MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MODİFİYE CAMSI KARBON ELEKTROT İLE BİSFENOL A VE BİSFENOL S'İN EŞ ZAMANLI ELEKTROKİMYASAL ALGILANMASI

MAŞİDE ÇAKICI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Anabilim Dalı
Analitik Kimya Programı

DANIŞMAN
Prof. Dr. Ece KÖK YETİMOĞLU

EŞ-DANIŞMAN
Dr. Asiye Aslıhan AVAN

İSTANBUL, 2023

MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Öğrencisi Maşide ÇAKICI'nın "Modifiye Camsı Karbon Elektrot ile Bisfenol A ve Bisfenol S'in Eş Zamanlı Elektrokimyasal Algılanması" başlıklı tez çalışması, ……..….. tarihinde savunulmuş ve jüri üyeleri tarafından başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri

(Danışman)

Marmara Üniversitesi ..... (İMZA).....

(Üye)

Marmara Üniversitesi ..... (İMZA).....

(Üye)

..... (İMZA).....

ONAY

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ……...…….. tarih ve …… sayılı kararı ile Maşide ÇAKICI'nın Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Programında Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Bülent EKİCİ

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimi ve tez çalışması boyunca beni yönlendiren, bana yol gösteren, destekleyici tutumuyla her zaman yanımda olan değerli hocam, tez danışmanım Prof. Dr. Ece KÖK YETİMOĞLU'na,

Tez çalışması süreci boyunca hiçbir konuda desteğini esirgemeyen, her zaman yanımda olan ve hiçbir sorumu cevapsız bırakmayan değerli hocam, ikinci tez danışmanım Dr. Asiye Aslıhan AVAN'a,

Lisans eğitimimden bu yana hiçbir konuda desteğini esirgemeyen, bilgi birikimi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, bana olan inancını ve güvenini her zaman hissettiğim değerli hocam Prof. Dr. Hayati FİLİK'e,

Hayatımın her anında olduğu gibi yüksek lisans eğitimi sürecimde de yanımda olup, bana her zaman güvenen ve eğitimimi destekleyen aileme,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	SAYFA
TEŞEKKÜR	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZET	V
ABSTRACT	VI
SEMBOLLER	VII
KISALTMALAR	X
ŞEKİL LİSTESİ	XI
TABLO LİSTESİ	XIII
BÖLÜM 1. GİRİŞ	**1**
1.1. BİSFENOL A	**2**
1.1.1. Bisfenol A'nın Kimyasal Yapısı ve Özellikleri	**2**
1.1.2. Bisfenol A'nın Kullanım Alanları	**3**
1.1.3. Sağlık ve Çevre Etkileri	**4**
1.1.4. Üretim Hacmi ve Kısıtlamalar	**6**
1.2. BİSFENOL S	**7**
1.2.1. Bisfenol S'in Kimyasal Yapısı ve Özellikleri	**7**
1.2.2. Bisfenol S'in Kullanım Alanları	**8**
1.2.3. Sağlık ve Çevre Etkileri	**9**
1.2.4. Üretim Hacmi ve Kısıtlamalar	**11**
1.3. BİSFENOL A VE BİSFENOL S TAYİNİNDE KULLANILAN YÖNTEMLER	**11**
1.4. KARBON NANOTÜP	**14**
1.5. ELEKTROANALİTİK YÖNTEMLER	**14**
1.5.1. Voltametri	**15**
1.5.2. Voltametrinin Çalışma Prensibi	**16**
1.5.3. Voltametrik Hücre Yapısı	**16**
1.5.3.1. Voltametrik Hücre Kabı	**17**
1.5.3.2. Destek Elektrolit	**17**
1.5.3.3. Referans Elektrot	**17**
1.5.3.4. Yardımcı Elektrot	**18**

1.5.3.5. Çalışma Elektrotu **18**
1.5.3.5.1. Camsı Karbon Elektrot **18**
1.5.3.5.2. Modifiye Elektrot **19**
1.6. VOLTOMETRİK YÖNTEMLER **19**
1.6.1. Döngülü (Cyclic) Volmetri **19**
1.6.2. Kare Dalga Voltametrisi **21**
1.6.3. Kronoamperometri **21**
BÖLÜM 2. MATERYAL YÖNTEM **23**
2.1. KULLANILAN CİHAZLAR **23**
2.2. KULLANILAN ELEKTROTLAR **23**
2.3. REAKTİF VE ÇÖZELTİLER **24**
2.3.1. Bisfenol A Hazırlanması **24**
2.3.2. Bisfenol S Hazırlanması **24**
2.3.3. Destek Elektrolit Hazırlanması **24**
2.3.4. Fonksiyonelleştirilmiş MWCNT'ün Hazırlanması **24**
2.3.5. Elektrotun Hazırlanması **25**
2.3.6. Örneklerin Hazırlanması **25**
2.4. BİSFENOL A VE BİSFENOL S'İN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞI **26**
2.4.1. pH ve Destek Elektrolit Etkisinin Araştırılması **26**
2.4.2. Tarama Hızı Etkisinin Araştırılması **26**
2.4.3. Yalın ve Modifiye Elektrotun Elektrokimyasal Empedans Spektrokopisi (EIS) ile Karakterizasyonu **27**
2.4.4. Yalın ve Modifiye Elektrotun CV ile Karakterizasyonu **27**
2.4.4. Kare Dalga Voltametrisi Parametrelerinin Araştırılması **27**
2.4.5. BPA ve BPS'in SWV ile Eş Zamalı Tayini **27**
BÖLÜM 3. BULGULAR **28**
3.1. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM) KARAKTERİZASYONU **28**
3.2. FOURIER-DÖNÜŞÜMLÜ KIZILÖTESİ (FTIR) **28**
3.3. DÖNGÜLÜ VOLTAMETRİ İLE ELEKTROT YÜZEYİ KARAKTERİZASYONU **29**
3.4. ELEKTROKİMYASAL EMPEDANS SPEKTROSKOPİSİ (EIS) İLE ELEKTROT YÜZEYİ KARAKTERİZASYONU **31**

3.5. BİSFENOL A VE BİSFENOL S'İN YALIN VE MODİFİYE ELEKTROTLARLA ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ **32**
3.6. DESTEK ELEKTROLİT SEÇİMİ **33**
3.7. OPTİMUM PH'IN BELİRLENMESİ **34**
3.8. TARAMA HIZININ ETKİSİ **35**
3.9. KARE DALGA PARAMETRELERİNİN OPTİMİZASYONU **38**
3.10. ANALİTİK PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ **39**
3.11. GİRİŞİM ETKİSİ **41**
3.12. TEKRARLANABİLİRLİK VE STABİLİTE **42**
3.13. ÖRNEK UYGULAMASI **43**
BÖLÜM 4. SONUÇ **44**
KAYNAKLAR **48**
ÖZGEÇMİŞ **55**

ÖZET

MODİFİYE CAMSI KARBON ELEKTROT İLE BİSFENOL A VE BİSFENOL S'İN EŞ ZAMANLI ELEKTROKİMYASAL ALGILANMASI

Bu tez çalışmasında, çevre ve sağlık üzerindeki toksik etkileri nedeniyle elektrokimyasal aktiviteye sahip olan Bisfenol A ve Bisfeno"l S'in elektroanalitik olarak, hızlı ve kolay bir şekilde algılanması amaçlanmıştır.

Çalışmanın ilk aşamasında Bisfenol A ve Bisfenol S'in daha iyi algılanmasına imkan sağlayan çok duvarlı karbon nanotüpler-trietilentetramin (MWCNT-TETA) kullanılarak modifiye camsı karbon elektrot (CKE) hazırlanmıştır. Modifiye elekrot yalın CKE ile karşılaştırıldığında elektroanalitik performansının arttığı görülmektedir. Bisfenol A ve Bisfenol S'in elektrokimyasal özellikleri döngülü voltametri ve kare dalga voltametrisi ile irdelenmiştir. Bisfenol A ve Bisfenol S'in tekli tayinleri için doğrusal çalışma aralıkları sırasıyla 1,0-40 µM ve 1,0-120 µM gözlenebilme limitleri 0,26 ve 0,72 µM, eşzamanlı tayinlerinde ise her iki analit için de doğrusal aralıkları 1,0-30 µM arasında, gözlenebilme limit değerleri 0,35 ve 0,56 µM bulunmuştur. Yöntemin tekrarlanabilirliği ve stabilitesi araştırılmıştır. Son olarak hazırlanan sensör gıda örneklerinde BPA ve BPS'in eş zamanlı tayininde kullanılmıştır.

Geliştirilen yöntem ile Bisfenol A ve Bisfenol S'in eş zamanlı olarak elektrokimyasal irdelenmesi hızlı, kolay ve güvenilir bir şekilde gerçekleştirilebilmektedir.

ABSTRACT

SIMULTANEOUS ELECTROCHEMICAL SENSING OF BISPHENOL A AND BISPHENOL S WITH MODIFIED GLASSY CARBON ELECTRODE

In this thesis, it is aimed to detect Bisphenol A and Bisphenol S, which have electrochemical activity due to their toxic effects on the environment and health, electroanalytical, quickly and easily.

In the first stage of the study, a modified glassy carbon electrode (GCE) was prepared using multi-walled carbon nanotubes-triethylenetetramine (MWCNT-TETA), which allows better detection of Bisphenol A and Bisphenol S. The electroanalytical performance of the modified electrode is improved when compared to the plain GCE. The electrochemical delebration of Bisphenol A and Bisphenol S were investigated by cyclic voltammetry (CV) and square wave voltammetry (SWV). Linear working ranges for single determinations of Bisphenol A and Bisphenol S are 1.0-40 μM and 1.0-120 μM, detection limits degree 0.26 and 0.72 μM, for simultaneous determinations linear ranges of 1.0-30 μM for both analytes, detection limits were found to be 0.35 and 0.56 μM, respectively. The reproducibility and stability of the method were investigated. Finally, the prepared sensor was used for the simultaneous determination of BPA and BPS in food samples.

With the developed method, simultaneous electrochemical detection of Bisphenol A and Bisphenol S can be performed quickly, easily and reliably.

SEMBOLLER

α : Elektron transfer katsayısı

E : Potansiyel

E^0 : Formal potansiyel

E_{pa} : Anodik pik potansiyelini

Epk : Katodik pik potansiyelini

F : Faraday sabiti

f : Kare dalganın frekansı

İpk : Katodik pik akımının

İpk : Anodik pik akımının

k^0 : Reaksiyonun standart hız sabiti

n : Elektron transferi sayısı

pH : Hidrojen iyonu aktivitesi eksi logaritması

R : Gaz sabiti

t : Zaman (s)

T : Sıcaklık (°C)

ΔEs : Kare dalga basamak yükeskliği

KISALTMALAR

BPA : Bisfenol A

BPS : Bisfenol S

BRT : Britton-Robinson tamponu

CNT : Karbon nanotüpler

CV : Döngülü voltametri

DMF : N, N-Dimetilformamid

EIS : Elektrokimyasal emedans spektroskopisinde

FTIR : Fourier-dönüşümlü kızılötesi

GCE : Camsı karbon elektrot

LOD : Limit tespit sınırı

MWCNT : Çok duvarlı karbon nanotüp

SEM : Taramalı elektron mikroskobu

SWV : Kare dalga voltametrisi

TETA : Trietilentetramin

ŞEKİL LİSTESİ

		SAYFA
Şekil 1.1.	Bisfenol A'nın formülü	3
Şekil 1.2.	Bisfenol S'in formülü	7
Şekil 1.3.	Döngülü voltamogram için pik akımları ve pik potansiyelleri	20
Şekil 1.4.	Uyarma sinyali (A) ve voltamogram (B)	21
Şekil 2.1.	Modifiye elektrotun hazırlanması	25
Şekil 3.1.	A) MWCNT ve B) TETA-MWCNT'e ait SEM görüntüleri	28
Şekil 3.2.	MWCNT (a) ve TETA-MWCNT (b) FTIR spektrumları	29
Şekil 3.3.	(a) yeşil çizgi GCE (b) kırmızı çizgi MWCNT/GCE ve (c) mavi çizgi MWCNT-TETA/GCE ile 3,0 mmol L^{-1} $[Fe(CN)_6]^{3-/-4}$ ve 0,1 mol L^{-1} KCI ortamında 50 mV/s tarama hızındaki döngülü voltammogramları.	30
Şekil 3.4.	GCE (yeşil), MWCNT/GCE (kırmızı), TETA-MWCNT/GCE (mavi) ile elde edilen Nyquist diyagramları. Deneysel şartlar: 5,0 mmol L^{-1} $[Fe(CN)_6]^{3-/-4}$ ve 0,1 M KCl. Frekans 0,1 mHz-0,1 Hz; Genlik: 5 mV. (a)'da, düşük frekans bölgesindeki yarı dikey eğri, (b)'de, Nyquist grafiklerinde uygulanan bir devre modeli görülmektedir. Burada elektrolit çözeltisi direnci R_S, elektrotun çift katmanlı kapasitansı C_{dl}, yük transfer direnci R_{ct}, iyon difüzyonundan ileri gelen Warburg empedansı Z_W ile ifade edilmektedir.	31
Şekil 3.5.	0,1 m mol L^{-1} BPA ve BPS'in (a) GCE, (b)MWCNT/GCE, (c) TETA-MWCNT/GCE ile pH 5 Britton-Robinson tamponundaki döngülü voltamogramları.	32
Şekil 3.6.	0,1 mmol L^{-1} BPA (A) ve 0,1 m mol L^{-1} BPS (B) için 0,1 mol L^{-1} (a) fosfat tamponu, (b) asetat tamponu, (c) Britton-Robinson tamponundaki döngülü voltamogramları. *v*:50 mV/s.	33
Şekil 3.7.	0,1 mmol L^{-1} BPA (A) ve 0,1 mmol L^{-1} BPS'in (B) TETA-MWCNT/GCE ile pH 3,0, 4,0, 5,0, 6,0 ve 7,0 BR tamponundaki döngülü voltamogramları. Tarama hızı: 50 mV/s. (C) pH-I değişim grafiği.	34
Şekil 3.8.	MWCNT-TETA/GCE ile 0,1 mol L^{-1} pH 5 BRT 0,1 mmol L^{-1} konsantrasyonunda BPA (A) ve 0,1 mmol L^{-1} konsantrasyonunda BPS'in (B) 25, 50, 100, 150, 200 mV/s arasında değişen tarama hızlarındaki döngülü voltamogramları. Tarama hızı-pik akımı arasındaki doğrusal ilişki (C). lnv-E(V) arasındaki doğrusal ilişki.	36

Şekil 3.9. 5 µmol L^{-1} BPA ve 5 µmol L^{-1} BPS'in pik akımına frekans (A), puls genişliği (B), adım sayısı (C)'ın etkisi. 38

Şekil 3.10. 0,1 mol L^{-1} pH 5 BRT varlığında MWCNT-TETA/GCE ile 0,0, 1,0, 2,0, 4,0, 8,0, 12, 16, 20, 30, 40 µmol L^{-1} BPA (A) ve 40 µmol L^{-1} BPS'in 0,0, 1,0, 4,0, 8,0, 12, 16, 20, 40, 80, 120 µmol L^{-1} BPS (B), (C) BPA konsantrasyonlarına karşı pik akımının kalibrasyon grafiği, (D) BPS konsantrasyonlarına karşı pik akımının kalibrasyon grafiğidir. Frekans değeri 4 Hz, adım sayısı değeri 15 mV, puls genişliği değeri 150 mV'daki kare dalga voltamogramları. 39

Şekil 3.11. 0,1 mmol L^{-1} pH 5 BRT varlığında MWCNT-TETA/GCE ile 0,0, 1,0, 2,0, 4,0, 8,0, 12, 16, 20, 30 µmol L^{-1} BPA ve BPS'in Frekans değeri 4 Hz, adım sayısı değeri 15 mV, puls genişliği değeri 150 mV'daki kare dalga voltamogramları. 40

Şekil 3.12. 8 µmol L^{-1} BPA ve BPS'in farklı enterferanlar varlığındaki akım değerleri (A) 100 katı ve (B) 10 katı. Çubuklar standart sapmayı temsil etmektedir (n = 3). 42

Şekil 4.1. Bisfenol A ve Bisfenol S'in reaksiyon mekanizması 45

TABLO LİSTESİ

		SAYFA
Tablo 3.1.	(a) GCE (b) MWCNT/GCE (c) MWCNT-TETA/GCE'ye ait redoks probuyla bulunan anodik vekatodik pik akımı ve pik potansiyel değerleri.	30
Tablo 3.2.	(a) GCE (b) MWCNT/GCE (c) TETA-MWCNT/GCE'ye ait akım ve potansiyel değeri	33
Tablo 3.3.	Gıda örneklerinde BPA ve BPS'in TETA-MWCNT/GCE ile eş zamanlı tayini	43
Tablo 4.1.	BPA ve BPS'nin eş zamanlı elektrokimyasal tayini için literatür örnekleri	46

1. GİRİŞ

Bisfenol-A ilk kez 1891 yılında Rus asıllı kimyager A. P. Dianin tarafından sentezlenmiş, bir kimyasal maddedir. Bisfenol-A plastik malzemelere sertlik derecesinin ayarlanmasını sağlayan ve daha parlak görünmesini sağlayan organik bir bileşiktir. Günlük yaşamın her alanında hayatımızda olan, su şişeleri, CD, oyuncaklar, emzikler, biberonlar, alışveriş fişleri, diş dolgusu yapımı ve çeşitli ortodontik malzemeler gibi birçok ürünün yapısında bulunmaktadır. Bisfenol-A'nın tercih edilmesinin sebebi gıdaları ve içecekleri epoksi yapıştırıcısı gibi sarmasıdır. Bisfenol-A bir endokrin bozucu yapıda olmasına bağlı olarak hormon fonksiyonlarına olumsuz etki eden bir maddedir (Eladak et al., 2015; Rochester & Bolden, 2015).

Yapılan araştırmalara göre insanların Bisfenol-A'yı paketlenmiş gıda ve içeceklerden aldığı tespit edilmiştir. Bu madde ayrıca insan metabolizmasında beyin gelişimine, davranışsal degişikliklere ve obeziteye neden olduğu, tiroid hormonlarının çalışma sistemini bozduğu, erkek ve dişi üreme sistemine zarar verdiği, meme kanseri için riskli düzeyde toksik özellik gösterdiği de yapılan çalışmalar sonucunda gözlemlenmiştir (Rochester & Bolden, 2015; R. Wang vd., 2015).

Bisfenol A dünyada oldukça yaygın bulunan kimyasallardan biri haline gelmiştir. Dünya çapındaki üretim kapasitesi 2000'li yılların başında 3,9 milyon tonun üzerinde olduğu bilinmektedir ve 2022 yılında yaklaşık 10 milyon ton olacağı tahmin edilmektedir. Dünyada Avrupa ve Asya ülkeleri Bisfenol-A(BPA) yapımında büyük hacimlere sahiptir (Eladak vd., 2015; R. Wang vd., 2015).

Potansiyel sağlık etkileri göz önüne alınarak, Bisfenol-A'nın yerine alternatif arayışına girilmesi sonucu Bisfenol-S (BPS) üretimine yönelinmiştir. Bisfenol-S ise sıcaklık ve ışığına daha az duyarlı olduğu için endüstriyel ürünlerde tercih edilmektedir. BPS, BPA'ya oranla daha az riskli olmasına rağmen, temas durumunda toksik riske sebebiyet verebilir (X. Wang vd., 2018). Bu nedenle, Bisfenol-A ve Bisfenol-S'in birlikte eş zamanlı belirlenmesi için basit, hızlı, uygun maliyetli ve doğru analitik yöntemlerin geliştirilmesi oldukça önemlidir.

Literatürde bisfenollerin belirlenmesi için, esas olarak, sıvı kromatografi-kütle spektrometrisi (Rocha vd., 2018) ve gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi (García-

Córcoles vd., 2018) gibi kromatografi ve kütle spektrometrisine dayanan yöntemler kullanılmıştır. Ancak bu yöntemler masraflı cihazlara ihtiyaç duymakta ve oldukça titiz örnek hazırlama süreci içermektedir. Bu nedenle, Bisfenol-A ve Bisfenol-S'in birlikte eş zamanlı belirlenmesi için basit, yüksek doğrulukta ve hızlı bir yöntem oluşturulması gereklidir. Bu avantajlara sahip olması nedeniyle voltametri, Bisfenol-A ve Bisfenol-S algılanması için pratik olarak kullanılabilmektedir.

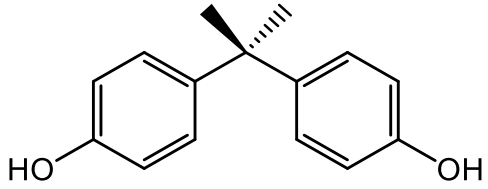
1.1. BİSFENOL A

Bisfenol A (BPA), polikarbonat, epoksi reçineler, doymamış polyester reçineler, poliakrilat ve polisülfon reçinelerinin üretiminde kullanılan sentetik bir kimyasal hammaddedir (Cao vd., 2014). Bu hammadde ilk olarak 1891 yılında sentezlenmesi ile hayatımıza girmiştir. 1936 yılında BPA'nın östrojenik aktivite gösterdiği anlaşılmıştır. (Eladak vd., 2015). 1950'li yıllara gelindiğinde ise BPA'nın polimerize edilebildiği ve elde edilen BPA ile polikarbonat plastik üretimi yapılabildiğinin anlaşılması sayesinde BPA popülerlik kazanmaya başlamıştır (Eladak vd., 2015). Bu malzeme hafif olmasına karşın oldukça güçlüdür. Şeffaf olmasına karşın kolay renklendirilebilir. Bunların yanısıra darbelere, ısıya ve kimyasallara karşı dayanıklı olması, yapısının zaman içerisinde değişmemesi, kalıplanıp, şekillenebilmesi ve en önemlisi ucuz olması sayesinde kazandığı popülerlik günden güne hızlı bir şekilde artmıştır.

1.1.1. Bisfenol A'nın Kimyasal Yapısı ve Özellikleri

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) adlandırması (2,2-bis(4-hidroksifenil)propan) olan BPA'nın kapalı formülü $C_{15}H_{16}O_2$ şeklinde gösterilir. 228,29 g/mol molekül ağırlığına sahiptir. İki adet fenolik halkanın izopropilen grubu ile köprü kurarak birleşmesi sonucu BPA'nın molekül yapısı meydana gelmektedir (Neagu, 1998). Bunun için alkali pH ve yüksek sıcaklık koşulları altında iki mol fenol ve bir mol asetonun asit katalizli kondenzasyonu gerçekleştirilmektedir (Zemheri & Uğuz, 2018).

$$(CH_3)_2CO + 2\ C_6H_5OH \rightarrow (CH_3)_2C(C_6H_4OH)_2 + H_2O$$



Şekil 1.1. Bisfenol A'nın formülü

BPA beyaz renkli ve kokusuz bir yapıya sahiptir. Oda sıcaklığında katı halde bulunmaktadır. Suda iyi çözünmemesine karşın N, N-dimetilformamid (DMF) tetrahidrofuran (THF), dimetilsülfoksit (DMSO), etanol ve aseton gibi çözücülerde iyi çözünmektedir (Neagu, 1998; Zemheri & Uğuz, 2018)

1.1.2. Bisfenol A'nın Kullanım Alanları

BPA, hem endüstriyel alanda hem de günlük yaşam içerisinde oldukça geniş kullanım alanlarına sahiptir. Epoksi reçineler, poliakrilat, polisülfon ve polikarbonat gibi polimerlerin üretiminde monomer olarak kullanılan BPA, bu yönüyle büyük öneme sahip bir endüstriyel kimyasaldır (Pivnenko vd., 2018). Aynı zamanda üretilen bu polimerlere sertlik ve şeffaflık vermektedir (Molina-Molina et al., 2013). BPA, Polivinil klorürün (PVC) imalat sürecinde sabitleme malzemesi olarak kullanılır (Gugoasa, 2020). Bunların yanı sıra antioksidan, alev geciktirici, termal stabilizatör, boya ve pestisit gibi ince yapılı olan kimyasalların yapımında önemli rol oynamaktadır (Cao vd., 2014).

Mağaza makbuzları, market yazarkasa fişleri, faturalar ve ATM fişleri gibi termal kağıt fişlerinde katkı maddesi olarak BPA kullanılır. Sadece termal kağıtlarda değil aynı zamanda mürekkep ve tutkal formülasyonlarında da katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Pivnenko vd., 2018).

BPA sağlık alanında dahi kendine yer bulabilmiş bir maddedir. Çeşitli tıbbi cihazlarda, diş dolgu yapımında ve ortodonti tedavi sürecinde kullanılan malzemelerde BPA bulunmaktadır (Shen vd., 2015)(Alnaimat et al., 2019).

BPA günlük kullanılan eşya ve aletlerde de sıkça karşımıza çıkmaktadır. Bunlara elektrik elektronik, otomotiv, DVD, CD, optik malzemeler, PVC pencereler, ambalaj malzemeleri, market poşetleri, kozmetikler, ev eşyaları ve ev aletleri gibi birçok örnek verilebilir (Eladak vd., 2015). Ev ürünlerinde genellikle mutfak gereçlerinde kullanılır. Plastik kaplar, sofra takımları, plastik su şişeleri ve damacanalar, yiyecekler ile doğrudan

temas eden streç filmler bu gereçlere örnek gösterilebilir (Deng vd., 2014; R. Wang vd., 2015). Bununla beraber BPA, plastik mama kapları, biberon, oyuncak gibi bebek ürünleri içerisinde yer almaktadır (Deng vd., 2014; Filik & Avan, 2016).

BPA'nın en yaygın kullanımı gıda alanındadır. Yiyecek ve içecek metalik kutuların gıda ile temas eden iç yüzey kaplamasında kullanılır (Filik & Avan, 2016). Astar görevi gören bu iç yüzeyin yapısındaki epoksi reçinelerin temel bileşeni BPA'dır (Eladak vd., 2015). Bu nedenle paketli gıda ürünlerinde sıkça karşımıza çıkmaktadır. BPA, plastik ambalajlar ve konserve yiyecek içeceklerin tipik kutu işleme sıcaklıklarında ısıtıldığında gıda ürünlerine geçebilir (Kang & Kondo, 2002). Konserve sebzeler (Kang & Kondo, 2003; Yoshida vd., 2001), konserve içecekler (gazlı içecekler, meyve suyu, çay, kahve vb.) (Horie vd., 1999) ve konserve balık ve et ürünleri (Kang & Kondo, 2003), plastik ambalajlı bebek maması (Biles vd., 1997) ürünlerinde BPA tespit edilmiştir. Ayrıca krema, tereyağı, puding, yoğurt gibi süt ile yapılan çeşitli süt ve süt ürünlerinde BPA'nın saptandığı da görülmektedir (Kang & Kondo, 2003).

1.1.3. Sağlık ve Çevre Etkileri

Son dönemlerde BPA'nın hem sağlık (Rochester & Bolden, 2015) hem de çevre (Cao vd., 2014) açısından toksik etkilere neden olduğu görülmüştür. Sağlık açısından olumsuz etkilere sahip olmasının en büyük nedeni endokrin bozucu olmasından kaynaklanmaktadır. Endokrin bozucu kimyasallar, canlılarda hormonal biyoaktiviteyi birebir taklit ederek endokrin sistemi yanıltır ve hormonların aktivitesinin değişmesine sebebiyet verir. Endokrin bozucular, hormon reseptörlerini işgal edebilir, hormonların taşınmasına engel olabilir ya da hormonların yüksek düzeyde salınmasına neden olabilirler (Gugoasa, 2020; Shen vd., 2015). Hormonlarda meydana gelen bütün bu değişiklikler tümör oluşumu, erken ergenlik, sperm kalitesinde azalma, polikistik yumurtalıklar, kısırlık ve doğum kusurları gibi üreme sistemini etkileyen çeşitli rahatsızlıklara yol açmaktadır (Gugoasa, 2020; Silva vd., 2019)

Hamile kadınlar ve anne karnındaki bebekler için bu olumsuz etkilerin diğer insanlara göre daha büyük bir risk teşkil ettiği görülmektedir. Yapılan araştırmalarda kanda incelenen BPA seviyesinin hamile kadınlarda, hamile olmayan kadınlara kıyasla daha yüksek olduğu belirlenmiştir (Vandenberg vd., 2012). Hamile kadınlarda sadece kanda değil aynı zamanda foliküler ve amniyotik sıvılarda da BPA tespit edilmiştir (Benachour

& Aris, 2009). Bu sıvılardaki BPA, anne karnında önemli bir gelişim aşamasında olan bebeğin bünyesinde konjugasyon nedeniyle birikmektedir (Eladak vd., 2015).

BPA bebekler ve çocuklarda büyüme geriliğine ve fiziksel gelişim bozukluklarına neden olmaktadır (Deng vd., 2014). Bağışıklık sistemi fonksiyonlarını etkilemektedir. Beyin gelişimine zarar vererek öğrenme güçlüğü, hafıza bozukluğu, cinsel farklılaşma, sinirsel ve davranışsal değişiklikler gibi etkiler yaratabilmektedir (Pang vd., 2020; Q. Wang vd., 2012; R. Wang vd., 2015)

BPA düşük dozlarda bile kanser riskini önemli ölçüde arttırmaktadır. Beyin, pankreas, meme, prostat, lenfoma kanseri ve kardiyovasküler sistemde kansere sebebiyet verebilir. BPA'nın sebebiyet verdiği kanser türleri arasından en sık karşılaşılan türler meme kanseri ve prostat kanseridir. Kadınlarda meme kanserine neden olması BPA'nın östrojenik bir kontaminant olmasından kaynaklanmaktadır (Cai vd., 2014). Prostat kanseri, meme kanserine benzer biçimde östrojenlerin prostat kanserinin indüklenmesinde etkili olduğu görülmektedir (Soto & Sonnenschein, 2010).

Bunların yanı sıra BPA, diyabet, tiroit, kronik solunum ve böbrek hastalıkları, yağlı karaciğer hastalığı, kardiyovasküler hastalıklar gibi çeşitli kronik hastalıkları tetiklemektedir (Beydoun vd., 2016; Yahaya vd., 2022). Yağ dokularındaki faydalı hormonlara zarar vererek aşırı kilo alımına yol açan metabolik bozukluklara ve dolayısıyla obeziteye neden olmaktadır.

Bütün bu kronik ve metabolik etkilerin optimal olmayan uykuya ve uyku bozukluklarına yol açtığı gözlemlenmiştir. Ulusal Sağlık ve Beslenme İnceleme Anketleri (NHANES) verilerine göre vücuttaki BPA seviyesi ve uyku süresi arasında ters bir orantı olduğu belirtilmiştir (Beydoun vd., 2016).

BPA'nın insan sağlığı üzerinde olumsuz etkileri olduğu kadar çevre ve çevredeki canlılar üzerinde de çok büyük olumsuz etkileri vardır. Geniş kullanım alanına sahip olan BPA'nın pestisit üretiminde kullanılması ve bu pestisitlerin çevreye salımı ile BPA çevresel endokrin bozucu özellik göstererek çevreye zarar vermektedir. Ayrıca BPA içeren çeşitli endüstriyel kimyasallar üretim tesislerinden, depolama sahalarından ve fabrika atık suları vasıtası ile çevreye yayılmaktadır. Sadece fabrika atıklarında değil aynı zamanda evsel atıklarda da BPA tespit edilmiştir. Özellikle yoğun kentleşmiş bölgelerde plastik malzeme birikintileri içeren atık çöplükler ve çöplükten gelen sızıntı suyuyla

kirlenmiş kanalizasyon sularında BPA kontaminasyonu olmaktadır. Bu kontamine kanalizasyon suları, atık su arıtma tesislerine geldiğinde orda kullanılan biyotik ve abiyotik ayırma yöntemleri BPA'yı tamamen ortadan kaldıramadığı için BPA nehir ve deniz sularına karışmaktadır. Suda yaşayan balıklar, çeşitli omurgalı ve omurgasız canlılar, bitkiler, planktonlar, mikroorganizmalar BPA'nın toksik ve endokrin bozucu etkilerinden dolayı zarar görmektedir.

Çeşitli yollarla çevreye yayılarak suya ve toprağa karışan BPA biyobirikime de neden olmaktadır. Besin zincirinin çeşitli basamaklarına yayılan ve giderek artan bu biyobirikim sonraki nesiller için daha büyük bir tehdit haline gelmektedir (Kang vd., 2007; Michałowicz, 2014).

1.1.4. Üretim Hacmi ve Kısıtlamalar

BPA, her ne kadar sağlık ve çevre için olumsuz etkilere sebep olsa da dünya çapında en çok üretilen ve en çok kullanılan kimyasallardan biri olmuştur. Çağımızda plastik kullanımının yaygınlaşmasıyla beraber BPA'nın üretim hacmi de günden güne artmaktadır. Üretim hacmi 80'li yıllarda yıllık olarak yaklaşık 1 milyon ton iken, 2006 yılına gelindiğinde 3,9 milyon tonun üzerine çıkmıştır (Durmaz & Giray, 2013; Maragou vd., 2006). Büyük bir hızla artan bu üretim hacminin ilerleyen yıllarda 10 milyon tonu bulacağı tahmin edilmektedir. BPA'nın en çok üretim hacmine sahip olan ülkelerin başında Japonya, Almanya, Hollanda ve Amerika gelmektedir. Bu hacmin çok büyük bir kısmı gıda sektörü tarafından kullanılmaktadır. Sadece gıda ve içecek metalik kutuların iç yüzeyindeki BPA bile tüm dünyadaki üretimin hacminin %20'sini tek başına oluşturmaktadır (Eladak vd., 2015).

Büyük üretim hacmine karşın, bazı ülkeler tarafından BPA ithalatı toksik etkileri sebebiyle kademeli olarak kısıtlanmıştır. Tüketici endişelerini gidermek adına 2008 yılında Kanada, ardından 2011 yılında Avrupa Birliği tarafından BPA'nın biberonlarda kullanımı yasaklanmıştır (Eladak vd., 2015; Molina-Molina vd., 2019). 2015 yılında ise gıda ambalajlarında kullanımı Fransa tarafından yasaklanmıştır (Eladak vd., 2015). Ayrıca Avrupa'da BPA kullanımı için bazı düzenlemeler yapılmış ve günlük olarak tolere edilebilir bir miktar belirlemişlerdir. Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi (EFSA) bu miktarı vücut ağırlığı başına 50 µg/kg olarak ölçmüştür ("Scientific Opinion on the risks to public health related to the presence of bisphenol A (BPA) in foodstuffs", 2015).

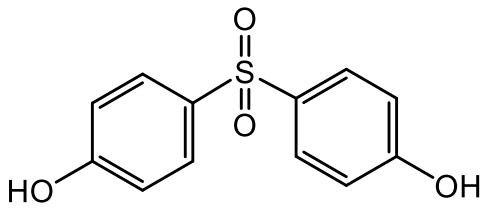
Üreticiler, tüketicilerin endişeleri doğrultusunda ürünlerinden BPA'yı çıkarmaya başladıkça, BPA alternatifleri aranmış ve bu alternatiflere kademeli olarak geçiş yapılmıştır. BPA'nın yerine güçlü bir alternatif olarak Bisfenol S (BPS)'in üretimine ve kullanımına ağırlık verilmiştir (Rochester & Bolden, 2015).

1.2. BİSFENOL S

Bisfenol S (BPS), bisfenol anoloğu olan sentetik bir kimyasaldır. Epoksi reçine ve polikarbonat gibi plastiklerin üretiminde monomer olarak kullanılmaktadır. BPS son zamanlarda BPA'ya alternatif bir hammadde olarak sıklıkla tercih edilmektedir. BPS'in alternatif olarak tercih edilmesinin nedeni daha az toksik etki ile plastiğe BPA'nın kazandırdığı özellikleri birebir kazandırmasından kaynaklanır. BPS hem kimyasal hem de yapısal olarak birçok özellik bakımından BPA'ya benzemektedir. Bu sayede günlük kullanımda ve endüstriyel üretimde BPA yerine BPS kullanımı rahatlıkla uygulanmaktadır.

1.2.1. Bisfenol S'in Kimyasal Yapısı ve Özellikleri

Bisfenol S'in IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) adlandırması bis(4-hidroksifenil)sülfon'dur. Adlandırması reaktan grubuna göre yapılmaktadır. Kapalı formülü $C_{12}H_{10}O_4S$ ile gösterilen BPS'in molekül ağırlığı 250,27 g/mol'dür. BPS'in molekül yapısı iki adet fenolik halkanın bir adet kükürt dioksit (SO_2) grubu ile köprü kurarak birleşmesi sonucu meydana gelmektedir (Molina-Molina vd., 2013).



Şekil 1.2. Bisfenol S'in formülü

BPS görünüş olarak BPA'ya benzeyen beyaz renkli bir kimyasaldır. Oda sıcaklığında katı halde bulunmaktadır. Kokusuz bir kimyasaldır. BPS de aynı BPA gibi suda yeterince iyi çözünmez. N, N-Dimetilformamid (DMF), tetrahidrofuran (THF), dimetilsülfoksit (DMSO) ve etanol gibi çözücülerde iyi çözünmektedir (Molina-Molina et al., 2013; Sur

et al., 2017).

1.2.2. Bisfenol S'in Kullanım Alanları

Son yıllarda sıklıkla tercih edilen bir bisfenol analoğu olan BPS, artan bu taleple birlikte günden güne genişleyen kullanım alanlarına sahip olmuştur. "BPA içermeyen ürün" olarak etiketlenen ve bu etiket adı altında pazarlanan BPS hem günlük yaşam alanında hem de endüstriyel alanda kendine oldukça büyük bir yer edinmiştir. BPS, endüstriyel alanda yüksek sıcaklıklara kadar dayanıklı termoset termoplastik polimerlerin üretiminde kullanılmaktadır. BPS yüksek sıcaklık, yüksek ısı ve güneş ışığına maruz kalması durumunda BPA'ya kıyasla daha stabildir. BPS bazlı olan epoksi reçineler, ısı ve termal stabilite ile deformasyona karşı dirençlidir. Ayrıca epoksi reçinelerin BPS bazlı olması epoksi reçineye; daha kısa sürede jelleşme ve organik solventlere karşı daha direçli olma gibi özellikler kazandırmaktadır. Epoksi reçinelerinin yanı sıra, karbonatların ve sülfonatlı polimerlerin üretim aşamasında BPS monomer olarak kullanılmaktadır (Molina-Molina vd., 2013).

BPS kimyasal bir katkı maddesi olarak pestisitler, alev geciktiriciler ve çeşitli perflorlu kimyasallarda kullanılmaktadır. Bununla birlikte boyar maddeler, boya dispersanları, renk atmayan (solmayan) maddeler, lif geliştiriciler ve deri tabaklama maddelerinin üretiminde de katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Molina-Molina vd., 2013; Rochester & Bolden, 2015).

BPS'in temizlik ürünlerinin üretim prosesinde yıkama tutturma maddesi olarak kullanımından, elektrokaplama alanında solvent olarak kullanımına kadar çeşitli endüstriyel uygulamalar için geniş bir endüstriyel üretim yelpazesi bulunmaktadır (Rochester & Bolden, 2015).

BPS, endüstriyel alanda olduğu gibi günlük kullanım alanlarında da sıklıkla karşımıza çıkmaktadır. Günlük hayatımızda sürekli kullandığımız kağıt ürünlerin içerisinde BPS bulunmaktadır. Başta para ve banknotlar olmak üzere fişler, biletler, broşürler, posta zarfları, etiketler, gazete materyalleri, termal fatura kağıtları ve termal kağıt boyalarında geliştirici olarak BPS kullanılmaktadır. Ayrıca gün içinde sıkça kullanılan diş macunu, saç bakım ürünleri, vücut bakım ürünleri, losyonlar ve makyaj gibi kişisel bakım ürünlerinde BPS bulunmaktadır. (Rochester & Bolden, 2015)

Çeşitli bebek ürünleri ve özellikle biberonlarda BPA'nın yasaklanması üzerine bu ürünlerde BPS kullanılarak ve "BPA içermeyen" bebek ürünleri etiketi ile günlük kullanımda yer edinmiştir (Russo vd., 2018).

BPA'da olduğu gibi BPS'in de en yaygın kullanım alanı gıda alanıdır. Ambalajlı yiyecek ve içecek ürünlerinde, ambalaj ve metalik kutuların astar görevi gören yüzeyinde bulunmaktadır. Et ve et ürünleri, tahıllar, sebzeler ve süt ürünlerinin ambalajlarında BPS kullanılmaktadır. Çeşitli hazır yemek konserve kutularında, kutu ve yemeğin temas ettiği ince yüzeyde tabakada yer almaktadır. BPS yaygın olarak metalik içecek kutularında tercih edilmektedir. Hazır meyve suları, hazır kahve ve çaylar, kola kutularının metalik iç astar yüzeyinde bulunmaktadır. Pet şişe içme sularında da kullanılan plastiklerin yapısında BPS ile karşılaşılmaktadır. Ambalaj paketli gıda ürünlerinde gıdaların metal ile temasına engel olması, ısı ve ışığa dayanıklı olması, ambalaja sağlamlık kazandırması ve bunları yaparken çok ince bir formda olması sayesinde gıda alanından bu derece yaygın kullanıma sahip olmuştur.

1.2.3. Sağlık ve Çevre Etkileri

BPS, BPA ile kıyaslandığında daha yüksek termal stabiliteye, daha düşük biyobozunurluğa ve daha az toksik etkiye sahip olmasına karşın, BPS'in BPA'ya benzer östrojenik aktiviteyi koruduğu ve endokrin bozucu gibi davrandığı görülmektedir. BPS'in kronik hastalıklara sebebiyet verdiği ve çevresel kalıcılık gösterdiği tespit edilmiştir (X. Wang vd., 2018). Bunun sonucunda BPA alternatifi olarak kullanılan BPS'nin de hem sağlık hem de çevre için potansiyel risk taşıdığı anlaşılmıştır.

BPS'in endokrin bozucu etkisi insan sağlığı için önemli bir tehdit oluşturmaktadır. BPS, fonksiyonel nükleer reseptöre müdahale ederek vücutta hormonal sistem dengesini bozar (Filik vd., 2019). Vücut ağırlığı oranına göre çok düşük konsantrasyonda bile olsa BPS'nin vücuda alınması genotoksisiteye, östrojenik aktiviteye ve akut toksisiteye sebebiyet vermektedir. Toksik etki ile hücre ve moleküllere zarar vererek hem DNA hasarına neden olmakta hem de serum albüminlerinin enzime bağlanmasına engel olarak enzim aktivitesini düşürmektedir (Yang vd., 2017).

BPS'nin vücuda etkilerini daha iyi anlamak için Amerika Birleşik Devletleri ve Japonya, Hindistan, Çin gibi çeşitli Asya ülkelerinde insanlar üzerine yapılan araştırmalarda idrar

örnekleri alınmış ve incelenmiştir. Bu idrar örneklerinin BPS içermesi ve ortalama olarak günlük değerinin 0,930 mg/gün bulunması BPS'nin potansiyel risk taşıdığını ve zamanla vücutta biyobirikime neden olduğunu gözler önüne sermektedir (Sur vd., 2017).

BPS'in bütün bu endokrin bozucu etkileri ve vücutta biyobirikimi yetişkinlere kıyasla bebekleri daha çok etkileyerek daha zararlı sonuçlara neden olmaktadır. Genellikle biberonlardan süt ve mamalara sızan BPS, başta yenidoğanlar olmak üzere bebeklerin metabolik yeteneklerini azaltmaktadır (Russo vd., 2018). Son zamanlarda, yeni doğan bebeklerin kordon kanında BPS tespit edilmiş ve metabolik etkilerin anne karnında bile başladığı anlaşılmıştır (Yao vd., 2019). Çocukluk dönemine gelindiğinde ise BPS'in nörolojik problemlere sebep olduğu ve bunun sonucunda hiperaktiflik ya da anksiyete gibi sorunlarla karşılaşabileceği kanısına varılmıştır (Tian vd., 2010). Ayrıca hormonal dengeyi bozarak boy gelişimine engel olmakta, tiroid hormonu düzeyini azaltmakta ve üreme sistemi bozukluklarına yol açmaktadır (Naderi vd., 2014).

BPS'nin endokrin bozucu olması doğal homeostasiyi doğrudan etkileyerek kanser riskini de arttırmaktadır. BPS, BPA ile aynı fizyolojik etkilere sahip olduğundan aynı onun gibi beyin, pankreas, meme, prostat, lenfoma kanseri ve kardiyovasküler sistemde kansere neden olmaktadır (Yildiz Fendoğlu et al., 2019).

BPS'in sebep olduğu bir diğer önemli sağlık problemi de obezitedir. Düşük konsantrasyonda bile olsa BPS'in vücuda alınması yağ hücrelerinde lipit birikmesine, biriken bu lipitlerde lipolizin azalmasına, glukoz alımının ise artmasına neden olarak obeziteyi tetiklemektedir (Héliès-Toussaint vd., 2014).

BPS'nin sağlık üzerindeki bütün bu olumsuz etkilerin yanı sıra çevre ve çevredeki canlılar için de çok büyük olumsuz etkileri bulunmaktadır. BPS'in pestisit üretiminde kimyasal bir katkı maddesi olarak kullanılması ve bu pestisitlerin çevreye salımı tıpkı BPA'da olduğu gibi çevresel endokrin bozucu özellik göstererek çevreye zarar vermektedir. Çevreye yayılarak toprağın verimini düşürebilmekte, topraktan bitki, hayvan ve çeşitli canlı türlerine geçerek besin zincirinin farklı basamaklarında biyobirikime neden olabilmektedir. BPS, endüstriyel alanda ve günlük yaşamda sıklıkla kullanılmasından dolayı hem endüstriyel hem de evsel atıklardan çevreye yayılmaktadır. BPS çeşitli atık tortuları, yüzey suları ve şehir kanalizasyon atıkları içerisinde BPA'dan daha düşük düzeyde bile olsa varlığını korumaktadır. Şehir kanalizasyon atıklarından borular

aracılığıyla atık su arıtma tesislerine gelen ve adsorpsiyon ile kanalizasyon çamurunda toplanan BPS, tesiste tam olarak arıtılamayarak nehir ve deniz sularına kadar ulaşmaktadır. Tam olarak arıtılamamasının nedeni aerobik ve anaerobik ortamlarda BPS'nin bozunmaya karşı direçli olmasından kaynaklanır. Ayrıca atık su arıtma proseslerinde kullanılan mikroorganizmaların enzim aktivitelerine ve fonksiyonlarına zarar vererek arıtma prosesini etkileyebilmektedir (Yang vd., 2017). Bu süreç sonunda nehir ve deniz sularına karışan BPS suda yaşayan çeşitli canlı türlerinin gelişimsel sürecine ve hormonal dengesine endokrin bozucu etkilerinden dolayı zarar vererek canlı türlerinin sürekliliğini tehdit edebilmektedir (Naderi vd., 2014).

Günden güne yayılarak çevre ve çevredeki birçok canlı türlerinde biyobirikim gösteren BPS, sonraki nesiller için giderek artan bir tehdit haline gelmektedir.

1.2.4. Üretim Hacmi ve Kısıtlamalar

BPS, sağlık ve çevre için olumsuz bazı etkilere sebep olabilir ancak tüm bunlara rağmen kullanım kolaylığı, ucuzluğu, hafifliği ve BPA'dan daha az toksik özelliğe sahip olması gibi nedenler ile kullanım alanları günden güne artmakta ve dünya çapında en çok üretilen ve en çok kullanılan kimyasallardan biri olma yolunda ilerlemektedir. Günden güne artan üretimi ve üzerinde şimdilik herhangi bir kısıtlama yapılmadığı göz önünde bulundurulduğunda, yakın gelecekte BPA kadar yaygın hale gelmesi beklenmektedir (Liao vd., 2012).

1.3. BİSFENOL A VE BİSFENOL S TAYİNİNDE KULLANILAN YÖNTEMLER

Bisfenol analogları olan BPA ve BPS, benzer yapıları ve özellikleri nedeniyle genellikle aynı çevresel ortamda bir arada bulunabilmekte ve tayin sürecine karşılıklı olarak müdahale edebilmektedir. Sağlık ve çevre üzerindeki etkileri de göz önünde bulundurulduğunda, BPA ve BPS konsantrasyonlarının aynı anda belirlenmesi için verimli bir yöntem oluşturmak gereklidir.

Şimdiye kadar, BPA ve BPS konsantrasyonlarının tek tek veya eş zamanlı tespiti esas olarak katı faz mikro ekstraksiyon-gaz kromatografisi-kütle spektrometrik (GC-MS) yöntemi (Viñas vd., 2010) ve piroliz-GC-MS (Becerra & Odermatt, 2012) kullanılarak

gerçekleştirilmiştir. Bu geleneksel analitik tekniklerin yüksek doğruluk ve hassasiyet avantajlarına sahip olmalarına rağmen, aynı zamanda karmaşık ön işlem süreci, zaman alıcı analizler, pahalı aletler, organik çözücü ve eğitimli operatörler gerektirirler.

J.M. Molina-Molina ve arkadaşları, termal kağıt makbuzlarında BPA ve BPS konsantrasyonlarını belirlemek ve östrojen ve anti-androjen benzeri aktivitelerin gözlemlemek için kromatografik bir yöntem geliştirmişlerdir. Brezilya, Fransa ve İspanya'dan 112 termal kağıt makbuz örneği alınarak BPA ve BPS'e ait konsantrasyonları, kütle spektrometrisine (LC-MS) birleştirilmiş sıvı kromatografi kullanarak araştırmışlardır. İspanya'dan gelen makbuz örneklerinde %95,3, Brezilya'daki örneklerde %90,9 ve Fransa'daki örneklerde %51,1 oranında BPA ile karşılaşılmıştır. Bisfenollerin östrojenik ve anti-androjenik aktivitelerle pozitif korelasyon gösterdiği sonucunu elde etmişlerdir (Molina-Molina vd., 2019).

Guiping Cao ve arkadaşları, oran türev ultraviyole spektrometresi kullanılarak çevre suyunda Bisfenol-A ve Bisfenol-S eş zamanlı olarak tayin etmişlerdir. BPA için % 90,5 ile %100,9 arasında ve BPS için %93,8 ile %101,1 arasında geri kazanım elde edildiğini bulmuşlardır. Guiping Cao ve ark., geliştirmiş oldukları yöntem ile çevresel su örneklerinde BPA ve BPS'i eş zamanlı olarak tespit edebilmişlerdir (Cao vd., 2014).

Xue Wang ve arkadaşları, çok duvarlı karbon nanotüp modifiye elektrot kullanarak BPA ve BPS'i eş zamanlı olarak tayin etmişlerdir. BPA ve BPS'in eş zamanlı belirlenmesi için öncelikle elektrot modifiye edilerek elektrokimyasal bir sensör hazırlamışlardır. BPA ve BPS'in elektrokimyasal davranışlarını eş zamanlı olarak tayin edebilmek için döngüsel voltametri (CV) ve diferansiyel puls voltametri (DPV) kullanarak araştırma yapmışlardır. Elektrokatalitik aktiviteyi gözlemlemişler ve BPA ve BPS için iki ayrı oksidasyon pik akımı elde etmişlerdir. DPV ile elde edilen doğrusal aralıkları belirlemişlerdir. Geliştirdikleri sensörü, nehir suyu ve termal kağıt örneklerinde BPA ve BPS'i belirlemek için uygulamışlardır (X. Wang vd., 2018).

Zhixiang Zheng ve arkadaşları, platin/poli (dialil dimetil amonyum klorür)- elmas tozu hibrit modifiye camsı karbon elektrot kullanarak BPA ve BPS'in tayini için bir yöntem geliştirmişlerdir. Öncelikle, platin (Pt) nanopartikül ile poli (dialil dimetil amonyum klorür) (PDDA)-elmas tozu (DMP) kullanarak modifiye elektrot hazırlamışlardır. BPA ve BPS tayinin için döngüsel voltametri (CV) kullanarak elektroanalitik analizlerini

yapmışlardır. Zhixiang Zheng ve arkadaşları, geliştirdikleri yöntemi biyolojik numunelerde BPA ve BPS'i belirlemek için uygulamışlardır (Zheng vd., 2016).

Pang ve arkadaşları, BPA ve BPS'i elektrokimyasal olarak algılaması amacıyla gözenekli kristal kovalent yapıda (COF, CTpPa-2) bir modifiye elektrot geliştirmişlerdir. CTpPa-2/GCE ile BPA ve BPS tayinin için CV ve DPV kullanarak elektroanalitik analizlerini yapmışlardır. BPA ve BPS için doğrusal aralık gözlemlenmiştir. Geliştirdikleri yöntemi polikarbonat şişe, maden suyu şişesi ve biberon örnekleri BPA ve BPS'i belirlemek için uygulamışlardır. (Pang et al., 2020).

Zhuo Ye ve arkadaşları BPA ve BPS eş zamanlı olarak tayin etmek için elektrokimyasal sensör geliştirmişlerdir. Bunu için öncelikle AuAgPt-β-siklodekstrin polimer (PCD)-grafen oksit (GO) kullanarak üç bileşenli kompozit malzeme hazırlamışlardır. BPA ve BPS'in elektrokimyasal davranışlarını eş zamanlı olarak tayin edebilmek için CV ve DPV kullanarak araştırma yapmışlardır. BPA ve BPS için sırasıyla 2 nM ve 2,67 nM değerleri arasında doğrusal aralık gözlemlemişlerdir (Ye et al., 2019).

Hayati Filik ve arkadaşları BPS'in elektrokimyasal tayini için voltametrik bir sensör geliştirmişlerdir. Öncelikle β-siklodekstrin ile elektrot yüzeyi hazırlamışlardır. Kare dalga voltametrisi kullanarak BPS'in kantitatif tayinlerini yapmışlar ve β-CD/MWCNTs/GCE'nin analitik parametrelerini incelenmiştir. Modifiye elektrot kullanılarak BPS için 0,5 ila 60 μM arasında doğrusal aralık gözlemlemişleridir. Geliştirdikleri sensörü, içme suyu ve musluk suyu örneklerinde BPS'i belirlemek için uygulamışlardır (Filik vd., 2019; Filik & Avan, 2016).

Literatürde BPS üzerine BPA'dan çok daha az araştırma yapılmıştır. Bu iki maddenin eş zamanlı olarak algılanması için ise sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. BPA ve BPS'nin tespiti için hassas, doğru ve hızlı bir analitik yöntem geliştirmek gereklidir. Bu nedenle, elektrokimyasal yöntemler bisfenollerin hızlı tespiti için uygun bir yol olarak kullanılmaktadır. Elektrokimyasal aktiviteye sahip olan BPA ve BPS, iki ayrı oksidasyon piki göstermektedir. Elektrokimyasal yöntemin hassasiyetini daha da iyileştirmek için, elektrotlar modifiye edilmektedir.

Bütün bunlar göz önüne alındığında, bu çalışmada modifiye camsı karbon elektrot kullanılarak elektroaktif özellik gösteren BPA ve BPS'nin eş zamanlı algılanması için elektrokimyasal bir sensör geliştirilmiştir. Bunu sağlarken de diğer yöntemlere kıyasla

basit kullanıma sahip olması, ekonomik, güvenilir, tekrarlanabilir ve yüksek hassasiyetle kısa zamanda gerçekleştirilebilmesi gibi avantajlardan faydalanılmıştır.

1.4. KARBON NANOTÜP

Karbon nanotüpler (CNT), Iijima tarafından 1991 yılında keşfedilen silindir şeklinde nanometre boyutlarında grafit levhalardan meydana gelen yapıdır. İki çeşidi bulunmaktadır. İlki tek grafen tabakasına sahip olan tek duvarlı karbon nanotüpler , diğeri ise birkaç adet grafen katmanına sahip olan çok duvarlı karbon nanotüplerdir. Karbon nanotüpler, kimyasal sağlamlığı, sentez kolaylığı, yüzey alanı genişliği, elektron transfer hızı ve düşük toksisiteye sahip olması gibi özellikleri sayesinde son dönemlerde sıklıkla tercih edilmektedir. Bu özellikleri sayesinde karbon nanotüpler, voltametrik algılama ve elektrokimyasal sensör performansı iyileştirme amacıyla kullanılmaktadır (Dubey vd., 2021). Karbon nanotüplerin fiziksel ve kimyasal işlemler kullanılarak modifiye edilmesi, bunlara ek yeni özellikler kazanmasını sağlamaktadır. Karbon nanotüplerin modifiye edilmesi ile meydana gelen yüzey değişimi, reaktiviteyi ve çözünürlüğü geliştirmektedir. İyon adsorpsiyonu, fonksiyonel grup reaksiyonları ve metal birikiminin meydana gelmesi yüzey değişimi için oldukça etkilidir. Karbon nanotüplerin amid veya amin grupları ile modifiye modifiye edilmesi sayesinde proton adsorpsiyonunun ve elektron transfer hızının artmasına neden olarak analit aktivitesinin daha iyi algılanmasını sağlamaktadır (Zheng et al., 2016a).

1.5. ELEKTROANALİTİK YÖNTEMLER

Analitik kimyanın önemli bir alanı olan elektroanalitik kimya, bir hücre içerisinde çözeltilerin elektriksel olarak özelliklerinin ölçülmesi yoluyla kalitatif-kantitatif analizlerin gerçekleştirildiği bilim dalıdır.

Elektroanalitik kimyada kullanılan başlıca yöntemler vardır. Bunlar: kondüktometri, potansiyometri, kulometri ve voltametridir. Bu yöntemler yüksek seçicilik ve duyarlılığa sahiptir. Aynı zamanda güvenilir, hızlı ve ekonomik olması ile büyük avantaj sağlayan yöntemlerdir. Bu yöntemler kimyanın tüm dallarında kullanılabildiği gibi çeşitli tıp

alanlarında, eczacılıkta, ziraat, çevre, jeoloji ve gıda gibi çeşitli mühendislik alanlarında da önemli bir kullanıma sahiptir.

Bu çalışmada elektroanalitik yöntem olarak voltametrik yöntem kullanıldığından diğer yöntemlerden kısaca bahsedilerek voltametrik yöntem üzerinde durulmaktadır.

Kondüktometri: İletkenliğin ölçülmesi temeline dayanan elektroanalitik bir yöntemdir. Elektrolitik çözeltilerin iletkenlik hücresi içerisinde bulunarak elektrik akımını iletmeleri yoluyla bu yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemde kondüktometre adı verilen cihaz kullanılmaktadır.

Potansiyometri: Hücre içerisinde bulunan çözeltiden akım geçirmeksizin potansiyel ölçüm yapıldığı ve bu ölçüm ile konsantrasyonun bulunduğu bir elektroanalitik yöntemdir. Bu yöntemde kullanılan cihazın adı potansiyometredir.

Kulometri: Bir elektrot üzerinde elektroliz yoluyla yürütülen kimyasal bir reaksiyonda madde miktarını belirlemek amacıyla harcanan elektrik miktarının ölçülmesi temeline dayanan yöntemdir. Bu yöntemde hücre içerinden geçen akımın ölçümü yapılarak zamana göre integrali hesaplanır ve yük miktarı elde edilir.

$Q=i.t$ eşitliği ile kulometrik yöntem hesabı yapılır.

Burada i: akım, t: saniye, Q: Coulomb yük miktarı değerlerini göstermektedir.

1.5.1. Voltametri

Voltametri ilk olarak 1920 yılında Çekoslovak asıllı kimyager Jaroslav Heyrovsky tarafından bulunmuş önemli bir elektroanalitik yöntemdir. Bu yöntem polarografi yöntemi baz alınarak geliştirilmiştir. 1959 yılında Jaroslav Heyrovsky geliştirdiği bu yöntem sayesinde Kimya Nobel Ödülü almaya hak kazanmıştır.

Voltametri ifadesi, volt amper kelimesi ve ölçüm anlamı taşıyan "metri" kelimesinin bir araya gelmesi ile ortaya çıkmıştır. Voltametri, elektroaktif yapıya sahip hem organik hem de inorganik maddelerin indirgenme ya da yüksektgenme özeliklerinden yararlanılarak çözelti ortamında akım şiddetine karşı potansiyel eğrilerinin incelendiği bir yöntemdir. İncelenmenin yapıldığı çalışma elektrotu yüzeyi, polarizasyonun artması amacıyla milimetrekare gibi oldukça küçük boyutlarda kullanılmaktadır.

1960'lı yılların sonlarına yaklaşıldığında yöntem daha da gelişmiş ve bu gelişmeler ile

daha yüksek seçicilik ve duyarlılığa erişerek yöntemin popülerliği artmıştır. Bu sayede voltametrik yöntem biyokimya, tıp, eczacılık, çevre ve gıda alanlarında kendine yer edinmeyi başarmış, kullanım alanları günden güne artmıştır. Artışın bir diğer etkeni de yöntemin çok sayıda avantaja sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Voltametri yönteminde, analit kullanım düzeyinin minimum miktarda olması yöntemin büyük bir avantajıdır. Bu durum aynı zamanda maliyeti de düşürmektedir. Bununla birlikte örneklerin kısa süre içerisinde kolayca hazırlanması ve yapılan analizin kısa sürede tamamlanması zamandan tasarruf sağlamaktadır. Ayrıca voltametri, diğer yöntemler ile kıyaslandığında safsızlık ve çeşitli katkı maddeleri analiz sürecinin işleyişini ve analiz sonucunu olumsuz etkilememektedir.

Bütün bunlar göz önüne alındığında voltametrik yöntemlerin, kalite kontrolde, ağır metal analizlerinde, çevre ve gıda analizlerinde, adsorpsiyon işlemleri ile yüzey araştırmalarında, elektrot yüzeyinde kimyasal biçimde modifiye işlemleri ile elektron aktarım mekanizma araştırmalarında sıklıkla tercih edildiği görülmektedir.

Sonuç olarak modern voltametrik yöntemler, indirgenme-yükseltgenme ve adsorpsiyon araştırmaları üzerinde çeşitli alanlarda çalışan araştırmacıların sıklıkla kullandığı güçlü bir yöntemdir. Yüzeylerdeki adsorpsiyon işlemlerinin irdelenmesi ve modifiye yüzeylerindeki elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılması işlemleri yapılır.

1.5.2. Voltametrinin Çalışma Prensibi

Elektrokimyasal bir hücre içerisinde bulanan bir referans elektrotu ve polarize olabilen bir çalışma elektrotu arasında potansiyel uygulanmaktadır. Uygulanan bu potansiyel değerinin zamanla değiştirilmesi ile yardımcı elektrot ve çalışma elektrotu arasındaki akım değerinin ölçülmesi standart bir üç elektrotlu sistemine sahip voltametrinin çalışma prensibini oluşturmaktadır. Potansiyel değerin artması sonucunda voltamogram adı verilen potansiyel-akım eğrisi bulunmaktadır.

1.5.3. Voltametrik Hücre Yapısı

Voltametrik bir hücrenin yapısında ilk olarak içerisinde destek elektrolit bulunan voltametrik bir hücre kabı yer almaktadır. Kabın üzerinde bulunan kapaktaki boşluklardan dik bir şekilde konulan referans elektrot, yardımcı elektrot ve çalışma

elektrotu hücre yapısının bileşenlerini oluşturmaktadır.

1.5.3.1. Voltametrik Hücre Kabı

Voltametrik hücre kapları olarak, adsorpsiyon ve kirlilik gibi durumların minimum düzeyde gözlendiği kuartz ya da cam kaplar kullanılmaktadır.

1.5.3.2. Destek Elektrolit

Voltametrik hücre kabı içerisinde analit maddeye ek olarak bulunan destek maddesine destek elektrolit denir. Elektroaktif olmayan bir maddedir. Hücrede kullanılmasının amacı elektrik çekim etkisi ile elektrotlara doğru gerçekleşen iyon göçünü minimum düzeyde tutulmasını sağlamaktır. Bu göçün ihmal edilebilecek kadar düşük düzeyde olması için destek elektrolitin, analitten 100 kat büyük bir konsantrasyona sahip olması gerekmektedir.

Destek elektrolit olarak genelde inorganik tuzlar kullanılsa da pH kontrolünün gerekli olduğu çalışmalarda fosfat tamponu, sitrat tamponu, asetat tamponu ve Britton-Robinson (BR) tampon gibi tampon sistemleri tercih edilmektedir.

1.5.3.3. Referans Elektrot

Düşük akım değerlerinde polarize olmayan metal-metal iyon elektrotlara referans elektrot diğer adıyla karşılaştırma elektrotu denir. Bu elektrot akım düzeyinin artması durumunda ideal konumundan sapmaktadır. Referans elektrotu olarak genellikle Ag/AgCl veya Hg/Hg_2Cl_2 (kalomel) elektrot kullanılmaktadır.

Kullanılan referans elektrotlardan anodik akım geçmesi durumunda buradaki metaller yükseltgenmektedir. Deney ortamındaki klorür fazlası ile çökelmekte ve elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu sabit kalmaktadır. Bu sayede potansiyel değerleri akımdan bağımsız kalmaktadır.

Elektrotlardan katodik akım geçmesi durumunda metal iyonları indirgenmektedir. Elektrot yüzeyinde bulunan çökelti ortadan kalkarak tekrar metal iyonu oluşturmaktadır. Bu sayede potansiyel sabit kalmaktadır.

İki durumda da referans elektrotun, akımdan sonra kısa bir zaman içerisinde eski haline dönmesi gerekmektedir. Reversible (tersinir) olması referans elektrotun en önemli

özelliklerinden biridir. Aynı zamanda iyi bir referans elektrotun sıcaklık değişimlerinden de etkilenmemesi gerekmektedir.

1.5.3.4. Yardımcı Elektrot

Voltametrik sistemde akımın geçmesinde önemli rol oynayarak sistemi tamamlayan elektrot yardımcı elektrot diğer adıyla karşıt elektrottur. Hücrede akım, yardımcı elektrot ve çalışma elektrotu arasından geçmektedir. Akımın hücrede yardımcı elektrot üzerinden geçmesi sebebiyle grafit, tungten ve platin gibi soymetal olan tel çubuklar yardımcı elektrot olarak kullanılmaktadır.

1.5.3.5. Çalışma Elektrotu

Çalışma elektrotları, kimyasal ve elektrokimyasal özellik açısından voltametriye uygun olan ve polarlanabilen elektrotlardır. Çalışma elektrotu yüzeyinde polarlanmanın gerçekleşmesi için yüzey alanının küçük boyutlarda olması gerekmektedir. Bu sayede elektrokimyasal tepkimeye giren elektroaktif madde miktarı oldukça azdır.

Çalışma elektrotları genel olarak cıva kökenli elektrotlar, dönen elektrotlar, katı elektrotlar ve modifiye elektrotlar olarak sınıflandırılmaktadır. Günümüzde en yaygın kullanılanlar ise platin, bizmut, altın ve karbon yapılı katı elektrotlar ve modifiye elektrotlardır. Karbon yapılı elektrotlar kendi içinde grafit, pirolitik grafit, karbon pasta, lif karbon, empreyen karbon ve camsı karbon elektrot olmak üzere çeşitli alt başlıklara ayrılmaktadır. Bu çalışmada camsı karbon elektrot kullanılmıştır.

1.5.3.5.1. Camsı Karbon Elektrot

Camsı karbon elektrot ilk olarak 1962 yılında Sato ve Yamada tarafından geliştirilmiş önemli bir çalışma elektrotudur. Camsı karbon elektrot, fenol formaldehit reçinenin bir inert gaz içerisinde ısıtılmasıyla ortaya çıkmıştır. Camsı karbonun yüzeyinde diğer karbon elektrotlara kıyasla daha küçük gözenekler yer alması bu elektrotu daha avantajlı ve kullanışlı bir hale getirmektedir. Günümüze kadar birçok ön işlem geliştirilerek bu elektrotun aktivasyonu ve tekrar edilebilirliği sağlanmıştır. Bu işlemlere örnek olarak parlatma, lazer ışını aracılığıyla uyarılma, düşük basınç veya vakum altında sıcaklık uygulama vb. verilebilmektedir.

1.5.3.5.2. Modifiye Elektrot

Modifiye elektrota adını veren modifikasyon terimi yenilenme anlamına gelmektedir. Elektrotun çalışma şartlarının iyileştirilmesi ve geliştirilmesi ile modifiye elektrot elde edilmektedir. Modifiye işlemi yapılmayan katı elektrotlar yeterince kararlı bir yüzeye sahip değildirler. Ayrıca zaman içerisinde yüzeyde çeşitli değişiklikler meydana gelebilmektedir. Yüzeyde oksitlenme olması ya da kirlilik gibi durumların meydana gelmesi reaksiyona ve elde edilen deney sonuçlarına zarar verebilmektedir. Bütün bunlar göz önüne alındığında katı elektrotlara modifiye işlemi uygulanması büyük avantajlar sağlamaktadır.

Modifiye elektrot hazırlanırken iletken özellikte bir substrat elde edilmek istenen işlevlere göre çeşitli şekillerde modifiye edilerek hazırlanmaktadır. Kullanılan substrat iletkenliğinin yüksek olması gerekmektedir. Ayrıca korozyona karşı dirençli olmalıdır. Pt ve Au kimyasal ve mekanik kararlılığı yüksek olduğundan sıklıkla tercih edilmektedir.

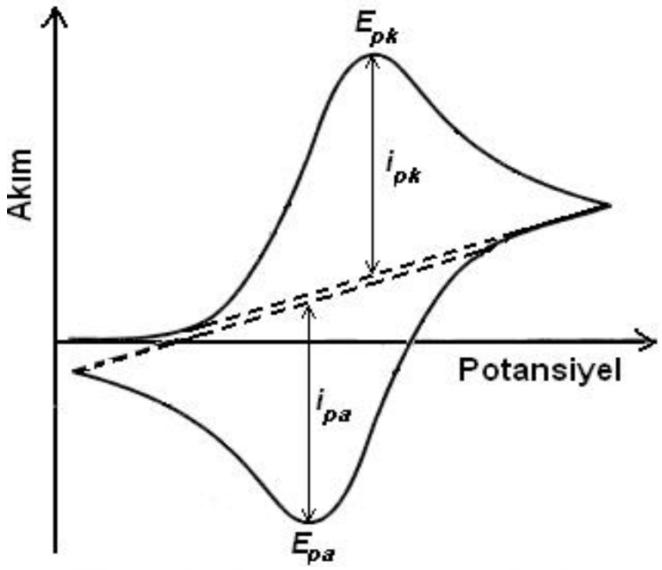
1.6. VOLTAMETRİK YÖNTEMLER

1.6.1. Döngülü (Cyclic) Voltametri

Döngülü voltametri, çok sayıda kimyasal sistemde termodinamik ve kinetik açıdan geniş bilgi sunan elektrokimyasal bir yöntemdir. Döngülü voltametri, modifiye edilmiş elektrotların kantitatif analizlerinin yapılabilmesi için oldukça uygundur.

Döngülü voltamogramları kaydetmede en yaygın kullanılan deneysel konfigürasyon, referans, yardımcı ve çalışma elektrotlarından oluşan üç elektrotlu sistemin bir potansiyostata bağlanması ile elde edilmektedir. Ardından potansiyele karşı akım değerleri kaydedilmektedir. Bu deneysel sistemin temeli büyük bir potansiyel aralıkta indirgenme-yükseltgenmenin hızlı algılanmasına dayanmaktadır.

Döngülü voltametride, belirli iki değer arasında potansiyel taraması yapılmaktadır. İkinci potansiyel değerine ulaşıldığı andan itibaren yine aynı iki değer arasında fakat bu sefer tersi yönden bir tarama gerçekleşmektedir. Ayrıca bu iki potansiyel değer arasında pik potansiyeli ve pik akımı gibi tarama hızı fonksiyonları ölçülmektedir.



Şekil 1.3. Döngülü voltamogram için pik akımları ve pik potansiyelleri.

Döngü voltamogramdan elde edilen karakteristik parametreler Şekil 1.3'de gösterilmektedir. Şekilde verilen Epk değeri katodik pik potansiyelini göstermektedir. Tersi yönden gerçekleşen taramada ise anodik pik potansiyelini gösteren Epk değeri verilmektedir. Katodik pik akımının belirlenmesi için temel çizgiye kadar uzanan ipk ile gösterilmektedir. Anodik pik akımının belirlenmesi için tarama verileri üzerinde kesikli çizgi ile gösterilen bir sıfır akım çizgisi seçilmektedir. Bu çizgiye kadar uzanan kısımda ipa anodik pik akımı gösterilmektedir. Gösterilen bu katodik ve anodik pik akımları tersinir bir reaksiyonda zıt işaretli olmasına rağmen yaklaşık olarak eşit mutlak değere sahiptir. Katodik ve anodik pik potansiyellerinde ise ikisinin arasındaki fark (Epk-Epa), n sayıda elektronlu 0,0592/n değerine eşittir.

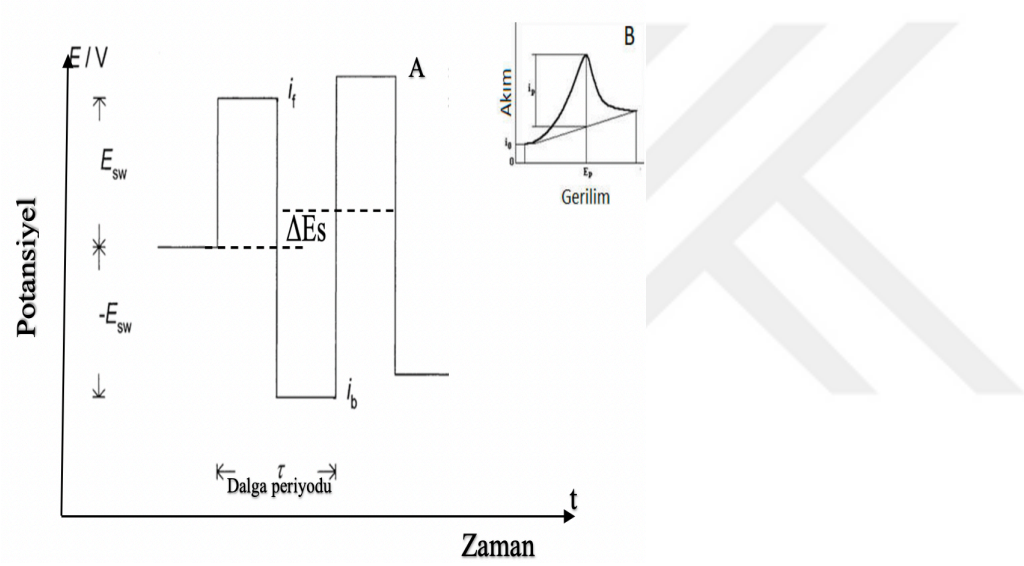
Döngülü voltamogramda tersinirliğin azaldığı durumlarda katodik ve anodik pik potansiyelleri birbirinden uzak ve tutarsız potansiyel değerleri göstermektedir. Pikin tamamen kaybolması durumunda ise tepkimenin tam tersinmez olduğunu anlaşılmaktadır.

Yöntemde potansiyel değerinin zaman içerisinde değişme hızına tarama hızı denilmektedir. Tarama hızının değiştirilmesi pik yüksekliklerini etkileyebilmektedir. Buna bağlı olarak yöntemde gerçekleşen elektron aktarımı, difüzyon ve adsorbsiyon olayları da tarama hızı değişiminden etkilenmektedir. Katodik ve anodik tarama hızları, hızlı gerçekleşen reaksiyonlarda farklı alınabilmektedir. Ancak bu çok nadir bir

durumdur. Büyük çoğunlukla Katodik ve anodik tarama hızları bu voltametride eşit alınmaktadır.

1.6.2. Kare Dalga Voltametrisi

Kare dalga voltametrisi geniş genlik ve frekansa sahip merdiven şeklinde simetrik kare dalgalardan oluşan diferansiyel bir yöntemdir. Her bir merdiven kare dalga periyodu sırasında iki kez akım ölçülmektedir. Bunlarda ilki ileri yönde olan pulsun sonunda diğeri ise geri yönde olan pulsun sonunda ölçülmektedir. Aradaki akım farkı ve uygulanan potansiyel ile voltamogram elde edilmektedir.



Şekil 1.4. Uyarılma sinyali (A) ve voltamogram (B).

Bu yöntemin en önemli özelliklerinden biri yüzeyle sınırlı elektrot reaksiyonlarına karşı büyük bir hassasiyete sahip olmasıdır. Bununla beraber son derece hızlı bir yöntem olması sayesinde kısa sürede istenilen analiz sonuçları elde edilmektedir. Şekil 1.4'te ΔEs ile gösterilen dalga basamak yüksekliği ve kare dalganın frekansı (f) üzerinde değişiklikler yapılarak tarama hızı ayarlanabilmektedir. Bu sayede voltamogram birkaç saniye kadar kısa bir süre içerisinde kaydedilmektedir. Voltamogramda kaydedilen voltametrik piklerin kolaylıkla okunması ile yöntemin doğruluğu artmasını sağlamaktadır.

1.6.3. Kronoamperometri

Kronoamperometri, sabit potansiyelde uygulanan bir voltametri yöntemidir. Bu yöntemin temeli akım-zaman grafiğinin sabit bir potansiyel altında incelenmesine dayanmaktadır. Bunun için öncelikle potansiyel değeri sabit tutularak referans elektrot ve çalışma elektrotu arasında akım oluşturulur. Oluşan bu akım zamanın kareköküyle ($t^{1/2}$) azalmaktadır. Elde edilen akım-zaman arasındaki bağıntı aşağıda verilmektedir.

$$i_l = nFCA\sqrt{(D/\pi t}$$

Burada i: sınır akımı (yükseltgenme ya da indirgenme akımı), n: aktarılan elektron miktarı, F: faraday sabiti, C: analizi yapılan maddenin konsantrasyonu, A: elektrot yüzey alanı, D: difüzyon katsayısı, t: zaman olarak ifade edilmektedir.

Bu bağıntıdan da görüldüğü üzere akım ve zaman ($t^{1/2}$) arasında ters bir orantı vardır. Eğer akım grafiği $t^{-1/2}$ için hesaplanırsa bir doğru elde edilir. Bu doğru orijinden geçmektedir. Elde edilen bu grafik sayesinde elektrot reaksiyonu hakkında bilgi edinilmektedir. Reaksiyon difüzyon kontrollü mü değil mi olduğu bu yöntem ile anlaşılmaktadır. Bunun yanı sıra elektroaktif olan maddenin difüzyon katsayısı bulunmaktadır. Ayrıca aktarılan elektron sayısı da yine bu yöntem sayesinde tespit edilmektedir.

2. MATERYAL YÖNTEM

2.1. KULLANILAN CİHAZLAR

Voltametri: Döngülü voltametri (CV), kare dalga voltametrisi (SWV), kronoamperometri deneyleri Gamry cihazı Referans 600 potansiyostat/Galvanostat modeli (Gamry, USA) cihazı kullanılarak yapılmıştır. Deneye ait veri analizleri ve değerlendirmeler için cihaza ait yazılım sistemi Echem Analyst kullanılmıştır. Cihaz ile yapılan tüm elektroanalitik ölçümler oda sıcaklığında yapılmıştır.

pH metre: Deneylerin hazırlık aşamasında çözeltilerin pH ölçümlerinin yapılmasında HANNA/HI-221 pH metre cihazı kullanılmıştır.

Ultrasonik su banyosu: Reaktif ve çözeltilerin hazırlanması, çalışma elektrotlarının temizlenip yeniden kullanıma uygun hale getirilmesi gibi işlemler için Elmasonic ultrasonik su banyosu kullanılmıştır.

Manyetik karıştırıcı: Hazırlanan çözeltilerin düzenli ve eşit karışmalarını sağlamak için Wisd MSH-20A ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

Hassas terazi: Yapılan tüm tartımlar için Radwag AS-220/C/2 analitik terazi kullanılmıştır.

Destile su cihazı: Destile su GFL/2008 su sistemi ile elde edilmiştir.

Fourier-dönüşümlü kızılötesi (FTIR): Bruker Vertex 70v FTIR spektrometresi (Bruker Optics, Almanya) cihazı kullanılmıştır.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM): Karbon nanotüplerin yüzey morfolojisinin aydınlatılması amacıyla, Zeiss Sigma 300 SEM (Zeiss, Almanya) taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazı kullanılmıştır.

2.2. KULLANILAN ELEKTROTLAR

Çalışma üç elektrotlu sistem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot tercih edilmiştir. Yardımcı elektrot olarak platin tel çubuk kullanılmıştır. Çalışma elektrotu olarak ise camsı karbon elektrot MWCNT-TETA ile modifiye edilerek kullanılmıştır.

2.3. REAKTİF VE ÇÖZELTİLER

Çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) olarak MWCNT'ler >%95 karbon bazlı, (O.D.x L: 10-20 nM x 20-50 μM) kullanılmıştır.

TETA için saflık ≥ %97 Sigma, St. Louis kullanılmıştır.

N, N-Dimetilformamid (DMF) için saflık≥%99, Sigma-Aldrich kullanılmıştır.

$K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$, $K_3[Fe(CN)_6]$ Merck kullanılmıştır.

2.3.1. Bisfenol A Hazırlanması

$2x10^{-3}$ M Bisfenol A (BPA) stok çözeltisi, uygun miktarda tartılan BPA'nın etilalkol (EtOH) içerisinde çözünmesinden sonra destile su ile tamamlanarak hazırlanmıştır.

2.3.2. Bisfenol S hazırlanması

$2x10^{-3}$ M Bisfenol S (BPS) stok çözeltisi, uygun miktarda tartılan BPS'nin EtOH'de çözünmesinden sonra destile su ile tamamlanarak hazırlanmıştır.

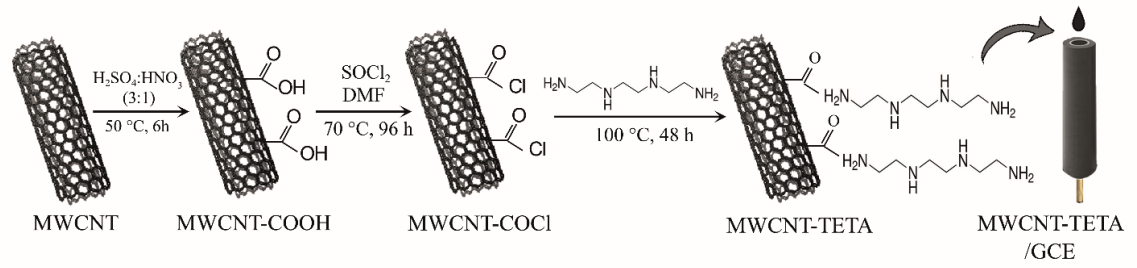
2.3.3. Destek Elektrolit hazırlanması

Destek elektrolit olarak 0,1 M Britton-Robinson tamponu (BRT) kullanılmıştır. Uygun miktarlarda tartılan borik asit (Merck) ile 0,1 M olacak şekilde uygun hacimlerde asetik asit (%100 Sigma–Aldrich) ve fosforik asit (%85, Sigma-Aldrich) karıştırılarak destile su ile tamamlanmıştır. Ardından 1 M NaOH (Petler) kullanılarak pH metre yardımı ile pH 2 ve pH8 aralığında tampon çözeltiler hazırlanmıştır.

2.3.4. Fonksiyonelleştirilmiş MWCNT'ün Hazırlanması

Camsı karbon elektrotun modifiye edilmesinde kullanılan çok duvarlı karbon nanotüpler-trietilentetramin (MWCNT-TETA)'in hazırlanması için öncelikle karboksillenmiş MWCNT (MWCNT-COOH) hazırlanmıştır. Bu amaçla MWCNT (500 mg), 50 °C'de 6 saat boyunca geri soğutucu altında H_2SO_4 (%98 w/v) ve HNO_3 (%70 w/v) (3:1) karışımı ile fonksiyonelleştirilmesinin ardından destile su ile nötralleşene kadar yıkanıp, 50 °C'de kurutulmuştur. Hazırlanan MWCNT-COOH'dan 0,4 g alınarak 25 mL $SOCl_2$ ve 10 mL DMF içerisinde disperse edilmesinin ardından 70 °C'de 96 saat reflüks edilmiştir. Elde edilen MWCNT-açil klorür (MWCNT-COCl) iki defa 5 mL DMF ile yıkanarak $SOCl_2$

fazlası uzaklaştırılmış ve 6 saat vakum etüvünde kurutulmuştur. Elde edilen (MWCNT-COCl) 10 mL saf TETA ile 100 °C'de 48 saat muamele edilmiştir. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra TETA'nın fazlasını uzaklaştırmak için etanol ile yıkanıp ve 50 °C'de etüvde kurutulmuştur. Hazırlanan MWCNT-TETA'dan 10 mg alınarak 10 mL destile su içerisinde ultrasonik banyoda sonike edilmiştir. Elde edilen MWCNT-TETA elektrot yüzeyinin modifikasyonunda kullanılmıştır.



Şekil 2.1. Modifiye elektrotun hazırlanması

2.3.5. Elektrotun Hazırlanması

Deneylere başlamadan önce çalışma elektrotlarının temizlenip yeniden kullanıma uygun hale getirilmesi gerekmektedir. Bunun için sırasıyla 0,3 µm ve 0,05 µm alüminyum oksit içeren (Buehler, LL, ABD) malzemeler kullanılarak 5 dakika süre ile temizleme işlemi uygulanmıştır. Ardından elektrotlar destile su ile yıkanarak sırasıyla nitrik asit (1:5), asetonitril:propanol (1:1) ve destile su içerisinde ultrasonik banyoda 5'er dakika sonike edilerek kullanıma hazır hale getirilmiştir. Ardından GCE yüzeyine 5 µL olacak şekilde TETA-MWCNT (1 mg/mL) dispersiyonundan damlatılarak oda sıcaklığında kurutulmuştur.

2.3.6. Örneklerin Hazırlanması

Voltametrik yöntemin gerçek örnekler üzerinden uygulaması yapılmıştır. Gerçek örneklerde uygulama sırasında paketli gıda ürünleri tercih edilmiştir. Gıda örneklerinin uygulamasında süt, kola, meyve suyu ve içme suyu kullanılmıştır. Kullanılan tüm örnekler, plastik ambalajlar ile paketlenmiş halde yerel marketlerden temin edilmiştir. Gıda örnekleri hazırlanırken izlenilen adımlar aşağıdaki gibidir;

Süt örneğinin hazırlanması için 5 ml süt alınmıştır. Bir beher içerisinde bulunan 5 ml süt üzerine proteinleri çöktürmek için 10 ml etil alkol ilave edilerek 15 dakika ultrasonik

banyoda tutulmuş ve ardından 10 dakika rotatör ile karıştırılmıştır. Daha sonra süt örneği 10 dakika süre ile 4000 rpm'de santrifüj edilmiştir. Sıvı kısım alınarak membran şırınga filtreden (GF/PET-1,0/0,45 µM) geçirilmiş ve destile su ile 25 ml'ye tamamlanmıştır.

Kola örneği hazırlanırken, bir miktar kola ultrasonik banyoda 30 dakika tutularak içerisindeki gaz giderilmiştir. Örnekten 5 ml alınarak membran şırınga filtreden süzülmesinin ardından 25 ml'ye destile su ile tamamlanmıştır.

Meyve suyu örneği 5 dakika 4000 rpm de santrifüj edildi. Süzülen kısımdan 5 ml alınmış ve üzerine 10 ml etil alkol eklenmiştir. Ultrasonik banyoda 10 dakika süre ile bekletilmiştir. Daha sonra bir membran şırınga filtre yardımı ile süzülüp destile su ile 25 ml'ye tamamlanmıştır.

Su örneği için, pet şişe içerisinde bununan içme suyu örneği, diğer örneklerdeki prosedürlere ihtiyaç duyulmaksızın kullanılmıştır.

2.4. BİSFENOL A VE BİSFENOL S'İN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞI

BPA ve BPS'in yalın ve modifiye elektrotlar ile davranışları ikili karışım çözeltileri (0,1 mM) kullanılarak +0,4 V ile +1,2 V değerleri arasında 50 mV/s değerine sahip tarama hızında CV tekniği ile irdelenmiştir.

2.4.1. pH ve Destek Elektrolit Etkisinin Araştırılması

BPA ve BPS'nin eşzamanlı algılanması için uygun ortak bir pH belirlenmiştir. Bu amaçla pH: 3,0-7,0 arasında BR tamponu kullanılarak CV yöntemi ile 0,1 mM BPA kullanılarak +0,2 V ile +1,0 V değerleri arasında, 0,1 mM BPS kullanılarak +0,5 V ile +1,3 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızında döngülü voltamogramları kaydedilmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda pH'a karşı akım (I-µA) grafiği yardımı ile en uygun ortak pH değeri tespit edilmiştir. Ardından belirlenen optimum pH ile farklı destek elektrolitlerinin (Asetat tamponu, Fosfat Tamponu ve BR tamponu) etkisi incelenmiştir.

2.4.2. Tarama Hızı Etkisinin Araştırılması

MWCNT-TETA yüzeyinde tarama hızının etkisi BPA için +0,2 V ile +1,2 V potansiyel aralığında BPS için +0,5 ile +1,3 V potansiyel aralığında 0,1M pH 5 BR tamponu ortamında 25-200 mV/s değerleri aralığında döngülü voltametri ile incelemiştir.

2.4.3. Yalın ve Modifiye Elektrotun Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ile Karakterizasyonu

Elektrokimyasal emedans spektroskopisinde (EIS) yalın ve modifiye GCE'ların 5 mM $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ ve 0,1 M KCl varlığında 5mV genlikte, 0,1 MHz ile 0,1 Hz frekansında incelenmiştir.

2.4.4. Yalın ve Modifiye Elektrotun CV ile Karakterizasyonu

Yalın ve modifikasyon işleminin her aşamasında hazırlanan elektrotların özellikleri 0,1 M KCl ve 3 mM $[Fe(CN)6]^{3-/4-}$ içeren redoks probu çözeltisinde 50 mV/s tarama hızı değerinde -400 ile 800 mV değerleri arasında döngülü voltametri ile incelenmiştir.

2.4.5. Kare Dalga Voltametrisi Parametrelerinin Araştırılması

Kare dalga voltametrisine ait cihaz parametreleri uygun koşullarda optimize edilmiştir. Bu amaçla 1 mg/mL MWCNT-TETA yüzeyinde +0,4 V ve +1,2 V potansiyel aralığında frekans, puls genişliği, adım sayısı incelemeleri yapılmıştır. Kare dalga frekansının etkisi 2-8 Hz değerleri aralığında, puls genişliği 25-250 mV aralığında, adım sayısı değerleri ise 2-20 mV aralığında 5 µM BPA ve BPS kullanılarak optimize edilmiştir.

2.4.6. BPA ve BPS'in SWV ile Eş Zamanlı Tayini

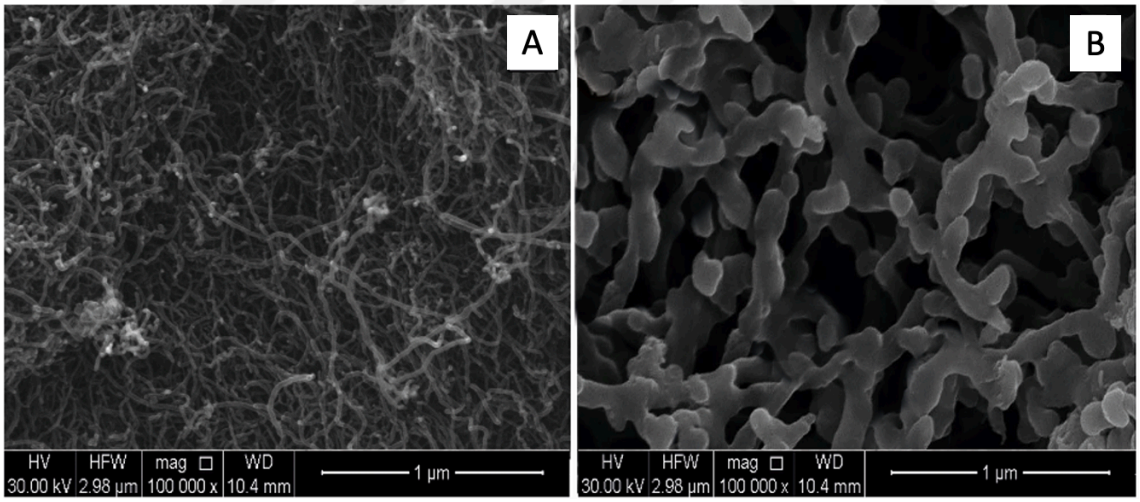
MWCNT-TETA/GCE kullanılarak BPA ve BPS konsantrasyonları eş zamanlı olarak arttırılarak (1,0–30 µM) 0,1 M BR tamponu (pH 5,0) ortamında, frekans değeri 4 Hz, adım sayısı değeri 15 mV, puls genişliği değeri 150 mV olacak şekilde kare dalga voltamogramları kaydedilerek doğrusal aralıkları belirlenmiştir.

BPA ve BPS'in doğrusal aralıkları ayrıca bir analitin konsantrasyonu 20 µM olacak şekilde sabit tutulurken diğerinin konsantrasyonu arttırılarak yine belirlenen optimum kare dalga paremetreleri kullanılarak analitik parametreler belirlenmiştir.

3. BULGULAR

3.1. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM) KARAKTERİZASYONU

Modifiye edilen elektrotun yüzey özelliklerinin karakterizasyonu görmek amacıyla amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile inceleme yapılmıştır. Şekil 3.1'de MWCNT (A) ve TETA-MWCNT (B) SEM görüntüleri verilmektedir. Şekil 3.1 A'da görülen karbon nanotüplerin yapısı ve Şekil 3.1 B'de görülen TETA-MWCNT modifiye elektrotu önemli yüzey morfolojisi farklılıkları göstermektedir. TETA-MWCNT'lerin daha homojen dağıldığı ve daha gözenekli bir yüzey morfolojisine sahip olduğu (Şekil 3.1 B) görülmektedir. Bu durum yüzey temas alanını, analitler için daha uygun hale getirmektedir. Bununla birlikte elektrokimyasal reaksiyonlar esnasında daha hızlı bir elektronik aktarım sağlamaktadır. Bütün bunlar göz önüne alındığında BPA ve BPS'in algılanmasında TETA-MWCNT'lerin MWCNT'lere kıyasla daha uygun bir yüzey yapısına sahip olduğu anlaşılmaktadır.

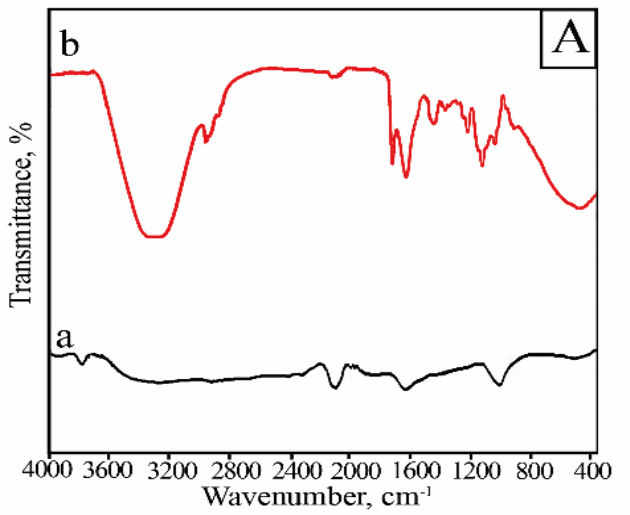


Şekil 3.1. A) MWCNT ve B) TETA-MWCNT'e ait SEM görüntüleri

3.2. FOURİER-DÖNÜŞÜMLÜ KIZILÖTESİ (FTIR)

Modifiye elektrotun fonksiyonel gruplarını karakterize etmek amacıyla Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) Spektrofotometre ile inceleme yapılmıştır. Şekil 3.2'de MWCNT (a) ve TETA-MWCNT (b) FTIR spektrumları verilmektedir. FTIR spektrumunda 4000 cm^{-1} dalga boyu ve 400 cm^{-1} dalga boyları değerleri arasında

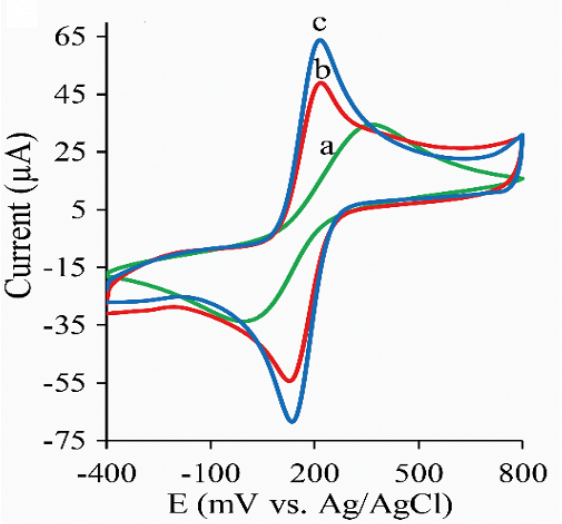
taranması ile fonksiyonel gruplar bulunmuştur. TETA-MWCNT'lere ait FTIR spektrumu (b) MWCNT'lere ait FTIR spektrumu (a) ile farklılık gösterdiği gözlemlenmiştir. TETA ile modifiye edilmiş MWCNT'lara ait spektrumda -COOH'nin germe salınımı 3321 cm^{-1}'de, -CH titreşimleri 2957 cm^{-1}'de, C=O bağına ait titreşimleri 1725 cm^{-1}'de, TETA üzerinde -NH gruplarına ait eğilme salımı 1637 cm^{-1}'de, C-N titreşimleri 1460 cm^{-1}-1383 cm^{-1}'de, C-O titreşimleri 1241-1066 cm^{-1}'de karakteristik adsorpsiyon pikleri elde edilmiştir (AlOthman et al., 2015; Vatanpour & Haghighat, 2019).



Şekil 3.2. MWCNT (a) ve TETA-MWCNT (b) FTIR spektrumları

3.3. DÖNGÜLÜ VOLTAMETRİ İLE ELEKTROT YÜZEYİ KARAKTERİZASYONU

Döngülü voltametri kullanılarak elektrot yüzeyini elektrokimyasal olarak karakterize etmek için yalın haldeki GCE, MWCNT/GCE ve MWCNT-TETA/GCE voltamogramları elde edilmiştir. Bunun için 3 mmol L^{-1} $[Fe(CN)_6]^{3-/-4}$ ile 0,1 mol L^{-1} KCI ortamı destek elektrolit olarak kullanılmıştır. 50 mV/s tarama hızındaki döngülü voltamogramları Şekil 3.3'te verildiği gibidir.



Şekil 3.3. (a) yeşil çizgi GCE (b) kırmızı çizgi MWCNT/GCE ve (c) mavi çizgi MWCNT-TETA/GCE ile 3,0 mmol L^{-1} $[Fe(CN)_6]^{3-/-4}$ ve 0,1 mol L^{-1} KCI ortamında 50 mV/s tarama hızındaki döngülü voltammogramları.

Tablo 3.1: (a) GCE (b) MWCNT/GCE (c) MWCNT-TETA/GCE'nin redoks probuyla elde edilen anodik ve katodik pik akımı ve pik potansiyel değerleri.

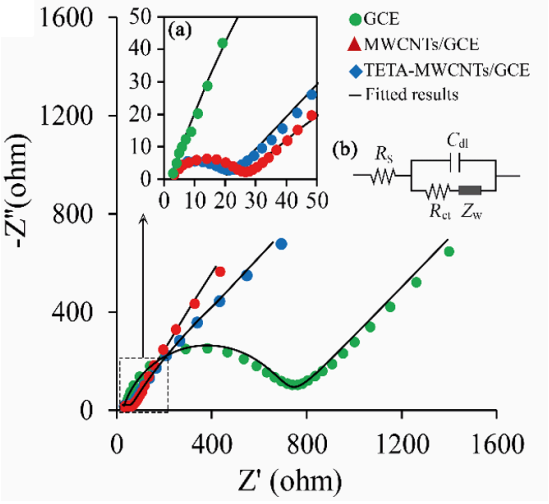
	Anodik		Katodik		
	E (mV)	I (µA)	E (mV)	I (µA)	ΔE
GCE (a)	367.7	30.66	-7.928	23.36	375
MWCNT/GCE (b)	219.9	47.42	128	50.64	92
TETA-MWCNT/GCE (c)	215.9	58.59	132	65.72	80

Tablo 3.1'de redoks probu ile gözlemlenen oksidasyon ve redüksiyona ait pik akımı ve pik potansiyelleri verilmiştir. Şekil 3.3'te pik akım değerlerinin arttığı açıkça görülmektedir. Pik potansiyel ayrımı (ΔE (ΔE=Epa-Epc)) ise yalın GCE için 375 mV değerinde iken MWCNT/GCE için 92 mV değerine düştüğü görülmektedir. MWCNT-TETA/GCE (Şekil 3.3(c))'de ise pik akımı belirgin şekilde artarken ΔE değeri 80 mV'a düştüğü görülmektedir Bu sayede MWCNT/GCE ile kıyaslandığında MWCNT-TETA /GCE $[Fe(CN)_6]^{3-/-4}$ proba karşı daha yüksek akım tepkisi gösterdiği anlaşılmıştır. Ayrıca pik akımı değerleri artarken pik potansiyeli değerlerinin düşmesi modifiye elektrot yüzeyi üzerinde elektron transfer hızının arttığının anlaşılmasını sağlamaktadır.

3.4. ELEKTROKİMYASAL EMPEDANS SPEKTROSKOPİSİ (EIS) İLE ELEKTROT YÜZEYİ KARAKTERİZASYONU

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), elektrotun yüzey karakterizasyonu yapılarak elektrotların elektron transfer kapasitesi incelendiği diğer bir yöntemdir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile Nyquist grafikleri elde edilmektedir. Bu grafik doğrusal bir bölüm ve yarım daire şeklinde bir bölüm olmak üzere iki bölümden oluşmaktadır. Doğrusal olan bölüm düşük frekanslarda difüzyon kontrollü süreci göstermektedir. Yarım daire şeklindeki bölüm ise yüksek frekanslarda elektron transferiyle sınırlı süreci göstermektedir. Yarım dairenin çapı artarsa elektrot yüzeyi üzerinde gerçekleşen elektron aktarımının düşük hızda olduğu anlaşılmaktadır.

Yalın haldeki GCE, MWCNT/GCE ve MWCNT-TETA/GCE ait Nyquist grafikleri şekilde verilmektedir. 5,0 mmol L^{-1} konsantrasyonunda $[Fe(CN)_6]^{3-/-4}$ ve 0,1 mol L^{-1} konsantrasyonunda KCl ortamında 3.3.2.3'de bahsedildiği gibi incelemeler yapılmıştır.



Şekil 3.4. GCE (yeşil), MWCNT/GCE (kırmızı), TETA-MWCNT/GCE (mavi) ile elde edilen Nyquist diyagramları. Deneysel şartlar: 5,0 mmol L^{-1} $[Fe(CN)_6]^{3-/-4}$ ve 0,1 mol L^{-1} KCl. Frekans 0,1 mHz-0,1 Hz; Genlik: 5 mV. (a)'da, düşük frekans bölgesindeki yarı dikey eğri, (b)'de, Nyquist grafiklerinde uygulanan bir devre modeli görülmektedir. Burada elektrolit çözeltisi direnci R_S, elektrotun çift katmanlı kapasitansı C_{dl}, yük transfer direnci R_{ct}, iyon difüzyonundan ileri gelen Warburg empedansı Z_W ile ifade edilmektedir.

Yapılan inceleme sonucunda elektron transfer direncinin (R) yalın GCE için 706 Ω (yeşil) ve MWCNT/GCE için 21,8 Ω (kırmızı) olduğu bulunmuştur. Şekil 3.4'te yalın GCE'nin elektron transfer direnç değeri MWCNT/GCE ve TETA-MWCNT/GCE'den (mavi) fazla olduğu görülmektedir. TETA'nın MWCNT üzerinde TETA-MWCNT/GCE'ye kovalent

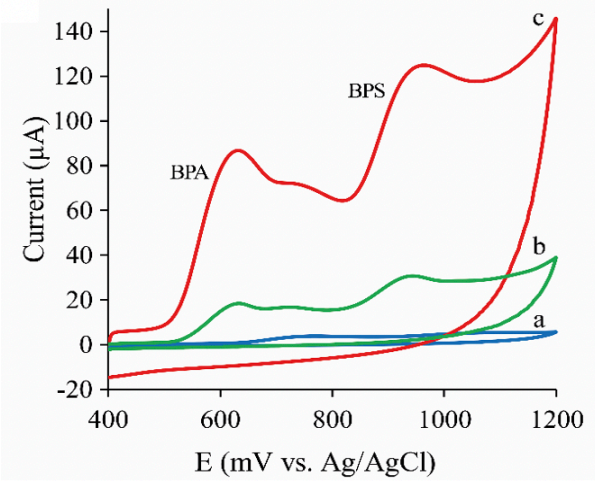
bağlanması, neredeyse düz ve ihmal edilebilir düzeyde bir çizgi oluşturarak yarım daire şeklinde önemli ölçüde azalmaya neden olmaktadır (Şekil 3.4, mavi çizgi). Yani elektrot modifiye edildikçe R (ohm) değeri düşmekte ve yarım dairenin çapı küçülmektedir. Elektrotun modifiye edilmesi ile elektrot ve çözelti ara yüzeyindeki elektron transferi artmıştır.

Bu sonuçlar, modifiye elektrotun yalın elektrottan daha yüksek elektrokimyasal performansa sahip olduğunu, yük transferini ve elektrokimyasal aktiviteyi iyileştirerek voltametrik verimliliği arttırdığını göstermektedir. Bu durumda, TETA-MWCNT modifiye elektrot kullanılarak verimli bir şekilde BPA ve BPS'nin tespit edilebileceği anlaşılmaktadır.

3.5. BİSFENOL A VE BİSFENOL S'İN YALIN VE MODİFİYE ELEKTROTLARLA ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

BPA ve BPS'in eş zamanlı elektrokimyasal tayini için GCE yüzeyi yukarıda anlatıldığı gibi modifiye edilerek pik potansiyel ve akım değerleri döngülü voltametri ile incelenmiştir.

Son hacim 10 mL olacak şekilde 0,1 mol L^{-1} BRT içeren destek elektrolitli ortamda +0,3 ile +1,2 V potansiyel aralığında, 50 mV/s tarama hızında, yalın GCE, MWCNT/GCE, TETA-MWCNT/GCE ile döngülü voltamogramları kaydedilmiştir.



Şekil 3.5. 0,1 mmol L^{-1} BPA ve BPS'in (a) mavi çizgi GCE, (b)yeşil çizgi MWCNT/GCE, (c) kırmızı çizgi TETA-MWCNT/GCE ile pH 5 Britton-Robinson tamponundaki döngülü voltamogramları.

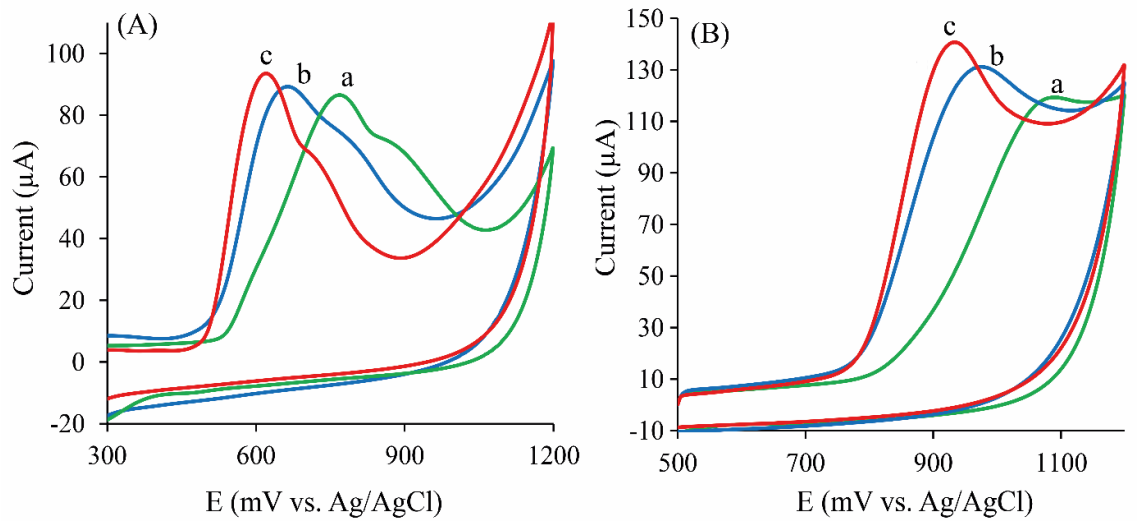
Tablo 3.2. (a) GCE (b) MWCNT/GCE (c) TETA-MWCNT/GCE'ye ait akım ve potansiyel değeri

	BPA		BPS	
	I (µA)	E (mV)	I (µA)	E (mV)
GCE (a)	1,66	0,748	0,75	1,040
MWCNT/GCE (b)	13	632	11	943
TETA-MWCNT/GCE (c)	56	612	35	931

Analitlerin 612 mV (BPA) ve 931 mV (BPS) potansiyelde olmak üzere iki ayrı oksidasyon piki elde edilmiştir. Modifiye elektrot yalın GCE ile karşılaştırıldığında verdiği pik akım değerlerinin ve pik potansiyel ayrımının iyileştirilmesi ile elektroaktivitesinde belirgin bir şekilde artış olduğu görülmektedir.

3.6. DESTEK ELEKTROLİT SEÇİMİ

Destek elektroliti belirlemek amacıyla fosfat tamponu, asetat tamponu ve Britton-Robinson tamponunun davranışları döngülü voltametri ile ayrı ayrı incelenmişitir. 0,1 mmol L^{-1} konsantrasyonunda BPA ve 0,1 mmol L^{-1} konsantrasyonunda BPS için son hacim 10 mL olacak şekilde tampon çözeltisi içeren ortamda 50 mV/s tarama hızında döngülü voltamogramları şekilde verilmektedir.



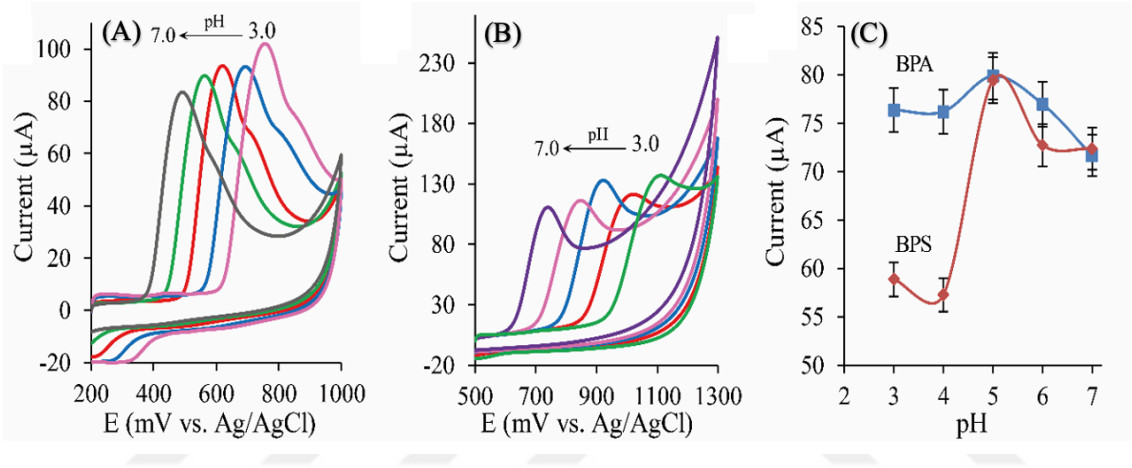
Şekil 3.6. 0,1 mmol L^{-1} BPA (A) ve 0,1 mmol L^{-1} BPS (B) için 0,1 mol L^{-1} (a) fosfat tamponu, (b) asetat tamponu, (c) Britton-Robinson tamponundaki döngülü voltamogramları. *v*:50 mV/s.

Şekil 3.6'daki voltamogramlarda görüldüğü gibi Britton-Robinson tamponu ortamında BPA ve BPS için en yüksek pik akım değerlerinin elde edilmesi ve oksidasyon

potansiyellerinin daha düşük değerlerde bulunması nedeniyle destek elektrolit olarak seçilmiştir. Dolayısıyla farklı pH değerleri denenmiştir.

3.7. OPTİMUM pH'IN BELİRLENMESİ

TETA-MWCNT/GCE kullanılarak Britton-Robinson tamponu ile uygulama yapılarak en uygun pH değeri olarak seçilmiştir. pH 3-7 değerleri aralığında potansiyele karşı akım değerlerini gösteren grafikler şekilde verilmektedir.



Şekil 3.7. 0,1 mmol L^{-1} BPA (A) ve 0,1 mmol L^{-1} BPS'in (B) TETA-MWCNT/GCE ile pH 3,0, 4,0, 5,0, 6,0 ve 7,0 BR tamponundaki döngülü voltamogramları. Tarama hızı: 50 mV/s. (C) pH-I değişim grafiği.

Şekil 3.7'de gösterildiği gibi, BPA ve BPS'nin pik akımları pH 5,0'e kadar artmıştır. BPA pik akımının pH 5,0'de (Ip~80 µA) pH 3,0'e (Ip~76 µA) kıyasla biraz daha yüksek olduğunu görülmektedir. pH değeri 6,0'nın üzerine çıktığında ise iki analitin de pik akımlarının tekrar azaldığı görülmüştür. Ayrıca, BPA ve BPS'in oksidasyon pik potansiyelleri (Epa) artan pH ile birlikte negatif yönde kaymıştır. Bütün bunlar göz önüne alındığında optimum pH olarak pH=5,0 değeri seçilerek daha sonraki tüm deney aşamalarında kullanılmıştır. Epa'nın pH'a bağlı değişiminin doğrusal regresyon denklemleri;

$E_{BPA}(V) = -0{,}0637\ pH + 0{,}9502\ (R^2 = 0.9979)$

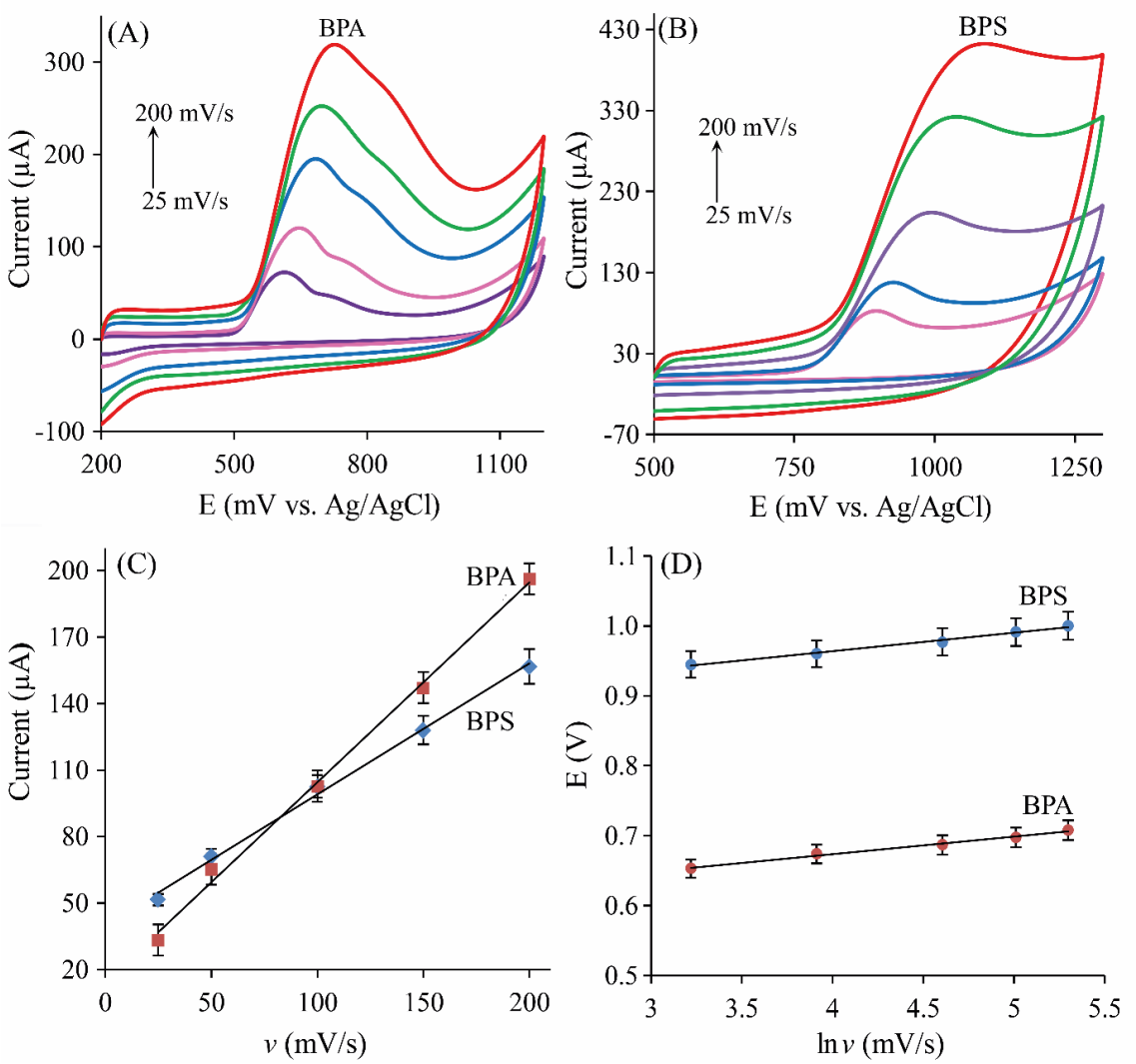
$E_{BPS}(V) = -0{,}0665\ pH + 1{,}2433\ (R^2 = 0.9904)$

olarak bulunmuştur. BPA ve BPS'in doğrusal regresyon denklemlerine göre eğimleri (63,7 ve -66,5 V/pH) teorik Nernst eğimine (59 mV/pH) yakın olarak bulunmuştur, her pH birimindeki değişim oksidasyon pik potansiyelinde yaklaşık 60 mV kaymaya neden olacaktır. Bu da gerçekleşen reaksiyondaki elektron transfer sürecinde eşit sayıda elektron ve proton olduğunun anlaşılmasını sağlamaktadır.

BPA'nın, bulunduğu çözelti ortamının pH değerine bağlı olarak moleküler yapısında ve yük dağılımlarında farklılıklar meydana gelebilmektedir. BPA nötr veya düşük pH ortamında HO–$C_{15}H_{14}$–OH formundadır. Ancak nötr pH'dan sonra, özellikle pH değeri 10,1'in üzerine çıktığında HO–$C_{15}H_{14}$–O^- (fenolat) formunda olduğu görülmektedir. BPA, pH 3,0 ve 7,0 değer aralığında 612 mV ve 725 mV (omuz şeklinde) olmak üzere iki pik potansiyel değerleri göstermektedir. Bunlar BPA ve fenolat formun oksidasyonuna karşılık gelen değerler olabilir. (Del Olmo vd., 1998; Kuramitz vd., 2001; Schäfer vd., 2006). Daha büyük pH değerleri için pikte azalma görülmektedir. Bütün bunlar göz önüne alındığında destek elektrolit olarak pH=5,0 değerinde 0.1 M Britton-Robinson tamponu seçilmiştir.

3.8. TARAMA HIZININ ETKİSİ

TETA-MWCNT yüzeyinde döngülü voltametri kullanılarak sırası ile 25, 50, 100, 150, 200 mV s^{-1} değerleri aralığında tarama hızı etkisi incelenmiştir. Elde edilen voltamogramda görüldüğü üzere oksidasyon pik akımlarında artış olmuş, pik potansiyelleri ise pozitif yönde kaymıştır.



Şekil.11. MWCNT-TETA/GCE ile 0,1 M pH 5 BR tamponunda 0,1 mM BPA (A) ve 0,1 mM BPS'in (B) 25, 50, 100, 150, 200 mV/s arasında değişen tarama hızlarındaki döngülü voltamogramları. Tarama hızı-pik akımı arasındaki doğrusal ilişki (C). lnv-E(V) arasındaki doğrusal ilişki.

MWCNT-TETA/GCE üzerine BPA ve BPS oksidasyonunun difüzyon veya adsorpsiyon kontrollü olup olmadığını anlamak için pik akımı ile tarama hızının karekökü arasındaki bağıntı bulunmuştur. Bu sayede elde edilen doğrusal regresyona ait olan denklemler:

I_{BPA} (µA) = 0,902 v (mV/s) + 14,244 (R^2 = 0.9965)
I_{BPS} (µA) = 0,5909 v (mV/s) + 39,902 (R^2 = 0.9962)

Ipa ile *v* arasındaki iyi doğrusal ilişki, BPA ve BPS'nin MWCNT-TETA/GCE'deki tersinmez elektrokimyasal reaksiyonunun esas olarak adsorpsiyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

Pik potansiyeli (E_{pa}) ve tarama hızının (ln$\underline{v}$) logaritması arasında çizilen grafikte de:

BPA için E_{pa} (V) = 0,0251 ln$v$/(mV/s) + 0,573 (R^2 = 0,9912)
BPS için E_{pa} = 0,0253 ln$v$ (mV/s) + 0,864 (R^2 = 0,9926)

denklemi ile ifade edilen iyi bir doğrusal ilişki bulunmuştur.

BPA ve BPS'in elektrooksidasyonuna ait pik akımları (Ip) doğrusal olarak tarama hızının ($v^{1/2}$) karekökü arasındaki bağıntı bulunmuştur. Bu sayede elde edilen denklemler:

I_{BPA} (μA) = 18,581 $v^{1/2}$ (mV/s) – 30,31 (R^2 = 0,9945)
I_{BPS} (μA) = 11,362 $v^{1/2}$ (mV/s) – 8,1757 (R^2 = 0,9938)

Burada BPA ve BPS'in elektrooksidasyonunun difüzyon kontrollü olmadığını ve öncesinde kimyasal bir reaksiyon gerçekleşmiş olabileceği düşünülmektedir.

Şekil 3.8'de gösterildiği gibi tarama hızının artmasıyla, BPA ve BPS'in anodik pik potansiyelleri pozitif yönde kaymıştır. Tersinir olmayan adsorpsiyon kontrollü prosesler için E_{pa}, Laviron denklemindeki E olarak tanımlanabilmektedir.

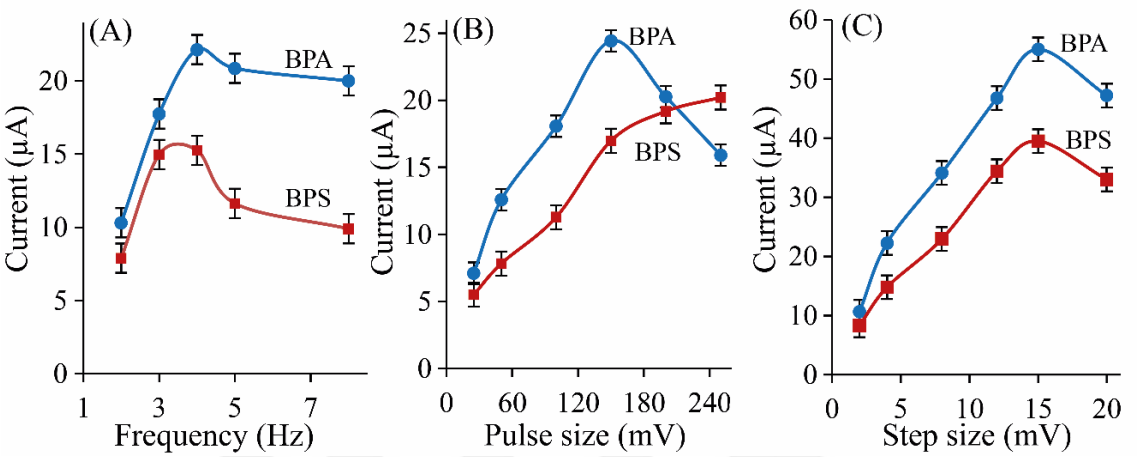
$$E_{pa} = E^0 + \left(\frac{RT}{\alpha nF}\right) \ln\left(\frac{RTk^0}{\alpha nF}\right) + \left(\frac{RT}{\alpha nF}\right) \ln v$$

E^0: Formal potansiyel
n: Elektron transferi sayısı
α: Elektron transfer katsayısı (irreversible elektrokimyasal süreçlerde 0,5 olduğu varsayılır)
k^0: Reaksiyonun standart hız sabiti
R: Gaz sabiti, 8,314 J/(mol·K)
T: Mutlak sıcaklık, 298 K
F: Faraday sabiti, 96,485 C/mol

E_{pa} ile ln$v$'nin doğrusal korelasyonuna göre doğrunun eğimi RT/αnF'e eşittir. Bu eşitlik BPA ve BPS için 0,0251'dir. Bulunan sonuçlara göre, elektron transfer sayısı n, BPA için 2,05 ve BPS için 2,03 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca elektrot çözelti ara yüzeyinde gerçekleşen hem BPA hem de BPS'in oksidasyonunun iki elektron içerdiğini doğrulamaktadır.

3.9. KARE DALGA PARAMETRELERİNİN OPTİMİZASYONU

BPA ve BPS'in kare dalga pik akımlarının iyi bir hassasiyetle elde edilebilmesi için kare dalga voltametrisinde frekans, puls genişliği, adım sayısı gibi çeşitli cihaz parametreleri optimize edilmiştir.

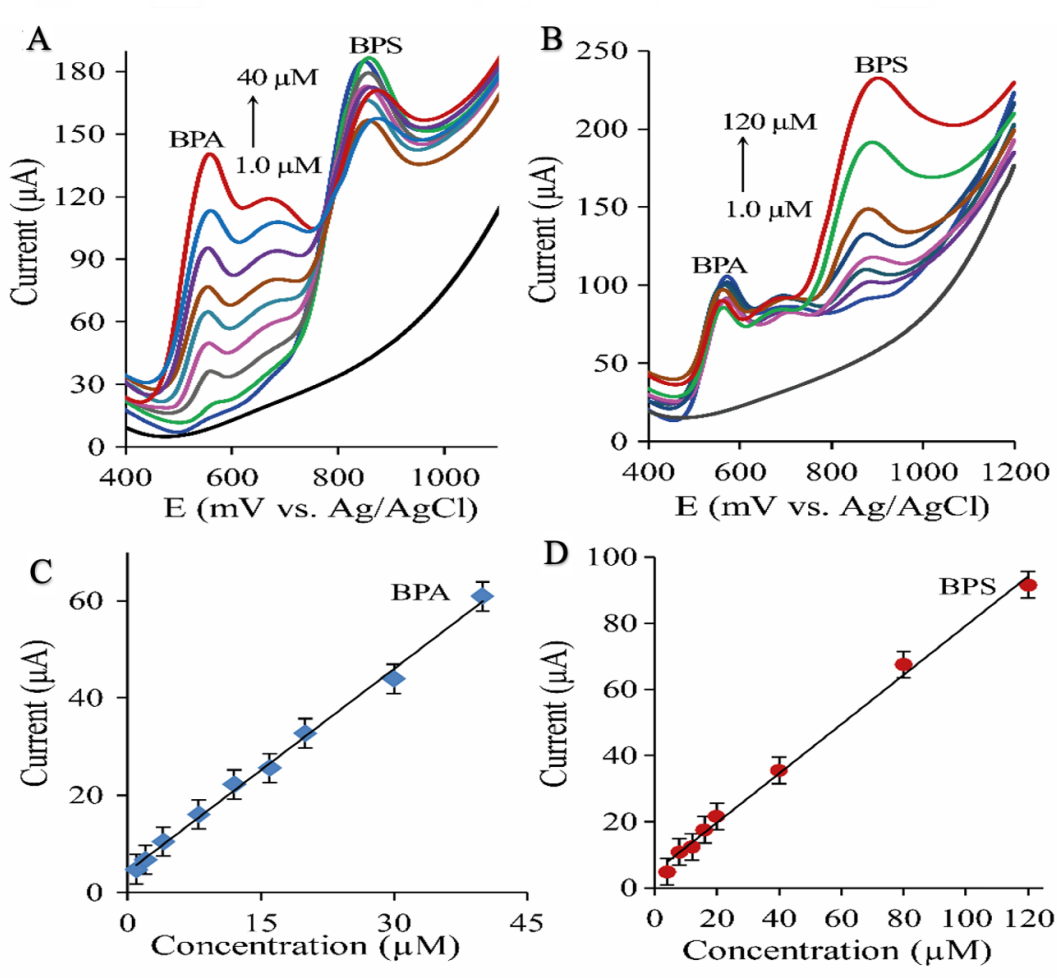


Şekil 3.9. 5 µmol L^{-1} BPA ve 5µmol L^{-1} BPS'in pik akımına frekans (A), puls genişliği (B), adım sayısı (C)'ın etkisi.

BPA ve BPS'in pik akımına frekansının etkisi 2 ile 8 Hz arasında incelenmiştir. 2 Hz'den 4 Hz'e kadar frekansın arttırılmasıyla pik yüksekliklerinde artış görülürken daha yüksek frekans değerlerinde pik yüksekliklerinde düşüş görülmüştür. Optimum frekans 4 Hz olarak belirlenmiştir. BPA ve BPS'in pik akımları üzerine puls genişliği etkisi 50 mV ile 250 mV arasında incelenmiştir. Puls genişliği 50 mv'dan 150 mV'a kadar arttırıldığında her iki analitin de pik akım değerleri belirgin bir şekilde artarken puls genişliğinin daha da arttırılmasıyla BPA'nın pik akım değerlerinde düşüş görülürken BPS'de küçük artışlar görülmüştür. BPA ve BPS'in eş zamanlı tayini için optimum puls genişliği 150 mV olarak seçilmiştir. Adım sayısı 3mV'tan 15 mV'a kadar artan adım sayısı ile birlikte BPA ve BPS'in pik akım değerleri artarken adım sayısının 20 mV'a çıkartılmasıyla pik yüksekliklerinde düşüş görülmüştür. Bu nedenle 15 mV optimum değer olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak optimize edilmiş parametreler: kare dalga frekansı 4 Hz, puls genişliği 150 mV ve adım sayısı 15 mV olarak bulunmuştur.

3.10. ANALİTİK PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ

Analitik parametrelerin belirlenmesinde kullanılan kare dalga voltametrisi, duyarlılık ve seçiciliğin arttırılması amacıyla kullanılan, geniş genlikli ve yüksek tarama hızına sahip bir yöntem olmasından dolayı tercih edilmektedir. İncelenen analitik parametrelerde MWCNT-TETA/GCE yüzeyinde 0,3 V ve 1,2 V potansiyel aralığında çalışma yapılmıştır. Belirlenen optimize SWV parametreleri ile öncelikle BPA ve BPS'in birinin konsantrasyonu sabit tutularak diğerinin konsantrasyonu arttırılarak kalibrasyon çalışması yapılmış ardından iki bisfenolün de konsantrasyonu aynı anda arttırılarak doğrusal çalışma aralıkları belirlenmiştir.



Şekil 3.10. 0,1 mol L^{-1} pH 5 BRT varlığında MWCNT-TETA/GCE ile 0,0, 1,0, 2,0, 4,0, 8,0, 12, 16, 20, 30, 40 µmol L^{-1} BPA (A) ve 40 µmol L^{-1} BPS'in 0,0, 1,0, 4,0, 8,0, 12, 16, 20, 40, 80, 120 µmol L^{-1} BPS (B), (C) BPA konsantrasyonlarına karşı pik akımının kalibrasyon grafiği, (D) BPS konsantrasyonlarına karşı pik akımının kalibrasyon grafiğidir. Frekans değeri 4 Hz, adım sayısı değeri 15 mV, puls genişliği değeri 150 mV'daki kare dalga voltamogramları.

Şekil 3.10'da ilk grafikte (A) BPS konsantrasyonu sabit tutulurken BPA'nın konsantrasyon değerleri 1,0-40 µmol L^{-1} aralığında arttırılarak belirlenen kare dalga parametrelerine ait koşullarda incelemeler yapılmıştır. İkinci grafikte (B) ise BPA sabit konsantrasyon değerinde tutulurken BPS'in konsantrasyon değerleri 4,0-120 µmol L^{-1} aralığında arttırılarak voltamogramları elde edilmiştir. Her iki analitin de pik akımlarında artış görülmektedir.

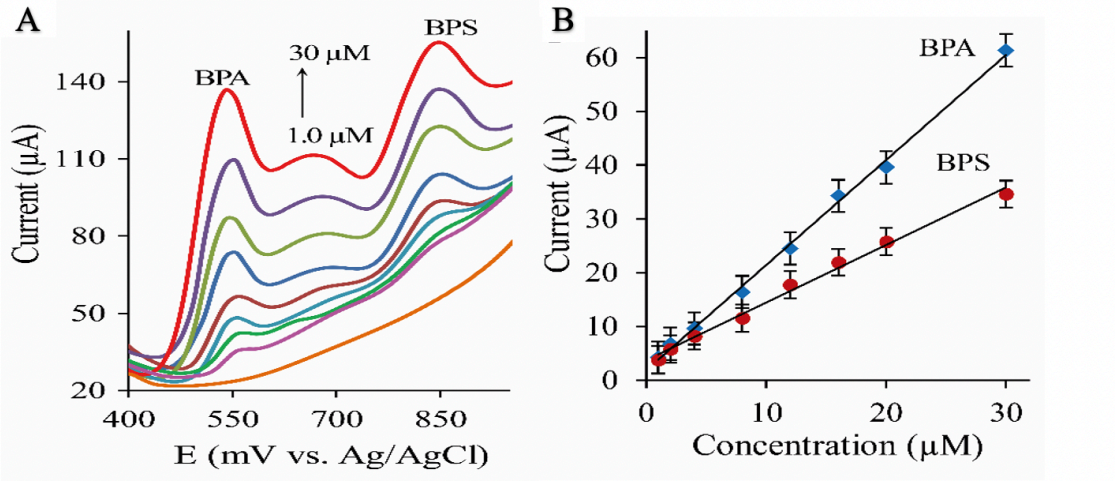
MWCNT-TETA kullanılması ile BPA ve BPS'in kare dalga yöntemi kullanılarak kalibrasyon denklemleri elde edilmiştir.

BPA için 1,0 µM ve 40 µM aralığında kalibrasyon denklemi;

I_{BPA} = 1,3893 C (µM) + 4,3109 (R^2 = 0,9964) LOD: 0,26 µM

BPS için 4,0 µM ve 120 µM aralığında kalibrasyon denklemi;

I_{BPS} = 0,7445 C (µM) + 4,8107 (R^2 = 0,9953) LOD: 0,72 µM



Şekil 3.11. 0,1 mmol L^{-1} pH 5 BRT varlığında MWCNT-TETA/GCE ile 0,0, 1,0, 2,0, 4,0, 8,0, 12, 16, 20, 30 µmol L^{-1} BPA ve BPS'in Frekans değeri 4 Hz, adım sayısı değeri 15 mV, puls genişliği değeri 150 mV'daki kare dalga voltamogramları.

Kare dalga voltametrisi ile analitik parametreler belirlenirken BPA ve BPS'in eş zamanlı olarak konsantrasyonları ve buna bağlı olarak pik akımında görülen artış voltamogramları incelenmiştir. MWCNT-TETA yüzeyinde belirlenen koşullarda 0,3 V ve 1,2 V potansiyel aralığında çalışma yapılmıştır. BPA ve BPS eş zamanlı olarak 1,0-30 µM konsantrasyon aralığındaki voltamogramı ve konsantrasyon akım grafiği şekildeki gibidir.

MWCNT-TETA kullanılması ile BPA ve BPS'in eş zamanlı olarak kare dalga yöntemi ile kalibrasyon denklemleri elde edilmiştir.

BPA ve BPS için 1,0 μM ve 30 μM aralığında kalibrasyon denklemi;

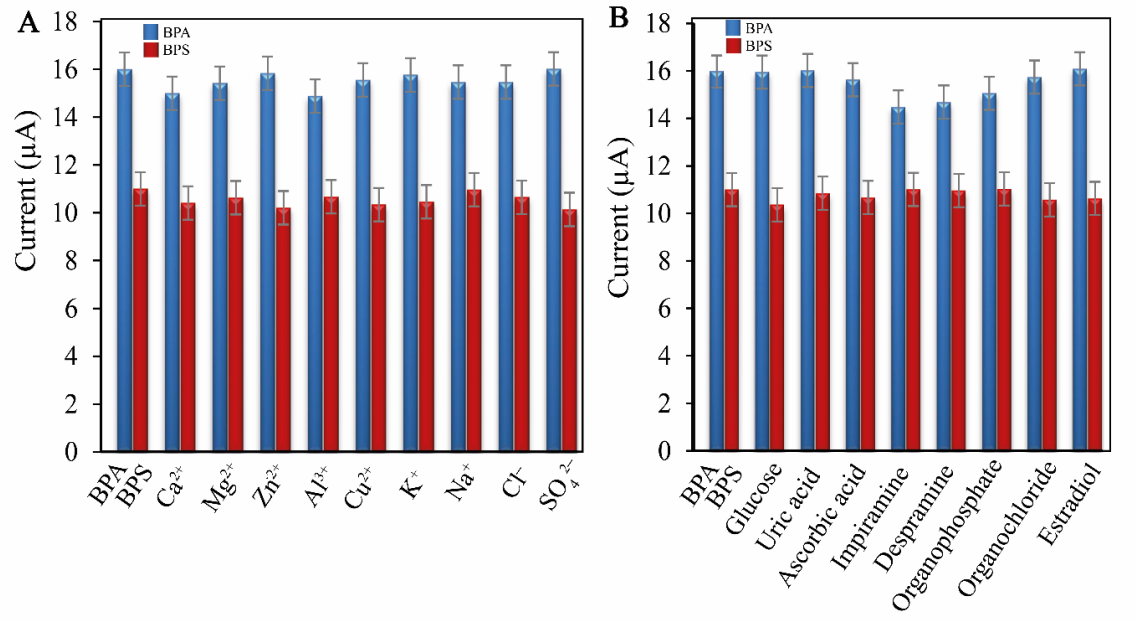
I_{BPA} = 1,9543 C (μM) + 1,8539 (R^2 = 0,9974) LOD: 0,35 μM

I_{BPS} = 1,0709 C (μM) + 3,7099 (R^2 = 0,9925) LOD: 0,56 μM

Elektrokimyasal bulgular, iyi bir aktif yüzey alanı olan TETA-MWCNT için μM aralıkta algılama sınırlarına sahip BPA ve BPS karışımının algılanması için umut verici olduğunu göstermektedir. LOD değerleri olarak verilen gözlemlenebilme limiti, BPA ve BPS karışımı için sentezlenen ve düşük konsantrasyon değerlerinde dahi birlikte uygulanabilmesinin sağlayan TETA-MWCNT/GCE'nin duyarlılık ve farklılaşma davranışına ilişkin bir değerdir. Gözlemlenebilme limiti LOD=3SD/m ile hesaplanmaktadır (Miller JC, 1993). SD konsantrasyona ait standart sapma, m kalibrasyon grafiğine ait eğimdir.

3.11. GİRİŞİM ETKİSİ

Girişim etkisi, analit ortamında bulunabilecek çeşitli türlerin incelendiği analitik açıdan önemli bir parametredir. İncelenen türlerin girişim etkisi göstermemesi ya da girişim etkisinin en aza indirgenmesi elde edilmek istenen sonuçlardır. Bu sebeple BPA ve BPS tayinleri yapılırken ortamda bulunabilecek olan türlerin etkisi kare dalga voltametrisi kullanılarak incelenmiştir. Bunu için girişim yapması muhtemel olan inorganik türler Al^{3+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, K^{+}, Na, SO_4^{2-} ve Cl^{-} kullanılmıştır. Girişim yapması muhtemel olan türlerin her biri için 100 katı (0,5 ml) ile girişim yapıp yapmadığı gözlemlenmiştir Ardından, glikoz, ürik asit ve askorbik asit gibi girişim yapması muhtemel olan organik türlerin her biri için 10 katı (50 μM) ile girişim yapıp yapmadığı gözlemlenmiştir. Ayrıca organofosfat, organoklorür (pestisitler), imipramin, desipramin (antidepresan ilaçları), estradiol gibi girişim yapması muhtemel olan moleküllerin 10 katı da BPA ve BPS'in seçiciliğini doğrulamak amacıyla incelenmiştir. Sonuç olarak, BPA ve BPS'in pik akımlarında tanımlanabilir bir değişikliğe neden olmadığı gözlemlenmiştir. Elde edilen pik akımı değerleri ve geri kazanım yüzdeleri şekil 3.12'de verilmiştir.



Şekil 3.12. 8 μmol L^{-1} BPA ve BPS'in farklı enterferanlar varlığındaki akım değerleri (A) 100 katı ve (B) 10 katı. Çubuklar standart sapmayı temsil etmektedir (n = 3).

BPA ve BPS'nin miktarı, bazı girişim yapabilecek maddelerin varlığında değerlendirilmesi sonucunda 8 μmol L^{-1} BPA ve BPS tayininde 100 kat Cu^{2+}, Mg^{2-}, Al^{3+}, Zn^{2+}, Na^{+}, K^{+}, Cl^{-}, SO_4^{2-} iyonu içeren ortamda BPA %96,04-%99,4 arasında, BPS %95,36-%98,6 arasında geri kazanımla elde edilmiştir. Ayrıca sensör 8 μM BPA ve BPS ile glikoz, ürik asit, askorbik asit, organoklorür, imipramin, desipramin, estradiol 10 katında %95,32-%97,45 %96,35-%97,68 arasında geri kazanımla elde edilmiştir. Bu sonuçlar, geliştirilen yöntemin BPA ve BPS'e karşı iyi bir seçiciliğe sahip olduğunu göstermektedir.

3.12. TEKRARLANABİLİRLİK ve STABİLİTE

Hazırlanan elektrotun stabilitesi ve tekrarlanabilirliği de araştırılmıştır. Sensörün pik akım değerleri, dört hafta boyunca +4 °C'de saklandıktan sonra BPA ve BPS'in başlangıçtaki değerlerinin sırasıyla %94ve %93'ünü koruduğu görülmüştür. Ayrıca, aynı koşullar altında elektrot hazırlanarak 8μM BPA ve BPS'in tayini için kullanılmıştır. %RSD değerleri, 8 μM için 4,2% (BPA) ve 5,2% (BPS) olarak bulunmuştur. Tüm bu sonuçlar, hazırlanan elektrotun, BPA ve BPS'in eşzamanlı tayininde kabul edilebilir çalışma stabilitesine sahip olduğunu göstermektedir.

Tekrarlanabilirlik incelendiğinde döngülü voltametride de fark edildiği üzere BPA ve

BPS'nin elektrokimyasal oksidasyonunun irreversibil olduğu görülmüştür. Oksidasyon ürünleri modifiye elektrot yüzeyi üzerinde adsorbe olarak elektrokimyasal aktif yüzey alanını azaltmaktadır. Bütün bunlar göz önüne alındığında TETA-MWCNT/GCE'nin tekrarlanabilir bir elektrokimyasal sensör olmadığı anlaşılmıştır.

3.13. ÖRNEK UYGULAMASI

Gıda örneklerinin uygulamasında süt, kola, meyve suyu ve içme suyu kullanılmıştır. Kullanılan tüm örnekler, plastik ambalajlar ile paketlenmiş halde yerel marketlerden temin edilmiştir. Gıda örnekleri hazırlanırken yukarıda anlatıldığı gibi adımlar izlenmiştir.

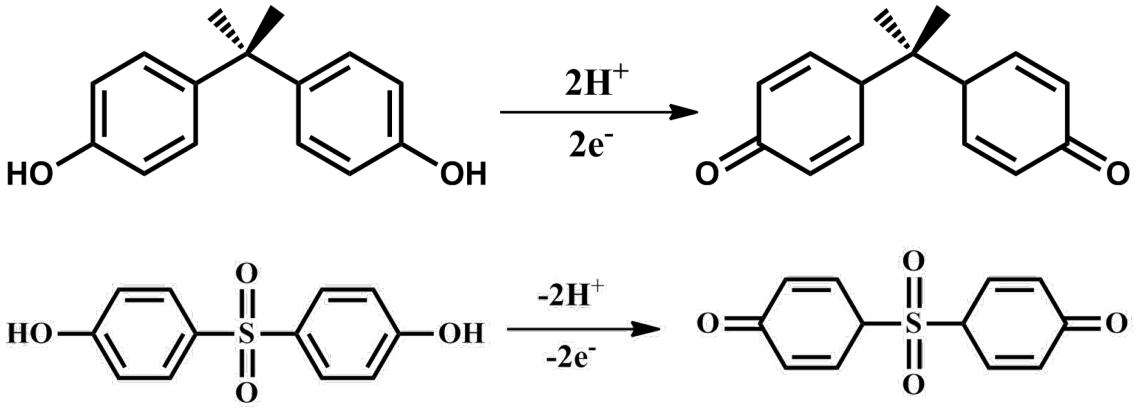
Hazırlanan bu örnekler TETA-MWCNT/GCE ile tayin edilmiştir. Ardından gıda örneklerinde, 8 µM, 12 µM ve 20 µM BPA+BPS karışımı kullanılarak TETA-MWCNT/GCE ile eş zamanlı tayini yapılmıştır (Tablo 3.3). Sonuç olarak TETA-MWCNT/GCE'nin gıda örneklerinde uygulanabilir olduğu ve BPA ile BPS'nin eş zamanlı algılanmasında voltametrik bir sensör olarak kullanılabileceği anlaşılmıştır.

Tablo 3.3. Gıda örneklerinde BPA ve BPS'in TETA-MWCNT/GCE ile eş zamanlı tayini

Örnek	İlave edilen(µM)	Bulunan (µM) ±SD		Geri Kazanım (%)	
		BPA	BPS	BPA	BPS
Su	-	< LOD	< LOD	-	-
	8	7,86±0,35	7,83±0,21	98,25	97,88
	12	11,95±0,63	11,82±0,25	99,58	98,50
	20	20,05±0,48	19,61±0,42	100,25	98,05
Süt	-	< LOD	< LOD	-	-
	8	7,57±0,45	765±0,45	94,63	95,63
	12	11,64±0,22	11,64±0,40	97,00	97,00
	20	19,86±0,13	19,53±0,32	99,30	97,65
Kola	-	< LOD	< LOD	-	-
	8	7,86±0,32	7,72±0,36	98,25	96,50
	12	11,72±0,36	11,81±0,24	97,67	98,42
	20	19,84±0,17	19,58±0,45	99,20	97,90
Meyve Suyu	-	< LOD	< LOD	-	-
	8	7,56±0,26	7,65±0,36	94,50	95,63
	12	11,95±0,23	11,54±0,51	99,58	96,17
	20	20,05±0,12	18,88±0,72	100,25	94,40

4. SONUÇ

Bisfenol A (BPA), polikarbonat, epoksi reçineler, doymamış polyester reçineler, poliakrilat ve polisülfon reçinelerinin üretimi için önemli bir kimyasal hammaddedir. Bu malzeme, berrak, güçlü ve hafif bir plastik olduğu için plastik şişeler, oyuncaklar, metal gıda kutuları, kozmetikler ve böcek ilaçları gibi birçok günlük kullanım maddesinde bulunabilmektedir. BPA, potansiyel olarak zararlı bir endokrin bozucudur ve insan sağlığı üzerinde olası yan etkileri vardır (Eladak et al., 2015; Rochester & Bolden, 2015). Çevre ve insan sağlığı açısından risk oluşturması nedeniyle endüstride BPA yerine alternatif kimyasallar aranmış ve birçok ülkede BPA katkılı ürünlerin kullanımı zamanla yasaklanmıştır. Üreticiler, tüketicilerin endişesi doğrultusunda ürünlerinden BPA'yı çıkarmaya başladıkça, bisfenol analoglarını kullanmaya kademeli olarak geçmişlerdir. Son yıllarda, başlıca BPA alternatifi olarak Bisfenol S (BPS) sanayide üretimde ve günlük uygulamalarda kullanılmaktadır. Ancak yapılan araştırmalar sonucunda BPA yerine kullanılan BPS'in aynı şekilde hormonal aktivite ile kronik hastalıklara neden olduğu ve çevresel kalıcılığa sahip olduğu görülmüştür. Bu sebeple bazı ülkeler, bu maddelerin kullanımına sınır getirmeye başlamışlardır. Bu nedenle, BPA ve anologlarının eş zamanlı belirlenmesi için basit, hızlı, hassas, uygun maliyetli ve doğru bir analitik yöntem geliştirilmesi gereklidir. Elektrokimyasal yöntemler bisfenollerin hızlı tespiti için uygun bir yol olarak kullanılmaktadır.



Şekil 4.1. Bisfenol A ve Bisfenol S'in reaksiyon mekanizması

Bu çalışma elektrokimyasal aktiviteye sahip olan BPA ve BPS'in, eş zamanlı tayini MWCNT-TETA/GCE kullanılarak yapılmıştır.

Modifiye elektrotun yüzey karakterizasyonu SEM ve FTIR yöntemi ile yapılarak MWCNT/TETA'da homojen bir dağılma olduğu görülmüştür. Elektrokimyasal yüzey karakterizasyonu için ise elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) kullanılmış ve MWCNT-TETA/GCE'nin yalın elektrotla karşılaştırıldığında elektron transfer hızının arttığı bulunmuştur.

Döngüsel voltametrideki elektrokimyasal davranışlara bakıldığında modifiye elektrot yalın GCE ile karşılaştırıldığında verdiği pik akım değerlerinin ve pik potansiyel ayrımının iyileştirilmesi ile elektroaktivitesinde belirgin bir şekilde artış olduğu görülmüştür. Bu şekilde hazırlanan elektrotun BPA ve BPS'in belirlenmesinde duyarlılığını arttırmak suretiyle etkin bir şekilde eş zamanlı tayininde kullanılabilecek alternatif bir yöntem olduğu görülmüştür.

Hazırlanan elektrotun destek elektrolit türü, pH gibi analitik performansını etkileyen parametreler döngülü voltametri yöntemi kullanılarak optimize edilmiştir. 0,1 M Britton-Robinson tamponu seçilmiş olup optimum pH değeri 5 olarak belirlenmiştir.

BPA ve BPS için tarama hızı denemeleri yapılmış ve elde edilen sonuçlarda Ipa ile *v* arasındaki iyi doğrusal ilişki, BPA ve BPS'nin MWCNT-TETA/GCE'deki tersinmez elektrokimyasal reaksiyonunun esas olarak adsorpsiyon kontrollü olduğunu göstermiştir.

Analitik parametrelerin belirlenmesi için kare dalga voltametrisi kullanılarak kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir. BPA ve BPS için ayrı ayrı yapılan incelemelerde BPA'nın

konsantrasyon değerleri 1,0-40 µM aralığında, BPS'in konsantrasyon değerleri 4,0-120 µM aralığında olmak üzere iki ayrı doğrusal aralık bulunmuştur. Ardından BPA ve BPS'in eş zamanlı olarak konsantrasyonları incelenmiş ve 1,0-30 µM konsantrasyon aralığındaki voltamogramı ve konsantrasyon akım grafiği elde edilmiştir. BPA ve BPS için 1,0 µM ve 30 µM aralığında kalibrasyon denklemi;

I_{BPA} = 1,9543 C (µM) + 1,8539 (R^2 = 0,9974) LOD: 0,35 µM

I_{BPS} = 1,0709 C (µM) + 3,7099 (R^2 = 0,9925) LOD: 0,56 µM

olarak bulunmuştur.

Tablo4.1. BPA ve BPS'nin eş zamanlı elektrokimyasal tayini için literatür örnekleri

Sensor	Linear range (µM)		LOD (µM)		Reference
	BPA	BPS	BPA	BPS	
Pt/PDDA-DMP hybrid/GCE	5-30	10-60	0,6	2,0	(Zheng et al. 2016)
MWCNTs/GCE	2-30	20-80	0,5	4,0	(Wang et al. 2018)
CTpPa-2/GCE	0,1-50	0,5-50	0,02	0,09	(Pang et al. 2020)
AuAgPt-PCD-GO/GCE	0,006-4,0	0,008-8	0,002	0,00267	(Ye et al. 2019)
TETA-MWCNTs/GCE	1,0-30	1,0-30	0,35	0,56	This work

(Pt: Platin nanopartikül, PDDA: poli (dialil dimetil amonyum klorür), DMP: elmas tozu, MWCNT: Çok duvarlı karbon nanotüp, GCE: Camsı karbon elektrot, CTpPa-2: Kovalent organik yapı (Tp:1,3,5-triformilfloroglusinol, CTp: kiral (þ)-diasetil-L-tartarik anhidrit, Pa-2: 2,5-dimetil-p -fenilendiamin), AuAgPt: AuAgPt üçlü alaşımlı nanokristal, GO: Grafen oksit.)

Analit ortamında bulunabilecek çeşitli türlerin girişim etkisi incelenerek BPA için %94,63-%100,25 arasında, BPS için %94,40-%98,50 arasında geri kazanımla elde edilmiş ve geliştirilen yöntemin BPA ve BPS'e karşı iyi bir seçiciliğe sahip olduğu anlaşılmıştır.

Hazırlanan elektrotun stabilitesi ve tekrarlanabilirliği de araştırılmış BPA ve BPS'in eşzamanlı tayininde kabul edilebilir çalışma stabilitesine sahip olduğu görülmüştür. Tekrarlanabilirlik için ise TETA-MWCNT/GCE'nin tekrarlanabilir bir elektrokimyasal sensör olmadığı görülmüştür.

Yöntemin uygulanabilirliğini görmek için gıda ürünlerinde örnek uygulamaları yapılmıştır. Her bir örnek için belirli miktarlarda katkı yapıldığında BPA için %94,63-%100,25 ve BPS için %95,63-%98,50 arasında geri kazanımla elde edilmiştir.

Sonuç olarak çalışmada, BPA ve BPS'in eş zamanlı olarak elektrokimyasal algılanması için yüksek doğrusallık, kısa cevap süresi, kolay hazırlanabilirlik, pratik kullanım, kısa sürede ölçüm, ekonomik ve çevre dostu olan bir elektrokimyasal yöntem geliştirilmiştir.

KAYNAKLAR

Alnaimat, A. S., Barciela-Alonso, M. C., & Bermejo-Barrera, P. (2019). Determination of bisphenol A in tea samples by solid phase extraction and liquid chromatography coupled to mass spectrometry. *Microchemical Journal*, *147*. https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.03.026

AlOthman, Z. A., Yilmaz, E., Habila, M. A., Alsohaimi, I. H., Aldawsari, A. M., Al-Harbi, N. M., & Soylak, M. (2015). Triethylenetetramine modified multiwalled carbon nanotubes for the efficient preconcentration of Pb(ii), Cu(ii), Ni(ii) and Cd(ii) before FAAS detection. *RSC Advances*, *5*(129). https://doi.org/10.1039/c5ra19213g

Becerra, V., & Odermatt, J. (2012). Detection and quantification of traces of bisphenol A and bisphenol S in paper samples using analytical pyrolysis-GC/MS. *Analyst*, *137*(9). https://doi.org/10.1039/c2an15961a

Benachour, N., & Aris, A. (2009). Toxic effects of low doses of Bisphenol-A on human placental cells. *Toxicology and Applied Pharmacology*, *241*(3). https://doi.org/10.1016/j.taap.2009.09.005

Beydoun, H. A., Beydoun, M. A., Jeng, H. A., Zonderman, A. B., & Eid, S. M. (2016). Bisphenol-A and sleep adequacy among adults in the national health and nutrition examination surveys. *Sleep*, *39*(2). https://doi.org/10.5665/sleep.5466

Biles, J. E., McNeal, T. P., & Begley, T. H. (1997). Determination of Bisphenol a Migrating from Epoxy Can Coatings to Infant Formula Liquid Concentrates. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *45*(12). https://doi.org/10.1021/jf970518v

Cai, R., Rao, W., Zhang, Z., Long, F., & Yin, Y. (2014). An imprinted electrochemical sensor for bisphenol A determination based on electrodeposition of a graphene and Ag nanoparticle modified carbon electrode. *Analytical Methods*, *6*(5). https://doi.org/10.1039/c3ay42125b

Cao, G., Zhuang, Y., & Liu, B. (2014). Simultaneous determination of bisphenol a and bisphenol S in environmental water using ratio derivative ultraviolet spectrometry. *South African Journal of Chemistry*, *67*.

Del Olmo, M., Zafra, A., Gonzalez-Casado, A., & Vilchez, J. L. (1998). The Use of β-

Cyclodextrin Inclusion Complexes for the Analysis of Bisphenol a Residues in Water by Spectrofluorimetry. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, *69*(1), 99–110. https://doi.org/10.1080/03067319808032577

Deng, P., Xu, Z., & Kuang, Y. (2014). Electrochemical determination of bisphenol A in plastic bottled drinking water and canned beverages using a molecularly imprinted chitosan-graphene composite film modified electrode. *Food Chemistry*, *157*. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.02.074

Dubey, R., Dutta, D., Sarkar, A., & Chattopadhyay, P. (2021). Functionalized carbon nanotubes: synthesis, properties and applications in water purification, drug delivery, and material and biomedical sciences. In *Nanoscale Advances* (Vol. 3, Issue 20). https://doi.org/10.1039/d1na00293g

Durmaz, E., & Giray, B. K. (2013). Cevresel bir endokrin bozucu: Bisfenol A ve toksik etkilerinin değerlendirilmesi. *Cocuk Sagligi ve Hastaliklari Dergisi*, *56*(4).

Eladak, S., Grisin, T., Moison, D., Guerquin, M. J., N'Tumba-Byn, T., Pozzi-Gaudin, S., Benachi, A., Livera, G., Rouiller-Fabre, V., & Habert, R. (2015). A new chapter in the bisphenol a story: Bisphenol S and bisphenol F are not safe alternatives to this compound. In *Fertility and Sterility* (Vol. 103, Issue 1). https://doi.org/10.1016/j.fertnstert.2014.11.005

Filik, H., Avan, A. A., & Yetimoğlu, E. K. (2019). Multiwalled Carbon Nanotubes β-Cyclodextrin Modified Electrode for Electrochemical Determination of Bisphenol S in Water Samples. *Russian Journal of Electrochemistry*, *55*(2). https://doi.org/10.1134/S1023193519010038

García-Córcoles, M. T., Cipa, M., Rodríguez-Gómez, R., Rivas, A., Olea-Serrano, F., Vílchez, J. L., & Zafra-Gómez, A. (2018). Determination of bisphenols with estrogenic activity in plastic packaged baby food samples using solid-liquid extraction and clean-up with dispersive sorbents followed by gas chromatography tandem mass spectrometry analysis. *Talanta*, *178*. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.09.067

Gugoasa, L. A. D. (2020). Review—Electrochemical Sensors for Determination of the Endocrine Disruptor, Bisphenol A. *Journal of The Electrochemical Society*, *167*(3). https://doi.org/10.1149/2.0062003jes

Héliès-Toussaint, C., Peyre, L., Costanzo, C., Chagnon, M. C., & Rahmani, R. (2014). Is bisphenol S a safe substitute for bisphenol A in terms of metabolic function? An in vitro study. *Toxicology and Applied Pharmacology*, *280*(2). https://doi.org/10.1016/j.taap.2014.07.025

Horie, M., Yoshida, T., Ishii, R., Kobayashi, S., & Nakazawa, H. (1999). Determination of bisphenol A in canned drinks by LC/MS. *Bunseki Kagaku*, *48*(6). https://doi.org/10.2116/bunsekikagaku.48.579

Kang, J. H., Aasi, D., & Katayama, Y. (2007). Bisphenol A in the aquatic environment and its endocrine-disruptive effects on aquatic organisms. In *Critical Reviews in Toxicology* (Vol. 37, Issue 7). https://doi.org/10.1080/10408440701493103

Kang, J. H., & Kondo, F. (2002). Bisphenol A migration from cans containing coffee and caffeine. *Food Additives and Contaminants*, *19*(9). https://doi.org/10.1080/02652030210147278

Kang, J. H., & Kondo, F. (2003). Determination of bisphenol A in milk and dairy products by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection. *Journal of Food Protection*, *66*(8). https://doi.org/10.4315/0362-028X-66.8.1439

Kuramitz, H., Nakata, Y., Kawasaki, M., & Tanaka, S. (2001). Electrochemical oxidation of bisphenol A. Application to the removal of bisphenol A using a carbon fiber electrode. *Chemosphere*, *45*(1), 37–43. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00032-7

Liao, C., Liu, F., Alomirah, H., Loi, V. D., Mohd, M. A., Moon, H. B., Nakata, H., & Kannan, K. (2012). Bisphenol S in urine from the United States and seven Asian countries: Occurrence and human exposures. *Environmental Science and Technology*, *46*(12). https://doi.org/10.1021/es301334j

Maragou, N. C., Lampi, E. N., Thomaidis, N. S., & Koupparis, M. A. (2006). Determination of bisphenol A in milk by solid phase extraction and liquid chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, *1129*(2). https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.06.103

Michałowicz, J. (2014). Bisphenol A - Sources, toxicity and biotransformation. In *Environmental Toxicology and Pharmacology* (Vol. 37, Issue 2). https://doi.org/10.1016/j.etap.2014.02.003

Miller JC, M. J. (1993). Statistics for analytical chemistry, 4rd ed. *Ellis Horwood PTR Prentice Hall, New York*.

Molina-Molina, J. M., Amaya, E., Grimaldi, M., Sáenz, J. M., Real, M., Fernández, M. F., Balaguer, P., & Olea, N. (2013). In vitro study on the agonistic and antagonistic activities of bisphenol-S and other bisphenol-A congeners and derivatives via nuclear receptors. *Toxicology and Applied Pharmacology*, *272*(1). https://doi.org/10.1016/j.taap.2013.05.015

Molina-Molina, J. M., Jiménez-Díaz, I., Fernández, M. F., Rodriguez-Carrillo, A., Peinado, F. M., Mustieles, V., Barouki, R., Piccoli, C., Olea, N., & Freire, C. (2019). Determination of bisphenol A and bisphenol S concentrations and assessment of estrogen- and anti-androgen-like activities in thermal paper receipts from Brazil, France, and Spain. *Environmental Research*, *170*. https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.12.046

Naderi, M., Wong, M. Y. L., & Gholami, F. (2014). Developmental exposure of zebrafish (Danio rerio) to bisphenol-S impairs subsequent reproduction potential and hormonal balance in adults. *Aquatic Toxicology*, *148*. https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2014.01.009

Neagu, L. (1998). Synthesis of Bisphenol a with heterogeneous catalysts. In *Queen' s University Kingston, Ontario, Canada August,* (Issue August).

Pang, Y. H., Huang, Y. Y., Wang, L., Shen, X. F., & Wang, Y. Y. (2020). Determination of bisphenol A and bisphenol S by a covalent organic framework electrochemical sensor. *Environmental Pollution*, *263*. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114616

Pivnenko, K., Laner, D., & Astrup, T. F. (2018). Dynamics of bisphenol A (BPA) and bisphenol S (BPS) in the European paper cycle: Need for concern? *Resources, Conservation and Recycling*, *133*. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.01.021

Rocha, B. A., de Oliveira, A. R. M., & Barbosa, F. (2018). A fast and simple air-assisted liquid-liquid microextraction procedure for the simultaneous determination of bisphenols, parabens, benzophenones, triclosan, and triclocarban in human urine by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Talanta*, *183*. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.02.052

Rochester, J. R., & Bolden, A. L. (2015). Bisphenol S and F: A systematic review and

comparison of the hormonal activity of bisphenol a substitutes. In *Environmental Health Perspectives* (Vol. 123, Issue 7). https://doi.org/10.1289/ehp.1408989

Russo, G., Barbato, F., Cardone, E., Fattore, M., Albrizio, S., & Grumetto, L. (2018). Bisphenol A and Bisphenol S release in milk under household conditions from baby bottles marketed in Italy. *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, *53*(2). https://doi.org/10.1080/03601234.2017.1388662

Schäfer, A. I., Nghiem, L. D., & Oschmann, N. (2006). Bisphenol A retention in the direct ultrafiltration of greywater. *Journal of Membrane Science*, *283*(1–2), 233–243. https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2006.06.035

Scientific Opinion on the risks to public health related to the presence of bisphenol A (BPA) in foodstuffs. (2015). *EFSA Journal*, *13*(1). https://doi.org/10.2903/j.efsa.2015.3978

Shen, R., Zhang, W., Yuan, Y., He, G., & Chen, H. (2015). Electrochemical detection of bisphenol A at graphene/melamine nanoparticle-modified glassy carbon electrode. *Journal of Applied Electrochemistry*, *45*(4). https://doi.org/10.1007/s10800-015-0792-5

Silva, T. R., Merib, J., Spudeit, D. A., Carasek, E., & Vieira, I. C. (2019). Electrode modified with the ionic liquid [P6,6,6,14+]2[MnCl42-] for the determination of bisphenol a in plastic samples. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, *30*(10). https://doi.org/10.21577/0103-5053.20190065

Soto, A. M., & Sonnenschein, C. (2010). Environmental causes of cancer: Endocrine disruptors as carcinogens. In *Nature Reviews Endocrinology* (Vol. 6, Issue 7). https://doi.org/10.1038/nrendo.2010.87

Sur, Ü., Oral, D., Erkekoğlu, P., & Kocer-Gumusel, B. (2017). Bisfenol türevleri daha güvenli mi? -Bisfenol F ve bisfenol s'in toksik etkileri. In *Fabad Journal of Pharmaceutical Sciences* (Vol. 42, Issue 3).

Tian, Y. H., Baek, J. H., Lee, S. Y., & Jang, C. G. (2010). Prenatal and postnatal exposure to bisphenol A induces anxiolytic behaviors and cognitive deficits in mice. *Synapse*, *64*(6). https://doi.org/10.1002/syn.20746

Vandenberg, L. N., Chahoud, I., Heindel, J. J., Padmanabhan, V., Paumgartten, F. J. R.,

& Schoenfelder, G. (2012). Urinary, Circulating, and Tissue Biomonitoring Studies Indicate Widespread Exposure to Bisphenol A. *Ciência & Saúde Coletiva*, *17*(2). https://doi.org/10.1590/s1413-81232012000200015

Vatanpour, V., & Haghighat, N. (2019). Improvement of polyvinyl chloride nanofiltration membranes by incorporation of multiwalled carbon nanotubes modified with triethylenetetramine to use in treatment of dye wastewater. *Journal of Environmental Management*, *242*. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.04.060

Viñas, P., Campillo, N., Martínez-Castillo, N., & Hernández-Córdoba, M. (2010). Comparison of two derivatization-based methods for solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometric determination of bisphenol A, bisphenol S and biphenol migrated from food cans. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, *397*(1). https://doi.org/10.1007/s00216-010-3464-7

Wang, Q., Wang, Y., Liu, S., Wang, L., Gao, F., Gao, F., & Sun, W. (2012). Voltammetric detection of bisphenol a by a chitosan-graphene composite modified carbon ionic liquid electrode. *Thin Solid Films*, *520*(13). https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.02.069

Wang, R., Wu, K., & Wu, C. (2015). Highly sensitive electrochemical detection of bisphenol A based on the cooperative enhancement effect of the graphene-Ni(OH)2 hybrid and hexadecyltrimethylammonium bromide. *Analytical Methods*, *7*(21). https://doi.org/10.1039/c5ay02301g

Wang, X., Li, M., Wu, M., Shi, Y., Yang, J., Shan, J., & Liu, L. (2018). Simultaneous determination of bisphenol A and bisphenol S using multi-walled carbon nanotubes modified electrode. *International Journal of Electrochemical Science*, *13*(12). https://doi.org/10.20964/2018.12.80

Yahaya, N., Huang, Z. ao, Yan, B., & Chen, D. D. Y. (2022). Capillary electrophoresis–mass spectrometry analysis of bisphenol A and its analogues in bottled tea beverages with dynamic pH focusing. *Food Chemistry*, *372*. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131220

Yang, H., Hou, G., Zhang, L., Ju, L., & Liu, C. (2017). Exploring the effect of bisphenol S on sludge hydrolysis and mechanism of the interaction between bisphenol S and α-Amylase through spectrophotometric methods. *Journal of Photochemistry and*

Photobiology B: Biology, *167*. https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2016.12.020

Yao, J., Chen, M., Li, N., Liu, C., & Yang, M. (2019). Experimental and theoretical studies of a novel electrochemical sensor based on molecularly imprinted polymer and B, N, F-CQDs/AgNPs for enhanced specific identification and dual signal amplification in highly selective and ultra-trace bisphenol S determination in plastic products. *Analytica Chimica Acta*, *1066*. https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.03.051

Ye, Z., Wang, Q., Qiao, J., Ye, B., & Li, G. (2019). Simultaneous detection of bisphenol A and bisphenol S with high sensitivity based on a new electrochemical sensor. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *854*. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113541

Yildiz Fendoğlu, B., Koçer-Gümüşel, B., & Erkekoğlu, P. (2019). Evaluation of the association between endocrine disrupting chemicals and cancer and prevention suggestions. In *Hacettepe University Journal of the Faculty of Pharmacy* (Vol. 39, Issue 1).

Yoshida, T., Horie, M., Hoshino, Y., & Nakazawa, H. (2001). Determination of bisphenol A in canned vegetables and fruit by high performance liquid chromatography. *Food Additives and Contaminants*, *18*(1). https://doi.org/10.1080/026520301446412

Zemheri, F., & Uğuz, C. (2018). Endokrin Çevre Bozucu Kimyasallar: Nonilfenol ve Bisfenol A. *Marmara Fen Bilimleri Dergisi*. https://doi.org/10.7240/marufbd.337686

Zheng, Z., Liu, J., Wang, M., Cao, J., Li, L., Wang, C., & Feng, N. (2016). Selective Sensing of Bisphenol A and Bisphenol S on Platinum/Poly(diallyl dimethyl ammonium chloride)-diamond Powder Hybrid Modified Glassy Carbon Electrode. *Journal of The Electrochemical Society*, *163*(6). https://doi.org/10.1149/2.0281606jes

ÖZGEÇMİŞ

Maşide ÇAKICI Lisans eğitimini İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü'nde tamamlamıştır. Ardından Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Anabilimdalı'nda yüksek lisans eğitimi almıştır.