MARMARA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİSFENOL-A (BPA)'NIN SULU ORTAMDA TESPİTİ İÇİN POLİMERİK ESASLI OPTİK SENSÖR GELİŞTİRİLMESİ

NEŞE TAŞCİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Ece KÖK YETİMOĞLU

II. DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Soner ÇUBUK

İSTANBUL, 2016

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİSFENOL-A (BPA)'NIN SULU ORTAMDA TESPİTİ İÇİN POLİMERİK ESASLI OPTİK SENSÖR GELİŞTİRİLMESİ

NEŞE TAŞCİ

520413007

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Ece KÖK YETİMOĞLU

II. DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Soner ÇUBUK

İSTANBUL, 2016

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Öğrencisi Neşe TAŞCİ'nin "Bisfenol-A(BPA)'nın Sulu Ortamda Tespiti İçin Polimerik Esaslı Optik Sensör Geliştirilmesi" başlıklı tez çalışması, 26 Aralık 2016 tarihinde savunulmuş ve jüri üyeleri tarafından başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri

Prof.Dr.Ece KÖK YETİMOĞLU (Danışman)

Marmara Üniversitesi

Prof.Dr. M. Vezir KAHRAMAN (Üye)

Marmara Üniversitesi

Prof.Dr. İkbal KOYUNCU (Üye)

Yıldız Teknik Üniversitesi

ONAY

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 02-01-2017 tarih ve 2017/01-02 sayılı kararı ile Neşe TAŞCİ'nin Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Programında Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Uğur YAHŞİ

TEŞEKKÜR

Bu Yüksek Lisans tez çalışması, Marmara Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya programında gerçekleştirilmiştir.

Yüksek lisans eğitimim süresince gerek tez gerek tez dışı konularda yanımda olup ilgi ve desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübesinden istifade ettiğim değerli danışman hocam Prof. Dr. Ece KÖK YETİMOĞLU' na,

Tez çalışmam süresince bilgi birikimi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, hiçbir sorumu cevapsız bırakmayan değerli hocam, ikinci tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Soner ÇUBUK'a;

Gerçekleştirdiğimiz çalışmada danıştığım ve tecrübesinden istifade ettiğim, tavsiye ve yorumlarını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr.M.Vezir KAHRAMAN 'na,

Varlıklarından güç aldığım, evlatları olmaktan her zaman gurur duyduğum, hayatımın her döneminde yanımda olup desteklerini benden esirgemeyen sevgili anneme, babama ve kardeşlerime,

Sonsuz şükran ve teşekkürlerimi sunarım.

ARALIK, 2016 **Neşe TAŞCİ**

İÇİNDEKİLER

	SAYFA
TEŞEKKÜR	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZET	VI
ABSTRACT	VII
SEMBOLLER (SYMBOLS)	VIII
KISALTMALAR (ABBREVIATIONS)	IX
ŞEKİL LİSTESİ (LIST OF FIGURES)	X
TABLO LİSTESİ (LIST OF TABLES)	XI
BÖLÜM I. GİRİŞ VE AMAÇ	1
I.1. GİRİŞ	1
I. 2 AMAÇ	1
BÖLÜM II. GENEL BİLGİLER	
II. 1. LÜMİNESANS SPEKTROSKOPİSİ	2
II. 1. 1. Fluoresans ve Fosfoferans Kavramlarının Açıklanmasında Kullanılan Temel Kavramlar	2
II. 1. 2. Fluoresansı Etkileyen Faktörler	5
II. 1. 2. 1 Maddenin yapısının etkisi	5

II. 1. 2. 2 Yapısal rijiditenin etkisi 5

II. 1. 2. 3 Sıcaklık ve çözücü etkisi 6

II. 1. 2. 4 pH etkisi 6

II. 1. 2. 5 Çözünmüş oksijen etkisi 6

II. 1. 2. 6 Gelen ışının dalga boyu ve şiddetinin etkisi 7

II. 1. 2. 7 Konsantrasyon etkisi 7

II. 1. 3. Floresans Spektroskopisi 8

II. 1. 4. Sensörler 9

II. 1. 4. 1. Kimyasal Sensörler 9

II. 4. 1. 1. 1. Optik sensörler 11

II. 2. BPA 11

II. 2. 1. Bisfenol A'nın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 11

II. 2. 2. Bisfenol A'nın Kullanım Alanları 13

II. 2. 3. BPA'nın Vücuda Alınması ve Genel Sağlık Üzerine Olan Etkileri 13

II. 2. 4. BPA İle İlgili Yasal Sınır Değeri 15

II. 2. 5. BPA Analiz Yöntemleri 16

BÖLÜM III. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 19

III. 1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER 19

III. 2. KULLANILAN CİHAZ VE ALETLER 23

III. 3. DENEYSEL YÖNTEM 24

III. 3. 1. Çözeltilerin Hazırlanması 24

III. 3. 1. 1. Tampon çözeltilerin hazırlanması 24

III. 3. 1. 2. BPA çözeltisi (100ppm) (B-1) 25

III. 3. 1. 3. BPA çözeltisi (1 ppm) (B-2**)** 25

III. 3. 1. 4. Standart çözeltilerin hazırlanması 25

III. 3. 1. 5. Yabancı iyon etkisinin araştırılması için kullanılan Çözeltiler 25

III. 3. 2. Sensörün Hazırlanması 26

III. 3. 3. Polimerik Membranın Karakterizasyonu 27

III. 3. 3. 1. Polimerlerik membranın FT-IR spektrumu 27

III. 3. 3. 2. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) analizi 27

III. 3. 3. 3. Sensörün BPA analizi için kullanılabilirliğinin araştırılması 28

III. 3. 3. 3. 1. Spektral karakterizasyon çalışması 28

III. 3. 3. 3. 2. Fluoresans şiddeti üzerine pH etkisinin araştırılması 28

III. 3. 3. 3. 3. Fluoresans şiddeti üzerine süre etkisinin araştırılması 28

III. 3. 3. 3. 4. Kalibrasyon aralığı, tespit ve tayin sınırı 28

III. 3. 3. 3. 5. Sensörün rejenerasyonu ve yeniden kullanılabilirliği 29

III. 3. 3. 3. 6. Sensörün ömrü 29

III. 3. 3. 3. 7. Fluoresans şiddeti üzerine yabancı iyon etkisinin araştırılması 29

III. 3. 3. 3. 8. Sensörün analitik uygulamaları: Gıda ambalaj malzemesinde BPA analizi 29

BÖLÜM IV. SONUÇLAR 30

VI. 1. Polimerik Membranın Karakterizasyonu 30

VI. 1. 1. Polimerlerik membranın FT-IR spektrumu 31

VI. 1. 2. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) analizi 32

VI. 1. 3. Sensörün BPA analizi için kullanılabilirliğinin araştırılması 33

VI. 1. 3. 2. Fluoresans şiddeti üzerine pH etkisinin araştırılması 33

VI. 1. 3. 3. Fluoresans şiddeti üzerine süre etkisinin araştırılması 34

VI. 1. 3. 4. Kalibrasyon aralığı, tespit ve tayin sınırı 34

VI. 1. 3. 5. Sensörün rejenerasyonu ve yeniden kullanılabilirliği 35

VI. 1. 3. 6. Sensörün ömrü 35

VI. 1. 3. 7. Fluoresans şiddeti üzerine yabancı iyon etkisinin araştırılması 36

VI. 1. 3. 8. Sensörün analitik uygulamaları: Gıda ambalaj malzemesinde BPA analizi 36

BÖLÜM V. TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME 39

KAYNAKLAR 41

ÖZGEÇMİŞ 46

ÖZET

BİSFENOL-A (BPA)'NIN SULU ORTAMDA TESPİTİ İÇİN POLİMERİK ESASLI OPTİK SENSÖR GELİŞTİRİLMESİ

Bu çalışmada, sulu ortamdaki BPA'nın seçimli olarak analizi, vinil fenil boronik asit (VBPA) esaslı membran kullanılarak yapılmıştır. Literatürde BPA analizinin vinil fenil boronik asit maddesi kullanılarak yapıldığına dair her hangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Çalışma, pH 4' da asetik asit/ sodyum asetat tampon sisteminde vinil fenil boronik asit esaslı membarn kullanılarak $\lambda_{uyar.}$ = 272 nm uyarma dalga boyuna karşılık $\lambda_{emis.}$=423 nm'deki emisyon dalga boyunun fluoresans şiddetinin ölçülmesiyle gerçekleştirilmiştir. BPA' nın analizini etkileyen pH, reaksiyon süresi, yabancı iyon etkisi gibi değişkenler incelenmiş ve BPA'nın en yüksek duyarlılık ve doğruluk içinde analizinin yapılabilirliği gerçekleştirilmiştir.

Geliştirilen yöntemle 1 ppb' e kadar sulu çözeltide BPA analizi yapılabilmektedir. Yöntemin tayin sınırı 0,36 ppb, tespit sınırı ise 1,20 ppb olarak belirlenmiştir. Su örnekleri için geri kazanım yüzdesi 102,2-103,2 olarak bulunmuştur. Sensörün gerçek örnek uygulamaları için ise gıda ambalaj malzemesi kullanılmıştır.

ARALIK, 2016 **Neşe TAŞCİ**

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF POLYMERIC BASED OPTIC SENSOR FOR DETERMINATION OF BISFENOL-A (BPA) IN AQUEOUS SOLUTİONS

In this study, the selective analysis of BPA in aqueous media was performed using a vinyl phenyl boronic acid (VBPA) based membrane. Currently any studies haven't been found in the literature on BPA analysis using vinyl phenyl boronic acid.

The study was carried out in acetic acid / sodium acetate buffer system at pH 4 by measuring the fluorescence intensity of the emission wave at λemis = 423 nm against λex.= 272 nm excitation wavelength using a vinyl phenyl boronic acid based membrane. Variables such as pH, reaction time and foreign ion effect which affect the analysis of BPA have been examined and the feasibility of analysis of BPA with highest sensitivity and accuracy has been decided.

BPA analysis can be performed in the aqueous solution up to 1 ppb by the developed method. The detection limit of the method was 0.36 ppb and the limit of quantitation was 1.20 ppb. The recovery percentage for water samples was found to be 102.2-103.2. Food packaging material is used for real sample applications of the sensor.

DECEMBER, 2016 **Neşe TAŞCİ**

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

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

SEMBOLLER

A : Absorbans

I : Işık Şiddeti

pH : Çözeltinin asitlik veya bazlık derecesini ifade eden ölçü birimi

Λ : Lamda

C : Konsantrasyon

F : Fluoresans Şiddeti

°C : Santigrat

KISALTMALAR

Açıklama

BPA : Bisfenol-A
EFSA : Avrupa Gıda Kurumu
em. : Emisyon
EPA : Çevre Koruma Örgütü
FDA : Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi
FTIR : Kızılötesi (Infrared) Işınım Spektroskopisi
GC : Gaz Kromatografisi
HPLC : Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi
HEMA : 2-Hidroksietil Metakrilat
IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry
LC : Sıvı Kromatografi
LCMS : Sıvı Kromatografi-Kütle Spektrometresi
LOD : Limit Tespit Sınırı
MS : Kütle Spektrometresi
PVC : Polivinildiklorür
PMT : Fotoçoğaltıcı Tüp
Ppb : Milyarda Bir Kısım
Ppm : Milyonda Bir Kısım
PEGDA : Poli (etilen glikol) diakrilat
SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu
TDI : Tolere Edilebilir Günlük Alım Miktarı
TGK : Türk Gıda Kodeksi
UV : Ultraviyole
uy. : Uyarma
VPBA : 4 – Vinil fenil boronik asid
WHO : Dünya Sağlık Örgütü
λmax. : Maksimum Dalga Boyu
λmin. : Minimum Dalga Boyu

ŞEKİL LİSTESİ

SAYFA

Şekil II. 1: Singlet ve triplet haller 3

Şekil II. 2: Jablonski diyagramı 4

Şekil II. 3. Fluoresansın konsantrasyonla değişimi 7

Şekil II. 4. Spektrofluorimetre cihazının basit gösterimi 8

Şekil II. 5. Kimyasal bir sensörün çalışma mekanizması 10

Şekil II. 6. BPA'nın yapısı 11

Şekil II. 7. Bisfenol-A'nın fenol ve asetondan kondensasyonu 12

Şekil III. 1. Polimerik membran film hazırlamak için kullanılan teflon kalıp 24

Şekil III. 2. Hazırlanan polimerik esaslı membran 28

Şekil VI. 1. 1 ppb BPA varlığında (b) ve yokluğunda (a) optik sensörün uyarma ve emisyon şiddetlerini gösteren spektrumlar (λuy =272nm, λem = 295 nm) 31

Şekil IV. 2. Polimerik membranın FT-IR spektrumu 32

Şekil IV. 3. Polimerik membrana ait SEM görüntüsü 33

Şekil VI. 4: BPA sensörünün pH ın etkisine bağlı floresans şiddetleri (5 ppb varlığında; λuy = 272 nm, λem = 295 nm) 34

Şekil VI. 5. 30 dakika boyunca BPA sensörünün zamana bağlı floresans şiddetindeki değişimi (5 ppb BPA varlığında; λuy =272nm, λem = 295 nm 35

Şekil VI. 6. pH:4' de elde edilen kalibrasyon grafiği (λuy =272nm, λem = 295 nm) 36

TABLO LİSTESİ

SAYFA

Tablo II. 1. Bisfenol A (BPA)'nın bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri 12

Tablo VI. 1. Yabancı iyon etkisi (1 ppb BPA varlığında) 37

Tablo VI. 2. Gıda ambalaj malzemesinde BPA analizi 38

Tablo VI. 3. Sensörün literatürdeki diğer spektrofluorimetrik yöntemler ile karşılaştırılması 38

Tablo VI.4. % Geri kazanım 39

BÖLÜM I

I.1. GİRİŞ

İnsanoğlu var olduğu andan itibaren sürekli bir gelişim ve değişim içindedir. Bu gelişmeler temelde yaşamı kolaylaştırmak, daha sağlıklı ve uzun bir yaşam sürmek amacıyla yapılmaktadır. Ancak başta teknoloji alanında olmak üzere yaşamın pek çok alanında meydana gelen bu gelişmelerin hem çevrenin fiziksel unsurları olan toprak, hava ve su hem de biyolojik unsurları olan insan, havyan, bitkiler üzerinde olumsuz etkileri olduğu da inkar edilemez bir gerçektir. Üstelik gelişmelere paralel olarak hem çevre hem de canlı varlığı üzerindeki bu istenmeyen etkiler de giderek artmaktadır. Çevre ve canlı varlığı için tehtid oluşturan bu maddelere pestisitler, insektisitler, ağır metaller, organik çözücüler başta olmak üzere pek çok örnek vermek mümkündür. Bu tür maddelerin özellikle insanlar üzerinde başta kanser olmak üzere pek çok rahatsızlığa sebep olduğu düşünülmektedir.

Dünyada kullanım hacmi en yüksek kimyasallardan olan BPA'da çevre ve canlılar üzerinde istenmeyen etkileri olan maddelerden birisidir. Polikarbonat ve epoksi reçineler için önemli bir başlangıç maddesi olan BPA' nın astım, obezite, kalp hastalıkları, diyabet ve kanser ve benzeri çok sayıda hastalık ile de ilişkili olduğu düşünülmektedir.

BPA kronik toksisiteye sebep olduğundan kontaminasyonunun kontrol altında tutulması son derece önemlidir. **Bu bağlamda BPA 'nın hızlı, yüksek hassasiyet ve duyarlılıkta tayin edilmesi son derece elzem bir konudur.**

I. 2. AMAÇ

Yapılan bu çalışmanın amacı, sulu ortamdaki BPA'nın tespit edilmesinde kullanılmak üzere fonksiyonel monomerler, çapraz bağlayıcı ve fotobaşlatıcı maddeler yardımıyla, UV ışığı altında sertleşen polimerik esaslı seçimli optik bir sensör geliştirilmesi ve geliştirilen bu optik sensör yardımı ile de var olan yöntemlerle karşılaştırıldığında BPA'nın daha hızlı, daha güvenilir ve daha yüksek hassasiyetle tespit edilebilmesine olanak sağlayacak alternetatif bir yöntem ortaya konulmasıdır.

BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER

II. 1. LÜMİNESANS SPEKTROSKOPİSİ

Bir atom veya molekülün en kararlı olduğu hal elektronlarının Hund kuralına göre en düşük enerjili orbitallerde bulunduğu haldir. Maddenin bulunduğu bu hal, temel hal olarak adlandırılır. Temel halde bulunan bir atom veya molekül bir ışın enerjisini absorbladığında bir bağını oluşturan iki elektrondan biri uygun bir üst enerji seviyesine çıkar. Maddenin bu hali ise uyarılmış hal olarak adlandırılır. Uyarılmış hal bir maddenin en kararsız olduğu haldir. Bu nedenle madde absorbladığı enerjinin fazlasını vererek temel hale dönme eğilimindedir. Atom veya molekülün absorbladığı bir ışını aynı veya daha uzun dalgaboyunda bir ışın olarak geri vermesi olayına **lüminesans** adı verilir [1].

Lüminesans olayı, uyarılma için gerekli olan enerjinin kaynağına ve uyarılmanın gerçekleşme şekline bakılarak sınıflandırılır.

- Atom veya molekülü uyarılmak için gerekli olan enerji, bir kimyasal reaksiyondan karşılanıyorsa **kemilüminesans**,
- Enerji canlı bir organizmadan elde ediliyorsa **biyolimünesan,**
- Sistemin ısıtılması sonucu lüminesans gözleniyorsa **termolüminesans,**
- Elektromagnetik bir ışımadan sağlanıyorsa da **fotolüminesans** adını alır.

Fotolüminesans olayı fluoresans ve fosferesans olmak üzere iki şekilde gerçekleşebilmektedir [2].

II. 1. 1. Fluoresans ve Fosfoferans Kavramlarının Açıklanmasında Kullanılan Temel Kavramlar

Fluoresans ve fosforesans olayları arasındaki fark elektron spini ve singlet/triplet hal kavramlarıyla açıklanabilir.

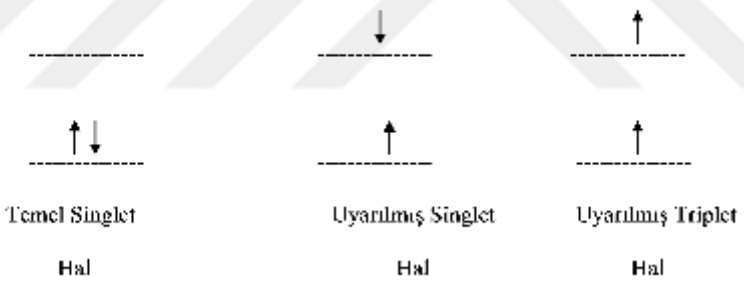
Pauli dışlanma prensibine göre; bir atomda bulunan iki elektronun kuantum sayılarının hepsi aynı olamayacağından bir orbitalde iki elektrondan fazla elektron bulunamaz. Ayrıca, aynı orbitalde bulunan bu iki elektronun spinlerinin de zıt olması gerekir. Yani spinler eşleşmiş halde bulunmalıdır. Spin eşleşmesi nedeniyle pek çok

molekül net bir manyetik alan göstermez. Böyle maddeler diamanyetik olarak adlandırılırlar. Bunun yanında, eşleşmemiş elektrona sahip olan serbest radikaller manyetik momente sahiptirler ve bu yüzden manyetik alan tarafından çekilirler. Böyle maddeler ise paramanyetik olarak adlandırılırlar.

Bir atom veya moleküldeki elektron spinlerinin tümünün eşleşmiş olduğu hale singlet hal denir. Bunun yanında ortaklaşmamış bir elektron içeren temel hal, dublet hal ve iki ayrı orbitalde aynı spinde iki elektron içeren elektronik hal ise triplet hal olarak isimlendirilir.

Bir atom veya molekülde temel halde bulunan eşleşmiş elektronlardan biri daha yüksek bir enerji seviyesine uyarıldığında uyarılmış elektronun spini temel haldeki elektron ile zıt spine sahipse yani eşleşmiş durumdaysa uyarılmış singlet hal; aynı spinliyse, yani spinler eşleşmemiş durumdaysa da uyarılmış triplet hal meydana gelir.

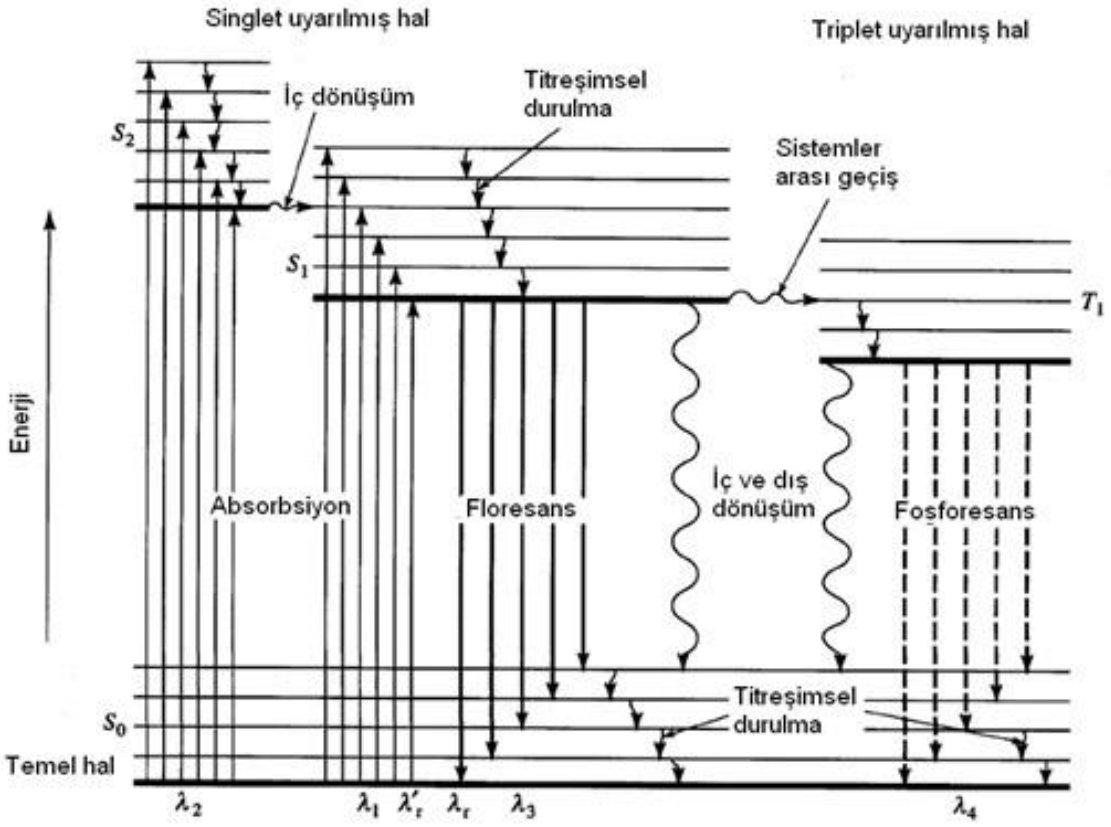
Moleküle ait singlet, dublet ve triplet haller aşağıdaki gibi gösterilebilir;



Şekil II.1. Singlet ve triplet haller

Molekülün uyarılması sonucu temel halden uyarılmış singlet hale geçen elektronun absorbladığı ışını aynı dalga boyunda bir ışıma şeklinde geri vererek temel hale dönmesi olayına **fluoresans**; uyarılmış triplet halden sistemler arası geçiş yaparak daha uzun dalgaboyunda bir ışıma şeklinde geri vererek temel haldeki singlet hale dönmesi sırasında olayına ise **fosferesans** adı verilir.

Şekil II. 2'de Alexander Jablonski tarafından fluoresans ve fosferans olaylarının mekanizmasını açıklamak için geliştirilen enerji seviyeleri diyagramı görülmektedir. S_O, singlet haldeki molekülün temel hal enerjisini; S_1 ve S_2 sırasıyla 1. ve 2.elektronik singlet halleri; T_1 ise birinci elektronik triplet halin enerjisini göstermektedir.



Şekil II. 2: Jablonski diyagramı

II. 1. 2. Fluoresansı Etkileyen Faktörler

Hem maddenin bulunduğu çevrede hem de maddenin molekül yapısı maddenin fluoresans özelliğini büyük oranda etkilenir. Fluoresansı etkileyen başlıca etkiler şunlardır;

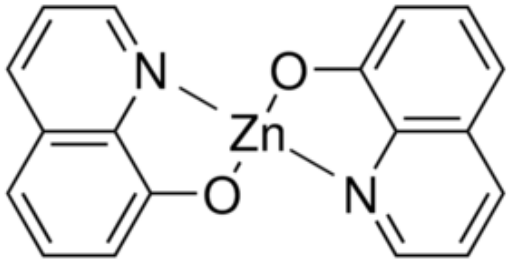
II. 1. 2. 1 Maddenin Yapısının Etkisi

İçinde aromatik halkalar bulunan sistemler en şiddetli fluoresans özelliğinin gözlemlendiği sistemlerdir. Bu tür sistemlerde daha çok $\pi \longrightarrow \pi^*$ geçişleri söz konusudur. Ayrıca karbonil grubuna sahip alifatik ve alisiklik bileşiklerin yanı sıra çift bağ sayısı fazla olan konjuge sistemler de fluoresans özellik gösterirler. Üstelik bu özellikleri aromatik halkanın kondensasyonuyla daha da artış göstermektedir.

II. 1. 2. 2 Yapısal Rijiditenin Etkisi

Molekül yapısı rijid (sabit) olan moleküllerin fluoresans özellikleri daha fazladır. Çünkü moleküler rijidite hareket serbestliğini azaltır bu da triplet duruma sistemler arası geçiş ve moleküller arası çarpışma gibi ışın yaymadan sistemler arası geçiş olasılıklarının azalmasına sebep olur.

Bunun yanı sıra, bir molekülün fluoresans şiddeti, bir metal iyonu ile şelat oluşturmuş halinin fluoresans şiddetinden daha düşüktür. Çünkü şelat oluşturma moleküle titreşimleri azaltan bir moleküler katılık sağlar. Örneğim 8- hidroksikinolin fluoresans şiddeti çinko kompleksine kıyasla çok daha düşüktür [3].



8- hidroksikinolin çinko kompleksi

II. 1. 2. 3 Sıcaklık ve Çözücü Etkisi

Sıcaklık artışı çarpışma sayısını arttırır ve dönüşmenin daha kolay gerçekleşmesini sağlar. Bu da fluoresans ışımasını azalmasına sebep olur. Bunun yanında çözücünün viskozitesindeki azalış da çarpışmayı kolaylaştıracağından fluoresans ışımasını düşürür.

Fluoresans şiddeti üzerinde etkisi olan bir diğer parametre ise çözeltinin polardığıdır. Çözelti ne kadar polarsa fluoresans şiddeti de o oranda yüksek olur. Polar çözücüler $n \longrightarrow \pi^*$ geçişlerindeki enerji farkını arttırarak fluoresans şiddetini arttırırlar; $\pi \longrightarrow \pi^*$ geçişlerindeki enerji farkını ise azaltarak fluoresans şiddetini azaltırlar [3].

İçinde ağır atomlar bulunduran çözücüler de yine fluoresansın azalmasına sebep olan etkilerden birisidir. Atom numarası arttıkça spin ve toplam orbital momentleri arasındaki etkileşim arttığından uyarılmış singlet halin uyarılmış triplet hale dönüşme olasılığı artar. Bu da fluoresansın azalmasına neden olur.

II. 1. 2. 4 pH Etkisi

Maddenin asidik veya bazik gruplar içeriyor oluşu fluoresans şiddetinin değişmesine sebep olur. Bunun nedeni asidik veya bazik gruplar içeren maddelerin iyonik ve iyonlaşmamış hallerinin fluoresans ışımalarına ait dalga boyu ve şiddetlerinin birbirinden farklı olmasıdır. Örneğin anilin çözeltisi nötr ve bazik ortamda fluoresans gösterirken, asidik ortamda fluoresans göstermez.

Bu nedenle fluoresans özelliğinden yararlanılarak yapılan işlemlerde pH kontrolü yapılması gerekir.

II. 1. 2. 5 Çözünmüş Oksijen Etkisi

Fluoresans ölçümlerinde oksijensiz bir ortam gereklidir. Çünkü çözünmüş oksijen genellikle fluoresans ışımasının şiddetini azaltır. Buna oksijenin paramanyetik yapısı sebep olur. Moleküler oksijen paramanyetik olduğundan, singlet halin triplet hale dönüşmesini kolaylaştırır. Bu da fluoresansın azalmasına neden olur. Çözünmüş oksijenin fluoresans üzerindeki bu etkisi, ortamdan 5-10 dakika süreyle $N_{2\,(g)}$ geçirilerek kısmen de olsa azaltılabilir.

II. 1. 2. 6. Gelen ışının dalga boyu ve şiddetinin etkisi

Fluoresans ışıması meydana gelmesi için en az 250 nm' lik bir dalga boyu gereklidir. Bu nedenle $\sigma \longrightarrow \sigma^*$ geçişine tekabül eden fluoresans geçişlerine pek rastlanmaz. Söz konusu dalga boyuna kadar olan ışınlar sadece $\pi \longrightarrow \pi^*$ ve $\pi^* \longrightarrow n$ geçişleri meydana getirebilirler. Dalga boyu 200 nm olan bir ışının enerjisi 140 k cal/ mol kadardır. Bu değerdeki bir enerji, fluoresans ışıması veren molekülün bağlarından bir kısmının kopmasına sebep olabilir.

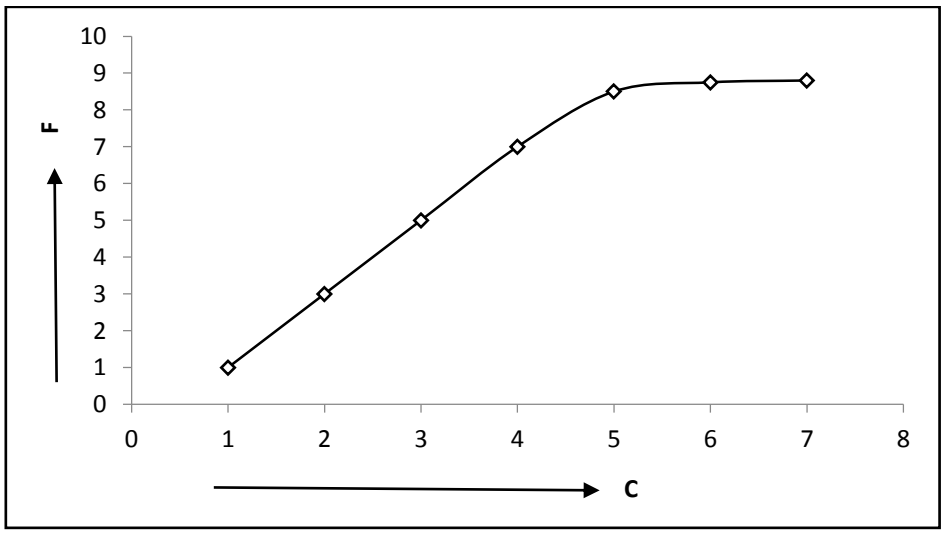
Bir molekülün uyarılması ne kadar enerjili olursa olsun, en düşük uyarılmış hale titreşim reaksiyonuyla veya iç dönüşüm yoluyla gelir ve daha sonra fluoresans ışıması yapar. Gelen ışının şiddetinin (yoğunluğunun) artması, fluoresansı arttırır.

II. 1. 2. 7 Konsantrasyon etkisi

Fluoresans şiddeti F, düşük konsantrasyonlarda maddenin derişim ile doğru orantılıdır.

$$F = K.C$$

Ancak absorbansın 0,05 den fazla olduğu konsantrasyonlarda fluoresans şiddeti ile konsantrasyon arasındaki doğrusallık kendi kendine sönüm ve kendi kendine absorbsiyon nedeniyle bozulur ve hemen hemen sabit duruma gelir [1].

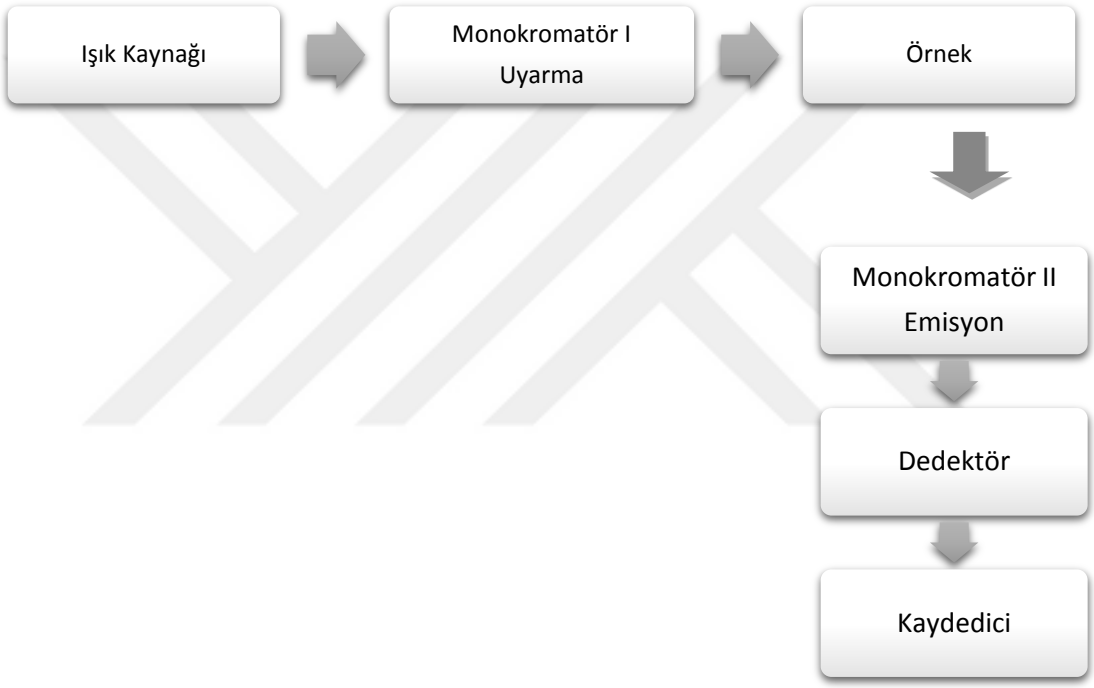


Şekil II. 3. Fluoresansın konsantrasyonla değişimi

II. 1. 3. Floresans Spektroskopisi

Maddenin fluoresans verme özelliği üzerine kurulmuş olan, maddenin verdiği fluoresansı ölçmek için kullanılan analitik cihazlara fluorimetre denir. Fluorimetreler bazı yönleriyle fotometre ve onların daha gelişmiş halleri olan spektrofotometrelere benzerler.

Fluoresans ölçümlerinde kullanılan cihazın şematik gösterimi Şekil II. 4' de görüldüğü gibidir;



Şekil II. 4. Spektrofluorimetre cihazının basit gösterimi

Fluorimetrede ilk olarak UV ve görünür bölgede ışık yayan bir ışık kaynağından çıkan ışınlar öncelikle monokromatöre (uyarma monokromatörü) gelir. Gelen bu ışınlardan fluoresans meydana getirecek olan uygun dalga boyundaki ışın süzülür ve örnek hücresindeki çözeltiden geçirilir. Fluoresans örnek hücresinden bütün yönlere doğru gerçekleşir, ancak en uygun fluoresans uyarma ışınına dik şekilde gelen açıdan

gözlemlenir. Bunun dışındaki açılarda çözelti veya hücre duvarından meydana gelen saçılma, fluoresans şiddetinin ölçülmesinde büyük hatalar yapılmasına neden olabilir.

Yayılan ışın, ölçüm için fluoresans ışınını ayıran başka bir monokromatörden (emisyon monokromatörü) geçirilir ve daha sonra detektöre gönderilir.

Fluoresansın ölçüldüğü dalga boyu sabit tutulup, uyarma monokromatöründeki dalga boyu ayarı değiştirildiğinde **uyarma spektrumu**; uyarma dalga boyu sabit tutulup emisyon monokromatöründeki dalga boyu ayarı değiştirilirmesi durumunda ise **emisyon spektrumu** elde edilmiş olur. Emisyon spektrumu uyarma spekrumundan daha uzun dalga boyu bölgesindedir.

Fluorimetri hem ppb mertebesindeki son derece hassas ölçümlerde kullanılabilmesinden dolayı yüksek hassasiyeti ile hem de fluoresans gösteren madde sayısının az olması ve iki farklı dalgaboyu ayarı yapılarak (uyarma ve emisyon) seçimliliği artırılabildiğinden yüksek seçimliliği ile tartışılmaz bir üstünlüğe sahiptir.

II. 1. 4. Sensörler

Yabancı bir kelime olan ve Türkçeye algılayıcı olarak geçen sensör, fiziksel (ısı, ışık, basınç vb.) ya da kimyasal (pH vb.) büyüklükleri elektrik sinyallerine dönüştüren düzeneklerdir. Teknolojideki gelişmelere paralel olarak endüstriyel proseste sensörlerin uygulama alanları ve önemi de her geçen gün artmaktadır.

İdeal bir sensörden; seçicilik, duyarlılık, kararlılık, tekrarlanabilirlik, geniş ölçüm aralığı, uzun kullanım ömrü, düşük tayin sınırı, hızlı cevap süresi, basitlik, ucuzluk ve tekrar kullanılabilirlik gibi bazı temel özelliklere sahip olması beklenir. Bir sensörün etkinliği bu özellikleri ne oranda barındırdığına bağlı olarak değişiklik gösterir.

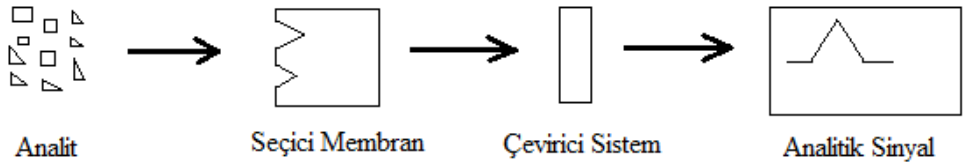
Sensörleri çalışma prensiplerine göre kimyasal ve fiziksel olmak üzere iki ana başlık altında sınıflandırmak mümkündür. Bunlar da kendi içlerinde alt başlıklara ayrılmaktadır.

II. 1. 4. 1. Kimyasal sensörler

Kimyasal sensörler, özel olarak hazırlanmış bir numunenin derişiminden faydalanarak analizi yapılmak istenen bileşen hakkında elde edilen bilgiyi analitiksel bir sinyale dönüştürülmesini sağlayan sistemlerdir.

Kimyasal bir sensörün seçiciliği, duyarlılığı, ömrü gibi parametreler sensörün bileşimine ve hangi formda olduğuna bağlı olarak değişiklik gösterir.

Kimyasal sensörler, alıcı ve dönüştürücü olmak üzere iki temel kısımdan meydana gelirler. Alıcı kısım kimyasal bilgiyi alarak dönüştürücü kısma aktarır ve dönüştürücü kısım da gelen kimyasal bilgiyi ölçülebilen analitik bir sinyale çevirir.



Şekil II. 5. Kimyasal bir sensörün çalışma mekanizması

Kimyasal sensörler alıcı kısımlarına göre fiziksel, kimyasal ve biyokimyasal başta olmak üzere çeşitli ilkelere dayanırken, dönüştürücü kısımlarına göre ise 4 ana grupta sınıflandırılırlar;

- **Elektrokimyasal sensörler:** Analit ile elektrod arasındaki etkileşimin elektriksel bir sinyale dönüştürülmesi prensibine dayanan sensörlerdir. Potansiyometrik, amperometrik, voltametrik ve kondüktometrik sensörler bu gruba dahildir.
- **Optik sensörler:** Kimyasal reaksiyona ilişkin bilginin spektroskopik ölçümlerden elde edildiği sensör tipidir.
- **Kütleye duyarlı sensörler:** Bazı maddelerin, özellikle kristal halde bulunan maddelerin, uygulanan bir basınç etkisiyle elektrik alan ya da elektrik potansiyelinde bir değişim meydana gelmesi maddenin piezoelektrik özelliği olarak adlandırılır. Maddenin piezoelektrik

etkisinden yararlanarak oluşturulan kimyasal sensörler, maddenin sensör yüzeyinde absorblanması veya birikmesi sonucu piezoelektrik maddenin rezonans frekansındaki değişimin ölçülmesi prensibine dayanır.

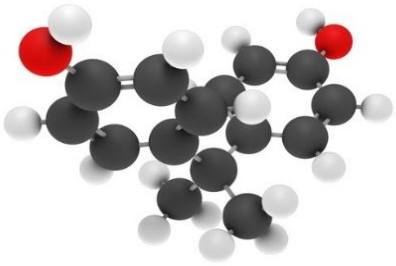
- **Isıya duyarlı sensörler:** Genellikle kalorimetrik sensörler olarak isimlendirilen, analitin bulunduğu ortamda meydana gelen kimyasal reaksiyon sonucu meydana gelen sıcaklık değişiminin ölçülmesi prensibine dayanan sensörlerdir [4].

II. 4. 1. 1. 1. Optik sensörler

Genellikle analit ile seçici olarak etkileşime girebilecek çeşitli reaktiflerin uygun bir yöntemle uygun bir membran üzerine tutturulması ile oluşturulan optik sensörlerin kimyasal analizlerde kullanımı son derece önemli bir yere sahiptir. Aslında 20 yıl gibi son derece kısa süredir hayatımızda olan optik sensörler, biyomedikal çalışmalardan, çevresel görüntülemeye kadar pek çok alanda kullanılabilir oluşları bunun yanı sıra düşük maliyet, minyatürize edilebilirlik ve son derece esnek bir yapıya sahip olmalarından dolayı da büyük ilgi çekmektedirler. Tüm bu avantajlarından dolayı da bu alanda yapılan çalışmalar son yıllarda giderek artmaktadır [5].

II. 2. BPA

2,2-bis (4-hidroksifenil) propan, Bisfenol-A, BPA kısa adıyla bilinen dünyada polikarbonatlar ve epoksi reçinelerin üretiminde önemli bir başlangıç maddesi olarak yaygın şekilde kullanılan kimyasal maddelerden birisidir.

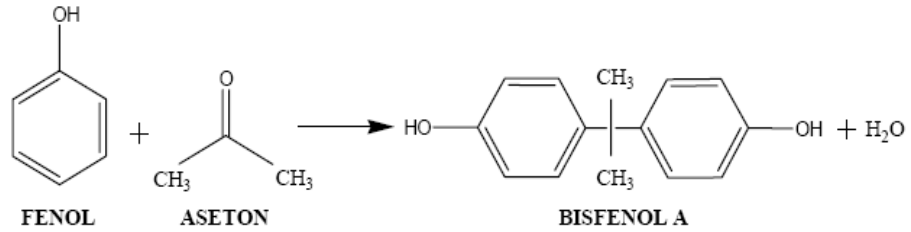


Şekil II. 6. BPA'nın yapısı

II. 2. 1. Bisfenol A'nın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Bisfenol-A katı, fenolik kokulu, krem-beyaz renkte, kristal yapıda olan bir kimyasaldır. Endüstriyel üretimde katı veya pelet formda üretilen Bisfenol-A yaklaşık %99,5 saflıkta olmaktadır.

İlk kez 1891 yılında Rus asıllı kimyacı Aleksandr Dianin'nin keşfedilmiş olduğu BPA, 1905 yılında ise Zincke tarafından 2 eşdeğer mol fenolün 1 mol asetonla yüksek sıcaklık ve düşük pH'ta kondenzasyonuyla sentezlenmeye başlanmıştır.

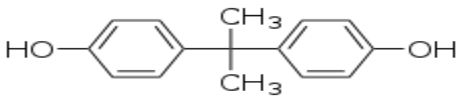


Şekil II. 7. Bisfenol-A'nın fenol ve asetondan kondensasyonu

BPA'yı hem alkin hem de asit katalizörlüğünde sentezleyebilmek mümkündür. Ancak endüstriyel üretimde daha az yan ürün oluşturması sebebiyle sentezin asit katalizörlüğünde (hidroklorik asit) yapılması tercih edilmektedir.

Bisfenol A'nın bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo II. 1'de verilmiştir.

Tablo II.1. Bisfenol A'nın bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri

Genel ad	Bisfenol- A
IUPAC adlandırması	2,2-bis (4-hidroksifenil) propan
Diğer isimleri	4,4'-dihidroksi-2,2-difenilpropan 4, 4'-izopropilidendifenol
Kimyasal yapısı	
CAS numarası	80–05–7
Kimyasal formülü	$C_{15}H_{16}O_2$
Yapısal formülü	$(CH_3)_2$-C - $(C_6H_4$-$OH)_2$
Moleküler ağırlığı	228,29 g/mol
Özgül ağırlığı	1,060-1,195 g/cm^3

Erime sıcaklığı	155 °C
Kaynama noktası	398 °C (101,3 kPa)
Alevlenme noktası	270°C
Uçuculuk	193°C (1 atm)
Sudaki çözünürlüğü (25°C)	300 g/m^3 (25 ˚C)
Buhar basıncı	5,3 x 10^{-6} Pa (25 ˚C)

II. 2. 2. Bisfenol A'nın Kullanım Alanları

Dünyadaki yıllık üretimi yaklaşık 1,7 milyar kg civarında olan BPA'nın % 70'i polikarbonat, % 25'i ise epoksi reçine üretilmesinde kullanılmaktadır. Sert plastik ürünlerin imalatında kullanılan polikarbonatlar; biberon, gıda saklama kabı, su damacanası, kola şişesi, su boruları, oyuncaklar gibi malzemelerde kullanılmakta iken epoksi reçineler ise metal yiyecek ve içecek kutularının iç yüzeylerinde metal yüzey ile gıda maddesinin temas etmesine engel olmak için ince bir tabaka şeklinde kullanılmaktadır [6]. Bunların yanı sıra BPA diş yapım malzemeleri, fungusitler ve pestisitlerin içeriği, termal kâğıt olarak adlandırılan yazıcı kâğıtları, fiberglas üretimi, betonun restorasyonu ve korunması gibi çeşitli inşaat uygulamalarında da kullanılmaktadır [7].

II. 2. 3. BPA'nın Vücuda Alınması ve Genel Sağlık Üzerine Olan Etkileri

BPA yüksek üretim miktarıyla günümüzde tüm nüfusun en çok maruz kaldığı kimyasal maddelerden birisidir. Uzun yıllardır tüketim ürünlerinde kullanılan BPA ile ilgili son 20 yılda yapılan çalışmalar BPA'nın çok düşük dozlarda dahi çevre ve insan sağlığı üzerine toksik etkilerinin olduğunu göstermiştir.

İnsanlar BPA' ya günlük beslenmelerinde, solunum ve cilde temas yoluyla maruz kalabilmektedirler. BPA maruziyetinin neden olduğu düşünülen diyabet, astım, obezite, kanser, karaciğer rahatsızlıkları ve kalp hastalıkları gibi çok sayıda hastalık bulunmaktadır [6,7].

Gıda maddelerine temas halinde bulunduğu ambalaj malzemelerinden toksik maddelerin geçişi önemli bir sağlık sorunudur. Sıcaklık, pH, ısıtma zamanı, paket içindeki gıdanın türüne bağlı olarak BPA' nın temas halinde bulunduğu gıda ve dokulara geçişinin gerçekleştiği bilinmektedir [8]. Bu konu üzerine Harvard'lı 77

öğrenci üzerinde yapılan bir çalışmada öğrencilere su şişesi olarak ilk hafta paslanmaz çelik şişeler, daha sonraki hafta ise yalnızca polikarbonat (PC) su şişesi kullandırılmıştır. Her iki hafta sonundaki idrar BPA düzeyleri karşılaştırıldığında %67'lik bir artış olduğu görülmüştür [9]. Tüm bunlar göz önünde bulundurulduğunda BPA ile asıl temasın oral yolla gerçekleştiği bildirilmektedir. BPA, oral absorpsiyonun ardından mide bağırsak kanalından absorbe edilmektedir. Vücutta idrardan başka [10], kan, yağ dokusu, anne sütü [11], amniyotik sıvı [12], plasenta, kordon kanı, insan fetal karaciğerinde [13] ve tükürük de dahil olmak üzere çeşitli biyolojiik örneklerde ölçülebilir miktarda BPA bulunduğu bildirilmiştir.

BPA'ya oral maruziyetin dışında dermal olarak da maruz kalınabilmektedir. Kasa fişi, makbuz, bankamatik çıktısı, uçak bileti ve benzeri termal kâğıtların içinde yüksek miktarda (1g /20 mg) BPA bulunduğu rapor edilmektedir. Yapılan bir araştırma el dezenfektanları ve diğer cilt bakım ürünlerinin yapısında izopropil miristat, propilen glikol ve etanol gibi derinin geçirgenliğini artıran kimyasal maddelerin bulunmasından dolayı bu tür ürünlerin kullanılmasının ardından termal kâğıtlar ile olan temasın BPA dermal emilimini bu tür maddeleri kullanmayanlara kıyasla 100 kattan çok arttırdığını açığa çıkarmıştır [14].

Her ne kadar FDA, 2008 yılı Mayıs ayında BPA içeren maddelerle temas halinde bulunan gıdalara geçen BPA düzeyinin bebek ve çocuklarların sağlığını bozucak düzeyin çok altında olduğunu yayınladığı raporda belirtse de, FDA raporunun aksine, NTP, Center for the Evaluation of Risks to Human Reproduction (CERHR), insanların BPA maruziyetleri ile ilgili ciddi endişeleri olduğunu, BPA' nın fetus, bebek ve çocukların üzerinde davranışsal etkileri olabileceğini, prostat bezi ve beyin gelişimini de etkileyebileceği belirtmiştir. Ayrıca CERHR raporunda toksisitetin meme bezleri ve erken ergenlik üzerinde de olumsuz etkileri olabileceği, üreme ve doğurganlığı etkileyebileceği üzerinde ‘'bir takım endişe" leri olduğunu belirtmiştir [15].

BPA'nın fetal periyot doğrultusunda insanları etkileyebildiği, anneden fetusa geçerek, fetusta üreme organlarında anormalliğe ve davranış değişikliklerine sebep olduğu belirtilmektedir [16]. Yapılan bir çalışmada anne karnında BPA'ya maruz kalan erkek farelerlerde anogenital bozukluklarda artış meydana geldiği ve prostat büyümesi gözlendiği, dişi farelerde ise yumurta sayısında azalma olduğu tespit edilmiştir [17, 18].

Merkezi sinir sistemi üzerinde bozukluklara ve bağışıklık sistemi üzerinde de istenmeyen etkileri olabileceği, bununla birlikte insan ve hayvanların hormonal sistemine de ciddi zararlar verdiği saptanmıştır [19, 20]. Bunlara ek olarak akut BPA maruziyetinin yetişkin ve in vivoların her ikisinde de hipokampal sinapsı etkileyerek öğrenme ve hafıza bozukluğuna neden olduğu yapılan çalışmalar sonucu tespit edilmiştir [21,22].

National Health and Nutrition Examination Survey (NHANES) tarafından yapılan çalışmalar idrar BPA düzeyi ile obezite arasında ilişki olduğunu göstermektedir. Yapılan çalışmada BPA' nın lipofilik özellikte olduğu için de insanların yağlı bölgelerinde birikebildiği belirtilmiştir. NHANES 2003-2006 katılımcı verilerini incelemiş ve yüksek idrar BPA düzeyinin hem yüksek vücut kitle indeksi ve bel çevresi ile ilişkili olduğunu hem de genel ve merkezi obezite ile ilişkilendirilebileceğini belirtmiştir [23].

BPA'nın tiroid hormonu üzerindeki etkileri incelendiğinde BPA'nın potansiyel tiroid hormonu eylemini bozduğu bildirilmiştir [24]. Ergen ve erişkin bireyler üzerinde yapılan bir araştırmada ise idrardaki BPA düzeyi ile TSH ve toplam T4 seviyeleri arasında ters bir ilişkinin olduğu rapor edilmiştir [25]. İnsan prostat kanseri hücrelerinin çoğalmasına neden olduğu ve testosteron sentezini de engellediği belirtilmiştir.

Yapılan çalışmalarda BPA'nın dünyanın dört bir yanındaki yüzeysuları ve atıksulara geçerek 1 ng/L gibi düşük (ya da daha düşük) bir konsantrasyonda dahi su içindeki canlı yaşamlarının üremelerini etkileyebileceği rapor edilmiştir. Su içindeki düşük konsantrasyonda bulunan BPA'nın besin zinciri yoluyla konsantrasyonunun artarak insana ulaşacağı belirtilmektedir. Yapılan başka bir çalışmada ise özellikle çocuklarda diş çürüklerini önlemek amacıyla kullanılan reçine bazlı fissür örtücülerde kullanılan dolgu malzemesinin yapısında bulunan BPA' nın, dental reçineden salındığı ve diş yapımından yaklaşık 3 saat sonra bile tükürükte tespit edilebildiği rapor edilmektedir [26, 27].

BPA'nın insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri dünya üzerinde geniş tartışma yaratmıştır. Bu tartışmalar sonucunda 2008′de Kanada'da bebek mamaları ve biberonlarda BPA'nın kullanımının yasaklamasının ardından, 2010 yılında

Danimarka'da ve Türkiye'de de bebek beslenmesinde kullanılan biberon ve benzeri polikarbonat malzemelerde BPA'nın kullanımına yasaklama getirilmiştir.

II. 2. 4. BPA İle İlgili Yasal Sınır Değeri

Gıda ile temasta bulunan plastik malzemelerden BPA için bir spesifik migrasyon limiti (SML) 2004 yılında AB Komisyonu tarafından 0,6 mg/kg olarak belirlenmiştir. BPA'nın maksimum kabul edilebilir dozu ve tolere edilebilir günlük alım miktarı (TDI) ise, ABD Çevre Koruma Ajansı ve Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi tarafından 50 µg/kg vücut ağırlığı / gün olarak tespit edilmiştir. Türkiye'de de BPA ile ilgili yasal düzenlemeler Avrupa Birliği ile uyumludur. BPA'nın spesifik migrasyon limiti Türk Gıda Kodeksinin Gıda Maddeleri ile Temasta Bulunan Plastik Madde ve Malzemeler Tebliğ'de 0,6 mg/kg olarak belirlenmiştir.

II. 2. 5. BPA Analiz Yöntemleri

Son yıllarda BPA' a olan ilginin artmasıyla birlikte bu konuda yapılan çalışma sayısı da artış göstermiştir. Literatürde BPA analizi için daha çok yüksek performans sıvı kromotografisi (HPLC), gaz kromotografisi-kütle spektroskopisi (GC-MS) kapiler elektroforez ve voltometri gibi metodlar kullanılmaktadır. BPA analizi için kullanılan bu yöntemler güvenilir olmalarına rağmen, hemen hemen tümü zaman alıcıdır, gelişmiş cihaz kullanım gereksinimi, yetişmiş elemanlara ihtiyaç duyan karmaşık veri toplama ve işleme prostedürleri içerirler. Bu gereksinimler, bu yöntemlerin pratik uygulamalarda BPA değerlendirmesini sınırlamaktadır.

Literatürde bu yöntemlerle BPA analizinin yapıldığı çalışmaları şu şekilde sıralamak mümkündür;

Olmo ve arkadaşları (2000), BPA miktarını tespit etmek için fluoresans dedektörlü LLME kullanarak farklı yerlerden alınmış su örneklerini (nehir suyu, deniz suyu ve yer altı suyu) incelemişlerdir. Geliştirdikleri yöntem ile 0,5–10,0 µg/L konsantrasyon aralığında % 2,9'luk standart ile BPA konsantrasyonunu 4,0 µg /L olarak bulmuşlardır. Yöntemin dedeksiyon limitini ise 0,07 µg /L olarak belirlemişlerdir [28].

Kang ve arkadaşları (2003), konserve gıdalardan BPA geçişi üzerine süre ve sıcaklık etkisini HPLC kullanarak inceledikleri çalışmada konserve kutularına 100 mL su koyup farklı sıcaklık (105 ve 121 °C) ve sürede (15; 30; 60 dakika) ısıtmışlardır.

Çalışma sonunda süre ve sıcaklık artışıyla BPA geçişinin arttığını belirlemişlerdir. Aynı çalışmayı ortamda % 5-10 sodyum klorür ve bitkisel yağ bulunuyorken 121°C'de 30 dakika yapmışlar ve iki çalışmayı karşılaştırdıklarında BPA geçişin su örneklerinden daha fazla olduğunu rapor etmişlerdir [29].

Braunrath ve arkadaşları (2005), Avusturalya marketlerinde satılan teneke meşrubat kutularındaki içeceklere BPA geçişini incelemişlerdir. Bunun için fluoresans dedektörlü HPLC kullanmışlardır. Çalışma sonucunda içeceklerdeki BPA miktarının 0,1 ile 3,4 ng/mL arasında bulunduğunu tespit etmişlerdir [30].

Wank ve arkadaşları (2006), BPA analizi için piren/HDM-CD kompleksi kullanılarak fluoresans sensör geliştirilmişler, piren üzerine PVC immobilize edilerek sulu çözeltilerden BPA'nın tayini seçimli olarak pirenle yer değiştirme mekanizmasıyla $7{,}9.10^{-8}$ –$1{,}66.10^{-5}$ mol/L duyarlılığında saptanmışlardır [31].

Cao ve arkadaşları (2009), Kanada'daki marketlerden aldıkları 72 adet meşrubat örneğindeki, BPA miktarını tespit etmek için HPLC yöntemini kullanmışlar ve inceledikleri örneklerin % 69'nun içinde 0,032- 4,5 µg/L BPA olduğunu tespit etmişlerdir [32].

Wu ve arkadaşları (2010), plastik içme suyu şişelerindeki BPA varlığını belirlemek için membran bazlı katı faz ekstraksiyonu ile yüksek performanslı sıvı kromatografisi-ultraviyole (HPLC-UV) detektörünü kullandıkları bir yöntem geliştirmişlerdir. Geliştirdikleri yöntemle farklı markadaki 6 maden suyu örneğini incelemişler ve bu örneklerin üçündeki BPA miktarını 0,21; 0,20 ve 0,30 ng /mL olarak tespit etmişlerdir [33].

Hadjmohammadi ve Saeidi (2010), İran'da satılan paket sütlerdeki BPA varlığını katı faz ekstraksiyon (SPE) ve HPLC kullanarak incelemişler, çalışma sonunda sütlerdeki BPA miktarının 0,472- 1,014 mg/L arasında olduğunu tespit etmişlerdir [34].

Ya-ting Xie ve arkadaşları (2011), BPA analizi için moleküler baskılı polimerler (MIP) kullanılarak bir yöntem geliştirilmiştir. MIP'in adsorpsiyon verimi üzerine sıcaklık, pH ve çalkalama hızı etkilerini araştırmış, çalışmalar sonunda 35 ^{o}C' de, 150 devir/dakika karıştırma hızında ve pH 7'de maksimum adsorpsiyona ulaşıldığı rapor edilmiştir [35].

Dündar (2011) tarafından yapılmış çalışmada ticari olarak satılan pet ve damaca suları ile bunun yanında Ankara ilinin şehir şebeke sularına BPA geçişi MS (LC - MS/MS) ile analizlenmiş ve analiz sonucunda 13 farklı markaya ait olan pet şişe su numunelerinde 0,028 - 0,101 ppb değerlerinde BPA tespit edilmiştir. 12 farklı markaya ait damacana su örneklerinde ise 0,044- 0,450 ppb değerlerinde BPA tespit edilmiştir. Direkt çeşmelerden alınan örneklerde ise 0,021- 0,111 ppb seviyelerinde BPA ölçülmüştür [36].

Şişe (2011), Afyonkarahisar'da yaşayan annelerden temin ettikleri süt örneklerindeki BPA miktarını belirlemek için çalışma yapmış ve 100 anne sütü örneğini HPLC ile incelemiştir. Çalışma sonunda BPA miktarını süt örneklerindeki BPA miktarının 0, 36 - 34 ng/mL aralığında olduğunu tespit etmiştir [37].

Oca ve arkadaşları (2013) yaptıkları çalışmada polikarbonat (PC) kaplardan temas halinde oldukları yiyeceklere BPA ve türevlerinin migrasyonunu GC/MS ile incelemişlerdir. PC kapları 24 saat boyunca 70 °C' de bir katı faz mikroekstraksiyon ön işlemine tabi tutulmuşlar ve BPA migrasyonunun 104,67 ve 181,46 μg /L arasında olduğu tespit edilmişlerdir [38].

Zimmers ve arkadaşları (2014), Amerika'daki 21 kadından aldıkları anne sütündeki serbest BPA miktarını LC/MS/MS yöntemini kullanarak incelemişler ve inceledikleri süt örneklerinin %62' sinde serbest BPA' a rastlamışlardır. Yöntemin dedeksiyon limitini ise 11 ng /mL olarak tespit etmişlerdir [39].

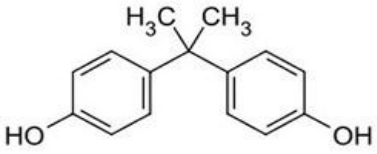
Kumar ve arkadaşları (2014), idrar ve çeşitli sulu örneklerdeki (yer altı suyu, içme suyu ve nehir suyu) BPA analizini fluoresans dedektörlü yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC-FLD) ile gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada ekstraksiyon dalgaboyu λ_{ex}= 280 nm ve emisyon dalgaboyu λ_{em}= 310 nm olarak belirlenmiş ve yöntemin dedeksiyon limiti ise 20- 42 pg/ mL olarak tespit edilmiştir. Ekstraksiyon süresi 20 dakika, geri ekstraksiyon ise 8 dakika olarak tespit edilmiştir [40].

BÖLÜM III

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

III. 1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

Bisfenol- A

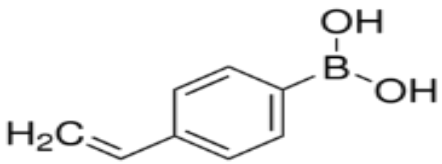


Üretici Firma: Sigma-Aldrich **Molekül Formülü:** $(CH3)_2C(C_6H_4OH)_2$

Molekül Ağırlığı: 228,29 g/mol **Kaynama Noktası:** 220 °C

Saflığı: % 97

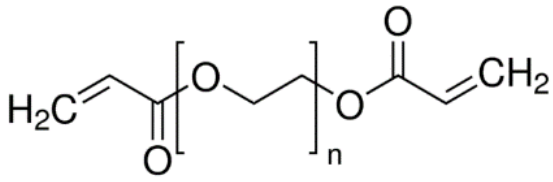
4- Vinilfenilboronik asit (VPBA)



Üretici Firma: Sigma-Aldrich **Molekül Formülü:** $H_2C=CHC_6H_4B(OH)_2$

Molekül Ağırlığı: 147,97 g/mol **Erime Noktası:** 190-193 °C

Poli (etilenglikol) diakrilat (PEG-DA)

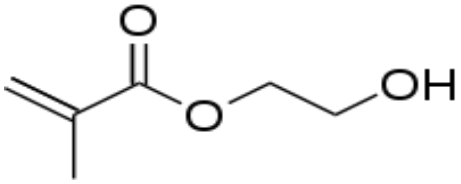


Üretici Firma: Sigma-Aldrich **Molekül Formülü:** $C_3H_3O_2(C_2H_4O)_nOC_3H_3$

Molekül Ağırlığı: 575 g/mol **Erime Noktası:** 60- 65 °C

Yoğunluk: 1,12 g/mL

2-Hidroksietilmetakrilat (HEMA)

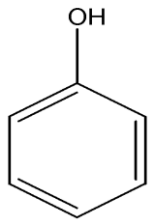


Üretici Firma: Sigma-Aldrich **Molekül Formülü:** $CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH$

Molekül Ağırlığı: 130,14 g/mol **Yoğunluğu:** 1,073 g/mL

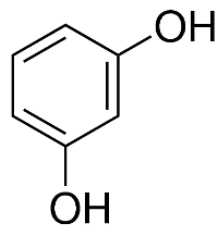
Saflığı: % 97,0

Fenol



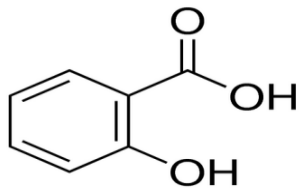
Üretici Firma: Sigma-Aldrich
Molekül Formülü: C_6H_5OH
Molekül Ağırlığı: 94,11 g/mol
Erime Noktası: 40- 42 °C
Saflığı: % 99,0

Resorsinol



Üretici Firma: Sigma-Aldrich
Molekül Formülü: $C_6H_6O_2$
Molekül Ağırlığı: 110,11 g/mol
Saflığı: % 99,0

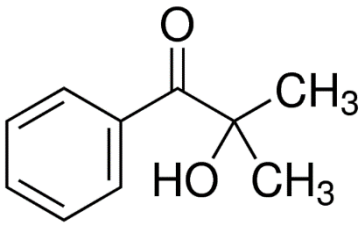
Salisilik asid



Üretici Firma: Sigma-Aldrich **Molekül Formülü:** $C_7H_6O_3$. 2-(HO)$C_6H_4CO_2H$

Molekül Ağırlığı: 138,12 g/mol **Saflığı:** % 99,0

2- Hidroksi-2- Metil Propiofenon:



Üretici Firma: Sigma- Aldrich **Molekül Formülü:** $C_6H_5COC(CH_3)_2OH$

Molekül Ağırlığı: 164,20 g/mol **Erime Noktası:** 102-103 °C

Yoğunluğu: 1,077 g/mL **Saflığı:** % 97,0

Deneysel çalışma sırasında ortam pH' nın ayarlaması için Asetik asit (CH_3COOH), Sodyum Asetat Trihidrat ($NaCH_3COO.\ 3H_2O$), Potasyum klorür (KCl), Hidrojen klorür (HCl), Sodyum dihidrojenfosfat monohidrat ($NaH_2PO_4.H_2O$) kullanılmıştır.

BPA analizine yabancı iyon etkisini incelemek için ise; Zn^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Pb^{2+}, Cr^{3+}, Ca^{2+}, Na^{+}, Mg^{2+}, K^{+} ve Mn^{2+}'ın 1000 ppm 'lik standart çözeltileri kullanılmıştır.

Kullanılan kimyasalların tümü MERCK firmasından temin edilmiştir.

III. 2. KULLANILAN CİHAZ VE ALETLER

Spektrofluorimetre:

Hazırlanan membranların fluoresans özelliklerinin araştırılması için Varian Carry Eclipse marka Xenon ark lamba içeren spektrofluorimetre cihazı kullanılmıştır.

UV Lambası:

Çalışmalarda kullanılacak polimer karışımın sertleştirilerek polimerik film haline getirilmesinin sağlamak amacıyla kuvars camdan, yüksek basınçlı civa ark tüpü ve tungsten filamentten yapılmış, OSRAM marka (300 W, λ_{max}=365 nm) UV lambası kullanılmıştır.

Vakum etüvü:

Hazırlanan polimerik membranların kurutulması işlemi için vakum etüvü kullanılmıştır.

Ultra saf su cihazı:

Deneylerde 18,2 MΩ rezistivite saf su sağlayan MERCK MilliporeDirect-Q®- 3 Ultra Saf Su Cihazı kullanılmıştır.

Terazi:

Kimyasal maddelerin tartımlarının alınmasında Presica (hassasiyeti 0,0001 gram olan) marka analitik terazi kullanılmıştır.

Mikropipet:

Yapılan çalışmalarda düşük konsatrasyondaki çözeltileri hazırlamak amacıyla Ependorph marka 1000 µL ve 100 µL hassasiyetli mikropipetler kullanılmıştır.

pH-metre:

pH' a bağlı çalışmaların yapılması ve tampon çözeltilerin hazırlanmasında Thermo Scientific Orion Star A211 marka pH metre kullanılmıştır.

Magnetik Karıştırıcı:

Çalışma sırasında kullanılan çözeltilerin hazırlanmasında Heidolph Magnetic Stirrer (MR Hei-Tec) marka magnetik karıştırıcı kullanılmıştır.

Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisi:

Hazırlanan polimerik esaslı membranların fonksiyonel grup analizleri Perkin Elmer Spektrum 100 FT-IR (400-4000 cm^{-1}) marka spektrometre cihazı kullanılarak gerçekleştirildi.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM):

Hazırlanan polimerik membranların morfolojik özellikleri Boğaziçi Üniversitesi'nde Philips marka XL30 ESEM-FEG/EDAX model cihaz ile incelenmiştir.

III. 3. DENEYSEL YÖNTEM

III. 3. 1. Çözeltilerin Hazırlanması

III. 3. 1. 1. Tampon çözeltilerin hazırlanması:

Tez çalışmasında kullanılan çözeltilerin pH'larının ayarlanması için pH: 1-8 arasındaki pH değerlerini sağlayacak tampon çözelti sistemleri kullanılmıştır.

pH: 1 ve 2 için KCl/ HCl çözelti sistemi, pH: 3-6 için asetik asit/ sodyum asetat tampon çözelti sistemi ve pH: 7 ve 8 için ise fosfat tampon çözelti sistemleri kullanılmıştır. İstenilen pH değeri uygun hacimlerde alınan bileşenler ve saf su kullanılarak Britton Robinson tampon sistemine göre hazırlanmıştır.

III. 3. 1. 2. BPA çözeltisi (100 ppm) (B-1)

0,0010 g BPA bir beher içine alındıktan sonra 50 mL saf su ilave edilmiş ve bir ultrasonik banyo kullanılarak çözünmesi sağlanmış ve 100 mL'lik bir balonjoje içinde son hacme saf su ile tamamlanarak hazırlanmıştır.

III. 3. 1. 3. BPA çözeltisi (1 ppm) (B-2)

100 ppm'lik BPA (B-1) çözeltisinden 250 µL alınarak son hacim 25 mL olacak şekilde saf su ile tamamlanarak 1 ppm'lik BPA (B-2) çözeltisi hazırlanmıştır.

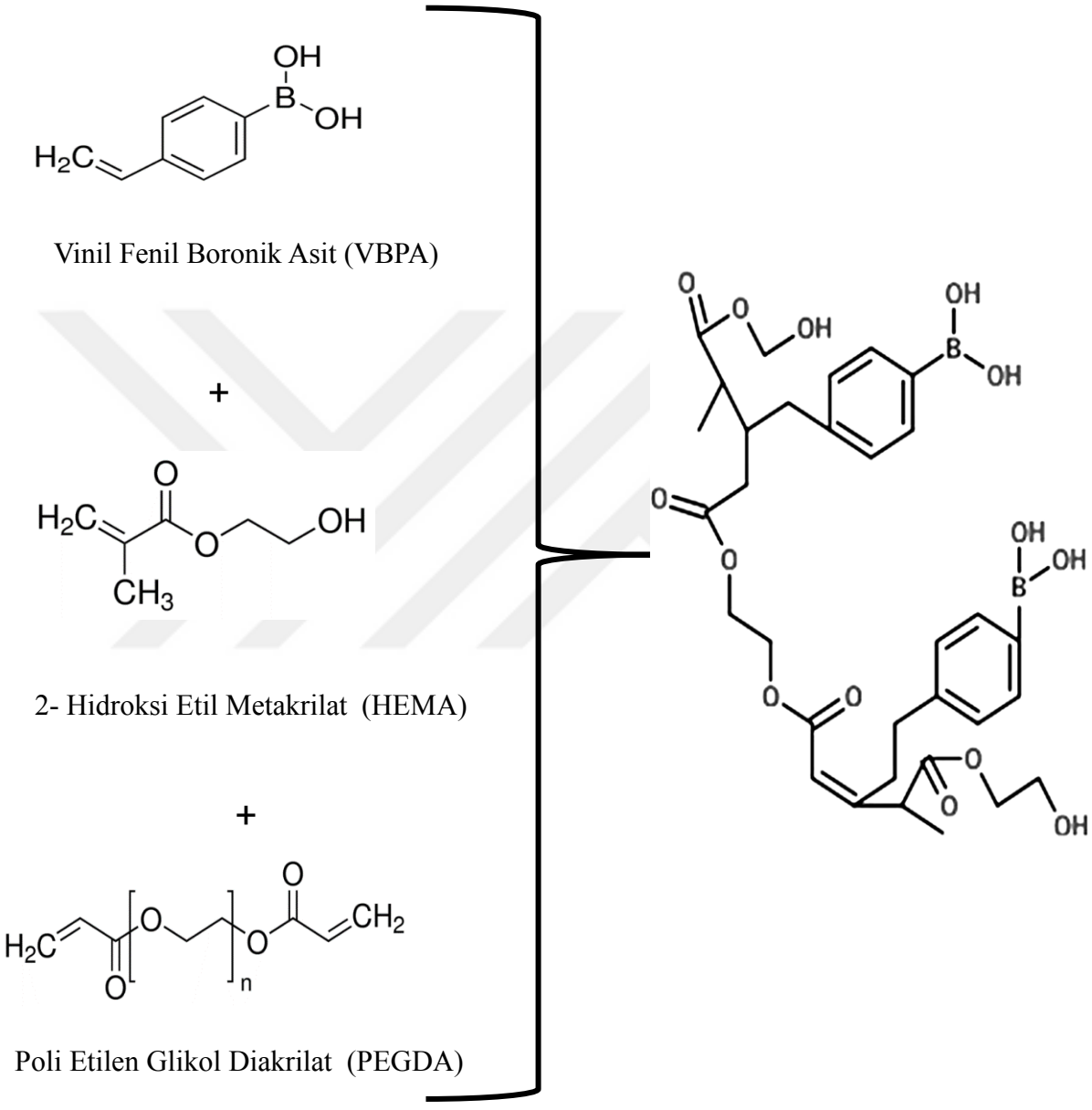
III. 3. 1. 4. Standart çözeltilerin hazırlanması

Mikropipet yardımıyla uygun hacimlerde B-2 çözeltisinden alınarak pH 1-8' e kadar tampon çözeltilerle son hacim 10 mL olacak şekilde tamamlanmıştır. Böylece her bir pH değeri için 4 farklı konsantrasyondan (1; 5; 10; 25 ppb) olmak üzere toplam 32 çözelti hazırlanmıştır.

III. 3. 1. 5. Yabancı iyon etkisinin araştırılması için kullanılan çözeltiler

Hazırlanan optik sensör üzerine yabancı iyon etkisini incelemek için Zn^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Pb^{2+}, Cr^{3+}, Ca^{2+}, Na^{+}, Mg^{2+}, K^{+} ve Mn^{2+}, fenol, resorsinol ve salisilik asit içeren çözeltiler hazırlanmıştır.

III. 3. 2. Sensörün Hazırlanması



Vinil Fenil Boronik Asit (VBPA)

+

2- Hidroksi Etil Metakrilat (HEMA)

+

Poli Etilen Glikol Diakrilat (PEGDA)

0,50 g VPBA; 1,00 g PEGMA; 3,50 g HEMA ve 0,15 g PI (2- Hidroksi-2- Metil Propiofenon), dışı alüminyum folyo ile kaplı olan bir behere tartıldıktan sonra maddelerin çözünmesini sağlamak ve homojen hale getirmek için cam bir baget ile karıştırılmıştır. Homojen hale gelen karışım 40 mm× 12 mm× 2 mm boyutlarında yuvalar içeren teflon kalıba pastör pipet kullanılarak yuvaların alacakları maksimum hacme kadar hazırlanan karışımla doldurulmuştur. Bu işlemden sonra üzerini kapatacak boyutta polyester film ve yine aynı boyutta ince bir cam yerleştirilmiş olan Teflon® kalıp, UV ışınları ile sertleştirilmiş çapraz bağlı membranlar elde edilmek üzere farklı sürelerde UV lamba (300 W λmaks.=365 nm) altında bekletilmiştir. Sertleşen ürün kalıptan çıkarılmış ve polimerleşmeden kalan monomerlerin uzaklaştırılması için 24 saat boyunca saf su içinde bekletilmiştir. Bu işlem sonrasında elde edilen polimerik membranlar vakum etüvünde 30 ºC' de 3 gün süreyle kurutulmuştur. Hazırlanmış olan membran filmlerin asit dayanımı, su dayanımı, şeffaf ve homojen olma, herhangi bir kabarcık içermeme gibi özellikleri incelendiğinde en uygun formülasyonun 3 dakika boyunca UV lamba altında bekletilen formülasyon olduğuna karar verilmiştir.

III. 3. 3. Polimerik Membranın Karakterizasyonu

III. 3. 3. 1. Polimerik membranın FT-IR spektrumu

Hazırlanan polimerik esaslı membrana ait FT-IR spektrumu Perkin Elmer Spektrum 100 ATR-FTIR spektrofotometresi kullanılarak 4000 – 400 cm^{-1} aralığında tarama yapılarak elde edilmiştir. Tarama sonucunda elde edilen spektrum Şekil VI. 2' de gösterildiği gibidir.

III. 3. 3. 2. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) analizi

Sentezlenen polimerik membranın yüzey özelliklerinin belirlenebilmesi için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanıldı. Polimerik membran sıvı azot içine atılarak yapısındaki bağların hareketliliği sabitlendi. Daha sonra alüminyum tabaka üzerine yapıştırılan karbon bant üzerine yerleştirildi. Farklı büyütme faktörleri ile polimerik membrana ait olan SEM görüntüleri alındı. Membrana ait farklı büyütme faktörlerinde elde edilen SEM görüntüleri Şekil VI. 3'te verilmiştir.

III. 3. 3. 3. Sensörün BPA analizi için kullanılabilirliğinin araştırılması

III.3.3.3.1. Spektral karakterizasyon çalışması

Hazırlanan polimerik membrana ait fluoresans ölçümleri Varian Carry Eclipse marka Xenon ark lamba içeren spektrofluorimetre cihazı kullanılarak yapılmıştır. Ölçüm için uygun olan şartların belirlenmesi için ölçümler farklı slit aralıkları ve farklı foto çoğaltıcı tüp (PMT) voltajlarında çalışılarak kaydedilmiştir. Polimerik esaslı optik sensörün ortamda BPA varken ve yokken uyarma ve emisyon dalga boyları belirlenmiş olup ilgili grafik Şekil VI. 1' te verilmiştir.

III. 3. 3. 3. 2. Fluoresans şiddeti üzerine pH etkisinin araştırılması

Hazırlanan sensörün çalışması için en uygun pH değerinin belirlenmesi amacıyla pH değerleri 1,0 - 8,0 olacak şekilde Britton Robinson (BR) yöntemine göre hazırlanmış tampon çözeltiler kullanılarak içinde 5,0 ppb BPA içeren çözeltilerin fluoresans şiddetleri ölçülmüş ve pH değerlerine göre grafiğe geçirilmiştir. Veriler doğrultusunda tespit edilen en uygun pH değerini gösteren grafik Şekil VI. 4'da verilmiştir.

III. 3. 3. 3. 3. Fluoresans şiddeti üzerine süre etkisinin araştırılması

Hazırlanan sensörün 5 ppb BPA varlığında fluoresans şiddetindeki değişim 30 dakika boyunca 10 saniye zaman aralıklarıyla ölçülmüş ve ölçüm sonuçları kullanılarak süre- fluoresans şiddeti grafiği çizilmiştir. Ölçüm sonuçlarına göre çizilen grafik Şekil VI. 5' de gösterildiği gibidir.

III. 3. 3. 3. 4 Kalibrasyon aralığı, tespit ve tayin sınırı

Karar verilen en uygun pH değerindeki tampon çözelti içinde hazırlanmış olan 100 ppm stok BPA çözeltisinden uygun hacimler alınmış ve bu, tampon çözelti ile son hacim 10 mL olacak şekilde tamamlanarak ele geçen 1; 5; 10; 25; ppb konsantrasyon değerine sahip 4 farklı standart BPA çözeltisi hazırlanmıştır. Her ölçüm 3 defa tekrarlanarak yapılmıştır. Bu çözeltilerin ayrı ayrı fluoresans şiddeti ölçülerek kalibrasyon grafiği çizilmiş olup ilgili grafik Şekil VI.6'de verilmiştir.

III. 3. 3. 3. 5 Sensörün rejenerasyonu ve tekrar kullanılabilirliği

Yapılan çalışmalar sonucunda belirlenen şartlar göz önünde bulundurularak sensörün rejenerasyonu amacıyla kullanılmak üzere farklı çözücü ve çözücü sistemleri denenmiştir.

III. 3. 3. 3. 6 Sensörün ömrü

Hazırlanan polimerik membran BPA analizi için kullanılmasının ardından kararlılığının belirlenmesi amacıyla 6 ay boyunca desikatör içinde karanlık bir odada bekletildi ve belirli zaman aralıklarıyla fluoresans şiddetindeki değişimler kaydedilerek sensörün kullanım ömrü belirlenmiştir.

III. 3. 3. 3. 7. Fluoresans şiddeti üzerine yabancı iyon etkisinin araştırılması

Hazırlanan optik sensör üzerine yabancı iyon etkisini incelemek için çözelti varlığında BPA: yabancı iyon oranı 1:1'den 1:5000'e kadar farklı oranlarda olacak şekilde ve ortamda BPA'nın bulunmadığı Zn^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Pb^{2+}, Cr^{3+}, Ca^{2+}, Na^{+}, Mg^{2+}, K^{+} ve Mn^{2+}, fenol, resorsinol ve salisilik asit içeren çözeltiler hazırlanmıştır.

Hazırladığımız membran sensörün seçici olup olmadığını belirlemek için yabancı iyon etkisi incelenmiştir. Hazırlanan optik sensöre yabancı iyon etkisini incelemek için 5 ppb BPA: yabancı iyon oranı 1:1'den 1:5000'e kadar farklı oranlarda olacak şekilde ve ortamda BPA'nın bulunmayacak şekilde Zn^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Pb^{2+}, Cr^{3+}, Ca^{2+}, Na^{+}, Mg^{2+}, K^{+} ve Mn^{2+}, fenol, resorsinol ve salisilik asit içeren çözeltiler hazırlanmıştır. İlgili sonuçlar Tablo 3'te verilmiştir.

III. 3. 3. 3. 8. Sensörün analitik uygulamaları: Gıda ambalaj malzemesinde BPA analizi

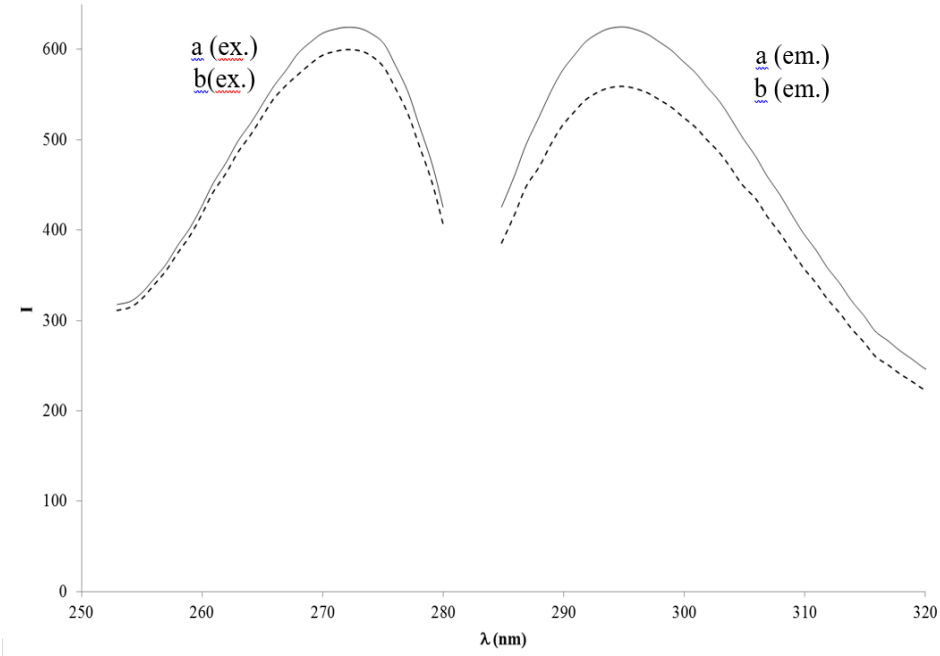
Tez çalışması sırasında sulu ortamda bulunan BPA' nın tayin edilmesinde kullanılmak üzere geliştirilen polimerik esaslı optik sensörün gerçek örnek uygulaması için içeriğindeki BPA miktarı bilinen gıda ambalaj malzemesi ile çalışılmıştır. Gıda ambalaj malzemesindeki BPA konsantrasyonunun sensörün çalışma aralığına getirilmesi için gerekli olan seyreltme işlemleri yapılmış ve daha sonra sensör için karar verilen optimum şartlar altında spektrofluorimetrik yöntemle analizleri yapılmıştır.

BÖLÜM IV.

SONUÇLAR

IV. 1. Polimerik Membranın Karakterizasyonu

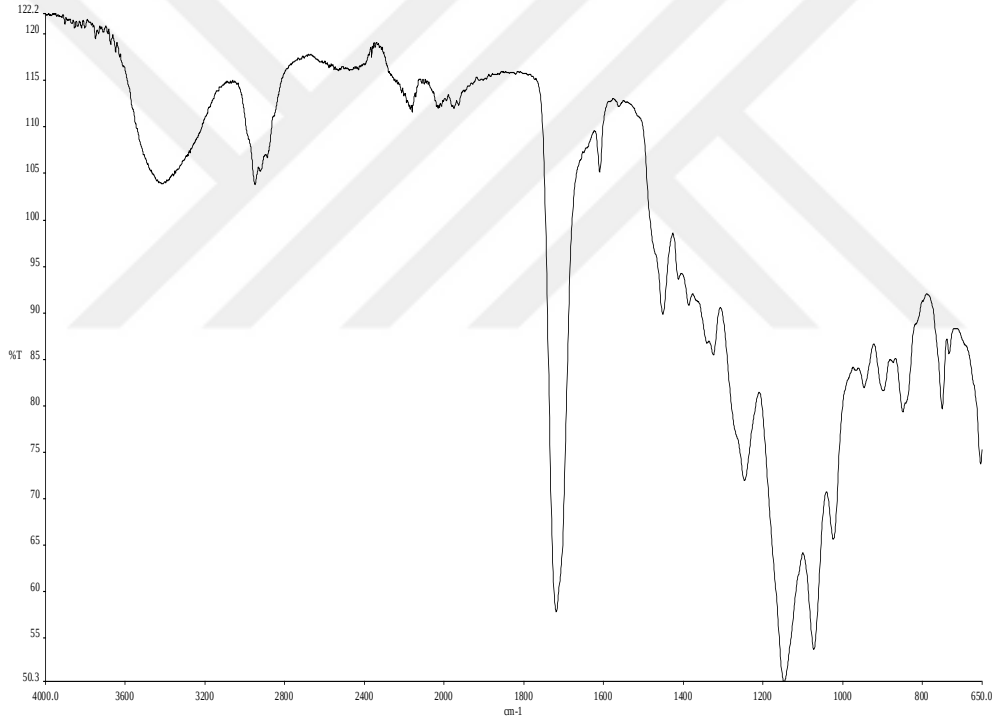
Hazırlanan polimerik esaslı sensörün 5 ppb BPA varlığında yapılan spektrum taraması sonucunda en uygun şartların slit aralığı için 5 nm ve foto çoğaltıcı tüp voltajı için ise 400 V olduğu belirlenmiştir. Uyarma ve emisyon dalga boylarının ise sırasıyla 272 nm ve 295 nm olduğu görülmüştür.



Şekil VI. 1. 5 ppb BPA varlığında (b) ve yokluğunda (a) optik sensörün uyarma ve emisyon şiddetlerini gösteren spektrumlar (λ_{uy} =272nm, λ_{em} = 295 nm)

VI. 1. 1. Polimerlerik membranın FT-IR spektrumu

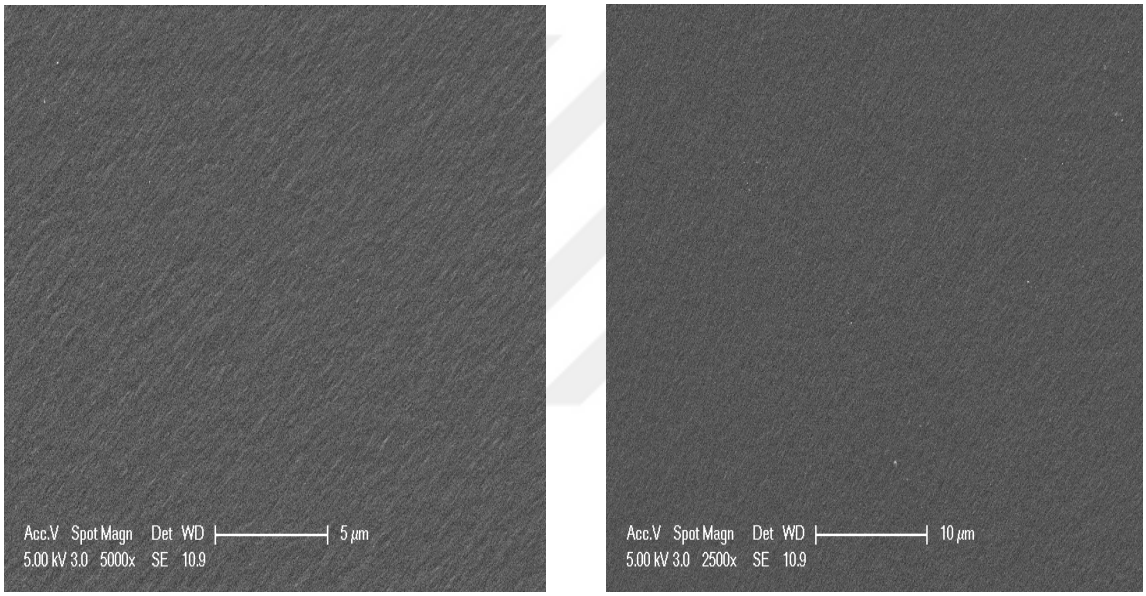
FTIR spektrumunda 4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1} dalga boyları aralıklarında yapılan tarama sonucunda kaydedilen polimerik membranın fonksiyonel grupları Şekil IV.3' de verilmiştir. Spektrumda 3411,13 cm^{-1} 'deki pik HEMA' nın hidroksil grubunu; 2948,34 cm^{-1}' deki pik C-H titreşimlerini; 1717,93 cm^{-1} 'de görülen keskin pik ise akrilatlardan gelen karbonil grubunu göstermektedir.



Şekil IV. 2. Polimerik membranın FT-IR spektrumu

IV. 1. 2. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) analizi

Altın kaplanmış membrana ait 5000x ve 2500x büyütme faktörlerinde elde edilen SEM görüntüleri Şekil III. 4'te verilmiştir. SEM sonuçları tam da istendiği gibi hazırlanan membranın çatlaksız, homojen ve düzgün bir yüzeye sahip olduğunu göstermektedir.



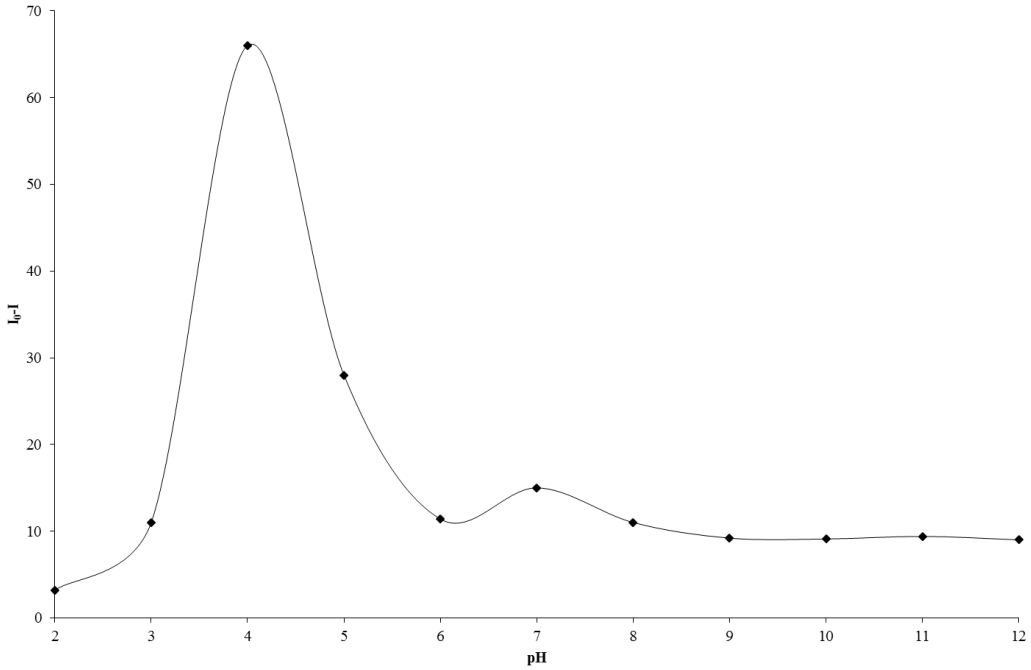
(5000 oranında büyütülmüş) (2500 oranında büyütülmüş)

Şekil IV. 3. Polimerik membrana ait SEM görüntüsü

VI. 1. 3. Sensörün BPA analizi için kullanılabilirliğinin araştırılması

VI. 1. 3. 1. Fluoresans şiddeti üzerine pH etkisinin araştırılması

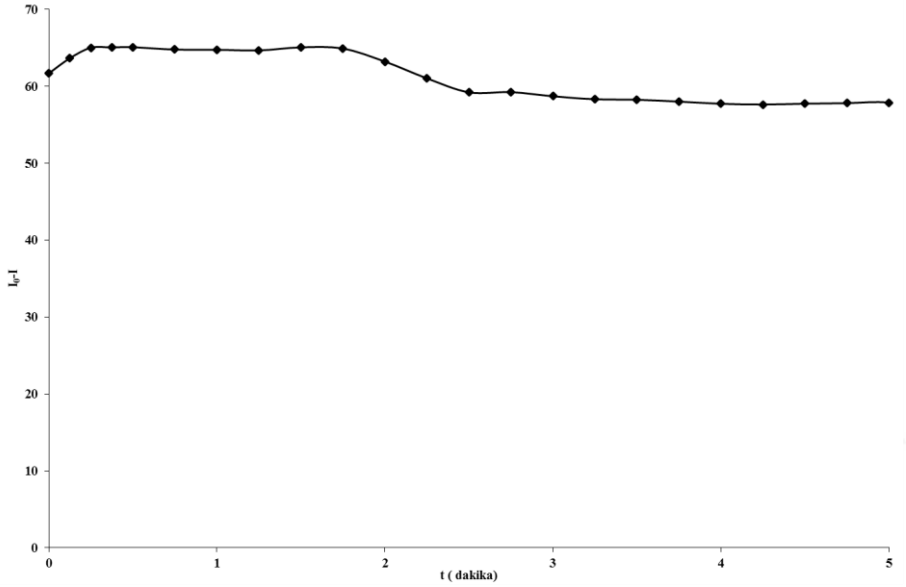
Sulu ortamdaki BPA analizi için en uygun pH değerinin belirlenmesi için pH değeri 1,0 - 12,0 olacak şekilde Britton Robinson tampon çözelti sistemine göre hazırlanmış ve içinde 5,0 ppb BPA içeren çözeltilerin fluoresans şiddetleri ölçülmüştür. Şekil VI.4'ten de görüleceği gibi fluoresans şiddetinin pH:4'e kadar artış gösterdiği, pH:4'ten sonra azalmaya başladığı, pH: 8'den sonra ise sabit kaldığı görülmüştür. Bu sonuçlar doğrultusunda en uygun pH değerininin 4 olduğuna karar verilmiş ve çalışmanın ilerleyen bölümlerinde pH: 4 asetik asid/ sodyum asetat tampon sistemi kullanılmıştır.



Şekil VI. 4: BPA sensörünün pH ın etkisine bağlı floresans şiddetleri (5 ppb varlığında; λ_{uy} = 272 nm, λ_{em} = 295 nm)

VI. 1. 3. 2. Fluoresans şiddeti üzerine süre etkisinin araştırılması

5 ppb BPA çözeltisinin fluoresans şiddetinin zamana karşı ölçülmesiyle elde edilen grafik Şekil IV.5'de gösterilmiştir. Bu grafikten yola çıkılarak en uygun cevap süresinin 30 - 120 saniye aralığında olduğuna karar verilmiştir.

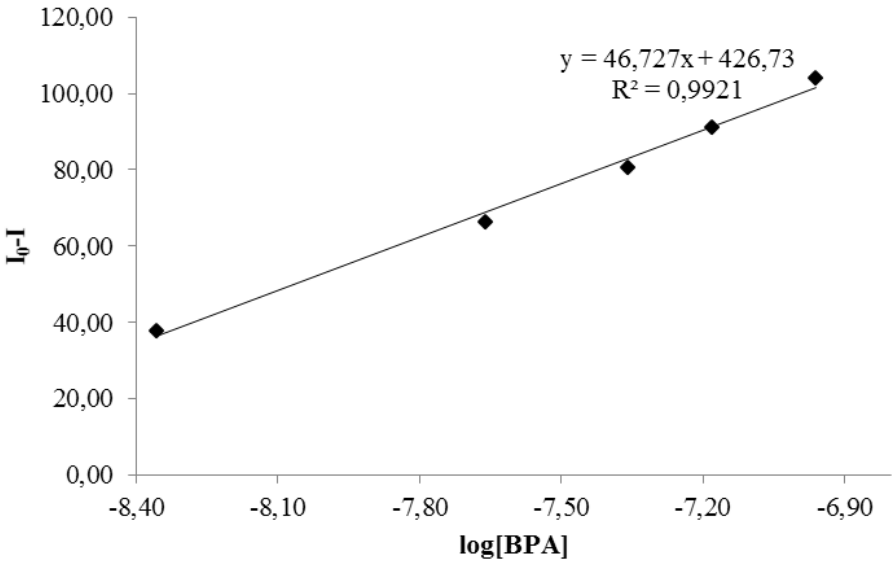


Şekil VI. 5. 30 dakika boyunca BPA sensörünün zamana bağlı floresans şiddetindeki değişimi (5 ppb BPA varlığında; λ_{uy} =272nm, λ_{em} = 295 nm)

VI. 1. 3. 3. Kalibrasyon aralığı, tespit ve tayin sınırı

Kalibrasyon grafiğinin oluşturulması için hazırlanmış olan BPA içeren çözeltilerin konsantrasyonlarının logaritmasına karşılık değişen fluoresans şiddetlerinin grafiğe aktarılmasıyla en uygun çalışma aralığı olarak 1 – 25 ppb olarak belirlenmiştir. 25 ppb'den daha yüksek konsantrasyon değerlerinde kalibrasyon grafiği doğrusallıktan saptığı gözlendiğinden bu değerler grafikte gösterilmemiştir. Tespit sınırı için ise 1 ppb konsantrasyonundaki BPA içeren pH: 4 tamponunda hazırlanmış 6 adet çözelti

kullanılmıştır. Tespit sınırı, ölçümler sonucunda elde edilen sonuçlar doğrultusunda yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen standart sapma değerinin 3 katı alınarak 0,36 ppb, tayin sınırı ise 10 katı alınarak 1,20 ppb olarak belirlenmiştir.



Şekil VI. 6. pH:4' de elde edilen kalibrasyon grafiği (λuy =272nm, λem = 295 nm)

VI. 1. 3. 4. Sensörün rejenerasyonu ve tekrar kullanılabilirliği

Membran sensörün rejenerasyonu için denenen çözücü ve çözücü sistemlerinden sonra sadece saf su kullanılarak yapılan bir yıkamanın rejenerasyonu için yeterli olduğuna karar verilmiştir. Tek bir membran sensörün rejenere edilerek yaklaşık 150 defa daha kullanılabileceği tespit edilmiştir (%95 güven aralığı, n=7).

VI. 1. 3. 5. Sensörün ömrü

Hazırlanan sensörün stabilitesinin belirlenmesi amacıyla karanlık bir odada desikatör içinde bekletilen ve belirli zaman aralıklarıyla karar verilen çalışma şartlarında polimerik membran ile alınan fluoresans şiddeti ölçüm sonuçları başlangıç değeri ile karşılaştırılmış ve bu değer farkının %5'i geçmediği süre 6 ay olarak belirlenmiştir.

VI. 1. 3. 6. Fluoresans şiddeti üzerine yabancı iyon etkisinin araştırılması

Hazırlanan optik sensöre yabancı iyon etkisini incelemek için 5 ppb BPA çözelti üzerine BPA: yabancı iyon oranı 1:1'den 1:5000'e kadar farklı oranlarda olacak şekilde ve ortamda BPA'nın bulunmayacak şekilde Zn^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Pb^{2+}, Cr^{3+}, Ca^{2+}, Na^{+}, Mg^{2+}, K^{+}, Mn^{2+}, fenol, resorsinol ve salisilik asid içeren çözeltiler ilave edilmiş ve fluoresans şiddetleri ölçülmüştür. Kabul edilebilebilir üst limit değeri fluoresans şiddetinde en fazla % 5 değişiklik meydana geldiği konsantrasyon değeri olabileceği göz önünde bulundurularak yapancı iyonlar için kabul edilebilir üst limitler Tablo III.3' de gösterildiği gibi olarak belirlenmiştir.

Tablo VI. 1. Yabancı iyon etkisi (5 ppb BPA varlığında)

Yabancı İyon	Kabul edilebilir üst limit(ppb)	Yabancı İyon	Kabul edilebilir üst limit(ppb)
Ni^{2+}	557,0	**Na^{+}**	1421,9
Fe^{3+}	584,2	**Fenol**	3473,9
Salisilik Asit	710,2	**Resorsinol**	3562,7
Ca^{2+}	817,6	**Cr^{3+}**	6287,7
K^{+}	837,7	**Mn^{2+}**	7132,5
Pb^{2+}	946,5	**Cu^{2+}**	7207,0
Zn^{2+}	999,9	**Co^{2+}**	7765,5
Mg^{2+}	1361,8		

VI. 1. 3. 7. Sensörün analitik uygulamaları: : Gıda ambalaj malzemesinde BPA analizi

İçeriğindeki BPA miktarı HPLC ile başka bir laboratuvarda tayin edilmiş olan gıda ambalaj malzemesinden alınan 5 x 10 cm ‘ lik eş parçalar 100 ml saf su içinde 40 ^{o}C’ de 24 saat boyunca etüv içinde bekletilmiştir. 24 saat sonunda etüvden çıkarılan çözeltiler için gerekli seyreltme işlemleri yapılmış ve hazırlanan BPA sensörü ile örneklerin fluoresans intensiteleri 272 nm uyarma ve 295 nm emisyon dalgaboyunda sensör için karar verilen optimum şartlar altında spektrofluorimetrik yöntemle analiz edilmiştir.

Analiz sonuçları Tablo VI. 2’de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde membran sensör ile yapılan çalışmaya ait bağıl hatanın son derece düşük olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar doğrultusunda hazırlanan polimerik membran sensörün gerçek numunelerdeki BPA’nın analizinde kullanılabilir olduğu görülmektedir.

Tablo VI. 2. Gıda ambalaj malzemesinde BPA analizi

Örnek No	Gerçek Değer (µg/ kg)	Analiz Değeri (µg/ kg)	% Bağıl Hata
1	1,04±0,30	1,07±0,09	2,88
2	5,04±0,28	5,14±0,10	1,98
3	9,82±0,31	10,01±0,53	1,93

Tablo VI. 3. Sensörün literatürdeki diğer spektrofluorimetrik yöntemler ile karşılaştırılması

Referans	Örnek	Tayin sınırı (mol L^{-1})	pH veya Çalışma Ortamı	LOD	Süre (saniye)	Tekrarlanabilirlik	Yıl
28	Su, Sentetik karışımlar	$2{,}19\times10^{-9}$ – $4{,}38\times10^{-8}$	Dietil eter	$3{,}06 \times 10^{-10}$	60	-	2000
31	Su	$7{,}90\times10^{-8}$ – $1{,}66\times10^{-5}$	< 9,50	$7{,}00 \times 10^{-8}$	30	-	2006
41	Su	$6{,}0\times10^{-6}$ – $1{,}0 \times 10^{-3}$	< 9,50	$1{,}00 \times 10^{-6}$	540	-	2006
42	Su	$2{,}19\times10^{-8}$ – $1{,}4\times10^{-6}$	< 9,00	$6{,}57 \times 10^{-9}$	30	-	2013
43	Su, Plastik şişe	$4{,}38\times10^{-5}$ – $2{,}19\times10^{-3}$	8,90	$2{,}80 \times 10^{-9}$	-	-	2014
44	Su, Gıda ambalaj malzemesi	10^{-6} – 10^{-4}	7,00	$4{,}00 \times 10^{-7}$	900	-	2015
Bu çalışma	**Gıda ambalaj malzemesi**	**$4{,}4\times10^{-9}$ - $1{,}1\times10^{-7}$**	**4,00**	**$1{,}58 \times 10^{-9}$**	**30**	**> 150**	**2016**

Geliştirilen polimerik esaslı optik sensör ile daha önce başka bir laboratuvarda da analizi yapılmış olan su örnekleri karar verilen optimum şartlarda geliştirilen yöntemle analiz edilmiştir. Su örnekleri için geri kazanım yüzdesi 102,2- 103,2 olarak bulunmuştur.

Tablo VI.4. % Geri kazanım

Örnek	BPA içeriği (µg/ L)		% RSD	% Geri Kazanım
	Geliştirilen yöntem	HPLC		
1	5,16 ± 0,14	5,09 ± 0,09	1,45	103,2
2	5,19 ± 0,27	5,14 ± 0,13	0,86	100,9
3	10,54 ± 0,41	10,32 ± 0,40	2,19	102,2
n= 6				

BÖLÜM V
TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada sulu ortamdaki BPA'nın analizde kullanılmak üzere VPBA, PEGDA, HEMA ve foto başlatıcı olarak ise 2- Hidroksi-2- Metil Propiofenon maddeleri 3dakika boyunca UV ışığı altında sertleştirilerek polimerik esaslı membran sensör hazırlanmıştır. Literatürde BPA analizi için VPBA maddesi ilk kez bu çalışmada kullanılmıştır.

Hazırlanan membran sensörün yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelendiğinde; kırıksız, çatlaksız ve homojen bir yapıya sahip olduğu görülmüştür.

Polimerik membran ile yapılan spektrum taraması sonucunda 272 nm uyarma ve 295 nm emisyon dalga boylarında ortamda bulunan BPA'nın fluoresans şiddetini arttırdığı görülmüştür.

Yapılan çalışmalar sonucunda BPA analizi için en uygun pH değerinin pH: 4, en uygun sürenin 30 saniye ve tespit ve tayin sınırları ise sırasıyla 0,36 ppb ve 1,20 ppb olduğu belirlenmiş membranın çalışma aralığının ise 1-25 ppb olarak tespit edilmiştir.

Membran sensörün saf su ile yıkama sonunda rejenere edilebildiği ve aynı membranın en az 150 kez kullanılabileceği gözlemlenmiştir. Bir desikatör içinde karanlık bir ortamda 6 ay boyunca saklanması durumunda başlangıç fluoresans şiddeti ile arasında ±%5'i geçen anlamlı bir farkın olmadı görülmüştür.

Membranın BPA'a karşı olan seçimliliğini belirlemek amacıyla girişim yapabilecek olan maddeler belirlenmiş ve yapılan çalışma sonunda 1 ppb BPA varlığında ortamda olması kabul edilebilir üst limitler; Ni^{2+} için 557,0 ppb; Fe^{3+} için 584,2 ppb; salisilik asit için 710,2 ppb; Ca^{2+} için 817,6 ppb; K^{+} için 837,7 ppb; Pb^{2+}için 946,5 ppb; Zn^{2+} için 999,9 ppb; Mg^{2+}için 1361,8 ppb; Na^{+}için 1421,9 ppb; fenol için 3473,9 ppb; resorsinol için3562,7 ppb; Cr^{3+} için 6287,7 ppb; Mn^{2+} için 7132,5 ppb; Cu^{2+} için 7207,0 ppb ve Co^{2+} için 7765,5 ppb olarak bulunmuştur.

Geliştirilmiş olan yöntemin gerçek örnek uygulaması için ambalaj malzemesi kullanılmıştır. Ambalaj malzemesi örneği geliştirdiğimiz yöntemle analiz edilmiş

analiz sonucu başka bir laboratuvarda yapılan analiz sonucu ile karşılaştırılmıştır. Böylece sensörün gerçek numunelere uygulanabilirliği test edilmiştir.

Sonuç olarak geliştirdiğimiz yöntem BPA analizi için literatürde daha önce kullanılmamış olan bir kimyasal maddenin kullanılmış olması açısından öncü bir çalışmadır. Ayrıca membran, 3 dakika gibi kısa bir sürede hazırlanıyor oluşu, rejenerasyonunun sadece saf su kullanılarak yapılabilmesi ve tekrar kullanılabilirlik gibi avantajlara da sahiptir. Bunların yanı sıra geliştirdiğimiz yöntem hızlı, hassas ve ekonomik bir yöntem olarak da son derece önemlidir ve çalışmamızın bu konuda gelecekte yapılacak olan çalışmalara yol göstereceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

[1] Gündüz, T., (2002),İnstrümental Analiz, Dokuzuncu baskı, Bölüm 12, Gazi Büro Kitabevi, Ankara.

[2] Yıldız,A., Genç,Ö., (1993), Enstrümantal Analiz,Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-64.

[3] Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., Çeviri: Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., (2000), Enstrümental Analiz İlkeleri, Bilim Yayıncılık, Ankara, 355-377.

[4] Hulanıckı, A., Glab S., Ingman F., (1991), Chemical Sensors Definitions and Classification, *Pure and Aplied Chemistry*, 63, 1247-1250.

[5] Newcombe, D.T., Cardwell, T.J., Cattrall, R.W., Koley,S.D., (1999), An optical redox chemical sensor based on ferroin immobilised in a nafion membrane, *Analytica Chemica Acta*, 401,137-144.

[6] Vandenberg L.N., Colborn T., Hayes T.B., Heindel J.J., Jacobs Jr. D.R., Lee D.H., (2012), Hormones and endocrine-disrupting chemicals: low-dose effects and nonmonotonic dose responses. *Endocrine Review*, 33: 378–455.

[7] Bonefeld-Jorgensen, E.C., Long, M., Hofmeister, M.V., Vinggaard, A.M., (2007), Endocrinedisrupting potential of bisphenol A, bisphenol A dimethacrylate, 4-nnonylphenol, and 4-n-octylphenol in vitro: new data and a brief review, *Environ Health Perspect* ,115 (Suppl. 1):69–76.

[8] Braun, J.M., Kalkbrenner, A.E., Calafat, A.M., Yolton, K., Ye, X., Dietrich, K.N., et al., (2011), Impact of early-life bisphenol A exposure on behavior and executive function in children, *Pediatrics* ,128:873–82.

[9] Carwile, J.L. , Luu, H. T. , Bassett, L.S. , Driscoll, D. A. , Yuan, C. , Chang, J. Y., Ye, X. , Calafat, A. M., Michels, K. B., (2009), Polycarbonate Bottle Use and Urinary Bisphenol A Concentrations, *Environ Health Perspect*, 117(9):1368-1372.

[10] Ispas, C.R., Ravalli, M.T., Steere, A., Andreescu S., (2010), Multifunctional biomagnetic capsules for easy removal of phenol and bisphenol A, *Water Reseach*, 44,1961–1969.

[11] Halden, R.U., (2010), Plastics and health risks, *Annual Review of Public*

Health, 31: 179- 94.

[12] Vandenberg, L.N., Maffini M.V., Sonnenschein C., Rubin B.S.,Soto A.M., (2009), Bisphenol-A and the great divide: a review of controversies in the field of endocrine disruption, *Endocrin Rev*iew, 30: 75-95.

[13] National Toxicology Program (NTP). U.S. Department of Health and Human Services. Center For The Evaluation of Risks To Human Reproduction. NTP-CERHR Monograph on the Potential Human Reproductive and Developmental Effects of Bisphenol A. September 2008. NIH PublicationNo. 08–5994, 2008. İnternet Adresi: http://oehha.ca.gov/prop65/CRNR_notices /state_listing /data_callin /pdf/NTP_ CERHR_0908_bisphenolA .pdf

[14] Meeker, J.D., Ferguson, K.K., (2011), Relationship between urinary phthalate and bisphenol A concentrations and serum thyroid measures in U.S. adults and adolescents from the National Health and Nutrition Examination Survey (NHANES) 2007-2008, *Environ Health Perspect,* 119:1396-402.

[15] IBIS World Hand sanitizer manufacturing in the US: Market research report. Feb.(2012), http://www.ibisworld.com/industry/hand-sanitizer manufacturing.html.

[16] Sheng, Z.G., Tang Y., Liu Y.X., Yuan Y., Zhao B.Q., Chao X.J., Zhu B.Z., (2012), Low concentrations of bisphenol a suppress thyroid hormone receptor transcription through a nongenomic mechanism, *Toxicology Applied Pharmacology,* 259:133-42.

[17] Maffini, M.V., Rubin, B.S., Sonnenschein C., Soto A.M., (2006), Endocrine disruptors and reproductive health: the case of bisphenol-A, *Molecular and Cellular Endocrinology*, 25: 254-5.

[18] Teeguarden,J.G., Twaddle, N.C., Churchwell, M.I., Doerge, D.R., (2016), Urine and serum biomonitoring of exposure to environmental estrogens I: Bisphenol A in pregnant women, *Food and Chemical Toxicolagy,* 92: 129-142.

[19] Eilam-Stock, T., Serrano, P., Frankfurt, M., Luine, V., (2012), Bisphenol-A impairs memory and reduces dendritic spine density in adult male rats, Behavioral *Neuroscience*, 126(1): 175–85.

[20] Inagaki, T., Frankfurt,M., Luine, V., (2012), Estrogen-induced memory

enhancements are blocked by acute bisphenol A in adult female rats: role of dendritic spines., *Endocrinology*, 153 (7):3357-3367.

[21] Viberg, H., Lee, I., (2012), A single exposure to bisphenol A alters the levels of important neuroproteins in adult male and female mice, *Neurotoxicology*, 33 (5): 1390–5.

[22] Kuwahara, R., Kawaguchi, S., Kohara, Y., Cui, H., Yamashita, K.J., (2013), Perinatal exposure to lowdose bisphenol A impairs spatial learning and memory in male rats, *Journal of Pharmacology Sciences*, 123(2):132–9.

[23] Kitamura, S., Kato, T., Lida, M., Jinno, N., Suzuki, T., Ohta, S.,Fujimoto, N., Hanada, H., Kashiwagi, K., Kashiwagi, A., (2005), Anti-thyroid hormonal activity of tetrabromobisphenol A, a flame retardant, and related compounds: Affinity to the mammalian thyroid hormone receptor, and effect on tadpole metamorphosis, *Life Sciences*, 76: 1589-601.

[24] Carwile, J.L., Michels, K.B., (2011), Urinary bisphenol A and obesity: NHANES 2003-2006., *Environmental Research*, 111:825–30.

[25] Wetherill, Y.B., Petre, C.E., Monk, K.R., Puga, A., Knudsen, K.E., (2002), *Molecular Cancer Therapeutics*, 7- 515.

[26] Meeker, J.D., Ferguson, K.K., (2011), Relationship between urinary phthalate and bisphenol A concentrations and serum thyroid measures in U.S. adults and adolescents from the National Health and Nutrition Examination Survey (NHANES) 2007-2008., *Environ Health Perspect.*, 119:1396-402.

[27] Fleisch, A.F., Sheffield, P.E., Chinn, C., Edelstein, B.L., Landrigan, P.J., (2010), Bisphenol A and related compounds in dental materials, *Pediatrics*, 126(4):760-768.

[28] Olmo, M. del, Zafra, A., Jurado, A.B., Vilchez, J.L., (2000), Determination of bisphenol A (BPA) in the presence ofphenol by first-derivative fluorescence following micro liquid–liquid extraction (MLLE), *Talanta*, 50 (6): 1141-1148.

[29] Kang, J.H., Kıto, K., Kondo, F., (2003), Factors influencing the migration of bisphenol A from cans, *Journal of Food Protection*, 66 (8): 1444-1447.

[30] Braunrath, R., Podlipna, D., Padlesak, S., Markl, M.C., (2005), Determination of bisphenol A in canned foods by immunoaffinity chromatography, HPLC, and fluorescence detection, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*,

53(23): 8911-8917.

[31] Wank, X., Zeng, H., Zhao, L., Lin, J.M., (2006), Selective determination of bisphenol A (BPA) in water by a reversible fluorescence sensor using pyrene/dimethyl β-cyclodextrin complex, *Analytica Chemica Acta*, 556 (2): 313–318.

[32] Cao, X.L., Corriveau, J., Popovic, S., (2009), Levels of bisphenol A in canned soft drink products in Canadian markets, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57 (4): 1307-1311.

[33] Yan, W. S.,, Qian, X., Tian-Shu, C., Min W.,, Xue-Yan, Y., Ni-Ping, Z., Yan-Yan, S., Zuo-Yang, W., Zhong-Ze, G., (2010), Determination of Bisphenol A in Plastic Bottled Drinking Water by High Performance Liquid Chromatography with Solid-membrane Extraction Based on Electrospun Nylon 6 Nanofibrous Membrane, *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 38(4):503- 507.

[34] Hadjmohammadi, M.R., Saedi, I., (2010), Determination of bisphenol A in Iranian packaged milk by solid-phase extraction and HPLC, *Monatshefte für Chemie*, 141:501 506.

[35] Xie, Y.T., Li, H. B., Wanga, L., Liu, Q., Shi, Y., Zheng, H. Y., Zhang, M., Wua, Y. T., Lu, B., (2011), Moleculary imprinted polymer microspheres enhanced biodegradation of bisphenol A by acclimated activated sludge, *Water Research*, 45: 1189-1198.

[36] Dündar, B.,S., (2014), İçme Sularında Bisfenol-A Araştırılması:Ankara Örneği, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Ünverstesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[37] Şişe, Ş., (2011), Anne sütünde nonilfenol ve Bisfenol-A düzeylerinin belirlenmesi. Doktora Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü.

[38] Oca, M.L., Ortiz, M.C., Herrero, A., Sarabia, L.A., (2013), Optimization of a GC/MS procedure that uses paralel factor analysis for the determination of bisphenols and their diglycidyl ethers after migration from polycarbonate tableware, *Talanta*, 266–280.

[39] Zimmers, S., M.,Browne, E.,P., O'Keefe, P., W., Anderton, D., L., Kramer, L., Reckhow, D., A., Arcaro, K., F., (2014), Determination of free Bisphenol

A (BPA) concentrations in breast milk of U.S. women using a sensitive LC/MS/MS method, *Chemosphere*, 237–243.

[40] Kumar,J., Gaurav, Heena, Malik, A.,K., Kabir, A., Furton,K., G., (2014), Efficient analysis of selected estrogens using fabric phase sorptiveextraction and high performance liquid chromatography-fluorescencedetection, *Journal of Chromatography A*, 16–25.

[41] Wang, X., Zeng, H., Wei, Y., Lin J. M., (2006), A reversible fluorescence sensor based on insoluble β-cyclodextrin polymer for direct determination of bisphenol A (BPA), *Sensor and Actuators B*, 114: 565–572.

[42] Batista, A. D., Rocha, F. R. P., (2013), A green flow-injection procedure for fluorimetric determination of bisphenol A in tap waters based on the inclusion complex with β-cyclodextrin, *International Journal Environmental Analytical Chemistry*, 93:1402–1412.

[43] Wang, J., Zhang, J., Zhu,J., Gong, R., (2014), Fluorimetric determination of trace bisphenol-A based on its oxidative reaction with fenton-like reagent as oxidant, *Asian Journal of Chemistry*, 26: 809-813.

[44] Huang, H., Li, Y., Liu, J., Tong, J., Su, X., (2015), Detection of bisphenol A in food packaging based on fluorescent conjugated polymer $PPESO_3$ and enzyme system, *Food Chemistry*, 185: 233–238.

ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında Ayvalık'ta doğdu. 2007 yılında Pendik Alparslan Lisesinden mezun oldu. Aynı yıl girdiği Balıkesir Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünden 2011 yılında bitirdi. 2013 yılında Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Analitik Kimya bölümünde yüksek lisans öğrenimine başladı.

YAYINLAR :

1- Soner Çubuk, **Neşe Taşci**, M. Vezir Kahraman, Gülay Bayramoğlu, Ece Kök Yetimoğlu, "Reusable Fluorescent Photocrosslinked Polymeric Sensor for Determining Lead Ions in Aqueous Media", Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 159, 106-112 (2016).

2- Melike Fırlak, Soner Çubuk, **Neşe Taşci,** Ece Kök Yetimoğlu, M. Vezir Kahraman, "Phosphonic Acid Based Polymeric Fluorescent Sensor for Hg(II) Analysis", Sensors & Actuators: B. Chemical, 224, 640-647 (2016).

3- Sabahattin Deniz, **Neşe Taşci,** Ece Kök Yetimoğlu, M. Vezir Kahraman, 'A new thiamine functionalized silica microparticules as a sorbent for removal of lead, mercury and cadmium ions in aqueous media', J. Serb. Chem. Soc. , 81 (0) 1–12 (2016).

BİLDİRİLER :

1. **Neşe Taşci**, Soner Çubuk, Ece Kök Yetimoğlu, M. Vezir Kahraman, ''Development of Polymeric Fluorescence Sensor for the Determination of Bisphenol-A'', *18th International Conference on Applications of Polymer Engineering (ICAPE2016),* 12-13 Mayıs 2016, Amsterdam, Hollanda.
2. **Neşe Taşci**, Soner Çubuk, M. Vezir Kahraman, Ece Kök Yetimoğlu, "Bisfenol-A (BPA)' nın Sulu Ortamda Tespiti İçin Polimerik Esaslı Optik Sensör Geliştirilmesi", *27. Ulusal Kimya Kongresi*, 23-28 Ağustos 2015, Çanakkale, Sözlü Sunum.

3. Ece Kök Yetimoğlu, Soner Çubuk, **Neşe Taşci**, M. Vezir Kahraman, "A Turn-on Fluorescent Sensor for Pb(II)", *18th International Conference on Applications of Polymer Engineering (ICAPE2016)*, 12-13 Mayıs 2016, Amsterdam, Hollanda.
4. Soner Çubuk, **Neşe Taşci,** Ece Kök Yetimoğlu, M. Vezir Kahraman, "Polymeric Fluorescence Sensor for Bisphenol A", *International Congress on Chemical, Biological and Environmental Sciences (ICCBES)*, 7-9 Mayıs 2015, Kyoto, Japonya.