



## DETERMINATION of BORON in WATER with CHROMOTROPE 2R by SQUARE WAVE VOLTAMMETRY

A.A. İŞBİR

Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 06100, Tandoğan, Ankara.  
[isbir@science.ankara.edu.tr](mailto:isbir@science.ankara.edu.tr)

### ABSTRACT

In this paper an alternative method investigated to determine boron using boric acid-Chromotrope 2R complex in water by Square Wave Voltammetry. Chromotrope 2R was used as the ligand for boron; the optimum conditions of the method were found to be: 1.0 M AcOH / 0.5 M NH<sub>4</sub>OAc buffer as supporting electrode; 1.0 × 10<sup>-4</sup> M Chromotrope 2R as standard solution; solution pH is at about 4.4 ± 0.2, and 100 mV/s sweep rate. The linear range of the determination of trace boron in natural water is 1.0 × 10<sup>-8</sup> M - 1.0 × 10<sup>-5</sup> M. The complex formation is completed approximately 50 minutes. The possible interferences could be eliminated by adding EDTA to the solution media. The method was applied to the determination of boron as boric acid in natural water samples.

**Keywords:** Boron, Hanging Mercury Dropped Electrode, Square Wave Voltammetry, Chromotrope 2R.

## KROMOTROP 2R LİGANDI KULLANILARAK KARE DALGA VOLTAMETRİSİ ile SULARDA BOR TAYİNİ

### ÖZET

Bu çalışmada, borun eser miktarlarının kare dalga voltametri (SWV) ile tayini için bir yöntem geliştirilmiştir. Bu metot asılı duran civa damlası elektroduna, borik asit-kromotrop 2R kompleksinin adsorbe olmasına dayanır. Adsorbe olmuş bor kompleksine ait indirgenme pikinin akımı, kare dalga voltametri kullanılarak ölçülmüştür. Kompleks oluşum süresi yaklaşık olarak 50 dakikadır. Ortamda olabilecek girişim etkilerini elimine etmek amacıyla ortama etilendiamintetraasetik asit (EDTA) ilave edilmiştir. Liganda ait pik potansiyeli bu voltametrik metot kullanılarak (Ag / AgCl / KCl<sub>(doy.)</sub> referans elektroduna karşı) gözlenmiş ve çeşitli parametrelerin (ligand ve destek elektrolit konsantrasyonları vb.) etkisi incelenmiştir. Daha sonra bu pik analitik amaçlı olarak değerlendirilmiştir. Geliştirilen metodun çalışma aralığı kaynak sularında eser miktarda bor tayini için 1,0 × 10<sup>-8</sup> M - 1,0 × 10<sup>-5</sup> M olarak belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Bor, Asılı duran Civa Damlası Elektrodu, Kare Dalga Voltametri, Kromotrop 2R.

## 1. GİRİŞ

Bor, doğal yaşamda ve insan yaşamında değeri yeni anlaşılmaya başlanan bir elementtir. Pek çok araştırmalar borun bitki yaşamında, toprakta ve hatta insan yaşamında belli sınırlarda olmak kaydıyla önemli olduğunu göstermektedir. Bu sebeple de borun çeşitli ortamlarda miktar tayinine yönelik çalışmalar önem kazanmaktadır.

Şu ana kadar edinilen bilgiler ışığında borun yaşama etkisi şu şekilde özetlenebilir. İnsan metabolizmasına giren borun, aşırı miktarda olduğunda “borizm” denilen sinirsel işlevlerde bozukluğa sebebiyet veren bir hastalığa yol açabileceği ancak kesinlikle kanserojen bir etkisinin olmadığı belirtilmektedir. Bunun dışında bitkilerin özellikle meyve ağaçlarının belli miktarda bora ihtiyacı olduğu, borun bitkinin gelişimi safhasında faydalı olduğu ancak gelişimi esnasında fazla miktarda bor almışsa bitkinin ölebileceği de literatürlerde mevcuttur [1-3]. Ayrıca bor elementinin özelliklerinden yola çıkılarak çelik, alaşım ve nükleer reaktörler gibi dayanıklı ve sert malzemelerde bor bulunması gerekliliği borun endüstriyel önemini artırmıştır.

Bor nükleer-reaktör materyalleri, endüstriyel metalürji materyalleri, eczacılık ve ziraat alanlarında da çok önemli bir konumdadır. Bununla beraber cam sanayiinde dayanıklı cam üretiminde, temizleme ve parlatma sanayiinde, tarımda, seramik sanayiinde, korozyon kontrolünde, katalizde de kullanılan çok önemli bir element konumundadır [4-10]. Dolayısıyla kullanıldığı yerlerdeki bor miktarının belli sınırlarda tutulması ve analizi de gittikçe önem kazanmaktadır.

Bu çalışmada insan ve canlı yaşamında büyük öneme sahip olan borun suda tayini ile ilgili bir metot geliştirilmesi amaçlanmıştır. Hemen hemen bütün bileşiklerinde elektroaktif özelliği olmayan bu elementin elektroaktif bir ligand olan Kromotrop 2R kullanılarak su ortamında tayininin yapılabileceği düşünülmüştür. Asılı duran civa elektrot ile borun tayin edilebileceği optimum şartlar belirlendikten sonra, çalışma aralığı tespit edilerek; geliştirilen metodun istatistiksel değerlendirilmesi yapılmıştır.

## 2. MATERYAL ve METOT

### 2.1. Kullanılan Cihaz ve Elektrotlar

Yapılan çalışmalar Bioanalytical Systems (BAS) Model 100B Electrochemical Analyzer cihazında gerçekleştirilmiştir. Bu cihaz mikroprosesör kontrollüdür ve birçok analitik teknikleri kullanabilecek özelliğe sahiptir. Çözeltiden çözünmüş oksijenin uzaklaştırılması için bir inert gaz geçirilmesi otomatik olarak kontrol edilebilmektedir. Hücre sistemi BAS Model C3 ve PARC Model 303A SMDE (Static Mercury Drop Electrode)’den oluşmaktadır. Yapılan çalışmada asılı duran civa elektrodu (çalışma elektrodu), platin tel (yardımcı elektrot) ve Ag / AgCl / KCl<sub>(doy.)</sub> elektrodundan (referans elektrot) oluşan üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır. Polarografik çalışmalarda kullanılan kılcal, EG&G PARC Model G 0199 Capillary’ dir. Çalışmalar boyunca tampon çözeltinin pH ayarlanması sırasında Orion 91-04SC cam elektroda sahip Orion Model 720A marka pH Metre kullanılmıştır. Deney çözeltilerini hazırlamak üzere maddeler, miligramın onda birine kadar hassas tartım yapılabilen terazide tartılmıştır. Çalışmalar boyunca 1 mL ve 2 mL hacim kapasiteli plastik pipetler kullanılmıştır. Çözeltiler 10 mL, 25 mL, 50 mL ve 100 mL hacim kapasiteli plastik balon jöjelerde hazırlanmıştır. Deneyler sırasında polarografi cihazına

yerleştirilen ve içerisinde çalışma çözeltisinin bulunduğu hücre plastikten yapılmış özel bir hücredir. Çalışmada kullanılan bütün özeltiler Human Power I<sup>+</sup> cihazı ile elde edilmiş ultra saf su ile hazırlanmıştır.

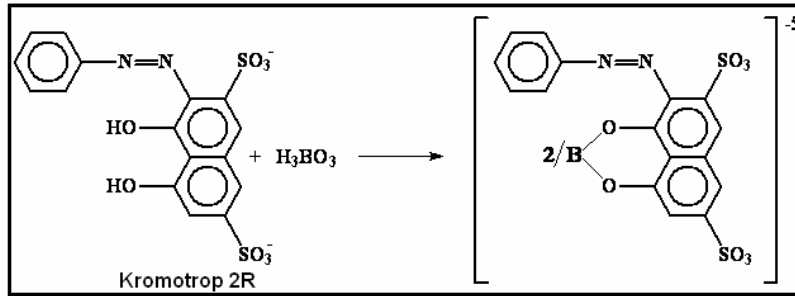
## 2.2. Hazırlanan özeltiler

Bütün deneylerde Kromotrop 2R ligandının  $1,0 \times 10^{-4}$  M'lık stok çözeltisi kullanılmıştır. Stok çözeltiyi hazırlamak için 0.0117 g Kromotrop 2R konarak balon jodede 25 mL'ye saf su ile tamamlanmıştır. Deneylerin gidişatı gözönünde tutularak Kromotrop 2R özeltisi günlük hazırlanmıştır.  $1,0 \times 10^{-4}$  M Kromotrop 2R ve  $H_3BO_3$ 'ün  $1,0 \times 10^{-4}$  M'lık standart çözeltisi  $pH = 4,4 \pm 0,2$  olacak şekilde 10 mL AcOH /  $NH_4OAc$  tamponunda hazırlanmıştır. Literatürlerden elde edilen bilgilere uygun olarak  $H_3BO_3$ 'ün 0,1000 g / 100 mL'lik stok çözeltisi hazırlanmıştır. Bunun için gerekli hesaplamalar yapıldıktan sonra 0,5717 g  $H_3BO_3$  tartılarak balon jodede 100 mL'ye ultra saf suyla tamamlanmıştır. Tampon özelti olarak 1,0 M AcOH / 0,5 M  $NH_4OAc$  tamponu kullanılmıştır. Bunun için derişik  $CH_3COOH$ 'ten 5,7470 mL,  $NH_4OAc$ 'den ise 1,9271 g alınarak iki ayrı balon jodede 100 mL'ye tamamlanmıştır. Daha sonra 1,0 M'lık AcOH'tan 50 mL; 0,5 M'lık  $NH_4OAc$ 'den 25 mL alınıp toplam hacmin 75 mL olması sağlanmıştır. İçerisine 0,5 g EDTA eklenmiş ve deney öncesinde pH'ı ölçülmüştür. Deneyler süresinde tamponun pH'sı  $4,4 \pm 0,2$ 'ye ayarlanmıştır.

## 3. SONUÇLAR ve TARTIşMA

### 3.1. Borik asit ve Kromotrop 2R'nin oluşturduğu kompleks ile Kromotrop 2R ligandına ait Kare Dalga Voltamogramları

Bu çalışmada kullanılan  $1,0 \times 10^{-4}$  M Kromotrop 2R ve  $H_3BO_3$ 'ün  $1,0 \times 10^{-4}$  M'lık standart çözeltisi  $pH = 4,4 \pm 0,2$  olacak şekilde 10 mL AcOH /  $NH_4OAc$  tamponunda hazırlanmıştır. Borik asit ile Kromotrop 2R arasında bir kompleks oluşumu için yaklaşık olarak 50 dakika kadar beklenmiştir. Kromotrop 2R ligandının borik asit ile yapmış olduğu komplekse ait yapısal formül şekil 1'de verilmiştir.

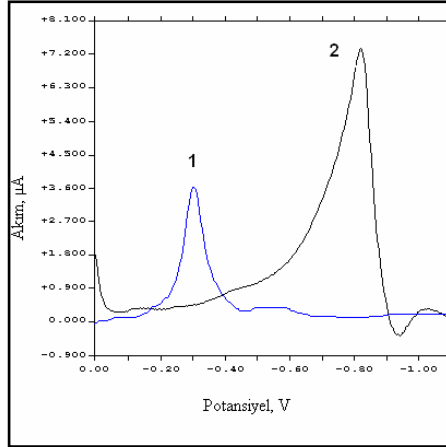


şekil 1. Kromotrop 2R ve borik asit ile yapmış olduğu kompleksin yapışı

Literatürde  $H_3BO_3$ 'ün sulu tampon ortamlarında elektroaktif olduğuna ve uygulanan potansiyele karşı akım oluşturduğuna ait bir çalışmaya rastlanmamıştır. Aksine bazı çalışmalarda bu bileşiğin elektroaktif olmadığına dair ifadeler literatürde yer almaktadır [1,11].

Voltametik çalışmalardan önce çözeltiden oksijeni uzaklaştırmak için 10 dakika azot gazı geirilmifitir. Kare dalga voltametrisinde (SWV) alışma frekansı 25 Hz olarak seçilmiş,  $-0,0$  V – 1,1 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızında ve Ag /  $AgCl$  /  $KCl$  (doy.)

referans elektroduna karşı kompleksin ve ligandın elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Borik asit – Kromotrop 2R kompleksinin asılı duran civa damlası elektroduna adsorbe olması sonucunda bu adsorbe olmuş bor kompleksine ait indirgenme pik akımı, kare dalga voltametri kullanılarak ölçülmüştür. Kromotrop 2R ile bunun borik asit kompleksine ait kare dalga voltamogramı Şekil 2’ de verilmiştir.

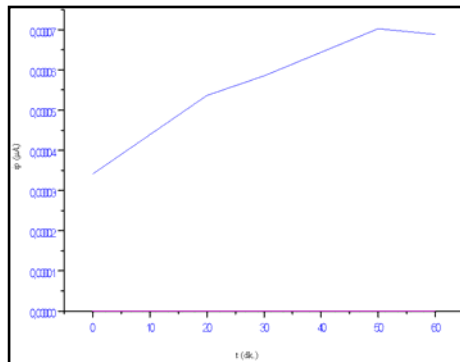


**Şekil 2.** Kromotrop 2R [1] ve Borik asit-Kromotrop 2R Kompleksinin [2] Kare Dalga Voltamogramları.

Kare Dalga Voltametri ile yapılan çalışmada Kromotrop 2R ligandına ait  $-0,330\text{ V}$  ta tek bir pik gözlenmiştir. Hücre ortamında  $10\text{ mL}$ 'lik çözeltide  $1,0 \times 10^{-4}\text{ M}$  Kromotrop 2R bulunmaktadır. Voltamogramdan da görüldüğü üzere kompleks oluşturulduktan sonra komplekse ait  $-0,820\text{ V}$  civarında yeni bir pik gözlenmekte ve liganda ait pik kaybolmaktadır. Kompleksin kendine ait bir piki olduğu ve bundan dolayı da bor tayininin yapılabileceği görülmektedir.

### 3.2. Kompleks Oluşum Süresinin Pik Akımına olan Etkisi

Kompleks oluşum süresinin kompleks oluşumuna etkisi kare dalga voltametri ile takip edilmiş Şekil 3’ ten de görüldüğü üzere optimum süre 50 dakika olarak bulunmuştur. Bu süre aşıldıktan sonra alınan pik akım değerlerinin gittikçe düştüğü ve yöntemin duyarlılığını azalttığı gözlenmiştir.

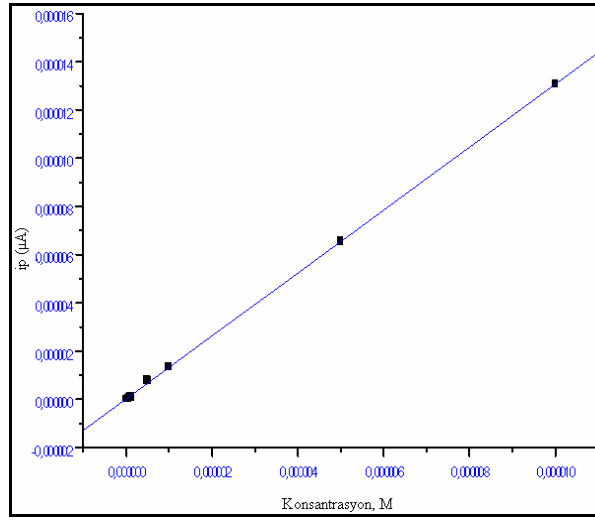


**Şekil 3.** Kompleks Oluşum Süresinin Pik Akımına olan Etkisi

### 3.3. Borik Asit Konsantrasyonunun Pik Yüksekliğine Etkisi

Daha önceden yapılan çalışmaların ışığı altında, borun konsantrasyonu ile kompleksin pik yüksekliği arasındaki ilişki incelenirken bütün deneylerde, asetat tamponu  $\text{pH} = 4,4 \pm 0,2$  (EDTA'lı); ligand (Kromotrop 2R) konsantrasyonu  $1 \times 10^{-4}$  M; frekans 25 Hz; kompleks oluşumunu bekleme süresi 50 dakika olarak sabit tutulmuştur. Her bir konsantrasyon için ayrı hücre çözeltisi hazırlanmış ve her hücreden 10 dakika azot gazı geçirilerek inert bir atmosfer sağlanmıştır.

$i_p - C_{B(III)}$  ilişkisini veren kalibrasyon grafiği Şekil 4' te verilmiştir.



Şekil 4. SWV' de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  - Kromotrop 2R kompleksine ait pikin borik asit konsantrasyonuna bağlılığı.

Frekans = 25 Hz,  $t_{\text{oluş.}} = 50$  dakika,  $1,0 \times 10^{-4}$  M ligand.

Kalibrasyon grafiğinin validasyonu ISO 8466 – 1(1990), ve ISO / DIS 8466 –3 (1990) standartlarına göre yapılmıştır [12,13]. Voltamogramlar alınıp, pik akımları okunduktan sonra eldeki standard bor çözeltisi konsantrasyonları ( $1,0 \times 10^{-8}$  M –  $1,0 \times 10^{-5}$  M) ile pik akım değerleri kullanılarak en küçük kareler metodu ile regrasyon analizi yapılmış ve deneysel verileri temsil eden en iyi doğrunun grafiği bulunmuştur. Yukarıda grafiği görülen kalibrasyon doğrusuna ait eşitlik,

$i_p = 2,2427 \times 10^{-8} (\pm 0,2484 \times 10^{-8}) C_{B(III)} + 1,3052 \times 10^{-9} (\pm 0,5730 \times 10^{-9})$  şeklindedir.

## KAYNAKLAR

- [1] W. Jin, K. Jiao, H. Metzner. *On the adsorption voltammetry of the Boron-Beryllon III system: Part II. Mechanism of the electrochemical reduction of Beryllon III and its complex with B(III) in acetate buffer.* Electroanalysis 5 (1993), 445 - 453.
- [2] W. Jin, K. Jiao, H. Metzner. *On the adsorption voltammetry of the Boron-Beryllon(III)\* system: Part I. Determination of boron in plants and soils.* Electroanalysis 5 (1993), 437 - 443.
- [3] W. Jin, L. Xiao, Y. Wan. *Investigations on adsorption potentiometry: Part IX. Determination of ultratrace boron by derivative adsorption chronopotentiometry.* Anal. Chim. Acta 280 (1993), 69 - 74.
- [4] S. Motomizu, M. Oshima, Z. Jun. Anal. Chim. Acta, 251 (1991), 269 - 274.
- [5] H.F. Mark, Jr. J.J. McKetta, D.F. Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology*, 2nd ed. ; J. Wiley & Sons Inc. ; New York, ; Vol. 3, (1968), pp. 602 - 737, and Vol., pp. 86-87.
- [6] G.S. Spicer and J.D.H. Strickland. *The determination of microgram and sub-microgram amounts of boron absorptiometric determination using curcumin.* Anal. Chim. Acta 18 (1958), 231 - 239.
- [7] R. Kunin and A.F. Preuss. *Characterization of boron-specific ion exchange resin. I & EC Prod. Res. Dev.* 3 (1964), 304 - 306.
- [8] Sah R.N. and P.H. Brown. *Boron determination-A review of analytical methods.* Microchem. J. 56 (1997) 285-304.
- [9] Doménech-Carbó A., S. Sánchez-Ramos, D.J. Yusá-Marco, M. Moya-Moreno, J.V. Gimeno-Adelantado, F. Bosch-Reig. *Electrochemical determination of boron in minerals and ceramic materials.* Anal. Chim. Acta 501 (2004) 103-111.
- [10] Achterberg E.P. and C. Braungardt. *Stripping voltammetry for the determination of trace metal speciation and in-situ measurements of trace metal distributions in marine waters.* Anal. Chim. Acta 400 (1999) 381- 397.
- [11] Thunus L. *Voltammetric determination of boron in plasma using Beryllon(III) as a ligand.* Anal. Chim. Acta 318 (1996), 303 - 308.
- [12] ISO 8466-1, *Water quality-Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performans characteristics, Part 1: Statistical evaluation of the lineer calibration function.* 1990.
- [13] ISO/DIS 8466-1. *Water quality-Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performans characteristics, Part 3:Method of Standard Addition.* 1990.