

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

Adem ASAN<sup>1</sup> 

<sup>1</sup>Ondokuzmayıs Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 55139, Samsun, Türkiye  
aasan@omu.edu.tr

Geliş Tarihi/Received:

17.02.2020

Kabul Tarihi/Accepted:

03.12.2020

Yayın Tarihi/Published:

30.12.2020

### ÖZ

Bu çalışmada, su numunelerindeki potasyum derişiminin belirlenmesinde kullanılmak üzere ticari olarak satın alınan iyonofor madde ile K<sup>+</sup>-seçici mikro potansiyometrik PVC-membran elektrot geliştirildi. Elektrotun potansiyometrik performans karakteristikleri belirlendi ve çevresel analizlere uygunluğu araştırıldı. Hazırlanan K<sup>+</sup>-seçici elektrot ile alınan ölçümlerde ana iyon çözeltisine karşı her 10 kat konsantrasyon değişimi için 50,2±1,4 mV potansiyel farkı gözlemlendi. Elektrot, 1x10<sup>-5</sup>-1x10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup> derişim aralığında ana iyon çözeltisine karşı doğrusal davranış sergilediği, alkali ve toprak alkali metal iyonlarının yanında ana iyonla karşı oldukça seçici olduğu belirlendi. Laboratuvarında mikro ölçü hacme sahip akış hücreleri hazırlandı ve akış enjeksiyon analizi (AEA) sisteminde (hareketli faz olarak 5x10<sup>-5</sup> M CaSO<sub>4</sub> ve MgSO<sub>4</sub>; 1x10<sup>-6</sup> M NaCl, KNO<sub>3</sub>, LiNO<sub>3</sub> ve NH<sub>4</sub>Cl çözelti karışımı, akış hızı: 1,0 mL dak<sup>-1</sup> ve enjeksiyon hacmi 20 µL) geliştirilen bu elektrotların detektör olarak kullanılması ile çevresel su numunelerinde sodyum tayini yapıldı. Ayrıca, su numunelerindeki potasyum tayini standart ekleme yöntemi ile de yapıldı ve tüm ölçümler potansiyometrik sonuçlarla karşılaştırmalı olarak verildi. Elde edilen sonuçlar, geliştirilen K<sup>+</sup>-seçici mikro potansiyometrik PVC-membran elektrot ile çevre numunelerindeki sulara potasyum iyonunun rutin tayininde etkin bir şekilde kullanılabileceğini göstermektedir.

**Anahtar Kelimeler:** İyon-Seçici PVC-Membran Elektrot, Çevre Numunesi, Akış Enjeksiyon Analizi, Potasyum

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

### ABSTRACT

In this study, K<sup>+</sup>-selective potentiometric PVC-membrane electrode was developed with the commercially purchased ionophore substance to be used to determine potassium 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 K<sup>+</sup>-selective electrode, a potential difference of 50,2±1,4 mV 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 1x10<sup>-5</sup>-1x10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup>, 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 sodium 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 5x10<sup>-5</sup> M CaSO<sub>4</sub> and MgSO<sub>4</sub>; 1x10<sup>-6</sup> M NaCl, KNO<sub>3</sub>, LiNO<sub>3</sub> and NH<sub>4</sub>Cl solution mixture, flow rate: 1,0 mL min<sup>-1</sup> and injection volume 20 µL). In addition, potassium determination in water samples was done by standard addition method and all measurements were compared with potentiometric results. The results show that the K<sup>+</sup>-selective micro-potentiometric PVC-membrane electrode can effectively be used for routine determination of potassium ion in water in environmental samples.

**Keywords:** Ion-Selective PVC Membrane Electrode, Flow Injection Analysis, Environmental Sample, Potassium

### 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 yüzeyi, 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 (Amini vd., 2003; Gallardo vd., 2003; Gutierrez vd., 2008; Gismera vd., 2009). 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 (Cardwell vd., 1988; Yang vd., 1988; Hassan vd., 2007; Shamsipur vd., 2007).

Potasyum, hücre içi sıvıda en önemli katyondur. Asit-baz dengesi, membran potansiyelinin düzenlenmesi ve vücut sıvılarının ozmotik basıncı, sinir ve kas dürtüleri, glikojenez süreçlerinin

düzenlenmesinde önemli görev alır (Soetan vd., 2010). Diğer taraftan potasyum, hücre içindeki ozmotik basıncı düzenlemede (Belitz vd., 2009) ve hipertansiyonu önlemede de etkili bir mineraldir. Beraberinde kalp krizi riskini de azaltır. Böbrektaşı oluşumunu önlemede de etkili olan potasyumun, son yapılan çalışmalarda kemik erimesini önlediği ortaya çıkmıştır (Ethke ve Ansky, 2008). Bir çözeltideki potasyum derişimi kapiler elektroforez (Alysson vd., 2018), ICP (Flavio vd., 2018) veya farklı iyonofor kullanılarak hazırlanan potasyum-seçici elektrotlarla tayin edilmiştir (Paczosa-Bator vd., 2015; Kopytin vd., 2016; Zeng ve Qin, 2017; Dominic vd., 2018; Yang vd., 2019; Xu vd., 2019). 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 Fernandez-Ramos, 2003). 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 (Saurina vd., 2002; Moreno vd., 2006). İyon-seçici elektrotların en önemli uygulamaları klinik kimya alanındadır (Day vd., 2018; Trefz vd., 2018). Bu elektrotlar farklı içeceklerle de uygulanmıştır (Son vd., 209). 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 (Rius ve Callao, 2001). Analizler sırasında sensör dizisini oluşturan elektrot seçimi numunenin iyonik bileşimine bağlıdır.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  ve  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  seçici iyon-seçici elektrotlar literatürde geniş bir kullanım alanına sahiptir (Lukov ve Kounaves, 2005; Siswanta vd., 2016; Dominic vd., 2018; Tran vd., 2018; Kabaa vd., 2019; Xu vd., 2019).

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

## 2. Materyal Ve Yöntem

### 2.1. Materyal

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 sağlandı. Na X iyonofor; 4-tert-Butylcalix[4]arene-tetraacetic acid tetraethyl ester ( $\text{C}_{60}\text{H}_{80}\text{O}_{12}$ ) Molekül ağırlığı; 993,27, Merck (Darmstadt, Germany) firmasından temin edildi.

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.

## 2.2. Yöntem

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.

### 2.2.1. Potansiyometrik potasyum-seçici elektrotun hazırlanması

Potasyum-seçici elektrotun hazırlanmasında önce, katı kontak karışımı bir bakır tel üzerine kaplanmış ve daha sonra kuruyan bu katı kontak yüzeyine hazırlanan PVC membran kokteyleri 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 K<sup>+</sup>-seçici membran elektrot gösterilmektedir.

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 K<sup>+</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.

## 2.3. Potansiyometrik bulgular ve tartışma

Potasyum-seçici elektrotun 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. Hazırlanan elektrotlar çevre

numunelerindeki potasyumu tayin etmek için 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 olarak  $5 \times 10^{-5}$  M CaSO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub> ve  $1 \times 10^{-6}$  M NaCl, KNO<sub>3</sub>, LiNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Cl oluşan karışım çözeltisi kullanılmıştır. Farklı hacimdeki numune ve akış hızı denemeleri sonucunda; enjeksiyon hacmi 20 µL ve akış hızı 1 mL dak<sup>-1</sup> olarak seçildi.  $1 \times 10^{-1}$ - $1 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> standart katyon çözeltileri kullanılarak kalibrasyon grafikleri çizildi ve bu grafiklerden yararlanılarak farklı su numunelerindeki katyonların analizi yapıldı.

### 2.3.1. Potasyum-Seçici Elektrotun Potansiyometrik Performans Karakteristikleri

Önceki kısımda açıklanan yöntemle çok sayıda K<sup>+</sup>-seçici PVC-membran elektrotlar hazırlandı ve elektrotlardan en iyi performansı sergileyen seçilerek potansiyometrik performans karakteristikleri ortaya konuldu.

K I iyonofor; Valinomycin, (C<sub>54</sub>H<sub>90</sub>N<sub>6</sub>O<sub>18</sub>) kullanılarak hazırlanan PVC-membran elektrodun potansiyometrik davranışı, derişimi  $1 \times 10^{-6}$ - $1 \times 10^{-1}$  M arasında değişen standart katyon (Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>) çözeltileri kullanılarak test edilmiştir. Elektrotların, diğer iyonlar yanında K<sup>+</sup> iyonuna karşı seçici olduğu, hızlı ve tekrarlanabilir cevap sergilediği gözlemlenmiştir.

Farklı kompozisyonlarda membran kokteylleri hazırlanarak test edildi ve Tablo 1’de bileşimi verilen membran kokteyli en iyi performansı gösterdiği için bu kompozisyonda çok sayıda elektrot hazırlandı ve elektrotun performansı test edildi. Şekil 3’de,  $1 \times 10^{-6}$ - $1 \times 10^{-1}$  M derişim aralığındaki standart K<sup>+</sup> çözeltilerine (ölçümler düşük derişimden yüksek derişime ve sonra tekrar düşük derişime doğru alınmıştır) sırasıyla daldırılan K<sup>+</sup>-seçici PVC-membran elektrotun potansiyometrik davranışı görülmektedir.

### 2.3.2. Potasyum- seçici elektrotun seçiciliği

Seçicilik sabiti ölçümleri yapılırken girişim yapan iyonların  $1 \times 10^{-6}$ - $1 \times 10^{-1}$  M arasında değişen standart katyon çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra, K<sup>+</sup>-seçici PVC-membran elektrot ile ana iyon çözeltisinin ve girişim yapan iyon çözeltilerinin potansiyometrik ölçümleri alınmıştır. K<sup>+</sup>-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, separate solution method)’a göre seçicilik sabitleri hesaplanmıştır (IUPAC, 2000). Potasyum iyonunun girişim yapma potansiyeli bulunan diğer iyonlara karşı hesaplanan seçicilik sabitleri Tablo 2’de verilmiştir.

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

### 2.3.3. Potasyum-seçici elektrotun cevap zamanı

Elektrot, sırasıyla  $1 \times 10^{-6}$ - $1 \times 10^{-1}$  M standart  $K^+$  çözeltilerine daldırılarak ölçümler alınmıştır (Şekil 5).  $1 \times 10^{-4}$  M  $K^+$  çözeltisinden  $1 \times 10^{-3}$  M  $K^+$  çözeltisine geçişte elektrotun potansiyelinin dengeye gelme zamanının % 95'ine denk gelen süre hesaplanarak cevap zamanı bulunmuştur. Cevap zamanı,  $t_{95} < 10$  s olup çok kısadır (IUPAC, 1994).

### 2.3.4. Potasyum-seçici elektrotun doğrusal çalışma aralığı

Elektrotun doğrusal çalışma aralığı  $1 \times 10^{-1}$  ile  $1 \times 10^{-5}$  M arasında değişmektedir. Doğru denklemi ve  $R^2$  değeri grafikte verilmiştir. Kalibrasyon grafiğinden tayin limitinin  $1,16 \times 10^{-5}$  M olduğu belirlenmiştir (Şekil 6).

### 2.3.5. Potasyum-seçici elektrotun tekrarlanabilirliği

Elektrot,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-3}$  ve  $1 \times 10^{-2}$  M lik potasyum 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 olduğunun bir göstergesidir.

### 2.3.6. Potasyum- seçici elektrotun pH çalışma aralığı

$K^+$ -seçici PVC-membran elektrotun pH çalışma aralığı pH'sı 2-12 arasında değişen  $1 \times 10^{-4}$  M sabit  $K^+$  miktarı içeren  $5 \times 10^{-3}$  M fosfat tamponu çözeltilerinde alınan ölçümlerle belirlenmiştir. Şekil 8'den de görülebileceği gibi pH=5-9 aralığında elektrot, ortamın pH'sından etkilenmeden çalışabilmektedir.

### 2.3.7. Akış Enjeksiyon Analiz (AEA) Yöntemi Kullanılarak Elde Edilen Bulgular

$K^+$ -seçici PVC-membran elektrotun akış hücreleri hazırlanarak, akış enjeksiyon analiz sisteminde detektör olarak kullanılmıştır. Hareketli faz olarak  $5 \times 10^{-5}$  M  $CaSO_4$  ve  $MgSO_4$ ;  $1 \times 10^{-6}$  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. PVC-membran hareketli ortam hücreleri ile katyonların değişen derişimlerdeki ( $1 \times 10^{-5}$ - $1 \times 10^{-1}$  M) standart çözeltilerinin peş peşe ikişer veya üçer kez enjeksiyonu ile akış enjeksiyon analiz sistemine elde edilen flovgram Şekil 9'da görülmektedir. Ayrıca, PVC-membran hareketli ortam hücresi ile AEA sisteminde elde edilen flovgramdaki pik yükseklikleri dikkate alınarak sodyum için oluşturulan kalibrasyon grafikleri de aynı şekiller üzerinde gösterilmiştir.

## 3. Uygulamalar

Samsun ilinin farklı bölgelerinden toplanan 5 adet su numunesinde bulunan  $K^+$  iyonu, laboratuvarında hazırlanan  $K^+$ -seçici mikro potansiyometrik PVC-membran elektrotun akış enjeksiyon analiz sisteminde detektör olarak kullanılması sonucu analiz edilmiştir. Akış enjeksiyon analiz sisteminden standart  $K^+$  iyonu için elde edilen pik boyları dikkate alınarak kalibrasyon grafiği çizilmiştir.

ve gerçek numunelerin 20 µL'si sisteme enjekte edilmiş ve elde edilen pik boylarından numunelerdeki potasyum derişimleri hesaplanmıştır. Numuneler süzölmüş ve seyreltilmeden kullanılmıştır.

Diğer taraftan, analizi yapılan her bir su numunesine artan derişimlerde standart K<sup>+</sup> çözeltisi eklenerek standart çözelti ilavesi yapılmış ve her bir numuneden sisteme 20 µL enjeksiyonlar yapılarak elde edilen pik boylarından kalibrasyon grafikleri çizilerek numunelerin K<sup>+</sup> derişimleri standart ekleme yöntemi ile de bulunmuş, sonuçlar karşılaştırmalı olarak verilmiştir (Tablo 4).

Farklı su numunelerinin potasyum içeriği hem laboratuvarında geliştirilen ve akış enjeksiyon sisteminde detektör olarak kullanılan K<sup>+</sup>-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 3,19-3,61 aralığında bulunmuştur. Bulunan bu değerler % 95 güvenirlilik düzeyinde verilen tablo değerine 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 K<sup>+</sup>-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 (Tablo4).

#### 4. Tartışma Ve Sonuç

Çalışmanın amacı kapsamında, ticari olarak satın alınan iyonofor madde kullanılarak çevre suyu numunelerinde bulunan potasyum iyonuna duyarlı K<sup>+</sup>-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 potasyum 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 K<sup>+</sup>-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 su numunelerindeki K<sup>+</sup> iyonunun analizinin rutin olarak yapılabileceği ortaya konmuştur.

## 5. Kaynaklar

- Alysson, V.F.S., Daniel, A.S., Maurício, D., Waldemar, P.O.F., Tatiana D.S.P., Marcone, A.L. de O., Gustavo, A.M. (2018). Dual-opposite end multiple injection method applied to sequentialdetermination of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  ions and free and total glycerol in biodiesel by capillary zone electrophoresis. *J. Chromatogr. A*, 1570,148–154.
- 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.
- Belitz, H.D., Grosch, W. Schieberle, P. (2009). *Food Chemistry*, Springer-Verlag, Heidelberg, Germany, 4th edn, p. 1070.
- 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.
- Cardwell, T.J., Cattrall, R.W., Hauser, P.C. Hamilton, I.C. (1988). A multi-ion sensor cell and dataacquisition system for flow injection analysis. *Anal. Chim. Acta*, 214: 359-366.
- Day, C., Sørstad,S., Ma,H., Jiang, C., Nathan, A., Elliott, S.R., Frankle,F.E.K., Hutter, T. (2018). Impedance-based sensor for potassium ions. *Analytica Chimica Acta*, 1034: 39-45.
- Dominic, B., Franka E-R., Sarah, V.W., Tobias, H. Mathias, U. (2018). Potassium-sensitive poly(N-isopropylacrylamide)-based hydrogels for sensor applications. *Polym. Chem.*, 9: 3600–3614.
- Ethke, P.C.B. Ansky, S.H.J. (2008). Effects of boiling and leaching on the content of potassium and other minerals in potatoes. *J. Food Sci.*, 75(5): 80-85.
- Flavio, O.L., Daniel, M.S., Angerson, N.N. Cassiana, S.N. (2018). Feasibility of using laser induced breakdown spectroscopy for quantitative measurement of calcium, magnesium, potassium and sodium in meat. *J. Anal. At. Spectrom.*, 33: 1322–1329.
- 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.
- 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.
- Kabaa, E.A., Abdulateef, S.A., Ahmed, N.M., Hassan, Z., 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-Materials Science & Processing*, 125(11): 753-763.



- Kopytin, A.V., German, K.E., Zhizhin, K.Y., Zhukov, A.F., Ilyin, E.G., Zhukova, T.V. (2016). Ion selective potentiometric sensor based on single crystalline  $\text{KTiOPO}_4$  for determination of  $\text{K}^{+}$ -ions. *Proceedings of the 30th Anniversary Eurosensors Conference-Eurosensors*. 168: 440-443.
- 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.W.H., Grünberg, W., Constable P.D. (2016). Evaluation of 2 portable ion-selective electrode meters for determining whole blood, plasma, urine, milk, and abomasal fluid potassium concentrations in dairy cattle. *Journal of Dairy Science*, 99(9): 7330-7343.
- 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.
- Paczosa-Bator, B., Cabaj, L., Pięk, M., Piech, R. & Kubiak, W.W. (2015). Carbon-supported platinum nanoparticle solid-state ion selective electrodes for the determination of potassium. *Analytical Letters*, 48(17): 2773-2785.
- 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, M. 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 ionselective electrode for the low level determination of uranyl ion. *Anal. Chim. Acta*, 589: 22-32.
- Siswanta, D.; Wulandari, Y.D., Jumina, J. (2016). Synthesis of poly(benzyl-eugenol) and its application as an ionophore for a potassium ion-selective electrode. *Eurasian Journal of Analytical Chemistry*, 11(3): 115-125.
- Soetan, K.O., Olaiya, C.O. Oyewole, O.E. (2010). Importance of mineral elements for humans, domestic animals and plants. *Afr J. Food Sci.*, 4(5): 200-222.
- Son, S.G., Park, H.J., Kim, Y.K., Cho, H-S., Choi, B.G. (2019). Fabrication of low-cost and flexible potassium ion sensors based on screen printing and their electrochemical characteristics. *Applied Chemistry for Engineering*, 30(6): 737-741.
- Tran, T.N.T., Qiu, S.; Chung, H-J. (2018). Potassium ion selective electrode using polyaniline and matrix-supported ion-selective PVC membrane. *Ieee Sensors Journal*, 18(22): 9081-9087.
- Trefz, F. M.; Lorenz, I.; Constable, P.D. (2018). Evaluation of a portable ion-selective electrode meter for measuring potassium concentrations in whole blood and plasma of calves. *Veterinary Journal*, 238: 10-14.
- Yang, C., Song, C-Q., Zhang, Y-Q., Qu, Y. (2019). Determination of concentration of serum potassium ion using all-solid-state potassium ion selective electrode based on two-dimensional manganese dioxide nanosheet. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 47(5): 765-771.

- Xu, J., Li, F., Tian, C., Song, Z., An, Q., Wang, J., Han, D., Niu, L. (2019). Tubular Au-TTF solid contact layer synthesized in a microfluidic device improving electrochemical behaviors of paper-based potassium potentiometric sensors, 322: 134683
- 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.
- Zeng, X.; Qin, W. (2017). A solid-contact potassium-selective electrode with MoO<sub>2</sub> microspheres as ion-to-electron transducer. Analytica Chimica Acta, 982: 72-77.

## 6. Tablolar Ve Şekiller

**Tablo 1.** K<sup>+</sup> iyonofor ile hazırlanan membranın bileşimi

ISE, (%)	İyonofor	Plastikleştirici	PVC	KTPCIPB
K membran kokteyli	1,5 <sup>a</sup>	65 <sup>b</sup>	33	0,5

<sup>a</sup> K iyonofor I,

<sup>b</sup> bis (2-etil hegzil) sebakat

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

Girisim Yapan İyon	K <sub>x,y</sub>	log K <sub>x,y</sub>
Na <sup>+</sup>	1,63x10 <sup>-4</sup>	-3,79
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1,08x10 <sup>-2</sup>	-1,97
Li <sup>+</sup>	7,44x10 <sup>-4</sup>	-4,13
Ca <sup>2+</sup>	2,58x10 <sup>-4</sup>	-3,69
Mg <sup>2+</sup>	1,42x10 <sup>-4</sup>	-3,85

**Tablo 3.** 1x10<sup>-2</sup>, 1x10<sup>-3</sup> ve 1x10<sup>-4</sup> M lık K<sup>+</sup> çözeltilerine daldırılan elektrotların % 95 güven aralığında gösterdiği standart sapma ile beraber potansiyel değerleri ve yüzde BSS (N=10)

	1x10 <sup>-2</sup> M K <sup>+</sup>	1x10 <sup>-3</sup> M K <sup>+</sup>	1x10 <sup>-4</sup> M K <sup>+</sup>
<b>Potansiyel (mV)</b>	219,4±0,5 <sup>a</sup>	162,2±1,1 <sup>a</sup>	109,8±0,5 <sup>a</sup>
<b>% BSS<sup>b</sup></b>	0,22	0,67	0,45

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

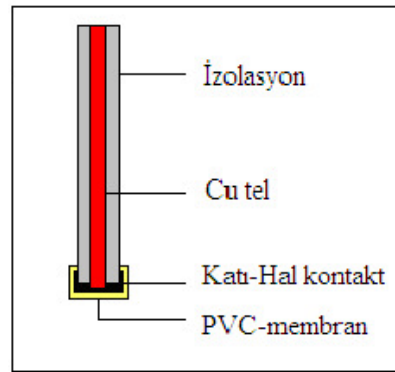
<sup>b</sup>Bağıl standart sapma

**Tablo 4.** Akış enjeksiyon analiz yöntemi ve standart ekleme yöntemi ile çevre numunelerinde bulunan  $K^+$  derişimleri<sup>1</sup>

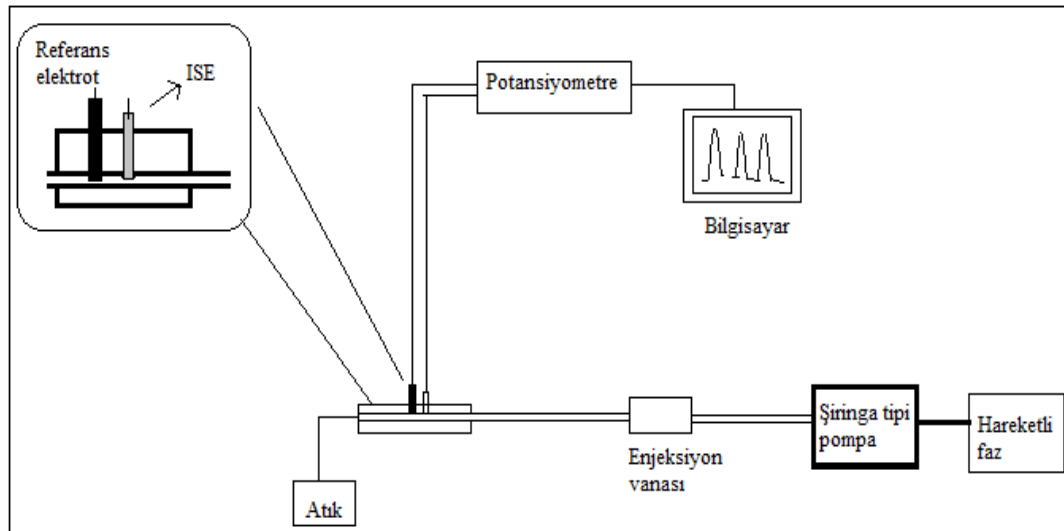
Numune	pH	Akış enjeksiyon analiz yöntemi ( $\text{mol L}^{-1}$ )	Standart ekleme yöntemi ( $\text{mol L}^{-1}$ )	$t_{deneyse}$
Kürtün ırmağı	7,34	$3,17(\pm 0,31) \times 10^{-4}$	$3,11(\pm 0,27) \times 10^{-4}$	3,19
Mert ırmağı	7,72	$5,91(\pm 0,53) \times 10^{-4}$	$5,84(\pm 0,11) \times 10^{-4}$	3,57
Tekkeköy kaynak suyu	7,15	$2,64(\pm 0,84) \times 10^{-4}$	$2,56(\pm 0,37) \times 10^{-4}$	3,23
Tekkeköy dere suyu	8,12	$3,32(\pm 0,63) \times 10^{-4}$	$3,24(\pm 0,28) \times 10^{-4}$	3,48
Kurupelit içme suyu	7,23	$4,12(\pm 0,56) \times 10^{-4}$	$4,05(\pm 0,46) \times 10^{-4}$	3,61

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

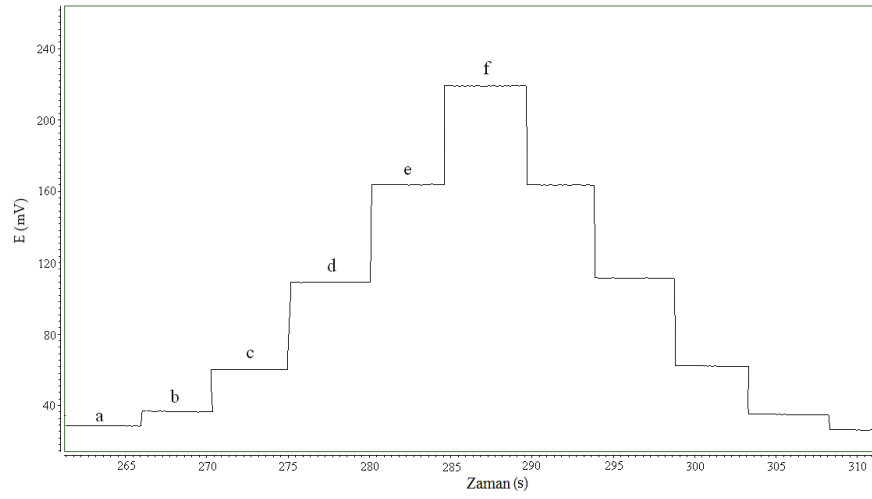
<sup>(2)</sup>Çift taraflı  $t$  testi



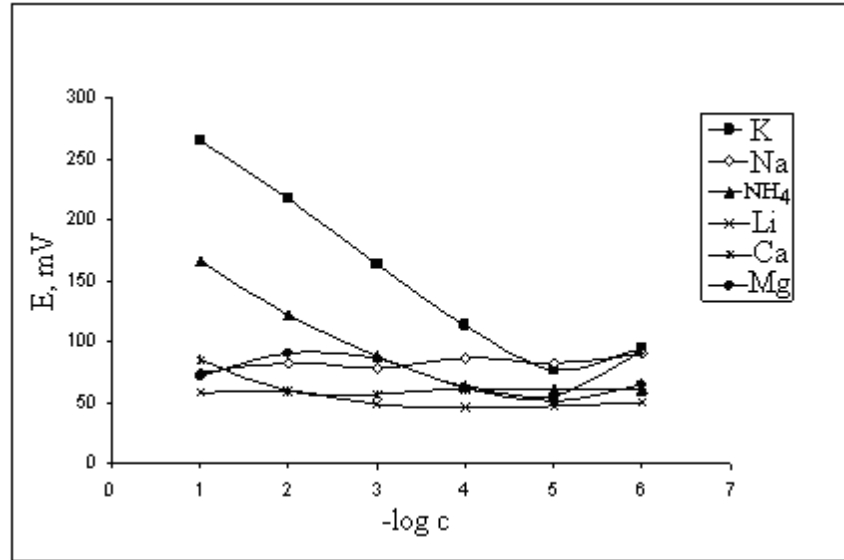
**Şekil 1.** Laboratuarda hazırlanan bir  $K^+$ -seçici membran elektrot



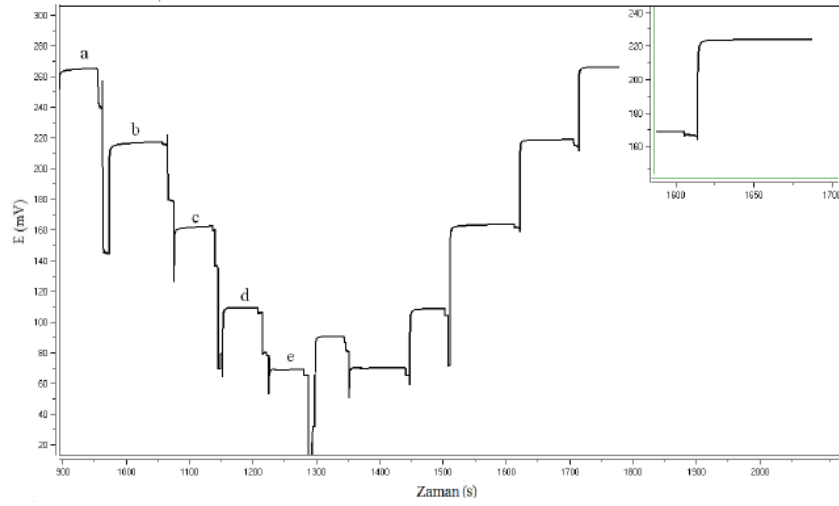
**Şekil 2.** Çalışmada kullanılan akış enjeksiyon analiz sisteminin şematik gösterimi



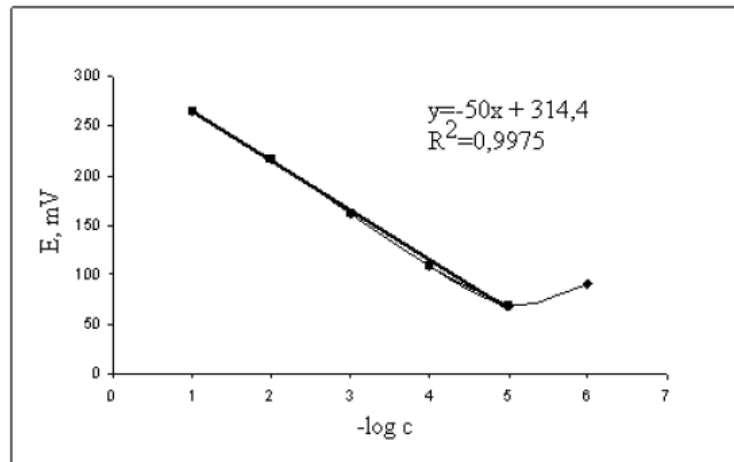
**Şekil 3.** K<sup>+</sup>-seçici PVC-membran elektrot ait potansiyel-zaman grafiği  
(a;  $1 \times 10^{-6}$  M, b;  $1 \times 10^{-5}$  M, c;  $1 \times 10^{-4}$  M, d;  $1 \times 10^{-3}$  M, e;  $1 \times 10^{-2}$  M, f;  $1 \times 10^{-1}$  M K<sup>+</sup> çözeltisi



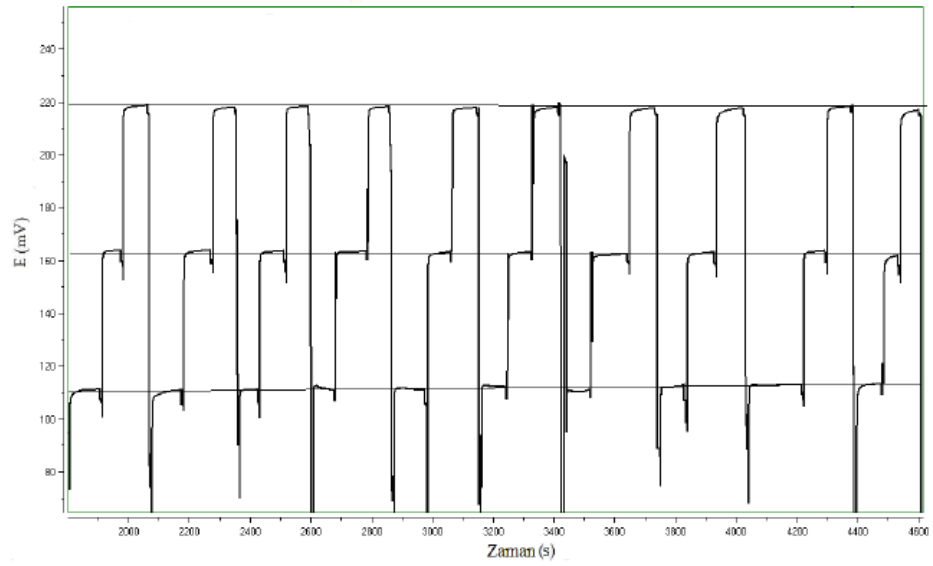
**Şekil 4.** K<sup>+</sup>-seçici PVC-membran elektrotun farklı iyonlara karşı sergilediği potansiyometrik davranışı



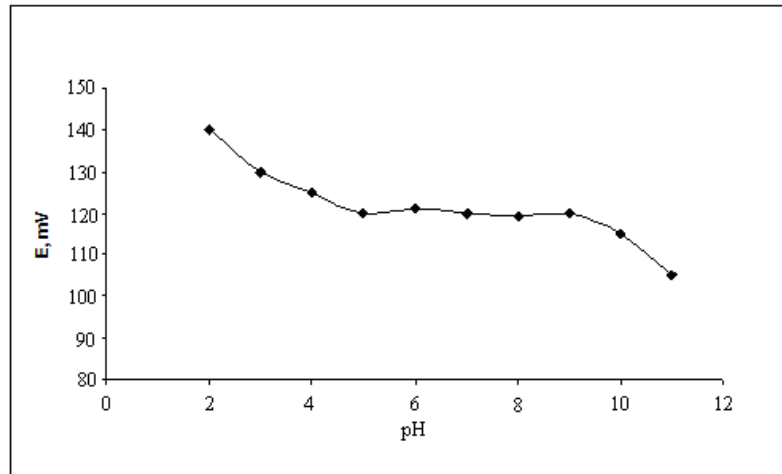
**Şekil 5.**  $K^+$ -seçici PVC-membran elektrotun cevap zamanı  
(a;  $1 \times 10^{-1}$  M, b;  $1 \times 10^{-2}$  M, c;  $1 \times 10^{-3}$  M, d;  $1 \times 10^{-4}$  M, e;  $1 \times 10^{-5}$  M M  $K^+$  çözeltisi)



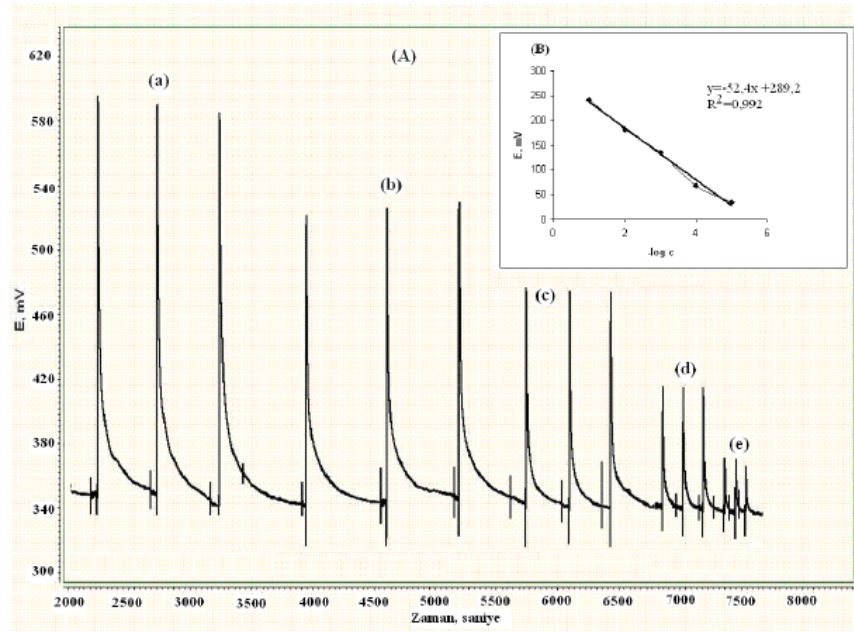
**Şekil 6.**  $K^+$ -seçici PVC-membran elektrotun doğrusal çalışma aralığı



Şekil 7.  $K^+$ -seçici PVC-membran elektrotun tekrarlanabilirliği



Şekil 8.  $K^+$ -Seçici PVC-Membran elektrotun pH çalışma aralığı



**Sekil 9.** (A) K<sup>+</sup>-seçici PVC membran hareketli ortam hücresi ile AEA sisteminde standart K<sup>+</sup> çözeltileri için elde edilen pikler (B) K<sup>+</sup>-seçici PVC membran hareketli ortam hücresi ile AEA sisteminde standart K<sup>+</sup> çözeltisi pik yüksekliklerine karşı çizilen kalibrasyon grafiği (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, Hareketli faz: 5x10<sup>-5</sup> M CaSO<sub>4</sub> ve MgSO<sub>4</sub>; 1x10<sup>-6</sup> M NaCl, KNO<sub>3</sub>, LiNO<sub>3</sub> ve NH<sub>4</sub>Cl çözelti karışımı, Akış hızı: 1,0 mL dak<sup>-1</sup>, Enjeksiyon hacmi 20 µL)