

T.C.
ERZİNCAN BİNALİ YILDIRIM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TİYOÜRE TÜREVİ SCHİFF BAZI TEMELLİ BÜTÜNÜYLE KATI-
HAL KOMPOZİT BAKIR(II)-SEÇİCİ POTANSİYOMETRİK
SENSÖR GELİŞTİRİLMESİ

Özden YILDIRIM

Danışman: Doç. Dr. Fatih ÇOLDUR

KİMYA ANABİLİM DALI

ERZİNCAN

2019

Her Hakkı Saklıdır.

Kabul ve Onay Sayfası

Doç. Dr. Fatih ÇOLDUR danışmanlığında, Özden YILDIRIM tarafından hazırlanan bu çalışma 20/08/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

Başkan : Doç. Osman ÇUBUK

İmza:

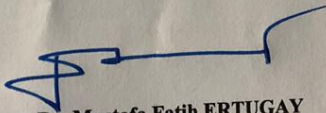
Üye : Doç. Dr. Fatih ÇOLDUR

İmza:

Üye :Dr. Öğr. Üyesi Gülşah SAYDAN KANBEROĞLU

İmza:

Yukarıdaki sonuç Enstitü Yönetim Kurulunun 11/08/2019 tarih ve 37...23... sayılı kararı ile onaylanmıştır.


Prof. Dr. Mustafa Fatih ERTUGAY
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, şekil ve tabloların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

Bilimsel Etiğe Uygunluk Sayfası

“Tıyoüre Türevi Schiff Bazı Temelli Bütünüyle Katı-Hal Kompozit Bakır(II)-Seçici Potansiyometrik Sensör Geliştirilmesi” isimli “Yüksek Lisans” tezim tarafımda intihal tespit programı ile incelenmiştir. Buna göre tezimde bilimsel etik ihlali ve intihal olarak nitelendirilebilecek herhangi bir durum olmadığını taahhüt ederim.

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir biçimde elde edildiğini; aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiğı gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi beyan ederim.20/08/2019



Özden YILDIRIM

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TİYOÜRE TÜREVİ SCHIFF BAZI TEMELLİ BÜTÜNÜYLE KATI-HAL KOMPOZİT BAKIR(II)-SEÇİCİ POTANSİYOMETRİK SENSÖR GELİŞTİRİLMESİ

Özden YILDIRIM

Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Fatih ÇOLDUR

Bu çalışmada, tiyoüre ile 5-bromosalsilaldehit'in uygun koşullarda tepkimesiyle tiyoüre türevi bir Schiff bazı olan (1E,3E)-1,3-bis(5-bromo-2-hidroksibenziliden)tiyoüre bileşiği sentezlendi. Sentezlenen bu yeni Schiff bazı bütünüyle kompozit membran iyon-seçici bir elektrotun yapısında iyonofor madde olarak kullanıldı ve bu geliştirilen sensörün potansiyometrik özellikleri araştırıldı. Sentezlenen Schiff bazı bileşiğinin elektrot yapısına katılmasıyla Cu^{2+} iyonlarına karşı seçici ve duyarlı potansiyometrik bir sinyal oluşturduğu görüldü. Membran elektrot optimizasyon çalışmaları en iyi performans özelliklerine sahip elektrot bileşiminin kütlece % 3,0 iyonofor, % 5,0 çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT), % 20,0 parafin yağı ve % 72,0 grafitten oluşan bileşim olduğunu gösterdi. Geliştirilen elektrotun Cu^{2+} iyonlarına karşı doğrusal çalışma aralığı, eğimi, tayin sınırı, pH çalışma aralığı, ve ortalama cevap zamanı değerleri sırasıyla $5,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M, 31,1 mV/her on katlık konsantrasyon değişimi, $5,0 \times 10^{-7}$ M, 2,0-6,5 ve <10 s olarak belirlendi. Ayrıca elektrodun Cu^{2+} iyonlarına karşı seçici, tekrarlanabilir ve kararlı potansiyeller sergilediği görüldü. Kullanım ömrü çalışmaları elektrot yüzeyinin 2 hafta süresince yenilenmeden kullanılabileceğine işaret etti. Elektrot Cu^{2+} iyonlarının etilendiamintetraasetik asit (EDTA) ile titrasyonunda indikatör elektrot olarak başarıyla kullanıldı. Ayrıca 25 kuruşluk metal Türk parasının bakır yüzdesi standart ekleme yöntemiyle potansiyometrik olarak belirlendi. Elde edilen sonucun İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS) yöntemiyle elde edilen sonuçla uyum içinde olduğu görüldü.

2019, 69 Sayfa

Anahtar Kelimeler Bakır (II) tayini, Potansiyometrik sensör, Bütünüyle katı hal elektrot, İyon-seçici elektrot, Schiff bazı

ABSTRACT

Master Thesis

DEVELOPMENT OF AN ALL SOLID-STATE COMPOSITE COPPER(II)- SELECTIVE POTENTIOMETRIC SENSOR BASED ON A THIOUREA DERIVATE SCHIFF BASE

Özden YILDIRIM

Erzincan Binali Yıldırım University
Institute of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Fatih ÇOLDUR

In this study, (1E,3E)-1,3-bis(5-bromo-2-hydroxybenzylidene)thiourea, a thiourea derivative Schiff base, was synthesized by the reaction of thiourea and 5-bromosalicylaldehyde under appropriate conditions. This synthesized new Schiff base was used as an ionophore in the construction of an all-solid-state composite ion-selective electrode and its potentiometric properties were investigated. It was seen that the addition of this new Schiff base compound into the electrode structure produced a selective and sensitive potentiometric signal against Cu^{2+} ions. The optimization studies showed that the composite composition with the best potentiometric characteristics was consisted of 3.0% ionophore, 5.0% multi-walled carbon nanotube (MWCNT), 20.0% paraffin oil and 72.0% graphite by mass. Linear operating range, slope, limit of detection, pH working range and average response time of the electrode for Cu^{2+} ions were determined as 5.0×10^{-6} - 1.0×10^{-1} M, 31.1 mV/decade, 5.0×10^{-7} M, 2.0-6.5 and <10 s, respectively. The electrode also exhibited selective, reproducible and stable potentials against Cu^{2+} ions. Lifetime studies indicated that the electrode surface could be implemented without renewal for 2 weeks. The electrode was successfully used as an indicator electrode for the titration of Cu^{2+} ions with ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA). In addition, the copper content of Turkish metal coin (25 kuruş) was determined potentiometrically by standard addition method. The result was in a good agreement with the result obtained by ICP-MS method.

2019, 69 Pages

Keywords: Copper(II) determination, Potentiometric sensor, All-solid-state electrode, Ion-selective electrode, Schiff base

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım süresince değerli bilgi birikimi ve tecrübeleriyle, en önemlisi engin anlayışı ve sabrıyla bana hem yol gösterici hem destek olan kıymetli danışman hocam Doç. Dr. Fatih ÇOLDUR'a teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Bölümde hiçbir zaman bilgilerini yardımlarını esirgemeyen Sayın Hocalarım; Prof. Dr. Bülent ÇAĞLAR, Doç. Dr. Osman ÇUBUK ve Dr. Öğr. Üyesi K. Volkan ÖZDOKUR'a çok teşekkür eder ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışmam sırasında bilgilerinden ve yardımlarından yaralandığım arkadaşlarım Ahmet ÖNDER, Gökhan SARP ve Bilge DOĞAN'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında manevi desteklerini esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

Özden YILDIRIM

Ağustos,2019

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ.....	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	4
3. KURAMSAL TEMELLER.....	17
3.1. Schiff Bazları.....	17
3.2. Potansiyometri.....	20
3.2.1. Potansiyometrik yöntemlerde tayin ilkesi	21
3.2.2. Potansiyometrik ölçüm sisteminin bileşenleri	25
3.2.2.1. Potansiyometre cihazı	25
3.2.2.2. Referans elektrotlar.....	26
<i>Gümüş/gümüş klorür referans elektrot (Ag/AgCl)</i>	<i>26</i>
<i>Cıva/cıva(I) klorür (Kalomel) referans elektrot</i>	<i>28</i>
3.2.2.3. İyon-seçici elektrotlar	28
3.3. İyon Seçici Elektrotların Performans Parametreleri.....	29
3.3.1. Duyarlılık.....	29
3.3.2. Tayin sınırı.....	30
3.3.3. Doğrusal çalışma aralığı.....	30
3.3.4. Cevap zamanı.....	31
3.3.5. Tekrarlanabilirlik	31
3.3.6. Seçicilik.....	32
3.3.7. pH çalışma aralığı	33
3.3.8. Kararlılık.....	33
3.3.9. Kullanım ömrü.....	34
4. MATERYAL ve YÖNTEM	35

4.1. Kullanılan Kimyasallar	35
4.2. Kullanılan Cihazlar	35
4.3. Standart Çözeltiler	35
4.4. Schiff Bazının Sentezi	36
4.5. Elektrotların Hazırlanması	36
4.6. Elektrotların Şartlandırılması	37
5. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	38
5.1. FTIR Analizi	38
5.2. SEM Analizi.....	39
5.3. EDX Analizi.....	40
5.4. Elektrot Kompozisyonu Optimizasyon Çalışmaları.....	41
5.5. Cu ²⁺ - Seçici Elektrodun Potansiyometrik Performans Özellikleri.....	45
5.5.1. Duyarlılık, gözlenebilme sınırı ve doğrusal çalışma aralığı.....	45
5.5.2. Cevap zamanı.....	46
5.5.3. Tekrarlanabilirlik	47
5.5.4. Seçicilik	47
5.5.5. pH çalışma aralığı	49
5.5.6. Kararlılık.....	50
5.5.7. Kullanım ömrü.....	50
5.6. Elektrodun Analitik Uygulamaları	51
5.6.1. Potansiyometrik titrasyon.....	51
5.6.2. Sulu çözeltilerde doğrudan analiz	52
5.6.3 Madeni parada bakır tayini	53
6. SONUÇ	55
KAYNAKLAR.....	56
EKLER.....	69
Ek-1. Tez Çalışması Süresince Yapılan Akademik Çalışmalar.....	69
ÖZGEÇMİŞ.....	70

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1. Çalışmada sentezlenen ve elektrot yapısında iyonofor madde olarak kullanılan (1E,3E)-1,3-bis(5-bromo-2-hidroksibenziliden)tiyoüre Schiff bazının kimyasal yapısı.....	3
Şekil 2.1. Literatürde iyon-seçici elektrotların yapısında iyonofor madde olarak kullanılan bazı Schiff bazlarının kimyasal yapısı.	15
Şekil 2.1. devamı.	16
Şekil 3.2. Schiff bazlarında azometin ve imin bağı oluşumu.....	17
Şekil 3.3. Potansiyometrik sistem bileşenleri.....	22
Şekil 3.4. Potansiyometrenin çalışma prensibinin şematik gösterimi	26
Şekil 3.5. Gümüş/Gümüş klorür referans elektrot.....	27
Şekil 3.6. Kalomel referans elektrot	28
Şekil 3.7. İyon seçici elektrotun tayin sınırı.....	30
Şekil 3.8. İyon seçici elektrotlarda cevap zamanı (a) t_{90} (b) $\Delta E/\Delta t$ sınır değerine göre hesaplanan.....	31
Şekil 3.9. <i>i</i> -iyonu seçici bir elektrodun $1,0 \times 10^{-3}$, $1,0 \times 10^{-4}$ ve $1,0 \times 10^{-5}$ M'lık <i>i</i> iyonu çözeltilerindeki tekrarlanabilirliği	32
Şekil 4.1. Schiff bazı (1E,3E)-1,3-bis(5-bromo-2-hidroksibenziliden)tiyoüre'nin sentezi	36
Şekil 4.2. Katı hal kompozit elektrotun hazırlanışı	37
Şekil 5.1. FTIR spektrumları (a) 5-BrSA (b) TU (c) sentezlenen Schiff bazı	38
Şekil 5.2. İyonofor madde (a) ve bütünüyle katı hal kompozit Cu^{2+} -seçici elektrot yüzeyi (b)'nin SEM görüntüleri	40
Şekil 5.3. İyonofor madde (1E,3E)-1,3-bis(5-bromo-2-hidroksibenziliden)tiyoüre'nin EDX analizi.....	41
Şekil 5.4. Farklı konsantrasyonlara sahip Cu^{2+} çözeltilerinde elektrodun potansiyometrik cevabı, bunlara karşılık gelen cevap eğrisi ve doğrusal çalışma aralığındaki kalibrasyon grafiği.....	45
Şekil 5.5. Sürfaktan-seçici elektrodun cevap zamanı	46

Şekil 5.6. Cu^{2+} -seçici elektrodun farklı konsantrasyondaki Cu^{2+} çözeltilerinde tekrarlanabilirliği.....	47
Şekil 5.7. Cu^{2+} -seçici elektrodun farklı iyonların, farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerinde elde edilen potansiyometrik cevapları.	48
Şekil 5.8. Cu^{2+} -seçici elektrodun potansiyometrik cevabının ortamın pH'sine bağlı olarak değişimi.....	49
Şekil 5.9. Cu^{2+} -seçici elektrodun 11 saat süresince $1,0 \times 10^{-3}$ M Cu^{2+} çözeltisinde zamana bağlı olarak gösterdiği potansiyometrik cevap.....	50
Şekil 5.10. Cu^{2+} -seçici elektrodun doğrusal çalışma aralığındaki potansiyometrik cevabının eğiminde zamana bağlı olarak meydana gelen değişim	51
Şekil 5.11. 25 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M Cu^{2+} çözeltisinin $1,0 \times 10^{-2}$ M EDTA çözeltisiyle potansiyometrik titrasyonundan elde edilen titrasyon eğrisi	52

TABLULAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 5.1. Optimizasyon çalışmalarında hazırlanan elektrotların bileşim oranları.....	42
Tablo 5.2. Farklı bileşimlerde hazırlanan elektrotların bazı potansiyometrik performans özellikleri.....	43
Tablo 5.3. Çalışılan iyonik türler için elektrodun ayrı çözelti metodu kullanılarak hesaplanan seçicilik katsayıları	48
Tablo 5.4. Sulu çözeltilerde Cu^{2+} seçici elektrot kullanılarak doğrudan gerçekleştirilen tayinlerin geri kazanım değerleri.....	53
Tablo 5.5. 25 kuruşluk madeni Türk parasının Cu^{2+} içeriğinin potansiyometri ve ICP-MS teknikleri kullanılarak tayini.....	54

SİMGELER ve KISALTMALAR

Simgeler

a_i	i türünün aktivitesi
E	Hücre potansiyeli
E^{\ominus}	Standart hücre potansiyeli
E_M	Membran potansiyeli
E_j	Referans elektrodun sıvı temas potansiyeli
E_S	Numuneden bağımsız olarak ortaya çıkan potansiyel
$E_{SP} (iç)$	İç çözelti ile membran arasındaki sınır potansiyeli
E_D	Membranda oluşan difüzyon potansiyeli
$E_{SP} (dış)$	Membran ve numune çözeltisi arasındaki sınır potansiyel
F	Faraday sabiti (96485 C/mol)
μ_i°	i türünün mobilitesi
Φ	Elektriksel potansiyel
R	İdeal gaz sabiti (8,314 J/mol.K)
T	Mutlak sıcak
z_i	i türünün yükü
a_A	Ölçülecek iyonun aktivitesi
a_B	Girişim yapan iyonun aktivitesi
Z_A, Z_B	Herbir türün yükü
$k_{A,B}^{Pot}$	Seçicilik katsayısı

Kısaltmalar

AAS	Atomik absorpsiyon spektrometrisi
AASETA	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi-Elektrotermal Atomizasyon
AC	Alternatif akım
AP	Asetofenon
ASSE	Tümüyle katı hal elektrot
ASS-ISE	Tümüyle katı hal iyon seçici elektrot
Ag/AgCl	Gümüş/Gümüş Klorür
BA	Benzil asetat
BHAB	Bis(2-hidroksiasetofenon)bütan-2,3-dihidrazon
5-Br-SA	5-bromosalsilaldehit
5BrSALMeBSH	2'-(5-bromo-2-hidroksibenziliden) tolüensülfonohidrazit
DBP	Dibütil ftalat
DIBAE	Difenilizosiyanat bis(asetilaseton) etilendiimin
DOP	Dioktil ftalat
EDTA	Etilendiamin tetra asetik asit
EDX	Enerji yayımlı X ışınları analizi
EMF	Elektromotor kuvvet

FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
ICP-MS	İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
İSE	İyon seçici elektrot
KTpCIPB	Potasyum tetrakis(4-klorofenil)borat
L	Ligand
MWCNT	Çok duvarlı karbon nanotüp
NaTPB	Sodyumtetrafenilborat
NB	Nitrobenzene
NPOE	o-Nitrofeniloktiletler
OA	Oleik asit
PME	Polimerik membran elektrotlar
PVC	Polivinilklorür
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TPDA	Bis-2-tiofenal propan diamin
TU	Tiyoüre

1. GİRİŞ

Son yıllarda hızlı endüstrileşme ve artan nüfusla birlikte doğal kaynakların ve çevrenin hızla kirlendiği, ekosistemde canlılık için önemli olan birçok dengenin bozulmaya başladığı, bunların da canlı yaşamını her geçen gün olumsuz yönde etkilediği, çok çeşitli kimyasal ve biyolojik süreçleri etkileyerek bir takım sorunlar doğurmaya başladığı dikkati çekmektedir. Öyle ki bu sorunlar gelecek kuşakların sağlığını da tehdit etmekte, insanlığı ciddi olarak endişelendirmekte ve insanlığı bu sorunlara yönelik tedbirler almaya sevk etmektedir. Çevre sorunlarının temelinde su, toprak ve havadan en az birinin kirlenmesi yatmaktadır (Ahmed, 2001).

Çevre koruma çalışmaları, kirlilik kaynaklarının tespiti, bu kirliliğe neden olan kaynakların ortadan kaldırılması eğer mümkün değilse minimum kirlilik oluşturacak şekilde tasarlanması, kirlilik meydana gelmişse, kirliliğin giderilmesi veya kirlilik derecesinin azaltılmasına yönelik tedbirlerin alınmasını kapsamaktadır. Yani bu çalışmaların her aşamasında kirliliğe neden olan türlerin miktarlarının tayinleriyle ilgilenilmektedir. Bu da kuşkusuz analitik kimyanın konusudur ve analitik kimyacıları bu tür kirleticileri daha hassas, doğru, düşük tayin sınırlarında, basit ve ucuz bir şekilde tayin etmeyi mümkün kılacak yeni tayin metotları geliştirecek çalışmalar yapmaya sevk etmektedir.

Çevre kirleticilerinin en önemli bileşenlerinden birisi de ağır metallerdir. Ağır metaller özellikle suların kirliliğinde en önemli kirletici bileşenlerden birisidir. Ağır metallere bazılarının eser miktarları canlılık için organizmalarda hayati fonksiyonlara sahip olsa da, ihtiyaçtan fazlasının canlı organizmalarda birikimi toksik etkiye neden olmakta, kanser başta olmak üzere bir takım hastalıkların ortaya çıkışında ana faktörlerden biri olarak karşımıza çıkmaktadır.

Bakır, yüksek elektriksel iletkenlik, kimyasal kararlılık ve birçok metal ile alayışım oluşturma kabiliyeti gibi özellikleri nedeniyle endüstriyel (Richardson, 1997), çevresel (Pernick ve Wilder, 2007) ve biyolojik sistemlerde (Venugopal ve Luckey, 1978; Linder vd., 1981; Tyralla vd., 1982; Berman, 1980; Duran vd., 1982), yaygın olarak kullanılan ağır bir geçiş metalidir.

Bakırın izin verilen konsantrasyon limiti 2 mg/gündür, ancak 15 mg / gün'den daha yüksek konsantrasyon seviyesinde toksiktir ve insan vücudunda disleksi, hipoglisemi, karaciğer ve böbrek hasarı, gastrointestinal problemler ve Wilson hastalığına (Schaefer ve Gitlin, 1999) neden olur.

Bakırın bu tür toksik etkileri göz önüne alındığında, bakır tayini oldukça önem arz etmektedir. İyon kromatografisi (Ali vd., 1998), nötron aktivasyon analizi, atomik absorpsiyon spektrometrisi (AAS), soğuk buhar AAS veya alev atomik absorpsiyon spektrometresi-elektrotermal atomizasyon (AASETA) gibi çeşitli analitik yöntemler (Fries ve Getrost, 1977; Haase vd., 1998; Malgalhaes vd., 1997; Potts, 1987) gravimetry (Potts, 1987), bakır iyonlarının çok düşük konsantrasyon seviyelerinde belirlenmesi için rapor edilmiştir, ancak bu yöntemlerin çoğu örneklerin analize hazır hale getirilmesi, analizlenmesi ve cihazların kullanımında uzman kişiler, pahalı enstrümantasyon ve sarf malzemeleri gerektirirler.

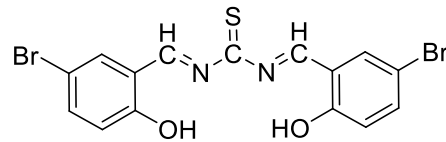
İyon seçici elektrotlar (İSE) kullanılarak gerçekleştirilen potansiyometrik tayinler, diğer metotlarla kıyaslandığında, çoğunlukla ön işlem gerektirmeme, numunenin analize hazırlanmasının kolaylığı, basitlik, hızlı cevap, yüksek seçicilik, geniş doğrusal çalışma aralığı, minyatürize edilebilme, yerinde ölçümlere olanak tanıma, kromatografi, akış-enjeksiyon analiz yöntemi gibi diğer sistemlerle kombine olarak kullanılabilme ve ucuzluk gibi birçok avantaja sahiptir. Bu nedenle son yıllarda çok sayıda ağır metal seçici elektrot hazırlanmış ve başarılı uygulamaları gerçekleştirilmiştir.

İyonofor temelli İSE'larda elektrodun analitik seçiciliğini belirleyen en önemli bileşen iyonofor olarak kullanılan organik veya inorganik maddenin kimyasal yapısıdır. Bu amaçla, Schiff bazları (Mashhadizadeh ve Sheikshoae, 2003; Ganjali vd., 2003), amid türevleri (Cadogan vd., 1999), oksamidler (Jeong, 2005), taç eterleri (Ganjali vd., 1998; Su, 2001), kaliksarenler (Gupta vd., 2002; Bhat vd., 2004), kriptantlar (Amini vd., 1999; Srivastava vd., 1996), porfirinler (Khorasani vd., 2002; Vlascici vd., 2005), metal şelat ve ligantları (Shahrokhian vd., 1999; Shahrokhian, 2001), yaygın bir şekilde iyonofor madde olarak iyon seçici elektrotların yapısında kullanılmaktadırlar.

Klasik İSE'lardan iç referans çözeltinin kaldırılması bütünüyle katı hal İSE'ların doğmasına yol açmıştır. Yani seçici membran iç referans çözelti ile temas yerine

doğrudan katı kontakt ya da katı transdüşer yüzeyine kaplanmaktadır. İç dolgu çözeltilsinin ortadan kaldırılması sadece tasarımın basitliğine yol açmakla kalmamış, aynı zamanda elektrotları mekanik sağlamlığını da iyileştirmiştir. Fakat burada da elektrot yüzeyinde ince bir membran yapısı hala mevcuttur. Karbon pasta elektrotlarda ise iyonofor madde karbon pasta karışımının içerisine ilave edilir ve daha sağlam, yenilenebilir kompozit bir algılayıcı yüzey oluşur. Karbon pasta kompozit elektrotlar bu yönüyle katı kontakt membran kaplı elektrotlarla karşılaştırıldığında hem daha dayanıklı ve uzun ömürlü hemde hazırlanması kolay yeni bir özellik kazanmış olmaktadır. Karbon pasta karışımının içerisine yine karbon temelli malzemeler karbon nanotüp, grafen vb. ilave edilerek elektrodun elektrokimyasal özelliklerinde ekstra iyileşmeler sağlandığı görülmektedir.

Bu çalışmada, ilk olarak tiyoüre türevi simetrik bir Schiff bazı sentezlendi (Şekil 1.1). Sentezlenen Schiff bazı, iyonofor madde olarak iyon seçici elektrot yapısına eklenerek karbon nanotüp katkılanmış karbon pasta temelli kompozit Cu^{2+} -seçici bir sensör geliştirildi. Farklı karbon pasta bileşim oranları denenerek en iyi potansiyometrik performans özellikleri sergileyen kompozit bileşiminin optimizasyonu gerçekleştirildi. Cu^{2+} iyonları için en iyi potansiyometrik performans özellikleri sergileyen membranın performans özellikleri test edildi. Geliştirilen elektrodun analitik uygulaması potansiyometrik titrasyonda indikatör elektrot olarak kullanılarak gerçekleştirildi. Ayrıca sentetik su numunelerinde doğrudan Cu^{2+} iyonları tayinleri gerçekleştirilerek geri kazanım değerleri belirlendi. Gerçek numune analizinde elektrotun uygulaması ise standart ekleme yöntemi ile tedavülde olan 25 kuruşluk metalik Türk lirasının bakır içeriği tayin edilerek gerçekleştirildi. Potansiyometrik yöntemle elde edilen sonuçlar ICP-MS yönteminden elde edilen sonuçlarla karşılaştırılarak birbiriyle uyumluluğu incelendi.



Şekil 1.1. Çalışmada sentezlenen ve elektrot yapısında iyonofor madde olarak kullanılan (1E,3E)-1,3-bis(5-bromo-2-hidroksibenziliden)tiyoüre Schiff bazının kimyasal yapısı.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Bakırın birçok biyolojik sistemde (Dadfarnia ve Shamsipur, 1992; Marston, 1952) ve endüstride (Greenwood ve Earnshaw, 1984) hayati önemi çeşitli endüstriyel, tıbbi ve çevresel numunelerde Cu^{2+} izlenmesini önemli hale getirmektedir. Bu nedenle her geçen gün bakır tayinine yönelik yeni metotlar geliştirilmektedir. Son yıllarda sağladığı avantajlardan dolayı potansiyometrik Cu^{2+} seçici elektrot geliştirmeye yönelik çalışmalar güncelliğini korumakta her geçen gün literatüre yeni Cu^{2+} -seçici elektrot çalışmaları eklenmektedir. Genellikle Cu^{2+} seçici bu iyon taşıyıcılar, küçük boyutlu taç eterleri (Kamata vd., 1988b; Casabo vd., 1991), ditiyokarbamat grupları (Kamata vd., 1988a, 1989) ve azot atomu içeren kaliks arenleri (Brzozka, 1988; Kamata vd., 1988b), (Cobben vd., 1992) ve Schiff bazlarını (Ren, 1989) içeren siklik olmayan nötr iyonofor maddelerden meydana gelir. Literatürde çok sayıda farklı iyonofor maddelerden hazırlanmış Cu^{2+} -seçici potansiyometrik elektroda rastlamak mümkündür. Ancak bu kadar geniş bir literatürü burada özetlemek mümkün olmadığından dolayı tez çalışması kapsamındaki literatür araştırması sadece elektroaktif madde olarak Schiff bazları kullanılarak hazırlanan Cu^{2+} -seçici elektrotlarla sınırlandırılmıştır.

Ganjali vd. (2001), bis-2-tiyofenal propandiamin (TPDA) maddesini iyonofor olarak kullanarak hazırladıkları bir PVC membranı doğrudan grafit üzerine kaplayarak Cu^{2+} seçici potansiyometrik bir elektrot tanımlamışlardır. Elektrodun, Cu^{2+} iyonlarına karşı çok geniş bir konsantrasyon aralığında ($1,0 \times 10^{-1}$ - $6,0 \times 10^{-8}$ M) $3,0 \times 10^{-8}$ M tayin sınırı ile Nernst cevabı sergilediği ifade edilmiştir. Ayrıca elektrodun oldukça hızlı bir cevap süresine sahip olduğu ve elektrot davranışında herhangi büyük bir değişim olmadan en az 2 ay boyunca elektrodun kullanılabilirdiği rapor edilmiştir. Önerilen sensörün, Cu^{2+} iyonları için çok sayıda farklı metal iyonlarıyla kıyaslandığında çok iyi seçicilik gösterdiği, 3,0-7,0 aralığındaki pH'larda kullanılabilirdiği belirtilmiştir. Elektrodun analitik uygulaması siyah çayda bakırın doğrudan tayini, gerçekleştirilerek ve yine önerilen elektrodun bakır iyonunun potansiyometrik titrasyonunda indikatör elektrot olarak kullanımıyla başarıyla gerçekleştirilmiştir.

Singh ve Bhatnagar, (2004), 2,3-diaminopiridin ve o-vanilinden sentezledikleri Schiff baz komplekslerini kullanarak plastikleştirilmiş PVC membranlar hazırlamışlar ve

hazırladıkları membranların Cu^{2+} seçici sensörler olarak kullanılabilirliklerini araştırmışlardır. Hazırlanan bu membranlara çeşitli plastikleştiricilerin, anyon dışarılayıcı olarak sodyum tetrafenilboratın (NaTPB) etkisi ayrıntılı olarak incelenmiş, ve çeşitli durumlarda daha iyi performans özellikleri gözlemlenmiştir. Bu çalışmada Schiff bazı (% 1,0): PVC (% 33,0): DOP (% 65,0): NaTPB (% 1,0) bileşimine sahip membranın optimum performans değerleri sergilediği, her on katlık konsantrasyon değişimi başına ortalama 29,6 mV'lik bir Nernst eğimine sahip olduğu, $5,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M (tayin sınırı 0,3 ppm) konsantrasyon aralığında tatmin edici bir şekilde çalıştığı ifade edilmiştir. Yine sensörün geniş pH çalışma aralığı (1,9-5,2), hızlı cevap süresi (< 30 s) ve yeterli raf ömrü (>4 ay) değerlerine sahip olduğu rapor edilmiştir. Sensörün analitik uygulaması Cu^{2+} iyonlarının EDTA ile potansiyometrik titrasyonunda indikatör elektrot olarak kullanımıyla gerçekleştirilmiştir.

Bir başka çalışmada Schiff bazı olarak N,N-bis(2-hidroksiasetofenon)bütan-2,3-dihidrazon (BHAB), bir Cu^{2+} membran sensörünün yapımında mükemmel bir iyon taşıyıcısı olarak kullanılmıştır. En iyi sensör performansı, % 30,0 poli (vinil klorür), % 55,0 o-nitrofeniloktil eter (NPOE), % 7,0 BHAB ve % 8,0 oleik asit (OA) membran bileşimi ile elde edilmiştir. Bu sensör alkali, toprak alkali, geçiş ve ağır metal iyonlarında dahil olmak üzere çok sayıda katyona göre Cu^{2+} iyonuna karşı oldukça iyi bir seçicilik ve duyarlılık göstermiştir. Elektrodun, çok geniş bir konsantrasyon aralığında ($5,0 \times 10^{-8}$ - $1,0 \times 10^{-2}$ M) Nernst davranışı sergilediği (29,6 mV/her on katlık konsantrasyon değişimi) $3,0 \times 10^{-8}$ M'lık bir tayin sınırına sahip olduğu belirtilmiştir. Tüm çalışma konsantrasyon aralığında elektrodun ortalama <15 s cevap zamanına sahip olduğu ve pH 2,8-5,8 aralığında en az 12 hafta boyunca kullanılabilirdiği rapor edilmiştir. Önerilen sensör, farklı su örneklerinde Cu^{2+} tayininde ve EDTA ile bakır iyonunun potansiyometrik titrasyonunda indikatör elektrot olarak başarıyla kullanılmıştır (Gholivand vd., 2007).

Shokrollahi vd. (2011), bir başka çalışmada 2-((2-(2-(2-(2-(2-hidroksi-5-etoksibenzilidenamino)fenil) disulfanil) fenilimino) metil)-4-metoksifenol Schiff bazını (L1) yeni bir iyonofor olarak önermişler ve platin tel yüzeyine kaplama yaparak yeni bir Cu^{2+} seçici elektrot geliştirmişlerdir. Bu sensörün geniş bir doğrusal konsantrasyon aralığına ($1,2 \times 10^{-7}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M) ve $9,8 \times 10^{-8}$ M'lık düşük bir tayin sınırına sahip

olduğu bulunmuştur. Sensör her on katlık konsantrasyon değişimi için ortalama $29,54 \pm 1,62$ mV eğim sergileyerek Nernst cevabı göstermiştir. Potansiyelerde herhangi bir sapma olmadan pH=4,0-6,0 aralığında kullanılabilirdiği ifade edilmiştir. Önerilen elektrodun yaklaşık 9 s gibi kısa bir cevap süresine sahip olduğu ve en az 3,5 ay boyunca kararlı bir şekilde kullanılabilirdiği ifade edilmiştir. Elektrodun, Cu^{2+} iyonu için çeşitli metal iyonlarına karşı iyi bir seçicilik sergilediği ifade edilmiştir. Önerilen sensörün potansiyometrik uygulamaları, çeşitli gerçek ve çevresel numunelerde Cu^{2+} iyonunun tayininde ve EDTA ile Cu^{2+} iyonunun potansiyometrik titrasyonunda indikatör elektrot olarak kullanımı başarıyla gerçekleştirilmiştir.

Fakhari vd. (2005) salen tipi üç farklı Schiff bazını, 2,2'-[1,2-etandiil-bis(nitrilometilidin)-bis]meta-kresol, 2,2'-[1,2-etandiil-bis(nitrilometilidin)-bis]para-kresol ve 2,2'-[1,2-etandiil-bis(nitrilometilen)-bis]ortozol, polivinil klorür (PVC) matris membranların yapılarında iyonofor maddeler olarak kullanarak Cu^{2+} seçici sensörler üretmişlerdir. Bu sensörlerin yapısında dibütil ftalat (DBP), benzil asetat (BA), asetofenon (AP) ve o-nitrofeniloktiletler (NPOE) plastikleştiriciler olarak, sodyum tetrafenilborat (NaTPB) ve oleik asit (OA) katkı maddeleri kullanılmıştır. En iyi performans özelliklerini, iyonofor (SALEN): PVC:NPOE:OA; 4,0:31,0:55,0:10,0 (k/k) bileşimine sahip membranların gösterdiği ifade edilmiştir. Bu membranlar, her on katlık Cu(II) iyonu konsantrasyonu değişiminde sırasıyla $29,2 \pm 0,3$, $29,7 \pm 0,3$ ve $28,2 \pm 0,3$ mV'luk ortalama potansiyel fark göstermişlerdir. Yine Salen (I), (II) ve (III)'den hazırlanan membran elektrotlar $3,6 \times 10^{-6}$, $3,1 \times 10^{-6}$ ve $6,3 \times 10^{-6}$ M'lık tayin sınırlarıyla $1,0 \times 10^{-5}$ ila $1,0 \times 10^{-1}$ M konsantrasyon aralığında 10 saniyeden daha kısa cevap süreleriyle doğrusal bir cevap sergilemişlerdir. Elektrot potansiyelerinde herhangi bir sapma olmadan en az 9 hafta boyunca kullanılabilirdikleri belirtilmiştir. Önerilen Cu^{2+} seçici elektrot, alkali, toprak alkali ve bazı geçiş metali iyonlarına karşı çok iyi seçicilikler sergilemiştir. Sensörün pH 3,5-6,5 aralığında pH değişiminden etkilenmeden ölçümlerde kullanılabilirdiği rapor edilmiştir. Sensör pirinç numunesinde ve Wilson hastalarının idrar örneklerinde bakır miktarlarının doğrudan tayinlerinde başarıyla kullanılmıştır. Ayrıca elektrot EDTA ile Cu^{2+} iyonlarının titrasyonunda bir indikatör elektrot olarak kullanılmıştır.

Bandi vd. (2014) yeni polidentat Schiff bazları, 4-(5-merkapt-1,3,4-tiadiazol-2-ylimino)pentan-2-on (S1) ve (2-(indol-3-il)vinil)-1,3,4-thiadiazol-2-tiol (S2), sentezlemişler, sentezledikleri bu maddeleri farklı plastikleştiriciler ve anyon dışarılayıcılarla birlikte iyon taşıyıcı olarak kullanarak Cu^{2+} seçici polimerik membran elektrotlar (PME) üretmişlerdir. Potansiyometrik veriler, S2: NaTPB:TBP:PVC'nin kütlece % 4,0:% 2,0:% 58,0:% 36,0 oranlarında birleştirilmesiyle elde edilen membrandan hazırlanan polimer membran elektrodun en iyi performans özelliklerine sahip olduğunu göstermiştir. Bu çalışmada ayrıca, en iyi PME ile aynı bileşime sahip membranlar kullanılarak kaplanmış grafit elektrot (CGE) da üretilmiş ve Cu^{2+} seçici elektrot olarak özellikleri araştırılmıştır. CGE'nin PME ile karşılaştırıldığında, Nernst eğimine yakın ($29,8 \pm 0,4$ mV/her on katlık konsantrasyon) bir eğimle daha geniş konsantrasyon çalışma aralığına ($6,4 \times 10^{-8}$ – $1,0 \times 10^{-1}$ M), daha düşük tayin sınırına ($1,2 \times 10^{-8}$ M), daha uzun raf ömrüne (90 gün) ve daha hızlı cevap süresine (9 s) sahip olduğu bulunmuştur. CGE, EDTA ile Cu^{2+} iyonlarının potansiyometrik titrasyonunda bir indikatör elektrot olarak başarıyla kullanılmıştır. Ayrıca toprak, su, tıbbi bitkiler, sebzeler ve yemeklik yağ numunelerinde Cu^{2+} iyonunun miktarını belirlemek için kullanılmıştır.

Başka bir çalışmada, Cu^{2+} 'nin yeni sentezlenen Schiff bazı p-hidroksiasetofenon semikarbazonla kompleksinin, Cu^{2+} seçici bir polivinilklorür (PVC) membran elektrodun hazırlanmasında nötral iyonofor olarak kullanımı araştırıldı. Elektrodun, $1,8 \times 10^{-7}$ – $1,0 \times 10^{-1}$ M 'lık geniş bir doğrusal konsantrasyon aralığına, $29,8 \pm 0,3$ mV /her on katlık konsantrasyon değişimi bir Nernst eğimine, pH 2,0–8,0 çalışma aralığına, $5,7 \times 10^{-8}$ M tayin sınırına, ortalama 5 s'lik hızlı bir cevap zamanına, 16 haftalık bir kullanım ömrüne sahip olduğu ifade edilmiştir. Ayrıca, elektrodun eğim veya çalışma konsantrasyon aralığında önemli hiçbir değişiklik olmadan hacimce % 25'e kadar metanol, etanol veya aseton içeriğine sahip kısmen susuz ortamlarda da kullanılabilir olduğu ortaya konmuştur. Önerilen elektrot kullanılarak, su ve çay örneklerinde bakırın doğrudan tayininde tatminkar sonuçlar elde edildiği belirtilmiştir. Elektrot, EDTA ile Cu^{2+} iyonlarının potansiyometrik titrasyonunda indikatör elektrot olarak başarılı bir şekilde kullanılmıştır (Chandra vd., 2016).

Jain vd. (2008), yeni sentezlenmiş bir Schiff bazı şelatına dayalı PVC membran Cu^{2+} seçici bir elektrot üretmişlerdir. Sodyum tetrafenilborat (NaTPB) ve çeşitli plastikleştiricilerin ilavesinin elektrotun performansını önemli ölçüde arttırdığı bulunmuştur. İyonofordan hazırlanan çeşitli bileşimlere sahip membranlar incelenmiş ve en iyi performansın, 4:140:3:80 (mg) oranında İyonofor: PVC:NaTPB:Kloronaftalin içeren membran ile elde edildiği belirtilmiştir. Elektrodun 30,0 mV /her on katlık konsantrasyon eğim değeri ile Nernst cevabı gösterdiği, pH 3,0-7,5 aralığında geniş bir konsantrasyon aralığında ($1,9 \times 10^{-6}$ – $1,0 \times 10^{-1}$ M) çalıştığı ifade edilmiştir. Elektrotun cevap süresinin yaklaşık 12 saniye olduğu ve potansiyel değerlerinde herhangi bir sapma olmadan 3 aylık bir süre boyunca kullanılabilirdiği rapor edilmiştir. Elektrodun hesaplanan potansiyometrik seçicilik katsayısı değerleri, girişim yapıcı katyonlara göre Cu^{2+} iyonları için elektrodun mükemmel bir seçicilik sergilediğini göstermiştir. Ayrıca, elektrodun eğim ve çalışma konsantrasyon aralığında herhangi önemli bir değişiklik gözlenmeden % 25 (h / h) metanol, etanol veya aseton içeriğine sahip kısmen susuz ortamlarda da başarıyla kullanılabilirdiği gösterilmiştir. Elektrot, EDTA ile Cu^{2+} iyonlarının potansiyometrik titrasyonunda indikatör elektrot olarak da kullanılmıştır.

Hosseini (2016) bir çalışmasında 2-(1-(4-(1-hidroksi-2-naftil)metilenamino)bütül iminometil)-1-nafto maddesini iyon taşıyıcısı olarak kullanarak bütünüyle katı hal iyon seçici bir elektrot geliştirilmiş ve bu elektrodu karmaşık örneklerde girişim yapan türlerin varlığında Cu^{2+} iyonunun seçici tayini için kullanmıştır. Elektrot, bütünüyle katı hal olarak işlev gören bakır bir tel üzerine kaplanmış iletken bir grafit-epoksi reçine kompozitinden oluşturulmuştur. Bu kompozit yapının yüzeyi daha sonra % 30,0 PVC, % 60,0 o-nitrofeniloktil eter (NPOE), % 3,0 sodyum tetrafenil borat ve % 7,0 seçici iyon taşıyıcı olan iyonoforu içeren PVC membran ile kaplanmıştır. Elektrodun $1,0 \times 10^{-8}$ M ile $1,0 \times 10^{-3}$ M arasında oldukça geniş bir konsantrasyon aralığında $29,7 \pm 0,2$ mV /her on katlık konsantrasyon değişimi bir Nernst cevabına sahip olduğu ve $5,5 \times 10^{-9}$ M tayin sınırına sahip olduğu ortaya konmuştur. Elektrotun farklı girişim yapan iyonların aksine Cu^{2+} iyonları için iyi bir seçiciliğe sahip olduğu ifade edilmiştir. Bahsedilen elektrodun, karmaşık matriklere sahip bakır galvanizli atık su örneklerinde Cu^{2+} konsantrasyonunun tayininde uygulanabilirliği de değerlendirilmiş ve uygulanabilir bulunmuştur.

Isa vd. (2012) tarafından 2-asetilpiridin-(1R)-(-)-fenofon azin ligandının (L) plastikleştirilmiş Cu^{2+} seçici membran sensörlerin hazırlanmasında kullanımı araştırılmıştır. Çeşitli plastikleştiricilerin ve anyon dışarılayıcı sodyum tetrafenilboratın (NaTPB) etkisi ayrıntılı bir şekilde incelenmiş ve birkaç durumda daha iyi performans özellikleri gözlenmiştir. Optimum performans özellikleri, Cu^{2+} iyon seçici elektrotlar arasında kütlece % 6,0 iyonofor : % 40,0 PVC: % 56,0 DOP : % 1,0 NaTPB bileşimine sahip membranda gözlemlenmiştir. Sensörün, $4,0 \times 10^{-6}$ M'lık tayin sınırı, $30,0 \pm 0,2$ mV /her on katlık konsantrasyon değişimi değerinde bir Nernst eğimine ve $1,0 \times 10^{-5}$ ile $1,0 \times 10^{-1}$ M konsantrasyon aralığında doğrusal çalışma aralığına sahip olduğu bildirilmiştir. Geniş pH çalışma aralığı (4,0–5,0 ve 6,0–10,0), hızlı cevap süresi (20 s) ve uzun kullanım ömrü (3 ay) sensörün göze çarpan diğer önemli özellikleridir. Sensörün, atık su numunelerinde Cu^{2+} tayininde başarılı bir şekilde kullanılabildiği potansiyometrik sonuçların, atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) yöntemiyle elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmasıyla ortaya konmuştur.

Isa vd. (2013) bir diğer çalışmalarında bakır iyonlarının miktarını belirlemek için 2,6-diasetilpiridin-(1R)-(-)-fenofon diazin ligandına dayanan polimerik membran elektrotlar oluşturmuşlar, bu elektrotların yapı ve performans özelliklerini incelemişlerdir. Çeşitli plastikleştiricilerin ve anyon dışarılayıcı, sodyum tetrafenilboratın (NaTPB) etkisi incelenmiş ve bazı durumlarda iyileştirilmiş performans özellikleriyle karşılaştırılmıştır. En iyi performans özelliklerinin, iyonofor (% 7,0): PVC (% 50,0): TMDP (% 86,0): NaTPB (% 1,0) oranına sahip olan membranla elde edildiği ifade edilmiştir. Membran elektrotların, $1,0 \times 10^{-5}$ ile $1,0 \times 10^{-1}$ M'lık doğrusal konsantrasyon aralığında Nernst cevabı gösterdiği, $2,5 \times 10^{-6}$ M tayin sınırına ve geniş pH aralığına (4,0–8,0) sahip olduğu bildirilmiştir. Sabit girişim metodu ile belirlenen potansiyometrik seçicilik katsayısı değerleri, bakır iyonları için girişim yapan katyonlara göre mükemmel seçiciliği göstermektedir. Her elektrot 20 s'nin altında hızlı bir cevap zamanına ve 3 aylık bir raf ömrüne sahiptir. Önerilen elektrotun analitik olarak kullanılabilirliği, atık su numunelerinde bakır tayininde kullanımıyla kanıtlanmış ve elde edilen sonuçların atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) yöntemiyle elde edilenlerle uyum içinde olduğu görülmüştür.

Ganjali vd. (2015) bir çalışmada, karmaşık matrislerde Cu^{2+} iyonlarının tayini için bütünüyle katı hal elektrot (ASSE) geliştirilmesine odaklanılmışlardır. ASSE, bakır bir tel üzerine kaplanmış iletken bir grafit-epoksi reçine katmanının üzerine kaplanmış bir PVC membrandan teşekkül etmiştir. Kaplanan PVC membran kütlece % 33,0 PVC, % 58,0 nitrobenzen (NB) plastikleştiricisi, iyonikleştirici olarak %3,0 potasyum tetrakis(p-klorofenil)borat (KpCITPB) ve % 6,0 bakır seçici iyonofor (L) bileşiminden meydana getirilmiştir. Önerilen elektrodun $1,0 \times 10^{-8}$ M ile $1,0 \times 10^{-3}$ M Cu^{2+} konsantrasyon aralığında dinamik bir doğrusal aralıkta, $29,4 \pm 0,4$ mV /her on kat konsantrasyon değişimi ile potansiyometrik Nernst cevabı sergilediği belirtilmiştir. Elektrot için hesaplanan tayin sınırı $2,4 \times 10^{-9}$ M olarak verilmiştir. Sensörün hedef iyonla karşı seçiciliğinin yaygın olarak bulunan iyonların farklı karışımlarının varlığında çok iyi olduğu ifade edilmiştir. Ayrıca elektrodun karmaşık matris bileşimine sahip gerçek numunelerin analizine uygulanabilirliği test edilmiş, bakır elektrokaplama sırasında açığa çıkan atık sulara Cu^{2+} iyonlarının tayininde başarıyla kullanılmış ve tatmin edici sonuçlar elde edildiği görülmüştür.

Faridbod vd. (2017) bir başka çalışmada 4-(2-hidroksi-benzilidenamino)-5-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol (L) maddesini Cu^{2+} iyonları için yeni bir seçici iyon taşıyıcısı olarak önermişlerdir. Çalışma; alkali, alkalın toprak ve geçiş metali katyonlarıyla kıyaslandığında Cu^{2+} iyonlarıyla iyon taşıyıcı arasında seçici bir etkileşim olduğunu kanıtlamaya odaklanmış, bu yüzden farklı iyonların asetonitril çözeltilerinde kompleksleşme çalışmalarını içermiştir. Kompleksleşme çalışmalarından elde edilen gözlemler neticesinde maddenin Cu^{2+} -seçici membran sensörlerin yapısında yeni bir algılayıcı olarak kullanımı değerlendirilmiş ve optimum sensör cevabı %30,0 PVC, %62,0 NPOE, %6,0 elektroaktif madde ve %2,0 NaTPB bileşimine sahip membranlarda gözlemlenmiştir. Polimerik membran elektrotlar için $1,0 \times 10^{-6}$ ile $1,0 \times 10^{-2}$ M konsantrasyon aralığında $28,7 \pm 0,4$ mV/her onkatlık konsantrasyon değişimi eğim değeri elde edilirken, bütünüyle katı hal elektrotlar $1,0 \times 10^{-8}$ ila $1,0 \times 10^{-4}$ M konsantrasyon aralığında $28,5 \pm 0,3$ mV/her on katlık konsantrasyon değişimi eğim değeri elde edildiği belirtilmiştir. Ayrıca, sensörlerin cevap süresinin oldukça kısa olduğu (polimer membran elektrotlar için yaklaşık 25 saniye ve bütünüyle katı hal elektrotlar için 15 saniye), kullanım ömürlerinin de polimer membran elektrotlar için 5 hafta, bütünüyle katı hal elektrotlar için de 7 hafta olduğu bildirilmiştir. Elektrotlar, bazı

su örneklerinin bakır içeriğinin belirlenmesinde kullanılmış ve kabul edilebilir sonuçlar elde edilmiştir.

Isa vd. (2017) bir başka çalışmalarında, iyonofor olarak 2'-(5-bromo-2-hidroksibenziliden) toliüensülfonohidrazit (5BrSALMeBSH)'in kullanıldığı Cu²⁺-seçici potansiyometrik bir elektrot geliştirmişlerdir. Denenen farklı membran bileşimleri içerisinde 5BrSALMeBSH: PVC: DOP'nin kütlece 7,0: 40,0: 56,0 oranında kullanıldığı elektrodun en iyi potansiyometrik performans özelliklerine sahip olduğu bulunmuştur. Önerilen elektrot her on katlık konsantrasyon değişiminde 29,38 mV'lık bir potansiyel fark değeri ile geniş bir Cu²⁺ konsantrasyon aralığında ($1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M), Nernst cevabı sergilemiştir. Optimize edilmiş koşullar altında, elektrodun $3,98 \times 10^{-6}$ M'lik bir tayin sınırına, 20 s'den daha kısa cevap süresine ve 3,0-6,0 pH çalışma aralığına sahip olduğu bildirilmiştir. Yine elektrodun yaklaşık iki ay boyunca kararlı olduğu ve Cu²⁺ iyonları için Zn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Mg²⁺, Ba²⁺, Ca²⁺, Cd²⁺, Ce³⁺, K⁺, Na⁺ iyonlarına karşı oldukça iyi seçicilik değerlerine sahip olduğu ifade edilmiştir. Elektrot, atık su numunelerinde Cu²⁺ tayini için kullanılmış ve elde edilen sonuçların, AAS yöntemi ile uyumlu olduğu gösterilmiştir.

Ganjali vd. (2002) bir diğer çalışmada altı dişli bir Schiff bazı olarak difenilizosiyanat bis (asetilaseton) etilendiimin (DIBAE) maddesini sentezlemişler ve bunu yeni bir Cu²⁺ seçici potansiyometrik membran hazırlamada iyonofor madde olarak kullanmışlardır. Elektrot, Cu²⁺ iyonları için $6,0 \times 10^{-7}$ M (39 ppb) tayin sınırı ile geniş bir konsantrasyon aralığında ($1,0 \times 10^{-1}$ - $1,0 \times 10^{-6}$ M) Nernst cevabı sergilemiştir. Sensörün hızlı bir cevap süresine (15 s) sahip olduğu ve herhangi bir büyük sapma gözlenmeden 4 aydan fazla bir süre boyunca kullanılabilirdiği rapor edilmiştir. Elektrodun, alkali, alkalın toprak, geçiş ve ağır metal iyonları dahil olmak üzere birçok katyona göre çok iyi seçicilik gösterdiği, pH=3,0-7,5 aralığında kullanılabilirdiği belirtilmiştir. Sensörün analitik uygulaması, siyah çay ve bakır elektrokaplama numunelerinin atık sularında Cu²⁺ içeriğinin doğrudan tayin edilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Elektrot ayrıca EDTA ile Cu²⁺ iyonunun potansiyometrik titrasyonunda da indikatör elektrot olarak başarıyla kullanılmıştır.

Ardakani vd. (2006) iyon taşıyıcı olarak 1,8-Bis(2-hidroksinaftaliminato)3,6-dioksaoktan'ı kullanarak Cu²⁺ iyonlarına seçici ve duyarlı olan kaplı tel bir iyon seçici

elektrot, geliştirmişlerdir. Elektrodun, $29,0 \pm 0,5$ mV /her on katlık konsantrasyon değişimi eğim değeri ile geniş bir konsantrasyon aralığında ($3,3 \times 10^{-6}$ - $1,0$ M) Cu^{2+} iyonları için iyi bir potansiyometrik cevap sergilediği ifade edilmiştir. Önerilen elektrodun 10-15 s arasında oldukęa kısa cevap süresine sahip olduğu, sulu çözeltilerde, pH=4,0-8,0 aralığında geniş bir pH aralığında kullanıma uygun olduğu belirtilmiştir. Önerilen elektrotun geręek numunelerde bakır tayininde ve EDTA ile Cu^{2+} iyonunun potansiyometrik titrasyonunda indikatör elektrot olarak kullanıldığı rapor edilmiştir.

Singh vd. (2009) 2-[(2-hidroksifenil)imino]metil]-fenol (L1) ve 2-[(3-hidroksifenil)imino]metil]-fenol (L2) Schiff bazlarını kullanarak plastikleştirilmiş membranlar hazırlanmışlar ve bu maddelerin Cu^{2+} seçici sensörlerde iyonofor madde olarak kullanılmalarını araştırmışlardır. Çeşitli plastikleştiricilerin, yani, dibütil ftalat (DBP), dibütil sebakat (DBS), benzil asetat (BA), o-nitrofeniloksiteler (o-NPOE) ve oleik asit (OA) ve anyon dışarılayıcı olarak sodyum tetrafenilborat (NaTPB) 'nin etkisi incelenmiş ve bazı durumlarda daha iyi potansiyometrik performans özellikleri gözlemlendiği belirtilmiştir. Kütlece 6,0:54,0:10,0:30,0 oranında L1: DBS:OA:PVC bileşimine sahip membranda optimum performans gözlenmiştir. Sensörün, $3,2 \times 10^{-8}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M konsantrasyon aralığında, $29,5 \pm 0,5$ mV/her on katlık konsantrasyon değişimi Nernst eğimiyle tatmin edici bir şekilde çalıştığı ifade edilmiştir. Önerilen sensörün $2,0 \times 10^{-8}$ M'lık tayin sınırıyla geniş bir pH aralığında (3,0-8,5), hızlı cevap süresi (7 s), yeterli raf ömrü (3 ay) ve hacimce % 25'lik susuz ortamlarda yeterli tolerans sınırlarına sahip olması nedeniyle oldukęa kullanışlı olduğu ifade edilmiştir. Hesaplanan potansiyometrik seçicilik katsayıları, Cu^{2+} iyonları için çeşitli girişim yapan iyonlara göre oldukęa seçici cevaplar sergilediğini göstermiştir. Elektrot yemeklik yağlar, domates bitkisi materyali ve nehir suyunda bakır tayininde başarıyla kullanılmıştır.

Jeong vd. (2006) tarafından iyon taşıyıcısı olarak N,N'-bis-piridin-2-ilmetilen-naftalen-1,8-diamin'in kullanıldığı polimerik membran elektrotlar hazırlanmış ve bakır iyonlarına karşı seçiciliği test edilmiştir. Elektrot, her on katlık konsantrasyon değişiminde yaklaşık 29,6 mV'lık bir potansiyel farkı göstererek Nernst davranışı sergilemiş olup, $1,0 \times 10^{-6}$ ile $1,0 \times 10^{-2}$ M konsantrasyon aralığında doğrusal bir çalışma aralığına sahiptir. Elektrodun potansiyometrik cevabının, pH=3,0-5,0 aralığında pH'dan bağımsız olduğu rapor edilmiştir. Önerilen elektrot, pH 4,0 tampon çözeltilerinde çok

çeşitli farklı metal iyonlarına karşı Cu^{2+} için oldukça iyi seçicilik değerleri ve potansiyometrik cevap göstermiştir.

Jeong vd. (2010) 1,2-bis(E-2-hidroksi benziliden amino)antrasen-9,10-dion Schiff bazını sentezlemişler ve iyonofor madde olarak kullanımını araştırmak için Cu^{2+} iyonu seçici PVC membran temelli sensörler hazırlamışlardır. Potansiyometrik bulgular bu iyonofor maddenin bakır iyonu için yüksek seçicilik gösterdiğine işaret etmiştir. En iyi elektrot performansı, iyonofor: 1,0 mg, PVC: 33,0 mg, DOP: 66,0 mg ve katkı maddesi olarak KTpClPB'nin iyonoforun membrandaki mol sayısının % 50,0'si kadar ilave edildiği membranda elde edilmiştir. Önerilen sensörün tayin sınırı, eğim ve cevap zamanı değerlerinin sırasıyla $2,8 \times 10^{-7}$ M, 31,76 mV/onkatlık konsantrasyon değişimi ve 10 s olduğu rapor edilmiştir.

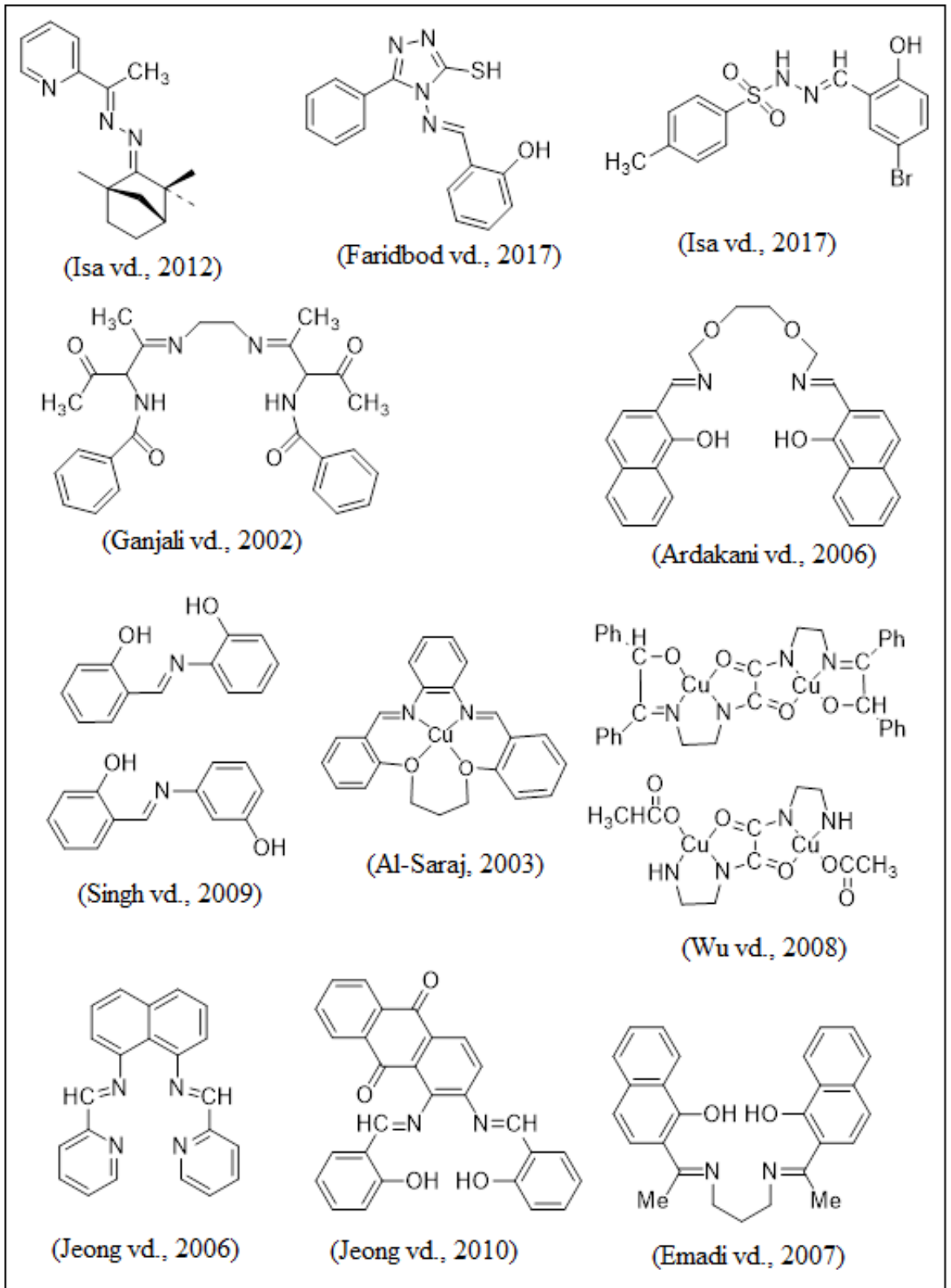
Emadi vd, (2007) N,N-bis(1-hidroksi-2-asetonaftofon) propilendiimin Schiff bazının metal iyonlarına bağlanma kabiliyetlerini sıvı-sıvı ekstraksiyon deneyleri yaparak incelemişlerdir. Yapılan ekstraksiyon çalışmaları Cu^{2+} iyonlarına karşı belirgin bir seçiciliğin olduğunu ortaya koymuştur. Bakır iyonlarının seçici olarak özütlenmesi, Cu^{2+} iyon seçici bir elektrot üretmek için maddenin iyonofor madde olarak kullanılması fikrini doğurmuş ve elektrodun yapısında iyonofor madde olarak kullanılmıştır. Hazırlanan sensörün, $2,0 \times 10^{-5}$ M tayin sınırına sahip olduğu, pH=3,5-6,5 aralığında pH'tan bağımsız olarak potansiyometrik cevap ürettiği, $1,0 \times 10^{-4}$ – $1,0 \times 10^{-1}$ M bakır iyonları konsantrasyon aralığında $29,7 \pm 0,3$ mV /her on katlık konsantrasyon değişimi eğim değeri ile Nernst cevabı sergilediği ve < 20 s cevap süresine sahip olduğu ifade edilmiştir. Elektrot, standart bir EDTA çözeltisi ile bakır çözeltisinin kompleksometrik titrasyonunda indikatör elektrot olarak kullanılmıştır.

Al-saraj vd. (2003) sulu çözeltilerde Cu^{2+} iyonlarını tayin etmek amacıyla Cu^{2+} ile halkalı bir N,N-bis(salisiliden)-o-fenilendiamin(salofen)in oluşturduğu komplekse dayalı Cu^{2+} seçici elektrotlar (İSE) üretmişlerdir. İSE'nin cevabı, membran kompozisyonunun değişimi ve çeşitli deneysel koşulların değerlendirilmesiyle optimize edilmiştir. Hazırlanan bazı elektrot membranları için Nernst cevabına yakın cevaplar elde edilmiştir (28–32 mV/her on katlık konsantrasyon değişimi). İSE'nin lineer aralığı $5,0 \times 10^{-5}$ ile $1,0 \times 10^{-2}$ M Cu(II) arasında değişmiştir. Kaplama tel ve kaplanmış disk İSE'lerin pratikte serigrafisi ile hazırlanan elektrotlar (SPE) ile benzer cevap özellikleri

gösterdiği görülmüştür..Tüm elektrotlar için farklı anyon ve katyonlara karşı seçicilik katsayıları hesaplanmış ve Hg^{2+} , I^- ve Fe^{3+} iyonları hariç tüm iyonlar için 10^{-2} ve 10^{-3} aralığında olduğu görülmüştür. Önerilen iyonofor kullanılarak hazırlanan İSE'nin güvenilir ve kararlı olduğu ifade edilmiştir.

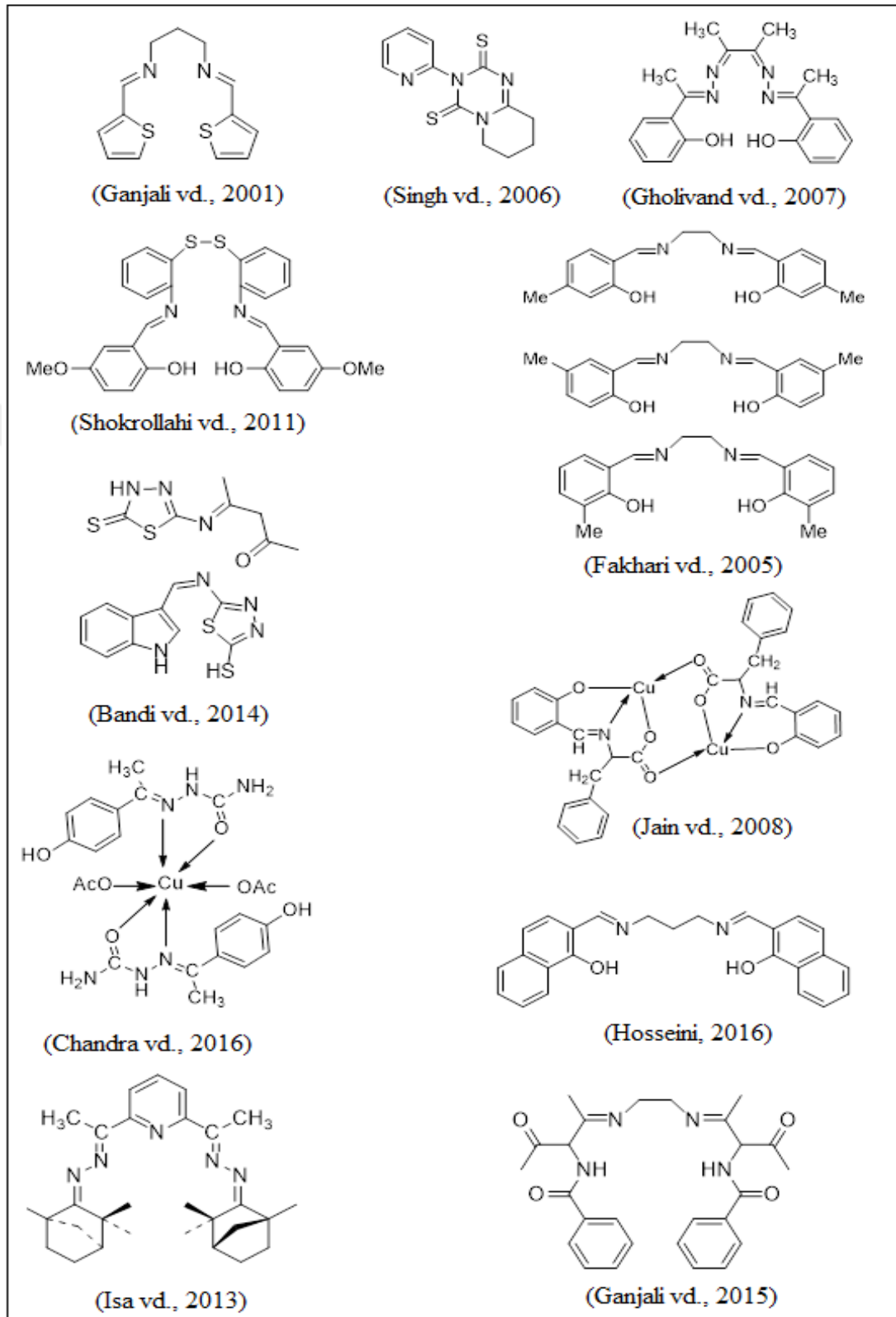
Burada özetlenen çalışmalarda belirtilen Cu^{2+} -seçici elektrotların yapısında iyonofor olarak kullanılan Schiff bazlarının kimyasal yapıları Şekil 2.1' de verilmiştir.





Şekil 2.1. Literatürde iyon-seçici elektrotların yapısında iyonofor madde olarak kullanılan bazı Schiff bazlarının kimyasal yapısı.

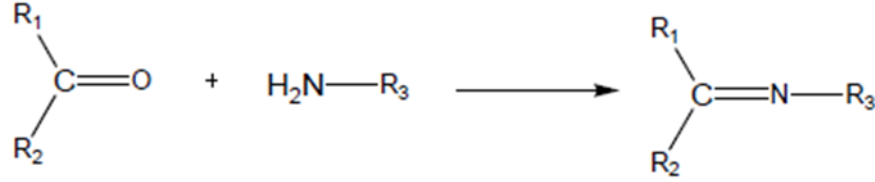
Şekil 2.1. devamı.



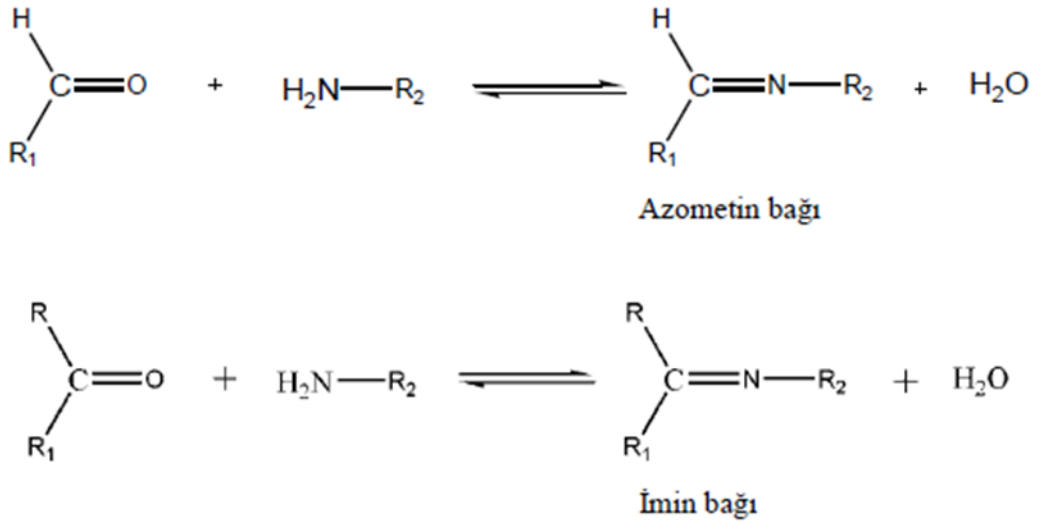
3. KURAMSAL TEMELLER

3.1. Schiff Bazları

Schiff bazları, imin veya azometin ($-C = N-$) fonksiyonel grubunu taşıyan bileşiklerdir. Bunlar, primer aminlerin aldehit ve ketonlar ile nükleofilik katılma tepkimesi sonucu oluşan kondenzasyon ürünleridir ve ilk olarak Hugo Schiff (Cimerman vd., 2000; Dhar ve Taploo, 1982) tarafından bildirilmiştir. Schiff bazlarının genel oluşum reaksiyonu Şekil 3.1'de verilmiştir. Primer aminlerin aldehit ile tepkimesi sonucu oluşan bağ azometin ya da aldimin olarak adlandırılırken, keton ile tepkimesi sonucu oluşan bağ imin veya ketimin olarak adlandırılır (Karaca, 2018).



Şekil 3.1. Schiff bazının genel oluşum reaksiyonu



Şekil 3.2. Schiff bazlarında azometin ve imin bağı oluşumu

Schiff bazları, azot atomunda hidrojen içermedikleri için kararlıdır, kararlı ve kolay sentezlenebilir olmaları nedeniyle organik bileşiklerin yaygın olarak kullanılan önemli bir sınıfını oluştururlar ve analitik, biyolojik ve inorganik kimya dahil birçok alanda çok

geniş kullanım alanlarına ve uygulamalara sahiptirler. Kuşkusuz bu kadar yaygın olarak kullanılmalarının sebebi Schiff bazlarının sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özelliklerden kaynaklanmaktadır. Özellikle üzerinde taşıdıkları donör atomlar sayesinde oldukça iyi ligandlardır. Günümüzde bilinen ligandların sayısı oldukça fazla olmasına rağmen metal ile birleşebilen donör atomların türü oldukça azdır. Bunların en çok bilinenleri ve geniş ölçüde incelenmiş olanları ise azot, oksijen ve kükürt atomlarıdır (Li ve Chang, 1990). Schiff bazlarının farklı türevleri bu donör atomların birini, ikisini veya tamamını da içerebilecek yapılarda olabileceğinden ligand özelliğinin çok geniş bir yelpazeye yayılması ve uygulama alanlarının genişliği şaşırtıcı değildir.

Schiff bazları yukarıda değinilen kimyasal özelliklerinden dolayı karbonil bileşiklerinin tanınmasında ve metal miktarlarının tayininde kullanılmaktadırlar (Kılınç, 2017). Schiff bazlarının asıl önemi, metal iyonları ile seçici ve özel reaksiyonlar verebilmeleridir. İçerdikleri aktif uçlardan metale elektron transfer edilmekte ve kompleks oluşturulmaktadır. Schiff bazları genellikle geçiş metalleri ile çok kararlı kompleks oluşturma kabiliyetine sahip olan iki ya da üç dişli ligand olarak davranırlar (Bukhari vd., 2005). Özellikle bazı metal iyonlarına karşı seçici ve spesifik reaksiyonlar verdiklerinden dolayı spektrofotometrik reaktif olarak analitik kimyada geniş kullanıma sahiptirler (Erturan, vd., 1997).

Schiff bazları yapılarında bulunan C=N grubundan dolayı bakır, çelik ve alüminyum gibi metalik yapılarda korozyon önlemek amacıyla korozyon inhibitörü olarak kullanılırlar (Shokry vd., 1998; Lashgari vd., 2010; Bilgic ve Caliskan, 2001; Issaadi vd., 2011; Li vd., 1999).

Schiff bazları metal kompleksleri hariç genelde renklidirler. Bu özelliklerinden dolayı Schiff bazlarının metal kompleksleri boyar madde özelliği de gösterirler. Boyar madde ve pigmentlerin yapısında kullanılırlar (Papic vd., 1994; Grabaric vd., 1993; Sharma vd., 1996).

Polysiloksan ve PVC gibi polimerlerin kararlılığını artırmak için stabilizatör olarak yine termoplastik reçinelerin yapısında ışık stabilizatörü olarak kullanıldıkları ifade edilmiştir (Dhar ve Taploo, 1982; Orthmer, 1968).

Schiff bazlarının polimerik membran içerisinde iyon taşıyıcı olarak rol oynadıklarını ifade eden çalışmalar da vardır (Gupta, 2009).

Bazı metal kompleksleri sıvı kristal özelliği gösterdiğinden dolayı dijital ekran ve göstergelerin yapısında kullanılmaktadır (Ozturk, 1998).

Fotokromizm (ışığa ile etkileşince renk değiştirme) özelliğe sahip olmaları radyasyon şiddetini kontrol etme ve ölçmede kullanım sahası bulmalarına yol açmıştır (Altiner, 2015)

Bazı Schiff bazları eser elementlerle yaptıkları komplekslerden dolayı önemli biyolojik aktivitelere sahiptir. Bu nedenle çok geniş farmakolojik uygulamalara sahiptirler (Ozturk, 1998). Bazı Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktiviteye sahip olduğu ve kemoterapi ilaçlarının yapısında kullanıldığı da görülmektedir. Bu nedenle son yıllarda kanserle mücadelede bu tip ilaçların üretimi üzerine çalışmalar hız kazanmıştır (Mutterties vd., 1979; Parekh vd., 2017).

Özellikle, Schiff bazlarının Pt komplekslerinin antikanser etki gösterdiği (Salman, vd., 1991; Kuduk ve Trynda, 1994), halo ve nitro türevlerinin de hem antimikrobiyal hem de antikanser aktivite gösterdiği bulunmuştur (Chaudhari vd., 1986).

Amino asitlerden elde edilen birçok Schiff bazının kalay kompleksinin antikanser ve antibakteriyel aktivite gösterdiği görülmüştür (Çelebier, 2004). Yine literatürde aminoasit Schiff bazlarının ve bazı metal komplekslerinin antibakteriyel, antifungal (Sharma ve Dubey, 2002) ve antiviral (Jianhua vd., 2003) etkilerinin olduğunu gösteren çalışmalar da mevcuttur.

Sterik etkiye sahip salisilaldiminlerin güçlü birer antioksidan olduğu ve yağların bozulmasını önlemek için sıkça kullanıldığı da ifade edilmektedir (Taş vd., 2005).

Tarım alanında da Schiff bazları önemli uygulamalara sahiptir. Bitki köklerinde büyüme hormonu üzerinde önemli etkilere sahip olduğu görülmüştür (Bing-Xi vd., 2000; Wang vd., 2001). Fungisid ve insektisitlerin yapısına da katkılanabilmektedirler (Ozturk, 1998).

Schiff bazları bazı enzimatik ve katalitik reaksiyonların yürütülmesinde önemli görevlere sahiptirler (Kalyappan ve Kannan, 2000; Archer, 1993; Ziessel, 1993).

Bunların dışında Schiff bazları kozmetik malzemeleri üretiminde, polimer üretiminde, parfüm ve ilaç endüstrisinde, birçok önemli bileşiğin sentezinde ara ürün veya başlangıç maddeleri olarak da kullanılmaktadırlar (Helmut, 1976; Bush, 1967; Patai, 1970; Metzler vd., 1980).

Schiff bazlarının en önemli uygulama sahalarından birisi de sensör teknolojisidir. Özellikle, çok dişli liganlar kullanılarak sentezlenen Schiff bazlarının, geçiş metalleri ile çok kararlı kompleks bileşikler oluşturma eğilimleri iyon seçici elektrot membranlarında iyonofor madde olarak yaygın bir şekilde kullanımlarına olanak tanımaktadır. İyonofor madde olarak Schiff bazlarının kullanıldığı birçok metal iyonu seçici elektrot mevcuttur. Schiff bazı temelli bu potansiyometrik elektrotlardan bazılarının Ag^+ (Ueda vd., 2004), Al^{3+} (Shokrollahia vd., 2014), Ca^{2+} (Vijayalakshmi vd., 2017), Cr^{3+} (Moghimi, 2011), Cu^{2+} (Jain vd., 2008), Fe^{3+} (Sheikhshoaie vd., 2012), Hg^{2+} (Zhanga vd., 2008), La^{3+} (Ganjali vd., 2005a), Mn^{2+} (Singh vd., 2012), Ni^{2+} (Ma vd., 2009), Pb^{2+} (Homafar vd., 2013), Zn^{2+} (Fu vd., 2012), Tm^{3+} (Zamani vd., 2011), Gd^{3+} (Zamani vd., 2012), Tb^{3+} (Ganjali vd., 2005b), Nd^{3+} (Norouzi vd., 2006a) ve Ce^{3+} (Zamani vd., 2007) iyonları için seçici potansiyometrik cevaplar sergiledikleri ifade edilmiştir.

3.2. Potansiyometri

Günlük yaşam, endüstriyel süreçler, bilim ve teknoloji, bilgilerin doğru ve güvenilir bir şekilde üretilmesi ve ölçülmesini gerektirir. Bu faaliyetlerde bilgi toplama kimyasal sensörler kullanılarak yapılır. Kimyasal sensör, kimyasal bilgileri (bileşim, belirli bir elementin veya iyonun varlığı, konsantrasyon, kimyasal aktivite vb.) analitik olarak kullanışlı bir sinyale dönüştürmemize olanak sağlayan bir araçtır. Bir kimyasal sensörü IUPAC “bir transdüser elemanı ile aynı ortamda doğrudan temasta olan bir tanıma elemanı içeren; spesifik, kantitatif veya yarı kantitatif kimyasal bilgi sağlama yeteneğine sahip, kendi kendine yeten entegre bir araçtır” şeklinde tanımlamaktadır (Thevenot vd., 1999).

Kimyasal sensörler iki temel işlevsel birimden oluşur: alıcı (reseptör) kısım (kimyasal bilgiyi kimyasal tanıma olayıyla ölçülebilir bir enerji biçimine dönüştüren kısım) ve dönüştürücü (transdüser) kısım (kimyasal algılama olayını yararlı bir analitik sinyale dönüştüren kısım). Kimyasal sensörler, transdüserin çalışma prensibine göre, optik, elektrokimyasal, elektriksel, kütle duyarlı, manyetik ve termometrik cihazlar olarak sınıflandırılabilir (Antonisse ve Reinhoudt, 1998).

Elektrokimyasal sensörler kimyasal sensörlerin en eski ve en büyük grubunu oluşturmaktadır ve analit-sensör etkileşiminden kaynaklanan belirli elektriksel büyüklüklerin ölçümünden analitle ilgili bilgi edinmemiz sağlayan araçlardır. Ölçülen elektriksel parametreye bağlı olarak elektrokimyasal sensörler de; amperometrik sensörler (akım ölçümü), iletkenlik sensörleri (iletkenlik ölçümü) ve potansiyometrik sensörler (voltaj ölçümü) olarak sınıflandırılabilir (Hulanicki vd., 1991)

Potansiyometri; elektrokimyasal ölçümlerde yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biri olup, karşılaştırma (referans) elektrodu ile uygun bir çalışma (indikatör) elektrotunun ölçüm cihazı yardımıyla birbirine bağlandığı ve akımın hiç geçmediği kabul edilen ya da önemsenmeyecek kadar küçük bir akımın geçtiği koşullarda indikatör elektrot ile referans elektrot arasında oluşan potansiyel farkının ölçümüne dayanan enstrümental analiz yöntemidir.

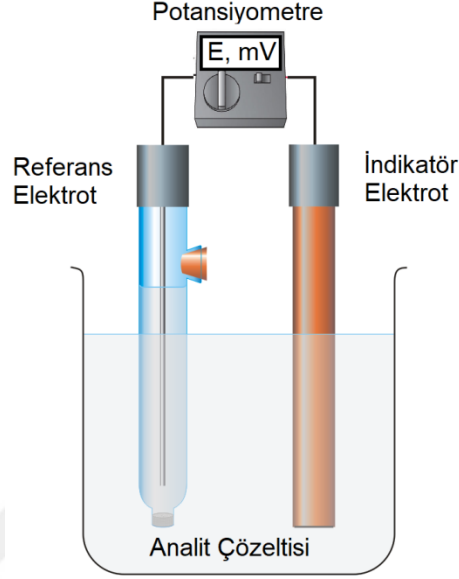
3.2.1. Potansiyometrik yöntemlerde tayin ilkesi

Potansiyometri, 1930'ların başından beri yaygın olarak uygulanabilirliği olan ve elektrokimyasal teknikler arasında yer alan en basit tekniklerden biridir. Ancak, temelindeki basitlik, uygulamalarının sınırlı olduğu anlamına gelmemektedir.

Potansiyometride iki elektrot (indikatör ve referans elektrot) arasındaki potansiyel bu elektrotlar arasındaki elektriksel akım hemen hemen sıfır değerinde tutulurken ölçülür (Arno, 2012). Elektrotlar arasındaki potansiyel fark (hücre potansiyeli) ortamda bulunan çözünmüş iyonun aktivitesi ile ilişkilidir.

İndikatör elektrot, referans elektrot ve bunların arasındaki elektromotor kuvvetini (EMF) ölçmek için kullanılan voltmetreden meydana gelen potansiyometrik bir ölçüm sistemi Şekil 3.3.'de gösterilmiştir. Akımın çok küçük seviyelerde (pikoamper) olmasını

sağlamak için ölçüm devresinde yüksek giriş empedanslı voltmetreler kullanılır. Bu sistem galvanik bir elektrokimyasal hücre olarak kabul edilebilir.



Şekil 3.3. Potansiyometrik sistem bileşenleri

İyon-seçici elektrotlar potansiyometrik sistemin bileşimlerinden biri olan indikatör elektrotlardandır. İyon seçici elektrotlar, diğer iyonların varlığında, sulu iyonlardaki belirli iyonların aktivitesinin potansiyometrik olarak belirlenmesini sağlayan elektrokimyasal sensörlerdir (Morf, 1981).Günümüzde çok farklı tür ve yapıda iyon seçici elektrotlar kullanılmakla birlikte tamamının da potansiyometrik olarak çalışma prensibi aynıdır. Bu nedenle, bu noktada indikatör elektrot ve referans elektrot arasında meydana gelen potansiyelin ölçüm ilkesinden bahsedebiliriz.

Elektrot ara yüzeyinde üretilen potansiyeli açıklamak için farklı modeller tanımlanmıştır ancak biz burada sadece genel olarak kabul görmüş klasik “faz-sınır potansiyel modeli”nden bahsedeceğiz (Bakker vd., 2004).

Genel olarak kabul edilen varsayım, ölçülen potansiyele katkıların çoğunun numuneye bağlı olduğu yönündedir. Buna göre, elektromotor kuvveti (EMF) ifadesi aşağıdaki gibi basitleştirilebilir:

$$EMF = E_M + E_j + E_S \quad \text{Eş.(3.1)}$$

Burada; E_M , membran potansiyeli E_j , referans elektrodun sıvı temas potansiyelidir ve E_S , numuneden bağımsız olarak ortaya çıkan potansiyellerin toplam katkısı olarak tanımlanabilir.

Referans elektrodun sıvı temas potansiyeli (E_j) iki farklı çözeltinin (iç referans elektrot | örnek) birbiriyle temas ettiklerinde karışma eğiliminde olmaları nedeniyle ortaya çıkar. Katyonlar ve anyonlar daha yüksek konsantrasyonlu bir çözeltiden, denge haline ulaşmak için konsantrasyonu düşük olan çözeltiliye doğru yayılma eğilimindedir. Çözeltilerin karışmasını önlemek için, örnek çözeltisi ve referans elektrodun iç çözeltisi arasına bir diyafram yerleştirilir. Çözeltilerin karışmasını önleyen bu diyafram, bütün türler için geçirgen olan küçük bir seramik veya cam parçasından meydana gelir.

Bu diyaframda farklı iyonların mobilitelerinin farklı olmasından dolayı bir yük ayrımı meydana gelir, bu da bir potansiyel fark yaratır. Bu nedenle sıvı temas noktasında yük farklılığı oluşumunu baskılamak için benzer iyon mobilitesine sahip iyonlardan oluşan KCl gibi bir tuzun konsantre bir çözeltisi kullanılır. Bu işlem, sıvı temas potansiyelinin potansiyel değişime katkısını en aza indirir ve hücre potansiyeli (EMF)'den bağımsız olmasını sağlar. Bu işlem ayrıca bir tuz köprüsü kullanılarak da yapılabilir.

Membran potansiyeli ise E_M , üç farklı bileşenin toplamı olarak düşünülebilir:

$$E_M = E_{SP (iç)} + E_D + E_{SP (dış)} \quad \text{Eş.(3.2)}$$

Burada $E_{SP (iç)}$, iç çözelti (bütünüyle katı hal elektrotlarda iç katı kontakt) ile membran arasındaki sınır potansiyeli, E_D , membranda oluşan difüzyon potansiyeli ve $E_{SP (dış)}$, membran ve numune çözeltisi arasındaki sınır potansiyelidir.

Bu eşitliği daha da basitleştirmek için faz sınır potansiyeli modelinde farklı varsayımlar dikkate alınmalıdır (Malo, 2014):

- i) Difüzyon potansiyeli (E_D) iyon seçici membrandaki yüklü türlerin kinetiği ile ilgili olduğu için ihmal edilebilir.

- ii) $E_{SP (i\zeta)}$ sabit olarak kabul edilebilir, çünkü genellikle numuneden bağımsız olduğu kabul edilir ve sonuçta E_M , membran potansiyelinin sadece membran|örnek arayüzeyindeki sınır potansiyeline bağlı olduğu varsayılarak denklem; $E_M = E_{SP (dis)}$ şeklinde basitleştirilir.
- iii) Örnek | membran arayüzeyinde bir elektrokimyasal denge vardır.

Tüm bu varsayımların ardından, ideal koşullarda hücre potansiyeli bilinen Nernst eşitliği ile tanımlanabilir:

$$E = \Delta\phi = \phi^{org} - \phi^{su} = \frac{\mu_i^{(su)} - \mu_i^{(org)}}{z_i F} + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i (su)}{a_i (org)} \quad \text{Eş.(3.3.)}$$

Burada; ϕ elektriksel potansiyel, z_i i türünün yükü, μ_i i türünün mobilitesi, a_i i türünün aktivitesi, F Faraday sabiti (96485 C/mol), R ideal gaz sabiti (8,314 J/mol.K) ve T mutlak sıcaklığı temsil etmektedir.

Ana iyonun membrandaki toplam konsantrasyonu sabit olduğundan eşitlikteki $a_i (org)$ 'in değeri örnekten bağımsız olarak sabit kalır ve böylece Nernst eşitliği $a_i (su)$ değeri ile aşağıdaki gibi doğrudan ilişkili hale gelir. (Buhlmann vd., 1995; Bakker and Pretsch, 1995)

$$E = E^\circ \mp \frac{59,16}{z_i} \ln a_i (su) \quad \text{Eş.(3.4)}$$

25°C' de E-Log(a) ilişkisinin her on katlık aktivite değişimine bağlı olarak teorik değişim n yüklü iyonlar için 59,2/n mV olarak gerçekleşir. Teorik değişim, genel olarak katyonlar için pozitif anyonlar için negatif olarak gözlenir. Dolayısıyla Nernst eşitliğine göre bu değişim; tek yüklü iyonlarda 59,2 mV, iki yüklü iyonlarda 29,6 mV ve üç yüklü iyonlar için ise bu değer 19,8 mV' dur.

Potansiyometrik sensörler, çok yönlülükleri ve kullanım kolaylıkları nedeniyle birçok avantaj sunar. Diğer tekniklerden daha basit ve daha ucuz cihazlar kullanan tayin araçlarıdır. Sonuç olarak, potansiyometrik ölçümler sıklıkla kontrol ve araştırma laboratuvarlarında rutin uygulamalarda yaygın olarak kullanılırlar.

3.2.2. Potansiyometrik ölçüm sisteminin bileşenleri

Potansiyometrik bir ölçüm sistemi; referans (karşılaştırma) elektrotu ile indikatör (çalışma) elektrotun, daldırıldığı analit çözeltisi ile bu elektrotların bağlı bulunduğu potansiyometre cihazından meydana gelir.

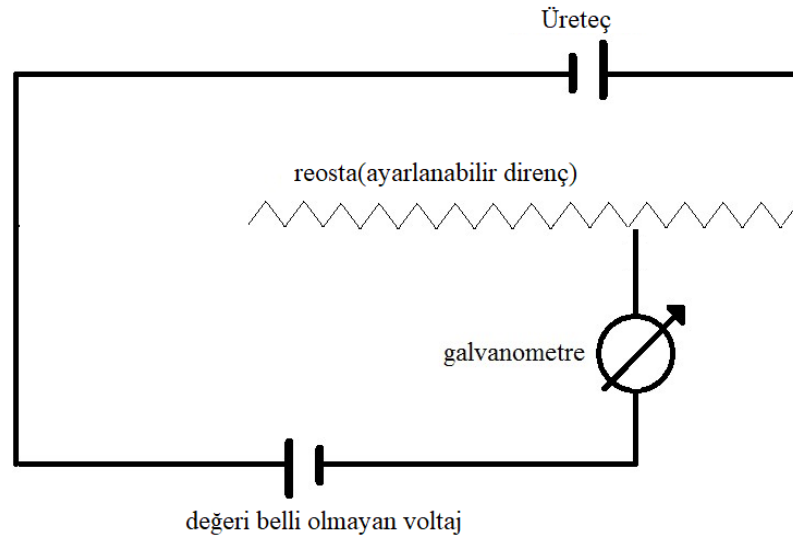
Test hücresinde bulunan analit çözeltisine daldırılan indikatör (çalışma) elektrotun iyon veya iyonların aktivitesine bağlı olarak oluşan ve referans (karşılaştırma) elektrota karşı okunan potansiyel değeri kaydedilir.

3.2.2.1. Potansiyometre cihazı

Potansiyometre, çevreden sisteme uygulanacak olan etkilere karşı değeri farklılık gösteren dirençtir. Yüksek akıma sahip devrelerde kullanılan potansiyometre ise reosta (ayarlı direnç) olarak adlandırılırlar.

Devreden geçen akımı önemsizmeyecek kadar küçük düzeye getirerek kullandığımız bu sistem yardımıyla, karşılaştırma (referans) elektrotu ve indikatör (çalışma) elektrotlarının daldırıldığı çözeltilerdeki iyon veya iyonların aktivitelerine bağlı olarak yüksek dirençli voltmetre sayesinde potansiyel değerlerinin okunmasını sağlar.

Şekil 3.4'de bir potansiyometrenin çalışma prensibi şematik olarak gösterilmiştir. Ayarlanabilir direncin uygun pozisyonuyla güç kaynağı (standart) voltajın bilinen kısmı bilinmeyen voltaja karşı işaretlenir. İki voltaj eşit olduğu an, galvanometreden herhangi bir akım geçmez. Böylelikle bilinmeyen voltaj, değişken direncin pozisyonundan okunabilir (Yolcu, 2001).



Şekil 3.4. Potansiyometrenin çalışma prensibinin şematik gösterimi

3.2.2.2. Referans elektrotlar

Tersinir özellikte ve Nernst eşitliğiyle uygunluk ihtiva eden, çevreden uygulanan fiziksel etkilerden (sıcaklık, akım) veya test hücresinde bulunan analit çözeltisinin derişimindeki değişimlerden potansiyel değerinin teorikte değişmediği kabul edilen, uygulamada ise ihmal edilecek düzeyde değişebilen yarı hücrelere “referans elektrot” olarak isimlendirilir. Referans elektrot potansiyeli, E_{ref} şeklinde gösterilebilir.

Referans elektrot, yükün, elektronların hareketiyle taşındığı elektrokimyasal hücrenin önemli bir bileşenidir (Fry and Langley, 2001)

Kullanılan referans elektrotlara; Gümüş /gümüş klorür referans elektrot, Civa/Civa(I) klorür (Kalomel) referans elektrot örnek verilebilir.

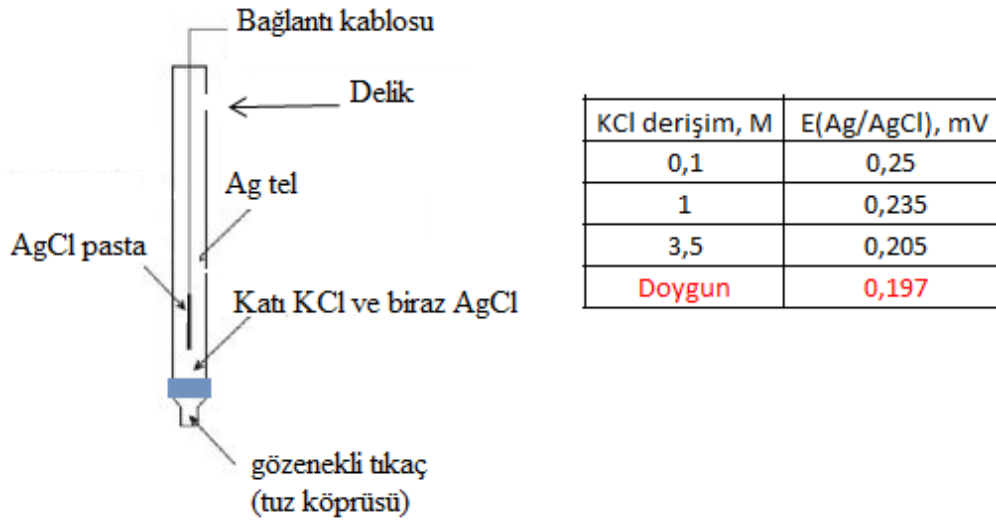
Gümüş/gümüş klorür referans elektrot (Ag/AgCl)

Gümüş/gümüş klorür referans elektrotu basit, ucuz, çok kararlı ve toksik özellik göstermeyen yaygın olarak kullanılan bir referans elektrot türüdür.

Elektrot gümüş bir tel kullanılarak yapılır, gümüş klorürle elektroliz edilir ve daha sonra 3,5 M veya doymuş potasyum klorür (KCl) çözeltisine batırılır. Elektrolit, genellikle sıvı-sıvı bağlantısındaki iyon değişimini sağlamak için ucunda gözenekli bir cam friti

bulunan bir cam tüpte bulunur. Geleneksel gümüş/gümüş klorür referans elektrodu nispeten basit bir yapıya sahiptir. Potasyum klorür genellikle elektrolit olarak seçilir, çünkü hem klorür hem de potasyum iyonları yaklaşık olarak eşit değerde yüksek iyon hareketliliğine sahiptir. Bu, iç ve dış test çözeltisi arasında iyonik akım için düşük empedanslı bir yol sağlar. Yüksek iyon hareketleri tüm referans elektrotların cevap özelliklerini iyileştirir. (Sophocleousa, M., 2017)

Elektrotta aşağıdaki elektrokimyasal reaksiyon gerçekleşir.

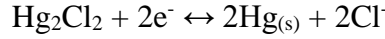


Şekil 3.5. Gümüş/Gümüş klorür referans elektrot

Ag/AgCl elektrotlar, 60 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kullanılabilir. Fakat, Hg_2^{2+} iyonları gümüş iyonlarına kıyasla daha az numune ile reaksiyona girmektedir. Bu tür reaksiyonlar elektrotla analit çözeltisi arasındaki bağlantının tıkanmasına sebep olabilir. Kalomel referans elektrodun bu özellikleri, gümüş/gümüş klorür elektroda göre olan üstünlüğünü göstermektedir (Skoog vd., 1998). Bu özellik kalomel referans elektrodun önemli bir avantajıdır.

Cıva/cıva(I) klorür (Kalomel) referans elektrot

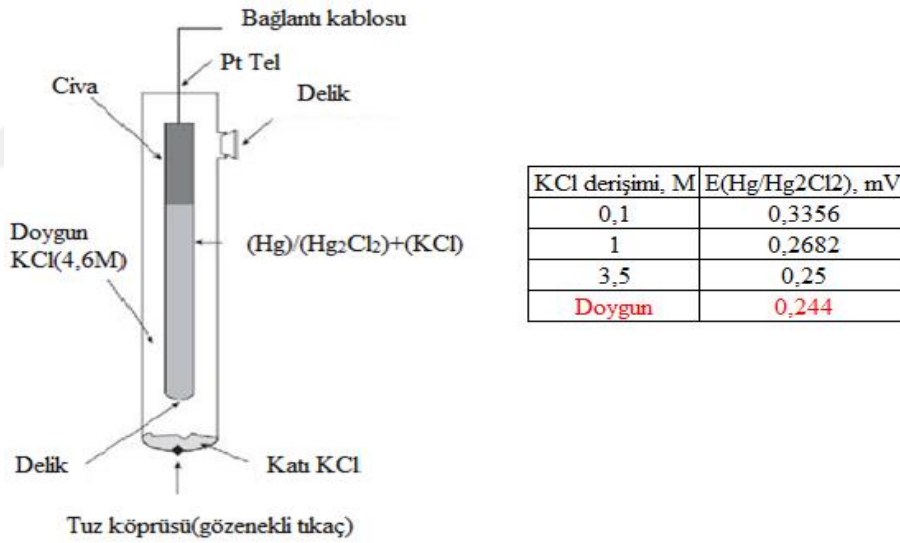
25 °C sıcaklıkta cıva (Hg)/kalomelin (Hg₂Cl₂) potasyum klorür (KCl) çözeltisi içerisinde dengede bulunduğu yarı hücrelere kalomel elektrot denir. Standart hidrojen elektrotun potansiyeline karşılık 0,244 mV potansiyel değerine sahiptir. Yarı hücrede, potasyum klorür çözeltisi içerisinde denge halinde bulunan cıva(Hg) ve kalomeli (Hg₂Cl₂) arasında;



denge reaksiyonu bulunur. Kalomel elektrot potansiyeli reaksiyonu dikkate alındığında Cl⁻ iyonu derişimi ile ilişkilidir.

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log[\text{Cl}^-]^2 \quad \text{Eş.(3.5)}$$

Kalomel elektrotlar içerisinde gerçekleşen tersinir reaksiyon neticesinde, Cl⁻ iyonu derişimi değışmediğı için Nernst Denklemine göre potansiyel değeri de sabit kalır.



Şekil 3.6. Kalomel referans elektrot

3.2.2.3. İyon-seçici elektrotlar

İyon seçici elektrotlar, diğeri iyonların varlığında, sulu iyonlardaki belirli iyonların aktivitesinin potansiyometrik olarak belirlenmesini sağlayan elektrokimyasal sensörlerdir (Morf, 1981). İSE, bir iç referans elektrot ve numune ile elektriksel temas halinde olan iyon seçici bir membrandan oluşan galvanik bir yarı hücredir. Elektriksel

temas, bir iç dolgu çözeltisi (sıvı-kontakt elektrotlar) veya doğrudan katı bir temas (katı-kontakt elektrotlar) vasıtasıyla sağlanabilir. İndikatör elektrot olarak İSE'ler, numunedeki analitin serbest iyon aktivitesinde meydana gelen değişikliklere hızlı ve seçici bir şekilde yanıt vermelidir. İSE'nin bağlantı halinde olduğu diğer yarı hücre, sıfır akım koşulları altında sabit bir potansiyele sahip olan harici bir referans elektrottur. İdeal olarak, referans elektrot, numune çözeltisinin bileşiminden bağımsız olarak sabit ve stabil bir potansiyel sağlamalıdır. Böylece elektrokimyasal hücrede meydana gelen EMF farkı, iyon seçici elektrotun EMF'sinde meydana gelen değişiklik olacak ve ölçülen iyonun aktivitesindeki değişikliklere bağlı olarak değişecektir (Bakker, vd., 1997; Janata, 2009).

Buraya kadar, herhangi bir İSE'nin potansiyometrik cevabının yalnızca ilgilenilen analitle, yani ana iyon ile ilişkili olduğundan bahsedildi. Ancak, uygulamada nadiren böyle bir durumla karşılaşılır. Maalesef bir İSE hiçbir zaman tek başına ana iyon için ideal bir yanıt vermez, sadece diğer girişim yapıcı iyonların varlığında, ana iyonu belli bir derecede tercih ederek seçici olarak tasarlanabilir. Bir İSE membranının seçiciliği, çeşitli iyonlar arasında ayırım yapabilme kabiliyetidir (Morf, 1981). İyon seçici membran, iyon seçici elektrotların en önemli parçasıdır. Sinyal stabilitesi, seçicilik ve tayin sınırı gibi parametreler membranın bileşimine önemli derecede bağlıdır

Membranın seçiciliği hazırlandığı materyalden ve ilgili iyonların lipofilikliğinden etkilenir, ancak İSE'lerin seçiciliği üzerinde en büyük etkiye sahip olan faktör iyonofordur (Bakker, vd., 1997).

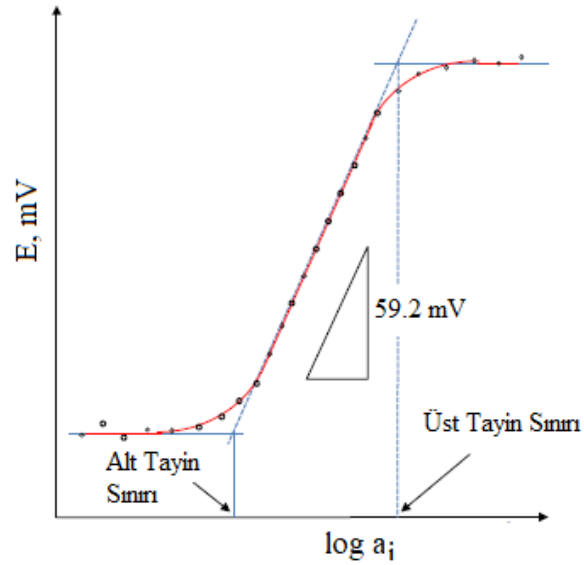
3.3. İyon Seçici Elektrotların Performans Parametreleri

3.3.1. Duyarlılık

İyon seçici elektrodun duyarlılığı ve doğrusal konsantrasyon aralığı, hedef analitin logaritmik aktivitesi/konsantrasyonuna karşı cihazdan elde edilen sensör sinyali kullanılarak çizilen doğrudan belirlenebilir. İSE'lerde duyarlılık genellikle Nernst eğimiyle tanımlanır.

3.3.2. Tayin sınırı

Tayin sınırı, analitik bir prosedürle güvenilir bir şekilde ölçülebilen en küçük maddenin konsantrasyonunu tanımlamak için kullanılan bir terimdir (Hariri, M., 2016). Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği'nin (IUPAC) önerisine göre, bir iyon seçici elektrotun tayin sınırı, kalibrasyon eğrisinin iki doğrusal bölgesine ait doğruların kesim noktasına karşılık gelen iyon konsantrasyonunu olarak ifade edilir (Şekil 3.7). Bu doğrulardan birisi elektrodun Nernst davranışı sergilediği bölge için elde edilirken diğeri de hedef iyonun ortamda bulunmadığı (sinyal oluşturamayacak kadar az bulunduğu) bölgede elde edilen potansiyel değerlerinden elde edilir (Buck ve Lindner, 1994).



Şekil 3.7. İyon seçici elektrotun tayin sınırı

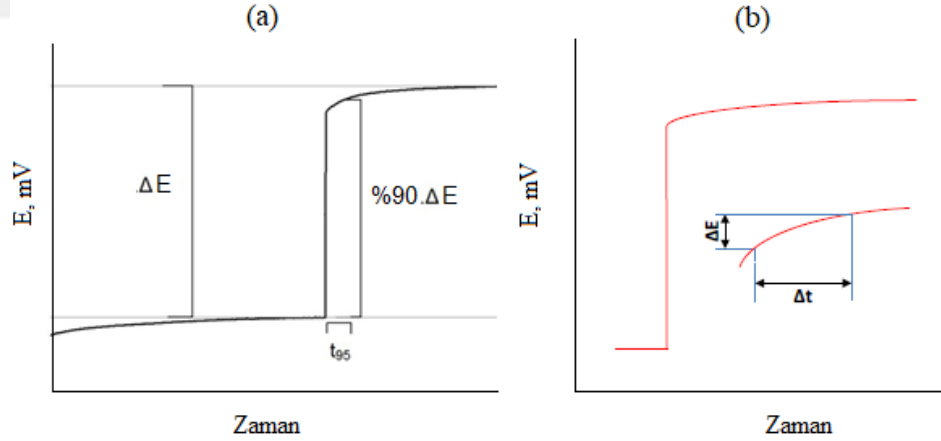
3.3.3. Doğrusal çalışma aralığı

İSE'lerde doğrusal çalışma aralığı, sensörün Nernst davranışı sergilediği konsantrasyon aralığını belirtir. Kalibrasyon eğrisi, doğrusal konsantrasyon aralığı ve bu aralıktaki örnek konsantrasyonlarının her biri ile ilişkili sinyaller (potansiyel, EMF değerleri) kullanılarak çizilir. Bu EMF yanıtı, çözelti içindeki serbest iyonların konsantrasyonunun logaritmasının doğrusal bir fonksiyonudur (Mathew, S., 2012). Bir İSE'nin doğrusal çalışma aralığı ne kadar geniş olursa, sensörün potansiyometrik performansı da o kadar iyi olur.

3.3.4. Cevap zamanı

İlk IUPAC tanımına göre pratik cevap zamanı, indikatör elektrot ile referans elektrodun analit içeren bir çözeltiye daldırılmasından sonra potansiyelinin kararlı hal değerine ulaşması için geçen süre olarak ifade edilmiştir (IUPAC, 1976). İyon seçici bir elektrodun cevap zamanı Irving vd. (1978)'e göre denge halinde gözlemlenen potansiyel farkları arasındaki değişiminin % 90,0'ının gerçekleşmesi için geçen süre (t_{90}) olarak tanımlanmıştır (Şekil 3.8). Buck ve Lindner (1994) ise cevap zamanını bir iyon seçici elektrot ve bir referans elektrotun (ISE hücresi) bir örnek çözeltisiyle (veya ilgilenilen iyonun aktivitesinin değiştiği bir çözelti) temas ettirildiği an ile EMF/zaman eğim değerinin ($\Delta E/\Delta t$) bir sınır değere eşit olduğu ana kadar geçen süre olarak ifade etmişlerdir (Şekil 3.8). Buradaki sınır değeri deneysel koşullar ve/veya ihtiyaç duyulan doğruluk derecesine bağlı olarak değişmektedir.

Cevap zamanı genellikle konsantrasyona bağlıdır. Düşük analit konsantrasyonu içeren örnek çözeltileri için cevap süresi genellikle uzunken, nispeten yüksek konsantrasyonlardaki çözeltilerde ise genellikle kısadır.

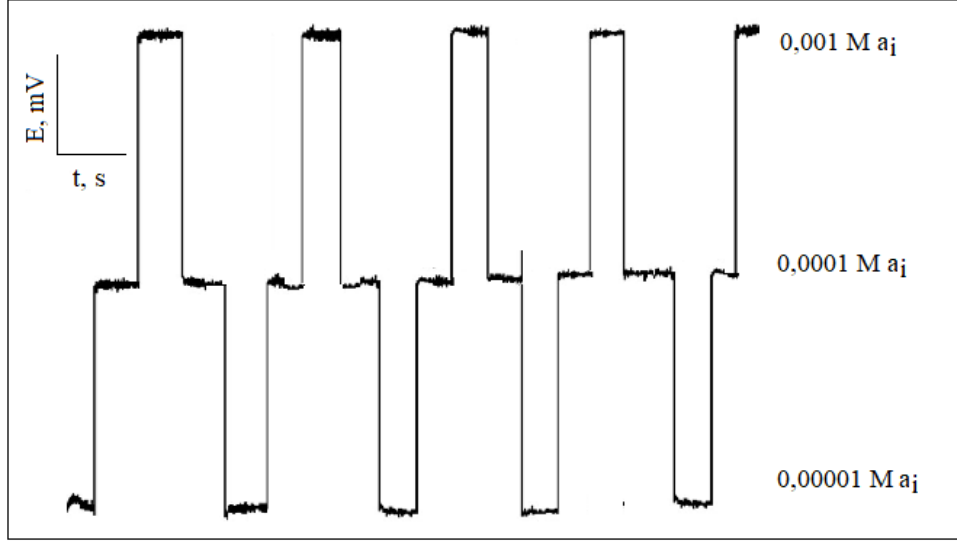


Şekil 3.8. İyon seçici elektrotlarda cevap zamanı (a) t_{90} (b) $\Delta E/\Delta t$ sınır değerine göre hesaplanan

3.3.5. Tekrarlanabilirlik

Tekrarlanabilirlik, aynı laboratuvarında aynı ölçüm cihazında kısa zaman aralığında, aynı numunenin aynı karakteristiğini ölçerken elde edilen ölçüm sonuçlarının birbirine

yakınlığının ölçüsüdür. i iyonu seçici bir elektrodun farklı a_i konsantrasyonlarında tekrarlanabilirliğini gösteren örnek bir grafik Şekil 3.9’da verilmiştir.



Şekil 3.9. i -iyonu seçici bir elektrodun $1,0 \times 10^{-3}$, $1,0 \times 10^{-4}$ ve $1,0 \times 10^{-5}$ M’lık i iyonu çözeltilerindeki tekrarlanabilirliği

3.3.6. Seçicilik

Potansiyometrik seçicilik katsayıları Nikolsky-Eisenman eşitliğinde $k_{A,B}^{pot}$ ile ifade edilmektedir (Umezawa vd., 2000).

$$E = E^0 + \frac{0.0592}{n} \log[a_A + \sum (k_{A,B}^{pot} a_B^{z_A/z_B})] \quad \text{Eş.(3.6)}$$

a_A = Ölçülecek iyonun aktivitesi

a_B = Girişim yapan iyonun aktivitesi

z_A, z_B = Herbir türün yükü

$k_{A,B}^{pot}$ = Seçicilik katsayısı

Nikolsky-Eisenman eşitliğine göre elektrotlar sadece hedef iyon için değil, girişim yapan farklı iyonlar için de Nernst cevabı verir. Potansiyometrik seçicilik katsayılarının belirlenmesinde kullanılan çoğu deneysel yöntemin temelinde bu eşitlik vardır. Nikolsky-Eisenman eşitliği, ana iyon ve farklı yüklü girişim yapıcı iyonların potansiyele önemli derecede katkıda bulunduğu derişim aralıklarında, potansiyometrik cevabı doğru olarak tanımlamaya yetmez. Bu şekildeki iyon karışım çözeltilerinde elektrotun ana

iyona cevabını doğru olarak tanımlamak için daha karmaşık eşitlikler kullanılması daha uygundur (Çoldur, 2004).

Potansiyometrik seçicilik katsayıları farklı metotlarla hesaplanabilir (Umezawa vd., 2000). Tez çalışmasında seçicilik katsayılarını hesaplamada kullandığımız metot Ayrı Çözelti Metodu olduğundan bu bölümde sadece onun hesaplanmasından bahsedilecektir.

Ayrı Çözelti Metodu ile hesaplamada öncelikle log a ve E arasındaki ilişki ana iyon (A) ve girişim yapan iyonlar (B) için ayrı ayrı belirlenir. Bu ilişki yardımıyla aynı potansiyel değerine karşılık gelen aktivitelere, Eşitlik 3.7'de yerine yazılarak seçicilik katsayıları hesaplanır (Umezawa vd., 2000). Bu metotta $E_A=E_B$ durumu dikkate alınır.

$$k_{A,B}^{pot} = a_A / (a_B)^{Z_A/Z_B} \quad \text{Eş.(3.7)}$$

3.3.7. pH çalışma aralığı

Test çözeltilerinin pH'sı, İSE'lerin potansiyometrik cevabında kilit rol oynar. Bu nedenle test çözeltilerinin pH'sının elektrotlarının pH çalışma aralığına düşecek şekilde ayarlanmasına özel dikkat gösterilmelidir, çünkü pH'taki küçük bir değişim potansiyel değerlerinde önemli değişikliklere neden olabilir ve bu ölçümlerde önemli hatalara yol açabilir. Ortamın pH'ında meydana gelen değişiklik, aynı maddenin protonlanmış ve protonlanmamış türlerinin oluşumunu etkileyebileceği gibi iyonların hidroksil komplekslerinin oluşumuna da neden olabilir. Bir elektrodun çalışma pH aralığı ne kadar genişse, farklı ortamlarda kullanımı o kadar kolay olacaktır.

3.3.8. Kararlılık

Elektrotların kararlılığı hakkındaki bilgi deneysel gereksinimlere bağlı olarak EMF yanıtının kısa, orta ve uzun vadede değerlendirilmesi ile elde edilebilir. Kararlılık, mV/saat cinsinden zamana bağlı olarak meydana gelen kayma olarak ifade edilebilir. Kayma bir elektrot sisteminin sabit bir sıcaklık ve bileşime sahip bir çözeltide bekletilmesiyle meydana gelen rastgele olmayan yavaş bir değişimdir. Sıcaklık dalgalanmaları, elektroaktif maddenin membrandan sızması veya girişim yapan türlerin sorpsiyonu gibi çeşitli fiziksel veya kimyasal etkenler nedeniyle elektrot potansiyelinde

kayma (drift) görülebilir. Kimyasal bir sensörün çıkış sinyalinde herhangi bir sapma olması istenmez. Kısa vadeli sapma genellikle sensörü kullanışsız hale getirir (Malo, 2014)

3.3.9. Kullanım ömrü

İyon seçici elektrotların uzun süre kullanılabilmeleri arzulanır, bu yüzden kullanıldığı süre içerisinde potansiyometrik davranışlarında herhangi bir değişiklik olması istenmez. Ancak her elektrodun kullanım ömrü, seçici membranın yapısı ve sağlamlığına, kullanım sıklığına ve saklanma koşullarına bağlı olarak değişiklik gösterir. Ticari bir iyon seçici elektrodun ömrü ise, ilk kullanımdan itibaren kalibrasyon grafiğindeki eğim değerinin başlangıçtaki eğim değerinin % 70,0'ine düşmesi için geçen süre olarak kabul edilir (Ertürün, 2006). Elektrotların kullanım sayısına bağlı olarak ömrünü, doğrusal çalışma aralığındaki değişim ve duyarlılığı belirler. PVC membran elektrotların ömrüne etki eden en önemli faktör ise membran bileşenlerinin zamanla çözeltiye geçmesidir (Boz, 2015).

4. MATERYAL ve YÖNTEM

4.1. Kullanılan Kimyasallar

5-Bromo-salsilaldehit (5-Br-SA), tiyoüre (TU), grafit, MWCNT ve parafin yağı Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından çalışmadaki, çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan bütün tuzlar analitik saflıkta nitrat tuzlarından hazırlandı. Bütün çözeltilerin hazırlanmasında deiyonize su (18,3 M Ω) kullanıldı.

4.2. Kullanılan Cihazlar

Potansiyometrik ölçümler, laboratuvar yapımı bilgisayar kontrollü potansiyometrik ölçüm sistemi kullanılarak gerçekleştirildi. Bütün potansiyel ölçümlerinde referans elektrot olarak Gamry (ABD) marka doygun Ag/AgCl elektrot kullanıldı. pH ölçümleri masa üstü Thermo Fisher Scientific (ABD) Orion Star A215 pH/İletkenlik ölçüm cihazıyla gerçekleştirildi.

Numunelerin FTIR spektrumları KBr tekniği kullanılarak 4000–400 cm⁻¹ bölgesinde Thermo Nicolet 6700 spektrofotometre ile kaydedildi.

Numunelerin SEM/EDX analizleri alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (Quanta FEG 450-FEI) kullanılarak gerçekleştirildi.

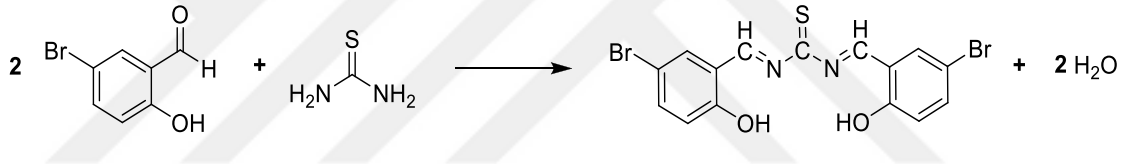
Çalışmada kullanılan deiyonize su Human Corporation Zeener Power II (Kore) su saflaştırma sistemi kullanılarak elde edildi.

4.3. Standart Çözeltiler

İlk olarak, her bir türün 0,1 M standart stok çözeltileri deiyonize su kullanılarak hazırlandı. Daha sonra bu türlerin çalışmada ihtiyaç duyulan konsantrasyondaki standart çözeltileri başlangıçta hazırlanan 0,1 M'lık stok çözeltilerinin deiyonize su ile seyreltilmesi ile hazırlandı.

4.4. Schiff Bazının Sentezi

Çalışmada kullanılan tiyoüre türevi Schiff bazı (1E,3E)-1,3-bis(5-bromo-2-hidroksibenziliden)tiyoüre'nin sentezinde Xinde vd. (1996) tarafından N,N'-bis(salsiliden)tiyoüre bileşiğinin sentezinde izlenen prosedür modifiye edilerek kullanıldı. Bunun için tiyoüre (TU) (0,152 g, 2 mmol) ve 5-bromo-salsilaldehit (5-Br-SA) (0,804 g, 4 mmol)'in 5 mL'lik metanolik çözeltisi çözeltinin rengi sarıya dönene kadar (72 saat) oda sıcaklığında bir manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Daha sonra çözeltiliye derişik amonyak çözeltisi ilave edilerek pH'ı 8.0'e ayarlandı. Çözelti yine oda sıcaklığında 24 saat boyunca az miktarda sarı renkli çökelek oluşana kadar karıştırıldı. Destilasyonla çözeltinin bir miktarı uzaklaştırıldığında daha çok çökelek oluşumu sağlandı. Elde edilen çökelek filtrasyon işlemiyle ayrıldı ve metanolde yeniden kristallendirildi. Elde edilen kristaller kullanılabilece kadar desikatörde muhafaza edildi. Schiff bazının sentez reaksiyonu Şekil 4.1.'de aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.1. Schiff bazı (1E,3E)-1,3-bis(5-bromo-2-hidroksibenziliden)tiyoüre'nin sentezi

4.5. Elektrotların Hazırlanması

Sentezlenen yeni Schiff bazı bütünüyle katı hal kompozit iyon seçici elektrotların üretiminde elektroaktif madde olarak kullanıldı. Kompozit membran yapıları farklı oranlarda grafit, MWCNT, iyonofor, parafin yağı bileşenlerinin bir araya getirilip iyice karıştırılması ve daha sonrada bir ucuna iletken tel bağlanmış yalıtkan bir teflon borunun diğer ucundan bu karışımın doldurularak preslenmesiyle hazırlanmıştır. Elektrodun hazırlanması ve genel yapısı aşağıda Şekil.4.2.'de verilmiştir.



(a) Kompozitin bileşenleri



(b) Bir ucunda elektriksel iletim için bakır bulunan içi boş teflon boru

(c) Kompozit doldurulmuş teflon membran boru

Şekil 4.2. Katı hal kompozit elektrotun hazırlanışı

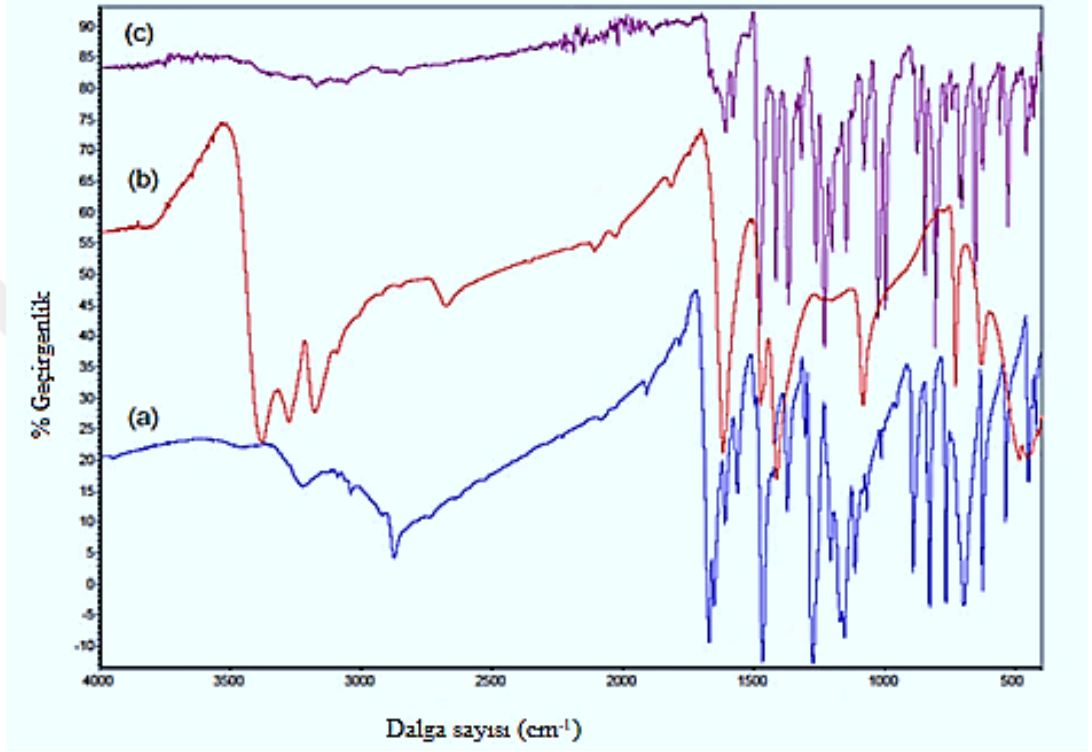
4.6. Elektrotların Şartlandırılması

Elektrot $1,0 \times 10^{-2}$ M Cu^{2+} çözeltinin içine 12 saat süresince daldırılarak şartlandırıldı ve ölçüme hazır hale getirildi. Elektrotlar kullanılmadığı zamanlarda laboratuvar ortamında kuru olarak saklandı. Her ölçüm işlemine başlamadan önce elektrotlar şartlandırma çözeltisinde en az 1 saat süresince ön şartlandırmaya tabi tutuldu. Elektrodun potansiyometrik performansı bozulduğunda elektrot yüzeyinden neşterle ince bir kesit alınarak tekrar yeni bir yüzey oluşturuldu. Kesit alındıktan sonra elektrot aynen yeni hazırlanmış elektroda uygulanan işlemler takip edilerek ölçüme hazır hale getirildi.

5. ARAŞTIRMA BULGULARI

5.1. FTIR Analizi

Şekil 5.1’de başlangıç maddeleri 5-BrSA, TU ve ürün (1E,3E)-1,3-bis(5-bromo-2-hidroksibenziliden)tiyoüre bileşikleri için alınan FTIR spektrumları görülmektedir.



Şekil 5.1. FTIR spektrumları (a) 5-BrSA (b) TU (c) sentezlenen Schiff bazı

Saf 5-BrSA’ın FTIR spektrumunda (Şekil 5.1) 3230 cm⁻¹’de O-H gerilme, 1650 cm⁻¹’de O-H eğilme ve 1270 cm⁻¹’de ise C-O gerilme bandları gözlenmektedir. 5-BrSA’ın aldehit grubuna ait C-H gerilme pikleri 2920, 2877 ve 2741 cm⁻¹’de, eğilme bandı ise 1374 cm⁻¹’de gözlenmiştir. Yine bu aldehit grubunun karbonil (C=O) gerilme bandı hayli şiddetli olarak 1672 cm⁻¹’de gelmiştir. Bunlara ilaveten aromatik halkaya ait C-H gerilmesi 3045 cm⁻¹’de, C=C gerilmeleri 1609, 1560 ve 1467 cm⁻¹’de ve düzlemsiz eğilme pikleri de 1000 cm⁻¹’in altındaki değerlerde gözlenmiştir.

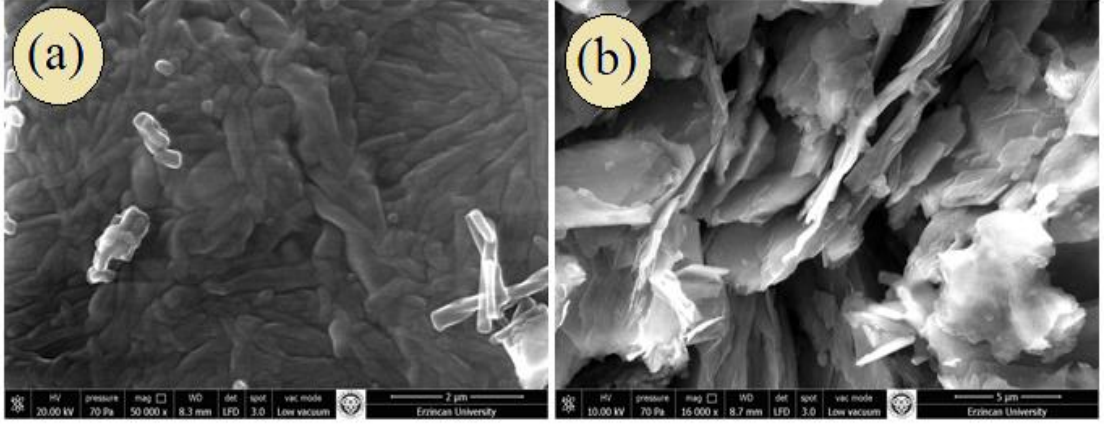
Şekil 5.1’deki saf TU’nin FTIR spektrumu incelendiğinde; 3382, 3276 ve 3179 cm⁻¹’de amin grubuna ait N-H gerilme bandları ve 1620 cm⁻¹’de N-H eğilme bandları

gözlenmiştir. Ayrıca 1412 cm^{-1} 'de C-N gerilme ve 1090 cm^{-1} 'de C=S gerilme bandları da mevcuttur.

TU ve 5-BrSA'nın 1:2 oranında tepkimesiyle elde edilen (1E,3E)-1,3-bis(5-bromo-2-hidroksibenziliden)tiyoüre bileşiğinin Şekil 5.1'deki FTIR spektrumu yakından incelendiğinde; tepkimedenden sonra TU'nin amin grubuna ait 3382 , 3276 ve 3179 cm^{-1} 'deki N-H gerilme, 1620 cm^{-1} 'de N-H eğilme bantları ile 5-BrSA'in 2920 , 2877 ve 2741 cm^{-1} 'deki aldehitik C-H gerilmelerine ait bantların, 1374 cm^{-1} 'deki C-H eğilmesi ve aldehidik gruba ait C=O grubunun 1672 cm^{-1} 'deki şiddetli gerilme piklerinin kaybolduğu görülmektedir. Buna karşılık sentezlenen bileşikte 1650 cm^{-1} 'de yeni bir C=N gerilme bandı ortaya çıkmıştır. Bu bulgular sentez reaksiyonunda TU ile 5-BrSA'in stokiometrik olarak 1:2 oranında birleşerek (1E,3E)-1,3-bis(5-bromo-2-hidroksibenziliden)tiyoüre Schiff bazını oluşturduğunu göstermektedir. Bunlara ilaveten yeni sentezlenen bileşikteki aromatik halkaya ait C=C gerilme, C-H eğilme pikleri de tespit edilmiştir.

5.2. SEM Analizi

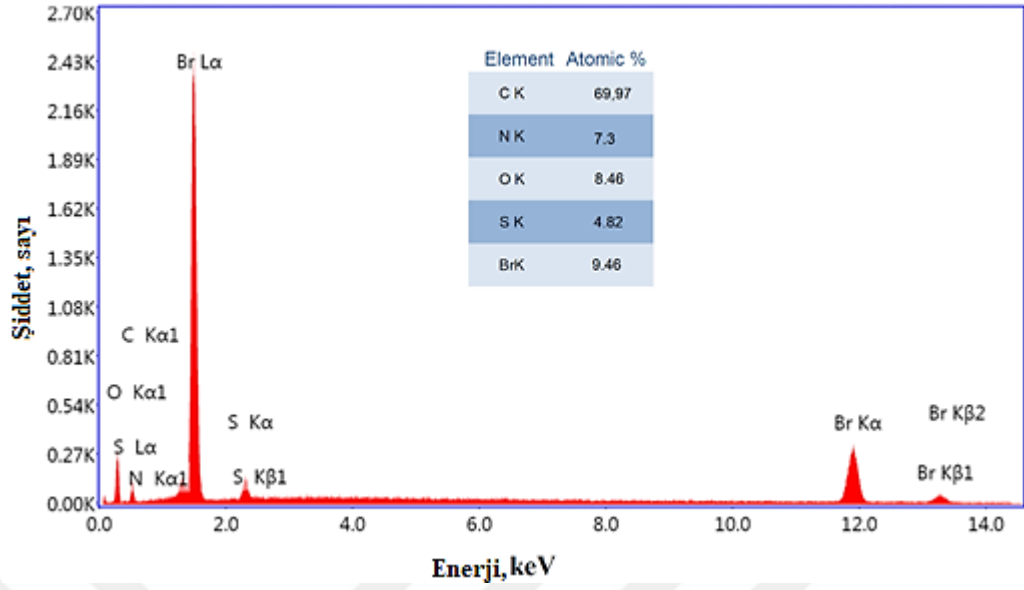
İyonofor madde ve kompozit elektrot membranının SEM görüntüleri Şekil 5.2'de görülmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde iyonofor maddenin tam kristalimsi bir yapıda olmadığı görülmektedir. Muhtemeldir ki kristallendirme esnasında safsızlıklardan tamamen arındırılmamıştır. Elektrot membranının SEM görüntüsü incelendiğinde literatürdeki bu tarz elektrotlardan elde edilen görüntülerle uyumlu olduğu görülmektedir. Karbon temelli materyallerin (grafit ve MWCNT) tabakaları arasına dağılmış iyonofor madde dikkati çekmektedir.



Şekil 5.2. İyonofor madde (a) ve bütünüyle katı hal kompozit Cu²⁺-seçici elektrot yüzeyi (b)'nin SEM görüntüleri

5.3. EDX Analizi

Sentezlenendiğini düşündüğümüz iyonofor maddede bulunan elementlerin teorik birleşme oranlarıyla EDX analiziyle deneysel olarak bulunan elementlerin % atomik oranlarını birbiriyle karşılaştırarak sentez prosedürü neticesinde elde edilen maddenin beklenen madde olup olmadığını test ettik. Sentezlenen iyonofor maddenin EDX analizi Şekil 5.3'de verilmiştir. Bileşiğin yapısında yer alan C, N, O, S ve Br atomlarının teorik olarak hesaplanan % atomik değerleri sırası ile 68,18; 9,09; 9,09; 4,55 ve 9,09 iken EDX analizi ile bulunan değerler sırasıyla 69,97; 7,3; 8,46; 4,82 ve 9,46'dır. EDX analizleri N, O ve Br atomlarının % atomik değerlerinin S atomunun % atomik değerinin hemen hemen 2 katı olduğunu, yine C atomunun % atomik değerinin S atomunun % atomik değerinin yaklaşık 15 katına karşılık geldiğini göstermektedir. Bu değerlerde sentezlendiğini düşündüğümüz maddenin kimyasal yapısıyla uyumluluk göstermektedir.



Şekil 5.3. İyonofor madde (1E,3E)-1,3-bis(5-bromo-2-hidroksibenziliden)tiyoüre'nin EDX analizi

5.4. Elektrot Kompozisyonu Optimizasyon Çalışmaları

Potansiyometrik bütünüyle katı hal kompozit membran elektrotlarda elektrodun yapısında kullanılan bileşenler ve bunların oranları her potansiyometrik sensörde olduğu gibi elektrodun potansiyometrik performans özelliklerini belirleyen ve üzerinde çalışılması gereken değişkenlerdir. Bu nedenle en iyi potansiyometrik performans özelliklerini sergileyen elektrot membran bileşiminin belirlenmesi için elektrot yapısında Tablo 5.1'de verilen bir seri membran bileşimleri kullanılarak üretilen elektrotların potansiyometrik performans özellikleri (eğim, tayin sınırı, doğrusal çalışma aralığı, ve kalibrasyon doğrusu için R^2 değeri) karşılaştırıldı. Tablo 5.1'de verilen bileşimlere sahip elektrotların belirlenen bazı potansiyometrik performans özellikleri Tablo 5.2'de özetlenmiştir.

Tablo 5.1. Optimizasyon çalışmalarında hazırlanan elektrotların bileşim oranları

Elektrot No	Elektrot Bileşimi, % (k/k)				
	İyonofor	Grafit	MWCNT	Parafin Yağı	İyonikleştirici (NaTPB)
1	5,0	65,0	-	30,0	-
2	5,0	70,0	-	25,0	-
3	5,0	75,0	-	20,0	-
4	5,0	80,0	-	15,0	-
5	5,0	74,0	1,0	20,0	-
6	5,0	72,0	3,0	20,0	-
7	5,0	70,0	5,0	20,0	-
8	5,0	65,0	10,0	20,0	--
9	10,0	65,0	5,0	20,0	-
10	3,0	72,0	5,0	20,0	-
11	2,0	73,0	5,0	20,0	-
12	1,0	74,0	5,0	20,0	-
13	3,0	71,5	5,0	20,0	0,5
14	3,0	71,0	5,0	20,0	1,0
15	3,0	70,5	5,0	20,0	1,5
16	3,0	70,0	5,0	20,0	2,0
17	3,0	69,5	5,0	20,0	2,5

Tablo 5.2. Farklı bileşimlerde hazırlanan elektrotların bazı potansiyometrik performans özellikleri

Elektrot No	Eğim, mV/her on kat konsantrasyon değişimi	Tayin sınırı, M	Doğrusal Aralık, M	R ²
1	20,3	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-3} - 1,0 \times 10^{-1}$	0,9981
2	21,8	$1,0 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-1}$	0,9943
3	24,4	$5,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-1}$	0,9987
4	21,2	$1,0 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-4} - 5,0 \times 10^{-2}$	0,9921
5	25,0	$1,0 \times 10^{-5}$	$3,0 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-1}$	0,9966
6	28,3	$8,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-1}$	0,9972
7	28,5	$2,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-1}$	0,9973
8	27,1	$5,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-2}$	0,9949
9	23,5	$5,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-2}$	0,9968
10	31,1	$5,0 \times 10^{-7}$	$5,0 \times 10^{-6} - 1,0 \times 10^{-1}$	0,9959
11	29,7	$9,0 \times 10^{-7}$	$7,0 \times 10^{-6} - 1,0 \times 10^{-1}$	0,9924
12	28,9	$1,0 \times 10^{-6}$	$8,0 \times 10^{-6} - 1,0 \times 10^{-2}$	0,9924
13	26,2	$8,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-2}$	0,9986
14	27,8	$8,0 \times 10^{-6}$	$2,0 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-2}$	0,9962
15	27,4	$7,0 \times 10^{-6}$	$2,0 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-2}$	0,9977
16	29,0	$8,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-5} - 5,0 \times 10^{-3}$	0,9938
17	28,9	$6,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-5} - 5,0 \times 10^{-3}$	0,9943

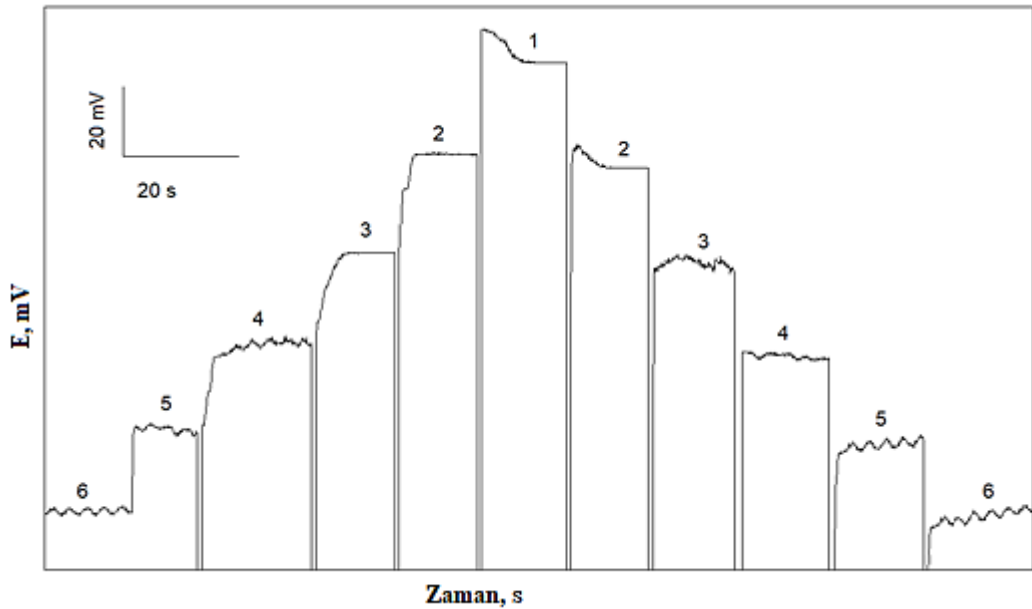
İlk olarak, kompozit yapısına ilave edilen parafin yağı oranının elektrodun potansiyometrik performans özellikleri üzerine etkisi incelendi. Bu amaçla kütlece % 5,0 oranında sabit iyonofor miktarı içeren elektrotlar grafit ve değişen oranlarda parafin yağı kullanılarak hazırlandı (Elektrot 1-4). Tablo 5.2'deki bulgular kompozit yapısında parafin yağı kütlece % 20,0 oranında kullanıldığında en iyi potansiyometrik performans özelliklerinin elde edildiğine işaret etmektedir (Elektrot 3). Daha sonraki çalışmada ise katı hal kompozit elektrot yapısında kullanılan çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) oranının elektrodun potansiyometrik davranışı üzerine etkisi araştırıldı. Bu amaçla

parafin yağı oranı kütlece % 20,0 oranında sabit tutularak değişik oranlarda grafit ve MWCNT içeren kompozit karışımlar kullanılarak elektrotlar üretildi (Elektrot 5-8). Elektrotların Tablo 5.2’de verilen potansiyometrik performans özellikleri incelendiğinde en iyi performansa sahip kompozit elektrot kütlece % 5,0 oranında MWCNT içeren katı hal kompozit elektrot olduğu görülmektedir (Elektrot 7). Bundan sonraki elektrot optimizasyon çalışmasında kullanılan iyonoforun kütlece yüzdesinin elektrodun nihai performans özellikleri üzerine etkisi araştırıldı. Bu amaçla parafin yağı oranı kütlece % 20,0 WWCNT oranı kütlece % 5,0’te sabit tutularak değişen kütle yüzdelerinde iyonofor madde kullanılarak elektrotlar hazırlandı (Elektrot 7, 10-12). Tablo 5.2’deki bulgular en iyi potansiyometrik performans özelliklerinin katı hal kompozit elektrotta kütlece % 3,0 oranında iyonofor madde kullanıldığında elde edildiğini göstermektedir (Elektrot 10). Kompozit elektrot optimizasyon çalışmalarını son kısmında ise iyonikleştirici yüzdesinin elektrot performansı üzerindeki etkisi incelendi. Sabit olarak % 20,0 parafin yağı, % 5,0 MWCNT, % 3,0 iyonofor içeren elektrotlarda kütlece % 0,5-2,5 arasında değişen oranlarda iyonikleştirici (NaTPB) eklenerek hazırlanan membranlardan bütünüyle katı hal kompozit elektrotlar üretildi (Elektrot 13-17) ve performans özellikleri karşılaştırıldı. Tablo 5.2’de verilen değerler kompozit yapıya ilave edilen iyonikleştiricinin çalışılan hiçbir oranının elektrot performansları üzerinde olumlu herhangi bir etki göstermediğine işaret etmektedir. Ayrıca deneme amaçlı gerçekleştirilen ancak burada verilmemiş olan seçicilik katsayıları verileri dikkate alındığında iyonikleştirici ilave edilen membranlarla hazırlanan elektrotlarda özellikle tek değerlikli katyonların bozucu etkilerinin önemli derecede arttığını belirtmekte fayda olduğunu düşünüyoruz.

Gerçekleştirilen tüm bu optimizasyon çalışmaları bize çalışılan kompozit elektrotlar içerisinde en iyi potansiyometrik performans özellikleri sergileyen kompozit yapının kütlece % 3,0 iyonofor, % 5,0 MWCNT, % 20,0 parafin yağı ve % 72,0 grafit’ten oluştuğunu göstermektedir. Bundan sonraki kısımda optimum membran bileşimi kullanılarak hazırlanan elektrodun potansiyometrik performans özellikleri üzerine daha yakından bir bakış sergilenmiştir.

5.5.2. Cevap zamanı

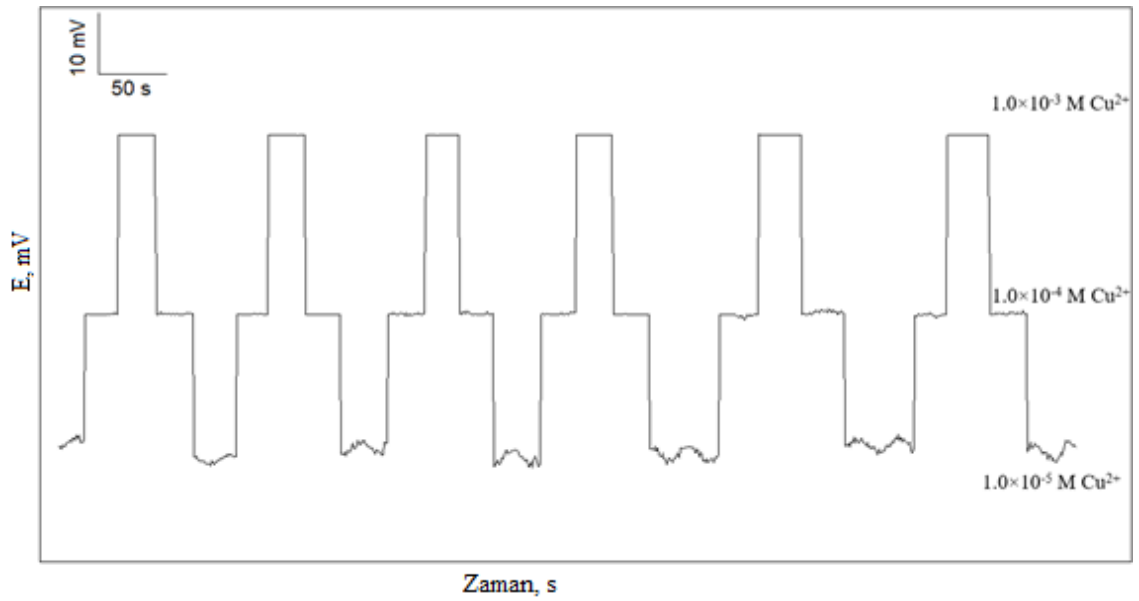
Elektrodun cevap süresini belirlemek amacıyla $1,0 \times 10^{-6}$, $1,0 \times 10^{-5}$, $1,0 \times 10^{-4}$, $1,0 \times 10^{-3}$, $1,0 \times 10^{-2}$ ve $1,0 \times 10^{-1}$ M'lık standart Cu^{2+} çözeltilerinde potansiyometrik sistem sürekli olarak veri toplarken (çözelti değişimleri esnasında da) elektrotlarla düşük konsantrasyondan yüksek konsantrasyona ve yüksek konsantrasyondan da düşük konsantrasyona olacak şekilde gerçek zamanlı ölçümler alındı. Şekil 5.5'de farklı konsantrasyonlara sahip çözeltiler arasındaki geçişlerde elektrot cevabının dengeye ulaşma süreleri görülmektedir. Şekil 5.5'de görülen potansiyeldeki ani değişimler çözelti değişimi esnasında elektrotların çözeltiyle temasının ortadan kalkmasından kaynaklanmıştır. Elektrodun cevap zamanı (t_{95}) kuramsal temeller kısmında ifade edildiği gibi her bir konsantrasyon değişimi için hesaplandı. Hesaplanan bu t_{95} değerlerinin ortalaması alınarak elektrodun ortalama cevap süresi yaklaşık olarak belirlendi. Elektrodun Cu^{2+} iyonlarının konsantrasyon değişimlerine yeterince hızlı bir şekilde tepki gösterdiği ve kısa süre içerisinde dengeye ulaştığı görülmektedir. Elektrodun çalışılan konsantrasyonlarda hesaplanan ortalama cevap süresinin <10 s' olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.5. Sürfaktan-seçici elektrodun cevap zamanı (1: $1,0 \times 10^{-1}$ M 2: $1,0 \times 10^{-2}$ M 3: $1,0 \times 10^{-3}$ M 4: $1,0 \times 10^{-4}$ M, 5: $1,0 \times 10^{-5}$ M, 6: $1,0 \times 10^{-6}$ M)

5.5.3. Tekrarlanabilirlik

Elektrodun tekrarlanabilirliği hakkında fikir sahibi olmak için $1,0 \times 10^{-5}$, $1,0 \times 10^{-4}$ ve $1,0 \times 10^{-3}$ M'lık Cu^{2+} çözeltilerinde tekrar ölçümleri alındı (Şekil 5.6). Elde edilen potansiyel değerleri kullanılarak çalışılan konsantrasyonlarda elektrodun tekrarlanabilirliği standart sapma değerleriyle verildi. $1,0 \times 10^{-5}$, $1,0 \times 10^{-4}$ ve $1,0 \times 10^{-3}$ M Cu^{2+} çözeltilerinde alınan tekrar ölçümleriyle elde edilen potansiyel değerlerinin ortalama ve standart sapmaları sırasıyla $2613,6 \pm 2,5$, $2641,3 \pm 0,6$ ve $2670,6 \pm 0,3$ olarak hesaplanmıştır.

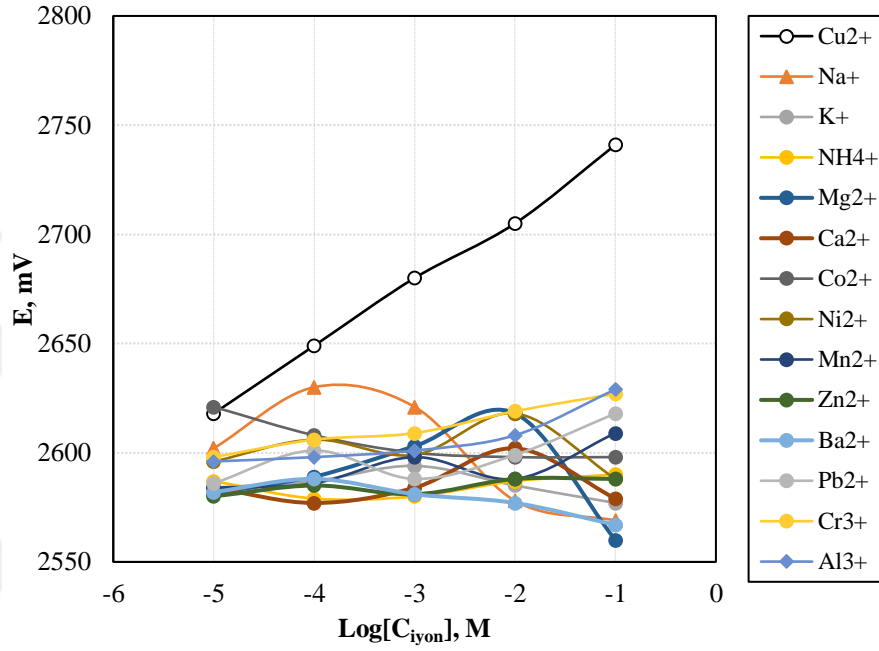


Şekil 5.6. Cu^{2+} -seçici elektrodun farklı konsantrasyondaki Cu^{2+} çözeltilerinde tekrarlanabilirliği

5.5.4. Seçicilik

Elektrodun diğer iyonik türlerin varlığında Cu^{2+} iyonuna karşı seçici davranışını incelemek için elektrodun Cu^{2+} ve farklı iyonik türlerin farklı derişimlerine sahip iyon çözeltilerinde ölçülen potansiyometrik sinyaller kaydedildi. Ölçümlerde kullanılan çözeltilerin konsantrasyonlarına karşılık elde edilen sinyaller grafiğe geçirildiğinde Şekil 5.7'de verilen cevap eğrileri elde edildi. Şekil 5.7 incelendiğinde elektrodun Cu^{2+} 'ye karşı olan cevabının çalışılan diğer iyonik türlerin cevabından önemli derecede farklı olduğu dikkati çekmektedir. Elektrodun seçiciliğini sayısal olarak ifade etmek amacıyla ayrı çözeltiler metodu kullanılarak, her bir çalışılan iyonik tür için seçicilik

katsayıları hesaplandı ve Tabloda $\log K_{Cu(II),B}^{pot}$ şeklinde özetlendi. Tablo 5.3 incelendiğinde araştırılan iyonlar içerisinde Cu^{2+} iyonlarına girişim yapan en önemli iyonların sırasıyla K^+ , Na^+ ve Ni^{2+} olduğu görülmektedir. Ancak en çok girişim yapan K^+ iyonuna karşı bile elektrodun Cu^{2+} iyonlarına 100 kattan daha seçici olduğu görülmektedir.



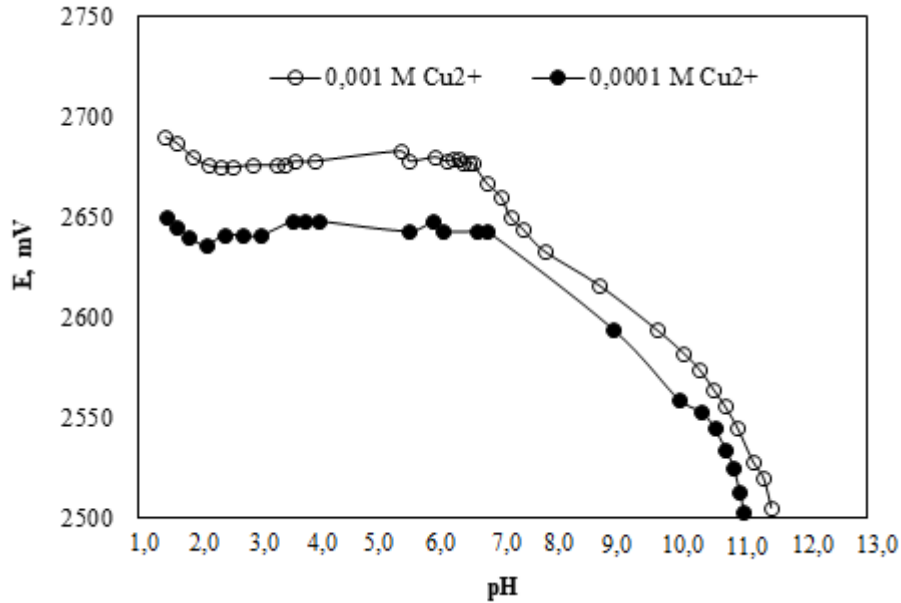
Şekil 5.7. Cu^{2+} -seçici elektrodun farklı iyonların, farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerinde elde edilen potansiyometrik cevapları.

Tablo 5.3. Çalışılan iyonik türler için elektrodun ayrı çözeltili metodu kullanılarak hesaplanan seçicilik katsayıları

İyon	$\log K_{Cu(II),B}$	İyon	$\log K_{Cu(II),B}$
Cu^{2+}	0,00	Ni^{2+}	-3,01
Na^+	-2,33	Mn^{2+}	-4,30
K^+	-2,10	Zn^{2+}	-4,00
NH_4^+	-3,93	Ba^{2+}	-4,36
Mg^{2+}	-3,01	Pb^{2+}	-4,01
Ca^{2+}	-3,54	Cr^{3+}	-4,04
Co^{2+}	-3,67	Al^{3+}	-3,98

5.5.5. pH çalışma aralığı

Elektrodun pH çalışma aralığını tespit etmek için $1,0 \times 10^{-3}$ ve $1,0 \times 10^{-4}$ M'lık Cu^{2+} çözeltilerine başlangıçta hazırlanan Cu^{2+} derişimleri seyrelme etkisiyle önemli derecede değişmeyecek şekilde derişik HCl ve NaOH çözeltileri eklenerek pH'ları değiştirildi. Bu işlemler sırasında ortamın pH'ı pH metre ile izlenirken elektrot sisteminden okunan potansiyel değerleri de kaydedildi. Elde edilen veriler kullanılarak hem $1,0 \times 10^{-3}$ M hem de $1,0 \times 10^{-4}$ M'lık Cu^{2+} çözeltileri için E(mV)-pH grafikleri elde edildi (Şekil 5.8). Şekil 5.8'de pH=2,0-6,5 aralığında Cu^{2+} iyonlarına karşı elektrodun potansiyel değerlerinin pH'dan önemli derecede etkilenmediği göze çarpmaktadır. pH değerleri 2,0'nin altına düştüğünde elektrot potansiyelinin önemli derecede artmaya başladığı görülür. Bu durum seçici membranın ortamda konsantrasyonu oldukça artan hidronyum iyonlarına karşı da cevap göstermeye başlamasıyla izah edilebilir. Ortamın pH'si 6,5'in üzerine çıktığında ise elektrot potansiyelinin umulduğu gibi hızla düşmeye başladığı dikkati çekmektedir. Bu durum ortamda OH^- konsantrasyonunun artmasıyla ortamda bulunan Cu^{2+} iyonlarının OH^- iyonlarıyla kompleks oluşturarak konsantrasyonunun düşmesiyle ilintilidir ve bu da elektrot potansiyelinde azalmayla kendini gösterir.

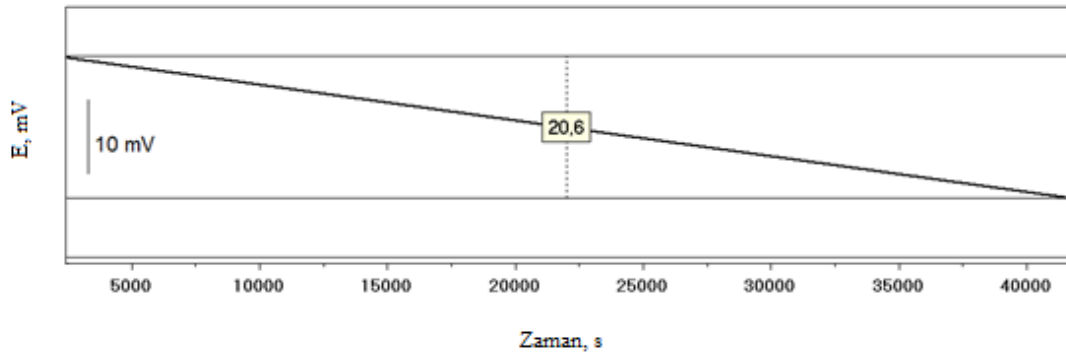


Şekil 5.8. Cu^{2+} -seçici elektrodun potansiyometrik cevabının ortamın pH'sine bağlı olarak değişimi

5.5.6. Kararlılık

Potansiyometrik sensörlerin potansiyellerinde daldırıldıkları çözeltiliye bağlı olarak zamanla bir kayma meydana gelmektedir. Bu kayma referans elektrodun potansiyelinde meydana gelen değişimden kaynaklanabileceği gibi, ana sebep olarak elektrot membranı ile iletken metal arasında şartlandırma işlemi sırasında meydana gelen ince bir su tabakasının varlığıdır. Bu su tabakasının bileşimi daldırıldığı çözeltilide bulunan iyonlarla zamana bağlı olarak değişir bu da zamana bağlı olarak sınır potansiyelinin değişimiyle sonuçlanır (Fibbioli vd., 2000).

Yine membran yapısında mevcut bileşenlerin zamanla çözeltiliye akması da membran bileşiminin değişmesi anlamına geleceğinden membrandaki sınır potansiyelinde dolayısıyla kararlılığında zamanla değişikliklere yol açar. Çalışmada önerilen elektrodun kararlılığını belirlemek için elektrot ve referans elektrot $1,0 \times 10^{-3}$ M Cu^{2+} çözeltilisine daldırıldı ve 11 saat boyunca elektrokimyasal hücrenin potansiyeli zamana bağlı olarak kaydedildi. Elde edilen grafik Şekil 5.9'de verilmiştir. Grafikte de görüldüğü üzere 11 saatlik süre sonunda $1,0 \times 10^{-3}$ M Cu^{2+} çözeltilisinde elektrodun potansiyelinde toplamda 20,6 mV'luk bir kayma gözle çarpılmaktadır. Bu kayma saat olarak ifade edildiğinde yaklaşık 1,85 mV/saat'e karşılık gelmektedir.

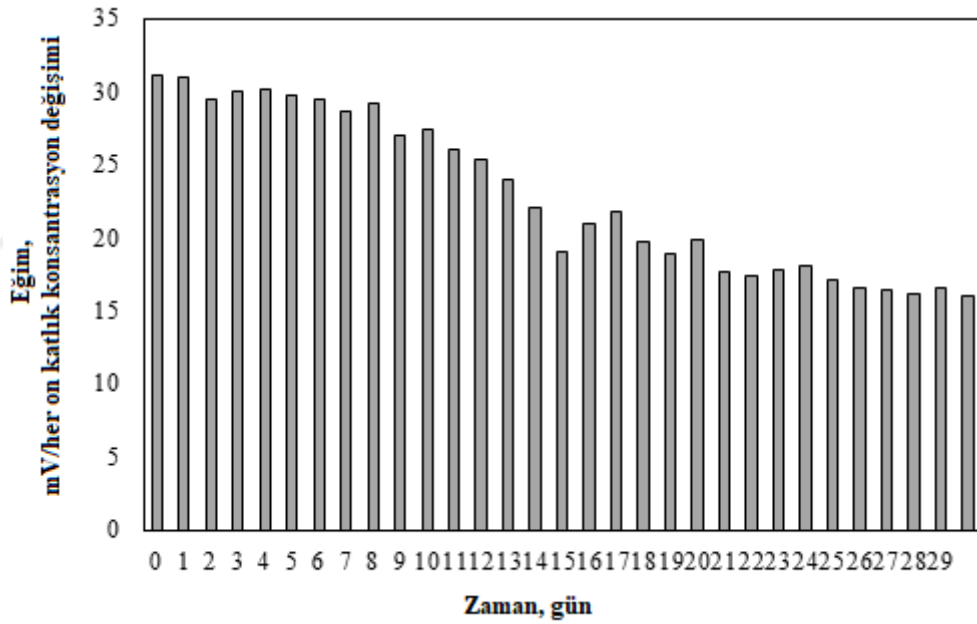


Şekil 5.9. Cu^{2+} -seçici elektrodun 11 saat süresince $1,0 \times 10^{-3}$ M Cu^{2+} çözeltilisinde zamana bağlı olarak gösterdiği potansiyometrik cevap

5.5.7. Kullanım ömrü

Önerilen elektrodun kullanım ömrünü belirlemek için doğrusal cevap sergilediği $5,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M konsantrasyon aralığındaki potansiyometrik cevabın eğimi günlük

olarak takip edildi. Elektrodun güne bağlı olarak Cu^{2+} iyonuna karşı cevabı kullanılarak hesaplanan eğim değerleri grafiksel olarak Şekil 5.10'da verilmiştir. Grafikten de görüleceği üzere 14. günden sonra elektrodun eğim değeri (19,0 mV/her on katlık konsantrasyon değişimi) başlangıçtaki eğim değerinin (31,1 mV/her on katlık konsantrasyon değişimi) % 70,0'ünün altına düşmüştür. Bu durumda kompozit elektrottaki yeni bir yüzeyin kullanım ömrü yaklaşık 2 hafta olarak verilebilir. Bu değer kesin olmayıp kullanım sıklığına bağlı olarak da değişebilir. Elektrodun kullanım ömrü çok kısa gibi görülebilir ancak bu çalışmada hazırlanan kompozit elektrodun yüzeyinin, yüzeyden ince bir kesit uzaklaştırılarak sürekli yenilenme özelliğinin bulunması, mevcut bir elektrodun yüzeyinin yenilenerek çok daha uzun bir süre kullanımını sağlayabilmektedir. Bu da önerilen kompozit membran elektrodun sağladığı önemli avantajlardan birisidir.



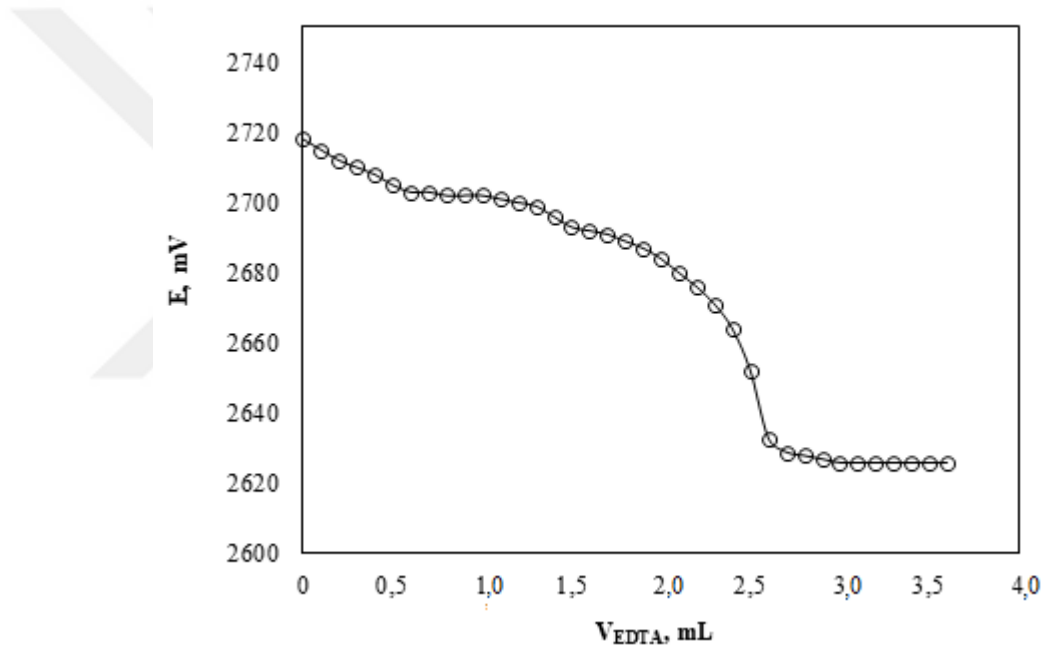
Şekil 5.10. Cu^{2+} -seçici elektrodun doğrusal çalışma aralığındaki potansiyometrik cevabının eğiminde zamana bağlı olarak meydana gelen değişim

5.6. Elektrodun Analitik Uygulamaları

5.6.1. Potansiyometrik titrasyon

Çalışmada önerilen bütünüyle katı hal kompozit membran Cu^{2+} -seçici elektrodun analitik uygulamalarından birisi Cu^{2+} iyonlarının EDTA ile titrasyonunda indikatör

elektrot olarak kullanımıyla gerçekleştirildi. Bu amaçla manyetik karıştırıcıda sürekli olarak karıştırılan 25,0 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M Cu^{2+} çözeltisine küçük hacimler halinde yavaş yavaş $1,0 \times 10^{-2}$ M'lık EDTA çözeltisi eklenirken elektrodun yer aldığı potansiyometrik sistemden çözeltinin potansiyel değerleri izlendi. Okunan potansiyel değerlerine karşılık çözeltiye eklenen V_{EDTA} değerleri mL cinsinden grafiğe geçirilerek Şekil 5.11'deki titrasyon eğrisi elde edildi. Çözeltiye her EDTA ilavesiyle ortamda bulunan Cu^{2+} iyon derişimi kompleksleşme reaksiyonu neticesinde düştüğünden dolayı titrasyon ilerledikçe potansiyel değerleri git gide azalmıştır. Potansiyometrik dönüm noktası potansiyeldeki ani düşüşün olduğu bölge kullanılarak, 2,6 mL olarak hesaplandı ($V_{\text{teorik}}=2,5$ mL).



Şekil 5.11. 25 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M Cu^{2+} çözeltisinin $1,0 \times 10^{-2}$ M EDTA çözeltisiyle potansiyometrik titrasyonundan elde edilen titrasyon eğrisi

5.6.2. Sulu çözeltilerde doğrudan analiz

Farklı derişimlerde Cu^{2+} iyonu içeren sulu çözeltiler hazırlandı. Daha sonra bu çözeltilerdeki Cu^{2+} iyon konsantrasyonları $1,0 \times 10^{-1}$ - $1,0 \times 10^{-4}$ konsantrasyon aralığına düşen standart Cu^{2+} çözeltileri kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafiğinden potansiyometrik elektrot kullanılarak tahmin edildi. Çözeltilerde bulunan gerçek Cu^{2+} derişimleri, potansiyometrik yöntemle tahmin edilen Cu^{2+} derişimleri (standart

sapmalarıyla (SS) birlikte ve geri kazanım değerleri Tablo 5.4’de verilmiştir. % 98-111 arasında değişen geri kazanım değerleri elde edilmiştir.

Tablo 5.4. Sulu çözeltilerde Cu^{2+} seçici elektrot kullanılarak doğrudan gerçekleştirilen tayinlerin geri kazanım değerleri

Örnek	$[\text{Cu}^{2+}]$, M	Bulunan Ortalama $[\text{Cu}^{2+}]$, M	SS ^a	% BSS ^b	% Geri Kazanım
1	$4,0 \times 10^{-4}$	$4,5 \times 10^{-4}$	$0,3 \times 10^{-4}$	7,8	111
2	$2,0 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-3}$	$0,1 \times 10^{-3}$	4,4	103
3	$3,0 \times 10^{-3}$	$3,1 \times 10^{-3}$	$0,1 \times 10^{-3}$	3,9	104
4	$4,0 \times 10^{-2}$	$3,9 \times 10^{-2}$	$0,2 \times 10^{-2}$	4,6	98
5	$6,0 \times 10^{-2}$	$6,2 \times 10^{-2}$	$0,1 \times 10^{-3}$	2,3	102

^aSS: Standart sapma

^bBSS: Bağlı standart sapma

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

5.6.3 Madeni parada bakır tayini

Önerilen Cu^{2+} -seçici potansiyometrik elektrodun gerçek örnek analizi uygulaması madeni Türk parasında (25 kuruş, üretim yılı: 2009) bakır yüzdesinin tayininde kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, yaklaşık 0,4 g para örneği 10,0 mL derişik nitrik asit içinde tamamen çözüldü, elde edilen karışım kuruyana kadar ısıtıldı ve daha sonra de-iyonize su ile son hacmi 1000 mL’ye seyreltildi. Cu^{2+} ’nın gerek potansiyometrik tayininde gerekse ICP-MS’le tayininde bu çözeltinin uygun oranlarda seyreltilmesiyle hazırlanan örnek çözeltileri kullanıldı. Ancak potansiyometrik tayinde seyreltik örnek çözeltisinin pH’ı az miktarda NaOH çözeltisi (0,1-1,0 M’lık) kullanılarak 5,0’e ayarlandı. Potansiyometrik tayinde standart ekleme yöntemi kullanılarak Cu^{2+} tayini gerçekleştirildi. Cu^{2+} -seçici elektrot ve ICP-MS ile gerçekleştirilen tayin sonuçları Tablo5.5’de verilmiştir.

Tablo 5.5. 25 kuruşluk madeni Türk parasının Cu^{2+} içeriğinin potansiyometri ve ICP-MS teknikleri kullanılarak tayini

Örnek	Teorik örnek değeri (Cu)	Potansiyometrik tayinle bulunan (N=5) (Cu)	ICP-MS tayini ile bulunan (N=5) (Cu)	% Geri Kazanım ^a
25 kuruş	240 ppm	245,21±1,13 ppm	239,76±0,55 ppm	102,27
	$3,80 \times 10^{-4}$ mol/L	$3,88 \times 10^{-4}$ mol/L	$3,78 \times 10^{-4}$ mol/L	
	60,0 % (m/m)	61,26 % (m/m)	59,68 % (m/m)	

^aGeri kazanım değeri ICP-MS tayini ile elde edilen sonuçla karşılaştırma yapılarak hesaplanmıştır.

6. SONUÇ

Bu çalışmada, (1E,3E)-1,3-bis(5-bromo-2-hidroksibenziliden)tiyöüre bileşiği sentezlenerek MWCNT ile modifiye edilmiş bütünüyle katı hal kompozit Cu^{2+} -seçici potansiyometrik bir sensörün yapısında elektroaktif madde olarak kullanılmıştır. Önerilen elektrot Cu^{2+} iyonlarına karşı yüksek duyarlılık ve seçicilik göstermiş olup, pratikte oldukça basit bir kullanıma sahiptir. Elektrot oldukça düşük maliyetlerle üretilebilmekte basit hazırlanma prosedüründen dolayı seri üretime olanak tanımaktadır. Elektrodun en önemli özelliklerinden birisi de basit bir işlemle yenilenebilir bir yüzey elde etmeye olanak tanınmasıdır. Böyle bir özellik elektrotun çok uzun sürelerde yüksek performansla kullanılabilmesini sağlamaktadır. Elektrodun kompozit doğası minyatürize üretim için büyük bir avantaj sağlamaktadır. Bu yapı elektroda ayrı bir sağlamlık kazandırmakta olup, gerek akışkan ortamlarda dedektör olarak kullanılırken gerekse taşınabilir sistemler aracılığıyla gerçekleştirilecek yerinde ölçümlerde kullanılırken ömür ve dayanıklılık açısından önemli avantajlara sahip olabilecektir. Önerilen elektrot tüm bu sayılan özelliklerinden ve tatmin edici analitik uygulamalarından sonra hızlı, hassas, seçici ve güvenilir olarak Cu^{2+} tayinlerinde oldukça kullanışlı olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

- Ahmed, F.E.,(2001.) “Analyses of pesticides and their metabolites in foods and drinks” *Trends in Analytical Chemistry*, 11: 649–661.
- Ali, A., Shen, H., and Yin, X., (1998) “Simultaneous determination of trace amounts of nickel, copper and mercury by liquid chromatography coupled with flow-injection on-line derivatization and preconcentration” *Analytica Chimica. Acta*, 369: 215-223.
- Al-saraj, M.R., Saadeh, S.M., and Abdel-Latif, M.S. (2003). “Cu (II) ion-selective electrodes based on Cu (II) complex with cyclized salophen,” *Zeitschrift für Naturforschung B*, 7: 658-662.
- Altiner, S., (2015) “Amino Tiyoferen Bileşiklerinden İmin Bileşiklerinin Sentezlenmesi ve Spektroskopik Olarak İncelenmesi,” (Yüksek Lisans Tezi) *Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, 14,15.
- Amini, M.K., Mazloum, M., and Ensafi, A.A., (1999) “Lead selective membrane electrode using cryptand(222) neutral carrier,” *Fresenius Journal Analytical Chemistry*, 364: 690-693.
- Ansari, R., Mosayebzadeh, Z., Arvand, M., and Mohammad-Khah, A., (2013) “A Potentiometric Solid State Copper Electrode Based on Nanostructure Polypyrrole Conducting Polymer Film Doped with 5-Sulfosalicyl Acid,” *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 3: 33-42.
- Antonisse, M. M. G., and Reinhoudt, D. N.,(1998) “Neutral anion receptors: design and applications” *Chemical Communications.*, 443-448.
- Archer R.A., (1993) “ Coordination chemistry from monomers to copolymers” *Coordination Chemistry Reviews*, 128: 49,68.
- Ardakani, M.M., Mirhoseini, S.H., and Salavati-Niasari, M., (2006) “Copper Selective Electrode Based on 1,8-bis(2-Hydroxynaphthaldiminato) 3,6-Dioxaoctane,” *Acta Chimica Slovenica*, 53: 197-303.
- Bakker, E.; and Pretsch, E., (1995) “Lipophilicity of tetraphenylborate derivatives as ionic sites in neutral carrier-based solvent polymeric membranes and lifetime of corresponding ion-selective electrochemical and optical sensors.” *Analytica Chimica Acta* 309, 7-17.
- Bakker, E., Buhlmann, and P., Pretsch, E., (1997) “Carrier-Based Ion-Selective Electrodes and Bulk Optodes. 1. General Characteristics” *Chemical Reviews*, 97, 3083-3132.
- Bakker, E.; Buhlmann, P.; and Pretsch, E., (2004)“The phase-boundary potential model.” *Talanta*, 63, 3-20.
- Bandi, K. R., Singh, A. K., and Upadhyay, A., (2014) “Electroanalytical and naked eye determination of Cu²⁺ ion in various environmental samples using 5-amino-1,3,4-

- thiadiazole-2-thiol based Schiff bases” *Materials Science and Engineering C* 34: 149–157.
- Berman, E., (1980) “Toxic Metals and Their Analysis”, *Heyden*, London 12: 3,278 .
- Bhat, V.S., Ijeri, V.S., and Srivastava, A.K., (2004) “Coated wire lead(II) selective potentiometric sensor based on 4-tert-butylcalix[6]arene” *Sensors and Actuators B Chemical*, 99; 98-105
- Bilgic S., ve Caliskan N., (2001) “An investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for austenitic chromium–nickel steel in H₂SO₄” *Journal of Applied Electrochemistry* 31: 79–83.
- Bing-Xi, L., Shu-xian, L., Wang Yan-gang, Y., and Yan-gang, W., (2000) “Synthesis and biological activity of Schiff base of tetrazole”, *Hunan Huagong*, 30: 42- 43
- Bobacka, J., Ivaska, A., and Lewenstam, A., (2008) “Potentiometric Ion Sensors”, *Chemical Reviews*, 108: 329-351.
- Boz, H., (2015). “Potansiyometrik İzoniazid-Seçici Elektrot Geliştirilmesi Ve Farmasotik Numunelerinde Uygulamaları”, Yüksek Lisans Tezi, *Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzincan.
- Brinic, S., Brzuk, M., Bralic, M., Buljac, M., and Jozic, D., (2012) “Cu (II) ion-selective electrode based on mixed silver-copper sulfide: Phase structure and electrochemical properties” *International Journal of Electrochemical Sciences*, 7: 5217-5230.
- Brzozka, Z., (1988) “Transition metal ion-selective membrane electrodes based on complexing compounds with heteroatoms: Part II. Complexing compounds containing sulphur atoms” *Analyst* 113: 1803,1805.
- Buck, R.P., and Lindner, E., (1994) “Recommendations for nomenclature of ionselective electrodes,” *Pure and Applied Chemistry*, 66, 2527-2536.
- Buhlmann, P.; Yajima, S.; Tohda, K.; and Umezawa, Y., (1995) “EMF response of neutral-carrier based ion-selective field-effect transistors with membranes free of ionic sites.” *Electrochimica Acta* 40, 3021-3027.
- Bukhari, I.H., Iqbal M.S., and Arif M., (2005) “Preparation, Characterization and biological evaluation of Schiff-base metal complexes of some drug substances,” *Applied Organometallic Chemistry*, 19: 864–869.
- Bush, D.H., (1967) “Transition Metal Complexes of the new Synthetic Macrocyclic Ligands” *Helvetica Chemistry Acta*, 50: 174, 206.
- Cadogan, F., Kane, P., McKerverey M.A., and Diamond M.A., (1999) “Lead-Selective Electrodes Based on Calixarene Phosphine Oxide Derivatives” *Analtical Chemistry*, 71: 5550, 5544.

- Casabo, J., Mestres, L., Escriche, L., Texidor, F., and Perez-Jimenez, C., (1991) “Silver(I) ion-selective electrodes based on polythiamacrocycles” *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* 8: 1969-1971.
- Chandra, S., Malik, A., Tomar, P.K., Kumar, A., and Sadwal, S., (2011) “Perchlorate Selective PVC Membrane Electrode Based on Cobalt (II) Complex of p-Hydroxy Acetophenone Semicarbazone” *Analytical & Bioanalytical Electrochemistry*, 3: 379, 392.
- Chandra, S., Singh, C.K., Agarwal, H., Agarwal, R.K., and Ren, K., (2007) “A Copper(II)-selective PVC Membrane Electrode Based on a Macrocyclic Ligand, 1,2,5,6,8,11-Hexaazacyclododeca-7,12-dione-2,4,8,10-tetraene” *Analytical Sciences* 23(6); 683-687
- Chandra, S., Tomar, P.K., Singh, I., Kumar, A., Malik, A., and Singh, A., (2011) “A Copper(II)-selective PVC Membrane Electrode Based on a Macrocyclic Ligand, 1,2,5,6,8,11-Hexaazacyclododeca-7,12-dione-2,4,8,10-tetraene” *Journal - Indian Chemical Society*, 88, 1739,1744.
- Chaudhari, T. D., and Subnis, S. S., “Schiff bases used as anticancer agents were reported” (1986) *Bulletin Haskine Institute*, 4: 85-88.
- Chwastowska, J., Skwara, W., Sterbinska, E., Dudek, J., Dubrowska, M., and Pszonicki, L., (2008) “GF AAS Determination of Cadmium, Lead and Copper in Environmental Materials and Food Products after Separation on Dithizone Sorbent,” *Chemia Analityczna (Warsaw)*, 53: 887-894.
- Cimerman, Z., Miljanic, S., and Gali'c, N., (2000) “Schiff bases derived ' from aminopyridines as spectrofluorimetric analytical reagents,” *Croatica Chemica Acta*, 73: 81–95.
- Cobben, P.L.H.M., Eggerink, R.J.M., Bomer, J.B., Bergveld, P., Verboom, and W., Reinhoudt, D.N., (1992) “Transduction of selective recognition of heavy metal ions by chemically modified field effect transistors (CHEMFETs)” *Journal of the American Chemical Society*, 114: 10573-10582.
- Çelebier M., (2004) “Schiff Bazlarının Organokalay(IV) Komplekslerinin Sentezi ve Spektroskopik Olarak İncelenmeleri”, Ankara Üniversitesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara.
- Çoldur, F., (2004) “Bütünüyle katı-hal PVC membran kompozit Li⁺-seçici potansiyometrik sensörler ve uygulamaları”, Yüksek Lisans Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun.
- Dadfarnia, S., and Shamsipur, M., (1992) “Highly Selective Membrane Transport of Zn²⁺ Ion by a Cooperative Carrier Composed of 1,10-Diaza-18-crown-6 and Palmitic Acid” *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 65: 2779-2783.
- Dhar, D. N., and Taploo, C. L., (1982) , “Schiff bases and their applications,” *Journal of Scientific and Industrial Research*, 41: 501–506.

- Duran, C.C., Fisberg, M., and Uauy, R., (1982) "Copper as an essential mineral for human nutrition" *Revista Chilena de Pediatría*, 53: 262, 268.
- Emadi, D., Yaftian, M.R., and Rayati, S., (2007) "N,N-bis(1-hydroxy-2-acetonaphthone) Propylenediamine: Synthesis, Extractive Properties and Use as an Ionophore in a Cu(II)-Selective Potentiometric Sensor," *Turkish Journal of Chemistry*, 31: 423-433.
- Erturan, S., Yalçın, M., Cankurtaran, and H., Kunt G., (1997) "4-Dimetilaminosinnmaldehid ile Çeşitli Anilinlerden Türeyen Schiff Bazları ve Cu{II} Komplekslerinin Klovoltametik İncelenmesi" *XI. Kimya Kongresi*, Van, 494.
- Ertürün, H. E. K., (2006) "Anyon-Seçici Elektrot Hazırlanması: Dikromat- Seçici Elektrot", Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- Fakhari, A.R., Raji, T.A., and Naeimi, H., (2005) "Copper-selective PVC membrane electrodes based on salens as carriers" *Sensors and Actuators B*, 104; 315-318.
- Faridbod, F., Davarkhah, N., Beikzadeh, M., Yekefallah, M., and Rezapour, M., (2017) "Cu²⁺-selective Sensors Based on a New Ion-Carrier and Their Application for the Analysis of Copper Content of Water Samples" *International Journal of Electrochemical Science*, 12: 876 – 889.
- Fibbioli, M., Morf W. E., Badertscher, M., Roij, N. F. D., and Pretsch, E. (2000) "Potential drifts of solid-contact ion-selective electrodes due to zero-current ion fluxes through the sensor membrane", *Electroanalysis*, 12(16), 1286-1292.
- Firooz, A.R., Mazloum, M., Safari, J., and Amini, M.K., (2002) "Coated-Wire Copper(II) Selective Electrode Based on Phenylglyoxal- α -Monoxime Ionophore," *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 372: 718-722.
- Fries, J., and Getrost, H., (1977) "Organic Reagents for Trace Analysis," *EMerck, Darmstadt*, 243-453.
- Fu, Q., Qian, S., Li, N., Xia, Q., and Ji, Y., (2012) "Characterization of a New Zn²⁺-Selective Electrode Based on Schiff-base as Ionophore," *International Journal of Electrochemical Science*, 7: 6799–6806
- Ganjali, M. R., Matloobi, P., Ghorbani, M., Norouzi, P., and Salavati-Niasari, M., (2005) "La(III) Selective Membrane Sensor Based on a New N-N Schiff's Base," *Bulletin of the Korean Chemical Society* 26: 38-42.
- Ganjali, M. R., Rezapour, M., Pirali-Hamedani, M., and Rashedi, H., (2015) "Cu(II)-All Solid State Sensor Ion Selective Electrode (ASS-ISE) with a Nano-molar Detection Limit and its Use for the Analysis of Waste Water Samples" *International Journal of Electrochemical Science*, 10: 6924–6934.
- Ganjali, M.R., Emami, M., Rezapour, M., Shamsipur, M., Maddah, M., Salavat-Niasari, M., Hosseini, M., and Talebpour, Z., (2003) "Novel gadolinium

- poly(vinyl chloride) membrane sensor based on a new S-N Schiff's base," *Analytica Chimica Acta*, 495: 51-59.
- Ganjali, M.R., Emani, M., and Salavati-Niasari, M., (2002) "Novel Copper(II)-Selective Sensor Based on a New Hexadentates Schiff's Base," *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 23: 1393-1398.
- Ganjali, M.R., Ghafarloo, A., Faridbod, F., and Norouzi, P., (2012) "Copper-selective PVC membrane sensor" *International Journal of Electrochemical Science*, 7: 3706-3716.
- Ganjali, M.R., Ghesmi, A., Hosseini, M., Pourjavid, M.R., Rezapour, M., Shamsipur, M., and Salavati, N., (2005) "Novel terbium(III) sensor based on a new bis-pyrrolidene Schiff's base." *Sensors and Actuators B* 105 334–339.
- Ganjali, M.R., Poursaberi, T., Babaei, L.H., Rouhani, S., Yousefi, M., Kargar-Razi, M., Moghimi, A., Aghabozorg, H., and Shamsipur, M., (2001) "Highly Selective and Sensitive Copper(II) Membrane Coated Graphite Electrode Based on a Recently Synthesized Schiff's Base," *Analytica Chimica Acta*, 440: 81-87.
- Ganjali, M.R., Roubollahi, A., Mardan, A.R., Hamzeloo, M., Mogimi, A., and Shamsipur M., (1998) "Lead Ion-Selective Electrode Based on 4'-Vinylbenzo-15-crown-5 Homopolymer" *Microchemical Journal* 60: 122-133.
- Gholivand, M.B., Rahimi-Nasrabadi, M., Ganjali, M.R., and Salavati-Niasari, M., (2007) "Highly selective and sensitive copper membrane electrode based on a new synthesized Schiff base" *Talanta* 73: 553–560.
- Gong, R., Zhang, D., Zhong, K., Feng, M., and Liu, X., (2008) "Determination of Trace Copper in Water Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry after Preconcentration on a Phosphoric Acid Functionalized Cotton Chelator," *Journal of the Serbian Chemical Society*, 73: 249-258.
- Grabaric, Z., Koprivanac, N., Pasic, S., Parac-osterman, D., and Matanic, H.,(1993) "Synthesis, Application Biodegradation of a Chromium Azomethine Dye" *Dyes Pigment*, 23: 255-265
- Greenwood, N.N., and Earnshaw, A., (1984) "Chemistry of the Elements" *Pergaman Press*, New York, 1173-1201.
- Gupta V.K., Goyal R.N., Pal M.K., and Sharma R.A., (2009) "Comparative studies of praseodymium(III) selective sensors based on newly synthesized Schiff's bases," *Analytica Chimica Acta*, 653: 161–166.
- 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 and Actuators B*, 117: 99-106.
- Gupta, V.K., Mangla, R., and Aggarwal, S., (2002) "Pb(II) Selective Potentiometric Sensor Based on 4-tert-Butylcalix[4]arene in PVC Matrix" *Electroanalysis*, 14: 1127-1132.

- Gupta, V.K., Prasad, R., and Kumar, A., (2003) "Preparation of ethambutol–copper(II) complex and fabrication of PVC based membrane potentiometric sensor for copper" *Talanta*, 60: 149-60.
- 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
- Haase, O., Klarre, M., Broaekaert, J.A.C., and Kregel-Rothensee, K., (1998) "Evaluation of the determination of mercury at the trace and ultra-trace levels in the presence of high concentrations of NaCl by flow injection cold vapour atomic absorption spectrometry using SnCl₂ and NBH₄ as reductands," *Analyst*, 123: 1219-1222.
- Hariri, M., (2016) "Designing Nanostructured Titanium Dioxide-Based Potentiometric Sensors for the Analysis of Chromium(III) and Iron(III) Ions," *Doktora tezi, YorkUniversity*, Toronto, Ontario, 24-25.
- Hayat, A., and Marty, J.-L., (2014) "Disposable Screen Printed Electrochemical Sensors: Tools for Environmental Monitoring," *Sensors*, 14: 10432-10453.
- Helmut, S., (1976) "Metal Ions in Biological Systems," *Marcel Dekker* 5: 2-50.
- Homafar¹, A., Maleki, F., and Abbasi, Z., (2013) "Lead (II)-Selective Polymeric Electrode Using PVC Membrane Based on a Schiff Base Complex of 1,2-Bis(Salicylidin Aminoxy) Ethane As an Ionophore," *Energy and Environmental Engineering* 1(3): 99-104,
- Honeychurch, K.C. (2012) "Screen-Printed Electrochemical Sensors and Biosensors for Monitoring Metal Pollutants," *Insciences Journal*, 2: 1-51.
- Hosseini, M., (2016) "Cu(II)-All Solid State Ion Selective Electrode (ASS-ISE) with a Nano-molar Detection Limit and its Use for the Analysis of Waste Water Samples" *Analytical & Bioanalytical Electrochemistry*, 8: 124-135.
- Hulanicki, A.; Glab, S.; and Ingman, F., (1991) "Analytical chemistry division commission on general aspects of analytical chemistry" *Pure and Applied Chemistry*, 63(9): 1247-1250.
- Irving, H.M.N.H., Freiser, H., and West, T.S., (1978) "Compendium of Analytical Nomenclature, Definitive Rules 1977," *Pergamon*, Oxford. 168.-73
- Isa, I. M., Noor, N. M., Juahir, Y., Hashim, N., and Ali, H. M., (2017) "Synthesis and Application of 2'-(5-Bromo-2-hydroxybenzylidene) Toluenesulfonohydrazide as a Shift Base Ionophore for Highly Selective Copper(II) Membrane Electrode" *International Journal of Electrochemical Science*, 12: 2219 – 2231.
- Isa, I. M., Saidin, M. I., Ahmad, M., Mustaffa, S., and Ghani, S. A., (2012) "A Highly Selective Copper(II) Electrode Based on PVC Membranes of 2-Acetylpyridine-(1R)-(-)-Fenchone Azine Ligand" *International Journal of Electrochemical Science*, 7: 9526 – 9536.

- Isa, I.M., Saidin, M.I., Ahmad, M., Hashim, N., Ghani, S.A., and Si, S.M., (2013) "Development of New Copper(II) Ion-Selective Poly(vinyl chloride) Membrane Electrode Based on 2,6-Diacetylpyridine-(1R)-(-)-Fenchone Diazine Ligand," *International Journal of Electrochemical Science*, 8: 11175-11185.
- Issaadi, S., Douadi, T., Zouaoui, A., Chafaa, S., Khan, M.A., and Bouet, G., (2011) "Novel thiophene symmetrical Schiff base compounds as corrosion inhibitor for mild steel in acidic media" *Corrosion Science*, 53n: 1484–1488.
- IUPAC, (1976) "Analytical Chemistry Division, Commission on analytical nomenclature," *Pure and Applied Chemistry*. 48: 127-132.
- Janata, J., (2009) "*Principles of chemical sensors*" *Springer*, New York, 138-197.
- Jain, A. K., Singh, R., K., Jain, S., and Raison, J., (2008) "Copper(II) ion selective electrode based on a newly synthesized Schiff-base chelate," *Transition Metal Chemistry* 33:243–249
- Jeong, D.-C., Lee, H. K., and Jeon, S., (2006) "Highly Copper(II)-selective PVC Membrane Based on a Schiff Base Complex of N,N'-Bis-pyridin-2-ylmethylenenaphthalene-1,8-diamine as an Ionophore" *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 27: 1593-1596.
- Jeong, T., Lee H.K., Jeong D.C., and Jeon, S., (2005) "A lead(II)-selective PVC membrane based on a Schiff base complex of N,N'-bis(salicylidene)-2,6-pyridinediamine" *Talanta*, 65: 8-543.
- Jianhua, W., Wen, L., and Yuanliang, W., (2003) "The new Progress in the studies on antibacterial properties of Schiff bases and its metal complexes," *Taylor&Francis*, 178(12), 2563-2579.
- Kaliyappan, T. ve Kannan, P., "Co-ordination polymers" (2000) *Progress in Polymer Science*., 25, 343-370,
- Kamata, S., Bahale, A., Funkanaga, Y., and Murata, H., (1988) "Copper(II)-selective electrode using thiuram disulfide neutral carriers," *Analytical Chemistry* 60: 2464-2467.
- Kamata, S., Murata, H., Kubo, Y., and Bhale, A., (1989) "Copper(II)-selective membrane electrodes based on o-xylene bis(dithiocarbamates) as neutral carriers" *Analyst*, 114: 1029.
- Kamata, S., Yamasaki, Y., Higo, M., Bhale, A., and Fukunaga, Y., (1988) "Copper(II)-selective electrodes based on macrocyclic polythiaethers" *Analyst*, 113: 45-47.
- Karaca, E.Ö., (2018) "Yeni Schiff Bazı Bileşiklerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması", *Journal of Polytechnic*, 21(1):245-249
- Khorasani, J.H., Amini, M.K., Motaghi, H., Tangestaninejad, S., and Moghadam, M., (2002) "Manganese porphyrin derivatives as ionophores for thiocyanate-selective

- electrodes: the influence of porphyrin substituents and additives on the response properties,” *Sensors and Actuators B* 87: 448- 456.
- Kılınc, O., (2017) “Tiyazolamin-Schiff Bazlarının Sentezi Ve Özelliklerinin Araştırılması,” (Yüksek Lisans Tezi) *Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adıyaman, 32.
- Kouljenovic, J., Martinac, V., and Radic, N., (1990) “Ion-sensitive behaviour of silver sulphide-based solid-state copper(II) and iodide electrodes in partially aqueous systems” *Analytica Chimica Acta* 231: 137-141.
- Kuduk, J., and Trynda, L., (1994) “Impact of K_2PtCl_6 on the structure of human serum albumin and its binding ability of heme and bilirubin,” *Journal of Inorganic Biochemistry.*, 53: 249-260.
- Lashgari M., Arshadi M.R., and Miandari S., (2010) “The enhancing power of iodide on corrosion prevention of mild steel in the presence of a synthetic-soluble Schiff-base: Electrochemical and surface analyses,” *Electrochimica Acta*, 55: 6058–6063
- Li, C.H., and Chang, T.C., (1990) “Studies on the Thermotropic Liquid-Crystalline Polymer .1. Synthesis and Properties of Polyamide-Azomethine-Ether,” *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 28 (13): 3625-3638.
- Li, S., Chen, S., Lei, S., Ma, H., Yu, R., and Liu, D., (1999) “Investigation on some Schiff bases as HCl corrosion inhibitors for copper,” *Corrosion Science*, 41: 1273–1287
- Linder, M.C., Moor, J.R., and Wright, K., (1981) “Ceruloplasmin Assays In Diagnosis and Treatment of Human Lung, Breast, and Gastrointestinal Cancers” *Journal of the National Cancer Institute*, 67: 263-275.
- Ma, Y.-H., Yuan, R., Chai, Y.-Q., Wu, X., Zhou, W., Liu X.-L., and Deng, F., (2009) “New Ni(II) Ion-Selective Electrode Based on the N-S Schiff Base Ligand as Neutral Carrier in PVC Matrix,” *Analytical Letters*, 42: 2411-2429.
- Mahajan, R.K., and Sood, P., (2007) “Novel Copper(II)-Selective Electrode Based on 2,2':5',2"-Terthiophene in PVCMatrix,” *International Journal of Electrochemical Science*, 2: 832-847.
- Malgalhaes, C.E.C., Krug, F.J., Fostier, A.H., and Berndt, H., (1997) “Direct Determination of Mercury in Sediments by Atomic Absorption Spectrometry,” *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 12, 1231-1234.
- Malo, R.H., (2014) “Solid Contact Potentiometric Sensors Based on Carbon Nanomaterials,” Doktora Tezi, **Universitat Rovirai Virgili**, Tarragona. Spain.
- Marston, H.R., (1952) “Cobalt, copper and molybdenum in the nutrition of animals and plants.” *Physiological Reviews* 32: 56-121.

- Mashhadizadeh, M.H., and Sheikhshoaie, I., (2003) “Mercury(II) ion-selective polymeric membrane sensor based on a recently synthesized Schiff base,” *Talanta*, 60: 73-80.
- Mathew, S. (2012) “Development of macrocyclics based electrochemical sensors” Doktora Tezi, **Ph.D Thesis, Cochin University**, Kochi, India, 13-38.
- Metzler, C.M., Cahill, A., and Metzler, D.E., (1980) “Equilibriums and absorption spectra of Schiff bases” *Journal of the American Chemical Society* 102 (19), 6075-6082.
- Moghimi, A., (2011) “Cr(III) Selective PVC Membrane Electrodes Based on Schiff Base 1- (2- Pyridyl Azo)2-Naphtol Complex as an Ionophore” *Middle-East Journal of Scientific Research*, 7 (2): 147-152,
- Morf, W. E. (1981) “The principles of ion-selective electrodes and of membrane transport; Elsevier:” *Amsterdam, Oxford*, New York,.
- Mutterties, E.L., Rhodin, T.N., Band, E., Brucker, G.F., and Pretzar, W.R., (1979) “Clusters and surfaces” *Chemical Reviews*, 79: 91-137.
- Norouzi, P., Ganjali, M.R., Ahmadalinezhad, A., and Adib, M., (2006) “Novel neodymium(III) membrane sensor based on N-(2-Furylmethylene)pyridine-2,6-diamine” *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 17: 1309–1315.
- Norouzi, P., Ganjali, M.R., Faridbod, F., and Salavati-Nisari, M., (2006) “Determination of Copper in Black, Red Pepper and the Waste Water Samples by a Highly Selective Sensitive Cu(II) Microelectrode Based on a New Hexadentates Schiff’s Base,” *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 27: 1439-1444.
- Ozturk, N.S., (1998) “Değişik Piridin aldehitler ile çeşitli anilinlerden türeyen Schiff bazlarının sentezi ve bazı geçiş metal komplekslerinin hazırlanması” Doktora Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Papic, S., Koprivanac, N., Grabaric, Z., and Parac-Osterman, D., (1994) “Metal Complex Dyes of Nickel with Schiff Bases,” *Dyes Pigment*, 25: 299-240.
- Parekh, N.M., Mistry, B.M., Pandurangan, M., Shinde, S. K., and Patel, R. V., (2017) “Investigation of anticancer potencies of newly generated Schiff base imidazolylphenylheterocyclic-2-ylmethylenethiazole-2-amines,” *Chinese Chemical Letters*, 28: 602-606.
- Park, S.J., Shon, O.J., Rim, J.A., Lee, J.K., Kim, J.S., Nam, H., and Kim, H., (2001) “Calixazacrown ethers for copper(II) ion-selective electrode” *Talanta*, 55: 297-304.
- Patai, S., (1970) “Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond” *John Wiley & Sons Ltd.* 238-247.
- Pernick, R., and Wilder, C., (2007) “Clean Tech Revolution: The Next Big Growth and Investment Opportunity” *Harper Collins*, New York, 656-657.

- Potts, L.W., (1987) "Quantitative Analysis. Theory and Practice," *Harper and Row*, New York, 3-6.
- Pujol, L., and Evrard, D., Groenene-Serrano, K., Freyssinier, M., Ruffien-Cizsak, A., Gros, P., (2014) "Electrochemical Sensors and Devices for Heavy Metals Assay in Water: The French Groups Contribution," *Frontiers in Electrochemistry*, 19: 1-14.
- Ren, K., (1989) "A liquid-state copper(II) ion-selective electrode containing a complex of Cu(II) with salicylaniline" *Talanta* 36: 767-771.
- Renedo, O.D., Alonso-Lomillo, M.A., and Arcos Martinez, M.J., (2007) "Recent Developments in the Field of Screen-Printed Electrodes and Their Related Applications," *Talanta*, 73: 202-219.
- Richardson, H.W., (1997) "Handbook of Copper Compounds and Applications," *Marcel Dekker*, New York, 1-432.
- Sadeghi, S., Eslahi, M., Naseri, M.A., Naeimi, H., Sharghi, H., and Sameli, A., (2003) "Copper Ion Selective Membrane Electrodes Based on Some Schiff Base Derivatives," *Electroanalysis*, 15: 1327-1333.
- Sadeghi, S., and Jahani, M., (2009) "New Copper(II) Ion-Selective Membrane Electrode Based on Erythromycin Ethyl Succinate as a Neutral Ionophore" *Analytical Letters*, 42, 2026-2040.
- Salman, S.R., Forront, R.D., and Lindon, J.C., (1991) "Studies of Tautomerism in 2-Hydroxynaphthaldehyde Schiff Bases by Multinuclear Magnetic Resonance," *Spectroscopy Letters*, 24(9): 1071-1078.
- Schaefer, M., and Gitlin, G.D., (1999) "Genetic Disorders of Membrane Transport. IV. Wilson disease and Menkes disease," *American Journal of Physiology - Gastrointestinal and Liver Physiology*, 276, 311-314.
- Schiff, H. (1864) "Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Pisa: eine neue reihe organischer Basen," *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 131: 118-119
- Shahrokhian, S., (2001) "Lead phthalocyanine as a selective carrier for preparation of a cysteine-selective electrode," *Analytical Chemistry*, 73(24): 5972-5978.
- Shahrokhian, S., Amini, M.K., Kolagar, S., and Tangestaninejad, S., (1999) "Coatedgraphite electrode based on poly (vinyl chloride) Aluminum phthalocyanine membrane for determination of salicylate," *Microchemical Journal*, 63(2): 302-310.
- Sharma, P. K., and Dubey, S. N., (2002) "Synthesis and structural studis of iron (II) complexes with N-salicylidene-and N-(2-hydroxy-1-naphthylidene) amino acids," *Indian Journal of Chemistry*, 33A, 1113-1115
- Sharma, P.K., Handa, R.N., and Dubey, S.N., (1996) "Synthesis and Characterization of Some Transition-Metal Complexes of n-(2-hydroxy-1-naphthylidene) amino-

- acidssynth,” *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 26 (7): 1219-1230.
- Sheikhshoaie, I., Shamspur, T., Mostafavi, A., and Ebrahimipur, S. Y., (2012) “PVC-Membrane Potentiometric Sensors Based on a Recently Synthesized Schiff Base For Fe(III) ion,” *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 26(1): 65-72.
- Shokrollahia, A., Abbaspourb, A., Ghaedia, M., Haghghia, A.N., Kianfara, A.H., and Ranjbara M., (2011) “Construction of a new Cu²⁺ coated wire ion selective electrode based on 2-((2-(2-(2-hydroxy-5-methoxybenzylideneamino)phenyl)disufanyl)phenylimino)methyl)-4-methoxyphenol Schiff base” *Talanta*, 84: 34–41.
- Shokrollahia, A., Abbaspourb, A., Khajezadeha, M., Haghghia, A. N., and Kianfarc, A.H. (2014) “Al(III) Coated Wire Selective Electrode Based on 5-Bromo(salicylidene-2-aminothiophenol) Schiff Base as a New Ionophore,” *Analytical and Bioanalytical Chemistry Research*, 1:73-82
- Shokry, H., Yuasa, M., Sekine, I., Issa, R.M., El-Baradie, H.Y., and Gomma, G.K., (1998) “Corrosion inhibition of mild steel by Schiff base compounds in various aqueous solutions” *Corrosion Science*, 40: 2173–2186.
- Singh, A. K., Jain, A.K., Singh, J., and Mehtab, S., (2009) “Development of an electrochemical sensor based on Schiff base for Cu(II) determination at nano level in river water and edible materials” *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 89: 1081–1098
- Singh, A., Singh, A., Yadav, K. C., and Singh, G., (2012) “Determination of Mn (II) by Poly (vinyl chloride) based Ion-selective using Schiff base of Furfuryl Aldehyde” *International Journal of Chemistry and Applications*, 127-135.
- Singh, L.P., and Bhatnagar, J.M., (2004) “Copper(II) selective electrochemical sensor based on Schiff Base complexes” *Talanta*, 64, 313-319.
- Sophocleousa, M., and 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.
- Srivastava, S.K., Gupta, V.K., and Jain, S., (1996) “PVC-based 2,2,2-cryptand sensor for zinc ions,” *Analytical Chemistry*, 68: 1272-1275.
- Su, C.C., Chang, M.C., and Liu, L.K., (2001) “New Ag⁺- and Pb²⁺-selective electrodes with lariat crown ethers as ionophores” *Analytica Chimica Acta*, 423: 261-294.
- Taş, E., Kılıç, A., Aslanoğlu, M., Kaplan, Ö., İlhan, S., ve Ulusoy, M., (2005) “Dört dişli salisilaldimin Schiff bazı ligandları ile bunların Co(II) ve Cu(II) komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve redoks özellikleri,” *XIX. Ulusal Kimya Kongresi*, Kuşadası, 328.

- Thevenot, D.R., Toth, K., Durst, R.A., and Wilson, G.S.(1999) “Electrochemical biosensors: Recommended definitions and classification” *Pure and Applied Chemistry*, 71(12) 2333-2348.
- Townsend, A.T., Miller, K.A., Mclean, S., and Aldrous, S., (1998) “The Determination of Copper, Zinc, Cadmium and Lead in Urine by High Resolution ICP-MS,” *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13: 1213-1219.
- Tymecki, L., Glab, S., and Koncki, R., (2006) “Miniaturized, Planar Ion-Selective Electrodes Fabricated by Means of Thick-Film Technology,” *Sensors*, 6: 390-396.
- Tyrala, E.E., Brodsky, N.L., and Auerbach, V., (1982) “Urinary copper losses in infants receiving amino acid solutions” *The American Journal of Clinical Nutrition*, 35, 542-545.
- Ueda, M., Saito, T., Fujimori, K., Moriuchi, T., and Shibutani, Y., (2004) “Potentiometric Performance of silver ion-selective electrodes Based on Tridentate Schiff Base Derivatives,” *Analytical Sciences*, 20: 1649-1653.
- Umezawa, Y., Buhlmann, P., Umezawa, K., Tohda, K. and Amemiya, S., (2000). “Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes Part 1 Inorganic cations” *Pure and Applied Chemistry*, 72(10): 1851-2082
- Venugopal, B., and Luckey, T.D., (1978) “In: Metal Toxicity in Mammals,” *Plenum Press*, New York, 253-257.
- Vijayalakshmi, A., and Selvi, J.T., (2017) “Calcium Ion Selective Electrode Based on Schiff Base As Ionophore & Determination of Thermodynamic Functions & Its Analytical Application,” *Oriental Journal of Chemistry*, 33(1):531-536
- Vlascici, D., Fagadar-Cosma, E., Spiridon-Bizerea, O., Pascariu, A., and Chiriac, A., (2005) “The characterization of the membrane material of a thiocyanate-selective electrode based on rhodium (III) [5,10,15,20-tetraphenyl-21H, 23H-porphyrinato-N21,N22,N23,N24] chloride),” *Revista de Chimie*, 56: 224-227.
- Vlascici, D., Popa, J., Fagadar-Cosma, G., Popvici, H., and Fagadar-Cosma, E., (2013) “Potentiometric Detection and Removal of Copper Using Porphyrins,” *Chemistry Central Journal*, 7: 111-117.
- Wang, Y., Lu, B., Yu, X., Ye, W., and Wang, S., (2001) “Studies of synthesis and plant hormone on Schiff bases of tetrazole”, *Chemical Journal on Internet*, 10:92-94.
- Xinde, Z., Chenggang, W., Zhiping, L., Zhifeng, L., and Zishen, W., (1996) “Synthesis and Biological Activity of the Schiff Base N,N'-bis(Salicylidene)thiourea and Its Complexes of Copper (II), Nickel (II) and Zinc (II)” *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 26(6): 955-966.
- Yoshimoto, S., Mukai, H., Kitano, T. and Sohrin, Y., (2003) “Copper(II)-Selective Membrane Electrode Based on Hydrotris(3-isopropylpyrazolyl)methane in a Poly(vinyl chloride) Matrix,” *Analytica Chimica Acta*, 494: 207-213.

- Yu, S. Y., Li, Y. C., Xiong, T., Yuan, Q., Liu, Y.-M., Yuan, Z.-Y., and Xiao, Y. (2014) "A Ladder Conjugated Polymer Transducer for Solid-Contact Cu²⁺-Selective Electrodes," *Chinese Chemical Letters*, 25: 364-366.
- Zamani, H. A., Mohammadhosseini, M., Haji-Mohammadrezazadeh, S., Faridbod, F., Ganjali M. R., Meghdadi S., and Davoodnia A., (2012) "Gadolinium(III) ion selective sensor using a new synthesized Schiff's base as a sensing material," *Materials Science and Engineering C*; 32 712–717
- Zamani, H. A., Ganjali, M. R., Abedi, M. R., and Salavati-Niasaric, M., (2011) "Synthesis of thio schiff-base as sensing material for fabrication of Tm³⁺-PVC membrane sensor," *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 3(4): 760-765.
- Zamani, H.A., Ganjali, M.R., and Adib, M., (2007) "Construction of a highly selective PVC-based membrane sensor for Ce(III) ions" *Sensors and Actuators B*,120; 545–550.
- Zhanga, M., Wua, X., Chaia, Y. Q., Yuana, R., and Yea, G. R., (2008) "A Novel Ion-Selective Electrode for Determination of the Mercury(II) Ion Based on Schiff Base as a Carrier," *Journal of the Chinese Chemical Society*, 55: 1345-1350.
- Ziessel R., (2001) "Schiff-based bipyridine ligands. Unusual coordination features and mesomorphic behaviour." *Coordination Chemistry Reviews*, 216-217: 195-223.

EKLER

Ek-1. Tez Çalışması Süresince Yapılan Akademik Çalışmalar

Ozden YILDIRIM, Cihan TOPCU, Belgin YALÇIN, Osman ÇUBUK, Fatih ÇOLDUR (2018). A PVC-Membrane Potentiometric Copper(II)-Selective Electrode Based on a Schiff Base Compound as Ion Carrier. *8th Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry (8th BBCAC)* 9-11 May, 2018 Istanbul/Turkey (Özet Bildiri/Poster).

Ozden YILDIRIM, Ahmet ONDER, Cihan TOPCU, Bülent CAGLAR, Fatih COLDUR, “Voltammetric Determination of Copper(II) Using a Carbon Paste Electrode Modified with a 4-(2-pyridylazo)resorcinol Doped and Cross-linked Polymer.” *8th Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry (8th BBCAC)* 9-11 May, 2018 Istanbul/Turkey (Özet Bildiri/Poster).

Topcu, C., Caglar, B., Guner, E.K., Coldur, F., Caglar, S., Yildirim, O., Ozdokur, V.K., Cubuk O. (2019) “Novel Copper(II)-Selective Potentiometric Sensor Based on a Folic Acid-Functionalized Carbon Nanotube Material” *Analytical Letters*, Online printed DOI:10.1080/00032719.2019.1617300

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında ERZİNCAN' da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Erzincan'da tamamladı. 2010 yılında Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nden mezun oldu. 2015 yılında Milli Eğitim Bakanlığına özel bir eğitim-öğretim kurumunda kimya öğretmeni olarak çalışmaya başladım ve şuan Milli Eğitim Bakanlığına bağlı bir devlet kurumunda çalışmaya devam etmektedir.

