

N,N'-Bis(Salisiliden)-2,2'-Dimetil-1,3-Diamino Propan Esaslı Bakır(II)-İyon Seçici Elektrot

Copper (II) ion selective electrode based on N,N'-
Bis(Salicylidene)-2,2'-Dimethyl-1,3-Diaminopropan

Esin CANEL

Sevcan ERDEN

Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 06100 Ankara-TÜRKİYE

ÖZET

Bu çalışmada, Schiff bazları ve bunların bazı metal komplekslerinin iyon seçici elektrot yapımında iyonofor olarak kullanılması amaçlanmıştır. Bakır (II) iyonuna duyarlı yeni bir polivinilklorür (PVC) membran elektrot hazırlanmıştır. İyonofor olarak N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3-diamino propan Schiff bazı ve bu Schiff bazının bakır (II) ile oluşturduğu kompleksin karışımı kullanılmıştır. Membranın hazırlanmasında kullanılan (PVC), 2-nitrofeniloktiletler (plastikleştirici) ve iyonoforun oranı değiştirilerek optimum membran bileşimi belirlenmiştir. Hazırlanan elektrodun bakır(II) iyonuna duyarlılığı tespit edildikten sonra optimum çalışma pH aralığı bulunmuştur. Bakır(II) iyonu çözeltileri pH 5,5-6,0'a tamponlanmış ve ortamın iyonik şiddeti potasyum nitrat kullanılarak ayarlanmıştır. Elektrodun doğrusal çalışma aralığının 1×10^{-1} - $5 \times 10^{-4} M$ olduğu ve eğiminin Nernst eğimine yakın bir eğim ($27,7 \pm 1.0$ mV) gösterdiği bulunmuştur. Ayrıca cevap süresinin ise oldukça kısa olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Schiff bazı, bakır (II)-iyon seçici elektrot, N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3-diamino propan.

ABSTRACT

This study concerns with the use of the Schiff bases and their metal complexes as an ionophore in the preparation of ion selective electrodes. A new PVC based copper(II) ion selective electrode was prepared. The ionophore employed was the mixture N,N'-bis(salicylidene)-2,2'-dimethyl-1,3-diaminopropane Schiff base and its copper(II) complex. The optimum membrane composition was determined by the change of the ratio of PVC, 2-nitrophenyloctylether as the plastisizer, and the ionophore. The

sensitivity of the membrane against the copper(II) ions and its optimum pH range were determined. The copper(II) solution were prepared as buffered at a pH value 5.5-6.0 and the ionic strength of the medium was adjusted with potassium nitrate. The working range of the electrode was found to be $1 \times 10^{-1} - 5 \times 10^{-4} M$ with a slope near to Nerstian value. The response time was also very short .

Key Words: Schiff bases, copper(II)-selective electrode N,N'-bis(salicylidene)-2,2'-dimethyl-1,3-diaminopropan

1. GİRİŞ

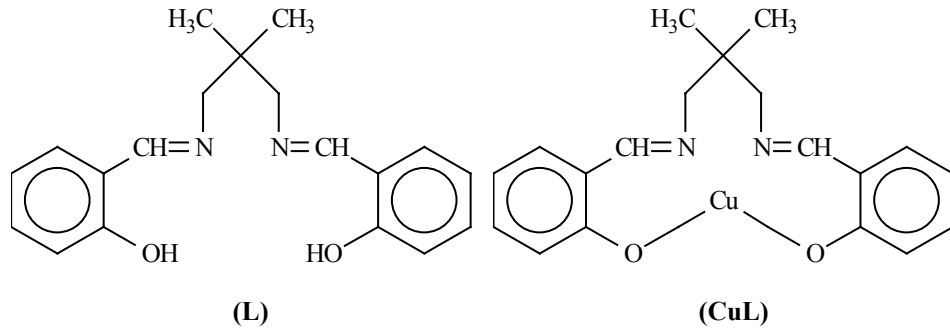
İyon-seçici elektrotların geliştirilmesi ve bunların çeşitli alanlardaki uygulamalarına 1960'lı yıllarda başlanmış olmasına rağmen, bu konudaki çalışmaların günümüzde de hızla devam ettiği görülmektedir. Böyle elektrotlar iyonik türlerin, moleküler türlerin ve gazların kantitatif tayinlerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak tayin edilebilecek türlerin çok sayıda olması ve bu türlerin tayininde matrikse bağlı olarak farklı farklı yöntemlerin kullanılmasının gerekliliği bu konudaki çalışmaların artmasına neden olmaktadır.

Analitik kimyada bir türün matriks ortamında doğru ve kesin tayini çok önemlidir. Numunelerde mevcut eser türlerin tayini için genellikle çok pahalı ve karmaşık cihazlar kullanılmaktadır. Halbuki elektrotlarla tayin, hem daha pratik hem de daha ucuz olmaktadır. Bu durumda çok sayıda türe duyarlı ve seçici elektrotların hazırlanması ve çeşitli matriks ortamında türlerin tayininin yapılabilmesi için yöntem geliştirilmesi oldukça önemli hale gelmektedir.

Bu nedenle elektroanalitik kimyada en önemli araştırma alanlarından birisi, çeşitli iyonların iyon seçici davranan organik bileşikleri kullanarak iyon-seçici membran elektrotların (ISE) geliştirilmesidir (Hiraoka, 1992). ISE esasına dayanan potansiyometrik sensörlerin potansiyeli, deney çözeltilisinde elektrodun duyarlı olduğu iyonun aktifliğine bağlıdır ve bu sensörler çevre ve klinik analizlerinde rutin olarak kullanılmaktadır. Dünyadaki pek çok araştırma enstitüsü pek çok sayıda organik bileşiği kullanarak yeni iyon-seçici elektrotları geliştirmek için teorik ve deneysel çalışmalar yapmakta ve bunların analitik kimyada uygulamaları için gayret göstermektedir. Literatürde Schiff bazlarının ve/veya bunların metal iyonu ile oluşturduğu komplekslerin iyonofor olarak kullanılması ile ilgili çok az sayıda çalışma yer almaktadır (Liu et al., 1990, Yuan et al., 1993, Ozawa et al., 1991, Aslan vd., 2001, Alizadeh et al., 1999, Ganjali et al., 2001). Ayrıca organik ligantlar kullanılarak

hazırlanan bakır(II) iyon-seçici elektrot yapımı ile ilgili çalışmalara da fazla rastlanmaktadır (Gupta and D'Arc, 2001, Shamsipur et al., 2001, Gholivand and Nozari, 2001, Gupta and D'Arc, 2000, Gismera et al., 1999, Ruzicka and Lamm, 1971, Kamata et al., 1982, Kamata, et al. 1988).

Bu çalışmada pek çok geçiş metal iyonu için iyi bir kompleksleştirici olan Schiff bazlarının iyonofor olarak kullanılması ile yeni bir polivinilklorür (PVC) membran elektrot hazırlanması düşünülmüştür. Bu amaçla salisilaldehitte 2,2'-dimetilpropandiamin'in oluşturduğu Schiff bazı ve bunun bakır(II) ile oluşturduğu kompleks kullanılmıştır (Şekil 1).



Şekil 1. Kullanılan Schiff bazı (L) ve bakır kompleksi (CuL)

Bu iyonofor yardımıyla bakır(II) iyonuna duyarlı bir PVC membran elektrot hazırlanarak bunun çalışma aralığı, cevap süresi ve ömrü belirlenmeye çalışılmıştır.

2. DENEYSEL KISIM

Kullanılan cihazlar

Hazırlanan iyon-seçici elektrotla potansiyel ölçümleri, ORION 720 A Model pH iyon metre kullanılarak yapılmıştır. Oda sıcaklığında çift temaslı ORION 90-02 model referans elektroda karşı yapılan ölçümlerde iç dolgu çözeltisi olarak doymuş potasyum klorür çözeltisi kullanılmıştır. pH ölçümleri Ignold Marka (10.402.3311) kombine cam pH elektrodu kullanılarak yapılmıştır. Cam-pH elektrodun referans kısmı gümüş klorür ile doymuş potasyum klorür çözeltisi ile doldurulmuştur. Kombine cam elektrot kullanılmadığı zaman saf su içinde saklanmıştır. Deney çözeltileri manyetik karıştırıcı

ile karıştırılarak elektrot denge potansiyeline ulaşıldıktan sonra potansiyel ölçümleri kaydedilmiştir.

Kimyasal Maddeler ve Çözeltiler

Bu çalışmada kullanılan polivinilklorür (Selectophore), 2-nitrofeniloktiller (%99) Fluka firmasından, tetrahidrofuran (%99,9), sodyumterafenilborat (%99,5), asetik asit (%100), amonyum asetat, potasyum nitrat Merck firmasından, potasyumtetraakis(p-klorfenilborat) (%98) Aldrich firmasından temin edilmiştir.

Elektrodun çalışma aralığını bulmak için Britton ve Robinson (BR) tamponu kullanılmıştır. Bu tampon çözelti borik asit (Merck), asetik asit ve fosforik asit (Merck) kullanılarak aşağıdaki şekilde hazırlanmıştır: 2,29 mL saf asetik asit, 2,69 mL %85'lik fosforik asit ve 2,472 g borik asit karıştırılıp deiyonize su ile hacmi litreye tamamlanmıştır. BR tamponu, üzerine belirli hacimlerde 0,2 M NaOH ilave ederek bir seri çeşitli pH'larda çözelti hazırlamak amacıyla kullanılmıştır.

Çözeltilerin hazırlanmasında iki kere damıtılmış deiyonize su kullanılmıştır. Kalibrasyon eğrilerinin çiziminde kullanılan bakır(II) iyonu çözeltileri ORION (94-26-06) standart çözeltisidir.

İyonoforun Hazırlanması

İyonofor olarak kullanılan N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3-diamino propan Schiff bazı, 2,2'-dimetil propandiamin ile salisilaldehitin alkollü çözeltilerinin 1:2 mol oranında karıştırılması ile elde edilmiştir. Oluşan Schiff bazı kristalleri süzülüp etanolde tekrar kristallendirildikten sonra vakumda kurutulmuştur.

Schiff bazının bakır(II) ile oluşturduğu kompleks ise şu şekilde hazırlanmıştır: 10 mmol Schiff bazının 50 mL alkoldeki çözeltisine, 10 mL %20 lik amonyak çözeltisi ilave edilerek üzerine 10 mmol bakır(II) klorürün 20 mL sıcak sudaki çözeltisi eklenmiştir. Bir iki saat bekletildikten sonra oluşan kristaller süzülümüş ve kurutulmuştur.

İyonofor olarak Schiff bazı ve bu Schiff bazının bakır(II) kompleksinin karışımı kullanılmıştır.

Bakır Seçici Elektrodun Hazırlanması

Toplam kütle 278 mg olacak şekilde % 0,36 Schiff bazı, % 0,36 Schiff bazı bakır kompleksi, % 28,77 PVC, % 64,75 nitrofeniloktil eter, % 5,76 iletkenlik artırıcı olarak

potasyumtetrakis (p-klorfenilborat) karışımı 5 mL tetrahidrofuranda çözöldükten sonra çapı 35 mm olan bir cam disk içine dököldü. Tetrahidrofuranın buharlaşması için bir gece bekletildi ve oluşan membrandan 7 mm çapında diskler kesilerek iç çapı 5 mm olan cam bir boru ucuna tutturuldu. Cam boruya içine iç dolgu çözeltilisi olarak $5,0 \times 10^{-3}$ M'lık bakır(II) klorür çözeltilisi doldurularak içine gümüş klorürle kaplanmış gümüş tel daldırıldı.

Yukarıdaki gibi hazırlanan elektrot ile çift temaslı ORION 90-02 model referans elektrot kullanılarak bir elektrokimyasal hücre oluşturuldu. Bu hücrenin şeması şöyledir:

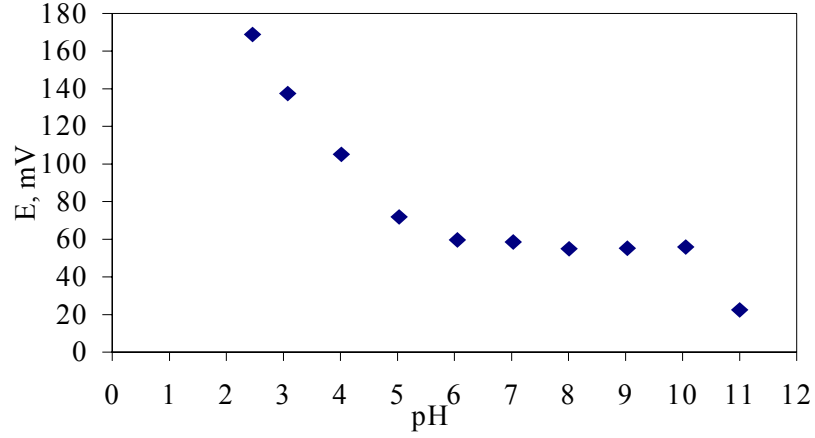
Referans elektrot | Analit Çözeltilisi | PVC membran | $5,0 \times 10^{-3}$ M CuCl_2 | AgCl | Ag

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Literatür araştırmasında, PVC matriksli nötral taşıyıcı membrana elektrotlar hazırlanırken, en yaygın kullanılan bileşimin % 1-7 makrosiklik bileşik (iyonofor), % 28-33 PVC (iç matriks), % 60-69 plastikleştirici (çözücü), % 0,03-10 iletkenlik artırıcı (lipofilik anyon) olduğu göröldü (Cho et al., 1998, Zolotov, 1997). Bu nedenle, yukarıda verilen bileşim aralığında iyonofor, PVC, plastikleştirici ve iletkenlik artırıcı oranları değiştirilerek optimum membran bileşimi belirlenmeye çalışıldı. Bulunan optimum membran bileşimi şöyledir: % 0,36 Schiff bazı, % 0,36 Schiff bazı bakır kompleksi, % 28,77 PVC, % 64,75 nitrofeniloktil eter, % 5,76 potasyumtetrakis (p-klorfenilborat)

Hazırlanan bakır(II)-seçici elektrodun en uygun çalışma pH aralığını belirlemek amacıyla pH'sı 2-11 arasında bir seri tampon çözeltili hazırlandı ve elektrodun cevabının pH ile değişimi kaydedildi (Şekil 2).

Şekilden de göröleceği gibi, elektrot cevabının 5 den daha yüksek pH' larda hemen hemen değişmediği yani hidrojenu iyonuna duyarlılığının azaldığı göröldü. Bakır(II) iyonlarının yüksek pH'larda hidrolizide dikkate alınarak pH 5,6 da ayarlanan bakır(II) çözeltileri kullanılarak elektrodun performansı incelendi.

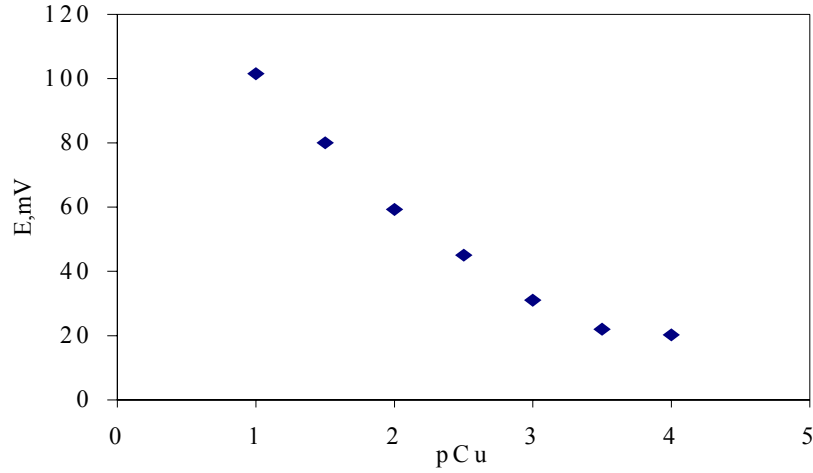


Şekil 2. Hazırlanan bakır(II)-seçici elektrodun cevabının pH ile değişimi

Elektrodun Çalışma Aralığı ve Eğimi

Derişimi 1×10^{-1} ile 1×10^{-4} arasında değişen bir seri bakır(II) iyonu çözeltileri hazırlanmış ve iyonik şiddetini 0,1 M'a ayarlamak için ortama potasyum nitrat (KNO_3) ilave edilmiştir. Sodyum asetat ve asetik asit kullanarak her bir çözeltinin pH'sı 5,6 da sabit tutulmuştur. Bu çözeltilerin potansiyelleri yukarıda şeması verilen elektrokimyasal hücre yardımıyla okunmuştur. Elde edilen potansiyeller bakır(II) iyonu derişimlerinin logaritmasına karşı grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur (Şekil 3).

Bu kalibrasyon eğrisinin doğrusal kısmından elektrodun eğimi bulunmuş ve eğimin 25°C ' da $27,7 \pm 1,0$ mV olduğu tespit edilmiştir. Tamponun cinsi de değiştirilerek elektrodun performansı kontrol edilmiş ve tampon çözelti olarak amonyum asetat kullanılarak yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçların, sodyum asetat-asetik asit kullanılarak elde edilen sonuçlarla uyum içinde olduğu görülmüştür. Bu sebeple tüm çalışmalar sodyum asetat- asetik asit ortamında yürütülmüştür.



Şekil 3. Hazırlanan 0,1 M potasyum nitratlı ortamda, pH 5,6'da, bakır(II) iyonu için kalibrasyon eğrisi

Kalibrasyon eğrilerinden yararlanarak elektrodun çalışma aralığının $1,0 \times 10^{-1}$ - $5,0 \times 10^{-4}$ M olduğu görülmüştür. Çalışma aralığı yönünden hazırlanan bu elektrodun literatürde verilen nötral taşıyıcı elektrotların çalışma aralığıyla karşılaştırılabilecek özellikte olduğu görülmüştür (Alizadeh et al., 1999, Gismara et al., 1999, Kamata et al., 1982, Kamata, et al. 1988).

Elektrodun Cevap Süresi ve Ömrü

Elektrodun cevap süresinin belirlenmesiyle ilgili olarak hazırlanan kalibrasyon çözeltilerine, düşük derişimlerden yüksek derişimlere olmak üzere hazırlanan elektrot ve referans elektrot daldırıldıktan sonra , kararlı bir potansiyel okumasına karşı geçen süre kaydedildi. Bu sürenin bir dakikadan daha az olduğu görüldü. Bu sonuçların aynı aralıkta doğrusal cevap veren pek çok elektrot için elde edilen süre kadar olduğu belirlendi (Oyama et al., 1987, Schulthess et al., 1981, Wu and Yu, 1987, Yu et al., 1992). Bu durumda hazırladığımız elektrodun cevap süresi yönünden literatürdeki elektrotlarla yarışabilecek özellikte olduğu görüldü.

Elektrodun ömrünün belirlenmesi işlemi ise; hazırlanan elektrot kullanılarak üç ay boyunca kalibrasyon çözeltilerinin potansiyellerinin okunması ve kalibrasyon

eğrilerinin çizilerek eğiminin belirlenmesi ile yapıldı. İkinci ay sonunda eğimin biraz düşmeye başladığı görüldü. Bu durumda elektrodun ömrünün en az iki ay olduğu söylenebilir.

Sonuç olarak

- Schiff bazlarının da iyon seçici elektrot yapımında iyonofor olarak kullanılabilceği,
- N,N'-bis(salisiliden)-2,2' dimetil-1,3-diamino propan Schiff bazı'nın bakır(II) iyonları için seçici davranan elektrot yapımında iyi bir iyonofor olduğu,
- Hazırlanan elektrodun çalışma aralığı, eğimi, cevap süresi ve ömrü bakımından literatürde verilen benzer elektrotlarla karşılaştırılacak özelliklerde olduğu söylenebilir.

KAYNAKLAR

- Alizadeh, N., Ershad, S., Naeimi, H., Sharghi, H., Shamsipur, M., Fresenius, 1999, J. Anal. Chem., 365, 511.
- Aslan, N., Kenar, A., Atakol, O., Kılıç, E., Anal. Sci., 2001, 17, 1.
- Cho, D.H., Chung, K.-C., Park, M.Y., 1998, Talanta, 47, 815.
- Ganjali, M.R., Poursaberi, T., Babaei, L.H., Rouhani, S., Rouhani, M., Razi, M.K., Moghimi, A., Aghobozorg, H., Shamsipur, M., 2001, Anal. Chim. Acta, 440, 81.
- Gholivand, M.B., Nozari, N., 2001, Talanta, 54, 597.
- Gismera, M.J., Mendiolo, M.A., Procopio, J.R., Sevilla, M.T., 1999, Anal. Chim. Acta, 385, 143.
- Gupta, K.C., D'Arc, M.J., 2000, Sensors and Actuators, B-62, 171.
- Gupta, K.C., D'Arc, M.J., 2001, Anal. Chim. Acta, 437, 199.
- Hiraoka, M., 1992, Crown Ethers and Analogous Compounds, Elsevier, Amsterdam.
- Kamata, S., Higo, M., Kaminbeppu, T., Tanaka, J., 1982, Chem.Lett, 287.
- Kamata, S., Yamasaki, K., Higo, M., Bhale, A., Fukunaga, Y., 1988, Analyst, 113.
- Liu, J., Masudo, Y., Sekido, E., 1990, Analyst, 115, 1089.
- Oyama, N., Hirokawa, T., Yamaguchi, S., Ushizawa, N., Shimomura, T., 1987, Anal. Chem., 59, 258.

- Ozawa, S., Hauser, P.C., Seiler, K., Tan, S.S., Morf, W.E., Simon W., 1991, *Anal. Chem.*, 63, 640.
- Ruzicka, J., Lamm, C.G., 1971, *Anal. Chim. Acta*, 53, 206.
- Schulthess, P., Shijo, Y., Pham, H.V., Pretsch, E., Ammann, D., Simon, W., 1981, *Anal.Chim.Acta.*, 131, 111.
- Shamsipur, M., Javanbalcht, M., Mousavi, M.F., Ganjali, M.R., Liiolis, V., Garau, A., Tei, L., 2001, *Talanta*, 55, 1047.
- Wu, H.-L, Yu, R-Q., 1987, *Talanta*, 34, No.6, 577.
- Yu, R-Q., Yuan, R., Chai, Y-Q., 1992, *Analyst*, 117, 1891.
- Yuan, R., Chain, Y.Q., Liu, D., Gao, D., Li, J.Z., Yu, R.Q., 1993, *Anal. Chem.*, 65, 2572.
- Zolotov, Y.A., 1997, *Macrocyclic Compounds in Analytical Chemistry*.