

## Çevre Numunelerindeki Magnezyumun Akış Enjeksiyon Analiz Yöntemi ile İyon Seçici Elektrot Kullanarak Potansiyometrik Tayini

Adem ASAN\*

Ondokuzmayıs Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 55139, Samsun

### YAYIN BİLGİSİ

**Tarihçe:**

Alınış: Aralık 2018  
Kabul: Aralık 2019  
Online Yayınlanma: Aralık 2019

**Anahtar Kelimeler:**

Akış enjeksiyon analiz  
Çevre numunesi  
İyon-seçici PVC-membran elektrot  
Magnezyum

### ÖZET

Bu çalışmada, su numunelerindeki magnezyum derişiminin belirlenmesinde kullanılmak üzere ticari olarak satın alınan iyonofor madde ile  $Mg^{2+}$ -seçici mikro potansiyometrik PVC-membran elektrot geliştirildi. Elektrotun potansiyometrik performans karakteristikleri belirlendi ve çevresel analizlere uygunluğu araştırıldı. Hazırlanan  $Mg^{2+}$ -seçici elektrot ile alınan ölçümlerde ana iyon çözeltisine karşı her 10 kat konsantrasyon değişimi için 27.6 potansiyel farkı gözlemlendi. Elektrot,  $1 \times 10^{-1}$ - $1 \times 10^{-5}$  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 belirlendi. Laboratuvarında mikro ölü hacme sahip akış hücreleri hazırlandı ve akış enjeksiyon analizi (AEA) sisteminde (hareketli faz olarak  $5 \times 10^{-5}$   $CaSO_4$  ve  $MgSO_4$ ;  $1 \times 10^{-6}$   $NaCl$ ,  $KNO_3$ ,  $LiNO_3$  ve  $NH_4Cl$  çözelti karışımı, akış hızı: 1,0 mL  $dak^{-1}$  ve enjeksiyon hacmi 20  $\mu L$ ) geliştirilen bu elektrotların detektör olarak kullanılması ile çevresel su numunelerinde kalsiyum tayini yapıldı. Ayrıca, su numunelerindeki magnezyum tayini standart ekleme yöntemi ile de yapıldı ve tüm ölçümler potansiyometrik sonuçlarla karşılaştırmalı olarak verildi. Elde edilen sonuçlar, geliştirilen  $Mg^{2+}$ -seçici mikro potansiyometrik PVC-membran elektrot ile çevre numunelerindeki sularda magnezyum iyonunun rutin tayininde etkin bir şekilde kullanılabileceğini göstermektedir.

## Potentiometric Determination of Magnesium in Environmental Samples by Flow Injection Analysis with Ion Selective Electrode

### ARTICLE INFO

**History:**

Received: December 2018  
Accepted: December 2019  
Available online: December 2019

**Keywords:**

Ion-selective PVC membrane electrode  
Flow injection analysis  
Environmental sample  
Magnesium

### ABSTRACT

In this study,  $Mg^{2+}$ -selective potentiometric PVC-membrane electrode was developed with the commercially purchased ionophore substance to be used to determine magnesium concentration in water samples. The potentiometric performance characteristics of the electrode were determined and their suitability for environmental analysis was investigated. For the measurements taken with the  $Mg^{2+}$ -selective electrode, a potential difference of 27.6 was observed for each 10 fold concentration change against the main ion solution. The electrode showed linear behavior against the main ion solution in the concentration range of  $1 \times 10^{-1}$ - $1 \times 10^{-5}$  mol  $L^{-1}$ , and it was found to be highly selective against the main ion besides the alkali and alkaline earth metal ions. Micro dead volume flow cells were prepared in the laboratory and the magnesium determination was made in environmental water samples by using these electrodes developed as a detector in the flow injection analysis (FIA) system (as the mobile phase  $5 \times 10^{-5}$   $CaSO_4$  and  $MgSO_4$ ;  $1 \times 10^{-6}$   $NaCl$ ,  $KNO_3$ ,  $LiNO_3$  and  $NH_4Cl$  solution mixture, flow rate: 1.0 mL  $min^{-1}$  and injection volume 20  $\mu L$ ). In addition, magnesium determination in water samples was done by standard addition method and all measurements were compared with potentiometric results. The results show that the  $Mg^{2+}$ -selective micro-

## 1. Giriş

İyon-seçici elektrotlar (ISE'ler), düşük maliyet, hızlı cevap, kolay kullanım ve tahribatsız özellikler gibi temel avantajları nedeniyle birçok araştırma ve tıbbi laboratuvarında yaygın uygulamalara sahiptir. Katı temas uygun bir oranda bir grafit ve epoksi reçinesi karışımı kullanılarak hazırlanmıştır. Bu tip elektrotlarda, katı kontak, algılama membranı için uygun bir yüzey sağlar. Algılayıcı zar ve metalik iletken arasında iletken bir madde olarak katı teması kullanmak, uzatılmış ömür, sağlamlık, minyatür yapı ve düşük masraf gibi ISE'lere ekstra özellikler kazandırır. Son yıllarda, tüm katı kontaklı iyon-seçici elektrotlar bu alanda yoğun ilgi oluşturmuştur [1-4]. Potansiyometrik sensörlerin kullanılmasının, üretim kolaylığı, hızlı cevap, bulanık veya renkli çözeltilere uygulanabilme, yüksek hassasiyet, geniş doğrusal dinamik aralık, düşük maliyet ve yüksek seçicilik gibi iyon-seçici elektrotlar ile akış enjeksiyon potansiyometrisinin (AEP) avantajı son yirmi yılda iyi bilinmektedir [5-8]. Magnezyum insan sağlığı için çok önemli bir katyondur. Düşük  $Mg^{2+}$  derişimi akut migren, baş ağrısı ve kalp hastalıkları gibi hastalıkların önemli nedenlerinden birisidir. Diğer taraftan aşırı  $Mg^{2+}$  derişimi insan hayatı için koma durumu ve ölüme neden olabilir [9]. Magnezyum, hem doğada hem de üretilen hammaddelerde bulunan bir toprak alkali iyonudur. Farklı sulu sistemlerdeki konsantrasyonları, endüstriyel ürünler, atıklar ve tüketici ürünlerinde olduğu gibi eczacılıkta da sıklıkla belirlenmelidir. Bunlara ek olarak, farklı durumlara bağlı olarak magnezyumun kan ve serumdaki aktivitesi önemli bir klinik parametredir. Bu yüzden biyolojik, sınai, gıda ve çevresel örneklerde magnezyumun tayini büyük önem taşır [10]. Diğer taraftan, endüstriyel sulardaki magnezyum iyonu diğer metallerin katodik korunmasında kullanılır. Bu nedenle sularda magnezyum tayini de önemlidir [11]. Bu nedenle, çeşitli numunelerdeki  $Mg^{2+}$  için uygun ve kullanışlı yöntemlerin geliştirilmesi önem arz etmektedir.

Çeşitli numunelerdeki magnezyum, atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) [12], AES and ICP-AES [13,14], İyon kromatografisi [15] ve iyon-seçici elektrotlar kullanılarak yapılmıştır [16-22]. İyon-seçici elektrotların kullanıldığı yöntemlerin dışındaki çoğu

yöntem, çok dar bir çalışma derişim aralığı, uzun tepkime süresi ve diğer alkalın toprak metal iyonlarından, özellikle de kalsiyumdan kaynaklanan girişimler gibi dezavantajlara sahiptir.

Potansiyometrik yönteme dayanan iyon-seçici elektrotlar son yıllarda önem kazanmış, günümüzde geniş bir kullanım alanına sahip ve iyi bilinen alternatif bir yöntemdir [23]. İyon-seçici elektrotların kullanıldığı potansiyometri, sürekli ve otomatik analizlerde kullanıma uygun bir tekniktir. İyon-seçici elektrotlar oldukça basit, ucuz ve yerinde ölçümlere uygulanabilir özelliklere sahiptirler [24-25]. 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 en iyi ve avantajlı ölçüm verilerini sağlamaktadır [26]. İyon-seçici elektrotlar (ISE'ler), düşük maliyet, hızlı cevap, kolay kullanım ve tahribatsız özellikler gibi temel avantajları nedeniyle birçok araştırma ve tıbbi laboratuvarında yaygın uygulamalara sahiptir.

Bu çalışmada; çevre suyu numunelerindeki  $Mg^{2+}$  iyonunun tayini için ticari olarak satın alınan iyonofor madde ile  $Mg^{2+}$ -seçici mikro potansiyometrik PVC-membran elektrot geliştirildi. Geliştirilen bu elektrotun akış enjeksiyon analiz sisteminde detektör olarak kullanılması sonucu çeşitli su numunelerindeki  $Mg^{2+}$  iyonu başarı ile ölçülmüştür.

## 2. Materyal ve Metod

### 2.1 Materyal

Tetrahidrofur (THF), yüksek molekül ağırlıklı polivinilklorür (PVC), o-nitrofeniloktileter (o-NPOE), 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 sağlandı. Mg VI iyonofor; (ETH 5506); 1,3,5-Tris[10-(1-adamantyl)-7,9-dioxo-6,10-diazaundecyl]benzene, (C<sub>63</sub>H<sub>96</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>) Merck

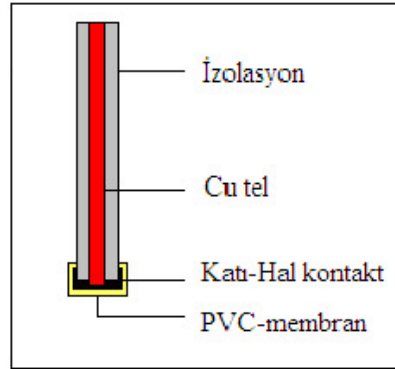
(Darmstadt, Germany) firmasından sağlandı. Potansiyel ölçümleri, sensör araştırma laboratuvarımızda geliştirilen bilgisayar programı ile desteklenmiş çok kanallı potansiyometre cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Potansiyel ölçümlerinde referans elektrot olarak, doygun kalomel elektrot (Russell, UK) kullanılmıştır. 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. Tartım işlemlerinde, Avery Berkel (Model VA 304) analitik terazi kullanılmıştır. Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan deiyonize su Millipore UV marka ultra deiyonize su cihazı kullanılarak sağlanmıştır.

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 derişimler seyreltilmiştir. Hazırlanan stok çözeltiler buzdolabında saklanmıştır.

## 2.2 Metot

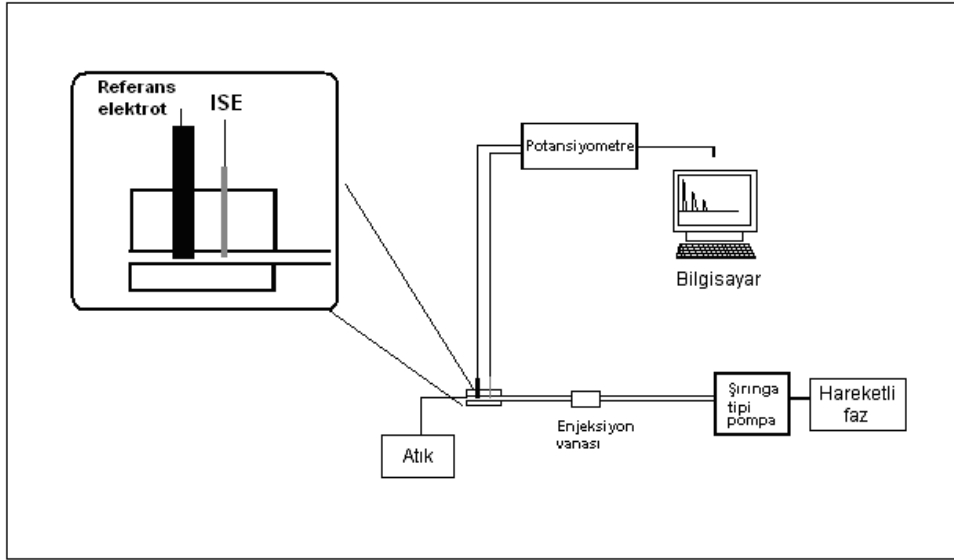
İyon-seçici elektrotların hazırlanmasında önce, katı kontak karışımı bir bakır tel üzerine kaplanmış ve daha sonra kuruyan bu katı kontak yüzeyine hazırlanan PVC membran kokteyli kaplanmıştır. Katı kontak karışımı hazırlamak için; ağırlıkça % 50 grafit, % 35 epoksi reçinesi (Ultrapur SU 2227) ve % 15 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 laboratuvarında hazırlanan bir Mg<sup>2+</sup>-seçici membran elektrot gösterilmektedir.



Şekil 1. Laboratuvarında hazırlanan bir Mg<sup>2+</sup>-seçici membran elektrot

Potansiyometrik ölçümlerde kullanılmak üzere; polikarbonit bloklar 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

laboratuvarında geliştirilen Mg<sup>2+</sup>-seçici mikro potansiyometrik PVC-membran elektrot referans elektrotla beraber yerleştirmiş 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

Hazırlanan  $Mg^{2+}$ -seçici elektrotun potansiyometrik karakteristikleri (doğrusal çalışma aralığı, tayin limiti, tekrarlanabilirliği, seçiciliği, cevap zamanı ve pH çalışma aralığı) durgun ortam ölçümleriyle belirlenmiştir. Elektrot, 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, elektrotun potansiyel değişimleri, iyon-seçici elektrot ve referans elektrotun 20 mL'lik çözeltiliye aynı derinlikte daldırılmasıyla ölçülmüştür. Her ölçümden önce elektrotlar deiyonize su ile yıkanmıştır. Hazırlanan elektrot, akış enjeksiyon analiz sisteminde detektör olarak kullanılmıştır. Akış yolu üzerine yerleştirilen potansiyometrik akış hücreleri vasıtasıyla  $Mg^{2+}$  iyonunun hızlı ve tekrarlanabilir tayini, düşük örnek hacimlerinde (20  $\mu$ L) gerçekleştirilmiştir. Hareketli faz olarak  $5 \times 10^{-5}$  M  $CaSO_4$ ,  $MgSO_4$  ve  $1 \times 10^{-6}$  M  $NaCl$ ,  $KNO_3$ ,  $LiNO_3$ ,  $NH_4Cl$  oluşan karışım çözeltisi kullanılmıştır. Farklı hacimdeki numune ve akış hızı denemeleri sonucunda; enjeksiyon hacmi 20  $\mu$ L ve akış hızı 1 ml/dak olarak seçildi ve

$1 \times 10^{-1}$ - $1 \times 10^{-6}$  mol  $L^{-1}$  standart magnezyum çözeltileri kullanılarak kalibrasyon grafiği çizildi. Çizilen bu grafik yardımıyla farklı su numunelerindeki magnezyum analizi gerçekleştirildi.

### 3. Bulgular ve Tartışma

Önceki kısımda açıklanan yöntemle  $Mg^{2+}$ -seçici PVC-membran elektrotlar hazırlandı. Her elektrot için aynı hazırlama yöntemi ile çok sayıda elektrot hazırlandı ve elektrotlardan en iyi performansı sergileyeni seçilerek potansiyometrik performans karakteristikleri belirlendi. Mg VI iyonofor; (ETH 5506); 1,3,5-Tris[10-(1-adamantyl)-7,9-dioxo-6,10-diazaundecyl]benzene, ( $C_{63}H_{96}N_6O_6$ ) kullanılarak hazırlanan PVC-membran elektrodun potansiyometrik davranışı, derişimi  $1 \times 10^{-6}$ - $1 \times 10^{-1}$  M arasında değişen standart katyon ( $Mg^{2+}$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ) çözeltileri kullanılarak test edildi. Elektrotların, diğer iyonlar yanında  $Mg^{2+}$  iyonuna karşı seçici olduğu, hızlı ve tekrarlanabilir cevap sergilediği gözlemlenmiştir.

Tablo 1. Mg VI iyonofor ile hazırlanan membranın bileşimi

ISE, (%)	İyonofor	Plastikleştirici	PVC	KTPCIPB
Mg membran kokteyli	1 <sup>a</sup>	63 <sup>b</sup>	33	0.74

<sup>a</sup>Mg iyonofor VI

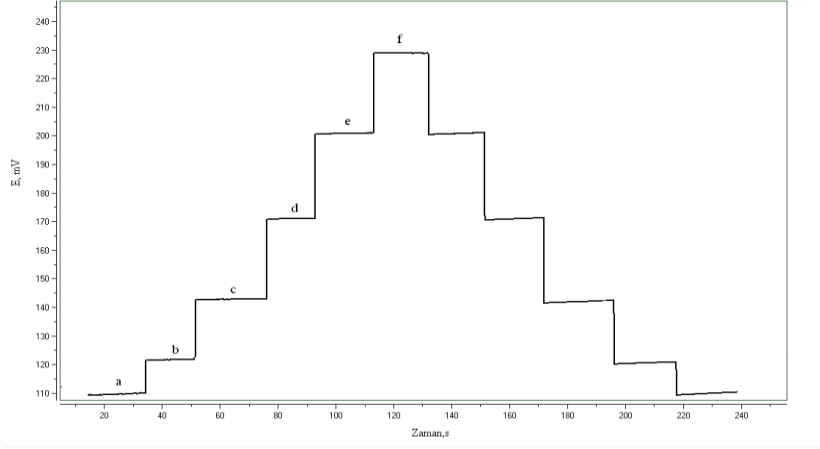
<sup>b</sup>[12,(4-etilfenil)dodesil)2 nitrofenil eter]

Tablo 1'de bileşimi verilen membran kokteyli kullanılarak katı kontak üzerine  $Mg^{2+}$ -seçici PVC-membran elektrotlar hazırlandı. Bu

elektrot için performans özellikleri aşağıda verilmiştir. Şekil 3'de,  $1 \times 10^{-6}$ - $1 \times 10^{-1}$  M derişim aralığındaki standart  $Mg^{2+}$  çözeltilerine

(ölçümler düşük derişimden yüksek derişime ve sonra tekrar düşük derişime doğru alınmıştır) sırasıyla daldırılan  $Mg^{2+}$ -seçici PVC-membran

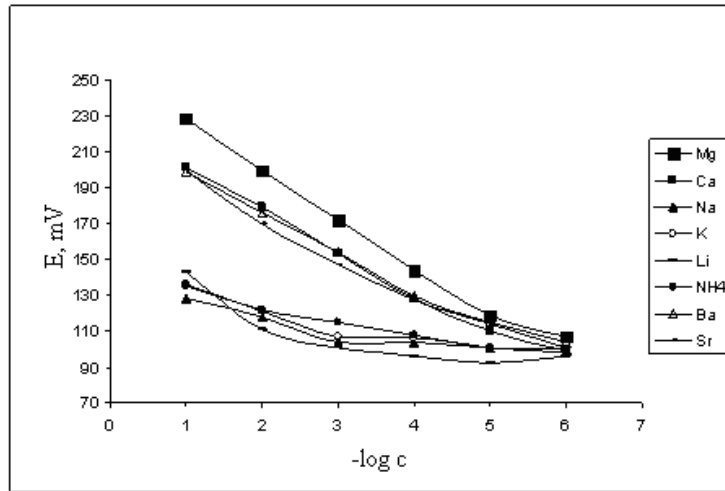
elektrotun potansiyometrik davranışı görülmektedir.



Şekil 3.  $Mg^{2+}$ -seçici PVC-membran elektrot ait potansiyel-zaman grafiği (a;  $1 \times 10^{-6}$  M, b;  $1 \times 10^{-5}$  M, c;  $1 \times 10^{-4}$  M, d;  $1 \times 10^{-3}$  M, e;  $1 \times 10^{-2}$  M, f;  $1 \times 10^{-1}$  M  $Mg^{2+}$  çözeltisi)

Seçicilik sabiti ölçümleri yapılırken girişim yapan iyonların  $1 \times 10^{-6}$ - $1 \times 10^{-1}$  M arasında değişen standart katyon çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra,  $Mg^{2+}$ -seçici PVC-membran elektrot ile ana iyon çözeltisinin ve girişim yapan iyon çözeltilerinin potansiyometrik ölçümleri alınmıştır.  $Mg^{2+}$ -seçici PVC-membran elektrotun farklı iyonlara karşı sergilediği potansiyometrik davranış Şekil 4.'de verilmiştir. Bu çalışmada girişim yapan

iyonun  $1 \times 10^{-2}$  M'lık çözeltisinde ölçülen potansiyele eşit potansiyel veren ana iyon çözeltisinin konsantrasyonu belirlenip ayrı çözelti metodu (SSM, seperate solution method)'a göre seçicilik sabitleri hesaplanmıştır (IUPAC, 2000). Magnezyum iyonuna girişim yapma potansiyeli bulunan diğer iyonlara karşı hesaplanan seçicilik sabitleri Tablo 2'de verilmiştir.



Şekil 4.  $Mg^{2+}$ -seçici PVC-membran elektrotun farklı iyonlara karşı sergilediği potansiyometrik davranışı

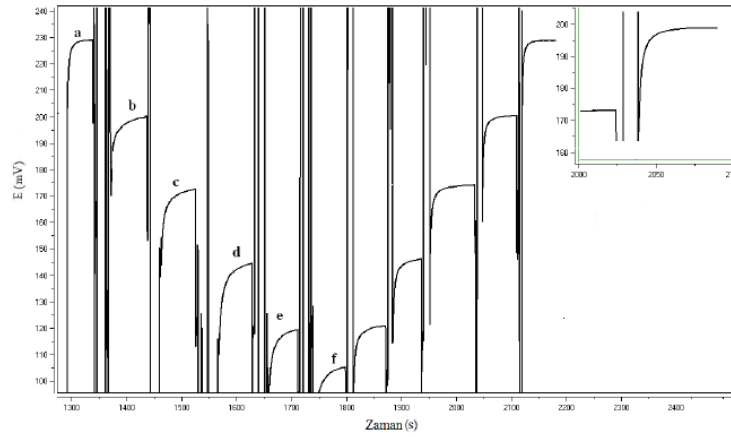
**Tablo 2.** Mg<sup>2+</sup>-seçici PVC-membran elektrotun seçicilik sabitleri

Girisim Yapan İyon	K <sub>x,y</sub>	log K <sub>x,y</sub>
K <sup>+</sup>	4.64x10 <sup>-4</sup>	-3.30
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	4.27x10 <sup>-4</sup>	-3.37
Li <sup>+</sup>	8.32x10 <sup>-4</sup>	-3.08
Ba <sup>2+</sup>	9.43x10 <sup>-2</sup>	-1.02
Ca <sup>2+</sup>	8.90x10 <sup>-2</sup>	-1.05
Na <sup>+</sup>	2.38x10 <sup>-4</sup>	-3.60
Sr <sup>2+</sup>	9.70x10 <sup>-2</sup>	-1.01

Hem Şekil 4'den hem de Tablo 2'den görüleceği gibi Mg<sup>2+</sup>-seçici PVC-membran elektrotun diğer iyonlara karşı seçiciliği oldukça iyidir.

Elektrot sırasıyla 1x10<sup>-6</sup>-1x10<sup>-1</sup> M standart Mg<sup>2+</sup> çözeltilerine ve 1x10<sup>-1</sup>-1x10<sup>-6</sup> M standart Mg<sup>2+</sup> çözeltilerine daldırılarak ölçümler

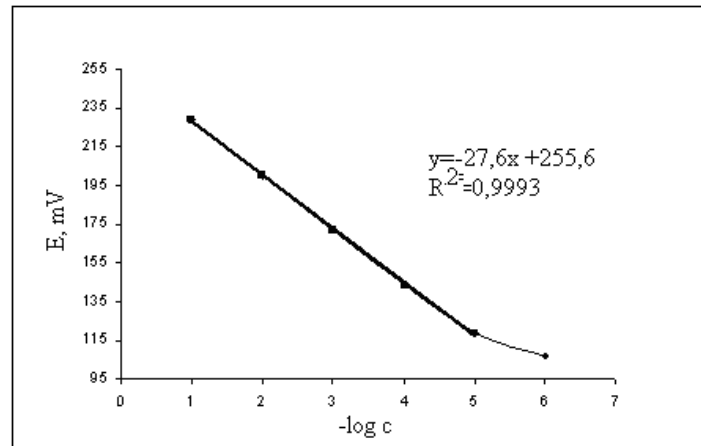
alınmıştır (Şekil 5). 1x10<sup>-4</sup> M Mg<sup>2+</sup> çözeltilisinden 1x10<sup>-3</sup> M Mg<sup>2+</sup> çözeltilisine geçişte elektrotun potansiyelinin dengeye gelme zamanının % 95'ine denk gelen süre hesaplanarak cevap zamanı bulunmuştur. Cevap zamanı, t<sub>95</sub> < 10 s olup çok kısadır [27].



**Şekil 5.** Mg<sup>2+</sup>-seçici PVC-membran elektrotun cevap zamanı (a; 1x10<sup>-1</sup> M, b; 1x10<sup>-2</sup> M, c; 1x10<sup>-3</sup> M, d; 1x10<sup>-4</sup> M, e; 1x10<sup>-5</sup> M, f; 1x10<sup>-6</sup> M Mg<sup>2+</sup> çözeltilisi)

Elektrotun doğrusal çalışma aralığı 1x10<sup>-1</sup> ile 1x10<sup>-5</sup> M arasında değişmektedir. Doğru denklemi ve R<sup>2</sup> değeri grafikte verilmiştir.

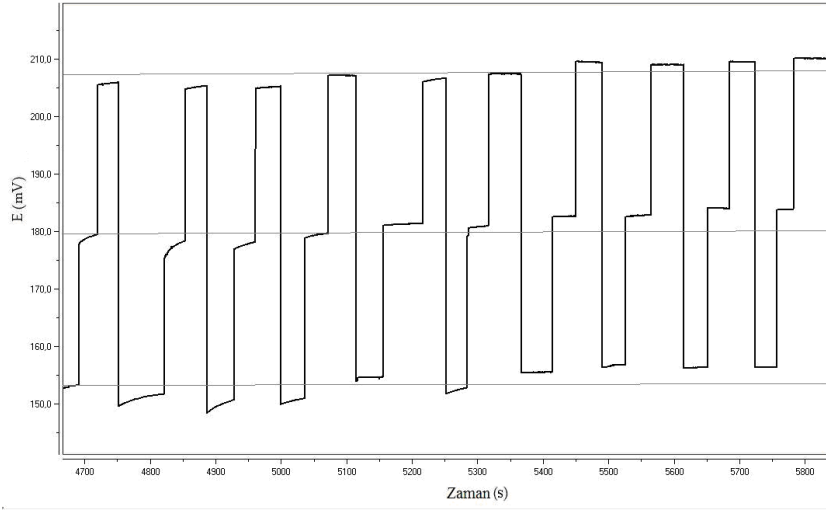
Kalibrasyon grafiğinden tayin limitinin 1.23x10<sup>-5</sup> M olduğu belirlenmiştir (Şekil 6).



**Şekil 6.** Mg<sup>2+</sup>-seçici PVC-membran elektrotun doğrusal çalışma aralığı

Elektrot,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-3}$  ve  $1 \times 10^{-2}$  M lik magnezyum çözeltilerine sırayla 10 defa daldırılmış ve her bir ölçümden sonra yaklaşık aynı potansiyel değerleri okunmuştur (Şekil 7

ve Tablo 3). Bu durum elektrotun tekrarlanabilirliğinin iyi olduğunu bir göstergesidir.



Şekil 7.  $Mg^{2+}$ -seçici PVC-membran elektrotun tekrarlanabilirliği

**Tablo 3.**  $1 \times 10^{-2}$ ,  $1 \times 10^{-3}$  ve  $1 \times 10^{-4}$  M lik  $Mg^{2+}$  çözeltilerine daldırılan elektrotların % 95 güven aralığında gösterdiği standart sapma ile beraber potansiyel değerleri ve yüzde BSS (N=10)

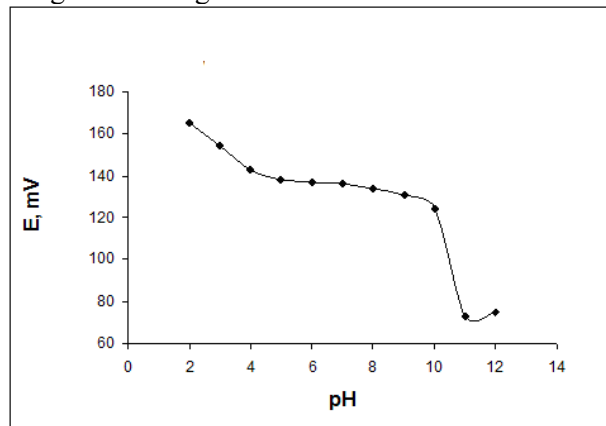
	$1 \times 10^{-2}$ M $Mg^{2+}$	$1 \times 10^{-3}$ M $Mg^{2+}$	$1 \times 10^{-4}$ M $Mg^{2+}$
Potansiyel (mV)	$207.4 \pm 2.8^a$	$180.0 \pm 4.1^a$	$153.5 \pm 3.7^a$
% BSS <sup>b</sup>	1.350	2.27	2.41

<sup>a</sup>:  $GS = \bar{x} \pm tS / \sqrt{N}$ , % 95 güven aralığı

<sup>b</sup>Bağıl standart sapma

$Mg^{2+}$ -seçici PVC-membran elektrotun pH çalışma aralığı pH'sı 2-12 arasında değişen ve  $1 \times 10^{-4}$  M sabit  $Mg^{2+}$  içeren  $5 \times 10^{-3}$  M fosfat tamponu çözeltilerinde alınan ölçümlerle belirlenmiştir. Şekil 8'den de görülebileceği

gibi ortamın elektrot, pH=4-9 aralığında ortam pH'sından çok fazla etkilenmeden çalışabilmektedir.



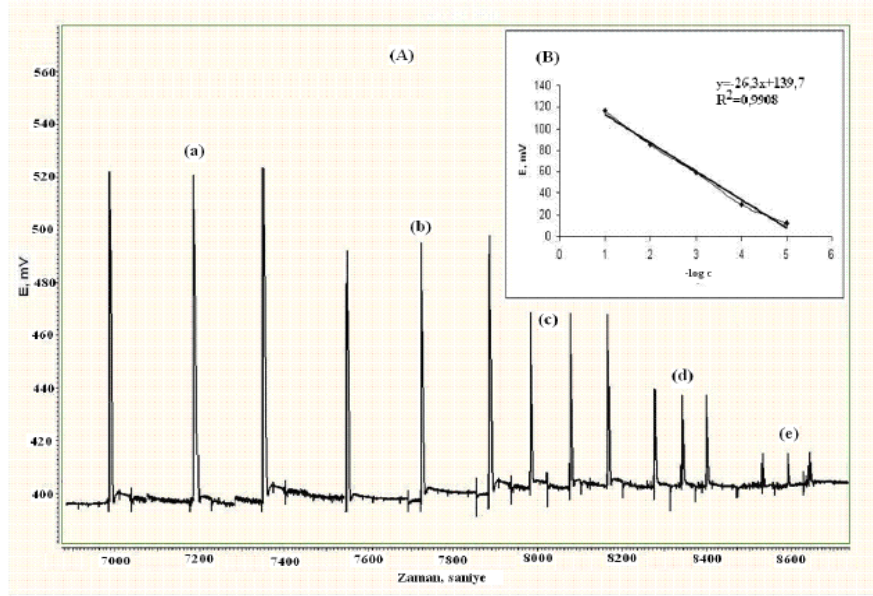
Şekil 8.  $Mg^{2+}$ -Seçici PVC-Membran elektrotun pH çalışma aralığı

$Mg^{2+}$ -seçici PVC-membran elektrotun akış hücreleri hazırlanarak, AEA sisteminde detektör olarak kullanılmıştır. Hareketli faz

olarak  $5 \times 10^{-5}$   $CaSO_4$  ve  $MgSO_4$ ;  $1 \times 10^{-6}$   $NaCl$ ,  $KNO_3$ ,  $LiNO_3$  ve  $NH_4Cl$  çözelti karışımı kullanılmış, akış hızı:  $1,0 \text{ mL dak}^{-1}$  ve

enjeksiyon hacmi 20  $\mu\text{L}$  olarak optimize edilmiştir. PVC membran hareketli ortam hücreleri ile katyonların değişen derişimlerdeki ( $1 \times 10^{-1}$ - $1 \times 10^{-5}$  M) standart çözeltilerinin peş peşe ikişer veya üçer kez enjeksiyonu ile AEA sistemine elde edilen flovgram Şekil 9'da

görülmektedir. Ayrıca, PVC-membran hareketli ortam hücresi ile AEA sisteminde elde edilen flovgramdaki pik yükseklikleri dikkate alınarak magnezyum için oluşturulan kalibrasyon grafiği de aynı şekil üzerinde gösterilmiştir.



**Şekil 9.** (A)  $\text{Mg}^{2+}$ -seçici PVC membran hareketli ortam hücresi ile AEA sisteminde standart  $\text{Mg}^{2+}$  çözeltileri için elde edilen pikler (B)  $\text{Mg}^{2+}$ -seçici PVC membran hareketli ortam hücresi ile AEA sisteminde standart  $\text{Mg}^{2+}$  çözeltisi pik yüksekliklerine karşı çizilen kalibrasyon grafiği (a;  $1 \times 10^{-1}$  M, b;  $1 \times 10^{-2}$  M, c;  $1 \times 10^{-3}$  M, d;  $1 \times 10^{-4}$  M, e;  $1 \times 10^{-5}$  M, Hareketli faz:  $5 \times 10^{-5}$  M  $\text{CaSO}_4$  ve  $\text{MgSO}_4$ ;  $1 \times 10^{-6}$  M  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{LiNO}_3$  ve  $\text{NH}_4\text{Cl}$  çözelti karışımı, Akış hızı:  $1,0 \text{ mL dak}^{-1}$ , Enjeksiyon hacmi  $20 \mu\text{L}$ )

Samsun ilinin farklı bölgelerinden toplanan 5 adet su numunesinde bulunan  $\text{Mg}^{2+}$  iyonu, laboratuvarında hazırlanan  $\text{Mg}^{2+}$ -seçici mikro potansiyometrik PVC-membran elektrotun akış enjeksiyon analiz sisteminde detektör olarak kullanılması sonucu analiz edilmiştir. Akış enjeksiyon analiz sisteminden standart  $\text{Mg}^{2+}$  iyonu için elde edilen pik boyları dikkate alınarak kalibrasyon grafiği çizilmiş ve gerçek numunelerin  $20 \mu\text{L}$ 'si sisteme enjekte edilmiş ve elde edilen pik boylarından numunelerdeki

$\text{Mg}^{2+}$  derişimleri hesaplanmıştır. Numuneler süzölmüş ve seyreltilmeden kullanılmıştır. Diğer taraftan, analizi yapılan her bir su numunesine artan derişimlerde standart  $\text{Mg}^{2+}$  çözeltisi eklenerek standart çözelti ilavesi yapılmış ve her bir numuneden sisteme  $20 \mu\text{L}$  enjeksiyonlar yapılarak elde edilen pik boylarından kalibrasyon grafikleri çizilerek numunelerin  $\text{Mg}^{2+}$  derişimleri standart ekleme yöntemi ile de bulunmuş, sonuçlar karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

**Tablo 2.** Akış enjeksiyon analiz yöntemi ve standart ekleme yöntemi ile çevre numunelerinde bulunan  $\text{Mg}^{2+}$  derişimleri<sup>1</sup>

Numune	pH	Akış enjeksiyon analiz yöntemi ( $\text{mol L}^{-1}$ )	Standart ekleme yöntemi ( $\text{mol L}^{-1}$ )	$t_{\text{deneysel}}$
Kürtün ırmağı	7.34	$2.14(\pm 0.33) \times 10^{-4}$	$2.27(\pm 0.17) \times 10^{-4}$	3.11
Mert ırmağı	7.72	$5.71(\pm 0.43) \times 10^{-4}$	$5.34(\pm 0.12) \times 10^{-4}$	3.47
Tekkeköy kaynak suyu	7.15	$3.34(\pm 0.34) \times 10^{-4}$	$3.56(\pm 0.27) \times 10^{-4}$	3.64
Tekkeköy dere suyu	8.12	$6.52(\pm 0.53) \times 10^{-3}$	$6.24(\pm 0.18) \times 10^{-3}$	3.38
Kurupelit içme suyu	7.23	$8.12(\pm 0.16) \times 10^{-4}$	$8.05(\pm 0.41) \times 10^{-4}$	3.55

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

<sup>(2)</sup>Çift taraflı t testi



Farklı su numunelerinin magnezyum içeriği hem laboratuvarında geliştirilen ve akış enjeksiyon sisteminde detektör olarak kullanılan  $Mg^{2+}$ -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 3.11-3.64 aralığında bulunmuştur. Bulunan bu değerler % 95 güvenirlilik düzeyinde verilen tablo değeri ile ( $t_{kritik}=0.05$ ) karşılaştırılmıştır. 2 Serbestlik derecesi için t tablosunda verilen kritik değer 4.30 dır. Buna göre, bulunan t değerlerinin tümü verilen bu kritik değerden küçük olduğundan, geliştirilen  $Mg^{2+}$ -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.

#### 4. Sonuçlar

Çalışmanın amacı kapsamında, ticari olarak satın alınan iyonofor madde kullanılarak çevre suyu numunelerinde bulunan magnezyum iyonuna duyarlı  $Mg^{2+}$ -seçici mikro potansiyometrik PVC-membran iyon-seçici elektrot geliştirilmiştir. Hazırlanan bu elektrotun potansiyometrik performans karakteristikleri hem durgun ortamda hem de hareketli ortamda incelenmiştir. Daha sonra test edilen elektrot referans elektrotla beraber akış enjeksiyon sisteminde detektör olarak kullanılmış ve magnezyum iyonunun gerçek numunelerdeki derişimi hızlı, seçici ve tekrarlanabilir tayinleri başarı ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, standart yöntem kullanılarak (standart ekleme yöntemi) 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  $Mg^{2+}$ -seçici mikro potansiyometrik PVC-membran iyon-seçici elektrot ve bu sensörlere dayalı ölçüm yöntemi basit, kolay ve ekonomiktir. Geliştirilen bu elektrotun detektör olarak kullanılmasıyla akış enjeksiyon analiz yöntemi ile çevre numunelerindeki  $Mg^{2+}$  iyonunun analizinin rutin olarak yapılabileceği ortaya konmuştur.

#### Kaynakça

- [1] Gallardo J.S., Alegret M.A.D., Roman R., Munoz P.R., Hernandez L., Leija L., del Valle M. Determination of Ammonium Ion Employing an Electronic Tongue Based on Potentiometric Sensors. *Analytical letter* 2003; 6(14): 2893-2908.
- [2] 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* 2009; 21: 979-987.
- [3] Gutierrez M., Alegret S., Caceres R., Casadesus J., Marfa O., del Valle M. Nutrient solution monitoring in greenhouse cultivation employing a potentiometric electronic tongue. *J. Agric. Food Chem.*, 2008; 56: 1810-1817.
- [4] Amini M.K., Ghaedi M., Rafi A., Habibi M.H., Zohory M.M. Iodide selective electrodes based on bis(2-mercaptobenzothiazolato) mercury(II) and bis(4-chlorothiophenolato) mercury(II) carriers. *Sensors* 2003; 3(11): 509-523.
- [5] Yang X., Hibberta D.B., Alexander P.W. 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* 1998; 372: 387-398.
- [6] Hassan S.S., Sayour H.E., Al-Mehrezi S.S. A novel planar miniaturized potentiometric sensor for flow injection analysis of nitrates in wastewaters, fertilizers and pharmaceuticals. *Anal. Chim. Acta* 2007; 581: 13-18.
- [7] Shamsipur M., Mizani F., Mousavi M.F., Alizadeh N., Alizadeh K., Eshghi H., Karami H. A novel flow injection potentiometric graphite coated ionselective electrode for the low level determination of uranyl ion. *Anal. Chim. Acta* 2007; 589: 22-32.
- [8] Cardwell T.J., Cattrall R.W., Hauser P.C., Hamilton I.C. A multi-ion sensor cell and dataacquisition system for flow injection analysis. *Anal. Chim. Acta* 1988; 214: 359-366.
- [9] Gupta V.K., Prasad R., Kumar A. Magnesium-tetrazaporphyrin incorporated

- PVC matrix as a new material for fabrication of  $Mg^{2+}$  selective potentiometric sensor. *Talanta* 2004; 63: 1027–1033.
- [10] Kumar P., Shim Y-B. A novel Mg(II)-selective sensor based on 5,10,15,20-tetrakis(2-furyl)-21, 23-dithiaporphyrin as an electroactive material. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2011; 661: 25–30.
- [11] Capit'an-Vallvey L.F., Fern'andez R.M.D., G'alvez P. A.C., G'omez J. Magnesium-selective test strip, *Talanta* 2005; 65: 239–245.
- [12] Fuentea M.A., Montes F., Guerrero G., Jua'reza M. Total and soluble contents of calcium, magnesium, phosphorus and zinc in yoghurts. *Food Chemistry* 2003; 80: 573–578.
- [13] Asfaw A., Wibetoe G. Simultaneous determination of hydride (Se) and non-hydride-forming (Ca, Mg, K, P, S and Zn) elements in various beverages (beer, coffee, and milk), with minimum sample preparation, by ICP-AES and use of a dual-mode sample-introduction system. *Anal. Bioanal. Chem.* 2005; 382(1): 173-179.
- [14] Kovachev N., Almagro B., Aguirre M.Á., Hidalgo M., Gañán-Calvo A.M., Canals A. Development and characterization of a Flow Focusing multi nebulization system for sample introduction in ICP-based spectrometric techniques, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2009; 24: 1213-1221.
- [15] Kim J.H., Lee J.H. Simultaneous determination of six cations in mineral water by single-column ion chromatography, *J. Chromatogr. A* 1997; 782(1): 140-146.
- [16] Noto V.D., Damioli P., Vittadello M., Dall'Igna R., Boella F. Potentiometric sensors with liquid polymer electrolytes based on polyethyleneglycol400, LiCl and d- $MgCl_2$ . *Electrochimica Acta* 2003; 48: 2329-2342.
- [17] Baniwal S., Chandra S., Panwar A., Singh A.K. Poly(vinyl chloride)-based macrocyclic membrane sensors for magnesium. *Talanta* 1999; 50(3): 499-508.
- [18] Singh A.K., Saxena P., Panwar A. Manganese(II)-selective PVC membrane electrode based on a pentaazamacrocyclic manganese complex, *Sensors and Actuators B* 2005; 110(2): 377–381.
- [19] Zhang H., Zhang Z., Li J., Cai S. Effects of  $Mg^{2+}$  on supported bilayer lipid membrane on a glassy carbon electrode during membrane formation, *International Journal of Electrochemical Science* 2007; 2: 788–796.
- [20] Zhang W., Jenny L., Spichiger U.E. A comparison of neutral  $Mg^{2+}$ -selective ionophores in solvent polymeric membranes: complex stoichiometry and lipophilicity, *Analytical Sciences* 2000; 16(1): 11–18.
- [21] Peper S., Teltng-Diaz M., Almond P., Albrecht-Schmitt T., Bakker E. Perbrominated closo-dodecacborane anion, 1-HCB11Br11-, as an ion exchanger in cation-selective chemical sensors. *Anal. Chem.*, 2002; 74(6): 1327-1332.
- [22] Rudnitskaya A., Ehlert A., Legin A., Vlasov Y., Büttgenbach S. Multisensor system on the basis of an array of non-specific chemical sensors and artificial neural networks for determination of inorganic pollutants in a model groundwater. *Talanta* 2001; 55(2): 425-431.
- [23] Captian-Vallvey L. F., Fernandez-Ramos M.D. Characterization of a transparent optical test strip for quantification of water hardness. *Analytica Chimica Acta* 2003; 481: 139-148.
- [24] Saurina J., Lopez-Aviles E., Le M., Santiago A. Determination of calcium and total hardness in natural waters using a potentiometric sensor array, *Analytica Chimica Acta* 2002; 464: 89–98.
- [25] Moreno L., Merlos A., Abramova N. Multi-sensor array used as an “electronic tongue” for mineral water analyses, *Sensors and Actuators B* 2006; 116: 130-134.

- [26] Rius A., Callao M. Application of time series models to the monitoring of a sensor array analytical system, Trends in Analytical Chemistry 2001; 20: 168-177.
- [27] IUPAC, Analytical Chemistry Division, Commission on Electroanalytical Chemistry, Recommendations for nomenclature of Ion-selective Electrodes, Pure Appl. Chem., 1994; 66: 2527-2536.