

T.C
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**MODİFİYE EDİLMİŞ YÜZEY BASKILI ELEKTROTLAR İLE GIDA KATKI
MADDELERİNİN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Müge YAYLA
DANIŞMAN: Dr. Öğr. Üyesi Hilal ÇELİK KAZICI

VAN-2019

T.C
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**MODİFİYE EDİLMİŞ YÜZEY BASKILI ELEKTROTLAR İLE GIDA KATKI
MADDELERİNİN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Müge YAYLA

Bu çalışma YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından FYL-2018-7608No'lu proje olarak desteklenmiştir.

VAN-2019

KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Dr. Öğr. Üyesi Hilal Çelik KAZICI danışmanlığında, Müge YAYLA tarafından sunulan "Modifiye Edilmiş Yüzeysel Elektrotlar İle Gıda Katkı Maddelerinin Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi" isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 02 / 08 /2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/ oy çeteliği ile başarılı bulunmuş ve Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan :Doç. Dr. Mehmet Sait İZGİ
Üye :Doç. Dr. Mehmet GÜLCAN
Üye :Dr. Öğr. Üyesi Hilal ÇELİK KAZICI

İmza: 
İmza: 
İmza: 

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun...08...08.../2019 tarih ve 2019/43-1.....sayılı kararı ile onaylanmıştır.



TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atf yapıldığını bildiririm.

İmza

Müge YAYLA

ÖZET

MODİFİYE EDİLMİŞ YÜZEY BASKILI ELEKTROTLAR İLE GIDA KATKI MADDELERİNİN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

YAYLA, Müge
Yüksek Lisans Tezi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Hilal ÇELİK KAZICI
Ağustos 2019, 63 Sayfa

Bu tez çalışmasında gıdalardaki benzoik asit,asetik asit, sitrik asit ve potasyum sorbat tayini için Pd tabanlı bir sensör geliştirilmiştir. Kimyasal indirgeme metodu ile karbon nano tüp (KNT) destekli PdRuCr nanoyapıları sentezlenmiştir. Bu yeni PdRuCr/KNT elektrokatalizörünün karakterizasyonu, X-ışını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskopu enerji dağılımlı X-ışını analizi (SEM-EDX) ile yapılmıştır. Elektrokatalizörlerin etkinlikleri dönüşümlü voltametri (CV) ve diferansiyel puls (DPV) yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir.

Geliştirilen sensörün her bir koruyucu madde için çalışma şartları optimize edilerek gerçek numunelerde tanınması amacı ile ölçümler alınmış ve başarı ile uygulanmıştır.

Anahtar kelimeler: Elektrokimya, Gıda koruyucu maddeleri, Sensör

ABSTRACT

INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF FOOD ADDITIVES USING MODIFIED SURFACE PRINTED ELECTRODES

YAYLA, Müge

M. Sc. Thesis, Chemistry Engineering Department

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Hilal ÇELİK KAZICI

August 2019, 63Pages

In this thesis, Pd based sensor has been developed for the determination of benzoic acid, acetic acid, citric acid and potassium sorbate in foods. Carbonnanotubes (CNT) supported PdRuCr nanostructures were synthesized by chemical reduction method. Powder X-ray diffraction (P-XRD) and scanning electron microscopy – energy dispersive X-ray photoelectron spectroscopy (SEM-EDX) techniques were performed for the characterization of this new PdRuCr/CNT electrocatalyst. Cyclic voltammetry (CV) and differential pulsed (DPV) methods, were used to determine the electrocatalytic activity.

Measurements were taken and applied successfully in order to identify the developed sensor in real samples by optimizing the working conditions for each preservative.

Keywords: Electrochemistry, Food additives, Sensor



ÖNSÖZ

Tez çalışmamın gerçekleştirilmesinde, değerli bilgilerini benimle paylaşan, kendisine ne zaman danışsam bana kıymetli zamanını ayırıp sabırla ve büyük bir ilgiyle bana faydalı olabilmek için elinden gelenden fazlasını sunan, her sorun yaşadığımda yanına çekinmeden gidebildiğim, güler yüzünü ve samimiyetini benden esirgemeyen ve gelecekteki mesleki hayatımda da bana verdiği değerli bilgilerden faydalanacağımı düşündüğüm kıymetli danışmanım Dr.Öğr.Üyesi Hilal ÇELİK KAZICI'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmam boyunca bana yardımcı olan, tüm zamanımı birlikte geçirdiğim kıymetli laboratuvar grubum 'Sensör Lab' ekibine teşekkür ederim.

Teşekkürlerin az kalacağı diğer üniversite hocalarımdan da 2 yıllık yüksek lisans eğitimim boyunca bana kazandırdıkları her şey için ve beni gelecekte söz sahibi yapacak bilgilerle donattıkları için hepsine teşekkürlerimi sunuyorum.

Ve son olarak çalışmamda desteğini ve güvenini benden esirgemeyen, beni bu günlere sevgi ve saygı kelimelerinin anlamlarını bilecek şekilde yetiştirerek getiren ve bu hayattaki en büyük şansım olan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Sıkıntılı, yorucu ve bir o kadar verimli geçen bu tez çalışmam sürecinde bana moral ve motivasyon kaynağı olan,her koşulda yanımda olup desteklerini esirgemeyen öncelikle kız kardeşlerim Özge YAYLA ve Gökçenur YAYLA'ya ve ardından yakın arkadaşlarım Büşra Bayram ve Gülistan Aras'a teşekkür ediyorum.

Desteklerinden ötürü Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (Proje No: FYL-2018-7608)'ne teşekkürlerimi sunuyorum.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xv
1. GİRİŞ.....	1
1.2. Nanoteknoloji.....	3
1.2.1. Nanoteknolojinin kullanım alanları	4
1.2.2. Nanoteknolojinin malzeme bilimine katkısı	4
1.2.3. Nanoyapılı malzemeler	4
1.2.4. Nanopartiküller	5
1.2.5. Nanopartiküllerin hazırlama yöntemleri	6
1.3. Gıdalarda Koruyucular	10
1.4. Elektrokimyasal Yöntemler	12
1.4.1. Dönüşümlü voltametri (CV)	13
1.4.2. Kronoamperometri (CA)	13
1.5. Yüzey Baskılama Teknolojisi Ve Yüzey Baskılı Elektrotlar	14
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	17
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	21
3.1. Kullanılan Kimyasallar	21
3.2. Kullanılan Cihazlar.....	21
3.2.1. Elektrokimyasal analiz cihazı.....	21
3.2.2. Elektrokimyasal hücre.....	22
3.2.3. Elektrot	22
3.2.4. pH metre	23
3.2.5. Mikropipet.....	23
3.2.6. Ultra saf su	23
3.2.7. Ultrasonik banyo	23

	Sayfa
3.3. Kullanılan Çözeltiler.....	23
3.3.1. Tampon çözeltiler.....	23
3.3.2. Koruyucu Madde Çözeltileri	24
3.4. PdRuCr/KNT Nanopartiküllerinin Sentezi.....	25
3.5. Modifiye Elektrot Hazırlama.....	26
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	27
4.1. Yüzey Karakterizasyonu.....	27
4.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon	33
4.2.1. Bir, iki ve üç metalli katalizörlerin karşılaştırılması	33
4.2.2. İki metalli katalizörde farklı metalik oran etkisi.....	34
4.2.3. Üç metalli katalizörlerde farklı metalik oran etkisi	37
4.2.4. Üç metalli katalizörlerde farklı tampon etkisi	40
4.3. Asit Derişiminin Elektro Katalitik Tepkimeye Etkisi.....	42
4.4. Tarama Hızının Asitlerin Oksidasyonu Üzerindeki Etkisi ve Modifiye PdRuCr/KNT Elektrotunun Dinamik Davranışının İncelenmesi	44
4.5. Analitik Karakterizasyon	46
4.6. Ticari Numune Analizleri	52
5. SONUÇ	57
KAYNAKLAR.....	59
ÖZ GEÇMİŞ.....	63

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Hazırlanan katalizörler ve oranları.....	25
Çizelge 4.1. %1 Cr yüklenen üç metalli katalizöre ait EDX analizi.....	33



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Sol-jel yöntemi	8
Şekil 1.2. Kimyasal indirgeme yöntemi	10
Şekil 1.3. a. Yüzey baskılama cihazı, b. Yüzey baskılı elektrot yapımı basamaklarının şematik gösterimi, c. Üretilen yüzey baskılı elektrotun şekli	15
Şekil 1.4. Çeşitli markalardaki ticari yüzey baskılı karbon elektrotlar	16
Şekil 3.1. Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan hücre	22
Şekil 4.1. Bir, iki ve üç metalli katalizörlerin XRD desenleri	27
Şekil 4.2. Cr miktarı farklı üç metalli katalizörün XRD desenleri	28
Şekil 4.3. Pd/KNT metaline ait SEM görüntüsü	29
Şekil 4.4. Ru/KNT metaline ait SEM görüntüsü	29
Şekil 4.5. Cr/KNT metaline ait SEM görüntüsü	30
Şekil 4.6. PdRu/KNT metaline ait SEM görüntüsü	30
Şekil 4.7. PdRuCr/KNT metaline ait SEM görüntüsü	31
Şekil 4.8. %1 Cr yüklenen üç metalli katalizöre ait EDS harita analizi	32
Şekil 4.9. Pd/KNT, PdRu/KNT, PdRuCr/KNT katalizörlerinin 0.1 M pH 8.0 fosfat tampon çözeltisinde 5 mM benzoik asit varlığında 50 mV s ⁻¹ tarama hızında elde edilen voltamogramlar	34
Şekil 4.10. Farklı metal oranlardaki katalizörlerin karşılaştırılması (0.1 M pH 8.0 fosfat tampon çözeltisinde 5 mM benzoik asit varlığında 50 mV s ⁻¹ tarama hızında elde edilen voltamogramlar)	35
Şekil 4.11. Farklı metal oranlardaki katalizörlerin karşılaştırılması (0.1 M pH 8.0 fosfat tampon çözeltisinde 7 mM asetik asit varlığında 50 mV s ⁻¹ tarama hızında elde edilen voltamogramlar)	36
Şekil 4.12. Farklı metal oranlardaki katalizörlerin karşılaştırılması (0.1 M pH 8.0 fosfat tampon çözeltisinde 5 mM sitrik asit varlığında 50 mV s ⁻¹ tarama hızında elde edilen voltamogramlar)	36

Şekil	Sayfa
Şekil 4.13. Farklı metal oranlardaki katalizörlerin karşılaştırılması (0.1 M pH 8.0 fosfat tampon çözeltisinde 5 mM benzoik asit varlığında 50 mV s ⁻¹ tarama hızında elde edilen voltamogramlar).....	37
Şekil 4.14. Farklı metal oranlardaki katalizörlerin karşılaştırılması (0.1 M pH 8.0 fosfat tampon çözeltisinde 7 mM asetik asit varlığında 50 mV s ⁻¹ tarama hızında elde edilen voltamogramlar).....	38
Şekil 4.15. Farklı metal oranlardaki katalizörlerin karşılaştırılması (0.1 M pH 8.0 fosfat tampon çözeltisinde 5 mM sitrik asit varlığında 50 mV s ⁻¹ tarama hızında elde edilen voltamogramlar).....	38
Şekil 4.16. Farklı metal oranlardaki katalizörlerin karşılaştırılması (0.1 M pH 8.0 fosfat tampon çözeltisinde 1 mM potasyum sorbat varlığında 50 mV s ⁻¹ tarama hızında elde edilen voltamogramlar).....	39
Şekil 4.17. % 1 PdRuCr/KNT katalizörünün 5 mM benzoik asit için tampon etkisi.....	40
Şekil 4.18. % 5 PdRuCr/KNT katalizörünün 7 mM asetik asit için tampon etkisi.....	40
Şekil 4.19. % 7 PdRuCr/KNT katalizörünün 5 mM sitrik asit için tampon etkisi	41
Şekil 4.20. % 10 PdRuCr/KNT katalizörünün 1 mM potasyum sorbat için tampon etkisi	41
Şekil 4.21. %1 PdRuCr/KNT katalizörünün benzoik asitin 0 - 10 mM derişim aralığındaki 0.1 M H ₂ SO ₄ içerisinde ve 50 mVs ⁻¹ 'de alınan dönüşümlü voltamogram.....	42
Şekil 4.22. %5 PdRuCr/KNT katalizörünün asetik asitin 0 - 10 mM derişim aralığındaki 0.1 M H ₂ SO ₄ içerisinde ve 50 mVs ⁻¹ 'de alınan dönüşümlü voltamogram.....	42
Şekil 4.23. %7 PdRuCr/KNT katalizörünün sitrik asitin 0 - 10 mM derişim aralığındaki 0.1 M H ₂ SO ₄ içerisinde ve 50 mVs ⁻¹ 'de alınan dönüşümlü voltamogram.....	43
Şekil 4.24. %10 PdRuCr/KNT katalizörünün potasyum sorbatın 0 - 10 mM derişim aralığındaki 0.1 M H ₂ SO ₄ içerisinde ve 50 mVs ⁻¹ 'de alınan dönüşümlü voltamogram.....	43
Şekil 4.25. Tarama hızının PdRuCr/KNT'deki benzoik asitin oksidasyonu üzerindeki etkisi (10-20-30-40-50-60-70-80-90-100 mVs ⁻¹).....	44
Şekil 4.26. Tarama hızının PdRuCr/KNT'deki asetik asitin oksidasyonu üzerindeki etkisi (10-20-30-40-50-60-70-80-90-100 mVs ⁻¹).....	45

Şekil	Sayfa
Şekil 4.27. Tarama hızının PdRuCr/KNT'deki sitrik asitin oksidasyonu üzerindeki etkisi (10-20-30-40-50-60-70-80-90-100 mVs ⁻¹).....	45
Şekil 4.28. Tarama hızının PdRuCr/KNT'deki potasyum sorbat oksidasyonu üzerindeki etkisi (10-20-30-40-50-60-70-80-90-100 mVs ⁻¹).....	46
Şekil 4.29. (22,5 µM ile 200 µM) arasında değişen <i>benzoik asit</i> konsantrasyonlarda 0.1 M H ₂ SO ₄ tamponu çözeltisi içinde diferansiyel puls voltametri (DPV).....	48
Şekil 4.30. (22,5 µM ile 100 µM) arasında değişen <i>asetik asit</i> konsantrasyonlarda 0.1 M H ₂ SO ₄ tamponu çözeltisi içinde diferansiyel puls voltametri (DPV).....	48
Şekil 4.31. (12,5 µM ile 200 µM) arasında değişen <i>sitrik asit</i> konsantrasyonlarda 0.1 M H ₂ SO ₄ tamponu çözeltisi içinde diferansiyel puls voltametri (DPV).....	49
Şekil 4.32. (12,5 µM ile 200 µM) arasında değişen <i>potasyum sorbat</i> konsantrasyonlarda 0.1 M H ₂ SO ₄ tamponu çözeltisi içinde diferansiyel puls voltametri (DPV).....	49
Şekil 4.33. Benzoik asit kalibrasyon grafiği	50
Şekil 4.34. Asetik asit kalibrasyon grafiği	50
Şekil 4.35. Sitrik asit kalibrasyon grafiği	51
Şekil 4.36. Potasyum Sorbat kalibrasyon grafiği	51
Şekil 4.37. 0.1 M PO ₄ tamponu içerisinde GCE kullanılarak % 1 PdRuCr/KNT katalizörünün benzoik asit varlığının gerçek numunede elektrokimyasal ölçümü	52
Şekil 4.38. 0.1 M PO ₄ tamponu içerisinde GCE kullanılarak % 5 PdRuCr/KNT katalizörünün asetik asit varlığının gerçek numunede elektrokimyasal ölçümü	53
Şekil 4.39. 0.1 M PO ₄ tamponu içerisinde GCE kullanılarak % 7 PdRuCr/KNT katalizörünün sitrik asit varlığının gerçek numunede elektrokimyasal ölçümü	53
Şekil 4.40. 0.1 M PO ₄ tamponu içerisinde GCE kullanılarak % 10 PdRuCr/KNT katalizörünün potasyum sorbat varlığının gerçek numunede elektrokimyasal ölçümü	54



SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklama

A	Amper
μA	Mikroamper
mA	Miliamper
Mg	Miligram
ml	Mililitre
M	Molarite
mM	Milimolar
μM	Mikromolar
mV	Milivolt

Kısaltmalar

Açıklama

CV	Dönüşümlü Voltametri
CA	Kronoamperometri
DPV	Diferansiyel puls voltametri
SEM-EDX	Taramalı elektron mikroskobu Enerji dağılımlı X-Işını Analizi
ICP-MS	Endüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometrisi
XRD	X Işını Kırınımı
XPS	X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
KNT	Karbon nanotüp
SPCE	Yüzey Baskılı Karbon Elektrot

Kısaltmalar**LOD****E220****E249****E250****NP****HPLC-UV****BA****AA****PS****SA****GC-MS****DLLME****HA-LLME****PDA****GCE****Açıklama**

Limit of detection (Belirtme sınırı)

Sülfür Dioksit

Nitrit

Nitrat

Nanopartikül

Yüksek Performanslı Sıvı

Kromatografisi - Ultraviyole

Benzoik Asit

Asetik Asit

Potasyum Sorbat

Sitrik Asit

Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi

Dağıtıcı Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyonu

Isıtma Destekli Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon

Fotodiyot Dizisi Dedektörü

Camsı Karbon Elektrot – Glass Carbon

Electrode

1. GİRİŞ

Gıda analizi, bu gıda ticaretinin bir anda büyük alanlara yayılması ve nüfusun hızlı bir şekilde artışından ötürü fazlasıyla öneme sahiptir. Ayrıca bu ticaret ilgi duyulan konularından biri olmuştur. Gıda kalite kontrolünün gerçekleştirilmesi, tüketicinin korunması ve aynı zamanda gıda endüstrisi için gereklidir. Gıda analizlerinin yapılmasında elektrokimyasal sensörlerin uygulanmasında umut vericidir (Mehrvar ve Abdi, 2004; Gau ve ark., 2005). Gıda koruyucular gıda endüstrisinde, eczacılık ürünlerinde ve kozmetik ürünlerde olduğu gibi geniş bir alanda kullanılmaktadır. Ayrıca gıda koruyucular asit içeren yerlerde çeşitli maya, bakteri ve mantar oluşmasını engellemede, bozulmadan muhafaza edilmesinin sağlanmasında kullanılmaktadır (Oui ve ark., 2009).

Koruyucu maddeler birden fazla kullanışlı fonksiyona sahip olduğundan gıda malzemelerinde kullanılmaktadır. İnsanların büyük bir kısmı yiyeceklerini çiftliklerde yetiştiremediğinden, gıda ihtiyaçlarını buldukları yerlere yakın yerlerden sağlamaktadırlar. Bu yüzden yiyecekler yetiştirildikleri yerlerden dağıtılacakları noktalara bozulmadan gönderilmelidirler. Bu da koruyucu maddeler sayesinde gerçekleştirilmektedir.

Koruyucu maddeler yiyeceklerin içine lezzetini arttırmak ve sağlığa yararlı halini koruması için ilave edilmektedir. Gıda maddelerinin bozulma oranlarını minimize ederek daha uzun zaman muhafaza edilmesini sağlamaktadırlar. Koruyucu maddeler bozulmaya sebep etkenlerin etkinliğini minimuma indirir. Bunun yanı sıra değişik gıdaların içindeki bazı yağlar yiyeceklerin bayatlamasını ve bozulmasını önlemektedir. Buna ek olarak bazı meyvelerin kesildikten sonra hava ile temasetmeleri sonucunda kararması koruyucu maddeler tarafından engellenmektedir. Kuru meyvelerde bulunan küf gibi bozulma etkenlerini engellemek amacıyla bu meyveler genellikle sülfür dioksit (E220) ile işleme sokulmaktadır. Nitrit (E249) ve nitrat (E250) ise kürlenmiş etleri muhafaza etmek için kullanılan koruyuculardandır. Şeker, tuz, sirke ise gıdaların daha uzun süre muhafazası için tercih edilen geleneksel yöntemlerdendir.

Satın aldığımız gıda maddeleri üzerlerinde buldukları etikette hangi koruyucu maddeleri içerdiklerini belirtmektedir. Gıdalarda koruyucu olarak kullanılan

maddelerin hangi gıdaya ne kadar eklenmesi gerektiği mevzuat ile kontrol edilmektedir. Bu nedenle koruyucuların belirlenmesinde elverişli ve daha uygun fiyatlı olan yöntemlerin oluşturulması, gıda güvenirliliği açısından fazlasıyla önemlidir (Goerlitz ve ark., 1988; Barker ve ark., 1988).

Sensörlerin geleneksel analitik tekniklere göre, yerinde ve gerçek zamanlı izleme olasılığı, yoğun numune hazırlama gerektirmeden daha ucuz, hızlı ve taşınabilir tayin gibi birçok avantajları vardır (Dorst, 2010). Minyatürleştirmeye uygun, basit yapılı, üretimi ve kullanımı kolay, tek kullanımlık, kimyasal seçiciliğinin olması gibi özellikleri nedeniyle sensörlerin kullanımı tercih edilmektedir (Telefoncu, 2012). Elektrokimyasal sensörler en yaygın olarak kullanılan sensörlerdir. Diğer tip sensörlerin kullanımında görülen dezavantajların üstesinden gelmesi, hızlı, pratik ve ekonomik olması gibi avantajları nedeniyle daha çok tercih edilmektedir (Chaubey ve Malhotra, 2002). Bu sensör çalışmaları yüzey baskılı elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yüzey baskılama teknolojisi, çeşitli inert substratlar üzerine farklı iletken veya yalıtkan mürekkep katmanlarının ardışık olarak yerleştirilmesini temel alır ve kalın film elektrotların seri üretimi için yaygın olarak kullanılır. Bu elektrotlar karmaşık numune ön işlemleri olmaksızın kullanılabilen, biyolojik ve kimyasal sensörlerin yapımında sıklıkla kullanılmaktadır (Wang, 1998, Fanjul-Bolado, 2007; Guix, 2010).

Bu tez çalışması kapsamında Pd, Ru ve Cr çok metalli nanopartiküller KNT destekli olarak sodyum bor hidrür yöntemiyle sentezlenmiştir. Bu nanopartiküllerin elektro-katalitik özellikleri incelenmiştir. Elde edilen nanomateryalin CV tekniği ile yüzey morfolojisi incelenmiştir. Bu tez çalışması ile gıdalarda koruyucu madde tayini yapabilmek için bir sensör geliştirilmeye çalışılmıştır. Elde edilen materyallerin karakterizasyonları SEM-EDX ve XRD teknikleri ile yapılmıştır. Elektrotların yüzeyleri CV tekniği ile modifiye edilmiştir. Modifiye edilmiş elektrotun elektrokimyasal davranışı CV ve DPV metotları ile incelenmiştir. Elektrokimyasal ölçümler sonunda elektrokatalizörde sırasıyla benzoik asit, sitrik asit, asetik asit ve potasyum sorbat koruyucularının varlığı test edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda en duyarlı, en güvenilir, tekrarlanabilirliği yüksek ve ekonomik olan bir sensör elde edilmiştir.

1.2.Nanoteknoloji

Farklı şekillerde ifade edilebilen nanoteknolojinin ilk tanımı, atom ve molekül boyutunda kimalzemelerin ticari olarak kullanılabilir hale getirilmesi için bir düzende oluşturulmasıdır. Nanoteknolojinin tanımını nanobilimden yola çıkarak yapmak mümkündür. Nanobilim nano ölçeklerde yapılan bilimsel çalışmalara söylenmektedir. Bu teknoloji nanobilimin uygulamaya dönmüş halidir (Bozkaya, 2006b; Özbay, 2006).

Nanoteknoloji, hayatımızı birden fazla alanda etkileyebilenhatta iz bırakabilecek bir ilerlemedir. Aynı zamanda bahsedilen teknoloji çağımızın yeni sanayi devrimi olarak belirtilmektedir. Nano kelimesi, “bir fiziksel büyüklüğün milyarda biri” olarak tanımlanmaktadır. Nanoteknoloji ise, maddenin 1 ile 100 nanometre boyutlarındaki davranışlarını anlama ve kontrol edebilme bilimidir. Böyle bir kontrol birçok alanda köklü değişikliklere sebep olmaktadır (Allhoff F., 2009)

Nanoteknolojinin sağlayacağı imkânlar her atomu tam istenilen yere yerleştirme imkânı, fizik ve kimya kurallarının mümkün kıldığı hemen hemen her şeyi atom seviyesinde üretebilme imkânı ve üretim maliyetlerinin hammadde maliyetlerini geçmediği ekonomik üretim imkânı olarak kısaca ifade edilebilir (Hasenoğlu, 2009).

Nanoteknoloji nanometre ölçeğine sahip yapı analizlerini gerçekleştirmeyi, boyut olarak nanometre boyutuna sahip yapıların fiziksel özelliklerinin anlaşılmasını, nanometre ölçeğindeki yapıları imal etmeyi, nano hassasiyete sahip cihazların geliştirilmesini, elverişli yöntemler keşfedilerek nanoskopik ve makroskopik dünya arasındaki bağın kurulmasını sağlamayı amaçlamaktadır. Daha dayanıklı, daha hafif, daha hızlı yapılar, daha az malzeme ve enerji kullanımı da nanoteknolojinin amaçları arasında belirtilebilir (Bozkaya, 2006).

Nanoteknoloji moleküler düzeyde fonksiyonel sistemler mühendisliği olarak adlandırılmaktadır. Nanopartikülleri büyük materyallerden ayıran özellik sadece boyutlarının özel önemi değil, bu yapıların fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri açısından büyük materyallerden farklı bir yapı ortaya koymasıdır.

1.2.1. Nanoteknolojinin kullanım alanları

Nanoteknolojide malzeme boyutu olarak genellikle nanometre kullanılmaktadır. Çünkü nanometre ölçeğine sahip malzemeler üstün fiziksel özelliklere sahip olup çok fazla alanda (gıda, savunma sanayi, tekstil vb) kullanılmaktadır. Bu da teknolojik olarak çok daha yeni ürünlerin elde edilmesine ve bu ürünlerden iyi gelirler sağlanmasına sebep olmaktadır. Bu teknoloji çok fazla alanda ürün vererek kullanımını arttırmış ve ilgi odağı olmayı sağlamıştır (Başaran, 2002, Özdoğan ve ark., 2006).

Nanoteknolojininkullanım ve uygulama alanları 3 ana başlık altında toplanabilir (Doğan, 2001);

- ✓ Endüstriyel alanda gerçekleştirilen yenilikler
- ✓ Tıp ve sağlık alanında yapılan çalışmalar
- ✓ Bilimsel araştırmalar

1.2.2.Nanoteknolojinin malzeme bilimine katkısı

Nanoteknoloji birçok kullanım alanına sahipken özellikle malzeme bilimine önemli katkılar sağlamıştır.Yeni malzemelerin üretilmesi, dayanıklı malzemelerin ortaya çıkması nanoteknoloji sayesinde gerçekleşmiştir. Gücü daha fazla olan, hafif, kimyasal işlemlere ve sıcaklığa dayanıklı malzemelerin üretimi sağlanmıştır.Nanoteknolojinin malzeme bilimine etkilerini tekstil ve savunma sanayisinin gelişimi için sağladığı kaynakları, sağlık ve ulaştırma alanlarında gerçekleştirilen teknik gelişmeleri, farklı maddelerin, dayanım ve enerji alanlarında kullanılmasını ve enerji kaynaklarının doğru tüketilmesini göz önüne alarak anlayabiliriz.

1.2.3.Nanoyapılı malzemeler

Nanomateriyallerin farklı fonksiyonları sergilemesinde temel iki faktör rol oynamaktadır. Bu faktörlerden ilki yüzey etkisi, ikincisi ise kuantum etkisidir. Bu faktörler, nanoyapılı malzemelerin kimyasal etkinliğini, optik, manyetik ve elektrik özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir(Buzea ve ark., 2007).

Boyut ve şekillerine göre nano malzemeler;

- ✓ Nanopartiküller
- ✓ Nano tüpler
- ✓ Fullerenler
- ✓ Nano kapsüller
- ✓ Nano teller ve
- ✓ Nano lifler olarak sınıflandırılabilir.

1.2.4.Nanopartiküller

Nanoteknoloji alanındaki uygulamaların artmasıyla nanomateryaller, çoğu tüketim ürünüde kullanılmaktadır (Hanks N.A., 2015). Bu nanomateryaller sahip oldukları yüksek yüzey/hacim oranı ile önemli özellikler taşımaktadırlar. Böylece katalizörler, ilaç sanayi, optik materyaller, sensörler gibi birçok alanda uygulamaya sahip olmaktadır (Haverkamp R.G. A.T. Marshall, 2009). Bu materyallerin kullanım alanları farklılık göstermektedir. Bu farklılık ise nanopartiküllerin (NP) boyutlarından ve bileşimlerinden kaynaklanmaktadır (Agterveld D.V., 2007; Haverkamp ve ark., 2009).

Boyutları 1-100 nm arasında değişen nanopartiküller mevcuttur (Ma X. ve ark., 2010). Bu boyutlara sahip olmaları nanopartiküllere önemli fizikokimyasal ve morfolojik özellikler kazandırmaktadır. Nanopartiküller bu önemli özellikleri sebebiyle bunun dışındaki ticari malzemelerden daha önemli bir hal almaktadır (Capaldi Arruda ve ark., 2015).

Metal nanopartiküller ile çeşitli morfolojide nanopartiküller elde edilebilmektedir. Bu morfolojiler çekirdek-kabuk, katkılı, sandviç, boşluklu, küresel, çubuk ve çok yüzlü olarak sınıflandırılabilir (Liveri, 2006). Metal nano taneciklerin özellikleri yığın (bulk) yapının özelliklerine benzememekle birlikte sahip oldukları özellikleri sayesinde yüksek etkinlikli katalizörlerin elde edilmesinde, sensörlerde, hidrojen üretiminde, optik sistemlerde ve daha birçok kullanım alanında faaliyet göstermektedirler (Bar ve ark., 2009a).

1.2.5.Nanopartiküllerin hazırlama yöntemleri

1.2.5.1.Çöktürme yöntemi

Tüm çökeltilerde, süreçteki bir çözeltinin diğerine eklenme sırası ve oranı, karıştırma prosedürü, işlem sırasında pH ve pH değişimi ve olgunlaşma süreci dikkatlice kontrol edilmelidir.

Çöktürme, çekirdeklenme ve büyüme olmak üzere iki ayrı işlemi içerir. Çekirdeklenme (nükleasyon), sistemin dengeden uzak olmasını gerektirirken, yeni fazın büyümesi, denge durumuna kademeli olarak yaklaşan koşullarda gerçekleşir.

Metal öncü madde ile bir bazın tepkimesi sonucu destek parçacıklarının üzerinde metal hidroksit veya karbonatın çöktürülmesine dayanan bu metotta en önemli sorun,metal hidroksitin desteğin gözeneklerine çökmesidir. Bu durumda, yüzey üzerindeki büyümeye ve çekirdeklenmeye (nükleasyon), destek üzerinde düzgün bir dağılıma sahip olurken, çözelti içerisinde bulunan yığınların hızlı çekirdeklenmesi ve büyümesi, büyük kristal yapılara ve homojen olmayan bir dağılıma sebep olacaktır.Böylece büyük tanecikler gözeneklerin içine giremeyecek sadece dış yüzey üzerinde birikeceklerdir.Bu dezavantajları kaldırabilmek için, ideal bir karıştırmada alkali bir çözelti kullanılması ve damla damla eklenmesi gerekir ki böylece bölgesel kümelenmeler de engellenmiş olacaktır.

Bu metotta sıklıkla kullanılan çözücüleri, metanol, etanol, izopropil alkol, dietil eter, aseton vb. çöktürme kimyasalları ise sodyum, potasyum veya amonyum hidroksit, klorür, bromür, iyodürleri ve indirgeme kimyasallarını formaldehit, formik asit ve hidrazin vb. olarak genelleyebiliriz.Çöktürme aşamasını takiben, katalizör filtrelendir, yıkanır ve kurutulur.

1.2.5.2 Emdirme yöntemi

Bu yöntemde, katı öncü maddeler çözelti haline getirilir ve bir destek malzemesi ile karıştırılır. Elde edilen mürekkebin çözücüsü buharlaştırılır ve ardından kurutma işlemi uygulanır. Katı öncü maddenin gözenekli destek malzemesi içerisinde

biriktirilmesi yöntemin üstünlüğü olarak sayılabilir. Emdirme yönteminde yüzeyin anyonik ve katyonik olması önem teşkil eder. İlgili yöntemde yıkama işlemi yerine kurutma ve kalsinasyon işlemleri uygulanır. Esas olarak yöntem üç adımdan oluşur:

Desteğin emdirme çözeltisiyle belirli bir süre temas ettirilmesi;

Fazla solüsyon kullanarak gerçekleştirilir. Destek bir elek üzerine yerleştirilir ve toplam emdirme işlemi için gerekli süre boyunca fazla miktarda çözelti içine batırılır. Sonra katı madde boşaltılır ve kurutulur. Bu işlem sürekli yapılabilir. Böyle bir işlemde, kesikli solüsyonun bileşimi değişecek ve kalıntının oluşumu, çözeltiyi tamamen kullanmayı zorlaştıran bir çamur oluşturabilir.

Emdirilen sıvıyı çıkarmak için desteğin kurutulması;

Çözeltinin tekrar uygulanması ile gerçekleştirilir. Kuru emdirme veya ilk ıslaklığa emdirme denilen bu teknikte daha kesin bir kontrol gerçekleştirilir. Destek, bilinen toplam gözenek hacmine göre uygun konsantrasyonda bir solüsyon ile temas ettirilir. Bu işlem sürekli olarak yapılabilir. Katalizör, dönen silindir veya tambura hareket ettirilir ve gerekirse püskürtücülerle bir tuz çözeltisi ile serpilir. Dezavantaj, öncüllerin daha zayıf dağılımıdır (Şişman ve ark., 2007).

Kalsinasyon, indirgeme veya uygun işlemler ile katalizörü aktive etmek.

1.2.5.3. Elektrokimyasal yöntem

Elektrokimyasal sentez, inorganik yapıların katı bir destek üzerine birikimler oluşturması ile hazırlanan bir metottur. Son zamanlarda, özellikle periyodik cetvelin III-V ve II-VI gruplarında yer alan elementler ile yarıiletkenlerin üretiminde kullanılmaktadır (Şişman ve ark., 2007). En uygun elektro-katalizör için soy metaller veya alaşımları olarak iki farklı formun seçilmesi gerekmektedir. Bunların her ikisi de aktif tabakaya uygulanabilir. Seçilen her iki form, elementel metal parçacıkların oksidasyona uğrayarak sulu faza geçen iyonların katotta indirgenmesini içermektedir. Proseste bulunan düzenleyiciler, metal parçacıkların katot yüzeyinde birikmesini engeller.

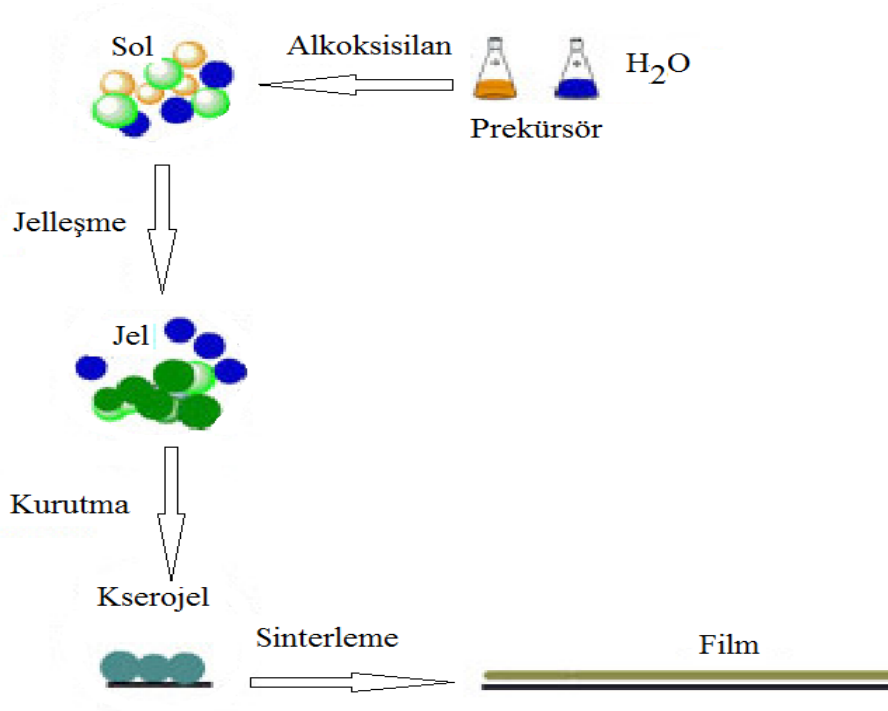
Uzun süredir yapılan araştırmalar da platin ve platin içeren katalizörlerin etkinlik ve kararlılık açısından çok etkili oldukları ortaya konmuştur. Ayrıca artık platinin nasıl daha etkin olarak kullanılabileceğini araştırmak için oldukça çaba harcanmaktadır. Genellikle, bir katı destek üzerinde dağılımı sağlanan aktif fazın verdiği maksimum

birkaç aktif yöre elde edilir. Bu destekler aktif fazın (genellikle platin) kendi yüzeylerine çok iyi bir dağılımına izin verirler.

Elektro-katalizörler katalizör tabakasındaki direnç kayıplarını en aza indirmek için iyi bir elektriksel iletkenliğe, ucuz üretilebilme ve tekrarlanabilirlik, ayrıca büyük miktarlarda üretebilir özelliğe sahip olmak zorundadır.

1.2.5.4.Sol-jel yöntemi

Sol jel yöntemi teknolojik öneme sahip olan ve sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Kullanılan terimlerden sol sıvı içerisinde koloidal katı taneciklerinin kararlı bir süspansiyonudur. Bu tanecikler 500 nm ve çok daha küçük boyuta sahip taneciklerden oluşmaktadır. Jelse bu koloidal taneciklerin çöktürülmesi ile sağlanan katı ve sıvı arasında bir faza sahip çökeleklerdir (Lev ve ark., 2010). Proseste jelleşme belirli oranda su ve asidin inorganik bileşiklerle muamele edilmesiyle gerçekleşmektedir. İlgili sentez yöntemi birçok aşamadan oluşmaktadır. Çözelti oluşturma ilk adımdır ve nihai ürüne kadar sol-gel üretiminin basamakları şekilde görüldüğü gibi hidroliz, polimerizasyon, sinterleme ve jel eldesidir (Frenzer ve ark., 2006).



Şekil 1.1. Sol-jel yöntemi

1.2.5.5 Biriktirme yöntemi

Biriktirme yöntemi gerek amorf gerekse kristal yapıları üretmek için yaygın olarak kullanılmaktadır (Mitzi, 2004).

Yöntem, katı yüzeyde çökelti oluşturan sıvı faz tepkimelerini içerir. Kimyasal tepkime sonucu nanometre mertebesinde çekirdek yığınları kristal oluşumuna sebep olur ve bu mekanizma homojen ve heterojen olarak iki şekilde meydana gelir. Çözeltideki iyon ve moleküller çarpışarak homojen çekirdekleşme oluştururken, heterojen çekirdekleşme ise çözeltideki katı yüzeylerde meydana gelir ayrıca, heterojen çekirdekleşme prosesinde, yüzeyin adsorpladığı iyon veya moleküllere çözeltideki iyon veya moleküllerin difüzyon yolu ile taşınması kristal olarak büyüyen parçacık oluşumunu sağlamaktadır.

1.2.5.6. Poliyol metodu

Poliyol prosesi, metal türlerinin bir polihidroksi alkol çözeltisinde çözülmesi temeline dayanır. Prosesin devamında, çözeltinin reflüks altında kademeli olarak ısıtılması ve böylece metal türlerinin sıfır değerliğe indirgenmesi aşamaları yer alır. İndirgenme süreci, çözelti renginin zamanla dönmesi ile de anlaşılabilir. İndirgenme sürecinin tamamlanması ile elde edilen karışım süzülerek, etanol su karışımı ile yıkanır ve vakum yada hava altında 24 saat kurutulur. İlgili proseste, destek maddesi çözeltiye doğrudan ilave edilebileceği gibi hazırlanan çözelti sonradan destek maddesi üzerine de eklenebilmektedir. Poliyol prosesinde gerçekleşen süreçlerin tepkime mekanizması genel hatları ile sıralanabilir;

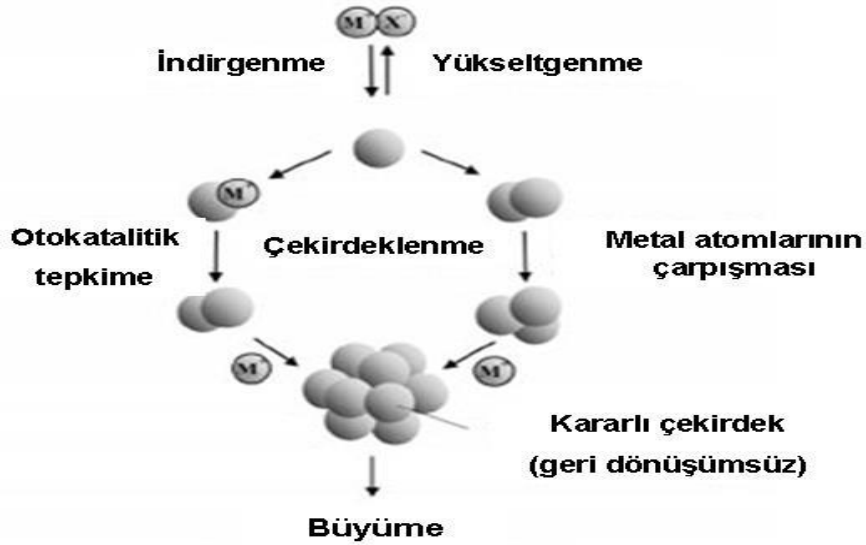
- ✓ İnorganik olan katı bileşenin çözelti haline getirilmesi
- ✓ Çözelti içinde indirgenme işlemi
- ✓ Homojen çekirdeklenmenin sağlanması
- ✓ Metalik fazın büyümesi kademelerini içermektedir.

Başlangıç olarak hidroksit, oksit ya da bir tuz kullanılabilir. Metalin indirgenmesi işlemi için yaygın olarak kullanılan poliyoller etilen glikol, dietilen glikol ya da ikisinin karışımı olabilmektedir. Metal parçacıkları çekirdeklenme ve büyüme aşamalarında oluşur (Lim ve ark., 2016).

Bu yöntem ile hazırlanan katalizörler genellikle termodinamik açıdan kararlıdır ve yöntemde tepkimenin ilerleyiş mekanizması bilindiğinden parçacıkların büyüklük ve şekil özelliklerinin kontrolü kolaylaşır. Kalsinasyon işlemleri düşük sıcaklıklarda yapılabildiği için yığın oluşumu veya kümeleşme gözlenmez (Poul ve ark., 2001).

1.2.5.7. Kimyasal indirgeme yöntemi

Kimyasal indirgeme yöntemi, metal iyonlarının kuvvetli bir indirgeyici olan H_2 , $NaBH_4$, $N_2H_4.H_2O$ ile reaktif madde eşliğinde metalik partiküllere indirgenmesine dayanan, indirgenmenin sulu ve organik çözücü ortamlarında yapılabildiği bir yöntemdir. Su içeren çözücülerde çalışıldığında elde edilen partiküllerin yapıları ile organik çözücülerde oluşan partiküllerin yapıları farklıdır. Hazırlanan partikülün istenen boyut ve yapısının elde edilebilmesi için ilgili metodu etkileyen tüm parametrelere dikkat edilmesi gerekmektedir (Tütünoğlu, 2007).



Şekil 1.2 Kimyasal indirgeme yöntemi.

1.3. Gıdalarda Koruyucular

Gıda bozulması gıda maddelerinin işlem görmüş ya da görmemiş olsun ortama ve gıdanın çeşidine göre belli bir zaman diliminde kullanılamayacak hale gelmesidir. Gıdalar; çeşitli faktörlerin etkisiyle bozulabilmektedir. Bu faktörlere

mikroorganizmalar, enzimler, böcekler, parazitler ve benzer canlılar örnek olarak verilebilmektedir (Saldamlı, 1998).

Bu olumsuz faktörlerden kurtulmak maddelerin arınmasını sağlamak için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Böylece gıdalar bozulmaya karşı korunmakta ve raf ömürleri uzamaktadır (Öner M.,1992; Çalkı Ş. ve ark., 2003).Farklı uygulamalar ile bozulmalara neden olan faktörler öldürülerek etkisiz hale getirilmektedir. Bunun dışında öldürmek haricinde çoğalmaları da engellenebilmektedir (Ünlütürk A. ve ark.,1998). Gıdaların bu şekilde korunumu çeşitli koruyucu maddeler ile gerçekleştirilmektedir. Böylece en iyi muhafazanın sağlandığı gıda maddesine koruyucu madde eklenmesi gerçekleştirilmiştir (Fraizer, ve Westhoff., 1988).

Gıda katkı maddeleri resmi olarak şöyle tanımlanmıştır; "Tek başına gıda olarak tüketilmeyen veya gıda ham veya yardımcı maddesi olarak kullanılmayan, tek başına besleyici değeri olan veya olmayan, seçilen teknoloji gereği kullanılan işlem veya imalat sırasında kalıntı veya türevleri mamul maddede bulunabilen, gıdanın üretilmesi, tasnifi, işlenmesi, hazırlanması, ambalajlanması, taşınması ve depolanması sırasında gıda maddesinin tat, koku, görünüş, yapı ve diğer niteliklerini korumak, düzeltmek veya istenmeyen değişikliklere engel olmak ve düzeltmek amacıyla kullanılmasına izin verilen maddelerdir." (Fraizer ve Westhoff, 1988; Giray ve Soysal, 2007).

Gıda maddelerinin bozulmasını engellemek ve ömrünü uzatmak için koruyucu maddeler kullanılmaktadır. Bu koruyucu maddeler sayesinde gıdaların görünüşü, lezzeti ya da depolama özellikleri değişmez aksine iyileştirilir. Bahsedilen koruyucu maddeler gıdalara eklenirken de çok küçük miktarlarda ve tebliğ kurallarına uyacak şekilde eklenmektedir. Her gıda maddesine de aynı koruyucu madde eklenmemektedir. Bu yüzden koruyucular da kendi aralarında sınıflandırılmaktadırlar. Sınıflandırma şekli de; antioksidanlar, stabilizatörler, renklendiriciler, asitlendiriciler ve buna benzer özellikler içererek şekilde yapılmaktadır (Ünlütürk ve ark., 1998).

Koruyucu maddeler gıdalarda kullanılırken belirli ekleme miktarları referans alınmaktadır. Bu referans değerleri hayvan deneklerinde %1' ve altında kullanıldığında olumsuz etki göstermediği yönünde sonuçlanmıştır (Ünlütürk ve ark.,1998). Bunun yanı sıra koruyucu maddelerin eklendiği miktarda tedavi edici terapötik etkisinin bulunmaması gerekmektedir. Bu sebepten ötürü birçok antibiyotik koruyucu madde olarak kullanılmamaktadır (Cemeroğlu ve Acar, 1988).

1.4. Elektrokimyasal Yöntemler

Voltametri, bir indikatör veya çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesinden faydalanarak analit hakkında bilgi edinilen bir grup elektroanalitik yöntemi kapsar. Genel olarak, voltametriye kullanılan çalışma elektrotları, polarizasyonu artırmak için, yüzey alanları çoğunlukla birkaç milimetrekare ve bazı uygulamalarda ise birkaç mikrometrekare veya daha küçük olan mikroelektrotlardır.

Tarihsel olarak voltametri, Çekoslovak kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından 1920'lerin başında bulunan voltametrimin özel bir tipi olan polarografi tekniğinin geliştirilmesi ile başlamıştır. Voltametri, inorganik, fizikokimya ve biyokimyacılarca, çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme-indirgenme olaylarının, yüzeylerdeki adsorpsiyon olaylarının ve kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeylerindeki elektron aktarım mekanizmalarının temel çalışmalarını kapsayan, analitik olmayan amaçlarla yaygın olarak kullanılmaktadır. 1960'ların ortalarında klasik voltametrik yöntemlerde, yöntemin duyarlılığı ve seçiciliğini önemli ölçüde artıran birçok ana değişiklik geliştirildi. Yaklaşık aynı zamanlarda, düşük maliyetli yükselticilerin ortaya çıkması, bu değişikliklerin çoğu ile ilişkili nispeten daha ucuz aletlerin yapılmasını ve onların bütün kimyacıların kullanımına sunulmasını mümkün kıldı. Böylece özellikle farmosötik, çevre ve biyolojik açıdan önemli türlerin tayini için voltametrik yöntemlerin uygulanmasıyla ilişkili çalışmalara ilgi artmıştır. Modern voltametri, yükseltgenme ve indirgenme olaylarının yanı sıra adsorpsiyon olayları ile de ilgilenen kimyacıların birçoğu tarafından halen güçlü bir cihaz olarak kullanılmaya devam etmektedir (Skoog, 1992).

Üçlü elektrot sistemine sahip olan voltametriye bir elektrot çalışma elektrotudur. Bu elektrot zamanla potansiyelin değişimini göstermektedir. Çalışma elektrotu platin, paladyum, cıva, altın ve karbon olabilmektedir. Voltametriye ki ikinci elektrot referans elektrottur. Bu elektrot da deney süresince sabit kalmaktadır. Genellikle Ag/AgCl ve doymuş kalomel olarak seçilmektedir. Voltametri sistemindeki üçüncü ve son elektrot da karşıt elektrottur. Karşıt elektrot genellikle Pt teldir. Voltametriye çalışma elektrotunda ki yükseltgenme ve indirgenme sonucu akım elde edilir. Katodik akım indirgenme sonucu oluşan akım olarak adlandırılırken anodik akım yükseltgenme sonucu oluşmaktadır (Çekirdek, 2005).

1.4.1. Dönüşümlü voltametri (CV)

Elektrokimyasal yöntemler arasında en yaygın ve en kullanışlı olan yöntem dönüşümlü voltametri metodudur. Bu metoda göre potansiyel zamanla doğrusal olarak değişmektedir. Bu değişime de tarama hızı adı verilmektedir (Çekirdek, 2005).

Döngüsel voltametri (CV) tekniği, elektrokimyasal çalışmalarda özel bir yere sahiptir ve çok yaygın olarak kullanılır. Bu teknik, gelişmiş voltametrik gibi analitik duyarlılığı artırmaya yönelik değil, daha çok elektrokimyasal mekanizmanın aydınlatılmasına yönelik çalışmalarda kullanılır (Skoog, 1992).

Döngüsel voltametri; elektrokimyasal tepkimelerin niteliği hakkında hızla bilgidinilebilen ve bu nedenle incelemelerde ilk başvuru olan tekniktir. Bu yolla tarama hızına bağımlılıktan yararlanılarak, kimyasal bir tepkime ile eşleşmiş homojentepkimeler kolaylıkla aydınlatılabilir ve adsorpsiyon gibi olaylar da tanımlanabilir. Döngüsel voltamogramlarda akım-potansiyel değişimi genellikle pik şeklindedir. Genellikle bu piklerin yüksekliği ve potansiyel değerleri üzerine çalışılan potansiyel aralığında tarama hızının etkisi izlenir. Pik yüksekliklerinin tarama hızına bağımlılığından gidilerek, adsorpsiyon, difüzyon ve eşleşmiş voltamogramlar arasındaki farklanmalar mekanizmaya ilişkin bilgiler verir. Bununla birlikte ilk taramanın analizi ardından kinetik veriler net bir şekilde belirlenebilir. Anodik ve katodik tarama hızları genellikle eşit tutulur ancak, hızlı homojen tepkimeler incelenirken, bu değerler farklılaştırılabilir (Pelit, 2013).

Difüzyon katsayısı, elektrot yüzey alanı, aktarılan elektron sayısı ve elektroaktif maddenin konsantrasyonu CV sonuçlarından elde edilen pik akımının büyüklüğü ile değişmektedir.

1.4.2. Kronoamperometri (CA)

Kronoamperometri tekniğinde çözelti içerisine daldırılan çalışma elektrodunun potansiyelinin beklenmedik şekilde değişmesi sonucu hareketsiz ortamdaki akım-zaman ilişkisinin gözlenmesi temel alınmaktadır (Çekirdek, 2005).

Karıştırılmayan bir çözeltide, çalışma elektrodun potansiyeli tepkime olmadığı bir potansiyelden, tepkimenin olduğu bir potansiyele aniden değiştirildiğinde çalışma elektrodunda oluşan akımın zaman karşı ölçülmesidir (Şahin, 2013).

Bir maddenin difüzyon katsayısı, tepkime hız sabiti, tepkime mekanizması ve tepkimenin difüzyon kontrollü olup olmadığı bu teknik kullanılarak belirlenebilmektedir (Çekirdek, 2005).

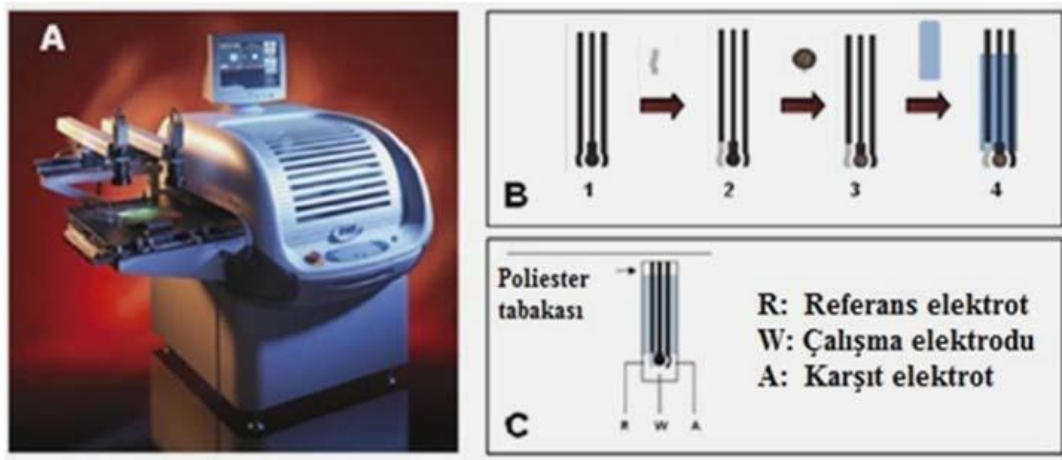
1.5. Yüzey Baskılama Teknolojisi Ve Yüzey Baskılı Elektrotlar

Yüzey baskılama teknolojisi, çeşitli inert substratlar üzerine farklı iletken veya yalıtkan mürekkep katmanlarının ardışık olarak yerleştirilmesini temel alır ve kalın film elektrotların seri üretimi için yaygın olarak kullanılır. Bu elektrotlar karmaşık numune ön işlemleri olmaksızın kullanılabilen, biyolojik ve kimyasal sensörlerin yapımında sıklıkla kullanılır ve dolayısıyla yerinde izlemeye uygundur (Wang ve ark., 1998, Fanjul-Bolado ve ark., 2007; Guix ve ark., 2010). Yüzey baskılı elektrotların birçok avantajı vardır (Tudorche ve Bala; 2007):

- ✓ Çok yönlü modifikasyon,
- ✓ Doğrudan yerinde ölçüm,
- ✓ Tek kullanımlık olması,
- ✓ Düşük fiyat,
- ✓ Hızlı ve basit olması

Büyük miktarlarda düşük maliyetli sensör çubukları üretiminde çeşitli mürekkepler, substratlar, medyatörler, nanoparçacıklar ve iletken polimer materyaller kullanılabilir (Wang ve ark., 1998). Genellikle yüzey baskılama işleminde kullanılan inertsubstratlar seramik veya polimerik maddelerdir. Poliester dayanıklı, sert, termal ve hidroskobik olarak kararlı olması nedeniyle en çok kullanılan polimerik substrattır (Guix, 2009). Ancak seramik substratlar, plastik substratlara göre mürekkebin daha yüksek sıcaklıklarda pişirilmesine olanak sağlar. Kalın film elektrotların üretiminde kullanılan baskılama mürekkepleri ticari olduğu için bileşimi kesin değildir. Fakat bu mürekkeplerin başlıca bileşenlerinin sentetik kalitede grafit, vinil veya epoksi bazlı polimerik bağlayıcılar ve çözücüler olduğu bilinmektedir (Fanjul-Bolado ve ark., 2007).Ticari karbon ve metal (Pt veya Au) mürekkep formülasyonları çalışma elektrotlarının baskılanmasında kullanılırken, gümüş bazlı mürekkepler ise genellikle referans elektrotların elde edilmesi için kullanılmaktadır. Karbon mürekkepleri, bağıl olarak ucuz olması ve düşük zemin akım ve geniş potansiyel aralığı sağlaması nedeniyle sensör uygulamaları için oldukça ilgi çekicidir.

Bu mürekkepler, grafit parçacıkları, bir polimer bağlayıcı ve disperse edici, baskılayıcı ve yapıştırıcı gibi diğer katkı maddelerinden oluşurlar. Mürekkep kompozisyonundaki (grafit parçacıklarının doldurulması, türü veya boyutu gibi), baskılama ve pişirme şartlarındaki bazı farklılıklar, elektron aktarımını ve karbon sensörünün tüm analitiksel performansını etkileyebilir (Wang ve ark., 1998). Kalın film işleminde temel basamaklar, düzlemsel substrat materyali üzerine uygun mürekkebin desenli bir şablon yardımıyla yüzeye baskılanması ve sonrasında doğru sıcaklıkta pişirilmesidir (Wang ve ark., 1998).



Şekil 1.3 a. Yüzey baskılama cihazı, b. Yüzey baskılı elektrot yapımı basamaklarının şematik gösterimi, c. Üretilen yüzey baskılı elektrotun şekli.

Yüzey baskılı elektrot üretimi için yüzey baskılama işlemi grafit mürekkebinin yerleştirilmesi, Ag/AgCl mürekkebinin yerleştirilmesi, modifikasyon için çalışma elektrodu üzerine ilave bir tabakanın yerleştirilmesi ve yalıtkan mürekkebin (poliester) yerleştirilmesi basamakları sonucunda gerçekleştirilir (Guix, 2009).

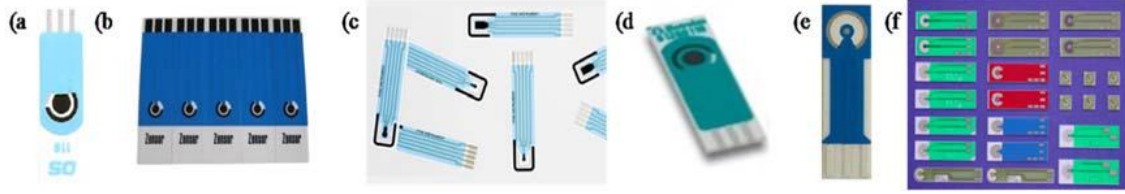
Her bir tabaka yerleştirildikten sonra yakma işlemine geçilir. Basılmış tabaka 15 dakika boyunca 900C'lik fırında bekletilir. Bu süreçte mürekkep tabakanın üzerine adsorplanır ve çözücü buharlaşır. Üretilen yüzey baskılı elektrot üçlü elektrot sistemini içerir.

W: Çalışma elektrodu. Tepkimenin gerçekleştiği elektrottur.

R: Referans elektrot. Sabit referans bir potansiyel sağlar

A: Karşıt elektrot. Akımın referans elektrot içinden geçmesini engellemek için kullanılır.

Yüzey baskılı elektrotlar, laboratuarda otomatik veya yarı otomatik baskılamamakinelerinde istenilen özellikte üretilebileceği gibi, ticari olarak da çeşitli formülasyonlarda basılmış olarak satılmaktadır (Guix, 2009).



Şekil 1.4 Çeşitli markalardaki ticari yüzey baskılı karbon elektrotlar.



2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Arias ve ark. (2019), QuEChERS ve yüksek performanslı sıvı kromatografisi - ultraviyole (HPLC-UV) kullanarak hızlı ve basit bir yöntem geliştirerek, işlenmiş gıdalardaki farklı sınıflardaki koruyucuları belirlemişlerdir. Koruyucu seviyeleri benzoatlar için 2040 mg kg^{-1} , sorbatlar için 3185 mg kg^{-1} ve metilparaben için 452 mg kg^{-1} e elde edilmiştir. Analiz edilen 82 numuneden sadece dördünün mevzuatın izin verdiği maksimum seviyenin üzerinde olduğu sonucuna varılmıştır. Ek olarak, günlük koruyucu alımları hesaplanmıştır. Bu yöntem, farklı gıda örneklerinde koruyucuları belirlemek için iyi bir alternatiftir. Yöntem sonucunda benzoik asit ve sorbat için belirtme sınırı (LOD) değerleri sırasıyla $0.11 - 0.04 \text{ mg L}^{-1}$ olarak, lineer aralık değerleri ise $1-1000 \text{ mg kg}^{-1}$ olarak elde edilmiştir (Arias ve ark., 2019).

Timofeeva ve ark. (2018), yapmış oldukları bir çalışmada ısıtma destekli sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (HA-LLME) prosedürünü geliştirmişlerdir. Bu prosedür meyve sularında koruyucu madde olarak bulunan benzoik asidin HPLC-UV tayinini gerçekleştirmek için kullanılmıştır. Prosedür, ekstraksiyon şişesinin dibinde bulunan katı faz mentol ile polimerik bir şişe içinde sulu bir numunenin ısıtılmasını prensibine dayanmaktadır. Optimum deney koşulları altında lineer belirleme aralığı $0.5-50 \text{ mgL}^{-1}$, LOD değeri ise 0.15 mgL^{-1} olarak bulunmuştur (Timofeeva ve ark., 2018).

Fujiyoshi ve ark. (2018), yaptıkları çalışmada benzoik asit ve sorbik asit koruyucularını UV spektrumları ile ölçmüşlerdir. Genellikle HPLC ve gaz kromatografisi (GC) ile koruyucu tayini yapılmasına karşın yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemde bir numune mikro diyalizle saflaştırıldıktan sonra, numune çözeltilerinin UV spektrumları ölçülmüş ve spektrumun dördüncü dereceden türevleri hesaplanmıştır. Benzoik asit ve sorbik asit tayini için yüksek mertebeden bir türev spektrumunda maksimum ve minimum değerler arasındaki genlik kullanılmıştır. Ticari olarak temin edilebilen birkaç işlenmiş gıdadaki benzoik asit ve sorbik asit seviyeleri, HPLC ve önerilen spektrometre yöntemi ile ölçülmüştür. Sorbik asit ve benzoik asit için LOD değerleri sırasıyla 1.023 ve 0.99 olarak elde edilmiştir (Fujiyoshi ve ark., 2018).

Ding ve ark. (2018), yamış oldukları çalışmada benzoik asit (BA), sorbik asit (SA), dehidroasetik asit ve dört paraben içeren gıda koruyucularının belirlenmesi için, gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) ile birleştirilmiş, dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyonuna (DLLME) dayanan basit, hızlı, ucuz ve çevre dostu bir yöntem geliştirilmişlerdir. Hidrokinon iç standart olarak seçilmiştir. Kalibrasyon eğrileri sonucunda elde edilen lineer aralık değerleri BA, SA ve metilparaben için 0.05-10 mg L⁻¹, geri kalanlar için 0.02-10 mg L⁻¹ 'dir. LOD değerleri, tüm hedef analitler için 25 ila 114 arasında değişen zenginleştirme faktörleriyle 0.15-0.50 mg kg⁻¹ aralığında elde edilmiştir. Geri kazanımlar ise % 88.7 ila 110.5 aralığında olup, nispi standart sapma % 5'ten az olarak bulunmuştur (Ding ve ark., 2018).

Xie ve ark. (2015), on farklı tür gıda örneğinde on koruyucunun aynı anda belirlenmesi için geliştirilmiş bir miyellar elektrokinetik kılcal kromatografi yöntemi (MEKC) oluşturuldu. Optimize edilmiş koşullar altında, lineer aralık 1.2-200 mg/L aralığında belirlenmiştir. LOD değerleri sırasıyla 0.4 ila 0.5 mg/L arasında değişmiştir. Yöntem iki FAPAS (Gıda Analizi Performans Değerlendirme Şeması) yeterlilik test numunesinde (reçel ve çikolatalı kek) sorbik ve benzoik asitlerin belirlenmesi için kullanılmıştır. Sonuçlar, basit numune ön işleme ve küçük reaktif tüketimi ile mevcut yöntemin, on çeşit gıda ürünüde on koruyucunun rutin analiz ihtiyaçlarını karşılayabileceğini göstermiştir (Xie ve ark., 2015)

Ding ve ark. (2015), yapmış oldukları bu çalışmada soya sosunda HPLC bazlı benzoik asit ve sorbik asit içeriğinin belirlenmesi için hızlı, doğru ve çevre dostu bir prosedür geliştirilmişlerdir. Sabit faz işlevi gören bir C18 kolonu, mobil faz olarak metanol-amonyum asetat kullanılmıştır. İç standart olarak sinamik asit seçilmiştir. Bu gibi optimize edilmiş koşullar altında, benzoik asit ve sorbik asit 8.1 dakika içinde ayrılmıştır. LOD değerleri sırasıyla BA ve SA için 0.2 – 0.1 mg/L olarak elde edilmiştir.

Pei ve ark. (2014), ağırlıkça % 20 polianilin/CuGeO₃ nanotellerini, nötr çözeltide benzoik asidin (BA) elektrokimyasal tayini için camı karbon elektrot (GCE) ile modifiye edilmiş malzemeler olarak kullanmıştır. Döngüsel voltametrimin (CV) anodik pik yoğunluğu, BA konsantrasyonu ve tarama oranının artmasıyla doğrusal olarak artmıştır. Lineer aralık 0,001–2 mM'dir ve LOD değeri sırasıyla % 3'lük bir sinyal-gürültü oranında % 20 polianilin/CuGeO₃ nano-modifiye edilmiş GCE sinyal stabilitesi ve tekrarlanabilirliği sergileyen sırasıyla cvp1 ve cvp2 için 0,96 µM ve 0,47 µM olarak

elde edilmiştir. LOD değeri, cvp1 ve cvp2 için sırasıyla 0.64 μM ve 0.28 μM 'ye düştüğü, sırasıyla polianilin içeriği ağırlıkça % 40'a yükseldiği gözlemlenmiştir. Polianilin/ CuGeO_3 nanotel ile değiştirilmiş GCE'nin, geleneksel yöntemlerden daha iyi elektrokimyasal performans sergilediği sonucuna varılmıştır (Pei ve ark., 2014).

Fuselli ve ark. (2012), yaptıkları araştırmada, peynirde yedi koruyucunun (benzoik asit, sitrik asit, heksametilentetramin, lizozim, natamisin, nisin ve sorbik asit) çoklu tespiti için elektrosprey iyonizasyon yöntemiyle tandem kütle spektrometrik bir sıvı kromatografisi geliştirilmişlerdir. Koruyucular tek bir prosedürle çağdaş olarak peynirden ekstrakte edilmiş ve tekli tepkime izleme (SRM) edinimi ile pozitif iyonlaştırma modunda RPLC/ESI-MS/MS (İyon Tuzağı) ile analiz edilmiştir. Metot değerlendirmesinde üç örnek tipi (sert, makarna filatası ve taze peynir) kullanılmıştır. Matris etkisinden dolayı, her bir peynir tipolojisi için matrisle eşleştirilmiş bir kalibrasyon eğrisi referans alınarak ölçülendirilmesi yapılmıştır. Bu yöntem aynı zamanda ticari peynir numunelerine de uygulanmış ve iyi sonuçlar vermiştir. Tek bir çoklu-algılama analizinde koruyucuların mevcudiyeti ve miktarının taranması ve onaylanması için hızlı, güvenilir ve uygun görünmektedir. LOD değerleri benzoik asit, sitrik asit ve sorbik asit için sırasıyla 0.26 – 0.09 ve 0.06 mg/L olarak elde edilmiştir (Fuselli ve ark., 2012).

Ma ve ark. (2012), yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ile fotodiyot dizisi detektörü (PDA) ile üç tatlandırıcı, yedi gıda renklendirici, dokuz sentetik koruyucu ve kafein dahil olmak üzere 20 sentetik gıda katkı maddesinin aynı anda belirlenmesi için etkili ve doğru bir analitik yöntem geliştirilmişlerdir. Bu yöntem, gıda katkı maddelerinin çok düşük konsantrasyonlarda (0.005-0.050 mg/mL) saptanmasına izin vermiştir. Uygulanabilirlik, çeşitli gıda maddelerinde bulunan gıda katkı maddelerinin belirlenmesiyle doğrulanmıştır. Lineer aralık değerleri 0.1-300 mg/mL, LOD değerleri sorbik asit ve benzoik asit için sırasıyla 0.011 – 0.005 mg/L olarak belirlenmiştir (Ma ve ark., 2012).

Wang ve ark. (2010), yaptıkları çalışmada çalışma tamponuna bir elektroaktif katkı maddesi (3,4-dihidroksibenzilamin, 3,4-DHBA) ilave ederek yeni bir kılcal elektroforez ve amperometrik saptama yöntemi elde etmişlerdir. Böylece hem elektroaktif hem de elektroaktif olmayan gıda koruyucuları aynı anda belirlenebilmiştir. Seçilen optimum koşullar altında dört elektroaktif koruyucu (metilparaben, etilparaben,

propilparaben ve butilparaben) ve iki elektroaktif olmayan koruyucu (potasyum sorbat ve sodyum laktat) iyi ayrılmış ve hassas şekilde tespit edilmiştir. Bu yöntem, çeşitli gıda ürünlerinde hem elektroaktif hem de elektroaktif olmayan koruyucuların belirlenmesi için başarıyla kullanılmıştır. Potasyum sorbat için lineer aralık değeri 0.001 – 0.000003 g mL⁻¹ olarak elde edilmiştir. LOD değeri ise 0.0000015 g mL⁻¹ olarak bulunmuştur (Wang ve ark., 2012).



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1.Kullanılan Kimyasallar

Çalışmalarda kullanılan kimyasallar maddeler ve temin edildikleri firmalar aşağıda verilmiştir.

- ✓ Sodyum Di Hidrojen Fosfat Dihidrat ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) - MERCK
- ✓ Disodyum Hidrojen Fosfat Heptahidrat ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) - MERCK
- ✓ Gliserol 85 % - MARCK
- ✓ Etilen Glikol – SİGMA ALDRİCH
- ✓ Potasyum Hidroksit (KOH) – J.T. BAKER
- ✓ Sülfürik Asit % 95-97 (H_2SO_4) – CHEM LAB
- ✓ Sodyum Borhidrür (NaBH_4) – MERCK
- ✓ Etanol 99 % - SİGMA ALDRİCH
- ✓ Karbon Nanotüp (KNT) - NANOGRAFİ
- ✓ Potasyumtetrakloropalladat (II) %97 (PdK_2Cl_4) - ALFA AESAR
- ✓ Ruthenyum (III) klorür hidrat % 45-55 – SİGMA ALDRİCH
- ✓ Krom (III) klorür hegzahidrat % 98 - SİGMA ALDRİCH
- ✓ Benzoik Asit - CARLO ERBA
- ✓ Sitrik Asit - SİGMA ALDRİCH
- ✓ Potasyum Sorbat – ACROS
- ✓ Asetik Asit - SİGMA ALDRİCH

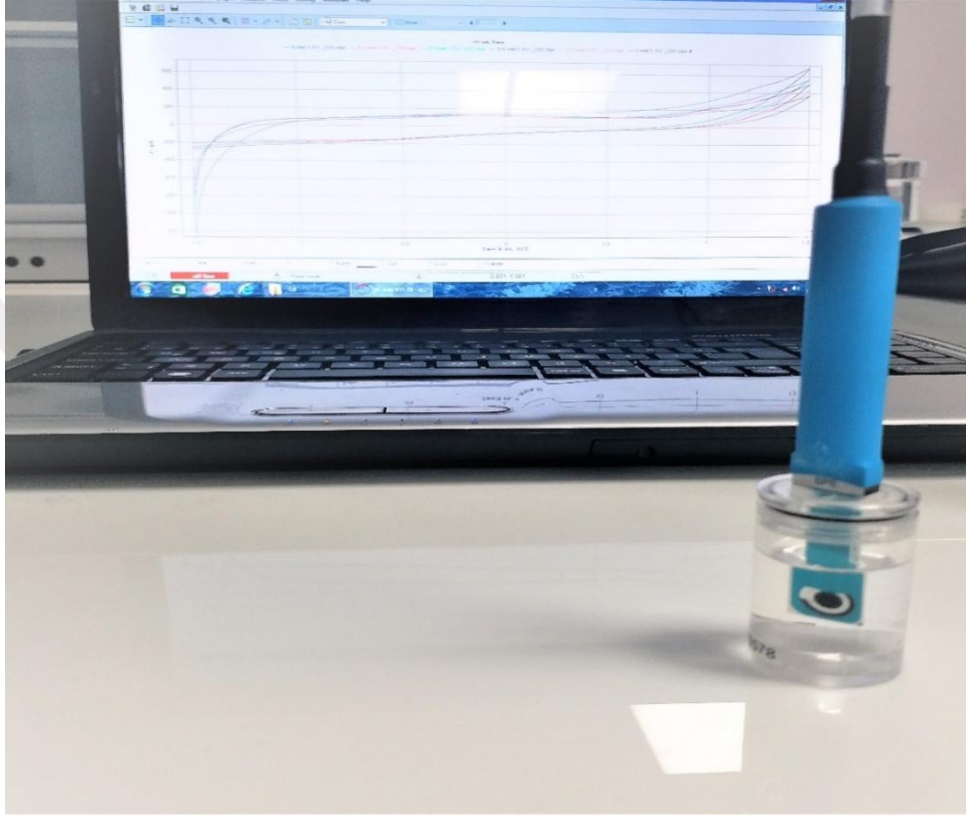
3.2.Kullanılan Cihazlar

3.2.1. Elektrokimyasal analiz cihazı

Elektrokimyasal ölçümlerde BioLogic SP-50 elektrokimyasal analiz cihazı kullanılmıştır.

3.2.2. Elektrokimyasal hücre

Elektrokimyasal ölçümlerde elektrokimyasal çalışma hücresi kullanılmıştır.



Şekil 3.1 Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan hücre düzeneği.

3.2.3. Elektrot

Elektrokimyasal analiz ölçümlerinde genellikle üçlü elektrot sistemi kullanılır. Bu çalışmada da üçlü elektrot sistemini tek elektrotta bulunduran SPCE kullanılmıştır. Bu SPCE içerisinde;

- ✓ Referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot,
- ✓ Karşıt elektrot olarak Pt tel,
- ✓ Çalışma elektrotu olarak camsı karbon elektrot (GCE) bulundurur.

3.2.4. pH metre

Deneyslerde kullanılan çözeltilerin ve katalizörün hazırlanma aşamasındaki pH ölçümleri İSOLAB marka pH metre ile yapılmıştır.

3.2.5. Mikropipet

Çalışmalarda 0.5- 10 μL ve 10-100 μL Brand marka mikropipetler kullanılmıştır.

3.2.6. Ultra saf su

Çözeltilerin hazırlanmasında ve diğer tüm işlemlerde(yıkama gibi) kullanılan ultra saf su,HUMAN Zeneer Power 1 marka saf su cihazından sağlanmıştır.

3.2.7. Ultrasonik banyo

Katalizörlerin hazırlanma aşamasında partiküllerin homojen dağılımı, elektrot ve hücre temizliği ve diğer tüm kullanımlarda ISOLAB marka ultrasonik banyo kullanılmıştır.

3.3. Kullanılan Çözeltiler

3.3.1. Tampon çözeltiler

Fosfat tamponunun hazırlanması

100 mL'lik balon jöjeye 1.56 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ konularak bir miktar deiyonize suda çözme işleminden sonra çözeltili deiyonize su ile 100 mL' ye tamamlanmıştır. Aynı şekilde başka bir 100 mL' lik balon jöjeye 2.68 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ konularak bir miktar deiyonize suda çözme işlemi yapılarak aynı şekilde çözeltili deiyonize su ile 100 mL' ye tamamlanmıştır. Böylece 0.1 M'lık fosfat tamponu hazırlanmıştır. Daha sonra

$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ karıştırılarak istenilen pH' larda fosfat tamponu elde edilerek, tampon çözelti $+4\text{ }^\circ\text{C}$ 'ta muhafaza edilmiştir.

Potasyum hidroksit çözeltisi

11.2 g KOH 50 mL deiyonize suda çözündürülüp, 4 M'lık stok çözelti hazırlandı. Gerekli seyreltmeler yapılaraksırası ile 0.1M, 0.3M, 0.5 M, 1M ve 2M'lık çözeltiler hazırlanmıştır.

Sülfürik asit çözeltisi

%86'lık 2.5 L H_2SO_4 'ten 0.1 M, 0.3 M ve 0.5 M'lık çözeltiler için hesaplanan miktarlar alınarak deiyonize su ile çözeltiler 50 ml'ye tamamlanmıştır.

3.3.2.Koruyucu Madde Çözeltileri

3.3.2.1.Benzoik asit çözeltisi

1.22 g benzoik asit 10 ml etanolde çözdürülerek 1 M'lık çözelti elde edilmiştir.

3.3.2.2. Sitrik asit çözeltisi

2.1014 g sitrik asit 10 ml deiyonize su ile çözdürülerek 1 M'lık çözelti elde edilmiştir.

3.3.2.3.Asetik asit çözeltisi

Asetik asitten 500 μL alınarak üzerine 20 ml su eklenmiş ve 1 M'lık asetik asit çözeltisi elde edilmiştir.

3.3.2.4.Potasyum sorbat çözeltisi

1.5 g potasyum sorbattan alınarak deiyonize sudan 10 ml eklenmiş ve 1 M'lık potasyum sorbat çözeltisi elde edilmiştir.

3.4. PdRuCr/KNT Nanopartiküllerinin Sentezi

Koruyucu madde tayininde Pd/KNT, PdRu/KNT ve PdRuCr/KNT elektrokatalizörlerinin etkisi, farklı atom oranlarında kimyasal indirgeme yöntemiyle karbon nanotüp destekli olarak sentezlenmiştir.

Katalizörleri hazırlamak için öncelikle 0,0307 g K_2PdCl_4 , 0.019 g Ru ve 0,05 g KNTbehere eklenir ve çözündürülür. Daha sonra 10 ml A çözeltisi eklenir. Ön karıştırma süreci başlatılır. Çözelti ultrasonik banyoda ve karıştırıcıda iyi bir şekilde karıştırıldıktan sonra metal iyonlarının indirgenmesinin sağlanması için $NaBH_4$ eklemesi yapılır. Bu işlemin ardından tekrar karışıma bırakılır. 1,5 saat sonunda elde edilen katalizör çözeltisi filtre kağıdından bol deiyonize su ile yıkanır. Filtrekağıdı üzerinde kalan çökelek su ile yıkanır ve daha sonra çökelti 70 °C’de vakumlu etüvde kurutulur. Kuruyan katalizör filtre kâğıdı üzerinden alınarak uygun bir katalizör kabına yerleştirilir.

Çizelge 3.1 Hazırlanan katalizörler ve oranları

Katalizör	Oran
PdCr/KNT	50:50
RuCr/KNT	50:50
PdRu/KNT	50:50
PdRu/KNT	70:30
PdRu/KNT	80:20
PdRu/KNT	60:40
PdRu/KNT	90:10
Cr@PdRu(50:50)/KNT	%0.5
Cr@PdRu(50:50)/KNT	%1
Cr@PdRu(50:50)/KNT	%3
Cr@PdRu(50:50)/KNT	%5
Cr@PdRu(50:50)/KNT	%7
Cr@PdRu(50:50)/KNT	%10

3.5. Modifiye Elektrot Hazırlama

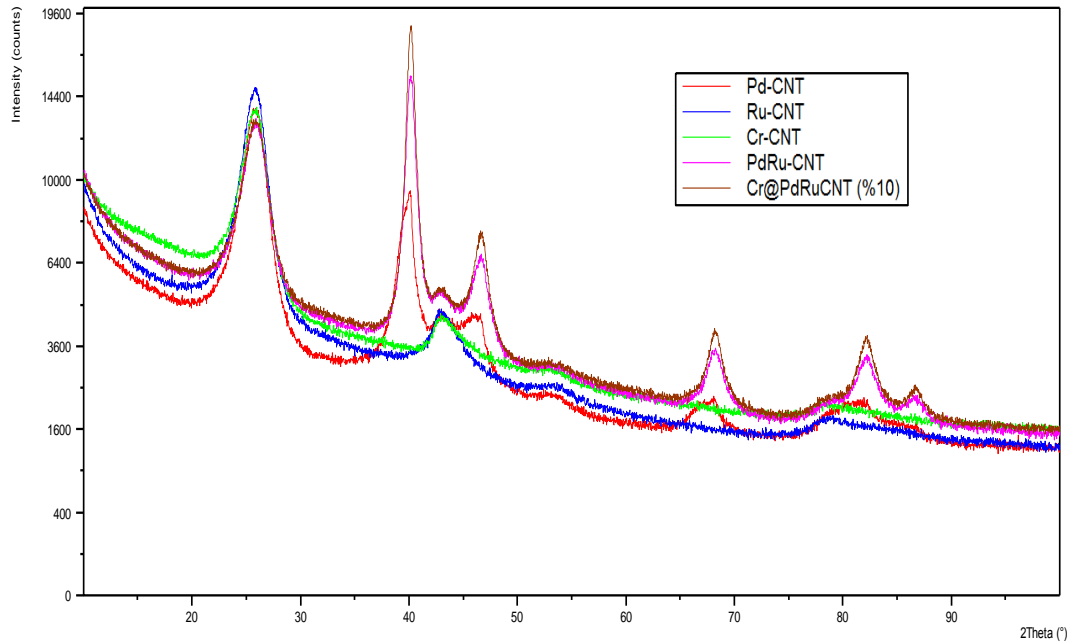
Elektrotun ölçüm için şartlanma işlemine tabii tutulması gerekmektedir. Bu yüzden 0.1 M pH 8 PO₄ tamponunda 10 mv/s-1 hızda -1.4 +1.4 V aralığında 300 saniyelik şartlama işlemine yapılmaktadır. Sentezlenen katalizörden 5 mg alınarak 1 mL Nafion çözeltisi içinde disperse edilmektedir. Dispersiyon işlemi için 10 dakika boyunca ultrasonik banyoda tutulmaktadır. Hazırlanan katalizör ve Nafion karışımından mikropipet yardımıyla 3 µL alınarak şartlanan yüzey baskılı elektrotun 3 cm çapına sahip olan yüzeyi üzerine damlatılmaktadır. Daha sonra elektrot oda sıcaklığında 15 - 20 dakika kurumaya bırakılmaktadır. Böylece modifiye edilmiş elektrotlar elektroanalitik deneyler için hazır hale getirilmektedir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Yüzey Karakterizasyonu

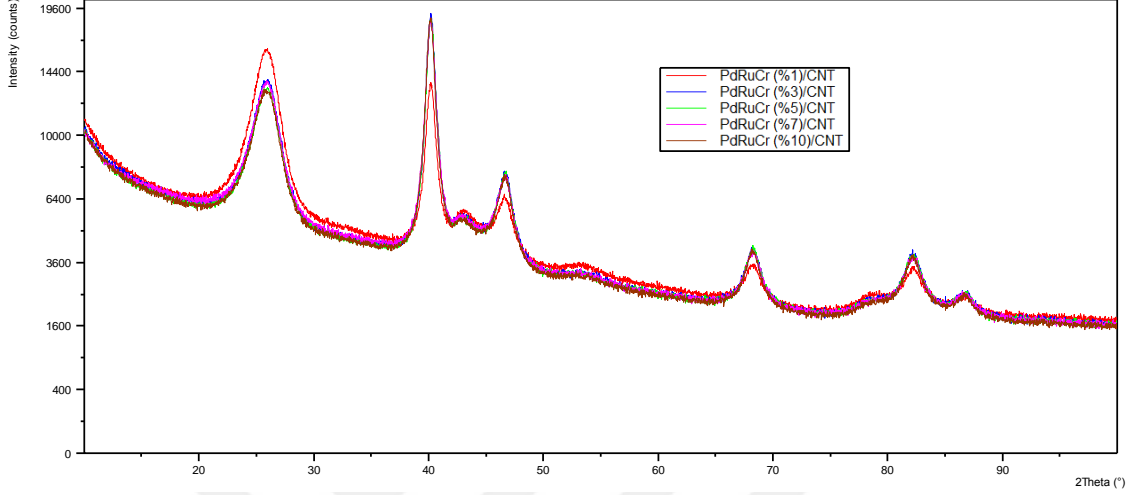
XRD analizi ile nanopartiküllerin kristal yapısı ve atomların dizilişleri belirlenmektedir. Pd/KNT, Ru/KNT, Cr/KNT, PdRu/KNT ve PdRuCr/KNT katalizörüne ait XRD desenleri, Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Spektrum incelendiğinde (0 0 2) kristal yönelimine sahip, $2\theta = 25.9^\circ$ 'da KNT desteğine pik tüm katalizörlerde gözlenmiştir (JCPDS card no. 75-1621). Pd metalin (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) ve (3 1 1) kristal yönelimine sahip 40.1° , 46.6° , 68.0° , 82.0° ve 86.5° 'nin 2θ değerleri, yüzey merkezli kübik (FCC) yansımasından kaynaklanır (JCPDS card no. 87-0638). Ru metalin 42.9° , 54° ve 78.4° derece 2θ 'deki keskin pikleri, (002), (102) ve (103) düzlemlerinde gözlenmiştir (ICDD-JCPDS kart No. 06-0663). Yaklaşık $2\theta = 44^\circ$ 'de bulunan keskin pik Cr'nin kristalografik (110) kırınımına karşılık gelir. $2\theta = 53^\circ$ ve $2\theta = 78^\circ$ civarında iki ek pik Cr (211) düzlemine karşılık gelir ve yaklaşık $2\theta = 65^\circ$ 'deki pik değeri ise Cr (200) düzlemine karşılık gelir.

Şekil 4.2'de PdRuCr/KNT katalizörüne ait XRD deseninde ise PdRuCr nanopartiküllerinin yüzey merkezli kübik yapıda olduğu belirlenmiştir.



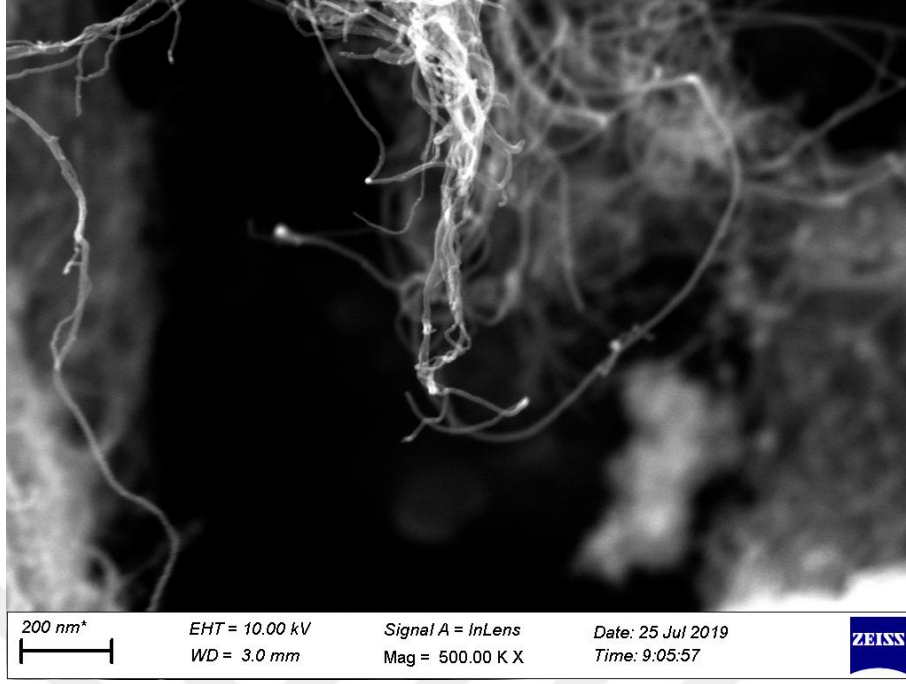
Şekil 4.1 Tek, iki ve üç metalli katalizörlerin XRD desenleri.

Farklı Cr ekleme yüzdelerine sahip üç metalli katalizörlerin XRD desenleri ise Şekil 4.2 de gösterilmiştir.

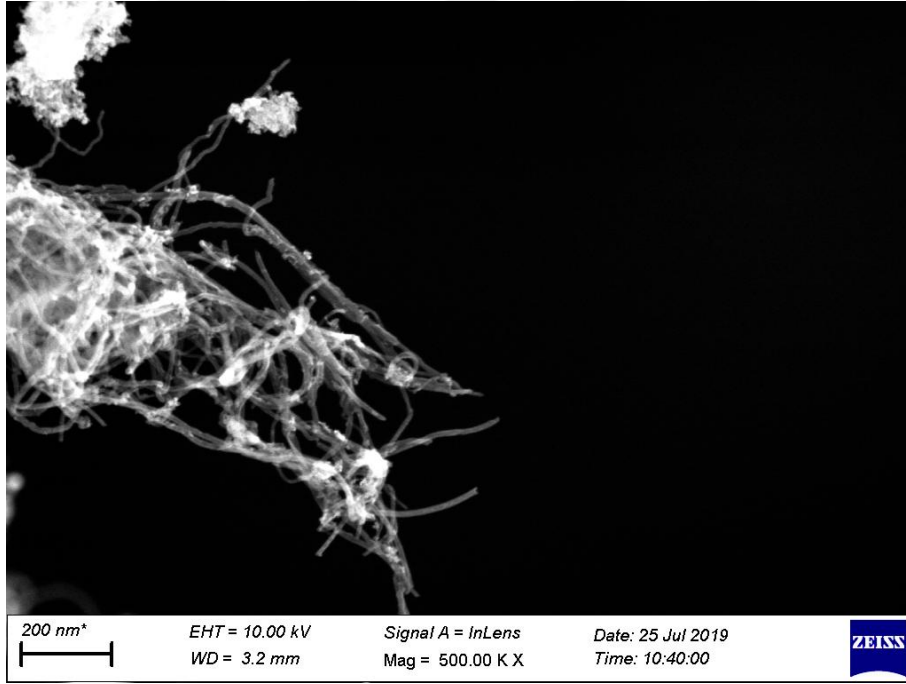


Şekil 4.2. Cr miktarı farklı üç metalli katalizörün XRD desenleri.

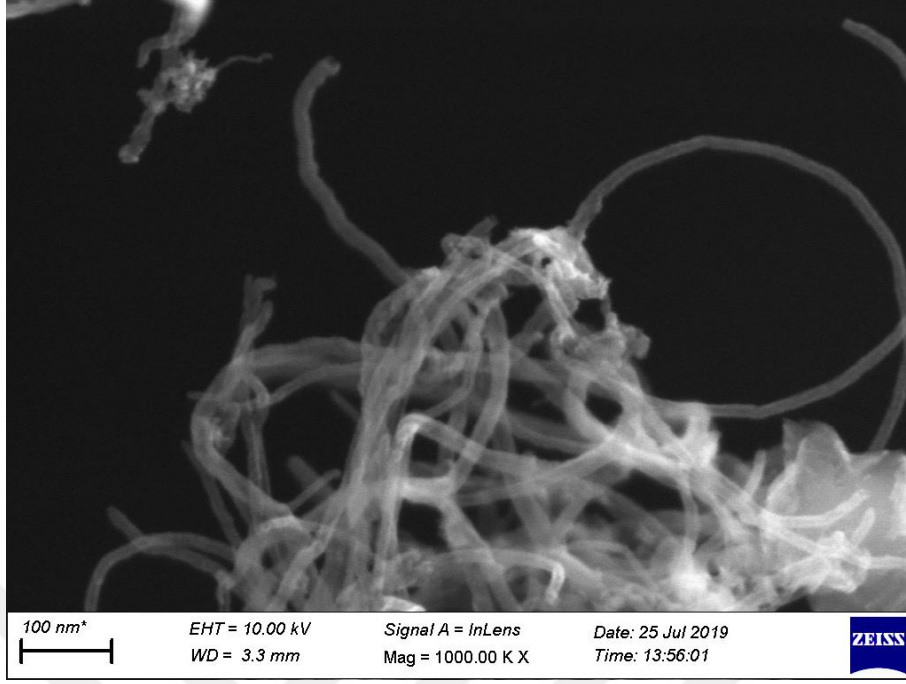
SEM analizleri ile malzemelere ait yüzey topografyası, yabancı maddelerin tortulaşması, destekli partiküllerin şekli ve boyutu, metal destek katalizörlerde bileşenlerin yerleşmeleri ile ilgili bilgi sağlanmaktadır. Örneklerin hemen hemen hepsi için 200 nm’de detaylı görüntü alınmıştır. Katalizörleri en iyi temsil ettiği düşünülen bölgelere ait SEM görüntüleri şekil 4.3-4.7’de gösterilmiştir.



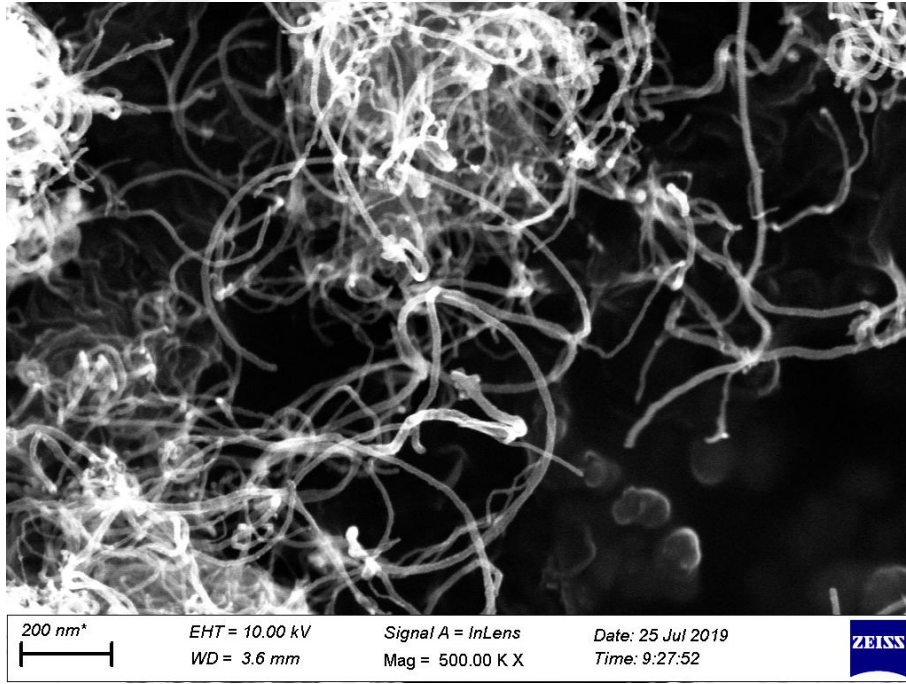
Şekil 4.3.Pd/KNT metaline ait SEM görüntüsü.



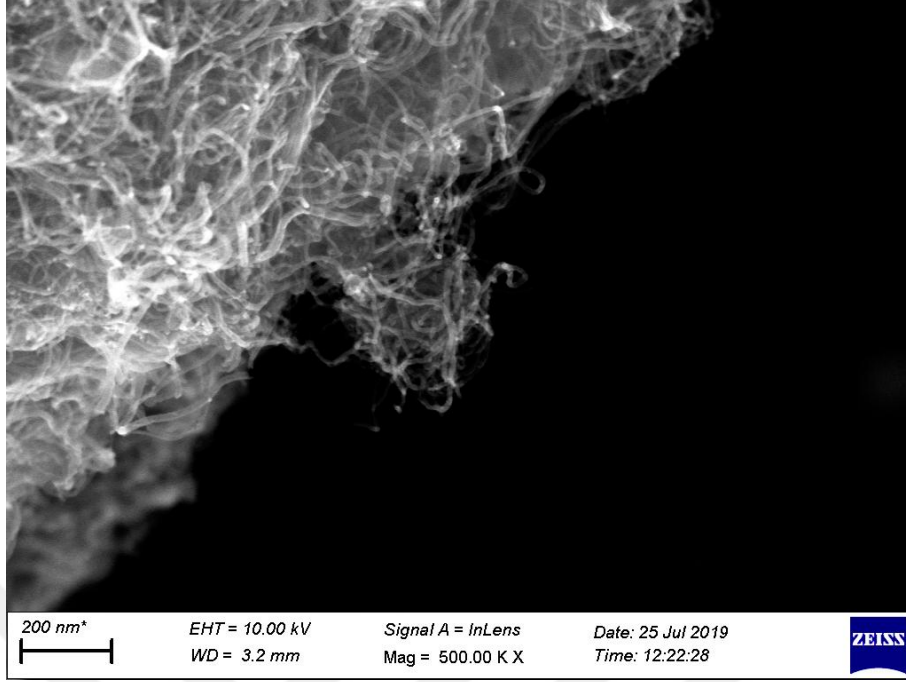
Şekil 4.4.Ru/KNT metaline ait SEM görüntüsü.



Şekil 4.5.Cr/KNT metaline ait SEM görüntüsü.



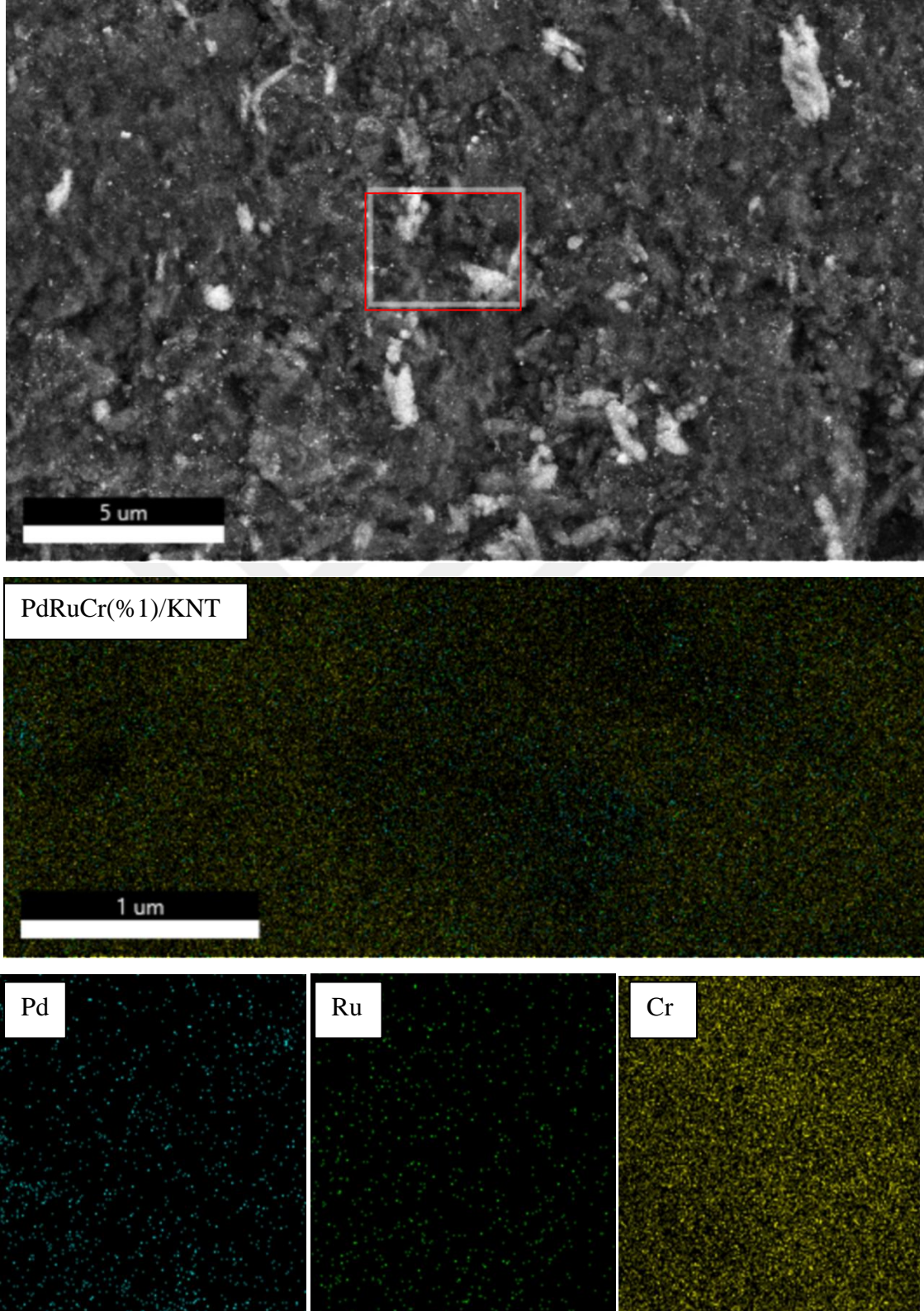
Şekil 4.6.PdRu/KNT metaline ait SEM görüntüsü.



Şekil 4.7.PdRuCr/KNT metaline ait SEM görüntüsü.

Tek metalli, iki metalli ve üç metalli katalizörlerin SEM görüntüleri, her bir katalizör yüzeyinde bulunan karbon nanotüp (KNT) taneciklerinin varlığını kanıtlamıştır. Yüzeylerde aglomerasyonun olmadığı gözlenmiş ve bu durumun katalitik etkinliğe olumlu etki sağlayacağı düşünülmüştür. Örneğin, üç metalli sistemin KNT desteği üzerinde başarılı bir şekilde dağılmış olduğu morfolojik açıdan değerlendirme sonucudur.

Bu tez çalışmasında sentezlenen KNT destek maddeli nano katalizörlerin içeriği ve varsa alt bileşenleri hakkında kalitatif ve yarı kantitatif bilgi elde edebilmek için EDX kullanılmıştır.



Şekil 4.8. %1 Cr yüklenenüç metallikatalizöre ait EDX harita analizi.

Çizelge 4.1. %1 Cr yüklenen üç metalli katalizöre ait EDX analizi.

Element	Kütle %	Atomik %
C	77.15	96.27
Pd	13.19	1.86
Ru	6.49	0.96
Cr	3.17	0.91

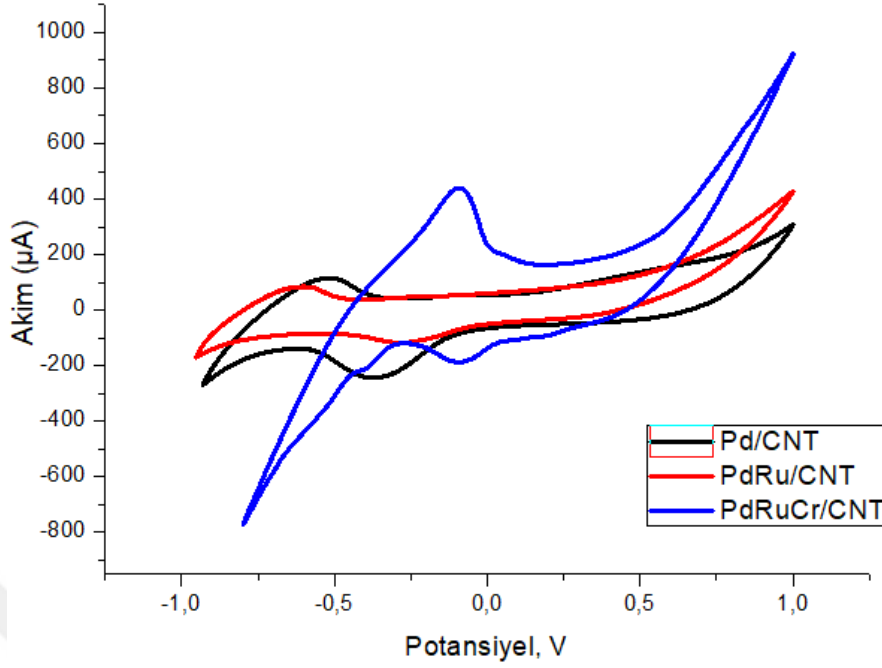
EDX analizi sonucunda katalizör hazırlama aşamasında eşit atomik oranlarda çalışılan metal değerleri için nominal değerlere yakın sonuçlar elde edilmiştir.

4.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon

4.2.1. Bir, iki ve üç metalli katalizörlerin karşılaştırılması

Bu tez çalışmasında elektrokatalizörlerin sentezinden sonra benzoik asit, asetik asit, sitrik asit ve potasyum sorbatınelektrokimyasal davranışının incelenmesi hedeflenmiştir. Bu hedef doğrultusunda elektrokimyasal ölçümler için döngüsel voltametri (CV) tekniği kullanılmıştır. Bu teknikte elektroda uygulanan potansiyeldeki akımın değişimi incelenmektedir. Potansiyel taraması bir başlangıç ve bitiş potansiyeli arasında gerçekleşir. İleri yönde belli bir gerilim değerine ulaştıktan sonra tekrar aynı tarama hızıyla doğrusal olarak azalan biçimde ters yönde tarama yapılır.

Geliştirilen sensörlerin tek metalli (%10Pd/KNT), iki metalli (%10PdRu/KNT) ve üç metalli (%10PdRuCr/KNT) yapılarının metaller arasındaki sinerjistik etkileri, Şekil 4.9'da gösterildiği gibi 0.1 M fosfat tamponunda (pH 8) -1 V ile +1 V ve 50 mVs⁻¹ de dönüşümlü voltametriyle (CV) incelenmiştir.



Şekil 4.9. Pd/CNT, PdRu/CNT, PdRuCr/CNT katalizörlerinin 0.1 M pH 8.0 fosfat tampon çözeltisinde 5 mM benzoik asit varlığında 50 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen voltamogramlar.

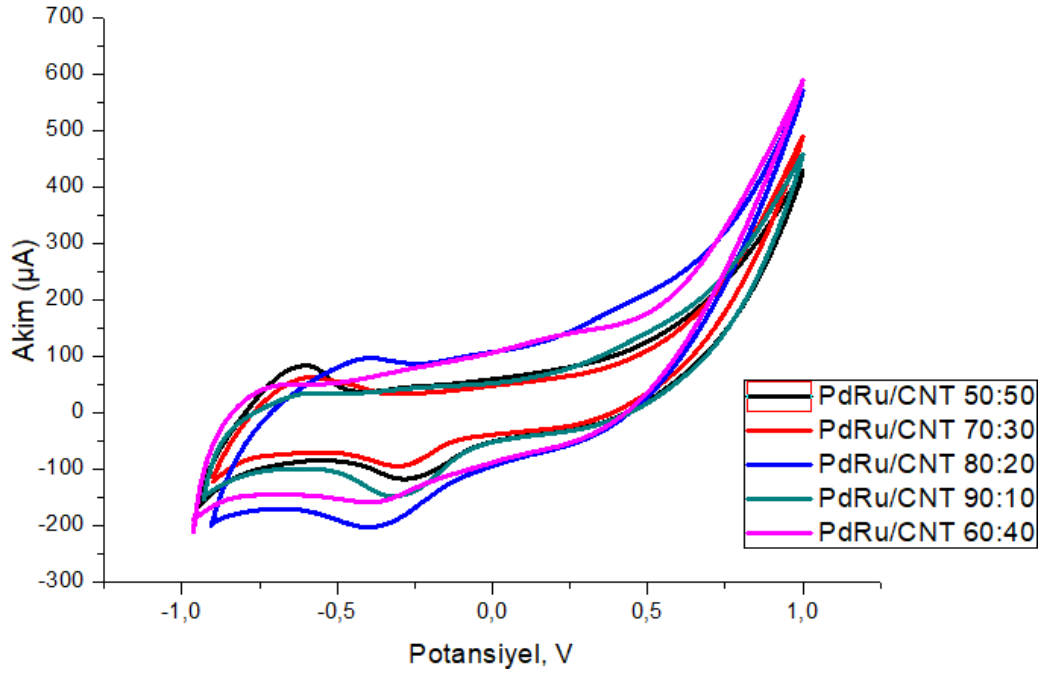
Üç metalli heterojen katalizörler bir metalli ve iki metalli yapılara oranla daha fazla dikkat çeken bir hal almıştır. Çünkü üç metalli heterojen katalizörler, iki metalli ve bir metalli katalizörlere göre kimyasal kararlılık, biyouyumluluk, yüksek yüzey alanı ve hızlı elektron transferi gibi üstün özelliklere sahiptir. Şekil 4.9’da görüldüğü gibi 5 mM benzoik asit varlığında döngüsel voltametriyle incelenen üç metalli (%10PdRuCr/KNT) elektrokatalizörü ile en yüksek pik akım değeri elde edilmiştir. İlerleyen deneylerde üçlü metalden oluşan (%10PdRuCr/KNT) elektrokatalizörü kullanılarak devam edilmiştir.

4.2.2. İki metalli katalizörde farklı metalik oran etkisi

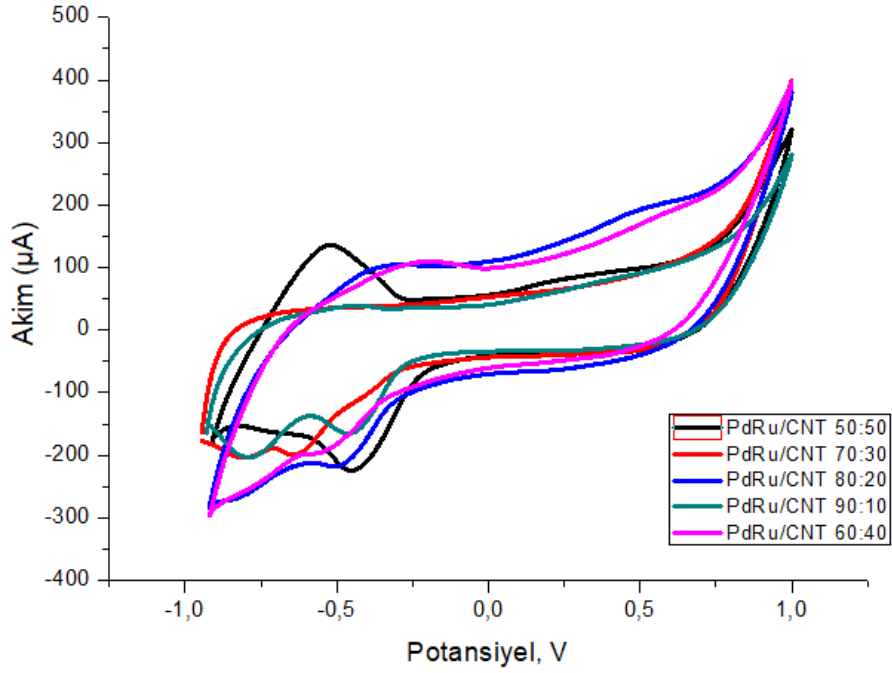
Benzoik Asit, Asetik Asit ve Sitrik Asitin elektrokatalitik tepkimesi için farklı atomik oranlarda sodyum bor hidrür yöntemiyle hazırlanan karbon nanotüp destekli katalizörlerler incelendi. Karbon nanotüp destekle hazırlanan tek metalli, iki metalli ve üç metalli katalizörlerden benzoik asit, asetik asit ve sitrik asite karşı en iyi katalitik etkinliği üç metalli katalizörün sağladığı Bölüm 4.2.1.’de incelendi. Daha sonra,

katalizörde kullanılan metal iyonlarının oranları değiştirilerek katalitik etkinliğinin üzerindeki etkisi araştırıldı.

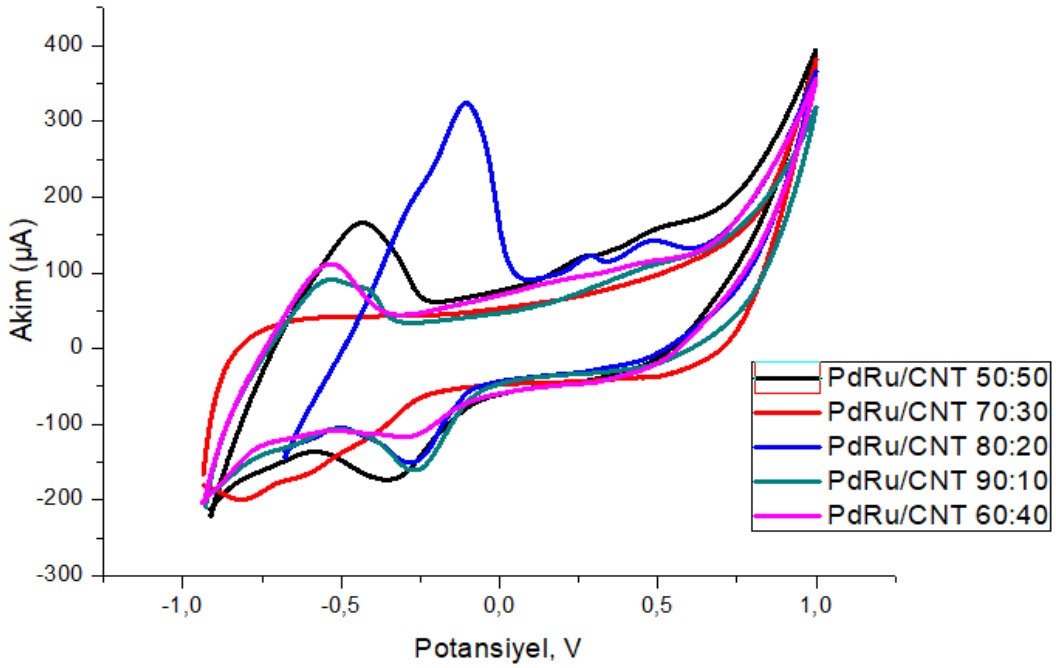
PdRu/KNT katalizörü 50:50, 60:40, 70:30, 80:20 ve 90:10 farklı metal oranlarında hazırlanarak farklı metal oranlardaki katalizörler SPC elektrotlar kullanılarak incelenmiştir. Bu inceleme benzoik asit başta olmak üzere asetik asit ve sitrik asitte de yapılmıştır.



Şekil 4.10. Farklı metal oranlardaki katalizörlerin karşılaştırılması (0.1 M pH 8.0 fosfat tampon çözeltisinde 5 mM benzoik asit varlığında 50 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen voltamogramlar).



Şekil 4.11. Farklı metal oranlardaki katalizörlerin karşılaştırılması (0.1 M pH 8.0 fosfat tampon çözeltisinde 7 mM asetik asit varlığında 50 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen voltamogramlar).

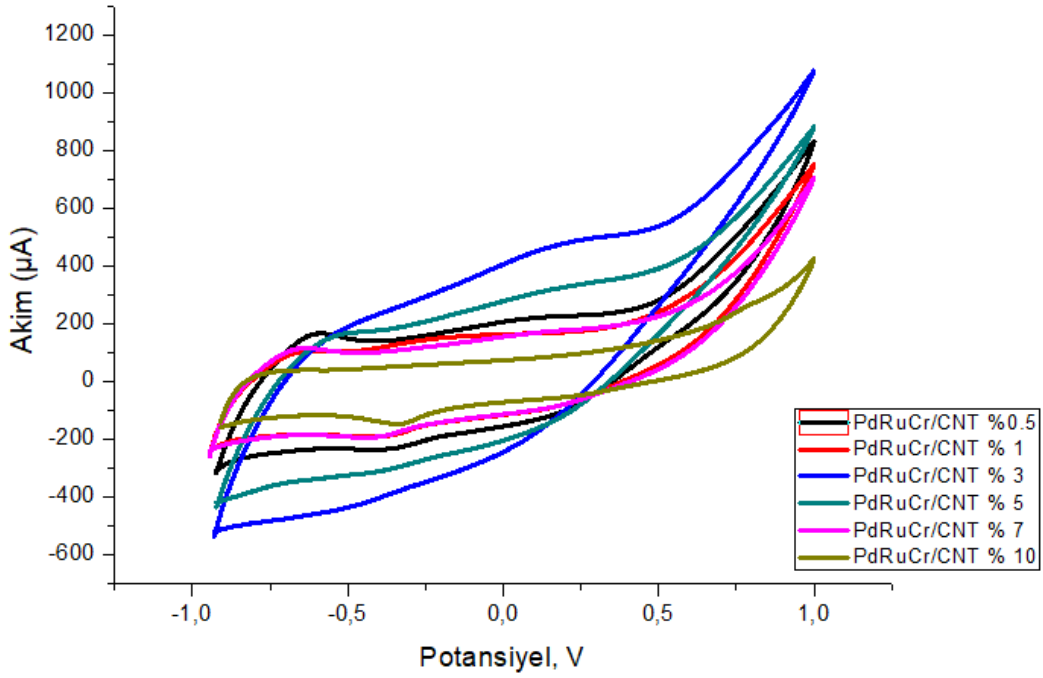


Şekil 4.12. Farklı metal oranlardaki katalizörlerin karşılaştırılması (0.1 M pH 8.0 fosfat tampon çözeltisinde 5 mM sitrik asit varlığında 50 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen voltamogramlar).

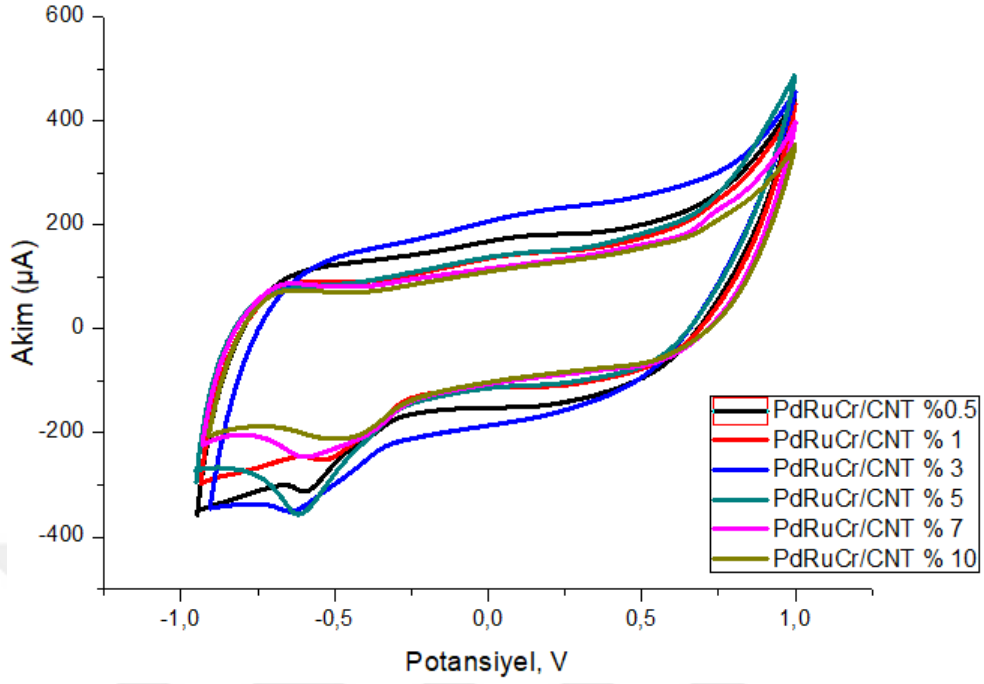
0.1 M fosfat tampon ortamında (pH 8) -1V ile +1V ve 50 mVs^{-1} tarama hızında döngüsel voltametriyle (CV) incelenen farklı metal oranlarındaki katalizörlerle modifiye elektrotların etkinlikleri farklı miktarlarda asitlerin varlığında incelenmiştir. Şekillerden de anlaşılacağı gibigenel anlamda bu üç aside karşı en iyi etkinliği gösteren PdRu/KNT 50:50 oranına sahip olan katalizördür. Bundan sonraki deneylere PdRu/KNT 50:50 metal oranıyla devam edilmiştir.

4.2.3. Üç metallikatalizörlerde farklı metalik oran etkisi

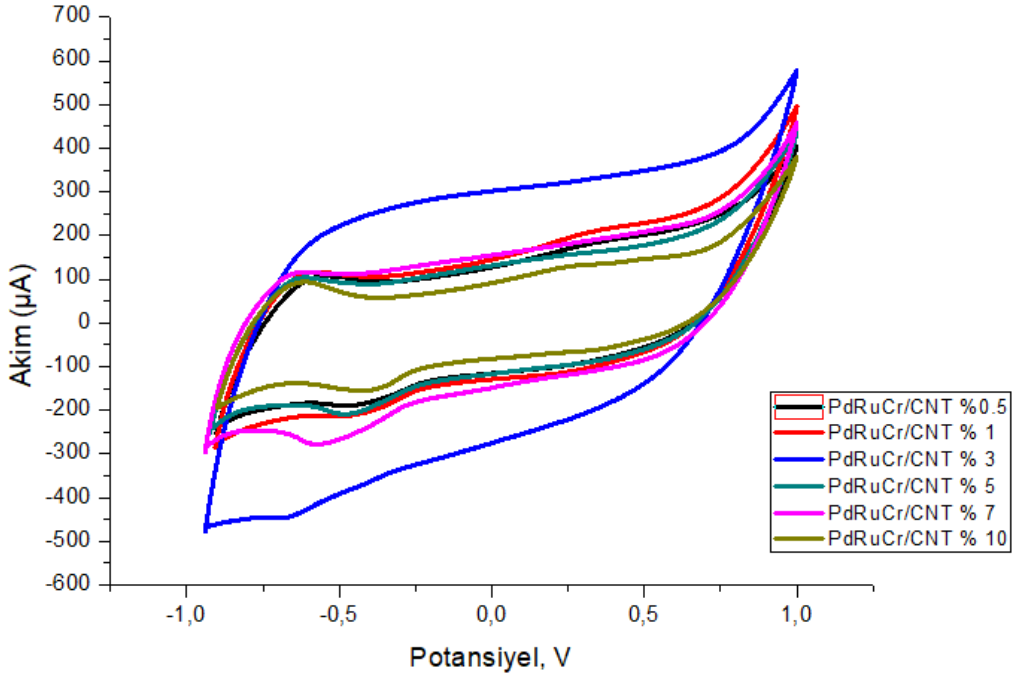
İki metalli PdRu/KNT katalizörü için farklı metal oranları çalışılmıştır. Bunun sonucunda belirlenen PdRu/KNT 50:50 oranlı katalizör üzerine üçüncü metal eklemesi gerçekleştirilmiştir. Üç metalli metalik oran çalışması benzoik asit, asetik asit, sitrik asit ve potasyum sorbat için gerçekleştirilmiştir.



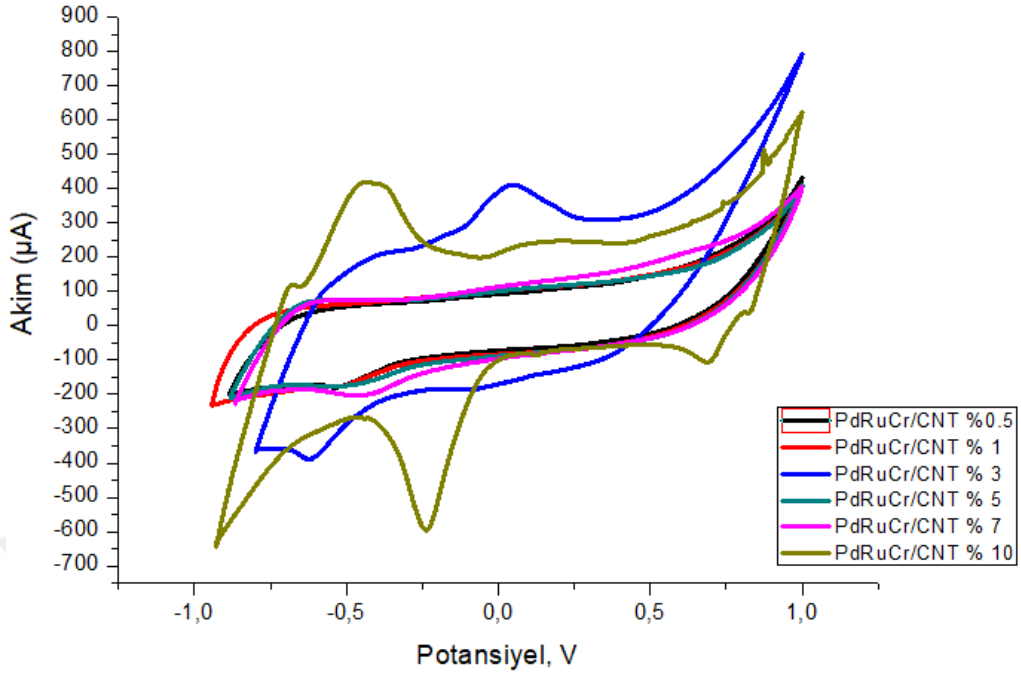
Şekil 4.13. Farklı metal oranlardaki katalizörlerin karşılaştırılması (0.1 M pH 8.0 fosfat tampon çözeltisinde 5 mM benzoik asit varlığında 50 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen voltamogramlar).



Şekil 4.14. Farklı metal oranlardaki katalizörlerin karşılaştırılması (0.1 M pH 8.0 fosfat tampon çözeltisinde 7 mM asetik asit varlığında 50 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen voltamogramlar).



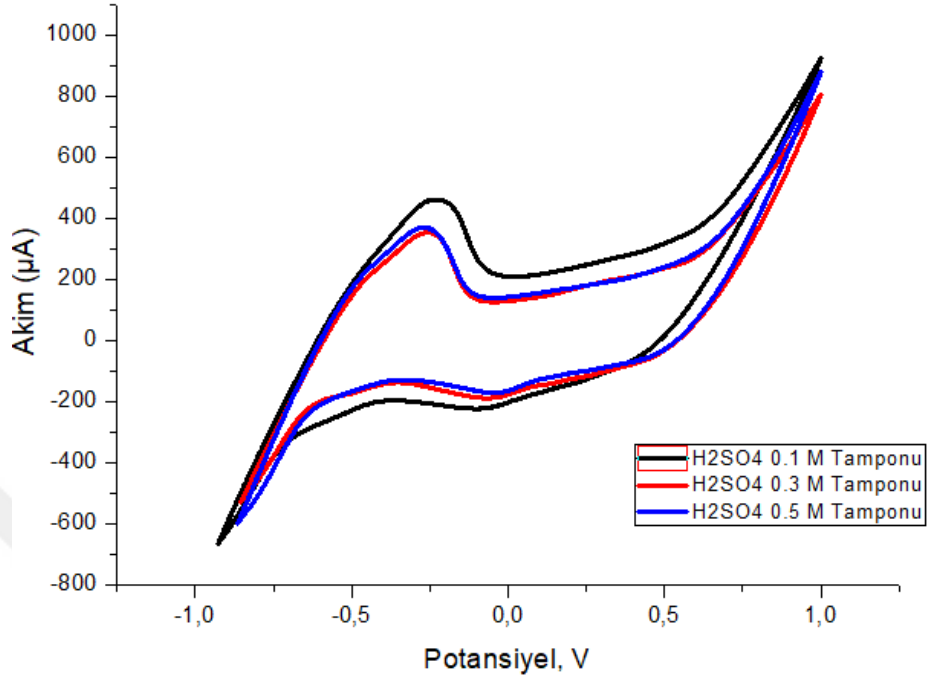
Şekil 4.15. Farklı metal oranlardaki katalizörlerin karşılaştırılması (0.1 M pH 8.0 fosfat tampon çözeltisinde 5 mM sitrik asit varlığında 50 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen voltamogramlar).



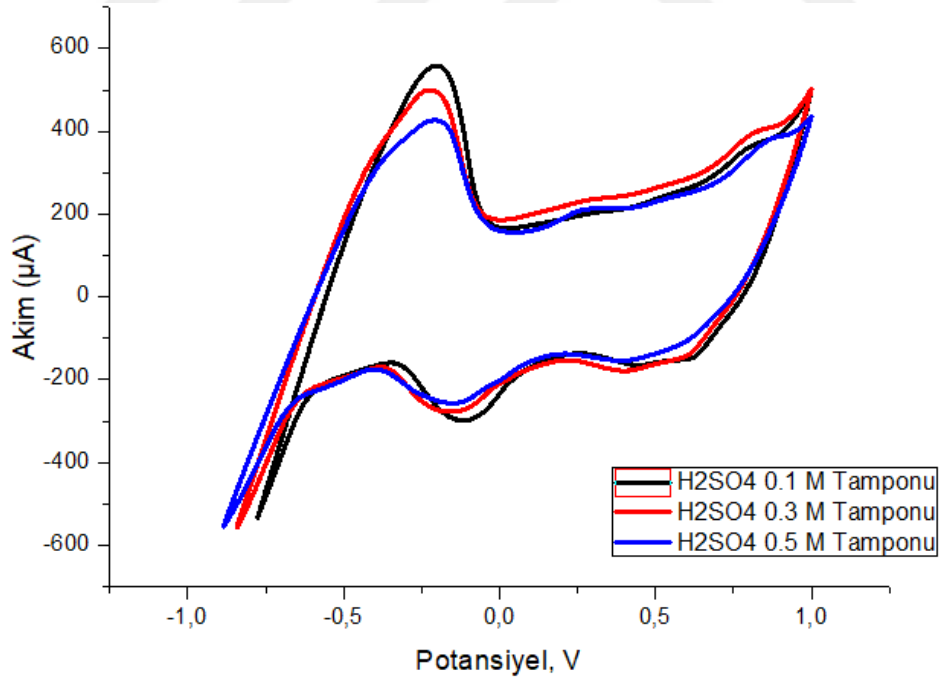
Şekil 4.16. Farklı metal oranlardaki katalizörlerin karşılaştırılması (0.1 M pH 8.0 fosfat tampon çözeltisinde 1 mM potasyum sorbat varlığında 50 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen voltamogramlar).

Çalışmış olduğumuz üç metalli katalizör oranları sonucunda farklı asitler için farklı etkinlik gösterdikleri oranlar belirlenmiştir. Benzoik asit için en iyi oran % 1, Asetik asit için en iyi oran %5, Sitrik asit için en iyi oran %7 ve Potasyum sorbat için en iyi oran %10 olarak belirlenmiştir. Bu belirleme yapılırken elde edilen yükseltgenme-indirgenme pik akımlarının incelenmesi esas alınmıştır.

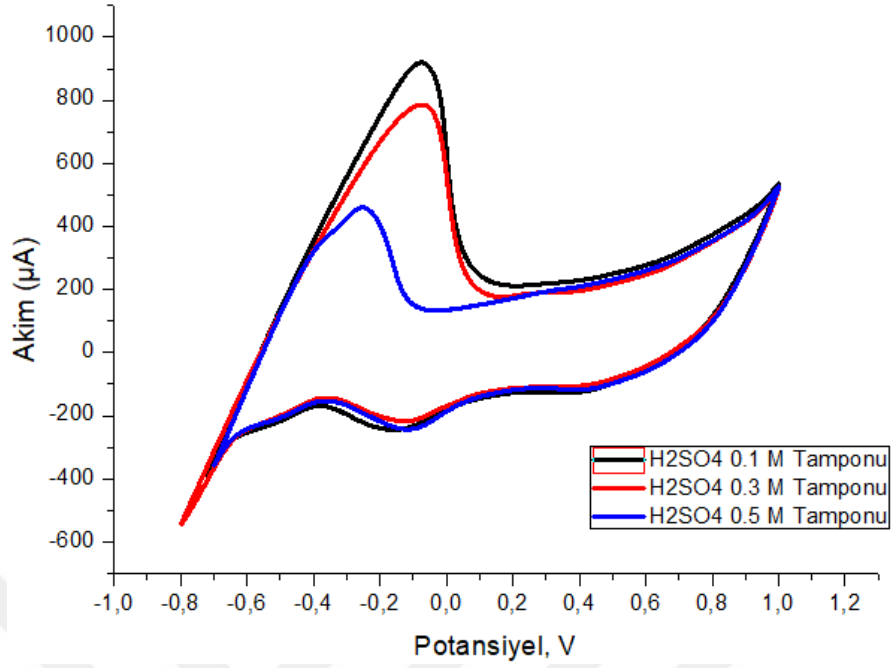
4.2.4. Üç metalkatalizörlerde farklı tampon etkisi



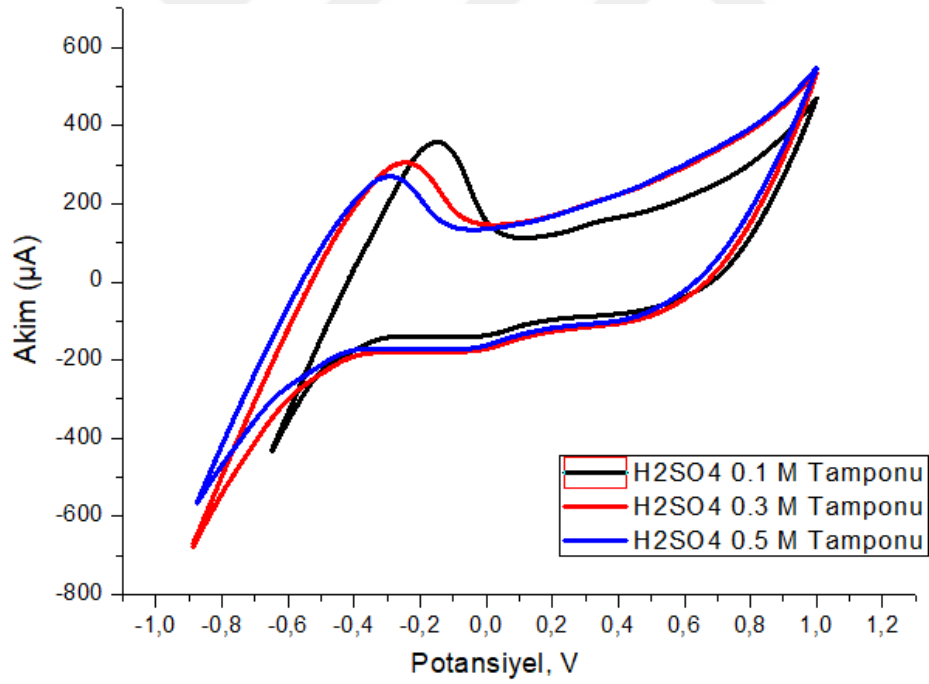
Şekil 4.17. % 1 PdRuCr/KNT katalizörünün 5 mM benzoik asit için tampon etkisi.



Şekil 4.18. % 5 PdRuCr/KNT katalizörünün 7 mM asetik asit için tampon etkisi.



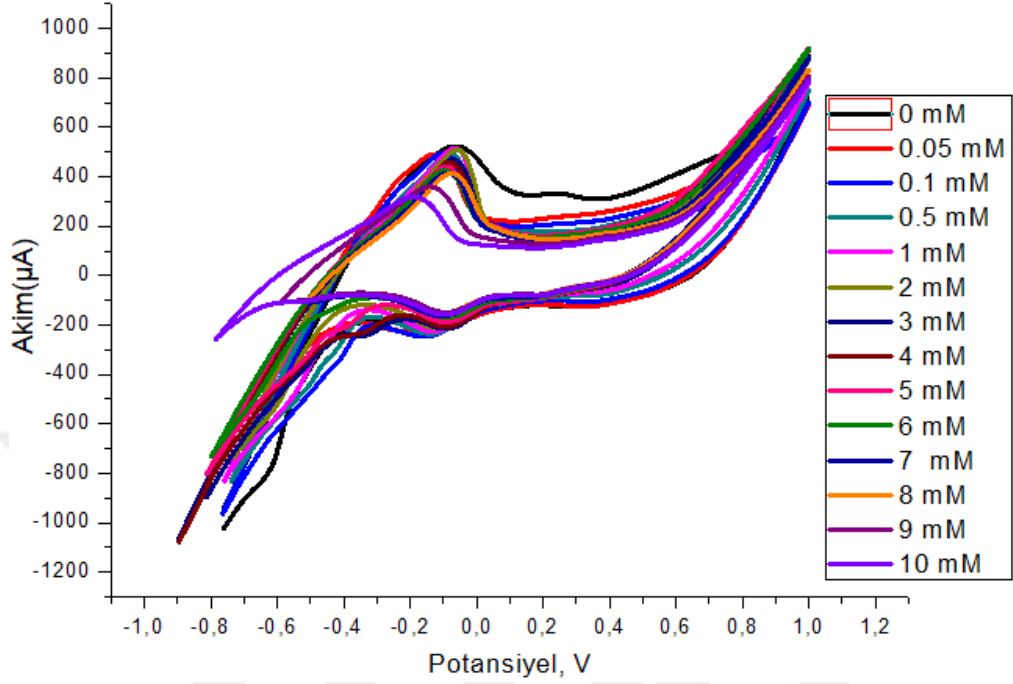
Şekil 4.19. % 7 PdRuCr/KNT katalizörünün 5 mM sitrik asit için tampon etkisi.



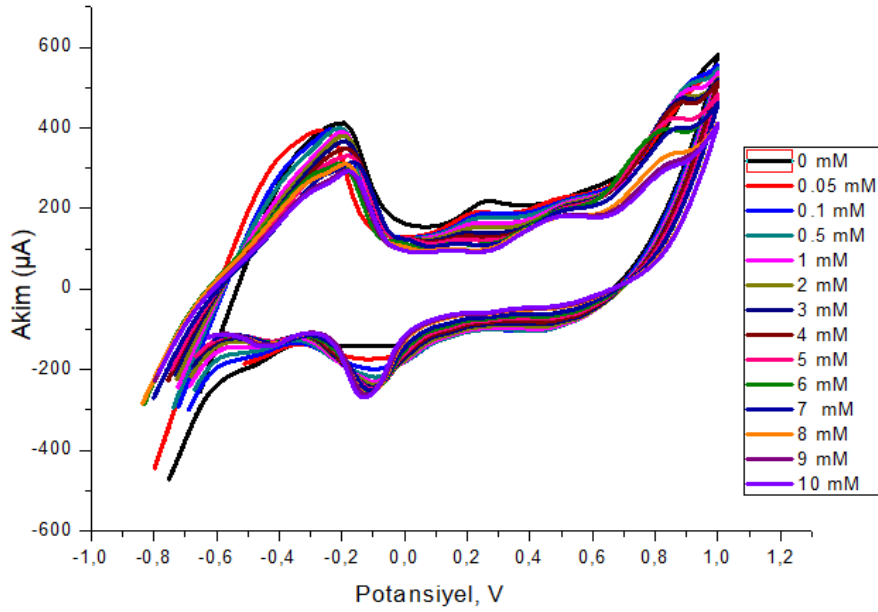
Şekil 4.20. % 10 PdRuCr/KNT katalizörünün 1 mM potasyum sorbat için tampon etkisi.

Farklı oranları çalışılan üç metalli katalizörlerin tampon etkisi incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda elde edilen verilere göre üç metalli katalizörün farklı oranları için en iyi tampon değeri 0.1 M H₂SO₄ tamponuna olarak belirlenmiştir.

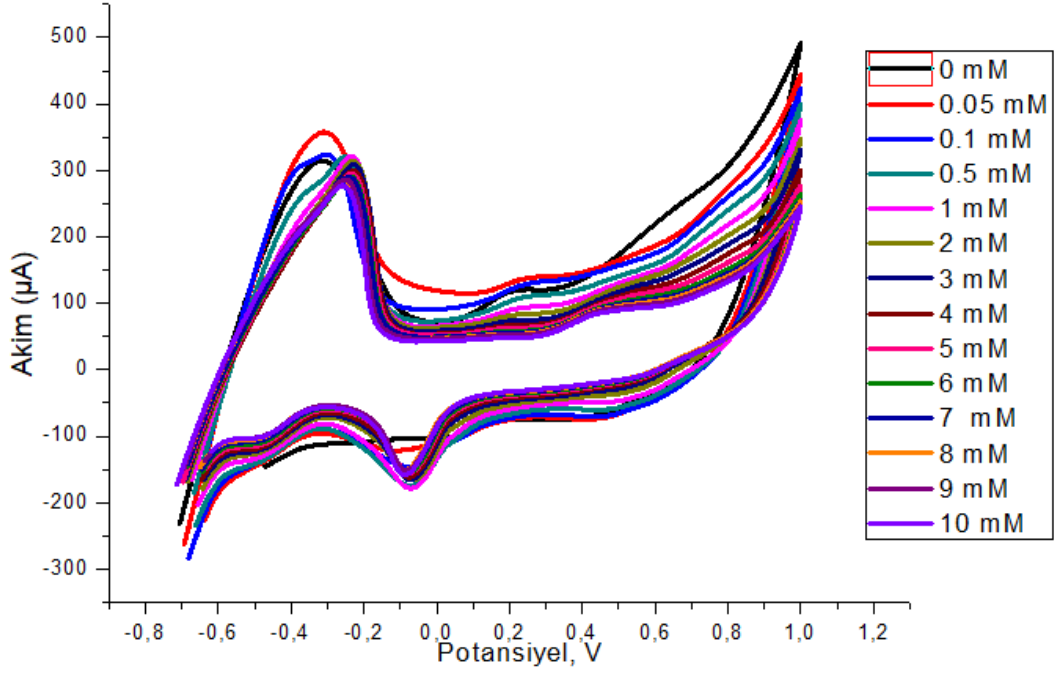
4.3. Asit Derişiminin Elektro Katalitik Tepkimeye Etkisi



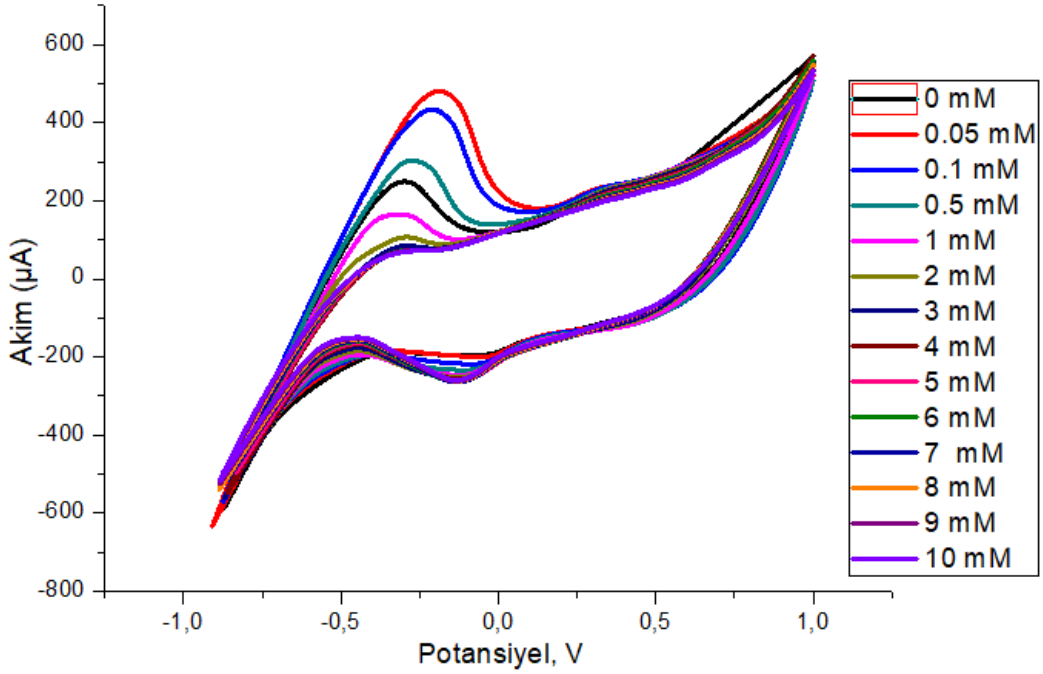
Şekil 4.21. %1 PdRuCr/KNT katalizörünün benzoik asitin 0 - 10 mM derişim aralığındaki 0.1 M H₂SO₄ içerisinde ve 50 mVs⁻¹'de alınan dönüşümlü voltamogram.



Şekil 4.22. %5 PdRuCr/KNT katalizörünün asetik asitin 0 - 10 mM derişim aralığındaki 0.1 M H₂SO₄ içerisinde ve 50 mVs⁻¹'de alınan dönüşümlü voltamogram.



Şekil 4.23. %7 PdRuCr/KNT katalizörünün sitrik asitin 0 - 10 mM derişim aralığındaki 0.1 M H₂SO₄ içerisinde ve 50 mVs⁻¹'de alınan dönüşümlü voltamogram.



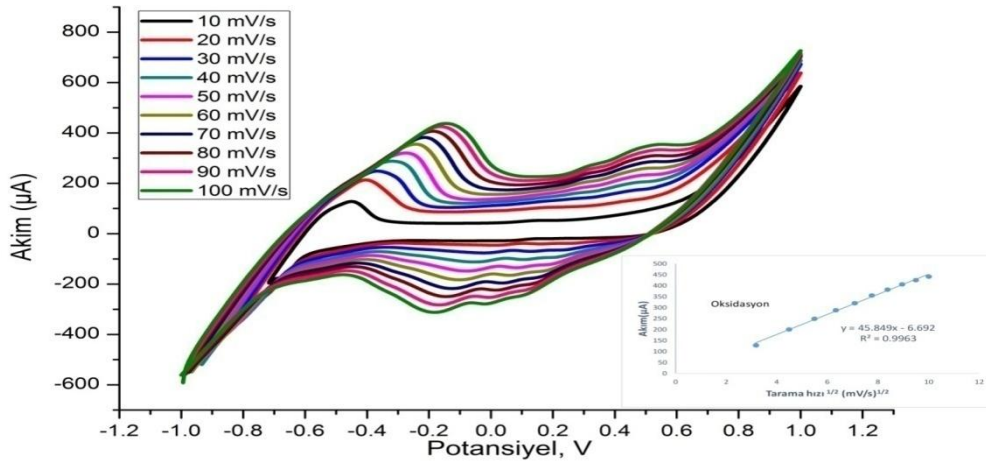
Şekil 4.24. %10 PdRuCr/KNT katalizörünün potasyum sorbatın 0 - 10 mM derişim aralığındaki 0.1 M H₂SO₄ içerisinde ve 50 mVs⁻¹'de alınan dönüşümlü voltamogram.

Benzoik asit, Asetik asit, Sitrik asit ve Potasyum sorbat için belirlenen katalizör üzerinde derişim çalışması yapılmıştır. Bu çalışma sonuçları şekillerde gösterilmiştir. Elde edilen verilere göre tüm asitlerin etkinliğinin yüksek olduğu derişim 0.05 mM olarak belirlenmiştir. Derişim arttırıldıkça yüzeyin kapandığı gözlenmiştir. Örneğin; %10 PdRuCr/KNT katalizörü SPC elektrot yüzeyinde potasyum sorbat yokluğunda 200 μA akıma sahipken 0.05 mM potasyum sorbat eklenmesi ile 500 μA oksidasyon akımı sergilemiştir. Çözeltiye 0.1 mM potasyum sorbat eklenmesi ile akım 400 μA 'e düşmüştür.

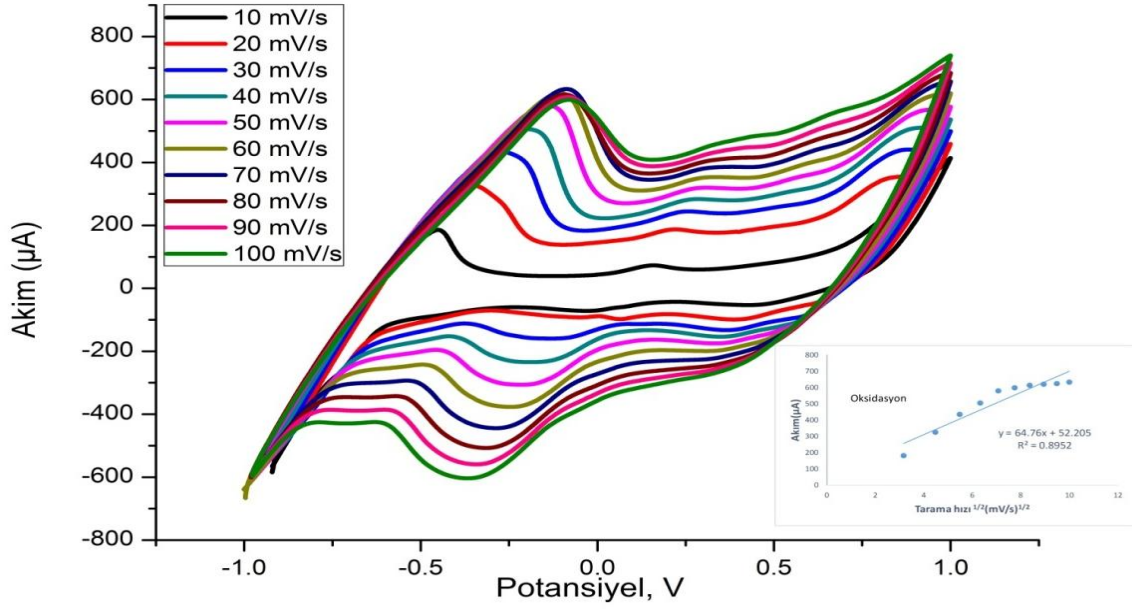
Gıdalarda antimikrobiyal madde olarak kullanılan sorbik asitin potasyum tuzu olan potasyum sorbat, suda çözünürlüğü iyi olmasına rağmen, 150 g/mol moleköl ağırlıklı yüksek bir moleküldür. Bu sebeple, yüzeydeki elektroaktif bölgelerin kapanması sonucu akım düşüşü gözlenmiştir.

4.4. Tarama Hızının Asitlerin Oksidasyonu Üzerindeki Etkisi ve Modifiye PdRuCr/KNTElektrotunun Dinamik Davranışının İncelenmesi

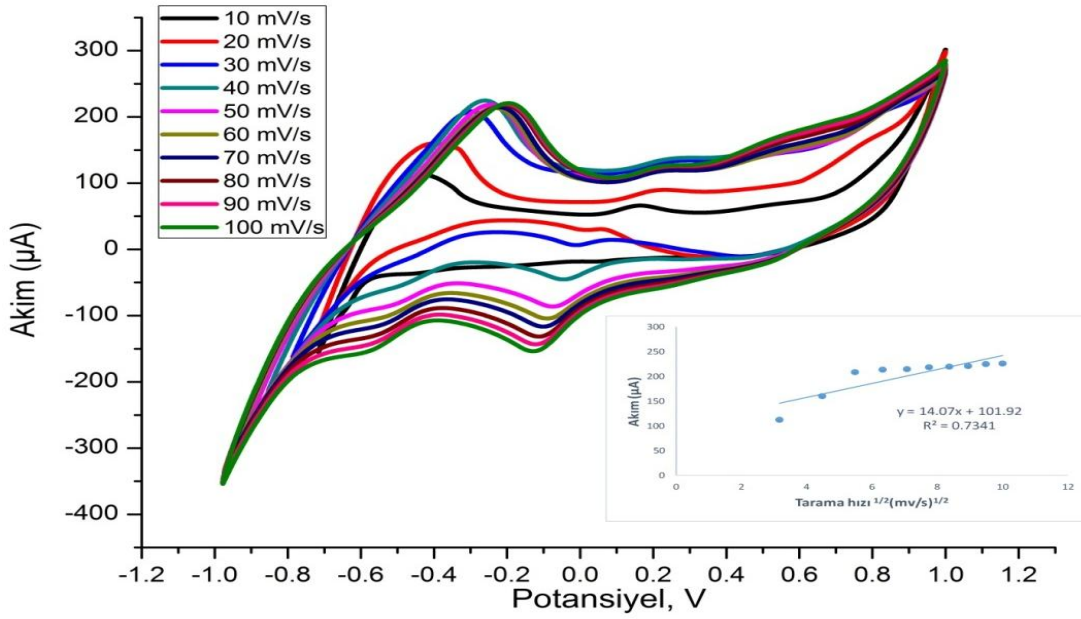
Dönüşümlü voltametri tekniğinin önemli avantajlarından diğeri ise yöntemin değişik tarama hızlarında uygulanabilmesidir. Böylece elektrot tepkimesi ile oluşan ara ürünlerin kararlılıkları ile ilgili konular belirlenebilmektedir. Ara ürünlerin yanısıra adsorbsiyon, difüzyon ve elektron aktarım tepkimesine etki eden kimyasal tepkime olaylarını da belirlemek mümkündür.



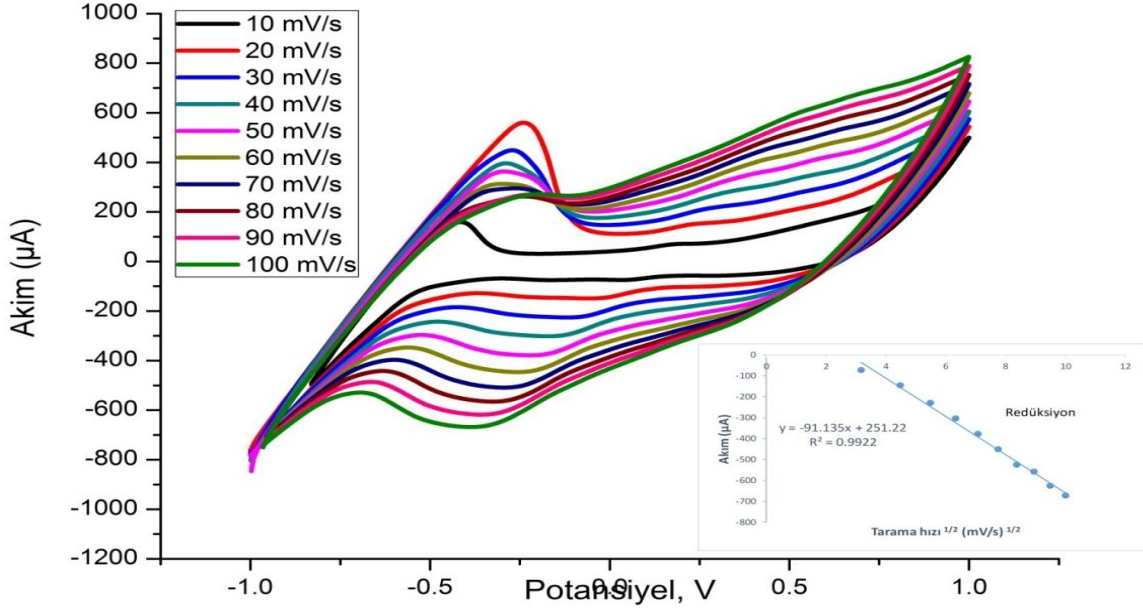
Şekil 4.25. Tarama hızının PdRuCr/KNT'deki benzoik asitin oksidasyonu üzerindeki etkisi (10-20-30-40-50-60-70-80-90-100 mVs^{-1}).



Şekil 4.26. Tarama hızının PdRuCr/KNT'deki asetik asitin oksidasyonu üzerindeki etkisi (10-20-30-40-50-60-70-80-90-100 mVs^{-1}).



Şekil 4.27. Tarama hızının PdRuCr/KNT'deki sitrik asitin oksidasyonu üzerindeki etkisi (10-20-30-40-50-60-70-80-90-100 mVs^{-1}).



Şekil 4.28. Tarama hızının PdRuCr/KNT'deki potasyum sorbatın oksidasyonu üzerindeki etkisi (10-20-30-40-50-60-70-80-90-100 mVs⁻¹).

0.1 M H₂SO₄ tampon ortamında -1 V ile +1 V potansiyelde 10 - 100 mVs⁻¹ arasındaki farklı tarama hızlarında alınan CV'lerdeki oksidasyon pik akımları tarama hızının kareköküne karşı grafiğe geçirilmiştir. Doğru denklemlerinden görüleceği üzere korelasyon sayılarının 1'e yakın olması akımların difüzyon kontrollü olduğunun göstergesidir.

4.5. Analitik Karakterizasyon

Gıda koruyucu maddelerin elektrokimyasal davranışlarının belirlenmesi için yapılan tüm bu çalışmalar sonrasında modifiye elektrotun sensör elektrot olarak kullanılması aşamasına geçilmiştir.

Geçerlilik parametrelerinin arasında bulunan tespit sınırı LOD (Limit Of Detection), sensör çalışmalarında öncelikli olarak incelenen validasyon parametreleri arasındadır. LOD değeri; bir analizde kör ve sıfır dışında tespit edilebilen en küçük miktar yada derişim olarak tanımlanır. Belirtme sınırının (LOD) farklı yaklaşımlarla saptanması mümkündür.

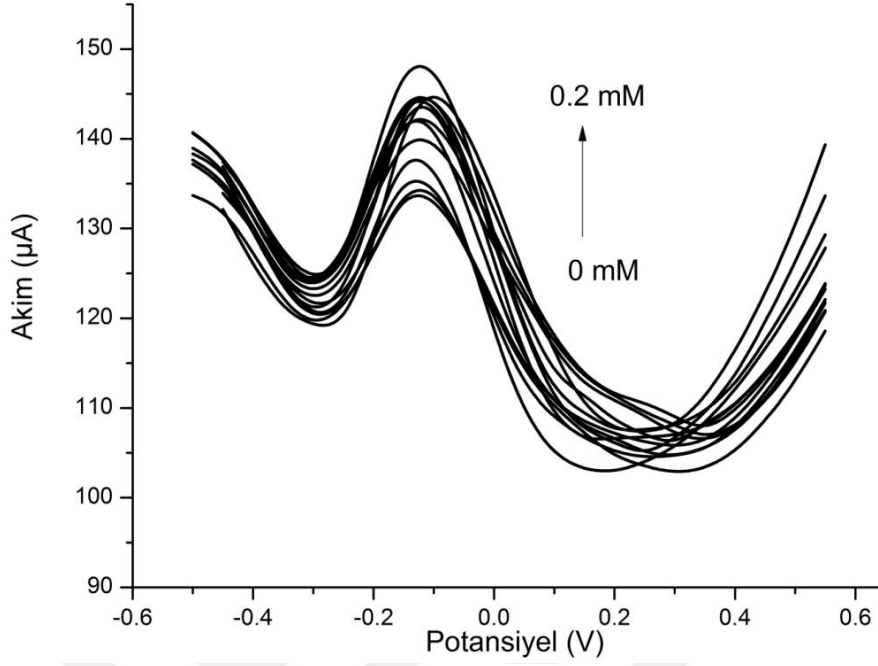
- Görsel değerlendirmeye dayalı
- Sinyal/ Görüntü oranına dayalı
- Standart sapma ve eğimden giderek hesaplamaya dayalı olarak saptanabilir.

Standart sapma ve eğimden giderek hesaplanmaya dayalı yaklaşım ile LOD değeri aşağıdaki “Eş. 4.1.” e göre hesaplanabilir;

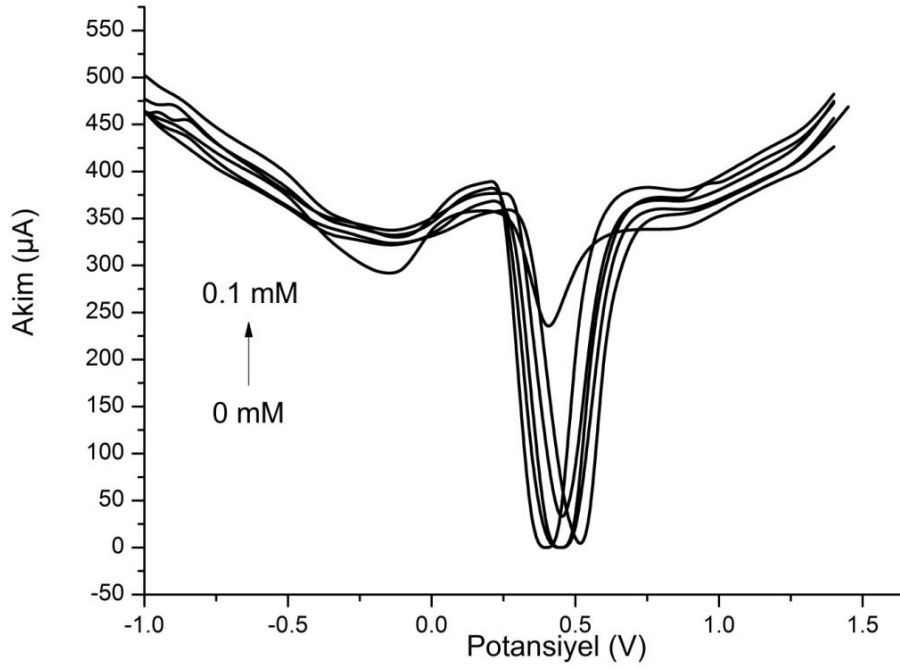
$$LOD = \frac{3 \cdot s_{y/x}}{m} \quad (4.1)$$

Burada $s_{(y/x)}$ grafiğinin standart hatası, m kalibrasyon grafiğinin eğimidir. ISO/TS 13530 standartlarında, tayin limitinin tespit limitinin 3 katı olarak hesaplanabileceği belirtilmiştir. Burada kullanılan “ k faktörü” yani 3, %33 maksimum kabul edilebilir bağıl belirsizlik karşılığı olarak katsayıdır.

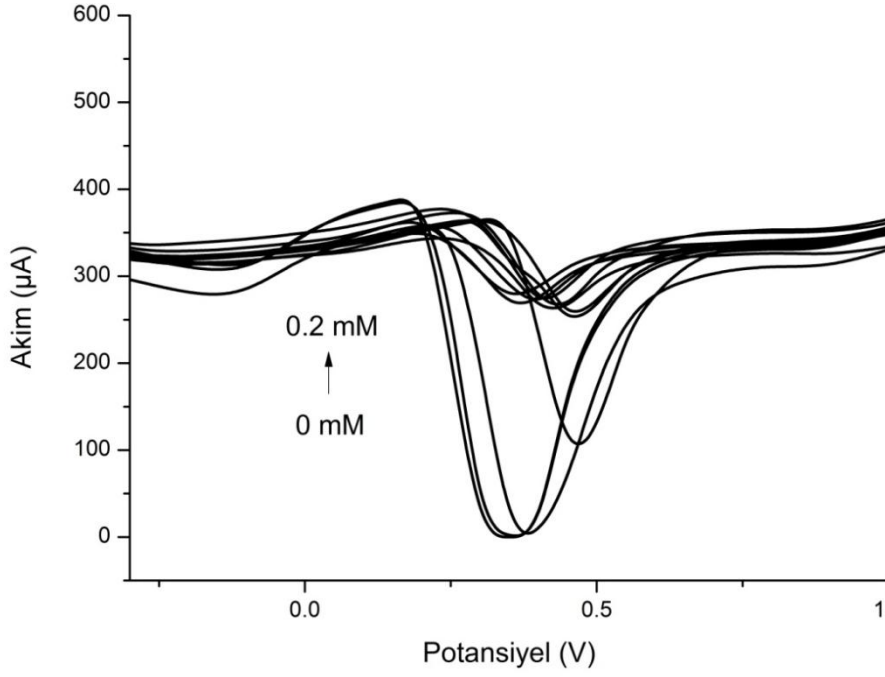
Tez çalışması kapsamında geliştirilen PdRuCr/KNT/SPC elektrotun doğal numuneler içerisinde bulunan koruyucuların kantitatif tayinlerinde kullanılıp kullanılmayacağı öncelikle incelenmiş ve ticari numunelerde tayinleri başarılı bir biçimde gerçekleştirilmiştir. 0.1 M H_2SO_4 tamponu kullanılarak hazırlanmış SPC elektrot ile yapılan analitik uygulamalardan elde edilen voltamogramlar şekil 4.29 da görüldüğü gibidir. Pikler PdRuCr/KNT/SPC elektrodun 22,5 ve 200 μM konsantrasyonda benzoik asit, asetik asit, sitrik asit ve potasyum sorbat içeren çözeltilerde Ag/AgCl referans elektrot kullanılarak -1 V ile +1 V potansiyel tarama aralığında alınmıştır.



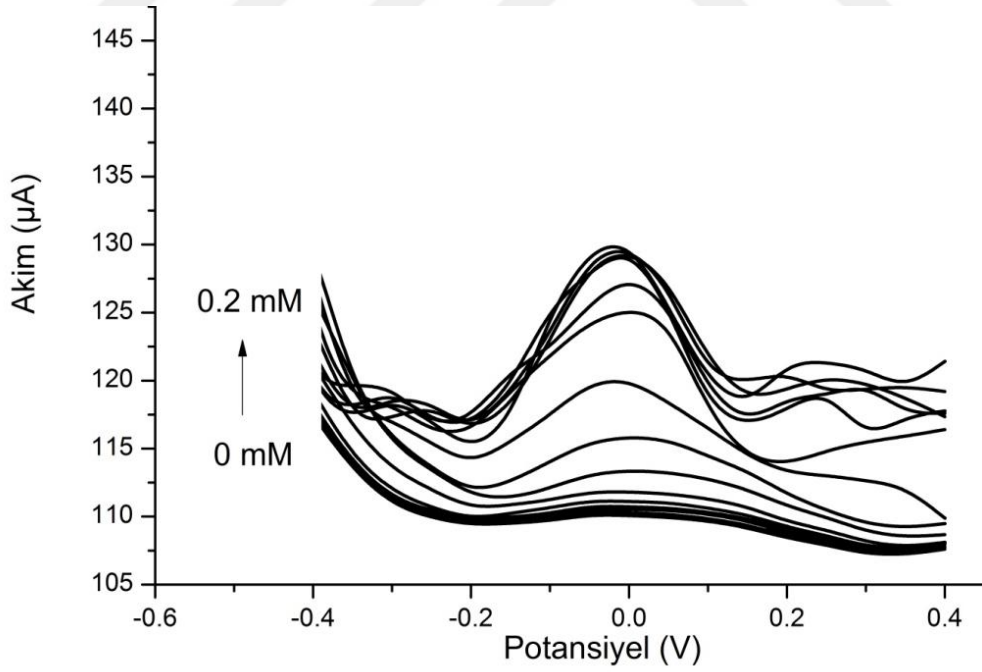
Şekil 4.29. (22,5 μM ile 200 μM) arasında değişen *benzoik asit* konsantrasyonlarında 0.1 M H_2SO_4 tamponu çözeltisi içinde diferansiyel puls voltametri (DPV).



Şekil 4.30. (22,5 μM ile 100 μM) arasında değişen *asetik asit* konsantrasyonlarında 0.1 M H_2SO_4 tamponu çözeltisi içinde diferansiyel puls voltametri (DPV).

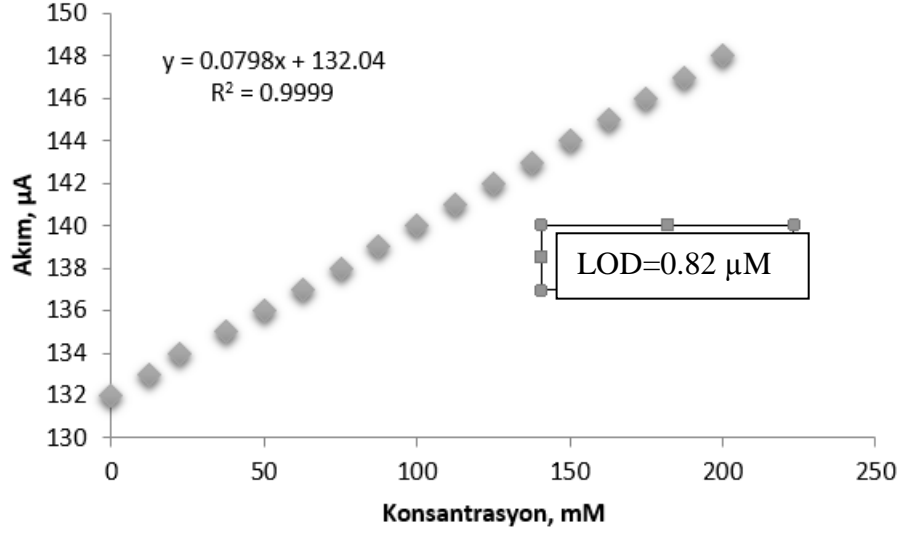


Şekil 4.31. (12,5 μM ile 200 μM) arasında değişen *sitrik asit* konsantrasyonlarında 0.1 M H_2SO_4 tamponu çözeltisi içinde diferansiyel puls voltametri (DPV).

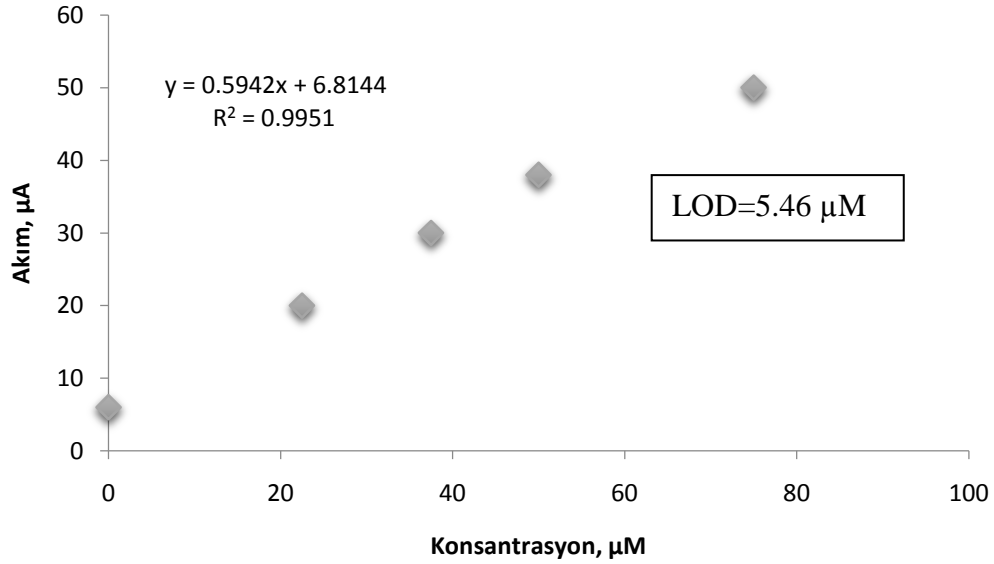


Şekil 4.32. (12,5 μM ile 200 μM) arasında değişen *potasyum sorbat* konsantrasyonlarında 0.1 M H_2SO_4 tamponu çözeltisi içinde diferansiyel puls voltametri (DPV).

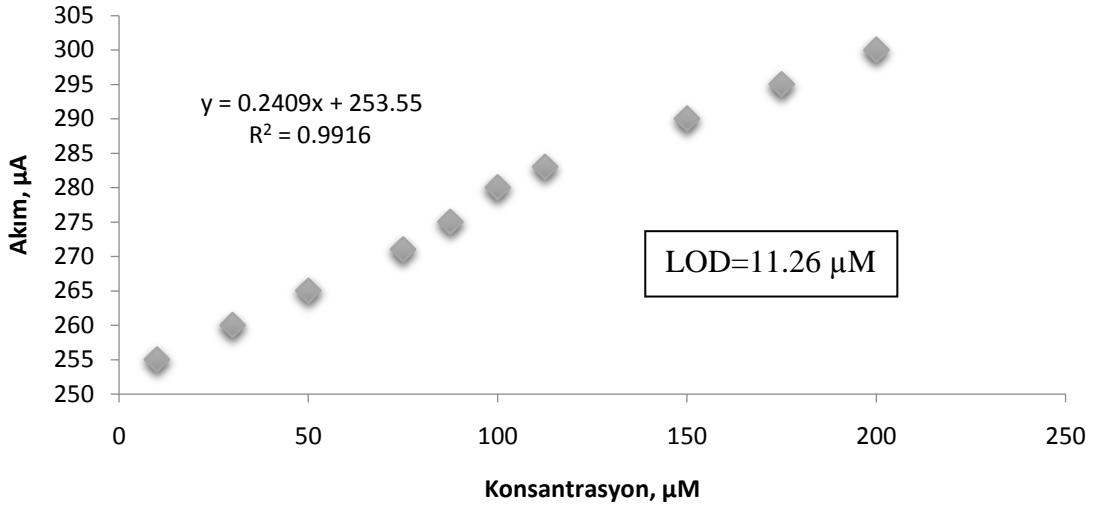
Benzoik asit, asetik asit, sitrik asit ve potasyum sorbat için analitik karakterizasyon diferansiyel puls voltametri (DPV) ile gerçekleştirilmiştir. Bu voltametri ile sensörün tespit sınırı ve hassasiyeti ile ilgili veriler elde edebilmek için kalibrasyon grafikleri Şekil 4.33-4.36'da çizilmiştir.



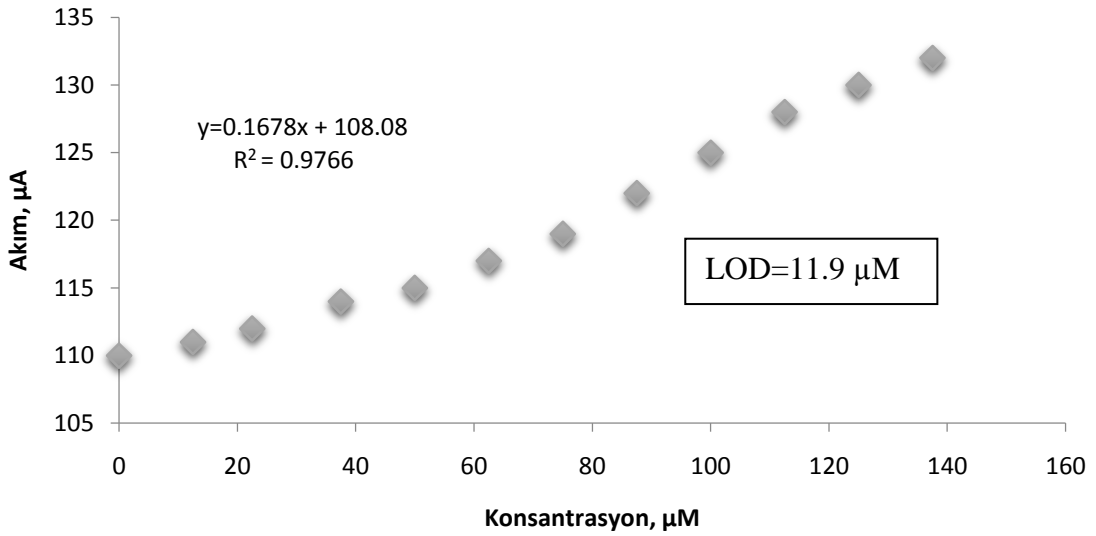
Şekil 4.33 Benzoik asit kalibrasyon grafiği.



Şekil 4.34 Asetik asit kalibrasyon grafiği.



Şekil 4.35 Sitrik asit kalibrasyon grafiği.



Şekil 4.36 Potasyum sorbat kalibrasyon grafiği.

DPV voltamogramlardan çizilen kalibrasyon grafikleri ile belirtme sınırı (LOD) belirlenirken, regresyon analizi yapılmış ve derişim ile akım yoğunluklarının doğrusal olduğu ve korelasyon sayısının yüksek olduğunu gözlenmiştir.

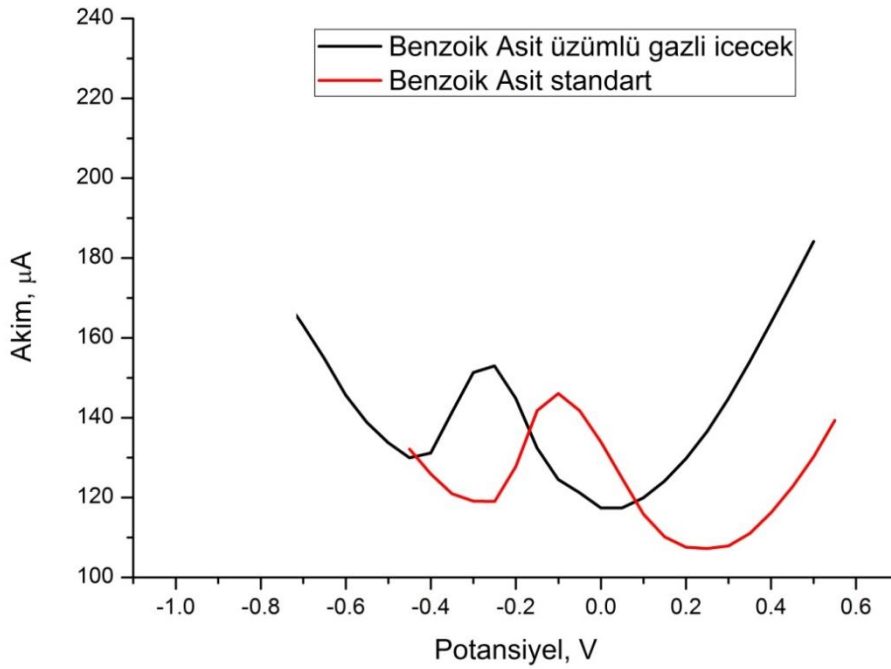
Sensörlerin ppm cinsinden belirtme sınırı değerleri benzoik asit, asetik asit, sitrik asit ve potasyum sorbat için sırası ile $0,1\text{mgL}^{-1}$, $0,32\text{ mgL}^{-1}$, $2,16\text{ mgL}^{-1}$ ve $1,78\text{ mgL}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Elde edilen sensörün duyarlılığı ise benzoik asit için $1123,944\text{ }\mu\text{A/mM.cm}^2$, asetik asit için $8369,014\text{ }\mu\text{A/mM.cm}^2$, sitrik asit için $3392,958\text{ }\mu\text{A/mM.cm}^2$ ve potasyum sorbat için $2363,38\text{ }\mu\text{A/mM.cm}^2$ olarak hesaplanmıştır.

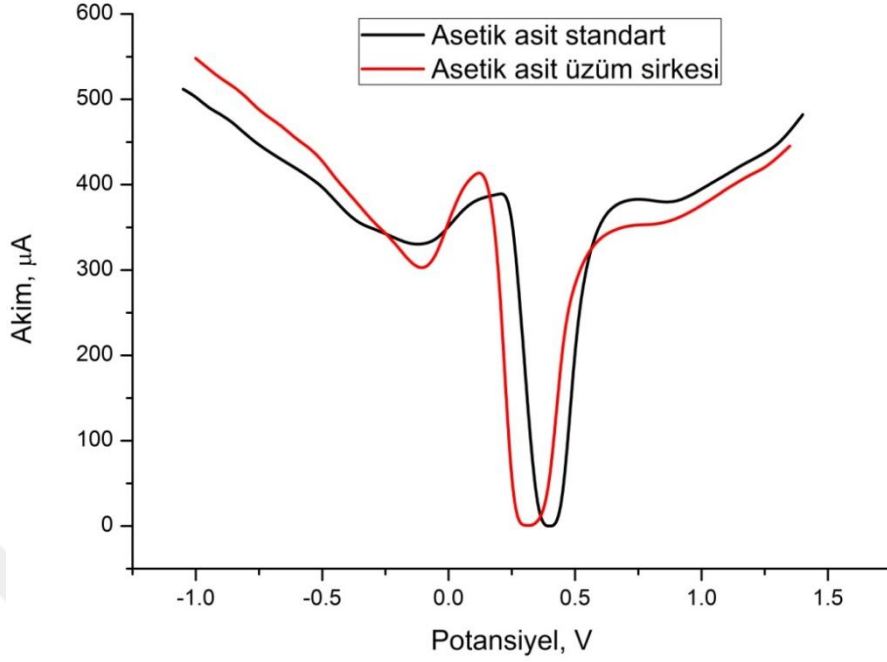
Oluşturulan kalibrasyon grafiklerinden hesap edilen parametreler (LOD, duyarlılık, korelasyon sayısı), elektroanalitik metodun yüksek doğruluğa sahip olduğunu ve uygulanabilir olduğunu kanıtlamıştır.

4.6. Ticari Numune Analizleri

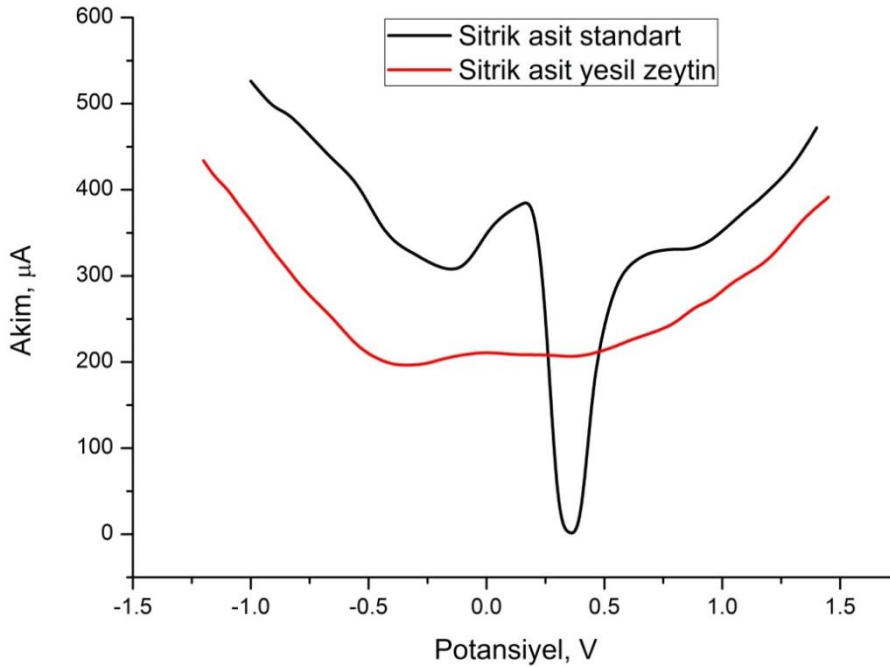
Bu çalışmada geliştirilen sensörün gıdalardaki koruyucu maddelerden benzoik asit, asetik asit, sitrik asit ve potasyum sorbatın analizi amacı ile herhangi bir gerçek numunede çalışılması amaçlandı.



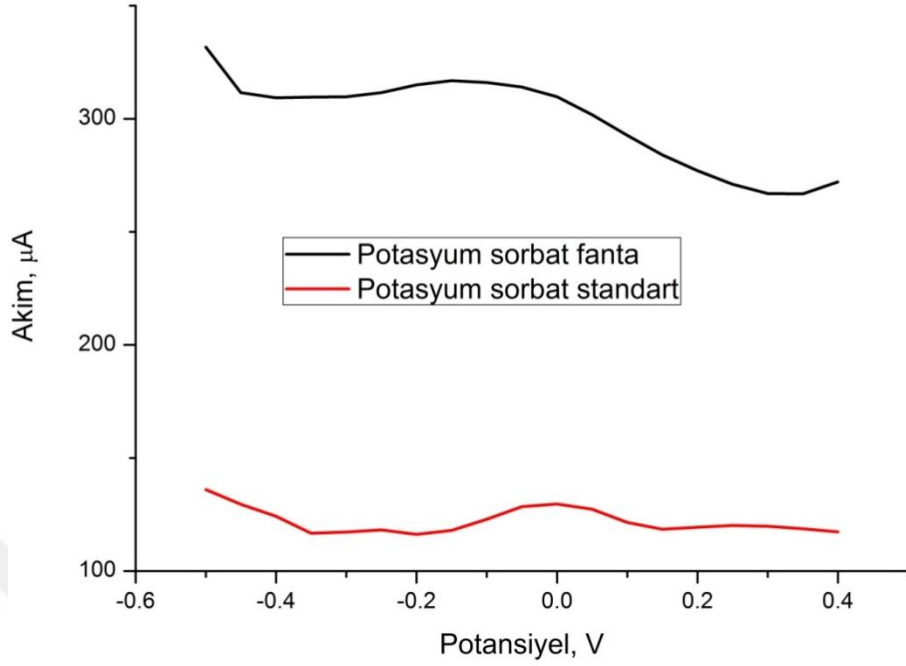
Şekil 4.37. 0.1 M PO_4 tamponu içerisinde GCE kullanılarak % 1 PdRuCr/KNT katalizörünün *benzoik asit* varlığının gerçek numunede elektrokimyasal ölçümü.



Şekil 4.38. 0.1 M PO_4 tamponu içerisinde GCE kullanılarak % 5 PdRuCr/KNT katalizörünün *asetik asit* varlığının gerçek numunede elektrokimyasal ölçümü.



Şekil 4.39. 0.1 M PO_4 tamponu içerisinde GCE kullanılarak % 7 PdRuCr/KNT katalizörünün *sitrik asit* varlığının gerçek numunede elektrokimyasal ölçümü.



Şekil 4.40. 0.1 M PO_4 tamponu içerisinde GCE kullanılarak % 10 PdRuCr/KNT katalizörünün *potasyum sorbat* varlığının gerçek numunede elektrokimyasal ölçümü.

Şekil 4.37-40'daki sonuçlarda görüldüğü gibi gerçek numunelerde koruyucu madde tayinleri benzoik asit, sitrik asit, asetik asit ve potasyum sorbat için başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Üretici firmalar tarafından koruyucu madde miktar bilgisi etiket üzerinde belirtilmemiştir. Benzoik asit için yapılan gerçek numune deneyi sonucunda, standart madde kullanılarak elde edilen kalibrasyon doğrusu denklemi kullanılarak ticari üzümlü gazlı içecek içinde 0.1 mM (12 mg/L) benzoik asit olduğu, asetik asit için yapılan gerçek numune deneyi sonucunda, standart madde kullanılarak elde edilen kalibrasyon doğrusu denklemi kullanılarak ticari üzüm sirkesi içinde 0,0125 mM (0,75 mg/L) asetik asit olduğu, Sitrik asit için yapılan gerçek numune deneyi sonucunda muhtemel girişim etkisi olduğundan dolayı gözlemlenememiştir ve potasyum sorbat için yapılan gerçek numune deneyi sonucunda, standart madde kullanılarak elde edilen kalibrasyon doğrusu denklemi 0,2 mM'a kadar anlamlı pikler sergilemiştir, fakat gerçek numunede potasyum sorbatın 0,2 mM'dan (>30 mg/L) daha fazla olduğu gözlenmiştir.

Literatür incelendiğinde elektrokimyasal olarak ilgili koruyucu maddelerin tayinine yönelik hiçbir çalışmaya rastlanmamıştır. Metot olarak HPLC/ GC-MS/LC-MS-MS gibi yöntemler kullanılarak koruyucu madde tayini gerçekleştirilmiştir.

Örneğin; Ding ve ark. (2015) yapmış oldukları çalışmada HPLC metodunu kullanmıştır. Örnek olarak ise soya sosu incelenmiştir. Analit içindeki koruyucu madde ise benzoik asittir. Benzoik asitin LOD değeri çalışmada 0.238 ppm olarak elde edilmiştir. Bizim geliştirdiğimiz elektrokimyasal sensör çalışmasında benzoik asitin LOD değeri 0.1 ppm olarak elde edilmiştir.

Metot olarak HPLC'nin kullanıldığı Timofeeva ve ark. (2018) 'nın yaptığı çalışmada analit olarak elma suyu ve vişne suyu kullanılmıştır. Bu çalışmada LOD değerleri sırasıyla 1.17 ve 14.66 ppm olarak elde edilmiştir. Geliştirmiş olduğumuz elektrokimyasal sensörümüz ile kıyaslandığında ticari olarak kullanılan içeceklerde elde ettiğimiz LOD değerinin literatüre göre daha düşük olduğu sonucuna varılmıştır.



5. SONUÇ

Yapılan tez çalışmasında, oldukça aktif Pd/KNT, PdRu/KNT ve PdRuCr/KNT nanoparçacıkları hazırlandı, karakterize edildi ve yüzeyi modifiye edilmiş yüzey baskılı karbon elektrotlar ile benzoik asit başta olmak üzere asetik asit, sitrik asit ve potasyum sorbat analizi için heterojen elektro katalizör olarak kullanılarak bu sensörlerin elektrokimyasal özellikleri araştırılmıştır.

- Pd/KNT, PdRu/KNT ve PdRuCr/KNT katalizörlerine ait yüzey karakterizasyonu XRD, SEM ve EDX ile elektrokimyasal karakterizasyon ise CV ve DPV metotları ile gerçekleştirilmiştir.
- Öncelikle farklı oranlarda (50:50, 60:40, 70:30, 80:20 ve 90:10) iki metalli katalizörler sentezlenmiştir. Bu farklı oranlar incelenmiş ve en iyi oran belirlenmiştir. PdRu/KNT 50:50 en iyi oran olarak belirlendikten sonra sinerjik etkiyi arttırmak amacı ile üçüncü metal ekleme çalışması yapılmıştır.
- Üç metalli katalizör olan PdRuCr/KNT için Cr farklı oranlarda yapıya eklenerek çalışılmıştır. Tüm oranların belirlenen asitlerde davranışları incelenmiştir. Her asit için en iyi Cr ekleme oranları belirlenmiştir. Benzoik asit için üç metalli katalizöre Cr ekleme oranı %1, asetik asit için %5, sitrik asit için %7 ve potasyum sorbat için %10 olduğun sonucuna varılmıştır. Daha sonraki çalışmalara belirlenen üç metalli oranlarla devam edilmiştir.
- Deneysel çalışmalarda kullanılan katalizör için destek elektrolit çalışması yapılmıştır. Fosfat tamponu, KOH tamponu ve H₂SO₄ tamponları çalışılmıştır. H₂SO₄ tamponununun 0,1 M için en iyi etkinlik gösteren tampon ortamı olduğu sonucuna varılmış ve bu tampon ortamı kullanılarak derişim çalışılmasına geçilmiştir.
- Derişim çalışması sırasında 0 – 10 mM arasında çalışılmıştır. Her asit için en iyi derişim oranı belirlenmiştir. Benzoik asit için 5 mM, asetik asit için 7 mM, sitrik asit için 5 mM ve potasyum sorbat için 1 mM olarak belirlenmiştir.
- Belirlenen derişim oranları ile tarama hızı çalışması yapılmış ve tepkime mekanizması belirlenmiştir.

- Elektro katalizöre ait analitik karakterizasyon Diferansiyel puls voltametri tekniği kullanılarak her bir koruyucu maddenin belirtme sınırı ve duyarlılık değerleri belirlenmiştir. Sensörlerin ppm cinsinden belirtme sınırı değerleri benzoik asit, asetik asit, sitrik asit ve potasyum sorbat için sırası ile $0,1\text{mgL}^{-1}$, $0,32\text{mgL}^{-1}$, $2,16\text{mgL}^{-1}$ ve $1,78\text{mgL}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sensörün duyarlılığı ise benzoik asit için $1123,944\ \mu\text{A}/\text{mM}\cdot\text{cm}^2$, asetik asit için $8369,014\ \mu\text{A}/\text{mM}\cdot\text{cm}^2$, sitrik asit için $3392,958\ \mu\text{A}/\text{mM}\cdot\text{cm}^2$ ve potasyum sorbat için $2363,38\ \mu\text{A}/\text{mM}\cdot\text{cm}^2$ olarak hesaplanmıştır.

- Son aşama olarak ticari numune analizleri yapılmıştır. Ticari örnek içindeki koruyucu madde tanınması amacı ile geliştirilen sensör ile elde edilen sonuçlar birbiri ile uyum göstermiştir. Bu da çalışmamızın uygulanabilirliğinin yüksek olduğunu ve endüstriyel alanda kolaylıkla kullanılabileceğini göstermiştir. Ayrıca katı elektrotlara göre ve diğer kullanılan kromatografik yöntemlere göre daha ucuz ve seçici bir yöntem geliştirilerek literatüre katkı sağlanmıştır.

KAYNAKLAR

- Allhoff, F., 2009. The coming era of nanomedicine. *Am J Bioeth.* **9**(10):3-11.
- Anonim, 1998. Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği. İstanbul Ticaret Odası. Yayın, *Lebib Yalkın Yayınları*, İstanbul.
- Arias, J.L.O., Rocha, C.B., Santos, A.L.Q.S., Marube, L.C., Kupski, L., Caldas, S.S. and Primel E.G. 2019. Fast and simple method of simultaneous preservative determination in different processed foods by QuEChERS and HPLC-UV: Method development, survey and estimate of daily intake. *Food Chemistry*, **293**:112–119.
- Bozkaya, Y., 2006b. Nanoteknoloji ve Uygulamaları. Anadolu Üniversitesi, İleri Teknolojiler Araştırma Birimi, www.robotlar.com/nanoteknolojiye_uygulamalar.pdf
- Bozkaya, Y., 2006. Nanoteknoloji Yüksek Lisans Programı. Anadolu Üniversitesi, İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, Nanoteknoloji Bilim Dalı, <http://www.itab.anadolu.edu.tr/itab/pdf/nylp.pdf>.
- Capaldi, Arruda, S.C., A.L. Diniz Silva, R. Moretto Galazzi, R. Antunes Azevedo M.A.Zezzi Arruda. 2015, *Talanta*, **131**:693-705.
- Cemeroğlu, B. ve Acar, J., 1988. *Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi*. Gıda Teknolojisi Derneği, Yayın No:6, Ankara.
- Chaubey, A. and Malhotra, B.D. 2002. Mediated biosensors. *Biosens Bioelectron*, **17**: 441-456
- Çalkı, Ş. ve Kışla, D., 2003. Su ürünlerinde mikrobiyal kökenli bozulmalar ve önleme yöntemleri. *Ege Üniversitesi Su Ürünleri Dergisi*, **20**:239-245.
- Çekirdek, P., 2005. *Voltametik Metotlarla Ditiyofosfonat Anyonlarının Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi* (doktora tezi). AÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- D.B. Mitzi, 2004. Solution-processed inorganic semiconductors, *Journal of Materials Chemistry*, **14**: 2355-2365.
- Ding, M., Liu, W., Peng, J., Liu, X. and Tang Y. 2018. Simultaneous determination of seven preservatives in food by dispersible liquid-liquid microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry, *Food Chemistry*, **269**:187–192.
- Ding, X.J., Xie, N., Zhao, S., Wu, Y.C., Li, J. And Wang, Z. 2015. Simultaneous determination of ten preservatives in ten kinds of foods by micellar electrokinetic chromatography. *Food Chemistry*, **181**:207–214.
- Ding, M., Peng, J., Ma, S. and Zhang, Y. 2015. An environment-friendly procedure for the high performance liquid chromatography determination of benzoic acid and sorbic acid in soysauce. *Food Chemistry*, **183**:26–29.
- Doğan, M., 2001. *Yüzey Analiz Teknikleri Ders Notları*, Hacettepe Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü.
- Dorst, B.V., Mehta, J., Bekaert, K., Rouah-Martin, E., Coen, W.D., Dubruel, P., Blust, R. and Robbens, J. 2010. Recent advances in recognition elements of food and environmental biosensors: *A review*. *Biosens Bioelectron*, **26**: 1178-1194.
- Erkan, G., Erdoğan, Ü.H., Kayacan, O., 2005. Tekstil Sektöründe Nano-Teknoloji Uygulamaları, *Tekstil Teknolojileri ve Tekstil Makinaları Kongresi*, Gaziantep, 19-27.

- Fanjul-Bolado, P., Queipo, P., Lamas-Ardísana, P.J. and Costagarcía, A. 2007. Manufacture and evaluation of carbon nanotube modified screen-printed electrodes as electrochemical tools. *Talanta*, **74**: 427-433.
- Fraizer, W.C. and Westhoff, D.C., 1988. *Food Microbiology*. Fourth Edition. McGraw-Hill International Editions. ISBN 0-07-021921-4. New York.
- Fujiyoshi, T., Ikami, T., Kikukawa, K., Kobayashi, M., Takai, R., Kozaki, D. and Yamamoto, A. 2018. Direct quantitation of the preservatives benzoic and sorbic acid in processed foods using derivative spectrophotometry combined with micro dialysis. *Food Chemistry*, **240**:386–390.
- Fuselli, F., Guarinob, C., Mantiaa, A.L., Longoa, L., Faberia, A. and Marianellaa, R.M. 2012. Multi-detection of preservatives in cheeses by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography B*, **906**:9– 18
- G, W.F. Maier.,2006, Amorphous porous mixed oxides: Sol-gel ways to a highly versatile class of materials and catalysts, in: *Annual Review of Materials Research*, 281-331.
- Gau, V., Ma, S.C., Wang, H., Tsukuda, J., Kibler, J., Haake, D.A., 2005. Methods **37**:73
- Giray, H., Soysal, A., 2007. Türkiye’de gıda güvenliği ve mevzuatı. *TSK Koruyucu Hekimlik Bülteni*, **6**:485-490.
- Guix, M., Perez, B., Sahin, M., Roldan, M., Ambrosia A. and Merkoç, A. 2010. Structural characterization by confocal laser scanning microscopy and electrochemical study of multi-walled carbon nanotube tyrosinase matrix for phenol detection. *Analyst*, **135**: 1918-1925
- GUIX, M., 2009. *Carbon nanotubes modified electrochemical biosensor for phenol detection*. Master Thesis. Institut Català de Nanotecnologia, Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra (Barcelona), Spain.
- Guidance For The Use Of Repeatability. 2010. *Reproducibility and Truness Estimates In Measurement Uncertainty Estimation*. No. 21748.
- Hanks N.A., J.A. Caruso P. Zhang. 2015, *Journal of Environmental Management*, **164**:41-45.
- Haverkamp R.G., A.T. Marshall D. Van Agterveld., (2007), *Journal of Nanoparticle Research*, **9** (4):697-700.
- Haverkamp R.G. A.T. Marshall. (2009), *Journal of Nanoparticle Research*, **11**(6): 1453-1463
- Hasenoğlu, M., 2009. Nanoteknolojinin Sağlayacağı İmkanlar. <http://www.geleceginunyasi.com/gelecektebilimveteknoloji.htm> .
- I.Sisman, M. Alanyalioglu, U. Demir., 2007. Atom-by-atom growth of CdS thin films by an electrochemical co-deposition method: Effects of pH on the growth mechanism and structure, *Journal of Physical Chemistry C*, **111**: 2670-2674.
- J. Lim, J. Gim, J. Song, D.T. Nguyen, S. Kim, J. Jo, V. Mathew, J. Kim, 2016. Direct formation of LiFePO₄/graphene composite via microwave-assisted polyol process, *Journal of Power Sources*, **304**: 354-359.
- Kut, D., Güneşoğlu, C., 2005. Nanoteknoloji ve Tekstil Sektöründeki Uygulamaları. *Tekstil&Teknik*,224-230.
- L. Pul, S. Ammar, N. Jouini, F. Fievet, F. Villain, 2011. Metastable solid solutions in the system ZnO-CoO: synthesis by hydrolysis in polyol medium and study of the morphological characteristics, *Solid State Sciences*, **3**: 31-42.
- Liveri, V. T., 2006. *Controlled Synthesis of Nanoparticles in Microheterogeneous Systems*. Springer Science+ Business media, inc. New York.

- Ma, K., Yang, Y.N., Jiang, X.X., Zhao, M. and Cai, Y.Q. 2012. Simultaneous determination of 20 food additives by high performance liquid chromatography with photo-diode array detector. *Chinese Chemical Letters*, **23**:492–495.
- Mehrvan, M., Abdi, M., 2004. *Anal*, **20**:1113
- Ma, X., C, Wang., 2010, *Environmental Engineering Science*, **27** (11):989-992.
- O. Lev, S. Sampath, 2010. Sol-Gel Electrochemistry Silica and Silicates, *Electroanalytical Chemistry*, **23**: 211-304.
- Öner, M., 1992. Genel Mikrobiyoloji. *Ege Üniversitesi Fen Fak. Kitaplar Serisi* No:94, İzmir.
- Özbay, E., 2006. *Nanoteknoloji Dergi*, Bilkent, **5**: 12-15.
- Özdoğan, E., Demir, A., Seventekin, N., 2006. Nanoteknoloji ve Tekstil Uygulamaları. *Tekstil ve Konfeksiyon*, **16**:159-163.
- P. Qi, H. Hong, X.Y. Liang, D.H. Liu, 2009. Assessment of benzoic acid levels in milk in China, *Food Control* **20**: 414–418.
- PELİT, L., ANIK, U. ve ERTAŞ, F.N. 2013. Döngüsel Voltammetri, *1. Uluslar arası Katılımlı Elektrokimya Çalıştayı*, Nanoyapı Modifiye Elektrokimyasal ve Biyoelektrokimyasal Sistemler, 145.
- Pei, L.Z., Cai, Z.Y., Xie, Y.K. and Fu, D.G. 2014. Electrochemical behaviors of benzoic acid at polyaniline/CuGeO₃ nanowire modified glassy carbon electrode. *Measurement*, **53**:62–70.
- Şahin, M., 2013. Etanol-Metanol Karışımının Tayini İçin Yüzey Baskılı Elektrotların Modifiye Edilmesiyle Amperometrik Alkol Biyosensörünün Geliştirilmesi (doktora tezi). Akdeniz Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Antalya.
- Şenol F, Tayyar A.E, Doğan G, Yaman N (2005). Nanolifler ve Uygulama Alanları. *Tekstil Maraton*, **15**:20-25.
- Telefoncu, A. 2012. Biyosensörlere genel bakış ve biyosensör uygulamalarında son gelişmeler. Telefoncu A. ve Kılınç A. (Editörler), *Biyosensörler: Metodlar, Uygulamalar ve Son Gelişmeler*. Ege Üniv. Matbaası, 5-12, İzmir.
- Timofeeva, I., Kanashina, D., Kirsanov, D. and Bulatov, A. 2018. A heating-assisted liquid-liquid microextraction approach using menthol: Separation of benzoic acid in juice samples followed by HPLC-UV determination. *Journal of Molecular Liquids*, **261**:265–270.
- Tudorache, M. and Bala, C. 2007. Biosensors based on screen-printing technology, and their applications in environmental and food analysis. *Anal Bioanal Chem*, **388**: 565-578.
- Tütünoğlu, Ç., 2007. *Nanoteknolojik prosesler ile nikel tozu üretimi* (Yüksek lisans tezi). Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Ünlütürk, A. ve Turantaş, F., 1998. *Gıda Mikrobiyolojisi. Mengi Tan Basımevi*, **1. Baskı**, ISBN 975-483-383-4, İzmir.
- Wang, J., Tian, B., Nascimento, V.B. and Angnes, L. 1998. Performance of screen-printed carbon electrodes fabricated from different carbon inks. *Electrochim Acta*, **43**: 3459-3465.
- Wang, W., Wang, Y., Zhanga, J., Chua, Q. and Ye J. 2010. Simultaneous determination of electroactive and non-electroactive food preservatives by novel capillary electrophoresis with amperometric detection. *Analytica Chimica Acta*, **678**:39–43.



ÖZ GEÇMİŞ

1995 Van doğumluyum. 2009-2013 yılları arasında Van Atatürk Anadolu Lisesi'nden mezun oldum. 2013-2017 yıllarında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Lisans eğitimini tamamladım. 2017 yılından beri Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı yüksek lisans öğrencisiyim.



T.C
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU

Tarih: 02/08/2019

Tez Başlığı / Konusu: Modifiye Edilmiş Yüzey Baskılı Elektrotlar İle Gıda Katkı Maddelerinin Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi

Yukarıda başlığı/konusu belirtilen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 63 sayfalık kısmına ilişkin, 02/08/2019 tarihinde şahsım/tez danışmamın tarafından tamimint intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelene uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 8 (sekiz) dir.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Kabul ve onay sayfası hariç,
- Teşekkür hariç,
- İçindekiler hariç,
- Simge ve kısımlar hariç,
- Gereç ve yöntemler hariç,
- Kaynakça hariç,
- Alıntılar hariç,
- Tezden çıkan yayımlar hariç,
- 7 kelimeden daha az örneğe içeren metin kısımları hariç (Limit match size to 7 words)

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi inceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini, aksinin tespit edileceği muhtemel durumlarda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.

02.08.2019


ve İmza

Adı Soyadı: Müge YAYLA

Öğrenci No: 179101005

Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Programı: Tezli Yüksek Lisans

Statüsü: Y. Lisans

Doktora

DANIŞMAN ONAYI
UYGUNDUR


Doç. Dr. İyşe Hilal Çelice Kazıcı
(Unvan, Ad Soyad, İmza)


EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
UYGUNDUR
(Unvan, Ad Soyad, İmza)
Prof. Dr. İYŞE HİLAL ÇELİCE KAZICI
Enstitü Müdürü