

İyon-Seçici Elektrotlar Kullanılarak Samsun-Çarşamba Bölgesindeki Topraklarda Kalsiyum ve Magnezyum Tayini

Adem ASAN*

Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Samsun, TÜRKİYE

Geliş Tarihi/Received: 21.02.2018

Kabul Tarihi/Accepted: 10.08.2018

ORCID ID

orcid.org/0000-0002-0282-3874

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: aasan@omu.edu.tr

Öz: Bu çalışmada, toprakta bulunan kalsiyum (Ca^{2+}) ve magnezyum (Mg^{2+}) iyon derişimlerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, ticari olarak satın alınan iyonofor maddeler ile Ca^{2+} ve Mg^{2+} -seçici mikro boyutta potansiyometrik PVC-membran elektrotlar geliştirilmiştir. Hazırlanan Ca^{2+} ve Mg^{2+} -seçici elektrotların potansiyometrik performans karakteristikleri belirlenmiş ve ölçümlerde ana iyon çözeltisine karşı her 10 kat konsantrasyon değişimi için sırasıyla ortalama 23.5 ve 27.6 mV potansiyel farkı gözlenmiştir. Elektrotlar, 10^{-1} - 10^{-5} mol L⁻¹ derişim aralığında ana iyon çözeltisine karşı doğrusal davranış sergilediği, alkali ve toprak alkali metal iyonlarının yanında ana iyona karşı oldukça seçici olduğu belirlenmiştir. Laboratuvarında hazırlanan potansiyometrik PVC-membran iyon-seçici elektrotlar kullanılarak toprak numunelerindeki Ca^{2+} ve Mg^{2+} analizleri yapılmıştır. Geliştirilen yönteminin doğruluğu Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) tekniği kullanılarak analiz test edilmiş ve sonuçların birbiri ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlar, geliştirilen Ca^{2+} ve Mg^{2+} -seçici mikro boyutta potansiyometrik PVC-membran elektrotlar ile toprak numunelerindeki bu iyonların tayininde rutin olarak kullanılabilceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: İyon-seçici PVC-membran elektrot, potansiyometri, toprak, kalsiyum, magnezyum

Determination of Calcium and Magnesium in Soils of Samsun-Çarşamba Region by Using Ion-Selective Electrodes

Abstract: In this study, potentiometric PVC-membrane electrodes were developed with calcium (Ca^{2+}) and magnesium (Mg^{2+})-selective micro-dimensions with commercially purchased ionophore to determine Ca^{2+} and Mg^{2+} ion concentrations in the soil. The potentiometric performance characteristics of the prepared Ca^{2+} and Mg^{2+} -electrodes were determined and the average potential difference of 23.5 and 27.6 mV was observed for each 10 fold change in concentration versus the parent ion solution in the measurements. The electrodes were found to exhibit linear behavior versus the parent ion solution at a concentration range of 10^{-1} - 10^{-5} mol L⁻¹ and to be highly selective to the parent ion besides the alkali and alkaline earth metal ions. Ca^{2+} and Mg^{2+} analyzes of soil samples were performed using potentiometric PVC-membrane ion-selective electrodes prepared in the laboratory. The accuracy of the proposed assay was tested using the AAS technique and the results were found to be in agreement with each other. The results show that the potentiometric PVC-membrane electrodes in the developed Ca^{2+} and Mg^{2+} -selective micro-dimensions can be used routinely in the determination of these ions in soil samples.

Keywords: Ion-selective PVC-membrane electrode, potentiometry, soil, calcium, magnesium

1. Giriş

Toprak, bitkilerin köklerini geliştirdiği ve yaşamlarını devam ettirmek için gerekli su ve

besin maddelerini aldığı ortamdır. Toprağın fiziksel ve kimyasal özellikleri, organik madde miktarı ve organik maddenin durumu, toprakta yaşayan canlılar, toprak içindeki ayrışma ve yeniden oluşum

olayları dinamik ve kendi içinde dengeli bir ekolojik sistem oluşturmaktadır. Bu dinamik sistemdeki bitki besin maddelerinin bulunuşunun şekli ve bitkiler tarafından alınabilir durumdaki miktarları çok önemlidir. Diğer bir deyimle toprağın bitki besin maddesi kapasitesi toprağın verimliliğinin önemli ölçülerinden birisidir (Kantarıcı, 1997).

Tarımsal üretimin temeli toprak olduğu için, tarımda istenilen miktar ve kalitede ürünün elde edilmesinin birinci şartı toprakların verimlilik düzeylerinin artırılmasıdır. Toprak verimliliğini arttırmada en önemli faktörlerden birisi ise bitki besin elementleridir. Besin elementleri bitki gelişiminin önemli bir parçası olup bir veya daha fazlasının eksikliği verimi ve kaliteyi olumsuz yönde etkilemektedir. Bu besin elementlerinin başında kalsiyum (Ca) ve magnezyum (Mg) gelmektedir (Koc ve Szymczyk, 2003).

Diğer taraftan topraktaki bu elementlerin birbirine göre oranları da bitkinin bu elementleri almasını etkilemektedir (Karaman ve ark., 1999). Bu etki, bütün bitkileri aynı oranda etkilememektedir (Güzel ve ark., 2004).

Genellikle toprakta bitki ihtiyacını karşılamaya yetecek düzeyde kalsiyum bulunur. Özellikle kurak ve yarı kurak bölge topraklarında yıkanma olmadığı için kalsiyumun topraktaki derişimi yüksektir (Kabrick ve ark., 2011).

Kireçli kurak bölge topraklarında Ca diğer bazı besin elementlerinin, özellikle mikro elementlerin alınmasında antagonistik etki (elementlerin birbirinin alımını engellemeleri) oluşturacak kadar fazla bulunabilmektedir. Bu nedenle bitkilerin Ca alımında ortaya çıkan azalmalar Ca noksanlığına bağlı problemleri de beraberinde getirir. Toprağın ideal toprak haline dönüştürme işlemine toprak ıslahı denir. Bitki beslenmesi için ideal toprakta verim maksimum olur. Dolayısıyla birim maliyeti düşer. Yapılan işten de en fazla kar elde edilir. Bu nedenle toprak ıslahı çok önemlidir. Bir toprağın nasıl ıslah edileceği ancak toprağın analizi yapılarak karar verilir. Bu nedenle toprak analizi büyük önem taşır (Anonim, 2018).

Toprağın fiziksel özellikleri, kimyasal bileşenleri ve makro-mikro besin element içerikleri, pH'sı toprak analizi ile belirlenir. İdeal toprak değerlerinden sapmalar tespit edilerek bu değerlerin normal değere nasıl çevrilebileceğine karar verilir. Bitki besin elementleri bitkinin yaşamını sürdürebilmesi için gereksinim duyduğu başlıca maddelerdir. Bu maddelerden kalsiyum ve magnezyum ikincil besin grubuna girer (Karaman ve ark., 1999).

Topraktaki inorganik katyonların aynı anda doğru, hassas ve hızlı tayinleri tek basamakta iyon kromatografik yöntemler kullanılarak yapılabilmektedir (Pavel, 2001). Ancak, iyon kromatografide, iletkenlik detektörünün sınırlı sayıda hareketli faz sistemleri ile uygulanabilmesi "suppressor" kolon kullanım zorunluluğu ve bunun ekonomik olmayışı, ayrıca yaygın olarak kullanılan iletkenlik (kondüktometrik) detektörün bazı anyon ve katyonların tayininde başarılı olmaması, araştırmacıları maliyeti düşük yeni tayin yöntemleri üzerine yoğunlaştırmıştır (Watanabe ve ark., 1991; Sang ve ark., 1993; Işıldak ve Asan, 1999). Toprakta kalsiyum ve magnezyum tayini çeşitli yöntemler kullanılarak yapılmaktadır. Bu yöntemlerden en yaygın kullanılanı Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi yöntemidir (Alexandra ve ark., 1995; Lopez ve ark., 1996; Zikri ve Julian, 1999; Zhang ve ark., 2012).

Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) yöntemi, pahalı ve uygulaması zaman alıcı bir yöntemdir. Bu nedenle, bu iyonların tayini için alternatif analiz yöntemlerine ihtiyaç vardır. Potansiyometrik yöntemeye dayanan iyon-seçici elektrotlar son yıllarda önem kazanmış, günümüzde geniş bir kullanım alanına sahip ve iyi bilinen alternatif bir yöntemdir (Captian-Vallvey ve ark., 2003).

Bu çalışmada; Samsun için önemli tarım alanlarından biri olan Çarşamba ilçesindeki topraklarda kalsiyum ve magnezyum derişimini belirlemek için yeni bir tayin yöntemi geliştirilmiştir.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Kullanılan kimyasallar

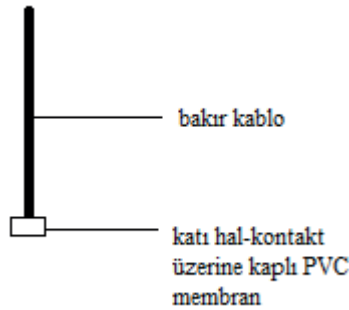
Çalışmada, iyon-seçici elektrotları hazırlamak için; tetrahidrofuran (THF), yüksek molekül ağırlıklı polivinilklorür (PVC), onitrofeniloktiletler (NPOE), [12, (4-etil fenil) dodesil] 2 nitrofeniletler (ETH 8045), potasyumtetraakis (p-kloro) fenilborat (KTpCIPB), grafit ve iyonoforlar N,N-Dicyclohexyl-N',N'-dioctadecyl-3-oxapentanamide, kalsiyum iyonofor (C₅₂H₁₀₀N₂O₃) ve 1,3,5-Tris[10-(1-adamantyl)-7,9-dioxo-6,10-diazaundecyl]benzene, magnezyum iyonofor (C₆₃H₉₆N₆O₆) kullanılmış ve bu maddeler Fluka (Bucks, Switzerland) firmasından, epoksi reçinesi (Ultrapur SU 2227 Victor (Italy) firmasından, sertleştirici (Desmodur RFE) ve elektrot hazırlamada kullanılan diğer tuzlar ise Merck (Darmstadt, Germany) firmasından temin edilmiştir.

2.2. Standart çözeltilerin hazırlanması

Çalışmada hazırlanan elektrotların potansiyometrik performanslarının belirlenmesi için standart katyon çözeltileri kullanılmıştır. Standart stok çözeltiler, katyonların nitrat tuzlarından hazırlanmıştır. Bütün standart stok çözeltileri deiyonize su ile analitik saflıktaki maddelerden 0.1 M olacak şekilde hazırlanarak istenilen derişimlere seyreltilmiştir. Hazırlanan stok çözeltiler buzdolabında saklanmıştır.

2.3. Potansiyometrik iyon-seçici elektrotların hazırlanması

İyon-seçici elektrotları hazırlamadan önce, katı-kontakt karışımı bir bakır tel üzerine kaplanmış ve daha sonra oda sıcaklığında kuruyan bu katı-kontakt yüzeyine, hazırlanan PVC-membran kokteylleri kaplanmıştır. Katı-kontakt karışımı hazırlamak için; ağırlıkça % 50 grafit, % 35 epoksi reçinesi (Ultrapur SU 2227) ve % 15 Sertleştirici (Desmadur RFE) tartılarak THF çözücüsü içerisinde çözülmüş ve homojen bir karışım elde edilmiştir. Uygun viskozite sağlandığında, daha önce hazırlanan bakır tel (yaklaşık 0.4-0.5 mm çap ve 5-10 cm uzunlukta) üzerine bu karışım 6-8 defa daldırılarak kaplanmış ve oda sıcaklığında bir gece bekletilerek kullanıma hazır hale getirilmiştir. Şekil 1'de laboratuvarında hazırlanan bir iyon-seçici membran elektrot (bakır tel ucuna membran kaplı) gösterilmektedir.



Şekil 1. Laboratuvarında hazırlanan bir mikro boyutta iyon-seçici membran elektrot
PVC: Polivinil klorür

2.4. Çalışma yöntemi

İyon-seçici elektrotların potansiyometrik karakteristikleri (doğrusal çalışma aralıkları, tayin limitleri, tekrarlanabilirlikleri, seçicilikleri, cevap zamanları ve pH çalışma aralıkları) durgun ortam ölçümleriyle belirlenmiştir. Elektrotlar ölçüm alınmadığı zamanlarda kuru olarak oda sıcaklığında saklanmış ve her ölçüm alınmadan önce ana iyon çözeltilerinde yarım saat kadar şartlandırılmıştır (doyurulmuştur). Durgun ortamlarda alınan ölçümlerde, elektrotların potansiyel değişimleri, iyon-seçici elektrot ve referans elektrotun 20

mL'lik çözeltilere aynı derinlikte daldırılmasıyla ölçülmüştür. Her ölçümden önce elektrotlar deiyonize su ile yıkanmıştır. Derişimi 10^{-1} - 10^{-6} mol L^{-1} aralığında olan standart katyon çözeltileri kullanılarak kalibrasyon grafikleri çizilmiş ve bu grafiklerden yararlanılarak toprak numunelerindeki Ca^{2+} ve Mg^{2+} tayinleri yapılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Potansiyometrik bulgular

Bölüm 2.3'te anlatılan yöntemle Ca^{2+} ve Mg^{2+} -seçici PVC-membran elektrotlar hazırlanmıştır. Her elektrot için aynı hazırlama yöntemi ile çok sayıda farklı kompozisyonlarda elektrotlar hazırlanarak test edilmiştir. Elektrotlardan en iyi performansı sergileyen kompozisyonları seçilerek potansiyometrik performans karakteristikleri ortaya konulmuş ve optimum membran bileşimleri belirlenmiştir. Tablo 1'de her iki elektrot için optimum kompozisyonlar verilmiştir.

Tablo 1. Ca ve Mg iyonofor ile hazırlanan elektrotların optimum membran bileşimleri

İSE (%)	İyonofor	Plastikleştirici	PVC	KTPCIPB
Ca membran kokteyli	2 ^a	68 ^b	29	1
Mg membran kokteyli	1 ^c	63 ^d	33	0.74

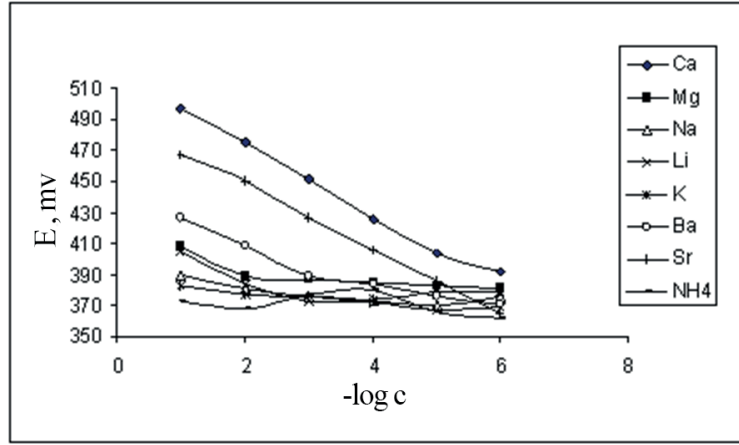
a: Ca iyonofor, b: NPOE, c: Mg iyonofor, d: [12,(4-etilfenil)dodesil]2 nitrofenil eter], İSE: İyon seçici elektrot, PVC: Polivinil klorür, KTPCIPB: Potasyumtetraakis (p-kloro) fenilborat, NPOE: Onitrofeniloktiller

3.2. Ca^{2+} -seçici PVC-membran elektrot

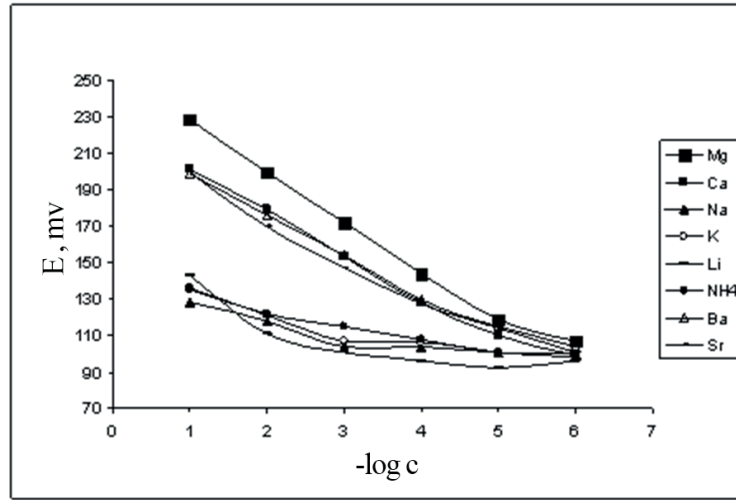
Kalsiyum iyonofor; N,N-Dicyclohexyl-N',N'-diocetadecyl-3-oxapentanamide ($C_{52}H_{100}N_2O_3$) kullanılarak hazırlanan iyon-seçici PVC-membran elektrotun potansiyometrik davranışı, derişimi 10^{-1} - 10^{-6} M arasında değişen standart katyon (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+}) çözeltileri kullanılarak test edilmiştir. Hazırlanan Ca^{2+} -seçici PVC-membran elektrotun Şekil 2'de gösterildiği gibi, diğer iyonlar yanında Ca^{2+} iyonuna karşı seçici olduğu, hızlı ve tekrarlanabilir cevap sergilediği gözlemlenmiştir.

3.3. Mg^{2+} -seçici PVC-membran elektrot

Magnezyum iyonofor; 1,3,5-Tris[10- (1-adamantyl)- 7,9-dioxo-6,10-diazaundecyl]benzene ($C_{63}H_{96}N_6O_6$) kullanılarak hazırlanan iyon-seçici PVC-membran elektrotun potansiyometrik davranışı, derişimi 10^{-1} - 10^{-6} M arasında değişen standart katyon (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+}) çözeltileri kullanılarak test edilmiştir. Hazırlanan Mg^{2+} -seçici PVC-membran elektrotun Şekil 3'te gösterildiği gibi, diğer iyonlar yanında Mg^{2+} iyonuna karşı seçici olduğu, hızlı ve tekrarlanabilir cevap sergilediği gözlemlenmiştir.



Şekil 2. Ca^{2+} -seçici PVC-membran elektrotun farklı iyonlara karşı sergilediği potansiyometrik davranışı
E: mV olarak potansiyel, c: mol L^{-1} olarak derişim, Ca: Kalsiyum, Mg: Magnezyum, Na: Sodyum, Li: Lityum, K: Potasyum, Ba: Baryum, Sr: Stronsiyum, NH_4 : Amonyum



Şekil 3. Mg^{2+} -seçici PVC-membran elektrotun farklı iyonlara karşı sergilediği potansiyometrik davranışı

3.4. Cevap zamanı

Şekil 4'te görüldüğü gibi elektrot, sırasıyla 10^{-1} - 10^{-6} M standart kalsiyum çözeltilerine daldırılarak ölçümler alınmıştır. Derişimi 10^{-4} M Ca^{2+} çözeltilisinden 10^{-3} M Ca^{2+} çözeltilisine geçişte elektrotun potansiyelinin dengeye gelme zamanının % 95'ine karşılık gelen süre hesaplanarak cevap zamanı bulunmuştur. Cevap zamanı, $t_{95} < 6$ s olup çok kısadır (Grieken ve Bruin, 1994).

3.5. pH çalışma aralığı

Hazırlanan elektrotun pH çalışma aralığı pH'sı 3-10 arasında değişen 10^{-3} M ve 10^{-4} M sabit Ca^{2+} miktarı içeren 5×10^{-3} M fosfat tamponu çözeltilerinde alınan ölçümlerle belirlenmiştir. Şekil 5'te görüldüğü gibi pH arttıkça sabit olması gereken potansiyel değerleri bir miktar azalmakta fakat pH= 4-9 aralığında elektrot ortam pH'sından çok fazla etkilenmeden çalışabilmektedir. İlk olarak elektrot, 10^{-1} - 10^{-6} M standart Ca çözeltilerine

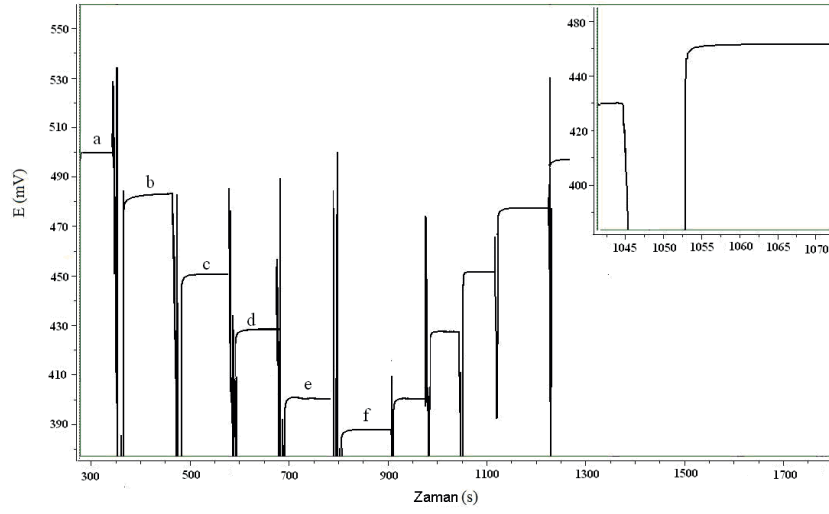
daldırılarak kalibrasyon grafiği çizilmiş, daha sonra hazırlanan tampon çözeltilerinde ölçüm alınarak pH davranışı gözlemlenmiştir.

3.6. Tekrarlanabilirlik

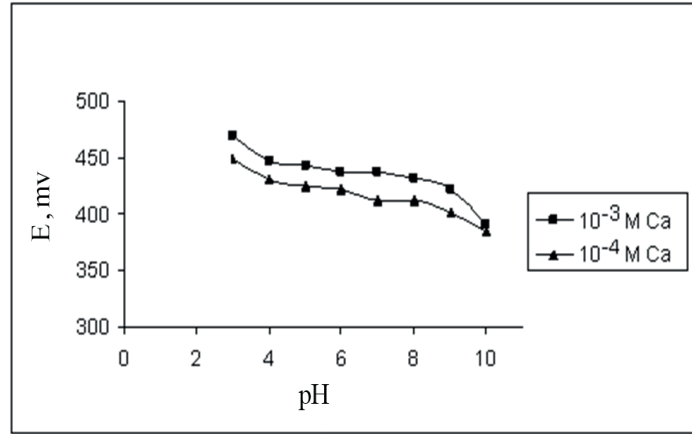
Elektrot, 10^{-5} , 10^{-4} , ve 10^{-3} M'lık Ca çözeltilerine sırayla 24 defa daldırılmış ve her bir ölçümden sonra potansiyometrede yaklaşık aynı potansiyel değerleri okunmuştur. Şekil 6'da gösterildiği gibi elektrotun tekrarlanabilirliğinin çok iyi olduğu görülmüştür.

3.7. Doğrusal çalışma aralığı ve tayin limiti

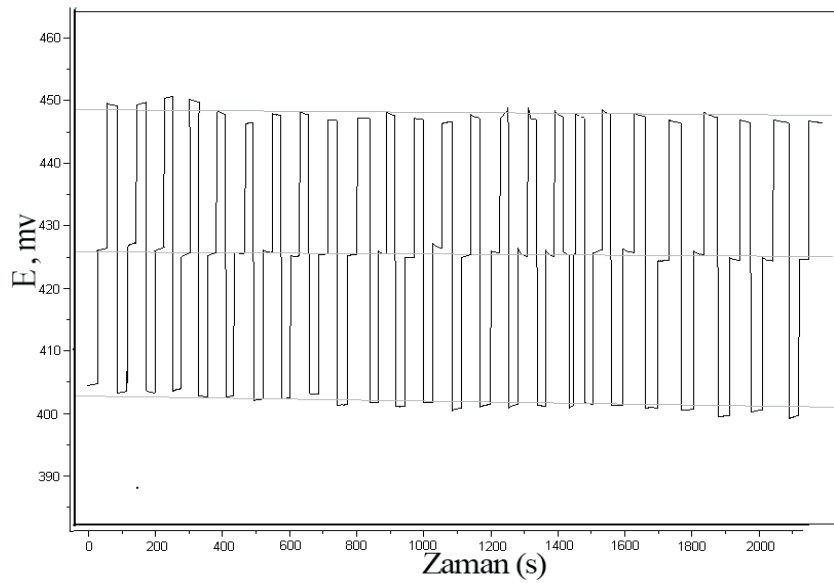
Kalsiyum-seçici PVC-membran elektrodun doğrusal çalışma aralığı 10^{-1} ile 10^{-5} M arasında değişmektedir (Şekil 7). Elektrot, bu konsantrasyonlar arasında doğrusal bir davranış göstermekte olup elde edilen doğrunun denklemi ve R^2 değeri grafik üzerinde verilmektedir. Grafikten tayin limitinin 3.26×10^{-6} M olduğu hesaplanmıştır.



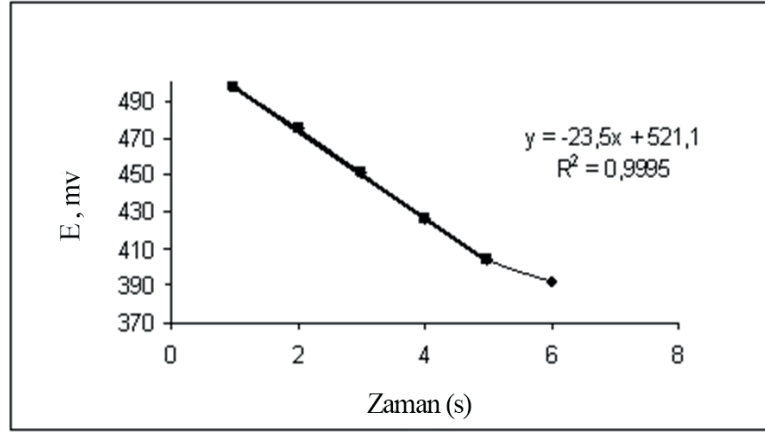
Şekil 4. Ca^{2+} -seçici PVC-membran elektrotun cevap zamanı
a: 1×10^{-1} M, b: 1×10^{-2} M, c: 1×10^{-3} M, d: 1×10^{-4} M, e: 1×10^{-5} M, f: 1×10^{-6} M Ca^{2+} çözeltisi



Şekil 5. Ca^{2+} -seçici PVC-membran elektrotun pH çalışma aralığı



Şekil 6. Ca^{2+} -seçici PVC-membran elektrotun tekrarlanabilirliği



Şekil 7. Ca²⁺-seçici PVC-membran elektrotun doğrusal çalışma aralığı

Kalsiyum-seçici PVC-membran elektrot için görülen davranışlar laboratuvarında hazırlanan Mg²⁺-seçici PVC-membran elektrot için de gözlemlenmiştir. Kalsiyum ve magnezyum-seçici

PVC-membran elektrotların potansiyometrik performans özellikleri Tablo 2'de verilmiştir. Geliştirilen yöntemin doğruluğu, standart yöntem kabul edilen AAS yöntemi ile test edilmiştir. Bunun

Tablo 2. Ca²⁺ ve Mg²⁺-seçici PVC-membran elektrotların performans özellikleri

Belirlenen elektrot özellikleri	Ca ²⁺ -seçici PVC-membran elektrot	Mg ²⁺ -seçici PVC-membran elektrot
Çalışma aralığı (M)	10 ⁻⁵ -10 ⁻¹	10 ⁻⁵ -10 ⁻¹
Tayin limiti	3.26x10 ⁻⁶	1.23x10 ⁻⁵
Regresyon denklemi*	y=23.5x+521.1	y=27.6x+255.6
R ^{2**}	0.9995	0.9993
Membran tipi	Kompozit membran	Kompozit membran
pH çalışma aralığı	4-9	4-10
Seçicilik***	$\log K_{Ca^{2+}, Bn^{+}}^{pot}$ Mg ²⁺ : -3.62 Na ⁺ : -3.96 K ⁺ : -4.13 Li ⁺ : -3.83 NH ₄ ⁺ : -4.51 Sr ²⁺ : -1.02 Ba ²⁺ : -2.77	$\log K_{Mg^{2+}, Bn^{+}}^{pot}$ Ca ²⁺ : -1.05 Na ⁺ : -3.60 K ⁺ : -3.30 Li ⁺ : -3.08 NH ₄ ⁺ : -3.37 Sr ²⁺ : -1.01 Ba ²⁺ : -1.05
Cevap zamanı	< 6 s	< 10 s
Potansiyel değişimi	23.5 mV	27.6 mV
Elektrot kullanım ömrü	8 hafta	8 hafta

*: Burada y, E(mv); x ise C olarak gösterilen derişimi ifade etmektedir, **: Regresyon katsayısı, ***: K, seçicilik katsayısı

için, elementlerin analizi için Photron Hallow Cathode Lambaları kullanılmıştır. Tablo 3'te analizde kullanılan dalga boyu, band geçiş aralığı ve lamba akım değerleri verilmiştir. Sistemde yakıcı gaz olarak hava/asetilen kullanılmıştır. Hazırlanan standart çözeltilerin absorpsiyon ölçümlerinden Ca ve Mg iyonlarının kalibrasyon grafikleri çizilerek doğru denklemleri oluşturulmuştur. Daha sonra numunelerin absorpsiyon değerleri okunarak içerisindeki Ca ve Mg miktarları ppm cinsinden bulunmuş ve Tablo 4'te verilmiştir.

Potansiyometrik performansları incelendiğinde hazırlanan her iki elektrotun 10⁻⁵-10⁻¹ M aralığında

Nernstian cevap sergilediği görülmüştür. Elektrotların tayin limiti ve cevap süresi de oldukça iyidir. Gerçek örneklerle elektrotların ölçüm alınmasında ortamda bulunabilecek değişik iyonlara karşı göstermiş olduğu seçiciliğin birer ifadesi olan seçicilik katsayıları (K_{ij}) ayrı çözeltilerine göre hesaplanmıştır (Tablo 2).

Tablo 3. Analizde kullanılan dalga boyu, band geçiş aralığı ve lamba akım değerleri

Element	Kullanılan dalga boyu (nm)	Band geçiş aralığı (nm)	Lamba akım değeri (mA)
Ca	422.7	0.5	6
Mg	285.2	0.5	4

Tablo 4. Toprak numunelerinden elde edilen sonuçlar⁽¹⁾ (mg kg⁻¹)

Numune	ISE ile bulunan sonuçlar		AAS ile bulunan sonuçlar		t ⁽²⁾
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Ca	Mg	
Yol kenarı tarla	920±11	321±22	987±10	355±12	3.81
Suni gübreli toprak	1254±17	517±13	1317±13	563±15	3.79
Hayvan gübreli toprak	1015±13	487±9	1092±11	513±9	3.67

⁽¹⁾: Üç değerin ortalaması ve standart sapma, ⁽²⁾: Çift taraflı t testi ($GS=\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$, % 95 güven aralığında)

Potansiyometrik duyarlılık, seçicilik, cevap zamanı, çalışma pH aralığı, tekrarlanabilirlik ve elektrot ömrü açısından değerlendirildiğinde hazırlanan elektrotların toprak numunelerindeki Ca²⁺ ve Mg²⁺ tayini için başarı ile uygulanabileceğini göstermektedir.

3.8. Uygulamalar

Geliştirilen, bütünüyle katı hal-kontak iyon-seçici PVC-membran elektrotlar, toprak örneklerindeki Ca²⁺ ve Mg²⁺ tayinlerinde kullanılmıştır. Bu amaçla, Samsun-Çarşamba bölgesinden üç farklı toprak çeşidi (yol kenarı tarla, suni gübreli toprak ve hayvan gübreli toprak) temin edilmiştir. Toprak numuneleri ilk önce havanda öğütüldü ve 24 saat etüvde (110 °C'de) kurutma işlemine tabi tutuldu. Daha sonra her numuneden 10 g alınarak 50 mL asetat tamponunda (10⁻³ M HAc/NaAc, pH:4.50) çözüldü. Elde edilen çözelti süzülerek süzüntü kısımları alındı. Ölçümler numunelerin bu süzüntüleri kullanılarak gerçekleştirildi. Ayrıca standart Ca²⁺ ve Mg²⁺ çözeltileri de asetat tamponunda (10⁻³ M HAc/NaAc, pH:4.50) hazırlanmıştır.

Kalsiyum ve Mg elementlerinin analizinde; fosfat, aluminat ve silikat gibi oksianyonlar cihazın cevabını azaltarak girişim oluştururlar. Bu etkiler, tüm çözeltilere bir serbestleştirici ajan (0.1 % m/V lantan) eklenmesiyle veya yakıcı gaz olarak nitroz oksit/asetilen karışımının kullanılmasıyla giderilebilir. Eğer yakıcı gaz olarak nitroz oksit/asetilen karışımı kullanılırsa bir iyonlaştırıcı tampon (0.2 % m/V potasyum) gerekmektedir. Kalsiyum ve Mg elementlerinin analizinde tüm standart ve numune çözeltilerine 0.1 % m/V lantan eklenerek ölçümler alınmıştır (Anonymous, 1991).

Farklı toprak numunelerinin Ca ve Mg içerikleri hem iyon-seçici elektrotla (ISE) hem de standart metal tayin yöntemiyle belirlenmiştir. Ayrıca, geliştirilen yöntem için çift taraflı t testi denemesi yapılmış ve değerler 3.67-3.81 aralığında bulunmuştur. Bulunan bu değerler % 95 güvenirlilik düzeyinde verilen tablo değeri ile (t_{kritik}=0.05) karşılaştırılmıştır. İstatistik tablosunda 2 serbestlik derecesi için t tablosunda verilen kritik değer 4.30'dur. Buna göre, bulunan t değerlerinin tümü verilen bu kritik değerden küçük olduğundan, geliştirilen Ca²⁺ ve Mg²⁺ tayin yöntemi ile standart yöntem arasında anlamlı bir şekilde fark

bulunmadığını ve sonuçların birbiri ile uyumlu olduğunu göstermektedir.

4. Sonuçlar

Çalışmanın amacı kapsamında, ticari olarak satın alınan 2 farklı iyonofor madde kullanılarak toprak numunelerinde bulunan Ca ve Mg iyonlara duyarlı PVC-membran potansiyometrik iyon-seçici elektrotlar geliştirilmiştir. Hazırlanan bu elektrotların potansiyometrik performans karakteristikleri incelenmiş ve Ca²⁺ ve Mg²⁺-seçici PVC-membran elektrotlarla durgun ortamlarda direk ölçüm metodu ile bu iyonların gerçek numunelerdeki derişimleri hızlı, seçici ve tekrarlanabilir tayinleri başarı ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, standart metal tayin yöntemi olan AAS tekniği kullanılarak da ölçümler alınmış ve sonuçlar karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Ca²⁺ ve Mg²⁺-seçici PVC-membran elektrotlarla ile elde edilen değerler istatistiksel olarak değerlendirilmiş ve elde edilen sonuçlar arasında anlamlı bir fark bulunmamıştır. Geliştirilen mikro büyüklükteki bu sensörlere dayalı ölçüm yöntemi basit, kolay ve ekonomiktir. Geliştirilen bu elektrotlar ile toprak ve bitki numunelerindeki Ca²⁺ ve Mg²⁺ iyonlarının analizlerinin rutin olarak yapılabileceği ortaya konmuştur.

Kaynaklar

- Alexandra, M.R.F., António, O.S.S.R., José, L.F.C.L., 1995. Flow injection systems with a stream splitting and a dialysis unit for the soil analysis of sodium and potassium by flame emission spectrometry, and calcium and magnesium by atomic absorption spectrophotometry. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 26(1-2): 183-195.
- Anonim, 2018. Toprak Verimlilik ve Bitki Besleme Yöntemi. (<http://www.orfeteknik.com.tr/ortakutuphane4.htm>), (Erişim tarihi: 19.02.2018).
- Anonymous, 1991. *Atomic Absorption Spectrometry Manual*, Unicam Limited (Division of Analytical Technology Inc), York Street, Cambridge, Part IV, Section 27, 21.
- Captian-Vallvey, L.F., Fernandez-Ramos, M.D., 2003. Characterization of a transparent optical test strip for quantification of water hardness. *Analytica Chimica Acta*, 481(1): 139-148.
- Grieken, R.V., Bruin, M.D., 1994. Analytical chemistry division, commission on electroanalytical chemistry,

- recomendations for nomenclature of ion-selective electrodes. *Pure and Applied Chemistry*, 66(12): 2527-2536.
- Güzel, N., Gülüt, K.Y., Büyük, G., 2004. Toprak Verimliliği ve Gübreler, Bitki Besin Elementlerine Giriş. Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Genel Yayın No: 246, Ders Kitapları Yayın No: A-80, Adana, s. 323-329.
- İşıldak, I., Asan, A., 1999. Simultaneous detection of monovalent anions and cations using all solid-state contact PVC membrane anion and cation-selective electrodes as detectors in single column ion chromatography. *Talanta*, 48(4): 967-978.
- Kabrick, J.M., Goynes, K.W., Fan, Z.F., Meinert, D., 2011. Landscape determinants of exchangeable calcium and magnesium in ozark highland forest soils. *Soil Science Society of America Journal*, 75(1): 164-180.
- Kantarci, M.D., 1997. Kalsiyumun Bitki Beslenmesindeki Yeri ve Önemi. Çevre Korunmasında Kireç Kitabı, Boğaziçi Üniversitesi Yayınları No: 620, Boğaziçi Üniversitesi Matbaası, İstanbul.
- Karaman, M.R., Aksu, A., Demirel, T., Er, F., 1999. Effect of potassium and magnesium fertilization on the growth, some nutrient status and K-Mg uptake efficiency parameters of corn (*Zea mays* L.) grown on siltation soil. *Journal of Agriculture*, 18(13): 107-116.
- Koc, J., Szymczyk, S., 2003. Effect of agriculture intensity on the calcium and magnesium outflows from soils. *Journal Elementology*, 8(1): 231-238.
- Lopez, G.I., Sanchez, M. M., Hernandez, C.M., 1996. Rapid flame AAS determination of Fe, Ca, and Mg in soils and sediments using slurries. *Atomic Spectroscopy*, 17(3): 107-111.
- Pavel, N.N., 2001. Simultaneous separation and detection of anions and cations in ion chromatography. *Trends in Analytical Chemistry*, 20(6): 311-319.
- Sang, H.H., Kang, S.L., Geun, S.C., Dong, L., Marek, T., 1993. Potentiometric detection in ion chromatography using multi-ionophore membrane electrodes. *Journal of Chromatography A*, 64(1): 283-288.
- Watanabe, K., Tohda, K., Sugimoto, H., Eitoku, F., Inoue, H., Suzuki, K., Nakamura, S., 1991. Ion-sensitive field effect transistor as a monovalent cation detector for ion chromatography and its application to the measurement of Na⁺ and K⁺ concentrations in serum. *Journal of Chromatography*, 566(1): 109-116.
- Zhang, Y.G., Xiao, M., Dong, Y.H., Jiang, Y., 2012. Determination of soil exchangeable base cations by using atomic absorption spectrophotometer and extraction with ammonium acetate. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 32(8): 2242-2245.
- Zikri, A., Julian, F.T., 1999. Determination of calcium, magnesium and strontium in soils by flow injection flame atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 50(5): 929-937.