



Nikel-Sakkarin Temelli PVC-Membran Karbonat (CO_3^{2-}) Seçici Elektrot ve Potansiyometrik Uygulamaları

PVC-Membrane Carbonate (CO_3^{2-}) Selective Electrode based on Nickel-Saccharine and Its Potentiometric Applications

Cihan Topcu

Erzincan Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Erzincan, Türkiye

Öz

Bu çalışmada, nikel-sakkarin (Ni-sac) kompleksinin iyon seçici elektrotların yapısında aktif bileşen olarak kullanılması ile belirli bir iyonik türe karşı seçici polivinilklorür-membran (PVC-membran) iyon seçici elektrotların hazırlanabilmesi durumu araştırıldı. Nikel-sakkarin kompleksi kullanılarak farklı oranlarda (PVC-plastikleştirici-iyonofor) membran bileşimleri hazırlandı. Hazırlanan bu membran bileşimleri, katı-kontakt elektrotların yüzeyine kaplanarak iyon seçici elektrotlar oluşturuldu. Yapılan potansiyometrik ölçümler sonucunda Ni-sac kompleksi ile hazırlanan elektrotların karbonat iyonlarına karşı seçici davranış sergilediği ve en iyi membran bileşiminin %30 PVC, %67 plastikleştirici (Dibütilftalat) ve %3 iyonofor (Ni-sac) olduğu belirlendi. Hazırlanan PVC-membran karbonat seçici elektrodun yaygın olarak kullanılan anyonik türlerin yanında karbonat iyonlarına karşı 1.0×10^{-2} - 1.0×10^{-6} M arasında her on katlık derişim değişiminde -24 ± 2 mV eğimle doğrusal cevap sergilediği gözlemlendi. Elektrodun cevap zamanı ortalama olarak 12 saniye ve tayin limiti ise 6.1×10^{-7} M olarak belirlendi. PVC-membran karbonat seçici elektrodun potansiyometrik cevabının pH=5.0-9.0 arasında çözeltinin pH değişiminden etkilenmediği tespit edildi. Ayrıca 8 hafta kullanım ömrüne sahip PVC-membran karbonat seçici elektrot, ticari olarak satılan farklı maden suyu numunelerindeki karbonat iyonlarının kantitatif tayininde başarıyla kullanıldı.

Anahtar Kelimeler: Karbonat seçici elektrot, Karbonat tayini, Potansiyometri, PVC-membran sensör

Abstract

In this study, a nickel saccharine (Ni-sac) complex was used as ionophore and various membrane compositions (PVC-plasticizer-ionophore) at different ratios were prepared by using it as ionophore. Various potentiometric electrodes were constructed by coating the prepared membranes on the solid-contact surfaces of the electrodes and their potentiometric behaviors were investigated. The potentiometric measurements performed with the prepared electrodes showed that the Ni-saccharine complex material exhibited sensitive and selective response towards carbonate ions and the optimum membrane composition providing the best potentiometric characteristics was determined as 30% PVC, 67% plasticizer (dibutylphthalate), 3% ionophore (Ni-sac). It was observed that the developed carbonate selective PVC-membrane electrode exhibited linear response towards carbonate ions in the concentration range of 1.0×10^{-2} - 1.0×10^{-6} M with a slope of -24 ± 2 mV/decade in the presence of the common anionic species. The detection limit and average response time of the electrode were also determined as 6.1×10^{-7} M and 12 seconds, respectively. The potentiometric response of the carbonate selective PVC-membrane electrode was independent from the pH of the test solution in the pH range of 5.0-9.0. In addition, the electrode had a life-span of 8 weeks. The proposed PVC-membrane carbonate selective electrode was applied successfully for the quantitative carbonate determination in various commercially available mineral water samples.

Keywords: Carbonate selective electrode, Carbonate determination, Potentiometry, PVC-membrane sensor

1. Giriş

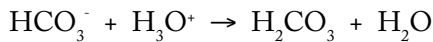
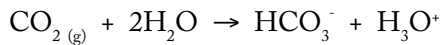
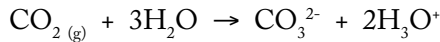
Karbonat türleri (H_2CO_3 , HCO_3^- ve CO_3^{2-}) doğadaki toplam karbondioksiti ve karbondioksit döngüsünün kısımlarını

oluşturmaktadır (Abramova vd. 2010, de Beer vd. 2008, Lee vd. 2005, Zurawska vd. 2003, OH vd. 2001, Sokalski vd. 1996). Bu nedenle toplam karbondioksit miktarının doğru, hızlı ve güvenilir tayini fizyolojik, endüstriyel, sağlık ve özellikle küresel ısınma dikkate alındığında çevresel açıdan büyük önem arz etmektedir (Zurawska vd. 2003, Lee vd. 2000, Bobacka vd. 2003, Greenberg ve Meyerhoff 1982).

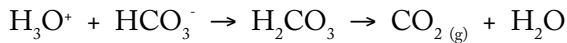
*Sorumlu yazarın e-posta adresi: ctopcu@gmail.com

Toplam karbondioksit miktarı titrimetrik olarak, potansiyometrik gaz sensörler kullanılarak veya potansiyometrik iyon seçici elektrotlar (karbonat veya bikarbonat seçici elektrotlar) kullanılarak tayin edilebilir. Titrimetrik yöntemler, serbest karbondioksitin NaOH çözeltisi ile NaHCO₃'a dönüştürülmesi ve fenolftalein indikatörü yanında pH= 8.3'te titre edilmesi işlemlerini kapsamaktadır. Ancak bu yöntemin hassasiyeti çok düşüktür ve özellikle çözelti ortamında bulunabilecek demir, alüminyum, krom ve bakır iyonları gibi katyonik türler girişim etkisi yapmaktadır. Bu durum ise yapılan analiz sonuçlarında önemli hataların oluşmasına neden olmaktadır (Int Kyn. 1).

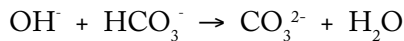
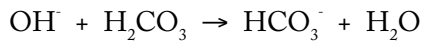
Potansiyometrik gaz sensörlerin kullanılması ile yapılan toplam karbondioksit miktarı tayinlerinde ise bazı sınırlamalar vardır (Dubbe vd. 1997). Potansiyometrik gaz sensörler maddenin gaz fazına duyarlı oldukları için ölçülecek madde sadece gaz halinde tayin edilebilir. Oysa karbondioksit her ortamda gaz fazında bulunmaz. Karbondioksit su içerisinde çözüldüğü zaman CO₃²⁻, HCO₃⁻ ve H₂CO₃ türlerine dönüşür. Dolayısıyla karbonat ve bikarbonat türlerinden yola çıkılarak sulu bir ortamdaki toplam karbondioksit miktarı tayin edilebilir (Xie ve Bakker 2013, Int Kyn. 1).



Asidik ortamda;



Bazik ortamda ;



Örneğin kanda karbondioksit, bikarbonat ve karbonik asit türleri şeklinde denge halinde bulunur. Özellikle kanın pH=7.4 değeri göz önüne alındığında baskın tür bikarbonattır. Bu nedenle kanın toplam karbondioksit miktarı belirlenirken belirli bir pH değerinde karbonat, bikarbonat veya karbonik asit türlerinden herhangi birinin miktarını tayin etmeye ihtiyaç vardır (Zurawska vd. 1997).

Potansiyometrik iyon seçici elektrotlar, çözelti içerisinde çözülmüş halde bulunan anyonik ve katyonik türlerin yanında sadece özel bir türü tayin etmede başarılı sonuçlar vermektedir. İnsan kanı gibi fizyolojik sıvılarda toplam karbondioksit miktarı, karbonat türleri formlarından

(H₂CO₃, HCO₃⁻ ve CO₃²⁻) birinin derişimi ve ortamın pH'sı bilindiği takdirde hesaplanabilir (Lee vd. 2004). Bahsedilen bu durum özellikle çözülmüş haldeki toplam karbondioksitin kantitatif tayininde uygulanabilir. Deniz ya da okyanus sularının veya doğal maden sularının içerdiği çözülmüş haldeki toplam karbondioksit miktarının tayininde potansiyometrik iyon seçici elektrotların kullanılması büyük kolaylıklar sağlamaktadır. (Choi vd. 2002, Xie ve Bakker 2013).

Literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında, su numunelerinde toplam karbondioksit miktarı alkali pH şartlarında polimer membran karbonat seçici elektrotlar ile kantitatif olarak tayin edilebilmiştir (Shin vd. 1999, Levitchev vd. 1997). Tayinlerde kullanılan karbonat seçici elektrotların doğrusal çalışma aralığı, tayin limiti, cevap zamanı, tetraarlanabilirliği ve pH çalışma aralığı gibi potansiyometrik performans özellikleri ne kadar iyi ise yapılan tayinlerin doğruluğu ve güvenilirliğinin o kadar iyi olduğu görülmektedir.

Bu çalışmada, nikel-sakkarin (Ni-sac) kompleksinin potansiyometrik iyon seçici elektrotların yapısında aktif bileşen olarak kullanılması ile hazırlanan PVC-membran elektrotların potansiyometrik davranışlarının araştırılması amaçlanmıştır. Karbonat (CO₃²⁻) iyonlarına karşı seçici davranış sergilediği gözlenen elektrotların potansiyometrik performans özellikleri detaylı olarak araştırıldı ve en iyi potansiyometrik özellikleri sergileyen elektrot kullanılarak, ticari olarak satılan maden suyu numunelerinde karbonat miktarı tayini başarıyla gerçekleştirildi.

2. Gereç ve Yöntem

2.1. Çözeltiler ve Kimyasallar

Deneysel çalışmalarda kullanılan polivinilklorür (PVC), grafit, tetrahidrofuran (THF), o-nitrofeniloktiletler (NPOE), dioktilsebakat (DOS), dibütilftalat (DBP) ve dioktilftalat (DOP) Sigma Aldrich firmasından satın alındı. Standart ve stok çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan anyonların sodyum tuzları Sigma Aldrich'ten temin edildi. Katı kontakt elektrotların hazırlanmasında kullanılan Epoksi (TP3100) ve sertleştirici (Desmadur RFE) Gaziantep Denlaks A.Ş.'den temin edildi. Deneyler sırasında, standart ve stok çözeltilerin hazırlanmasında deiyonize su kullanıldı. Gerçek numune analizi uygulamalarında kullanılan ticari maden suyu numuneleri yerel marketlerden satın alındı.

2.2. Cihazlar

Potansiyometrik ölçümler, laboratuvar yapımı bilgisayar

kontrollü yüksek giriş empedansına sahip 4 kanallı potansiyometrik ölçüm sistemi ile yapıldı. Potansiyometrik ölçümler boyunca gümüş/gümüş klorür referans elektrodu kullanıldı ve tüm deneyler oda sıcaklığında (25°C) gerçekleştirildi. Çözeltilerin pH ayarlamasında Microcomputer marka 6307 model pH/iletkenlik/sıcaklık ölçer kullanıldı. Test çözeltilerinin (standart ve stok çözeltiler) hazırlanmasında kullanılan deiyonize su ZENEER Power II su saflaştırma sisteminden temin edildi.

2.3. İyonofor Olarak Kullanılan Nikel-Sakkarin Kompleksinin Sentezi ve Yapısı

Nikel sakkarin kompleksi, kimyasal adı ile tetraakua bis-sakkarinato nikel(II) dihidrat kompleksi literatürdeki çalışmalara uygun olarak, su içerisinde Ni(NO₃)₂·6H₂O tuzunun sodyum sakkarin ile stokiometrik oranda etkileştirilmesiyle sentez edildi. Ele geçen toz halindeki kompleks ([Ni(sac)₂(H₂O)₄].2H₂O) yine literatürde belirtilen yöntemlere uygun olarak su içerisinde ~70 °C'de ısıtılarak çözüldü ve açık yeşil renkli kristaller yeniden kristallendirme yöntemiyle elde edildi (Haider vd. 1985).

2.4. Pvc-Membran Karbonat Seçici Elektrodun Hazırlanması

PVC-membran karbonat seçici elektrodun hazırlanması iki aşamada gerçekleştirilmiştir; Birinci aşama, uygun uzunluktaki bakır telin ucuna %50 grafit, %35 epoxy ve %15 sertleştirici bileşiminde hazırlanan katı-kontakt materyalin kaplanması ve oda şartlarında 1 gün kurumaya bırakılarak katı-kontakt elektrotların hazırlanması işlemidir. İkinci aşama ise, hazırlanan katı-kontakt elektrotların yüzeyine farklı oranlarda hazırlanan membran bileşimlerinin kaplanması, kurutulması ve ölçüme hazır hale getirilmesi için 0.1 M standart karbonat (Na₂CO₃) çözeltisi içerisinde 4 saat şartlandırılması işlemleridir. PVC-membran karbonat seçici elektrodun hazırlanma aşamaları Şekil 2'de şematik olarak verilmiştir.

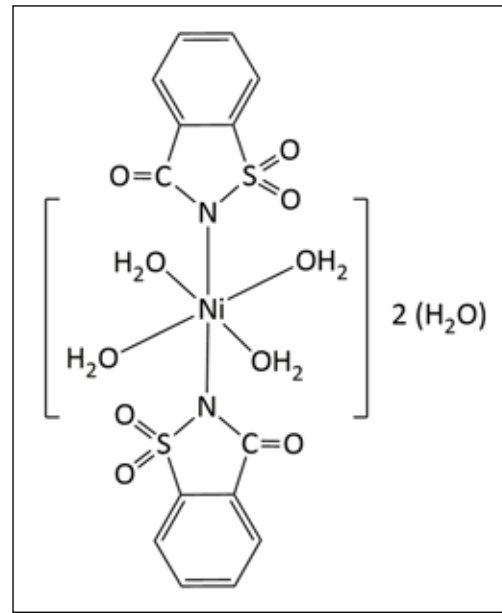
3. Bulgular

3.1. PVC-Membran Karbonat Seçici Elektrodun Potansiyometrik Performans Özellikleri

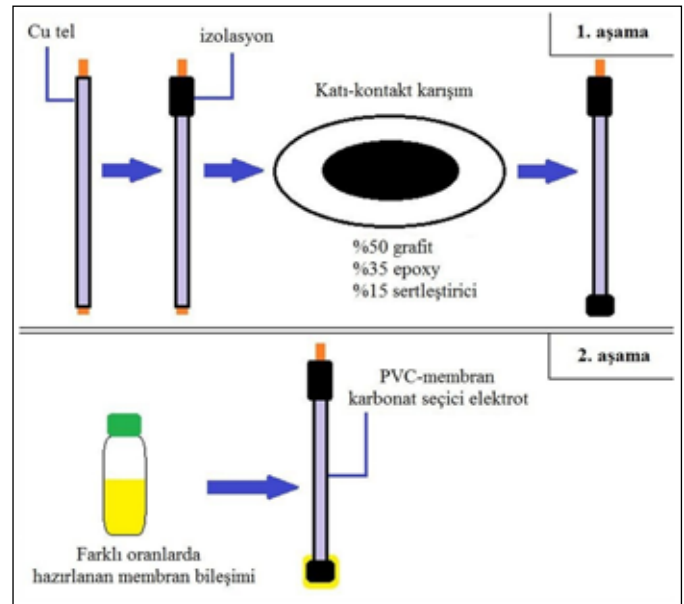
Çalışmamızda ilk olarak, Nikel-sakkarin (Ni-sac) kompleksi kullanılarak farklı oranlarda membran bileşimleri hazırlandı. Hazırlanan membran bileşimleri katı kontakt elektrotların yüzeyine kaplanarak yaygın olarak kullanılan ve derişimleri 1.0×10⁻¹-1.0×10⁻⁶ M arasında değişen, katyonu sabit tutulmuş (sodyum tuzları) farklı anyonik çözeltiler içerisinde potansiyometrik ölçümler alındı. Elde edilen veriler ile

potansiyel-derişim grafiği çizildi. Karbonat iyonlarına karşı seçici davranış sergileyen PVC-membran karbonat seçici elektrodun en uygun PVC-membran bileşimi belirlendi. Hazırlanan tüm membran bileşimlerinin % oranları ve potansiyometrik performans özellikleri Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1 incelendiğinde, doğrusal çalışma aralığı, tayin limiti, eğim ve R² değerleri gibi potansiyometrik performans özellikleri en iyi olan membran bileşiminin C-18 numaralı membran bileşiminin olduğu gözlemlendi.



Şekil 1. Nikel-sakkarin kompleksinin açık yapısı.



Şekil 2. PVC-membran karbonat seçici elektrodun hazırlanma aşamaları.

Bu aşamadan sonra yapılan tüm potansiyometrik performans testlerinde C-18 membran bileşimi ile hazırlanan karbonat seçici elektrot kullanıldı. Şekil 3'de C-18 membran bileşimi ile hazırlanan PVC-membran karbonat seçici elektrodun potansiyel-derişim grafiği verilmiştir.

Şekil 3 incelendiğinde C-18 membran bileşimi ile hazırlanan PVC-membran karbonat seçici elektrodun 1.0×10^{-2} - 1.0×10^{-6} M arasında karbonat iyonlarına karşı doğrusal cevap sergilediği gözlemlendi.

PVC-membran karbonat seçici elektrodun doğrusal çalışma aralığı ve tayin limiti gibi potansiyometrik performans

özelliklerini detaylı olarak inceleyebilmek için derişimi 1.0×10^{-8} - 1.0×10^{-1} M arasında değişen standart karbonat çözeltileri hazırlandı. PVC-membran karbonat seçici elektrot bu çözeltilere direkt olarak daldırıldı ve her bir çözelti içerisinde gözlenen potansiyel değerleri kaydedildi. Elde edilen veriler ile potansiyel-derişim grafiği çizildi. Şekil 4'te PVC-membran karbonat seçici elektrodun standart karbonat çözeltileri kullanılarak belirlenen doğrusal çalışma aralığı ve kalibrasyon grafiği verilmiştir.

Şekil 4 incelendiğinde PVC-membran karbonat seçici elektrodun 1.0×10^{-2} - 1.0×10^{-6} M arasında her on katlık derişim

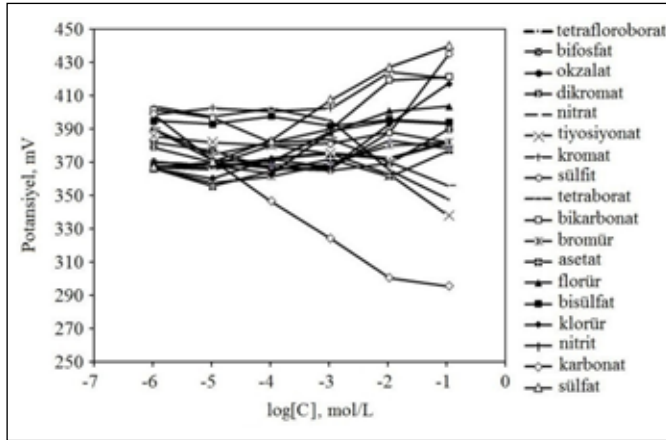
Çizelge 1. Farklı oranlarda hazırlanan PVC-membran bileşimleri ve potansiyometrik test sonuçları.

Membran bileşiminin adı	PVC-membran bileşimi (%), mg						R ²	Doğrusal çalışma aralığı (mol/L)	Eğim (mV/derişim)	Tayin Limiti (mol/L)
	İyonofor	PVC	DOP	DBP	NPOE	DOS				
C-1	4	32	-	-	64	-	0.9991	1.0×10^{-2} - 1.0×10^{-1}	-19 ± 2	5.0×10^{-3}
C-2	4	31	-	-	65	-	0.9796	1.0×10^{-2} - 1.0×10^{-1}	-18 ± 2	4.5×10^{-3}
C-3	4	30	-	-	66	-	0.9999	1.0×10^{-2} - 1.0×10^{-1}	-19 ± 2	6.5×10^{-3}
C-4	4	29	-	-	67	-	0.9999	1.0×10^{-2} - 1.0×10^{-1}	-18 ± 2	5.0×10^{-3}
C-5	4	28	-	-	68	-	0.9999	1.0×10^{-3} - 1.0×10^{-1}	-18 ± 2	4.5×10^{-4}
C-6	3	32	-	-	65	-	0.9991	1.0×10^{-3} - 1.0×10^{-1}	-17 ± 2	3.2×10^{-4}
C-7	2	32	-	-	66	-	0.9992	1.0×10^{-3} - 1.0×10^{-1}	-16 ± 2	1.0×10^{-4}
C-8	3	31	-	-	66	-	0.9999	1.0×10^{-2} - 1.0×10^{-1}	-15 ± 2	3.0×10^{-3}
C-9	2	31	-	-	67	-	0.9796	1.0×10^{-3} - 1.0×10^{-1}	-18 ± 2	2.5×10^{-4}
C-10	3	30	-	-	68	-	0.9983	1.0×10^{-4} - 1.0×10^{-1}	-18 ± 2	9.6×10^{-5}
C-11	2	30	-	-	68	-	0.9996	1.0×10^{-4} - 1.0×10^{-1}	-19 ± 2	4.3×10^{-5}
C-12	3	29	-	-	68	-	0.9999	1.0×10^{-4} - 1.0×10^{-1}	-19 ± 2	6.2×10^{-5}
C-13	2	29	-	-	69	-	0.9309	1.0×10^{-3} - 1.0×10^{-1}	-18 ± 2	6.8×10^{-4}
C-14	3	28	-	-	69	-	0.9711	1.0×10^{-3} - 1.0×10^{-1}	-18 ± 2	1.8×10^{-4}
C-15	2	28	-	-	70	-	0.9808	1.0×10^{-3} - 1.0×10^{-1}	-20 ± 2	3.2×10^{-4}
C-16	3	30	-	-	-	67	0.9897	1.0×10^{-3} - 1.0×10^{-1}	-19 ± 2	4.0×10^{-4}
C-17	3	30	67	-	-	-	0.9796	1.0×10^{-2} - 1.0×10^{-1}	-18 ± 2	6.3×10^{-3}
C-18	3	30	-	67	-	-	0.9983	1.0×10^{-6}-1.0×10^{-2}	-24 ± 2	6.1×10^{-7}
C-19	2.5	30	-	-	-	67.5	0.9996	1.0×10^{-3} - 1.0×10^{-2}	-16 ± 2	4.5×10^{-4}
C-20	2	30	-	-	-	68	0.9975	1.0×10^{-3} - 1.0×10^{-2}	-14 ± 2	3.2×10^{-4}
C-21	2.5	29	-	-	-	68.5	0.9309	1.0×10^{-4} - 1.0×10^{-2}	-14 ± 2	1.0×10^{-4}
C-22	2	29	-	-	-	69	0.9711	1.0×10^{-3} - 1.0×10^{-2}	-13 ± 2	3.0×10^{-3}
C-23	2.5	28	-	-	-	69.5	0.9808	1.0×10^{-3} - 1.0×10^{-2}	-18 ± 2	2.5×10^{-4}
C-24	2	28	-	-	-	70	0.9897	1.0×10^{-4} - 1.0×10^{-2}	-19 ± 2	2.5×10^{-5}

değişiminde -24 ± 2 mV eğimle doğrusal cevap sergilediği ve tayin limitinin 6.1×10^{-7} M olduğu gözlemlendi. Bu doğrusal çalışma aralığındaki doğru denklemi ve R^2 değerleri ise sırasıyla $y = -24.709x + 248.13$ ve 0.9987 olarak belirlendi.

3.2. PVC-Membran Karbonat Seçici Elektrodun Seçicilik Katsayıları

İyon seçici elektrotların önemli potansiyometrik performans özelliklerinden birisi seçicilik katsayılarıdır. İyon seçici bir elektrodun seçicilik katsayısı değeri, ana iyonun yanında girişim yapan iyonik türün yaptığı girişim değerinin sayısal bir ifadesidir. Çalışmamızda PVC-membran karbonat seçici elektrodun seçicilik katsayısı, ayrı çözelti metodu (separate solution method) kullanılarak hesaplandı. Bu metotta iyon seçici elektrot ve referans elektrottan oluşan hücrenin potansiyeli iki ayrı çözeltiyle ölçülür. Bu çözeltilerin birincisinde a_A aktivitede A iyonu bulunurken, B iyonu hiç bulunmaz. Bu çözeltinin ölçülen potansiyeli E_A 'dır. İkinci çözeltide ise, ilk çözeltideki ana iyonunun aktivitesine



Şekil 3. PVC-membran karbonat seçici elektrodun potansiyometrik davranışı.

eşit aktivitede B iyonu (a_B) bulunurken, A iyonundan hiç bulunmaz. Bu çözeltinin ölçülen potansiyeli E_B 'dir. Burada $E_A = E_B$ alınır ve seçicilik katsayısı hesaplamada kullanılan eşitlik aşağıdaki gibidir (Umezawa vd. 2000).

$$K_{A,B}^{pot} = a_A / (a_B)^{z_A/z_B} \quad (1)$$

Bu eşitlikte;

a_A : Ana iyonun aktivitesi

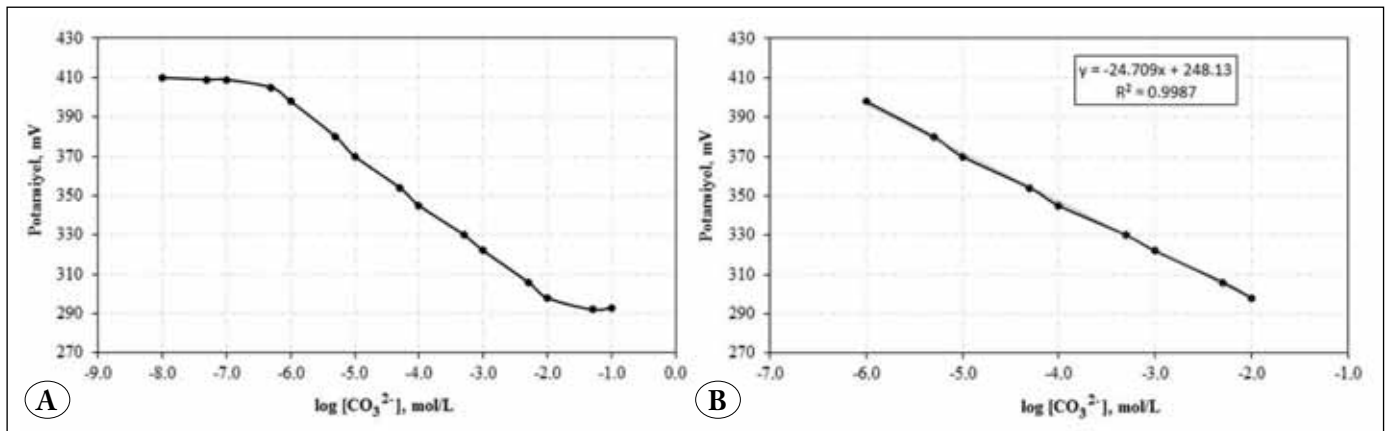
a_B : Girişim yapan iyonun aktivitesi

z_A : Ana iyonun yükü

z_B : Girişim yapan iyonun yükü

Bu çalışma için öncelikle 1.0×10^{-1} - 1.0×10^{-8} M arasında farklı derişimlerde standart karbonat çözeltileri hazırlandı. PVC-membran karbonat seçici elektrot bu çözeltilere direkt olarak daldırıldı ve gözlenen potansiyel değerleri kaydedildi. Elde edilen veriler ile kalibrasyon grafiği oluşturuldu ve bu kalibrasyon grafiğinden bir doğru denklemi elde edildi. Daha sonra, farklı anyonik türlerin 0.1 M'lık çözeltileri hazırlandı. PVC-membran karbonat seçici elektrot bu çözeltilerin içerisine direkt olarak daldırıldı ve gözlenen potansiyel değerleri kaydedildi. Elde edilen bu potansiyel değerleri kalibrasyon grafiğinden elde edilen doğru denklemine yerine yazılarak karşılık gelen derişim değerleri hesaplandı. Hesaplanan değerler ile ayrı çözelti metoduna göre seçicilik katsayısı değerleri hesaplandı. Çizelge 2'de PVC-membran karbonat seçici elektrodun seçicilik katsayıları verilmiştir.

Çizelge 2 incelendiğinde PVC-membran karbonat seçici elektrodun potansiyometrik davranışına 1.82 değeri ile en çok SCN⁻ iyonlarının girişim yaptığı görülmektedir. Bu değerden anlaşılıyor ki PVC-membran karbonat seçici elektrot en çok girişim yapan türün varlığında bile karbonat



Şekil 4. PVC-membran karbonat seçici elektrodun kalibrasyon grafiği (A) ve doğrusal çalışma aralığı (B).

iyonlarına karşı yaklaşık 70 kat daha seçici davranış sergilemektedir.

3.3. PVC-Membran Karbonat Seçici Elektrodun Tekrarlanabilirliği ve Cevap Zamanı

Kimyasal analizler için önemli hususlardan birisi analiz süresinin kısa olması ve yapılan analizlerin tekrarlanabilir olmasıdır.

Çizelge 2. PVC-membran karbonat seçici elektrodun seçicilik katsayısı değerleri.

Girişim yapan tür	Seçicilik katsayıları	
	$K_{A,B}$	$-\log K_{A,B}$
SCN ⁻	1.51×10^{-2}	1.82
Cl ⁻	1.23×10^{-2}	1.91
I ⁻	1.18×10^{-2}	1.93
IO ₃ ⁻	1.05×10^{-2}	1.98
PO ₄ ³⁻	9.55×10^{-3}	2.02
NO ₃ ⁻	6.03×10^{-3}	2.22
F ⁻	4.07×10^{-3}	2.39
B ₄ O ₇ ²⁻	3.98×10^{-3}	2.40
SO ₃ ²⁻	3.98×10^{-3}	2.40
Cr ₂ O ₇ ²⁻	3.31×10^{-3}	2.48
CH ₃ COO ⁻	3.09×10^{-3}	2.51
SO ₄ ²⁻	3.02×10^{-3}	2.52
HPO ₄ ²⁻	2.51×10^{-3}	2.60
HSO ₄ ⁻	1.82×10^{-3}	2.74
HCO ₃ ⁻	1.82×10^{-3}	2.74
BF ₄ ⁻	1.78×10^{-3}	2.75
Br ⁻	1.12×10^{-3}	2.95
CrO ₄ ²⁻	1.07×10^{-3}	2.97
NO ₂ ⁻	1.02×10^{-3}	2.99
ClO ₃ ⁻	6.76×10^{-4}	3.17

Çizelge 3. PVC-membran karbonat seçici elektrodun tekrarlanabilirliğini gösteren ortalama ve standart sapma değerleri.

Tekrarlanabilirlik sonuçları								
Derişim (mol/L)	Potansiyel değerleri (mV)							ort ± SD *
1.0×10^{-3}	321	322	321	322	322	322	322	321.71 ± 0.41
1.0×10^{-4}	345	346	346	346	345	347	346	345.86 ± 0.69
1.0×10^{-5}	370	370	369	369	369	370	369	369.43 ± 0.53

*ortalama ve standart sapma değerleri n=7 için verilmiştir.

sıdır. Bu amaçla PVC-membran karbonat seçici elektrodun tekrarlanabilirliği 1.0×10^{-5} , 1.0×10^{-4} ve 1.0×10^{-3} M standart karbonat çözeltileri kullanılarak test edildi. Bir çözeltiden diğer bir çözeltiye geçiş sırasında elektrodun yüzeyinin deiyonize su ile iyice yıkanmasına dikkat edildi. Her bir çözelti içerisinde elektrot belli bir süre bekletildi. Bu esnada gözlenen potansiyel değeri kaydedildi. Elde edilen veriler ile potansiyel-zaman grafiği çizildi ve PVC-membran karbonat seçici elektrodun tekrarlanabilirliği belirlendi. Şekil 5'de PVC-membran karbonat seçici elektrodun tekrarlanabilirliği grafiksel olarak, Çizelge 3'de ise ortalama ve standart sapmaları ile birlikte sayısal olarak verilmiştir.

Yaptığımız çalışmada, PVC-membran karbonat seçici elektrodun cevap zamanını belirlemek için, elektrodun 1.0×10^{-5} M derişimdeki standart karbonat çözeltilerinde sergilediği denge potansiyelinden 1.0×10^{-4} M derişimdeki standart karbonat çözeltilerinde sergilediği denge potansiyeline geçiş süresi incelendi. 1.0×10^{-2} - 1.0×10^{-6} M derişim aralığında karbonat iyonlarına karşı tekrarlanabilir ve doğrusal cevap sergileyen PVC-membran karbonat seçici elektrodun cevap zamanının ortalama 12 saniye olduğu belirlendi. Özellikle yüksek derişimlere doğru gidildikçe bu sürenin daha kısa (< 8s) olduğu gözlemlendi. Şekil 6'da PVC-membran karbonat seçici elektrodun cevap zamanı verilmiştir.

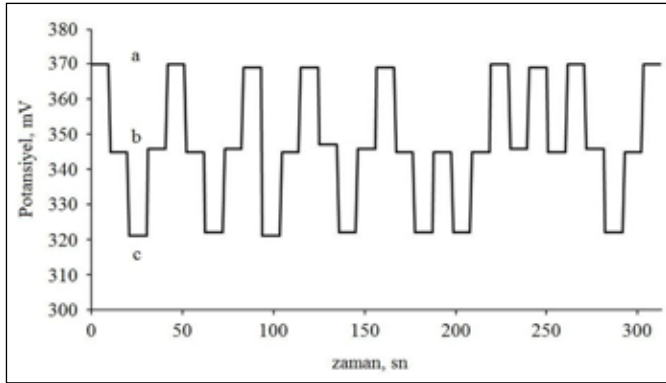
3.4. PVC-Membran Karbonat Seçici Elektrodun pH Çalışma Aralığı ve Kullanım Ömrü

İyon seçici elektrotların pH çalışma aralığının belirlenmesi, elektrotların farklı matriks ortamlarında kullanılabilmesi ile ilgili önemli bilgiler verir. Çalışmamızda PVC-membran karbonat seçici elektrodun pH çalışma aralığını belirlemeyebilmek için içerisinde 1.0×10^{-4} M ve 1.0×10^{-3} M karbonat iyonu sabit tutulmuş pH=2.0-12.0 arasında değişen karbonat-pH çözeltileri hazırlandı. Çözeltilerin pH'larının ayarlanmasında 0.1-1.0 M HCl ve 0.1-1.0 M NaOH çözeltileri kullanıldı. pH'sı ayarlanmış her bir çözelti içerisinde PVC-membran karbonat seçici elektrot tek

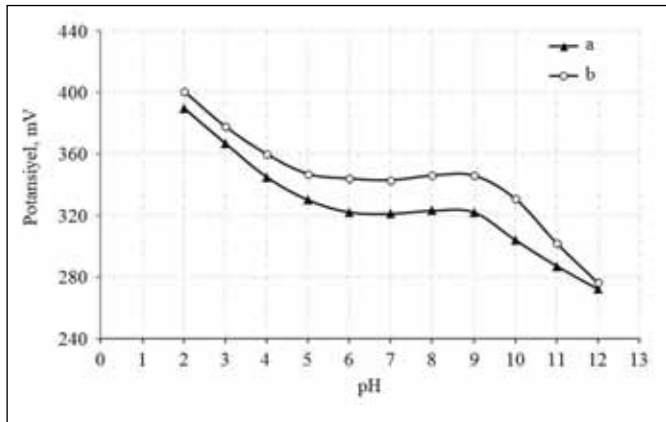
tek daldırıldı ve gözlenen potansiyel değerleri kaydedildi. Elde edilen tüm veriler ile potansiyel-pH grafiği çizilerek PVC-membran karbonat seçici elektrodun pH çalışma aralığı belirlendi. Şekil 7'de PVC-membran karbonat seçici elektrodun pH çalışma aralığı verilmiştir.

Şekil 7 incelendiğinde PVC-membran karbonat seçici elektrodun pH=5.0-9.0 arasında çözeltinin pH değişiminden etkilenmediği, bu değerlerden daha yüksek ve düşük pH değerlerinde ise elektrodun potansiyel değerlerinde artma ve azalmalar olduğu gözlemlendi.

Çalışmamızda ayrıca, PVC-membran karbonat seçici elektrodun kullanım ömrü de belirlendi. Bu çalışma için; her hafta aynı şartlar altında 1.0×10^{-1} - 1.0×10^{-8} M standart karbonat çözeltileri ile kalibrasyon grafiği oluşturuldu ve doğrusal çalışma aralığındaki eğim hesaplandı. Elde edilen veriler eğim-zaman (hafta) olarak grafiğe geçirildi. Elektrodun doğrusal çalışma aralığından elde edilen eğim değerinin zamana bağlı olarak azalması gözlenerek PVC-membran karbonat seçici elektrodun kullanım ömrü



Şekil 5. PVC-membran karbonat seçici elektrodun tekrarlanabilirliği ($a=1.0 \times 10^{-5}$, $b=1.0 \times 10^{-4}$, $c=1.0 \times 10^{-3}$ mol/L CO_3^{2-}).



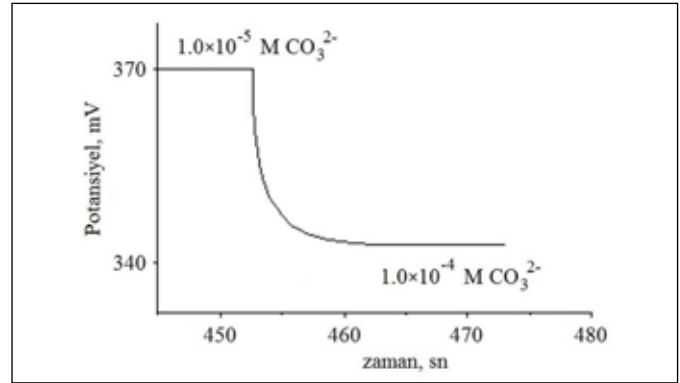
Şekil 7. PVC-membran karbonat seçici elektrodun pH çalışma aralığı ($a=1.0 \times 10^{-3}$, $b=1.0 \times 10^{-4}$ mol/L CO_3^{2-}).

belirlendi. Şekil 8'de PVC-membran karbonat seçici elektrodun kullanım ömrü verilmiştir.

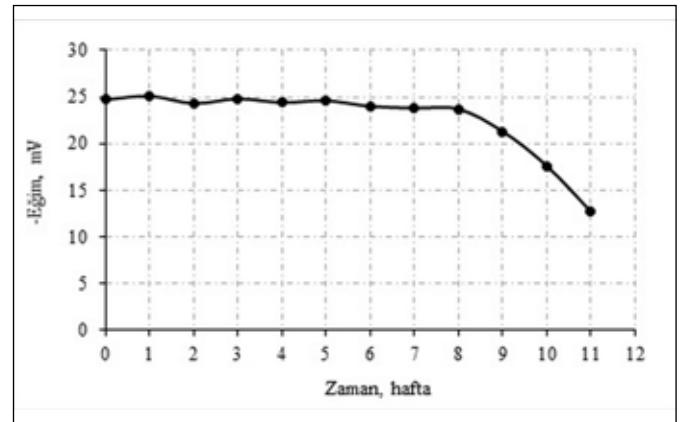
Şekil 8 incelendiğinde PVC-membran karbonat seçici elektrot, hazırlandıktan sonra doğrusal çalışma aralığındaki eğiminde 8 hafta boyunca herhangi bir değişim olmadan kullanılabilirliği belirlendi. 8 haftadan sonra elektrotun sergilemesi gereken potansiyel değerlerinde azalmalar olduğu, buna bağlı olarak doğrusal çalışma aralığı, eğim ve tayin limiti gibi önemli potansiyometrik performans özelliklerinin azaldığı gözlemlendi.

3.5. PVC-Membran Karbonat Seçici Elektrot ile Gerçek Numune Analizi

Potansiyometrik performans özellikleri belirlenen PVC-membran karbonat seçici elektrot ile gerçek numune analizi uygulaması yapıldı. Bu çalışma için ticari olarak satılan farklı firmaların şişelenmiş haldeki maden suları satın alındı. PVC-membran karbonat seçici elektrot ile derişimleri 1.0×10^{-1} - 1.0×10^{-8} M arasında değişen standart karbonat çözeltileri



Şekil 6. PVC-membran karbonat seçici elektrodun cevap zamanı.



Şekil 8. PVC-membran karbonat seçici elektrodun kullanım ömrü.

kullanılarak kalibrasyon grafiği oluşturuldu ve bu kalibrasyon grafiğinden doğru denklemi elde edildi. Satın alınan maden suları numunelerinden 20'şer mL'lik örnekler alındı. Bu numunelerin pH'ları, pH=8.0'a ayarlandı. pH'sı ayarlanmış farklı maden suyu numuneleri içerisine PVC-membran karbonat seçici elektrot direkt olarak daldırılarak gözlenen potansiyel değerleri kaydedildi. Bu işlem her bir maden suyu örneği için 5'er kez yapıldı. Elde edilen veriler ile her maden suyu örneği için ortalama ve standart sapma değerleri hesaplandı. Hesaplanan ortalama potansiyel değerleri kalibrasyon grafiğinden elde edilen doğru denklemine yerine yazılarak her bir maden suyu numunesinin içerdiği karbonat miktarı mg/L cinsinden kantitatif olarak tayin edildi. Çizelge 4'de PVC-membran karbonat seçici elektrot

ile yapılan maden suyu analiz sonuçları ortalama ve standart sapması ile birlikte verilmiştir.

Maden suyu numunelerinin PVC-membran karbonat seçici elektrot ile belirlenen karbonat miktarları, her bir maden suyu numunesinin şişesi üzerindeki etiketinde yazılı olan miktarlar ile istatistiksel olarak karşılaştırıldı. Bunun için PVC-membran karbonat seçici elektrot ile yapılan analiz sonuçları ile şişe etiketinde yazılı olan değerler arasında istatistiksel t-testi uygulandı. Yok (null) hipotezi iki yöntem ile yapılan analiz sonuçları arasında önemli bir fark olmadığını üzerine kurulup çift taraflı t-testi uygulandığında $t_{deneysel} = 1.660$ olarak hesaplandı. Kritik t değeri (t_{table}) %95 güven sınırları (P=0.05) içerisinde 2.365 olduğundan hesaplanan

Çizelge 4. PVC-membran karbonat seçici elektrot ile yapılan maden suyu analiz sonuçları.

Numune Adı	Karbonat miktarı (mg/L)					
	PVC-membran karbonat seçici elektrot ile yapılan ölçümler					
	1. ölçüm	2. ölçüm	3. ölçüm	4. ölçüm	5. ölçüm	ort ± SD *
Erzincan-Bögert (Erzincan)	1491.00	1487.00	1485.00	1491.00	1488.00	1488.40 ± 2.61
Kızılay (Erzincan)	1295.00	1293.00	1296.00	1294.00	1291.00	1293.80 ± 1.92
Beypazarı (Karakoca-Ankara)	1828.00	1826.00	1831.00	1829.00	1827.00	1828.20 ± 1.92
Damla (Bursa)	1391.00	1392.00	1387.00	1386.00	1389.00	1389.00 ± 2.55
Sırma (Bursa)	1604.00	1601.00	1603.00	1603.00	1606.00	1603.40 ± 1.82
Uludağ (Bursa)	1254.00	1259.00	1258.00	1258.00	1255.00	1256.80 ± 2.17
Özkaynak (Bursa)	1038.00	1031.00	1032.00	1037.00	1033.00	1034.20 ± 3.11
Flores	1267.00	1265.00	1264.00	1261.00	1266.00	1264.60 ± 2.30

*ortalama ve standart sapma değerleri n=5 için verilmiştir.

Çizelge 5. PVC-membran karbonat seçici elektrot ile yapılan ve şişe etiketinde yazılı olan karbonat miktarları.

Numune Adı	Karbonat miktarı (mg/L)	
	PVC-membran karbonat seçici elektrot ile bulunan (ort ± SD) *	Şişe etiketinde yazan (Hesaplama ile)
Erzincan-Bögert (Erzincan)	1488.40 ± 2.61	1474.41
Kızılay (Erzincan)	1293.80 ± 1.92	1296.00
Beypazarı (Karakoca-Ankara)	1828.20 ± 1.92	1834.80
Damla (Bursa)	1389.00 ± 2.55	1377.05
Sırma (Bursa)	1603.40 ± 1.82	1608.00
Uludağ (Bursa)	1256.80 ± 2.17	1260.00
Özkaynak (Bursa)	1034.20 ± 3.11	1037.00
Flores	1264.60 ± 2.30	1269.44

*ortalama ve standart sapma değerleri n=5 için verilmiştir.

$t_{deneysel}$ değeri t_{tablo} değerinden küçük olduğu için yok hipotezi doğru olarak kaldı. Sonuç olarak, PVC-membran karbonat seçici elektrot ile yapılan analiz sonuçları ile şişe etiketinde yazan değerler arasında önemli bir fark olmadığı belirlendi. Çizelge 5'de PVC-membran karbonat seçici elektrot ile yapılan ve şişe etiketinde yazılı olan karbonat miktarları verilmiştir.

4. Sonuçlar ve Öneriler

Hazırlanan PVC-membran karbonat seçici elektrot ile çözelti ortamında bulunan karbonat iyonlarının tayini başarıyla yapılmıştır. Bu durum karbonat iyonlarının tayini ile çözücü ortamına geçmeden önceki toplam karbondioksit miktarının da dolaylı olarak belirlenebileceğini göstermektedir. Çalışma bu yönüyle literatüre önemli bir katkı sağlamaktadır. Buna ilaveten, elektrodun gerçek numune analizi çeşitli maden suyu örneklerinde başarılı bir şekilde yapılmıştır. Hazırlanan PVC-membran karbonat seçici elektrodun literatürde yapılmış benzer elektrotlara göre tayin limiti, pH çalışma aralığı ve cevap zamanı gibi üstün özellikleri vardır. Literatürdeki karbonat seçici elektrotlardan tek dezavantajı kullanım ömrünün kısa olmasıdır. Bu durum iyonofor olarak kullanılan Nikel-sakkarin (Ni-sac) kompleksinin suda çözünür olmasından kaynaklanabilir. Çözelti ortamında çalışıldığından ve çözücü olarak su kullanıldığından PVC-membran yapısında iyonofor olarak bulunan Nikel-sakkarin kompleksi zamanla PVC-membran yapısından çözelti içerisine geçmekte ve bu durumda elektrodun kullanım ömrünün azaldığı düşünülmektedir.

İleriki çalışmalarımızda PVC-membran karbonat seçici elektrot ile hem deniz suyu gibi çevresel açıdan önemli numunelerde hem de kan gibi fizyolojik numunelerde karbonat iyonlarının kantitatif tayininin yapılması planlanmaktadır. Ayrıca PVC-membran karbonat seçici elektrodun akış enjeksiyon analiz sistemlerinde dedektör olarak kullanımının araştırılması da yapılması planlanan çalışmalar arasındadır.

5. Teşekkür

Bu çalışma Erzincan Üniversitesi BAP Koordinatörlüğü tarafından FEN-C-YLP-300614-0101 nolu bilimsel araştırma projesi ile desteklenmiştir. Erzincan Üniversitesi BAP Koordinatörlüğüne katkılarından dolayı teşekkür ederim. Ayrıca çalışma boyunca desteklerini ve bilgilerini esirgemeyen, Doç.Dr. Yıldırım TOPCU, Doç.Dr. Bülent ÇAĞLAR, Doç.Dr. Osman ÇUBUK ve Yrd.Doç.Dr. Fatih ÇOLDUR'a teşekkür ederim.

6. Kaynaklar

- Abramova, N., Levichev, S., and Bratov, A. 2010.** The influence of CO₂ on isfets with polymer membranes and characterization of a carbonate ion sensor. *Talanta*, 81: 1750-1754.
- Beer, D., Bissett, A., Wit, R., Jonkers, H., Köhler-Rink, S., Nam, N., Kim, BH., Eickert, G., ve Grinstain, M. 2008.** A microsensor for carbonate ions suitable for microprofiling in freshwater and saline environments. *Limnol. Oceanogr.*, 6: 532-541.
- Bobacka, J., Maj-Zurawska, M. and Lewenstam, A. 2003.** Carbonate ion-selective electrode with reduced interference from salicylate. *Biosens. Bioelectron.*, 18: 245-253.
- Choi, YS., Lvova, L., Shin, JH., Oh, SH., Lee, CS., Kim, BY., Cha, GS., ve Nam, H. 2002.** Determination of oceanic carbon dioxide using a carbonate-selective electrode. *Anal. Chem.*, 74: 2435-2440.
- Dubbe, A., Wake, M., ve Sadaoka, Y. 1997.** Yttria/carbonate composite solid electrolytes for potentiometric CO₂ sensors. *Solid State Ionics.*, 96: 201-208.
- Greenberg, JA. and Meyerhoff, E. 1982.** Response properties application and limitations of carbonate selective polymer electrodes. *Anal. Chim. Acta.*, 141: 57-64.
- Haider, SZ., Malik, KMA., Ahmed, KJ. 1985.** Metal Complexes of Saccharin. *Inorg. Synth.*, 23: 47-51.
- Lee, BH., Shim, Y., Park, SB. 2004.** A lipophilic sol-gel matrix for the development of a carbonate-selective electrode. *Tech. Not.*, 76: 6150-615.
- Lee, HJ., Yoon, IJ., Yoo, CL., Pyun, HJ., Cha, GS., Nam, H. 2000.** Potentiometric Evaluation of Solvent Polymeric Carbonate-Selective Membranes Based on Molecular Tweezer-Type Neutral Carriers. *Anal. Chem.*, 72: 4694-4699.
- Lee, HK., Oh, H., Nam, KC., Jeon, S. 2005.** Urea-functionalized calix[4]arenes as carriers for carbonate-selective electrodes. *Sensor Actuat. B-Chem.*, 106: 207-211.
- Levitchev, SS., Smirnova, AL, Khitrova, VL., Lvova, LB., Bratov, AV., Vlasov, YG. 1997.** Photocurable carbonate-selective membranes for chemical sensors containing lipophilic additives. *Sensor Actuat. B-Chem.*, 44: 397-401.
- Maj-Zurawska, M., Sokalski, T., Ostasewska, J., Paradowski, D. Mieczkowski, J., Czarnocki, Z., Lewenstam, A., Hulanicki, A. 1997.** Carbonate ion selective electrodes with trifluoroacetophenone derivatives in potentiometric clinical analyser. *Talanta*, 44: 1641-1647.
- Maj-Zurawska, M., Ziemianek, D., Micolajczuk, A., Mieczkowski, J., Lewwinstam, A., Hulanicki, A., and Sokalski, T. 2003.** Improved selectivity and detection limit of the carbonate-selective electrode. *Anal. Bional. Chem.*, 376: 524-526.

- OH, H., Lee, HK., Ko, SW., Nam, KC., Jeon, S. 2001.** Carbonate-selective polymeric membrane electrodes based on trifluoroacetylbenzene derivatives of calixarene and anthraquinone. *Anal. Sci.*, 17: 85-87.
- Shin, JH., Lee, JS., Lee, HJ., Chu, J., Pyun, HJ., Nam, H., Cha, GS. 1999.** Trifluoroacetophenone derivative-based carbonate ion-selective electrodes: effect of diluent pH on the anion selectivity. *J. Electroanal. Chem.*, 468: 76-84.
- Sokalski, T., Paradowski, D., Ostaszewska, J., Maj-Zurawska, M., Mieczkowski, Lewenstam, A., Hulanicki, A. 1996.** Observation on the behaviour of some trifluoroacetophenone derivatives as neutral carriers for carbonate ion-selective electrodes. *Analyst.*, 121, 133-138.
- Umezawa, Y., Bühlmann, P., Umezawa, K., Tohda, K., Amemiya, S. 2000.** Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes: part I. inorganic cations. *Pure Appl. Chem.*, 72: 1851-2082.
- Xie, X., Bakker, E. 2013.** Non-selective potentiometric dissolved CO₂ sensor with improved characteristics. *Anal. Chem.*, 85: 1332-1336.