

Schiff bazı temelli yeni geliştirilmiş Cu^{2+} -seçici elektrot kullanılarak çevresel örneklerdeki Cu^{2+} iyonlarının potansiyometrik tayini

Potentiometric determination of Cu^{2+} ions in environmental samples using a newly developed Cu^{2+} -selective electrode based on schiff base

Faruk KARDAŞ¹ , Cihan TOPCU^{2*} 

¹Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü, Eğitim Fakültesi, Erzincan Üniversitesi, Erzincan, Türkiye.
fkardas2400@gmail.com

²Kimya Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Erzincan Üniversitesi, Erzincan, Türkiye.
ctopcu@gmail.com

Geliş Tarihi/Received: 10.09.2017, Kabul Tarihi/Accepted: 17.11.2017

* Yazışılan yazar/Corresponding author

doi: 10.5505/pajes.2017.33349

Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Bu çalışmada, yeni sentezlenen bir schiff bazı kompleksi kullanılarak katyonik türler için iyon seçici elektrotların hazırlanabilmesi durumu araştırılmıştır. Schiff bazı kompleksi, polivinilklorür, o-nitrofenil oktiler ve potasyumtetraakis paraklorotetrafenilborat maddeleri ile farklı kompozisyonlarda PVC-membran karışımları hazırlanmıştır. Hazırlanan membran karışımları, katı-kontak elektrotlara kaplanmıştır ve iyon seçici elektrotlar oluşturulmuştur. Yapılan potansiyometrik ölçümler, hazırlanan elektrotların Cu^{2+} iyonlarına karşı seçici davranış sergilediğini göstermiştir. Elektrotun en uygun membran bileşiminin ise %3.9 iyonofor, %32.0 PVC, %64.0 o-nitrofenil oktiler (plastikleştirici) ve %0.1 potasyumtetraakis paraklorotetrafenilborat olduğu belirlenmiştir. Hazırlanan Cu^{2+} -seçici elektrotun, çeşitli katyonik türlerin yanında Cu^{2+} iyonları için 1.0×10^{-5} - 1.0×10^{-1} M derişim aralığında her on katlık konsantrasyon değişiminde 29.8 ± 0.7 mV eğişimle doğrusal cevap sergiledi ve doğrusallık katsayısının ise 0.9966 ($R^2=0.9966$) olduğu belirlenmiştir. Elektrotun 5 sn. içerisinde denge potansiyeline ulaştığı ve 4.1×10^{-6} M tayin limitine sahip olduğu gözlenmiştir. Geliştirilen elektrotun pH=3.0-8.0 arasında deney çözeltilerinin pH değişiminden etkilenmeden potansiyometrik davranış sergilediği test edilmiştir. İlaveten, 12 haftalık kullanım ömrü olan potansiyometrik Cu^{2+} -seçici elektrot, Cu^{2+} iyonlarının EDTA ile potansiyometrik titrasyonunda ve çeşme suyu, nehir suyu ve baraj suyu gibi farklı matris ortamlarına sahip su numunelerinde bulunan Cu^{2+} iyonlarının potansiyometrik tayininde başarılı bir şekilde kullanılmıştır.

Anahtar kelimeler: Schiff bazı, Cu^{2+} -seçici elektrot, Potansiyometrik Cu^{2+} tayini, Su analizleri

Abstract

In this study, we investigated the possibility of preparing ion-selective electrodes for cationic species by using a newly synthesized Schiff base. PVC-membrane compositions in different ratios were prepared by using schiff base complex, polyvinylchloride, o-nitrophenyl octylether and potassiumtetraakis parachlorotetraphenylborate. The prepared membrane compositions were coated on the surfaces of solid state contact electrodes and ion selective electrodes were fabricated. Potentiometric measurements showed that; prepared electrodes exhibited selective behavior towards Cu^{2+} ions. The most suitable membrane composition of electrode was determined as 3.9% ionophore, 32.0% polyvinylchloride, 64.0% o-nitrophenyl octylether (plasticizer) and 0.1% potassiumtetraakis parachlorotetraphenylborate. The prepared Cu^{2+} -selective electrode showed potentiometric working range to Cu^{2+} between the concentration of 1.0×10^{-5} and 1.0×10^{-1} M with a slope of 29.8 ± 0.7 mV per decade ($R^2= 0.9966$) in the presence of the common cationic species. It was observed that the electrode reached the equilibrium potential within 5 seconds and had a limit of 4.1×10^{-6} M. It was tested that the developed electrode exhibited potentiometric behavior at pH = 3.0-8.0 without being affected by the pH change of the test solutions. In addition, the potentiometric Cu^{2+} -selective electrode had 12-week lifetime. The electrode was successfully used in the potentiometric titration of Cu^{2+} ions with EDTA and the potentiometric determination Cu^{2+} ions in water samples with different matrix structures such as tap water, river water and dam water.

Keywords: Schiff base, Cu^{2+} -selective electrode, Potentiometric Cu^{2+} determination, Water analyzes

1 Giriş

Düşük derişimlerdeki (eser) elementlerin tayini hem çevresel sebeplerden hem de canlı sağlığı açısından büyük önem arz etmektedir. Bakır (Cu) elementi de bu elementlerden biridir. İnsanlar, bitkiler ve hayvanlar, büyüme aşamalarında küçük miktarlarda bakıra ihtiyaç duyarlar. Fazla miktarlarda alındığında ise metabolizmadan atılamaz. Özellikle vücut sisteminde bakırın birikimi, gastrointestinal bozukluk, Wilson hastalığı ve hipoglisemi ile sonuçlanan kortizol üretiminin inhibisyonu gibi çeşitli hastalıklara neden olur. İlaveten, serbest bakır vücut sisteminde protein, lipid ve DNA'ya zarar veren reaktif oksijen türlerini oluşturur [1]-[2].

Dünya Sağlık Örgütü (WHO)'ne göre, yetişkin bir insanda günlük bakır alımı 10-12 mg'ı geçmemesi gerekmektedir. Normal koşullar altında, kandaki bakırın ortalama derişimi 100-150 $\mu\text{g}/\text{dL}$ 'yi aşmamalıdır. Bu miktarlardaki bakır, insan

vücudunda toksik etki göstermez. Ancak, aşırı dozda ve uzun süreli maruz kalma durumunda burun, ağız ve gözlerde tahriş, baş ağrısı, karın ağrısı, baş dönmesi, kusma ve ishale neden olur [3]. Bu nedenle bakırın tayini toksik etkisinin yanı sıra günlük kullanımı açısından da önemlidir.

Bakır tayini için, atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) [4], indüktif-eşleştirilmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) [5], indüktif-eşleştirilmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) [6], sıyırma voltametresi [7] ve alev fotometresi gibi enstrümantal yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler genellikle analizi yapılacak numunelerin bir ön işlemden geçirilmesini ve yeterli donanıma sahip eğitimli bir cihaz kullanıcısını gerektirmektedir. Ayrıca, çok sayıdaki çevresel numunenin rutin analizi için ucuz yöntemler değillerdir. İlaveten, bu cihazlarla yapılan analizler uzun zaman almaktadır [8]. Bu nedenle, yüksek maliyet gerektirmeyen,

uygulanabilirliği kolay ve güvenilirliği yüksek olan tayin yöntemlerine ihtiyaç vardır.

İyon seçici elektrotlar (İSE), hızlı cevap zamanları, düşük maliyetleri, basit hazırlanma prosedürleri, analiz için herhangi bir ön işlem gerektirmemesi ve renkli ve bulanık çözeltilere direkt olarak uygulanabilmesi gibi önemli avantajlarından dolayı farklı katyonik ve anyonik türlerin elektrokimyasal tayini için oldukça kullanışlı cihazlardır [9]-[12]. Son yıllarda özellikle Ag^+ , Cr^{6+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} ve Cd^{2+} gibi metal iyonlarından kaynaklanan çevresel kirlilikle mücadelede bu cihazlardan fazlasıyla yararlanılmaktadır [13]-[17].

Bu çalışmada, yeni sentezlenen bir schiff bazı kompleksinin iyon seçici elektrotlarda iyon etken madde (iyonofor) olarak kullanılması ile oluşturulan elektrotların sergilediği potansiyometrik davranışlar incelenmiştir. Yaygın olarak kullanılan farklı katyonik türlerin yanında Cu^{2+} iyonları için seçici potansiyometrik davranış sergileyen elektrotların performans özellikleri test edilmiştir. En iyi performansa sahip elektrot kullanılarak Cu^{2+} iyonlarının EDTA çözeltisi ile potansiyometrik titrasyonu gerçekleştirilmiştir. Ayrıca geliştirilen elektrot, Erzincan baraj suyu, Karasu nehri suyu ve çeşme suyu gibi farklı matris ortamına sahip su numunelerindeki Cu^{2+} iyonlarının potansiyometrik tayininde başarıyla kullanılmıştır.

2 Materyal ve metod

2.1 Çözeltiler ve kimyasallar

Elektrotların hazırlanması aşamalarında kullanılan tetrahidrofuran (THF), grafit, polivinilklorür (PVC), dioktilsebakat (DOS), o-nitrofenil oktiler (o-NPOE), dioktiltalat (DOP) ve dibütilltalat (DBP) Sigma Aldrich ve Merck firmalarından temin edilmiştir. Deneylerde kullanılan standart ve stok çözeltilerin hazırlanmasında katyonik türlerin nitrat tuzlarından yararlanılmıştır ve kullanılan tüm tuzlar Sigma Aldrich firmasından satın alınmıştır. PVC-membran elektrotların katı kontak hazırlama aşamasında kullanılan Epoksi (TP3100) reçinesi ve epoksinin daha sert yapı kazanmasını sağlayan sertleştiricisi (Desmadur RFE), Gaziantep Denlaks A.Ş.'den sağlanmıştır. Deney çözeltilerin hazırlanmasında ultra saf özellikte de-iyonize su kullanılmıştır. İlaveten, Erzincan baraj gölü, Karasu nehri ve şehir merkezinde akan bir çeşmeden alınan su numuneleri, elektrotun gerçek numune analiz uygulamalarında kullanılmıştır.

2.2 Cihazlar

Potansiyel ölçümleri için yerli olarak tasarlanan ve geliştirilen yüksek giriş empedanslı, bilgisayar kontrollü 4 kanallı bir potansiyometre cihazı kullanılmıştır. Deneyler boyunca $Ag/AgCl$ referans elektrotu tercih edilmiştir ve tüm deneyler 20-25 °C aralığında oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan tüm çözeltilerin pH değerlerinin ayarlanmasında Microcomputer marka 6307 model pH metre kullanılmıştır. Deney çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan ultra saf özellikteki de-iyonize su, ZENEER Power II marka de-iyonize su sisteminden sağlanmıştır. Erime noktası, açık cam kapilerde mikro işlemcili WRS-2A erime noktası cihazı kullanılarak belirlenmiştir. IR spektrumu, ALPHA-P BRUKER FT-IR spektrometresi ile elde edildi. 1H ve ^{13}C NMR spektrumları sırasıyla 400 MHz ve 100 MHz'de Varian Cerkur spektrometresi kullanılarak iç standart olarak TMS ile dötore edilmiş dimetil sülfoksit içinde kaydedilmiştir. UV absorpsiyon spektrumları, Schimadzu-1201

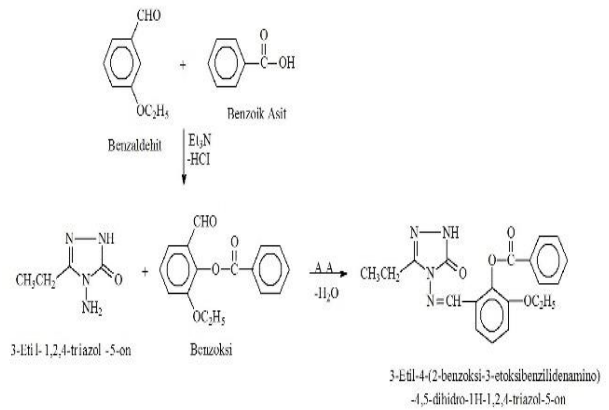
UV-Visible spektrometresi kullanılarak 200 ile 400 nm arasında 10 mm'lik kuvars hücrelerde ölçülmüştür.

2.3 Schiff bazının sentez aşamaları ve yapısı

Çalışmamızda, iyonofor olarak kullanılan schiff bazı kompleksi, literatürde adlandırılan Pinner Yöntemi'ne göre sentez edilmiştir [18]. Uygun büyüklükte ve oval dipli özellikteki bir balonda 3-etil-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (1.28 g, 0.01 mol) ve 2-benzoksi-3-etoksibenzaldehit (2.70 g, 0.01 mol) bileşikleri, 30 mL asetik asit çözücüsü içerisinde geri soğutuculu bir ısıtma sistemi ile 2 saat kaynatılmıştır. Oluşan çözelti soğutulmuştur ve bu çözelti içerisinde saf su ilave edilerek çöktürme işlemi gerçekleştirilmiştir. Çöktürülen ham ürün süzülerek soğuk su ile yıkanmıştır ve desikatörde kurutulmuştur. Kurutulmuş ürün asetik asit-su karışımı ile kristallendirilmiştir. Bu işlem birkaç kez daha yapılarak saflaştırma işlemi sağlanmıştır ve ele geçen kristaller (3.54 g, %93.20 verim) 3-Etil-(2-benzoksi-3-etoksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiği olarak tanımlanmıştır (e.n.: 169 °C) (Şekil 1).

Ürün: 3.54 g (%93.20 verim); mp: 178 °C; IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3181 (NH), 1746, 1692 (C=O), 1592 (C=N), 1252 (COO), 760-704 ($\nu_{\text{Monosubstitue aromatic halka}}$); 1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ 1.28 (t, 3H, OCH_2CH_3 , $J=6.92$ Hz); 1.18 (t, 3H, CH_3 , $J=7.48$ Hz); 2.55 (q, 2H, CH_2 , $J=6.48$ Hz); 4.06(q, 2H, OCH_2 , $J=6.96$ Hz); 7.27 (t, H, $J=8.04$ Hz); 7.49-7.55, m, 3H, aromatic halka); 8.23-8.55, m, 3H, (aromatic halka); 9.96 (s, 1H, N=CH); 10.13 (s, 1H, NH); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6): δ 10.05 (CH_3); 14.68 (OCH_2CH_3); 19.02 (CH_2CH_3); 64.83 (OCH_2CH_3); 116.02; 119.11; 126.61; 127.70 (2C); 128.65; 129.11 (2C); 130.38; 133.66; 140.29; 151.31 (2C), (aromatik-C); 149.53 (triazole C3), 150.43 (N=CH), 152.11 (triazole C5), 164.55 (COO); UV λ_{max} (ϵ): 296 (14681), 260 (14543); 236 (24647) nm.

Elementel analiz değerleri; hesaplanan: C:63.15; H:5.30; N:14.74; bulunan: C:62.76, H:5.10, N:14.58.



Şekil 1: İyonofor olarak kullanılan schiff bazının sentez aşamaları ve yapısı.

2.4 Cu^{2+} -seçici elektrotun hazırlanması

Cu^{2+} -seçici elektrotun hazırlanması için ilk olarak, uygun uzunluktaki bakır bir tel alınmıştır. Telin bir ucuna katı-kontakt karışımı (%50 grafit, %35 epoxy ve %15 sertleştirici) kaplanmıştır, diğer ucuna ise cihaz bağlantı aparatları yerleştirilmiştir. Böylece katı-kontakt elektrotların hazırlanması işlemi gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan katı-kontakt elektrotlar oda şartlarında 1 gün kurumaya bırakılmıştır. Kuruması gerçekleştirilen elektrotlara PVC-membran

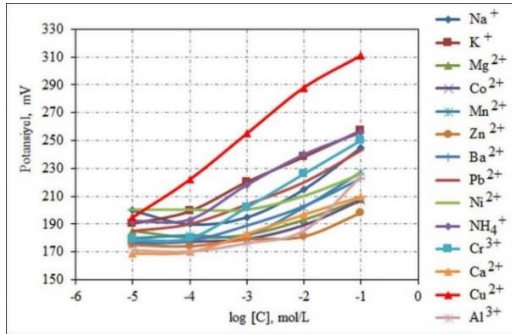
karışımları kaplanmıştır. Son olarak, elektrotlar ile ölçüm yapılabilmesi için 0.1 M Cu²⁺ çözeltisi içerisinde 30 dakika şartlandırılması gerçekleştirilmiştir.

3 Bulgular

3.1 Cu²⁺-seçici elektrotun potansiyometrik performans özellikleri

Çalışmamızda ilk olarak, yeni sentezlenen schiff bazı ile hazırlanan elektrotlar kullanılarak, konsantrasyonları 1.0×10⁻⁵ ile 1.0×10⁻¹ M aralığındaki çeşitli katyonik çözeltilerin potansiyel ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Gözlenen potansiyel verileri derişime karşı grafiğe geçirilmiştir. Şekil 2'de Cu²⁺-seçici elektrotun Cu²⁺ iyonu ve farklı katyonik türlere karşı sergilediği potansiyometrik davranışlar verilmiştir. Ayrıca, çeşitli katyonik türlerin yanında Cu²⁺ iyonları için seçici davranış sergileyen elektrotun optimum membran kompozisyonu belirlenmiştir. Çalışılan farklı membran kompozisyonlarının % içerikleri ve elektrotların performans değerleri Tablo 1'de detaylı olarak gösterilmiştir.

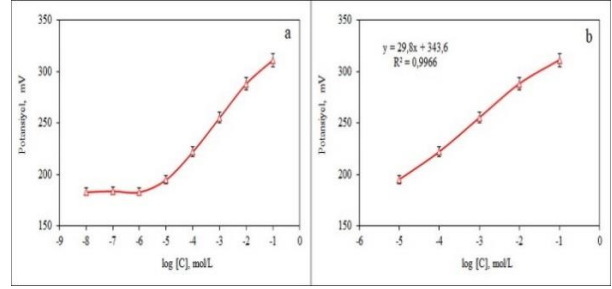
Tablo 1'de verilen potansiyometrik performans özellikleri dikkate alındığında, eğimi, tayin limiti, doğrusal çalışma aralığı ve R² değerleri en iyi olan elektrotun %3.9 iyonofor, %32.0 PVC, %64.0 DBP ve %0.1 KTpCIPB membran bileşimine sahip 9 No.lu elektrot olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle, çalışmanın bu aşamasından sonra yapılan tüm potansiyometrik performans testlerinde 9 numaralı elektrotun membran bileşimi ile hazırlanan elektrot kullanılmıştır.



Şekil 2: Cu²⁺-seçici elektrotun Cu²⁺ iyonu ve farklı katyonik türlere karşı sergilediği potansiyometrik davranış.

Şekil 2'de görüldüğü gibi, Cu²⁺-seçici elektrotun 1.0×10⁻⁵-1.0×10⁻¹ M derişim aralığında Cu²⁺ iyonları için seçici ve doğrusal potansiyometrik davranış sergilediği belirlenmiştir. Elektrotun tayin limitini belirleyebilmek için detaylı

kalibrasyon ölçümü yapılmıştır. Bu amaçla, derişimleri 1.0×10⁻⁸-1.0×10⁻¹ M aralığında değişen Cu²⁺ iyon çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltilere Cu²⁺-seçici elektrot direkt olarak daldırılmıştır ve farklı derişimlere sahip çözeltiler için elde edilen potansiyel değerleri kaydedilmiştir. Belirlenen potansiyel değerleri kullanılarak potansiyel-derişim grafiği oluşturulmuştur. Şekil 3'te Cu²⁺-seçici elektrotun kalibrasyon grafiği ve doğrusal çalışma aralığı gösterilmiştir.



Şekil 3(a): Cu²⁺-seçici elektrotun kalibrasyon grafiği.
(b): Doğrusal çalışma aralığı.

Şekil 3'teki grafikler incelendiğinde, Cu²⁺-seçici elektrotun 1.0×10⁻⁵-1.0×10⁻¹ M derişim aralığında 29.8±0.7 mV eğimle doğrusal davranış sergilediği gözlenmiştir. Ayrıca, geliştirilen elektrotun 4.1×10⁻⁶ M tayin limitine sahip olduğu belirlenmiştir.

3.2 Cu²⁺-seçici elektrotun seçicilik katsayıları

Potansiyometrik iyon seçici elektrotlar için seçicilik katsayısı değerleri, ana iyonun yanında girişim yapan anyonik ya da katyonik türlerin sayısal ifadesini gösterir. Çalışmamızda yeni geliştirilen Cu²⁺-seçici elektrotun seçiciliği, her bir iyonun ayrı ayrı ölçümü temeline dayanan ayrı çözelti metodu (separate solution method) ile belirlenmiştir. Bu metoda göre elektrotun seçicilik katsayısı değerlerini belirleyebilmek için, öncelikle 1.0×10⁻⁵-1.0×10⁻¹ M derişim aralığında değişen Cu²⁺ iyon çözeltileri ile kalibrasyon ölçümü gerçekleştirilmiştir ve doğrusal çalışma aralığındaki doğru denklemi belirlenmiştir. Çeşitli katyonik türlerin 0.1 M derişiminde çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltiler içerisinde elektrotun sergilediği potansiyel değerleri ölçülmüştür. Çeşitli katyonik türler için gözlenen potansiyel verileri kullanılarak, her bir katyonik türe ait derişim değerleri belirlenmiştir. Belirlenen bu derişim değerleri ayrı çözelti metodu formülünde yerine yazılarak elektrotun seçicilik katsayısı değerleri hesaplanmıştır (Tablo 2) [19]. (B: Girişim yapan iyon).

Tablo 1: Hazırlanan elektrotun membran bileşimleri ve potansiyometrik performans özellikleri.

Elektrot No	Membran Bileşimi (%), mg						R ²	Doğrusal Çalışma Aralığı (mol/L)	Eğim (mV/derişim)	Tayin Limiti (mol/L)
	İyonofor	PVC	NPOE	DOP	DBP	KTpCIPB				
1	3	32	65	-	-	-	0.9268	1.0×10 ⁻³ -1.0×10 ⁻¹	24.2	1.0×10 ⁻³
2	3	32	-	65	-	-	0.9346	1.0×10 ⁻³ -1.0×10 ⁻¹	25.1	1.0×10 ⁻³
3	3	32	-	-	65	-	0.9523	1.0×10 ⁻⁴ -1.0×10 ⁻¹	26.3	1.0×10 ⁻⁴
4	4	32	64	-	-	-	0.9657	1.0×10 ⁻⁴ -1.0×10 ⁻¹	26.7	1.0×10 ⁻⁴
5	4	32	-	64	-	-	0.9732	1.0×10 ⁻⁴ -1.0×10 ⁻¹	27.7	8.0×10 ⁻⁵
6	4	32	-	-	64	-	0.9891	1.0×10 ⁻⁴ -1.0×10 ⁻¹	28.6	3.0×10 ⁻⁵
7	3.5	32	-	-	64	0.5	0.9903	1.0×10 ⁻⁵ -1.0×10 ⁻¹	29.0	1.0×10 ⁻⁵
8	3.7	32	-	-	64	0.3	0.9933	1.0×10 ⁻⁵ -1.0×10 ⁻¹	29.2	9.1×10 ⁻⁶
9	3.9	32	-	-	64	0.1	0.9966	1.0×10 ⁻⁵ -1.0×10 ⁻¹	29.8	4.1×10 ⁻⁶
10	3.9	30	-	-	66	0.1	0.9875	1.0×10 ⁻⁵ -1.0×10 ⁻¹	28.4	1.0×10 ⁻⁵
11	3.9	28	-	-	68	0.1	0.9581	1.0×10 ⁻⁴ -1.0×10 ⁻¹	27.5	8.0×10 ⁻⁵
12	2.9	32	-	-	65	0.1	0.9324	1.0×10 ⁻³ -1.0×10 ⁻¹	23.5	6.0×10 ⁻⁴
13	4.9	32	-	-	63	0.1	0.9638	1.0×10 ⁻⁴ -1.0×10 ⁻¹	25.9	1.0×10 ⁻⁴

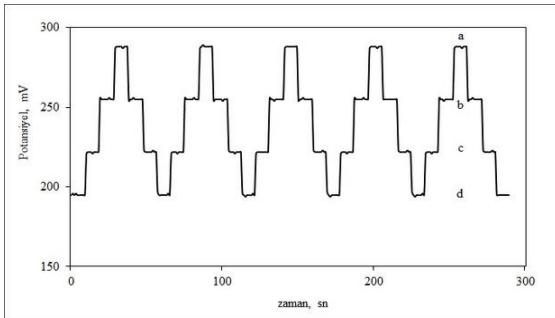
Tablo 2: Cu²⁺-seçici elektrotun seçicilik katsayıları.

İyonik Tür	Seçicilik Katsayısı Değerleri	
	K _{Cu²⁺, B}	-log K _{Cu²⁺, B}
K ⁺	2.45×10 ⁻²	1.61
Na ⁺	1.54×10 ⁻²	1.81
NH ₄ ⁺	1.54×10 ⁻²	1.81
Pb ²⁺	4.21×10 ⁻³	2.38
Cr ³⁺	3.36×10 ⁻³	2.47
Mn ²⁺	1.22×10 ⁻³	2.91
Ni ²⁺	1.13×10 ⁻³	2.95
Ba ²⁺	8.97×10 ⁻⁴	3.05
Al ³⁺	4.50×10 ⁻⁴	3.35
Ca ²⁺	3.29×10 ⁻⁴	3.48
Mg ²⁺	2.82×10 ⁻⁴	3.55
Co ²⁺	2.61×10 ⁻⁴	3.58
Zn ²⁺	1.30×10 ⁻⁴	3.89

Tablo 2'deki seçicilik katsayısı değerleri dikkate alındığında Cu²⁺-seçici elektrotun potansiyometrik davranışına 1.61 ve 1.81 değerleri ile sırasıyla en çok K⁺, Na⁺ ve NH₄⁺ iyonlarının girişim yaptığı görülmektedir. Özellikle K⁺, Na⁺ ve NH₄⁺ iyonlarının girişiminin yüksek olması membran bileşiminde kullanılan KTpCIPB'dan kaynaklanmaktadır. Membran bileşiminde KTpCIPB kullanılan iyon seçici elektrolarda, doğrusal çalışma aralığı ve eğim gibi potansiyometrik performans özellikleri iyi yönde gelişmekle beraber, K⁺, Na⁺ ve NH₄⁺ iyonlarının normalden daha fazla girişim yaptığı görülmektedir. Bununla birlikte K⁺, Na⁺ ve NH₄⁺ girişim etkisi göz ardı edildiğinde elektrotun cevabına en çok girişim yapan iyonun 2.38 değeri ile Pb²⁺ olduğu görülmektedir. Bu değer bize göstermektedir ki, geliştirilen Cu²⁺-seçici elektrot Pb²⁺ iyonlarının varlığında bile Cu²⁺ iyonlarına karşı 240 kat daha seçici potansiyometrik davranış sergilemektedir.

3.3 Cu²⁺-seçici elektrotun tekrarlanabilirliği ve cevap zamanı

Geliştirilen Cu²⁺-seçici elektrotun tekrarlanabilirliği 1.0×10⁻⁵, 1.0×10⁻⁴, 1.0×10⁻³ ve 1.0×10⁻² M derişimlerdeki Cu²⁺ iyon çözeltileri kullanılarak belirlenmiştir. Bu çalışmada, Cu²⁺-seçici elektrotun yüzeyi farklı iyonik çözeltilere geçişlerde deiyonize su ile dikkatlice yıkanmıştır. Cu²⁺-seçici elektrot, çözeltilerde denge potansiyeline ulaşıncaya kadar bekletilmiştir ve denge potansiyeline ulaşıldığı andaki gözlenen potansiyel verileri kaydedilmiştir. Daha sonra gözlenen bu potansiyel verileri potansiyelle karşı zaman olarak grafiğe geçirilmiştir. Sonuç olarak, geliştirilen Cu²⁺-seçici elektrotun tekrarlanabilir potansiyometrik davranışlar sergilediği gözlenmiştir (Şekil 4 ve Tablo 3),[9].



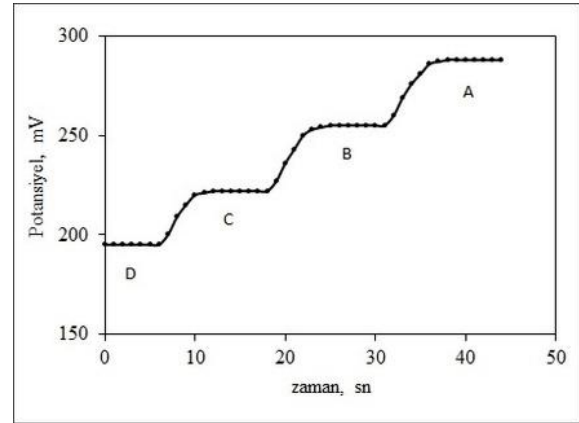
Şekil 4: Cu²⁺-seçici elektrotun tekrarlanabilirliği (a: 1.0×10⁻², b: 1.0×10⁻³, c: 1.0×10⁻⁴, d: 1.0×10⁻⁵ mol/L Cu²⁺).

Tablo 3: Cu²⁺-seçici elektrotun tekrarlanabilirlik sonuçları.

Çözelti (mol/L)	Elektrot tekrarlanabilirliği					ort ± SD *
	Potansiyel (mV)					
1.0×10 ⁻²	287	288	287	288	288	287.60 ± 0.55
1.0×10 ⁻³	255	256	255	256	255	255.40 ± 0.55
1.0×10 ⁻⁴	221	222	222	221	221	221.40 ± 0.55
1.0×10 ⁻⁵	196	195	195	197	196	195.80 ± 0.84

*: Ortalama ve standart sapma değerleri 5 ayrı deneysel ölçüm (n=5) için verilmiştir.

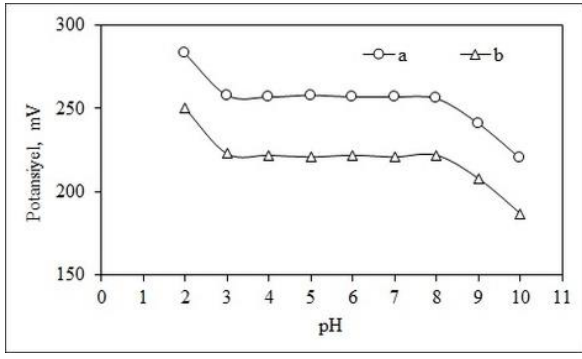
Çalışmamızda, Cu²⁺-seçici elektrotun cevap süresini belirleyebilmek amacıyla, elektrotun 1.0×10⁻⁵ M Cu²⁺ iyon çözeltisi içerisinde ulaştığı denge potansiyeli değerinden 1.0×10⁻⁴, 1.0×10⁻³ ve 1.0×10⁻² M derişimlere sahip Cu²⁺ iyon çözeltilerinde ulaştığı denge potansiyeli değerlerine geçiş süreleri incelenmiştir. Elde edilen veriler potansiyel-zaman olarak grafiğe geçirildiğinde, geliştirilen Cu²⁺-seçici elektrotun cevap zamanı 5 sn. olarak belirlenmiştir. Şekil 5'te Cu²⁺-seçici elektrotun cevap zamanı verilmiştir.



Şekil 5: Cu²⁺-seçici elektrotun cevap zamanı (A: 1.0×10⁻², B: 1.0×10⁻³, C: 1.0×10⁻⁴, D: 1.0×10⁻⁵ mol/L Cu²⁺).

3.4 Cu²⁺-seçici elektrotun pH çalışma aralığı ve kullanım ömrü

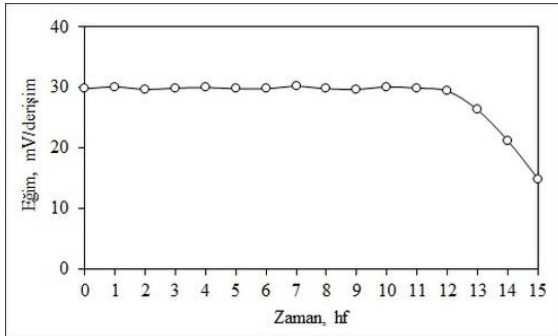
pH çalışma aralığı, geliştirilen iyon seçici bir elektrotun farklı matriks ortamlarında kullanılabilirliğini gösteren önemli bir potansiyometrik performans özelliğidir. Çalışmamızda, Cu²⁺-seçici elektrotun pH çalışma aralığının belirlenebilmesi amacıyla 1.0×10⁻³ ve 1.0×10⁻⁴ M Cu²⁺ içeren farklı pH değerlerine sahip (pH=2.0-10.0) çözeltiler hazırlanmıştır. pH değerlerinin ayarlanmasında bazik bölgeler için 0.1-1.0 M NaOH ve asidik bölgeler için ise 0.1-1.0 M HCl çözeltilerinden yararlanılmıştır. Cu²⁺-seçici elektrot, pH ayarlaması yapılan çözeltilere daldırılmıştır ve elde edilen potansiyel verileri kaydedilmiştir. Bu veriler potansiyelle karşı pH olarak grafiğe geçirildi (Şekil 6). Şekil 6'daki grafik incelendiğinde, Cu²⁺-seçici elektrotun potansiyometrik davranışının pH=3.0-8.0 aralığında çözeltilerin pH değişimlerinden etkilenmediği gözlenmiştir [20]. pH=3.0'ün altındaki pH değerlerinde, elektrot membranının çözeltideki hidronyum iyonları ile protonlanmasından dolayı gözlenen potansiyel değerlerinde artmalar olduğu, pH=8.0'ün üzerindeki pH değerlerinde ise çözeltide bulunan hidroksil iyonları ile Cu²⁺ iyonlarının Cu(OH)₂ oluşturmasından dolayı gözlenen potansiyel değerlerinde azalmalar olduğu düşünülmektedir.



Şekil 6: Cu²⁺-seçici elektrotun pH çalışma aralığı (a: 1.0×10⁻³, b: 1.0×10⁻⁴ mol/L Cu²⁺).

Cu²⁺-seçici elektrotun kullanım ömrünü belirleyebilmek için her hafta belirlenen aynı günde ve aynı şartlar altında, Cu²⁺ iyon çözeltileri ile kalibrasyon ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen kalibrasyon grafiklerinden doğrusal çalışma aralığındaki eğim belirlendi. Her hafta elde edilen eğim değerleri ile eğim-zaman grafiği oluşturulmuştur (Şekil 7).

Şekil 7'den görüldüğü gibi, Cu²⁺-seçici elektrotun 12 hafta boyunca potansiyometrik davranışı değişmemiştir. 12 haftadan sonraki süreçte ise elektrotun potansiyometrik davranışında azalmalar gözlenmiştir. Elektrotun potansiyometrik davranışındaki bu azalmalar, performans özelliklerini (doğrusal çalışma aralığı, tayin limiti, cevap zamanı ve tekrarlanabilirlik) etkilediği için Cu²⁺-seçici elektrotun kullanım ömrü 12 hafta olarak belirlenmiştir [9].



Şekil 7: Cu²⁺-seçici elektrotun kullanım ömrü.

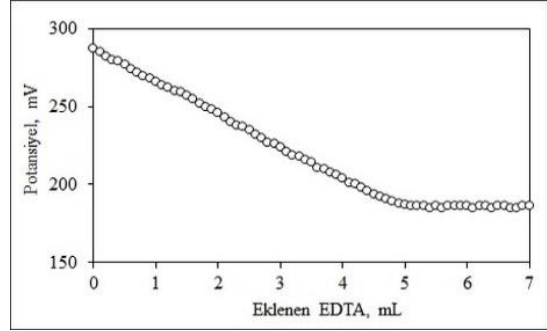
3.5 Literatür karşılaştırması

Cu²⁺-seçici elektrotun önemli performans özellikleri literatürdeki Cu²⁺-seçici elektrotlar ile karşılaştırıldığında, geliştirilen elektrotun birçok açıdan mevcut elektrotlara göre daha üstün özelliklere sahip olduğu gözlenmiştir (Tablo 4). Bu nedenle, geliştirilen elektrotun farklı matris ortamlarında bulunan Cu²⁺ iyonlarının tayininde alternatif bir yöntem olarak başarıyla kullanılacağı öngörülmektedir.

3.6 Analitik uygulamalar

Cu²⁺-seçici elektrotun potansiyometrik titrasyonlarda indikatör elektrot olarak kullanılabilirliğini belirlemek için, Cu²⁺ iyonlarının EDTA ile potansiyometrik titrasyonu incelenmiştir. Bu çalışma için, 1.0×10⁻² M 50 mL'lik Cu²⁺ iyon çözeltisi alındı (pH=5.0) ve üzerine 1.0×10⁻¹ M EDTA çözeltisinden sürekli olarak 0.1 mL ilave edilmiştir. Her bir EDTA ilavesinden sonra gözlenen potansiyel değerleri kaydedilmiştir. Toplamda 7.0 mL'lik EDTA ilavesinden sonra elde edilen tüm veriler potansiyel-eklenen EDTA olarak grafiğe geçirilmiştir (Şekil 8) ve eşdeğerlik noktası 5.1±0.3 olarak

belirlenmiştir. Bu sonuçtan görülmektedir ki, Cu²⁺ iyonları ile EDTA 1-1 kompleks oluşturmaktadır. Bu durum literatürde yapılan çalışmalar ile uyum içerisinde. Sonuç olarak, geliştirilen Cu²⁺-seçici elektrot, Cu²⁺ iyonlarının EDTA ile potansiyometrik titrasyonunda başarıyla kullanılmıştır [21]-[23].



Şekil 8: Cu²⁺ çözeltisinin (1.0×10⁻² M 50 mL) EDTA çözeltisi (1.0×10⁻¹ M) ile potansiyometrik titrasyon eğrisi (pH=5.0).

Cu²⁺-seçici elektrotun gerçek numune analiz uygulaması Erzincan baraj gölü, Karasu nehri ve şehir merkezinde akan bir çeşmeden alınan su örneklerine standart Cu²⁺ iyonu eklemesi yapılarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma için, toplanan su numunelerinden 50 mL'lik bir kısım alınmıştır ve üzerlerine, içerisinde Cu²⁺ iyonu derişimi 1.0×10⁻³ M olacak şekilde standart Cu²⁺ iyonu eklemesi gerçekleştirilmiştir. Böylece numuneler ölçüme hazır hale getirilmiştir. Ölçüm işlemine başlamadan önce, 1.0×10⁻⁵ M standart Cu²⁺ çözeltisi alınmıştır ve üzerine 1.0×10⁻³, 1.0×10⁻² ve 1.0×10⁻¹ M standart Cu²⁺ çözeltilerinden belli hacimlerde ilave edilerek kalibrasyon ölçümü gerçekleştirilmiştir ve doğru denklemi elde edilmiştir. Standart eklemesi yapılmış su numunelerinin potansiyel ölçümü gerçekleştirilerek okunan potansiyel değerleri kalibrasyon grafiği yardımıyla oluşturulan doğru denklemi yerine yazılmıştır ve numunelerin Cu²⁺ iyon derişimleri hesaplanmıştır.

Tablo 5'te her bir su numunesine eklenen Cu²⁺ iyonlarının miktarı ve su numunelerinin potansiyometrik tayininden elde edilen Cu²⁺ miktarları verilmiştir. Tablo 5'teki veriler incelendiğinde, standart ekleme yöntemi ile belli derişim değerinde Cu²⁺ iyonlarını içeren su numunelerindeki Cu²⁺ iyonlarının potansiyometrik tayini, yeni geliştirilen ve tüm potansiyometrik performans özellikleri belirlenen Cu²⁺-seçici elektrot ile başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir [24]-[30].

4 Sonuçlar ve öneriler

Yeni sentezlenen schiff bazı kompleksi ile hazırlanan Cu²⁺-seçici elektrotun detaylı potansiyometrik testleri yapılmıştır. Yapılan ölçümler sonucunda Cu²⁺-seçici elektrotun 1.0×10⁻⁵-1.0×10⁻¹ M derişim aralığında, her on katlık konsantrasyon değişiminde Cu²⁺-iyonlarına karşı 29.8 mV'luk bir eğimle doğrusal cevap sergilediği belirlenmiştir. Elektrotun tayin limiti 4.1×10⁻⁶ M olarak bulunmuş ve cevap zamanının 5 sn. olduğu gözlenmiştir. Geniş bir pH aralığında (pH=3.0-8.0), elektrot deney çözeltilerinin pH değişiminden neredeyse hiç etkilenmemiştir. Geliştirilen elektrot hem Cu²⁺ iyonlarının EDTA ile potansiyometrik titrasyonunda hem de standart ekleme yapılmış farklı matris ortamına sahip su numunelerinin Cu²⁺ içeriklerinin belirlenmesinde başarıyla kullanılmıştır. Cu²⁺-seçici elektrot, literatürdeki çalışmalara göre doğrusal çalışma aralığı, pH çalışma aralığı, eğim ve tekrarlanabilirlik açısından daha üstün özelliklere sahiptir.

Tablo 4: Cu²⁺-seçici elektrotun potansiyometrik performans özelliklerinin literatürdeki Cu²⁺-seçici elektrotlar ile karşılaştırılması.

Referans No	Doğrusal Çalışma Aralığı (mol/L)	Eğim (mV/derişim)	pH Çalışma Aralığı	Tayin Limiti (mol/L)	Cevap Zamanı (sn.)	Kullanım Ömrü (ay)
[20]	1.0×10 ⁻⁵ -1.0×10 ⁻¹	30.0	3.3-7.0	7.9×10 ⁻⁶	10	>3
[21]	1.0×10 ⁻⁵ -1.0×10 ⁻¹	29.7	3.5-6.5	3.1×10 ⁻⁶	<10	9 (hf)
[22]	7.9×10 ⁻⁶ -1.0×10 ⁻¹	29.9	2.1-6.3	-	11±2	6
[23]	3.2×10 ⁻⁵ -1.0×10 ⁻¹	30	3.5-6.0	1.2×10 ⁻⁵	<20	3
[24]	1.0×10 ⁻⁵ -2.0×10 ⁻¹	29.4	2.5-5.5	8.0×10 ⁻⁶	15	3
[25]	1.0×10 ⁻⁵ -1.0×10 ⁻¹	29.2	4.0-7.5	3.0×10 ⁻⁶	10-50	2
[26]	5.0×10 ⁻⁶ -1.0×10 ⁻¹	29.8	2.8-7.5	2.3×10 ⁻⁶	10	4
[27]	1.0×10 ⁻⁵ -1.0×10 ⁻¹	28.5	1.9-5.2	-	<30	5
[28]	3.0×10 ⁻⁶ -5.0×10 ⁻²	29.5	4.0-7.0	1.0×10 ⁻⁶	5	-
[29]	1.0×10 ⁻⁶ -1.0×10 ⁻²	29.1	3.0-6.5	1.0×10 ⁻⁶	~10	~4
Bu çalışma	1.0×10 ⁻⁵ -1.0×10 ⁻¹	29.8	3.0-8.0	4.1×10 ⁻⁶	5	12 (hf)

Tablo 5: Cu²⁺-seçici elektrot ile gerçekleştirilen gerçek numune analizleri.

Numune	Cu ²⁺ miktarı, (mol/L)		% Geri Kazanım
	Eklene Cu ²⁺	Elektrot ile bulunan ort. (±SD)*	
Erzincan baraj gölü	1.0×10 ⁻³	9.6(±0.3)×10 ⁻⁴	96
Karasu nehri	1.0×10 ⁻³	9.9(±0.5)×10 ⁻⁴	99
Çeşme suyu	1.0×10 ⁻³	1.1(±0.6)×10 ⁻³	110

*Ortalama ve standart sapma değerleri 5 ayrı deneysel ölçüm (n=5) için verilmiştir.

Ayrıca, geliştirilen Cu²⁺-seçici elektrotun basit hazırlanması ve maliyetinin ucuz olması önemli bir avantajıdır. Özellikle mikro boyutlarda hazırlanabilir olması ve geniş bir pH aralığında çalışabilmesi sebebiyle madeni para, multi-vitamin tabletleri ve canlı dokusu gibi farklı matriks ortamına sahip numunelerin Cu²⁺ iyonu içeriklerinin belirlenmesinde ilaveten akış enjeksiyon analiz sistemlerinde de dedektör olarak kullanılabilme potansiyeli bulunmaktadır.

5 Teşekkür

Bu çalışmanın, schiff bazı kompleksinin sentezlenme aşaması Kafkas Üniversitesi BAP Koordinatörlüğü tarafından 2011-FEF-31 No.lu BAP projesi ile desteklenmiştir. Bu aşamaya olan katkılarından dolayı Kafkas Üniversitesi BAP Koordinatörlüğüne teşekkürlerimizi sunarız.

6 Kaynaklar

- [1] Abu-Dalo MA, Salam AA, Nassory NS. "Ion Imprinted Polymer Based Electrochemical Sensor for Environmental Monitoring of Copper(II)". *International Journal of Electrochemical Science*, 10, 6780-6793, 2015.
- [2] Schaefer M, Gitlin JD. "IV. Wilson's disease and Menkes disease". *American Journal of Physiology-Gastrointestinal and Liver Physiology*, 276(2), 311-314, 1999.
- [3] Gupta, VK, Singh LP, Singh R, Upadhyay N, Kaur SP, Sethi B. "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, 2012.
- [4] Yılmaz V, Hazer O, Kartal Ş. "Synthesis, characterization and application of a novel ion-imprinted polymer for selective solid phase extraction of copper (II) ions from high salt matrices prior to its determination by FAAS". *Talanta*, 116, 322-329, 2013.

- [5] Townsend AT, Miller KA, McLean S, Aldous S. "The determination of copper, zinc, cadmium and lead in urine by high resolution ICP-MS". *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13(11), 1213-1219, 1998.
- [6] Poitevin E. "Determination of calcium, copper, iron, magnesium, manganese, potassium, phosphorus, sodium, and zinc in fortified food products by microwave digestion and inductively coupled plasma-optical emission spectrometry: single-laboratory validation and ring trial". *Journal of AOAC International*, 95(1), 177-185, 2012.
- [7] Janegitz BC, Marcolino-Junior LH, Campana-Filho SP, Faria RC, Fatibello-Filho O. "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, 2009.
- [8] Jain AK, Gupta VK, Singh LP, Raison JR. "Chelating ionophore based membrane sensors for copper (II) ions". *Talanta*, 66(5), 1355-1361, 2005.
- [9] Topcu C. "Highly selective direct determination of chlorate ions by using a newly developed potentiometric electrode based on modified smectite". *Talanta*, 161, 623-631, 2016.
- [10] Topcu C. "Nikel-Sakkarin temelli PVC-membran karbonat (CO32-) seçici elektrot ve potansiyometrik uygulamaları". *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi*, 6(2), 283-292, 2016.
- [11] Altıkatoğlu M, Işıldak İ. "İyon-Seçici sensörler kullanılarak bazı sebzelerin topraksız bitki yetiştirme ortamlarındaki nitrat, potasyum ve kalsiyum tayini". *Türkiye Tarımsal Araştırmalar Dergisi*, 4(1), 65-70, 2017.
- [12] Çoldur F, Andaç M, Önder A. "Metiltriemonyum klorür temelli potansiyometrik perklorat-seçici PVC-Membran sensör". *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 33(1), 1-9, 2017.

- [13] Topcu C, Coldur F, Andac M, Isildak I, Senyuz N, Bati H. "Ag⁺-selective poly (vinyl chloride) Membrane Electrode Based on [N, N'-ethylenebis-(3-methoxy salicylaldimine)]" *Current Analytical Chemistry*, 7(2), 136-145, 2011.
- [14] Nezamzadeh-Ejhieh A, Shahanshahi M. "Modification of clinoptilolite nano-particles with hexadecylpyridinium bromide surfactant as an active component of Cr (VI) selective electrode". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(6), 2026-2033, 2013.
- [15] Lu X, Chen Z, Hall SB, Yang X. "Evaluation and characteristics of a Pb (II) ion-selective electrode based on aquatic humic substances". *Analytica chimica Acta*, 418(2), 205-212, 2000.
- [16] Shamsipur M, Rouhani S, Ganjali MR, Sharghi H, Eshghi H. "Zinc-selective membrane potentiometric sensor based on a recently synthesized benzo-substituted macrocyclic diamide". *Sensors and Actuators B: Chemical*, 59(1), 30-34, 1999.
- [17] Gupta VK, Singh AK, Mehtab S, Gupta B. "A cobalt (II)-selective PVC membrane based on a Schiff base complex of N, N'-bis (salicylidene)-3, 4-diaminotoluene". *Analytica chimica acta*, 566(1), 5-10, 2006.
- [18] Pinner A. *Die Imidoäther und Ihre Derivate*. 1. Auflage, Berlin, Germany, Oppenheim, 1892.
- [19] Umezawa Y, Bühlmann P, Umezawa K, Tohda K, & Amemiya S. "Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes. Part I. Inorganic cations (technical report)". *Pure and Applied Chemistry*, 72(10), 1851-2082, 2000.
- [20] Gupta VK, Goyal RN, Bachheti N, Singh LP, Agarwal S. "A copper-selective electrode based on bis (acetylaceton) propylenediimine". *Talanta*, 68(2), 193-197, 2005.
- [21] Fakhari AR, Raji TA, & Naeimi H. "Copper-selective PVC membrane electrodes based on salens as carriers". *Sensors and Actuators B: Chemical*, 104(2), 317-323, 2005.
- [22] Gupta VK, Prasad R, Kumar A. "Preparation of ethambutol-copper (II) complex and fabrication of PVC based membrane potentiometric sensor for copper". *Talanta*, 60(1), 149-160, 2003.
- [23] Shamsipur M, Rouhani S, Ganjali MR, Eshghi H, Sharghi H. "Copper (II)-selective membrane electrode based on a recently synthesized macrocyclic diamide". *Microchemical Journal*, 63(2), 202-210, 1999.
- [24] Shamsipur M, Javanbakht M, Mousavi MF, Ganjali MR, Lippolis V, Garau A, Tei L. "Copper (II)-selective membrane electrodes based on some recently synthesized mixed aza-thioether crowns containing a 1, 10-phenanthroline sub-unit". *Talanta*, 55(6), 1047-1054, 2001.
- [25] Ardakani MM, Salavati-Niasari M, Kashani M, Ghoreishi SM. "A copper ion-selective electrode with high selectivity prepared by sol-gel and coated wire techniques". *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 378(6), 1659-1665, 2004.
- [26] Mahajan RK, Sood P. "Novel copper (II)-selective electrode based on 2, 2': 5', 2"-terthiophene in PVC matrix". *International Journal of Electrochemical Science*, 2, 832-847, 2007.
- [27] Jain AK, Gupta VK, Sahoo BB, Singh LP. "Copper (II)-selective electrodes based on macrocyclic compounds". *Analytical Proceedings including Analytical Communications*, 32(3), 99-101, 1995.
- [28] Abbaspour A, Kamyabi MA. "Copper (II)-selective electrode based on dithioacetal". *Analytica Chimica Acta*, 455(2), 225-231, 2002.
- [29] Yoshimoto S, Mukai H, Kitano T, Sohrin Y. "Copper (II)-selective membrane electrode based on hydrotris (3-isopropylpyrazolyl) methane in a poly (vinyl chloride) matrix". *Analytica Chimica Acta*, 494(1), 207-213, 2003.
- [30] Wardak C. "Solid contact cadmium ion-selective electrode based on ionic liquid and carbon nanotubes". *Sensors and Actuators B: Chemical*, 209, 131-137, 2015.