

**BİSFENOL A' NİN ELEKTROKİMYASAL
TAYİNİ İÇİN MODİFİYE ELEKTROT
GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Muhammet ALTUNTAŞ

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Levent ÖZCAN

KİMYA ANABİLİM DALI

Temmuz 2013

Bu tez çalışması 11.FEN.BİL.01 numaralı proje ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BİSFENOL A' NIN ELEKTROKİMYASAL
TAYİNİ İÇİN MODİFİYE ELEKTROT
GELİŞTİRİLMESİ**

Muhammet ALTUNTAŞ

Yrd. Doç. Dr. Levent ÖZCAN

KİMYA ANABİLİM DALI

Temmuz 2013

TEZ ONAY SAYFASI

Muhammet ALTUNTAŞ tarafından hazırlanan “**BİSFENOL A’ NİN ELEKTROKİMYASAL TAYİNİ İÇİN MODİFİYE ELEKTROT GELİŞTİRİLMESİ**” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 02/07/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliği** ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Levent ÖZCAN

Başkan : Doç. Dr. Aysel BÜYÜKSAĞIŞ
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi İmza

Üye : Yrd. Doç. Dr. Levent ÖZCAN
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi İmza

Üye : Yrd. Doç. Dr. Oğuzhan ALAGÖZ
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi İmza

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun
...../...../..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....
Prof. Dr. Mevlüt DOĞAN

Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

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

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

19/07/2013

İmza

Muhammet ALTUNTAŞ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BİSFENOL A' NIN ELEKTROKİMYASAL TAYİNİ İÇİN MODİFİYE ELEKTROT GELİŞTİRİLMESİ

Muhammet ALTUNTAŞ
Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Levent ÖZCAN

Bu tez çalışmasında bisfenol A maddesinin elektrokimyasal tayini için modifiye elektrot geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla grafit kökenli olan kalem ucu elektrot (KUE) metalftalosiyanın tetrasülfonat (MeFSTS) maddeleri ile modifiye edilmiştir. CoFSTS, NiFSTS, CuFSTS ve FeFSTS maddelerinin bisfenol A'ya karşı elektrokimyasal performansları dönüşümlü voltametri yöntemiyle incelenmiştir. Özellikle NiFSTS ve CoFSTS ile modifikasyonun performansı kayda değer şekilde arttırdığı belirlenmiştir. Diferansiyel puls voltametri yöntemi kullanılarak modifiye elektrotlar ile derişim çalışması yapılmıştır. Her iki elektrodun bisfenol A'ya 0,5 µM-10 µM aralığında doğrusal cevap verdiği tespit edilmiştir. Tayin sınırları NiFSTS ve CoFSTS ile modifiye edilen elektrotlarla sırasıyla $3,0 \cdot 10^{-7}$ M ve $4,6 \cdot 10^{-7}$ M olarak hesaplanmıştır. Girişim yapan türlerin etkisi % 5' in altında bulunmuştur. Çalışma sonucu elde edilen verilerden NiFSTS ve CoFSTS ile modifiye edilmiş kalem ucu elektrotların bisfenol A tayinlerinde analitik amaçlı kullanılabileceği belirlenmiştir.

2013, xi + 72 sayfa

Anahtar Kelimeler: Bisfenol A, elektrokataliz, modifiye elektrot, metal ftalosiyanın tetrasülfonat, kalem ucu elektrot.

ABSTRACT
M.Sc Thesis

**MODIFIED ELECTRODE DEVELOPMENT FOR ELECTROCHEMICAL
DETERMINATION OF BISPENOL A**

Muhammet ALTUNTAŞ

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Ass. Prof. Dr. Levent ÖZCAN

In this study, it is aimed to develop the modified electrode for the electrochemical determination of bisphenol A. With this aim; pencil graphite electrodes are modified with metalphthalocyanine tetrasulfonate sunbtances (MeFSTS). The electrochemical performance of CoFSTS, NiFSTS, CuFSTS and FeFSTS are investigated by cyclic voltammetry for bisphenol A. A remarkable improvement are observed on the performance of electrodes which is modified NiFSTS and CoFSTS. The concentration study was carried out with modified electrodes by differential pulse voltammetry. It was determined that linear concentration range of bisphenol A is 0,5 μM to 10 μM by using both of modified electrodes. The detection limit of modified electrode was calculated $3,0 \cdot 10^{-7}$ M ve $4,6 \cdot 10^{-7}$ M, respectively. The effect of interfering species were less than 5%. The data from the study shows that pencil graphite electrodes modified with NiFSTS and CoFSTS are used determination of bisphenol A for analytical purposes.

2013, xi + 72 pages

Key Words: Bisphenol A, electrocatalysis, modified electrode, metalphthalocyanine tetrasulfonate, pencil graphite electrode.

TEŞEKKÜR

Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum bu tez konusunun seçilmesi, planlanması, yürütülmesi, hazırlanması ve Yüksek Lisans'ın ders aşamasından tezin bitim aşamasına kadar fedakarlık, sabır, samimi ilgi, anlayış gösteren, değerli bilgi ve yardımlarıyla beni yönlendiren, deneysel çalışmaların takip edilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarından dolayı tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Levent ÖZCAN'a,

Kendi laboratuvar çalışmaları olmasına rağmen deneysel cihazları kullanmamda ve laboratuvar imkanlarından faydalanmamda büyük kolaylık gösteren Doç. Dr. Aysel BÜYÜKSAĞIŞ'e

Çalışmalarım boyunca laboratuvar imkanlarından faydalanmamı sağlayan Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. İbrahim EROL ve tüm Kimya Bölümü öğretim elemanlarına,

Bu tez çalışması sırasında sabrını ve anlayışını esirgemeyen eşim Refika ALTUNTAŞ'a ve

Biricik oğlum Bera'ya ,

Yürekten teşekkürlerimi sunarım.

Muhammet ALTUNTAŞ
AFYONKARAHİSAR, 2013

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
SİMGELER	vi
KISALTMALAR	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
RESİMLER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ	4
2.1. Bisfenol A nedir?	4
2.2. Bisfenol A'nın kullanım alanları	5
2.3. Bisfenol A maddesinin ürünlerdeki kontrolü.....	6
2.4. Bisfenol A'nın genel sağlık üzerine etkileri	8
2.4.1. Bisfenol A'nın hedef organları	9
2.4.2. Bisfenol A'ya maruz kalma yolları	10
2.4.3. Bisfenol A'nın çevreye salınımı	11
2.5. Bisfenol A'ya karşı alınabilecek tedbirler	11
2.6. Bisfenol A tayininde kullanılan yöntemler	11
2.7. Elektroanalitik yöntemler	12
2.7.1. Potansiyometri	13
2.7.2. Kulometri.....	13
2.7.3. Kondüktometri.....	13
2.7.4. Voltametri.....	14
2.7.4.1. Voltametrinin çalışma prensibi	15
2.7.4.2. Voltametrik hücrenin bileşenleri	15
2.8 Modifiye elektrotlar	19
2.8.1. Elektrot yüzeylerinin modifikasyonunda uygulanan yöntemler.....	19
2.8.1.1 Kovalent bağlanma	20
2.8.1.2 Adsorbsiyon	20

2.8.1.3 Polimer çözeltisiyle kaplama	20
2.9 Kalem ucu elektrot ve elektrokimyasal analizlerde kullanımı	21
2.10. Voltametrde kullanılan elektrotların temizlenmesi	21
2.11. Dönüşümlü voltametri (DV)	22
2.11.1. Dönüşümlü voltametrimin başlıca kullanım alanları	24
2.12. Differansiyel puls polarografisi	25
2.12.1. Differansiyel puls polarografisinin üstünlüğü ve duyarlılığı	26
2.13. Bİsfenol A tayini için modifiye elektrotlar ile yapılan çalışmalar	26
3. MATERYAL ve METOT	29
3.1 Materyal	29
3.1.1 Kullanılan cihazlar	29
3.1.2 Kullanılan elektrotlar	30
3.1.3 Kullanılan kimyasal maddeler	31
3.1.4 Destek elektrolit ve stok çözeltilerin hazırlanması	32
3.2 Metot	32
3.2.1 Elektrokimyasal ölçmeler	32
3.2.1 Metal fitalosiyanın tetra sülfonatlar ile modifiye edilmiş KUE ların hazırlanması	33
4. BULGULAR	35
4.1 Bisfenol A tayininde pH'ın etkisi	35
4.2 CoFSTS ve NiFSTS'nin adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi	38
4.3 DPV Ölçümlerine etki eden parametrelerin belirlenmesi	39
4.4 BFA'nın Elektrokimyasal cevabın derişimle değişimi	44
4.4 BFA'nın Elektrokimyasal cevabının derişimle değişimi	44
4.5 Modifiye elektrotların elektrokimyasal karakteristikleri	48
4.6 Girişim yapan türlerin etkisi	55
4.7 KUECoFSTS (10dk) ve KUENiFSTS (10dk) elektrotların yeniden üretilebilirliği	57
4.8 Plastik ürünlerdeki BFA tayinlerinde modifiye elektrotların performansları	57
5. SONUÇ ve TARTIŞMA	59
6. KAYNAKLAR	62
ÖZGEÇMİŞ	72

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

mA	Miliamper
μ M	Mikromolar
mM	Milimolar
μ g	Mikrogram
μ A	Mikroamper
μ L	Mikrolitre

Kısaltmalar

Ap	Anodik pik potansiyeli
BFA	Bisfenol A
BRT	Britton Robinson Tamponu
Co FSTS	Kobalt(II) fitalosiyanın tetrasülfonat
Cu FSTS	Bakır(II) fitalosiyanın tetrasülfonat
ÇE	Çalışma elektrotu
DE	Destek elektrot
DMSO	Dimetilsülfoksit
DPV	Diferansiyel puls voltametri
DTV	Doğrusal taramalı voltametri
DV	Dönüşümlü voltametri
ΔE_p	Anodik ve katodik pik potansiyelleri farkı
FeFSTS	Demir(II) fitalosiyanın tetrasülfonat
FT	Fosfat tamponu
GC-MS	Gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi
KE	Karşı elektrot
Kp	Katodik pik potansiyeli
KUE	Kalem ucu elektrot
KUEMeFSTS	Kalem ucu elektrot metal fitalosiyano tetra sülfonat
LC	Sıvı kromatografisi
LC-ECD	Sıvı kromatografisi-elektrokimyasal dedektör
LC-MS	Sıvı kromatografisi-kütle spektroskopisi
MeFSTS	Metal fitalosiyano tetra sülfonat
Ni FSTS	Nikel(II) fitalosiyanın tetrasülfonat
PC	Polikarbonat
PET	Polietilen tereftalat
PP	Polipropilen
PS	Polistiren
PVC	Polivinilklorür
RE	Referans elektrot

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Bisfenol A'nın kimyasal yapısı.....	4
Şekil 2.2 Elektroanalitik yöntemlerin genel şematik gösterimi	12
Şekil 2.3 Voltametri de akım ve potansiyel için kullanılan koordinat sistemi.....	15
Şekil 2.4 Tipik bir voltametrik deney hücresi ve bileşenleri.....	16
Şekil 2.5 Ag/AgCl referans elektrot	17
Şekil 2.6 Platin tel referans elektrotlar	17
Şekil 2.7 Elektrot yüzeylerinin modifikasyonunda uygulanan yöntemler	20
Şekil 2.8 Dönüşümlü voltametrik uyarma sinyali	22
Şekil 2.9 $K_3Fe(CN)_6$ yönünden 6,0 mM ve KNO_3 yönünden 1,0 M olan bir çözeltinin dönüşümlü voltamogramları.....	24
Şekil 2.10 Diferansiyel puls polarografisinde akım-potansiyel eğrisi	25
Şekil 2.11 Diferansiyel puls polarografisi için uyarma sinyalleri (a) analog sistemler (b) dijital sistemler için	25
Şekil 2.12 Altın elektrodun BFA tayini için modifiye edilmesi.....	27
Şekil 2.13 Camsı karbon elektrodun modifikasyonu ile elde edilen iyileşme	28
Şekil 3.1 KUE lara Me-FSTS'lerin adsorpsiyon yoluyla modifiye edilmesi.....	33
Şekil 4.1 Farklı pH değerlerindeki FT içinde DV yöntemi kullanılarak modifiye elektrotlar ile 0,25 mM BFA için elde edilen yükseltgenme pik akımı değerleri.....	35
Şekil 4.2 0,25 mM BFA içeren pH 3 FT çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.....	36
Şekil 4.3 Farklı pH değerlerindeki BRT içinde DV yöntemi kullanılarak modifiye elektrotlar ile 0,25 mM BFA için elde edilen yükseltgenme pik akımı değerleri.....	37
Şekil 4.4 0,25 mM BFA içeren pH 2 BRT çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.....	38
Şekil 4.5 Farklı pH değerlerindeki BRT içinde DV yöntemi kullanılarak modifiye elektrotlar ile 0,25 mM BFA için elde edilen yükseltgenme pik akımı değerleri.....	39
Şekil 4.6 0,1 mM BFA içeren pH 2 BRT çözeltisinde pulse yüksekliği değeri ile akım arasındaki ilişki.....	41

Şekil 4.7	Adım yüksekliği ile akım arasındaki ilişki.....	42
Şekil 4.8	Puls süresi ile akım arasındaki ilişki.....	43
Şekil 4.9	Örnekleme zamanı ile akım arasındaki ilişki.....	44
Şekil 4.10	KUE/CoFSTS(10dk) ve KUE/NiFSTS(10dk) ile pH 2 BRT çözeltisinde farklı derişimlerde DPV yöntemi ile elde edilen pik akımı değerleri.	45
Şekil 4.11	KUE/CoFSTS(10dk) ve KUE/NiFSTS(10dk) ile pH 2 BRT çözeltisinde düşük derişimlerde DPV yöntemi ile elde edilen pik akımı değerleri.....	46
Şekil 4.12	KUE/CoFSTS(10dk) ile elde edilen DP voltamogramları	47
Şekil 4.13	KUE/NiFSTS(10dk) ile elde edilen DP voltamogramları	48
Şekil 4.14	KUE ve modifiye elektrotların 5 mM $K_3(Fe(CN)_6$ ve 0,1 M KCl içeren çözeltideki dönüşümlü voltamogramları	49
Şekil 4.15	KUE/NiFSTS(10dk) elektrodu kullanılarak farklı tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar	50
Şekil 4.16	KUE/CoFSTS (10dk) için tarama hızının logaritmaları ve akımın logaritmaları değerinden yararlanılarak elde edilen grafik.....	51
Şekil 4.17	KUE/NiFSTS (10dk) için tarama hızının logaritmasına karşılık akımın logaritması	52
Şekil 4.18	KUE/NiFSTS(10dk) elektrodu kullanılarak farklı tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar	53
Şekil 4.19	KUE/CoFSTS (10dk) için tarama hızının logaritmaları ve akımın logaritmaları değerinden yararlanılarak elde edilen grafik.....	54
Şekil 4.20	KUE/NiFSTS (10dk) için tarama hızının logaritmasına karşılık akımın logaritması	55

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Bisfenol A'nın genel özellikleri.....	5
Çizelge 2.2 Plastik ürünlerdeki kod ve açıklamalar	7
Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasal ürünler temin edildiği firma ve saflık yüzdeleri	31
Çizelge 3.2 0,04 M BR Tamponunda pH ayarlamaları.....	32
Çizelge 4.1 KUE ve modifiye elektrotlar için redoks piki çiftlerinin pik-pik ayrımı ..	49
Çizelge 4.2 KUENiFSTS (10dk) ile 10 µM BFA derişiminde girişim yapan türlerin etkisi..	56
Çizelge 4.3 KUECoFSTS (10dk) ile 10 µM BFA derişiminde girişim yapan türlerin etkisi..	57
Çizelge 4.4 KUECoFSTS (10dk) ve KUENiFSTS (10dk) elektrotlar kullanılarak plastik numunelerde yapılan analiz sonuçları.....	58

RESİMLER DİZİNİ

Sayfa

Resim 3.1	Bilgisayar kontrollü potansiyostat-galvanostat sistemi deney düzeneği	29
Resim 3.2	Çalışmalarda kullanılan deney düzeneği30

1. GİRİŞ

Bisfenol A (BFA), gıda ve içecek ambalajlama materyallerinde hammadde olarak kullanılan polikarbonat plastikler ve epoksi reçinelerin monomeri olan endüstriyel bir kimyasaldır. Bu monomerler yüksek üretim kapasitesine sahiptirler ve yaygın kullanım alanları vardır (Er ve Sarımeahmetoğlu 2011).

BFA, iki mol fenolün bir mol aseton ile düşük pH ve yüksek sıcaklıkta kondensasyonu ile elde edilmektedir. Genel olarak elde edilen BFA %99-99.8 saflıkta olmaktadır (Prokop *et al.* 2004). BF A katı, fenolik kokulu, krem-beyaz renkte, kristalik yapıda bir maddedir. 25°C'deki yoğunluğu 1,1-1,2 gL⁻¹'dir. Etanol, aseton ve dimetilsülfoksit (DMSO) gibi çözücülerde iyi çözünmektedir. (Johnson and Harvey 2002, Kosky and Guggenheim 1991).

BFA kimya sanayiinde, polikarbonat plastiklerin ve epoksi reçinelerin üretiminde çok yaygın olarak kullanılan bir maddedir (Soto *et al.* 2010, Rubin 2011). Yaygın kullanımından dolayı, atık su, içme suyu örnekleri, yiyecek ambalajları v.b. gibi yerlerde tespit edilmiştir (Richardson 2009). Dolayısıyla günlük hayatta vazgeçilemeyen pek çok ürünün içerisinde bulunmaktadır. Bebek biberonları, çocuk oyuncakları, gözlük camları, lensler, bazı su şişeleri, CD ve DVD'ler, araç parçaları, otomobil farları, tıbbi malzemeler, yiyecek ve içecek saklama kaplarında kullanılırlar (Goodson *et al.* 2002). BFA, diş hekimliğinde dişleri çürükten koruma maksadıyla Pedodonti'de çok yaygın olarak kullanılmakta olan fissür (çatlak) örtücü ve kompozit (karma) rezin (sağlam) dolgu maddelerinin yapısında bulunmaktadır. BFA içeren epoksi reçineler içecek ve yiyecek kaplarının iç yüzeylerinin kaplanmasında da kullanılmaktadır. Karbonsuz kopya kağıtlarında ve termal kağıtlarda renk geliştirici madde olarak BFA kullanılmaktadır (Wolstenholme *et al.* 2011, Fleisch *et al.* 2010).

Bu yaygın kullanımı günlük işlerin görülmesi adına bir kolaylık sağlasa bile, BFA'nın yaygın kullanımı sağlığı tehdit eden unsurlar içermekte ve önemli risklere yol açabilmektedir (Calafat *et al.* 2009). Çevreye atılan yiyecek içecek ambalajları atık su, kirletici maddelerin yol açtığı hastalıklar insan sağlığını ciddi tehdit eden unsurlardandır (Korner *et al.* 2000). BFA'da bu kirletici ve sağlığı tehdit eden maddeler arasında yer

almaktadır. BFA' nın yiyecek ve içeceklerle teması ile az miktarda da olsa tüketilmesi BFA'dan kaynaklanan sağlık sıkıntılarının başlaması anlamına gelmektedir (Ballesteros-Gomez *et al.* 2009, Maragou *et al.*).

Muhtemel bulaşma yolları dermal (deri yoluyla) ve inhalasyon (maddenin solunum yolu ile vücuda alınması) kaynaklı olup bu yollarla alımın endişe verici boyutlara ulaşabileceği düşünülmektedir (Wilson *et al.* 2003, Zalko *et al.* 2011).

Günümüzde insan sağlığı ile ilgili yapılan araştırma ve çalışmalar giderek büyüyen bir önem arz etmekte ve her geçen gün daha da ilerleyerek artmaktadır (Brock *et al.* 2001). BFA'ya maruz kalan insanların kalp hastalıkları, bazı kanser türleri, hormon sistemi bozuklukları, düşük doğumlar ve diyabet gibi rahatsızlıklara yakalanma ihtimalinin arttığı belirtilmektedir (Yin *et al.* 2009).

BFA, kadınlık hormonuna (östrojen) benzeyen sentetik bir yapıdadır. Son zamanlarda yapılan araştırmalar BFA türü kimyasalların insanlarda hormon sistemine kayda değer boyutlarda zarar verdiği, bunun da vücut gelişimi ve davranışları etkilediği öne sürülmektedir (Arnich *et al.* 2011). Cenin, bebek ve çocuklar üzerinde nörolojik ve davranışsal bozukluklara neden olduğu bilinmektedir (Fleisch *et al.* 2010). Ayrıca insanlarda şişmanlığa sebebiyet veren metabolik bozuklukların nedeni olabileceği, yağ dokusundan faydalı bir hormon olan adinopektin (beyaz yağ dokusu, protein) salgısını azaltarak, zararlı iltihabi olaylara yol açan moleküllerin kandaki düzeyini artırdığı öne sürülmektedir (Ben-Jonathan *et al.* 2009).

Bu bağlamda düşünüldüğünde BFA maddesinin tayini oldukça önemlidir. Literatürde bu konuda yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), yüksek performanslı sıvı kromatografisi-kütle spektroskopisi (HPLC-MS) v.b. yöntemler kullanılmaktadır (Sajiki *et al.* 1999, Sambe *et al.* 2005). Bu yöntemlerin kullanılmasına karşılık daha basit ve ucuz yöntemlerin geliştirilmesine ihtiyaç vardır. Elektrokimyasal yöntemler bu açıdan önemli bir potansiyele sahiptir (Rogers *et al.* 1999). Özellikle düşük derişimlerdeki elektroaktif türlerin tayini amacıyla geliştirilen modifiye elektrotlar sayesinde pek çok madde kolaylıkla tayin edilebilir.

Ayrıca yapılan modifikasyonlar sayesinde tayin edilecek türlerin çok daha düşük

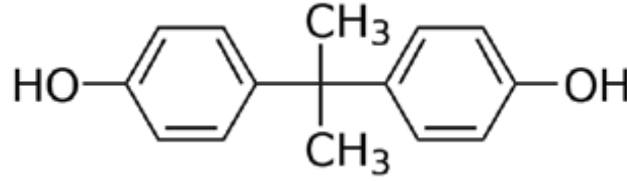
derişimleri belirlenebilmekte ve önderiştirme gibi analiz öncesi bazı ek işlemlere gerek kalmamaktadır.

Bütün bunlar göz önüne alınarak, elektro aktif bir madde olan BFA'nın tayinlerinde kullanılabilir modifiye elektrot geliştirilmesi bu tez çalışmasının amacını oluşturmaktadır.

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

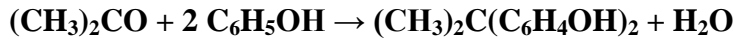
2.1. Bisfenol A nedir?

Bisfenol-A, [2,2-bis(-hidroksifenil)] propan ilk kez 1891 yılında sentezlenmiş ve östrojenik etkileri 1930'larda bulunmuş olan endüstriyel bir kimyasaldır. Yılda 2 milyon tondan fazla üretilen bisfenol A (BFA), polikarbonatlı plastiklerin ve epoksi reçinelerin üretiminde etkin olarak kullanılan başlıca monomerdur (İnt.Kay.3). Kimyasal yapısı Şekil 2.1' de verilen BFA, vücudun kendi hormonlarını taklit edebilen, sağlığı olumsuz etkileyen bir endokrin sistem bozucusu olarak da tanımlanmaktadır (Krishnan *et al.* 1993, Gore 2007).



Şekil 2.1 Bisfenol A'nın kimyasal yapısı

BFA, aşağıdaki gibi aseton ve fenolden elde edilebilmektedir (İnt. Kay. 4).



BFA en çok % 70' lik oranla polikarbonat plastiklerin ve % 25 oranla epoksi reçinelerin üretiminde kullanılmaktadır (Tsai 2006). Polikarbonatlar özellikle biberon, su şişeleri gibi değişik plastik ürünlerin yapımında kullanılmaktadır (Matsumoto 2003). Epoksi reçineler ise deniz ürünleri, sebzeler, alkolsüz içecekler, süt tozu gibi gıda ve içeceklerin ambalajlanmasında kullanılan metal kutuların iç yüzeyinin kaplanmasında, içecek türü sıvıların depolama kapları ile değişik tiplerdeki gıda taşıma kaplarının yapılmasında kullanılmaktadır (Garcia and Losada 2004).

Günümüzde özellikle polikarbonat kökenli plastikler başta su damacaneleri olmak üzere pek çok plastik malzemenin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır ve son zamanlarda kanserojen olduğuna ilişkin çalışmalar ile gündeme gelmiştir (Soto *et al.* 2010, Steinmetz *et al.* 1998, İnt. Kay.1).

Literatürde son yıllarda bu konuya ilişkin çalışmaların sayısı önemli oranda artmıştır ve artmaya da devam etmektedir (Wolstenholme *et al.* 2011, Fleisch *et al.* 2010, Caserta *et al.* 2011).

Bisfenol A'nın genel özellikleri Çizelge 2.1 de verilmiştir (İnt. Kay.2).

Çizelge.2.1 Bisfenol A'nın genel özellikleri

Bisfenol A'nın genel Özellikleri	
Molekül kütlesi	228.9
Sudaki çözünürlüğü(25 ⁰ C)	120 mg/L
Erime sıcaklığı	153–156°C
Kaynama sıcaklığı	220°C (0.5 kPa)
Alevlenme sıcaklığı	270°C
Uçuculuğu	193°C (1 atm basınçta)
Çözünürlük(25 ⁰ C)	etanol, aseton ve DMSO da iyi

2.2. Bisfenol A'nın Kullanım Alanları

Ortalama olarak yıllık 4 milyon ton üretilen BFA (Vandenberg *et al.* 2010), polikarbonatlı plastiklerin ve epoksi reçinelerinin üretiminde kullanılan başlıca monomerdur (Kawamura *et al.* 1999). Günlük hayatımızda kullandığımız PVC plastik pencereler, kompakt diskler (CD), iş güvenliği kaskları, kurşun geçirmez camların yüzeyine kaplanan filmler , otomotiv parçaları, medikal ve diş ürünleri, toz boyalar , su ve süt şişeleri, birçok elektrik ve elektronik malzeme yapımında hammadde olarak kullanılmaktadır (Vandenberg *et al.* 2010). Epoksi reçineler gıda ve içeceklerin ambalajında tercih edilen metal kutuların iç yüzeylerinin kaplanmasında, su ve meşrubat kapları ile değişik gıda ürünlerinin taşıma kaplarının yapılmasında kullanılmaktadırlar (Goodson *et al.* 2002).

Bunun haricinde biberon, oyuncak, gözlük camı, pet şişe, streç film, tıbbi malzeme,

lensler, kavanoz kapağı gibi ürünlerin yapımında kullanılmaktadır (Vandenberg *et al.* 2007).

2.3. Bisfenol-A Maddesinin Ürünlerdeki Kontrolü

Günlük hayatta karşımıza sıkça çıkan plastik ürünlerde BFA kimyasalının kullanılıp kullanılmadığı alt kısmında yer alan koduna bakılarak anlaşılabilir. Plastikten yapılmış bu ürünlerin altında, üç tane oktan yapılmış üçgeni andıran geri dönüşüm amblemlerinin ortasında bulunan rakamlar, o ürünün ne tür bir kimyasal kullanılarak yapıldığını belirtir. Çizelge 2.2’de plastik maddelere ait ürün kodları ve açıklamaları verilmiştir. Çizelgedeki açıklamalarda da görüldüğü üzere geri dönüşüm kodu 3 olan plastiklerde BFA bulunur (Sevencan ve Vaizoğlu 2007). Geri dönüşüm kodu 7 olan ürün polikarbonat (PC) ve epoksi gibi malzemeleri içermektedir. Bu grupta yer alan ürünler BFA monomerinden yapılmaktadır. BFA ihtiva eden bu malzemelerin gıda ve içeceklerle temas etmesi halinde az miktarda BFA gıda ve içeceklere geçebilir (Sevencan ve Vaizoğlu 2007).

Bu plastiklerden BFA içermeyenler 1, 2 ,4, 5 ve 6 numaraları ile belirtilenlerdir. Bu kod numarasına sahip olan ürünler paketlenme ya da polimerizasyon işleminde BFA içermediklerinden, gıda ve içeceklere geçmesi de olmayacaktır. Ayrıca bu ürünlerin altında bulunan rakamlar, kullanıldıktan sonra atılan ambalajların geri toplama sürecinde kolay ayırt edilebilmesine yardımcı olur (İnt. Kay. 3, İnt.Kay.4).

Çizelge 2.2’de plastik ürünlerdeki kod ve açıklamaları verilmiştir (İnt.Kay.7).

Çizelge 2.2. Plastik ürünlerdeki kod ve açıklamaları.

Ürün Kodu	Açıklaması
	PET bu ürünün “polietilentereftalat”tan üretildiğini gösterir. Bu işaret su, meşrubat, sıvı yağ şişelerinin üzerinde görülüp geri dönüşümü yapıldığında sentetik elyaf ve dolgu malzemesi olarak değerlendirileceğini gösterir.
	HDPE “yüksek yoğunluklu polietilen” 'in kısaltmasıdır. Gıdalarla kullanımının güvenli olduğu, BFA içermediği anlamına gelir. Bulaşık makinesinde yıkanabilir, mikrodalga fırında kullanılabilir.
	PVC ambalajının “polivinilklorür” den yapıldığını gösterir. Sıvı deterjanların, kimyasal maddelerin, kozmetik ve sağlık ürünlerinin üzerindeki bu işaret, geri dönüştürüldüğünde pis su borusu, yer karosu ve dolgu malzemesi olarak değerlendirileceğini belirtir.
	LDPE “düşük yoğunluklu polietilen” 'in kısaltmasıdır. “polietilen” den yapıldıklarını gösterir. Bu işaret deterjan, şampuan, çamaşır suyu, çöp torbaları, motor yağı kutularının üzerinde görülüp geri dönüştürüldüğünde aynı türden ürünlerin yapılabileceğini gösterir.
	PP o ambalajın “polipropilen” den yapıldığını gösterir. Deterjan kutusu, margarin kabı gibi ürünlerin ambalajlarının üzerinde görülen işaret geri dönüştürüldüğünde sentetik halı tabanı gibi çeşitli plastik ürünlerin yapımında kullanılabilirliğini gösterir.
	PS ambalajın “polistiren” den yapıldığını gösterir, margarin ve yoğurt kaplarının üzerindeki bu işaret, ambalajın geri dönüştürüldüğünde yalıtım malzemesi yapımında değerlendirilebileceğini belirtir.
	PC bu ambalajın “polikarbonat” dan ve yukarıdaki plastik türlerinin dışında kalan plastiklerden yapıldığını gösterir. Bu ambalajlar, “bisfenol A”, içerir. Bisfenol A bozduğunda kansere sebep olan maddelerden biri olarak bilinmektedir.

2.4. Bisfenol-A'nın Genel Sağlık Üzerine Etkileri

Ağız yoluyla alınan BFA, gastrointestinal (ağızdan başlayıp mide ve bağırsakları geçerek anüste sonlanan) yolla vücuda girmektedir ve % 83 kadarı 72 saat içinde vücuttan dışarı atılmaktadır (Snyder *et al.* 2000). Plastik ambalajlardaki katkı maddeleri migrasyonla (gıda maddesi ile ambalaj maddesi arasındaki etkileşim sonucu oluşan madde transferi) gıda maddelerine geçebilir. Bu migrasyon gıda ile ambalaj maddesinin temas yüzeyi, temas süresi, sıcaklık, ambalajın fiziksel ve kimyasal özellikleri gibi bir takım etkenlere bağlıdır (İnt. Kay. 7).

BFA'nın plastiklerden, asidik ya da yüksek sıcaklıktaki sıvılardan ve deterjanlardan süzülmesi biliniyor (Goodson *et al.*2002). Son yıllarda Kanada'da yapılan bir sağlık araştırmasında, kutulardaki içeceklerin çoğunda az fakat ölçülebilir düzeyde BFA bulunduğu tespit edilmiş ve BFA'nın yaygın kullanımının önemli risklere yol açacağı bildirilmiştir (Calafat *et al.* 2008). Muhtemel bulaşma yolları deri ve solunum yoluyla vücuda alınması şeklinde olmaktadır (Wilson *et al.* 2003, Zalko *et al.* 2011).

BFA'ya maruz kalmanın insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri üzerinde yeni yeni durulmaktadır. Özellikle bebeklerin gelişiminde olumsuz etkileri olabileceği ve günümüz insanı için önemli bir sağlık problemi haline dönüşebileceği bildirilmektedir (Hoepner *et al.* 2013).

Son dönemlerde yapılan araştırmalar BFA türü kimyasalların hormon sistemine çok ciddi zararlar verebileceği, bu zararların üreme ve vücut gelişimini etkileyerek davranışlara yansıdığı , bebek ve çocuklarda nörolojik bozukluklara sebep olduğu öne sürülmektedir. Ayrıca BFA'nın hamileleri etkilediği, insanda şişmanlığa yol açan metabolik bozuklukların nedeni olabileceği, meme ve prostat kanserinin tedavisini bozduğu da ileri sürülen bilgiler arasında yer almaktadır (Yin *et al.* 2009)

Yine bazı kanserlere, bağışıklık sistemi rahatsızlıklarına, gelecek nesilleri etkileyebilecek sağlık problemlerine sebep olabilmektedir. Erkek ve kadınlarda sebep olduğu üreme bozuklukları ve kadınlarda tekrarlayan düşükler de BFA'nın sebep olduğu sağlık problemlerindedir. Liu *et al.*(2006) hamilelerde yapmış olduğu çalışmada hamilelerin idrarında bulunan BFA ile kendiliğinden gelişen ve tekrarlayan

düşük arasında ilişki olabileceğini bildirmişlerdir. İnsanların BFA'ya maruz kalması, epoksi reçine ile kaplı yiyecek ve içeceklerden, özellikle polikarbonat şişelerden, yiyeceklerin kontaminasyonu (bulaşmasıyla) ile olmaktadır. Deneysel ve ön epidemiyolojik çalışmalar (insan topluluklarındaki sağlık çalışmaları) BFA'ya maruz kalma ve kardiyovasküler hastalıklar (kalp hastalıkları), meme kanseri, metabolik bozukluk, erkek cinsel rahatsızlığı, polikistik sendromu(yumurtalıklarda birçok küçük iyi huylu kist oluşmasıyla beliren hastalık) kadınlarda düşük, obezite ve tiroid rahatsızlığı dahil çeşitli olumsuz sağlık etkileri arasındaki ilişkiyi göstermektedir (Alonso-Magdalena *et al.* 2010, Hiroi *et al.* 2004, Lang *et al.* 2008, Li *et al.* 2010, Melzer *et al.* 2010, Matsumoto *et al.* 2005, Sugiura-Ogasawara *et al.* 2005, Takeuchi *et al.* 2004, Vandenberg *et al.* 2007, Hoepner *et al.* 2013).

2.4.1 Bisfenol A'nın Hedef Organları

Bisfenol A ile ilgili bugüne kadar bir çok araştırma yapılmıştır. Yapılan bu araştırmaların büyük bir kısmı BFA'nın üreme ve beyin gelişimine etkisini içerirken Fransa'nın Toulouse kentinde bulunan Ulusal Gıda Araştırmaları Enstitüsü (IRNA), BFA'nın ilk temas ettiği organ olan bağırsak üzerine yoğunlaşmış ve maddenin olumsuz etkisini bilimsel olarak kanıtlamışlardır. Çalışmalarda insana ait bağırsak hücrelerinde BFA'nın, vücut için gerekli mineral tuzlar ve suyun dolaşımına imkan sağlayan bir yol olan bağırsak epitelyumunun (tek veya çok hücreden oluşan, vücudun bütün dış ve iç yüzeylerini kaplayan doku) geçirgenliğini azalttığını bulmuşlardır (İnt.Kay.4, İnt.Kay.5).

BFA'nın primer endokrin bozukluğu (vücudumuzdaki hormon salgılayan iç salgı bezlerinin rahatsızlığı), tiroid hormonu fonksiyonu bozukluğu, merkezi sinir sistemi fonksiyonu farklılığı, immün (bağışıklık) sistemin baskılanması gibi etkileri olabilmektedir (Alonso-Magdalena *et al.* 2010, Wetherill *et al.* 2007). BFA'nın düşük dozlarda alınması sonucunda farklı dokularda çok çeşitli biyolojik etkiler meydana getirdiği ve lipofilik özellikte olduğu için insanda yağlı bölgelerde biriktiği endokrin sistemini olumsuz yönde etkilediği belirtilmiştir (Ben-Jonathan *et al.* 2009, Wetherill *et al.* 2007). BFA'nın iş hayatındaki çalışmalar nedeniyle maruz kalmalar dışındaki bütün yaş gruplarında vücuda alınmasında temel sebep tüketilen gıdalardır (Dekant and Völkel

2008). Gıda maddelerinin vücuda alınması ile yetişkinler vücut ağırlığına göre günlük $4,8 \times 10^{-4}$ mgkg⁻¹ , çocuklar ise $1,6 \times 10^{-3}$ mgkg⁻¹ BFA'ya maruz kalabilmektedir (İnt.Kay. 1). Yeni doğan çocukların gıdalarında BFA miktarı 0,1-13,2 ppb (milyarda bir) düzeylerinde olabilmektedir. Bu aralıklarda BFA'ya maruz kalma çocuklar açısından oldukça önemlidir (Rykowska and Wasiak 2006).

2.4.2 Bisfenol-A ya Maruz Kalma Yolları

Bisfenol A'nın çok geniş kullanım alanının olması günlük hayatta kişilerin BFA ile temas etme risklerini arttırmaktadır. BFA'ya maruz kalma sadece plastik kaplardan değil, günlük hayatta kullandığımız epoksi reçine ile kaplı yiyecek ve içeceklerden, özellikle polikarbonat şişelerden, yiyecekler ve içecekler vasıtasıyla da olmaktadır (Kawamura *et al.* 1999).

Yapılan çalışmalar diğer bazı risklere de dikkat çekmektedir. Örneğin yiyeceklerin içine konulduğu konserve kutularının iç kısmı ile temasından, bebek biberonları ve içecek kaplarından BFA bulaşabilmektedir (Kawamura *et al.* 1999). Her defasında çok düşük miktarlarda olsa da sürekli BFA ile temas halinde olunmaktadır.

Bunun yanında kasa fişleri, bankamatik çıktıları, faks belgeleri gibi termal kağıtlarda da yüksek miktarlarda BFA vardır. Bu kağıtların elle teması vesonrasında ellerin ağız veya deriyle teması neticesinde BFA'nın ağız ve deri yoluyla emildiği düşünülmektedir. BFA'ya maruz kalmanın insan sağlığı üzerine etkilerini açıklayan ilk çalışma 2008 yılında Lang ve arkadaşları tarafından yayınlanmış ve yüksek BFA seviyelerinin kalp hastalığı , koroner arter hastalığı ve diyabet riskini arttırdığını belirtmişlerdir (Soto *et al.* 2010). İnsanların BFA'ya maruz kalmasının anne sütü, serum, plazma, amniyon sıvısı (anne karnındaki bebeği beslediği sıvı) ve plasenta (anne ve cenine ait iki dolaşım sistemini birbirinden ayıran bir organ) dokuları yoluyla da gerçekleşebildiği saptanmıştır (Ikezuki *et al.* 2002, Schönfelder *et al.* 2002, Vandenberg *et al.* 2007, Vandenberg *et al.* 2010, Vandentorren *et al.* 2011).

2.4.3 Bisfenol-A'nın Çevreye Salınımı

BFA çevreye, çöp sızıntıları, plastiklerdeki BFA'nın hidrolizi, yiyecek ambalajlarının çevreye atılması, polikarbonatlı plastiklerin doğal parçalanması gibi yollarla yayılır. Çevreye endüstriyel yollarla salınımı, plastik ürünlerin üretimi sırasında sızan atık su ve atık su tortuları yoluyla gerçekleşmektedir (Korner *et al.* 2000, Wintgens *et al.* 2003).

2.5. Bisfenol-A'ya Karşı Alınabilecek Tedbirler

Günlük hayatta dikkat edilebilecek bazı hususlar BFA'nın sağlıklı bir vücuda temas etmesini engeller. Sıcak ya da kaynar süt ile su ve mamaların plastik şişelere konulmaması, plastik kapların mikro dalga fırında ısıtılmaması, içi plastik kaplı metal kaplarda bulunan mamaların bebekler için kullanılmaması, yiyeceklerin polikarbonat kaplarda ısıtılmaması, polikarbonat kaplara sıcak yiyecekler konulmaması ve mümkün olduğunca polikarbonat kapların kullanılmaması, BFA salan türden plastik malzeme ile kaplı metal ve diğer kutularda satılan yiyeceklerden (konserve tarzı hazır gıdalar) kaçınılması gibi hususlar sağlık açısından alınabilecek önemli tedbirlerden sayılabilir. Ayrıca plastik ürünlerin yapıldığı madde türünü gösteren rakamlara dikkat ederek BFA içeren malzemelerin kullanılmaması da önemli bir önlem olacaktır. Plastikten yapılan bazı biberon, bardak, tabak, çatal, bıçak ve karıştırıcı gibi birçok ürün cama çok benzese bile BFA içerebileceğinden (özellikle 3 ve 7 kodlu olanlar) bu tür ürünlerin de kullanımından kaçınmak gerekir (İnt. Kay. 6).

2.6. Bisfenol-A Tayininde Kullanılan Yöntemler

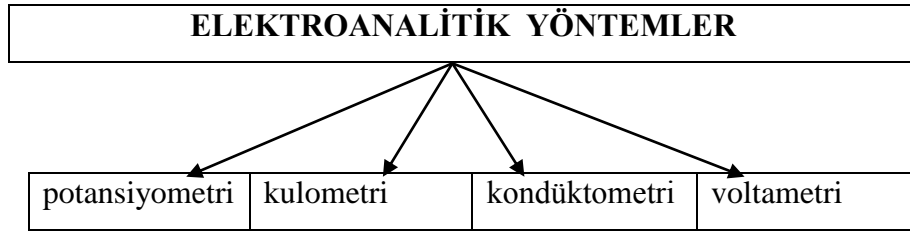
BFA'nın belirlenmesi için farklı analitik yöntemler geliştirilmiş ve kullanılmıştır. Bunlar sıvı kromatografisi (LC), sıvı kromatografisi-kütle spektrokopisi (LC-MS), gaz kromatografisi-kütle spektrokopisi (GC-MS), sıvı kromatografisi ile elektrokimyasal dedektör (LC-ECD), kemilüminesans enzim bağlantılı-immunosorbent tahlil (ELISA) ve elektrokimyasal yöntemlerdir (Sajiki *et al.* 1999, Ouchi *et al.* 2002, Zhao *et al.* 2002, Sambe *et al.* 2005, Alkasir *et al.* 2010, Yin *et al.* 2010, Zhang *et al.* 2009). Bu yöntemlerin çoğu zaman alıcı ve karmaşık olup kullanılan cihazların maliyeti de oldukça yüksektir. Bunlar içinde elektrokimyasal

yöntemler hızlı cevap alınması, kullanılan aletlerin pahalı olmaması, basit uygulanabilirliği, zaman tasarrufu, yüksek hassasiyet ve seçicilik gibi özellikleri nedeniyle tercih edilmektedir (Rogers *et al.* 1999, Wang *et al.* 2009, Gao *et al.* 2012). BFA'nın çıplak elektrotlar (modifiye edilmemiş) kullanılarak tayini çoğunlukla zordur ve çok düşük derişimlerdeki BFA'nın tayininde kullanılacak modifiye elektrotların geliştirilmesi analitik kimya alanında ilgi çekici konulardan biri olmuştur (Gao *et al.* 2012).

2.7. Elektroanalitik Yöntemler

Elektroanalitik kimyada yaygın olarak kullanılan yöntemler potansiyometri, kulometri kondüktometri ve voltametri teknikleridir (Yılmaz 2012).

Şekil 2.2' de elektroanalitik yöntemler genel olarak verilmiştir.



Şekil 2.2 Elektroanalitik yöntemlerin genel şematik gösterimi

Bu yöntemler; duyarlılık, hızlılık, seçicilik, düşük tayin sınırı, ekonomiklik ve numune hazırlama kolaylığı gibi önemli üstünlüklere sahiptir. Dolayısıyla günümüzde spektroskopik ve kromatografik yöntemlerle yarışmakta ve özellikle elektroaktif maddelerin tayininde önemli üstünlüklere sahip olmaktadır. Analizlerin doğru, güvenilir, hassas ve kolay bir şekilde gerçekleştirilebilmesi uygun elektroanalitik yöntemin seçilmesi ile mümkündür (Yılmaz 2012). Bu tez çalışmasında voltametri yöntemi kullanıldığından özellikle voltametrik yöntemler üzerinde biraz daha ayrıntılı durulacak ve diğer diğer yöntemlerden kısaca bahsedilecektir.

2.7.1. Potansiyometri

Potansiyometrik analiz yöntemleri, elektrokimyasal hücrelerde fark edilebilir bir akım geçmezken yapılan gerilim ölçümlerine dayanmaktadır (Kılıç, Köseoğlu, Yılmaz 1998). Elektrokimyasal hücredeki çözeltilerden akım geçirilmeden gerilimin ölçülmesiyle madde derişiminin belirlenmesine potansiyometri veya potansiyometrik analiz denir ve yaygın olarak titrimetrik analizlerde kullanılır. Bu yöntemde kullanılan cihazlara potansiyometre denilmektedir ve bu cihazlar oldukça basittir (Yılmaz 2012).

2.7.2. Kulometri

Bir analitin uygun bir sürede başka bir yükseltgenme basamağına kantitatif dönüşümünü elektrolitik olarak sağlamak amacıyla kullanılan yöntemdir (Kılıç, Köseoğlu, Yılmaz 1998). Bir elektrot üzerinde yürüyen kimyasal reaksiyonun yürüme miktarıyla aktarılan yük miktarı arasındaki ilişkiye dayanır. Bu ilişki Faraday yasalarına dayanır, Faraday yasalarında iki tanedir (Yılmaz 2102). Bunlardan;

Kulometrik yöntemlerde yük miktarı

$$Q = I \cdot t \quad \text{eşitliği ile hesaplanır.} \quad (2.7.2.1)$$

Burada

Q : Coulomb olarak yük miktarını,

I : Amper olarak akımı,

t : Saniye olarak zamanı

gösterir.

2.7.3. Kondüktometri

Elektrolitik çözeltilerin elektrik akımını iletmeleri üzerine kurulmuş yöntemlere kondüktometri denir. İletkenliğin ölçüldüğü bu cihazlar kondüktometre olarak isimlendirilmiştir. Cihazlar basit ve kullanımı kolaydır. Özellikle kondüktometrik titrasyonlarda yaygın olarak kullanılırlar (Yılmaz 2012).

2.7.4. Voltametri

Voltametri 1920' lerin başında Jaroslav Heyrovsky tarafından voltametrinin özel bir türü olan polarografi yöntemine dayanarak geliştirilmiş ve bu buluş kendisine 1959 yılında Kimya Nobel Ödülü'nü kazandırmıştır. Voltametrinde, yükseltgenebilen ve/veya indirgenebilen elektroaktif inorganik ve organik maddelerin çözeltilerinin uygun deney şartlarında elde edilen akım-gerilim özellikleri incelenir ve değerlendirilir. Voltametrinde kullanılan çalışma elektrotlarının yüzey alanları çoğunlukla birkaç milimetrekare ve daha küçük olmaktadır. Çalışma elektrodu olarak civa kullanılırsa yöntem, polarografi adını alır (Yılmaz 2012).

Voltametri (özellikle klasik polarografi) 1950' lerden önce, kimyacılar tarafından sulu çözeltilerdeki inorganik iyonların ve bazı organik maddelerin tayininde kullanılan en önemli yöntemler arasındaydı (Yılmaz 2012).

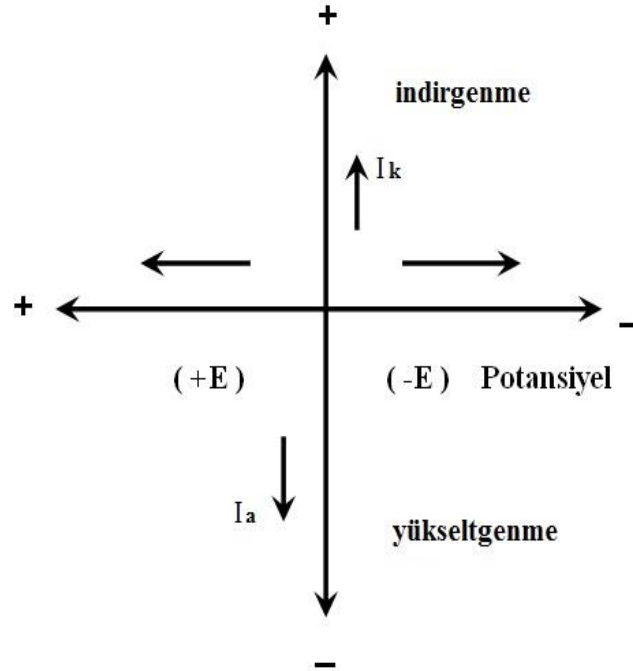
Bir ara diğer yöntemler bu alanda kullanılmaya başlansa da 1960'lı yılların ortalarında klasik voltametrinde yapılan pek çok değişiklik, yöntemin duyarlılığını ve seçiciliğini önemli ölçüde arttırmış ve böylece özellikle tıp, eczacılık, biyokimya ve çevre çalışmalarında daha da önemli hale gelmiştir. Günümüzde ise voltametri ilaç, biyomolekül, çevre örnekleri gibi pek çok alanda kullanılmaktadır (Yılmaz 2012).

Özellikle düşük derişimdeki ilaç analizlerinin yapılabilmesi, numunelerin kolayca ve çok kısa sürede hazırlanabilmesi, analiz sürelerinin kısalığı, ortamda bulunan katkı maddesi veya safsızlıkların analiz sonucunu etkilememesi bu yöntemlerin ürün kalite kontrolünde de kullanabilmesinin başlıca nedenleri arasındadır (Yılmaz 2012).

Ayrıca bu yöntemlerde çok az miktarda numuneye ihtiyaç duyulması ilaç örneklerinde maliyeti önemli ölçüde azaltmaktadır. Çevre ile ilgili analizlerde (toprak, su, vb.) ise özellikle eser miktardaki ağır metal ve bunların farklı yükseltgenme basamağındaki türlerinin (*species*) analizlerinde yaygın olarak kullanılması mümkün olmaktadır (Yılmaz 2012).

2.7.4.1. Voltametrinin Çalışma Prensibi

Voltametri; elektrokimyasal hücrede polarize olabilen bir çalışma (indikatör) elektrodu ile karşılaştırma (referans) elektrodu arasındaki gerilim zamanla değiştirilerek üç elektrotlu hücrelerde çalışma elektrodu ile yardımcı (karşıt) elektrot, iki elektrotlu hücrelerde ise çalışma elektrodu ile karşılaştırma elektrodu arasındaki akım ölçülür. Hücreye uygulanan gerilim değiştirilerek bir akım-gerilim eğrisi elde edilir. Bu işlemde çalışma elektrodu olarak katı elektrotlar (civa hariç) kullanılırsa elde edilen bu eğriye voltamogram; çalışma elektrodu olarak civa elektrodu kullanılırsa polarogram adı verilir. (Yılmaz 2012). Voltametri akım-potansiyel için uygulanan koordinat sistemi Şekil 2.3’ de verilmiştir.



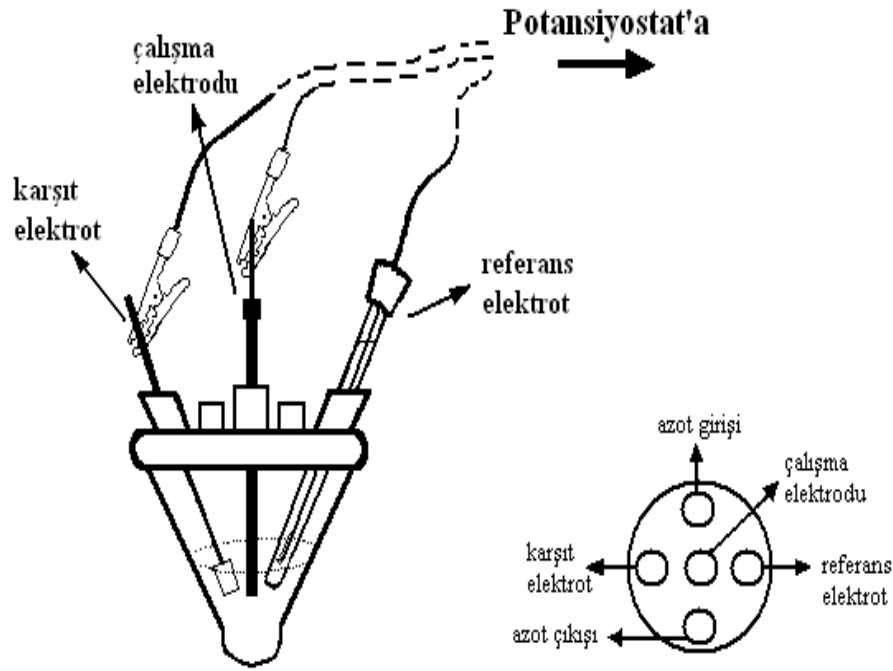
Şekil 2.3 Voltametri akım ve potansiyel için kullanılan koordinat sistemi

2.7.4.2. Voltametrik Hücrenin Bileşenleri

Voltametrik bir hücre genel olarak voltametrik kap içerisinde yer alan destek elektrolit (DE), çalışma elektrodu (ÇE), karşılaştırma (referans) elektrodu (RE) ve karşıt

(yardımcı) elektrottan (KE) meydana gelir (Yılmaz 2012). Voltametrik bir hücrenin bileşenleri Şekil 2.4' de verilmiştir.

Voltametrik Kap, Voltametrik kabın yapıldığı malzeme adsorpsiyon ve kirlenme olaylarının en az gözlemlendiği kuartz, teflon veya borosilikat camdan oluşmaktadır. Tipik bir voltametrik deney hücresi ve bileşenleri Şekil 2.4' de gösterilmektedir (Özcan 2008)



Şekil 2.4 Tipik bir voltametrik deney hücresi ve bileşenleri

Destek Elektrolit hücre içindeki çözeltilerde tayini yapılacak maddeden (analitten) başka deney şartlarında elektrolit olan bir maddedir. Buna destek maddesi veya destek elektroliti denir ve iyonların elektrik çekim etkisiyle elektrotlara göç etmelerini en aza indirmek için ilave edilir.

Destek elektrolitin derişimi, analitin derişiminin en az 100 katı olmalıdır. Bu durumda analitin elektrik alanı etkisiyle elektroda doğru göçü ve dolayısıyla taşıdıkları elektrik miktarı ihmal edilecek seviyeye gelir. Destek elektrolit genellikle alkali metal tuzlarıdır. pH kontrolünün gerektiği durumlarda ise sitrat, asetat, fosfat veya Britton-Robinson (BR) tampon sistemleri kullanılabilir. Destek elektrolitin derişimi genellikle 0,10 M

dolayında olmakla beraber 0,01-1,0 M arasında değişebilen değerler alabilir. 0,10 M seviyesi en düşük kirlilik ile yüksek iletkenlik arasındaki uygun bir değerdir (Yılmaz 2012).

Referans Elektrot voltametik bir hücrenin önemli bileşenlerindedir. Bu elektrotlar akım şiddeti artınca ideal konumlarından sapsalar bile küçük akım şiddetlerinde polarlanmazlar. İyi bir referans elektrot sıcaklık değişikliğinde önemli bir değişikliğe uğramaz, az miktarlarda akım elde edildikten sonra yine eski haline kısa sürede gelebilme özelliğine sahip olmalıdır (Yılmaz 2012).

En çok kullanılan referans elektrotlar Ag/AgCl ve kalomel elektrotlardır. Şekil 2.5' de Ag/AgCl referans elektrot verilmiştir.



Şekil. 2.5 Ag/AgCl referans elektrot.

Karşıt (Yardımcı) Elektrot, üç elektrotlu bir sistemde çalışma elektrodu ile birlikte elektroliz devresini tamamlar. Çoğunlukla platin tel ve levha karşıt elektrot olarak kullanılır. Şekil 2.6' da platin tel elektrotlar görülmektedir.



Şekil 2.6 Platin tel referans elektrotlar

Voltametik Çalışma Elektrotları; Voltametik çalışmalarda kullanılan elektrotların kimyasal ve elektrokimyasal özellikleri büyük önem arz ettiğinden dolayı voltametricde sınırlı sayıda elektrot kullanılır. Voltametric deneylerde kullanılan bu elektrotları, civa kökenli elektrotlar, dönen elektrot ve modifiye elektrotlar başlıkları altında toplayabiliriz (Yılmaz 2012).

Civa elektrotlar: Hidrojen çıkış gerilimleri yüksek olduğundan, oldukça geniş bir katodik çalışma aralığına ve her damlada yenilenen elektrot yüzeyine sahiptirler. Metallerle malgama oluşturduklarından, civa elektrotta metal iyonlarının metalik halde önderiştirilmesi mümkündür. Bu özellikleri nedeniyle de voltametricde oldukça yaygın kullanılırlar

Civa kökenli elektrotların anodik çalışma bölgesi dar olduğundan daha pozitif gerilimlerde gerçekleşen yükseltgenme olaylarının incelenmesi gerektiğinde elektrot malzemesinin anodik çözünmesinin daha pozitif gerilimlerde olması gerekir. Böyle durumlarda bu özelliğe sahip platin, altın gibi soy metaller ve karbon kökenli malzemeler elektrot olarak kullanılmalıdır (Yılmaz 2012).

Katı elektrotlar daha geniş anodik çalışma bölgesi sağlar. Katı elektrotlar gurubunda karbon elektrotlar hem yükseltgenme, hem de indirgenme bölgesinde geniş bir çalışma aralığına sunar (sulu ortamda -1,8 V ile +1,8 V arası). Aynı zamanda düşük artık akım göstermeleri, zengin yüzey kimyasına sahip olmaları, ucuz olmaları, kimyasal olarak inert olmaları ve dedektör uygulamalarına uygun olmaları bunların elektrokimyasal analizlerde son yıllarda büyük bir önem kazanmasına neden olmuştur (Yılmaz 2012).

Elektroanalitik çalışmalarda geniş bir kullanım alanına sahip olan grafit doğal olarak oluşur. Ancak kül içeriği (%5- %20) elektrokimyasal uygulanabilirliğini sınırladığından saflaştırıp kullanmak yerine yapay grafitin kullanımı tercih edilmektedir. Ayrıca toz grafitin nujol gibi organik bir sıvı ile karıştırılması yoluyla hazırlanan karbon pasta elektrot bir diğer karbon kökenli elektrottur. Pasta hazırlandıktan sonra bir tüp (örneğin teflon tüp) içine sıkıştırılarak doldurulur. Elektriksel bağlantı için platin veya bakır bir tel kullanılır.

Karbon pasta elektrotlar oldukça geniş bir gerilim aralığında çalışma imkânına sahiptirler. Camsı karbon yüzeyinde daha küçük gözeneklere sahip olduğundan diğer karbon türlerine göre elektrot malzemesi olarak daha çok kullanılır. Diğer katı elektrotlarda olduğu gibi camsı karbon elektrotla da aktivasyonu sağlamak ve tekrar edilebilir sonuçları elde edebilmek için çeşitli ön işlemler gerekmektedir (Yılmaz 2012).

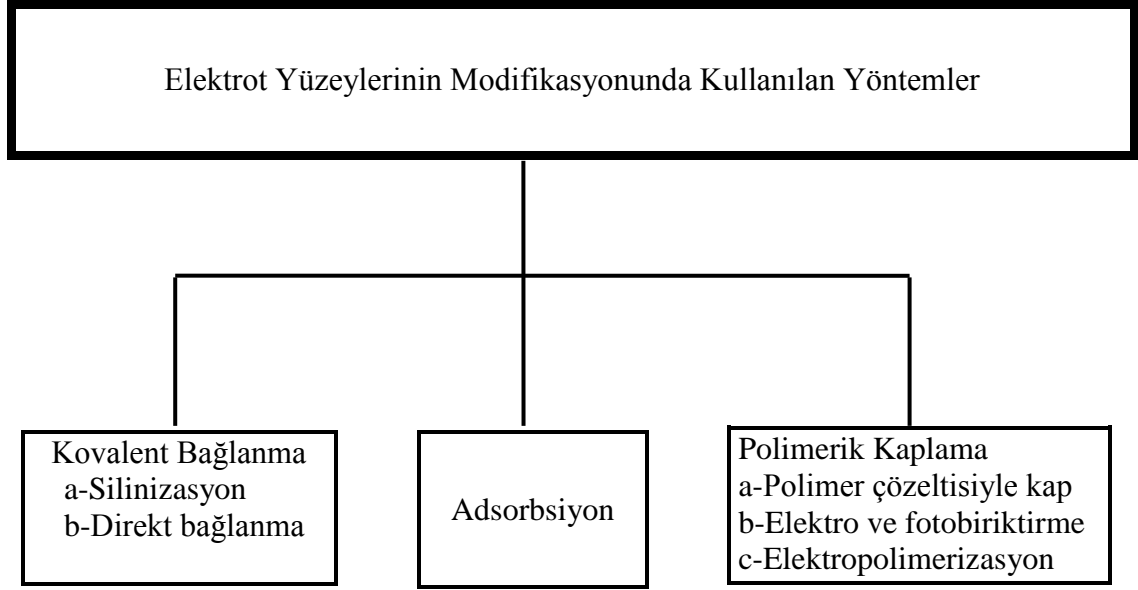
Bu işlemler parlatma, kimyasal, elektrokimyasal, radyofrekans, düşük basınç altında sıcaklık uygulaması, vakum-sıcaklık uygulaması, lazer ışını ile uyarılma ve metal oksit filmlerinin elektrot yüzeyinde kaplanması gibi pek çok farklı yöntemi içermektedir. Standart bir aktivasyon işlemi henüz saptanamamıştır. Çünkü aktivasyon işlemi kullanılan çözeltiliye ve incelenecek maddeye bağlı olarak değişmektedir.

2.8. Modifiye Elektrotlar

Modifikasyon yenilenme anlamına gelen bir terimdir. Voltametriye kullanılacak elektrotlar sınırlı olduğundan elektrotların nitelikleri kimyasal ya da elektrokimyasal olarak değiştirilerek çalışma koşulları geliştirilir ve modifiye elektrotlar hazırlanır. Genel olarak elektrot yüzeyinde önderiştirme sağlayan kimyasal maddelerle muamele veya elektrot yüzeyinin elektron aktarma özelliğini değiştiren işlemler (elektrokataliz) yapılarak modifiye elektrot hazırlanır (Yılmaz 2012).

2.8.1. Elektrot Yüzeylerinin Modifikasyonunda Uygulanan Yöntemler

Elektrot yüzeylerinin modifikasyonunda kovalent bağlanma, adsorbsiyon ve polimerik kaplanma gibi uygulanan yöntemler Şekil 2.7' de verilmiştir (Yılmaz 2012).



Şekil 2.7 Elektrot yüzeylerinin modifikasyonunda uygulanan yöntemler

2.8.1.1. Kovalent Bağlanma

Trialkoksi ya da triklorosilanlar ile tepkimeye girecek olan yüzey hidroksil ya da oksit gruplarının oluşumunu inceleyen silanizasyondan ve bir diazonyum tuzunun aprotik bir çözücü ortamında indirgenmesiyle çözültide bir aril radikali oluşturulması ve bu radikallerin karbon elektrot yüzeyine kovalent bağlarla bağlanması işlemine dayanan direkt bağlanmadan meydana gelir (Yılmaz 2012).

2.8.1.2. Adsorbsiyon

Bu sistem birkaç bağlanma ile gerçekleşir. Substratın yapısı türler için hareket etme açısından çözültiye göre daha uygun olduğundan pek çok bileşen genellikle çözültiden substratın yüzeyine adsorbe olur (Yılmaz 2012).

2.8.1.3. Polimer Çözeltisiyle Kaplama

Polimerik kaplama ile elektrot yapımında ya önceden kimyasal yolla sentezlenen polimer ile kaplama yapılır ya da doğrudan monomer elektrot yüzeyinde polimerleştirilir (Yılmaz 2012).

2.9. Kalem Ucu Elektrot ve Elektrokimyasal Analizlerde Kullanımı

Düşük zemin akımı, kimyasal inertliği, düşük maliyeti, farklı uygulamalar için uygunluğundan dolayı karbon elektrotlar elektroanalitik uygulamalarda kullanılmaktadır. Bunlardan biri olan kalem ucu elektrot (KUE) yüksek elektrokimyasal reaktivitesi, mekanik dayanıklılığı, düşük maliyet ve teknoloji gerektirmesi, modifikasyon, minyatürleştirme ve yenilenmesinin kolay olması nedeniyle pek çok analitik uygulamada tercih edilmektedir. Diferansiyel puls ve kare dalga voltametri gibi oldukça hassas ve yüksek doğrulukta ölçümler yapan voltametrik bir yöntemle birleştiğinde çok çekici bir iz analiz yöntemi meydana gelmektedir (Gao *et al* 2005).

Kalem ucu elektrotun aktif yüzey alanı daha fazladır ve bu nedenle daha düşük derişimlerde ve/veya hacimdeki analitlerin tayinlerinde kullanılabilir. Analit miktarı çok düşük olduğunda bu büyük bir önem kazanmaktadır (Vestergaard *et al.* 2005). Üstelik, camı karbon gibi ticari olarak temin edilen karbon elektrotların yeniden kullanılması için tekrar tekrar temizlenmesi ve modifikasyon için pek çok işlemin yenilenmesinin gerekeceği bir durumda kalem ucu elektrotlar tek kullanımlık olarak kullanılırsa analiz zamanını oldukça kısaltmaktadırlar (Wang *et al.* 2000).

Kolay temin edilebilen elektrotlardan biri de karbon fiberdir ve modifiye elektrot hazırlamak için kullanışlı bir malzemedir. Bununla beraber hidrofobik ve reaktif özelliğinin az olması yüzey modifikasyonunda sınırlamalara yol açmaktadır. Karbon fiber elektrodun modifikasyonu için bazı ön işlemlere gereksinim duyulmaktadır (Ishifune *et al.* 2005). Böyle bir durumda kolayca modifiye edilebilmesi ve minyatürize edilebilmesi nedeniyle KUE uygun bir alternatif olmaktadır (Özcan 2008).

2.10. Voltametricde Kullanılan Elektrotların Temizlenmesi

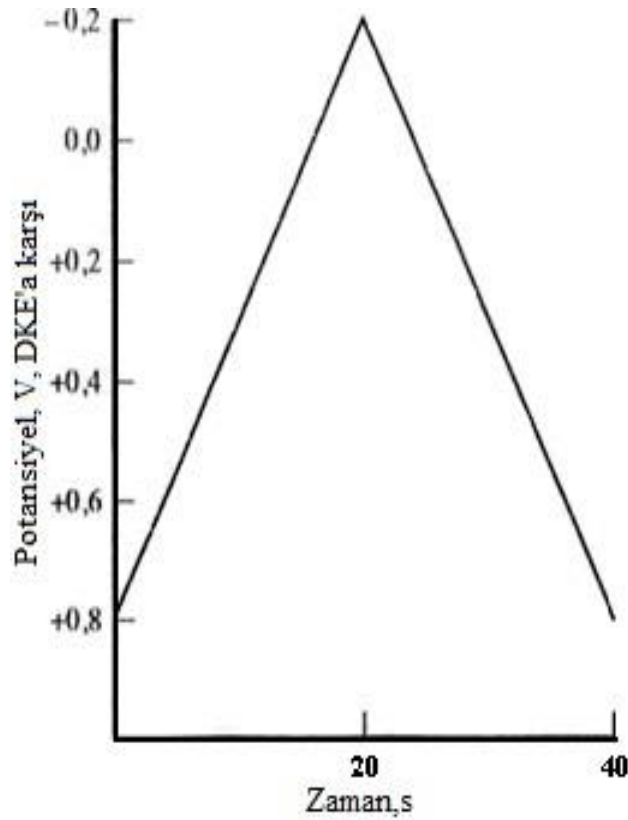
Voltametrik çalışmalarda elektrot yüzeyinin temiz olması çok önemlidir. Elektrot yüzeyinin temiz olmadığı durumlarda pik akımında azalma ve pik potansiyelinde kayma meydana gelir. Elektrot yüzeyinin temizlenmesi işleminin amacı reaksiyonun tersinirliğini arttırmaktır. Elektrot yüzeyini temizleme işlemiyle elektrot transferini engelleyen adsorplanmış maddelerin yüzeyden uzaklaştırılması ve elektron yüzeyinin

mikro yapısının değiştirilmesi sağlanır. Her deneyden önce elektrot yüzeyinin temizlenmesi deneylerde iyi sonuç alabilmek için bir sebeptir (Adams 1969).

2.11. Dönüşümlü Voltametri

Elektrokimyasal yöntemler içerisinde en yaygın kullanılanıdır. Bu yöntemde gerilim, zamanla doğrusal olarak değiştirilir. Gerilimin zaman ile değişmesi tarama hızı olarak adlandırılır. Gerilim taraması bir E_1 başlangıç potansiyeli ve E_2 potansiyeli arasında yapılırsa metot doğrusal taramalı voltametri (DTV) adını alır. Eğer E_2 potansiyeline ulaşıttan sonra aynı tarama hızıyla ilk tarama yönüne göre ters yönde tarama yapılırsa metodun adı dönüşümlü voltametri (DV) olur (İnt.Kay.1).

Dönüşümlü voltametricde, karıştırılmayan bir çözeltilde küçük bir durgun elektrodun akım cevabı, Şekil 2.8'de gösterildiği gibi bir üçgen dalga şekilli gerilim ile uyarılır (Kılıç vd.1998).

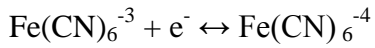


Şekil 2.8 Dönüşümlü voltametric uyarma sinyali.

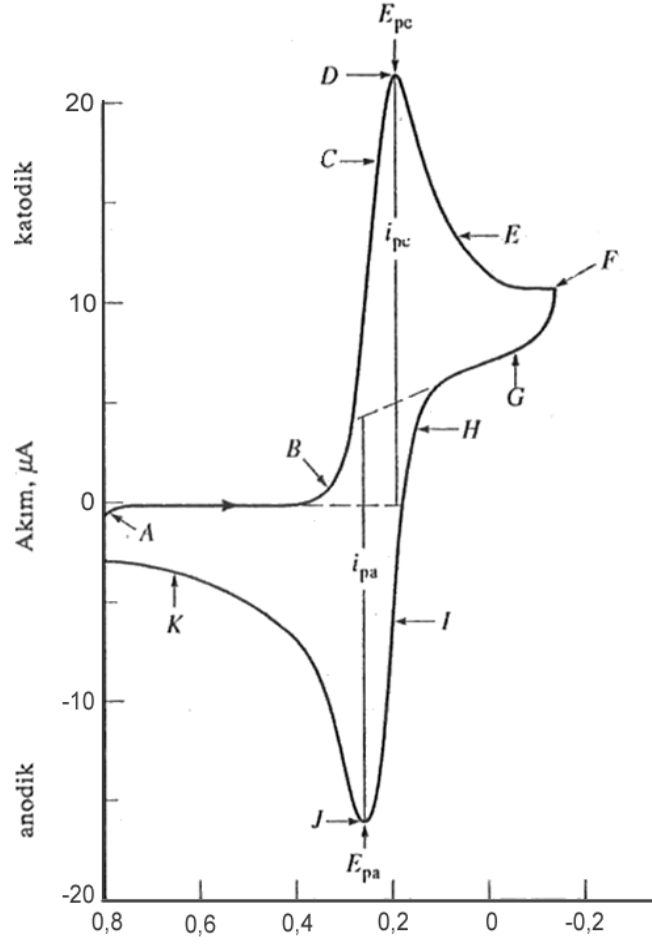
Başlangıç taramasının yönü, numunenin bileşimine bağlı olarak negatif veya pozitif olabilir. Daha negatif potansiyeller yönünde bir tarama ileri tarama, zıt yöndeki tarama da ters tarama olarak adlandırılır (Kılıç vd. 1998).

Şekil 2.9' da 6mM $K_3Fe(CN)_6$ ve 1 M KNO_3 çözeltisinin Şekil 2.8'de gösterilen dönüşümlü uyarma sinyaline verdiği akım cevabı görülmektedir. Çalışma elektrodu durgun bir platin mikroelektrot ve referans elektrot da bir doymuş kalomel elektrottur. +0,80 V'luk başlangıç potansiyelinde zayıf bir anodik akım gözlenmiş ve gerilim taraması devam ettikçe hemen sıfıra düşmüştür (Kılıç vd. 1998).

Bu ilk negatif akım, suyun yükseltgenerek oksijen vermesi sonucu oluşur (daha pozitif potansiyellerde bu akım hızla artar ve yaklaşık +0,90 V'da oldukça büyük değere ulaşır). +0,70 ve +0,40V potansiyelleri arasında hiç akım gözlenmez çünkü bu potansiyel aralığında indirgenebilir veya yükseltgenebilir türler yoktur. Gerilim biraz daha düşük pozitif değere (+0,40 V) gelince, hekzasiyanoferrat(III) iyonunun hekzasiyanoferrat(II) iyonuna indirgenmesi sebebiyle bir katodik akım gözlenir (*B noktası*). Burada, katotdaki reaksiyon şöyledir (Kılıç vd. 1998).



B'den D'ye kadarki bölgede $Fe(CN)_6^{-3}$ 'nin yüzey derişimi gittikçe küçülürken, akımda hızlı bir artış olur. Pik akımı iki bileşenden meydana gelir. Biri, analitin yüzey derişimi, diğeri ise normal difüzyon kontrollü akımdır. Sonra ilk akım, difüzyon tabakası elektrot yüzeyinden uzaklaştıkça hızla azalır (D noktasından F noktasına). -0,15V'luk noktada (F) tarama yönü çevrilir. Bununla beraber, tarama daha pozitif potansiyellere doğru olduğu halde akım katodik olmaya devam eder (Kılıç vd. 1998).



Potansiyel, V, DKE'ya karşı

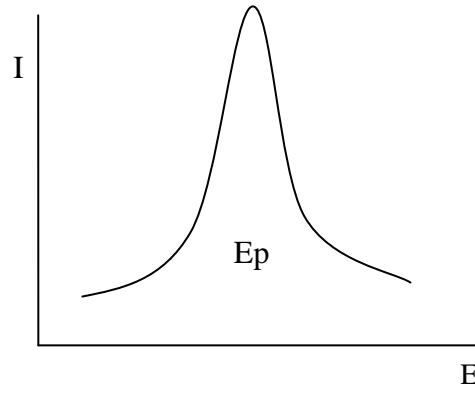
Şekil 2.9 $K_3Fe(CN)_6$ yönünden 6,0 mM ve KNO_3 yönünden 1,0 M olan bir çözeltinin dönüşümlü voltamogramı.

2.11.1. Dönüşümlü Voltametrinin Başlıca Kullanım Alanları

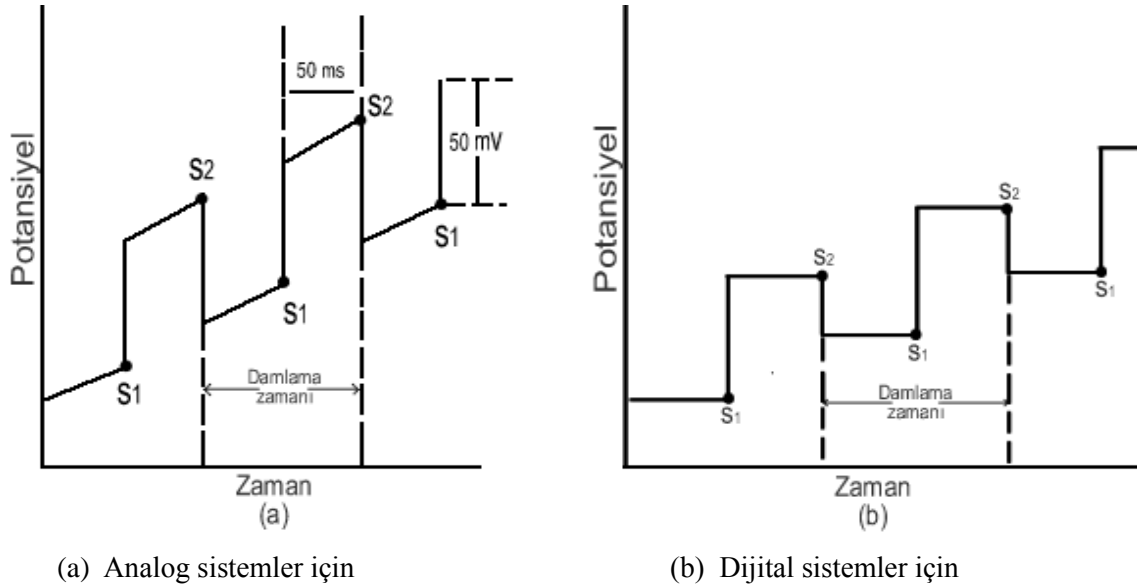
DV genellikle elektrokimyasal işlemler hakkında kantitatif bilgiler sağlayan temel ve teşhise ait çalışmalarda kullanılır. Özellikle organik ve organometalik sistemlerde yükseltgenme/indirgenme işlemlerinin mekanizma ve hız çalışmalarını belirlemede önemli bir araçtır. Aynı zamanda elektrokimyasal bir sistemin araştırılması için seçilen ilk yöntemdir (Kılıç vd. 1998).

2.12. Diferansiyel Puls Polarografisi

Diferansiyel puls polarografisinde (DPP) normal polarografideki artan doğru akım (DC) gerilimine damla ömrü sonlarına doğru sabit genlikli pulslar bindirilir. Akım, puls uygulamasından önce ve puls uygulamasının sonuna doğru ölçülür. İkisi arasındaki fark gerilime karşı grafiğe geçirildiği için polarogram pik şeklinde çıkar. Pikin tepe noktasındaki potansiyel pik potansiyelidir (Yılmaz 2012). Şekil 2.10’ da diferansiyel puls polarografisinde akım-potansiyel eğrisi görülmektedir.



Şekil.2.10 Diferansiyel puls polarografisinde akım-potansiyel eğrisi.



Şekil 2.11 Diferansiyel puls polarografisi için uyarma sinyalleri.(a) analog sistemler (b) dijital sistemler için

Ticari diferansiyel puls polarografi cihazlarında kullanılan en yaygın iki uyarma sinyali Şekil 2.10 da gösterilmektedir. Şekil 2.11 (a) analog cihazlarda kullanılan birinci sinyal periyodik bir puls'un doğrusal bir tarama sırasında oluşturulmasıyla elde edilir. Şekil 2.11 (b) ise, genellikle dijital sistemlerde kullanılır. Burada da bir puls ile basamaklı sinyal üst üste bindirilir. Şekil 2.11 (a) ve Şekil 2.11 (b)' de görüldüğü gibi iki tane akım ölçümü yapılmaktadır. Bunlardan birincisi doğru akım pulsundan (S_1), diğeri ise pulsun sonundan sonra (S_2) yapılır. Puls başına akımdaki fark (Δi) doğrusal olarak artan potansiyelin fonksiyonu olarak kaydedilir (Kılıç vd. 1998).

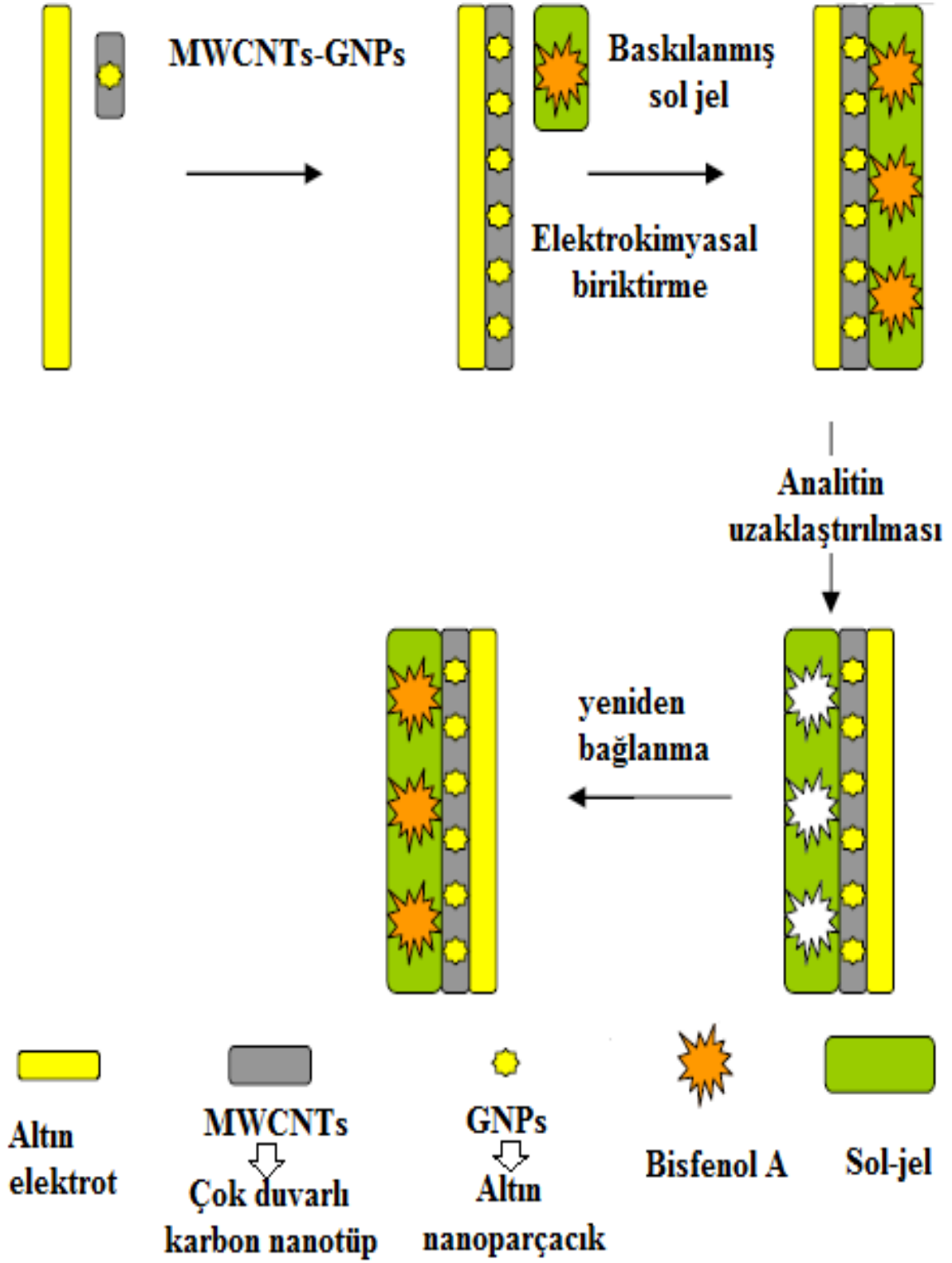
2.12.1. Diferansiyel Puls Polarografisinin Üstünlüğü ve Duyarlılığı

Diferansiyel puls yöntemlerinde, yarı dalga gerilimleri 0,04 ile 0,05V kadar farklı olan maddeler için bile pik maksimumları elde edilebilmesi önemli bir üstünlüktür. Halbuki klasik ve normal puls polarografisi için, yarı dalga potansiyel farkı en az yaklaşık 0,2V olmalıdır, değilse dalgalarda iyi bir çözüm elde edilemez. Ancak daha önemlisi, diferansiyel puls polarografi, polarografik yöntemin duyarlılığını artırır (Kılıç vd. 1998).

2.13. Bisfenol A Tayini için Modifiye Elektrotlar ile Yapılan Çalışmalar

Wang *et al.* (2012) kitosan ve grafen ile modifiye ettikleri karbon iyonik sıvı elektrodu BFA tayinlerinde kullanmışlardır. DPV ile yaptıkları ölçümler modifiye elektrotlarının 0,1 μM ile 800 μM aralığındaki BFA tayinlerinde kullanılabileceğini göstermiştir. Plastik ürünlerdeki BFA miktarlarının modifiye elektrotlar ile belirlenebileceğini göstermişler ve bu elektrotların girişim yapan türler varlığında da önemli oranda etkilenmeden kullanılabileceğini belirlemişlerdir.

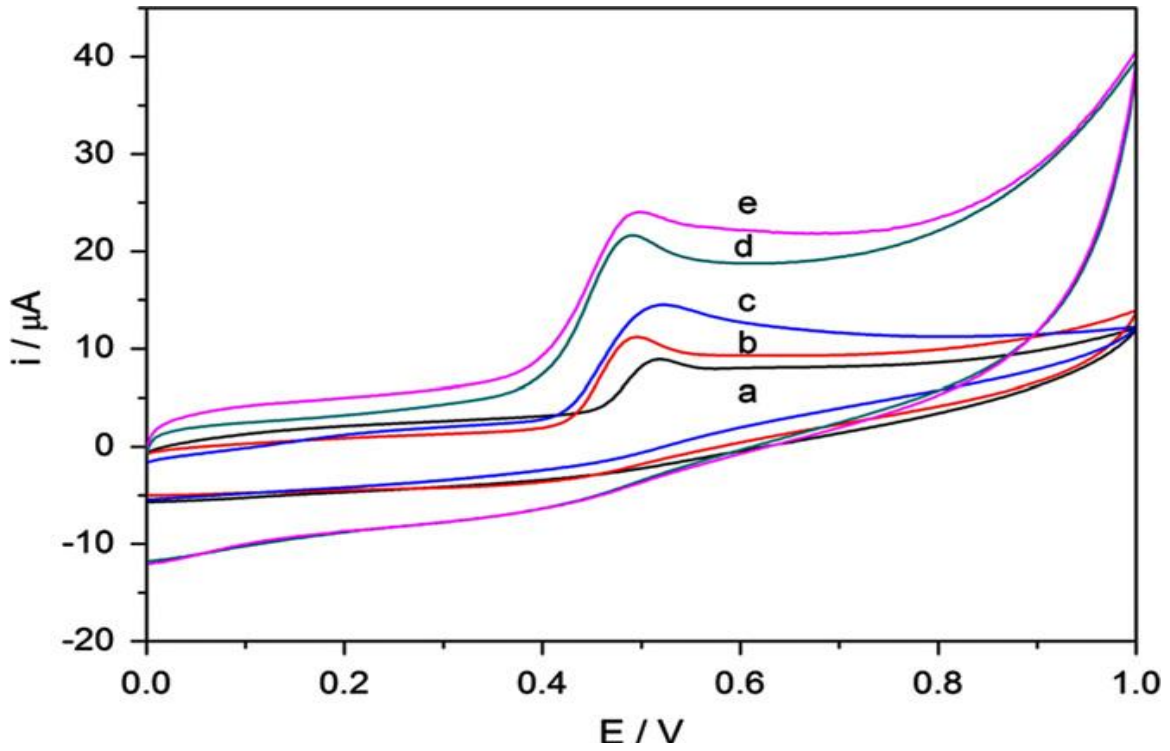
Huang *et al.* (2011) moleküler baskılama yöntemiyle BFA tayinine yönelik yapılan çalışmada BFA'ya karşı hassasiyeti arttırmak için çok duvarlı karbon nanotüp ve altın nano parçacıklarını kullanarak altın elektrot yüzeyini modifiye etmişlerdir. Sonra bu tabakanın içerisinde moleküler baskılanmış polimerik bir yüzey oluşturularak BFA'yı seçici olarak algılayan modifiye elektrot geliştirmişlerdir. Şekil 2.12' de Altın elektrodun BFA tayini için modifiye edilmesi şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.12 Altın elektrodun BFA tayini için modifiye edilmesi

Elde ettikleri bu elektrotları kullanarak amperometrik ölçümlerle içme suyu, üzüm suyu gibi bazı numunelerde BFA tayinlerini gerçekleştirmişlerdir.

Zhang *et al* (2013). Manyetik nano parçacık ve indirgenmiş grafen oksit kullanarak hazırladıkları modifiye elektrotla BFA tayini için elektrokimyasal bir sensör geliştirmişlerdir. Modifikasyonda kullandıkları maddelerin beraberce kullanımını sinerjik bir etki yapmış ve BFA'nın elektrokimyasal yükseltgenmesi daha düşük gerilimlerde mümkün olmuştur. Aynı zamanda yükseltgenme akımı değerinde bir iyileşme sağlanmış (Şekil 2.13) ve BFA'yı daha hassas bir şekilde tayin etmek mümkün olmuştur. Modifikasyonlar ile gerçekleşen iyileşmeler Şekil 2.13 incelendiğinde daha iyi anlaşılmaktadır.



Şekil 2.13 Camsı karbon elektrodun modifikasyonu ile elde edilen iyileşme. (a) Camsı karbon elektrot (b) Kitosan-camsı karbon elektrot (c) Kitosan-manyetik nano parçacık-camsı karbon elektrot (d) Kitosan-indirgenmiş grafen oksit -camsı karbon elektrot (e) Kitosan-manyetik nano parçacık-indirgenmiş grafen oksit -camsı karbon elektrot.

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Materyal

3.1.1 Kullanılan Cihazlar

Dönüşümlü voltametri (DV) ve diferansiyel puls voltametri (DPV) deneyleri Reference 600 ZRA model potansiyostat-galvanostat (Gamry, ABD) sistemi kullanılarak yapılmıştır. Veri analizi ve değerlendirmeleri bu sisteme ait Echem Analyst yazılımıyla gerçekleştirilmiştir. Tüm elektrokimyasal ölçümler oda sıcaklığında yapılmıştır. Elektrokimyasal analizlerin yapıldığı bilgisayar kontrollü potansiyostat-galvanostat sistemi Resim 3.1’ de görülmektedir.



Resim 3.1 Bilgisayar kontrollü potansiyostat-galvanostat sistemi deney düzeneği

pH ölçümleri Orion 3 Star model (Thermo Scientific) pH metre ile gerçekleştirilmiştir. Bazı çözeltilerin hazırlanması ve elektrotların temizlenmesi işlemlerinde Sonorex model (Bandelin) ultrasonik su banyosu kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda düzenli bir karıştırma sağlanması gerektiğinde ısıtıcılı manyetik karıştırıcı (IKA) veya çoklu manyetik karıştırıcı (Wisestir wisd) kullanılmıştır. Bütün tartım işlemleri AS220/C/2 model (Radwag) analitik terazi ile gerçekleştirilmiştir.

Elektrokimyasal çalışmalarda, stok ve tampon çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan ultra saf su, TKA Smart 2 Pure marka (Thermo Fisher Scientific) ultra saf su cihazından elde edilmiştir. (direnç: 18,2 M Ω)

3.1.2. Kullanılan Elektrotlar

Bu çalışmada, 1x1 boyutlarında Pt levha karşıt elektrot olarak kullanılmıştır (Aldrich % 99,9). Çalışma elektrodu olarak kullanılan kurşun kalem uçları (0,7 mm çaplı, 2B, Faber Castell) kırtasiyelerden satın alınmıştır. Çalışmada kullanılan kalem uçlarını tutturabilmek ve elektrokimyasal ölçümlerde kullanabilmek için uç kısmı metal olan mekanik kalem sistemi kullanılarak Cu tel ile lehimlenmiş ve bu şekilde çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. Referans olarak Ag/AgCl (doymuş KCl) elektrot kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar 5 boyunlu elektrokimyasal hücrede üç elektrotlu sistem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Resim 3.2’de deneysel çalışmalarda kullanılan düzenek görülmektedir.



Resim 3.2 Çalışmalarda kullanılan deney düzeneği

3.1.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kullanılan kimyasal maddelerin temin edildiği firma ve saflık yüzdeleri Çizelge 3.1’ de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal ürünler temin edildiği firma ve saflık yüzdeleri

Kullanılan Kimyasal Maddeler	Temin edilen Firma	Saflık
Azot gazı	Oksan Koll.ŞTİ.	% 99,99
Etanol	Sigma-Aldrich	% 99,8+(G.C)
Fosforik asit	Riedel-de Haen	% 85
KH ₂ PO ₄	Sigma-Aldrich	%99+
K ₂ HPO ₄	Sigma-Aldrich	%99+
H ₃ BO ₃	Sigma-Aldrich	%98,5+
KCl	Fluka	%99+
Pb(NO ₃) ₃	Sigma-Aldrich	%99+
Al ₂ (SO ₄) ₃	Sigma-Aldrich	%99+
CuSO ₄ .5H ₂ O	Merck	%99+
NiSO ₄	Sigma	%99+
Fe(NO ₃) ₃	Aldrich	%98+
Ni/FSTS	Aldrich	%99+
Cu/FSTS	Aldrich	%99+(Boya içeriği %50)
BFA	Aldrich	Analitik standart saflıkta
Asetik asit	Riedel-de Haen	%99,8+
Cu(NO ₃) ₂	Merck	Yüksek saflıkta
NaOH	Merck	%99+
K ₃ Fe(CN) ₆	Sigma-Aldrich	%99+ (ACS)

Destek elektrolit olarak fosfat tamponu ve Britton-Robinson tamponu kullanılmıştır.

Kobalt(II) ftalosiyanın tetrasülfonat sodyum tuzu ve demir (II) ftalosiyanın tetrasülfonat sodyum tuzu Weber yöntemine göre (Weber and Busch 1965) Anadolu Üniversitesi Kimya Bölümü Öğretim üyesi Prof. Dr. Hayrettin TÜRK tarafından sentezlenip karakterize edilmiştir. Kullanılan diğer reaktifler analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan direkt kullanılmışlardır.

3.1.4. Destek Elektrolit ve Stok Çözeltilerin Hazırlanması

Sulu ortam çalışmalarında pH 2- pH 12 arasında değişen fosfat ve Britton-Robinson (BR) tamponları kullanılmıştır. Britton–Robinson tamponunun hazırlanması ve pH ayarlamaları şu şekilde yapılmıştır.

2,47 g H_3BO_3 bir litrelik balon jöjeye konularak bir miktar deiyonize suda çözülür. Üzerine 2,3 mL CH_3COOH ve 2,171 mL H_3PO_4 ilave edilerek hacim deiyonize su ile bir litreye tamamlanır. Bu şekilde hazırlanan 0,04 M BR tamponundan 100 mL' lik örnekler alınır ve Çizelge 3.3 deki hacimlerde 0,2 M NaOH ilave edilerek istenilen pH' lardaki BR tamponları hazırlanır (Yılmaz 2012).

Çizelge 3.2 0,04 M BR Tamponunda pH ayarlamaları

BR Tamponu(mL)	NaOH(mL)	pH	BR Tamponu(mL)	NaOH(mL)	pH
100	8,0	2,09	2,09	61	8,04
100	19	3,06	100	69	9,05
100	24	4,01	100	79	10,05
100	35	5,07	100	83	11,02
100	42	6,06	100	100	12,00
100	53	7,02	100	-	-

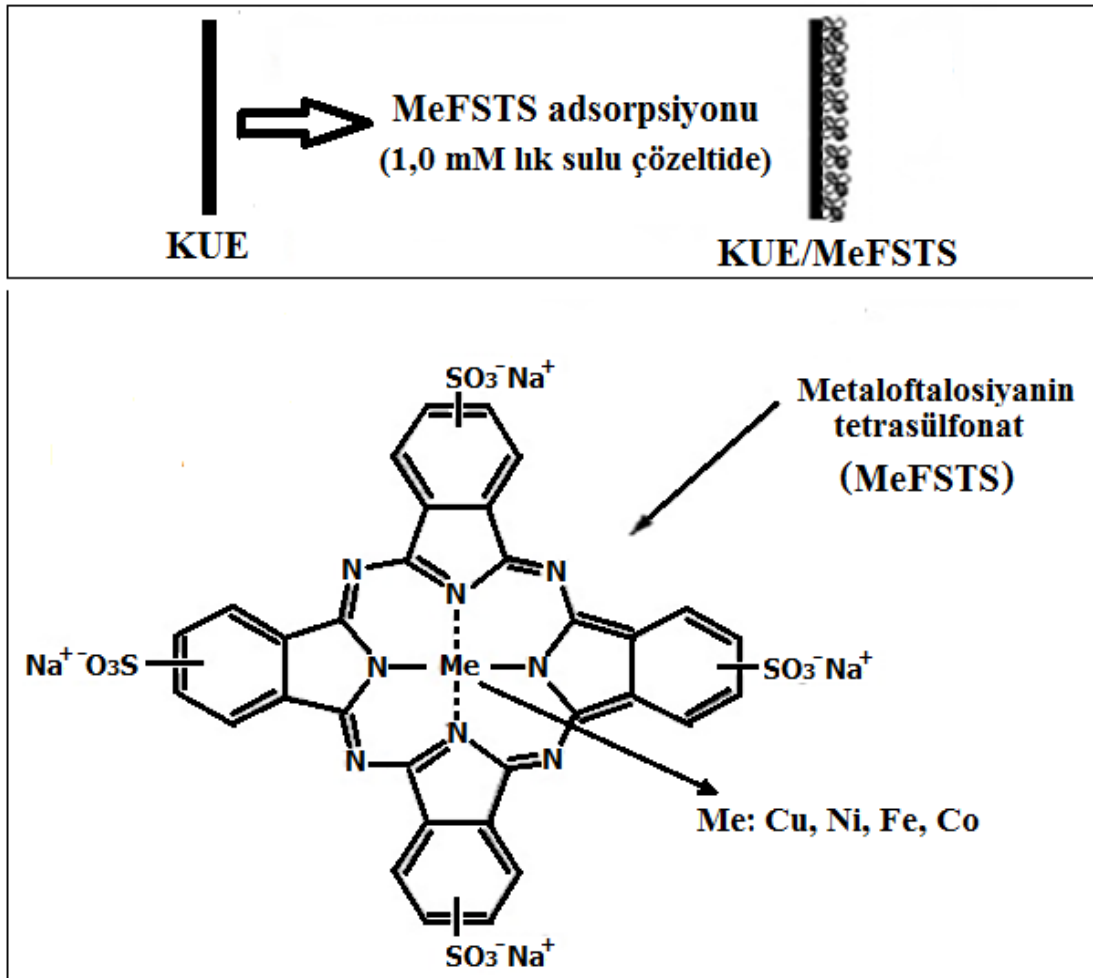
3.2. Metot

3.2.1. Elektrokimyasal Ölçmeler

Dönüşümlü voltametri (DV) ve diferansiyel puls voltametri (DPV) ölçümleri üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede tampon çözeltiler içerisinde (FT ve BRT) gerçekleştirilmiştir. Uygulanan yöntemleri otomatik olarak gerçekleştirmek ve elde edilen verileri değerlendirmek için Echem Analyst soft programı kullanılmıştır. Bütün elektrokimyasal ölçümler öncesinde çözeltiden 10 dakika süreyle azot gazı geçirilmiştir.

3.2.2. Metal Ftalosiyenin Tetra Sülfonatlar ile Modifiye Edilmiş KUE ların Hazırlanması

1,0 mM derişiminde demir(II) ftalosiyenin tetra sülfonat (FeFSTS), kobalt(II) ftalosiyenin tetra sülfonat (CoFSTS), bakır(II) ftalosiyenin tetra sülfonat (CuFSTS) ve nikel(II) ftalosiyenin tetra sülfonat (NiFSTS) içeren sulu çözeltilere KUE daldırılarak bir süre bekletilmiştir. Bu işlem her bir tür için ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. Bu işlem ile KUE yüzeyine metal ftalosiyon türleri adsorbe olmuş ve modifikasyon gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.1’de KUE ların MeFSTS’lerin adsorpsiyon yoluyla modifiye edilmesi verilmiştir. (Me: Co,Ni,Cu,Fe)



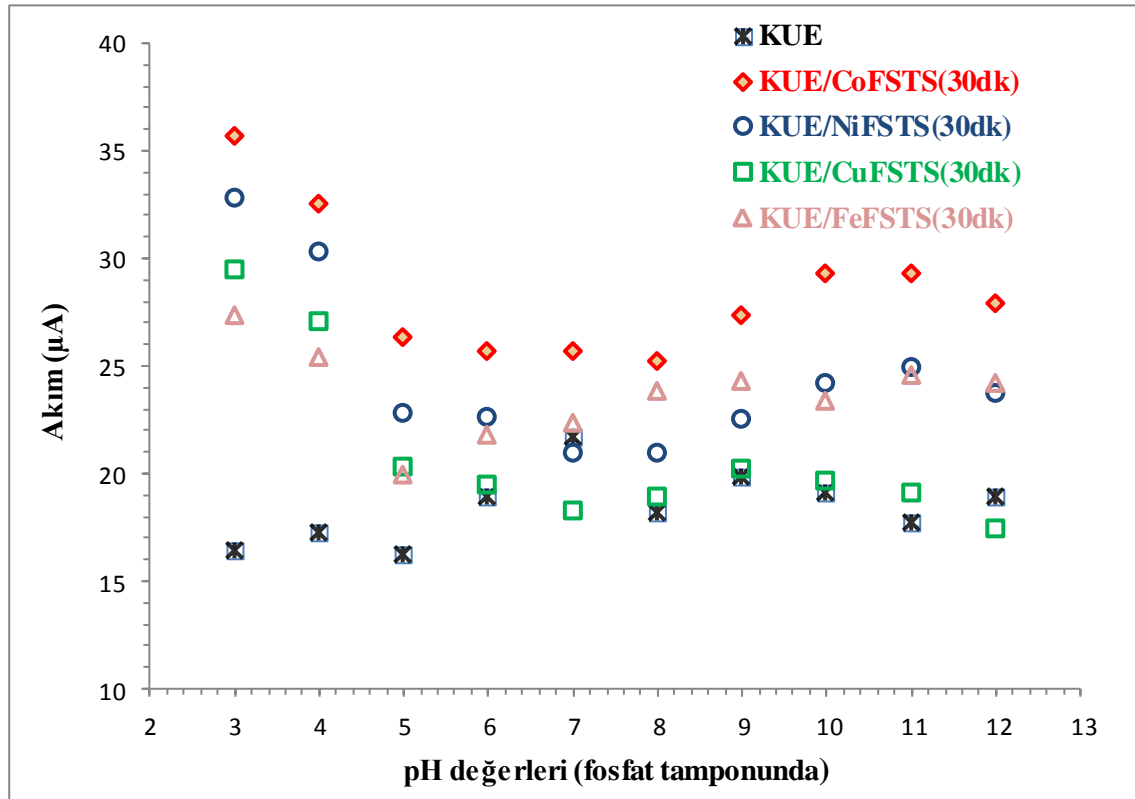
Şekil 3.1 KUE lara MeFSTS’lerin adsorpsiyon yoluyla modifiye edilmesi (Me: Co,Ni,Cu,Fe)

KUE yüzeyinin modifikasyonu ile elde edilen elektrotların kısa gösterimi şu şekildedir. KUE/MeFSTS (xdk). Burada Me: Cu, Ni, Co ve Fe metallerinden birini ifade etmektedir. x ise dakika cinsinden adsorpsiyon süresini belirtmektedir. Örneğin KUE/NiFSTS (30dk) kısaltması $1,0 \cdot 10^{-3}$ M NiFSTS sulu çözeltisine 30 dakika süreyle KUE' un daldırılması ile hazırlanan modifiye elektrodu ifade eder.

4. BULGULAR

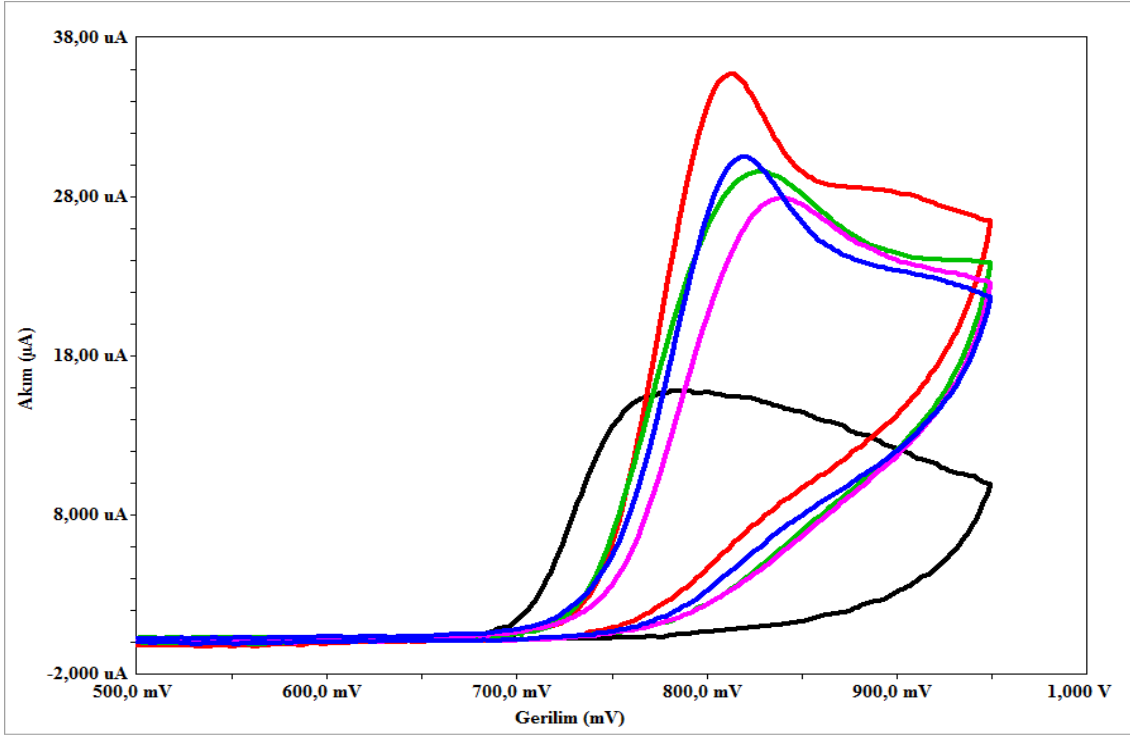
4.1. Bisfenol A Tayininde pH'ın Etkisi

Elektrokimyasal yükseltgenme mekanizması ortamın pH değerine bağlı olarak değişebilmektedir. Bu nedenle öncelikle pH değıştikçe BFA'nın akım değerinin nasıl değıştiği incelenmiştir. Ayrıca elektrokimyasal çalışmalarda sıklıkla kullanılan tampon çözeltilerden fosfat ve Britton-Robinson tamponlarında performanslar ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Her iki tampon sistem içerisinde 0,25 mM BFA derişiminde dönüşümlü voltametrik ölçümler alınmış ve BFA yükseltgenme akımı değerleri belirlenmiştir. İlk olarak 0,25 mM derişiminde BFA içeren farklı pH lardaki 0,1 M lık fosfat tamponu (FT) içerisinde 50 mV/s tarama hızında DV yöntemiyle yükseltgenme pik akımı değerleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.1'de bütün elektrotlar için toplu olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.1 Farklı pH değerlerindeki FT içinde DV yöntemi kullanılarak modifiye elektrotlar ile 0,25 mM BFA için elde edilen yükseltgenme pik akımı değerleri.

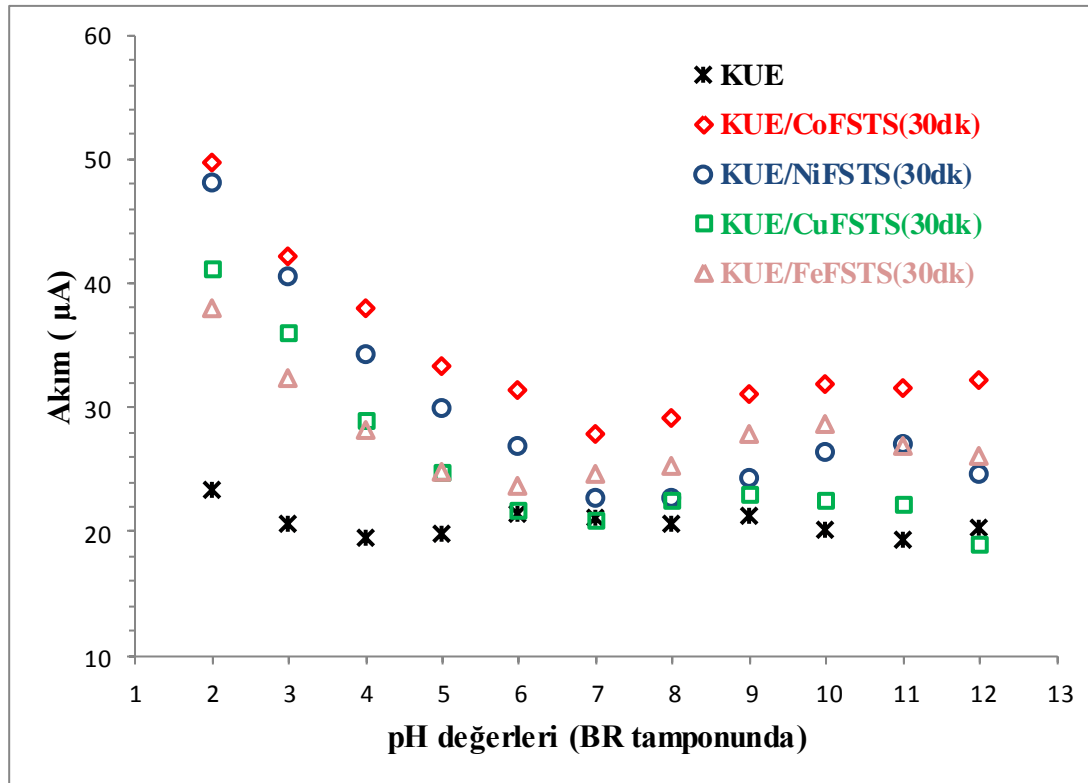
Şekil 4.1 incelendiğinde modifiye elektrotların yükseltgenme pik akımı değerlerinin KUE'ye göre daha yüksek olduğu ve özellikle düşük pH değerlerinde modifiye elektrotların performansının önemli ölçüde arttığı görülmektedir. Örneğin pik akımı değeri pH 3 FT çözeltisinde KUE/CoFSTS(30dk) elektrodu ile 35,83 μ A olarak elde edilmiştir. Aynı pH değerindeki KUE ile 16,25 μ A olarak elde edilen değerle kıyaslandığında iki katından daha fazla bir artma olduğu görülmektedir. Bu artış bize modifiye edilen türlerin elektrokatalitik etkisini göstermektedir. Şekil 4.2' de 0,25 mM BFA içeren pH 3 FT çözeltide en yüksek pik akımı değerlerinin elde edildiği dönüşümlü voltamogramlar görülmektedir.



Şekil 4.2. 0,25 mM BFA içeren pH 3 FT çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar. KUE: Siyah, KUE/CoFSTS(30dk) : Kırmızı, KUE/NiFSTS(30dk) : Mavi, KUE/CuFSTS(30dk) : Yeşil, KUE/FeFSTS(30dk) : Pembe (Tarama hızı:50mV/s)

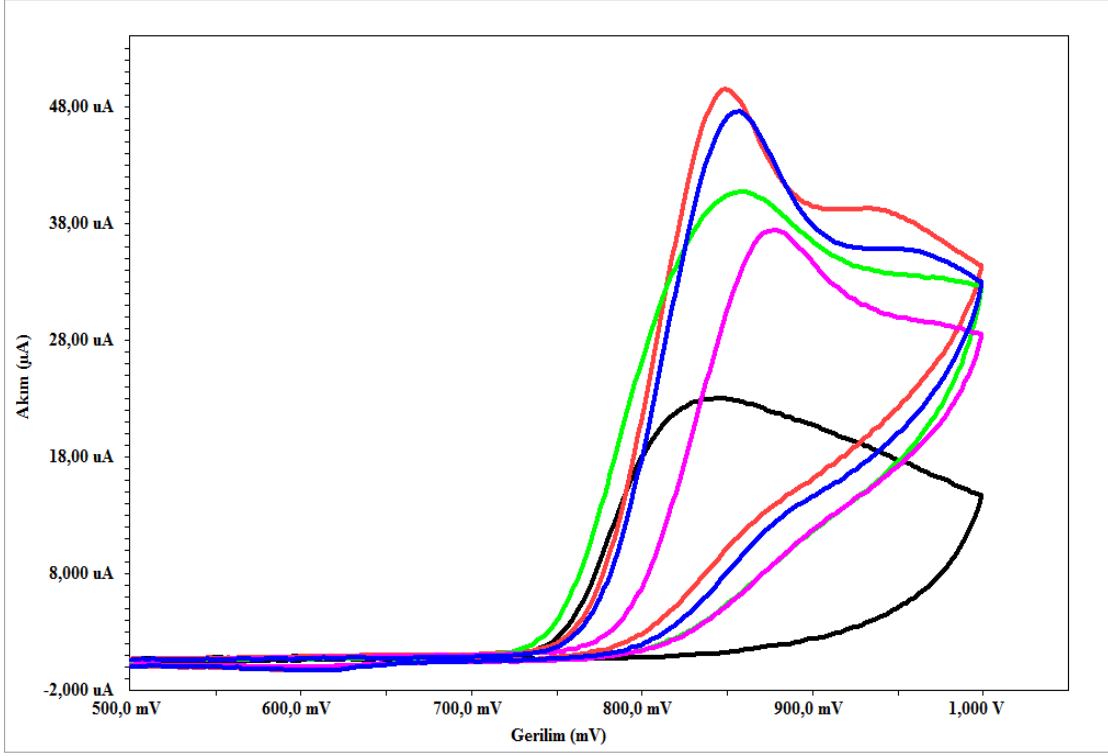
0,25 mM BFA derişiminde MeFSTS ler ile modifiye edilmiş elektrotların pH 3 FT deki dönüşümlü voltamogramları incelendiğinde yükseltgenme piklerinin KUE' a göre daha keskinleştiği de gözlenmektedir. Bu durum elektrokatalitik etkinin bir başka göstergesidir.

İkinci olarak ise elektrokimyasal çalışmalarda oldukça geniş bir pH aralığında çalışma imkanı sağlayan Britton-Robinson Tamponunda (BRT) modifiye elektrotların performansları aynı şartlarda modifiye edilmemiş KUE ile kıyaslanacak şekilde çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.3’de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi bu tampon sisteminde de düşük pH değerlerinde elektrokatalitik etki daha fazladır. En yüksek pik akımı değeri pH 2 BRT çözeltisinde KUE/CoFSTS(30dk) elektrodu ile 49,44 μA olarak elde edilmiştir. Aynı pH değerindeki KUE ile 23,76 μA olarak elde edilen değerle kıyaslandığında iki katından daha fazla bir iyileşme elde edilmiştir.



Şekil 4.3 Farklı pH değerlerindeki BRT içinde DV yöntemi kullanılarak modifiye elektrotlar ile 0,25 mM BFA için elde edilen yükseltgenme pik akımı değerleri.

En iyi iyileşmenin gerçekleştiği pH 2 BRT içinde 0,25 mM BFA derişiminde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.4’de görülmektedir. pH 2 BR tamponunda elde edilen bu dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde modifiye elektrotlar ile elde edilen piklerin keskinleştiği ve daha belirgin hale geldiği görülmektedir. Bu davranış hem FT hem de BRT ortamında tespit edilmiş olup her iki tampon sisteminde de özellikle düşük pH larda elektrokatalitik etkinin daha etkin olduğu görülmektedir.



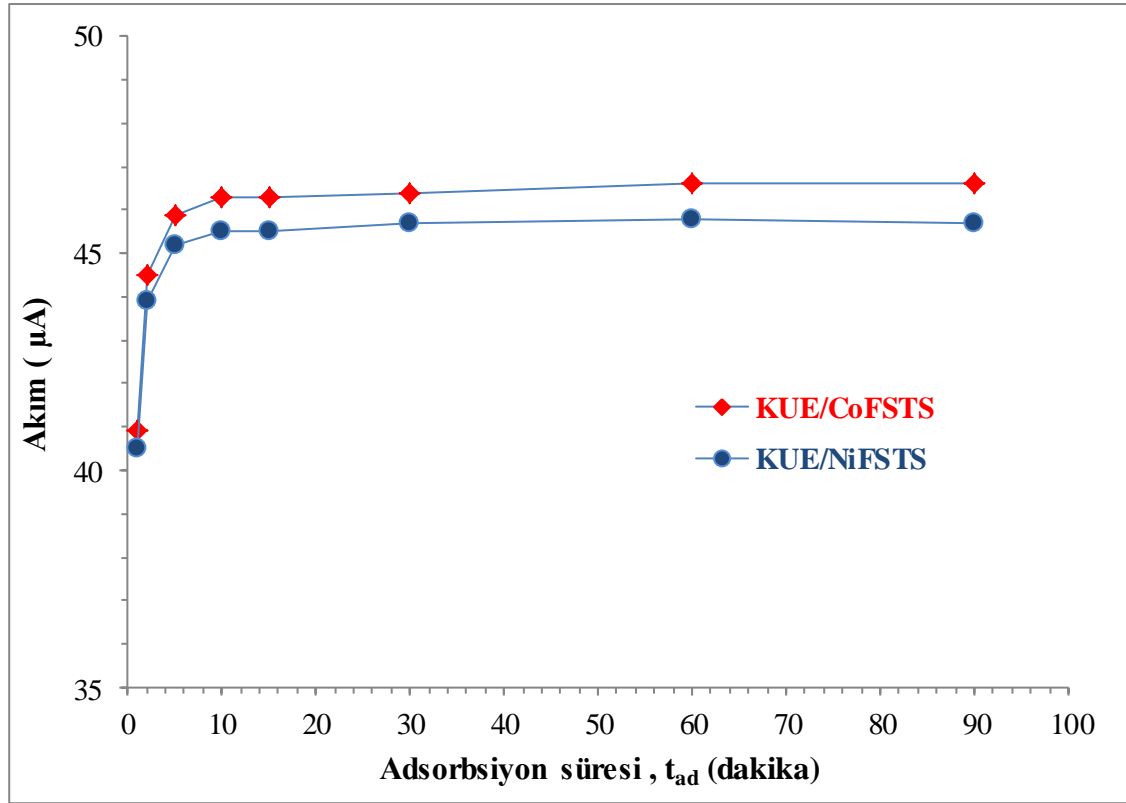
Şekil 4.4. 0,25 mM BFA içeren pH 2 BRT çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar. KUE: Siyah, KUE/CoFSTS(30dk): Kırmızı, KUE/NiFSTS(30dk): Mavi, KUE/CuFSTS(30dk): Yeşil, KUE/FeFSTS(30dk): Pembe (Tarama hızı:50 mV/s).

FT ve BRT çözeltilerinde elde edilen değerler kıyaslandığında BRT ortamında daha yüksek pik akımı değerleri elde edildiği tespit edilmiştir. Bu yüzden çalışmanın bundan sonraki kısımlarında BRT çözeltisinin kullanılmasına karar verilmiştir. Ayrıca pH 2 BRT'unda elde edilen veriler bize CoFSTS ve NiFSTS modifiye edilmiş elektrotların performanslarının çok yakın olduğunu göstermektedir. Bu yüzden çalışmalar her iki tür için paralel olarak yürütülmüştür.

4.2. CoFSTS ve NiFSTS'nin Adsorbsiyon Kapasitesinin Belirlenmesi

Metalofталosiyanınların grafit gibi karbon kökenli elektrotların yüzeyine kuvvetle adsorbe olduğu ve eğer yüzey düzgün ve düz ise adsorbsiyonun kısa sürede gerçekleştiği bilinmektedir (Barrera *et al.* 2006). Bu nedenle KUE yüzeyine CoFSTS ve NiFSTS' nin adsorbsiyonunda en uygun süreyi bulabilmek için bir seri deney yapılmıştır. Bu deneylerde CoFSTS ve NiFSTS' nin 1,0 mM lık sulu çözeltilerine 2-5-10-15-30-60-90 ve 120 dakikalık sürelerde KUE daldırıp çıkarılarak adsorpsiyon

gerçekleştirilmiş ve en az 15 dakika kuruduktan sonra ölçümler gerçekleştirilmiştir. pH 2 BR tamponunda 0,25 mM BFA derişimi için (DV) ile elde edilen akım değerleri belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.5' de verilmiştir.



Şekil 4.5 Farklı adsorpsiyon sürelerinde hazırlanan KUE/CoFSTS ve KUE/NiFSTS elektrotlar ile 0,250 BFA içeren pH 2 BRT ortamında elde edilen akım değerleri.

Şekil 4.5 incelendiğinde elde edilen pik akımı değerlerinin 10. dakikaya kadar hızla arttığı sonrasında daha uzun adsorpsiyon zamanlarının fazladan bir iyileşmeye neden olmadığı görülmektedir. Ayrıca literatürde (Barrera *et al.* 2006) belirtildiği gibi kısa sürede adsorpsiyon gerçekleştiği görülmektedir. Elde edilen bu sonuçlar 10 dakika adsorpsiyon süresinin en uygun değer olduğunu göstermiştir ve sonraki ölçümlerde 10 dk. süreyle modifiye edilen elektrotlar kullanılmıştır.

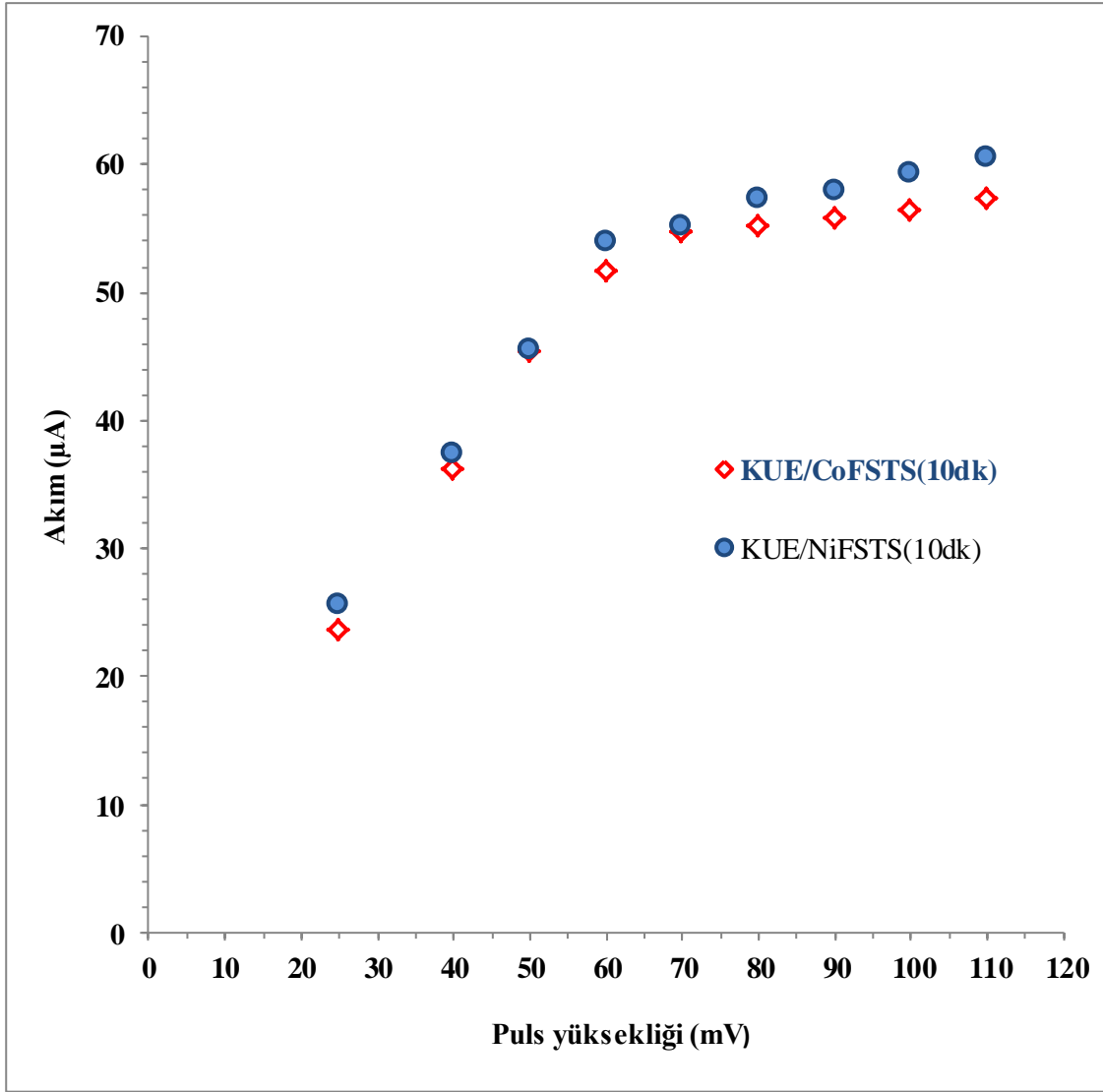
4.3. DPV Ölçümlerine Etki Eden Parametrelerin Belirlenmesi

Elektroanalitik ölçümlerde diferansiyel puls yöntemleri önemli üstünlüklere sahiptir. Özellikle kantitatif tayinler söz konusu olduğunda hassasiyeti önemli ölçüde artıran

yöntemlerdir ve analitik amaçlı ölçümlerde puls yöntemlerini kullanmak çok düşük derişimlerdeki maddelerin tayinini mümkün kılmaktadır. Bu nedenle bisfenol A'nın kantitatif amaçlı tayinlerinde DPV yöntemi kullanılmasına karar verilmiştir.

DPV yöntemindeki bazı parametreler ölçümlere etki etmektedir. Bu parametrelerin etkisini belirlemek amacıyla KUE/CoFSTS (10dk) ve KUE/NiFSTS (10dk) elektrotları ile bir seri ölçüm gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümler 0,1 mM BFA derişimindeki pH 2 BRT çözeltilerinde sırasıyla "pulse size" (puls yüksekliği), "step size" (adım yüksekliği), "pulse time"(puls süresi) ve "sample period" (örnekleme zamanı) parametreleri için uygulanmıştır. BFA'nın DPV yöntemiyle elde edilen yükseltgenme pik akım değerlerine karşı ilgili parametreler grafiğe geçirilerek optimum parametreler belirlenmiştir.

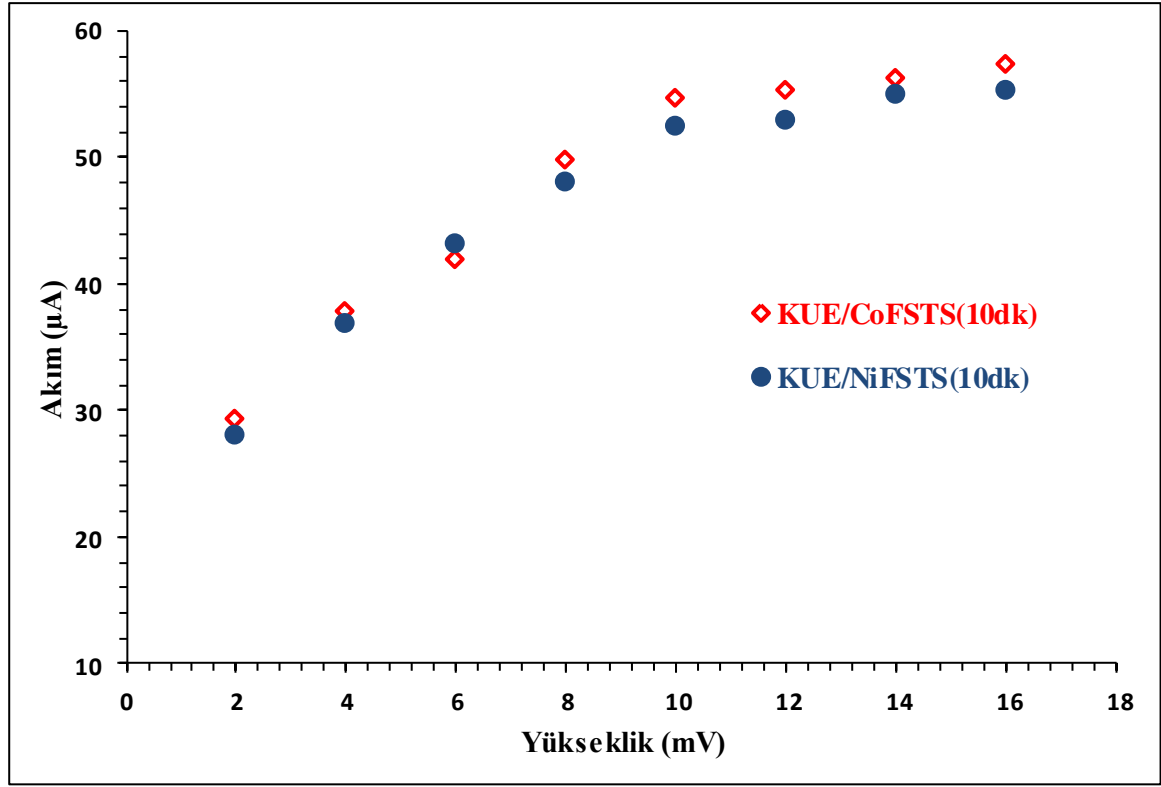
Bu kapsamda ilk incelenen parametre puls yüksekliği değeridir. 25 mV ile 110 mV arasındaki farklı puls yüksekliği değerleri için DPV yöntemiyle KUE/CoFSTS(10dk) ve KUE/NiFSTS(10dk) için elde edilen yükseltgenme pik akım değerleri Şekil 4.6 da görölmektedir.



Şekil 4.6 0,1 mM BFA içeren pH 2 BRT çözeltisinde puls yüksekliği değeri ile akım arasındaki ilişki.

Şekil 4.6 incelendiğinde 60 mV'luk puls yüksekliği değerine kadar akımda artış olmakta sonrasında kayda değer bir artış gözlenmemektedir. Bu sebeple puls yüksekliği için 60 mV değeri en uygun değer olarak tespit edilmiştir.

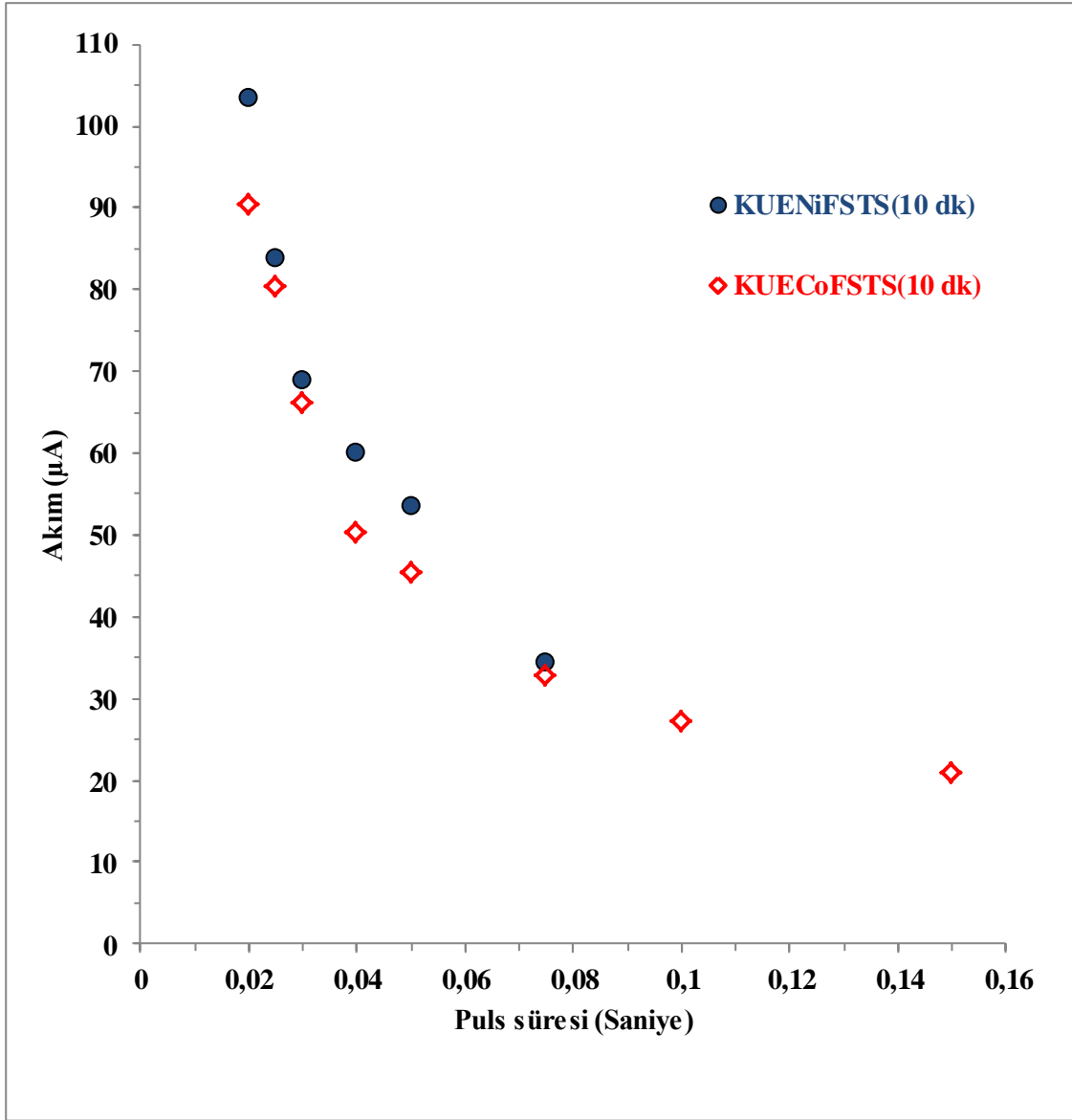
Bir sonraki aşamada ise 60 mV puls boyutu, değeri sabit tutularak adım yüksekliği değerleri değiştirilmiştir. Şekil 4.7' de yükseklik değeri 2 mV ile 16 mV arasında değiştiğinde elde edilen akım değerlerinin değişimi verilmiştir.



Şekil 4.7 Adım yüksekliği ile akım arasındaki ilişki.

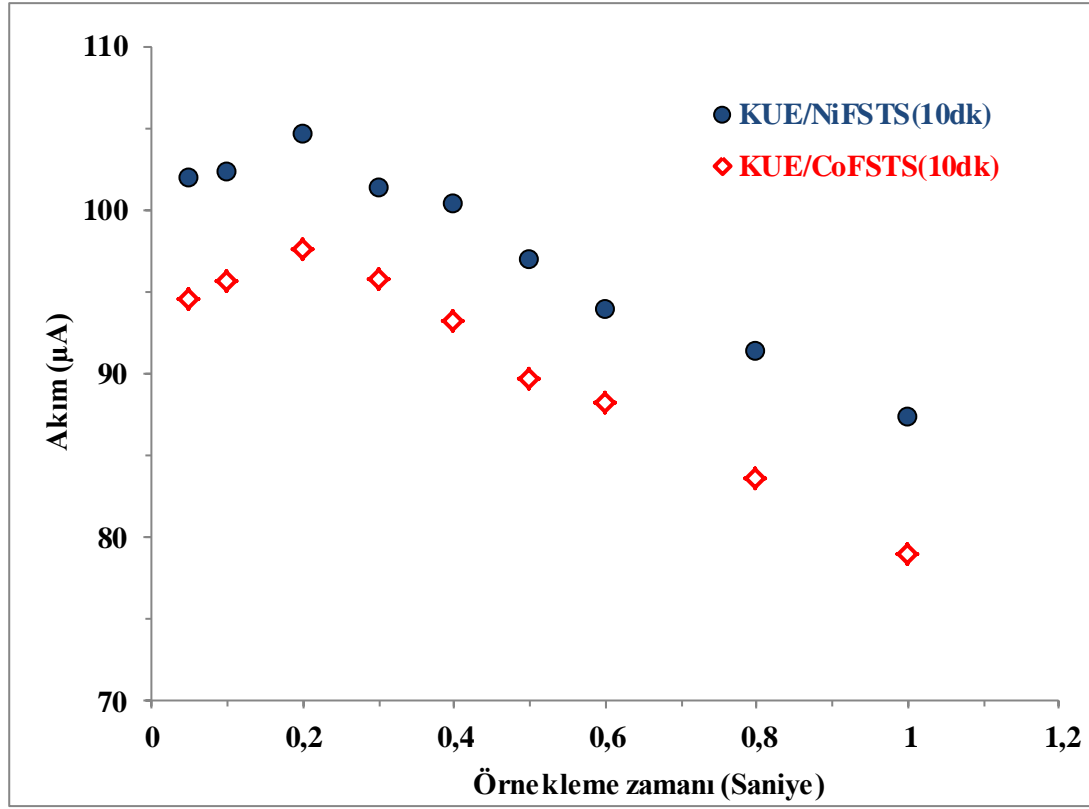
Şekil 4.7 incelendiğinde DPV ile elde edilen pik akımı değerleri adım yüksekliği 2 mV'tan 10 mV' a kadar artmış sonrasında ise neredeyse sabit bir değerde kalmıştır. 10 mV sonrasında önemli bir artış gözlenmediğinden adım yüksekliği için 10 mV değerine karar verilmiştir.

Bir sonraki aşamada ise puls süresi değerinin etkisi belirlenmiştir. Bu parametre değiştirilirken daha önce puls yüksekliği için 60 mV, adım yüksekliği için 10 mV olarak belirlenen değerler sabit tutulmuştur. Puls süresi değerleri 0,02 ile 0,15 saniye arasında değiştirilmiş ve DPV ile elde edilen pik akımı değerleri Şekil 4.8' de verilmiştir. Şekil 4.8'den de görülmektedir ki en yüksek akım değerleri 0,02 saniye için elde edilmiştir.



Şekil 4.8 Puls süresi ile akım arasındaki ilişki.

Son aşamada ise örnekleme zamanı parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Bu parametre değiştirilirken puls yüksekliği 60 mV, adım yüksekliği 10 mV, puls süresi 0,02 saniye olarak sabit tutulmuş örnekleme zamanı değerleri 0,2 ile 1 saniye arasında değiştirilerek akımdaki değişim takip edilmiştir. Elde edilen grafik Şekil 4.9' da verilmiştir. En yüksek örnekleme zamanı değerinin 0,2 olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.9 Örnekleme zamanı ile akım arasındaki ilişki.

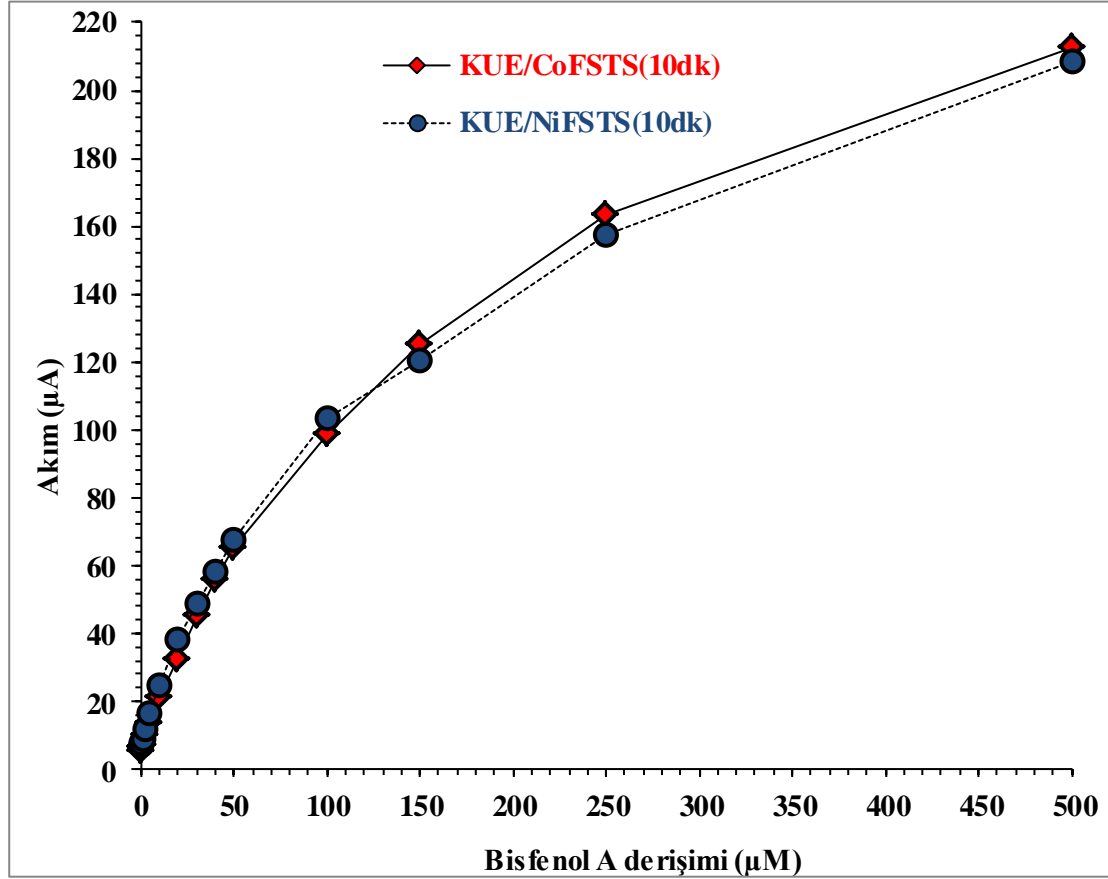
Böylece BFA'nın DPV yöntemiyle tayini için en uygun ölçüm parametrelerinin şu şekilde olduğu tespit edilmiştir: Puls yüksekliği 60 mV, adım yüksekliği 10 mV, puls süresi 0,02 saniye ve örnekleme zamanı 0,2 saniye.

Çalışmanın bundan sonraki kısımlarında DPV yöntemiyle elde edilen değerler belirlenen bu optimum parametreler uygulanarak elde edilmiştir.

4.4. BFA'nın Elektrokimyasal Cevabının Derişimle Değişimi

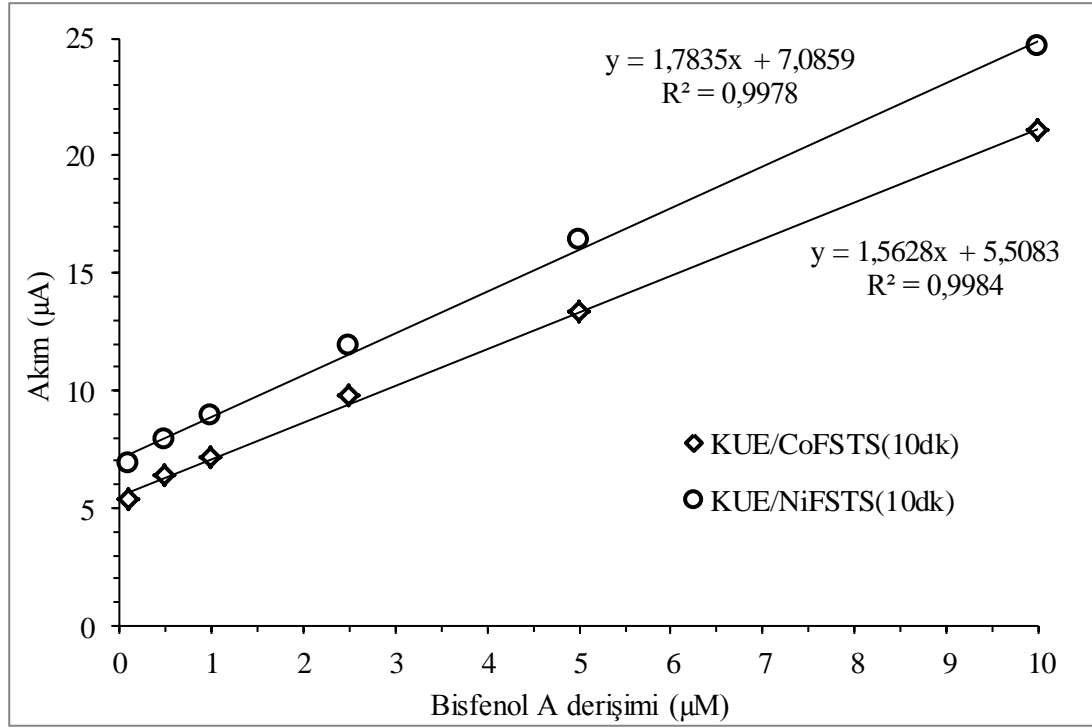
KUE/CoFSTS(10dk) ve KUE/NiFSTS(10dk) elektrotlarının BFA'ya karşı elektrokimyasal cevabının nasıl değiştiği DPV yöntemiyle araştırılmıştır. Ölçümler pH 2 BRT çözeltisinde BFA'nın farklı derişimleri için daha önce belirlenen DPV parametreleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. DPV yöntemiyle elde edilen pik akımı değerleri BFA'nın derişimine karşı grafiğe geçirilmiş ve sonuçlar Şekil 4.10'da verilmiştir. Şekil 4.10 incelendiğinde 0,1 µM'dan 500 µM'a kadar olan derişim

aralığında elde edilen sonuçları göstermektedir. Burada düşük derişim değerlerinde doğrusal bir cevabın olduğu fakat derişim arttıkça doğrusallığın kaybolduğu görülmektedir. Bu sonuçlar her iki modifiye elektrot için de geçerlidir.



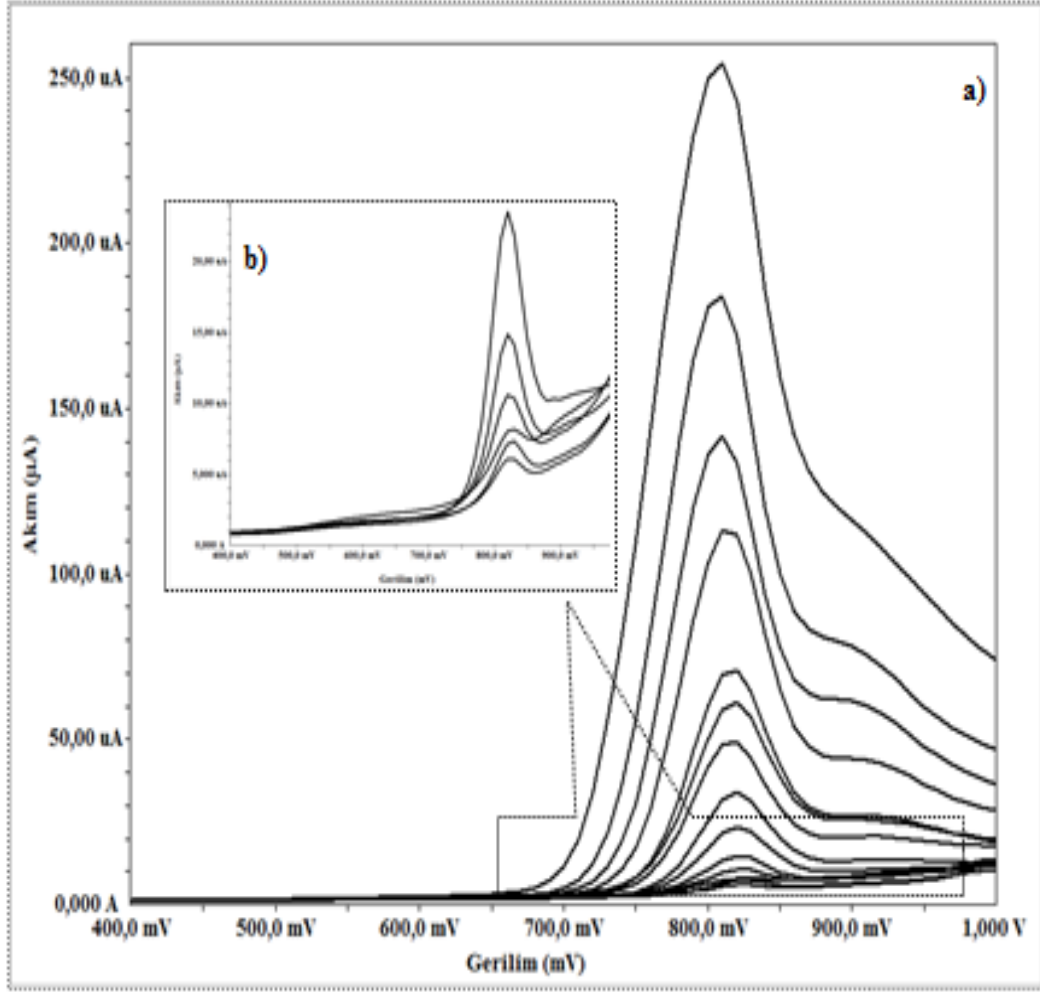
Şekil 4.10 KUE/CoFSTS(10dk) ve KUE/NiFSTS(10dk) ile pH 2 BRT çözeltisinde farklı derişimlerde DPV yöntemi ile elde edilen pik akımı değerleri.

Her iki modifiye elektrot için derişimle akım değerlerinin doğrusal olduğu aralığa ait sonuçlar Şekil 4.11’de görülmektedir. Şekilde hem KUE/CoFSTS (10dk) hem de KUE/NiFSTS (10dk) elektrotları ile 0,1 µM ile 10 µM aralığında doğrusal cevap elde edildiği görülmektedir. Bu sonuçlar düşük derişimlerde BFA tayini için modifiye elektrotların kullanılabilceğini göstermektedir. Ayrıca yapılan analizlerin verileri kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucu BFA için KUE/NiFSTS (10dk) elektrot ile tayin sınırı $3,0 \cdot 10^{-7}$ M ve KUE/CoFSTS (10dk) elektrot ile $4,6 \cdot 10^{-7}$ M olarak belirlenmiştir.



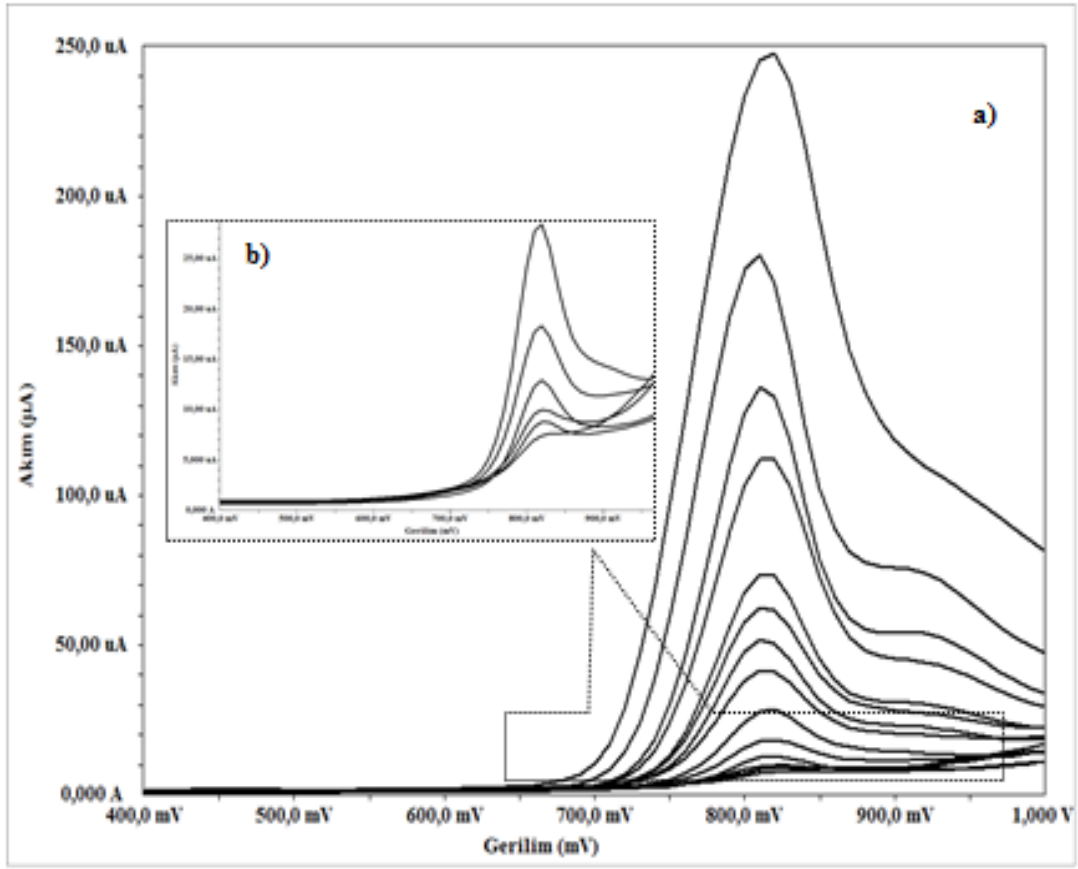
Şekil 4.11 KUE/CoFSTS(10dk) ve KUE/NiFSTS(10dk) ile pH 2 BRT çözeltisinde düşük derişimlerde DPV yöntemi ile elde edilen pik akımı değerleri.

Şekil 4.12 KUE/CoFSTS (10dk) modifiye elektrodu ile pH 2 BRT içerisinde farklı derişimlerde elde edilen DP voltamogramlarını göstermektedir. Şekil 4.12.(a)' da elde edilen bütün DP voltamogramları görülürken Şekil 4.12.(b)' de doğrusal cevabın elde edildiği 0,1 µM, 0,5 µM, 1 µM, 2,5 µM, 5 µM ve 10 µM derişimindeki BFA için elde edilen DP voltamogramları görülmektedir.



Şekil 4.12 KUE/CoFSTS(10dk) ile elde edilen DP voltamaogramları a) Sırasıyla yukarıdan aşağıya 500, 250, 150, 100, 50, 40, 30, 20, 10, 5, 2,5, 1, 0,5, 0,1 μ M derişimindeki BFA için ve b) doğrusal cevabın elde edildiği 0,1, 0,5, 1, 2,5, 5 ve 10 μ M derişimindeki BFA için elde edilen DP voltamogramları

Şekil 4.13 KUE/NiFSTS (10dk) modifiye elektrodu ile pH 2 BRT içerisinde farklı derişimlerde elde edilen DP voltamogramlarını göstermektedir. Şekil 4.12.(a)'da KUE/NiFSTS(10dk) ile elde edilen bütün DP voltamogramlarını içerirken Şekil 4.12.(b)' de doğrusal cevabın elde edildiği 0,1, 0,5, 1, 2,5, 5 ve 10 μ M derişimindeki BFA için elde edilen DP voltamogramlar yer almaktadır.



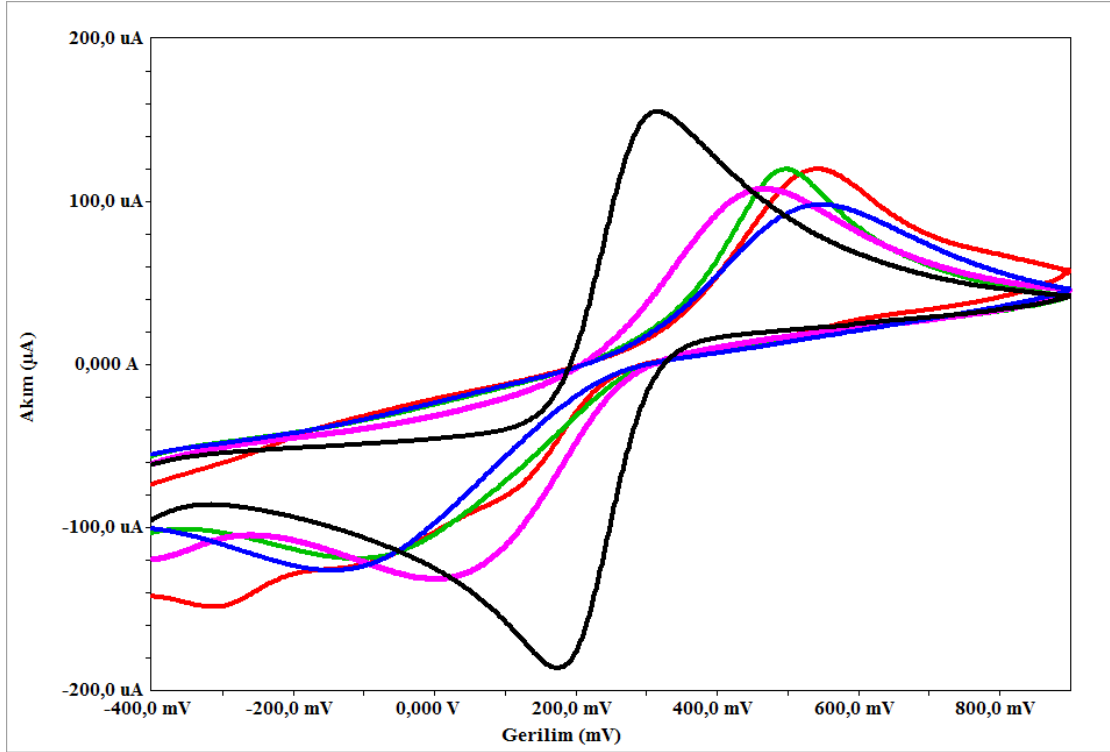
Şekil 4.13 KUE/NiFSTS(10dk) ile elde edilen DP voltamogramları a) Sırasıyla 500, 250, 150, 100, 50, 40, 30, 20, 10, 5, 2,5, 1, 0,5, 0,1 μM derişimindeki BFA için ve b) doğrusal cevabın elde edildiği 0,1, 0,5, 1, 2,5, 5 ve 10 μM derişimindeki BFA için elde edilen DP voltamogramları

4.5. Modifiye Elektrotların Elektrokimyasal Karakteristikleri

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/4}$ redoks çifti elektrot karakterizasyonu için kullanılır ve $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ redoks çiftinden elde edilen elektrokimyasal cevap elektrot ara yüzünün iletkenliğini yansıtır.

Farklı modifiye elektrotların elektrokimyasal davranışı 5 mM $\text{K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ ve 0,1 M KCl içeren çözeltide DV yöntemi kullanılarak incelenmiştir (Şekil 4.14). Şekilden görüleceği gibi KUE için redoks (yükseltgenme ve indirgenme) piki çiftlerinin pik-pik ayrımı (ΔE_p) 505 mV olarak belirlenmiştir. KUE yüzeyine metalofitalosiyanimler adsorbe edildiğinde ise pik redoks piki çiftlerinin ΔE_p değerlerinin değiştiği görülmektedir. KUE/CoFSTS(10dk), KUE/NiFSTS(10dk), KUE/CuFSTS(10dk) ve KUE/FeFSTS(10dk) için elde edilen ΔE_p değerleri Çizelge 4.1' de verilmiştir.

Anodik (Ap) ve katodik pik (Kp) gerilimi değerlerinin değişimi yüzeyde meydana gelen modifikasyon ile KUE'un yüzey karakteristiğinin değiştiğinin bir göstergesidir.



Şekil 4.14 KUE ve modifiye elektrotların 5 mM $K_3(Fe(CN)_6)$ ve 0,1 M KCl içeren çözeltideki dönüşümlü voltamogramları. KUE:siyah, KUE/CoFSTS(10dk): Kırmızı, KUE/NiFSTS(10dk): Mavi, KUE/CuFSTS(10dk): Yeşil, KUE/FeFSTS(10dk): Pembe (Tarama hızı:50 mV/s).

Çizelge.4.1 KUE ve modifiye elektrotlar için redoks piki çiftlerinin pik-pik ayrımı

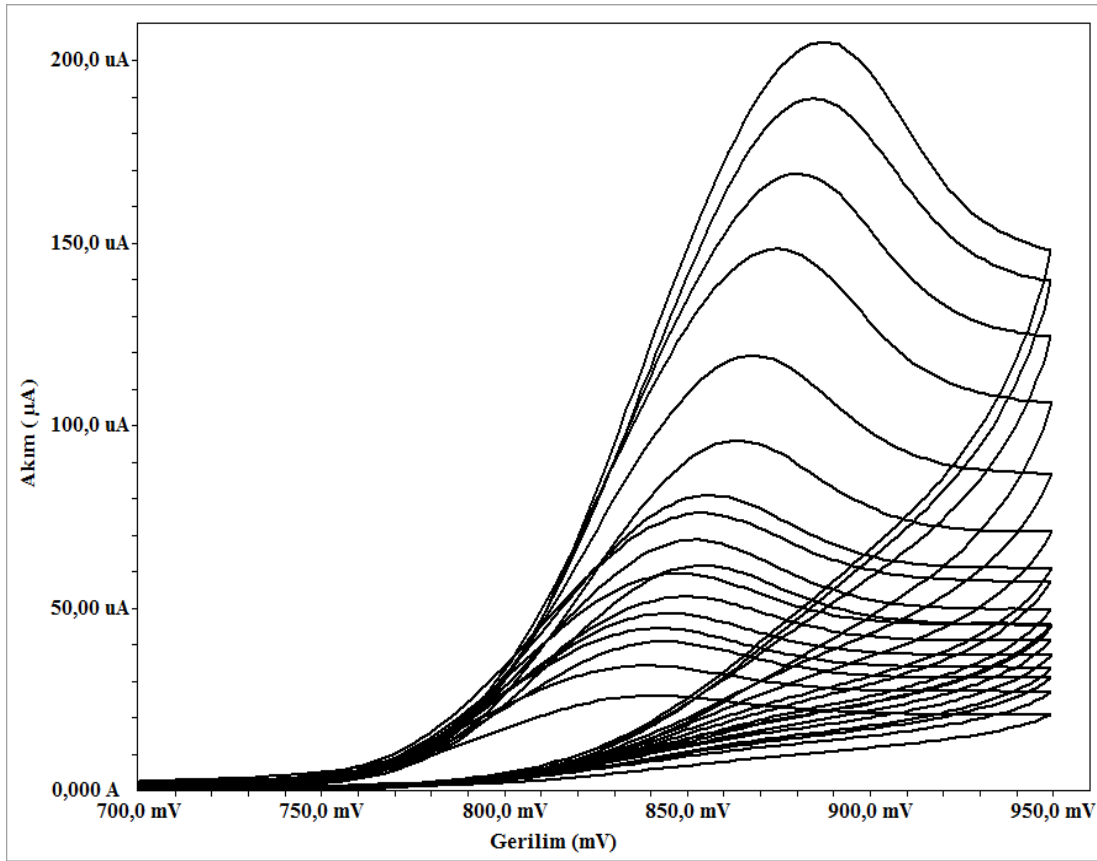
Elektrot	Anodik Pik (Ap)	Katodik Pik (Kp)	$\Delta E_p(Ap-Kp)$
KUE	320 mV	-185 mV	505 mV
KUE/CoFSTS(10dk)	540 mV	-320 mV	860 mV
KUE/NiFSTS(10dk)	550 mV	-125 mV	675 mV
KUE/CuFSTS(10dk)	495 mV	-115 mV	610 mV
KUE/FeFSTS(10dk)	455 mV	5 mV	450 mV

Voltametik yöntemlerde akımın difüzyon kontrollü mü yoksa adsorpsiyon kontrollü mü olduğunun belirlenmesi önem arz etmektedir. Adsorpsiyon kontrollü olması halinde sıyrma yöntemlerinin difüzyon kontrollü ise normal voltametik yöntemlerin kullanılması daha iyi sonuçlar verecektir. Akım türünün belirlenmesi için dönüşümlü voltametri yöntemi yaygın olarak kullanılır ve bu çalışmada da tercih edilmiştir. Bu

yöntemde 10^{-4} ile 10^{-5} M civarında analit varlığında 10-1000 mV/s arası tarama hızlarında voltamogramlar alınarak akım değişimi incelenir (Yılmaz 2012).

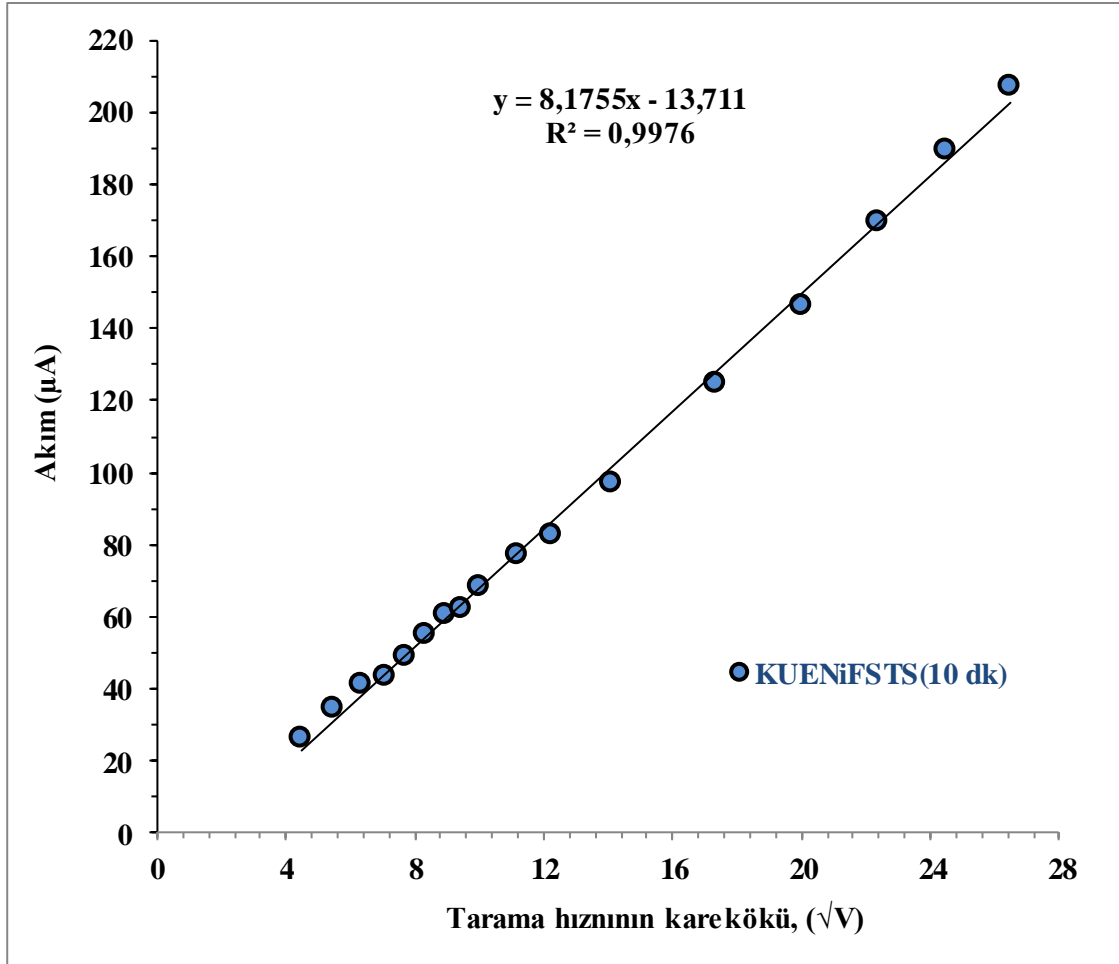
Bu çalışmada kullanılan modifiye elektrotların her ikisi için de sırasıyla 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 125, 150, 200, 300, 400, 500, 600 ve 700 mV/s tarama hızlarında pH 2 BRT içinde 0,25 mM BFA için dönüşümlü voltamogramlar alınmıştır. Sonra BFA'nın yükseltgenmesine ait akım değerleri kullanılarak gerekli hesaplamalar yapılmıştır.

Şekil 4.15 KUE/NiFSTS(10dk) elektrodu kullanılarak yukarıda belirtilen farklı tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramları göstermektedir.



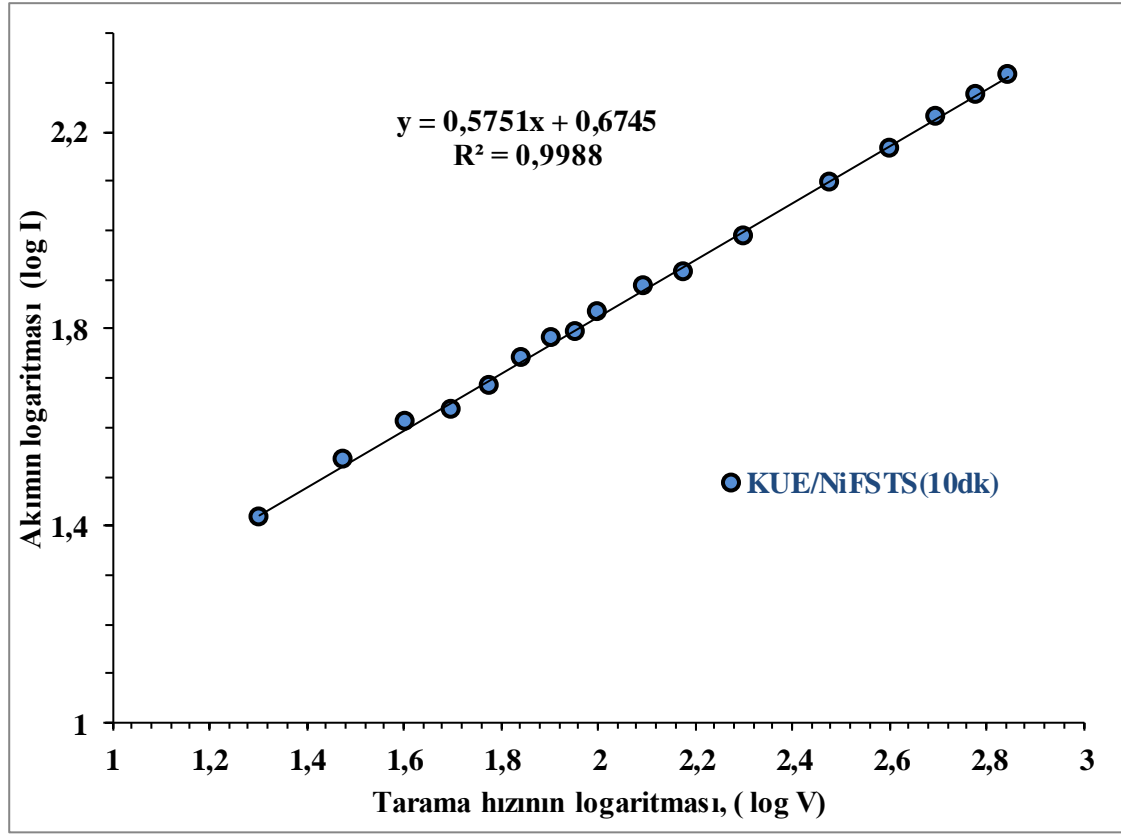
Şekil.4.15 KUE/NiFSTS(10dk) elektrodu kullanılarak farklı tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar

Bu voltamogramlarda görülen yükseltgenme piklerine ait akım değerleri tarama hızlarının kareköküne karşı grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğru Şekil 4.16' da verilmiştir. Elde edilen bu grafiğin kolerasyon katsayısının 1' e yakın olması (0,9976) akımın difüzyon kontrollü olduğunun bir göstergesidir.



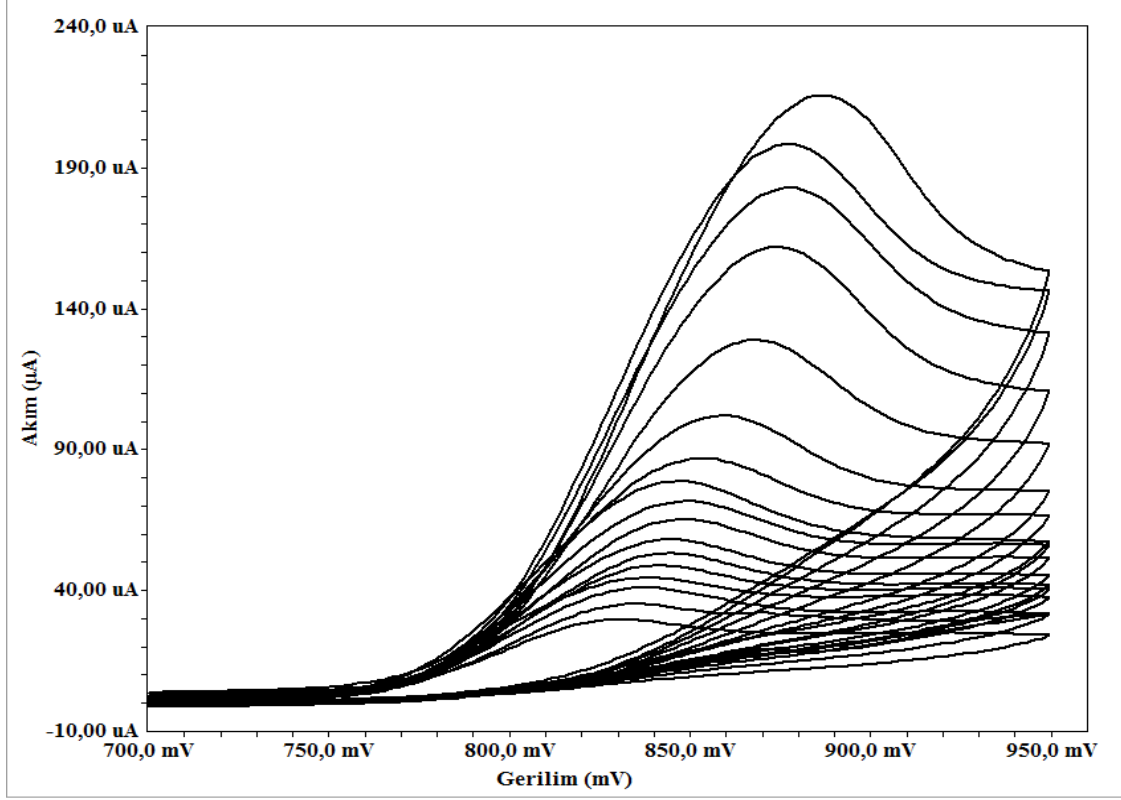
Şekil.4.16 KUE/CoFSTS (10dk) için tarama hızının logaritmaları ve akımın logaritmaları değerinden yararlanılarak elde edilen grafik.

Akımın difüzyon kontrollü olduğunun bir diğer delili ise tarama hızının logaritmasına karşı akımın logaritması grafiğe geçirildiğinde elde edilen grafiğin doğru eğiminin 0,5 civarında olmasıdır. KUE/NiFSTS(10dk) elektrodu için tarama hızı logaritmaları ve akım logaritmaları değerlerinin grafiği Şekil 4.17'de gösterilmiştir. Şekil 4.17' deki grafiğin eğimi 0,5751 değerinde olup difüzyon kontrollü bir akım olduğunun başka bir kanıtı olarak karşımıza çıkmaktadır.



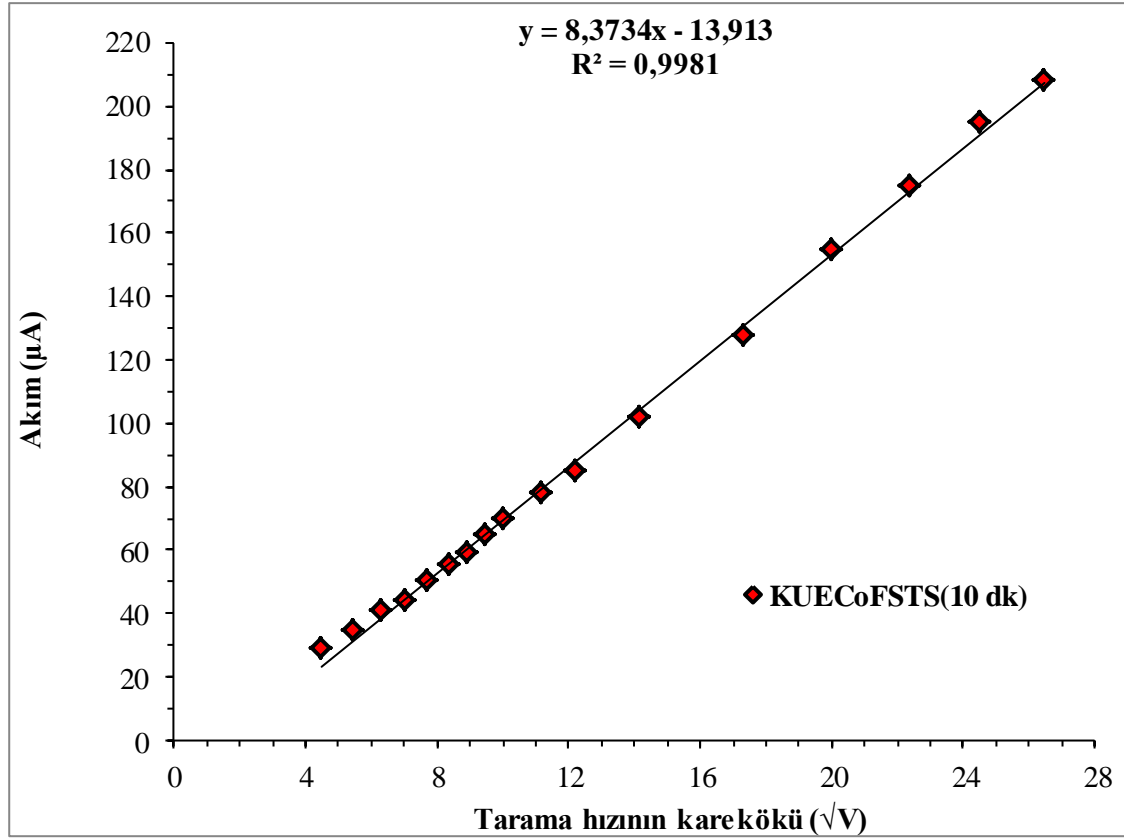
Şekil.4.17 KUE/NiFSTS (10dk) için tarama hızının logaritmasına karşılık akımın logaritması

Aynı çalışma tarzı KUE/CoFSTS(10dk) elektrot ile de yapılmıştır ve Şekil 4.18’de KUE/CoFSTS(10dk) elektrodu kullanılarak farklı tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramları göstermektedir.



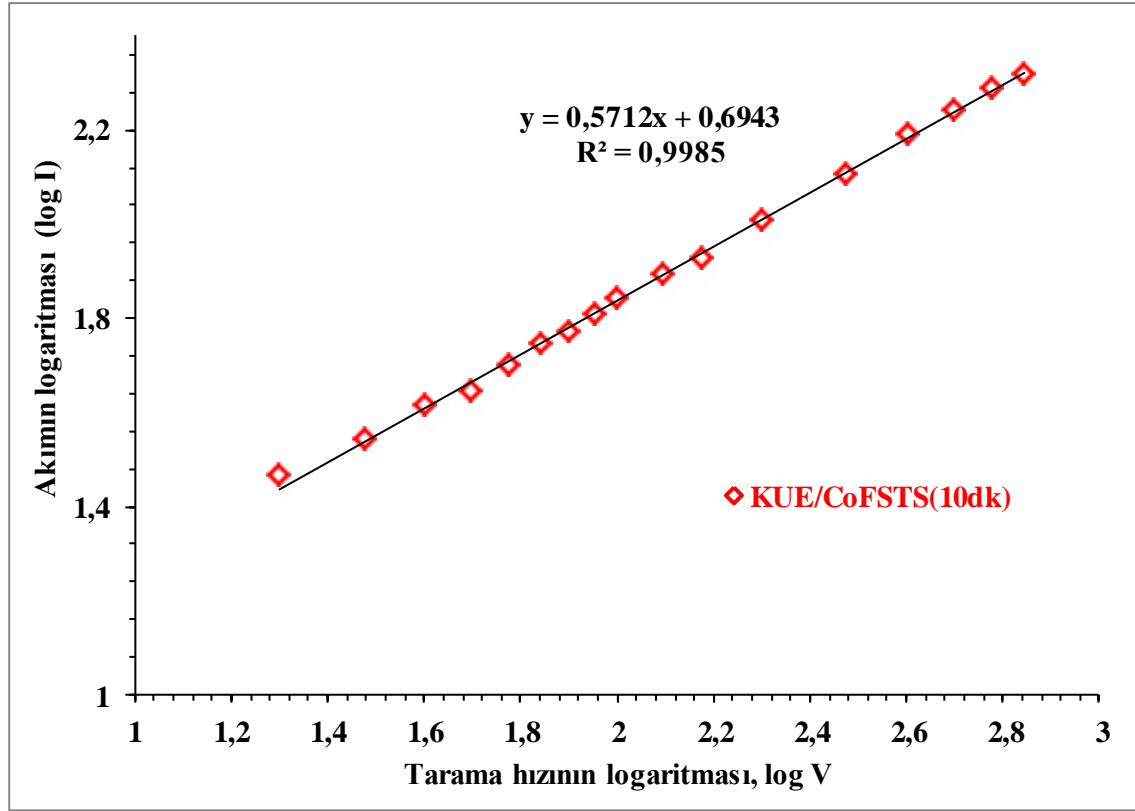
Şekil.4.18 KUE/NiFSTS(10dk) elektrodu kullanılarak farklı tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar

Bu voltamogramlarda görülen yükseltgenme piklerine ait akım değerleri tarama hızlarının kareköküne karşı grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğru Şekil 4.19' da görülmektedir. Elde edilen bu grafiğin kolerasyon katsayısı R^2 nin 1'e yakın olması (0,9981) akımın difüzyon kontrollü olduğunun bir göstergesidir.



Şekil.4.19 KUE/CoFSTS (10dk) için tarama hızının logaritmaları ve akımın logaritmaları değerinden yararlanılarak elde edilen grafik.

Şekil 4.20 ise KUE/CoFSTS için tarama hızının logaritması ve akımın logaritması arasındaki ilişkiyi gösterir. Bu değerlerden yararlanılarak elde edilen grafiğin eğimi 0,5 civarında (0,5712) olduğundan akımın difüzyon kontrollü olduğunun bir diğer kanıtı olmaktadır .



Şekil.4.20 KUE/NiFSTS (10dk) için tarama hızının logaritmasına karşılık akımın logaritması

Akımın her iki elektrot ile de difüzyon kontrollü olduğunun belirlenmesi bize normal voltametri yöntemlerinin yeterli olacağını gösterir. Adsorpsiyon kontrollü akım elde edilmiş olsa idi sıyırma yöntemlerinin uygulanmasının daha uygun olduğu sonucu çıkacaktı. Fakat bu çalışmada kullanılan elektrotlarla akımın difüzyon kontrollü olduğu görülmüş sıyırma yöntemleri kullanılmamıştır. BFA tayinleri için DPV voltametri yöntemi tercih edilmiştir.

4.6. Girişim Yapan Türlerin Etkisi

Analitik açıdan önemi parametrelerden biri de analitin tayin edildiği ortamda yer alabilecek girişim yapan türlerin etkisidir. Girişim yapan türlerinin etkisinin olmaması veya en aza indirgenmesi istenen bir durumdur. Bu nedenle BFA tayinlerinde ortamda bulunması muhtemel türlerin etkisi DPV yöntemiyle incelenmiştir. Bu ölçümlerde BFA derişimi 10 μM değerinde sabit tutulurken girişim yapması muhtemel metal katyonlarının derişimi bunun 100 katı olan 1 mM değerindedir. Yani ortamda 10 μM +1

mM Me^{+x} kasyonu bulunmaktadır. Bu durumda BFA için elde edilen DPV pik akımı değerleri girişim yapan türler yok iken elde edilen değerler ile karşılaştırılmıştır. KUE/NiFSTS(10dk) ile 10 μ M BFA derişiminde girişim yapan türlerin etkisi Çizelge 4.2' de ve KUE/CoFSTS(10dk) ile 10 μ M BFA derişiminde girişim yapan türlerin etkisi de Çizelge 4.3' de verilmiştir.

Çizelge.4.2 KUE/NiFSTS(10 dk) ile 10 μ M BFA derişiminde girişim yapan türlerin etkisi

Girişim Yapan tür	Girişim yapan türün derişimi	KUE/NiFSTS(10dk) ile 10 μ M BFA ^a + 1mM M^{+x} varlığında elde edilen akım değeri	Akımdaki değışim	% B.S.S. ^b
Pb ⁺²	1,0 mM	24,33	-0,32	2,88
Pb(NO ₃) ₂				
Al ⁺³	1 ,0 mM	25,86	1,21	2,14
Al ₂ (SO ₄) ₃				
Cu ⁺²	1 ,0 mM	24,08	-0,57	2,63
CuSO ₄				
Ni ⁺²	1 ,0 mM	24,87	0,22	1,29
NiSO ₄				
Zn ⁺²	1 ,0 mM	24,89	0,24	1,39
Zn(AC) ₂				
Fe ⁺³	1 ,0 mM	25,82	1,17	4,33
Fe(NO ₃) ₃				
K ⁺	1 ,0 mM	25,87	1,22	3,19
KCl				

a- Girişim yapan tür yokken akım KUE/NiFSTS(10dk) için 24,65 μ A'dir

b- Üç ayrı deney için elde edilmiştir

Çizelge.4.3 KUE/CoFSTS(10dk) ile 10 µM BFA derişiminde girişim yapan türlerin etkisi

Girişim Yapan tür	Girişim yapan türün derişimi	KUE/CoFSTS(10dk) ile 10 µM BFA ^a + 1mM Me ^{+x} varlığında elde edilen akım değeri	Akımdaki değişim	% B.S.S. ^b
Pb ⁺²	1,0 mM	21,10	0,05	2,56
Pb(NO ₃) ₂ tuzundan				
Al ⁺³	1,0 mM	21,18	0,13	3,95
Al ₂ (SO ₄) ₃				
Cu ⁺²	1,0 mM	21,18	0,13	1,4
CuSO ₄				
Ni ⁺²	1,0 mM	21,36	0,31	3,79
NiSO ₄				
Zn ⁺²	1,0 mM	21,06	0,01	1,98
Zn(AC) ₂				
Fe ⁺³	1,0 mM	25,96	4,91	4,8
Fe(NO ₃) ₃				
K ⁺¹	1,0 mM	22,12	1,07	2,8
KCl				

a- Girişim yapan tür yokken akım KUE/CoFSTS(10dk) için 21,05 µA'dir

b- Üç ayrı deney için elde edilmiştir

4.7. KUE/CoFSTS(10dk) ve KUE/NiFSTS(10dk) Elektrotların Yeniden Üretilirliği

Modifiye elektrotların yeniden üretilebilirliğini belirlemek amacıyla aynı koşullarda üretilen elektrotların performanslarını 20 µM BFA içeren pH 2 BRT çözeltisinde test edilmiştir. Farklı modifiye elektrotlar kullanılarak yapılan 7 ölçümde elde edilen DPV pik akım değerlerinin bağıl standart sapması KUE/CoFSTS(10dk) için % 2,85 ve KUE/NiFSTS(10dk) için % 2,30 olarak hesaplanmıştır.

4.8. Plastik Ürünlerdeki BFA Tayinlerinde Modifiye Elektrotların Performansları

Modifikasyonla elde edilen KUE/CoFSTS(10dk) ve Ni/FSTS(10dk) elektrotlar gündelik hayatta kullandığımız plastik ürünlerin içindeki BFA miktarlarının tayinlerinde denenmiştir. Bu amaçla iki kez deiyonize su ile yıkayıp kurutulan bebek biberonu ve CD' ler makasla küçük parçalara ayrılmıştır. Parçalanmış bu plastik ürünlerden tartılan 5'er gramlık numunelerin üzerine 100 mL etanol ilave edilerek 16 saat süreyle karıştırılmış ve varsa BFA'nın etanol içerisine geçmesi sağlanmıştır. Sonra etanollü kısımlardan alınan 2 mL'lik kısım balon jöje'ye aktararak hacim BRT ile 25 mL'ye

tamamlanmıştır. DPV yöntemi kullanılarak yapılan analizlerde pik akım değerlerinden faydalanılarak ve seyrelme faktörleri de hesaba katılarak etanollü çözelti içinde BFA olup olmadığı ve varsa miktarı tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4' de verilmiştir.

Çizelge 4.4 KUECoFSTS (10dk) ve KUENiFSTS (10dk) elektrotlar kullanılarak plastik numunelerde yapılan analiz sonuçları

Numune kodu	Numune türü	BFA içeriği(μ M)	
		KUE/NiFSTS(10dk)	KUE/CoFSTS(10dk)
1	Biberon	Tespit edilmemiştir	Tespit edilememiştir
2	CD	1,65	1,82

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bisfenol A (BFA), günlük hayatta kullanılan birçok ürünün üretiminde kullanılmakta ve sağlık için potansiyel bir tehlike olarak görülmektedir. Gıda maddelerinin ambalajlanması, temiz bir çevre ve sağlık açısından güvenliğin sağlanması adına büyük bir önem arz etmektedir. Gıda maddelerinin ambalajındaki BFA türü monomerlerin gıda maddesine migrasyonu söz konusu olabilmektedir. Tufts Üniversitesi Tıp Fakültesinde yapılan bir çalışma BFA'nın kanser riskini arttırabileceği sonucunu ortaya koymuştur (Soto and Sonnenschein 2010). Yakın zamanda Kanada'da yapılan bir çalışmada teneke kutuya konulmuş içeceklerin çoğunda az fakat ölçülebilir seviyede BFA maddesinin olduğu tespit edilmiştir (Goodson et al. 2002). Sonrasında 2010 Eylül de, Kanada BFA'yı toksik madde olarak ilan etmiş ve biberonlarda kullanılmasını yasaklayan ilk ülke olmuştur (Egan, Canada dec.). Yine aynı şekilde Avrupa Birliği, Çin, Malezya BFA içeren bebek biberonlarının üretimini yasaklamışlardır (Bardelline 2011, İnt.Kay.7).

İnsan sağlığını tehdit eden unsurlara karşı tedbir almak amacıyla yapılan çalışmalar büyük önem arz etmektedir. Bu kapsamda BFA'nın tayin edilmesi ve varlığını kontrolü de önemli olmaktadır.

Sağlık açısından tehdit arz eden BFA'nın tayininde kullanılacak yeni elektrotlar geliştirmek bu tez çalışmasında amaçlanmıştır. Bunu gerçekleştirmek için yüzeyi metal-ftalosiyanınlar ile modifiye edilmiş kalem ucu elektrot (KUE) ile BFA maddesinin elektrokimyasal tayini gerçekleştirilmiştir. Modifikasyon amacıyla nikel(II) ftalosiyanın tetrasülfonat (NiFSTS), kobalt(II) ftalosiyanın tetrasülfonat (CoFSTS), bakır(II) ftalosiyanın tetrasülfonat (CuFSTS) ve demir(II) ftalosiyanın tetrasülfonat (FeFSTS) kompleks bileşikleri kullanılmıştır. Modifiye elektrotları elektrokimyasal cevaplarının belirlenmesi ve karşılaştırılması için dönüşümlü voltametrik ölçümler gerçekleştirilmiştir. Değerlendirmede BFA'nın yükseltgenme pik akımı gözönüne alınmış ve en iyi sonuçların CoFSTS ve NiFSTS bileşikleriyle modifiye edilen elektrotlarla (KUE/NiFSTS ve KUE/CoFSTS) elde edildiği tespit edilmiştir. Fosfat tamponu (FT) ve Britton-Robinson tamponu (BRT) çözeltilerinde ayrı ayrı yapılan ölçümler BRT içinde gerçekleştirilen ölçümlerin daha yüksek olduğunu gösterdiğinden

çalışmalar bu ortamda sürdürülmüştür. KUE/NiFSTS ve KUE/CoFSTS elektrotların performansları farklı pH değerlerinde test edildiğinde en yüksek akım pH'sı 2 olan BR tamponu içinde elde edilmiştir. Bu çözeltide elde edilen akım değerleri birbirine oldukça yakın olduğundan çalışmalara her iki modifiye elektrot ile devam edilmiştir. KUE/NiFSTS ve KUE/CoFSTS elektrotlarının modifikasyonunda 10 dakika adsorpsiyon süresinin yeterli olduğu ve daha uzun sürelerin performansı arttırmadığı belirlenmiştir. Bu yüzden çalışmanın bundan sonraki kısımlarında bu süreyle elde edilen elektrotlar [KUE/NiFSTS(10dk) ve KUE/CoFSTS(10dk)] kullanılmıştır.

KUE/NiFSTS(10dk) ve KUE/CoFSTS(10dk) modifiye elektrotlar ile BFA' nın kantitatif tayinlerinde oldukça hassas elektrokimyasal yöntemlerden biri olan diferansiyel puls voltametri (DPV) tercih edilmiştir. Öncelikle DPV yönteminde kullanılan parametreler optimize edilmiştir. Belirlenen bu parametreler uygulanarak BFA derişimi değışimi elde edilen yükseltgenme pik akımının arasındaki ilişki incelenmiştir. DPV yöntemi kullanılarak yapılan bu derişim çalışmasında KUE/NiFSTS(10dk) ve KUE/CoFSTS(10dk) modifiye elektrotların 0,5 ile 10 µM BFA aralığında doğrusal cevap verdiği bulunmuş ve sırasıyla tayin sınırlarının $3,0 \cdot 10^{-7}$ M ve $4,6 \cdot 10^{-7}$ M olduğu hesaplanmıştır. Ayrıca 10 µM BFA derişimi için girişim çalışmaları yapılmıştır. Girişim yapan türlerin derişimi BFA derişiminin 100 katı tutulduğunda analiz sonuçları çok önemli derecede etkilenmemiş ve sapmalar % 5'in altında kalmıştır. Modifiye elektrotların yeniden üretilebilirliğinin iyi olduğu ve kararlı olarak uzun süre etkinliğini koruduğu da yapılan ölçümlerle gösterilmiştir. Gerçek numunelerle yapılan çalışmalar sonucunda modifiye elektrotların BFA tayinlerinde başarıyla kullanılabilecek bir alternatif olacağı gösterilmiştir.

Ayrıca modifikasyonu yapılan KUE oldukça ucuz bir elektrot malzemesi olması nedeniyle çok önemli bir avantaj sağlamaktadır. Modifikasyonun oldukça basit olması, yöntemin pratik olarak uygulanabilirliğini önemli ölçüde arttırmaktadır. Bu avantajları göz önünde bulundurulduğunda tek kullanımlık ve düşük maliyetli modifiye elektrot üretiminde kullanılmaları mümkündür. Özellikle son yıllarda geliştirilen ve bir cep telefonu boyutlarına kadar küçültülebilen elektrokimyasal analiz sistemleri göz önünde bulundurulduğunda taşınabilir sistemlere bu modifiye elektrotların kolaylıkla adapte edilmesi mümkündür.

Çalışma neticesinde elde edilen verilerin BFA tayinleri için daha da geliştirilmesi mümkündür. Bazı ilave modifikasyonlarla çalışma sonraki çalışmaların da önünü açacak niteliktedir. Özellikle son yıllarda BFA üzerinde önemle durulduğu göz önüne alınırsa basit, ucuz ve minyatüre edilerek portatif hale getirilebilecek sistemlerin geliştirilmesi önemlidir. Bu bağlamda düşünüldüğünde yapılan çalışmanın BFA tayinlerinde değerlendirilme potansiyeli yüksek görülmektedir.

6. KAYNAKLAR

Adams, R. N. (1969). *Electrochemistry at Solid Electrodes*, Marcel Deccer, Inc. New York 26.

Alonso-Magdalena, P., Vieira, E., Soriano, S., Menes, L., Burks, D., Queseda, I. and Nadal, A. (2010). *Environmental Health Perspectives*. Bisphenol A Exposure during Pregnancy Disrupts Glucose Homeostasis in Mothers and Adult Male Offspring. **118(9)**: 1243-1250

Alkasir, R.S.J., Ganesana, M., Won, Y.H., Stanciu, L., Andreescu, S.(2010). Enzyme functionalized nanoparticles for electrochemical biosensors: a comparative study with applications for the detection of bisphenol A. *Biosensors and Bioelectronics* **26 (1)**: 43–49

Arnich, N., Canivenc-Lavier, MC., Kolf-Clauw, M., Coffigny, H., Cravedi, JP., Grob, K., Macherey, AC., Masset, D., Maximilien, R., Narbonne, JF., Nesslany, F., Stadler, J., Tulliez, J. (2011). Conclusions of the French Food Safety Agency on the toxicity of bisphenol A. *Int J Hyg Environ Health*.

Ballesteros-Gómez, D., Rubio, S., Pérez-Bendito, D. (2009). *Journal of Chromatography A*. Analytical methods for the determination of bisphenol A in food. **1216(3)**: 449-469

Bardelline, J. (2011). China, Malaysia Become Latest Nations to Ban BPA, Greener Design.

Barrera, C., Zhukov, I., Villagra, E., Bedioui, F., Paez, M.A., Costamagna, J. and Zagal, J.H. (2006). *J. Electroanal. Chem.* Trends in reactivity of unsubstituted and substituted cobalt-phthalocyanines for the electrocatalysis of glucose oxidation. **589**: 212-218

- Ben-Jonathan, N., Hugo, ER., Brandebourg, TD. (2009). Effects of bisphenol A on adipokine release from human adipose tissue: Implications for the metabolic syndrome. *Molecular and Cellular Endocrinology*. **304(1-2)**: 49–54.
- Brock, J.W., Yoshimura, Y., Barr, J.R., Maggio, V.L., Graiser, S.R., Nakazawa, H., Needham, L.L. (2001). *Expos. Sci. Environ. Epidemiol.* **(11)**: 323–328.
- Calafat, A.M., Weuve, J., Ye, X., Jia, L.T., Hu, Howard., Ringer, S., Huttner, K. And Hauser, R. (2009). *Environmental Health Perspectives*. Exposure to Bisphenol A and other Phenols in Neonatal Intensive Care Unit Premature Infants. **117(4)**: 639-644
- Caserta, D., Mantovani, A., Marci, R., Fazi, A., Ciardo, F., La Rocca, C., Maranghi, F., Moscarini, M.(2011). Environment and women's reproductive health. *Hum Reprod Update*. **17(3)**: 418-433.
- Er, B., Sarımeahmetoğlu, B. (2011). *Vet. Hekim Der Derg.* Gıdalarda Bisfenol A varlığının değerlendirilmesi. **82(1)**: 69-74
- Egan, L. Canada declares BPA toxic, sets stage for more bans.
- Fleisch, A.F., Sheffield, P.E., Chinn, C., Edelstein, B.L., Landrigan, .PJ. (2010). Bisphenol A and related compounds in dental materials. *Pediatrics*. **126(4)**: 760-768.
- Gao, W., Song, J. ve Wu, N. (2005). Voltammetric behavior and square-wave voltammetric determination of trepibutone at a pencil graphite electrode. *J. Electroanal. Chem.* **(576)**: 1-7.
- Gao, Y., Cao, Y., Yang, D.G., Luo, X.J., Tang, Y.M., Li, H.M. (2012). *Journal of Hazardous Materials* **199–200**: 111.

- Garcia, RS., Losada, PP. (2004). Determination of bisphenol A diglycidyl ether and its hydrolysis and chlorohydroxy derivatives by liquid chromatography–mass spectrometry. *J Chromatogr A*. **(1032)**: 37–43.
- Goodson A, Summerfield W, Cooper I. (2002). Survey of bisphenol A and bisphenol F in canned foods. *Food Addit contam*. **19(8)**:796-802.
- Gore, A.C. (2007). *Endocrine-disrupting Chemicals: From Basic Research to Clinical Practice*, Humana Press Inc. New Jersey.
- Hiroi , H., Tsutsumi, O., Takeuchi, T., Momoeda, M., Ikezuki, Y., Okamura, A., Yokota, H., Taketani, Y. (2004). *Endocr J*. Differences in serum bisphenol A concentrations in premenopausal normal women and women with endometrial hyperplasia. **51(6)**: 595-600.
- Hoepner L.A., Whyatt, R.M., Just, A.C. Calafat A.M., Perera, F.P., Rundle, A.G. (2013). *Environmental Research*. Urinary concentrations of bisphenol A in an urban minority birth cohort in New York City, prenatal through age 7 years. **122**:38-44
- Huang , J. , Zhang, X., Lin, Q. He, X., Xing,X., Huai,H., Lian, W., Zhu, H.(2011). Electrochemical sensor based on imprinted sol–gel and nanomaterials for sensitive determination of bisphenol A. *Food Control*. **22(5)**: 786-791
- Ikezuki, Y., Tsutsumi, O., Takai, Y., Kamei, Y. and Taketani, Y. (2002). *Human Reproduction*. Determination of bisphenol A concentrations in human biological fluids reveals significant early prenatal exposure. **17(11)**: 2839-2841.
- Ishifune, M., Suzuki, R., Mima, Y., Uchida, K., Yamashita, N. ve Kashimura, S. (2005). Novel electrochemical surface modification method of carbon fiber and its

utilization to the preparation of functional electrode. *Electrochim. Acta.* (51): 14–22.

Johnson, I., Harvey, P. (2002). Study on The Scientific Evaluation of 12 Substances In The Context of Endocrine Disrupter Priority List of Actions European Commission. Wrc-Nsf Ref. Uc 6052.

Kawamura, Y., Sano, H., Yamada, T. (1999). *Food Hyg. Soc. Jpn.* 40: 158–165.

Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H.(1998). *Enstrümantal Analiz İlkeleri*, Bilim Yayıncılık, Ankara

Korner, W., Bolz, U., Sumuth, W. (2000). Input/output balance of estrogenic active compounds in a major municipal sewage plant in Germany. *Chemosphere.* 40:1131–1142.

Kosky, P.E., Guggenheim, E.K. (1991). The Aqueous Phase in the Interfacial Synthesis of Polycarbonates. 1. Ionic Equilibria and Experimental Solubilities in the BPA-NaOH-H₂O System *Ind. Eng*

Krishnan, A.V., Stathis, P., Permuth, S.F., Tokes, L., Feldman, D. (1993). *Endocrinology.* Bisphenol-A: an estrogenic substance is released from polycarbonate flasks during autoclaving. 132(6): 2279-86.

Lang, I.A., Galloway, T.S., Scarlett, A., Henley, W.E., Depledge, M., Wallace R.B., Melzer, D. (2008). Association of urinary bisphenol A concentration with medical disorders and laboratory abnormalities in adults. 300(11): 1303-1310

Li, D., Zhou, Z., Qing, D., He, Y., Wu, T., Miao, M., et al. (2010). Occupational exposure to bisphenol-A (BPA) and the risk of self-reported male sexual dysfunction. *Hum Reprod.* 25 (2): 519–527.

Liu, M., Hashi, Y., Pan, F., Yao, J., Song, G., Lin, J. (2006). *Journal of*

Chromatography A. Automated on-line liquid chromatography-photodiode array-mass spectrometry method with dilution line for the determination of bisphenol A and 4-octylphenol in serum. **1133(1-2)**: 142-8

Maragou, N.C., Lampi, EN., Thomaidis, N.S., Koupparis, M.A. (2006). *J Chromatogr A*. Determination of bisphenol A in milk by solid phase extraction and liquid chromatography-mass spectrometry. **1129(2)**:165-73.

Matsumoto, A., Kunugita, N., Kitagawa, K., Isse, T., Oyama, T., Foureman, GL., Morita, M., Kawamoto, T. (2003). *Environ Health Perspect*. Bisphenol A levels in human urine. **111(1)**: 101-104.

Matsumoto, H., Adachi, S., Suzuki, Y. (2005). Bisphenol A in ambient air particulates responsible for the proliferation of MCF-7 human breast cancer cells and its concentration changes over 6 months. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **(48)**: 459–466.

Ouchi, K., Watanabe, S. (2002). *Journal of Chromatography B*. Measurement of bisphenol A in human urine using liquid chromatography with multi-channel coulometric electrochemical detection. **780(2)**: 365–370

Özcan, L. (2008). “Polipirol İletken Polimerinin Biyosensör Olarak Kullanımı”, Doktora tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Eskişehir

Prokop, Z., Hankova, L., Jerabek, K., (2004). Bisphenol A Synthesis –Modeling of Industrial Reactor and Catalyst Deactivation, *Reac. And Func. Polym.* **60**: 77-83.

Richardson, S.D. (2009). *Analytical Chemistry* **81**: 4645.

Rogers, K.R., Becker, J.Y., Wang, J. Lu, F.(1999). *Field Analytical Chemistry and Technology.* **(3)**: 161.

- Rubin, B.S. (2011). *Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*. 127
27.
- Rykowska, I., Wasiak, W. (2006). Properties, threats, and methods of analysis of bisphenol a and its derivatives. *Acta Chromatogr.* **(16)**: 7-27.
- Sajiki, J., Takahashi, K., Yonekubo, J. (1999). *Journal of Chromatography B* **736**: 255.
- Sambe, H., Hoshina, K., Hosoya, K., Haginaka, J. (2005). *Analyst* **130**: 38.
- Schönfelder, G., Wittfoht, W., Hopp, H., Talsness, C.E., Paul, M., Chahoud, I. (2002). Parent bisphenolAaccumulationinthehumanmaternal–fetal–placentalunit. *Environ. HealthPerspect.* **110(11)**: A703–A707.
- Sevencan F, Vaizoğlu SA. (2007). PET ve geri dönüşümü: TSK Koruyucu Hekimlik Bülteni. **6(4)**: 307-312.
- Snyder , R.W., Maness, S.C., Gaido , K.W., Welsch, F., Sumner,S.C.J., Fennell, T.R. (2000). Metabolism and Disposition of Bisphenol A in Female Rats. *Toxicol Applied Pharmacology.* **168**: 225-234.
- Soto, A.M., Sonnenschein, C. (2010). Environmental causes of cancer: endocrine disruptors as carcinogens. *Nat. Rev. Endocrinol.* **6**: 363–370.
- Steinmetz, R., Mitchner, N.A., Grant, A., Allen, D.L., Bigsby, R.M., Ben-Jonathan, N. (1998). *Endocrinology* **139**: 2741–2747.
- Sugiura-Ogasawara, M., Ozaki, Y., Sonta, S., Makino, T., Suzumori, K. (2005). Exposure to bisphenol A is associated with recurrent miscarriage. *Human Reproduction.* **20 (8)**: 2325–2329.

- Takeuchi, T., Tsutsumi, O., Ikezuki, Y., Takai, Y., Taketani, Y. (2004). Positive relationship between androgen and the endocrine disruptor, bisphenol A, in normal women and women with ovarian dysfunction. *Endocrine Journal*. **51(2)**: 165-169
- Tsai, WT. (2006). Human health risk on environmental exposure to bisphenol-A: A Review. *J Environ Sci Heal C*. **24**: 225-55.
- Vandenberg, L.N., Chahoud, I., Heindel, J.J., Padmanabhan, V., Paumgarten F.JR. and Schoenfelder, G. (2007). *Environmental Health Perspectives*. Urinary, Circulating, and Tissue Biomonitoring Studies Indicate Widespread Exposure to Bisphenol A. **118(8)**: 1055-1070
- Vandentorren, S., Zenan, F., Morin, L., Sarter, H., Bidondo, M., Oleko, A., et al. (2011). Bisphenol-A and phthalates contamination of urine samples by catheters in the Elfe pilot study: implications for large-scale biomonitoring studies. *Environmental Research*. **111 (6)**: 761–764.
- Vestergaard, M., Kerman, K. ve Tamiya, E. (2005), “An electrochemical approach for detecting copper-chelating properties of flavonoids using disposable pencil graphite electrodes: Possible implications in copper-mediated illnesses” *Anal. Chim. Acta*, **538**, 273–281.
- Yılmaz, S. (2012). Uygulama örnekleriyle Elektro Analitik Kimya, Kriter Yayınları, 2. Baskı, İstanbul
- Yin, H., Cui, L., Ai, S., Fan, H., Zhu, L.(2010). *Electrochimica Acta*. Electrochemical determination of bisphenol A at Mg–Al–CO₃ layered double hydroxide modified glassy carbon electrode. **55(3)**: 603-610
- Yin H.-S., Zhou, Y.-L., Ai, S.-Y. (2009). *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Preparation and characteristic of cobalt phthalocyanine modified carbon paste

electrode for bisphenol A detection. **626**: 80-88

Zalko, D., Jacques, C., Duplan, H., Bruel, S., Perdu, E. (2011). *Chemosphere*. Viable skin efficiently absorbs and metabolizes bisphenol A. **82(3)**: 424-430

Zhang, M., Li, L., Du, Z., Xu, S., Chengchao, Li., Chen, X., Zhang, T., Wang, T. (2009). Sensor Letters Fast Response Amperometric Biosensor for H₂O₂ Detection Based on Horseradish-Peroxidase/Titania-Nanowires/Chitosan Modified Glassy Carbon Electrode. *Sensor Letters*. **7 (4)**: 543-549

Zhang, Y., Cheng, Y., Zhou, Y., Li, B., Gu, W., Shi, X., Xian, Y. (2013). *Talanta*. Electrochemical sensor for bisphenol A based on magnetic nanoparticles decorated reduced graphene oxide. **107**: 211-218

Wang, F., Yang, J., Wu, K. (2009). *Analytica Chimica Acta* (**638**): 23

Wang, J., Kawde A.-N. ve Sahlin, E. (2000). *Analyst*. Renewable pencil electrodes for highly sensitive stripping potentiometric measurements of DNA and RNA. (**125**): 5-7.

Wang, Q., Wang Y., Liu, S., Wang, L., Gao, F., Sun, W. (2012). Voltametric detection of bisphenol A by a chitosan-graphene composite modified carbon ionic liquid electrode. *Thin Solid Films*. (**520**): 4459-4464

Weber, J.H. and Busch, D.H. (1965). *Inorg. Chem.* Complexes derived from strong field ligands. XX. The effect of extraplanar ligands on the properties of transition metal 4,4',4'',4'''-tetrasulfophthalocyanines. (**4**): 472-475.

Wetherill, Y. B., Akingbemic, B. T., Kannod, J., McLachlane, J. A., Nadalf, A., Sonnenscheing, C., Watsonh, C.S. Zoelleri, R. T., Belcher, S.M. (2007). Reproductive Toxicology. In vitro molecular mechanisms of bisphenol A action. **24(2)**: 178-198

Wilson, N.K., Chuang, J.C., Lyu, C., Menton, R., Morgan, M.K. (2003). Aggregate exposures of nine preschool children to persistent organic pollutants at day care and at home. *Environ. Health Perspect.* **111**(3): 187–202.

Wintgens, T., Gallenkemper, M., Melin, T. (2003). *Water Sci Technol.* Occurrence and removal of endocrine disrupters in landfill leachate treatment plants. **48**(3):127-34

Wolstenholme, J.T., Rissman, E.F., Connelly, J.J. (2011). The role of Bisphenol A in shaping the brain, epigenome and behavior. *Hormones and Behavior*. **59**(3): 296-305.

İNTERNET KAYNAKLARI

1. <http://www.ankara.edu.tr> 01.05.2013
2. <http://www.cu.edu.tr>. 03.05.2013
3. <http://www.marmara.edu.tr>. 01.05.2013
4. [http://www.wikipedi.org/wiki/Bisfenol A](http://www.wikipedi.org/wiki/Bisfenol_A) 06.05.2013
5. <http://www.ruters.com/article/2010/11/25/us-eu-health-plastic>. 01.06.2013
6. <http://ensondiyet.blogcu.com/bisfenol-a-plastik-bardak-zararlari>. 27.04.2013
7. <http://www.sinanilyas.com/makale/45/hangi-plastik-turleri-sag>. 28.04.2013

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Muhammet ALTUNTAŞ
Doğum Yeri ve Tarihi : Torul-1974
Yabancı Dili : Fransızca
İletişim (Telefon/e-posta) : altuntas29@mynet.com

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Trabzon Affan Kitapçıoğlu Lisesi (1987-1990)
Lisans : Yüzüncü Yıl Üniversitesi,
Fen Edebiyat Fakültesi Kimya (1991-1995)
Yüksek Lisans : Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi,
Fen Bilimleri Enstitüsü/Afyonkarahisar (2010-2013)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl :

2008- M.E.B Kimya Öğretmeni
1998-2008 Özel Ders. Müdür- Kimya Öğretmeni
1995-1998 M.E.B Kimya Öğretmeni

Yayınları (SCI ve diğer) :

Diğer konular