katyonlarına karşı seçiciliğini belirlemek için ilgili iyonların Çizelge 4.1’de verilen klorür tuzlarından gerekli miktarlarda tartım alınarak 0,1 M 50 mL’lik stok çözeltiler hazırlandı.

4.3.4 Sodyum dodesil sülfat çözeltisi

Elektrotun potansiyometrik titrasyon uygulamalarında ve desorpsiyon/şartlandırma işlemlerinde kullanılmak üzere, Çizelge 4.1’de verilen sodyum dodesil sülfat (SDS) bileşiğinden gerekli miktarlarda tartım alınarak 1 L, 0,05 M’lık stok SDS çözeltisi hazırlandı.

4.3.5 Gerçek numune çözeltileri

Hazırlanan elektrotun, Arquad’ın miktar tayininde kullanılıp kullanılamayacağını araştırmak amacıyla kullanılan yüzey temizleme sıvısı, dezenfektan mendil, mutfak ve genel kullanım spreyleri gibi çeşitli dezenfeksiyon ürünleri Avrupa (Hirvatistan) marketlerinden temin edildi. Bunlardan dezenfektan mendilin bir paketi içerisinde bulunan elli adedi dikkatlice elle sıkılarak elde edilen sıvısı bir beher içerisinde toplandı. Sıvı formda bulunan diğer numunelerden ve dezenfektan mendil süzüntüsünden uygun hacimler alınarak $2,0 \times 10^{-3}$ M’lık stok numune çözeltileri hazırlandı. Bu stok numune çözeltilerinden 5,0 mL’lik kısımlar alındı ve pH’ları 4,0 olacak şekilde ayarlandıktan sonra son hacimleri deiyonize su ile 50 mL’ye tamamlandı.

4.4 İyonofor Olarak Kullanılan Schiff Bazlarının Sentezlenmesi

Katyonik sürfaktan-seçici elektrotların yapımında iyonofor olarak kullanılan Schiff

bazıları; bis-*N,N'*-salisiliden-1,3-diaminopropan (LH₂), bis-*N,N'*-salisiliden-2,2-dimetil-1,3-diaminopropan (LDMH₂), tris-*N,N,N'*-(salisiliden) -2-aminoetilamin (TRENSAL), *N*-salisiliden-benzilamin (NSBA) ve *N*-salisiliden-2-aminofenol (SAP), Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalında Dr. Öğr. Üyesi Emine Kübra İnal tarafından sentezlenmiş ve saflaştırılmıştır.

4.5 Katyonik Sürfaktan-Seçici Elektrotların Hazırlanması

Katyonik sürfaktanlara duyarlı elektrot membranlarının hazırlanmasında iyonofor olarak beş farklı Schiff bazı ve dört farklı plastikleştirici kullanıldı. Arquad duyarlı elektrot membranlarını hazırlamak için, 1,5 mL hacimli bir Eppendorf tüp içerisine tartılan 1 mg *N*-salisiliden-2-aminofenol (iyonofor) ve 66 mg tribütil fosfat (TBP) (plastikleştirici) 1 mL tetrahidrofuranda (THF) çözüldü. Bu karışım üzerine yavaş yavaş ve karıştırarak 30 mg poli (vinil klorür) (polimer destek), ardından sırasıyla 1 mg sodyum tetrafenilborat (lipofilik katkı), 1 mg kitosan (organik nanomalzeme) ve 1 mg TiO₂NP (titanyum oksit nanopartikülleri) (inorganik nanomalzeme) ilave edildi. Karışımın homojen olması için her ilaveden sonra Eppendorf tüpü en az bir dakika süreyle vortekslendi. Çalışma elektrodu hazırlamakta kullanılan, uzunluğu 85 mm ve çapı 2,0 mm olan kalem grafit elektrot gövdeleri (2B, Faber-Castell, Çin), yerel bir kırtasiyeden temin edildi. Bu gövdelerin membran ile kaplanacak 10 mm'lik ve elektriksel temasın sağlanacağı 20 mm'lik kısımları haricindeki orta kısımları (55 mm) ısı ile daralan makaron borular vasıtasıyla yalıtıldı. Kağıt bir yüzey üzerinde dairesel hareketlerle pürüzsüz hale getirilen KGE yüzeyleri, 30 dakika süre ile homojenize edilen membran karışımlarına daldırıldı ve ardından ters çevrilerek THF'nin buharlaşması için 1 saat oda sıcaklığında bekletildi. Bu işlem, art arda beş kez tekrarlanarak elektrot yüzeylerinin membran ile iyice kaplanması sağlandı.



Şekil 4.2 Hazırlanan katyonik sürfaktan-seçici kalem elektrotlar

4.6 Optimum Çalışma Koşullarının Belirlenmesi

Tez çalışması kapsamındaki tüm deneyler 20 ± 1 °C’de, aşağıda şeması verilen potansiyometrik hücrede gerçekleştirildi.

Çift temaslı Ag/AgCl referans elektrot | | Analit çözeltisi | KS-seçici KGE

4.6.1 pH

pH’nın elektrot potansiyeli üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla, Arquad derişimi $1,0 \times 10^{-4}$ M’da sabit tutulan, pH’ları 2-12 arasında değıştirilen bir seri çözelti hazırlandı ve elektrotun pH’ya bağılı potansiyel değışimleri kaydedilerek grafiğı geçirildi. Bu çözeltilerin pH değeri uygun derişimlerdeki (0,01; 0,1 ve 1 M) HCl ve NaOH çözeltileriyle ayarlandı. Çizilen kalibrasyon grafiğinde, potansiyel değeri değişmeden sabit kaldığı bölge optimum çalışma pH aralığı olarak değerlendirildi. En uygun çalışma pH’sını belirlemek için, pH’ları 4,0 ve 5,0 olan asetik asit/sodyum asetat tampon çözeltileri ile hazırlanmış kalibrasyon çözeltilerinden elde edilen hücre potansiyelleri, $-\log C$ değeri karşış grafiğı geçirildi. Elektrot için Nernst eğimine en yakın eğimi ve en geniş doğrusal cevap aralığını sağlayan pH değeri, optimum çalışma pH’sı olarak belirlendi.

4.6.2 Desorpsiyon ve şartlandırma

Geliştirilen İSE'nin cevap karakteristiklerinin desorpsiyon ve şartlandırma koşulları ile değişimi, söz konusu elektrotun farklı sürelerle deiyonize su ve $5,0 \times 10^{-3}$ M SDS içerisinde bekletilmesi ve ardından çizilen kalibrasyon grafiklerinin değerlendirilmesi ile belirlendi.

4.7 Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) çalışmaları, 25°C 'de, 0,4 V potansiyelde, 0,005 V genlikli alternatif gerilim uygulanarak, 10^6 - 10^2 Hz frekans aralığında gerçekleştirildi. Membran bileşenlerine bağlı olarak gelişen direnç değişimleri, pH=4,0'te $1,0 \times 10^{-3}$ M analitli ortamdan elde edilen Nyquist eğrilerinden faydalanılarak açıklandı. Farklı Arquad derişimlerinde ($1,0 \times 10^{-5}$, $1,0 \times 10^{-4}$ ve $1,0 \times 10^{-3}$ M) ve Arquad yokken hazırlanan çözeltilere daldırılan optimum elektrot için Nyquist eğrileri ayrıca incelendi.

4.8 Arquad-Seçici Elektrotun Performans Özelliklerinin Belirlenmesi

Optimum bileşimdeki membran ile kaplanan Arquad-seçici KGE'un performans özelliklerini belirlemek için, Bölüm 4.6'da açıklanan elektrokimyasal hücre kullanılarak kronopotansiyometrik ölçümler gerçekleştirildi. Bu amaçla, her bir derişim için hücre potansiyelleri, 30 s süreyle kaydedilerek ortalamaları alındı. Kalibrasyon grafiklerinin çizilmesinde bu ortalama potansiyel değerleri kullanıldı.

4.8.1 Eğim, doğrusal cevap aralığı ve gözlenebilme sınırı

Elektrotun eğimini, doğrusal cevap aralığını ve gözlenebilme sınırını belirlemek amacıyla, 0,1 M tamponlu (pH=4,0) $1,0 \times 10^{-8}$ - $1,0 \times 10^{-2}$ M derişim aralığındaki çözeltilerin potansiyelleri, Arquad derişiminin eksi logaritmasına ($-\log C_{\text{ARQ}}$) karşı grafiğe geçirildi. Elde edilen kalibrasyon eğrilerinin doğrusal kısmı cevap aralığı; bu doğrusal kısmın eğimi

ise elektrodun eğimi olarak kabul edildi. Elektrotun gözlenebilme sınırı, OriginPro ve Microsoft Office Excel programları kullanılarak, kalibrasyon eğrisinin doğrusallıktan sapan kısmı ile doğrusal kısmının kesiştiği noktadaki derişim değeri bulunarak belirlendi.

4.8.2 Ömür ve cevap süresi

Geliştirilen Arquad-seçici elektrotun ömrünün belirlenmesi amacıyla, birer gün arayla kalibrasyon çözeltilerinin potansiyelleri okunarak kalibrasyon eğrileri çizildi. Elde edilen eğimler zamana karşı grafiğe geçirildi. Bu eğimlerde önemli bir değişikliğin olmadığı ana kadar geçen süre elektrotun ömrü olarak değerlendirildi.

Elektrotun cevap süresinin belirlenmesi için kronopotansiyometrik yöntem kullanıldı. Bu amaçla, pH'sı 4,0 olan $1,0 \times 10^{-8}$ M'lık Arquad çözeltilisine derişimi $1,0 \times 10^{-2}$ M'a ulaşınca kadar, 10 katlık derişim farklılığı gösterecek şekilde ilaveler yapılarak $E-t$ grafikleri çizildi. Her bir Arquad ilavesinden sonra potansiyelin sabitlendiği süre kaydedildi ve daha sonra bu sürelerin ortalaması alınarak cevap süresi belirlendi.

4.8.3 Tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik

Tekrarlanabilirlik aynı elektrodun; tekrar üretilebilirlik aynı yöntemle hazırlanan beş farklı elektrodun art arda potansiyellerinin ölçülmesiyle kalibrasyon eğrilerinin çizilmesi ve elde edilen eğrilere ait eğimlerin bağıl standart sapmasının hesaplanması ile belirlendi.

4.8.4 Seçicilik katsayıları

Optimum bileşimli elektrotun seçicilik özelliklerini incelemek amacıyla Sabit Bozucu Yöntemi (FIM) kullanıldı. Bu amaçla girişim özelliği incelenen iyonların derişimleri $1,0 \times 10^{-4}$ M'da (a_B) sabit tutulurken, Arquad derişimleri değiştirilerek kalibrasyon eğrileri elde edildi. Bu eğrilerin doğrusal kısımlarının ekstrapole edilerek kesiştirilmesi ile hedef iyonun aktivitesi (a_A) belirlendi. Aşağıdaki eşitlik kullanılarak seçicilik katsayıları

hesaplandı ve seçicilik sırası oluşturuldu.

$$K_{A,B}^{pot} = \frac{a_A}{a_B^{z_A/z_B}}$$

4.9 Arquad-Seçici Elektrotun Analitik Uygulamaları

Geliştirilen elektrotun analitik uygulanabilirliği, Arquad çözeltisinin ayarlı SDS çözeltisiyle potansiyometrik titrasyonu yoluyla araştırıldı. Bu amaçla, önce titrant olarak kullanılan SDS çözeltisi, 0,05 M standart CPC çözeltisine karşı ayarlanarak derişimi 0,0425 M olarak belirlendi. Potansiyometrik titrasyonlar iki şekilde gösterildi:

Arquad çözeltisinin standart SDS çözeltisi ile titrasyonu: Derişimi $2,0 \times 10^{-3}$ M ve pH'sı 4,0 olan Arquad çözeltisi, 0,0425 M standart SDS çözeltisi ile titre edildi. Dönüm noktasında harcanan SDS hacminden Arquad miktarı hesaplandı ve bu işlem üç kez tekrarlanarak ortalama değer olarak verildi.

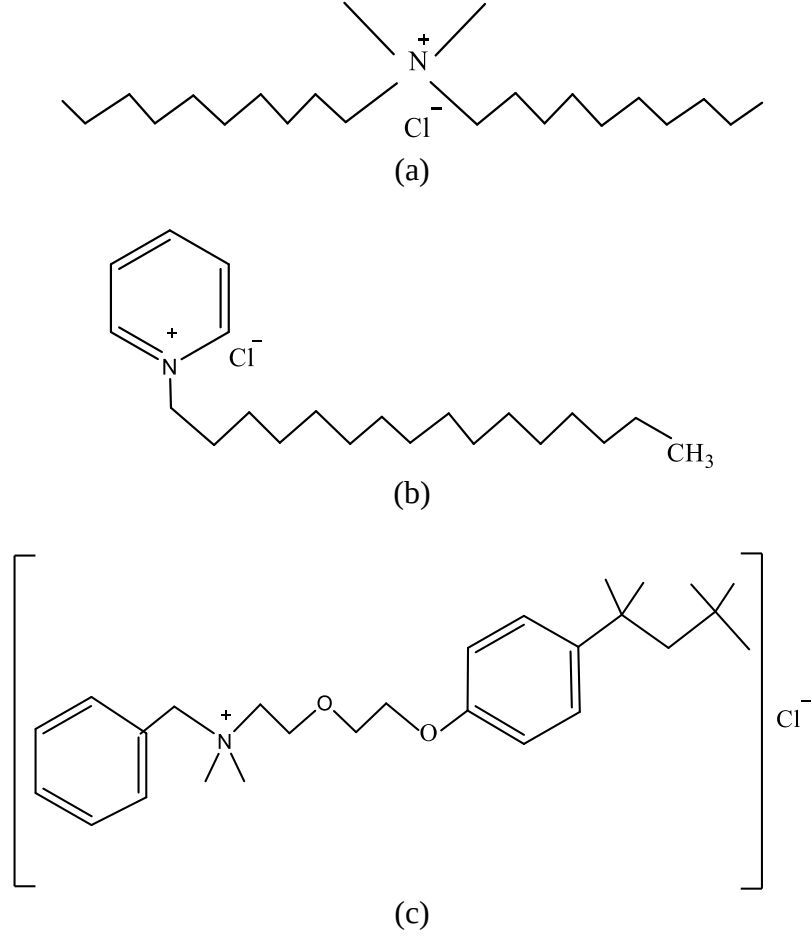
Dezenfektan ürünlerindeki Arquad içeriklerinin belirlenmesi: Bölüm 4.3.5'te anlatıldığı gibi hazırlanan $2,0 \times 10^{-3}$ M'lık stok numune çözeltilerinden 5,0 mL'lik kısımlar alındı ve pH'ları 4,0 olacak şekilde ayarlandıktan sonra son hacimleri deiyonize su ile 50 mL'ye tamamlandı. Bu numune çözeltileri ($2,0 \times 10^{-4}$ M), 0,0425 M 1/10 oranında seyreltilmiş standart SDS çözeltisi ($4,25 \times 10^{-3}$ M) ile titre edildi. Dönüm noktalarındaki SDS sarfiyatlarından her bir dezenfektan ürünün Arquad miktarı hesaplanarak ürün üzerinde beyan edilen gerçek değerle karşılaştırıldı. Aynı işlem beş kez tekrarlanarak, ölçümlerden elde edilen verilerin ortalamaları ve aşağıdaki formül yardımıyla yüzde geri kazanım değerleri hesaplandı.

$$\% \text{ Geri kazanım} = \frac{\text{deneysel olarak bulunan değer}}{\text{beyan değeri}} \times 100$$

Hesaplanan geri kazanım değerlerine t testi uygulanarak gerçek değerle deneysel olarak bulunan değer %95 güven seviyesinde istatistiksel olarak karşılaştırıldı.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, Şekil 5.1’de açık formülleri verilen üç farklı katyonik yüzey aktif madde için iyon-seçici polimerik membranlı elektrotlar hazırlandı. Bu elektrotların yapımında iyonofor olarak Schiff Bazları (SB) kullanıldı (Çizelge 5.1).



Şekil 5.1 Çalışmada kullanılan yüzey aktif maddeler (a) Didesildimetilamonyum klorür/Arquad (ARQ) (b) Setilpiridinyum klorür (CPC) (c) Benzetonyum klorür/Hyamin (HYA)

Elektrot membranlarının bileşimi; iyonofor, plastikleştirici, iletkenlik artırıcı, nanomalzeme gibi türler ve bunların miktarları değiştirilerek optimize edildi.

Eğim, gözlenebilme sınırı, doğrusal cevap aralığı, cevap süresi, seçicilik katsayıları, ömür, tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik gibi performans özellikleri ve pH,

kalibrasyon türü ve şartlandırma (desorpsiyon) gibi deneysel koşullarının etkileri, optimum membran bileşimine sahip elektrotların potansiyometrik cevapları incelenerek belirlendi.

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile yüzey karakterizasyonu gerçekleştirilen elektrotların, analitik amaçlarla kullanılabilirliği gerçek numunelerin titrimetrik analizleri ile gösterildi.

Optimizasyon, karakterizasyon ve analitik uygulamaların sonuçları, literatür ile karşılaştırılarak detaylı olarak aşağıda sunuldu.

5.1 Membran Bileşiminin Elektrot Cevaplarına Etkisi

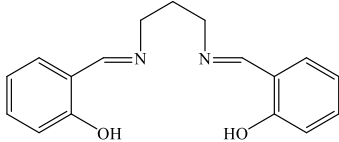
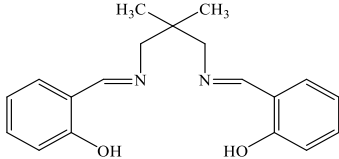
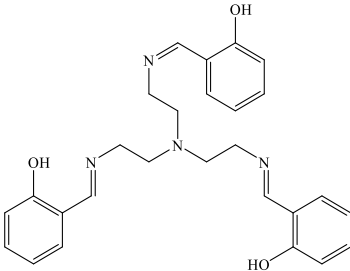
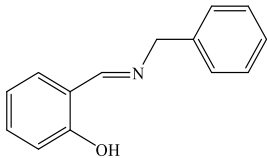
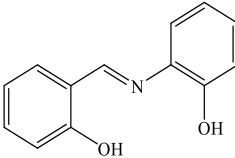
Bu çalışmada hazırlanan plastikleştirilmiş membranlar, kalem grafit elektrot (KGE) yüzeylerine kaplandı. Ucuz olmaları, çok sayıda elektrodun aynı anda hazırlanmasına elverişli olmaları açısından KGE'ler tercih edildi.

Membran bileşiminin elektrot cevaplarına etkileri incelenirken ilk aşamada, söz konusu üç yüzey aktif maddenin (CPC, HYA ve ARQ) ayrı ayrı tayini için iyonofor olarak kullanılabilecek SB'ları tespit edildi (Bölüm 5.1.1). Ancak pratik amaçlarla; plastikleştirici cinsi, iyonofor oranı, lipofilik katkı ve nanomalzeme türlerinin etkilerinin incelenmesi ve optimizasyonu sadece ARQ-seçici elektrot membranları için gerçekleştirildi.

5.1.1 İyonoforların yüzey aktif madde (sürfaktan) duyarlılıkları

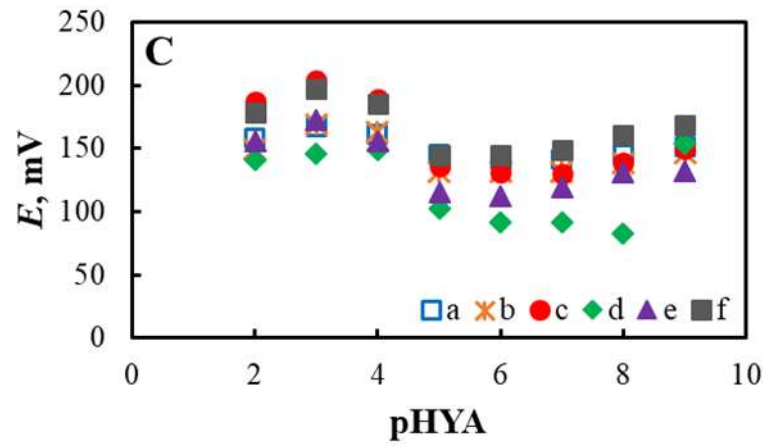
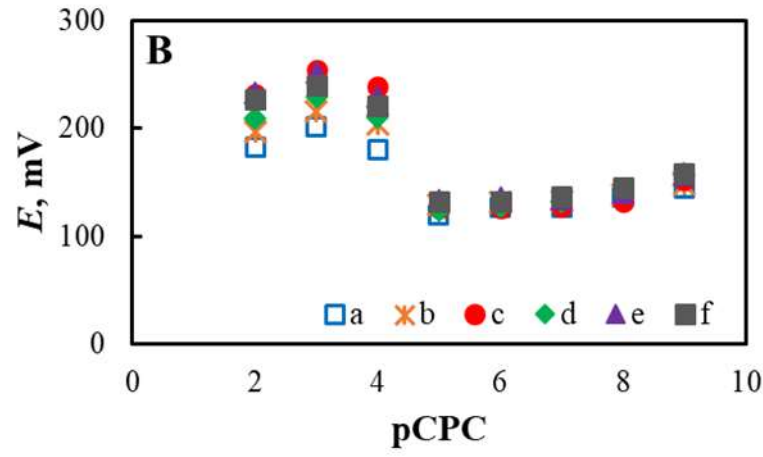
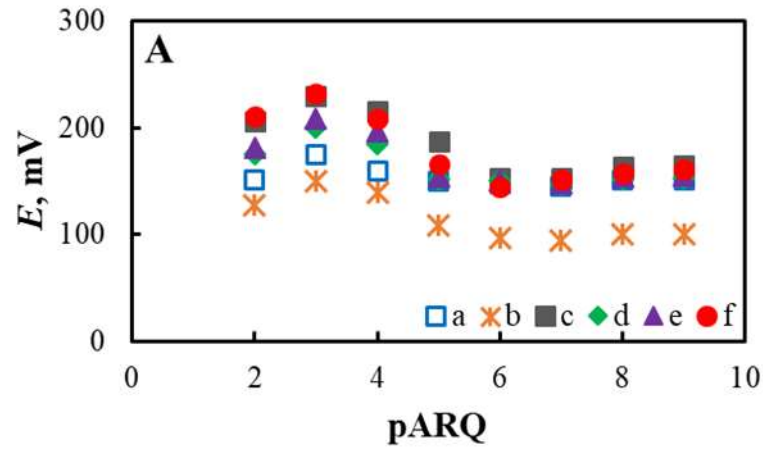
Katyonik sürfaktan-seçici elektrot hazırlamak için Çizelge 5.1'de açık formülleri verilen SB'ları iyonofor olarak kullanıldı.

Çizelge 5.1 Katyonik yüzey aktif madde-seçici elektrot yapımında iyonofor olarak kullanılan Schiff Bazlarının adları, kısaltmaları, açık formülleri ve mol kütleleri

Schiff Bazının Adı	Kısaltması	Açık Formülü Mol Kütle (g/mol)
Bis- <i>N,N'</i> -salisiliden-1,3-diaminopropan	LH ₂	 (282)
Bis- <i>N,N'</i> -salisiliden-2,2-dimetil-1,3-diaminopropan	LDMH ₂	 (310)
Tris- <i>N,N,N''</i> -(salisiliden)-2-aminoetilamin	TRENSAL	 (458)
<i>N</i> -salisiliden-benzilamin	NSBA	 (211)
<i>N</i> -salisiliden-2-aminofenol	SAP	 (213)

Bu amaçla, %2 iyonofor (LH₂, LDMH₂, TRENSAL, NSBA, SAP), %68 *o*-NPOE ve %30 PVC içeren membran kokteylleri hazırlanarak KGE'lere kaplandı. Söz konusu SB'larının elektrotlara kazandırdığı özelliklerin sağlıklı bir karşılaştırmasını yapabilmek için aynı miktarlarda *o*-NPOE ve PVC içeren, ancak bileşiminde iyonofor bulundurmeyen bir membran elektrot da hazırlandı. Bu elektrotların pH 4,0 ortamındaki potansiyometrik cevaplarına ait kalibrasyon eğrileri Şekil 5.2'de ve bu eğrilerden elde edilen eğim, doğrusal cevap aralığı (DCA) ve regresyon katsayısı (R^2) değerleri Çizelge 5.2'de verildi.

Çizelge 5.2'deki veriler incelendiğinde; LDMH₂'nin (E3) CPC ve HYA, SAP'ın (E6) ise ARQ'a seçici davranabilecek iyonoforlar oldukları söylenebilir. Daha önce de belirtildiği gibi, diğer etkilerin incelenmesi SAP temelli membranlar (Arq-İSE'ler) ile gerçekleştirildi.



Şekil 5.2 Çalışmada iyonofor olarak kullanılan Schiff Bazlarının üç farklı yüzey aktif madde için potansiyometrik cevapları A) Arquad, B) Setilpiridinyum klorür, C) Hyamin (pH=4,0; Membran bileşimi: %2 iyonofor, %68 o-NPOE, %30 PVC; a. iyonoforsuz, b. LH₂, c. LDMH₂, d. TRENSAL, e. NSBA, f. SAP)

Çizelge 5.2 Katyonik sürfaktan-seçici elektrotların potansiyometrik cevaplarına Schiff Bazı (iyonofor) türünün etkisi

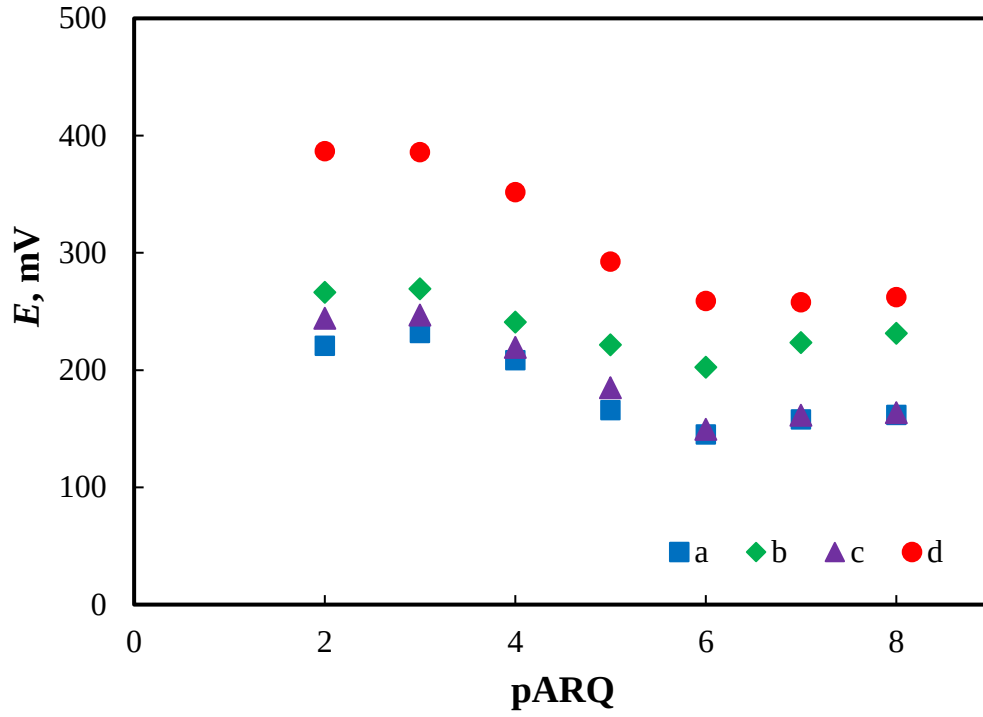
Elektrot No	İyonofor	^a Eğim, mV/pKS ^b DCA, M ^c R ²		
		ARQ	CPC	HYA
E1	-	-12,1±2,1 10 ⁻³ -10 ⁻⁵ 0,9760	-25,0±2,7 10 ⁻³ -10 ⁻⁶ 0,9967	-8,8±1,9 10 ⁻³ -10 ⁻⁶ 0,9798
E2	LH ₂	-19,1±2,9 10 ⁻³ -10 ⁻⁶ 0,9571	-29,3±4,4 10 ⁻³ -10 ⁻⁶ 0,9621	-13,0±2,1 10 ⁻³ -10 ⁻⁶ 0,9635
E3	LDMH₂	-26,0±3,2 10 ⁻³ -10 ⁻⁶ 0,9705	-44,4±6,9 10⁻³-10⁻⁶ 0,9494	-24,9±3,7 10⁻³-10⁻⁶ 0,9824
E4	TRENSAL	-24,4±3,3 10 ⁻³ -10 ⁻⁵ 0,9507	-35,1±5,3 10 ⁻³ -10 ⁻⁶ 0,9733	-18,8±2,9 10 ⁻³ -10 ⁻⁶ 0,9821
E5	NSBA	-20,0±2,2 10 ⁻³ -10 ⁻⁶ 0,9781	-39,9±4,6 10 ⁻³ -10 ⁻⁶ 0,9764	-20,5±3,1 10 ⁻³ -10 ⁻⁶ 0,9965
E6	SAP	-30,3±2,8 10⁻³-10⁻⁶ 0,9813	-37,1±5,1 10 ⁻³ -10 ⁻⁶ 0,9717	-17,6±3,4 10 ⁻³ -10 ⁻⁶ 0,9849

^a $\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$ (%95 GS, N=3), ^bDCA: Doğrusal cevap aralığı, ^cR²: Regresyon katsayısı

5.1.2 Plastikleştirici cinsinin etkisi

Plastikleştiriciler yalnızca seçiciliği değil, aynı zamanda sensörlerin ömürlerini de etkilediğinden, membran hazırlamada iyonoforun lipofilikliğine mümkün olduğunca yakın ve iyonoforun maksimum miktarının membranda çözünmesine izin veren uygun bir plastikleştiricinin bulunması önem taşımaktadır (Carey 2015). Yüksek miktarlarda plastikleştirici kullanımı elektrot hassasiyetini azaltabileceğinden, genel olarak polimerik membranlarda plastikleştiricinin PVC'ye kütle oranı 2:1 civarında tutulmalıdır (Mahajan ve Shaheen 2008).

Bu hususlar gözönüne alınarak çalışmada, anyonik kısımları birbirinden mümkün olduğunca farklı dört adet plastikleştirici ile, plastikleştirici/PVC oranının 2,2-2,3 te sabit tutulduğu membran elektrotlar hazırlandı ve bunların pH 4,0 ortamındaki potansiyometrik cevapları incelendi (Şekil 5.3 ve Çizelge 5.3).



Şekil 5.3 Arquad-seçici elektrotların potansiyometrik cevaplarına plastikleştirici cinsinin etkisi (pH=4,0; Membran bileşimi: %2 SAP, %68 plastikleştirici, %30 PVC; a. *o*-NPOE, b. DBP, c. DBS, d. TBP)

Çizelge 5.3 Arquad-seçici elektrotların potansiyometrik cevaplarına plastikleştirici cinsinin etkisi (pH=4,0; Membran bileşimi: %2 SAP, %68 plastikleştirici, %30 PVC)

Elektrot No	Plastikleştirici	^a Eğim, mV/pARQ	^b DCA, M	^c R ²
E6	<i>o</i> -NPOE	-30,3±2,8	10 ⁻³ -10 ⁻⁶	0,9813
E7	DBP	-22,1±1,9	10 ⁻³ -10 ⁻⁶	0,9892
E8	DBS	-32,7±2,5	10 ⁻³ -10 ⁻⁶	0,9966
E9	TBP	-34,1±3,9	10⁻³-10⁻⁶	0,9903

^a $\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$ (%95 GS, N=3), ^bDCA: Doğrusal cevap aralığı, ^cR²: Regresyon katsayısı

Çizelge 5.3'ten söz konusu plastikleştiriciler ile hazırlanan elektrotların DCA'larının birbirlerinden farklı olmadığı (10^{-3} - 10^{-6} M), ancak plastikleştiricisi TBP olan membran elektrodun (E9) en yüksek eğime sahip olduğu görüldü ve Arquad-seçici elektrot hazırlamada plastikleştirici olarak TBP'ın kullanılmasına karar verildi.

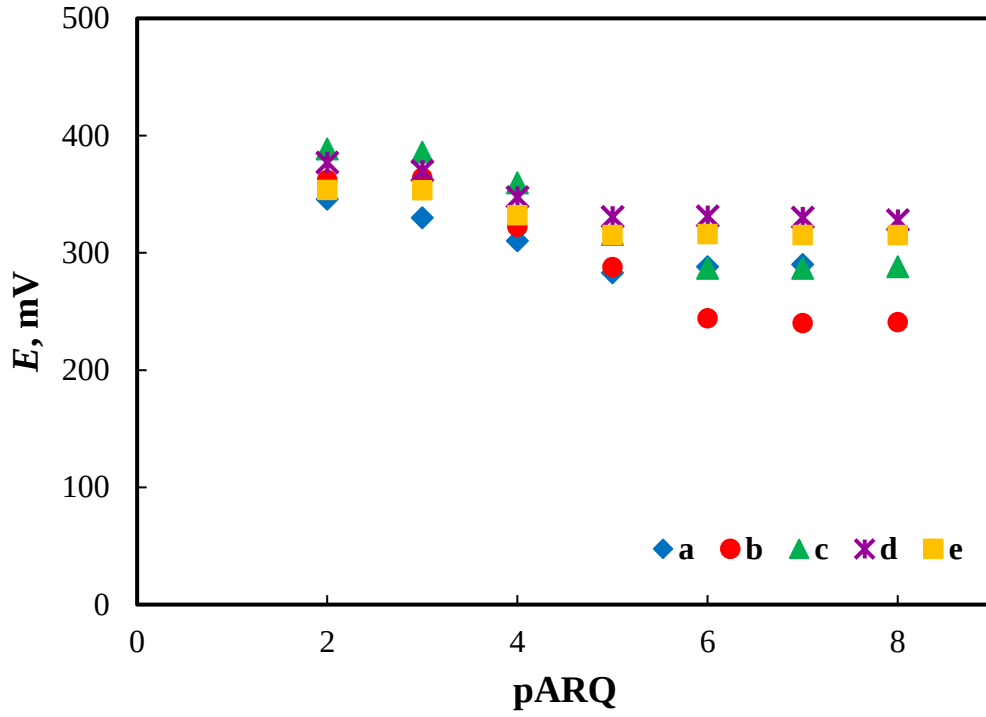
5.1.3 İyonofor oranının etkisi

Polimerik membranlı elektrotların performansını en çok etkileyen bileşen, elektrotun seçiciliğini belirleyen iyonofordur. Membranda kullanılan iyonoforun türü kadar miktarı da büyük önem taşır. Genellikle, belirli bir türe duyarlı İSE membranları, kütlece %1-7 iyonofor içerebilir (Zolotov 1997). Ancak, literatürde KS-seçici elektrotlar ile ilgili yer alan pek çok çalışmada optimum iyonofor oranının %1 olduğu söylenmektedir (Budetić vd. 2024).

ARQ-seçici elektrot membranındaki iyonoforun (SAP) kütlece oran değişiminin etkilerini incelemek amacıyla, TBP/PVC oranının 2,2-2,3 aralığında sabit tutulduğu, %1-4 SAP içeren membran kokteylleri hazırlanarak KGE'lere kaplandı (E11-E13). SAP'ın elektrotlara kazandırdığı özelliklerin incelenebilmesi için aynı miktarlarda TBP ve PVC içeren, ancak bileşiminde iyonofor bulundurmayan bir membran elektrot ta (E10) hazırlandı. Bu elektrotların pH 4,0 ortamındaki potansiyometrik cevaplarına ait kalibrasyon eğrileri Şekil 5.4'de ve bu eğrilerden elde edilen eğim, doğrusal cevap aralığı (DCA) ve regresyon katsayısı (R^2) değerleri Çizelge 5.4'de verildi.

Çizelge 5.4 incelendiğinde, %1 ve %2 SAP içeren (E11 ve E9) ve iyonofor içermeyen (E10) membranlarla hazırlanan elektrotların DCA'larının (10^{-3} - 10^{-6} M) birbirlerinden farklı olmadığı, ancak membrandaki iyonofor miktarı arttıkça (E12 ve E13), hem bu aralığın 10 kat daraldığı (10^{-3} - 10^{-5} M) hem de elektrot eğimlerinin şiddetle azaldığı görüldü. Çizelgede yer alan eğim verileri incelendiğinde, %1 ve %2 SAP içeren elektrotların (E11 ve E9) eğimlerinin Nernstian olmasalar da, iyonofor içermeyen elektrotun (E10) eğiminden yaklaşık 1,5 kat fazla olduğu, dolayısıyla membranda iyonofor bulunmasının performans özelliklerini iyileştirdiği söylenebilir. Aynı açıdan

değerlendirme yapıldığında, %1 iyonofor içeren (E11) elektrotun eğiminin, diğer elektrotlara kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu sonuç, literatür verileri ile de uyumludur. Bu nedenle, çalışmadaki diğer parametrelerin değerlendirilmesinde membranında %1 SAP bulunan elektrotlar kullanılmıştır.



Şekil 5.4 Arquad-seçici elektrotların potansiyometrik cevaplarına iyonofor oranının etkisi (pH=4,0; Membran bileşenleri: SAP (iyonofor): a. iyonoforsuz, b. %1, c. %2, d. %3, e. %4, TBP (plastikleştirici), PVC (polimer destek); TBP/PVC=2,2-2,3)

Çizelge 5.4 Arquad-seçici elektrotların potansiyometrik cevaplarına iyonofor oranının etkisi (pH=4,0; TBP/PVC=2,2-2,3)

Elektrot No	İyonofor, %	^a Eğim, mV/pARQ	^b DCA, M	^c R ²
E10	-	-20,8±3,9	10 ⁻³ -10 ⁻⁶	0,9845
E11	1	-39,4±4,1	10⁻³-10⁻⁶	0,9981
E9	2	-34,1±3,9	10 ⁻³ -10 ⁻⁶	0,9903
E12	3	-19,7±3,6	10 ⁻³ -10 ⁻⁵	0,9943
E13	4	-19,1±4,0	10 ⁻³ -10 ⁻⁵	0,9955

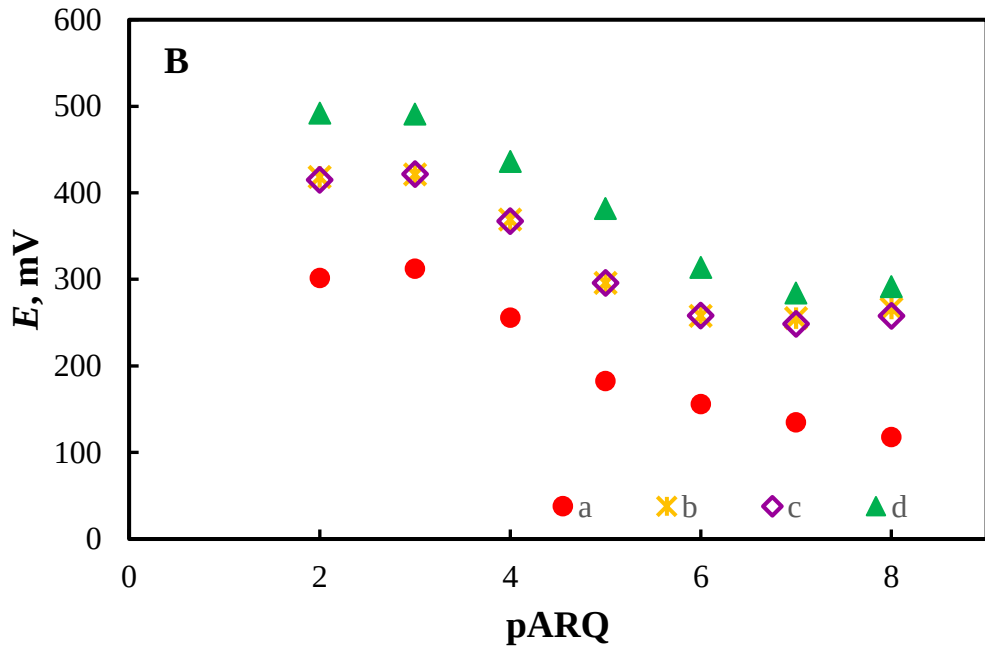
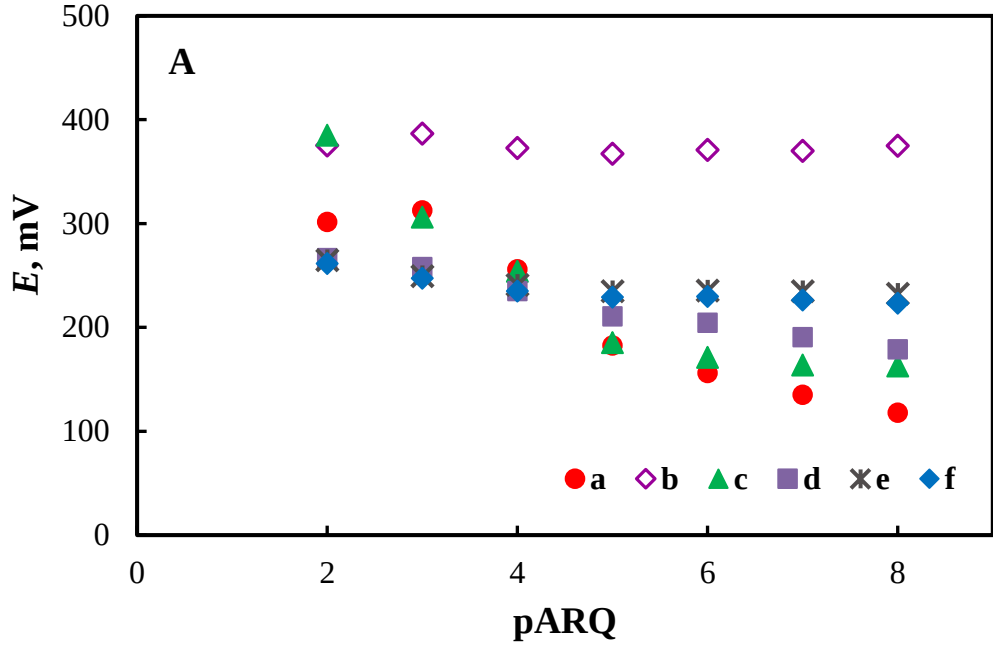
^a $\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$ (%95 GS, N=3), ^bDCA: Doğrusal cevap aralığı, ^cR²: Regresyon katsayısı

5.1.4 Lipofilik katkı ve nanomalzeme türünün etkisi

Literatür incelendiğinde, İSE'lerin performans özelliklerinin iyileştirilmesi için; membran bileşimlerine, iletkenlik attırıcı özellikleri ile bilinen lipofilik katkı materyallerinin ve elektron transferini kolaylaştırma, efektif yüzey alanını büyütme gibi yararlar sağlayan gelişmiş nanomalzeme/nanokompozitlerin dahil edilmesi öne çıkmaktadır (Bakker vd. 1997, Sak-Bosnar vd. 2004, Eltayeb ve Khan 2019). Seçilecek katkı materyalinin türünün yanısıra, miktarının da iyonofora bağlı olarak ayarlanması son derece önemlidir. Örneğin, lipofilik katkıların membrandaki mol sayıları, genellikle, iyonoforun %50-70'ı kadardır (Eugster vd. 1991).

Çalışmada öncelikle, membrandaki miktarları sabit tutularak, lipofilik katkı olarak NaTPB, ve karbon temelli organik nanomalzeme olarak grafen oksit (GO), kitosan ve fonksiyonlu grup içermeyen/içeren çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT, MWCOOHCNT, MWOHCNT) bileşime tek tek dahil edilerek, elektrotların performans özellikleri üzerindeki etkileri incelendi (Şekil 5.5-A, Çizelge 5.5). Çizelge 5.5 incelendiğinde, membran bileşimine NaTPB'nin (E14) ve kitosanın (E16) dahil edilmesiyle elektrot eğimlerinin Nernstian değere (yaklaşık -60 mV) yaklaştığı ve ayrıca, kitosan içeren elektrodun (E16) DCA'sının da genişlediği görüldü. Etkisi incelenen diğer organik nanomalzemeli elektrotlardan; MWCNT'lü olanın (E17) DCA'sının genişlediği, ancak eğiminin iyi olmadığı, MWCOOHCNT (E18) ve MWOHCNT'li (E19) olan diğer ikisinin ise hem eğimleri hem de DCA'ları açısından düşük performans ortaya koydukları gözlemlendi.

Arquard-seçici elektrodun potansiyometrik cevabına lipofilik katkının olumlu etkisi tespit edildikten sonra %1 SAP ve %1 NaTPB içeren TBP'li PVC membranlara, önce tek tek, daha sonra da birarada olacak şekilde kitosan ve inorganik bir nanomalzeme olan TiO_2NP ilave edildi ve elektrot performansları incelendi. Bu incelemeye ait sonuçlar, Şekil 5.5-B ve Çizelge 5.6'da verildi.



Şekil 5.5 Arquad-seçici elektrotların potansiyometrik cevaplarına A- lipofilik katkı ve organik nanomalzeme türlerinin etkisi (a. NaTPB, b. GO, c. Kitosan, d. MWCNT, e. MWCOOHCNT, f. MWOHCNT) B- lipofilik katkı ve organik/inorganik nanomalzemelerin birlikte kullanılmasının etkisi (a. nanomalzemesiz, b. Kitosan, c. TiO₂NP, d. Kitosan+ TiO₂NP) (pH=4; TBP/PVC = 2,2-2,3; mol_{NaTPB}/mol_{SAP} = %62)

Çizelge 5.5 Arquad-seçici elektrotların potansiyometrik cevaplarına lipofilik katkı ve organik nanomalzeme türlerinin etkisi (pH=4; Membran bileşimi: %1 SAP, %1 lipofilik katkı veya nanomalzeme, %68 TBP, %30 PVC; mol_{NaTPB}/mol_{SAP} = %62)

Elektrot No	Lipofilik katkı / Nanomalzeme	^a Eğim, mV/pARQ	^b DCA, M	^c R ²
E14	NaTPB	-54,3±5,6	10⁻³-10⁻⁶	0,9718
E15	GO	-9,7±2,1	10 ⁻³ -10 ⁻⁵	0,9358
E16	Kitosan	-54,8±4,9	10⁻²-10⁻⁶	0,9623
E17	MWCNT	-15,3±3,2	10 ⁻² -10 ⁻⁸	0,9752
E18	MWCOHCNT	-9,8±2,4	10 ⁻² -10 ⁻⁵	0,9526
E19	MWOHCNT	-10,9±3,1	10 ⁻² -10 ⁻⁵	0,9706

^a $\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$ (%95 GS, N=3), ^bDCA: Doğrusal cevap aralığı, ^cR²: Regresyon katsayısı

Çizelge 5.6 Arquad-seçici elektrotların potansiyometrik cevaplarına lipofilik katkı ve organik/inorganik nanomalzemelerin birlikte kullanılmasının etkisi (pH=4; Membran bileşimi: %1 SAP, %1 NaTPB, %1 nanomalzeme ve/veya nanotüp; TBP/PVC = 2,2-2,3)

Elektrot No	Nanomalzeme	^a Eğim, mV/pARQ	^b DCA, M	^c R ²
E14	-	-54,3±5,6	10 ⁻³ -10 ⁻⁶	0,9718
E20	Kitosan	-56,4±3,2	10 ⁻³ -10 ⁻⁶	0,9874
E21	TiO ₂ NP	-56,2±3,7	10 ⁻³ -10 ⁻⁶	0,9877
E22	Kitosan+TiO₂NP	-58,6±3,0	10⁻³-10⁻⁶	0,9968

^a $\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$ (%95 GS, N=3), ^bDCA: Doğrusal cevap aralığı, ^cR²: Regresyon katsayısı

Çizelge 5.6 incelendiğinde, membran bileşimine lipofilik katkı ile birlikte, organik (kitosan) veya inorganik (TiO₂NP) nanomalzemelerin ayrı ayrı eklenmesinin eğim değerlerini hafifçe yükselttiği (E20 ve E21), ancak bu iki nanomalzemenin birarada kullanılmasının sinerjik bir etki yaratarak elektrot eğimini (E22) Nernstian değere oldukça yaklaştırdığı gözlemlendi.

Arquad-seçici elektrot hazırlamada membran bileşenlerinin etkilerinin incelenmesi

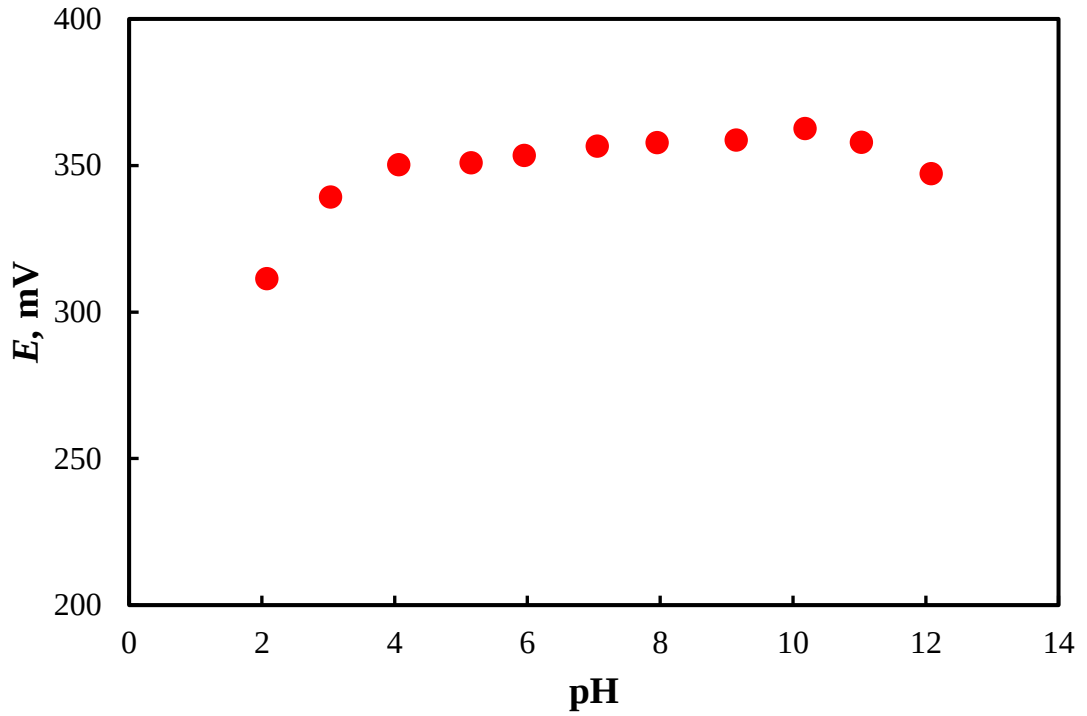
sonucunda, optimum membran bileşimi; 1 mg SAP (iyonofor), 1 mg NaTPB (lipofilik katkı), 1 mg kitosan (organik nanomalzeme), 1 mg TiO₂NP (inorganik nanomalzeme/metaloksit nanopartikülü), 66 mg TBP (plastikleştirici) ve 30 mg PVC (polimer destek) olarak bulundu.

5.2 Deneysel Çalışma Şartlarının Elektrot Cevaplarına Etkisi

Çeşitli deneysel koşulların Arquad-seçici elektrot performansı üzerindeki etkileri, optimum bileşime sahip elektrot ile oda sıcaklığı koşullarında incelendi ve elde edilen sonuçlar aşağıda sunuldu.

5.2.1 pH

Yüzey aktif madde bazlı ürünler, uygulama alanlarına bağlı olarak farklı pH değerlerinde üretildiklerinden, bir sürfaktan-seçici elektrodun, pH değişimlerine karşı performansı geniş bir pH aralığında dikkatlice incelenmelidir. pH'nın elektrot potansiyeli üzerindeki etkisini araştırmak için, potansiyel okumaları Arquad derişimi $1,0 \times 10^{-4}$ M'da sabit tutulan, pH'ları 2-12 arasında değiştirilen çözeltilerde kaydedildi. Bu çözeltilerin pH değerleri uygun derişimlerdeki (0,01; 0,1 ve 1 M) HCl ve NaOH çözeltileriyle ayarlandı ve pH'ya bağlı potansiyel değişimleri Şekil 5.6'da verildi. Sonuçlar, elektrot potansiyellerinin 4 ila 9 pH aralığında nispeten sabit kaldığını dolayısıyla, bu elektrodun belirtilen pH aralığında kullanılabileceğini gösterdi. Daha düşük pH değerlerindeki, potansiyel artışı, hidronyum iyonunun girişimine atfedilirken, daha yüksek pH değerlerindeki potansiyel düşüşünün, membrandaki NaTPB ile etkileşime girerek çökelti oluşturan bazlardan kaynaklanabileceği düşünüldü. Analizi yapılacak gerçek numunelerin oldukça asidik olmaları nedeniyle, çalışmadaki kalibrasyon ve titrasyon çözeltilerinin pH'ları asetik asit/sodyum asetat tampon çözeltisi kullanarak 4,0'e ayarlandı.



Şekil 5.6 Arquad-seçici elektrot performansına pH değişiminin etkisi

5.2.2 Desorpsiyon ve şartlandırma koşullarının etkisi

Arquad-İSE'nin cevap karakteristiklerinin desorpsiyon ve şartlandırma koşulları ile değişimi, söz konusu elektrotun farklı sürelerle deiyonize su ve $5,0 \times 10^{-3}$ M SDS içerisinde bekletilmesi ile incelendi ve sonuçlar Çizelge 5.7'de verildi.

Çizelge 5.7'den görüldüğü gibi elektrot, hazırlandıktan hemen sonraki ilk kalibrasyonda, Nernstian'a çok yakın bir eğimle ($-57,7$ mV/pARQ), 10^{-2} - 10^{-6} M derişim aralığında doğrusal cevap sergilemiştir. Elektrotun 15 dakika deiyonize suda bekletildikten sonraki ikinci kalibrasyonunda eğimi ($-10,3$ mV/pARQ) şiddetle düşmüş ve doğrusal cevabı da daralmıştır. 30 dakika deiyonize su ve ardından 15 dakika anyonik bir sürfaktan olan sodyum dodesilsülfatın (SDS) $5,0 \times 10^{-3}$ M'lık çözeltisi içerisinde şartlandırılan elektrotun, üçüncü kalibrasyonunda eğimi hafifçe yükselmiş, DCA'sı ise aynı kalmıştır. Eğimdeki bu iyileşme göz önüne alınarak, 4. kalibrasyondan itibaren elektrotun $5,0 \times 10^{-3}$ M SDS içerisinde bekletilme süreleri yarım saatten, 24 saate kadar kademeli olarak arttırıldı ve bu süre arttıkça elektrot eğimlerinin de kademeli olarak arttığı ancak,

DCA'sının etkilenmediği görüldü.

Çizelge 5.7 Arquad-seçici elektrot performansına desorpsiyon ve şartlandırma koşullarının etkisi

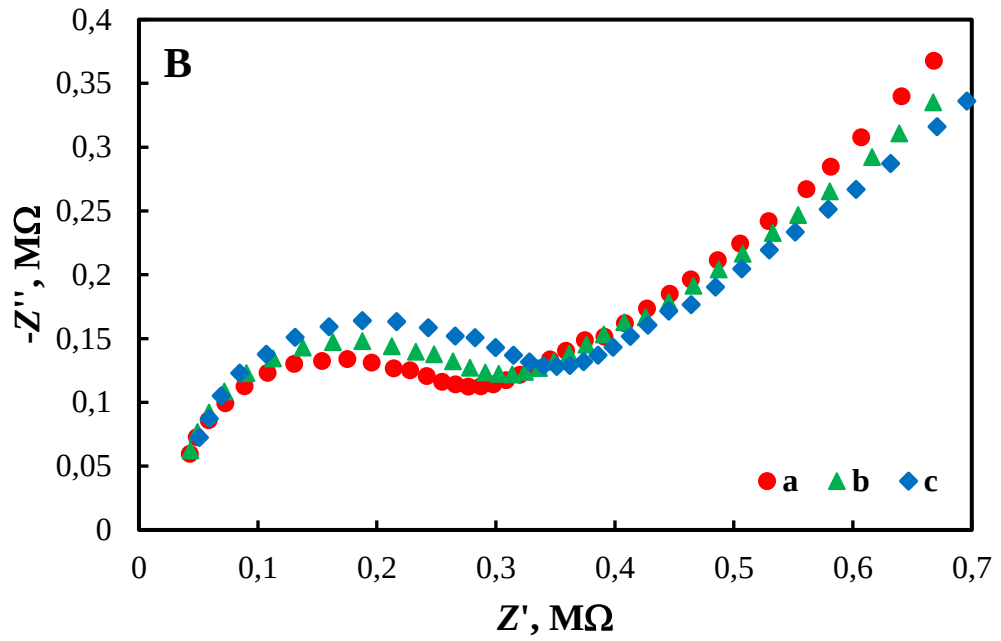
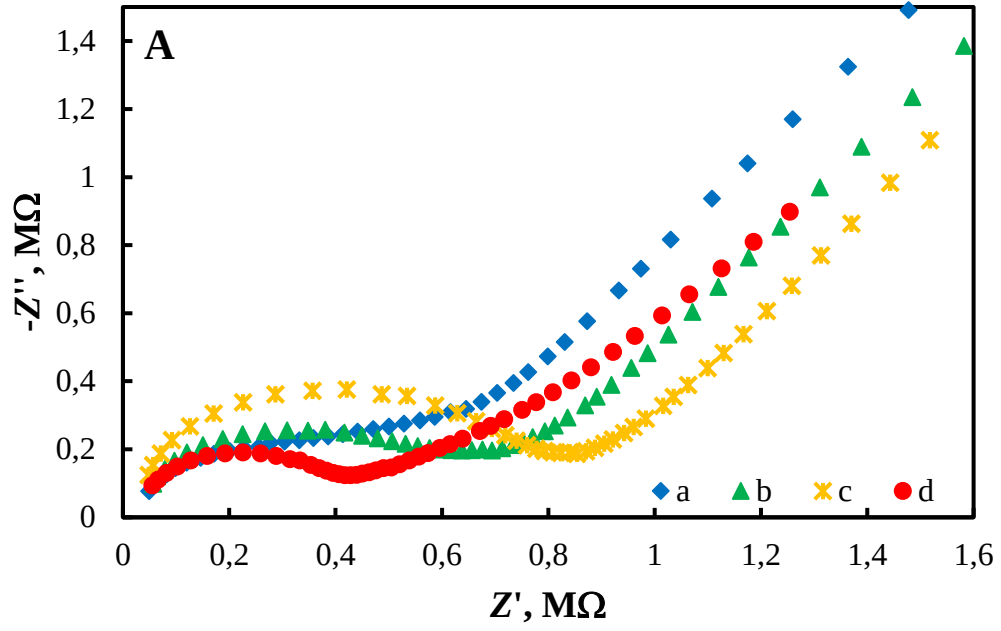
Desorpsiyon ve şartlandırma koşulları (çözelti/ ^a süre)		Eğim, mV/pARQ	^b DCA, M	^c R ²
Şartlandırmasız (ilk kalibrasyon)		-57,7	10 ⁻² - 10 ⁻⁶	0,9969
Deiyonize su	5,0×10 ⁻³ M SDS			
0,25	-	-10,3	10 ⁻³ - 10 ⁻⁵	0,9868
0,5	0,25	-14,8	10 ⁻³ - 10 ⁻⁶	0,9820
0,25	0,5	-15,5	10 ⁻³ - 10 ⁻⁶	0,9906
1	1	-17,3	10 ⁻³ - 10 ⁻⁶	0,9803
-	6	-26,1	10 ⁻³ - 10 ⁻⁶	0,9724
-	12	-38,8	10 ⁻³ - 10 ⁻⁶	0,9935
-	24	-49,6	10 ⁻³ - 10 ⁻⁶	0,9891

^asaat, ^bDCA: Doğrusal cevap aralığı, ^cR²: Regresyon katsayısı

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, katyonik sürfaktan-seçici elektrotların büyük çoğunluğunun membranlarında yalın iyonoforlar yerine iyonofor-TPB (tetrafenil borat) çiftlerinin elektroaktif tür olarak kullanıldığı göze çarpmaktadır. İlk kalibrasyondan sonra elektrotun eğimindeki şiddetli azalma, membranda oluşması muhtemel SAP-TPB iyon çiftinin membran gözeneklerini tıkayarak analit iyonlarının iletimine engel olabileceğini düşündürdü. SDS çözeltisine maruziyet süresi arttıkça, elektrot performansındaki olumlu gelişmeler ise; yüksek derişimdeki analit iyonları ile tıkanan membranın, KS-DS (katyonik sürfaktan-dodesil sülfat) çiftleri vasıtasıyla temizlendiği (desorbe olduğu) şeklinde yorumlandı.

5.3 Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi Çalışmaları

Çalışmada hazırlanan Arquad-seçici KGE'nin cevap mekanizması, elektrot direnci, ara yüzey özellikleri, ve farklı analit derişimlerinde elektrot-çözelti ara yüzeyindeki kütle aktarımı hakkında fikir edinmek için EIS'den yararlanıldı.



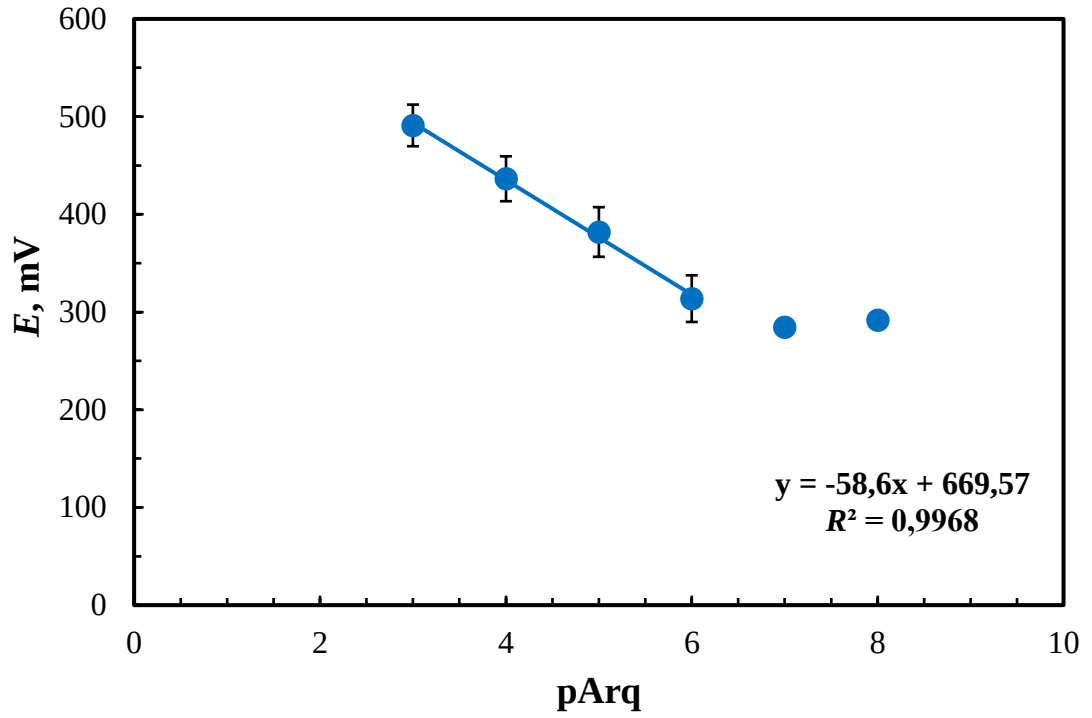
Şekil 5.7 Arquad-seçici elektrodun pH 4,0'deki karşılaştırmalı impedans ölçümleri: A- Bileşime nanomalzemelerin dahil edilmesi; a. NaTPB, b. NaTPB+Kitosan, c. NaTPB+TiO₂NP, d. NaTPB+Kitosan+TiO₂NP ($1,0 \times 10^{-3}$ M analitli ortam), B- Analit derişiminin değıştirilmesi; a. $1,0 \times 10^{-4}$ M b. $1,0 \times 10^{-5}$ M c. analitsiz ortam

Optimum analiz şartlarında ve $1,0 \times 10^{-3}$ M analitli ortamda elde edilen Nyquist eğrilerinden lipofilik katkı ve nanomalzeler-ARQ etkileşimine dayanan elektrot cevabı, membran direncinin değişiminden yararlanılarak açıklandı (Şekil 5.7-A). Farklı Arquad derişimlerinde ve Arquad yokken hazırlanan çözeltilere daldırılan elektrot için Nyquist eğrileri ayrıca incelendi (Şekil 5.7-B). Şekil 5.7-A'daki impedans verileri incelendiğinde, SAP ve NaTPB (a eğrisi) içeren membrana kitosanın dahil edilmesiyle yarı dairesel kısmın hem daha tamamlanmış olduğu hem de çapının küçüldüğü, dolayısıyla direncinin düşmesiyle, iletkenliğinin arttığı söylenebilir (b eğrisi). Aynı membranda kitosan yerine TiO_2NP kullanılmasıyla yarı daire yine daha iyi tamamlanmış, ancak çapı artmış, yani iletkenlik düşmüştür (c eğrisi). Ancak, TiO_2NP 'nin bileşime katılmasının eğim değerlerini iyileştirdiği göz önüne alınarak, SAP, NaTPB ve kitosan içeren membrana içeren membrana TiO_2NP eklendi. En küçük çapa sahip Nyquist eğrisi (d eğrisi), bu dört bileşenin birarada bulunmasının sinerjik etki gösterdiğini ve membranın direncini düşürdüğünü, dolayısıyla iletkenliğini arttırdığını göstermiştir (Şekil 5.7-A).

5.4 Arquad-Seçici Elektrodun Performans Özellikleri

5.4.1 Eğim, doğrusal cevap aralığı ve gözlenebilme sınırı

Optimum membran bileşimli Arquad-seçici KGE'nin eğimi, gözlenebilme sınırı ve doğrusal cevap aralığı; pH'sı 4,0'e ayarlanmış, 50 mL'lik $1,0 \times 10^{-8}$ M Arquad çözeltilerinin eklemeli kalibrasyonu ile belirlendi. Bu amaçla, $1,0 \times 10^{-8}$ M'lık çözeltiye, uygun derişimdeki Arquad standart çözeltilerinden belirli hacimlerde eklemeler yapılarak, her bir derişim değişimi için 30 s süre ile kaydedilen potansiyeller Arquad derişiminin eksi logaritmasına ($-\log C_{\text{ARQ}}$) karşı grafiğe geçirildi. Bu işlem beş kez tekrarlanarak hata çubuklarıyla birlikte verildi (Şekil 5.8). Elde edilen kalibrasyon eğrilerinden; elektrodun eğimi $-58,6 \pm 3,0$ mV/pARQ, DCA'sı $1,0 \times 10^{-3}$ - $1,0 \times 10^{-6}$ M ve gözlenebilme sınırı $2,5 \times 10^{-7}$ M olarak bulundu (Çizelge 5.8).



Şekil 5.8 Optimum bileşimli Arquad-seçici elektrotun eğimi ve doğrusal cevap aralığı (N=5)

Çizelge 5.8 Arquad-seçici elektrotun performans özellikleri

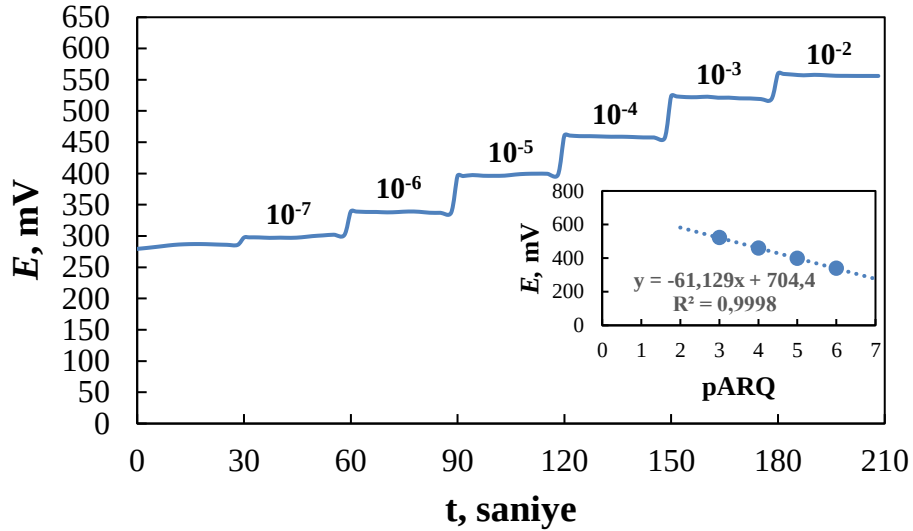
Optimum bileşim:	1 mg SAP (iyonofor), 1 mg NaTPB (lipofilik katkı), 1 mg Kitosan (organik nanomalzeme), 1 mg TiO ₂ NP (inorganik nanomalzeme/metaloksit nanopartikülü), 66 mg TBP (plastikleştirici) ve 30 mg PVC (polimer destek)
^a Eğim,mV/pARQ	-58,6±3,0
^b DCA, M	1,0×10 ⁻³ -1,0×10 ⁻⁶
^c GS, M	2,5×10 ⁻⁷
^d R ²	0,9968

^a $\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$ (%95 GS, N=5), ^bDCA: Doğrusal cevap aralığı, ^cGS: gözlenebilme sınırı, ^dR²: Regresyon katsayısı

5.4.2 Cevap süresi ve ömür

Cevap süresini belirlemek amacıyla derişimi 10 kat değiştirecek şekilde uygun Arquad çözeltisi ilaveleriyle Bölüm 4.6’da verilen elektrokimyasal analiz siteminde

kronopotansiyometrik çalışmalar yapılarak E - t grafikleri çizildi. Şekil 5.9'dan görüldüğü gibi geliştirilen Arquad-seçici KGE'nin cevap süresinin oldukça kısa olup 5-8 saniye olduğu belirlendi. Üç kez tekrarlanan kronopotansiyometrik çalışma verilerinden kalibrasyon eğrisi de elde edildi (Şekil 5.9, iç grafik).



Şekil 5.9 Optimum bileşimli Arquad-seçici elektrotun dinamik cevabını gösteren kronopotansiyometrik ölçümler ve bu ölçümlerden elde edilen kalibrasyon eğrisi (N=3)

Geliştirilen herhangi bir İSE'nin ömrü, söz konusu elektrot kullanılarak belirli aralıklarla potansiyellerin okunması ve kalibrasyon grafiklerinden bulunan eğimlerin değerlendirilmesine dayanır. Tez çalışması boyunca elde edilen eğim değerleri, desorpsiyon ve şartlandırma koşullarına bağlı olarak büyük değişimler gösterdi (Çizelge 5.7). Buna bağlı olarak, ömrü oldukça kısa olan elektrotun tek kullanıma daha uygun olduğu düşünüldü.

5.4.3 Seçicilik katsayıları

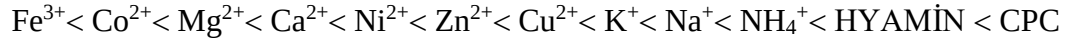
Optimum bileşimli elektrotun seçicilik özelliklerini incelemek amacıyla Sabit Bozucu Yöntemi (FIM) kullanıldı. Bu amaçla girişim özelliği incelenen iyonların derişimleri $1,0 \times 10^{-4}$ M'da (a_B) sabit tutulurken, Arquad derişimleri değiştirilerek kalibrasyon eğrileri

elde edildi. Bu eğrilerin doğrusal kısımlarının ekstrapole edilerek kesiştirilmesi ile hedef iyonun aktivitesi (a_A) belirlendi. Aşağıdaki eşitlik kullanılarak seçicilik katsayıları hesaplandı ve seçicilik sırası oluşturuldu.

$$K_{A,B}^{pot} = \frac{a_A}{a_B^{z_A/z_B}}$$

Çizelge 5.9 Bozucu etkisi incelenen katyonlar ve hesaplanan seçicilik katsayıları

Katyon	$\log K_{Arq,B}^{pot}$	Katyon	$\log K_{Arq,B}^{pot}$
NH_4^+	-1,85	Mg^{2+}	-4,29
Na^+	-2,00	Zn^{2+}	-4,01
K^+	-2,15	Cu^{2+}	-3,27
CPC	-1,16	Ni^{2+}	-4,20
HYAMİN	-1,24	Co^{2+}	-4,38
Ca^{2+}	-4,22	Fe^{3+}	-4,85



Seçicilik katsayıları incelendiğinde, Fe^{3+} iyonlarının en az, CPC'nin ise en fazla bozucu etki gösterdiği söylenebilir.

5.4.4 Tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik

Geliştirilen herhangi bir İSE'nin cevaplarındaki tekrarlanabilirlik, söz konusu elektrot kullanılarak aynı gün içerisinde birkaç kez ve takip eden günlerde birer kez potansiyellerin okunması ve kalibrasyon grafiklerinden bulunan eğim ve DCA değerlerinin bağıl hatalarının değerlendirilmesine dayanır. Tez çalışması boyunca elde edilen veriler, hazırlanan Arquad-seçici elektrotun cevap karakteristiklerinin çok fazla tekrarlanabilir olmadığını ve bu özelliklerin desorpsiyon ve şartlandırma koşullarına şiddetle bağlı olduğunu gösterdi (Çizelge 5.7). Bu nedenle, geliştirilen elektrotun tek

kullanım (kullan -at) olarak değerlendirilmesi uygun görüldü.

Bölüm 4.8.3'te anlatıldığı gibi, farklı zamanlarda aynı şartlarda beş adet Arquad-seçici KGE hazırlandı. Bu elektrotlarla kalibrasyon çözeltilerinin potansiyelleri ölçülerek kalibrasyon grafikleri oluşturuldu. Kalibrasyon eğrilerinin eğimleri ve doğrusal cevap aralıkları belirlenerek elektrotların tekrar üretilebilirlikleri değerlendirildi. Elde edilen verilerin bağıl hatalarının %5'ten küçük olması, önerilen elektrotun farklı zamanlarda, herhangi bir performans kaybı olmadan yeniden üretilebileceğini gösterdi (Çizelge 5.10).

Çizelge 5.10 Aynı şekilde hazırlanan beş farklı Arquad-seçici elektrotun tekrar üretilebilirlikleri açısından incelenen eğim değerleri ve bağıl hataları

Elektrot No.	Eğim, mV/pARQ	Bağıl hata, %
1	59,9	3,10
2	56,0	3,61
3	57,7	0,69
4	56,2	3,27
5	60,8	4,65
Ortalama	58,1	3,06

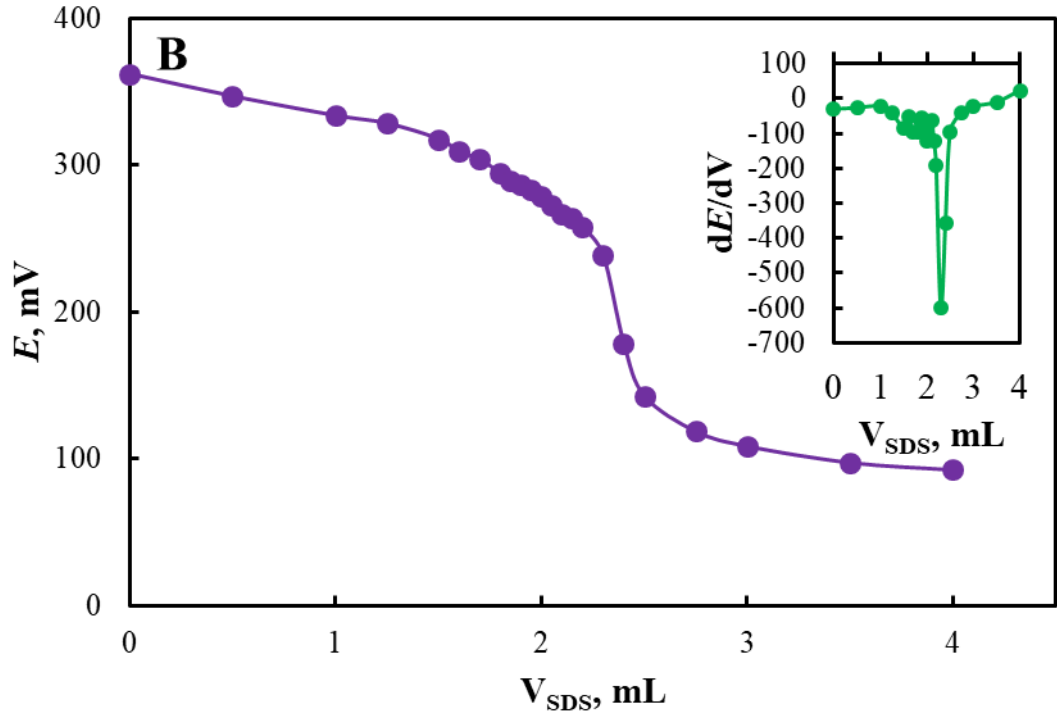
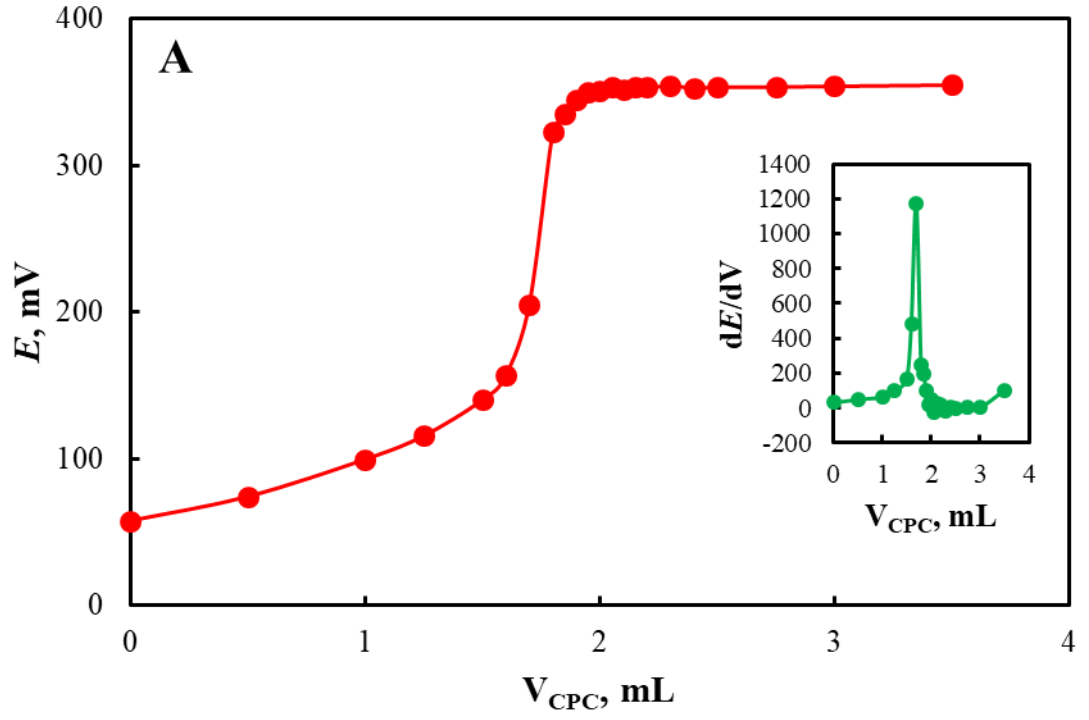
5.5 Analitik Uygulama

Geliştirilen elektrodun, potansiyometrik titrasyonlarla Arquad tayininde indikatör elektrot olarak kullanılıp kullanılamayacağı araştırıldı.

Bu amaçla, Bölüm 4.9'da anlatıldığı gibi hazırlanan Arquad çözeltileri, 0,05 M standart CPC çözeltisine karşı ayarlanan 0,0425 M derişimli SDS ile titre edildi. Titrasyonlarda beklenen hacimlerde (2,0 mL titrant ilavesi ile) keskin dönüm noktaları elde edildi. SDS çözeltisinin CPC çözeltisine karşı ayarlanmasına dair titrasyon eğrisi Şekil 5.9 A'da, Arquad çözeltisinin 0,0425 M standart SDS çözeltisi ile titrasyon eğrisi Şekil 5.9 B'de, birinci türev eğrileri ile birlikte verildi.

Dezenfektan ürünlerindeki Arquad içeriklerinin belirlenmesi için Bölüm 4.9'da

anlatıldığı gibi hazırlanan $2,0 \times 10^{-4}$ M'lık gerçek numune çözeltileri, $4,25 \times 10^{-3}$ M'lık standart SDS çözeltisi ile titre edildi. Dönüm noktalarındaki SDS sarfiyatlarından her bir dezenfektan ürünün Arquad miktarı hesaplanarak ürün üzerinde beyan edilen gerçek değerle karşılaştırıldı. Aynı işlem beş kez tekrarlanarak, ölçümlerden elde edilen verilerin ortalamaları ve yüzde geri kazanım değerleri hesaplandı. Çizelge 5.11'de verilen, %95 güven seviyesinde hesaplanan % geri kazanım değerlerinin %100'e yakın bulunması, geliştirilen elektrotun potansiyometrik Arquad tayini için başarılı bir şekilde kullanılabileceğini gösterdi. Sonuçların güvenilirliğini arttırmak için, istatistiki hesaplamalardan da yararlanıldı. Bu amaçla, beyan edilen gerçek değerler ile deneylerden bulunan sonuçların ortalamaları t testi uygulanarak karşılaştırıldı. Önerilen KGE kullanılarak bulunan Arquad miktarlarının ortalamasından deneysel t değerlerinin (t_d), % 95 güven seviyesinde serbestlik derecesi 4 için verilen kritik t değeri ($t_k=2,78$) ile karşılaştırıldı. $t_d < t_k$ olması, beyan edilen değer ile hesaplanan deneysel ortalamalar arasında anlamlı bir fark olmadığını gösterdi.



Şekil 5.10 Hazırlanan elektrot kullanılarak elde edilen titrasyon eğrileri: A- SDS çözeltisinin 0,05 M standart CPC çözeltisi ile ayarlanması, B-Arquad çözeltisinin 0,0425 M standart SDS çözeltisi ile titrasyonu

Çizelge 5.11 Piyasadan temin edilen dezenfektan ürünlerinin, geliştirilen elektrotun indikatör elektrot olarak kullanıldığı titrimetrik yöntemle bulunan Arquad içerikleri

Numune	Bulunan miktar ^{a,b} , mg/L	Geri kazanım ^a , %
Mutfak spreyi	2974	99,1
	2974	99,1
	2907	96,9
	3109	103,6
	2974	99,1
	2988 ± 92	99,6 ± 3,3
Genel kullanım için dezenfektan sprey	4838	96,7
	4950	99,0
	4950	99,0
	4838	96,7
	5175	103,5
	4950 ± 171	99,0 ± 3,4
Yüzey dezenfektanı	4950	99
	5063	101,3
	5063	101,3
	5175	103,5
	4950	99
	5040 ± 117	100,8 ± 2,4
Dezenfektan mendil	4725	94,5
	4838	96,8
	4725	94,5
	4838	96,8
	4838	96,8
	4793 ± 77	95,9 ± 1,6

^at = 2,78 (%95 GS, N=5)

^bÜretici firma tarafından mutfak spreyinde 3000 mg/L, genel kullanım için dezenfektan spreyi, yüzey dezenfektanı ve dezenfektan mendilde 5000 mg/L Arquad bulunduğu beyan edilmiştir.

6. SONUÇ

Bu tez çalışmasında, üç farklı katyonik yüzey aktif maddenin potansiyometrik tayini için yeni elektrotlar geliştirildi. Elektrotlar, bazı Schiff bazlarının iyonofor olarak kullanıldığı modifiye edilmiş PVC esaslı polimerik membranların kalem elektrot yüzeylerine kaplanmasıyla hazırlandı. Elektrotların yüzey modifikasyonu için membran bileşimine dahil edilen destek materyallerinin etkisi incelendi. Elde edilen sonuçlar aşağıda kısaca özetlendi.

Katyonik sürfaktanlarla ilgili literatür incelendiğinde, söz konusu üç yüzey aktif maddeden biri olan Arquad'a duyarlı elektrotlarla ilgili olan çalışma sayısının, diğerlerine kıyasla daha az olduğu görüldü. Bu nedenle, ileri incelemeler sadece Arquad-seçici elektrot geliştirmek için yapıldı.

Arquad-seçici elektrot için optimum membran bileşimi; 1 mg SAP (iyonofor), 1 mg NaTPB (lipofilik katkı), 1 mg kitosan (organik nanomalzeme), 1 mg TiO₂NP (inorganik nanomalzeme/metaloksit nanopartikülü), 66 mg TBP (plastikleştirici) ve 30 mg PVC (polimer destek) olarak belirlendi.

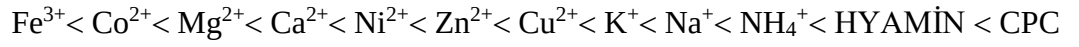
Gerçekleştirilen modifikasyonların etkileri, EIS çalışmalarından yararlanılarak doğrulandı.

Elektrotun potansiyometrik cevabına pH'nın ve desorpsiyon çözeltisinin etkisi incelendiğinde, en uygun çalışma pH'sının 4,0 ve desorpsiyon çözeltisinin 5,0×10⁻³ M SDS olduğu bulundu.

Optimize edilen Arquad-seçici elektrotun, 1,0×10⁻³-1,0×10⁻⁶ M derişim aralığında 2,5×10⁻⁷ M'lık gözlenebilme sınırı ve -58,6 mV/pARQ eğim ile Arquad'a karşı doğrusal cevap gösterdiği görüldü.

5-8 saniye gibi kısa cevap süresine sahip elektrotun bu açıdan literatürdeki eşdeğerleriyle yarışabilir düzeyde olduğu sonucuna varıldı. Cevap tekrarlanabilirliği açısından, tek kullanımlık olarak değerlendirilen elektrotun yapım tekrarlanabilirliğinin oldukça iyi olduğu tespit edildi.

Ticari ürün formülasyonlarında genel olarak bulunan inorganik ve organik katyonların, elektrot cevabı üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı gözlemlendi. Önerilen elektrodun seçicilik özellikleri Sabit Bozucu Yöntemi (FIM) kullanılarak incelendi ve seçicilik sırasının aşağıdaki gibi olduğu bulundu.



Hazırlanan elektrot, Arquad'ın potansiyometrik titrasyon yöntemi ile gerçek numunelerdeki tayini için başarı ile kullanıldı.

Önerilen Arquad-seçici polimerik membran elektrotun, literatürde bu alandaki kısıtlı sayıdaki çalışmalara dikkate değer bir katkı sunacağı düşünüldü.

KAYNAKLAR

- Abbas, M.N., Mostafa, G.A.E. and Homoda, A.M.A. 2000. Cetylpyridinium-iodomercurate PVC membrane ion selective electrode for the determination of cetylpyridinium cation in Ezafluor mouth wash and as a detector for some potentiometric titrations. *Talanta*, 53(2), 425–32. [https://doi: 10.1016/S0039-9140\(00\)00496-3](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(00)00496-3)
- Akyüz, M. 2007. Ion-pair extraction and GC-MS determination of linear alkylbenzene sulphonates in aqueous environmental samples, *Talanta* 71, 471–478. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.06.014>
- Ali, T.A., Eldidamony, A.M., Mohamed G.G. and Abdel-Rahman, M.A. 2014. A novel potentiometric sensor for selective determination of dodecyl(2- hydroxyethyl)-dimethylammonium bromide surfactant in environmental polluted samples. *Int J Electrochem Sci*, 9(8), 4158–4171. doi: 10.1016/s1452-3981(23)08082-3
- Ali, T.A., Mohamed, G.G., El-Dessouky, M.M. and Ragheb, R.M. 2015. Highly selective potentiometric determination of 1-dodecyl-5-methyl-1Hbenzo[d][1,2,3]triazol-1-ium bromide surfactant in polluted water samples using 1,4-bis-(8-Mercaptooctyloxy)-benzene ionophore. *Int J Electrochem Sci*, 10(6), 4820–4831. doi: 10.1016/s1452-3981(23)06668-3
- Anderson, E.L., ve Bühlmann, P. 2016. Electrochemical impedance spectroscopy of ion-selective membranes: artifacts in two-, three-, and four-electrode measurements. *Analytical Chemistry*, 88(19), 9738-9745.
- Anonymous 2010. International organization for standardization. ISO 2871-1:2010 - Surface active agents—Detergents—Determination of cationic active matter content — Part 1: High-molecular-mass cationic active matter.
- Anonymous 2023. Surfactants Market Size, Global Industry Forecast Web Sites: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/biosurfactants-market-493.html>. Erişim Tarihi: 21.12.2024
- Bakker, E., Bühlmann, P., ve Pretsch, E. 1997. Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. 1. General characteristics. *Chemical Reviews*, 97(8), 3083-3132.
- Baillarger, C., Mayaffre, A., Turmine, M., Letellier, P. and Suquet, H. 1994. Clay membrane electrodes specific to cationic surfactants-applications. *Electrochimica Acta*, 39(6), 813–816. [https://doi: 10.1016/0013-4686\(93\)E0010-J](https://doi.org/10.1016/0013-4686(93)E0010-J)
- Biswas, S., Pal, A. 2020. Spectrophotometric determination of cationic surfactants in aqueous media using chrome azurol S as colour forming agent and 1-butanol as extracting solvent. *Talanta*, 206(120238), 1-9. [https://doi: 10.1016/j.talanta.2019.120238](https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120238)

- Budetić, M., Jozanović, M., Pukleš, I., and Samardžić, M. 2024. Review of potentiometric determination of cationic surfactants. *Reviews in Analytical Chemistry*, 43(20230078), 1-20.
- Buck, R.P., Lindner, E. 1994. Recommendations for nomenclature of ion-selective electrodes (IUPAC Recommendations 1994). *Pure & App Chem*, 66 (12), 2527-2536.
- Bühlmann, P., Umezawa, Y., Rondinini, S., Vertova, A., Pigliucci, A. and Bertessago, L. 2000. Lifetime of ion-selective electrodes based on charged ionophores. *Analytical Chemistry*, 72(8), 1843-1852.
- Carey, C. 2015. Plasticizer effects in the PVC membrane of the dibasic phosphate selective electrode. *Chemosensors*, 3(4), 284-294.
- Cattrall, R.W., Freiser, H. and Cattrall, R.W. 1971. Coated wire ion selective electrodes. *Analytical Chemistry*, 43(13), 1905–1906. [https://doi: 10.1021/ ac60307a032](https://doi.org/10.1021/ac60307a032)
- Chattaraj, S., Das, A.K. 1992. Indirect AAS determination of cationic surfactants in waste effluents and shampoos. *Analytical letters*, 25(12), 2355-2366. <https://doi.org/10.1080/00032719208017967>
- Choi, H.S., Suh, S.B., Cho, S.J. ve Kim, K.S. 1998. Ionophores and receptors using cation- π interactions: collarenes. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 95(21), 12094-12099.
- Craggs, A., Moody, G.J. ve Thomas, J.D.R. 1979. Calcium ion-selective electrode measurements in the presence of complexing ligands. *Analyst*, 104(1243), 961-972.
- Crespo, G.A., Macho, S. and Rius F.X. 2008. Ion-selective electrodes using carbon nanotubes as ion-to-electron transducers. *Anal Chem*, 80(4), 1316–22. doi: 10.1021/ac071156
- Cutler S.G., Meares P. and Hall D.G. 1977. Surfactant-sensitive polymeric membrane electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 85(1), 145–161. [https://doi: 10.1016/S0022-0728\(77\)80160-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(77)80160-5)
- Celtikli, O.D. 2013. Anyonik ve katyonik yüzey aktif maddelerin toprak ortamında parçalanabilirliklerinin tarla koşullarında belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Tekirdağ.
- Devi, S., Chattopadhyaya, M.C. 2012. A new PVC membrane ion selective electrode for determination of cationic surfactant in mouthwash. *Journal of Surfactants and Detergents*, 15(3), 387–391. [https://doi: 10.1007/s11743-011-1305-0](https://doi.org/10.1007/s11743-011-1305-0)
- Dowle, C.J., Cooksey, B.G., Ottaway, J.M. and Campbell, W.C. 1987. Development of

- ion-selective electrodes for use in the titration of ionic surfactants in mixed solvent systems. *Analyst*, 112(9), 1299–1302. [https://doi: 10.1039/AN9871201299](https://doi.org/10.1039/AN9871201299)
- Dowle, C.J., Cooksey, B.G., Ottaway, J.M. and Campbell, W.C.. 1988. Determination of ionic surfactants by flow injection pseudotitration. *Analyst*;113(1), 117–119. [https://doi: 10.1039/AN9881300117](https://doi.org/10.1039/AN9881300117)
- Düzgün, A., Zelada-Guillén, G.A., Crespo, G.A., MacHo, S., Riu, J. and Rius, F.X. 2011. Nanostructured materials in potentiometry. *Anal Bioanal Chem*, 399(1), 171–181. doi: 10.1007/s00216-010-3974-3.
- Eltayeb, N.E., Khan, A. 2019. Design and preparation of a new and novel nanocomposite with CNTs and its sensor applications. *Journal of materials research and technology*, 8(2), 2238-2246.
- Eugster, R., Gehrig, P.M., Morf, W.E., Spichiger, U.E. and Simon, W. 1991. Selectivity-modifying influence of anionic sites in neutral-carrier-based membrane electrodes. *Analytical Chemistry*, 63(20), 2285-2289.
- Faridbod, F., Ganjali, M.R., Dinarvand, R. and Norouzi, P. 2007. The fabrication of potentiometric membran sensors and their applications. *African J. Biotech.*, 6(25), 2960-2987.
- Ferdani, R., Gokel, G.W. 2013. Ionophores. *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry-Two-Volume Set* 760-766. CRC Press. USA.
- Frag, E.Y., Elashery, S.A., Ali, A.M.A. 2023. A simple carbon electrode for the potentiometric determination of N,N,N-trimethyl-1-nonan ammonium bromide as a cationic surfactant in formation water samples. *J Anal Chem*;78(1), 105–12. doi: 10.1134/ S1061934823010045
- Gaber M, Abu Shawish HM, Khedr AM, Abed-Almonem KI. 2012. Determination of benzalkonium chloride preservative in pharmaceutical formulation of eye and ear drops using new potentiometric sensors. *Mater Sci Eng C*.;32(8), 2299–305. doi: 10.1016/j.msec.2012.06.018
- Gavach C. and Seta P. 1970. Dosage potentiometrique des ions alkyl-trimethyl-ammonium a longue chaine et tetrabutyl-ammonium. *Analytica Chimica Acta*, 50(3):407–412. [https://doi: 10.1016/0003-2670\(70\)80037-X](https://doi.org/10.1016/0003-2670(70)80037-X)
- Gerlache M., Sentürk Z., Viré J.C. and Kauffmann J.M. 1997. Potentiometric analysis of ionic surfactants by a new type of ion-selective electrode. *Analytica Chimica Acta*, 349(1–3):59–65. [https://doi: 10.1016/S0003-2670\(97\)00277-8](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(97)00277-8)
- Ghosh, T., Chung, H. J., and Rieger, J. 2017. All-solid-state sodium-selective electrode with a solid contact of chitosan/prussian blue nanocomposite. *Sensors*, 17(11), 2536.

- Glumac, N., Momčilović, M., Kramberger, I., Štraus, D., Sakač, N., Kovač-Andrić, E., and Jozanović, M. 2024. Potentiometric Surfactant Sensor with a Pt-Doped Acid-Activated Multi-Walled Carbon Nanotube-Based Ionophore Nanocomposite. *Sensors*, 24(8), 2388.
- Hajduković M, Samardžić M, Galović O, Széchenyi A, Sak- Bosnar M. 2017. A functionalized nanomaterial based, new, solid state cationic-surfactant-selective sensor with fast response and low noise. *Sens Actuators B Chem*, 251, 795–803. doi: 10.1016/j.snb.2017.05.067
- Issa Y.M., Mohamed S.H., Baset M.A.El. 2016. Chemically modified carbon paste and membrane sensors for the determination of benzethonium chloride and some anionic surfactants (SLES, SDS, and LABSA): Characterization using SEM and AFM. *Talanta*, 155, 158–167. doi: 10.1016/j.talanta.2016.04.043
- Jozanović, M., Sakač, N., Karnaš, M., and Medvidović-Kosanović, M. 2021. Potentiometric sensors for the determination of anionic surfactants—a review. *Critical reviews in analytical chemistry*, 51(2), 115-137.
- Kaur, S., Kaur, J., Sharma, J., and Kaur, I. 2024. S–S bridged Schiff bases as versatile ionophores: synthesis and application for electrochemical sensing of Copper (II) and Mercury (II). *Analytica Chimica Acta*, 1287, 342122.
- Khaled E., Mohamed G.G., Awad T. 2008. Disposal screen-printed carbon paste electrodes for the potentiometric titration of surfactants. *Sensors and Actuators B Chem*, 135(1), 74–80. [https:// doi: 10.1016/j.snb. 2008.07.027](https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.07.027)
- Khaled E, Hassan H.N.A., Abdelaziz M.A., El-Attar R.O. 2017. Novel enzymatic potentiometric approaches for surfactant analysis. *Electroanalysis*, 29(3), 716–21. doi: 10.1002/elan.201600565
- Khalil M.M., Angnel D.F. and Luca C. 1986. Poly (vinyl chloride) containing dibenzo-18-crown-6 as an ion-selective membrane for hyamine 1622. *Analytical Letters*, 19(7–8), 807–824. [https:// doi: 10.1080/ 00032718608066264](https://doi.org/10.1080/00032718608066264)
- Kojima, J., Uchiyama, K., and Yoshida, Y. 2021. Influence of solid electrolyte upon the repeatability and reproducibility of all-solid-state ion-selective electrodes with inorganic insertion material paste. *Electrochimica Acta*, 373, 137896.
- Korol, N., Molnar, D., and Slivka, M. 2025. Organic heterocyclic compounds as ionophores: recent progress in potentiometric sensing. *Organic Communications*, 18(1).
- Kulapin A.I. and Arinushkina T.V. 2000. Solid-contact potentiometric sensors based on ion pairs of cetylpyridinium with dodecylsulfate and tetraphenylborate for various surfactants. *Journal of Analytical Chemistry*, 55(11), 1096–1101. [https://doi: 10.1007/BF02757340](https://doi.org/10.1007/BF02757340)

- Kulapin A.I., Chernova R.K., Nikol'skaya E.B. and Kulapina E.G. 2003. Modified potentiometric sensors for the separate determination of cationic surfactants Journal of Analytical Chemistry, 58(3), 282–286. [https://doi: 10.1023/A:1022602907924](https://doi.org/10.1023/A:1022602907924)
- Kulapin A.I., Chernova R.K., Kulapina E.G. and Mikhaleva N.M. 2005. Separate detection of homologous surfactants by means of solid-contact unmodified and modified with molecular sieves potentiometric sensors. Talanta, 66(3), 619–626. [https://doi: 10.1016/j.talanta.2004.12.017](https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.12.017)
- Kulapina E.G. and Ovchinskii V.A. 2000. New modified electrodes for the separate determination of anionic surfactants. Journal of Analytical Chemistry, 55(2), 169–174. [https://doi: 10.1007/BF02757745](https://doi.org/10.1007/BF02757745).
- Kulapina E.G. and Makarova N.M. 2022. Potentiometric Sensors Based on Various Active Components for the Multisensor Determination of Anionic and Nonionic Surfactants. Journal of Analytical Chemistry, 77(2), 150–163.
- Kulkarni D. and Jaspal D. 2025. Techniques for surfactant detection from wastewater: a review, International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 105(5), 1115-1131, DOI: 10.1080/03067319.2023.2285372
- Lazanas, A.C. and Prodromidis, M.I. 2023. Electrochemical impedance spectroscopy— a tutorial. ACS measurement science au, 3(3), 162-193.
- Linder, E. and Umezawa, Y. 2008. Performance evaluation criteria for preparation and measurement of macro-and micro fabricated ion-selective sensors. Pure Appl Chem, 80(1), 85-104.
- Madunić-Čačić D., Sak-Bosnar M., Galović O., Sakač N. and Matešić- Puač R. 2008. Determination of cationic surfactants in pharmaceutical disinfectants using a new sensitive potentiometric sensor. Talanta, 76(2), 259–264. [https://doi: 10.1016/j.talanta.2008.02.023](https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.02.023)
- Mahajan R. K., Kaur I. and Bakshi M.S. 2004. Cationic surfactant-selective potentiometric sensors based on neutral ion-pair carrier complexes. Journal of Surfactants and Detergents, 7(2), 131–134. [https://doi:10.1007/s11743-004-0295-9](https://doi.org/10.1007/s11743-004-0295-9)
- Mahajan, R. K. ve Shaheen, A. 2008. Effect of various additives on the performance of a newly developed PVC based potentiometric sensor for anionic surfactants. Journal of colloid and interface science, 326(1), 191-195.
- Masadome T., Yang J. G. and Imato T. 2004. Effect of plasticizer on the performance of the surfactant-selective electrode based on a poly (vinyl chloride) membrane with no added ion-exchanger. Microchimica Acta, 144(4), 217–220. [https://doi: 10.1007/s00604-003-0112-3](https://doi.org/10.1007/s00604-003-0112-3)

- Matešić-Puač R., Stojanović M., Sak-Bosnar M., Hasenay D. and Šeruga M. 2000. Cationic-surfactant response of ion-selective, N,N,N',N'-tetracyclohexyl-3-oxapentanediamide-based PVC membrane electrode. *Tenside Surfactants Detergents*, 37(4), 222–228. [https://doi: 10.1515/tsd-2000-370403](https://doi.org/10.1515/tsd-2000-370403)
- Matešić-Puac R., Sak-Bosnar M., Bilic M. and Grabaric B.S. 2004. New ion-pair based all-solid-state surfactant sensitive sensor for potentiometric determination of cationic surfactants. *Electroanalysis*, 16(10), 843–851. [https://doi: 10.1002/elan.200302889](https://doi.org/10.1002/elan.200302889)
- Matysik S., Matysik F-M., Mattusch J. and Einicke W-D. 1998. Application of zeolite-polydimethylsiloxane electrodes to potentiometric studies of cationic species. *Electroanalysis*, 10(2), 98–102. [https://doi: 10.1002/\(SICI\)1521-4109\(199802\)10:2<98:AID-ELAN98>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4109(199802)10:2<98:AID-ELAN98>3.0.CO;2-N)
- Matysik S., Matysik F.M. and Einicke W.D. 2002. A disposable electrode based on zeolite-polymer membranes for potentiometric titrations of ionic surfactants. *Sensors and Actuators B Chem*, 85(1–2), 104–108. [https://doi: 10.1016/S0925-4005\(02\)00060-6](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(02)00060-6).
- Mohamed G.G., Ali T.A., El-Shahat M.F., Al-Sabagh A.M. and Migahed M.A. 2010a. New screen-printed ion-selective electrodes for potentiometric titration of cetyltrimethylammonium bromide in different civilic media. *Electroanalysis*. 2010, 22(21):2587–2599. doi: 10.1002/elan.201000096
- Mohamed G.G., Ali T.A., El-Shahat M.F., Al-Sabagh A.M., Migahed M.A. and Khaled E. 2010b. Potentiometric determination of cetylpyridinium chloride using a new type of screen-printed ion selective electrodes. *Analytica Chimica Acta*, 673(1), 79–87. doi: 10.1016/j.aca.2010.05.016
- Mohamed GG, El-Shahat MF, Al-Sabagh AM, Migahed MA and Ali TA. 2011. Septonex-tetraphenylborate screen-printed ion selective electrode for the potentiometric determination of Septonex in pharmaceutical preparations. *Analyst*, 136(7), 1488–1495. doi: 10.1039/c0an00662a
- Moody G.J., Oke R.B. and Thomas J.D.R., 1970. A calcium-sensitive electrode based on a liquid ion exchanger in a poly(vinyl chloride) matrix. *Analyst*, 95(1136), 910–918. [https://doi: 10.1039/an9709500910](https://doi.org/10.1039/an9709500910)
- Morosanova M.A and Morosanova E.I. Solid phase spectrophotometric determination of cationic surfactants using silica-titania xerogel– pyrocatechol violet dye system. *J Anal Chem*, 2021;76(1), 73–79. doi: 10.1134/S1061934821010081
- Mostafa G.A.E. 2001. PVC matrix membrane sensor for potentiometric determination of cetylpyridinium chloride. *Analytical Sciences*, 17(9), 1043–1047. [https://doi: 10.2116/analsci.17.1043](https://doi.org/10.2116/analsci.17.1043)
- Mostafa G.A.E. 2006. s-Benzylthiuronium PVC matrix membrane sensor for

- potentiometric determination of cationic surfactants in some pharmaceutical formulation. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 41(4):1110–1115. [https://doi: 10.1016/j.jpba.2006.02.013](https://doi.org/10.1016/j.jpba.2006.02.013)
- Myers D. 2020. *Surfactant science and technology*. 4th edn.: John Wiley & sons, Inc., 416 p., Hoboken, NJ, USA.
- Najafi M., Maleki L. and Rafati A.A. 2011. Novel surfactant selective electrochemical sensors based on single walled carbon nanotubes. *Journal of Molecular Liquids*, 159(3), 226–229. [https://doi: 10.1016/j.molliq.2011.01.013](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2011.01.013)
- Nworie, F., Nwabue, F., Elom, N. and Eluu, S. 2025. Schiff bases and schiff base metal complexes: from syntheses to applications. *Journal of Basic and Applied Research in Biomedicine*, 2(3), 295-305.
- Paun I., Iancu V.I., Cruceru L., Niculescu M. and Chiriac F.L. 2018. Simultaneous determination of anionic, amphoteric and cationic surfactants mixtures in surface water. *Rev Chim*; 69(1), 27–30. doi: 10. 37358/rc.18.1.6038
- Pechenkina, I. A. and Mikhelson, K. N. 2015. Materials for the ionophore-based membranes for ion-selective electrodes: Problems and achievements. *Russian Journal of Electrochemistry*, 51, 93-102.
- Pinzauti S., Papeschi G. and La Porta E. 1983. Potentiometric titration of thiols, cationic surfactants and halides using a solid-state silversilver sulphide electrode. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 1(1), 47–53. [https://doi: 10.1016/0731-7085\(83\)80007-7](https://doi.org/10.1016/0731-7085(83)80007-7)
- Plesha M.A., Van Wie B.J., Mullin J.M. and Kidwell D.A. 2006. Measuring quaternary ammonium cleaning agents with ion selective electrodes. *Analytica Chimica Acta*, 570(2), 186–94. [https://doi: 10.1016/j.aca.2006.04.024](https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.04.024)
- Renedo O.D., Alonso-Lomillo M.A., Martínez M.J.A. 2007. Recent developments in the field of screen-printed electrodes and their related applications. *Talanta*, 73(2), 202–219. [https://doi: 10.1016/j.talanta.2007.03.050](https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.03.050)
- Retter, U. and Lohse, H. 2009. Electrochemical impedance spectroscopy. In *Electroanalytical Methods: Guide to experiments and applications* (pp. 159-177). Springer Berlin Heidelberg.
- Sakač N., Marković D., Šarkanj B., Madunić-Čačić D., Hajdek K., Smoljan B. and Jozanović M. 2021. Direct potentiometric study of cationic and nonionic surfactants in disinfectants and personal care products by new surfactant sensor based on 1,3-dihexadecyl-1H-benzo[d]imidazol-3-ium. *Molecules*, 26(5), 1366. [https://doi: 10.3390/molecules26051366](https://doi.org/10.3390/molecules26051366).
- Sakač N., Madunić-Čačić D., Karnaš M., Đurin B., Kovač I. and Jozanović M. 2021. The influence of plasticizers on the response characteristics of the surfactant sensor for

- cationic surfactant determination in disinfectants and antiseptics. *Sensors*, 21(10), 3535. [https://doi: 10.3390/s21103535](https://doi.org/10.3390/s21103535)
- Sakač N., Madunić-Čačić D., Marković D., Ventura B.D., Velotta R., Ptiček Siročić A., Matasović B., Sermek N. and Durin B. 2022. The 1,3-dioctadecyl-1H-imidazol-3-ium based potentiometric surfactant sensor for detecting cationic surfactants in commercial products. *Sensors*, 22(23), 9141. [https://doi: 10.3390/s22239141](https://doi.org/10.3390/s22239141)
- Sakač N., Madunić-Čačić D., Marković D. and Jozanović M. 2023. Study of cationic surfactants raw materials for COVID-19 disinfecting formulations by potentiometric surfactant sensor. *Sensors*, 23(4), 2126. [https://doi: 10.3390/s23042126](https://doi.org/10.3390/s23042126)
- Sak-Bosnar, M., Grabaric, Z., & Grabaric, B. S. (2004). Surfactant sensors in biotechnology Part 1-electrochemical sensors. *Food technology and biotechnology*, 42(3), 197-206.
- Saleh M.B. 1999. Cationic surfactant ion-selective PVC membrane electrode containing macrocyclic diimine crown ether. *Analytical Letters*, 32(11), 2201–2215. [https://doi: 10.1080/00032719908542964](https://doi.org/10.1080/00032719908542964)
- Sparham C., Ledbetter M., Cubberley R., Gore D., Sheffield D., Teixeira A. and Hodges G. 2024. Method validation and environmental monitoring of triethanolamine ester quaternary ammonium compounds. *Chemosphere*, 346, 140529. [https://doi: 10.1016/j.chemosphere.2023.140529](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140529)
- Trotta, F., & Mele, A. (Eds.). 2019. *Nanosponges: synthesis and applications*. John Wiley & Sons.
- Vakh, C., Evdokimova, E., Pochivalov, A., Moskvina, L. and Bulatov A. 2017. Effervescence assisted dispersive liquid–liquid microextraction followed by microvolume UV-Vis spectrophotometric determination of surfactants in water. *Toxicol Env Chem*, 99(4), 613–623. doi: 10.1080/02772248.2016.1205069.
- Saex de Viteri, F. J. and Diamond, D. 1994. Determination and application of ion-selective electrode model parameters using flow injection and simple optimization. *Analyst*, 199, 749.
- Vytrás, K., Dajková, M. and Mach, V. 1981. Coated-wire organic ion-selective electrodes in titrations based on ion-pair formation. Part 2. Determination of ionic surfactants. *Analytica Chimica Acta*, 127(C), 165–72. [https://doi: 10.1016/S0003-2670\(01\)83972-6](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)83972-6)
- Vytrás, K., Kalous, J. and Symerský, J. 1985. Determination of some ampholytic and cationic surfactants by potentiometric titrations based on ion-pair formation. *Analytica Chimica Acta*, 177(C), 219–23. [https://doi: 10.1016/S0003-2670\(00\)82955-4](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)82955-4)

- Walcarius, A. 1999. Zeolite-modified electrodes in electroanalytical chemistry. *Analytica Chimica Acta*, 384, 1–16. [https://doi: 10.1016/ S0003-2670\(98\)00849-6](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(98)00849-6).
- Wiest, L., Giroud, B., Assoumani, A., Lestremau, F. and Vulliet, E. 2021. A multifamily offline SPE LC-MS/MS analytical method for anionic, cationic and non-ionic surfactants quantification in surface water. *Talanta*. 232, 122441. doi:10.1016/j.talanta.2021.122441.
- Yamamoto, K., Oka, M. and Murakami, H. 2002. Spectrophotometric Determination of Trace Ionic and Non-Ionic Surfactants Based on a Collection on a Membrane Filter as the Ion Associate of the Surfactant with Erythrosine B. *Anal. Chim. Acta*, 455, 83–92. DOI: 10.1016/S0003-2670(01)01560-4.
- Yin, T. and Qin, W. 2013. Applications of nanomaterials in potentiometric sensors. *TrAC - Trends Anal Chem*, 51, 79–86. Elsevier B.V. doi: 10.1016/j.trac.2013.06.009
- Zareh, M. M. 2009. Blank membranes versus ionophore-based membranes for the selective determination of H⁺. *Analytical Sciences*, 25(9), 1131-1135.
- Zolotov, A. K. 1997. *Macrocyclic compounds in analytical chemistry*. Y. A. Zolotov (Ed.). New York: Wiley.
- Zorin, I., Scherbinina, T., Fetin, P., Makarov, I. and Bilibin A. 2014. Novel surfactant-selective membrane electrode based on polyelectrolytesurfactant complex. *Talanta*, 130, 177–181. [https://doi: 10.1016/j. talanta.2014.06.061](https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.06.061)