

T.C.  
ERZİNCAN BİNALI YILDIRIM ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

TRİAZİN ÇEKİRDEKLİ SCHİFF BAZI İLE ONUN BAKIR (II), NİKEL (II), ÇİNKO  
(II) VE KOBALT (II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZLERİ, POTANSİYOMETRİK  
SENSÖR UYGULAMALARI

Kenan Ercan ÇERİBAŞI

Danışman: Prof. Dr. Fatih ÇOLDUR

TEZ JÜRİ ÜYELERİ  
Prof. Dr. Fatih ÇOLDUR  
Doç. Dr. Kemal Volkan ÖZDOKUR  
Doç. Dr. Gülşah SAYAN KAMBEROĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
ERZİNCAN, 2025

© 2025 [Kenan Ercan ÇERİBAŞI]. Tüm hakları saklıdır.

## Kabul ve Onay Sayfası

Prof. Dr. Fatih ÇOLDUR danışmanlığında, Kenan Ercan ÇERİBAŞI tarafından hazırlanan bu çalışma 03/10/2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul oybirliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. Gülşah SAYDAN KAMBEROĞLU İmza:

Üye : Prof. Dr. Fatih ÇOLDUR İmza:

Üye : Doç. Dr. Kemal Volkan ÖZDOKUR İmza:

Yukarıdaki Yüksek Lisans/Doktora Tezi Enstitü Yönetim Kurulunun .... / .... / 20.... tarih ve ...../..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

**Doç. Dr. Kemal Volkan ÖZDOKUR**  
Enstitü Müdür V.

**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 Etięe Uygunluk Sayfası**

“Triazin ekirdekli Schiff Bazı ile Onun Bakır (II), Nikel (II), inko (II) Ve Kobalt (II) Komplekslerinin Sentezleri, Potansiyometrik Sensör Uygulamaları” isimli “Yüksek Lisans/ Doktora” tezim tarafımca 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. 03/10/2025

(İmza)

**Adı SOYADI**

## ÖZET

# TRİAZİN ÇEKİRDEKLİ SCHIFF BAZI İLE ONUN BAKIR (II), NİKEL (II), ÇİNKO (II) VE KOBALT (II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZLERİ, POTANSİYOMETRİK SENSÖR UYGULAMALARI

**Kenan Ercan ÇERİBAŞI**

**Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Fatih ÇOLDUR**

**2025, 76 sayfa**

Bu tez çalışmasında, melamin ve 2,4-dihidroksibenzaldehit kullanılarak yeni bir triazin çekirdekli Schiff bazı sentezlenmiş ve elde edilen ligandın Cu(II), Ni(II), Zn(II) ve Co(II) kompleksleri hazırlanmıştır. Sentezlenen bileşikler Fourier dönüşümlü kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi ile karakterize edilmiş ve imin azotu ile fenolik oksijen atomları üzerinden gerçekleşen koordinasyon doğrulanmıştır.

Potansiyometrik sensör uygulamalarında çeşitli Schiff bazları ve metal kompleksleri şimdiye kadar farklı türlere karşı seçici sensörler geliştirmede iyonofor madde olarak yaygın bir şekilde kullanılmışlardır Bu nedenle bu çalışmada da elde edilen ligand ve kompleksler, polivinilklorür (PVC) esaslı membranlarda iyonofor olarak kullanılarak potansiyometrik iyon-seçici elektrotlar geliştirilmiştir. Hazırlanan elektrotların duyarlılık, doğrusal çalışma aralığı, tayin sınırı, yanıt süresi ve seçicilik katsayıları gibi performans parametreleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Özellikle yeni sentezlenen Schiff bazına dayalı elektrodun Cu(II) iyonları için Nernst eğimine yakın davranış sergilediği ve diğer iyonlara karşı yüksek seçicilik gösterdiği tespit edilmiştir. Sonuçlar, triazin çekirdekli Schiff bazlarının analitik kimyada seçici ve duyarlı potansiyometrik sensörlerin geliştirilmesinde etkili iyonofor adayları olduğunu ortaya koymuştur.

**Anahtar Kelimeler:** İyon-seçici elektrot, Schiff bazı, Schiff bazı-metal kompleksi, Triazin türevi Schiff bazı, Potansiyometri

## ABSTRACT

# SYNTHESIS OF TRIAZINE CORE SCHIFF BASE AND ITS COPPER (II), NICKEL (II), ZINC (II) AND COBALT (II) COMPLEXES, POTENTIOMETRIC SENSOR APPLICATIONS

Kenan Ercan ÇERİBAŞI

Master's Thesis, Erzincan Binali Yıldırım University, Institute of Science and  
Technology,  
Department of Chemistry

Advisor: Prof. Dr. Fatih ÇOLDUR

2025, 76 pages

In this thesis, a novel triazine-based Schiff base was synthesized from melamine and 2,4-dihydroxybenzaldehyde, and its Cu(II), Ni(II), Zn(II), and Co(II) complexes were prepared. The synthesized compounds were characterized by Fourier-transform infrared (FT-IR) spectroscopy, confirming coordination through the imine nitrogen and phenolic oxygen atoms.

Schiff bases and their metal complexes have been widely employed as ionophores in the development of selective sensors for various species in potentiometric applications. Therefore, in this study, the obtained ligand and its complexes were incorporated as ionophores into polyvinyl chloride (PVC)-based membranes to fabricate potentiometric ion-selective electrodes. The performance parameters of the prepared electrodes, including sensitivity, linear response range, detection limit, response time, and selectivity coefficients, were investigated in detail. Notably, the electrode based on the newly synthesized Schiff base exhibited near-Nernstian behavior for Cu(II) ions and demonstrated high selectivity over other ions. The results indicate that triazine-based Schiff bases represent promising ionophore candidates for the development of selective and sensitive potentiometric sensors in analytical chemistry.

**Keywords:** Ion-selective electrode, Schiff base, Schiff base-metal complex, Triazine-derived Schiff base, Potentiometry.

## TEŞEKKÜR

Tez çalıőmamın tamamlanmasında her daim yardımını esirgemeyenn değerli danıőmanım sayın Prof. Dr. Fatih ÇOLDUR'a teşekkür ederim.

Çalıőmalarımın teorik, deneysel ve yazım aőamalarında desteğini esirgemeyen sayın Prof. Dr. Kemal Volkan ÖZDOKUR' a teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Deneysel çalıőmalarım süresince bilgi, anlayıő ve destekleriyle yanımda olan Kimya Bölümü'nün çalıőanlarına desteklerinden ve ilgilerinden dolayı teşekkür ederim.

Beni yetiőtiren ve beni her konuda maddi ve manevi destekleyen canım aileme sevgi ve teőekkürlerimi sunarım.

Kenan Ercan ÇERİBAŞI

Haziran, 2025

# İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
İÇİNDEKİLER .....	iv
TABLolar DİZİNİ .....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	vii
1.GİRİŞ .....	1
1.1. Araştırmanın Amacı .....	1
1.2. Schiff Bazları: Keşif, Tanım ve Yapısal Özellikler .....	2
1.3. Schiff Bazlarının Sentez Yöntemleri.....	3
1.4. Schiff Bazlarının Uygulama Alanları.....	4
1.5. İyon Seçici Elektrotlarda İyonofor Olarak Schiff Bazlarının Kullanılabilirliği .....	5
1.5.1. Ayarlanabilir seçicilik ve moleküler tanıma.....	6
1.5.2. Yüksek kararlılık ve şelat etkisi .....	6
1.5.3. Lipofilik karakter ve membran uyumluluğu.....	7
1.5.4. Sentez kolaylığı ve yapısal çeşitlilik .....	7
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE VE İLGİLİ ÇALIŞMALAR .....	8
2.1. Gelişmeler.....	8
2.1.1. Seçicilik ve hassasiyeti artırmaya yönelik moleküler tasarım stratejileri .....	8
2.1.2. Yeni analitlerin hedeflenmesi: anyonlar ve biyomoleküller.....	9
2.1.3. Elektrot yapısının modernizasyonu: katı-hal ve nanomalzeme entegrasyonu.....	9
2.1.4. Potansiyometrik sensörlerde iyonofor olarak schiff bazlarının kullanımına ilişkin son yıllardaki gelişmeler (2019-2024) .....	11
2.2. Kuramsal Temeller.....	13
2.2.1. Schiff bazları tanım, özellik ve uygulama alanları.....	13
2.2.2. Kimyasal sensörler ve potansiyometriye genel bir bakış .....	15
2.2.2.1. Potansiyometri ve uygulama prensibi .....	16
2.2.2.2. Potansiyometrik sistemlerin ölçüm bileşenleri .....	20
2.2.3. Potansiyometre ve çalışma prensibi .....	20
2.2.3.1. Referans elektrotlar .....	21
2.2.3.2. İyon-seçici elektrotlar .....	24

2.3. İyon Seçici Elektrotların Performans Parametreleri .....	25
2.3.1. Duyarlılık .....	25
2.3.2. Tayin sınırı .....	25
2.3.3. Doğrusal çalışma aralığı .....	26
2.3.4. Cevap zamanı .....	26
2.3.5. Tekrarlanabilirlik .....	27
2.3.6. Seçicilik .....	27
2.3.7. pH çalışma aralığı .....	28
2.3.8. Karalılık .....	29
2.3.9. Kullanım ömrü .....	29
2.4. İyon Seçici Elektrotların Sınıflandırılması .....	30
2.4.1. Cam membranlı elektrotlar .....	30
2.4.2. Kristal membranlı (katı hal) elektrotlar .....	30
2.4.3. Polimer membranlı elektrotlar .....	30
3. YÖNTEM .....	32
3.1. Kullanılan Kimyasallar .....	32
3.2. Kullanılan Cihazlar .....	32
3.3. İyonofor Bileşiklerinin Sentezi .....	32
3.4. PVC Membran Elektrotların Hazırlanması .....	33
4. BULGULAR .....	35
4.1. FT-IR Analizleri .....	35
4.2. Elektrotların Potansiyometrik Davranışları .....	44
4.2.1. Elektrot 1 .....	44
4.2.2. Elektrot 2 .....	46
4.2.3. Elektrot 3 .....	47
4.2.4. Elektrot 4 .....	49
4.2.5. Elektrot 5 .....	51
4.2.6. Elektrot 6 .....	52
4.2.7. Elektrot 7 .....	53
4.2.8. Elektrot 8 .....	55
4.2.9. Elektrot 9 .....	55
4.2.10. Elektrot 10 .....	56
4.2.11. Elektrot 11 .....	57
4.2.12. Elektrot 12 .....	58

4.2.13. Elektrot 13.....	59
4.2.14. Elektrot 14.....	60
4.3. Elektrot 5'in Performans Özellikleri .....	61
4.4. Elektrot 5'in Performans Özelliklerinin Literatürle Karşılaştırması.....	64
5.TARTIŞMA VE SONUÇ.....	66
KAYNAKÇA .....	67
ÖZGEÇMİŞ.....	77

## TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1. Hazırlanan elektrot kompozisyonları .....	44
Tablo 2. Elektrot 5'in çalışılan bozucu türlere karşı Ayrı Çözelti Metodu (SSM)'na göre hesaplanan seçicilik katsayıları .....	63
Tablo 3. Cu(II)-seçici potansiyometrik sensörlerin karşılaştırmalı performans özellikleri .....	65

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Schiff bazının genel oluşum reaksiyonu.....	13
Şekil 2. Schiff bazlarında azometin ve imin bağı oluşumu.....	13
Şekil 3. Potansiyometri .....	17
Şekil 4. Potansiyometrik ölçüm sistemleri bileşenleri.....	20
Şekil 5. Potansiyometrenin çalışma prensibinin şematik gösterimi .....	21
Şekil 6. Gümüş/Gümüş klorür referans elektrot.....	22
Şekil 7. Kalomel referans elektrot .....	23
Şekil 8. İyon seçici elektrotun tayin sınırı.....	25
Şekil 9. İyon seçici elektrotlarda cevap zamanı (a) $t_{90}$ (b) $\Delta E/\Delta t$ sınır değerine göre hesaplanan .....	27
Şekil 10. Bir i-iyonu seçici elektrodun $1,0 \times 10^{-3}$ , $1,0 \times 10^{-4}$ ve $1,0 \times 10^{-5}$ M'lık i iyonu çözeltilerindeki tekrarlanabilirliği.....	27
Şekil 11. Çalışmada sentezlenen triazin çekirdekli Schiff bazının sentez reaksiyonu.....	33
Şekil 12. Çeşitli PVC membran iyon seçici elektrotların hazırlanışı .....	34
Şekil 13. Melaminin FT-IR spektrumu .....	35
Şekil 14. 2,4-dihidroksi benzaldehite ait FT-IR spektrumu .....	36
Şekil 15. Sentezlenen Schiff bazına ait kaydedilen FT-IR spektrumu .....	37
Şekil 16. Schiff bazı-Cu(II) kompleksinin FT-IR spektrumu .....	39
Şekil 17. Schiff bazı-Ni(II) kompleksinin FT-IR spektrumu.....	40
Şekil 18. Schiff bazı-Zn(II) kompleksinin FT-IR spektrumu.....	41
Şekil 19. Schiff bazı-Co(II) kompleksinin FT-IR spektrumu .....	43
Şekil 20. Elektrot 1'in katyonik cevabı.....	45
Şekil 21. Elektrot 1'in farklı katyonik türlerin değişen konsantrasyonlardaki çözeltilerinde elde edilen potansiyometrik cevapları.....	45
Şekil 22. Elektrot 2'nin katyonik cevabı.....	46
Şekil 23. Elektrot 2'nin farklı katyonik türlerin değişen konsantrasyonlardaki çözeltilerinde elde edilen potansiyometrik cevapları.....	47
Şekil 24. Elektrot 3'ün katyonik cevabı.....	48
Şekil 25. Elektrot 3'ün katyonik cevabı.....	48
Şekil 26. Elektrot 3'ün farklı katyonik türlerin değişen konsantrasyonlardaki çözeltilerinde elde edilen potansiyometrik cevapları.....	49
Şekil 27. Elektrot 4'ün katyonik cevabı.....	49

Şekil 28. Elektrot 4'ün farklı katyonik türlerin değişen konsantrasyonlardaki çözeltilerinde elde edilen potansiyometrik cevapları.....	50
Şekil 29. Elektrot 4'ün Cu(II)'nin değişen konsantrasyonlara sahip çözeltilerindeki potansiyometrik cevabı .....	50
Şekil 30. Elektrot 5'in farklı katyonik türlerin değişen konsantrasyonlardaki çözeltilerinde elde edilen potansiyometrik cevapları.....	51
Şekil 31. Elektrot 5'in Cu(II)'nin değişen konsantrasyonlara sahip çözeltilerindeki potansiyometrik cevabı .....	52
Şekil 32. Elektrot 6'nın farklı katyonik türlerin değişen konsantrasyonlardaki çözeltilerinde elde edilen potansiyometrik cevapları.....	52
Şekil 33. Elektrot 6'nın Cu(II)'nin değişen konsantrasyonlara sahip çözeltilerindeki potansiyometrik cevabı .....	53
Şekil 34. Elektrot 7'nin farklı katyonik türlerin değişen konsantrasyonlardaki çözeltilerinde elde edilen potansiyometrik cevapları.....	54
Şekil 35. Elektrot 7'nin Cu(II)'nin değişen konsantrasyonlara sahip çözeltilerindeki potansiyometrik cevabı .....	54
Şekil 36. Elektrot 8'in farklı katyonik türlerin değişen konsantrasyonlardaki çözeltilerinde elde edilen potansiyometrik cevapları.....	55
Şekil 37. Elektrot 9'un farklı katyonik türlerin değişen konsantrasyonlardaki çözeltilerinde elde edilen potansiyometrik cevapları.....	56
Şekil 38. Elektrot 10'un farklı katyonik türlerin değişen konsantrasyonlardaki çözeltilerinde elde edilen potansiyometrik cevapları.....	56
Şekil 39. Elektrot 10'un Cu(II)'nin değişen konsantrasyonlara sahip çözeltilerindeki potansiyometrik cevabı .....	57
Şekil 40. Elektrot 11'in farklı katyonik türlerin değişen konsantrasyonlardaki çözeltilerinde elde edilen potansiyometrik cevapları.....	58
Şekil 41. Elektrot 12'nin farklı katyonik türlerin değişen konsantrasyonlardaki çözeltilerinde elde edilen potansiyometrik cevapları.....	59
Şekil 42. Elektrot 13'ün farklı katyonik türlerin değişen konsantrasyonlardaki çözeltilerinde elde edilen potansiyometrik cevapları.....	60
Şekil 43. Elektrot 14'ün farklı katyonik türlerin değişen konsantrasyonlardaki çözeltilerinde elde edilen potansiyometrik cevapları.....	61
Şekil 44. 5 No'lu elektrodun Cu(II) iyonunun farklı konsantrasyondaki çözeltilerinden elde edilen potansiyometrik cevapları.....	62

Şekil 45. 5 No'lu elektrodun Cu(II) iyonunun farklı konsantrasyondaki çözeltilerinden elde edilen potansiyometrik cevapları kullanılarak oluşturulan cevap eğrisi.....	62
Şekil 46. 5 No'lu elektrodun Cu(II) iyonunun farklı konsantrasyondaki çözeltilerinde gözlenen cevap süreleri .....	62
Şekil 47. 5 No'lu elektrodun farklı pH'lara sahip $1,0 \times 10^{-3}$ M Cu(II) çözeltilerinde gözlenen cevapları .....	63
Şekil 48. Elektrot 5'in zamana bağlı olarak Nernst eğiminde meydana gelen değişim .	64

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$a_i$	$i$ Türünün Aktivitesi
$E$	Hücre Potansiyel
$E^\circ$	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 İle 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)
$\mu_i^\circ$	$i$ Türünün Mobilitesi
$\phi$	Elektriksel Potansiyel
$R$	İdeal Gaz Sabiti (8,314 J/mol.K)
$T$	Mutlak Sıcak
$z_i$	$i$ Türünün Yüğü
$a_A$	Ölçülecek İyonun Aktivitesi
$a_B$	Girişim Yapan İyonun Aktivitesi
$z_A, z_B$	Herbir Türün Yüğü
AAS	Atomik absorpsiyon spektrometri
BEHS	Bis(2-etil hekzil)sebakat
EMF	Elektromotor kuvvetini
CNT	Karbon nanotüp
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
HSAB	Sert Yumuşak Asit Baz
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliğı

İSE	İyon seçici elektrot
KTpCIPB	Potasyum tetrakis(4-klorofenil)borat
MWCNT	Çok duvarlı karbon nanotüp
o-NPOE	o-Nitrofeniloktiletler
PVC	Polivinilklorür
THF	Tetrahidrofuran
TSHB	Triazin Çekirdekli Schiff Bazı
TSHBM3	Triazin Çekirdekli Schiff Bazı Metal Kompleksi
UV	Ultra viyole

# 1. GİRİŞ

## 1.1. Araştırmanın Amacı

Analitik kimya, maddelerin kimyasal bileşenlerini tanımlama, ayırma ve miktarını belirleme bilimidir. Bu bilimin en önemli hedeflerinden biri, çevresel kirleticilerden biyolojik moleküllere kadar geniş bir yelpazedeki kimyasal türleri hızlı, hassas, seçici ve düşük maliyetli bir şekilde tespit edebilen sensör teknolojileri geliştirmektir. Bu bağlamda, potansiyometrik iyon seçici elektrotlar (İSE'ler), hedef iyonun aktivitesini doğrudan ölçülebilir bir elektrik potansiyeline dönüştürerek bu ihtiyaca etkili bir çözüm sunmaktadır (Bakker & Pretsch, 2007). Bir İSE'nin performansı, büyük ölçüde yapısında bulunan ve hedef iyonu seçici olarak tanıyan iyonofor molekülünün kimyasal yapısına ve afinitesine bağlıdır. Bu nedenle, yeni ve üstün performanslı iyonoforların tasarlanması ve sentezlenmesi, sensör geliştirme çalışmalarının merkezinde yer almaktadır.

Schiff bazları, sentez kolaylıkları, yapısal esneklikleri ve çok sayıda metal iyonu ile kararlı kompleksler oluşturabilme yetenekleri sayesinde koordinasyon kimyasının ve sensör biliminin en çok araştırılan ligand sınıflarından biridir (Coşkun vd., 2018). Bu bileşikler, yapılarında bulunan imin (-C=N-) grubu aracılığıyla metal iyonlarına koordine olurlar ve genellikle oksijen, kükürt veya ek azot atomları gibi diğer donör atomları da içererek çok dişli (multidentate) şelatlayıcı ajanlar olarak görev yaparlar. Özellikle, triazin halkası gibi azotça zengin heterosiklik yapılarla birleştirildiklerinde, oluşan ligandların koordinasyon yetenekleri ve yapısal kararlılıkları daha da artmaktadır (Gao vd., 2014).

Bu tez çalışmasının temel amacı, melamin ve 2,4-dihidroksibenzaldehit'ten yola çıkılarak yeni bir triazin iskeletli Schiff bazı ligandının ve bu ligandın Zn(II), Cu(II), Ni(II) ve Co(II) komplekslerinin sentezlenmesi, ve bu sentez ürünlerinin iyonofor olarak kullanıldığı PVC membran iyon seçici elektrotlar hazırlanarak potansiyometrik özelliklerinin incelenmesi amaçlanmaktadır. Çalışma boyunca sentezlenen ligand ve komplekslerinin IR karakterizasyonları gerçekleştirilmiş ve potansiyometrik sensörlerin yapısında iyonofor olarak kullanılabilirlikleri, hazırlanan elektrotların performans özellikleri incelenerek değerlendirilmiştir. Bu giriş bölümü, çalışmanın temelini oluşturan Schiff bazlarının tarihsel gelişimini, genel sentez yöntemlerini, yapısal özelliklerini ve sensör kimyası başta olmak üzere çeşitli alanlardaki uygulamalarını kapsayan bir literatür özeti sunmaktadır.

## 1.2. Schiff Bazları: Keşif, Tanım ve Yapısal Özellikler

Schiff bazları, adını 1864 yılında bu bileşikleri ilk kez sentezleyen ve tanımlayan Alman kimyager Hugo Schiff'ten almıştır (Schiff, 1864). Schiff, birincil aminlerin aldehit veya ketonlarla kondenzasyon reaksiyonu sonucu, yapısında azometin veya daha yaygın bilinen adıyla imin ( $-C=N-$ ) fonksiyonel grubunu içeren bir bileşik sınıfı elde ettiğini rapor etmiştir. Bu reaksiyon, karbonil grubundaki karbon atomuna amin grubundaki azot atomunun nükleofilik katılması ve ardından bir su molekülünün ayrılması (dehidrasyon) ile gerçekleşir.

Başlangıçta sadece temel organik kimya reaksiyonları olarak ilgi gören Schiff bazları, 20. yüzyılın başlarında Alfred Werner'in koordinasyon kimyası teorilerini geliştirmesiyle yeni bir önem kazanmıştır (Werner, 1913). İmin grubundaki azot atomunun paylaşılmamış elektron çifti, onu etkili bir Lewis bazı yapar ve metal iyonları için mükemmel bir koordinasyon merkezi haline getirir. Eğer amin ve/veya aldehit/keton başlangıç maddeleri ek donör atomlar (örn.  $-OH$ ,  $-SH$ ,  $-NH_2$ ) içeriyorsa, oluşan Schiff bazı çok dişli bir ligand olarak davranır ve metal iyonuyla birden fazla noktadan bağlanarak oldukça kararlı şelat halkaları oluşturur (da Silva vd., 2011). Bu şelat etkisi, Schiff bazı metal komplekslerinin termodinamik kararlılığını önemli ölçüde artırır.

Schiff bazlarının en dikkat çekici özelliklerinden biri, neredeyse sınırsız yapısal çeşitliliğe sahip olmalarıdır. Başlangıç amini ve karbonil bileşiğinin yapısı değiştirilerek, sterik (hacimsel) ve elektronik özellikleri istenilen şekilde ayarlanmış ligandlar sentezlenebilir. Aromatik aldehitlerden (salisilaldehit, vanilin gibi) türetilen Schiff bazları, konjuge  $\pi$ -sistemleri sayesinde genellikle renkli, kristal yapılı ve fotofiziksel olarak aktif bileşiklerdir (Guo vd., 2017).

Yapılarındaki imin bağı, Schiff bazlarına bazı önemli kimyasal özellikler kazandırır. Bu bağ, asidik koşullar altında hidrolize karşı hassas olabilirken, bazik ve nötral koşullarda genellikle kararlıdır. Ayrıca, imin bağı etrafında dönme ve izomerleşme mümkündür. Schiff bazlarının tautomerizmi de önemli bir özelliktir. Özellikle, imin azotuna komşu karbon atomunda bir hidroksil grubu (örneğin, salisilaldehitten türeyenlerde) varsa, enol-imin ve keto-enamin formları arasında bir denge oluşur. Bu denge, çözücünün polaritesinden, sıcaklıktan ve metal iyonuyla kompleksleşmeden etkilenebilir ve bileşiğin spektroskopik ve kimyasal özelliklerini büyük ölçüde değiştirir (Ogawa & Inabe, 2012).

### 1.3. Schiff Bazlarının Sentez Yöntemleri

Schiff bazlarının sentezi genellikle basit, yüksek verimli ve atom ekonomisi açısından verimli reaksiyonlardır. En yaygın yöntem, birincil amin ve karbonil bileşiğinin uygun bir çözücü içinde, genellikle ısıtılarak veya oda sıcaklığında karıştırılmasına dayanır.

- Geleneksel Çözelti Bazlı Sentez: En klasik yöntemde, amin ve karbonil bileşiği, genellikle etanol, metanol veya THF gibi bir çözücü içinde stokiometrik oranlarda (genellikle 1:1 veya amin:karbonil oranı 1:2 gibi) karıştırılır. Reaksiyonu hızlandırmak ve oluşan suyun uzaklaştırılmasıyla dengeyi ürünler yönüne kaydırmak için genellikle bir asit katalizörü (örn. asetik asit, p-toluensülfonik asit) kullanılır (Layer, 1963). Reaksiyon, geri soğutucu altında birkaç saat ısıtılarak tamamlanır. Ürün, genellikle soğutma üzerine kristallenir veya çözücünün buharlaştırılması ve ardından yeniden kristallendirme ile saflaştırılır.
- Mikrodalga Destekli Sentez: Geleneksel ısıtmaya bir alternatif olarak, mikrodalga ışınımı kullanılarak reaksiyon süreleri saatlerden dakikalara indirilebilmektedir. Mikrodalga enerjisi, polar reaktifleri ve çözücülerini doğrudan ve homojen bir şekilde ısıtarak reaksiyon hızında dramatik bir artış sağlar. Bu yöntem, hem daha hızlı hem de genellikle daha yüksek verimli olup, yeşil kimya prensipleriyle de uyumludur (Kidwai & Mohan, 2005).
- Çözücüsüz (Solvent-Free) Sentez: Çevre dostu sentez yöntemlerine artan ilgi, çözücüsüz reaksiyonların geliştirilmesini teşvik etmiştir. Bu yaklaşımda, katı haldeki amin ve karbonil bileşiklerini doğrudan karıştırılır ve bir havanda öğütülür veya ısıtılır. Reaksiyon, katı fazda veya reaktiflerin erimesiyle oluşan ötektik bir karışım içinde ilerler. Bu yöntem, toksik ve uçucu organik çözücülerin kullanımını ortadan kaldırır ve saflaştırma adımlarını basitleştirir (Tanaka & Toda, 2000).
- Ultrason Destekli Sentez (Sonokimya): Ultrasonik dalgaların bir sıvı ortamda yarattığı akustik kavitezyon (mikroskobik baloncukların oluşumu, büyümesi ve şiddetle çökmesi), yerel olarak çok yüksek sıcaklık ve basınç noktaları oluşturur. Bu enerji, reaktiflerin kütle transferini artırır ve reaksiyon hızını önemli ölçüde yükseltir. Bu yöntemle Schiff bazı sentezleri, ultrason altında oda sıcaklığında ve kısa sürelerde yüksek verimle gerçekleştirilebilmektedir (Martins vd., 2012).

Bu tez çalışmasında sentezlenen triazin bazı Schiff bazı için, geleneksel çözelti bazlı yöntem, reaksiyon kontrolünün kolaylığı ve literatürdeki yaygınlığı nedeniyle tercih edilmiştir.

#### 1.4. Schiff Bazlarının Uygulama Alanları

Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin benzersiz yapısal ve elektronik özellikleri, onların çok çeşitli bilimsel ve teknolojik alanlarda uygulama bulmasını sağlamıştır. Schiff bazları, geçiş metallerinin (Fe, Co, Ni, Cu, Zn) yanı sıra lantanitler ve aktinitler gibi hemen hemen tüm metal iyonlarıyla kararlı kompleksler oluşturabilirler. Bu kompleksler, homojen ve heterojen katalizde yaygın olarak kullanılmaktadır. Örneğin, Jacobsen'in kiral Mn(III)-salen kompleksi, asimetrik epoksidasyon reaksiyonlarında çığır açmıştır ve endüstriyel olarak önemli kiral moleküllerin sentezinde kullanılır (Jacobsen vd., 1991). Benzer şekilde, polimerizasyon, hidrojenasyon ve karbon-karbon bağ oluşum reaksiyonları için de sayısız Schiff bazı bazlı katalizör geliştirilmiştir (Yoon & Jacobsen, 2003). Schiff bazları, birçok biyolojik sistemde önemli rol oynar. Örneğin, B6 vitamininin (piridoksal fosfat) aktif formu, amino asit metabolizmasındaki birçok enzimatik reaksiyonda bir amino asit ile bir Schiff bazı ara ürünü oluşturarak görev yapar (Eliot & Kirsch, 2004). Bu biyolojik önem, sentetik Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin potansiyel tıbbi uygulamaları için ilham kaynağı olmuştur. Bu bileşiklerin antibakteriyel, antifungal, antiviral ve anti-inflamatuar aktiviteler gösterdiği rapor edilmiştir (Rehman vd., 2021). Özellikle, belirli Schiff bazı-metal kompleksleri, kanser hücrelerine karşı sitotoksik aktivite göstererek potansiyel antikanser ajanları olarak araştırılmaktadır. Bu komplekslerin etki mekanizması genellikle DNA ile etkileşime girme veya hücresel redoks dengesini bozma üzerine kuruludur (Lou vd., 2019). Geniş konjuge  $\pi$ -sistemlerine sahip Schiff bazları, ilginç fotofiziksel özellikler sergiler. Floresans, fosforesans ve termokromizm (renk değiştirme) gibi özellikler, onları organik ışık yayan diyotlar (OLED'ler), doğrusal olmayan optik (NLO) malzemeler ve moleküler anahtarlar için potansiyel adaylar haline getirir (Gaballa vd., 2007). Metal iyonu bağlandığında floresans özelliklerinin değişmesi (artması veya sönümlenmesi), kimyasal sensör tasarımlarının temelini oluşturur.

Schiff bazlarının en yaygın ve başarılı uygulama alanlarından biri, kimyasal sensörlerin aktif bileşeni olarak kullanılmalarıdır. Metal iyonlarını seçici olarak bağlama yetenekleri, onları kolorimetrik, florimetrik ve elektrokimyasal sensörler için ideal iyonoforlar (iyon taşıyıcılar) yapar.

- Optik Sensörler (Kolorimetri/Florimetri): Bir Schiff bazı ligandı belirli bir metal iyonu ile kompleks oluşturduğunda, genellikle UV-Görünür absorpsiyon spektrumunda veya

floresans emisyonunda belirgin bir değişiklik meydana gelir. Bu değişiklik, analitin varlığını çıplak gözle (kolorimetrik) veya bir spektrofotometre/florimetre ile (florimetrik) saptamak için kullanılır. Bu yöntemler oldukça hassas olabilir ancak genellikle tek kullanımlık testler için daha uygundur (Murtaza vd., 2019).

- Elektrokimyasal Sensörler (Potansiyometri): Bu tez çalışmasının da odaklandığı gibi, Schiff bazları potansiyometrik iyon seçici elektrotlarda (İSE) iyonofor olarak kullanılabilir. Schiff bazının PVC, plastikleştirici ve iyonik katkı içeren bir polimer membrana dahil edilmesiyle, hedef iyonun seçici olarak tanınması sağlanır. İyonofor, membran/çözelti arayüzünde hedef iyonu seçici olarak bağlayarak bir faz sınırı potansiyeli oluşturur. Bu potansiyel, Nernst denkleminde göre hedef iyonun aktivitesiyle ilişkilidir (Yaftian vd., 2006). Schiff bazlarının yapısal olarak kolayca modifiye edilebilmesi, farklı metal iyonlarına (örneğin,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ) veya hatta anyonlara karşı seçici iyonoforlar tasarlamayı mümkün kılar. Özellikle, triazin gibi azotça zengin halkaların Schiff bazı yapısına dahil edilmesi, hem metal iyonları için daha fazla koordinasyon merkezi sunar hem de ligandın lipofilitesini (membranda kalıcılığını) artırarak daha kararlı ve uzun ömürlü sensörlerin geliştirilmesine olanak tanır (Gupta vd., 2010).

### **1.5. İyon Seçici Elektrotlarda İyonofor Olarak Schiff Bazlarının Kullanılabilirliği**

İyon seçici elektrotların (İSE) kalbi, hedef iyonla karşı seçici bir yanıt oluşturmaktan sorumlu olan iyon seçici membrandır. Polimerik bir matris (genellikle polivinilklorür, PVC) içerisinde yer alan en kritik bileşen ise iyonofor olarak adlandırılan moleküldür. İyonofor, analit iyonunu sulu fazdan organik membran fazına seçici olarak taşıyan, lipofilik (yağda çözünen) bir ligandır. Bu taşıma işlemi, membran yüzeyinde bir faz sınırı potansiyeli oluşturur ve bu potansiyelin büyüklüğü, Nernst denkleminde uygun olarak hedef iyonun aktivitesiyle (konsantrasyonuyla) ilişkilidir (Bakker vd., 2000). Bir molekülün etkili bir iyonofor olarak görev yapabilmesi için sahip olması gereken temel özellikler; yüksek seçicilik, hedef iyon ile hızlı ve tersinir kompleksleşme kinetiği, oluşan kompleksin yeterli termodinamik kararlılığı ve membran içinde yüksek hareketliliğidir.

Bu bağlamda, Schiff bazları, sentetik çok yönlülükleri ve üstün koordinasyon yetenekleri sayesinde potansiyometrik sensörler için iyonofor olarak yaygın bir şekilde araştırılmış ve kullanılmıştır. Schiff bazlarının bu uygulamadaki üstünlüğü, aşağıda detaylandırılan bir dizi yapısal ve kimyasal özelliğin birleşiminden kaynaklanmaktadır.

### 1.5.1. Ayarlanabilir seçicilik ve moleküler tanıma

Schiff bazlarının iyonofor olarak en büyük avantajı, seçiciliklerinin rasyonel bir şekilde tasarlanabilmesidir. Seçicilik, iyonoforun hedef iyonu, ortamda bulunan diğer girişim yapıcı iyonlara tercih etme yeteneğidir. Schiff bazlarında bu seçicilik, birkaç faktörün hassas bir şekilde kontrol edilmesiyle sağlanır:

- Koordinasyon Boşluğu Boyutu: Schiff bazının, metal iyonuna bağlandığında oluşturduğu halkalı yapının (şelat) iç boşluğunun boyutu, başlangıç maddeleri olan amin ve aldehitin yapısal geometrisi ile doğrudan ilişkilidir. Bu boşluk, belirli bir iyonik yarıçapa sahip metal iyonu için bir "yuva" görevi görür. Boşluk boyutu ile iyon çapı arasındaki uyum, "konuk-konak" (host-guest) kimyasının temelini oluşturur ve seçiciliği belirleyen en önemli faktördür (Ganjali vd., 2007).
- Donör Atomların Türü: Sert-Yumuşak Asit-Baz (HSAB) prensibine göre, "sert" asit karakterli metal iyonları (örn.  $Al^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ), "sert" baz karakterli donör atomları (örn. karboksilat veya fenolik oksijen,  $sp^3$  hibritleşmiş amin azotu) tercih eder. Buna karşın "yumuşak" asit karakterli metal iyonları (örn.  $Hg^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Cd^{2+}$ ), "yumuşak" baz karakterli donör atomlarını (örn. tiyoeter kükürdü, piridinik azot) tercih eder (Pearson, 1963). Schiff bazı sentezinde oksijen, azot veya kükürt gibi farklı donör atomlar içeren başlangıç maddeleri kullanılarak, hedeflenen iyonun kimyasal doğasına uygun bir iyonofor tasarlanabilir.
- Koordinasyon Geometrisi: Oluşan metal-Schiff bazı kompleksinin kararlılığı, metal iyonunun tercih ettiği koordinasyon geometrisine (örn. tetrahedral, kare düzlem, oktahedral) ligandın ne kadar uyum sağladığına da bağlıdır. Ligandın esnekliği veya rijitliği, bu geometrik uyumu doğrudan etkiler (Atkins vd., 2010)

### 1.5.2. Yüksek kararlılık ve şelat etkisi

Schiff bazları genellikle çok dişli (polidentat) ligandlardır, yani metal iyonuna birden fazla noktadan bağlanırlar. Bu durum, "şelat etkisi" olarak bilinen termodinamik bir avantaj sağlar. Çok dişli bir ligandın bir metal iyonuyla oluşturduğu kompleks, aynı donör atomlara sahip birden fazla tek dişli ligandın oluşturduğu kompleksten entropik olarak çok daha karardır. Oluşan bu yüksek kararlılıktaki kompleksler, elektrot potansiyelinin daha stabil ve

tekrarlanabilir olmasını sağlar (Housecroft & Sharpe, 2018). Bu sayede, geliştirilen sensörler daha düşük tayin limitlerine ulaşabilir ve daha uzun ömürlü olur.

### **1.5.3. Lipofilik karakter ve membran uyumluluğu**

Etkili bir iyonoforun, su fazına sızmasını önlemek için PVC membran içinde çözünmesi ve orada kalması gerekir. Bu özellik lipofiliklik olarak tanımlanır. Schiff bazlarının sentezinde kullanılan aromatik halkalar veya uzun alifatik zincirler içeren amin ve aldehitler, moleküle doğal bir lipofilik karakter kazandırır. Bu sayede Schiff bazı iyonoforları, PVC matrisi ve plastikleştirici ile iyi bir uyum göstererek membrandan sızmazlar ve sensörün ömrü boyunca kararlı bir performans sergilemesine olanak tanır (Gupta vd., 2006).

### **1.5.4. Sentez kolaylığı ve yapısal çeşitlilik**

Schiff bazlarının sentezi, genellikle yüksek verimle ve basit reaksiyon koşullarında gerçekleştirilebilen tek basamaklı bir kondenzasyon reaksiyonudur. Bu sentetik kolaylık, araştırmacılara çok sayıda farklı aldehit ve amin türevini birleştirerek geniş bir iyonofor kütüphanesi oluşturma ve belirli bir analitik problem için en uygun olanı tarama imkanı sunar. Bu durum, Schiff bazlarını, karmaşık makrosiklik bileşiklere kıyasla daha erişilebilir ve maliyet-etkin bir alternatif haline getirir (Zolgharnein vd., 2011).

Özetle, Schiff bazları; rasyonel olarak tasarlanabilen seçicilikleri, şelat etkisi sayesinde oluşturdukları kararlı kompleksler, membranla uyumlu lipofilik karakterleri ve sentetik erişilebilirlikleri nedeniyle iyon seçici elektrot uygulamaları için son derece uygun ve güçlü iyonofor adaylarıdır. Bu özellikler, onları hem temel araştırmalarda hem de pratik analitik uygulamalarda değerli kılmaktadır.

Bu çalışma, Schiff bazı kimyasının bu zengin birikiminden faydalanarak, melamin ve 2,4-dihidroksibenzaldehit'ten türetilen yeni bir triazin bazlı ligandın potansiyometrik sensör uygulamalarını araştırmayı ve analitik kimya literatürüne özgün bir katkı sunmayı hedeflemektedir.

## 2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE VE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

### 2.1. Gelişmeler

Schiff bazlarının çok yönlü koordinasyon yetenekleri, onları potansiyometrik iyon seçici elektrotlar (İSE) için iyonofor olarak ideal adaylar haline getirmiştir. Schiff bazı temelli klasik PVC membran potansiyometrik sensörlerin geliştirilmeye başlanmasından bu zamana kadar geçen sürede, özellikle son on yılda, Schiff bazlarını iyonofor olarak kullanan sensör tasarımlarında önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. Bu gelişmeler, sadece daha düşük tayin limitlerine ulaşmayı veya daha yüksek seçicilik elde etmeyi değil, aynı zamanda elektrotların mekanik dayanıklılığını, minyatürleştirilmesini ve pratik uygulamalara adaptasyonunu da hedeflemiştir. Son yıllardaki araştırmalar, üç ana eksen etrafında yoğunlaşmaktadır: (1) İyonofor yapısının rasyonel tasarımı ile seçiciliğin ve hassasiyetin artırılması, (2) geleneksel ağır metallerin ötesinde yeni analitlerin hedeflenmesi ve (3) elektrot yapısının modernizasyonu ile daha sağlam ve pratik sensör platformlarının oluşturulması.

#### 2.1.1. Seçicilik ve hassasiyeti artırmaya yönelik moleküler tasarım stratejileri

Son on yılda yapılan çalışmalar, "deneme-yanılma" yaklaşımından uzaklaşarak, hedef iyonun özelliklerine (iyonik yarıçap, yük, sertlik/yumuşaklık) göre iyonofor tasarlamayı amaçlayan "rasyonel tasarım" prensiplerine odaklanılmıştır.

- Boşluk Boyutu ve Ön-Organizasyon (Pre-organization): Schiff bazının oluşturduğu şelasyon boşluğunun (kavite), hedef iyonun çapıyla tam olarak eşleşmesi, seçiciliğin temelini oluşturur. Bu amaçla, sağlam ve önceden ayarlanmış yapıya sahip ligand iskeletleri kullanımı popülerlik kazanmıştır. Örneğin, amin ve aldehit bileşenleri olarak büyük ve sterik engelli gruplar içeren Schiff bazları, daha tanımlı boşluklar yaratarak belirli iyonlara karşı yüksek seçicilik göstermiştir (Ansari vd., 2015). Bu bağlamda, triazin, porfirin veya kaliksaren gibi makrosiklik veya yarı-rijit platformlar üzerine Schiff bazı kollarının eklenmesi, iyonoforun hedef iyonu bağlamadan önce bile tanımaya hazır bir konformasyonda olmasını sağlayarak hem termodinamik kararlılığı hem de seçiciliği önemli ölçüde artırmaktadır.
- Sert-Yumuşak Asit-Baz (HSAB) prensibinin uygulanması: Pearson'un HSAB teorisi, iyonofor tasarımında güçlü bir yol gösterici olmaya devam etmektedir. Son yıllardaki çalışmalarda bu prensip bilinçli olarak kullanılmaktadır. Örneğin, cıva ( $Hg^{2+}$ ), gümüş

(Ag<sup>+</sup>) ve kurşun (Pb<sup>2+</sup>) gibi "yumuşak" metal iyonlarının tayini için, tiyofen, tiyazol gibi kükürt (S) veya piridin gibi "yumuşak" azot donörleri içeren Schiff bazları tasarlanmıştır. Bu iyonoforlar, "sert" karakterli olan alkali veya toprak alkali metal iyonlarına karşı mükemmel bir seçicilik sergilemektedir (Chandra vd., 2016). Tersine, alüminyum (Al<sup>3+</sup>), demir (Fe<sup>3+</sup>) gibi "sert" metal iyonları için ise sadece oksijen (O) ve "sert" azot (N) donörleri içeren iyonoforlar tercih edilmektedir (Gupta vd., 2017).

### 2.1.2. Yeni analitlerin hedeflenmesi: anyonlar ve biyomoleküller

Geleneksel olarak Schiff bazı bazlı iyonoforlar katyon tayininde kullanılmış olsa da, son yıllarda anyonlara ve diğer önemli moleküllere yönelik sensör geliştirme çalışmaları hız kazanmıştır.

- Anyon Seçici Elektrotlar: Anyonların tanınması, katyonlara göre daha zordur çünkü anyonlar genellikle daha büyük, geometrileri daha çeşitli ve hidrasyon enerjileri daha yüksektir. Modern yaklaşımlar, Schiff bazının metal kompleksi formunu iyonofor olarak kullanır. Bu komplekslerde, merkezi metal iyonu bir "Lewis asit" merkezi görevi görerek hedef anyon ile spesifik bir etkileşime girer (köprü kurma veya eksenel koordinasyon). Örneğin, Uranyum(VI)-Schiff bazı kompleksleri fosfat iyonu için (Maleki vd., 2015), Çinko(II)-Schiff bazı kompleksleri ise siyanür gibi anyonlar için başarıyla kullanılmıştır. Diğer bir yaklaşım ise, Schiff bazının N-H veya O-H gibi grupları üzerinden hedef anyonla hidrojen bağı kurabilen nötral taşıyıcılar tasarlamaktır.
- İlaç ve Biyomolekül Tayini: Bazı ilaç molekülleri veya biyolojik aminler, yüklü formda bulunabilirler. Son yıllarda, bu tür organik iyonların tayini için de Schiff bazı iyonoforları geliştirilmiştir. Bu sensörlerde seçicilik, sadece elektrostatik etkileşimlere değil, aynı zamanda iyonoforun kavitesi ile analitin şekli, boyutu ve hidrofobik kısımları arasındaki tamamlayıcı etkileşimlere de (konuk-konak kimyası) dayanmaktadır (Jahanbakhshi vd., 2018).

### 2.1.3. Elektrot yapısının modernizasyonu: Katı-hal ve nanomalzeme entegrasyonu

Potansiyometrik sensör alanındaki en büyük devrimlerden biri, geleneksel sıvı iç dolgu çözeltilisine sahip elektrotların yerini alan katı-hal (solid-contact) iyon seçici elektrotların

geliştirilmesidir. Bu elektrotlar daha sağlam, minyatürleştirmeye uygun ve bakım gerektirmezler. Son 10 yılda, Schiff bazı iyonoforları bu modern platformlara başarıyla entegre edilmiştir.

- İletken Polimerler ve Karbon Bazlı Malzemeler: Bütünüyle katı hal İSE'lerde, iyonik iletkenlikten elektronik iletkenliğe dönüşümü sağlayan bir ara katman (transdüser) bulunur. Bu amaçla polipirol ve polianilin gibi iletken polimerler veya grafen, karbon nanotüpler (CNT) gibi karbon bazlı nanomateryaller yaygın olarak kullanılmaktadır. Schiff bazı iyonoforunu içeren PVC membran, bu katı transdüser üzerine kaplanır. Bu yapı, potansiyel sürüklenmesini azaltır, sinyal kararlılığını artırır ve su tabakası oluşumunu engelleyerek sensörün ömrünü uzatır (Bobacka vd., 2008).
- Nanomateryal Katkılı Membranlar: Sadece transdüser katmanında değil, doğrudan iyon seçici membranın kendisinde de nanomateryallerin kullanımı son yıllarda popüler hale gelmiştir. PVC-Schiff bazı matrisine altın nanoparçacıklar, grafen oksit veya çok duvarlı karbon nanotüpler gibi nanomateryallerin eklenmesi, sensör performansını çeşitli yollarla iyileştirir. Nanomateryaller, iyonoforun membrana daha iyi dağılmasını sağlar, membranın mekanik direncini ve iyonik iletkenliğini artırır ve daha düşük tayin limitlerine ulaşılmasına yardımcı olur. Örneğin, bir Schiff bazı ve grafen oksit içeren bir membran, iyonoforun tek başına kullanıldığı duruma göre daha kararlı ve hassas bir yanıt vermiştir (Afkhami & Saber-Tehrani, 2014).

Sonuç olarak, son on yıldaki gelişmeler, Schiff bazı bazlı iyonoforların potansiyometrik sensörler için hala dinamik ve son derece verimli bir araştırma alanı olduğunu göstermektedir. Araştırmalar, basit ligand sentezinden, hedef iyona özel rasyonel tasarımlara; klasik katyon tayininden, anyon ve biyomolekül gibi daha zorlu hedeflere; ve geleneksel PVC membranlardan, nanomateryal destekli katı-hal platformlarına doğru evrilmiştir.

Bu tez çalışmasında sentezlenen, melamin ve 2,4-dihidroksibenzaldehit bazlı yeni triazin kompleksi de bu modern yaklaşımlarla tam bir uyum içindedir. Triazin halkası, iyonofora rijit ve ön-organize bir iskelet sunarak seçiciliği artırma potansiyeli taşıırken (Trend 1.6.1), çoklu N ve O donör atomları sayesinde çeşitli metal iyonları için güçlü bir şelasyon merkezi oluşturmaktadır. Geliştirilen bu yeni iyonoforun bir PVC membran elektrot içinde test edilmesi, bu alandaki bilgi birikimine özgün bir katkı sunacak ve literatüre yeni, potansiyel olarak yüksek performanslı bir sensör materyali kazandıracaktır.

#### 2.1.4. Potansiyometrik sensörlerde iyonofor olarak schiff bazlarının kullanımına ilişkin son yıllardaki gelişmeler (2019-2024)

Schiff bazlarının potansiyometrik iyon seçici elektrotların (İSE) geliştirilmesindeki rolü, son beş yılda da artan bir ilgiyle devam etmiştir. Araştırmalar, özellikle ağır metal kirliliği, biyolojik sistemlerdeki iyon dengesi ve endüstriyel proses kontrolü gibi alanlardaki analitik ihtiyaçlara yanıt vermek üzere yoğunlaşmıştır. Bu dönemdeki çalışmalar, yeni Schiff bazı yapılarının sentezlenmesinin yanı sıra, elektrot performansını artırmak için nanomalzemelerin entegrasyonu ve bütünüyle katı hal tasarımların optimizasyonu gibi modern yaklaşımları da içermektedir. Son yıllardaki literatür incelendiğinde, Schiff bazı tabanlı İSE'lerdeki temel trendler şu şekilde özetlenebilir:

1. Ağır ve Geçiş Metali İyonlarına Yönelik Yüksek Seçicilik Arayışı: Çevresel toksisitesi yüksek olan cıva ( $Hg^{2+}$ ), kurşun ( $Pb^{2+}$ ), kadmiyum ( $Cd^{2+}$ ) ve krom ( $Cr^{3+}/Cr_2O_7^{2-}$ ) gibi iyonların tespiti, araştırmaların ana odak noktalarından biri olmaya devam etmiştir. Araştırmacılar, bu iyonlar için yüksek afinite ve seçicilik gösterecek "sert-yumuşak asit-baz") prensibine uygun ligandlar tasarlamışlardır. Özellikle kükürt (tiyofen, tiyazol gibi) ve azot donör atomlarını bir arada içeren Schiff bazları, cıva gibi yumuşak asit karakterli metal iyonları için etkili iyonoforlar olarak öne çıkmıştır. Örneğin, Kayan ve arkadaşları (2021), tiyazol ve piridin halkaları içeren yeni bir Schiff bazını iyonofor olarak kullanarak son derece seçici ve hassas bir Hg(II) sensörü geliştirmiştir. Benzer şekilde, Pb(II) iyonlarına yönelik sensörler de, bu iyonun biyolojik sistemlerdeki toksik etkileri nedeniyle yoğun ilgi görmüştür. Salisilaldehit türevlerinden sentezlenen ve Pb(II) iyonu için uygun bir "boşluk" oluşturan çok dişli Schiff bazları, başarılı sonuçlar vermiştir (Zare vd., 2020).

2. Biyolojik Öneme Sahip İyonların Tespiti: Tıbbi teşhis ve biyolojik süreçlerin izlenmesi amacıyla  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ve  $Al^{3+}$  gibi iyonlara duyarlı sensörlerin geliştirilmesi önemini korumaktadır.  $Fe^{3+}$ , vücuttaki birçok enzimatik reaksiyon için esansiyel olmasına rağmen fazlası oksidatif strese yol açar. Bu bağlamda, Hassan ve arkadaşları (2022), basit ve ucuz başlangıç maddelerinden sentezledikleri bir Schiff bazını kullanarak biyolojik sıvılarda Fe(III) tayini için uygun, geniş bir ölçüm aralığına sahip bir sensör rapor etmişlerdir.  $Al^{3+}$  iyonunun Alzheimer hastalığı ile ilişkilendirilmesi, bu iyonun hassas tayinine yönelik çalışmaları teşvik etmiştir. Genellikle florimetrik sensörlerde hedeflenen  $Al^{3+}$ , son yıllarda potansiyometrik sensörler için de bir hedef haline gelmiş ve triazin veya porfirin gibi büyük halkalı yapılarla

birleştirilen Schiff bazları bu alanda umut verici sonuçlar sunmuştur (Li vd., 2021).

3. Anyon Seçici Elektrotların Geliştirilmesi: Schiff bazları geleneksel olarak katyon kompleksleri ile tanınsa da, son yıllarda anyon tanımaya yönelik tasarımlar da dikkat çekmektedir. Üre, tiyüre veya amid gibi hidrojen bağı donör grupları içeren Schiff bazları, metal-organik çerçevelerle birleştirilerek veya protonlanarak pozitif bir merkez oluşturulmasıyla florür ( $F^-$ ), siyanür ( $CN^-$ ) veya asetat ( $CH_3COO^-$ ) gibi anyonlara karşı seçicilik gösterebilmektedir. Bu tür tasarımlar, anyon tanıma kimyasında yeni bir ufuk açmaktadır (Singh & Kumar, 2023).

4. Nanomalzeme Entegrasyonu ve Katı Hal Tasarımları: Potansiyometrik sensörlerin kararlılığını, hassasiyetini ve yanıt süresini iyileştirmek amacıyla nanomalzemelerin kullanımı standart bir uygulama haline gelmiştir. Özellikle bütünüyle katı haldeki elektrotlarda, iyonofor içeren PVC membranın altına yerleştirilen katı kontakt tabakasında grafen, karbon nanotüpler ve iletken polimerler yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu malzemeler, yüksek yüzey alanları sayesinde çift katman kapasitansını artırarak potansiyel kaymalarını (drift) en aza indirir. Bazı çalışmalarda ise, iyonofor olarak kullanılan Schiff bazı, doğrudan karbon bazlı nanomateryallerin yüzeyine kovalent olarak bağlanarak veya kompozit bir yapı içinde karıştırılarak daha entegre ve sağlam sensör platformları oluşturulmuştur. Örneğin, Hosseini ve arkadaşları (2023), geliştirdikleri bir Schiff bazını grafen oksit ile birleştirerek hazırladıkları kompozit membran ile hem mekanik olarak daha dayanıklı hem de daha düşük bir algılama limitine sahip bir Cu(II) sensörü elde etmişlerdir. Bu hibrit yaklaşımlar, sensörlerin ömrünü uzatmakta ve onları daha zorlu saha koşullarında kullanıma uygun hale getirmektedir.

5. Hesaplamalı Kimya ile Desteklenen Tasarımlar: İyonofor-iyon etkileşimlerinin daha iyi anlaşılması ve daha seçici ligandların rasyonel bir şekilde tasarlanması için Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) gibi hesaplamalı yöntemlerin kullanımı yaygınlaşmıştır. Araştırmacılar, potansiyel Schiff bazı adaylarının farklı metal iyonları ile oluşturduğu komplekslerin bağlanma enerjilerini, geometrilerini ve elektronik yapılarını teorik olarak hesaplayarak en umut verici ligandı sentez öncesinde belirleyebilmektedir. Bu yaklaşım, deneme-yanılma yöntemine dayalı sentez süreçlerini azaltarak zaman ve kaynak tasarrufu sağlar (Ansari vd., 2022).

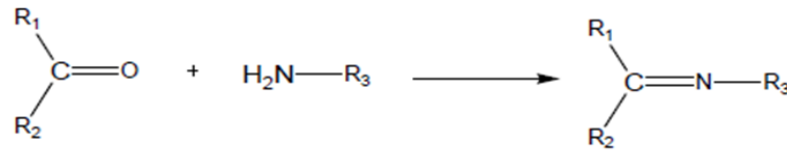
Sonuç olarak, son beş yıllık dönem, Schiff bazı kimyasının potansiyometrik sensör alanındaki önemini pekiştirmiştir. Sadece yeni iyonoforlar sentezlemekle kalmayıp, aynı zamanda bu molekülleri nanoteknoloji ve katı hal elektroniği gibi modern teknolojilerle birleştirerek daha

kararlı, daha hassas ve daha pratik sensörler geliştirme yönünde güçlü bir eğilim gözlenmektedir.

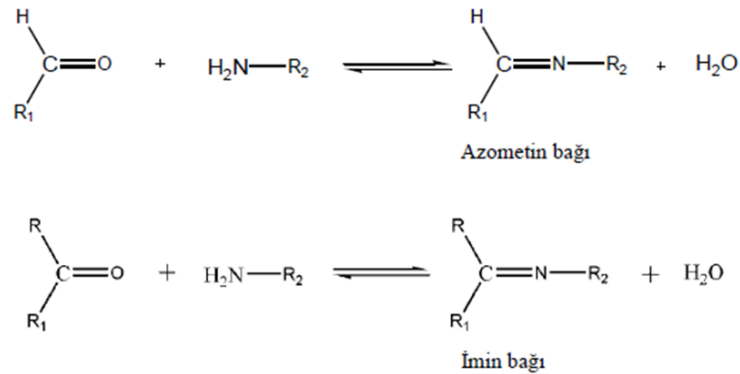
## 2.2. Kuramsal Temeller

### 2.2.1. Schiff bazları tanım, özellik ve uygulama alanları

İlk olarak Hugo Schiff tarafından tanımlanan Schiff bazları, yapılarında karakteristik imin veya azometin ( $-C=N-$ ) fonksiyonel grubunu barındıran organik bileşiklerdir (Cimerman vd., 2000; Dhar ve Taploo, 1982). Bu bileşikler, bir primer aminin bir aldehit veya keton ile girdiği nükleofilik katılma tepkimesi sonucu suyun ayrılmasıyla (kondenzasyon) oluşur. Oluşan  $-C=N-$  bağı, başlangıç maddesi bir aldehit ise aldimin, bir keton ise ketimin olarak isimlendirilir (Karaca, 2018).



Şekil 1. Schiff bazının genel oluşum reaksiyonu



Şekil 2. Schiff bazlarında azometin ve imin bağı oluşumu

Schiff bazlarının en belirgin özelliklerinden biri, imin azotuna bağlı bir hidrojen atomu içermemeleri sayesinde sahip oldukları yüksek kararlılıktır. Bu kararlılık ve sentezlerinin görece kolay olması, onları organik kimyanın en çok kullanılan bileşik sınıflarından biri haline getirmiştir. Sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özellikler sayesinde analitik, biyolojik ve inorganik kimya gibi pek çok farklı disiplinde geniş uygulama alanları bulmuşlardır.

Kimyasal özelliklerinin başında, mükemmel ligand olma kapasiteleri gelir. Metal iyonlarıyla

koordine olabilen donör atomların (genellikle azot, oksijen, kükürt) sayısı sınırlı olmasına rağmen, Schiff bazları bu atomlardan birini, ikisini veya üçünü birden yapılarında barındıracak şekilde tasarlanabilir (Li ve Chang, 1990). Bu yapısal esneklik, onlara çok geniş bir ligand yelpazesi sunma ve dolayısıyla sayısız uygulama alanı yaratma imkânı tanır. Schiff bazlarının çeşitli alanlardaki kullanım alanları şu şekilde özetlenebilir:

**Analitik Kimya:** Metal iyonları ile seçici ve kararlı kompleksler oluşturma yetenekleri, onları karbonil bileşiklerinin tanınmasında ve metal derişimlerinin spektrofotometrik yöntemlerle belirlenmesinde değerli reaktifler haline getirir. Genellikle iki veya üç dişli ligand gibi davranarak özellikle geçiş metalleriyle çok kararlı kompleksler oluştururlar (Bukhari vd., 2005; Erturan, vd., 1997; Kılınç, 2017).

**Endüstriyel Uygulamalar: Korozyon İnhibisyonu:** Yapılarındaki C=N grubu sayesinde bakır, çelik ve alüminyum gibi metallerin yüzeyine tutunarak korozyonu önleyici bir tabaka oluştururlar (Shokry vd., 1998; Lashgari vd., 2010).

**Boya ve Pigment Sanayii:** Schiff bazlarının kendileri genellikle renksizken, metal kompleksleri canlı renklere sahip olabilir. Bu özellikleri sayesinde boyar madde ve pigment üretiminde kullanılırlar (Papic vd., 1994).

**Polimer Kimyası:** PVC ve polisiloksan gibi polimerlerin termal ve ışık kararlılığını artırmak için stabilizatör olarak kullanılırlar (Dhar ve Taploo, 1982).

**İleri Malzemeler ve Teknoloji: Sıvı Kristaller:** Bazı metal komplekslerinin sıvı kristal özelliği göstermesi, dijital ekran teknolojisinde kullanılmalarına olanak tanır (Ozturk, 1998).

**Fotokromizm:** Işık etkisiyle renk değiştirebilme (fotokromik) özellikleri, radyasyon şiddetinin ölçülmesi ve kontrolünde uygulama alanı bulur (Altiner, 2015).

**Membran Teknolojisi:** Polimerik membranlarda iyon taşıyıcı olarak görev yapabildiklerine dair çalışmalar mevcuttur (Gupta, 2009).

**Biyomedikal ve Farmakolojik Alanlar: Antikanser Aktivite:** Özellikle Pt, kalay, halo ve nitro türevlerini içeren Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivite gösterdiği ve kemoterapi

ilaçlarının geliştirilmesinde umut vaat ettiği belirtilmiştir (Mutterties vd., 1979; Parekh vd., 2017; Salman, vd., 1991).

**Antimikrobiyal Etki:** Amino asitlerden türetilen Schiff bazları ve bunların metal kompleksleri, antibakteriyel, antifungal ve antiviral etkilere sahip olabilir (Sharma ve Dubey, 2002; Jianhua vd., 2003).

**Antioksidan Özellik:** Sterik olarak engellenmiş salisilaldimin türevleri, güçlü antioksidanlar olup yağların oksidasyonunu önlemek için kullanılır (Taş vd., 2005).

**Tarım:** Bitki büyüme hormonları üzerinde düzenleyici etkilere sahip oldukları ve fungusit ve insektisit yapılarında kullanıldıkları rapor edilmiştir (Bing-Xi vd., 2000; Ozturk, 1998).

**Kataliz ve Sentez:** Enzimatik reaksiyonlarda ve çeşitli katalitik süreçlerde görev alırlar. Ayrıca kozmetik, parfüm ve ilaç endüstrilerinde ara ürün veya başlangıç maddesi olarak kullanılırlar (Kalıyappan ve Kannan, 2000; Patai, 1970).

**Sensör Teknolojisi:** Schiff bazlarının en önemli modern uygulama alanlarından biri sensörlerdir. Çok dişli ligand olarak tasarlanabilmeleri ve geçiş metalleriyle kararlı kompleksler oluşturmaları, onları iyon seçici elektrot membranlarında iyonofor (iyon taşıyıcı) olarak ideal kılar. Literatürde  $Ag^+$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ve çeşitli lantanit iyonları gibi birçok farklı metale karşı seçici potansiyometrik sensörler geliştirildiği bildirilmiştir (Ueda vd., 2004; Moghimi, 2011; Jain vd., 2008)

### **2.2.2. Kimyasal sensörler ve potansiyometriye genel bir bakış**

Günlük yaşamdan sanayiye, bilimsel araştırmalardan teknolojik uygulamalara kadar pek çok alanda, bilgilerin güvenilir ve doğru bir biçimde elde edilmesi ve ölçülmesi büyük önem taşır. Bu süreçlerde bilgi toplamak amacıyla sıklıkla kimyasal sensörlerden yararlanılır. Kimyasal sensörler, kimyasal bileşenler hakkında (örneğin bileşim, iyon ya da element varlığı, konsantrasyon, kimyasal aktivite gibi) edinilen bilgileri analitik açıdan değerlendirilebilir sinyallere dönüştüren sistemlerdir.

Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC), kimyasal sensörleri; aynı ortamda yer alan bir tanıma bileşeni ile bir transdüserden oluşan, spesifik ve kantitatif (ya da yarı

kantitatif) bilgi sağlayabilen, entegre ve bağımsız çalışan aygıtlar olarak tanımlamaktadır (Thevenot vd., 1999).

Kimyasal sensörlerin yapısı temelde iki ana bölümden oluşur:

1. Reseptör bileşen: Kimyasal tanıma işlevini gerçekleştirerek, hedef kimyasal bilgiyi ölçülebilir bir enerji türüne dönüştürür.
2. Transdüser (dönüştürücü) bileşen: Bu enerjiyi, analiz açısından kullanılabilir bir elektriksel ya da fiziksel sinyale çevirir.

Transdüserin çalışmasına göre kimyasal sensörler çeşitli alt sınıflara ayrılır. Bunlar arasında optik, elektriksel, elektrokimyasal, kütleyle duyarlı, manyetik ve termal esaslara dayalı cihazlar yer almaktadır (Antonisse & Reinhoudt, 1998).

Bu sınıflandırmalar içinde, elektrokimyasal sensörler en köklü ve yaygın kullanılan grubu temsil eder. Bu tür sensörler, analit ile sensör arasındaki etkileşim sonucu oluşan elektriksel değişkenleri ölçerek, analiz edilen madde hakkında bilgi sağlar. Ölçülen elektriksel özelliğe göre elektrokimyasal sensörler üçe ayrılır:

- Amperometrik sensörler: Akım ölçümüne dayanır.
- İletkenlik sensörleri: Çözeltinin elektrik iletkenliğini ölçer.
- Potansiyometrik sensörler: Elektrotlar arasındaki potansiyel farkı ölçer (Hulanicki vd., 1991).

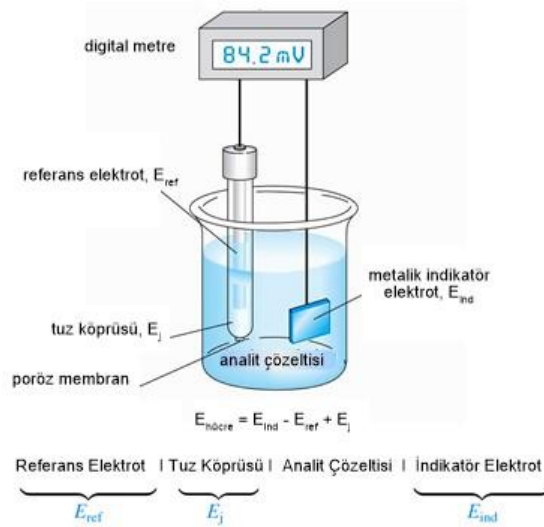
Potansiyometri, elektrokimyasal analiz yöntemleri içinde önemli bir yere sahiptir. Bu yöntemde, sabit potansiyele sahip bir referans elektrot ile analite duyarlı bir gösterge (indikatör) elektrot, ölçüm cihazı aracılığıyla birbirine bağlanır. Ölçüm sırasında sistemde akım ya hiç geçmez ya da ihmal edilebilecek kadar küçük bir akım bulunur. Bu koşullarda, iki elektrot arasında oluşan potansiyel farkı ölçülerek, çözeltideki iyonların derişimi ya da diğer kimyasal özellikleri hakkında bilgi elde edilir.

### **2.2.2.1. Potansiyometri ve uygulama prensibi**

Potansiyometri, 1930'lu yıllardan bu yana yaygın olarak kullanılan ve elektrokimyasal analiz yöntemleri arasında teknik açıdan en basit olanlardan biridir. Ancak bu basit yapısı, yöntemin sınırlı alanlarda kullanılabildiği anlamına gelmemektedir; aksine çok çeşitli uygulama sahalarına sahiptir.

Bu yöntemde, gösterge (indikatör) elektrot ile sabit potansiyele sahip referans elektrot arasında oluşan potansiyel farkı ölçülür. Bu ölçüm sırasında sistemdeki elektriksel akım ihmal edilebilecek kadar düşük bir seviyede, neredeyse sıfır düzeyinde tutulur (Arno, 2012). Ölçülen potansiyel değeri, çözeltide bulunan iyonların aktivitesine doğrudan bağlıdır ve bu sayede analitik bilgi elde edilir.

Tipik bir potansiyometrik sistem; bir gösterge elektrot, bir referans elektrot ve bu elektrotlar arasındaki elektromotor kuvveti (EMK) ölçmek için kullanılan bir voltmetreden oluşur. Şekil 3'te bu ölçüm sisteminin genel yapısı sunulmuştur. Akımın pikoamper mertebesinde kalmasını sağlamak amacıyla, devrede yüksek giriş empedansına sahip voltmetreler tercih edilir. Bu düzenek, bir tür galvanik elektrokimyasal hücre gibi işlev görür ve iyon aktivitelerinin potansiyel farkları üzerinden belirlenmesine olanak sağlar.



Şekil 3. Potansiyometri

İyon-seçici elektrotlar, potansiyometrik ölçüm sistemlerinin önemli bir bileşeni olan indikatör elektrot grubunda yer alır. Bu elektrotlar, karmaşık iyon karışımlarında yalnızca belirli bir iyonun potansiyometrik olarak seçici biçimde ölçülmesine olanak tanıyan elektrokimyasal sensörlerdir (Morf, 1981). Günümüzde çok çeşitli yapı ve özelliklere sahip iyon-seçici elektrotlar geliştirilmiş olmasına rağmen, bu elektrotların tümü aynı temel potansiyometrik prensiplere göre çalışır.

Bu ortak çalışma prensibi çerçevesinde, indikatör ve referans elektrotlar arasında oluşan

elektriksel potansiyelin nasıl meydana geldiği açıklanabilir. Elektrot ve çözeltilinin temas ettiği yüzeyde oluşan bu potansiyelin kaynağını açıklamak için çeşitli teorik modeller geliştirilmiştir. Ancak bu metin kapsamında, yaygın olarak kabul gören klasik yaklaşım olan faz sınırı potansiyeli modeli ele alınacaktır (Bakker vd., 2004).

Bu modele göre, ölçülen toplam potansiyelin büyük bir kısmı, sistemdeki iyon aktivitelerine—özellikle de numune çözeltilisindeki iyonlara—bağlı olarak oluşur. Yani potansiyel farkının oluşumuna esas katkı, elektrot yüzeyi ile çözeltili arasındaki iyonik etkileşimlerden kaynaklanmaktadır.

Buna göre, EMF ifadesi aşağıdakilerle sadeleştirilebilir

$$EMF = E_M + E_j + E_S$$

Bu denklemde:

- $E_M$ , membran (zar) potansiyelini,
- $E_j$ , referans elektrodun sıvı temas noktasındaki potansiyelini,
- $E_S$  ise numuneden kaynaklanmayan sabit potansiyellerin toplam etkisini temsil eder.

Sıvı temas potansiyeli ( $E_j$ ), referans elektrot ile numune çözeltilisi arasında iyon alışverişine bağlı olarak oluşur. Bu durum, farklı iyon derişimlerine sahip iki çözeltilinin temas etmesiyle, iyonların difüzyona uğrama eğiliminden kaynaklanır. Yüksek konsantrasyona sahip çözeltideki katyon ve anyonlar, dengeyi sağlamak amacıyla daha düşük konsantrasyonlu çözeltiye doğru hareket etme eğilimindedir.

Çözeltilerin doğrudan karışmasını önlemek amacıyla, referans elektrodun iç çözeltilisi ile örnek çözeltilisi arasına genellikle küçük gözenekli bir diyafram yerleştirilir. Bu diyafram; seramik ya da cam gibi tüm iyon türlerine geçirgen, ancak kontrollü geçişe izin veren malzemelerden yapılır. Fakat farklı iyon türlerinin farklı hareket kabiliyetine (mobiliteye) sahip olması, diyaframda iyonik yük ayrımı oluşmasına neden olur ve bu da potansiyel farkına yol açar.

Bu tür yük ayrımını en aza indirmek ve sıvı temas noktasının potansiyele etkisini sınırlamak için, benzer mobiliteye sahip iyonları içeren yoğun KCl çözeltilisi gibi elektrolitler kullanılır.

Böylece  $E_j$  değeri sabit kalır ve hücre potansiyelinin hesaplamasında değişiklik yaratmaz. Bu tür sabitleme aynı zamanda bir tuz köprüsü kullanılarak da gerçekleştirilebilir.

Diğer taraftan, membran potansiyeli ( $E_M$ ), membran yapısındaki iyon alışverişi ve yüzey etkileşimlerine bağlı olarak oluşur ve bu potansiyel genellikle üç ana bileşenin toplamı olarak değerlendirilir. Bu bileşenler, membran içinde ve ara yüzeylerde gerçekleşen elektrostatik denge süreçlerine bağlıdır.

$$E_M = E_{SP(iç)} + E_D + E_{SP(dış)}$$

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)  $E_{SP(iç)}$  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;  $E_M = E_{SP(dış)}$  şeklinde basitleştirilir.
- iii) Örnek | membran arayüzeyinde bir elektrokimyasal denge vardır.

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

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

Burada;  $\phi$  elektriksel potansiyel,  $z_i$  i türünün yükü,  $\mu_i^{(i)}$  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 doğrudan ilişkili hale gelir (Buhlmann vd., 1995; Bakker and Pretsch, 1995).

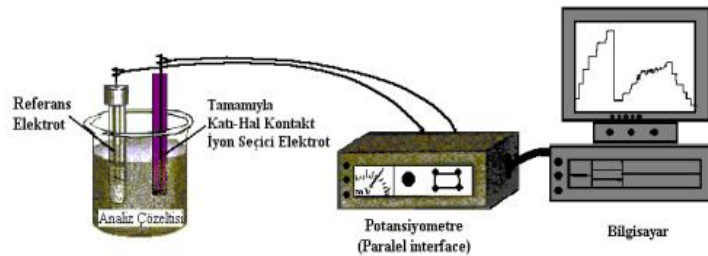
$$E = E^{\circ} \mp \frac{59,16}{z_i} \ln a_{i (su)}$$

Potansiyometrik sensörler, sahip oldukları çok yönlülük ve kullanım kolaylığı sayesinde geniş bir uygulama alanına sahiptir. En önemli avantajlarından biri, diğer analitik yöntemlere kıyasla daha basit yapılı ve düşük maliyetli cihazlarla çalışabilmeleridir. Bu durum, özellikle izleme ve takip amaçlı kullanılan sistemlerde önemli bir tercih sebebi oluşturur. Bu nedenle potansiyometrik ölçümler, hem kontrol laboratuvarlarında hem de araştırma birimlerinde sıklıkla kullanılan, güvenilir ve ekonomik analiz yöntemleri arasında yer alır.

#### 2.2.2.2. Potansiyometrik sistemlerin ölçüm bileşenleri

Potansiyometrik ölçüm sistemleri, temel olarak bir referans (karşılaştırma) elektrodu, bir indikatör (çalışma) elektrodu, bu elektrotların daldırıldığı analit çözeltisi ve ölçüm cihazı olan potansiyometreden oluşur.

Analiz sırasında, çalışma elektrodu analit çözeltisine yerleştirilir. Çözeltideki hedef iyonların aktivitesine bağlı olarak bu elektrot ile sabit potansiyele sahip referans elektrot arasında bir potansiyel farkı oluşur. Potansiyometre cihazı aracılığıyla bu potansiyel farkı ölçülerek kayıt altına alınır ve iyonların derişimi hakkında bilgi elde edilir.



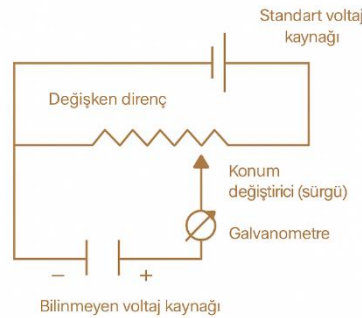
Şekil 4. Potansiyometrik ölçüm sistemleri bileşenleri

### 2.2.3. Potansiyometre ve çalışma prensibi

Potansiyometre, elektrik devrelerinde akıma karşı gösterilen direnç olarak tanımlanabilir. Sisteme dış ortamdan etki eden değişimlere karşı direnç değeri değişebilen bu cihazlar, ölçüm ve kontrol uygulamalarında yaygın olarak kullanılır. Eğer yüksek akımlarla çalışan sistemlerde kullanılıyorsa, bu tür potansiyometreler "reosta" yani ayarlanabilir direnç olarak adlandırılır.

Potansiyometrik ölçüm sistemlerinde amaç, devreden geçen akımı son derece düşük bir seviyede tutarak referans (karşılaştırma) elektrot ile çalışma (indikatör) elektrot arasında oluşan potansiyel farkını doğru şekilde ölçmektir. Bu potansiyel fark, elektrotların temas ettiği çözültide bulunan iyonların aktivitesine bağlı olarak değişir. Bu nedenle, yüksek giriş direncine sahip voltmetreler kullanılarak devrede akım neredeyse sıfıra yakın seviyede tutulur ve iyonların neden olduğu potansiyel farkı güvenilir şekilde okunur.

Potansiyometrenin temel çalışma prensibi Şekil 5'te şematik olarak gösterilmiştir. Bu sistemde ayarlanabilir direnç yardımıyla, bilinen bir referans gerilimin belirli bir bölümü, ölçülmek istenen bilinmeyen voltajla karşılaştırılır. İki voltaj değeri birbirine eşit olduğunda, galvanometre üzerinden hiçbir akım geçmez. Bu noktada, bilinmeyen gerilim değeri, direnç ayarına karşılık gelen konumdan belirlenebilir (Yolcu, 2001).



Şekil 5. Potansiyometrenin çalışma prensibinin şematik gösterimi

#### 2.2.3.1. Referans elektrotlar

Tersinir yapıya sahip olan ve Nernst denkleminin uygun davranış sergileyen yarı hücrelerden, dış ortamdan gelen fiziksel etkiler (örneğin sıcaklık ve akım) ya da test çözültisindeki derişim

değişikliklerine rağmen teorik olarak sabit potansiyel gösterdiği kabul edilen elektrotlar, referans elektrot olarak adlandırılır. Uygulamada bu potansiyel, çok küçük sapmalar gösterebilir ancak bu sapmalar genellikle ihmal edilebilir düzeydedir.

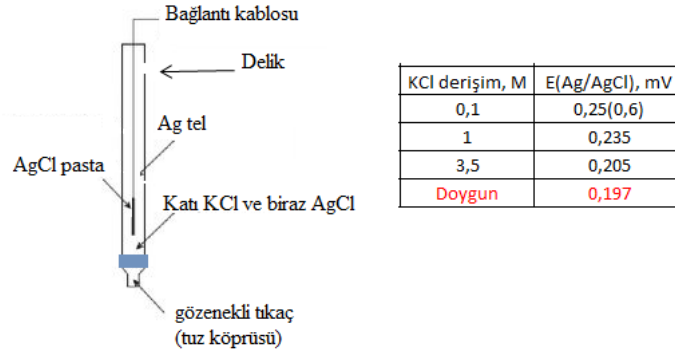
Potansiyometrik ölçümlerde sıkça kullanılan referans elektrot türleri arasında Gümüş/Gümüş klorür (Ag/AgCl) elektrot ile Cıva/Cıva(I) klorür (Kalomel) elektrot örnek olarak verilebilir.

#### Gümüş/gümüş klorür referans elektrot (Ag/AgCl):

Gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl) referans elektrodu, basit yapısı, düşük maliyeti, kimyasal olarak kararlı olması ve toksik olmaması nedeniyle laboratuvar uygulamalarında yaygın şekilde tercih edilen referans elektrot türlerinden biridir.

Bu elektrot, genellikle bir gümüş telin önce elektroliz yoluyla gümüş klorür ile kaplanmasıyla hazırlanır ve ardından doymuş ya da yaklaşık 3,5 M derişiminde potasyum klorür (KCl) çözeltisine daldırılır. Elektrotun bulunduğu sistem, sıvı-sıvı arayüzeyinde iyon geçişini sağlamak üzere ucunda gözenekli bir cam frit (filtre) bulunan bir cam tüp içerir. Bu gözenekli yapı, iç elektrolit ile dış ortam arasında iyon alışverişini mümkün kılar.

Ag/AgCl elektrodu, oldukça basit bir düzeneğe sahiptir ve tipik bir tasarımı laboratuvar sistemlerinde kolayca uygulanabilir. Elektrolit olarak genellikle potasyum klorür tercih edilir; çünkü bu çözeltide yer alan potasyum ( $K^+$ ) ve klorür ( $Cl^-$ ) iyonlarının benzer iyon hareketliliğine sahip olması, iç ve dış çözelti arasında düşük empedanslı bir iyon iletimi sağlar. Bu durum, referans elektrodun kararlılığını artırırken, sistemin kısa süreli tepkilerini de daha güvenilir hale getirir (Sophocleousa, 2017).



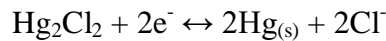
Şekil 6. Gümüş/Gümüş klorür referans elektrot

Ag/AgCl elektrotlar, 60 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kullanılabilir. Bu özellik kalomel elektrotlara göre önemli bir avantajdır. Ayrıca, civa(I) iyonları gümüş iyonlarına kıyasla daha az numune ile reaksiyona girmektedir. Bu tür reaksiyonlar elektrotla analit çözeltisi arasındaki bağlantının tıkanmasına sebep olabilir. Gümüş/gümüş klorür referans elektrodun bu özellikleri, kalomel elektroda göre olan üstünlüğünü göstermektedir (Skoog vd., 1998).



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

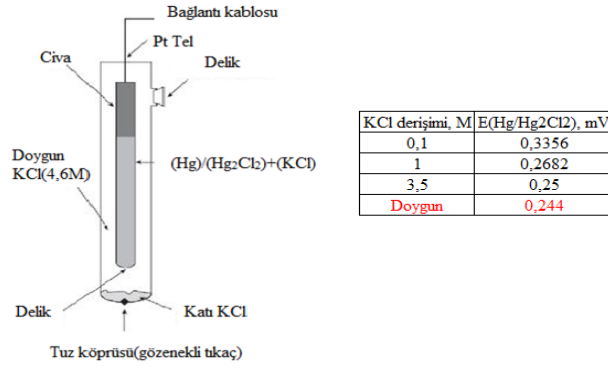
25°C sıcaklıkta cıva (Hg)/kalomelin (Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) potasyum klorür (KCl) çözeltisi içerisinde dengede iken, standart hidrojen elektrotun potansiyeline karşılık 0,244mV potansiyel değerine sahip, yarı hücrelere kalomel elektrot denir. Yarı hücrede, denge halinde bulunan cıva(Hg) ve kalomelin (Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) potasyum klorür çözeltisi içerisinde;



reaksiyonu gerçekleşir. Kalomel elektrot potansiyeli reaksiyonu dikkate alındığında Cl<sup>-</sup> iyonu derişimi ile ilişkilidir.

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log[\text{Cl}^-]^2$$

Kalomel elektrotlar içerisinde gerçekleşen tersinir reaksiyon neticesinde, klor derişimi değişimi gerçekleşmediği için Nernst Denklemine göre potansiyel değeri sabit kalması sağlanır.



Şekil 7. Kalomel referans elektrot

### 2.2.3.2. İyon-seçici elektrotlar

İyon seçici elektrotlar (ISE), bir çözeltildeki belirli iyonların varlığını, diğer iyonların etkisi altında bile potansiyometrik yöntemle belirleyebilen elektrokimyasal sensörlerdir (Morf, 1981). Bu elektrotlar, iyonlara özgü seçici bir membran ile bu membrana bağlı iç referans elektrottan oluşan galvanik yarı hücre yapısına sahiptir. Numune ile elektriksel temas, iç dolgu çözeltilisi aracılığıyla (sıvı-kontakt elektrotlar) ya da doğrudan katı bir temas yoluyla (katı-kontakt elektrotlar) sağlanabilir.

İyon seçici elektrotlar, gösterge elektrot olarak görev yaparken, çözeltildeki hedef iyonun (analit) serbest iyon aktivitesindeki değişimlere karşı hızlı, kararlı ve seçici bir yanıt üretmelidir. Bu elektrot, sabit potansiyele sahip olan ve sıfır akım koşullarında çalışan bir harici referans elektrot ile birlikte kullanılır. Referans elektrotun ideal özelliği, örnek çözeltilinin bileşiminden bağımsız bir şekilde sabit potansiyel sağlamasıdır. Bu sayede sistemde ölçülen toplam elektromotor kuvvet (EMF), iyon seçici elektrotun potansiyelindeki değişimi yansıtır ve doğrudan iyon aktivitesindeki değişimlere bağlı olur (Bakker vd., 1997; Janata, 2009).

Bu noktaya kadar, iyon seçici bir elektrodun sadece hedef iyonla (ana iyon) etkileşim içinde olduğu varsayılmıştır. Ancak uygulamada bu durum genellikle ideal şekilde gerçekleşmez. Gerçekte, hiçbir İSE yalnızca ana iyonu algılamaz; bunun yerine, girişim yapıcı diğer iyonların varlığında hedef iyonu belirli bir düzeyde tercih edecek şekilde seçicilik gösterir. Bu nedenle, bir membranın seçiciliği, farklı iyonlar arasında ne ölçüde ayırım yapabildiğini ifade eder (Morf, 1981).

İyon seçici elektrotlardaki membran, cihazın en kritik bileşenlerinden biridir. Membran bileşimi; elektrotun yanıt kararlılığı, seçicilik düzeyi ve tayin sınırı gibi önemli performans kriterlerini doğrudan etkiler. Membranın seçici davranışı, hem yapıldığı materyale hem de iyonların lipofilik (yağda çözünebilir) özelliklerine bağlıdır. Bununla birlikte, iyonofor adı verilen ve hedef iyonla seçici etkileşim kuran taşıyıcı moleküller, İSE'nin seçiciliği üzerinde en belirleyici etkidir (Bakker vd., 1997).

### **2.3. İyon Seçici Elektrotların Performans Parametreleri**

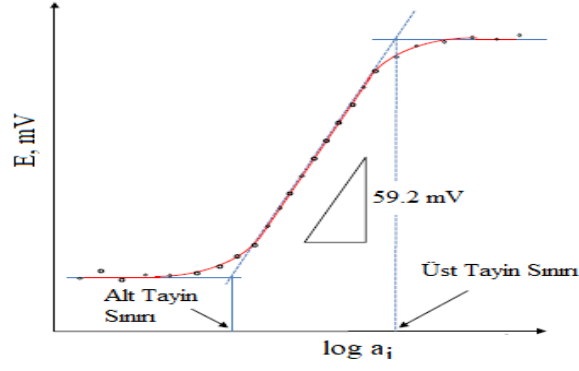
#### **2.3.1. Duyarlılık**

Bir iyon seçici elektrotun (İSE) duyarlılığı ile doğrusal yanıt verdiği konsantrasyon aralığı, analitin logaritmik aktivitesi veya konsantrasyonu ile sensörden elde edilen potansiyel sinyal arasındaki ilişki üzerinden belirlenebilir. Bu ilişki genellikle bir grafik yardımıyla değerlendirilir. İSE'lerin duyarlılığı, çoğunlukla Nernst denkleminde dayalı olarak elde edilen eğim değeriyle ifade edilir ve bu eğim, iyonun yüküne bağlı olarak teorik bir değere sahiptir.

#### **2.3.2. Tayin sınırı**

Tayin sınırı, analitik bir yöntemin güvenilir şekilde algılayabildiği en düşük madde konsantrasyonunu tanımlamak amacıyla kullanılan bir terimdir (Hariri, M., 2016). Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) tarafından yapılan tanıma göre, iyon seçici elektrotlarda tayin sınırı; kalibrasyon eğrisinde yer alan iki farklı doğrusal bölgenin kesim noktasına karşılık gelen iyon derişimi olarak ifade edilir (Bkz. Şekil 8).

Bu doğrusal bölümlerden ilki, elektrotun Nernst eşitliğine uygun olarak çalıştığı konsantrasyon aralığında elde edilen verilere dayanır. Diğeri ise, hedef iyonun ortamda çok düşük seviyede bulunduğu ve elektrotun anlamlı bir yanıt üretmediği alandan elde edilen potansiyel değerlerine göre çizilen doğrudur. Bu iki doğruyun kesiştiği nokta, iyon seçici elektrotun ölçüm yapabileceği en düşük iyon konsantrasyonunu, yani tayin sınırını gösterir (Buck & Lindner, 1994).



Şekil 8. İyon seçici elektrotun tayin sınırı

### 2.3.3. Doğrusal çalışma aralığı

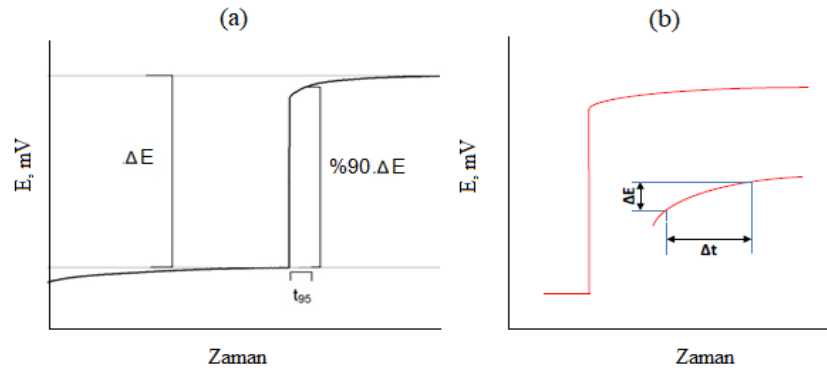
İyon seçici elektrotlarda (İSE) doğrusal çalışma aralığı, sensörün Nernst eşitliğine uygun yanıt verdiği iyon konsantrasyon aralığını ifade eder. Bu aralık, kalibrasyon eğrisinin oluşturulmasında kullanılır ve bu eğri; sensörden elde edilen potansiyel (EMF) değerleri ile bilinen konsantrasyonlardaki örnek çözeltiler kullanılarak çizilir. Elde edilen potansiyel yanıt, çözelti içerisindeki serbest iyonların konsantrasyonunun logaritmasıyla doğrusal bir ilişki gösterir (Mathew, S., 2012).

Doğrusal çalışma aralığının genişliği, bir İSE'nin potansiyometrik ölçüm kapasitesinin önemli bir göstergesidir. Bu aralık ne kadar genişse, elektrot o kadar fazla konsantrasyon değerinde güvenilir ve doğru ölçümler yapabilir. Bu da sensörün genel performansını ve kullanım alanlarını doğrudan etkiler.

### 2.3.4. Cevap zamanı

İlk IUPAC tanımına göre, pratik cevap süresi; indikatör ve referans elektrotların, analit içeren bir ortama daldırılmasından itibaren, sistemin potansiyelinin kararlı hâle ulaşmasına kadar geçen zaman olarak tanımlanmıştır (IUPAC, 1976). Daha sonra Irving ve arkadaşları (1978), bu süreyi elektrokimyasal hücrede oluşan potansiyel farkının %90'ının gerçekleşmesi için geçen süre ( $t_{90}$ ) olarak tanımlamıştır. Buck ve Lindner (1994) ise cevabı, iyon seçici bir elektrot ile referans elektrottan oluşan hücrenin, bir örnek çözeltisiyle temas ettirilmesinden sonra; potansiyel değişiminin zamana oranı olan ( $\Delta E/\Delta t$ ) eğimin belirli bir eşik değere ulaştığı ana kadar geçen süre olarak açıklamıştır. Bu eşik değer, ölçümün gerçekleştirildiği deneysel koşullara ve hedeflenen doğruluk düzeyine bağlı olarak farklılık gösterebilir. Genel olarak

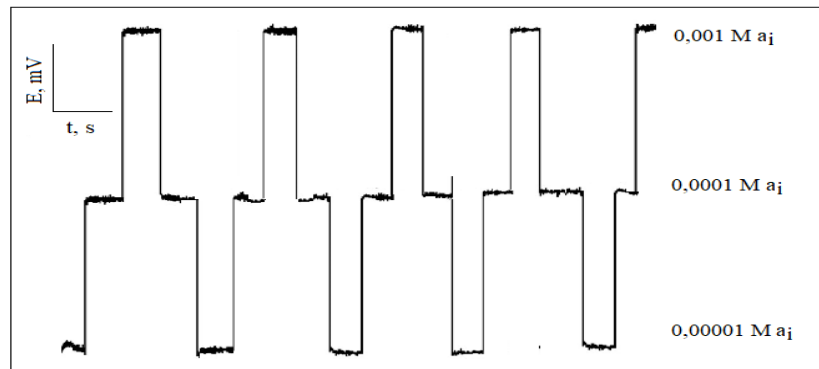
cevap süresi, çözeltideki hedef iyonun derişimine bağlıdır. Düşük analit konsantrasyonlarında sistemin potansiyele ulaşması daha uzun sürerken, daha yüksek derişimlerde bu süre önemli ölçüde kısalır.



Şekil 9. İyon seçici elektrotlarda cevap zamanı (a)  $t_{90}$  (b)  $\Delta E/\Delta t$  sınır değerine göre hesaplanan

### 2.3.5. Tekrarlanabilirlik

Tekrarlanabilirlik, aynı laboratuvar ortamında, aynı ölçüm cihazı kullanılarak ve kısa bir zaman aralığında gerçekleştirilen tekrar ölçümlerde, aynı numunenin aynı özelliğine ilişkin elde edilen sonuçların birbirine olan yakınlığını ifade eder. Bir iyon seçici elektrodun, belirli bir iyonun (i) farklı aktivitelere ( $a_i$ ) karşı verdiği yanıtların tutarlılığını değerlendirmek amacıyla yapılan tekrarlı ölçümler, bu parametrenin belirlenmesinde önemli rol oynar. Şekil 10'da, bir İSE'nin çeşitli iyon aktiviteleri altında sağladığı tekrarlanabilirliği gösteren örnek bir grafik sunulmaktadır.



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

### 2.3.6. Seçicilik

Potansiyometrik seçicilik katsayıları Katsayıları Nikolskii-Eisenman eşitliğinde ile ifade edilmektedir (Umezawa vd., 2000).

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

$a_A$  = Ölçülecek iyonun aktivitesi

$a_B$  = Girişim yapan iyonun aktivitesi

$z_A, z_B$  = Herbir türün yükü

$k_{A,B}^{pot}$  = Seçicilik katsayısı

Nikolskii-Eisenman denkleminde göre, iyon seçici elektrotlar yalnızca hedef iyonlara değil, aynı zamanda ortamda bulunan diğer girişimci iyonlara karşı da Nernst tipi bir potansiyel yanıt üretir. Bu denklem, potansiyometrik seçicilik katsayılarının belirlenmesinde kullanılan birçok deneysel yöntemin temelini oluşturur. Ancak, ana iyonla birlikte farklı yüklere sahip bozucu iyonların da önemli katkı sağladığı derişim aralıklarında, bu denklem tam olarak yeterli bir tanımlama sağlamayabilir (Çoldur, 2004). Böyle durumlarda, iyon karışımlarına ilişkin elektrot yanıtını daha doğru temsil edebilmek için daha kapsamlı matematiksel modellerin kullanılması gereklidir.

Seçicilik katsayılarının hesaplanmasında çeşitli yöntemler mevcuttur (Umezawa vd., 2000). Bu çalışmada ise sadece Ayrı Çözelti Yöntemi (Separate Solution Method) kullanıldığı için, ilgili hesaplamalar bu yöntem çerçevesinde ele alınacaktır.

Bu yöntemde, hedef iyon (A) ve girişim yapan iyon (B) için, iyon aktivitesi (log a) ile elde edilen potansiyel (E) değerleri arasındaki ilişki ayrı ayrı belirlenir. Ardından, aynı potansiyel değerine karşılık gelen aktivite düzeyleri dikkate alınarak, bu değerler uygun eşitlikte (örneğin Eşitlik 2.20) yerine yazılır ve böylece seçicilik katsayısı hesaplanır. Hesaplama sürecinde, EA = EB durumu temel alınır ve her iki iyonun aynı potansiyele karşılık gelen aktiviteleri karşılaştırılır.

$$k_{A,B}^{pot} = a_A / (a_B)^{z_A/z_B}$$

### 2.3.7. pH Çalışma aralığı

Test çözeltilerinin pH değeri, iyon seçici elektrotların (İSE) verdiği potansiyometrik yanıtlarda belirleyici bir faktördür. Bu nedenle, ölçüm yapılacak çözeltinin pH'ının mutlaka elektrotun önerilen pH çalışma aralığına uygun biçimde ayarlanması gerekmektedir. Çünkü pH'daki ufak değişiklikler bile elektrotun verdiği potansiyel yanıtı önemli ölçüde etkileyebilir ve bu durum ölçümlerde ciddi hatalara yol açabilir.

pH'da meydana gelen değişimler, çözeltide bulunan maddenin protonlanmış ve protonlanmamış formları arasında dönüşüme neden olabilir. Ayrıca, bazı iyonların çözeltide hidroksit kompleksleri oluşturması da pH değişikliklerinden etkilenebilir. Bu tür dönüşümler, elektrotun algıladığı iyon aktivitesini doğrudan etkileyerek potansiyel değerlerinde sapmalara neden olabilir.

Bir İSE'nin geniş bir pH aralığında kararlı çalışabilmesi, onun farklı kimyasal ortamlarda güvenle kullanılabilmesini sağlar ve uygulama alanlarını genişletir.

### 2.3.8. Karahlık

Elektrotların kararlılığına ilişkin bilgiler, sistemin kısa, orta ve uzun vadede verdiği elektromotor kuvvet (EMF) yanıtlarının izlenmesiyle belirlenebilir. Bu kararlılık, genellikle milivolt/saat (mV/saat) cinsinden zamanla ortaya çıkan potansiyel değişimi, yani kayma (drift) olarak ifade edilir. Kayma, sabit sıcaklıkta ve sabit bileşime sahip bir çözeltide bekletilen elektrot hücresinin EMF değerinde gözlenen yavaş ve yönlü bir değişimdir. Bu durum; sıcaklıktaki dalgalanmalar, elektrot membranından elektroaktif maddelerin çözeltide difüze olması ya da ortamda bulunan diğer iyonların yüzeye tutunması (sorpsiyon) gibi çeşitli fiziksel veya kimyasal nedenlerden kaynaklanabilir.

Bir elektrokimyasal sensörün doğru ve güvenilir ölçüm yapabilmesi için potansiyel yanıtında zamana bağlı olarak herhangi bir kayma yaşanmaması ideal kabul edilir. Özellikle kısa sürede oluşan sapmalar, elektrotun ölçüm kapasitesini ciddi şekilde düşürerek sensörün kullanılabilirliğini sınırlar (Malo, 2014).

### **2.3.9. Kullanım ömrü**

İyon seçici elektrotların uzun süre kararlı bir şekilde çalışabilmesi tercih edilen bir özelliktir. Bu nedenle, kullanım süresi boyunca potansiyometrik yanıtlarında anlamlı bir değişim olmaması beklenir. Ancak her elektrotun kullanım ömrü; sahip olduğu seçici membranın fiziksel dayanıklılığı, ne sıklıkla kullanıldığı ve hangi koşullarda saklandığı gibi çeşitli etkenlere bağlı olarak farklılık gösterir.

Ticari olarak üretilen bir iyon seçici elektrotun ömrü, genellikle ilk kullanımdan itibaren elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğim değerinin, başlangıç değerinin %70'ine düşmesiyle tanımlanan süre olarak kabul edilir (Ertürün, 2006). Elektrotun kullanım ömrü, aynı zamanda doğrusal yanıt verdiği konsantrasyon aralığındaki değişim ve duyarlılığındaki azalma ile de ilişkilidir.

Özellikle PVC bazlı membran kullanılan elektrotlarda, zamanla membrandaki bileşenlerin çözelti ortamına geçmesi, ömrü kısaltan en önemli faktörlerden biridir (Boz, 2015). Bu nedenle, membran kararlılığı elektrotun uzun ömürlü kullanımı açısından kritik öneme sahiptir.

## **2.4. İyon Seçici Elektrotların Sınıflandırılması**

İSE'ler, seçicilikten sorumlu olan membranlarının yapısına göre üç ana grupta sınıflandırılır.

### **2.4.1. Cam membranlı elektrotlar**

En bilinen örneği pH elektrodudur. İnce bir cam membranın yüzeyindeki iyon değişimi prensibine göre çalışır. Camın bileşimi değiştirilerek  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  gibi diğer tek değerli katyonlara seçici hale getirilebilirler.

### **2.4.2. Kristal membranlı (Katı Hal) elektrotlar**

Suda çözünmeyen tek veya polikristal yapıdaki inorganik tuzları membran olarak kullanırlar. Florür ( $\text{LaF}_3$ ) ve klorür ( $\text{AgCl/Ag}_2\text{S}$ ) elektrotları bu gruba örnektir. Kristal kafesindeki iyonlarla çözültideki analit iyonları arasındaki dengeye göre çalışırlar.

### 2.4.3. Polimer membranlı elektrotlar

En çeşitli ve yaygın İSE grubudur. Bu elektrotların membranı tipik olarak şu bileşenlerden oluşur:

Polimer Matris (genellikle PVC): Membrana mekanik destek ve dayanıklılık sağlar.

Plastikleştirici: Membrana esneklik kazandırır ve diğer bileşenler için çözücü ortamı oluşturur.

İyonofor (İyon Taşıyıcı): Elektrodun "kalbi"dir ve seçicilikten sorumludur. Hedef iyonla özgü olarak bağlanıp onu sulu fazdan organik membran fazına taşıyan moleküldür. Schiff bazları, bu amaçla kullanılan en etkili iyonofor sınıflarından biridir.

İyonik Katkı Maddesi: Membran direncini düşürmek ve Nernstian yanıtı iyileştirmek için eklenebilir. Bu tez çalışmasında geliştirilen sensör, polimer membranlı elektrotlar sınıfına girmektedir. Membran yapısında iyonofor olarak, melamin ve 2,4-dihidroksibenzaldehitten sentezlenen yeni bir Schiff bazı kullanılmıştır. Bu araştırmanın temel amacı, Schiff bazlarının ayarlanabilir kimyasal yapılarından yararlanarak belirli bir hedef iyonla yönelik yüksek seçicilik ve duyarlılığa sahip yeni bir potansiyometrik sensör geliştirmektir.

### 3. YÖNTEM

#### 3.1. Kullanılan Kimyasallar

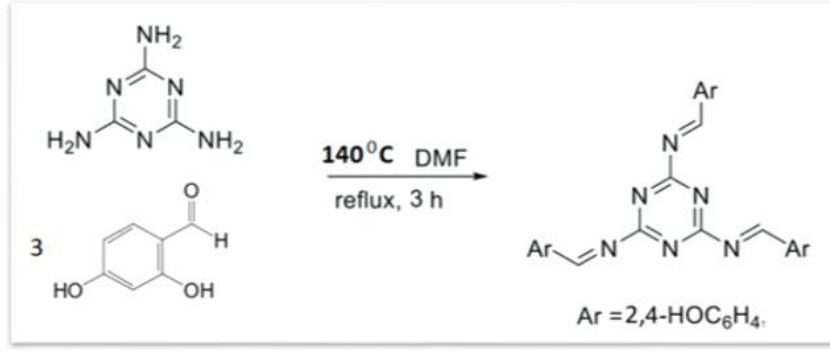
Çinko asetat, bakır(II)asetat, nikel asetat ve kobalt asetat, grafit tozu, poli(vinilklorür) (PVC), plastikleştirici (ortonitrofeniloktil eter (o-NPOE), bis-2-etilhekzilsebakat (BEHS)), iyonik katkı maddesi potasyum tetrakis(4-klorofenil)borat (KTpClPB), tetrahidrofuran(THF), melamin, 2,4-dihidroksibenzaldehit, N, N-dimetilformamit ve susuz toluen sigma Aldrich (Almanya) firmasından temin edilmiştir. Katı-kontakların hazırlanmasında kullanılan epoksi (TP3100) Denlaks (Türkiye), sertleştirici (Desmodur RFE) Bayer (Almanya) firmasından temin edildi. Çalışmada kullanılan iyon çözeltilerinin hazırlanmasında herbir türün analitik saflıktaki nitrat veya sodyum tuzları kullanılmıştır. Çalışmanın tümünde su olarak 18,3 MΩ'luk deiyonize su kullanıldı.

#### 3.2. Kullanılan Cihazlar

Potansiyometrik testler, özel olarak tasarlanmış, bilgisayar kontrollü bir potansiyometrik ölçüm düzeneği vasıtasıyla yapılmıştır. Tüm potansiyel değerlerinin belirlenmesinde, referans elektrot olarak Gamry (Amerika Birleşik Devletleri) firmasının ürettiği doygun Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır. Çözeltilerin pH değerleri, Thermo Fisher Scientific (Amerika Birleşik Devletleri) Orion Star A215 model masa tipi pH/İletkenlik metre ile izlenmiştir. Çalışmalarda kullanılan deiyonize su, Human Corporation firmasının Zeener Power II (Kore) model su arıtma sistemi kullanılarak üretilmiştir.

#### 3.3. İyonofor Bileşiklerinin Sentezi

*Triazin Çekirdekli Schiff Bazının (TSHB) Sentezi:* 5 mmol melamin 80 mL DMF'de 140 °C'de çözüldükten sonra, üzerine 20 mL DMF'de çözülmüş 20 mmol 2,4-dihidroksibenzaldehit yavaş yavaş eklendi ve 3 saat boyunca reflux edildi (Şekil 11). Karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 200 mL toluenin içine yavaş yavaş eklendi. Oluşan çökelek filtrelendikten sonra 1:1 oranında metanol:toluen karışımıyla yıkandı ve 80 °C'de bir gece boyunca kurutuldu.



Şekil 11. Çalışmada sentezlenen triazin çekirdekli Schiff bazının sentez reaksiyonu

Triazin Çekirdekli Schiff Bazı Metal İyonu ( $M=Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ) komplekslerinin (TSHBM<sub>3</sub>) Sentezleri:

Metal komplekslerinin (TSHBM<sub>3</sub>) sentezinde Schiff bazı (TSHB)'nin 0,5 mmol'ünün (0,56 g) 20 mL etanoldeki çözeltisi, ilgili metalin asetat tuzunun (1,5 mmol) 20 mL metanoldeki çözeltisine damla damla eklendi ve 80 °C'de 3 saat karıştırıldı. Elde edilen ürün süzülüp, birkaç kez suyla yıkandı ve vakumda 50 °C'de kurutulduktan sonra etanolden yeniden kristallendirildi.

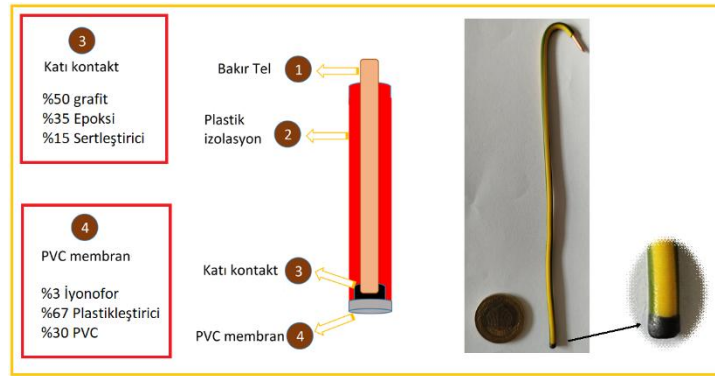
### 3.4. PVC Membran Elektrotların Hazırlanması

Bu çalışmada, yeni sentezlenen triazin çekirdekli Schiff bazı ve onun  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  ve  $Ni^{2+}$  metal iyon kompleksleri sentezlenmiş ve sentezlenen bu türler PVC membran iyon seçici elektrodun yapısında aktif bileşen (iyonofor) olarak kullanılarak potansiyometrik özellikleri araştırılmıştır. Elektrotların fabrikasyonları 4 temel aşamada gerçekleştirilmiştir.

- ✓ Katı Kontaktların Üretimi: Katı kontaktlar, ağırlıkça %50 grafit tozu, %35 epoksi reçinesi ve %15 sertleştirici içeren bir karışımın titizlikle uygun kıvam sağlayacak miktarda THF ile karıştırılarak maksimum homojenliğe ulaştırılmasıyla elde edilmiştir. Hazırlanan bu iletken karışım, bakır telin açık uçlarından birine daldırılmış ve ardından kaplanan uç, oda sıcaklığında 24 saat süreyle kurumaya bırakılarak katı kontak oluşumu sağlanmıştır.
- ✓ PVC Membranlarının Hazırlanması: Çalışmada kullanılan PVC membranları, toplam ağırlıklarının %30'u oranında yüksek molekül ağırlıklı PVC içermektedir. Membranların geri kalan bileşenleri, plastikleştirici (%67) ve iyonofor madde (%3)

dir. Membran kokteylleri, 100 mg toplam membran bileşenlerinin 1.5 mL tetrahidrofuranda (THF) çözülmesiyle hazırlanmıştır.

- ✓ PVC Membranlarının Katı Konağa Uygulanması: Üretilen katı kontakt yüzeyleri, hazırlanan PVC membran kokteyllerine 2 ila 3 kez daldırılarak ince bir film tabakasıyla kaplanmıştır. Kaplama işlemi sonrasında elektrotlar, laboratuvar ortamında en az 6 saat süreyle asılarak kurumaya bırakılmıştır.
- ✓ Elektrotların Şartlandırılması: Kurutulan elektrot membranları,  $\text{NaNO}_3$ 'ün ya da seçici olduğu türün  $10^{-3}$  M derişiminden oluşan 40 mL'lik bir çözeltide 3 saat süreyle bekletilerek (şartlandırılarak) ölçüm için hazır hale getirilmiştir. Elektrotlar kullanılmadığı zamanlarda, laboratuvar koşullarında kuru bir ortamda muhafaza edilmiştir. Herhangi bir ölçüm işlemine başlanmadan önce, elektrotlar şartlandırma çözeltisinde en az yarım saat süreyle ön şartlandırmaya tabi tutulmuştur.

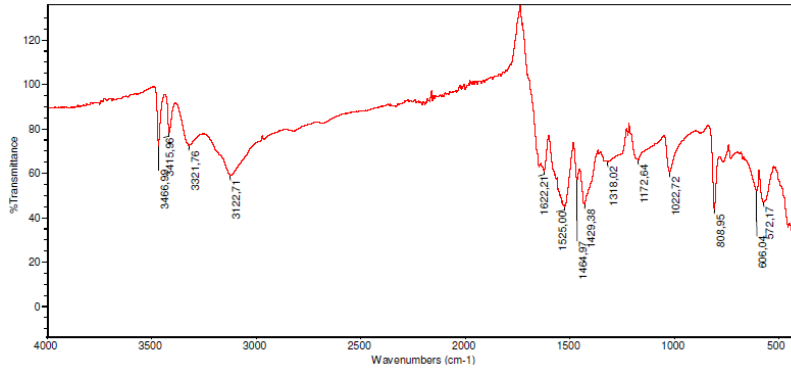


Şekil 12. Çeşitli PVC membran iyon seçici elektrotların hazırlanışı

## 4. BULGULAR

### 4.1. FT-IR Analizleri

FT-IR karakterizasyonu için başlangıç maddeleri ve sentez ürünlerinin FT-IR spektrumları kaydedildi ve karşılaştırmalı olarak yorumlandı. Şekil 13 de melamin başlangıç maddesinin spektrumu verilmiştir.

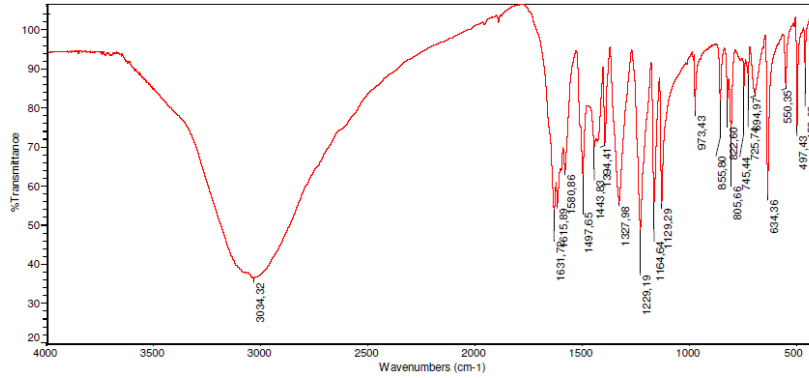


Şekil 13. Melaminin FT-IR spektrumu

3466, 3415, 3321  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki geniş ve güçlü bantlar, melamindeki birincil ve ikincil amin gruplarının ( $-\text{NH}_2$  ve  $>\text{NH}$ ) karakteristik N-H gerilme titreşimleridir. Birden fazla pik olması, asimetrik ve simetrik gerilmelerin sonucunda gözlemlenir ve hidrojen bağının varlığına da işaret edebilir. 3122  $\text{cm}^{-1}$  deki bant da N-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanır, genellikle daha güçlü hidrojen bağları veya farklı bir amin ortamı ile ilişkilendirilebilir. 1622  $\text{cm}^{-1}$  bölgesindeki güçlü bir bant, melaminin triazin halkasındaki C=N çift bağının gerilme titreşimine atfedilebilir. Ayrıca, amin grubunun N-H eğilme (makaslama) titreşimleri de bu bölgede katkıda bulunabilir. 1525  $\text{cm}^{-1}$  ve 1464  $\text{cm}^{-1}$  deki bantlar genellikle triazin halka yapısının karakteristik iskelet titreşimlerine ve C-N gerilme titreşimlerine aittir. 1429  $\text{cm}^{-1}$  daki bant da C-N gerilmesi veya amin N-H eğilmesi titreşimlerinin sonucudur. 1318  $\text{cm}^{-1}$  deki pik, genellikle C-N tek bağ gerilme titreşimlerine atfedilebilir. 1172  $\text{cm}^{-1}$  ve 1022  $\text{cm}^{-1}$  bölgelerindeki bantlar, C-N gerilmesi titreşimlerine ve triazin halkasının çeşitli deformasyon veya bükülme titreşimlerine aittir. 808  $\text{cm}^{-1}$  deki bant, genellikle triazin halkasındaki C-H dışı düzlem eğilme titreşimlerinden veya halka deformasyon modlarından kaynaklanır. Daha düşük dalga sayılarındaki 606, 572, 430  $\text{cm}^{-1}$  de gözlemlenen bantlar, melamin molekülünün daha karmaşık iskelet titreşimlerine, halka bükülmelerine ve C-N bükülme modlarına aittir.

Özetle melaminin IR spektrumu, azot açısından zengin triazin halkası yapısını ve amino (-NH<sub>2</sub>) gruplarının varlığını açıkça göstermektedir. Özellikle yüksek frekans bölgesindeki N-H gerilme bantları ve orta frekanslardaki C=N ve C-N gerilme bantları, melaminin tanımlanmasında önemli işaretlerdir.

Schiff bazının sentezinde kullanılan bir diğer başlangıç maddesi olan 2,4-dihidroksibenzaldehite ait olan FT-IR spektrumu ise Şekil 14'de görülmektedir.

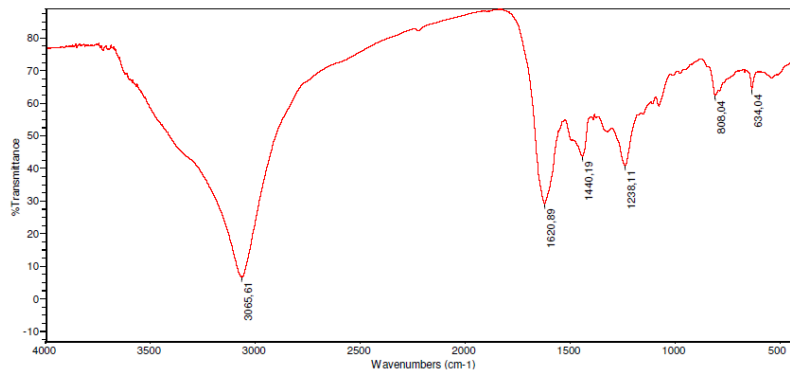


Şekil 14. 2,4-dihidroksi benzaldehite ait FT-IR spektrumu

3034 cm<sup>-1</sup> dalga sayısındaki geniş ve güçlü absorpsiyon, iki hidroksil (-OH) grubunun O-H gerilme titreşimleridir. Geniş bant, moleküller arası hidrojen bağının güçlü bir göstergesidir. 1631 cm<sup>-1</sup> deki bant aldehit grubunun karbonil (C=O) gerilme titreşimine ait çok güçlü ve keskin bir banttır. Normalde aldehit karbonilleri 1700-1725 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlenirken, bu değer daha düşük olması (1631 cm<sup>-1</sup>), iki önemli etkileşimden kaynaklanabilir. Bu etkileşimlerden biri aldehit grubunun aromatik halka ile konjugasyonunun C=O bağının çift bağ karakterini azaltması diğeri de özellikle orto konumdaki -OH grubu ile aldehit karbonili arasında güçlü bir intramoleküler hidrojen bağı etkileşimi olabilir. Bu bağ, C=O bağını zayıflatarak absorpsiyon frekansını belirgin şekilde düşürür. 1580, 1497, 1443 cm<sup>-1</sup> bölgelerindeki güçlü ve keskin bantlar, benzen halkasının karakteristik C=C gerilme titreşimleridir (iskelet titreşimleri). 1600 cm<sup>-1</sup> ve 1500 cm<sup>-1</sup> civarındaki bu bantlar, aromatik bir yapının güçlü göstergeleridir. 1327 cm<sup>-1</sup> deki bant, fenolik -OH gruplarının C-O gerilme titreşimine atfedilebilir. 1229, 1164, 1129 cm<sup>-1</sup> bölgelerinde görülen bantlar, yine fenolik C-O gerilmelerinden ve aromatik C-H düzlem içi eğilme titreşimlerinden kaynaklanır. Düşük frekans bölgesinde 973, 855, 805, 745, 694 ve 634 cm<sup>-1</sup> de görülen bantlar, aromatik halka üzerindeki C-H düzlem dışı eğilme titreşimleridir. 550, 497, 459 cm<sup>-1</sup> de çok düşük frekans bölgesindeki bantlar molekülün daha karmaşık iskelet

bükülme titreşimlerine aittir. Görüldüğü gibi bu IR spektrumu, 2,4-dihidroksi benzaldehitin moleküler yapısı ile son derece uyumludur ve  $3034\text{ cm}^{-1}$  deki geniş bant fenolik hidroksil gruplarının varlığını ve hidrojen bağı gösterir.  $1631\text{ cm}^{-1}$  deki düşük frekanslı karbonil bandı aldehit grubunun varlığını ve aromatik halka ile konjugasyon ve/veya intramoleküler hidrojen bağı nedeniyle frekansının düşmesini doğrular.  $1580, 1497, 1443\text{ cm}^{-1}$  deki aromatik C=C gerilme bantları benzen halkasının varlığını güçlü bir şekilde gösterir.

Melamin ve 2,4-dihidroksi benzaldehitten yola çıkılarak sentezlenen Schiff bazına ait FT-IR spektrumu Şekil 15’de görülmektedir.



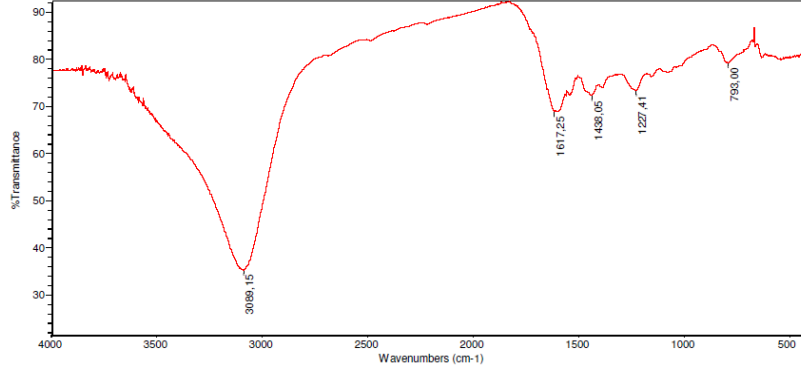
Şekil 15. Sentezlenen Schiff bazına ait kaydedilen FT-IR spektrumu

Buradaki Schiff bazı oluşum reaksiyonunda tipik olarak  $-\text{NH}_2$  grubunun Kaybolması,  $-\text{CHO}$  grubunun Kaybolması, yeni  $-\text{C}=\text{N}-$  imin bağı oluşumu ve  $\text{O}-\text{H}$  bağına korunması beklenir. Buna göre spektrum başlangıç maddelerinin spektrumlarıyla karşılaştırmalı olarak yorumlanabilir.  $3065\text{ cm}^{-1}$  deki çok geniş ve güçlü bant, 2,4-dihidroksibenzaldehit'ten gelen fenolik  $-\text{OH}$  gruplarının varlığını açıkça gösterir. Genişliği, güçlü hidrojen bağı (muhtemelen hem inter- hem de intramoleküler) işaret eder. Önceki 2,4-dihidroksibenzaldehit spektrumundaki  $3034\text{ cm}^{-1}$ 'deki  $\text{OH}$  bandına benzerdir.  $3100-3000\text{ cm}^{-1}$  arasında gözlenmesi gereken aromatik C-H gerilmeleri de bu geniş bandın içinde yer alabilir. Bu veriler  $-\text{OH}$  gruplarının korunduğunu göstermektedir.  $3466, 3415$  ve  $3321\text{ cm}^{-1}$  de 3 adet belirgin pik vardı. Yeni Schiff bazı spektrumunda bu piklerin tamamen veya önemli ölçüde azalması beklenir, çünkü amin grupları imin oluşumu için reaksiyona girer. Bu spektrumda,  $3065\text{ cm}^{-1}$ 'deki geniş  $\text{OH}$  bandının solunda ( $3400-3300\text{ cm}^{-1}$  civarında) belirgin bir pik veya omuz görülmemektedir. Bu veri melaminin birincil amin gruplarının reaksiyona girdiğine dair güçlü bir kanıttır. Bu verilerden yola çıkarak amin gruplarının reaksiyona girdiğini ifade edebiliriz.  $1620.89\text{ cm}^{-1}$  de gözlemlenen band spektrumdaki en kritik bantlardan biridir. Başlangıç

maddesi olan aldehitin spektrumunda  $1631\text{ cm}^{-1}$ 'de güçlü bir karbonil piki görülmektedir. Eğer reaksiyon gerçekleştiyse, bu pikin azalması veya tamamen kaybolması beklenir. Bu spektrumda ise  $1620.89\text{ cm}^{-1}$ 'de çok güçlü bir pik görülmektedir. Schiff bazlarında imin bağı (konjuge ise) genellikle  $1690-1640\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenir, ancak aromatik halka ve diğer etkileşimlerle bu frekans daha da düşebilir.  $1620.89\text{ cm}^{-1}$ 'deki bu pik, yeni oluşan imin ( $\text{C}=\text{N}$ ) bağının gerilme titreşimine atfedilebilir. Bu değer, hem aldehitin  $\text{C}=\text{O}$  bandının azalması hem de yeni imin bağının oluşmasıyla açıklanabilir. İmin bağı da aromatik halka ile konjuge olduğundan frekansının düşük olması beklenen bir durumdur. Dolayısıyla bu bant, yeni  $\text{C}=\text{N}$  bağının oluştuğuna dair önemli bir göstergedir ve aldehitin tükenmeye başladığına işaret eder. Aldehit  $\text{C}=\text{O}$ 'nun tamamen kaybolması beklenirken, yeni  $\text{C}=\text{N}$ 'nin bu bölgede oluşması çakışmalara yol açabilir. Melaminin triazin halkasından da  $1622\text{ cm}^{-1}$  civarında bir  $\text{C}=\text{N}$  gerilmesi bandı gelir. Bu da mevcut  $1620.89\text{ cm}^{-1}$ 'deki banda katkıda bulunabilir.  $1440.19\text{ cm}^{-1}$  deki bant hem 2,4-dihidroksibenzaldehit'ten gelen aromatik halka gerilme titreşimleri ( $1497, 1443\text{ cm}^{-1}$  gibi) hem de yeni oluşan  $\text{C}-\text{N}$  bağlarının titreşimleriyle ilişkilidir. Bu bantlar aromatik yapının ve moleküldeki  $\text{C}-\text{N}$  bağlarının korunduğunu gösterir. 2,4-dihidroksibenzaldehit spektrumunda  $1229, 1164, 1129\text{ cm}^{-1}$ 'de  $\text{C}-\text{O}$  gerilme bantları gözlemlenmişti.  $1238.11\text{ cm}^{-1}$  deki pik, fenolik  $\text{C}-\text{O}$  gerilme titreşimlerinin korunduğunun bir işaretidir. Ayrıca, melaminden gelen veya yeni oluşan  $\text{C}-\text{N}$  bağlarının gerilme titreşimleri de bu bölgede katkıda bulunabilir. Bu pik  $-\text{OH}$  gruplarının hala fenolik formda olduğunun bir göstergesidir.  $808.04\text{ cm}^{-1}$  ve  $634.04\text{ cm}^{-1}$  deki bantlar, hem 2,4-dihidroksibenzaldehit'ten ( $805\text{ cm}^{-1}$ ) hem de melaminin triazin halkasından ( $808\text{ cm}^{-1}$ ) gelen aromatik  $\text{C}-\text{H}$  düzlem dışı eğilme titreşimleri ve/veya halka deformasyonlarıdır. 2,4-dihidroksibenzaldehit'in 1,2,4-substitüsyonunu gösteren bantlar bu aralıkta beklenir. Bu veriler de aromatik halka yapısının korunduğunu gösterir. Yukarıdaki yorumları ve önceki spektrumları bir arada değerlendirdiğimizde, sentezin başarılı olduğuna dair güçlü kanıtlar bulunmaktadır: En belirgin kanıt, melaminin  $3400-3300\text{ cm}^{-1}$  bölgesindeki karakteristik  $-\text{NH}_2$  gerilme bantlarının bu spektrumda neredeyse tamamen kaybolmasıdır. Bu, melaminin amin gruplarının aldehit ile reaksiyona girdiğini gösteren çok kritik bir işarettir. Yine 2,4-dihidroksibenzaldehit'in  $1631\text{ cm}^{-1}$ 'deki güçlü karbonil piki, yeni spektrumda  $1620.89\text{ cm}^{-1}$ 'de çok güçlü bir pik olarak görünmektedir. Bu pikin konumundaki hafif düşüş ve hala güçlü olması, aldehitin tamamen tükendiğini ve yerini yaklaşık aynı bölgede yeni oluşan konjuge imin ( $\text{C}=\text{N}$ ) bağının aldığını düşündürmektedir. Aldehit  $\text{C}-\text{H}$  gerilmeleri ( $2800-2700\text{ cm}^{-1}$ ) geniş  $\text{OH}$  bandının altında gizlenmiş olabilir, ancak asıl kanıt karbonil/imin bölgesindedir.  $3065\text{ cm}^{-1}$ 'deki geniş bant, reaksiyon koşullarında  $-\text{OH}$  gruplarının etkilenmeden kaldığını doğrular ki bu da beklenen bir

durumdur. Özet olarak, bu spektrumların yorumu melamin ve 2,4-dihidroksibenzaldehit arasında bir Schiff bazının başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir. Özellikle amin (-NH<sub>2</sub>) gerilme bantlarının kaybolması ve aldehit karbonil bölgesinde yeni bir konjuge imin (=C=N-) bağının oluşumu bu sonucu doğrulayan anahtar delillerdir.

Schiff bazının Cu(II) ile kompleksleşme reaksiyonu sonucunda elde edilen ürüne ait spektrum Şekil 16'de görülmektedir.

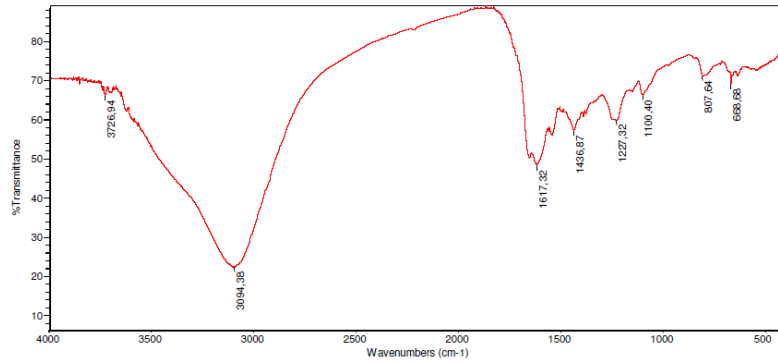


Şekil 16. Schiff bazı-Cu(II) kompleksinin FT-IR spektrumu

Bu spektrum orijinal Schiff bazı spektrumu (Şekil 15) ile karşılaştırıldığında Schiff bazı spektrumunda 3065.61 cm<sup>-1</sup> de gözlemlenen pik komplekste hafif bir kayma (3089.15 cm<sup>-1</sup>) ve şekil değişikliği göstermiştir. Bu, fenolik -OH gruplarının deprotonasyonu ve/veya N-H gruplarının koordinasyona katılması nedeniyle beklenen bir durumdur. Genellikle, metal koordinasyonu bu gerilimleri etkiler. Yine Schiff bazında 1620.89 cm<sup>-1</sup> de gözlemlenen C=N (imin) gerilme bandı kompleksleşme sonrası 1617.25 cm<sup>-1</sup>'ye kaymıştır. Bu bantta gözlenen hafif düşüş (-3.64 cm<sup>-1</sup>) veya kayma, imin azotunun metal iyonuna koordinasyonunun en güçlü kanıtlarından biridir. Azot üzerindeki serbest elektron çifti Cu(II) iyonuna verildiğinde, C=N bağının elektron yoğunluğu azalır ve dolayısıyla gerilme frekansı düşer. Schiff bazı kompleksinin IR'sinde 1440.19 cm<sup>-1</sup> ve 1238.11 cm<sup>-1</sup> de gözlemlenen pikler kompleksleşme sonrası hafif kaymalarla 1438.05 cm<sup>-1</sup> ve 1227.41 cm<sup>-1</sup> de gözlemlenmektedir. Özellikle fenolik C-O gerilme bandında (yaklaşık 1200-1300 cm<sup>-1</sup>) gözlemlenen değişiklikler, fenolik oksijen atomlarının deprotonize olarak Cu(II) iyonuna koordine olduğunu düşündürür. Ligandın Cu(II) iyonuna bağlanması, aromatik halka ve C-O bağlarındaki elektronik ortamı etkiler. Spektrumlar arasındaki karşılaştırmalar, Schiff bazının Cu(II) iyonları ile başarılı bir şekilde kompleks oluşturduğunu gösteren önemli kanıtlar sunar. İmin C=N gerilme bandının 1620.89 cm<sup>-1</sup>'den 1617.25 cm<sup>-1</sup>'e kayması, imin azot atomunun Cu(II) iyonuna koordine

olduğunu net bir şekilde göstermektedir. Yine O-H gerilme bölgesindeki değişiklikler ve C-O gerilme bandındaki kaymalar (eğer fenolik oksijen koordinasyona katılmışsa), fenolik oksijen atomlarının da Cu(II) iyonuna bağlanarak kompleks oluşumuna katıldığını düşündürmektedir. Sonuçta elde edilen IR spektrumları, Schiff bazının Cu(II) iyonları ile başarılı bir şekilde bir kompleks oluşturduğunu desteklemektedir. Özellikle C=N gerilme bandındaki karakteristik düşüş ve diğer bantlardaki kaymalar, kompleksleşmenin gerçekleştiğinin en önemli kanıtlarıdır.

Schiff bazının Ni(II) ile kompleksleşme reaksiyonu sonucunda elde edilen ürüne ait spektrum ise Şekil 17’de görülmektedir.

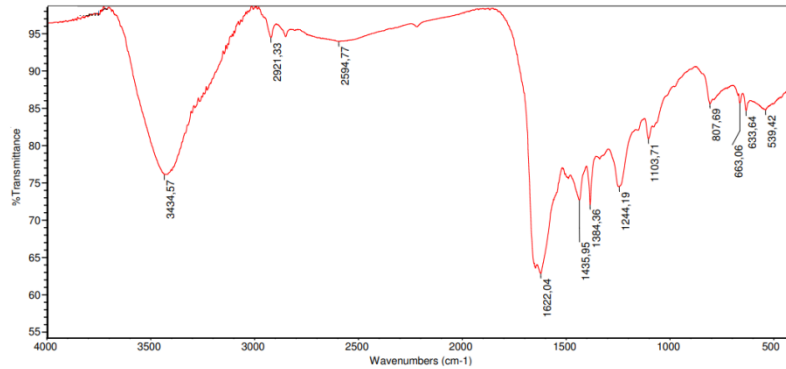


Şekil 17. Schiff bazı-Ni(II) kompleksinin FT-IR spektrumu

Bu spektrum orijinal Schiff bazı spektrumu (Şekil 15) ile karşılaştırıldığında, Schiff bazı spektrumunda  $3065.61 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenen bant Ni kompleksinde  $3094.38 \text{ cm}^{-1}$  de gözlemlenmiştir. Kompleksleşmeyle bantta bir kayma ve genişlikte bir değişiklik ortaya çıkmıştır. Fenolik -OH gruplarının deprotonasyonu ve/veya N-H gruplarının koordinasyona katılması nedeniyle bu tür değişikliklerin gözlenmesi beklenen bir durumdur. Schiff bazı spektrumunda  $1620.89 \text{ cm}^{-1}$  de gözlemlenen bant Ni kompleksinde  $1617.32 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiş olup, bu bant C=N (imin) gerilme bandıdır. Kompleksleşme sonrası bu bantta gözlenen hafif düşüş ( $-3.57 \text{ cm}^{-1}$ ) veya kayma, imin azotunun metal iyonuna koordine olduğunun güçlü bir delilidir. Azot üzerindeki serbest elektron çifti Ni(II) iyonuna verildiğinde, C=N bağının elektron yoğunluğu azalır ve dolayısıyla gerilme frekansının düşmesi beklenir. Schiff bazı spektrumunda  $1440.19 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1238.11 \text{ cm}^{-1}$  de gözlemlenen bantlar Ni kompleksinde  $1436.87 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1227.32 \text{ cm}^{-1}$  bölgelerinde görülmektedir ve kompleksleşmeyle birlikte bu bantlarda da hafif kaymalar gözlemlenmektedir. Özellikle fenolik C-O gerilme bandındaki değişiklikler, fenolik oksijen atomlarının deprotonize olarak Ni(II) iyonuna koordine

olduğunu düşündürür. Ligandın Ni(II) iyonuna bağlanması, aromatik halka ve C-O bağlarındaki elektronik ortamı etkilemesi beklenir. Ni kompleksinde  $1100.40\text{ cm}^{-1}$  deki daha az belirgin olan yeni bant veya güçlenen bant, kompleksleşmeye bağlı yeni titreşim modlarını veya ligandın konformasyonel değişikliklerinin bir işaretidir. Yine Schiff bazının spektrumunda  $808.04\text{ cm}^{-1}$ ,  $634.04\text{ cm}^{-1}$  de gözlemlenen bantlara karşılık Ni kompleksinin spektrumunda  $807.64\text{ cm}^{-1}$ ,  $668.68\text{ cm}^{-1}$  de gözlemlenen bantlar birlikte değerlendirildiğinde bantlarda meydana gelen kaymalar ve yoğunluk değişiklikleri bu da metal koordinasyonunun genel yapıya etkisinin işaretleridir. Sonuç olarak, bu veriler melamin ve 2,4-dihidroksi benzaldehitten sentezlenen Schiff bazının Ni(II) iyonları ile başarılı bir şekilde kompleks oluşturduğunu kuvvetli bir şekilde desteklemektedir. Özellikle imin C=N gerilme bandındaki karakteristik düşüş ve fenolik gruplarla ilişkili bantlardaki değişiklikler, kompleksleşmenin gerçekleştiğinin en önemli kanıtlarıdır.

Son olarak sentezlenen bir diğer kompleks Schiff bazı-Zn(II)'ye ait FT-IR spektrumu ise Şekil 18'da gösterilmiştir.

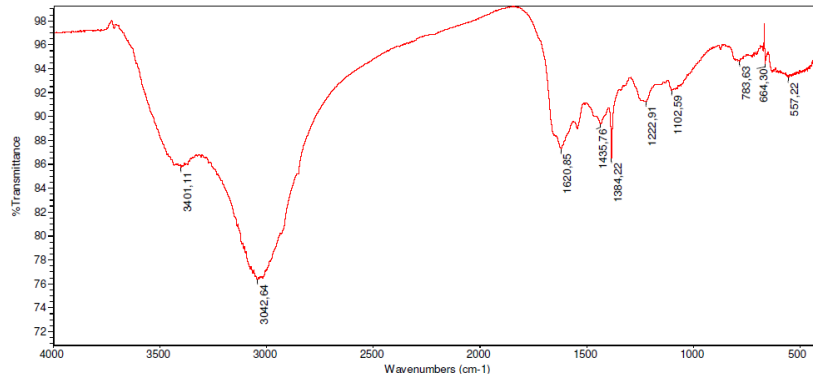


Şekil 18. Schiff bazı-Zn(II) kompleksinin FT-IR spektrumu

Bu komplekse ait spektrumdaki  $3434.57\text{ cm}^{-1}$  civarındaki geniş bandın Schiff bazı spektrumundaki (Şekil 15)  $3065.61\text{ cm}^{-1}$  bandına göre daha büyük dalga sayısına kaydığı ve genellikle daha geniş hale geldiği görülmektedir. Bu durum, koordine olmamış veya serbest -OH/-NH gruplarından gelen titreşimlerin yanı sıra, koordine olmuş su moleküllerinin veya kompleksleşme sonrası değişen hidrojen bağlarının varlığına işaret edebilir. Ayrıca, kompleksleşme ile fenolik -OH gruplarının deprotonasyonu ve metal ile koordinasyonu da bu bandı etkileyebilir. Kompleksin spektrumundaki  $2921.33\text{ cm}^{-1}$  ve  $2594.77\text{ cm}^{-1}$  civarındaki bantlar genellikle alifatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. Melamin ve 2,4-dihidroksi benzaldehitin kendi yapılarında bu tür grupların bulunmadığından bu bantlarında

gözlemlenmemesi gerekirdi. Bu bantların ortaya çıkmasının sebebi çözücünün yeterince uzaklaştırılmamış olması nedeniyle, ortamda kalan çözücü moleküllerine bağlanabilir. Zn kompleksi spektrumunun  $1622.04 \text{ cm}^{-1}$  bölgesinde gözlemlenen bant Schiff bazındaki imin ( $\text{C}=\text{N}$ -) gerilme titreşimine aittir. Schiff bazı spektrumundaki  $1620.89 \text{ cm}^{-1}$  bandına kıyasla, hafifçe büyük dalga sayısına ( $1622.04 \text{ cm}^{-1}$ ) kaydığı görülmektedir. Önceki yorumlarda da belirtildiği gibi, genellikle metal koordinasyonu,  $\text{C}=\text{N}$  bağını zayıflatarak daha düşük dalga sayılarına kaymasına neden olur. Yüksek dalga sayısına kayma, bağ kuvvetinde bir artışı veya sterik etkileri gösterebilir. Bu bandın hala mevcut olması, imin bağının korunduğunu gösterir. Schiff bazı spektrumundaki  $1440.19 \text{ cm}^{-1}$  bandının Zn kompleksinde  $1435.95 \text{ cm}^{-1}$ 'ye kaydığı görülmektedir. Bu, aromatik halka titreşimlerinin veya  $\text{C}-\text{O}$  gerilme titreşimlerinin metal-ligand koordinasyonundan etkilendiğini gösterir. Ayrıca Zn kompleksinin spektrumunda  $1384.36 \text{ cm}^{-1}$ 'de yeni bir bant ortaya çıkmıştır Bu tür değişiklikler, metal ile koordinasyonun bir kanıtıdır.  $1244.19 \text{ cm}^{-1}$  civarındaki bant Schiff bazı spektrumunda  $1238.11 \text{ cm}^{-1}$  deki bandın hafifçe yüksek dalga sayısına kaydığını gösterir. Bu da, metal-ligand koordinasyonundan kaynaklanan bir etkileşimi işaret eder. Fenolik  $-\text{OH}$  gruplarının koordinasyona katılmasıyla  $\text{C}-\text{O}$  gerilme titreşimleri etkilenebilir. Kompleksin spektrumunda düşük dalga sayıları bölgesinde  $807.69 \text{ cm}^{-1}$ ,  $663.06 \text{ cm}^{-1}$ ,  $633.64 \text{ cm}^{-1}$ ,  $539.42 \text{ cm}^{-1}$  deki bantlara göz atıldığında Schiff bazının spektrumundaki  $808.04 \text{ cm}^{-1}$  ve  $634.04 \text{ cm}^{-1}$  bantlarına kıyasla belirgin değişiklikler ve yeni bantlar ( $663.06$ ,  $539.42 \text{ cm}^{-1}$ ) görülür. Özellikle  $600 \text{ cm}^{-1}$ 'nin altındaki bantlar, metal-ligand ( $\text{Zn}-\text{N}$  ve  $\text{Zn}-\text{O}$ ) gerilme titreşimlerinden kaynaklanabilir. Bu bölgedeki değişiklikler, metal-ligand bağlarının oluştuğuna dair önemli kanıtlardır. Sonuç olarak, imin  $\text{C}=\text{N}$  bandının ( $1622.04 \text{ cm}^{-1}$ ) hala mevcut olması ve hafif kayması, ligand titreşimlerinde belirgin değişiklikler, düşük dalga sayılarındaki belirgin değişiklikler ve yeni bantlar. Schiff bazının  $\text{Zn}(\text{II})$  iyonları ile kompleks oluşturduğuna dair yeterince kanıt sağlamaktadır.

Sentezlenen komplekslerden bir diğeri olan Schiff bazı- $\text{Co}(\text{II})$  kompleksine ait FT-IR spektrumu ise Şekil 19'de görülmektedir.



Şekil 19. Schiff bazı-Co(II) kompleksinin FT-IR spektrumu

Schiff bazının spektrumundaki (Şekil 15)  $3065.61\text{ cm}^{-1}$  bandına kıyasla, Co kompleksinde bu bölgedeki bantların ( $3401.11\text{ cm}^{-1}$  ve  $3042.64\text{ cm}^{-1}$  deki bantlar) şekli ve konumu değişmiştir. Bu, kompleksleşme sırasında -OH veya -NH gruplarının (eğer varsa) Co(II) iyonu ile etkileşimine veya koordinasyona dahil olduğunun işaret edebilir. Özellikle daha geniş ve yayılan bantlar hidrojen bağlarının veya koordinasyonun muhtemel bir göstergesidir.  $1620.85\text{ cm}^{-1}$  deki bant, Schiff bazındaki imin (-C=N-) gerilme titreşimine aittir. Kompleksleşmeden sonra bu bandın neredeyse aynı konumda kalması veya hafifçe kayması beklenir. Spektrumda hafifçe düşük dalga sayısına kaydığı ( $1620.89'$ dan  $1620.85'e$ ) görülmektedir. Bu küçük kayma, imin azotunun metal iyonu ile koordinasyonunun bir sonucu olabilir. Hafif bir kayma, imin azotunun Co(II) iyonuna koordine olduğuna işaret eder. Genellikle koordinasyon, C=N bağını zayıflatarak daha düşük dalga sayılarına kaymasına neden olur. Co kompleksine ait spektrumun  $1435.76\text{ cm}^{-1}$ ,  $1384.22\text{ cm}^{-1}$ ,  $1222.91\text{ cm}^{-1}$ ,  $1102.59\text{ cm}^{-1}$  bölgesindeki bantlar yorumlandığında bu bantların konumlarında ve yoğunluklarında orijinal Schiff bazına göre değişiklikler gözlemlenmesi beklenir. Özellikle, metal ile kompleksleşmede yer alan ligand atomlarına yakın titreşimlerin etkilenmesi daha muhtemeldir. Spektrumda  $1440.19\text{ cm}^{-1}$  bandının  $1435.76\text{ cm}^{-1}$  'ye,  $1238.11\text{ cm}^{-1}$  bandının  $1222.91\text{ cm}^{-1}$  'ye kaydığı görülüyor. Bu tür kaymalar, metal-ligand koordinasyonunun bir göstergesidir. Kompleksleşme ile birlikte, metal-ligand (Co-N, Co-O vb.) titreşimlerinden kaynaklanan yeni bantların  $600\text{ cm}^{-1}$  'nin altında veya  $600-400\text{ cm}^{-1}$  aralığında ortaya çıkması veya mevcut bantlarda belirgin değişiklikler olması beklenir. Co kompleksinin spektrumunda  $783.63$ ,  $664.30$  ve  $557.22\text{ cm}^{-1}$  gibi bantların daha belirgin hale geldiği veya Schiff bazı spektrumundaki  $808.04$  ve  $634.04\text{ cm}^{-1}$  bantlarına göre kaydığı görülmektedir. Bu bölgedeki değişiklikler, metal-ligand bağ oluşumunun muhtemel bir göstergesidir. Bu spectrum verileri ve yorumlanmasından hareketle, Co(II) iyonları ile Schiff bazının kompleksleşmesinin başarılı olduğuna dair güçlü göstergeler bulunmaktadır.

FT-IR verilerinden elde edilen sonuçlar, Schiff bazının ve metal komplekslerinin yapısal olarak başarıyla sentezlendiğini ve koordinasyon mekanizmasının imin azotu ile fenolik oksijen üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir. Bu yapısal doğrulama sonrasında, takip eden bölümde sentezlenen ligand ve komplekslerin potansiyometrik sensörlerde elektroaktif madde olarak kullanılabilirlikleri araştırılmıştır.

## 4.2. Elektrotların Potansiyometrik Davranışları

Yeni sentezlenen riazin çekirdekli Schiff bazı ve onun Bakır (II), Nikel (II), Çinko (II) ve Kobalt (II) Komplekslerinden 14 farklı membran bileşiminde elektrotlar hazırlanarak farklı iyonik türlere karşı potansiyometrik cevapları araştırıldı. Çalışılan PVC membran bileşimleri Tablo'da verilmiştir. Çalışılan bu kompozisyonlardan hazırlanan elektrotların farklı iyonik türlere karşı potansiyometrik bulguları ayrı başlıklar halinde aşağıda verilmiştir ve yorumlanmıştır.

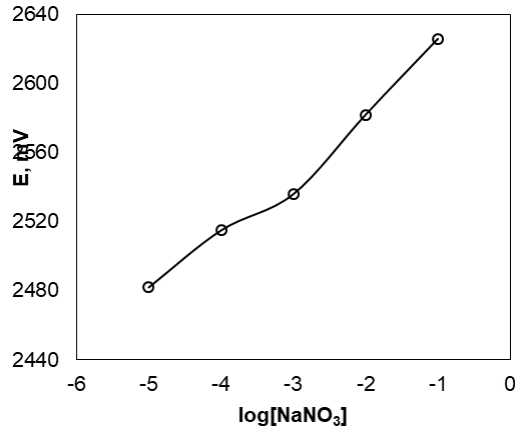
Tablo 1. Hazırlanan elektrot kompozisyonları

Membran No	% Bileşim (m/m)			KTPCIPB
	İyonofor	PVC, %	Plastikleştirici,	
1	3,0 (TSHB)	30,0	67,0 (BEHS)	
2	3,0 (TSHBCu <sub>3</sub> )	30,0	67 (BEHS)	
3	3,0 (TSHBZn <sub>3</sub> )	30,0	67 (BEHS)	
4	3,0 (TSHBCO <sub>3</sub> )	30,0	67 (BEHS)	
5	3,0 (TSHB)	30,0	67 (o-NPOE)	
6	3,0 (TSHBZn <sub>3</sub> )	30,0	67 (o-NPOE)	
7	3,0 (TSHBNi <sub>3</sub> )	30,0	67 (o-NPOE)	
8	3,0 (TSHBCO <sub>3</sub> )	30,0	67 (o-NPOE)	
9	3,0 (TSHBCu <sub>3</sub> )	30,0	67 (o-NPOE)	
10	3,0 (TSHB)	30,0	66,0 (o-NPOE)	1.0
11	3,0 (TSHBZn <sub>3</sub> )	30,0	66,0 (o-NPOE)	1.0
12	3,0 (TSHBNi <sub>3</sub> )	30,0	66,0 (o-NPOE)	1.0
13	3,0 (TSHBCO <sub>3</sub> )	30,0	66,0 (o-NPOE)	1.0
14	3,0 (TSHBCu <sub>3</sub> )	30,0	66,0 (o-NPOE)	1.0

### 4.2.1. Elektrot 1

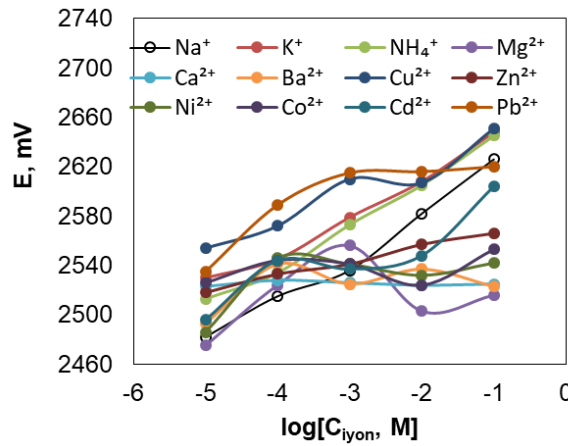
Elektrot 1 membranı; 3 mg TSHB, 30 mg PVC ve 67 mg bis(2-ethylhexyl) sebacate (BEHS) bileşiminden hazırlandı ve 12 saat 0,01 M NaNO<sub>3</sub> çözeltisinde şartlandırıldı. . Elektrodun genel potansiyometrik davranışını incelemeye önce elektrodun anyonik mi yoksa katyonik

mi cevap ürettiğini belirlemek için konsantrasyonları  $1 \times 10^{-1}$  M ile  $1 \times 10^{-5}$  M arasında değişen bir seri  $\text{NaNO}_3$  çözeltisinde ölçümler alındı elde edilen ölçümlere ait cevap eğrisi Şekil 20’de görülmektedir. Şekilde konsantrasyon arttıkça elektrot potansiyelinin de arttığı görülmektedir. Bu davranış elektrodun katyonik davranışına işaret etmektedir.



Şekil 20. Elektrot 1'in katyonik cevabı

Bundan sonraki aşamada elektrodun herhangi bir türe seçici davranış sergileyip sergilemediğini test etmek için konsantrasyonları  $1 \times 10^{-1}$  M ile  $1 \times 10^{-5}$  M arasında değişen 12 katyonik türe ait standart çözeltilerde ölçümler alındı ve cevap eğrileri elde edildi. Şekil 21’de bu türlerin değişen konsantrasyonlarına bağlı olarak elde edilen potansiyometrik cevaplar toplu olarak verilmiştir.

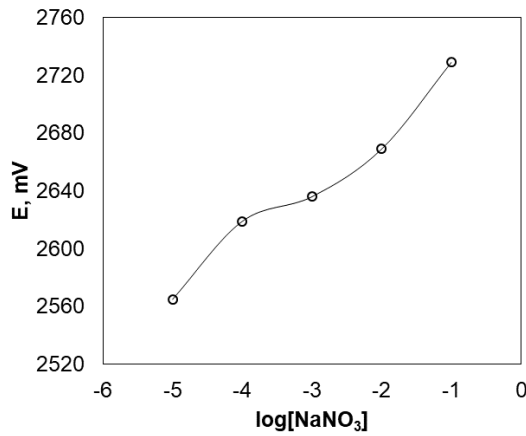


Şekil 21. Elektrot 1'in farklı katyonik türlerin değişen konsantrasyonlardaki çözeltilerinde elde edilen potansiyometrik cevapları

Şekil incelendiğinde  $\text{NH}_4^+$  ve  $\text{Na}^+$  iyonları dışında diğer iyonlar için elektrot konsantrasyonla ilişkili düzenli cevaplar sergilememiştir.  $\text{NH}_4^+$  ve  $\text{Na}^+$  iyonları için gözlemlenen Nernst cevapları da teorik değerden (59,15 mV/ on katlık konsantrasyon değişimi) oldukça uzaktır.  $\text{NH}_4^+$  için elde edilen eğim değeri  $1 \times 10^{-1}$  M ile  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyon aralığında 33.5 mV/onkatlık konst değişimi iken  $\text{Na}^+$  için aynı değer 35.5 mV/on katlık konsantrasyon değişimidir. Ayrıca elektrodun bu türlere seçiciliğinin de tatmin edici olmadığı görülmektedir.

#### 4.2.2. Elektrot 2

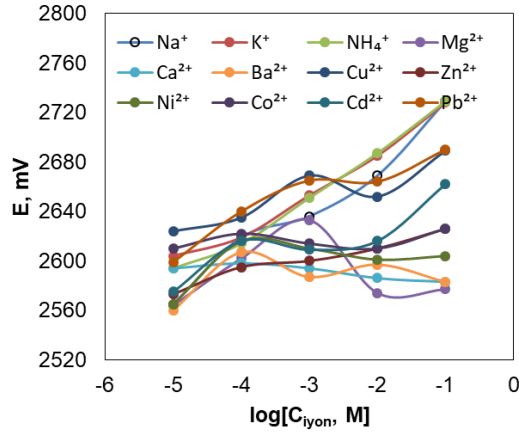
Elektrot 2 membranı; 3 mg TSHBCu<sub>3</sub>, 30 mg PVC ve 67 mg bis(2-ethylhexyl) sebacate (BEHS) bileşiminden hazırlandı ve 12 saat 0,01 M NaNO<sub>3</sub> çözeltisinde şartlandırıldı. Daha önceki kısımda olduğu gibi elektrodun potansiyometrik davranışını incelemeye önce elektrodun anyonik mi yoksa katyonik mi cevap ürettiğini belirlemek için yine konsantrasyonları  $1 \times 10^{-1}$  M ile  $1 \times 10^{-5}$  M arasında değişen bir seri NaNO<sub>3</sub> çözeltisinde ölçümler alındı elde edilen ölçümlere ait cevap eğrisi Şekil 22’de görülmektedir. Şekil 22’den de anlaşıldığı gibi konsantrasyon arttıkça elektrot potansiyelinin de arttığı görülmektedir. Bu davranış elektrodun katyonik davranışına işaret etmektedir.



Şekil 22. Elektrot 2'nin katyonik cevabı

Elektrodun herhangi bir türe seçici davranış sergileyip sergilemediğini test etmek için konsantrasyonları  $1 \times 10^{-1}$  M ile  $1 \times 10^{-5}$  M arasında değişen 12 katyonik türe ait standart çözeltilerde alınan ölçümlere potansiyometrik cevap eğrileri Şekil 23’de toplu olarak görülmektedir. Şekil incelendiğinde  $\text{NH}_4^+$  ve  $\text{K}^+$  iyonları dışında diğer iyonlar konsantrasyonla ilişkili düzenli cevaplar elde edilememiştir.  $\text{NH}_4^+$  ve  $\text{K}^+$  iyonları için gözlemlenen Nernst cevapları yine daha önce çalışılan elektrotta olduğu gibi teorik Nerst

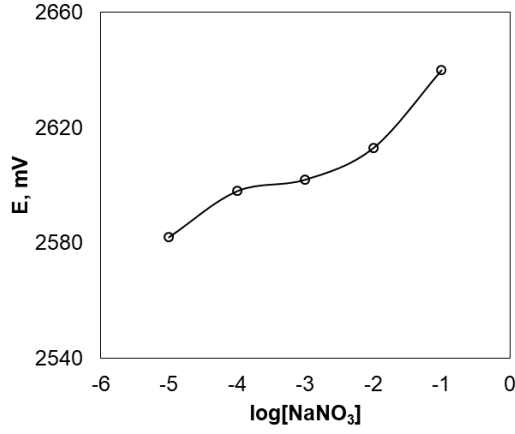
eğiminden (59,15 mV/ on katlık konsantrasyon değişimi) oldukça düşüktür.  $\text{NH}_4^+$  için elde edilen eğim değeri  $1 \times 10^{-1}$  M ile  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyon aralığında 34.3 mV/onkatlık konst değişimi iken  $\text{K}^+$  için aynı değer 31.4 mV/on katlık konsantrasyon olarak belirlenmiştir. Elektrot cevabı incelendiğinde bu türlere karşı elektrodun yeterince seçici davranmadığı görülmektedir.



Şekil 23. Elektrot 2'nin farklı katyonik türlerin değişen konsantrasyonlardaki çözeltilerinde elde edilen potansiyometrik cevapları

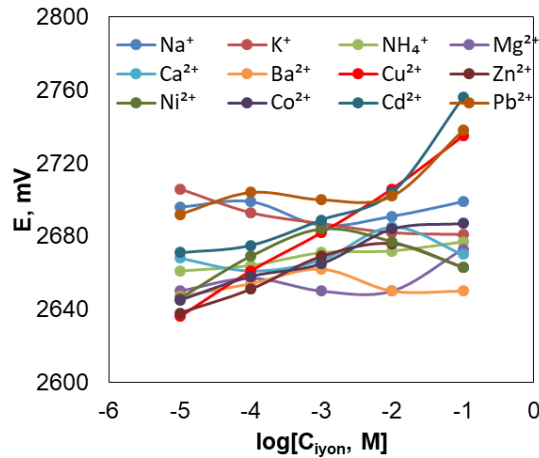
#### 4.2.3. Elektrot 3

Elektrot 3 membranı; 3 mg TSHBZn<sub>3</sub> , 30 mg PVC ve 67 mg bis(2-ethylhexyl) sebacate (BEHS) bileşiminden hazırlandı ve diğer elektrotlarda olduğu gibi 12 saat 0,01 M NaNO<sub>3</sub> çözeltisinde şartlandırıldı. . Elektrodun genel potansiyometrik davranışını incelemeye önce elektrodun anyonik mi yoksa katyonik mi cevap ürettiğini belirlemek için konsantrasyonları  $1 \times 10^{-1}$  M ile  $1 \times 10^{-5}$  M arasında değişen bir seri NaNO<sub>3</sub> çözeltisinde ölçümler alındı elde edilen ölçümlere ait cevap eğrisi Şekil 24'de görülmektedir. NaNO<sub>3</sub> çözeltisinin konsantrasyonu arttıkça elektrot potansiyelinin artışı elektrodun katyonik davranışına işaret etmektedir.

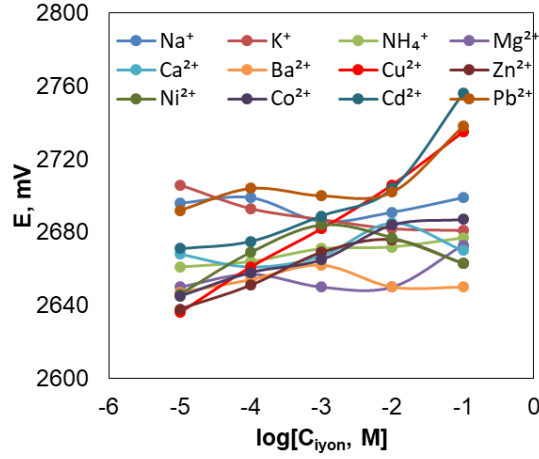


Şekil 24. Elektrot 3'ün katyonik cevabı

Elektrodun herhangi bir türe seçici davranış sergileyip sergilemediğini test etmek için konsantrasyonları  $1 \times 10^{-1}$  M ile  $1 \times 10^{-5}$  M arasında değişen 12 katyonik türe ait standart çözeltilerde alınan ölçümlere potansiyometrik cevap eğrileri Şekil 25'de toplu olarak görülmektedir. Şekil incelendiğinde Cu(II) iyonları dışında diğer iyonlar için konsantrasyonla ilişkili düzenli cevaplar elde edilememiştir.  $\text{NH}_4^+$  ve  $\text{K}^+$  iyonları için gözlemlenen cevaplar doğrusal olmayıp, yine daha önce çalışılan elektrotlarda olduğu gibi teorik Nerst eğiminden oldukça düşüktür. Cu(II) iyonu için  $1 \times 10^{-1}$  M ile  $1 \times 10^{-4}$  M konsantrasyon aralığında elektrot cevabı incelendiğinde (Şekil 26) elektrodun 26.6 mV/on katlık konsantrasyon değişimi eğim değerine sahip doğrusal cevap sergilediği gözlemlenmiştir. Doğrusal çalışma bölgesinde elektrodun  $R^2$  değeri 0.9997 olarak hesaplanmıştır. Ancak elektrot her ne kadar bu aralıkta Cu(II) iyonlarına karşı doğrusal cevap sergilese de, bu cevabın seçiciliğinin oldukça düşük olduğu, bu türlere karşı elektrodun yeterince seçici davranmadığı görülmektedir.



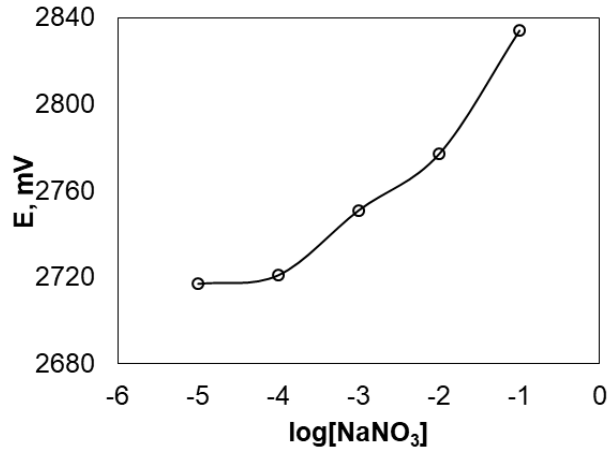
Şekil 25. Elektrot 3'ün katyonik cevabı



Şekil 26. Elektrot 3'ün farklı katyonik türlerin değişen konsantrasyonlardaki çözeltilerinde elde edilen potansiyometrik cevapları

#### 4.2.4. Elektrot 4

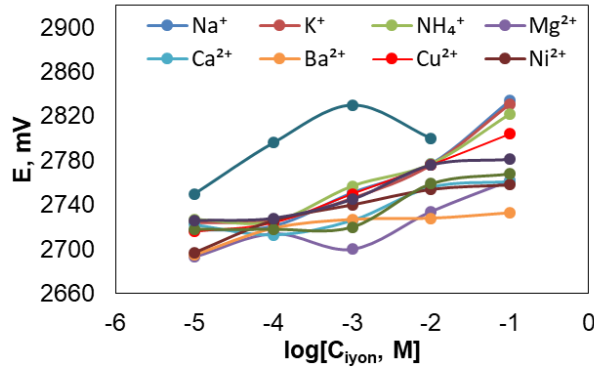
Elektrot 4 membranı; 3 mg TSHBCO<sub>3</sub>, 30 mg PVC ve 67 mg bis(2-ethylhexyl) sebacate (BEHS) bileşiminden hazırlandı ve 12 saat 0,01 M NaNO<sub>3</sub> çözeltisinde şartlandırıldı. . Elektrodun anyonik mi yoksa katyonik mi cevap ürettiğini anlamak için  $1 \times 10^{-1}$  M ile  $1 \times 10^{-5}$  M arasında değişen derişimlere sahip NaNO<sub>3</sub> çzeltilerinde alınan potansiyometrik cevaplar Şekil 27'de görülmektedir. Bu cevaplar bu elektrodun da potansiyometrik cevabının katyonik olduğunu ifade etmektedir.



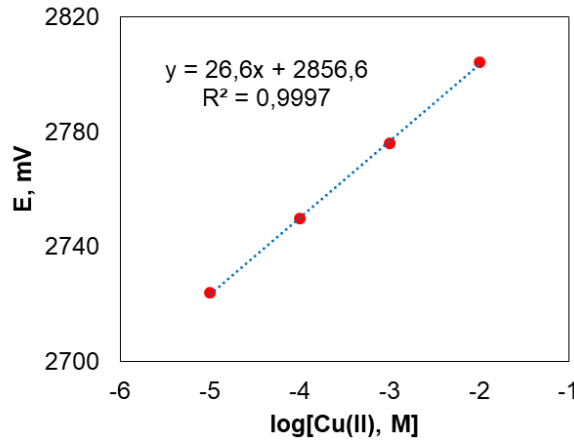
Şekil 27. Elektrot 4'ün katyonik cevabı

Elektrodun herhangi bir türe seçici davranış sergileyip sergilemediğini test etmek için konsantrasyonları  $1 \times 10^{-1}$  M ile  $1 \times 10^{-5}$  M arasında değişen 11 katyonik türe ait standart

çözeltilerde alınan ölçümlere potansiyometrik cevap eğrileri Şekil 28’de toplu olarak görülmektedir. Şekil incelendiğinde Cu(II) iyonları dışında diğer iyonlar için konsantrasyonla ilişkili düzenli cevaplar elde edilememiştir.  $\text{NH}_4^+$  ve  $\text{K}^+$  iyonları için gözlemlenen cevaplar doğrusal olmayıp, yine daha önce çalışılan elektrotlarda olduğu gibi teorik Nerst eğiminden oldukça düşüktür. Cu(II) iyonu için  $1 \times 10^{-1}$  M ile  $1 \times 10^{-4}$  M konsantrasyon aralığında elektrot cevabı incelendiğinde (Şekil 29) elektrodun 26.6 mV/on katlık konsantrasyon değişimi eğim değerine sahip doğrusal cevap sergilediği gözlemlenmiştir. Doğrusal çalışma bölgesinde elektrodun  $R^2$  değeri 0.9997 olarak hesaplanmıştır. Ancak elektrot her ne kadar bu aralıkta Cu(II) iyonlarına karşı doğrusal cevap sergilese de, bu cevabın seçiciliğinin oldukça düşük olduğu, bu türlere karşı elektrodun yeterince seçici davranmadığı görülmektedir.



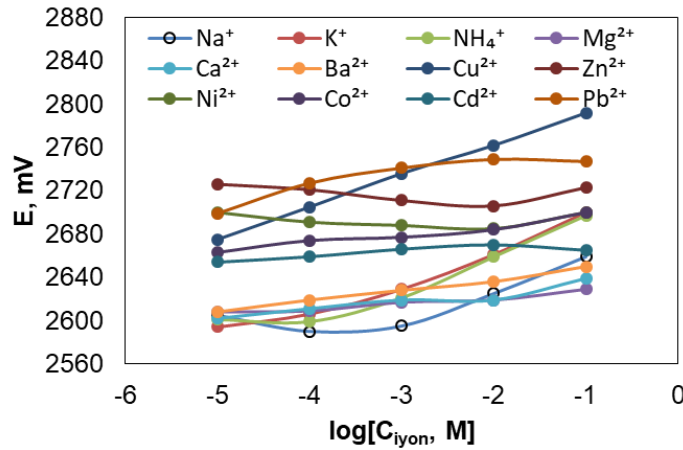
Şekil 28. Elektrot 4'ün farklı katyonik türlerin değişen konsantrasyonlardaki çözeltisinde elde edilen potansiyometrik cevapları



Şekil 29. Elektrot 4'ün Cu(II)'nin değişen konsantrasyonlara sahip çözeltisindeki potansiyometrik cevabı

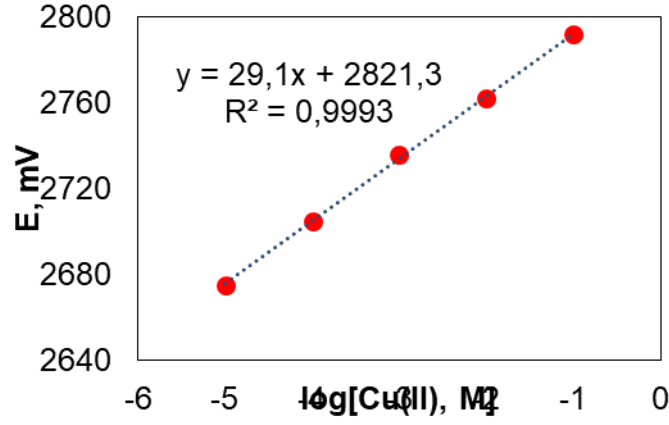
#### 4.2.5. Elektrot 5

Elektrot 5 membranı; 3 mg TSHB, 30 mg PVC ve 67 mg o-NPOE bileşiminden hazırlandı ve 12 saat 0,01 M NaNO<sub>3</sub> çözeltisinde şartlandırıldı. Ön ölçümler bu elektrodun potansiyometrik cevabının katyonik olduğunu gösterdiğinden farklı türden katyon çözeltisinde ölçümler alınarak potansiyometrik cevapları karşılaştırıldı. Konsantrasyonları 1×10<sup>-1</sup> M ile 1×10<sup>-5</sup> M arasında değişen 12 katyonik türe ait standart çözeltilerde alınan ölçümlere ait potansiyometrik cevap eğrileri Şekil 30'da toplu olarak görülmektedir.



Şekil 30. Elektrot 5'in farklı katyonik türlerin değişen konsantrasyonlardaki çözeltilerinde elde edilen potansiyometrik cevapları

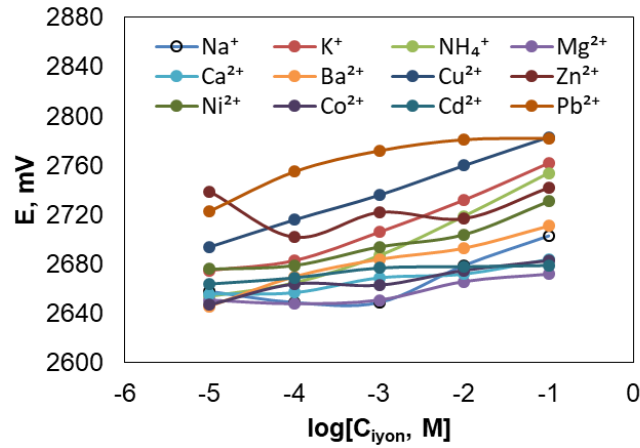
Şekil 30 incelendiğinde Pb(II) iyonları dışında kalan tüm çalışılan iyonlarla karşılaştırıldığında potansiyometrik cevabın Cu(II) iyonlarına karşı seçici bir şekilde ayrıştığı göze çarpmaktadır. Elektrodun Pb(II) iyonlarına karşı cevabının Nernst davranışına uymadığı, ancak potansiyel değerleri her ne kadar Cu(II) iyonları kadar yüksek olmasa da önemli bir bozucu tür olduğu sonucuna varılmaktadır. Cu(II) iyonu için 1×10<sup>-1</sup> M ile 1×10<sup>-5</sup> M konsantrasyon aralığında elektrot cevabı incelendiğinde (Şekil 31) elektrodun 29.1 mV/on katlık konsantrasyon değişimi eğim değerine sahip doğrusal cevap sergilediği gözlemlenmiştir. Doğrusal çalışma bölgesinde elektrodun R<sup>2</sup> değeri 0.9993 olarak hesaplanmıştır. Elektrot cevabının Nernst cevabına uyduğu ve Pb(II) iyonları haricinde çalışılan diğer iyonik türlere de seçiciliğinin yeterince iyi olduğu görülmektedir.



Şekil 31. Elektrot 5'in Cu(II)'nin değişen konsantrasyonlara sahip çözeltilerindeki potansiyometrik cevabı

#### 4.2.6. Elektrot 6

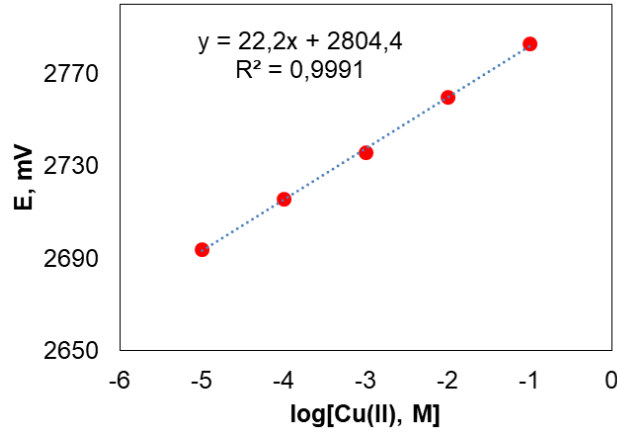
Elektrot 6 membranı; 3 mg TSHBZn<sub>3</sub>, 30 mg PVC ve 67 mg o-NPOE bileşiminden hazırlandı ve 12 saat 0,01 M NaNO<sub>3</sub> çözeltisinde şartlandırıldı. Ön ölçümler bu elektrodun potansiyometrik cevabının katyonik olduğunu gösterdiğinden farklı türden katyon çözeltilerinde ölçümler alınarak potansiyometrik cevapları karşılaştırıldı. Konsantrasyonları 1×10<sup>-1</sup> M ile 1×10<sup>-5</sup> M arasında değişen 12 katyonik türe ait standart çözeltilerde alınan ölçümlere ait potansiyometrik cevap eğrileri Şekil 32'de toplu olarak görülmektedir.



Şekil 32. Elektrot 6'nın farklı katyonik türlerin değişen konsantrasyonlardaki çözeltilerinde elde edilen potansiyometrik cevapları

Şekil 32'de Pb(II) iyonlarına karşı elektrodun potansiyel değerlerinin daha yüksek değerlerde olduğu Cu(II) iyonlarına karşı cevabın çoğunlukla bu değerlerin altında kaldığı görülmektedir. Ancak Pb(II) iyonlarına karşı potansiyometrik cevap Nernst davranışından oldukça uzaktadır.

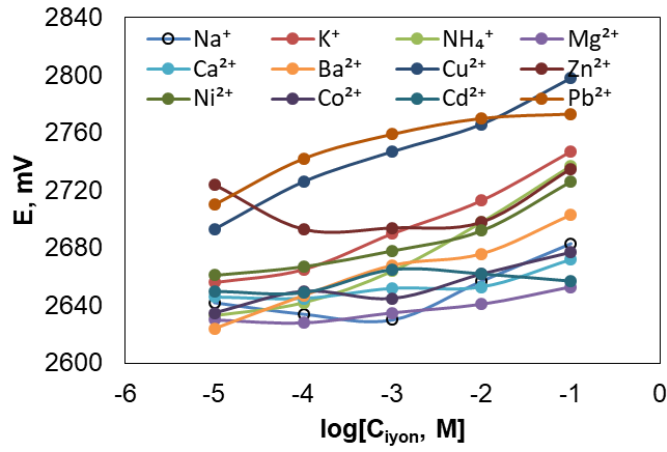
Cu(II) iyonlarına karşı doğrusal bir cevap yakalanmış olsa da özellikle Pb(II), K<sup>+</sup> ve NH<sup>4+</sup> iyonlarının oldukça yüksek bozucu etkileri söz konusudur. Sonuç olarak bu bozucu etkiler, bu bileşimde elektrot kullanılarak sağlıklı bir şekilde Cu(II) tayinini mümkün kılmamaktadır. Cu(II) iyonu için  $1 \times 10^{-1}$  M ile  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyon aralığında elektrot cevabı incelendiğinde (Şekil 33) elektrodun 22.2 mV/on katlık konsantrasyon değişimi eğim değerine sahip doğrusal cevap sergilediği gözlemlenmiştir. Doğrusal çalışma bölgesinde elektrodun R<sup>2</sup> değeri 0.9991 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 33. Elektrot 6'nın Cu(II)'nin değişen konsantrasyonlara sahip çözeltilerindeki potansiyometrik cevabı

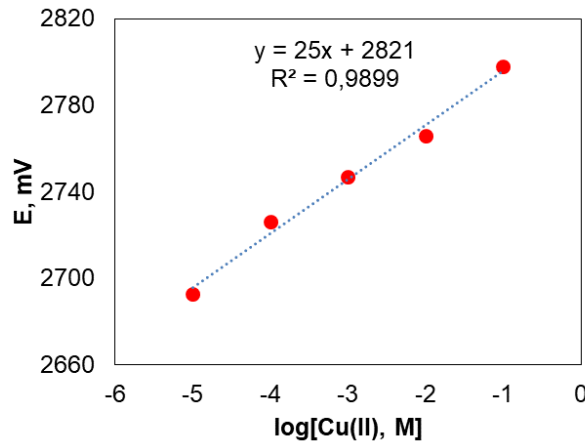
#### 4.2.7. Elektrot 7

Elektrot 7 membranı; 3 mg TSHBNi<sub>3</sub>, 30 mg PVC ve 67 mg o-NPOE bileşiminden hazırlandı ve 12 saat 0,01 M NaNO<sub>3</sub> çözeltisinde şartlandırıldı. Ön ölçümler bu elektrodun potansiyometrik cevabının katyonik olduğunu gösterdiğinden farklı türden katyon çözeltilerinde ölçümler alınarak potansiyometrik cevapları karşılaştırıldı. Konsantrasyonları  $1 \times 10^{-1}$  M ile  $1 \times 10^{-5}$  M arasında değişen 12 katyonik türe ait standart çözeltilerde alınan ölçümlere ait potansiyometrik cevap eğrileri Şekil 34'de toplu olarak görülmektedir.



Şekil 34. Elektrot 7'nin farklı katyonik türlerin değişen konsantrasyonlardaki çözeltilerinde elde edilen potansiyometrik cevapları

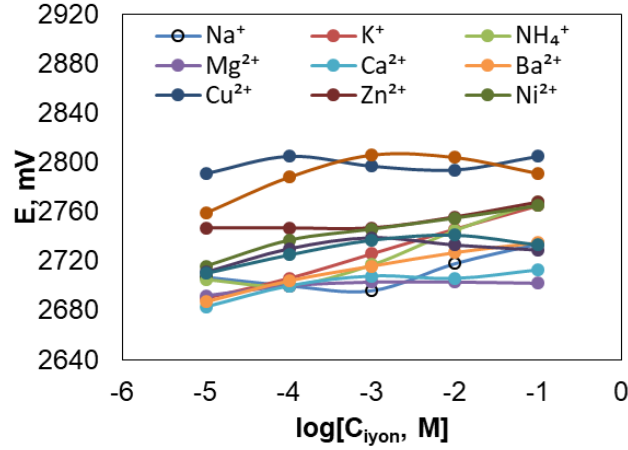
Şekil 34'de Pb(II) ve Cu(II) iyonlarına karşı elektrodun potansiyometrik cevabının çalışılan diğer iyonik türlerden ayrıştığı dolayısıyla bu iki türe karşı elektrodun diğer türlere göre seçici olduğu görülmektedir. Ancak bu iki türün seçicilikleri birbirinden çok iyi ayıramamaktadır. Ayrıca potansiyometrik cevabın doğrusal olmadığı ve Nernst cevabına uymadığı görülmektedir. Cu(II) iyonu için  $1 \times 10^{-1}$  M ile  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyon aralığında elektrot cevabı incelendiğinde (Şekil 35) elektrodun 25.0 mV/on katlık konsantrasyon değişimi eğim değerine sahip doğrusal cevap sergilediği gözlemlenmiştir. Çalışılan konsantrasyon bölgesinde elektrodun  $R^2$  değeri 0.9899 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 35. Elektrot 7'nin Cu(II)'nin değişen konsantrasyonlara sahip çözeltilerindeki potansiyometrik cevabı

#### 4.2.8. Elektrot 8

Elektrot 8 membranı; 3 mg TSHBCO<sub>3</sub>, 30 mg PVC ve 67 mg o-NPOE bileşiminden hazırlandı ve 12 saat 0,01 M NaNO<sub>3</sub> çözeltisinde şartlandırıldı. Farklı türlerin katyon çözeltilerinde ölçümler alınarak potansiyometrik cevaplar karşılaştırıldı. Konsantrasyonları 1×10<sup>-1</sup> M ile 1×10<sup>-5</sup> M arasında değişen 12 katyonik türe ait standart çözeltilerde alınan ölçümlere ait potansiyometrik cevap eğrileri Şekil 36’da toplu olarak görülmektedir.

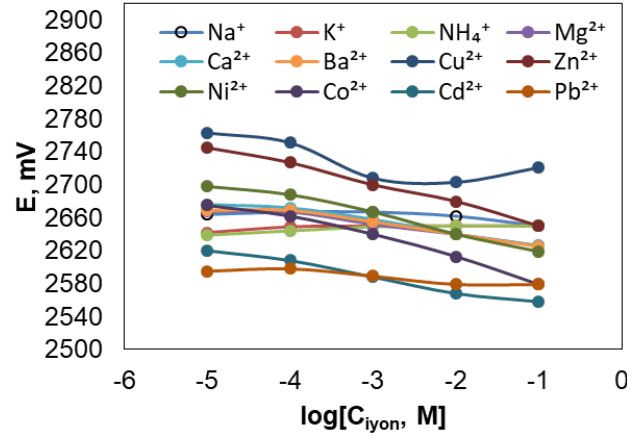


Şekil 36. Elektrot 8'in farklı katyonik türlerin değişen konsantrasyonlardaki çözeltilerinde elde edilen potansiyometrik cevapları

Şekil 36'daki toplu cevaplar incelendiğinde yine Cu(II) ve Pb(II) iyonları için elektrot cevabının diğer türlerden ayrıştığı fakat gerek eğim değerlerinin, gerekse doğrusal ilişkinin oldukça yetersiz olduğu görüldü.

#### 4.2.9. Elektrot 9

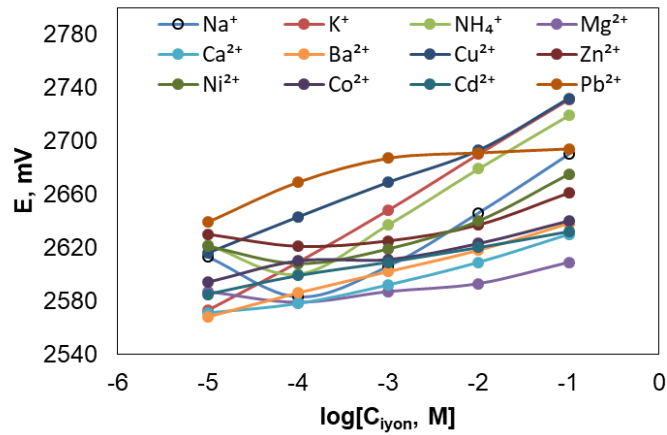
Elektrot 9 membranı; 3 mg TSHBCu<sub>3</sub>, 30 mg PVC ve 67 mg o-NPOE bileşiminden hazırlandı ve 12 saat 0,01 M NaNO<sub>3</sub> çözeltisinde şartlandırıldı. Farklı türden katyon çözeltilerinde ölçümler alınarak potansiyometrik cevaplar karşılaştırıldı (Şekil 37). Ancak elektrodun cevabının anyonik olduğu görüldü. NaNO<sub>3</sub> çözeltisindeki nitrat iyonlarına karşı elektrodun Nernst eğim değerinin çok düşük olması ve nitrat tuzu türünün farklılaşmasının potansiyometrik cevaplarda önemli farklılıklar meydana getirmesi nedeniyle anyonik elektrot özellikleri detaylı incelenmeye değer görülmemiştir.



Şekil 37. Elektrot 9'un farklı katyonik türlerin değişen konsantrasyonlardaki çözeltilerinde elde edilen potansiyometrik cevapları

#### 4.2.10. Elektrot 10

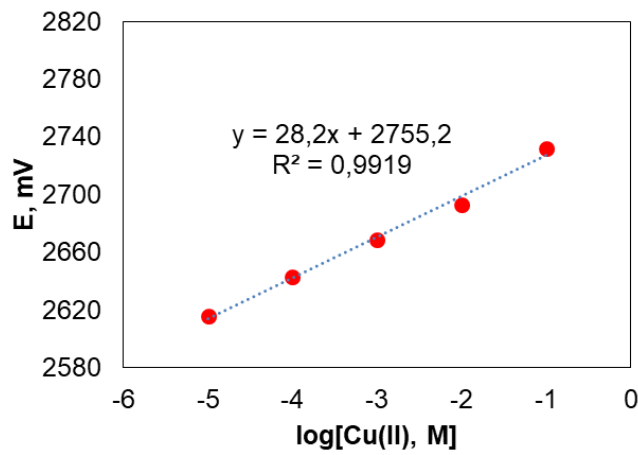
Elektrot 10 membranı; 3 mg TSHB, 30 mg PVC, 66 mg o-NPOE ve 1 mg KTpCIPB bileşiminden hazırlandı ve 12 saat 0,01 M NaNO<sub>3</sub> çözeltilisinde şartlandırıldı. Ön ölçümler bu elektrodun potansiyometrik cevabının katyonik olduğunu gösterdiğinden farklı türden katyon çözeltilerinde ölçümler alınarak potansiyometrik cevapları karşılaştırıldı. Konsantrasyonları 1×10<sup>-1</sup> M ile 1×10<sup>-5</sup> M arasında değişen 12 katyonik türe ait standart çözeltilerde alınan ölçümlere ait potansiyometrik cevap eğrileri Şekil 38'de toplu olarak görülmektedir.



Şekil 38. Elektrot 10'un farklı katyonik türlerin değişen konsantrasyonlardaki çözeltilerinde elde edilen potansiyometrik cevapları

Şekil 38'de potansiyometrik cevabın Cu(II) iyonlarına karşı yaklaşık Nernst davranışı sergileyecek şekilde olduğu fakat K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ve Na<sup>+</sup> iyonlarının girişim etkilerinin oldukça yüksek olduğu, özellikle de K<sup>+</sup> iyonlarına karşı elektrot davranışının neredeyse Cu(II)

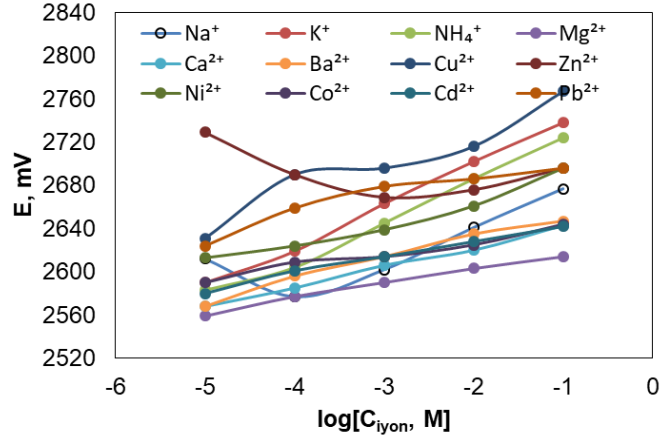
iyonların özdeş şekilde olduğu dikkati çekmektedir. Bu membran kompozisyonu Elektrot 5'in kompozisyonundan sadece KTpCIPB kullanımı yönüyle farklılık oluşturmaktadır. Dolayısıyla Elektrot 5'le karşılaştırıldığında membrana KTpCIPB ilavesinin elektrodun seçiciliğinde önemli derecede azalmaya (tek yüklü katyonlara karşı) neden olduğu söylenebilir. Benzer şekilde KTpCIPB ilavesi elektrodun Nernst eğiminde de hafif bir düşüşe neden olmaktadır. Cu(II) iyonu için  $1 \times 10^{-1}$  M ile  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyon aralığında elektrot cevabı incelendiğinde (Şekil 39) elektrodun 28.2 mV/on katlık konsantrasyon değişimi eğim değerine sahip doğrusal cevap sergilediği gözlemlenmiştir. Doğrusal çalışma bölgesinde elektrodun  $R^2$  değeri 0.9919 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 39. Elektrot 10'un Cu(II)'nin değişen konsantrasyonlara sahip çözeltilerindeki potansiyometrik cevabı

#### 4.2.11. Elektrot 11

Elektrot 11 membranı; 3 mg TSHBZn<sub>3</sub>, 30 mg PVC, 66 mg o-NPOE ve 1 mg KTpCIPB bileşiminden hazırlandı ve 12 saat 0,01 M NaNO<sub>3</sub> çözeltisinde şartlandırıldı. Ön ölçümler bu elektrodun potansiyometrik cevabının katyonik olduğunu gösterdiğinden farklı türden katyon çözeltilerinde ölçümler alınarak potansiyometrik cevapları karşılaştırıldı. Konsantrasyonları  $1 \times 10^{-1}$  M ile  $1 \times 10^{-5}$  M arasında değişen 12 katyonik türe ait standart çözeltilerde alınan ölçümlere ait potansiyometrik cevap eğrileri Şekil 40'da toplu olarak görülmektedir.

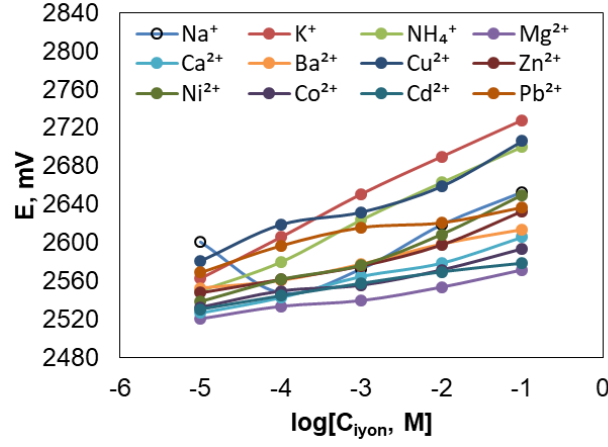


Şekil 40. Elektrot 11'in farklı katyonik türlerin değişen konsantrasyonlardaki çözeltilerinde elde edilen potansiyometrik cevapları

Şekil 40'da potansiyometrik cevabın Cu(II) iyonlarına karşı cevabının doğrusal olmadığı, özellikle  $K^+$  ve  $NH_4^+$  ve hatta diğer türlerin çoğunda girişim etkilerinin oldukça yüksek olduğu, görülmektedir. Dolayısıyla bu bulgulardan hareketle bu iyonların birlikte bulunduğu bir ortamda bu elektrodun herhangi bir pratik uygulaması olamayacağından diğer kompozisyonların irdelenmesine devam edilmiştir.

#### 4.2.12. Elektrot 12

Elektrot 12 membranı; 3 mg TSHBNi<sub>3</sub>, 30 mg PVC, 66 mg o-NPOE ve 1 mg KTpClPB bileşiminden hazırlandı ve 12 saat 0,01 M NaNO<sub>3</sub> çözeltisinde şartlandırıldı. Ön ölçümler bu elektrodun potansiyometrik cevabının katyonik olduğunu gösterdiğinden farklı türden katyon çözeltilerinde ölçümler alınarak potansiyometrik cevapları karşılaştırıldı. Konsantrasyonları  $1 \times 10^{-1}$  M ile  $1 \times 10^{-5}$  M arasında değişen 12 katyonik türe ait standart çözeltilerde alınan ölçümlere ait potansiyometrik cevap eğrileri Şekil 41'de toplu olarak görülmektedir.

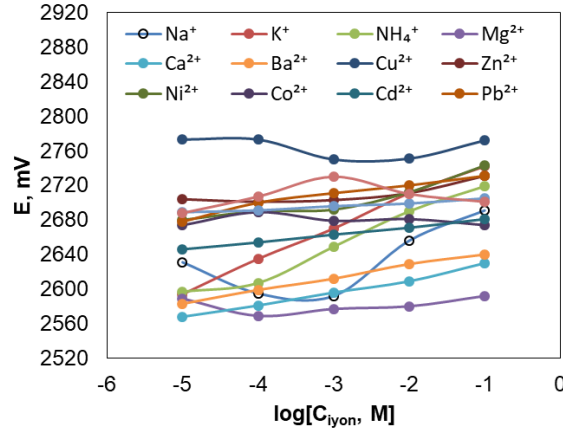


Şekil 41. Elektrot 12'nin farklı katyonik türlerin değişen konsantrasyonlardaki çözeltilerinde elde edilen potansiyometrik cevapları

Şekil 41'de en seçici potansiyometrik cevapların sırasıyla K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ve Cu(II) iyonlarına karşı sergilendiği görülmektedir. Herhangi bir türe karşı diğerlerinden bariz bir şekilde ayrılan seçici bir cevap görülmemektedir. Cu(II) iyonlarına karşı potansiyometrik cevabın doğrusallığı da yeterli değildir. K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> özellikle K<sup>+</sup> ve NH<sub>4</sub><sup>+</sup> iyonlarına karşı sergilediği cevap da tek yüklü katyonlar için beklenen eğim değerinden (59,16 mV/on katlık konsantrasyon değişimi) oldukça uzaktır. Elektrodun membran yapısına ilave edilen KTpCIPB yine diğer bileşimlerde de gözlemlendiği gibi K<sup>+</sup> ve NH<sub>4</sub><sup>+</sup> iyonlarının girişim etkilerinde artışa neden olmuştur.

#### 4.2.13. Elektrot 13

Elektrot 13 membranı; 3 mg TSHBCO<sub>3</sub>, 30 mg PVC, 66 mg o-NPOE ve 1 mg KTpCIPB bileşiminden hazırlandı ve 12 saat 0,01 M NaNO<sub>3</sub> çözeltisinde şartlandırıldı. Ön ölçümler bu elektrodun potansiyometrik cevabının katyonik olduğunu gösterdiğinden farklı türden katyon çözeltilerinde ölçümler alınarak potansiyometrik cevapları karşılaştırıldı. Konsantrasyonları 1×10<sup>-1</sup> M ile 1×10<sup>-5</sup> M arasında değişen 12 katyonik türe ait standart çözeltilerde alınan ölçümlere ait potansiyometrik cevap eğrileri Şekil 42'de toplu olarak görülmektedir.

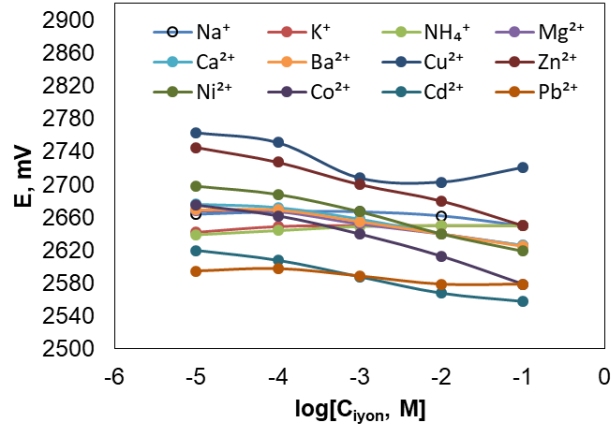


Şekil 42. Elektrot 13'ün farklı katyonik türlerin değişen konsantrasyonlardaki çözeltisinde elde edilen potansiyometrik cevapları

Şekil 42 yakından incelendiğinde yine KTpCIPB'nin etkisiyle  $K^+$  ve  $NH_4^+$  iyonlarına karşı elektrodun duyarlı olduğu, fakat seçicilik yönüyle diğer türlerden ayrılan bir cevap oluşturmadığı görülür. Yine Cu(II) iyonlarına karşı elektrot duyarlı, doğrusal ve seçici bir cevap sergilememiştir.

#### 4.2.14. Elektrot 14

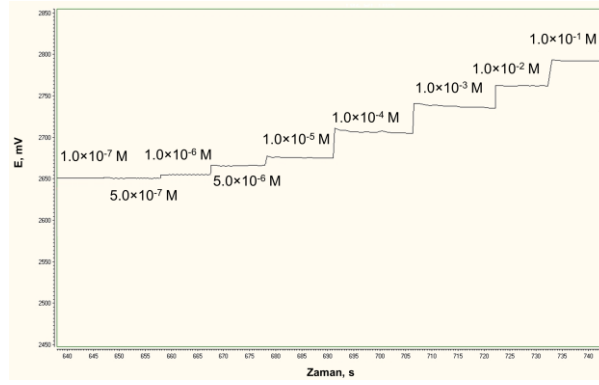
Elektrot 14 membranı; 3 mg TSHBCu<sub>3</sub>, 30 mg PVC, 66 mg o-NPOE ve 1 mg KTpCIPB bileşiminden hazırlandı ve 12 saat 0,01 M NaNO<sub>3</sub> çözeltisinde şartlandırıldı. Farklı türden ve farklı konsantrasyonlardaki katyon çözeltisinde ölçümler alınarak potansiyometrik cevapları karşılaştırıldı. Konsantrasyonları  $1 \times 10^{-1}$  M ile  $1 \times 10^{-5}$  M arasında değişen 12 katyonik türe ait standart çözeltide alınan ölçümlere ait potansiyometrik cevap eğrileri Şekil 43'de toplu olarak görülmektedir. Elektrodun nitrat iyonlarına karşı cevabı tuz düdü farklılaştığında önemli derecede farklılaşmaktadır. Bununla birlikte nitrat iyonlarına karşı cevabının Nernst davranışından beklenen eğim değerlerinden oldukça uzak olduğu görülmektedir. Bu verilerden hareketle potansiyometrik tayinlerde elektrodun sağlıklı bir şekilde kullanılamayacağı anlaşılmıştır.



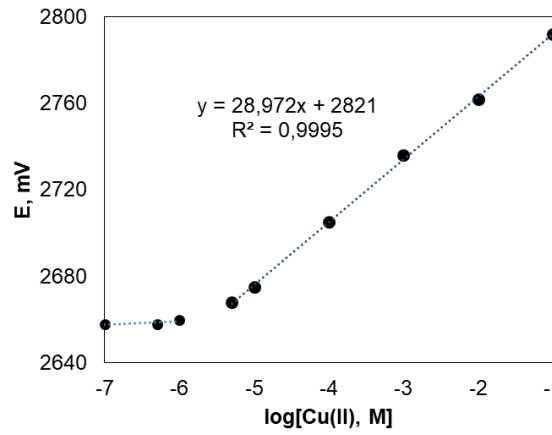
Şekil 43. Elektrot 14'ün farklı katyonik türlerin değişen konsantrasyonlardaki çözeltisinde elde edilen potansiyometrik cevapları

### 4.3. Elektrot 5'in Performans Özellikleri

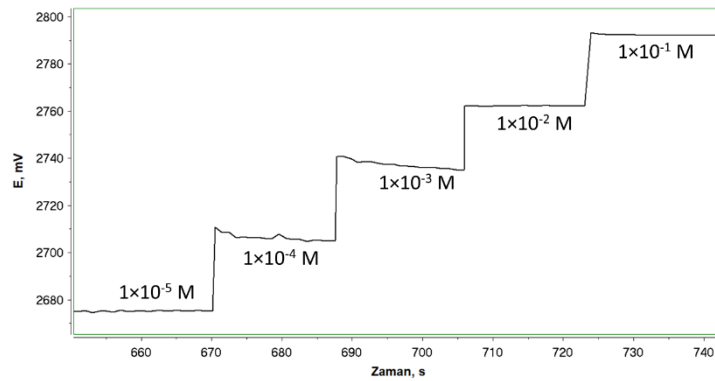
Çalışılan membran kompozisyonları içerisinde seçiciliği en yüksek olan, Nernst davranışına uygun cevap sergileyen ve numune analizlerinde en başarılı olabilecek olan membran kompozisyonu Cu(II) iyonlarına seçici davranan Elektrot 5'e ait kompozisyon olarak belirlenmiştir. Bu başlık altında Elektrot 5'in potansiyometrik performans özellikleri üzerine odaklanılmıştır. Elektrot Cu(II) iyonlarına seçici davrandığı için  $10^{-3}$  M Cu(II) çözeltisinde koşullandırıldıktan sonra performans özellikleri belirlendi. Doğrusal çalışma aralığı, duyarlılık ve tayin sınırını belirlemek için  $1,0 \times 10^{-7}$  -  $1,0 \times 10^{-1}$  M konsantrasyon aralığındaki Cu(II) çözeltisinde ölçümler alındı. Elektrodun bu çözelti konsantrasyonu aralığında gözlemlenen potansiyometrik cevapları Şekil 44'de ilgili cevap eğrisi de Şekil 45'de verilmiştir. İlgili cevap eğrisi kullanılarak elektrodun doğrusal çalışma aralığı  $5,0 \times 10^{-6}$  -  $1,0 \times 10^{-1}$  M konsantrasyon aralığı eğim değeri 29.0 mV/on katlık konsantrasyon değişimi olarak hesaplanmıştır. Yine elektrodun tayin sınırı IUPAC önerisine göre, cevap eğrisinin iki doğrusal bölgesinin ekstrapolasyonunun kesim noktası kullanılarak  $2,8 \times 10^{-6}$  M olarak hesaplanmıştır. Yine farklı konsantrasyondaki Cu(II) çözeltisinde alınan ölçümler kullanılarak elektrodun cevap süreleri incelenmiş (Şekil 46) ve elektrodun farklı konsantrasyonlardaki çözeltide ortalama cevap süresi ( $t_{95}$ ) yaklaşık 10 s olarak belirlenmiştir.



Şekil 44. 5 No'lu elektrodun Cu(II) iyonunun farklı konsantrasyondaki çözeltilerinden elde edilen potansiyometrik cevapları



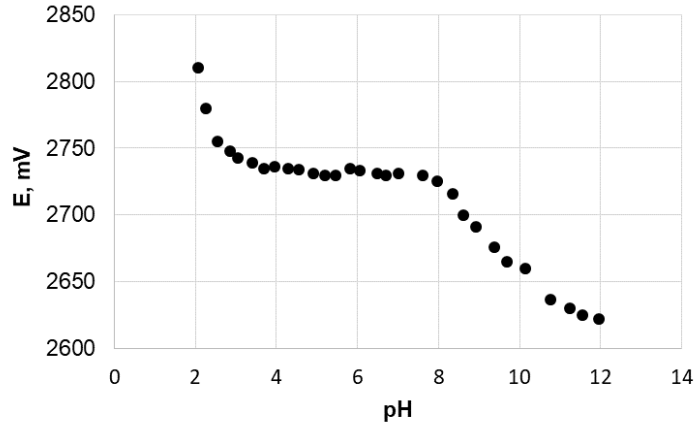
Şekil 45. 5 No'lu elektrodun Cu(II) iyonunun farklı konsantrasyondaki çözeltilerinden elde edilen potansiyometrik cevapları kullanılarak oluşturulan cevap eğrisi



Şekil 46. 5 No'lu elektrodun Cu(II) iyonunun farklı konsantrasyondaki çözeltilerinde gözlenen cevap süreleri

5 nolu elektrodun farklı pH'larda  $1,0 \times 10^{-3}$  M Cu çözeltilerinde okunan potansiyel değerleri kullanılarak elektrodun pH çalışma aralığı araştırılmak istenmiş, bunun için de potansiyometrik cevapların pH değişimine bağlı olarak değişimi kaydedilmiştir. (Şekil 47). Şekil'de elektrodun cevabının pH=3,8-7,6 aralığında değişmeden stabil kaldığı görülmüştür.

Bu da elektrodun bu pH aralığında potansiyometrik cevabının pH değişimlerinden etkilenmeden kaldığını, ve pH değişimlerinden bağımsız olduğunu göstermiştir. pH=3,8'den daha küçük pH'larda potansiyel değerlerindeki artış hidronyum iyonu girişiminden kaynaklanırken, pH=7,6 değerinden daha yüksek pH değerlerindeki potansiyel düşüşü Cu(II) iyonlarının hidroksit türlerinin oluşması nedeniyle Cu(II) iyonu konsantrasyonlarındaki azalmadan kaynaklandığı söylenebilir.



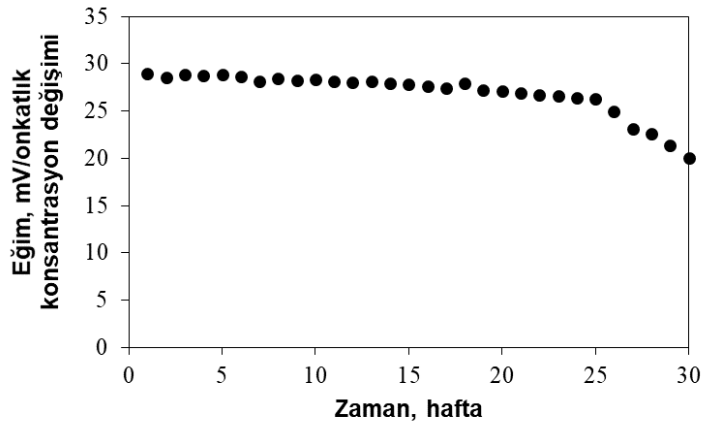
Şekil 47. 5 No'lu elektrodun farklı pH'lara sahip  $1,0 \times 10^{-3}$  M Cu(II) çözeltilerinde gözlenen cevapları

Elektrot 5'in bazı bozucu türlere karşı seçicilik katsayıları, bozucu türün  $1,0 \times 10^{-2}$  M konsantrasyondaki çözeltisinde ölçülen potansiyel değerleri dikkate alınarak Ayrı Çözelti Metodu (SSM)'na göre hesaplanan seçicilik katsayıları Tablo 2'de özetlenmiştir. Bakır(II) iyonu ölçümüne en fazla girişim yapan türün kurşun(II) iyonları olduğu görülmektedir.

Tablo 2. Elektrot 5'in çalışılan bozucu türlere karşı Ayrı Çözelti Metodu (SSM)'na göre hesaplanan seçicilik katsayıları

Tür (X)	$k_{Cu(II)/X}$	$\log k_{Cu(II)/X}$
Na <sup>+</sup>	$1,80 \times 10^{-3}$	-2,75
K <sup>+</sup>	$3,10 \times 10^{-2}$	-1,51
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	$2,65 \times 10^{-2}$	-1,58
Mg <sup>2+</sup>	$1,12 \times 10^{-5}$	-4,95
Ca <sup>2+</sup>	$1,12 \times 10^{-5}$	-4,95
Ba <sup>2+</sup>	$4,29 \times 10^{-5}$	-4,37
Zn <sup>2+</sup>	$1,09 \times 10^{-2}$	-1,96
Ni <sup>2+</sup>	$2,07 \times 10^{-3}$	-2,68
Co <sup>2+</sup>	$1,91 \times 10^{-3}$	-2,72
Cd <sup>2+</sup>	$6,32 \times 10^{-4}$	-3,20
Pb <sup>2+</sup>	$3,28 \times 10^{-1}$	-0,48

Son olarak Elektrot 5'in kullanım ömrü araştırıldı (Şekil 48). Bunun için haftalık olarak elektrodun  $1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$  M konsantrasyon aralığındaki Cu(II) çözeltilerinde alınan ölçümler kullanılarak kalibrasyon doğruları elde edildi. Bu kalibrasyon doğrularının eğim değerleri zamana bağlı olarak grafiğe geçirildi ve eğim değerlerindeki değişim takip edildi. Elektrodun başlangıçta 29,0 mV/on katlık konsantrasyon değişimi olan eğim değeri 25. Haftadan sonra yavaş yavaş azalarak başlangıçtaki eğim değerinin yaklaşık % 90'ı olan 26,3 mV/on katlık konsantrasyon değişimi değerine düşmüştür. 25. Haftadan sonra elektrodun eğim değerinde hızlı bir düşüş gözlenmiştir. Bu verilerden hareketle elektrodun kullanım ömrü 25 hafta olarak kabul edilmiştir.



Şekil 48. Elektrot 5'in zamana bağlı olarak Nernst eğiminde meydana gelen değişim

#### 4.4. Elektrot 5'in Performans Özelliklerinin Literatürle Karşılaştırması

Yeni geliştirilen Cu(II)-seçici PVC membran potansiyometrik sensörün, literatürde daha önce önerilen Cu(II)-seçici PVC membran potansiyometrik sensörlerle doğrusal çalışma konsantrasyon aralığı, tayin sınırı sınırı, eğim, pH çalışma aralığı ve cevap zamanı parametreleri açısından karşılaştırılması Tablo 3'te özetlenmiştir.

Table 3. Cu(II)-seçici potansiyometrik sensörlerin karşılaştırmalı performans özellikleri

Ref.	Doğrusal aralık, M	Eğim	Tayin Sınırı, M	Cevap Süresi	pH çalışma aralığı	Kullanım Ömrü
Isa et al., 2012	$1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	30,0	$4,0 \times 10^{-6}$	$\leq 20$ s	6,0-10,0	3 ay
Cay et al., 2024	$1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	31,3	$7,67 \times 10^{-6}$	$< 15$ s	5,0-8,0	8 hafta
Mahajan ve Sood, 2007	$5,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	29,88	$2,34 \times 10^{-6}$	10 s	2,8-7,5	4 ay
Ganjali et al., 2012	$1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	28,6	$5,4 \times 10^{-6}$	25 s	3,5-7,5	6 hafta
Jeong et al., 2006	$1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-2}$	29,6	$2,4 \times 10^{-6}$	$< 5$ s	3-5	-
Fakhari et al., 2025	$1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	29,2	$3,6 \times 10^{-6}$	$< 10$ s	3,5-6,5	9 hafta
Sadeghi ve Jahani, 2009	$2,0 \times 10^{-6}$ - $1,5 \times 10^{-2}$	29,5	$6,3 \times 10^{-7}$	20 s	5,5-6,5	-
Alizadeh et al., 1999	$5,0 \times 10^{-6}$ - $5,0 \times 10^{-2}$	29,8	$3,1 \times 10^{-6}$	5 s	4,0-7,0	3 ay
Mevcut Çalışma	$5,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$	29,0	$2,8 \times 10^{-6}$	10 s	3,8-7,6	25 hafta

Tablo 3'teki sonuçlardan da görüldüğü gibi, üretilen sensörün potansiyometrik özelliklerinin, incelenen kriterler yönünden daha önce bildirilen elektrotlarla karşılaştırılabilir olduğu sonucuna varılmıştır. Önerilen sensörün konsantrasyon aralığı, cevap zamanı, tayin sınırı ve kullanım ömrü gibi özelliklerinin tabloda verilen literatür çalışmalarının çoğundaki bakır(II) seçici sensörlerin özelliklerinden nispeten daha iyi olduğu göze çarpmaktadır.. Dolayısıyla, önerilen Cu(II) seçici sensörün daha önce geliştirilen diğer Cu(II) seçici sensör veya elektrotlara göre bazı avantajlara sahip olduğu söylenebilir.

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, melamin ve 2,4-dihidroksibenzaldehitin 1:3 oranında reaksiyonu ile yeni bir Schiff bazı sentezlenmiş ve bu ligandın Cu(II), Ni(II), Zn(II) ve Co(II) metal iyonlarıyla kompleksleri hazırlanmıştır. Sentezlenen ligand ve metal kompleksleri FT-IR spektroskopisi ile ayrıntılı olarak karakterize edilmiş, elde edilen veriler imin grubu azotu ve fenolik oksijen atomları üzerinden koordinasyonun gerçekleştiğini göstermiştir. Komplekslerin FT-IR spektrumlarındaki –OH ve –C=N bantlarındaki kaymalar, ligandın metal iyonlarına başarıyla bağlandığını doğrulamıştır.

Sentezlenen bu beş farklı bileşik (TSHB, TSHBCu<sub>3</sub>, TSHBCo<sub>3</sub>, TSHBZn<sub>3</sub>, TSHBNi<sub>3</sub>), aktif madde (iyonofor) olarak kullanılarak 14 farklı bileşimde PVC membran esaslı, katı-kontak iyon seçici elektrotlar hazırlandı ve potansiyometrik davranışları incelendi. Hazırlanan bileşimlerden sadece 5 numaralı bileşen (TSHB) kullanılarak hazırlanan elektrodun, Cu(II) iyonlarına karşı seçici, duyarlı ve Nernst davranışına uygun davranış gösterdiği görüldü. Membran bileşimlerine iyonik katkı maddesi olarak KTpCIPB ilavesinin elektrodun potansiyometrik seçiciliğinde ve Nernst davranışında bozulmalara yol açtığı görüldü. 5 numaralı elektrot kompozisyonu Cu(II) iyonlarına  $5,0 \times 10^{-6}$  ile  $1,0 \times 10^{-1}$  M konsantrasyon aralığında 29.0 mV/on katlık konsantrasyon değişimi eğim değeri ile doğrusal cevap sergilemiştir. Elektrodun tayin sınırı  $2,8 \times 10^{-6}$  M olarak hesaplanmıştır. Elektrodun pH çalışma aralığı pH=3,8-7,6 aralığı olarak belirlenmiştir. Elektrodun cevap zamanı yaklaşık 10 s olup, kullanım ömrü de 25 hafta olarak belirlenmiştir. Yapılan çalışma hem yeni bir Schiff bazının sentezine hem de bu bileşiklerin potansiyometrik sensör uygulamalarındaki potansiyel kullanımına dair önemli bulgular sunmaktadır. Elde edilen sonuçlar, Schiff bazlarının analitik kimyada seçici ve duyarlı sensörlerin geliştirilmesinde umut verici elektroaktif malzemeler olduğunu teyit etmektedir.

## KAYNAKÇA

- Abu-Dalo, M. A., Salam, A. A., Nassory, N. S. (2015). Ion imprinted polymer based electrochemical sensor for environmental monitoring of copper(II). *International Journal of Electrochemical Science*, 10, 6780-6793.
- Afkhami, A., & Saber-Tehrani, M. (2014). A novel potentiometric sensor for determination of Zn(II) ions based on a new Schiff base as an ionophore and graphene oxide as a transducer. *Materials Science and Engineering: C*, 40, 263-271.
- Ahmad, I., Ahmad, S., Khan, A. A., & Sherwani, A. (2021). A novel Schiff base derived from vanillin as an ionophore for a highly selective and sensitive Cd(II) potentiometric sensor. *Journal of Molecular Liquids*, 339, 116778.
- Ajayan, P. M. (1999). Nanotubes from carbon. *Chemical reviews*, 99(7), 1787-1800.
- Ali T. A., Abd-elaal A. A., Mohammed G. (2021). Screen printed ion selective electrodes based on self-assembled thiol surfactant-gold-nanoparticles for determination of Cu(II) in different water samples. *Microchemical Journal*, 160, Part B.
- Alizadeh, N., Ershad, S., Naeimi, H., Sharghi, H., & Shamsipur, M. (1999). Copper(II)-selective membrane electrode based on a recently synthesized naphthol-derivative Schiff's base. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 365(7), 511–515.
- Amr, A. E. G. E., Omar, M. A. A., Kamel, A. H., Elsayed, E. A. (2019). Single-piece solid contact Cu<sup>+2</sup>-selective electrodes based on a synthesized macrocyclic calix[4]arene derivative as a neutral carrier ionophore. *Molecules*, 24, 920.
- Ansari, S., Ganjali, M. R., & Norouzi, P. (2015). Recent advances in the design of Schiff base-containing ionophores for potentiometric ion sensors. *RSC Advances*, 5(59), 47683-47703.
- Ansari, S., Ghaedi, M., Dashtian, K., & Hajati, S. (2022). A comprehensive review on computational and experimental studies of Schiff base-functionalized nanosorbents for heavy metal removal. *Journal of Molecular Liquids*, 349, 118476.
- Atkins, P., Overton, T., Rourke, J., Weller, M., & Armstrong, F. (2010). Shriver & Atkins' inorganic chemistry (5th ed.). *Oxford University Press*.
- Bakker, E. (2019). Ion-selective electrodes overview. *Encyclopedia of Analytical Science (Third Edition)*, Pages 231-235.
- Bakker, E., & Pretsch, E. (2007). Modern potentiometry. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(30), 5660-5668.

- Bakker, E., Bühlmann, P., & Pretsch, E. (2000). Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. 1. General characteristics. *Chemical Reviews*, 97(10), 3083–3132.
- Bobacka, J., Ivaska, A., & Lewenstam, A. (2008). Solid-contact ion-selective electrodes. *Chemical Reviews*, 108(2), 329-351.
- Buck, R. P., & Lindner, E. (1994). Recommendations for nomenclature of ionselective electrodes (IUPAC Recommendations 1994). *Pure and Applied Chemistry*, 66(12), 2527-2536.
- Button, V. D. L. S. N. (2015). Chapter 2 - Electrodes for biopotential recording and tissue stimulation. *Principles Of Measurement And Transduction Of Biomedical Variables*, Pages 25-76.
- Cantalapiedra, A., Gismera, J., Procopio J. R., Sevilla, T. (2015). Electrochemical sensor based on polystyrene sulfonate–carbon nanopowders composite for Cu(II) determination. *Talanta*, 139, 111-116.
- Caro, C. A. D. (2020). Electrochemical analyses and measurement methods. *Mettler Toledo*, Pages 9, <https://www.researchgate.net/publication/342421399>.
- Cay, C., Yolcu, M., & Sayin, S. (2024). All-Solid-State PVC-Membrane Cu(II)-Selective Potentiometric Microsensor Based on a Novel Calix[4]arene Derivative. *Erzincan University Journal of Science and Technology*, 17(2), 460-473.
- Chandra, S., Gautam, S., & Tyagi, M. (2016). A new Schiff base ionophore for a highly selective and sensitive potentiometric sensor for Hg(II) ions. *Journal of Molecular Liquids*, 218, 468-474.
- Coşkun, M., Kayan, C., & Aytar, E. (2018). Synthesis, characterization, and ion-selective electrode application of a novel Schiff base. *Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry*, 5(3), 965-976.
- da Silva, C. M., da Silva, D. L., Modolo, L. V., Alves, R. B., de Resende, M. A., Martins, C. V., & de Fátima, Â. (2011). Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities. *Journal of Advanced Research*, 2(1), 1-8.
- Dereco, P. B., Giarola, J. D. F., Junior, D. W., Lorga, G. A., Kubota, L. T. (2020). Chapter four-Paper-based electrochemical sensing devices. *Comprehensive Analytical Chemistry*, 89, Pages 91-137.
- Elashery, S. E. A., and Oh, H. (2021). Exploitation of 2D Cu-MOF nanosheets as a unique electroactive material for ultrasensitive Cu(II) ion estimation in various real samples. *Analytica Chimica Acta*, 1181, 338924.

- Eliot, A. C., & Kirsch, J. F. (2004). Pyridoxal phosphate enzymes: Mechanistic, structural, and evolutionary considerations. *Annual Review of Biochemistry*, 73, 383-415.
- Fakhari, A. R., Ahmad Raji, T., & Naeimi, H. (2005). Copper-selective PVC membrane electrodes based on salens as carriers. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 104(2), 317–323.
- Faridbod, F., and Mina, B. (2020). Determination of copper content of human blood plasma by an ion selective electrode based on a new copper-selectophore. *Analytical & Bioanalytical Electrochemistry*, 12(6), 881-892.
- Gaballa, A. S., Asker, S., Barakat, A. S., & Teleb, S. M. (2007). Synthesis, characterization and biological activity of some platinum(II) complexes with Schiff bases derived from 2-acetylpyridine. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 67(1), 114-121.
- Ganjali, M. R., Ghafarloo, A., Faridbod, F., & Norouzi, P. (2012). Copper-Selective PVC Membrane Sensor. *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 3706-3716.
- Ganjali, M. R., Norouzi, P., Faridbod, F., & Rezapour, M. (2007). Supramolecular based membrane sensors. *Sensors*, 7(6), 963–1025.
- Gao, Y., Gu, W., & Li, Y. (2014). Triazine-based Schiff base as a turn-on fluorescent chemosensor for Al<sup>3+</sup> and its application in living cell imaging. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 194, 199-206.
- Gil, R. L., Amorim, C. G., Montenegro, M. C. B. S. M., Araujo, A. N. (2019). Potentiometric detection in liquid chromatographic systems: an overview. *Journal of Chromatography A*, 1602, 326-340.
- Guo, Z., Park, S., & Yoon, J. (2017). Recent progress in the development of near-infrared fluorescent probes for bioimaging. *Chemical Society Reviews*, 46(22), 6892-6901.
- Gupta, D. K., Neupane, S., Yadav, H. C., Subedi, V., Singh, S., Yadav, R. J., Das, A. K., Yadav, B., Nakarmi, K. B., Karki, N., Yadav, A. P. (2021). Trace level monitoring of Cu(II) ion using CuS particles based membrane electrochemical sensor. *Heliyon*, 7.
- Gupta, V. K., Jain, A. K., Maheshwari, G., Lang, H., Ishtaiwi, Z. (2006). Copper(II)-selective potentiometric sensors based on porphyrins in PVC matrix. *Sensors Actuators B: Chemical*, 117, 99-106.
- Gupta, V. K., Singh, L. P., Singh, R., Upadhyay, N., Kaur, S. P., 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.

- Gupta, V. K., Jain, A. K., Singh, L. P., Khurana, U., & Agarwal, S. (2006). A new chromium(III) selective PVC membrane electrode based on a Schiff base. *Electrochimica Acta*, 43(16-17), 2355-2361.
- Gupta, V. K., Singh, A. K., & Gupta, B. (2010). A new triazine-based mercury(II) selective potentiometric sensor. *Analytica Chimica Acta*, 657(1), 47-52.
- Gupta, V. K., Singh, A., & Prasad, R. (2017). A new aluminum(III) selective potentiometric sensor based on a tripodal Schiff base. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(6), B251-B257.
- Harris, D. C. (2015). Quantitative chemical analysis (9th ed.). W. H. Freeman and Company.
- Hassan, S. S. M., Mahmoud, W. H., & El-Naby, E. H. (2022). A novel carbon paste electrode based on a furan-Schiff base ionophore for the potentiometric determination of iron(III) in pharmaceutical and water samples. *Microchemical Journal*, 175, 107149.
- Hosseini, M., Arvand, M., & Zanjanchi, M. A. (2023). A solid-state potentiometric sensor for Cu(II) ions based on a novel Schiff base-graphene oxide nanocomposite as an ion-to-electron transducer. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 378, 133160.
- Housecroft, C. E., & Sharpe, A. G. (2018). Inorganic chemistry (5th ed.). Pearson.
- Hulanicki, A., Glab, S., Ingman, F. (1991). Chemical sensors: definitions and classification. *Pure and applied chemistry*, 63, 1247-1250.
- Isa, I. M., Saidin, M. I., Ahmad, M., Mustafa, S., & 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(1), 9526–9536.
- Jacobsen, E. N., Zhang, W., Muci, A. R., Ecker, J. R., & Deng, L. (1991). Highly enantioselective epaporation of unfunctionalized olefins using a chiral (salen)manganese(III) complex. *Journal of the American Chemical Society*, 113(18), 7063-7064.
- Jahanbakhshi, M., Habibi, M., & Pourmortazavi, S. M. (2018). Potentiometric membrane sensor for determination of tramadol based on a Schiff base as an ionophore. *Talanta*, 178, 645-652.
- Jain, A. K., Gupta, V. K., Singh, L. P., Raison, J. R. (2005). Chelating ionophore based membrane sensors for copper (II) ions. *Talanta*, 66(5), 1355-1361.
- Janegitz, B. C., Marcolino-Junior, L. H., Campana-Filho, S. P., Faria, R. C., Fatibello-Filho, O. (2009). Anodic stripping voltammetric determination of copper(II) using a functionalized carbon nanotubes paste electrode modified with crosslinked chitosan. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 142(1), 260-266.

- Jeong, D.-C., Lee, H. K., & Jeon, S. (2006). Highly Copper(II)-selective PVC Membrane Based on a Schiff Base Complex of N,N'-Bis-pyridin-2-ylmethylene-naphthalene-1,8-diamine as an Ionophore. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 27(10), 1593-1596.
- Jerkiewicz, G. (2020). Standard and reversible hydrogen electrodes: theory, design, operation and applications. *Acs Catalysis*, 10, 8409-8417.
- Jin, W., Maduraiveeran, G. (2018). Nanomaterial-based environmental sensing platforms using state-of-the-art electroanalytical strategies. *Journal of Analytical Science & Technology*, 9, 1.
- Kamel, A. H., Amr, A. E. G. E., Almezhia, A. A., Elsayed, A. E., Moustafa, G. O. (2021). Low-cost potentiometric paper-based analytical device based on newly synthesized macrocyclic pyrido-pentapeptide derivatives as novel ionophores for point-of-care copper(II) determination. *RSC Advances*, 11, 27174.
- Kaur, I., Sharma, M., Kaur, S., Kaur, A. (2020). Ultra-sensitive electrochemical sensors based on self-assembled chelating dithiol on gold electrode for trace level detection of copper(II) ions. *Sensors Actuators B: Chemical*, 312, 127935.
- Kayan, C., Coşkun, M., & Aytar, E. (2021). A highly selective and sensitive mercury(II) potentiometric sensor based on a new thiazole-containing Schiff base. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 41(5), 1011-1022.
- Kemer, B., (2010). Yeni tip magnetit temelli katı-hal kompozit pH sensör ve uygulamaları. *Doktora Tezi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon*, Sayfa 4.
- Khan, A., Talib, A., & Ahmad, M. (2020). Development of a Cr(III)-selective PVC membrane electrode based on a Schiff base of 4-aminoantipyrine. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 55(2), 196-204.
- Kidwai, M., & Mohan, R. (2005). Microwave-assisted synthesis of new indanyl-schiff's bases and their antibacterial activity. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 15(19), 4255-4258.
- Krikstolaityte, V., Ding, R., Ruzgas, T., Björklund, S., Lisak, G. (2020). Characterization of nano-layered solid-contact ion selective electrodes by simultaneous potentiometry and quartz crystal microbalance with dissipation. *Analytica Chimica Acta*, 1128, 19-30.
- Kuang, B., Mahmood, H. S., Quraishi, Z., Hoogmoed, W., Mouazen, A. M., Henten, A. J. V. (2012). Sensing soil properties in the laboratory, in situ, and on-line. *Advances In Agronomy*, 114, 155-224.
- Lamkim-Kennard, K. A., Popovic, M. B. (2019). Sensors: Natural and synthetic sensors. *Biomechatronics*, Pages 81-107.

- Layer, R. W. (1963). The chemistry of imines. *Chemical Reviews*, 63(5), 489-510.
- Li, G., Xu, H., Huang, W., Wang, Y., Wu, Y., & Parajuli, R. (2008). A pyrrole quinoline quinone glucose dehydrogenase biosensor based on screen-printed carbon paste electrodes modified by carbon nanotubes. *Measurement Science and Technology*, 19(6), 065203.
- Li, J., Zhang, Q., & Wang, L. (2021). A triazine-functionalized Schiff base as a neutral carrier for a potentiometric aluminum(III) sensor. *Talanta*, 225, 122045.
- Lou, X., Li, Z., & Wang, Y. (2019). Schiff base metal complexes as potential anticancer agents. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 183, 111718.
- Mahajan, R. K., & Sood, P. (2007). Novel Copper(II)-Selective Electrode Based on 2,2':5',2''-Terthiophene in PVC Matrix. *International Journal of Electrochemical Science*, 2, 832-847.
- Maleki, N., Safavi, A., & Tajbakhsh, M. (2015). A highly selective phosphate sensor based on a uranyl-salophen complex in a PVC membrane. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 221, 76-82.
- Marco, R. D., Clarke, G. (2009). Electrodes ion-selective electrodes. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Pages 103-109.
- Martins, M. A., Frizzo, C. P., Moreira, D. N., Buriol, L., & Zanatta, N. (2012). Solvent-free multicomponent synthesis of pyrimidinic Schiff bases. *Tetrahedron Letters*, 53(40), 5410-5412.
- Micheli, L., Moscone, D., Palleschi, G. (2012). 10-biosensors for non-invasive measurements. *Biosensors For Medical Applications*, Pages 263-300.
- Mohammadi, A., Tavakkoli, N., & Abdullah, J. (2019). A PVC membrane potentiometric sensor based on a new synthesized Schiff base for determination of samarium(III). *Materials Science and Engineering: C*, 103, 109787.
- Mohammed, M. E. B., Frag, E. Y., Brawy, M. H. E. (2021). Rapid potentiometric sensor for determination of Cu(II) ions in food samples. *Microchemical Journal*, 164, 106065.
- Moller, L. B., Aaseth, J. (2022). Chapter 10 – Copper. *Handbook On The Toxicology Of Metals (Fifth Edition)*, Pages 243-266.
- Moradi, S., & Amini, M. K. (2021). A new potentiometric sensor for uranyl (UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>) ions based on a Schiff base immobilized on a carbon nanotube-ionic liquid paste. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 18, 2627–2637.

- Murtaza, G., Aslam, M., & Raza, A. (2019). A comprehensive review on Schiff base-based chemosensors for the detection of metal ions. *Coordination Chemistry Reviews*, 394, 1-32.
- Ogawa, Y., & Inabe, T. (2012). Keto-enol tautomerism and proton transfer in Schiff base derivatives. *Journal of Physical Chemistry B*, 116(35), 10731-10738.
- Paul, A., Nair, R. R., Chatterjee, P. B., Srivastava, D. N. (2018). Fabrication of a Cu(II)-selective electrode in the polyvinyl chloride matrix utilizing mechanochemically synthesized rhodamine 6G as an ionophore. *ACS Omega*, 3, 16230-16237.
- Pearson, R. G. (1963). Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical Society*, 85(22), 3533–3539.
- Pietrzak, K., Wardak, C., Cristovao, B. (2022). Copper ion-selective electrodes based on newly synthesized salen type schif bases and their complexe. *Ionics*, 28, 2423-2435.
- Pietrzyk, D. J., Frank, C. W (1979). Chapter thirteen-ion-selective electrodes. *Analytical Chemistry (Second Edition)*, Pages 291-319.
- Pourjavid, M. R., Dehdashtian, S., & Arab, A. (2020). A terbium(III) ion-selective electrode based on a new Schiff base as a sensing material. *Measurement*, 151, 107106.
- Rehman, S., Ikram, M., & Ul-Haq, I. (2021). Schiff bases and their metal complexes: A review on recent applications in various fields. *Journal of Molecular Structure*, 1244, 130985.
- Rezaei, B., Irannejad, N. (2019 ). Chapter 2 - Electrochemical detection techniques in biosensor applications. *Electrochemical And Biosensors*, Pages 11-43.
- Rezaei, B., & Damiri, S. (2008). Multiwalled carbon nanotubes modified electrode as a sensor for adsorptive stripping voltammetric determination of hydrochlorothiazide. *IEEE Sensors Journal*, 8(9), 1523-1529.
- Sadeghi, S., & Jahani, M. (2009). New Copper(II) ion-selective membrane electrode based on erythromycin ethyl succinate as a neutral ionophore. *Analytical Letters*, 42(13), 2026–2040.
- Schiff, H. (1864). Eine neue Reihe organischer Basen. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 131(1), 118-119.
- Sharma, R., & Devi, P. (2022). A review on Schiff base derived potentiometric sensors for heavy metal ion detection. *Coordination Chemistry Reviews*, 458, 214434.

- Shinwari, M. W., Zhitomirsky, D., Deen, I. A., Selvaganapathy, P. R., Deen, M. J., Landheer, D. (2010). Microfabricated reference electrodes and their biosensing applications. *Sensors*, *10*, 1679-1715.
- Shvedene, N. V., Abashev, N. A., Arakelyan, S. A., Otkidach, K. N., Tomilova, L. G., Pletnev, I. V. (2019). Highly selective solid-state sensor for iodide based on the combined use of platinum (IV) phthalocyanine and solidified pyridinium ionic liquid. *Journal of Solid State Electrochemistry*, *23*.
- Singh, N., & Kumar, S. (2\_023). Recent advances in Schiff base-based chemosensors for anion recognition. *Inorganic Chemistry Communications*, *150*, 110515.
- Siswana, M., Ozoemena, K. I., & Nyokong, T. (2008). Electrocatalytic detection of amitrole on the multi-walled carbon nanotube–iron (II) tetra-aminophthalocyanine platform. *Sensors*, *8*(8), 5096-5105.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2017). Principles of instrumental analysis (7th ed.). *Cengage Learning*.
- Sophocleous, M., Atkinson, J. K. (2017). A review of screen-printed silver/silver chloride (Ag/AgCl) reference electrodes potentially suitable for environmental potentiometric sensors. *Sensors And Actuators A: Physical*, *267*, 106-120.
- Stulik, K. (2005). Ion-selective electrodes overview. *Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)*, Pages 493-498.
- Tanaka, K., & Toda, F. (2000). Solvent-free organic synthesis. *Chemical Reviews*, *100*(3), 1025-1074.
- Topçu C., Çağlar, B., Güner, E. K., Soğuk, F., Çağlar, S., Yıldırım, Ö., Özdokur, K. V., Çubuk, O., (2019). Novel copper(II)-selective potentiometric sensor based on a folic acid-functionalized carbon nanotube material. *Analytical Letters*, *52*, 2524-2545.
- Topçu, C., Laçın G., Yılmaz V., Çoldur F., Çağlar B., Çubuk O., Işıldak İ. (2018). Electrochemical determination of copper(II) in water samples using a novel ion-selective electrode based on a graphite oxide–imprinted polymer composite. *Analytical Letters*, *51*, 1890-1910.
- Umezawa, Y., Bühlmann, P., Umezawa, K., Tohda, K., & Amemiya, S. (2000). Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes. Part I. Inorganic cations (technical report). *Pure and Applied Chemistry*, *72*(10), 1851-2082.

- Umezawa, Y., Bühlmann, P., Umezawa, K., Tohda, K., & Amemiya, S. (2000). Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes. Part I. Inorganic cations (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 72(10), 1851-2082.
- Valilue, Z., Vardin, M. T., Kalhor, E. G. (2016). Design and construction of ion-selective electrode based on a new schiff base and its application in determination of copper(II) ions. *Indian Journal of Chemistry Section*, 55, 51-56.
- Vogt, H. (2011). On the gas-evolution efficiency of electrodes I—theoretical. *Electrochimica Acta*, 56, 1409-1416.
- Wang, Z., Tang, W., Yu, J., Zhang, F., He, P. (2019). Phytic acid@Ag-based all-solid-state ion selective electrode for potentiometric detection of  $\text{Cu}^{+2}$ . *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 835, 137-142.
- Werner, A. (1913). Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. F. Vieweg.
- Yaftian, M. R., Rayati, S., & Bahari, Z. (2006). A new Schiff base as a neutral ionophore for a highly selective lead(II) PVC-membrane electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 113(1), 312-317.
- Yan, R., Qui, S., Tong, L., Quian, Y. (2016). Review of progresses on clinical applications of ion selective electrodes for electrolytic ion tests: from conventional ISE's to graphene-based ISE's. *Chemical Speciation And Bioavailability*, 28.
- Yolcu M., (2001). Yeni aza crown eter nötral iyonoforları ile katyon seçici elektrotlar potansiyometrik performans karakteristikleri. *Yüksek Lisans Tezi Kimya Anabilim Dalı, Samsun*, Sayfa 3.
- Yoon, T. P., & Jacobsen, E. N. (2003). Privileged chiral catalysts. *Science*, 299(5613), 1691-1693.
- Zamani, H. A., Ganjali, M. R., & Norouzi, P. (2019). A novel potentiometric membrane sensor for the determination of Ni(II) ions in food and environmental samples using a new Schiff base. *Food Chemistry*, 277, 596-602.
- Zare, F., Ghaedi, M., & Daneshfar, A. (2020). A novel Pb(II) PVC-based membrane sensor based on N,N'-bis(salicylidene)-1,3-propanediamine as an ionophore. *Journal of Molecular Structure*, 1202, 127273.
- Zhang, J. X. J., Hoshino, K. (2019). Chapter 4 - Electrical transducers: electrochemical sensors and semiconductor molecular sensors, molecular sensors and nanodevices

principles, design and applications in biomedical engineering. *Micro And Nano Technologies*, Pages 181-230.

Zhao, G., Liang, R., Wang, F., Ding, J., Qin, W. (2019). An all-solid-state potentiometric microelectrode for detection of copper in coastal sediment pore water. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 279, 369-373.

Zolgharnein, J., Shafaatian, B., Ghasemi, J., & Azimi, G. (2011). A novel bis-N, O-bidentate Schiff base as a neutral ionophore for a highly selective lead(II) membrane sensor. *Journal of Hazardous Materials*, 185(2-3), 856-863.

## ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Erzincan'da doğdum. İlk ve orta öğrenimini Erzincan'da tamamladım. 2009 yılında Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden mezun oldum. 2012 yılında özel bir şirkete bağlı Erzincan Böğert Maden Suyu üretim tesisinde 10 yıl fabrika müdürü olarak görev yaptım. Fabrika kapandıktan sonra kendi şirketimi kurdum ve Biyosidal ürün uygulama (Haşere İlaçlama) işi yapıyorum. Aynı zamanda 2021 yılı itibariyle Erzincan Belediyesi bünyesine alınan Erzincan Böğert Maden Suyu Üretim Tesisi'nde fabrika müdürü olarak çalışmaya devam etmekteyim.