

**T.C.  
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**GIDA GÜVENLİĞİ AÇISINDAN ÖNEM TAŞIYAN  
BAZI MADDELERİN ELEKTROKİMYASAL TAYİNLERİ**

**ÖZGE KOYUN**

**DOKTORA TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
ANALİTİK KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN  
PROF. DR. YÜCEL ŞAHİN**

**İSTANBUL, 2017**

**T.C.**  
**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**GIDA GÜVENLİĞİ AÇISINDAN ÖNEM TAŞIYAN**  
**BAZI MADDELERİN ELEKTROKİMYASAL TAYİNLERİ**

Özge KOYUN tarafından hazırlanan tez çalışması 11.12.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Tez Danışmanı**

Prof. Dr. Yücel ŞAHİN  
Yıldız Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri**

Prof. Dr. Yücel ŞAHİN  
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Abdürrezzak E. BOZDOĞAN  
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Sabriye PERÇİN ÖZKORUCUKLU  
İstanbul Üniversitesi

Prof. Dr. Sezgin BAKIRDERE  
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Levent ÖZCAN  
Afyon Kocatepe Üniversitesi



Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün FDK-2017-3130 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

## ÖNSÖZ

---

Zorlu doktora çalışmalarım boyunca bilgi ve deneyimleriyle beni yönlendiren, beraber çalıştığımız süre boyunca ilgi ve desteğini eksik etmeyen, en umutsuz anlarımda yanımda olan, karşılaştığım zorluklarda cesaretimi yitirmememi sağlayan ve mesleğine gösterdiği özveriyle bana her zaman örnek olan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Yücel ŞAHİN'e,

Tez izleme dönemlerinde bana önerileri ile yol gösteren hocalarım Sayın Prof. Dr. Abdürrezzak E. BOZDOĞAN ve Sayın Doç. Dr. Sabriye PERÇİN ÖZKORUCUKLU'ya

Analitik Kimya Araştırma Laboratuvarında birlikte çalıştığım arkadaşım Uzman Hürmüş GÜRSU'ya,

Başta Yrd. Doç. Dr. Özlem YAZICI olmak üzere Kimya bölümündeki arkadaşlarıma ve mensubu olmaktan gurur duyduğum tüm Kimya Bölümü ailesine,

Zorlu tez çalışmam boyunca hem laboratuvar ve tez yazım çalışmalarımda yardımcı olduğu için hem de daima yanımda olarak zor zamanlarım da bana destek olduğu için çok sevdiğim nişanlım Arş. Gör. Semih GÖRDÜK'e;

Ve bugünlere gelmemi sağlayan, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen, bana her zaman inanan ve güvenen, her zaman yanımda, attığım her adımda arkamda olan sevgili Babam, Annem ve Kardeşlerim Özgür ve Öznur'a;

Sonsuz saygı, sevgi ve teşekkürlerimi sunarım...

Aralık, 2017

Özge KOYUN



## İÇİNDEKİLER

|                                                                                                     | Sayfa |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| SİMGE LİSTESİ .....                                                                                 | x     |
| KISALTMA LİSTESİ .....                                                                              | xi    |
| ŞEKİL LİSTESİ.....                                                                                  | xii   |
| ÇİZELGE LİSTESİ .....                                                                               | xviii |
| ÖZET .....                                                                                          | xix   |
| ABSTRACT .....                                                                                      | xxi   |
| BÖLÜM 1                                                                                             |       |
| GİRİŞ.....                                                                                          | 1     |
| 1.1    Literatür Özeti.....                                                                         | 1     |
| 1.2    Tezin Amacı.....                                                                             | 6     |
| 1.3    Hipotez.....                                                                                 | 7     |
| BÖLÜM 2                                                                                             |       |
| GIDA GÜVENLİĞİ AÇISINDAN ÖNEM TAŞIYAN MADDELER .....                                                | 9     |
| 2.1    Gıda Güvenliği ve Önemi .....                                                                | 9     |
| 2.1.1    Gıda Katkı Maddeleri .....                                                                 | 10    |
| 2.1.1.1    E Kodu .....                                                                             | 11    |
| 2.1.2    Gıda Ambalajlamada Kullanılan Ambalaj Malzemeleri .....                                    | 12    |
| 2.2    Tez Çalışması Kapsamında Araştırılan ve Gıda Güvenliği Açısından Önem Taşıyan Maddeler ..... | 13    |
| 2.3    Sodyum Nitrit.....                                                                           | 13    |
| 2.3.1    Sodyum Nitrit Tayininde Kullanılan Yöntemler .....                                         | 15    |
| 2.4    Sunset Yellow.....                                                                           | 17    |
| 2.4.1    Sunset Yellow Tayininde Kullanılan Yöntemler .....                                         | 19    |
| 2.5    Bisfenol A .....                                                                             | 21    |
| 2.5.1    Bisfenol A Tayininde Kullanılan Yöntemler .....                                            | 23    |
| 2.6    Askorbik Asit .....                                                                          | 26    |
| 2.6.1    Askorbik Asit Tayininde Kullanılan Yöntemler.....                                          | 27    |
| BÖLÜM 3                                                                                             |       |
| ELEKTROKİMYA VE SENSÖRLER .....                                                                     | 30    |

|                                 |                                                                                                                            |           |
|---------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.1                             | Elektrokimya .....                                                                                                         | 30        |
| 3.2                             | Elektroanalitik Kimya .....                                                                                                | 31        |
| 3.3                             | Voltametrik Analiz Yöntemleri.....                                                                                         | 32        |
| 3.3.1                           | Voltametrik Hücre Bileşenleri.....                                                                                         | 33        |
| 3.3.2                           | Referans Elektrot .....                                                                                                    | 34        |
| 3.3.3                           | Karşı Elektrot .....                                                                                                       | 34        |
| 3.3.4                           | Çalışma Elektrotu.....                                                                                                     | 34        |
| 3.3.5                           | Voltametrik Teknikler .....                                                                                                | 35        |
| 3.3.5.1                         | Dönüşümlü Voltametri.....                                                                                                  | 36        |
| 3.3.5.2                         | Diferansiyel Puls Voltametri.....                                                                                          | 37        |
| 3.4                             | Sensörler .....                                                                                                            | 38        |
| 3.5                             | Tez Çalışması Kapsamında Kullanılan Sensörler ve Modifiye Ajanları.....                                                    | 40        |
| 3.5.1                           | Metilen Mavisi .....                                                                                                       | 40        |
| 3.5.2                           | Altın Nanopartiküller .....                                                                                                | 41        |
| 3.5.3                           | L-Sistein.....                                                                                                             | 42        |
| 3.5.4                           | Bakır(II) Ftalosiyanın Bileşiği .....                                                                                      | 43        |
| 3.5.5                           | Poli(3,4-Etilendioksitiyofen) .....                                                                                        | 43        |
| 3.5.6                           | Çok Duvarlı Karbon Nanotüp.....                                                                                            | 44        |
| 3.6                             | Sensörlerin Karakterizasyonları .....                                                                                      | 45        |
| 3.6.1                           | Dönüşümlü Voltametri .....                                                                                                 | 45        |
| 3.6.2                           | Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi .....                                                                              | 46        |
| 3.6.3                           | İnfrared Spektroskopisi .....                                                                                              | 47        |
| 3.6.4                           | X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi .....                                                                                    | 47        |
| 3.6.5                           | Taramalı Elektron Mikroskopisi.....                                                                                        | 47        |
| <b>BÖLÜM 4</b>                  |                                                                                                                            |           |
| <b>MATERYAL VE YÖNTEM .....</b> |                                                                                                                            | <b>49</b> |
| 4.1                             | Kullanılan Kimyasal Maddeler .....                                                                                         | 49        |
| 4.2                             | Kullanılan Araç ve Gereçler.....                                                                                           | 50        |
| 4.3                             | Elektrotların Modifikasyon İşlemlerinde Kullanılacak Materyallerin Hazırlanması .....                                      | 52        |
| 4.3.1                           | Kimyasal Olarak İşlem Görmüş MWCNT'ün (MWCNT-COOH) Hazırlanması .....                                                      | 52        |
| 4.4                             | (E)-3-(4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-metoksifenil)akrilik asit (1) Sentezi.....                                                | 53        |
| 4.5                             | (E)-3-(2,9,16,23-tetrakis-(4-oksi-3-metoksifenil)akrilikasit)ftalosiyaninato bakır(II) (2) Sentezi.....                    | 54        |
| 4.6                             | Sensör Olarak Kullanılacak Modifiye Elektrotların Hazırlanması .....                                                       | 57        |
| 4.6.1                           | Nitrit Tayini için Modifiye Elektrotların Hazırlanması .....                                                               | 57        |
| 4.6.2                           | Sunset Yellow Tayini için Modifiye Elektrotların Hazırlanması .....                                                        | 58        |
| 4.6.3                           | Bisfenol A Tayini için Modifiye Elektrotların Hazırlanması.....                                                            | 59        |
| 4.6.4                           | Askorbik Asit Tayini için Modifiye Elektrotların Hazırlanması.....                                                         | 60        |
| 4.7                             | Hazırlanan Modifiye Elektrot Temelli Sensörlerin İlgili Türler Varlığında Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi..... | 62        |
| 4.7.1                           | Nitrit Varlığında ANP/PMM/KUG Elektrotun Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi.....                                     | 62        |

|       |                                                                                                            |    |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.7.2 | Sunset Yellow Varlığında PLS/KUG Elektrotun Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi.....                  | 63 |
| 4.7.3 | Bisfenol A Varlığında CuPc/MWCNT-COOH/KUG Elektrotun Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi .....        | 63 |
| 4.7.4 | Askorbik Asit Varlığında MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG Elektrotun Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi ..... | 63 |
| 4.8   | Türlerin Analizi için Koşulların Optimizasyonu .....                                                       | 64 |
| 4.8.1 | Nitrit Tayini için Analiz Koşullarının Optimizasyonu.....                                                  | 64 |
| 4.8.2 | Sunset Yellow Tayini için Analiz Koşullarının Optimizasyonu.....                                           | 64 |
| 4.8.3 | Bisfenol A Tayini için Analiz Koşullarının Optimizasyonu .....                                             | 65 |
| 4.8.4 | Askorbik Asit Tayini için Analiz Koşullarının Optimizasyonu .....                                          | 65 |
| 4.9   | Kalibrasyon Grafiklerinin Oluşturulması.....                                                               | 65 |
| 4.10  | Girişim Etkilerinin İncelenmesi .....                                                                      | 66 |
| 4.11  | Gerçek Örnek Analizleri .....                                                                              | 67 |

## BÖLÜM 5

|                                                                                                       |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| SONUÇ VE TARTIŞMA.....                                                                                | 69 |
| 5.1 ANP/PMM/KUG Elektrot Temelli Nitrit Sensörü Geliştirilmesi .....                                  | 69 |
| 5.1.1 KUG Elektrot ile Nitritin Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi ..                           | 69 |
| 5.1.2 PMM Kaplı KUG Elektrotun Hazırlanması.....                                                      | 70 |
| 5.1.3 Elektrokimyasal Polimerizasyon Koşullarının Optimizasyonu.....                                  | 71 |
| 5.1.3.1 Elektrokimyasal Polimerleşme için Destek Elektrolit Çözeltilsinin pH'sının Optimizasyonu..... | 71 |
| 5.1.3.2 Elektrokimyasal Polimerleşme için Döngü Sayısının Optimizasyonu.....                          | 72 |
| 5.1.4 PMM/KUG Elektrotun Elektrokimyasal Davranışına ANP Biriktirme İşleminin Etkisi .....            | 72 |
| 5.1.5 Elektrokimyasal Biriktirme Koşullarının Optimizasyonu .....                                     | 76 |
| 5.1.5.1 Elektrokimyasal Biriktirme Derişiminin Optimizasyonu .....                                    | 76 |
| 5.1.5.2 Elektrokimyasal Biriktirme Süresinin Optimizasyonu .....                                      | 77 |
| 5.1.6 ANP/PMM/KUG Elektrotunun Karakterizasyon ve Morfoloji Çalışmaları .....                         | 77 |
| 5.1.6.1 Modifiye Elektrotun Dönüşümlü Voltametri Ölçümleri.....                                       | 77 |
| 5.1.6.2 Modifiye Elektrotun Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi Ölçümleri .....                   | 78 |
| 5.1.6.3 Modifiye Elektrotun FTIR Ölçümleri.....                                                       | 79 |
| 5.1.6.4 Modifiye Elektrotların XPS Analizleri .....                                                   | 80 |
| 5.1.6.5 Modifiye Elektrotların SEM Analizleri .....                                                   | 81 |
| 5.1.7 Sensörün Elektroaktif Yüzey Alanının Hesaplanması .....                                         | 84 |
| 5.1.8 Nitrit Tayini için Analiz Koşullarının Belirlenmesi .....                                       | 84 |
| 5.1.8.1 Ölçüm Ortamının pH'sının Optimizasyonu .....                                                  | 84 |
| 5.1.9 Nitrit Tayininde Elektroaktif Türlerin Etkilerinin İncelenmesi.....                             | 86 |
| 5.1.10 Analitik Parametrelerin Belirlenmesi .....                                                     | 87 |
| 5.1.11 Gerçek Örneklerde Nitrit Tayini.....                                                           | 90 |
| 5.2 PLS/KUG Elektrot Temelli Sunset Yellow Sensörü Geliştirilmesi.....                                | 92 |

|         |                                                                                                                                                       |     |
|---------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.2.1   | KUG Elektrot ile Sunset Yellowun Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi.....                                                                        | 92  |
| 5.2.2   | PLS Kaplı KUG Elektrotun Hazırlanması.....                                                                                                            | 92  |
| 5.2.3   | PLS/KUG Elektrotun Elektrokimyasal Davranışına Polimerizasyon İşleminin Etkisi.....                                                                   | 93  |
| 5.2.4   | Elektrokimyasal Polimerizasyon Koşullarının Optimizasyonu.....                                                                                        | 97  |
| 5.2.4.1 | Elektrokimyasal Polimerleşme için Destek Elektrolit Çözeltisinin pH'sının Optimizasyonu.....                                                          | 97  |
| 5.2.4.2 | Elektrokimyasal Polimerleşme için Döngü Sayısının Optimizasyonu.....                                                                                  | 98  |
| 5.2.5   | PLS/KUG Elektrotunun Karakterizasyon ve Morfoloji Çalışmaları ...                                                                                     | 100 |
| 5.2.5.1 | Modifiye Elektrotun Dönüşümlü Voltametri Ölçümleri.....                                                                                               | 100 |
| 5.2.5.2 | Modifiye Elektrotun Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi Ölçümleri .....                                                                           | 101 |
| 5.2.5.3 | Modifiye Elektrotun FTIR Ölçümleri.....                                                                                                               | 102 |
| 5.2.5.4 | Modifiye Elektrotların SEM Analizleri .....                                                                                                           | 103 |
| 5.2.6   | Sensörün Elektroaktif Yüzey Alanının Hesaplanması .....                                                                                               | 104 |
| 5.2.7   | Sunset Yellow Tayini için Analiz Koşullarının Belirlenmesi.....                                                                                       | 105 |
| 5.2.7.1 | Ölçüm Ortamının pH'sının Optimizasyonu .....                                                                                                          | 105 |
| 5.2.8   | Sunset Yellow Tayininde Elektroaktif Türlerin Etkilerinin İncelenmesi .....                                                                           | 106 |
| 5.2.9   | Analitik Parametrelerin Belirlenmesi .....                                                                                                            | 108 |
| 5.2.10  | Gerçek Örneklerde Sunset Yellow Tayini .....                                                                                                          | 111 |
| 5.3     | Bisfenol A Tayini için Önerilen Elektrotun Modifikasyon İşlemlerinde Kullanılması Amacıyla Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyon Çalışmaları ..... | 113 |
| 5.4     | CuPc/MWCNT-COOH/KUG Elektrot Temelli Bisfenol A Sensörü Geliştirilmesi .....                                                                          | 120 |
| 5.4.1   | KUG Elektrot ile Bisfenol A'nın Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi.....                                                                         | 120 |
| 5.4.2   | MWCNT-COOH Kaplı KUG Elektrotun Hazırlanması.....                                                                                                     | 121 |
| 5.4.3   | CuPc/MWCNT-COOH Kaplı KUG Elektrotun Hazırlanması .....                                                                                               | 121 |
| 5.4.4   | MWCNT-COOH/KUG Elektrotun Elektrokimyasal Davranışına Adsorpsiyon İşleminin Etkisi.....                                                               | 121 |
| 5.4.5   | Adsorpsiyon Koşullarının Optimizasyonu .....                                                                                                          | 126 |
| 5.4.5.1 | Adsorpsiyon için Modifiye Edici Türün Derişiminin Optimizasyonu .....                                                                                 | 126 |
| 5.4.5.2 | Adsorpsiyon Süresinin Optimizasyonu.....                                                                                                              | 127 |
| 5.4.6   | CuPc/MWCNT-COOH/KUG Elektrotunun Karakterizasyon ve Morfoloji Çalışmaları .....                                                                       | 128 |
| 5.4.6.1 | Modifiye Elektrotun Dönüşümlü Voltametri Ölçümleri.....                                                                                               | 128 |
| 5.4.6.2 | Modifiye Elektrotun Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi Ölçümleri .....                                                                           | 129 |
| 5.4.6.3 | Modifiye Elektrotun FTIR Ölçümleri.....                                                                                                               | 130 |
| 5.4.6.4 | Modifiye Elektrotların SEM Analizleri .....                                                                                                           | 131 |
| 5.4.7   | Bisfenol A Tayini için Analiz Koşullarının Belirlenmesi .....                                                                                         | 133 |

|                |                                                                                              |     |
|----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.4.7.1        | Ölçüm Ortamının pH'sının Optimizasyonu .....                                                 | 133 |
| 5.4.8          | Bisfenol A Tayininde Elektroaktif Türlerin Etkilerinin İncelenmesi ..                        | 134 |
| 5.4.9          | Analitik Parametrelerin Belirlenmesi .....                                                   | 135 |
| 5.4.10         | Gerçek Örneklerde Bisfenol A Tayini.....                                                     | 139 |
| 5.5            | MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG Elektrot Temelli Askorbik Asit Sensörü<br>Geliştirilmesi .....       | 140 |
| 5.5.1          | KUG Elektrot ile Askorbik Asitin Elektrokimyasal Davranışının<br>İncelenmesi.....            | 140 |
| 5.5.2          | PEDOT Kaplı KUG Elektrotun Hazırlanması .....                                                | 140 |
| 5.5.3          | PEDOT/KUG Elektrotun Elektrokimyasal Davranışına Aşırı<br>Yükseltgeme İşleminin Etkisi ..... | 142 |
| 5.5.4          | Aşırı Yükseltgeme Koşullarının Optimizasyonu .....                                           | 146 |
| 5.5.4.1        | Aşırı Yükseltgeme Potansiyelinin Optimizasyonu .....                                         | 146 |
| 5.5.4.2        | Aşırı Yükseltgeme Süresinin Optimizasyonu.....                                               | 147 |
| 5.5.5          | MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG Elektrotunun Karakterizasyon ve<br>Morfoloji Çalışmaları .....       | 148 |
| 5.5.5.1        | Modifiye Elektrotun Dönüşümlü Voltametri Ölçümleri.....                                      | 148 |
| 5.5.5.2        | Modifiye Elektrotun Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi<br>Ölçümleri .....               | 149 |
| 5.5.5.3        | Modifiye Elektrotun FTIR Ölçümleri.....                                                      | 150 |
| 5.5.5.4        | Modifiye Elektrotların SEM Analizleri .....                                                  | 151 |
| 5.5.6          | Sensörün Elektroaktif Yüzey Alanının Hesaplanması .....                                      | 153 |
| 5.5.7          | Askorbik Asit Tayini için Analiz Koşullarının Belirlenmesi .....                             | 153 |
| 5.5.7.1        | Ölçüm Ortamının pH'sının Optimizasyonu .....                                                 | 153 |
| 5.5.8          | Askorbik Asit Tayininde Elektroaktif Türlerin Etkilerinin İncelenmesi<br>.....               | 155 |
| 5.5.9          | Analitik Parametrelerin Belirlenmesi .....                                                   | 157 |
| 5.5.10         | Gerçek Örneklerde Askorbik Asit Tayini .....                                                 | 160 |
| 5.6            | Genel Değerlendirme ve Öneriler .....                                                        | 162 |
| KAYNAKLAR..... |                                                                                              | 165 |
| ÖZGEÇMİŞ.....  |                                                                                              | 177 |

## SİMGE LİSTESİ

---

|         |            |
|---------|------------|
| A       | Amper      |
| dk.     | Dakika     |
| E       | Potansiyel |
| I       | Akım       |
| L       | Litre      |
| mL      | Mililitre  |
| mM      | Milimolar  |
| mV      | Milivolt   |
| M       | Molar      |
| s       | Saniye     |
| V       | Volt       |
| $\mu$ A | Mikroamper |
| $\mu$ M | Mikromolar |

## KISALTMA LİSTESİ

---

|            |                                          |
|------------|------------------------------------------|
| AA         | Askorbik Asit                            |
| ANP        | Altın Nanopartikül                       |
| AY         | Aşırı yükseltgeme                        |
| BFA        | Bisfenol A                               |
| CuPc       | Bakır Ftalosiyenin                       |
| CV         | Dönüşümlü Voltametri                     |
| DBU        | 1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en        |
| DMF        | Dimetilformamid                          |
| DMSO       | Dimetilsülfoksit                         |
| DPV        | Diferansiyel Puls Voltametri             |
| EIS        | Elektrokimyasal İmpedans spektroskopisi  |
| EtOH       | Etanol                                   |
| FTIR       | Fourier Trasform Infrared Spektroskopisi |
| G          | Glukoz                                   |
| KUG        | Kalem Ucu Grafit                         |
| MetOH      | Metanol                                  |
| MWCNT-COOH | İşlem Görmüş Çok Duvarlı Karbon Nanotüp  |
| PEDOT      | poli(etilendioksitiyofen)                |
| Pc         | Ftalosiyenin                             |
| PLS        | poli(L-sistein)                          |
| PMM        | poli(metilen mavisi)                     |
| Rct        | Şarj-transfer direnci                    |
| SEM        | Taramalı Elektron Mikroskobu             |
| SY         | Sunset Yellow                            |
| THF        | Tetrahidrofuran                          |
| TT         | Tartrazin                                |
| UV-Vis     | Ultraviyole-görünür                      |
| XPS        | X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi        |

## ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

|            |                                                                                                                                                                                     |    |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1  | Menart ve ekibi tarafından yapılan çalışmada kullanılan elektrotların SEM görüntüleri ve elektrotların performanslarının nitrit varlığında DPV ile incelenmesi [75].....            | 17 |
| Şekil 2.2  | Qui ve ekibi tarafından yapılan çalışmada kullanılan elektrotların SEM görüntüleri ve elektrotların performanslarının sunset yellow varlığında DPV ve EIS ile incelenmesi [82]..... | 20 |
| Şekil 2.3  | Santana ve ekibi tarafından yapılan çalışmada bisfenol A tayininde kullanılan elektrotların hazırlanma şeması [91] .....                                                            | 24 |
| Şekil 2.4  | Shi ve ekibi tarafından yapılan çalışmada bisfenol A tayininde kullanılan elektrotların hazırlanma şeması [92] .....                                                                | 25 |
| Şekil 2.5  | Askorbik asit (AA) ve onun iki elektronlu oksidasyon ürünü olan dehidroaskorbik asit (DHAA) redoks çifti.....                                                                       | 26 |
| Şekil 2.6  | Bijad ve ekibi tarafından yapılan çalışmada kullanılan elektrotların performanslarının askorbik asit varlığında CV ile incelenmesi [93].....                                        | 28 |
| Şekil 3.1  | Yaygın kullanılan elektroanalitik yöntemler [112] .....                                                                                                                             | 32 |
| Şekil 3.2  | Voltametrik analiz sisteminin şematik görünümü.....                                                                                                                                 | 33 |
| Şekil 3.3  | Voltametrik tekniklerde kullanılan farklı dalga şekilleri ve voltametri tipleri [112] .....                                                                                         | 36 |
| Şekil 3.4  | Dönüşümlü voltametri için uyarma sinyali ve voltamogram.....                                                                                                                        | 37 |
| Şekil 3.5  | Diferansiyel puls voltametri için uyarma sinyali ve voltamogram.....                                                                                                                | 38 |
| Şekil 3.6  | Bir sensörü oluşturan bileşenler .....                                                                                                                                              | 39 |
| Şekil 3.7  | Metilen mavisi molekül şekli .....                                                                                                                                                  | 40 |
| Şekil 3.8  | Altın nanopartiküllerin farklı formları [118] .....                                                                                                                                 | 41 |
| Şekil 3.9  | L-sistein molekül şekli .....                                                                                                                                                       | 42 |
| Şekil 3.10 | Ftalosiyanın bileşiğinin molekül şekli [122] .....                                                                                                                                  | 43 |
| Şekil 3.11 | 3,4 Etilendioksitiyofen monomerinin molekül şekli .....                                                                                                                             | 44 |
| Şekil 3.12 | Tek duvarlı karbon nanotüp ( SWCNT) ve çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT)'e ait temsili şekilleri .....                                                                             | 45 |
| Şekil 3.13 | Basit devre modeli [137].....                                                                                                                                                       | 46 |
| Şekil 4.1  | Potansiyostat-Galvanostat cihazı.....                                                                                                                                               | 51 |
| Şekil 4.2  | Voltametrik ölçümlerde kullanılan beş boyunlu üç elektrotlu hücre sistemi .....                                                                                                     | 52 |
| Şekil 4.3  | MWCNT-COOH'ın hazırlanma şeması.....                                                                                                                                                | 53 |



|            |                                                                                                                                                                                                                                  |    |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 4.4  | (E)-3-(4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-metoksifenil)akrilik asit bileşiğinin sentez şeması .....                                                                                                                                       | 54 |
| Şekil 4.5  | Bakır(II) ftalosiyaninin türevinin sentez şeması .....                                                                                                                                                                           | 56 |
| Şekil 4.6  | Nitrit tayini için kullanılan modifiye elektrotların hazırlanma şeması .....                                                                                                                                                     | 58 |
| Şekil 4.7  | Sunset yellow tayini için kullanılan modifiye elektrotun hazırlanma şeması .....                                                                                                                                                 | 59 |
| Şekil 4.8  | BFA tayini için kullanılan modifiye elektrotların hazırlanma şeması .....                                                                                                                                                        | 60 |
| Şekil 4.9  | AA tayini için kullanılan modifiye elektrotların hazırlanma şeması .....                                                                                                                                                         | 62 |
| Şekil 5.1  | Nitritin (1,0 mM) 0,10 M fosfat tamponunda (pH 5,0) KUG elektrot ile elde edilen dönüşümlü voltamogramı (Tarama hızı: 100 mVs <sup>-1</sup> ) .....                                                                              | 70 |
| Şekil 5.2  | KUG elektrotun 0,10 M fosfat tamponu (pH 8,2) içeren ultra saf su içerisinde 2,0 mM metilen mavisi ve 0,10 M sodyum sülfat varlığında elde edilen dönüşümlü voltamogramları (Tarama hızı: 50 mVs <sup>-1</sup> , 15 döngü) ..... | 71 |
| Şekil 5.3  | 1,0 mM nitritin yükseltgenme pik akım cevabı üzerine PMM/KUG elektrotun döngü sayısının etkisi .....                                                                                                                             | 72 |
| Şekil 5.4  | KUG ve ANP/PMM/KUG elektrotun 0,10 M fosfat tamponunda (pH 5,0) elde edilen dönüşümlü voltamogramları (Nitrit yokluğunda, Tarama hızı: 100 mVs <sup>-1</sup> ) .....                                                             | 73 |
| Şekil 5.5  | KUG, PMM/KUG ve ANP/PMM/KUG elektrotlarının 1,0 mM nitrit içeren 0,10 M fosfat tamponunda (pH 5,0) elde edilen dönüşümlü voltamogramları .....                                                                                   | 73 |
| Şekil 5.6  | ANP/PMM/KUG elektrotun 1,0 mM nitrit içeren fosfat tamponunda (pH 5,0) farklı tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramları .....                                                                                      | 74 |
| Şekil 5.7  | Tarama hızı karekökü ile akım arasındaki doğrusal ilişkiyi gösteren kalibrasyon grafiği .....                                                                                                                                    | 75 |
| Şekil 5.8  | KUG, PMM/KUG ANP/KUG ve ANP/PMM/KUG elektrotun 1,0 mM nitrit içeren 0,10 M fosfat tamponunda (pH 5,0) elde edilen diferansiyel puls voltamogramları .....                                                                        | 76 |
| Şekil 5.9  | Farklı sürelerde biriktirme işlemi uygulanan ANP/PMM/KUG elektrotların 0,10 M fosfat tamponunda (pH 5,0) elde edilen 1,0 mM nitrite ait yükseltgenme pik akımları .....                                                          | 77 |
| Şekil 5.10 | KUG ve ANP/PMM/KUG elektroda ait 0,10 M KCl ve 2,5 mM Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-/4-</sup> içeren çözelti içerisindeki davranışlarının dönüşümlü voltamogramları .....                                                           | 78 |
| Şekil 5.11 | KUG ve ANP/PMM/KUG elektrotlarının 0,10 M KCl ve 5,0 mM Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-/4-</sup> içeren sulu çözeltide impedans ölçümleriyle elde edilen Nyquist diyagramları .....                                                  | 79 |
| Şekil 5.12 | KUG ve PMM/KUG elektrotlarının FTIR spektrumları .....                                                                                                                                                                           | 80 |
| Şekil 5.13 | ANP/PMM/KUG elektrotuna ait XPS taraması spektrumu .....                                                                                                                                                                         | 81 |
| Şekil 5.14 | ANP/PMM/KUG elektrot için deneysel ve teorik Au4f ye karşılık gelen XPS bantları .....                                                                                                                                           | 81 |
| Şekil 5.15 | a) KUG (25000 büyütme), b) PMM/KUG (25000 büyütme), c) PMM/KUG (50000 büyütme) ve d) ANP/PMM/KUG (25000 büyütme), e) ANP/PMM/KUG (50000), f) ANP/PMM/KUG (100000) elektrotlarının SEM görüntüleri .....                          | 83 |
| Şekil 5.16 | ANP/PMM/KUG elektrotların farklı pH değerlerinde elde edilen 1,0 mM nitrite ait dönüşümlü voltamogramları .....                                                                                                                  | 85 |
| Şekil 5.17 | pH-akım-potansiyel ilişkisini gösteren grafik .....                                                                                                                                                                              | 86 |

|            |                                                                                                                                                                                                 |     |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 5.18 | 10 katı derişimde glukoz, UA, AA ve DA, 100 katı derişimde KCl ve NaCl'ün 1,0 mM nitritin pik akım cevabı üzerine etkisini gösteren girişim çalışması                                           | 87  |
| Şekil 5.19 | ANP/PMM/KUG elektrotlar ile farklı miktarda nitrit içeren çözeltilerde elde edilen diferansiyel puls voltamogramları .....                                                                      | 89  |
| Şekil 5.20 | Akım-derişim doğrusal ilişkisine ait kalibrasyon grafiğı.....                                                                                                                                   | 90  |
| Şekil 5.21 | Sunset yellowun (1,0 mM) 0,10 M fosfat tamponunda (pH 7,0) KUG elektrot ile elde edilen dönüşümlü voltamogramı (Tarama hızı: 100 mVs <sup>-1</sup> ) .....                                      | 92  |
| Şekil 5.22 | KUG elektrotun 0,10 M fosfat tamponu (pH 4,0) içeren ultra saf su içerisinde 1,0 mM L-sistein varlığında elde edilen dönüşümlü voltamogramları Tarama hızı: 50 mVs <sup>-1</sup> , 7 döngü..... | 93  |
| Şekil 5.23 | KUG ve PLS/KUG elektrotun 0,10 M fosfat tamponunda (pH 7,0) elde edilen dönüşümlü voltamogramları (sunset yellow yokluğunda, Tarama hızı: 100 mVs <sup>-1</sup> ) .....                         | 94  |
| Şekil 5.24 | KUG ve PLS/KUG elektrotlarının 1,0 mM sunset yellow içeren 0,10 M fosfat tamponunda (pH 7,0) elde edilen dönüşümlü voltamogramları.....                                                         | 94  |
| Şekil 5.25 | PLS/KUG elektrotun 1,0 mM sunset yellow içeren fosfat tamponunda (pH 7,0) farklı tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramları .....                                                  | 95  |
| Şekil 5.26 | Tarama hızı karekökü ile akım arasındaki doğrusal ilişkiyi gösteren kalibrasyon grafiğı .....                                                                                                   | 96  |
| Şekil 5.27 | KUG ve PLS/KUG elektrotun 1,0 mM sunset yellow içeren 0,10 M fosfat tamponunda (pH 7,0) elde edilen diferansiyel puls voltamogramları.....                                                      | 97  |
| Şekil 5.28 | Farklı döngü sayılarında polimerizasyon işlemi uygulanan PLS/KUG elektrotların 0,10 M fosfat tamponunda (pH 7,0) elde edilen 1,0 mM sunset yellowa ait dönüşümlü voltamogramları .....          | 98  |
| Şekil 5.29 | Dönüşümlü voltamogramlara ait döngü sayısı-akım ilişkisini gösteren grafik                                                                                                                      | 99  |
| Şekil 5.30 | Farklı döngü sayılarında polimerizasyon işlemi uygulanan PLS/KUG elektrotların 0,10 M fosfat tamponunda (pH 7,0) elde edilen 1,0 mM sunset yellowa ait diferansiyel puls voltamogramları.....   | 99  |
| Şekil 5.31 | Diferansiyel puls voltamogramlara ait döngü sayısı-akım ilişkisini gösteren grafik .....                                                                                                        | 100 |
| Şekil 5.32 | KUG ve PLS/KUG elektroda ait 0,10 M KCl ve 2,5 mM Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-/4-</sup> içeren çözelti içerisindeki davranışlarının dönüşümlü voltamogramları .....                              | 101 |
| Şekil 5.33 | KUG ve PLS/KUG elektrotlarının 0,10 M KCl ve 5,0 mM Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-/4-</sup> içeren sulu çözeltide impedans ölçümleriyle elde edilen Nyquist diyagramları ..                        | 102 |
| Şekil 5.34 | KUG ve PLS/KUG elektrotlarının FTIR spektrumları.....                                                                                                                                           | 103 |
| Şekil 5.35 | a) KUG (25000 büyütme) b) PLS/KUG (25000 büyütme) ve c) PLS/KUG (50000 büyütme) elektrotlarının SEM görüntüleri .....                                                                           | 104 |
| Şekil 5.36 | PLS/KUG elektrotların farklı pH değerlerinde elde edilen 1,0 mM sunset yellowa ait dönüşümlü voltamogramları .....                                                                              | 106 |
| Şekil 5.37 | pH-akım-potansiyel ilişkisini gösteren grafik.....                                                                                                                                              | 106 |
| Şekil 5.38 | PLS / KUG elektrot ile sabit derişimde Tartrazin (0,3 µM) varlığında farklı SY derişimlerinin 0,10 M PBS'de (pH 7,0) alınan diferansiyel puls voltamogramları.....                              | 107 |

|            |                                                                                                                                                                                                                                                             |     |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 5.39 | 100 katı derişimde glukoz, askorbik asit, tartrazin ve kinolin sarısının 1,0 mM sunset yellowun pik akım cevabı üzerine etkisini gösteren girişim çalışması .....                                                                                           | 108 |
| Şekil 5.40 | PLS/KUG elektrotlar ile farklı miktarda sunset yellow içeren çözeltilerde elde edilen diferansiyel puls voltamogramları .....                                                                                                                               | 110 |
| Şekil 5.41 | Akım-derişim doğrusal ilişkisine ait kalibrasyon grafiğı.....                                                                                                                                                                                               | 111 |
| Şekil 5.42 | Sentezlenen bileşiklerin genel sentez şeması.....                                                                                                                                                                                                           | 114 |
| Şekil 5.43 | 1 ve 2 bileşiklerinin FT-IR spektrumları.....                                                                                                                                                                                                               | 115 |
| Şekil 5.44 | 1 bileşiğinin $^1\text{H}$ NMR spektrumu.....                                                                                                                                                                                                               | 116 |
| Şekil 5.45 | 1 bileşiğinin $^{13}\text{C}$ NMR spektrumu.....                                                                                                                                                                                                            | 117 |
| Şekil 5.46 | 1 bileşiğinin LC-MS/MS spektrumu.....                                                                                                                                                                                                                       | 118 |
| Şekil 5.47 | 2 bileşiğinin UV-Vis spektrumu .....                                                                                                                                                                                                                        | 119 |
| Şekil 5.48 | 2 bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu .....                                                                                                                                                                                                                  | 120 |
| Şekil 5.49 | Bisfenol A nın (1,0 mM) 0,10 M fosfat tamponunda (pH 2,0) KUG elektrot ile elde edilen dönüşümlü voltamogramı (Tarama hızı: $100\text{ mVs}^{-1}$ ).....                                                                                                    | 121 |
| Şekil 5.50 | KUG ve CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrotun 0,10 M fosfat tamponunda (pH 2,0) elde edilen dönüşümlü voltamogramları (bisfenol A yokluğunda, Tarama hızı: $100\text{ mVs}^{-1}$ ) .....                                                                            | 122 |
| Şekil 5.51 | KUG, MWCNT-COOH/KUG, CuPc/KUG ve CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrotların 1,0 mM BFA içeren 0,10 M fosfat tamponunda (pH 2,0) elde edilen dönüşümlü voltamogramları.....                                                                                           | 123 |
| Şekil 5.52 | CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrotun 1,0 mM BFA içeren fosfat tamponunda (pH 2,0) farklı tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramları.....                                                                                                             | 125 |
| Şekil 5.53 | Tarama hızı karekökü ile akım arasındaki doğrusal ilişkiyi gösteren kalibrasyon grafiğı .....                                                                                                                                                               | 125 |
| Şekil 5.54 | KUG ve CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrotun 1,0 mM BFA içeren 0,10 M fosfat tamponunda (pH 2,0) elde edilen diferansiyel puls voltamogramları .....                                                                                                               | 126 |
| Şekil 5.55 | Farklı sürelerde adsorpsiyon işlemi uygulanan MWCNT-COOH/KUG elektrotların 0,10 M fosfat tamponunda (pH 2,0) elde edilen 1,0 mM BFA'ya ait yükseltgenme pik akımları .....                                                                                  | 128 |
| Şekil 5.56 | KUG ve CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektroda ait 0,10 M KCl ve 2,5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ içeren çözelti içerisindeki davranışlarının dönüşümlü voltamogramları.....                                                                                   | 129 |
| Şekil 5.57 | KUG ve CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrotlarının 0,10 M KCl ve 5,0 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ içeren sulu çözeltide impedans ölçümleriyle elde edilen Nyquist diyagramları .....                                                                         | 130 |
| Şekil 5.58 | CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrotunun FTIR spektrumu.....                                                                                                                                                                                                        | 131 |
| Şekil 5.59 | a) KUG (25000 büyütme), b) MWCNT-COOH/KUG (25000 büyütme), c) MWCNT-COOH/KUG (50000 büyütme) ve d) MWCNT-COOH/KUG (100000 büyütme) ve e) CuPc/MWCNT-COOH/KUG (50000 büyütme), f) CuPc/MWCNT-COOH/KUG (100000 büyütme) elektrotlarının SEM görüntüleri ..... | 132 |
| Şekil 5.60 | CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrotların farklı pH değerlerinde elde edilen 1,0 mM BFA'ya ait dönüşümlü voltamogramları .....                                                                                                                                      | 133 |

|            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |     |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 5.61 | pH-akım-potansiyel ilişkisini gösteren grafik.....                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 134 |
| Şekil 5.62 | CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrotlar ile farklı miktarda BFA içeren<br>çözeltilerde elde edilen diferansiyel puls voltamogramları.....                                                                                                                                                                                                                | 137 |
| Şekil 5.63 | a), b) ve c) Farklı miktarlarda BFA içeren çözeltilere ait akım-derişim<br>ilişkisini gösteren kalibrasyon grafikleri .....                                                                                                                                                                                                                      | 138 |
| Şekil 5.64 | Askorbik asitin (500 $\mu$ M) 0,10 M fosfat tamponunda (pH 2,0) KUG elektrot<br>ile elde edilen dönüşümlü voltamogramı (Tarama hızı: 100 mVs <sup>-1</sup> ).....                                                                                                                                                                                | 140 |
| Şekil 5.65 | KUG elektrotun 0,10 M fosfat tamponu (pH 2,0) içeren ultra saf su<br>içerisinde 0,10 M LiClO <sub>4</sub> ve Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> içeren çözeltiye 10 mM EDOT monomeri<br>ilave edilerek hacimce %5 asetonitril varlığında elde edilen dönüşümlü<br>voltamogramları (Tarama hızı: 50 mVs <sup>-1</sup> , 3 döngü) .....               | 141 |
| Şekil 5.66 | Farklı döngü sayılarında dönüşümlü voltamogram alınarak hazırlanan<br>PEDOT/KUG elektrotlarının 500 $\mu$ M askorbik asite karşı olan davranışlarının<br>karşılaştırılması .....                                                                                                                                                                 | 142 |
| Şekil 5.67 | KUG ve MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG elektrotun 0,10 M fosfat<br>tamponunda (pH 2,0) elde edilen dönüşümlü voltamogramları (askorbik<br>asit yokluğunda, Tarama hızı: 100 mVs <sup>-1</sup> ) .....                                                                                                                                                    | 143 |
| Şekil 5.68 | KUG, PEDOT/KUG, AY-PEDOT/KUG ve MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG<br>elektrotlarının 500 $\mu$ M askorbik asit içeren 0,10 M fosfat tamponunda (pH<br>2,0) elde edilen dönüşümlü voltamogramları .....                                                                                                                                                     | 143 |
| Şekil 5.69 | MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG elektrotun 500 $\mu$ M askorbik asit içeren<br>fosfat tamponunda (pH 2,0) farklı tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü<br>voltamogramları.....                                                                                                                                                                         | 144 |
| Şekil 5.70 | a) Tarama hızı ile akım arasındaki doğrusal ilişkiyi gösteren grafik b) tarama<br>hızı karekökü ile akım arasındaki doğrusal ilişkiyi gösteren grafik .....                                                                                                                                                                                      | 145 |
| Şekil 5.71 | KUG, PEDOT/KUG, AY-PEDOT/KUG ve MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG<br>elektrotun 500 $\mu$ M askorbik asit içeren 0,10 M fosfat tamponunda (pH 2,0)<br>elde edilen diferansiyel puls voltamogramları .....                                                                                                                                                  | 146 |
| Şekil 5.72 | PEDOT/KUG elektrotun pH 7,0 fosfat tamponunda farklı potansiyel<br>değerlerin aşırı yükseltgenme potansiyel değerlerinde elde edilen<br>elektrotların performanslarının karşılaştırılması .....                                                                                                                                                  | 147 |
| Şekil 5.73 | PEDOT/KUG elektrotun pH 7,0 fosfat tamponunda 2,0 V potansiyelde farklı<br>sürelerde aşırı yükseltgenmesi ile elde edilen elektrotların<br>performanslarının karşılaştırılması .....                                                                                                                                                             | 148 |
| Şekil 5.74 | KUG, PEDOT/KUG, AY-PEDOT/KUG ve MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG<br>elektrotlarına ait 0,10 M KCl ve 2,5 mM Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-/4-</sup> içeren çözelti<br>içerisindeki davranışlarının dönüşümlü voltamogramları .....                                                                                                                           | 149 |
| Şekil 5.75 | KUG, PEDOT/KUG, AY-PEDOT/KUG ve MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG<br>elektrotlarının 0,10 M KCl ve 5,0 mM Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-/4-</sup> içeren sulu çözeltide<br>empedans ölçümleriyle elde edilen Nyquist diyagramları .....                                                                                                                       | 150 |
| Şekil 5.76 | PEDOT/KUG elektrotunun FTIR spektrumu .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 151 |
| Şekil 5.77 | a) KUG (25000 büyütme), b) PEDOT/KUG (25000 büyütme), c) PEDOT/KUG<br>(50000 büyütme), d) AY-PEDOT/KUG (50000 büyütme), e) AY-PEDOT/KUG<br>(100000 büyütme) ve f) MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG (25000 büyütme) ,<br>g) MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG (50000 büyütme), h) MWCNT-COOH/AY-<br>PEDOT/KUG (100000 büyütme) elektrotlarının SEM görüntüleri ..... | 152 |

|            |                                                                                                                                                |     |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 5.78 | MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG elektrotların farklı pH değerlerinde elde edilen 500 $\mu$ M askorbik asite ait diferansiyel puls voltamogramları..... | 154 |
| Şekil 5.79 | pH-akım-potansiyel ilişkisini gösteren grafik.....                                                                                             | 155 |
| Şekil 5.80 | 10 katı derişimde sunset yellowun askorbik asitin pik akım cevabı üzerine etkisini gösteren girişim çalışması.....                             | 156 |
| Şekil 5.81 | 10 katı derişimde nitritin askorbik asitin pik akım cevabı üzerine etkisini gösteren girişim çalışması .....                                   | 156 |
| Şekil 5.82 | MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG elektrotlar ile farklı miktarda AA içeren çözeltilerde elde edilen diferansiyel puls voltamogramları.....              | 159 |
| Şekil 5.83 | Akım-derişim doğrusal ilişkisine ait kalibrasyon grafiği.....                                                                                  | 160 |



## ÇİZELGE LİSTESİ

|                                                                                                                                             | Sayfa |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Çizelge 2.1 E koduna göre gıda katkı maddelerinin sınıflandırılması .....                                                                   | 12    |
| Çizelge 2.2 Sodyum nitrit molekülünün bazı fizikokimyasal özellikleri .....                                                                 | 15    |
| Çizelge 2.3 Sunset yellow molekülünün bazı fizikokimyasal özellikleri .....                                                                 | 18    |
| Çizelge 2.4 Bisfenol A molekülünün bazı fizikokimyasal özellikleri .....                                                                    | 22    |
| Çizelge 2.5 Askorbik asit molekülünün bazı fizikokimyasal özellikleri .....                                                                 | 27    |
| Çizelge 5.1 Önerilen elektrot (ANP/PMM/KUG) ve diğer rapor edilen sensörlerin analitik parametrelerinin karşılaştırılması .....             | 88    |
| Çizelge 5.2 ANP/PMM/KUG elektrot ile gerçek örneklerde nitrit tayini .....                                                                  | 91    |
| Çizelge 5.3 Önerilen elektrot (PLS/KUG) ve diğer rapor edilen sensörlerin analitik parametrelerinin karşılaştırılması .....                 | 109   |
| Çizelge 5.4 PLS/KUG elektrot ile gerçek örneklerde sunset yellow tayini .....                                                               | 112   |
| Çizelge 5.5 Girişim yapan türlerin etkisi (10,0 µM BFA, pH 2,0 fosfat tampon çözeltisi) .....                                               | 135   |
| Çizelge 5.6 Önerilen elektrot (CuPc/MWCNT-COOH/KUG) ve diğer rapor edilen sensörlerin analitik parametrelerinin karşılaştırılması .....     | 136   |
| Çizelge 5.7 CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrot ile gerçek örneklerde BFA tayini ...                                                               | 139   |
| Çizelge 5.8 Girişim yapan türlerin etkisi (100 µM AA, pH 2,0 fosfat tamponu) .....                                                          | 157   |
| Çizelge 5.9 Önerilen elektrot (MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG) ve diğer rapor edilen sensörlerin analitik parametrelerinin karşılaştırılması ..... | 158   |
| Çizelge 5.10 MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG elektrot ile gerçek örneklerde önerilen yöntem ile askorbik asit tayini .....                          | 161   |

## **GIDA GÜVENLİĞİ AÇISINDAN ÖNEM TAŞIYAN BAZI MADDELERİN ELEKTROKİMYASAL TAYİNLERİ**

Özge KOYUN

Kimya Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Yücel ŞAHİN

Bu tez çalışmasında, sodyum nitrit (E250), sunset yellow (E110), bisfenol A ve askorbik asit (E300) gibi gıda güvenliği açısından önem taşıyan bazı maddelerin tayini için modifiye elektrot temelli sensör geliştirilmesi ve geliştirilen bu sensörler ile bu maddelerin elektrokimyasal olarak tayin edilmesi amaçlanmıştır. Sensör olarak poli(metilen mavisi) (PMM), altın nanopartikül (ANP), kimyasal olarak işlem görmüş çok duvarlı karbonnanotüp (MWCNT-COOH), bakır(II) ftalosiyanın (CuPc) ve poli(etilendioksitiyofen) (PEDOT) malzemeleri ile modifiye edilmiş kalem ucu grafit (KUG) elektrotların kullanımları incelenmiştir. Hazırlanan modifiye elektrotların analitlere karşı olan duyarlılık performanslarının arttırılması amacıyla elektrot hazırlama ve ölçüm koşulları optimize edilmiştir. Tez çalışması 4 aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada nitrit tayini için poli(metilen mavisi) ve altın nanopartiküller ile modifiye edilmiş KUG elektrotların hazırlanması gerçekleştirilmiştir (ANP/PMM/KUG). ANP/PMM/KUG elektrot nitrite karşı iyi bir seçicilik ve duyarlılık göstermiştir. Hazırlanan sensörün optimize şartlar altında doğrusal çalışma aralığı 5,0-5000  $\mu\text{M}$  olarak bulunmuştur. Gözlenebilme sınırı (LOD) ise 0,3  $\mu\text{M}$ 'dir. İkinci aşamada sunset yellow tayini için poli(L-sistein) modifiye KUG (PLS/KUG) elektrotların hazırlanması araştırılmıştır. Elde edilen elektrotlar sunset yellow için iyi bir seçicilik ve duyarlılık göstermiştir. Hazırlanan sensörün optimize şartlar altında doğrusal çalışma

aralığı 1,0-1000  $\mu\text{M}$  olarak bulunmuştur. Gözlenebilme sınırı (LOD) ise 0,125  $\mu\text{M}$ 'dır. Üçüncü aşamada, ilk kez bu tez çalışması kapsamında sentezlenen ve karakterize edilen bakır(II) ftalosiyanın bileşiği ve kimyasal olarak işlem görmüş çok duvarlı karbon nanotüp modifiye edilmiş KUG (CuPc/MWCNT-COOH/KUG) elektrotların bisfenol A tayininde etkinliği araştırılmıştır. Hazırlanan sensörün optimize şartlar altında doğrusal çalışma aralığı 0,075-27,5  $\mu\text{M}$  olarak bulunmuştur. Gözlenebilme sınırı (LOD) ise 0,0189  $\mu\text{M}$ 'dır. Son aşamada ise, askorbik asit tayini için kimyasal olarak işlem görmüş çok duvarlı karbon nanotüp ve aşırı yükseltgenmiş poli(etilendioksitiyofen) modifiye KUG (MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG) elektrotların hazırlanması araştırılmıştır. Elde edilen elektrotlar askorbik asit için iyi bir seçicilik ve duyarlılık göstermiştir. Hazırlanan sensörün optimize şartlar altında doğrusal çalışma aralığı 5-750  $\mu\text{M}$  olarak bulunmuştur. Gözlenebilme sınırı (LOD) ise 2,7  $\mu\text{M}$ 'dır. Hazırlanan modifiye elektrotların karakterizasyon ve morfoloji çalışmaları dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, infrared spektroskopisi, X-Ray fotoelektron spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskobu ile yapılmıştır. Ek olarak, modifiye elektrotların performansları girişim yapan türler varlığında incelenmiştir. Son olarak modifiye elektrotların etkinlikleri gerçek gıda ve içecek örneklerinde test edilmiştir. Elde edilen sonuçlar hazırlanan modifiye elektrotların ideal bir sensörün taşıması gereken temel özellikler olan düşük maliyet, kolay hazırlanabilme, tek kullanımlık olma, kısa sürede cevap zamanı, yüksek duyarlılık ve seçicilik gibi niteliklere sahip olduğunu göstermektedir. Buradan hazırlanan modifiye elektrotların sodyum nitrit, sunset yellow, bisfenol A ve askorbik asit tayininde alternatif bir sensör olarak kullanılabileceklerini söylemek mümkündür.

**Anahtar Kelimeler:** Sodyum nitrit, sunset yellow, bisfenol A, askorbik asit, kalem ucu grafit elektrot, dönüşümlü voltametri, diferansiyel puls voltametri



**ELECTROCHEMICAL DETERMINATION OF SOME SUBSTANCES  
IMPORTANT FOR FOOD SAFETY**

Özge KOYUN

Department of Chemistry

PhD. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Yücel ŞAHİN

The aim of this thesis was the development of a sensor based on modified electrodes for the determination of some substances important for food safety such as sodium nitrite (E250), sunset yellow (E110), bisphenol A and ascorbic acid (E300), and electrochemical determination of these substances with the developed sensor. For sensors, the use of pencil graphite (PG) electrodes modified with poly (methylene blue) (PMB), gold nanoparticle (GNP), chemically treated multi-wall carbon nanotube (MWCNT-COOH), copper(II) phthalocyanine (CuPc) and poly(ethylenedioxythiophene) (PEDOT) were investigated. Electrode preparation and measurement conditions were optimized in order to improve the sensitivity performance of the prepared modified electrodes to analytes. The thesis consists of 4 stages. In the first stage, PG electrodes modified with poly(methylene blue) and gold nanoparticles were prepared for determination of nitrite (GNP/PMB/KUG). The GNP/PMB/KUG showed good selectivity and sensitivity for nitrite. The linear range of the prepared sensor was found to be 5.0-5000  $\mu\text{M}$  under optimized conditions. Its limit of detection (LOD) was 0.3  $\mu\text{M}$ . In the second stage, KUG electrodes modified with poly(L-cysteine) (PLS/KUG) were prepared for detection of sunset yellow. The prepared electrodes showed good selectivity and sensitivity for sunset yellow. The linear range of the prepared sensor under optimized conditions was found to be 1.0-1000  $\mu\text{M}$ . Its limit of detection (LOD) was 0.125  $\mu\text{M}$ . In

the third stage, the activity of KUG electrodes modified with copper(II) phthalocyanine and chemically treated multi-walled carbon nanotube (CuPc/MWCNT-COOH/KUG), synthesized and characterized for the first time in this thesis study, in the detection of bisphenol A was investigated. The linear range of the prepared sensor under optimized conditions was found to be 0.075-27.5  $\mu\text{M}$ . Its limit of detection (LOD) was 0.0189  $\mu\text{M}$ . In the final stage, PG electrodes modified with chemically treated multi-walled carbon nanotube and over-oxidized poly(ethylenedioxythiophene) (MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG) were prepared for ascorbic acid detection. The resulting electrodes showed good selectivity and sensitivity for ascorbic acid. The linear range of the prepared sensor under optimized conditions was found to be 5.0-750  $\mu\text{M}$ . Its limit of detection (LOD) was 2.7  $\mu\text{M}$ . The characterization and morphology studies of the prepared modified electrodes were carried out by cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy, infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and scanning electron microscopy. In addition, the performances of the modified electrodes were examined in the presence of interfering species. Finally, the effectiveness of the modified electrodes was tested on real samples of food and beverages. The obtained results show that the modified electrodes have the superior features such as low cost, easy preparation, disposability, short response time, high sensitivity and selectivity, which are essential characteristics that an ideal sensor should have. We can conclude that the modified electrodes prepared in this thesis can be used as alternative sensors in the detection of sodium nitrite, sunset yellow, bisphenol A, and ascorbic acid.

**Keywords:** Sodium nitrite, sunset yellow, bisphenol A, ascorbic acid, pencil graphite electrode, cyclic voltammetry, differential pulse voltammetry

#### 1.1 Literatür Özeti

Günümüz dünyasında yaşayan insanların en temel ihtiyaçlarından biri olan beslenme ve sağlıklı yaşam, gıda güvenliğinin sağlanması ile mümkündür. Çevremizde her geçen gün yeni hastalıkların ortaya çıkması gıda güvenliğinin önemini daha da ön plana çıkarmaktadır. Gıda kaynaklı hastalıklar, hem gelişmiş hem de gelişmekte olan ülkelerde insan sağlığı üzerinde olumsuz sonuçlar doğurabilmekte ve bu hastalıklar özellikle çocuklarda, yaşlılarda ve hamilelerde ciddi tehlikeler meydana getirerek oluşturdukları tehlikeler ile insanların sağlığını ve hayatını kaybetmesine sebep olabilmektedirler. Gıda güvenliğinin temel anlamda ilk hedefi; üretilen ürünlerin tüketicilere, biyolojik, fiziksel ve kimyasal açıdan da yaşadığımız çevreye zarar vermemesidir.

Güvenli gıda maddesi elde etmenin ön koşulu, güvenli hammadde sağlanmasıdır ve bu amaçla güvenli gıda maddeleri üretebilmek için öncelikle asgari sağlıklı ve hijyenik ortam koşullarına sahip işletmelerde üretilmesi ve hazırlanması gerekmektedir.

Gıdaların yapısındaki doğal toksik bileşenler ve alerjenler gıda güvenliği kapsamında göz önüne alınması gerekli en önemli unsurlardandır. Ayrıca gıda katkı maddelerinin gıda sınıfı olması, tekniğine uygun olarak kullanılması ve öngörülen dozlarda uygulanmasının kontrolü de büyük öneme sahiptir.

Gıda ile ilişkili tehlikeler fiziksel, biyolojik ve kimyasal olarak üç sınıfa ayrılmaktadır.

Gıdalarda tehlike yaratan kimyasal tehlikelerde kendi içinde üç kategoriye ayrılabilir. Bunlar sırasıyla aşağıda belirtildiği şekildedir;

1. Gıdanın doğal yapısında bulunan kimyasallar, örneğin barbunyada bulunan Hemaglutininler, zehirli mantarlar gibi.
2. Doz aşımı veya diğer materyaller ile reaksiyona girebilme durumlarından dolayı tüketici için tehlikeler yaratabilen katkı maddeleri, örneğin sodyum nitrit, renklendirici katkıları, koruyucular, pestisitler ve fungusitler gibi.
3. Ekim, hasat, depolama, nakliye ve işlem sırasındaki teknik hatalar, gıdaları kimyasallar ile kontamine edebilir. Örnek olarak gıda ile temas halinde olan ve insan sağlığı için toksik olan zehirli maddeleri içeren ambalaj materyalleri, temizlik maddeleri, ürün içinde çözünme durumu olabilen metaller ile bakım ve koruma malzemeleri gibi.

Gıda güvenliğini tehdit eden bu kimyasal tehlikeler değerlendirildiğinde katkı maddeleri ve ambalajlardan gıdalara bulaşan kimyasal maddelerin insan sağlığı üzerinde ciddi sağlık sorunları oluşturmaları nedeniyle gerek mevcut analitik yöntemlerin geliştirilmesi gerekse de yasal düzenlemeler yapılarak mevcut yönetmelik ve tüzüklerin sürekli güncellenmesi büyük önem arz etmektedir.

Gıda katkı maddeleri ve ambalajlardan gıdalara bulaşan kimyasal maddelerin tayinleri son yıllarda giderek önem kazanan gıda güvenliği kapsamında yapılan güncellemeler nedeniyle oldukça artan bir ivmeyle çalışılmaktadır. Bu maddelerin tayinleri için; spektrofotometrik, kromatografik, kapiler elektroforez, ELISA, florimetri ve elektrokimyasal yöntemlerinde aralarında bulunduğu pek çok analitik tayin yöntemi kullanılmaktadır.

Elektrokimyasal sensörler ve biyosensörler elektrotanalitik uygulamalarda en çok tercih edilen yöntemlerin başında gelmektedir. Elektrokimyasal sensörler, moleküler düzeyde gerçekleşen kimyasal veya biyokimyasal olayların ve elektronik sinyal-iletim sürecinin ara yüzeylerde nasıl oluştuğunun anlaşılması için de mükemmel araçlardır. Elektrokimyasal sensörler; küçültülerek oldukça iyi performans göstererek kaliteli cihazlara dönüşebilen, oldukça az madde miktarıyla ölçüm yapılabilen ve çok geniş bir yelpazede gıda veya çevre uygulamalarında kullanılabilen sistemlerdir [1], [2].

Bir gıda katkı maddesi olan sodyum nitrit (E250) spektrofotometri [3], kromatografi [4], [5], kapiler elektroforez [6], ve elektrokimya [7], [8], [9], [10] gibi pek çok analitik yöntem ile belirlenebilmektedir. Et ve et ürünleri ile içeceklerde ve çevresel sistemlerde sıklıkla bulunma durumu olan nitritin elektrokimyasal yöntemler ile tayin edilmesine ait çalışmalar incelendiğinde;

Mani ve arkadaşları yaptıkları çalışmada kimyasal olarak indirgenmiş grafenoksit modifiye camı karbon elektrot ile amperometrik yöntem kullanarak nitriti 1,0  $\mu\text{M}$  gözlenebilirlik sınırı değerinde belirlemişlerdir. Ayrıca, hazırladıkları sensörün gerçek örneklerde uygulanabilirliğini göstermek amacıyla çalıştıkları su örneklerinde iyi bir geri kazanım (%97-101) değeri elde etmişlerdir [11].

Zou ve arkadaşları ise, altın nanopartikül ile dekore edilmiş grafen modifiye camı karbon elektrot ile diferansiyel puls voltametri yöntemini kullanarak 0,01  $\mu\text{M}$  gözlenebilirlik sınırı değerinde domuz eti örneklerinde nitrit tayin etmeyi başarmışlardır. Oldukça iyi bir kararlılık ve tekrarlanabilirliğe sahip olan altın nanopartikül ile dekore edilmiş grafen modifiye elektrotun iyi bir anti-girişim yeteneğine sahip olduğunu da çalışmalarında bildirmişlerdir [12].

Lin ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ise, poli(3,4-etilendioksitiyofen) ve altın nanopartiküller sabit potansiyel altında elektrokimyasal polimerizasyon işlemi uygulanması ile camı karbon elektrot üzerinde iyi iletkenliğe ve 3D mikrogözenekli yapıya sahip nanokompozit malzemenin depolanması sonucu hazırladıkları elektrotu kullanarak ve amperometrik yöntem ile 60 nM gözlenebilirlik sınırında nitrit tayini yapılabildiğini belirtmişlerdir. Hazırladıkları sensörlerin gerçek örneklerde uygulanabilirliğini incelemek amacıyla çalıştıkları su ve turşu örneklerinde iyi bir geri kazanım değeri (%95,44-103,80) elde ettiklerini bildirmişlerdir [13].

Bir gıda katkı maddesi olan sunset yellow (E110) için, 1982'de EU ve FAO/WHO Gıda Katkıları Uzman Komitesi (JECFA) ve 1984'de EU Gıda Bilimsel Komitesi (SCF) kabul edilebilir günlük alım miktarının 0-4 mg/kg olması gerektiğini standardize etmişlerdir. Bunun yanı sıra Norveç ve Finlandiya gibi Avrupa birliği ülkelerinde sunset yellow katkı maddesinin gıdalarda kullanımı tamamen yasaklanmıştır. Bu nedenle sunset yellowun belirlenmesi için oldukça önemli olmuştur. Sunset yellow tayini için, spektrofotometri

[14], [15], yüksek performanslı sıvı kromatografisi [16], [17], ince tabaka kromatografisi [18], [19], kapiler elektroforez [20] ve enzim-bağılı immünosorbent deneyi (ELISA) [17] gibi pek çok analitik yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin karmaşık numune hazırlaması, pahalı enstrümantasyon ve zaman alıcı prosedürleri yerine hızlı, kullanışlı, düşük maliyetli ve diğer yöntemler ile kıyaslandığında çevreye duyarlı bir yöntem olan elektrokimyasal yöntemler ile sunset yellow tayininin son yıllarda büyük bir ilgi ile çalışıldığı dikkat çekmektedir. Sunset yellow tayini için bugüne kadar farklı modifiye elektrotlar geliştirilmiştir [21], [22], [23], [24], [25].

Dorraji ve Jalali yaptıkları çalışma da ZnO/sisteik asit nanokompozit film ile modifiye edilen camısı karbon elektrotun sunset yellow ve tartrazinin eşzamanlı belirlenmesinde sunset yellow için belirlenme sınırının 0,03  $\mu\text{M}$  olduğunu ve sık kullanılan içecek örneklerinde %95 den fazla geri kazanım ile sunset yellowu başarılı bir şekilde test edebildiklerini bildirmişlerdir [26].

Rovina ve diğerleri tarafından yapılan bir çalışmaya göre; grafen, altın nanopartikül ve kitosan nanokompoziti ile modifiye edilen camısı karbon elektrotun diferansiyel puls voltametri yöntemi kullanılarak 0,032 mg/mL gözlenebilme sınırı ile sunset yellow belirleyebildiği ayrıca, şekerleme ve meyve suyu örneklerinde sunset yellow tayininin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini yayınlamışlardır [21].

Zhang ve arkadaşları, hazırladıkları poli(L-sistein) ile modifiye edilen camısı karbon elektrotun diferansiyel puls voltametri yöntemi ile  $6 \times 10^{-9}$  M gözlenebilme sınırında kullanılabilir olduğunu ve gerçek içecek örneklerinde de uygulanabilir olduğunu bildirmişlerdir. Dönüşümlü voltametri yöntemi ile hazırlanan elektrotun fabrikasyonunun kolay olması, iyi bir stabilite ve seçiciliğe sahip olması ve düşük maliyetli olması çalışmanın ön plana çıkarılan yönleridir [27].

Gıda ambalajlarından gıda ürünlerine bulaşma durumu olan bisfenol A, epoksi reçineleri ve polikarbonat şişelerin üretiminde kullanılan anahtar hammaddedir. Dolayısıyla, bisfenol A gıda ve su ambalajlarından ürünlere göç edebilir bu nedenle de ürünlerin kontamine olma durumları kaçınılmazdır. Böylelikle insanlar düzenli olarak eser miktarlarda bisfenol A alımıyla karşı karşıyadır. Bu yüzden bisfenol A nın belirlenmesi için yeni sensörler geliştirilmesi oldukça önemli bir araştırma konusudur.

Bisfenol A'nın tayini için yüksek performanslı sıvı kromatografisi [28], gaz kromatografisi [29], enzim bağı immunosorbent yöntemi [30], moleküler baskılama [31] ve florimetri [32] gibi farklı analitik yöntemler geliştirilmiştir. Ancak elektrokimyasal yöntemler son yıllarda öne çıkan avantajları nedeniyle bisfenol A tayininde oldukça dikkat çekici hale gelmiştir [33], [34], [35], [36].

Messaoud ve diğerleri tarafından yapılan araştırmada, çok duvarlı karbon nanotüp ve altın nanopartikül ile modifiye edilen camsı karbon elektrotun diferansiyel puls voltametri yöntemi kullanılarak bisfenol A için elde edilen gözlenebilme sınırı değerinin 4,0 nM olduğu bildirilmiştir. Araştırmacılar çalışmalarında elde ettiği tayin değerinin o zamana kadar elde edilen en düşük değer olduğunu belirtmişlerdir. Geliştirilen elektrotun doğal su örneklerinde başarılı şekilde bisfenol A tayini yapabildiğini çalışma sonuçlarından söylemek mümkündür [37].

Yaman ve Abacı, altın nanopartikül ve poli(vinilpirolidon) modifiye edilmiş kalem ucu grafit elektrot ile oldukça ekonomik ve basit bir sensör hazırladıklarını ve diferansiyel puls voltametri yöntemi kullanılarak 1,0 nM mertebesinde bisfenol A tayini yapılabileceğini bildirmişlerdir. Hazırlanan sensör ile şişelenmiş su örneklerinde oldukça yüksek güvenilirlikte bisfenol A tayini yapılabildiğini çalışmacılar tarafından yapılan deneysel sonuçlardan çıkarmak mümkündür [38].

Özcan ve diğerleri tarafından yapılan çalışma incelendiğinde ise, farklı metaller (Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Fe(II) içeren ftalosiyanın bileşiklerinin kalem ucu grafit elektrot yüzeyine adsorpsiyonu ile bisfenol A için basit ve ekonomik bir sensör hazırlamışlardır. Araştırmacılar çalışmaları sonucunda Ni(II) ve Co(II) ftalosiyanintetrasülfonat bileşikleri modifiye edilen kalem ucu elektrolar ile sırasıyla;  $2,9 \times 10^{-7}$  ve  $4,3 \times 10^{-7}$  M gözlenebilme sınırı değerini elde etmişlerdir. Sonuçlar hazırlanan elektrotun bisfenol A tayininde analitik amaçlı çalışmalarda başarılı bir şekilde kullanılabileceğini göstermektedir [39].

Askorbik asit (E300), gıda teknolojisinde içecek, şarap ve et ürünlerinin işlenmesinde antioksidan olarak kullanılan bir gıda katkı maddesidir. Askorbik asit derişimi genellikle düşük bir seviyede tutulduğundan, miktarının doğru bir şekilde tespit edilmesi sağlık koşulları ve gıda güvenliğini garanti altına almak adına büyük önem taşır. Literatürde askorbik asit tayini için kolorimetri, titrimetri, voltametri, florometri, potansiyometri,

kinetik-temelli lüminesans, akış enjeksiyon analizi ve kromatografi yöntemleri ile yapılan çalışmalara rastlamak mümkündür [40], [41].

Chauhan ve diğerleri, çok duvarlı karbon nanotüp üzerine kovalent olarak immobilize olan askorbat oksidaz ve polianilin ile modifiye edilen altın elektrotun askorbik asiti amperometrik yöntem ile 0,9  $\mu\text{M}$  gözlenebilme sınırı değerinde tayin edebildiğini literatüre sunmuşlardır. Çalışmada hazırlanan biyosensörün serum, meyve suları ve vitamin C tabletlerinde askorbik asit seviyesinin belirlenmesinde kullanılabilir olduğu belirtilmiştir [42].

Özcan ve diğerleri yaptıkları çalışmada, moleküler baskılanmış polipirol kalem ucu elektrot ile diferansiyel puls voltametri yöntemi kullanılarak  $7,4 \times 10^{-5}$  M gözlenebilme sınırı değerinde askorbik asiti oldukça hızlı ve basit bir yöntem ile başarılı bir şekilde tayin etmeyi başarmışlardır. Araştırmacılar hazırladıkları elektrotun gerçek örneklerde de uygulanabilir olduğunu göstermek için bazı ilaç örneklerinde askorbik asit tayinini başarılı bir şekilde gerçekleştirmişlerdir. Araştırmacılar önerdikleri elektrot ile uyguladıkları yöntemi, iyon kromatografisi aracılığıyla elde edilen sonuçlar ile karşılaştırdıklarında her iki yöntemin analitik olarak uygulanmasının mümkün olduğunu gösteren sonuçlar elde etmişlerdir [43].

Chauhan, Narang ve Pundir yaptıkları çalışmada, elektrokimyasal biriktirme yöntemi ile altın elektrot yüzeyinde bakır nanopartikül, karboksillenmiş çok duvarlı karbon nanotüp ve polianilin kompozit yapısını oluşturmayı başarmışlardır. Ekip tarafından hazırlanan non-enzimatik sensör ile doğrusal taramalı voltametri yöntemi kullanılarak askorbik asit için gözlenebilme sınırı değeri 1,0  $\mu\text{M}$  olarak bildirilmiştir. Serum, meyve ve sebze örneklerinde test edilen elektrotun hızlı cevap, yüksek elektrokatalitik aktivite ve yaygın girişim yapan türler varlığında iyi bir seçicilik gösterdiği araştırmacılar tarafından bildirilmiştir [44].

## **1.2 Tezin Amacı**

Bu tez çalışmasının amacı; sodyum nitrit (E250), sunset yellow (E110), bisfenol A ve askorbik asit (E300) gibi gıda güvenliğini tehdit eden bazı maddelerin tayini için modifiye elektrot temelli sensör geliştirilmesi ve geliştirilen bu sensörlerin karakterize



edilerek gerçek örnek analizlerinde kullanılabilirliğinin incelenmesidir. Bu amaçla; ilk olarak nitrit tayini için poli(metilen mavis) ve altın nanopartiküller ile modifiye elektrot geliştirilmesi amaçlanmıştır. Daha sonra sunset yellow katkı maddesinin belirlenebilmesi için poli(L-sistein) ile modifiye edilmiş bir elektrot geliştirilmesi hedeflenmiştir. Gıda ambalajlarından gıdaya bulaşması söz konusu olan bisfenol A'nın tayini için ise işlem görmüş çok duvarlı karbon nanotüp ve bu çalışma ile ilk kez sentezlenmiş olan bakır ftalosiyanın bileşiği ile iyi seviyelerde bisfenol A tayini yapabilen bir sensör elde edilmesi amaçlanmıştır. Son olarak ise askorbik asit tayininde kullanılmak üzere poli(etilendioksitiyofen) ile modifiye edilen elektrotun aşırı yükseltgeme işleminin ardından işlem görmüş çok duvarlı karbon nanotüp ile modifiye edilmesi sonucu hazırlanması amaçlanmıştır. Hazırlanan tüm sensörler karakterize edildikten sonra gerçek gıda ve içecek örneklerinde uygulanabilirliklerinin incelenmesi hedeflenmiştir.

### **1.3 Hipotez**

Bu tez çalışmasında; sodyum nitrit (E250), sunset yellow (E110), bisfenol A ve askorbik asit (E300) gibi gıda güvenliği açısından önem taşıyan bazı maddelerin tayini için modifiye elektrot temelli sensör geliştirilmesi ve geliştirilmesi hedeflenen sensörler ile bu maddelerin elektrokimyasal olarak tayin edilebileceği düşünülmüştür. İlk olarak sodyum nitrit tayini için metilen mavisinin elektrokimyasal olarak polimerleştirilmesi ve altın nanopartiküller ile kompozit oluşturulması ile iyi bir sensör elde edilebileceği düşünülmüştür. Daha sonra L-sisteinin polimerleştirilmesi sonucu tek basamakta kolaylıkla hazırlanan bir sensör ile sunset yellow tayininin mümkün olabileceği öngörülmüştür. Bisfenol A tayini için ise işlem görmüş çok duvarlı karbon nanotüp ve bakır ftalosiyanın bileşiğinin elektrot yüzeyine adsorbe olması ile bisfenol A'ya karşı oldukça duyarlı bir sensör hazırlanmasının mümkün olabileceği öngörülmüştür. Son olarak askorbik asit tayini için etilendioksitiyofen monomerinin polimerleştirilmesi ve aşırı yükseltgenmesi sonucu iyi bir askorbik asit sensörü elde edilebileceği ve işlem görmüş çok duvarlı karbon nanotüp ile ilave bir modifikasyon yapıldığında sensörün askorbik asite olan duyarlılığının daha da artabileceği düşünülmüştür. Ayrıca,

geliştirilmesi düşünölen modifiye elektrot temelli sensörlerin gıda ve içecek gerçek örneklerinde uygulanabilir olacağı öngörölmüşür.



### GIDA GÜVENLİĞİ AÇISINDAN ÖNEM TAŞIYAN MADDELER

#### 2.1 Gıda Güvenliği ve Önemi

Gıda güvenliği; gıda kaynaklı hastalıkları engelleyerek, gıdaların işlenmesi ve depolanmasını ele alan bilimsel bir disiplin dalıdır. Potansiyel olarak ciddi sağlık tehlikelerini önlemek için takip edilmesi gereken bir dizi sıradan işlemleri içerir. Gıda güvenliği tüketicilerin zarar görmelerini engelleme açısından gıda savunması ile birlikte değerlendirilmektedir. Endüstri ve pazar; pazar ve tüketici arasındaki hattın güvenliği de buna bağlıdır.

Bilindiği üzere, son yıllarda gıda güvenliği tüm ülkeler açısından, halk sağlığı ve ekonomik boyutu nedeniyle önem kazanan ve önemi giderek artan bir konu haline gelmiştir. Birçok ülkede gıda maddelerinin daha güvenli hale getirilmesi için ilerlemeler sağlanmakla birlikte her yıl milyonlarca insanın kontamine olmuş gıdaları tüketmesi nedeniyle gıda kaynaklı hastalıklara daha fazla maruz kaldığı görülmektedir [45].

Gıda kaynaklı hastalıkların ortaya çıkması sağlık, ekonomik ve sosyal açıdan toplumları etkilemektedir. İzin verilen seviyeler üzerinde gıdalarda bulunabilecek mikrobiyolojik tehlikeler, biyotoksinler, kimyasal kontaminantlar, mikotoksinler ve gıda katkı maddeleri, gıda maddelerini, insan sağlığı için tehlike arz eden durumlar haline getirmektedir [10]. Günümüzde gıda işleme, üretim, dağıtım ve tüketim sürecinde meydana gelen köklü değişimler nedeniyle tüketiciler, dünyanın her bölgesinde, tükettikleri gıda maddelerinin güvenliği hakkında emin olamamakta ve gıdalardan kaynaklanan sorunlar daha bir dikkatle izlenmektedir [46].

Genetik mühendisliği, ışınlama ve ambalajlama teknolojisi gibi yeniliklerin ortaya çıkması, gıda katkı maddeleri, pestisit ve veteriner ilaçları uygulamaları ve bunların kalıntıları, mikotoksinler gibi çeşitli hususlar, gıda güvenliği riskleri bağlamında konuyu, daha da önemli hale getirmektedir. Yeni bazı teknolojilerin geliştirilmesi, gıda üretimi ve çeşitliliğini arttırmakta; ancak ürünlerin daha güvenli hale getirilmesi ve tüketici beğenisinin kazanılmasında bazı soru işaretlerini de beraberinde getirmektedir [47].

Günümüzdeki yaşam tarzı, ekonomik sistem, teknolojik ve sosyal yapı düşünüldüğünde işlenmiş gıda ürünleri sıklıkla tüketilmekte ve bu da gıda katkı maddelerinin kullanımını zorunlu hale getirmektedir. Ancak, katkı maddelerinin amacı doğrultusunda ve uygun dozda kullanımı önem taşımaktadır.

Gıdalarda tehlike yaratan kimyasal tehlikeler kendi içinde üç kategoriye ayrılabilir. Bunlar sırasıyla aşağıda belirtildiği şekildedir;

1. Gıdanın doğal yapısında mevcut olan kimyasallar (örneğin barbunyada bulunan Hemaglutininler, zehirli mantarlar, Japon Fu-gu balığı)
2. Doz aşımı veya diğer materyaller ile reaksiyona girme sebeplerinden dolayı tüketici için tehlikeler yaratabilen katkı maddeleri (örneğin sodyum nitrit, renklendirici katkıları, koruyucular, pestisitler ve fungusitler)
3. Ekim, hasat, nakliye ve/veya işlem sırasındaki teknik hatalar, gıdaları kimyasallar ile kontamine edebilir. Örneğin gıda ile temas halinde olan zehirli madde içeren ambalaj materyalleri, temizlik maddeleri, ürün içinde çözünen metaller ve bakım malzemeleri gibi.

### **2.1.1 Gıda Katkı Maddeleri**

1997 tarihli “Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği”nde ve bu yönetmeliğe bağlı olarak çıkartılan 2008 tarihli “Renklendiriciler ve Tatlandırıcılar Dışındaki Gıda Katkı Maddeleri Tebliği” nde gıda katkı maddeleri *“Tek başına gıda olarak tüketilmeyen veya gıdanın karakteristik bileşeni olarak kullanılmayan, tek başına besleyici değeri olan veya olmayan, teknolojik bir amaç doğrultusunda üretim, işleme, hazırlama, ambalajlama, taşıma veya depolama aşamalarında gıdaya ilave edilmesi sonucu kendisi ya da yan*

*ürünleri, doğrudan ya da dolaylı olarak o gıdanın bileşeni olan maddeler” olarak tanımlanmıştır.*

Bir başka ifade ile gıda katkı maddesi, bir ürünün ana bileşeni olmayan fakat o ürünün işlenmesi, ambalajlanması veya depolanması ile ilgili farklı amaçlar için ürüne ilave edilen kimyasal madde veya maddeler karışımıdır.

Gıda Katkı Maddeleri Kullanımında Dikkat Edilecek Noktalar;

- İnsan sağlığına zararlı olmamalı ve bu yasalarla belirlenmiş olmalıdır.
- Kullanımında teknolojik zorunluluk bulunmalıdır.
- İzin verilen besinlerde ve izin verilen miktarlarda kullanılmalıdır.
- Besinin besin değerini azaltmamalıdır. Gıda katkı maddeleri kalitenin korunması amacıyla kullanılmalı, kötü kaliteyi gölgelemek amacıyla kullanılmamalıdır.

#### **2.1.1.1 E Kodu**

Ülkemizde de kullanılan E-kodları Avrupa Birliği’nin ilgili sağlık/gıda otoritelerinin gerekli güvenlik testlerinden geçmiş ve tüm spesifikasyonu belirlenmiş gıda katkılarına verilen kodları gösterir ve güvenliğin ifadesi olarak kullanılır. Bu kodlarda her yüzlü grup bir kullanım grubunu temsil eder (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1 E koduna göre gıda katkı maddelerinin sınıflandırılması

| Sıra | Fonksiyonu                     | E-Kodu      |
|------|--------------------------------|-------------|
| 1    | Renklendiriciler               | E 100 – 180 |
| 2    | Koruyucular                    | E 200 – 297 |
| 3    | Antioksidanlar                 | E 300 – 321 |
| 4    | Emülsifiyer ve stabilizatörler | E 322 – 500 |
| 5    | Asit baz sağlayıcılar          | E 500 – 578 |
| 6    | Tatlandırıcılar, koku verenler | E 620 – 637 |
| 7    | Geniş amaçlılar                | E 900 – 927 |

### 2.1.2 Gıda Ambalajlamada Kullanılan Ambalaj Malzemeleri

Ambalaj materyallerinden gıdalara toksik madde bulaşması migrasyon kavramı ile tanımlanır. Migrasyon ambalaj malzemesi ile gıda bileşenleri arasındaki etkileşim sonucu bazı maddelerin ambalajdan gıdaya difüze olmasıdır [48]. Difüze olan maddeler gıdanın organoleptik özelliklerini ve insan sağlığını olumsuz yönde etkileyebilir [49]. Birçok plastikleştirici ve katkılar endokrin bozucu olarak nitelendirilir. Bunlar, insan endokrin sistemini olumsuz etkiler ve kanserojendir. Bu kimyasallardan bazıları fitalat esterleri, alkilfenoller, bisfenol A olarak bilinen 2,2-bis(4-hidroksifenil) propan ve türevleri ve di(2-etilheksil) adipat'dır (DEHA). Çok düşük derişimlerde dahi bu bileşenlere sürekli maruz kalınması ciddi bir toksik etki yaratmaktadır [50]. Bu nedenle, alınan gıdalar kadar kullanılacak ambalaj malzemelerinin de güvenli olması gerekmektedir [51]. Gıda ambalajı; ambalaj malzemesi ve gıdanın özellikleri, ambalajlama ve depolama sıcaklığı, ultraviyole ışık maruziyeti ve ürünün depolama süresi gibi koşullara bağlı olarak gıda ile etkileşim halindedir. Ambalaj malzemesinden gıdalara migrasyon gerçekleşirken, gıda maddesinden ambalaj malzemesine de migrasyon olabilmektedir. Bu etkileşim, gıda kalitesini, görünüşünü ve raf ömrünü etkileyen önemli faktörlerden biridir. Bu durum, ambalajın geçirgenliğini etkileyerek

oksidasyon ve aroma geçişi gibi reaksiyonların hızlanmasına neden olur. Bu tarz etkileşim, migrasyon riskini de arttırmaktadır [52]. Gıda ile temas eden malzemelerden gıdaya migrasyon hızını ve oranını etkileyen birçok parametre mevcuttur. Bu parametreler řu şekilde özetlenebilir [53];

- Ambalaj malzemelerinin doğrudan ya da dolaylı olarak gıda ile teması
- Gıda ile temas eden malzemenin özelliği (plastikler için kalınlık, geçirgenlik vb)
- Migrantın kimyasal özelliği (buhar basıncı, polarlık, moleküler büyüklüğü ve yapısı, vb.)
- Ambalaj maddesindeki migrantın başlangıç derişimi
- Temas süresi ve sıcaklığı
- Ambalaj malzemesi ile temas eden bileşenler (gıda ya da uyarıcılar)

## **2.2 Tez Çalışması Kapsamında Araştırılan ve Gıda Güvenliği Açısından Önem Taşıyan Maddeler**

Bu tez çalışmasında gıda güvenliği açısından son derece önemli olan bazı gıda katkı maddeleri ve gıda ambalajlarından bulaşması söz konusu olan kimyasal maddelerin elektrokimyasal yöntemler ile tayin edilmeleri araştırılmıştır. Gıda ambalajlarından gıdalara bulaşabilen bisfenol A ve birer gıda katkı maddeleri olan sodyum nitrit, sunset yellow ve askorbik asit bu tez çalışması için hedef molekül olarak seçilmiştir. Gıda güvenliği açısından önemli olan bu maddelerin detaylı açıklamaları aşağıda sunulmuştur.

## **2.3 Sodyum Nitrit**

Nitrit (E249, E250), gıda ve çevresel örneklerin korunmasında yaygın olarak kullanılan bir katkı ve korozyon inhibitörü olan kimyasal bileşiktir (Çizelge 2.2) [54]. Kullanım alanları incelendiğinde, boya üretiminden, gıdaların muhafaza edilmesine kadar kullanılabilen çok yönlü bir kimyasal madde olduğu görölmektedir [55], [56]. Nitrit gıda korunmasında yaygın olarak kullanılır ve pek çok gıda ürününde nitritin bazı tuz formlarını görmek mümkündür. Bununla birlikte, nitrit iyonlarının sürekli

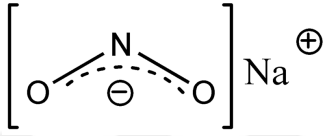
tüketilmesinin insan sağlığına ciddi zararlar verdiği de bilinmektedir. Nitritin zararlı etkilerini açıklayabilen bilinen iki mekanizma vardır. İlk olarak; nitrit hemoglobinin methemoglobine tersinmez oksidasyonunu tetikleyebilir ve kanın oksijen taşıma kapasitesinde azalmaya neden olabilir. Diğeri ise; nitrit iyonları midede bulunan sekonder aminler ile yani amin ve amitler ile etkileşimi sonucu oldukça kanserojen olan, kanser hücrelerinin oluşumunu ve artmasını hızlandıran N-nitrozamin bileşiklerinin üretilmesine neden olabilir [57], [58]. Tüm bunlara ek olarak; nitritli ürünlerin tüketilmesi baş dönmesi, baş ağrısı ve nefes alma zorluğuna neden olabilir. Özellikle çocukların tüketim ürünlerinde nitritli ürünlerin tercih edilmemesi ciddi önem arz etmektedir.

Nitritin ortalama olarak günlük alım miktarı Almanya, Hollanda ve Norveç'te sırasıyla 2,6, 0,6 ve 1,8 mg'dır [59]. Nitrit et ve et ürünlerine kürlenme ajanı olarak ilave edilmektedir [60]. Kürlenme ajanı olan nitrit, ürünlerde mikrobiyal gelişimi engellemekte, üründe istenilen rengin ve lezzetin oluşmasını sağlamaktadır. Kürlenmiş etler nitritin ana kaynağı olup, alınan toplam nitritin %39'unu oluşturmaktadır. Son yıllarda kürlenmiş et ürünlerine katılan nitrit seviyesini azaltma yönünde çalışmalar yapılmaktadır. Yüksek nitrat içerikli sebzeleri ürünlere katmak ve nitratı indirgeyen starter kültürler kullanmak et ürünlerinde nitrit seviyesini azaltma yönünde yapılan çalışmalara örnek olarak verilebilir [60]. Nitrit insanlar tarafından kullanılmasına izin verilen ve ürün formülasyonuna giren tek toksik maddedir. Nitrit kullanımı oldukça sıkı kurallara bağlıdır [61], [62]. İnsanların nitrit alımı çoğunlukla, kürlenmiş et ürünlerinden, yeşil yapraklı sebzelerden ve sudan olmaktadır [63]. Gıdalara uygulanan yıkama, haşlama, sterilizasyon, dondurma gibi teknolojik işlemler ve depolama süresi nitrit miktarını farklı şekillerde etkilemektedir. Ayrıca bitkisel gıdaların hasat zamanı, yetiştirme koşulları (sulama, toprak, gübre kullanımı v.b.), ürünün yapısı ve çeşidi nitrit miktarını etkilemektedir. Sulardaki nitrit düzeyleri su kalitesinin önemli indikatörleridir [64]. Dünya sağlık örgütü (WHO) verilerine göre içme sularında nitrit için maksimum izin verilebilir düzey 0,10 mg/L'dir [65]. Sağlık üzerine olumlu etkileri nedeniyle maden sularının tüketimi son zamanlarda hızla artmaktadır. Meyveli maden suları da piyasada yaygın olarak satılmaktadır. Nitritin gıdalarda ve içeceklerde artmasının nedeni



topraktaki organik maddelerden, azotlu gübrelerin ve böcek ilaçlarının kullanılmasından ve kimyasal endüstri atıklarından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 2.2 Sodyum nitrit molekülünün bazı fizikokimyasal özellikleri

|                         |                                                                                    |
|-------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Kimyasal Adı</b>     | Sodyum Nitrit                                                                      |
| <b>Kimyasal Formülü</b> | NaNO <sub>2</sub>                                                                  |
| <b>Molekül Formülü</b>  |  |
| <b>pKa</b>              | ~9                                                                                 |
| <b>Molekül Kütlesi</b>  | 68,9953 g/mol                                                                      |

### 2.3.1 Sodyum Nitrit Tayininde Kullanılan Yöntemler

Literatür incelendiğinde nitrit tayini için kullanılan çok sayıda yöntem olduğu görülmektedir. Bu yöntemler arasında; kemilüminesans [66], floresans spektroskopisi [67], kolorimetrik analizler [68], akış enjeksiyon kinetik spektrofotometri [69], mikroakışkan Griess deneyi [70] ve sıvı faz mikroekstraksiyon [71] yer almaktadır. Bu teknikler farklı tayin mekanizmalarını kullanarak nitriti belirleyebiliyordu. Fakat bu işlemlerin, zaman alıcı ve zahmetli ön işlemler gerektirmesi yanında girişim etkilerinin engellenememesi de oldukça büyük bir sorundur. Bahsedilen bu analiz yöntemlerinin yanısıra nitritin elektroaktif bir molekül olması nedeniyle elektroanalitik yöntemler ile de oldukça yaygın bir şekilde araştırıldığı görülmektedir. Bu yöntemlerden bazıları şunlardır:

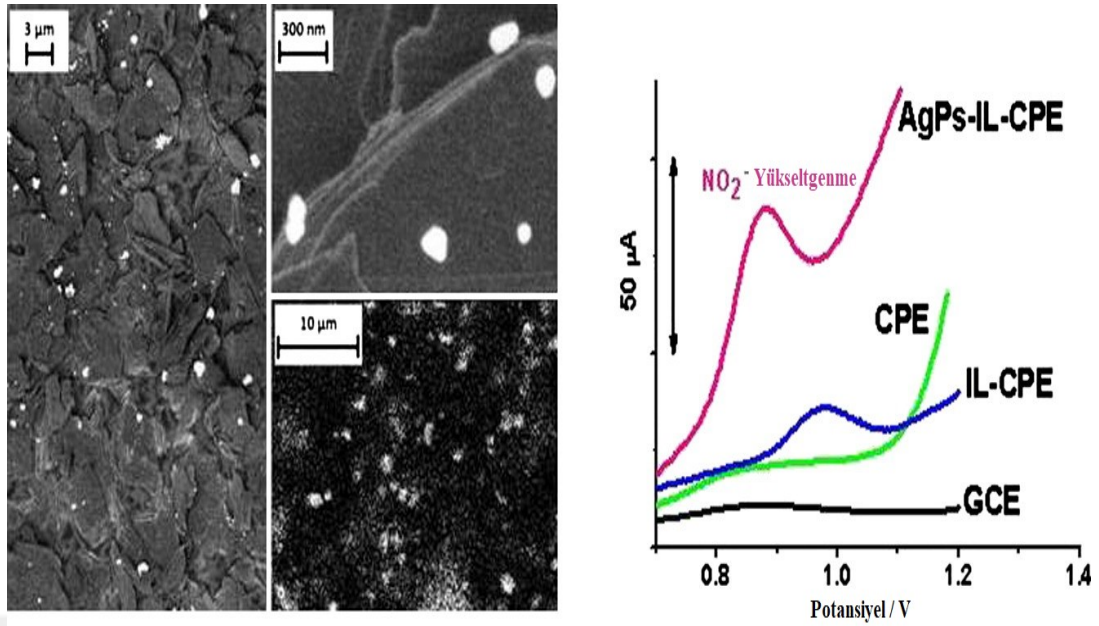
Wang ve diğerleri tarafından nitritin elektrokimyasal olarak belirlenmesinin incelenmesi amacıyla, kâğıt temelli, ekonomik ve tek kullanımlık olan bir sensör platformu hazırlanmıştır. Geliştirilen sensör platformu ile nitrit analizinin basit ve etkili

bir vakum filtrasyon sistemi ile yapılabilirdiği bildirilmiştir. Doğrusal çalışma aralığı 0,3-720  $\mu\text{M}$  olan sensörün gözlenebilme sınırı 0,10  $\mu\text{M}$  olarak tespit edilmiştir. Ayrıca adı geçen sensörün iyi bir anti-girişim etkisine sahip olduğu ve birçok gıda örneği numunesinde uygulanabileceği de çalışmacılar tarafından rapor edilmiştir [72].

Yıldız ve ekibi yaptıkları çalışma da, poli(vinilimidazol) ile modifiye edilen karbon pasta elektrotu kullanarak et ürünlerinde (salam, sucuk vb.) oldukça iyi bir geri kazanım değeri ile (%98-%103) nitrit tayinini mümkün kılmışlardır. Ayrıca; 0,5-100  $\mu\text{M}$  aralığında bir doğrusal çalışma aralığı ve 0,09  $\mu\text{M}$  olan bir gözlenebilme sınırı değeri elde edildiği çalışmada rapor edilmiştir [73].

Kung ve arkadaşları, zirkonyum temelli porfirin metal organik kafes (MOF-525) filmlerini flor doplu kalay oksit (FTO) cam substratlar üzerine solvotermal yöntem ile kaplayarak nitritin oksidasyonu için iyi bir elektrokatalitik aktivite gösterdiğini bildirmişlerdir. Nitritin MOF-525 üzerinde oluşturduğu elektrokatalitik mekanizma dönüşümlü voltametri yöntemi ile aydınlatılmıştır. Bu çalışmada bir amperometrik sensör ile 20-800  $\mu\text{M}$  aralığında oldukça doğrusal bir doğrusal çalışma aralığı ve 2,1  $\mu\text{M}$  gözlenebilme sınırı elde edilmiştir [74].

Menart ve diğerleri, gümüş nanopartiküller ve hidrofobik karakterli bir iyonik sıvının modifikasyon ajanı olarak kullanıldığı araştırma çalışmasında nitrit tayininin yapılabilmesi için gerekli optimizasyon çalışmalarını yapmışlardır (Şekil 2.1). Çalışmaları sonucunda kare dalga voltametri yöntemini kullanarak 0,05-1,0 mmol/L doğrusal çalışma aralığı ve 3,0  $\mu\text{M}$  gözlenebilme sınırına erişebildiklerini bildirmişlerdir. Araştırmacılar, hazırladıkları sensörün nitrit tayini için literatürde bir ilk olduğunu ve iyi bir tekrarlanabilirlik değeri elde edebildiklerini çalışmalarında belirtmişlerdir [75].



Şekil 2.1 Menart ve ekibi tarafından yapılan çalışmada kullanılan elektrotların SEM görüntüleri ve elektrotların performanslarının nitrit varlığında DPV ile incelenmesi [75]

Zhang ve diğerlerinin yaptıkları bir çalışma ise, indirgenmiş grafen oksit ve palladyum nanopartikül modifiye ettikleri camı karbon elektrotu üzerinde nitriti amperometrik yöntem aracılığıyla 15,64 nM gözlenebilir sınıırı ve 0,04-108 µM doğrusal çalışma aralığında oldukça iyi performansa sahip bir sensör ile belirleyebildiklerini literatüre sunmuşlardır [76].

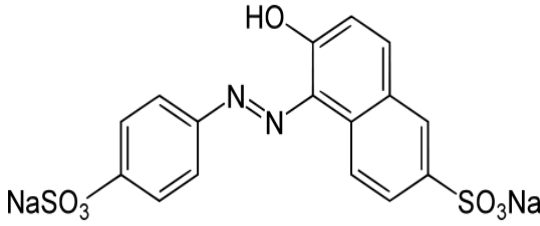
Literatür çalışmalarından çıkarılan sonuçlar değerlendirildiğinde farklı türde pek çok modifiye elektrotun nitrit tayininde kullanımının araştırılmış olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre yeni modifikasyon ajanlarının kullanımı ile nitrit tayini için literatürde bulunan mevcut çalışmalarla kıyaslanabilen ve hatta daha iyi bir performansa sahip olabilen modifiye elektrotların hazırlanabilmesinin mümkün olduğu görülmektedir. Bu amaçla, bu tez çalışması ile literatürde ilk kez kalem ucu grafit elektrot materyali kullanılarak poli(metilen mavisi) ve altın nanopartiküller ile modifiye edilen ve nitrit tayini için iyi bir alternatif olabilecek bir çalışma literatüre sunulmuştur.

## 2.4 Sunset Yellow

Sunset yellow (E110) (SY), aşırı tüketildiğinde migren, egzama, alerji, diyare, kaygı bozukluğu ve kansere neden olabilen, içecek, gıda, kozmetik ve ilaç sektöründe oldukça yaygın olarak kullanılan bir sentetik azo boyar maddedir (Çizelge 2.3) [27], [77]. Bu

kimyasal dondurma üretimlerinde, buzlu içeceklerde, bazı gazlı içeceklerde ve meyveli soda üretimlerinde kullanılır. Ayrıca pasta ve şekerleme ürün üretimlerinde, jöleler, aromalı içecek, şekerli ve az şekerli sakız çeşitlerinde, fırın ürünleri, pastacılık vb. birçok gıda üretiminde kullanıldığı literatürde rapor edilmiştir. Gıda haricinde ilaç, kozmetik, deterjan ürünlerinde, oto bakım ürünlerinde, çok az miktarda tarım ürünlerinde, temizlik ürünleri, renkli taş, oyun hamuru vb. insan ile temas eden birçok ürünün renklendirilmesinde de kullanılır. 1982’de Avrupa Birliği (EU), Birleşik Gıda Katkıları Uzman Komitesi (JECFA) ve 1984’de ise Gıda Bilimsel Komitesi (SCF) kabul edilebilir sunset yellowun günlük alım miktarının maksimum 0-4 mg/kg olması gerektiğini standardize etmişlerdir. Bunun yanısıra Norveç ve Finlandiya gibi Avrupa birliği ülkelerinde sunset yellow katkı maddesinin gıdalarda kullanımı tamamen yasaklanmıştır [21].

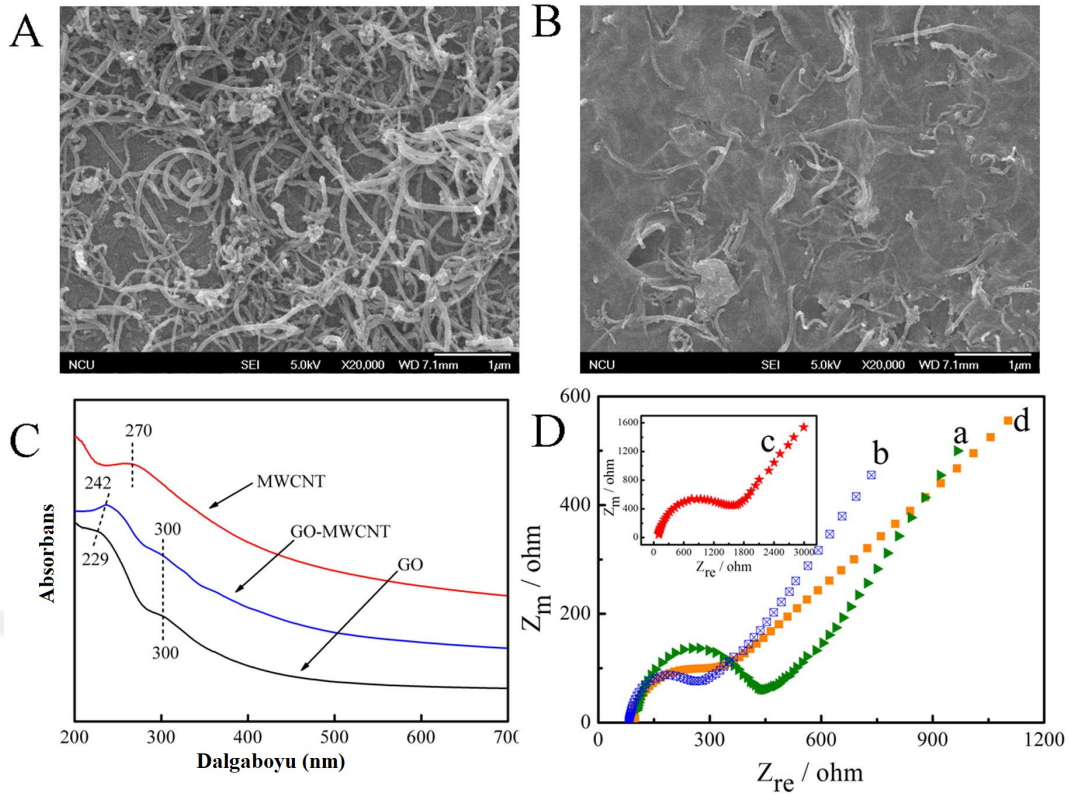
Çizelge 2.3 Sunset yellow molekülünün bazı fizikokimyasal özellikleri

|                         |                                                                                      |
|-------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Yaygın Adı</b>       | Sunset Yellow                                                                        |
| <b>Kimyasal Adı</b>     | Disodyum 6-hidroksi-5-[(4-sülfenil)azo]-2-naftelensülfonat                           |
| <b>Kimyasal Formülü</b> | $C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$                                                          |
| <b>Molekül Formülü</b>  |  |
| <b>Erime Noktası</b>    | 300 °C                                                                               |
| <b>Molekül Kütlesi</b>  | 452,36 g/mol                                                                         |

#### 2.4.1 Sunset Yellow Tayininde Kullanılan Yöntemler

Sunset yellow tayininde kullanılan çok sayıda analitik yöntem literatürde rapor edilmiştir. Bu yöntemler arasında; spektrofotometri [78], yüksek performanslı sıvı kromatografisi [79], kolon kromatografisi [80] ve kapiler elektroforez [81] yer almaktadır. Bu teknikler farklı tayin mekanizmalarını kullanarak sunset yellowu belirleyebiliyordu. Fakat bu işlemlerin, zaman alıcı ve zahmetli ön işlemler gerektirmesi yanında girişim etkilerinin engellenememesi de oldukça büyük bir sorundu. Bahsedilen bu analiz yöntemlerinin yanısıra sunset yellowun elektroaktif bir molekül olması nedeniyle elektroanalitik yöntemler ile de oldukça yaygın bir şekilde çalışıldığı görülmektedir.

Qiu ve çalışma arkadaşları, grafenoksit ve çok duvarlı karbon nanotüpü modifiye ajanı olarak kullandıkları çalışmalarında, camsı karbon elektrot ile doğrusal taramalı voltametri yöntemini kullanarak sunset yellow ve tartrazini eş zamanlı olarak tayin edebildiklerini belirtmişlerdir (Şekil 2.2). Bu çalışmada sunset yellow ve tartrazinin eş zamanlı belirlenmesinde doğrusal aralık 0,09–8,0  $\mu\text{M}$  iken gözlenebilme sınırı sunset yellow için 0,025  $\mu\text{M}$  ve tartrazin için 0,01  $\mu\text{M}$ 'dır. Yazarlar çalışmalarında hazırladıkları sensör ve uyguladıkları yöntemin geçerliliğini ticari olarak satılan meyve suyu örneklerinde incelediklerinde tatmin edici sonuçlar elde ettiklerini literatüre sunmuşlardır [82].



Şekil 2.2 Qui ve ekibi tarafından yapılan çalışmada kullanılan elektrotların SEM görüntüleri ve elektrotların performanslarının sunset yellow varlığında DPV ve EIS ile incelenmesi [82]

Wang ve diğerleri ise, altın ve palladyum nanopartikül ile kompozit haline getirdikleri indirgenmiş grafen oksitin camısı karbon elektrot yüzeyinde tek basamakta sentezlenerek ultra ince bir film halinde modifiye edilmesi sonucu sunset yellowu 1,5 nM gözlenebilme sınırı değeri tayin edebilmişlerdir. Ayrıca, 0,686–331,686  $\mu\text{M}$  aralığında doğrusal çalışma aralığına sahip olan elektrotun diferansiyel puls voltametri yöntemi ile oldukça hassas, kararlı ve tekrarlanabilir sonuçlar ile sunset yellowu saptayabildiklerini çalışmalarında bildirmişlerdir [83].

Ji ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada sunset yellow 1,3,5-benzentirikarboksilat ligantının iyonları ( $\text{BTC}^{3-}$ ) ile bakır iyonlarının merkezde yer alması sonucu oluşturdukları Cu-BTC yapısının sunset yellow tayini için yeni bir sensör platformu olduğunu bildirmişlerdir. Cu-BTC ile modifiye edilen karbon pasta elektrotunun sunset yellowa karşı oldukça iyi bir performans gösterdiği çalışmada açıkça görülmektedir. Ayrıca hazırlanan elektrot platformunun yalnızca sunset yellow için değil tartrazin içinde iyi sensör özelliği gösterdiği çalışmadan çıkarılacak sonuçlar arasındadır.

Çalışmada kaydedilen bazı analitik parametreleri değerlendirecek olursak; 0,3-50 nM doğrusal çalışma aralığına karşılık 0,05 nM gözlenebilme sınır değeri elde edilmiştir. Araştırmacılar hazırladıkları elektrot ve önerdikleri yöntem ile içecek örneklerinde sunset yellow tayinini başarılı bir şekilde gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen değerler yüksek performanslı sıvı kromatografisi ile karşılaştırıldığında iki yönteminde analitik olarak kullanılabileceği çalışmada belirtilmiştir [84].

Chao ve Ma ise yaptıkları çalışmada, L-fenilalanin aminoasitinin camı karbon elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak polimerleştirilmesi sonucu poli(L-fenilalanin) modifiye elektrot ile sunset yellow ve tartrazini eş zamanlı olarak tayin edebilmişlerdir. Yapılan çalışmada sunset yellow belirlenmesi için kaydedilen doğrusal aralık değeri 181-6,333 µg/L iken gözlenebilme sınırı değeri 18,1 µg/L olarak bildirilmiştir. Araştırmacılar, önerdikleri sensör ve yöntemin oldukça iyi bir doğruluk, seçicilik ve hassasiyetle tayin yapılabildiğini çalışmalarında sundukları analitik parametreler ile desteklemişlerdir. Ayrıca çeşitli gıda ve ilaç örneklerinde önerdikleri sensör ve yöntemlerini başarılı bir şekilde test etmişlerdir [85].

Literatür çalışmalarından elde edilen veriler değerlendirildiğinde farklı türde pek çok modifiye elektrodun sunset yellow tayininde kullanımının araştırılmış olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre yeni modifikasyon ajanlarının kullanımı ile sunset yellow tayini için literatürde bulunan mevcut çalışmalarla kıyaslanabilen bir performansa sahip olabilen modifiye elektrotların hazırlanabilmesinin mümkün olduğu görülmektedir. Literatür incelendiğinde sunset yellow tayinin kalem ucu grafit elektrot ile araştırılmaması ve bu elektrot materyalinin oldukça ekonomik, tek kullanımlık, kolay hazırlanması ve çevre dostu olması gibi avantajları düşünüldüğünde literatürde bu alanda bir eksiklik olduğu ve bu tez çalışması ile literatüre katkı sağlanabileceği düşünülmektedir. Bu amaçla tez çalışması kapsamında hazırlanan poli(L-sistein) modifiye elektrot ile oldukça basit, ekonomik ve toksik etkisi olmayan aminoasit türevli bir elektrot aracılığıyla sunset yellow tayini yapılarak literatüre katkıda bulunulmuştur.

## **2.5 Bisfenol A**

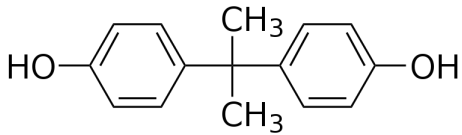
Bisfenol-A (BFA), sentezi ilk olarak 1981 yılında gerçekleştirilen ve östrojenik etkilerinin varlığı 1930'lu yıllarda bulunmuş olan endüstride sıklıkla kullanılan bir kimyasaldır

(Çizelge 2.4). BFA % 70'i polikarbonat plastiklerin % 25'i ise epoksi reçinelerin üretiminde kullanılan bir monomerdur [37].

Günlük hayatımızda kullandığımız metal gıda kutuları, gıda ve su kapları olarak kullanılan plastik şişeler, spor malzemeleri, dış ürünleri ile elektrik ve elektronik malzeme yapımında hammadde olarak kullanılmaktadır [86], [87]. Böylece kaçınılmaz olarak, ürün paketlemesinden yiyecek ve içme suyuna göç eder ve günümüz insanların eskiye oranla daha fazla BFA'yı bünyesine alma durumu söz konusu olur.

BFA, östrojenik aktivitesi, insan prostat kanseri de dâhil olmak üzere çeşitli kanser türlerine neden olma ihtimali nedeniyle, testosteron sentezini bloke eden, ayrıca beyinde ve kardiyovasküler sistemde çeşitli pleiotropik etkiler sergilediği için yoğun ilgi görmüştür [37]. Ayrıca, bebeklerde ve çocuklarda sinirsel ve davranışsal değişikliklerle sonuçlanan [88] insanlarda sperm kalitesinin düşmesi de dâhil olmak üzere üreme bozukluklarına neden olan ve bağışıklık sistemi üzerinde olumsuz etkiler sergilemektedir [88], [89].

Çizelge 2.4 Bisfenol A molekülünün bazı fizikokimyasal özellikleri

|                         |                                                                                      |
|-------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Yaygın Adı</b>       | Bisfenol A                                                                           |
| <b>Kimyasal Adı</b>     | 4,4'-(propan-2,2-diil)difenol                                                        |
| <b>Kimyasal Formülü</b> | C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>                                       |
| <b>Molekül Formülü</b>  |  |
| <b>Erime Noktası</b>    | 220 °C                                                                               |
| <b>Molekül Kütlesi</b>  | 228,29 g/mol                                                                         |

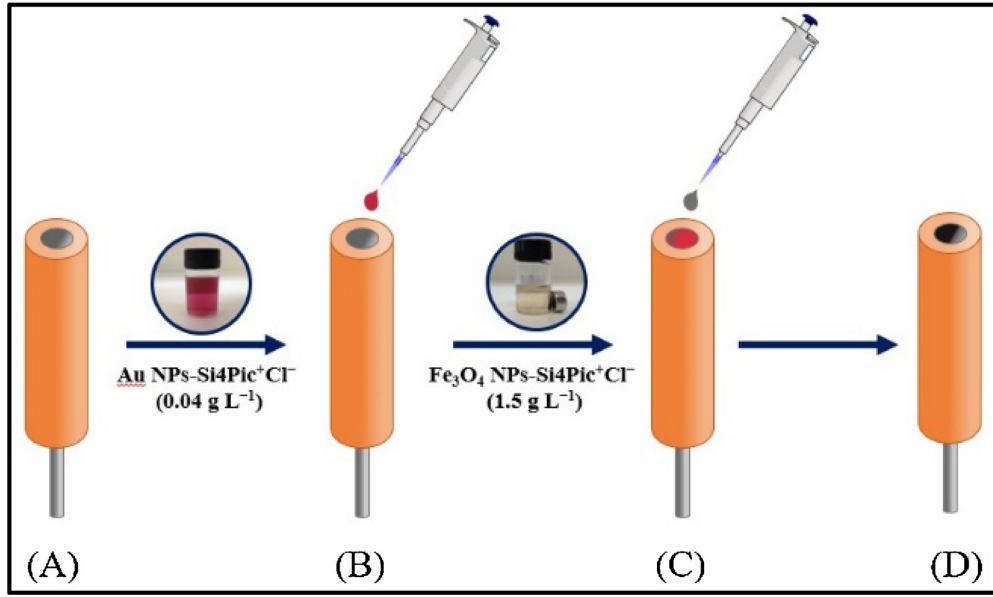


### 2.5.1 Bisfenol A Tayininde Kullanılan Yöntemler

BFA'nın insan sağılığı üzerine bildirilen olumsuz etkileri değeriendirildiğinde, gıda ve içeceklere bulaşabilen BFA'nın derişiminin belirlenmesi oldukça önemli hale gelmiştir. Son yıllarda giderek artan bir ivme ile BFA tayinine yönelik çalışmalar literatüre girmeye başlamıştır. Literatür incelendiğinde BFA tayini için kullanılan pekçok analitik yöntem olduğu görölmektedir. Bu yöntemler arasında; yüksek performanslı sıvı kromatografisi [28], gaz kromatografisi [29], enzim bağılı immünosorbent [30], moleküler baskılama [31] ve florimetri [32] yer almaktadır. Bu yöntemler arasında yer alan elektrokimyasal yöntemler, hızlılık, düşük maliyet, basit kullanım, yüksek hassasiyet ve iyi seçicilik gibi pek çok avantajlara sahiptirler. Bu nedenle, elektrokimyasal yöntemler BFA tayini için oldukça cazip hale gelmektedir [33], [34], [35], [36]. Bu yöntemlerden bazıları şunlardır:

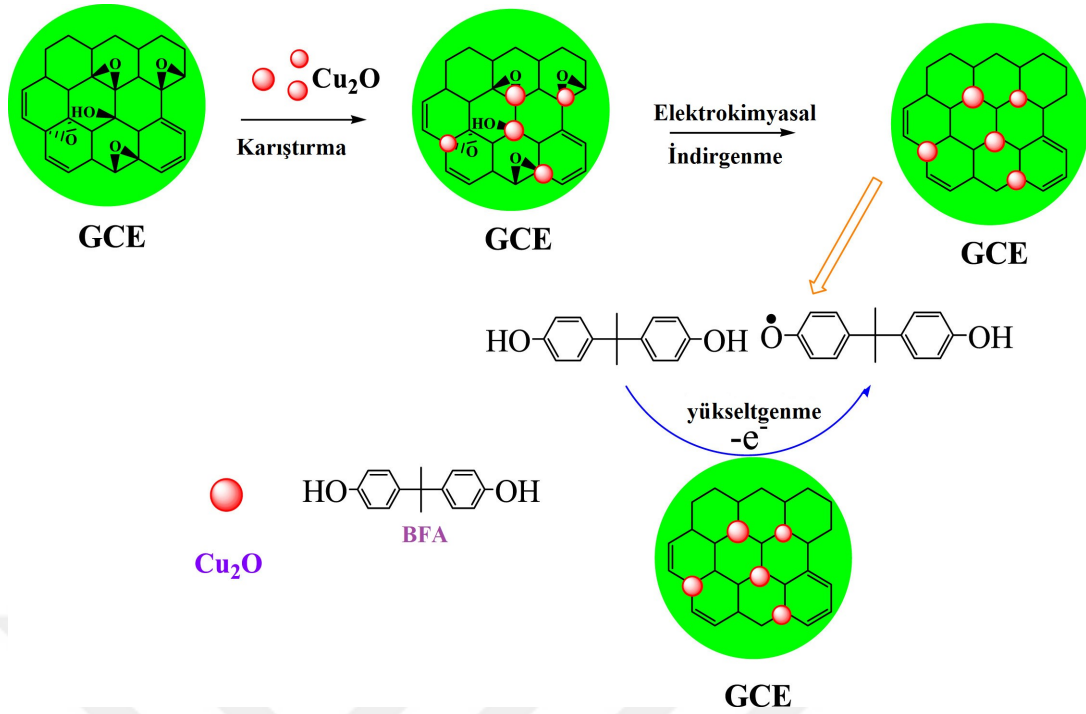
Cosio ve diğeri tarafından hazırlanan hidroksillenmiş çok duvarlı karbon nanotüpün camsı karbon elektrot yüzeyine modifiye edilmesi sonucu oluşturulan sensör bisfenol A'yı amperometrik olarak tayin edebilmiştir. Araştırmacılar çalışmalarında doğrusal aralık değerilerinin 1,0-24,0 µg/L olduğunu ve gözlenebilme sınır değeri 0,81 µg/L olduğunu bildirmişlerdir. Yapılan çalışmada farklı sıcaklık koşullarında depolanan plastik şişe ve biberonlarda BFA tayinini başarılı bir şekilde gerçekleştirebilmiştir [90].

Santana ve arkadaşlarının yaptığı BFA sensörünün modifiye ajanları ferroferrik oksit ve altın nanopartiküllerdir (Şekil 2.3). Araştırmacılar camsı karbon eletrot platformunu kullanarak diferansiyel puls voltametri yöntemi ile 20-1400 nmol/L aralığında bir doğrusal aralık ve 7,0 nmol/L değeriinde bir gözlenebilme sınırı değeri elde ettiklerini bildirmişlerdir. Çalışmada hazırlanan sensör ve önerilen yöntem ile plastik şişelerde BFA başarılı bir şekilde tayin edilmiştir. Ayrıca oldukça iyi bir geri kazanım değeri (%90-120) elde edilmesi de çalışmada vurgulanmıştır. Sonuçların karşılaştırılması ve yöntemin analitik olarak geçerliliğinin belirlenmesi amacıyla UV-Vis yöntemi kullanılmıştır. Her iki yöntem ile elde edilen sonuçlar bu yöntemlerin analitik olarak uygulanabilir olduklarını göstermektedir [91].



Şekil 2.3 Santana ve ekibi tarafından yapılan çalışmada bisfenol A tayininde kullanılan elektrotların hazırlanma şeması [91]

Literatürde bulunan bir başka çalışmanın araştırmacıları ise, camı karbon elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak tek basamakta hazırladıkları bakır oksit ile çevrili grafen oksit nanokompozit filminin bisfenol A için oldukça seçici olduğunu bildirmişlerdir (Şekil 2.4). Hazırlanan elektrot hızlı cevap, yüksek duyarlılık ve iyi bir anti-girişim yeteneği sunmuştur. Optimize edilen deneysel parametreler altında modifiye edilmiş elektrotun doğrusal tayin aralığı  $1 \times 10^{-7}$ - $8 \times 10^{-5}$  M arasında iken gözlenebilme sınır değerinin  $5,3 \times 10^{-8}$  M (S/N=3) olduğu bildirilmiştir [92].



Şekil 2.4 Shi ve ekibi tarafından yapılan çalışmada bisfenol A tayininde kullanılan elektrotların hazırlanma şeması [92]

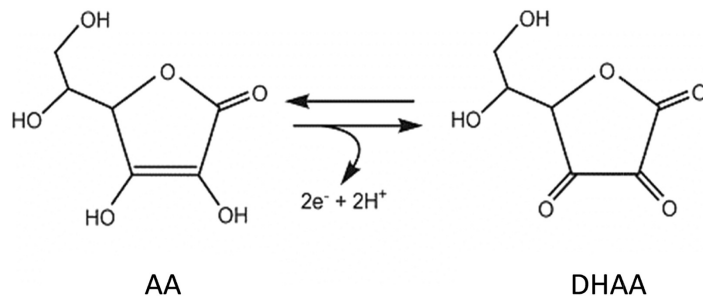
Filik ve Avan yaptıkları çalışma ile kromotropik asiti camı karbon elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak polimerleştirmişlerdir. Böylece BFA tayini için yeni bir sensör platformu literatüre sunulmuştur. Araştırmacılar, kare dalga voltametri yöntemini kullanarak 0,1-2,0  $\mu\text{M}$  arasında bir doğrusal aralık ve 0,06  $\mu\text{M}$  gözlenebilirlik sınırı değeri elde etmişlerdir. Çalışmanın ve önerilen elektrotun gerçek örneklerde uygulanabilirliğinin incelenmesi amacıyla, plastik şişelenmiş su ve bal örneklerinde BFA tayini başarı ile gerçekleştirilmiştir. Çalışma için %94-103 arasında geri kazanım değeri elde edildiği bildirilmiştir [34].

Literatür çalışmalarından elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde farklı türde pek çok modifiye elektrotun bisfenol A tayininde kullanımının araştırılmış olduğu ve son yıllarda daha da dikkat çekmeyi başardığı görülmektedir. Bu sonuçlara göre yeni modifikasyon ajanlarının kullanımı ile bisfenol A tayini için literatürde bulunan mevcut çalışmalarla kıyaslanabilen bir performansa sahip olabilen modifiye elektrotların hazırlanabilmesinin mümkün olduğu görünmektedir. Literatür incelendiğinde bisfenol A tayininin kalem ucu grafit elektrot ile oldukça az araştırılması ve bu elektrot materyalinin oldukça ekonomik, tek kullanımlık, kolay hazırlanması ve çevre dostu olması gibi avantajları düşünüldüğünde literatürde bu alanda kısıtlı çalışmalar olduğu

ve bu tez çalışması ile literatüre katkı sağlanabileceği düşünülmektedir. Bu amaçla tez çalışması kapsamında sentezlenen yeni bakır(II) ftalosiyanın bileşiği ile kimyasal olarak işlem görmüş ve karboksillenmiş çok duvarlı karbon nanotüpün oluşturdukları nanokompozit yapının elektrot yüzeyine adsorpsiyon işlemi ile depolanması sonucu bisfenol A derişiminin belirlenebilmesi için iyi performansa sahip ve gerçek örneklerde uygulanabilir olan bir sensör literatüre sunulmuştur.

## 2.6 Askorbik Asit

Suda çözünür bir vitamin olan askorbik asit (E300) (AA), C-vitamini ya da L-askorbik asit olarak da bilinmektedir (Çizelge 2.5). AA, indirgeyici özellikleri ile bilinir ve kolayca dehidroaskorbik aside (DHAA) oksitlenir (Şekil 2.5). Askorbik asit gıdalarda renk değişiklikleri ile aroma ve lezzet değişikliklerini önlemek ve ürünlerin raf ömrünü uzatmak amacıyla kullanılan güçlü bir indirgeyici maddedir. Doğal olarak birçok sebze ve meyve de bulunsa bile depolama, hazırlama ve pişirme esnasında gıdalardan kaybolabilir. Son yıllarda tüketiciyi cezbetmek ve ürünlerin raf ömrünü uzatmak amacıyla gıdalara harici olarak eklenmektedir [93]. Ayrıca, C vitamininin içeriği meyve ve sebzelerin sağlıkla ilgili kalitesinin bir indeksi olarak da kullanılır [94].

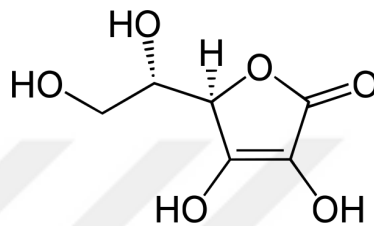


Şekil 2.5 Askorbik asit (AA) ve onun iki elektronlu oksidasyon ürünü olan dehidroaskorbik asit (DHAA) redoks çifti

AA eksikliğine ait belirtiler değerlendirildiğinde, fiziksel ve zihinsel zayıflık, yorgunluk, kilo kaybı, morarma, kuru saç ve deri, artmış enfeksiyon duyarlılığı gibi etkilerinin olduğu bilinmektedir [95]. Günümüzde, gıda endüstrisindeki gelişmelerin bir fonksiyonu olarak ticari içecek ve gıda üretimi muazzam bir biçimde artmıştır. Bu gibi durumları hesaba katarak, gıda ürünlerinde kalite kontrolü ve rutin analizlerin güvenilir bir şekilde yapılabilmesi, insan sağlığı ve yaşam kalitesi için hayati öneme sahiptir. Bu

amaçla askorbik asit tayini için hızlı, ekonomik ve iyi bir duyarlılığa sahip yöntemler geliştirilmesi giderek daha da önem kazanmaktadır.

Çizelge 2.5 Askorbik asit molekülünün bazı fizikokimyasal özellikleri

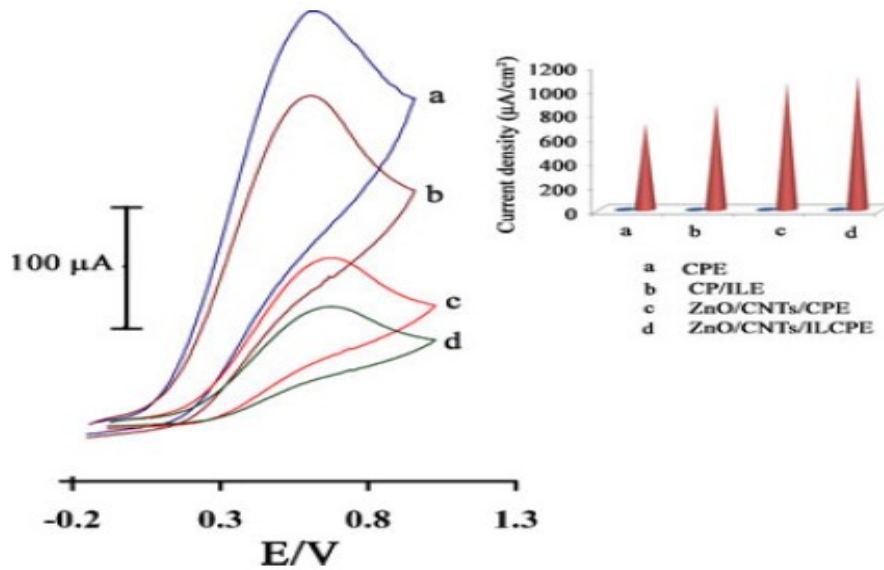
|                         |                                                                                    |
|-------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Yaygın Adı</b>       | Askorbik Asit                                                                      |
| <b>Kimyasal Adı</b>     | 2-okso-L-treo-heksono-1,4-lakton-2,3-endiol                                        |
| <b>Kimyasal Formülü</b> |  |
| <b>Molekül Formülü</b>  | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>                                       |
| <b>Erime Noktası</b>    | 190 °C                                                                             |
| <b>Molekül Kütlesi</b>  | 176,12 g/mol                                                                       |

### 2.6.1 Askorbik Asit Tayininde Kullanılan Yöntemler

AA'in insan sağlığı ve yaşam kalitesi üzerine bildirilen olumsuz etkileri değerlendirildiğinde, gıda ve içeceklerde bulunan AA derişiminin belirlenmesi son yıllarda giderek daha da önemli hale gelmiştir. Bu nedenle, AA tayinine yönelik çalışmalar hızla literatüre girmeye başlamıştır. Literatür incelendiğinde AA tayini için kullanılan pekçok analitik yöntem olduğu görülmektedir. Gıdalarda AA'in tayini için geleneksel yöntemler; enzimatik teknikler [96], sıvı kromatografisi [97], [98], [99], spektrofotometri [100], kemilüminesans [101], kapiler elektroforez [102] ve bir oksidan solüsyonu ile titrasyonu [103] içerir. Bununla birlikte, bu tür tayin yöntemleri genellikle pahalı ve karmaşık enstrümantasyona ihtiyaç duyar, bu da günlük belirlemeler için uygun değildir. Bu nedenle, AA'nın saptanması için hassas, basit, hızlı ve düşük maliyetli

teknikler geliştirilmesi gıda endüstrisi için büyük önem arz etmektedir. Elektrokimyasal yöntemler, hızlılık, düşük maliyet, basit kullanım, yüksek hassasiyet, iyi seçicilik ve non-enzimatik olabilmeleri gibi pek çok avantajlara sahiptirler. Son yıllarda AA tayini için oldukça cazip yöntemler arasında elektrokimyasal yöntemlerde literatürdeki yerini almıştır [104], [105], [106], [107], [108]. Bu yöntemlerden bazıları şunlardır:

Bijad ve diğerleri, karbon pasta temelli elektrotu çinko oksit, çok duvarlı karbon nanotüp ve bir iyonik sıvı ile oluşturdukları nanokompozit ile modifiye ederek gıda örneklerinde askorbik asitin belirlenebilmesi için hassas voltametrik bir sensör hazırladıklarını bildirmişlerdir (Şekil 2.6). Araştırmacılar hazırladıkları sensör ile AA'nin tayininde diferansiyel puls voltametri yöntemini kullanmışlardır. Optimize şartlar altında farklı derişimlerde askorbik asitin oksidasyonuna ait pik akım değerlerinden elde edilen kalibrasyon grafiğinde, doğrusal aralık değerlerinin 0,1–450  $\mu\text{mol/L}$  olduğu bildirilmiştir. Ayrıca, gözlenebilme sınırı değerini 0,07  $\mu\text{mol/L}$  olarak belirtmişlerdir. Önerilen yöntem ve hazırlanan sensör ile gıda takviyesi ürünleri ile taze meyve ve sebze suyu örneklerinde askorbik asit başarılı bir şekilde tayin edilebilmiştir [93].



Şekil 2.6 Bijad ve ekibi tarafından yapılan çalışmada kullanılan elektrotların performanslarının askorbik asit varlığında CV ile incelenmesi [93]

Long ve Fu tarafından yapılan çalışmada ise, elektrotun modifikasyonunda modifiye ajanı olarak kullanılan indirgenmiş grafen oksit kaplı çinko oksit (ZnO-RGO) nanokompozit basit tek kaplı hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanmıştır. Çalışmada

kullanılan ve modifiye edilen elektrot camı karbon elektrot temellidir ve bahsi geçen elektrotun amperometrik yöntem kullanılarak 5,0  $\mu\text{M}$  ile 2,0  $\mu\text{M}$  arasında bir doğrusal cevap ve 1,2  $\mu\text{M}$  gözlenebilme sınırı değeri sunduğu rapor edilmiştir. Çalışmada sensörün gerçek örneklerle uygulanabilirliği incelemek amacıyla biyolojik kökenli örneklerde askorbik asit tayini başarılı bir gerçekleştirilmiştir [109].

Krzyczmonik ve diğerleri, poli(3,4-etilendioksitiyofen) ve poli(4-lityum sitiren sülfonik asit) kompozit filmini elektropolimerizasyon yöntemi ile bir platin çalışma elektrotu yüzeyinde oluşturarak askorbik asit tayininde kullanmışlardır. Bu elektrotun sensör olarak kullanılması ile farklı derişimlerdeki askorbik asitin oksidasyonu için diferansiyel puls voltamogramlarından elde edilen akım cevabı değerleri derişime karşı grafiğe geçirildiğinde 0,025-2,5 mM olduğu ve gözlenebilme sınır değerinin 10  $\mu\text{M}$  olduğu çalışmanın yazarları tarafından bildirilmiştir. Ayrıca araştırmacılar; hazırladıkları elektrot ve sundukları metotun fizyolojik örneklerde askorbik asit tayini için oldukça iyi bir performansa sahip olduğunu da belirtmişlerdir [110].

Literatür çalışmalarından elde edilen veriler değerlendirildiğinde farklı türde çok sayıda modifiye elektrotun askorbik asit tayininde kullanımının incelenmiş olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre yeni modifikasyon ajanlarının kullanımı ile askorbik asit tayini için literatürde bulunan mevcut çalışmalarla kıyaslanabilir bir performansa sahip olabilen modifiye elektrotların hazırlanabilmesinin mümkün olduğu görülmektedir. Literatür incelendiğinde askorbik asit tayininin kalem ucu grafit elektrot ile araştırmalarının sınırlı olduğu görülmüştür. Bu elektrot materyalinin oldukça ekonomik, tek kullanımlık, kolay hazırlanması ve çevre dostu olması gibi avantajları düşünüldüğünde bu tez çalışması ile literatüre katkı sağlanabileceği düşünülmektedir. Bu amaçla tez çalışması kapsamında, poli(etilendioksitiyofen)'in aşırı yükseltgenmesi ve ardından işlem görmüş çok duvarlı karbon nanotüp ile elektrot yüzeyinde kompozit oluşturulması aracılığıyla elde edilen modifiye elektrot ile basit, ekonomik, tek kullanımlık olan ve tekrar-üretilebilirlik performansı oldukça iyi olan bir elektrot ile askorbik asit tayini yapılabileceği literatüre sunulmuştur.

### ELEKTROKİMYA VE SENSÖRLER

#### 3.1 Elektrokimya

Elektrokimya, kimya disiplinine ait bir bilim dalı olup elektronik bir iletken (elektrot) ile iyonik bir iletken (elektrolit) arayüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonları ele alır. Genel anlamı ile değerlendirildiğinde elektrokimya, elektriksel parametrelerin kimyasal tepkimeler üzerindeki etkilerini inceler. Elektrokimyasal reaksiyonlar elektron alış-verişinin meydana geldiği birer redoks (yükseltgenme-indirgenme) reaksiyonlarıdır. Bir redoks reaksiyonunda elektron alan tür indirgenirken elektron veren tür ise yükseltgenir. Yükseltgenme işleminin anot, indirgenme işleminin ise katot yüzeyinde gerçekleştirildiği hücrelerde yükseltgenme-indirgenme işlemleri eş zamanlı olarak gerçekleşmektedir. Böylece, elektrot tepkimesine uğrayan tür elektrokimyasal hücrede elektron aktarımına sebep olur [111].

Elektrokimya oldukça geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bu uygulama alanları arasında önemli olanları aşağıdaki gibidir [113];

- Termodinamik verilerin elde edilmesi
- Radikal bir kararsız araürün oluşturmak
- Reaksiyon mekanizmaları ve reaksiyon kinetiği çalışmaları
- Organik ve anorganik malzemelerin sentezi
- Polimer sentezi
- Analitik uygulamalar



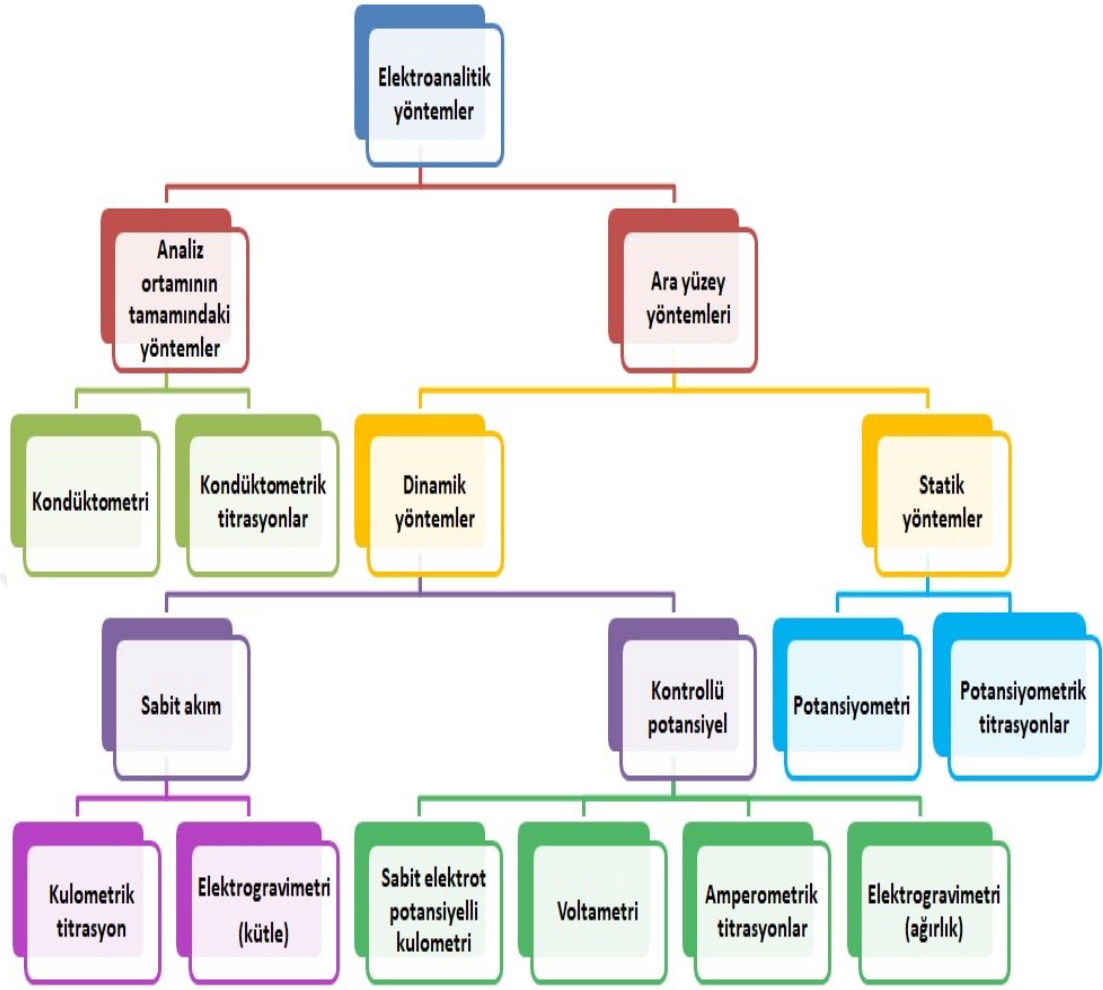
### 3.2 Elektroanalitik Kimya

Elektroanalitik kimya, numune çözeltisi elektrokimyasal hücrenin bileşeni olduğu durumlarda çözeltinin elektrokimyasal özelliklerine dayanan bir grup nitel ve nicel analitik yöntemi kapsar. Elektroanalitik teknikler ile çok iyi gözlenebilir sınıra ulaşılabilir ve bu yöntemlerin uygulanabildiği sistemler hakkında, çok değerli bilgiler verirler. Bu bilgiler arasında ara yüzeylerde gerçekleşen yük aktarımının stokiyometrisi ve hızı; kemisorpsiyonun ve adsorpsiyonun derecesi; kimyasal reaksiyonların hız ve denge sabitlerini saymak mümkündür [112].

Elektroanalitik yöntemler diğer yöntemlere göre bazı avantajlara sahiptirler. Aşağıda bu özelliklerden kısaca bahsedilmiştir.

İlk olarak elektrokimyasal yöntemler genellikle bir elementin tek bir yükseltgenme basamağına ait ölçüm sonuçlarını elde etme imkânı sağlar. Analizi gerçekleştirilecek analitin miktarının çok az olması bile tayin işlemini tamamlayabilmek adına yeterlidir. Ayrıca oldukça kısa olan analiz süresine sahip olmaları diğer zaman harcayan yöntemler ile kıyaslandığında öne çıkan bir özellik olarak karşımıza çıkmaktadır. Analitlerin analiz öncesi saflaştırma için ekstra işlem basamaklarına gereksinimin oldukça az olmasında elektroanalitik yöntemler için ön plana çıkan bir özellik olarak değerlendirilebilir. Ek olarak; elektroanalitik yöntemlerin geniş bir doğrusal aralığa sahip olması da bu yöntemler ile çok çeşitli analit türleri için analiz yapılabileceğini göstermektedir. Bir diğer üstünlüğü ise analiz işlemlerinde kullanılan potansiyostat-galvanostat cihazlarının diğer tayin yöntemlerinde kullanılan ticari cihazlara oranla oldukça ekonomik olmasıdır. Kısmen bir avantaj olsa bile dezavantaj olarak da sayılabilecek diğer bir özelliği ise elektrokimyasal tayin yöntemlerinin analit derişiminden ziyade aktiviteleri hakkında bilgi vermesidir. Bu durum aktivite tayininin derişimden daha önemli olduğu analizlere bir avantaj olarak karşımıza çıkmaktadır [112].

Yaygın kullanılan elektroanalitik yöntemler Şekil 3.1’de sınıflandırılmıştır.



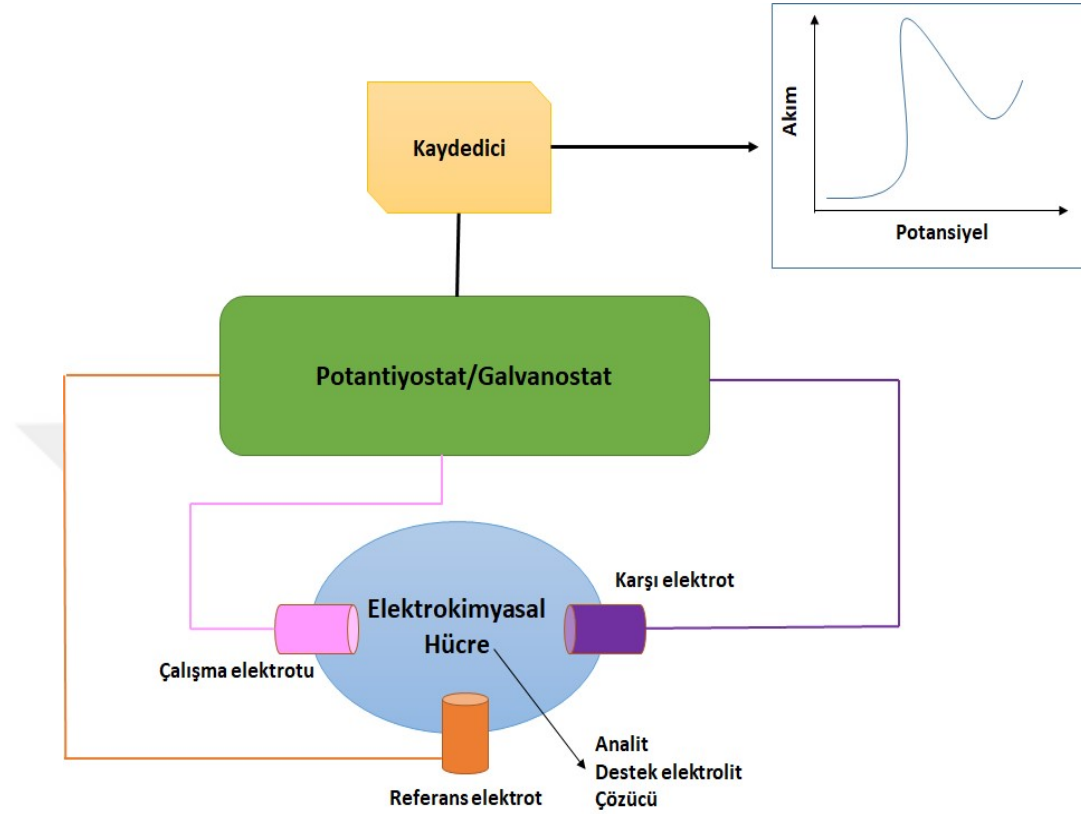
Şekil 3.1 Yaygın kullanılan elektroanalitik yöntemler [112]

### 3.3 Voltametrik Analiz Yöntemleri

Voltametrik yöntemler, derişim polarizasyonu şartları altında bir çalışma veya indikatör elektrotunun, akımın uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesi temelinden yararlanarak analit hakkında bilgi edinilmesini sağlayan elektroanalitik yöntemler grubudur [112].

Voltametrinin analitik uygulamalarının yanısıra anorganik, fiziko ve biyokimya alanlarında kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır. Voltametri çeşitli reaksiyonlarda meydana gelen yükseltgenme-indirgenme olaylarının incelenmesi ve modifiye edilmiş elektrotların yüzeylerinde meydana gelen elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılması gibi bazı temel araştırma alanlarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [111].

Voltametrik yöntemlerde kullanılan bir voltametrik analiz sistemi elektrokimyasal hücre, potansiyostat/galvanostat ve kaydedici olmak üzere 3 temel bileşenden oluşur. Bir voltametrik analiz sisteminin şematik görünümü Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2 Voltametrik analiz sisteminin şematik görünümü

### 3.3.1 Voltametrik Hücre Bileşenleri

Voltametrik ölçümler de genellikle 2 ya da 3 elektrotlu sistemler kullanılır. 3 elektrotlu bir sistem karşı, referans ve çalışma elektrotundan oluşurken 2 elektrotlu sistemler de ise yalnızca çalışma ve referans elektrotları mevcuttur. Genel anlamda bir ölçüm sistemi içindeki hücre bileşenleri voltametrik ölçüm kabı içinde bulunan destek elektrolit, çalışma elektrotu, referans elektrot ve karşı elektrottan meydana gelir.

Bir voltametrik ölçüm kabı, adsorpsiyon ve kirlilik olaylarının önüne geçilebilmesi amacıyla kuartz, teflon veya borosilikat camdan üretilmiş olmalıdır.

Destek elektrolit ise, analizi yapılacak analit haricinde ölçüm ortamında bulunan ve elektrolit olan maddedir. Bu elektrolit madde, destek maddesi ya da destek elektroliti olarak adlandırılır. Destek elektroliti analitin derişiminin 100 katı derişimde olacak

miktarlarda ve analiz ortamında bulunan iyonların elektriksel çekim etkisi ile elektrotlara migrasyonunu en aza indirebilmek amacıyla tayin ortamına eklenir. Sıklıkla kullanılan destek elektrolitleri sıralamak gerekirse; alkali metal tuzları, fosfat, asetat veya Britton-Robinson tampon sistemleri sayılabilir [113].

### **3.3.2 Referans Elektrot**

Elektroanalitik uygulamaların çoğunda elektrot sistemini oluşturan elektrotlardan birisinin yarı-hücre potansiyelinin sabit olması ve bilinmesinin yanısıra ortamdaki çözeltinin bileşiminden de etkilenmemesi beklenir. Bu şartları sağlayan elektrotta referans elektrot denir. Son yıllarda yapılan elektrokimyasal çalışmalar incelendiğinde en çok kullanılan referans elektrotların gümüş-gümüş klorür ( $\text{Ag/AgCl}$ ) ve kalomel elektrotlar olduğu görülmektedir [111], [113].

### **3.3.3 Karşı Elektrot**

Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan karşı elektrotun görevi referans elektrotu korumaktır. Karşı elektrot çalışma elektrotu üzerinde akım akışını sağlayarak akımın referans elektrot üzerinden geçmesini önler. Elektrokimyasal ölçüm sırasında gerçekleşen reaksiyon ile ilgisi olmayan fakat akımın taşınmasında görevli olan elektrottur. Bu nedenle soy metal olması gerekmektedir. Bu nedenle platin sıklıkla tercih edilen karşı elektrot tipidir. Karşı elektrotun yüzey alanının çalışma elektrotun yüzey alanından en az 50 kat daha fazla olması istenir [111], [113].

### **3.3.4 Çalışma Elektrotu**

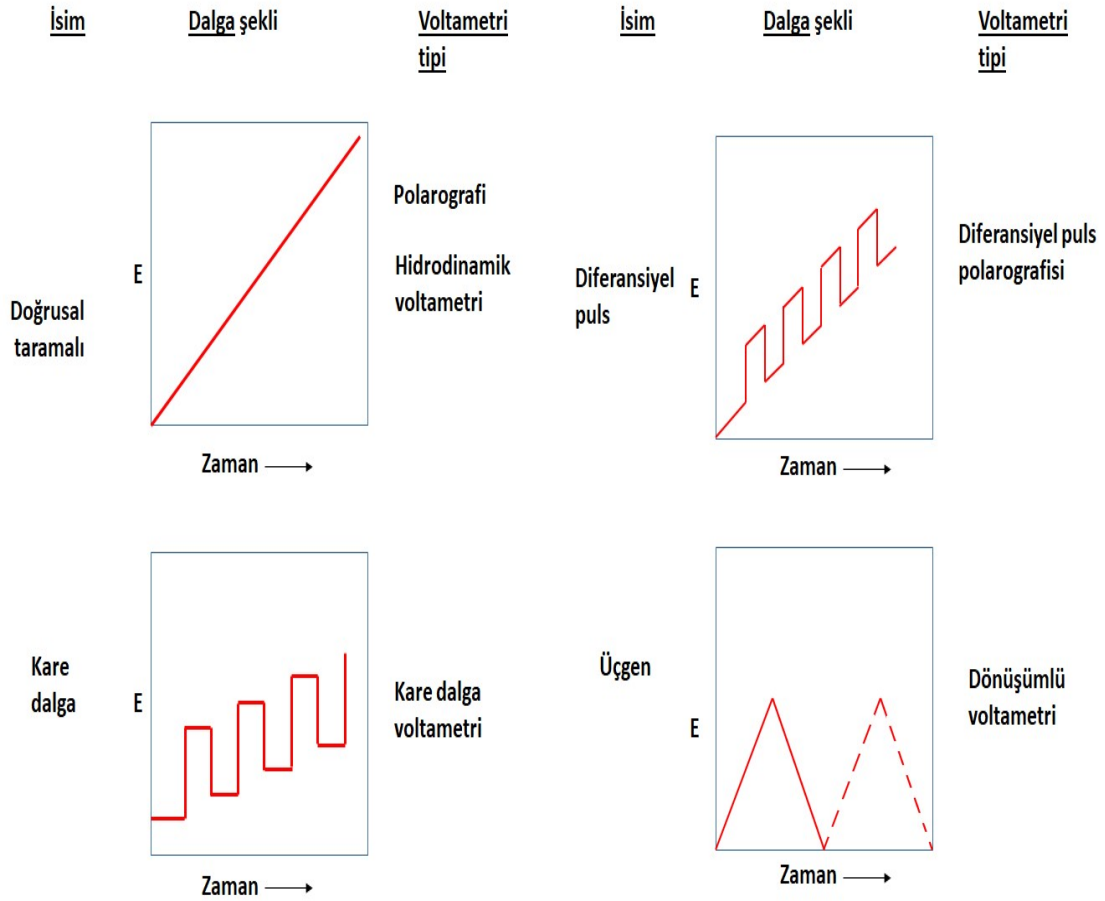
Voltametrik yöntemin performansı çalışma elektrotlarının yapıldığı materyale doğrudan bağlıdır. Uygulanan potansiyelin bir sonucu olarak yüzeyinde yükseltgenme veya indirgenme olaylarının gerçekleştiği elektrot çalışma elektrotudur. Çalışma elektrotunun düşük gürültü sinyaline sahip olması ve cevabının tekrarlanabilir olması istenir. Potansiyel aralığı, elektriksel iletkenlik, yüzeyin tekrarlanabilirliği, mekanik özellikler, maliyet ve toksik etkiler gibi faktörler de elektrot seçiminde oldukça önemlidir. En çok kullanılan çalışma elektrotları cıva, karbon, platin ve altın gibi soy

metal elektrotlarıdır. Bunların dışında son yıllarda gittikçe yaygınlaşan ve geniş bir uygulama alanı bulan modifiye elektrotlar da literatürdeki yerini hızla almaktadır [113].

Modifiye elektrotlar arasında ise tek kullanımlık olması, ekonomik olması, bol ve kolay bulunması, tekrarlanabilirlik performansının oldukça yüksek olması, düşük arka plan akımına sahip olması ve kolay modifiye edilebilmesi gibi üstün özelliklerinden dolayı kalem ucu grafit elektrot sıklıkla tercih edilen bir çalışma elektrotudur [111], [113]. Bu özellikleri nedeniyle bu tez çalışmasında, çalışma elektrotu olarak kalem ucu grafit elektrotlar kullanılmıştır.

### **3.3.5 Voltametrik Teknikler**

Bir çalışma elektrotuna uygulanan potansiyele karşılık elektrokimyasal hücreden geçen akımın gözlenmesi temeline dayanan voltametrik tekniklerde oluşan voltamogramın şekli uygulanan potansiyele bağlıdır. Bu potansiyel dalga şekli olarak adlandırılır. Şekil 3.3’de voltametrik tekniklerde sıklıkla kullanılan dalga şekilleri verilmiştir. Voltametrik tekniklerin farklı tipte adlandırılmasının nedeni dalga şekillerinin türündeki farklılıklardır.



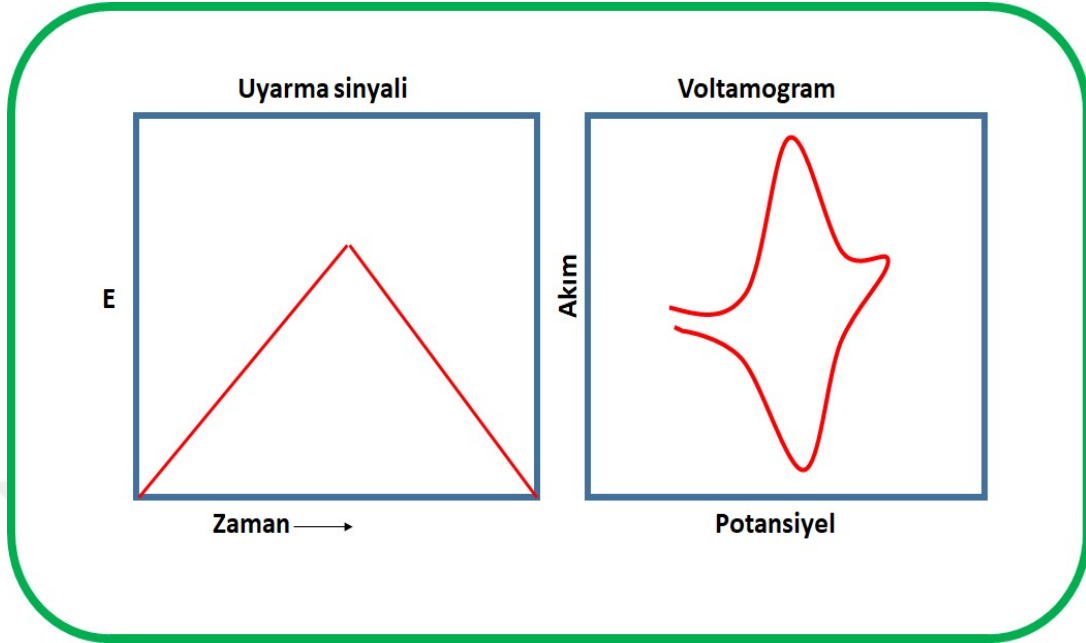
Şekil 3.3 Voltametrik tekniklerde kullanılan farklı dalga şekilleri ve voltametri tipleri [112]

### 3.3.5.1 Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü voltametri (CV) tekniği elektrokimyasal teknikler arasında sıklıkla tercih edilen bir tekniktir. Bu teknikte potansiyel, zaman ile doğrusal ilişkili olarak değiştirilir. Potansiyelin zaman ile değişmesi tarama hızı olarak adlandırılır. CV’de karıştırma yapılmadan ve yeterli miktarda destek elektrolit varlığında belirli bir potansiyel değerinden başlayarak yine belirli olan bir diğer potansiyel değerine tarama yapılır (Şekil 3.4). Bu potansiyel değerinde durmadan ters yönde istenilen döngü sayısında tarama yapılabilir [111]. Bu işlemler boyunca kullanılan uyarma sinyali tipi üçgendir. Dönüşümlü voltametrde kullanılan kütle aktarım türü ise difüzyondur.

Dönüşümlü voltametri tekniği çoğunlukla nitel amaçlı kullanılmasının yanısıra nicel amaçlı çalışmalarda da kullanılmaktadır. Bu teknik ile bir reaksiyonun indirgenme-yükseltgenme yönü ele alınabilir. Ayrıca, reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılması ve oluşan ürünün özelliklerinin incelenmesinde de kullanılır. En sık kullanım amaçlarından

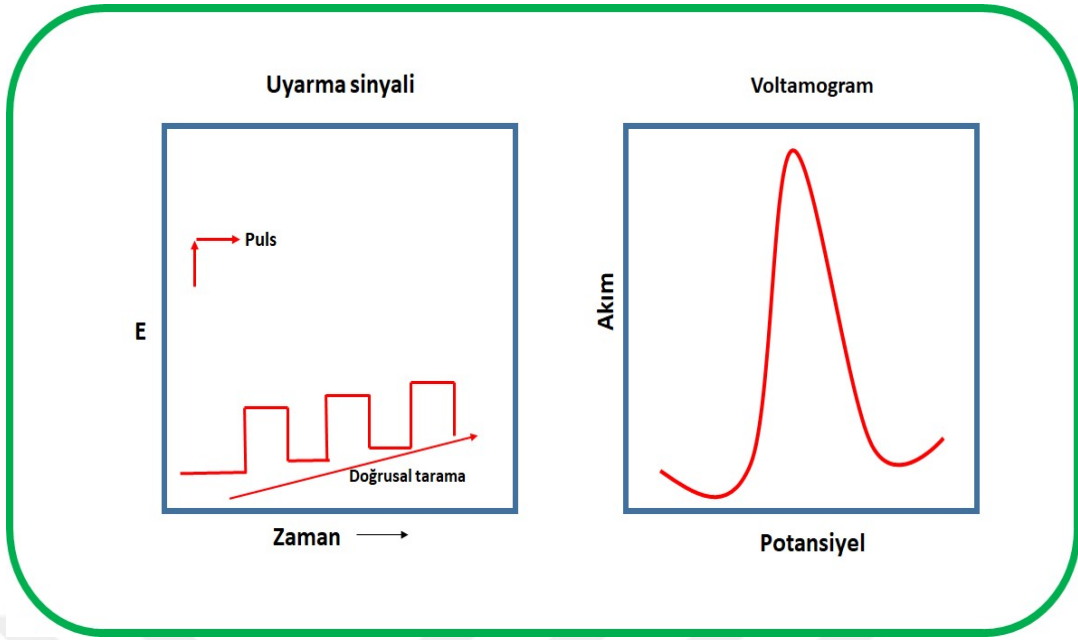
biriside modifiye elektrotların hazırlanmasıdır. Tüm bunlara ek olarak CV tekniği ile yüzeylerin karakterizasyon çalışmaları yapılabilmektedir.



Şekil 3.4 Dönüşümlü voltametri için uyarma sinyali ve voltamogram

### 3.3.5.2 Diferansiyel Puls Voltametri

Diferansiyel puls voltametrisi (DPV) elektroaktif organik ve inorganik türlerin eser miktarda nicel tayinlerinin yapılabilmesi amacıyla sıklıkla tercih edilen ve oldukça yüksek duyarlılığa sahip olan bir tekniktir. DPV’de sabit büyüklükteki pulslar belirli bir zaman boyunca çalışma elektrotuna uygulanır. İlk olarak, puls uygulamasından hemen önce ve puls uygulamasının bitişine yakın bölgede olmak üzere akım iki kez ölçülür. Bu iki akım değeri arasındaki farkın potansiyele karşı grafiğe geçirilmesiyle diferansiyel puls voltamogramı elde edilir (Şekil 3.5).



Şekil 3.5 Diferansiyel puls voltametri için uyarma sinyali ve voltamogram

Genellikle diferansiyel puls voltametrinin gözlenebilme sınırı, klasik voltametrinin sınırlarından 100-1000 kat daha düşük olup  $10^{-7}$ – $10^{-8}$  M aralığındadır. DPV'nin daha yüksek duyarlılığı iki sebebe atfedilebilir. Bunlardan birincisi, faradayik akımın artması; ikincisi ise, faradayik olmayan yükleme akımının azalmasıdır [112].

### 3.4 Sensörler

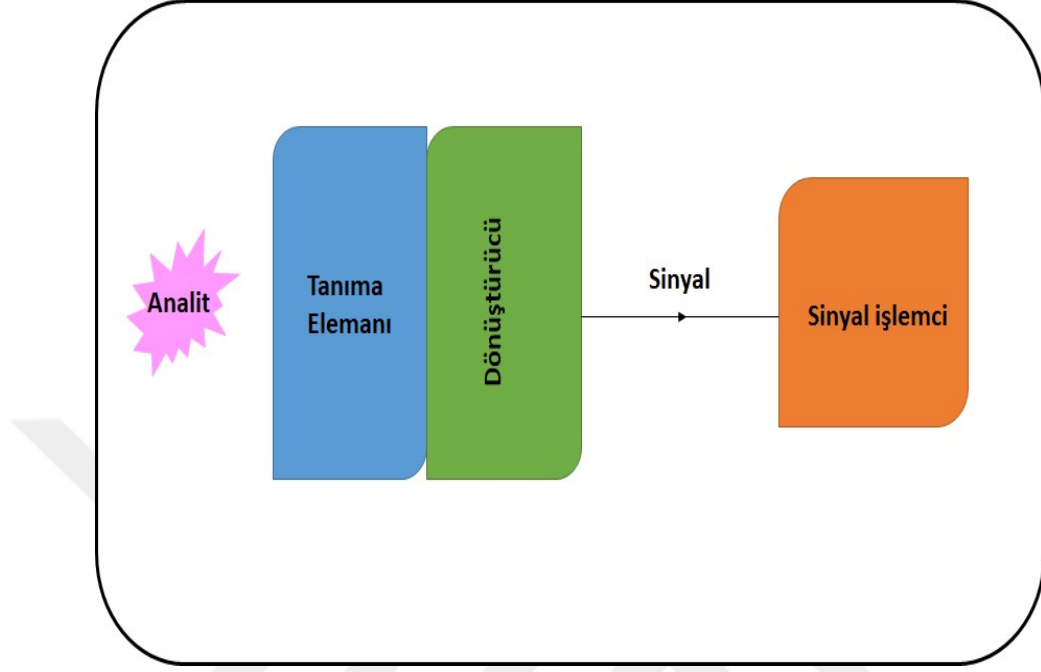
Analitik kimyanın temel uğraşlarından biriside eser düzeydeki madde miktarlarını büyük bir doğruluk ve tekrarlanabilirlikle tayin edecek yöntemler geliştirmektir. Aynı zamanda bu yöntemlerin düşük maliyette olması ve az deneyimli kişiler tarafından mümkünse anında ve yerinde yapılabilmesi amaçlanır.

Teknolojinin ve sanayinin hızla gelişmesi beraberinde çevre, gıda ve su kirliliğinin ve insan ihtiyaçlarının da hızla artmasına sebep olmuştur. Bu anlamda meydana gelen kimyasal değişimleri sürekli olarak izleme ihtiyacı doğmuştur.

Analizlerin yerinde doğru, duyarlı, hızlı ve ucuz bir şekilde yapılabilmesi için son yıllarda sensör geliştirilmesi kimyanın temel ilgi alanlarından biri olmuştur. Sensörler herhangi bir ayırma işlemine ihtiyaç duymadan analiz yapabilme imkânı sunabilirler [111].



Sensörler; belli bir maddeye karşı kimyasal, biyolojik ve fiziksel bir etki ile cevap oluşturan ve bu cevabı bir elektriksel sinyale dönüştürebilen cihazlardır. Sensörler Şekil 3.6’da görüldüğü gibi iki ana kısımdan meydana gelmektedir.



Şekil 3.6 Bir sensörü oluşturan bileşenler

Bir sensörün amacı, çevreyi kuşatan kimyasal bileşikler hakkında zamanında ve güvenilir bilgi alımını sağlamaktır. İdeal bir sensör sürekli ve tersinir cevap verebilmeli ve örneği bozmamalıdır. Sensörlerin seçiminde öngörülen bazı kriterler şunlardır [113];

- Seçicilik ve spesifiklik özelliğinin iyi olması
- Geniş doğrusal aralık sunması ve tekrarlanabilir sonuçlar vermesi
- Tek kullanımlık ve yenilenebilir olması
- Kısa cevap zamanına sahip olması
- Analit örneğinin sensörün algılayabileceği uygun miktarlarda olması
- Ekonomik olması
- Kullanım kolaylığı sunması

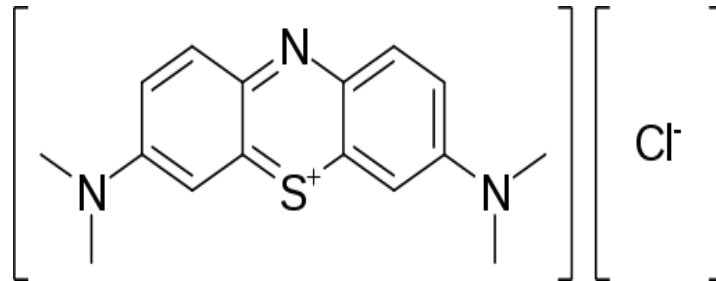
### 3.5 Tez Çalışması Kapsamında Kullanılan Sensörler ve Modifiye Ajanları

Bu tez çalışması kapsamında hazırlanan sensörlerin modifikasyon işlemleri için çeşitli modifiye ajanları kullanılmıştır. Aşağıda, kullanılan modifiye ajanları hakkında detaylı bilgiler sunulmuştur.

#### 3.5.1 Metilen Mavisi

Metiltiyoninyum klorür olarak da bilinen metilen mavisi, bir ilaç ve boya maddesidir (Şekil 3.7). Bir ilaç olarak, esasen methemoglobinemi tedavisinde kullanılır. Metilen mavisi ilk olarak 1876'da Heinrich Caro tarafından sentezlenmiştir. Bir sağlık sisteminde ihtiyaç duyulan en etkili ve güvenli ilaçlar olan Dünya Sağlık Örgütü Temel İlaç Listesi'ndedir. Ayrıca, polimerleşebilme özelliği ve diğer pek çok polimerler ile kıyasılığında toksik olmaması ve oldukça ekonomik olması nedeniyle pek çok uygulama alanında mevcut yerini aldığı görülmektedir [114].

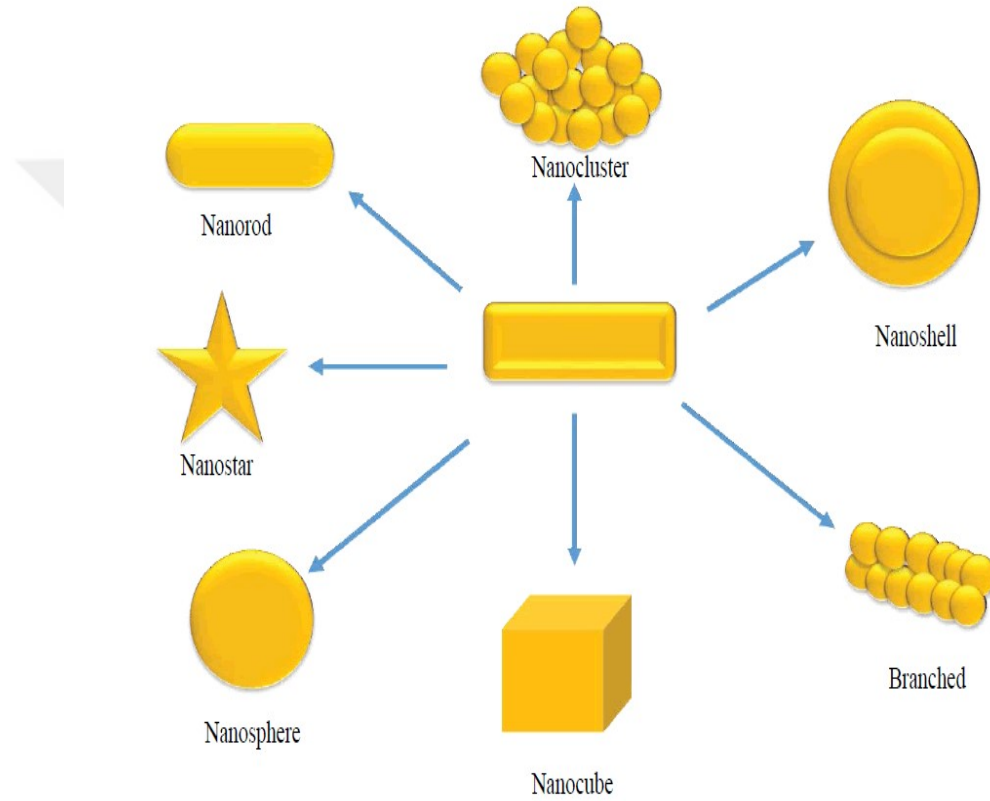
Polimerizasyon kabiliyeti ve tersinir elektron transfer özelliklerine sahip olan fenoksazin ve fenotiazin türevleri (örneğin; nil mavisi, metilen mavisi ve tiyonin) gibi bazı organik boyalar, elektrokatalitik işlemlerde mediatör olarak kullanılmaktadır [115], [116]. Son yıllarda, metilen mavisi gibi organik boyaların modifiye elektrot yüzeyinde polimerizasyon yoluyla immobilizasyonu birçok bilim adamı tarafından araştırılmıştır. Poli(metilen mavisi) biyomoleküllere ve farklı inorganik bileşiklere karşı elektrokatalitik etkinlik göstermesi gibi özellikleri sebebiyle elektrot yüzeyinin modifikasyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır [117].



Şekil 3.7 Metilen mavisi molekül şekli

### 3.5.2 Altın Nanopartiküller

Altın nanopartikül (ANP) çözeltileri şarap-kırmızısı renke sahip çözeltilerdir. Altın nanopartiküllerin şekil ve boyut özellikleri etkileşimlerinde önemli bir rol oynamaktadır. Partikül büyüklükleri 1,0 nm ile 8,0  $\mu$ M arasında değişen çeşitli şekillere sahip altın nanopartiküller olduğu bilinmektedir. Bunlardan bazıları Şekil 3.8’de de görüldüğü gibi; küresel halka, alt-oktahedral, tetrahedral, dekahedral, oktahedral ve nanorodlardır [118].



Şekil 3.8 Altın nanopartiküllerin farklı formları [118]

İlgi çekici fizikokimyasal özelliklere sahip olan altın nanopartiküllerin keşfi, Roma dönemlerinde Faraday’ın altın nanopartiküllerin stabil sulu dispersiyonlarının sentezi ile öncülük ettiği zamanlara dayanmaktadır. Dolayısıyla, literatürde altın nanopartiküllerin hem sulu hem de organik çözeltilerde sentezlenmesine yönelik sayısız tarif bulunması şaşırtıcı değildir. Altın nanopartiküllerinin sentezinde, kontrol edilebilir büyüklük, monodispersite ve şekil elde edebilmek için yeni deneysel süreçlerin geliştirilmesiyle birlikte altın nanopartiküllerin yüzey modifikasyonunda kullanımı ile ilgili kimya alanında önemli adımlar atılmaya başlamıştır. Amin ve tiyol

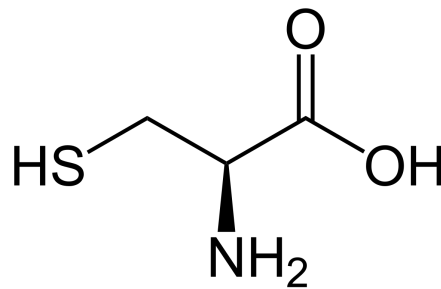
grupları ile kuvvetli bir etkileşim göstermesi ANP'leri yüzey modifikasyon çalışmalarında tercih edilme sebebi haline getirmiştir. Ayrıca biyouyumluluğu toksik olmaması gibi öne çıkan özellikleri nedeniyle ilaç ve tıp alanında pek çok uygulama alanı bulduğuda son yıllarda yapılan çalışmalarda sıklıkla bahsedilmektedir [119].

Son zamanlarda, ANP'lerin uygulamaları, biyosensör, klinik kimya, immünoassay, genomik, kanser hücrelerinin fototermolizi, mikroorganizmaların belirlenmesi ve kontrolü, hedefli ilaç dağıtımı, rezonans saçılımından veya *in-vivo* fotoakustik tekniklerden istifade ederek biyolojik hücrelerin ve dokuların optik görüntülenmesi ve izlenmesi gibi çeşitli alanlara yayılmıştır [120].

### 3.5.3 L-Sistein

Sistein,  $\text{HO}_2\text{CCH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{SH}$  formülüne sahip sülfür içeren biyolojik sistemlerde ve gıda endüstrisinde rol oynayan yarı-esaslı bir amino asittir (Şekil 3.9). Tiyol, pek çok proteinde önemli bir yapısal role hizmet eden disülfid türevi sistini vermek üzere oksitlenmeye duyarlıdır. Sistein'deki tiol yan zinciri sıklıkla nükleofilik olarak enzimatik reaksiyonlara katılabilir. Pek çok hastalığın tanısında kullanılmaktadır. Bir gıda katkı maddesi olarak kullanıldığında, E numarası E920'dir [121] .

Polimer modifiye elektrotlarda amino asitlerin kullanılmasına ilişkin araştırmalar son yıllarda giderek artan bir ilgi görmüştür [27]. L-sistein, kimyasallar ve elektrokimyasal yöntemler kullanılarak amin, karboksil ve sülfhidril gibi işlevsel grupları aracılığı ile elektrotların modifiye edilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Böylece L-sisteinin sıradışı aktivitesinden faydalanılarak yeni tip modifiye elektrotlar hazırlanabilmektedir [77].

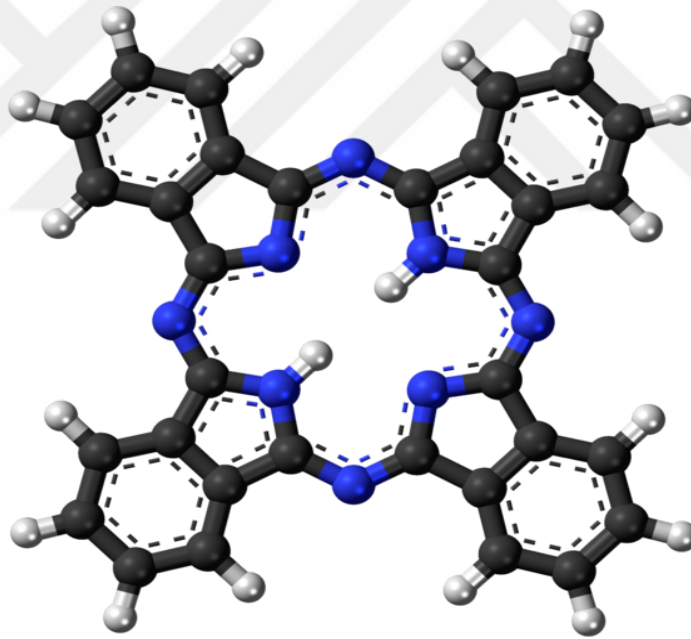


Şekil 3.9 L-sistein molekül şekli

#### 3.5.4 Bakır(II) Ftalosiyanin Bileşiği

Sentetik bir makrohalka bileşik olan ftalosiyanin ilk kez 1907 yılında Londra'daki South Metropolitan Gas Company şirketinde çalışan Braun ve Tcherniac tarafından ftalimid ve asetik anhidritten yüksek sıcaklıkta o-siyanobenzamid üretimi sırasında mavi renkli bir yan ürün olarak ortaya çıkması sonucu rapor edilmiştir. Ftalosiyanin birçok metal iyonu alabilecek büyüklükte, kompleks oluşumuna doğrudan katılan pirol halkalarındaki dört azot atomu ile iki imino hidrojen atomu içeren dört iminozindolin ünitesinden oluşmuş simetrik bir makrohalkadır (Şekil 3.10) [122].

Son yıllarda elektriksel iletkenlik, katalitik aktivite, elektrokromik özellik gibi değişik özelliklerinin tespit edilmesi ftalosiyaninlere yeni uygulama alanları açmıştır. Bu uygulama alanları arasında en ilgi çekici olanlardan birisi ise sensör uygulamalarıdır [39], [123].



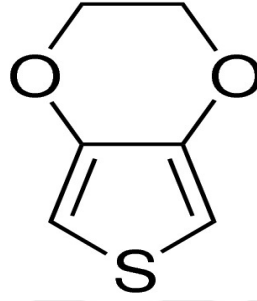
Şekil 3.10 Ftalosiyanin bileşiğinin molekül şekli [122]

#### 3.5.5 Poli(3,4-Etilendioksitiyofen)

Poli(3,4-Etilendioksitiyofen) (PEDOT), 3,4-Etilendioksitiyofen (EDOT) monomerinin polimerleşmesi ile elde edilen geçirgen iletken bir polimerdir (Şekil 3.11). Bu sınıfta yer alan iletkenler diğer uygulama alanlarının yanı sıra LCD'lerde ve güneş pillerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tip polimerler, yüksek stabilite, optik şeffaflık, uygun bant

genişlikleri ve düşük redoks potansiyelleri nedeniyle dikkat çekmektedir. İletken polimerler, elektroanaliz alanında elektrokatalitik redoks işlemlerini aktive eden kaplamalar olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Diğer farklı iletken polimerler arasında bahsi geçen özellikleri nedeniyle PEDOT ön plana çıkmaktadır.

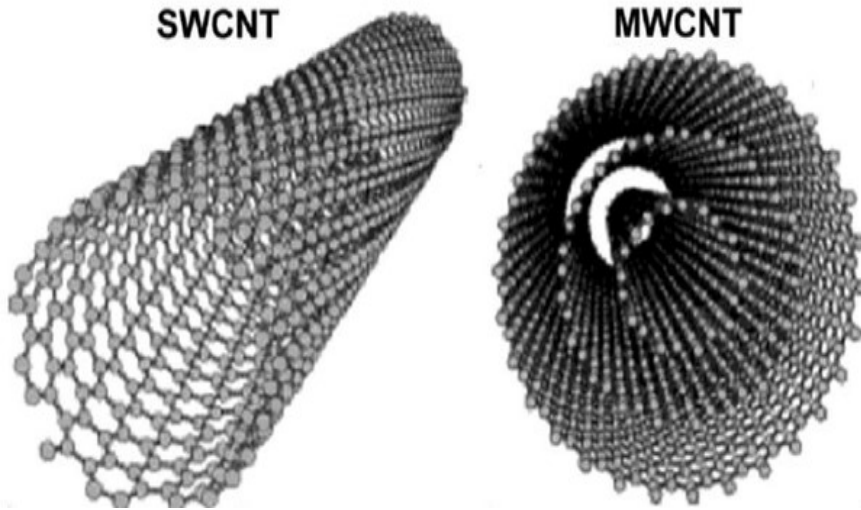
Ek olarak, PEDOT kaplamaları farklı potansiyel değerleri uygulanarak yüksek kararlılığa sahip olan ve organik veya sulu çözeltilerde iletken bir elektrot (Pt, Au, camı karbon, indiyum kalay oksit ve vb.) yüzeyinde elektrokimyasal olarak elde edilebilmektedirler. Bu şekilde hazırlanan elektrotlar ile analit sinyalinin zenginleştirilmesine ait çalışmalar son yıllarda yaygın şekilde çalışılmaktadır [124].



Şekil 3.11 3,4 Etilendioksitiyofen monomerinin molekül şekli

### 3.5.6 Çok Duvarlı Karbon Nanotüp

Karbon nanotüp karbonun silindir şeklindeki bir allotropudur ve yapısında yalnızca karbon atomu içerir (Şekil 3.12). Bu silindirik karbon molekülleri nanoteknoloji, elektronik, optik ve diğer alanlardaki malzeme bilim ve teknolojileri için olağanüstü özelliklere sahiptirler. Ek olarak, olağanüstü termal iletkenlik, mekanik ve elektriksel özelliklerinden ötürü, karbon nanotüplerin çeşitli yapısal malzemeler için katkı maddesi olarak kullanıldığı uygulama alanları da mevcuttur. Mükemmel iletkenlikleri, kimyasal stabiliteleri, geniş spesifik alanı, yüzey kirliliğini en aza indirmeye ve elektrokimyasal reaksiyonları hızlandırma gibi özellikleri nedeniyle son yıllarda sensör çalışmalarında oldukça ilgi çekici olduğu görülmektedir [37].



Şekil 3.12 Tek duvarlı karbon nanotüp ( SWCNT) ve çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT)'e ait temsili şekilleri

### 3.6 Sensörlerin Karakterizasyonları

Sensörler için karakterizasyon işlemi, modifiye edilmiş ve edilmemiş yüzeylerin özelliklerinin birbirleriyle karşılaştırılması sonucu ortaya çıkan farklılıkların belirlenmesi esasına dayanır. Farklı karakterizasyon yöntemlerinin kullanılması sonucu elde edilen sonuçlardan faydalanarak, iletkenlik, elektron aktarım hızı, elektroaktivite, homojenlik, duyarlılık ve elektrot yüzeyinde meydana gelen fonksiyonel gruplar gibi pek çok konu hakkında bilgi sahibi olmak mümkündür.

Karakterizasyon yöntemleri arasında en yaygın kullanılan elektrokimyasal teknikler dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisidir. X ışınları fotoelektron spektroskopisi, taramalı elektron mikroskopisi, atomik kuvvet mikroskopisi, Raman spektroskopisi ve infrared spektroskopisi tekniklerinin de elektrotların karakterizasyonlarında kullanımlarına ilişkin çalışmalara literatürde rastlamak mümkündür. Bu tez çalışması boyunca hazırlanan sensörlerin karakterizasyon işlemlerinde kullanılan yöntemler ve kullanım amaçları aşağıda daha detaylı olarak sunulmuştur.

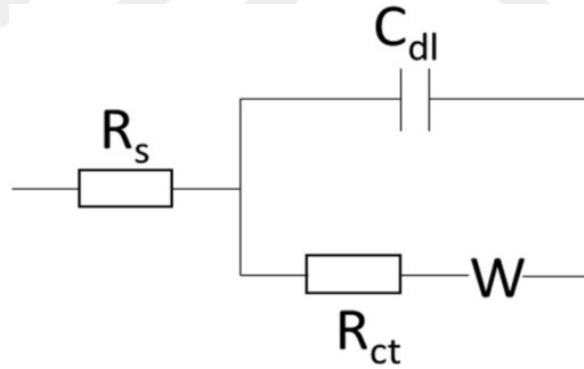
#### 3.6.1 Dönüşümlü Voltametri

Sensörlerin karakterizasyon işlemlerinde kolay olması ve hızlı sonuç vermesi nedeniyle en yaygın kullanılan karakterizasyon yöntemi dönüşümlü voltametri yöntemidir.

Dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak elektrot yüzeyinin iletkenliği, yüzey yükü, kütle aktarım türünün difüzyona dayalı olup olmadığı ve elektron aktarım hızı gibi özellikleri hakkında bilgi sahibi olunabilir. Bu amaçla elektron aktarım hızı, yüzey yükü ve elektrot yüzeyinde meydana gelen fonksiyonel grup türlerinin tespit edilebilmesi amacıyla  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  redoks türü kullanılır. Böylece, modifiye edilmeyen ve edilen elektrotlar ile alınan dönüşümlü voltamogram karşılaştırılarak modifikasyon işleminin elektron aktarım hızı ve yüzey yükü üzerine yarattığı etkiye yorum getirilebilir.

### 3.6.2 Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi bir sensörün oluşum sürecini karakterize etmek için elektrot yüzeyinin impedansındaki değişimler hakkında yararlı bilgiler sunabilen bir yöntemdir. Bu yöntem frekans değişikliğine bağlı olarak yüzeyde gerçekleşen değişimlerin ve reaksiyonların incelenmesinde kullanılan oldukça hassas bilgiler veren bir tekniktir. Bu tekniğin uygulanmasındaki en önemli avantajı ölçüm sırasında denge durumunun bozulmaması ve elektrot yüzeyinin zarar görmemesidir [125].



Şekil 3.13 Basit devre modeli [137]

Elektrokimyasal impedans spektroskopisine ait deneysel verilerin doğruluğu bir elektrik devresi ile özdeşleştirilerek kontrol edilir. İmpedans ölçümleri sonrasında elde edilen deneysel veriler yük-transfer direnci ( $R_{ct}$ ), warburg elemanı ( $W$ ), çözelti direnci ( $R_s$ ), ve sabit faz elemanını ( $C_{dl}$ ) içeren devre modeli kullanılarak bu elektriksel devreye göre fit işlemi yapılır (Şekil 3.13).  $R_{ct}$ , Nyquist diyagramında yarım dairenin çapından elde edilir ve elektrot-elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşen elektron aktarım süreci hakkında bilgi verir.



### **3.6.3 İnfrared Spektroskopisi**

İnfrared spektroskopisi, moleküllerde bulunan fonksiyonel grupların, infrared ışınlarını absorplayarak daha yüksek enerjiye sahip olan titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümü temeline dayanır ve elektrot yüzeyinde bulunan fonksiyonel grupların belirlemede yaygın bir şekilde kullanılır.

Dipol momenti olmayan bazı moleküler bileşikler ( $O_2$ ,  $N_2$  ve  $Cl_2$ ) dışındaki bütün moleküllerin infrared spektrumları alınabilir. Organik bileşiklerin birçoğu bu yöntem aracılığı ile tanımlanabilir. Optik izomeriye sahip bileşikler haricinde hiçbir bileşiğin IR spektrumları birbirinin aynı değildir. Bu özellikleri nedeniyle infrared spektroskopisi elektrot yüzeylerinde bulunan fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla nitel bir analiz yöntemi olarak kullanılır.

### **3.6.4 X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi**

X-ışını fotoelektron spektroskopisi katı numunelerin yüzeyleri hakkında atomik ve moleküler bilgi sağlanması amacıyla kullanılan gelişmiş bir yüzey analiz tekniğidir. Teknik, katı örnekleri uyaran bir x-ışın demeti kullanarak fotoelektronların saçılmasını sağlar. Bu teknik ile analizi yapılacak numuneye vakum altında monoenerjili X-ışınları gönderilerek numuneye ait elektronların uyarılması sağlanır. Böylece numune yüzeyinin bileşimi ve numunede bulunan elementlerin elektrostatik seviyeleri hakkında bilgi edinilir. Bunun sonucunda numunenin yüzeyinden saçılan elektronların kinetik enerjileri bir elektron spektrometresi yardımıyla ölçülerek numune bileşimi hakkında nitel ve nicel analizler yapılır. Bu teknik ile H ve He dışındaki tüm elementlerin nitel analizi yapılabilir. Modifiye elektrotların yüzey bileşimlerinde X-ray fotoelektron spektroskopisi ile incelenerek elektrot yüzeyinde modifikasyon işlemi ile oluşması beklenen element içeriği hakkında bilgi edinilebilir. Bu nedenle sensörlerin karakterizasyon işlemlerinde sıklıkla kullanılan bir tekniktir.

### **3.6.5 Taramalı Elektron Mikroskopisi**

Taramalı elektron mikroskobu numunelerin yüzey görüntülerinin alınabilmesi amacıyla numunenin yüzeyine yüksek gerilim ile hızlandırılmış elektron demeti gönderilmesi

temeline dayanan bir tekniktir. Gönderilen elektron demetinin numune yüzeyini taraması sırasında elektronlar ve numunenin atomları arasında girişimler meydana gelir. Meydana gelen bu girişimler uygun bir algılayıcı ile toplanarak sinyal  o altıcılardan geçirilir ve bir katot tüpünün ekranına aktarılır. Daha sonra algılayıcıdan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilerek taramalı elektron görüntüleri elde edilir. Taramalı elektron mikroskobu yüzey morfolojisinin belirlenmesini gerektiren pek çok alanda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Sensörlerin yüzey morfolojilerinin incelenmesinde, modifikasyon işleminin başarılı bir şekilde gerçekleşip gerçekleşmediğinin belirlenmesinde sıklıkla tercih edilen bir teknik haline gelmiştir.



### MATERYAL VE YÖNTEM

#### 4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Sodyum nitrit tayini için kullanılan kimyasal maddeler aşağıda belirtilmiştir.

Metilen mavisi ( $\geq 97\%$ ), sodyum sülfat, sodyum nitrit ( $99,99\%$ ), fosforik asit ( $85\%$ ), sülfürik asit ( $95-97\%$ ), sülfanilamid ( $\geq 99\%$ ) ve 2-(1-Naftil)etilamin hidroklorür ( $95\%$ ) Sigma-Aldrich'ten temin edilmiştir. Hidrojen tetrakloroaurat-(III) trihidrat ( $99,99\%$ ) Alfa Aesar'den satın alınmıştır. Potasyum dihidrojen fosfat ( $\geq 98\%$ ), dipotasyum hidrojen fosfat ( $\geq 98\%$ ), potasyum hidroksit ( $\geq 85\%$ ), çinko asetat ( $99,99\%$ ) Merck'ten temin edilmiştir.

Sunset yellow tayini için kullanılan kimyasal maddeler aşağıda belirtilmiştir.

Sunset yellow FCF (boya içeriği  $90\%$ ), L-sistein ( $97\%$ ), fosforik asit ( $85\%$ ), potasyum hidroksit ( $\geq 85\%$ ), potasyum hekzasiyano-ferrat(III) ( $\geq 99\%$ ), potasyum hekzasiyano-ferrat(II) trihidrat ( $\geq 99\%$ ) Sigma-Aldrich'ten temin edilmiştir. Potasyum dihidrojen fosfat ( $\geq 98\%$ ), dipotasyum hidrojen fosfat ( $\geq 98\%$ ), potasyum hidroksit ( $\geq 85\%$ ), Merck'ten satın alınmıştır.

Bisfenol-A tayini için kullanılan kimyasal maddeler aşağıda belirtilmiştir.

Çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) (D x L  $110-170\text{ nm} \times 5-9\text{ }\mu\text{m}$ ,  $>90\%$ ), N,N dimetil formamid ( $\geq 99\%$ ), fosforik asit ( $85\%$ ), potasyum hidroksit ( $\geq 85\%$ ), potasyum hekzasiyano-ferrat(III) ( $\geq 99\%$ ), potasyum hekzasiyano-ferrat(II) trihidrat ( $\geq 99\%$ ), metanol ( $\geq 99,7\%$ ), bisfenol-A ( $\geq 99\%$ ), sülfürik asit ( $95-97\%$ ), nitrik asit ( $65\%$ ), trans-4-hidroksi-3-metoksisinnamik asit (Ferulik asit) ( $99\%$ ), 4-nitroftalonitril ( $99\%$ ), 1,8-

Diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) ve bakır asetat (%98) Sigma-Aldrich'ten tedarik edilmiştir. Potasyum dihidrojen fosfat ( $\geq$ %98), dipotasyum hidrojen fosfat ( $\geq$ %98), potasyum hidroksit ( $\geq$ %85), kloroform ( $\geq$ %99), etanol (%96), n-pentanol ( $\geq$ %99), potasyum karbonat ( $\geq$ %99), hidroklorik asit (%37), aseton ( $\geq$ %99) ve tetrahidrofuran ( $\geq$ %99) Merck'ten satın alınmıştır.

Askorbik asit tayini için kullanılan kimyasal maddeler aşağıda belirtilmiştir.

Çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) (D x L 110-170 nm x 5-9  $\mu$ m,  $>$ %90), N,N dimetil formamid ( $\geq$ %99), fosforik asit (%85), potasyum hidroksit ( $\geq$ %85), potasyum hekzasiyano-ferrat(III) ( $\geq$ %99), potasyum hekzasiyano-ferrat(II) trihidrat ( $\geq$ %99), sülfürik asit (%95-97), nitrik asit (%65), L-askorbik asit (99,7-100,5%), 3,4-etilendioksitiyofen (%97), lityum perklorat (99+%), sodyum karbonat (99,5-100,5%), perklorik asit (%70-72), potasyum klorür (99-100,5%), sunset yellow FCF (boya içeriği 90%), glukoz ( $\geq$ 99,5%) ve sodyum nitrit (%99,99) Sigma-Aldrich'ten satın alınmıştır. Potasyum dihidrojen fosfat ( $\geq$ %98), dipotasyum hidrojen fosfat ( $\geq$ %98), potasyum hidroksit ( $\geq$ %85) ve asetonitril ( $>$ %99,9) Merck'ten temin edilmiştir.

Tez çalışması kapsamında gerçek numune analizleri için kullanılan plastik ambalajlı su örnekleri yerel bir marketten, gıda örnekleri yerel bir market ve pastaneden tedarik edilmiştir.

Çalışma elektrotu olarak kullanılan grafit tabanlı kalem uçları (Tombow, HB, Çap: 0,5 mm) yerel kırtasiyelerden temin edilmiştir. Her bir kalem ucu 3,0 cm kesilerek çözeltiye ise 1,0 cm'lik kısmı daldırılarak kullanılmıştır. Deneylerde referans elektrot olarak CHI 111 marka Ag/AgCl (3M KCl) elektrot, karşı elektrot olarak ise platin tel kullanılmıştır. Tüm elektrokimyasal ölçümler borasilikat camdan özel olarak imal edilen 5 boyunlu elektrokimyasal hücrelerde gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.2).

#### **4.2 Kullanılan Araç ve Gereçler**

Elektrokimyasal çalışmalarda Autolab PGSTAT 128N (Şekil 4.1) ve Gamry Reference 3000 model olmak üzere iki farklı potansiyostat-galvanostat cihazı kullanılmıştır. Bütün elektroanalitik ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Çözeltilerin hazırlanması için kullanılan ultra-saf su, MILLIPORE Milli-Q Direct 16 ultra-saf su sistemiyle elde edilmiştir. Çözeltilerin seyreltilmesinde ve hazırlanmasında eppendorf marka ayarlanabilir mikropipetler kullanılmıştır.

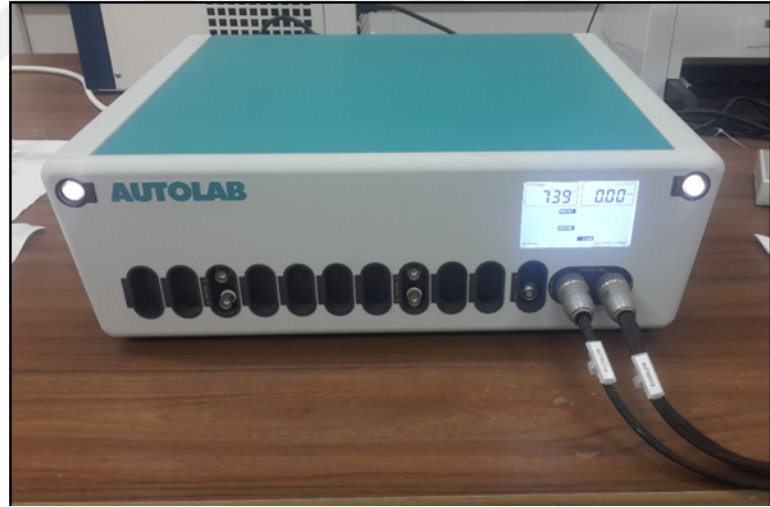
pH ölçümleri HANNA HI 2211 pH/ORP Meter marka pH-iyon metre ile gerçekleştirilmiştir. Stok çözelti hazırlama işlemlerinde ALEX MACHINE marka ultrasonik banyo kullanılmıştır.

Karıştırma işlemleri manyetik karıştırıcı (MTOPS, MS100) aracılığıyla, tartım işlemleri ise SHIMADZU ATX224 marka/model analitik terazi ile gerçekleştirilmiştir.

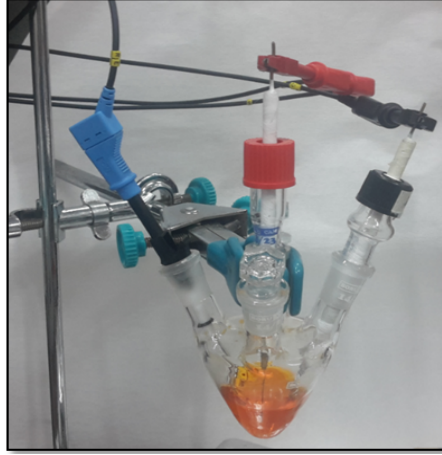
Modifiye elektrotların taramalı elektron mikroskopisi (SEM) görüntüleri Zeiss-Ultraplus marka ULTRAFE-SEM cihazı kullanılarak elde edilmiştir.

Modifiye elektrotların FTIR (ATR) spektrumları, Perkin Elmer Spectrum One marka cihaz ile elde edilmiştir.

Modifiye elektrotların XPS ölçümleri Thermo Scientific K-Alpha model XPS cihazı ile ve bir Al anot kullanılarak ( $Al\ K\alpha = 1468,3\text{ eV}$ ) gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.1 Potansiyostat-Galvanostat cihazı

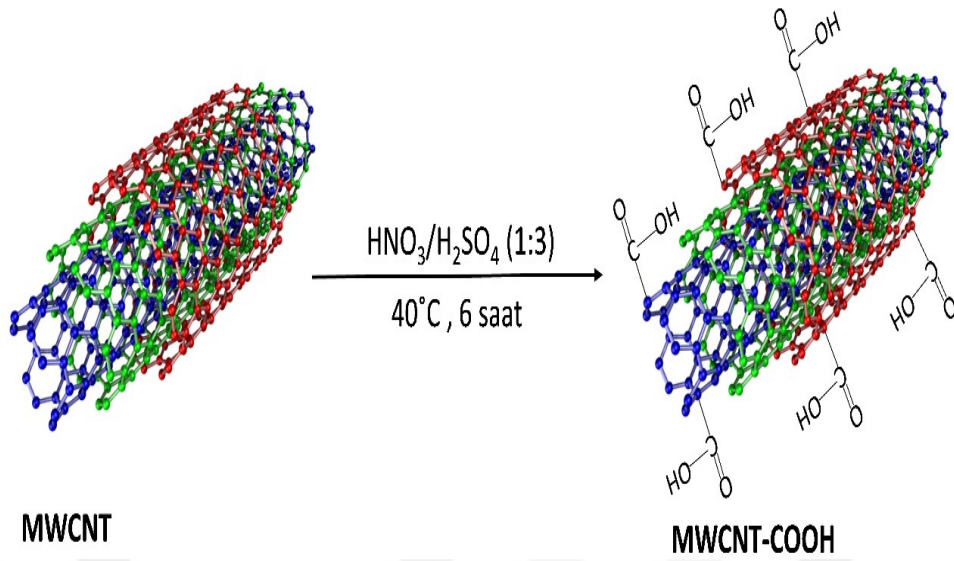


Şekil 4.2 Voltametrik ölçümlerde kullanılan beş boyunlu üç elektrotlu hücre sistemi

### 4.3 Elektrotların Modifikasyon İşlemlerinde Kullanılacak Materyallerin Hazırlanması

#### 4.3.1 Kimyasal Olarak İşlem Görmüş MWCNT'ün (MWCNT-COOH) Hazırlanması

MWCNT-COOH'ın hazırlanması için ticari olarak alınan MWCNT 1,0 mg tartılarak 1/3  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  içerisinde 6 saat boyunca ultrasonik banyoda  $40^\circ\text{C}$ 'de karıştırılmıştır. Daha sonra ürünün saflaştırılması ve asitliğinin giderilmesi amacıyla santrifüj işlemi yapılarak ve her seferinde saf su ile yıkama yapılmış ve süzüntü kısım atılmıştır. pH 7,0 olduğunda yıkama işlemine son verilmiştir. Ürün kurutulmak üzere vakum etüvünde  $50^\circ\text{C}$  de 1 gece boyunca bekletilmiştir [90]. MWCNT-COOH hazırlanmasının şematik gösterimi Şekil 4.3'te verilmiştir. Kuruyan ürün DMF içerisinde (5,0 mg/1,0mL) karıştırılarak 15 dk. boyunca ultrasonik banyoda homojen bir dağılım elde edilmesi sağlanmıştır. Böylece modifiye ajanı olarak kullanıma hazır hale getirilmiştir.



Şekil 4.3 MWCNT-COOH'ın hazırlanma şeması

#### 4.4 (E)-3-(4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-metoksifenil)akrilik asit (1) Sentezi

50,0 mL kuru DMF içerisinde ilk olarak *trans*-4-hidroksi-3-metoksisinamik asit (Ferulik asit) (2,89 mmol, 0,56 g) çözülmüştür ve içerisine 4-nitroftalonitril (2,89 mmol, 0,5 g) eklenerek homojen bir karışım oluşması için 15 dk. boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra 2 saat zaman aralıkları ile susuz K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (11,56 mmol, 1,59 g) reaksiyon karışımına porsiyonlar halinde ilave edilmiştir. Reaksiyon azot atmosferinde ve geri soğurucu altında 45 °C de 72 saat boyunca devam ettirilmiştir. Reaksiyon süresi bittikten sonra, karışım oda sıcaklığına getirilerek, 200,0 mL buzlu saf su içerisine aktarılmıştır ve karışımın pH değeri 2,0 oluncaya kadar seyreltik HCl damla damla eklenmiştir. Elde edilen karışımın çökmesi için beklenildikten sonra, oluşan çökelti süzülerek nötralleşinceye kadar saf su, hekzan ve dietileter ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra elde edilen açık kahverengi renkli ürün MeOH'de kristallendirilmiş ve toz ürün elde edilmiştir. Oluşan katı ürün MeOH, EtOH, aseton, kloroform ve THF gibi organik çözücülerde çözünmektedir. Verim: 0,832 g (90,1%). Erime noktası: 225-226 °C.

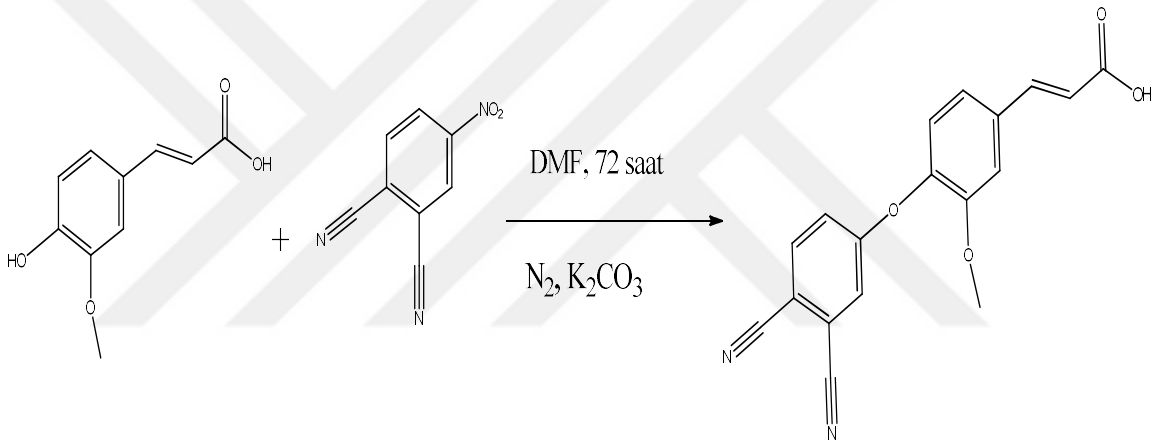
Hesaplanan C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MA: 320,30 g/mol): C, 67.50; H, 3.78; N, 8.75. Bulunan: C, 67.30; H, 3.70; N, 8.65%.

FT-IR (ATR),  $\nu_{\max}/(\text{cm}^{-1})$ : 3073-3047 (Ar-CH), 2981-2944 (alifatik CH, CH<sub>3</sub>), 2231 (C≡N), 1682 (C=O), 1589-1487 (C=C), 1246 (Ar-O-Ar), 1077, 952, 862.

<sup>1</sup>H-NMR (d-MeOH 500 MHz, d ppm): 7,90-7,88 (d, 1H, Ar-H), 7,73-7,70 (d, 1H, Ar-H), 7,46-7,45 (dd, 1H Ar-H), 7,44 (brd s, 1H Ar-CH=), 7,34-7,33 (brd d, 1H, Ar-H), 7,32-7,31 (d, 1H, Ar-H), 7,26-7,22 (brd d, 1H, Ar-H), 6,58-6,55 (brd s, =CH-COO), 3,83 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (MeOD<sub>3</sub>), ( $\delta$ : ppm): 170,09, 163,14, 152,92, 145,19, 144,46, 136,72, 135,60, 124,01, 123,00, 122,08, 121,61, 120,33, 118,42, 116,71 (C≡N), 116,25 (C≡N), 113,64, 109,64, 56,10.

MS (LC-MS) m/z. Hesaplanan: 320,30 Bulunan: 359,31 [M + K]<sup>+</sup>.



Şekil 4.4 (E)-3-(4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-metoksifenil)akrilik asit bileşiğinin sentez şeması

#### 4.5 (E)-3-(2,9,16,23-tetrakis-(4-oksi-3-metoksifenil)akrilikasit)ftalosiyanimato bakır(II) (2) Sentezi

(E)-3-(4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-metoksifenil)akrilik asit (0,623 mmol, 0,2 g)'in bir reaksiyon tüpünde n-pentanol (3,0 mL) içerisinde çözününceye kadar karıştırılması sağlanmıştır. N<sub>2</sub> gazı atmosferinde susuz Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (0,156 mmol, 0,0283 g) bu karışıma ilave edilmiştir ve reaksiyon sıcaklığı 80 °C' ye ulaşıncaya kadar karıştırılmıştır. Karışım bu sıcaklıkta karışırken üzerine DBU katalizörü (5 damla) eklenmiştir ve sıcaklık 150 °C' ye ayarlanarak N<sub>2</sub> gazı altında 24 saat boyunca karışması için bırakılmıştır. Sıcaklık arttıkça karışımın renginin önce koyu kahverengine ve daha sonra ise koyu yeşil renke döndüğü gözlemlenmiştir. Bu sürecin bitiminde karışım ilk olarak oda sıcaklığına

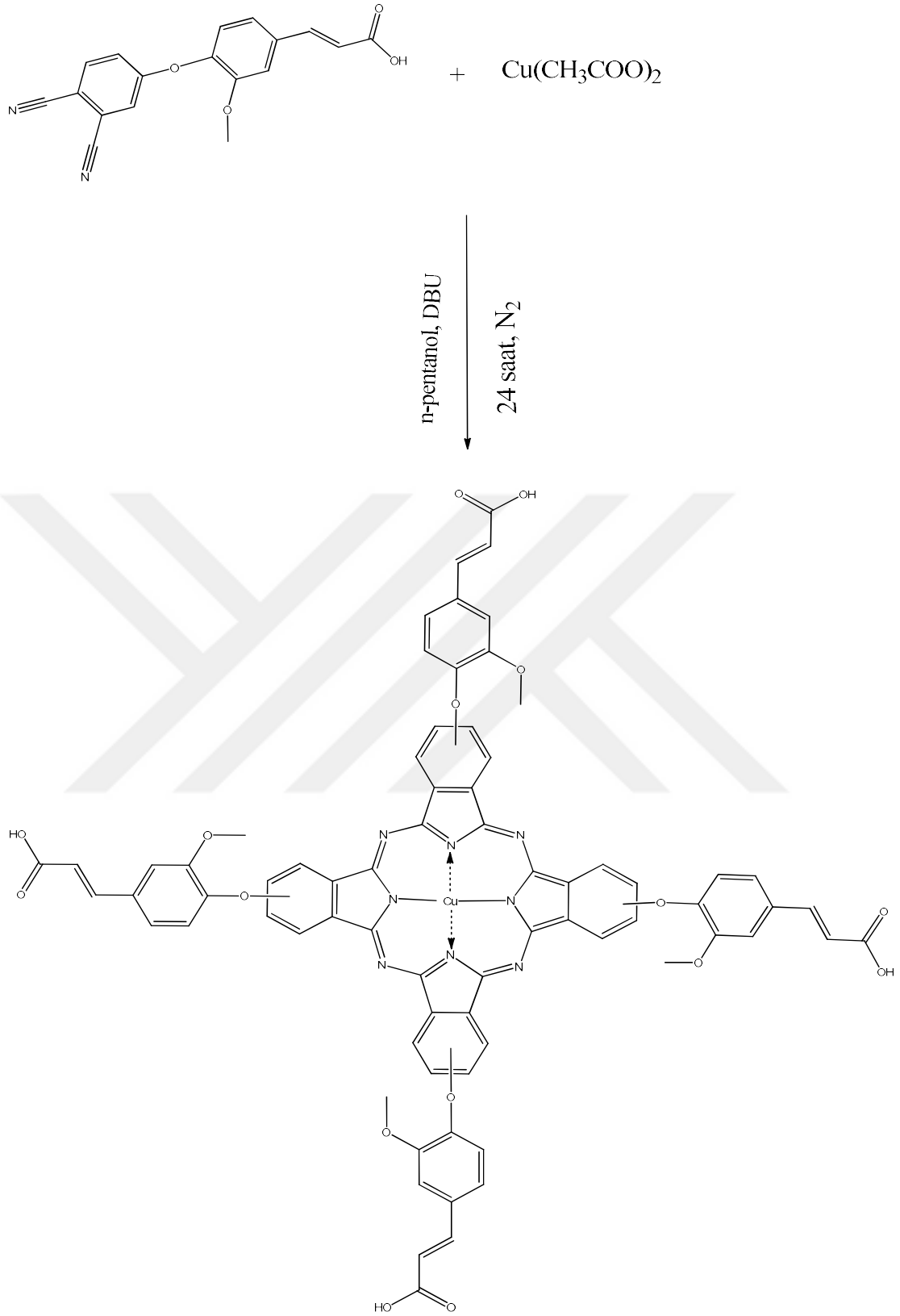


kadar soğutulmuştur. Daha sonra karışım yaklaşık 50 mL n-hekzan içerisine dökülerek çökmesi için bekletilmiştir ve çöken yeşil renkli ürün süzölmüştür. Yeşil renkli katı ürün n-hekzan, sıcak aseton, sıcak diklorometan, sıcak tetrahidrofuran, sıcak etil asetat, sıcak kloroform ve sıcak dietil eter ile yıkanmıştır. Elde edilen koyu yeşil renkli ürün etüvde kurutulmuştur. Koyu yeşil renkli ürün MeOH, su, DMSO ve DMF çözücülerinde oldukça iyi çözünmektedir. Verim: 0,064 g (30%). Erime noktası>300 °C. Hesaplanan  $C_{73}H_{51}CuN_8O_{16}$  (MA: 1359,30 g/mol): C, 64.48; H, 3.78; N, 8.24. Bulunan C, 64.30; H, 3.67; N, 8.15%.

FT-IR (ATR),  $\nu_{\max}/(cm^{-1})$ : 3070 (Ar-CH), 2930–2870 (alifatik CH), 1640 (C=O), 1593–1465 (C=C), 1264 (Ar-O-Ar), 1091, 980, 821.

MALDI TOF MS: Hesaplanan: 1359,30, Bulunan: 1359  $[M^+]$ .

UV-Vis (MeOH,  $1 \times 10^{-5}$  M):  $\lambda_{\max}/nm$  (log  $\epsilon$ ): 675 (5,01), 611 (4,57), 332 (4,82).



Şekil 4.5 Bakır(II) ftalosiyanınin türevinin sentez şeması

## 4.6 Sensör Olarak Kullanılacak Modifiye Elektrotların Hazırlanması

### 4.6.1 Nitrit Tayini için Modifiye Elektrotların Hazırlanması

Nitrit tayini çalışmalarında sensör olarak altın nanopartikül ve poli(metilen mavis) ile modifiye edilmiş kalem ucu grafit elektrotlar kullanılmıştır. Bu elektrotlar, KUG elektrot yüzeyinde metilen mavisinin (MM) elektrokimyasal olarak polimerleştirilmesi ile hazırlanmıştır.

Bu amaçla, öncelikle 0,10 M fosfat tamponu (pH 8,2) içeren ultra saf su içerisinde 2,0 mM metilen mavis ve 0,10 M sodyum sülfat çözülerek polimerizasyon çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra, bu çözelti içerisinde KUG elektrot kullanılarak dönüşümlü voltametri yöntemiyle -0,5 ile +1,2 V gerilim aralığında 50 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında 15 döngüde gerilim taraması gerçekleştirilmiştir. Söz konusu gerilim taraması esnasında elektrokimyasal polimerizasyon sonucunda KUG elektrot yüzeyinde poli(metilen mavis) (PMM) oluşumu gerçekleştirilmiştir. Bu işlemler sonunda hazırlanan modifiye elektrotlar PMM/KUG elektrotlar olarak kodlanmıştır.

PMM/KUG elektrotlar elektrokimyasal davranışlarının iyileştirilmesi amacıyla 10,0 mM HAuCl<sub>4</sub> ve 0,5 M sülfürik asit çözeltisinde -0,3 V'luk bir sabit gerilimde 60 s boyunca kronoamperometri yöntemi kullanılarak elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak biriktirilmiştir.

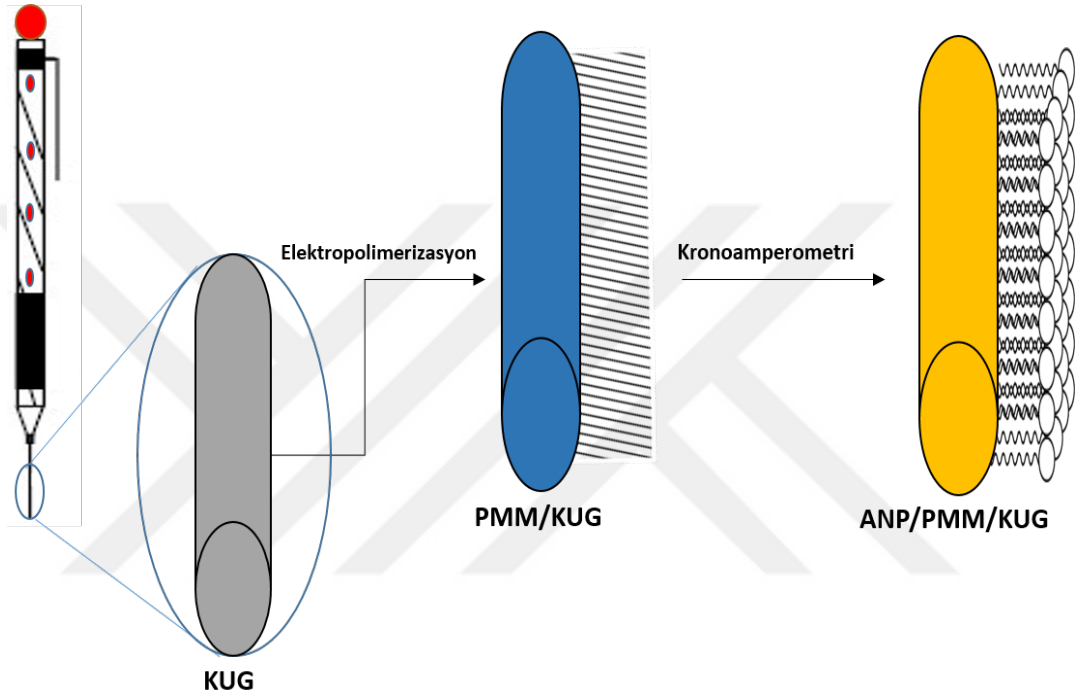
Elektrokimyasal biriktirme çalışmaları neticesinde elde edilen elektrotlar ANP/PMM/KUG olarak kodlanmıştır. Elde edilen elektrotların nitrit cevabını arttırdığı gözlenmiştir.

Bu nedenle polimerizasyon ve elektrokimyasal biriktirme koşulları optimize edilmiştir. Optimizasyon çalışmalarında analitik parametre olarak nitritin yükseltgenme pik akımı kullanılmıştır.

İlk olarak polimerizasyon için uygun döngü sayısını belirleyebilmek amacı ile döngü sayısı etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, PMM/KUG elektrotlar polimerizasyon çözeltisi içinde (0,10 M fosfat tamponu pH 8,2, içinde 0,10 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 2,0 mM metilen mavis) farklı döngü sayılarında (3, 5, 7, 15 ve 20) elektrotlar hazırlanmıştır.

Polimerleşme için döngü sayısının optimizasyonundan sonra, altın nanopartiküllerin elektrot yüzeyinde biriktirilmesi için uygulanan süre optimize edilmiştir. Bu amaçla,

hazırlanan elektrotlar, 0,50 M  $H_2SO_4$  ve 10,0 mM  $HAuCl_4$  çözeltisinde farklı sürelerde (30, 60, 90 ve 120 s) ve sabit potansiyel altında tutulmuştur. Bu optimizasyon çalışmaları sonucunda ANP/PMM/KUG elektrotun nitrit için sinyal cevabının metilen mavisinin polimerizasyonu için döngü sayısı 15 olduğunda ve altın nanopartiküllerin elektrokimyasal biriktirme süresi 60 s olduğunda en yüksek değerine ulaştığı belirlenmiştir.

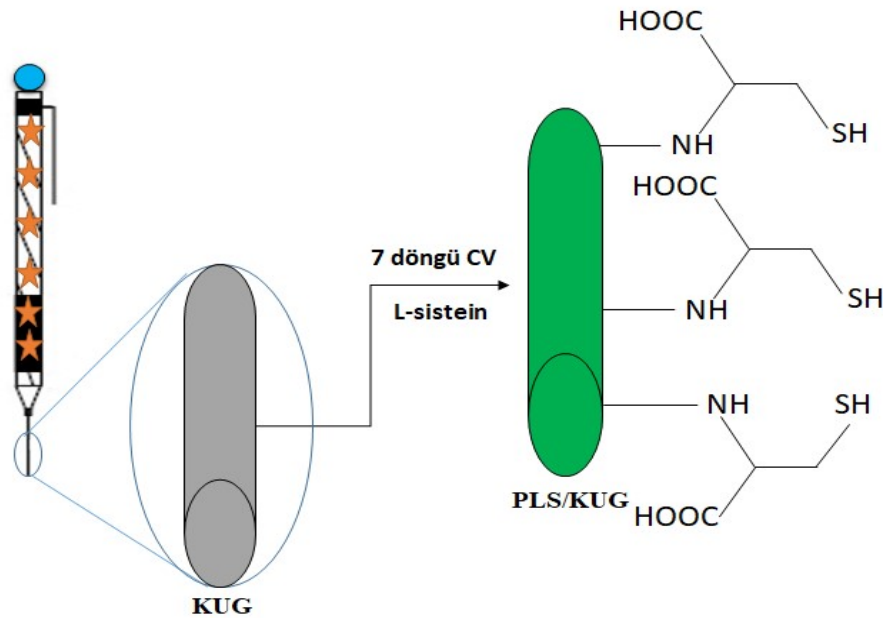


Şekil 4.6 Nitrit tayini için kullanılan modifiye elektrotların hazırlanma şeması

#### 4.6.2 Sunset Yellow Tayini için Modifiye Elektrotların Hazırlanması

Sunset yellow (SY) tayini çalışmalarında sensör olarak poli(L-sistein) (PLS) ile modifiye edilmiş kalem ucu grafit elektrotlar kullanılmıştır. Bu elektrotlar, KUG elektrot yüzeyinde L-sisteinin (LS) elektrokimyasal olarak polimerleştirilmesi ile hazırlanmıştır. Bu amaçla, öncelikle 0,10 M fosfat tamponu (pH 4,0) içeren ultra saf su içerisinde 1,0 mM L-sistein çözülerek polimerizasyon çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra, bu çözelti içerisinde KUG elektrot kullanılarak dönüşümlü voltametri yöntemiyle 2,4 ile -0,5 V gerilim aralığında  $100 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında 7 döngü gerilim taraması yapılması ile gerçekleştirilmiştir. Söz konusu gerilim taraması esnasında elektrokimyasal polimerizasyon sonucunda KUG elektrot yüzeyinde poli(L-sistein) (PLS) oluşumu

gerçekleştirilmiştir. Bu işlemler sonunda hazırlanan modifiye elektrotlar PLS/KUG elektrotlar olarak kodlanmışlardır. Elde edilen elektrotların SY cevabını arttırdığı gözlenmiştir. Bu nedenle polimerizasyon koşulları optimize edilmiştir. Optimizasyon çalışmalarında analitik parametre olarak sunset yellowun yükseltgenme pik akımı kullanılmıştır. İlk olarak polimerizasyon için uygun döngü sayısını belirleyebilmek amacı ile PLS/KUG elektrotlar polimerizasyon çözeltisi içinde (0,10 M fosfat tamponu pH 4, içinde 1,0 mM L-sistein) farklı döngü sayılarında (1, 2, 3, 4, 5, 7 ve 10) hazırlanmıştır. Bu optimizasyon çalışmaları sonucunda PLS/KUG elektrotun sunset yellowa karşı cevabının L-sisteinin polimerizasyonu için döngü sayısı 7 olduğunda en yüksek akım değerine ulaştığı belirlenmiştir.



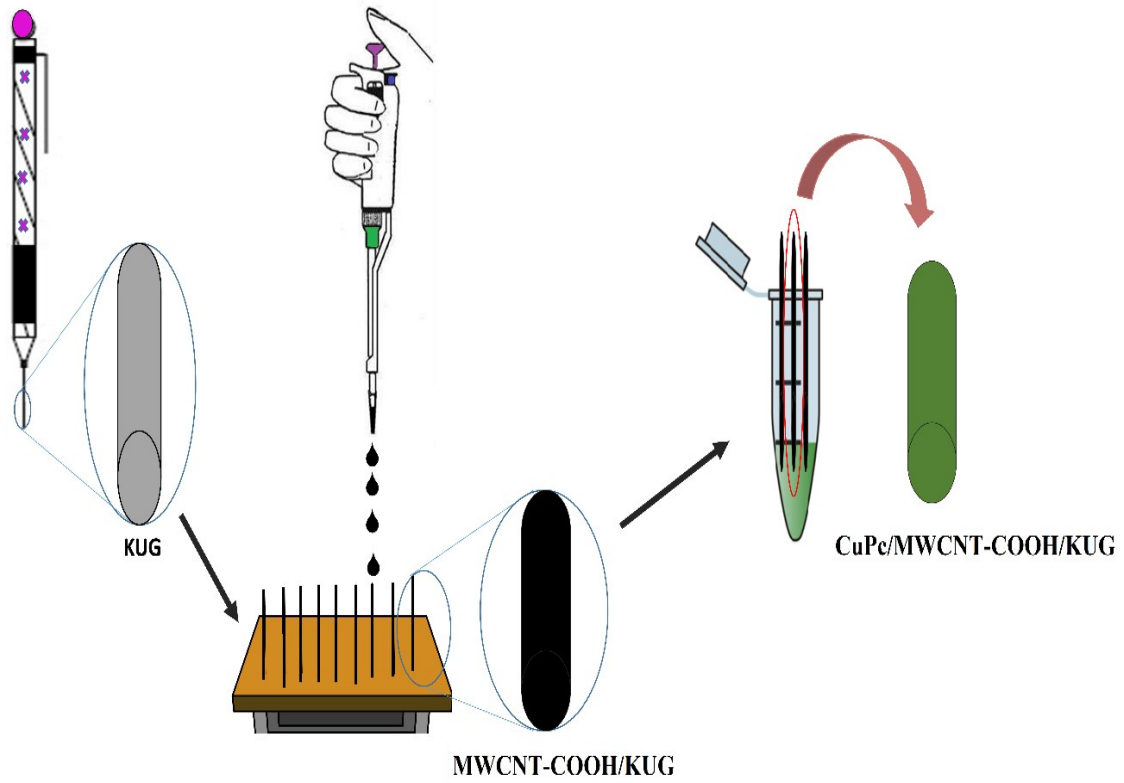
Şekil 4.7 Sunset yellow tayini için kullanılan modifiye elektrotun hazırlanma şeması

#### 4.6.3 Bisfenol A Tayini için Modifiye Elektrotların Hazırlanması

Bisfenol A (BFA) tayini çalışmalarında sensör olarak MWCNT-COOH ve Bakır Ftalosiyanın türevi (CuPc) ile modifiye edilmiş kalem ucu grafit (KUG) elektrotlar kullanılmıştır. Bu elektrotlar, KUG elektrot yüzeyine MWCNT-COOH ve CuPc'nin adsorpsiyonu ile hazırlanmıştır.

Bu amaçla; öncelikle MWCNT-COOH, DMF (5,0 mg/1,0mL) içerisinde dağıtılarak her bir KUG elektrot yüzeyine damlatılmış ve oda sıcaklığında kuruması sağlanmıştır. Daha sonra bu çalışma kapsamında ilk defa sentezlenen CuPc'nin metanoldaki çözeltisine

daldırılıp kurutularak elektrot yüzeyine CuPc'nin adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu işlemler sonunda hazırlanan modifiye elektrotlar CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrotlar olarak kodlanmışlardır. Elde edilen elektrotların BFA cevabını arttırdığı gözlenmiştir. Bu nedenle adsorpsiyon koşulları optimize edilmiştir. Optimizasyon çalışmalarında analitik parametre olarak BFA'nın yükseltgenme pik akımı kullanılmıştır. İlk olarak elektrot yüzeyine damlatılan MWCNT-COOH'ün uygun miktarını belirleyebilmek amacıyla her bir elektrot yüzeyine 3, 5, 7, 10 ve 20  $\mu\text{L}$  DMF içerisinde dağıtılan MWCNT-COOH çözeltisinden damlatılmıştır. MWCNT-COOH damlatma miktarının optimizasyonundan sonra MWCNT-COOH modifiye elektrotların CuPc çözeltisine daldırılması için uygun süre optimize edilmiştir. Bu optimizasyon çalışmaları sonucunda CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrotun BFA cevabının 10  $\mu\text{L}$  MWCNT-COOH/DMF damlatılması ve CuPc çözeltisine 10 dk. daldırılmasıyla en yüksek değerine ulaştığı belirlenmiştir.

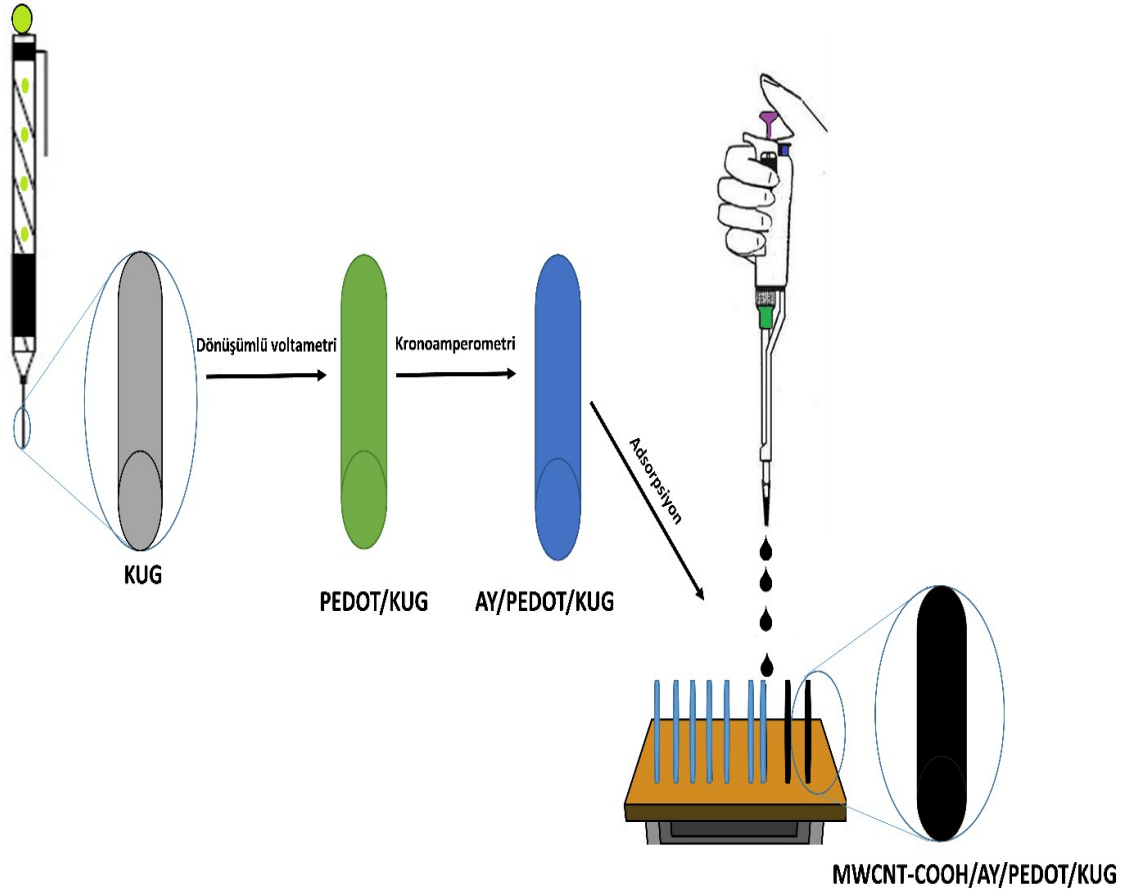


#### 4.6.4 Askorbik Asit Tayini için Modifiye Elektrotların Hazırlanması

Askorbik asit (AA) tayini çalışmalarında sensör olarak MWCNT-COOH ve aşırı yükseltgenmiş poli(etilendioksi tiyofen) (AY-PEDOT) ile modifiye edilmiş kalem ucu

grafit (KUG) elektrotlar kullanılmıştır. Bu elektrotlar, KUG elektrot yüzeyine öncelikle PEDOT polimerinin elektrokimyasal oluşturulması daha sonra polimer modifiye elektrotun sabit potansiyelde aşırı yükseltgenmesi ve son olarak da MWCNT-COOH'ın aşırı yükseltgenmiş polimer kaplı elektrot yüzeyine adsorpsiyonu ile hazırlanmıştır.

Bu amaçla; öncelikle EDOT monomeri elektropolimerizasyon işlemi ile elektrot yüzeyinde PEDOT polimerine dönüştürülmüştür. Daha sonra polimer ile modifiye edilen elektrot sabit potansiyelde aşırı yükseltgenerek analit için daha seçici hale getirilmiştir. Son olarak da MWCNT-COOH, DMF (5,0 mg/ 1,0 mL) içerisinde dağıtılarak her bir AY-PEDOT elektrot yüzeyine damlatılmış ve oda sıcaklığında kuruması sağlanmıştır. Bu işlemler sonunda hazırlanan modifiye elektrotlar MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG olarak kodlanmışlardır. Elde edilen elektrotların AA cevabını arttırdığı gözlenmiştir. Bu nedenle polimerizasyon, aşırı yükseltgeme ve adsorpsiyon koşulları optimize edilmiştir. Optimizasyon çalışmalarında analitik parametre olarak AA'nin yükseltgenme pik akımı kullanılmıştır. İlk olarak elektrot yüzeyinde biriktirilen polimerin film kalınlığının optimize edilebilmesi için 2, 3, 4, 5 ve 7 döngü dönüşümlü voltamogramlar alınarak farklı polimer filmi kalınlığına sahip elektrotlar hazırlanmıştır. Daha sonra elektrot yüzeyinde oluşan polimer filminin aşırı yükseltgenmesi için 10, 30, 45, 60, 75 ve 90 saniye süre ile ve 1,0, 1,2, 1,7 ve 2,0 V potansiyel değerlerinde aşırı yükseltgenme işlemi yapılmıştır. Hazırlanan elektrotlar karbonat iyonlarının uzaklaştırılması amacıyla 24 saat boyunca %10'luk HClO<sub>4</sub> içerisinde bekletilmiştir [123]. Daha sonra elektrot yüzeyine damlatılan MWCNT-COOH'ün uygun miktarını belirleyebilmek amacıyla her bir elektrot yüzeyine 3, 5, 7, 10 ve 20 µL DMF içerisinde dağıtılan MWCNT-COOH çözeltisinden damlatılmıştır. Bu optimizasyon çalışmaları sonucunda 2 döngü polimer film kalınlığına sahip olan elektrotun 2,0 V sabit potansiyelde 60 saniye süre ile aşırı yükseltgenmesi ve 10,0 µL MWCNT-COOH/DMF damlatılması ile oluşturulan MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG elektrotun AA akım cevabını en yüksek değerine ulaştırdığı belirlenmiştir.



Şekil 4.9 AA tayini için kullanılan modifiye elektrotların hazırlanma şeması

#### 4.7 Hazırlanan Modifiye Elektrot Temelli Sensörlerin İlgili Türler Varlığında Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi

##### 4.7.1 Nitrit Varlığında ANP/PMM/KUG Elektrotun Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi

**Sodyum nitrit stok çözeltisinin hazırlanması:** Standart nitrit çözeltileri, uygun miktarda sodyum nitritin ultra saf suda çözünmesiyle hazırlanmıştır. Çözeltiler günlük olarak hazırlanmış ve kullanım zamanına kadar +4 °C'de muhafaza edilmiştir.

**Elektrokimyasal ölçümler:** ANP/PMM/KUG elektrotunun elektrokimyasal davranışı CV ve DPV yöntemleriyle incelenmiştir. Bu amaçla, ANP/PMM/KUG elektrot kullanılarak 0,10 M fosfat tamponunda (pH 5,0) +0,5 ile +1,0 V gerilim aralığında sodyum nitrit yokluğunda ve varlığında CV ve DPV ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Aynı koşullarda KUG ve PMM/KUG elektrotların da elektrokimyasal davranışları incelenmiş ve ANP/PMM/KUG elektrot ile karşılaştırılmıştır.



#### **4.7.2 Sunset Yellow Varlığında PLS/KUG Elektrotun Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi**

**Sunset yellow stok çözeltisinin hazırlanması:** Standart sunset yellow çözeltileri, uygun miktarda sunset yellowun ultra saf suda çözünmesiyle hazırlanmıştır. Çözeltiler günlük olarak hazırlanmış ve kullanım zamanına kadar +4 °C’de muhafaza edilmiştir.

**Elektrokimyasal ölçümler:** PLS/KUG elektrotunun elektrokimyasal davranışı CV ve DPV yöntemleriyle incelenmiştir. Bu amaçla, PLS/KUG elektrot kullanılarak 0,10 M fosfat tamponunda (pH 7,0) +0,4 ile +1,0 V gerilim aralığında sunset yellow yokluğunda ve varlığında CV ve DPV ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Aynı koşullarda KUG elektrotunun da elektrokimyasal davranışları incelenmiş ve PLS/KUG elektrot ile karşılaştırılmıştır.

#### **4.7.3 Bisfenol A Varlığında CuPc/MWCNT-COOH/KUG Elektrotun Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi**

**Bisfenol A stok çözeltisinin hazırlanması:** Standart bisfenol A çözeltileri, uygun miktarda BFA’nın ultra saf suda çözünmesiyle hazırlanmıştır. Çözeltiler günlük olarak hazırlanmış ve kullanım zamanına kadar +4 °C’de muhafaza edilmiştir.

**Elektrokimyasal ölçümler:** CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrotunun elektrokimyasal davranışı CV ve DPV yöntemleriyle incelenmiştir. Bu amaçla, CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrot kullanılarak 0,10 M fosfat tamponunda (pH 2,0) BFA yokluğunda ve varlığında +0,4 ile +1,3 V gerilim aralığında CV ve +0,4 ile +1,2 V potansiyel aralığında DPV ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Aynı koşullarda KUG, MWCNT-COOH/KUG ve CuPc/KUG elektrotlarının da elektrokimyasal davranışları incelenmiş ve CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrot ile karşılaştırılmıştır.

#### **4.7.4 Askorbik Asit Varlığında MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG Elektrotun Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi**

**Askorbik asit stok çözeltisinin hazırlanması:** Standart askorbik asit çözeltileri, uygun miktarda AA’in ultra saf suda çözünmesiyle hazırlanmıştır. Çözeltiler günlük olarak hazırlanmış ve kullanım zamanına kadar +4 °C’de muhafaza edilmiştir.

**Elektrokimyasal ölçümler:** MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG elektrotunun elektrokimyasal davranışı CV ve DPV yöntemleriyle incelenmiştir. Bu amaçla, MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG elektrot kullanılarak 0,10 M fosfat tamponunda (pH 2,0) AA yokluğunda ve varlığında +0,0 ile +0,6 V gerilim aralığında CV ve +0,0 ile +0,5 V potansiyel aralığında DPV ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Aynı koşullarda KUG, PEDOT/KUG ve AY-PEDOT/KUG elektrotlarının da elektrokimyasal davranışları incelenmiş ve MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG elektrot ile karşılaştırılmıştır.

#### **4.8 Türlerin Analizi için Koşulların Optimizasyonu**

##### **4.8.1 Nitrit Tayini için Analiz Koşullarının Optimizasyonu**

Nitrit tayini için ANP/PMM/KUG elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilecek analiz çalışmalarında, sistemin performansını etkileyen bir parametre olan ölçüm ortamının pH'sı optimize edilmiştir. Bu amaçla, ölçüm ortamının pH'sının ANP/PMM/KUG elektrotların nitrit yükseltgenmesindeki performansına etkisi incelenmiştir. Böylece, ilk olarak farklı pH (3, 4, 5, 6 ve 7) değerlerine sahip 0,10 M fosfat tamponuna aynı miktarda sodyum nitrit ilave edilerek ANP/PMM/KUG elektrotlar ile +0,5 ile +1,0 V gerilim aralığında DPV ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan optimizasyonlar sonucunda en yüksek nitrit pik akımının, elektrotun pH 5'de kullanıldığında elde edilen sinyale ait olduğu gözlenmiştir.

##### **4.8.2 Sunset Yellow Tayini için Analiz Koşullarının Optimizasyonu**

Sunset yellow tayini için PLS/KUG elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilecek analiz çalışmalarında, sistemin performansını etkileyen bir parametre olan ölçüm ortamının pH değeri optimize edilmiştir. Bu amaçla, ölçüm ortamının pH'sının PLS/KUG elektrotların sunset yellow yükseltgenmesindeki performansına etkisi incelenmiştir. Böylece, ilk olarak farklı pH (4, 5, 6, 7 ve 8) değerlerine sahip 0,10 M fosfat tamponuna aynı miktarda sunset yellow ilave edilerek PLS/KUG elektrotlar ile +0,4 ile +1,0 V gerilim aralığında DPV ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan optimizasyonlar sonucunda en yüksek sunset yellow pik akımının elektrotun pH 7'de kullanıldığında elde edilen sinyale ait olduğu gözlenmiştir.

#### **4.8.3 Bisfenol A Tayini için Analiz Koşullarının Optimizasyonu**

BFA tayini için CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilecek analiz çalışmalarında, sistemin performansını etkileyen bir parametre olan ölçüm ortamına ait pH değeri optimize edilmiştir. Bu amaçla, ölçüm ortamının pH'sının CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrotların bisfenol A yükseltgenmesindeki performansına etkisi incelenmiştir. Böylece, ilk olarak farklı pH (2, 3, 4, 5, 6 ve 7) değerlerine sahip 0,10 M fosfat tamponuna aynı miktarda BFA ilave edilerek CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrotlar ile +0,4 ile +1,2 V gerilim aralığında DPV ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan optimizasyonlar sonucunda en yüksek ve en keskin bisfenol A pik akımının, elektrotun pH 2'de kullanıldığında elde edilen sinyaline ait olduğu gözlenmiştir.

#### **4.8.4 Askorbik Asit Tayini için Analiz Koşullarının Optimizasyonu**

AA tayini için MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilecek analiz çalışmalarında, sistemin performansını etkileyen bir parametre olan ölçüm ortamının pH değeri optimize edilmiştir. Bu amaçla, ölçüm ortamının pH'sının MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG elektrotların askorbik asit yükseltgenmesindeki performansına etkisi incelenmiştir. Böylece, ilk olarak farklı pH (2, 3, 4, 5, 6 ve 7) değerlerine sahip 0,10 M fosfat tamponuna aynı miktarda AA ilave edilerek MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG elektrotlar ile +0,0 ile +0,5 V gerilim aralığında DPV ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan optimizasyonlar sonucunda en yüksek ve en keskin askorbik asit pik akımı, elektrotun pH 2,0'de kullanıldığında elde edilen sinyaline ait olduğu gözlenmiştir.

#### **4.9 Kalibrasyon Grafiklerinin Oluşturulması**

Tayin çalışmalarında analizi yapılacak analitin hangi derişim aralığında doğrusallık gösterdiği oldukça önemlidir. Hazırlanan ölçüm sisteminin geniş doğrusal aralığa sahip olması, sistemin en büyük avantajlarından biridir. Bu nedenle hazırlanan sistemin, mümkün olan en geniş derişim aralığında analit ile doğrusal ilişki göstermesi istenir.

Bu amaçla, hazırlanan ANP/PMM/KUG modifiye elektrotunun nitrit tayininde hangi derişim aralığında doğrusallık gösterdiği, yapılan ölçümler sonucu elde edilen kalibrasyon eğrileri aracılığıyla incelenmiştir. Nitritin ANP/PMM/KUG modifiye elektrot

ile tayini çalışmasında, kalibrasyon eğrisi oluşturulması amacıyla, farklı miktarda sodyum nitrit içeren çözeltilerde elde edilen yükseltgenme pik akımları derişime karşı grafiğe geçirilmiştir.

Hazırlanan PLS/KUG modifiye elektrotunun sunset yellow tayininde hangi derişim aralığında doğrusallık gösterdiği, yapılan ölçümler sonucu elde edilen kalibrasyon eğrileri aracılığıyla incelenmiştir. Sunset yellow un PLS/KUG modifiye elektrot ile tayini çalışmasında, kalibrasyon eğrisi oluşturulması amacıyla, farklı miktarda sunset yellow içeren çözeltilerden elde edilen voltamogramlardaki Sunset yellowa ait pik akımları sunset yellow derişimine karşı grafiğe geçirilmiştir.

CuPc/MWCNT-COOH/KUG modifiye elektrotunun BFA tayininde hangi derişim aralığında doğrusallık gösterdiği, yapılan ölçümler sonucu elde edilen kalibrasyon eğrileri aracılığıyla incelenmiştir. Bisfenol A'nın CuPc/MWCNT-COOH/KUG modifiye elektrot ile tayin çalışmasında, kalibrasyon eğrisi oluşturulması amacıyla, farklı miktarda BFA içeren çözeltilerden elde edilen yükseltgenme pik akım değerleri derişime karşı grafiğe geçirilmiştir.

MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG modifiye elektrotunun AA tayininde hangi derişim aralığında doğrusallık gösterdiği, yapılan ölçümler sonucu elde edilen kalibrasyon eğrileri aracılığıyla incelenmiştir. Askorbik asitin MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG modifiye elektrot ile tayin çalışmasında, kalibrasyon eğrisi oluşturulması amacıyla, farklı miktarda AA içeren çözeltilerden elde edilen voltamogramlardaki yükseltgenme pik akımları AA derişimine karşı grafiğe geçirilmiştir.

#### **4.10 Girişim Etkilerinin İncelenmesi**

Gıda güvenliği açısından önem taşıyan maddeler gıda örnekleri içerisinde birçok farklı tür ile birlikte bulunmaktadır. Bu türler analizi yapılacak olan türün elektrokimyasal davranışını etkileyebilmektedir. Özellikle elektroanalitik çalışmalarda elektroaktif türlerin varlığı analitin elektrokimyasal davranışını ciddi oranda etkileyebilmektedir. Bu nedenle, girişim etkisi gösterebilecek elektroaktif türlerin etkileri, bu türlerin varlığında ve yokluğunda gerçekleştirilen ölçümler ile değerlendirilmelidir. Bu amaçla, sıklıkla girişim etkisi gösteren türlerin tayin edilecek analitler üzerine olan etkileri detaylıca incelenmiştir.

Nitritin tayinine yönelik hazırlanan ANP/PMM/KUG elektrotlar ile optimum koşullarda girişim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, nitrit tayinlerinde sıklıkla girişim etkisi gösteren sodyum klorür, potasyum klorür, glukoz, askorbik asit, ürik asit ve dopamin moleküllerinin etkileri yapılan DPV ölçümleri ile belirlenmiştir. Bu türlerin karışımını içeren çözeltide modifiye elektrot ile ölçümler alınmış ve karışıma sodyum nitrit ilave edilerek ölçümler tekrarlanmıştır.

Sunset yellowun tayinine yönelik hazırlanan PLS/KUG elektrotlar ile optimum koşullarda girişim çalışmaları yapılmıştır. Sunset yellow tayinlerinde sıklıkla girişim etkisi gösterebilen  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , tartrazin, glukoz, askorbik asit ve kinolin sarısı moleküllerinin etkileri yapılan DPV ölçümleri ile belirlenmiştir. Bu türlerin karışımını içeren çözeltide modifiye elektrot ile ölçümler alınmış ve karışıma sunset yellow ilave edilerek ölçümler tekrarlanmıştır.

BFA'nın tayinine yönelik hazırlanan CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrotlar ile optimum koşullarda girişim etkileri incelenmiştir. Bu amaçla, BFA tayinlerinde sıklıkla bir arada bulunma durumları söz konusu olan sodyum klorür, sodyum sülfat, fenol,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  ve  $\text{Cd}^{2+}$  türlerinin etkileri yapılan DPV ölçümleri ile belirlenmiştir. Bu türlerin karışımını içeren çözeltide modifiye elektrot ile ölçümler alınmış ve karışıma BFA ilave edilerek ölçümler tekrar edilmiştir.

Askorbik asitin tayinine yönelik hazırlanan MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG elektrotlar ile optimum koşullarda girişim çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla, AA tayinlerinde sıklıkla bir arada bulunma durumları söz konusu olan jelatin (sığır), glukoz, sukroz,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ , sunset yellow ve sodyum nitrit türlerinin etkileri yapılan DPV ölçümleri ile belirlenmiştir. Bu türlerin karışımını içeren çözeltide modifiye elektrot ile ölçümler alınmış ve daha sonra aynı karışıma AA ilave edilerek ölçümler tekrarlanmıştır.

#### **4.11 Gerçek Örnek Analizleri**

Hazırlanan modifiye elektrotlar ile gerçek örneklerde incelenen analitin tayininin yapılabilmesi sensörün kullanılabilirliğinin incelenmesi açısından son derece önemlidir. Çünkü gerçek örnekler pek çok türü bünyesinde bulundurur ve bu türlerin varlığında analitin tayin edilmesi zorlaşır. Bu yüzden gerçek örneklerde incelenen analitin

tayininin doğru bir şekilde yapılabilmesi için hazırlanan yöntemin analite karşı yüksek seçicilik göstermesi beklenir. Bu amaçla hazırlanan ANP/PMM/KUG elektrotunun gıda örneklerinde nitrit tayinine yönelik uygulanabilirliği incelenmiştir.

Nitritin gerçek örneklerde uygulanabilirliğinin belirlenmesi amacıyla ANP/PMM/KUG elektrot ile sıklıkla tüketilen gıda örneklerinde ölçümler gerçekleştirilmiştir. Sucuk örnekleri gerekli öğütme, parçalama, süzme basamaklarından geçirilerek ve 0,10 M fosfat tamponunda (pH 5,0) uygun miktarlarda seyreltilerek ölçümlerde kullanılmıştır. Mineral su örneği ise yeterli miktarda seyreltme işlemi yapılarak herhangi bir ön işlem basamağından geçirilmeden doğrudan kullanılmıştır.

Hazırlanan PLS/KUG elektrotunun gıda örneklerinde sunset yellow tayinine yönelik uygulanabilirliği incelenmiştir.

Sunset yellowun gerçek örneklerde uygulanabilirliğinin incelenmesi amacıyla PLS/KUG elektrot ile günümüzde yaygın tüketilen gıda örneklerinde ölçümler gerçekleştirilmiştir. Jöle ve kek örnekleri öğütme, süzme ve seyreltme basamaklarından geçirildikten sonra analiz yapılmıştır. İçecek örnekleri ise yeterli miktarda seyreltme işlemi yapılarak herhangi bir ön işlem basamağından geçirilmeden doğrudan kullanılmıştır.

Hazırlanan CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrotunun su örneklerinde BFA tayini için kullanılabilirliği incelenmiştir.

Bisfenol A'nın gerçek örneklerde uygulanabilirliğinin belirlenmesi amacıyla CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrot ile plastik ambalajlı ticari su örneklerinde ölçümler gerçekleştirilmiştir. Su örnekleri uygun miktarda seyreltme işlemi yapılarak herhangi bir ön işlem basamağından geçirilmeden doğrudan kullanılmıştır.

Hazırlanan MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG elektrotunun bazı içecek örneklerinde AA tayinine yönelik uygulanabilirliği incelenmiştir.

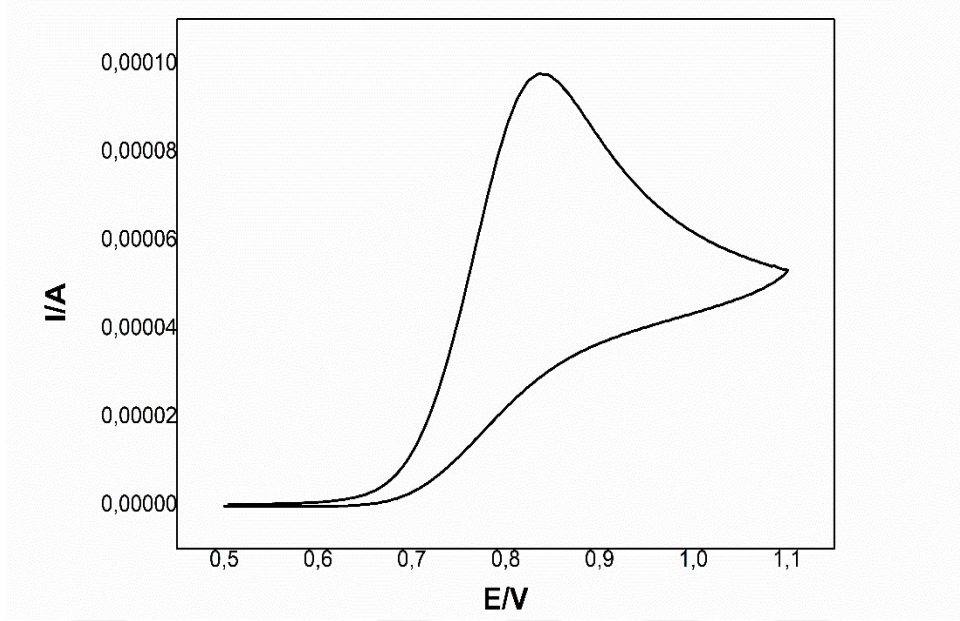
Askorbik asit tayininin gerçek örneklerde uygulanabilirliğinin belirlenmesi amacıyla MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG elektrot ile meyve suyu örneklerinde ölçümler gerçekleştirilmiştir. Meyve suyu örnekleri uygun miktarda seyreltme işlemi yapılarak herhangi bir ön işlem basamağından geçirilmeden doğrudan kullanılmıştır.

### SONUÇ VE TARTIŞMA

#### 5.1 ANP/PMM/KUG Elektrot Temelli Nitrit Sensörü Geliştirilmesi

##### 5.1.1 KUG Elektrot ile Nitritin Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi

Modifiye elektrot temelli sensör çalışmalarında temel amaç, hedef molekülün elektrokimyasal davranışını geliştirmek için uygun modifikasyon işleminin oluşturulmasıdır. Modifikasyon işleminin başarılı sayılabilmesi için, hedef molekülün elektrokimyasal davranışının modifiye edilmeyen elektrota göre daha iyi bir performans göstermesi gerekmektedir. Bu nedenle öncelikli olarak, hedef moleküllerin modifiye edilmeyen elektrotlardaki elektrokimyasal davranışları belirlenmiştir. Bu amaçla, nitritin KUG elektrotlar kullanılarak 0,10 M fosfat tamponunda dönüşümlü voltametri yöntemiyle elektrokimyasal davranışı incelenmiştir (Şekil 5.1). Görüldüğü gibi nitrit KUG elektrot yüzeyinde +0,82 V'da tersinmez bir yükseltgenme piki oluşturmuştur. KUG elektrot yüzeyine uygulanan modifikasyonların etkisi aynı koşullarda alınan voltamogramların karşılaştırılmasıyla belirlenmiştir.

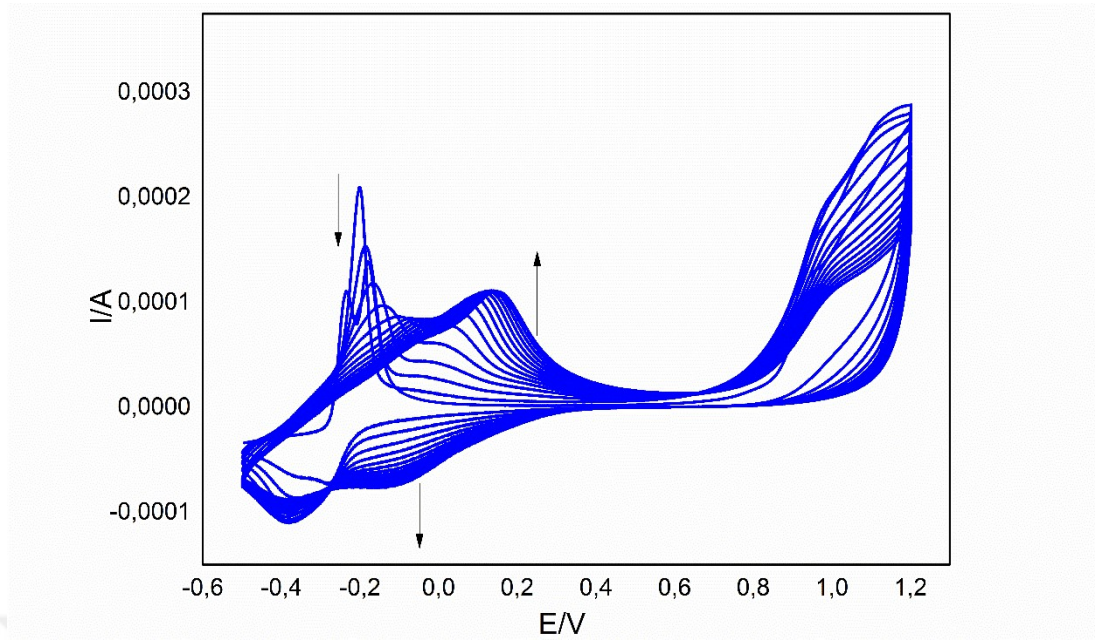


Şekil 5.1 Nitritin (1,0 mM) 0,10 M fosfat tamponunda (pH 5,0) KUG elektrot ile elde edilen dönüşümlü voltamogramı (Tarama hızı: 100 mVs<sup>-1</sup>)

#### 5.1.2 PMM Kaplı KUG Elektrotun Hazırlanması

KUG elektrotun polimerizasyon çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramları Şekil 5.2’de verilmiştir. Görüldüğü gibi ileri yöndeki taramada metilen mavisi monomeri KUG yüzeyinde +0,88 V’da tersinmez bir yükseltgenme piki oluşturmuştur. Buna karşın, geri yöndeki taramada herhangi bir pik gözlenmemiştir. İkinci ve üçüncü taramada yükseltgenme pikinin şiddetinin arttığı gözlenmiştir. Polimerizasyon sonunda elektrot yüzeyinde koyu mavi renkli bir filmin kaplandığı gözlenmiştir. Buradan KUG yüzeyinde PMM’nin oluştuğu sonucuna varılmıştır. Elde edilen modifiye elektrotlar PMM/KUG olarak kodlanmıştır.





Şekil 5.2 KUG elektrotun 0,10 M fosfat tamponu (pH 8,2) içeren ultra saf su içerisinde 2,0 mM metilen mavis ve 0,10 M sodyum sülfat varlığında elde edilen dönüşümlü voltamogramları (Tarama hızı: 50 mVs<sup>-1</sup>, 15 döngü)

### 5.1.3 Elektrokimyasal Polimerizasyon Koşullarının Optimizasyonu

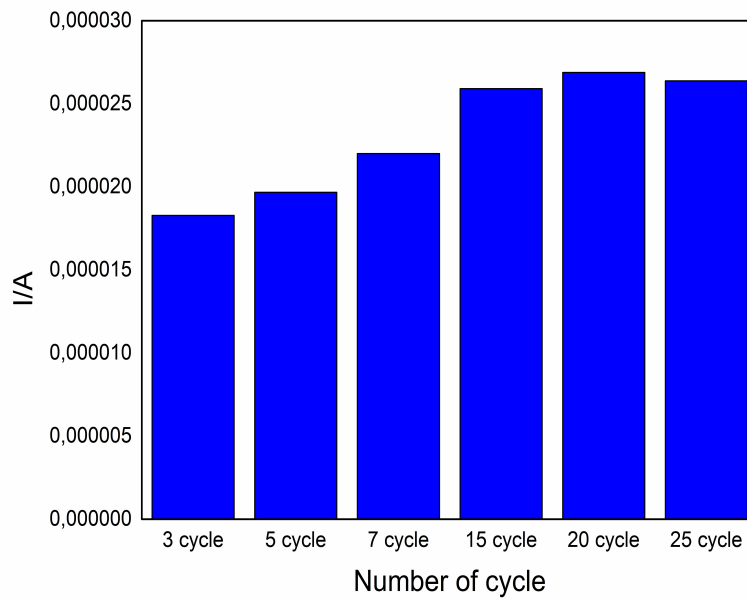
Modifiye elektrotun sodyum nitrite olan cevabını arttırabilmek için metilen mavisinin elektrokimyasal polimerleşme sürecine etki eden destek elektrolit çözeltisinin pH'sı ve elektrokimyasal polimerleşme için uygun döngü sayısının belirlenmesi parametreleri sırası ile optimize edilmiştir.

#### 5.1.3.1 Elektrokimyasal Polimerleşme için Destek Elektrolit Çözeltisinin pH'sının Optimizasyonu

Bu amaçla farklı pH değerlerinde (5, 6, 7, 7,5, 8, 8,2, 8,5, 9) tampon çözeltiler hazırlanarak polimerizasyon işleminin gerçekleşmesi için en uygun pH değeri optimize edilmiştir. pH 8,2 değerinde polimerizasyon işlemine ait dönüşümlü voltametri sinyalleri incelendiğinde monomer ve polimere ait sinyallerin diğer pH değerlerine göre daha belirgin olması ve elektrot yüzeyine kaplanan MM filminin diğer pH değerlerinde akma göstermesi nedeniyle en uygun pH değeri 8,2 olarak seçilmiştir.

### 5.1.3.2 Elektrokimyasal Polimerleşme için Döngü Sayısının Optimizasyonu

Polimerizasyon işleminin uygun şekilde gerçekleştirilebilmesi için optimize edilmesi gereken parametrelerden biriside elektrotun hazırlanması aşamasında uygulanan döngü sayısının belirlenmesidir. Bu amaçla, 3, 5, 7, 15, 20 ve 25 döngü sayılarında elektrotlar hazırlanmıştır. Şekil 5.3'te görüldüğü gibi sinyal cevabı en iyi olan elektrotlar 15, 20 ve 25 döngülerde elde edilmiştir. Ancak bir sensörün kısa sürede hazırlanması gerektiği düşüncesinden yola çıkılarak 15 döngü elektrot bu çalışma için çalışma elektrotu olarak seçilmiştir.

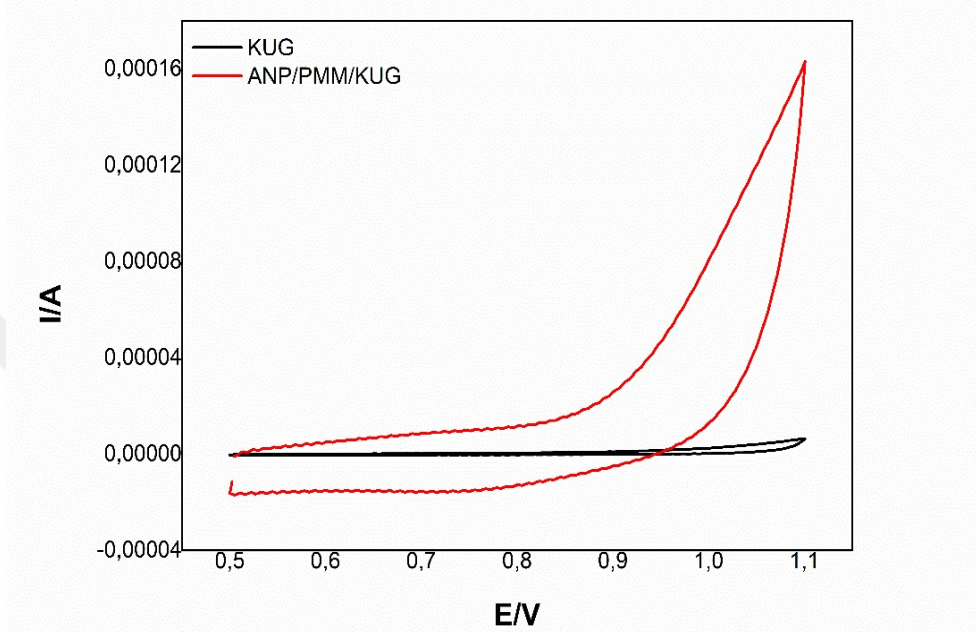


Şekil 5.3 1,0 mM nitritin yükseltgenme pik akım cevabı üzerine PMM/KUG elektrotun döngü sayısının etkisi

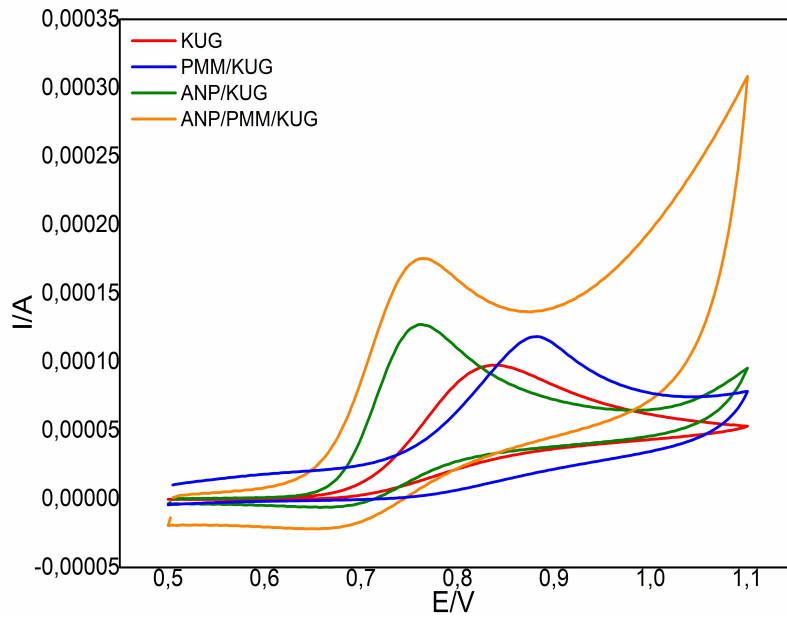
### 5.1.4 PMM/KUG Elektrotun Elektrokimyasal Davranışına ANP Biriktirme İşleminin Etkisi

Hazırlanan PMM/KUG elektrotların elektrokimyasal davranışı dönüşümlü voltametri yöntemi ile incelenmiş ve modifiye edilmeyen KUG elektrot ile karşılaştırılmıştır (Şekil 5.4). Görüldüğü gibi, KUG elektrotun dönüşümlü voltamogramında herhangi bir elektroaktivite mevcut değildir. Aynı şekilde ANP/PMM/KUG elektrotun voltamogramında da herhangi bir yükseltgenme piki yer almamaktadır. Bu da çalışılan aralıkta, hazırlanan modifiye elektrotun elektroaktiviteye sahip olmadığını göstermektedir. Modifiye elektrotlar için bu durum elektroaktif türlerin elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi açısından oldukça önemlidir. Çünkü modifiye

elektrotun elektroaktivite göstermesi çalışma aralığını daraltır. ANP/PMM/KUG elektrotun elektrokimyasal davranışı sodyum nitrit içeren ortamda da incelenmiştir (Şekil 5.5). Görüldüğü gibi, sodyum nitrit varlığında benzer şekilde belirgin bir pik elde edilmiştir. Bu da, ANP/PMM/KUG elektrotun sodyum nitrite karşı KUG, ANP/KUG ve PMM/KUG elektrotlara göre daha iyi bir performans ile cevap verdiğini göstermektedir.



Şekil 5.4 KUG ve ANP/PMM/KUG elektrotun 0,10 M fosfat tamponunda (pH 5,0) elde edilen dönüşümlü voltamogramları (Nitrit yokluğunda, Tarama hızı: 100 mVs<sup>-1</sup>)



Şekil 5.5 KUG, PMM/KUG ve ANP/PMM/KUG elektrotlarının 1,0 mM nitrit içeren 0,10 M fosfat tamponunda (pH 5,0) elde edilen dönüşümlü voltamogramları

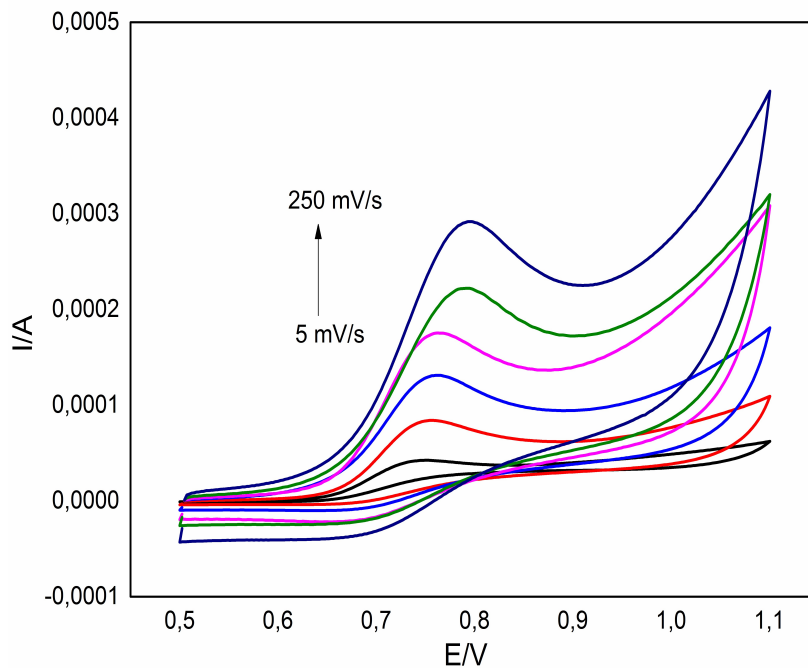
Sodyum nitritin modifiye elektrot yüzeyinde göstermiş olduğu tersinmez yükseltgenmeye ait reaksiyonun literatür çalışmalarına dayanılarak aşağıdaki dönüşümü verdiği görülmektedir [126].



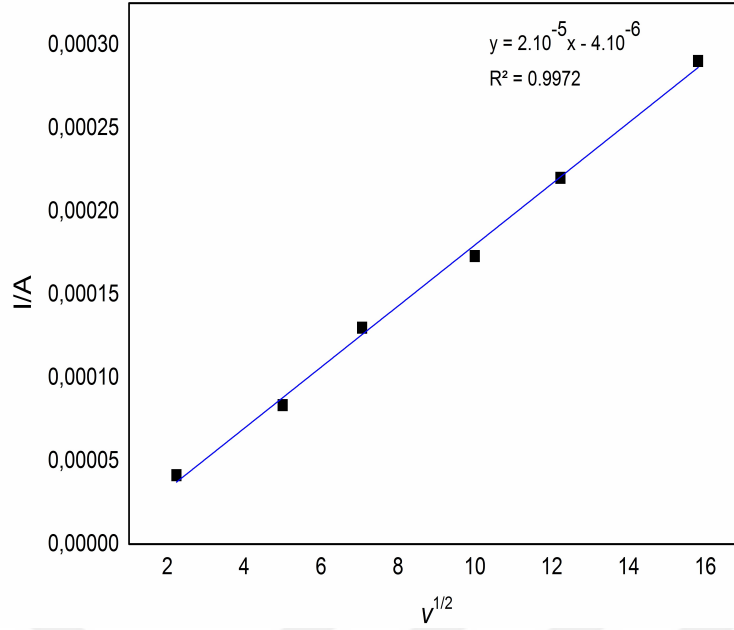
pH 5,0 değerinde nitrit iyonlarının çoğu, asidik çözelti ortamında  $\text{HNO}_2$  formunda bulunmaktadır. Buna sebep olarak  $\text{HNO}_2$  için pKa değerinin 3,3 olması belirtilebilir. Böylece protonlanmanın katalitik reaksiyon sürecine dâhil olduğu kanıtlanmıştır. Buradan elektrokimyasal olarak aktif türün  $\text{NO}_2^-$  yerine  $\text{HNO}_2$  olduğu düşünülmüştür [126].

Sodyum nitritin elektrokimyasal reaksiyon mekanizmasının incelenmesi amacıyla, 100  $\mu\text{M}$  sodyum nitrit içeren çözelti içerisinde ANP/PMM/KUG elektrotlar ile farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltametri ölçümleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.6). Tarama hızı ve pik akımları arasındaki doğrusal ilişki, nitritin difüzyon kontrollü reaksiyon mekanizmasına sahip olduğunu göstermektedir (Şekil 5.7) [137].

$$\dot{I}_p = 2 \times 10^{-5} \nu^{1/2} - 4 \times 10^{-6}, \quad R^2 = 0,9972 \quad (5.1)$$

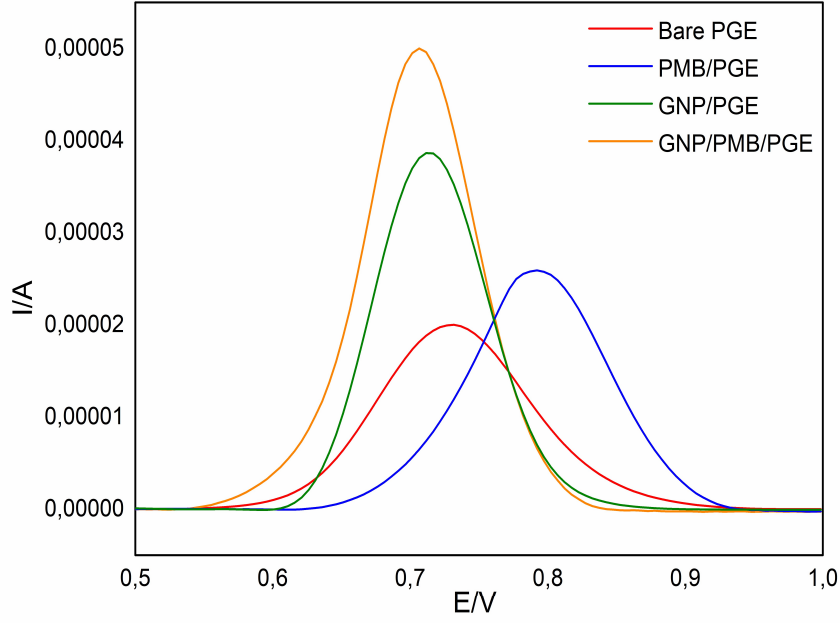


Şekil 5.6 ANP/PMM/KUG elektrotun 1,0 mM nitrit içeren fostat tamponunda (pH 5,0) farklı tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramları



Şekil 5.7 Tarama hızı karekökü ile akım arasındaki doğrusal ilişkiyi gösteren kalibrasyon grafiği

Ayrıca sodyum nitritin elektrokimyasal yükseltgenmesinde ANP/PMM/KUG modifiye elektrotunun daha yüksek cevap verdiğini göstermek amacıyla, KUG, PMM/KUG, ANP/KUG ve ANP/PMM/KUG elektrotlarının nitrit yükseltgenme pik akım cevapları DPV yöntemi kullanılarak karşılaştırılmıştır (Şekil 5.8). Şekilde görüldüğü gibi ANP/PMM/KUG elektrot, modifiye edilmemiş KUG elektroda göre sodyum nitrit molekülüne, yaklaşık 3 kat daha yüksek cevap vermiştir. Bu durum, ANP/PMM/KUG elektrotun PMM/KUG, ANP/KUG ve KUG elektrotlarına göre daha yüksek iletkenliğe sahip olduğunu ve gerilimdeki kayma ile katalitik etkinin etkin olduğunu söylemek mümkündür. Elektrokimyasal biriktirme işlemi hazırlanan modifiye PMM/KUG elektrotun yapısını bozmamış, daha iletken bir yapıya sahip olmasına neden olmuştur.



Şekil 5.8 KUG, PMM/KUG ANP/KUG ve ANP/PMM/KUG elektrotun 1,0 mM nitrit içeren 0,10 M fosfat tamponunda (pH 5,0) elde edilen diferansiyel puls voltamogramları

#### 5.1.5 Elektrokimyasal Biriktirme Koşullarının Optimizasyonu

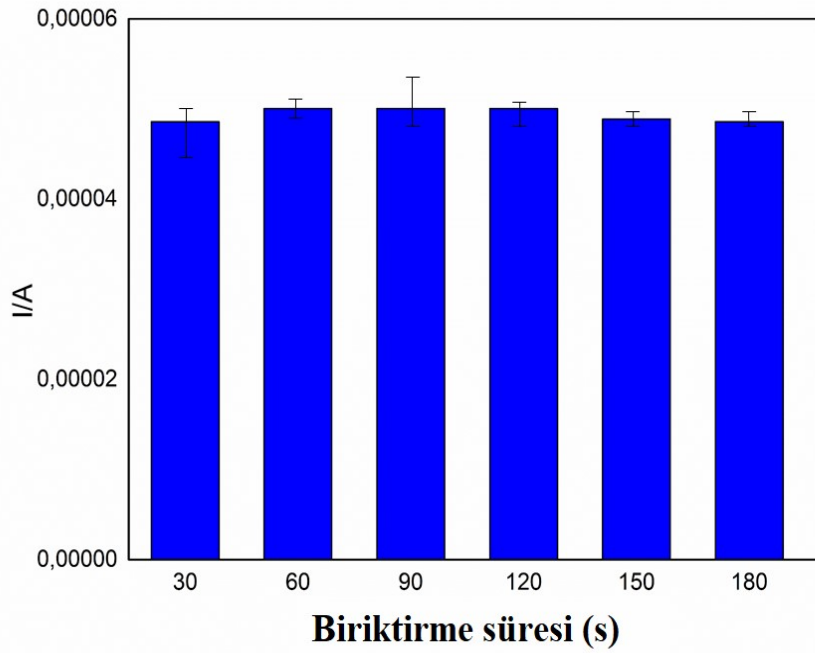
Modifiye elektrotların sodyum nitrite olan cevabını arttırabilmek için altın nanopartiküllerin elektrokimyasal biriktirme sürecine etki eden parametreler; elektrokimyasal biriktirme derişimi ve elektrokimyasal biriktirme süresi sırası ile optimize edilmiştir.

##### 5.1.5.1 Elektrokimyasal Biriktirme Derişiminin Optimizasyonu

Altın nanopartiküllerin PMM/KUG elektrotu üzerinde kronoamperometri yöntemi kullanılarak uygun biriktirme derişiminin belirlenebilmesi amacıyla 0,5 M  $H_2SO_4$  çözeltisi içerisinde farklı derişimlerde  $HAuCl_4$  kullanılmıştır. Bu amaçla; 1,0 mM, 5,0 mM ve 10,0 mM  $HAuCl_4$  kullanılarak biriktirme işlemi yapılmıştır. Sonuçlar göstermiştir ki; 10,0 mM  $HAuCl_4$  içeren çözelti ile hazırlanan elektrotların performansı diğer derişimlerde hazırlanan elektrotlara göre oldukça yüksektir. Ayrıca; 1,0 mM ve 5,0 mM  $HAuCl_4$  içeren çözelti ile hazırlanan elektrotların nitrit tayini sırasında akma gösterdiği görülmüştür. Bu durumun tayin işlemleri sırasında çözelti ortamını kirletebileceği düşünülerek optimum biriktirme derişimi 10,0 mM olarak seçilmiştir.

### 5.1.5.2 Elektrokimyasal Biriktirme Süresinin Optimizasyonu

Dönüşümlü voltametri yönteminin düşük hassasiyeti nedeniyle nitrit derişiminin izlenmesi DPV yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Böylece nitritin pik akım cevabı üzerinde biriktirme zamanının etkisi incelenmiştir. Elde edilen deneysel bulgulara göre 30-180 saniye arasında uygulanan biriktirme işleminin nitrit pik akım cevabını önemli ölçüde değıştirmediğini göstermektedir (Şekil 5.9). Bu nedenle optimum biriktirme süresi 60 saniye olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.9 Farklı sürelerde biriktirme işlemi uygulanan ANP/PMM/KUG elektrotların 0,10 M fosfat tamponunda (pH 5,0) elde edilen 1,0 mM nitrite ait yükseltgenme pik akımları

### 5.1.6 ANP/PMM/KUG Elektrotunun Karakterizasyon ve Morfoloji Çalışmaları

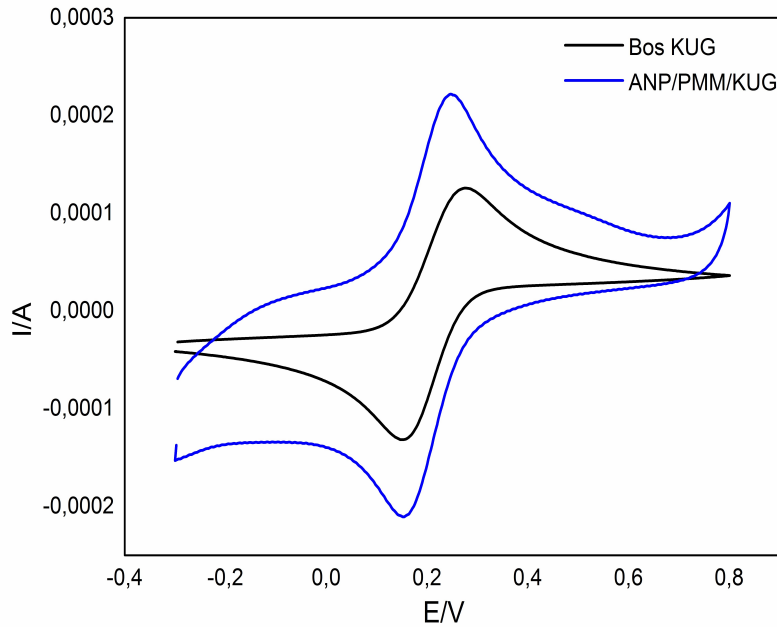
ANP/PMM/KUG elektrotunun karakterizasyonu amacıyla dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, infrared spektroskopisi, X-ray fotoelektron spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskopisi analizleri gerçekleştirilmiştir.

#### 5.1.6.1 Modifiye Elektrotun Dönüşümlü Voltametri Ölçümleri

Elektrokimyasal karakterizasyon çalışmaları 0,10 M KCl içeren 2,5 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  çözeltisi içerisinde dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 2,5 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  içeren çözelti içerisinde KUG ve ANP/PMM/KUG elektrotlar ile elde



edilen voltamogramlar Şekil 5.10'da gösterilmektedir. Elde edilen voltamograma göre; KUG elektrot kullanıldığında  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  redoks çifti için yükseltgenme ve indirgenme pik gerilim değerleri sırasıyla +0,28 V ve +0,15 V olarak belirlenmiş ve  $\Delta E_p$  değeri 0,13 V olarak bulunmuştur. ANP/PMM/KUG'de ise bu yükseltgenme ve indirgenme pik gerilim değerleri sırasıyla +0,25 V ve +0,16 V olarak bulunmuş ve  $\Delta E_p$  değeri 0,09 V olarak hesaplanmıştır.  $\Delta E_p$  değerinin kalem ucu elektrot yüzeyinde ANP ve PMM varlığında düşmesi, modifiye elektrotta elektron transferinin daha kolay gerçekleştiğini göstermektedir. Pik akımlarının artması ise ANP ve PMM varlığında elektrot yüzey alanının arttığını göstermektedir. Böylece elektropolimerizasyon ve elektrokimyasal biriktirme işlemleri sonucunda KUG elektrot yüzeyinde oluşan pozitif yüklü grupların  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$  türünü çektiğini söylemek mümkündür [124].



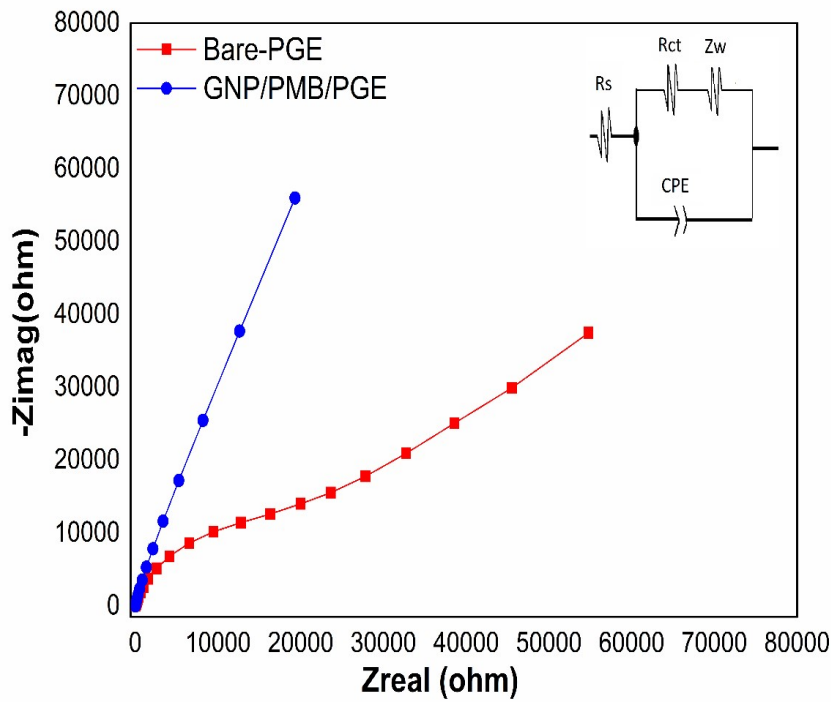
Şekil 5.10 KUG ve ANP/PMM/KUG elektroda ait 0,10 M KCl ve 2,5 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  içeren çözelti içerisindeki davranışlarının dönüşümlü voltamogramları

#### 5.1.6.2 Modifiye Elektrotun Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi Ölçümleri

KUG ve ANP/PMM/KUG elektrotların elektron aktarım özellikleri elektrokimyasal impedans spektrokopi (EIS) yöntemi kullanılarak incelenmiştir. 5,0 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  ve 0,10 M KCl içeren sulu çözeltide gerçekleştirilen ölçümler sonucunda elde edilen Nyquist diyagramları Şekil 5.11'de verilmiştir. EIS ölçümleri sonucunda, KUG ve ANP/PMM/KUG elektrotların şarj-transfer dirençleri ( $R_{ct}$ ) sırasıyla 25300 ve 233,6  $\Omega$



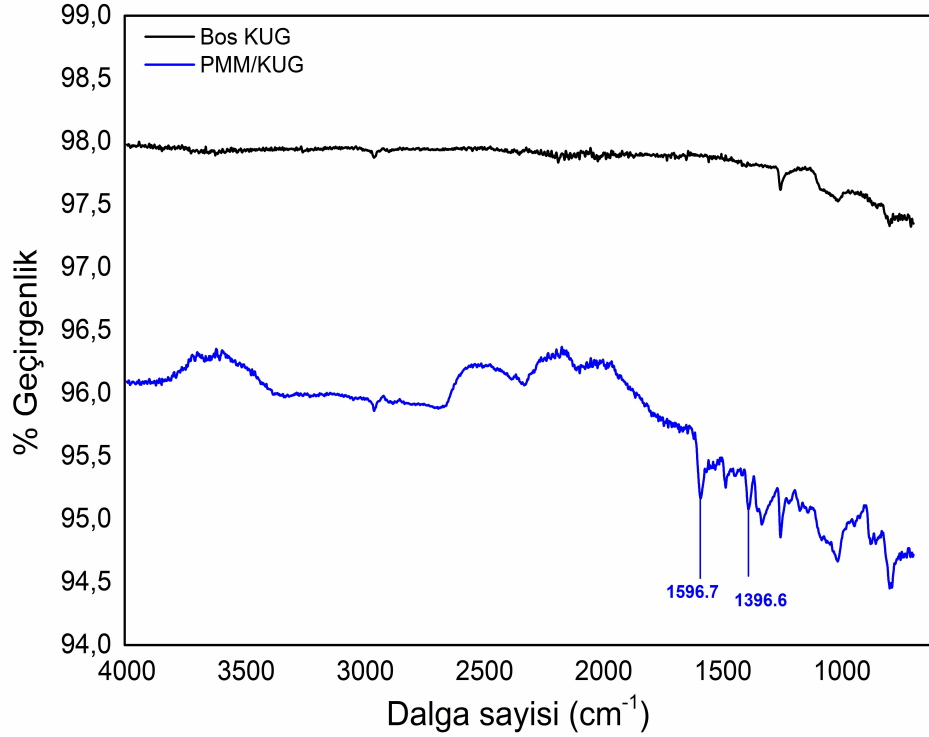
olarak bulunmuştur. ANP/PMM/KUG elektrotun şarj-transfer direncinin ( $R_{ct}$ ) KUG elektrot ile kıyaslandığında azaldığı gözlenmektedir. Bu sonuç, ANP/PMM/KUG elektrotunun elektron transfer aktarımını arttırdığını göstermektedir. Elde edilen sonuçlar modifiye elektrotların  $Fe(CN)_6^{3-/4-}$  redoks çiftini içeren çözeltide alınan dönüşümlü voltamogramları ile tutarlıdır. Sonuç olarak, hazırlanan ANP/PMM/KUG elektrotun, boş kalem ucu elektrotun elektrokimyasal davranışına göre önemli ölçüde farklı olduğu söylenebilir [117], [126].



Şekil 5.11 KUG ve ANP/PMM/KUG elektrotlarının 0,10 M KCl ve 5,0 mM  $Fe(CN)_6^{3-/4-}$  içeren sulu çözeltide impedans ölçümleriyle elde edilen Nyquist diyagramları

### 5.1.6.3 Modifiye Elektrotun FTIR Ölçümleri

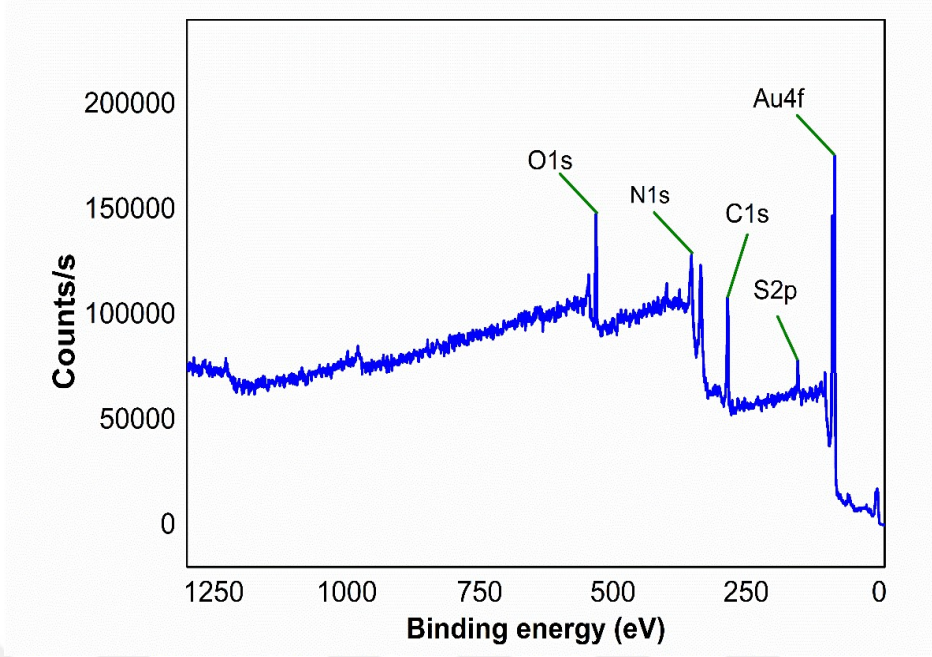
Elektropolimerizasyon işleminin elektrot yüzeyinde farklılığa neden olup olmadığının incelenmesi amacıyla KUG ve PMM/KUG elektrotların FTIR ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sonucu alınan spektrumlarında, PMM/KUG elektrotunun yüzeyinde KUG elektrottan farklı fonksiyonel grupların oluştuğu görülmektedir (Şekil 5.12). PMM/KUG elektrotuna ait fonksiyonel grupların karakteristik IR bantları sırasıyla verilmiştir (ATR, 4000–600  $cm^{-1}$ ): halka gerginliğine ait bant 1597  $cm^{-1}$ 'de gelirken C-N simetrik titreşim bandı 1397  $cm^{-1}$ 'de gelmektedir. Bu iki karakteristik bant KUG elektrot yüzeyinde MM'nin polimerizasyon işlemi ile biriktiğini göstermektedir [127].



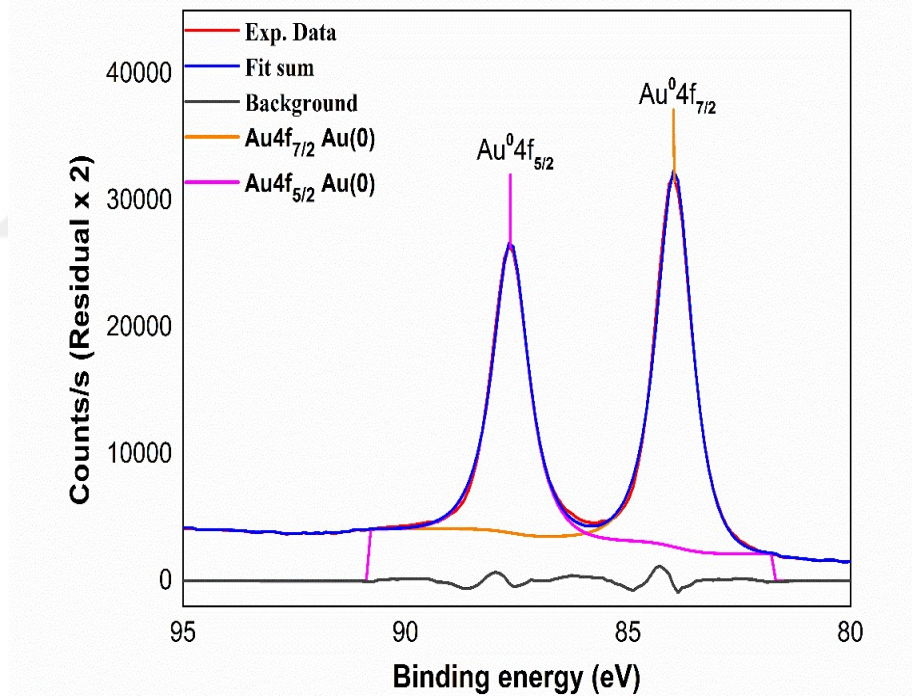
Şekil 5.12 KUG ve PMM/KUG elektrotlarının FTIR spektrumları

#### 5.1.6.4 Modifiye Elektrotların XPS Analizleri

Modifiye elektrot yüzeyinde bulunan elementlerin kompozisyonunu araştırmak için XPS tekniği kullanılmıştır. ANP/PMM/KUG elektrot için yapılan XPS taraması, oksijen, karbon, azot, kükürt ve altın'ın çekirdek seviyelerinin varlığını kanıtlamıştır (Şekil 5.13). ANP/PMM/KUG elektrot için, 284,58, 399,74, 167,87 ve 532,2 eV'da poli(metilen mavisi) temel sinyalleri, sırasıyla C1s, N1s, S2p ve O1'in bağlanma enerjilerini vermektedir [128]. Ayrıca, Şekil 5.14, ANP/PMM/KUG elektrotunun Au 4f çekirdek seviyesinin XPS spektrumunu göstermektedir. 3,72 eV ile ayrılmış iki ayrı çizgi, yani Au 4f seviyesinin spin yörüngesi bölünmesi nedeniyle oluşan  $Au^0$  4f<sub>5/2</sub> ve  $Au^0$  4f<sub>7/2</sub> bantları gözlemlenmiştir. Bu bantların yerleri sırasıyla 87,68 ve 83,96 eV'dur. Bütün bu sonuçlar, altın nanopartiküllerin, poli(metilen mavisi) ile birlikte, modifikasyon işlemi yoluyla KUG elektrot yüzeyinde depolandığını doğrulamaktadır.



Şekil 5.13 ANP/PMM/KUG elektrotuna ait XPS taraması spektrumu



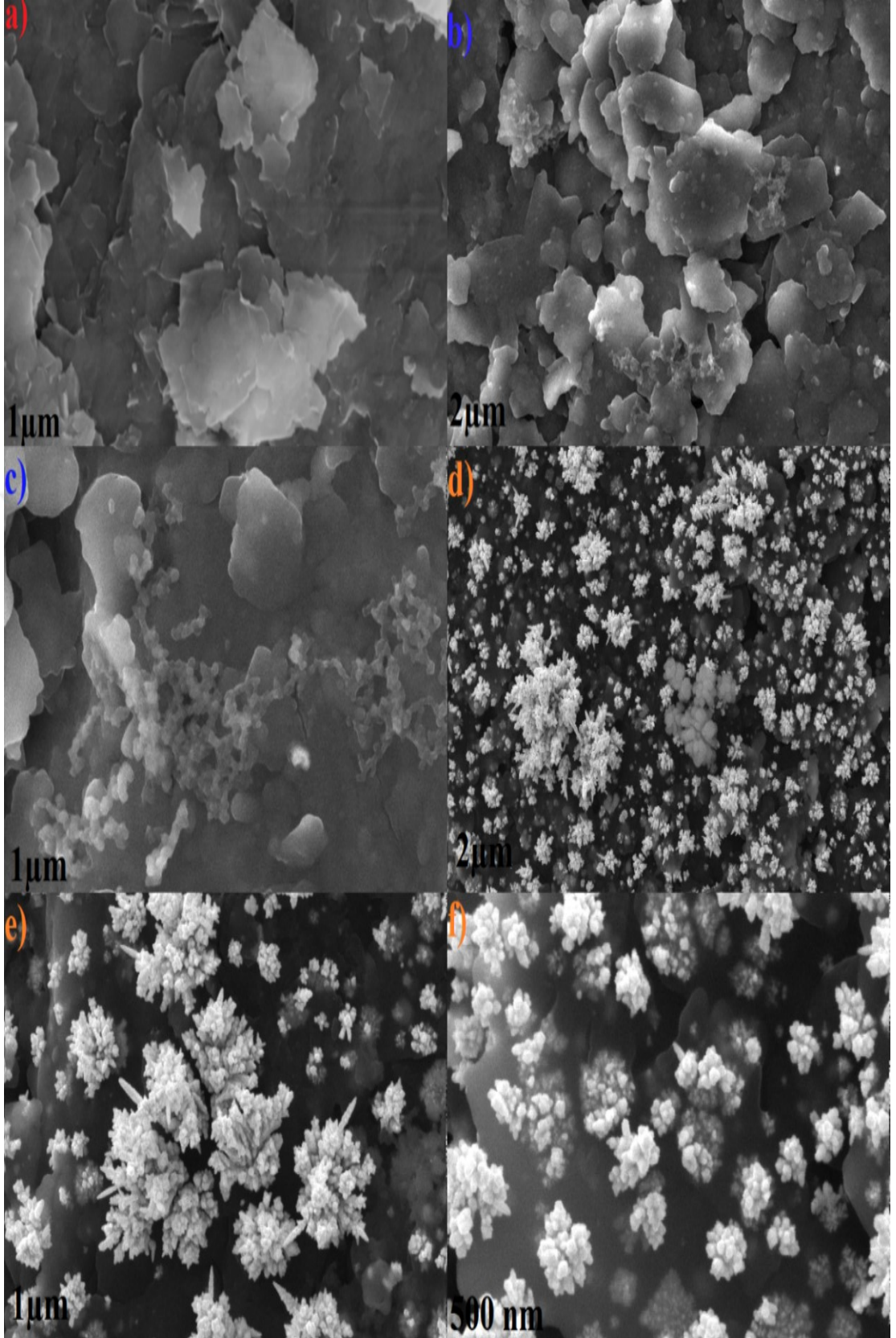
Şekil 5.14 ANP/PMM/KUG elektrot için deneysel ve teorik Au4f ye karşılık gelen XPS bantları

#### 5.1.6.5 Modifiye Elektrotların SEM Analizleri

Elektrotların yüzey morfolojileri SEM cihazı ile incelenmiştir. KUG elektrot için SEM görüntüsü incelendiğinde grafit tabakalarının yüzeyi düz bir görüntüye sahiptir (Şekil 5.15a). KUG elektrot, PMM ile değiştirildiğinde, PMM için küre benzeri gözenekli yapı

morfolojisi gözlemlenmiştir. Elektrot yüzeyi, PMM filminin KUG elektrot yüzeyine kaplanması nedeniyle kabalaşmıştır (Şekil 5.15b ve Şekil 5.15c). Bu, MM'nin KUG elektrot yüzeyinde polimerleştiğini açık bir şekilde teyit eder. Kaba yüzeyli PMM'nin küre benzeri gözenekli yapı morfolojisi temas alanını artırır ve bu da gelişmiş elektrokimyasal davranış gösterebilir. Şekil 5.15d, e ve f'de görüldüğü gibi, modifiye edilmiş elektrotta (ANP/PMM/KUG) küre benzeri bir morfoloji görülmüştür. Buna ek olarak, altın nanopartiküller, küre benzeri PMM yapısına homojen olarak iyi dağılan parlak küreler olarak gözlemlenmiştir. Bu nedenle, hazırlanan elektrotun ANP/PMM/KUG olduğu morfolojik olarak da doğrulanmıştır.





Şekil 5.15 a) KUG (25000 büyütme), b) PMM/KUG (25000 büyütme), c) PMM/KUG (50000 büyütme) ve d) ANP/PMM/KUG (25000 büyütme, e) ANP/PMM/KUG (50000), f) ANP/PMM/KUG (100000) elektrotlarının SEM görüntüleri



### 5.1.7 Sensörün Elektroaktif Yüzey Alanının Hesaplanması

Dönüşümlü voltametri yöntemi aracılığıyla ve Randles-Sevcik eşitliği kullanılarak 0,10 mol L<sup>-1</sup> KCl + 1,0 mmol L<sup>-1</sup> K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> çözelti ortamında farklı tarama hızlarında ölçümler alınarak elektrotların (KUG ve ANP/PMM/KUG) elektroaktif yüzey alanları belirlenmiştir. Pik akımı  $I_p$  ve tarama hızı karekökü  $v^{1/2}$  arasındaki bağıntıyı belirlemek için kullanılan Randles-Sevcik eşitliği (1):

$$I_p = (2,69 \times 10^{-5}) n^{1/2} A D^{1/2} C^* v^{1/2} \quad (5.2)$$

Eşitlikte,  $n$  redoks reaksiyonunda yer alan elektron sayısını,  $v$  tarama hızını (V/s),  $A$  elektrotun alanını (cm<sup>2</sup>),  $D$  çözeltideki moleküllerin difüzyon katsayısını (cm<sup>2</sup> /s),  $C^*$  yığın çözeltideki prob molekülün derişimini (mol cm<sup>-3</sup>) ve  $I_p$  redoks çiftinin pik akımını ifade eder. Randles-Sevcik eşitliğine göre,  $I_p/v^{1/2}$  değeri kullanılarak etkili yüzey alanı ( $A$ ) hesaplanmıştır. Hesaplama yapılırken daha önce yapılan çalışmalardan yola çıkılarak 25 °C deki  $D$  değeri  $6,7 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> olarak kullanılmıştır.  $C^*$  için 1,0 mol cm<sup>-3</sup> değeri kullanılırken  $n$  değeri 1 olarak alınmıştır [129], [130].

Her iki elektrotta da tarama hızı karekökü ( $v^{1/2}$ ) ile pik akımı ( $I_p$ ) arasında doğrusal bir artış gözlemlenmiştir. Bu durum elektrotlar yüzeyinde meydana gelen reaksiyonların difüzyon kontrollü olduğunu belirtir. KUG ve ANP/PMM/KUG elektrotlarının elektroaktif alanları sırasıyla, 0,0018 cm<sup>2</sup> ve 0,0091 cm<sup>2</sup> dir. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde KUG elektrot modifiye edildiğinde, elektroaktif yüzey alanı artmıştır ve böylece sensör (ANP/PMM/KUG) nitrite karşı daha seçici hale gelmiştir.

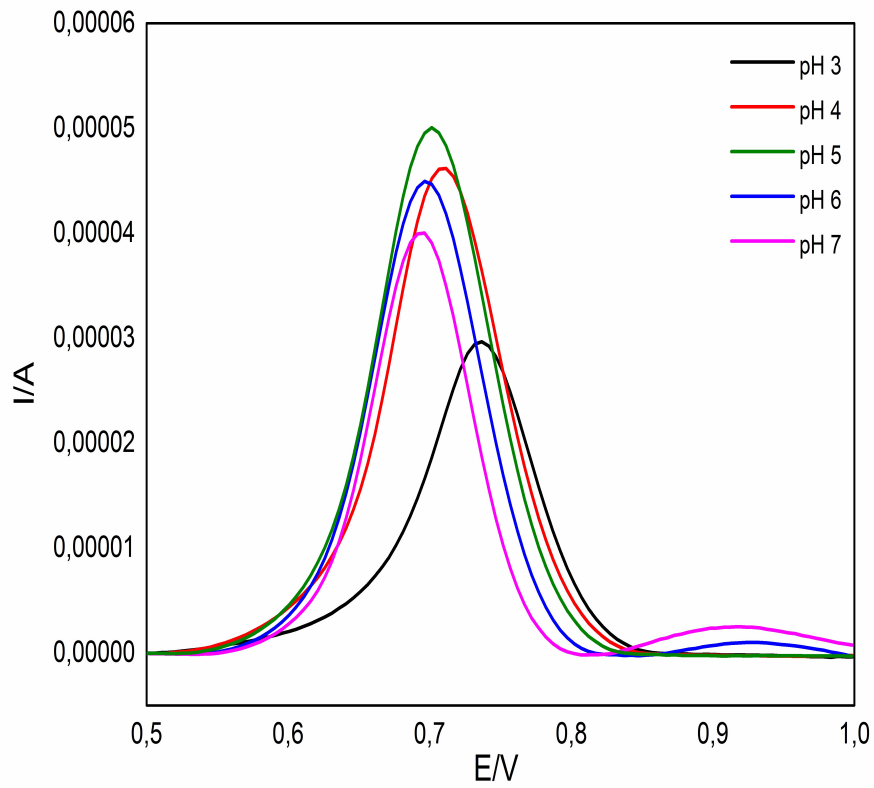
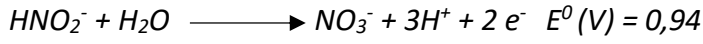
### 5.1.8 Nitrit Tayini için Analiz Koşullarının Belirlenmesi

#### 5.1.8.1 Ölçüm Ortamının pH'sının Optimizasyonu

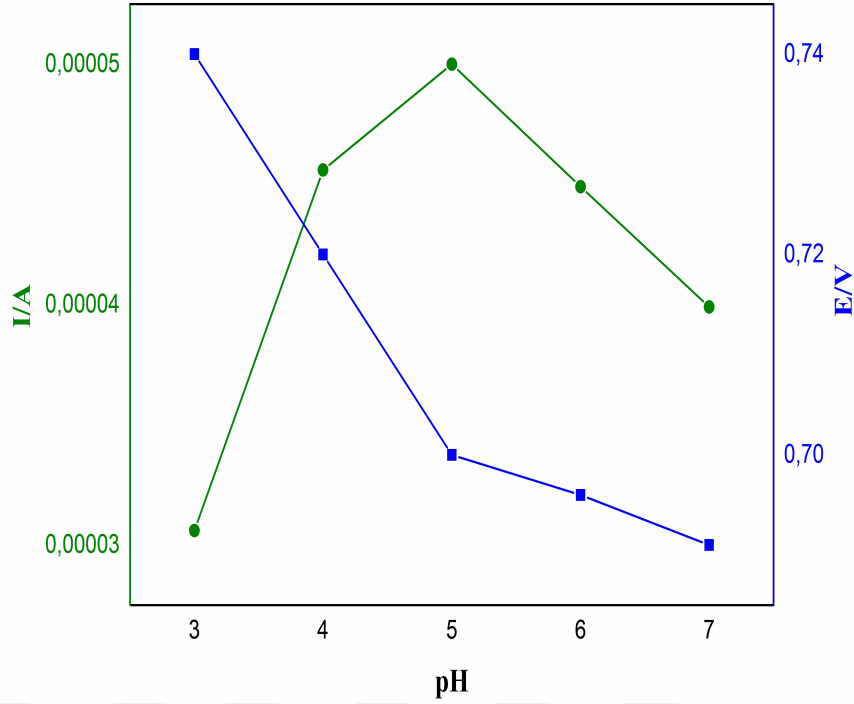
ANP/PMM/KUG elektrotların elektrokimyasal davranışları nitrit varlığında farklı pH'larda DPV yöntemiyle incelenmiştir. Bu amaçla farklı pH'lardaki (3, 4, 5, 6 ve 7) fosfat tamponlarında nitrit yükseltgenme pik akımları ölçülerek grafiğe geçirilmiştir (Şekil 5.16). Çözeltinin pH değeri 5,0 olduğu durumda nitrit yükseltgenme pik akımının en yüksek değerde olduğu ve pH'nın artmasıyla beraber bu cevabın giderek azaldığı

gözlenmiştir. Bu nedenle nitrit tayini için en uygun pH değerinin 5,0 olduğuna karar verilmiştir.

Nitrit yükseltgenme pik gerilimleri ve pik akımları ölçüm ortam pH'sına karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 5.17). Grafikte görüldüğü üzere, pH değerinin nitritin yükseltgenme pik akımına karşı hem potansiyel değeri üzerinde hem de akım cevabı üzerinde oldukça etkili olmaktadır. pH değeri 5 den büyük olduğunda yaklaşık 0,9 V civarında gözlemlenen sinyalin ise aşağıdaki dönüşüm nedeniyle görüldüğü düşünülmektedir.



Şekil 5.16 ANP/PMM/KUG elektrotların farklı pH değerlerinde elde edilen 1,0 mM nitrite ait dönüşümlü voltamogramları

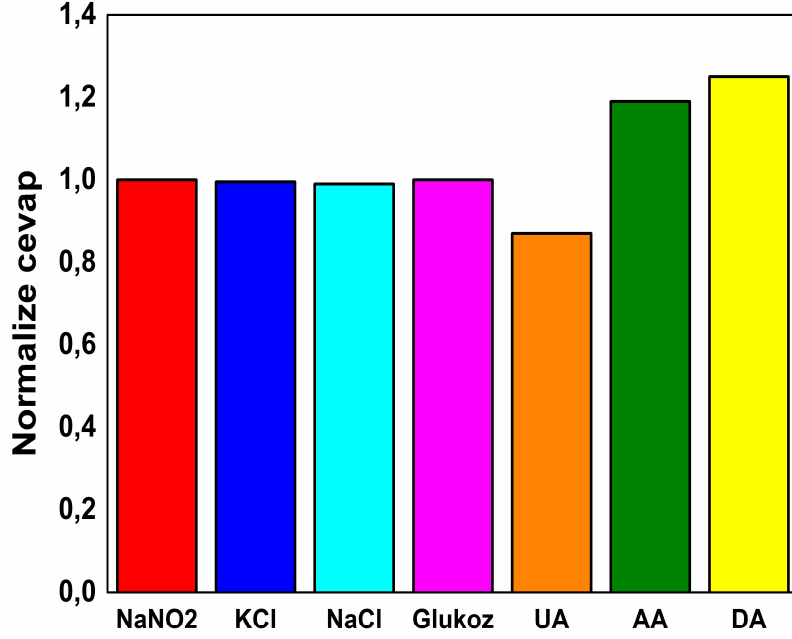


Şekil 5.17 pH-akım-potansiyel ilişkisini gösteren grafik

#### 5.1.9 Nitrit Tayininde Elektroaktif Türlerin Etkilerinin İncelenmesi

Gıda katkı maddeleri gıda ürünleri içerisinde birçok farklı tür ile birlikte bulunmaktadır. Bu nedenle ilk olarak, tayini yapılacak molekülün bu türler varlığında ölçümleri yapılarak pik akımına etkileri incelenmelidir. Çünkü ölçüm ortamında bulunan diğer aktif türlerin varlığı nitritin elektrokimyasal davranışını etkileyebilmektedir. Bu nedenle, girişim yapabilecek elektroaktif türlerin etkileri, bu türlerin varlığında ve yokluğunda gerçekleştirilen voltametrik ölçümler aracılığıyla belirlenmiştir. Bu amaçla sodyum nitrit tayinlerinde sıklıkla girişim etkisi gösteren sodyum klorür, potasyum klorür, glukoz, askorbik asit, ürik asit (UA) ve dopamin (DA) moleküllerinin etkileri yapılan DPV ölçümleri ile belirlenmiştir. 1,0 mM sodyum nitrit içeren çözeltiye 10 katı derişimde glukoz, askorbik asit, dopamin ve ürik asit eklenmesinin yanı sıra 100 katı derişimde de sodyum klorür ve potasyum klorür ilave edilmesine karşın küçük girişim etkisi gözlemlenmiştir (Şekil 5.18). Tüm bu sonuçlar göstermektedir ki, ANP/PMM/KUG elektrot nitritin saptanması için iyi bir anti-girişim yeteneğine sahiptir.





Şekil 5.18 10 katı derişimde glukoz, UA, AA ve DA, 100 katı derişimde KCl ve NaCl'ün 1,0 mM nitritin pik akım cevabı üzerine etkisini gösteren girişim çalışması

#### 5.1.10 Analitik Parametrelerin Belirlenmesi

Sodyum nitritin ANP/PMM/KUG elektrot ile tayin edilmesinde doğrusal aralık, gözlenebilme sınırı, tekrarlanabilirlik ve kararlılık gibi analitik parametreler belirlenmiştir. Kalibrasyon eğrisi oluşturulması amacıyla farklı miktarlarda nitrit içeren çözeltilerden elde edilen yükseltgenme pik akımları derişime karşı grafiğe geçirilmiştir. Artan nitrit derişimiyle gerçekleştirilen ölçümlerde elde edilen voltamogramlar Şekil 5.19'da gösterilmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda nitrit kalibrasyon grafiği  $0,9997$  doğrusal regresyon katsayısıyla ( $R^2$ ),  $I_p (A) = 0,502 C_{nitrit}(M) - 1 \times 10^{-7}$  eşitliğine sahip doğrusal bir ilişki göstermiştir. Gözlenebilme sınırı  $0,3 \mu M$  olarak belirlenmiştir ( $S/N=3$ ). Bu çalışmada elde edilen doğrusal aralık ve gözlenebilme sınırı literatürde daha önce yapılan çalışmalar ile karşılaştırılmıştır (Çizelge 5.1).

Çizelge 5.1 Önerilen elektrot (ANP/PMM/KUG) ve diğer rapor edilen sensörlerin analitik parametrelerinin karşılaştırılması

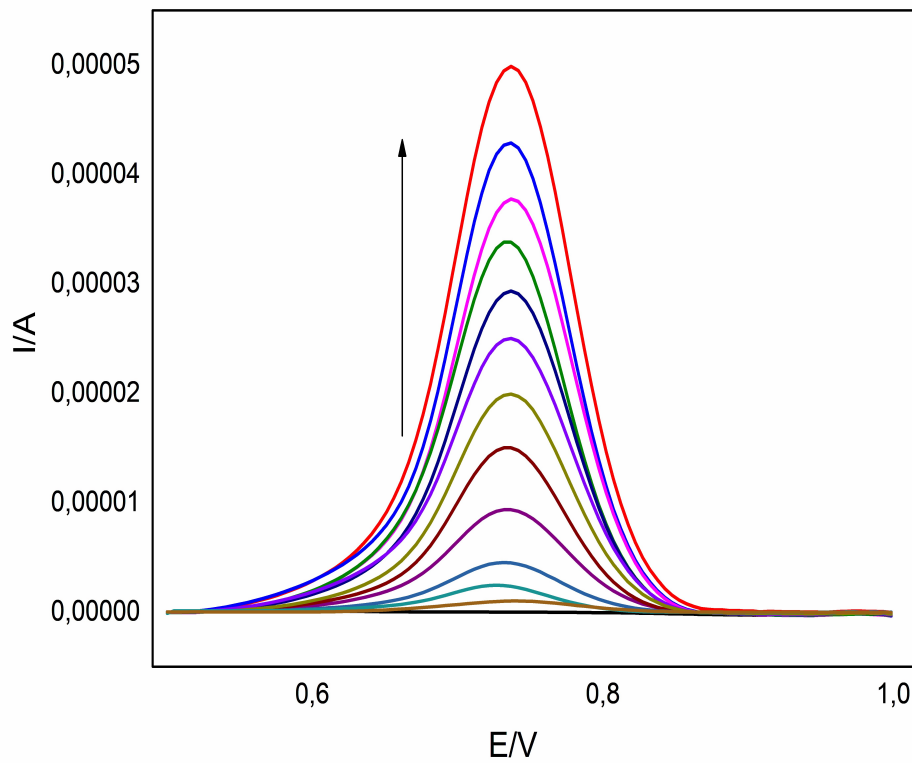
| Elektrot                    | Yöntem      | Doğrusal çalışma aralığı ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) | Gözlenebilme sınırı ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) | Ref.       |
|-----------------------------|-------------|-----------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------|
| Au-G-PANI/GCE               | DPV         | 0,1-200                                             | 0,01                                           | [131]      |
| Au/p-ATP-Au <sub>nano</sub> | SWV         | 10,8-1083                                           | 2,6                                            | [132]      |
| ACNTs/thionine              | DPV         | 3-500                                               | 1,12                                           | [133]      |
| PEDOT-AuNPs/GCE             | Amperometri | 3-300                                               | 0,1                                            | [9]        |
| Gd/TiO <sub>2</sub> /GPE    | CV          | 0,8-400                                             | 0,5                                            | [134]      |
| Au/GCE                      | CV          | 10-5000                                             | 2,4                                            | [135]      |
| nano-Au/P3MT/GCE            | Amperometri | 5-500                                               | 2,3                                            | [136]      |
| GNP/PMB/PGE                 | DPV         | 5-5000                                              | 0,3                                            | Bu çalışma |

Kısaltmalar: CV: dönüşümlü voltametri; DPV: diferansiyel puls voltametri; SWV: kare dalga voltametri; CPE: karbon pasta elektrot; GCE: camı karbon elektrot; ACNTs/thionine: sıralı karbon nanotüp/tiyonin; p-ATP: p-Aminotiyofenol; Gd/TiO<sub>2</sub>: gadolinyum-katkılı titanyum dioksit; G-PANI: polianilin-grafen; P3MT: poli(3-metiltiyofen); PEDOT: poli(3,4-etilendioksitiyofen).

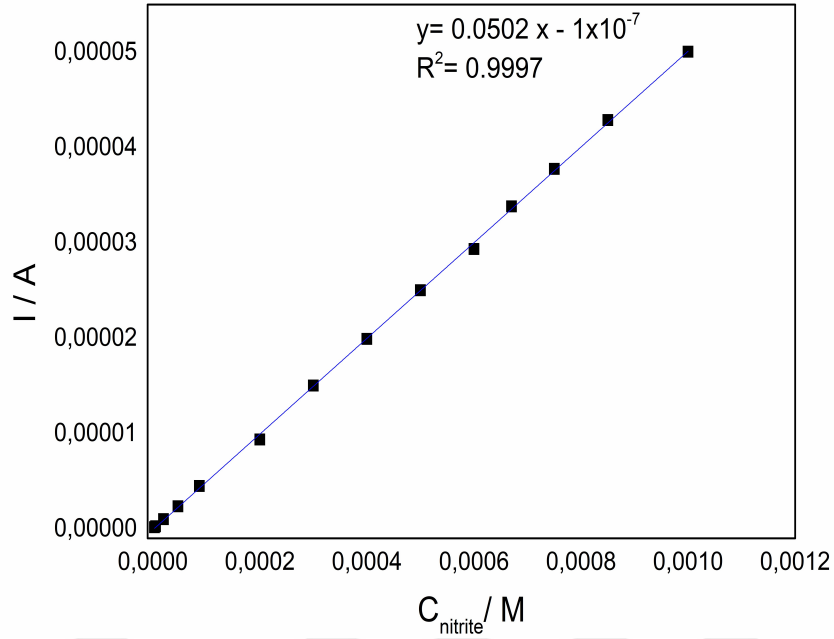
Bu sonuçlar; nitritin voltametrik yöntemler kullanılarak yapılan tayininde, ANP/PMM/KUG modifiye elektrotun daha önceki çalışmalarda kullanılan bazı modifiye elektrotlara göre üstün elektrokimyasal özelliklere sahip olduğunu göstermektedir. ANP/PMM/KUG elektrotların tekrar üretilebilirlik çalışmalarının gerçekleştirilmesi amacıyla, her ölçüm için yeni modifiye elektrot kullanılmıştır. Ayrıca on adet yeni

elektrot hazırlanarak 0,10 mM sodyum nitrit içeren çözeltide DPV ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sonucu, modifiye elektrotlar ile ölçülen pik akımlarının standart sapması %2,38 bulunmuştur (N= 10). Bu sonuç, ANP/PMM/KUG elektrotların yüksek oranda tekrar üretilebilir olduğunu göstermiştir. ANP/PMM/KUG elektrotların kararlılıklarının belirlenebilmesi amacıyla bir dizi ölçüm gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, hazırlanan modifiye elektrotlar desikatör içerisinde 90 gün bekletilmiş ve nitrit ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümler sonucunda 90 gün bekletilmiş ANP/PMM/KUG elektrotun başlangıç cevabının %96'sını koruduğu belirlenmiştir. Bu sonuç ANP/PMM/KUG elektrotun oldukça yüksek kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir.

$$I_p (A) = 0,0502 C_{\text{nitrit}} (M) - 1 \times 10^{-7}, \quad R^2 = 0,9997 \quad (5.3)$$



Şekil 5.19 ANP/PMM/KUG elektrotlar ile farklı miktarda nitrit içeren çözeltelerde elde edilen diferansiyel puls voltamogramları



Şekil 5.20 Akım-derişim doğrusal ilişkisine ait kalibrasyon grafiği

#### 5.1.11 Gerçek Örneklerde Nitrit Tayini

Tayini yapılan molekülün gerçek örnekler içerisinde analizi oldukça önemlidir. Çünkü gerçek örneklerde molekülün tayini, hazırlanan yöntemin moleküle karşı ne kadar seçici olduğunu göstermektedir. Bu amaçla, hazırlanan ANP/PMM/KUG elektrotların nitritin tayinine yönelik uygulanabilirliği, yerel marketlerden alınan sucuk ve mineral su örneklerini içeren çözeltilerde değerlendirilmiştir. Bu amaçla 2,5 g sucuk örneği 6,25 mL sodyum borat çözeltisi ile karıştırılmış ve daha sonra 150 mL sıcak saf su eklenmiştir. Oda sıcaklığında soğutulduktan sonra 2,5 mL potasyum ferrosiyanür ( $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) ve 2,5 mL çinko asetat (20%, w/w) eklenmiştir. Yüzeydeki yağmsı tabakayı ayırmak için süzme işlemi yapılmış ve uygun seyreltme işleminin ardından örnek analiz için hazır hale getirilmiştir. Mineral su örnekleri ise herhangi bir ön işlem uygulamadan gerekli seyreltme yapılarak ölçümlerde kullanılmıştır.

Çizelge 5.2 ANP/PMM/KUG elektrot ile gerçek örneklerde nitrit tayini

| Örnek      | UV-Vis yöntemi <sup>a</sup> | Önerilen yöntem <sup>b</sup> | Eklenen           | Eklenenden sonra toplam <sup>b</sup> | RSD <sup>b</sup> (%) (n=5) |
|------------|-----------------------------|------------------------------|-------------------|--------------------------------------|----------------------------|
| Sucuk      | 17,42 <sup>c</sup>          | 21,48 <sup>c</sup>           | 20,0 <sup>c</sup> | 42,27 <sup>c</sup>                   | 3,62                       |
| Mineral Su | 1,83 <sup>d</sup>           | 3,21 <sup>d</sup>            | 5,0 <sup>d</sup>  | 9,74 <sup>d</sup>                    | 2,44                       |

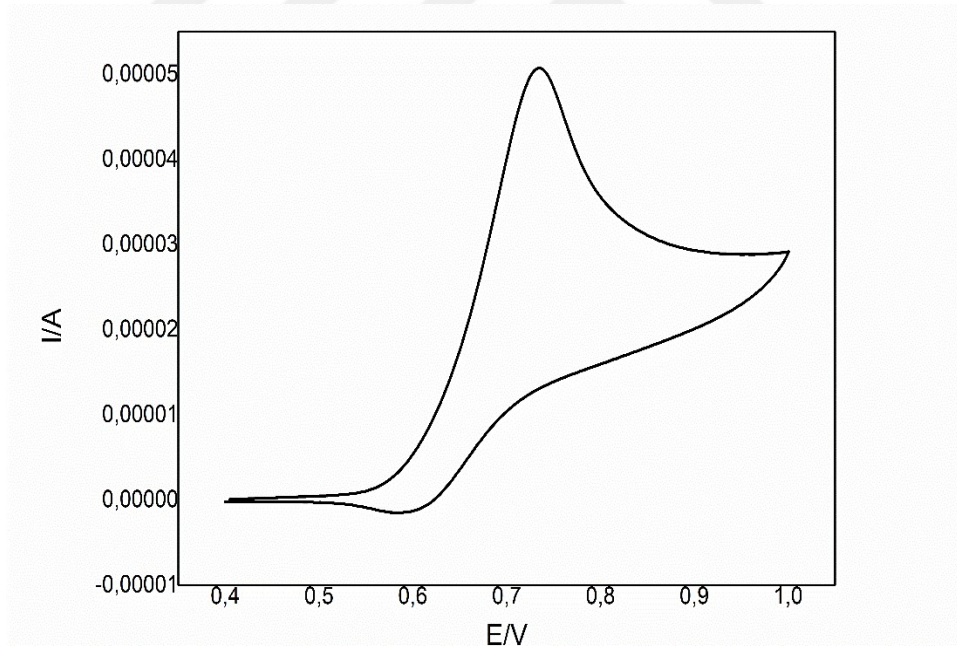
Kısaltmalar: <sup>a</sup> UV-Vis spektrofotometri. <sup>b</sup> ANP/PMM/KUG elektrot ile önerilen yöntem. <sup>c</sup> mg kg<sup>-1</sup>. <sup>d</sup> mg L<sup>-1</sup>.

Ek olarak çalışılan gıda ve içecek örneğinde bulunan nitrit miktarının doğruluğunun incelenebilmesi amacıyla aynı örnekler spektrofotometrik yöntem ile de analiz edilmiştir. Bu amaçla; nitrit asidik koşullar altında sülfanilamid ve 2-(1-Naftil)etilamin hidroklorür ile reaksiyona sokularak kırmızımsı-mor renkli azo boyası elde edilmesi sağlanmıştır. Daha sonra, 50 mL fosforik asit ve 5,0 g sülfanilamid 400 mL saf su içerisine eklenmiştir ve böylece bir renk reaktifi hazırlanmıştır. Sülfanilamid tamamen çözüldükten sonra, bu karışıma 0,5 g 2-(1-Naftil)etilamin hidroklorür ilave edilmiştir. Ardından karışım iyice karıştırılarak hacmi 500 mL'ye tamamlanmıştır. Renk reaktifi kullanım anına kadar buzdolabında koyu renkli bir şişede muhafaza edilmiştir. Daha sonra bu renk reaktifinin 1,0 mL'si farklı derişimlerde nitrit içeren çözeltilere ilave edilmiştir. Bu çözeltiler için 543 nm dalga boyundaki absorbands değeri renk reaktifinin eklenmesinden 30 dakika sonra ölçülmüştür. Numunelerde bulunan nitrit miktarı, elde edilen kalibrasyon eğrisinden belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar her iki yönteminde analitik olarak uygulanabilir olduğunu göstermektedir. Her iki yöntem ile elde edilen nitrit derişimleri birbirine oldukça yakındır. Ayrıca, geri kazanım çalışmaları da gerçekleştirilmiştir (Çizelge 5.2). Görüldüğü gibi ANP/PMM/KUG elektrotlarla sucuk ve mineral su örneklerinde gerçekleştirilen geri kazanım deneylerinde elde edilen değerler sırasıyla; %94,7-104,6 ve %96,4-102,3 aralığındadır. Bu sonuçlar hazırlanan modifiye elektrotun nitrit tayininde güvenli bir şekilde kullanılabileceğini göstermektedir.

## 5.2 PLS/KUG Elektrot Temelli Sunset Yellow Sensörü Geliştirilmesi

### 5.2.1 KUG Elektrot ile Sunset Yellowun Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi

Modifiye elektrot temelli sensör çalışmalarında temel amaç, hedef molekülün elektrokimyasal davranışını iyileştirmek için uygun modifikasyon işleminin oluşturulmasıdır. Modifikasyon işleminin başarılı sayılabilmesi için, hedef molekülün elektrokimyasal davranışının modifiye edilmeyen elektrota göre daha iyi olması gerekmektedir. Bu nedenle öncelikli olarak, hedef moleküllerin modifiye edilmeyen elektrotlardaki elektrokimyasal davranışları belirlenmiştir. Bu amaçla, SY'un KUG elektrotlar kullanılarak 0,10 M fosfat tamponunda dönüşümlü voltametri yöntemiyle elektrokimyasal davranışı incelenmiştir (Şekil 5.21). Görüldüğü gibi sunset yellow KUG elektrot yüzeyinde +0,73 V'da yarı tersinir bir yükseltgenme piki oluşturmuştur. KUG elektrot yüzeyine uygulanan modifikasyonların etkinliği aynı koşullarda alınan voltamogramların karşılaştırılmasıyla belirlenmiştir.

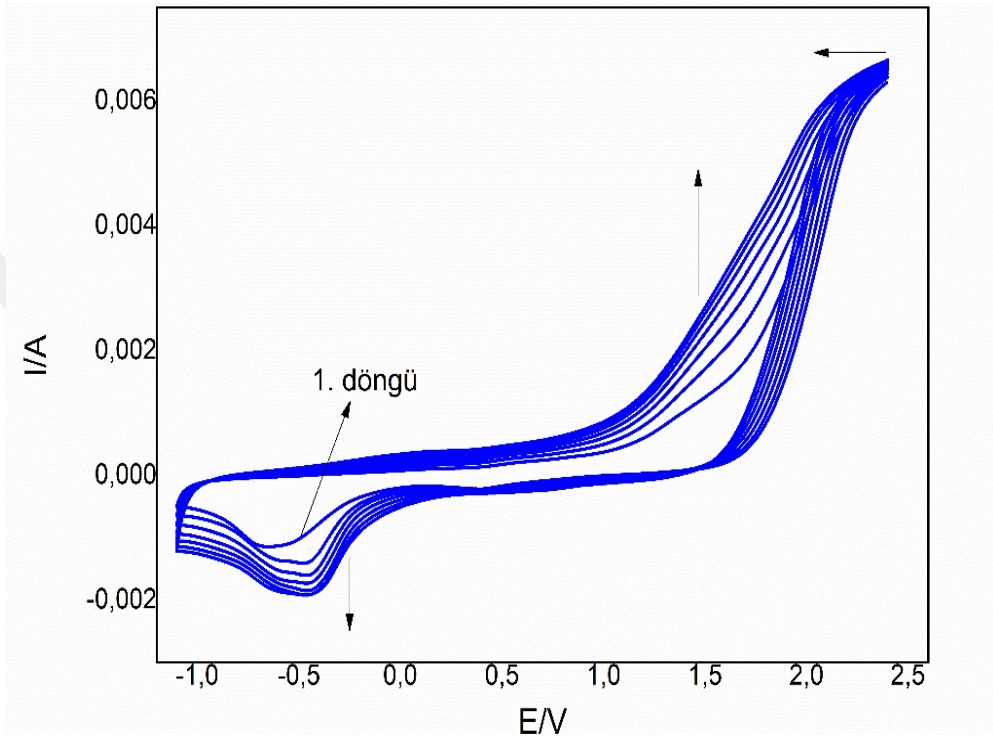


Şekil 5.21 Sunset yellowun (1,0 mM) 0,10 M fosfat tamponunda (pH 7,0) KUG elektrot ile elde edilen dönüşümlü voltamogramı (Tarama hızı: 100 mVs<sup>-1</sup>)

### 5.2.2 PLS Kaplı KUG Elektrotun Hazırlanması

KUG elektrotun polimerizasyon çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramları Şekil 5.22'de verilmiştir. Görüldüğü gibi ileri yöndeki taramada L-sistein monomeri KUG

yüzeyinde -0,43 V'da tersinmez bir yükseltgenme piki oluşturmuştur. Buna karşın, geri yöndeki taramada 1,5 V ile 2,0 V aralığında artış gösteren bir yükseltgenme piki gözlemlenmiştir. Tarama sayısının artmasıyla bu yükseltgenme pikinin şiddetinin arttığı gözlenmiştir. Polimerizasyon sonunda elektrot yüzeyinde bir film kaplandığı gözlenmiştir. Buradan KUG yüzeyinde PLS'nin oluştuğu sonucuna varılmıştır. Elde edilen modifiye elektrotlar PLS/KUG olarak kodlanmıştır.



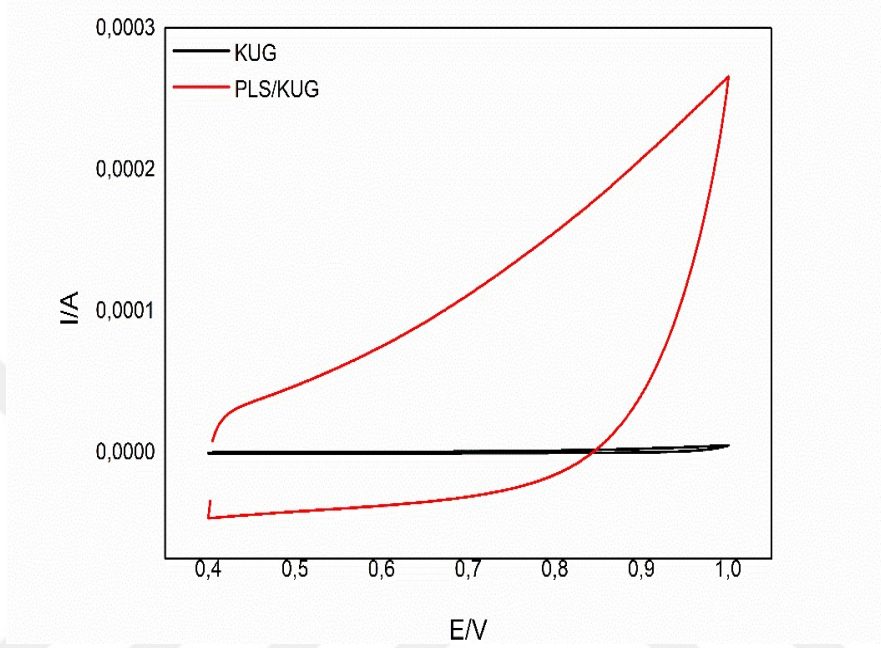
Şekil 5.22 KUG elektrotun 0,10 M fosfat tamponu (pH 4,0) içeren ultra saf su içerisinde 1,0 mM L-sistein varlığında elde edilen dönüşümlü voltamogramları Tarama hızı: 50 mVs<sup>-1</sup>, 7 döngü

### 5.2.3 PLS/KUG Elektrotun Elektrokimyasal Davranışına Polimerizasyon İşleminin Etkisi

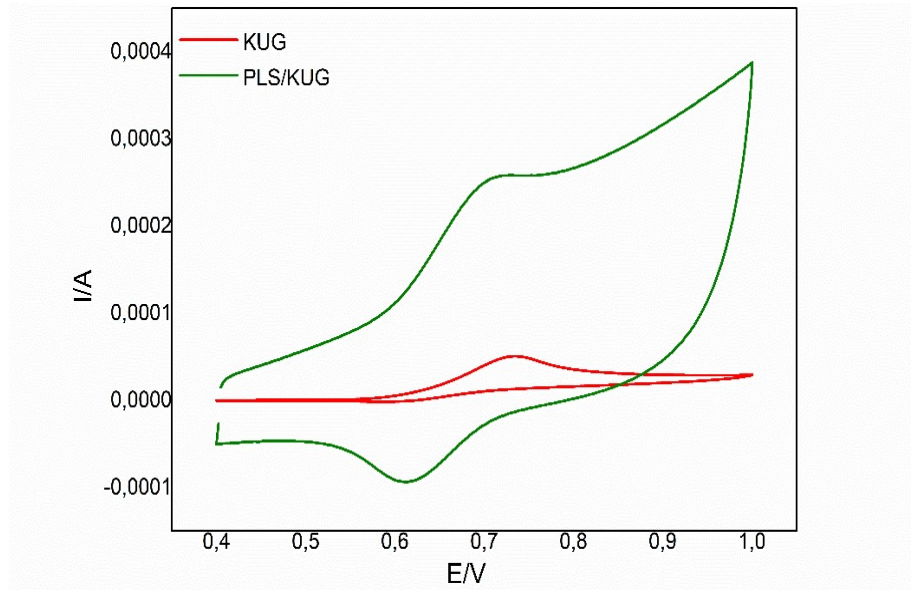
Hazırlanan PLS/KUG elektrotların elektrokimyasal davranışı dönüşümlü voltametri yöntemi ile incelenmiş ve modifiye edilmeyen KUG elektrot ile karşılaştırılmıştır (Şekil 5.23). Görüldüğü gibi, KUG elektrotun dönüşümlü voltamogramında herhangi bir elektroaktivite mevcut değildir. Aynı şekilde PLS/KUG elektrotun voltamogramında da herhangi bir yükseltgenme piki yer almamaktadır. Bu da çalışılan aralıkta, hazırlanan modifiye elektrotun elektroaktiviteye sahip olmadığını göstermektedir. Modifiye elektrotlar için bu durum elektroaktif türlerin elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi



açısından son derece önemlidir. Çünkü modifiye elektrotun elektroaktivite göstermesi çalışma aralığını daraltır. PLS/KUG elektrotun elektrokimyasal davranışı SY içeren ortamda da incelenmiştir (Şekil 5.24). Görüldüğü gibi, SY varlığında benzer şekilde belirgin bir pik elde edilmiştir. Bu da, PLS/KUG elektrotun sunset yellow için KUG elektrotu göre daha iyi bir performans ile cevap verdiğini göstermektedir.



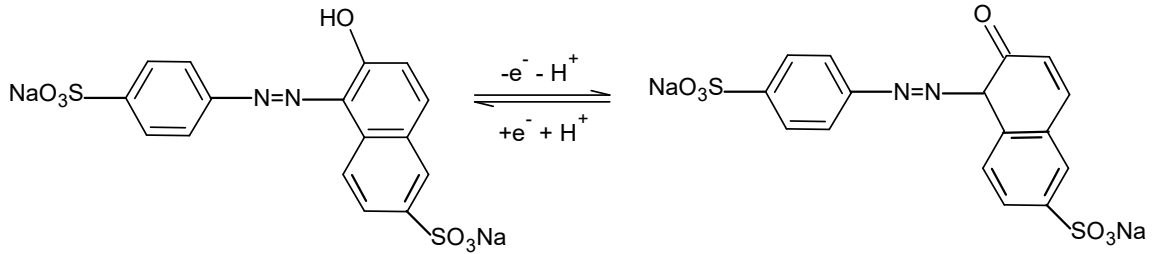
Şekil 5.23 KUG ve PLS/KUG elektrotun 0,10 M fosfat tamponunda (pH 7,0) elde edilen dönüşümlü voltamogramları (sunset yellow yokluğunda, Tarama hızı: 100 mVs<sup>-1</sup>)



Şekil 5.24 KUG ve PLS/KUG elektrotlarının 1,0 mM sunset yellow içeren 0,10 M fosfat tamponunda (pH 7,0) elde edilen dönüşümlü voltamogramları

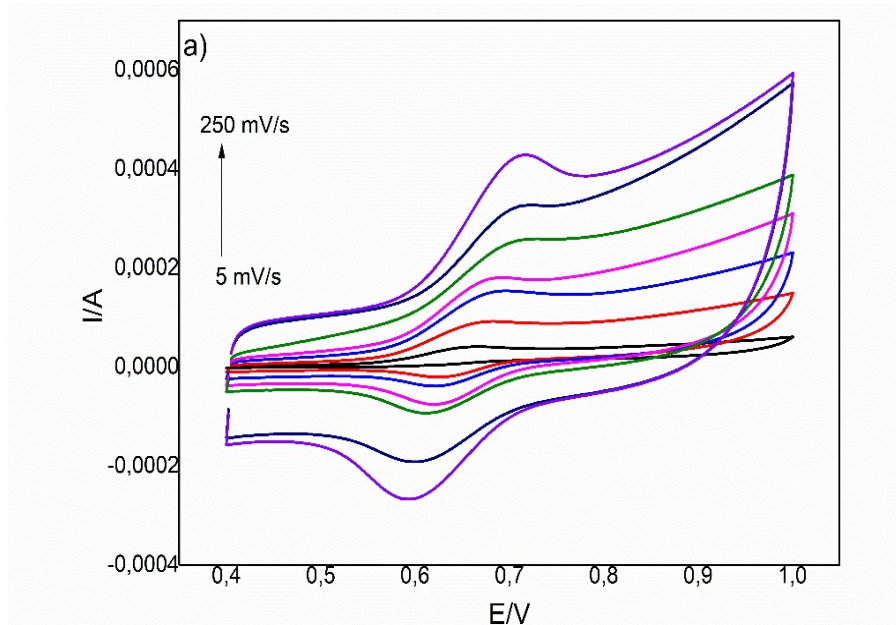


Sunset yellowun modifiye elektrot yüzeyinde göstermiş olduğu yükseltgenmeye ait reaksiyonun literatürde bulunan diğer çalışmalara dayanılarak aşağıdaki dönüşümü verdiği görülmektedir [82]. Elde edilen akım bu tepkime sonucunda oluşmaktadır.

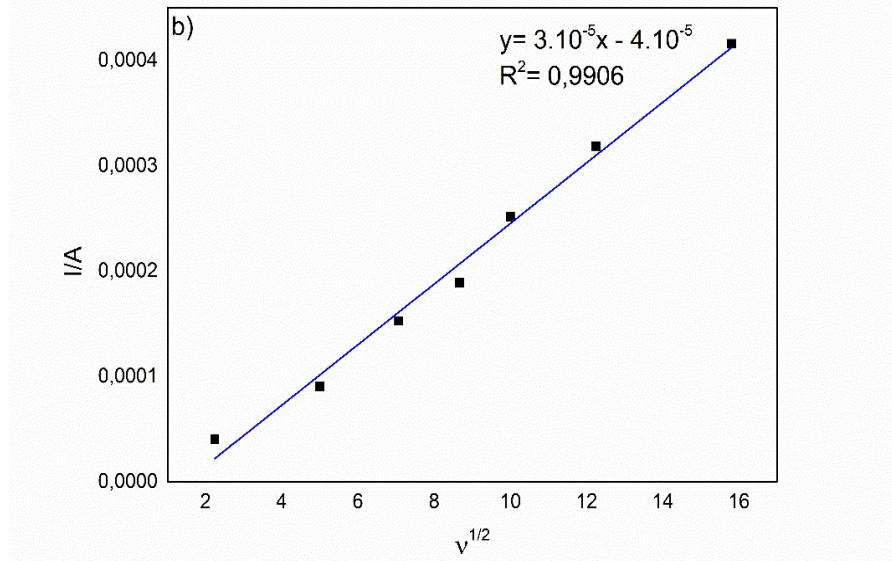


Sunset yellowun elektrokimyasal reaksiyon mekanizmasının incelenmesi amacıyla, 100  $\mu\text{M}$  sunset yellow içeren çözelti içerisinde PLS/KUG elektrotlar ile farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltametri ölçümleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.25). Tarama hızı ve pik akımları arasında hesaplanan doğrusal ilişki, sunset yellowun difüzyon kontrollü reaksiyon mekanizmasına sahip olduğunu göstermektedir (Şekil 5.26) [137].

$$\bar{I}_p = 3 \times 10^{-5} v^{1/2} - 4 \times 10^{-5}, R^2 = 0,9906 \quad (5.4)$$

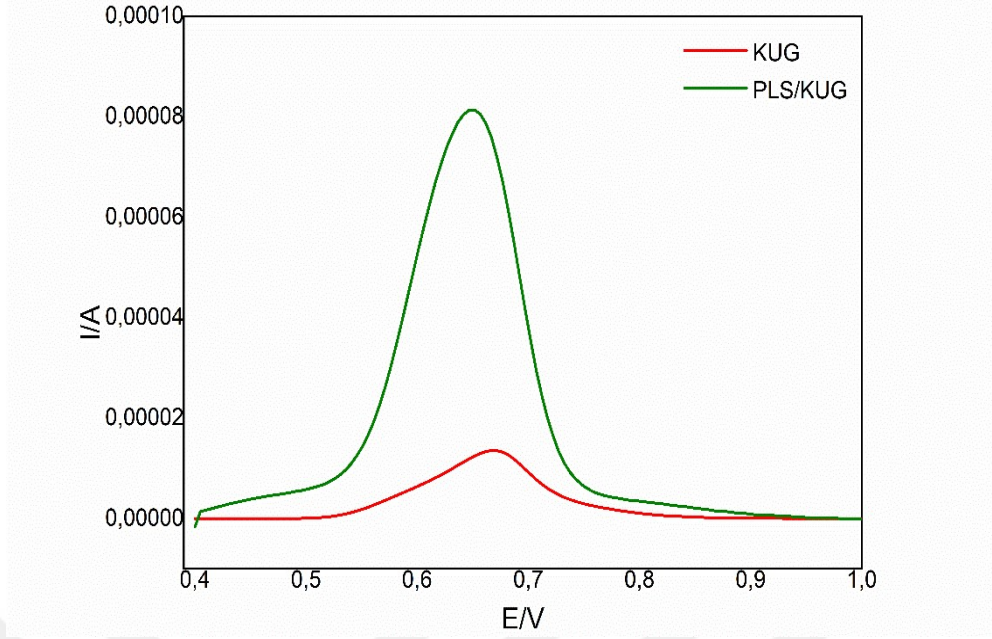


Şekil 5.25 PLS/KUG elektrotun 1,0 mM sunset yellow içeren fostat tamponunda (pH 7,0) farklı tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramları



Şekil 5.26 Tarama hızı karekökü ile akım arasındaki doğrusal ilişkiyi gösteren kalibrasyon grafiği

Ayrıca sunset yellowun elektrokimyasal yükseltgenmesinde PLS/KUG modifiye elektrotunun daha yüksek cevap verdiğini göstermek amacıyla, KUG ve PLS/KUG elektrotlarının sunset yellow yükseltgenme pik akım cevapları DPV yöntemi kullanılarak karşılaştırılmıştır (Şekil 5.27). Şekilde görüldüğü gibi PLS/KUG elektrot, modifiye edilmemiş KUG elektrota göre sunset yellow molekülüne, yaklaşık 6 kat daha yüksek cevap vermiştir. Bu durum, PLS/KUG elektrotun KUG elektroda göre daha yüksek iletkenliğe sahip olduğunu ve katalitik etkinliğinin daha yüksek olduğunu göstermektedir. Elektrokimyasal bir işlem olan dönüşümlü voltametri yöntemi ile ard arda döngü taraması yapılması KUG elektrotun yapısını bozmayarak daha iletken bir yapıya sahip olmasına neden olmuştur.



Şekil 5.27 KUG ve PLS/KUG elektrotun 1,0 mM sunset yellow içeren 0,10 M fosfat tamponunda (pH 7,0) elde edilen diferansiyel puls voltamogramları

#### 5.2.4 Elektrokimyasal Polimerizasyon Koşullarının Optimizasyonu

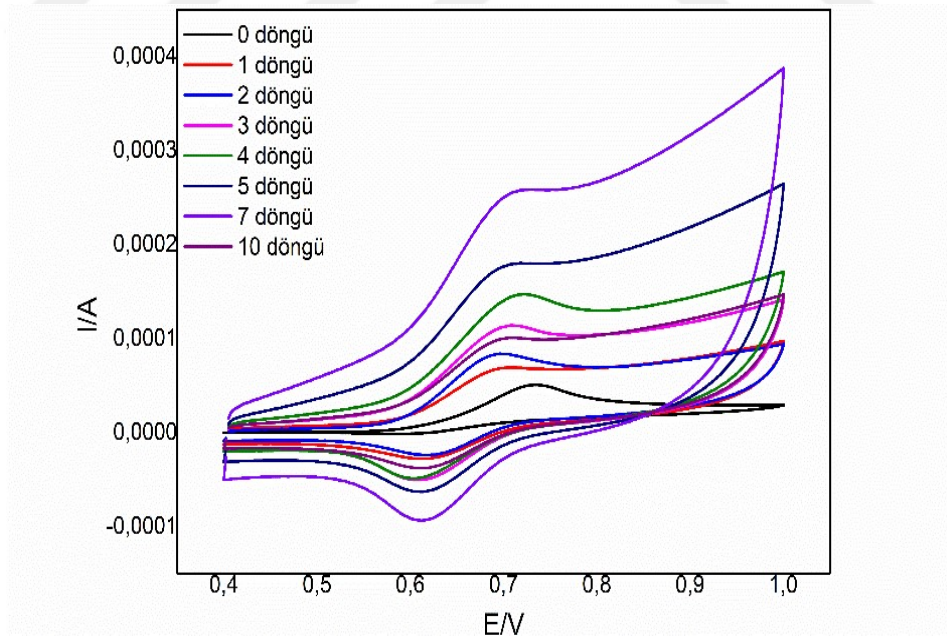
Modifiye elektrotun sunset yellowa olan cevabını arttırabilmek için L-sisteinin elektrokimyasal polimerleşme sürecine etki eden parametreler olan destek elektrolit çözeltisinin pH'sı ve elektrokimyasal polimerleşme için uygun döngü sayısının belirlenmesi parametreleri sırası ile optimize edilmiştir.

##### 5.2.4.1 Elektrokimyasal Polimerleşme için Destek Elektrolit Çözeltisinin pH'sının Optimizasyonu

Polimerizasyon işleminin gerçekleşebilmesi için önemli bir parametre olan ortam pH'sının optimize edilebilmesi amacıyla 1,0 mM L-sistein içeren 0,10 M fosfat tamponu çözeltisi farklı pH değerlerinde (3, 4, 5, 6, 7, 8 ve 9) hazırlanarak polimerizasyon için belirlenen potansiyel aralığında tarama yapılmıştır. Sonuçlar göstermiştir ki; polimerizasyon işlemi için en uygun destek elektrolit çözeltisi pH 4,0'tür. Şekil 5.22'de de görüldüğü gibi ard arda dönüşümlü voltamogram alınması ile polimerizasyon işleminin oluştuğunu gösteren indirgeme ve yükseltgeme piklerinde ki artış elektrot yüzeyinde film halinde L-sisteinin biriktiğinin belirtisidir. Bu sonucun alındığı en uygun destek elektrolit ortamının pH değeri 4,0 olarak seçilmiştir.

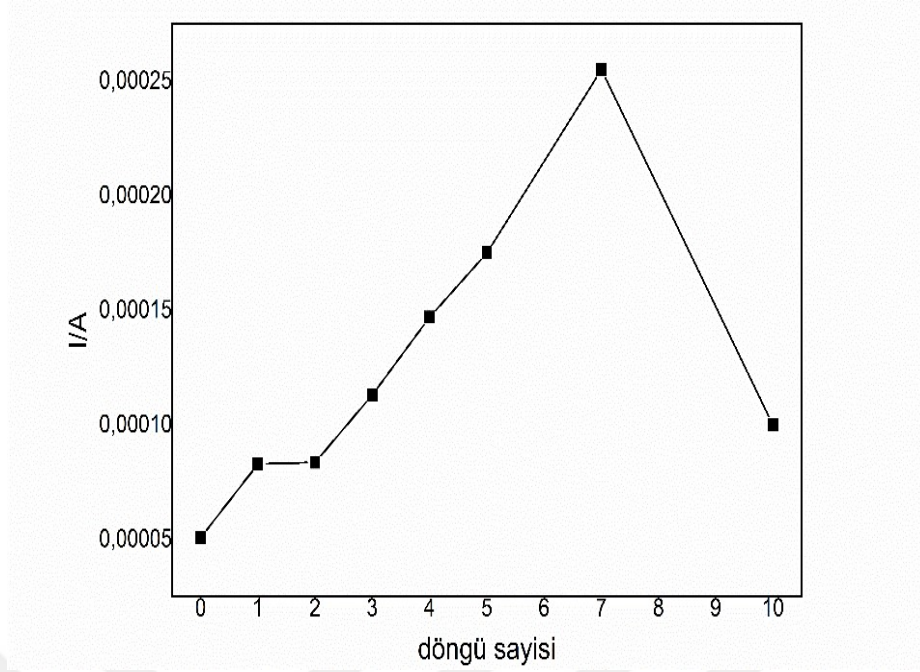
#### 5.2.4.2 Elektrokimyasal Polimerleşme için Döngü Sayısının Optimizasyonu

Polimerizasyon işlemi sırasında elektrot yüzeyinde oluşan film kalınlığı sensörün hassasiyeti üzerinde doğrudan etkili olacağı için optimize edilmesi gereken önemli bir parametre de elektrotun film kalınlığıdır. Bu amaçla farklı döngü sayılarında elektrotlar hazırlanarak hem CV hem de DPV yöntemiyle sunset yellow tayini için en iyi döngü sayısının belirlenmesi sağlanmıştır. Dönüşümlü voltametri yönteminin düşük hassasiyeti nedeniyle sunset yellow izlenmesi DPV yöntemi ile de gerçekleştirilmiştir. Böylece sunset yellowun pik akım cevabı üzerinde polimerizasyon işleminde kullanılan döngü sayısının etkisi incelenmiştir. Elde edilen deneysel bulgular göstermiştir ki; 0, 1, 2, 3, 4, 5, 7 ve 10 döngü arasında dönüşümlü voltamogram alınması ile hazırlanan elektrotlarda film kalınlığı sunset yellow pik akım cevabı üzerinde oldukça etkili olmuştur (Şekil 5.28 ve Şekil 5.29). DPV ile elde edilen voltamogramlar ise Şekil 5.30'da görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre 7 döngü sayılı dönüşümlü voltamogramın ard arda alınması ile en iyi sinyal cevabının elde edilmesi nedeniyle polimerizasyon işleminde optimum film kalınlığı 7 döngü olarak seçilmiştir.

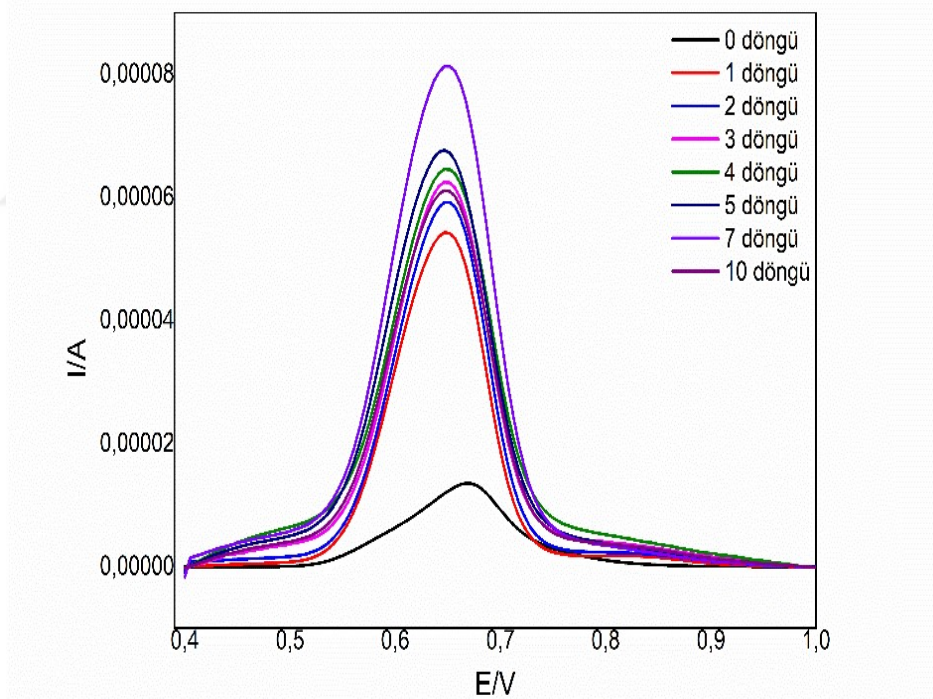


Şekil 5.28 Farklı döngü sayılarında polimerizasyon işlemi uygulanan PLS/KUG elektrotların 0,10 M fosfat tamponunda (pH 7,0) elde edilen 1,0 mM sunset yellowa ait dönüşümlü voltamogramları

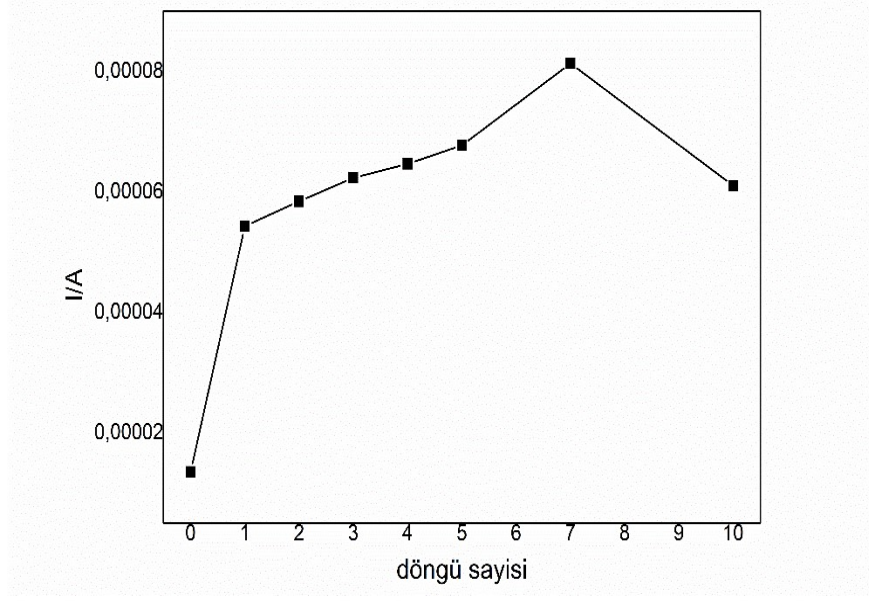




Şekil 5.29 Dönüşümlü voltamogramlara ait döngü sayısı-akım ilişkisini gösteren grafik



Şekil 5.30 Farklı döngü sayılarında polimerizasyon işlemi uygulanan PLS/KUG elektrotların 0,10 M fosfat tamponunda (pH 7,0) elde edilen 1,0 mM sunset yellowa ait diferansiyel puls voltamogramları



Şekil 5.31 Diferansiyel puls voltamogramlara ait döngü sayısı-akım ilişkisini gösteren grafik

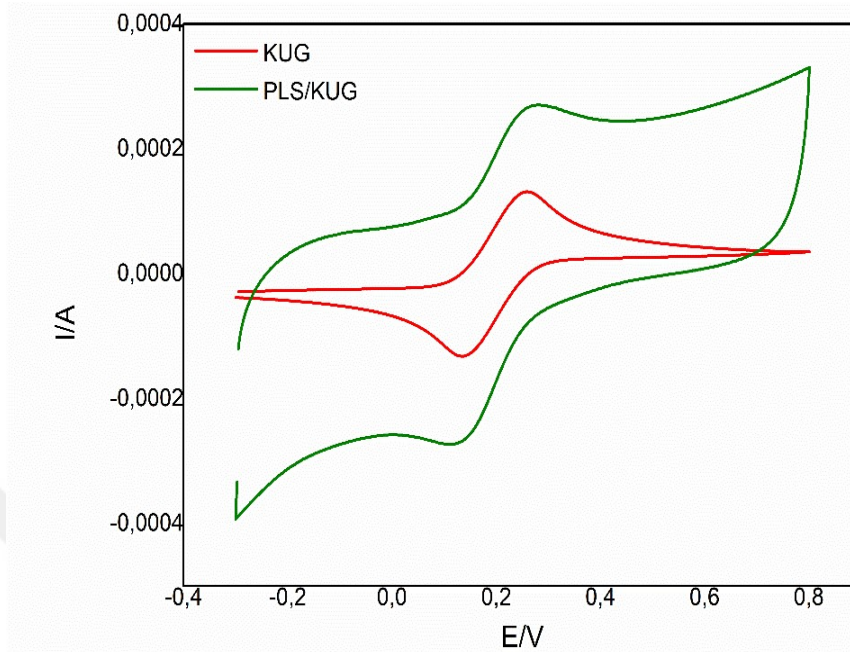
### 5.2.5 PLS/KUG Elektrotunun Karakterizasyon ve Morfoloji Çalışmaları

PLS/KUG elektrotunun karakterizasyonu amacıyla dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, infrared spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskopi analizleri gerçekleştirilmiştir.

#### 5.2.5.1 Modifiye Elektrotun Dönüşümlü Voltametri Ölçümleri

Elektrokimyasal karakterizasyon çalışmaları 0,10 M KCl içeren 2,5 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  çözeltisi içerisinde dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 2,5 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  içeren çözelti içerisinde KUG ve PLS/KUG elektrotlar ile elde edilen voltamogramlar Şekil 5.32’de gösterilmektedir. Elde edilen voltamograma göre; KUG elektrot kullanıldığında  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  redoks çifti için yükseltgenme ve indirgenme pik gerilim değerleri sırasıyla +0,27 V ve +0,14 V olarak belirlenmiş ve  $\Delta E_p$  değeri 0,13 V olarak bulunmuştur. PLS/KUG’de ise bu yükseltgenme ve indirgenme pik gerilim değerleri sırasıyla +0,25 V ve +0,13 V olarak bulunmuş ve  $\Delta E_p$  değeri 0,12 V olarak hesaplanmıştır.  $\Delta E_p$  değerinin kalem ucu elektrot yüzeyinde PLS varlığında düşmesi, modifiye elektrotta elektron transferinin daha kolay gerçekleştiğini göstermektedir. Pik akımlarının artması ise PLS varlığında elektrot yüzey alanının arttığını göstermektedir.

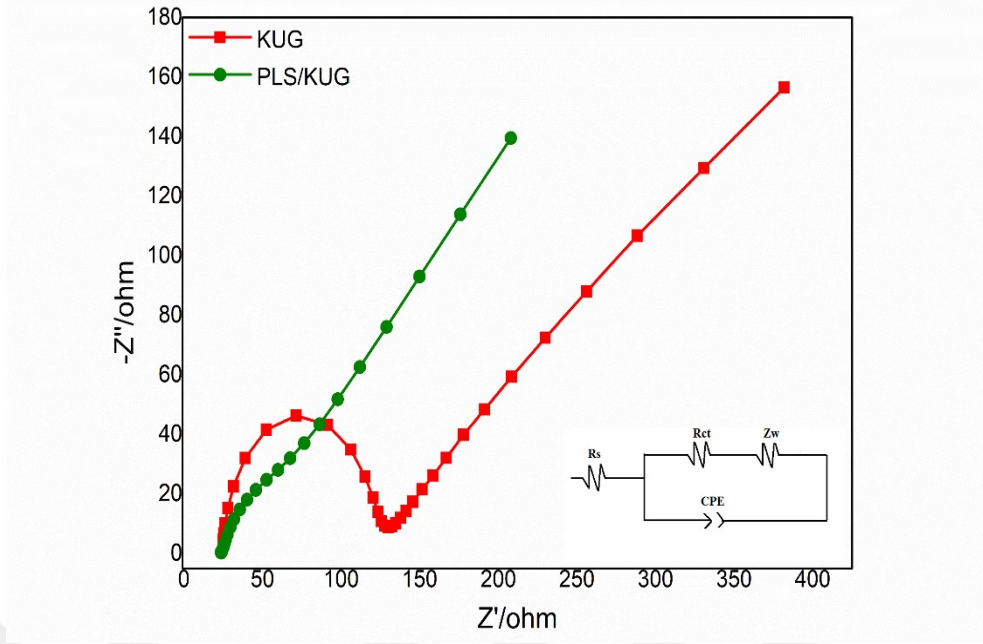
Böylece elektropolimerizasyon işlemi sonucunda KUG elektrot yüzeyinde oluşan pozitif yüklü grupların  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$  türünü çektiğini söylemek mümkündür [124].



Şekil 5.32 KUG ve PLS/KUG elektroda ait 0,10 M KCl ve 2,5 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  içeren çözelti içerisindeki davranışlarının dönüşümlü voltamogramları

#### 5.2.5.2 Modifiye Elektrotun Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi Ölçümleri

KUG ve PLS/KUG elektrotların elektron aktarım özellikleri elektrokimyasal impedans spektrokopi (EIS) yöntemi kullanılarak incelenmiştir. 10,0 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  ve 0,10 M KCl içeren sulu çözeltide gerçekleştirilen ölçümler sonucunda elde edilen Nyquist diyagramları Şekil 5.33’de verilmiştir. EIS ölçümleri sonucunda, basit devreye göre yapılan fit değeri sonuçlarından KUG ve PLS/KUG elektrotların şarj-transfer dirençleri sırasıyla ( $R_{ct}$ ) 105 ve 63,61  $\Omega$  olarak bulunmuştur. PLS/KUG elektrotun şarj-transfer direncinin KUG elektrot ile kıyaslandığında azaldığı gözlenmektedir. Bu sonuç, PLS/KUG elektrotunun elektron transfer aktarımını arttırdığını göstermektedir [137]. Elde edilen sonuçlar modifiye elektrotun  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  redoks çiftini içeren çözeltide alınan dönüşümlü voltamogramları ile tutarlıdır. Sonuç olarak, hazırlanan PLS/KUG elektrotun, boş kalem ucu elektrotun elektrokimyasal davranışına göre önemli ölçüde farklı olduğu söylenebilir.

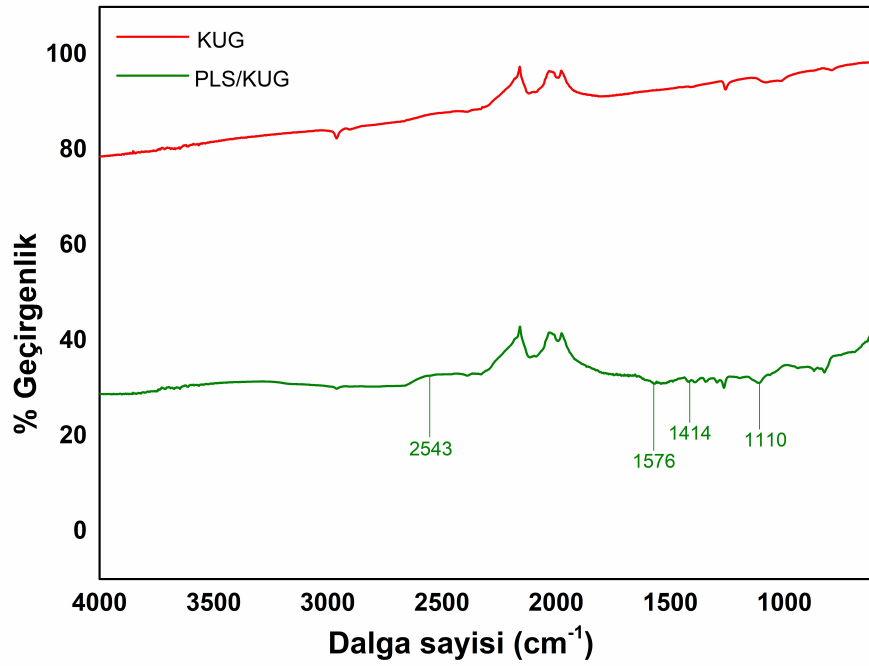


Şekil 5.33 KUG ve PLS/KUG elektrotlarının 0,10 M KCl ve 5,0 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  içeren sulu çözeltide impedans ölçümleriyle elde edilen Nyquist diyagramları

### 5.2.5.3 Modifiye Elektrotun FTIR Ölçümleri

Elektropolimerizasyon işleminin elektrot yüzeyinde farklılığa neden olup olmadığının incelenmesi amacıyla KUG ve PLS/KUG elektrotların FTIR ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sonucu alınan spektrumlarda, PLS/KUG elektrotunun yüzeyinde KUG elektrottan farklı fonksiyonel grupların oluştuğu görülmektedir (Şekil 5.34). PLS/KUG elektrotuna ait fonksiyonel grupların karakteristik IR bantları aşağıda verilmiştir (ATR, 4000–600  $\text{cm}^{-1}$ ): S-H grubuna ait vibrasyon bandı 2543  $\text{cm}^{-1}$ 'de gelmektedir. Bu iki karakteristik bant KUG elektrot yüzeyinde L-sisteinin polimerizasyon işlemi ile biriktiğini göstermektedir. Ayrıca, 1576  $\text{cm}^{-1}$  ve 1414  $\text{cm}^{-1}$  de gelen bantlar sırasıyla  $\nu_{\text{asimetrik}}(\text{COO})$  ve  $\nu_{\text{simetrik}}(\text{COO})$  fonksiyonel gruplarına aittir. 1110  $\text{cm}^{-1}$ 'de gelen bant ise S-H fonksiyonel grubuna aittir [138].

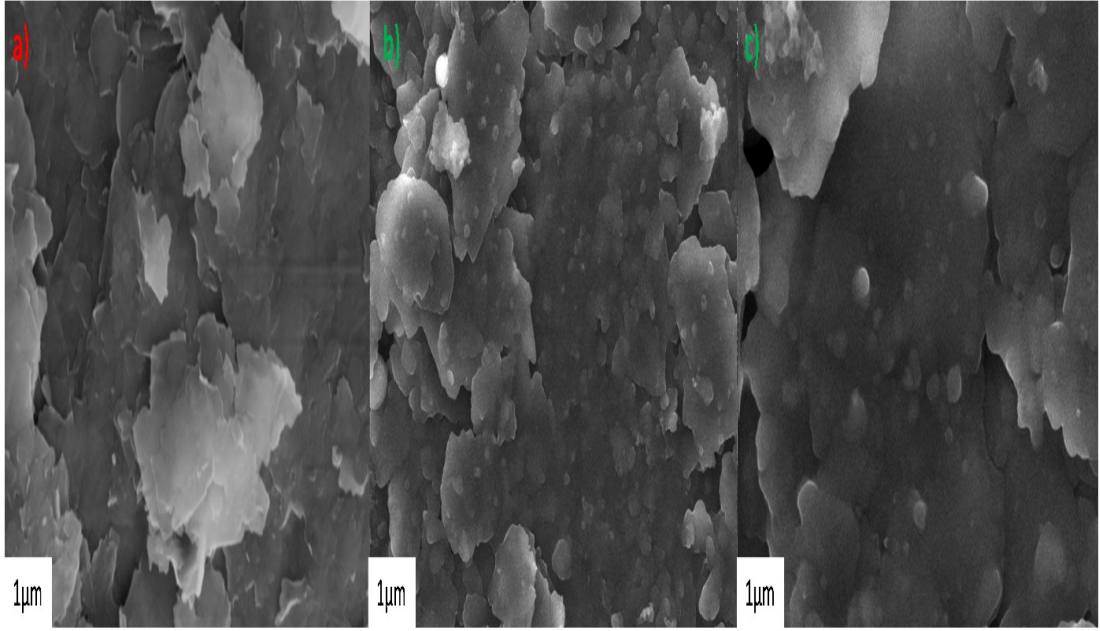




Şekil 5.34 KUG ve PLS/KUG elektrotlarının FTIR spektrumları

#### 5.2.5.4 Modifiye Elektrotların SEM Analizleri

Elektrotların yüzey morfolojileri SEM cihazı ile incelenmiştir. KUG elektrot için SEM görüntüsü incelendiğinde grafit tabakalarının yüzeyi düz bir görüntüye sahiptir (Şekil 5.35a). KUG elektrot, PLS ile değiştirildiğinde, PLS için küre benzeri yapı morfolojisi gözlenmiştir (Şekil 5.35 b ve c). Bu, L-sistein'in KUG elektrot yüzeyinde polimerleştiğini açık bir şekilde teyit eder. Böylece, hazırlanan elektrotun PLS/KUG olduğu morfolojik olarak da doğrulanmıştır.



Şekil 5.35 a) KUG (25000 büyütme) b) PLS/KUG (25000 büyütme) ve c) PLS/KUG (50000 büyütme) elektrotlarının SEM görüntüleri

#### 5.2.6 Sensörün Elektroaktif Yüzey Alanının Hesaplanması

Dönüşümlü voltametri yöntemi aracılığıyla ve Randles-Sevcik eşitliği kullanılarak 0,10 mol L<sup>-1</sup> KCl + 1,0 mmol L<sup>-1</sup> K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> çözelti ortamında farklı tarama hızlarında ölçümler alınarak elektrotların (KUG ve PLS/KUG) elektroaktif yüzey alanları belirlenmiştir. Pik akımı  $I_p$  ve tarama hızı karekökü  $v^{1/2}$  arasındaki bağıntıyı belirlemek için kullanılan Randles-Sevcik eşitliği (1):

$$I_p = (2,69 \times 10^{-5}) n^{1/2} A D^{1/2} C^* v^{1/2} \quad (5.5)$$

Eşitlikte,  $n$  redoks reaksiyonunda yer alan elektron sayısını,  $v$  tarama hızını (V/s),  $A$  elektrotun alanını (cm<sup>2</sup>),  $D$  çözeltideki moleküllerin difüzyon katsayısını (cm<sup>2</sup> /s),  $C^*$  yığın çözeltideki prob molekülün derişimini (mol cm<sup>-3</sup>) ve  $I_p$  redoks çiftinin pik akımını ifade eder. Randles-Sevcik eşitliğine göre,  $I_p/v^{1/2}$  değeri kullanılarak etkili yüzey alanı ( $A$ ) hesaplanmıştır. Hesaplama yapılırken daha önce yapılan çalışmalardan yola çıkılarak 25 °C'deki  $D$  değeri 6,7×10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> olarak kullanılmıştır.  $C^*$  için 1,0 mol cm<sup>-3</sup> değeri kullanılırken  $n$  değeri 1 olarak alınmıştır [129], [130].

Her iki elektrotta da tarama hızı karekökü ( $v^{1/2}$ ) ile pik akımı ( $I_p$ ) arasında doğrusal bir artış gözlemlenmiştir. Bu durum elektrotlar yüzeyinde meydana gelen reaksiyonların

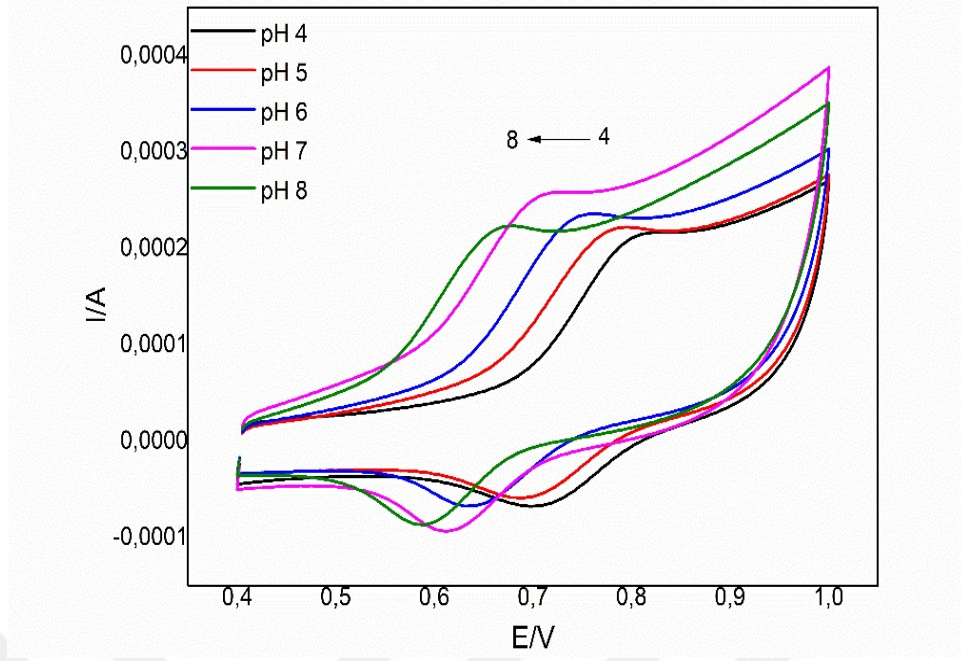
difüzyon kontrollü olduğunu belirtir. KUG ve PLS/KUG elektrotlarının elektroaktif alanları sırasıyla, 0,0018 cm<sup>2</sup> ve 0,0045 cm<sup>2</sup> dir. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde KUG elektrot modifiye edildiğinde, elektroaktif yüzey alanı artmıştır ve böylece sensör (PLS/KUG) sunset yellowa karşı daha seçici hale gelmiştir.

## **5.2.7 Sunset Yellow Tayini için Analiz Koşullarının Belirlenmesi**

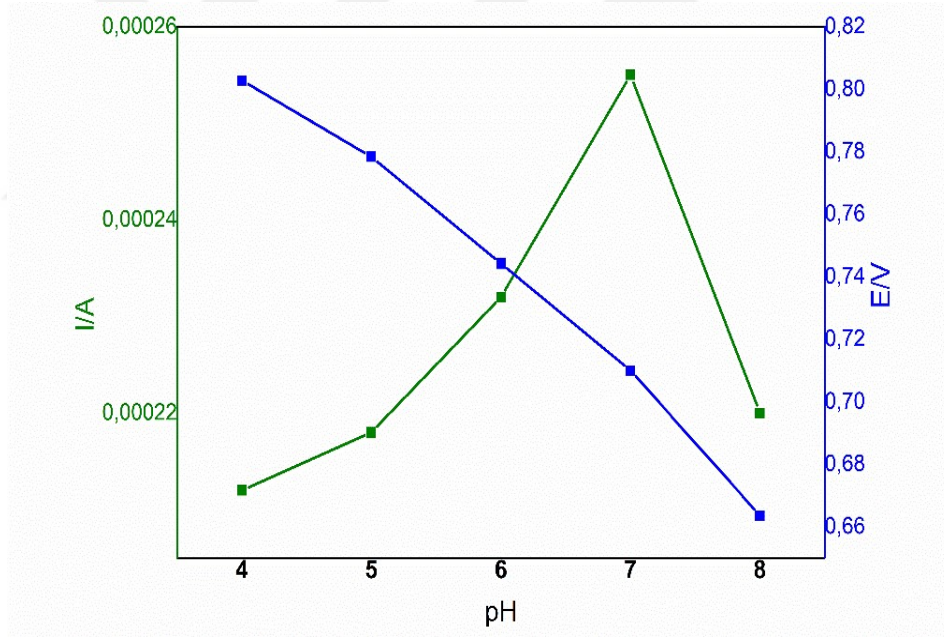
### **5.2.7.1 Ölçüm Ortamının pH'sının Optimizasyonu**

PLS/KUG elektrotların elektrokimyasal davranışları sunset yellow varlığında farklı pH'larda CV yöntemiyle incelenmiştir. Bu amaçla farklı pH'lardaki (4, 5, 6, 7 ve 8) fosfat tamponlarında sunset yellow yükseltgenme pik akımları ölçülerek grafiğe geçirilmiştir (Şekil 5.36). Ölçüm pH'sının 7 olduğu durumda sunset yellow yükseltgenme pik akımının en yüksek değerde olduğu, pH'nın 7 den küçük olduğu tayin ortamlarında analit sinyalinin pH artışı ile arttığı ancak pH 7,0 değerinden sonrası için pH'nın artmasıyla beraber bu cevabın azaldığı gözlenmiştir. Bu nedenle sunset yellow tayini için en uygun pH değerinin 7 olduğuna karar verilmiştir.

Sunset yellow yükseltgenme pik gerilimleri ve pik akımları ölçüm ortam pH'sına karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 5.37). Grafikte görüldüğü üzere, pH değerinin sunset yellowun yükseltgenme pik akımına karşı hem potansiyel değeri üzerinde hem de akım cevabı üzerinde oldukça etkili olmuştur.



Şekil 5.36 PLS/KUG elektrotların farklı pH değerlerinde elde edilen 1,0 mM sunset yellowa ait dönüşümlü voltamogramları

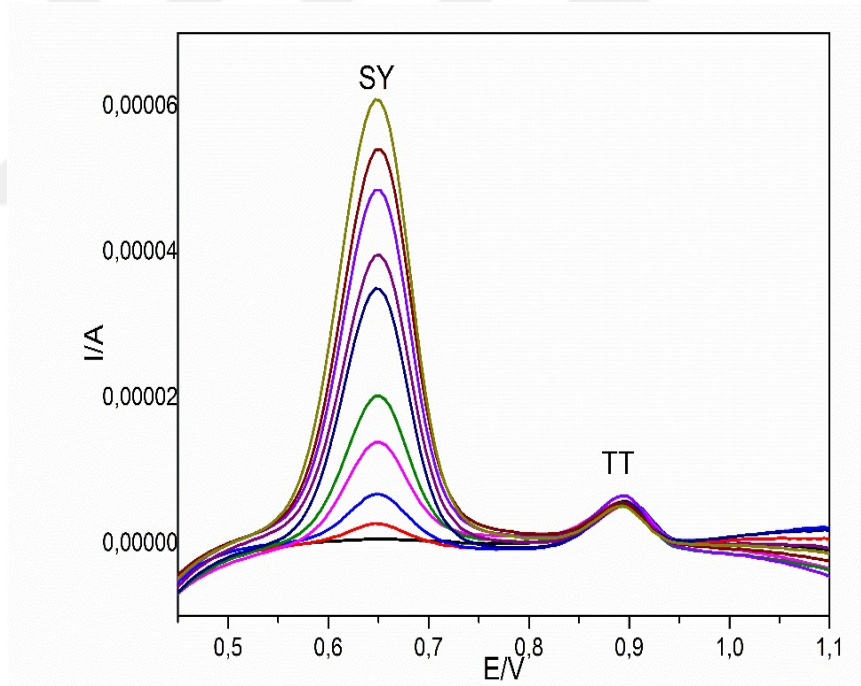


Şekil 5.37 pH-akım-potansiyel ilişkisini gösteren grafik

### 5.2.8 Sunset Yellow Tayininde Elektroaktif Türlerin Etkilerinin İncelenmesi

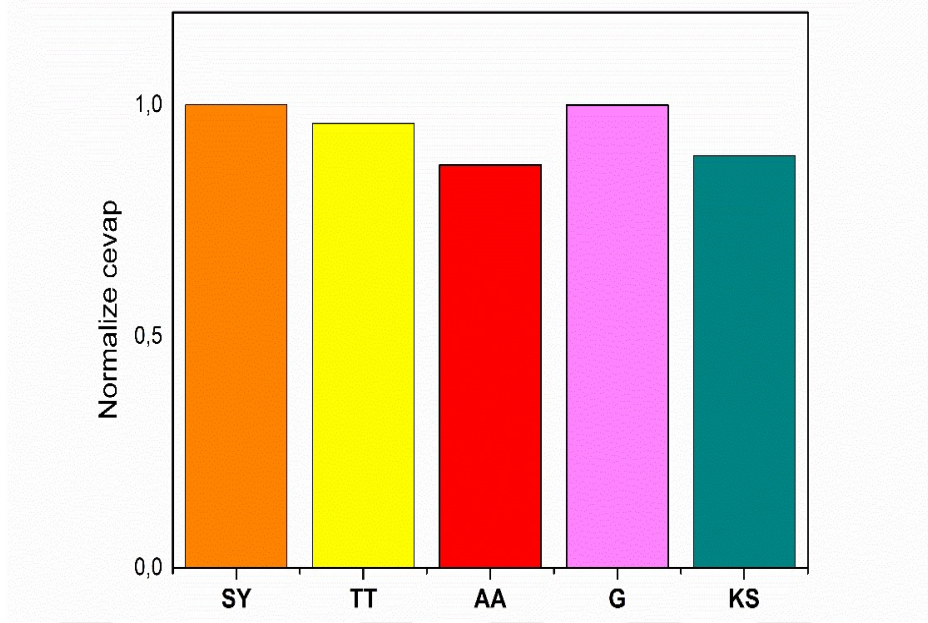
Gıda katkı maddeleri gıda ürünleri içerisinde birçok farklı tür ile birlikte bulunmaktadır. Bu nedenle ilk olarak, tayini yapılacak molekülün bu türler varlığında ölçümleri yapılarak pik akımına etkileri incelenmelidir. Çünkü ölçüm ortamında bulunan diğer aktif türlerin varlığı nitritin elektrokimyasal davranışını etkileyebilmektedir. Bu nedenle,

girişim yapabilecek elektroaktif türlerin etkileri, bu türlerin varlığında ve yokluğunda gerçekleştirilen voltametrik ölçümlerle belirlenmiştir. Bu amaçla sunset yellow tاینlerinde sıklıkla girişim etkisi gösteren tartrazin, kinolin sarısı, glukoz, askorbik asit,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  moleküllerin etkileri yapılan DPV ölçümleri ile belirlenmiştir. İlk olarak literatürde sıklıkla birlikte etkileri incelenen tartrazin için pH 7,0 tampon çözeltisi ortamında 0,3  $\mu\text{M}$  tartrazin ortamına farklı miktarda sunset yellow ilave edilmiştir. Elde edilen sonuçlar tartrazinin sunset yellow üzerinde ciddi bir girişim etkisi yapmadığını göstermektedir (Şekil 5.38). 1,0 mM sunset yellow içeren çözeltiye 100 katı derişimde glukoz (G), askorbik asit, tartrazin (TT) ve kinolin sarısı (KS) eklenmesinin (Şekil 5.39) yanı sıra 1000 katı derişimde de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  ilave edilmesine karşın çok küçük girişim etkisi gözlemlenmiştir. Tüm bu sonuçlar göstermektedir ki, PLS/KUG elektrot sunset yellowu girişim etkilerinden uzak bir şekilde tاین etmede kullanılabilmektedir.



Şekil 5.38 PLS / KUG elektrot ile sabit derişimde Tartrazin (0,3  $\mu\text{M}$ ) varlığında farklı SY derişimlerinin 0,10 M PBS'de (pH 7,0) alınan diferansiyel puls voltamogramları





Şekil 5.39 100 katı derişimde glukoz, askorbik asit, tartrazin ve kinolin sarısının 1,0 mM sunset yellowun pik akım cevabı üzerine etkisini gösteren girişim çalışması

#### 5.2.9 Analitik Parametrelerin Belirlenmesi

Sunset yellowun PLS/KUG elektrot ile tayin edilmesinde doğrusal aralık, tayin sınırı, tekrarlanabilirlik ve kararlılık gibi analitik parametreler belirlenmiştir. Kalibrasyon eğrisi oluşturulması amacıyla farklı miktarlarda SY içeren çözeltilerden elde edilen yükseltgenme pik akımları derişime karşı grafiğe geçirilmiştir. Artan SY derişimiyle gerçekleştirilen ölçümlerde elde edilen voltamogramlar Şekil 5.40'da gösterilmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda sunset yellow kalibrasyon grafiği 0,9998 doğrusal regrasyon katsayısıyla ( $R^2$ ),  $I_p (A) = 0,0814C_{\text{sunset yellow}}(M) - 9 \times 10^{-8}$  eşitliğine sahip doğrusal bir ilişki göstermiştir. Gözlenebilme sınırı 0,125  $\mu M$  olarak belirlenmiştir ( $S/N=3$ ). Bu çalışmada elde edilen doğrusal aralık ve gözlenebilme sınırı literatürde daha önce yapılan çalışmalar ile karşılaştırılmıştır (Çizelge 5.3).

Çizelge 5.3 Önerilen elektrot (PLS/KUG) ve diğer rapor edilen sensörlerin analitik parametrelerinin karşılaştırılması

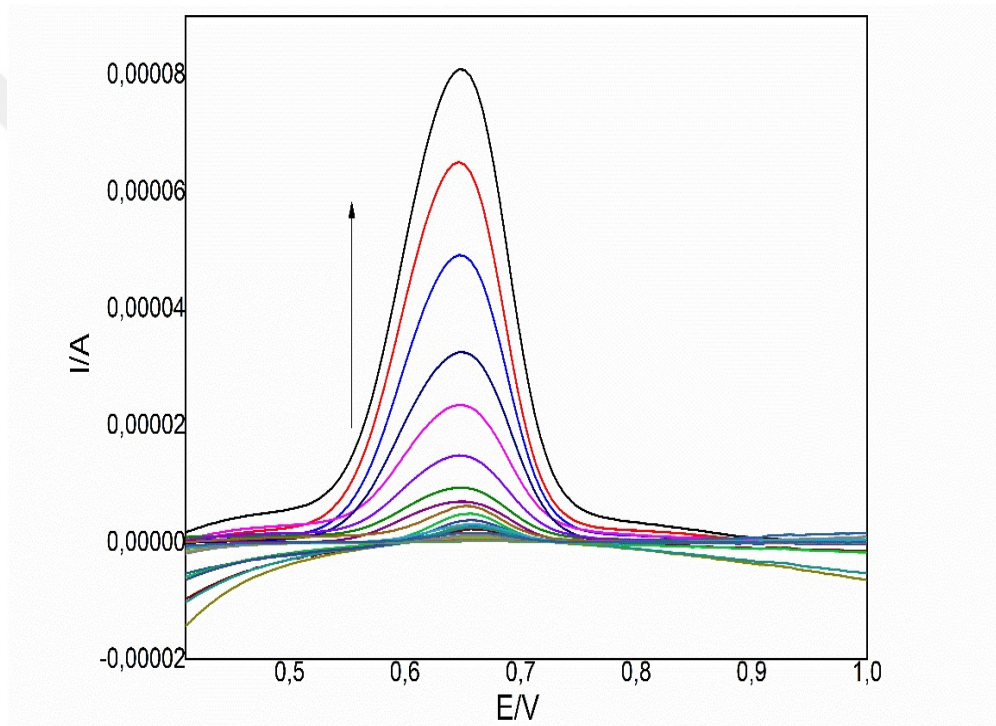
| Elektrot             | Yöntem | Doğrusal çalışma aralığı ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) | Gözlenebilme sınırı ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) | Ref.       |
|----------------------|--------|-----------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------|
| MWCNT/GCE            | DPV    | 0,37-75                                             | 0,188                                          | [139]      |
| ZnO/Cysteic acid/GCE | DPV    | 0,1-3,0                                             | 0,03                                           | [26]       |
| Au/CPE               | DPV    | 0,1-2                                               | 0,03                                           | [22]       |
| GO-MWCNT/GCE         | DPV    | 0,09-8                                              | 0,025                                          | [82]       |
| poly-L-cys/GCE       | DPV    | 0,008-0,7                                           | 0,004                                          | [27]       |
| PLC/Ag/GCE           | DPV    | 0,5-300                                             | 0,075                                          | [77]       |
| PLS/PGE              | DPV    | 1-1000                                              | 0,125                                          | Bu çalışma |

Kısaltmalar: MWCNT: çok duvarlı karbon nanotüp; ZnO: çinko oksit; GCE: camsi karbon elektrot; CPE: karbon pasta elektrot; Cysteic acid: Sisteik asit; GO: grafen oksit; PLC: poli(L-sistein).

Bu sonuçlar; SY'un voltametrik yöntemler kullanılarak yapılan tayininde, PLS/KUG modifiye elektrotun daha önceki çalışmalarda kullanılan bazı modifiye elektrotlara göre üstün elektrokimyasal özelliklere sahip olduğunu göstermektedir. PLS/KUG elektrotların tekrar üretilebilirlik çalışmalarının gerçekleştirilmesi amacıyla, her ölçüm için yeni modifiye elektrot kullanılmıştır. Ayrıca on adet yeni elektrot hazırlanarak 0,10 mM sunset yellow içeren çözeltide DPV ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sonucu, modifiye elektrotlar ile ölçülen pik akımlarının standart sapması %3,17 bulunmuştur (N= 10). Bu sonuç, PLS/KUG elektrotların yüksek kararlılıkta tekrar üretilebilir olduğunu

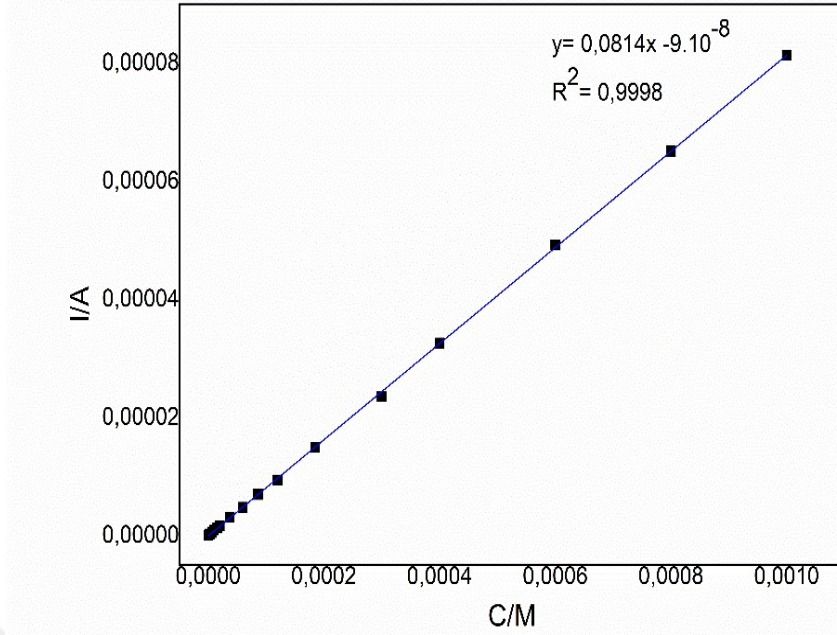
göstermiştir. PLS/KUG elektrotların kararlılıklarının belirlenebilmesi amacıyla bir dizi ölçüm gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, hazırlanan modifiye elektrotlar desikatör içerisinde 60 gün bekletilmiş ve sunset yellow ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümler sonucunda 60 gün bekletilmiş PLS/KUG elektrotun asıl cevabının %97'sini koruduğu belirlenmiştir. Bu sonuç PLS/KUG elektrotun oldukça yüksek kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir.

$$I_p (A) = 0.0814 C_{\text{sunset yellow}} (M) - 9 \times 10^{-8}, \quad R^2 = 0,9998 \quad (5.6)$$



Şekil 5.40 PLS/KUG elektrotlar ile farklı miktarda sunset yellow içeren çözeltilerde elde edilen diferansiyel puls voltamogramları





Şekil 5.41 Akım-derişim doğrusal ilişkisine ait kalibrasyon grafiği

#### 5.2.10 Gerçek Örneklerde Sunset Yellow Tayini

Tayini yapılan molekülün gerçek örnekler içerisinde analizi oldukça önemlidir. Çünkü gerçek örneklerde molekülün tayini, hazırlanan yöntemin moleküle karşı ne kadar seçici olduğunu göstermektedir. Bu amaçla, hazırlanan PLS/KUG elektrotların SY'un tayinine yönelik uygulanabilirliği, yerel bir pastaneden alınan kek örneği ile yerel marketlerden alınan jöle ve içecek örneklerini içeren çözeltilerde değerlendirilmiştir. Kek örneğinin analiz için hazırlanması amacıyla 5,00 g kek için 25,0 mL pH değeri 7,0 olan fosfat tamponu ilave edilmiştir ve homojen çözeltiler oluşturmak üzere oda sıcaklığında 30 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra, kek örneği bir filtre kâğıdından süzülerek ve analiz edilene kadar bir buzdolabında +4 °C'de saklanmıştır. Portakal aromalı jöle örneğinin analiz için hazırlanması amacıyla 1,00 g jöle, 25,0 mL pH 7,0 değeri olan fosfat tamponu çözeltisine ilave edilmiştir ve homojen çözeltiler oluşturmak üzere oda sıcaklığında 15 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra, jöle numunesi bir filtre kâğıdından süzölmüş ve analiz edilene kadar bir buzdolabında +4 °C'de muhafaza edilmiştir. İçecek örnekleri herhangi bir önışlem uygulamadan 0,10 M fosfat tamponunda (pH 7) gerekli seyreltme işlemleri yapılarak ölçümlerde kullanılmıştır.

Çizelge 5.4 PLS/KUG elektrot ile gerçek örneklerde sunset yellow tayini

| Örnek                | UV-Vis yöntemi <sup>a</sup><br>( $\times 10^{-3}/\text{mol L}^{-1}$ ) | Önerilen yöntem <sup>b</sup><br>( $\times 10^{-3}/\text{mol L}^{-1}$ ) | Eklenen<br>( $\times 10^{-3}/\text{mol L}^{-1}$ ) | Eklenenden sonra toplam <sup>b</sup><br>( $\times 10^{-3}/\text{mol L}^{-1}$ ) | RSD (%)<br>(n=5) |
|----------------------|-----------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| Kek                  | 0,102                                                                 | 0,107                                                                  | 0,10                                              | 0,211                                                                          | 3,61             |
| Jöle<br>(portakallı) | 0,219                                                                 | 0,224                                                                  | 0,10                                              | 0,329                                                                          | 3,12             |
| Portakal suyu        | 0,116                                                                 | 0,119                                                                  | 0,10                                              | 0,221                                                                          | 2,94             |
| Karışık meyve suyu   | 0,214                                                                 | 0,219                                                                  | 0,10                                              | 0,324                                                                          | 3,11             |

Kısaltmalar: <sup>a</sup> UV-Vis spektrofotometresi ile gerçekleştirildi. <sup>b</sup> Önerilen yöntem PLS/KUG ile gerçekleştirildi.

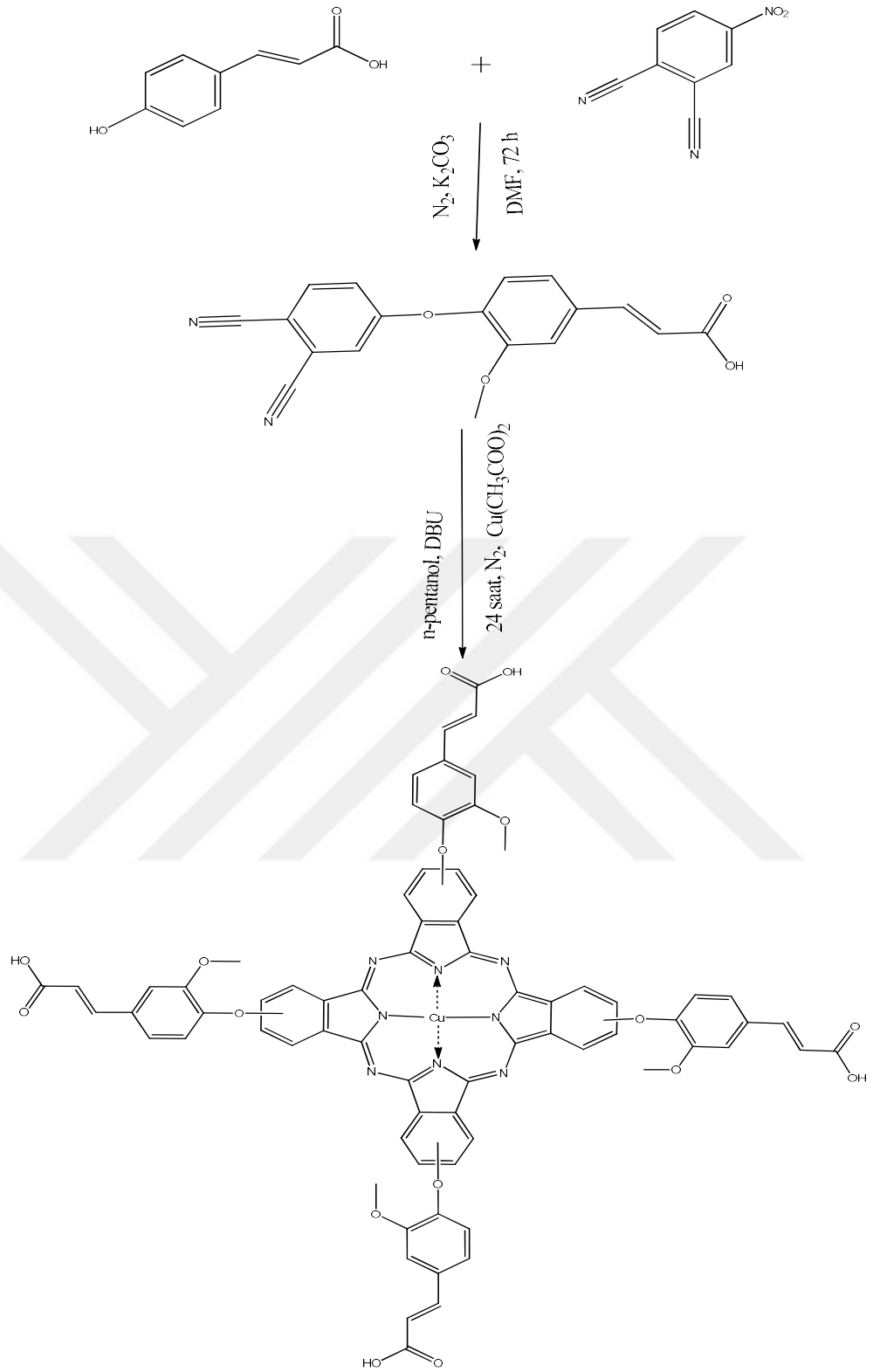
Ek olarak, çalışılan gerçek örneklerde önerilen metot ile elde edilen sonuçların doğruluğunu kanıtlayabilmek amacıyla aynı örneklerde SY tayinleri spektrofotometrik yöntem ile de yapılmıştır. Bu amaçla farklı derişimlerde sunset yellow içeren numuneler için 480 nm dalga boyundaki absorbans değerleri kaydedilerek bir kalibrasyon grafiği elde edilmiştir. Numunelerde bulunan sunset yellow miktarı elde edilen kalibrasyon grafiğinden belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar her iki yöntemin de analitik olarak uygulanabilir olduğunu göstermektedir.

Ayrıca, geri kazanım çalışmalarıda gerçekleştirilmiştir (Çizelge 5.4). Görüldüğü gibi PLS/KUG elektrotlar kullanılarak geri kazanım deneylerinde elde edilen değer kek

örneğinde %94,7-%105,6, jöle örneğinde %96,4-%102,3 ve meyve suyu örneklerinde %96,4-% 102,3 aralığındadır. Bu sonuçlar hazırlanan modifiye elektrotun sunset yellow tayininde güvenli bir şekilde kullanılabileceğini göstermektedir.

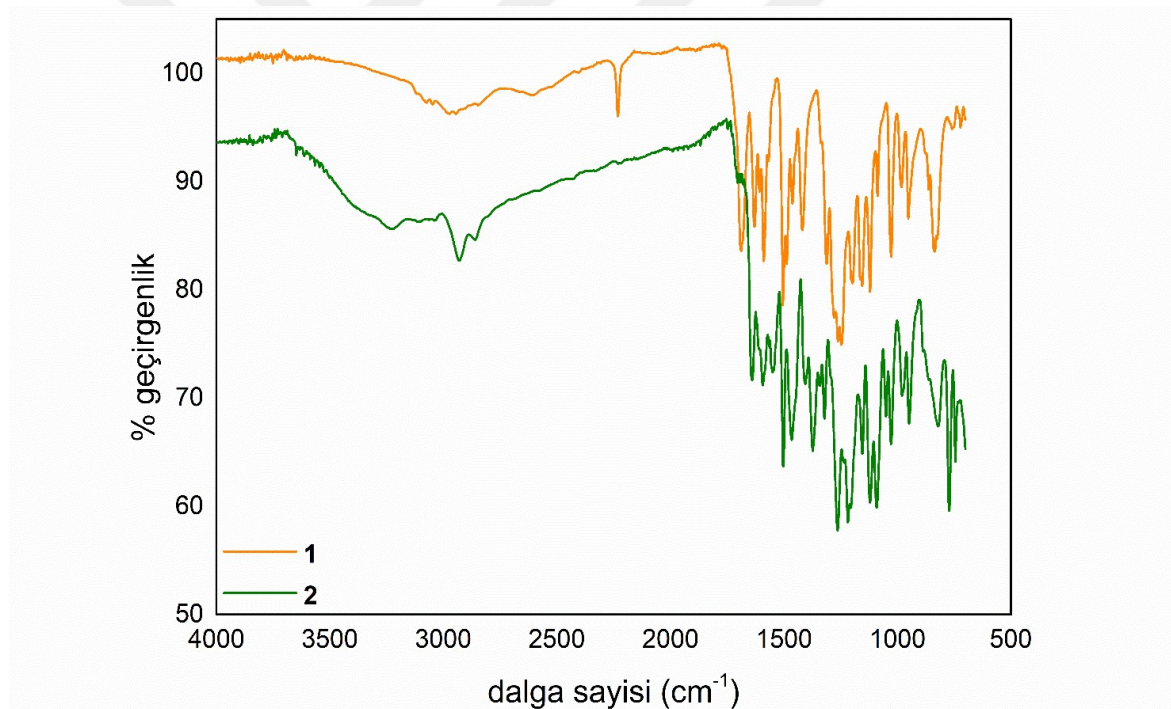
### **5.3 Bisfenol A Tayini için Önerilen Elektrotun Modifikasyon İşlemlerinde Kullanılması Amacıyla Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyon Çalışmaları**

Çalışmanın ilk kısmında trans-4-hidroksi-3-metoksisinnamik asit ve 4-nitroftalonitril azot atmosferinde kuru DMF içerisinde çözülerek, üzerine oda sıcaklığında susuz potasyum karbonat eklenmiştir. Azot atmosferinde ve 45 °C sıcaklıkta 72 saat süresince karışımın karışması sağlanmıştır. Belirtilen süreden sonra karışım buzlu suya dökülmüş ve seyreltik HCl ilave edilerek çöktürülmüştür. Oluşan çökelti süzülerek nötralleşinceye kadar saf su daha sonra hekzan ve dietileter ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Bu reaksiyonlar sonucunda nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu sonucunda (E)-3-(4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-metoksifenil)akrilik asit (**1**) bileşiği sentezlenmiştir. **1** bileşiğinin yapısı FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR ve LC-MS gibi spektroskopisi teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.



Şekil 5.42 Sentezlenen bileşiklerin genel sentez şeması

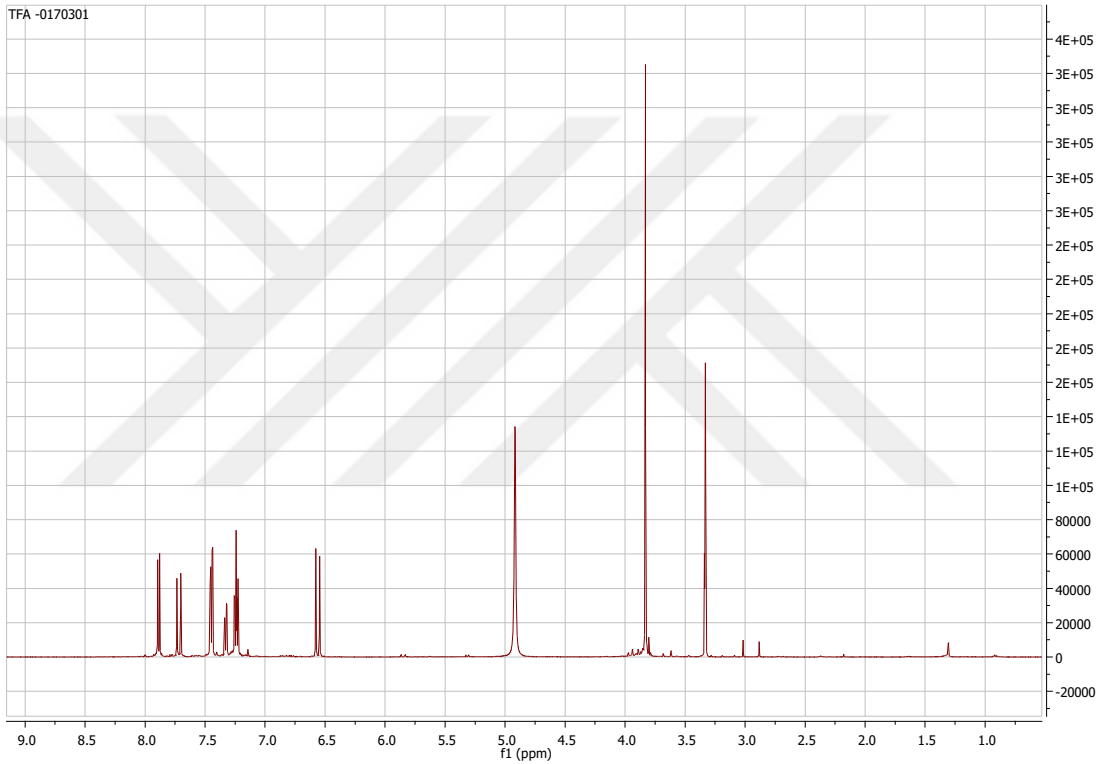
Elde edilen **1** bileşiğinin karakterizasyonunda IR spektrumlarının önemli bir rolü vardır. 4-nitroftalonitril ve trans-4-hidroksi-3-metoksisinnamik asit bileşiğinin reaksiyonundan **1** bileşiğinin oluştuğuna ilişkin en önemli veri 4-nitroftalonitrilin IR spektrumunda nitro ( $\text{-NO}_2$ ) gruplarına ait olan  $1535$  ve  $1365 \text{ cm}^{-1}$  civarlarındaki iki adet keskin pikin **1** bileşiğinin IR spektrumlarında olmamasıdır. Ayrıca, **1** bileşiklerinin IR spektrumlarında,  $2231 \text{ cm}^{-1}$ 'deki nitril ( $\text{-C}\equiv\text{N}$ ) piki ftalonitril grubunun varlığını,  $1682 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pik karboksil grubuna ait olan karbonil grubunun varlığını ve  $2600\text{-}3300\text{cm}^{-1}$ 'deki geniş pik ise karboksil grubunun varlığını desteklemektedir. Bunlara ek olarak, trans-4-hidroksi-3-metoksisinnamik asite ait olan  $3380 \text{ cm}^{-1}$ 'deki fenolik OH pikinin, bundan elde edilen **1** bileşiğinde görülmemesi ve **1** bileşiğinin IR spektrumundaki  $1255 \text{ cm}^{-1}$ 'deki  $\text{Ar-O-Ar}$  eter piki ve  $2900 \text{ cm}^{-1}$  civarındaki alifatik CH pikleri hedeflenen bileşiğin yapısını destekler niteliktedir (Şekil 5.43).



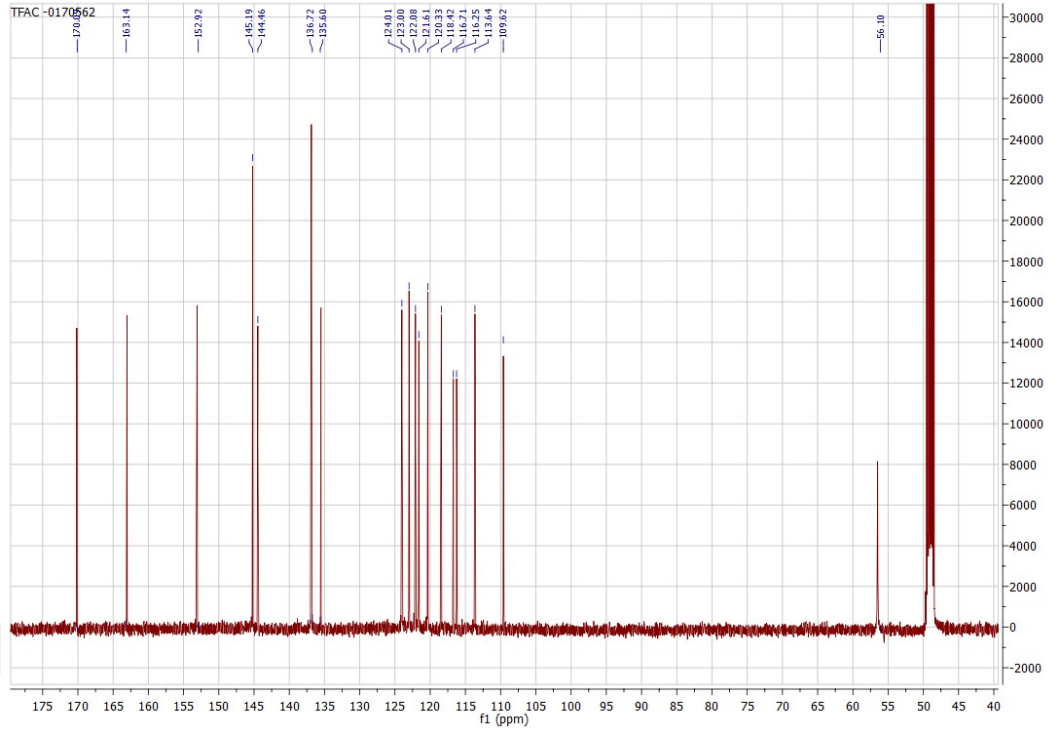
Şekil 5.43 **1** ve **2** bileşiklerinin FT-IR spektrumları

**1** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu incelendiğinde, önerilen yapıların oluştuğu görülmektedir. **1** bileşiğinin  $\text{MeOH-d}_6$  içinde alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda nitril grubunun bağlı olduğu halkadaki aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri  $7,90\text{-}7,88$ ,  $7,73\text{-}7,70$  ve  $7,46\text{-}7,45$  ppm aralığında ve toplam 3 proton olarak gözlenmiştir. Diğer aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri ise  $7,34\text{-}7,33$ ,

7,32-7,31 ve 7,26-7,22 ppm aralığında ve toplam 3 proton olarak gözlemlenmiştir.  $-\text{CH}=\text{CH}-$  grubuna ait protonların kimyasal kayma değerleri ise kimyasal çevresine bağlı olarak aromatik halkaya bağlı olan  $\text{Ar}-\text{CH}=\text{}$  grubu için 7,44 ppm'de 1 proton olarak ve karboksil grubuna bağlı olan  $=\text{CH}-\text{COO}$  grubu için ise 6,58-6,55 ppm'de 1 proton olarak gözlenmiştir (Şekil 5.44). Son olarak aromatik halkaya bağlı olan metoksi ( $-\text{O}-\text{CH}_3$ ) grubu protonları için kimyasal kayma değerleri 3,83 ppm'de ve 3 proton olarak gözlenmiştir. Dimerleşmeden dolayı karboksil grubunda bulunan  $-\text{OH}$  grubuna ait kimyasal kayma değerleri gözlemlenememiştir [140].



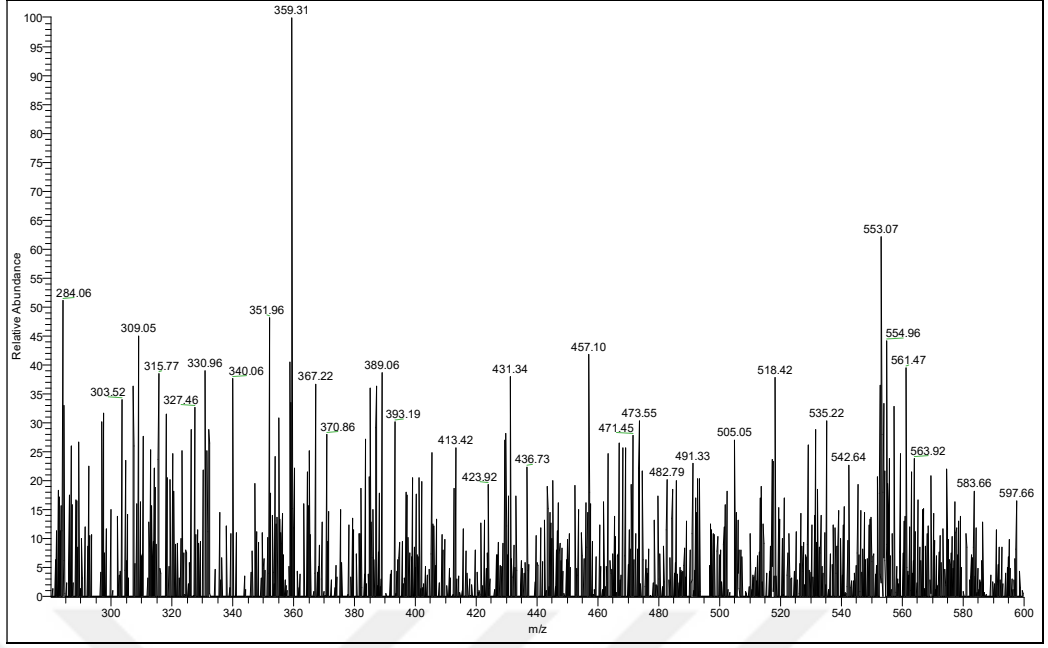
Şekil 5.44 **1** bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



Şekil 5.45 **1** bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

**1** bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde, nitril gruplarının bağlı olduğu karbonlara ait kimyasal kayma değerleri 116,71 ve 116,25 ppm’de gözlenmektedir. Ayrıca –OH grubunun bağlı olduğu karbona ait kimyasal kayma değeri beklendiği gibi 56,10 ppm değerinde ortaya çıkmıştır.  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda gözlemlenen 18 adet karbon atomuna ait pikler ile beklenen yapı desteklenmiştir (Şekil 5.45).

**1** bileşiğinin kütle spektrumunda, 359,31’de  $[\text{M}+\text{K}]^+$  olarak görülen pikin varlığı beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 5.46).



Şekil 5.46 **1** bileşiğinin LC-MS/MS spektrumu

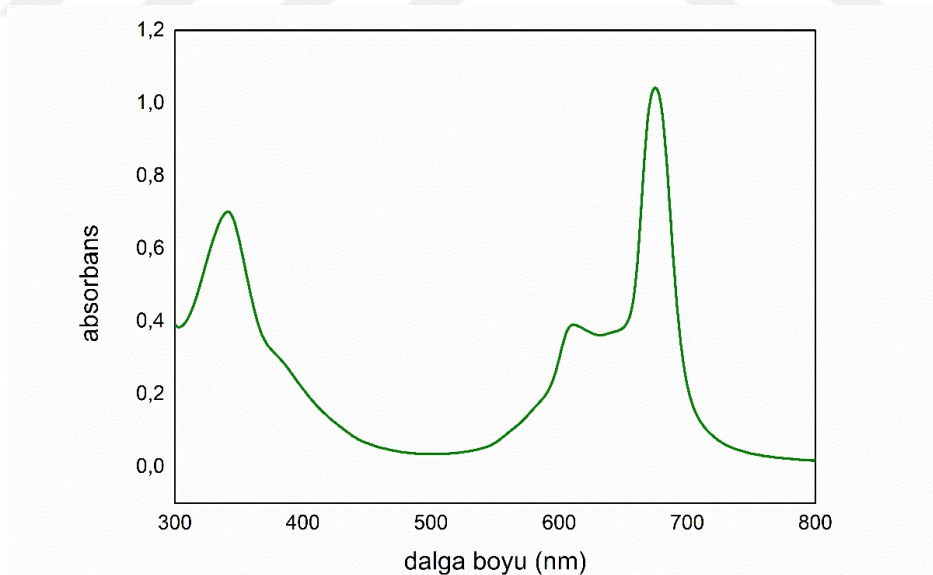
Metalli ftalosiyeninler, genellikle ftalonitril bileşiğinin yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler içerisinde N-donör bir baz ve uygun metal tuzunun varlığında sentezlenebilmektedir. Bu çalışmada sentezlenen ftalonitril türevinin (**1**) metal tuzu bakır(II) asetat ile azot atmosferi altında kuru n-pentanol içerisinde DBU varlığında 155 °C'de kaynatılması ile periferik konumda dört adet trans-4-hidroksi-3-metoksisinnamik asit grubu içeren bakır(II) metalli ftalosiyenin bileşiği sentezlenmiştir. Yeşil renkli bileşik n-hekzan, sıcak aseton, sıcak diklorometan, sıcak tetrahidrofuran, sıcak etil asetat, sıcak kloroform ve sıcak dietil eter ile yıkanmış ve saf olarak elde edilmiştir. **2** bileşiği MeOH, Su, DMSO ve DMF gibi çözücülerde çözünmektedir. **2** bileşiğinin karakterizasyon işlemlerinde elementel analiz, FT-IR, UV-Vis, MALDI-TOF MS gibi spektroskopik teknikler kullanılmıştır.

**2** bileşiğinin FT-IR spektrumunda, **1** bileşiğinin FT-IR spektrumunda 2232 cm<sup>-1</sup>'de görülen C≡N pikinin kaybolması siklotetramerizasyon reaksiyonunun gerçekleştiği ve ftalosiyenin bileşiğinin oluştuğunun bir göstergesidir. Ayrıca, 1640 cm<sup>-1</sup>'deki karboksil grubuna ait olan karbonil piki varlığını ve 2600-3300 cm<sup>-1</sup>'deki geniş pik karboksil grubunun varlığını desteklemektedir. Bunlara ek olarak, 1264 cm<sup>-1</sup>'deki Ar–O–Ar eter piki ve 2930-2870 cm<sup>-1</sup>'deki alifatik CH ve CH<sub>3</sub> piklerinin varlığı hedeflenen bileşiğin yapısını destekler niteliktedir (Şekil 5.43).



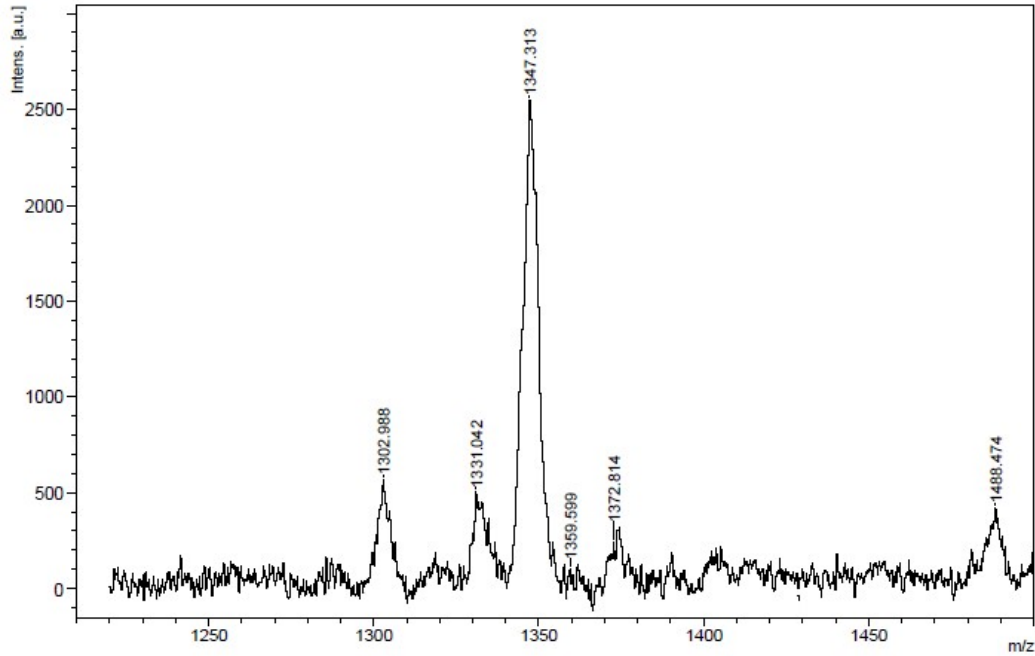
Bakır metali paramagnetik bir metal olduğu için **2** bileşiminin NMR çalışmaları yapılamamaktadır [141].

UV-Vis spektroskopisi ftalosiyanin bileşiklerinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan en önemli spektroskopik yöntemlerden bir tanesidir. Ftalosiyanin bileşikleri UV bölgede biri 600-800 nm'de (Q band) ve diğeri 300-350 nm'de (B band) olmak üzere iki band vermektedir. B bandı daha içteki  $\pi$ -düzeyleri/en düşük boş molekül orbitali (LUMO) geçişlerinden, Q bandı ise ftalosiyanin halkasındaki en yüksek dolu molekül orbitali (HOMO) ile LUMO arasında gerçekleşen  $\pi$ - $\pi^*$  geçişlerinden kaynaklanmaktadır [142], [143]. Düzlemsel metalli ftalosiyanin bileşiklerinde ftalosiyanin halkası üzerinde bulunan ve metal ile bağ yapabilen dört azot atomu birbirine eşdeğer oldukları için metalli ftalosiyaninler  $D_{4h}$  simetrisine sahiptirler ve UV-Vis bölgede Q bandına karşılık gelen tek bir absorpsiyon piki verirler. Bu durum ftalosiyanin bileşiminin metal içerdiğinin bir kanıtıdır. **2** bileşiminin DMF çözücüsü içerisinde alınan UV-Vis absorpsiyon spektrumunda, 680 nm'de Q bandı ve 612 nm'de küçük bir omuza sahip absorpsiyon bandları görülmektedir. Ayrıca bileşiğe ait B bandı ise 352 nm'de gözlenmiştir. Bu sonuçlar ile ftalosiyanin bileşiminin metal içerdiği açıktır (Şekil 5.47).



Şekil 5.47 **2** bileşiminin UV-Vis spektrumu

**2** bileşiğinin MALDI-TOF MS yöntemi ile alınan kütle spektrumunda, moleküler iyon piki  $[M]^+$   $m/z$  1347 olarak gözlemlenmiştir (Şekil 5.48). Bu sonuç beklenen yapıyı desteklemektedir.

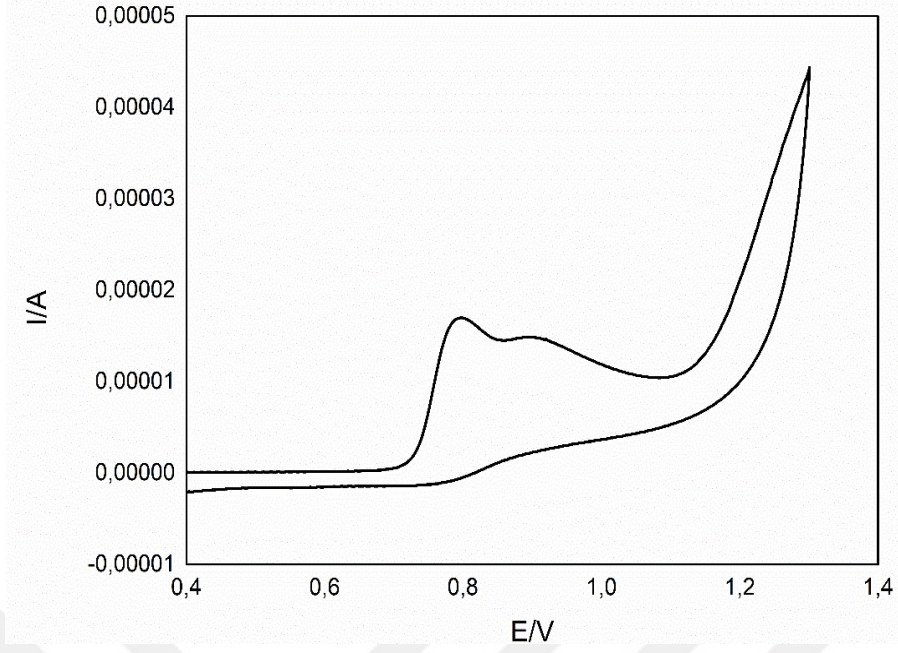


Şekil 5.48 **2** bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu

## 5.4 CuPc/MWCNT-COOH/KUG Elektrot Temelli Bisfenol A Sensörü Geliştirilmesi

### 5.4.1 KUG Elektrot ile Bisfenol A'nın Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi

Modifiye elektrot temelli sensör çalışmalarında temel amaç, hedef molekülün elektrokimyasal davranışını iyileştirmek için uygun modifikasyon işleminin oluşturulmasıdır. Modifikasyon işleminin başarılı sayılabilmesi için, hedef molekülün elektrokimyasal davranışının modifiye edilmeyen elektrota göre daha iyi olması gerekmektedir. Bu nedenle öncelikli olarak, hedef moleküllerin modifiye edilmeyen elektrotlardaki elektrokimyasal davranışları belirlenmiştir. Bu amaçla, BFA'nın KUG elektrotlar kullanılarak 0,10 M fosfat tamponunda dönüşümlü voltametri yöntemiyle elektrokimyasal davranışı incelenmiştir (Şekil 5.49). Görüldüğü gibi bisfenol A KUG elektrot yüzeyinde +0,79 V'da tersinmez bir yükseltgenme piki oluşturmuştur. KUG elektrot yüzeyine uygulanan modifikasyonların etkinliği aynı koşullarda alınan voltamogramların karşılaştırılmasıyla belirlenmiştir.



Şekil 5.49 Bisfenol A'nın (1,0 mM) 0,10 M fosfat tamponunda (pH 2,0) KUG elektrot ile elde edilen dönüşümlü voltamogramı (Tarama hızı: 100 mVs<sup>-1</sup>)

#### 5.4.2 MWCNT-COOH Kaplı KUG Elektrotun Hazırlanması

DMF içerisinde dağıtılan MWCNT-COOH çözeltisinden her bir KUG elektrot yüzeyine 10 µL damlatılarak modifikasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Elektrotlar oda sıcaklığında 30 dk. kurumaya bırakılmıştır. Bu işlemden sonra hazırlanan elektrot MWCNT-COOH/KUG olarak kodlanmıştır.

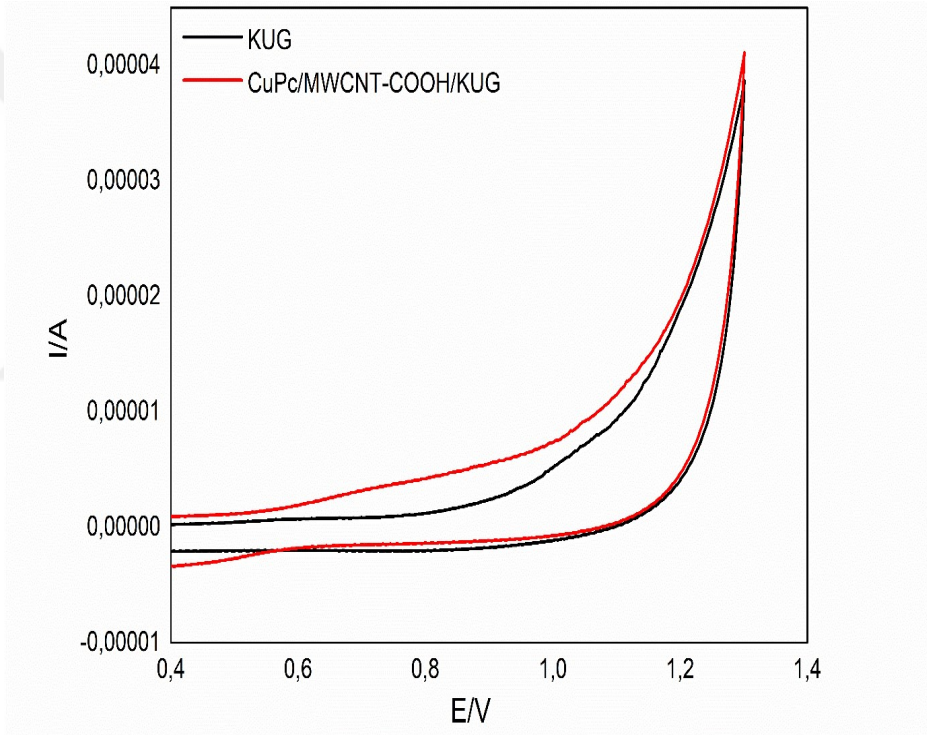
#### 5.4.3 CuPc/MWCNT-COOH Kaplı KUG Elektrotun Hazırlanması

Çalışma kapsamında ilk kez sentezlenen CuPc bileşiğinden 1,0 mM tartılarak metanol içerisinde çözünmesi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra hazırlanan çözeltiye MWCNT-COOH elektrotlar 10 dk. süre ile daldırılmıştır. Çözelti ortamından çıkarılan elektrotlar oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Bu işlemden sonra hazırlanan elektrot CuPc/MWCNT-COOH/KUG olarak kodlanmıştır.

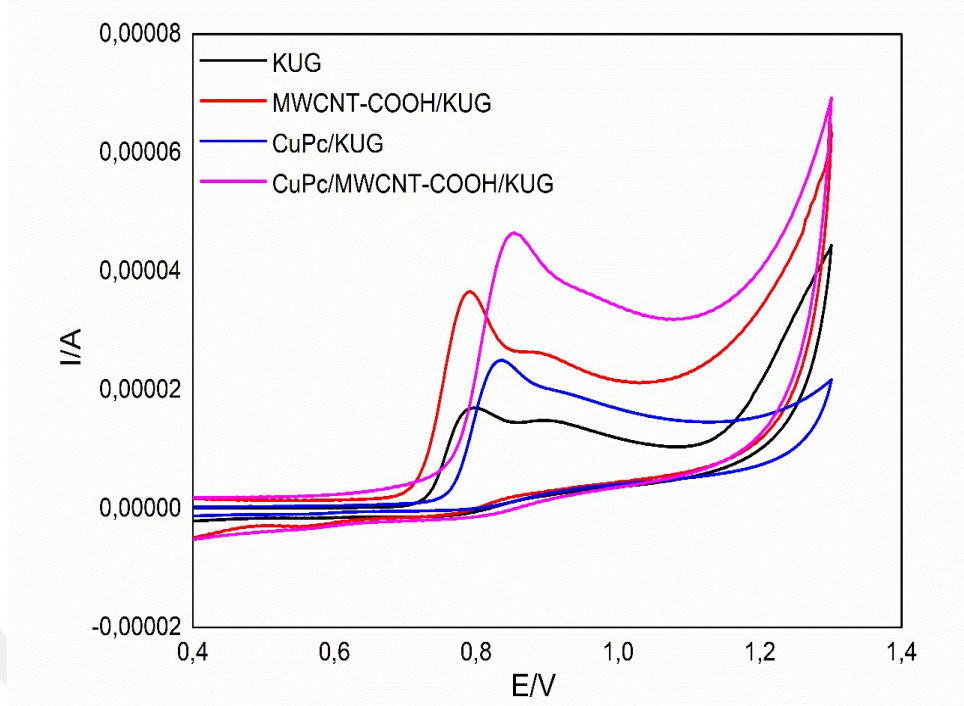
#### 5.4.4 MWCNT-COOH/KUG Elektrotun Elektrokimyasal Davranışına Adsorpsiyon İşleminin Etkisi

Hazırlanan CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrotun elektrokimyasal davranışı dönüşümlü voltametri yöntemi ile incelenmiş ve modifiye edilmeyen KUG elektrot ile

karşılaştırılmıştır (Şekil 5.50). Görüldüğü gibi, KUG elektrotun dönüşümlü voltamogramında herhangi bir elektroaktivite mevcut değildir. Bu da çalışılan aralıkta, hazırlanan modifiye elektrotun elektroaktiviteye sahip olmadığını göstermektedir. Modifiye elektrotlar için bu durum elektroaktif türlerin elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi açısından son derece önemlidir. Çünkü modifiye elektrotun elektroaktivite göstermesi çalışma aralığını daraltır. CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrotun elektrokimyasal davranışı BFA içeren ortamda da incelenmiştir (Şekil 5.51). Görüldüğü gibi, BFA varlığında benzer şekilde belirgin bir pik elde edilmiştir. Bu da, CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrotun BFA için KUG elektrota göre daha iyi bir performans ile cevap verdiğini göstermektedir.



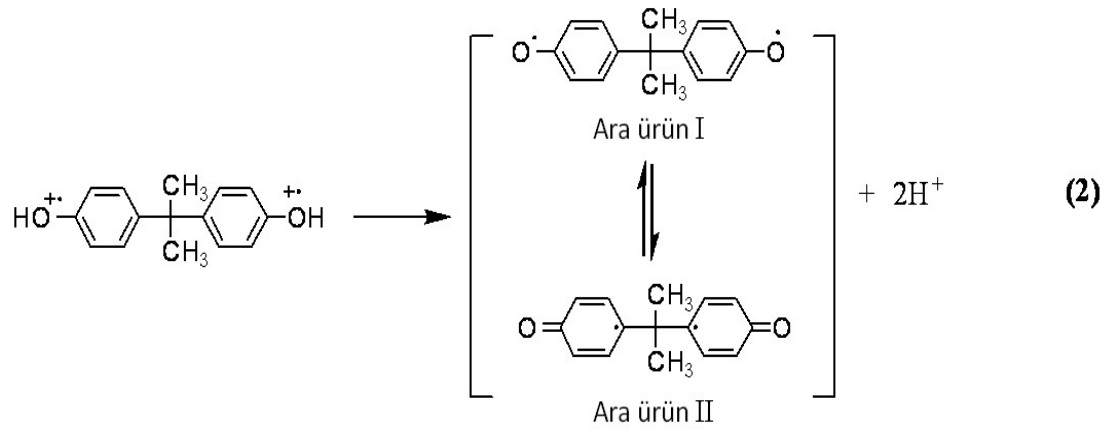
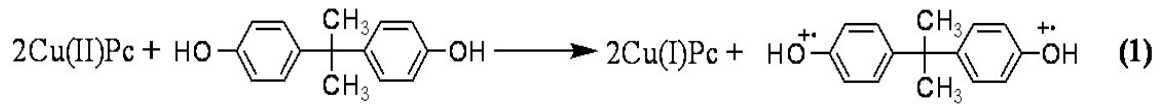
Şekil 5.50 KUG ve CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrotun 0,10 M fosfat tamponunda (pH 2,0) elde edilen dönüşümlü voltamogramları (bisfenol A yokluğunda, Tarama hızı: 100  $\text{mVs}^{-1}$ )



Şekil 5.51 KUG, MWCNT-COOH/KUG, CuPc/KUG ve CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrotların 1,0 mM BFA içeren 0,10 M fosfat tamponunda (pH 2,0) elde edilen dönüşümlü voltamogramları

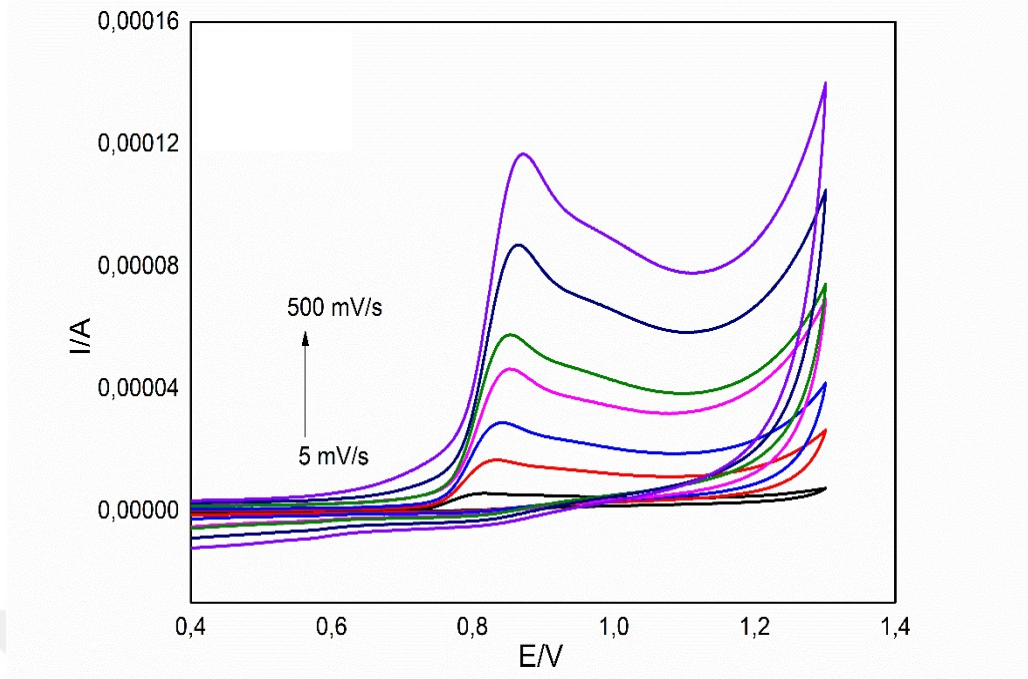
BFA'nın asidik ortamda (pH 2,0) modifiye elektrot yüzeyinde göstermiş olduğu yükseltgenmeye ait reaksiyonun literatürde bulunan diğer çalışmalara dayanılarak aşağıdaki (3) dönüşümü verdiği görülmektedir [37], [39]. Elde edilen akım bu tepkime sonucunda oluşmaktadır. Ayrıca aşağıdaki reaksiyon incelendiğinde elektrot yüzeyinde modifiye ajanı olarak kullanılan CuPc ile BFA arasında nasıl bir etkileşim olduğunu 1 ve 2 numaralı dönüşümlerden anlamak mümkündür.



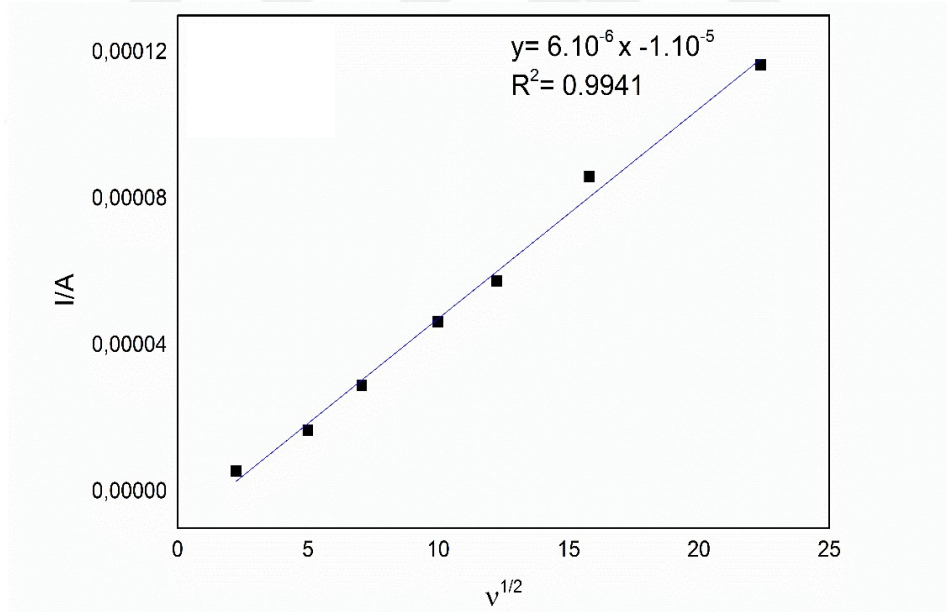


Bisfenol A'nın elektrokimyasal reaksiyon mekanizmasının incelenmesi amacıyla, 0,10 mM BFA içeren çözelti içerisinde CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrotlar ile farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltametri ölçümleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.52). Tarama hızı ve pik akımları arasında hesaplanan doğrusal ilişki, BFA'nın difüzyon kontrollü reaksiyon mekanizmasına sahip olduğunu göstermektedir (Şekil 5.53)[137].

$$i_p = 6 \times 10^{-6} v^{1/2} - 1 \times 10^{-5}, \quad R^2 = 0,9941 \quad (5.7)$$



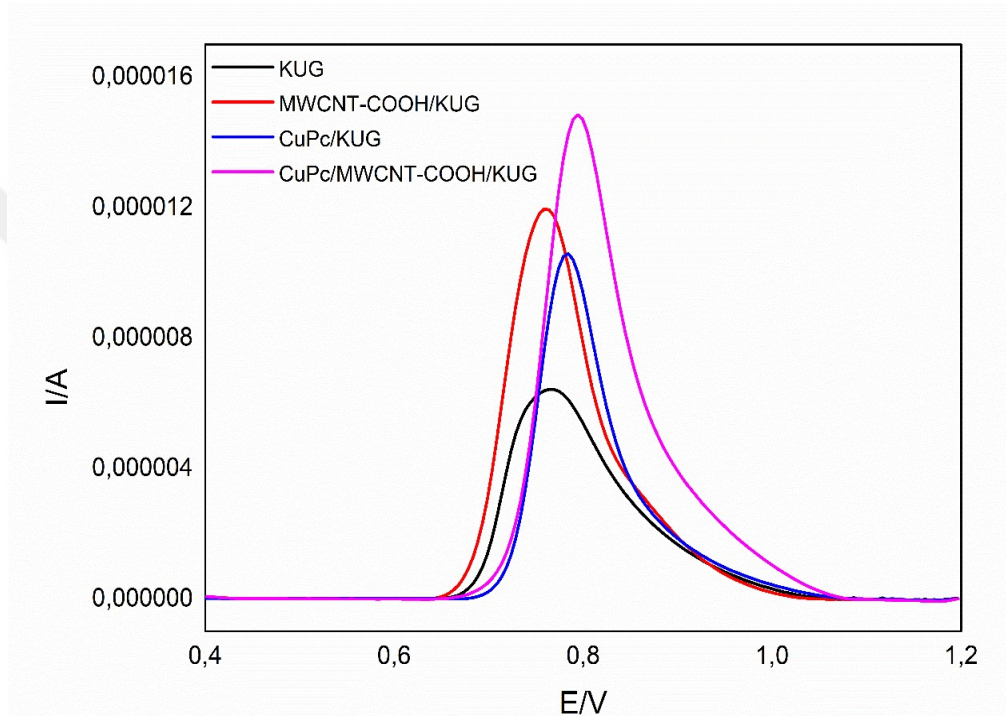
Şekil 5.52 CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrotun 1,0 mM BFA içeren fostat tamponunda (pH 2,0) farklı tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramları



Şekil 5.53 Tarama hızı karekökü ile akım arasındaki doğrusal ilişkiyi gösteren kalibrasyon grafiği

Ayrıca BFA'nın elektrokimyasal yükseltgenmesinde CuPc/MWCNT-COOH/KUG modifiye elektrotunun daha yüksek cevap verdiğini göstermek amacıyla, KUG, MWCNT-COOH/KUG, CuPc/KUG ve CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrotlarının BFA yükseltgenme

pik akım cevapları DPV yöntemi kullanılarak karşılaştırılmıştır (Şekil 5.54). Şekilde görüldüğü gibi CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrot, modifiye edilmemiş KUG elektrotu göre bisfenol A molekülüne, yaklaşık 3 kat daha yüksek cevap vermiştir. Bu durum, CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrotun KUG elektroda göre daha yüksek iletkenliğe sahip olduğunu göstermektedir. MWCNT-COOH ve CuPc ile yapılan adsorpsiyon işlemleri KUG elektrotun yapısını bozmayarak katalitik olarak daha etkin bir yapıya sahip olmasına neden olmuştur.



Şekil 5.54 KUG ve CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrotun 1,0 mM BFA içeren 0,10 M fosfat tamponunda (pH 2,0) elde edilen diferansiyel puls voltamogramları

#### 5.4.5 Adsorpsiyon Koşullarının Optimizasyonu

Modifiye elektrotun bisfenol A'ya olan cevabını arttırabilmek için KUG elektrot yüzeyine adsorbe olan modifiye edici türlerin adsorpsiyon sürecine etki eden parametreler; modifiye edici türün derişimi ve adsorpsiyon için uygun sürenin belirlenmesi sırası ile optimize edilmiştir.

##### 5.4.5.1 Adsorpsiyon için Modifiye Edici Türün Derişiminin Optimizasyonu

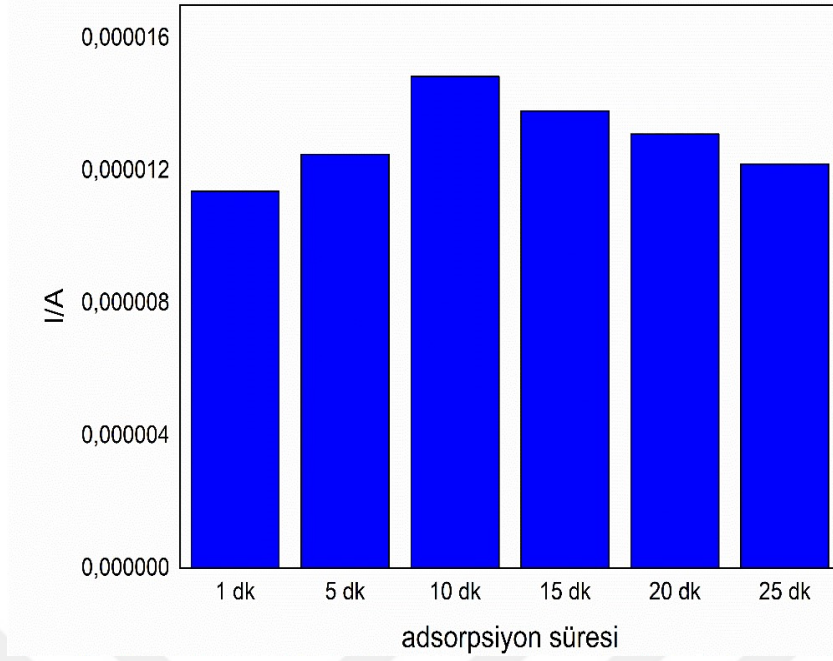
Adsorpsiyon işleminin gerçekleşebilmesi için önemli bir parametre olan modifiye edilecek türün derişiminin optimize edilebilmesi amacıyla metanol içerisinde farklı



derişimlerde bakır ftalosiyanın (CuPc) içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Bu amaçla; 0,01, 0,10 ve 1,0 mM derişimlerde ftalosiyanın çözeltileri hazırlanmıştır. Sonuçlar göstermiştir ki; modifiye edici tür olan CuPc'nin metanol içerisindeki derişimi 1,0 mM olduğunda BFA için performansı oldukça iyi olan bir sensör elde edilmiştir.

#### **5.4.5.2 Adsorpsiyon Süresinin Optimizasyonu**

Adsorpsiyon işlemi sırasında elektrot yüzeyine adsorbe olan türün adsorpsiyon süresi sensörün hassasiyeti üzerinde doğrudan etkili olacağı için optimize edilmesi gereken önemli bir parametre de elektrot yüzeyine adsorbe olan türün adsorpsiyon süresinin optimize edilmesidir. Bu amaçla; elektrot yüzeyine adsorbe olacak türün adsorpsiyon süresinin belirlenmesi oldukça önemli olduğu düşüncesinden yola çıkılarak elektrotlar farklı adsorpsiyon sürelerinde (1, 5, 10, 15, 20 ve 25 dk.) hazırlanarak DPV yöntemiyle BFA tayini için en uygun sürenin belirlenmesi sağlanmıştır. Dönüşümlü voltametri yönteminin düşük hassasiyeti nedeniyle BFA derişiminin izlenmesi DPV yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Böylece bisfenol A'nın pik akım cevabının üzerinde adsorpsiyon süresinin etkisi incelenmiştir. Elde edilen deneysel bulgular göstermiştir ki; 1, 5, 10, 15, 20 ve 25 dk. sürelerde ftalosiyanın çözeltisine daldırılarak hazırlanan elektrotların film kalınlığı BFA pik akım cevabını önemli ölçüde değiştirmiştir (Şekil 5.55). Elde edilen sonuçlara göre 10 dk. süre ile ftalosiyanın çözeltisine daldırılan elektrotlar ile en iyi sinyal cevabının elde edilmesi nedeniyle adsorpsiyon işlemi için optimum süre 10 dk. olarak seçilmiştir.



Şekil 5.55 Farklı sürelerde adsorpsiyon işlemi uygulanan MWCNT-COOH/KUG elektrotların 0,10 M fosfat tamponunda (pH 2,0) elde edilen 1,0 mM BFA'ya ait yükseltgenme pik akımları

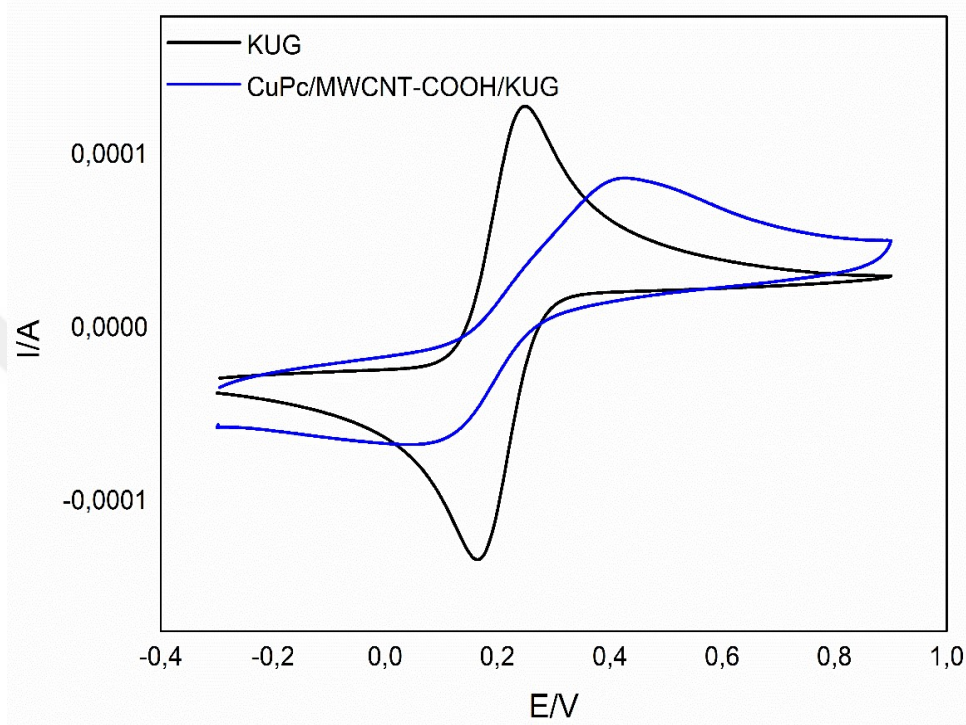
#### 5.4.6 CuPc/MWCNT-COOH/KUG Elektrotunun Karakterizasyon ve Morfoloji Çalışmaları

CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrotunun karakterize edilmesi amacıyla dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, infrared spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskopi analizleri gerçekleştirilmiştir.

##### 5.4.6.1 Modifiye Elektrotun Dönüşümlü Voltametri Ölçümleri

Elektrokimyasal karakterizasyon çalışmaları 0,10 M KCl içeren 2,5 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  çözeltisi içerisinde dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 2,5 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  içeren çözelti içerisinde KUG ve CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrotlar ile elde edilen voltamogramlar Şekil 5.56'da gösterilmektedir. Elde edilen voltamograma göre; KUG elektrot kullanıldığında  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  redoks çifti için yükseltgenme ve indirgenme pik gerilim değerleri sırasıyla +0,25 V ve +0,17 V olarak belirlenmiş ve  $\Delta E_p$  değeri 0,9 V olarak bulunmuştur. CuPc/MWCNT-COOH/KUG'de ise bu yükseltgenme ve indirgenme pik gerilim değerleri sırasıyla +0,42 V ve +0,11 V olarak bulunmuş ve  $\Delta E_p$  değeri 0,31 V olarak hesaplanmıştır. KUG elektrotta oluşan yükseltgenme ve indirgenme sinyalleri daha keskin iken CuPc/MWCNT-COOH/KUG

elektrot ile elde edilen sinyaller daha yayvandır. Ayrıca, CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrot ile gerçekleştirilen ölçümlerde pik akım değerinde ciddi bir azalma meydana gelmiştir. Bu durumun, CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrot yüzeyinde yer alan karboksil gruplarının  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$  redoks çiftini elektrostatik olarak itmesinden dolayı meydana geldiğini söylemek mümkündür[124].

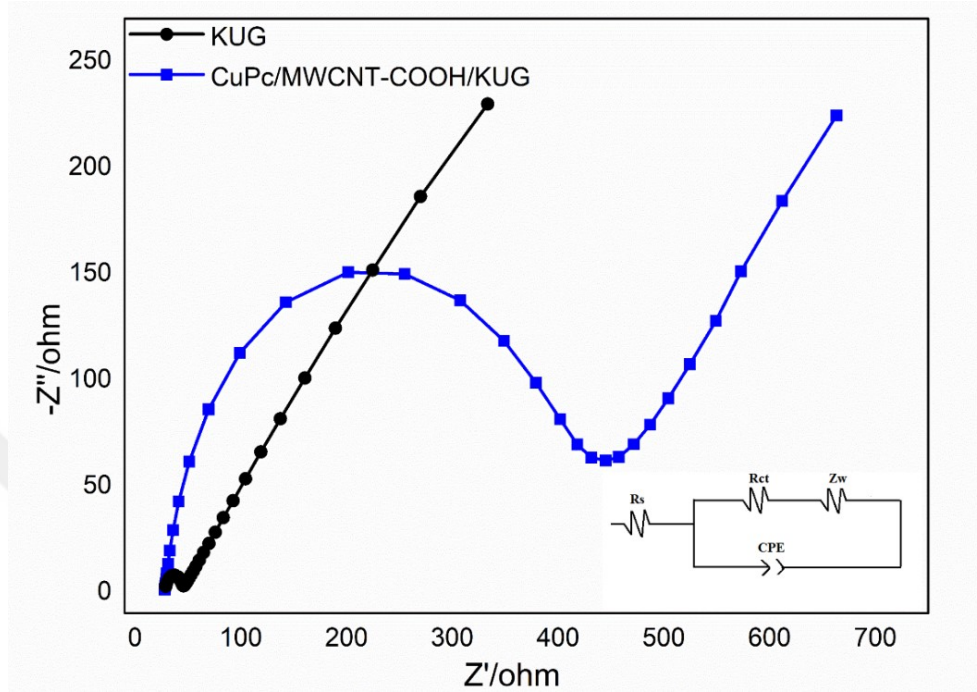


Şekil 5.56 KUG ve CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektroda ait 0,10 M KCl ve 2,5 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  içeren çözelti içerisindeki davranışlarının dönüşümlü voltamogramları

#### 5.4.6.2 Modifiye Elektrotun Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi Ölçümleri

KUG ve CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrotların elektron aktarım özellikleri elektrokimyasal impedans spektrokopi (EIS) yöntemi kullanılarak incelenmiştir. 10 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  ve 0,10 M KCl içeren sulu çözeltide gerçekleştirilen ölçümler sonucunda elde edilen Nyquist diyagramları Şekil 5.57'de verilmiştir. EIS ölçümleri sonucunda, basit devreye göre yapılan fit değeri sonuçlarından KUG ve CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrotların şarj-transfer dirençleri sırasıyla 19,07 ve 392,8  $\Omega$  olarak bulunmuştur. CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrotun şarj-transfer direncinin ( $R_{ct}$ ) KUG elektrot ile kıyaslandığında azaldığı gözlenmektedir [124]. Bu sonuç, CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrotunun elektron transfer aktarımını arttırdığını göstermektedir. Elde edilen sonuçlar modifiye elektrotun  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  redoks çiftini içeren çözeltide alınan

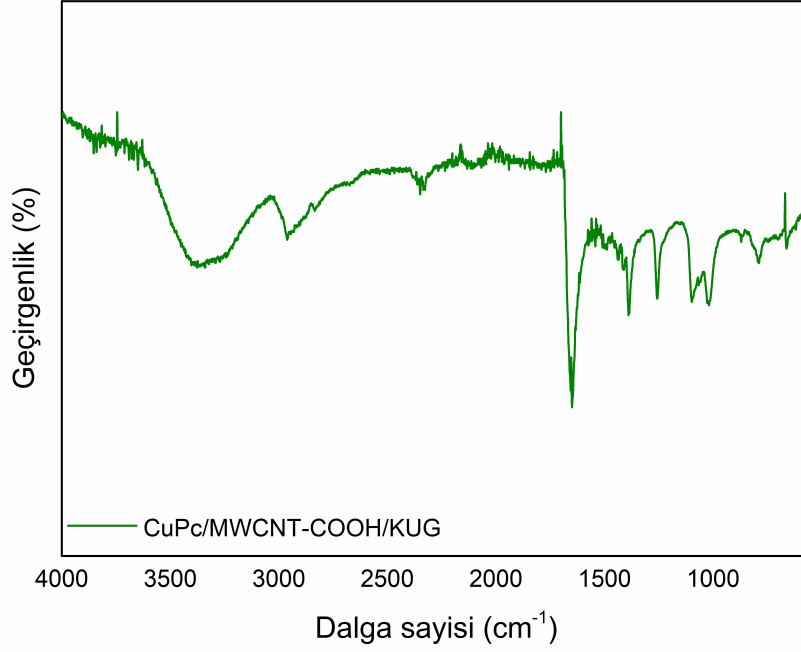
dönüşümlü voltamogramları ile tutarlıdır. Sonuç olarak, hazırlanan CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrotun, boş kalem ucu elektrotun elektrokimyasal davranışına göre önemli ölçüde farklı olduğu söylenebilir.



Şekil 5.57 KUG ve CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrotlarının 0,10 M KCl ve 5,0 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  içeren sulu çözeltide impedans ölçümleriyle elde edilen Nyquist diyagramları

#### 5.4.6.3 Modifiye Elektrotun FTIR Ölçümleri

Adsorpsiyon ile gerçekleştirilen modifikasyon işlemlerinin elektrot yüzeyinde farklılığa neden olup olmadığının incelenmesi amacıyla CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrotunun FTIR ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sonucu alınan spektrumlarda, CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrotunun yüzeyinde KUG elektrottan farklı fonksiyonel grupların olduğu görülmektedir (Şekil 5.58). CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrotuna ait fonksiyonel grupların karakteristik IR bantları sırasıyla verilmiştir (ATR, 4000–600  $\text{cm}^{-1}$ ): 3462  $\text{cm}^{-1}$  ve 1656  $\text{cm}^{-1}$ 'de gelen sinyaller sırasıyla karboksil gruplarının –OH ve C=O titreşimlerine aittir. Hem MWCNT-COOH hem de CuPc yapısında bulunan –COOH gruplarının neden olduğu bu sinyaller elektrot yüzeyinde bu fonksiyonel grupların varlığını kanıtlar niteliktedir. Ayrıca, 3000  $\text{cm}^{-1}$ 'in hemen altında gelen sinyallerin alifatik –CH ve –CH<sub>3</sub> gruplarına ait olduğu ve 1200-1300  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gelen sinyallerin ise CuPc'e ait eter gruplarını temsil ettiğini söylemek mümkündür [144].

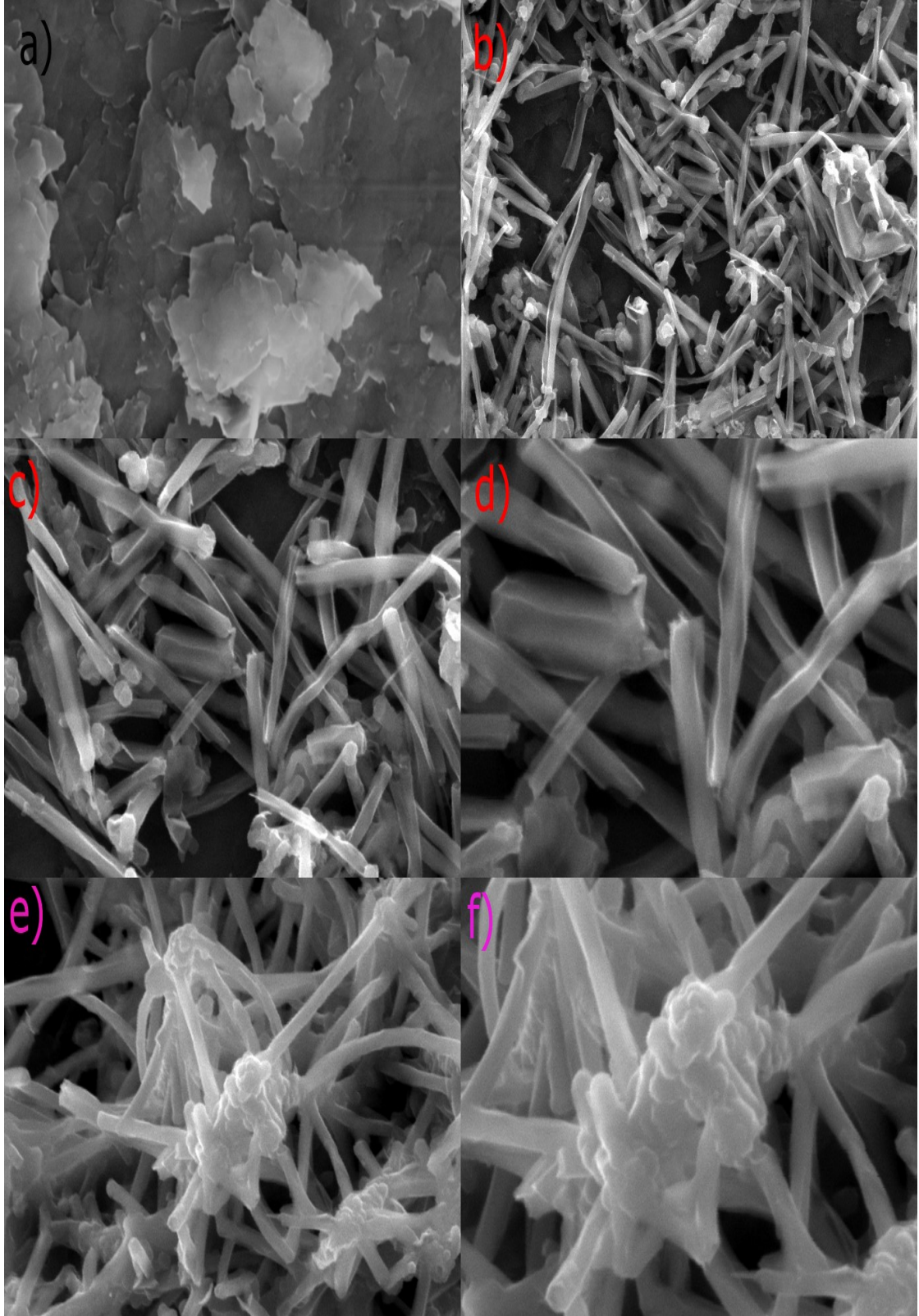


Şekil 5.58 CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrotunun FTIR spektrumu

#### 5.4.6.4 Modifiye Elektrotların SEM Analizleri

Elektrotların yüzey morfolojileri SEM cihazı ile incelenmiştir. KUG elektrot için SEM görüntüsü incelendiğinde grafit tabakalarının yüzeyi düz bir görüntüye sahiptir (Şekil 5.59a). KUG elektrot, MWCNT-COOH değiştirildiğinde, karbon nanotüpler elektrot yüzeyine homojen olarak dağılmıştır ve elektrot morfolojisinde değişim meydana getirmiştir (Şekil 5.59b, c ve d). CuPc ile modifiye edilen MWCNT-COOH/KUG elektrotların görüntüleri incelendiğinde MWCNT-COOH ile CuPc'nin etkileşim halinde olduğu karbon nanotüpler etrafında organik malzemelerinde (CuPc) biriktiği görüntüler ortaya çıkmıştır (Şekil 5.59e ve f). Bu sonuçlar, MWCNT-COOH ve CuPc'nin KUG elektrotun yüzeyinde değişiklik meydana getirdiğini açık bir şekilde teyit eder. Böylece, hazırlanan elektrotun CuPc/MWCNT-COOH/KUG olduğu morfolojik olarak da doğrulanmıştır.





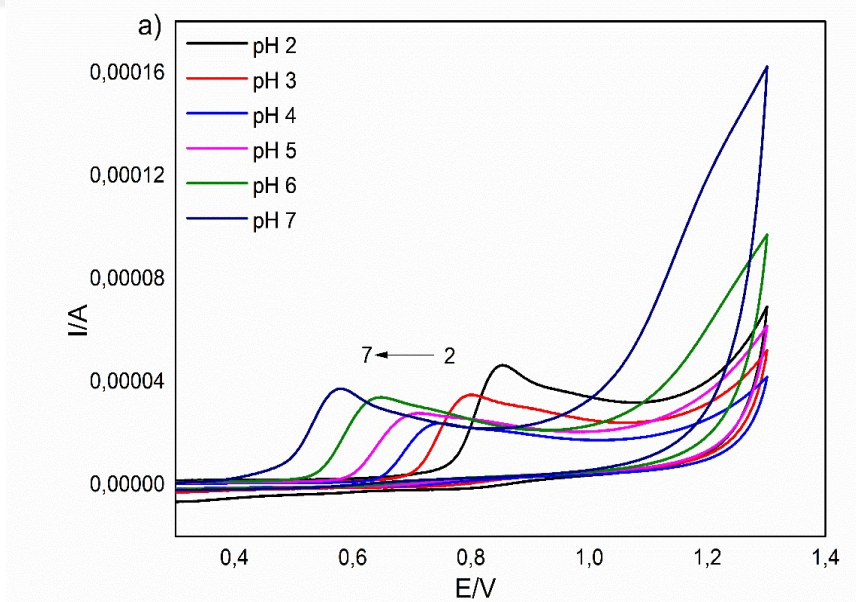
Şekil 5.59 a) KUG (25000 büyütme), b) MWCNT-COOH/KUG (25000 büyütme), c) MWCNT-COOH/KUG (50000 büyütme) ve d) MWCNT-COOH/KUG (100000 büyütme) ve e) CuPc/MWCNT-COOH/KUG (50000 büyütme), f) CuPc/MWCNT-COOH/KUG (100000 büyütme) elektrotlarının SEM görüntüleri

#### 5.4.7 Bisfenol A Tayini için Analiz Koşullarının Belirlenmesi

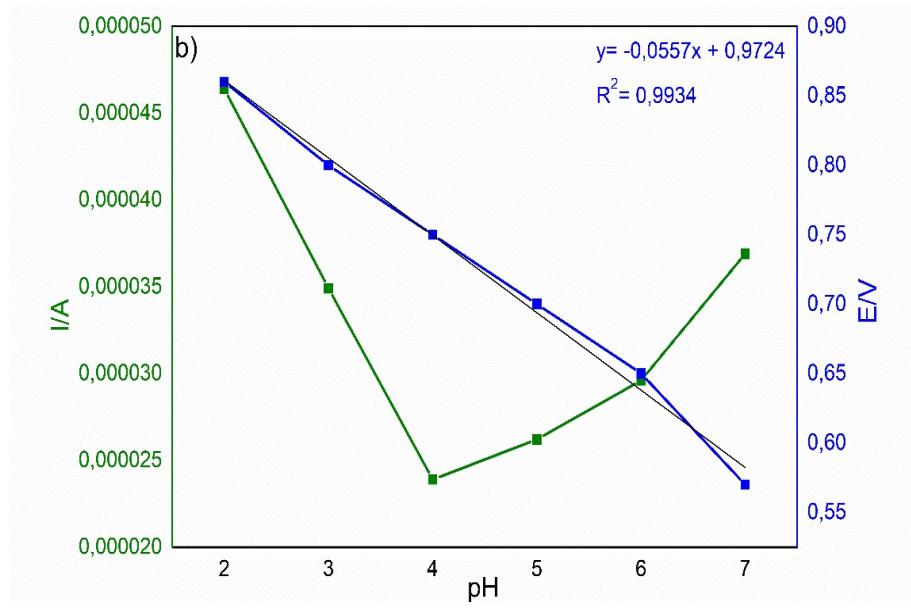
##### 5.4.7.1 Ölçüm Ortamının pH'sının Optimizasyonu

CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrotun elektrokimyasal davranışı BFA varlığında farklı pH'larda CV yöntemiyle incelenmiştir. Bu amaçla farklı pH'lardaki (2, 3, 4, 5, 6 ve 7) fosfat tamponlarında BFA yükseltgenme pik akımları ölçülerek grafiğe geçirilmiştir (Şekil 5.60). Ölçüm pH'sının 2,0 olduğu durumda bisfenol A yükseltgenme pik akımının en yüksek değerde olduğu, pH 4,0'e kadar akım değerinde bir azalma meydana geldiği ve pH 4,0'den sonra pH 7,0'ye kadar pH artışı ile analit sinyalinin arttığı gözlemlenmiştir. Bu nedenle BFA tayini için en uygun pH değerinin 2,0 olduğuna karar verilmiştir.

BFA yükseltgenme pik gerilimleri ve pik akımları ölçüm ortamı pH'sına karşı grafiğe geçirilmiştir. Grafikte de görüldüğü gibi pH artışı ile pik potansiyel değerinde doğrusal artış görülmüştür (Şekil 5.61). Grafikte görüldüğü üzere, pH değerinin bisfenol A'nın yükseltgenme pik akımına karşı hem potansiyel değeri üzerinde hem de akım cevabı üzerinde oldukça etkili olmuştur.



Şekil 5.60 CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrotların farklı pH değerlerinde elde edilen 1,0 mM BFA'ya ait dönüşümlü voltamogramları



Şekil 5.61 pH-akım-potansiyel ilişkisini gösteren grafik

#### 5.4.8 Bisfenol A Tayininde Elektroaktif Türlerin Etkilerinin İncelenmesi

Gıda ambalajlarında bulunan ve gıdaya bulaşması söz konusu olabilen maddeler gıda ürünlerine bulaştığında birçok farklı tür ile birlikte bulunmaktadır. Bu nedenle ilk olarak, tayini yapılacak molekülün bu türler varlığında ölçümleri yapılarak pik akımına etkileri incelenmelidir. Çünkü ölçüm ortamında bulunan diğer aktif türlerin varlığı bisfenol A'nın elektrokimyasal davranışını etkileyebilmektedir. Bu nedenle, girişim yapabilecek elektroaktif türlerin etkileri, bu türlerin varlığında ve yokluğunda gerçekleştirilen voltametrik ölçümlerle belirlenmiştir. Bu amaçla BFA tayinlerinde sıklıkla girişim etkisi gösteren fenol, sodyum klorür, sodyum sülfat, metanol,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{K}^{+}$  ve  $\text{Cd}^{2+}$  türlerinin etkileri yapılan DPV ölçümleri ile belirlenmiştir. Bu amaçla, 0,10 mM bisfenol A içeren çözeltiye 1000 kat derişimde sodyum klorür, sodyum sülfat ve metanol ilave edilmiştir. Bu türlerin elektroaktif olması nedeniyle BFA'nın sinyalinde herhangi bir değişiklik görülmemiştir. Ek olarak; 100 kat derişimde ilave edilen fenol bileşiğinin BFA sinyalinde meydana getirdiği sapmanın %5,0 den küçük olduğu görülmüştür. Sularda bulunan aşağıdaki metal türlerinin 100 kat derişimde ilavesi ise BFA'ya ait akım cevabında Çizelge 5.5'de görüldüğü gibi değişiklikler meydana getirmiştir. Tüm bu sonuçlar göstermektedir ki, CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrot bisfenol A'nın saptanması için iyi bir anti-girişim yeteneğine sahiptir.



Çizelge 5.5 Girişim yapan türlerin etkisi (10,0 µM BFA, pH 2,0 fosfat tampon çözeltisi)

| Girişim Türleri<br>(1mM) | Akım (µA) | Akım Farkı (µA) | %RSD |
|--------------------------|-----------|-----------------|------|
| -                        | 148,39    | -               | -    |
| Cu <sup>2+</sup>         | 147,56    | -0,83           | 2,94 |
| Fe <sup>3+</sup>         | 149,92    | 1,53            | 3,18 |
| Pb <sup>2+</sup>         | 147,14    | -1,25           | 3,32 |
| K <sup>+</sup>           | 149,81    | 1,42            | 2,97 |
| Cd <sup>2+</sup>         | 149,74    | 1,35            | 2,16 |

#### 5.4.9 Analitik Parametrelerin Belirlenmesi

Bisfenol A'nın CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrot ile tayin edilmesinde doğrusal aralık, tayin sınırı, tekrarlanabilirlik ve kararlılık gibi analitik parametreler belirlenmiştir. Kalibrasyon eğrisi oluşturulması amacıyla farklı miktarlarda BFA içeren çözeltilerden elde edilen yükseltgenme pik akımları derişime karşı grafiğe geçirilmiştir. Artan BFA derişimiyle gerçekleştirilen ölçümlerde elde edilen voltamogramlar Şekil 5.62'de gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar göstermiştir ki; kalibrasyon grafiğinde  $2,75 \times 10^{-5}$  ile  $1,0 \times 10^{-4}$  M ve  $2,75 \times 10^{-5}$  ile  $1,0 \times 10^{-7}$  M ile olmak üzere iki doğrusal aralık elde edilmiştir. BFA için gözlenebilme sınırının belirlenmesinde kalibrasyon grafiğinin ilk bölgesinden yararlanılmıştır. Kalibrasyon grafiği ilk bölge için 0,9955 doğrusal regrasyon katsayısıyla ( $R^2$ ),  $I_p$  (A) =  $0,2518C_{BFA}(M) + 8 \times 10^{-8}$  eşitliğine sahip doğrusal bir ilişki göstermiştir (Şekil 5.63). Gözlenebilme sınırı 0,0189 µM olarak belirlenmiştir (S/N= 3). Bu çalışmada elde

edilen doğrusal aralık ve gözlenebilme sınırı literatürde daha önce yapılan çalışmalar ile karşılaştırılmıştır (Çizelge 5.6).

Çizelge 5.6 Önerilen elektrot (CuPc/MWCNT-COOH/KUG) ve diğer rapor edilen sensörlerin analitik parametrelerinin karşılaştırılması

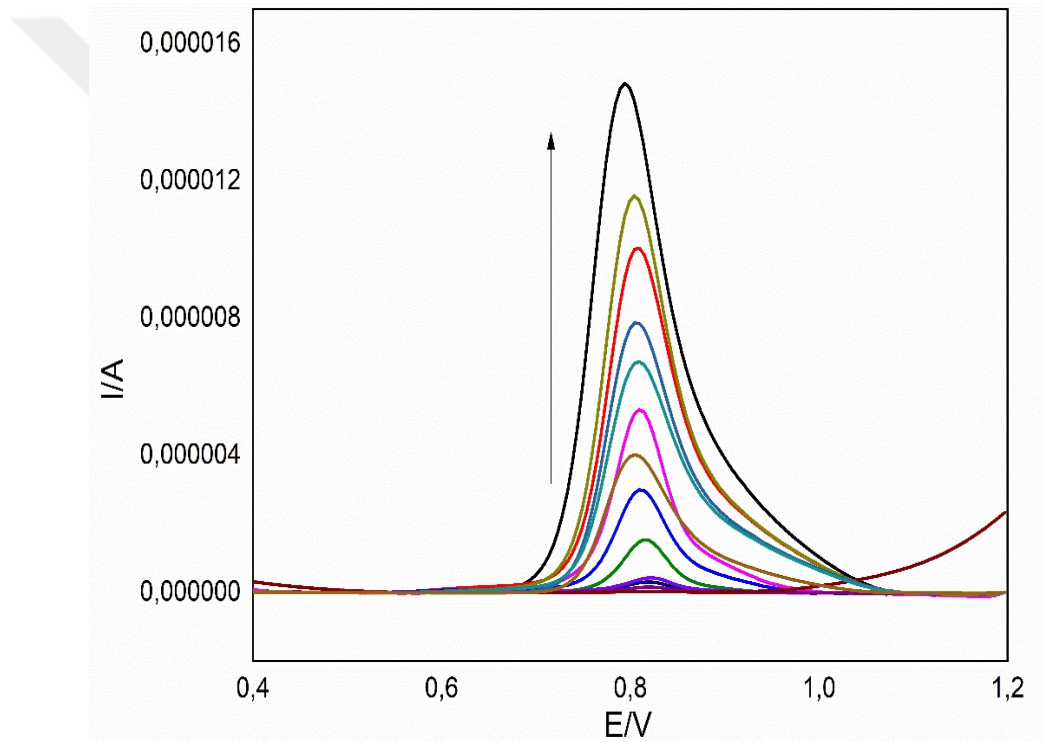
| Elektrot              | Yöntem | Doğrusal çalışma aralığı ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) | Gözlenebilme sınırı ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) | Ref.       |
|-----------------------|--------|-----------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------|
| AuNP/PVP/PGE          | SWAdSV | 0,03 – 1,1                                          | 0,001                                          | [38]       |
| PGE/NiPcTS            | DPV    | 0,5 – 10,0                                          | 0,029                                          | [145]      |
| poly(CTAB)-MWCNTs-PGE | SWV    | 0,0002 – 0,81                                       | 0,0013                                         | [146]      |
| AuNP/MWCNT/GCE        | DPV    | 0,01 – 0,7                                          | 0,004                                          | [37]       |
| MWCNT-COOH/CoPc/GCE   | CV     | 0,004 – 0,11                                        | 0,003                                          | [90]       |
| CuPc/MWCNT-COOH/KUG   | DPV    | 0,075 - 27,5                                        | 0,0189                                         | Bu çalışma |

Kısaltmalar: AuNP: altın nanopartikül; PVP: polivinilpirolidon; NiPc: nikel ftalosiyanın CoPc: kobalt ftalosiyanın; MWCNT: çok duvarlı karbon nanotüp; poly(CTAB): poli(Setiltrimetilamonyum bromür).

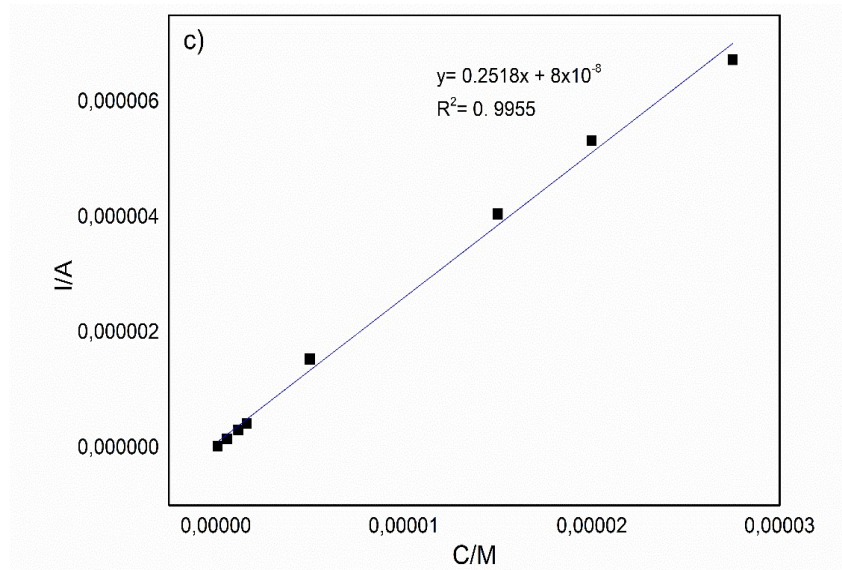
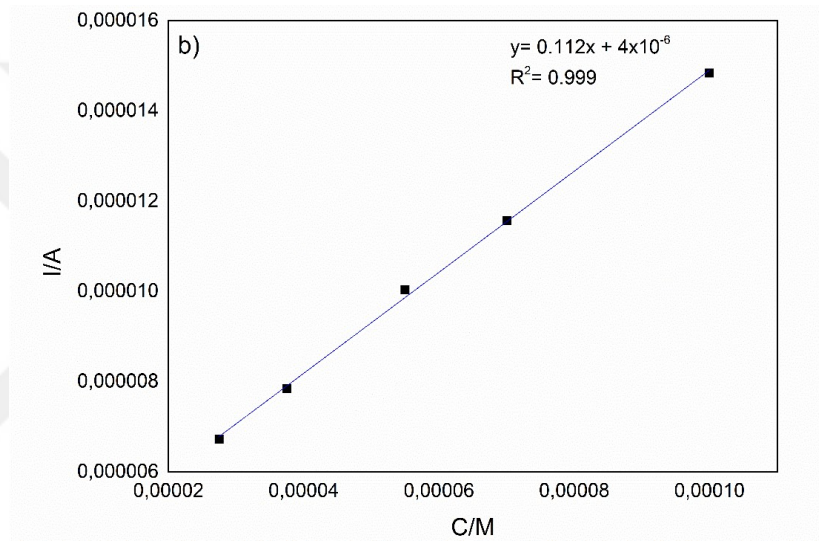
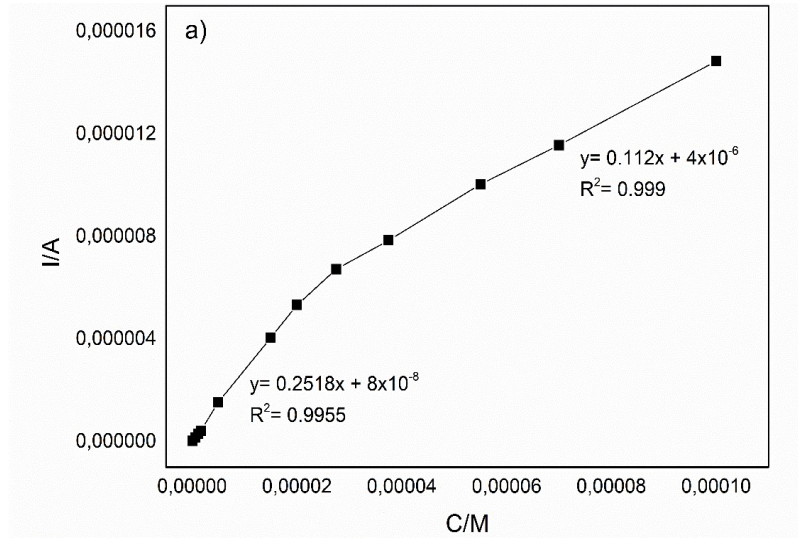
Bu sonuçlar; BFA'nın voltametrik yöntemler kullanılarak yapılan tayininde, CuPc/MWCNT-COOH/KUG modifiye elektrotun daha önceki çalışmalarda kullanılan bazı modifiye elektrotlara göre üstün elektrokimyasal özelliklere sahip olduğunu göstermektedir. CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrotların tekrar üretilebilirlik çalışmalarının gerçekleştirilmesi amacıyla, her ölçüm için yeni modifiye elektrot kullanılmıştır. Ayrıca on adet yeni elektrot hazırlanarak 0,10 mM bisfenol A içeren çözeltide DPV ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sonucu, modifiye elektrotlar ile

ölçülen pik akımlarının standart sapması %3,42 bulunmuştur (N= 10). Bu sonuç, CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrotların yüksek kararlılıkta tekrar üretilebilir olduğunu göstermiştir. CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrotların kararlılıklarının belirlenebilmesi amacıyla bir dizi ölçüm gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, hazırlanan modifiye elektrotlar desikatör içerisinde 60 gün bekletilmiş ve BFA ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümler sonucunda 60 gün bekletilmiş CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrotun asıl cevabının %96'sını koruduğu belirlenmiştir. Bu sonuç CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrotun oldukça yüksek kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir.

$$I_p (A) = 0,2518 C_{BFA}(M) + 8 \times 10^{-8}, \quad R^2 = 0,9955 \quad (5.8)$$



Şekil 5.62 CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrotlar ile farklı miktarda BFA içeren çözeltilerde elde edilen diferansiyel puls voltamogramları



Şekil 5.63 a), b) ve c) Farklı miktarlarda BFA içeren çözeltilere ait akım-derişim ilişkisini gösteren kalibrasyon grafikleri

#### 5.4.10 Gerçek Örneklerde Bisfenol A Tayini

Tayini yapılan analitin gerçek örnekler içerisinde analizi oldukça önemlidir. Çünkü gerçek örneklerde molekülün tayini, hazırlanan yöntemin moleküle karşı ne kadar seçici olduğunu göstermektedir. Bu amaçla, hazırlanan CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrotların BFA'nın tayinine yönelik uygulanabilirliği, yerel marketlerden alınan ve plastik ambalajlarda bulunan su örneğini içeren çözeltide değerlendirilmiştir. Ölçümlerde kullanılan su örnekleri herhangi bir ön işlem uygulamadan 0,10 M fosfat tamponunda (pH 2,0) gerekli seyreltme yapılarak hazırlanmıştır.

Çizelge 5.7 CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrot ile gerçek örneklerde BFA tayini

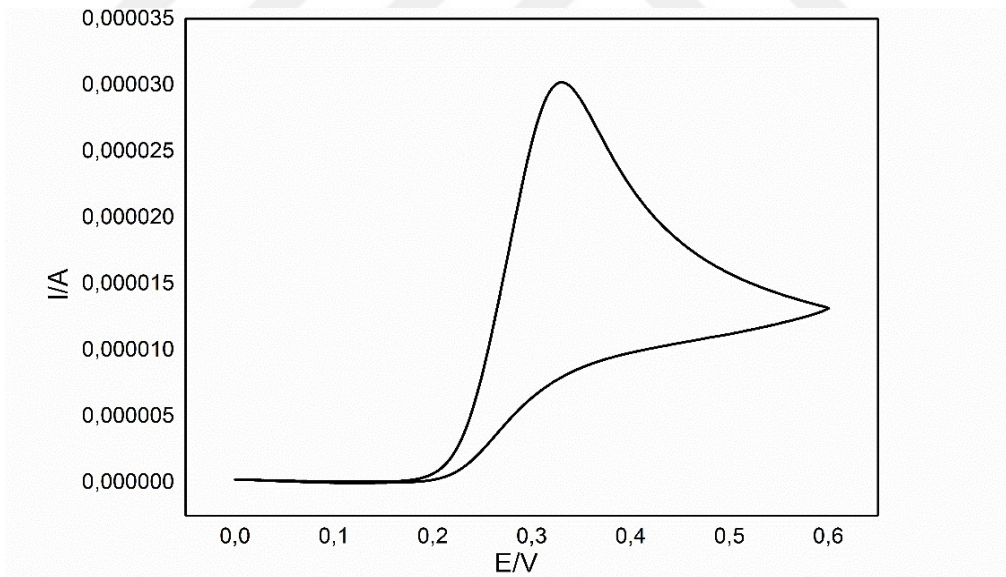
| Örnek   | Başlangıçta ( $\mu\text{M}$ ) | Eklenen ( $\mu\text{M}$ ) | Eklenenden sonra toplam ( $\mu\text{M}$ ) | RSD (%) (n=5) | Geri Kazanım (%) |
|---------|-------------------------------|---------------------------|-------------------------------------------|---------------|------------------|
| Örnek 1 | Tayin edilemedi               | 5,0                       | 4,99                                      | 3,87          | 98,00            |
| Örnek 2 | Tayin edilemedi               | 5,0                       | 4,99                                      | 3,94          | 99,60            |
| Örnek 3 | Tayin edilemedi               | 5,0                       | 4,99                                      | 3,54          | 99,78            |

Ek olarak, geri kazanım çalışmaları da gerçekleştirilmiştir. CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrotlarla su örneklerinde gerçekleştirilen geri kazanım deneylerinde elde edilen değerler Çizelge 5.7 de görüldüğü gibidir. Bu sonuçlar hazırlanan modifiye elektrotun bisfenol A tayininde güvenli bir şekilde kullanılabileceğini göstermektedir.

## 5.5 MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG Elektrot Temelli Askorbik Asit Sensörü Geliştirilmesi

### 5.5.1 KUG Elektrot ile Askorbik Asitin Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi

Modifiye elektrot tabanlı sensör çalışmalarında temel amaç, hedef molekülün elektrokimyasal davranışını iyileştirmek için uygun modifikasyon işleminin oluşturulmasıdır. Modifikasyon işleminin başarılı sayılabilmesi için, hedef molekülün elektrokimyasal davranışının modifiye edilmeyen elektrota göre daha iyi olması gerekmektedir. Bu nedenle öncelikli olarak, hedef moleküllerin modifiye edilmeyen elektrotlardaki elektrokimyasal davranışları belirlenmiştir. Bu amaçla, askorbik asitin KUG elektrotlar kullanılarak 0,10 M fosfat tamponunda dönüşümlü voltametri yöntemiyle elektrokimyasal davranışı incelenmiştir (Şekil 5.64). Görüldüğü gibi askorbik asit KUG elektrot yüzeyinde +0,33 V'da tersinmez bir yükseltgenme piki oluşturmuştur. KUG elektrot yüzeyine uygulanan modifikasyonların etkinliği aynı koşullarda alınan voltamogramların karşılaştırılmasıyla belirlenmiştir.



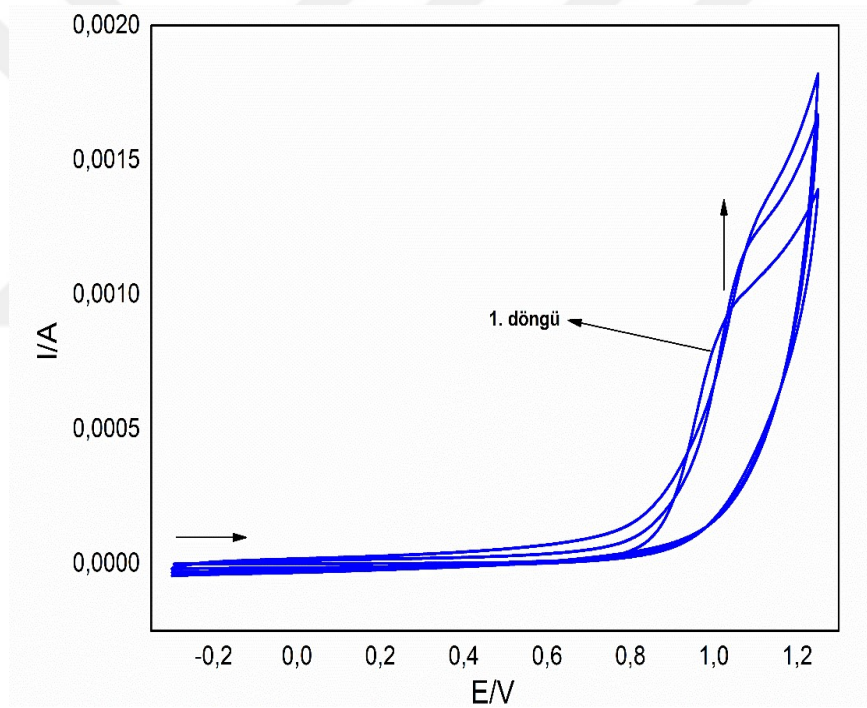
Şekil 5.64 Askorbik asitin (500  $\mu$ M) 0,10 M fosfat tamponunda (pH 2,0) KUG elektrot ile elde edilen dönüşümlü voltamogramı (Tarama hızı: 100 mVs<sup>-1</sup>)

### 5.5.2 PEDOT Kaplı KUG Elektrotun Hazırlanması

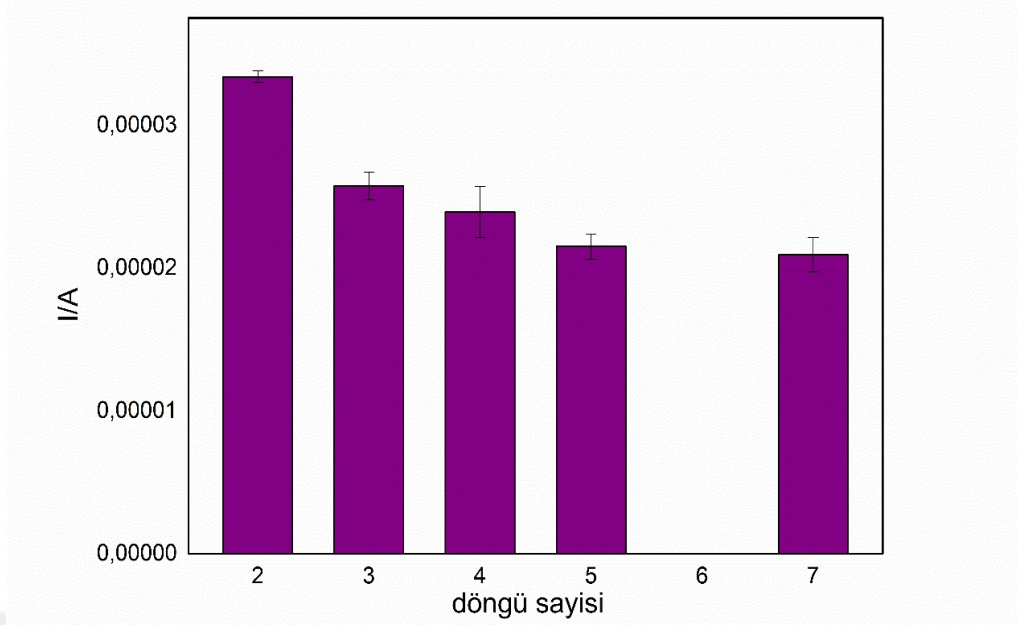
KUG elektrotun polimerizasyon çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramları Şekil 5.65'de verilmiştir. Görüldüğü gibi ileri yöndeki taramada EDOT monomeri KUG



yüzeyinde +1,03 V'da tersinmez bir yükseltgenme piki oluşturmuştur. Buna karşın, geri yöndeki taramada herhangi bir pik meydana gelmemiştir. İkinci ve üçüncü taramada yükseltgenme pikinin şiddetinin arttığı görülmüştür. Polimerizasyon sonunda elektrot yüzeyinde siyah bir filmin kaplandığı gözlenmiştir. Buradan KUG yüzeyinde PEDOT'un oluştuğu sonucuna varılmıştır. Polimer film kalınlığını optimize edebilmek amacıyla 2, 3, 4, 5 ve 7 döngü dönüşümlü voltamogram alınarak hazırlanan elektrotların performansları karşılaştırıldığında ise en uygun film kalınlığının 2 döngü alınarak hazırlanan elektrot ile elde edildiği görülmüştür (Şekil 5.66). Elde edilen modifiye elektrotlar PEDOT/KUG olarak kodlanmıştır. Hazırlanan PEDOT/KUG elektrotlar karbonat gruplarının uzaklaştırılması amacıyla %10'luk  $\text{HClO}_4$  çözeltisinde 24 saat bekletilmiştir [123].



Şekil 5.65 KUG elektrotun 0,10 M fosfat tamponu (pH 2,0) içeren ultra saf su içerisinde 0,10 M  $\text{LiClO}_4$  ve  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  içeren çözeltiye 10 mM EDOT monomeri ilave edilerek hacimce %5 asetonitril varlığında elde edilen dönüşümlü voltamogramları (Tarama hızı:  $50 \text{ mVs}^{-1}$ , 3 döngü)

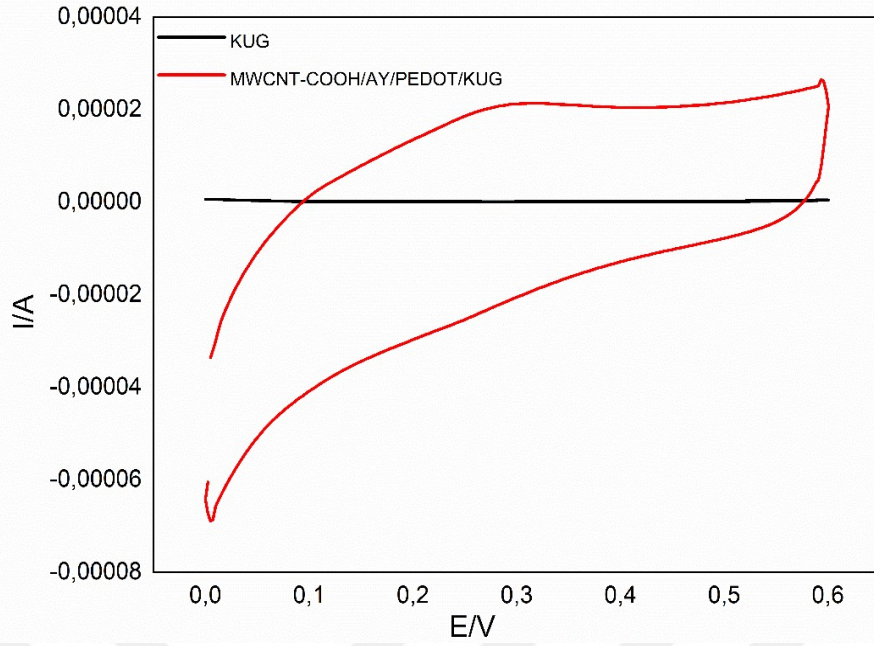


Şekil 5.66 Farklı döngü sayılarında dönüşümlü voltamogram alınarak hazırlanan PEDOT/KUG elektrotlarının 500 µM askorbik asite karşı olan davranışlarının karşılaştırılması

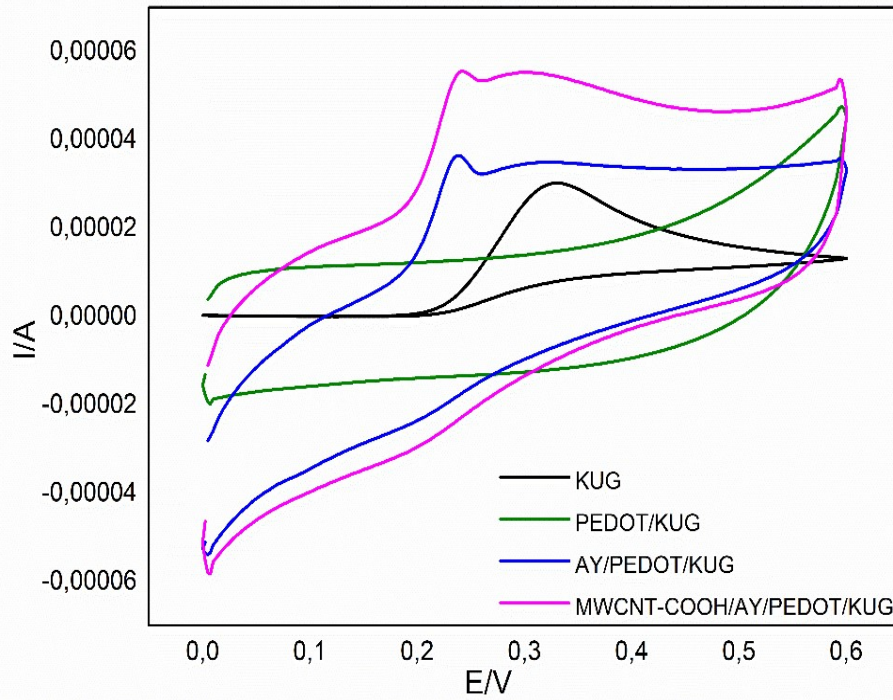
### 5.5.3 PEDOT/KUG Elektrotun Elektrokimyasal Davranışına Aşırı Yükseltgeme İşleminin Etkisi

Hazırlanan PEDOT/KUG elektrotların elektrokimyasal davranışı dönüşümlü voltametri yöntemi ile incelenmiş ve modifiye edilmeyen KUG elektrot ile karşılaştırılmıştır (Şekil 5.67). Görüldüğü gibi, KUG elektrotun dönüşümlü voltamogramında herhangi bir elektroaktivite mevcut değildir. Aynı şekilde MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG elektrotun voltamogramında da askorbik asitin yükseltgenme sinyali ile etkileşim halinde olabilecek bir yükseltgenme piki yer almamaktadır. Bu da çalışılan aralıkta, hazırlanan modifiye elektrotun elektroaktiviteye sahip olmadığını göstermektedir. Modifiye elektrotlar için bu durum elektroaktif türlerin elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi açısından oldukça önemlidir. Çünkü modifiye elektrotun elektroaktivite göstermesi çalışma aralığını daraltır. MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG elektrotun elektrokimyasal davranışı askorbik asit içeren ortamda da incelenmiştir (Şekil 5.68). Görüldüğü gibi, askorbik asit varlığında benzer şekilde belirgin bir pik elde edilmiştir. Bu da, MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG elektrotun askorbik asite KUG, PEDOT/KUG ve AY-PEDOT elektrotlara göre daha iyi bir performans ile cevap verdiğini göstermektedir.



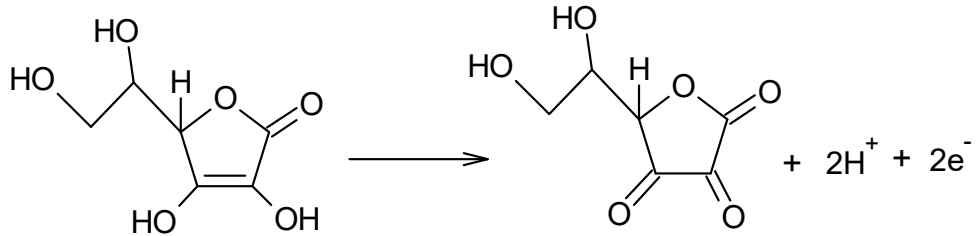


Şekil 5.67 KUG ve MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG elektrotun 0,10 M fosfat tamponunda (pH 2,0) elde edilen dönüşümlü voltamogramları (askorbik asit yokluğunda, Tarama hızı: 100 mVs<sup>-1</sup>)



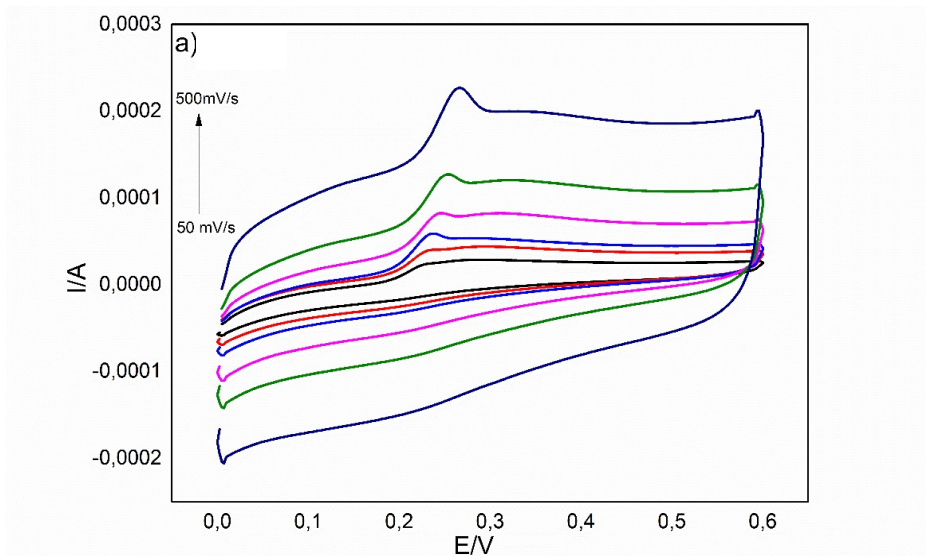
Şekil 5.68 KUG, PEDOT/KUG, AY-PEDOT/KUG ve MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG elektrotlarının 500 µM askorbik asit içeren 0,10 M fosfat tamponunda (pH 2,0) elde edilen dönüşümlü voltamogramları

Askorbik asitin modifiye elektrot yüzeyinde göstermiş olduğu tersinmez yükseltgenmeye ait reaksiyonun literatür çalışmalarına dayanılarak aşağıdaki dönüşümü verdiği görülmektedir. Elde edilen akım bu tepkime sonucunda oluşmaktadır [147].

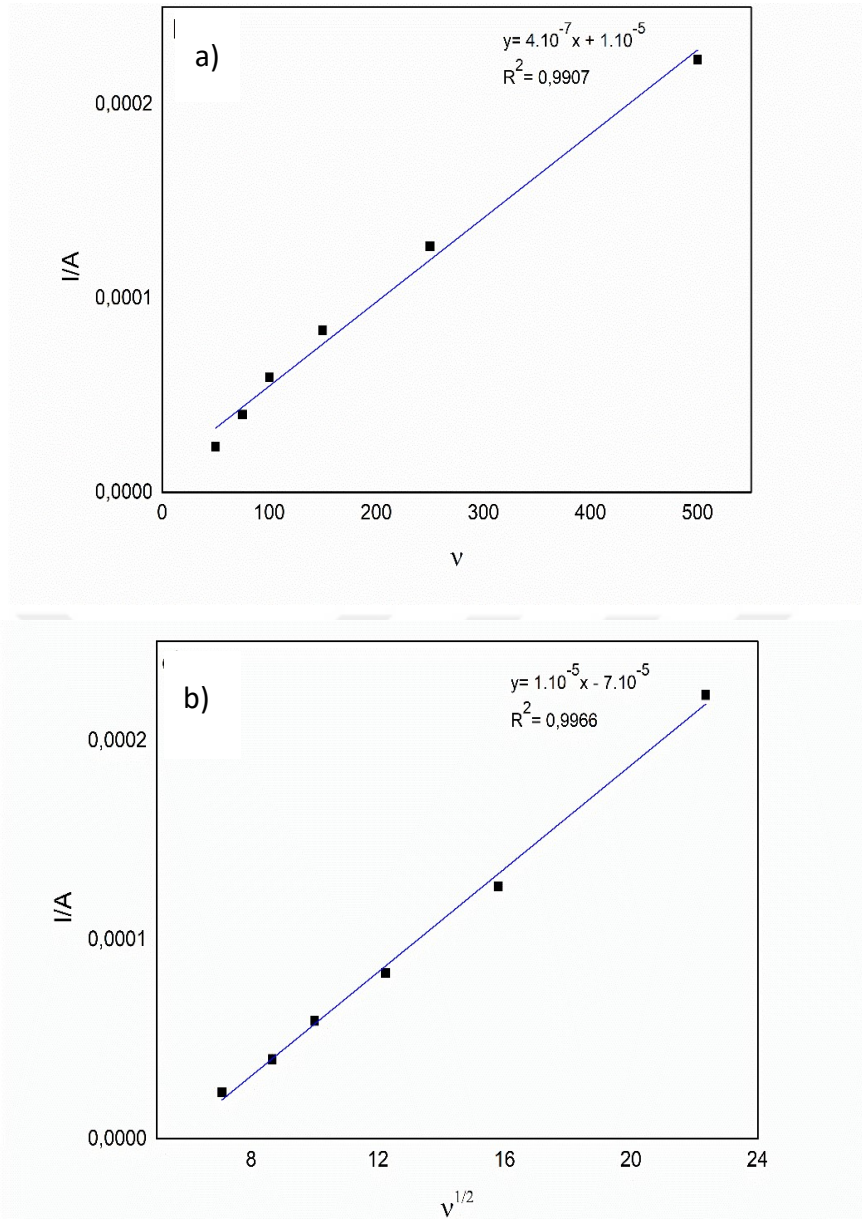


Askorbik asitin elektrokimyasal reaksiyon mekanizmasının incelenmesi amacıyla, 500  $\mu\text{M}$  askorbik asit içeren çözelti içerisinde MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG elektrotlar ile farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltametri ölçümleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.69). Tarama hızı ve pik akımları arasında hesaplanan doğrusal ilişki, askorbik asitin difüzyon kontrollü mekanizmanın yanında adsorpsiyon kontrollü reaksiyon mekanizmasına da sahip olduğunu göstermektedir (Şekil 5.70a, b) [137].

$$i_p = 1 \times 10^{-5} v^{1/2} - 7 \times 10^{-5}, R^2 = 0,9966 \quad (5.9)$$



Şekil 5.69 MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG elektrotun 500  $\mu\text{M}$  askorbik asit içeren fostat tamponunda (pH 2,0) farklı tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramları

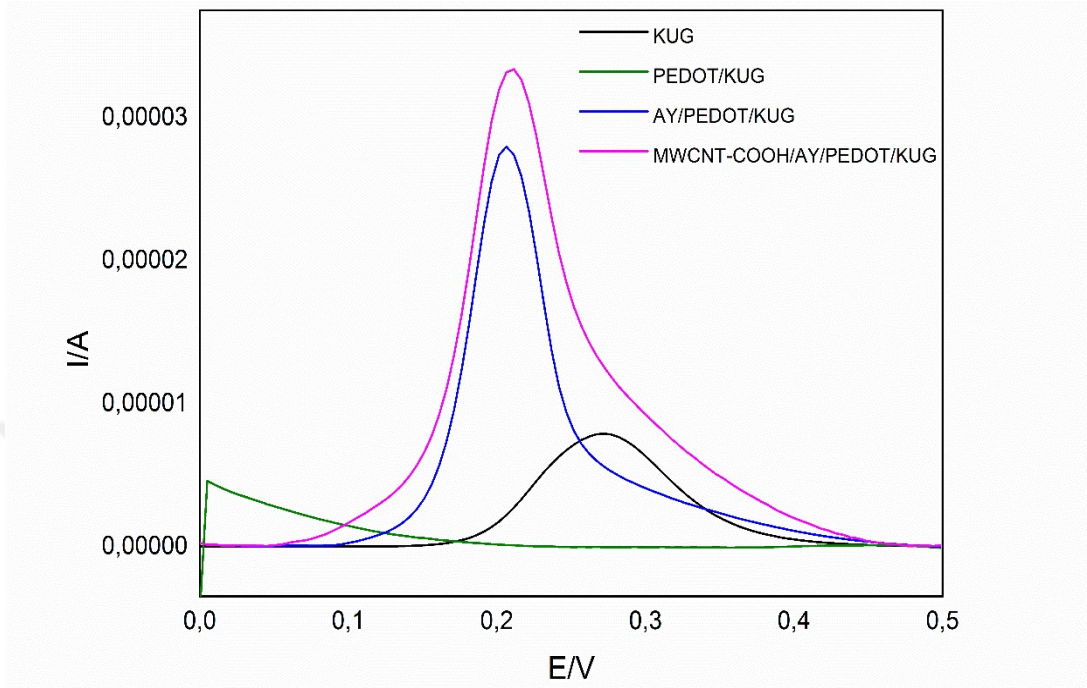


Şekil 5.70 a) Tarama hızı ile akım arasındaki doğrusal ilişkiyi gösteren grafik b) tarama hızı karekökü ile akım arasındaki doğrusal ilişkiyi gösteren grafik

Ayrıca askorbik asitin elektrokimyasal yükseltgenmesinde MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG modifiye elektrotunun daha yüksek cevap verdiğini göstermek amacıyla, KUG, PEDOT/KUG, AY- PEDOT/KUG ve MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG elektrotlarının askorbik asit yükseltgenme pik akım cevapları DPV yöntemi kullanılarak karşılaştırılmıştır (Şekil 5.71). Şekilde görüldüğü gibi MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG elektrot, modifiye edilmemiş KUG elektrota göre askorbik asit molekülüne, yaklaşık 4 kat daha yüksek cevap vermiştir. Bu durum, MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG elektrotun AY-PEDOT/KUG, PEDOT/KUG ve KUG elektrotlarına göre katalitik etkinliğinin daha iyi



olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon işlemi ile uygulanan modifiye basamağı AY-PEDOT/KUG ve PEDOT/KUG elektrotlarının yapısını bozmamış, daha iletken bir yapıya sahip olmalarına neden olmuştur.



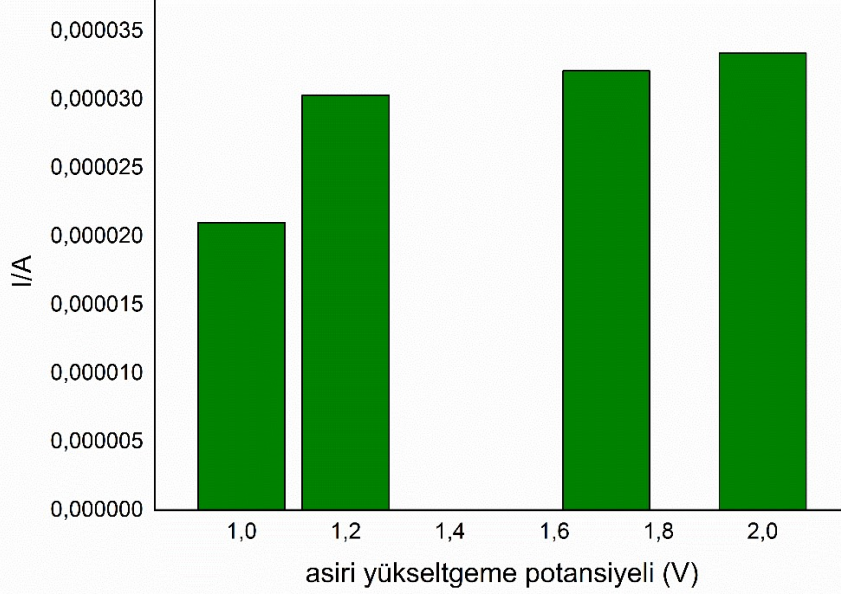
Şekil 5.71 KUG, PEDOT/KUG, AY-PEDOT/KUG ve MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG elektrotun 500  $\mu$ M askorbik asit içeren 0,10 M fosfat tamponunda (pH 2,0) elde edilen diferansiyel puls voltamogramları

#### 5.5.4 Aşırı Yükseltgeme Koşullarının Optimizasyonu

Modifiye elektrotların askorbik asite olan cevabını arttırabilmek için PEDOT polimerinin aşırı yükseltgenme sürecine etki eden parametreler; aşırı yükseltgeme potansiyeli ve aşırı yükseltgeme süresi sırası ile optimize edilmiştir.

##### 5.5.4.1 Aşırı Yükseltgeme Potansiyelinin Optimizasyonu

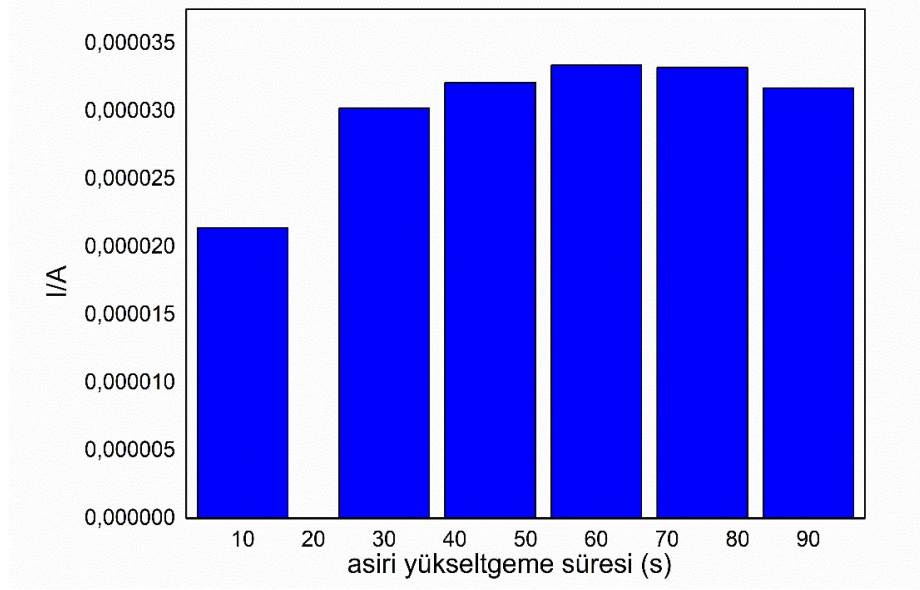
PEDOT/KUG elektrotu kronoamperometri yöntemi kullanılarak uygun aşırı yükseltgeme potansiyelinin belirlenebilmesi amacıyla pH 7,0 fosfat tamponu çözeltisi içerisinde farklı potansiyel değerlerinde aşırı yükseltgenmiştir. Bu amaçla; 1,0, 1,2, 1,7 ve 2,0 V potansiyel değerlerinde aşırı yükseltgeme işlemi 60 saniye süre ile yapılmıştır. Sonuçlar göstermiştir ki; 2,0 V potansiyel değerinde hazırlanan elektrotun performansı diğer potansiyel değerlerinde hazırlanan elektrotlara göre oldukça yüksektir (Şekil 5.72). Bu nedenle optimum aşırı yükseltgeme potansiyeli 2,0 V olarak seçilmiştir.



Şekil 5.72 PEDOT/KUG elektrotun pH 7,0 fosfat tamponunda farklı potansiyel değerlerin aşırı yükseltgenme potansiyel değerlerinde elde edilen elektrotların performanslarının karşılaştırılması

#### 5.5.4.2 Aşırı Yükseltgeme Süresinin Optimizasyonu

PEDOT/KUG elektrotu kronoamperometri yöntemi kullanılarak uygun aşırı yükseltgeme süresinin belirlenebilmesi amacıyla pH 7,0 fosfat tampon çözeltisi içerisinde 2,0 V sabit potansiyel değerinde farklı süreler ile aşırı yükseltgenmiştir. Bu amaçla PEDOT modifiye elektrotlara; 10, 30, 45, 60, 75 ve 90 saniye süre ile aşırı yükseltgeme işlemi yapılmıştır. Sonuçlar göstermiştir ki; 2,0 V potansiyel değerinde 60 saniye süre ile aşırı yükseltgeme işlemi yapılarak hazırlanan elektrotun performansı diğer aşırı yükseltgeme sürelerinde hazırlanan elektrotlara göre daha yüksektir (Şekil 5.73). Bu nedenle optimum aşırı yükseltgeme süresi 60 saniye olarak seçilmiştir.



Şekil 5.73 PEDOT/KUG elektrotun pH 7,0 fosfat tamponunda 2,0 V potansiyelde farklı sürelerde aşırı yükseltgenmesi ile elde edilen elektrotların performanslarının karşılaştırılması

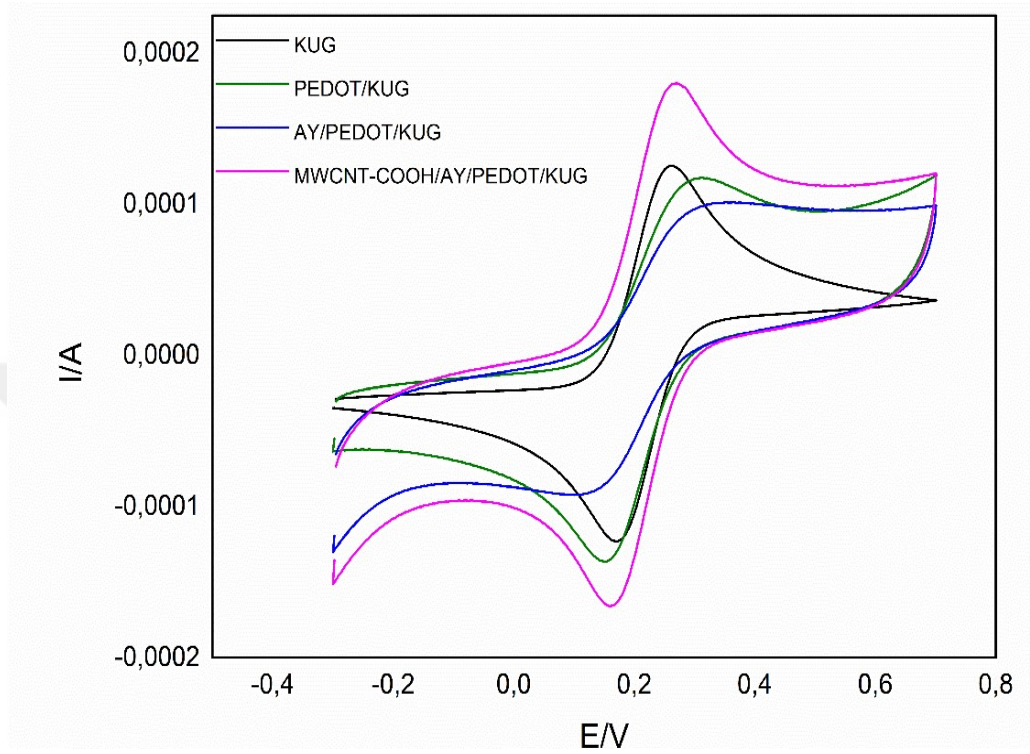
#### 5.5.5 MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG Elektrotunun Karakterizasyon ve Morfoloji Çalışmaları

MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG elektrotunun karakterize edilebilmesi amacıyla dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, infrared spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskopisi analizleri gerçekleştirilmiştir.

##### 5.5.5.1 Modifiye Elektrotun Dönüşümlü Voltametri Ölçümleri

Elektrokimyasal karakterizasyon çalışmaları 0,10 M KCl içeren 2,5 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  çözeltisi içerisinde dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 2,5 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  içeren çözelti içerisinde KUG, PEDOT/KUG, AY-PEDOT/KUG ve MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG elektrotlar ile elde edilen voltamogramlar Şekil 5.74'de gösterilmektedir. Elde edilen voltamograma göre; KUG elektrot kullanıldığında  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  redoks çifti için yükseltgenme ve indirgenme pik gerilim değerleri sırasıyla +0,26 V ve +0,15 V olarak belirlenmiş ve  $\Delta E_p$  değeri 0,11 V olarak bulunmuştur. MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG elektrotta ise bu yükseltgenme ve indirgenme pik gerilim değerleri sırasıyla +0,27 V ve +0,17 V olarak bulunmuş ve  $\Delta E_p$  değeri 0,10 V olarak hesaplanmıştır.  $\Delta E_p$  değerinin kalem ucu elektrot yüzeyinde PEDOT ve MWCNT-COOH varlığında düşmesi, modifiye elektrotta elektron transferinin daha kolay

gerçekleştiğini göstermektedir [124]. Pik akımlarının artması ise PEDOT ve MWCNT-COOH varlığında elektrot yüzey alanının arttığını göstermektedir. Böylece elektropolimerizasyon ve adsorpsiyon işlemleri sonucunda KUG elektrot yüzeyinde oluşan pozitif yüklü grupların  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$  türünü çektiğini söylemek mümkündür.



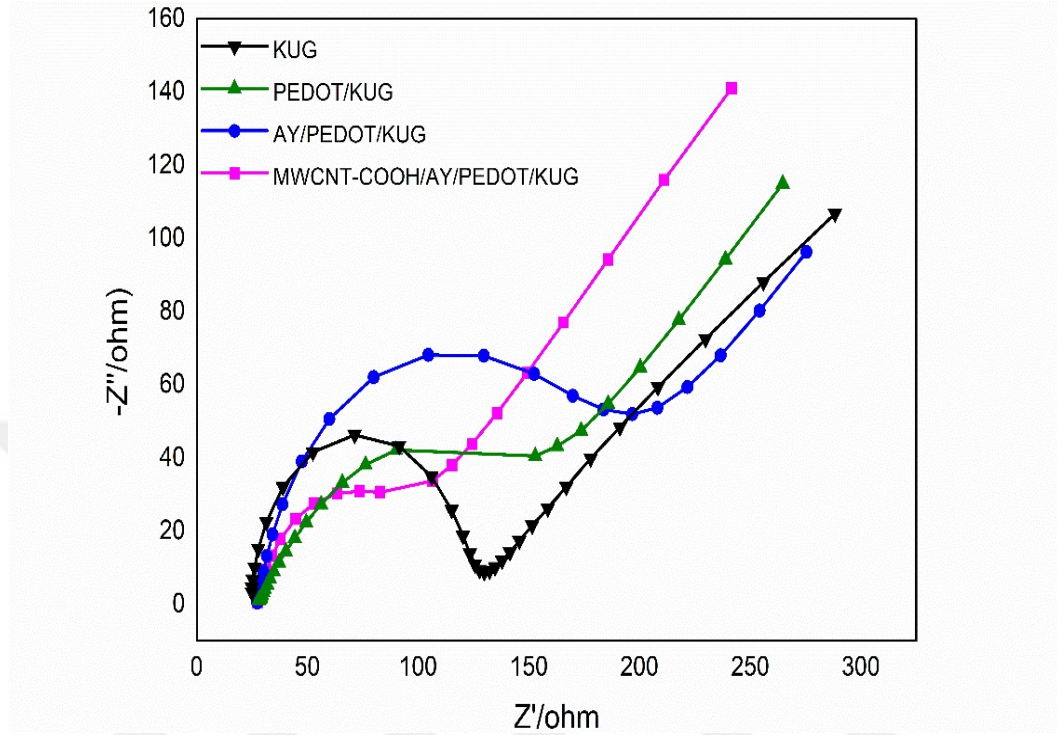
Şekil 5.74 KUG, PEDOT/KUG, AY-PEDOT/KUG ve MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG elektrotlarına ait 0,10 M KCl ve 2,5 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  içeren çözelti içerisindeki davranışlarının dönüşümlü voltamogramları

#### 5.5.5.2 Modifiye Elektrotun Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi Ölçümleri

KUG, PEDOT/KUG, AY-PEDOT/KUG ve MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG elektrotların elektron aktarım özellikleri elektrokimyasal impedans spektrokopi (EIS) yöntemi kullanılarak incelenmiştir. 5,0 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  ve 0,10 M KCl içeren sulu çözeltide gerçekleştirilen ölçümler sonucunda elde edilen Nyquist diyagramları Şekil 5.75’de verilmiştir. EIS ölçümleri sonucunda, KUG, PEDOT/KUG, AY-PEDOT/KUG ve MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG elektrotların şarj-transfer dirençleri ( $R_{ct}$ ) sırasıyla 103,8, 140,5, 157,9 ve 70,3  $\Omega$  olarak bulunmuştur. MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG elektrotun şarj-transfer direncinin KUG elektrot ile kıyaslandığında azaldığı gözlenmektedir [124]. Bu sonuç, MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG elektrotunun elektron transfer aktarımı arttırdığını göstermektedir. Elde edilen sonuçlar modifiye elektrotların  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$



redoks çiftini içeren çözeltide alınan dönüşümlü voltamogramları ile tutarlıdır. Sonuç olarak, hazırlanan MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG elektrotun, boş kalem ucu elektrotun elektrokimyasal davranışına göre önemli ölçüde farklı olduğu söylenebilir.

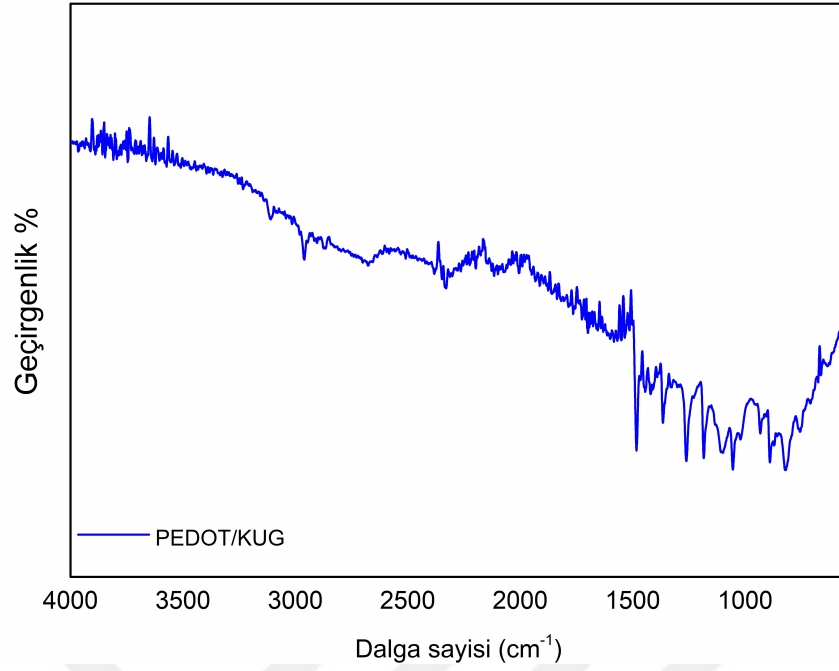


Şekil 5.75 KUG, PEDOT/KUG, AY-PEDOT/KUG ve MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG elektrotlarının 0,10 M KCl ve 5,0 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  içeren sulu çözeltide empedans ölçümleriyle elde edilen Nyquist diyaqramları

### 5.5.5.3 Modifiye Elektrotun FTIR Ölçümleri

Elektropolimerizasyon ve adsorpsiyon işlemlerinin elektrot yüzeyinde farklılığa neden olup olmadığının incelenmesi amacıyla Boş/KUG ve PEDOT/KUG elektrotunun FTIR ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sonucu alınan spektrumlarda, PEDOT/KUG elektrotunun yüzeyinde KUG elektrottan farklı fonksiyonel grupların olduğu görülmektedir (Şekil 5.76). PEDOT/KUG elektrotuna ait fonksiyonel grupların karakteristik IR bantları sırasıyla verilmiştir (ATR, 4000–600  $\text{cm}^{-1}$ ): 3000  $\text{cm}^{-1}$ 'in hemen altında gelen sinyaller aromatik ve alifatik -CH gruplarının varlığı göstermektedir. 1259 ve 1489  $\text{cm}^{-1}$ 'de gelen sinyaller tiyofen halkasının C-C ve C=C gerginliğinden kaynaklanmaktadır. 928  $\text{cm}^{-1}$ 'de gelen titreşim ise C-S gerilmesine aittir [148]. Bu karakteristik bantlar KUG elektrot yüzeyinde PEDOT'un varlığını göstermektedir.

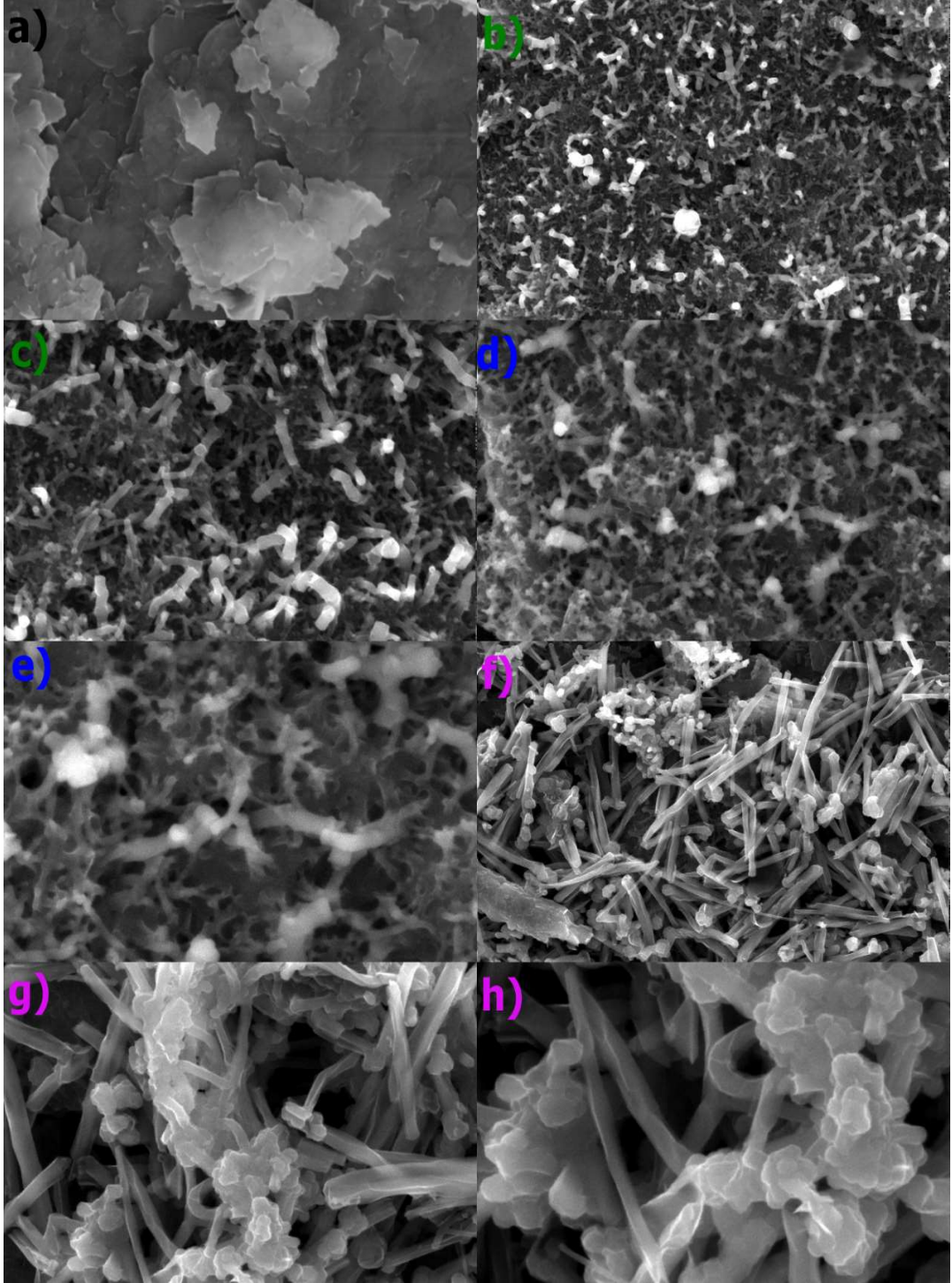




Şekil 5.76 PEDOT/KUG elektrotunun FTIR spektrumu

#### 5.5.5.4 Modifiye Elektrotların SEM Analizleri

Elektrotların yüzey morfolojileri SEM cihazı ile incelenmiştir. KUG elektrot için SEM görüntüsü incelendiğinde grafit tabakalarının yüzeyi düz bir görüntüye sahiptir (Şekil 5.76a). KUG elektrot, PEDOT ile değiştirildiğinde, fırça yapısında nanofiber yapı morfolojisi gözlenmiştir [124]. Oluşan nanofiber filmlerin sıkışık bir düzende olduğu görülmektedir. Elektrot yüzeyi, PEDOT filminin KUG elektrot yüzeyinde birikmesi nedeniyle kabalaşır (Şekil 5.77b, c). Bu, PEDOT filminin KUG elektrot yüzeyinde polimerleştiğini açık bir şekilde teyit eder. Kaba yüzeyli PEDOT filminin fırça benzeri nanofiber yapı morfolojisi temas alanını artırır ve bu da gelişmiş elektrokimyasal davranış gösterebilmesine imkân sunar. Ayrıca KUG elektrot yüzeyinde oluşan PEDOT polimerinin aşırı yükseltgendiği koşullarda elde edilen AY-PEDOT/KUG elektrotların da SEM görüntüleri incelenmiştir (Şekil 5.77d ve e). Böylece, aşırı yükseltgeme işleminin, PEDOT yüzey morfolojisinde ciddi bir değişikliğe sebep olmadığı gözlemlenmiştir. Bunlara ek olarak; MWCNT-COOH'ın adsorpsiyonu ile elektrot yüzeyinde nanotüp yapılarının PEDOT polimeri ile etkileşim halinde olduklarını elde edilen görüntülerden söylemek mümkündür (Şekil 5.77f, g ve h).



Şekil 5.77 a) KUG (25000 büyütme), b) PEDOT/KUG (25000 büyütme), c) PEDOT/KUG (50000 büyütme), d) AY-PEDOT/KUG (50000 büyütme), e) AY-PEDOT/KUG (100000 büyütme) ve f) MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG (25000 büyütme) , g) MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG (50000 büyütme), h) MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG (100000 büyütme) elektrotlarının SEM görüntüleri

### 5.5.6 Sensörün Elektroaktif Yüzey Alanının Hesaplanması

Dönüşümlü voltametri yöntemi aracılığıyla ve Randles-Sevcik eşitliği kullanılarak 0,10 mol L<sup>-1</sup> KCl + 1,0 mmol L<sup>-1</sup> K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> çözelti ortamında farklı tarama hızlarında ölçümler alınarak elektrotların (KUG ve MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG) elektroaktif yüzey alanları belirlenmiştir. Pik akımı I<sub>p</sub> ve tarama hızı karekökü v<sup>1/2</sup> arasındaki bağıntıyı belirlemek için kullanılan Randles-Sevcik eşitliği (1):

$$I_p = (2,69 \times 10^{-5}) n^{1/2} A D^{1/2} C^* v^{1/2} \quad (5.10)$$

Eşitlikte, n redoks reaksiyonunda yer alan elektron sayısını, v tarama hızını (V/s), A elektrotun alanını (cm<sup>2</sup>), D çözeltideki moleküllerin difüzyon katsayısını (cm<sup>2</sup> /s), C\* yığın çözeltideki prob molekülün derişimini (mol cm<sup>-3</sup>) ve I<sub>p</sub> redoks çiftinin pik akımını ifade eder. Randles-Sevcik eşitliğine göre, I<sub>p</sub>/v<sup>1/2</sup> değeri kullanılarak etkili yüzey alanı (A) hesaplanmıştır. Hesaplama yapılırken daha önce yapılan çalışmalardan yola çıkılarak 25 °C deki D değeri 6,7×10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> olarak kullanılmıştır. C\* için 1,0 mol cm<sup>-3</sup> değeri kullanılırken n değeri 1,0 olarak alınmıştır [129], [130].

Her iki elektrotta da tarama hızı karekökü (v<sup>1/2</sup>) ile pik akımı (I<sub>p</sub>) arasında doğrusal bir artış gözlemlenmiştir. Bu durum elektrotlar yüzeyinde meydana gelen reaksiyonların difüzyon kontrollü olduğunu belirtir. KUG ve MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG elektrotlarının elektroaktif alanları sırasıyla, 0,0018 cm<sup>2</sup> ve 0,0045 cm<sup>2</sup> dir. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde KUG elektrot modifiye edildiğinde, elektroaktif yüzey alanı artmıştır ve böylece sensör (MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG) askorbik asite karşı daha seçici hale gelmiştir.

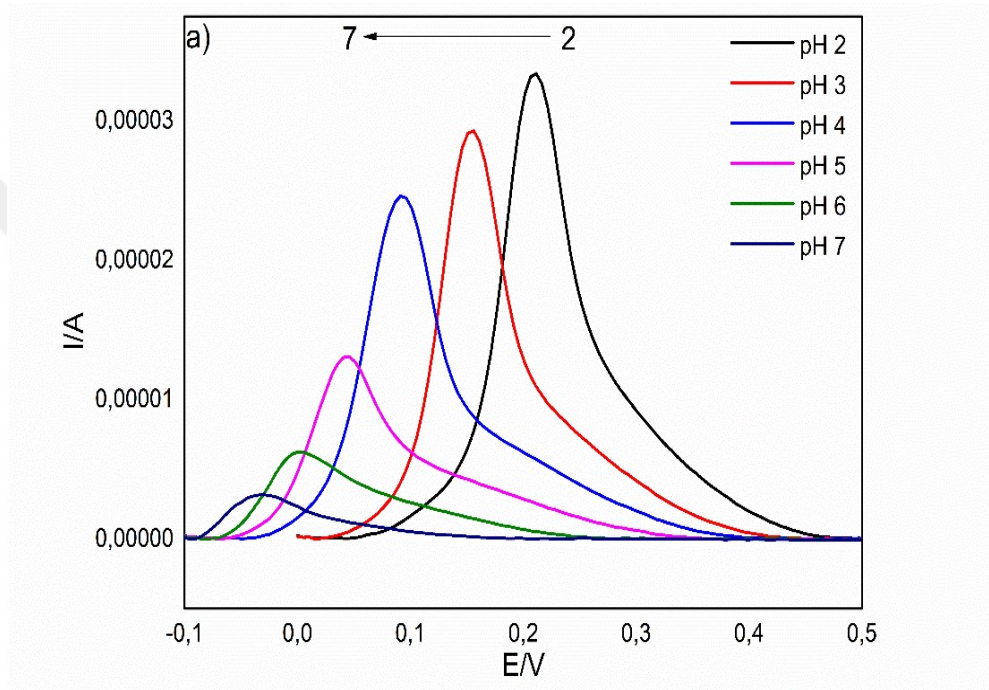
### 5.5.7 Askorbik Asit Tayini için Analiz Koşullarının Belirlenmesi

#### 5.5.7.1 Ölçüm Ortamının pH'sının Optimizasyonu

MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG elektrotların elektrokimyasal davranışları askorbik asit varlığında farklı pH'larda DPV yöntemiyle incelenmiştir. Bu amaçla farklı pH'lardaki (2, 3, 4, 5, 6 ve 7) fosfat tamponlarında askorbik asit yükseltgenme pik akımları ölçülerek grafiğe geçirilmiştir (Şekil 5.78). Ölçüm pH'sının 2,0 olduğu durumda askorbik asit yükseltgenme pik akımının en yüksek değerde olduğu ve pH'nın artmasıyla beraber bu

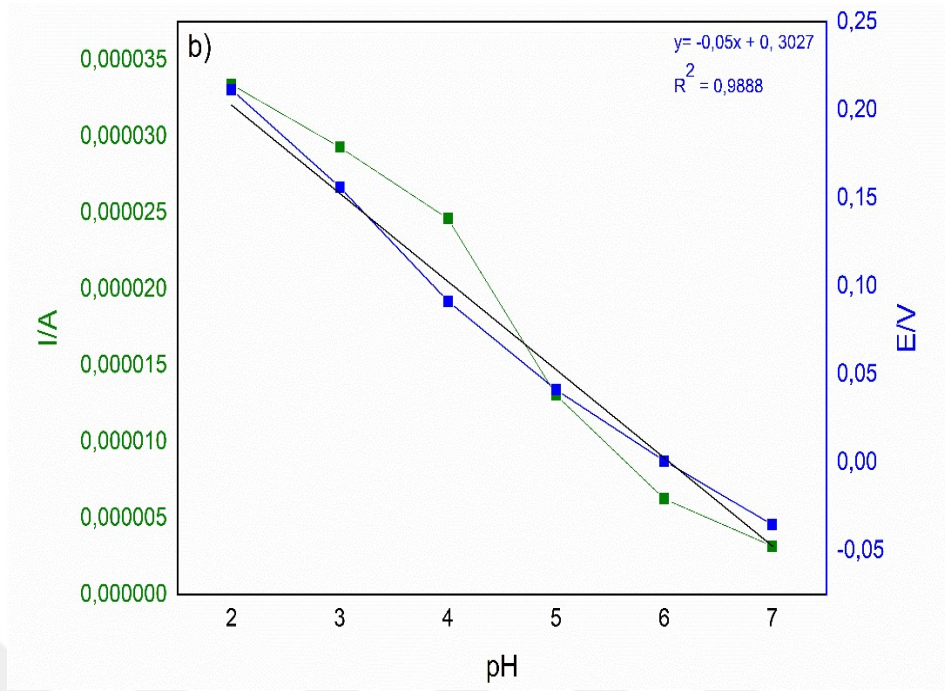
cevabın giderek azaldığı gözlemlenmiştir. Bu nedenle MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG elektrot ile askorbik asit tayini için en uygun pH değerinin 2,0 olduğuna karar verilmiştir.

Askorbik asit yükseltgenme pik gerilimleri ve pik akımları ölçüm ortam pH'sına karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 5.79). Grafikte görüldüğü üzere, pH değerinin askorbik asitin yükseltgenme pik akımına karşı hem potansiyel değeri üzerinde hem de akım cevabı üzerinde oldukça etkili olmuştur.



Şekil 5.78 MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG elektrotların farklı pH değerlerinde elde edilen 500 µM askorbik asite ait diferansiyel puls voltamogramları



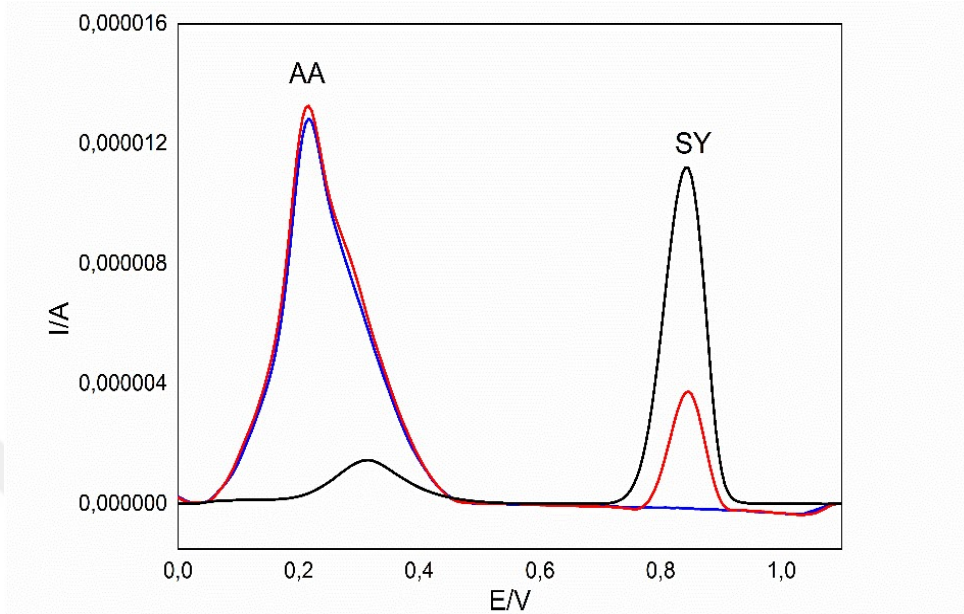


Şekil 5.79 pH-akım-potansiyel ilişkisini gösteren grafik

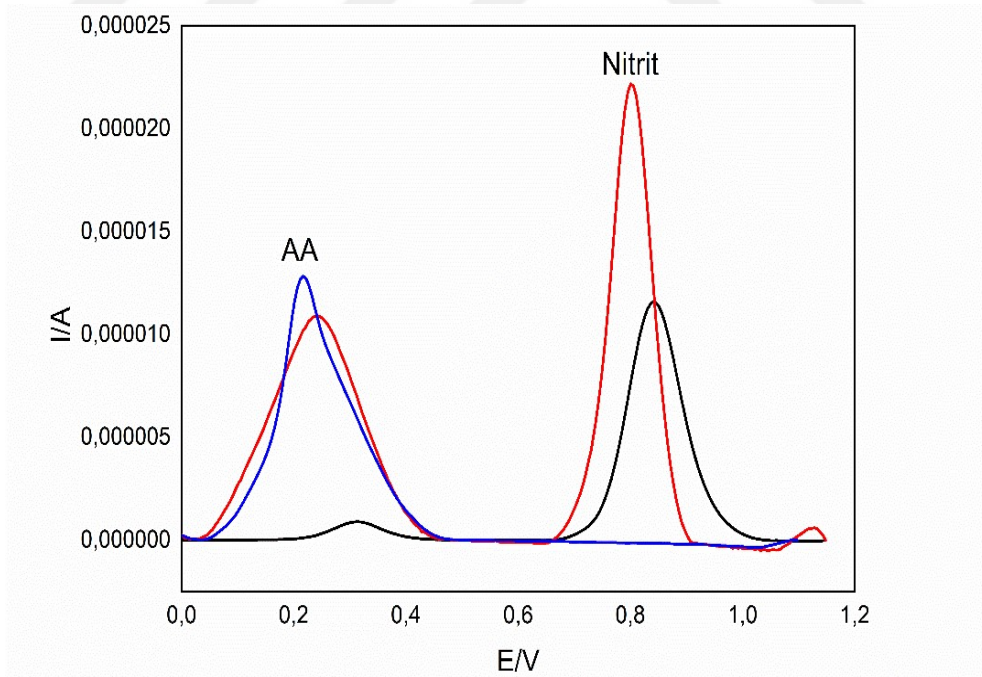
#### 5.5.8 Askorbik Asit Tayininde Elektroaktif Türlerin Etkilerinin İncelenmesi

Gıda katkı maddeleri gıda ürünleri içerisinde birçok farklı tür ile birlikte bulunmaktadır. Bu nedenle ilk olarak, tayini yapılacak analitin bu türler varlığında ölçümleri yapılarak pik akımına etkileri incelenmelidir. Çünkü ölçüm ortamında bulunan diğer aktif türlerin varlığı askorbik asitin elektrokimyasal davranışını etkileyebilmektedir. Bu nedenle, girişim yapabilecek elektroaktif türlerin etkileri, bu türlerin varlığında ve yokluğunda gerçekleştirilen voltametrik ölçümlerle belirlenmiştir. Bu amaçla askorbik asit tayinlerinde sıklıkla girişim etkisi gösteren jelatin (sığır), glukoz, sukroz,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Na^+$ , sunset yellow ve sodyum nitrit moleküllerinin etkileri yapılan DPV ölçümleri ile belirlenmiştir. 500  $\mu M$  askorbik asit içeren çözeltiye 1000 katı derişimde sığır jelatini, glukoz ve sukroz ilave edildiğinde bu türlerin elektroaktif olması nedeniyle herhangi bir girişim etkisi gözlemlenmemiştir. Ayrıca, gıda ve içecek örneklerinde yaygın bulunan  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ , ve  $Na^+$ 'un 100 kat derişimde ilavesi ise AA'e ait akım cevabında Çizelge 5.8'de görüldüğü gibi değişiklikler meydana getirmiştir. Ayrıca askorbik asitin sunset yellow ve sodyum nitrit gıda katkı maddeleri ile eş zamanlı bulunma durumlarında elektrotun performansını incelemek amacıyla diferansiyel puls voltamogramları alınmıştır. SY ve nitrit ilavesinin MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG elektrot ile askorbik

asit sinyali üzerinde çok küçük girişim etkisi yaptığı gözlemlenmiştir (Şekil 5.80 ve Şekil 5.81). Tüm bu sonuçlar göstermektedir ki, MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG elektrot askorbik asitin saptanması için iyi bir anti-girişim yeteneğine sahiptir.



Şekil 5.80 10 katı derişimde sunset yellowun askorbik asitin pik akım cevabı üzerine etkisini gösteren girişim çalışması



Şekil 5.81 10 katı derişimde nitritin askorbik asitin pik akım cevabı üzerine etkisini gösteren girişim çalışması

Çizelge 5.8 Girişim yapan türlerin etkisi (100 µM AA, pH 2,0 fosfat tamponu)

| Girişim Türleri  | Akım (µA) | Akım Farkı (µA) | %RSD |
|------------------|-----------|-----------------|------|
| -                | 33,38     | -               | -    |
| K <sup>+</sup>   | 32,14     | -1,24           | 2,82 |
| Mg <sup>2+</sup> | 32,83     | -0,55           | 2,11 |
| Fe <sup>2+</sup> | 34,59     | 1,21            | 3,62 |
| Na <sup>+</sup>  | 34,17     | 0,79            | 2,56 |

#### 5.5.9 Analitik Parametrelerin Belirlenmesi

Askorbik asitin MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG elektrot ile tayin edilmesinde doğrusal aralık, tayin sınırı, tekrarlanabilirlik ve kararlılık gibi analitik parametreler belirlenmiştir. Kalibrasyon eğrisi oluşturulması amacıyla farklı miktarlarda askorbik asit içeren çözeltilerden elde edilen yükseltgenme pik akımları derişime karşı grafiğe geçirilmiştir. Askorbik asit derişiminin arttırılması ile gerçekleştirilen ölçümlerde elde edilen voltamogramlar Şekil 5.82’de gösterilmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda askorbik asit kalibrasyon grafiği 0,9978 doğrusal regrasyon katsayısıyla ( $R^2$ ),  $I_p$  (A) = 0,0536  $C_{\text{askorbik asit}}(\text{M}) - 6 \times 10^{-6}$  eşitliğine sahip doğrusal bir ilişki göstermiştir (Şekil 5.83). Gözlenebilme sınırı 2,74 µM olarak belirlenmiştir (S/N= 3). Bu çalışmada elde edilen doğrusal aralık ve gözlenebilme sınırı literatürde daha önce yapılan çalışmalar ile karşılaştırılmıştır (Çizelge 5.9).

Çizelge 5.9 Önerilen elektrot (MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG) ve diğer rapor edilen sensörlerin analitik parametrelerinin karşılaştırılması

| Elektrot                | Doğrusal çalışma aralığı ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) | Gözlenebilme sınırı ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) | Ref.       |
|-------------------------|-----------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------|
| AgNPs/rGO/GCE           | 10–800                                              | 9,6                                            | [149]      |
| MWCNT/PNB-3/GCE         | 10–140                                              | 2,4                                            | [150]      |
| PPy nanowire/GCE        | 500–20000                                           | 46,5                                           | [151]      |
| CuNPs/c-MWCNT/PANI/Au   | 5–600                                               | 1,0                                            | [44]       |
| CA-MWCNTs-PEDOT/GCE     | 100-20000                                           | 4,2                                            | [147]      |
| MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG | 5-750                                               | 2,7                                            | Bu çalışma |

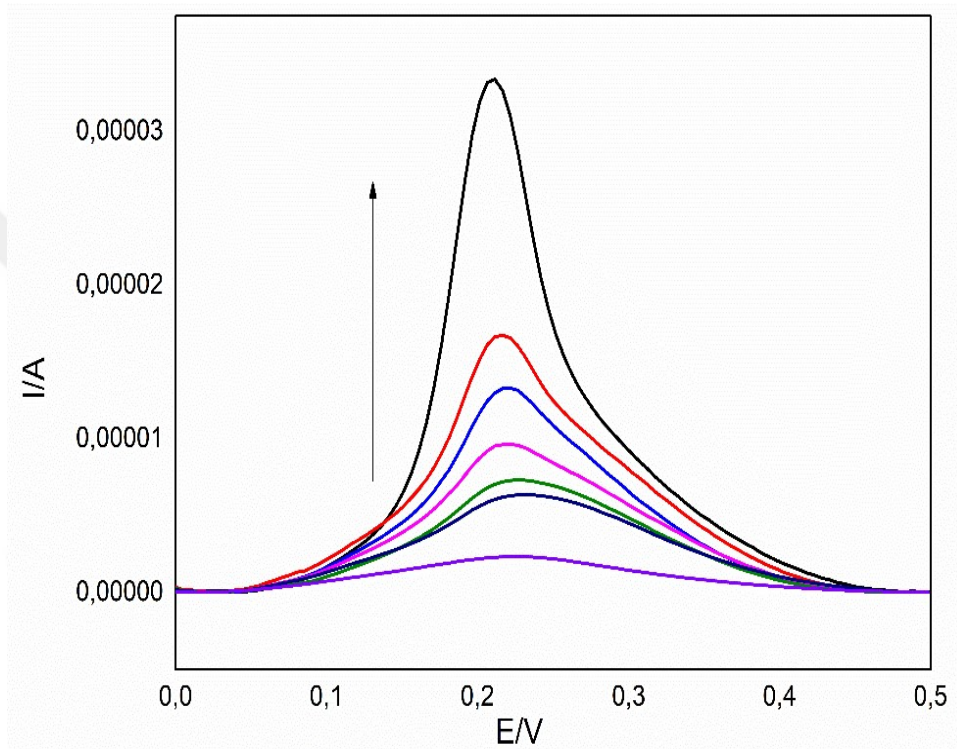
Kısaltmalar: GCE: camısı karbon elektrot; AgNPs/rGO: gümüş nanopartikül-dekorlu indirgenmiş grafenoksit; MWCNT: çok duvarlı karbon nanotüp; PNB: poli(nil mavisi); PPy: polipirol; CA-MWCNT: karboksillenmiş çok duvarlı karbon nanotüp; CuNP: bakır nanopartikül; PANI: polianilin; PEDOT: poli(3,4-etilendioksitiyofen).

Bu sonuçlar; askorbik asitin voltametrik yöntemler kullanılarak yapılan tayininde, MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG modifiye elektrotun daha önceki çalışmalarda kullanılan bazı modifiye elektrotlara göre üstün elektrokimyasal özelliklere sahip olduğunu göstermektedir. MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG elektrotların tekrar üretilebilirlik çalışmalarının gerçekleştirilmesi amacıyla, her ölçüm için yeni modifiye elektrot kullanılmıştır. Ayrıca on adet yeni elektrot hazırlanarak 0,10 mM AA içeren çözeltide DPV ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sonucu, modifiye elektrotlar ile ölçülen pik akımlarının standart sapması %3,26 bulunmuştur (N= 10). Bu sonuç, MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG elektrotların yüksek kararlılıkta tekrar üretilebilir olduğunu göstermiştir. MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG elektrotların kararlılıklarının belirlenebilmesi amacıyla bir dizi ölçüm gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, hazırlanan

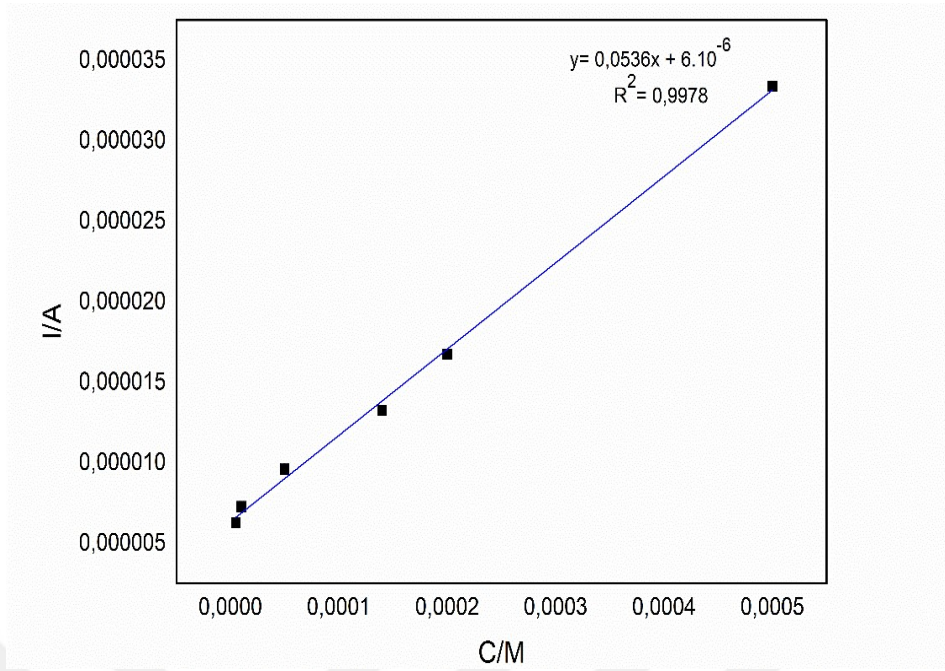


modifiye elektrotlar desikatör içerisinde 30 gün bekletilmiş ve AA ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümler sonucunda 30 gün bekletilmiş MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG elektrotun asıl cevabının %97'sini koruduğu belirlenmiştir. Bu sonuç MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG elektrotun oldukça yüksek kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir.

$$I_p (A) = 0,0536 C_{\text{Askorbik asit}} (M) - 6 \times 10^{-6}, \quad R^2 = 0,9978 \quad (5.11)$$



Şekil 5.82 MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG elektrotlar ile farklı miktarda AA içeren çözeltilerde elde edilen diferansiyel puls voltamogramları



Şekil 5.83 Akım-derişim doğrusal ilişkisine ait kalibrasyon grafiğı

#### 5.5.10 Gerçek Örneklerde Askorbik Asit Tayini

Tayini yapılan analitin gerçek örnekler içerisinde analizi oldukça önemlidir. Çünkü gerçek örneklerde molekülün tayini, hazırlanan yöntemin moleküle karşı ne kadar seçici olduğunu göstermektedir. Bu amaçla, hazırlanan MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG elektrotların askorbik asitin tayinine yönelik uygulanabilirliğı, yerel marketlerden alınan içecek örneklerini içeren çözeltilerde değerlendirilmiştir. İçecek örnekleri herhangi bir önışlem uygulamadan gerekli seyreltmeler yapılarak ölçümlerde kullanılmıştır.

Çizelge 5.10 MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG elektrot ile gerçek örneklerde önerilen yöntem ile askorbik asit tayini

| Örnek         | Başlangıçta ( $\mu\text{M}$ ) | Eklenen ( $\mu\text{M}$ ) | Eklenenden sonra toplam ( $\mu\text{M}$ ) | RSD (%) (n=5) | Geri Kazanım (%) |
|---------------|-------------------------------|---------------------------|-------------------------------------------|---------------|------------------|
| Portakal suyu | 4,52                          | 5,0                       | 9,84                                      | 3,55          | 101,7            |
| Limonata      | 3,78                          | 5,0                       | 8,91                                      | 2,82          | 94,1             |

Buna ek olarak, geri kazanım çalışmaları da gerçekleştirilmiştir (Çizelge 5.10). Görüldüğü gibi MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG elektrot ile içecek örneklerinde gerçekleştirilen geri kazanım deneylerinde elde edilen değerler tabloda belirtildiği gibidir. Bu sonuçlar hazırlanan modifiye elektrotun askorbik asit tayininde güvenli bir şekilde kullanılabileceğini göstermektedir.

## 5.6 Genel Değerlendirme ve Öneriler

Bu tez çalışmasının ilk kısmında bir gıda katkı maddesi olan sodyum nitrit (E250) için iyi seçicilik özelliği gösterecek modifiye elektrot tabanlı bir sensör sisteminin hazırlanması incelenmiştir. Bu amaçla ilk olarak; 0,10 M fosfat tamponu (pH 8,2) içeren ultra saf su içinde 2,0 mM metilen mavisi ve 0,10 M sodyum sülfatın ilave edilmesi ile oluşan çözelti ortamında PMM/KUG elektrotlar hazırlanmıştır. Sonrasında bu elektrotları nitrit molekülüne karşı daha seçici hale getirebilmek amacıyla elektrokimyasal biriktirme işlemi uygulanmıştır. Elektrokimyasal biriktirme koşulları incelendiğinde, 10,0 mM  $\text{HAuCl}_4$ , 0,50 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  içerisinde 60 saniye boyunca -0,3 V gerilim değerinde gerçekleştirilen elektrokimyasal biriktirme işlemi sonrasında altın nanopartiküllerin elektrot yüzeyine depolanması sonucu elde edilen modifiye elektrotlar ile yapılan ölçümlerde en yüksek nitrit pik akım değerlerine ulaşıldığı belirlenmiştir. ANP/PMM/KUG elektrotlar ile gerçekleştirilen nitrit tayini için alınan DPV ölçümleri sonucunda, elektrotların 5,0-5000  $\mu\text{M}$  derişim aralığında ( $R^2= 0,9997$ ) nitrite karşı doğrusal cevap verdiği saptanmıştır. Nitrit için gözlenebilme sınırı ise, 0,3  $\mu\text{M}$  olarak tespit edilmiştir. Yüksek girişim etkisi gösterebilen askorbik asit, ürik asit ve dopamin gibi moleküllerin piklerinin, analit olan nitritin pikine hazırlanan modifiye elektrot temelli sensör sistemi ile ciddi bir etki göstermediği görülmüştür. Ayrıca ANP/PMM/KUG elektrot ile sucuk ve mineral su örneklerinde birçok girişim etkisi gösteren tür varlığında nitrit tayini başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmasının ikinci kısmında bir gıda katkı maddesi olan sunset yellow (E110) için iyi seçicilik özelliği gösterecek modifiye elektrot temelli bir sensör sisteminin hazırlanması incelenmiştir. Bu amaçla ilk olarak; 0,10 M fosfat tamponu (pH 4,0) içeren ultra saf su içerisinde 1,0 mM L-sisteinin ilave edilmesi ile oluşan çözelti ortamında PLS/KUG elektrotlar hazırlanmıştır. Elektrokimyasal polimerizasyon koşulları incelendiğinde, 1,0 mM L-sistein, pH 4 fosfat tamponu içerisinde 2,4 V ile -0,5 V gerilim aralığında 7 döngü dönüşümlü voltamogram alınarak gerçekleştirilen elektrokimyasal polimerleşme sonrasında elde edilen modifiye elektrotlar ile yapılan ölçümlerde en yüksek sunset yellow pik akımlarına ulaşıldığı belirlenmiştir. PLS/KUG elektrotlar ile gerçekleştirilen sunset yellow tayini için alınan DPV ölçümleri sonucunda, elektrotların 1,0-1000  $\mu\text{M}$  derişim aralığında ( $R^2= 0,9998$ ) sunset yellowa karşı doğrusal cevap verdiği

saptanmıştır. Sunset yellow için gözlenebilme sınırı ise; 0,125  $\mu\text{M}$  olarak tespit edilmiştir. Yüksek girişim etkisi gösterebilen tartrazin, askorbik asit, kinolin sarısı gibi moleküllerin piklerinin, analit olan sunset yellowun pikine hazırlanan modifiye elektrot temelli sensör sistemi ile ciddi bir girişim etkisi göstermediği görülmüştür. Ayrıca PLS/KUG elektrot ile sıklıkla tüketilen ticari gıda ve içecek örneklerinde birçok girişim etkisi gösteren tür varlığında sunset yellow tayini başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmasının üçüncü kısmında ise gıda ambalajlarında yaygın olarak bulunan ve gıdalarda kontaminasyona neden olabilen bisfenol A için iyi seçicilik özelliği gösterecek modifiye elektrot temelli bir sensör sistemi hazırlanması incelenmiştir. Bu amaçla ilk olarak; elektrotların modifikasyon işlemlerinde kullanılmak üzere MWCNT gerekli işlem basamaklarından geçirilerek fonksiyonelleştirilmiş ve MWCNT-COOH'e dönüştürülmüştür. Daha sonra, diğer bir modifikasyon basamağı için **1** bileşiği sentezlenerek ve bu bileşikten yola çıkılarak bakır metali içeren ftalosiyanın (**2**) bileşiği sentezlenmiş ve her iki bileşik içinde gerekli karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Hazırlanan bu modifiye edici türler ile adsorpsiyon temeline dayanan ve sensör olarak kullanılan CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrotlar hazırlanmıştır. Adsorpsiyon koşulları incelendiğinde, MWCNT-COOH modifiye elektrotların 10 dk. CuPc çözeltisinde bekletilmesi sonrasında elde edilen modifiye elektrotlar ile yapılan ölçümlerde en yüksek bisfenol A pik akımlarına ulaşıldığı belirlenmiştir. CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrotlar ile gerçekleştirilen bisfenol A tayini için alınan DPV ölçümleri sonucunda, elektrotların 0,075–27,5  $\mu\text{M}$  derişim aralığında ( $R^2 = 0,9955$ ) bisfenol A'ya karşı doğrusal cevap verdiği saptanmıştır. Bisfenol A için gözlenebilme sınırı ise; 0,0189  $\mu\text{M}$  olarak tespit edilmiştir. Sıklıkla bir arada bulunma durumları söz konusu olabilen fenol, metanol, sodyum klorür, sodyum sülfat,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  ve  $\text{Cd}^{2+}$  gibi türlerin piklerinin, analit olan BFA'nın pikine hazırlanan modifiye elektrot temelli sensör sistemi ile ciddi bir etki göstermediği görülmüştür. Ayrıca CuPc/MWCNT-COOH/KUG elektrot ile sıklıkla tüketilen ticari su örneklerinde birçok girişim etkisi gösteren tür varlığında bisfenol A tayini başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmasının son kısmında bir gıda katkı maddesi olan ve gıdalarda raf ömrünün uzatılması amacıyla sıklıkla kullanılan askorbik asit için iyi seçicilik özelliği gösterecek modifiye elektrot temelli bir sensör sisteminin hazırlanması incelenmiştir. Bu amaçla ilk

olarak; 0,10 M LiClO<sub>4</sub> + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve 10,0 mM EDOT içeren asetronitril (%5)-ultra saf su (%95) karışımı içerisinde PEDOT/KUG elektrotlar hazırlanmıştır. Hazırlanan elektrotlar, karbonat iyonlarının uzaklaştırılması amacıyla %10'luk HClO<sub>4</sub> çözeltisinde 24 saat bekletilmiştir. Sonrasında bu elektrotları askorbik asit molekülüne karşı daha seçici hale getirebilmek amacıyla elektrokimyasal aşırı yükseltgeme işlemi uygulanmıştır. Aşırı yükseltgeme koşulları incelendiğinde; 2,0 V sabit potansiyelde 60 saniye süre ile pH 7 tampon çözeltisinde gerçekleştirilen aşırı yükseltgeme işlemi sonrasında elde edilen modifiye elektrotlar ile yapılan ölçümlerde en yüksek askorbik asit pik akım değerlerine ulaşıldığı belirlenmiştir. Daha sonra, MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG elektrotlar ile gerçekleştirilen DPV ölçümleri sonucunda, elektrotların 5-750 µM derişim aralığında ( $R^2 = 0,9978$ ) askorbik asite karşı doğrusal cevap verdiği saptanmıştır. Askorbik asit için gözlenebilme sınırı 2,74 µM olarak tespit edilmiştir. Yüksek girişim etkisi gösterebilen moleküllerin piklerinin, analit olan askorbik asit pikine hazırlanan modifiye elektrot temelli sensör sistemi ile ciddi bir etki göstermediği görülmüştür. Ayrıca MWCNT-COOH/AY-PEDOT/KUG elektrot ile içecek örneklerinde birçok girişim etkisi gösteren tür varlığında askorbik asit tayini başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

Sonuç olarak; bu tez çalışması kapsamında hazırlanan sensör tabanlarının kullanımı ile sodyum nitrit, sunset yellow ile askorbik asit gıda katkı maddelerinin ve gıda ambalajlarından gıdalara bulaşabilen bisfenol A'nın iyi bir gözlenebilme sınırı ve geniş bir doğrusal çalışma aralığı ile tayinlerinin mümkün olduğu görülmüştür. Hazırlanan sensörlerin gerçek örneklerde uygulanabilir olduğu da çalışmada elde edilen sonuçlardan kolaylıkla yorumlanabilmektedir. Ayrıca bu çalışma kapsamında hazırlanan sensör platformlarının literatüre girişi ile çevre ve canlılar için önemli olan pek çok analitin ekonomik ve hızlı bir yöntem ile elektrokimyasal olarak tayinlerinin mümkün olabileceği ve böylece literatüre bu anlamda ışık tutulabileceği düşünülmektedir.

- [1] Hurst, S.J., Lytton-Jean, A.K. ve Mirkin, C.A., (2006). "Maximizing DNA loading on a range of gold nanoparticle sizes", *Analytical Chemistry*, 78: 8313-8318.
- [2] Lytton-Jean, A.K. ve Mirkin, C.A., (2005). "A thermodynamic investigation into the binding properties of DNA functionalized gold nanoparticle probes and molecular fluorophore probes", *Journal of the American Chemical Society*, 127: 12754-12755.
- [3] Kuznetsov, V. ve Zemyatova, S., (2007). "Flow-injection spectrophotometry of nitrites based on the diazotization reactions of azine dyes", *Journal of Analytical Chemistry*, 62(7): 637-644.
- [4] Ito, K., Takayama, Y., Makabe, N., Mitsui, R. ve Hirokawa, T., (2005). "Ion chromatography for determination of nitrite and nitrate in seawater using monolithic ODS columns", *Journal of Chromatography A*, 1083: 63-67.
- [5] Niedzielski, P., Kurzyca, I. ve Siepak, J., (2006). "A new tool for inorganic nitrogen speciation study: Simultaneous determination of ammonium ion, nitrite and nitrate by ion chromatography with post-column ammonium derivatization by Nessler reagent and diode-array detection in rain water samples", *Analytica Chimica Acta*, 577: 220-224.
- [6] Wang, X., Adams, E. ve Van Schepdael, A., (2012). "A fast and sensitive method for the determination of nitrite in human plasma by capillary electrophoresis with fluorescence detection", *Talanta*, 97: 142-144.
- [7] Davis, J., Moorcroft, M.J., Wilkins, S.J., Compton, R.G. ve Cardosi, M.F., (2000). "Electrochemical detection of nitrate and nitrite at a copper modified electrode", *Analyst*, 125: 737-742.
- [8] Wang, S., Yin, Y. ve Lin, X., (2004). "Cooperative effect of Pt nanoparticles and Fe(III) in the electrocatalytic oxidation of nitrite", *Electrochemistry Communications*, 6: 259-262.
- [9] Zhang, O., Wen, Y., Xu, J., Lu, L., Duan, X. ve Yu, H., (2013). "One-step synthesis of poly(3, 4-ethylenedioxythiophene)-Au composites and their application for the detection of nitrite", *Synthetic Metals*, 164: 47-51.
- [10] Yilmaz, H., Kocak, A., Dilimulati, M., Zorlu, Y. ve Andac, M., (2017). "A new Co (III) complex of Schiff base derivative for electrochemical recognition of nitrite anion", *Journal of Chemical Sciences*, 129(10): 1559-1569.

- [11] Mani, V., Periasamy, A.P. ve Chen, S.-M., (2012). "Highly selective amperometric nitrite sensor based on chemically reduced graphene oxide modified electrode", *Electrochemistry Communications*, 17: 75-78.
- [12] Zou, C.e., Yang, B., Bin, D., Wang, J., Li, S., Yang, P., Wang, C., Shiraishi, Y. ve Du, Y., (2017). "Electrochemical synthesis of gold nanoparticles decorated flower-like graphene for high sensitivity detection of nitrite", *Journal of Colloid and Interface Science*, 488: 135-141.
- [13] Lin, P., Chai, F., Zhang, R., Xu, G., Fan, X. ve Luo, X., (2016). "Electrochemical synthesis of poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) doped with gold nanoparticles, and its application to nitrite sensing", *Microchimica Acta*, 183: 1235-1241.
- [14] Capitán-Vallvey, L., Fernández, M.D., de Orbe, I. ve Avidad, R., (1995). "Simultaneous determination of Sunset Yellow FCF and Sudan I by solid-phase spectrophotometry", *Analyst*, 120: 2421-2424.
- [15] Capitán-Vallvey, L.F., Iglesias, N.N., de Orbe Payá, I. ve Castaneda, R.A., (1997). "Simultaneous determination of tartrazine and sunset yellow in cosmetic products by first-derivative spectrophotometry", *Microchimica Acta*, 126: 153-157.
- [16] Lancaster, F.E. ve Lawrence, J.F., (1999). "Determination of benzidine in the food colours tartrazine and sunset yellow FCF, by reduction and derivatization followed by high-performance liquid chromatography", *Food Additives & Contaminants*, 16: 381-390.
- [17] Tatebe, C., Ohtsuki, T., Otsuki, N., Kubota, H., Sato, K., Akiyama, H. ve Kawamura, Y., (2012). "Extraction method and determination of Sudan I present in sunset yellow FCF by isocratic high-performance liquid chromatography", *American Journal of Analytical Chemistry*, 3: 570.
- [18] Hoodless, R., Pitman, K., Stewart, T., Thomson, J. ve Arnold, J., (1971). "Separation and identification of food colours: I. Identification of synthetic water soluble food colours using thin-layer chromatography", *Journal of Chromatography A*, 54: 393-404.
- [19] Soponar, F., Moț, A.C. ve Sârbu, C., (2008). "Quantitative determination of some food dyes using digital processing of images obtained by thin-layer chromatography", *Journal of Chromatography A*, 1188: 295-300.
- [20] Huang, H.Y., Chuang, C.L., Chiu, C.W. ve Chung, M.C., (2005). "Determination of food colorants by microemulsion electrokinetic chromatography", *Electrophoresis*, 26: 867-877.
- [21] Rovina, K., Siddiquee, S. ve Shaarani, S.M., (2017). "Highly sensitive electrochemical determination of sunset yellow in commercial food products based on CHIT/GO/MWCNTs/AuNPs/GCE", *Food Control*, 82: 66-73.
- [22] Ghoreishi, S.M., Behpour, M. ve Golestaneh, M., (2012). "Simultaneous determination of sunset yellow and tartrazine in soft drinks using gold nanoparticles carbon paste electrode", *Food Chemistry*, 132: 637-641.
- [23] Medeiros, R.A., Lourencao, B.C., Rocha-Filho, R.C. ve Fatibello-Filho, O., (2012). "Simultaneous voltammetric determination of synthetic colorants in food using a cathodically pretreated boron-doped diamond electrode", *Talanta*, 97: 291-297.



- [24] Qin, C., Guo, W., Liu, Y., Liu, Z., Qiu, J. ve Peng, J., (2017). "A Novel Electrochemical Sensor Based on Graphene Oxide Decorated with Silver Nanoparticles–Molecular Imprinted Polymers for Determination of Sunset Yellow in Soft Drinks", *Food Analytical Methods*, 10: 2293-2301.
- [25] Sierra-Rosales, P., Toledo-Neira, C. ve Squella, J., (2017). "Electrochemical determination of food colorants in soft drinks using MWCNT-modified GCEs", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 240: 1257-1264.
- [26] Dorraji, P.S. ve Jalali, F., (2017). "Electrochemical fabrication of a novel ZnO/cysteic acid nanocomposite modified electrode and its application to simultaneous determination of sunset yellow and tartrazine", *Food Chemistry*, 227: 73-77.
- [27] Zhang, K., Luo, P., Wu, J., Wang, W. ve Ye, B., (2013). "Highly sensitive determination of Sunset Yellow in drink using a poly(L-cysteine) modified glassy carbon electrode", *Analytical Methods*, 5: 5044-5050.
- [28] Ji, Y., Yin, J., Xu, Z., Zhao, C., Huang, H., Zhang, H. ve Wang, C., (2009). "Preparation of magnetic molecularly imprinted polymer for rapid determination of bisphenol A in environmental water and milk samples", *Analytical and bioanalytical chemistry*, 395: 1125-1133.
- [29] Malone, E., Elliott, C., Kennedy, D. ve Regan, L., (2010). "Rapid confirmatory method for the determination of sixteen synthetic growth promoters and bisphenol A in bovine milk using dispersive solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry", *Journal of Chromatography B*, 878: 1077-1084.
- [30] De Meulenaer, B., Baert, K., Lanckriet, H., Van Hoed, V. ve Huyghebaert, A., (2002). "Development of an enzyme-linked immunosorbent assay for bisphenol A using chicken immunoglobulins", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50: 5273-5282.
- [31] Zhao, W., Sheng, N., Zhu, R., Wei, F., Cai, Z., Zhai, M., Du, S. ve Hu, Q., (2010). "Preparation of dummy template imprinted polymers at surface of silica microparticles for the selective extraction of trace bisphenol A from water samples", *Journal of Hazardous materials*, 179: 223-229.
- [32] Kim, Y., Jeon, J.B. ve Chang, J.Y., (2012). "CdSe quantum dot-encapsulated molecularly imprinted mesoporous silica particles for fluorescent sensing of bisphenol A", *Journal of Materials Chemistry*, 22: 24075-24080.
- [33] Zhan, T., Song, Y., Tan, Z. ve Hou, W., (2017). "Electrochemical bisphenol A sensor based on exfoliated Ni<sub>2</sub>Al-layered double hydroxide nanosheets modified electrode", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 238: 962-971.
- [34] Filik, H. ve Avan, A.A., (2017). "Electrochemical Determination of Bisphenol A Based on Poly (Chromotropic Acid) Modified Glassy Carbon Electrode", *Current Analytical Chemistry*, 13: 000-000.
- [35] Zhou, Y., Yang, L., Li, S. ve Dang, Y., (2017). "A novel electrochemical sensor for highly sensitive detection of bisphenol A based on the hydrothermal synthesized Na-doped WO<sub>3</sub> nanorods", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 245: 238-246.

- [36] Su, B., Shao, H., Li, N., Chen, X., Cai, Z. ve Chen, X., (2017). "A sensitive bisphenol A voltammetric sensor relying on AuPd nanoparticles/graphene composites modified glassy carbon electrode", *Talanta*, 166: 126-132.
- [37] Messaoud, N.B., Ghica, M.E., Dridi, C., Ali, M.B. ve Brett, C.M., (2017). "Electrochemical sensor based on multiwalled carbon nanotube and gold nanoparticle modified electrode for the sensitive detection of bisphenol A", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 253: 513-522.
- [38] Yaman, Y.T. ve Abaci, S., (2016). "Sensitive adsorptive voltammetric method for determination of Bisphenol A by gold nanoparticle/polyvinylpyrrolidone-modified pencil graphite electrode", *Sensors*, 16: 756.
- [39] Özcan, L., Altuntas, M., Büyüksagis, A., Türk, H. ve Yurdakal, S., (2016). "Electrochemical Determination of Bisphenol A with Pencil Graphite Electrodes Modified with Co(II), Ni(II), Cu(II) and Fe(II) Phthalocyaninetetrasulfonates", *Analytical Sciences*, 32: 881-886.
- [40] Arya, S., Mahajan, M. ve Jain, P., (2000). "Non-spectrophotometric methods for the determination of Vitamin C", *Analytica Chimica Acta*, 417: 1-14.
- [41] Arya, S.P., Mahajan, M. ve Jain, P., (1998). "Photometric methods for the determination of vitamin C", *Analytical Sciences*, 14: 889-895.
- [42] Chauhan, N., Narang, J. ve Pundir, C., (2011). "Fabrication of multiwalled carbon nanotubes/polyaniline modified Au electrode for ascorbic acid determination", *Analyst*, 136: 1938-1945.
- [43] Özcan, L., Sahin, M. ve Sahin, Y., (2008). "Electrochemical preparation of a molecularly imprinted polypyrrole-modified pencil graphite electrode for determination of ascorbic acid", *Sensors*, 8: 5792-5805.
- [44] Chauhan, N., Narang, J., Rawal, R. ve Pundir, C., (2011). "A highly sensitive non-enzymatic ascorbate sensor based on copper nanoparticles bound to multi walled carbon nanotubes and polyaniline composite", *Synthetic Metals*, 161: 2427-2433.
- [45] World Health Organization AC03771551, (2003). Assuring food safety and quality: guidelines for strengthening national food control systems. In Assuring food safety and quality: guidelines for strengthening national food control systems, WHO.
- [46] Norouzi, B. ve Rajabi, M., (2017). "Fabrication of poly(4-aminobenzoic acid/o-toluidine) modified carbon paste electrode and its electrocatalytic property to the oxidation of nitrite", *Journal of Analytical Chemistry*, 72: 897-903.
- [47] İlbeği, I., (2004). "Gıda Güvenliği ve Tüketicinin Korunması", *Gıda mühendisliği dergisi*, 18: 13-16.
- [48] Aurela, B., (2001). Migration of substances from paper and board food packaging materials. Academic Dissertation, Faculty of Science of the University of Helsinki, Helsinki.
- [49] Wagner, M. ve Oehlmann, J., (2009). "Endocrine disruptors in bottled mineral water: total estrogenic burden and migration from plastic bottles", *Environmental Science and Pollution Research*, 16: 278-286.
- [50] Muncke, J., (2009). "Exposure to endocrine disrupting compounds via the food chain: Is packaging a relevant source?", *Science of the Total Environment*, 407: 4549-4559.

- [51] Cooper, J.E., Kendig, E.L. ve Belcher, S.M., (2011). "Assessment of bisphenol A released from reusable plastic, aluminium and stainless steel water bottles", *Chemosphere*, 85: 943-947.
- [52] Meiron, T. ve Saguy, I., (2007). "Wetting properties of food packaging", *Food research international*, 40: 653-659.
- [53] Poças, M.d.F. ve Hogg, T., (2007). "Exposure assessment of chemicals from packaging materials in foods: review ", 18(4): 219-230.
- [54] Davis, J., McKeegan, K.J., Cardosi, M.F. ve Vaughan, D.H., (1999). "Evaluation of phenolic assays for the detection of nitrite", *Talanta*, 50: 103-112.
- [55] Jo, C., Ahn, H., Son, J., Lee, J. ve Byun, M., (2003). "Packaging and irradiation effect on lipid oxidation, color, residual nitrite content, and nitrosamine formation in cooked pork sausage", *Food Control*, 14: 7-12.
- [56] Parsaei, M., Asadi, Z. ve Khodadoust, S., (2015). "A sensitive electrochemical sensor for rapid and selective determination of nitrite ion in water samples using modified carbon paste electrode with a newly synthesized cobalt(II)-Schiff base complex and magnetite nanospheres", *Sensors and actuators B: Chemical*, 220: 1131-1138.
- [57] Davis, J. ve Compton, R.G., (2000). "Sonoelectrochemically enhanced nitrite detection", *Analytica Chimica Acta*, 404: 241-247.
- [58] Chow, C. ve Hong, C., (2002). "Dietary vitamin E and selenium and toxicity of nitrite and nitrate", *Toxicology*, 180: 195-207.
- [59] Hsu, J., Arcot, J. ve Lee, N.A., (2009). "Nitrate and nitrite quantification from cured meat and vegetables and their estimated dietary intake in Australians", *Food Chemistry*, 115: 334-339.
- [60] Birch, G.G. ve Lindley, M., (1986). *Interactions of Food Components: An Industry University Co-operation Symposium Organized Under the Auspices of the National College of Food Technology (Department of Food Technology) University of Reading, 2-4 April 1985: Elsevier.*
- [61] Anonim, (2002). *Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği, Gıda Maddelerinde Belirli Bulaşanların Maksimum Seviyelerinin Belirlenmesi Hakkında Tebliğ.*
- [62] Anonim, (2008). *Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği, Gıda Maddelerindeki Bulaşanların Maksimum Limitleri Hakkında Tebliğ.*
- [63] Prasad, S. ve Chetty, A.A., (2008). "Nitrate-N determination in leafy vegetables: Study of the effects of cooking and freezing", *Food Chemistry*, 106: 772-780.
- [64] Cemek, M., Akkaya, L., Birdane, Y.O., Seyrek, K., Bulut, S. ve Konuk, M., (2007). "Nitrate and nitrite levels in fruity and natural mineral waters marketed in western Turkey", *Journal of Food Composition and Analysis*, 20: 236-240.
- [65] WHO/EOS, (1998). *Guidelines for drinking-water quality. Vol. 2, Health criteria and other supporting information: addendum, 2. edition, Geneva.*
- [66] Lin, Z., Xue, W., Chen, H. ve Lin, J.-M., (2011). "Peroxynitrous-acid-induced chemiluminescence of fluorescent carbon dots for nitrite sensing", *Analytical Chemistry*, 83: 8245-8251.
- [67] Zhang, Y., Su, Z., Li, B., Zhang, L., Fan, D. ve Ma, H., (2016). "Recyclable magnetic mesoporous nanocomposite with improved sensing performance toward nitrite", *ACS applied materials & interfaces*, 8: 12344-12351.

- [68] Adarsh, N., Shanmugasundaram, M. ve Ramaiah, D., (2013). "Efficient reaction based colorimetric probe for sensitive detection, quantification, and on-site analysis of nitrite ions in natural water resources", *Analytical Chemistry*, 85: 10008-10012.
- [69] Nouroozi, S. ve Mirshafian, R., (2009). "Flow injection kinetic spectrophotometric method for the determination of trace amounts of nitrite", *Talanta*, 79: 1149-1153.
- [70] Jayawardane, B.M., Wei, S., McKelvie, I.D. ve Kolev, S.D., (2014). "Microfluidic paper-based analytical device for the determination of nitrite and nitrate", *Analytical Chemistry*, 86: 7274-7279.
- [71] Pedrón, I., Chisvert, A., March, J.G., Salvador, A. ve Benedé, J.L., (2011). "Development of a new three-phase membrane-assisted liquid-phase microextraction method: determination of nitrite in tap water samples as model analytical application", *Analytical and bioanalytical chemistry*, 400: 595-601.
- [72] Wang, P., Wang, M., Zhou, F., Yang, G., Qu, L. ve Miao, X., (2017). "Development of a paper-based, inexpensive, and disposable electrochemical sensing platform for nitrite detection", *Electrochemistry Communications*, 81: 74-78.
- [73] Yildiz, G., Oztekin, N., Orbay, A. ve Senkal, F., (2014). "Voltammetric determination of nitrite in meat products using polyvinylimidazole modified carbon paste electrode", *Food Chemistry*, 152: 245-250.
- [74] Kung, C.-W., Chang, T.-H., Chou, L.-Y., Hupp, J.T., Farha, O.K. ve Ho, K.-C., (2015). "Porphyrin-based metal-organic framework thin films for electrochemical nitrite detection", *Electrochemistry Communications*, 58: 51-56.
- [75] Menart, E., Jovanovski, V. ve Hočevár, S.B., (2015). "Silver particle-decorated carbon paste electrode based on ionic liquid for improved determination of nitrite", *Electrochemistry Communications*, 52: 45-48.
- [76] Zhang, Y., Zhao, Y., Yuan, S., Wang, H. ve He, C., (2013). "Electrocatalysis and detection of nitrite on a reduced graphene/Pd nanocomposite modified glassy carbon electrode", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 185: 602-607.
- [77] Tang, Y., Wang, Y., Liu, G. ve Sun, D., (2016). "Determination of sunset yellow and tartrazine using silver and poly (L-cysteine) composite film modified glassy carbon electrode", *Sensors*, 16: 298-303.
- [78] Oakley, L.H., Fabian, D.M., Mayhew, H.E., Svoboda, S.A. ve Wustholz, K.L., (2012). "Pretreatment strategies for SERS analysis of indigo and Prussian blue in aged painted surfaces", *Analytical Chemistry*, 84: 8006-8012.
- [79] Ma, M., Luo, X., Chen, B., Su, S. ve Yao, S., (2006). "Simultaneous determination of water-soluble and fat-soluble synthetic colorants in foodstuff by high-performance liquid chromatography-diode array detection-electrospray mass spectrometry", *Journal of Chromatography A*, 1103: 170-176.
- [80] Alves, S.P., Brum, D.M., de Andrade, É.C.B. ve Netto, A.D.P., (2008). "Determination of synthetic dyes in selected foodstuffs by high performance liquid chromatography with UV-DAD detection", *Food Chemistry*, 107: 489-496.

- [81] Liu, H., Zhu, T., Zhang, Y., Qi, S., Huang, A. ve Sun, Y., (1995). "Determination of synthetic colourant food additives by capillary zone electrophoresis", *Journal of Chromatography A*, 718: 448-453.
- [82] Qiu, X., Lu, L., Leng, J., Yu, Y., Wang, W., Jiang, M. ve Bai, L., (2016). "An enhanced electrochemical platform based on graphene oxide and multi-walled carbon nanotubes nanocomposite for sensitive determination of Sunset Yellow and Tartrazine", *Food Chemistry*, 190: 889-895.
- [83] Wang, J., Yang, B., Zhang, K., Bin, D., Shiraishi, Y., Yang, P. ve Du, Y., (2016). "Highly sensitive electrochemical determination of sunset yellow based on the ultrafine Au-Pd and reduced graphene oxide nanocomposites", *Journal of Colloid and Interface Science*, 481: 229-235.
- [84] Ji, L., Cheng, Q., Wu, K. ve Yang, X., (2016). "Cu-BTC frameworks-based electrochemical sensing platform for rapid and simple determination of Sunset yellow and Tartrazine", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 231: 12-17.
- [85] Chao, M. ve Ma, X., (2015). "Convenient electrochemical determination of sunset yellow and tartrazine in food samples using a poly(L-phenylalanine)-modified glassy carbon electrode", *Food Analytical Methods*, 8: 130-138.
- [86] Poorahong, S., Thammakhet, C., Thavarungkul, P., Limbut, W., Numnuam, A. ve Kanatharana, P., (2012). "Amperometric sensor for detection of bisphenol A using a pencil graphite electrode modified with polyaniline nanorods and multiwalled carbon nanotubes", *Microchimica Acta*, 176: 91-99.
- [87] Ragavan, K., Rastogi, N.K. ve Thakur, M., (2013). "Sensors and biosensors for analysis of bisphenol-A", *TRAC Trends in Analytical Chemistry*, 52: 248-260.
- [88] Carlsen, E., Giwercman, A., Keiding, N. ve Skakkebaek, N.E., (1995). "Declining semen quality and increasing incidence of testicular cancer: is there a common cause?", *Environmental Health Perspectives*, 103: 137-139.
- [89] Wang, Q., Wang, Y., Liu, S., Wang, L., Gao, F., Gao, F. ve Sun, W., (2012). "Voltammetric detection of bisphenol a by a chitosan-graphene composite modified carbon ionic liquid electrode", *Thin Solid Films*, 520: 4459-4464.
- [90] Cosio, M.S., Pellicanò, A., Brunetti, B. ve Fuenmayor, C.A., (2017). "A simple hydroxylated multi-walled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode for rapid amperometric detection of bisphenol A", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 246: 673-679.
- [91] Santana, E.R., de Lima, C.A., Piovesan, J.V. ve Spinelli, A., (2017). "An original ferroferric oxide and gold nanoparticles-modified glassy carbon electrode for the determination of bisphenol A", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 240: 487-496.
- [92] Shi, R., Liang, J., Zhao, Z., Liu, A. ve Tian, Y., (2017). "An electrochemical bisphenol A sensor based on one step electrochemical reduction of cuprous oxide wrapped graphene oxide nanoparticles modified electrode", *Talanta*, 169: 37-43.
- [93] Bijad, M., Karimi-Maleh, H. ve Khalilzadeh, M.A., (2013). "Application of ZnO/CNTs nanocomposite ionic liquid paste electrode as a sensitive voltammetric sensor for determination of ascorbic acid in food samples", *Food Analytical Methods*, 6: 1639-1647.

- [94] Fenoll, J., Martínez, A., Hellín, P. ve Flores, P., (2011). "Simultaneous determination of ascorbic and dehydroascorbic acids in vegetables and fruits by liquid chromatography with tandem-mass spectrometry", *Food Chemistry*, 127: 340-344.
- [95] Turak, F., Güzel, R. ve Dinç, E., (2017). "Simultaneous determination of ascorbic acid and caffeine in commercial soft drinks using reversed-phase ultraperformance liquid chromatography", *Journal of Food and Drug Analysis*, 25: 285-292.
- [96] Shekhovtsova, T.N., Muginova, S.V., Luchinina, J.A. ve Galimova, A.Z., (2006). "Enzymatic methods in food analysis: determination of ascorbic acid", *Analytica Chimica Acta*, 573: 125-132.
- [97] Szultka, M., Buszewsk-Forajta, M., Kaliszan, R. ve Buszewski, B., (2014). "Determination of ascorbic acid and its degradation products by high - performance liquid chromatography - triple quadrupole mass spectrometry", *Electrophoresis*, 35: 585-592.
- [98] Chebrolu, K.K., Jayaprakasha, G., Yoo, K.S., Jifon, J.L. ve Patil, B.S., (2012). "An improved sample preparation method for quantification of ascorbic acid and dehydroascorbic acid by HPLC", *LWT-Food Science and Technology*, 47: 443-449.
- [99] Nováková, L., Solich, P. ve Solichová, D., (2008). "HPLC methods for simultaneous determination of ascorbic and dehydroascorbic acids", *TRAC Trends in Analytical Chemistry*, 27: 942-958.
- [100] Özyürek, M., Güçlü, K., Bektaşoğlu, B. ve Apak, R., (2007). "Spectrophotometric determination of ascorbic acid by the modified CUPRAC method with extractive separation of flavonoids-La(III) complexes", *Analytica Chimica Acta*, 588: 88-95.
- [101] Dong, Y.P., Gao, T.T., Chu, X.F., Chen, J. ve Wang, C.M., (2014). "Flow injection-chemiluminescence determination of ascorbic acid based on luminol-ferricyanide-gold nanoparticles system", *Journal of Luminescence*, 154: 350-355.
- [102] Galiana-Balaguer, L., Roselló, S., Herrero-Martinez, J., Maquieira, A. ve Nuez, F., (2001). "Determination of L-ascorbic acid in Lycopersicon fruits by capillary zone electrophoresis", *Analytical Biochemistry*, 296: 218-224.
- [103] Suntornsuk, L., Gritsanapun, W., Nilkamhank, S. ve Paochom, A., (2002). "Quantitation of vitamin C content in herbal juice using direct titration", *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 28: 849-855.
- [104] Bhajanthri, N.K., Arumugam, V., Chokkareddy, R. ve Redhi, G.G., (2016). "Ionic liquid based high performance electrochemical sensor for ascorbic acid in various foods and pharmaceuticals", *Journal of Molecular Liquids*, 222: 370-376.
- [105] Peik-See, T., Pandikumar, A., Nay-Ming, H., Hong-Ngee, L. ve Sulaiman, Y., (2014). "Simultaneous electrochemical detection of dopamine and ascorbic acid using an iron oxide/reduced graphene oxide modified glassy carbon electrode", *Sensors*, 14: 15227-15243.
- [106] Puangjan, A., Chaiyasith, S., Wichitpanya, S., Daengduang, S. ve Puttota, S., (2016). "Electrochemical sensor based on PANI/MnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite for

- selective simultaneous voltammetric determination of ascorbic acid and acetylsalicylic acid", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 782: 192-201.
- [107] Qin, Q., Bai, X. ve Hua, Z., (2016). "Electropolymerization of a conductive  $\beta$ -cyclodextrin polymer on reduced graphene oxide modified screen-printed electrode for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 782: 50-58.
- [108] Song, Y., Gong, C., Su, D., Shen, Y., Song, Y. ve Wang, L., (2016). "A novel ascorbic acid electrochemical sensor based on spherical MOF-5 arrayed on a three-dimensional porous carbon electrode", *Analytical Methods*, 8: 2290-2296.
- [109] Long, W. ve Fu, L., (2017). "Hydrothermal synthesis of ZnO flower-reduced graphene oxide composite for electrochemical determination of ascorbic acid", *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 25(7): 404-409.
- [110] Krzyczmonik, P., Socha, E. ve Andrijewski, G., (2017). "Determination of Ascorbic Acid by a Composite-Modified Platinum Electrode", *Analytical Letters*, 50: 806-818.
- [111] İlkbay, S., (2016). *Biyolojik Öneme Sahip Bazı Moleküllerin Vücut Sıvılarından Tayinine Yönelik Modifiye Elektrot Temelli Sensör Geliştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- [112] Skoog, D.A., Holler, F.J. ve Crouch, S.R., (2017). *Principles of instrumental analysis*: Cengage learning, USA.
- [113] Özcan, L., (2008). *Polipirol iletken Polimerinin Biyosensör Olarak Kullanımı*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- [114] Braun, W.A., Horn, B.C., Hoehne, L., Stölz, S., Rosa, M.B. ve Hilgemann, M., (2017). "Poly(methylene blue)-modified electrode for indirect electrochemical sensing of OH radicals and radical scavengers", *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 89(3): 1381-1389.
- [115] Ganesan, V., John, S.A. ve Ramaraj, R., (2001). "Multielectrochromic properties of methylene blue and phenosafranine dyes incorporated into Nafion® film", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 502: 167-173.
- [116] Khoo, S.B. ve Chen, F., (2002). "Studies of sol- gel ceramic film incorporating methylene blue on glassy carbon: an electrocatalytic system for the simultaneous determination of ascorbic and uric acids", *Analytical Chemistry*, 74: 5734-5741.
- [117] Gholivand, M.B., Ahmadi, E. ve Haseli, M., (2017). "A novel voltammetric sensor for nevirapine, based on modified graphite electrode by MWCNs/poly (methylene blue)/gold nanoparticle", *Analytical Biochemistry*, 527: 4-12.
- [118] Alaqad, K. ve Saleh, T., (2016). "Gold and silver nanoparticles: synthesis methods, characterization routes and applications towards drugs", *J. Environ. Anal. Toxicol*, 6: 2161-0525.
- [119] Shukla, R., Bansal, V., Chaudhary, M., Basu, A., Bhonde, R.R. ve Sastry, M., (2005). "Biocompatibility of gold nanoparticles and their endocytotic fate inside the cellular compartment: a microscopic overview", *Langmuir*, 21: 10644-10654.

- [120] Das, M., Shim, K.H., An, S.S.A. ve Yi, D.K., (2011). "Review on gold nanoparticles and their applications", *Toxicology and Environmental Health Sciences*, 3: 193-205.
- [121] Pei, L., Wei, T., Lin, N., Cai, Z., Fan, C. ve Yang, Z., (2016). "Synthesis of zinc bismuthate nanorods and electrochemical performance for sensitive determination of L-cysteine", *Journal of the Electrochemical Society*, 163: H1-H8.
- [122] Koyun, Ö., (2013). Asetilen Grubu İçeren Yeni Ftalosiyanın Türevlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [123] Özcan, L., Şahin, Y. ve Türk, H., (2008). "Non-enzymatic glucose biosensor based on overoxidized polypyrrole nanofiber electrode modified with cobalt (II) phthalocyanine tetrasulfonate", *Biosensors and Bioelectronics*, 24: 512-517.
- [124] Özcan, A. ve İlkbaş, S., (2015). "Preparation of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanofibers modified pencil graphite electrode and investigation of over-oxidation conditions for the selective and sensitive determination of uric acid in body fluids", *Analytica Chimica Acta*, 891: 312-320.
- [125] Bard, A.J. ve Faulkner, L.R., (2001). "Fundamentals and applications", *Electrochemical Methods*, 2. Edition, Florida.
- [126] Milczarek, G., (2007). "Selective and sensitive detection of nitrite based on NO sensing on a polymer-coated rotating disc electrode", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 610: 199-204.
- [127] Yan, Y., Zhang, M., Gong, K., Su, L., Guo, Z. ve Mao, L., (2005). "Adsorption of methylene blue dye onto carbon nanotubes: a route to an electrochemically functional nanostructure and its layer-by-layer assembled nanocomposite", *Chemistry of Materials*, 17: 3457-3463.
- [128] Pogacean, F., Socaci, C., Pruneanu, S., Biris, A.R., Coros, M., Magerusan, L., Katona, G., Turcu, R. ve Borodi, G., (2015). "Graphene based nanomaterials as chemical sensors for hydrogen peroxide—a comparison study of their intrinsic peroxidase catalytic behavior", *Sensors and actuators B: Chemical*, 213: 474-483.
- [129] Konopka, S. ve McDuffie, B., (1970). "Diffusion coefficients of ferri-and ferrocyanide ions in aqueous media, using twin-electrode thin-layer electrochemistry", *Analytical Chemistry*, 42: 1741-1746.
- [130] Karabiberoğlu, Ş.U. ve Dursun, Z., (2016). "Highly catalytic activity of platinum-gold particles modified poly(p-aminophenol) electrode for oxygen reduction reaction", *Journal of Solid State Electrochemistry*, 20: 2009-2018.
- [131] Ma, X., Miao, T., Zhu, W., Gao, X., Wang, C., Zhao, C. ve Ma, H., (2014). "Electrochemical detection of nitrite based on glassy carbon electrode modified with gold–polyaniline–graphene nanocomposites", *RSC Advances*, 4: 57842-57849.
- [132] Üzer, A., Sağlam, Ş., Can, Z., Erçağ, E. ve Apak, R., (2016). "Electrochemical Determination of Food Preservative Nitrite with Gold Nanoparticles/p-Aminothiophenol-Modified Gold Electrode", *International journal of molecular sciences*, 17: 1253-1269.



- [133] Zhao, K., Song, H., Zhuang, S., Dai, L., He, P. ve Fang, Y., (2007). "Determination of nitrite with the electrocatalytic property to the oxidation of nitrite on thionine modified aligned carbon nanotubes", *Electrochemistry Communications*, 9: 65-70.
- [134] Zhang, M.-L., Cao, Z., He, J.-L., Xue, L., Zhou, Y., Long, S., Deng, T. ve Zhang, L., (2012). "A simple gold plate electrode modified with Gd-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles used for determination of trace nitrite in cured food", *Food Additives & Contaminants: Part A*, 29: 1938-1946.
- [135] Cui, Y., Yang, C., Zeng, W., Oyama, M., Pu, W. ve Zhang, J., (2007). "Electrochemical determination of nitrite using a gold nanoparticles-modified glassy carbon electrode prepared by the seed-mediated growth technique", *Analytical Sciences*, 23: 1421-1425.
- [136] Huang, X., Li, Y., Chen, Y. ve Wang, L., (2008). "Electrochemical determination of nitrite and iodate by use of gold nanoparticles/poly(3-methylthiophene) composites coated glassy carbon electrode", *Sensors and actuators B: Chemical*, 134: 780-786.
- [137] Koyun, O., Gursu, H., Gorduk, S. ve Sahin, Y., (2017). "Highly Sensitive Electrochemical Determination of Dopamine with an Overoxidized Polypyrrole Nanofiber Pencil Graphite Electrode", *International Journal of Electrochemical Science*, 12: 6428-6444.
- [138] Ankireddy, S.R. ve Kim, J., (2015). "Selective detection of dopamine in the presence of ascorbic acid via fluorescence quenching of InP/ZnS quantum dots", *International journal of nanomedicine*, 10: 113-119.
- [139] Zhang, W., Liu, T., Zheng, X., Huang, W. ve Wan, C., (2009). "Surface-enhanced oxidation and detection of Sunset Yellow and Tartrazine using multi-walled carbon nanotubes film-modified electrode", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 74: 28-31.
- [140] Tekdaş, D.A., Gürek, A.G. ve Ahsen, V., (2014). "Asymmetric zinc phthalocyanines substituted with a single carboxyl and triethyleneoxysulfonyl groups: synthesis, characterization and validation for photodynamic therapy", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 18: 899-908.
- [141] Sevim, A.M., Arıkan, S., Özçeşmeci, İ. ve Gül, A., (2013). "Photophysical properties of anthracenylmethyloxycarbonylmethylsulfanyl-phthalocyanines", *Synthetic Metals*, 183: 1-7.
- [142] Koyun, Ö., Gördük, S., Keskin, B., Çetinkaya, A., Koca, A. ve Avcıata, U., (2016). "Microwave-assisted synthesis, electrochemistry and spectroelectrochemistry of phthalocyanines bearing tetra terminal-alkynyl functionalities and click approach", *Polyhedron*, 113: 35-49.
- [143] Ahsen, V., Yilmazer, E., Ertas, M. ve Bekâroğlu, Ö., (1988). "Synthesis and characterization of metal-free and metal derivatives of a novel soluble crown-ether-containing phthalocyanine", *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 401-406.
- [144] Tehrani, M.S., Azar, P.A., Namin, P.E. ve Dehaghi, S.M., (2013). "Removal of lead ions from wastewater using functionalized multiwalled carbon nanotubes with tris(2-aminoethyl)amine", *Journal of Environmental Protection*, 4: 529-536.

- [145] Özcan, L., Altuntas, M., Büyüksagis, A., Türk, H. ve Yurdakal, S., (2016). "Electrochemical Determination of Bisphenol A with Pencil Graphite Electrodes Modified with Co(II), Ni(II), Cu(II) and Fe(II) Phthalocyaninetetrasulfonates", *Analytical Sciences*, 32: 881-886.
- [146] Bolat, G., Yaman, Y.T. ve Abaci, S., (2018). "Highly sensitive electrochemical assay for Bisphenol A detection based on poly (CTAB)/MWCNTs modified pencil graphite electrodes", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 255: 140-148.
- [147] Du, X., Zhang, Z., Zhang, C., Zhang, Y. ve Chen, Q., (2016). "One-step electrodeposition of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) on carboxylated multi-wall carbon nanotubes and its application in ascorbic acid sensing", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 782: 84-90.
- [148] Xiao, Y., Lin, J.-Y., Tai, S.-Y., Chou, S.-W., Yue, G. ve Wu, J., (2012). "Pulse electropolymerization of high performance PEDOT/MWCNT counter electrodes for Pt-free dye-sensitized solar cells", *Journal of Materials Chemistry*, 22: 19919-19925.
- [149] Kaur, B., Pandiyan, T., Satpati, B. ve Srivastava, R., (2013). "Simultaneous and sensitive determination of ascorbic acid, dopamine, uric acid, and tryptophan with silver nanoparticles-decorated reduced graphene oxide modified electrode", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 111: 97-106.
- [150] Kul, D., Ghica, M.E., Pauliukaite, R. ve Brett, C.M., (2013). "A novel amperometric sensor for ascorbic acid based on poly(Nile blue A) and functionalised multi-walled carbon nanotube modified electrodes", *Talanta*, 111: 76-84.
- [151] Wang, J., Wang, J., Wang, Z. ve Wang, S., (2006). "Electrocatalytic oxidation of ascorbic acid at polypyrrole nanowire modified electrode", *Synthetic Metals*, 156: 610-613.

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Özge KOYUN  
**Doğum Tarihi ve Yeri** : 30.05.1989 / Reşadiye  
**Yabancı Dili** : İngilizce  
**E-posta** : [ozgekyn34@gmail.com](mailto:ozgekyn34@gmail.com), [okoyun@yildiz.edu.tr](mailto:okoyun@yildiz.edu.tr)

### ÖĞRENİM DURUMU

| Derece    | Alan            | Okul/Üniversite            | Mezuniyet Yılı |
|-----------|-----------------|----------------------------|----------------|
| Y. Lisans | Anorganik Kimya | Yıldız Teknik Üniversitesi | 2013           |
| Lisans    | Kimya           | Gaziosmanpaşa Üniversitesi | 2011           |
| Lise      | Fen             | Çobançeşme Lisesi          | 2006           |

### İŞ TECRÜBESİ

| Yıl               | Firma/Kurum                | Görevi              |
|-------------------|----------------------------|---------------------|
| 2014-Devam ediyor | Yıldız Teknik Üniversitesi | Araştırma Görevlisi |
| 2013-2014         | Cumhuriyet Üniversitesi    | Öğretim Görevlisi   |

## YAYINLARI

### Makale

1. Ozge Koyun, Semih Gorduk, Bahadir Keskin, Ahmet Cetinkaya, Atif Koca, Ulvi Avciata, Microwave-assisted synthesis, electrochemistry and spectroelectrochemistry of phthalocyanines bearing tetra terminal-alkynyl functionalities and click approach, Polyhedron, Volume 113, 2016, 35-49.
2. Oguzhan Avciata, Yildiz Benli, Semih Gorduk, Ozge Koyun, Ag doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by hydrothermal method and coating of the nanoparticles on the ceramic pellets for photocatalytic study: Surface properties and photoactivity, Journal of Engineering Technology and Applied Sciences, Volume 1, 2016, 34-50.
3. Ozge Koyun, Hurmus Gursu, Semih Gorduk and Yucel Sahin, Highly Sensitive Electrochemical Determination of Dopamine with an Overoxidized Polypyrrole Nanofiber Pencil Graphite Electrode, Int. J. Electrochem. Sci., 12, 2017, 6428-6444, doi: 10.20964/2017.07.41.
4. Semih Gorduk, Ozge Koyun, Oguzhan Avciata, Ahmet Altindal, and Ulvi Avciata, Synthesis of peripherally tetra-substituted phthalocyanines and their applications in Schottky barrier diodes, Journal of Chemistry, 2017 Journal of Chemistry Volume 2017, Article ID 9715069, doi:10.1155/2017/9715069.
5. Ozge Koyun, Semih Gorduk, Melih Besir Arvas and Yucel Sahin, Direct, One-step Synthesis of Molybdenum Blue using an Electrochemical Method, and Characterization Studies, Synthetic Metals, Volume 233, 2017, 111-118.
6. Ozge Koyun and Yucel Sahin, Poly(L-Cysteine) Modified Pencil Graphite Electrode for Determination of Sunset Yellow in Food and Beverage Samples by Differential Pulse Voltammetry, Int. J. Electrochem. Sci.,13, 2017, 159 – 174, doi: 10.20964/2018.01.40.
7. Ozge Koyun and Yucel Sahin, Voltammetric Determination of Nitrite with Gold Nanoparticles/Poly(Methylene Blue) Modified Pencil Graphite Electrode: Application in Food and Water Samples, Ionics, 2018, DOI: 10.1007/s11581-017-2429-7.
8. Ozge Koyun, Semih Gorduk, Melih Besir Arvas, Yucel Sahin, Electrochemically Treated Pencil Graphite Electrodes Prepared in One Step for the Electrochemical Determination of Paracetamol, Russian Journal of Electrochemistry, 2018 (Kabul edildi, Basım aşamasında).

### Bildiri

1. Koyun Ö., Gördük S., Keskin B., Avciata U., "Non-Periferal Tetrakis Alkin Sübstitüentli Metalli Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu", IV. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Tokat, Türkiye, 30 Mayıs - 2 Haziran 2013, ss.250-250.

2. Gördük S., Koyun Ö., Keskin B., Avciata U., "Yeni Tetrakis Alkin Sübstitüentli Metalli Ftalosiyanın Sentezi ve Karakterizasyonu", IV. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Tokat, Türkiye, 30 Mayıs - 2 Haziran 2013, ss.116-116.
3. Keskin B., Koyun Ö., Gördük S., Koca A., Avciata U., "Periferal Konumda Alkin Bağlı Asimetrik Ftalosiyanın Voltametrik ve Spektroelektrokimyasal Karakterizasyonu", Uluslararası Katılımlı Elektrokimya Çalıştay, Muğla, Türkiye, 23-28 Haziran 2013, pp.145-145.
4. Gördük S., Koyun Ö., Keskin B., Yaşa Atmaca G., "Efficient Green Procedures for Preparation of Novel Zinc Phthalocyanines Containing Alkynyl Moieties", 6th International Conference on Green and Sustainable Chemistry (GSC-6), Nottingham, İngiltere, 4-7 Ağustos 2013, pp.153-153.
5. Koyun O., Gorduk S., Keskin B., Sahin Y., Gursu H., "Preparation of Zinc-Phthalocyanine Modified Polypyrrole Nanofiber Electrode", International Symposium on Molecular Chemistry - Istanbul, İstanbul, Türkiye, 19-19 Aralık 2014, pp.155.
6. Sahin Y., Koyun O., Electrochemical determination of pesticide, 17. JCF Frühjahrssymposium, Münster, Almanya, 25-29 Mart 2015, P1 092.
7. O Koyun, Y. Sahin, Voltammetric Determination of Pesticides by Using Carbon-Based Electrode, 18. JCF-Frühjahrssymposium, Kiel, Almanya 16-19 Mart 2016, pp. 130.
8. Koyun O., Gorduk S., Arvas M.B., Sahin Y., Avciata U., "Electrochemical determination of paracetamol in the presence of ascorbic acid and caffeine using an electrochemical treated pencil graphite electrode", The International Congress on Fundamental and Applied Sciences 2016, İstanbul, Türkiye, 22-26 Ağustos 2016, pp.204.
9. Koyun Ö., Arvas M.B., Şahin Y., "Elektroanalitik Yöntemler ile İlaçlarda Parasetamol Tayini", 4. İlaç Kimyası: İlaç Etkin Maddesi Tasarımı, Sentezi, Üretimi ve Standardizasyonu Kongresi, İstanbul, Türkiye, 17-20 Mart 2016, cilt.1, no.1, ss. 1-1.
10. Koyun Ö., Gördük S., Şahin Y., "Karbon-Esaslı Elektrot ile Askorbik Asit ve Kafein Varlığında Parasetamol Tayini", IV. Ulusal Uygulamalı Elektrokimya Lisansüstü Yaz Okula ve Çalıştay, Manisa, Türkiye, 24-27 Mayıs 2016, ss.412-412.
11. Gördük S., Koyun Ö., Şahin Y., Avciata U., "Farklı Sübstitüe Kobalt Ftalosiyanın Türevlerinin Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi", IV. Ulusal Uygulamalı Elektrokimya Lisansüstü Yaz Okula ve Çalıştay, Manisa, Türkiye, 24-27 Mayıs 2016, ss.420-420.
12. Hanife Mildan, Özge Koyun, Melih Beşir Arvas, Yücel Şahin, Bazı Metallerin Farklı Destek Elektrolit Ortamlarında Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, 8. Ulusal Kimya Öğrenci Kongresi, İstanbul, Türkiye, 16-18 Mayıs 2017, ss. 33.
13. Zeynep Demir, Özge Koyun, Yücel Şahin, Altın Nanopartikül Modifiye Elektrot ile Nitritin Elektrokimyasal Olarak Belirlenmesi, 8. Ulusal Kimya Öğrenci Kongresi, İstanbul, Türkiye, 16-18 Mayıs 2017, ss. 34.

14. Gorduk S., Koyun O., Sahin Y., Avciata O., "Synthesis, Characterization and Electrochemical Behavior of Novel Tetra Substituted Phthalocyanine", 19. JCF-Frühjahrssymposium, Mainz, Almanya, 29 Mart - 1 Nisan 2017, pp.218.
15. Koyun O., Gorduk S., Sahin Y., "Highly Selective Electrochemical Determination of Dopamine with an Overoxidized Polypyrrole Nanofiber Pencil Graphite Electrode", 19. JCF-Frühjahrssymposium, Mainz, Almanya, 29 Mart - 1 Nisan 2017, pp.172.
16. O. Koyun, Y. Sahin, Differential Pulse Voltammetric Determination of Nitrite with a Gold Nanoparticle Pencil Graphite Electrode, 1th International Conference on Energy and Thermal Engineering, İstanbul, Türkiye, 25-28 Nisan 2017, pp. 321.
17. Gorduk S., Koyun O., Avciata O., Avciata U., "Synthesis of Cobalt(II)phthalocyanine-TiO<sub>2</sub> nanocomposite" International Materials Technologies and Metallurgy Conference 2017, 26-27 October 2017, pp. 257-259.

#### **Kitap**

1. Kimya Mühendisliği için Analitik Kimya Laboratuvar Kitabı, Yıldız Teknik Üniversitesi, 2017.
2. Analytical Chemistry Laboratory Manual For Chemical Engineering, Yıldız Teknik Üniversitesi, 2017.
3. Analitik Kimya Laboratuvar Kitabı, Yıldız Teknik Üniversitesi, 2017.
4. Analytical Chemistry Laboratory Manual, Yıldız Teknik Üniversitesi, 2017.
5. Aletli Analiz Laboratuvar Kitabı, Yıldız Teknik Üniversitesi, 2017.
6. Instrumental Analysis Laboratory Manual, Yıldız Teknik Üniversitesi, 2017.

#### **Proje**

1. Ftalosiyenin Çekirdeğine Sahip Yıldız Polimerlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü, Proje No: 2012-01-02-GEP07, Araştırmacı, 2013.
2. Bazı Gıdalarda Bulunan Gıda Katkı Maddelerinin Elektrokimyasal Tayinleri, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü, Proje No: FDK-2017-3130, Araştırmacı, 2017.

#### **Patent**

1. Yücel Şahin, Melih Beşir Arvas, Özge Koyun, Yüksek Saflıkta ve Katı Formda Molibden Mavisi Üretim Yöntemi, 2016/11503.
2. Yücel Şahin, Melih Beşir Arvas, Özge Koyun, Fosfat Tayininde Kullanılmak Üzere Bir Elektrot ve Elektrot Üretimi için Bir Yöntem, 2016/13170.