

BAZI İÇECEKLERDE TİTRASYON ASİTLİĞİNİN TAYİNİ İÇİN ZOFENOPRİL KALSİYUMA DAYANAN pH ELEKTROT YAPIMI

H. Elif Kormalı Ertürün*

Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Ankara

Geliş tarihi / Received: 22.07.2016

Düzeltilerek Geliş tarihi / Received in revised form: 15.11.2016

Kabul tarihi / Accepted: 10.12.2016

Öz

Bu çalışmada, bazı içeceklerde titrasyon asitliğinin tayini için kullanılabilir zofenopril kalsiyum'a (ZFNCa) dayanan yeni bir PVC membran pH elektrot geliştirilmiştir. Elektrot, 20 ± 1 °C'de, 1.7–9.5 pH aralığında, 44.1 ± 1.7 mV/pH'lik bir eğim göstermektedir. Ayrıca, bu elektrodun, 15 s'lik cevap süresi ve en az 12 aylık ömürle, iyi bir tekrarlanabilirliğe ve yeniden üretilebilirliğe sahip olduğu gözlenmiştir. Aynı zamanda, çeşitli iyonlar varlığında H⁺ iyonuna karşı iyi bir seçicilik gösterdiği belirlenmiştir. Önerilen elektrot kullanılarak, bazı içeceklerdeki (portakal suyu, elma suyu, gazlı içecek, bira, şarap ve sirke) titrasyon asitliğinin tayininin yapılabileceği gösterilmiştir. Bulunan sonuçlar geleneksel cam pH elektrotla elde edilenlerle karşılaştırıldığında, %95 GS'de (güven seviyesi), aralarında anlamlı bir fark olmadığı belirlenmiştir. Sonuç olarak, ZFNCa'a dayanan bu elektrodun, içeceklerdeki titrasyon asitliği tayininde cam elektroda alternatif olarak başarıyla kullanılabilirliği görülmüştür.

Anahtar kelimeler: PVC membran, pH elektrot, zofenopril kalsiyum, potansiyometri, pH ölçümü, titrasyon asitliği

CONSTRUCTION OF A pH ELECTRODE BASED ON ZOFENOPRIL CALCIUM FOR THE DETERMINATION OF TITRATABLE ACIDITY IN SOME BEVERAGES

Abstract

In this study, a new PVC membrane pH electrode based on zofenopril calcium (ZFNCa) available for the determination of titratable acidity in some beverages was developed. The electrode exhibited a slope of 44.1 ± 1.7 mV/pH in the pH range 1.7–9.5 at 20 ± 1 °C. Furthermore, it was observed that the electrode had good repeatability and reproducibility with a response time of 15 s and a lifetime of at least 12 months. Also, it was found to display good selectivity for H⁺ ions in the presence of various ions. The applicability of the proposed electrode for the determination of titratable acidity in some beverages (orange juice, apple juice, fizzy drink, beer, wine and vinegar) was illustrated. It was seen that there were no significant differences between the results obtained with the proposed electrode and the traditional glass pH electrode at the 95% CL (confidence level). As a consequence, it was seen that the electrode based on ZFNCa could be successfully used as an alternative for glass electrode to determine the titratable acidity in beverages.

Keywords: PVC membrane, pH electrode, zofenopril calcium, potentiometry, pH measurement, titratable acidity

* Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author;

✉ kormali@science.ankara.edu.tr,

☎ (+90) 312 212 6720/1147-1269,

☎ (+90) 312 223 2395

GİRİŞ

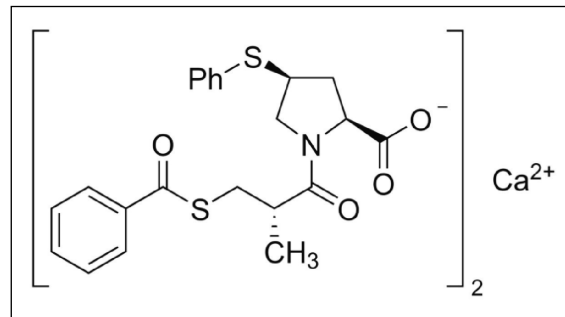
Asitlik; bir gıdanın içeriğinin ve kalitesinin değerlendirilmesi, gıdaya uygulanacak işlem koşullarının belirlenmesi ve bazı üretim süreçlerinin izlenmesi açısından önemli bir olgudur (1). Asitlik, pH ve titrasyon asitliği olmak üzere iki farklı şekilde ifade edilir. pH bir örneğin asitlik derecesi; titrasyon asitliği ise, o örnek içinde kuvvetli bir bazla titre edilebilen toplam hidrojen iyonu derişimidir (2).

Asitler; gıdaların doğal yapısında bulunabildikleri gibi, lezzet arttırmak, gıdanın raf ömrünü uzatmak ve benzeri amaçlarla işlenmeleri sırasında gıdalara katılabilirler (3). Sitrik, malik, tartarik, fosforik, okzalik, asetik ve laktik asitler gıdalarda yaygın olarak bulunan organik asitlerdir. Gazlı/gazsız içecekler ve taze meyvelerden üretilen sıvı gıdalar; imalat süreçleri ve elde edildikleri kaynaklar dolayısıyla, söz konusu asitlerin birini veya birkaçını içerebilirler. Bu nedenle, içecek ve sıvı gıdaların titrasyon asitliğinin, numunedeki baskın asit türü cinsinden ($\frac{g_{asit}}{100 mL_{numune}}$) ifade edilmesi genel bir uygulamadır, ancak şart da değildir (1).

Çeşitli içeceklerin üretildiği gıda endüstrisinin gerektirdiği kalite ve güvenlik standartlarını sağlamak için yapılacak kalite-kontrol analizlerindeki asitlik ölçümlerinde kolay, hızlı, ucuz ve güvenilir analitik yöntemlere ihtiyaç vardır. Günümüzde, pH ve titrasyon asitliği ölçümleri, cam elektrotların indikatör elektrot olarak kullanıldığı potansiyometrik yöntemle gerçekleştirilebilmektedir. Cam elektrotlar; geniş pH aralığında yüksek seçicilikle güvenilir sonuçlar verdiklerinden ve inert olduklarından en yaygın kullanılan pH elektrotlarıdır. Anılan üstün özelliklerine rağmen, cam elektrotlar; yüksek dirence sahiptir, kolayca kırılabilir, hidroflorik asit (HF)/florür iyonu (F⁻) içeren ortamlarda kararsız sonuçlar verir ve pH skalasının uç bölgelerinde asit/alkali hatası oluştururlar. Ayrıca, mikroelektrot olarak üretilmeye ve in situ (yerinde) çalışmalarda kullanılmaya uygun değildirler (4, 5). Bu nedenle, son yıllarda, katı-temaslı elektrotlar (SCE'lar) (6-12), kaplanmış tel elektrotlar (CWE'lar) (13, 14), alan etkili transistörler (FET'ler) (15, 16), nano çubuk elektrotlar (17, 18) ve polimerik membran elektrotlar (PME'lar) (19-33) gibi cam olmayan pH elektrotların geliştirilmesi ile ilgili çalışmalar hız kazanmıştır. Poli(vinil klorür)'ün (PVC), uygun plastikleştirici, makrosiklik bileşik (iyonofor)

ve/veya iletkenlik arttırıcı ile belirli oranlarda karıştırılmasıyla hazırlanan PVC membran elektrotlar, düşük elektrik direncine sahip oldukları, kolay ve ucuz üretilibildikleri için diğerlerine nazaran tercih edilir hale gelmiştir.

PVC membran elektrotların ilgili iyon duyarlılıklarından ve seçiciliklerinden sorumlu bileşenleri ionoforlardır. Pek çok araştırmacı H⁺ iyonuna duyarlı yeni ionoforlar geliştirmeye odaklanmıştır. Günümüze kadar, bu amaçla kullanılmış ionoforlara örnek olarak hekzaflorofosfatlar (34), diazasiklooktadekanlar (35), dekametilsiklopentasiloksanlar (6), hekzabutyl-tri-amidofosfatlar (19), heks-3-enler (20), azoller (21), fenokzazin bileşikleri (kromoiyonoforlar) (10, 27, 28), aminler (11-13, 24), pillar[5]arenler (29), ve kaliks[4]arenler (30-33) gösterilebilir. Literatür incelendiğinde, bazı ilaç etken maddelerinin voltametrik/amperometrik sensörlerde duyarlılık sağlamak amacıyla kullanıldığı (36, 37), ancak, pH duyarlı potansiyometrik PVC membran elektrot hazırlanmasında ionofor olarak kullanılmadığı tespit edilmiştir. Ayrıca, bir hipertansiyon ilaç etken maddesi olan zofenopril kalsiyumun (ZFNCa) (Şekil 1) çeşitli pH'larda kare dalga voltamogramları alındığında, pik potansiyellerinin pH ile Nernstian değere yakın bir eğimle doğrusal olarak değiştiği görülmüştür (37). Bu gözleme dayanarak, sunulan çalışmada ZFNCa'un ionofor olarak kullanıldığı yeni bir PVC membran pH elektrot geliştirilmesi amaçlanmıştır. En iyi membran bileşiminin belirlenmesi için; ionofor, plastikleştirici, PVC ve iletkenlik arttırıcı oranları değiştirilerek çeşitli kombinasyonlarda membranlar hazırlanması düşünülmüştür. Geliştirilecek elektrodun, bazı anyon ve katyonlara karşı seçiciliği, cevap süresi, ömrü, çalışma aralığı gibi performans özelliklerinin incelenmesi hedeflenmiştir.



Şekil 1 Zofenopril kalsiyumun formülü
Figure 1 The structure of zofenopril calcium

Ayrıca, söz konusu elektrodun, bazı meyve suları, gazlı içecekler, sirke, bira ve şarapta titrasyon asitliğinin belirlenmesinde cam elektrot yerine kullanılabilirliği incelenmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Cihazlar ve donanımı

pH-potansiyel ölçümleri, Rondolino numune değiştiricili Mettler-Toledo SevenMulti pH-iyonmetre (İsviçre) ile otomatik olarak gerçekleştirilmiştir. Referans elektrot olarak Mettler-Toledo Inlab Ag/AgCl (katalog no: 51343190) ve indikatör elektrot olarak hazırlanan PVC membran pH elektrotlar kullanılmıştır. Sonuçları karşılaştırmak için pH ölçümleri kombine cam elektrot (Mettler-Toledo Inlab Routine Pro pH elektrot; katalog no: 51343055) ile de yapılmıştır. Potansiyometrik titrasyonlar, Orion 940 otomatik titratör (katalog no: S/N 5816) (ABD) ile gerçekleştirilmiştir. Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan deiyonize saf su Elga Purelab Classic UV (İngiltere) cihazından elde edilmiştir.

Kimyasal maddeler ve çözeltiler

İyonofor olarak ZFNca, polimer matriks olarak PVC; plastikleştirici olarak *o*-nitrofenil oktil eter (*o*-NPOE), dibütil ftalat (DBP), dibütil sebakat (DBS), *o*-nitrofenil pentil eter (*o*-NPPE) ve tris(2-etilhekzil) fosfat (TEHP); iletkenlik arttırıcı olarak sodyum tetrafenilborat (NaTPhB), potasyum tetrakis-(4-klorofenil)borat (KTp(4-ClPh)B) ve sezyum tetrakis-(3-metilfenil)borat (CsTp(3-MePh)B) kullanılmıştır (Sigma/Fluka). Çözücü olarak kullanılan tetrahidrofur (THF) Merck firmasından temin edilmiştir.

Seçiciliklerin tayininde kullanılan, anyon çözeltileri ilgili anyonların sodyum tuzlarından, kation çözeltileri ise ilgili kationların nitrat tuzlarından hazırlanmıştır (Merck/Sigma Aldrich).

pH kalibrasyon çözeltilerini hazırlamak için; borik asit (Merck), asetik asit (Merck) ve fosforik asit (Aldrich) belirli miktarlarda karıştırılarak Britton-Robinson (BR) tampon çözeltileri elde edilmiştir (27). Bu çözeltilerin pH'ları, uygun miktarlarda sodyum hidroksit (Riedel-deHaen) veya hidroklorik asit (Sigma-Aldrich) ilave edilerek ayarlanmıştır. Titrasyonlarda, hidroklorik asit, hidroflorik asit ve fosforik asidin yaklaşık 0.1 M'lık çözeltileri kullanılmıştır.

Elektrotların hazırlanması

0.0085 g ZFNca, 0.2935 g *o*-NPOE ve 0.1276 g PVC 5 mL THF içerisinde çözülmüştür. Oluşan homojen karışım, çapı 35 mm olan cam plaka üzerine tutturulmuş cam bir diske dökülmüş ve THF'nin uzaklaşması için yaklaşık 24 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir. Oluşan polimerik membranlardan 7 mm'lik bir kısım kesilerek çapı 5 mm, boyu 100 mm olan cam bir borunun ucuna tutturulmuştur. Bu membranın tutturulduğu cam boru, iç dolgu çözeltisi olarak 1.0×10^{-3} M CaCl₂ ile doldurulmuş ve içine AgCl ile kaplanmış gümüş tel (Aldrich) daldırılarak PVC membran pH elektrot hazırlanmıştır (Şekil 2). Elektrotlar kullanılmadan önce saf suda bir gün şartlandırılmıştır.

Potansiyometrik ölçümler

Kalibrasyon eğrilerinin çizilmesi ve potansiyometrik titrasyonların gerçekleştirilmesi amacıyla yapılan bütün ölçümler, aşağıdaki elektrokimyasal hücre kullanılarak oda sıcaklığında (20±1 °C) yapılmıştır.

Referans elektrot || Deney çözeltisi | PVC membran | 1.0×10^{-3} M CaCl₂ | AgCl | Ag BR tamponu içeren çözeltilere uygun miktarlarda NaOH veya HCl eklenerek 1.7-12.8 pH aralığında 50.0 mL'lik bir seri kalibrasyon çözeltisi hazırlanmıştır. Düşük pH'dan başlayarak her bir çözeltinin potansiyeli okunmuş ve hidronyum iyonu derişiminin eksi logaritmasına (pH) karşı grafiğe geçirilmiştir. Çizilen eğrinin doğrusal kısmından çalışma aralığı; bu doğrusal kısmın eğiminden ise, elektrodun eğimi (mV/pH) belirlenmiştir.

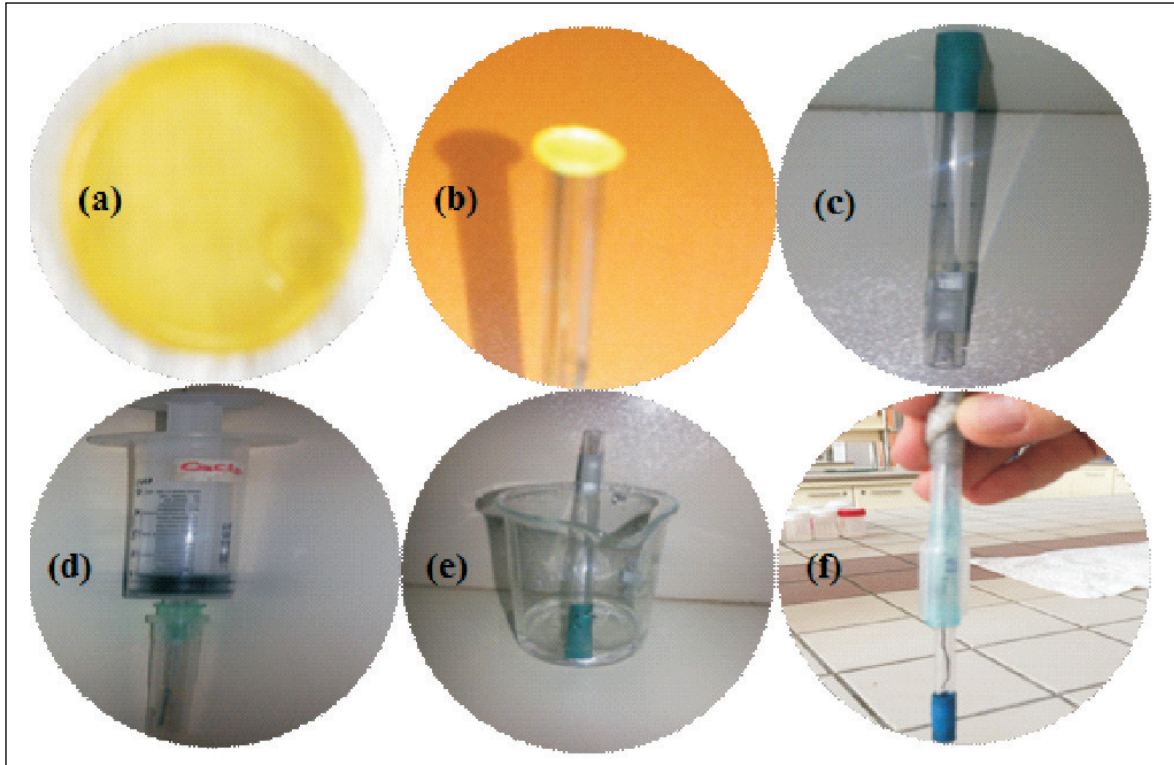
Analitik uygulama

Hazırlanan pH elektrot yardımıyla gerçek numunelerde titrasyon asitliğinin tayini için gerekli portakal ve elma suyu, gazlı içecek, bira, kırmızı şarap ve sirke Ankara'daki yerel marketlerden temin edilmiştir. Numunelerin analize hazırlanması ve titrasyon asitliği tayini ulusal/uluslararası standartlarda önerilen şekilde potansiyometrik olarak gerçekleştirilmiştir (38).

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Membran bileşiminin belirlenmesi

Literatürde, iç dolgu çözeltisi PVC membran elektrotların potansiyel cevabına, membran bileşenlerinin türünün ve oranının oldukça etkili



Şekil 2 ZFNCA dayanan PVC membran pH elektrotların hazırlanması (a) elde edilen polimerik membran (b) ve (c) kesilen membran parçasının cam bir borunun ucuna tutturulması (d) cam borunun iç dolgu çözeltisi olarak 1.0×10^{-3} M CaCl_2 ile doldurulması (e) elektrodun saf suda şartlandırılması (f) potansiyometrik ölçümlerde kullanılmaya hazır Ag/AgCl içeren elektrot
Figure 2 Preparation of ZFNCA based PVC membrane pH electrodes (a) the obtained polymeric membrane (b) and (c) attaching the membrane piece to one end of a glass tube (d) filling the glass tube with 1.0×10^{-3} M CaCl_2 as the inner filling solution (e) conditioning the electrode in deionized water (f) the electrode with Ag/AgCl ready for use in potentiometric measurements

olduğu belirtilmektedir. Bu tip elektrotların hazırlanmasında en sık rastlanan bileşim: %1-7 iyonofor, %28-33 PVC, %60-69 plastikleştirici ve %0.03-3 iletkenlik arttırıcıdır (39). En iyi membran bileşimini belirlemek amacıyla, bu çalışmada plastikleştirici olarak *o*-NPOE'nin kullanıldığı ve ZFNCA oranının %0, 1, 2, 3 olacak şekilde değiştirilmesiyle dört farklı elektrot hazırlanmıştır. ZFNCA içermeyen elektrodun hidrojen iyonu duyarlılığının düşük olması; ancak, iyonofor içeren elektrotların pH 1.7-9.5 aralığında hidrojen iyonu duyarlılığı göstermesi, ZFNCA'nın pH elektrodu hazırlanmasında iyi bir iyonofor olduğu şeklinde değerlendirilmiştir. İyonoforlu üç elektrodun eğimleri karşılaştırıldığında, en yüksek eğim (44.1 ± 1.7 mV/pH) %2 ZFNCA içeren membranla hazırlanan elektrotla gözlenmiştir. Bu nedenle, plastikleştirici ve iletkenlik arttırıcının elektrot cevabı üzerine etkisi incelenirken iyonofor oranı %2'de sabit tutulmuştur.

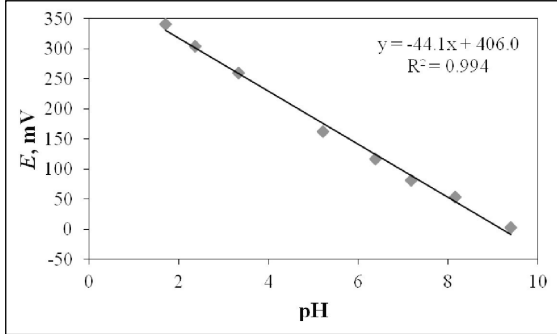
Plastikleştiriciler, dielektrik sabitlerine bağlı olarak, membrandaki analit iyonlarının hareketliliğini etkileyerek iyon-seçici elektrotların performansını önemli ölçüde değiştirirler (39, 40). Bu çalışmada, plastikleştirici olarak *o*-NPOE yerine, *o*-NPPE, DBP, DBS, TEHP de kullanılarak dört elektrot hazırlanmıştır. Bu elektrotların çalışma pH aralığının 2.3-6.3 olduğu, eğimlerinin ise yaklaşık 7-20 mV/pH aralığında değiştiği görülmüştür. Bu elektrotların hem çalışma aralığı hem de eğim yönünden performansında önemli oranda bir düşüş gözlemlendiğinden, en iyi plastikleştiricinin *o*-NPOE olduğuna karar verilmiştir.

Literatürde yer alan bazı çalışmalarda, PVC esaslı membranlara iletkenlik arttırıcı eklenmesinin, membran direncini düşürerek elektrot özelliklerini geliştirdiği belirtilmektedir (41, 42). Bu amaçla, iyonofora göre mol oranı %70'de sabit tutulan, üç farklı iletkenlik arttırıcının (NaTPhB, *KTp*(4-ClPh)B ve *CsTp*(3-MePh)B) elektrot cevabına etkisi incelenmiştir.

Bu tuzların kullanılmasıyla, elektrot performansının iyileşmediği; aksine eğimlerin düştüğü ve çalışma aralıklarının da daraldığı görülmüştür. Bu durum; iletkenlik arttırıcıdaki katyonların ZFNCA'daki kalsiyum iyonu ile yer değiştirerek moleküle sağlam olarak bağlandığı ve hidrojen iyonlarının membrandaki iyonofora tersinir olarak bağlanabilirliğini engellediği şeklinde yorumlanmıştır. Sonuç olarak, çalışmada hazırlanan pH elektrot membranının optimum bileşimi; %2 ZFNCA, %29.7 PVC, %68.3 o-NPOE olarak bulunmuş ve performans faktörlerinin belirlenmesinde bu membran bileşimine sahip elektrot kullanılmıştır.

Performans faktörlerinin belirlenmesi

Optimum bileşimde hazırlanan elektrodun, çalışma aralığını belirlemek için 1.7-12.8 pH aralığındaki bir seri BR tamponu çözeltisinden elde edilen potansiyel değerleri, oluşturulan elektrokimyasal hücre kullanılarak okunmuş ve *E*-pH grafikleri çizilerek Şekil 3'de verilmiştir. Bu grafiğin doğrusal kısmından, pH çalışma aralığı 1.7-9.5 ve eğimi 44.1 ± 1.7 mV/pH olarak bulunmuştur.



Şekil 3 ZFNCA'a dayanan PVC membran pH elektrodun kalibrasyon eğrisi

Figure 3 The calibration graph of the PVC membrane pH electrode based on ZFNCA

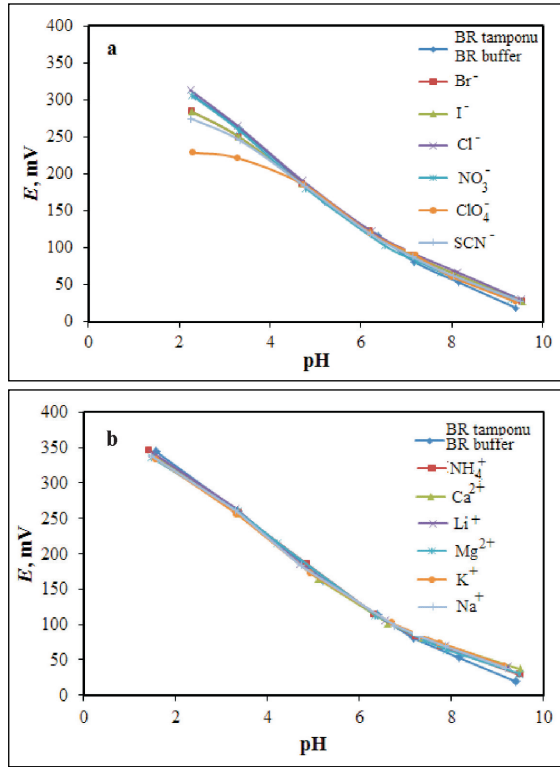
Kalibrasyon çözeltilerine, hazırlanan elektrot ve referans elektrot daldırıldıktan sonra potansiyelin kararlı hale gelmesi için gereken süre elektrodun cevap süresi olup, 15 s olarak belirlenmiştir.

Elektrodun ömrünü belirlemek için, hazırlanan elektrot ile bir yılı aşkın bir süre düzenli aralıklarla kalibrasyon eğrileri çizilmiştir. Bu süre içinde çalışma aralığının değişmediği görülmüş ve elektrodun eğimleri zamana karşı grafiğe geçirilmiştir. Eğimde %20'lik bir düşüşün görüldüğü 12-13 aylık süre elektrodun ömrü olarak değerlendirilmiştir.

Literatürde, makrosiklik bileşiklerin iyonofor olarak kullanılmasıyla hazırlanan elektrotların pek çok anyon ve/veya katyona cevap verdiği belirtilmektedir (13, 23). Bu nedenle, bu çalışmada hazırlanan elektrodun da çeşitli anyon ve katyonlar varlığında potansiyometrik cevabının incelenmesi gerekmektedir. Çünkü bu elektrot kullanılarak toplam asitlik tayininin yapılması düşünülen pek çok içecek, çeşitli anyon ve katyonları önemli derişimlerde içermektedir. Bu amaçla, sabit bozucu yöntemiyle, bazı katyonların (Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) ve bazı anyonların (Br^- , I^- , Cl^- , NO_3^- , SCN^- , ClO_4^-) ortamdaki derişimleri; 1.0×10^{-3} M'da sabit tutularak önerilen pH elektroduyla kalibrasyon eğrileri çizilerek, söz konusu iyonların potansiyometrik cevaba etkileri incelenmiştir (Şekil 4). Katyonlar için seçicilik sırası $\text{Ca}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{K}^+ \sim \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ \sim \text{Mg}^{2+}$ olarak bulunurken, anyonlarda bu sıra $\text{ClO}_4^- > \text{SCN}^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ olarak gözlenmiştir. Ancak, katyonların elektrot cevabına önemli bir etkisi olmadığı halde, anyonlardan ClO_4^- 'in bozucu etkisinin nispeten yüksek olduğu bulunmuştur. Özellikle, içeceklerde yüksek derişimlerde bulunabilen Cl^- gibi bazı iyonların bozucu etkisinin olmadığı ve perklorat iyonunun içeceklerde yüksek derişimlerde bulunmadığı dikkate alındığında, incelenen bu iyonlar varlığında, pek çok gıda numunesinde, önerilen elektrotla pH ve titrasyon asitliği ölçümlerinin yapılabileceği sonucuna varılmıştır.

Analitik uygulama

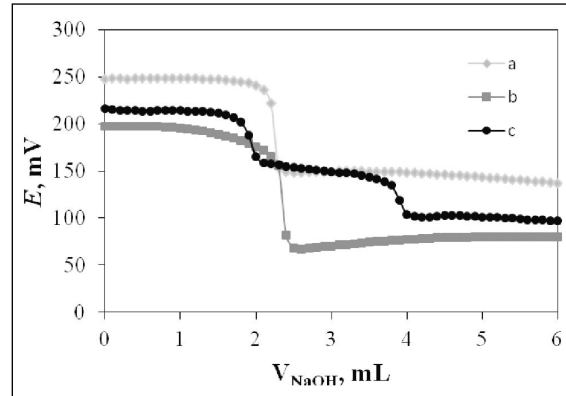
Önerilen elektrodun analitik uygulanabilirliği iki şekilde araştırılmıştır. Bunların ilkinde, elektrot, HCl, HF ve H_3PO_4 'in ayarlı NaOH ile potansiyometrik titrasyonlarında indikatör pH elektrodu olarak kullanılmıştır. Bunlara ait titrasyon eğrileri Şekil 5'te verilmiştir. Titrasyon eğrilerinden görüldüğü gibi, dönüm noktalarındaki sıçramanın belirgin, ve buradan elde edilen sonuçların kantitatif olması, bu elektrodun asit-baz titrasyonlarında cam elektrot yerine alternatif olarak kullanılabileceği şeklinde değerlendirilmiştir. İkinci uygulama olarak, çeşitli içeceklerde titrasyon asitliği tayininin yapılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla, portakal ve elma suyu, gazlı içecek, bira, kırmızı şarap ve sirke numuneleri ulusal/uluslararası standartlarda belirtilen yöntemlere göre hazırlanmış ve indikatör elektrot olarak yeni geliştirilen pH elektrodun kullanılmasıyla ayarlı NaOH ile titre edilmiştir.



Şekil 4 Elektrodun potansiyometrik cevabına çeşitli iyonların etkisi: (a) anyonlar ve (b) katyonlar

Figure 4 The effect of various ions on the potentiometric response of the electrode (a) anions and (b) cations

Beş deneyin ortalamasından elde edilen sonuçlar, cam elektrot kullanılarak elde edilen sonuçlarla birlikte %95 güven seviyesinde ortalama değer $\pm ts/\sqrt{N}$ olarak Çizelge 1’de verilmiştir. Bulunan değerler t ve F testleri uygulanarak istatistik olarak değerlendirilmiştir. Deneysel olarak bulunan t_d ve F_d değerlerinin t_k ve F_k değerlerinden küçük olması, %95 güven seviyesinde her bir numune için cam elektrot ve önerilen elektrotla elde edilen



Şekil 5. Hazırlanan elektrot kullanılarak ~ 0,1 M asit çözeltilerinin 0.2298 M NaOH ile titrasyonundan elde edilen eğriler: (a) HCl, (b) HF, (c) H₃PO₄

Figure 5 The curves obtained from the titration of ~ 0.1 M acid solutions with 0.2298 M NaOH by using the prepared electrode, (a) HCl, (b) HF, (c) H₃PO₄

sonuçlar arasında doğruluklar ve kesinlikler açısından anlamlı bir fark olmadığını göstermiştir. Bütün bu verilerden, önerilen PVC membran pH elektrodun, çeşitli içeceklerin titrasyon asitliklerinin potansiyometrik tayininde, cam elektrot yerine başarılı bir şekilde kullanılabilceği sonucuna varılmıştır.

Literatürdeki eşdeğerleriyle karşılaştırıldığında, ZFNca kullanılarak hazırlanan PVC membran pH elektrodun, yüksek seçicilik özellikleri ve uzun ömrü açısından üstün (10, 12, 20, 22, 24, 25, 30-, 32); tekrarlanabilirlik, tekrar üretilebilirlik açısından ise yanşabilir nitelikte olduğu görülmüştür (6, 7, 11, 34). Önerilen elektrodun hazırlanmasında iyonofor olarak kullanılan ZFNca’nın biyoyumlu olması, kalite kontroller sırasında, gıda numunelerinde doğrudan pH ölçümü için bu elektrodun kullanılabilir nitelikte olduğunu düşündürmüştür.

Çizelge 1 Önerilen pH elektrot ve geleneksel cam elektrot kullanılarak, bazı içeceklerin titrasyon asitliklerinin tayininden elde edilen sonuçlar (% 95 güven seviyesi, $N=5$, $t_{kritik}= 2.78$, $F_{kritik}=6.39$)

Table 1 The results obtained from the determination of the titratable acidity of some beverages using the proposed pH electrode and the conventional glass electrode (95% confidence level, $N=5$, $t_{critical} = 2.78$, $F_{critical} =6.39$)

Numune Sample	Cam elektrot Glass electrode		Önerilen elektrot Proposed electrode	
	Titrasyon asitliği Titratable acidity	Titrasyon asitliği Titratable acidity	$t_{deneyisel}$ $t_{experimental}$	$F_{deneyisel}$ $F_{experimental}$
Portakal suyu Orange juice	13.3±0.6	12.6±1.3	1.23	0.15
Elma suyu Apple juice	9.8±0.3	9.4±0.3	1.81	0.81
Gazlı içecek Fizzy drink	0.6±0.0	0.6±0.0	1.15	0.70
Bira Beer	0.6±0.1	0.6±0.0	0.86	0.68
Şarap Wine	8.4±0.2	8.0±0.5	1.84	0.22
Sirke Vinegar	85.3±4.3	83.1±1.6	1.23	0.08

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Ankara Üniversitesi BAP tarafından desteklenmektedir. (Proje No: 10B4240003)

KAYNAKLAR

1. Cemeroglu B.S (ed). 2013. *Gıda Analizleri*. Bizim Grup Basımevi Ajans Tan. Org. Yay. Dağ.San. Tic. Ltd. Şti. Ankara, Türkiye, 475 s.
2. Crespo G.A., Afshar M.G., Bakker E. 2012. Direct Detection of Acidity, Alkalinity, and pH with Membrane. *Anal. Chem.*, 84, 10165-10169.
3. Tayfur M (ed). 2014. *Gıda Katkı Maddeleri*. Detay Yayıncılık Ankara, Türkiye, 230 s.
4. Ansari R., Arvand M., Heydari L. 2014. The behaviour of polyaniline-coated PVC membrane based on 7,16-didecyl-1, 4, 10, 13-tetraoxa-7, 16-diazacyclooctadecane for pH measurements in highly acidic media. *J. Chem. Sci.*, 126, 41-48.
5. Peng L.B., Heng L.Y., Hasbullah S.A., Ahmad M. 2007. A solid-state pH transducer fabricated from a self-plasticized methacrylic-acrylic membrane for potentiometric acetylcholine chloride biosensor. *J. Anal. Chem.*, 62, 884-888.
6. Kim B., Shim J., Chung K.C. 2011. Study on hydrogen ion-selective solid contact electrodes based on decamethylcyclopentasiloxane, *Anal. Lett.*, 44, 2138-2149.
7. Crespo G.A., Gugsá D., Macho S., Rius F. X. 2009. Solid-contact pH-selective electrode using multi-walled carbon nanotubes. *Anal. Bioanal. Chem.*, 395, 2371-2376.
8. Michalska A., Hulanicki A., Lewenstam A. 1994. All solid-state hydrogen ion-selective electrode based on a conducting poly(pyrrole) solid contact. *Analyst*, 119, 2417-2420.
9. Faria R.C., Bulhões L.O.S. 1998. Hydrogen ion selective electrode based on poly(1-aminoanthracene) film. *Anal. Chim. Acta*, 377, 21-27.
10. Zine N., Bausells J., Ivorra A., Aguiló J., Zabala M., Teixidor F., Masalles C., Viñas C., Errachid A. 2003. Hydrogen-selective microelectrodes based on silicon needles. *Sensor Actuat B*, 91, 76-82.
11. Han W.S., Chung K.C., Kim M.H., Ko H.B., Lee Y.H., Hong T.K. 2004. A hydrogen ion-selective poly(aniline) solid contact electrode based on dibenzylpyrenemethylamine ionophore for highly acidic solutions, *Anal. Sci.*, 20, 1419-1422.
12. Han W.S., Park M.Y., Chung K.C., Cho K.C., Hong T.K. 2001. All solid state hydrogen ion selective electrode based on a tribenzylamine neutral carrier in a poly(vinyl chloride) membrane with a poly(aniline) solid contact. *Electroanal.*, 13, 955-959.
13. Han W.S., Park M.Y., Chung K.C., Cho K.C., Hong T.K., 2001. Potentiometric sensor for hydrogen ion based on N,N'-dialkylbenzylethylenediamine neutral carrier in a poly(vinyl chloride) membrane with polyaniline solid contact. *Talanta*, 54, 153-159.
14. Alexander P.W., Dimitrakopoulos T., Hibbert D.B. 1997. Photo-cured ammonium and hydrogen ion selective coated-wire electrodes used simultaneously in a portable battery-powered flow injection analyzer. *Electroanal.*, 9, 1331-1336.
15. Ahn J.H., Kim J.Y., Seol M.L., Baek D.J., Guo Z., Kim C.H., Choi S.J., Choi Y.K. 2013. A pH sensor with a double-gate silicon nanowire field-effect transistor, *Appl. Phys. Lett.*, 102, 1-5.
16. Chien Y.S., Tsai W.L., Lee I.C., Chou J.C., Cheng H.C. 2012. A novel pH sensor of extended-gate field-effect transistors with laser-irradiated carbon-nanotube network, *IEEE Electron Device Lett.*, 33, 1622-1624.
17. Kashif M., Ali M.E., Ali S.M.U., Hashim U., Hamid S.B.A. 2013. Impact of hydrogen concentrations on the impedance spectroscopic behavior of Pd-sensitized ZnO nanorods, *Nanoscale Res. Lett.*, 8, 68-77.
18. Zakharova G.S., Podval'naya N.V. 2013. Bifunctional potentiometric sensor based on MoO₃ nanorods. *J. Anal. Chem.*, 68, 50-56.
19. Lutov V.M., Mikhelson K.N. 1994. A new pH sensor with a PVC membrane: analytical evaluation and mechanistic aspects. *Sensor Actuat B*, 18, 400-403.
20. Arvand M., Ghaiuri K. 2009. Batch and flow measurement of hydrogen ions in highly acidic media using 2-(4-methoxy phenyl) 6-(4-nitrophenyl)-4-phenyl-1,3-diazabicyclo [3.1.0] hex-3-ene as an H⁺-selective ionophore. *Talanta*, 79, 863-870.
21. Chojnacki J., Biernat J.F. 1990. Application of azoles as neutral carriers in liquid membrane ion-selective pH electrodes. *J Electroanal Chem*, 277, 159-164.

22. Nurminen K., Outinen-Y L., Narkilahti S., Lekkala J. 2010. A capillary pH electrode for evaluating long term culturing of neural cell populations. *Procedia Engineering*, 5, 544-547.
23. Cho D.H., Chung K.C., Jeong S.S., Park M.Y. 2000. Potentiometric behavior of *N,N,N',N'*-tetrabenzylmethylenediamine-based hydrogen ion-selective electrodes. *Talanta*, 51, 761-767.
24. Cho D.H., Chung K.C., Park M.Y. 1998. Hydrogen ion-selective membrane electrodes based on alkylidibenzylamines as neutral carriers, *Talanta*, 47, 815-821.
25. Joung K.I., Yoon H.J., Nam H., Paeng K.J. 2001. Development of pH sensor based on aromatic polyurethane matrix. *Microchem. J.*, 68, 115-120.
26. Crespo G.A., Afshar M.G., Bakker E. 2012. Direct detection of acidity, alkalinity, and pH with membrane electrodes. *Anal. Chem.*, 84, 10165-10169.
27. Lindner E., Cosofret V.V., Kusy R.P., Buck R.P. 1993. Responses of H⁺ selective solvent polymeric membrane electrodes fabricated from modified PVC membranes. *Talanta*, 40, 957-967.
28. Langmaier J., Lindner E. 2005. Detrimental changes in the composition of hydrogen ion-selective electrode and optode membranes. *Anal. Chim. Acta*, 543, 156-176.
29. Kothur R.R., Hall J., Patel B.A., Leong C.L., Boutelle M.G., Cragg P.J. 2014. A low pH sensor from an esterified pillar[5]arene. *Chem. Commun.*, 50, 852-854.
30. Liu X.J., Peng B., Liu F., Qin Y. 2007. Potentiometric liquid membrane pH sensors based on calix[4]-aza-crowns. *Sensor Actuat B*, 125, 656-663.
31. Kuruoğlu D., Canel E., Memon S., Yılmaz M., Kılıç E. 2003. Hydrogen ion-selective poly (vinyl chloride) membrane electrode based on calix[4]arene. *Anal. Sci.*, 19, 217-221.
32. Demirel, A., Doğan, A., Canel, E., Memon, S., Yılmaz, M., Kılıç, E. 2004. Hydrogen ion-selective poly(vinyl chloride) membrane electrode based on a p-tert-butylcalix[4]arene-oxacrown-4. *Talanta*, 62, 123-129.
33. Kormalı Ertürün H. E., Demirel Özel A., Sayın S., Yılmaz M., Kılıç E. 2015. Development of a pH sensing membrane electrode based on a new calix[4]arene derivative. *Talanta*, 132, 669-675.
34. Ping J., Wang Y., Wu J., Ying Y., Ji F. 2012. A novel pH sensing membrane based on an ionic liquid-polymer composite. *Microchim. Acta*, 176, 229-234.
35. Ansari R., Arvand M., Heydari L. 2014. The behaviour of polyaniline-coated PVC membrane based on 7,16-didecyl-1, 4, 10, 13-tetraoxa-7, 16-diazacyclooctadecane for pH measurements in highly acidic media. *J. Chem. Sci.*, 126, 41-48.
36. Michalak, M., Kurel M.; Jedraszko J., Toczydlowska D., Wittstock G., Opallo M., Nogala W. 2015. Voltammetric pH Nanosensor. *Anal. Chem.*, 87 (23), 11641-11645.
37. Taşdemir, İ.H., Kılıç, E. 2014. Reduction Pathways of Zofenopril Based on Experimental and Computational Approach and its Voltammetric Determination. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9, 1758-1770.
38. Anon 2002. Meyve ve Sebze Ürünleri Titre Edilebilir Asitlik Tayini, TS 1125 ISO 750. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
39. Zolotov, Y. A. 1997. *Macrocyclic Compounds in Analytical Chemistry*. John Wiley and Sons Ltd., USA, 448s.
40. Choi Y.W., Minoura N., Moon S.H. 2005. Potentiometric Cr(VI)-Selective Electrode Based on Novel Ionophore-Immobilized PVC Membranes. *Talanta*, 66, 1254-1263.
41. Schaller U., Bakker E., Spichiger E., Pretsch E. 1994. Ionic additives for ion-selective electrodes based on electrically charged carriers. *Anal. Chem.*, 66, 391-398.
42. Eugster R., Gehrig P.M., Morf W.E., Spichiger U.E., Simon W. 1991. Selectivity-modifying influence of anionic sites in neutral carrier-based membrane electrodes. *Anal. Chem.*, 63, 2285-2289.