

Determination of Sodium Ion in Environmental Samples by Using Potentiometric Detector in Flow Injection Technique

Adem Asan 

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

Geliş / Received: 13/02/2020, Kabul / Accepted: 30/08/2020

Abstract

In this study, Na⁺-selective potentiometric PVC-membrane electrode was developed with the commercially purchased ionophore substance to be used to determine sodium concentration in water samples. The potentiometric performance characteristics of the electrode were determined and its suitability for environmental analysis was investigated. For the measurements taken with the Na⁺-selective electrode, a potential difference of 50,8 (±1,4) mV/pNa was observed for each 10 fold concentration change against the main ion solution. The electrode was determined to exhibit a linear behavior towards the main ion solution in the concentration range of 1x10⁻¹-1x10⁻⁵ mol L⁻¹ and was highly selective towards the tested ions. Micro dead volume flow cells were prepared in the laboratory and the sodium ion determination was made directly in environmental water samples by using these electrodes developed as a detector in the flow injection analysis system. In addition, sodium ion determination in water samples was made using the assay method developed using the standard addition method and all measurements were given in comparison with potentiometric results. The results show that the Na⁺-selective micro-potentiometric PVC-membrane electrode can effectively be used for routine determination of sodium ion in environmental samples.

Keywords: environmental sample, flow injection analysis, Ion-selective PVC-membrane electrode, sodium

Çevre Numunelerinde Sodyum İyonunun Potansiyometrik Detektör Kullanarak Akış Enjeksiyon Tekniği ile Tayini

Öz

Bu çalışmada, su numunelerindeki sodyum derişiminin belirlenmesinde kullanılmak üzere ticari olarak satın alınan iyonofor madde ile Na⁺-seçici mikro potansiyometrik PVC-membran elektrot geliştirildi. Elektrotun potansiyometrik performans karakteristikleri belirlendi ve çevresel analizlere uygunluğu araştırıldı. Hazırlanan Na⁺-seçici elektrot ile alınan ölçümlerde ana iyon çözeltilerinin derişimindeki her 10 katlık değişimine karşılık gelen potansiyel farkı 50,8 (±1,4) mV/pNa olarak gözlemlendi. Elektrot, 1x10⁻¹-1x10⁻⁵ mol L⁻¹ derişim aralığında ana iyon çözeltilisine karşı doğrusal davranış sergilediği ve test edilen iyonlara karşı oldukça seçici olduğu belirlendi. Laboratuvarda mikro ölü hacme sahip akış hücreleri hazırlandı ve akış enjeksiyon analizi sisteminde geliştirilen bu elektrotların detektör olarak kullanılması ile çevresel su numunelerinde sodyum iyonu tayini doğrudan yapıldı. Ayrıca, su numunelerindeki sodyum iyonu tayini standart ekleme yöntemi kullanarak geliştirilen tayin yöntemi ile de yapıldı ve tüm ölçümler potansiyometrik sonuçlarla karşılaştırmalı olarak verildi. Elde edilen sonuçlar, geliştirilen Na⁺-seçici mikro potansiyometrik PVC-membran elektrot ile çevre numunelerindeki sularda sodyum iyonunun rutin tayininde etkin bir şekilde kullanılabileceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: akış enjeksiyon analiz, çevre numunesi, iyon-seçici PVC-membran elektrot, sodyum.

1. GİRİŞ

İyon-seçici elektrotlar (ISE'ler), düşük maliyet, hızlı cevap, kolay kullanım ve numuneyi tahrip etmeden ölçmeye imkan verme özellikler gibi temel avantajları nedeniyle birçok araştırma ve tıbbi laboratuvarlarda yaygın uygulamalara sahiptir. Katı-hal kontak, uygun bir oranda bir grafit ve epoksi reçinesi karışımı kullanılarak hazırlanmıştır. Bu tip elektrotlarda, katı-hal kontak, algılayıcı membran için uygun bir yüzey sağlar. Algılayıcı membran ve metalik iletken arasında iletken bir madde olarak katı-hal kontak kullanmak, uzatılmış ömür, sağlamlık, minyatür yapı ve düşük masraf gibi iyon-seçici elektrotlara ekstra özellikler kazandırır. Son yıllarda, laboratuvarlarda geliştirilen tüm katı-hal kontak temelli iyon-seçici elektrotlar potansiyometrik sensör alanında büyük bir yoğunluk oluşturmuştur (Amini et al., 2003; Gallardo et al., 2003; Gutierrez et al., 2008; Gissera et al., 2009). Son yirmi yıl içerisinde potansiyometrik sensörlerin kullanılmasının, üretim kolaylığı, hızlı cevap, bulanık veya renkli çözeltilere uygulanabilme, yüksek hassasiyet, geniş doğrusal dinamik aralık, düşük maliyet, farklı iyonofor madde kullanımı ve yüksek seçicilik gibi iyon-seçici elektrotlar ile değişik yöntemlerde detektör olarak kullanılabilmesi ile uygulamada bir çok avantajı beraberinde getirmesi yapılan çalışmalarla ispatlanmıştır (Cardwell et al., 1988; Yang et al., 1998; Hassan et al., 2007; Shamsipur et al., 2007; Luboch et al., 2016; Komaba et al., 2017; Lai et al., 2018; Piek et al., 2019).

Sodyum ham haldeki suların doğal bir yapıya sahiptir ve sudaki derişimi bazı kirlilik kaynaklarıyla artar (Li et al., 2005). Yüksek derişimdeki sodyum miktarı suya tat vermesi

için kullanılıyor olsa bile tehlike arz edebilir. Kalp ve damar rahatsızlıkları gibi dolaşım hastalıkları olan insanlar için özellikle olumsuz bir durum oluşturmaktadır. Sağlıklı nüfusun yaklaşık % 15-20'si kadarı artan bir hipertansiyon riski altındadır. Artan sodyum oranı ile hipertansiyon arasında bağlantı vardır. Hipertansiyonun oluşumu genetik hassasiyete bağlıdır ve buna ilave olarak sodyum da diğer pek çok parametrelerden birisidir (Garcia et al., 2018).

Potansiyometrik yöntemeye dayanan iyon-seçici elektrotlar son yıllarda büyük rağbet görmüş, günümüzde geniş bir kullanım alanı bulan iyi bilinen alternatif bir analiz yöntemidir (Captain-Vallvey ve Fernandez-Ramos, 2003). İyon-seçici elektrotların kullanıldığı potansiyometri, sürekli ve otomatik analizler için kullanıma uygun bir tekniktir. İyon-seçici elektrotlar oldukça basit, ucuz ve yerinde ölçümlere uygulanabilir özelliklere sahiptirler (Saurina et al., 2002; Moreno et al., 2006). İyon-seçici elektrotların en önemli uygulamaları klinik kimya alanındadır. Fakat son zamanlarda çevresel analizlerde, özellikle su ve toprak örnek analizlerinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Su ve toprak karışımları gibi çoklu iyonik türleri içeren numunelerin analizlerinde iyon-seçici sensör dizilerinin kullanımı birçok avantajı beraberinde getirmektedir (Ruis ve Callao, 2001). Analizler sırasında sensör dizisini oluşturan elektrot seçimi numunenin iyonik bileşimine bağlıdır. Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- ve $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ seçici iyon-seçici elektrotlar literatürde geniş bir kullanım alanına sahiptir (Lukov ve Kounaves, 2005; Kabaa et al., 2019).

Laboratuvarlarda geliştirilen Na^+ -seçici elektrotlar farklı örneklerin tayininde

kullanılmışlardır (Xin et al., 2016; Katrangi et al., 2019; Megahed et al., 2019). Bu çalışmada; çevre suyu numunelerindeki Na⁺ iyonunun tayini için ticari olarak satın alınan iyonofor madde ile Na⁺-seçici mikro potansiyometrik PVC-membran elektrot geliştirildi. Geliştirilen bu elektrotun akış enjeksiyon analiz sisteminde detektör olarak kullanılması sonucu çevre numunelerindeki sularında Na⁺ iyonu başarı ile ölçülmüştür.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan Kimyasallar

Tetrahidrofuran (THF), yüksek molekül ağırlıklı polivinilklorür (PVC), o-nitrofeniloktiletler (o-NPOE), [12, (4-etil fenil) dodesil] 2 nitrofeniletler (ETH 8045), potasyumtetrakis(p-kloro)fenilborat (KTpCIPB), grafit, Fluka (Bucks, Switzerland) firmasından, epoksi reçinesi Ultrapur SU 2227 Victor (Italy) firmasından, sertleştirici (Desmodur RFE), polikarbonat blok Bayer AG (Germany) firmasından ve çalışmada kullanılan diğer bütün tuzlar (alkali ve toprak alkali metal tuzları v.b) Merck (Darmstadt, Germany) firmasından satın alındı. Na iyonofor; 4-tert-Butylcalix[4]arene-tetraacetic acid tetraethyl ester (C₆₀H₈₀O₁₂) Merck (Darmstadt, Germany) firmasından temin edildi.

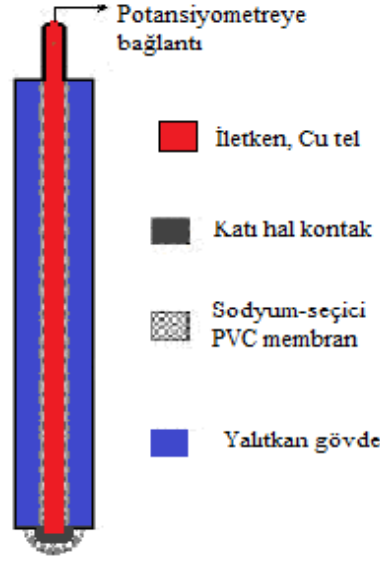
2.2. Standart Çözeltilerin Hazırlanması

Çalışmada hazırlanan elektrotların potansiyometrik performanslarının belirlenmesi için standart katyon çözeltileri kullanılmıştır. Standart stok çözeltiler, katyonların analitik saflıktaki nitrat tuzlarından 0,1 M olacak şekilde hazırlanmış ve diğer derişimlerdeki çözeltiler standart stok çözeltilerden deiyonize su ile istenilen derişimlere seyreltilerek hazırlanmıştır. Tartım işlemlerinde, Avery Berkel (Model

VA 304) analitik terazi kullanılmıştır. Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan deiyonize su Millipore UV marka ultra deiyonize su cihazı kullanılarak elde edilmiştir.

2.3. Potansiyometrik Na⁺-seçici Elektrotun Hazırlanması

Potansiyel ölçümleri, sensör araştırma laboratuvarımızda geliştirilen bilgisayar programı ile desteklenen çok kanallı potansiyometre cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Potansiyel ölçümlerinde referans elektrot olarak, doymun kalomel elektrot (Russell, UK) kullanılmıştır. Akış enjeksiyon analizi ölçümleri, bilgisayar kontrollü şırınga tipi Lambda VITFIT marka bir pompa ve VI-CI marka otomatik enjeksiyon vanasından oluşmaktadır. Ayrıca enjeksiyonlarda Hamilton cam enjektör (100 µL'lik) kullanılmıştır. Akış hücrelerinin hazırlanmasındaki delik açma, kesme ve yüzey düzeltme gibi işlemler için torna matkabı ve zımparası kullanılmıştır. İyon-seçici elektrotlar iki aşamada hazırlanmıştır. İlk olarak, elektrot alt yapısını oluşturan katı-hal kontak karışımı bir bakır tel üzerine kaplanmış, ikinci olarak kuruyan bu katı-hal kontak yüzeyine hazırlanan PVC membran kokteyli kaplanmıştır. Katı-hal kontak karışımı hazırlamak için; ağırlıkça % 50 grafit, % 35 epoksi ve % 15 sertleştirici (Desmadur RFE) tartılarak THF çözücüsü içerisinde çözülmüştür. 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 laboratuvarda hazırlanan bir Na⁺-seçici PVC-membran elektrot görülmektedir.



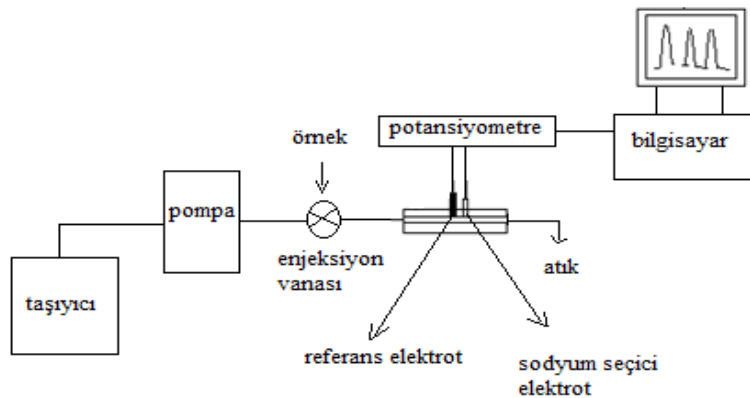
Şekil 1. Laboratuvar ortamında hazırlanan bir Na⁺-seçici PVC-membran elektrot

Çalışmada kullanılan potansiyometrik ölçüm hücresinin şematik gösterilimi aşağıda olduğu gibidir.

İletken tel | katı hal-kontak | Na⁺-seçici membran (test çözeltisi) || Dış referans elektrot

Potansiyometrik ölçümlerde kullanılmak üzere; polikarbonit bloklar istenilen ölçüde kesilmiş ve mikro torna uçları yardımıyla akış

yolu (0,5-0,7 mm çap ve 25 mm uzunlukta) ve sensörlerin yerleştirileceği silindirik kuyucular (0,7-1 mm çap ve 5 mm derinlikte) oluşturulmuştur. Hazırlanan bu akış hücreleri içerisine laboratuvar ortamında geliştirilen Na⁺-seçici mikro potansiyometrik PVC-membran elektrot referans elektrotla beraber yerleştirilmiş ve akış enjeksiyon sisteminde detektör olarak kullanılmıştır. Kullanılan sistemin şematik gösterilimi Şekil 2’de olduğu gibidir.



Şekil 2. Çalışmada kullanılan akış enjeksiyon analiz sisteminin şematik gösterimi

İyon-seçici elektrotların potansiyometrik karakteristikleri (doğrusal çalışma aralıkları,

tayin limitleri, tekrarlanabilirlikleri, seçicilikleri, cevap zamanları ve pH çalışma

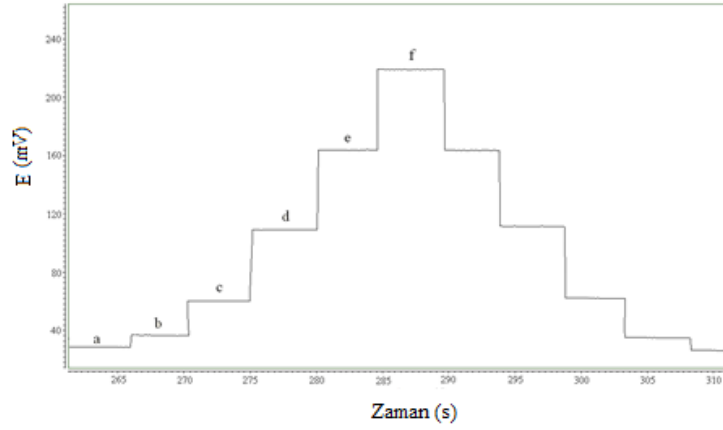
aralıkları) durgun ortam ölçüleriyle belirlenmiştir. Elektrotlar ölçüm alınmadığı zamanlarda kuru olarak oda sıcaklığında saklanmış ve her ölçüm alınmadan önce ana iyon çözeltilerinde yarım saat kadar şartlandırılmıştır (doyurulmuştur). Durgun ortamlarda alınan ölçümlerde, elektrotların potansiyel değişimleri, iyon-seçici elektrot ve referans elektrotun 20 mL'lik çözeltiye aynı derinlikte daldırılmasıyla ölçülmüştür. Her ölçümden önce elektrotlar deiyonize su ile yıkanmıştır. Hazırlanan elektrotlar akış enjeksiyon analiz sisteminde detektör olarak kullanılmıştır. Akış yolu üzerine yerleştirilen potansiyometrik akış hücreleri vasıtasıyla katyonların hızlı ve tekrarlanabilir tayinleri, düşük örnek hacimlerinde (20 µL) gerçekleştirilmiştir. Hareketli faz için bir çok kompozisyonda hazırlanan karışımlar denenmiş ve optimum hareketli faz olarak 5×10^{-5} M CaSO₄, MgSO₄ ve 1×10^{-6} M NaCl, KNO₃, LiNO₃, NH₄Cl karışımı kullanılmıştır. Farklı hacimdeki numune ve akış hızı denemeleri sonucunda en uzun ve en ideal pik; 20 µL enjeksiyon hacmi ve 1 mL dak⁻¹ akış hızı değerlerinden elde edildi. Standart sodyum iyonunun 1×10^{-6} - 1×10^{-1} mol L⁻¹ derişimdeki çözeltileri kullanılarak kalibrasyon grafikleri çizildi ve bu grafiklerden yararlanılarak farklı su numunelerindeki sodyum iyonu tayin edildi.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Potansiyometrik Bulgular

Elektrotların hazırlanması kısmında açıklanan yöntemle çok sayıda Na⁺-seçici PVC-membran elektrotlar hazırlandı ve elektrotlardan en iyi performansı sergileyen seçilerek potansiyometrik performans karakteristikleri belirlendi.

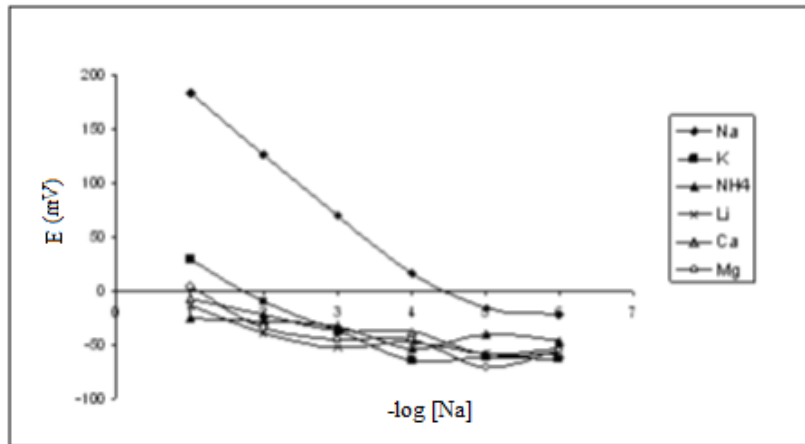
Na iyonofor; 4-tert-butilsalik[4]aren-tetraacetik acid tetraetil ester (C₆₀H₈₀O₁₂) kullanılarak hazırlanan PVC-membran elektrotun potansiyometrik davranışı, derişimi 1×10^{-6} - 1×10^{-1} M arasında değişen standart katyon (Mg²⁺, Ca²⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Sr²⁺, Ba²⁺) çözeltileri kullanılarak test edilmiştir. Elektrotların, diğer iyonlar yanında Na⁺ iyonuna karşı seçici olduğu, hızlı ve tekrarlanabilir cevap sergilediği gözlemlenmiştir. Na iyonofor ile hazırlanan optimum membranın bileşimi için çeşitli kompozisyonlarda karışımlar denenmiş ve ağırlıkça % 1 iyonofor (Na iyonofor X), % 59 plastikleştirici (bis (2-etil hegzil) sebakat) ve % 40 PVC membran kokteyli kullanılarak katı-hal kontak üzerine Na⁺-seçici PVC-membran elektrotlar hazırlanmıştır. Bu elektrot için performans özellikleri aşağıda verilmiştir. Şekil 3'de, 1×10^{-6} - 1×10^{-1} M derişim aralığındaki standart Na⁺ çözeltilerine (ölçümler düşük derişimden yüksek derişime ve sonra tekrar yüksek derişimden düşük derişime doğru alınmıştır) sırasıyla daldırılan Na⁺-seçici PVC-membran elektrotun potansiyometrik davranışı görülmektedir.



Şekil 3. Na⁺-seçici PVC-membran elektrotun potansiyel-zaman grafiği (a; 1x10⁻⁶ M, b; 1x10⁻⁵ M, c; 1x10⁻⁴ M, d; 1x10⁻³ M, e; 1x10⁻² M, f; 1x10⁻¹ M Na⁺ çözeltisi)

Seçicilik katsayısı ölçümleri yapılırken girişim yapan iyonların 1x10⁻⁶-1x10⁻¹ M arasında değişen standart katyon çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra, Na⁺-seçici PVC-membran elektrot ile ana iyon çözeltisinin ve girişim yapan iyon çözeltilerinin potansiyometrik ölçümleri alınmıştır. Na⁺-seçici PVC-membran elektrotun farklı iyonlara karşı sergilediği potansiyometrik davranış Şekil 4.'de verilmiştir. Bu çalışmada girişim yapan iyonun 1x10⁻² M'lık çözeltisinde ölçülen potansiyele eşit

potansiyel veren ana iyon çözeltisinin konsantrasyonu belirlenip ayrı çözelti metodu (SSM, separate solution method)'a göre seçicilik sabitleri hesaplanmıştır (IUPAC, 2000). Sodyum iyonunu girişim yapma potansiyeli bulunan diğer iyonlara karşı hesaplanan seçicilik sabitleri Tablo 1'de verilmiştir.



Şekil 4. Na⁺-seçici PVC-membran elektrotun farklı iyonlara karşı sergilediği potansiyometrik davranışı

Tablo 1. Na⁺-seçici PVC-membran elektrotun seçicilik katsayıları

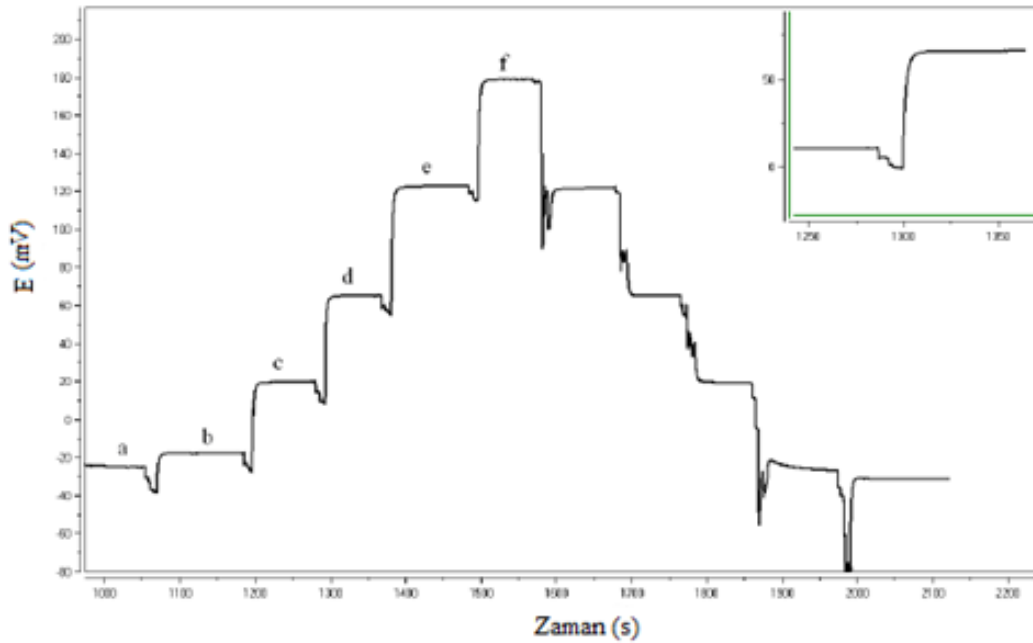
Girisim Yapan İyon	$K_{x,y}$	$\log K_{x,y}$
K ⁺	$1,2 \times 10^{-3}$	-2,9
NH ₄ ⁺	$1,0 \times 10^{-4}$	-4,0
Li ⁺	$1,8 \times 10^{-4}$	-3,7
Ca ²⁺	$2,3 \times 10^{-4}$	-3,6
Mg ²⁺	$3,8 \times 10^{-4}$	-3,4

Hem Şekil 4 hem de Tablo 2'deki veriler dikkate alındığında, Na⁺-seçici PVC-membran elektrotun diğer iyonların varlığında Na⁺ iyonuna karşı seçiciliğin oldukça iyi olduğu görülmektedir.

3.2. Cevap Zamanı

Elektrot, sırasıyla 1×10^{-6} - 1×10^{-1} M standart Na⁺ çözeltilerine ve 1×10^{-1} - 1×10^{-6} M standart

Na⁺ çözeltilerine daldırılarak ölçümler alınmıştır (Şekil 5). Elektrotun cevap zamanı 1×10^{-4} M Na⁺ çözeltilisinden 1×10^{-3} M Na⁺ çözeltilisine geçişte elektrotun potansiyelinin dengeye gelme zamanının % 95'ine denk gelen süre hesaplanarak bulunmuştur. Cevap zamanı, $t_{95} < 10$ s olup çok kısadır (IUPAC, 1994).

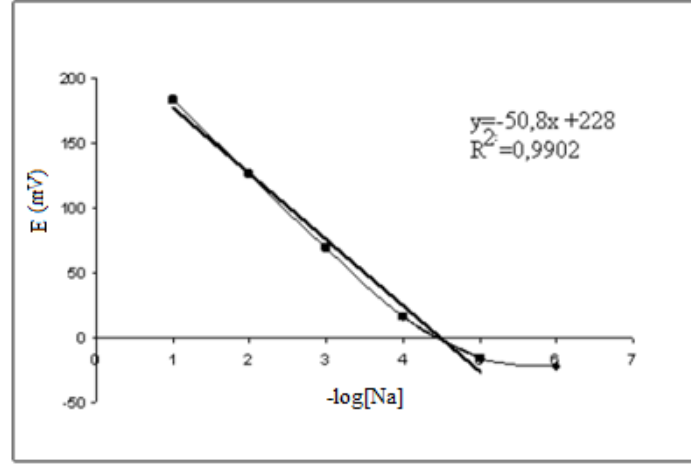


Şekil 5. Na⁺-seçici PVC-membran elektrotun cevap zamanı (a; 1×10^{-6} M, b; 1×10^{-5} M, c; 1×10^{-4} M, d; 1×10^{-3} M, e; 1×10^{-2} M, f; 1×10^{-1} M Na⁺ çözeltisi)

3.3. Doğrusal Çalışma Aralığı ve Tayin Limiti

Elektrotun doğrusal çalışma aralığı 1×10^{-5} ile 1×10^{-1} M arasında değişmektedir. Doğru

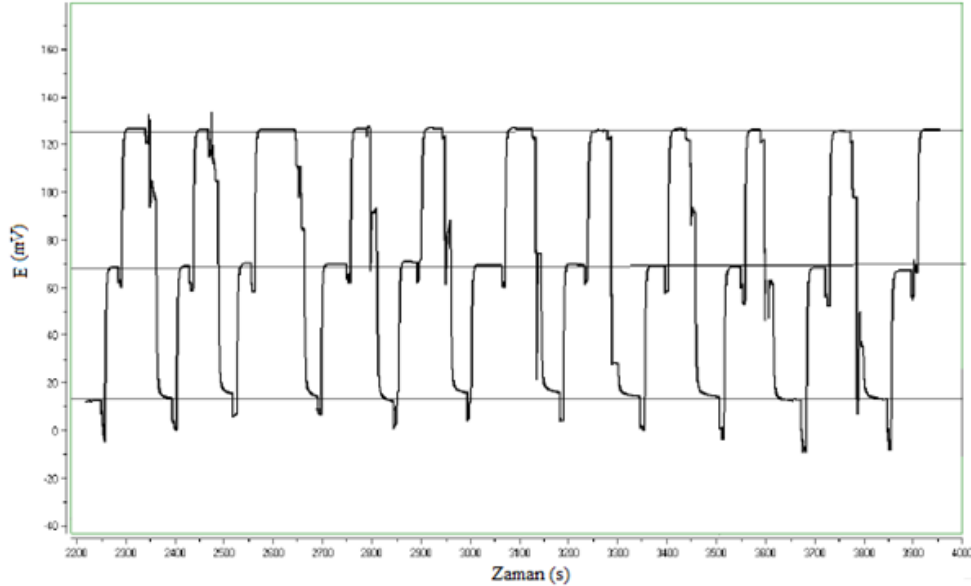
denklemini ve R^2 değeri grafikte verilmiştir. Kalibrasyon grafiğinden tayin limitinin $1,67 \times 10^{-5}$ M olduğu belirlenmiştir (Şekil 6).



Şekil 6. Na⁺-seçici PVC-membran elektrotun doğrusal çalışma aralığı

3.4. Tekrarlanabilirlik

Elektrot, 1×10^{-4} , 1×10^{-3} ve 1×10^{-2} M lik standart sodyum çözeltilerine sırayla 11 defa daldırılmış ve her bir ölçümden sonra yaklaşık aynı potansiyel değerleri okunmuştur (Şekil 7 ve Tablo 2). Elde edilen veriler elektrotun tekrarlanabilirliğinin iyi olduğunu bir göstergesidir.



Şekil 7. Na⁺-seçici PVC-membran elektrotun tekrarlanabilirliği

Tablo 2. 1×10^{-2} , 1×10^{-3} ve 1×10^{-4} M lık Na^+ çözeltilerine daldırılan elektrotların % 95 güven aralığında gösterdiği standart sapma ile beraber potansiyel değerleri ve yüzde BSS (N=11)

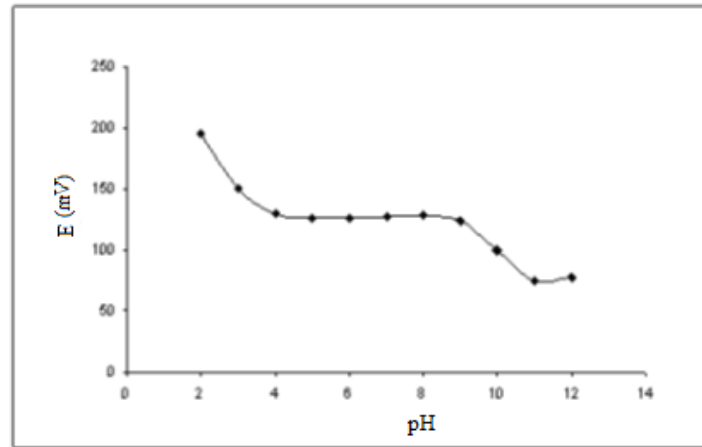
	1×10^{-2} M Na^+	1×10^{-3} M Na^+	1×10^{-4} M Na^+
Potansiyel (mV)	$26,9 \pm 0,7^a$	$69,2 \pm 0,8^a$	$12,7 \pm 0,5^a$
% BSS ^b	2,6	1,1	3,9

^a: $GS = \bar{x} \pm t^s / \sqrt{N}$, % 95 güven aralığı; ^bBağıl standart sapma

3.5. pH Çalışma Aralığı

Na^+ -seçici PVC-membran elektrotun pH çalışma aralığı pH'sı 2-12 arasında değişen 1×10^{-2} M sabit Na^+ miktarı içeren 5×10^{-3} M tris-HCl tamponu çözeltilerinde alınan ölçümlerle belirlenmiştir. Şekil 8'den

görüldüğü gibi pH=4-9 aralığında elektrot, ortamın pH'sından etkilenmeden çalışabilmektedir. Fosfat tamponu sodyum ve potasyum iyonlarının girişim etkisi nedeniyle tercih edilmemiştir.

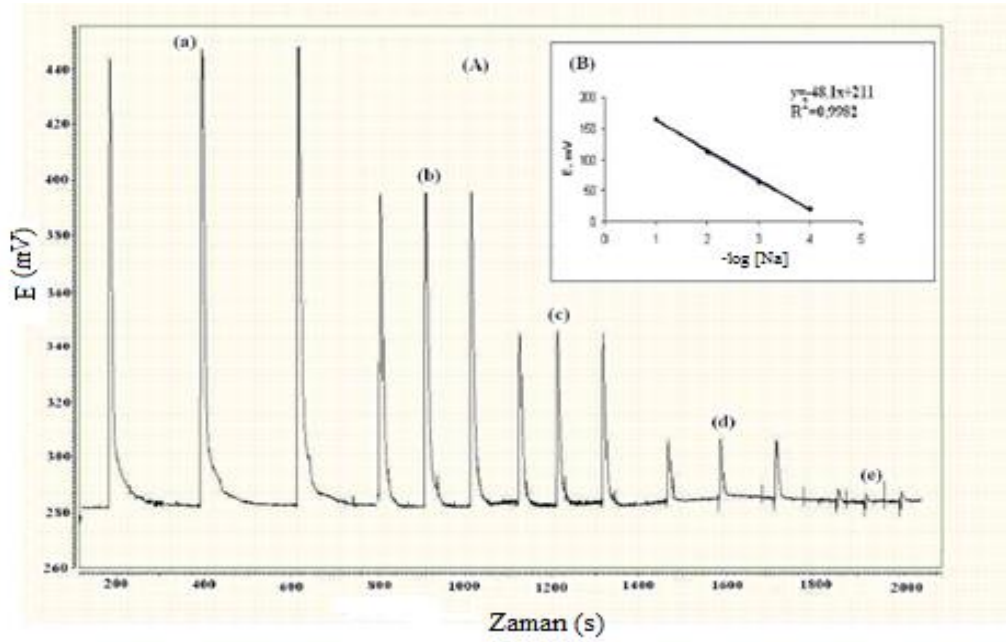


Şekil 8. Na^+ -Seçici PVC-membran elektrotun pH çalışma aralığı

3.6. Akış Enjeksiyon Analiz Sistemi

Na^+ -seçici PVC-membran elektrot için akış hücreleri hazırlanarak, Akış Enjeksiyon Analiz sistemine yerleştirilmiş ve detektör olarak kullanılmıştır. Hareketli faz olarak 5×10^{-5} M CaSO_4 ve MgSO_4 ; 1×10^{-6} M NaCl , KNO_3 , LiNO_3 ve NH_4Cl çözelti karışımı kullanılmış, akış hızı: $1,0 \text{ mL dak}^{-1}$ ve enjeksiyon hacmi $20 \mu\text{L}$ olarak optimize edilmiştir. Detektör olarak kullanılan hareketli ortam akış hücreleri ile katyonların

değişen derişimlerdeki (1×10^{-5} - 1×10^{-1} M) standart Na^+ çözeltilerinden peş peşe üçer kez enjeksiyon yapılmasıyla akış enjeksiyon analiz sisteminde elde edilen flovgram Şekil 9'da görülmektedir. Ayrıca, PVC-membran hareketli ortam hücresi ile akış enjeksiyon analiz sisteminde elde edilen flovgramdaki pik yükseklikleri dikkate alınarak sodyum için oluşturulan kalibrasyon grafikleri de aynı şekil üzerinde gösterilmiştir.



Sekil 9. (A) Na⁺-seçici PVC-membran hareketli ortam hücresi ile Akış enjeksiyon Analiz sisteminde standart Na⁺ çözeltileri için elde edilen pikler (B) Na⁺-seçici PVC membran hareketli ortam hücresi ile AEA sisteminde standart Na⁺ çözeltisi pik yüksekliklerine karşı çizilen kalibrasyon grafiği (a; 1x10⁻¹ M, b; 1x10⁻² M, c; 1x10⁻³ M, d; 1x10⁻⁴ M, e; 1x10⁻⁵ M, Na⁺ iyonu. Hareketli faz: 5x10⁻⁵ M CaSO₄ ve MgSO₄; 1x10⁻⁶ M NaCl, KNO₃, LiNO₃ ve NH₄Cl çözelti karışımı, Akış hızı: 1,0 mL dak⁻¹, Enjeksiyon hacmi 20 µL)

3.7. Uygulamalar

Samsun ilinin farklı bölgelerinden toplanan 5 adet çevre suyu numunesinde bulunan sodyum iyonu, laboratuvarında hazırlanan Na⁺-seçici mikro potansiyometrik PVC-membran elektrotun akış enjeksiyon analiz sisteminde detektör olarak kullanılması sonucu analiz edilmiştir. Akış enjeksiyon analiz sisteminde ilk olarak her bir derişim için standart Na⁺ iyonu için elde edilen pik boyları dikkate alınarak kalibrasyon grafiği çizilmiş ve gerçek numunelerin 20 µL'si sisteme enjekte edilmiş, elde edilen pik boylarından yararlanarak numunelerdeki sodyum derişimleri

hesaplanmıştır. Numuneler analizden önce süzölmüş ve herhangi bir seyreltilme yapılmadan kullanılmıştır.

Diğer taraftan, analizi yapılan her bir su numunesine artan derişimlerde standart Na⁺ çözeltisi eklenerek standart çözelti ilavesi yapılmış ve her bir numuneden akış enjeksiyon analiz sistemine 20 µL enjeksiyonlar yapılarak elde edilen pik boylarından kalibrasyon grafikleri çizilerek numunelerin Na⁺ derişimleri standart ekleme yöntemi ile de bulunmuş, sonuçlar Tablo 3 de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 3. Akış enjeksiyon analiz yöntemi ve standart ekleme yöntemi ile çevre numunelerinde tayin edilen Na⁺ derişimleri¹

Numune	pH	Akış enjeksiyon analiz yöntemi (mol L ⁻¹)	Standart ekleme yöntemi (mol L ⁻¹)	<i>t</i> _{deneySEL}
Kürtün ırmağı	7,3	2,1(±0,3)x10 ⁻⁴	2,1(±0,2)x10 ⁻⁴	3,79
Mert ırmağı	7,7	6,9(±0,5)x10 ⁻⁴	6,8(±0,1)x10 ⁻⁴	3,67
Tekkeköy kaynak suyu	7,1	1,6(±0,8)x10 ⁻⁴	1,5(±0,3)x10 ⁻⁴	3,43
Tekkeköy dere suyu	8,1	2,3(±0,6)x10 ⁻³	2,2(±0,2)x10 ⁻³	3,58
Kurupelit içme suyu	7,2	7,1(±0,5)x10 ⁻⁴	7,0(±0,4)x10 ⁻⁴	3,71

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

⁽²⁾Çift taraflı t testi

Farklı su numunelerinin sodyum içeriğı hem laboratuvarında geliştirilen ve akış enjeksiyon sisteminde detektör olarak kullanılan Na⁺-seçici mikro potansiyometrik PVC-membran elektrot ile hem de standart ekleme yöntemiyle belirlendi. Ayrıca, geliştirilen yöntem için çift taraflı *t* testi denemesi yapılmış ve değerler 3,43-3,79 aralığında bulunmuştur. Bulunan bu değerler % 95 güvenirlilik düzeyinde verilen tablo değeri ile (*t*_{kritik}=0,05) karşılaştırılmıştır. 2 Serbestlik

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Çalışmanın amacı kapsamında, ticari olarak satın alınan iyonofor madde kullanılarak çevre suyu numunelerinde bulunan sodyum iyonuna duyarlı Na⁺-seçici mikro potansiyometrik PVC-membran iyon-seçici elektrot geliştirildi. Hazırlanan bu elektrotun potansiyometrik performans karakteristikleri hem durgun ortamda hem de hareketli ortamda incelenmiştir. Laboratuvarında hazırlanan ve performans karakteristikleri ortaya konan Na⁺-seçici PVC-membran

derecesi için *t* tablosunda verilen kritik değer 4,30 dır. Buna göre, bulunan *t* değerlerinin tümü verilen bu kritik değerden küçük olduğundan, geliştirilen Na⁺-seçici mikro potansiyometrik PVC-membran elektrotun detektör olarak kullanıldığı akış enjeksiyon analiz yöntemi ile standart yöntem (standart ekleme yöntemi) arasında anlamlı bir şekilde fark bulunmadığını ve sonuçların birbiri ile uyumlu olduğunu göstermektedir.

elektrot akış enjeksiyon analiz sisteminde detektör olarak kullanılmış ve gerçek numunelerdeki sodyum iyonunun derişimi başarı ile tayin edilmiştir. Ayrıca, standart yöntem kullanılarak da gerçek numunelerde ölçümler alınmış ve sonuçlar karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Her iki yöntemden elde edilen sonuçlar istatistiksel olarak değerlendirilmiş ve sonuçlar arasında anlamlı bir fark bulunmamıştır. Geliştirilen mini büyüklükteki Na⁺-seçici mikro potansiyometrik PVC-membran iyon-seçici elektrot ve bu sensörlere dayalı ölçüm yöntemi basit, kolay ve ekonomiktir.

Çalışmada geliştirilen Na⁺-seçici mikro potansiyometrik PVC-membran iyon-seçici elektrotun 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.

Na⁺-seçici elektrotun önemli performans özellikleri literatürdeki Na⁺-seçici elektrotlar ile karşılaştırıldığında, geliştirilen elektrotun tayin limitinin mevcut elektrotlardan daha iyi özelliklere sahip olduğu gözlenmiştir (Tablo 4).

Tablo 4. Na⁺-seçici elektrotun potansiyometrik performans özelliklerinin literatürdeki bazı Na⁺-seçici elektrotlar ile karşılaştırılması

Referans	Doğrusal çalışma aralığı (mol/L)	Eğim (mV/değişim)	Tayin Limiti (mol/L)
Komaba (2017)	10 ⁻⁵ -10 ⁻¹	54.28	1.4x10 ⁻⁵
Lai (2018)	10 ⁻⁵ -10 ⁻¹	53.45	1.8x10 ⁻⁵
Kabaa (2019)	10 ⁻⁵ -10 ⁻¹	58.63	1.2x10 ⁻⁵
Bu çalışma	10 ⁻⁵ -10 ⁻¹	50.8	1.67x10 ⁻⁵

Geliştirilen bu elektrotun detektör olarak kullanılmasyla akış enjeksiyon analiz yöntemi ile su numunelerindeki Na⁺ iyonunun analizinin rutin olarak yapılabileceği ortaya konmuştur.

5. KAYNAKLAR

Amini, M. K., Ghaedi, M., Rafi, A., Habibi, M. H., Zohory, M. M. 2003, 'Iodide selective electrodes based on bis(2-mercaptobenzothiazolato) mercury(II) and bis(4-chlorothiophenolato) mercury(II) carriers', *Sensors*, 3(11), 509-523.

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, 139-148.

Garcia, R. A., Vanelli, C. P., Junior, O. S. P., Corrêa, J. O. A. 2018, 'Comparative analysis for strength serum sodium and potassium in three different methods: flame photometry, ion-selective electrode (ISE) and colorimetric enzymatic', *J. Clin. Lab. Anal.*, 32, 1-8.

Gallardo, J. S., Alegret, M. A. D., Roman, R., Munoz, P. R., Hernandez, L., Leija, L., del Valle, M. 2003, 'Determination of ammonium ion employing an electronic tongue based on potentiometric sensors', *Analytical Letter*, 36(14), 2893-2908.

Cardwell, T. J., Cattrall, R. W., Hauser, P C., Hamilton, I.C. 1988, 'A multi-ion sensor cell and data acquisition system for flow injection analysis', *Anal. Chim. Acta*, 214, 359-366.

- Gismera, M. J., Arias, S., Sevilla, M. T., Procopio, J. R. 2009, 'Simultaneous quantification of heavy metals using a solid state potentiometric sensor array' *Electroanalysis*, 21, 979-987.
- Gutierrez, M., Alegret, S., Caceres, R., Casadesus, J., Marfa, O., del Valle, M. 2008, 'Nutrient solution monitoring in greenhouse cultivation employing a potentiometric electronic tongue' *J. Agric. Food Chem.*, 56, 1810-1817.
- Hassan, S. S., Sayour, H. E., Al-Mehrezi, S. S. 2007, 'A novel planar miniaturized potentiometric sensor for flow injection analysis of nitrates in wastewaters, fertilizers and pharmaceuticals', *Anal. Chim. Acta*, 581, 13-18.
- IUPAC, 1994, 'Analytical chemistry division, commission on electroanalytical chemistry, recommendations for nomenclature of ion-selective electrodes', *Pure Appl. Chem.*, 66, 2527-2536.
- IUPAC, 2000. Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes, *Pure and Applied Chemistry*, 72, 1851-2082.
- Kabaa, E.A., Abdulateef, S.A., Ahmed, N.M., Hassan, Z. ve Sabah, F.A. 2019, 'A novel porous silicon multi-ions selective electrode based extended gate field effect transistor for sodium, potassium, calcium, and magnesium sensor', *Applied Physics A*, 125(11), 753-763.
- Katrangi, W., Nikola, A.B., Ryan, C.N., Brad, S.K. ve Darci, R.B., 2019, 'Prevalence of clinically significant differences in sodium measurements due to abnormal protein concentrations using an indirect ion-selective electrode method', *Journal Of Applied Laboratory Medicine*, 4(3), 427-432.
- Komaba, S., Akatsuka, T., Ohura, K., Suzuki, C., Yabuuchi, N., Kanazawa, S., Tsuchiya, K. ve Hasegawa, T. 2017, 'All-solid-state ion-selective electrodes with redox-active lithium, sodium, and potassium insertion materials as the inner solid-contact layer', *Analyst*, 142(20), 3857-3866.
- Lai, C.T., Gardner, H. ve Geddes, D. 2018, 'Comparison of inductively coupled plasma optical emission spectrometry with an ion selective electrode to determine sodium and potassium levels in human milk', *Nutrients*, 10(9), 1218-1227.
- Li, Y-S., Xing, C-X., Yang, L-L. 2005, 'Determination of trace sodium in the water-stream system of power plants using an FIA/ISE method with an automatic penetration and alkalization apparatus', *Analytical Sciences*, 21, 273-279.
- Luboch, E., Jeszke, M., Szarmach, M. ve Łukasik, N. 2016, 'New bis(azobenzocrown)s with dodecylmethylmalonyl linkers as ionophores for sodium selective potentiometric sensors', *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 86(3-4), 323-335.
- Lukov, S., Kounaves, S. 2005, 'Analyses of simulated martian regolith using an array of ion selective electrodes', *Electroanalyses*, 17, 15-16.
- Megahed, A.A., Hiew, M., Grünberg, W., Trefz, F.M. ve Constable, P.D. 2019, 'Evaluation of the analytical performance of a portable ion-selective electrode meter for measuring whole-blood, plasma, milk, abomasal-fluid, and urine sodium concentrations in cattle', *Journal of Dairy Science*, 102(8), 7435-7444.

Moreno, L., Merlos, A., Abramova, N. 2006, 'Multi-sensor array used as an "electronic tongue" for mineral water analyses', *Sensors and Actuators B*, 116, 130-134.

Pięk, M., Wojciechowska, A. Fendrych, K., Piech, R. ve Paczosa-Bator, B. 2019, 'A simple way to modify selectivity of sodium sensitive electrodes by using organic conductive crystals', *Ionics*, 25(5), 2311-2321.

Rius, A., Callao, M. 2001, 'Application of time series models to the monitoring of a sensor array analytical system', *Trends in Analytical Chemistry*, 20, 168-177.

Saurina, J., Lopez-Aviles, E., Le Moal, Santiago, A. 2002, 'Determination of calcium and total hardness in natural waters using a potentiometric sensor array', *Analytica Chimica Acta*, 464, 89-98.

Shamsipur, M., Mizani, F., Mousavi, M. F., Alizadeh, N., Alizadeh, K., Eshghi, H., Karami, H. 2007, 'A novel flow injection potentiometric graphite coated ion-selective electrode for the low level determination of uranyl ion', *Anal. Chim. Acta*, 589, 22-32.

Xin, W.X., Zhang, Y.N. ve Yu, Y.X. 2016, 'Determination of solubility of sodium salts in aqueous surfactant and stpp solutions using an ion selective electrode', *Journal of Chemical and Engineering Data*, 61(7), 2236-2243.

Yang, X., Hibberta, D. B., Alexanderb, P. W. 1998, 'Flow injection potentiometry by poly(vinyl chloride)membrane electrodes with substituted azacrown ionophores for the determination of lead(II) and mercury(II) ions', *Anal. Chim. Acta*, 372, 387-398.