

**AMBALAJ MALZEMELERİNDEN GIDAYA BULAŞAN VE GIDA
GÜVENİLİRLİĞİNİ TEHDİT EDEN MADDELERİN
ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE TESPİTİ**

**ELECTROCHEMICAL DETECTION OF SUBSTANCES WHICH
DIFFUSE FROM FOOD PACKAGING MATERIALS AND
THREATING THE FOOD SAFETY**

YEŞİM TUĞÇE YAMAN

**PROF. DR. SERDAR ABACI
TEZ DANIŞMANI**

Hacettepe Üniversitesi

Lisans Üstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2016

YEŞİM TUĞE YAMAN' ın hazırladığı “**Ambalaj Malzemelerinden Gıdaya Bulaşan ve Gıda Güvenilirliğini Tehdit Eden Maddelerin Elektrokimyasal Yöntemle Tespiti**” adlı bu çalışma aŐađıdaki jüri tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI'** nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Kadir Pekmez

BaŐkan

.....

Prof. Dr. Serdar Abacı

DanıŐman

.....

Prof. Dr. Firuze Sema BektaŐ

Üye

.....

Doç. Dr. Filiz Kuralay

Üye

.....

Doç. Dr. Ceren Yardımcı

Üye

.....

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından YÜKSEK LİSANS tezi olarak onaylanmıŐtır.

Prof. Dr. FATMA SEVİN DÜZ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,

ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

04/01/2016

YEŞİM TUĞÇE YAMAN

ÖZET

AMBALAJ MALZEMELERİNDEN GIDAYA BULAŞAN VE GIDA GÜVENİLİRLİĞİNİ TEHDİT EDEN MADDELERİN ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE TESPİTİ

YEŞİM TUĞÇE YAMAN

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. SERDAR ABACI

Ocak 2016, 128 Sayfa

Ambalaj malzemeleri gıdanın üretiminden tüketimine kadar tüm aşamalarda gıdayı korumak amacıyla kullanılırlar. Ancak bazı koşullarda gıda ile temas eden yüzeylerde çeşitli maddelerin gıdaya geçişi mümkün olmaktadır. Bisfenol A, kurşun, kadmiyum ve antimon önemli kirleticiler arasında yer almaktadır.

Bu çalışmada gıda ambalaj malzemelerinden gıdalara bulaşan ve gıda güvenilirliliğini tehdit eden ve toksik etkileri bulunan bisfenol A, kurşun, kadmiyum ve antimonun elektrokimyasal tayinleri gerçekleştirilmiştir. Düşük teknoloji gerektirmesi, kolay bulunabilmesi, ucuz olması, mekaniksel sertliğinin iyi olması, kimyasal olarak inert olması, düşük zemin akımına sahip olması, geniş gerilim aralığında çalışma olanağı vermesi, analiti kolayca adsorplayabilmesi, basit modifikasyonu ve minyatür olması gibi avantajlara sahip olması nedeniyle elektrokimyasal tayinlerin hepsinde kalem grafit elektrot çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır.

Bisfenol A'nın tayininde polivinilpirolidon (PVP) ve altın nanopartikül (AuNP) ile modifiye edilmiş kalem grafit elektrot (PGE) kullanılmıştır. Dönüşümlü voltametri (CV), Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ile modifiye edilmiş elektrotlar karakterize edilmiştir. AuNP depozisyon süresi, PVP derişimi, destek elektrolit, pH, karıştırma hızı, biriktirme gerilimi, biriktirme süresi gibi deneysel koşullar optimize edilmiştir. Optimize şartlar altında doğrusal çalışma

aralığı 0,03-1,10 µM olarak bulunmuştur. Gözlenebilme sınırı (LOD) $1,00 \times 10^{-9}$ M ve alt tayin sınırı (LOQ) $3,30 \times 10^{-9}$ M olarak bulunmuştur. Bağlı standart sapma ise % 1,91 olarak hesaplanmıştır. Geliştirilen yöntem içme suları ve plastik şişe örneklerinde BPA tayininde başarıyla uygulanmıştır.

Kurşun (Pb^{2+}) ve kadmiyum (Cd^{2+}) iyonlarının birlikte tayini gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, Nafyon (NF), titanyum dioksit (TiO_2) nanopartikül, çok duvarlı karbon nanotüp (c-MWCNT) ve bizmut (Bi) film modifiye PGE kullanılmıştır. CV, EIS ve SEM ile modifiye edilmiş elektrotlar karakterize edilmiştir. Destek elektrolit, pH, TiO_2/c -MWCNT çözeltisinde bekletme süresi, Bi^{3+} derişimi, karıştırma hızı, biriktirme gerilimi, biriktirme süresi gibi deneysel koşullar optimize edilmiştir. Optimum şartlar altında iki iyon için 0,005-0,15 µM çalışma aralığı elde edilmiştir. Pb^{2+} iyonu için LOD ve LOQ değerleri sırasıyla $4,89 \times 10^{-11}$ M ve $1,63 \times 10^{-10}$ M bulundu. Cd^{2+} iyonu için LOD ve LOQ değerleri sırasıyla $1,21 \times 10^{-10}$ M ve $4,05 \times 10^{-10}$ M olarak bulundu. Bağlı standart sapma değerleri ise Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonları için sırasıyla % 2,05 ve % 2,59 olarak hesaplanmıştır. Geliştirilen yöntem şekerleme ve ambalajlarında Pb^{2+} ve Cd^{2+} tayininde başarıyla uygulanmıştır.

Antimonun (Sb^{3+}) elektrokimyasal tayini için grafen oksit (GO) modifiye PGE kullanılmıştır. CV, SEM ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılarak GO modifiye PGE'nin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Destek elektrolit, pH, GO çözeltisinde bekletme süresi, karıştırma hızı, biriktirme potansiyeli ve süresi gibi deneysel parametreler optimize edilmiştir. Optimum şartlar altında çalışma aralığı 0,004-4 µM olarak elde edilmiştir. LOD ve LOQ değerleri sırasıyla $5,30 \times 10^{-10}$ M ve $1,75 \times 10^{-9}$ M olarak hesaplanmıştır. Bağlı standart sapma değeri % 2,23 olarak hesaplanmıştır. Geliştirilen yöntem PET şişe ve içme sularında antimon tayininde başarıyla uygulanmıştır.

Elde edilen sonuçlar elektrokimyasal yöntemlerin ambalaj malzemelerinden gıdalara bulaşan kirleticilerin analizinde kullanılabilirliğini ortaya koymuştur. Modifiye PGE kullanılması ile elde edilen analitik performans verileri klasik analitik yöntemlere göre oldukça tatmin edici düzeydedir.

Anahtar Kelimeler: ambalaj, migrasyon, bisfenol A, kurşun, kadmiyum, antimon, elektrokimya, kalem grafit elektrot

ABSTRACT

ELECTROCHEMICAL DETECTION OF SUBSTANCES WHICH DIFFUSE FROM FOOD PACKAGING MATERIALS AND THREATING THE FOOD SAFETY

YEŞİM TUĞÇE YAMAN

Master of Science, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. SERDAR ABACI

January 2016, 128 pages

Packaging materials are used to protect the food from the outside sources at all conditions. However, various substances can be migrated from the contact surfaces to the food. Bisfenol A, lead, cadmium and antimony are among the major pollutants.

In this study, electrochemical determinations were carried out for Bisphenol A, lead, cadmium and antimony which diffuse from food packaging materials, threatening the food safety and have toxic effects. Pencil graphite electrode (PGE) was used as working electrode in all electrochemical detection studies because of its advantages such as low technology requirement, easy to find, cheap, good mechanical rigidity, chemically inert, low background current, giving the opportunity to work in a wide voltage range, easy analyte adsorption, simple modification and miniaturization.

In order to determine of Bisphenol A, polyvinylpyrrolidone (PVP) and gold nanoparticles (AuNP) modified PGE was used. Modified electrodes were characterized by cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and scanning electron microscopy (SEM). Experimental conditions such as AuNP deposition time, PVP concentration, supporting electrolyte, pH, stirring rate, deposition potential and deposition time were optimized. Under optimized conditions working linear range was found as 0.03 to 1.10 μM . The limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) were obtained as 1.00×10^{-9} M and 3.30×10^{-9} M, respectively. The relative standard deviation was calculated as 1.91 %. The developed method was

successfully applied for the determination of BPA in drinking water and plastic bottle samples.

Lead (Pb^{2+}) and cadmium (Cd^{2+}) ions were detected simultaneously. For this purpose a PGE electrode which was modified with bismuth film coated Nafion (NF)-titanium dioxide (TiO_2) nanoparticles-multi-walled carbon nanotube (MWCNT-c), was used. Modified electrodes were characterized by cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and scanning electron microscopy (SEM). Experimental conditions such as supporting electrolyte, pH, remaining time in TiO_2 /c-MWCNT solution, Bi^{3+} concentration, stirring rate, deposition potential and deposition potential were optimized. Under optimized conditions, working linear range was found as 0.0050-0.15 μM for two ions. For Pb^{2+} ion, LOD and LOQ were obtained as 4.89×10^{-11} M and 1.63×10^{-10} M, respectively. For Cd^{2+} ion, LOD and LOQ were obtained as 1.21×10^{-10} M and 4.05×10^{-10} M, respectively. The relative standard deviations for the Pb^{2+} and Cd^{2+} ions, were calculated as 2.05 % and 2.59 %, respectively. The developed method was successfully applied for the determination of Pb^{2+} and Cd^{2+} in candies and candy package samples.

Graphene oxide (GO) modified PGE was used for the electrochemical determination of antimony (Sb^{3+}). Modified electrode was characterized by CV, EIS, SEM and atomic force microscopy (AFM). Experimental conditions such as supporting electrolyte, pH, remaining time in GO solution, stirring rate, deposition potential and deposition potential were optimized. Under optimized conditions, working linear range was found as 0,004- 4 μM . LOD and LOQ were calculated as 5.30×10^{-10} M and 1.75×10^{-9} M, respectively. The relative standard deviation was calculated as 2.23 %. The developed method was successfully applied for the determination of Sb^{3+} in drinking water and plastic bottle samples.

These results revealed the availability of electrochemical methods for the analysis of contaminants which diffuse from food packaging materials to food. Analytical performance data for modified PGE surfaces were quite satisfactory when compared with classical analytical methods.

Keywords: package, migration, bisphenol A, lead, cadmium, antimony, electrochemistry, pencil graphite electrode

TEŞEKKÜR

Akademik hayata ilk adımımı atmamı sağlayan, bilgi ve tecrübesiyle yolumu aydınlatan, tüm çalışmalarım boyunca manevi desteğini esirgemeyen, öğrencisi olmaktan gurur duyduğum, danışmanım ve değerli hocam **Prof. Dr. Serdar Abacı**'ya,

Birlikte çalışmaktan mutluluk duyduğum Yüzey Elektrokimyası Araştırma Grubu üyeleri **Zehra Yazar Aydın, Merve Yaşacan, Gülçin Bolat ve Özge Sürücü**' ye,

Desteğini benden hiç esirgemeyen, beraber çalışmaktan büyük keyif aldığım, yol göstericim canım abim **Tayfun Vural**'a,

Tezimi yazmamda yardımlarından dolayı sevgili abim **Tamer Çırak**'a ve canım dostum **Meltem Babayiğit**'e,

Sevgi ve desteklerini benden esirgemeyen, her zaman yanımda olan kimya bölümünü bana sevdiren canım dostlarım **Canan Höçük, Yasin Akyol**'a,

Bu zorlu süreçte hep yanımda olan, zorluklarla karşılaştığımda bana cesaret veren, hayatım boyunca da yanımda olsun istediğim biricik dostum **Hande Kuşkonmaz**'a

Tüm hayatım boyunca bana inanan, beni her zaman her konuda cesaretlendiren ve hep yanımda olan **Canım annem ve kardeşime**,

“**2210-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Yüksek Lisans Burs Programı**” kapsamında desteklenen tezim için **TÜBİTAK**'a teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Gıda ambalaj malzemeleri	3
2.2. Migrasyon ve Önemi	3
2.3. Bisfenol A.....	4
2.3.1. Bisfenol A'nın Migrasyonu	5
2.3.2. Bisfenol A'nın Sağlık Üzerine etkileri	6
2.3.3. Bisfenol A Tayininin Önemi	6
2.3.4. Bisfenol A'ya Getirilen Yasal Sınırlar	6
2.3.5. Literatür Özeti	7
2.4. Ağır metaller.....	12
2.4.1. Kurşun ve Kadmiyum	12
2.4.1.1. Kurşun ve Kadmiyum'un Migrasyonu	13
2.4.1.2. Kurşun ve Kadmiyum'un Sağlık Üzerine Etkileri	14
2.4.1.3. Kurşun ve Kadmiyum'un Tayininin Önemi	15
2.4.1.4. Kurşun ve Kadmiyum İçin Getirilen Yasal Sınırlar.....	16

2.4.1.5.	Literatür Özeti.....	16
2.4.2.	Antimon	20
2.4.2.1.	Antimon'un Migrasyonu.....	21
2.4.2.2.	Antimonun İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri	22
2.4.2.3.	Antimon Tayininin Önemi	22
2.4.2.4.	Antimon İçin Belirlenen Yasal Sınırlar	23
2.4.2.5.	Literatür Özeti.....	23
2.5.	Kullanılan Yöntemler	26
2.5.1.	Dönüşümlü Voltametri	27
2.5.2.	Sıyırma Voltametrisi	28
2.5.3.	Kare Dalga Voltametrisi.....	30
2.5.4.	Potansiyostatik Kulometri (Sabit Gerilimde Elektroliz, Bulk Elektroliz)	31
2.6.	Elektrokimyasal Hücre ve Bileşenleri	32
2.6.1.	Kalem Grafit Elektrot	34
2.6.2.	Referans Elektrotlar.....	35
2.6.3.	Karşıt Elektrotlar	36
2.7.	Modifiye Elektrotlar	36
2.7.1.	Karbon Nanotüp Modifiye Elektrotlar	37
2.7.2.	Bizmut Film Modifiye Elektrotlar	38
2.7.3.	Titanyum Dioksit Modifiye Elektrotlar.....	38
2.7.4.	Altın Nanopartikül Modifiye Elektrotlar.....	39
2.7.5.	Grafen Modifiye Elektrotlar	40
2.7.6.	Polivinilpirolidon Modifiye Elektrotlar	40
2.7.7.	Modifiye Yüzeylerin Karakterizasyonu.....	41
2.7.7.1.	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi.....	41

3.	DENEYSEL KISIM.....	43
3.1.	Elektrokimyasal Hücre ve Elektrotlar	43
3.2.	Elektronik cihazlar	43
3.3.	Kimyasal Malzemeler	43
3.4.	Elektrokimyasal Tayini Gerçekleştirilen Kimyasallar	43
3.5.	Kullanılan Kimyasallar.....	44
3.6.	Çözeltilerin Hazırlanması	44
3.7.	Gerçek Örneklerin Hazırlanması.....	45
3.7.1.	Şekerleme Ambalajlarının ve Şekerlemelerin Hazırlanması.....	45
3.7.2.	Plastik Şişe Örneklerinin Ekstraksiyonu	45
3.8.	Modifiye Elektrotların Hazırlanması	45
3.8.1.	AuNP/PVP Modifiye Kalem Grafit Elektrodunun Hazırlanması.....	45
3.8.2.	NF/TiO ₂ /c-MWCNT/Bi Modifiye Kalem Grafit Elektrodun Hazırlanması 46	
3.8.3.	GO Modifiye Kalem Grafit Elektrodun Hazırlanması	46
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	47
4.1.	Bisfenol A'nın Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi, Tayini ve Analitik Uygulamaları.....	47
4.1.1.	AuNP/PVP Modifiye PGE'nin Elektrokimyasal Olarak İncelenmesi	47
4.1.2.	AuNP/PVP Modifiye PGE' nin Yüzey Morfolojisinin Mikroskopik Olarak İncelenmesi	49
4.1.3.	BPA'nın Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi	50
4.1.3.1.	Tarama Hızı Çalışması	52
4.1.4.	AuNP/PVP/PGE için Optimizasyon Çalışmaları	56
4.1.4.1.	Destek Elektrolit Etkisi.....	56
4.1.4.2.	AuNP Depozisyon Süresi ve PVP Derişiminin Etkisi.....	57
4.1.4.3.	pH Etkisi.....	58

4.1.4.4.	Karıştırma Hızının Etkisi.....	62
4.1.4.5.	Biriktirme Geriliminin Etkisi.....	63
4.1.4.6.	Biriktirme Süresinin Etkisi.....	64
4.1.5.	BPA için Doğrusal Çalışma Aralığı	65
4.1.6.	Tekrarlanabilirlik, Kararlılık ve Girişim Etkisi Çalışması	67
4.1.7.	Gerçek Örnek Çalışması	69
4.2.	Kadmiyum ve Kurşun'un Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi, Tayini ve Analitik Uygulamaları	71
4.2.1.	NF/TiO ₂ /c-MWCNT Modifiye PGE'nin Elektrokimyasal Olarak İncelenmesi.....	71
4.2.2.	NF/TiO ₂ /c-MWCNT Modifiye PGE'nin Yüzey Morfolojisinin Mikroskopik Olarak İncelenmesi	73
4.2.3.	Pb ²⁺ ve Cd ²⁺ İyonlarının Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi	74
4.2.4.	NF/TiO ₂ /c-MWCNT/Bi/PGE için Optimizasyon Çalışmaları	75
4.2.4.1.	Destek Elektrolit Etkisi.....	76
4.2.4.2.	TiO ₂ /c-MWCNT Çözeltisinde Bekletme Süresinin Etkisi.....	76
4.2.4.3.	Bizmut Derişiminin Etkisi	77
4.2.4.4.	pH Etkisi.....	79
4.2.4.5.	Karıştırma Hızının Etkisi.....	80
4.2.4.6.	Biriktirme Geriliminin Etkisi.....	81
4.2.4.7.	Biriktirme Süresinin Etkisi.....	83
4.2.5.	Pb ²⁺ ve Cd ²⁺ İyonları için Doğrusal Çalışma Aralığı	84
4.2.6.	Tekrarlanabilirlik, Kararlılık ve Girişim Etkisi Çalışması	88
4.2.7.	Gerçek Örnek Çalışması	89
4.3.	Antimon'un Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi, Tayini ve Analitik Uygulamaları	92

4.3.1.	GO Modifiye PGE'nin Elektrokimyasal Olarak İncelenmesi.....	92
4.3.2.	GO Modifiye PGE' nin Yüzey Morfolojisinin Mikroskopik Olarak İncelenmesi.....	93
4.3.3.	Sb ³⁺ İyonunun Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi	95
4.3.4.	GO Modifiye PGE için Optimizasyon Çalışmaları.....	99
4.3.4.1.	Destek Elektrolit Seçimi	99
4.3.4.2.	GO Çözeltisinde Bekletme Süresi Etkisi	100
4.3.4.3.	pH Etkisi.....	101
4.3.4.4.	Karıştırma Hızının Etkisi.....	102
4.3.4.5.	Biriktirme Geriliminin Etkisi.....	103
4.3.4.6.	Biriktirme Süresinin Etkisi.....	104
4.3.5.	Sb ³⁺ İyonu için Doğrusal Çalışma Aralığı	106
4.3.6.	Tekrarlanabilirlik, Kararlılık ve Girişim Etkisi Çalışması.....	108
4.3.7.	Gerçek Örnek Çalışması	110
5.	SONUÇLAR.....	112
	KAYNAKLAR.....	116
	ÖZGEÇMİŞ	129

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Bisfenol A'nın kimyasal yapısı	4
Şekil 2.2. Dönüşümlü voltametrizde a) gerilim-zaman, b) gerilim akım grafiği	27
Şekil 2.3. Sıyırma voltametrisinde gerilim-zaman profili	29
Şekil 2.4. Sıyırma voltametrisinin biriktirme basamağı ve ardından alınan sıyırma voltamogramı	30
Şekil 2.5. Kare-dalga voltametrisinde uyarma sinyali (a), puls taraması (b), dalga şekli ve akım ölçümü (c)	31
Şekil 2.6. Gerilim kontrollü elektrolizde (a) Akım-zaman ilişkisi, (b) $\log i(t)$ - t, (c) Q-t ilişkisi	32
Şekil 2.7. 3'lü elektrot sistemi	33
Şekil 2.8. Kalem grafit elektrot ve kullanılan uçlar	35
Şekil 2.9. a) Ag/AgCl (3M KCl), b) Kalomel Elektrot	35
Şekil 2.10. Karşıt elektrot örnekleri	36
Şekil 2.11. Tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nanotüplerinin yapılarının şematik gösterimi	37
Şekil 2.12. Tipik bir Nyquist Diyagramı	41
Şekil 4.1. a) PGE, b) PVP/PGE, c) AuNP/PGE, d) AuNP/PVP/PGE ile 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ / $4-$ 0,1 M KCl ortamında alınan dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı (ν) 100 mV/s)	47
Şekil 4.2. a) PGE, b) PVP/PGE, c) AuNP/PVP/PGE'ye ait 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ / $4-$ 0,1 M KCl ortamındaki Nyquist diyagramları (E: 0,2 V, Frekans aralığı: 100000-0,1 Hz) ...	48
Şekil 4.3. a) PGE, b) PVP/PGE, c) AuNP/PGE, d) AuNP/PVP/PGE 'ye ait SEM görüntüleri	49
Şekil 4.4. 0,1 mM BPA için a) PGE, b) PVP/PGE, c) AuNP/PGE, d) AuNP/PVP/PGE, e) BPA'nın bulunmadığı boş çözeltilde PGE ile pH 7,0 PBS ortamında alınan dönüşümlü voltamogramları (ν : 100 mV/s)	50

Şekil 4.5. 0,1 mM BPA için AuNP/PVP/PGE ile üst üste 4 kez alınan pH 7,0 PBS ortamında alınan dönüşümlü voltamogramlar (v :100 mV/s)	51
Şekil 4.6. 0,1 mM BPA için AuNP/PVP/PGE kullanılarak 20, 40, 60, 100, 150 ve 200 mV/s tarama hızlarında, pH 7,0 PBS ortamında alınan dönüşümlü voltamogramları	52
Şekil 4.7. Tarama hızı (v) ve AuNP/PVP/PGE ile elde edilen pik akımları arasındaki doğrusal ilişki	53
Şekil 4.8. E_{pa} - $\ln v$ arasındaki doğrusal ilişki	54
Şekil 4.9. 5 μ M BPA için a) PGE, b) PVP/PGE, c) AuNP/PGE, d) AuNP/PVP/PGE, e) BPA'nın bulunmadığı boş çözeltilde PGE ile pH 7,0 PBS ortamında alınan sıyırma voltamogramları; E_{bir} : 0,0 V, t_{bir} : 15 s, karıştırma hızı: 300 rpm; SW değişkenleri: Frekans: 30 Hz, Puls genişliği: 40 mV, Puls genliği: 2 mV	55
Şekil 4.10. 5 μ M BPA için AuNP/PVP/PGE ile, a) pH 7,0 BRT, b) pH 7,0 PBS, c) 0,1 M NaOH, d) pH 5,0 ABS ve e) pH 9,0 BRT ortamlarında alınan sıyırma voltamogramları; E_{bir} : 0,0 V, t_{bir} : 30 s, karıştırma hızı: 300 rpm; SW değişkenleri: Frekans: 30 Hz, Puls genişliği: 25 mV, Puls genliği: 2 mV	56
Şekil 4.11. PVP çözelti derişiminin PGE cevabına etkisi.....	57
Şekil 4.12. AuNP depozisyon süresinin AuNP/PVP/PGE cevabına etkisi.....	58
Şekil 4.13. Destek elektrolit pH'sının AuNP/PVP/PGE cevabına etkisi	59
Şekil 4.14. 5 μ M BPA için AuNP/PVP/PGE ile alınan pH 6-8 (0,5'lik artış ile) PBS ortamlarındaki sıyırma voltamogramları; E_{bir} : 0,0 V, t_{bir} : 20 s; karıştırma hızı: 300 rpm, SW değişkenleri: Frekans: 30 Hz, Puls genişliği: 25 mV, Puls genliği: 2 mV	60
Şekil 4.15. pH- E_{pa} arasındaki doğrusal ilişki	61
Şekil 4.16. BPA'nın yükseltgenme mekanizması	61
Şekil 4.17. Karıştırma hızının AuNP/PVP/PGE üzerine etkisi.....	62
Şekil 4.18. Biriktirme geriliminin AuNP/PVP/PGE cevabına etkisi.....	63
Şekil 4.19. Biriktirme süresinin AuNP/PVP/PGE cevabına etkisi	64
Şekil 4.20. 0,03-1,1 μ M aralığında BPA için AuNP/PVP/PGE ile pH 7,0 PBS ortamında alınan sıyırma voltamogramları E_{bir} : - 0,1 V, t_{bir} : 120s; karıştırma hızı: 300 rpm, SW değişkenleri: Frekans: 50 Hz, Puls genişliği: 40 mV, Puls genliği: 4 mV	66

Şekil 4.21. AuNP/PVP/PGE elektrottan değişen BPA derişimleri için elde edilen akım cevabının doğrusal kalibrasyon grafiği	67
Şekil 4.22. a) PGE, b) NF/PGE, c) c-MWCNT/PGE, d) TiO ₂ /c-MWCNT/PGE, e) NF/TiO ₂ /c-MWCNT/PGE ile 5 mM Fe(CN) ₆ ^{3-/4-} 0,1 M KCl ortamında alınan dönüşümlü voltamogramlar (<i>v</i> :100 mV/s)	71
Şekil 4.23. a) PGE, b) NF/PGE, c) c-MWCNT/PGE, d) c-MWCNT/TiO ₂ /PGE, e) NF/TiO ₂ /c-MWCNT/PGE' ye ait 5 mM Fe(CN) ₆ ^{3-/4-} 0,1 M KCl ortamındaki Nyquist diyagramları (E: 0,2 V, Frekans aralığı: 100000-0,1 Hz)	72
Şekil 4.24. a) PGE, b) c-MWCNT/TiO ₂ /PGE, c) NF/PGE'ye ait SEM görüntüleri.....	73
Şekil 4.25. 0,5 µM Cd ²⁺ ve Pb ²⁺ iyonları için a) PGE, b) Bi/PGE, c) c-MWCNT/Bi/PGE, d) TiO ₂ /c-MWCNT/Bi/PGE, e) NF/TiO ₂ /c-MWCNT/Bi/PGE, f) Cd ²⁺ ve Pb ²⁺ iyonlarının bulunmadığı boş çözeltide PGE ile pH 4,5 ABS ortamında alınan sıyırma voltamogramları; E _{bir} : -1,2 V, t _{bir} : 30 s; karıştırma hızı: 200 rpm, SW değişkenleri: Frekans: 50 Hz, Puls genişliği: 40 mV, Puls genliği: 5 mV	74
Şekil 4.26. 0,5 µM Pb ²⁺ ve Cd ²⁺ iyonları için a) 0,1 M CH ₃ COOH, b) 0,1 M NaOH, c) pH 5 BRT, d) pH 7 PBS, e) pH 4,5 ABS ortamlarında alınan sıyırma voltamogramları; E _{bir} : -1,2 V, t _{bir} : 30 s; karıştırma hızı: 200 rpm SW değişkenleri: Frekans: 50 Hz, Puls genişliği: 40 mV, Puls genliği: 5 mV.....	76
Şekil 4.27. c-MWCNT/TiO ₂ çözeltisinde bekletme süresinin a) Cd ²⁺ ve b) Pb ²⁺ iyonlarının c-MWCNT/TiO ₂ /Bi/PGE cevabına etkisi.....	77
Şekil 4.28. İn sitü bizmut film oluşumu	78
Şekil 4.29. Bi ³⁺ derişiminin a) Cd ²⁺ ve b) Pb ²⁺ NF/c-MWCNT/TiO ₂ /PGE cevabına etkisi	79
Şekil 4.30. Destek elektrolit pH'sının a) Cd ²⁺ , b) Pb ²⁺ NF/c-MWCNT/TiO ₂ /PGE cevabına etkisi.....	80
Şekil 4.31. Karıştırma hızının NF/c-MWCNT/TiO ₂ /PGE cevabına etkisi	81
Şekil 4.32. Biriktirme gerilimlerinin NF/c-MWCNT/TiO ₂ /PGE cevabına etkisi.....	82
Şekil 4.33. Biriktirme süresinin NF/c-MWCNT/TiO ₂ /PGE cevabına etkisi	83
Şekil 4.34. 5-150 nM aralığında Pb ²⁺ ve Cd ²⁺ için NF/c-MWCNT/TiO ₂ /Bi/PGE ile pH 4,5 ABS ortamında alınan sıyırma voltamogramları; E _{bir} : -1,3 V, t _{bir} : 240 s, karıştırma	

hızı: 200 rpm SW değişkenleri: Frekans: 50 Hz, Puls genişliği: 40 mV, Puls genliği: 5 mV	85
Şekil 4.35. NF/c-MWCNT/TiO ₂ /Bi/PGE elektrottan değişen Cd ²⁺ derişimleri için elde edilen akım cevabının doğrusal kalibrasyon grafiği	86
Şekil 4.36. NF/c-MWCNT/TiO ₂ /Bi/PGE elektrottan değişen Pb ²⁺ derişimleri için elde edilen akım cevabının doğrusal kalibrasyon grafiği	87
Şekil 4.37. a) PGE ve b) GO/PGE ile 5 mM Fe(CN) ₆ ^{3-/4-} 0,1 M KCl ortamında alınan dönüşümlü voltamogramlar (ν :100 mV/s).....	92
Şekil 4.38. a) Çıplak PGE ve b) GO/PGE'ye ait 5 mM Fe(CN) ₆ ^{3-/4-} 0,1 M KCl ortamındaki Nyquist diyagramları (E: 0,2 V, Frekans aralığı: 100000-0,1 Hz)	93
Şekil 4.39. PGE ve GO/PGE'ye ait AFM görüntüleri a) PGE'ye ait topografi, b) PGE'ye ait 3D topografi, c) GO/PGE'ye ait topografi, d) GO/PGE'ye ait 3D topografi	94
Şekil 4.40. A) ve B) PGE (farklı büyütme oranları) C) ve D) GO/PGE (farklı büyütme oranları)'ye ait SEM görüntüleri	95
Şekil 4.41. 80 μ M Sb ³⁺ iyonu için a) PGE, b) GO/PGE'deki c) Sb ³⁺ iyonunun bulunmadığı boş çözeltilde PGE ile pH 2,0 BRT ortamında alınan dönüşümlü voltamogramları (ν :50 mV/s)	96
Şekil 4.42. 80 μ M Sb ³⁺ iyonu için GO/PGE kullanılarak 10,25,50,75,100,125 ve 150 mV/s tarama hızlarında, pH 2,0 ortamında alınan dönüşümlü voltamogramlar	97
Şekil 4.43. Tarama hızı ve GO/PGE ile elde edilen pik akımları arasındaki doğrusal ilişki.....	98
Şekil 4.44. 5 μ M Sb ³⁺ iyonu için a) PGE, b) GO/PGE c) Sb ³⁺ iyonunun bulunmadığı boş çözeltilde PGE ile pH 2 BRT ortamında alınan sıyırma voltamogramları; E _{bir} : -0,5 V, t _{bir} : 60 s, karıştırma hızı: 300 rpm, SW değişkenleri: Frekans: 50 Hz; Puls genişliği: 40 mV, Puls genliği: 4 mV.....	99
Şekil 4.45. 0,5 μ M Sb ³⁺ iyonu için GO/PGE ile, a) 0,1 M pH 2,5 CH ₃ COONa, b) pH 7 PBS, c) pH 4,5 ABS, d) 0,1 M pH 3,5 CH ₃ COONa-HCl e) pH 2 BRT ortamında alınan sıyırma voltamogramları; E _{bir} : -0,5 V, t _{bir} : 60 s, karıştırma hızı: 300 rpm, SW değişkenleri: Frekans: 50 Hz; Puls genişliği: 40 mV, Puls genliği: 4 mV	100
Şekil 4.46. GO çözeltilisinde bekletme süresinin GO/PGE cevabına etkisi.....	101

Şekil 4.47. Destek elektrolit pH'sının GO/PGE cevabına etkisi	102
Şekil 4.48. Karıştırma hızının GO/PGE cevabına etkisi	103
Şekil 4.49. Biriktirme geriliminin GO/PGE cevabına etkisi.....	104
Şekil 4.50. Biriktirme süresinin GO/PGE cevabına etkisi	105
Şekil 4.51. 0,004-4 μM aralığında Sb^{3+} iyonu için GO/PGE ile pH 2,0 BRT ortamında alınan sıyırma voltamogramları; E_{bir} : -0,6 V, t_{bir} : 180 s; karıştırma hızı: 300 rpm, SW değişkenleri: Frekans: 50 Hz; Puls genişliği: 40 mV, Puls genliği: 4 mV	107
Şekil 4.52. GO/PGE elektrottan değişen Sb^{3+} iyonu derişimleri için elde edilen akım cevabının doğrusal kalibrasyon grafiği	108

ÇİZELGELER

Çizelge 2.1. Bisfenol A'nın fiziksel ve kimyasal özellikleri	5
Çizelge 2.2. Kurşun ve Kadmiyum'un fiziksel ve kimyasal özellikleri	13
Çizelge 2.3. Antimon'un fiziksel ve kimyasal özellikleri.	21
Çizelge 3.1. Tayini gerçekleştirilen kimyasallar.....	43
Çizelge 4.1. BPA'nın tayininde AuNP/PVP/PGE için elde edilen optimum deneysel koşullar	65
Çizelge 4.2. Bazı yabancı maddelerin 0,5 µM BPA sıyırma pik akımına girişim etkisi (± %5 hata oranı ile)	68
Çizelge 4.3. BPA tayininde SWAdSV yöntemiyle AuNP/PVP/PGE ile elde edilen analitik parametreler	69
Çizelge 4.4. Geri kazanım çalışması.....	70
Çizelge 4.5. Pb ²⁺ ve Cd ²⁺ tayininde NF/TiO ₂ /c-MWCNT/Bi/PGE için elde edilen optimum deneysel koşullar	84
Çizelge 4.6. Bazı yabancı maddelerin 0,1 µM Pb ²⁺ ve Cd ²⁺ iyonlarının sıyırma pik akımına girişim etkisi (± %5 hata oranı ile)	88
Çizelge 4.7. Geri kazanım çalışması.....	90
Çizelge 4.8. Sb ³⁺ iyonunun tayininde GO/PGE için elde edilen optimum deneysel koşullar	106
Çizelge 4.9. Bazı yabancı maddelerin 1 µM Sb ³⁺ iyonunun sıyırma pik akımına girişim etkisi (± %5 hata oranı ile)	109
Çizelge 4.10. Sb ³⁺ iyonu için SWASV yöntemiyle GO/PGE ile elde edilen analitik parametreler	110
Çizelge 4.11. Geri kazanım çalışması.....	111

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A	Amper
As	Arsenik
Au	Altın
Ca	Kalsiyum
Cd	Kadmiyum
Co	Kobalt
Cu	Bakır
E	Gerilim
Fe	Demir
Hz	Hertz
Hg	Civa
K	Potasyum
M	Molarite
Mg	Magnezyum
Na	Sodyum
Pb	Kurşun
Sb	Antimon
Ni	Nikel
Pt	Platin
μA	mikroamper
μg	mikrogram
V	Volt

Kısaltmalar

AdDPSV	Adsorptif diferansiyel puls katodik sıyırma voltametrisi yöntemi
AFM	Atomik kuvvet mikroskopisi
Ag/AgCl	Gümüş Gümüş Klorür elektrodu
AuNP	Altın nanopartikül
BPA	Bisfenol A
BDD	Bor katkılı elmas
C60	Fulleren
CC	Kronokulometri
CoPc	Kobalt fitalosiyenin
CPE	Karbon pasta elektrot
CTAB	Setil trimetil amonyum bromür
CV	Dönüşümlü voltametri
DPV	Diferansiyel puls voltametrisi
EIS	Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
ELISA	Enzime bağlı bağışıklık deneyi
EPA	Çevresel Koruma Örgütü
ETAAS	Elektrotermal atomik absorpsiyonu spektroskopisi
FAAS	Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi
FDA	Amerikan Gıda ve İlaç Kurumu
FT-IR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
GC	Gaz kromatografisi
GC	Camsı karbon
HMDE	Asılı damla cıva elektrodu
HPLC	Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi
IARC	Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı

ICP-MS	İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektroskopisi
ITO	İndiyum tin oksit
LC	Sıvı kromatografisi
LOD	Gözlenebilme sınırı
LOQ	Tayin sınırı
LSV	Doğrusal taramalı voltametri
MWCNT	Çok duvarlı karbon nanotüp
MEMs	Mikro elektromekanik sistemler
MS	Kütle spektroskopisi
NF	Nafyon
NTP	Ulusal Toksikoloji Programı
PET	Polietilen teraftalat
PC	Polikarbonat
PGE	Kalem grafit elektrot
PVC	Polivinil klorür
PVP	Polivinil prolidon
RP	Ters faz
RSD	Bağıl standart sapma
Sb₂O₃	Antimon trioksit
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SPE	perde baskılı grafit elektrot
SWV	Kare Dalga voltametrisi
TGK	Türk Gıda Kodeksi
TiO₂	Titanyum dioksit
US CDC	ABD Sağlık Kontrol ve Önleme Merkezi
US-EPA	Amerika Çevre Koruma Ajansı

UV	Mor ötesi
XRD	X ışını kırınımı
WHO	Dünya Sağlık Örgütü

1. GİRİŞ

Ambalaj malzemelerinin görevi gıdanın tüketileceği zamana kadar gıdayı her türlü dış etkiden korumak ve aynı zamanda gıda ile temas eden yüzey arasında herhangi bir madde geçişine izin vermemektir. Ancak bazı durumlarda (uygunsuz saklama koşulları, sıcaklık, süre vb.) ambalaj malzemelerinde gıdaya çeşitli maddelerin geçişi mümkün olmaktadır. Bu maddelerin gıdaya bulaşması hem gıdanın kalitesini (tat, koku, aroma gibi) etkilemekte hem de insan sağlığı açısından tehdit oluşturmaktadır. Bu nedenle gıda ile temas eden maddelerin gıda güvenilirliği üzerine etkisi her yaşta insan grubu için zorunlu bir ihtiyaçtır. Bu ihtiyacın giderilebilmesindeki en önemli basamaklardan biri spesifik ve toksik etki gösterebilen migrantların uygun analizlerle tespit edilmesi ve daha sonrasında ise tüketiciler üzerindeki etkilerinin belirlenmesidir.

Önemli bir endüstriyel kimyasal olan bisfenol A (BPA) genellikle su şişeleri, yiyecek kapları ve çeşitli ambalaj malzemelerinin üretiminde kullanılmaktadır. Ancak BPA ambalaj malzemelerinden gıdalara ve çevreye bulaşabilmektedir. Endokrin bozucular sınıfına dâhil edilen BPA'ya maruz kalınması durumunda meme ve prostat kanserine yakalanma riski artmakta, doğumsal kusurlar (davranış bozukluğu) meydana gelebilmektedir. Bu nedenle yüksek seçicilik ve duyarlılıkta aynı zamanda basit yöntemlerle BPA tayini oldukça önem taşımaktadır [1].

Antimon içeren bileşikler genellikle kurşun pillerde, lehim, kalıplama ve yarı iletken teknolojilerinde kullanım alanına sahiptirler. Antimon trioksit (Sb_2O_3) polimer endüstride polietilen tereftalat (PET) üretiminde polikondenzasyon katalizörü olarak kullanılmaktadır. Çevre Koruma Ajansı (USEPA) ve Avrupa Birliği (EU) tarafından öncelikli kirleticiler listesinde yer alan antimon ve bileşiklerinin eser miktardaki tayini oldukça önem taşımaktadır [2].

Kurşun ve kadmiyum vücut fonksiyonları için temel elementler arasında yer almayan, özel fonksiyonları tam olarak bilinmeyen, yüksek derişimlerde kirlilik yaratan ve canlı organizmalarda toksik etki gösteren elementler arasında yer alırlar. Kadmiyum ve kurşun insanlar için oldukça toksiktir ve biyolojik yarı ömrü oldukça uzundur. Bu nedenle vücuttan birikimi söz konusudur. Ağır metallerin çevreye yayılımı doğal ve endüstriyel kaynaklardan ileri gelmektedir [3]. Çok geniş kullanım alanları ve toksik etkileri bilinen bu metallerin tayinleri üzerine birçok çalışma bulunmaktadır. Ancak hala

farklı matrislerdeki (ambalaj malzemeleri, seramik, gıda maddeleri vb.) tayini önem taşımaktadır.

Elektrokimyasal sensörler çok çeşitli analitlerin tayininde kullanım olanağı sağlayan çok yönlü araçlardır. Çevresel analizlerde, gıda denetimi ve klinik teşhis gibi farklı alanlarda kullanım şansı bulmuşlardır. Elektrokimyasal sensörler, basit, hızlı taşınabilir ve ucuz sistemler olmaları sayesinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [4]. Bu çalışmada çeşitli gıda ambalajlarının üretiminde kullanılan ve kontaminasyonu gerçekleştirebilecek bisfenol A, antimon, kurşun ve kadmiyumun elektrokimyasal tayini gerçekleştirilmiştir. Her analit için farklı sensör yüzeyler tasarlanmış ve her analite ait uygun çalışma koşulları tespit edilmiştir. Çalışma elektrodu olarak her analitin tayininde kalem grafit elektrot (PGE) kullanılmıştır. Oldukça pratik, çevre dostu, düşük maliyet gibi avantajlara sahip olan bu elektrot çeşitli malzemelerle modifiye edilmiştir. Elde edilen modifiye yüzeyler taramalı elektron mikroskopisi (SEM), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) ile karakterize edilmiştir. Bisfenol A tayininde AuNP/PVP modifiye PGE kullanılarak SWAdSV yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem daha sonra pet şişe ve bu şişelerdeki içme sularındaki BPA tayininde kullanılmıştır. Antimon tayininde GO modifiye PGE çalışma elektrodu olarak kullanılmış ve tayin için SWASV yöntemi geliştirilmiştir. Uygun şartlar belirlendikten sonra önerilen yöntem pet şişelerde ve bu şişelerdeki içme sularındaki Sb^{3+} iyonunun tayininde kullanılmıştır. Kurşun ve kadmiyumun tayini eş zamanlı olarak gerçekleştirilmiştir. İki analitin birlikte gerçekleştirilen tayininde çalışma elektrodu olarak NF/c-MWCNT/TiO₂/Bi/c-MWCNT modifiye PGE ve SWASV yöntemi kullanılmıştır. Önerilen yöntem daha sonra çeşitli şekerleme, jelibon ambalajları ve bu ambalajlarda saklanan çeşitli gıda ürünlerinde tayin edilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Gıda ambalaj malzemeleri

Gıda ambalajları, gıdanın üretiminden sonraki tüm aşamalarından (taşıma, depolama vb.) gıdanın son tüketim tarihine kadar gıdanın korunmasını sağlamak amacıyla kullanılırlar. Gıdanın türüne göre değişiklik gösterse de kâğıt, metal, cam ve plastik en yaygın olan ambalaj malzemeleridir. Gıda ambalajının temel görevi, gıdayı saklarken ve korurken ambalaj materyalinden gıdada istenmeyen herhangi bir bileşeni gıdaya vermemesidir. Gıda ambalajı ayrıca gıdanın güvenliğini sağlamalı, çeşitli kontaminasyonları engellemeli (inert olmalı) , kullanımı kolay olmalı, uygun bir şekilde etiketlenmiş olmalı, ürünü dış etkenlerden korumalı, besin kaybına sebebiyet vermemelidir [5].

Türk Gıda Kodeksi (TGK) Gıda İle Temas Eden Madde ve Malzemeler Yönetmeliğinde (GTEM) 'Bu malzemelerden insan sağlığını tehlikeye sokacak, gıdanın bileşiminde istenmeyen değişimlere veya duyuşal özelliklerinde değişikliğe neden olacak miktarda geçiş olamaz' cümlesi ile tanımlanmıştır [6]. Fakat kullanılan ambalaj malzemelerinden gıdalara çeşitli maddelerin geçtiği ve bunlardan bazılarının insan sağlığı için tehdit oluşturduğu bilinmektedir.

2.2. Migrasyon ve Önemi

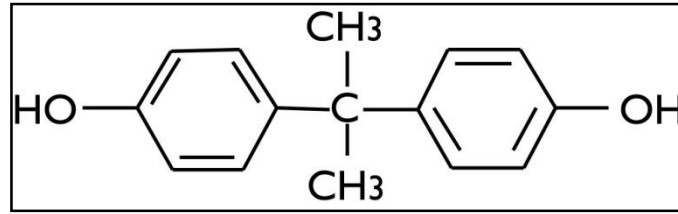
Belirli koşullar altında ambalaj malzemelerinden gıdaya gerçekleşen kütle transferi migrasyon olarak tanımlanır. Migrasyon sonucu gıdaya bulaşan maddelere ise migrant denir [7]. Migrasyon toplam ve spesifik migrasyon olmak üzere iki çeşittir. Toplam migrasyonda, malzemedan gıdaya toplam madde geçişini tespit eden yöntemler kullanılmaktadır. Spesifik migrasyonda ise, özellikle toksikoloji açısından önem taşıyan veya migrasyon mekanizması ve miktarının belirlenmesi önemli olan maddelerden bir ya da birkaç tanesinin tayini gerçekleştirilir. Migrasyona gıda maddesinin özelliği, sıcaklık, asitlik, süre, ambalaj malzemesinin yapısı gibi birçok parametre etki etmektedir [8].

Ambalaj malzemelerinin yapılarında monomerler, başlatıcı maddeler, çözücüler, katkılar (antioksidan, plastikleştiriciler, ısı stabilizatörleri, boyalar, pigmentler vb.) ve katalizörler gibi amacına uygun olarak birçok bileşen bulunmaktadır. Bu maddelerin gıdaya bulaşmasıyla birlikte hem gıdanın kalitesi (tat, koku, aroma gibi) etkilenmekte hem de insan sağlığı açısından tehdit oluşturabilmektedir. Bu nedenle gıda ile temas

eden maddelerin gıda güvenilirliği üzerine etkisi her yaştan insan grubu için zorunlu bir ihtiyaçtır. Bu ihtiyacın giderilebilmesindeki en önemli basamaklardan birisi spesifik ve toksik etki gösteren migrantların uygun analizlerle tespit edilmesi ve daha sonra tüketiciler üzerindeki etkilerinin belirlenmesidir. Bisfenol A, antimom ve bazı ağır metaller toksik etki gösterebilen migrantlar olarak belirtilmiştir. Bu nedenle tez kapsamında bu migrantların elektrokimyasal tayini gerçekleştirilmiştir.

2.3. Bisfenol A

Bisfenol A [2,2-bis (4-hidroksifenil) propan] (BPA), yapısında iki fenol halkası barındıran ve bu halkaları birbirine bağlayan bir metil köprüsüne sahip benzen türevi organik bir bileşiktir [9]. Şekil 2.1.'de BPA'nın kimyasal yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Bisfenol A'nın kimyasal yapısı

BPA, polivinil klorür (PVC) üretiminde antioksidan ve inhibitör; polikarbonat (PC), polisülfonlar, epoksi reçinelerde ve poliakrilatların üretiminde ise monomer olarak ambalaj endüstrisinde sıklıkla kullanılan önemli bir kimyasaldır [9]. Basit bir hidrokarbon molekülü olan BPA, polistiren ve polikarbonat gibi diğer moleküllere bağlanarak polimer oluşturabilmektedir [10]. PC'ler tekrar kullanılabilir plastik şişeler, biberonlar, tabaklar, bardaklar, mikrodalgada kullanılan fırın kapları, saklama kapları gibi çok geniş kullanım alanına sahiptirler. Epoksi reçineler ise metal gıda ve içecek kutularında, cam kavanoz ve şişelerin metal kaplarında iç yüzey kaplaması olarak kullanılmaktadır [11]. Gıda ambalaj üretiminde oldukça yaygın kullanıma sahip olan BPA, gıda güvenliği açısından önemini hala korumaktadır.

BPA, normal şartlar altında katı, renksiz ve kokusuz bir kimyasaldır [12]. BPA'ya ait bazı fiziksel ve kimyasal özellikler Çizelge 2.1.'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Bisfenol A'nın fiziksel ve kimyasal özellikleri

<i>Parametre</i>	<i>Değer</i>
Kimyasal Formül	C ₁₅ H ₁₆ O ₂
Moleküler ağırlık	228,29 g/mol
Erime Noktası	155 °C
Yoğunluk	1,195 g/cm ³ (25 °C)
Suda çözünürlük	300 mg/L (25 °C)
Buhar basıncı	5,3x10 ⁻⁶ Pa
Kaynama noktası (760 mm Hg)	360,5
pH	7≥
Alev alma noktası (açık kaplarda)	79,4 °C-212,8 °C

BPA sahip olduğu özellikler sayesinde plastik üretiminde kullanılan diğer polimerlerle kolaylıkla uyum sağlayabilmektedir. Ayrıca polikarbonat plastiklerde kullanılmasıyla bu ürünlere sertlik, dayanıklılık, şeffaflık özellikleri de kazandırmaktadır [13].

2.3.1. Bisfenol A'nın Migrasyonu

1940 yılından beri plastik üretiminde kullanılan BPA, plastik endüstrisinde hala yaygın olarak kullanılmaktadır. Çeşitli plastik ambalaj ve epoksi reçinelerin üretiminde kullanılan BPA içeren ürünlerin, bazı koşullarda gıda ve çevreye BPA kontaminasyonu gerçekleşebilmektedir. BPA ile kontamine olmuş içecek ve yiyeceklerin tüketilmesiyle de bireyler BPA'ya maruz kalmaktadır. Polikarbonat ve reçinelerde özellikle yüksek ısı ve asidik ya da bazik bileşenler BPA moleküllerini birbirine bağlayan ester bağlarının hidrolizini hızlandırmaktadır. Isı artışı ve hidroliz, pastörizasyon, konserveleme işlemleri, mikrodalga ısıtma, servisten önce ısıtma gibi işlemler sonucunda tüketilen ürünlerdeki BPA miktarı artabilmektedir. Sadece plastik ve metal ürünlerde değil ayrıca havada, içme suyu ve diğer su kaynaklarında da BPA bulunabilmektedir. Doğaya atılan

BPA içeren plastik ve diğer ambalaj ürünlerinden kontamine olan topraklardan sulara BPA geçişi de mümkündür. Düşük derişimlerde alınan BPA'nın bile birçok negatif fizyolojik etkileri olduğundan BPA migrasyonu hala önemini koruyan bir sorundur [10].

2.3.2. Bisfenol A'nın Sağlık Üzerine etkileri

BPA' ya maruz kalan insanların idrar, serum ve kan gibi biyolojik sıvılarında BPA'ya farklı oranlarda rastlanabilmektedir. İnsan üzerindeki çalışmaların hala yetersiz olduğu BPA'nın birçok ülkede yapılan çalışmalar sonucunda bir takım toksik etkileri olduğu ortaya çıkarılmıştır. BPA özellikle endokrin bozucu etki göstermektedir [14]. Östrojen hormonu gibi davranarak östrojen-östrojen reseptör bağlanma mekanizmasını bozar, kanser olma riskini artırırken sperm kalitesinin düşmesine neden olur ve bağışıklık sistemini zayıflatır [2]. Erken ergenlik, hiperaktivite ve beyin gelişiminde bozukluğa yol açtığı bildirilmiştir. Ayrıca tiroid hormonunun aktivitesini engellediği belirtilmiştir. ABD sağlık kontrol ve önleme merkezi (US CDC) nin bir çalışmasında 334 kişinin %95'inin idrarında BPA olduğu belirlenmiştir. Ayrıca folikül sıvısında ve spermada da BPA bulunabileceği kanıtlanmıştır [15].

2.3.3. Bisfenol A Tayininin Önemi

Dünya genelinde kısıtlamalar getirilmiş olsa da ambalaj malzemelerinin üretiminde BPA hala yaygın olarak kullanılmaktadır. Dünya genelinde üretilen BPA'nın % 70'i polikarbonat plastiklerin üretiminde, % 25'i ise epoksi reçinelerin üretiminde kullanılmaktadır [15]. BPA, polikarbonat ve epoksi reçinelerin üretiminde başlatıcı monomer olarak, plastiklerde katalizör ve stabilizatör olarak kullanılmaktadır [16]. Polikarbonatların kullanım alanı oldukça yaygındır. Bunlar arasında biberonlar ve su şişeleri gibi gıda ile temas eden ürünler de bulunmaktadır. [17]. Epoksi reçineler ise içecekler (alkolsüz içecekler, bira), süt tozu, deniz ürünleri (ton balığı), sebzeler (domates püresi), gibi birçok gıda ürününün ambalajlanmasında kullanılmaktadır [18]. Gıda ambalaj malzemelerinde kullanımının oldukça yaygın olması, gıdalara kontaminasyonu gerçekleştirebilen ve toksik etkileri tam olarak ortaya konmamış bir kimyasal olan BPA'nın yüksek seçicilik ve duyarlılıkla tayini hala önemini korumaktadır.

2.3.4. Bisfenol A'ya Getirilen Yasal Sınırlar

Ambalaj endüstrisinde geniş bir yelpazede kullanılması nedeniyle ve toksik etkilerinin olduğu da kanıtlanan BPA'nın kullanımıyla ilgili birçok bildiri yayınlanmıştır. Deneysel çalışmalarla düşük doz BPA, insan ve hayvanlarda 1 mg/kg'dan daha düşük olan

değerler için belirtilmiştir. Ulusal Toksikoloji Programı (NTP) tarafından bu değer 0,05 mg/kg olarak tanımlanmıştır. Amerikan Gıda ve İlaç Kurumu (FDA) tarafından ise günlük alınabilecek 5 mg/kg BPA'nın olumsuz bir etki yaratmayacağı belirtilmiştir [10]. Çin Sağlık standartlarına göre su kalitesi ve insan sağlığının korunması amacıyla reçine ve türevlerindeki BPA içeriğinin 0,05 mg/kg' i geçmemelidir. Bu değer aynı zamanda Amerika Çevre Koruma Ajansı (US-EPA) tarafından belirlenen değerdir. Avrupa Birliği (EU) ise 1,5 µg/L derişimindeki BPA'nın toksik olmadığını kabul etmektedir [19].

2.3.5. Literatür Özeti

Bisfenol A tayini amacıyla bugüne kadar birçok analitik yöntem geliştirilmiştir. Bunlar arasında yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) [20], [21], Gaz Kromatografisi-Kütle spektroskopisi (GC-MS) [22]–[25], Enzim bağlı immüno sorbent testi (ELISA) [26], Sıvı kromatografisi (LC)-MS [27], [28] , LC-UV (mor ötesi) [29] , (Ters faz) RP-HPLC/UV/FD (fototermal dedektör) [30], MISPE (Moleküler baskılama katı faz ekstraksiyon)/HPLC [31] örnek olarak verilebilir. Ayrıca amperometrik sensörlerle de BPA tayini literatürde mevcuttur [32]–[37].

BPA'nın elektrokimyasal tayininde voltametrik yöntemler ile çeşitli elektrot yüzeyleri kullanılmıştır. Karbon pasta elektrot (CPE) [38], [39], camsı karbon (GC) [40], indiyum tin oksit (ITO) [41] ve bor katkılı elmas (BDD) [19] yüzeyleri çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır.

Huang yaptığı çalışmada, setil trimetil amonyum bromür (CTAB)'ün BPA'nın elektrokimyasal davranışı üzerine etkisini incelemiştir. Hidrofobik C-H zincirine sahip CTAB, CPE yüzeyine hidrofobik etkileşim ile adsorplanarak elektrot/çözelti ara yüzeyini değiştirerek, BPA'nın yükseltgenme pik akımında önemli bir artış sağlamıştır. BPA'nın elektrokimyasal cevabına etki eden tüm deneysel parametreler (pH, destek elektrolit, biriktirme gerilimi ve süresi, CTAB derişimi, gerilim tarama hızı) çalışılarak optimize edilmiştir. Optimum koşullar altında BPA'nın yükseltgenme pik akımının diferansiyel puls voltametri (DPV) yöntemi kullanılarak $2,5 \times 10^{-8}$ – $1,0 \times 10^{-6}$ M aralığında doğrusal olarak arttığı görülmüş ve gözlenebilme sınırı $7,5 \times 10^{-9}$ M olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar GC-MS ile alınan ölçümlerle karşılaştırılmıştır. Bu yöntem bazı atık plastik örneklerinde BPA'nın tayininde başarıyla kullanılmıştır ve % 99,4-102,6 aralığında geri kazanım elde edilmiştir [38].

Asetilen siyah (AB) su içerisinde dihegza desil hidrojen fosfat (DHP) varlığında kolayca dağılır ve sonuçta kararlı ve homojen AB-DHP çözeltisi oluşur. AB-DHP kompozit film ile modifiye edilen GCE, BPA'nın elektrokimyasal davranışını belirlemede kullanılmıştır. Çalışmada, dönüşümlü voltametri (CV) , doğrusal taramalı voltametri (LSV) ve DPV yöntemleri kullanılmıştır. Çıplak GCE ile kıyaslandığında modifiye GCE sadece BPA'nın pik akımını arttırmış ve aynı zamanda yükseltgenme gerilimini düşürerek BPA tayini için oldukça hassas bir gerilim önermiştir. Destek elektrolit, AB-DHP derişimi, tarama hızı ve biriktirme süresi gibi deneysel parametreler optimize edilmiştir. 2×10^{-8} - 5×10^{-6} M derişim aralığında doğrusallık elde edilmiş ve gözlenebilme sınırı 6×10^{-9} M olarak bulunmuştur. LC-MS ile karşılaştırılan yöntemde birbirleriyle uyum sonuçlar elde edilmiştir. Önerilen yöntem atık sularında BPA tayininde başarılı bir şekilde kullanılmıştır. % 98,6 – 99,2 aralığında elde edilen geri kazanım ile önerilen yöntemin atık sularda BPA tayini için uygun olduğu görülmüştür [42].

Bir başka çalışmada, çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) ve altın nano parçacık (GNPs) hibrit film modifiye GCE kullanılmıştır. Hibrit film CTAB'nin pozitif yüküyle, negatif yüklü MWCNT ve GNP arasındaki elektrostatik etkileşimi ile oluşturulmuştur. MWCNT-GNPs/GCE yüzeyi çıplak GCE ve MWCNT/GCE ile kıyaslandığında BPA'nın elektroaktivitesini bu yüzeylere göre arttırdığı görülmüştür. MWCNT ve GNP miktarı, destek elektrolitin pH'sı, tarama hızı, biriktirme süresi gibi deneysel parametreler çalışılarak optimize edilmiştir. Fenol, hidrokinon, hidroksifenol, 2-nitrofenol, 4-nitrofenol ve 2,4-dinitrofenol derişimleri BPA'ya göre 50 kat fazla olacak şekilde ve Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarının derişimi BPA'ya göre 100 kat fazla olacak şekilde çözelti ortamına eklenerek BPA'nın yükseltgenme pik akımı üzerine girişim etkileri incelenmiştir. $5,0 \times 10^{-7}$ M BPA (%5 RSD) için bu maddelerin girişim etkisi olmadığı görülmüştür. Elde edilen optimum koşullar altında DPV yöntemi kullanılarak $2,0 \times 10^{-8}$ – $2,0 \times 10^{-5}$ M aralığında kalibrasyon eğrisi çıkarılmıştır. Gözlenebilme sınırı $7,5 \times 10^{-9}$ M olarak elde edilmiş ve yöntem Çin'de üretilen gerçek plastik örneklerinden sızın BPA tayininde kullanılarak kayda değer sonuçlar elde edilmiştir [43].

Yin ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, kobalt fitalosiyenin (CoPc) modifiye CPE kullanılarak BPA tayini için basit ve duyarlı elektroanalitik bir metot geliştirilmiştir. Modifiye elektrottaki BPA'nın elektrokimyasal davranışı CV, kronokulometri (CC), DPV, LSV ve elektroliz yöntemleriyle incelenmiştir. Tayine etki eden parametreler optimize edilmiş ve BPA'ya ait kinetik parametreler hesaplanmıştır. BPA'nın tayinine girişim

etkisi yapabilecek çeşitli organik ve inorganik iyonların etkisi incelenmiştir. Fenol, hidrokinon, hidroksifenol, pirokatekol, 2-nitrofenol, 2,4-dinitrofenol ve p-nitroanilin (BPA'ya göre 50 kat yüksek derişimde) 'in BPA'nın sinyali üzerine etkilerinin olmadığı görülmüştür (<%5'lik sapma ile). Ayrıca BPA'ya göre 100 kat yüksek derişimde ortamda bulunan Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Cu^{2+} iyonların BPA sinyaline herhangi bir girişim etkisi yaratmadığı görülmüştür. Optimize koşullar altında BPA'nın derişiminin $8,75 \times 10^{-8}$ M'den $1,25 \times 10^{-5}$ M'ye kadar doğrusal değiştığı gözlenmiş ($R^2=0,999$) ve gözlenebilme sınırı 1×10^{-8} M olarak elde edilmiştir. Ayrıca Çin'de üretilen çeşitli plastik örneklerinde önerilen yöntem BPA tayini amacıyla kullanılmıştır. Çeşitli örneklerde geri kazanım oranları %92,1 – 107,8 arasında elde edilmiş ve bu durum yöntemin doğruluğunun iyi olduğunu göstermiştir [44].

Lee ve arkadaşlarının BPA'nın elektrokimyasal tayini için önerdiği yöntemde ise GCE yüzeyi MWCNT ve titanyum katkılı Nafyon kompozit ile modifiye edilmiştir. Elde edilen kompozit film BPA'nın elektrokatalitik aktivitesinde önemli bir artış sağlamıştır. Böylece çıplak GCE'ye göre modifiye edilen elektrot yüzeyi ile BPA'nın voltametrik sinyalinin arttığı gözlenmiştir. Ayrıca katyonik bir yüzey aktif maddesi olan CTAB, BPA çözeltisine eklenerek BPA ile aralarındaki hidrofobik etkileşim sayesinde BPA'nın yüzeyde biriktirilmesinde kullanılmıştır. MWCNT/Titanyum/Nafyon/GC elektrodu 1×10^{-8} M- 5×10^{-6} M ($r^2=0,999$) aralığında LSV yöntemiyle doğrusal artan ölçümler alınmış ve bu koşullarda gözlenebilme sınırı 9×10^{-10} M (S/N = 3) olarak hesaplanmıştır. Na^+ , Fe^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , NO_3^- ve Cl^- iyonlarının derişimi BPA (1×10^{-5} M)'ninkinden 20 kat yüksek olduğu durumlarda girişim etkisi göstermemiştir (sinyal değişimi < % 2). Fakat bu iyonların derişimi 200 kat fazla olduğunda ise BPA'nın yükseltgenme pik akımında başlangıç akımına göre % 78'lik bir azalma olduğu görülmüştür. Bu sonuç nafyon'un iyon değişiminin gerçekleştiği bölgelerde bu iyonların girişim yaparak CTAB'nin geçişini engellediği ve böylece önderiştirme işleminde yeterince BPA yüzeye tutunamamıştır. Askorbik asitin BPA tayini üzerine bozucu bir etkisini olmadığı görülmüştür. Bu nedenle önerilen yöntem ile BPA tayininin, biyolojik sıvılarda da gerçekleştirilebileceği öngörülmüştür. Önerilen sistemin pratikte kullanılabilirliğini göstermek amacıyla gıda ambalajlarında BPA tayininde kullanılmıştır [45].

Liu ve arkadaşları, MWCNT ile modifiye edilmiş GC elektrodunu kullanarak BPA tayini için bir yöntem geliştirmiştir. MWCNT elektrot yüzeyine damlatılıp kurutularak fiziksel adsorpsiyon ile bağlanmıştır. LSV metodu kullanılarak pH 7 de, 550 mV gerilimde

BPA'ya ait yükseltgenme piki gözlenmiştir. Optimum deney koşulları altında 10 nM-104 nM derişim aralığında ($R^2=0,998$) elde edilen kalibrasyon eğrisinden 5 nM gözlenebilme sınırına ulaşmışlardır ($S/N=3$). 10 adet modifiye elektrot kullanılarak BPA (10 μ M) ölçümlerin tekrarlanabilirliği için elde edilen RSD değeri % 3,25 olarak hesaplanmıştır. Stabilitate değerlendirmesi için ise 10 μ M BPA'nın farklı zamanlarda pik akımındaki değişimi kontrol etmişlerdir (ölçümler arasında elektrot 5°C'de saklanmıştır). Bir hafta sonra alınan ölçümlerde pik akımının % 94 oranında korunduğu, 2 hafta sonra % 89 ve 4 hafta sonrasında ise pik akımlarının % 82 oranında ilk okunan pik akımının korunduğu gözlenmiştir. Modifiye elektrodun seçiciliğinin belirlenmesi amacıyla bazı organik bileşiklerin ve inorganik iyonların girişim etkisi incelenmiştir. Fenol, p-nitrofenol, 2,4-nitrofenol, p-nitroanilin, sistein, hidrokinon gibi organik bileşiklerin derişimleri BPA'nın derişiminden 20 kat fazla olması halinde bile BPA'nın sinyali üzerine etkileri olmadığı görülmüştür (hata oranı < % 5). Ayrıca bazı inorganik iyonların ($Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+}, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, SO_4^{2-}$) BPA'ya göre 500 kat yüksek derişimde bulunması halinde bile BPA pik akımına etkileri gözlenmemiştir (hata oranı < % 5). Önerilen metot 5 farklı gıda ambalajında BPA tayini amacıyla kullanılmış ve geri kazanım oranları % 98,4-102,8 bulunmuştur [46].

Bir diğer çalışmada BPA'nın doğrudan ve dolaylı olarak tayininde kullanılabilir ITO elektrot kullanılmıştır. Doğrudan tayin için pH 7,2 tampon çözeltisinde DPV ile alınan ölçüm sonucunda 0,546 V'da BPA'ya ait anodik piki gözlenmiştir. Dolaylı olarak tayinde ise $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (bpy=2,2-bipiridin) katalizörü BPA'nın yükseltgenmesini teşvik etmiştir. Oluşan $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ -BPA kompleksi aracılığı ile BPA'nın tayini gerçekleştirilmiştir. Deneysel şartları etkileyen pH, tarama hızı, $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ derişimi gibi parametreler optimize edilmiştir. Optimum şartlar altında LSV metodu ile kalibrasyon aralığı 5-120 μ M olarak elde edilmiştir. Gözlenebilme sınırı 0,29 μ M ($S/N=3$) olarak bulunmuş ve GC-MS ile elde edilen tayin limitinden daha yüksek bir değer olmasına rağmen iki yöntem kıyaslandığında uygulanan tayin yönteminin düşük maliyetli ve basit olmasının yanında BPA'nın uzaklaştırılmasında da oldukça güçlü bir temel oluşturduğu belirtilmiştir. Ayrıca BPA'nın ITO yüzeyinde gerçekleşen yükseltgenme mekanizması da tartışılmıştır [41].

Ali Özcan'ın yapmış olduğu çalışmada, kalem elektrot farklı destek elektrolitlerin varlığında elektrokimyasal olarak aktive edilmiş ve su örneklerinde BPA tayini için kullanılmıştır. Elektrot yüzeyi aktivasyonu belirli gerilim aralığında 0,10 M H_3PO_4 (pH

1,81), 0,10 M LiClO₄ (pH 7,39), 0,10 M NaOH (pH 12,56), 0,10 M Na₂CO₃ (pH 11,10) ve 0,10 M PBS (pH 8,5) destek elektrolitlerin BPA'nın pik akımına etkisi incelenmiştir. Ayrıca sinerjik etki yaratabilecek ikili kombinasyonlarda, Na₂SO₄-NaOH (pH 12,61), LiClO₄-Na₂CO₃ (pH 10,90), LiClO₄-PBS (pH 8,5) ve LiClO₄-NaOH (pH 12,46) denenmiştir. Diğer destek elektrolitlere göre LiClO₄ ve NaOH' un birlikte bulunduğu destek elektrolit ortamında elektrokimyasal olarak aktive edilen elektrot yüzeyi BPA'nın yükseltgenmesine en yüksek katkıyı sağlamıştır. Aktive edilmiş elektrot BPA'ya ait iki tersinmez yükseltgenme pikinin 0,744 V ve 0,877 V (vs SCE) 'da görüldüğü belirtilmiştir. Optimum şartlar altında adsorptif sıyırma voltametri kullanılarak gözlenebilirlik sınırı 3,1 nM olarak elde edilmiştir. Tek kullanımlık elektrotların yüzey inaktivasyonunu engellediği için oldukça umut vaat edici olduğunu belirtmiştir. Önerilen yöntemin analitik uygulaması musluk ve içme sularında gerçekleştirilmiştir [47].

Çıplak BDD elektrodu kullanılarak BPA tayini için DPV yöntemi kullanılmış ve bu yöntemin hassasiyetini arttırmak amacıyla elektroda katodik ön işlem uygulanmıştır. Üst üste aynı elektrot yüzeyi ile alınan dönüşümlü voltamogramlar sonucunda BPA'nın pik akımında azalma olduğu ve BPA'nın yüzeye adsorplandığı görülmüştür. 0,44- 5,2 µM aralığında geniş bir çalışma aralığı elde edilmiştir. Tayin sınırı 0,71 µM ve gözlenebilirlik sınırı 0,21 µM olarak bulunmuştur [19].

Da Wael ve Rather'in önerdiği yöntemde fulleren (C60) modifiye GC elektrodu BPA'nın elektrokimyasal tayininde kullanılmıştır. Yüzeye fiziksel olarak adsorplanan C60 daha sonra 1,0 M KOH çözeltisi içinde 0,0 ile -1,5 V (vs Ag/AgCl) aralığında ve 10 mV s⁻¹ tarama hızında CV yöntemiyle indirgenmiş formu elde edilmiştir. El yapımı olan sensör karakterizasyonunda taramalı elektron mikroskobu (SEM), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve kronokulometri (CC) yöntemleri kullanılmıştır. Hazırlanan sensörün performansını etkileyen pH, C60'ın miktarı gibi parametreler optimize edilmiştir. BPA'ya ait elektron transfer sayısı, yük transfer katsayısı, elektrodun yüzey alanı ve difüzyon katsayısı hesaplanmıştır. BPA'nın yükseltgenmesinde aktarılan elektron sayısı 2 olarak bulunmuştur. Ayrıca farklı tarama hızlarında alınan CV ölçümlerinden pik akımının tarama hızıyla doğrusal olarak değiştiği ve BPA'nın yükseltgenmesinin difüzyon kontrollü bir süreç olduğu gözlenmiştir. Optimum koşullar altında SW voltametri ile alınan ölçümler sonucunda 74 nM ile 0,23 µM derişimleri arasında doğrusallık olduğu görülmüş ve buradan gözlenebilirlik sınırı 3,7 nM olarak elde edilmiştir. Üretilen sensör atık sularda BPA tayininde kullanılmıştır [48].

Bir diğ er ç alışmada Mg-Al-CO₃ (iki katmanlı hidroksit (LDH)) ile modifiye edilen GC elektrodu kullanılarak BPA'nın elektrokimyasal davranışı CV, DPV, LSV ve CC metotlarıyla incelenmiştir. Yapılan modifikasyon CV, EIS, SEM, XRD (X ışınları kırınımı) ve FT-IR (Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi) lmleriyle kontrol edilmiştir. Alınan CC lmleri sonucunda çıplak GCE'nin yüzey alanı 0,069 cm² iken modifiye elektrodun yüzey alanının ise 0,19 cm² 'ye yükseldiği belirtilmiştir. Modifiye elektrot ile alınan CV lmnde 0,454 V (vs Ag/AgCl)'de BPA'ya ait yükseltgenme piki görülmüştür (pH 8,0; 0,1M fosfat tamponu(PBS)). Deneysel parametreler optimize edilmiş ve kinetik parametreler araştırılmıştır. BPA'nın muhtemel yükseltgenme mekanizması önerilmiştir. pH 'nın BPA'nın pik gerilimine etkisi incelenmiş ve aralarında doğrusallık ilişkisi olduğu gözlenmiştir. Elde edilen grafiğin eğiminden yola çıkılarak elektrot reaksiyonu sırasında aktarılan elektron sayısının hidrojen iyonlarının sayısına eşit olduğu görülmüştür. Farklı tarama hızlarında alınan CV ile Laviron eşitliği kullanılarak, elektrot prosesinin adsorpsiyon kontrollü ve tersinmez olduğu kanıtlanmıştır. Optimize koşullar altında BPA'nın yükseltgenme pik akımları 1x10⁻⁸ 'den 1,05x10⁻⁶ M'ye kadar doğrusal artış göstermiştir (R²=0,996). Elde edilen kalibrasyon eğrisinden gözlenebilme sınırı 5x10⁻⁹ M (S/N=3) olarak bulunmuştur. Önerilen yöntemin analitik uygulaması gerçek plastik örneklerinden geri kazanım yoluyla BPA tayininde gerçekleştirilmiştir. Geri kazanım oranları % 96,06–104,9 aralığında elde edilmiştir [49].

2.4. Ağır metaller

Düşük derişimlerde bile toksik etki gösterebilen ve yoğunlukları 0,5 g/cm³ 'den daha büyük olan metaller ağır metal olarak adlandırılırlar [50], [51]. Çok düşük derişimlerde olsa bile bitkiler, hayvanlar ve insanlar üzerindeki toksik etkilerinden dolayı, ağır metaller çevresel kirleticiler arasında yer alırlar [51]. Ağır metaller kurşun (Pb), kadmiyum (Cd), antimon (Sb), cıva (Hg) gibi 60'tan fazla metali kapsamaktadır [50].

2.4.1. Kurşun ve Kadmiyum

Kurşun, günümüzden 4000-5000 yıl öncesinde gümüş üretimi sırasında yan ürün olarak keşfedilen ve doğada eser miktarlarda da olsa yaygın olarak bulunan bir metaldir. Pb evresel kirleticilerin başında gelir ve doğal olarak kayalarda, toprakta ve hidrosferde bulunur fakat en yaygın olarak kullanılan metaldir. Pb'nin toksisitesi

kimyasal formuna bağılı olarak değişmektedir ve organik bileşikleri inorganik Pb'den daha toksiktir [3].

Kadmiyum kuru havada bozulmadan kalabilmekte, nemli ortamda ise oksitlenmektedir. Kadmiyumun suda çözünürlüğü yüksektir. Cd metalinin çevreye yayılımı hem doğal yollardan (volkanik patlamalar ve kayaların aşınımı ile) hem de insan faaliyetleri ile gerçekleşmektedir. Yaygın olarak +2 yükseltgenme basamağına sahip inorganik bileşikleri halinde bulunurlar.

Çizelge 2.2. Kurşun ve Kadmiyum'un fiziksel ve kimyasal özellikleri

Parametre	Pb	Cd
Atom numarası	82	48
Atom ağırlığı	207,21	112,41
Yoğunluk	11,34 g/mL	8,65 g/mol
Erime noktası	327,46 °C	321,07 °C
Elektron dağılımı	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²
I.iyonlaşma enerjisi	715,6 kJ/mol	867,8 kJ/mol
II.iyonlaşma enerjisi	1450,5 kJ/mol	1631,4 kJ/mol
III.iyonlaşma enerjisi	3081,5 kJ/mol	3616 kJ/mol

2.4.1.1. Kurşun ve Kadmiyum'un Migrasyonu

Kurşuna ait karakteristik özelliklerinden dolayı birçok ürün kurşun içerebilmektedir. Önemli kurşun kaynakları olarak, plastikler, seramikler, balık tutma materyalleri gibi ürünler sayılabilir [52]. Birçok ülkede çeşitli plastik materyaller gıda ambalajlamasında kullanılmaktadır. Bunların birçoğunun dışı ise renkli mürekkeplerle boyanmış ya da çeşitli özellikleri belirtmek için etiket yazılmıştır ve bu ürünler kurşun içermektedir. Özellikle, küçük çocukların tükettiği şekerlemelerde dikkat çekmek amacıyla renkli ambalajlar kullanılmaktadır [53]. Bu ürünlerden metal kontaminasyonu olabilmektedir.

Çünkü mürekkebin ambalajın dış yüzeyinde bulunması ve iç yüzeyin polietilen ya da polipropilen ile kaplı olması gıdaya migrasyon olmayacağını garantilememektedir. Baskı mürekkebinin yüzeyden gıdaya geçişi 4 farklı mekanizmayla gerçekleşir. Bunlar yapışma, sürtünme, soyunma ve difüzyon şeklindedir [54].

Çok çeşitli metal bazlı inorganik pigmentler bulunmaktadır. Mürekkepte kullanılan metal bileşenler gıda ambalajı düzgün bir şekilde tasarlanmadığında mürekkepten gıdaya bulaşabilir. Özellikle kurşun ve krom metal bazlı baskı mürekkeplerinden gıdaya bu bileşenlerin geçişi söz konusudur. Eğer şekerleme yüzeyi yapışkan ise migrasyon çok daha fazla olabilmektedir. Kurşun kromat ($PbCrO_4$) inorganik bir pigmenttir ve çeşitli plastiklerin baskılama mürekkebinde kullanılır. Ancak birçok ülkede sağlığa zararlı olduğundan kullanımı yasaklanmıştır [53].

Kurşun ve kadmiyum sırlanmış seramiklerin yüzeylerinde kullanılan sırlarda bulunmaktadır ve bu yüzeyle temas eden gıdalara bu metallerin migrasyonu olabileceği belirtilmiştir [55], [56]. Seramik kaplar önemli ambalaj malzemeleri arasında yer alırlar ve genellikle sıvı gıdaların depolanmasında kullanılırlar. Seramikler cam ve kristal karışımından oluşurlar ki bunlar silika, alkali bileşenler, kil minerallerinden (kaolin, metal oksitleri ve bileşenleri) oluşmaktadırlar. Poroziteyi azaltmak, bariyer özelliklerini geliştirmek, sertlik ve çevresel koşullara dayanıklılık, tekstür, renk gibi özellikleri sağlayabilmek için kurşun, kadmiyum ve diğer toksik metaller sırların yapısında bulunur ve seramiğin kaplamasında kullanılırlar. Kurşun sahip olduğu özellikler ve işlenebilme yeteneğiyle ideal bir sırlama bileşenidir. Kurşun sırların fırınlama sıcaklığını düşürür ve pürüzsüz, parlak bir görünüm elde edilmesini sağlar. Kadmiyum ise sırlamada eşsiz bir bileşendir ve bazı sırlama karışımlarında parlak kırmızı renk vermek amacıyla kullanılır. Ayrıca kullanılan diğer renklerin de canlılığını geliştirmeye yardımcı olur [57], [58].

2.4.1.2. Kurşun ve Kadmiyum'un Sağlık Üzerine Etkileri

Ağır metallerin dikkat çeken en önemli özellikleri insan vücuduna alındıktan sonra vücuttan atılamaması ve biyolojik dokularda birikmesidir. Vücuda alınan kurşun hızlıca kana karışır ve yumuşak dokuya dağılır. Ardından kemiklere doğru yayılmaya başlar. Kemiklerde biriken kurşun insan ömrü boyunca burada kalır ve maruz kalma süresinden itibaren yıllar sonra yavaş yavaş kemiklerden tekrar salınır. İnsan sağlığı üzerine etkileri maruz kalınan miktara ve süreye göre değişiklik göstermektedir.

Nörolojik, metabolik ve davranışsal nedenlerden ötürü çocukların yetişkinlere oranla kurşun etkilerine karşı daha savunmasızdır. Kurşunun insan vücuduna emilimi fetüsten itibaren başlamaktadır. Çocuklar boya, toprak ve çeşitli yabancı cisimleri ağızlarına alarak kurşuna maruz kalmaktadırlar. Çocuklarda kandaki kurşun miktarının 10 mg/dl artışı zekâ seviyesinde %2'lik bir azalmaya neden olduğu belirtilmiştir. Kurşun metali sinir sistemini etkiler ve nöronsal tepkiyi yavaşlatır. Bu durum öğrenme yeteneği ve davranışlarını da etkiler [52].

Kurşun anemi gibi hematolojik bozukluklara da yol açabilir çünkü demirle bağlanan ve hem grubunun biosentezi için gerekli olan enzimleri inhibe eder. Ayrıca, diğer metallerle yarış halindedir ve vücutta kalsiyumun fonksiyonlarını yerine getirmesini engeller [59].

Kadmiyum'un toksisitesi Japonya'da yüksek derecede kadmiyuma maruz kalan insanlarda ortaya çıkan Itai-Itai hastalığıyla ortaya çıkmıştır. Kadmiyumun aşırı miktarda vücuda alınmasıyla çeşitli belirtiler görülmektedir. Bunlar alınan miktara göre gastrointestinal ağrılar, mide bulantısı, solunum sıkıntısı, ishal, böbrek hasarı ve hipertansiyon gibi belirtilerdir [60]. Kadmiyum özellikle böbreklerde birikme gösterir ve böbrek fonksiyonları üzerine olumsuz etkileri olur. Bu metalin vücuda alımı genellikle günlük diyet içerisinde özellikle sebzeler ve mısır ürünlerinden olmaktadır [61].

2.4.1.3. Kurşun ve Kadmiyum'un Tayininin Önemi

Ağır metallerin çevreye yayılımındaki en büyük etken endüstriyel atıklarda bulunmalarıdır. İnsanlar kadmiyuma endüstriyel atıklardan, gıdalardan ve sigara dumanından maruz kalabilmektedirler. Sigara dumanından atmosfere yayılan Cd^{2+} ve endüstriyel atıklardan topraklara, atık suların ve Cd^{2+} iyonu içeren gübrelere de çeşitli gıdalara bu metalin kontaminasyonu gerçekleşmektedir. Gıda ile alınan Cd'nin %80'inden fazlası sebzeler, tahıllar ve patatesten alınmaktadır. Günlük ortalama Cd alımı ise 8-25 $\mu\text{g/gün}$ olduğu belirtilmiştir [61].

Kurşun en önemli çevresel kirleticilerden birisi olarak kabul edilmektedir. Sahip olduğu avantajlar sayesinde endüstride çeşitli amaçlarla oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle insan faaliyetleri sonucunda çevreye kontaminasyonu gerçekleşmektedir. Atmosfere yayılan en önemli kurşun kaynağı ise petroldür [3].

Çevresel bulaşının yanında şekerlemelerde, seramik sırlarında ağır metal bulunması ve tüketilen gıdalara bu yolla ağır metal kontaminasyonu da oldukça dikkat çekicidir.

Çevrede ağır metallerin bu kadar yaygın olarak bulunması ve insanların yedikleri gıdalarla da ağır metallere maruz kalmasından ve hala uzun süreli etkilerinin tam olarak anlaşılmasından ötürü ağır metallerin tayini oldukça önem taşımaktadır.

2.4.1.4. Kurşun ve Kadmiyum İçin Getirilen Yasal Sınırlar

WHO tarafından içme sularında bulunabilecek maksimum Cd^{2+} ve Pb^{2+} değerleri sırasıyla 3 $\mu g/L$ ve 10 $\mu g/L$ olarak belirtmiştir [62]. JECFA günlük alınabilecek maksimum Cd metalinin miktarını 7 $\mu g/kg$ (vücut ağırlığı) olarak belirtirken, EFSA tarafından bu değer 2,5 $\mu g/kg$ (vücut ağırlığı) belirtilmiştir [61]. EPA tarafından içme suyunda bulunabilecek maksimum kurşun derişimi 15 ppb olarak belirlenmiştir [63].

2.4.1.5. Literatür Özeti

Kurşun ve kadmiyum toksik etkileri çok uzun yıllardır bilinen ağır metaller arasında yer aldığından literatürde farklı örneklerde tayin amaçlı oldukça fazla çalışma bulunmaktadır. Bu metallerin tayininde, alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (FAAS) [62], [64], elektrotermal atomik absorpsiyonu spektroskopisi (ETAAS) [65], indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektroskopisi (ICP-MS) [66] gibi yöntemler kullanılmaktadır. Bu cihazlarla oldukça düşük tayin sınırlarına ulaşılmaktadır. Ancak elektrokimyasal yöntemler daha ucuz ve kolay olmaları gibi özellikleriyle bu yöntemlere alternatif oluşturmaktadır. Kurşun ve kadmiyumun birlikte tayini farklı elektrot yüzeylerinde ve çeşitli modifikasyonlarla çalışılmıştır. Yapılan çalışmaların daha çok çevre analizlerinde son yıllarda ise gıda örneklerinde de olduğu görülmüştür.

Wang ve arkadaşları grafit nanofiber/Nafyon ve Bizmut film modifiye GC (BiF/GNFs–NA/GCE) elektrodu ile Cd^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının eş zamanlı tayinini gerçekleştirmiştir. Modifiye elektrodun elektrokimyasal özellikleri ve uygulamaları incelemiştir. Biriktirme gerilimi, süresi ve bizmut iyon derişimi gibi parametrelerin 0,1 M asetat tamponundaki (pH 4,5) eser miktardaki tayini gerçekleştirmek amacıyla optimize etmişlerdir. Optimum şartlar altında tayin sınırları Cd^{2+} için 0,09 $\mu g/L$ ($r=0,997$), Pb^{2+} için ise 0,02 $\mu g/L$ ($r=0,999$) olarak elde edilmiştir. Cd^{2+} ve Pb^{2+} (20 $\mu g/L$) iyonlarının derişiminin 1000 kat fazlası olarak ortama girişim etkisinde bulunabilecek iyonlardan K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , SCN^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} ve SO_4^{2-} girişim etkileri incelenmiş fakat bu iyonların sinyallerde herhangi bir girişim etkisi görülmemiştir. Geliştirilen elektrot nehir sularında ve insan kanındaki Cd^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının tayininde kullanılmıştır. Alınan sonuçların ICP-MS ölçümleriyle uyumlu olduğu görülmüştür [67].

Cd^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının eş zamanlı tayini için adsorptif diferansiyel puls katodik sıyırma voltametri yöntemi (AdDPSV) önerilmiştir. Bu yöntemin temeli Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının 2-merkaptobenzotiazol ile asılı damla cıva elektrodu (HMDE) yüzeyine adsorplanıp bunu takiben adsorplanan türlerin indirgenmesine dayanmaktadır. Alınan sıyırma voltamogramlarından Pb^{2+} iyonunun -0,539 V ve Cd^{2+} iyonunun ise -0,709 V (vs. Ag/AgCl)'larda pik gerilimleri belirlenmiştir. Deneysel şartların optimizasyonu çalışılarak, pH 8,0 borat tamponu ve 1×10^{-4} M derişiminde 2-merkaptobenzo-tizaol, biriktirme gerilimi -0,4 V (vs. Ag/AgCl), biriktirme süresi 160 s ve tarama hızı ise 100 mV/s olarak belirlenmiştir. Bu koşullar altında Pb^{2+} iyonu için 0,5-70 ng/mL ve Cd^{2+} için ise 0,2-30 ng/mL aralığında kalibrasyon aralığı çıkarılmıştır. Buradan elde edilen gözlenebilir sınırları Pb^{2+} iyonu için 0,017 ng/mL, Cd^{2+} iyonu için de 0,01 ng/mL olarak hesaplanmıştır. Geliştirilen yöntem daha sonra çeşitli (pirinç, soya ve şeker) gıda örneklerinde standart ekleme yöntemi kullanılarak bu iyonların tayininde gerçekleştirilmiştir [68].

Ufuk Celik ve Jörg Oehlenschlaöger'in yaptığı çalışmada Türkiye'deki farklı marka ve türdeki balık ürünlerinde Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının tayinini diferansiyel puls anodik sıyırma voltametri (DPSAV) yöntemi kullanarak tayin etmişlerdir. HMDE ile tayin edilen bu iyonlar için optimum şartlar belirlenmiştir. Cd^{2+} ve Pb^{2+} eş zamanlı tayin edilirken, Cu^{2+} ve Zn^{2+} için ayrı şartlar belirlenmiştir. Balık ürünleri arasında en yüksek Cd^{2+} için 494,2 µg/kg, Pb^{2+} için 314,2 µg/kg, Cu^{2+} için 45,7 mg/kg ve Zn^{2+} için ise 566 mg/kg derişimlerde bulunan hamsi balığı örneği olmuştur. Önerilen yöntemle tayin edilen bu iyonların elde edilen miktarları yasal sınırları geçtiği görülmüştür [69].

Yapılan bir çalışmada kimyasal olarak modifiye edilmiş CPE ile Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının eş zamanlı tayini gerçekleştirilmiştir. Elektrot modifikasyonu CPE'nin karışımına diasetildioksim'in eklenmesiyle gerçekleştirilmiştir. Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının modifiye elektrot yüzeyindeki biriktirilmesi kompleksleştirici bileşen olan diasetildioksim ile gerçekleşmiştir. Oluşan kompleksin -1,1 V geriliminde indirgendiği gözlenmiştir. Daha sonra indirgenen ürün DPV yöntemiyle yükseltgenmesi sağlanmıştır. Alınan voltamogramlarda iki sıyırma piki görülmüştür. Bu piklerin, -0,65 V Cd^{2+} ve Pb^{2+} iyonları için ise -0,91 V olduğu görülmüştür. Deneysel şartları etkileyen destek elektrolit, pH, kompleksleştirici ajanın miktarı, biriktirme gerilimi ve süresi gibi parametreler optimize edilmiştir. Optimize edilen şartlar altında Pb^{2+} iyonu için 1×10^{-7} - $1,5 \times 10^{-5}$ M ve Cd^{2+} iyonu için ise $2,5 \times 10^{-7}$ - $2,5 \times 10^{-5}$ M derişimleri arasında doğrusallık elde edilmiştir. 5

dakika biriktirme süresinin ardından elde edilen gözlenebilirlik sınırları Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonları için sırasıyla $1,0 \times 10^{-8}$ M ve $4,0 \times 10^{-8}$ M olarak hesaplanmıştır (S/N=3). Geliştirilen sensörün tekrar üretilebilirliğini değerlendirmek amacıyla 6 farklı elektrot için aynı derişimdeki ($5,0 \times 10^{-7}$ M) Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının sıyırma voltamogramları alınmıştır. Alınan ölçümlerin RSD değerleri Pb^{2+} için % 2,9 ve Cd için % 3,2 olarak belirlenmiştir. Girişim çalışması için bazı metal iyonlarının etkileri incelenmiş ve sadece Ni^{2+} ve Hg^{2+} iyonlarının iki analitinde pik akımlarını etkilediği görülmüştür. Önerilen yöntem su örneklerinde standart ekleme yöntemiyle Cd^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının tayininde kullanılmıştır. Farklı su örneklerinde alınan ölçümler sonucunda geri kazanım oranları %98,0-103 arasında bulunmuştur [70].

Cd ve Pb tayini için Bi_2O_3 modifiye CP elektrot kullanılmıştır. CP'nin yapısına katılan Bi_2O_3 'ün optimum değeri ağırlıkça %1 olarak belirlenmiştir. Deneysel ölçümlerde -1,2 V ile -0,3 V arasında DPASV yöntemi kullanılmıştır. pH 4,5 asetat tamponunda (0,1M), Cd^{2+} için pik gerilimi -0,85 V ve Pb için ise -0,60 V (vs. SCE) olarak belirlenmiştir. Optimum şartlar altında, iki iyon için de RSD değeri 4 tekrar için % 3,5–5,0 aralığında elde edilmiş ve tayin sınırı 5 μ g/L olarak bulunmuştur (Biriktirme süresi 240s ve biriktirme gerilimi 1,2 V). Doğrusal derişim aralığına ait denklemler Cd^{2+} iyonu için $y=1,3149x$ ($r^2=0,997$), Pb^{2+} iyonu için ise $y=1,1151x$ ($r^2=0,997$) olarak elde edilmiştir. Elde edilen modifiye elektrot standart ekleme yöntemiyle içme suyu, idrar ve maden suyunda analiz için kullanılmıştır [71].

Compton ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada ise doğrusal taramalı anodik sıyırma voltametri (LSASV) yöntemi kullanılmıştır. Antimon nanoparçacıkla modifiye BDD (Sb-BDD) kullanarak Cd^{2+} ve Pb^{2+} tayinini gerçekleştirmişlerdir. 1 mg/L derişiminde $SbCl_3$ çözeltisi (0,1 M HCl (pH 1)) içerisinde nanoparçacık oluşturulmuştur. Çıplak BDD'de Pb iyonu Cd iyonunun tayinini engellediği görülmüştür. Fakat Sb-BDD ile bu engelin ortadan kalktığı ve her iki iyon için de 50-500 μ g/L aralığında doğrusallık elde edilmiştir. Sb^{3+} iyonunun depozisyonundan sonra alınan atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) ile yüzey görüntülemesi ile nano parçacıkların dağılımının 3-110 nm yüksekliğinde ve 8,5-506,5 nm çapında olduğu belirlenmiştir. Pb^{2+} iyonu için elde edilen gözlenebilirlik sınırı 25,7 μ g/L ve Cd^{2+} için 38,1 μ g/L olarak elde edilmiştir [72].

MWCNT modifiye GC elektrot ile kurşun ve kadmiyum tayini için anodik sıyırma voltametri (ASV) yöntemi önerilmiştir. pH 4,5 asetat tamponunda (0,02 M potasyum iyodür (KI) içeren) iki iyon öncelikle yüzeye adsorplanmış ve daha sonra -1,2 V'de

yüzeyden sıyrılmıştır. Cd²⁺ iyonu -0,88 V'da yükseltgenme pikine sahipken Pb²⁺ iyonu için -0,62 V olduğu görülmüştür. Çıplak GC ile kıyaslandığında modifiye yüzey iki iyonu karşı hassasiyetinin arttığı görülmüştür. Ayrıca destek elektrolit çözeltisinde yer alan düşük derişimdeki I⁻ iyonunun varlığı bu iki iyonun yüzeye adsorplanmasını teşvik ederek sıyırma pik akımlarında artışa neden olmuştur. Alınan sıyırma pik akımları Cd²⁺ ve Pb²⁺ iyonları için $2,5 \times 10^{-8}$ - 1×10^{-5} M derişim aralığında kalibrasyon eğrileri elde edilmiş ve gözlenebilme sınırı ise sırasıyla 6×10^{-9} M ve 4×10^{-9} M olarak hesaplanmıştır. Önerilen elektrodun analitik uygulaması için ise su örnekleri analiz için kullanılmıştır [73].

Luo ve arkadaşları Pb²⁺, Zn²⁺ ve Cd²⁺ iyonlarının eş zamanlı tayini amacıyla DPASV yöntemi ile bizmut/poli (p-aminobenzen sülfonik asit) (Bi/poli(p-ABSA)) film modifiye GC elektrot kullanmışlardır. Bizmut filmin oluşumu yerinde depozisyonla -1,4 V' de bu metalin indirgenmesiyle elde edilmiştir. P-ABSA elektro polimerizasyonu CV ile gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon şartları 0,1 M fosfat tamponunda (pH 7,6) -1 - 2V (vs. Ag/AgCl) olarak belirlenmiştir. Bi film elektrotla kıyaslandığında Bi/poli (p-ABSA) film elektrot Pb²⁺, Zn²⁺ ve Cd²⁺ iyonlarının pik akımlarını daha fazla arttırdığı görülmüştür. Optimum koşullarda elde edilen kalibrasyon aralıkları Cd²⁺ ve Zn²⁺, Pb²⁺ iyonları için sırasıyla 1-110 µg/L ve 1-130 µg/L olarak elde edilmiştir. Gözlenebilme sınırları Pb²⁺ iyonu için 0,80, Cd²⁺ iyonu için 0,63 ve Zn²⁺ iyonu için ise 0,62 µg/L olarak hesaplanmıştır. Girişim etkisi için birçok maddenin etkisi incelenmiştir. Ortamdaki Pb²⁺, Zn²⁺ ve Cd²⁺ derişiminden, SO₄²⁻ iyonunun derişimi 8000 kat, sodyum dodesil sülfat(SDS) ve CTAB'nin 5000 kat, Cl⁻, K(I) ve NH₄⁺ iyonları için 3200; As(III) ve Na(I) için 2000; Mg(II) için 1500 kat; NO₂⁻ ve Ca(II) için 1100; Br⁻ ve Ba(II) iyonları 800; I⁻ ve Sn(II) için 500; 200 for Al(III) ve etilen diamin tetra asetik asit (EDTA) için de 200 kat yüksek derişimlerde bile analitlerin pik akımlarına etkileri olmadığı görülmüştür. Elde edilen elektrot sisteminin uygulanması nehir suyu örneklerinde bu iyonların tayini amacıyla kullanılmış ve sonuçlar AAS ile alınan ölçümlerle uyumlu bulunmuştur [74].

Hu ve arkadaşları sodyum montmorilyant nano parçacık (nano-SWy-2) modifiye GC elektrot ile DPASV kullanarak Cd²⁺ ve Pb²⁺ iyonlarının eş zamanlı tayini için yeni bir elektrot sistemi önermiştir. Antrakınon (AQ)'un nano-SWy-2'nin kimyasal modifikasyonunu geliştirdiği görülmüştür. Yöntemin temeli, elektrolitik olmayan iyon değişimine dayalı ön deriştirme ile ardından -1,2 V uygulanan biriktirme gerilimi ile yüzeyde oluşan kompleksin oluşup yüzeyden sıyırılmasına dayanmaktadır. Kompleks

oluşum mekanizması önerilmiş ve elde edilen yüzeyin analitik performansını belirlemek için çeşitli değişkenler değerlendirilmiştir. Optimum koşullar altında Cd^{2+} ve Pb^{2+} iyonları için gözlenebilme sınırı sırasıyla 3 nM ve 1nM bulunmuştur. Elde edilen kalibrasyon aralıkları ise $8 \times 10^{-9} - 1 \times 10^{-6}$ M (Cd^{2+} iyonu için) , $2 \times 10^{-9} - 1 \times 10^{-6}$ M (Pb^{2+} iyonu için) olarak elde edilmiştir. Çeşitli inorganik iyonların girişim etkileri incelenmiştir. Analitik uygulama olarak ise süt tozu ve göl suyu örneklerinden iki analitin analizi gerçekleştirilmiştir [75].

Voulgaropoulos ve arkadaşlarının önerdiği yöntemle Bizmut film modifiye kalem elektrodun Cd^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının eş zamanlı tayinini gerçekleştirmişlerdir. SWASV yöntemi ile in-situ olarak (-1,4 V biriktirme geriliminde) hazırlanan modifiye elektrot kullanılarak tayin gerçekleştirilmiştir. Optimum koşullar altında Cd^{2+} , Zn^{2+} ve Pb^{2+} için gözlenebilme sınırları sırasıyla 0,3 µg/L ve 0,4 µg/L olarak elde edilmiştir (biriktirme süresi 10 dk). Önerilen yöntem içme sularında ağır metal tayininde kullanılmış ve yöntem AAS ile kıyaslanmıştır. İki yöntemle elde edilen sonuçlar birbirleri ile uyumlu bulunmuştur [76].

2.4.2. Antimon

Antimon, dünya popülasyonunun büyük bir çoğunluğunun sürekli olarak maruz kaldığı çevresel ve biyolojik örneklerde bulunabilen toksik bir elementtir [77]. Yarımetal olarak sınıflandırılan antimon periyodik cetvelde arseniğin altında ve bizmutun üstünde yer alır [78]. Antimonun (-III), (0), (III) ve (V) olmak üzere 4 ana yükseltgenme basamağı vardır. Fakat çevresel ve biyolojik örneklerde (III) ve (V) yükseltgenme basamağına sahip antimon bileşikleri diğer türlerine göre daha baskın olarak bulunmaktadır [79]. Antimonun toksisitesi sahip olduğu kimyasal formu ve yükseltgenme basamağına bağlı olarak değişmektedir. Yükseltgenme basamağı (III) olan bileşiklerinin (V) olana göre daha toksik olduğu belirtilmiştir [77].

Antimonun yarımetal olarak adlandırılmasındaki neden hem metal hem de ametal özelliği göstermesinden ileri gelmektedir. Antimona ait bazı fiziksel ve kimyasal özellikler çizelge 2.3.' de verilmiştir [78].

Çizelge 2.3. Antimon'un fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Parametre	Değer
Atom Numarası	51
Atom ağırlığı	121,75 g/mol
Yoğunluğu	684 g/cm ³
Erime Noktası	631 °C
Elektron dağılımı	[Kr]4d105s25p3
Birinci iyonlaşma enerjisi	834 kJ/mol
İkinci iyonlaşma enerjisi	1595 kJ/mol
Üçüncü iyonlaşma enerjisi	2443 kJ/mol

Antimon organik ve inorganik bileşikleri halinde bulunabilir. Antimonun çözünürlük ve adsorpsiyon davranışı arsenikle benzerlik göstermektedir [80].

2.4.2.1. Antimon'un Migrasyonu

Polietilen tereftalat (PET)' tan elde edilen plastik şişeler alkolsüz içecekler, meyve suları, bira, su gibi çeşitli içeceklerin muhafaza edilmesinde kullanılmaktadır. Antimon trioksit (Sb_2O_3), dünyada üretilen toplam PET ürünlerinin %90'ında polikondensasyon katalizörü olarak kullanılmaktadır [81]. Ticari PET şişelerdeki antimon içeriği 190-300 mg Sb/kg aralığındadır ve en yüksek değeri ise 353 mg Sb/kg olarak belirtilmiştir [82].

PET şişelerin yapısındaki katkı maddeleri ve polimerlerin kimyasal bileşenleri gıdalara kontamine olabilmektedir. PET şişelerden gıdaya antimon geçişi gıdanın depolanması sırasında insan sağlığını tehdit edebilecek boyutlarda olabilir. PET şişelerdeki çeşitli içecek ve sulardan yapılan birçok çalışma da Sb^{3+} migrasyonu gerçekleştiği belirtilmiştir [83]. Shotyk ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, PET şişelerden suya antimon geçişi ilk kez kanıtlanmıştır. Bu çalışmada 28 ülkeden alınan, 132 farklı marka

şişe sularında Sb^{3+} içeriği 0,156-0,343 $\mu\text{g/L}$ olarak bulunmuş ve şişelenmeyen sulardan 100 kat fazla Sb^{3+} içerdiği belirlenmiştir [84]. Yapılan benzer bir çalışmada içme sularında 0,095-0,521 $\mu\text{g/L}$ derişim aralığında Sb^{3+} içerdiği belirlenmiştir. Ayrıca Sb^{3+} migrasyonuna sıcaklık ve depolama süresi etkisi de incelenmiştir. 60 °C'ye kadar çok bir derişim olmadığı ancak daha yüksek sıcaklıklarda migrasyonda artış olduğu gözlenmiştir [85].

PET şişenin rengi Sb^{3+} migrasyonunda önemli bir parametredir. Westerhoff ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada eşit boyuttaki PET örnekleri (şeffaf ve mavi renkli) 1L suyun içerisinde 60 °C 'de 10 gün bekletilmiştir. Mavi renkli şişelerden suya geçen Sb miktarının şeffaf olanlarına göre 4 kat daha yüksek olduğu gözlenmiştir [85]. PET şişelerden suya antimon migrasyonunda sıcaklık, güneş ışığı, depolama, şişenin yapıldığı materyal, şişenin boyutu, pH gibi birçok parametre etkindir [86].

2.4.2.2. Antimonun İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri

Antimonun çevre ve insan sağlığı üzerine etkileri hala tamamen anlaşılabilmiş değildir. Yüksek derişimde antimona maruz kalındığında solunum yolları tahribasyonu, antimon dermatoz, kusma, baş dönmesi, mide bulantısı, sindirim sistemi bozukluğu gibi insan sağlığını tehdit eden durumlara yol açabilmektedir. İnsan üzerindeki çalışmaların hala yetersiz olmasına karşın, fareler üzerindeki çalışmalar solunum yoluyla alınan Sb_2O_3 'ün akciğer kanserine yol açtığı bildirilmiştir. Çalışmaların yetersiz olması nedeniyle EPA tarafından kanserojen olarak sınıflandırılmamaktadır [81]. Fakat antimon ve bileşikleri Birleşmiş Milletler Çevresel Koruma Örgütü (EPA) ve Avrupa Toplulukları Konseyi tarafından öncelikli kirleticiler listesinde yer almaktadır [80].

2.4.2.3. Antimon Tayininin Önemi

Endüstriyel alanda yoğun olarak kullanılan antimon, çevre kirliliğinin önemli derecede artmasına neden olmaktadır. Cam, seramik ve yangın geciktirici üretiminde kullanılmaktadır. Ayrıca antimon ve kurşun alaşım haline getirilene pil üretiminde kullanılmaktadır. Üretimi oldukça fazla olan bu ürünler yoluyla toprağa, havaya, sulara antimon geçişi mümkün olmaktadır. Ayrıca PET şişelerin üretiminde katalizör olarak kullanılmasıyla bu şişelerdeki içeceklere, sulara, meyve sularına antimon migrasyonu gerçekleşebilmektedir. Bu ürünlerin 40 $\mu\text{g/L}$ kadar antimon içerebileceği bildirilmiştir. Sonuç olarak, PET şişelerden içeceklere geçen en önemli inorganik türlerden biri olarak antimon kabul edilmektedir [87].

Çevresel bulaşının yanında PET şişelerde saklanan çeşitli içeceklerde de antimon olabileceği durumu göz önüne alındığında, insan sağlığı üzerine önemli toksik etkiler gösterebileceğinden bu elementin tayinini daha da önemli kılmaktadır.

2.4.2.4. Antimon İçin Belirlenen Yasal Sınırlar

Sağlık Bakanlığı' nın hazırlamış olduğu TS 266 "Sular – İnsani Tüketim Amaçlı Sular" standardında kabul edilebilir maksimum sınır 5 µg/L olarak belirlenmiştir. Avrupa Birliği (AB) standartlarına göre içme sularında antimon için kabul edilebilir maksimum sınır 5 µg/L, Japonya'da 15 µg/L iken Kanada ise 6 µg/L olarak belirlenmiştir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) 'nün belirlediği sınır 20 µg/L iken, Birleşmiş Milletler Çevre Koruma Kurumu'nda 6 µg/L olarak belirlemiştir. Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (IARC) Sb₂O₃'ü insanlar için olası kanserojen olarak kategorize etmiş ve 2B sınıfına dâhil etmiştir [88].

2.4.2.5. Literatür Özeti

Günümüzde çevresel ve biyolojik örneklerde antimon tayini birçok analitik yöntemle yapılmaktadır. Bu yöntemlere örnek olarak fulorimetri [89], spektrofotometri [90], atomik absorpsiyon spektrometrisi (AAS) [91], [92] , plazma emisyon spektroskopisi [93] , nötron aktivasyon analizi [94], kromatografik yöntemler [95] , hidrür oluşturmali atomik floresans akış enjeksiyonu [96] olarak verilebilir. Bu yöntemlerle düşük gözlenebilme sınırları elde edilebilir. Fakat bu teknikler pahalıdır ve kalifiye eleman gerektirirler. Ayrıca portatif değildirler ve bazıları uzun işlem gerektirir. Bu yöntemlere alternatif olarak elektrokimyasal yöntemler ucuz, hızlı, uzman kişiler gerektirmeyen, portatif olabilme gibi avantajlara sahiptir.

Antimonun elektrokimyasal olarak tayininde birbirinden farklı birçok çalışma elektrodu kullanılmıştır. Asılı cıva damla elektrodu [97] , camsı karbon [98], karbon pasta [99], bor katkılı elmas, grafit [100] ve altın ve karbon [101] perde baskılı elektrotlar bunlara örnek olarak verilebilir.

Yapılan bir çalışmada perde baskılı grafit elektrot (SPE) yüzeyine gümüş nanopartikül depozit edilmiştir. Diferansiyel puls anodik sıyırma voltametri (DPASV) kullanılarak Sb³⁺ iyonunun elektrokimyasal tayini gerçekleştirilmiştir. Elde edilen optimum koşullar altında Sb³⁺ iyonunun gözlenebilme sınırı 6,79x10⁻¹⁰ M olarak bulunmuş ve tekrarlanabilirlik için % RSD değeri %3,5 olarak bulunmuştur. Önerilen bu yöntem deniz suyundaki ve ilaç preparatlarındaki antimon tayini için kullanılmıştır [100].

Perde baskılı grafit elektrot yüzeyi kullanılarak herhangi bir modifikasyona tabi tutulmadan Sb^{3+} nin tayini gerçekleştirilmiştir. pH 3,5 asetat tamponu kullanılarak 1-910 $\mu\text{g/L}$ çalışma aralığında gözlenebilme sınırı 0,58 $\mu\text{g/L}$ olarak elde edilmiştir. Kullanılan sıyırma yöntemi içme sularında kullanılarak gözlenebilme sınırı 12 $\mu\text{g/L}$ bulunmuştur [77].

Jiali Su ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada kare dalga katodik adsorpsiyon sıyırma voltametri (SWAdSV) kullanılarak gallik asit varlığında Sb 'nin tayini araştırılmıştır. Gallik asit-Antimon kompleksi 0,1 M asetat tamponunda (pH 4,8) -0,38 V biriktirme gerilimi ve 120 s biriktirme süresi ardından alınan sıyırma voltamogramında -0.53 V (vs. SCE) geriliminde pik verdiği gözlenmiştir. Optimize koşullar altında 2–25 $\mu\text{g/L}$ aralığında doğrusal kalibrasyon eğrisi elde edilmiş ve gözlenebilme sınırı 60 ng/L olarak elde edilmiştir. Önerilen yöntem çevresel örnek analizinde kullanılmıştır [102].

Olga Domínguez ve arkadaşları Sb^{3+} iyonunun tayini için çalışma elektrodu olarak cıva film perde baskılı elektrot kullanarak bir yöntem önermiştir. DPSAV yöntemini kullanarak optimize şartlar altında tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik için sırasıyla RSD değerleri %3,81 ve %5,07 olarak bulunmuştur. Gözlenebilme sınırı $0,99 \times 10^{-8}$ – $8,26 \times 10^{-8}$ M doğrusallık aralığında $1,27 \times 10^{-8}$ M olarak bulunmuştur. Önerilen yöntem ilaç preparatlarında ve deniz suyunda antimon tayini için kullanılmıştır [103].

Olga Dominguez ve arkadaşlarının bir diğer çalışmasında altın nanopartikül modifiye CSPE kullanılarak alternatif bir yöntem geliştirilmiştir. AuNP'ler elektrot yüzeyine elektrokimyasal depozisyon yöntemi ile depozit edilmiştir. SEM ölçümleri sonucunda elektrokimyasal olarak sentezlenen AuNP'lerin yüzeyde agregate olduğu görülmüştür. DPASV kullanılarak gözlenebilme sınırı $9,44 \times 10^{-10}$ olarak ve tekrarlanabilirlik için RSD değeri % 2,69 (n=10) olarak bulunmuştur. Girişim etkisi yapabilecek bazı iyonların As(III), As(V), Cd(II), Cu(II), Fe(II), Fe(III), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Bi(III) ve Ga(III) etkilerini incelemiştir. Bu iyonlardan Cu(II) ve Bi(III) iyon derişimlerinin Sb^{3+} iyonuna göre 100 kat daha yüksek olduğu durumlarda girişim etkisi yaptığı gözlenmiştir. Bu yöntem ayrıca deniz suyu örnekleri ve ilaç preparatlarında antimon tayini için kullanılmıştır. Elde ettikleri sonuçları ICP MS ile alınan ölçümlerle kıyaslamışlardır [101].

Bir diğer çalışmada çeşitli çıplak karbon elektrotlar kullanılarak karşılaştırmalı bir çalışma gerçekleştirilmiştir. EPPG, BDD ve SPE çalışma elektrotları kullanılarak HCl

içerisinde Sb'nin tayini gerçekleştirilmiştir. Diğer elektrotlara kıyasla en yüksek pik akımının EPPG'de okunduğu ve daha geniş kalibrasyon aralığında çalışma imkanı sağladığı belirtilmiştir. DPASV yöntemi kullanılarak gözlenebilme sınırı 3,9 nM olarak bulunmuştur. Ayrıca EPPG'nin, GC'den 100 kat daha hassas olduğu gözlenmiştir. SPE elektrotlarda ise yüksek derişimlerde bile düşük pik akımlarının okunmuş ve standart eklemelerle doğrusal aralık bulunamamış ve SPE'nin üzerindeki mürekkebin girişim yaptığı görülmüştür. BDD elektrot için gözlenebilme sınırı 320 nM olarak bulunmuştur. Diğer karbon elektrotlara kıyasla çok daha üstün performans gösteren EPPG elektrot ile diğer analitik parametreler belirlenmiş ve 40 nM Sb³⁺ için tekrarlanabilirlik testi uygulanarak varyasyonu %8,4 (n=8) olarak bulunmuştur. Diğer metallerin (bakır, bizmut ve arsenik) ve yaygın olarak girişim yapabilecek maddelerin girişimi de araştırılmıştır [79].

MWCNT ile modifiye edilen GCE elektrodu ile SWV yöntemi kullanılarak Sb'nin tayini gerçekleştirilmiştir. Karbon nano tüp miktarı, biriktirme gerilimi ve süresi gibi deneysel parametreler optimize edilmiştir. Optimum koşullar altında MWCNT/GCE elektrodu 0,04 – 0,26 mg/L (R=0.9983) aralığında doğrusallık göstermiştir. 360 s biriktirme süresinin ardından alınan sıyırma voltamogramları sonucunda gözlenebilme sınırı $3,20 \times 10^{-4}$ mg/L (S/N=3) olarak bulunmuştur. Önerilen elektrodun su örneklerinde antimon tayini için oldukça umut verici olduğu görülmüştür [104].

Carlos Rojas ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada komplekşleştirici ve adsorplayıcı ajan olarak kuersetin-5-sülfonik asit (QSA) kullanılarak Sb'nin tayini için oldukça hassas voltametrik bir yöntem geliştirilmiştir. Sb-QSA kompleksi elektrot yüzeyinde biriktikten sonra yaklaşık -0,67 V'da indirgenmektedir. Optimum analitik koşullar ise pH 5,5, CQSA: 3,0 µmol/L, E_{bir.}: -0.10 V ve t_{bir.}: 60 s olarak bulunmuştur. Bu koşullar altında elde edilen gözlenebilme sınırının biriktirme süresine bağlı olarak 60 s için 3,6 ng/L ve 180 s için ise 1,6 ng/L yaklaştığı görülmüştür. 1,0 µg/L ve 5,0 µg/L derişimlerdeki Sb³⁺ iyonu için RSD değerleri sırasıyla %1,7 ve %2,5 (n=10) olarak hesaplanmıştır. Diğer metallerin girişim etkileri de incelenmiştir. Önerilen yöntem doğal ve su örneklerinde antimon tayini için kullanılmış ve tatmin edici sonuçlar elde etmişlerdir [105].

Lunina ve Shpigun'un yaptığı çalışmada geniş bir pH aralığında dönüşümlü voltametri kullanılarak çeşitli polifenollerle modifiye edilen GC elektrot Sb tayini için önerilmiştir. Elektrot yüzeyi pH 7 fosfat tamponu içerisindeki ferrosiyanit iyonunun alınan

dönüşümlü voltamogramlarıyla incelenmiştir. Çalışılan tüm polifenoller yüzeyde suda çözünmeyen filmler oluştururken çözeltideki Sb^{3+} iyonunun yüzeyde biriktirilmesini arttırdığı gözlenmiştir. Önerilen elektrokimyasal sensörün adsorptif sıyırma voltametriyle Sb^{3+} iyonunun tayinine uygun olduğu görülmüştür. Asetat tamponunda (pH 4,5) metal depozisyonu ile yüzeye depozit edilen prokatekol ve progallol modifiye GC elektrotlarıyla en yüksek pik akımları elde edilmiştir. Değişen biriktirme gerilimi ve süresine göre pik alanlarını S ($\mu A \cdot s$) ölçmüşler ve 10–250 $\mu g/L$ aralığında elde edilen doğrusal grafik sonucu gözlenebilme sınırı 6 $\mu g/L$ olarak bulunmuştur (biriktirme süresi 5 dk). Pirogallol modifiye GC'nin ortamda $Sb(V)$, $Cu(II)$ ve $Pb(II)$ olduğu durumlarda Sb^{3+} iyonuna karşı seçici olduğu görülmüş ve önerilen sensörün doğal su örneklerinde antimon tayini için kullanılabileceği öngörülmüştür [106].

Nakiboğlu ve arkadaşlarının önerdiği bir sistemde Alirazin kırmızısı S (ARS) kompleksleştirici ajanı kullanarak asılı cıva damla elektrot ile Sb 'nin tayini için seçici ve duyarlı bir yöntem geliştirmiştir. Oluşan ARS- Sb kompleksin pH 7,5 amonyum-amonyak tamponunda -520 mV'de okunmuştur. Optimum koşullarda 4,8-30 mg/L derişimleri arasında elde edilen kalibrasyon grafiğinden Sb^{3+} iyonunun tayin limiti 4,8 mg/L ve gözlenebilme sınırı ise 1,45 mg/L olarak bulunmuştur. $Al(III)$, $Fe(III)$, $Cu(II)$, $Pb(II)$ ve $Zn(II)$ iyonlarının girişim etkileri incelenmiş ve $1,0 \times 10^{-4} M$ EDTA eklenmesiyle girişim etkileri ortadan kaldırılmıştır. $As(III)$, $Cd(III)$ ve $Bi(III)$ 'un girişim etkisi olmadığı görülmüştür. Önerilen yöntem ile musluk suyu ve içme sularında ASV yöntemiyle antimon tayini gerçekleştirilmiştir. Geri kazanım oranları % 94-105 aralığında elde edilmiştir [97].

2.5. Kullanılan Yöntemler

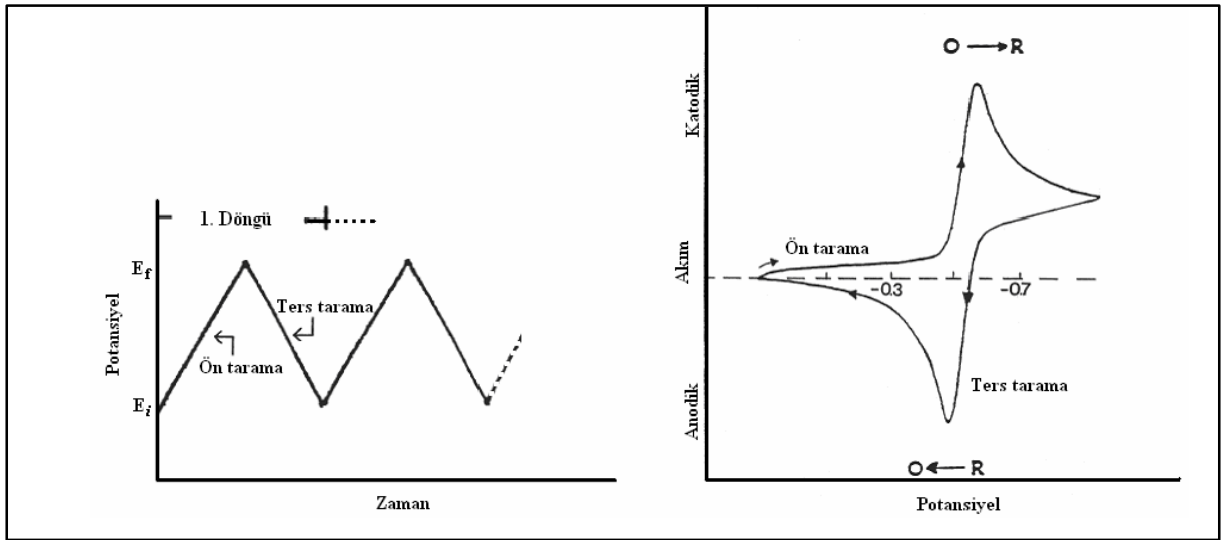
Voltametri, çalışma (indikatör) elektrodun polarize olduğu şartlar altında, uygulanan gerilimin bir fonksiyonu olan ve elektrokimyasal hücrede oluşan akımın ölçülmesiyle analitler hakkında bilgi edinilen elektrokimyasal yöntemleri kapsar. Çalışma elektrodu ile referans elektrot arasına uygulanan gerilime karşı çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasındaki akım değeri ölçülür. Uygulanan gerilime karşı elde edilen akımın grafiğe geçirilmesiyle voltamogramlar elde edilir.

Voltametri, inorganik, fizik ve biyokimyacılar tarafından temel olarak çeşitli ortamlardaki yükseltgenme/indirgenme olaylarını, yüzeydeki adsorpsiyon olaylarını ve modifiye elektrot yüzeylerindeki elektron mekanizmalarını incelemek amacıyla yaygın olarak

kullanılmaktadır. Voltametri kimyacılar için birçok inorganik iyonların ve organik türlerin tayini için de oldukça önem taşımaktadır [107].

2.5.1. Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü voltametri (CV) , elektrokimyasal reaksiyonlarda öncelikli olarak nitel bilgiler edinmek amacıyla en yaygın kullanılan yöntemdir. Elektroanalitik kimya çalışmalarında CV genellikle ilk yöntem olarak kullanılır. CV'nin bu kadar yaygın ve öncelikli bir yöntem olarak görülmesindeki neden, yükseltgenme/indirgenme reaksiyonlarının termodinamiği, heterojen elektron transferi ve adsorpsiyon olayları hakkında çok hızlı bilgi verebilmesinden ileri gelmektedir.



Şekil 2.2. Dönüşümlü voltametrde a) gerilim-zaman, b) gerilim akım grafiği

CV yönteminde, sabit bir çalışma elektrodunun durgun çözeltideki gerilimi doğrusal olarak değişir ve üçgensel dalga formuna sahiptir (Şekil 2.2.a). Uygulanan gerilim aralığında elde edilen akımın grafiğe geçirilmesi ile dönüşümlü voltamogramlar elde edilir (Şekil 2.2.b) Şekil 2.2. b'de tersinir bir redoks çiftinin tek döngü alınan dönüşümlü voltamogramı görülmektedir. Başlangıçta ortamda sadece yükseltgen formda olan O, negatif gerilimden pozitif gerilime doğru olan yarı döngüde R'ye dönüşür; diğer yarı döngüde ise R maddesi O maddesine indirgenir ve döngü tamamlanır [107].

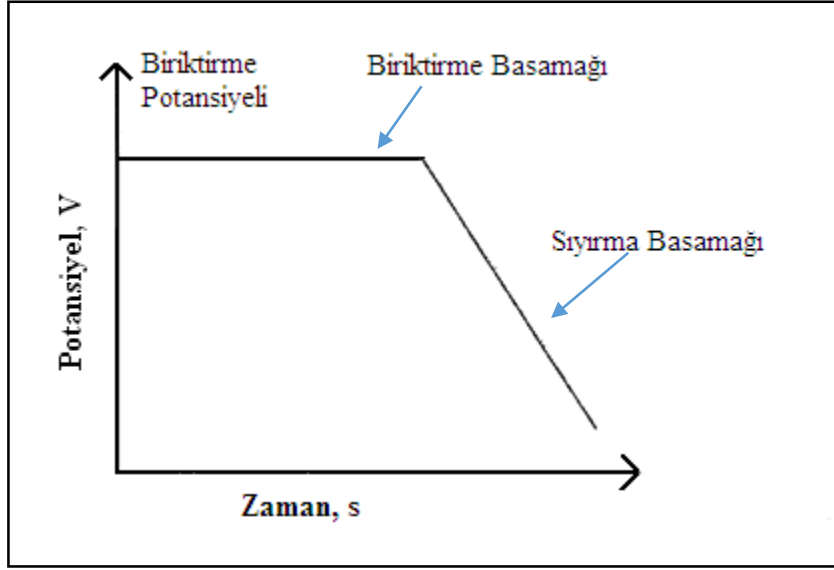
Dönüşümlü voltametri ile,

- İncelenecek olan analite ait pik gerilimi belirlenebilir,
- Sistemin tersinir, yarı tersinir ya da tersinmez olduğu hakkında bilgi edinilebilir,

- Tarama hızı çalışmaları ile sistemin difüzyon ya da adsorpsiyon kontrollü olup olmadığı anlaşılabilir,
- Modifiye/çıplak çalışma elektrodunun mikroskobik yüzey alanları hesaplanabilir,
- Bazı sistemlerde analitin yükseltgenme/indirgenme sırasında aktarılan/alınan elektron sayısı hesaplanabilir,
- Çalışma elektrodunun elektropolimerizasyon, elektrodepozisyon işlemleriyle modifikasyonunda kullanılabilir. Örneğin, çeşitli polimerlerin (Anilin, pirol, tiyofen gibi), nano partiküller (Altın, gümüş) ve nano tüplerin (karbon nano tüp) elektrot yüzeyinde yükseltgenmesi ve/veya indirgenmesi ile yüzey modifikasyonları gerçekleştirilebilir.

2.5.2. Sıyırma Voltametrisi

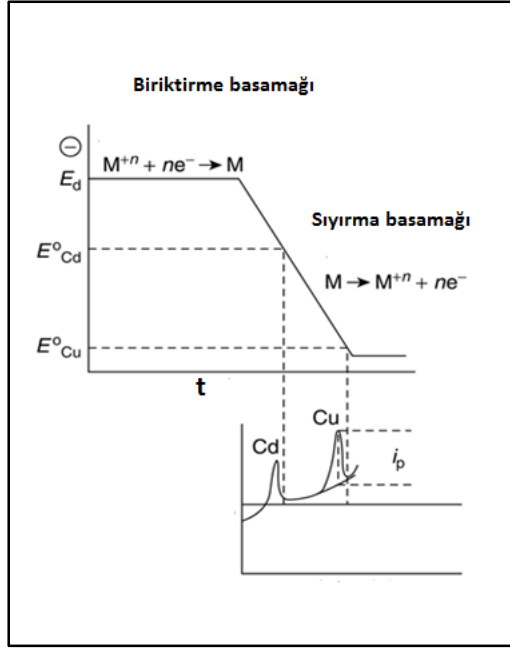
Ön deriştirme basamağına sahip voltametrik yöntemler oldukça düşük gözlenebilme sınırlarına ulaşabilen ve yaygın olarak kullanılan elektroanalitik yöntemler olarak belirtilirler. Bu yöntemlerde örnek hazırlığı kısa, seçicilik ve duyarlılık oldukça yüksektir. En yaygın olarak kullanılan üç farklı tipi vardır. Bunlar anodik sıyırma voltametrisi (ASV), katodik sıyırma voltametrisi (CSV) ve adsorptif sıyırma voltametrisi (AdSV) olarak adlandırılırlar. Üç yöntemde kendine ait özellikleri olmasına rağmen tüm yöntemler iki ana basamaktan oluşur ve bu basamaklar Şekil 2.3'de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Sıyırma voltametrisinde gerilim-zaman profili

Birinci basamak analit türlerinin çözelti içinde çalışma elektrodu üzerine ya da içine doğru biriktirilmesi işlemidir. Ön deriştirilme işlemi karışan bir çözeltide analitin pik geriliminden daha negatif bir gerilimde gerçekleştirilir. Sıyırma voltametrisinin diğer yöntemlerden üstünlüğü ve hassasiyeti ön deriştirme basamağından ileri gelmektedir. Ön deriştirme işlemi sayesinde diğer voltametrik tayinlerden iki ya da üç kat daha düşük gözlenebilir sınır elde edilebilir [107]. Bu basamağı, uygulanan gerilim taramasıyla elektrot yüzeyinde biriken analitin tekrar çözeltiye sıyırılması takip eder. İkinci basamakta herhangi bir dalga formu kullanılabilir (DPV, SWV, LSV gibi) ve yöntem adını ikinci basamakta kullanılan dalga formuna göre alır [107]. Bu yöntemler arasında en yaygın olarak kullanılan diferansiyel puls ve kare dalga voltametrileridir. Fakat kare dalga daha hızlı tarama hızı ve daha duyarlı olması gibi özelliklerinden dolayı diferansiyel puls'a göre daha avantajlıdır.

Sıyırma voltametrilerinde genellikle cıva elektrotlar kullanılmaktadır. ASV ve CSV yöntemlerinde, türler cıva elektrot yüzeyinde yüzeyde amalgam oluşturur ya da çözünmeyen cıva tuz tabakası oluştururlar. Daha sonra yüzeyden sıyırılırlar ve tayin edilirler (Şekil 2.4).

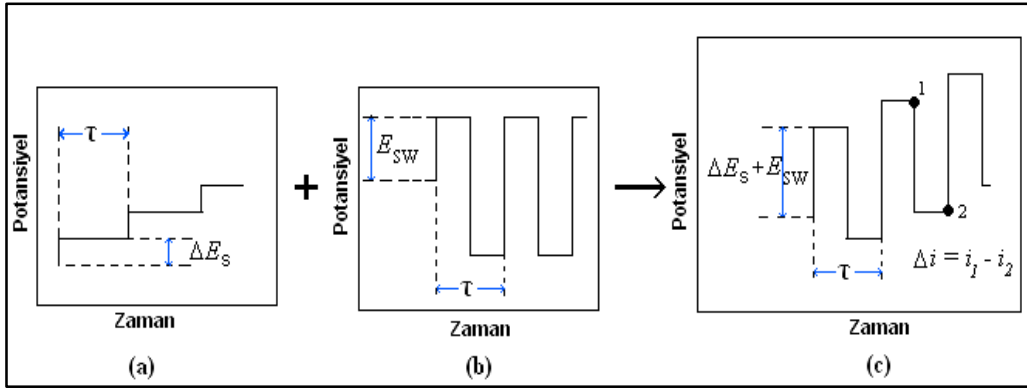


Şekil 2.4. Sıyırma voltametrisinin biriktirme basamağı ve ardından alınan sıyırma voltamogramı

Sıyırma analizleri, eser miktardaki analitlerin tayininde oldukça hassas olan elektrokimyasal bir tekniktir. Bu yöntemlerle oldukça düşük (10^{-10} M'ye kadar) gözlenebilir sınırları elde edilebilmektedir. Katalitik adsorptif sıyırma yöntemleri ile ise çok daha düşük seviyelere (pikomolar, 10^{-12} M) bile inilebildiği belirtilmiştir [107].

2.5.3. Kare Dalga Voltametri

SWV uyarma sinyali, simetrik kare dalga pulsu genliği (E_{sw}) birleştirilmiş merdiven basamak yüksekliği (ΔE)'nden oluşur. Kare dalga voltametrisine ait dalga formu Şekil 2.5' te verilmiştir. Net akım ileri ve geri tarama akım farkından elde edilir. Pik akımı direkt olarak elektroaktif türlerin belli derişimlerde eklenmesiyle ölçülerek direkt tayin sınırı 10^{-8} M'ye kadar düşürülebilir. SWV yöntemi birçok avantaja sahiptir. Bunlar arasında yüksek duyarlılık, zemin akımının yok denecek kadar küçük olması ve hızlı cevap süresi gösterilebilir [108]. Zemin akımının bu kadar düşük olmasının altında yatan neden ise faradayik olmayan akımın eksponansiyel olarak azalıp her yarım devirin sonunda sıfıra düşmesidir. SWV yöntemi 1-10 mV/s tarama hızına sahip olduğundan Normal puls voltametri (NPV) ve DPV'ye göre daha hızlı sonuç verebilmektedir. Tipik bir deneyde NPV ya da DPV'de cevap süresi yaklaşık üç dakika alırken SWV ile saniyeler içerisinde bu işlem gerçekleştirilir [109].

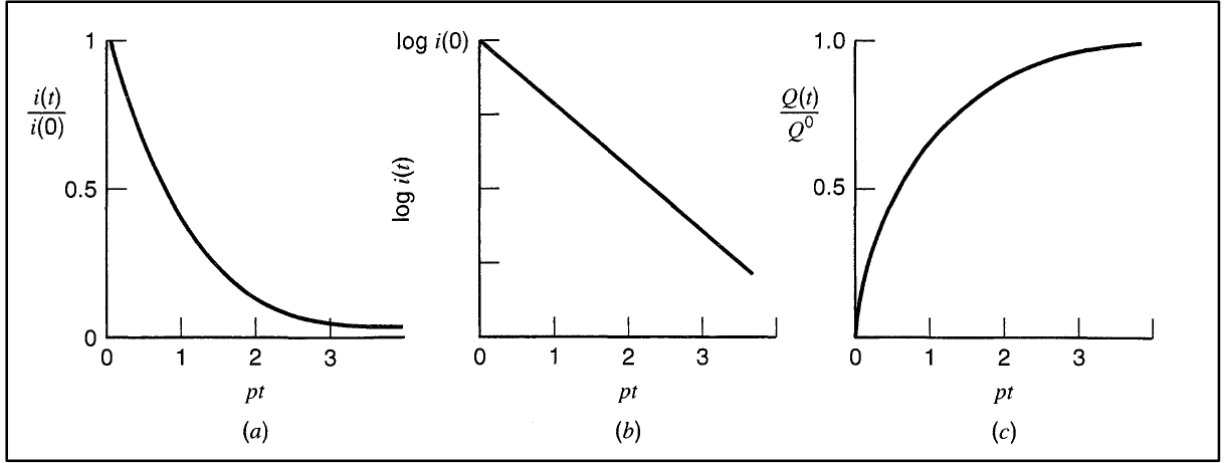


Şekil 2.5. Kare-dalga voltametrisinde uyarma sinyali (a), puls taraması (b), dalga şekli ve akım ölçümü (c)

SWV yönteminin elektrot kinetiği inceleme, bazı türlerin eser miktarda tayini ve HPLC ile elektrokimyasal tayin yöntemlerinde uygulamaları bulunmaktadır [108].

2.5.4. Potansiyostatik Kulometri (Sabit Gerilimde Elektroliz, Bulk Elektroliz)

3'lü elektrot sistemlerinde gerçekleştirilen sabit gerilimde elektroliz işleminde çalışma elektrodunun gerilimi (referans elektroda göre) sabit tutulur. Sabit tutulan gerilim değeri analite özgü bir değerdir ve bu değer dönüşümlü voltametri yöntemiyle belirlenebilir. Akım zamanın bir fonksiyonu olarak elde edilir ve başlangıçta yüksek olan akım değeri ortamdaki analit tükendikçe (yükseltgenebilir ya da indirgenebilir) hızla azalır ve sıfıra doğru yaklaşır. Yöntem durgun ya da karıştırılan çözeltilerde gerçekleştirilebilir. Karıştırmayla birlikte difüzyon tabakası incelik ve elektroliz hızında da böylece artış görülür. Analiti tamamen (%100 oranda gerçekleşen elektroliz) ürünlerine dönüştürecek ya da tüketecek kadar gerekli olan yük miktarı sistemden geçip elektroliz tamamlandığında akım-zaman eğrisi elde edilir (Şekil 2.6) ve elde edilen değerler nicel analizde kullanılabilir.



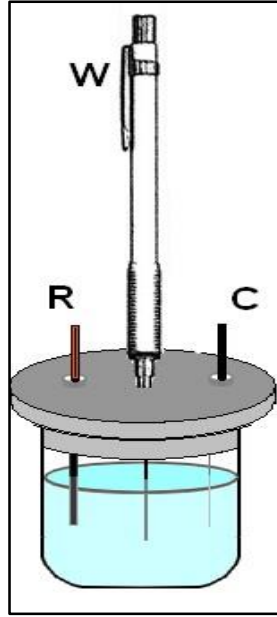
Şekil 2.6. Gerilim kontrollü elektrolizde (a) Akım-zaman ilişkisi, (b) $\log i(t)$ - t, (c) Q-t ilişkisi

Gerilim kontrollü elektroliz, bulk (yığın) elektroliz ile yürütülen yöntemler arasında en etkin metottur. Çünkü verilen hücre koşullarında %100 verimle akım daima maksimum değerde korunur ve başlangıç derişiminden bağımsız bir yöntemdir [110]. Bu yöntem sayesinde elektrot yüzeyinde çeşitli modifiye edici ajanlar (metaller (Bi, Cu gibi), AuNP, CNT, Grafen, polimer (anilin) gibi) yüzeyde biriktirilerek yüzey modifikasyonu gerçekleştirilebilir. Ayrıca sistemde gerçekleşen reaksiyon sırasında aktarılan elektron sayısı da yine bu yöntemle nicel olarak hesaplanabilmektedir.

Sabit gerilimli kulometri ile spektrofotometrik bir ölçümün eş zamanlı olarak gerçekleştirilmesiyle spektroeletrokimya yöntemi elde edilir. Bu yöntem, çeşitli organik, inorganik, biyolojik analitlerin redoks olaylarının incelenmesi ve mekanizmalarının aydınlatılmasında kullanılmaktadır [111].

2.6. Elektrokimyasal Hücre ve Bileşenleri

Hücre, 5-50 mL hacminde üç veya iki elektrodun örnek çözeltiye daldırıldığı genellikle cam malzemelerden yapılan kaplardır. Gerilim kontrollü çalışmalarda 3'lü elektrot sistemi yaygın olarak kullanılır (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. 3'lü elektrot sistemi

Elektrokimyasal ölçümler genellikle destek elektrolit ortamında gerçekleştirilirler. Çözücü seçiminde, analitin bu çözelti içindeki çözünürlüğü ve çözücünün redoks aktivitesi dikkate alınır. Ayrıca çözücünün elektriksel iletkenliği, elektrokimyasal aktivitesi ve kimyasal reaktivitesi de oldukça önem taşımaktadır. Çözücü analitle ya da analit ürünleri ile reaksiyona girmemeli ve elektrokimyasal reaksiyonlara geniş bir gerilim aralığında cevap verebilmelidir. Su yaygın olarak kullanılan bir çözücü olmasına rağmen, susuz çözücüler de (asetonitril, propilen karbonat, metanol, dimetil formamid (DMF), dimetil sülfoksit (DMSO) vb.) kullanılmaktadır. Ayrıca karışımlar, iki/üç kez distile edilmiş sular ve organik çözücüler de kullanılmaktadır.

Gerilim kontrollü çalışmalarda destek elektrolitler (DE) çözelti direncini düşürmek, elektromigrasyon etkilerini ortadan kaldırmak ve iyonik şiddetin sabit kalmasını sağlamak amacıyla kullanılır. İnert özellik gösteren destek elektrolit inorganik bir tuz, mineral asit ya da tampon olabilir. Tampon (asetat, fosfat, sitrat tamponu gibi) pH kontrolü gerektiren sistemlerde kullanılır. DE, yüksek saflıktaki reaktiflerden hazırlanmalı ve kolaylıkla yükseltgenip indirgenmemelidir. Genel olarak, DE'ler elektroaktif türlerin derişim açısından oldukça aşırısı şeklinde hazırlanır (0,1-1,0 M).

Voltametik prosedürün performansını çalışma elektrodunun (WE) malzemesi oldukça etkilemektedir. WE, yüksek sinyal/gürültü oranına sahip olmalıdır. WE'nin elektriksel iletkenliği, yüzey yenilenebilirliği, mekaniksel özellikleri, fiyatı, bulunabilirliği ve

toksisitesi gibi parametreler performans üzerinde oldukça etkilidir. Çok çeşitli çalışma elektrotları bulunmaktadır. Bunlar arasında en popüler olanları cıva, karbon (Camsı karbon, Karbon pasta, Karbon fiber, Elmas, Grafit), platin ve altın elektrotlar sayılabilir [107].

2.6.1. Kalem Grafit Elektrot

Grafit kömür, cevher ve diğer doğal minerallerde bulunan, karbonun en kararlı formudur. Grafitin yapısındaki tüm karbonlar sp^2 hibritleşmesine sahiptir ve bu yapı sayesinde PGE yüzeyi yüksek iletkenlik gösterir ve analitin yüzeye kolayca adsorplanabilmesini sağlar [112].

PGE basitçe yapısında grafit ve kil içermektedir. Grafit miktarı arttıkça daha yumuşak bir kalem elde edilirken yapıdaki kil miktarı arttıkça sertliği artmaktadır. Sertliklerine göre sınıflandırılmış 9 farklı uç bulunmaktadır (B, 2B,3B, 4B, 6B, 3H, 2H, 4H, 6H, HB) ve bu materyaller elektrokimyasal analizlerde çalışma elektrodu olarak kullanılmaktadır. Wang ve Kawde'nin yaptığı bir çalışmada HB, B, F, H, 4H, 6H'lere göre HB kaleminin RNA'nın analizinde kullanılmasının daha uygun olduğunu belirtmişlerdir [113]. P. H. C. P. Tavares ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada ise farklı sertlikteki karbon uçların voltametrik sinyal üzerine etkisini incelemişlerdir. Daha sert yapıdaki karbon uçların tekrarlanabilirliği ile duyarlılığının daha iyi olduğu ve daha yüksek pik akımı gösterdiklerinden voltametrik çalışmalarda kullanılmalarının daha uygun olduğunu belirtmişlerdir [114].

Karbon elektrotlar ve diğer ticari metal elektrotlar arasında PGE tek kullanımlık elektrot materyaline sahiptir ve sahip olduğu bazı özellikler sayesinde elektrokimyasal çalışmalarda oldukça dikkat çekmektedir. Düşük teknoloji gerektirmesi, kolay bulunabilen bir malzemedan oluşması, ucuz olması, mekaniksel sertliğinin iyi olması, kimyasal olarak inert olması, düşük zemin akımına sahip olması, geniş gerilim aralığında çalışma olanağı vermesi, analiti kolayca adsorplayabilmesi, basit modifikasyonu ve minyatür olması sahip olduğu avantajlar arasında sayılabilir [115]. PGE'nin yenilenebilir yüzeyi sayesinde GCE gibi katı elektrot yüzeylerine uygulanan parlatma işlemlerinin gerekliliği ortadan kalkmaktadır. Her yenilenen yüzeyin de tekrarlanabilirliği yüksek olmaktadır [113]. Perde baskılı karbon elektrot (SPCE) PGE'ye alternatif olabilir fakat SPCE tek kullanımlık olmasına rağmen yüzeyi yenilenemez. Ayrıca SPCE'nin toplam maliyeti PGE'ye göre oldukça yüksektir.



Şekil 2.8. Kalem grafit elektrot ve kullanılan uçlar

Sıyırma analizlerinde uzun yıllar cıva kökenli elektrotlar kullanılsa da son dönemlerde bunun yerini bizmut filmler, diğer metal ve karbon esaslı elektrotlar almıştır. PGE çevre dostu olması, kısa biriktirme süresinin yeterli olması ve piklerin iyi ayrılması gibi cıva elektrotlara üstünlük sağlamaktadır. Sahip oldukları avantajları sayesinde PGE'ler elektrokimyasal çalışmalarda son yıllarda artan bir hızla elektrokimyasal çalışmalarda yer edinmiştir [116]. Şekil 2.8'de hazırlanan PGE ve kullanılan uçlar gösterilmiştir.

2.6.2. Referans Elektrotlar

Standart hidrojen elektrodu (SHE), gümüş gümüş klorür elektrodu (Ag/AgCl) ve kalomel elektrokimyasal ölçümlerde referans elektrot olarak kullanılmaktadır. Şekil 2.9' da gösterilen Ag/AgCl referans elektrodu ucu AgCl ile kaplanmış gümüş telin 1M AgCl (KCl ile doyurulmuş) çözeltisi içerisine daldırılmasıyla elde edilir.

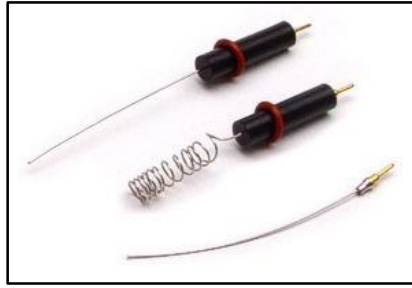


Şekil 2.9. a) Ag/AgCl (3M KCl), b) Kalomel Elektrot

İdeal referans elektrotlar bazı özelliklere sahip olmalıdır. Bu özellikler arasında tersinir olması, Nerst eşitliğine uyması, geriliminin zamanla değişmemesi ve sıcaklık değişimlerinden etkilenmemesi, elektrot üzerinden az miktarda akım geçmesi halinde bile geriliminin değişmemesi yer almaktadır [107].

2.6.3. Karşıt Elektrotlar

Karşıt elektrotların görevi, elektronlar için kaynak oluşturmak ve böylece pilden akımın geçmesini sağlamaktır. Çoğunlukla gerilimi ölçülmez ve bilinmez. Genellikle soy metallerden seçilir. Soy metallerin geniş bir seçeneği olmasına rağmen, platin (Şekil 2.10) ve altın en yaygın olarak kullanılan metalik elektrotlardır. Böyle elektrotlar iyi bir elektron transfer kinetiği ve geniş bir anodik gerilim aralığı sağlar. Platin elektrotlara nazaran, altın olanlar daha inert özellik gösterirler ve bu yüzden kararlı oksit tabakaların biçimlendirilmesine veya yüzey kirliliğine daha az eğilimlidirler [107].



Şekil 2.10. Karşıt elektrot örnekleri

2.7. Modifiye Elektrotlar

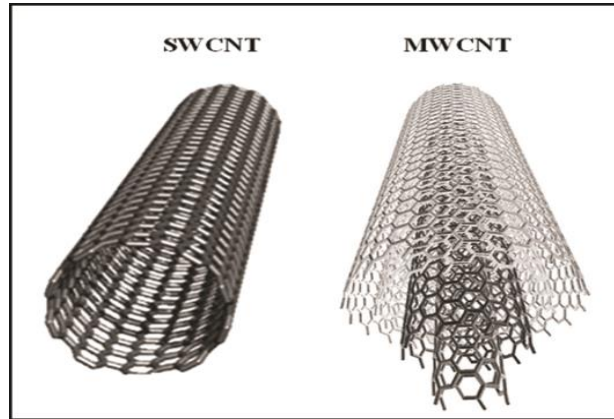
Elektrokimyasal tayin çalışmalarında kullanılan çalışma elektrot materyalinden beklenen en temel özellik yük transfer edebilme yeteneği ya da en azından yük transferinde sınırlayıcı olabilmesidir. Fakat bazı durumlarda bu özellikler yeterli olmamakta ve sensör özelliklerini iyileştirmek amacıyla modifiye elektrotlara ihtiyaç duyulmaktadır. Modifiye elektrotlar hazırlanırken, kimyasal maddeler elektrot yüzeyine kendiliğinden ya da dışarıdan etkilerle tutunur. Yapılan modifikasyon sonucu elektrot yüzeyi farklı bir çalışma aralığı sunduğu gibi seçimlilik ya da katalizörlük gibi özellikleri de geliştirerek modifiye edilmemiş substrattan farklı özelliklere sahip olan ve istenilen işlemlere uygun elektrotlar elde edilir. Elektrot yüzeyi modifikasyonunda çok çeşitli materyaller kullanılabilir. Bunlar çeşitli iletken polimerler (Anilin, Tiyofen, Pirool gibi), ligandlar, kompleksler, metal oksitler, nanopartiküller (Ag, Au), Peptit nanotüp, Tek

duvarlı/Çok duvarlı karbon nanotüpler, grafen gibi yeni nesil nano malzemelerdir. Son yıllarda çeşitli nanomateryaller (nanokompozitler, nanotüpler, nanotel gibi yapılar) sıklıkla modifikasyon amacıyla sahip oldukları yüksek seçicilik ve duyarlılıkları nedeniyle sıklıkla modifikasyonda kullanılmaktadırlar [117].

2.7.1. Karbon Nanotüp Modifiye Elektrotlar

Karbon nanotüpler (CNTs) grafit tabakasının kendi etrafında döndürülerek silindirik şeklini alarak nanoboyutlarda tüpler şeklinde elde edilirler. Eğer yapı tek bir tüpten oluşuyorsa tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) , iç içe geçmiş birden çok tüpten oluşuyorsa çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) adını almaktadır. Şekil 2.11’de her iki yapının da şekli verilmiştir.

Karbon nano tüp üretimi için farklı uygulama ve kullanım amaçlarına yönelik birbirinden çeşitli birçok farklı yöntem bulunmaktadır. Temel olarak 3 ana metot bulunmaktadır. Bunlar ark boşaltma, lazerle aşındırma ve kimyasal buhar çöktürme (CVD) yöntemleridir. Ayrıca Isıl kimyasal buhar çöktürme (IKBÇ), hidrotermal sentezleme yöntemleri de eklenebilir.



Şekil 2.11. Tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nanotüplerinin yapılarının şematik gösterimi

CNT’ler mükemmel mekanik ve termal özelliklere sahiptirler. Sahip olduğu üstün özellikler sayesinde birçok alanda kullanımı mevcuttur. Elektronik ürünlerde, destekleme materyallerinde, hidrojen depolanmasında ya da elektrik alan salınımı materyalleri gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. CNT’nin tayin amaçlı aygıtlarda örneğin gaz sensörleri, elektrokimyasal dedektörler ve biyosensörlerde de

kullanımı oldukça yaygındır. Voltametrik ve elektrokimyasal sıyırma yöntemlerinde uygulamaları oldukça elverişlidir. Literatürde uygulamalarına bakıldığında özellikle voltametrik yöntemlerde, çalışma elektrodunun materyali ya da yüzey modifikasyonunda kullanımıyla ilgili birçok çalışma bulunmaktadır. Yeni nesil nanotüp bazlı sensörler modifiye edilmemiş yüzeylere göre daha hassastırlar. Ayrıca, basit yapılardır, oda sıcaklığında çalışabilirler ve sahip oldukları seçicilikleri oldukça yüksektir. Bu nedenle çeşitli analitlerin tayininde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır [118]–[124].

2.7.2. Bizmut Film Modifiye Elektrotlar

Yüksek tekrarlanabilirlik ve duyarlılığa sahip olduklarından cıva elektrotlar elektrokimyasal tekniklerde geniş bir kullanım alanına sahip olmasına rağmen yüksek toksisite göstermesinden dolayı popülaritesi gün geçtikçe azalmaktadır. Bizmut ise cıvaya alternatif oluşturabilecek sahip olduğu düşük toksisite, geniş çalışma gerilim aralığı sunması ve birçok farklı metalle alaşım oluşturabilme gibi özelliklere sahiptir [125], [126]. Gösterdiği bu davranış sayesinde ortamda bulunan birden çok elektroaktif maddenin eş zamanı tayinine olanak sağlamaktadır. Bizmut film elektrotlar (BiFE) 2000’li yıllarda karbon, camı karbon, karbon fiber, karbon pasta, grafit, altın, platin gibi birçok farklı materyalin modifikasyonunda kullanılmaya başlandı.

BiFE’lar kullanıldığında cıva elektroda göre daha keskin ve iyi tanımlanmış pikler elde edilebilir ve böylece tanımlama ve miktar tayini daha hızlı, ekonomik olarak gerçekleştirilebilir. Bizmut filmler yerinde (in situ) ve doğal yeri dışında (ex situ) olmak üzere iki türlü sensör yüzeyinde oluşturulabilirler. Yerinde elde edilen Bi filmler çözelti içerisinde sıyırma voltametrisinde biriktirme basamağında yüzeyde oluşturulur. Doğal yeri dışında olanda ise belli bir gerilimde elektroliz uygulanarak elde edilirler [127].

2.7.3. Titanyum Dioksit Modifiye Elektrotlar

19 yüzyılın başlarında keşfedilen titanyum dioksit (TiO_2), oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir. Boyarmadde (plastik, kağıt, kozmetik gibi ürünlere beyaz rengi ve opaklık vermek amacıyla), fotokatalizör, sensör materyali ve fotovoltaiik hücrelerde elektrot olarak kullanılmaktadır. Ayrıca biyouyumluluğu sayesinde ortopedi ve dişçilik alanlarında da kullanılmaktadır [128]. TiO_2 nanopartikülleri sahip oldukları geniş yüzey alanı ve yüksek adsorplama kapasitesi sayesinde elektrokimyasal sensör üretiminde

kullanım alanı bulmuştur [129]. Literatürde, BPA [45], kurşun [129], cıva [130]'nın elektrokimyasal tayininde başarıyla kullanılmıştır.

2.7.4. Altın Nanopartikül Modifiye Elektrotlar

Metal nanopartiküller (NPs) optik, elektronik, manyetik ve katalitik özelliklerinden dolayı oldukça yaygın bir şekilde çok amaçlı olarak uzun yıllardır kullanılmaktadır. Elektrokimyada özellikle elektroanalizlerde NPs'in fonksiyonel nano materyal olarak etkin bir kullanım alanı bulunmaktadır. Elektroanalitik uygulamalarda altın, platin, gümüş, palladyum, bakır, nikel, demir vb. gibi metallere elde edilen nanopartiküller yaygın olarak kullanılmaktadır [131], [132].

Özellikle AuNP'ler sahip oldukları elektronik, optik, termik ve katalitik özelliklerinden dolayı fizik, kimya, biyoloji, medikal ve malzeme bilimleri ve farklı disiplinler arası çalışmalarda kullanım şansı bulmuştur [133].

Yükseltgenme reaksiyonlarında (oda sıcaklığında karbon monoksitten karbondioksit oluşumu gibi) etkin bir katalizör özelliği gösterirler. Katalitik uygulamalarda kullanılmasındaki bir diğer avantajı ise elektrotun aktif yüzey alanında artış sağlamasıdır [134]. AuNP'ler analit ve elektrot materyali arasında direkt elektron transferi geçişine izin vermesiyle, elektrokimyasal ölçümlerde elektron transferini sağlayan ekstra bir aracıya ihtiyaç duymazlar. AuNP'lerin diğer karakteristik özellikleri arasında yüksek yüzey/hacim oranı, yüksek yüzey enerjisi ve elektrot yüzeyi ile analit arasında elektron iletimi yolu oluşturması sayılabilir [135].

Altın nanopartiküller, kimyasal, UV ışınması, elektron ışın saçılımı ya da elektrokimyasal yöntemlerle üretilebilirler. Kimyasal olarak sitratlama yöntemi kullanılarak farklı boyutlarda AuNP elde edilebilir [136]. Ancak kimyasal ve saçılım metotları zaman alıcı ve pahalıdır. Bunun aksine elektrokimyasal biriktirme ile daha kolay ve kısa sürede altın nanopartikül elde edilebilir. Puls teknikleri, sabit gerilimli elektroliz, dönüşümlü voltametri, gerilim basamaklı elektroliz yöntemleri ile elektrokimyasal yollarla altın tuzu çözeltisinden nanopartikül üretimi gerçekleştirilebilir. Altın nanopartikül ile modifiye edilen elektrotlar analiz ve katalizlerde yaygın olarak kullanılmaktadır [137], [138].

AuNP'ler etkin bir yüzey modifiye edici ajan, biyoyumluluk ve dar boyut dağılımı gösterdiğinden analitik kimyada uzun yıllardır kullanılmaktadır [139]. AuNP modifiye voltametrik sensörler gösterdikleri stabilite ve biyoyumluluk özellikleriyle biyolojik moleküllerin tayininde kullanımında dikkat çekmektedir [140]. Antikor-antijen ilişkisine

dayalı sensörler (immünosensör), DNA tayini (genosensör) amacıyla da yaygın olarak kullanılmaktadır [133].

2.7.5. Grafen Modifiye Elektrotlar

Grafen 2 boyutlu (2D) kristal yapısına sahiptir ve 6 karbonlu bal peteği görüntüsüne sahip tek tabaka karbon atomlarından oluşur [141]. 2004 yılında Geim ve arkadaşlarının yaptığı çalışma sonucunda keşfedilmiştir Grafen ve kimyasal olarak modifiye grafenin üretimi için birçok fiziksel ve kimyasal yöntem önerilmiştir. Kimyasal buhar çöktürme (CVD), grafit oksidin kimyasal olarak indirgenmesi (Hummer's metodu), mekaniksel eksfoliasyon (yaprak yaprak ayırma), hidrokarbonların buhar fazı çöktürülmesiyle epitaksiyal büyüme bu yöntemler arasında sayılabilir [142].

Grafenin yapısındaki karbon atomları sp^2 bağlarıyla birbirine bağlıdır. Bu bağlanma sayesinde çok geniş bir yüzey alanına (SWCNT'nin yüzey alanının iki katı kadar), ayarlanabilir bant genişliğine, yüksek elastikiyet ve termal iletkenliğe sahiptir. Grafenin yapısının ona sağladığı üstün özellikler sayesinde birçok kullanım alanı mevcuttur. Bunlar transistörler, grafen bazlı sensörler, hidrojen depolama, yakıt hücreleri, kapasitörler, bataryalar, güneş pilleri, biyokimya, tıp olarak sayılabilir [143].

Grafen yüksek elektriksel iletkenliği, geniş yüzey alanı, düşük maliyeti, esnekliğinin yüksek olması, farklı yapıdaki yüzeyle kolaylıkla kaplanabilmesi gibi özellikleri sayesinde elektrokimya için ideal bir malzemedir [143]. Günümüzde ağır metallerin [144], biyolojik materyallerin [145] tayininde moleküler baskılama, amperometrik, voltametrik sensör yüzeylerinde grafen, grafen oksit (GO), kimyasal/elektrokimyasal indirgenmiş grafen oksit (rGO) formlarında oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır [142].

2.7.6. Polivinilpirolidon Modifiye Elektrotlar

Polivinilpirolidon (PVP) yapısında C-O, C-N ve CH_2 grupları barındıran bir homopolimerdir. PVP, pirolidon zincirindeki polar yapıda amid grupları ile apolar metilen ve metin grupları sayesinde suda ve birçok susuz çözeltilerde çözünebilmektedir [146]. PVP, geniş bir pH aralığında ve birçok çözücüde nanopartiküllerin kümeleşmesini engellemesi özelliği nedeniyle nanopartikül üretiminde stabilizatör olarak kullanılmaktadır [147]. Ayrıca voltametrik tayinlerde yüksek adsorplama kapasitesine sahip olduğundan çeşitli maddelerin tayininde kullanımı mevcuttur. Literatürde PVP, vanilin [148], kolesterol [149], glikoz [147],

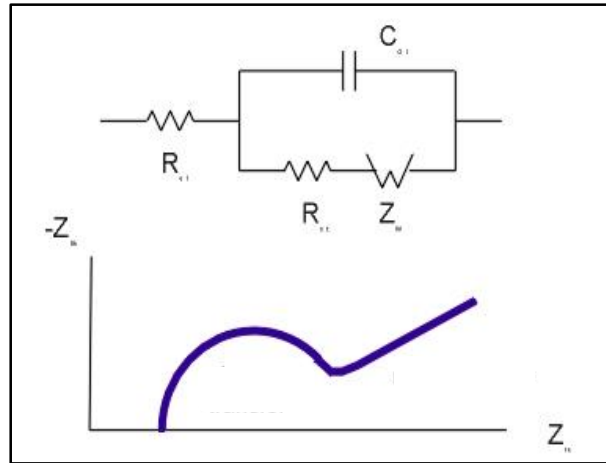
nifedipin [150], kinolin sarısı [151] gibi maddelerin voltametrik tayinlerinde ve hidrojen peroksitin [152] amperometrik tayininde kullanılmıştır.

2.7.7. Modifiye Yüzeylerin Karakterizasyonu

Modifiye edilen elektrot yüzeyleri temel olarak dört yöntemle karakterize edilirler. Bunlar, elektrokimyasal, spektroskopik, mikroskopik ve optik-akustik yöntemleridir. Elektrokimyasal yöntemler, redoks prob teknikleri (dönüşümlü voltametri-CV, elektrokimyasal empedans spektroskopisi-EIS), kronoamperometri, kronokulometri, açık devre gerilimi (OCP)'dir. Spektroskopik yöntemlerin başlıca olanları, X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS), raman spektroskopisi, kızılötesi spektroskopisi (IR) gibi sıralanabilir. Mikroskopik yöntemlerin başlıca olanları; taramalı elektron mikroskopu (SEM), geçirimli elektron mikroskopu (TEM), taramalı geçirimli elektron mikroskopu (STEM), atomik kuvvet mikroskopu (AFM), taramalı elektrokimyasal mikroskopu (SECM), taramalı tünelleme mikroskopu (STM) şeklinde sıralanabilir. Optik ve akustik yöntemler ise; elipsometri, temas açısı ölçümü, yüzey akustik dalga (SAW) şeklindedir [141].

2.7.7.1. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

Sabit gerilimde elektroliz yönteminin temeli elektrot/çözelti ara yüzeyinde oluşan çifte tabakanın alternatif akım (AC) empedansının ölçümüne dayanır. Alternatif akım elektrot yüzeyine düşük frekanslarla ve küçük genliklerle belli bir aralıkta uygulanır. Daha sonra elde edilen diyagram elektrot/çözelti ara yüzeyi hakkında bilgi verir. Alınan Nyquist diyagramıyla elektrot/çözelti ara yüzeyindeki direnç hesaplanabilir.



Şekil 2.12. Tipik bir Nyquist Diyagramı

Şekil 2.12' de görülen Nyquist diyagramından görülmektedir ki elde edilen yarım çemberin çapı bize çözelti ara yüzeyindeki yük transfer direncini (R_{ct}) verir. Yüksek frekans bölgesini kapsayan yarım daire şeklinde elde edilen bölge yük transferini ifade ederken, düşük frekans bölgesini gösteren ve doğrusal artışın olduğu kısımda ise difüzyon prosesi gerçekleşir. Elde edilen deney sonuçları belirli eşitliklerle kıyaslanarak deneysel ve teorik hesaplamaların uygunluğu kontrol edilir. Randles eşitliği sensör modifikasyonlarının EIS ölçümlerinde en sık kullanılan eşitliktir. Randles devre elemanları,

R_{ct} : Elektrot/çözelti ara yüzeyindeki yük transfer direnci

R_s : çözelti direncini

C: kapasitans

W: Warburg sabitini ifade eder.

Son yıllarda EIS yönteminin malzemelerin karakterizasyonunda kullanımı oldukça yaygınlaşmıştır. Rutin olarak kaplama, piller, yakıt hücresi testlerinde kullanılmaktadır. Ayrıca elektrodpozisyon, elektroçözünme, pasivite ve korozyon çalışmalarında da kullanılmaktadır. Yarı iletken ara yüzeylerde ve membranlar arası difüzyon çalışmalarında kullanılmasıyla popülaritesi oldukça artmıştır. Yöntem yüksek hassasiyeti, yüksek dirençli ortamlar da bile ölçüm alınabilmesi gibi avantajlara sahiptir. Ancak EIS sistemle ilgili istenilen tüm cevapları vermediğinden karşılaştırmalı ya da destekleyici metot olarak kullanılmaktadır [153].

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Elektrokimyasal Hücre ve Elektrotlar

Yapılan tüm elektrokimyasal çalışmalarda 3'lü elektrot sistemi kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak PGE, karşıt elektrot platin tel ve referans elektrot olarak ise Ag/AgCl kullanılmıştır. Elektrokimyasal hücre olarak 5 ve 10 mL'lik cam hücreler kullanılmıştır. Tüm elektrokimyasal ölçümlerden önce %99'luk (Linde) azot gazı ortamında tutulmuştur. BPA, Cd²⁺ ve Pb²⁺ analizlerinde 10 dk; Sb²⁺ analizlerinde ise bu süre 20 dk olarak belirlenmiştir. Her ölçüm oda sıcaklığında üç kez tekrar edilmiştir.

3.2. Elektronik cihazlar

Dönüşümlü voltametri, sabit gerilimde elektroliz, kare dalga sıyırma voltametri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi çalışmaları Gamry Interface 1000 model potansiyostat ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen çeşitli modifiye yüzeylerin yüzey morfolojileri Zeiss Evo 60 EP-SEM ile incelenmiştir. Sıyırma voltametrisinde biriktirme basamağında Termal marka karıştırıcı kullanılmıştır. pH ölçümleri ise Hannah model pH metre ile alınmıştır.

3.3. Kimyasal Malzemeler

3.4. Elektrokimyasal Tayini Gerçekleştirilen Kimyasallar

Geliştirilen sensör yüzeyleri ile elektrokimyasal olarak davranışları ortaya çıkarılan ve tayinleri gerçekleştirilen kimyasallara ait özellikler Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Tayini gerçekleştirilen kimyasallar

<i>Kimyasal</i>	<i>Formül</i>	<i>Marka</i>
Kurşun	Pb(NO ₃) ₂	Sigma Aldrich
Kadmiyum	Cd(NO ₃) ₂	Sigma Aldrich
Bisfenol A	(CH ₃) ₂ C(C ₆ H ₄ OH) ₂	Sigma Aldrich
Antimon	Sb ₂ O ₃	BDH chemicals

3.5. Kullanılan Kimyasallar

Deneyleerde kullanılan kimyasallar sodyum asetat, asetik asit (CH₃COOH), hidroklorik asit (HCl), sodyum hidroksit (NaOH), Kloroaurik asit (HAuClO₄, sigma, ABD), sülfürik asit (H₂SO₄), potasyum klorür (KCl), borik asit (H₃BO₃), fosforik asit (H₃PO₄), dimetil formamid (C₃H₇NO), fosfat tampon çözelti tableti (10 mM, pH 7,4, Alfa Aesar, İngiltere), titanyum dioksit nanopartikül (15 nm anatase TiO₂, Degussa), Grafen oksit (Kalınlık 0,43-1,23 nm, Nanografi), çok ducarlı karbon nanotüp (>%95 COOH ile fonksiyonlaştırılmış, ortalama çap: 30-30 nm, Nanografi), ve etanol (C₂H₅OH) dür.

3.6. Çözeltilerin Hazırlanması

5 mM K₃[Fe(CN)₆]/K₄[Fe(CN)₆] (1:1)'lik çözeltisi 0,1 M KCl varlığında hazırlanmıştır.

HAuClO₄ (340 g/mol) katısının 0,5 mg/mL derişimindeki çözeltisi 0,5 M H₂SO₄ içerisinde hazırlanmıştır.

Kral suyu derişik HCl ve HNO₃ 'ün 3:1 (v/v) oranında karıştırılmasıyla elde edilmiştir. HAuClO₄ tuzunun çözeltisi kral suyu ile temizlenen cam hücrede hazırlanmıştır.

TiO₂ ve c-MWCNT çözeltisi DMF içerisinde 1 mg/mL derişiminde hazırlanmıştır.

Asetat tamponun hazırlanışı: Sodyum asetat (0,1 M) ve asetik asit (0,1 M) stok çözeltilerinin uygun oranlarda karıştırılmasıyla asetat tamponu elde edilmiştir.

Britton Robinson (BR) Tamponunun hazırlanışı: 2,47 g borik asit, 2,70 mL fosforik asit ve 2,30 mL asetik asit karıştırılmıştır. Daha sonra toplam hacim 1 L olacak şekilde saf su ile tamamlanmıştır. 0,1 M NaOH ve HCl kullanılarak farklı pH değerlerinde tamponlar elde edilmiştir.

Fosfat (PBS) tamponunun hazırlanışı: 10 mM fosfat tampon çözeltisini (PBS, pH 7,4) hazırlamak amacıyla 100 mL deiyonize suda hazırlanmıştır.

BPA için stok çözelti hazırlanışı: 10⁻² M BPA stok çözeltisi saf etanolde hazırlanmıştır. Hazırlanan stok +4 °C 'de ve karanlıkta muhafaza edilmiştir. Farklı derişimlerdeki BPA çözeltileri ise stok çözeltilerden uygun oranlarda seyreltme yapılarak hazırlanmıştır.

Cd²⁺ ve Pb²⁺ için stok çözelti hazırlanışı: Her iki ağır analitinde stok çözeltileri 10⁻² M olacak şekilde iki kez distile edilmiş saf suda hazırlanmıştır. Daha seyreltik çözeltileri ise günlük olarak uygun seyreltme oranlarında hazırlanmıştır.

Sb²⁺ için stok çözelti hazırlanışı: Antimon potasyum tartarat çözeltisi ana stok olarak kullanılmıştır ve bu çözeltideki Sb derişimi 8×10^{-3} M'dir.

Tüm sulu çözeltilerde kullanılan deiyonize suyun direnci 18,2 Ω .cm dirence sahiptir.

3.7. Gerçek Örneklerin Hazırlanması

3.7.1. Şekerleme Ambalajlarının ve Şekerlemelerin Hazırlanması

Şekerleme ambalajları ve şekerlemelere voltametrik ölçümlerden önce ön işlem uygulanarak analize hazır hale getirilmiştir. Bu amaçla ambalajlardan seramik kroze içerisinde 5 g tartılarak 9 mL derişik HNO₃ ve 1 mL H₂O₂ eklenmiştir. Daha sonra bu karışım 500 °C'de 6 saat beklemeye alınmıştır. Ambalaj malzemeleri kül haline geldikten sonra üzerinde 10 mL pH4,5 ABS eklenmiştir.

Şekerleme örnekleri yine seramik kroze içerisinde 5 g tartılarak 9 mL derişik HNO₃ ve 1 mL H₂O₂ eklenmiştir. Daha sonra bu karışım 200 °C'de 15 dk bekletilerek parçalanma sağlanmıştır. Daha sonra üzerine 10 mL pH 4,5 ABS eklenmiştir.

3.7.2. Plastik Şişe Örneklerinin Ekstraksiyonu

Bisfenol A tayini için 5 g tartılan plastik şişe örnekleri saf etanolde 3 gün boyunca bekletilmiştir. Daha sonra ekstraksiyonun sağlanabilmesi için sonikatörde 1 saat tutulmuştur. Bu örnekten 2 mL alınıp 0,45 μ m çapındaki filtreden geçirilerek elektrokimyasal tayine hazır hale getirilmiştir.

Antimon tayini için plastik şişeler 3x3 cm² 'lik parçalar halinde kesilerek yüzey saf su ile temizlenip ve kurutulmuştur. 5 g tartılan örnek 8 mL HNO₃ ve 2 mL H₂O₂ hazırlanan çözelti içine eklenmiş ve portatif ısıtıcı ile 250 ° C'de plastik tamamen çözünüp beyaz bir toz haline gelene kadar tutulmuştur. Daha sonra saf su ile seyreltilen çözelti 0,45 μ m çapındaki filtreden geçirilerek, elektrokimyasal tayine hazır hale getirilmiştir [82].

3.8. Modifiye Elektrotların Hazırlanması

3.8.1. AuNP/PVP Modifiye Kalem Grafit Elektrodunun Hazırlanması

AuNP/VP modifikasyonunda öncelikle PVP polimerinin yüzeye fiziksel adsorpsiyonu sağlandı. PVP'nin saf suda hazırlanan çözeltisinden 10 μ L alınarak, kalem uçlarına damlatılıp cam saati üzerinde kurularak fiziksel adsorpsiyon ile yüzeye bağlanması sağlanmıştır. Daha sonra PVP modifiye PGE üzerinde altın nanopartiküller, elektrokimyasal olarak sabit gerilimli elektroliz yöntemi ile elde edildi. Bu yöntem için

öncelikle HAuClO_4 tuzu, 0,5 M H_2SO_4 içerisinde derişimi 0,5 mg/mL olacak şekilde çözüldü. Daha sonra -0,3 V (vs Ag/AgCl) değerinde sabit gerilim uygulanarak farklı sürelerde elektroliz gerçekleştirildi. Sentezi gerçekleştirilen altın nanopartiküllerin kalem elektrot yüzeyindeki dağılımı, şekil ve boyut karakterizasyonu SEM ile yapıldı. Elde edilen yüzey **AuNP/PVP/PGE** olarak adlandırıldı.

3.8.2. NF/TiO₂/c-MWCNT/Bi Modifiye Kalem Grafit Elektrodun Hazırlanması

c-MWCNT ve TiO₂, DMF içerisinde 30 dakika sonikatörde bekletilerek tamamen çözüldü. c-MWCNT ve TiO₂ 'nin derişimi 0,5 mg/mL olacak şekilde DMF çözeltisi içerisinde seyreltme işlemi yapıldı. Daha sonra fiziksel adsorpsiyonun gerçekleşmesi için kalem ucunun 1cm'lik kısmı bu çözeltiler içerisinde farklı sürelerde bekletildi. Daha sonra %1'lik nasyon çözeltisinden 10 µL alınıp kalem ucuna damlatılarak oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Fiziksel adsorpsiyon ile yüzeye bağlanan c-MWCNT-TiO₂ 'nin mikroskopik incelemesi SEM ile gerçekleştirildi.

Yerinde (in situ) yöntemiyle PGE yüzeyinde bizmut film oluşturuldu. Bu amaçla sıyırma voltametrisinin biriktirme basamağından önce destek elektrolit ortamına Bi³⁺ çözeltisinden eklendi ve sıyırma basamağından sonra bizmutun -0,2 V (vs Ag/AgCl)'da yükseltgenme pikinin olduğu gözlemlendi. Biriktirme basamağında yüzeyde bizmut film oluştuğu ve daha sonra analit ile birlikte yüzeyden sıyrıldığı gözlemlendi. Elde edilen yüzey **NF/TiO₂/c-MWCNT/Bi/PGE** olarak adlandırıldı.

3.8.3. GO Modifiye Kalem Grafit Elektrodun Hazırlanması

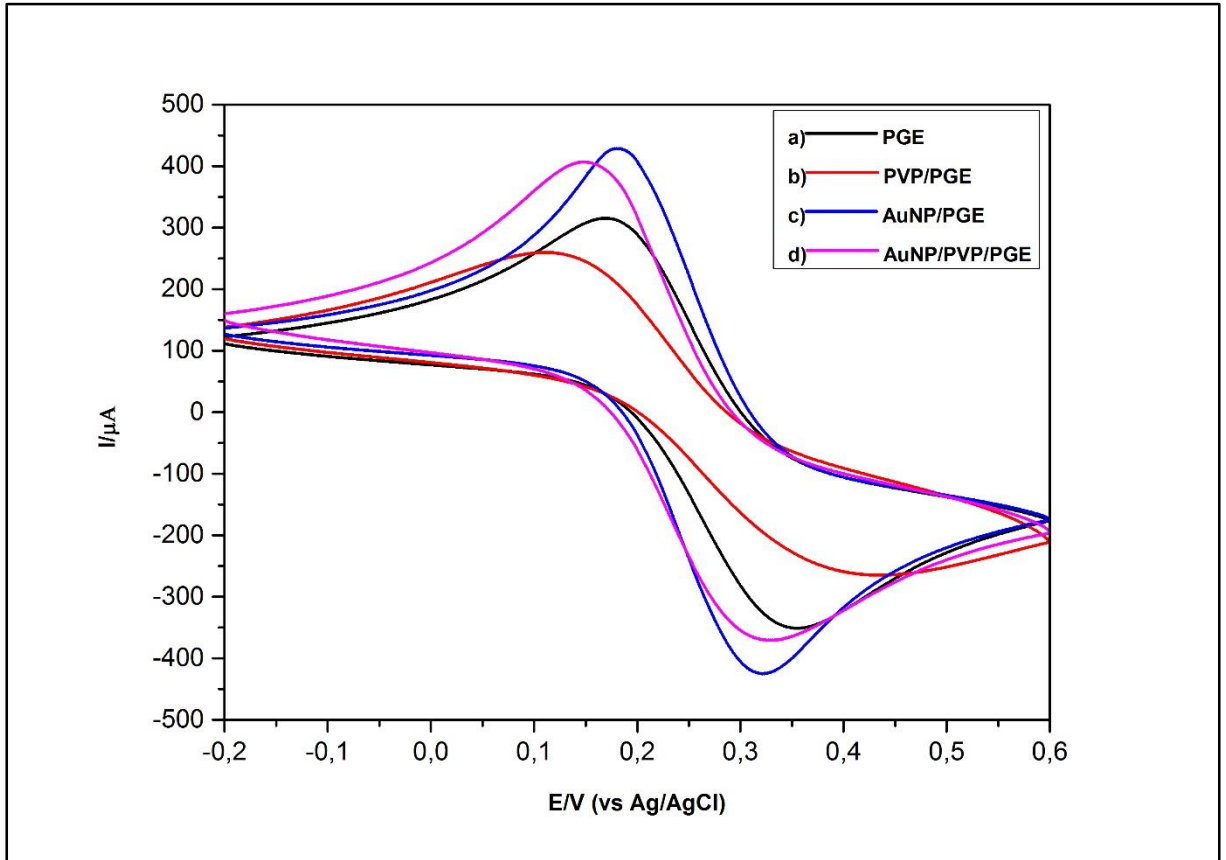
Fiziksel adsorpsiyonun gerçekleşmesi için kalem ucunun 1 cm'lik kısmı grafen oksit (GO) çözeltisi içerisinde farklı sürelerde bekletildi. Fiziksel adsorpsiyon ile yüzeye bağlanan GO'nun yüzey incelemeleri AFM ve SEM ile gerçekleştirildi. Elde edilen yüzey **GO/PGE** olarak adlandırıldı.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Bisfenol A'nın Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi, Tayini ve Analitik Uygulamaları

4.1.1. AuNP/PVP Modifiye PGE'nin Elektrokimyasal Olarak İncelenmesi

AuNP/PVP modifiye kalem elektrodun elektrokimyasal olarak incelenmesi amacıyla $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks çifti kullanıldı. CV yöntemiyle elde edilen voltamogramlar Şekil 4.1'de verildi. Şekil 4.1.b'de PVP modifiye PGE'ye ait anodik ve katodik pik akımlarının çıplak PGE'ye göre daha düşük olduğu gözlemlendi.

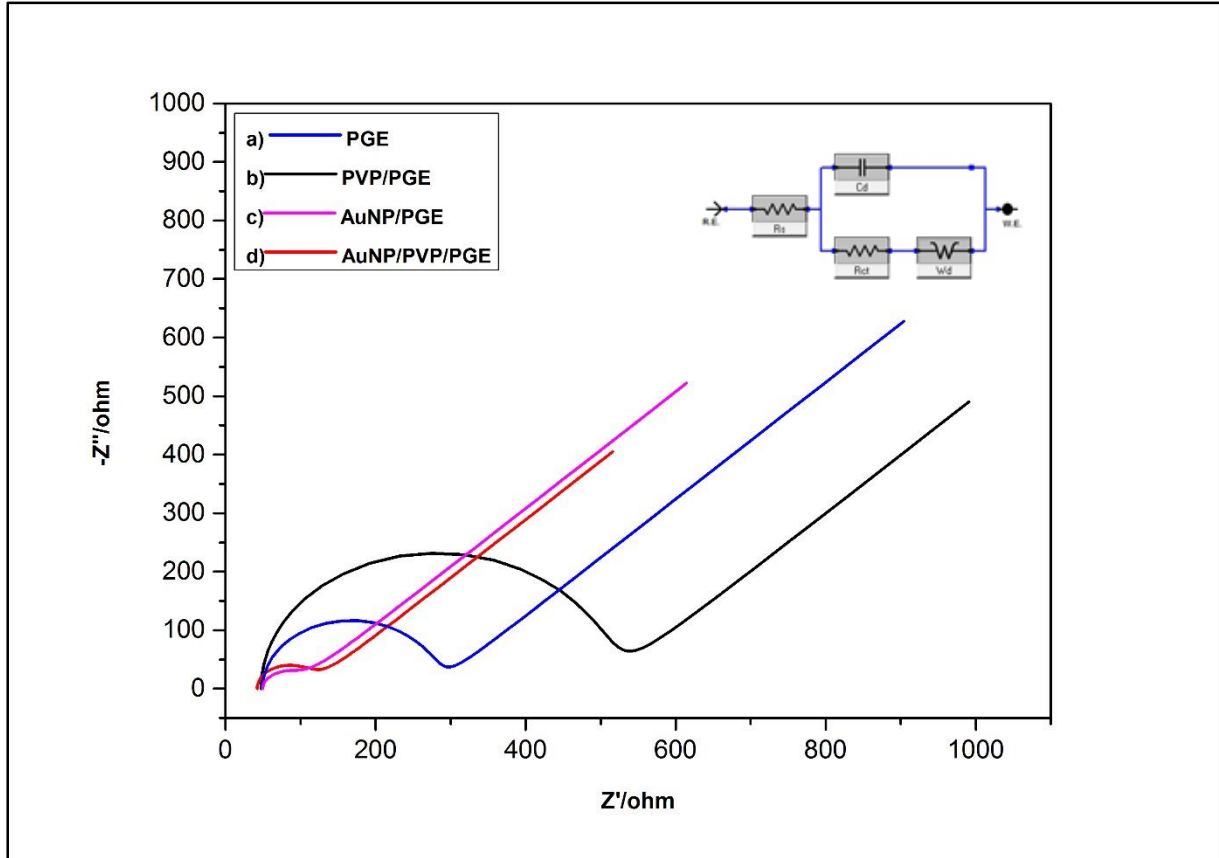


Şekil 4.1. a) PGE, b) PVP/PGE, c) AuNP/PGE, d) AuNP/PVP/PGE ile 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 0,1 M KCl ortamında alınan dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı (v) 100 mV/s)

Yüzeyde oluşan polimerik filmin, elektrot çözelti ara yüzeyinde direnç oluşturarak, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks çiftinin elektrot yüzeyinde yükseltgenme ve indirgenmesini engellediği görüldü. AuNP modifiye PGE'de anodik ve katodik pik akımlarında artış gözlemlendi. Bu durum AuNP'lerin katalitik etkisiyle gerçekleşmiş ve yüzey iletkenliğini

arttırmıştır (Şekil 4.1.c). Polimer film üzerine AuNP deposisyonu yapıldığında ise çıplak elektroda göre anodik ve katodik pik akımlarında artış gözlemlendi. Böylece polimer filminden kaynaklanan elektriksel iletkenlik kısıtlaması, filme AuNP deposisyonu ile ortadan kaldırıldı (Şekil 4.1.d).

EIS, modifiye yüzey hakkında bilgi edinmek için kullanılan oldukça kullanışlı bir metottür. AuNP/PVP modifikasyonu kontrolü için, EIS yöntemi de CV'ye alternatif yöntem olarak kullanıldı. Şekil 4.2'de çıplak ve modifiye PGE'ye ait EIS spektrumları verildi. EIS ölçümleri sonucunda elde edilen yarı çemberin çapı yüksek frekanslarda elektron yük transfer direncini (R_{ct}) verirken; doğrusal bölge ise düşük frekanslarda difüzyon prosesine karşılık gelir [154]. Çıplak PGE için bu değer 227 Ω , PVP modifiye PGE için 455 Ω , AuNP modifiye PGE için 47 Ω ve AuNP/PVP modifiye PGE için ise 71 Ω olarak ölçüldü. Bu değerler Randles modeline göre elde edilen Nyquist eğrilerinden (% 5 hata oranı ile) çıkarılmıştır (Şekil 4.2).

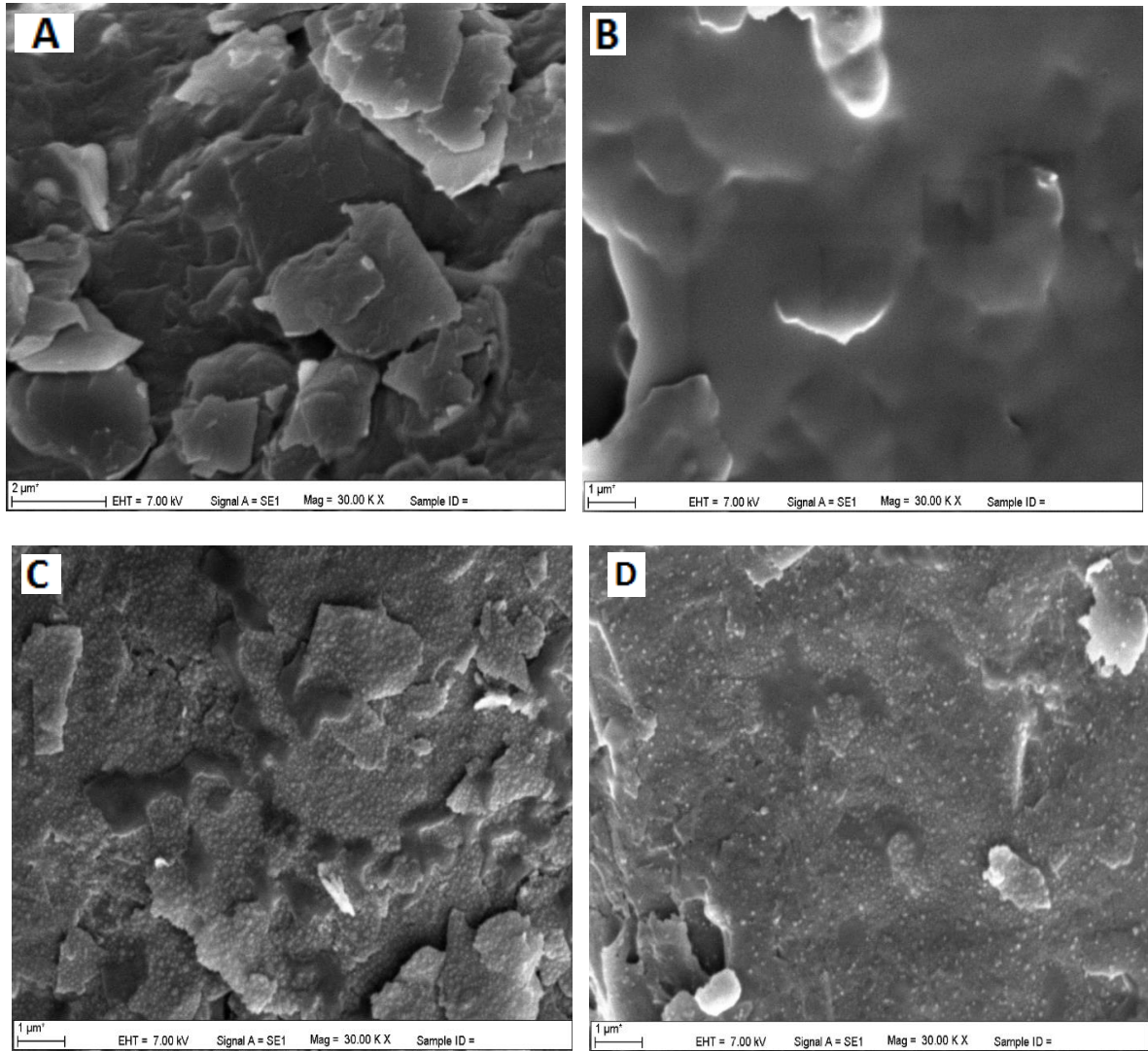


Şekil 4.2. a) PGE, b) PVP/PGE, c) AuNP/PVP/PGE'ye ait 5 mM $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ 0,1 M KCl ortamındaki Nyquist diyagramları (E: 0,2 V, Frekans aralığı: 100000-0,1 Hz)

Alınan spektrumlar göstermektedir ki AuNP/PVP modifiye PGE'nin elektron transfer hızı, çıplak PGE'ye göre daha yüksektir. AuNP/PVP modifiye elektrot, çözelti ara yüzeyindeki direnci düşürerek yük transferinin artmasını sağlamıştır. Alınan CV ve EIS ölçümleri birbirini desteklemektedir.

4.1.2. AuNP/PVP Modifiye PGE' nin Yüzey Morfolojisinin Mikroskopik Olarak İncelenmesi

Yapılan modifikasyon sonucu elektrot yüzeyindeki değişimin mikroskopik olarak incelenmesi amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanıldı. Şekil 4.3 'de farklı büyütme oranlarında çıplak ve modifiye PGE'lere ait SEM görüntüleri verildi.

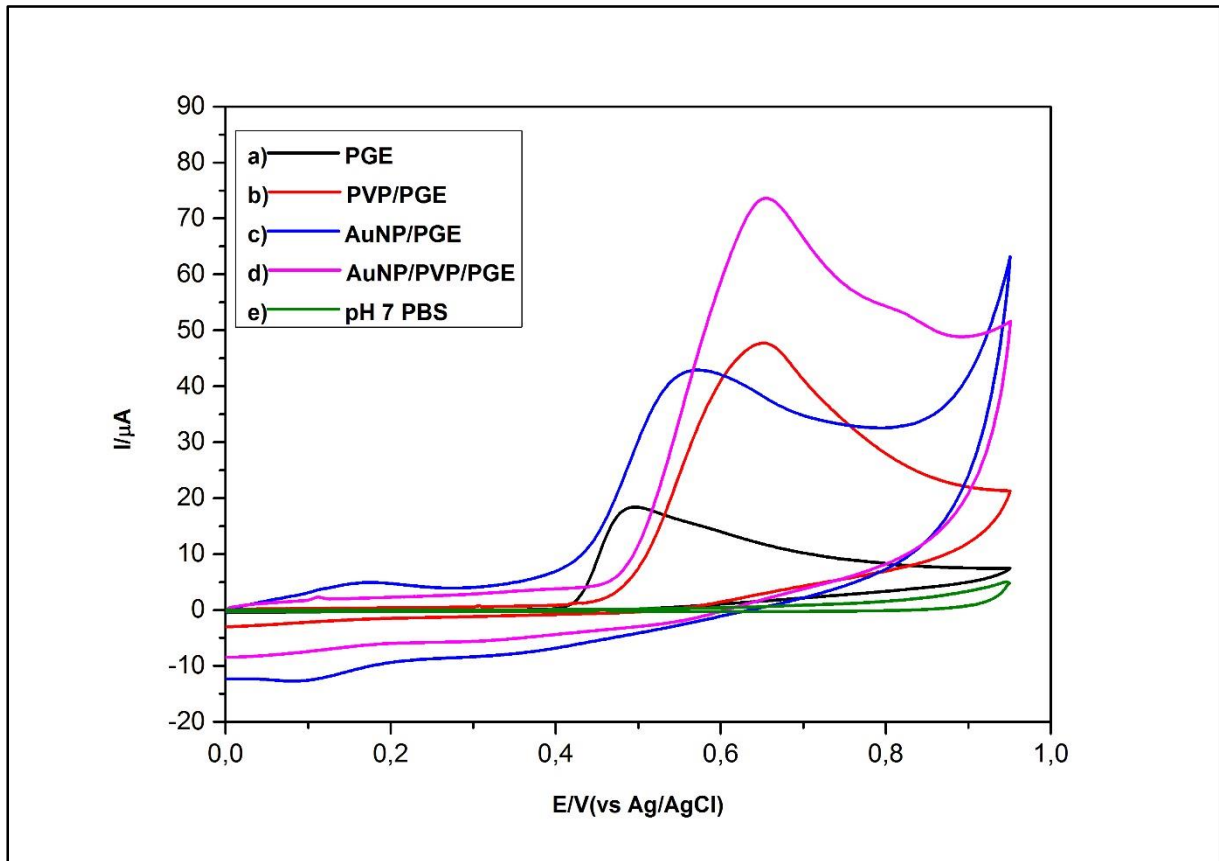


Şekil 4.3. a) PGE, b) PVP/PGE, c) AuNP/PGE, d) AuNP/PVP/PGE 'ye ait SEM görüntüleri

Şekil 4.3.a'da verilen SEM görüntüsü çıplak PGE'ye aittir. Çıplak PGE'nin yüzeyinde grafit tabakalarının düzensiz bir şekilde dağıldığı ve pürüzlü bir yapıya sahip olduğu görüldü. Düzensiz dağılım gösteren grafit tabakalar kalem ucunun üretim aşamasında meydana gelmiş olabilir. Şekil 4.3.b'de PVP' nin fiziksel adsorpsiyonu ile yüzeyde yer alan düzensiz grafit tabakaların üstünü örtecek şekilde film oluşumu gözlemlendi. Yüzeydeki pürüzlülüğün azaldığı görüldü. Şekil 4.3.c'de ise elektrodepozisyon ile elde edilen AuNP'lerin oluşumunun gerçekleştiği gözlemlendi. Üretilen AuNP'lerin küresel şekle sahip olduğu belirlendi (ortalama çap <100 nm) (Şekil 4.3.d).

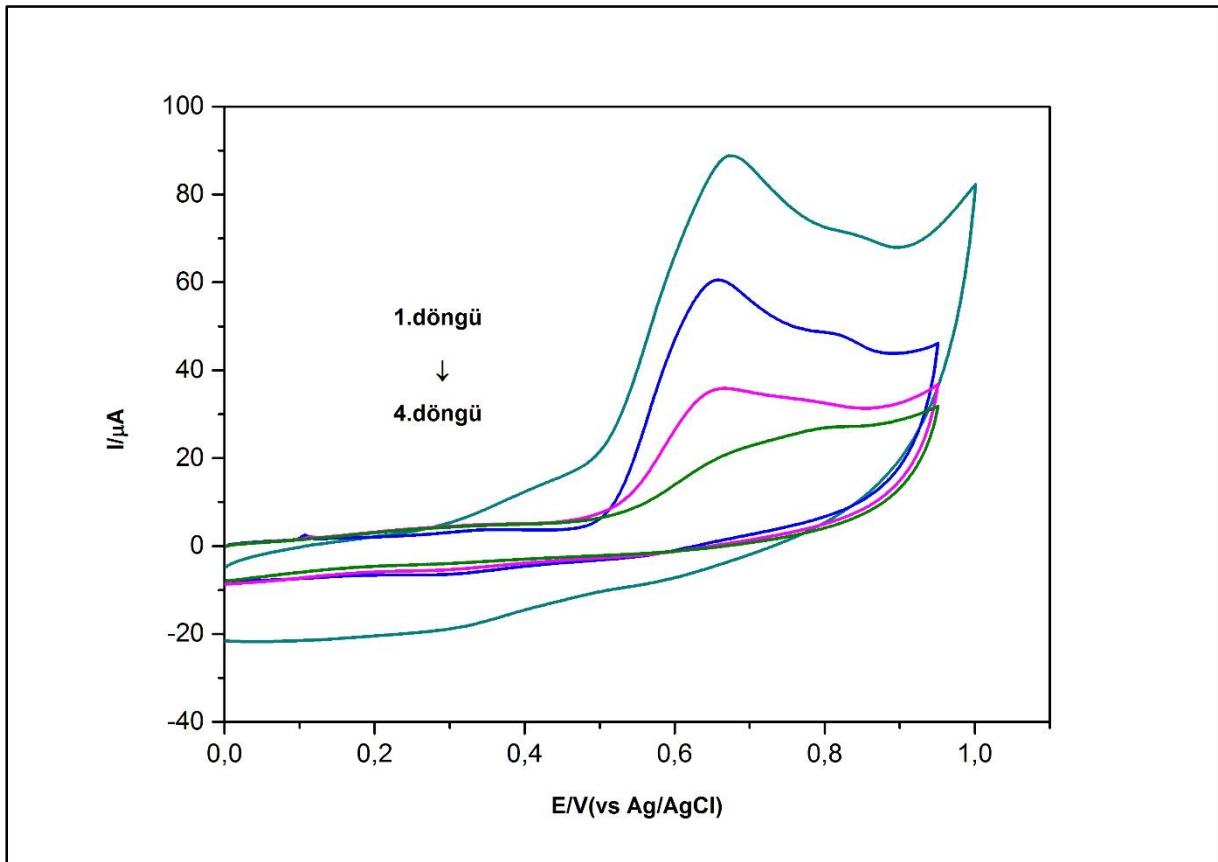
4.1.3. BPA'nın Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi

BPA'nın elektrokimyasal davranışının incelenmesi amacıyla öncelikle CV yöntemi kullanıldı.



Şekil 4.4. 0,1 mM BPA için a) PGE, b) PVP/PGE, c) AuNP/PGE, d) AuNP/PVP/PGE, e) BPA'nın bulunmadığı boş çözeltide PGE ile pH 7,0 PBS ortamında alınan dönüşümlü voltamogramları (v : 100 mV/s)

Şekil 4.4.a'da görülen voltamogram çıplak PGE yüzeyi ile alınan 0,1 mM BPA'ya aittir. Bu voltamogramda ileri taramada yükseltgenme piki 0,50 V (vs Ag/AgCl) 'de görüldü ancak geri taramada indirgenme pikine rastlanmadı. BPA'nın çıplak elektrot yüzeyinde pik akımı 15,46 μ A olarak ölçüldü. AuNP/PVP modifiye PGE'de ise 0,67 V (vs Ag/AgCl) 'da 64,00 μ A' lik bir pik akımı okundu (Şekil 4.4.d). Yapılan modifikasyon ile birlikte pik geriliminde pozitif tarafa doğru 0,17 V'lik bir kayma ve pik akımında ise yaklaşık 4 kat artış olduğu gözlemlendi.

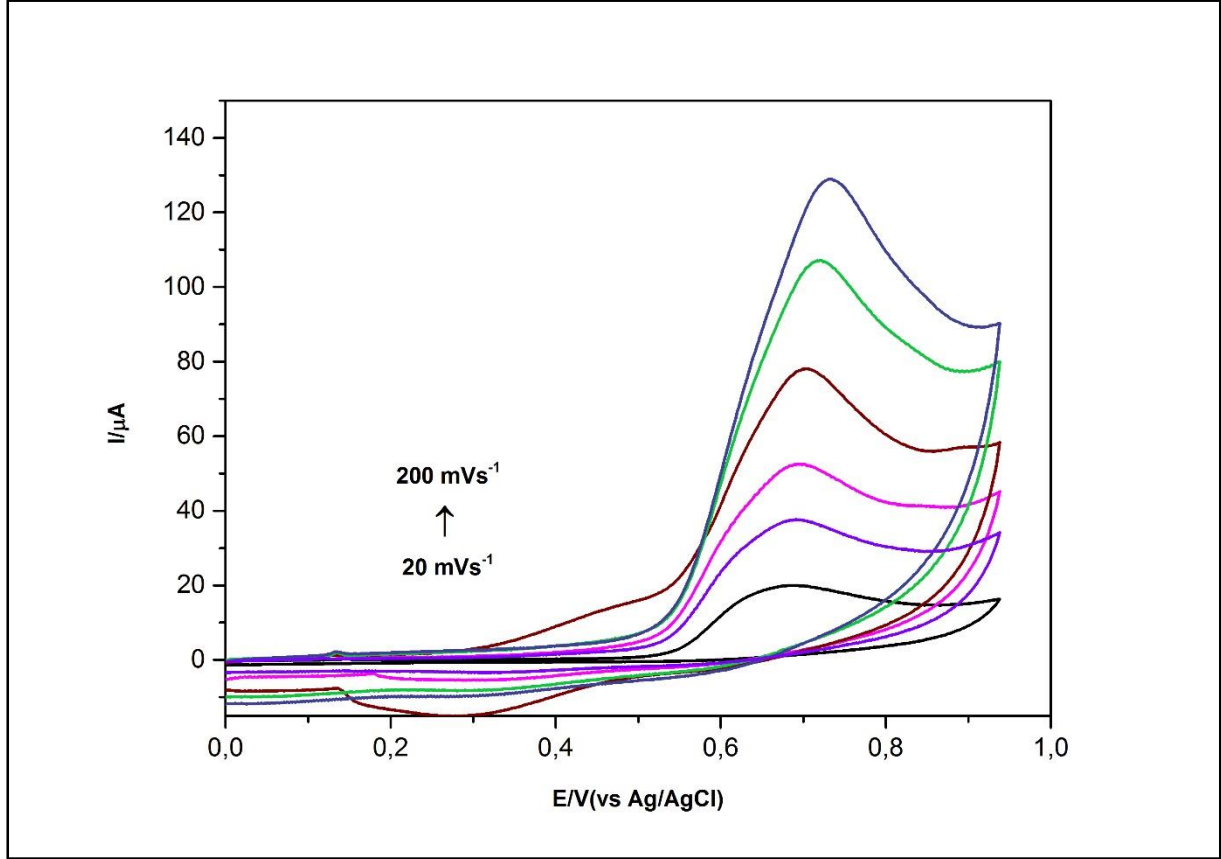


Şekil 4.5. 0,1 mM BPA için AuNP/PVP/PGE ile üst üste 4 kez alınan pH 7,0 PBS ortamında alınan dönüşümlü voltamogramlar (v :100 mV/s)

Aynı modifiye elektrot ile üst üste alınan CV ölçümleri sonucunda BPA'nın yüzeyde adsorplandığı ve pik akımında azalma olduğu gözlemlendi (Şekil 4.5). Aynı yüzey ile alınan CV'de 4. döngüde pikin neredeyse okunamayacak kadar azaldığı belirlendi (Şekil 4.5). Buradan BPA'nın elektrot yüzeyinde oldukça iyi bir şekilde adsorplandığı söylenebilir.

4.1.3.1. Tarama Hızı Çalışması

Tarama hızı çalışması elektroaktif bir türün yükseltgenme/indirgenme mekanizması hakkında oldukça önemli bilgiler verir. BPA'nın yükseltgenme mekanizmasının aydınlatılması amacıyla pH 7 PBS ortamında tarama hızı çalışması yapıldı.

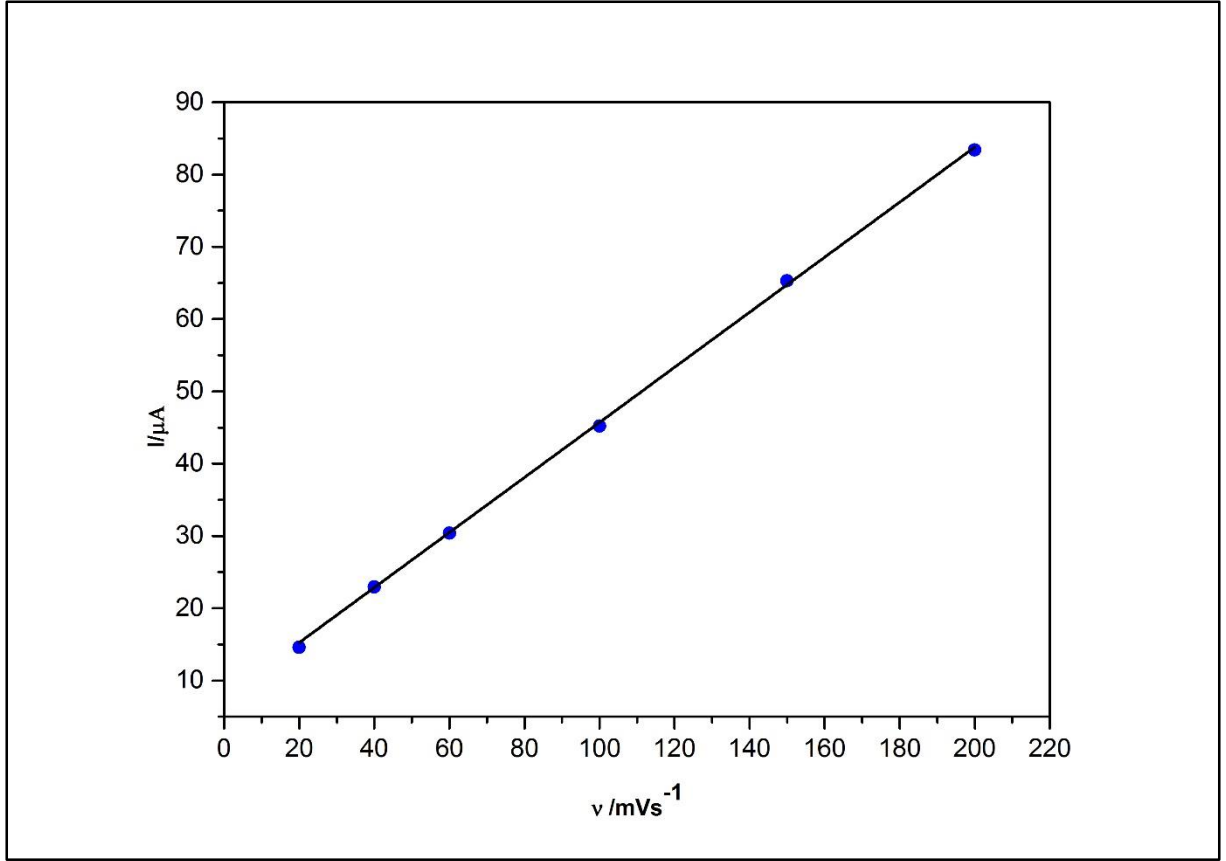


Şekil 4.6. 0,1 mM BPA için AuNP/PVP/PGE kullanılarak 20, 40, 60, 100, 150 ve 200 mV/s tarama hızlarında, pH 7,0 PBS ortamında alınan dönüşümlü voltamogramları

20-200 mV/s tarama hızı aralığında alınan dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.6' da gösterildi. Farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlardan, tarama hızı ile pik akımı arasında doğrusal bir ilişki olduğu gözlemlendi. Şekil 4.7'de gösterilen bu grafiğe ait eşitlik,

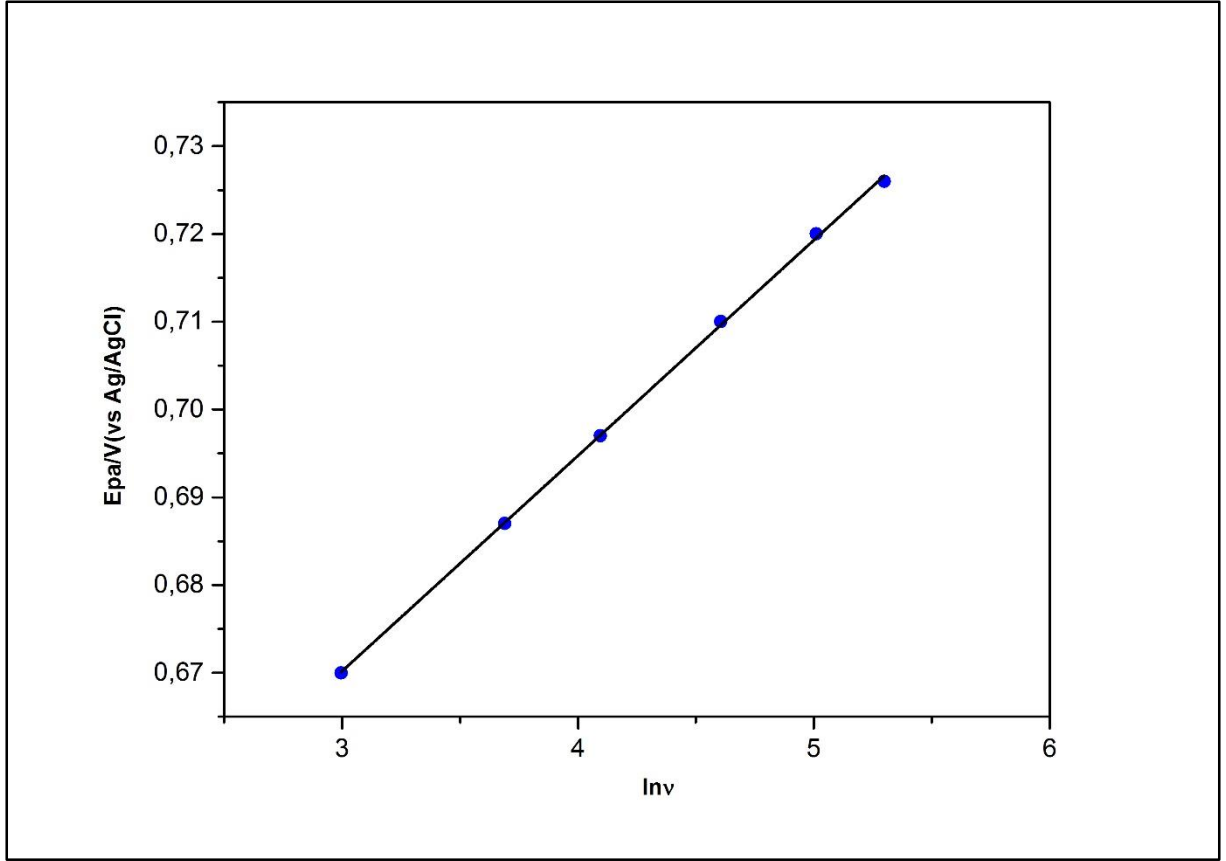
$$I(\mu A) = 0,381 mVs^{-1} + 7,624 \quad (R^2 = 0,999) \quad (4.1)$$

olarak elde edildi. Pik akımının tarama hızı ile doğrusal artış göstermesi sistemin adsorpsiyon kontrollü olduğunu göstergesidir. Aynı yüzey ile üst üste alınan CV ölçümleri ile bu sonuç birbirini desteklemektedir. BPA'nın bu davranışı literatürle uyumludur [155].



Şekil 4.7. Tarama hızı (v) ve AuNP/PVP/PGE ile elde edilen pik akımları arasındaki doğrusal ilişki

Benzer şekilde adsorpsiyon kontrollü sistemlerde farklı tarama hızlarında analite ait pik gerilimleri (E_{pa}) ile tarama hızının doğal logaritması ($\ln v$) arasında doğrusal bir ilişki olmalıdır. Bu amaçla farklı tarama hızlarındaki pik gerilimlerine karşı $\ln v$ grafiği çizilerek aralarında doğrusal bir ilişki olduğu gösterildi (Şekil 4.8).



Şekil 4.8. E_{pa}- ln*v* arasındaki doğrusal ilişki

Şekil 4.8'de elde edilen doğrusal grafiğe ait denklem,

$$E_{pa}(V) = 0,025 \ln v + 0,598 \quad (R^2 = 0,999) \quad (4.2)$$

olarak elde edildi. Tamamen tersinmez ve adsorpsiyon kontrollü sistemlerde alınan ya da verilen elektron sayısı Laviron eşitliği [37] ile elde edilebilir;

$$E_{pa} = E^0 + \left(\frac{RT}{\alpha nF}\right) \ln \left(\frac{RTk^0}{\alpha nF}\right) + \left(\frac{RT}{\alpha nF}\right) \ln v \quad (4.3)$$

R: gaz sabiti

T: sıcaklık

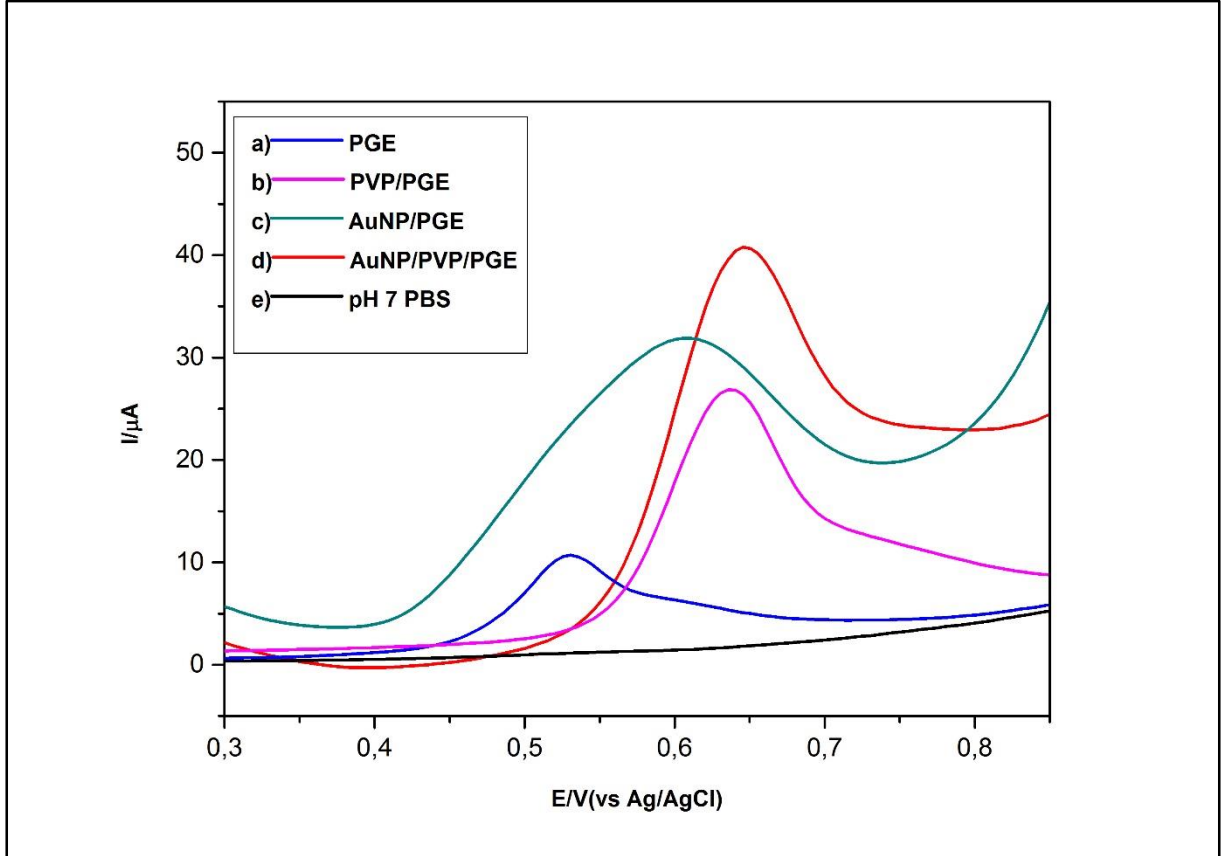
n: sisteme aktarılan ya da sistemden alınan elektron sayısı

F: faraday sabiti

α : transfer katsayısı

Şekil 4.8'de elde edilen grafiğin eğimi kullanılarak BPA'nın yükseltgenirken sisteme aktardığı elektron sayısı hesaplandı. Tamamen adsorplanan sistemlerde transfer katsayısı 0,5 olarak kabul edilir [37]. Grafiğin eğimi 0,025 olarak elde edildi ve buradan BPA'nın sisteme aktardığı elektron sayısı 2 olarak bulundu.

BPA'nın voltametrik tayini için SWAdsSV yöntemi seçildi. Bu amaçla elde edilen modifiye ve çıplak elektrotlarla sıyırma analizi gerçekleştirildi (Şekil 4.9).



Şekil 4.9. 5 µM BPA için a) PGE, b) PVP/PGE, c) AuNP/PGE, d) AuNP/PVP/PGE, e) BPA'nın bulunmadığı boş çözeltide PGE ile pH 7,0 PBS ortamında alınan sıyırma voltamogramları; E_{bir} : 0,0 V, t_{bir} : 15 s, karıştırma hızı: 300 rpm; SW değişkenleri: Frekans: 30 Hz, Puls genişliği: 40 mV, Puls genliği: 2 mV

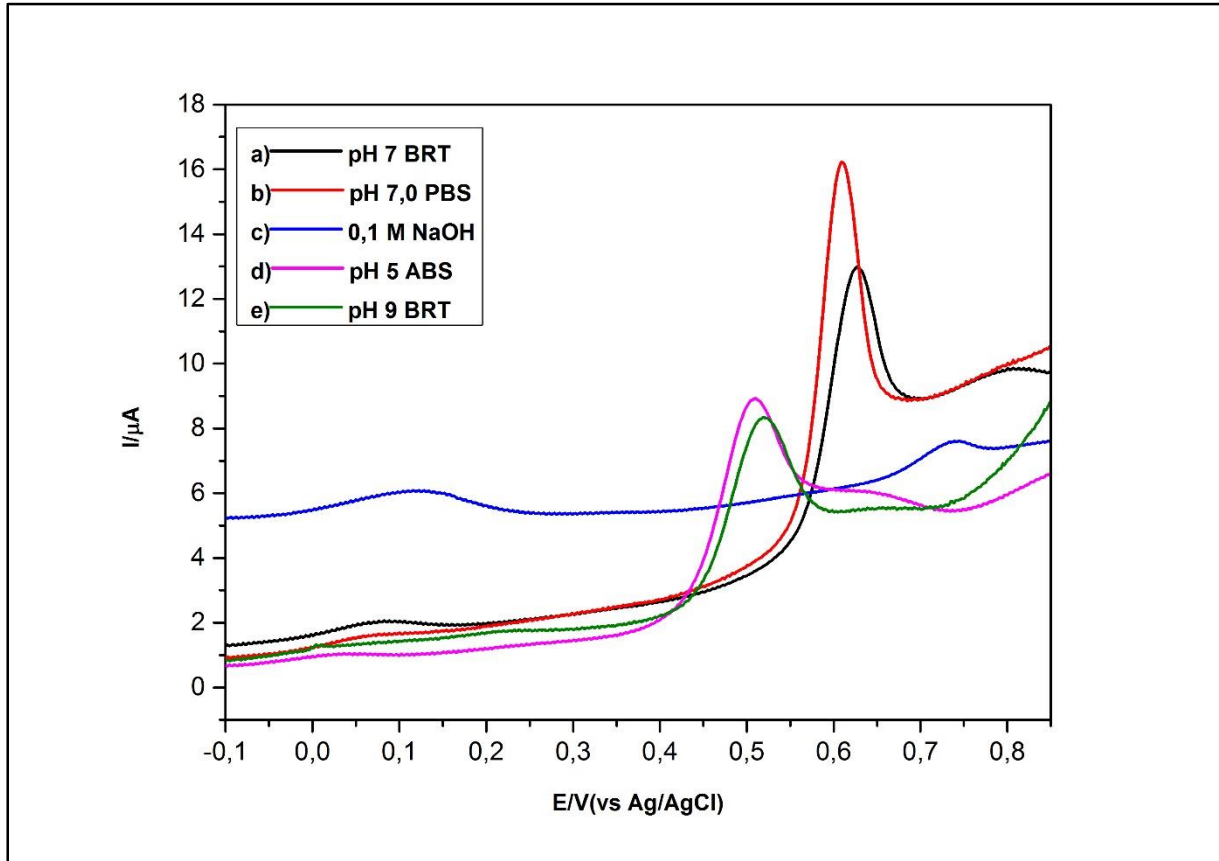
Çıplak PGE 'de 7,4 µA'lık yükseltgenme pik akımı 0,54 V (vs Ag/AgCl) 'de gözlenirken; AuNP/PVP modifiye PGE'de pik akımının 30,20 µA'ya yükseldiği ve pik geriliminin ise 0,64 V (vs Ag/AgCl) 'ye kaydığı görüldü (Şekil 4.9). BPA'nın yükseltgenme pik akımının yapılan modifikasyon sonucunda yaklaşık 4 kat arttığını belirlendi. Bu durum alınan CV sonuçları ile de uyumludur. Bu aşamadan sonra deneysel koşulların optimizasyonu işlemine geçildi.

4.1.4. AuNP/PVP/PGE için Optimizasyon Çalışmaları

BPA'nın sıyırma voltametri ile tayininde deneysel parametreler optimize edildi. Parametreler, AuNP depozisyon süresi, PVP derişimi, karıştırma hızı, biriktirme gerilimi, biriktirme süresi ve pH olarak belirlendi. Her parametrenin optimizasyonu gerçekleştirildi. Optimizasyon çalışmasından sonra ise geliştirilen sensör sisteminin analitik performansı incelendi.

4.1.4.1. Destek Elektrolit Etkisi

Farklı destek elektrolit ortamlarında BPA'nın sıyırma voltamogramları alındı. Şekil 4.10' dan görüldüğü üzere en yüksek yükseltgenme pik akımı pH 7,0 PBS tamponunda elde edildi. Ayrıca pH 7,0 PBS'de elde edilen pikin diğerlerine göre daha keskin olduğu gözlemlendi (Şekil 4.10.b).

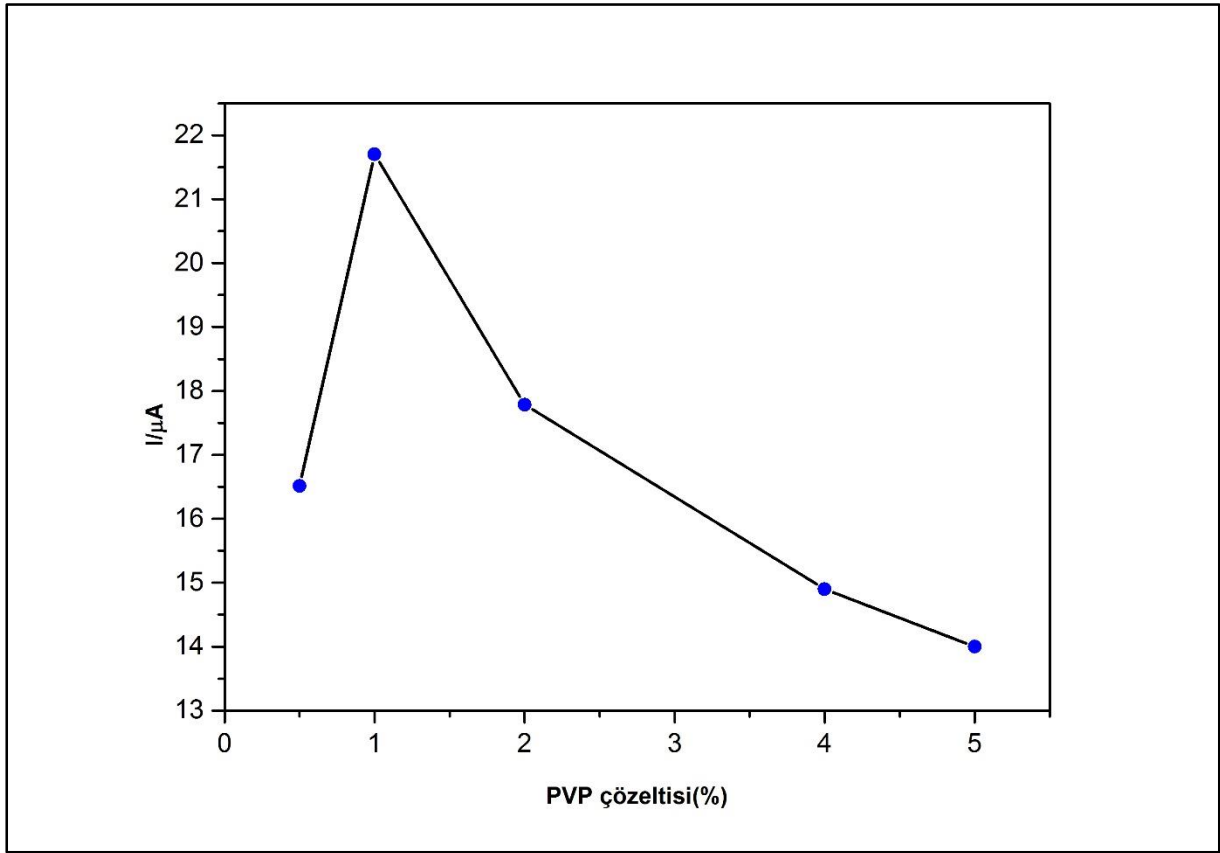


Şekil 4.10. 5 µM BPA için AuNP/PVP/PGE ile, a) pH 7,0 BRT, b) pH 7,0 PBS, c) 0,1 M NaOH, d) pH 5,0 ABS ve e) pH 9,0 BRT ortamlarında alınan sıyırma voltamogramları; E_{bir} : 0,0 V, t_{bir} : 30 s, karıştırma hızı: 300 rpm; SW değişkenleri: Frekans: 30 Hz, Puls genişliği: 25 mV, Puls genliği: 2 mV

Bu nedenle BPA tayininde destek elektrolit ortamı olarak pH 7,0 PBS tamponu kullanıldı.

4.1.4.2. AuNP Depozisyon Süresi ve PVP Derişiminin Etkisi

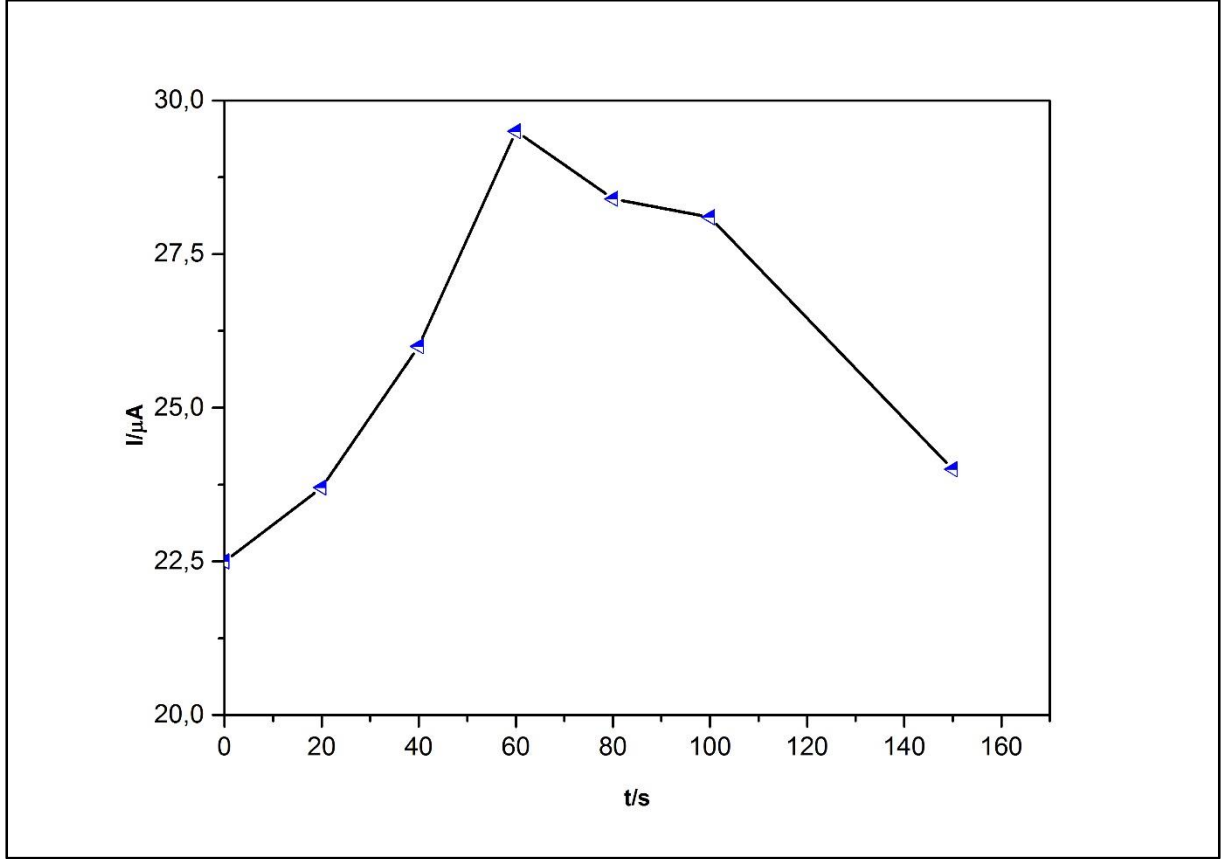
BPA'nın elektrokimyasal tayininde modifikasyon materyalleri olarak AuNP ve PVP kullanıldı. PVP'nin yüzeye fiziksel olarak adsorplanmasının ardından sabit potansiyelli elektroliz ile -0,3 V (vs Ag/AgCl) geriliminde AuNP'ler grafit yüzeyde oluşturuldu. % 0,5-5'lik PVP çözeltilerinden 10 µL alınıp yüzeye damlatılarak kurutuldu ve BPA pik akımı üzerine etkisi incelendi.



Şekil 4.11. PVP çözelti derişiminin PGE cevabına etkisi

Şekil 4.11' de elde edilen verilere göre PVP derişimi % 1 olana kadar pik akımında artış gözlenmektedir. Daha sonrasında ise pik akımının azaldığı görüldü. PVP'nin analitleri yüzeye adsorplama gücü bilindiğinden bu değerden daha yüksek derişimlerde yüzeye fazlaca adsorplanan BPA'nın yüzeyden yeterince sınırlanmadığı için pik akımında azalma görüldü. Bu nedenle modifikasyonda optimum olarak %1'lik PVP çözeltisi kullanıldı.

PVP modifiye yüzey üzerine elektrodepozisyon ile elde edilen AuNP'nin depozisyon süresinin etkisi incelendi (Şekil 4.12).

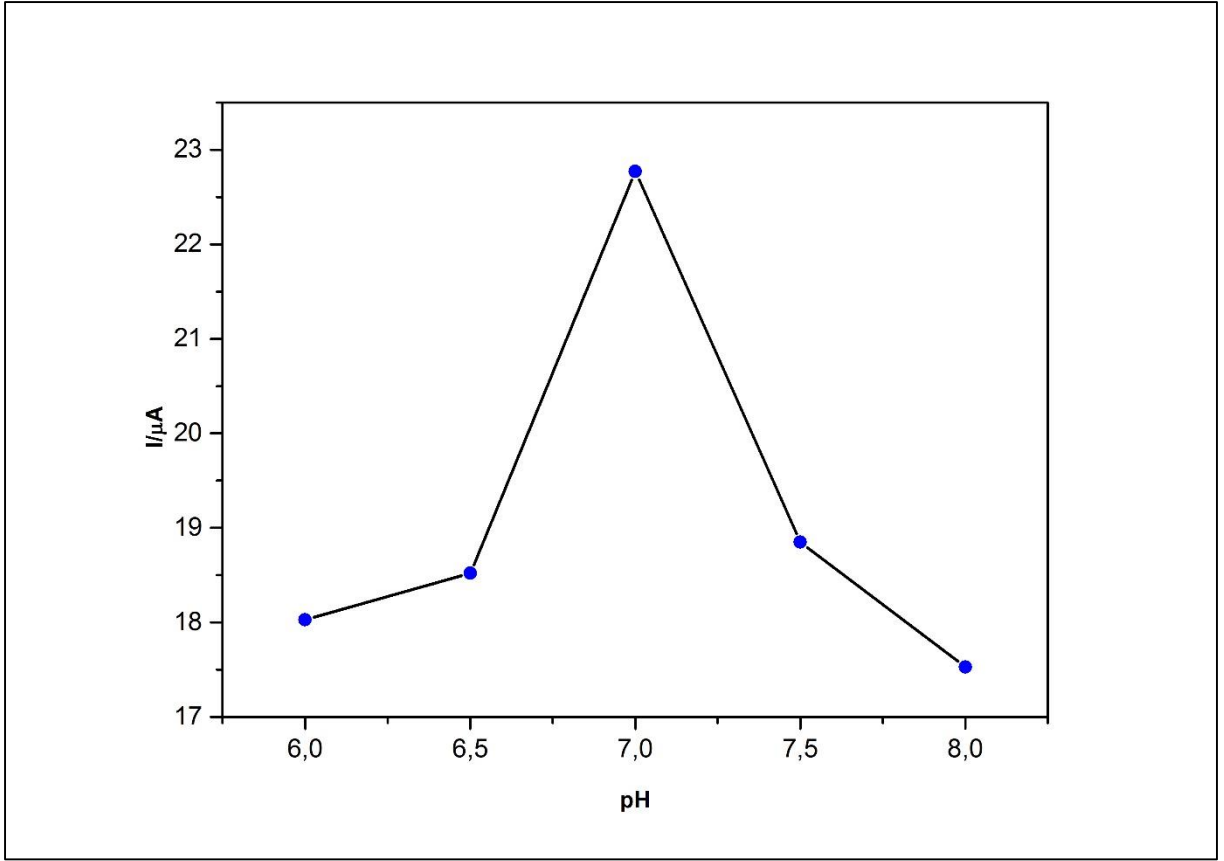


Şekil 4.12. AuNP depozisyon süresinin AuNP/PVP/PGE cevabına etkisi

60 s 'ye kadar pik akımında artış olduğu ancak daha uzun sürelerdeki depozisyonun pik akımında azalmaya neden olduğu görüldü. Şekil 4.12'de elde edilen sonuçlara göre en uygun depozisyon süresi 60 s olarak belirlendi.

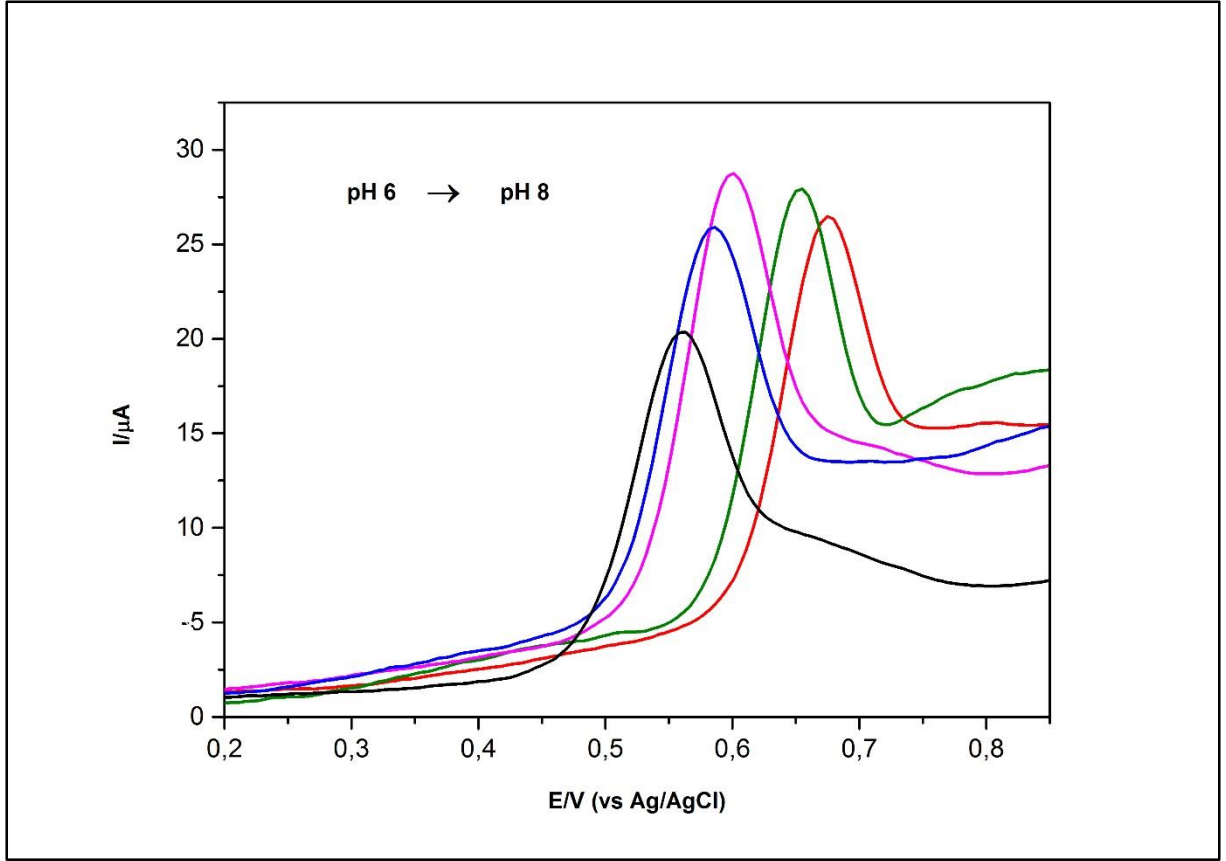
4.1.4.3. pH Etkisi

Farklı pH'larda hazırlanan PBS çözeltilerinin BPA'nın yükseltgenme pik akımına etkisi incelendi (Şekil 4.13).



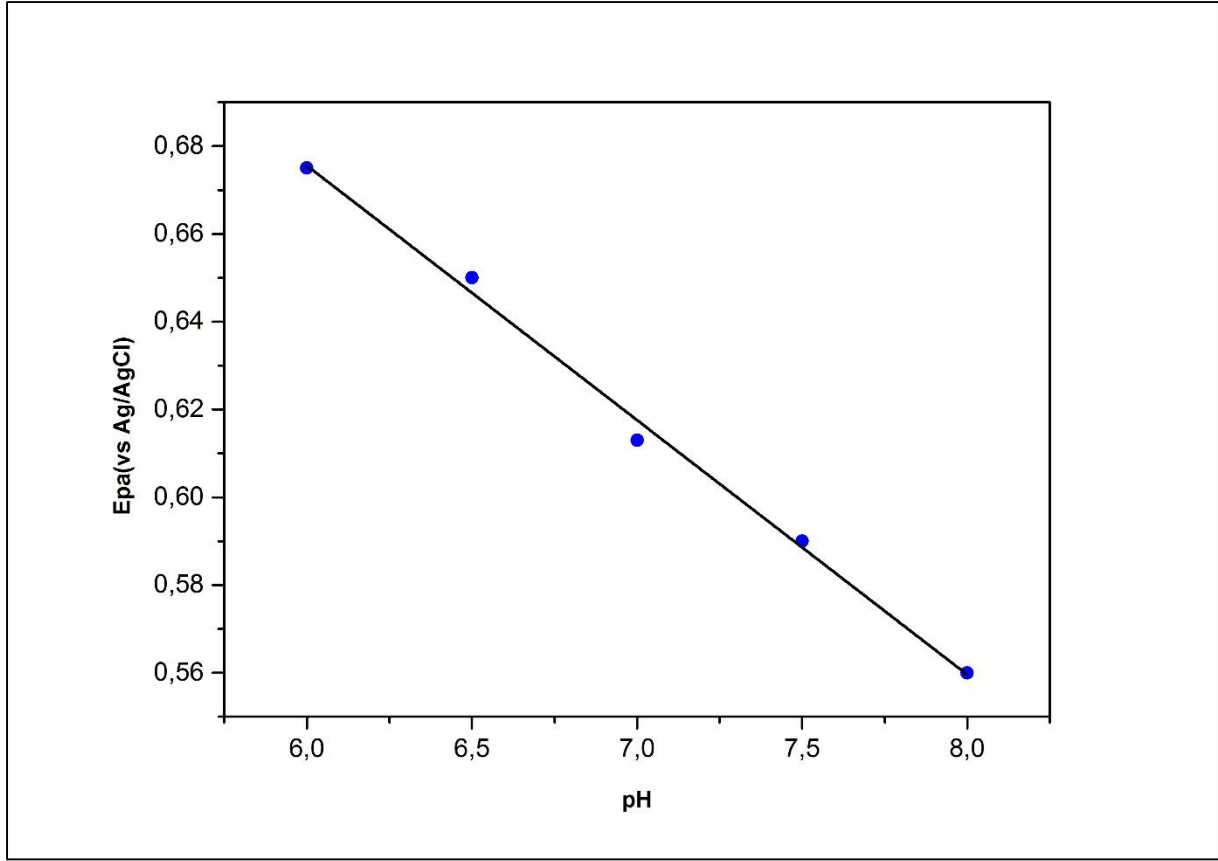
Şekil 4.13. Destek elektrolit pH'sının AuNP/PVP/PGE cevabına etkisi

Şekil 4.13'ten görüleceği üzere en yüksek pik akımının okunduğu pH değeri 7,0'dır. Bu nedenle destek elektrolit olarak deneysel çalışmalarda pH 7,0 PBS çözeltisi kullanıldı. Farklı pH'lardaki PBS içinde alınan sıyırma voltamogramlarında pik geriliminin de pH'ya göre değişim gösterdiği belirlendi (Şekil 4.14).



Şekil 4.14. 5 µM BPA için AuNP/PVP/PGE ile alınan pH 6-8 (0,5'lik artış ile) PBS ortamlarındaki sıyırma voltamogramları; E_{bir} : 0,0 V, t_{bir} : 20 s; karıştırma hızı: 300 rpm, SW değişkenleri: Frekans: 30 Hz, Puls genişliği: 25 mV, Puls genliği: 2 mV

Elde edilen gerilimdeki bu kayma grafiğe geçirildiğinde Şekil 4.15' ten görüleceği üzere doğrusal bir ilişki olduğu gözlemlendi.

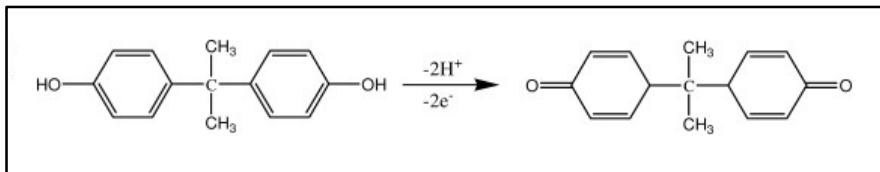


Şekil 4.15. pH-E_{pa} arasındaki doğrusal ilişki

Şekil 4.15' ten elde edilen grafiğin denklemi,

$$E_{pa}(V) = -0,058 \text{ pH} + 1,023 \quad (R^2 = 0,995) \quad (4.4)$$

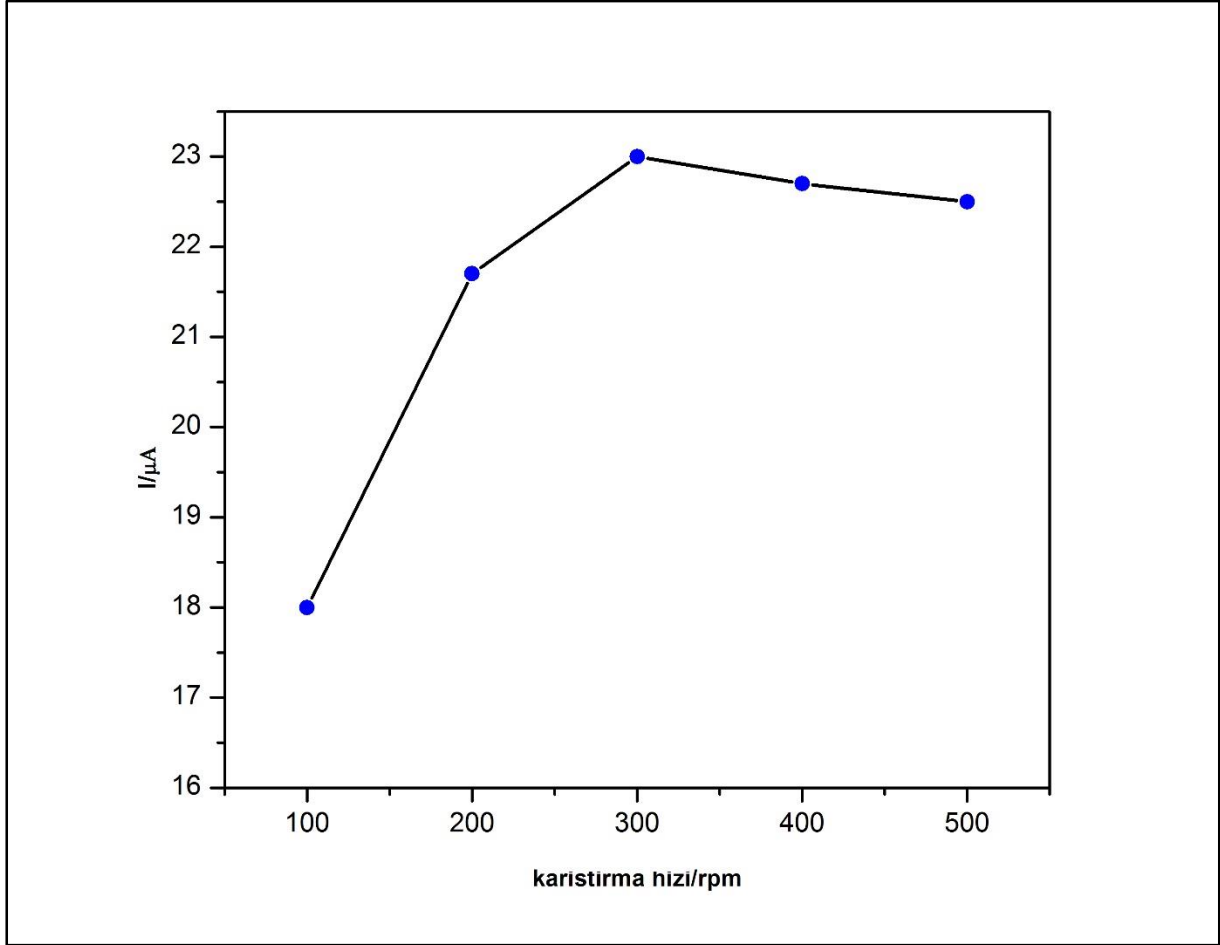
olarak bulundu. Pik geriliminin pH ile olan doğrusallık ilişkisinin eğimi elektrot reaksiyonu hakkında bilgi verir. Teorik olarak 0,0576 V pH⁻¹ değeri elektrot reaksiyonu sırasında aktarılan elektron sayısının hidrojen sayısına eşit olduğu göstermektedir [43]. Elde edilen denklemin eğimi 0,058 V pH⁻¹ olarak bulunduğundan BPA'nın yükseltgenmesi sırasında sisteme verdiği iki elektronun BPA'nın yapısındaki iki H'e eşit olduğunu söyleyebiliriz. Yani BPA yükseltgenirken iki fenol halkasındaki H atomlarını destek elektrolit ortamına aktarmaktadır (Şekil 4.16).



Şekil 4.16. BPA'nın yükseltgenme mekanizması

4.1.4.4. Karıştırma Hızının Etkisi

Karıştırma hızının AuNP/PVP/PGE cevabına etkisini incelemek amacıyla, optimum pH'da ve sabit BPA derişiminde (5 μ M) farklı karıştırma hızlarında sıyırma voltamogramları alındı. Karıştırma hızı 100 rpm arttırılarak 100-500 rpm karıştırma aralığında çalışıldı. Voltamogramlardan elde edilen pik akımları karıştırma hızına karşı grafiğe geçirildi ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.17'de gösterildi.

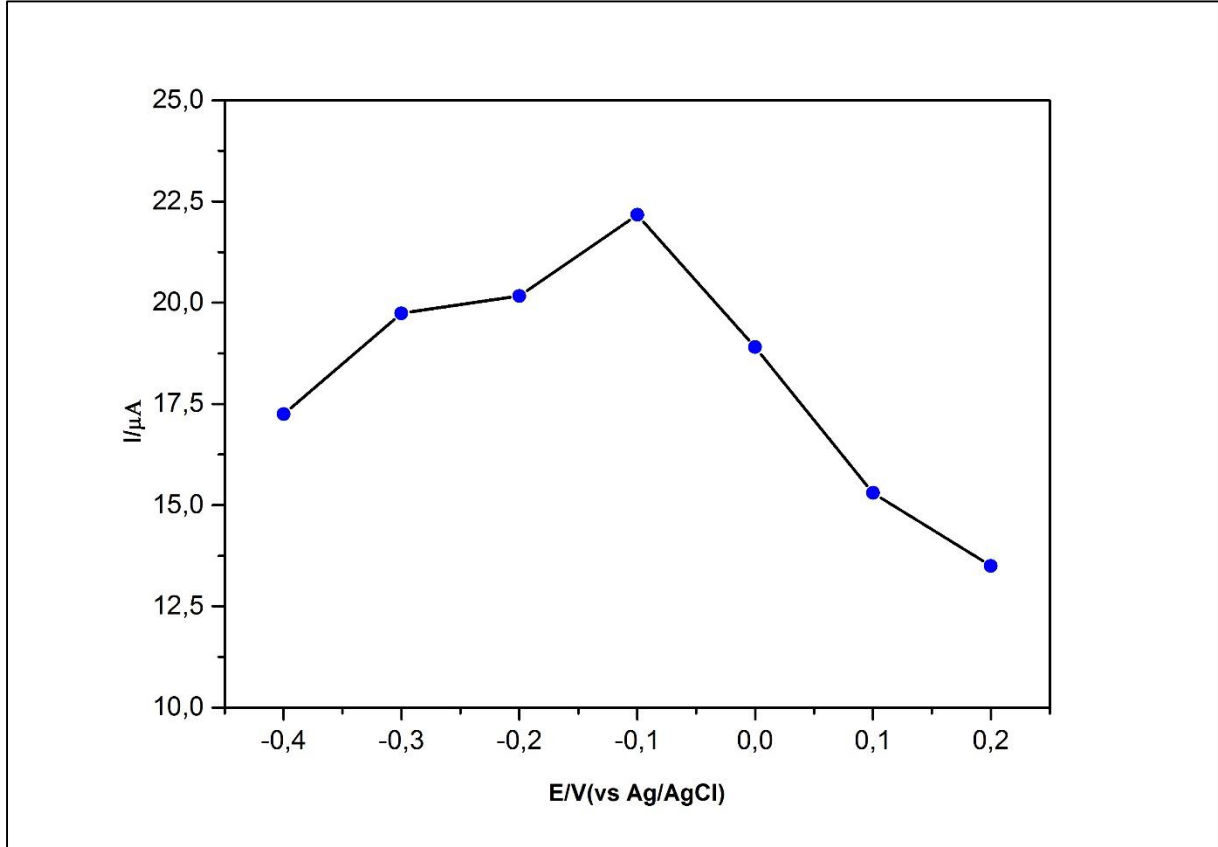


Şekil 4.17. Karıştırma hızının AuNP/PVP/PGE üzerine etkisi

Şekil 4.17'den görüldüğü üzere pik akımı 300 rpm'e kadar artış gösterdi. Daha sonrasında ise hemen hemen aynı kaldı. Bunun nedeni 300 rpm karıştırma hızında elektrot yüzeyinin doygunluğa ulaşmasından kaynaklanmıştır. Ayrıca çok yüksek karıştırma hızlarında elektrot yüzeyinin deformasyona uğradığı gözlemlendi. Buna göre, en uygun karıştırma hızı 300 rpm olarak belirlendi.

4.1.4.5. Biriktirme Geriliminin Etkisi

Optimum biriktirme geriliminin belirlenmesi için BPA'nın derişimi sabit olacak şekilde 0,2 ile -0,4 V (vs Ag/AgCl) aralığında 0,1 V'luk değişimlerde biriktirilip AuNP/PVP modifiye PGE kullanılarak SWV yöntemiyle sıyırma voltamogramları alındı. Uygulanan her biriktirme gerilimine karşılık alınan sıyırma voltamogramlarından elde edilen pik akımlarına etkisi Şekil 4.18' de gösterildi.

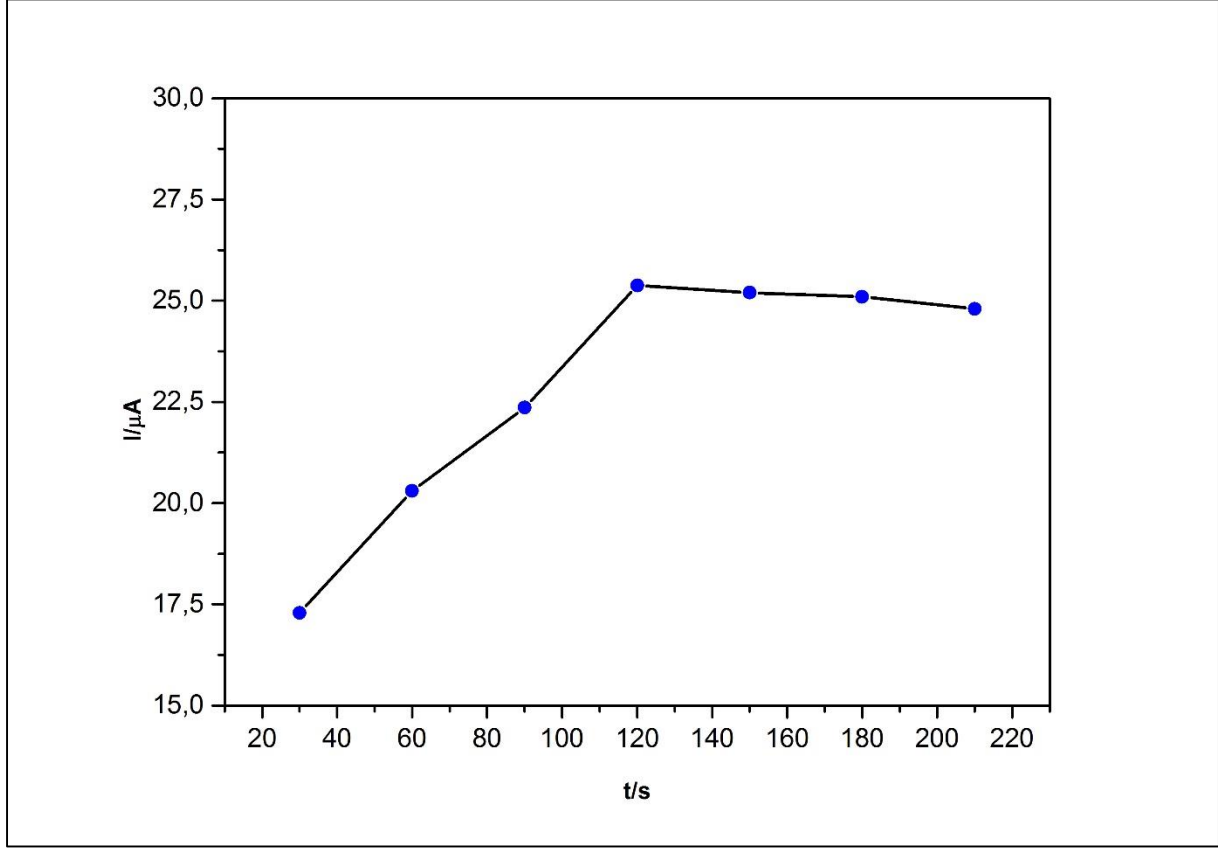


Şekil 4.18. Biriktirme geriliminin AuNP/PVP/PGE cevabına etkisi

Şekil 4.18' de görüldüğü üzere biriktirme gerilimi 0,2 V'den -0,1 V (vs Ag/AgCl)'ye kadar arttığında pik akımının da arttığı ancak bu değerden sonra pik akımlarında azalma görüldü. Bunun nedeni -0,1 V (vs Ag/AgCl)' tan daha negatif gerilimlerde biriktirme süresince yüzeye adsorplanan BPA'nın tamamının sıyırma basamağında yüzeyden ayrılamamasından kaynaklanmaktadır. Yani -0,1 V' den daha negatif gerilimlerde yüzeydeki adsorpsiyon desorpsiyondan daha fazladır. Bu nedenle optimum biriktirme gerilimi -0,1 V (vs Ag/AgCl) olarak belirlendi.

4.1.4.6. Biriktirme Süresinin Etkisi

Biriktirme süresinin pik akımına etkisi incelemek amacıyla 30 - 210 s aralığında farklı biriktirme süreleri uygulandı. Optimum olarak elde edilen -0,1 V (vs Ag/AgCl) biriktirme gerilimi altında farklı sürelerde (30 s aralıklarla) biriktirme yapılarak SW sıyırma voltamogramları alındı. Farklı biriktirme sürelerine karşı alınan pik akımları Şekil 4.19'de verildi.



Şekil 4.19. Biriktirme süresinin AuNP/PVP/PGE cevabına etkisi

Şekil 4.19' de görüldüğü üzere 120 s den sonra biriktirme süresi arttıkça pik akımının yaklaşık olarak sabit kaldığı görüldü. Elektrot yüzeyinin 120 s biriktirme süresinde doygunluğa ulaştığı söylenebilir. Bu nedenle optimum biriktirme süresi 120 s olarak bulundu.

Ayrıca SWV için parametre optimizasyonu yapıldı. Bu amaçla frekans değeri 30-75 Hz aralığında 10 Hz'lik artışlarla alınan ölçümlerden en uygun frekans değerinin 50 Hz olduğu görüldü. Daha yüksek frekans değerinde pik akımında azalma görüldü. Gerilim genliği 1-7 mV aralığında 1 mV'lik artışlarla incelendi ve 5 mV'de pik akımı ve keskinliği

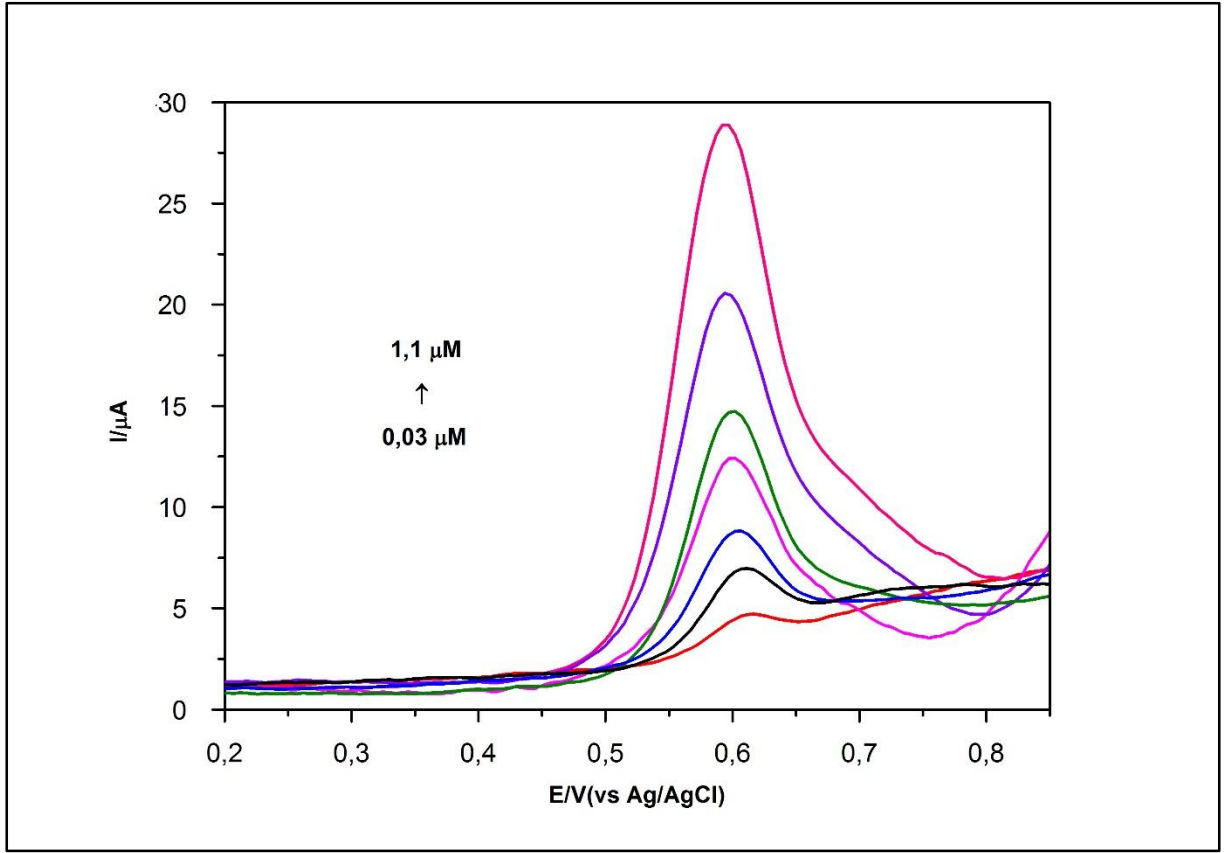
en iyi olarak bulunan bu değer optimum değer olarak belirlendi. Gerilim genişliği ise 20-60 mV aralığında 10 mV'lik artışla incelenerek 50 mV genişlikte en yüksek pik akımı okundu. Çizelge 4.1'de BPA'nın elektrokimyasal tayininin gerçekleştirildiği optimum koşullar verildi.

Çizelge 4.1. BPA'nın tayininde AuNP/PVP/PGE için elde edilen optimum deneysel koşullar

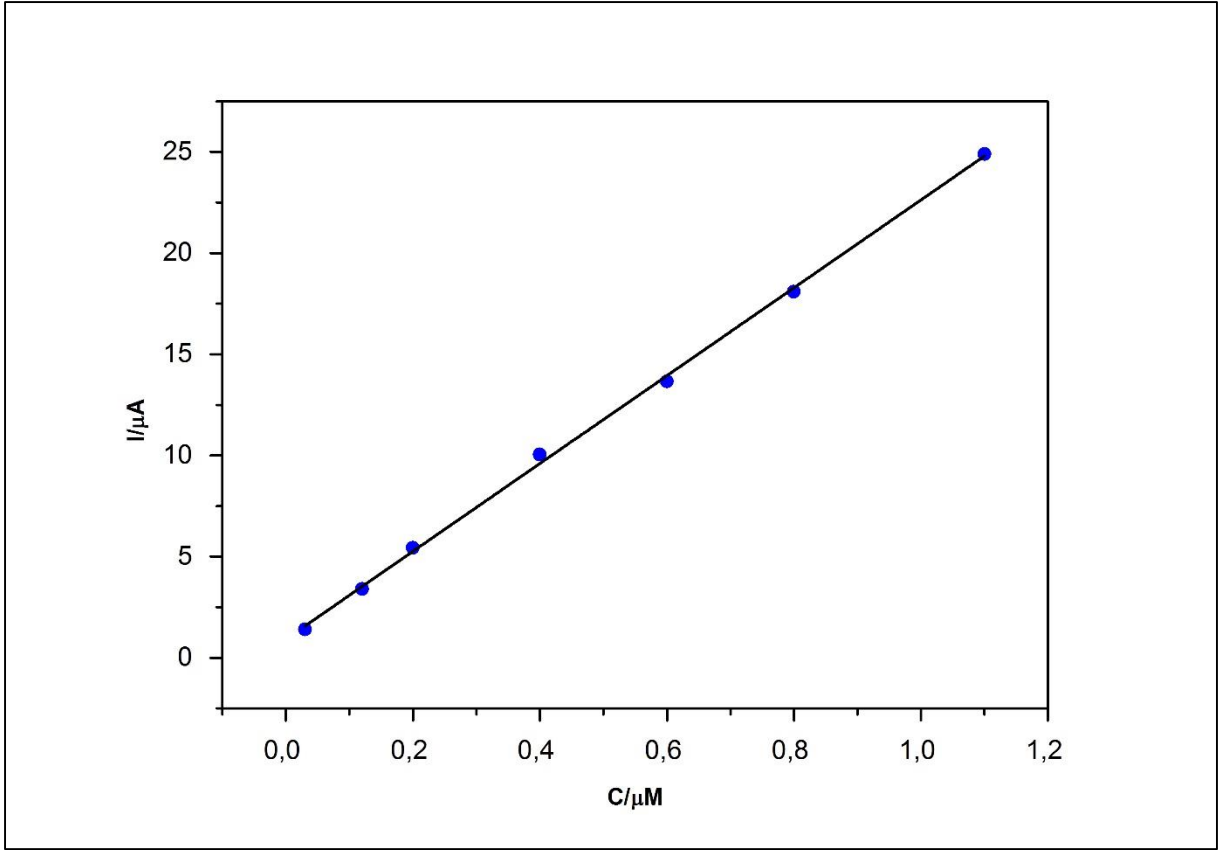
<i>Parametre</i>	<i>Optimum değer</i>
Kullanılan yöntem	Adsorptif sıyırma voltametrisi
Sıyırma Uyarma sinyali	Kare Dalga (SW)
Elektrot malzemesi	Grafit
Destek elektrolit	0,1 M PBS
Optimum pH	7
PVP derişimi	% 1
AuNP elektrodepozisyon süresi	60 s
Karıştırma hızı	300 rpm
Biriktirme gerilimi	-0,1 V (vs Ag/AgCl)
Biriktirme süresi	120 s
SW değişkenleri	
a) Frekans	50 Hz
b) Puls genişliği	40 mV
c) Puls genliği	4 mV

4.1.5. BPA için Doğrusal alışma Aralığı

Optimum şartlar altında BPA'nın hazırlanan stok zeltelerinden belirli derişimlerde destek elektrolit ortamına eklenerek çalışma aralığı belirlendi ve kalibrasyon grafiği elde edildi. şekil 4.20 incelendiğinde BPA'nın derişimi 0,03-1,10 μ M aralığında iken elde edilen sıyırma pik akımlarının arttığı görüldü. 1,10 μ M'dan daha yüksek derişimlerde yüzeyin doygunluk seviyesine ulaşmasıyla pik akımında kayda değer bir artış gözlenmediğinden bu değer çalışma aralığının üst sınırı olarak belirlendi.



Şekil 4.20. 0,03-1,1 μM aralığında BPA için AuNP/PVP/PGE ile pH 7,0 PBS ortamında alınan sıyrma voltamogramları E_{bir} : - 0,1 V, t_{bir} : 120s; karıştırma hızı: 300 rpm, SW değişkenleri: Frekans: 50 Hz, Puls genişliği: 40 mV, Puls genliği: 4 mV



Şekil 4.21. AuNP/PVP/PGE elektrottan değişen BPA derişimleri için elde edilen akım cevabının doğrusal kalibrasyon grafiği

Şekil 4.21 kalibrasyon grafiğine ait elde edilen denklem,

$$I (\mu A) = 21,71 C (\mu M) + 0,915 \quad (R^2 = 0,999) \quad (4.5)$$

Gözlenebilme ve alt tayin sınırını hesaplamak amacıyla

$$LOD = 3 \times \frac{s}{m} \quad (4.6) \quad LOQ = 10 \times \frac{s}{m} \quad (4.7)$$

s: kör çözeltinin standart sapması (n=3)

m: kalibrasyon grafiğinin eğimi

Eşitlik 4.6 kullanılarak AuNP/PVP/PGE'de BPA için LOD 1 nM olarak elde edildi. Ayrıca eşitlik 4.7 kullanılarak BPA'ya ait LOQ ise 3,3 nM olarak hesaplandı.

4.1.6. Tekrarlanabilirlik, Kararlılık ve Girişim Etkisi Çalışması

Optimum şartlar altında birbirinden bağımsız olarak hazırlanan 3 elektrot ile 1 μM BPA için sıyırma voltamogramları alındı. Alınan ölçümler sonucunda n=3 için bağıl standart sapma değeri % 1,91 olarak hesaplandı. Bu değer modifiye elektrodun tekrarlanabilirlik

özelliğinin iyi olduğunun göstergesidir. Kararlılık çalışması için hazırlanan AuNP/PVP/PGE +4 °C'de bir hafta muhafaza edildi ve sıyırma voltamogramı alındı. Bir haftalık ara ile alınan sıyırma voltamogramları sonucunda pik akımının %90 oranında korunduğu gözlemlendi.

BPA tayininde girişim yapabileceği düşünülen bazı organik ve inorganik maddelerin girişim etkisi incelendi.

Çizelge 4.2. Bazı yabancı maddelerin 0,5 µM BPA sıyırma pik akımına girişim etkisi (± %5 hata oranı ile)

<i>Yabancı madde (Y.M.)</i>	<i>[Y.M.]/[BPA]</i>
2-4,Dinitrofenol	50
Hidrokinon	50
p-nitrofenol	50
o-nitrofenol	50
Askorbik asit	100
Glikoz	400
Cd²⁺	200
Pb²⁺	200
Hg²⁺	200
Cu²⁺	200
Fe³⁺	200

Bu maddelerden ayrıca fenolün de girişim etkisi incelendi. Bu maddeye ait pik gerilimi ile BPA'nın pik gerilimlerinin çakıştığı görüldü ve BPA'ya ait pik akımında %65 oranında bir azalma görüldü. Çizelge 4.3'deki verilerden yola çıkılarak bu maddelere karşı AuNP/PVP/PGE yüzeyi iyi bir seçicilik göstermiştir.

Çizelge 4.3. BPA tayininde SWAdsV yöntemiyle AuNP/PVP/PGE ile elde edilen analitik parametreler

Parametre	Değer
Pik gerilimi	0,67 V (vs Ag/AgCl)
Doğrusal çalışma aralığı	0,03-1,1 µM
Eğim, m (µA.L/mol)	21,71
Regresyon katsayısı, R²	0,999
LOD	1 nM
LOQ	3,3 nM
Tekrarlanabilirlik (%RSD)	%1,91
Kararlılık (1 hafta)	% 90

4.1.7. Gerçek Örnek Çalışması

BPA'nın elektrokimyasal tayini için geliştirilen sensör sisteminin pratikte uygulanabilirliğini göstermek amacıyla plastik şişelerdeki içme suyu ve plastik şişe örneklerinde geri kazanım çalışması yapıldı. Bölüm 3.7.2'de hazırlanan çözeltilerden, elde edilen optimum koşullarda sıyırma voltamogramları alındı. Daha sonra bu çözelti üzerine belli derişimde hazırlanan BPA standart çözeltisinden eklendi ve aynı işlemler uygulandı. Standart ekleme yöntemiyle elde edilen geri kazanım sonuçları Çizelge 4.4'de verildi.

Çizelge 4.4. Geri kazanım çalışması

Örnek	Ölçülen (M)	Eklene (M)	Elde edilen (M)	%RSD	%Geri kazanım
İçme suyu	-	5,00x10 ⁻⁸	(5,10±0,25) x10 ⁻⁸	1,97	102
	-	5,00x10 ⁻⁷	(4,96±0,32)x10 ⁻⁷	2,60	99,2
	-	8,00x10 ⁻⁷	(8,22±0,28)x10 ⁻⁷	1,38	103
Plastik şişe	4,00x10 ⁻⁷	3,00x10 ⁻⁷	(7,09±0,21)x10 ⁻⁷	2,76	103
		6,00x10 ⁻⁷	(1,01±0,29)x10 ⁻⁷	1,91	101
		7,00x10 ⁻⁷	(1,15±0,33)x10 ⁻⁷	1,87	102

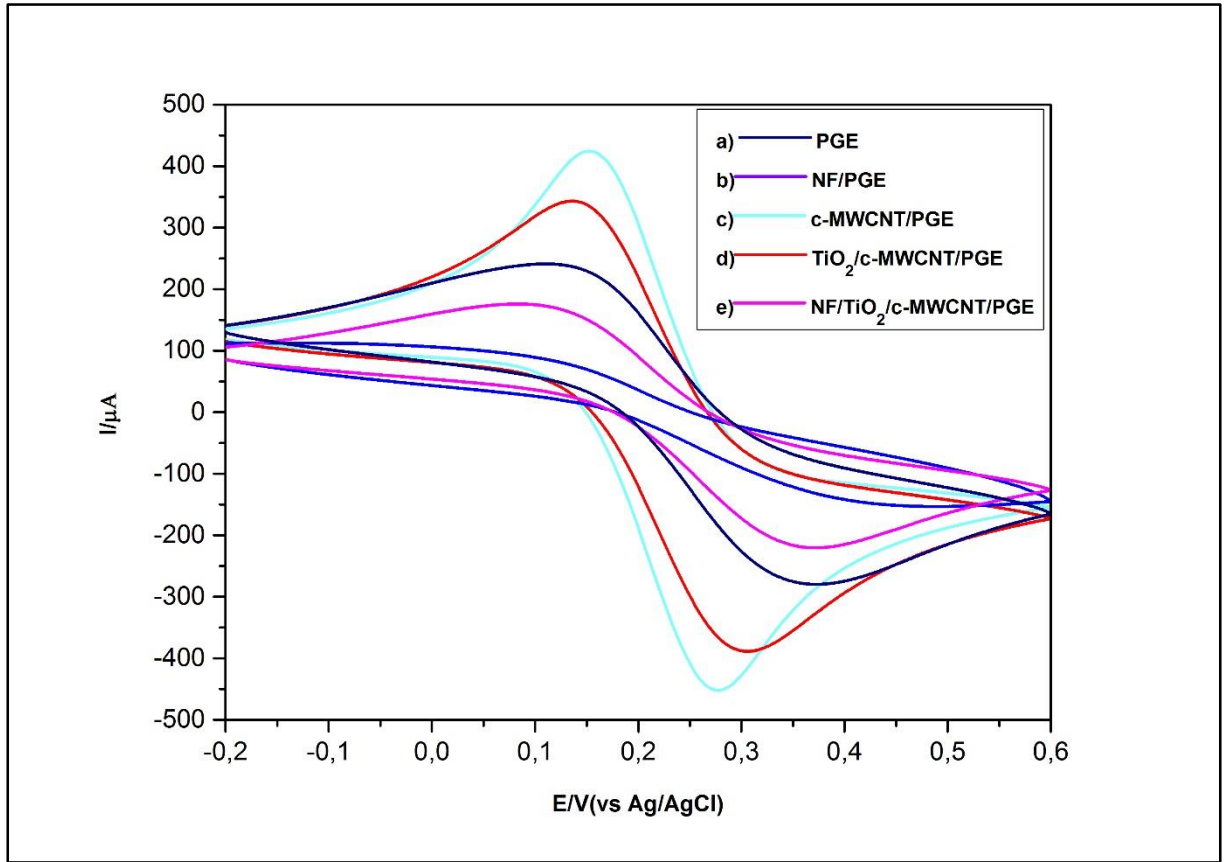
(%95 güven aralığında, N=3, t=4,30)

Gerçek örnek analizlerinde elde edilen geri kazanım oranları % 99,2-103 aralığında elde edildi. AuNP/PVP modifiye PGE ile BPA'nın elektrokimyasal tayini gerçekleştirildi ve performansının literatürdeki sensörlerle kıyaslanabilir özelliklere sahip olduğu görüldü.

4.2. Kadmiyum ve Kurşun'un Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi, Tayini ve Analitik Uygulamaları

4.2.1. NF/TiO₂/c-MWCNT Modifiye PGE'nin Elektrokimyasal Olarak İncelenmesi

NF/TiO₂/c-MWCNT ile modifiye edilen PGE'lerin elektrokimyasal olarak incelenmesinde Fe(CN)₆^{3-/4-} redoks çifti kullanıldı. Dönüşümlü voltametri, elektrot modifikasyonunun kontrolü için oldukça yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Yapılan çeşitli modifikasyonlarla elde edilen yüzeylere ait dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.22'de verildi.

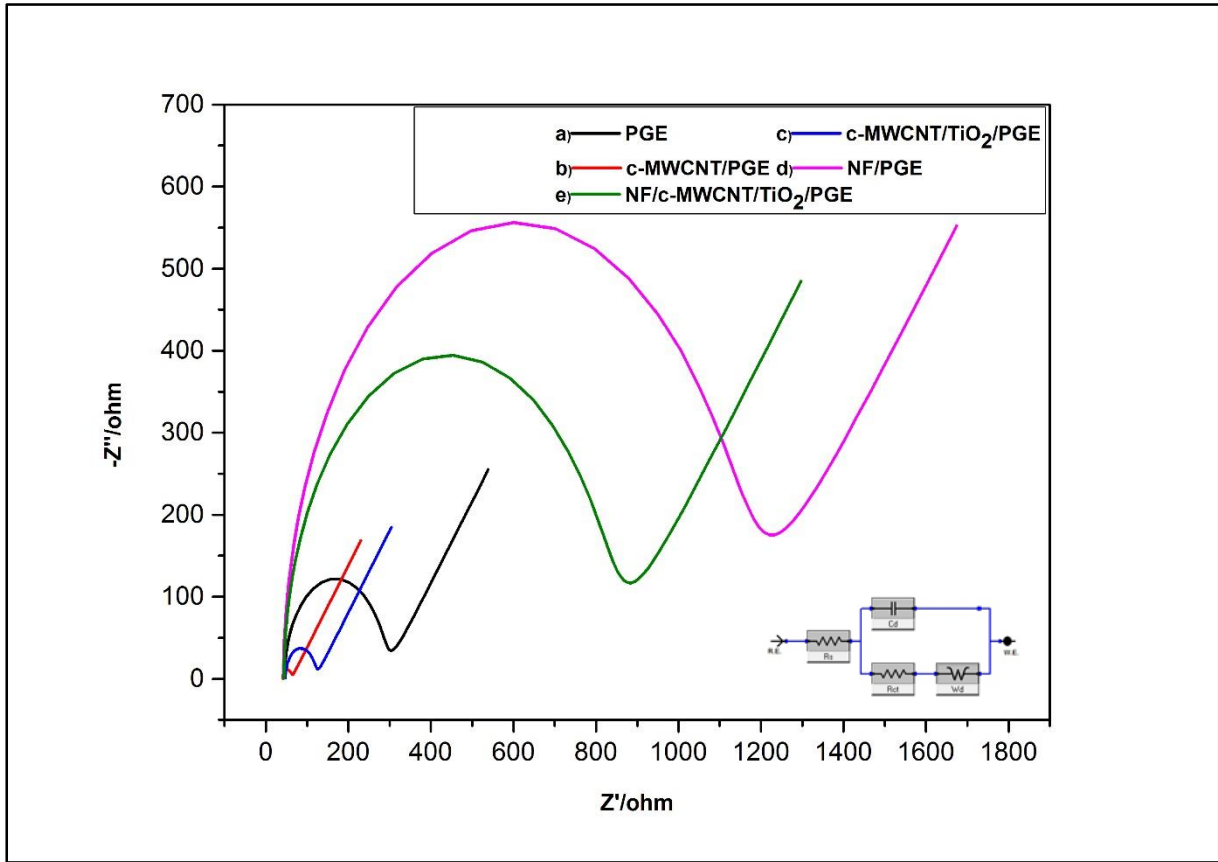


Şekil 4.22. a) PGE, b) NF/PGE, c) c-MWCNT/PGE, d) TiO₂/c-MWCNT/PGE, e) NF/TiO₂/c-MWCNT/PGE ile 5 mM Fe(CN)₆^{3-/4-} 0,1 M KCl ortamında alınan dönüşümlü voltamogramlar (v :100 mV/s)

Redoks çiftine ait en yüksek anodik/katodik pik akımları c-MWCNT modifiye PGE'de okundu. Çıplak PGE'ye göre anodik ve katodik akımlarında artış olduğu gözlemlendi (Şekil 4.22.c). Bu durum yüzeydeki karbon nanotüplerin sahip olduğu yüksek elektriksel iletkenliğin ve sahip oldukları geniş yüzey alanının bir göstergesidir. Yüzeyde TiO₂/c-MWCNT oluşumu ile pik akımlarında azalma görüldü ancak yine de çıplak PGE'ye ait

pik akımlarından daha yüksek pik akımları okundu (Şekil 4.22.d). Bu durum TiO_2/c -MWCNT karışımının da çıplak PGE'den daha büyük yüzey alanına sahip olduğunun göstergesidir. Nafyon seçici membran özelliği gösterdiğinden bu redoks çiftinin elektrot yüzeyine iletilmesini bloke ettiğinden pik akımlarında azalma görüldü (Şekil 4.22.d).

EIS, modifiye yüzey hakkında bilgi edinmek için kullanılan oldukça etkili bir metot olduğundan NF/ TiO_2/c -MWCNT modifikasyonu kontrolü için kullanıldı. Şekil 4.23'de çıplak ve modifiye PGE'ye ait EIS sonuçları verildi. R_{ct} değerleri Şekil 4.23 içerisinde gösterilen Randles devresi üzerinden hesaplandı ($\pm\% 5$ hata ile).



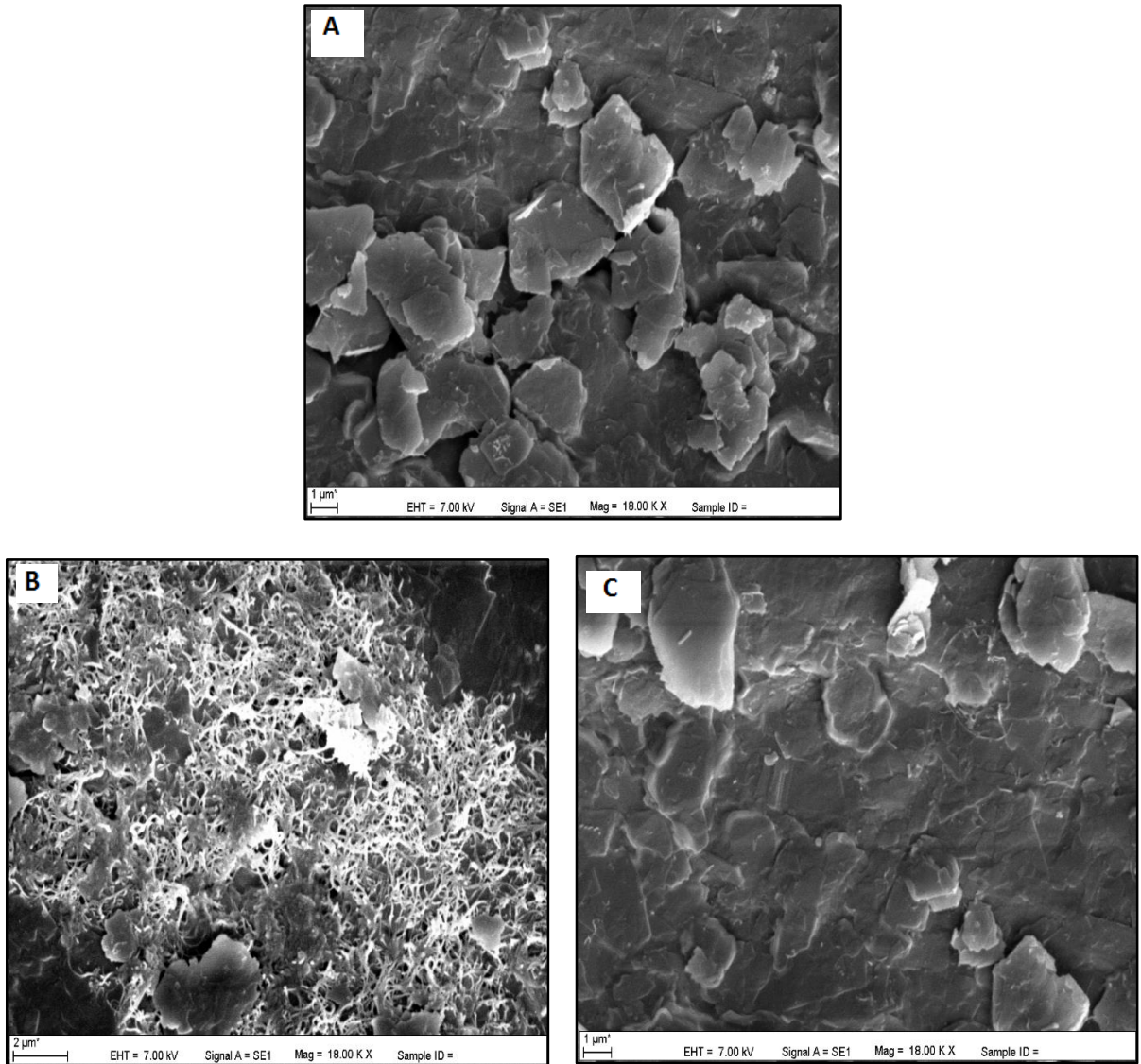
Şekil 4.23. a) PGE, b) NF/PGE, c) c-MWCNT/PGE, d) c-MWCNT/ TiO_2 /PGE, e) NF/ TiO_2/c -MWCNT/PGE' ye ait 5 mM $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ 0,1 M KCl ortamındaki Nyquist diyagramları (E: 0,2 V, Frekans aralığı: 100000-0,1 Hz)

PGE üzerine nafyon modifikasyonu ile birlikte en yüksek R_{ct} değeri 1087 Ω olarak okundu. En düşük R_{ct} değeri ise c-MWCNT/PGE'ye ait olan 22 Ω olarak hesaplandı. Alınan spektrumlar göstermektedir ki yüzeye bağlanan c-MWCNT'ler sahip oldukları yüksek elektriksel iletkenlikleri sayesinde elektron transfer hızını arttırmıştır. Elektron transfer hızının artması c-MWCNT'lerin elektrot ile çözelti ara yüzeyindeki direnci

düşürerek, yük transferini arttırması ile sağlanmıştır. $\text{TiO}_2/\text{c-MWCNT}/\text{PGE}$ için ise R_{ct} değeri 72Ω olarak hesaplandı. Yani $\text{TiO}_2/\text{c-MWCNT}$ karışımı ile modifiye edilen PGE'de de elektron transferi daha kolay ve hızlı gerçekleşmektedir. Alınan EIS ve CV sonuçları birbirini desteklemektedir.

4.2.2. $\text{NF}/\text{TiO}_2/\text{c-MWCNT}$ Modifiye PGE'nin Yüzey Morfolojisinin Mikroskopik Olarak İncelenmesi

Modifikasyon sonucu elektrot yüzeyindeki değişimin mikroskopik olarak incelenmesi amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanıldı. Şekil 4.24'de elde edilen SEM görüntüleri verildi.

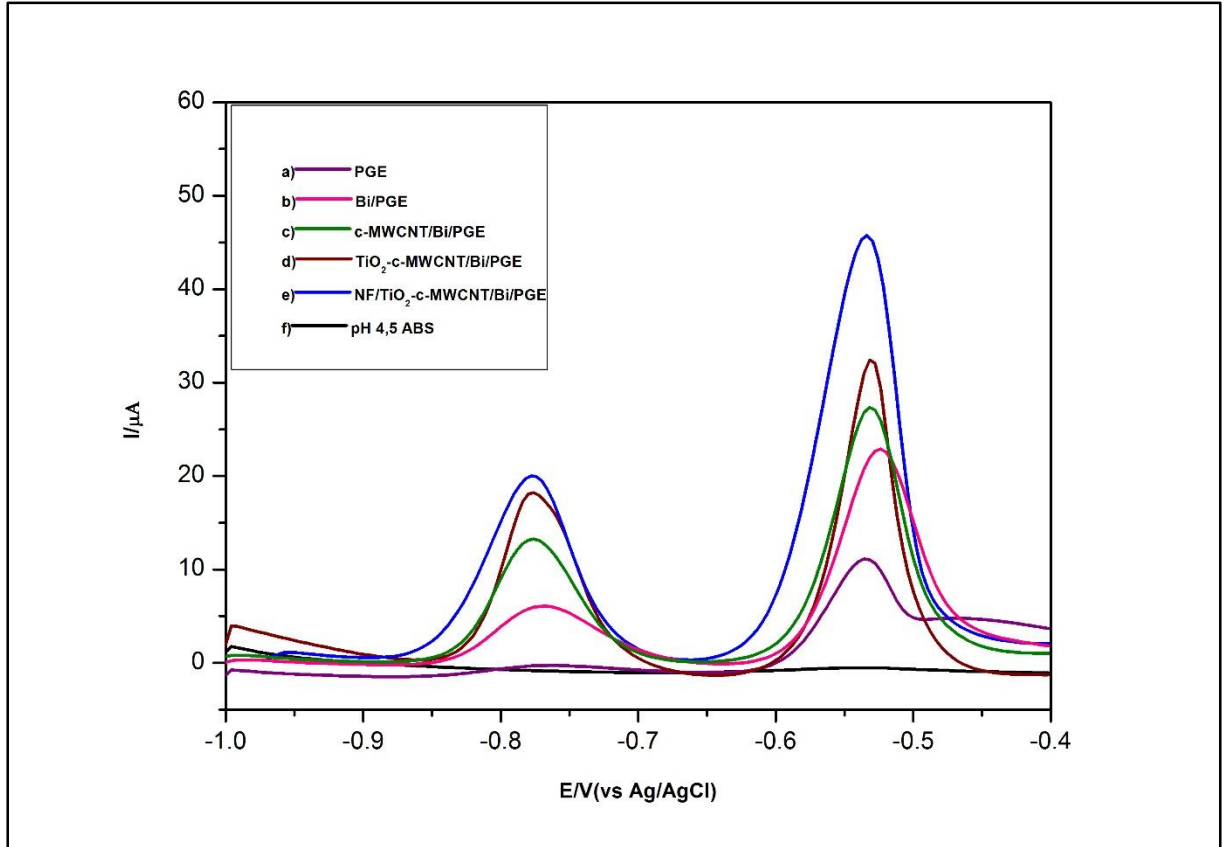


Şekil 4.24. a) PGE, b) c-MWCNT/ TiO_2 /PGE, c) NF/PGE'ye ait SEM görüntüleri

Şekil 4.24.a'da çıplak PGE'nin yüzeyi düzensiz grafit tabakalarından oluştuğu görüldü ve yapısında tüpe benzer yapılar gözlenmedi. Fakat Şekil 4.24.b'de görüldüğü üzere c-MWCNT modifikasyonu ile yüzeyde ipliksi şekilde nanoyapılar gözlendi. c-MWCNT'lerin yüzeye fiziksel olarak adsorplanmasıyla yüzeyde ortalama 30 nm çapında tüpler oluştuğu ve bu tüplerin yüzeyde üç boyutlu olarak dağılım gösterdiği gözlendi. Ancak bu görüntüde TiO₂ nanopartikülleri gözlenemedi. NF/PGE'de ise nafyon yüzeyde çok ince bir film oluşturmuş olabileceğinden çıplak PGE'ye göre çok farklı bir görüntü elde edilmedi (Şekil 4.24.c).

4.2.3. Pb²⁺ ve Cd²⁺ İyonlarının Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi

Pb²⁺ ve Cd²⁺ iyonlarının elektrokimyasal davranışının incelenmesi amacıyla farklı yüzeylerle sıyırma voltamogramları alındı (Şekil 4.25). Ortamda analitlerin bulunmadığı pH 4,5 ABS ortamında alınan sıyırma voltamogramında herhangi bir pik gözlenmedi. Çıplak PGE'de alınan voltamogramda Cd²⁺'ye ait 0,9 µA'lık pik akımı -0,76 V (vs Ag/AgCl) geriliminde belirlendi.



Şekil 4.25. 0,5 µM Cd²⁺ ve Pb²⁺ iyonları için a) PGE, b) Bi/PGE, c) c-MWCNT/Bi/PGE, d) TiO₂/c-MWCNT/Bi/PGE, e) NF/TiO₂/c-MWCNT/Bi/PGE, f) Cd²⁺ ve Pb²⁺ iyonlarının bulunmadığı boş çözeltide PGE ile pH 4,5 ABS ortamında alınan

sıyırma voltamogramları; E_{bir} : -1,2 V, t_{bir} : 30 s; karıştırma hızı: 200 rpm, SW değişkenleri: Frekans: 50 Hz, Puls genişliği: 40 mV, Puls genliği: 5 mV

Pb^{2+} 'ye ait pik akımı 7,2 μA olarak -0,53 V (vs Ag/AgCl) geriliminde okundu. Daha sonra gerçekleştirilen modifikasyonlar sonucunda her iki analite ait pik akımlarında artış gözlemlendi. Elde edilen NF/c-MWCNT/TiO₂/Bi modifiye PGE'de Cd²⁺ için 20,3 μA 'lık pik akımı -0,79 V (vs Ag/AgCl) 'de okunurken; Pb^{2+} için ise 46,4 μA 'lık pik akımı -0,54 V (vs Ag/AgCl)'de okundu. İn-situ yöntemi ile yüzeyde oluşturulan bizmut film ile biriktirme basamağında Pb^{2+} ve Cd²⁺ iyonları ile alaşım oluşturularak biriktirme basamağında Pb ve Cd iyonlarının yüzeyde derişiminin artmasını sağlamıştır. Fiziksel adsorpsiyonla bağlanan c-MWCNT/PGE'nin sahip olduğu geniş yüzey alanı ve yüksek elektriksel iletkenliği sayesinde yüzeyde biriken ve yüzeyden sıyrılan Pb^{2+} ve Cd²⁺ iyonlarının derişiminde Bi/PGE'ye göre daha fazla artış olduğu gözlemlendi (Şekil 4.25.c). Yüzeyde c-MWCNT ile birlikte TiO₂ nanopartiküllerinin de bulunmasıyla pik akımında c-MWCNT'ye göre artış gözlemlendi. Bu durumun TiO₂'nin biriktirme basamağında yüzeyde Pb^{2+} ve Cd²⁺ iyonlarına karşı gösterdiği yüksek seçicilikten ileri geldiği söylenebilir [129]. Nafyon katyon değıştirici polimer yapıda bir maddedir. Yüksek katyon değışim kapasitesine sahip nafyon pozitif yüklü türlerin tayininde modifikasyon amaçlı kullanılır [156]. Çözelti ortamında Pb^{2+} ve Cd²⁺ iyon halinde bulunmaları nedeniyle yüzey modifikasyonunda nafyon kullanıldığında bu iyonlara olan seçici geçirgenliği sayesinde modifiye elektrodun duyarlılığında artış sağladığı görüldü (Şekil 4.25.e).

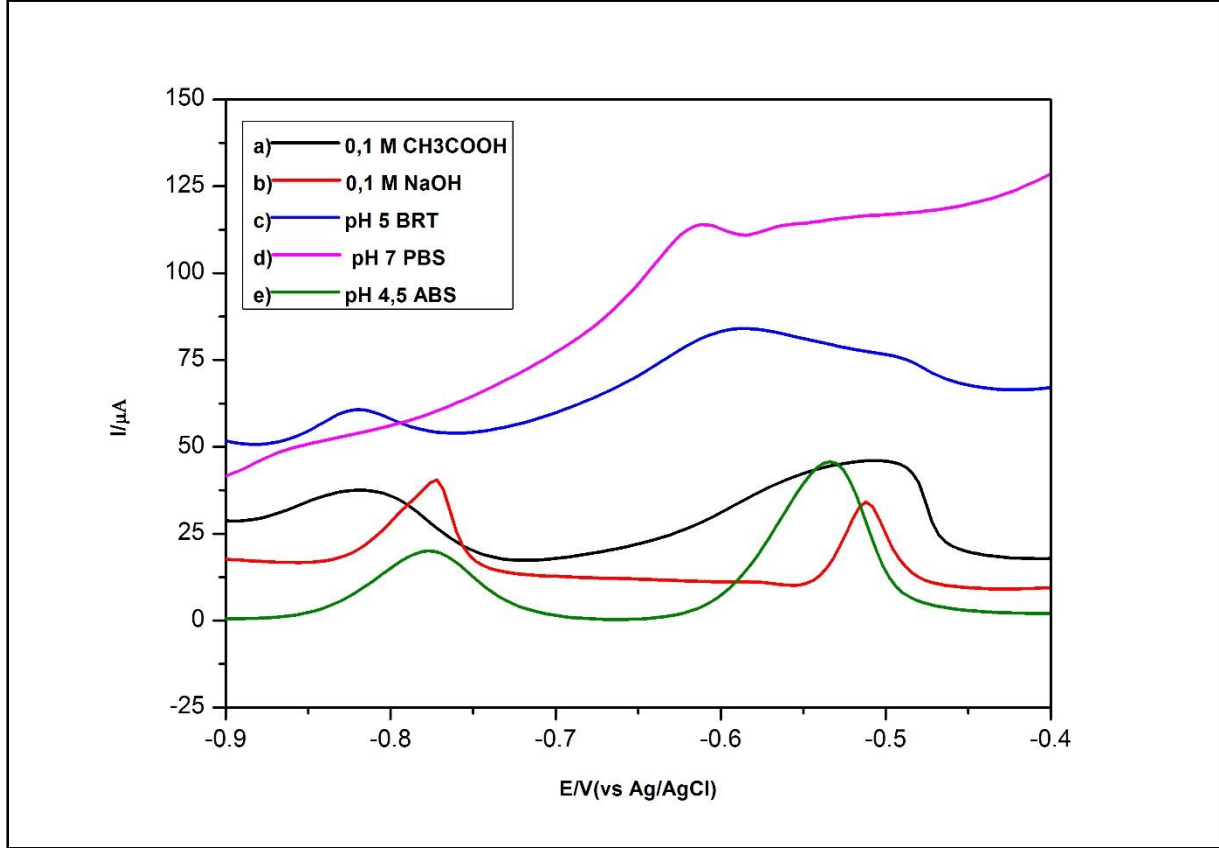
Yapılan modifikasyon ile Cd²⁺ ve Pb^{2+} iyonlarının pik akımlarında yaklaşık sırasıyla 20 ve 7 kat artış sağlandı. Böylece elde edilen sensör yüzeyi Pb^{2+} ve Cd²⁺ iyonlarının aynı ortamda tayini için kullanılmasına karar verildi. Daha sonrasında ise çeşitli deneysel parametreler optimize edilerek sensör yüzeyinin analitik performansı değıerlendirildi.

4.2.4. NF/TiO₂/c-MWCNT/Bi/PGE için Optimizasyon Çalışmaları

Cd²⁺ ve Pb^{2+} iyonlarının aynı ortamdaki elektrokimyasal tayini için gerçekleştirilen Nafion/TiO₂/c-MWCNT/Bizmut film modifikasyonu için deneysel koşulları etkileyen çeşitli parametreler optimize edildi. Bu amaçla yüzeye fiziksel adsorpsiyonla bağlanan c-MWCNT-TiO₂ çözeltisinde bekletme süresi, Bi³⁺ iyonunun derişimi, biriktirme gerilimi, biriktirme süresi, karıştırma hızı, frekans, puls genliği ve genişliği parametreleri optimize edilerek geliştirilen yöntemin performansı araştırıldı.

4.2.4.1. Destek Elektrolit Etkisi

Cd ve Pb'nin elektrokimyasal tayininde öncelikle destek elektrolitin etkisi incelendi. En yüksek ve keskin pik akımlarının belirlenebilmesi için Şekil 4.26' de verilen çözeltilerde çalışıldı.

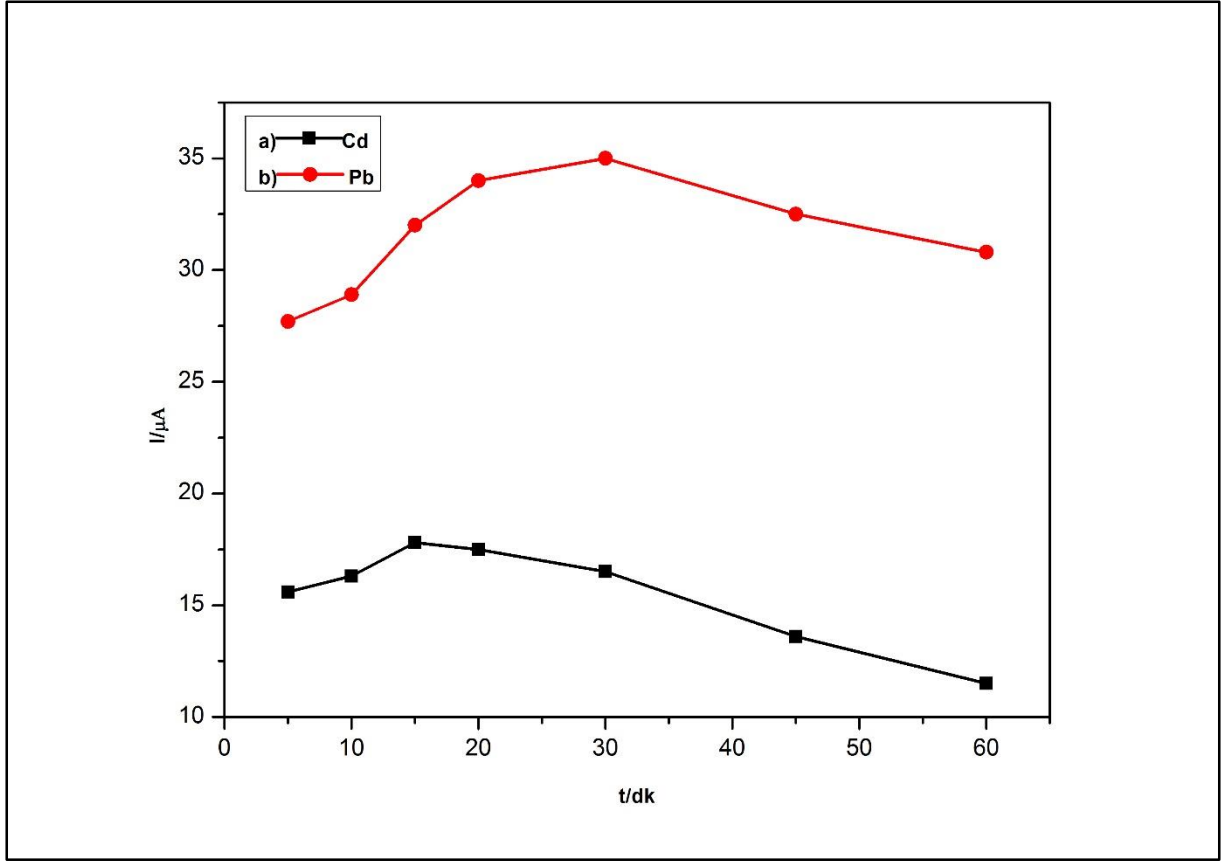


Şekil 4.26. 0,5 µM Pb²⁺ ve Cd²⁺ iyonları için a) 0,1 M CH₃COOH, b) 0,1 M NaOH, c) pH 5 BRT, d) pH 7 PBS, e) pH 4,5 ABS ortamlarında alınan sıyırma voltamogramları; E_{bir}: -1,2 V, t_{bir}: 30 s; karıştırma hızı: 200 rpm SW değişkenleri: Frekans: 50 Hz, Puls genişliği: 40 mV, Puls genliği: 5 mV

Şekil 4.26' dan görüldüğü üzere Cd²⁺ ve Pb²⁺ iyonları için en yüksek pik akımlarının okunduğu ve pik ayırımlarının en iyi olduğu çözelti ortamı pH 4,5 ABS olduğundan destek elektrolit olarak kullanılmasına karar verildi.

4.2.4.2. TiO₂/c-MWCNT Çözeltisinde Bekletme Süresinin Etkisi

TiO₂ nanopartiküller ve c-MWCNT elektrot yüzeyine fiziksel adsorpsiyon ile bağlandı. Çözelti ortamında bulunan bu maddelerin yüzeye bağlanmasının süreyle olan ilişkisi incelendi. Farklı sürelerde TiO₂/c-MWCNT çözeltisine daldırılarak modifiye edilen uçların Pb²⁺ ve Cd²⁺ iyonlarının pik akımlarına etkisi Şekil 4.27'da gösterildi.

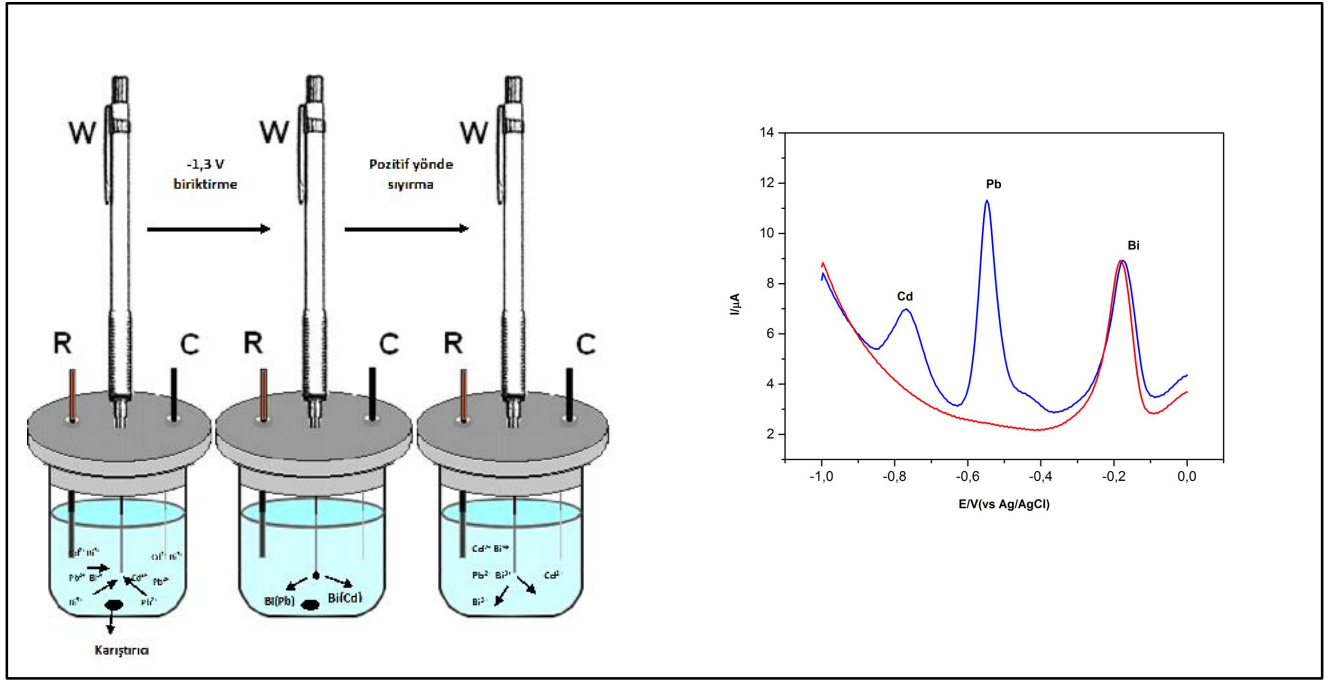


Şekil 4.27. c-MWCNT/TiO₂ çözeltisinde bekletme süresinin a) Cd²⁺ ve b) Pb²⁺ iyonlarının c-MWCNT/TiO₂/Bi/PGE cevabına etkisi

Şekil 4.27’de görüldüğü üzere daldırma süresiyle birlikte pik akımlarında 15 dk’ya kadar artış gözlemlendi. Daha yüksek sürelerde Cd pik akımında azalmaya neden oldu. Bu nedenle optimum süre 15 dk olarak belirlendi.

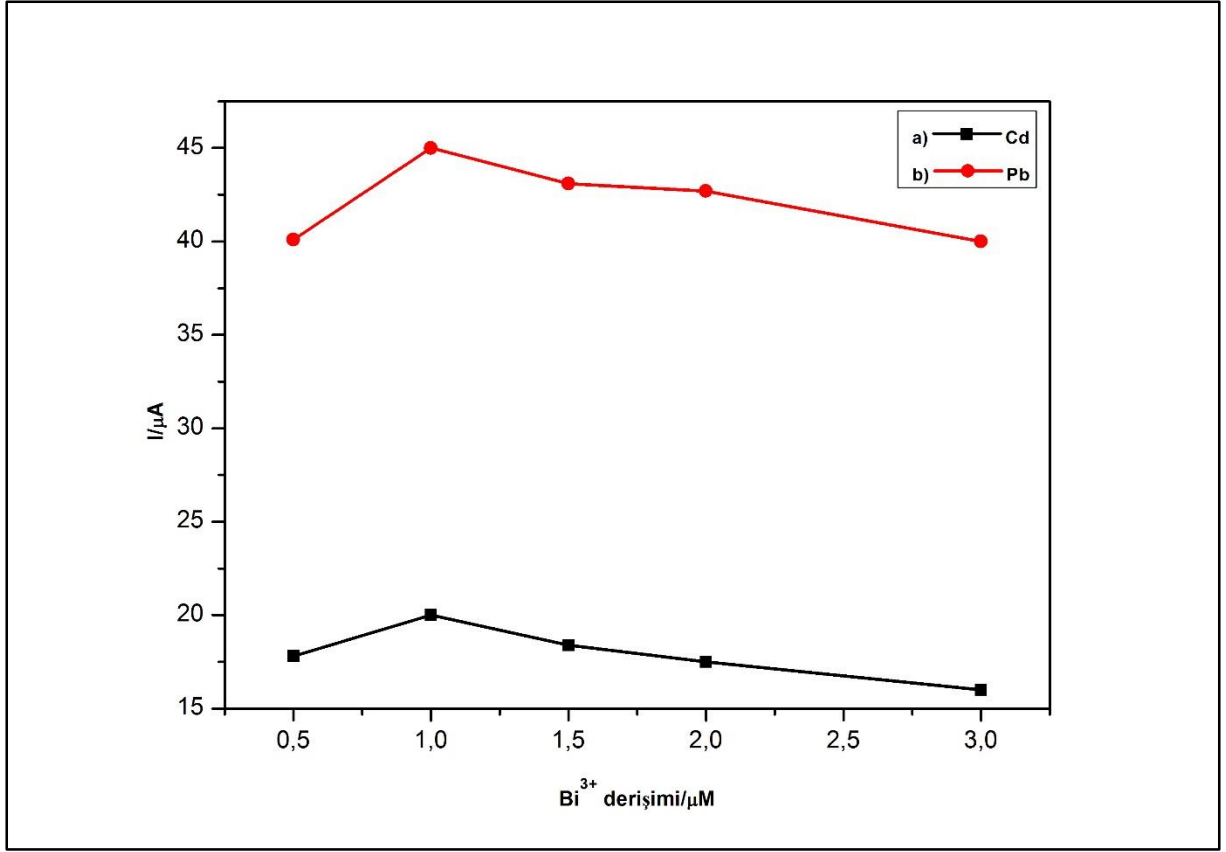
4.2.4.3. Bizmut Derişiminin Etkisi

Bizmut film kaplaması in-situ yöntemiyle yapıldı. Elde edilen elektrot ile sıyırma voltamogramı alındığında analitlerle, birlikte bizmutun da sıyırma piki belirgin bir şekilde gözlemlendi (Şekil 4.28).



Şekil 4.28. İn sitü bizmut film oluşumu

Şekil 4.28’de görüldüğü üzere in sitü yöntemiyle elde edilen bizmut film ile çözeltide Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarına ait sıyırma pikleri de net bir şekilde gözlemlendi. Alınan sıyırma voltamogramından Bi^{3+} iyonuna ait yükseltgenme piki $-0,2$ V (vs Ag/AgCl) geriliminde olduğu gözlemlendi (Şekil 4.28). Bu durum bizmut varlığında bu iki analitin tayininin gerçekleşebileceğinin göstergesidir. Çözelti içerisindeki Bi^{3+} iyonunun derişimi yüzeyde oluşan film kalınlığı ile doğru orantılıdır. Bu nedenle film kalınlığının optimizasyonu için destek elektrolit ortamında farklı derişimlerde Bi^{3+} eklenerek analitlerin pik akımlarına etkisi incelendi (Şekil 4.29).

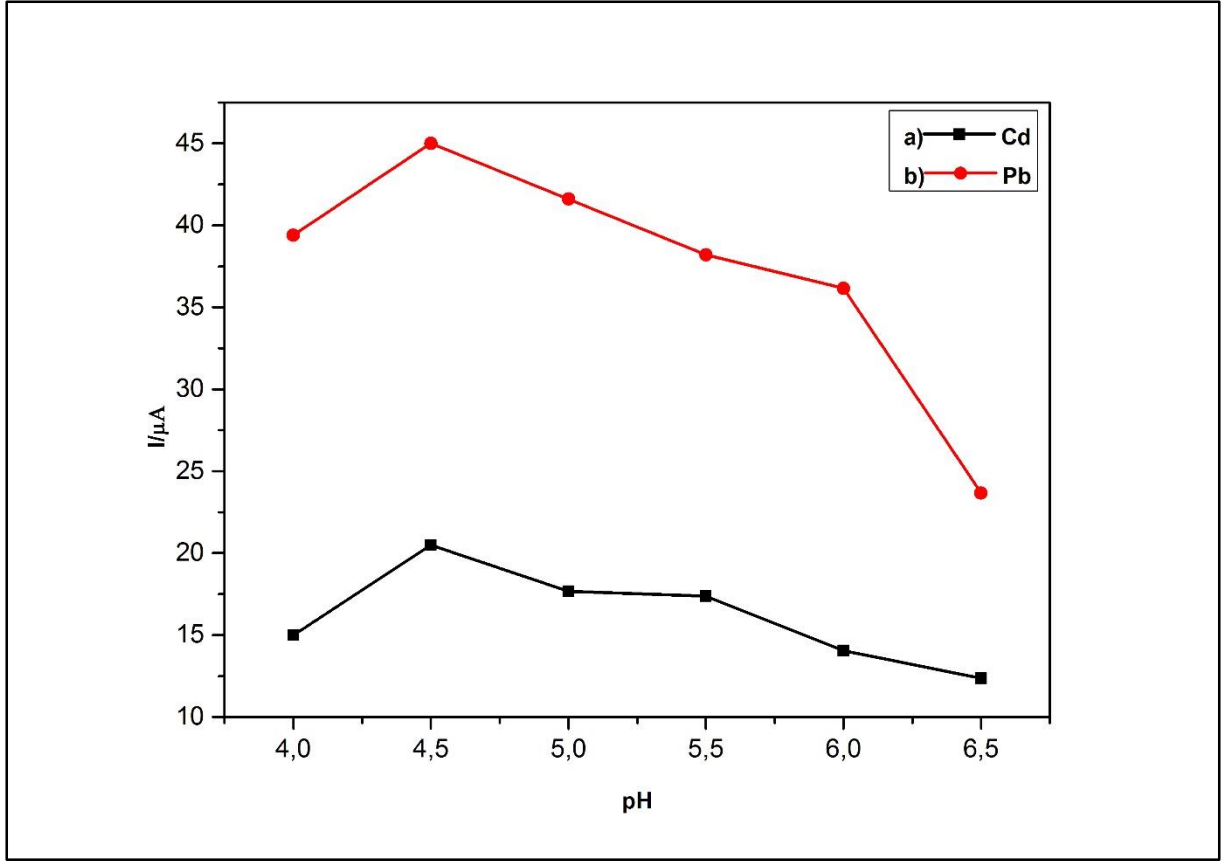


Şekil 4.29. Bi³⁺ derişiminin a) Cd²⁺ ve b) Pb²⁺ NF/c-MWCNT/TiO₂/PGE cevabına etkisi

Düşük Bi³⁺ derişimlerinde pik akımları üzerine etkisi pek gözlenmedi. Pb²⁺ ve Cd²⁺ sıyırma pik akımlarının en yüksek okunduğu Bi³⁺ derişimi 1 μ M olduğu durumda gözlemlendi. Ancak bu değerden sonra pik akımlarında azalma olduğu gözlemlendi (Şekil 4.29). Yüksek derişimlerdeki Bi³⁺ elektrot yüzeyinde çok tabakalı bir yapı oluşumu gerçekleşmesine neden olmuş olabilir. Bu durum ise metal iyonlarının sıyırma basamağında elektrot yüzeyinden difüzyonunu engellemiş olabilir. Bu nedenle optimum Bi³⁺ derişimi 1 μ M olarak belirlendi.

4.2.4.4. pH Etkisi

Destek elektrolitin asetat tamponu olarak seçilmesinin ardından pH 4-6,5 aralığında (0,5 değişimle) çalışıldı. Şekil 4.30' dan görüldüğü üzere pH değeri 4,5 da iken en yüksek pik akımları okundu. Bu değerden daha yüksek pH'larda her iki analitin pik akımında azalma görüldü. Özellikle kurşunun pik akımındaki azalma kadmiyuma göre daha fazla olduğu görüldü.

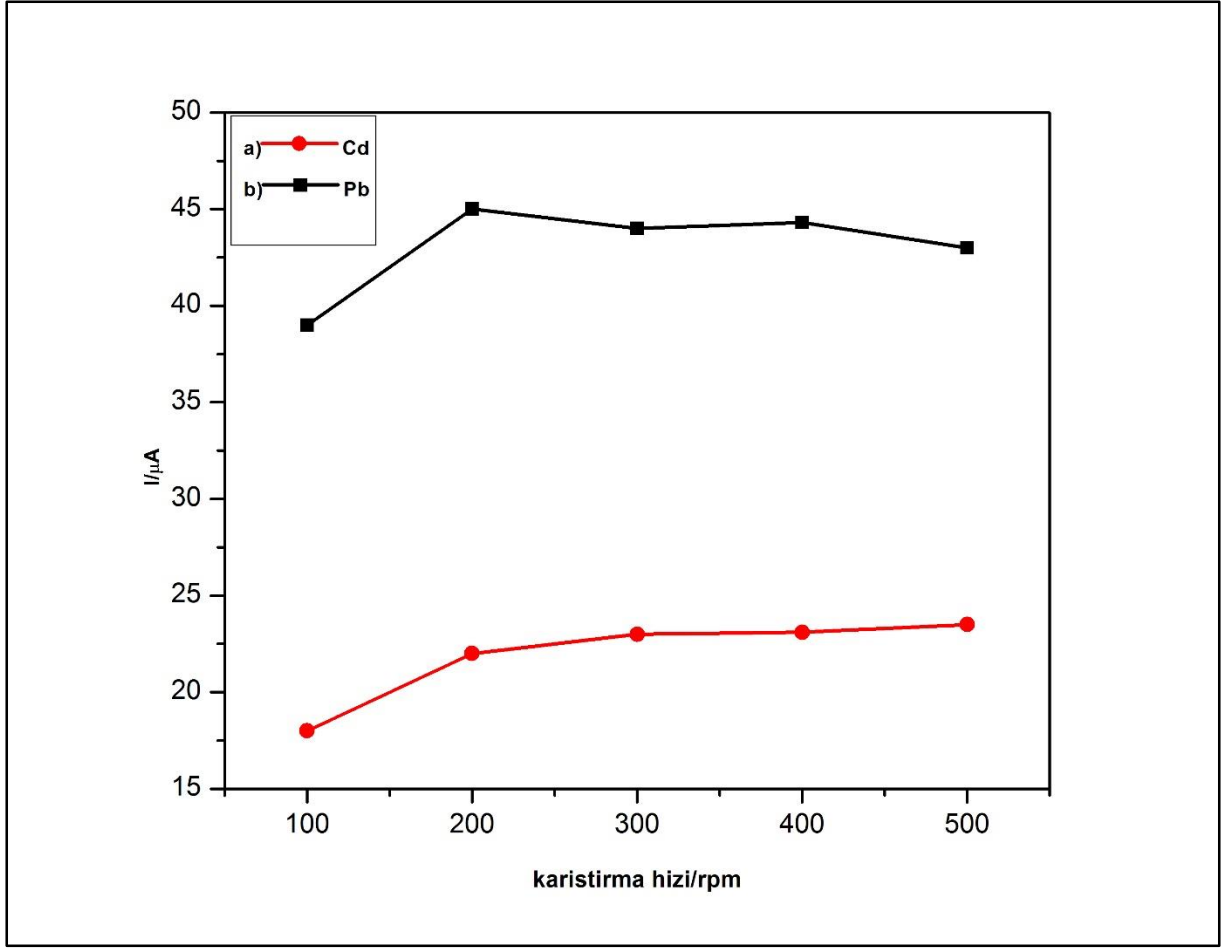


Şekil 4.30. Destek elektrolit pH'sının a) Cd^{2+} , b) Pb^{2+} NF/c-MWCNT/TiO₂/PGE cevabına etkisi

Daha yüksek pH değerlerinde bizmutun hidrolizi nedeniyle çözelti ortamında bulanma gözlemlendi. Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarına ait pik şekillerinde bozukluk ve tekrarlanabilirliğin azaldığı görüldü.

4.2.4.5. Karıştırma Hızının Etkisi

Karıştırma hızının NF/c-MWCNT/TiO₂/Bi/PGE cevabına etkisini incelemek amacıyla, optimum pH'da ve sabit Pb^{2+} ve Cd^{2+} derişiminde farklı karıştırma hızlarında sıyırma voltamogramları alındı. Karıştırma hızı 100 rpm artırılarak 100-500 rpm karıştırma aralığında çalışıldı. Voltamogramlardan elde edilen pik akımları karıştırma hızına karşı grafiğe geçirildi ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.31'de gösterildi.



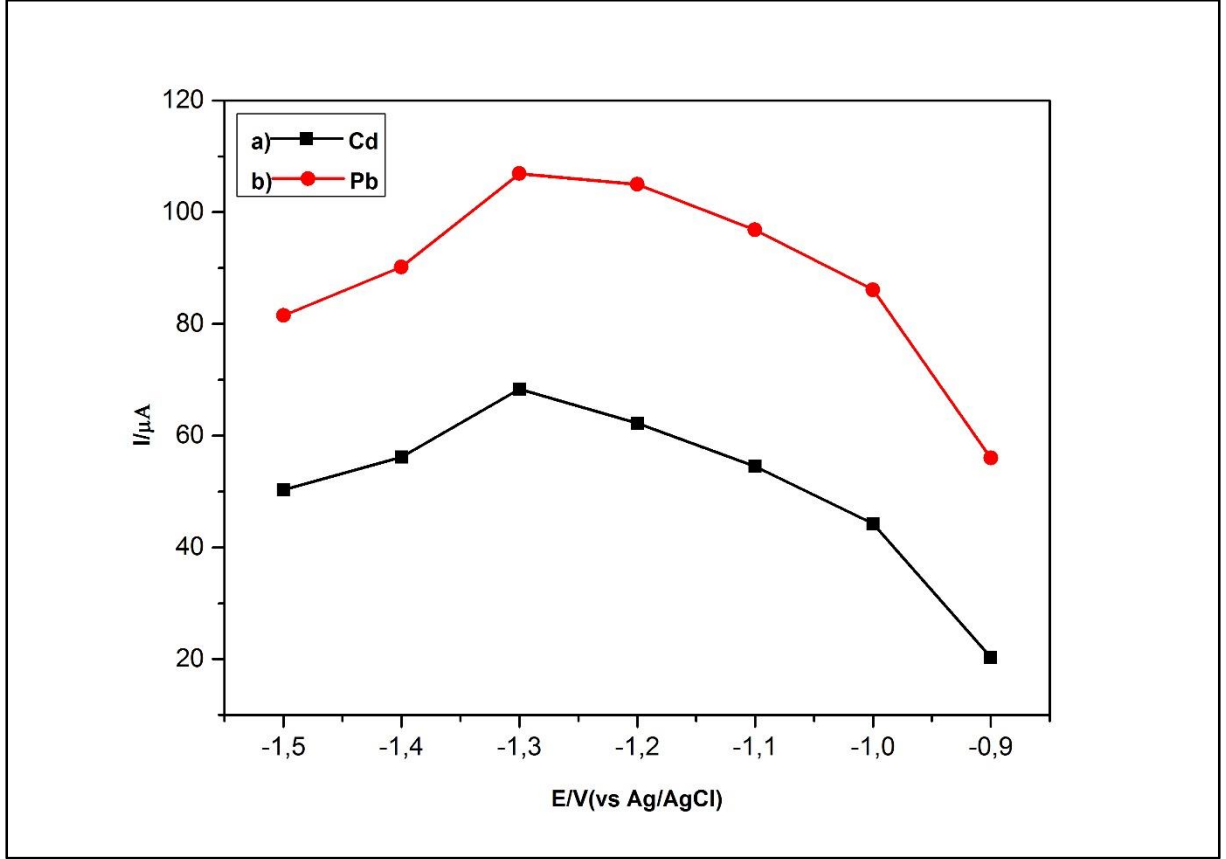
Şekil 4.31. Karıştırma hızının NF/c-MWCNT/TiO₂/PGE cevabına etkisi

Şekil 4.31'den görüldüğü üzere Pb²⁺ iyonuna ait pik akımı 200 rpm'e kadar artış gösterdi. Daha sonrasında ise biraz azalarak hemen hemen aynı kaldı. Bunun nedeni 200 rpm karıştırma hızında elektrot yüzeyinin doygunluğa ulaşmasından kaynaklanmıştır. Cd²⁺ iyonuna ait pik akımında ise en yüksek değer 300 rpm karıştırma hızında elde edildi. Ancak bu değerde Pb²⁺ iyonuna ait pik akımındaki azalmadan dolayı 200 rpm optimum karıştırma hızı olarak belirlendi. Ayrıca 500 rpm karıştırma hızında elektrot yüzeyinin deformasyona uğradığı gözlemlendi. Buna göre, en uygun karıştırma hızı 200 rpm olarak belirlendi.

4.2.4.6. Biriktirme Geriliminin Etkisi

Kurşun ve kadmiyum'un birlikte optimum biriktirme geriliminin belirlenmesi için her iki analitinde derişimi sabit olacak şekilde -1,0 V ile -1,5 V aralığında 0,1 V'luk değişimlerde biriktirme yapıldı. NF/TiO₂/c-MWCNT/Bi film modifiye PGE kullanılarak

SWV yöntemiyle sıyırma yapıldı. Uygulanan her biriktirme gerilimine karşılık alınan sıyırma voltamogramlarından elde edilen pik akımlarına etkisi Şekil 4.32' de gösterildi.

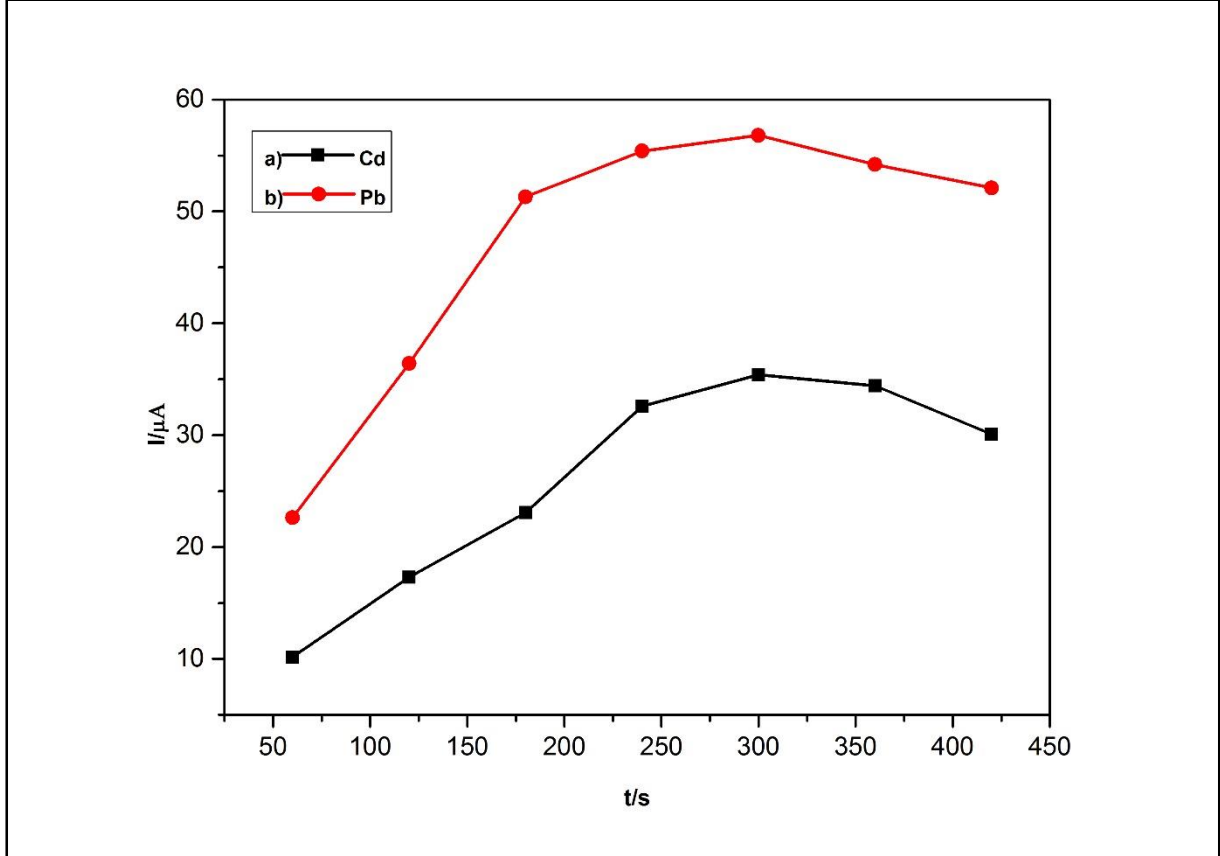


Şekil 4.32. Biriktirme gerilimlerinin NF/c-MWCNT/TiO₂/PGE cevabına etkisi

Şekil 4.32'den görüldüğü üzere biriktirme gerilimi -1,0 V'den -1,3 V'ye kadar arttığında pik akımlarının arttığı ancak bu değerden sonra pik akımlarında Pb'de daha fazla olmak üzere azalma görüldü. Daha negatif gerilimlerde biriktirme yapıldığında piklerdeki tekrarlanabilirliğin azaldığı görüldü. Daha negatif gerilimlerde biriktirme yapıldığında destek elektrolit ortamında hidrojen gazı oluşumu meydana gelmektedir. Oluşan hidrojen baloncukları yüzeye depozit olan metal alaşımlarına zarar vererek pik akımlarında azalmaya neden olmuş olabilir. Ayrıca -1,3 V'den daha pozitif gerilimlerde Bi filmin oluşumu tam olarak gerçekleşememiş olabilir. Sonuç olarak -1,3 V'den daha negatif gerilimlerde hidrojen çıkışıyla yüzeydeki adsorpsiyon desorpsiyondan daha fazladır. Bu nedenle optimum biriktirme gerilimi -1,3 V olarak belirlendi.

4.2.4.7. Biriktirme Süresinin Etkisi

Biriktirme süresinin pik akımına etkisi incelemek amacıyla 60-460 s aralığında farklı biriktirme süreleri uygulandı. Optimum olarak elde edilen -1,3 V biriktirme gerilimi altında farklı sürelerde biriktirme yapılarak SW sıyırma voltamogramları alındı. Farklı biriktirme sürelerine karşı alınan pik akımları Şekil 4.33'de verildi.



Şekil 4.33. Biriktirme süresinin NF/c-MWCNT/TiO₂/PGE cevabına etkisi

Şekil 4.33' den görüldüğü üzere 240 s den sonra biriktirme süresi arttıkça pik akımı Pb²⁺ için bir miktar azalmakta ve Cd²⁺ için de yaklaşık olarak sabit kaldığı görüldü. Elektrot yüzeyinin 240 s biriktirme süresinde doygunluğa ulaştığı söylenebilir. Bu nedenle optimum biriktirme süresi 240 s olarak bulundu. Çizelge 4.5'te Pb²⁺ ve Cd²⁺ iyonlarının elektrokimyasal tayininin gerçekleştirileceği optimum koşullar verildi.

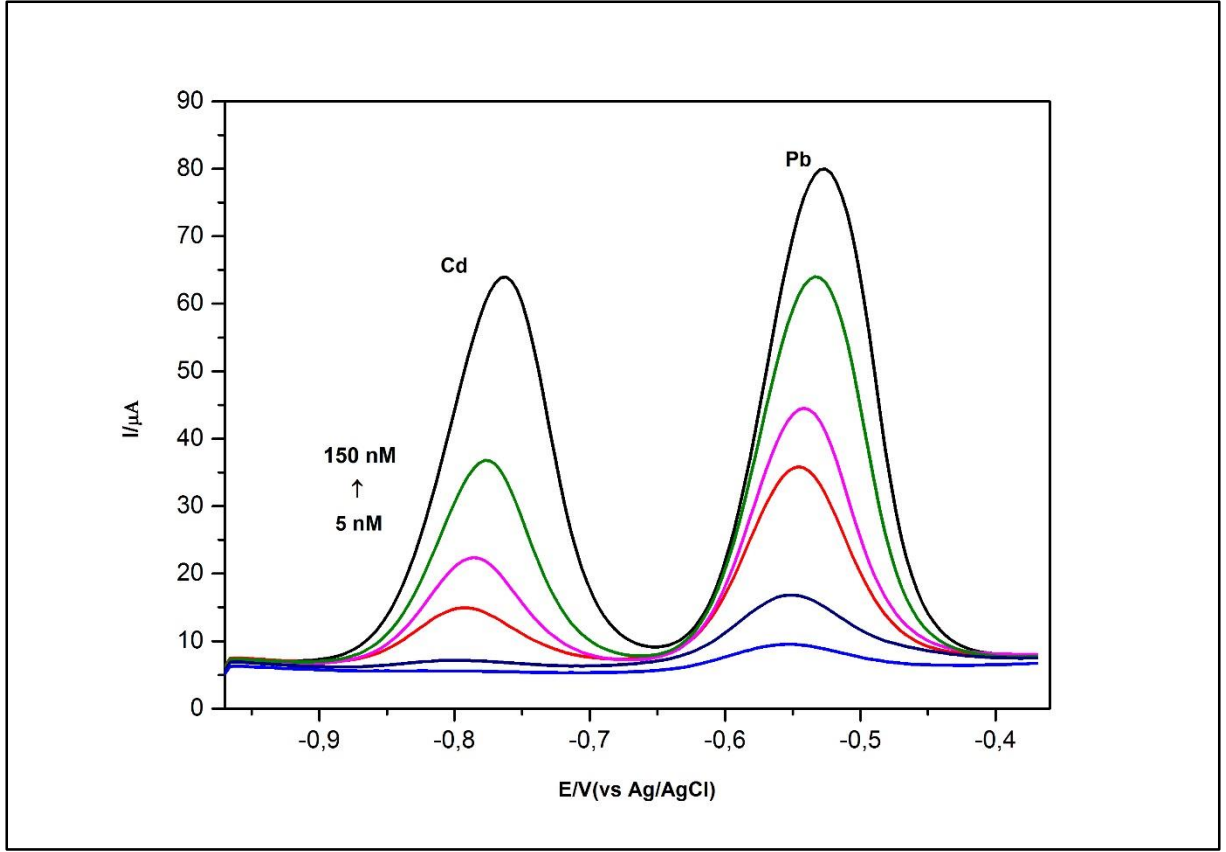
Çizelge 4.5. Pb²⁺ ve Cd²⁺ tayininde NF/TiO₂/c-MWCNT/Bi/PGE için elde edilen optimum deneysel koşullar

Parametre	Optimum Değer
Kullanılan Yöntem	Anodik sıyırma voltametrisi
Sıyırma Uyarma sinyali	Kare Dalga (SW)
Elektrot Malzemesi	Grafit
Destek Elektrolit	Asetat tamponu
Optimum pH	4,5
Bi³⁺ derişimi	1 µM
c-MWCNT/TiO₂ daldırma süresi	15 dk
Karıştırma hızı	200 rpm
Biriktirme gerilimi	-1,3 V
Biriktirme süresi	240 s
SW değişkenleri	
a) Frekans	50 Hz
b) Gerilim adımı	50 mV
c) Puls genişliği	5 mV

Belirlenen deneysel koşullar altında ASV'nin analitik performansının belirlenmesi amacıyla yönteme ait çalışma aralığı, duyarlılık, seçicilik, kararlılık ve tekrarlanabilirlik parametreleri çalışıldı.

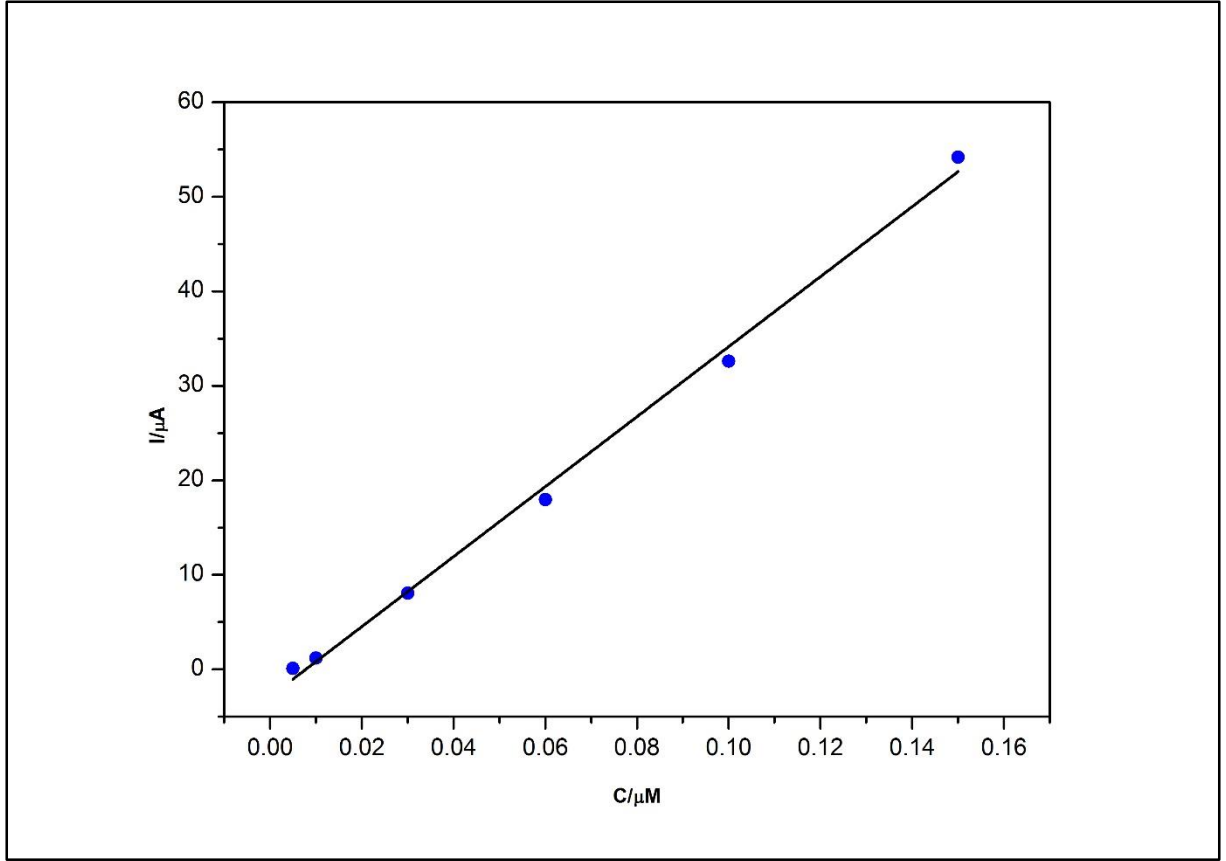
4.2.5. Pb²⁺ ve Cd²⁺ İyonları için Doğrusal Çalışma Aralığı

Optimum şartlar altında Pb²⁺ ve Cd²⁺ iyonlarının stok çözeltilerinden belli derişimlerde eklenerek iki analit için çalışma aralığı belirlendi ve kalibrasyon grafikleri elde edildi. Şekil 4.34' de iki analitin aynı ortamdaki optimum şartlar altında çıkarılan kalibrasyon aralığındaki sıyırma pik akımları verildi. Şekil 4.34 incelendiğinde Pb²⁺ ve Cd²⁺ iyonlarının derişimi 0,005-0,15 µM aralığında iken elde edilen sıyırma pik akımlarının da doğrusal olarak arttığı görüldü. Pb²⁺ ve Cd²⁺ iyonları için 0,15 µM' dan daha yüksek derişimlerde yüzey doygunluğa ulaştığından pik akımlarında belirgin bir artış gözlenmedi ve kalibrasyondan sapmalar gözlemlendi.



Şekil 4.34. 5-150 nM aralığında Pb^{2+} ve Cd^{2+} için NF/c-MWCNT/TiO₂/Bi/PGE ile pH 4,5 ABS ortamında alınan sıyırma voltamogramları; E bir: -1,3 V, t bir: 240 s, karıştırma hızı: 200 rpm SW değişkenleri: Frekans: 50 Hz, Puls genişliği: 40 mV, Puls genliği: 5 mV

Bu nedenle çalışma aralığı 0,005- 0,15 μM aralığı olarak belirlendi. Daha sonra her iki iyonun ait kalibrasyon eğrileri çıkarıldı.

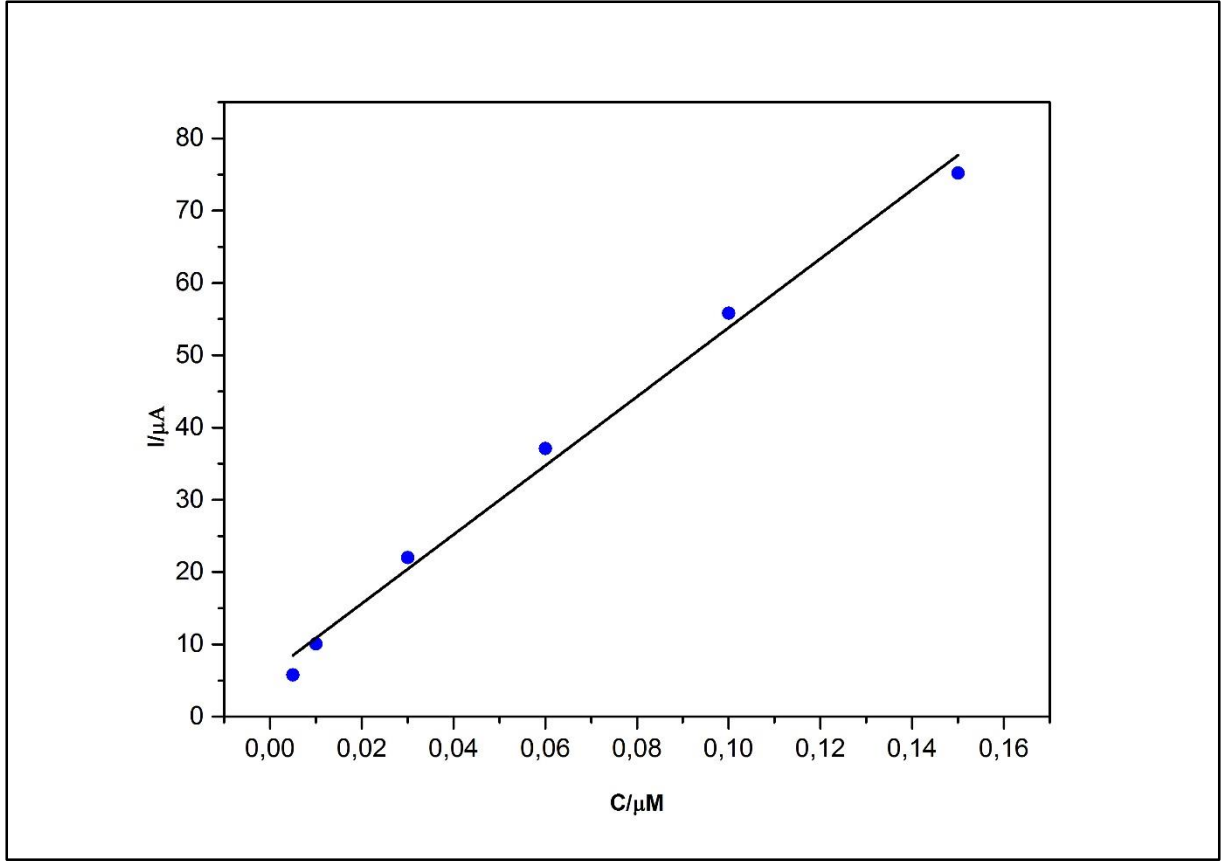


Şekil 4.35. NF/c-MWCNT/TiO₂/Bi/PGE elektrottan değişen Cd²⁺ derişimleri için elde edilen akım cevabının doğrusal kalibrasyon grafiği

Elde edilen çalışma aralığı kalibrasyon grafikleri Şekil 4.35 ve 4.36'da gösterildi. Cd²⁺ iyonu için belirlenen çalışma aralığından,

$$I(\mu A) = 370,25 C (\mu M) - 2,88 \quad (R^2 = 0,996) \quad (4.8)$$

denklemini elde edildi.



Şekil 4.36. NF/c-MWCNT/TiO₂/Bi/PGE elektrottan değişen Pb²⁺ derişimleri için elde edilen akım cevabının doğrusal kalibrasyon grafiği

Pb²⁺ iyonu için ise,

$$I(\mu A) = 477,89 C(\mu M) - 6,38 \quad (R^2 = 0,991) \quad (4.9)$$

denklemini elde edildi.

Geliştirilen yöntemin analitik duyarlılığının belirlenmesi amacıyla gözlenebilirlik sınırı, eşitlik 4.6 ve tayin alt sınırı eşitlik 4.7 göre değerlendirilip hesaplandı. Pb²⁺ iyonu için gözlenebilirlik sınırı $4,89 \times 10^{-11}$ M ve alt tayin sınırı ise $1,63 \times 10^{-10}$ M olarak hesaplandı. Cd²⁺ iyonu için kör çözeltide herhangi bir pik akımı okunmadığından kalibrasyon eğrisinin en düşük derişimindeki değer (n=3) için standart sapma hesaplandı. Buradan Cd²⁺ iyonu için gözlenebilirlik sınırı ve alt tayin sınırı sırasıyla $1,21 \times 10^{-10}$ M ve $4,05 \times 10^{-10}$ M olarak hesaplandı.

Elde edilen değerler göstermektedir ki geliştirilen yöntem Cd²⁺ ve Pb²⁺ iyonlarının aynı ortamda oldukça düşük derişimlerde bile tayinlerine olanak sağlamaktadır.

4.2.6. Tekrarlanabilirlik, Kararlılık ve Girişim Etkisi Çalışması

Cd^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının tayini için geliştirilen yöntemin tekrarlanabilirlik düzeyini belirlemek için 0,1 μM derişimindeki çözeltileri hazırlandı. Optimum deneysel koşullar altında aynı gün içerisinde 3 kez olmak üzere sıyırma voltamogramları alındı. Elde edilen voltamogramların pik akımı ve gerilimi üzerindeki etkileri incelendi. Pik geriliminde aynı gün içerisinde alınan voltamogramlarda gerilim kayması gözlenmedi. Cd^{2+} iyonu için alınan ölçümler sonucunda elde edilen bağıl standart sapma değeri % 2,59 iken, Pb^{2+} iyonu için bu değer % 2,05 olarak hesaplandı. Bu değerlerden hazırlanan modifiye elektrodun kesinliğinin iyi olduğu gözlemlendi.

Kararlılık çalışması için modifiye elektrotlar 1 hafta boyunca +4 °C'de ve karanlıkta bir hafta muhafaza edildi. Daha sonra Pb^{2+} ve Cd^{2+} için alınan sıyırma voltamogramları bir hafta önce alınan ölçümlerle kıyaslandı. Bir hafta sonrasında Pb^{2+} iyonunun sıyırma pik akımının % 91 oranında korunduğu, Cd^{2+} iyonunun ise % 89'unun korunduğu gözlemlendi.

Cd^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarına girişim yapabileceği düşünülen bazı maddelerin girişim etkisi incelendi. Elde edilen sonuçlar çizelge 4.6' de verildi.

Çizelge 4.6. Bazı yabancı maddelerin 0,1 μM Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının sıyırma pik akımına girişim etkisi (\pm %5 hata oranı ile)

Yabancı Madde (Y.M.)	[Y.M.]/[Pb^{2+}]	[Y.M.]/[Cd^{2+}]
Cl⁻, Na⁺, Al³⁺	500	500
Cu²⁺	15	20
Fe³⁺	100	80
Glikoz	250	250
NO₃⁻	200	200

Çizelge 4.6'da elde edilen değerlerden geliştirilen sensör sisteminin, Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarına karşı yüksek seçicilik gösterdiği belirlendi.

Cd^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının tayini için geliştirilen voltametrik yöntemin analitik performansına ait sonuçlar Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Pb²⁺ ve Cd²⁺ tayininde SWASV yöntemiyle NF/c-MWCNT/TiO₂/Bi/PGE ile elde edilen analitik parametreler

Parametre	Pb²⁺	Cd²⁺
Pik gerilimi	-0,54 V (vs Ag/AgCl)	-0,79 V (vs Ag/AgCl)
Doğrusal çalışma aralığı	5-150 nM	5-150 nM
Eğim, m (µA.L/mol)	477,89	370,25
Regresyon katsayısı, R²	0,991	0,996
Gözlenebilme sınırı (LOD)	4,89x10 ⁻¹¹ M	1,21x10 ⁻¹⁰ M
Alt tayin sınırı (LOQ)	1,63x10 ⁻¹⁰ M	4,05x10 ⁻¹⁰ M
Tekrarlanabilirlik (%RSD)	% 2,05	% 2,59
Kararlılık (1 hafta)	% 91	% 89

4.2.7. Gerçek Örnek Çalışması

Pb²⁺ ve Cd²⁺ iyonlarının elektrokimyasal tayini için geliştirilen sensör sisteminin pratikte uygulanabilirliğini göstermek amacıyla şekerleme ambalajları ve şekerleme örneklerinde geri kazanım çalışması yapıldı. Bölüm 3.7.1'de hazırlanan çözeltilerden, elde edilen optimum koşullarda sıyırma voltamogramları alındı. Daha sonra bu çözelti üzerine belli derişimde hazırlanan Pb²⁺ ve Cd²⁺ iyonlarının standart çözeltilerinden eklendi ve aynı işlemler uygulandı. Standart ekleme yöntemiyle elde edilen geri kazanım sonuçları Çizelge 4.7'de verildi.

Çizelge 4.7. Geri kazanım çalışması

Örnek	Ölçülen (M)	Eklene (M)	Elde edilen (M)	%RSD	%Geri kazanım
<i>Pb²⁺ iyonu</i>					
1.no'lu ambalaj	6x10 ⁻⁸	1x10 ⁻⁸	(7,12±0,2)x10 ⁻⁸	2,01	112,0
		3x10 ⁻⁸	(9,16±0,22)x10 ⁻⁸	1,65	105,3
2.no'lu Ambalaj	3,5x10 ⁻⁸	2x10 ⁻⁸	(5,35±0,21)x10 ⁻⁸	2,71	97,30
		3x10 ⁻⁸	(6,49±0,20)x10 ⁻⁸	2,15	99,80
1.no'lu Jelibon	5x10 ⁻⁹	2x10 ⁻⁹	(6,86±0,23)x10 ⁻⁹	2,27	98,00
		4x10 ⁻⁹	(8,80±0,26)x10 ⁻⁹	2,03	97,78
2.no'lu Lolipop	-	7x10 ⁻⁹	(7,16±0,30)x10 ⁻⁹	2,81	102,2
		9x10 ⁻⁹	(8,88±)x10 ⁻⁹	1,47	98,70
<i>Cd²⁺ iyonu</i>					
1.no'lu ambalaj	-	7x10 ⁻⁸	(7,10±0,3)x10 ⁻⁸	2,94	101,4
		9x10 ⁻⁸	(8,86±0,21)x10 ⁻⁸	1,71	98,40
2.no'lu Ambalaj	-	2x10 ⁻⁸	(1,94±0,07)x10 ⁻⁸	2,84	97,00

		3×10^{-8}	$(2,98 \pm 0,20) \times 10^{-8}$	4,03	99,33
1.no'lu	-	7×10^{-9}	$(7,05 \pm 0,25) \times 10^{-9}$	2,48	100,7
Jelibon					
		9×10^{-9}	$(8,93 \pm 0,36) \times 10^{-9}$	2,82	99,22
2.no'lu	-	7×10^{-9}	$(7,03 \pm 0,20) \times 10^{-9}$	2,03	100,4
Lolipop					
		9×10^{-9}	$(8,85 \pm) \times 10^{-9}$	1,69	98,33

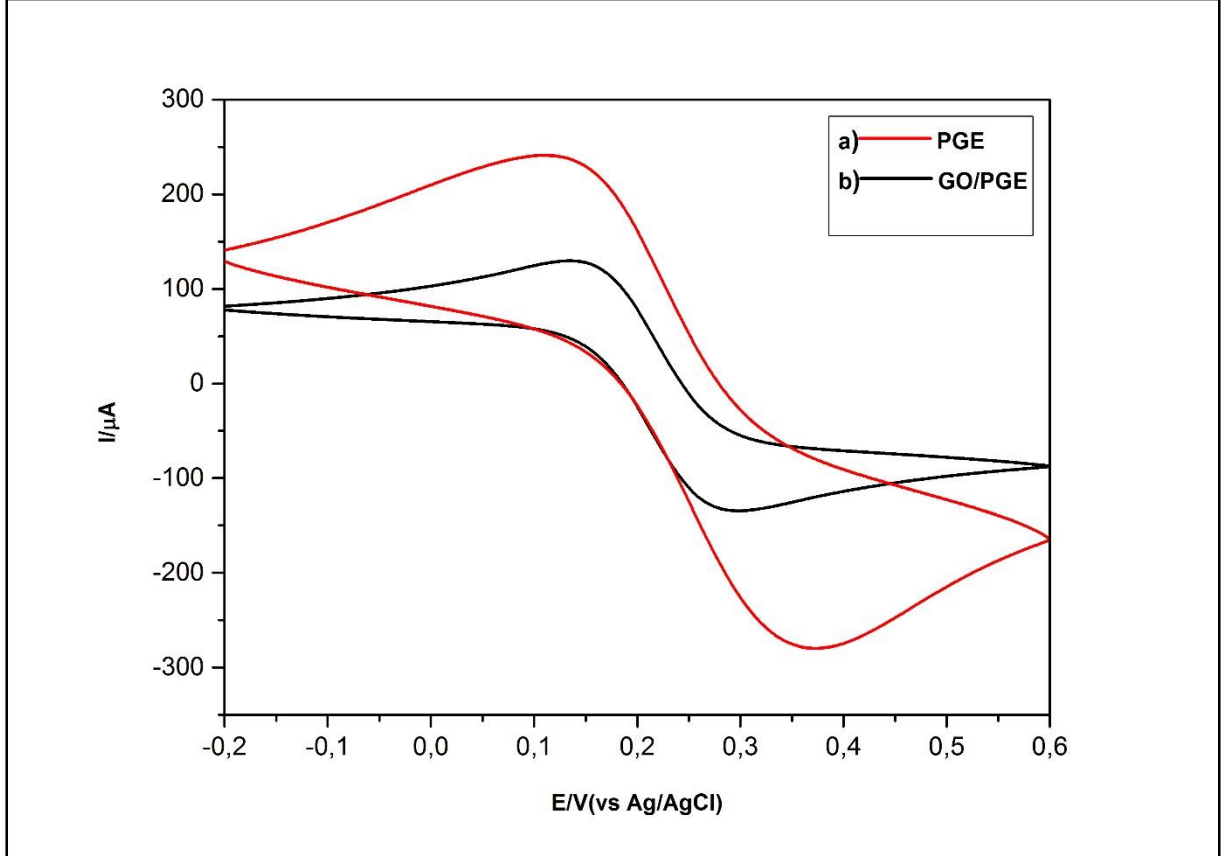
(%95 güven aralığında, N=3, t=4,30)

Çizelge 4.7'de elde edilen geri kazanım değerleri Pb^{2+} iyonu için %97,3-112 ve Cd^{2+} iyonu için ise %97-101,4 aralığında elde edilmiştir.

4.3. Antimon'un Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi, Tayini ve Analitik Uygulamaları

4.3.1. GO Modifiye PGE'nin Elektrokimyasal Olarak İncelenmesi

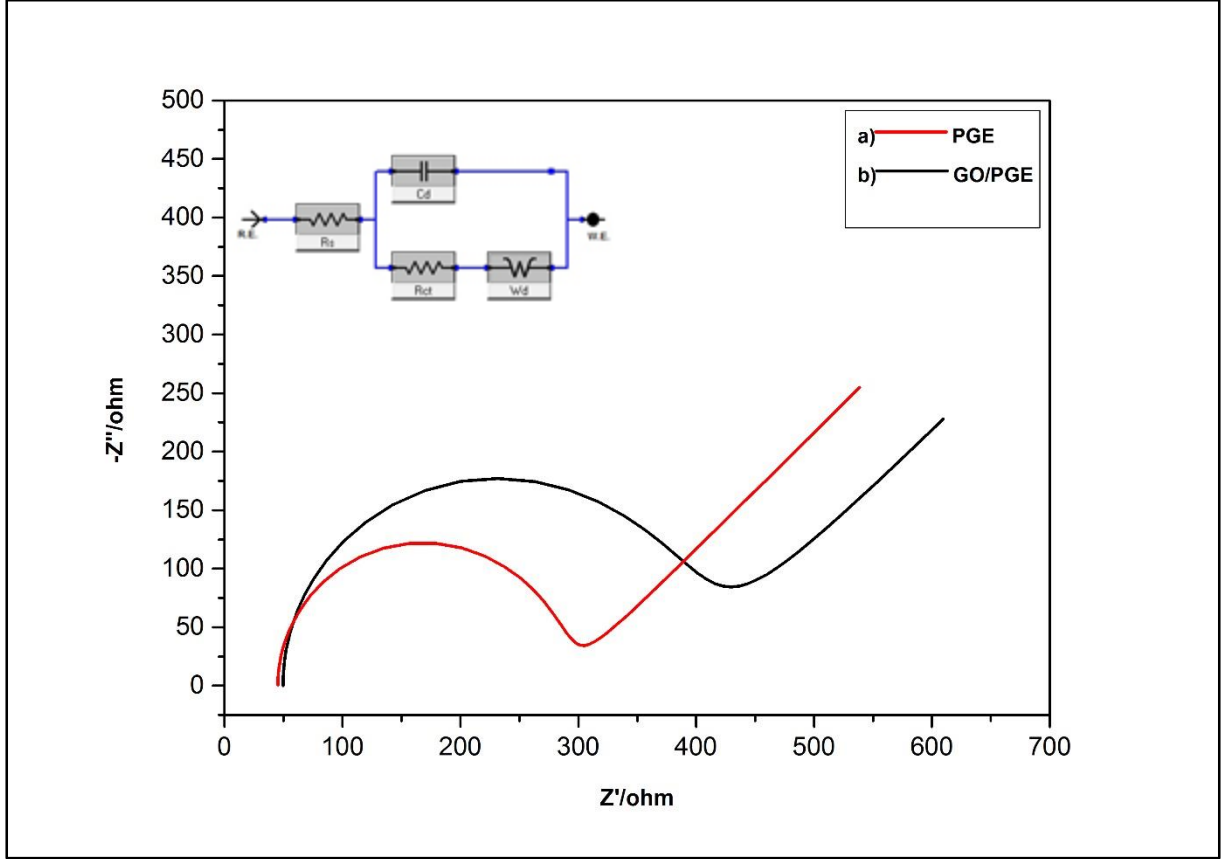
GO modifiye kalem elektrodun elektrokimyasal olarak davranışının incelenmesi amacıyla $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks çifti kullanıldı. Alınan dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.37'de gösterildi.



Şekil 4.37. a) PGE ve b) GO/PGE ile 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 0,1 M KCl ortamında alınan dönüşümlü voltamogramlar (v :100 mV/s)

GO modifiye PGE'de çıplak PGE'ye göre anodik/katodik pik akımlarında azalma olduğu görüldü (Şekil 4.37.b). Bu durumun literatürde GO'nun sahip olduğu negatif yüklü karboksil gruplarından ileri geldiği belirtilmiştir. Ortam pH'sı yeterince yüksek olduğunda GO yapısındaki karboksil grupları negatif yüklenir ve negatif yüklü $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks çiftini elektrostatik etkiyle yüzeyden iterler. Böylece elektron transferini bloke ederler ve pik akımı azalır [157].

GO/PGE'nin bu davranışını desteklemek amacıyla EIS yöntemi kullanıldı ve şekil 4.38'de gösterilen nyquist diyagramları elde edildi.

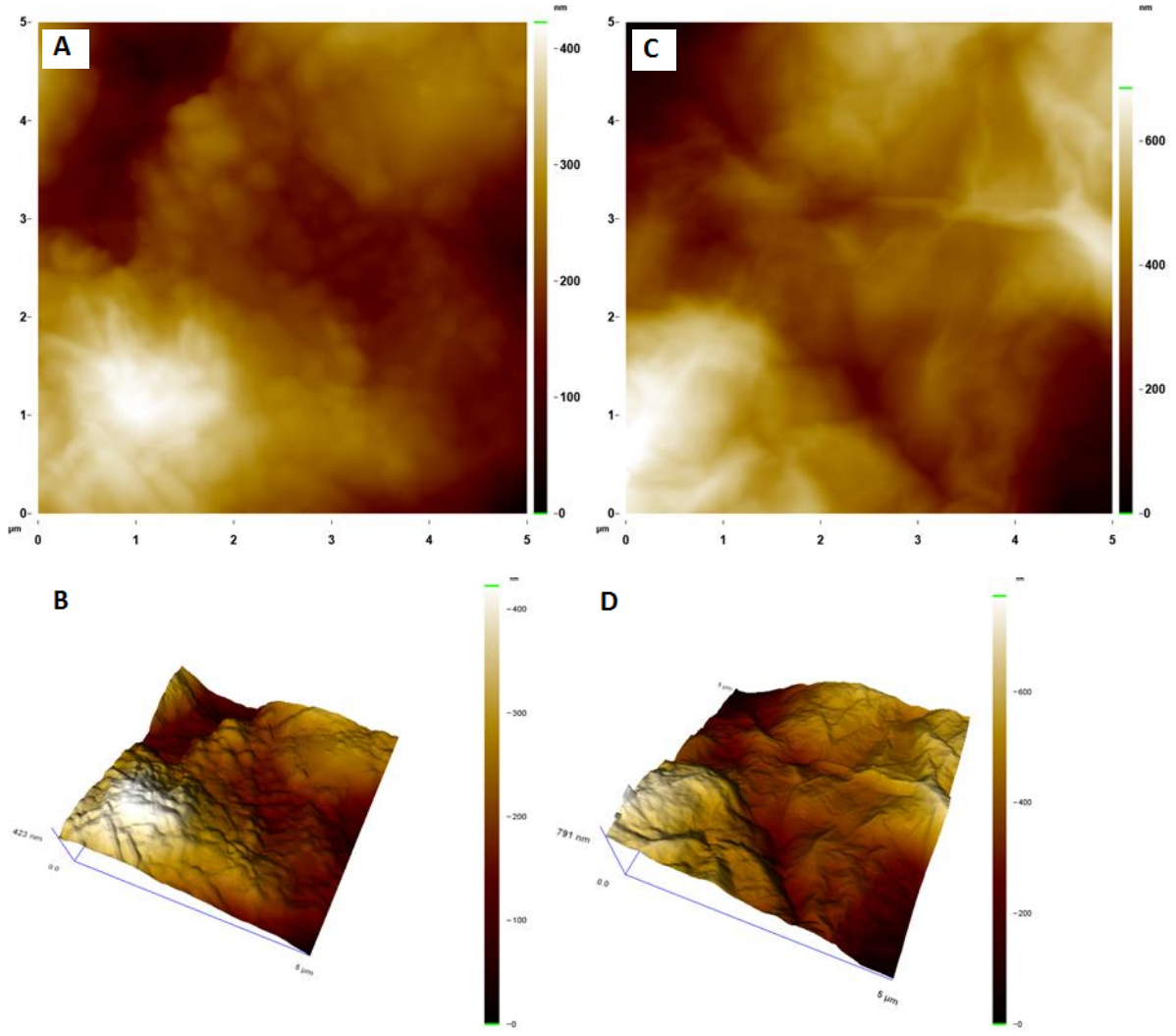


Şekil 4.38. a) Çıplak PGE ve b) GO/PGE'ye ait 5 mM Fe(CN)₆^{3-/4-} 0,1 M KCl ortamındaki Nyquist diyagramları (E: 0,2 V, Frekans aralığı: 100000-0,1 Hz)

Elde edilen spektrumlarından Randles devresi kullanılarak (Şekil 4.38) elektrot çözelti ara yüzeyindeki yük transfer direnci (Rct) hesaplandı. Çıplak elektroda ait Rct değeri 249 Ω olarak elde edilirken GO/PGE için bu değer 423 Ω olduğu görüldü. Yüzeyle bağlanan GO ile yük transferine karşı direncin arttığı gözlemlendi (Şekil 4.38.b). Elde edilen spektrumlarından modifiye ve çıplak elektrot davranışının birbirinden farklı olduğu söylenebilir.

4.3.2. GO Modifiye PGE' nin Yüzey Morfolojisinin Mikroskopik Olarak İncelenmesi

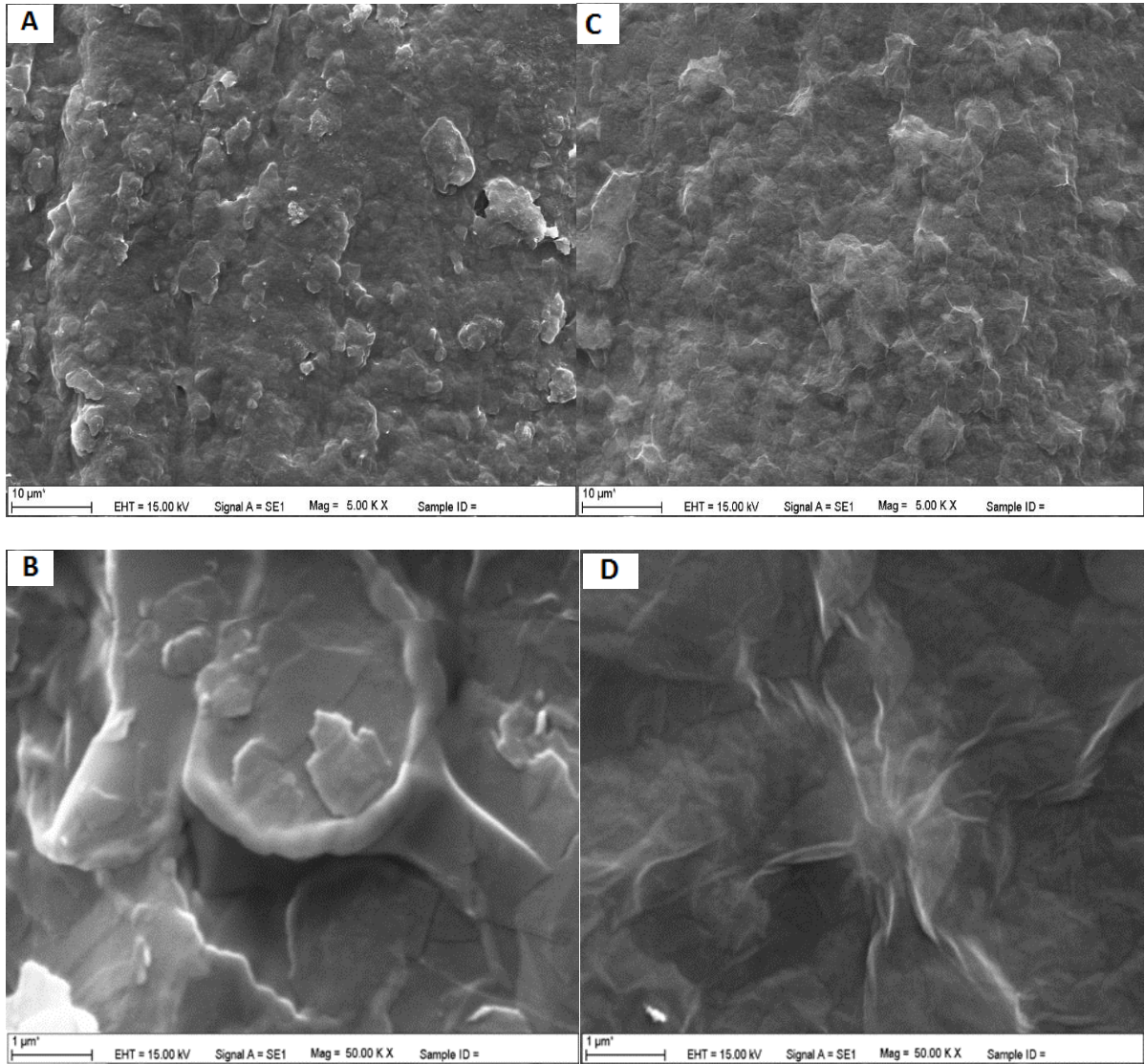
GO modifiye ve çıplak PGE'ye ait yüzey morfolojisinin incelenmesinde AFM ve SEM kullanıldı. Şekil 4.39'da çıplak ve GO modifiye PGE'lerin alınan AFM görüntüleri verildi.



Şekil 4.39. PGE ve GO/PGE'ye ait AFM görüntüleri a) PGE'ye ait topografi, b) PGE'ye ait 3D topografi, c) GO/PGE'ye ait topografi, d) GO/PGE'ye ait 3D topografi

Çıplak PGE'ye göre GO modifiye PGE'de elde edilen görüntüde kırışmış ve buruşuk bir yapı olduğu görüldü (Şekil 4.39.b). Buna göre GO tabakasının yüzeye başarılı bir şekilde kaplandığı, GO oluşumu ile grafit tabakalarını örten ince bir film olduğu söylenebilir (Şekil 4.39). AFM görüntülerini desteklemek amacıyla SEM görüntüleri de alındı.

Şekil 4.40'da çıplak ve GO modifiye elektrotların SEM görüntüleri verildi. Çıplak PGE yüzeyinde düzensiz dağılım gösteren grafit tabakalar olduğu gözlemlendi. GO modifiye PGE yüzeyi incelendiğinde ise grafit tabakalarının kırışık bir ince film halinde kaplandığı görüldü (Şekil 4.40.c).



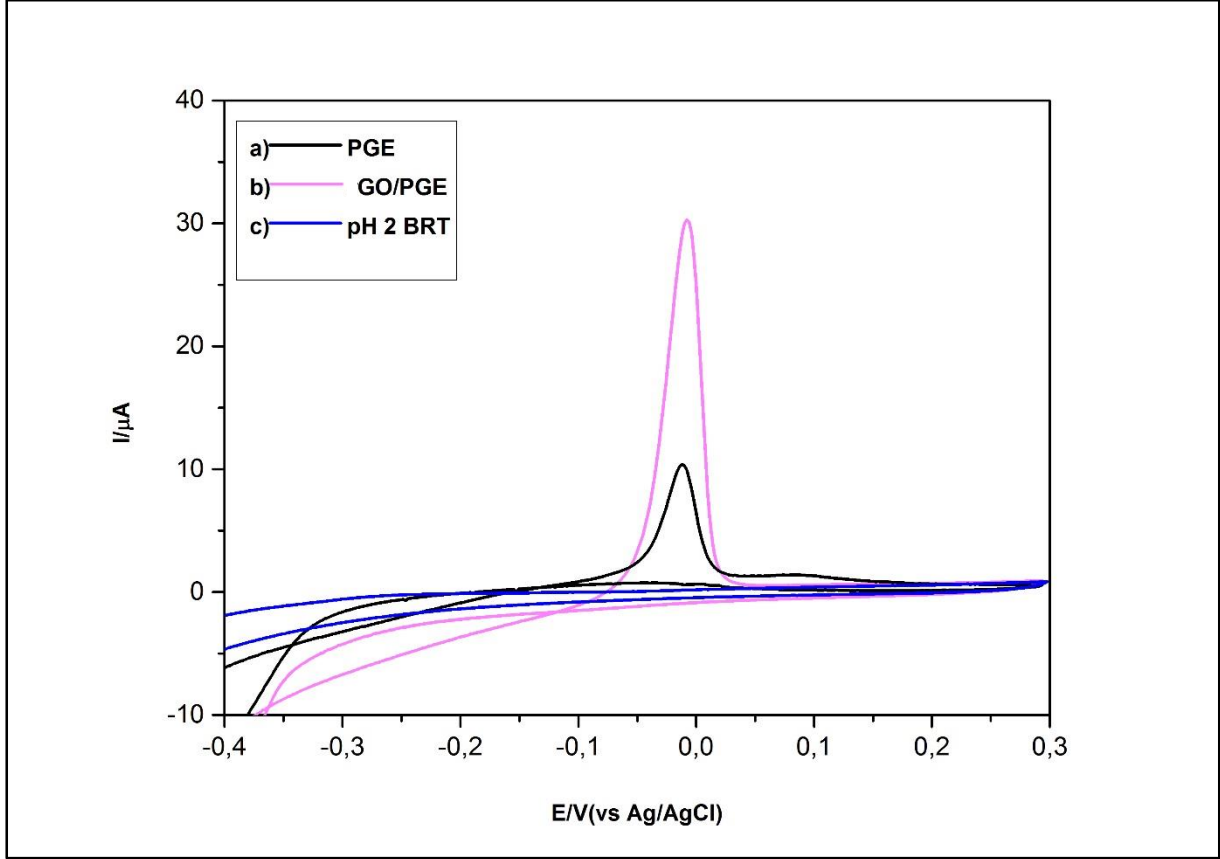
Şekil 4.40. A) ve B) PGE (farklı büyütme oranları) C) ve D) GO/PGE (farklı büyütme oranları)'ye ait SEM görüntüleri

Kırıksık olarak gözlenen bu yapının grafen oksit tabakalarının birbirleriyle örtüşmesinden ileri geldiği söylenebilir. GO modifikasyonu sayesinde yüzeyde gözlenen bu oluşum modifikasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermiştir.

4.3.3. Sb^{3+} İyonunun Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi

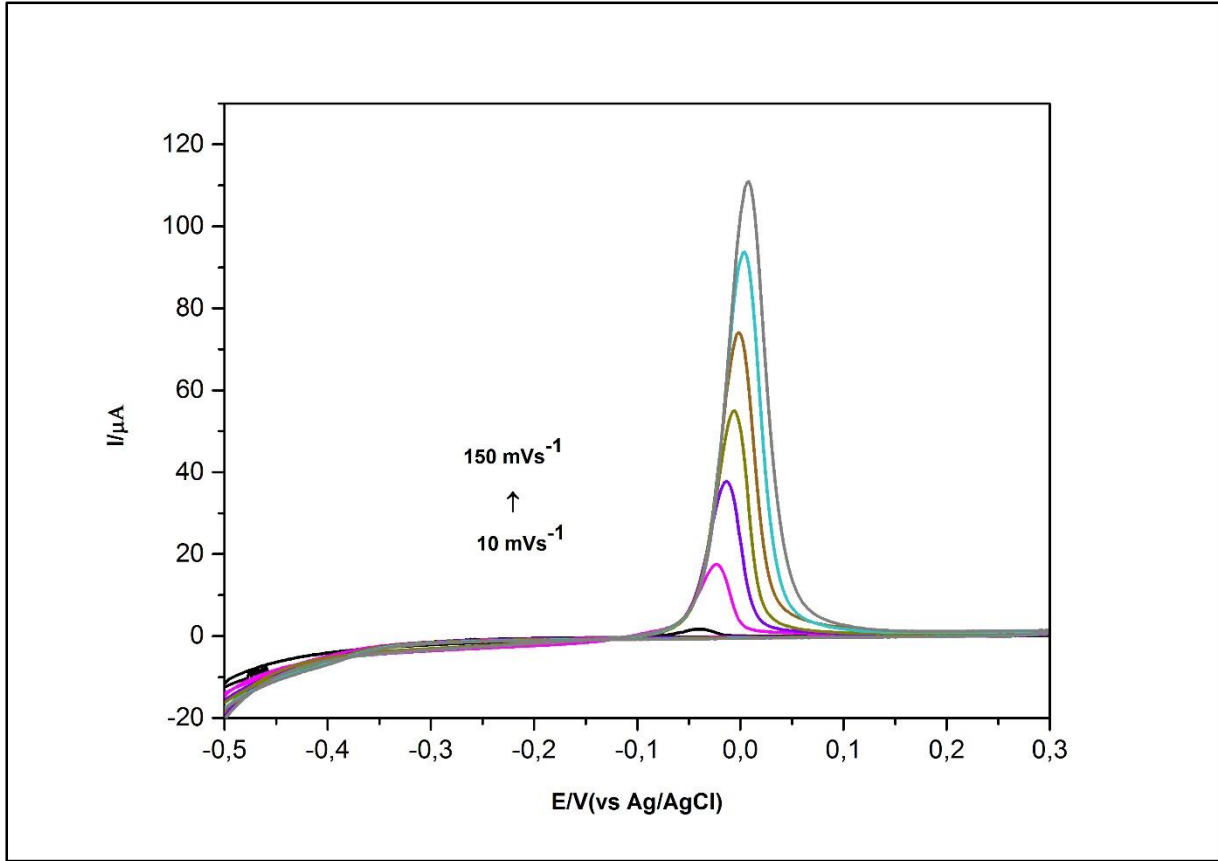
Antimonun elektrokimyasal davranışının incelenmesi amacıyla pH 2,0 BRT çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltamogramları alındı. Şekil 4.41'dan görüleceği üzere çözeltide Sb^{3+} iyonunun bulunmadığı durumda -0,4 V - +0,3 V (vs Ag/AgCl) arasında belirgin herhangi bir pik oluşumu gözlenmedi. Ancak çözelti ortamına Sb^{3+} iyonu

eklendiğinde yaklaşık 0,0 V (vs Ag/AgCl) geriliminde bir yükseltgenme piki olduğu görüldü.



Şekil 4.41. 80 µM Sb³⁺ iyonu için a) PGE, b) GO/PGE'deki c) Sb³⁺ iyonunun bulunmadığı boş çözeltide PGE ile pH 2,0 BRT ortamında alınan dönüşümlü voltamogramları (ν :50 mV/s)

Alınan voltamogramda Sb³⁺ iyonuna ait indirgenme pikine rastlanmadı ve çalışılan ortamda Sb³⁺ iyonunun tersinmez bir yükseltgenme pikine sahip olduğu görüldü. Şekil 4.41'de alınan dönüşümlü voltamogramlarda çıplak PGE'de Sb³⁺'nin yükseltgenme piki -11,80 mV'da 10,39 µA olarak okundu. GO ile modifiye edilmiş PGE'de ise -7,90 mV'da 30,30 µA olarak okundu. Yapılan modifikasyon sonucunda pik akımında yaklaşık 3 kat artış olduğu gözlemlendi. Tarama hızı çalışması yapılarak Sb³⁺ iyonunun GO/PGE yüzeyindeki yükseltgenme mekanizması araştırıldı. Şekil 4.42'de 80 µM Sb³⁺ iyonuna ait farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlar verildi.

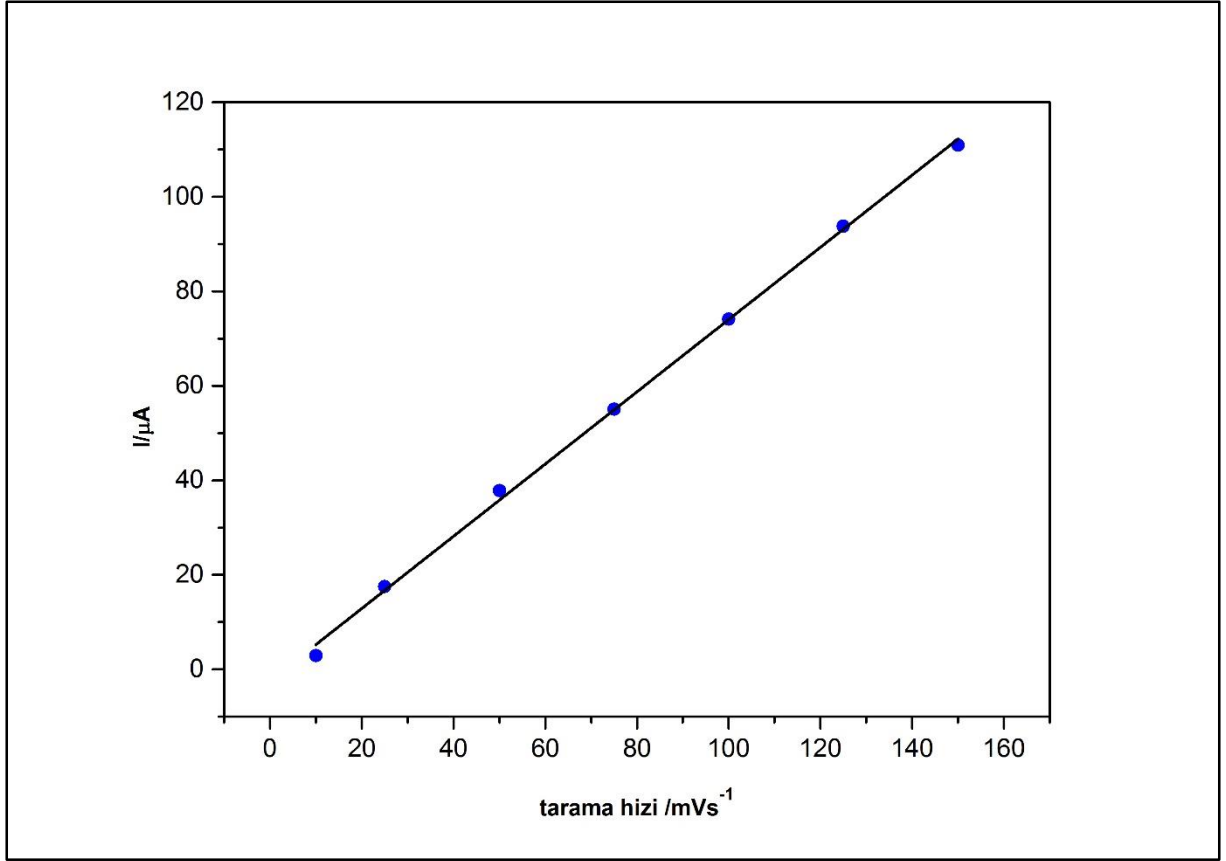


Şekil 4.42. 80 μM Sb^{3+} iyonu için GO/PGE kullanılarak 10,25,50,75,100,125 ve 150 mV/s tarama hızlarında, pH 2,0 ortamında alınan dönüşümlü voltamogramlar

Yapılan tarama hızı çalışması sonucunda tarama hızı ile yükseltgenme pik akımı arasında doğrusal bir ilişki olduğu gözlemlendi (Şekil 4.43). Buradan,

$$I(\mu\text{A}) = 0,76 (\text{mVs}^{-1}) - 2,39 \quad (R^2 = 0,998) \quad (4.10)$$

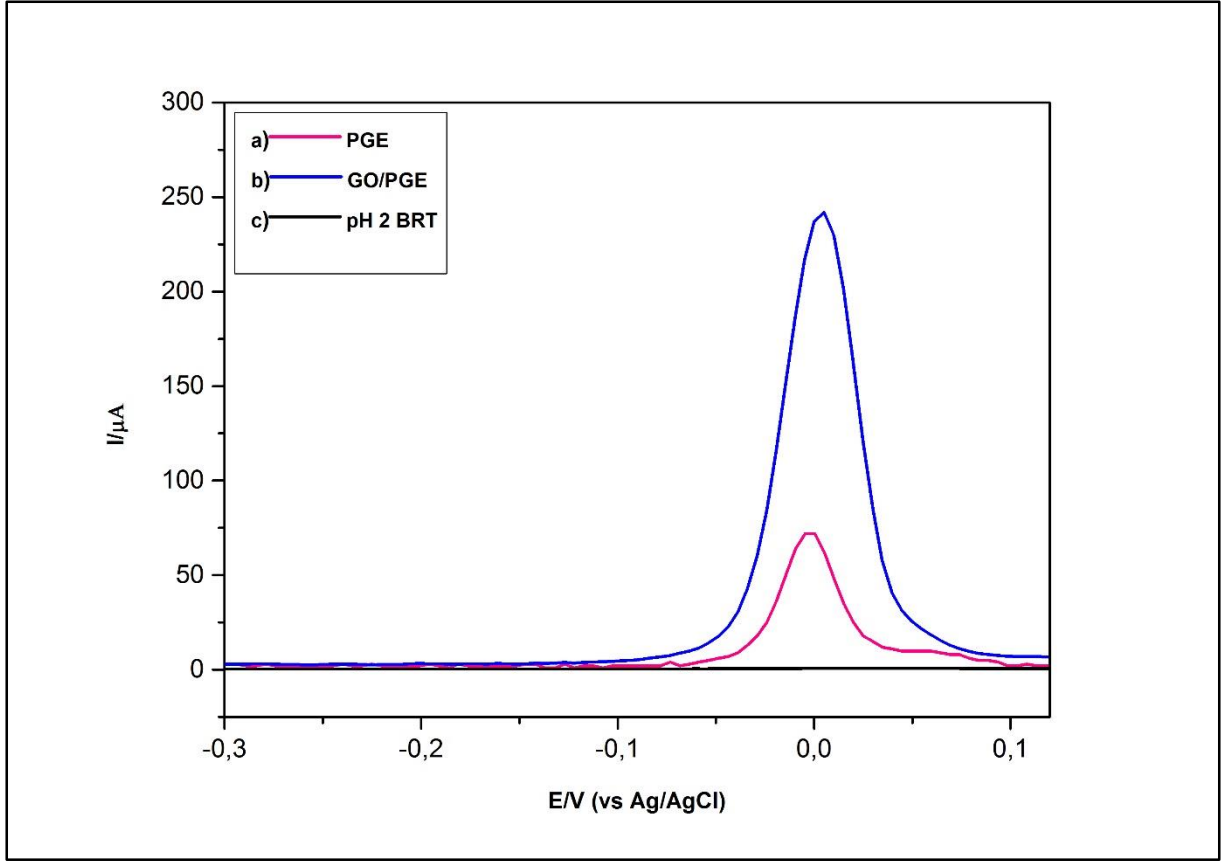
eşitliği elde edildi.



Şekil 4.43. Tarama hızı ve GO/PGE ile elde edilen pik akımları arasındaki doğrusal ilişki

Şekil 4.43'den elde edilen denklemin (4.10) doğrusallığı Sb^{3+} iyonunun GO/PGE'de elektron aktarım mekanizmasının adsorpsiyon kontrollü olduğunu gösterdi.

CV ölçümünün ardından Sb^{3+} iyonunun tayininde kullanılacak olan SWASV yöntemi ile de modifikasyonun kontrolü yapıldı. Şekil 4.44'den görüldüğü üzere yine Sb^{3+} iyonunun yükseltgenme pikinde yaklaşık 3 kat artış olduğu görüldü. Daha sonra deneysel koşulların optimizasyonuna geçildi.



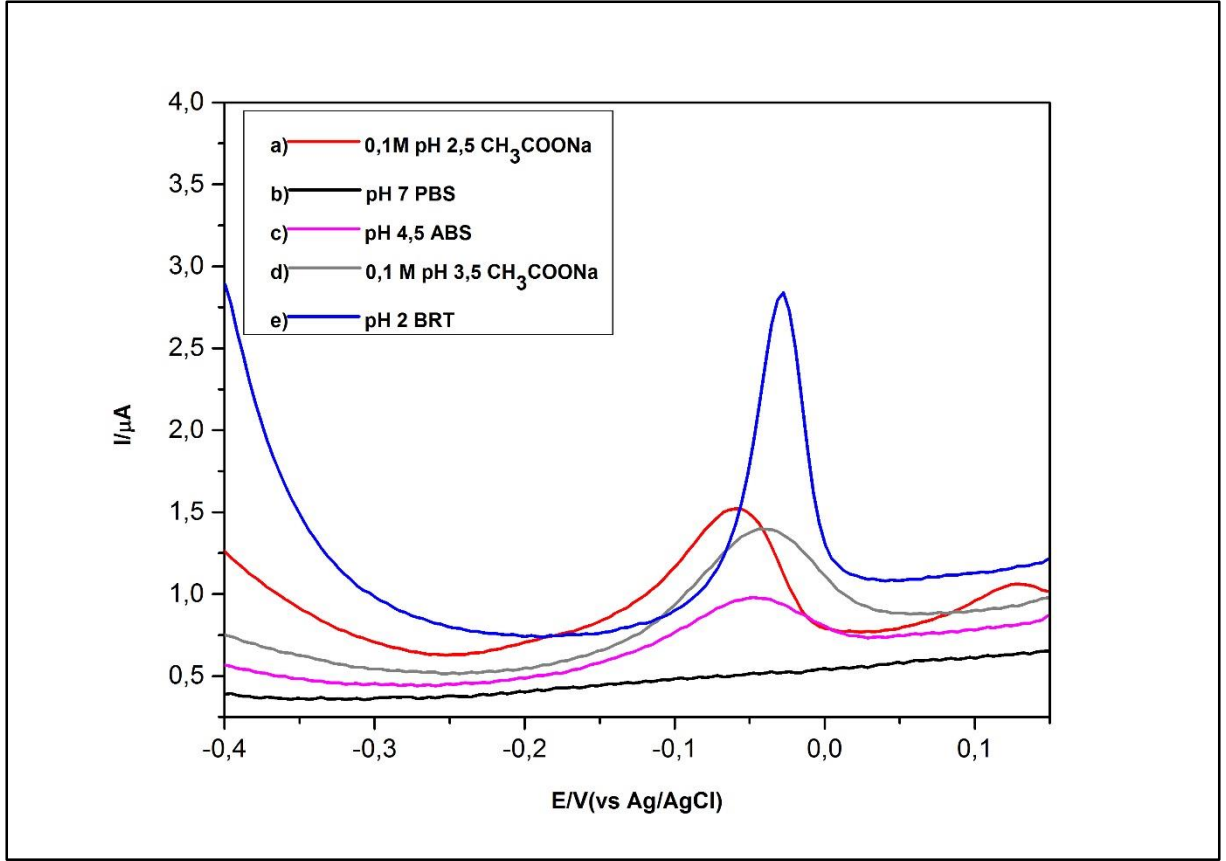
Şekil 4.44. 5 µM Sb³⁺ iyonu için a) PGE, b) GO/PGE c) Sb³⁺ iyonunun bulunmadığı boş çözeltide PGE ile pH 2 BRT ortamında alınan sıyırma voltamogramları; E_{bir}: -0,5 V, t_{bir}: 60 s, karıştırma hızı: 300 rpm, SW değişkenleri: Frekans: 50 Hz; Puls genişliği: 40 mV, Puls genliği: 4 mV

4.3.4. GO Modifiye PGE için Optimizasyon Çalışmaları

Sb³⁺ iyonunun elektrokimyasal tayininin gerçekleştirilebilmesi için çeşitli deneysel koşullar optimize edildi. Destek elektrolit, destek elektrolitin pH değeri, GO çözeltisinde bekletme süresi, karıştırma hızı, biriktirme gerilimi, biriktirme süresi, frekans, gerilim aralığı, basamak genliği, basamak genişliği optimize edilerek Sb³⁺ iyonunun tayini gerçekleştirildi.

4.3.4.1. Destek Elektrolit Seçimi

Antimonun elektrokimyasal tayinini gerçekleştirmek amacıyla öncelikle çalışılacak destek elektrolit ortamı belirlendi. Bu amaçla farklı ortamlarda antimonun sıyırma pik akımlarına bakıldı ve en yüksek pik akımının okunduğu pH 2,0 BRT çözeltisi destek elektrolit olarak belirlendi (Şekil 4.45).

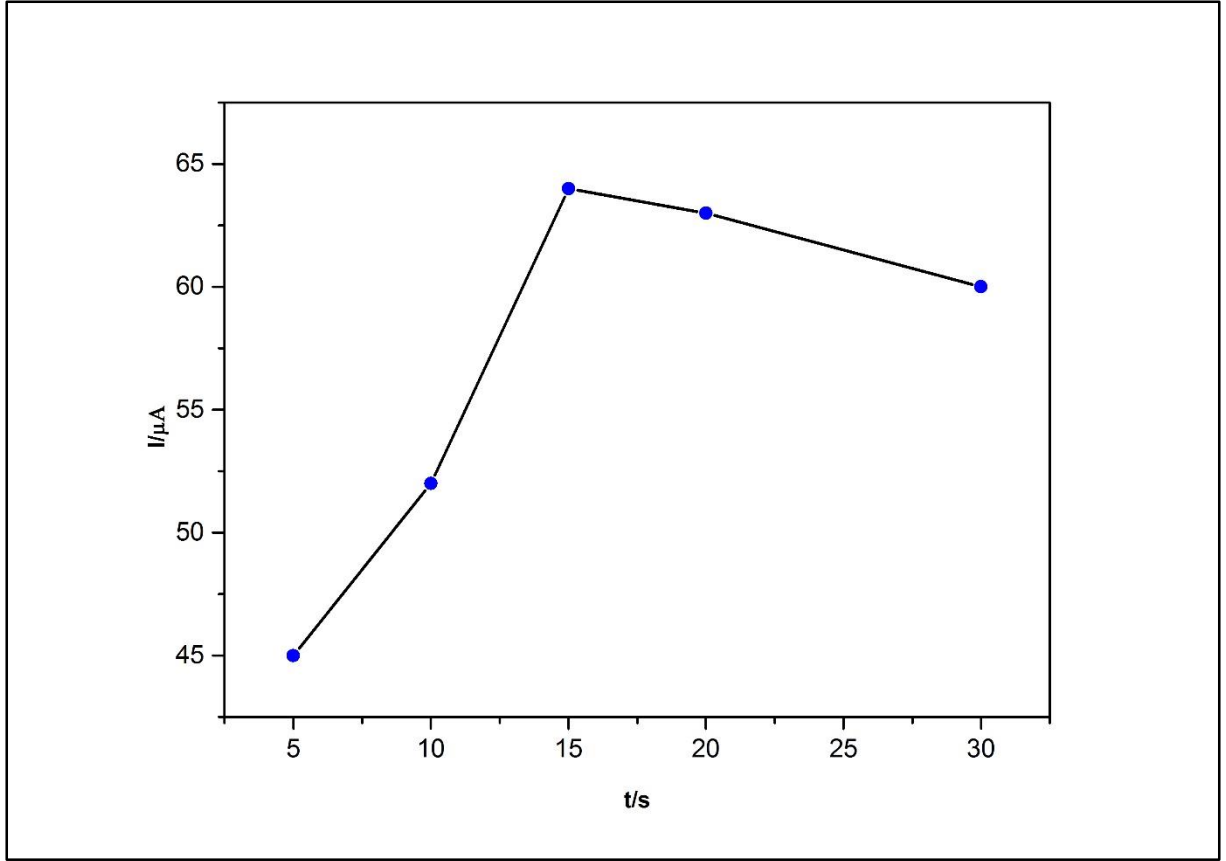


Şekil 4.45. 0,5 µM Sb^{3+} iyonu için GO/PGE ile, a) 0,1 M pH 2,5 CH_3COONa , b) pH 7 PBS, c) pH 4,5 ABS, d) 0,1 M pH 3,5 $CH_3COONa-HCl$ e) pH 2 BRT ortamında alınan sıyırma voltamogramları; E_{bir} : -0,5 V, t_{bir} : 60 s, karıştırma hızı: 300 rpm, SW değişkenleri: Frekans: 50 Hz; Puls genişliği: 40 mV, Puls genliği: 4 mV

Daha sonraki tüm deneysel çalışmalar pH 2,0 BRT ortamında gerçekleştirildi.

4.3.4.2. GO Çözeltisinde Bekletme Süresi Etkisi

Sb 'nin elektrokimyasal tayininde GO/PGE kullanıldı. GO yüzeye fiziksel adsorpsiyonla bağlandı. GO çözeltisine daldırılan elektrot belli sürelerde bekletilerek bu durumun pik akımına etkisi incelendi (Şekil 4.46).

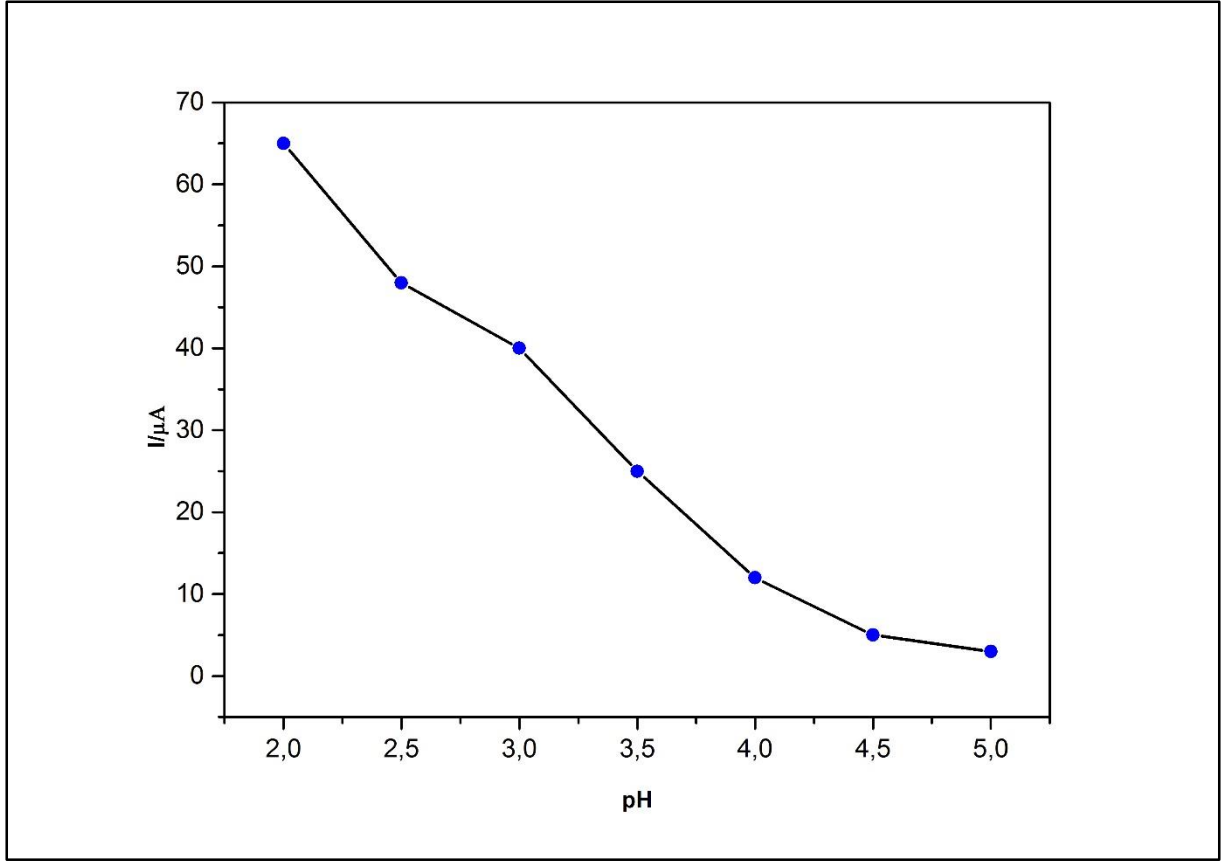


Şekil 4.46. GO çözeltisinde bekleme süresinin GO/PGE cevabına etkisi

Farklı sürelerde GO ile modifiye edilen PGE'lerle sıyırma voltamogramları alındı. Ölçülen pik akımlarından en yüksek okunan pik akımının GO çözeltisinde 15 dk bekletilen elektrotta ölçüldüğü gözlemlendi.

4.3.4.3. pH Etkisi

Farklı pH'larda BRT çözeltileri hazırlanarak 5 μM Sb^{3+} iyonunun pik akımı üzerine etkisi incelendi (Şekil 4.47). BRT çözeltisinin pH değeri arttıkça Sb^{3+} iyonuna ait pik akımlarında azalma olduğu gözlemlendi. Ayrıca yüksek pH'larda tekrarlanabilirliğin de azaldığı belirlendi.

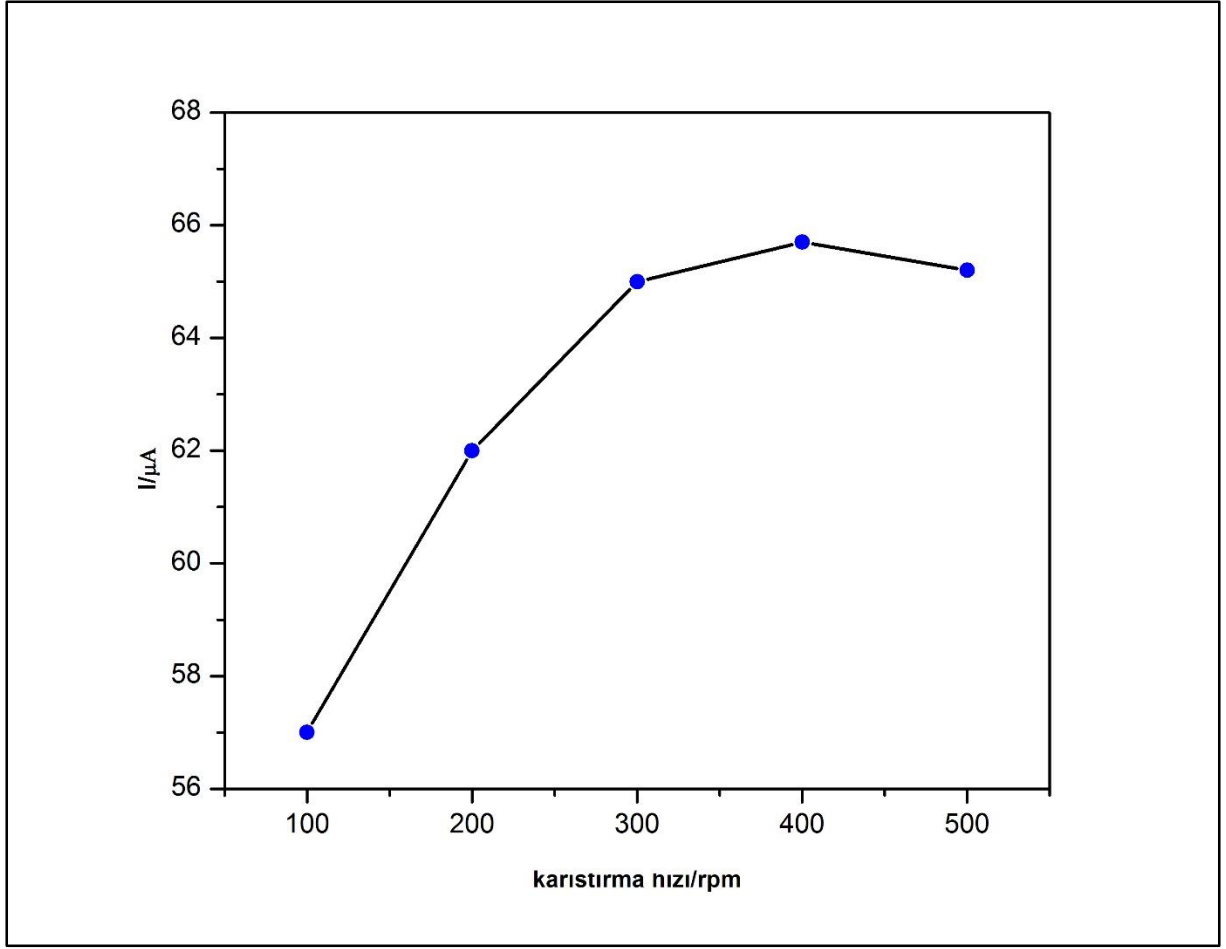


Şekil 4.47. Destek elektrolit pH'sının GO/PGE cevabına etkisi

En yüksek ve keskin yükseltgenme pik akımının gözlemlendiği pH 2,0 BRT çözeltisi Sb^{3+} iyonunun elektrokimyasal tayininin gerçekleştirilebileceği ortam olarak belirlendi.

4.3.4.4. Karıştırma Hızının Etkisi

Karıştırma hızının GO/PGE cevabına etkisini incelemek amacıyla, optimum pH'da ve sabit BPA derişiminde farklı karıştırma hızlarında sıyırma voltamogramları alındı. Karıştırma hızı 100 rpm artırılarak 100-500 rpm karıştırma aralığında çalışıldı. Voltamogramlardan elde edilen pik akımları karıştırma hızına karşı grafiğe geçirildi ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.48'de gösterildi.

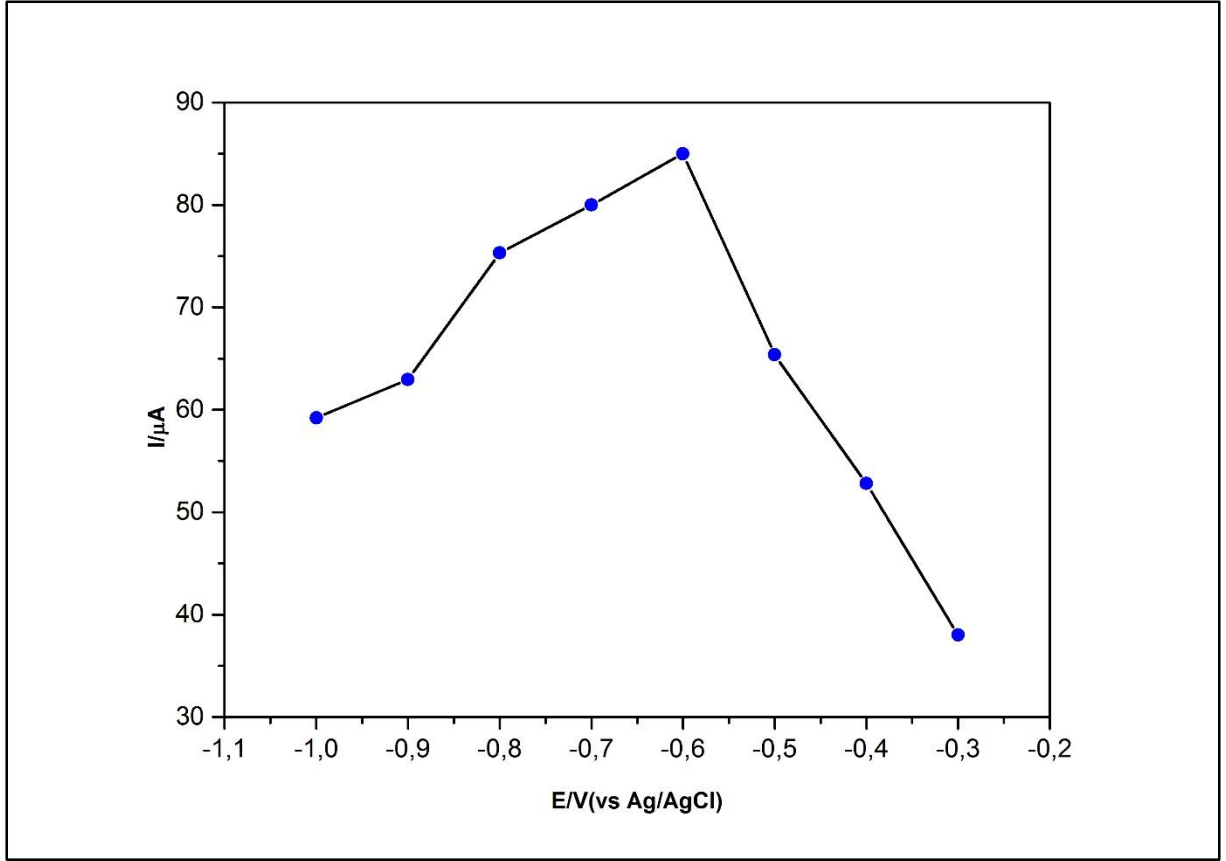


Şekil 4.48. Karıştırma hızının GO/PGE cevabına etkisi

Şekil 4.48'den görüldüğü üzere pik akımı 300 rpm'e kadar artış gösterdi. Daha sonrasında ise aynı kaldı. Bunun nedeni 300 rpm karıştırma hızında elektrot yüzeyinin doygunluğa ulaşmasından kaynaklanmıştır. Buna göre, en uygun karıştırma hızı 300 rpm olarak belirlendi.

4.3.4.5. Biriktirme Geriliminin Etkisi

Optimum biriktirme gerilimin belirlenebilmesi için Sb^{3+} iyonunun derişimi sabit olacak şekilde (5 μM) -0,3 V ile -1,0 V (vs Ag/AgCl) aralığında 0,1 V'luk değişimlerle biriktirme yapıldı. GO modifiye PGE kullanılarak SWV yöntemiyle sıyırma analizi gerçekleştirildi. Uygulanan her biriktirme gerilimine karşılık alınan sıyırma voltamogramlarından elde edilen pik akımları Şekil 4.49'da gösterildi.

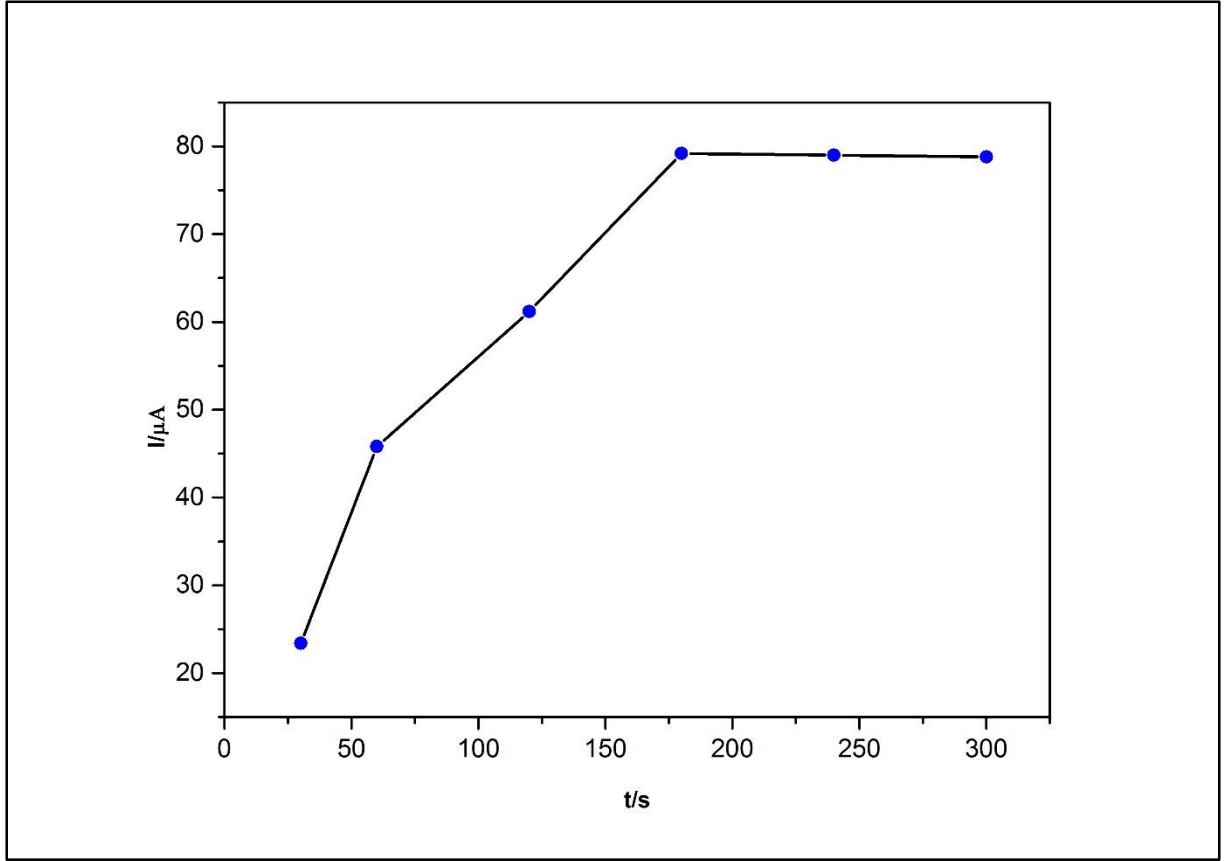


Şekil 4.49. Biriktirme geriliminin GO/PGE cevabına etkisi

Şekil 4.49' dan görüldüğü üzere biriktirme gerilimi -0,3 V'den -0,6 V'ye kadar arttıkça pik akımının da arttığı ancak bu değerden sonra pik akımının azaldığı gözlemlendi. Bunun nedeni -0,6 V'den daha negatif gerilimlerde biriktirme süresince yüzeye adsorplanan Sb^{3+} iyonunun tamamının sıyırma basamağında yüzeyden ayrılamamasından kaynaklanır. Yani -0,6 V' tan daha negatif gerilimlerde yüzeydeki adsorpsiyon desorpsiyondan daha fazladır. Bu nedenle optimum biriktirme gerilimi -0,6 V olarak belirlendi.

4.3.4.6. Biriktirme Süresinin Etkisi

Biriktirme süresinin pik akımına etkisi incelemek amacıyla 60-300 s aralığında farklı biriktirme süreleri uygulandı. Optimum olarak elde edilen -0,6 V (vs Ag/AgCl) biriktirme gerilimi altında farklı sürelerde biriktirme yapılarak SW sıyırma voltamogramları alındı. Farklı biriktirme sürelerine karşı alınan pik akımları Şekil 4.50'de verildi.



Şekil 4.50. Biriktirme süresinin GO/PGE cevabına etkisi

Şekil 4.50'den görüldüğü üzere 180 s den sonra biriktirme süresi arttıkça pik akımı Sb^{3+} iyonu için sabit kaldığı görüldü. Elektrot yüzeyinin 180 s biriktirme süresinin sonunda doygunluğa ulaştığı söylenebilir. Bu nedenle optimum biriktirme süresi 180 s olarak belirlendi.

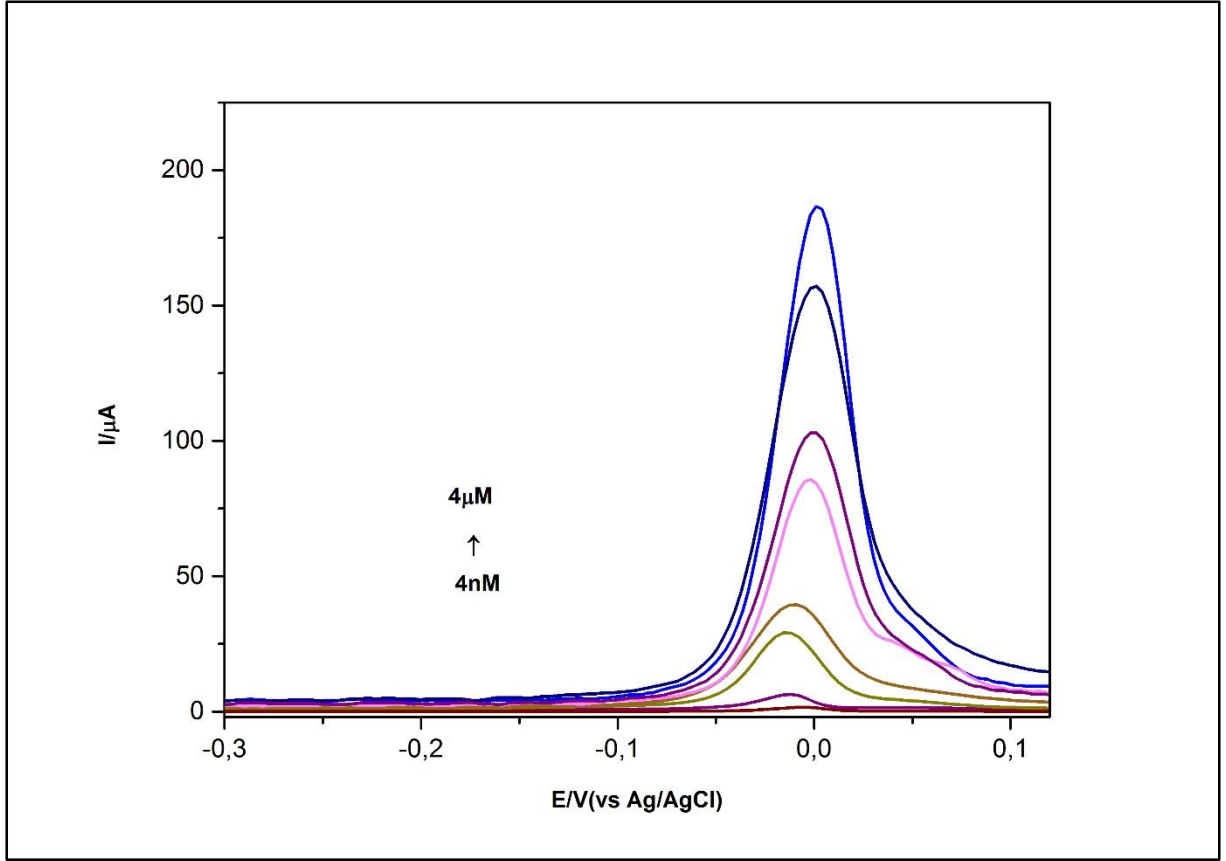
SW değişkenlerinin etkisini incelemek amacıyla, frekans değeri 20-60 Hz aralığında 10 Hz'lik artışlarla alınan ölçümlerden en uygun frekans değerinin 50 Hz olduğu görüldü. Daha yüksek frekans değerinde pik akımında azalma görüldü. Puls genliği 1-10 mV aralığında 1 mV'lik artışlarla incelendi ve 4 mV'de pik akımı ve keskinliği en iyi olarak bulunan bu değer optimum değer olarak belirlendi. Puls genişliği ise 20-50 mV aralığında 10 mV'lik artışla incelenerek 40 mV genişlikte en yüksek pik akımı okundu. Çizelge 4.8'de Sb'nin elektrokimyasal tayininin gerçekleştirildiği optimum koşullar verildi.

Çizelge 4.8. Sb³⁺ iyonunun tayininde GO/PGE için elde edilen optimum deneysel koşullar

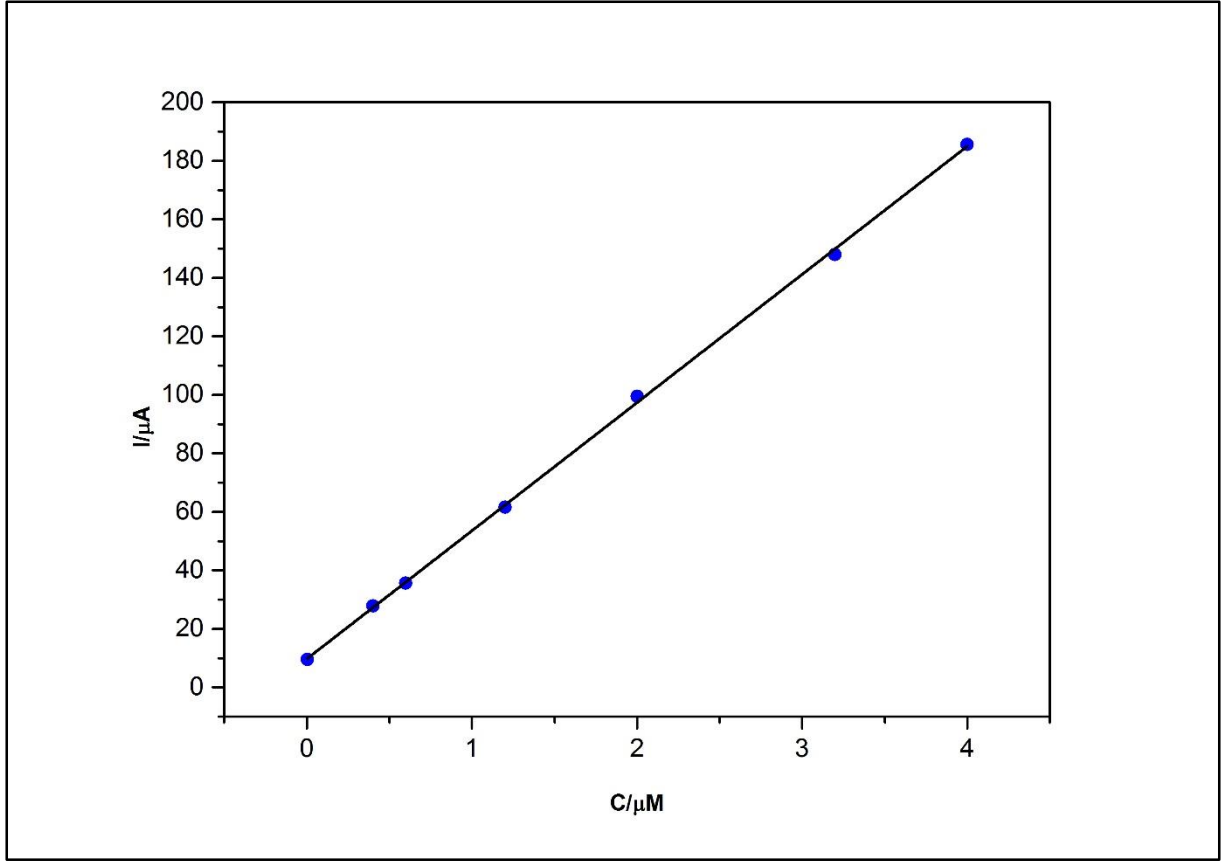
Parametre	Optimum değer
Kullanılan yöntem	ASV
Sıyırma uyarma sinyali	SW
Elektrot malzemesi	Grafit
Destek Elektrolit	Britton Robinson tamponu
pH	2,0
GO çözeltisine daldırma süresi	15 dk
Karıştırma hızı	300 rpm
Biriktirme gerilimi	-0,6 V (vs Ag/AgCl)
Biriktirme süresi	180 s
SW değişkenleri	
a) Frekans	50 Hz
b) Puls genliği	4 mV
c) Puls genişliği	40 mV

4.3.5. Sb³⁺ İyonu için Doğrusal Çalışma Aralığı

Optimum şartlar altında Sb³⁺ iyonunun stok çözeltisinden belli derişimlerde eklenerek çalışma aralığı belirlendi ve kalibrasyon grafiği elde edildi. Şekil 4.51 incelendiğinde Sb³⁺ iyonunun derişimi 0,004-4 µM arasında alınan sıyırma voltamogramlarından elde edilen pik akımlarının doğrusal arttığı görüldü. Sb³⁺ iyonunun 4 µM' den daha yüksek derişimlerinde ise yüzey doygunluğa ulaştığından pik akımında belirgin bir derişme gözlenmedi ve kalibrasyondan sapmalar görüldü. Bu nedenle çalışma aralığının üst sınırı 4 µM olarak belirlendi. Şekil 4.51'de analitin optimum şartlar altında elde edilen kalibrasyon aralığındaki sıyırma pik akımları verildi.



Şekil 4.51. 0,004-4 μM aralığında Sb³⁺ iyonu için GO/PGE ile pH 2,0 BRT ortamında alınan sıyırma voltamogramları; E_{bir}: -0,6 V, t_{bir}: 180 s; karıştırma hızı: 300 rpm, SW değişkenleri: Frekans: 50 Hz; Puls genişliği: 40 mV, Puls genliği: 4 mV



Şekil 4.52. GO/PGE elektrottan değişen Sb^{3+} iyonu derişimleri için elde edilen akım cevabının doğrusal kalibrasyon grafiği

Şekil 4.52'den elde edilen kalibrasyon grafiğinin denklemi,

$$I (\mu A) = 43,81 C (\mu M) + 9,71 \quad (R^2 = 0,999) \quad (4.11)$$

olarak bulundu. Buradan elde edilen grafiğin eğimi ve kör çözeltilinin standart sapma değerleri kullanılarak, 4.6 ve 4.7 eşitliklerinden yararlanılarak LOD ve LOQ değerleri sırasıyla $5,30 \times 10^{-10}$ M ve $1,75 \times 10^{-9}$ M olarak hesaplandı.

4.3.6. Tekrarlanabilirlik, Kararlılık ve Girişim Etkisi Çalışması

Aynı gün içerisinde Sb^{3+} iyonu tayini için hazırlanan elektrotlardan optimum koşullarda alınan ölçümler sonucunda elde edilen % RSD değeri % 2,23 olarak bulundu. Kararlılık çalışması için modifiye elektrotlar 1 hafta boyunca $+4^{\circ}C$ 'de ve karanlıkta bir hafta muhafaza edildi. Daha sonra Sb^{3+} için alınan sıyırma voltamogramları bir hafta önce alınan ölçümlerle kıyaslandı. Bir hafta sonrasında Sb^{3+} iyonunun sıyırma pik akımının % 92 oranında korunduğu gözlemlendi. Sb^{3+} iyonuna girişim etkisi yapabileceği düşünölen

bazı inorganik iyonlar varlığında sıyırma voltamogramları alındı. Elde edilen sonuçlar çizelge 4.9' da verildi.

Çizelge 4.9. Bazı yabancı maddelerin 1 μM Sb^{3+} iyonunun sıyırma pik akımına girişim etkisi (\pm %5 hata oranı ile)

Yabancı İyon (Y.İ.)	[Y.İ.] / [Sb³⁺]
Pb²⁺	40
Zn²⁺	55
Cd²⁺	30
Al³⁺	10
Cu²⁺	30
Fe³⁺	25
Cl⁻	200
Na⁺	200

Seçilen yabancı iyonların Sb^{3+} iyonu pik akımı üzerine etkisi incelendiğinde geliştirilen sensör sisteminin Sb^{3+} iyonuna karşı seçiciliğinin yüksek olduğu gözlemlendi. İçme suyu örneklerinde girişim etkisi yapabilecek olan iyonların derişimi de oldukça düşük olduğundan yöntem girişim etkisi daha da az olacaktır. GO/PGE yüzeyi ile Sb^{3+} iyonuna ait elde edilen analitik parametreler Çizelge 4.10'da verildi.

Çizelge 4.10. Sb³⁺ iyonu için SWASV yöntemiyle GO/PGE ile elde edilen analitik parametreler

Parametre	Elde edilen değer
Pik gerilimi	0,00 V (vs Ag/AgCl)
Doğrusal çalışma aralığı	0,004-4 µM
Eğim, m (µA.L/mol)	43,81
Regresyon katsayısı, R²	0,999
LOD	5,30x10 ⁻¹⁰ M
LOQ	1,75x10 ⁻⁹ M
Tekrarlanabilirlik (% RSD)	% 2,23
Kararlılık (1 hafta)	% 92

4.3.7. Gerçek Örnek Çalışması

Sb³⁺ iyonunun elektrokimyasal tayini için geliştirilen sensör sisteminin pratikte uygulanabilirliğini göstermek amacıyla plastik şişe ve içme suyu örneklerinde geri kazanım çalışması yapıldı. Bölüm 3.7.2'de hazırlanan çözeltiden, elde edilen optimum koşullarda sıyırma voltamogramları alındı. Daha sonra bu çözelti üzerine belli derişimde hazırlanan Sb³⁺ iyonunun standart çözeltisinden eklendi ve aynı işlemler uygulandı. Standart ekleme yöntemiyle elde edilen geri kazanım sonuçları Çizelge 4.11'de verildi.

Çizelge 4.11. Geri kazanım çalışması

Örnek	Ölçülen (M)	Eklene (M)	Elde edilen (M)	%RSD	%Geri kazanım
İçme suyu	-	2,00x10 ⁻⁷	(2,06±0,09) x10 ⁻⁷	2,92	103
		3,00x10 ⁻⁷	(2,90±0,14)x10 ⁻⁷	3,45	96,7
		6,00x10 ⁻⁷	(5,98±0,28)x10 ⁻⁷	2,16	99,7
Plastik şişe	8,00x10 ⁻⁸	4,00x10 ⁻⁷	(4,67±0,20)x10 ⁻⁷	3,02	97,2
		6,00x10 ⁻⁷	(6,67±0,22)x10 ⁻⁷	2,29	98
		7,00x10 ⁻⁷	(7,75±0,33)x10 ⁻⁷	2,88	99,3

(%95 güven aralığında, N=3, t=4,30)

Çizelge 4.11'dan görüleceği üzere geliştirilen yöntemin ger kazanım aralığı % 96,7-103 olarak elde edildi. Bu sonuçlar GO modifiye PGE'nin oldukça duyarlı ve yüksek kesinlik oranıyla Sb³⁺ iyonunun sulardaki tayinine olanak sağladığını gösterdi.

5. SONUÇLAR

Ambalaj malzemelerinden gıdaya bulaşan ve toksik özellik gösteren kimyasalların eser miktarlarının analizi oldukça önemlidir. Bu amaçla BPA, Cd²⁺, Pb²⁺ ile Sb³⁺ olarak seçilen maddelerin elektrokimyasal tayini gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal yöntemler, ucuzluğu ve kolaylığının yanı sıra hızlı cevap alma avantajı ile ön plana çıkmaktadır. Bu nedenle tayini gerçekleştirilen maddelere uygun yüzeyler tasarlanmış ve elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Bu çalışmada AuNP/PVP modifiye PGE ile BPA'nın elektrokimyasal tayini ilk defa çalışılmıştır. AuNP/PVP modifiye yüzeylerin karakterizasyonu için gerçekleştirilen SEM ve AFM çalışmalarının, EIS ve CV ile çalışılan elektrokimyasal sonuçlara paralel olduğu gözlenmiştir. PVP'nin modifikasyonu ile BPA'nın sensör yüzeyine daha iyi adsorplanması sağlanmış ve pik akımında artış sağlanmıştır. Daha sonra PVP modifiye yüzey üzerinde elektrokimyasal depozisyon yöntemi ile AuNP'ler oluşturulmuştur. Sitratlama gibi uzun süre ve çok basamaklı işlem gerektiren altın nanopartikül üretimi yerine elektrodepozisyon yöntemi kullanılarak, direkt elektrot yüzeyinde nanopartikül oluşumu daha hızlı ve kolay hale getirilmiştir. AuNP'lerin sahip olduğu katalitik etki sayesinde BPA'nın pik akımında artış gözlenmiştir. Çıplak ve AuNP/PVP modifiye elektrot yüzeyinde BPA'nın elektrokimyasal davranışı CV kullanılarak incelenmiştir. Alınan voltamogramlar neticesinde çıplak elektroda göre pik akımında yaklaşık 4 kat artış gözlenmiştir. Yapılan tarama hızı çalışması sonucunda, ölçülen pik akımlarının tarama hızı ile doğrusallık gösterdiği belirlenmiştir. BPA'nın yükseltgenmesinin adsorpsiyon kontrollü olduğu belirlenmiştir. BPA'nın elektrokimyasal tayininde elektrot yüzeyi olarak PGE kullanılmasıyla yüzey pasivasyonunun önüne geçilmiştir. Tek kullanımlık olması sayesinde, katı elektrotlara her ölçüm arasında uygulanması gereken yüzey temizliği işleminden bağımsız hale gelmiştir.

AuNP depozisyon süresi, PVP derişimi, destek elektrolit, pH, karıştırma hızı, biriktirme gerilimi, biriktirme süresi gibi deneysel koşullar optimize edilerek en duyarlı elektrokimyasal sinyallerin elde edildiği koşullar belirlenmiştir. Optimize şartlar altında doğrusal derişim aralığı 0,03-1,10 µM olarak bulunmuştur (R²= 0,999). Gözlenebilme sınırı 1,00x10⁻⁹ M ve alt tayin sınırı 3,30x10⁻⁹ M olarak bulunmuştur. Sahip olduğu düşük gözlenebilme sınırı ile literatürdeki BPA tayininde kullanılan PGE'den daha iyidir.

AuNP/PVP modifiye PGE'nin kararlılığı voltametrik cevabın % 90 olduğu 1 hafta olarak belirlenmiştir. Tekrarlanabilirlik çalışmasında 3 kez alınan sıyırma voltamogramları sonucunda elde edilen %RSD değeri %1,91 (n=3)'dir. Bu değer AuNP/PVP modifiye elektrodun tekrarlanabilirliğinin oldukça iyi olduğunu göstermiştir. Bazı organik ve inorganik maddelerin BPA üzerindeki girişim etkisi incelenmiştir. AuNP/PVP modifiye PGE'nin BPA'ya karşı yüksek seçicilik göstermiştir.

Gerçek örnek analizleri için içme suyu ve plastik şişe örnekleri kullanılmıştır. İçme suyu örneklerinde elde edilen geri kazanım oranları % 95 güven seviyesinde % 99,2-103 aralığında elde edilmiştir. Elde edilen geri kazanım değerleri geliştirilen yöntemin doğruluğunun iyi olduğunu göstergesidir.

Pb²⁺ ve Cd²⁺ iyonlarının elektrokimyasal tayini NF/c-MWCNT-TiO₂/Bi modifiye PGE ile SWASV yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. NF/c-MWCNT-TiO₂/Bi yüzeyi Pb²⁺ ve Cd²⁺ iyonlarının tayininde ilk kez kullanılmıştır. Elde edilen modifiye PGE'nin yüzey karakterizasyonu CV, EIS ve SEM ile gerçekleştirilmiştir. Yüzeyde nanotüp yapıları 3 boyutlu bir dağılım göstermiştir. İn-situ olarak gerçekleştirilen bizmut film modifikasyonu ile filmin oluşturulması için ayrı bir işlem gerekmemiş, deneysel işlemi kısaltmış ve kolaylaştırmıştır.

Modifikasyonun ardından elde edilen sensörün analitik performansının belirlenebilmesi için gerekli koşullar optimize edilmiştir. Destek elektrolit, pH, TiO₂/c-MWCNT çözeltisinde bekletme süresi, Bi³⁺ derişimi, karıştırma hızı, biriktirme gerilimi, biriktirme süresi gibi deneysel koşullar optimize edilerek en duyarlı elektrokimyasal sinyallerin elde edildiği koşullar belirlenmiştir. Destek elektrolit olarak pH 4,5 asetat tamponu kullanılmıştır. SWASV yönteminin kritik öneme sahip biriktirme basamağı için biriktirme gerilimi ve süresi optimize edilerek sırasıyla -1,3 V (vs Ag/AgCl) ve 240 s olarak elde edilmiştir. Optimum koşullarda her iki iyonun ait doğrusal derişim aralığı 0,005-0,15 µM olarak elde edilmiştir. Pb²⁺ iyonuna ait LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 4,89x10⁻¹¹ M ve 1,63x10⁻¹⁰ M olarak hesaplanmıştır. Cd²⁺ iyonu için LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 1,21x10⁻¹⁰ M ve 4,05x10⁻¹⁰ M olarak bulunmuştur.

NF/c-MWCNT-TiO₂/Bi modifiye PGE'nin kararlılığı voltametrik cevabın Pb²⁺ iyonu için % 91 ve Cd²⁺ iyonu için % 89 olduğu 1 hafta olarak belirlenmiştir. Tekrarlanabilirlik çalışmasında 3 kez alınan sıyırma voltamogramları sonucunda elde edilen %RSD değeri Pb²⁺ iyonu için %2,05 ve Cd²⁺ iyonu için ise % 2,59 (n=3)'dur. Bu değer modifiye

NF/c-MWCNT-TiO₂/Bi modifiye elektrodun tekrarlanabilirliğinin oldukça iyi olduğunu göstermiştir. Bazı organik ve inorganik maddelerin her iki iyon üzerindeki girişim etkisi incelenmiştir. NF/c-MWCNT-TiO₂/Bi modifiye PGE'nin Pb²⁺ ve Cd²⁺ iyonlarına karşı yüksek seçicilik göstermiştir.

Geliştirilen yöntem seramik, şekerleme ve ambalajlarında Pb²⁺ ve Cd²⁺ tayininde başarıyla uygulanmıştır. Elde edilen geri kazanım oranları % 95 güven seviyesinde Pb²⁺ iyonu için % 97,3-112 ve Cd²⁺ iyonu için % 97-101,4 aralığında elde edilmiştir. Pb²⁺ ve Cd²⁺ iyonlarına ait eş zamanlı elde edilen geri kazanım değerleri geliştirilen yöntemin doğruluğunun iyi olduğunu göstergesidir. Böylece geliştirilen sensör yüzeyi ile bu ambalaj malzemeleri ve ürünlerinde ilk kez bu metallerin voltametrik tayinleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca TiO₂ nanopartikülleri Cd²⁺ ve Pb²⁺ iyonlarının birlikte tayininde ilk kez kullanılmıştır. Elde edilen parametreler literatürle kıyaslanabilir özelliktedir.

GO modifiye PGE, Sb³⁺ iyonunun elektrokimyasal tayininde ilk kez kullanılmıştır. GO CV, SEM ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılarak GO modifiye PGE'nin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. GO'nun yüzeyde kırışık ince bir film halinde grafit tabakalarını kapladığı görülmüştür.

Destek elektrolit, pH, GO çözeltisinde bekletme süresi, karıştırma hızı, biriktirme potansiyeli ve süresi gibi deneysel parametreler optimize edilmiştir. Destek elektrolit olarak ise en yüksek pik akımının okunduğu pH 2 BRT çözeltisi olarak belirlenmiştir. -0,6 V (vs Ag/AgCl) biriktirme potansiyeli ve 180 s biriktirme süresi en uygun biriktirme koşulları olduğu gözlenmiştir. Optimum şartlar altında çalışma derişimi 0,004-4 µM olarak elde edilmiştir. LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 5,30x10⁻¹⁰ M ve 1,75x10⁻⁹ M olarak hesaplanmıştır. Literatürde PGE yüzeyi kullanılarak Sb³⁺ iyonunun tayini daha önce gerçekleştirilmemiştir. Ancak diğer karbon bazlı elektrotlara göre üstün yanları fazla olan GO/PGE ile elde edilen değerler literatürle kıyaslanabilir özelliktedir.

GO modifiye PGE'nin kararlılığı voltametrik cevabın % 92 olduğu 1 hafta olarak belirlenmiştir. Tekrarlanabilirlik çalışmasında 3 kez alınan sıyırma voltamogramları sonucunda elde edilen %RSD değeri % 2,23 (n=3)'tür. Bu değer GO modifiye elektrodun tekrarlanabilirliğinin iyi olduğunu göstergesidir. Bazı inorganik iyonların Sb³⁺ iyonu üzerindeki girişim etkisi incelenmiştir. GO modifiye PGE'nin Sb³⁺ iyonuna karşı yüksek seçicilik göstermiştir.

Geliştirilen yöntem PET şişe ve içme sularında antimon tayininde başarıyla uygulanmıştır. Elde edilen geri kazanım oranları % 95 güven seviyesinde % 96,7-103 aralığında elde edilmiştir. Elde edilen geri kazanım değerleri geliştirilen yöntemin doğruluğunun iyi olduğunun göstergesidir. Geliştirilen yöntemin içme sularında eser düzeydeki antimon tayini için uygulanabilir olduğu belirlenmiştir. PGE tek kullanımlık ve ucuz olması, katı elektrotlar gibi herhangi bir ön işlem gerektirmemesi gibi avantajları sayesinde hızlı bir elektrot materyalidir. Yöntemin analitik duyarlılığı sayesinde içme sularındaki antimon limitlerinin belirlenmesi kontrolünde kullanılabilir. Ayrıca girişim etkileri bakılan iyonların da derişimleri sularda düşük olduğundan yöntem üzerine etkileri de az olacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Sun J., Liu Y., Lv S., Huang Z., Cui L., Wu T., “An electrochemical sensor based on nitrogen-doped carbon nanofiber for bisphenol A determination,” *Electroanalysis*, 27, 1-7, **2015**.
- [2] Vardar Sezgin H., Gökçel H.İ., Dilgin Y., “Adsorptive anodic stripping voltammetric determination of antimony (III) on a glassy carbon electrode using rivastigmine as a new chemical receptor,” *Sensors Actuators B Chem.*, 209, 686–694, **2015**.
- [3] Bosch A.C., O’Neill B., Sigge G.O., Kerwath S.E., Hoffman L.C., “Heavy metals in marine fish meat and consumer health: a review,” *J. Sci. Food Agric.*, 96, 36-48, **2016**.
- [4] Promphet N., Rattanarat P., Rangkupan R., Chailapakul O., Rodthongkum N., “An electrochemical sensor based on graphene/polyaniline/polystyrene nanoporous fibers modified electrode for simultaneous determination of lead and cadmium,” *Sensors Actuators B Chem.*, 207, 526–534, **2015**.
- [5] Arıkan A., “Gıda Ambalaj Malzemeleri,” *Ambalaj Bülteni*,32–35, **2010**.
- [6] Biricik N., Dağdelen A., Çöplü N., “The quantity of aluminum migration into foods from food contact materials and possible risks,” *J. Food and Feed Sci. - Techn.*,15,1–8, **2015**.
- [7] Lau O. W. and Wong S. K., “Contamination in food from packaging material.,” *J. Chromatogr. A*, 882, 255–270, **2000**.
- [8] De Fátima Poças M., Hogg T., “Exposure assessment of chemicals from packaging materials in foods: a review,” *Trends Food Sci. Technol.*, 18, 219–230, **2007**.
- [9] Deng P., Xu Z., Kuang Y., “Electrochemical determination of bisphenol A in plastic bottled drinking water and canned beverages using a molecularly imprinted chitosan-graphene composite film modified electrode,” *Food Chem.*, 157, 490–497, **2014**.
- [10] Dnp C. E., Dnsc J. N., “Bisphenol A Exposure : Human Risk and Health Policy,” *J. Pediatr. Nurs.*, 25, 400–407, **2010**.
- [11] Rykowska I., Wasiak W., “Properties , Threats , and Methods of Analysis of Bisphenol a and Its Derivatives,” *Acta Chromatogr.*, 60, 21, **2006**.
- [12] Staples C., Dom P. B., Klecka G. M., Sandra T. O., Harris L. R., “A review of the environmental fate, effects, and exposures of Bisphenol A,” *Chemosphere*, 36, 2149–2173, **1998**.
- [13] Steinmetz R., Mitchner N., Grant A., Allen D. L., Bigsby R. M., Ben-Jonathan N., “The xenoestrogen bisphenol A induces growth, differentiation, and c-fos gene

- expression in the female reproductive tract.," *Endocrinology*, 139, 2741–2747, **1998**.
- [14] Howdeshell K. L., Hotchkiss a K., Thayer K., Vandenberg J. G., Vom Saal F. S., "Exposure to bisphenol A advances puberty.," *Nature*, 401, 763–764, **1999**.
- [15] Der Derg V. H., Er B., Sarimehmeto B., "Gıdalarda bisfenol A varlığının değerlendirilmesi," *Vet Hekim Der.*, 82, 69–74, **2011**.
- [16] Yamamoto T., Yasuhara A., Shiraishi H., Nakasugi O., "Bisphenol A in hazardous waste landfill leachates," *Chemosphere*, 42, 415–418, **2001**.
- [17] Estevez-Alberola M.C., Marco M.P., "Immunochemical determination of xenobiotics with endocrine disrupting effects," *Anal. Bioanal. Chem.*, 378, 563–575, **2004**.
- [18] Sendón García R., Paseiro Losada P., "Determination of bisphenol A diglycidyl ether and its hydrolysis and chlorohydroxy derivatives by liquid chromatography–mass spectrometry," *J. Chromatogr. A*, 1032, 37–43, **2004**.
- [19] Pereira G. F., Andrade L. S., Rocha-Filho R. C., Bocchi N., Biaggio S. R., "Electrochemical determination of bisphenol A using a boron-doped diamond electrode," *Electrochim. Acta*, 82, 3–8, **2012**.
- [20] Yoshida T., Horie M., Hoshino Y., Nakazawa H., "Determination of bisphenol A in canned vegetables and fruit by high performance liquid chromatography.," *Food Addit. Contam.*, 18, 69–75, **2001**.
- [21] Watabe Y., Kondo T., Morita M., Tanaka N., Haginaka J., Hosoya K., "Determination of bisphenol A in environmental water at ultra-low level by high-performance liquid chromatography with an effective on-line pretreatment device," *J. Chromatogr. A*, 1032, 45–49, **2004**.
- [22] Casajuana N., Lacorte S., "New methodology for the determination of phthalate esters, bisphenol A, bisphenol A diglycidyl ether, and nonylphenol in commercial whole milk samples," *J. Agric. Food Chem.*, 52, 3702–3707, **2004**.
- [23] Goodson A., Summerfield W., Cooper I., "Survey of bisphenol A and bisphenol F in canned foods.," *Food Addit. Contam.*, 19, 796–802, **2002**.
- [24] Geens T., Apelbaum T. Z., Goeyens L., Neels H., Covaci A., "Intake of bisphenol A from canned beverages and foods on the Belgian market.," *Food Addit. Contam. Part A. Chem. Anal. Control. Expo. Risk Assess.*, 27, 1627–1637, **2010**.
- [25] Rastkari N., Ahmadkhaniha R., Yunesian M., Baleh L. J., Mesdaghinia A., "Sensitive determination of bisphenol A and bisphenol F in canned food using a solid-phase microextraction fibre coated with single-walled carbon nanotubes before GC/MS.," *Food Addit. Contam. Part A. Chem. Anal. Control. Expo. Risk Assess.*, 27, 1460–1468, **2010**.

- [26] Ikezuki Y., Tsutsumi O., Takai Y., Kamei Y., Taketani Y., "Determination of bisphenol A concentrations in human biological fluids reveals significant early prenatal exposure.," *Hum. Reprod.*, 17, 2839–2841, **2002**.
- [27] Watabe Y., Hosoya K., Tanaka N., Kondo T., Morita M., Kubo T., "LC/MS determination of bisphenol A in river water using a surface-modified molecularly-imprinted polymer as an on-line pretreatment device," *Anal. Bioanal. Chem.*, 381, 1193–1198, **2005**.
- [28] C. Spectrometry, Y. Shi, C. Lafontaine, M. Berube, F. Espourteille, T.F. Scientific, "Determination of Bisphenol A in Infant Formula by Automated Sample Preparation and Liquid," pp. 2–5.
- [29] Szymański A., Rykowska I., Wasiak W., "Determination of Bisphenol a in Water and Milk By Micellar Liquid Chromatography," *Acta Chromatographica*, 17, 161–172, **2006**.
- [30] Grumetto L., Montesano D., Seccia S., Albrizio S., Barbato F., "Determination of bisphenol A and bisphenol B residues in canned peeled tomatoes by reversed-phase liquid chromatography," *J. Agric. Food Chem.*, 56, 10633–10637, **2008**.
- [31] Ji Y., Yin J., Xu Z., Zhao C., Huang H., Zhang H., Wang C., "Preparation of magnetic molecularly imprinted polymer for rapid determination of bisphenol A in environmental water and milk samples," *Anal. Bioanal. Chem.*, 395, 1125–1133, **2009**.
- [32] Li Y., Gao Y., Cao Y., Li H., "Electrochemical sensor for bisphenol A determination based on MWCNT/melamine complex modified GCE," *Sensors Actuators, B Chem.*, 171, 726–733, **2012**.
- [33] Poorahong S., Thammakhet C., Thavarungkul P., Limbut W., Numnuam A., Kanatharana P., "Amperometric sensor for detection of bisphenol A using a pencil graphite electrode modified with polyaniline nanorods and multiwalled carbon nanotubes," *Microchim. Acta*, 176, 91–99, **2012**.
- [34] Portaccio M., Di Tuoro D., Arduini F., Lepore M., Mita D. G., Diano N., Mita L., Moscone D., "A thionine-modified carbon paste amperometric biosensor for catechol and bisphenol A determination," *Biosens. Bioelectron.*, 25, 2003–2008, **2010**.
- [35] Yin H., Cui L., Chen Q., Shi W., Ai S., Zhu L., Lu L., "Amperometric determination of bisphenol A in milk using PAMAM-Fe₃O₄ modified glassy carbon electrode," *Food Chem.*, 125, 1097–1103, **2011**.
- [36] Yin H., Zhou Y., Ai S., Chen Q., Zhu X., Liu X., Zhu L., "Sensitivity and selectivity determination of BPA in real water samples using PAMAM dendrimer and CoTe quantum dots modified glassy carbon electrode," *J. Hazard. Mater.*, 174, 236–243, **2010**.

- [37] Yin H., Zhou Y., Ai S., Han R., Tang T., Zhu L., "Electrochemical behavior of bisphenol a at glassy carbon electrode modified with gold nanoparticles, silk fibroin, and PAMAM dendrimers," *Microchim. Acta*, 170, 99–105, **2010**.
- [38] Huang W., "Voltammetric Determination of Bisphenol A Using a Carbon Paste Electrode Based on the Enhancement Effect of Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB)," *Bull. Korean Chem. Soc.*, 26, 1560–1564, **2005**.
- [39] Najafi M., Khalilzadeh M. A., Karimi-Maleh H., "A new strategy for determination of bisphenol A in the presence of Sudan i using a ZnO/CNTs/ionic liquid paste electrode in food samples," *Food Chem.*, 158, 125–131, **2014**.
- [40] Ntsendwana B., Mamba B. B., Sampath S., Arotiba O. A., "Electrochemical Detection of Bisphenol A Using Graphene- Modified Glassy Carbon Electrode," 7, 3501–3512, **2012**.
- [41] Li Q., Li H., Du G. F., Xu Z. H., "Electrochemical detection of bisphenol A mediated by [Ru(bpy)₃]²⁺ on an ITO electrode," *J. Hazard. Mater.*, 180, 703–709, **2010**.
- [42] Huang W., Yang C., "Voltammetric Determination of Bisphenol A Using an Acetylene Black-Dihexadecyl Hydrogen Phosphate Composite Film-Modified Electrode," *Anal. Lett.*, 40, 3280–3289, **2007**.
- [43] Tu X., Yan L., Luo X., Luo S., Xie Q., "Electroanalysis of bisphenol a at a multiwalled carbon nanotubes-gold nanoparticles modified glassy carbon electrode," *Electroanalysis*, 21, 2491–2494, **2009**.
- [44] Yin H. S., Zhou Y. L., Ai S. Y., "Preparation and characteristic of cobalt phthalocyanine modified carbon paste electrode for bisphenol A detection," *J. Electroanal. Chem.*, 626, 80–88, **2009**.
- [45] Kim B. K., Kim J. Y., Kim D. H., Choi H. N., Lee W. Y., "Electrochemical determination of bisphenol a at carbon nanotube-doped titania-nafion composite modified electrode," *Bull. Korean Chem. Soc.*, 34, 1065–1069, **2013**.
- [46] Li J., Kuang D., Feng Y., Zhang F., Liu M., "Voltammetric determination of bisphenol A in food package by a glassy carbon electrode modified with carboxylated multi-walled carbon nanotubes," *Microchim. Acta*, 172, 379–386, **2011**.
- [47] Özcan A., "Synergistic Effect of Lithium Perchlorate and Sodium Hydroxide in the Preparation of Electrochemically Treated Pencil Graphite Electrodes for Selective and Sensitive Bisphenol A Detection in Water Samples," *Electroanalysis*, 26, 1631–1639, **2014**.
- [48] Rather J. A., De Wael K., "Fullerene-C60 sensor for ultra-high sensitive detection of bisphenol-A and its treatment by green technology," *Sensors Actuators, B Chem.*, 176, 110–117, **2013**.

- [49] Yin H., Cui L., Ai S., Fan H., Zhu L., “Electrochemical determination of bisphenol A at Mg-Al-CO₃ layered double hydroxide modified glassy carbon electrode,” *Electrochim. Acta*, 55, 603–610, **2010**.
- [50] Lisiewicz M., Heimbürger R., Golimowski J., Hassan S. K. M., Darus F. M., Nasir R. A., Sumari S. M., Ismail Z. S., Omar N. A., Community R. S., Chattopadhyay G., Box O., Bakar C., Baba A., Al-rajhl M., Madany W. C., “Heavy Metals and Human Health: Environmental Health Problem From Twenty Centuries To Future,” *Atmos. Environ.*, 38, 162–185, **2012**.
- [51] Pokpas K., Zbeda S., Jahed N., Mohamed N., Baker P. G., Iwuoha E. I., “Electrochemically Reduced Graphene Oxide Pencil-Graphite in situ Plated Bismuth-film Electrode for the Determination of Trace Metals by Anodic Stripping Voltammetry,” *Int. J. Elec. Sci*, 9, 736–759, **2014**.
- [52] European Commission, “DG ENV. E3, Project ENV.E3/ETU/2000/0058, Heavy Metals in Waste, Final Report,” February, **2002**.
- [53] Kim K.C., Park Y.B., Lee M.J., Kim J.B., Huh J.W., Kim D.H., Lee J.B., Kim J.C., “Levels of heavy metals in candy packages and candies likely to be consumed by small children,” *Food Res. Int.*, 41, 411–418, **2008**.
- [54] Bradley E. L., Castle L., Dines T. J., Fitzgerald A. G., Gonzalez Tunon P., Jickells S. M., Johns S. M., Layfield E. S., Mountfort K. A., Onoh H., Ramsay I., “Test method for measuring non-visible set-off from inks and lacquers on the food-contact surface of printed packaging materials,” *Food Addit. Contam.*, 22, 490–502, **2005**.
- [55] Jakmunee J., Junsomboon J., “Determination of cadmium, lead, copper and zinc in the acetic acid extract of glazed ceramic surfaces by anodic stripping voltammetric method,” *Talanta*, 77, 172–175, **2008**.
- [56] Gonzalez-Soto E., Gonzalez V., “Migration of Lead and Cadmium from Ceramic Materials Used in Food Preparation,” *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 65, 598–603, **2000**.
- [57] Galotto M., Ulloa P., “Effect of high-pressure food processing on the mass transfer properties of selected packaging materials,” *Packag. Technol. Sci.*, 23, 253–266, **2010**.
- [58] Beale A. M., Craigmill A. L., Wetzilch S., “A Rapid Lead Test: Public Outreach and Testing to Detect Leachable Lead in Ceramic Ware,” *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 426, 423–426, **1991**.
- [59] Leal M. F. C., Catarino R. I. L., Pimenta A. M., Souto M. R. S., Afonso C. S., Fernandes A. F. Q., “Lead Migration from Toys by Anodic Stripping Voltammetry using a Bismuth Film Electrode,” *Arch. Environ. Occup. Health*, 8244, pp. 00–00, **2015**.

- [60] Dahiya S., Karpe R., Hegde A. G., Sharma R. M., "Lead, cadmium and nickel in chocolates and candies from suburban areas of Mumbai, India," *J. Food Compos. Anal.*, 18, 517–522, **2005**.
- [61] Järup L., Åkesson A., "Current status of cadmium as an environmental health problem," *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 238, 201–208, **2009**.
- [62] Behbahani M., Ghareh Hassanlou P., Amini M. M., Omid F., Esrafil A., Farzadkia M., and Bagheri A., "Application of solvent-assisted dispersive solid phase extraction as a new, fast, simple and reliable preconcentration and trace detection of lead and cadmium ions in fruit and water samples.," *Food Chem.*, 187, 82–88, **2015**.
- [63] Zhan S., Xu H., Zhang D., Xia B., Zhan X., Wang L., Lv J., Zhou P., "Fluorescent detection of Hg²⁺ and Pb²⁺ using GeneFinder™ and an integrated functional nucleic acid," *Biosens. Bioelectron.*, 72, 95–99, **2015**.
- [64] Jalbani N., Soylak M., "Determination of Cadmium and Lead in Water and Food by Organic Drop Microextraction and Flame Atomic Absorption Spectrometry," *Instrum. Sci. Technol.*, 43, 573–587, **2015**.
- [65] Karadjova I. Y. Ā., Girousi S., Iliadou E., Stratis I., "Determination of Cd , Co , Cr , Cu , Fe , Ni and Pb in Milk , Cheese and Chocolate," *Mikrochim. Acta*, 191, 185–191, **2000**.
- [66] Talio M. C., Zambrano K., Kaplan M., Acosta M., Gil R. A., Luconi M. O., Fernández L. P., "New solid surface fluorescence methodology for lead traces determination using rhodamine B as fluorophore and coacervation scheme: Application to lead quantification in e-cigarette refill liquids," *Talanta*, 143, 315–319, **2015**.
- [67] Li D., Jia J., Wang J., "Simultaneous determination of Cd(II) and Pb(II) by differential pulse anodic stripping voltammetry based on graphite nanofibers–Nafion composite modified bismuth film electrode," *Talanta*, 83, 332–336, **2010**.
- [68] Abbasi S., Khodarahmiyan K., Abbasi F., "Simultaneous determination of ultra trace amounts of lead and cadmium in food samples by adsorptive stripping voltammetry," *Food Chem.*, 128, 254–257, **2011**.
- [69] Çelik U., Oehlenschläger J., "High contents of cadmium, lead, zinc and copper in popular fishery products sold in Turkish supermarkets," *Food Control*, 18, 258–261, **2007**.
- [70] Hu C., "Simultaneous determination of lead(II) and cadmium(II) at a diacetyldioxime modified carbon paste electrode by differential pulse stripping voltammetry," *Talanta*, 60, 17–24, **2003**.
- [71] Pauliukaite R., Metelka R., Svancara I., Krolicka A., Bobrowski A., Vytras K., Norkus E., Kalcher K., "Carbon paste electrodes modified with Bi₂O₃ as sensors

- for the determination of Cd and Pb,” *Anal. Bioanal. Chem.*, 374, 1155–1158, **2002**.
- [72] Toghil K. E., Xiao L., Wildgoose G. G., Compton R. G., “Electroanalytical Determination of Cadmium(II) and Lead(II) Using an Antimony Nanoparticle Modified Boron-Doped Diamond Electrode,” *Electroanalysis*, 21, 1113–1118, **2009**.
- [73] Wu K., Hu S., Fei J., Bai W., “Mercury-free simultaneous determination of cadmium and lead at a glassy carbon electrode modified with multi-wall carbon nanotubes,” *Anal. Chim. Acta*, 489, 215–221, **2003**.
- [74] Y. Wu, N. B. Li, and H. Q. Luo, “Simultaneous measurement of Pb, Cd and Zn using differential pulse anodic stripping voltammetry at a bismuth/poly(p-aminobenzene sulfonic acid) film electrode,” *Sensors Actuators B Chem.*, 133, 677–681, **2008**.
- [75] Yuan S., “Simultaneous determination of cadmium (II) and lead (II) with clay nanoparticles and anthraquinone complexly modified glassy carbon electrode,” *Talanta*, 64, 922–928, **2004**.
- [76] Demetriades D., Economou A., Voulgaropoulos A., “A study of pencil-lead bismuth-film electrodes for the determination of trace metals by anodic stripping voltammetry,” *Anal. Chim. Acta*, 519, 167–172, **2004**.
- [77] Kolliopoulos A. V., Metters J. P., Banks C. E., “Screen printed graphite electrochemical sensors for the voltammetric determination of antimony(III),” *Anal. Methods*, 5, 3490, **2013**.
- [78] Martin W. A., Lee L. S., Schwab P., “Antimony migration trends from a small arms firing range compared to lead, copper, and zinc,” *Sci. Total Environ.*, 46, 222–228, **2013**.
- [79] Lu M., Toghil K. E., Phillips M. A., Compton R. G., “Anodic stripping voltammetry of antimony at unmodified carbon electrodes,” *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 93, 213–227, **2013**.
- [80] Carneado S., Hernández-Nataren E., López-Sánchez J. F., Sahuquillo A., “Migration of antimony from polyethylene terephthalate used in mineral water bottles,” *Food Chem.*, 166, 544–550, **2015**.
- [81] Haldimann M., Blanc A., Dudler V., “Exposure to antimony from polyethylene terephthalate (PET) trays used in ready-to-eat meals,” *Food Addit. Contam.*, 24, 860–868, **2007**.
- [82] Fan Y.Y., Zheng J.L., Ren J.H., Luo J., Cui X.Y., Ma L. Q., “Effects of storage temperature and duration on release of antimony and bisphenol A from polyethylene terephthalate drinking water bottles of China,” *Environ. Pollut.*, 192, 113–20, **2014**.

- [83] Sánchez-Martínez M., Pérez-Corona T., Cámara C., Madrid Y., "Migration of antimony from PET containers into regulated EU food simulants," *Food Chem.*, 141, 816–822, **2013**.
- [84] Shotyk W., Krachler M., Chen B., "Contamination of Canadian and European bottled waters with antimony from PET containers," *J. Environ. Monit.*, 8, 288, **2006**.
- [85] Westerhoff P., Prapaipong P., Shock E., Hillaireau A., "Antimony leaching from polyethylene terephthalate (PET) plastic used for bottled drinking water," *Water Res.*, 42, 551–556, **2008**.
- [86] Tukur A., Sharp L., Stern B., Tizaoui C., Benkreira H., "PET bottle use patterns and antimony migration into bottled water and soft drinks: the case of British and Nigerian bottles," *J. Environ. Monit.*, 14, 1237, **2012**.
- [87] Welle F., Franz R., "Migration of antimony from PET bottles into beverages: determination of the activation energy of diffusion and migration modelling compared with literature data," *Food Addit. Contam. Part A*, 28, 115–126, **2011**.
- [88] Rungchang S., Numthuam S., Qiu X., Li Y., Satake T., "Diffusion coefficient of antimony leaching from polyethylene terephthalate bottles into beverages," *J. Food Eng.*, 115, 322–329, **2013**.
- [89] Filer T. D., "Fluorometric Determination of Submicrogram Quantities of Antimony," *J. Anal. Chem.*, 43, 725–729, **1971**.
- [90] Rath S., Jardim W. F., Dorea J. G., "A simple spectrophotometric procedure for the determination of antimony (III) and (V) in antileishmanial drugs," *Fresenius. J. Anal. Chem.*, 358, 548–550, **1997**.
- [91] Ordoñez J., Fernández L., Romero H., Carrera P., Alvarado J., "Electrochemical generation of antimony volatile species, stibine, using gold and silver mercury amalgamated cathodes and determination of Sb by flame atomic absorption spectrometry," *Talanta*, 141, 259–266, **2015**.
- [92] Ferreira S. L. C., dos Santos W. N. L., dos Santos I. F., Junior M. M. S., Silva L. O. B., Barbosa U. A., de Santana F. A., Queiroz A. F. D. S., "Strategies of sample preparation for speciation analysis of inorganic antimony using hydride generation atomic spectrometry," *Microchem. J.*, 114, 22–31, **2014**.
- [93] Lopez-Molinero A., Mendoza O., Callizo A., Chamorro P., Castillo J. R., "Chemical vapor generation for sample introduction into inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy: Vaporization of antimony(III) with bromide," *Analyst*, 127, 1386–1391, **2002**.
- [94] Akyuz S., Akyuz T., Mukhamedshina N. M., Mirsagatova A., Basaran S., Cakan B., "Characterization of ancient glass excavated in Enez (Ancient Ainos) Turkey by combined Instrumental Neutron Activation Analysis and Fourier Transform

- Infrared spectrometry techniques," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, 71, 75–79, **2012**.
- [95] Dorjee P., Amarasiriwardena D., Xing B., "Antimony adsorption by zero-valent iron nanoparticles (nZVI): Ion chromatography–inductively coupled plasma mass spectrometry (IC–ICP-MS) study," *Microchem. J.*, 116, 15–23, **2014**.
- [96] Koreňovská M., "Determination of arsenic, antimony, and selenium by FI-HG-AAS in foods consumed in Slovakia," *J. Food Nutr. Res.*, 45, 84–88, **2006**.
- [97] Şahin İ., Ertuş F. N., Nakiboğlu N., "Adsorptive Stripping Voltammetric Determination of Antimony by Using Alizarin Red S," *Anal. Lett.*, 41, 2621–2633, **2008**.
- [98] Fang H., Zhang J., Zhou S., Dai W., Li C., Du D., Shen X., "Submonolayer deposition on glassy carbon electrode for anodic stripping voltammetry: An ultra sensitive method for antimony in tap water," *Sensors Actuators B Chem.*, 210, 113–119, **2015**.
- [99] Afzali D., Padash M., Fathirad F., Mostafavi A., "Determination of trace amounts of antimony(III) based on differential pulse voltammetric method with multi-walled carbon-nanotube-modified carbon paste electrode," *Ionics (Kiel)*, 21, 565–570, **2014**.
- [100] Renedo O. D., Julia Arcos Martínez M., "A novel method for the anodic stripping voltammetry determination of Sb(III) using silver nanoparticle-modified screen-printed electrodes," *Electrochem. commun.*, 9, 820–826, **2007**.
- [101] Domínguez Renedo O., Arcos Martínez M. J., "Anodic stripping voltammetry of antimony using gold nanoparticle-modified carbon screen-printed electrodes," *Anal. Chim. Acta*, 589, 255–260, **2007**.
- [102] Su J., Zhong S., Li X., Zou H., "Determination of Trace Antimony by Square-Wave Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry at an Ex Situ Prepared Bismuth Film Electrode," *J. Electrochem. Soc.*, 161, 512–516, **2014**.
- [103] Domínguez-Renedo O., Jesús Gómez González M., M. Julia Arcos-Martínez M., "Determination of Antimony (III) in Real Samples by Anodic Stripping Voltammetry Using a Mercury Film Screen-Printed Electrode," *Sensors*, 9, 219–231, **2009**.
- [104] Guo Y. G., Yan W., Lou X. Y., Xiao D. X., Zhai P., Zhao G. C., Zhang W. G., Huang P., Wang Z. H., Liu J. S., "Multiwall Carbon Nanotubes-Modified Glassy Carbon Electrode for Square-Wave Stripping Voltammetric Determination of Aqueous Antimony (III) Ion," *Adv. Mater. Res.*, 518, 1571–1575, **2012**.
- [105] Rojas C., Arancibia V., Gómez M., Nagles E., "High sensitivity adsorptive stripping voltammetric method for antimony(III) determination in the presence of quercetin-5'-sulfonic acid. Substituent effect on sensitivity," *Sensors Actuators B Chem.*, 185, 560–567, **2013**.

- [106] Shpigun L. K., Lunina V. K., "Electrochemical Sensors for the Stripping Voltammetric Determination of Antimony(III)," *J. Anal. Chem.*, 58, 983–989, **2003**.
- [107] Wang J., "Analytical Electrochemistry, 3rd Edition," 262, **2006**.
- [108] Kounaves S. P., "Voltammetric Techniques," *Handb. Instrum. Tech. Anal. Chem.*, 709–726, **1997**.
- [109] S. Wave and V. Introduction, "Application Note S-7," 865, 1–5, **1957**.
- [110] Bard J., Faulkner L. R., *ELECTROCHEMICAL METHODS: Fundamentals and applications*. **2001**.
- [111] Ersöz A., "Aletli Analiz," 370, **2010**.
- [112] McCreery R. L., "Advanced carbon electrode materials for molecular electrochemistry," *Chem. Rev.*, 108, 2646–2687, **2008**.
- [113] Wang J., Kawde N., Sahlin E., "Renewable pencil electrodes for highly sensitive stripping potentiometric measurements of DNA and RNA.," *Analyst*, 125, 5–7, **2000**.
- [114] Tavares P. H. C. P., Barbeira P. J. S., "Influence of pencil lead hardness on voltammetric response of graphite reinforcement carbon electrodes," *J. Appl. Electrochem.*, 38, 827–832, **2008**.
- [115] Chandra U., Kumara Swamy B. E., Gilbert O., Sherigara B. S., "Voltammetric Detection of Dopamine in Presence of Ascorbic Acid and Uric Acid at Poly (Xylenol Orange) Film-Coated Graphite Pencil Electrode," *Int. J. Electrochem.*, 2011, 1–8, **2011**.
- [116] Akanda M. R., Sohail M., Aziz M. A., Kawde A.N., "Recent Advances in Nanomaterial-Modified Pencil Graphite Electrodes for Electroanalysis," *Electroanalysis*, 27, 1-18, **2015**.
- [117] Lin H., Li M., Mihailovič D., "Simultaneous Determination of Copper, Lead, and Cadmium Ions at a Mo6S9-xlx Nanowires Modified Glassy Carbon Electrode Using Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry," *Electrochim. Acta*, 154, 184–189, **2015**.
- [118] Trojanowicz M., "Analytical applications of carbon nanotubes : a review," *Trends In Anal. Chem.*, 25, 480-489, **2006**.
- [119] Ong K. G., An Y. Y., Hang M. Z., Lei S. U., long S. X., Ao L. M., "Electrochemistry and Electroanalytical Applications of Carbon Nanotubes : A Review," *The Japan Soc. for Anal. Chem.*, 21, 1383-1393, **2005**.
- [120] Yogeswaran U., Chen S. M., "Recent Trends in the Application of Carbon Nanotubes – Polymer Composite Modified Electrodes for Biosensors : A Review

- Nanotubes – Polymer Composite Modified Electrodes for Biosensors: A Review,” *Anal. Lett.*, 41, 210-243, **2015**.
- [121] Banks C. E., Davies T. J., Wildgoose G. G., Compton R. G., “Electrocatalysis at graphite and carbon nanotube modified electrodes : edge-plane sites and tube ends are the reactive sites,” *Chem Commun*, 829–841, **2005**.
- [122] Wang J., “Carbon-Nanotube Based Electrochemical Biosensors : A Review,” *Electroanalysis*, 17, 7–14, **2005**.
- [123] Banks C. E., Compton R. G., “Iron Oxide Particles Are the Active Sites for Hydrogen Peroxide Sensing at Multiwalled Carbon Nanotube Modified Electrodes,” *Nano Letters*, 6, 1556-1558, **2006**.
- [124] Yogeswaran U., Chen S., “A Review on the Electrochemical Sensors and Biosensors Composed of Nanowires as Sensing Material,” 290–313, **2008**.
- [125] Cao L., Jia J., Wang Z., “Sensitive determination of Cd and Pb by differential pulse stripping voltammetry with in situ bismuth-modified zeolite doped carbon paste electrodes,” *Electrochim. Acta*, 53, 2177–2182, **2008**.
- [126] Economou A., “Bismuth-film electrodes: Recent developments and potentialities for electroanalysis,” *TrAC - Trends Anal. Chem.*, 24, 334–340, **2005**.
- [127] Barón-Jaimez J., Joya M. R., Barba-Ortega J., “Bismuth electrodes, an alternative in stripping voltammetry,” *J. Phys. Conf. Ser.*, 466, p. 012025, **2013**.
- [128] Zhang S., Ma H., Yan L., Cao W., Yan T., Wei Q., Du B., “Copper-doped titanium dioxide nanoparticles as dual-functional labels for fabrication of electrochemical immunosensors,” *Biosens. Bioelectron.*, 59, 335–341, **2014**.
- [129] Belkhamza N., Ouattara L., Ksibi M., “Voltammetric Monitoring of Pb (II) by TiO₂ Modified Carbon Paste Electrode,” *J. Electrochem. Soc.*, 162, 212–216, **2015**.
- [130] Zhou L., Xiong W., Liu S. T., “Preparation of a gold electrode modified with Au-TiO₂ nanoparticles as an electrochemical sensor for the detection of mercury(II) ions,” *J. Mater. Sci.*, 50, 769–776, **2015**.
- [131] M. Oyama, “Recent nanoarchitectures in metal nanoparticle-modified electrodes for electroanalysis,” *Anal. Sci.*, 26, 1–12, **2010**.
- [132] Bonanni A., Pumera M., Miyahara Y., “Influence of gold nanoparticle size (2–50 nm) upon its electrochemical behavior: an electrochemical impedance spectroscopic and voltammetric study,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 11, p. 4980, **2011**.
- [133] Guo S. and Wang E., “Synthesis and electrochemical applications of gold nanoparticles.,” *Anal. Chim. Acta*, 598, 181–192, **2007**.

- [134] Dai X., Wildgoose G. G., Salter C., Crossley A., Compton R. G., "Electroanalysis Using Macro-, Micro-, and Nanochemical Architectures on Electrode Surfaces. Bulk Surface Modification of Glassy Carbon Microspheres with Gold Nanoparticles and Their Electrical Wiring Using Carbon Nanotubes," *Anal. Chem.*, 78, 6102–6108, **2006**.
- [135] Pingarrón J. M., Yáñez-Sedeño P., González-Cortés A., "Gold nanoparticle-based electrochemical biosensors," *Electrochim. Acta*, 53, 5848–5866, **2008**.
- [136] Frens G., "Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions," *Nat. Phys. Sci.*, 241, 20–22, **1973**.
- [137] Davis D., Guo X., Musavi L., Lin C.S., Chen S.H., Wu V. C. H., "Gold Nanoparticle-Modified Carbon Electrode Biosensor for the Detection of *Listeria monocytogenes*," *Ind. Biotechnol.*, 9, 31–36, **2013**.
- [138] Dai X., Compton R. G., "Gold Nanoparticle Modified Electrodes Show a Reduced Interference by Cu(II) in the Detection of As(III) Using Anodic Stripping Voltammetry," *Electroanalysis*, 17, 1325–1330, **2005**.
- [139] Li K., Zhu X., Liang Y., "Gold Nanoparticles / Carbon Nanotubes Composite Film Modified Glassy Carbon Electrode Determination of Meclofenoxate Hydrochloride," *Pharmacol. Pharm.*, 3, 275–280, **2012**.
- [140] Hajian R., Yusof N. A., Faragi T., Shams N., "Fabrication of an Electrochemical Sensor Based on Gold Nanoparticles / Carbon Nanotubes as Nanocomposite Materials : Determination of Myricetin in Some Drinks," *PLoS One*, 9, 1–7, **2014**.
- [141] Chen D., Tang L., Li J., "Graphene-based materials in electrochemistry," *Chem. Soc. Rev.*, 39, p. 3157, **2010**.
- [142] Pumera M., "Electrochemistry of graphene, graphene oxide and other graphenoids: Review," *Electrochem. commun.*, 36, 14–18, **2013**.
- [143] Pumera M., Ambrosi A., Bonanni A., Chng E. L. K., Poh H. L., "Graphene for electrochemical sensing and biosensing," *TrAC - Trends Anal. Chem.*, 29, 954–965, **2010**.
- [144] March G., Nguyen T., Piro B., "Modified Electrodes Used for Electrochemical Detection of Metal Ions in Environmental Analysis," *Biosensors*, 5, 241–275, **2015**.
- [145] Mallesha M., Manjunatha R., Nethravathi C., Suresh G. S., Rajamathi M., Melo J. S., Venkatesha T. V., "Functionalized-graphene modified graphite electrode for the selective determination of dopamine in presence of uric acid and ascorbic acid," *Bioelectrochemistry*, 81, 104–108, **2011**.
- [146] Koczur K. M., Mourdikoudis S., Polavarapu L., Skrabalak S. E., "Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis," *Dalt. Trans.*, pp. 17883–17905, **2015**.

- [147] Miao Z., Wang P., Zhong A., Yang M., Xu Q., Hao S., Hu X., "Development of a glucose biosensor based on electrodeposited gold nanoparticles–polyvinylpyrrolidone–polyaniline nanocomposites," *J. Electroanal. Chem.*, 756, 153–160, **2015**.
- [148] Deng P., Xu Z., Zeng R., Ding C., "Electrochemical behavior and voltammetric determination of vanillin based on an acetylene black paste electrode modified with graphene-polyvinylpyrrolidone composite film.," *Food Chem.*, 180, 156–63, **2015**.
- [149] Ruecha N., Rangkupan R., Rodthongkum N., Chailapakul O., "Novel paper-based cholesterol biosensor using graphene/polyvinylpyrrolidone/polyaniline nanocomposite," *Biosens. Bioelectron.*, 52, 13–19, **2014**.
- [150] Yang X., Sun D., Xie X., Zhang H., "Sensitive and rapid determination of nifedipine using polyvinylpyrrolidone-modified carbon paste electrode," *Russ. J. Electrochem.*, 50, 453–457, **2013**.
- [151] Zhang S., Shi Z., Wang J., "Sensitive and rapid determination of quinoline yellow in drinks using polyvinylpyrrolidone-modified electrode.," *Food Chem.*, 173, 449–53, **2015**.
- [152] Sophia J., Muralidharan G., "Polyvinylpyrrolidone stabilized palladium nanospheres as simple and novel electrochemical sensor for amperometric hydrogen peroxide detection," *J. Electroanal. Chem.*, 739, 115–121, **2015**.
- [153] Lasia A., "Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications," *Mod. Asp. Electrochem.*, 32, 143–248, **1999**.
- [154] Huang K.J., Niu D.J., Sun J.Y., Han C.H., Wu Z.W., Li Y.L., Xiong X.Q., "Novel electrochemical sensor based on functionalized graphene for simultaneous determination of adenine and guanine in DNA," *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, 82, 543–549, **2011**.
- [155] Chen X., Ren T., Ma M., Wang Z., Zhan G., Li C., "Voltammetric sensing of bisphenol A based on a single-walled carbon nanotubes/poly{3-butyl-1-[3-(N-pyrrolyl)propyl] imidazolium ionic liquid} composite film modified electrode," *Electrochim. Acta*, 111, 49–56, **2013**.
- [156] Sun D., Sun Z., "Electrochemical determination of Pb²⁺ using a carbon nanotube/Nafion composite film-modified electrode," *J. Appl. Electrochem.*, 38, 1223–1227, **2008**.
- [157] Yavuz S., Erkal A., Af İ., Solak A. O., "Carbonaceous Materials-12 : a Novel Highly Sensitive Graphene Oxide-Based Carbon Electrode : Preparation , Characterization , and Heavy Metal Analysis in Food Samples," **2015**.

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri:

Adı Soyadı: Yeşim Tuğçe Yaman

Doğum Yeri: Karabük

Medeni Hali: Bekâr

E-posta: tugce.yaman@hacettepe.edu.tr

Adresi: Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü

Eğitim:

Lisans: Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği (Bölüm 3.'lüğü)

Yüksek Lisans: Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Analitik Kimya Anabilim Dalı

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce: iyi

YDS: 78,75

İş deneyimi

Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı'na bağlı Ankara İl Kontrol Laboratuvarı: Staj (10 iş günü)

BANVİT A.Ş. staj (20 iş günü)

Deneyim Alanları

Elektrokimyasal sensörler, voltametri

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

Tezden Üretilmiş Yayınlar

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

