

T.C
ERZİNCAN BİNALİ YILDIRIM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BÜTÜNÜYLE KATI-HAL KOMPOZİT BAKIR(II)–SEÇİCİ
POTANSİYOMETRİK SENSÖR

Gülhan OĞUL

Danışman: Prof. Dr. Osman ÇUBUK

KİMYA
ANABİLİM DALI

ERZİNCAN
2023
Her Hakkı Saklıdır.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BÜTÜNÜYLE KATI-HAL KOMPOZİT BAKIR(II)-SEÇİCİ POTANSİYOMETRİK SENSÖR

Gülhan OĞUL

Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Osman ÇUBUK

Bu çalışmada, grafit, çok duvarlı karbon nanotüp ve parafin yağı karışımının içerisine iyonofor olarak kurşun(II) sülfür (PbS) mikropartikülleri katkılanarak hazırlanan bütünüyle katı-hal kompozit bakır(II)-seçici bir potansiyometrik sensör geliştirildi. Geliştirilen bütünüyle katı-hal kompozit bakır(II)-seçici potansiyometrik sensörün optimum kompozit bileşimi kütlece (a/a) % 10 PbS, % 10 çok duvarlı karbon nanotüp, % 60 grafit ve % 20 parafin yağı olarak belirlendi. Geliştirilen bütünüyle katı-hal kompozit bakır(II)-seçici potansiyometrik sensörün potansiyometrik performans özellikleri detaylı olarak belirlendi. Geliştirilen bütünüyle katı-hal kompozit bakır(II)-seçici potansiyometrik sensör $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-2}$ M konsantrasyon aralığında her on kat'lık konsantrasyon değişiminde ortalama 30,2 mV'luk bir potansiyel farkı ile Cu(II) iyonlarına karşı doğrusal bir cevap ($R^2 = 0,9992$) sergiledi. Sensörün tayin limiti $5,0 \times 10^{-7}$ M Cu(II) iyon konsantrasyonu olarak belirlendi. Önerilen sensörün Cu(II) iyonlarına karşı hızlı cevap zamanı (15 s), yüksek duyarlılık ve seçicilik, uzun kullanım ömrü ve yüksek sinyal stabilitesi göstermesiyle potansiyometrik performans özelliklerinin oldukça memnuniyet verici olduğu görüldü. Geliştirilen bütünüyle katı-hal kompozit bakır(II)-seçici potansiyometrik sensör, titrasyon uygulamalarında eşdeğerlik noktasının tahmininde ve su numunelerinde (içerisine Cu(II) iyonları katılmış musluk suları) Cu(II) iyonlarının doğrudan tayininde başarıyla kullanıldı.

2023, 63 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Bakır(II) iyonları tayini, Bakır(II)-seçici sensör, İyon-seçici elektrotlar, Kompozit iyon-seçici elektrot, Kurşun(II) sülfür, Potansiyometri.

ABSTRACT

MSc/PhD Thesis

ALL SOLID-STATE COMPOSITE COPPER(II)-SELECTIVE POTENTIOMETRIC SENSOR

Gülhan OĞUL

Erzincan Binali Yıldırım University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Osman ÇUBUK

In this study, an all solid-state composite copper(II)-selective potentiometric sensor prepared by doping lead(II) sulfide (PbS) microparticles as ionophore into a mixture of graphite, multi-walled carbon nanotube and paraffin oil was developed. The optimum composite composition of the developed sensor was determined as mass (w/w) 10% PbS, 10% multi-walled carbon nanotube, 60% graphite and 20% paraffin oil. The potentiometric performance characteristics of the developed electrode were determined in detail. The developed all solid-state composite copper(II)-selective potentiometric sensor exhibited a linear response ($R^2 = 0.9992$) to Cu(II) ions in the concentration range of 1.0×10^{-6} - 1.0×10^{-2} M Cu(II) ions with an average potential change of 30.2 mV/decade. The detection limit of the sensor was determined as 5.0×10^{-7} M. The potentiometric performance characteristics of the proposed sensor were found to be quite satisfactory, with fast response time (15 s), high sensitivity and selectivity, long lifetime and high signal stability against Cu(II) ions. The developed all-solid-state composite copper(II)-selective potentiometric sensor was successfully used for the estimation of the equivalence points in titration applications and for the direct determination of Cu(II) ions in spiked water samples (tap waters with added Cu(II) ions).

2023, 63 Pages

Keywords: Determination of copper(II) ions, Copper(II)-selective sensor, Composite ion-selective electrode, Lead(II) sulfide, Potentiometry.

TEŞEKKÜR

Bu tezin oluşmasında yardımcı olan değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. Osman ÇUBUK'a teşekkür ederim.

Çalışmalarımın teorik, deneysel ve yazım aşamalarında desteğini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Fatih ÇOLDUR' a teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarım süresince bilgi, anlayış ve destekleriyle yanımda olan Kimya Bölümünün çalışanlarına desteklerinden ve ilgilerinden dolayı teşekkür ederim.

Beni yetiştiren ve beni her konuda maddi ve manevi destekleyen canım aileme sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Gülhan OĞUL

Şubat, 2023

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ.....	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR	ix
1.GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	3
3. KURAMSAL TEMELLER.....	14
3.1. Kimyasal Sensörler	14
3.2. Elektrokimyasal Sensörler	15
3.2.1. Potansiyometrik sensörler	16
3.3. Potansiyometri	16
3.4. Potansiyometrik Cihazlar	18
3.5. Potansiyometrik Titrasyon	19
3.6. İndikatör Elektrot	19
3.7. Referans Elektrotlar	23
3.7.1. İdeal bir referans elektrotun özellikleri	23
3.7.2. Referans elektrot çeşitleri.....	24
3.7.2.1. Ag/AgCl referans elektrot	24
3.7.2.2. Standart Hg/Hg ₂ Cl ₂ referans (kalomel) elektrot (SCE)	26
3.7.2.3. Standart hidrojen referans elektrot (SHE).....	27
3.8. İyon-Seçici Elektrotlar	28
3.8.1. Cam elektrot.....	30

3.8.2. Katı-hal (kristal membran) elektrotlar	31
3.8.3. Sıvı iyon değişimli (polimer membran) elektrotlar.....	32
3.8.4. Gaz algılama tipi elektrot	33
3.9. Bakır İyonu ve Kompozit Sensörler.....	34
4. MATERYAL ve YÖNTEM.....	36
4.1. Kullanılan Kimyasallar	36
4.2. Kullanılan Cihazlar	36
4.3. Standart Çözeltilerin Hazırlanması	36
4.4. Elektrotların Hazırlanması	36
4.5. Elektrotların Şartlandırılması	37
5. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	38
5.1. Algılayıcı Kompozitin Optimizasyon Çalışmaları.....	38
5.2. Geliştirilen Bütünüyle Katı-Hal Kompozit Bakır(II)-Seçici Elektrodun Potansiyometrik Performans Özellikleri	42
5.2.1. Şartlandırma çözeltisinin seçimi	42
5.2.2. Duyarlılık, gözlenebilme sınırı ve doğrusal çalışma aralığı.....	44
5.2.3. Cevap zamanı	46
5.2.4. Tekrarlanabilirlik.....	47
5.2.5. Seçicilik.....	48
5.2.6. pH çalışma aralığı	50
5.2.7. Karalılık.....	51
5.2.8. Kullanım ömrü	52
5.3. Elektrodun Analitik Uygulamaları	54
5.3.1. Potansiyometrik titrasyon	54
5.3.2. Sulu çözeltilerde doğrudan analiz	55
6. SONUÇLAR	57
KAYNAKLAR	59

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 3.1. Potansiyometrik bir sistemin şematik gösterimi	17
Şekil 3.2. Bir potansiyometrik sistemin bileşenleri	18
Şekil 3.3. Tipik bir indikatör elektrodlu ve referans sensörlü potansiyometrik hücre..	20
Şekil 3.4. Standart Ag/AgCl referans elektrot	25
Şekil 3.5. Doygun bir kalomel elektrodu ve kısımları	27
Şekil 3.6. Standart hidrojen referans elektrodunun temel yapısı	28
Şekil 3.7. Numune çözeltisi içerisinde cam elektrot ve kısımları.....	31
Şekil 3.8. Katı-hal düzlemsel sensör yapısı kısımları	32
Şekil 3.9. Tipik sıvı iyon değişimi (polimer membran) elektrodu.....	33
Şekil 3.10. Üç tip membran temelli (bazlı) elektrokimyasal gaz elektrodunun şematik diyagramları (a) Potansiyometrik elektrot, (b) Amperometrik elektrot, (c) Kondüktometrik elektrot	34
Şekil 4.1. Katı-hal kompozit elektrotun hazırlanışı	37
Şekil 5.1. Şartlandırma çözeltisi olarak $1,0 \times 10^{-2}$ M Cu(II) çözeltisi kullanıldığında geliştirilen bütünüyle katı-hal kompozit bakır(II)-seçici potansiyometrik elektrodun şartlandırma süresine bağlı potansiyometrik cevap eğrileri.....	42
Şekil 5.2. Şartlandırma çözeltisi olarak $1,0 \times 10^{-2}$ M Na ⁺ çözeltisi kullanıldığında geliştirilen bütünüyle katı-hal kompozit bakır(II)-seçici potansiyometrik elektrodun şartlandırma süresine bağlı potansiyometrik cevap eğrileri.....	43
Şekil 5.3. Optimum kompozit bileşimi kullanılarak hazırlanan bütünüyle katı-hal kompozit bakır(II)-seçici potansiyometrik elektrodun konsantrasyonları $1,0 \times 10^{-8}$ ile $1,0 \times 10^{-2}$ M arasında değişen standart Cu(II) çözeltilerinde kaydedilen potansiyometrik cevapları.....	44
Şekil 5.4. Bakır(II)-seçici elektrodun $1,0 \times 10^{-8}$ ile $1,0 \times 10^{-2}$ M arasında değişen standart Cu(II) çözeltilerinde kaydedilen potansiyometrik cevaplarına karşılık çizilen cevap eğrisi.....	45
Şekil. 5.5. Bakır(II)-seçici elektrodun doğrusal çalışma aralığındaki ($1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-2}$ M) kalibrasyon doğrusu.	45
Şekil 5.6. Bakır(II)-seçici elektrodun farklı konsantrasyonlardaki çözelti geçişlerinde sergilediği gerçek zamanlı cevabı.	46
Şekil 5.7. Geliştirilen bütünüyle katı-hal kompozit bakır(II)-seçici elektrodun farklı standart Cu(II) iyon derişimlerine sahip çözeltilerdeki potansiyometrik cevaplarının tekrarlanabilirlikleri.....	47
Şekil 5.8. Cu(II)-seçici elektrodun Cu(II) ve diğer girişim yapıcı türlerin değişen iyon konsantrasyonlarına karşılık elde edilen potansiyometrik cevapları.....	49

Şekil 5.9. Bakır(II)-seçici elektrodun çalışılan girişim yapıcı türler için hesaplanan seçicilik katsayıları ($k_{Cu(II)/X}$).	49
Şekil 5.10. Bakır(II)-seçici elektrodun potansiyometrik cevabının ortamın pH'ına bağlı olarak değişimi.	50
Şekil 5.11. Geliştirilen bütünüyle katı-hal kompozit bakır(II)-seçici elektrodun $1,0 \times 10^{-4}$, $1,0 \times 10^{-3}$ ve $1,0 \times 10^{-2}$ M standart Cu(II) iyon çözeltilerinde okunan potansiyel değerlerinin kararlılığı.	52
Şekil 5.12. Geliştirilen bütünüyle katı-hal kompozit bakır(II)-seçici elektrodun duyarlılığında (eğim) zamana bağlı olarak meydana gelen değişim.	53
Şekil 5.13. 50 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M Cu(II) standart iyon çözeltisinin $5,0 \times 10^{-3}$ M EDTA çözeltisiyle potansiyometrik titrasyonu için oluşturulan titrasyon eğrisi.	54
Şekil 5.14. 50 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M Cu(II) standart iyon çözeltisinin, $5,0 \times 10^{-3}$ M standart EDTA çözeltisiyle potansiyometrik titrasyonu için oluşturulan titrasyon eğrisi.	55

TABLÖLAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 5.1. Optimizasyon çalışmalarında kullanılan kompozit bileşimleri.....	38
Tablo 5.2. Optimizasyon çalışmalarında incelenen kompozit bileşimlerinde hazırlanan elektrotların bazı potansiyometrik performans özellikleri.....	39
Tablo 5.3. Cu(II) iyonu eklenmiş musluk sularında Cu(II) iyon içeriklerinin önerilen elektrot kullanılarak doğrudan gerçekleştirilen tayinleri ve hesaplanan geri kazanım değerleri	56



SİMGELER ve KISALTMALAR

Simgeler

a_A	Ana iyon aktivitesi
a_B	Bozucu türün aktivitesi
Cu	Bakır elementinin simgesi
E	İndikatör elektrot potansiyeli
E^0	Standart elektrot potansiyeli
L	Litre
M	Molar derişim, mol/L
R^2	Belirleme katsayısı
R	İdeal gaz sabiti
n	Alınıp verilen elektron sayısı
T	Mutlak sıcaklık
t_{95}	Denge potansiyelinin %95'ine ulaşılması için geçen süre
$\text{Log}k_{a,x}$	a türü için hesaplanan logaritmik seçicilik katsayısı

Kısaltmalar

AAS	Atomik absorpsiyon spektroskopisi
Ag/AgCl	Gümüş/Gümüş Klorür
AP	Asetofenon
ASS-ISE	Bütünüyle katı-hal iyon seçici sensör
ASV	Anodik sıyırma voltametrisine
BEHS	Bis(2-etilheksil) sebakat
CPE	Karbon pasta sensör
CV	Döngüsel voltametri
CuS	Bakır(II) sülfür
DBP	Dibütilftalat
DOP	Dioktil ftalat
BMTCPT	Bis(3-((5-merkpto-1,3,4-tiadiazol-2-il)karbamoil)fenil)tetraftalat
EDTA	Etilendiamin tetraasetik asit
EDX	Enerji dağılımın X-ışını spektroskopisi

EIS	Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
FP	Fenoprofen
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi spektroskopisi
ISE	İyon-seçici elektrot
IS_μE	İyon-seçici mikrosensör
IUPAC	Uluslararası temel ve uygulamalı kimya birliği
KCl	Potasyum klorür
MCPE	Modifiye edilmiş karbon pasta elektrot
MES	4-Morpholinetan sülfonik asit
MOF	Metal-organik framework
MPM	Eşleştirilmiş potansiyel yöntemi
mV	Milivolt
MWCNT	Çok duvarlı karbon nanotüpler
NaTPB	Sodyum tetrafenilborat
NMR	Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
o-NPOE	o-Nitrofenil oktileter
PA	Fitik asit
PA@Ag	Fitik asitli ince bir anyonik film tabakası
PbS	Kurşun(II) sülfür
PEDOT/PSS	Poli (3,4-etilendioksitiyofen)/poli(stirensülfonat)
PVC	Polivinil klorür
SCE	Standart kalomel elektrod
SD	Standart sapma
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SHE	Standart hidrojen elektrot
SSM	Ayrı çözelti metodu
SWCNT	Tek duvarlı karbon nanotüp
TBP	Tri-n-bütilfosfat
TEHP	Tris(2-etilheksil) fosfat
THF	Tetrahidrofuran
UV-Vis	Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi
XRD	X-ışını kırınımı spektroskopisi

1.GİRİŞ

Bakır (Cu) her alanda yaygın olarak kullanılan bir metaldir. Bu nedenle de, farklı endüstriyel ve madencilik faaliyetlerinden kaynaklanan atıklar, bakır maruziyetinin birincil kaynakları olan su ve gıda olmak üzere çevresel kontaminasyona neden olabilir. Öte yandan bakırın sağlık açısından kandaki normal değerinden düşüklüğü veya fazlalığı önemli hastalıklara neden olabilen ve tüm organizmalarda bulunan temel bir mikro elementtir. Bakır tayini için mevcut yöntemler, atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), indüklenmiş eşleştirilmiş plazma atomik emisyon spektroskopisi veya endüktif olarak eşleştirilmiş plazma kütle spektrometrisi gibi spektroskopik yöntemleri içerir.

Elektrokimyasal yöntemler, yeterli hassasiyetleri, çok elementli analiz yetenekleri ve çevrimiçi ölçümlere uygunlukları nedeniyle metal tayini için çok kullanılırlar. Ayrıca, elektroanalitik teknikler, atomik tekniklere dayalı yöntemlere göre daha kolay ve daha düşük maliyetli enstrümantasyon gerektirir. Polimer temelli kompozit membranlar, elektrot yüzeylerini değiştirmek ve elektrokimyasal sensörler geliştirmek için elektrokimyasal dönüştürücüler olarak kullanılan çok önemli malzemelerdir. Bu şekilde kullanılacak polimerlerin iletkenlikleri düşük ise, duyarlı membran tabakanın elektrik direncini azaltmak için iletken bir malzeme eklemek gerekir. Grafen, karbon nanotüpler, nanolifler veya nanotozlar gibi karbon nanomalzemeler mükemmel elektriksel iletkenliğe ve yüksek aktif yüzeye sahiptirler. Bu nedenle de sensörlerin elektrokimyasal dönüştürücülerini hazırlamak için çok uygundurlar. Ancak kompozit membranların hazırlanması için bu karbon malzemelerin polimerik matriks içinde yeterli ve homojen bir şekilde dağılması gerekmektedir (Cantalapiedra, 2015).

Bu çalışmada, sentezlenmesi oldukça kolay ve maliyeti oldukça düşük olan PbS parçacıkları iyonofor (sensörün membran aktif bileşeni) olarak kullanılarak bütünüyle katı-hal kompozit bakır(II)-seçici bir potansiyometrik sensörün geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaca yönelik olarak, PbS mikro partikülleri grafit, çok duvarlı karbon nanotüp ve parafin yağı karışımının içerisine katılarak bütünüyle katı-hal kompozit bakır(II)-seçici potansiyometrik bir sensör hazırlandı ve hazırlanan bu

sensörün algılayıcı kompozit yapısı ve diğer potansiyometrik validasyon parametreleri optimize edildi.

Geliştirilen bütünüyle katı-hal kompozit bakır(II)-seçici bir potansiyometrik sensörün bir iç referans çözelti içermemesi, yüzeyinin polimerik bir algılayıcı membran barındırmaması, minyatürizasyon ve dayanıklılık noktasında sunacağı imkanlar çalışmanın bir diğer önemli avantajlarını oluşturmuştur.



2. KAYNAK ÖZETLERİ

Her geçen gün artarak bakırın birçok tıbbi, çevresel, biyolojik sistemde ve bir takım önemli endüstriyel numunelerde izlenilmesini gerektiren yeni metotlar geliştirilmesine yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Bu gereksinimler doğrultusunda bakır tayinine yönelik kompleks, uzman gerektiren, uygulaması pahalı ve uzun süreli klasik spektroskopik yöntemler yerine uygulanması kolay, uzman gerektirmeyen, ucuz maliyetli ve kısa sürede sonuç verebilen avantajlara sahip potansiyometrik bakır(II)-seçici sensörler geliştirilmesine yönelik literatür çalışmaları devam ederek güncelliğini korumaktadır. Literatür çalışmalarında genel olarak çok sayıda değişik türde iyonofor maddeler kullanılarak geliştirilmiş bakır(II)-seçici potansiyometrik sensöre rastlamak mümkündür. Burada çok geniş bir literatür özeti vermek mümkün olmadığından tez kapsamında ki çalışmaya uygun olabilecek bazı bakır(II)-seçici sensörlere ait kaynakların özetleri aşağıda kısaca verilmiştir.

Jain vd. (2005) tarafından yapılan çalışmada, asetilaseton, etilasetoasetat ve salisildehitin diğer metallere kıyasla bakır ile yüksek stabiliteye sahip şelatlar oluşturduğu ve çalışmada bu şelatların (bis[asetilasetonato], bis[etilasetoasetat] ve bis[salisildehit]) iyonofor olarak PVC esaslı bakır(II)-seçici membran sensör hazırlamada kullanıldığı belirtilmiştir. Sodyum tetrafenilborat ve çeşitli plastikleştiricilerin [bis(2-etilheksil)sebakat, tris(2-etilheksil) fosfat (TEHP), dioktilftalat, dibütilftalat ve tri-n-bütilfosfat (TBP)] eklenmesinin, sensörlerin performansını önemli ölçüde iyileştirdiği belirtilmiştir. Çalışmada kullanılan üç şelatın çeşitli oranlarda kullanılması ile belirlenen optimum membran bileşim oranının ağırlıkça (a/a) %1 bis[etilasetoasetat], %33 PVC, %65 TBP ve %1 NaTPB şeklinde olduğu belirtilmiştir. Hazırlanan sensör, 29,3 mV/her onkat Nerst davranışı ile $2,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M bakır(II) iyon çözeltisi konsantrasyon aralığında, pH 2,6-6,0 arasında, 9 s cevap süresi ile bakır(II) iyonlarına karşı doğrusal bir potansiyometrik cevap sergilediği belirtilmiştir. Geliştirilen sensörün potansiyometrik seçicilik katsayısı değerleri eşleştirilmiş potansiyel yöntemi (MPM) ile belirlenmiş ve sensörün bozucu (girişim) etkisi gösteren katyonlar üzerinde bakır(II) iyonları için mükemmel seçicilik sergilediği ifade edilmiştir. Ayrıca, hazırlanan sensörün iyi bir tekrarlanabilirliğe (Standart sapma (SD) $\pm 0,2$ mV), 3 ay gibi yeterli sayılabilecek bir raf ömrüne sahip olduğu, bakır(II)

iyon çözeltisinin etilendiamin tetraasetik asit (EDTA) ile potansiyometrik titrasyonunda kullanılabileceği ve sensörün sebze ve multivitaminler de bakır(II) iyon analizi için de uygun olduğu ifade edilmiştir.

Gupta vd. (2006) tarafından yapılan çalışmada, nötr taşıyıcı porfirin (porfirin A ve porfirin B) iyonoforları içeren polivinil klorür (PVC) polimer membran bakır(II)-seçici sensörler geliştirilmiştir. Sodyum tetrafenilborat (NaTPB) ve plastikleştirici dioktil ftalat (DOP) ilavesinin, geliştirilen sensörlerin potansiyometrik performans özelliklerini önemli ölçüde iyileştirdiği belirtilmiştir. Çalışmada kullanılan porfirin A ve porfirin B ile hazırlanmış değişik orandaki membran bileşimleri araştırılmış ve optimum performans gösteren membran bileşimi oranı olarak kütlece (mg) porfirin B (5):PVC (150):NaTPB (2):DOP (150) bileşimindeki membran için elde edildiği bulunmuştur. Geliştirilen sensör, bakır(II) iyonları için 29,3 mV/her onkat Nerst davranışı ile $4,4 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M'lık geniş bir konsantrasyonda doğrusal bir çalışma aralığına sahip olduğu verilmiştir. Geliştirilen sensörün pH çalışma aralığı pH 2,8-7,9, cevap zamanı 8 s ve girişim yapan katyonlara karşı sensörün bakır(II) iyonlarına iyi bir seçicilik sergilediği ifade edilmiştir. Ayrıca geliştirilen sensörün iyi tekrarlanabilirlik ($SD \pm 0,2$ mV) ile yeterli raf ömrüne (4 ay) sahip olduğu ve eğim değerinde veya doğrusal çalışma konsantrasyon aralığında önemli bir değişiklik olmaksızın hacimce (h/h) %20'ye kadar metanol, etanol veya aseton içeriğine sahip kısmen susuz ortamlarda da kullanılabilir olduğu ifade edilmiştir. Geliştirilen sensörün EDTA ile bakır(II) iyonlarına karşı potansiyometrik titrasyonda da kullanılabilir olduğu verilmiştir.

Janegitz vd. (2009) tarafından yapılan çalışmada, lineer taramalı anodik sıyırma voltametrisi ile endüstriyel atık su, doğal su ve insan idrarında bakır(II) tayini için çapraz bağlı kitosan ile modifiye edilmiş ve fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüp kullanılarak bir elektrokimyasal sensör geliştirilmiştir. Kitosan, glutaraldehit ve epiklorohidrin maddeleri kullanılarak farklı sensörler hazırlanmıştır. Bakır(II) iyonu için en iyi voltametrik yanıtın elde edildiği karbon pasta elektrodun optimum kompozisyon oranının ağırlıkça (a/a) %65 karbon nanotüp, %15 kitosan-epiklorohidrin ve %20 mineralden oluştuğu ve deney şartlarının ise pH 2,25 HNO₃ ile ayarlanmış, 0,05 M KNO₃ kullanılarak -0,3 V'luk bir birikim potansiyeli ile 300 s için Ag/AgCl (3,0 M KCl) ve 100 mVs⁻¹ tarama hızı olduğu verilmiştir.

Bu optimal deneysel koşulları altında, hazırlanan sensörün $7,90 \times 10^{-8}$ - $1,60 \times 10^{-5}$ M bakır(II) iyon çözeltisi konsantrasyon aralığında doğrusal çalışma aralığına ve $1,00 \times 10^{-8}$ M'lık bir tayin limitine sahip olduğu verilmiştir. Geliştirilen sensörün bakır(II) iyonu için geri kazanım değerleri %98 ve %104 olarak verilmiştir. Ayrıca, hazırlanan sensörün endüstriyel atık su, doğal su ve insan idrarı örneklerinin analizi için de %95 güven aralığında kullanılabilir bir sensör olduğu belirtilmiştir.

Gupta vd. (2012) tarafından yapılan bir diğer çalışmada, dimetil 4,4'-(o-fenilen)bis(3-tioallofanat) esaslı yeni bakır(II)-seçici membran sensörün yapısı, performans özellikleri ve uygulanabilirliği araştırılmıştır. Tasarlanan sensörün 30,3 mV/her onkat Nerst davranışı ile $9,8 \times 10^{-6}$ M- $1,0 \times 10^{-1}$ M bakır(II) iyon çözeltisi konsantrasyon aralığında doğrusal bir cevap sergilediği belirtilmiştir. Potansiyometrik yanıtın pH (3,1-7,6) aralığında çözeltinin pH'ından bağımsız olduğu ve önerilen sensörün cevabında önemli bir değişim olmaksızın minimum iki ay boyunca kullanılabileceği ifade edilmiştir. Ayrıca, hazırlanan sensörün çok çeşitli alkali, toprak alkali, geçiş ve metal iyonlarına karşı mükemmel seçicilik gösterebildiği ve bakır(II)'nin EDTA ile potansiyometrik titrasyonunda kullanılabileceği de belirtilmiştir.

Abu-Dalo vd. (2015), bakır-karboksibenzotriazol maddesini iyonofor olarak kullanarak plastikleştirilmiş membranlar hazırlayarak ve bakır(II)-seçici elektrokimyasal sensörler geliştirmişlerdir. Çalışmada üç farklı plastikleştiricinin (bis(2-etilheksil)sebakat (BEHS), dibütilftalat (DBP) ve dioktilftalat (DOP)) etkilerini araştırmışlardır. Geliştirilen sensörün optimum membran bileşimi %61 polivinil klorür (PVC), %35 DBP ve %4 iyonofor madde olarak verilmiştir. Geliştirilen sensörün, yaklaşık 28,1 mV/her onkat Nernst davranışı ile $1,0 \times 10^{-1}$ - $1,0 \times 10^{-5}$ M bakır(II) iyon çözelti konsantrasyon aralığında bakır(II) iyonlarına karşı duyarlı olarak çalıştığı belirtilmiştir. Geliştirilen sensörün geniş bir pH aralığında (pH 3,0-8,0), hızlı cevap süresi (22 s), uzun kullanım ömrü (~2 ay) ve yüksek geri kazanımlarla (%94-%109) sentetik ve atık su numunelerinde bakır(II) iyonlarının tayin edilmesinde kullanıldığı belirtilmiştir. Ayrıca, geliştirilen sensörün potansiyometrik seçicilik katsayısı değerleri ayrı çözelti metodu (SSM) ile belirlenmiş ve bakır(II) iyonu için girişim yapan diğer iyonlara karşı yüksek seçicilik elde edildiği ifade edilmiştir.

Valilue vd. (2016) tarafından yapılan çalışmada, 2-(5-bromo-2-hidroksibenzilidinamino) piridin (Schiff bazı) iyonofor olarak kullanıldığı PVC membran bakır(II)-seçici bir sensör geliştirilmiştir. Optimum membran bileşimi olarak ağırlıkça (a/a) % 3 iyonofor (Schiff bazı), %33 PVC, % 63 orto-nitrofenil oktileter (o-NPOE) ve % 1 iyonik katkı maddesi olarak sodyum tetrafenilborat (NaTPB) kullanıldığı bileşim ile hazırlanan sensörün en iyi performansı sergilediği belirtilmiştir. Hazırlanan sensörün $1,0 \times 10^{-7}$ - $1,0 \times 10^{-2}$ M bakır(II) iyon çözeltisi konsantrasyon aralığında doğrusal çalışma aralığına, bakır(II) iyonları için $29,5 \pm 0,5$ mV/her onkat bakır(II) iyon çözelti konsantrasyonu Nerst davranışına ve $7,4 \times 10^{-8}$ M'lık tayin limitine sahip olduğu verilmiştir. Hazırlanan sensörün cevap zamanı <10 s ve potansiyelde herhangi bir değişim olmaksızın en az 8 hafta kullanılabilir olduğu belirtilmiştir. Önerilen potansiyometrik bakır(II)-seçici sensörün alkali toprak ve geçiş metal iyonlarının analizinde kullanılabilir olduğu verilmiştir. Ayrıca, hazırlanan sensörün optimum pH çalışma aralığının pH 4,0-7,0 arasında olduğu, su numunelerinde bakır(II) iyonu tayini ve EDTA ile bakır(II) iyon çözeltilerinin titrasyonunda indikatör elektrot olarak kullanılabileceği ifade edilmiştir.

Paul vd. (2018) tarafından yapılan bir diğer çalışmada, mekano-kimyasal olarak sentezlenmiş bakır-spesifik bir iyonofor maddenin PVC membran kokteyli içerisine katılanmasıyla bakır(II)-seçici bir sensör geliştirilmiştir. Geliştirilen sensörün bakır(II)-iyon çözeltisinde $29,38 \pm 0,55$ mV/her onkat Nerst davranışı sergilediği optimum pH çalışma aralığının pH 4,0-7,5 olduğu ve 5 µM (0,3 ppm)'lik tayin sınırına sahip olduğu verilmiştir. Geliştirilen sensörün kısa cevap zamanı (15 s), uzun raf ömrü ve yüksek seçicilik sergilediği belirtilmiştir. Ayrıca, elde edilen bulgulara göre hazırlanan sensörün umut verici olduğu ve çeşitli endüstriyel, biyolojik ve çevresel numunelerde bakır(II) iyonunun tayin için kullanılabilir olduğu ifade edilmiştir.

Topçu vd. (2018) tarafından yapılan çalışmada, bakır(II) iyonlarının elektrokimyasal tayini için grafit oksit/bakır(II)-iyon baskılanmış polimerin iyonofor olarak kullanıldığı bir kompozit bakır(II)-seçici potansiyometrik elektrot geliştirilmiştir. Geliştirilen elektrodun optimum potansiyometrik özellikler sergileyen kompozit bileşiminin ağırlıkça (a/a) %20,0 iyonofor (bakır(II)-iyon baskılı polimer), %10,0 parafin yağı, %5,0 çok duvarlı karbon nanotüp ve %65,0 grafit oksit şeklinde olduğu verilmiştir.

Geliştirilen elektrodun $26,1 \pm 0,9$ mV/her onkat bakır(II) iyon çözeltisi için konsantrasyon eğim değeri ile Nernst davranışı sergileği ve $1,0 \times 10^{-6}$ – $1,0 \times 10^{-1}$ M bakır(II) iyon çözeltisi konsantrasyon aralığında ($R^2 = 0,9998$) bakır(II) iyonlarına karşı doğrusal bir çalışma aralığına sahip olduğu verilmiştir. Geliştirilen sensörün pH 4,0–8,0 aralığında pH'dan etkilenmeden iyi bir potansiyometrik davranış sergilediği, kararlı, tekrarlanabilir ve hızlı potansiyometrik cevap zamanına (3s) sahip olduğu ve tayin sınırının $4,0 \times 10^{-7}$ M olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, geliştirilen elektrotun raf ömrünün 1 yıldan daha fazla olduğu ve önerilen elektrotun analitik uygulamalarının ise bakır(II) iyonlarının EDTA çözeltisi ile potansiyometrik titrasyonunda bir indikatör elektrot olarak kullanılması ve nehir, baraj ve musluk sularının bakır(II) iyon içeriklerinin belirlenmesiyle gerçekleştirildiği ifade edilmiştir.

Zhao vd. (2019) tarafından yapılan çalışmada, poli(3,4-etilendioksitiyofen)-poli(sodyum 4-stirensülfonat) iyonofor olarak kullanılmış ve modifiye altın tel üzerine hazırlanan iyon-seçici membranın kaplanmasıyla bütünüyle katı-hal bakır(II) iyon-seçici mikrosensör ($IS_{\mu}E$) geliştirilmiştir. Optimize edilmiş koşullar altında, önerilen bütünüyle katı-hal Cu(II)- $IS_{\mu}E$, küçük hacimli (örn. 300 μL) kıyı tortul suyunda bakır(II) iyonlarının dikey dağılım profilini izlemek için kullanılmıştır. Hazırlanan sensör ile elde edilen sonuçların anodik sıyırma voltametrisi ile elde edilen veriler ile karşılaştırıldığında benzer sonuçlar gösterdiği görülmüştür. Sonuçta geliştirilen bütünüyle katı-hal Cu(II)- $IS_{\mu}E$ 'ye dayalı potansiyometrik tekniğin bakır(II) iyonları tayini için umut verici olduğu ifade edilmiştir.

Wang vd. (2019) tarafından yapılan çalışmada, bakır(II) iyon tayini için pozitif yüklü bakır(II) iyonları ile etkileşime giren ince bir anyonik film tabakası oluşturan fitik asit (PA) ($PA@Ag$) temelli potansiyometrik yeni bir bütünüyle katı-hal iyon-seçici sensör (ASS-ISE) geliştirilmiştir. Mükemmel iletkenlik ve çoklu şelatlama özelliklerine sahip kompleks oluşturma yeteneği nedeniyle PA, metal iyonlarını seçici olarak tanıyabilir ve iyon-elektron iletimini gerçekleştirdiği ifade edilmiştir. Ayrıca, gümüş nanoparçacıklarının yardımıyla birden fazla PA molekülü bağlanarak, geliştirilmiş iletkenlik ve stabiliteye sahip bir ağ yapısı oluşturulduğu ve $PA@Ag$ filminin kalınlığının optimize edildikten sonra hazırlanan ASS-ISE'un Nernst davranışına yakın bir eğim ve mükemmel seçicilik ve stabiliteye sahip olduğu verilmiştir.

Ayrıca, önemli ölçüde geri kazanımlar ile çevresel sularda bakır(II) iyonlarının analizinde uygulandığı ve sonuçların bakır(II) iyonlarının tayini için umut verici bir alternatif yöntem olacağı ifade edilmiştir. Geliştirilen sensör ile elde edilen sonuçların, indüktif olarak eşleştirilmiş plazma atomik emisyon spektrometresi ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında benzer ve tutarlı sonuçlar olduğu belirtilmiştir.

Amr vd. (2019) tarafından yapılan çalışmada, Cu^{2+} iyonlarının eser miktardaki tayini için iyi bir tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) dağılımı veya poli (3,4-etilendioksitiyofen)/poli(stirensülfonat) (PEDOT/PSS) esaslı tek parça nanokompozit membran hazırlanması önerilmiştir. Hazırlanan katı temaslı bakır(II)-seçici sensörlerin, membran karışımının camsı-karbon substratlar üzerine damlatılarak geliştirildiği belirtilmiştir. Hazırlanan SWCNT ve PEDOT/PSS esaslı bakır(II)-seçici potansiyometrik sensörlerin sırasıyla $27,8 \pm 0,3$ mV/her onkat Nernst davranışı ve $28,1 \pm 0,4$ mV/her onkat Nerst davranışı ile $1,0 \times 10^{-3}$ - $2,0 \times 10^{-9}$ M ve $1,0 \times 10^{-3}$ - $1,0 \times 10^{-9}$ M bakır(II) iyonlarına karşı doğrusal çalışma aralığına sahip olduğu ifade edilmiştir. Geliştirilen SWCNT ve PEDOT/PSS esaslı bakır(II)-seçici potansiyometrik sensörleri için sırasıyla $5,4 \times 10^{-10}$ ve $5,0 \times 10^{-10}$ M sınırları arasında katı temas malzemesi olarak kullanılan SWCNT'nin doğal yüksek kapasitansı nedeniyle hazırlanan sensörler için nanokompozit membranın mükemmel uzun vadeli potansiyel kararlılığı ve yüksek hidrofobikliğe sahip olduğu ifade edilmiştir. Sensörler, diğer yaygın iyonlara karşı pH 4,5' de bakır(II) iyonları için yüksek seçicilik sergilemiştir. Sensörler, musluk suyunda ve farklı çay örneklerinde bakır(II) iyonlarını tayini için kullanılmıştır. Önerilen sensörlerin sağlam, güvenilir ve çeşitli kompleks ortamlarda bakır(II) iyonu tayini için seçici sensörler olarak kullanılabileceği belirtilmiştir.

Topçu vd. (2019) tarafından yapılan çalışmada, folik asit moleküllerinin karbon nanotüpler üzerinde kovalent bağlarla immobilize edilmesiyle folik asit ile fonksiyonelleştirilmiş bir karbon nanotüp nanomalzeme hazırlanmıştır. Hazırlanan folik asit-fonksiyonelleştirilmiş nanomalzeme fourier transform kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskobu kullanılarak karakterize edilmiştir. Daha sonra hazırlanan folik asit-fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüp nanomateriyali bir PVC membranda elektroaktif malzeme (iyonofor) olarak kullanarak, potansiyometrik bakır(II)-seçici sensör geliştirilmiştir.

Membran optimizasyon çalışmaları sonucunda en iyi potansiyometrik özellikleri sergileyen membran bileşiminin ağırlıkça (a/a) %4,0 folik asit-fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüp nanomateryali, %64,0 o-NPOE ve %32,0 PVC şeklinde olduğu verilmiştir. Geliştirilen sensörün $29,8 \pm 0,6$ mV/her onkat'lık konsantrasyon değişimi ile Nerst davranışı sergilediği ve $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M bakır(II) iyon konsantrasyonunda 0,9993 korelasyon katsayısı ile doğrusal bir çalışma aralığına sahip olduğu belirtilmiştir. Geliştirilen sensörün cevap zamanı 4 s, tayin limiti $3,8 \times 10^{-7}$ M ve optimum pH çalışma aralığı ise pH 4,0–8,0 olarak verilmiştir. Ayrıca geliştirilen sensörün bir Türk madeni parası örneğinde bakır(II) iyon tayininde kullanıldığı ve oldukça seçici ve tatmin edici potansiyometrik cevap sergilediği ifade edilmiştir.

Krikstolaityte vd. (2020) tarafından yapılan çalışmada, nano katmanlı katı kontak potasyum-seçici sensörlerin, klinik analizde pratik kullanımları için iyon-seçici sensörler olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Ultra ince yapılı ISE'ler, yüksek oranda tekrarlanabilir bir şekilde geliştirilmiş ve potansiyel olarak seri üretime uygun hale getirilmiştir. Nano katmanlı ISE'leri hazırlamak için, ISE'lerin ultra-ince doğası, ilk kez potansiyometri-kuvars kristal mikro terazisini dağılma ile birleştirmeyi mümkün kıldığı belirtilmiştir. Potasyum-seçici sensörler, bir iyon-elektron dönüştürücü olarak işlev gören poli(3,4-etilendioksitiyofen)-poli(stiren sülfonat) tabakasının elektrolitik olarak çökeltilmesiyle bir kuvars kristal mikro terazisi dağılma altın sensörü hazırlanmış ve ardından potasyum-seçici sensör bir poli(vinil) klorür membran ile kaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar, potasyum-seçici sensörlerin nano katmanlı tasarımının sensör potansiyelinin kararsızlığına neden olan su katmanı oluşumu gibi işlemlerden olumsuz etkilendiğini göstermiştir.

Kaur vd. (2020) tarafından yapılan çalışmada, şelatlayıcı ditiyol [bis(3-((5-merkapt-1,3,4-tiadiazol-2-il)karbamoyl)fenil) tetraftalat (BMTCTPT)] altın sensör yüzeyinde sentezlenmiş. Ditiyolün sentezlenmesi iki redoks probunda döngüsel voltametri (CV) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) gibi elektrokimyasal tekniklerle karakterize edilmiştir. Anyonik ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$) ve katyonik, ($[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{+2/+3}$) bakır(II) iyonlarının impedimetrik tayini için bir platform olarak kullanılmıştır. EIS çalışmaları, bis(3-((5-merkapt-1,3,4-tiadiazol-2-il)karbamoyl)fenil) tetraftalat-altın sensörünün bakır(II) iyonuna karşı çok hassas ve seçici bir cevap sergilediği belirtilmiştir.

Daha sonra çalışmada potansiyometrik bakır(II) iyonlarının tayini için ditiyol-altın nanoparçacıkları kullanılarak kimyasal olarak modifiye edilmiş bir karbon pasta sensörü (CPE) hazırlanmıştır. Hazırlanan CPE'un doğrusal çalışma aralığı ($R^2= 0,999$) $1,0 \times 10^{-4}$ - $8,91 \times 10^{-10}$ M bakır(II) iyon çözeltisi konsantrasyonu olarak verilmiştir.

Faridbood ve Mina (2020) tarafından yapılan çalışmada, (1Z,4Z,7Z,11Z)- dietil 7,14-bis(4-nitrofenil)- 1,4,8,11-tetraazasiklo tetradeka- 4,7,11,14-tetraen-5,12- dikarboksilat olarak adlandırılan yeni sentezlenen organik bileşiğin, bakır(II) iyonlarına ve birkaç geçiş metal iyonuna karşı seçici davrandığı gözlenerek, bu bileşik iyonofor olarak kullanılarak bakır(II)-seçici yeni bir sensör hazırlanmıştır. Geliştirilen sensörün optimum performans gösteren membran kokteyl oranı ağırlıkça (a/a) %7 iyonofor madde, %2 NaTPB, %61 nitro benzen ve %30 PVC olarak verilmiştir. Geliştirilen bakır(II)-seçici sensör, $27,95 \pm 0,3$ mV/her onkat Nerst davranışı ile $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-2}$ M bakır(II) iyon çözeltisi konsantrasyon aralığında geniş bir doğrusal cevap sergilemiştir. Geliştirilen bakır(II)-seçici sensörün, optimum pH çalışma aralığının pH 3,5-7,0 ve cevap zamanının yaklaşık 20 s olduğu belirtilmiştir. Geliştirilen bakır(II)-seçici sensörün kan plazma numunelerinin bakır(II) iyon içeriğinin tayininde başarıyla kullanıldığı ifade edilmiştir.

Elashery ve Oh (2021) tarafından yapılan çalışmada, çeşitli gerçek numunelerde ultra hassas Cu(II) iyon tayini için grafit, plastikleştirici olarak trikresil fosfat ve elektroaktif malzeme (iyonofor) olarak 2D Cu-MOF (metal-organik framework) nano tabakaları kullanılarak hibrit karbon sensörü geliştirilmiştir. Bakır(II)-seçici karbon sensörünün geliştirilmesinde kullanılan iyonoforun (2D Cu-MOF'un) verimliliğinin umut verici olduğu çalışma sonucunda ifade edilmiştir. Geliştirilen bakır(II)-seçici sensörün optimum membran kompozisyon oranı ağırlıkça (a/a) % 2,67 2D Cu-MOF, % 30,54 TCP, % 66,79 grafit şeklinde verilmiştir. Geliştirilen bakır(II)-seçici sensörün, $1,0 \times 10^{-11}$ - $1,0 \times 10^{-9}$ M ve $1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M konsantrasyon aralıklarında iki bölge doğrusal çalışma aralığına sahip olduğu ve sırasıyla bu doğrusal çalışma aralıklarında $29,5 \pm 0,25$ mV ve $29,6 \pm 0,13$ mV/her on kat'lık eğim ile Nernst davranışı sergilediği belirtilmiştir. Geliştirilen karbon sensörün oldukça seçici ve ultra hassas performansla geniş bir aralıkta pH'dan bağımsız olarak çalıştığı, hızlı cevap süresi ve üstün termal kararlılık gösterdiği belirtilmiştir.

Ayrıca, insan saçı, susam tohumları, iki farklı çay türü ve musluk suyu örneklerinde bakır(II) iyonunun potansiyometrik tayininde kullanıldığı belirtilmiştir.

Mohammed vd. (2021) tarafından yapılan çalışmada, 2-(3-fenoksi fenil) propanoik asit (Fenoprofen (FP)) iyonofor madde olarak kullanılarak bakır(II) iyonları için yeni seçiciliği yüksek ve hassas modifiye edilmiş karbon pasta elektrot (MCPE) geliştirilmiştir. Geliştirilen bakır(II)-seçici MCPE, $29,9 \pm 0,15$ mV/her onkat'lık Nerst davranışı ile $1,0 \times 10^{-6}$ M- $1,0 \times 10^{-2}$ M konsantrasyon aralığında doğrusal çalışma aralığına, 6 s'lik cevap zamanına ve pH 3,0–5,0 aralığında optimum pH çalışma aralığına sahip olduğu verilmiştir. Ayrıca, çeşitli gıda örneklerinde bakır(II) iyonlarının belirlenmesi için geliştirilen MCPE'nin uygulanabilirliği de incelendiği belirtilmiştir.

Ali vd. (2021) tarafından yapılan çalışmada, 10-(4-(4-(Metiltio)-benzilidenamino)fenoksi)dekan-1-tiol yüzey aktif maddesi yüksek bir verim ile sentezlenmiş ve fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR) kullanılarak karakterize edilmiştir. Modifiye ekran baskılı elektrot VI ve modifiye altın nanoparçacık ekran baskılı elektrot X sensörleri geliştirilmiştir. Geliştirilen elektrot VI $8,8 \times 10^{-8}$ - $1,0 \times 10^{-2}$ M bakır(II) iyon konsantrasyon aralığında ve elektrot X ise $5,3 \times 10^{-10}$ - $1,0 \times 10^{-2}$ M bakır(II) iyon konsantrasyon aralığında doğrusal cevap sergilemiş ve sırası ile $28,80 \pm 0,74$ mV/her onkat ve $30,32 \pm 0,18$ mV/her onkat'lık Nerst davranışına sahip oldukları belirtilmiştir. Geliştirilen elektrot VI $8,8 \times 10^{-8}$ M ve elektrot X ise $5,3 \times 10^{-10}$ M tayin limitine sahip oldukları belirtilmiştir. Geliştirilen elektrotlar (VI) ve (X) için optimum pH çalışma aralıkları sırasıyla pH 3,0–7,0 ve pH 2,0–8,5 gibi geniş bir pH aralıkları ve yine sırasıyla 25 °C'de sırasıyla 7 s ve 3 s'lik cevap zamanına sahip oldukları belirtilmiştir. Ayrıca geliştirilen elektrotların sırasıyla elektrot VI ve elektrot X için -2,36 ile -6,81 ve -2,56 ile -6,97 arasında değişen seçicilik katsayıları ile çok çeşitli metal iyonları üzerinde bakır(II) iyonu için dikkate değer bir seçicilik sergiledikleri ifade edilmiştir. Geliştirilen elektrotlar (VI) ve (X)'un analitik uygulaması olarak içerisinde bakır(II) iyonlarının farklı oranlarda katkılanmasıyla elde edilen sentetik su numunelerinde bakır(II) iyonunun tayini için kullanıldığı da ifade edilmiştir.

Gupta vd. (2021) tarafından yapılan çalışmada, iyonofor madde olarak bakır(II) sülfür (CuS) partikülleri ve polivinil klorür (PVC) kullanılarak bakır(II)-seçici elektrotlar basit, ucuz ve tekrarlanabilir bir prosedür ile geliştirilmiştir. Kimyasal çöktürme ile elde edilen CuS partiküllerinin karakterizasyonu X-ışını kırınımı spektroskopisi (XRD), FT-IR, ultraviyole görünür bölge spektroskopisi (UV-Vis), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımın X-ışını spektroskopisi (EDX) teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen bakır(II)-seçici sensörün membran bileşiminin optimizasyonu için değişen miktarlarda CuS, PVC ve asetofenon (AP) kullanılmıştır. Elde edilen optimum membran bileşiminin 0,4 g CuS, 0,5 g PVC ve 1,0 mL AP'un 4 mL tetrahidrofuran (THF) içerisinde homojenize edilerek hazırlandığı belirtilmiştir. Hazırlanan bakır(II)-seçici sensörün 27,31 mV/her on kat Nerst davranışı ile 64 ppb'ye kadar geniş bir konsantrasyon aralığında doğrusal bir çalışma sergilediği belirtilmiştir. Ayrıca, hazırlanan bakır(II)-seçici sensörün pH 4,0–6,0 aralığında pH'dan bağımsız bir potansiyometrik cevap sergilediği, 25 s'lik hızlı bir cevap süresine sahip olduğu ve standart EDTA çözeltisi ile bakır(II) iyonlarının potansiyometrik titrasyonunda dönüm noktasının tayininde başarıyla kullanıldığı da belirtilmiştir.

Kamel vd. (2021) tarafından yapılan çalışmada, bakır(II) tayini için basit, uygun maliyetli, taşınabilir ve tek kullanımlık kâğıt temelli bir analitik cihaz tasarlanmış ve geliştirilmiştir. Bakır için tüm katı-hal iyon seçici elektrotlar (ISE'ler) ve bir Ag/AgCl referans elektrot kâğıt substrat üzerinde oluşturulmuş ve optimize edilmiştir. Bakır sensörler, iletken bir substrat ve bir iyon elektron dönüştürücüsü olarak karbon nano tüp kullanılarak yapılmıştır. İletken karbon nanotüp yüzeyine uygun bir polimerik membran damlatılmıştır. Bakır(II) iyonları tayini için iyonofor olarak sentezlenmiş makrosiklik pirido-pentapeptit türevleri bakır(II)-seçici sensörde membran olarak kullanılmıştır. Optimize edilmiş koşullar altında, hazırlanan bütünüyle katı-hal kâğıt bazlı bakır(II)-iyon seçici elektrotlar bakır(II) iyonlarına karşı $5,0 \times 10^{-7}$ – $1,0 \times 10^{-3}$ M bakır(II) iyon çözeltisi konsantrasyon aralığında doğrusal çalışma aralığına, $8,0 \times 10^{-8}$ M'lık tayin limitine ve kısa cevap zamanına (<10 s) sahip oldukları belirtilmiştir. Hazırlanan sensörün diğer iyonlar yanında bakır(II) iyonlarına karşı iyi bir seçiciliğinin olduğu ve uzun süre iyi bir hassasiyetle kullanıldığı ifade edilmiştir.

Ayrıca, hazırlanan sensörün farklı çocuklardan toplanan gerçek serum ve kan örneklerinde bakır(II) iyon tayininde başarıyla uygulandığı ve elde edilen potansiyometrik verilerin referans yöntem olarak seçilmiş eşleştirilmiş plazma yöntemi ile elde edilen verilerle karşılaştırıldığı ve sonuçta her iki yöntemle elde edilen verilerin birbiri ile tatmin edici derecede uyum içinde olduğu ifade edilmiştir.

Pietrzak vd. (2022) tarafından yapılan çalışmada, schiff bazlarının ve bunların bakır(II) komplekslerinin bakır(II) iyonlarına duyarlı iyon-seçici sensör membranlarının aktif bileşeni (iyonoforu) olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Sensör hazırlamada kullanılan Schiff bazlarının benzen halkasındaki ve alifatik zincirdeki süstituentlerin türü ve miktarı bakımından farklılık gösterdiği belirtilmiştir. Hazırlanan bakır(II)-seçici sensörün membran bileşiminin çok aşamalı bir optimizasyon işlemi ile gerçekleştirildiği ve en iyi optimizasyon gösteren iyonoforun seçiminin yanı sıra, kullanılacak iyonofor miktarı, plastikleştirici ve lipofilik tuzun türünün etkisinin de araştırıldığı ifade edilmiştir. Optimum performans sergileyen Schiff bazları N,N'-bis(5-bromo-2-hidroksi-3-metoksibenziliden)2-hidroksi propilen-1,3-diamin ve bunun iki çekirdekli bakır(II) kompleksi iyonofor olarak seçilmiştir. Optimum iyon-seçici membran bileşimi olarak belirlenen membran bileşimi kullanılarak hazırlanan sensörün 29,68 mV/her onkat'lık Nerst davranışı ile iyi bir eğime ve $1,0 \times 10^{-6}$ – $1,0 \times 10^{-1}$ M bakır(II) iyon çözeltisi konsantrasyon aralığında geniş bir doğrusal çalışma aralığına sahip olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, hazırlanan bakır(II)-seçici sensörlerin iyi bir potansiyel, stabilite ve seçiciliğe sahip olduğu ve minimum 2 aylık bir süre boyunca pH 2,4–5,5 aralığında optimum bir şekilde çalıştığı da belirtilmiştir.

3. KURAMSAL TEMELLER

3.1. Kimyasal Sensörler

Kimyasal sensör, analitin belirlenebilir varlığını, derişimini veya miktarını belirleyen bir cihaz veya alettir. Standart bir kimyasal sensör iki ana bileşenden oluşur. Bunlardan ilki reseptördür. Reseptör, bir numune hakkındaki bilgiyi bir enerji formuna çevirir. İkinci ana bileşen reseptördür. Dönüştürücü ise reseptörden aldığı enerjiyi bir tür analitik sinyale çevirir. Bir sensörün seçiciliği ve hassasiyeti sensörü önemli kılan özelliklerindendir. Burada analitler sıvı, katı veya gaz fazında olabilirler ve numune içerisinde geçici olarak görülebilirler. Analitler litre ile pikolitre arasında ölçeklerde bulunabilirler. Sensör seçiciliği bir moleküler yapıya verilen tepki çeşidi ve bunun ne kadar reaktif olduğu ile ilgilidir. Dünyamızda 10 milyardan fazla madde mevcuttur. Maddenin seçiciliği bu sebeble bir o kadar büyük önem arz etmektedir ve bir o kadar da zor bir iştir. Sensör duyarlılığı ise tespit edilecek molekülün ve analitin miktarının ve derişimin ne kadar iyi bir şekilde ölçülebildiği ile ilgilidir. Kimyasal sensörlerin genel olarak algılama sınırı 10^{-9} M ve daha az derişimleri algılama özelliğine sahiptir. Yüksek hassasiyet bir kimyasal sensörün mühim ve zorlu görevidir. Sensör tasarımı yapar iken hassasiyet ve seçiciliğe dikkat etmemiz gerekir. Ayrıca sensör seçiminde yanıt süresi algılama sınırı ve paketleme boyutu dikkat edilmesi gereken diğer hususlardandır.

Herhangi bir analitin analizi için kullanılan sensörler değişkenlik göstermektedir. Bazı sensörler analiti doğrudan bağlar iken, bazıları ise analiti bir kimyasal tepkime aracılığı ile tüketir ve bir sinyal oluşturmak için tepkimedenden elde edilen ürünleri kullanır. Farklı bir yöntem ise numuneyi sadece hedef molekülün geçmesine müsaade eden bir filminden geçirmeyi içeren yöntemdir. Doğrudan okunan bir elektrokimyasal sensör, analitin varlığı sebebi ile iletkenlik, akım, potansiyeldeki farklılıkları tespit etmek amacıyla yüklü moleküllerin difüzyonundan yararlanır (Lamkim-Kennard ve Popovic, 2019).

Kimyasal sensör, belirli bir numune bileşeninin derişiminden toplam bileşim analizine kadar değişen kimyasal bilgileri analitik olarak yararlı bir sinyale dönüştüren bir alettir.

Yukarıda bahsedilen kimyasal bilgiler, analitin kimyasal tepkimesinden veya araştırılan sistemin fiziksel bir özelliğinden dolayı olabilir. Fiziksel bir sensör, sistemin fiziksel bir özelliği hakkında bilgi sağlayan bir alettir. Bir kimyasal sensör, bir analizörün önemli bir parçasıdır. Kimyasal sensöre ek olarak, analizör aşağıdaki işlevleri yerine getiren cihazları bulundurabilir: örnekleme, numune taşıma, sinyal işleme, veri işleme.

Bir analizör, otomatikleştirilmiş bir sistemin önemli bir parçasıdır. Zamanın bir fonksiyonu olarak bir numune alma planına göre çalışan analizör, bir monitör görevi görmektedir. Kimyasal sensörler iki temel fonksiyonel üniteden oluşur: bir alıcı kısım ve bir dönüştürücü kısım. Bazı sensörler, örneğin bir membran olan bir ayırıcı bulundurabilir. Bir sensörün alıcı kısmında kimyasal bilgi, dönüştürücü tarafından ölçülebilen bir enerji formuna dönüştürülür. Dönüştürücü kısım, numune ile ilgili kimyasal bilgiyi taşıyan enerjiyi faydalı bir analitik sinyale dönüştürebilen bir alettir. Dönüştürücü bu haliyle seçici değildir. Kimyasal sensörlerin alıcı kısmı çeşitli ilkelere dayalı olabilir:

- Fiziksel, kimyasal reaksiyonun gerçekleşmediği yer. Tipik örnekler, absorpsiyon, kırılma indisi, iletkenlik, sıcaklık veya kütle değişimi ölçümüne dayanan örneklerdir.
- Analitin katılımıyla kimyasal reaksiyonun analitik sinyale yol açtığı kimyasal olabilir.
- Bir biyokimyasal sürecin analitik sinyalin kaynağı olduğu biyokimyasal olabilir. Tipik örnek olarak, mikrobiyal potansiyometrik sensörler veya immünosensörler verilebilir (Hulanicki vd. 1991).

3.2. Elektrokimyasal Sensörler

Elektrokimyasal sensörler, çeşitli analitik sensörler arasında düşük maliyet, kullanıcı dostu yapı, doğruluk, tekrarlanabilirlik ve güvenilirlik gibi çeşitli avantajlar sunar. Ayrıca, bu elektrokimyasal teknikler, basit işlem prosedürleri içerir ve yerinde izleme için taşınabilir cihazlar şeklinde küçük devreler üzerinde üretilmek üzere iyi bir şekilde uyarlanmıştır.

Elektrokimyasal sensörler kendi aralarında 3 gruba ayrılırlar. Bunlar voltametrik sensörler, potansiyometrik sensörler ve potansiyometrik katı elektrotlu gaz sensörleridir (Zhao vd. 2019).

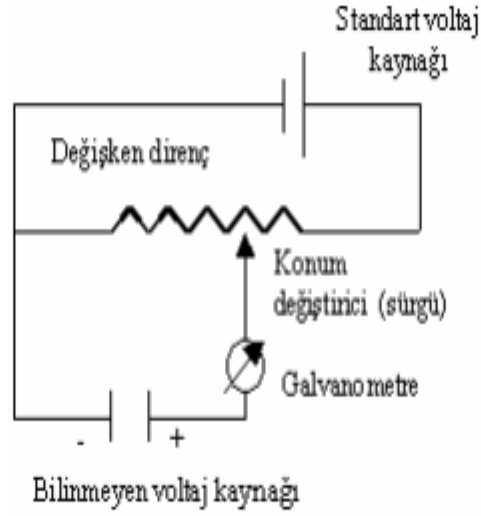
3.2.1. Potansiyometrik sensörler

Potansiyometrik sensörler, aralarında sıfır akım geçen bir elektrokimyasal hücrede referans elektrota kıyasla çalışma elektrotunda bir yük potansiyeli birikimini ölçen sensörlerdir. Bu sensörler analit derişimini esas alarak farklı analit derişimlerinde çalışan ve referans elektrotlar arasındaki potansiyel farkın derişimini analiz ederler. Bunun en sık karşılaşılan sensör tipi, cam pH elektrodu ve Ca gibi iyonların tayini için yaygın olarak kullanılan iyon seçici elektrotlar örnek verilebilir. Potansiyometrik sensörler esas olarak Nernst denklemini esas alırlar (Honeychurch, 2012).

Potansiyometrik sensörler genellikle klinik, çevresel ve gıda numunelerinde iyon derişimini analiz etmek için kullanılmaktadır. Uygulanabilirlikleri nispeten ucuz, hızlı ve kolay ölçüm yeteneklerine sahiptirler. Günümüzde potansiyometrik analizde en çok kullanılan modeli ise katı temaslı iyon seçici elektrotlardır. Sağlam tasarımları yalnızca sıvı değil aynı zamanda katı materyalleri analiz edebilme yeteneğine sahiptirler (Krikstolaityte vd. 2020).

3.3. Potansiyometri

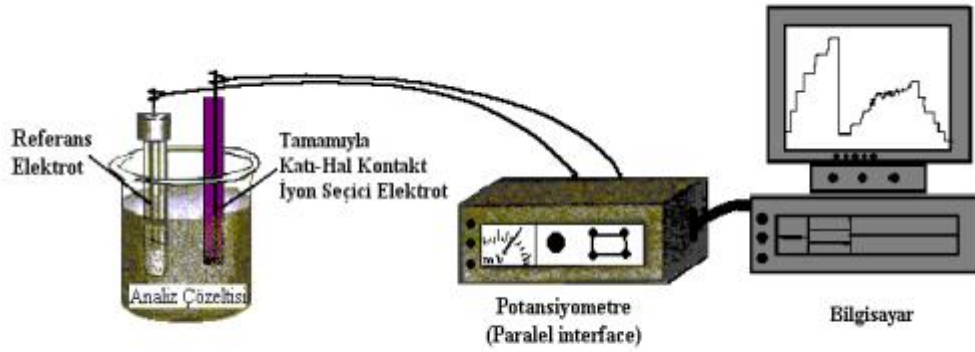
Akımın düşük miktarda geçebildiği veya hemen hemen hiç geçemediği bir sistemde, indikatör elektrodun referans elektroda karşı göstermiş olduğu potansiyelin derişim farklılığına bağlı olarak ölçüldüğü yöntem potansiyometri denilmektedir. Potansiyel ölçümünü prensip edinen yöntemlere ise potansiyometrik yöntemler denilmektedir. Potansiyel ölçümleri için potansiyometre denen cihaz kullanılır çoğunlukla iki tür cihaz tercih edilir. Bunlardan ilki potansiyometredir. Şekil 3.1. 'da temel bir potansiyometrik sistem görülmektedir.



Şekil 3.1. Potansiyometrik bir sistemin şematik gösterimi

Şekil 3.1.'de de görüldüğü gibi değişken direnç yardımıyla standart voltajın bilinen voltajı bilinmeyen voltaja karşı eşitlenir. Bilinen voltaj ve bilinmeyen voltaj eşit olduğunda galvanometreden akım geçişi olmaz. Böylece bilinmeyen voltaj, değişken direncin konumuna bakılarak ölçülebilir (Yolcu,2001).

Potansiyometri, bir voltmetrenin iki terminaline bağlanan ve bir numune çözeltisine daldırılan bir indikatör elektrot ile bir referans elektrot arasındaki potansiyel farkının ,ölçümüne dayanır. Bu ölçüm, elektrotlar arasında ihmal edilebilir akım akışı koşulları altında gerçekleşir. Bu yöntemin ana avantajları, seçicilik ve basitlik ve çalışma prensibidir. Kağıt tabanlı cihazlarda potansiyometrik tekniklerin kullanımı, düşük maliyetli point-of-care POC teşhis cihazlarının üretilmesi için elverişlidir. İyon seçici elektrot olarak bilinen gösterge elektrotundaki potansiyel, iyon seçici bir membranın varlığından dolayı ilgili türlere verdiği yanıtta spesifiktir (Dereco vd. 2020).



Şekil 3.2. Bir potansiyometrik sistemin bileşenleri

Potansiyometrik sistem bir test hücresi (analit çözeltisi), bununla bağlantılı olan indikatör elektrot (değişken potansiyel) ve referans elektrot (sabit potansiyel) ile kararlı bir potansiyometreden oluşur. Bu bileşenlere potansiyometrik hücre elemanları denilmektedir. Şekil 3.2.'de basit bir potansiyometrik sistemin bileşenleri gösterilmiştir. Analit çözeltisine daldırılan indikatör elektrotta, mevcut iyon veya iyonların konsantrasyonuna bağlı olarak bir potansiyel farklılık gözlemlenir. Bu potansiyel değişim iyonların konsantrasyonları ile ilişkilidir (Kemer, 2010).

3.4. Potansiyometrik Cihazlar

Potansiyometrik cihazlarda prensip olarak birikim şarj potansiyeli indikatör elektrotunda ölçülür ve elektrokimyasal tepkimedeki iyon aktivitesi ile ilgili yararlı veriler elde etmek için referans elektrottaki veriler ile karşılaştırılır. Akım sıfırın altında iken veya önemli bir akım geçişi yokken olduğunda bu durum söz konusudur. Bu gibi durumlarda ölçülen potansiyel, numunede bulunan elektroaktif türlerin miktarının ölçüsüdür. Walther Nernst denkleminde, indirgeme potansiyeli analitlerin konsantrasyonları ile şu şekilde ilişkilidir.

$$E = E^0 - \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln(a_{\text{İndirgenme}} / a_{\text{Yükseltgenme}}) \quad (3.1)$$

Denklem (3.1)'de E^0 : standart yarı hücre potansiyelini, R: ideal gaz sabitini, T: hücrenin Kelvin cinsinden sabit sıcaklığını, n: redoks reaksiyonunda değiştirilen elektron sayısını, F: Faraday sabitini ve $a_{\text{İndirgenme}}/a_{\text{Yükseltgenme}}$: indirgenen ve yükseltgenen türlerin aktivite oranlarını ifade etmektedir.

Doğrudan potansiyometri, Nerst denkleminin uygulanmasıyla analit konsantrasyonunun doğrudan ölçümü anlamına gelmektedir. Günümüzde potansiyometrik cihazlar 10^{-8} ile 10^{-11} M iyon konsantrasyon tayin sınırlarında ölçüm yapabilmektedir. Potansiyometrik sensörlerin numuneyi kimyasal olarak etkilemediği göz önüne alındığında, çok düşük konsantrasyonlarda ve son derece düşük hacimli numunelerde ölçüm yapmak için uygun olabilmektedirler (Rezaei ve Irannejad 2019).

3.5. Potansiyometrik Titrasyon

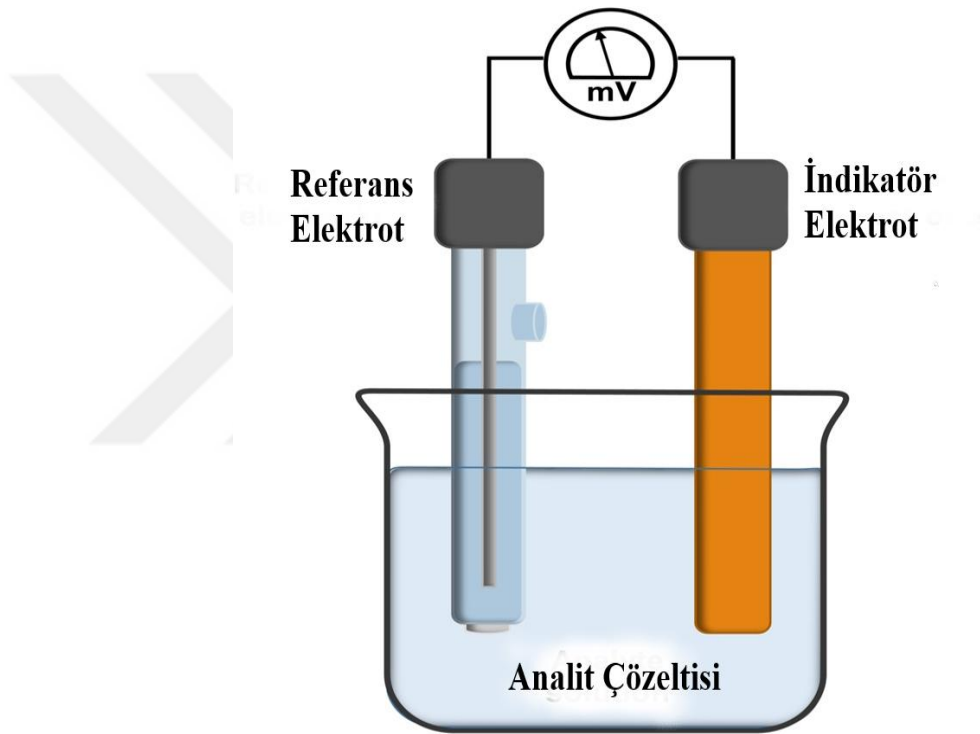
Potansiyometrik yöntem, bir kimyasal titrasyon reaksiyonunda dönüm noktasının elektriksel olarak belirlenmesi için uygun bir yöntemdir. Potansiyometrik titrasyon, titrasyonun dönüm noktasının çalışan bir elektrot kullanılarak belirlendiği kimyasal yöntemdir. Bu yöntemde, potansiyeldeki değişim, bilinen bir konsantrasyonda eklenen titrantın iyi tanımlanmış bir miktarının bir fonksiyonu olarak ifade edilir. Titrasyon cihazları, hemen hemen tüm kimyasal reaksiyonların titrimetrik çalışmalarında düşük maliyetli ve yüksek güvenilirliğe sahip uygun indikatör elektrotların mevcudiyeti nedeniyle günümüzde oldukça fazla tercih edilmektedir. Potansiyometrik titrasyon eğrileri, titrasyonun dönüm noktasının konumu hakkında bilgiler verir iken, eğrilerin şekli ve konumu da titrasyon reaksiyonuna eşlik eden süreçler hakkında bilgi vermektedir (Rezaei ve Irannejad 2019).

3.6. İndikatör Elektrot

Redoks sistemlerinde, bir redoks çiftinin yükseltgenmiş ve indirgenmiş formlarının varlığını veya derişimlerdeki değişikliği algılamak için bir indikatör elektrotu tercih edilir. Genellikle, indikatör elektrot olarak, Pt gibi bir soy metal kullanılır ve hücrenin potansiyeli, bir referans elektrotla karşı belirlenir. Bu hücre tipinde, Pt, elektrokimyasal yarı hücre reaksiyonuna katılmaz, fakat yarı hücre reaksiyonunun bir parçası olan bir elektron toplayıcı olarak görev alır. Bazı maddeler ise sadece elektronları toplamakla

kalmaz, aynı zamanda yarı hücre reaksiyonunda da görev alırlar. Örneğin, bir çinko çubuk $Zn(II)$ konsantrasyonuna, bir bakır çubuk bakır (II) 'ye ve cıva çubuk cıva (II) 'ye karşı etkileşime geçer. Buna benzer farklı birkaç metal de kendi iyonlarına karşı iyon seçici olarak davranış gösterirler (Pietrzyk ve Frank 1979).

Potansiyometri, analit iyonu referans elektrot ve indikatör elektrot ile aynı anda temas halindeyken termodinamik dengede iki arayüz arasındaki potansiyel farkının ölçülmesine dayanan bir analitik bir yöntemdir. Şekil 3.3. tipik bir indikatör elektrotlu ve referans elektrotlu potansiyometrik hücrenin temel gösterimi verilmiştir (Gül vd, 2019).



Şekil 3.3. Tipik bir indikatör elektrotlu ve referans sensörlü potansiyometrik hücre

İndikatör elektrotların farklı çeşitleri mevcuttur. Gümüş, bakır, kurşun, kadmiyum ve cıva gibi çeşitli metaller, tersinir bir elektron alışverişine katılır ve iyonları için indikatör elektrotlar olarak görev yaparlar. Genellikle, soy metaller haricindeki diğer metallerin çoğu, yüzeydeki oksit kaplamaları ve elektron değişimini engelleyen diğer yüzey özellikleri sebebiyle indikatör elektrotlar olarak kullanılmaya uygun değildir. Soy metaller kimyasal olarak inerttir ve yüklü türler veya gazlar içeren yarı hücre reaksiyonları için uygun şekilde elektron toplayıcı olarak görev alabilirler.

Soy metaller içerisinde en çok platin ve altın tercih edilir. Bazı metal ve metallerin katyonları, az çözünür çökelekler oluşturan anyonlar için indikatör elektrotlar olarak görev yapabilirler.

Örneğin, klorür iyonunu tayini için bir gümüş elektrot indikatör elektrot olarak kullanılabilir. Çözelti, az çözünen AgCl ile doyurulduğunda, gümüş tel AgCl ile kaplanır ve aşağıdaki yarı reaksiyon yoluyla Cl^- konsantrasyonuna cevap verir. Denklem 3.2’de bu tepkimenin eşitliği verilmiştir (Pietrzyk ve Frank, 1979).



Potansiyometrik analizler de indikatör elektrotlar üç farklı gruba ayrılır. Birinci grup elektrotlarla aynı metalin iyonlarını içeren bir çözeltiye daldırılmış bir metalden meydana gelir. Bir Bakır(II) çözeltisine daldırılmış bir bakır elektrodu örnek verebiliriz. Bu elektrot sistemleri, ölçülecek iyon veya türlere doğrudan yanıt verirler.



$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Mn}^+} \quad (3.4)$$

Bu sebeble, birincil elektrot reaksiyonu algılanan türleri bünyesinde bulundurur. Bu elektrotlar, türlerin aktivitesinin logaritması için Nernst denklemine göre doğrudan bir cevap verir. Denklem 3.3 ve denlem 3.4’de de bu şekilde olduğu görülmektedir.

İkinci grup olarak sınıflandırılan elektrotlar, metal elektrotun, elektroaktif türlerin az çözünür bir tuzundan ve metal elektrotun metal iyonundan oluşan bir tabaka ile kaplandığı ve bunun sonucunda potansiyometrik etkinin derişimi fonksiyonu olduğu elektrot çeşididir. Bu elektrot grubunu temsil eden gümüş/gümüş-klorür elektrot sistemi, klorür iyonu aktivitesinin logaritması ile doğrudan ilişkili bir potansiyel yanıt verir. Bu durum denklem 3.5 ve denklem 3.6 dikkate alınarak anlaşılabilir.



$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (3.6)$$

Çözünürlük ürünü ile birlikte klorür iyonu derişimi, doğrudan potansiyometrik gümüş elektrot sistemi tarafından ölçülen gümüş iyonunun aktivitesini belirler.

Bir başka elektrot grupları ise üçüncü grup elektrodlardır. Bu grup elektrotlar elektrot-tuz sistemi ile aynı anyonu içeren daha çözünür bir tuz ile dengede olan bir elektroinaktif metal iyonunun aktivitesini belirlemek için kullanılan metalin az çözünür bir tuzu ile doğrudan temas halinde olan metalden meydana gelir.

Örnek verecek olursak katı kalsiyum oksalat ile dengede olan kalsiyum iyonlarının konsantrasyonu gümüş/gümüş oksalat elektrot sistemi kullanılarak belirlenebilir.

Kalsiyum iyonunun derişimi gümüş iyonunun derişimini denetleyen oksalat iyonunun derişimine etki eder, ikincisi potansiyometrik gümüş elektrot sistemi tarafından belirlenir. Bu tip elektroda örnek verecek olur isek elektroaktif olmayan metal iyonlarının EDTA ile potansiyometrik titrasyonu için bir algılama sistemi olarak kullanılan Hg|Hg(II)–EDTA elektrot mekanizmasıdır. Hg(II)–EDTA kompleksinin kararlılık sabiti o kadar yüksektir ki sadece küçük bir kısmı belirlenebilir.

Bu sebeble, kalsiyum iyonu EDTA ile titre edildiğinde, kalsiyum iyonunun konsantrasyonu çözeltideki EDTA anyonunun denge konsantrasyonunu kontrol eder, bu da Hg(II) iyonunun serbest konsantrasyonunu doğrudan belirler.

İkincisi, kalsiyum iyon derişiminin doğrudan bir ölçümünü vermek için bir Hg elektrot sistemi tarafından gözlemlenir. Bu tip bir sistem, EDTA ile orta derecede güçlü kompleksler oluşturan iki değerlikli iyonların çoğu için kullanılabilir. En önemli ve yaygın olarak kullanılan indikatör elektrot sistemlerinden biri, hidronyum iyon aktivitesini belirlemek için kullanılan cam membran elektrot olarak bilinir. 1909'da geliştirilmiş olmasına rağmen, 1930'larda güvenilir elektrometre amplifikatörleri geliştirilinceye kadar önemini korudu. Cam membranın dış yüzeyi iyonik bir çözeltiye maruz bırakıldığında, hidronyum iyonu aktivitesi için bir yanıt, Nernst ifadesine benzer olan Nicholsky denklemi bulunmaktadır. Diğer potansiyometrik elektrot sistemleri, florür, kalsiyum, magnezyum, sodyum, potasyum ve klorür gibi iyon seçici elektrotlar, O₂, CO₂, CO, NO, NO₂ ve SO₂ gibi membranlara dayalı seçici gaz elektrotları ve enzim elektrotları olarak bilinir (Westbroek, 2005).

3.7. Referans Elektrotlar

Referans elektrot, diğer tüm elektrot potansiyellerinin referans alındığı bilinen bir kararlı potansiyeli vardır. Örnek verecek olur isek, standart hidrojen elektrotunun (SHE) standart koşullarda (25 °C, 1 bar basınç ve 1 mol/kg aktiviteye sahip HCl çözeltisi) potansiyeli sıfır olduğu bir sabit değer okunur. Karmaşıklığı sebebi ile çok tercih edilmemektedir.

Ag/AgCl elektrotu, endüstride ve araştırmada kullanılan en basit ve en pratik referans elektrodu olmaktadır. Doymuş bir dolgu çözeltisine daldırılmış AgCl ile kaplanmış Ag metalinden oluşan basit yapısı ve ucuz üretim maliyetleri, onu popüler hale getirmiştir (Shinwari vd. 2010).

3.7.1. İdeal bir referans elektrotun özellikleri

Referans elektrot, yüksek bir değişim akımı yoğunluğuna sahip olmalı, ters çevrilebilir ve polarize edilemez olması gerekmektedir.

Bu özellik sayesinde, elektrot potansiyelini önemli ölçüde değiştirmeden elektrokimyasal reaksiyonlar ve diğer çevresel faktörler nedeniyle elektrot-elektrolit arayüzü arasında yük alışverişine olanak sağlayacaktır. Ek olarak arayüze rastgele yük enjeksiyonunun neden olduğu dalgalanmalara karşı da koruma sağlayacaktır. Elektrot tepkimesi, reaksiyon alanını ve dolayısıyla akımı değiştirmemek için elektrotu harcamamalı veya yüzey alanını hiçbir şekilde farklılaştırmamaktadır.

Referans elektrot ile temas halindeki çözelti doymuş formda olmalıdır. Doymuş bir iç dolgu solüsyonuna sahip olmanın ve bunu harici test solüsyonundan ayırmanın birçok sebebi bulunmaktadır. İlk olarak, çözücünün buharlaşması çözeltinin derişimini ve bundan dolayı elektrot potansiyeline etki etmeyecektir. İkinci olarak, yüksek derişimde reaktantlar daha fazla ve kararlı değişim akımı yoğunluğuna müsaade eder, bu da referans elektrotun içinden akım geçtiğinde potansiyelinin değişmemesini sağlar.

Üçüncü olarak, doymuş bir çözeltinin derişimindeki herhangi bir küçük sapma, kimyasal potansiyelin derişimine logaritmik bağımlılığı sebebiyle elektrokimyasal potansiyeli ve dolayısıyla elektrot potansiyelini büyük ölçüde farklılaştırmaktadır.

Test sıvısı ile doymuş çözelti arasındaki arayüz, her türlü hızlı konvektif karıştırmayı en aza indirecek şekilde oluşturulmalıdır. Bu tür hızlı karıştırma, referans elektrotun ortamını ve test solüsyonunu kirletir, muhtemelen test solüsyonuyla ilgili kimyasal ve biyolojik reaksiyonları etkiler ve referans potansiyelinin yanlış ölçülmesine sebebiyet verir.

Sıvı temas potansiyeli mümkün olan en düşük seviyede olmalı ve zamanla sabit kalmalıdır. Bu genellikle, yüzeyde net dipol momentten kaçınmak için çözücünün aynı olmasını sağlamakla mümkündür. Reaktanların kimyasal potansiyelini değiştirerek veya daha da kötüsü, elektrokimyasal reaksiyona katılarak ve dengeye ulaşmayı olanaksız hale getirerek referans elektrot potansiyelini etkileyebilecek diğer olası kirletici türlerden bertaraf edilmiş olmalıdır.

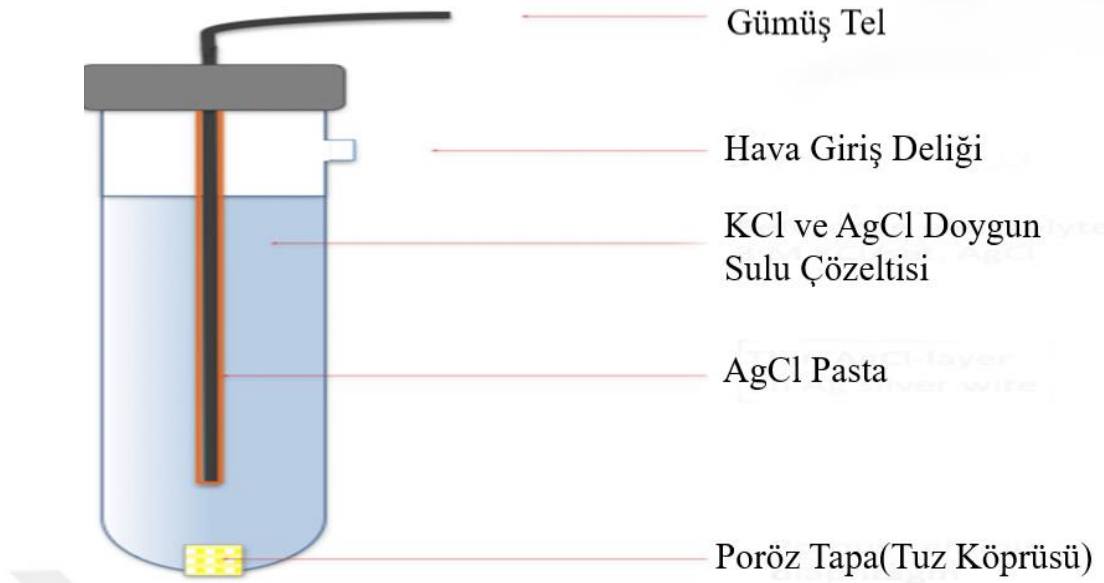
Referans elektrotun tekrarlanabilir özelliğe sahip olmalıdır. Birçok farklı elektrot kusursuz stabiliteye ve düşük kayma özelliği gösterebilir. Fakat üretim prosedürü üzerindeki kontrol sınırlılığı sebebiyle, farklı potansiyeller oluşturmaya neden olur. (Shinwari vd., 2010).

3.7.2. Referans elektrot çeşitleri

3.7.2.1. Ag/AgCl referans elektrot

En çok bilinen ve kullanılan gümüş-gümüş halojenür elektrot çeşidi, gümüş klorürün bulunduğu ve elektrolit olarak potasyum klorürün kullanılması sebebi ile Ag/AgCl olmaktadır. Elektrot da gümüş bir tel mevcuttur. Gümüş tel gümüş klorürle elektroliz tekniği ile kaplanır. Ardından 3,50 M veya doymuş potasyum klorürün (KCl) mevcut olduğu bir çözeltiye konur.

Elektrolit çoğunlukla sıvı-sıvı etkileşiminde iyon değişimine müsaade etmek amacıyla uc tarafında gözenekli bir cam frite bulunan cam tüp içerisindedir (Sophocleous ve Atkinson, 2017). Şekil 3.4.' de Ag/AgCl referans elektrot ve kısımları verilmiştir (Caro, 2020).



Şekil 3.4. Standart Ag/AgCl referans elektrot

Referans elektrotun çalışma prensibi, çözelti ile temas halinde olan elektrot yüzeyindeki eşzamanlı, geri dönüşümlü iki reaksiyona dayanmaktadır. Denklem 3.7 ve denklem 3.8’ de bu denklemler verilmektedir.



Elektrot potansiyeli, klorür derişimleri için bu spesifik elektrot için modifiye edilen Nernst denklemi ile açıklanır. Denklem 3.9’ da bu denklem verilmiştir.

$$E = E^0 - 2,303 \frac{RT}{nF} \log ([\text{Cl}^-]) \quad (3.9)$$

Denklem 3.9’ da E^0 : standart potansiyeli, n : elektrokimyasal tepkimede bulunan elektron sayısını, R : ideal gaz sabitini, T : Kelvin cinsinden mutlak sıcaklığı, F : faraday sabitini, $[\text{Cl}^-]$: klorür iyonlarının molar konsantrasyonunu ifade etmektedir.

Burada elektrot potansiyeli klorür iyonu derişimi ile orantılıdır. $2,303(RT/nF)$ sıcaklığa bağlıdır ve bu sebeble Ag/AgCl elektrodu 25°C sıcaklıkta $-59,16 \text{ mV/pCl'lik}$ standart duyarlılık gösterir.

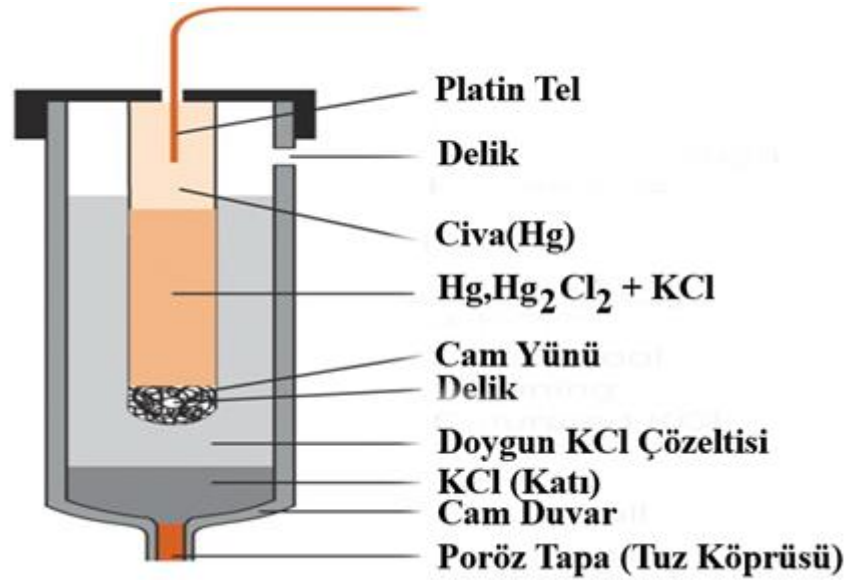
Standart referans elektrot yapısını kaplayan elektrolit, çoğunlukla 3,5 M veya doymuş KCl çözeltisi kullanarak sabit bir $[Cl^-]$ sağlar (Sopocleous ve Atkinson, 2017).

3.7.2.2. Standart Hg/Hg₂Cl₂ referans (kalomel) elektrot (SCE)

Doymuş standart kalomel elektrod (SCE), cıva ve cıva(I) klorür arasındaki tepkimeye dayanan bir referans elektrodudur. Tamamı cam tüp içine alınmış doymuş bir KCl çözeltisi ile temas halinde olan bir cıva klorür macunu (Hg₂Cl₂ kalomel) ile kaplanmış cıvadan oluşur; harici kontak için bir platin tel kullanılır. Denklem 3.10' da cıva klorürün tepkimesi verilmiştir.



Doymuş potasyum klorür (KCl) çözeltisi cıva ve cıva(I) klorür ("kalomel" olarak da bilinir) etkileşim içindedir. Elektrodu diğer elektrotun daldırıldığı çözeltiye bağlamak için bir tuz köprüsü olan gözenekli bir frit kullanılır. Hem Ag | AgCl elektrotu hem de SCE, çok yaygın olarak kullanılan referans elektrot türleridir. Kolayca hazırlanabilirler, maliyeti düşüktür ve kararlılığı yüksektir. Ag/AgCl referans elektrot, toksik olan cıva kullanımından kaçınılması gereken bazı durumlarda kullanılmaktadır. Fakat Ag, AgCl diğer iyonlarla daha fazla reaksiyona girme eğilimindedir. Ag/AgCl'ye dayalı referans sistemler küçük ölçekte üretilbildiğinden, genellikle mikro veya minyatür sistemlerde tercih edilirler (Zhang ve Hoshino, 2019). Şekil 3.5.' de bilindik doygun bir kalomel elektrodu ve kalomel elektroda ait kısımları verilmiştir (Caro,2020).



Şekil 3.5. Doygun bir kalomel elektrodu ve kısımları

3.7.2.3. Standart hidrojen referans elektrot (SHE)

Standart referans hidrojen elektrot (SHE), bir elektrot da potnsiyel ölçümü için çoğunlukla referans elektrot olarak kullanılmaktadır. Teorik olarak düşünüldüğünde oldukça verimli bir elektrot olmaktadır. Sulu çözeltilerde, standart hidrojen elektrotu platinize bir Pt elektrotundan (ağ, levha veya tel şeklinde) ve bir proton (H^+) birim aktivitesine sahip asidik bir çözeltiden meydana gelir; bu çözelti, içinden H_2 (g) belirli bir hızda geçecek şekilde ayarlanır.

İdeal olarak küçük kabarcıklar biçiminde geçirilir, böylece elektrolit çözeltisi hızla gazla doymuş hale getirilmiş olur. Denklem 3.11’de elektrot/elektrolit yüzeyinde kendiliğinden meydana gelir.

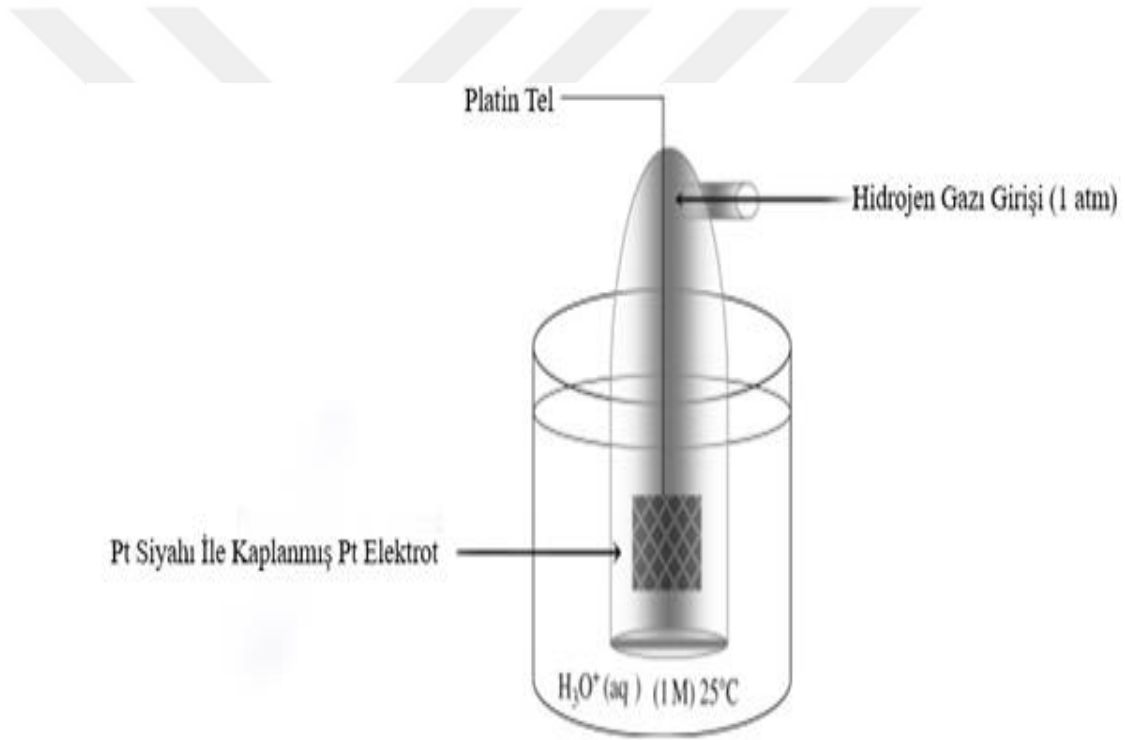


$$E_{H^+/H_2} = E^0_{H^+/H_2} + \frac{RT}{nF} \log \frac{(a_{H^+})^2}{P_{H_2}} \quad (3.12)$$

Denklem 3.12’de H^+ , hidrojen iyonlarının aktivitesidir ve P_{H_2} hidrojen kısmi basıncıdır. E^0 standart potansiyeli, n elektrokimyasal tepkimede bulunan elektron sayısını, R gaz

sabitini, T Kelvin cinsinden mutlak sıcaklığı, F faraday sabitini vermektedir. Bir atmosfer basıncında (P_{H_2}), $a_{H_2} = 1$ olur. $E_{H^+/H_2} = 0,059 \log (a_{H^+})$ elde edilir.

Platin burada önemlidir. Platin dengenin önemli bir ara maddesi olan hidrojenin ayrışmalı adsorbsiyonu kolaylaştırır. Bu elektrodun bazı dezavantajları da mevcuttur. İlki hidrojen elektrotunun tersinirliği oksitleyici bir ortamda bulundurulamaz. İkincisi elektrottan bir akım eksiltirirse, gaz moleküllerinin iyonlaşması sebebiyle elektrot görev olarak anot olur. Ayrıca elektrot oldukça kırılgandır ve ele alınması konusunda hassasiyet gerektirir (Jerkiewicz, 2020). Şekil 3.6.'da standart hidrojen referans elektrodunun temel yapısı ve kısımları verilmiştir (Button, 2015).



Şekil 3.6. Standart hidrojen referans elektrodunun temel yapısı

3.8. İyon-Seçici Elektrotlar

İyon-seçici elektrotları (ISE), sinyalleri çözeltideki iyonlara bağlı olan ve belirli iyonik türler için belirli seviyede seçicilik gösteren elektroanalitik sensörler olarak tanımlayabiliriz. Standart iyon-seçici elektrotların çalışma prensibi olarak, sıfır net akımda tek bir membran geriliminin doğrudan ölçülmesi prensibi söz konusudur. İyon-

seçici elektrotlar iki veya daha fazla membran içeren elektrotları, oldukça spesifik biyokimyasal sistemleri ve yarı iletken sensörleri bulundururlar. Böylece algılanan kimyasal türlerin aralığı, çeşitli iyonik olmayan bileşikler ve bazı gazlar olmak üzere geniş bir yelpazeye sahiptirler (Stulik, 2005).

İyon seçici elektrot potansiyometri ilkesini benimseyen bir elektrokimyasal sensör veya standart bir elektroda karşı sıfıra yakın akımda hücre potansiyelinin bulunmasına dayanır. Bu şartlar altında iyon seçici elektrot ve çözelti arayüzündeki sınır potansiyeli, elektrokimyasal termodinamik yasalar tarafından yönetilir ve Nernst denklemi ile uyumludur. Nerst denklemi ile uyum sağlamak için gündelik hayattaki en mükemmel potansiyometreler 10^4 dan büyük bir empedansa sahiptirler. 10^3 'den fazla bir giriş empedansı ve ilgili dakika akımlarını ölçmek için elektrometre de ideal bir yükselteç bulunması gerekir (Marco ve Clarke, 2009).

İyon seçici elektrot, galvanik hücre prensibine göre çalışmaktadır. Referans elektrot, iyon seçici membran ve voltmetreden meydana gelir. İyonların membranın seçici bölgelerine seçici olarak bağlanması yolu ile yüksek derişimli bir alandan düşük derişimli bir alana iletimi potansiyel bir fark oluşturur. Bu potansiyel, sabit bir potansiyele sahip kararlı bir referans elektroda göre analiz edilir ve net bir yük hesaplanır. Elektrot ve membran arasındaki potansiyel farkı, çözeltideki spesifik iyonunun aktivesi ile ilişkilidir. Ölçülen net yükün kuvveti, seçilen iyonun derişimi ile doğru orantılı bir davranış sergiler. Elektrik potansiyeli doğrudan yollarla, standart eklemelerle ve titrasyonlar ile analiz edilebilir. Genellikle doğrudan kalibrasyon ile analiz edilirler (Yan vd. 2016).

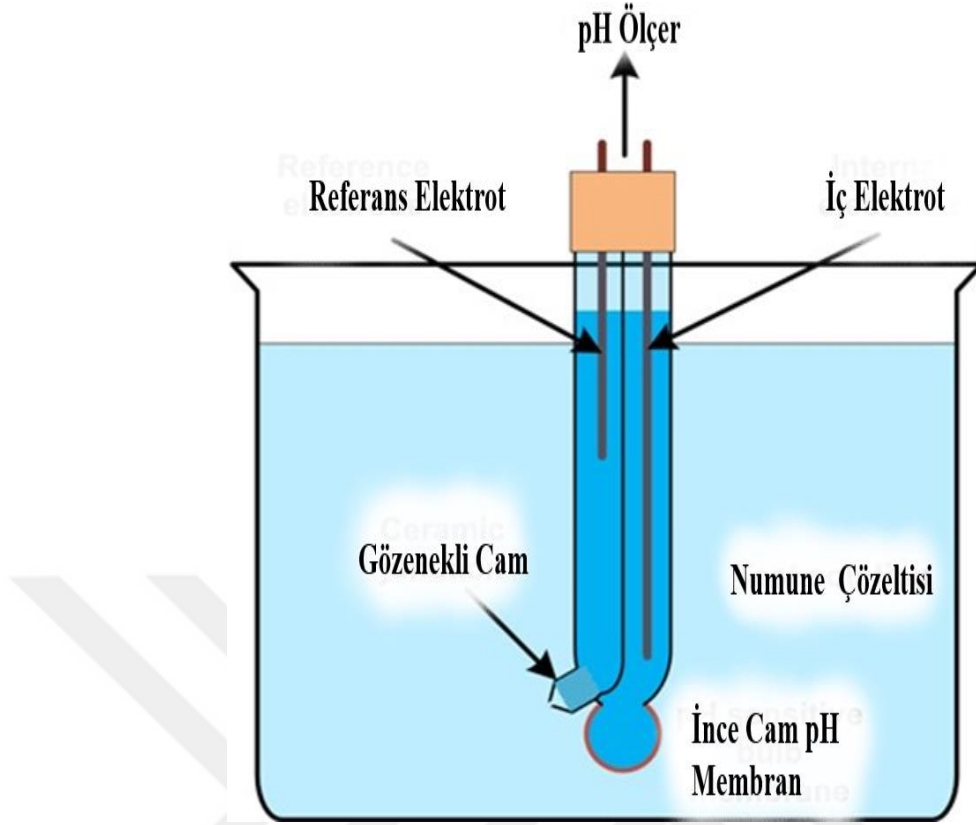
Yapı ve çalışma özelliği bakımından farklı 5 tip iyon seçici elektrot vardır. Bunlar:

- Cam gövde sensörü
- Katı-hal (kristal membran sensörü)
- Sıvı iyon değişimi (polimer membran) sensörü
- Gaz algılama tipi sensör
- Enzim tipi sensör

3.8.1. Cam elektrot

Cam gövde elektrodları camsı kristal olmayan bir katı membran içeren membran elektrodları olarak tanımlanır. Bu materyal oldukça fazla soğutulmuş sıvı formdadır ve tipik olarak yüksek derişimde lityum oksit veya sodyum oksit bazen de ikisine birden içeren diğer metal oksitlerle katkılandırılmış silikon oksit ağına dayanmaktadır. Alkali metal iyonları katı formda olan SiO_2 ağını etkin bir biçimde açarak önemli iyon hareketliliğine sahip nano ölçekli kanallar meydana getirirler. Bununla birlikte, cam bu mobil alkali metal iyonları için seçici özellikte değildir. Su ile teması halinde camın dış yüzeyinin hidratlandığı ve böylece alkali metal iyonlarının niceliksel olarak hidrojen iyonları değişim içinde olduğu daha zayıf bir ağ oluşturmaktadır. pH tepkisine sebep olan bu hidratlı katmanlardır. Bu sebeble pH cam elektrodları hidratlı biçimde bekletilmeli ve KCl solüsyonunda muhafaza edilmelidir. Bu aynı zamanda sıvı bağlantı noktasındaki referans elementten kaynaklanmış gümüş klorürün çökmesini engeller. Uzun süre kullanılmış elektrotlar bünyelerinde aşırı hidratlı katmanlar bulundurlar. Cam yüzeyi bu hidratlı katmanlardan arındırmak için hidroflorik asit kullanılabilir. Ph cam problemlerin en zorlu tarafı ise sıvı bağlantısı tıkanmaya veya kirlenmeye mehillidir (Bakker, 2019).

Şekil 3.7’de numune çözeltisi içerisinde standart bir cam elektrot ve kısımları gösterilmiştir. Numune çözeltisine daldırılmış cam elektrot da pH ölçer, iç elektrot, referans elektrot, gözenekli cam, ince cam pH membran bulunmaktadır. Cam gövde elektrodu pH elektrot olarak da bilinmektedir. Bunun sebebi pH membran ve pH ölçerin bu elektrot da kullanılmasıdır (Shinwari vd, 2010).

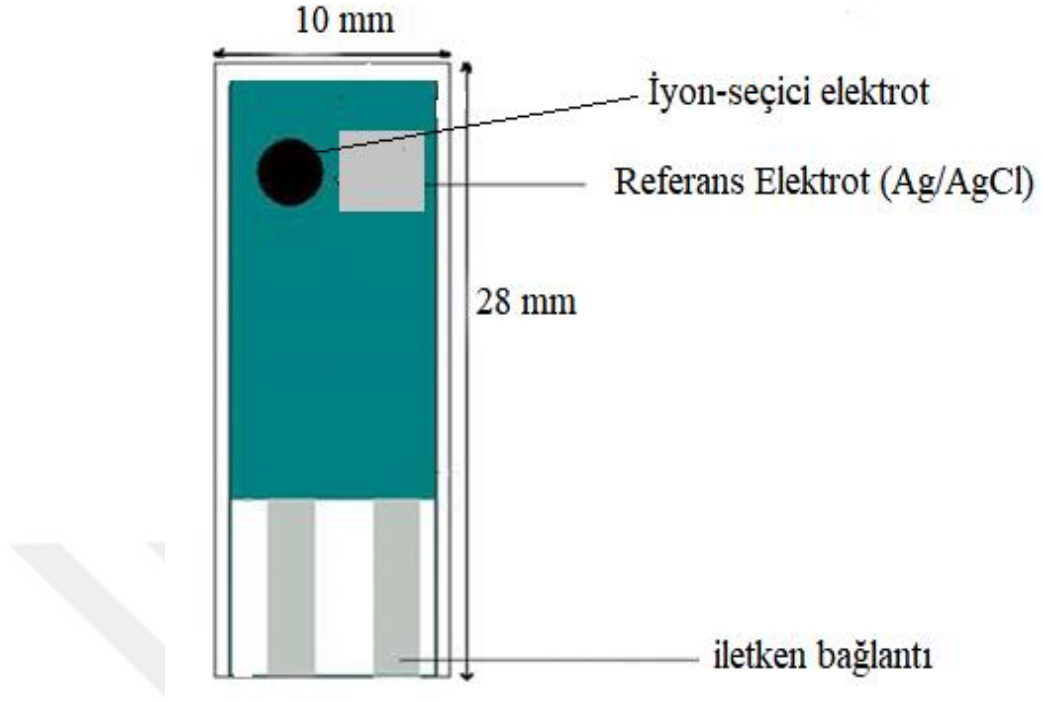


Şekil 3.7. Numune çözeltisi içinde cam elektrot ve kısımları

3.8.2. Katı-hal (kristal membran) elektrotlar

Bu tip elektrotlarda membran, aktif maddenin tek bir kristalinden veya sıkıştırılmış bir diskinden meydana gelir. Standartın elektrot potansiyeli katı, parlak bir kristal membran boyunca ölçülür. Bu elektrotlarda membran, aktif maddenin tek bir kristalinden veya sıkıştırılmış bir diskinden meydana gelir. Membran, referans solüsyonunu ölçülen solüsyondan ayırır. Membran, katı metal bağlantılı bir destek ile kapatılmaktadır. Florür iyonlarına seçici bir katı-hal elektrodu, bir lantan florür membranı kullanılır. Sülfür iyonları için sülfür iyonlarına seçici olan bir gümüş sülfür membranı kullanılır. Ayrıca klor iyonları ölçümü için elektrotlarda bulunmaktadır (Micheli vd. 2012).

Şekil 3.8' de katı-hal düzlemsel elektrot yapısı ve kısımları verilmiştir. Burada polimer matrisi, yardımcı elektrot, çalışma elektrodu, referans elektrot (AgCl/Ag), numuneye temas eden bölümden oluşmaktadır (Shvedene vd, 2019).

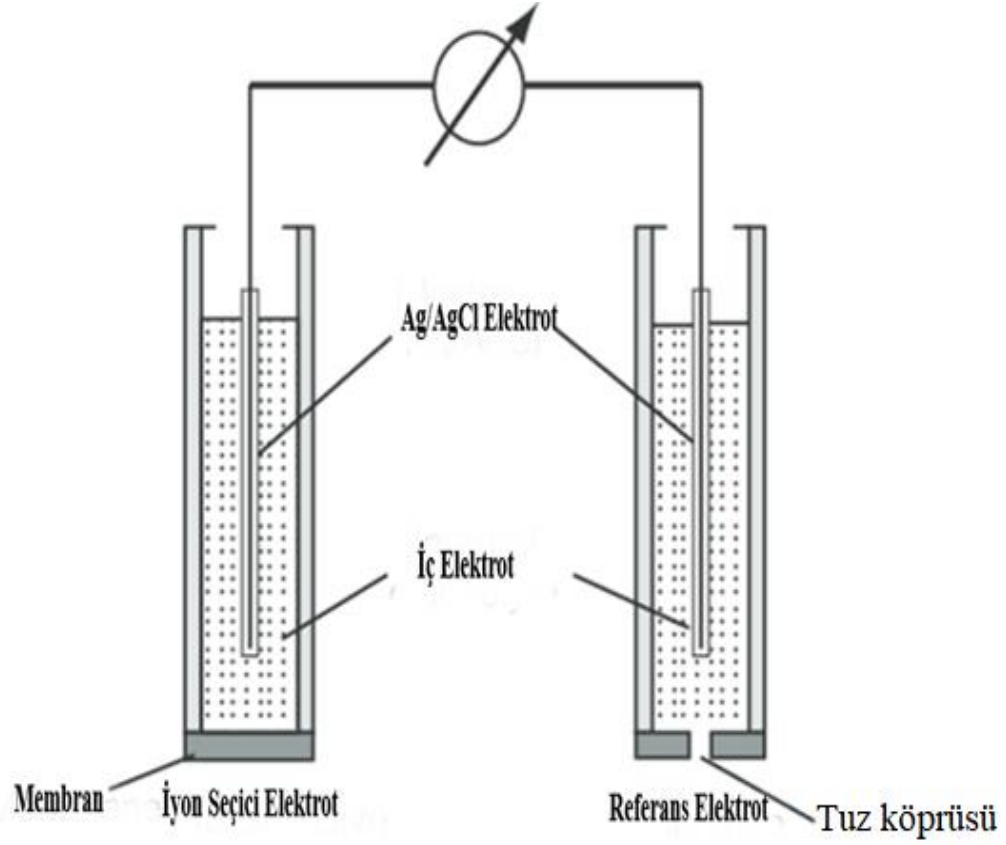


Şekil 3.8. Katı-hal düzlemsel sensör yapısı kısımları

3.8.3. Sıvı iyon değişimli (polimer membran) elektrotlar

Bu elektrotlar, seçici bir iyon değiştirici bulunduran polimerik bir membrana sahiptirler. Membran hidrofobiktir ve su ile etkileşime girmez. En yaygın bulunan cinsi plastikleştirilmiş poli vinil klorürdür. Membranlara hidrofobik iyon katılarak seçici ve geri dönüşümlü membranlar elde edilir. Çözeltilerin elektrot potansiyeli, iyon değişim materyali üzerindeki etkisi yardımı ile belirlenir. Bu tip elektrot karmaşık özellikleri sebebi ile daha fazla kirliliğe maruz kalırlar (Micheli vd. 2012).

Şekil 3.9.' da tipik bir yapıda sıvı iyon değişimi (polimer membran) elektrodu ve kısımları verilmiştir. Bu kısımlar iç elektrot, Ag/AgCl elektrot, iyon seçici elektrot, membran, referans elektrot ve sıvı girişinin gerçekleştiği bölümden oluşmaktadır. (Kuang vd, 2012).



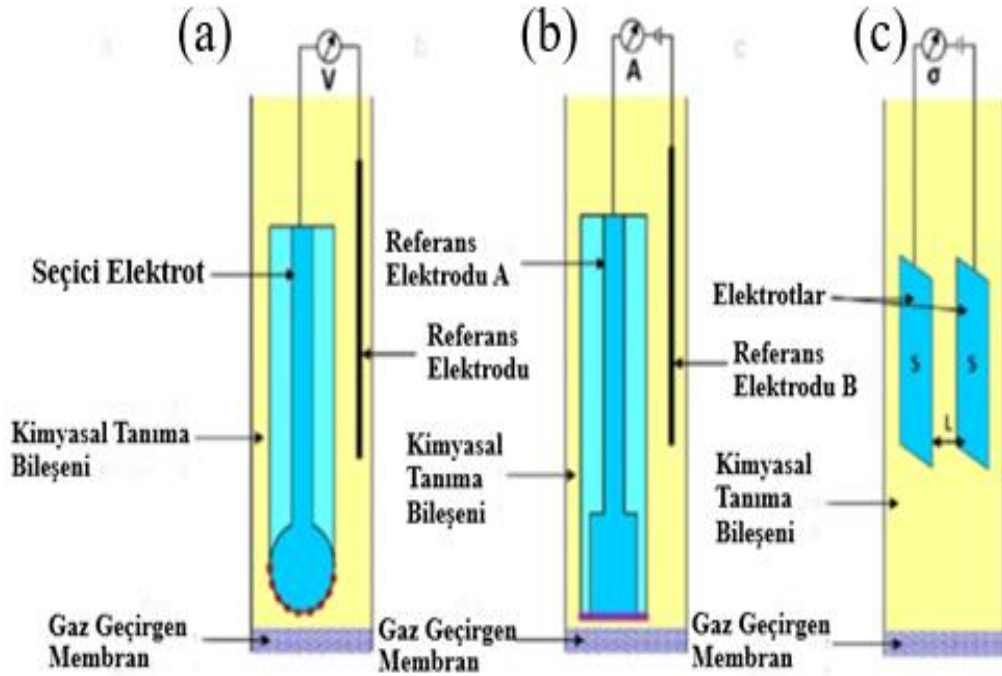
Şekil 3.9. Tipik sıvı iyon değişimi (polimer membran) elektrodu

3.8.4. Gaz algılama tipi elektrot

Gaz algılama tipi elektrot da, bir numuneyi ve bir doldurma solüsyonunu ayıran bir membran kullanılır. Gaz solüsyondan membrana nüfüs eder ve doldurma solüsyonunun pH'ını değiştirir. Bu Ph'daki değişiklik derişimi ile doğru orantılıdır. Bu analit gazının kantitatif bir ölçümünü verir. Sensörle temas eden hedef gaz molekülleri, önce aynı zamanda toza karşı koruma görevi gören bir yoğunlaşma önleyici membrandan hareket ederler. Daha sonra gaz molekülleri, bir kapiler içinden, potansiyel olarak bir sonraki filtreden ve daha sonra da hidrofobik bir membrandan geçerek algılama elektrodunun yüzey yapısına geçerler. Burada moleküller aktif katalitik bölgelerde hemen oksitlenir veya indirgenir, sonuç olarak elektronlar üretir veya tüketir ve böylece bir elektrik akımı meydana getirir. Bu yaklaşımla sensöre giren gaz moleküllerinin miktarının kılcal damarlardan difüzyonla sınırlı olduğuna dikkat etmek gerekir.

Yolun optimize edilmesiyle istenilen ölçüm aralığına uygun olarak yeterli bir elektrik sinyali elde edilir (Vogt, 2011).

Gaz algılama tipi elektrotları voltaj ölçümü için potansiyometrik sensör, akım ölçümü için amperometrik sensör ve iletkenlik ölçümü için kondüktometrik sensör kullanılmak üzere 3 çeşidi vardır. Şekil 3.10’ da 3 tip gaz algılama özelliğine sahip elektrot ve kısımları verilmiştir. Verilen bu kısımlar da ölçümün farklı olması ile beraber elektrodun kısımları değişkenlik göstermektedir (Jin vd, 2018).



Şekil 3.10. Üç tip membran temelli (bazlı) elektrokimyasal gaz elektrodunun şematik diyagramları (a) Potansiyometrik elektrot, (b) Amperometrik elektrot, (c) Kondüktometrik elektrot

3.9. Bakır İyonu ve Kompozit Sensörler

Bakır, kimyasal simgesi Cu olan, saf haliyle, mükemmel bir ısı ve elektrik iletkenliği olan, yüksek esneklik, eğilip bükülebilirlik ve dövülebilirliğe sahip kırmızımsı kahverengiye yakın rengi ile metalik özelliğe sahip bir elementtir.

Atom kütlesi 63,54, atom numarası 29, yoğunluğu 8,94 g/cm³ olan bir elementtir. Doğada bol miktarda bulunmaktadır. Pratikte çözünebilir özellikte değildir. Erime noktası 1083 °C ve kaynama noktası 2595 °C'dir. İki kararlı ⁶³Cu ve ⁶⁵Cu izotopları bulunmaktadır. Sırasıyla doğada bulunma yüzdeleri ise %69,2 ve %30,8'dir. Bakır 0, 1+, 2+, 3+ iyon değerliklerini alabilmektedir. Bakırın nötral hali çok kararludur fakat sülfürik ve nitrik asitte çözünürdür. Bakır iyonu oksitleyici ortamlarda kararsız bir yapıya sahiptir.

Hidrofobik ve oksitleyici ortamlarda en bol bulunan iyon hali Cu²⁺'dir ve çoğu ortamda bu formu kararludur. Cu³⁺ formu ise kararsız bir yapıya sahiptir ve ihmal edilebilir bir biyolojik özelliği vardır (Moller ve Aaseth, 2022).

4. MATERİYAL ve YÖNTEM

4.1. Kullanılan Kimyasallar

Kurşun(II) sülfür (% 99,9, metal basis), grafit, çok duvarlı karbon nanotüp ve parafin yağı, Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından temin edildi. Çalışma boyunca kullanılan standart katyon çözeltilerin hazırlanmasında ilgili katyonun analitik saflıktaki nitrat tuzları kullanıldı. Titrasyonlardaki EDTA çözeltileri Sigma-Aldrich firmasından temin edilen EDTA'nın disodyum tuzu, $\text{Na}_2\text{EDTA} \times 2\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak hazırlandı. Yine tüm sulu çözeltilerin hazırlanmasında deiyonize su (18,3 MΩ) kullanıldı.

4.2. Kullanılan Cihazlar

Human Corporation Zeener Power II (Kore) marka saf su sistemi ihtiyaç duyulan deiyonize suyun üretiminde kullanıldı. Çalışma boyunca ihtiyaç duyulan pH ölçümleri masa üstü tip Thermo Fisher Scientific (ABD) Orion Star A215 marka pH ölçüm cihazıyla gerçekleştirildi. Tüm potansiyometrik ölçümler, bir bilgisayar yazılımı aracılığıyla kontrol edilebilen, laboratuvar üretimi potansiyometrik sistem kullanılarak gerçekleştirildi. Potansiyometrik ölçümlerde Gamry (ABD) marka doymuş Ag/AgCl referans elektrot kullanıldı.

4.3. Standart Çözeltilerin Hazırlanması

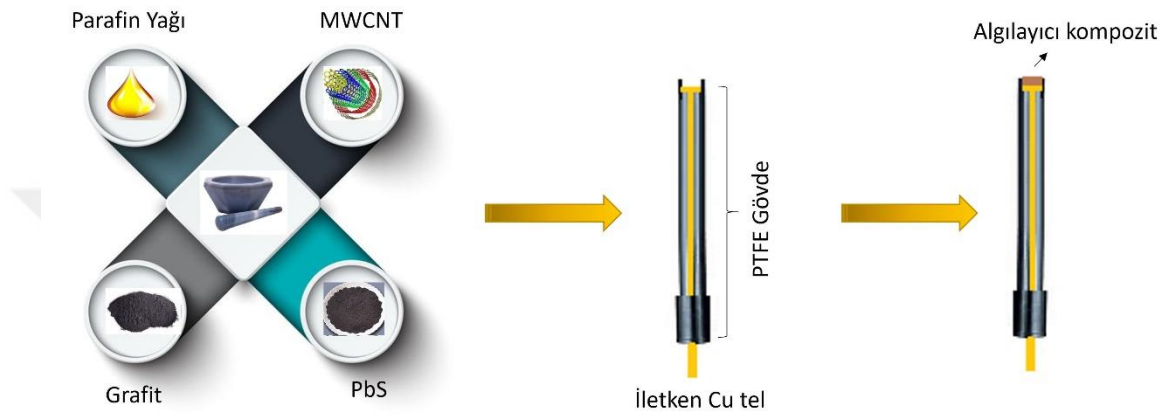
Çalışmada kullanılan standart katyon çözeltileri şu şekilde hazırlandı;

İlk olarak, her bir katyonun 0,1 M konsantrasyona sahip standart stok çözeltisi deiyonize su kullanılarak hazırlandı. Daha sonra test edilecek katyon türlerinin çalışmada ihtiyaç duyulan daha seyreltik standart çözeltileri, ilgili katyonun 0,1 M'lık stok çözeltisinin deiyonize su ile uygun biçimde seyreltilmesi ile elde edildi.

4.4. Elektrotların Hazırlanması

Tez çalışmasında mikro boyutlara sahip PbS partikülleri bütünüyle katı-hal kompozit bakır(II)-seçici sensörlerin geliştirilmesinde elektroaktif iyonofor madde olarak kullanıldı. Bunun için, algılayıcı olarak elektrot ucuna baskı (presleme) ile oluşturulan

kompozit malzeme, farklı oranlarda grafit, MWCNT, PbS, parafin yağı bileşenlerinin bir araya getirilip iyice karıştırılmasıyla elde edildi. Elde edilen karışım içerisinde bakır tel geçirilmiş yalıtkan bir PTFE borunun bir ucundan doldurularak preslendi. Bakır telin açıkta kalan diğer ucu da elektriksel iletimi sağlamak üzere potansiyometrik sisteme bağlandı. Elektrodun hazırlanma basamakları ve genel yapısı aşağıda Şekil 4.1’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Katı-hal kompozit elektrotun hazırlanışı

4.5. Elektrotların Şartlandırılması

Şartlandırma çözeltisinin belirlenmesi çalışmalarıyla 10^{-2} M standart NaNO_3 çözeltisi içerisinde 3 saat boyunca şartlandırmanın uygun olduğu bulunmuştur. Elektrot 10^{-2} M standart NaNO_3 çözeltisi içerisinde 3 saat boyunca bekletilerek şartlandırıldı ve ölçüme hazır hale getirildi. Ölçüm alınmadığı zamanlarda hazırlanan elektrotlar laboratuvar koşullarında karanlık bir ortamda kuru olarak saklandı. Ölçme işlemine başlamadan önce her defasında elektrotlar en az bir saat boyunca şartlandırma çözeltisinde ön şartlandırılmaya tabi tutuldu. Elektrodun potansiyometrik performansı düştüğünde, elektrot yüzeyinden neşterle ince bir kesit alınarak tekrar yeni bir yüzey oluşturuldu. Kesit alındıktan sonra elektroda yeni hazırlanmış elektrotlara uygulanan koşullandırma işlemlerinin aynısı uygulanarak elektrot ölçüme hazır hale getirildi.

5. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

5.1. Algılayıcı Kompozitin Optimizasyon Çalışmaları

Bütün potansiyometrik sensör tiplerinde olduğu gibi potansiyometrik bütünüyle katı-hal kompozit elektrotlarda da algılayıcı yapısında kullanılan bileşenler ve bu bileşenlerin algılayıcı yapısındaki oranları elektrodun potansiyometrik performans özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bu bakımdan maksimum performans sergileyen elektrot bileşiminin belirlenmesi için detaylı bir optimizasyon çalışmasının yapılması elzemdir. Bu bağlamda en iyi potansiyometrik performans özelliklerini sergileyen algılayıcı kompozit bileşimini tespit etmek amacıyla Tablo 5.1’de verilen farklı kompozit bileşenleri ve oranlarından oluşan bir seri kompozisyon kullanılarak potansiyometrik elektrotlar hazırlandı.

Tablo 5.1. Optimizasyon çalışmalarında kullanılan kompozit bileşimleri

Bileşim No	Kompozit Bileşimi, % (a/a)					
	PbS	Grafit	Parafin Yağı	o-NPOE	MWCNT	İyonikleştirici (NaTPB)
1	2	68	20	-	10	-
2	4	66	20	-	10	-
3	7	63	20	-	10	-
4	10	60	20	-	10	-
5	2	68	-	20	10	-
6	4	66	-	20	10	-
7	7	63	-	20	10	-
8	10	60	-	20	10	-
9	-	70	20	-	10	-
10	10	70	20	-	-	-
11	10	58	20	-	10	2
12	10	55	20	-	10	5
13	10	58	-	20	10	2
14	10	55	-	20	10	5

Tablo 5.1'deki kompozisyonlara sahip kompozitlerden üretilen elektrotların bazı potansiyometrik performans özellikleri (eğim, tayin sınırı, doğrusal çalışma aralığı, ve kalibrasyon doğrusu için R^2 değeri) karşılaştırıldı. Çalışılan kompozisyonlara ait potansiyometrik performans özellikleri ise Tablo 5.2'de toplu olarak verilmiştir.

Tablo 5.2. Optimizasyon çalışmalarında incelenen kompozit bileşimlerinde hazırlanan elektrotların bazı potansiyometrik performans özellikleri

Bileşim No	Doğrusal Çalışma Aralığı, M	Gözlenebilme Sınırı, M	Eğim, (mV/her onkat konsantrasyon değişimi)	R^2
1	$1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-6}$	16,03	0,9976
2	$1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-6}$	20,2	0,9952
3	$1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-2}$	$8,0 \times 10^{-7}$	22,8	0,9725
4	$1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-7}$	30,2	0,9992
5	$5,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-7}$	26,8	0,9923
6	$1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-6}$	30,2	0,9872
7	$1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-6}$	36,3	0,9925
8	$1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-2}$	$7,0 \times 10^{-7}$	39,4	0,9925
9	$1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-7}$	19,5	0,9920
10	$1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^{-6}$	32,7	0,9960
11	$1,0 \times 10^{-7}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^{-7}$	41,3	0,9936
12	$1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	$5,0 \times 10^{-6}$	50,4	0,9977
13	$1,0 \times 10^{-7}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^{-7}$	26,4	0,9842
14	$1,0 \times 10^{-4}$ - $1,0 \times 10^{-2}$	$8,0 \times 10^{-5}$	37,0	0,9913

Tablo 5.1'de görüldüğü gibi tüm kompozisyonlarda sabit olarak %10 oranında MWCNT kullanılmıştır. Karbon nanotüpler, yüksek en-boy oranına sahip düzenli yapıları, ultra hafiflikleri, yüksek mekanik dayanımları, yüksek elektrik iletkenlikleri, yüksek termal iletkenlikleri, metalik veya yarı-metalik davranışları ve yüksek yüzey alanına sahip olmaları gibi eşsiz fizikokimyasal özelliklerinden dolayı birçok alanda yaygın bir uygulama alanına sahiptirler (Ajayan, 1999).

Son zamanlarda karbon pasta elektrotların yapılarında da karbon nanotüpler (CNT'ler) sağladığı bir takım avantajlardan dolayı kullanılmaya başlanmıştır (Rezaei & Damiri,

2008; Siswana vd. 2008; Li vd. 2008). Bu nedenlerden dolayı bu çalışmada çalışılan kompozisyonlara MWCNT'ler de dâhil edilmiştir. % 10 oranının seçilmesinin nedeni ise literatürde yaygın olarak kütlece % 5-10 oranlarında kullanılıyor olmasındandır.

Membran optimizasyonunda ilk incelenen parametre, kompozit malzemenin yapısında elektroaktif madde olarak kullanılan PbS oranı olarak seçilmiştir. Bu nedenle PbS oranı kütlece % 2,0-10,0 arasında değişen, diğer bileşenler bakımından hemen hemen aynı orana sahip kompozitler hazırlanarak, bu kompozitlerden elektrotlar hazırlandı (Bileşim 1-4). Tabloda bu bileşime sahip elektrotların performans özellikleri karşılaştırıldığında 4 no'lu kompozit bileşimi kullanılarak hazırlanan elektrodun performans özelliklerinin diğer üç bileşimde hazırlanan elektrotlardan daha iyi olduğu görülmektedir. Bu nedenle 4 no'lu bileşimde kullanılan kütlece %10 oranı PbS açısından optimum bileşim %'si olarak seçilerek diğer bileşenlerin optimizasyon çalışmalarına devam edildi.

Optimizasyon çalışmalarının ikinci aşamasında da elektrodun performans özelliklerine kompozit yapısında bağlayıcı olarak parafin yağının mı, yoksa aynı zamanda PVC membran tip elektrotların yapısında plastikleştirici olarak da kullanılan o-NPOE'in mi kullanımının iyileştirici bir etkide bulunduğu araştırıldı. Bu amaçla Bileşim1-4'le aynı bileşimlere sahip fakat parafin yağı yerine o-NPOE'in kullanıldığı 4 yeni bileşimde kompozit malzemeler (Bileşim 5-8) hazırlandı ve elektrot üretiminde kullanıldı. Bu bileşimlerde hazırlanan elektrotların tablodaki potansiyometrik performans özellikleri incelendiğinde bu bileşimlerin 4 no'lu bileşimin potansiyometrik performans özelliklerinden daha elverişsiz olduğu ve o-NPOE'in bağlayıcı olarak kullanılmasının elektrodun performans özelliklerine iyileştirici bir katkıda bulunmadığı anlaşıldı. Bu nedenle optimizasyon çalışmalarının sonraki aşamalarında bağlayıcı olarak o-NPOE yerine parafin yağı tercih edildi.

İlk 8 bileşimde hazırlanan elektrotlardan potansiyometrik performans özellikleri en iyi görülen bileşim 4'de bu özelliklerin elektroaktif madde olarak kullanılan PbS'den kaynaklandığını teyit etmek için, bileşim 9'da PbS içermeyen ve kompozisyonu bileşim 4'e benzeyen kompozit kullanılarak yeni bir elektrot hazırlandı ve potansiyometrik özellikleri incelendi. Tablo 5.1. ve 5.2.'den de görüldüğü gibi PbS'nin kompozit yapısında kullanılmamasının elektrodun beklenen Nernst davranışından hayli uzakta bir davranış (19,5 mV/her onkat'lık konsantrasyon değişimi) sergilemesine yol açtığı

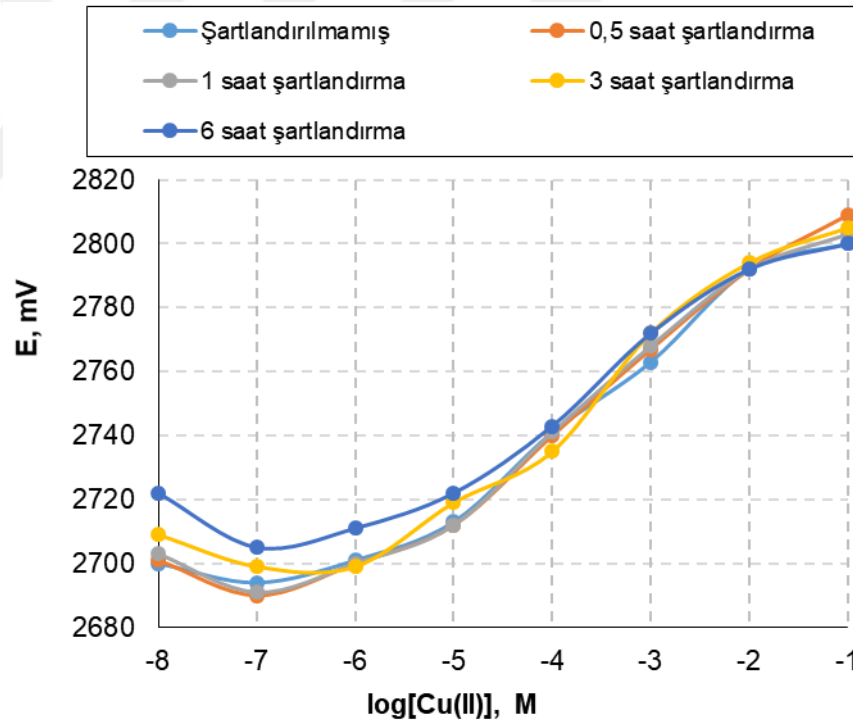
görülmektedir. Kompozit yapısında PbS'nin varlığı elektrodun duyarlılığını artırıcı bir etkiyle Nernst davranışına yakın bir davranışın ortaya çıkmasına yol açmaktadır. Benzer şekilde, elektrodun davranışına MWCNT kullanımının önemli bir katkı sağlayıp sağlamadığını anlamak için bileşim 4'e benzer şekilde hazırlanmış olup yapısında MWCNT içermeyen yeni bir bileşim (Bileşim10) kullanılarak hazırlanan elektrodun performans özellikleri irdelendi. Tablo 5.2.'deki değerler göz önüne alındığında, 10 nolu bileşim kullanılarak hazırlanan elektrodun performans özelliklerinden tayin sınırının yine 4 nolu bileşimle hazırlanan elektrod ile karşılaştırıldığında bir hayli yüksek olduğu görülmektedir. Bu verilerden hareketle MWCNT kullanımının elektrodun tayin sınırının düşürdüğünü söylemek mümkündür.

Son olarak o-NPOE veya Parafin yağı dağıtıcıları kullanıldığında iyonik katkı maddesinin elektrot performansı üzerine etkisi incelenmiştir. Hem o-NPOE kullanılarak hem de parafin yağı kullanılarak hazırlanan elektrotların performansının artan iyonik katkı maddesi oranıyla tayin sınırı, doğrusal çalışma aralığı ve Nernst davranışı yönünden kötüleştiği görülmektedir. İyonik katkı maddesinin hem o-NPOE hemde parafin yağı kullanılarak hazırlanan elektrotlarda % 2 oranında kullanımı (Bileşim 11 ve Bileşim 13) elektrodun doğrusal çalışma aralığı ve tayin sınırında bir miktar iyileşmeye yol açsa bile yine de 4 nolu bileşime göre Nernst davranışından oldukça sapan eğim değerleri sergilediği görülmüştür. Yine iyonik katkı maddesinin bileşime eklenmesinin elektrodun seçiciliğinde önemli düşüşlere yol açtığı (özellikle Na^+ ve K^+ iyonlarına karşı) yapılan ön denemelerde gözlemlenmiştir. Elde edilen bu bulgular ışığında, çalışılan kompozisyonlar içerisinde elektrot hazırlamada kullanılacak en uygun kompozit bileşiminin 4 nolu bileşim olduğuna karar verilmiştir. Çalışmanın bundan sonraki kısmında Bileşim 4 kullanılarak hazırlanan elektrodun potansiyometrik performans özellikleri detaylı olarak incelenmiştir.

5.2. Geliştirilen Bütünüyle Katı-Hal Kompozit Bakır(II)-Seçici Elektrodun Potansiyometrik Performans Özellikleri

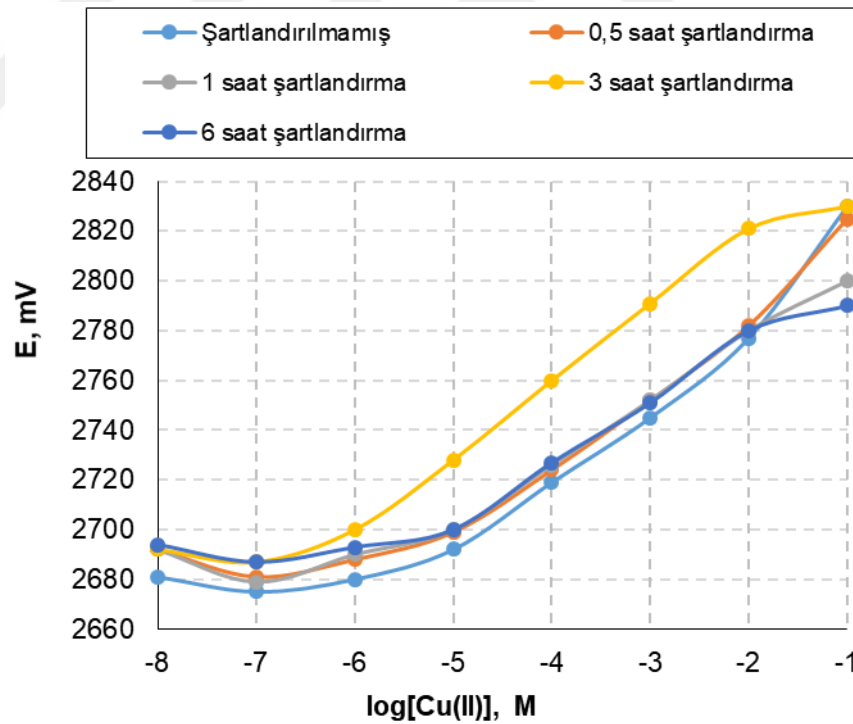
5.2.1. Şartlandırma çözeltisinin seçimi

İyi bilindiği gibi potansiyometrik elektrotları ölçüme hazır hale getirilmeden önce sinyal stabilitesinin ve tekrarlanabilirliğinin iyi olması için çoğunlukla uygun şartlandırma çözeltisi içerisinde belli bir süre şartlandırılırlar ve çoğunlukla bu şartlandırma çözeltisi elektrodun seçici olduğu ana iyonun belli bir konsantrasyondaki çözeltisi olur. Bu noktadan hareketle geliştirilen bütünüyle katı-hal kompozit bakır(II)-seçici sensörü ilk olarak 10^{-2} M Cu(II) çözeltisinde belirli sürelerde şartlandırıp, bu sürelerin sonunda oluşturulan kalibrasyon eğrilerini kullanarak elektrot davranışlarını karşılaştırdık. Şekil 5.1.'de farklı sürelerde 10^{-2} M Cu(II) çözeltisinde şartlandırılan elektrodun potansiyometrik davranışları görülmektedir.



Şekil 5.1. Şartlandırma çözeltisi olarak $1,01,0 \times 10^{-2}$ M Cu(II) çözeltisi kullanıldığında geliştirilen bütünüyle katı-hal kompozit bakır(II)-seçici potansiyometrik elektrodun şartlandırma süresine bağlı potansiyometrik cevap eğrileri

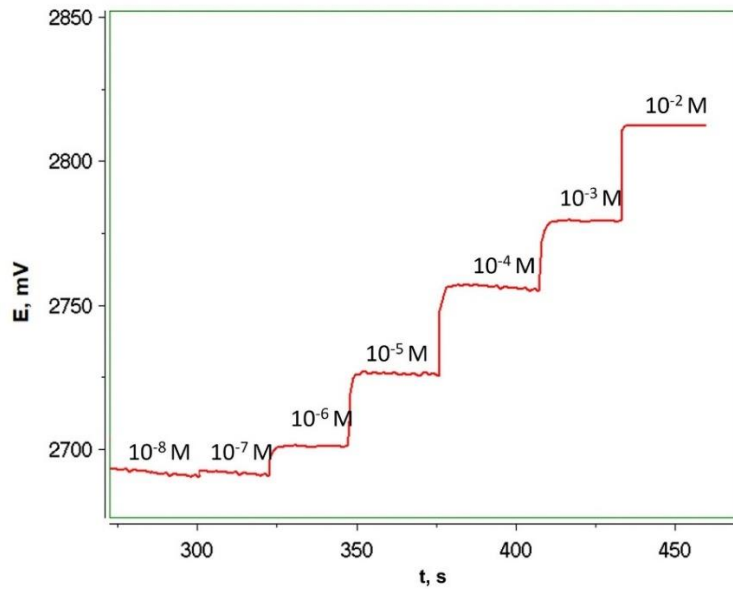
Şekil 5.1 incelendiğinde, 10^{-2} ve 10^{-4} M Cu(II) çözeltisi konsantrasyon aralığında dar bir aralıkta sensör cevabının genelde doğrusal olduğu bu aralığın dışında hem Nernst davranışından hem de doğrusallıktan sapmaların olduğu görülmektedir. Daha optimum potansiyometrik davranışlar gözlemlmek adına bu defa şartlandırma çözeltisi değiştirilip 10^{-2} M Na^+ çözeltisi ile aynı çalışmalar yapılmıştır. Şartlandırma çözeltisi olarak 10^{-2} M Na^+ çözeltisi kullanıldığında, şartlandırma süresine bağlı olarak geliştirilen bütünüyle katı-hal kompozit bakır(II)-seçici potansiyometrik elektrodun potansiyometrik cevap eğrileri Şekil 5.2’de gösterilmiştir. Şekil 5.2 yakından incelendiğinde elektrodun üç saatlik şartlandırma süresi sonunda diğer şartlandırma sürelerinden daha tatmin edici bir şekilde 10^{-2} - 10^{-6} M Cu(II) çözeltisi konsantrasyon aralığında Nernst davranışına uygun doğrusal bir cevap sergilediği görülmektedir. Bu bulgular geliştirilen bütünüyle katı-hal kompozit bakır(II)-seçici potansiyometrik elektrot için uygun şartlandırma çözeltisi ve şartlandırma süresinin sırasıyla 10^{-2} M Na^+ çözeltisi ve üç saatlik şartlandırma süresi olduğunu göstermektedir.



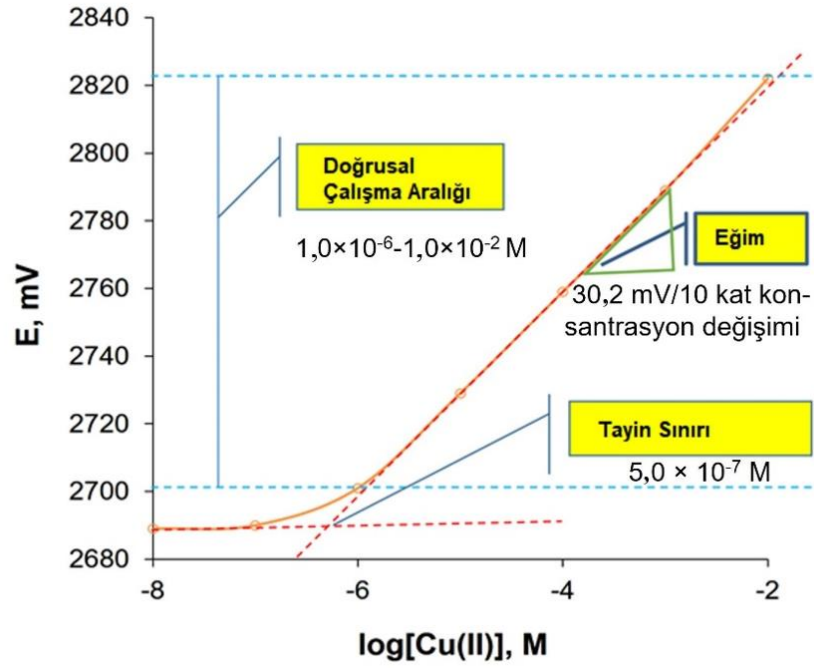
Şekil 5.2. Şartlandırma çözeltisi olarak $1,0 \times 10^{-2}$ M Na^+ çözeltisi kullanıldığında geliştirilen bütünüyle katı-hal kompozit bakır(II)-seçici potansiyometrik elektrodun şartlandırma süresine bağlı potansiyometrik cevap eğrileri

5.2.2. Duyarlılık, gözlenebilme sınırı ve doğrusal çalışma aralığı

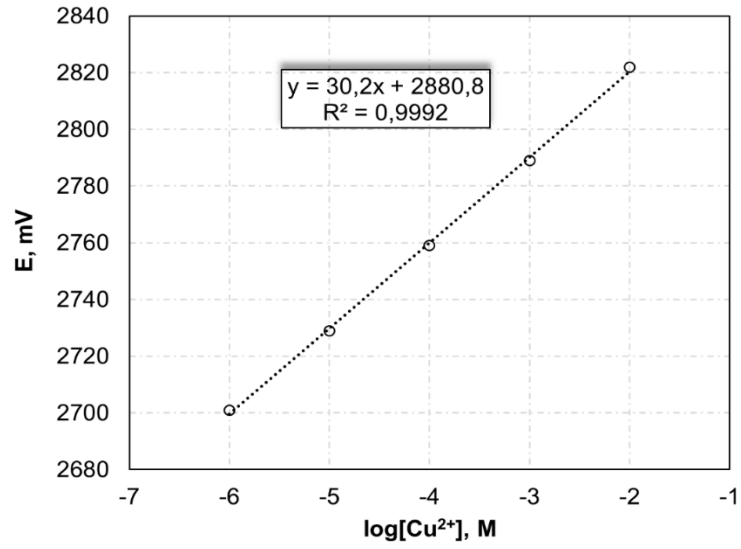
Optimum kompozit bileşimi kullanılarak hazırlanan bütünüyle katı-hal kompozit bakır(II)-seçici elektrodun duyarlılık, doğrusal çalışma aralığı ve gözlenebilme sınırı gibi elektrot parametrelerini belirlemek amacıyla $1,0 \times 10^{-2}$ - $1,0 \times 10^{-8}$ M konsantrasyon aralığında konsantrasyonlara sahip standart Cu(II) çözeltilerinde alınan potansiyometrik ölçümler değerlendirildi. Bahsedilen konsantrasyon aralığındaki çözeltilerde elektrot kullanılarak elde edilen anlık potansiyel değerleri Şekil 5.3.'de gösterilmiştir. Çalışılan $\log[\text{Cu(II)}]$ değerlerine karşılık okunan potansiyel değerleri kullanılarak elde edilen cevap eğrisi ve doğrusal çalışma aralığına ait kalibrasyon doğrusu sırasıyla Şekil 5.4 ve Şekil 5.5.'de görülmektedir. Elektrot $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-2}$ M konsantrasyon aralığında Cu(II) iyonlarına karşı doğrusal bir cevap ($R^2=0,9992$) göstermiştir. Elektrot doğrusal çalışma aralığını kapsayan sınırlar içerisinde, Cu(II) iyonunun her onkat'lık konsantrasyon değişiminde ortalama 30,2 mV'luk bir potansiyel farkı göstermiştir. Elektrodun cevap eğrisinde gözlemlenen iki doğrusal bölgenin kesişim noktasından hareketle elektrodun tayin sınırı uluslararası temel ve uygulamalı kimya birliği (IUPAC) önerilerine göre (Buck & Lindner 1994) $5,0 \times 10^{-7}$ M olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.3. Optimum kompozit bileşimi kullanılarak hazırlanan bütünüyle katı-hal kompozit bakır(II)-seçici potansiyometrik elektrodun konsantrasyonları $1,0 \times 10^{-8}$ ile $1,0 \times 10^{-2}$ M arasında değişen standart Cu(II) çözeltilerinde kaydedilen potansiyometrik cevapları



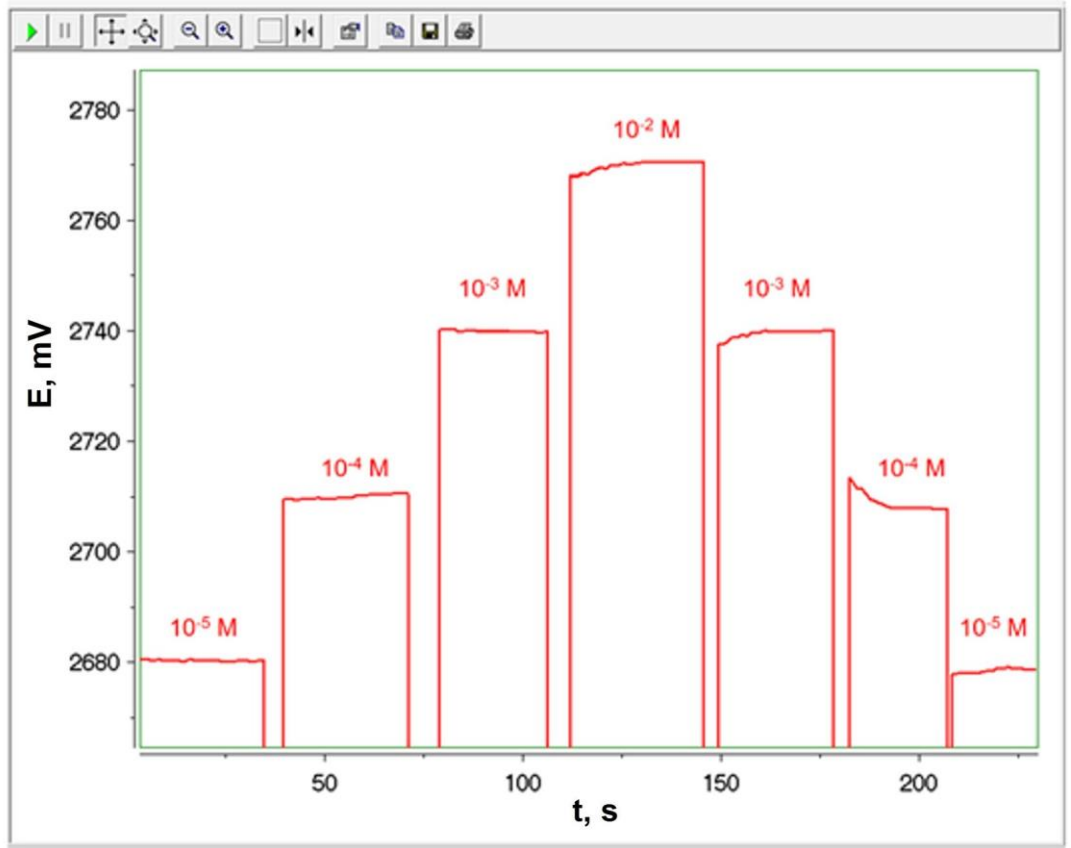
Şekil 5.4. Bakır(II)-seçici elektodun $1,0 \times 10^{-8}$ ile $1,0 \times 10^{-2}$ M arasında değişen standart Cu(II) çözeltilerinde kaydedilen potansiyometrik cevaplarına karşılık çizilen cevap eğrisi



Şekil 5.5. Bakır(II)-seçici elektodun doğrusal çalışma aralığındaki ($1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-2}$ M) kalibrasyon doğrusu

5.2.3. Cevap zamanı

Cevap süresi her ölçüm yönteminde olduğu gibi potansiyometrik iyon-seçici elektrotlarla yapılan ölçümlerde de önemli bir validasyon parametresidir. Elektrodun cevap süresini tespit etmek amacıyla ölçüm sistemi anlık ve sürekli olarak veri kaydederken $1,0 \times 10^{-5}$, $1,0 \times 10^{-4}$, $1,0 \times 10^{-3}$ ve $1,0 \times 10^{-2}$ M standart Cu(II) çözeltilerinde önce düşük konsantrasyondan sonra yüksek konsantrasyona doğru ve ardından da tersi yönde elektrotlarla gerçek zamanlı ölçümler alındı. Şekil 5.6'da farklı konsantrasyona sahip çözeltiler birbiriyle değiştirildiğinde elektrot cevabının sabit (stabil) hale gelmesi için geçen süreler görülmektedir.



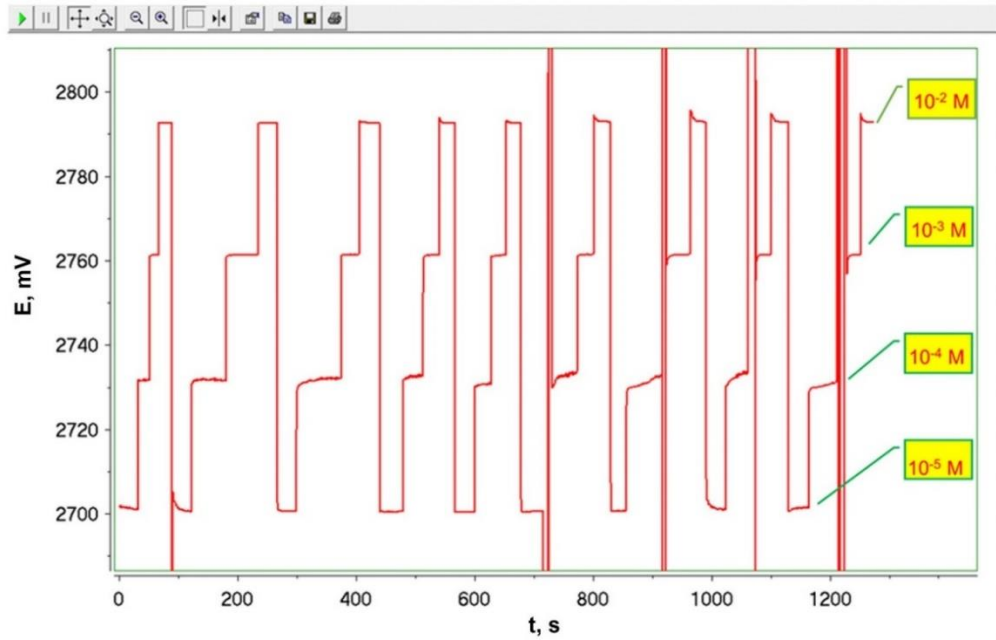
Şekil 5.6. Bakır(II)-seçici elektrodun farklı konsantrasyonlardaki çözelti geçişlerinde sergilediği gerçek zamanlı cevabı

Şekil 5.6 incelendiğinde gözlemlenen beklenmedik ani potansiyel dalgalanmalarının ölçümler esnasında farklı konsantrasyonlardaki çözeltiler değiştirilirken, çözeltiyle elektrotların temasının kaybolmasından kaynaklandığını ifade etmek gerekir.

Elektrodun cevap zamanı IUPAC önerileri (Buck & Lindner 1994) referans alınarak her bir konsantrasyon değişim bölgesinde t_{95} olarak hesaplandı. Herbir konsantrasyon değişim basamağı için hesaplanan bu t_{95} değerlerinin ortalaması kullanılarak elektrodun cevap süresi yaklaşık olarak verildi. Önerilen elektrodun cevap süresi 15 s olarak belirlenmiştir. Elektrodun cevap süresinin bu kadar kısa olması, elektrodun Cu(II) iyonlarının konsantrasyon değişimlerine oldukça hızlı bir şekilde tepki verdiği, sulu fazla kompozit faz arasında iyon değişim dengesinin yeterince hızlı bir şekilde kurulduğu anlamına gelmektedir.

5.2.4. Tekrarlanabilirlik

Hazırlanan bütünüyle katı-hal bakır(II)-seçici sensör kullanılarak farklı konsantrasyonlardaki Cu(II) çözeltilerindeki potansiyel değerlerinin tekrarlanabilirliklerini araştırmak için $1,0 \times 10^{-5}$, $1,0 \times 10^{-4}$, $1,0 \times 10^{-3}$ ve $1,0 \times 10^{-2}$ M standart Cu(II) çözeltilerinde tekrar ölçümleri alındı (Şekil 5.7). Herbir konsantrasyon değeri için kaydedilen potansiyel değerleri kullanılarak elektrot cevaplarının tekrarlanabilirliği standart sapma değerleriyle ifade edildi.

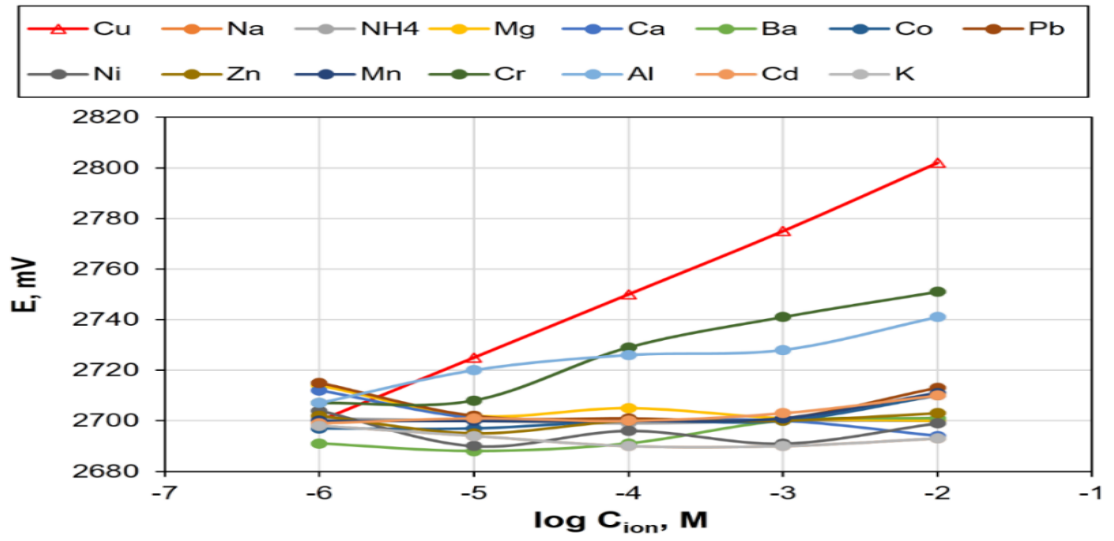


Şekil 5.7. Geliştirilen bütünüyle katı-hal kompozit bakır(II)-seçici elektrodun farklı standart Cu(II) iyon derişimlerine sahip çözeltilerdeki potansiyometrik cevaplarının tekrarlanabilirlikleri

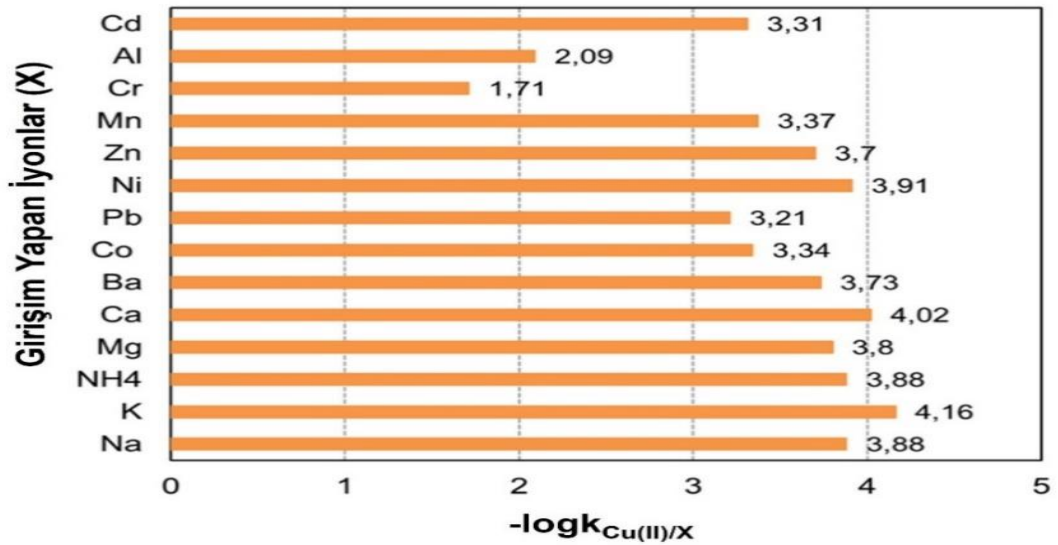
$1,0 \times 10^{-5}$, $1,0 \times 10^{-4}$, $1,0 \times 10^{-3}$ ve $1,0 \times 10^{-2}$ M standart Cu(II) iyon çözeltilerinde kaydedilen potansiyel değerlerinin ortalamaları standart sapma değerleriyle birlikte sırasıyla $2703,1 \pm 0,3$, $2733,3 \pm 0,3$, $2762,2 \pm 0,8$ ve $2791,9 \pm 0,5$ olarak belirlenmiştir. Bu ortalama ve standart sapma değerlerinden de anlaşılacağı gibi çalışılan konsantrasyonlarda sensörün tekrarlanabilirliği oldukça yüksek ve kabul edilebilir olarak görülmektedir.

5.2.5. Seçicilik

Bir elektrodun çözeltide bulunan diğer iyonlara karşı ana iyonla göre cevabının bir ölçüsü olan seçicilik, iyon-seçici bir elektrotun belki de en önemli karakteristik özelliğidir. Seçicilik katsayıları $k_{A,B}$ girişim yapan iyonların potansiyometrik iyon-seçici elektrot cevabı üzerindeki etkisini nicel olarak ifade etmek için yaygın olarak kullanılan bir parametredir ve farklı metotlar kullanılarak hesaplanabilmektedir. Bu bağlamda, geliştirilen bütünüyle katı-hal kompozit Bakır(II)-seçici elektrodun diğer türlere karşı seçiciliğini belirlemek amacıyla bir dizi çalışma yapıldı ve çalışılan her bir tür için seçicilik katsayıları ayrı çözelti metodu ($E_A = E_B$) (Umezawa vd. 2020) kullanılarak hesaplandı. Çalışılan girişim yapıcı türlerin standart çözeltilerinde ve ana iyon olan Cu(II)'nin seri standart çözeltilerinde ölçümler alındı. Elektrodun bu standart çözeltilerde her bir türe karşı cevabını gösteren eğriler Şekil 5.8'de görülmektedir. Bu cevap eğrisi yakından incelendiğinde elektrodun Cu(II) iyonlarına karşı cevabının diğer çalışılan girişim yapıcı türlerin cevabından ayrıldığı görülmektedir. Elektrodun Cu(II) iyonlarına karşı cevabına en çok bozucu etkinin Cr^{3+} ve Al^{3+} iyonlarından kaynaklandığı da göze çarpmaktadır. Bu iyonların dışındaki çalışılan diğer türlerin elektrot cevabına girişim etkilerinin oldukça düşük kaldığı görülmektedir.



Şekil 5.8. Cu(II)-seçici elektrodun Cu(II) ve diğer girişim yapıcı türlerin değişen iyon konsantrasyonlarına karşılık elde edilen potansiyometrik cevapları

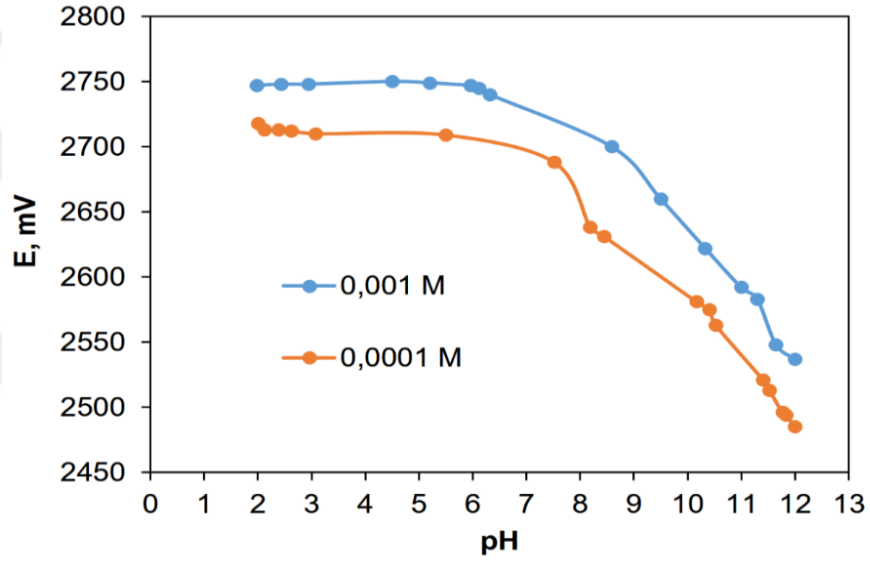


Şekil 5.9. Bakır(II)-seçici elektrodun çalışılan girişim yapıcı türler için hesaplanan seçicilik katsayıları ($k_{Cu(II)/X}$)

Çalışılan türlerin elektroda girişim etkilerini nicel olarak ifade etmek için ayrı çözelti metoduna göre hesaplanan seçicilik katsayıları Şekil 5.9.'da özetlenmiştir. Görüldüğü gibi geliştirilen bütünüyle katı-hal kompozit elektrot Cu(II) iyonlarına karşı oldukça yüksek seçicilikte potansiyometrik bir cevap sergilemektedir.

5.2.6. pH çalışma aralığı

pH'in önerilen sensörlerin cevabı üzerindeki etkisi, $1,0 \times 10^{-4}$ ve $1,0 \times 10^{-3}$ M Cu(II) standart iyon çözeltilerinde, pH 2,0-12,0 aralığındaki potansiyel değişimleri izlenerek değerlendirildi. Bunun için $1,0 \times 10^{-4}$ ve $1,0 \times 10^{-3}$ M'lık Cu(II) standart iyon çözeltilerine başlangıçta hazırlanan Cu(II) iyon derişimleri seyrelme etkisiyle önemli derecede değişmeyecek şekilde derişik HCl ve NaOH çözeltileri eklenerek çözeltilerin pH'ları deriştirildi. Bu işlemler esnasında çözelti pH'ları bir pH metre ile izlenerek iyon-seçici elektrottan okunan potansiyel değerleri ortam pH'ına karşılık grafiğe geçirildi. Elde edilen pH değerleri Şekil 5.10.'da görölmektedir.



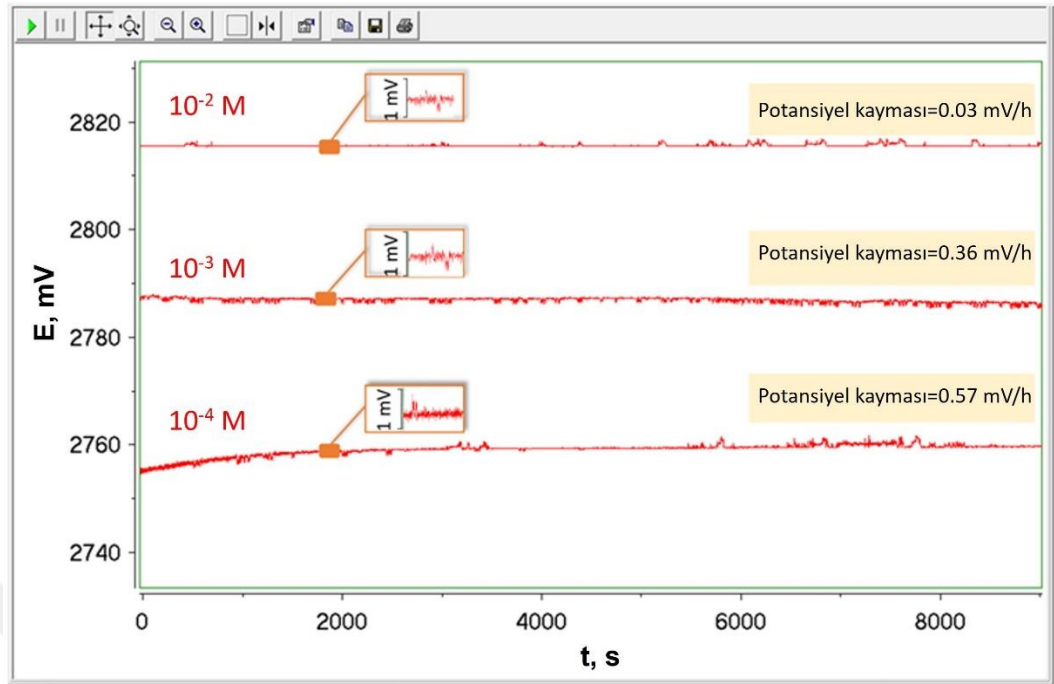
Şekil 5.10. Bakır(II)-seçici elektrodun potansiyometrik cevabının ortamın pH'ına bağı olarak değişimi

Şekil 5.10'a kısaca göz atıldığında, pH 2,0-6,0 aralığında değişen ortam pH'ının elektrodun potansiyel değerlerinde gözle görölür bir değişime yol açmadığı, dolayısıyla bu aralıktaki ortam pH'larının okunan potansiyel değerleri üzerine bozucu bir etki göstermeyeceğı ve Cu(II) iyonunun nicel tayinlerinde önemli bir hata getirmeyeceğı sonucuna ulaşılabilir. Ölçüm ortamının pH'ı 6,0'nın üzerinde olduğunda elektrot potansiyelinin hızla düşmeye başladığı göze çarpmaktadır. Bu durum beklenen bir durum olup, artan OH⁻ iyonu derişimiyle ortamda mevcut Cu(II) iyonlarının bir kısmının kompleksleşerek farklı türlere dönüşmesi, dolayısıyla ortamda Cu(II) iyon konsantrasyonunun azalmasıyla açıklanabilir.

5.2.7. Kararlılık

Elektrotlarla ilgili kararlılık çalışmaları, deneysel gereksinimlere bağlı olarak bize kısa, orta ve uzun vadede potansiyometrik cevabın yapısı hakkında bir bilgi sağlar. Kararlılık, potansiyometrik cevapta $\mu\text{V/saat}$ veya mV/saat cinsinden bir kayma (drift) olarak ifade edilebilir. Kayma, sabit bileşim ve sıcaklıktaki bir çözelti içinde daldırılan bir elektrokimyasal hücrenin cevabında rastgele olmayan yavaş bir değişiktir. Potansiyel cevabındaki bu kaymalar; sıcaklık dalgalanmaları, elektroaktif malzemenin membrandan çözelti ortamına sızması veya girişim yapan türlerin elektrot yüzeyine sorpsiyonu gibi çeşitli fiziksel veya kimyasal etkiler nedeniyle ortaya çıkabilir. Potansiyel kaymaları genellikle orta ve uzun vadede ölçülürken, kısa vadede potansiyel değerlerindeki sıçramalar elektrodun stabilitesindeki herhangi bir değişiklik olup olmadığı konusunda bilgi sağlayabilir. Şunu göz önünde bulundurmak gerekir ki, kimyasal bir sensörün cevabında meydana gelen herhangi bir sapma istenmeyen bir durumdur. Dolayısıyla kısa vadede gözlemlenen kaydadeğer sapmalar genellikle sensörün artık kullanılabilir olmadığı anlamına gelir.

Mevcut çalışmada geliştirilen bütünüyle katı-hal kompozit bakır(II)-seçici potansiyometrik elektrodun stabilitesini tespit etmek için, elektrot ve referans elektrot $1,0 \times 10^{-4}$, $1,0 \times 10^{-3}$ ve $1,0 \times 10^{-2}$ M standart Cu(II) iyon çözeltilerine yaklaşık 2,5 saat boyunca daldırıldı ve elektrokimyasal hücrenin potansiyeli zamana bağlı olarak kaydedildi. Elde edilen grafik Şekil 5.11’de verilmiştir. Grafikte kaydedilen potansiyel değerleri kullanılarak 2,5 saatlik süre sonunda; $1,0 \times 10^{-4}$, $1,0 \times 10^{-3}$ ve $1,0 \times 10^{-2}$ M standart Cu(II) iyon çözeltilerinde hesaplanan kayma değerleri sırasıyla 0,57, 0,36 ve 0,03 mV/saat olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar sensörün potansiyometrik cevabının oldukça yüksek bir kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir.

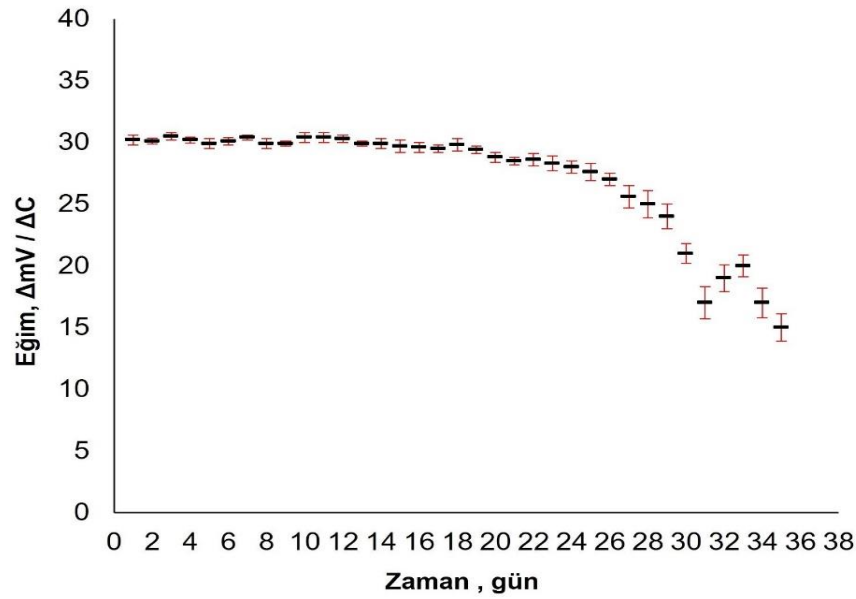


Şekil 5.11. Geliştirilen bütünüyle katı-hal kompozit bakır(II)-seçici elektrodun $1,0 \times 10^{-4}$, $1,0 \times 10^{-3}$ ve $1,0 \times 10^{-2}$ M standart Cu(II) iyon çözeltilerinde okunan potansiyel değerlerinin kararlılığı

5.2.8. Kullanım ömrü

İyon seçici bir elektrodun kullanım ömrü; elektrodun membran tipine, ölçüm yapılan numune matriksinin türü, yapısı ve saklanma koşullarına bağlı olarak değişebilmektedir. Elektrodun kullanım ömrünü tespit etmek için elektrodun doğrusal cevap sergilediği konsantrasyon aralığında günlük ölçümler alınmış, alınan ölçümlerle kalibrasyon grafiği oluşturulmuş ve elde edilen kalibrasyon grafiklerinin eğim (duyarlılık) değerleri zamana bağlı olarak grafiğe geçirilmiştir (Şekil 5.12). Potansiyometrik cevabın eğiminde zamanla meydana gelen azalma beklenen bir durum olup, elektrodun kullanım ömrüyle ilişkili bir parametre olarak kullanım ömrü çalışmalarında kullanılabilir. Şekil 5.12’de görüldüğü gibi ilk 26 gün boyunca elektrodun eğim değerlerinde çok ufak dalgalanmalar haricinde göze çarpan önemli bir değişim görülmemektedir. 26. günden sonra eğim (27,0 mV/her onkat’lık konsantrasyon değişimi) değerlerinin daha hızlı bir şekilde düştüğü görülmektedir. Yine eğim değerleriyle paralel olarak eğim değerlerinin standart sapmalarında daha büyük değerlere kaydığı (0,4’den 1,1’e) hata barlarının büyüklüğünden anlaşılmaktadır.

30. günde, elektrodun eğim değeri (21,0 mV/her onkat'lık konsantrasyon değişimi) başlangıçtaki eğim değerinin (30,2 mV/her onkat'lık konsantrasyon değişimi) % 70'inin altına düşmüştür. Tüm bu bulgular ışığında, elektrot yüzeyinde yeni bir kesit alınarak taze bir algılayıcı yüzey oluşturulmaksızın, elektrodun yaklaşık olarak 4 hafta boyunca kullanılabilmesi sonucuna ulaşabiliriz. Mevcut çalışmada geliştirilen bütünüyle katı-hal kompozit bakır(II)-seçici potansiyometrik elektrotun kullanım ömrü çalışması boyunca laboratuvar koşullarında muhafaza edilmiş olup her ölçüm işleminden önce de yaklaşık 15 dakika boyunca şartlandırma çözeltisinde şartlandırılmıştır. Belirlenen bu kullanım ömrü değerinin kesin olmayıp, kullanım sıklığına ve saklanma koşullarına bağlı olarak değişebileceğini de ifade etmekte fayda vardır. Geliştirilen bütünüyle katı-hal kompozit bakır(II)-seçici potansiyometrik sensörün bütünüyle katı-hal kompozit bir algılayıcı tabakaya sahip olması en önemli avantajlarından birisidir. Sensör yüzeyinin çok ince kesitler alınarak yenilenebilir ve her bir yüzeyin de yaklaşık 4 hafta boyunca kullanılabilir oluşu, elde ki mevcut bir elektrodun çok daha uzun süreler boyunca kullanılması anlamına gelmektedir.

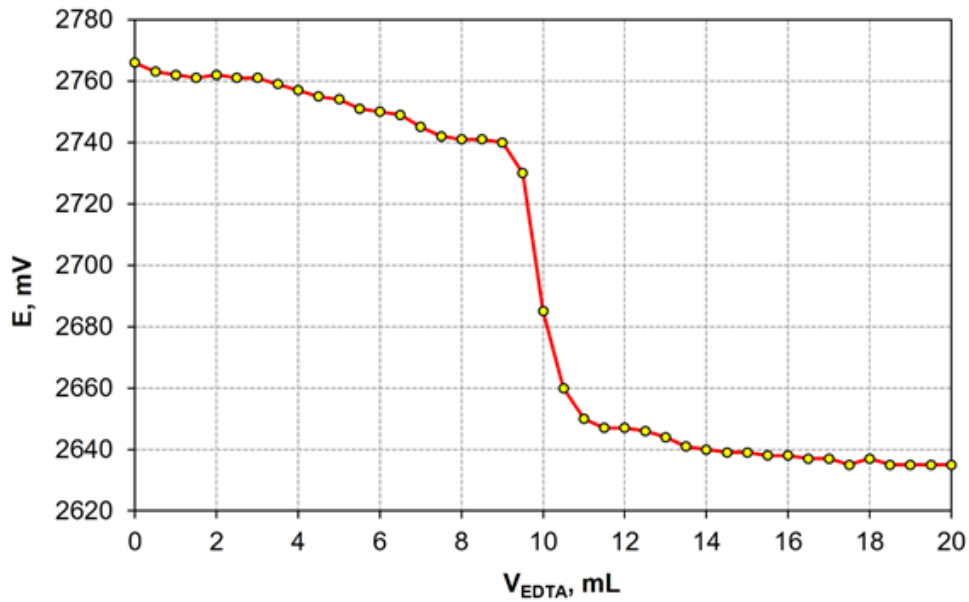


Şekil 5.12. Geliştirilen bütünüyle katı-hal kompozit bakır(II)-seçici elektrodun duyarlılığında (eğim) zamana bağlı olarak meydana gelen değişim

5.3. Elektrodun Analitik Uygulamaları

5.3.1. Potansiyometrik titrasyon

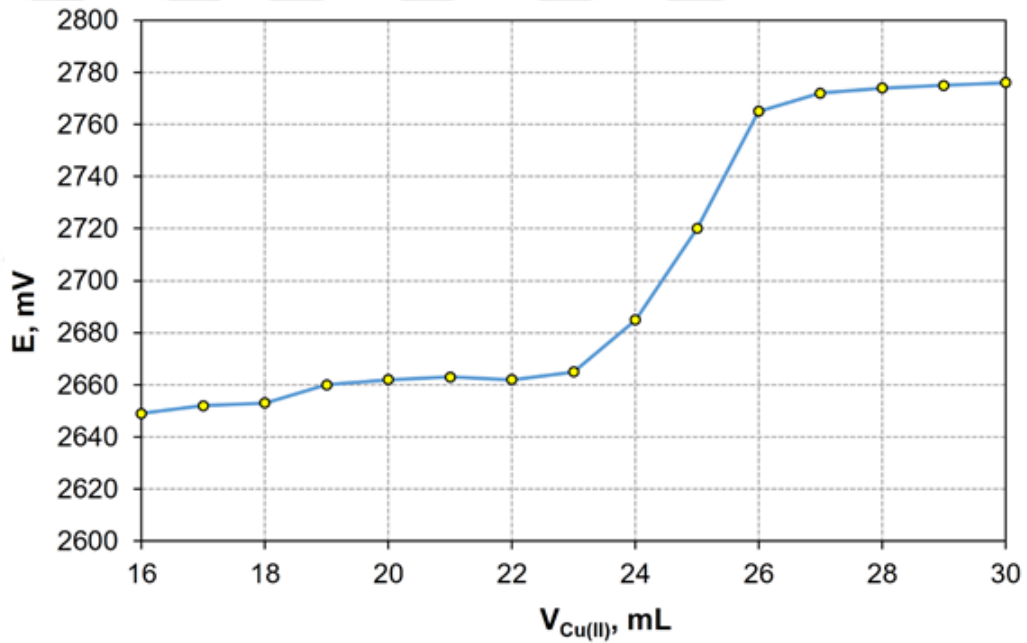
Hazırlanan bütünüyle katı-hal kompozit bakır(II)-seçici potansiyometrik elektrot, $1,0 \times 10^{-3}$ M Cu(II) standart iyon çözeltisinin titrant olarak kullanılan standart $5,0 \times 10^{-3}$ M EDTA (pH 5,0) çözeltisi ile titrasyonunda ve yine $5,0 \times 10^{-3}$ M EDTA (pH 5,0) çözeltisinin de titrant olarak kullanılan $1,0 \times 10^{-3}$ M Cu(II) standart iyon çözeltisi ile titrasyonunda indikatör elektrot olarak kullanılmıştır. $1,0 \times 10^{-3}$ M Cu(II) standart iyonu içeren 50 mL'lik bir standart çözelti, pH 5,0'e ayarlanmış standart $5,0 \times 10^{-3}$ M EDTA çözeltisi ile titrasyonundan elde edilen titrasyon eğrisi Şekil 5.13'de görülmektedir.



Şekil 5.13. 50 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M Cu(II) standart iyon çözeltisinin $5,0 \times 10^{-3}$ M EDTA çözeltisiyle potansiyometrik titrasyonu için oluşturulan titrasyon eğrisi

Şekil 5.13.'de görüldüğü gibi Cu(II) standart iyonlarının EDTA ile kompleksleşmesi nedeniyle serbest metal iyonu konsantrasyonu titrasyonun dönüm noktasına yaklaşıldıkça azalmakta, buna bağlı olarakta potansiyelde bir düşme olmaktadır. Titrasyonun dönüm noktasında potansiyelde keskin bir düşüş olduğu göze çarpmaktadır. Dönüm noktasında harcanan titrant hacmi 9,8 mL olarak hesaplanmış olup teorik değere (10,0 mL) oldukça yakın olduğu görülmektedir. Dönüm noktasında harcanan titrant hacmi, Cu(II):EDTA kompleksinin beklendiği gibi 1:1 stokiyometriye olduğunu teyit etmektedir.

pH 5,0'e ayarlanmış 50 mL'lik $5,0 \times 10^{-3}$ M standart EDTA çözeltisinin titrant olarak kullanılan $1,0 \times 10^{-2}$ M Cu(II) standart iyon çözeltisi ile titrasyonuna ait titrasyon eğrisi de Şekil 5.14'de görülmektedir. Titrasyonun başlangıcında ortama ilave edilen Cu(II) iyonları ortamda bulunan EDTA ile kompleks oluşturduğundan hızla tüketilmekte bu nedenle titrasyonun dönüm noktası civarına kadar Cu(II) iyonu konsantrasyonunda önemli derecede bir artış olmadığı görülmektedir. Buna bağlı olarak potansiyel ölçüm sisteminde ölçülen potansiyel değerlerinde de önemli bir artış görülmemektedir. Fakat dönüm noktasına ulaşıldığında artık ortamda kompleks oluşturacak önemli miktarda EDTA kalmadığından dolayı ilave edilen Cu(II) iyonlarının etkisiyle potansiyel değerinde hızlı bir artış görülmektedir. $5,0 \times 10^{-3}$ M EDTA çözeltisinin $1,0 \times 10^{-2}$ M Cu(II) standart iyon çözeltisi ile titrasyonunda da dönüm noktasında hesaplanan titrant hacminin (25,3 mL), teorik değere (25,0 mL) oldukça yakın olduğu görülmektedir.



Şekil 5.14. 50 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M Cu(II) standart iyon çözeltisinin, $5,0 \times 10^{-3}$ M standart EDTA çözeltisiyle potansiyometrik titrasyonu için oluşturulan titrasyon eğrisi

5.3.2. Sulu çözeltilerde doğrudan analiz

Geliştirilen bütünüyle katı-hal kompozit bakır(II)-seçici potansiyometrik elektrodun gerçek numunelerde başarılı bir şekilde kullanılabileceğini de göstermek için, içerisine

farklı konsantrasyonlarda Cu(II) iyonu ilavesi yapılmış musluk sularının doğrudan potansiyometrik tayinleri gerçekleştirildi.

Tayini gerçekleştirilen musluk sularındaki molar Cu(II) iyon konsantrasyonları, doğrudan potansiyometrik tayinle bulunan molar konsantrasyon değerleri (standart sapmalarıyla birlikte) ve karşılık gelen hesaplanmış geri kazanım değerleri Tablo 5.3’de özetlenmiştir. Tablo 5.3’den de görüldüğü gibi potansiyometrik yöntemle elde edilen geri kazanım değerleri % 97-105 aralığında değişmektedir. Bu sonuçlar, geliştirilen bütünüyle katı-hal kompozit bakır(II)-seçici potansiyometrik sensörün Cu(II) iyon tayinlerinde başarıyla kullanılabileceğini göstermektedir.

Tablo 5.3. Cu(II) iyonu eklenmiş musluk sularında Cu(II) iyon içeriklerinin önerilen elektrot kullanılarak doğrudan gerçekleştirilen tayinleri ve hesaplanan geri kazanım değerleri

Örnek	[Cu ²⁺], M	Belirlenen ortalama [Cu ²⁺], M	Standart Sapma	% Bağıl Standart Sapma	Geri Kazanım
1	7,50×10 ⁻⁶	7,71×10 ⁻⁶	0,32×10 ⁻⁶	4,2	103
2	1,50×10 ⁻⁵	1,46×10 ⁻⁵	0,08×10 ⁻⁵	5,4	97
3	3,00×10 ⁻⁵	3,15×10 ⁻⁵	0,10×10 ⁻³	3,2	105
5	6,00×10 ⁻⁵	5,89×10 ⁻⁵	0,06×10 ⁻⁵	1,0	98

Tablodaki istatistiksel değerlerin hesaplanmasında üçer tekrar kullanılmıştır (N= 3).

6. SONUÇ

Bu tez çalışmasında, PbS mikropartikülleri iyonofor olarak grafit, çok duvarlı karbon nanotüp ve parafin yağı karışımının içerisine katılarak bütünüyle katı-hal kompozit bakır(II)-seçici bir potansiyometrik sensör geliştirilmiştir. Geliştirilen bütünüyle katı-hal kompozit bakır(II)-seçici potansiyometrik sensörün algılayıcı kompozit yapısının optimizasyonu gerçekleştirilmiş ve optimum kompozit bileşiminin kütlece % 10 PbS, % 10 çok duvarlı karbon nanotüp, % 60 grafit ve % 20 parafin yağı bileşimi olduğu görülmüştür. Geliştirilen bütünüyle katı-hal kompozit bakır(II)-seçici potansiyometrik elektrodun potansiyometrik performans özellikleri detaylı olarak incelendi. Önerilen elektrot Cu(II) iyonlarına karşı hızlı cevap, yüksek duyarlılık ve seçicilik, uzun kullanım ömrü, yüksek sinyal stabilitesi göstermiş olup, potansiyometrik performans özelliklerinin oldukça memnuniyet verici olduğu görüldü. Geliştirilen bütünüyle katı-hal kompozit bakır(II)-seçici potansiyometrik elektrot, titrasyon uygulamalarında eşdeğerlik noktasının tahmininde ve içine Cu(II) iyonu katılmış musluk sularında Cu(II) iyonlarının doğrudan tayininde başarıyla kullanılmış ve yine oldukça tatmin edici sonuçlara ulaşılmıştır. İyon seçici elektrotların algılayıcı tabakasında iyonofor madde olarak katılan maddeler çoğunlukla karmaşık ve uzun sentez basamakları takip edilerek elde edilen, maliyeti yüksek maddelerdir.

Bu çalışmada ise sentezlenmesi oldukça kolay ve maliyeti düşük PbS parçacıklarının kullanılıyor olması bu çalışmayı önemli kılan önde gelen avantajlardan bir tanesidir. Geliştirilen bütünüyle katı-hal kompozit bakır(II)-seçici potansiyometrik sensörün bir iç referans çözelti içermemesi, yüzeyinin polimerik bir algılayıcı membran barındırmaması, minyatürizasyon ve dayanıklılık noktasında sunduğu bir diğer önemli avantajdır. Hazırlanan bütünüyle katı-hal kompozit bakır(II)-seçici potansiyometrik elektrodun algılayıcı tabakasının bütünüyle katı-hal kompozit yapısında olmasının sağladığı önemli bir başka avantaj da, algılayıcı yüzeyin performans özellikleri azaldığında veya tamamen yok olduğunda ince bir kesit alınarak yenilenebilmesine müsaade etmesidir. Yeni bir kesit alanı tamamen yenilenmiş bir yüzey anlamına gelir ve elektrot yeni hazırlanmış taze bir elektrot gibi potansiyometrik davranış sergiler. Bu özellik polimer membran tip elektrotlara göre mevcut elektrodun çok daha uzun

sürelerde tekrar tekrar kullanılabilmesini sağlar ve kullanım ömrünün daha uzun olmasına yol açar.

Bütün bu üstün özelliklerinden dolayı bu çalışma kapsamında önerilen elektrodun gelecekte Cu(II) iyon tayinlerinde daha pahalı ve çevreye zararlı sarf malzemeleri, uzman kullanıcılar ve cihazlar gerektiren, daha zaman alıcı modern analitik yöntemlere alternatif olarak kullanılabileceği öngörülmektedir.



KAYNAKLAR

- Abu-Dalo M. A., Salam A. A. and Nassory N. S. (2015) "Ion imprinted polymer based electrochemical sensor for environmental monitoring of copper(II)", *International Journal of Electrochemical Science*, 10, 6780-6793.
- Ajayan, P. M. (1999) "Nanotubes from carbon", *Chemical Reviews*, 99(7), 1787-1800.
- Ali T. A., Abd-elaal A. A. and Mohammed G. (2021) "Screen printed ion selective electrodes based on self-assembled thiol surfactant-gold-nanoparticles for determination of Cu(II) in different water samples", *Microchemical Journal*, 160, Part B.
- Amr A. E. G. E., Omar M. A. A., Kamel A. H. and Elsayed E. A. (2019) "Single-piece solid contact Cu⁺²-selective electrodes based on a synthesized macrocyclic calix[4]arene derivative as a neutral carrier ionophore", *Molecules*, 24, 920.
- Bakker E. (2019) "Ion-selective electrodes overview", *Encyclopedia of Analytical Science (Third Edition)*, 231-235.
- Buck, R. P. and Lindner, E. (1994) "Recommendations for nomenclature of ionselective electrodes (IUPAC Recommendations 1994).", *Pure and Applied Chemistry*, 66(12), 2527-2536.
- Button V.D.L.S.N (2015) "Chapter 2 - Electrodes for biopotential recording and tissue stimulation", *Principles Of Measurement And Transduction Of Biomedical Variables*, 25-76.
- Cantalapiedra A., Gismera J., Procopio J.R. and Sevilla T. (2015) "Electrochemical sensor based on polystyrene sulfonate-carbon nanopowders composite for Cu(II) determination", *Talanta*, 139, 111-116.
- Caro C.A.D. (2020) "Electrochemical analyses and measurement methods", *Mettler Toledo*, 9, <https://www.researchgate.net/publication/342421399>, Son erişim tarihi: 17.03.2021.
- Caro C.A.D. (2020) "Electrochemical analyses and measurement methods", *Mettler Toledo*, 10, <https://www.researchgate.net/publication/342421399>, Son erişim tarihi: 21.01.2021.
- Dereco P. B., Giarola J. D. F., Junior D.W., Lorga G.A. and Kubota L.T., (2020) "Chapter four-Paper-based electrochemical sensing devices", *Comprehensive Analytical Chemistry*, 89, 91-137.
- Elashery S. E. A., and Oh H. (2021) "Exploitation of 2D Cu-MOF nanosheets as a unique electroactive material for ultrasensitive Cu(II) ion estimation in various real samples", *Analytica Chimica Acta*, 1181, 338924.

- Faridbood F., and Mina B. (2020) "Determination of copper content of human blood plasma by an ion selective electrode based on a new copper-selectophore", *Analytical & Bioanalytical Electrochemistry*, 12(6), 881-892.
- Gil R. L., Amorim C. G., Montereiro M. C. B. S. M. and Araujo A. N. (2019) "Potentiometric detection in liquid chromatographic systems: an overview", *Journal of Chromatography A*, 1602, 326-340.
- Gupta D. K., Neupane S., Yadav H. C., Subedi V., Singh S., Yadav R. J., Das A. K., Yadav B., Nakarmi K. B., Karki N. and Yadav A. P. (2021) "Trace level monitoring of Cu(II) ion using CuS particles based membrane electrochemical sensor", *Heliyon*, 7.
- Gupta V.K., Jain A.K., Maheshwari G., Lang H. and Ishtaiwi Z. (2006) "Copper(II)-selective potentiometric sensors based on porphyrins in PVC matrix", *Sensors Actuators B: Chemical*, 117, 99-106.
- Gupta V.K., Singh L.P., Singh R., Upadhyay N., Kaur S.P. and Sethi B. (2012) "A novel copper (II) selective sensor based on dimethyl 4,4'-(o-phenylene) bis(3-thioallophanate) in PVC matrix", *Journal of Molecular Liquids*, 174, 11-16.
- Hulanicki A., Glab S. and Ingman F. (1991) "Chemical sensors: definitions and classification", *Pure Appl. Chem.*, 63, 1247-1250.
- Jain A.K., Gupta V.K., Singh L.P. and Raison J.R. (2005) "Chelating ionophore based membrane sensors for copper (II) ions", *Talanta*, 66(5), 1355-1361.
- Janegitz B.C., Marcolino-Junior L.H., Campana-Filho S.P., Faria R.C. and Fatibello-Filho O. (2009) "Anodic stripping voltammetric determination of copper(II) using a functionalized carbon nanotubes paste electrode modified with crosslinked chitosan", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 142(1), 260-266.
- Jerkiewicz G. (2020) "Standard and reversible hydrogen electrodes: theory, design, operation and applications", *ACS Catalysis*, 10, 8409-8417.
- Jin W. and Maduraiveeran G. (2018) "Nanomaterial-based environmental sensing platforms using state-of-the-art electroanalytical strategies", *Journal of Analytical Science & Technology*, 9, 1.
- Kamel A.H., Amr A.E.G.E., Almehizia A.A., Elsayed A.E. and Moustafa G.O. (2021) "Low-cost potentiometric paper-based analytical device based on newly synthesized macrocyclic pyrido-pentapeptide derivatives as novel ionophores for point-of-care copper(II) determination", *RSC Advances*, 11, 27174.
- Kaur I., Sharma M., Kaur S. and Kaur A. (2020) "Ultra-sensitive electrochemical sensors based on self-assembled chelating dithiol on gold electrode for trace level detection of copper(II) ions", *Sensors Actuators B: Chemical*, 312, 127935.

- Kemer B., (2010) “Yeni tip magnetit temelli katı-hal kompozit pH sensör ve uygulamaları”, Doktora Tezi, **Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Trabzon, 4.
- Krikstolaityte V., Ding R., Ruzgas T., Björklund S. and Lisak G. (2020) “Characterization of nano-layered solid-contact ion selective electrodes by simultaneous potentiometry and quartz crystal microbalance with dissipation”, **Analytica Chimica Acta**, 1128, 19-30.
- Kuang B., Mahmood H.S., Quraishi Z., Hoogmoed W., Mouazen A.M. and Henten A.J.V. (2012) “Sensing soil properties in the laboratory, in situ, and on-line”, **Advances In Agronomy**, 114, 155-224.
- Lamkim-Kennard K.A. and Popovic M.B. (2019) “Sensors: Natural and synthetic sensors”, **Biomechatronics**, 81-107.
- Li, G., Xu, H., Huang, W., Wang, Y., Wu, Y., and Parajuli, R. (2008) “A pyrrole quinoline quinone glucose dehydrogenase biosensor based on screen-printed carbon paste electrodes modified by carbon nanotubes”, **Measurement Science and Technology**, 19(6), 065203.
- Marco R.D. and Clarke G. (2009) “Electrodes ion-selective electrodes”, **Encyclopedia of Electrochemical Power Sources**, 103-109.
- Micheli L., Moscone D. and Palleschi G. (2012) “10-biosensors for non-invasive measurements”, **Biosensors For Medical Applications**, 263-300.
- Mohammed M.E.B., Frag E.Y. and Braway M.H.E. (2021) “Rapid potentiometric sensor for determination of Cu(II) ions in food samples”, **Microchemical Journal**, 164, 106065.
- Moller L.B. and Aaseth J. (2022) “Chapter 10 – Copper”, **Handbook On The Toxicology Of Metals (Fifth Edition)**, 243-266.
- Paul A., Nair R.R., Chatterjee P.B. and Srivastava D.N. (2018) “Fabrication of a Cu(II)-selective electrode in the polyvinyl chloride matrix utilizing mechanochemically synthesized rhodamine 6G as an ionophore” **ACS Omega**, 3, 16230-16237.
- Pietrzak K., Wardak C. and Cristovao B. (2022) “Copper ion-selective electrodes based on newly synthesized salen type schif bases and their complexe”, **Ionics**, 28, 2423-2435.
- Pietrzyk D. J. and Frank C. W (1979) “Chapter thirteen-ion-selective electrodes”, **Analytical Chemistry (Second Edition)**, 291-319.
- Rezaei B. and Irannejad N. (2019) “Chapter 2 - Electrochemical detection techniques in biosensor applications”, **Electrochemical And Biosensors**, 11-43.

- Rezaei, B. and Damiri, S. (2008) "Multiwalled carbon nanotubes modified electrode as a sensor for adsorptive stripping voltammetric determination of hydrochlorothiazide", *IEEE Sensors Journal*, 8(9), 1523-1529.
- Shinwari M. W., Zhitomirsky D., Deen I.A.,Selvaganapathy P. R., Deen M. J. and Landheer D. (2010) "Microfabricated reference electrodes and their biosensing applications", *Sensors*, 10, 1679-1715.
- Shvedene N. V., Abashev N. A., Arakelyan S. A., Otkidach K. N., Tomilova L. G. and Pletnev I. V. (2019) "Highly selective solid-state sensor for iodide based on the combined use of platinum (IV) phthalocyanine and solidified pyridinium ionic liquid", *Journal of Solid State Electrochemistry*, 23.
- Siswana, M., Ozoemena, K. I., and Nyokong, T. (2008) "Electrocatalytic detection of amitrole on the multi-walled carbon nanotube-iron (II) tetra-aminophthalocyanine platform", *Sensors*, 8(8), 5096-5105.
- Sophocleous M., Atkinson J. K. (2017) "A review of screen-printed silver/silver chloride (Ag/AgCl) reference electrodes potentially suitable for environmental potentiometric sensors", *Sensors And Actuators A: Physical*, 267, 106-120.
- Stulik K. (2005) "Ion-selective electrodes overview", *Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)*, İngiltere ,493-498.
- Topçu C., Çağlar B., Güner E. K., Soğuk F., Çağlar S., Yıldırım Ö., Özdokur K. V., and Çubuk O., (2019) "Novel copper(II)-selective potentiometric sensor based on a folic acid-functionalized carbon nanotube material", *Analytical Letters*, 52, 2524-2545.
- Topçu C., Laçın G., Yılmaz V., Çoldur F., Çağlar B., Çubuk O., Işıldak İ. (2018) "Electrochemical determination of copper(II) in water samples using a novel ion-selective electrode based on a graphite oxide-imprinted polymer composite", *Analytical Letters*, 51, 1890-1910.
- Umezawa, Y., Bühlmann, P., Umezawa, K., Tohda, K. and Amemiya, S. (2000). "Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes. Part I. Inorganic cations (technical report)", *Pure and Applied Chemistry*, 72(10), 1851-2082.
- Valilue Z., Vardin M. T. and Kalhor E. G. (2016) "Design and construction of ion-selective electrode based on a new schiff base and its application in determination of copper(II) ions", *Indian Journal of Chemistry Section*, 55, 51-56.
- Vogt H. (2011) "On the gas-evolution efficiency of electrodes I-theoretical", *Electrochimica Acta*, 56, 1409-1416.

- Wang Z., Tang W., Yu J., Zhang F. and He P. (2019) “Phytic acid@Ag-based all-solid-state ion selective electrode for potentiometric detection of Cu^{+2} ”, ***Journal of Electroanalytical Chemistry***, 835, 137-142.
- Yan R., Qui S., Tong L. and Quian Y. (2016) “Review of progresses on clinical applications of ion selective electrodes for electrolytic ion tests: from conventional ISE’s to graphene-based ISE’s”, ***Chemical Speciation And Bioavailability***, 28.
- Yolcu M., (2001) “Yeni aza crown eter nötral iyonoforları ile katyon seçici elektrotlar potansiyometrik performans karakteristikleri”, Yüksek Lisans Tezi, ***Ondokuz Mayıs Üniversitesi***, Samsun, 3.
- Zhang J. X. J. and Hoshino K. (2019) “Chapter 4 - Electrical transducers: electrochemical sensors and semiconductor molecular sensors, molecular sensors and nanodevices principles, design and applications in biomedical engineering”, ***Micro And Nano Technologies***, 181-230.
- Zhao G., Liang R., Wang F., Ding J. and Qin W. (2019) “An all-solid-state potentiometric microelectrode for detection of copper in coastal sediment pore water”, ***Sensors and Actuators B: Chemical***, 279, 369-373.