

Giresun İli Aksu Nehrinde Bazı Anyon ve Katyonların Potansiyometrik PVC-Membran Mikrosensörlerle Tayinleri

Murat YOLCU¹

¹Giresun Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Giresun, TÜRKİYE

Sorumlu Yazar: tmuratyolcu@yahoo.com

Geliş Tarihi: 15.11.2016

Kabul Tarihi: 03.12.2016

Özet

Bu çalışmada Giresun ili Aksu boyunca belirlenen 10 istasyondan toplanan su örneklerinde bulunması muhtemel bazı yaygın anyon ve katyonların potansiyometrik tayinleri amaçlanmıştır. Bu amaçla bütünüyle katı hal PVC-membran iyon seçici mikrosensörler hazırlanarak potansiyometrik performansları test edilmiştir. Hazırlanan sensörlerin kullanılması ile Aksu nehrinden toplanan su numunelerinde Na⁺, K⁺, Cl⁻, NO₃⁻ ve SO₄²⁻ iyonlarının potansiyometrik tayinleri başarıyla gerçekleştirilmiştir.

Anahtar kelimeler: Potansiyometri, Aksu Nehri, İyon Seçici Sensör, Su Analizi, PVC-membran

Determinations of Some Anions and Cations Using Potentiometric PVC-Membrane Microsensors in Aksu River, Giresun

Abstract

The aim of this study is to potentiometric determination of some anions and cations in water samples that were collected from 10 stations in Aksu River, Giresun. All solid state PVC-membrane ion selective microsensors were prepared and their potentiometric performance characteristics were tested. Potentiometric determinations of Na⁺, K⁺, Cl⁻, NO₃⁻ ve SO₄²⁻ ions in water samples, which were collected from Aksu river, were successfully performed by using the PVC-membrane microsensors.

Keywords: Potentiometry, Aksu River, Ion Selective Sensor, Water Analysis, PVC membrane

Giriş

İyonik türlerin çok çeşitli çevre, endüstriyel ve biyolojik numunelerde doğru, hassas ve hızlı tayinleri önem arz etmektedir. Karmaşık numunelerde iyonik türlerin analiz edilmesi için iyon kromatografisi gibi teknikler kullanılmaktadır (Buchberger, 2001). Bu tür yöntemlerin oldukça pahalı olması ve uygulanma zorluğu gibi dezavantajları dikkate alındığında maliyeti düşük olan tayin yöntemleri ön plana çıkmaktadır (Isildak ve Covington, 1990). Literatürde sulu çözeltilerdeki iyonik türlerin tayinlerinde iyon-seçici elektrotların (ISE) kullanımıyla yaygın olarak uygulan potansiyometrik yöntemler üzerine yapılan çalışmalara sıklıkla rastlanmaktadır (Pungor, 1997, Szigeti ve ark., 2005). İlk iyon-seçici elektrot olarak pH cam elektrodun temelini oluşturan hidrojen iyonuna duyarlı cam membran elektrot geliştirilmiştir. Daha sonraki yıllarda camın bileşimi değiştirilerek ve diğer polimer türü materyaller kullanılarak Na^+ , K^+ ve Li^+ gibi diğer iyonlara da seçicilik sergileyen çok sayıda elektrot da geliştirilmiştir (Skoog ve ark., 1990). Elektrotlar ile ilgili çalışmalar, hazırlanmaları daha kolay olan katı hal iyon-seçici polimer membran elektrotların ortaya çıkmasıyla çeşitlilik kazanmıştır (Covington, 1974). Hazırlanması kolay, maliyeti düşük ve minyatürize edilebilen tamamıyla katı-hal ISE'lerin geliştirilmesiyle çok sayıda anyon ve katyon hassas, doğru, kolay ve seçici olarak tayin edilebilmektedir (Bochenska M., 1998., Zine ve ark., 2006). Bu çalışmada farklı yapı ve özelliklere sahip iyonoforlar kullanılarak katı hal iyon-seçici PVC-membran mikro sensörler hazırlanmış ve potansiyometrik performans özellikleri incelenmiştir. Ayrıca, hazırlanan sensörler kullanılarak Giresun İli Aksu Nehrinden toplanan su numunelerinde bulunması muhtemel bazı yaygın iyonik türlerin (Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} ve NO_3^-) seçici, doğru, güvenilir ve hassas tayinlerinin yapılması amaçlanmıştır.

Materyal ve Metodlar

Materyal

Kullanılan Kimyasallar

Yüksek molekül ağırlıklı polivinilklorür (PVC), o-nitrofeniloktiletler (NPOE), bis(2-etilhekzil)sebakat (DOS), potasyumtetrakis(p-kloro)fenilborat (KTpCIPB) ve grafit, iyonofor maddeler (Sodium Ionophore X, Potassium Ionophore I, Chloride

Ionophore I, Sulfate Ionophore I, Nitrate Ionophore V) Sigma-Aldrich (Germany) firmasından, epoksi reçinesi (Ultrapur SU 2227 Victor (Italy) firmasından, sertleştirici (Desmodur RFE) Bayer AG (Germany) firmasından, Tetrahidrofuran (THF) ve diğer iyon tuzları Merck (Darmstadt, Germany) firmasından sağlandı.

Kullanılan Cihazlar

Potansiyel ölçümleri, tasarımı ve yazılımı araştırma laboratuvarımızda geliştirilen ve bilgisayar programı ile desteklenmiş çok kanallı potansiyometre cihazıyla gerçekleştirildi. Potansiyel ölçümlerinde referans elektrot olarak, Ag/AgCl elektrot (Basi-MF-2079-RE-5B) kullanıldı. Tartım işlemlerinde, Shimadzu (Model AUX220) analitik terazi kullanıldı. Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan deiyonize su Sartorius Stedim (Arium*611UV) marka deiyonize su cihazı kullanılarak temin edildi.

Standart Çözeltilerin Hazırlanması

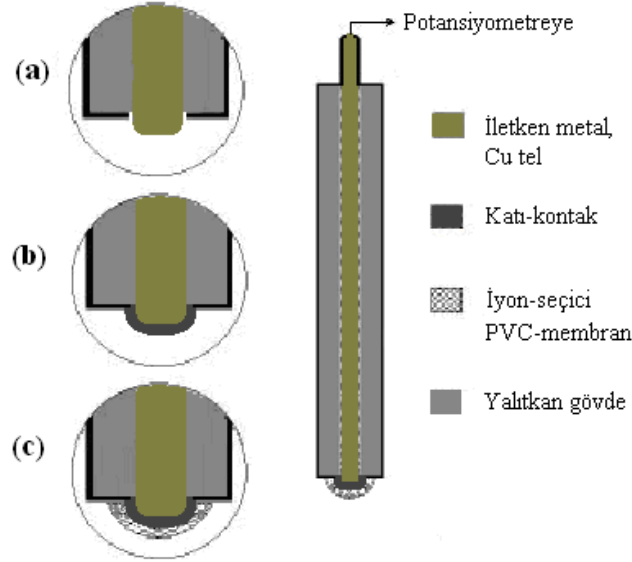
Standart iyon çözeltilerinin hazırlanmasında anyonların sodyum tuzları ve katyonların nitrat tuzları kullanıldı. Bütün standart çözeltiler deiyonize su ile analitik saflıktaki maddelerden 0,1 M olacak şekilde hazırlandı ve istenilen derişimlere seyreltildi.

İyon Seçici Mikro Sensörlerin Hazırlanması

Genel olarak sensörlerin hazırlanması daha önceki çalışmalarımızda olduğu gibi iki aşamadan oluşmuştur (Yolcu M, 2001, Isildak ve ark., 2004). İlk aşama alt yapıyı oluşturan katı kontak karışımının hazırlanması ve ikinci aşama da PVC membran kokteylinin hazırlanarak katı kontak yüzeyine kaplanması işlemlerini içermektedir (Şekil 1).

Katı kontak karışımının hazırlanması aşamasında; ağırlıkça % 50 grafit, % 35 epoksi reçinesi (Ultrapur SU 2227) ve % 15 sertleştirici (Desmadur RFE) içeren karışım THF çözücüsü içerisinde 15-20 dakika karıştırıldı, uygun viskozite sağlandığında bir bakır tel (yaklaşık 0,4-0,5 mm çap ve 5-10 cm uzunlukta) bu karışıma 5-10 defa daldırılarak üzeri kaplandı ve 50-60 °C'de bir gece beklemeye bırakıldı.

PVC membran kokteylleri; ağırlıkça % 4 iyonofor, % 63-69 NPOE veya DOS, % 26,5-32 PVC, % 0,5-2 KTpCIPB içeren karışımın THF çözücüsünde çözülmesiyle hazırlandı. Son olarak katı kontak yüzeyleri, yukarıda bileşimi verilen PVC-membran kokteyline 4-5 defa daldırılarak kaplandı ve oda şartlarında 3-4 saat kurumaya bırakıldı.



Şekil 1. Geliştirilen Sensörlerin Hazırlanışının Şematik Gösterimi ((a): bakır kablo, (b): grafit-epoksi kokteyli kaplı katı-kontakt, (c): PVC-membran kokteyli ile kaplanmış sensörün son hali)

Metodlar

Hazırlanan iyon-seçici sensörlerin potansiyometrik davranışları (doğrusal değişim aralıkları, seçicilikleri, cevap zamanları, kullanım ömürleri, tayin limitleri ve çalışma pH ve sıcaklık aralıkları) incelendi. Sensörler kullanılmadan önce 10^{-2} mol/L derişimindeki ana iyon çözeltilerinde 6 saat şartlandırıldı ve sonra ölçümler alındı. Sensörler kullanımda oldukları zaman dilimi içerisinde kuru olarak veya deiyonize su içinde saklandı. Potansiyel ölçümleri, iyon seçici sensör ve referans elektrotun bir hücrede, sabit bir hızda karıştırılan 10 mL' lik çözeltiliye aynı derinlikte daldırılmasıyla gerçekleştirildi. Her ölçümden önce sensörler ve referans elektrot deiyonize su ile yıkandı. Ölçümler çoğunlukla 10^{-1} - 10^{-6} mol.L⁻¹ derişim aralığındaki iyon çözeltilerinde gerçekleştirildi. Çalışmada kullanılan potansiyometri ölçüm hücresinin şeması aşağıdaki gibidir.

İletken tel | Katı-kontakt | iyon-seçici membran | Test çözeltisi || Dış referans elektrot

Sonuçlar ve Tartışma

Öncelikle her iyon için çok sayıda özdeş iyon-seçici sensörler hazırlandı. Özdeş sensörlerden en iyi performansı sergileyen sensör seçilerek potansiyometrik performans özellikleri test edildi. Hazırlanan PVC-membran iyon-seçici sensörler için test edilen optimum membran bileşimleri Tablo 1.'de ve test edilen potansiyometrik performans özellikleri Tablo 2.'de verilmiştir.

Tablo 1. İyon-Seçici Sensörler İçin Optimum Membran Bileşimleri

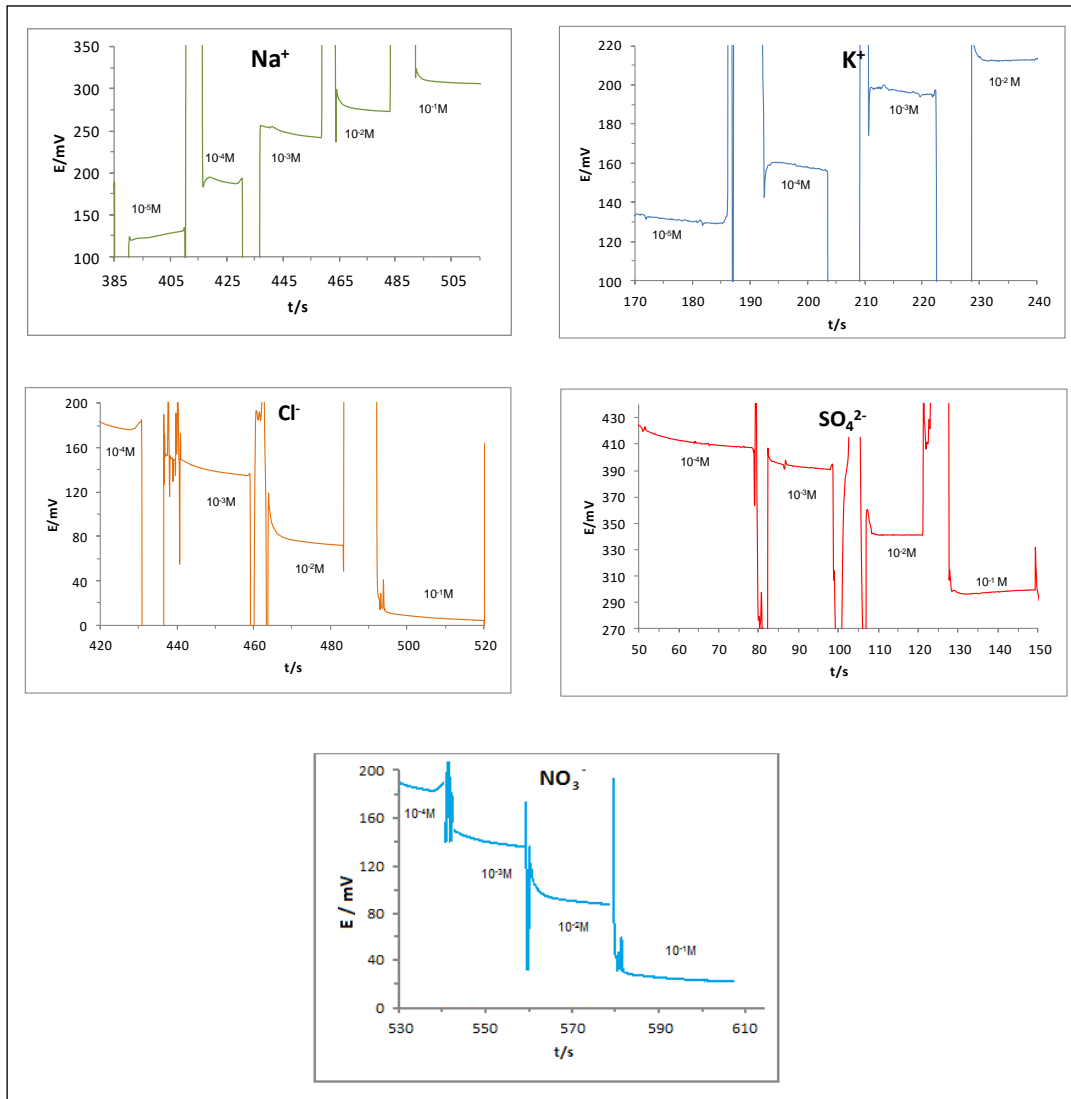
Sensör	Membran Bileşimi (% a/a)				
	İyonofor	PVC	NPOE	DOS	KTCIPB
Na ⁺ - ise	4	32	63	-	1
K ⁺ - ise	4	30	64	-	2
Cl ⁻ - ise	4	26,5	-	69	0,5
NO ₃ ⁻ - ise	4	26,5	-	69	0,5
SO ₄ ²⁻ - ise	4	28,5	-	67	0,5

Tablo 2. İyon-Seçici Sensörler İçin Potansiyometrik Performans Karakteristikleri

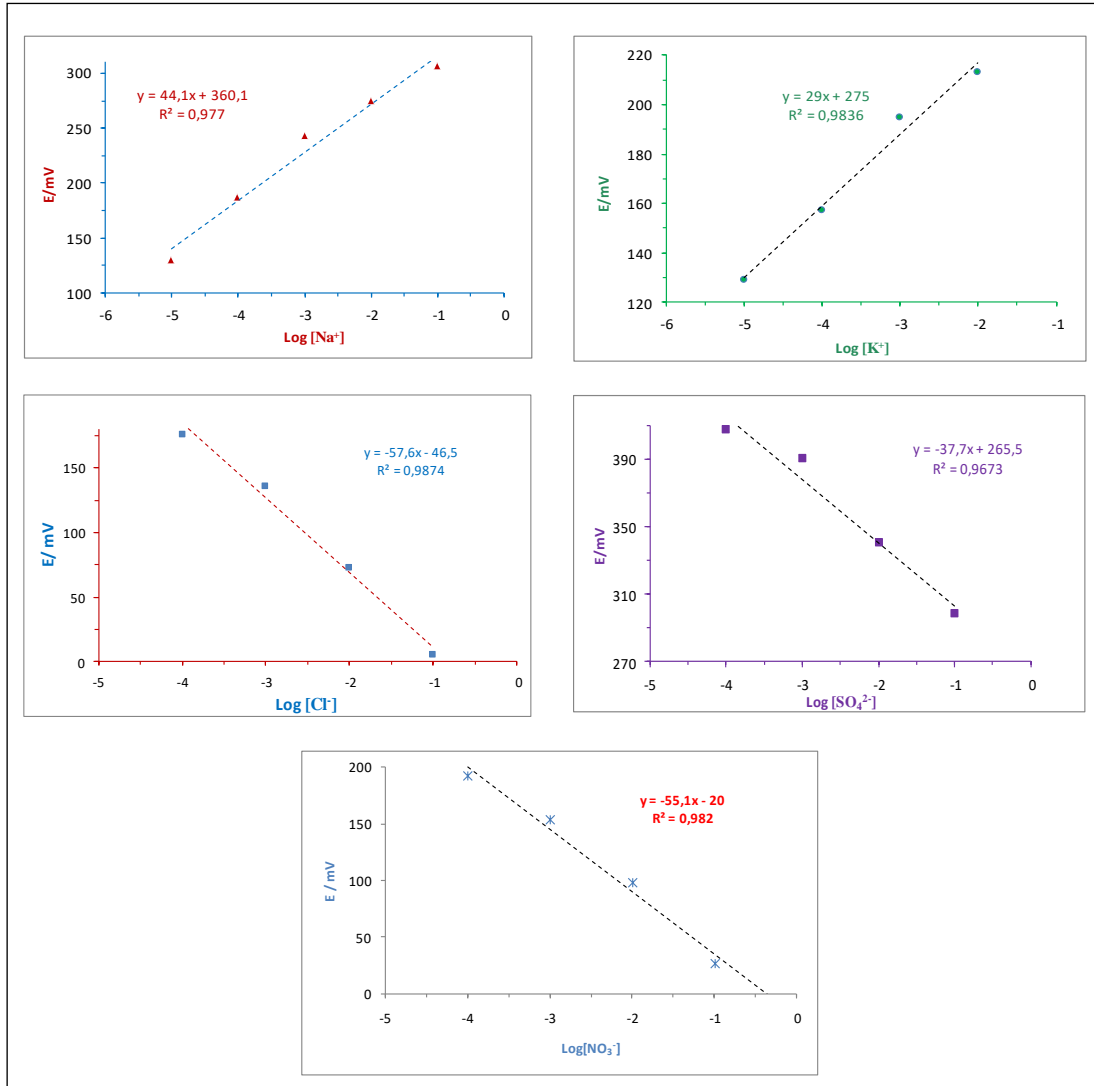
Sensör	Doğrusal aralık (mol/L)	Eğim (mV)	Cevap zamanı (s)	Tayin limiti (mol/L)	Kullanım ömrü (hafta)	pH çalışma aralığı	Sıcaklık aralığı, °C
Na ⁺ - ise	10 ⁻¹ -10 ⁻⁵	44,1 ± 2,7	5-9	7,8x10 ⁻⁶	8-10	3-8	15-40
K ⁺ - ise	10 ⁻¹ -10 ⁻⁴	29,0 ± 5,1	5-9	5,7x10 ⁻⁵	8-10	3-8	15-40
Cl ⁻ - ise	10 ⁻¹ -10 ⁻⁵	57,6 ± 2,4	5-9	4,4x10 ⁻⁶	8-10	4-6	15-40
NO ₃ ⁻ - ise	10 ⁻¹ -10 ⁻⁵	55,1 ± 2,2	5-9	9,8x10 ⁻⁷	8-10	4-6	15-40
SO ₄ ²⁻ - ise	10 ⁻¹ -10 ⁻⁴	37,7 ± 4,5	5-9	6,3x10 ⁻⁶	8-10	4-7	15-40

Farklı derişim aralıklarındaki standart iyon çözeltilerine sırasıyla daldırılan iyon-seçici sensörlerin potansiyel-zaman grafikleri Şekil 2'de ve bunlara ait kalibrasyon grafikleri de Şekil 3.'te toplu halde gösterilmiştir. Grafikler incelendiğinde sensörlerin

geniş bir derişim aralığında ($\sim 10^{-6}$ - 10^{-1} M) doğrusal davrandığı, iyonların düşük derişimlerine ($\sim 10^{-7}$ M) cevap sergilediği ve çok kısa cevap zamanına (5-9 sn) sahip olduğu görülmektedir. Hazırlanan Na^+ , K^+ , Cl^- , NO_3^- ve SO_4^{2-} seçici sensörler için sırasıyla tayin sınırları $7,8 \times 10^{-6}$, $5,7 \times 10^{-5}$, $4,4 \times 10^{-6}$, $9,8 \times 10^{-7}$ ve $6,3 \times 10^{-6}$ M olduğu ve doğrusal çalışma aralığında her onkatlık konsantrasyon değişiminde ortalama potansiyel değişimlerinin sırasıyla $44,1 \pm 2,7$, $29,0 \pm 5,1$, $57,6 \pm 2,4$, $55,1 \pm 2,2$, ve $37,7 \pm 4,5$ mV olduğu hesaplanmıştır.



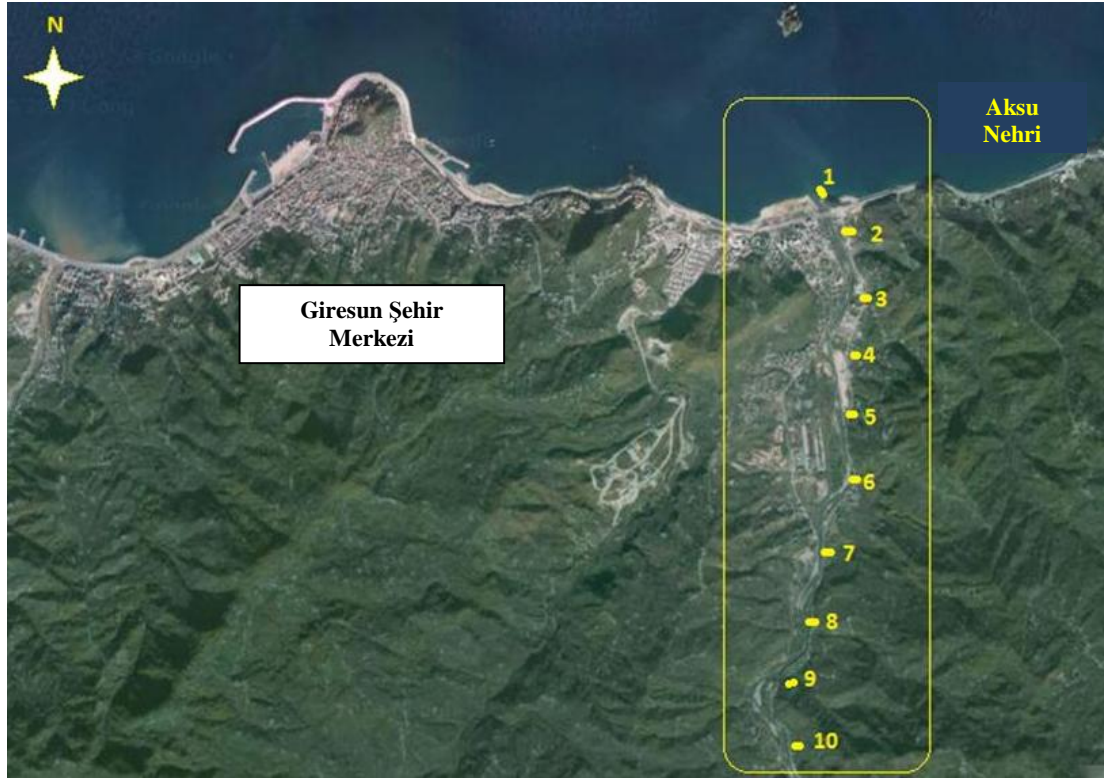
Şekil 2. İyon-Seçici Sensörlere Ait Potansiyel-Zaman Grafikleri



Şekil 3. İyon-Seçici Sensörlere Ait Kalibrasyon Grafikleri

Gerçek Numune Analizleri

Gerçek numune analizlerinde kullanılan çevre suyu numuneleri Giresun Aksu Nehri boyunca belirlenen 10 farklı istasyondan toplanmıştır (Şekil 4.). Toplanan su numuneleri 0,45 mikronluk filtrelerden geçirilerek süzölmüş, sonrasında gerekli oranlarda (genellikle 1:50 ve 1:100) deriştirilerek potansiyometrik analize hazır hale getirilmiştir. Hazırlanan sensörler ile standart iyon çözeltileri için elde edilen potansiyel değerleri ile kalibrasyon grafikleri ve bunlara ait doğru denklemleri oluşturulmuştur. Standart ekleme yöntemi (Skoog ve ark., 1990) kullanılarak sonuçlar hesaplanmıştır (Tablo 3.).



Şekil 4. Aksu Nehir Suyu Numunelerinin Toplandığı İstasyonlar (1: Aksu-deniz birleşim, 2: Aksu-deniz köprü, 3: Aydınlar, 4: Pazar, 5: Seka, 6: Seka-Barça, 7: Barça, 8: Ülper alt, 9: Ülper, 10: Ülper üst)

Tablo 3. Aksu Nehri Su Numuneleri İçin Potansiyometrik Tayin Sonuçları

Numune Toplama İstasyon İçin İyon Derişimleri (mg/L) *										
İyon	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Na ⁺	1599±7	193,2±5,1	53,5±1,4	9,2±1,7	11,7±2,3	14,9±1,6	0,83±0,1	0,64±0,03	0,32±0,02	0,22±0,05
K ⁺	20,3±3,2	0,4±0,1	0,22±0,10	0,05±0,01	0,18±0,06	0,05±0,01	0,17±0,01	0,36±0,05	0,02±0,01	0,01±0,05
Cl ⁻	14260±35	953,4±8,2	28,4±4,5	0,39±0,12	1,7±0,9	0,46±0,38	0,39±0,20	0,64±0,25	0,05±0,01	0,04±0,01
NO ₃ ⁻	22,7±2,5	6,2±1,3	9,3±1,7	2,6±0,3	3,4±0,4	2,9±0,2	5,1±1,2	4,8±1,3	0,35±0,04	0,28±0,06
SO ₄ ²⁻	672±14	154±7	13,4±2,4	3,1±1,2	1,5±0,7	3,2±0,8	3,1±0,3	9,1±1,4	0,31±0,02	0,27±0,03

* n=3 için ortalama iyon miktarları standart sapma değerleri ile birlikte verilmiştir.

Tablo 3 incelendiğinde Aksu nehri numune toplama istasyonları arasında kentsel yerleşimin daha az olduğu 10 nolu istasyondan deniz birleşim noktası olan 1 nolu istasyona doğru su numunelerinde bulunan iyon miktarlarının genelde artış gösterdiği, özellikle sodyum ve klorür miktarlarının diğer iyonlara göre oldukça fazla artış

gösterdiği tespit edilmiştir. Deniz suyunun tuzluluk oranının nehir suyuna göre daha yüksek olması ve ayrıca Aksu nehrinin bu bölümüne organize sanayi bölgesinin atık sularının da karışmış olma ihtimali nedeni ile iyon miktarlarının daha fazla olması doğal bir sonuçtur. Özellikle 3-10 nolu istasyonlara ait su numuneleri için suyu bileşiminin potasyum iyonu (K^+) hariç tutulursa diğer iyonlar açısından İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmeliği'ne göre iyi kalitede içme suyu parametresine (17.02.2005 tarih ve 25730 sayılı Resmi Gazete) sahip olduğu söylenebilir.

Çalışmada kullanılan sensörler; hazırlanışının basitliği, maliyetinin düşüklüğü, hızlı ve duyarlı ölçümler sunması, geniş doğrusal çalışma aralığı ve düşük tayin sınırı gibi avantajlarından dolayı daha pahalı, zaman alıcı ölçümler gerektiren, karmaşık ölçüm tekniklerine alternatif olarak kullanılma potansiyeline sahiptir. Hazırlanan sensörler Giresun İli Aksu Nehrinden toplanan su numunelerinde bulunması muhtemel bazı anyon ve katyon içeriğinin belirlenmesinde başarıyla uygulanmıştır.

Teşekkür

Bu çalışmanın potansiyel ölçümlerinde kullanılan çok kanallı potansiyometrenin dizayn edilmesini **FEN-BAP-A-160512-36** numaralı projeye destekleyen, çalışmada kullanılan kimyasal maddelerin teminini **FEN-BAP-C-160512-13** ve **FEN-BAP-C-220413-11** numaralı projelerle destekleyen Giresun Üniversitesi BAP Koordinatörlüğüne derin teşekkürlerimi sunarım.

Kaynaklar

- Bochenska, M. 1998. Structural aspects of host molecules acting as ionophores in ion-selective electrodes. *Journal of Molecular Structure*. 450: 107-115.
- Buchberger, W.W. 2001. Detection techniques in ion chromatography of inorganic ions. *Trends in Analytical Chemistr.* 20: 296-303.
- Covington, A.K. 1974. Ion-selective electrodes. *Anal. Chem. CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 355-406.
- Isildak, I., Covington, A.K. 1990. Ion-selective electrode potentiometric detection in ion chromatography. *Electroanalysis*. 5: 815-824.
- Isildak, I., Yolcu, M., Isildak, O., Demirel, N., Topal, G., Hosgoren, H. 2003. All-solid-state PVC membrane Ag^+ -selective electrodes based on diaza-18-crown-6 compounds. *Microchim. Acta*. 144: 177-181.
- Pungor, E., 1997. Ion-selective electrodes - history and conclusions. *Fresenius J. Anal. Chem.* 357: 184-188.
- Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., 1990. Fundamentals of analytical chemistry. *Saunders College Publishing, Rinehart and Winston Inc.* 496 p.

- Szigeti, Z., Bitter, I., Toth, K., Latkoczy, C., Fliegel, D.J., Gunther, D., Pretsch, E. 2005. A novel polymeric membrane electrode for the potentiometric analysis of Cu^{2+} in drinking water. *Anal. Chim. Acta.* 532: 129-136.
- Yolcu, M. 2001. Yeni aza taç-eter nötral iyonoforları ile katyon seçici elektrotlar ve potansiyometrik performans karakteristikleri. *Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, pp. 127 , Samsun.
- Zine, N., Bausells, J., Vocanson, F., Lamartine, R., Asfari, Z., Teixidor, F., Crespo, E., Marques de Oliveira, I.A., Samitier, J., Errachid, A. 2006. Potassium-ion selective solid contact microelectrode based on a novel 1,3-(di-4-oxabutanol)-calix[4]arene-crown-5 neutral carrier, *Electrochimica Acta.* 51: 5075-5079.