

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

**ÇEŞİTLİ AĞIR METAL İYONLARININ TAYİNİ İÇİN MODİFİYE EDİLMİŞ CAMSI
KARBON ELEKTROTLARIN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

CANAN UĞUR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
BİYOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI
BİYOMÜHENDİSLİK PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. İBRAHİM İŞILDAK**

İSTANBUL, 2014

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇEŞİTLİ AĞIR METAL İYONLARININ TAYİNİ İÇİN MODİFİYE EDİLMİŞ CAMSI
KARBON ELEKTROTLARIN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

Canan UĞUR tarafından hazırlanan tez çalışması 25.06.2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyomühendislik Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. İbrahim İŞILDAK
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. İbrahim İŞILDAK
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Mustafa CEMEK
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Melda ALTIKATOĞLU
Yıldız Teknik Üniversitesi

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması boyunca yönlendirmelerini ve desteklerini her zaman yanımda hissettiğim tez danışmanın Prof. Dr. İbrahim İŞILDAK'a en içten dileklerle teşekkür ederim.

Yapıcı görüşleri ve yönlendirmeleri ile tezime katkı sağlayan, her türlü zorlukta kendilerine danışabildiğim, en zor zamanlarımda bana çalışma azmi verip, motive eden değerli hocalarım Doç. Dr. Lokman UZUN ve Doç. Dr. Zafer ÜSTÜNDAĞ'a,

Yüksek lisans eğitimime başladığım ilk günden beri, dostluklarından mutluluk duyduğum, varlıklarıyla her daim bana destek olan kıymetli arkadaşlarım Sema SELÇUK, Fateme FROOTAN, Zehra ULU, Emrah SARIYER ve Ahmet AYZA'ya,

Çalışma hayatım boyunca yüksek lisans eğitimime devam etmemi destekleyen kurumum TÜBİTAK'a,

Ayrıca Elif GÜLFİDANGİL başta olmak üzere, tez çalışmalarım boyunca motivasyonları ve desteklerini benden esirgemeyen birim amirim ve çalışma arkadaşlarıma,

Maddi ve manevi her türlü desteklerini hayatım boyunca yanımda hissettiğim sevgili ailem ve hayat arkadaşım Bahadır ALIRAVCI'ya tüm kalbimle teşekkür ederim.

Temmuz, 2014

Canan UĞUR

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ.....	vii
KISALTMA LİSTESİ.....	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	x
ÖZET	xi
ABSTRACT.....	xii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.1.1 Ağır Metaller.....	1
1.1.2 Ağır Metal Reseptörleri	3
1.1.2.1 Metal Nanopartiküller.....	3
1.1.2.2 Sentetik Reseptörler	4
1.1.2.3 Biyolojik Reseptörler	6
1.1.3 Yüzey Modifikasyon Yöntemleri	7
1.1.3.1 Elektrokimyasal Yükseltgenme	7
1.1.3.2 Elektrokimyasal İndirgenme	9
1.1.3.3 Kendiliğinden Düzenlenen Tek Tabakalar (SAM)	10
1.1.3.4 Langmuir – Blodget (LB) Yüzeyler	11
1.1.3.5 Karbon Nanotüp Modifikasyonu.....	12
1.1.3.6 Metal Nanoparçacık ve Çekirdek Kabuk Nanokristal Modifikasyonu	13
1.1.3.7 Kimyasal Modifikasyon	14
1.1.4 Ağır Metal Tayinine Yönelik Diğer Teknolojiler	14
1.1.5 Elektrokimyasal Sensörler	15
1.2 Tezin Amacı	17
1.3 Hipotez	17

BÖLÜM 2

KURAMSAL BİLGİLER	18
2.1 Voltametri	18
2.1.1 Dönüşümlü Voltametri	21
2.1.2 Kare Dalga Voltametrisi	24
2.2 Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)	25
2.3 Elipsometri	27
2.4 Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM)	28

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM	29
3.1 Kullanılan Malzeme ve Cihazlar	29
3.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	29
3.1.2 Kullanılan Cihazlar	29
3.2 DeneySEL Yöntemler	30
3.2.1 Metal Sensörünün Hazırlanması	30
3.2.1.1 Camsı Karbon Elektrot Yüzeyinin Temizlenmesi	30
3.2.1.2 Camsı Karbon Elektrot Yüzeyinin Ligand ile Elektrokimyasal Modifikasyonu	30
3.2.2 Metal Sensörün Karakterizasyonu	31
3.2.2.1 Atomik Kuvvet Mikroskobu Görüntüleme	31
3.2.2.2 FTIR Spektroskopi	31
3.2.2.3 Elipsometre	31
3.2.2.4 Dönüşümü Voltametri	32
3.2.2.5 Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopik Ölçümü	32
3.2.2.6 Sonikasyon Kararlılığı	32
3.2.3 Metal İyon Tayini	32
3.2.3.1 Yöntem Optimizasyonu	32
3.2.3.2 Üçlü Metal İyon Tayini	33
3.2.3.3 Girişim Etkileri	33

BÖLÜM 4

SONUÇ VE ÖNERİLER	34
4.1 Hazırlanan Boc-Trp-OH Yüzeyinin Modifikasyonu	34
4.2 Hazırlanan Boc-Trp-OH Yüzeyinin Karakterizasyonu	36
4.2.1 Atomik Kuvvet Mikroskobu ile Görüntüleme	36
4.2.2 FTIR Spektroskopi	36
4.2.3 Elipsometre	37
4.2.4 Temas Açısı Ölçümü	38
4.2.5 Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi Ölçümü	38
4.2.6 Dönüşümlü Voltametri ile Boc-Trp-OH/GCE karakterizasyonu	39
4.2.7 Sonikasyon Kararlılığı	40
4.3 Metal İyon Tayini	41
4.3.1 Yöntem Optimizasyonu	41

4.3.2	Kalibrasyon, Üçlü Metal İyon Tayini ve Gerçek Numuneye Uygulanması.....	44
4.3.3	Girişim Etkileri.....	46
KAYNAKLAR.....		50
ÖZGEÇMİŞ.....		56

SİMGE LİSTESİ

A	Elektrot yüzey alanı
C	Derişim
D	Difüzyon katsayısı
E	Potansiyel
E ₀	Genlik
E _{pa}	Anodik pik potansiyeli
E _{pk}	Katodik pik potansiyeli
E _{sw}	Kare dalga genliği potansiyeli
f	Frekans
I ₀	Akım genliği
I _{pa}	Anodik pik akımı
I _{pk}	Katodik pik akımı
i	Akım
k	Reaksiyon hızı
n	Elektron sayısı
R _p	Işığın gelme düzlemine paralel polarize yansıma genliği
R _s	Polarize yansıma genliği
t	Zaman
t _p	Puls genliği
v	Tarama hızı
Z	İmpedans
τ	Periyot
ω	Açısal frekans
φ	Açısal frekans

KISALTMA LİSTESİ

AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
ASV	Anodik sıyırma voltametrisi
AuNP	Altın Nanopartikül
CNT	Karbon nanotüp
C-S	Çekirdek-kabuk
CV	Dönüşümlü Voltametri
CVD	Kimyasal buhar depolama
DCE	Damlayan cıva elektrodu
DGAE	Dietilelen glikol bis(2-aminofenil)eter diazonyum tuzu
EIS	Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
GC	Camsı karbon
IPA	İzopropil alkol
LB	Langmuir-Blodget
LOD	Tayin limiti
MeCN	Asetonitril
MPY	Merkaptopiridin
PVC	Polivinil klorür
SAM	Kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar
SERS	Yüzeyde Güçlendirilmiş Raman Saçılması
SPR	Yüzey Plazmon Rezonans
TBATFB	Tetrabütilamonyum tetrafloroborat
TCA	Tiyakaliksaren

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1. 1	Şematik sensör gösterimi..... 2
Şekil 1. 2	Amin oksidasyonu ile GC yüzeyin modifikasyonu..... 8
Şekil 1. 3	4-aminobenzilfosfonik asitin GC yüzeyine CV tekniği ile modifikasyonu 8
Şekil 1. 4	Elektrokimyasal yükseltgenme-dekarboksilasyon ile modifikasyon..... 9
Şekil 1. 5	Diazonyum tuzu indirgenmesi- 10
Şekil 1. 6	Kendiliğinden düzenlenen tabaların şematik gösterimi 11
Şekil 1. 7	CVD metoduyla hazırlanmış karbon nanotüpler..... 12
Şekil 1. 8	AuNP ile modifiye DNA yüzeylerinin hazırlanması..... 13
Şekil 2. 1	Doğru akım polarogramları 20
Şekil 2. 2	Dönüşümlü voltametri zaman-potansiyel değişimi 22
Şekil 2. 3	CV tekniği ile elde edilen akım-potansiyel eğrisi..... 22
Şekil 2. 4	Tersinir, tersinmez sistemlerin dönüşümlü voltamogramları..... 24
Şekil 2. 5	Kare dalga voltametri için potansiyel-zaman dalga şekli 24
Şekil 2. 6	Fazör diyagramı ve sinüs eğrisi 26
Şekil 2. 7	Elipsometreyi meydana getiren bileşenler 28
Şekil 2. 8	AFM'nin temel prensibi..... 28
Şekil 4. 1	Boc-Trp-OH/GCE yüzeyinin modifikasyon voltammogramı..... 35
Şekil 4. 2	Modifiye elektrot ve $M^{+n}/Boc-Trp-OH /GC$ yapısı..... 35
Şekil 4. 3	Boc-Trp-OH/GCE yüzeyinin AFM görüntüsü 36
Şekil 4. 4	Boc-Trp-OH modifiye GC yüzeyin RAIRS spektrumu..... 37
Şekil 4. 5	Boc-OH/GCE yüzeyinin kalınlık ölçümü..... 37
Şekil 4. 6	a) GCE yüzeyinin b) Boc-Trp-OH yüzeyinin temas açısı ölçümleri 38
Şekil 4. 7	1.0 mM $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ redoks çiftinin Boc-Trp-OH/GCE'de EIS eğrisi. 39
Şekil 4. 8	Dönüşümlü voltametri ile Boc-Trp-OH/GCE karakterizasyonu..... 40
Şekil 4. 9	Farklı sonikasyon zamanlarında elektrot voltamogramları 41
Şekil 4. 10	Metaller için SWV pik akımlarında inkübasyon sıcaklığının etkisi 42
Şekil 4. 11	Metaller için SWV pik akımlarında inkübasyon zamanının etkisi 43
Şekil 4. 12	Metaller için SWV pik akımlarında pH'ın etkisi 44
Şekil 4. 13	Farklı Derişimlerde Cd(II), Pb(II) ve Fe(II) için SWV voltammogramları..... 45
Şekil 4. 14	(a) Cd(II), (b) Pb(II) ve (c) Fe(II) ait kalib rasyon eğrileri 46

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 1. 1	Ağır metal analizlerinde kullanılan sentetik reseptörler..... 5
Çizelge 1. 2	Ağır metal analizlerinde kullanılan biyolojik reseptörler.....6
Çizelge 4. 1	Cd(II), Pb(II) ve Fe(II) iyonlarının pik sinyalindeki değişimler 50

**ÇEŞİTLİ AĞIR METAL İYONLARININ TAYİNİ İÇİN MODİFİYE EDİLMİŞ CAMSI
KARBON ELEKTROTLARIN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

Canan UĞUR

Biyomühendislik Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof.Dr. İbrahim İŞILDAK

Bu çalışmada, Pb^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} iyonlarının tayini için kullanılabilecek bir sensör geliştirilmiştir. Bu amaçla GC elektrodun yüzeyi CV tekniği kullanılarak Boc-Trp-OH ile modifiye edilmiş ve modifiye yüzey, AFM, FTIR, Elipsometre, CV ve Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi ile karakterize edilmiştir.

Hazırlanan elektrodun Pb^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} iyonları için duyarlılığının belirlenmesi amacıyla, bu iyonları içeren çözeltilere eş zamanlı analizler yapılmıştır. Ölçüm yöntemi olarak kare dalga voltametrisinde, adsorptif sıyırma voltametri kullanılmıştır.

Ayrıca hazırlanan yüzeyin Pb^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} metallerine karşı seçiciliğinin çalışılması amacıyla Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} ve Ag^{+} iyonları varlığında ölçümler alınmıştır. Geliştirilen metot girişim yapan iyon içeren musluk suyunda Pb^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} iyonlarının tayini için uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Yüzey modifikasyonu, yüzey karakterizasyonu, Cd^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} iyon tayini, voltametri

ABSTRACT

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF MODIFIED GLASSY CARBON ELECTRODES FOR DETERMINATION OF VARIOUS HEAVY METAL IONS

Canan UGUR

Department of Bioengineering

MSc. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Ibrahim ISILDAK

In this study, a sensor was developed which can be used for the determination of Pb^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} ions. For this purpose glassy carbon electrode (GCE) surface was modified with Boc-Trp-OH (N_{α} -(tert-Butoxycarbonyl)-L-tryptophan) by using CV (cyclic voltammetry). Modified surface was characterized with AFM (atomic force microscopy), FTIR (Fourier Transform Infrared Spektroskopisi), ellipsometry, CV and electrochemical impedance spectroscopy.

To determine sensitivity of modified electrode for Pb^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} ions, real-time analysis was made with different concentrations of metal solutions. The adsorptive stripping voltammetry is used as the method of measurement in the square wave voltammetry.

In addition to determine the selectivity of prepared electrode for modified surface for Pb^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} ions, the measurements were taken in the presence of Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} ve Ag^{+} ions. The developed method was applied to tap water which contains interference ions.

Keywords: Surface modification, surface characterization, Cd^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} ion detection, voltammetry

YILDIZ TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

1.1 Literatür Özeti

1.1.1 Ağır Metaller

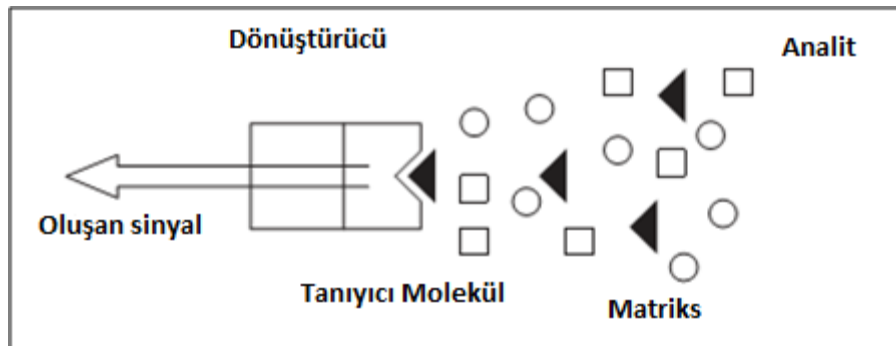
Ağır metal tanımı, bir sistemde birikimleri ve kirlilik yapmaları sonucu toksik özellik gösteren ve genellikle endüstriyel faaliyetlerle yeryüzündeki miktarı artan bir grup metal ve yarı metal için kullanılmaktadır. IUPAC tarafından yapılmış herhangi bir ağır metal tanımı bulunmamakla birlikte; literatüre bakıldığında atom numarası, yoğunluk, kimyasal özellikler ve toksisiteye dayalı farklı şekillerde ağır metal tanımları bulunmaktadır [1].

Artan endüstriyel faaliyetler ağır metallerin çevrede birikimine yol açmaktadırlar. Pb, Cd, Hg, Fe gibi ağır metallerin eser düzeyleri bile biyobozunmaya uğramadan besin zincirinde birikmekte ve canlı sistemler üzerinde toksik ve karsinogenik etkiye yol açmaktadırlar [2]. Bu metallerin azot, oksijen ve kükürt atomlarına sahip biyolojik maddelere karşı gösterdikleri afinite sonuculigand-metal etkileşimleri gerçekleşmekte; bunun sonucunda biyolojik moleküller ve metaller kompleksler oluşturmaktadır. Bu durum protein yapılarında değişime yol açmakta ve böylece enzim inhibisyonlarına kadar devam eden süreçler meydana gelmektedir [3]. Ağır metallerin başlıca kaynakları endüstriyel işlemler, tarım ve madencilik gibi aktivitelerdir. Bu tip aktiviteler metallerin sucul ve karasal sistemlere geçmesine ve yaşayan tüm organizmaları etkilemesine yol açmaktadır. Bu nedenle, metallerin yol açtığı kirliliğin teşhis edilmesi için erken uyarı sistemlerinin geliştirilmesi gerekmektedir; bu kapsamda seçici ve hassas metotların

literatüre kazandırılması önem taşımaktadır [4]. Eser düzeydeki ağır metallerin canlı sistemlerde yol açtığı etkilerin ve çevre kirliliğinin erken tanımlanması için araştırmalar devam etmektedir.

Ağır metallerin tayin edilmesinde kullanılan geleneksel ölçüm yöntemleri arasında, atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS), indükleme ile eşleşmiş plazma/kütle spektrometresi (ICP-MS), indükleme ile eşleşmiş plazma/atomik emisyon spektrometresi (ICP-AES), UV- görünür spektroskopisi ve X-ışını floresan spektroskopisi gibi teknikler bulunmaktadır. Bu teknikler yorucu örnek hazırlama ve özenginleştirme işlemlerini içermekte, analizlerin yapılabilmesi pahalı cihaz ve bu alanda uzmanlaşmış personel gerektirmektedir. Ayrıca belirtilen teknikler yerinde tayin amacıyla taşınabilir aletler olarak kullanılamamaktadır. Bu gibi durumlar nedeniyle elektrokimyasal yöntemlere dayanan *in situ* metal tayinleri için hızlı, düşük maliyetli ve kullanıcı dostu sensör tekniklerinin geliştirilmesi önem kazanmıştır [2], [3], [4].

Sensörler, bir veya daha fazla analitin varlığında nitel ve nicel cevap oluşturan cihazlardır. Elektrokimyasal sensörler ise potansiyometri, kondüktometri ve amperometri gibi elektrokimyasal tekniklere dayanan, analitin elektrokimyasal reaksiyonu sonucu sinyal oluşturan sensörlerdir. Sensör yüzeyine analiti tanıyıcı biyolojik veya kimyasal moleküller immobilize edilebilmekte; böylece analite spesifik bir yüzey oluşturulabilmektedir [5]. Şematik bir sensör diyagramı Şekil 1.1’de gösterilmektedir.



Şekil 1. 1 Şematik sensör gösterimi

1.1.2 Ağır Metal Reseptörleri

Sensör teknolojileri metallerin tayin edilmesinde seçicilik ve hassasiyet sağlamaları açısından birçok avantaj sağlamaktadırlar. Fakat yapılan analizlerde hassasiyet ve seçiciliğin arttırılması için elektrotların çeşitli yöntemlerle modifiye edilmesi yoluna gidilmektedir. Ağır metallerin elektrokimyasal yöntemlerle tayin edilmesinde sentetik metal iyonoforlarından, DNA veya proteinler gibi biyolojik reseptörlerle yapılan modifikasyonlara kadar geniş bir yelpazede yer alan çalışmalar literatürde mevcuttur.

1.1.2.1 Metal Nanopartiküller

Metal nanoyapılarla modifiye edilmiş elektrotlar elektron transfer hızını ve kütle transferini arttırmaları, geniş yüzey alanı sağlamaları açısından analizlerde avantaj sağlamaktadırlar. Ayrıca bu metal nanoyapıların kullanılması analizlerin S/N (sinyal/gürültü) oranını yükseltmektedir. Bu avantajları nedeniyle altın nanopartiküller (AuNP) makroelektrotların modifikasyonunda kullanılmaktadır[6]. Abollino ve ark. yaptıkları çalışmada, camı karbon elektrot yüzeyi AuNP'ler ile modifiye edilmiş ve anodik sıyırma voltametri tekniği ile Hg^{2+} tayini gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada elektrot yüzeyinin AuNP ile modifikasyonu farklı metal iyonlarının girişim etkisini azaltmış ve Hg^{2+} için tayin limiti değeri düşmüştür [7]. Metal analizlerinde ayrıca Bi nanopartiküllerde kullanılmaktadırlar. Lee ve ark. yaptıkları çalışmada Zn, Cd ve Pb'un tayininde Bi nanopartikül modifiye edilmiş elektrotları kullanmışlar ve nanopartikül boyutunun tayin sınırları üzerindeki etkisini incelenmişlerdir. Sonuçlar göstermiştir ki; elektrodun tayin sınırı ve hassaslığı Bi partiküllerinin küçülmesiyle artmaktadır [8].

Metal nanopartiküller sadece elektrokimyasal platformlarda modifiye amaçlı kullanılmamaktadır. Özellikle DNA temelli biyolojik tayin sistemlerinde, sinyalin zenginleştirilmesi amaçlı da kullanılmaktadır. Literatürde bu şekilde çalışmaların yapıldığı ağır metal analizlerinin temeli genellikle iki olaya dayanmaktadır: (i) DNA hibridizasyonu ve (ii) ağır metal iyonlarının DNA sekanslarında timin-timin uyumsuzluklarına karşı afinitesi[5]. Shen ve ark. 2008 yılında yayınlamış oldukları çalışmada, Pb^{2+} iyonlarının tayini için Au elektrot yüzeyine, Pb^{2+} iyonunu tanıyıcı katalitik DNA sekansını Au-S etkileşimini kullanarak bağlamışlardır. Bu çalışma ile Pb^{2+} için tayin limitini 1 nM olarak bulmuşlardır. Fakat DNA ya da enzimler gibi biyolojik

reseptörlerle çalışmalar yapılması, kısa kullanım ömrü ve gerçek numunelerde kullanım zorlukları gibi dezavantajları da beraberinde getirmektedir [9].

1.1.2.2 Sentetik Reseptörler

Metallerin spesifik tanınmasında iyonofor olarak adlandırılan sentetik ya da doğal reseptörlerle yapılan çalışmalaliteratürde sıklıkla rastlanmaktadır. Ticari olarak basit yapılı, kafes yapılı ve makromoleküllerden oluşan iyonoforlar bulunmaktadır. Bu moleküllerin metal iyonlarını tanıma mekanizması kimyasal afinite ve kavitede tutulma esaslarına dayanmaktadır. Bazı ticari ve ticari olmayan iyonoforlar Çizelge 1.1’de gösterilmiştir [3].

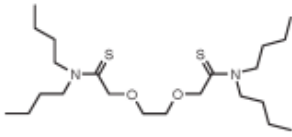
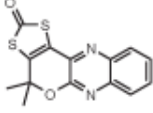
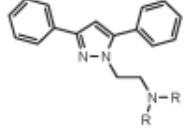
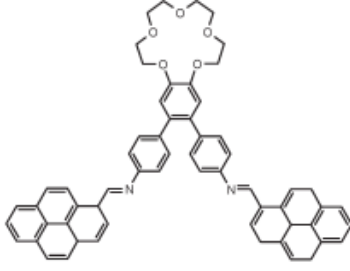
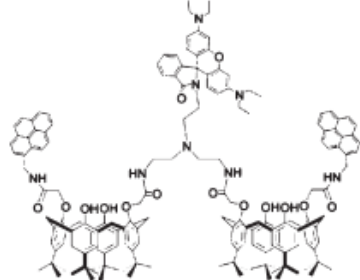
Schneider ve ark. 1980 yılında yapmış oldukları çalışmada dioksaditiyoamit bileşiğini (Çizelge 1.1-1. numaralı molekül) Cd^{2+} tayini için yüksek seçiciliğe sahip bir iyonofor olarak belirlemişlerdir. Çalışmalarında iyonoforun sahip olduğu –S gruplarının zayıf Lewis bazı olarak davranması sonucu, zayıf Lewis asidi olarak davranan Cd^{2+} ’ya karşı afinitesinin geliştiğini göstermişlerdir [10].

Marbella ve ark. ise yaptıkları çalışmada 4,4-dimetil-4H-5-oksa-1,3-ditiya-6,11-diazasiklopenta[α]antrasen-2-on(Çizelge 1.1-2.numaralı molekül)’u Pb^{2+} iyonları tayini için kullanmışlardır. Bu iyonoforda metal iyonu ile bağlanma diğer moleküllerden farklı olarak -O, -N atomları yerine -S atomları üzerinden gerçekleşmektedir [11].

Makromoleküller ve kafes yapılı moleküller spesifiklikleri nedeniyle, metal iyonlarına karşı hedefleyici moleküller olarak kullanılmaktadır. Taç eterler ise metal iyonlarına bağlanma özellikleri nedeniyle reseptör molekül olarak görev yapmaktadırlar. Taç eterlerin seçiciliği, substratın boyutuna, halka büyüklüğüne ve donör atomların eter molekülündeki konumuna göre değişmektedir. Kwon ve ark. 2007 yılında yapmış oldukları çalışmada Ag^+ iyonunun tayininde taç eterleri kullanmışlardır [12].

15-taç-5 (Çizelge 1.1-4. numaralı molekül) Pb^{2+} iyonu tayini için kullanılan en basit taç eter yapısıdır. Srivastava ve ark. Polivinilklorür (PVC) temelli membranı bu molekül ile modifiye ederek Pb^{2+} tayini gerçekleştirmişlerdir [13]. Kaliksaren ve siklodekstrin gibi makromoleküllerde metal tayininde reseptör olarak kullanılan moleküllerdendir [14].

Çizelge 1.1 Ağır metal analizlerinde kullanılan sentetik reseptörler [3]

Molekül	Sentetik Reseptör	Metal	Kaynaklar
1		Cd ²⁺	[10]
2		Pb ²⁺	[11]
3		Hg ²⁺	[15], [16], [17]
4		Pb ²⁺	[13]
5		Hg ²⁺	[18]
7		Hg ²⁺	[14]

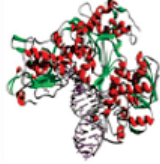
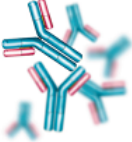
¹ **1**, dioksaditiyoamit; **2**, 4,4-dimetil-4H-5-oksa-1,3-ditiya-6,11-diazasiklopenta[α]antrasen-2-on; **3**, 1-[2-(oktilamino)etil]-3,5-difenilpirazol; **4**, 15-taç-5; **5**, terpenil türevi 15-taç-5; **6**, N,N'-dibenzil-4,13-diaza-18-taç-6; **7**, kaliks[4]aren, **8**, siklodekstrin.

1.1.2.3 Biyolojik Reseptörler

Proteinler, antikorlar ya da nükleik asitler gibi moleküler, metallere bağlanma afinitelerinden dolayı metal tayininde önemli avantajlar sağlamaktadırlar. Metal reseptörü olarak kullanan bazı biyolojik moleküller Çizelge 1.2’de gösterilmiştir [3].

Ağır metal tayini için geliştirilen DNA problemleri iki bilimsel bulguya dayanmaktadırlar: (i) DNA hibridizasyonunun kullanımı ve (ii) Timin-timin karşılaşmaları sonucu yapıda meydana gelen bozukluklar ve bu uyumsuzluklara kimyasal olarak metal katyonlarının bağlanma afinitesi. Ono ve ark. yaptıkları çalışmada timin-timin etkileşimlerinin Hg^{2+} iyonu tayininde kullanıldığı bir sensör teknolojisi geliştirmişlerdir [5].

Çizelge 1.2 Ağır metal analizlerinde kullanılan biyolojik reseptörler [3]

Reseptör	Metal	Kaynaklar
Nükleik Asitler 	Pb^{2+} Hg^{2+} Cu^{2+}	[19], [20], [21]
Proteinler 	Pb^{2+} Hg^{2+} Cd^{2+}	[22], [23]
Antikorlar 	Pb^{2+} Co^{2+} Hg^{2+} Ag^+ Cd^{2+} Cu^{2+}	[23], [24]

1.1.3 Yüzey Modifikasyon Yöntemleri

Sensör teknolojileri alanında yapılan çalışmaların artmasıyla birlikte, sensörlerin elektrokimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla modifikasyonlar yapılmaya başlanmıştır. Elektrotların hassasiyet, seçicilik gibi özelliklerinin iyileştirilmesi, elektrokimyasal kararlılığının artırılması ve daha geniş potansiyel aralığında çalışmaların yapılabilmesi için elektrotlar çeşitli yöntemlerle modifiye edilmektedir. Modifikasyon teknikleri genel olarak;

- Elektrokimyasal yükseltgenme
 - Elektrokimyasal indirgenme
 - Kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar (SAM)
 - Langmuir-Blodgett (LB) yüzeyler
 - Karbon nanotüp (CNT) modifikasyonu
 - Metal nanoparçacık ve çekirdek-kabuk (CS) nanokristal modifikasyonu
 - Kimyasal modifikasyon
- şeklinde sınıflandırılmaktadır.

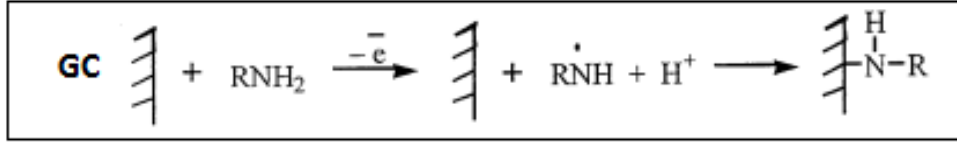
1.1.3.1 Elektrokimyasal Yükseltgenme

Elektrokimyasal yükseltgenme tekniğinde, organik bir molekül elektrot yüzeyinde pozitif potansiyele maruz bırakılarak yüzeye modifiye edilmektedir. Bu modifikasyon türü ile;

- aminlerin oksidasyonu
- alkollerin oksidasyonu
- camsı karbon (GC) yüzeyinde çeşitli organik moleküllerin modifikasyonu
- anilin, pirol ve tiyofen tabanlı moleküllerin elektropolimerizasyonu
- inorganik komplekslerin (hekzasiyano ferrat, porfirin türevleri vb); kobalt, bakır gibi elektrot yüzeylerinde modifikasyonu

yapılmaktadır.

1^0 ve 2^0 aminler GC ve karbon fiber yüzeylere amin grubunun oksidasyonu ile modifiye edilmektedir. Şekil 1.2’de amin grubunun oksidasyonu sonucu elektrot yüzeyine bağlanması gösterilmektedir.

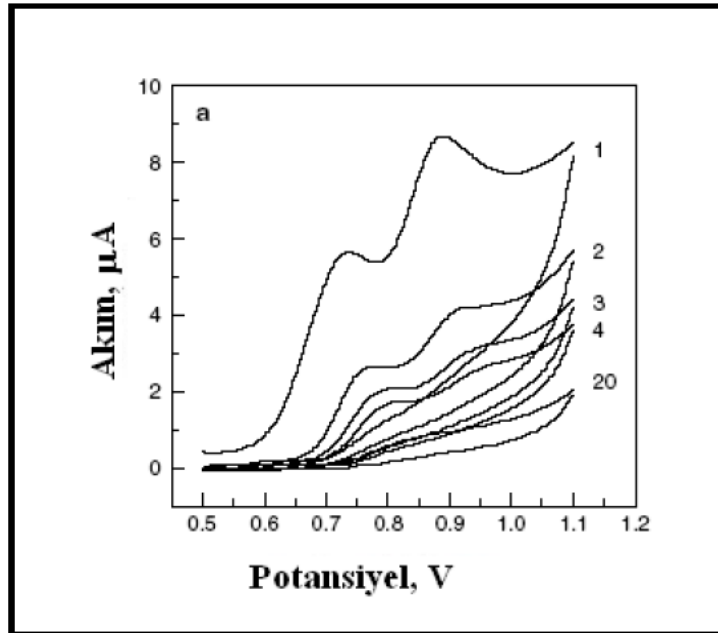


Şekil 1. 2 Amin oksidasyonu ile GC yüzeyin modifikasyonu [25]

Zhang ve ark. 2001 yılında yapmış oldukları çalışmada, amin içeren grubu elektrokimyasal yükseltgenmesi ile glisin aminoasidini GC yüzeye bağlamışlar; bu şekilde dopamin ve askorbik asidin tayinini gerçekleştirmişlerdir [26].

Elektrokimyasal yükseltgenme yöntemi ile, aminler gibi alkoller içeren moleküllerinde yükseltgenmesi sonucu elektrot modifikasyonu gerçekleştirilebilmektedir. He ve ark. 2007 yılında yapmış oldukları bir çalışmada elektrokimyasal yükseltgenmeyle camı karbon yüzeyine bir flavonoid olan quersetin modifiye etmiş ve hazırlamış oldukları bu yüzeyle ürik asit tayini gerçekleştirmişlerdir [27].

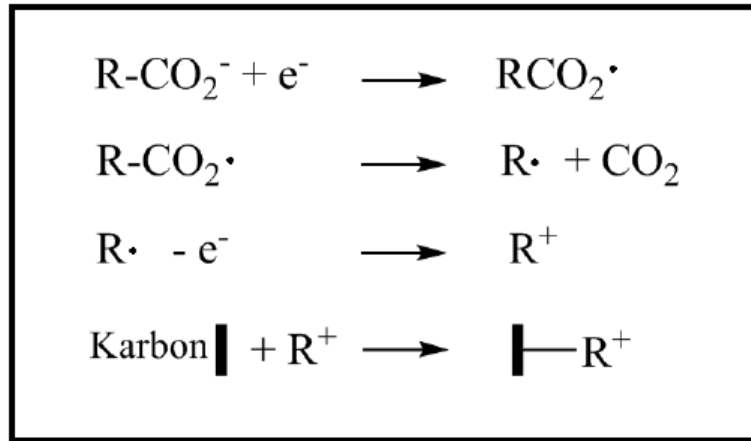
Yang ve arkadaşları 2005 yılında yapmış oldukları çalışmada, 4-aminobenzilfosfonik asiti GC yüzeyine dönüşümlü voltametri (CV) tekniğiyle modifiye etmişlerdir [28]. Modifikasyon voltamogramı Şekil 1.3'de gösterilmektedir. Şekilde birinci, ikinci, üçüncü, dördüncü ve yirminci çevrim sonucu voltamogramlar görülmektedir.



Şekil 1. 3 4-aminobenzilfosfonik asitin elektrokimyasal yükseltgenmeyle camı karbon yüzeyine CV tekniği ile modifikasyonu

Downard tarafından 2000 yılında yayınlanan derleme makalede “Karbon elektrotların elektrokimyasal kovalent modifikasyonu” anlatılmıştır. Downard bu makalesinde elektrokimyasal yükseltgenme ile modifikasyon tekniklerinin amin oksidasyonu, arilasetat ve alkol yükseltgenmesi şeklinde olduğunu belirtmektedir [25]. Elektrokimyasal yükseltgenme uygulamalarına polianilin, polipirrol ve politiyofen gibi iletken polimerlerle yapılan çalışmalarda dahil edilebilmektedir. Bu tip çalışmalara da literatürde sıklıkla rastlanmaktadır [29]. Bu polimerler genellikle dopamin ve askorbik asit gibi biyokimyasal maddelere karşı sensör platformu hazırlanmasında kullanılmaktadır [30].

Radikalik dekarboksilasyon tepkimeleri de yükseltgenme ile modifikasyon türleri arasında gösterilmektedir. Bu yöntemde karboksil grubu ihtiva eden bir bileşik elektrokimyasal yükseltgenmeye maruz kalırsa Colbe reaksiyonunda olduğu gibi bir karboksilat radikali meydana gelmektedir. Bu radikalden CO₂ ayrılması sonucu, yeni bir radikalik grup meydana gelmektedir. Bu radikal grubun elektrot yüzeyine kovalent bağla bağlanması sonucu modifikasyon gerçekleşmektedir [31]. Gerçekleşen reaksiyonun mekanizması Şekil 1.4’de gösterilmektedir.

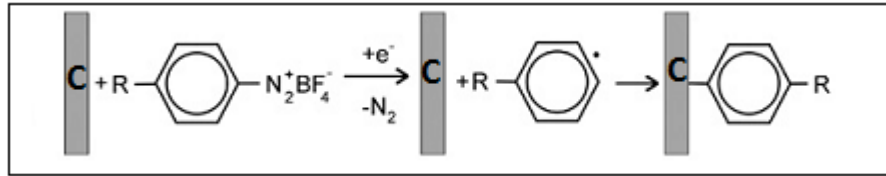


Şekil 1. 4 Elektrokimyasal yükseltgenme-dekarboksilasyon reaksiyonu (Colbe reaksiyonu) modifikasyon

1.1.3.2 Elektrokimyasal İndirgenme

Diazonyum tuzu modifikasyonu, uzun yıllardan beri kullanılan modifikasyon türüdür. Bu alanda yapılan çalışmalarda kolaylığı ve kesin sonuç alınması itibariyle oldukça etkin bir biçimde kullanılmaktadır. Yöntemde dönüşümlü voltametri kullanılarak

indirgenmenin tamamlanmasına kadar çoklu voltamogramlar alınmaktadır. Karbon elektrotların modifikasyonu için kullanışlı bir teknik olan diazonyum tuzu indirgenmesi Şekil 1.5’de gösterilmektedir.



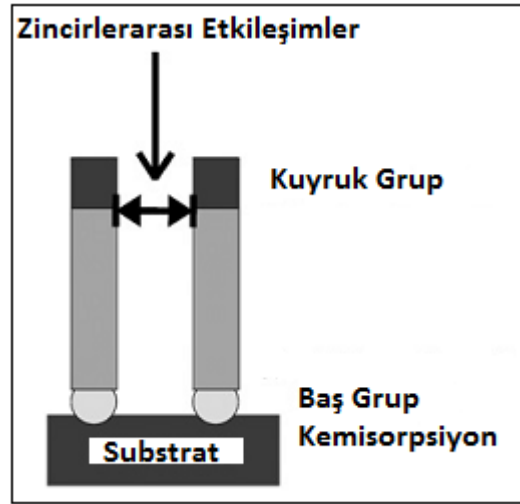
Şekil 1. 5 Diazonyum tuzu indirgenmesi- C yüzeyine organik moleküllerin bağlanması

İsbir ve ark. 2005 yılında yapmış oldukları çalışmada dietilen glikol bis(2-aminofenil) eter diazonyum tuzu (DGAE) ile camı karbon elektrodu modifiye etmişler ve elektrot yüzeyi özelliklerini incelemişlerdir. Yüzey karakterizasyonu CV ile yapılmış ve GC elektrot/DGAE modifiye yüzeyindeki moleküler bağ özellikleri Raman spektroskopisi ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ile incelenmiştir [32].

Elektrokimyasal indirgenme modifikasyonuna metal modifikasyonları da dahil edilbeilmektedir. Pb^{2+} , Co^{2+} , $\text{Fe}^{3+/2+}$, Cu^{2+} gibi metalik katyonlar elektrokimyasal indirgenme ile elektrot yüzeyine modifiye edilirler [33]. Hazırlanan bu yüzeyler çeşitli komplekslerle elektrokimyasal yükseltgenmeye maruz bırakılarak ya da direkt olarak kullanılabilir.

1.1.3.3 Kendiliğinden Düzenlenen Tek Tabakalar (SAM)

Kendiliğinden gerçekleşen adsorpsiyon ile substrat yüzeyinin modifikasyonu, kendiliğinden düzenlenen tabakalar (SAM) şeklinde adlandırılmakta ve modifikasyon teknikleri arasında fazlasıyla kullanılmaktadır. Bu filmler genel anlamda substrat yüzeyine kemisorpsiyon olayı ile bağlanmakta ve film içerisindeki moleküllerarası etkileşimlerde önem taşımaktadır. Kemisorpsiyon, molekülün substrat yüzeyine bir kimyasal bağ oluşum ile kuvvetli bir şekilde adsorbe olmasıdır. Bu bağ, moleküldeki bir fonksiyonel grup ile elektrot yüzeyindeki bir bölge arasında oluşmaktadır. Bir kendiliğinden düzenlenmiş tabakanın şematik gösterimi Şekil 1.6’da verilmektedir [25].



Şekil 1. 6 Kendiliğinden düzenlenen tabaların şematik gösterimi

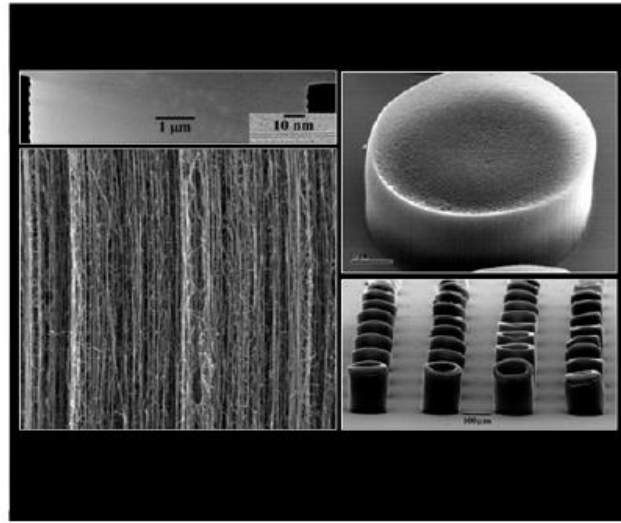
Birçok sülfür içeren fonksiyonel grup metal elektrot yüzeylerine kimyasal olarak bağlanabilmektedir. Örneğin; tiyol (-SH) ve disülfid (-S-S) grupları Au yüzeye bağlanabilmektedir. Kendiliğinden düzenlenen tabakalar, kolay hazırlanabilmesi nedeniyle biyosensör ve biyomalzemeler konusunda çalışan araştırmacılar tarafından sıklıkla tercih edilmektedir. Wang ve arkadaşları, 2007 yılında yapmış oldukları bir çalışmada altın elektrot yüzeyini poli(allilaminhidroklorür) ve polisakkaritlerle kaplamışlardır. Daha sonra hazırlamış oldukları çok tabakalı yüzeyi askorbik asit tayininde kullanmışlardır [34].

1.1.3.4 Langmuir – Blodgett (LB) Yüzeyler

Langmuir-Blodgett (L-B) tekniği modifiye elektrot yüzeylerinin hazırlanması için kullanılan, çok yönlü bir tekniktir. L-B tabakalar, monomoleküler filmlerin sıvı fazdan, taban malzemeye (substrat) transferi ile hazırlanır. Non-kovalent etkileşimler sonucu filmin elektrot yüzeyine bağlanması gerçekleşir. L-B filmler, lipid membranları taklit edebilecek şekilde davranabildikleri için biyolojik çalışmalarda kullanılabilirler. Ayrıca moleküler tanıma sensörlerinde ve enzim aktivite çalışmalarında da bu şekilde hazırlanmış elektrotlar kullanılmaktadır. Zou ve ark. 2013 yılında yayınlamış oldukları çalışmada, GC yüzeyini altın nanopartikül/polianilin filmi L-B yöntemi ile modifiye ederek, epinefrin ve ürik asit tayinine yönelik voltametrik bir sensör geliştirmişlerdir [35]. Literatürde bu modifikasyon tekniği kullanılarak yapılmış metal tayini çalışmaları da mevcuttur [36], [37].

1.1.3.5 Karbon Nanotüp Modifikasyonu

Karbon nanotüpler (CNT) üst düzey karbon fiberler olarak adlandırılan karbon allotroplarıdır [38]. Elektriksel, kimyasal, mekanik ve yapısal özellikleri bakımından önemli avantajlar sağlamaktadırlar [39], [40]. Nanotüplerin üretiminde mekanik öğütme, lazerle püskürtme, mikrodalga plazma, buhar yoğunlaştırma, kimyasal buhar depolama (CVD), karbon ark yöntemi, ve indüklenen plazma gibi sentez yöntemleri kullanılmaktadır. CNT'ler çok duvarlı (MW) ve tek duvarlı (SW) şekilde üretilmektedirler [41], [42]. Şekil 1.7'de 800-1000 °C'lik fırında inert argon atmosferinde CVD metoduyla hazırlanan karbon nanotüpler görülmektedir.



Şekil 1. 7 CVD metoduyla hazırlanmış karbon nanotüpler

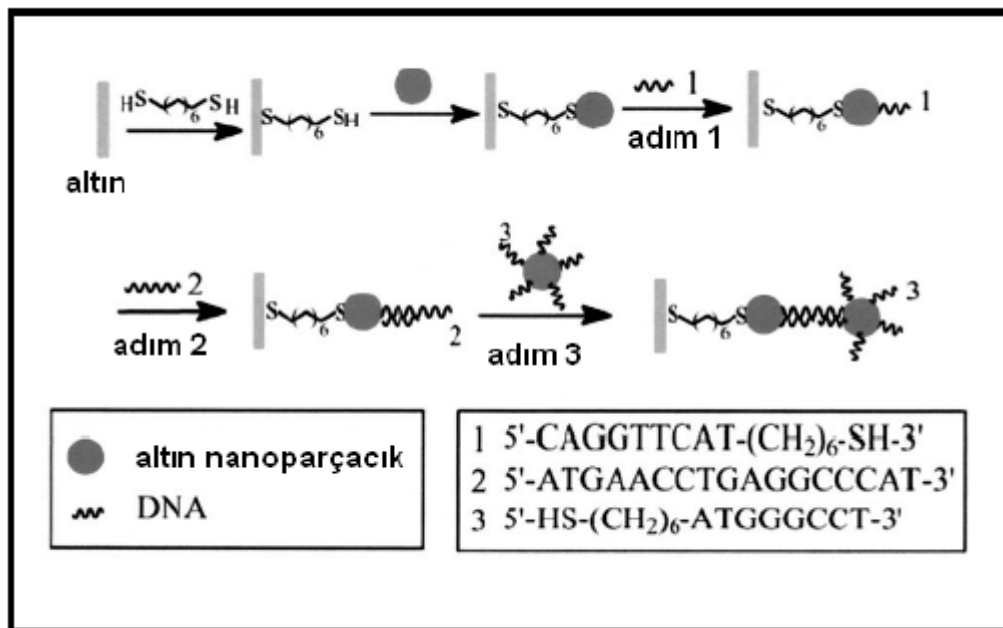
CNT modifiye yüzeyleri, yalın yüzeyin iletkenliğini ve yüzey alanını oldukça artırır. Karbon nanotüpler bir yüzeye kimyasal reaksiyonla bağlanabileceği gibi, fiziksel bir adsorpsiyonla da bağlanabilir. Özellikle karbon malzemelere çok kuvvetli absorplanmaktadırlar.

CNT'ler sağladıkları özellikler nedeniyle sensör çalışmalarında da oldukça ilgi çekmektedirler. Karbon nanotüplerle modifiye edilmiş yüzeylerin klasik elektrotlara oranla daha fazla yüzey alanına ve iletkenliğe sahip olması avantajlar sağlamaktadır. Örneğin askorbik asit ve dopamin karışımının camı karbon elektrotla analizi iki bileşiğin yükseltgenme potansiyellerinin aynı aralıkta olması nedeniyle oldukça zordur. Ancak karbon nanotüp modifiye GC elektrotla (CNT-GC) bu iki tür farklı potansiyellerde ve yüksek pik akımlarında yükseltgenmektedir [43]. Ayrıca CNT'lerin özelliklerinin

iyileştirilmesi nedeniyle bazı çalışmalarda CNT'lere polimer, kitosan, DNA vb. bileşikler bağlanabilmektedir.

1.1.3.6 Metal Nanoparçacık ve Çekirdek Kabuk Nanokristal Modifikasyonu

Metal nanoparçacıklar elektrot yüzeylerine çeşitli tekniklerle modifiye edilmektedirler. Kolloidal nano-metal çözeltisinden biriktirme yapılarak yüzey modifikasyonu oldukça fazla tercih edilen bir yöntemdir [44]. Özellikle altın nanoparçacıklar (AuNP) tiyol (-SH) grubu içeren yüzeylere SAM tekniği ile bağlanma eğilimi göstermektedirler. Yüzeye bağlanan AuNP'lere tekrar -SH içeren bileşikler bağlanarak modifikasyon geliştirilebilmektedir. Şekil 1.8'de yüzeydeki serbest tiyollere SAM tekniği ile AuNP bağladıktan sonra Au-S etkileşimlerine dayanarak AuNP'lere tiyol grubu içeren DNA zincirleri bağlanmıştır.



Şekil 1.8 Altın nanopartiküllerin kullanılması ile modifiye DNA yüzeylerinin hazırlanması

Çekirdek-kabuk nanokristal metodu ile modifikasyon tekniği “coreshell” olarak bilinmektedir. Bu metotta Ag/Au, CdS/ZnS, Zn/Sn, Fe₂O₃/TiO₂ gibi iki metal veya metal bileşiği ark-boşalım sisteminde veya çeşitli buharlaştırma teknikleriyle çekirdek-kabuk oluşturacak şekilde birbirine modifiye edilmektedir. Bu modifiye yapılar sadece iki metal bileşiği ile elde edilmemekte, bir metal bileşiği yüzeyine çeşitli DNA veya polimerler de kaplanarak elde edilebilmektedir [45]. Bu tür yapılar genellikle katalizör

alışmalarında, yarı iletken teknolojisinde ve kimyasal tepkimelerde kullanılmaktadırlar.

1.1.3.7 Kimyasal Modifikasyon

Elektrot modifikasyonlarında kullanılan bir diğerk yöntemde, yüzeylere yeni grupların bağlanmasını sağlayan kimyasal modifikasyondur. Bu yöntemler yüzeyde bulunan gruplar esterleşme, amitleşme ve shiff bazı oluşumu gibi reaksiyonlarla modifiye edilmektedirler. Yüzeye bağlı bir amin grubu ile aldehit grubunun shiff bazı oluşturması, karbodiimitle aktiflenmiş bir asitin ile yüzeydeki amin grubunun amitleşmesi, tiyoniklorürle aktiflenmiş bir karboksilik asit grubuyla bir alkol grubunun esterleşmesi bu modifikasyon türüne örnek olarak verilebilmektedir [46], [47].

1.1.4 Ağır Metal Tayinine Yönelik Diğerk Teknolojiler

Ağır metallerin tayini için elektrokimyasal sistemlerden farklı olarak optik ve alan etkili transistör sistemleri (FET-field-effect transistors) de kullanılmaktadır. Bu alanda optik sensörlerle yapılmış birçok ağır metal analizi çalışması bulunmaktadır.

Optik sensörler birçok kimyasal için kolorimetrik ya da floresans değışimlere dayalı görüntüleme yaparak, hızlı, etkili ve hassas ölçümler yapabilen, sürekli ve gerçek zamanlı izleme için tercih edilen analitik cihazlardır [48]. Optik sensörlerle yapılan çalışmalardataç eterler, siklodekstrin molekülleri ve kaliksarenler, üstün moleküler tanıma mekanizmaları nedeniyle katyonlar, anyonlar bazı nötral organik moleküllerin tayininde sıklıkla kullanılmaktadırlar. Optik sensörler, floresan, kolorimetrik, yüzey plazmon rezonans (SPR) ve yüzeyde güçlendirilmiş raman saçılması (SERS) sensörleri olarak sınıflandırılmaktadırlar [48],[2], [49]. Literatürde metal iyonlarının tayin edilmesinde kullanılan birçok optik sensör çalışmaları mevcuttur. Fakat bunların arasında floresan temelli sensörler önemli bir yer tutmaktadırlar. Bu alanda yapılan ağır metal analizlerine Ono ve ark. öncülük etmektedirler [5]. Bu alanda Hg²⁺ tayini için yaptıkları çalışmada, bir oligonükleotid temelli probun her iki ucuna organik boyar madde (florofor) ve bir sönümleyici molekül bağlanmıştır. Bu sensör ile LOD (tayin limiti) 40 nM Hg²⁺ olarak belirlenmiştir. [2],[50].

Florofor grup olarak organik boyaların yanı sıra, kuantum noktaları, karbon noktaları, grafen oksit gibi maddelerin yer aldığı araştırmalarda literatürde bulunmaktadır. Floresan tekniğine dayanan SERS sensörleri ile yapılmış birkaç ağır metal analizi çalışması da mevcuttur. Fakat bu yöntemde ağır metallerin doğrudan tayini yapılamamakta ve sensör yüzeyine metalin bağlanabileceği organik ligantlarla modifikasyonlar yapılmaktadır. Chen ve ark. 2012 yılında yayınlamış oldukları çalışmalarında AgNP yüzeyi glutatyon/4-merkaptopiridin (4-MPY) ile modifiye ederek, glutatyonla As-O bağı üzerinden bağlanan As^{3+} iyonunu tayin etmeyi başarmışlardır. Bu sensörde LOD değeri 0,76 ppb gibi düşük bir limite inebilmiş ve farklı metallerin varlığında da As^{3+} iyonuna seçicilik sağlanmıştır [51].

1.1.5 Elektrokimyasal Sensörler

Elektrokimyasal sensörler hız, seçicilik ve hassaslık konusunda sağladıkları avantajlardan dolayı literatürde sıklıkla metal analizlerinde kullanılmaktadırlar. Optik tekniklerle kıyaslandığında, kullanım kolaylığı, sahada uygulanabilmesi ve maliyetinin uygunluğu bu yöntemin avantajlı yanlarını oluşturmaktadır. Farklı elektrokimyasal teknikleri içerisinde voltametrik ve potansiyometrik tekniklerle yapılmış ağır metal analizleri literatürde fazlasıyla mevcuttur.

Ağır metallerin elektrokimyasal yöntemlerle analizleri için ilk yıllarda cıva-temelli sensörlerin kullanıldığı görülmektedir [52]. Bu sensörlerin elektrokimyasal analizlerde kullanılmasının başlıca nedenleri arasında metallere karşı gösterdikleri yüksek seçicilik ve katodik potansiyel aralıklarının geniş olması gibi özellikler yer almaktaydı. Fakat aynı zamanda bu sensörler cıva temelli oldukları için yüksek toksisite de içermekteydiler. Bu nedenle cıva temelli sensörlerin yerini zamanla çevre açısından zararsızolan bizmut temelli elektrotlar almıştır ve bu elektrotlarla da literatürde yayınlanmış birçok çalışma mevcuttur [53], [54]. Fakat bizmut elektrotlarında dar katodik potansiyel aralığına sahip olmaları ve oksidasyona uğrayarak havada bozunmaları bu tip analizlerde kullanılmalarını zorlaştırmıştır [55]. Cıva ve bizmut temelli elektrotların yanı sıra; camı karbon temelli ve bor katkılı elmas elektrotlarda çalışmalarda kullanılmıştır [56]. İyi ve seçici bir elektrokimyasal sensör hazırlamanın en önemli noktasını analitin tayin edilmesinde elektrokimyasal dönüşümü sağlayacak olan malzeme oluşturmaktadır.

Nanomalzemeler elektronik, kimyasal ve mekanik özellikleri nedeniyle elektrokimyasal sensörlerde sıklıkla tercih edilmektedirler. Elektrokimyasal dönüşüm malzemesiolarak, karbon nanomalzemelerden, metalik nanopartiküllere ve farklı diğer nanoyapıdaki adsorbanlara kadar birçok malzeme sinyal zenginleştirilmesi için kullanılmaktadır.

Ağır metal analizleri için CNT, fulleren ve grafen gibi karbon temelli malzemelerin kullanıldığı çalışmalar literatürde geniş bir yer tutmaktadır. CNT temelli sensörlerle yapılan çalışmalara bakıldığında, CNT'lerin modifiye edilmesiyle hazırlanmış birçok metal analizi çalışması görülmektedir. Morton ve ark. yaptıkları çalışmada CNT malzemeyi sistein aminoasidi ile modifiye etmişler ve Pb^{2+} ve Cu^{2+} gibi metal iyonlarıyla sistenin kompleks oluşturması sonucu metalin indirgenmesini sağlamışlardır. Bu şekilde bu metallerin tayini için hassas bir voltametrik analiz yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemle tayin limitlerini 8, 9 ve 23 nM olarak belirlemişlerdir [57]. CNT'lere ek olarak grafen ve karbonanofiberlerin metal analizlerinde kullanıldığı çalışmalar literatürde mevcuttur [58]. Karbon temelli malzemeler özellikle karbon nanomalzemenin oluşturduğu geniş yüzey alanı, elektrokatalitik davranışları, üstün elektron transfer özellikleri ve kolay yüzey modifikasyon teknikleri nedeniyle tercih edilmektedirler. CNT'lerin hidrofobik yapıda olmaları nedeniyle bu yüzeylerin hidrofilik yapıya dönüşmesi için bazı çalışmalarda fonksiyonel gruplarla modifiye edilmeleri sağlanmıştır. Bu şekilde yapılan yüzey modifikasyonları aynı zamanda seçimli metal analizlerinde metale karşı afiniteyi arttırmaktadır.

Wang ve ark. yaptıkları çalışmada, CNT'lere tiyokaliksaren (TCA) molekülünü bağlamışlar ve bu yapının camısı karbon elektroda immobilizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Bu elektrodu Pb^{2+} iyonlarınınindiferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi (ASV) yöntemi ile tayin edilmesi için kullanmışlardır [59]. Hazırlanan elektrot 2×10^{-10} M ve 1×10^{-8} M konsantrasyon aralığında Pb^{2+} iyonu için yüksek seçicilik ve hassaslık göstermiş ve tayin limiti 4×10^{-11} M olarak belirlenmiştir.

Oztekin ve ark. 2010 yılında yapmış oldukları çalışmada 1,10-fenatrolin ile modifiye edilmiş camısı karbon elektrotu kullanarak Cd^{2+} iyonlarının voltametrik tekniklerle tayinini gerçekleştirmişlerdir. Hazırlamış oldukları elektrodun farklı metal iyonları içeren çözeltideki Cd^{2+} iyonları için seçici olduğunu belirlemişler ve bu yöntemi toksik

metal iyonları içeren gerçek numuneler üzerinde de başarılı bir şekilde uygulamışlardır [60].

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasının amacı bir GC elektrodun Boc-OH-Trp ile modifiye edilerek hazırlanması ve Pb^{2+} , Fe^{2+} , Cd^{2+} iyonlarının tayin edilmesinde kullanılmasıdır. Bu amaçla karbon elektrot 0/2.5 V potansiyel aralığında yükseltgenme yolu ile Boc-OH-Trp ile modifiye edilmiş ve Pb^{2+} , Fe^{2+} , Cd^{2+} iyonlarına karşı hazırlanan sensörün hassasiyeti incelenmiştir.

1.3 Hipotez

Yüksek derişimlerde ağır metallere maruz kalınmasının ya da çevresel koşullarda bu metallerin birikimlerinin olumsuz etkileri bilinmektedir. Bu nedenle bu metallerin tayin edilmesi ile ilgili araştırmalar tüm dünyada yaygın olarak yapılmaktadır. Bu amaçla çeşitli spektroskopik teknikler de kullanılmaktadır. Fakat bu teknikler yorucu ve uzun ön işlem prosedürleri içermekte ve yerinde analiz için olanak tanımamaktadır. Bu nedenle, bu tez çalışması kapsamında elektrokimyasal bir yöntem ile Pb^{2+} , Fe^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının tayinine yönelik bir sensör geliştirilmiş ve sensörün iyonlara karşı spesifikliğinin arttırılması amacıyla sensörün modifikasyonu gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM 2

KURAMSAL BİLGİLER

Ağır metal analizlerinde elektrokimyasal ölçümlerin kullanılması araştırmacılara hız, seçicilik ve hassaslık gibi birçok avantaj sağlamaktadır. Elektrokimyasal sensörlerde ölçülen sinyaller optik sensörlerden farklı olarak bir dedektörde değil de, iletken kablo ya da teller aracılığıyla toplanmaktadırlar. Bu nedenle elektrokimyasal sensörler kolay bir şekilde kompakt bir sistem içerisine entegre edilebilirler. Bununla birlikte, ağır metal iyonlarının belirli redoks potansiyellerine sahip olmaları nedeniyle, herhangi bir modifikasyona ihtiyaç kalmadan çıplak elektrot ile tayin edilmeleri de mümkündür. Farklı elektrokimyasal yöntemlerin arasında ağır ve eser metallerin analizlerinde en çok üzerinde çalışma yapılan teknikler voltametrik ve potansiyometrik teknikleridir.

2.1 Voltametri

Voltametri 1920'li yıllarda kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından geliştirilen bir tekniktir. Tekniğin kullanıldığı ilk dönemlerde bazı zorluklar içermesi rutin analizlere uygulanabilirliğini zorlaştırmıştır. Fakat 1960 ve 1970'li yıllarda voltametrinin her alanında (teori, yöntem ve enstrümantasyon) kaydedilen önemli gelişmeler sayesinde bu zorluklar aşılmıştır. Voltametri tekniği özellikle çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme-indirgenme mekanizmalarının aydınlatılması, yüzey adsorpsiyonu özelliklerinin araştırılması ve modifiye edilmiş elektrotlardaki elektron aktarım mekanizmalarının incelenmesi amacıyla literatürde sıklıkla kullanılmaktadır [61]. Tüm voltametrik yöntemler elektroda bir potansiyel (E) uygulanması sonucu, elektrokimyasal hücreden geçen akımın (i) ölçülmesi prensibine dayanmaktadır. Birçok

durumda uygulanan potansiyel çeşitlendirilebilir ve akım, zamanın (t) bir fonksiyonu olarak ölçülebilir. Bu nedenle tüm voltametrik yöntemler E, i ve t'nin fonksiyonudur. Elektrokimyasal hücreye uygulanan potansiyel sonucu, çözeltideki elektroaktif türlerin elektrot yüzeyinde indirgenme-yükseltgenmesi gerçekleşir ve bu türlerin derişimlerinde değışmeler olur. Voltametrik analizlerde uygulanan potansiyelin etkisiyle akımın değışen davranışları birçok yasa ile açıklanmaktadır. Nernst veya Butler-Volmer eşitliklerine göre, uygulanan potansiyel redoks türlerinin elektrot yüzeyindeki derişimini (C_o^0 ve C_R^0) ve reaksiyon hızını (k^0) etkilemektedir. Eşitlik 2.1'de Nernst denklemi görölmektedir.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_R^0}{C_o^0} \quad (2.1)$$

Voltametri de çalışma elektrodunun voltajı, sistematik olarak değıştirilirken, akım ölçölmektedir. Yapılacak çalışmanın niteliğine göre elektroda zamanla çok farklı voltajlar uygulanabilir. Bu sırada oluşan voltaj-zaman fonksiyonlarına uyarma sinyali denmektedir. Voltametrizde kullanılan uyarma sinyalleri doğrusal taramalı, diferansiyel puls, kare dalga ve üçgen dalga formlarıdır.

Voltametrik çalışmaların yapılacağı elektrokimyasal hücre, çalışma elektrodu, referans elektrot ve karşıt elektrodu içermektedir.

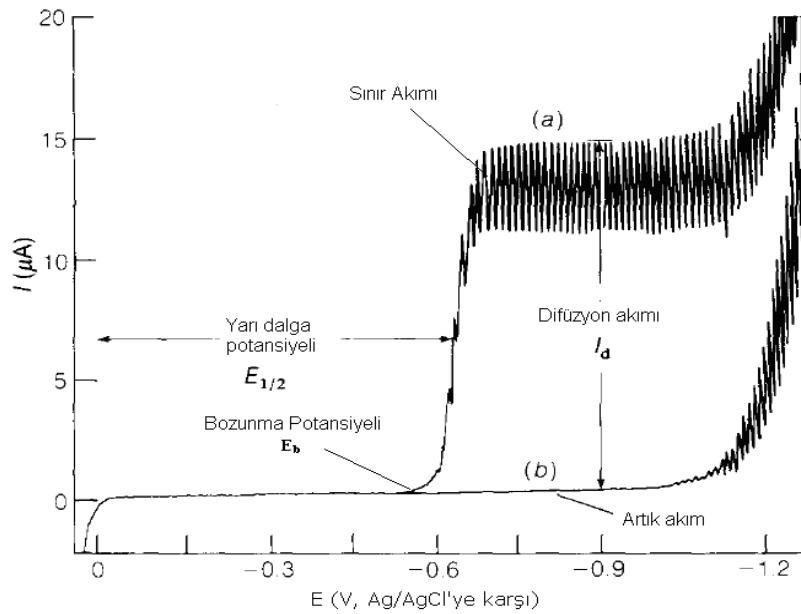
Referans elektrot; potansiyeli deney süresince sabittir. Genellikle Ag/AgCl veya doymuş kalomel elektrotlar kullanılır. Bu elektrotlar farklı şekiller ve çeşitlerde ticari olarak temin edilebilmektedirler.

Çalışma (indikatör) elektrot; uygulanan potansiyel sonucu polarize edilebilen elektrotlardır. Uygun potansiyelde indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları çalışma elektrodunun yüzeyinde değışimlere neden olmakta ve bunun sonucunda akım değışimi gözlenmektedir. Civa, platin, altın, paladyum, karbon elektrot (grafit, karbon pasta elektrot, camısı karbon, karbon elektrot vb.) gibi elektrotlar yaygın olarak kullanılmaktadır.

Karşıt (yardımcı) elektrot; elektriğin güç kaynağından çalışma elektroduna aktarılmasını sağlayan elektrotlardır. Karşıt elektrot olarak ise genellikle Pt tel kullanılır.

Yöntem, referans elektrot ve çalışma elektrodu arasına potansiyel uygulanmasına, çalışma elektrodu ve karşıt elektrot arasındaki akımın ölçülmesine dayanmaktadır. Uygun potansiyelde çalışma elektrodunun yüzeyinde meydana gelen indirgenme-yükseltgenme tepkimeleri sonucu, elektroaktif türlerin elektrot yüzeyine kütle aktarımı gerçekleşmekte ve bu durum hücreden akımın geçmesine neden olmaktadır.

Polarografi, voltametri tekniğinin farklı bir çeşidi olarak sayılsa da; teknikte kullanılan çalışma elektrodu bakımından farklılık içermektedir. Polarografide çalışma elektrodu olarak Damlayan Cıva Elektrodu (DCE) kullanılmaktadır. Damlayan cıva elektrodunda ince bir kapiler borudan yerçekimi etkisiyle cıva akmakta ve ardı ardına yeni cıva damlaları oluşmaktadır. Her yeni damla redoks reaksiyonunun gerçekleşmesi için temiz bir yüzey sağlamakta ve damla büyüdükçe alanın büyümesiyle akımda bir artış gözlenmektedir.



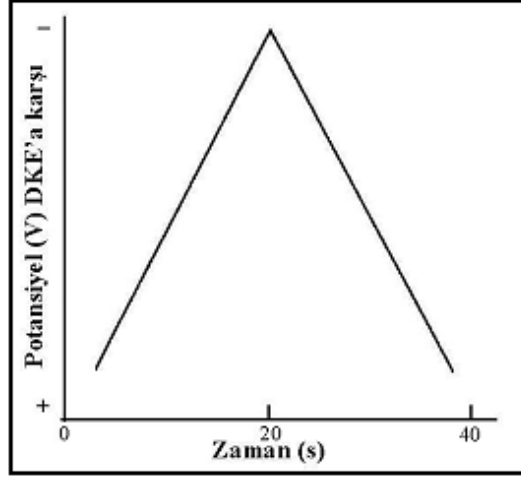
Şekil 2. 1 Doğru akım polarogramları (a) Elektroaktif maddenin polarogramı, (b) destek elektrolit polarogramı

Şekil 2.1'de verilen polarogramda belirtilmiş olan sınır akımı belli bir potansiyel değerinden sonra akımın sabit bir değere ulaştığı akımdır. Sınır akım, genellikle analitin derişimiyle doğru orantılıdır. Elektrot üzerinde henüz reaksiyon yok iken, analitin olmadığı sadece destek elektrolitinin bulunduğu durumlarda, az da olsa gözlenen

akıma artık akım denir. Sınır akımı ile artık akım arasındaki yükseklik ise dalga yüksekliğidir. Elektroaktif maddenin derişimi arttıkça dalga yüksekliği de doğrusal olarak arttığından polarografi kantitatif tayinlerde kullanılabilir. Akımın sınır akımın yarısına eşit olduğu potansiyele, yarı dalga potansiyeli denir ve $E_{1/2}$ ile gösterilir. Yarı dalga potansiyeli, yarı reaksiyonun standart potansiyelleri ile doğrudan ilgilidir ve bu nedenle bazı durumlarda çözeltideki bileşenlerin tanınması amacı ile de kullanılabilir. Doğrusal taramalı polarografi tekniğı, daha kullanışlı farklı tekniklerin ortaya çıkmasıyla önemini kaybetmiştir. Bu durumdaki en büyük nedenlerden biri de tekniğın tayin sınırının oldukça düşük olmasıdır. Bu sınırlamalar puls yöntemleri ve elektrotların geliştirilmesiyle büyük ölçüde ortadan kaldırılmıştır.

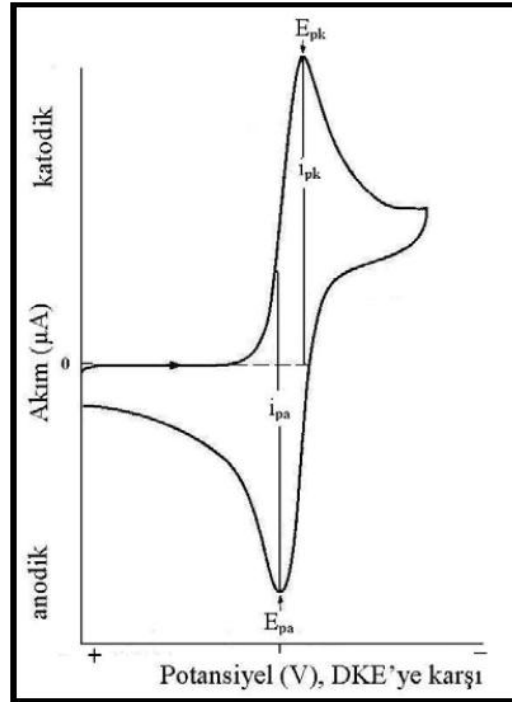
2.1.1 Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü voltametri kimyanın birçok alanında kullanılabilen önemli bir tekniktir. Literatürde dönüşümlü voltametri tekniğının kullanıldığı kantitatif analiz çalışmaları nadiren bulunmaktadır. Fakat teknik çoğunlukla redoks reaksiyonlarının incelenmesi, reaksiyon ara ürünlerinin anlaşılması ve reaksiyon ürünlerinin kararlılığının belirlenmesi amacıyla kullanılmaktadır. Dönüşümlü voltametri tekniğinde uygulanan potansiyel önce bir yönde, sonra diğer yönde taranırken akım ölçülür. Potansiyel taraması belirli başlangıç ve bitiş potansiyelleri arasında yapılır; bitiş potansiyeline ulaşıldığında ilk tarama yönüne ters yönde tarama yapılmaktadır. Bu şekilde tarama yapılması sonucu üçgen dalga formunda uyarma sinyali oluşmaktadır. Bir CV deneyinde durgun bir çözeltideki elektroda Şekil 2.2’de gösterilen şekilde bir potansiyel uygulandığında, akım sinyali vermesi sağlanmaktadır.



Şekil 2. 2 Dönüşümlü voltametri zaman-potansiyel değişimi

Negatif potansiyeller yönündeki tarama ileri tarama, zıt yöndeki tarama ise ters tarama olarak adlandırılmaktadır. İleri ve geri yönlerdeki tarama hızları eşit olabileceği gibi, farklı hızlarda da tarama yapılabilir. Ters tarama başlangıç potansiyelinde sonuçlandırılabilir gibi, farklı bir potansiyelde de sonuçlandırılabilir. Şekil 2.3'de CV tekniği ile uygulanan potansiyel sonucu elde edilen akım-potansiyel eğrisi gösterilmektedir.



Şekil 2. 3 CV tekniği ile elde edilen akım-potansiyel eğrisi

Dönüşümlü voltamogramların en önemli parametreleri katodik ve anodik pik potansiyelleri (E_{pk} ve E_{pa}) ve katodik ve anodik pik akımları (I_{pk} , I_{pa}) dır. Tersinir bir elektrot tepkimesinde, E_{pk} ve E_{pa} piklerinin ayrımı için Eşitlik 2.2’de verilen denklem geçerlidir:

$$\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pk}| = 2.303 RT / nF \quad (2.2)$$

Bu eşitlikteki n aktarılan elektron sayısıdır.

Tersinir redoks reaksiyonları için 25⁰ C’de n elektronla Eşitlik 2.3’de belirtilen şekildedir.

$$\Delta E_p = 0.0592 / nV \quad (2.3)$$

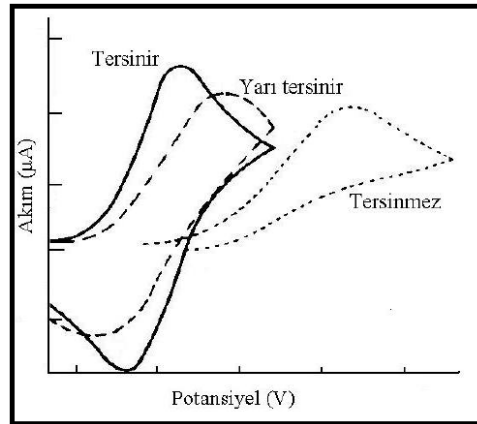
Elektron aktarım kinetiğinin yavaş olması durumunda, tersinmezlik mevcuttur. Bu durumda ΔE_p beklenen değerden daha büyük çıkmaktadır. Düşük tarama hızlarında reaksiyon tersinir gibi görünürken, tarama hızı büyüdükçe ΔE_p büyüyorsa, bu durum tersinmezlik olduğunun göstergesidir. Bu nedenle çalışmalarda elektron kinetiğinin yavaş olup olmadığını belirlemek ve hız sabitlerini elde etmek için farklı tarama hızlarındaki ΔE_p değerleri bulunmaktadır. Nicel bilgi için, Eşitlik 2.4’ de verilen Randels-Sevcik eşitliği kullanılmaktadır.

$$i_p = 2,686 \times 10^5 n^{3/2} A c D^{1/2} v^{1/2} \quad (2.4)$$

Eşitlik 2.4’de A elektrot yüzey alanı (cm²), D difüzyon katsayısı (cm²/sn), c derişim (mol/cm³), v tarama hızı (V/s) dır. Dönüşümlü voltametri aynı zamanda elektrot yüzey alanı ve tarama hızının bilinmesi halinde, difüzyon katsayılarının tayin edilmesi için kullanılabilen bir yoldur.

Elektrokimyasal tepkimenin tersinirlik derecesine göre voltamogramlar farklılıklar göstermektedirler. Tepkimenin tersinirliği azaldıkça katodik ve anodik pikler birbirinden ayrı potansiyellerde gözükmemekte ve pikler daha yayvan olmaktadır. Tersinmez bir elektrot tepkimesinde ise geri taramada bir pik gözlenmemektedir. Şekil 2.4’de tersinir,

tersinmez ve yarı tersinir reaksiyonların gerçekleştiği sistemleri karşılaştıran bir voltamogram verilmiştir.

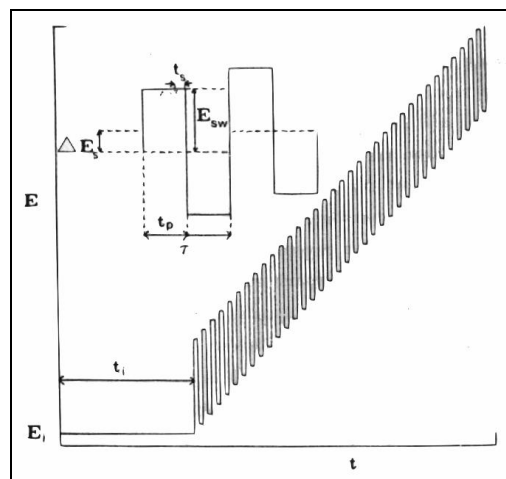


Şekil 2. 4 Tersinir, tersinmez ve yarı tersinir sistemlerin dönüşümlü voltamogramları

Tersinmez sistemlerde elektron aktarım hızı düşüktür. Bu nedenle Nernst eşitliği geçerli değildir. Bu nedenle CV voltamogramı tersinir durumlardagözlenen voltamogramdan farklı olmaktadır. Tersinmez bir sistemde genellikle anodik pik gözlenmemektedir.

2.1.2 Kare Dalga Voltametrisi

Kare dalga voltametrisi son derece duyarlı ve hızlı olan bir puls tekniğidir. Kare dalga voltametrisinin sabit elektrotlarda potansiyel-zaman dalga şekli Şekil 2.5’de görülmektedir.



Şekil 2. 5 Kare dalga voltametrisi için potansiyel-zaman dalga şekli ve akım

ölçümü

Potansiyel-zaman dalga şeklini oluşturan simetrik kare dalgalardan, bir kare dalga'nın tamamlanma süresi olan periyot (τ)'dur ve yaklaşık 5 ms civarındadır. Birbirini takip eden kare dalgalar arasındaki yükseklik farkı basamaklı adım yüksekliği (sinyalin potansiyel basamağı) dır ve ΔE_s ile gösterilir. Bu değer genellikle 10 mV'dur. Herbir dalga'nın alt ve üst noktaları arasındaki farkın yarısına *kare dalga genliği* (E_{sw}) denir. Puls genişliği (t_p) ise $\tau/2$ 'ye eşittir. Genellikle periyot yerine $1/\tau$ 'a eşit olan frekans (f) kullanılır.

Elektrot yüzeyinde çok az miktarda elektroaktif madde biriktiğinde, yüzeyin karakterizasyonu için veya yüzeydeki aktif türün nicel tayini için bu yöntem sıklıkla kullanılabilir.

2.2 Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi elektrokimyasal sistemlerin incelenmesinde kullanılan hassas ve güçlü bir tekniktir. CV tekniğinde oldukça büyük bir potansiyel aralığı kullanıldığı için yüzeyin hasar görme ihtimaline bulunmasına rağmen; bu teknikle küçük potansiyel aralığında ölçüm yapılmakta ve böylece yüzeydeki moleküllerin zarar görmeden karakterize edilmesi sağlanmaktadır.

Kullanım alanları;

- Korozyon çalışmaları
- Film yüzeylerin karakterizasyonu
- Yarı iletken elektrotlar
- Sensörler teknolojileri
- Biyolojik sistemlerin incelenmesi
- Piller

şeklinde sıralanabilir. EIS tekniğinde diğer elektrokimyasal tekniklerden farklı olarak sistemler denge durumunda iken incelenmektedir. Voltametrik tekniklerin çoğunda sistemin denge durumu bozulur. Çünkü elektrokimyasal sistemlere bir sinyal gönderilir ve cevabı ölçülür. Ancak EIS'de sisteme gönderilen sinyal düşük genlikli bir potansiyelidir. Uygulanan potansiyel genellikle $E_0 = 5$ mV civarındadır. Sistemin denge

durumu bozulmaz. Uygulanan potansiyel sinüs dalgasıdır. Bu potansiyelde frekans değişimi ile impedans ölçümü yapılır [62].

E ; t anındaki potansiyeldir ve E_0 genlik, ω açısal frekans (rad/s) ve t zamanı ifade etmek üzere; E , Eşitlik 2.5’de belirtilen denklemlerle ifade edilmektedir.

$$E = E_0 \sin \omega t \quad (2.5)$$

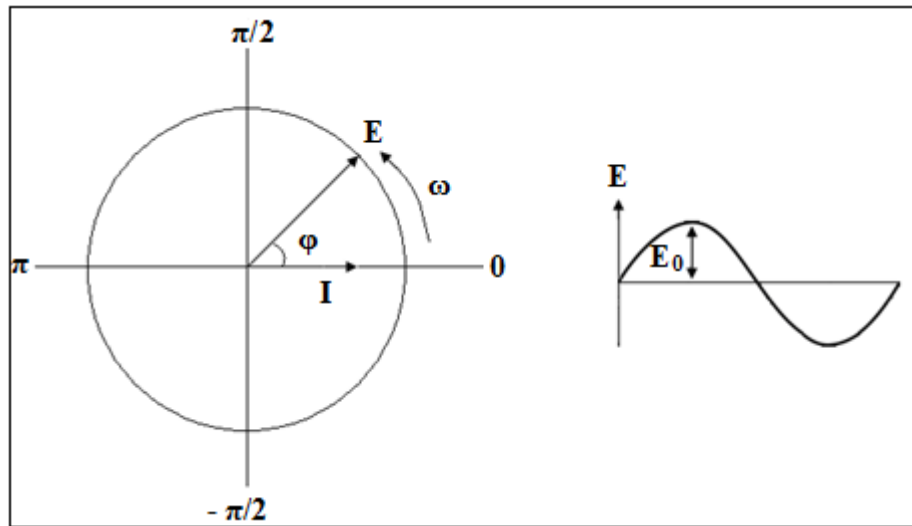
Açısal frekans ise; Eşitlik 2.6’da verilen denklem ile ifade edilmektedir.

$$\omega = 2\pi f \quad (2.6)$$

Burada f , frekanstır (Hz). Sinozoidal potansiyele sistemin verdiği akımın cevabı da sinüs dalgasıdır. Bu dalga potansiyel dalgası ile aynı frekanslıdır. Ancak aralarında ϕ faz farkı vardır.

$$I = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (2.7)$$

I : t anındaki akım (A); I_0 : akım genliği (A) ve ϕ : faz kaymasıdır. Sinüs eğrisi ve fazör diyagramı Şekil 2.6’da gösterilmiştir.



Şekil 2. 6 Fazör diyagramı ve sinüs eğrisi

E ve I aynı frekanslarda dönen iki ayrı fazördür. Aralarında ϕ kadar açı vardır. I , E 'yi ϕ kadar faz farkıyla geriden takip eder. DC devrelerinde Ohm Kanunu'na benzer şekilde E/I oranı impedans (Z) olarak adlandırılır. DC devrelerinde bu oran dirençtir. Normal bir

direnç (R) için Ohm kanunu ($R = E/I$) geçerlidir. Direnç değeri, uygulanan potansiyel frekansına bağlı değildir. Uygulanan potansiyel ile oluşan akım aynı fazdadır. İmpedans dirençten daha genel bir ifadedir ve frekansa bağlıdır.

2.3 Elipsometri

Elipsometri yöntemi, hassas optik ölçümlere dayanan ve yüzeye zarar vermeyen bir yöntemdir. Yüzeyin optik özellikleri konusunda bilgi edinmek amacıyla kullanılmaktadır. Elipsometri, polarize bir dalga vektörünün polarizasyon halinin ölçülmesine dayanmaktadır. Yüzeye gönderilen polarize bir ışığın yüzeyden yansımaktadır. Fakat yüzeyin film ile modifiye edilmesi ya da kaplanması durumunda, yüzeyden yansıyan ışığın polarizasyonu değişir. Bu özelliği ile elipsometri tekniği, yüzeye kaplanan filmin kalınlığı ve filmin optik özellikleri konusunda bilgi sahibi olunması amacıyla kullanılmaktadır. Elipsometri, ışık kaynağı, polarizasyonu belirleyen bazı optik bileşenler ve dedektörden oluşmaktadır.

Işığın gelme düzlemine paralel polarize olan yansıma genliğinin (R_p) dik polarize yansıma genliğine (R_s) oranlanması ile elipsometrik Ψ parametresi ifadesi elde edilir.

$$\tan\Psi = R_p/R_s \quad (2.8)$$

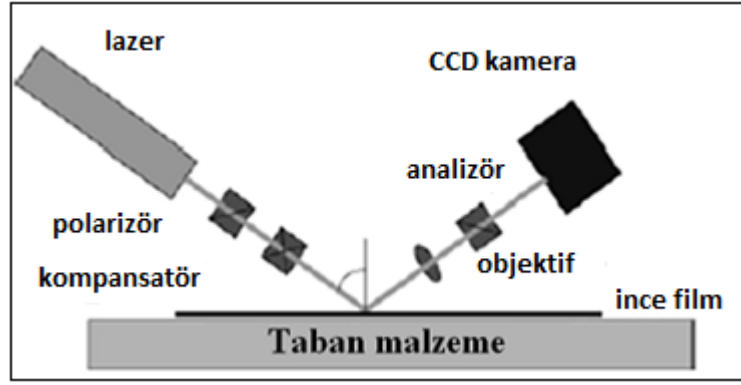
İkinci elipsometrik parametre olan Δ , R_p ile R_s arasındaki faz farkı olmak üzere;

$$\Delta = \Delta R_p - \Delta R_s \quad (2.9)$$

Δ_p ve Δ_s , R_p ve R_s 'nin fazlarıdır. Bu parametrelerden yararlanarak elipsometrik oran aşağıdaki şekilde ifade edilir;

$$\rho = (R_p/R_s) e^{i(\Delta_p - \Delta_s)} = \tan\Psi e^{i\Delta} \quad (2.10)$$

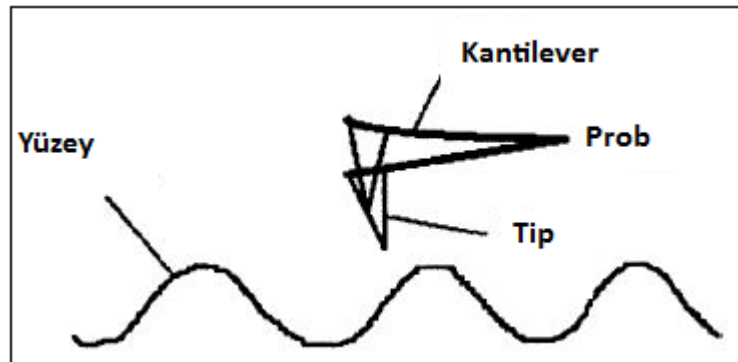
Bu denklem filmin optik sabitleri arasındaki ilişkiyi gösterir. Şekil 2.7'de bir elipsometrede bulunan temel bileşenler görülmektedir.



Şekil 2. 7 Elipsometreyi meydana getiren bileşenler

2.4 Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM)

AFM yüzey çalışmalarında yüzeylerden atomik boyutta görüntüler alınması amacıyla kullanılmaktadır. Teknik, bir kantileverin ucunda bulunan tipin yüzeyi taraması sonucu, kuvvete duyarlı ucu bağli olduğu denge çubuğu ile yüzey arasındaki küçük kuvvet değişimlerinin optik sistemlerle algılanmasına dayanmaktadır. Şekil 2.8’de AFM’nin temel prensibi görölmektedir [63]. Bu şekilde yüzey hakkında topografik bilgiler elde edilmektedir. AFM yüzeylerin 10^{-10} m ve nanometrenin onda biri oranında görüntülenmesini sağlamaktadır. İyi görüntüler elde edilebilmesi için yüzeyin temiz ve pürüzsüz olmasına dikkat edilmelidir. Elde edilen filmin görüntüsü iki boyutludur. Bu görüntü üç boyutlu görüntü haline de getirilebilmektedir. Bu şekilde yüzeyin pürüzlülüğü, film tabakasının homojenliği, katmanlı olup olmadığı ve kalınlığı hakkında bilgi edinilebilmektedir.



Şekil 2. 8 AFM’nin temel prensibi

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Kullanılan Malzeme ve Cihazlar

3.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada kullanılan kimyasallar HPLC saflığında olup, Merck, Fluka, Sigma-Aldrich ve Riedel'den temin edilmiştir. Boc-Trp-OH, bileşiği Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir (CAS Number 13-139-14-5). Elektrotların parlatılması işlemlerinde kullanılan alumina çözeltileri 0.1 µm ve 0.05 µm tanecik boyutuna sahip Baikowski marka alumina çözeltilerdir. Deneyler yapılırken oksijeni etkisini engellemek ve inert bir ortam sağlanması amacıyla % 99,99 saflıkta Argon gazı kullanılmıştır.

3.1.2 Kullanılan Cihazlar

- Voltametrik analiz cihazı (BAS 100B/W, ABD)
- FTIR Spektrofometre (Thermo Fisher Scientific, Nicolet iS10, Waltham, MA, ABD)
- Elipsometre (Nanofilm EP3-Nulling Elipsometre, Göttingen, ALMANYA)
- Atomik Kuvvet Mikroskopisi (Nanomagnetics Instruments, Oxford, İNGİLTERE)
- Temas Açık Cihazı (Krüss DSA100, Hamburg, Almanya)
- Camsı Karbon (GC) elektrotu (BAS, geometrik alanı 0.027 cm²)
- pH metre (Mettler Toledo MA 235, ABD)
- Hassas terazi (Mettler Toledo AG 285, ABD)
- Ultrasonik banyo (Bandelin, Sonorex, RK 514 BH, ABD)
- Vorteks karıştırıcı (Nüve, NM 110, TÜRKİYE)

- Santrifüj(Nüve, NF 1215, TÜRKİYE)
- Otomatik mikropipet (Biohit 10-100 µL ve 100-1000 µL, FİNLANDİYA)

3.2 Deneysel Yöntemler

3.2.1 Metal Sensörünün Hazırlanması

3.2.1.1 Camsı Karbon Elektrot Yüzeyinin Temizlenmesi

Camsı karbon elektrotlar temizlenmiş ve ıslak zımpara kağıdı (tanecik boyutu 4000) ile parlatılarak hazırlanmıştır. Elektrotlar 0.1 µm ve 0.05 µm çaplarındaki alümina çözeltileri ile mikropetler üzerinde parlatılmıştır. Daha sonra ultra saf suda iki kere sonikasyon işlemine tabi tutulmuş ve 50:50 (v/v) izopropil alkol and asetonitril (IPA+MeCN) çözeltisi ile muamele edilmiştir. Saf su ile 10 dakika ultrasonik banyoda ve sonrasında IPA+MeCN karışımı ile muamele edilen elektrot yüzeyinden eser alümina uzaklaştırılmakta ve yüzey temizlenmektedir. Bu işlemlerden sonra elektrot yüzeyi MeCN ile muamele edilerek reaksiyona girmemiş, yüzeye adsorbe olmuş maddelerin de yüzeyden uzaklaştırılması sağlanmaktadır. Çalışma kapsamında yapılan IR, AFM, temas açısı ve elipsometre ölçümleri için Tokai marka GC-20 elektrotlar kullanılmıştır.

Referans elektrot olarak sulu ortamlarda Ag/AgCl, susuz ortamlarda Ag/Ag⁺ (0.01 M) elektrotlar kullanılmıştır.

3.2.1.2 Camsı Karbon Elektrot Yüzeyinin Ligand ile Elektrokimyasal Modifikasyonu

Türevlendirmeden önce, elektrotlar argon gazı ile kurutulur. Camsı karbon elektrotların yüzey modifikasyonu 1.0 mM Boc-Trp-OH çözeltisi, 0.1 M TBATFB (tetrabütilamonyum tetrafloroborat) içeren MeCN çözeltisi içerisinde ile çözülerek hazırlanmıştır.

Ag/Ag⁺ (0.01 M) referans elektrot kullanılarak 200 mV/s tarama hızında, +0.5 V and +2.5 V potansiyel aralığında CV tekniği ile tarama yapılmıştır.

3.2.2 Metal Sensörün Karakterizasyonu

3.2.2.1 Atomik Kuvvet Mikroskobu Görüntüleme

Sensörün karakterizasyonu için yarı değen modda atomik kuvvet mikroskobu (Nanomagnetics Instruments, Oxford, İngiltere) kullanılmıştır. Atomik kuvvet mikroskobu, serbest kantileverli interferometre özelliği ile 4096×4096 piksel gibi çok yüksek çözünürlükte ölçüm alabilmektedir. Geliştirilen sensörler çift yüzlü karbon bant ile örnek tutucuya yerleştirilmiştir. Görüntüleme çalışmaları hava ortamında, yarı değen modda gerçekleştirilmiştir. Salınım rezonans frekansı, 341.30 kHz olarak uygulanmıştır. Titreşim genliği, $1 V_{RMS}$ ve boş titreşim genliği ise $2 V_{RMS}$ 'dir. Örnekler 2 $\mu m/s$ tarama hızında, 256×256 piksel çözünürlükte, $2 \times 2 \mu m$ 'lik bir alanın görüntüsü olarak alınmıştır.

3.2.2.2 FTIR Spektroskopisi

Geliştirilen sensörün karakterizasyonu için FTIR spektrofotometresi (Thermo Fisher Scientific, Nicolet iS10, Waltham, MA, ABD) kullanılmıştır. Ölçüm yapılan örnek haznesinden 10 dk azot gazı geçirilerek havadan kaynaklanan nem ve karbondioksit uzaklaştırılmıştır. Geliştirilen sensörler cihazın örnek yuvasına yerleştirilmiş $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında yüzeyde gerçekleşen toplam yansıma miktarı ölçülerek spektrumları alınmıştır.

3.2.2.3 Elipsometre

Geliştirilen sensörün yüzeyindeki kalınlık ölçümleri Nanofilm EP3-Nulling Elipsometre (Göttingen, Almanya) cihazı ile karakterize edilmiştir. Kalınlık ölçümleri 532 nm dalga boyunda, 62° 'lik bir geliş açısında gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen elektrokimyasal yüzeyler lazer ışık kaynağı altına yerleştirilmiştir. Yüzey kalınlığı hesaplama uygun algoritmalar kullanılmıştır. Ölçümler sensör yüzeyinde 6 farklı noktada 3 kere tekrarlanmış ve sonuçlar bu değerlerin ortalaması alınarak rapor edilmiştir.

3.2.2.4 Dönüşümü Voltametri

Dönüşümlü voltametri ölçümleri için IviumStat (New York/ABD) donanımlı PCI4/300 potansiyostat cihazı (New York/ABD) kullanılmıştır. Dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak camı karbon elektrotları redoks problemleri olarak 0.1 M KCl çözeltisinde hazırlanmış; 1.0 mM $K_3[Fe(CN)]_6$ ve 0.1 M TBATFB içeren MeCN çözeltisinde hazırlanmış 1.0 mM ferrosen kullanılarak karakterize edilmiştir. Her iki redoks probu için -500 mV/+500 mV potansiyel taraması kullanılmıştır.

3.2.2.5 Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopik Ölçümü

Elektrokimyasal impedans spektroskopik ölçümleri Gamry Referans 600 donanımlı PCI4/300 potansiyostat cihazı ile yapılmıştır. EIS 300 yazılımı kullanılarak alınan ölçümler değerlendirilmiştir. Camı karbon elektrotları 1.0 mM ferrosiyanür/1.0 mM ferrosiyanür redoks çifti kullanılarak karakterize edilmiştir. EIS deneylerinden önce redoks prob sisteminin çıplak GC elektrodun yüzeyinde CV'si alınarak $E_{1/2}$ denge potansiyeli 0.030 V olarak tespit edilmiştir. İmpedans ölçümleri 100 kHz dalga genliği ve 0.030 V elektrot potansiyelinde alınmıştır.

3.2.2.6 Sonikasyon Kararlılığı

Modifiye elektrotların kullanımı açısından önemli bir etki olan sonikasyon kararlılığı test edilmiştir. Kararlılık testleri MeCN içerisinde hazırlanmış 0.1 M TBATFB içinde çözölmüş 1.0 mM Boc-Trp-OH çözeltisiyle yapılmıştır. Bu testler +0.5/+2.5 V potansiyel aralığında dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak 200 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Susuz ortamda deneyler gerçekleştirildiği için referans elektrot olarak $Ag/Ag^+(0.01 M)$ ve yardımcı elektrot olarak platin tel kullanılmıştır. Modifiye yüzeyler 5, 30 ve 60'ar dakika süresince MeCN ile sonikasyon işlemine tabi tutulmuştur.

3.2.3 Metal İyon Tayini

3.2.3.1 Yöntem Optimizasyonu

En iyi kare dalga voltammogramları ve pik şiddeti değerlerini elde etmek için yöntem optimizasyonu çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yöntem optimizasyonu için hazırlanan

yüzeylerle metal iyonları arasındaki kompleksleşmenin sonucu olarak sıcaklık, inkübasyon zamanı ve pH etkileri incelenmiştir. Sıcaklığın etkisi için 10-35 °C aralığında kaydedilen voltammogramlar sonucunda ölçülen pik şiddetleri grafiğe geçirilmiştir. İnkübasyon zamanı olarak 10-35 dakika aralığı ve destek elektrolit pH'sı için 2.0-7.0 pH değerleri optimize edilmiştir.

3.2.3.2 Üçlü Metal İyon Tayini

Hazırlanan Boc-Trp-OH/GC yüzeylerinin uygulanabilirliğini göstermek amacıyla modifiye elektrotlar farklı derişimlerde hazırlanan Cd(II), Pb(II) ve Fe(II) iyonlarının eş zamanlı analizine uygulanmıştır. Elektroanalitik yöntem olarak kare dalga modunda olan adsorptif sıyırma voltametrisi kullanılmıştır. Hazırlanan modifiye elektrotlar iyon çözeltilerinde 25 dakika boyunca karıştırılarak bekletildikten sonra yüzeyde oluşan $M^{+n}/\text{Boc-Trp-OH}$ kompleksi önce negatif potansiyel uygulanarak (-1.4 V) yüzeyde bulunan iyonların metalik iyon haline indirgenmesi sağlanmıştır. Sonra pozitif yönde sıyırma voltametrisi uygulanarak iyonların yükseltgenme pikleri kaydedilmiş ve değerlendirilmiştir. Uygulanan bu işlem derişimleri farklı her bir katyon çözeltileri için uygulanmıştır. Son olarak, Cd(II), Pb(II) and Fe(II) iyonları için sıyırma piki akımları ölçülmüştür. 4 mV puls yüksekliği, 25 mV kare dalga genliği ve 60 Hz frekansta kare dalga voltammogramları kaydedilmiş ve Cd(II), Pb(II) and Fe(II) iyonlarının farklı derişimlerdeki çözeltilerine karşılık gelen pik akımları hesaplanmıştır. Bunun sonucu olarak Cd(II) için -1.05 V, Pb(II) için -0.82 V ve Fe(II) için -0.65 V değerlerinde sıyırma pikleri elde edilmiştir.

3.2.3.3 Girişim Etkileri

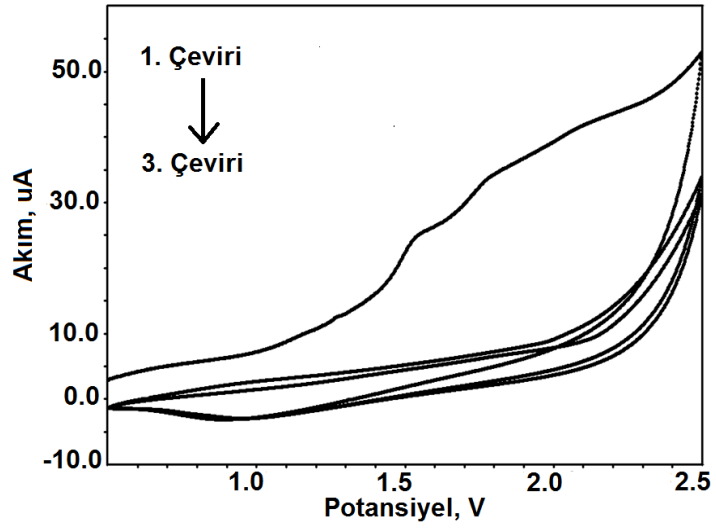
Hazırlanan yüzeylerin, analizi yapılacak iyonlara seçiciliğinin belirlenmesi amacıyla Fe(III), Cu (II) Co(II), Hg(II) ve Ag(I) gibi diğer metallerin girişim etkileri farklı pH'larda çalışılmıştır. Bu iyonların varlığında analizi yapılacak katyonlara spesifik olarak hazırlanan yüzeylerin kare dalga voltammogramları alınmış ve değişim değerleri hesaplanmıştır.

SONUÇ VE ÖNERİLER

4.

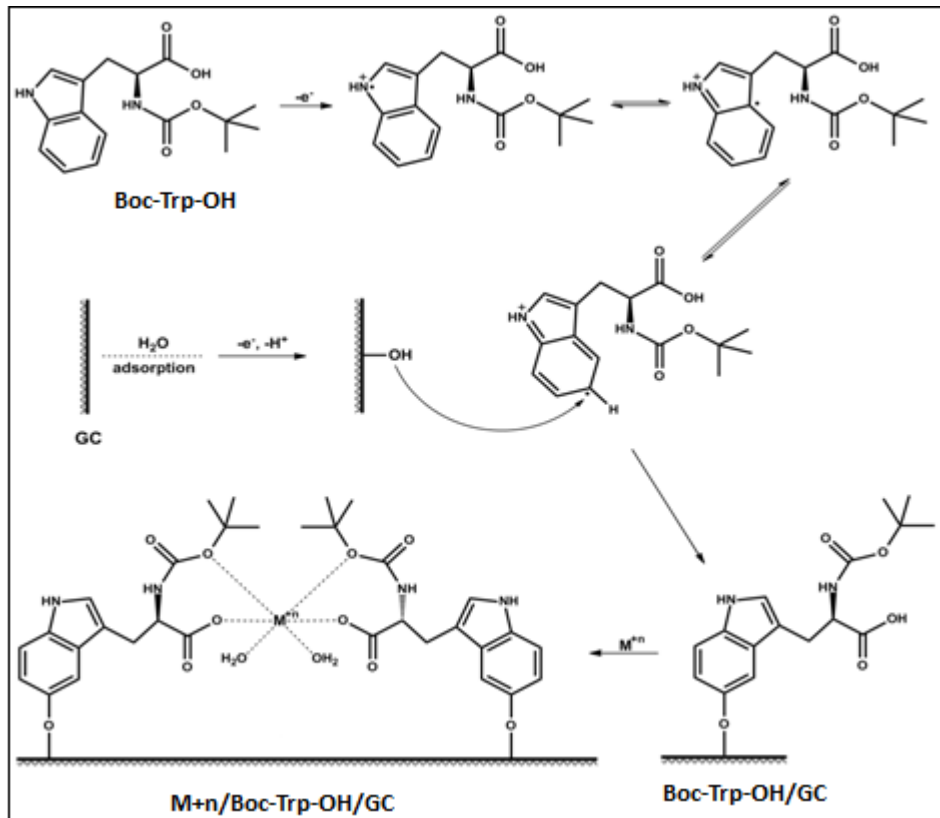
4.1 Hazırlanan Boc-Trp-OH Yüzeyinin Modifikasyonu

Camsı karbon elektrotlarının 1.0 mM Boc-Trp-OH çözeltisi ile hazırlanmış elektrokimyasal modifikasyon voltammogramı Şekil 4.1’de verilmiştir. Anodik tarama potansiyelinin aromatik organik moleküllerin elektrot yüzeyine modifikasyonuna önemli bir etkisinin olduğu bilinmektedir. Camsı karbon elektrotu yüksek potansiyele doğru tarandığında ilk taramada gözlenen spesifik pikler ikinci ve üçüncü taramada ortadan kaybolmaktadır. Bu sonuçlar camsı karbon yüzeyinin 1.0 mM Boc-Trp-OH çözeltisi ile elektrokimyasal olarak modifiye olduğunu göstermektedir. Tarama potansiyeli oksijen oluşum aralığına genişlediğinde, camsı elektrot yüzeyi yükseltgenmekte, karboksil ve alkol gruplarının oluşumuna neden olmaktadır. Bu oksijen içeren gruplar MeCN içerisinde kalan sudan gelmektedir ve literatürde yaklaşık 10^{-3} – 10^{-2} M aralığında olduğu rapor edilmiştir [64].



Şekil 4. 1 Boc-Trp-OH/GCE yüzeyinin modifikasyon voltammogramı

Bu nedenle GC elektrot yüzeyine Boc-Trp-OH modifikasyonu, yüzeydeki hidroksil gruplarının Boc-Trp-OH bileşiğinin oksidasyon ürünü ile aromatik p-karbonu üzerinden reaksiyonu sonucu Şekil 4.2’ de gösterildiği üzere “(GC)C-O-C(Boc-Trp-OH)” şeklinde eterik bağ oluşumu ile sonuçlanmaktadır.

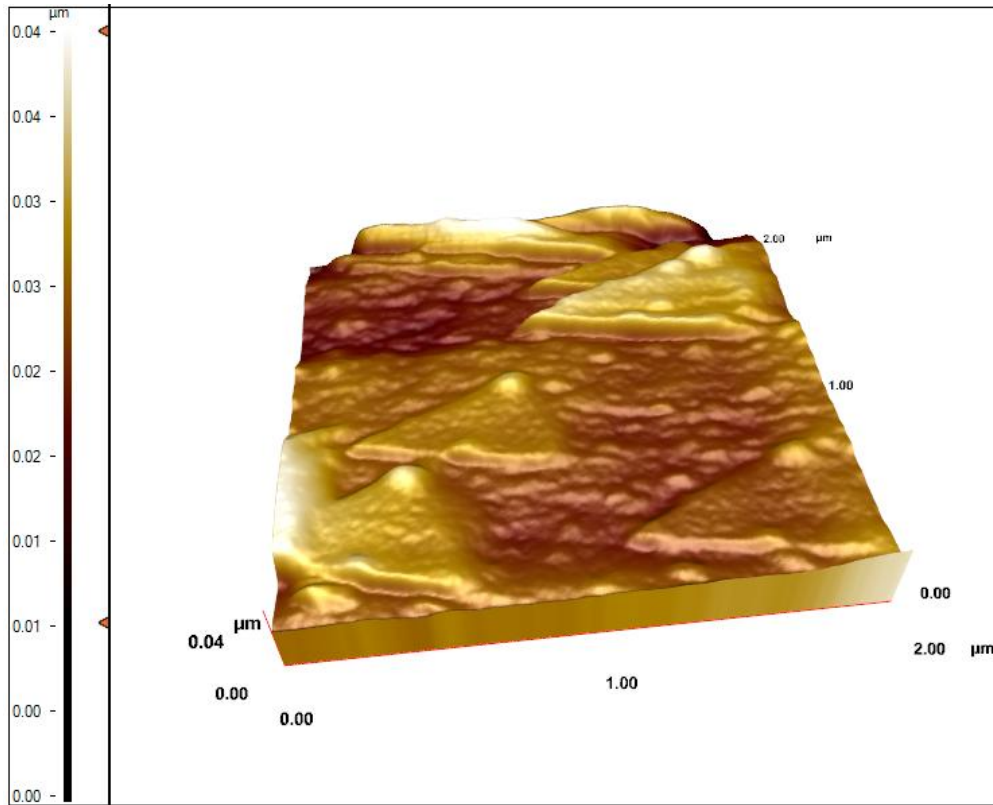


Şekil 4. 2 Boc-Trp-OH’in GC elektrot yüzeyine bağlanması ve M^{+n} /Boc-Trp-OH /GC yapısı

4.2 Hazırlanan Boc-Trp-OH Yüzeyinin Karakterizasyonu

4.2.1 Atomik Kuvvet Mikroskobu ile Görüntüleme

Camsı karbon elektrot yüzeyindeki Boc-Trp-OH filmin karakterize edilmesi amacıyla, modifiye edilmiş yüzeylerin görüntüleri AFM ile alınmıştır. Boc-Trp-OH/GC yüzeyinin yüzey morfolojisi yarı değen modda atomik kuvvet mikroskobu ile karakterize edilmiştir. Bu hazırlanan yüzeyin yüzey derinliği yüzey 36.71 ± 1.22 nm olarak bulunmuştur.

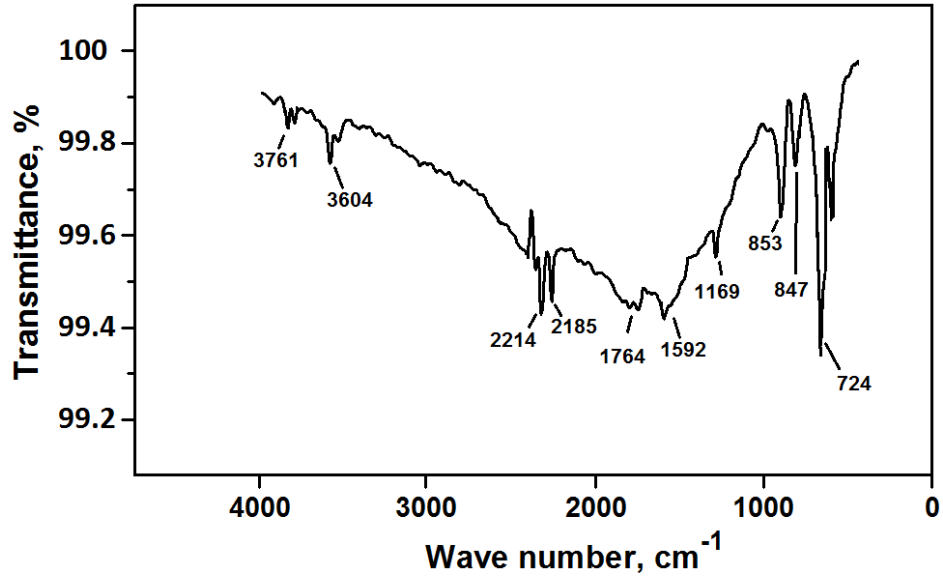


Şekil 4. 3 Boc-Trp-OH/GCE yüzeyinin AFM görüntüsü

4.2.2 FTIR Spektroskopisi

Boc-Trp-OH ile modifiye edilmiş GC elektrot yüzeyinin yapısı hakkında bilgi edinmek amacıyla RAIRS ölçümleri gerçekleştirilmiştir. $600\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ frekans aralığında Boc-Trp-OH film spektrumu Şekil 4.4' de verilmiştir. Aromatik halka C-H bağları, aromatik halka C=C gerilme modları ve C=O gerilme bandı $670\text{--}850\text{ cm}^{-1}$, $1580\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ ve 1764 cm^{-1} değerlerinde gözükmemektedir. Asimetrik ve simetrik C-O-C sinyalleri ise 1169

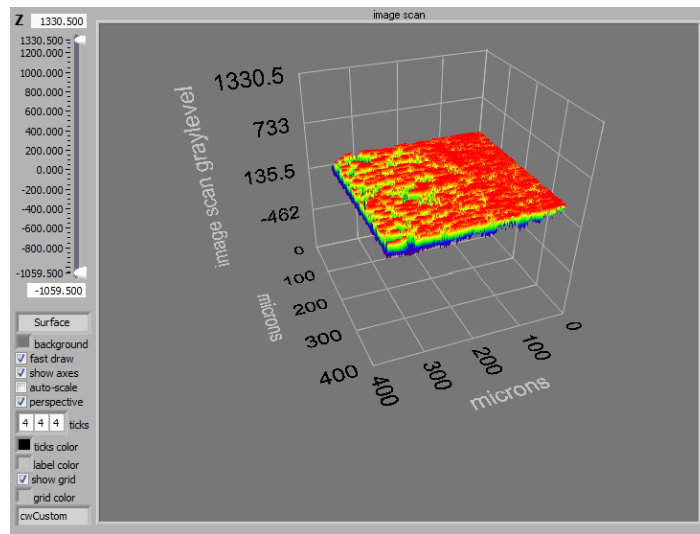
ve 853 cm^{-1} değerlerindedir. Bu sonuçlar camsı karbon yüzeyinin Boc-Trp-OH ile modifikasyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermektedir.



Şekil 4. 4 Boc-Trp-OH modifiye GC yüzeyin RAIRS spektrumu

4.2.3 Elipsometre

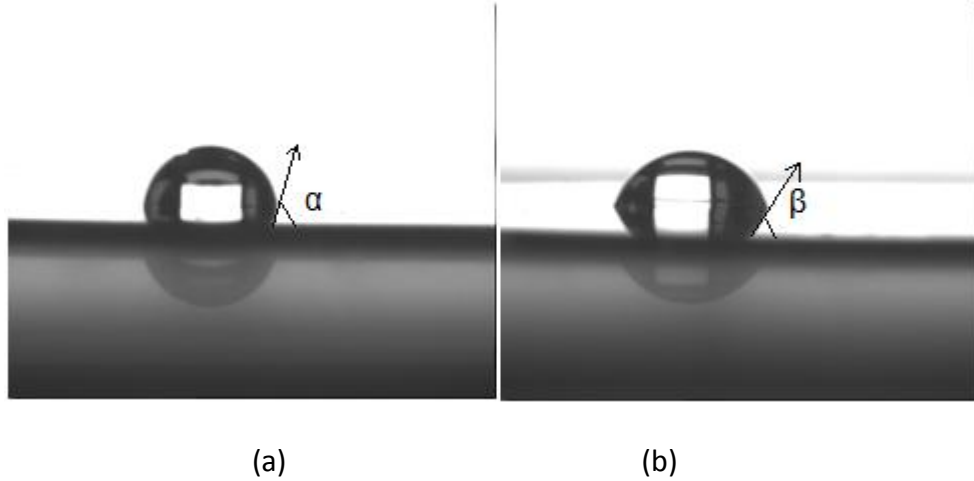
Boc-Trp-OH/GCE yüzeyinin yüzey karakterizasyonu için ayrıca elipsometrik ölçümler yapılmıştır. AFM sonuçları ile elipsometrik sonuçlar arasında bir uyumun olduğu görülmektedir. Elipsometrik sonuçlara göre Boc-Trp-OH /GCE yüzeyinin yüzey kalınlığı 27.17 ± 2.78 nm olarak ölçülmüş ve böylece homojen ve tek tabakalı bir filmin oluşumu başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.5'de elipsometrik ölçüm gösterilmektedir.



Şekil 4. 5 Boc-Trp-OH/GCE yüzeyinin kalınlık ölçümü

4.2.4 Temas Açısı Ölçümü

Modifiye edilmemiş ve Boc-Trp-OH ile modifiye edilmiş GC yüzeylerinin temas açısı değerleri sırasıyla 79.14 ± 2.13 ve 66.30 ± 1.87 olarak bulunmuştur. Yüzey temas açılarındaki azalış yüzeyin hidrofilik karakterinin artmasını göstermektedir. Temas açısındaki bu azalma ($\alpha > \beta$), yüzeye giren $-OH$ ve $-COOH$ gruplarının hidrofilik karakterinden kaynaklanmakta olup bu sonuçlar FTIR sonuçlarıyla örtüşmektedir.



Şekil 4. 6 a) GCE yüzeyinin b) Boc-Trp-OH yüzeyinin temas açısı ölçümleri

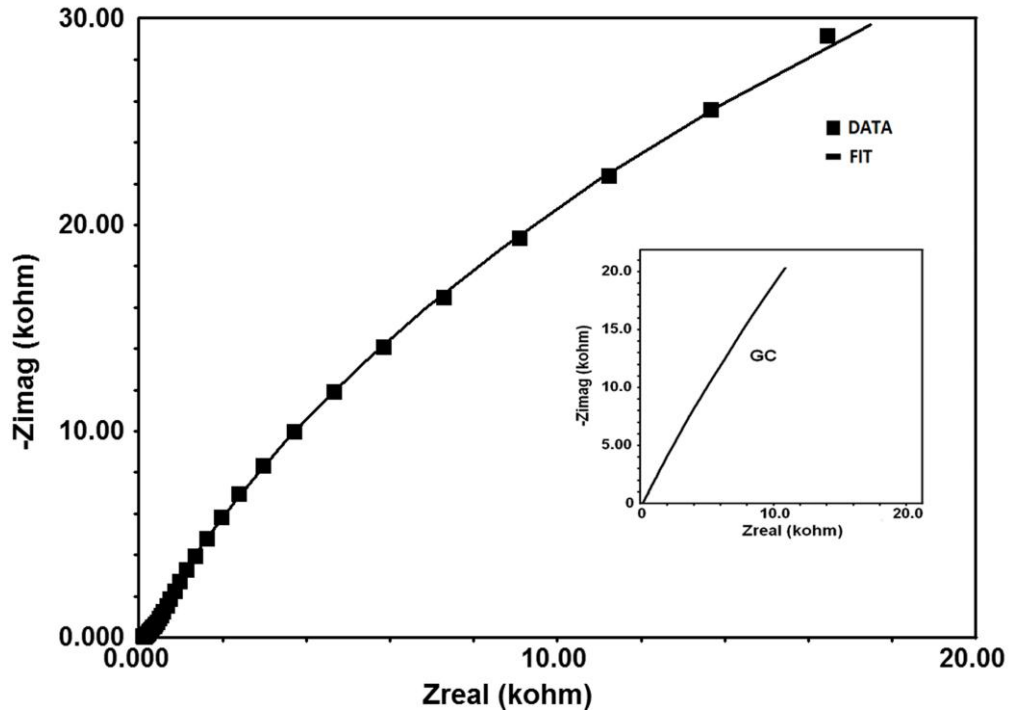
4.2.5 Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi Ölçümü

EIS, modifiye edilmiş elektrot yüzey özelliklerinin incelenmesi için etkili bir yöntemdir. Yöntem, modifiye edilmiş yüzeylerde mevcut olan çukur/kusurlar hakkında film oluşumu ve yüzey kaplama mekanizmaları konusunda yararlı bilgiler vermektedir [65];[66]. Şekil 4.7’de modifiye edilmemiş camı karbon elektrotu ile Boc-Trp-OH ile modifiye edilmiş camı karbon elektrotunun Nyquist eğrileri görülmektedir. Modifiye edilmemiş camı karbon elektrotu doğrusal bir impedans eğrisi göstermektedir. Diğer taraftan the Boc-Trp-OH/GC yüzeyinde yüksek frekans bölgesinde $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ (ferro/ferrisiyanit) türlerinin yüzey ile arasındaki elektron transferinin bloke olduğu görülmektedir. Modifiye edilmemiş camı karbon elektrotu ve Boc-Trp-OH ile modifiye edilmiş camı karbon elektrotu ait yük transfer dirençleri (R_{ct}^0 ve R_{ct}) $15.32 \text{ k}\Omega$ ve $141.4 \text{ k}\Omega$ olarak hesaplanmıştır. Tahmin edildiği üzere, Boc-Trp-OH/GC elektrodunun yük transfer direnci, modifiye edilmemiş camı karbon elektrotu göre yüksek bulunmuştur ve bu durum filmin elektro-pasifleştirme özelliğine işaret etmektedir. Yük transfer

transfer direnci değerlerinin kullanılması ile yüzey kaplaması (θ) Eşitlik 4.1'den bulunabilmektedir.

$$\theta = 1 - (R_{ct}^0/R_{ct}) \quad (4.1)$$

Eşitlikten yüzeyin kaplaması %90 olarak bulunmuştur. Boc-Trp-OH/GC elektrodun dönüşümlü voltammetri ve impedans sonuçları moleküller yoğun ve iyi paketlenmiş sıkı bir film oluştuğunu kanıtlamaktadır.



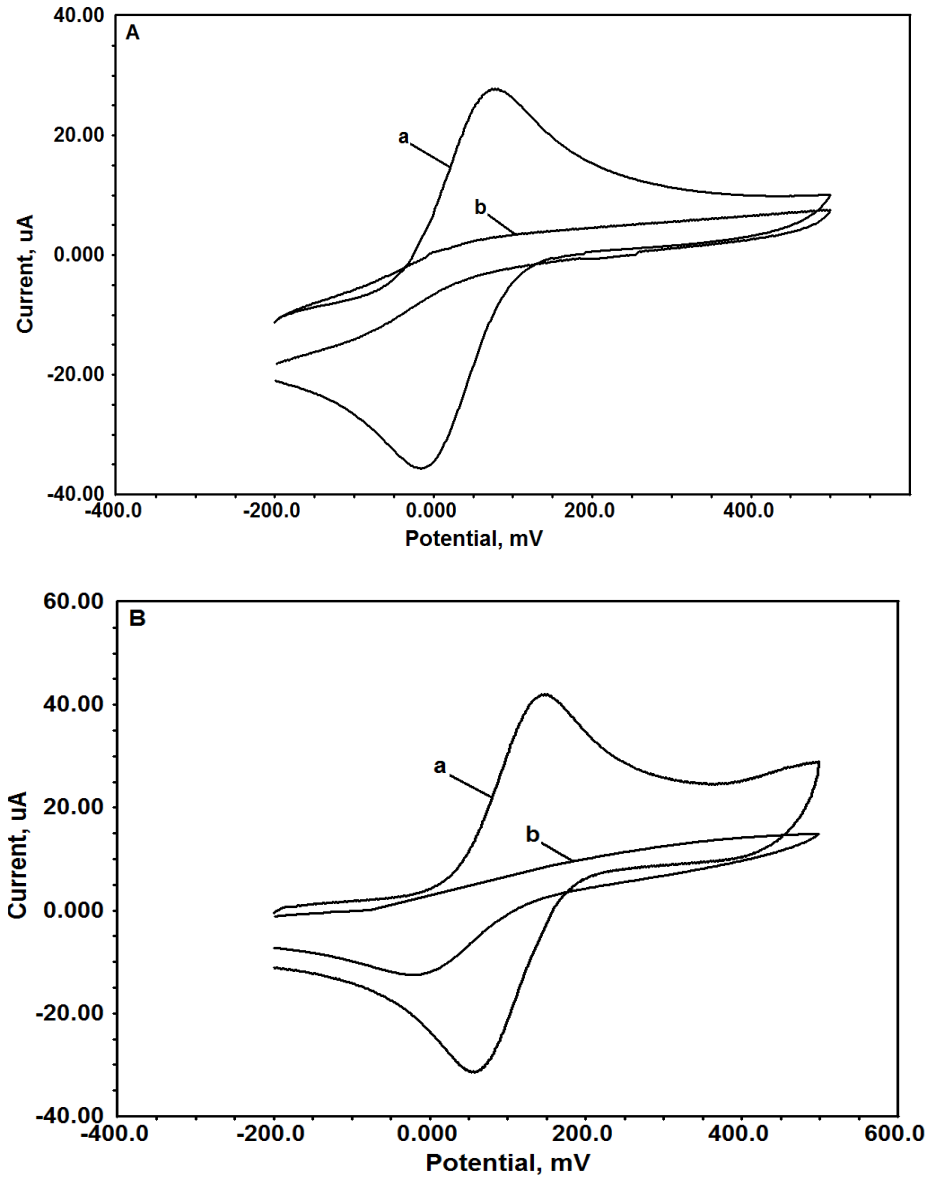
Şekil 4. 7 1.0 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ redoks çiftinin Boc-Trp-OH/GCE yüzeyinde EIS eğrisi.

Inset: 1.0 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ redoks çiftinin GCE EIS eğrisi

4.2.6 Dönüşümlü Voltametri ile Boc-Trp-OH/GCE karakterizasyonu

Boc-OH/GCE yüzeyinin elektrokimyasal karakterizasyonu iki redoks aktif probu kullanılarak gerçekleştirilmiştir: (i) 0.1 M KCl çözeltisinde hazırlanmış 1.0 mM potasyum ferrisiyanür probu (ii) 0.1 M TBATFB destek elektroliti içeren MeCN çözeltisinde hazırlanmış 1.0 mM ferrosen probu: Boc-Trp-OH/GCE yüzeylerinde bu redoks problemlerinin Şekil 4.7'de verilen dönüşümlü voltamogramlarına göre camı karbon elektrodunda görülen tersinir redoks pikleri modifiye elektrotta tamamen ortadan

kaybolmuştur. Bu sonuçlar camsı karbon yüzeyinde Boc-Trp-OH filminin oluşumunun önemli bir belirtisi olarak kabul edilebilir.

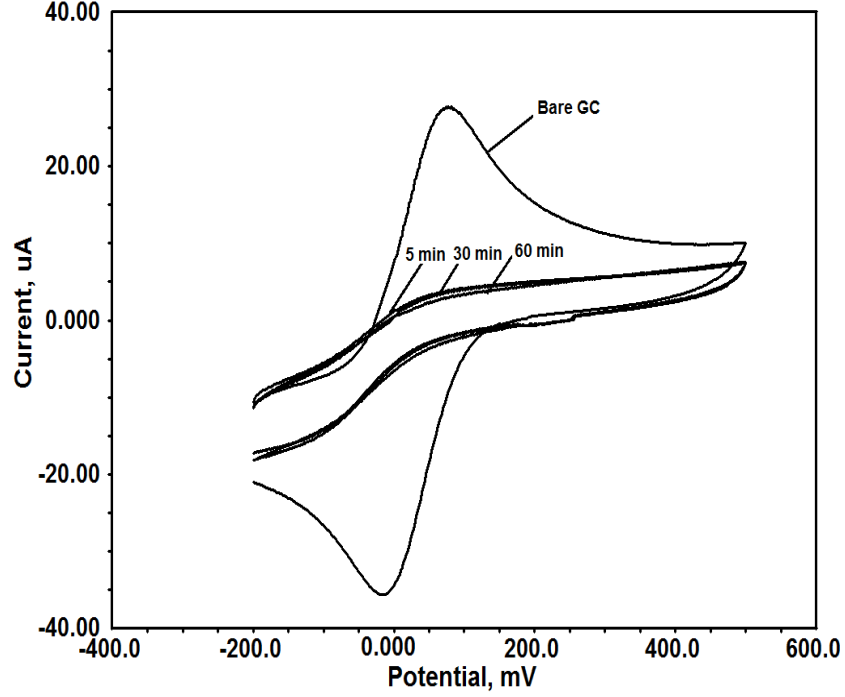


Şekil 4. 8 (A) Ferrisiyanür testi (a) GCE, (b) Boc-Trp-OH/GCE; (B) Ferrosen testi (a) GCE, (b) Boc-Trp-OH/GCE

4.2.7 Sonikasyon Kararlılığı

Sonikasyon zamanı için kararlılık testinde, modifiye yüzeyler 5, 30 ve 60'ar dakika süresince MeCN ile sonikasyon işlemine tabi tutulmuştur ve Şekil 4.8'den görülebileceği üzere önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Modifiye edilmemiş ve modifiye GC elektrotun farklı sonikasyon zamanları sonunda elde edilen dönüşümlü voltamogramları karşılaştırıldığında, modifiye edilmemiş GC elektrotta ferrisiyanür için

tersinir redoks pikleri gözlenmesine rağmen, modifiye yüzeyde pik engellenmiştir. Bu durumdan anlaşıldığı üzere; modifiye yüzey en az 60 dakika için elektrokimyasal çalışmalarda kullanılabilir.

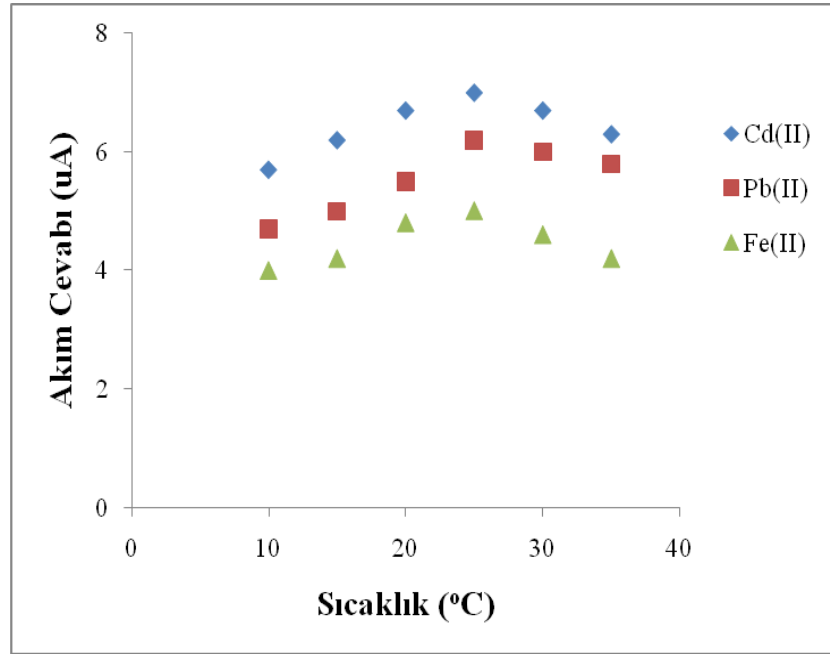


Şekil 4. 9 Farklı sonikasyon zamanlarında elektrovoltamogramları

4.3 Metal İyon Tayini

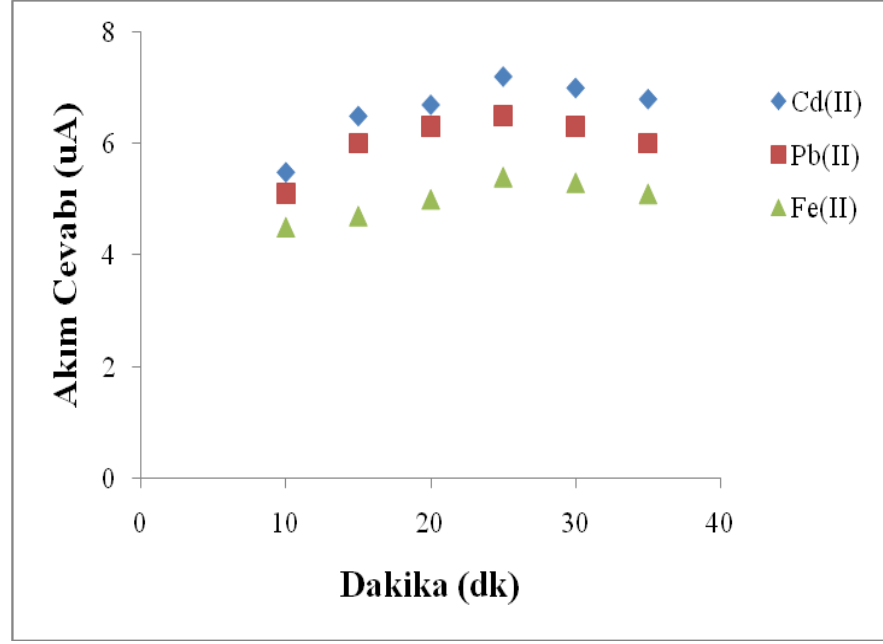
4.3.1 Yöntem Optimizasyonu

İnkübasyon sıcaklığının pik akımları üzerine etkisi Şekil 4.10'dan görüldüğü üzere 10-35 °C aralığında çalışılmıştır. Destek elektrolitin sıcaklığı 10°C'den 25°C'ye yavaş yavaş artırıldığında pik akımları da artmıştır. Ardından 25 °C üzerinde akım düşmeye başlamıştır. 25-35 °C aralığında pik akımlarındaki düşme bu sıcaklık aralığında modifiye elektrodun kararlı olmamasından ileri gelmektedir. Bu nedenle tüm takip eden analizlerde inkübasyon sıcaklığı 25 °C olarak kullanılmıştır.



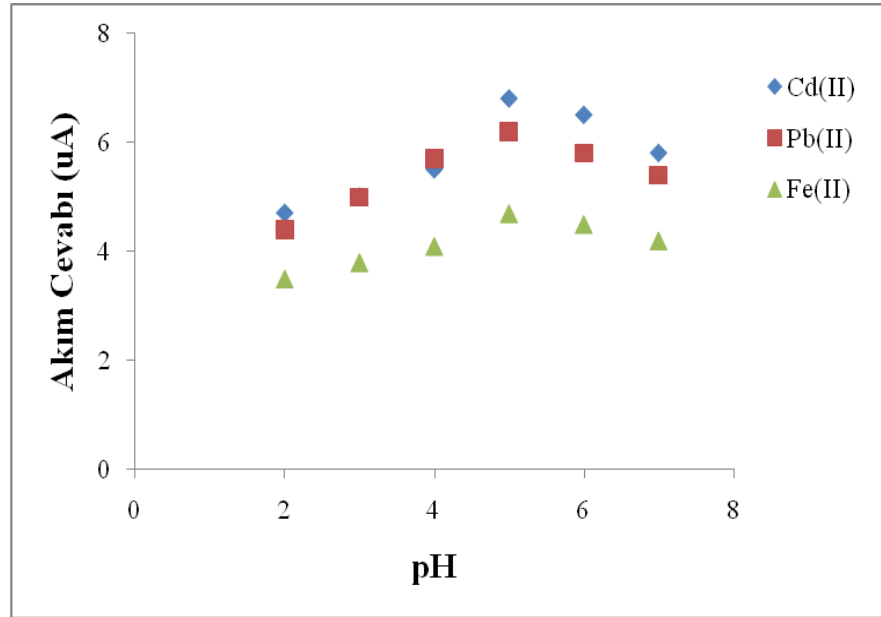
Şekil 4. 10 0.5nM Cd(II), Pb(II) and Fe(II) için SWV pik akımlarında inkübasyon sıcaklığının etkisi (Destek elektroliti: sodium asetat/asetik asit tampon çözeltisi)

Boc-Trp-OH/GC elektrot üzerindeki metal iyonları için inkübasyon zamanının etkisi Şekil 4.11’de gösterildiği üzere 10 ve 35 dakika arasında çalışılmıştır. Boc-Trp-OH/GC elektrotu 25 °C sıcaklığında her inkübasyon zamanında 0.5 nM metal iyonu içeren sodium asetat/asetik asit tampon çözeltisinedaldırılmıştır. Cd(II), Pb(II) and Fe(II) iyonları için inkübasyon zamanının 10 dakikadan 25 dakikaya arttırılması ile pik akımlarının doğrusal şekilde artması, uzun inkübasyon zamanında metal iyonlarının elektrot yüzeyine tutunmasının arttığını göstermektedir. Pik akımlarındaki artış, Boc-Trp-OH moleküllerinin aktif kısımlarının metal iyonları ile doygunluğuna ulaşması sonucu sabit düzeye gelmiştir. Pik akımları 25 dakika inkübasyon zamanında sabitlenmiştir. Bu nedenle optimum inkübasyon zamanı 25 dakika olarak belirlenmiştir.



Şekil 4. 11 0.5nM Cd(II), Pb(II) and Fe(II) için SWV pik akımlarında inkübasyon zamanının etkisi (Destek elektroliti: 0.1 M sodium asetat/asetik asit tampon çözeltisi)

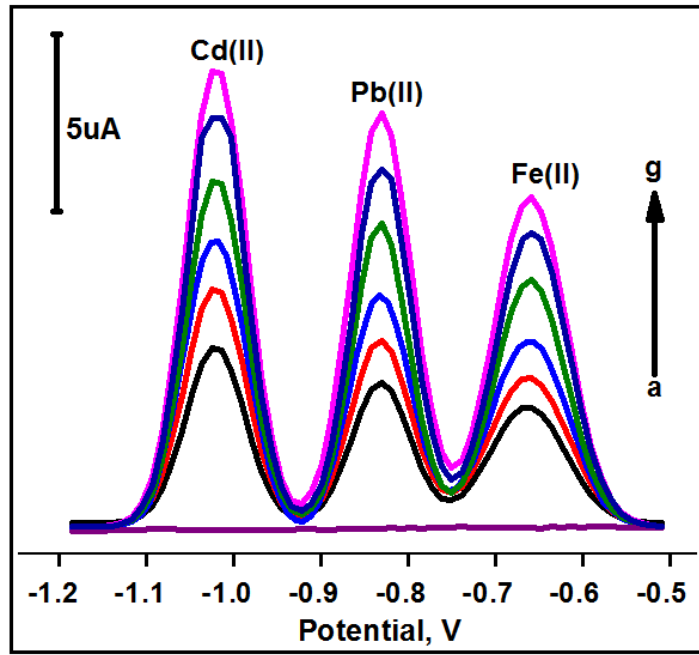
Ayrıca sıyırma piklerine olan destek elektrolitin pH etkisi (2.0 – 7.0) çalışılmıştır. pH'nın akım üzerine etkisi Şekil 4.12'de gösterilmektedir. Yapılan çalışmalar 0.5 nM metal çözeltisi için 25 dakika ve 25 °C'de gerçekleştirilmiştir. Akımın tampon çözeltinin pH'ından önemli ölçüde etkilendiği belirlenmiştir. pH 2.0'den pH 5.0'e değişim sonucu pik akımı artmış ve pH 5.0'de maksimum akım ölçülmüştür. pH 5.0'in üzerinde akım düşmüş ve akım cevaplarında pH 5.0'in üzerinde gürültü gözlenmiştir. Bu nedenle pH'sı 5.0 olan sodium asetat/asetik asit destek elektroliti en uygun destek elektroliti olarak seçilmiştir.



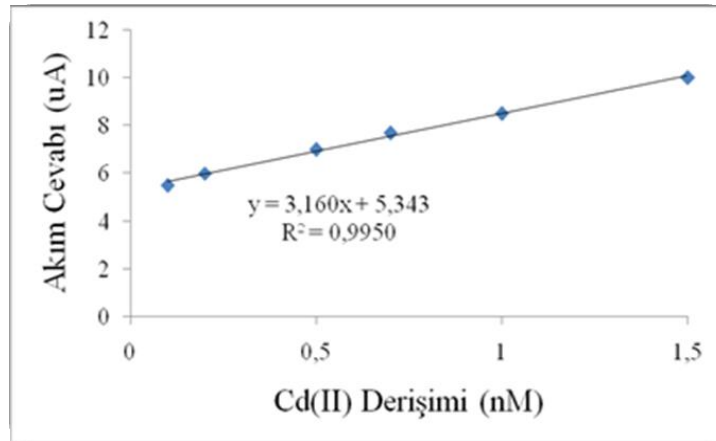
Şekil 4. 12 0.5nM Cd(II), Pb(II) and Fe(II) için SWV pik akımlarında pH'ın etkisi (Destek elektroliti: sodium asetat/asetik asit tampon çözeltisi)

4.3.2 Kalibrasyon, Üçlü Metal İyon Tayini ve Gerçek Numuneye Uygulanması

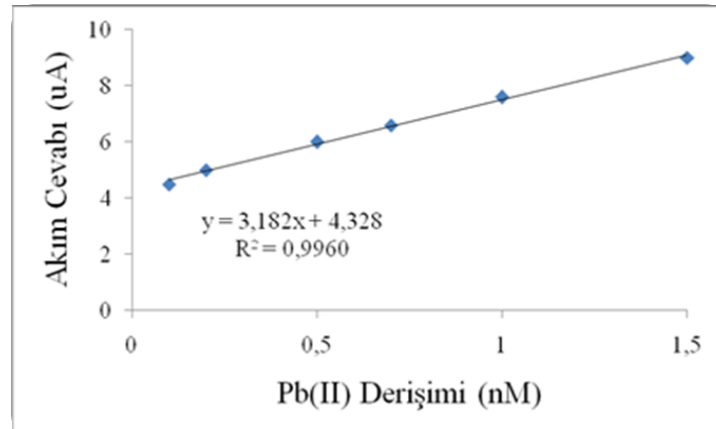
Eser düzeyde Cd (II), Pb (II) ve Fe (II) eşzamanlı analizleri için kare dalga modunda adsorptif sıyırma voltametrisi kullanılmıştır. Şekil 4.13'de pH 5.0 olan sodium asetat/asetik asit tampon çözeltisi içerisinde Cd (II), Pb(II) ve Fe(II) iyonlarının 0.1-1.5 nM aralığında değişen çeşitli derişimlerdeki kare dalga voltamogramları görülmektedir. Kalibrasyon grafikleri (Şekil 4.14) her bir nokta 6 bağımsız ölçümden elde edilen ortalama değere karşılık gelmektedir. Boc-Trp-OH/GC elektrodun pratikte uygulanabilirliğinin test edilmesi için Cd (II), Pb(II) ve Fe(II) iyonlarının gerçek numunelerdeki tayini çalışılmıştır. Önerilen metot yüksek konsantrasyonlarda girişim yapan iyon içeren musluk suyunda Cd(II), Pb(II) ve Fe(II) iyonlarının tayini için uygulanmıştır. Boc-Trp-OH/GC elektrot başarılı bir şekilde Cd (II), Pb(II) ve Fe(II) iyonlarının tayin edilmesi için kullanıldı. 1:1000 oranında seyreltilmiş musluk suyunda Cd(II), Pb(II) ve Fe(II) iyonlarının derişimleri sırasıyla; 0.24 nM, 0.4 nM ve 1.23 nM olarak bulundu.



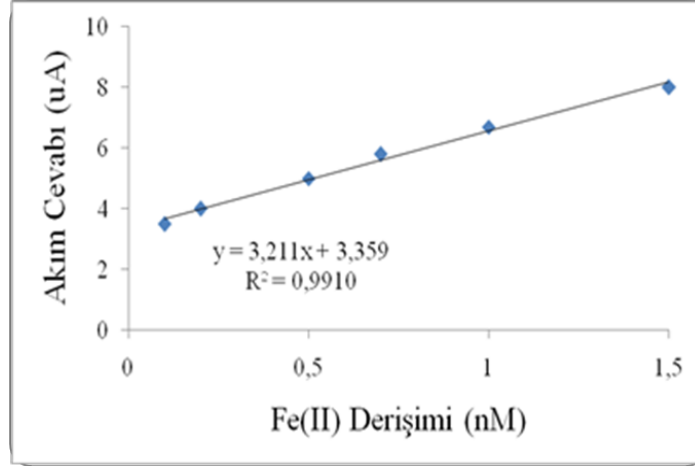
Şekil 4. 13 (a) 0.1 M, pH 5.0 asetat tamponu, (b) 0.1, (c) 0.2, (d) 0.5, (e) 0.7, (f) 1.0 ve (g) 1.5 nM Cd(II), Pb(II) ve Fe(II) SWV voltammogramları



(a)



(b)



(c)

Şekil 4. 14 (a) Cd(II), (b) Pb(II) ve (c) Fe(II) ait kalibrasyon eğrileri

4.3.3 Girişim Etkileri

Ağır metallerin tayini için metodun seçiciliği çeşitli ağır metal iyonlarının yanı sıra Cd (II), Pb(II) ve Fe (II) iyonlarını da içeren çözeltilerde önderiştirme basamağında hesaplandı. Boc-Trp-OH'ın farklı pH'larda metal iyonları ile kompleks yapabilen multidentat bir ligand olarak davranması nedeniyle, diğer metal iyonları Boc-Trp-OH film ile kompleksleşme yoluyla girişim etkisi yapabilmektedir. Yapılan çalışmada Fe(III), Cu (II) Co(II), Hg(II) ve Ag(I) gibi diğer metallerin girişim etkileri farklı pH'larda çalışıldı. Çizelge 4.1'den görülebileceği üzere Cd(II), Pb(II) ve Fe(II) iyonlarının akım cevapları, tüm pH'larda diğer metal iyonlarının 100 kat fazlalığında % 2.6 - 4 oranında azalmıştır. Bununla beraber; diğer metal iyonlarının eşit derişimde olması durumunda Cd(II), Pb(II) ve Fe(II) iyonlarının eşzamanlı tayinini etkilememektedir.

Çizelge 4.1 Cd(II), Pb(II) ve Fe(II) iyonlarının pik sinyalindeki değişimler (Fe(III),

Cu (II) Co(II), Hg(II) ve Ag(I) iyonlarının derişimi 100 kat daha fazla)

	Olması Gereken Pik Sinyali (uA)	Hesaplanan Pik Sinyali (uA)	% Değişim
Cd(II)	7	6,71	4,1
Pb(II)	6	5,77	3,83
Fe(II)	5	4,87	2,6

Sonuç olarak,

Bu çalışmada Fe^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının tayini için Boc-Trp-OH ile modifiye edilmiş GC elektrot hazırlanmıştır.

- GC elektrot yüzeyleri Boc-Trp-OH ile CV tekniği kullanılarak elektrokimyasal oksidasyon ile modifiye edilmiştir.
- Elde edilen Boc-Trp-OH filmi spektroskopik teknik olarak Infrared spektroskopisiyle karakterize edildiğinde, aromatic halkadaki C-H bandı modu, C=C gerilme modları ve C=O gerilme bandı sırasıyla $670\text{-}850\text{ cm}^{-1}$, $1580\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ ve 1764 cm^{-1} şeklinde bulunmuştur.
- AFM ile Boc-Trp-OH filmi karakterize edildiğinde, yüzeyin topografya görüntüsünde ara ara kümelenmeler olmakla birlikte genel itibariyle homojen bir dağılım görülmüştür.
- Hazırlanan filmin kalınlığı elipsometre ile ölçülmüş ve yüzey kalınlığı 27.17 ± 2.78 nm olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar AFM sonuçları ile örtüşmekte ve homojen bir film oluşumunu göstermektedir.
- Temas açısı ölçümlerine göre, modifiye edilmemiş GC ve Boc-Trp-OH ile modifiye edilmiş GC yüzeyler arasındaki farklılık olduğu anlaşılmıştır. Boc-Trp-OH/GC yüzeyi içerdiği -COOH gruplarından dolayı daha hidrofil özellik göstermiştir.
- Boc-Trp-OH filmin GC elektrot yüzeyinde oluşup oluşmadığını belirlenmesi amacıyla CV ile karakterizasyon yapılmıştır. Bu amaçla $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ve ferrosen problemleri ile çıplak GC elektrotta ve modifiye elektrotta ölçümler alınmıştır. Çıplak GC elektrotta tersinir CV voltamogramları görülmesine rağmen, modifiye yüzeyde tersinir piklerin engellenmesi GC yüzeyde Boc-Trp-OH filminin oluştuğunu göstermektedir.
- GC elektrot yüzeyinde oluşturulan Boc-Trp-OH filminin varlığının kanıtlanması amacıyla $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ redoks çifti ile çıplak GC elektrotta ve modifiye elektrotta EIS ölçümleri alınmıştır. Boş GC elektrot ve modifiye elektrot için R_{ct}^0 ve R_{ct} değerleri sırasıyla $15.32\text{ k}\Omega$ ve $141.4\text{ k}\Omega$ olarak bulunmuştur. Modifiye

elektrodun R_{ct} değerin yüksek olması elektrot yüzeyindeki elektropasifleştirmeyi göstermekte ve filmin oluşumunu kanıtlamaktadır.

- Elektrodun kararlılığının belirlenmesi amacıyla 5, 30 ve 60'ar dakika MeCN ile sonikasyon işlemine tabi tutulmuştur. Sonikasyon işlemlerinin sonunda çıplak ve modifiye GC elektrot için $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ testleri gerçekleştirilmiştir. 60 dakikanın sonunda modifiye GC elektrottan alınan voltamogramlarda, halen tersinir piklerin engellendiği görülmektedir. Bu durum elektrodun en az 60 dakika süre ile analizlerde kullanılabileceğini kanıtlamaktadır.
- Hazırlanan sensörün ölçüm alabileceği en optimum koşulların belirlenmesi amacıyla optimizasyon çalışması yapılmış ve destek elektrolitin pH ve sıcaklığı ve elektrodun inkübasyon zamanının optimum değerleri belirlenmiştir. Optimum pH 5, optimum sıcaklık $25^{\circ}C$ ve optimum inkübasyon zamanı 25 dakika olarak bulunmuştur.
- Optimum koşulların belirlenmesinin ardından, Fe^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının eşzamanlı tayini için, iyonların 0.1-1.5 nM derişim aralığından çözeltileri hazırlanmış ve kare dalga voltametri ile adsorptif sıyırma modunda ölçümler alınmıştır. İyonlar için sıyırma pikleri ölçülmüş ve kare dalga voltamogramları kaydedilmiştir.
- 0.1-1.5 nM derişim aralığındaki metal çözeltilerine karşılık alınan akımlar ile kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur. Bu kalibrasyon grafiklerinde,
 Pb^{2+} için kalibrasyon denklemi $y=3,182x+4,328$ şeklinde elde edilmiş ve R^2 değeri 0,9960 olarak bulunmuştur.
 Fe^{2+} için kalibrasyon denklemi $y=3,211x+3,359$ şeklinde elde edilmiş ve R^2 değeri 0,9910 olarak bulunmuştur.
 Cd^{2+} için kalibrasyon denklemi $y=3,160x+5,343$ şeklinde elde edilmiş ve R^2 değeri 0,9950 olarak bulunmuştur.
- Derişimi bilinen çözeltilerin akım cevaplarına göre çizilen kalibrasyon grafiklerinden, modifiye edilmiş elektrot ile musluk suyunda Fe^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+}

taini yapılmış ve derişimler sırası ile, 1.23 nM, 0.24 nM ve 0.4 nM olarak bulunmuştur.

- Sensörün farklı metallerin varlığında da davranışının incelenmesi amacıyla, Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} ve Ag^+ iyonları ortamında hazırlanan yüzeyin seçiciliği denenmiştir. Diğer iyonların 100 kat fazlalığında akım cevaplarının % 2.6 - 4 oranında azalmasına rağmen, iyonların hepsinin eşit derişimlerde olması halinde akım cevaplarının diğer iyonlardan etkilenmesiği belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

-
- [1] Duffus, J.H., (2002). "Heavy metals" a meaningless term?(IUPAC Technical Report)", *Pure and Applied Chemistry*, 74: 793-807.
 - [2] Li, M. Gou, H. Al-Ogaidi, I. ve Wu, N., (2013). "Nanostructured sensors for detection of heavy metals: A review", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 1: 713-723.
 - [3] Aragay, G. Pons, J. ve Merkoçi, A., (2011). "Recent trends in macro-, micro-, and nanomaterial-based tools and strategies for heavy-metal detection", *Chemical reviews*, 111: 3433-3458.
 - [4] Aragay, G. ve Merkoçi, A., (2012). "Nanomaterials application in electrochemical detection of heavy metals", *Electrochimica Acta*, 84: 49-61.
 - [5] Miyake, Y. Tashi, H. Tashiro, M. Yamaguchi, H. Oda, S. Kudo, M. Tanaka, Y. Kondo, Y. Sawa, R. ve Fujimoto, T., (2006). "MercuryII-mediated formation of thymine-HgII-thymine base pairs in DNA duplexes", *Journal of the American Chemical Society*, 128: 2172-2173.
 - [6] Khairy, M. Choudry, N.A. Ouasti, M. Kampouris, D.K. Kadara, R.O. ve Banks, C.E., (2010). "Gold nanoparticle ensembles allow mechanistic insights into electrochemical processes", *ChemPhysChem*, 11: 875-879.
 - [7] Abollino, O. Giacomino, A. Malandrino, M. Piscionieri, G. ve Mentasti, E., (2008). "Determination of Mercury by Anodic Stripping Voltammetry with a Gold Nanoparticle - Modified Glassy Carbon Electrode", *Electroanalysis*, 20: 75-83.
 - [8] Lee, G.J. Kim, C.K. Lee, M.K. ve Rhee, C.K., (2010). "Simultaneous Voltammetric Determination of Zn, Cd and Pb at Bismuth Nanopowder Electrodes with Various Particle Size Distributions", *Electroanalysis*, 22: 530-535.
 - [9] Shen, L. Chen, Z. Li, Y. He, S. Xie, S. Xu, X. Liang, Z. Meng, X. Li, Q. ve Zhu, Z., (2008). "Electrochemical DNAzyme sensor for lead based on amplification of DNA- Au Bio-Bar codes", *Analytical chemistry*, 80: 6323-6328.

- [10] Schneider, J.K. Hofstetter, P. Pretsch, E. Ammann, D. ve Simon, W., (1980). "N, N, N', N' - Tetrabutyl - 3, 6 - dioxaoctan - dithioamid, Ionophor mit Selektivität für Cd²⁺", Helvetica Chimica Acta, 63: 217-224.
- [11] Marbella, L. Serli - Mitasev, B. ve Basu, P., (2009). "Development of a fluorescent Pb²⁺ sensor", Angewandte Chemie International Edition, 48: 3996-3998.
- [12] Kwon, O.-S. ve Kim, H.-S., (2007). "Fluorescent Sensing Properties of Benzo-18-crown-6 Ethers Containing Thiazoles", Supramolecular Chemistry, 19: 277-281.
- [13] Suresh, K. ve Vinod, K., (1995). "Determination of lead using a poly (vinyl chloride)-based crown ether membrane".
- [14] Othman, A.B. Lee, J.W. Wu, J.-S. Kim, J.S. Abidi, R. Thuéry, P. Strub, J.M. Van Dorsselaer, A. ve Vicens, J., (2007). "Calix [4] arene-based, Hg²⁺-induced intramolecular fluorescence resonance energy transfer chemosensor", The Journal of organic chemistry, 72: 7634-7640.
- [15] Aragay, G. Pons, J. García-Antón, J. Solans, X. Font-Bardia, M. ve Ros, J., (2008). "Synthesis, characterization and X-ray crystal structure determination of cyclopalladated [Csp², N, N']⁻, zwitterionic and chelated compounds in the reaction of 3, 5-diphenyl-N-alkylaminopyrazole derived ligands with Pd (II)", Journal of Organometallic Chemistry, 693: 3396-3404.
- [16] Aragay, G. Pons, J. Branchadell, V. García-Antón, J. Solans, X. Font-Bardía, M. ve Ros, J., (2010). "Synthesis and Characterization of New N-Alkylamino-3, 5-diphenylpyrazole Ligands and Reactivity Toward PdII and PtII. Study of the cis-trans Isomerization", Australian journal of chemistry, 63: 257-269.
- [17] Aragay, G. Pons, J. Ros, J. ve Merkoçi, A., (2010). "Aminopyrazole-based ligand induces gold nanoparticle formation and remains available for heavy metal ions sensing. A simple "mix and detect" approach", Langmuir, 26: 10165-10170.
- [18] Bhalla, V. Tejpal, R. Kumar, M. ve Sethi, A., (2009). "Terphenyl derivatives as "turn on" fluorescent sensors for mercury", Inorganic chemistry, 48: 11677-11684.
- [19] Cuenoud, B. ve Szostak, J.W., (1995). "A DNA metalloenzyme with DNA ligase activity", Nature, 375: 611-614.
- [20] Lee, J.S. Han, M.S. ve Mirkin, C.A., (2007). "Colorimetric Detection of Mercuric Ion (Hg²⁺) in Aqueous Media using DNA - Functionalized Gold Nanoparticles", Angewandte Chemie, 119: 4171-4174.
- [21] Liu, J. ve Lu, Y., (2007). "Colorimetric Cu²⁺ detection with a ligation DNAzyme and nanoparticles", Chemical Communications: 4872-4874.
- [22] Bontidean, I. Berggren, C. Johansson, G. Csöregi, E. Mattiasson, B. Lloyd, J.R. Jakeman, K.J. ve Brown, N.L., (1998). "Detection of heavy metal ions at

- femtomolar levels using protein-based biosensors", *Analytical chemistry*, 70: 4162-4169.
- [23] Waldron, K.J. Rutherford, J.C. Ford, D. ve Robinson, N.J., (2009). "Metalloproteins and metal sensing", *Nature*, 460: 823-830.
 - [24] Blake, D.A. Chakrabarti, P. Khosraviani, M. Hatcher, F.M. Westhoff, C.M. Goebel, P. Wylie, D.E. ve Blake II, R.C., (1996). "Metal binding properties of a monoclonal antibody directed toward metal-chelate complexes", *Journal of Biological Chemistry*, 271: 27677-27685.
 - [25] Downard, A.J., (2000). "Electrochemically assisted covalent modification of carbon electrodes", *Electroanalysis*, 12: 1085-1096.
 - [26] Zhang, L. ve Lin, X., (2001). "Covalent modification of glassy carbon electrodes with glycine for voltammetric separation of dopamine and ascorbic acid", *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 370: 956-962.
 - [27] He, J.-B. Jin, G.-P. Chen, Q.-Z. ve Wang, Y., (2007). "A quercetin-modified biosensor for amperometric determination of uric acid in the presence of ascorbic acid", *Analytica chimica acta*, 585: 337-343.
 - [28] Yang, G. Liu, B. ve Dong, S., (2005). "Covalent modification of glassy carbon electrode during electrochemical oxidation process of 4-aminobenzylphosphonic acid in aqueous solution", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 585: 301-305.
 - [29] O'riordan, D. ve Wallace, G., (1986). "Poly (pyrrole-N-carbodithioate) electrode for electroanalysis", *Analytical chemistry*, 58: 128-131.
 - [30] Chen, S.-M. Chen, J.-Y. ve Vasanth, V., (2006). "Electrochemical preparation of epinephrine/Nafion chemically modified electrodes and their electrocatalytic oxidation of ascorbic acid and dopamine", *Electrochimica Acta*, 52: 455-465.
 - [31] Brooksby, P.A. Downard, A.J. ve Yu, S.S., (2005). "Effect of applied potential on arylmethyl films oxidatively grafted to carbon surfaces", *Langmuir*, 21: 11304-11311.
 - [32] İsbir, A.A. Solak, A.O. Üstündağ, Z. Bilge, S. ve Kılıç, Z., (2006). "Preparation and characterization of diethylene glycol bis (2-aminophenyl) ether-modified glassy carbon electrode", *Analytica chimica acta*, 573: 26-33.
 - [33] Xun, Z. Cai, C. ve Lu, T., (2004). "Effects of a surfactant on the electrocatalytic activity of cobalt hexacyanoferrate modified glassy carbon electrode towards the oxidation of dopamine", *Electroanalysis*, 16: 674-683.
 - [34] Wang, B. Noguchi, T. ve Anzai, J.-i., (2007). "Layer-by-layer thin film-coated electrodes for electrocatalytic determination of ascorbic acid", *Talanta*, 72: 415-418.
 - [35] Zou, L. Li, Y. Cao, S. ve Ye, B., (2013). "Gold nanoparticles/polyaniline Langmuir-Blodgett Film modified glassy carbon electrode as voltammetric sensor for detection of epinephrine and uric acid", *Talanta*, 117: 333-337.

- [36] Zheng, H. Yan, Z. Dong, H. ve Ye, B., (2007). "Simultaneous determination of lead and cadmium at a glassy carbon electrode modified with Langmuir–Blodgett film of *p*-tert-butylthiacalix [4] arene", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 120: 603-609.
- [37] Liu, Q. Wang, F. Qiao, Y. Zhang, S. ve Ye, B., (2010). "Polyaniline Langmuir–Blodgett film modified glassy carbon electrode as a voltammetric sensor for determination of Ag⁺ ions", *Electrochimica Acta*, 55: 1795-1800.
- [38] Mittal, V., (2011). *Surface modification of nanotube fillers*: John Wiley & Sons.
- [39] Pisoschi, A.M. Pop, A. Serban, A.I. ve Fafaneata, C., (2014). "Electrochemical methods for ascorbic acid determination", *Electrochimica Acta*.
- [40] Wang, J., (2005). "Carbon - nanotube based electrochemical biosensors: A review", *Electroanalysis*, 17: 7-14.
- [41] Vinzelberg, H. Zhao, B. Mönch, I. Schumann, J. ve Schneider, C., (2005). "Magnetoresistance in cobalt-contacted multi-wall carbon nanotubes", *Journal of magnetism and magnetic materials*, 290: 1100-1103.
- [42] Krivenko, A. Matyushenko, V. Stenina, E. Sviridova, L. Krestinin, A. Zvereva, G. Badamshina, E. Kurmaz, V. Kotkin, A. ve Simbirtseva, G., (2003). "Electrochemical behavior of electrodes containing single-walled nanotubes", *Russian journal of electrochemistry*, 39: 1137-1140.
- [43] Hu, C. Feng, B. Xi, Y. Zhang, Z. ve Wang, N., (2007). "Modification of carbon nanotubes and their electrochemical detection", *Diamond and Related Materials*, 16: 1988-1991.
- [44] Lu, L. ve Lin, X., (2004). "Glassy carbon electrode modified with gold nanoparticles and DNA for the simultaneous determination of uric acid and norepinephrine under coexistence of ascorbic acid", *Analytical sciences*, 20: 527-530.
- [45] Cao, Y. Jin, R. ve Mirkin, C.A., (2001). "DNA-modified core-shell Ag/Au nanoparticles", *Journal of the American Chemical Society*, 123: 7961-7962.
- [46] Rahman, M.A. Won, M.-S. ve Shim, Y.-B., (2003). "Characterization of an EDTA bonded conducting polymer modified electrode: its application for the simultaneous determination of heavy metal ions", *Analytical chemistry*, 75: 1123-1129.
- [47] Salimi, A. ve Hallaj, R., (2005). "Catalytic oxidation of thiols at preheated glassy carbon electrode modified with abrasive immobilization of multiwall carbon nanotubes: applications to amperometric detection of thiocytosine, l-cysteine and glutathione", *Talanta*, 66: 967-975.
- [48] Askim, J.R. Mahmoudi, M. ve Suslick, K.S., (2013). "Optical sensor arrays for chemical sensing: the optoelectronic nose", *Chemical Society Reviews*, 42: 8649-8682.
- [49] Long, F. Zhu, A. ve Shi, H., (2013). "Recent Advances in Optical Biosensors for Environmental Monitoring and Early Warning", *Sensors*, 13: 13928-13948.

- [50] Hussain, S.A., (2009). "An Introduction to Fluorescence Resonance Energy Transfer (FRET)", arXiv preprint arXiv:0908.1815.
- [51] Li, J. Chen, L. Lou, T. ve Wang, Y., (2011). "Highly sensitive SERS detection of As³⁺ ions in aqueous media using glutathione functionalized silver nanoparticles", ACS applied materials & interfaces, 3: 3936-3941.
- [52] Tarley, C.R.T. Santos, V.S. Baêta, B.E.L. Pereira, A.C. ve Kubota, L.T., (2009). "Simultaneous determination of zinc, cadmium and lead in environmental water samples by potentiometric stripping analysis (PSA) using multiwalled carbon nanotube electrode", Journal of hazardous materials, 169: 256-262.
- [53] Wang, J. Lu, J. Hocevar, S.B. Farias, P.A. ve Ogorevc, B., (2000). "Bismuth-coated carbon electrodes for anodic stripping voltammetry", Analytical Chemistry, 72: 3218-3222.
- [54] Švancara, I. Prior, C. Hočevár, S.B. ve Wang, J., (2010). "A Decade with Bismuth - Based Electrodes in Electroanalysis", Electroanalysis, 22: 1405-1420.
- [55] Pan, D. Wang, Y. Chen, Z. Lou, T. ve Qin, W., (2009). "Nanomaterial/ionophore-based electrode for anodic stripping voltammetric determination of lead: an electrochemical sensing platform toward heavy metals", Analytical Chemistry, 81: 5088-5094.
- [56] Manivannan, A. Seehra, M. Tryk, D. ve Fujishima, A., (2002). "Electrochemical detection of ionic mercury at boron-doped diamond electrodes", Analytical letters, 35: 355-368.
- [57] Morton, J. Havens, N. Mugweru, A. ve Wanekaya, A.K., (2009). "Detection of Trace Heavy Metal Ions Using Carbon Nanotube - Modified Electrodes", Electroanalysis, 21: 1597-1603.
- [58] Shao, Y. Wang, J. Wu, H. Liu, J. Aksay, I.A. ve Lin, Y., (2010). "Graphene based electrochemical sensors and biosensors: a review", Electroanalysis, 22: 1027-1036.
- [59] Wang, L. Wang, X. Shi, G. Peng, C. ve Ding, Y., (2012). "Thiacalixarene covalently functionalized multiwalled carbon nanotubes as chemically modified electrode material for detection of ultratrace Pb²⁺ ions", Analytical Chemistry, 84: 10560-10567.
- [60] Oztekin, Y. Ramanaviciene, A. Ryskevicius, N. Yazicigil, Z. Üstündağ, Z. Solak, A.O. ve Ramanavicius, A., (2011). "1, 10-Phenanthroline modified glassy carbon electrode for voltammetric determination of cadmium (II) ions", Sensors and Actuators B: Chemical, 157: 146-153.
- [61] Kounaves, S.P., (1997). "Voltammetric techniques", Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry: 709-726.
- [62] Bard, A.J. ve Faulkner, L.R., (2001). "Electrochemical methods: principles and applications", Electrochemical Methods: Principles and Applications.
- [63] Jagtap, R. ve Ambre, A., (2006). "Overview literature on atomic force microscopy (AFM): Basics and its important applications for polymer

characterization", Indian Journal of Engineering and Materials Sciences, 13: 368.

- [64] Yola, M.L. Atar, N. Qureshi, M.S. Üstündağ, Z. ve Solak, A.O., (2012). "Electrochemically grafted etodolac film on glassy carbon for Pb (II) determination", Sensors and Actuators B: Chemical, 171: 1207-1215.
- [65] Macdonald, D.D., (2006). "Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy", Electrochimica Acta, 51: 1376-1388.
- [66] Pedrosa, V. Suffredini, H.B. Codognoto, L. Tanimoto, S. Machado, S. ve Avaca, L.A., (2005). "Carbon surfaces for electroanalytical applications: a comparative study", Analytical letters, 38: 1115-1125.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Canan UĞUR
Doğum Tarihi ve Yeri : 28.09.1988 SAKARYA
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : ugurr.canan@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Biyomühendislik	Yıldız Teknik Üniversitesi	2014
Lisans	Kimya	Dokuz Eylül Üniversitesi	2010
Lise	Fen-Matematik	Tuzla Behiye Dr. Nevhiz İşıl Anadolu Lisesi	2006

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2009	Adli Tıp Kurumu/İSTANBUL	Stajyer
2011-halen	TÜBİTAK	Bilimsel Programlar Uzman Yardımcısı