

**T.C.  
HARRAN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KOZMETİK ÜRÜNLERİNDE ETİL PARABENİN ALTIN, NİKEL VE  
KOBALT NANOPARÇACIKLAR İLE MODİFİYE EDİLEN CAMSI  
KARBON ELEKTROTLARI İLE DUYARLI BİR ŞEKİLDE  
SAPTANMASI**

**Tuğçe TEKER**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ŞANLIURFA  
2016**

# İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	v
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Parabenler.....	1
1.1.1. Parabenlerin kullanım nedenleri.....	1
1.1.2. Nereelerde bulunur.....	2
1.2. Elektrokimyasal Sensörler.....	2
1.2.1. Kimyasal sensörlerin bazı özellikleri.....	3
1.2.2. İdeal bir sensörün sahip olması gereken özellikler.....	3
1.3. Karbon Nanofiber (CNF).....	4
1.4. Metal Nanoparçacıklar.....	5
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	7
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	9
3.1. Materyal.....	9
3.2. Yöntem.....	9
3.2.1. (Co-Ni-Au)NPs-CNFs kompozit malzemenin sentezlenmesi.....	9
3.2.2. Elektrodun hazırlanması.....	10
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	11
4.1. (Co-Ni-Au)NPs-CNFs Kompozit Malzemenin XRD Spektroskopisi ile Karakterizasyonu.....	11
4.2. Etil Parabenin Voltametik Özelliklerinin İncelenmesi.....	13
4.3. Tarama Hızının Etil Parabenin Pik Akımı ve Pik Potansiyeline Etkisinin İncelenmesi.....	15
4.4. PH'nın Etil Parabenin Pik Akımı ve Pik Potansiyeline Etkisinin İncelenmesi.....	19
4.5. (Co-Ni-Au)NPs-CNFs/GCE Sisteminde Etil Parabene İlişkin Kalibrasyon Eşitliği.....	22
4.6. Çalışma Aralığı, Kararlılık ve Tekrarlanabilirlik.....	23
4.7. (Co-Ni-Au)NPs-CNFs/GCE'nin Etil Parabenin Elektroanalizinde Seçimlilik Çalışmaları.....	24
4.8. Önerilen Elektrot ile Çeşitli Numunelerde EPB'nin Saptanması.....	26
4.9. (Co-Ni-Au)NPs-CNFs/GCE Elektrot Sistemi Kullanılarak İdrar Örneklerinde Bulunan Etil Parabenin Saptanmasına Uygulanması.....	26
4.10. (Co-Ni-Au)NPs-CNFs/GCE Elektrot Sistemi Kullanılarak Etilparaben-DNA Etkileşiminin Voltametik Olarak İncelenmesi.....	27
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	30
KAYNAKLAR.....	31
ÖZGEÇMİŞ.....	35

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### KOZMETİK ÜRÜNLERİNDE ETİL PARABENİN ALTIN, NİKEL VE KOBALT NANOPARÇACIKLAR İLE MODİFİYE EDİLEN CAMSI KARBON ELEKTROTLARI İLE DUYARLI BİR ŞEKİLDE SAPTANMASI

Tuğçe TEKER  
Harran Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mehmet ASLANOĞLU  
Yıl: 2016, Sayfa:35

Karbon nanofiber, altın, kobalt ve nikelten oluşan üçlü metalik nanoparçacıklarının bir kompoziti yeni bir voltametrik platformun hazırlanmasında kullanılmıştır. Önerilen voltametrik platform, farmasotik ve kozmetik ürünlerdeki etil parabenin (EPB) saptanması için kullanılmıştır. Elektrot yüzeyindeki tabakaları, X-ışınları difraksiyonu yöntemleri (XRD) ve infraed spektroskopisi (FTIR) kullanılarak karakterize edilmiştir. Bir çok elektrotla karşılaştırıldığında bu elektrot sistemi (Au-Ni-Co) NPs-CNFs/GCE, EPB için yüksek katalitik etki göstermiş ve elektrokimyasal davranışlarını geliştirmiştir. Önerilen kompozit tabaka temelli elektrot, EPB için 0.768 V civarında iyi tanımlanmış bir yükseltgenme piki vermiştir. EPB'nin saptanması, kare dalga voltametri (SWV) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektrot, (Au-Ni-Co) NPs-CNFs /GCE'de EPB için  $1.0 \times 10^{-9}$  ila  $1.0 \times 10^{-7}$  konsantrasyon aralığında doğrusal bir grafik vermiştir. Kompozit malzeme EPB için  $3.5 \times 10^{-10}$  molarlık bir saptama sınırına olanak vermiştir. (Au-Ni-Co)NPs-CNFs/GCE'de yüzeyinde EPB için mükemmel tekrarlanabilirlik, yüksek kesinlik, yüksek doğruluk elde edilmiştir. Kompozit tabaka temelli platform farmasotik ve kozmetik ürünlerde EPB'nin saptanmasına başarılı bir şekilde uygulanmıştır. EPB'nin duyarlı bir şekilde saptanması hak sağlığı açısından oldukça önemlidir ayrıca veriler EPB'nin  $2.51 (\pm 0.40) \times 10^4$  lük bir bağlanma sabiti ile interkalasyon modunda DNA molekülüne bağlandığını göstermiştir.

**ANAHTAR KELİMELER:** etil paraben; tri-metal nanopartiküller; karbon nanofiberler; modifikasyon; saptama

## ABSTRACT

MSc Thesis

### SENSITIVE DETERMINATION OF ETHYL PARABEN DERIVATIVES IN COSMETIC PRODUCTS USING GLASSY CARBON ELECTRODES MODIFIED WITH COBALT, NICKEL AND GOLD NANOPARTICLES

Tuğçe TEKER

Harran University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet ASLANOĞLU  
Year: 2016, Page:35

A composite of carbon nanofibers (CNFs) and tri-metallic nanoparticles of gold, cobalt and nickel were used for the preparation of a novel voltammetric platform. The proposed voltammetric platform was utilized for quantifying ethyl paraben (EPB) in pharmaceutical and cosmetic products. The electrode layers were characterized by utilizing X-ray diffraction method (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The electrode system, (Au-Ni-Co)NPs-CNFs/GCE, exhibited high catalytic activity and enhanced the electrochemical behaviour of EPB compared with several other electrodes. The proposed composite layer based electrode produced a well-defined oxidation peak at 0.768 V. The determination of EPB was carried out by square wave voltammetry (SWV). The electrode produced a linear plot with a concentration range from 3 to 300 nM at (Au-Ni-Co)NPs-CNFs/GCE. The composite material enabled a detection limit of 1.2 nM for EPB. Good reproducibility (RSD of 1.06%), high precision (RSD of 1.27%) and excellent accuracy (98.05–103.4%) for EPB were obtained at (Au-Ni-Co)NPs-CNFs/GCE. The composite layer based platform was successfully applied for the quantification of EPB in pharmaceutical, cosmetic products. The sensitive quantification of EPB is of great importance for the public health care. Furthermore, data show that EPB binds to DNA via intercalation with a binding constant of  $1.56 (\pm 0.25) \times 10^4$ .

**KEY WORDS:** ethyl paraben; tri-metallic nanoparticles; carbon nanofibers; modification; determination

## TEŐEKKÖR

Tezimi hazırlama aşamalarında; teori kısmında ve deneysel kısımlarda bana oldukça fazla mesai ayıran ve büyük yardımları olan danışmanım Prof. Dr. Mehmet ASLANOĞLU'na ve Yrd. Doç. Dr. Ayőegöl KUTLUAY BAYTAK'a çok teŐekkÖr ederim. Laboratuvar ortamında deneyler esnasında büyük yardımları olan őehriban DÖZMEN'e çok teŐekkÖr ederim.. Bu çalıŐmanın yÖrÖtÖcÖsÖ Yrd. Doç. Dr Ayőegöl KUTLUAY BAYTAK ve Prof. Dr. Mehmet ASLANOĞLU'nun olduğu 214Z268 proje nolu TÖbitak projesi, TÖbitak tarafından desteklenmiŐtir. Bundan dolayı TÖbitak'a teŐekkÖr ederim.

Hayatımın her alanında yanımda olan ve maddi manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen ailem; babam Kemal TEKER'e, annem Berin TEKER'e, abim Erman TEKER'e, kardeŐim Umut TEKER'e ve halam Nurten ÇULHA'ya sonsuz teŐekkÖr ederim. iyiki varsınız.



## ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 3.1. Tri-metal nanoparçacık- karbon kompozit malzemenin hazırlanma prosesinin ampirik gösterimi.....	10
Şekil 4.1. CNF/GCE ye ait XRD spektrumu.....	12
Şekil 4.2. (Co-Ni-Au)NPs-CNF ait XRD spektrumumu .....	12
Şekil 4.3. CNFs'nin (a) . (Co-Ni-Pd)NPs-CNFs (b) FT-IR spektrumu .....	13
Şekil 4.4. $1.0 \times 10^{-6}$ M etil parabenin (EPB) 0.1 M pH:7.0 fosfat tampon çözeltisi içinde farklı camı karbon çalışma elektrot sistemleri kullanılarak alınan dönüşümlü voltamogramları. ....	15
Şekil 4.5. $1.0 \times 10^{-6}$ M etil parabenin (EPB) 0.1 M pH:7.0 fosfat tampon çözeltisi (PBS) içinde A) yalın GCE ve B) (Co-Ni-Au)NPs-CNFs/GCE elektrot sistemleri kullanılarak, farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları.....	17
Şekil 4.6. 0.1 M pH 7.0 PBS' de (Co-Ni-Au)NPs-CNFs/GCE kullanılarak EPB' nin tarama hızının kareköküne karşı yükseltgenme pik akımlarının grafiği.....	18
Şekil 4.7. 0.1 M pH 7.0 PBS' de (Co-Ni-Au)NPs-CNFs/GCE kullanılarak EPB' nin tarama hızının ln fonksiyonuna karşı yükseltgenme pik potansiyellerinin grafiği.....	18
Şekil 4.8. EPB' nin elektrokimyasal reaksiyon mekanizması.....	20
Şekil 4.9. $2.0 \times 10^{-6}$ M Etil parabenin (EPB) farklı pH' lardaki 0.1 M fosfat tampon çözeltisi içinde (Co-Ni-Au)NPs-CNFs/GCE sistemi kullanılarak alınan dönüşümlü voltamogramları .....	20
Şekil 4.10. $2.0 \times 10^{-6}$ M Etil parabenin (EPB) farklı pH' lardaki 0.1 M fosfat tampon çözeltisi içinde (Co-Ni-Au)NPs-CNFs/GCE sistemi kullanılarak alınan dönüşümlü voltamogramların genişletilmiş şekli. ....	21
Şekil 4.11. (Co-Ni-Au)NPs-CNFs/GCE kullanılarak 0.1 M PBS çözeltilerinin pH' sına karşı EPB' nin yükseltgenme pik potansiyellerinin grafiği.....	21
Şekil 4.12. 0.1 M pH:7.0 fosfat tampon çözeltisinde (Co-Ni-Au)NPs-CNFs/GCE çalışma elektrodu kullanılarak Etil Parabenin artan konsantrasyonlarına ilişkin alınan kare dalga voltamogramları.....	22
Şekil 4. 13.0.1 M pH 7.0 PBS' de (Co-Ni-Au)NPs-CNFs/GCE kullanılarak EPB' nin artan konsantrasyonlarına karşı pik akımlarının grafiği.....	23
Şekil 4.14. Askorbik Asit (AA), dopamin (DA), ürik asit (ÜA) ve etil parabenin (EPB) 0.1M pH:7.0 fosfat tampon çözeltisi içinde farklı çalışma elektrot sistemleri kullanılarak alınan dönüşümlü voltamogramları.....	25
Şekil 4.15. 0.1 $\mu$ M EPB' nin 0.1 M pH 7.0 PBS çözeltisi içinde çift sarmallı DNA çözeltisi ile titrasyonuna ait kare dalga voltamogramları.....	29
Şekil4. 16. EPB' nin çift sarmallı DNA' ya bağlanma sabitini hesaplamak için $I_{p^2}$ ye karşı çizilen $(I_{p_0^2} - I_{p^2})/[DNA]$ grafiği .....	29

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b>Sayfa No</b>
Çizelge 4.1. EPB' nin çeşitli kişisel bakım ürünleri ve ilaç örnekleri içindeki miktarlarının saptanması (N=5).....	26
Çizelge 4.2. İdrar örnekleri içindeki EPB' nin geri kazanım ölçümleri. (N=5).....	27



## SİMGELER DİZİNİ

AA	Askorbik Asit
UA	Ürik Asit
DA	Dopamin
DNA	Deoksiriboz Nükleik Asit
GCE	Camsı Karbon Elektrot
EPB	Etil Paraben
Ep	Pik Potansiyeli
Epa	Anodik Pik Potansiyeli
Epc	Katodik Pik Potansiyeli
Ip	Pik Akımı
Ipa	Anodik Pik Akımı
Ipc	Katodik Pik Akımı
CNF	Karbon Nanofiber
SWV	Kare Dalga Voltametri
CV	Dönüşümlü Voltametri
C	Konsantrasyon
N	Tarama Hızı
R.S.D	Bağıl Standart Sapma
PBS	Fosfat Tampon Çözelti
Co	Kobalt
Ni	Nikel
Au	Altın
CoNPs	Kobalt Nanoparçacıklar
IR	İnfrared spektroskopisi
N	Elektron Sayısı
r <sup>2</sup>	Korelasyon Katsayısı
µM	Mikromolar
nM	Nanomolar
M	Molar
mV	Milivolt
Eq	Eşitlik



## **1. GİRİŞ**

### **1.1. Parabenler**

Paraben, ilaç ve kozmetik alanlarında, ürünlerin raf ömrünü uzatmak için kullanılan koruyucu bir kimyasal maddedir. Parfüm, deodorant, şampuan, nemlendirici kremler, tıraş losyonu gibi günlük yaşantımızda oldukça sık kullandığımız birçok ürünün içerisinde bulunmaktadır (Gholivand ve ark., 2014; Gomes ve ark., 2016; Jimenez-Diaz ve ark., 2014; Valle-Sistac ve ark., 2016). Paraben ve türevleri olan kimyasallar bir çok kozmetikte kullanılıyor. Parabenin sağlık üzerindeki etkilerini araştıran uzmanlar bu konuda hakkında iki farklı görüş sunmaktadırlar. Daha önce bu konuda araştırma yapan bir çok bilim insanı paraben ve türevlerinin sağlığa zararlı olma olasılığının önemli derecede yüksek olduğunu savunuyordu (Gholivand ve ark., 2014; Gil ve ark., 2012; Gomes ve ark., 2016; Madakbaş ve ark., 2015; Steter ve ark., 2014). Sık sık kullanım sonucunda kanser riskini arttırdığı öngörülmüyor . Parabenler, östrojeni taklit ettiği için, göğüs kanseri tümörlerinde görülmüştü. Buna rağmen uzmanlar, bu hususlarda net bir tespit bulamadı (Gholivand ve ark., 2014; Lorenzove ark., 2013; Luo ve ark., 2012; Madakbaş ve ark., 2015; Michalkiewicz, 2016; Wang ve ark., 2010b; Ensafi ve ark., 2014; Lavanya ve ark., 2016).

#### **1.1.1. Parabenlerin kullanım nedenleri**

Paraben ve türevleri ürünlerin bozunmaya karşı uzun süre dayanıklı olmasını sağlar, ürünlerin ömrünü uzatmak için kullanılmaktadır. Bazı ürünlerdeki etiketlerde isim olarak açık bir şekilde görülebilir. Örneğin her hangi bir ürünün etiketinde, metilparaben, etilparaben, bütılparaben veya benzilparaben yazısı görüldüğünde paraben içerdiği anlaşılmalıdır. Parabenler zehirli ve toksik özelliğe sahiptirler. Ciltte egzama gibi hastalıklara ve alerjik reaksiyonlara sebep olabilirler. Ayrıca uzmanlar, parabenlerin vücutta östrojen hormonunu gibi davranan madde olduğunu tespit etmişlerdir. Paraben ve türevlerini içeren madde, uygulandığı yerin

yüzeyinde kalmamakla birlikte dokularımıza, kana, idrarımıza ve cildimize bile geçebildiğini klinik olarak ispatlanmıştır. Meme kanseri olan kadınlardan alınan örneklerle bazı deneyler yapılmıştır. Alınan tümör örneklerinde fazla miktarda parabene rastlanmıştır. Vücuttaki hormonal reaksiyonları arttıran kimyasal bileşiklerin kullanılması özellikle de östrojen hormonu ile artması, meme kanserinin yaygınlaşmasına ve ilerlemesine neden olduğu görülmüştür. Kortizon içeren kremlerin içerisinde de paraben bulunabilir. Paraben bulunan kremler kronik cilt sorunu olan insanlarda kullanılmamalıdır. İnsanlar bunun farkına vardığından dolayı bazı firmalar paraben hakkında bilgililer olanlara yönelik parabensiz ürünler de satmaktadırlar. Ürünlerdeki etiketlerde Paraben- free ya da parabensiz ibaresine bakılarak satın alınması sağlığı açısından oldukça önemlidir.

### 1.1.2. Nerelerde bulunur

- Kozmetik ürünlerinde (kapatıcı fondoten, pudra, far, maskara, yüz temizleyici, ruj, çabuk kuruyan ojeler).
- İlaçlarda (Krem- merhem, damlalar, bandajlar, lokal anestezi ilaçları)
- Bakım ürünlerinde (Nemlendirici losyonlar, diş macunu, diş temizleyicileri, güneş yağları, deodorantlar, sabunlar...)
- Gıdalarda (Salata da kullanılan soslar, mayonez, hardal, ketçap, dondurulmuş gıdalar-sebzeler, meyve suları, reçeller...)

## 1.2. Elektrokimyasal Sensörler

Kimyasal sensörler, analizi yapılan bileşene karşı hazırlanmış bir örneğin derişiminden faydalanılarak bulunan kimyasal bilgiyi analitiksel olarak sinyale dönüştüren sistemlerdir. Kimya ve elektriğin reaksiyonu elektrokimyanın başlığı altında incelenir. Elektrokimyasal sensörler, kimyasal sensörlerin en detaylı ve önceden bilinen grubudur. Bazıları gelişme aşamalarında oldukları durumda bile bu grubun birçoğu ticari değeri sağlamıştır. En eski elektrokimyasal sensörler, 1950'li yıllarda oksijen ölçümlerinde kullanıldığı belirtilmektedir. Son zamanlarda, bazı bölge çalışmalarında yanıcı gazlar ve toksik gazların kontrolü aşamasında daha

seçimli elektrokimyasal sensörler elde edilmiştir. Gelişmelerindeki en önemli avantajlardan biri de; kullanılan analit için iyi bir seçicilik sağlamasıdır.

### 1.2.1. Kimyasal sensörlerin bazı özellikleri

Kimyasal bir sensörde hassas tabaka analit örneği ile kimyasal etkileşim sağlamaktadır. Bu nedenle analite maruz kaldıktan sonra, hassas tabakanın kimyasal yapısında bir değişiklik olduğu görülmektedir. Fiziksel veya kimyasal özelliğin ölçülmesine gerek duyulmamaktadır. Aynı kimyasal analizler için kullanılan benzer aletlere göre maliyeti daha düşüktür. kimyasal sensörler iki bölüm içermektedir. Bunlar, kimyasal ara yüzey tabakası ve fiziksel dönüştürücülerdir. Kimyasal ara yüzeyde; analit bir madde kimyasal aktif yüzey ile kimyasal bir etkileşim sağlamaktadır. Böylelikle kimyasal özelliklerinde değişiklikler ortaya çıktığı görülür. Görülen değişiklikler ise, fiziksel dönüştürücü ile analiz edilebilir hale getirilir. Değişiklikler, elektriksel sinyal ile ilişkilendirilerek ortaya çıkar ve bilgisayar ekranında okunması sağlanır.

### 1.2.2. İdeal bir sensörün sahip olması gereken özellikler

- ❖ Seçicilik
- ❖ Kalibrasyon Gereksinimi
- ❖ Kararlılık
- ❖ Tekrarlanabilirlik
- ❖ Kullanım ömrü
- ❖ Geniş ölçüm aralığı
- ❖ Hızlı cevap zamanı
- ❖ Tayin sınırı
- ❖ Basitlik ve ucuzluk
- ❖ Hızlı geriye dönme zamanı
- ❖ Yüksek duyarlılık
- ❖ Küçültülebilirlik ve sterilize edilebilirlik

**1.2. Karbon Nanofiber (CNF)**

Karbon fiber veya karbon elyaf, Arapça'dan gelen, teknoloji ürünü olarak bilinen ipliksi bir maddedir. Ana bileşenleri ise karbonlanmış akrilik elyaftır. (Orlon), katran ve naylondur.

Karbon nanofiberin yapısı, çelikten çok daha hafif olduğu halde 3 kat daha fazla dayanıklıdır. Karbon nanofiber, plastik gibi esnek ve orlon gibi de orta seviyede dayanıklı değildirler. Çok daha sert ve dayanıklıdırlar. (Michalkiewicz, 2016; Perez-Rafols ve ark., 2016; Sun ve ark., 2016; Zhang ve ark., 2016a; Zhang ve ark., 2016b).

Orlon, plastik, katran ile bazı farklı yan maddelere fiziksel ve kimyasal uygulamalar yapılarak "karbon nanofiber" adlı madde elde edilir. Karbon nanofiber ileri teknoloji ürünü olup, ipliksi bir yapıya sahip plastik bir madde olan Akrilik elyafın belirli proseslerinden geçirilerek elde edilir.

Karbon nanofiberin avantajları; yüksek dayanıklılığa sahip olması, düşük yoğunluk göstermesi ve düşük ağırlık özelliklerinin bileşimi ile uzay ve havacılık alanlarında sanayii, savunma, spor malzemelerinde, yapı güçlendirme alanlarında, otomotiv sanayilerinde, enerji depolamada kullanılan bir üründür.

Karbon nanofiberin dezavantajları ise; modifiye edilmiş malzemelerde hava zerrecikleri kullanılan ürünün dayanıklılık özelliğine zarar vermektedir. Modifiye edilmiş malzemeler farklı alanlarda farklı mekanik özellikler gösterirler. Aynı kompozit malzeme için çekme, kesme ve eğilme dayanıklılık değerleri farklılıklar göstermektedir. Kompozit malzemelerin kırılma, kesme türü özellikleri liflerde tahriş olmasına neden olduğundan, bu tür malzemeler hassas imalatta kullanılmaz.

#### 1.4. Metal Nanoparçacıklar

Nano teknolojilerin en bilinmiş tanımı nano ölçek teknolojisi olduğudur. Nano fiber teknolojilerin reaksiyonlar tarifi nano ölçeği göstermektedir. Fakat nano teknolojinin tanımı için nano ölçeğin tanımlanması gerekir. Nano ölçek 1-100 nm aralığındadır. (Baghayeri ve ark., 2014; Kalambate ve Srivastava, 2016; Vilian ve ark., 2016). Kapsamlı tanımı olarak da atomsal duyarlılık teknolojisi veya atomik duyarlılık mühendisliği olarak bilinir. Nano fiber teknolojilerin ağırlık verdiği esas husus, benzersiz özellikler bakımından bir tanım da Amerikan Ulusal Nano Teknoloji Enstitüsü tarafından önerilmiştir. Bu tanımda; nano fiber teknolojilerin kaynağı moleküler seviyede çalışabilme özelliği olmasıdır, atom atoma yapılanma, esas olarak yeni moleküler çalışmalarla detaylı yapılar oluşturulması şeklinde tanımlanmaktadır. Nano teknoloji, alt yapısı ve reaksiyonları özellikle kimyasal, biyolojik ve fiziksel özellikler, nano ölçüm boyutlarına bağlı kalarak işlemler gösteren yapılarla ilgilidir. Nano ölçekte bulunan fonksiyonel düzenlenmeye sahip malzeme en az bir boyutta, alet ve yapıların üretim, analiz, karakterizasyon ve uygulamalarına rastlanmaktadır. Böyle sistemlerle istenilen fonksiyonel adımı sağlamak için esas olan 100 nm'den daha düşük seviyede ürünlerdeki maddelerin işlemlerini belirler. Nano parçacıklar ile ilgilenen bilim ise maddelerin nano düzeyde nasıl hareket ettiklerini savunan bilim dalıdır. Nano maddelerin alan ve hacim oranlarının fazla olması yeni çalışmaların olacağını göstermektedir. Örnek olarak mikro seviyelerde görülmeyen kataliz özellikler, nano seviyelerde ortaya çıkmıştır. Bu özelliğe kuantum etkisi de diyebiliriz.

Kuantum etkisi ile nanoparçacıkların boyutları ve elektrokimyasal yapılarında değişir; farklı metal, yalıtkan ve yarı iletken nano parçacıklar mekanik, manyetik, optik ve kimyasal yapılarındaki bu değişikliklerle önem kazanmaktadır. Nano seviyelere kadar düşürülen parçacıkların fiziksel özellikleri de değişim göstermektedir. Örnek olarak ise; normalde bakır mat bir görünüme sahipken nano seviyelerde saydam olarak görülmektedir. Normalde platin inert bir madde iken nano seviyelerde katalitik özellik gösteren bir maddedir. Silikon makro seviyede yalıtkan özellik gösterirken nano seviyede iletken özellik göstermektedir. Normalde

altın ise reaksiyona hiç girmediği bilinir fakat nano seviyede reaksiyona girebilen bir element olduğu görülmüştür. Nano teknoloji, parçacıkların normalde görülmeyen özelliklerini kullanarak yeni ürünler, analiz metodu ve alet geliştirmektedir. Yani nanoparçacıklar teknolojisinin esasında iki esas olay vardır. İlki üretim işlemleri kullanılarak gelişmesi sağlanan nano parçacıkların farklı ayrıcalıklarından yararlanmak, ikincisi ise yüksek ölçekli parçacıkların iç yapılarını atom seviyesinde, dikkatli bir şekilde değiştirmek ve bu hususta onlara ayrıcalıklı özellikler kazandırmayı sağlamaktır.



## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Farmasötikler ve kozmetiklerde koruyucular olarak sık kullanılan parabenler, canlı organizmaların endokrin sistemini bozarak hayvan ve insan sağlığı üzerinde ciddi sonuçlar doğurabilir. (Gholivand ve ark., 2014; Gil ve ark., 2012; Gomes ve ark., 2016; Madakbaş ve ark., 2015; Steter ve ark., 2014). Buna ek olarak, paraben içeriği, AB tarafından p-hidroksibenzoik asit içeriği olarak ifade edilen tek bir ester için% 0.4'lük (w / w) konsantrasyona kadar sınırlandırılmıştır. (Lorenzo ve ark., 2013; Luo ve ark., 2012; Wang ve ark., 2010b). Böylece, ürünlerin paraben içeriklerinin hassas bir şekilde ölçülmesi hem insan hem de hayvan menfaatleri için büyük önem taşır. (Gholivand ve ark., 2014; Gomes ve ark., 2016; Jimenez-Diaz ve ark., 2014; Valle-Sistac ve ark., 2016). Elektrokimyasal saptama, (Rodas ve ark., 2015), HPLC, ultra hızlı sıvı kromatografisi, gaz kromatografisi, kılcal elektroforez, (Alshana ve ark., 2015), HPLC-kütle spektrometresi, (Kajornkavinkul ve ark., 2016), kemilüminesan saptama ile kromatografisi, (Baranowska ve ark., 2014), elektrokimyasal HPLC ile mikellar elektrokinetik kromatografi gibi bazı analitik yöntemler, numunelerin paraben miktarlarının incelenmesi için ortaya çıkmıştır. Kütle spektrometresi (Han ve ark., 2016) ile sıvı kromatografisi, kütle spektrometresi ile gaz kromatografisi, spectrometry (Azzouz ve ark., 2016), mikro-ekstraksiyon (Galinaro ve ark., 2015) UV-vis spektrofotometresi (Esteki ve ark., 2016) ve elektrokimyasal yöntemler (Gil ve ark., 2012; Gomes ve ark., 2016; Naik ve Nandibewoor, 2014; Steter ve ark., 2014). Bununla birlikte, paraben içeren ürünlerin analizi için, modifiye edilmiş elektrotu temel alan sadece birkaç elektrokimyasal yöntem literatürde ortaya çıkmıştır. (Gholivand ve ark., 2014; Lorenzo ve ark., 2013; Luo ve ark., 2012; Madakbaş ve ark., 2015; Michalkiewicz, 2016; Wang ve ark., 2010b) Modifiye elektrotlarda elektrokimyasal yöntemler, analitlerin ve numunelerin analizinde iyi katalitik etkinlik, kararlılık ve mükemmel iletkenlik sunmuştur. (Gholivand ve ark., 2014; Lorenzove ark., 2013; Luo ve ark., 2012; Madakbaş ve ark., 2015; Michalkiewicz, 2016; Wang ve ark., 2010b; Ensafi ve ark., 2014; Lavanya ve ark., 2016). Karbon nanofiberlere (CNF) dayanan elektrotlarla gerçekleştirilen voltaj ölçümü teknikleri, iyi bir elektrik iletkenliği ve

yüksek yüzey alanı göstermiştir. (Michalkiewicz, 2016; Perez-Rafols ve ark., 2016; Sun ve ark., 2016; Zhang ve ark., 2016a; Zhang ve ark., 2016b). Buna ek olarak, metalik nanopartiküllerle modifiye edilmiş elektrotlar, yüksek hassasiyet, iyi elektrokatalitik etkinlik ve düşük algılama limiti gibi mükemmel performanslar sergiledi. (Baghayeri ve ark., 2014; Lavanya ve ark., 2016; Liu ve ark., 2016) Dahası, nanokompozit materyalleri temel alan elektrotların, birkaç analitin elektroanalizinde iyi doğruluk ve yüksek hassasiyet sağladığı rapor edilmiştir. (Baghayeri ve ark., 2014; Kalambate ve Srivastava, 2016; Vilian ve ark., 2016). Dahası, bazı analitlerin DNA ile bağlanma etkileşiminin canlı organizmalarda çeşitli patolojik değişikliklere neden olabileceği bildirilmiştir. Terapötik uygulamalara ek olarak, voltametrik yöntemler elektroaktif analitlerin DNA ile olan etkileşimini izlemek için de yararlı olmuştur (Beitollahi ve ark., 2008; Beitollahi ve Nekooei, 2016; Beitollahi ve ark., 2016b; Beitollahi ve ark., 2016a; Beitollahi ve ark., 2015; Beitollahi ve Garkani Nejad, 2016; Beitollahi ve ark., 2016c; Mahmoudi Moghaddam ve ark., 2015; Jahani and Beitollahi, 2016; Molaakbari ve ark., 2014).

Bu çalışmada, yeni bir voltametrik platformun hazırlanması için karbon nanofiberleri (CNF) ve altın, nikel ve kobalt nanopartikülleri kullanılmıştır. (Aslanoglu, 2006; Aslanoglu ve Ayne, 2004; Aslanoglu ve ark., 2000; Temerk ve ark., 2016). Önerilen platform (Au-Ni-Co) NPs-CNFs / GCE, eczacılık ve kozmetik ürünlerinde etil parabenin (EPB) miktarının tespiti için kullanılmıştır. (Aslanoglu, 2006; Aslanoglu ve Ayne, 2004; Aslanoglu ve ark., 2000; Ensafi ve ark., 2014; Temerk ve ark., 2016).

(Au-Ni-Co) NPs-CNF'lere dayanan voltametrik platform, EPB'nin diğer elektrotlara kıyasla elektrot reaksiyonu için yüksek elektrokatalitik etki sundu. Elektronları CNF'ler ve altın, nikel ve kobalt nanopartikülleri ile modifiye etmek, mükemmel tekrarlanabilirlik, yüksek doğruluk ve iyi hassasiyet sergiledi. Buna ek olarak önerilen elektrot, (Au-Ni-Co) NPs-CNFs / GCE, EPB' nin DNA' ya bağlanmasının voltametrik çalışmaları için de uygulanmıştır. Veriler, EPB'nin  $1.56 (\pm 0.25) \times 10^4$ 'lük bir bağlanma sabiti ile interkalasyon yoluyla DNA'ya bağlanabildiğini göstermiştir.

### **3. MATERYAL ve YÖNTEM**

#### **3.1. Materyal**

Askorbik asit(AA), ürik asit (UA), dopamin(DA), etil paraben(EPB), DNA, cobalt(II) klorür, nikel(II) klorür, altın(II) klorür Sigma-Aldrich (St. Louis, USA) firmasından alınmıştır. Aseton, etanol ve kloroform ise Merck firmasından alınmıştır. Çözeltiler, pH değeri 7.0 olan 0.1 M fosfat tamponunda hazırlandı. Voltammetrik deneyler Eco-Chemie Autolab PGSTAT 12 potentiostat/galvanostat (Utrecht, The Netherlands with the electrochemical software package 4.9) voltammetrik cihazı kullanılarak yapıldı. Camısı karbon elektrotlar çalışma elektrotu, Pt tel yardımcı elektrot ve Ag/AgCl ise referans elektrot olarak kullanıldı.

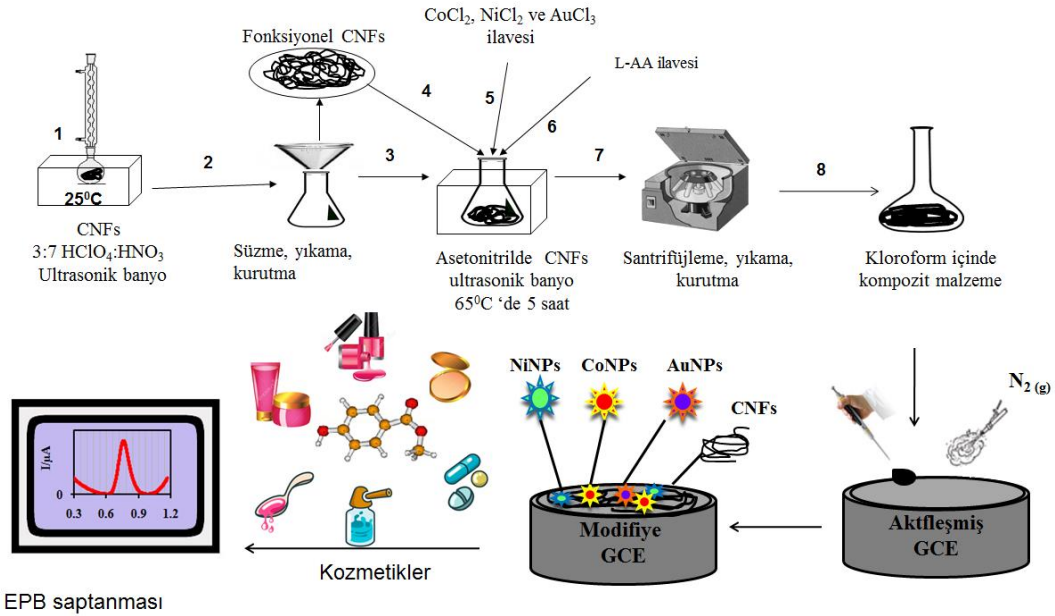
#### **3.2. Yöntem**

##### **3.2.1. (Co-Ni-Au)NPs-CNFs kompozit malzemenin sentezlenmesi**

Ultrasonik olarak yükseltgenen fonksiyonel karbon nanofiberden, bir reaksiyon balonuna alınan 500 mg'lık bir kısım üzerine 50 mL asetonitril çözücü olarak ilave edildi ve yaklaşık 30 dk. ultrasonik banyo içinde karıştırıldı. 2.9 mg NiCl<sub>2</sub>, 2.9 mg CoCl<sub>2</sub> ve 3.4 mg AuCl<sub>3</sub> ilave edildi ve bu karışım ultrasonik banyoda yaklaşık 1 saat karıştırıldı. Daha sonra ortama ilave edilen 0.1 M NaOH çözeltisiyle ortam pH' sı 5.2' ye ayarlandıktan sonra ortama indirgeyici olarak l-askorbik asitin aşırısı ilave edildi, geri soğutucu sisteme bağlanarak, 65 °C'de 5 saat ultrasonik banyoda karıştırıldı. Metal iyonların f-CNFs yüzeylerinde indirgenmesi sağlandıktan ve tamamlandıktan sonra karışım süzüldü, ultra saf su ile yıkandı ve oda koşullarında kurutuldu.

### 3.2.2. Elektrodun hazırlanması

Ultrasonik olarak sentezlenen (Co-Ni-Au)NPs-CNFs nano kompozit malzemeden alınan 5 mg'lık bir kısım 25 mL'lik bir balon jöjeye konuldu ve kloroform ile tamamlanarak hazırlanan 5 mg/25 mL'lik [1/5'lik (m/V)] çözelti ultrasonik banyoda yaklaşık 1 saat ultrasonik olarak süspanse edildi. Hazırlanan bu süspansiyondan bir mikropipet varlığıyla 1  $\mu$ L, 2  $\mu$ L, 3  $\mu$ L, 4  $\mu$ L ve 5  $\mu$ L'lik kısımlar üstte açıklandığı gibi temizlenen ve elektroaktifleştirilen camı karbon elektrotların yüzeyine damlatıldı ve bir nozul yardımıyla yüzeye üflenen azot gazıyla kloroformu uçuruldu ve yüzeyin (Co-Ni-Au)NPs-CNFs kompozit malzemeyle modifiye edilmesi sağlandı. Elektrotlar saf su ile yıkandı ve 0.1 M PBS tampon çözeltisine daldırılarak saklandı. Bu yeni elektrokimyasal sensörler kullanılmadan önce 0.1 M pH 7.0 PBS içinde -1.0 V ile +1.0 V arasında 10 dönüşümlü tarama yapılarak elektroaktif kullanıma hazır hale getirildi.

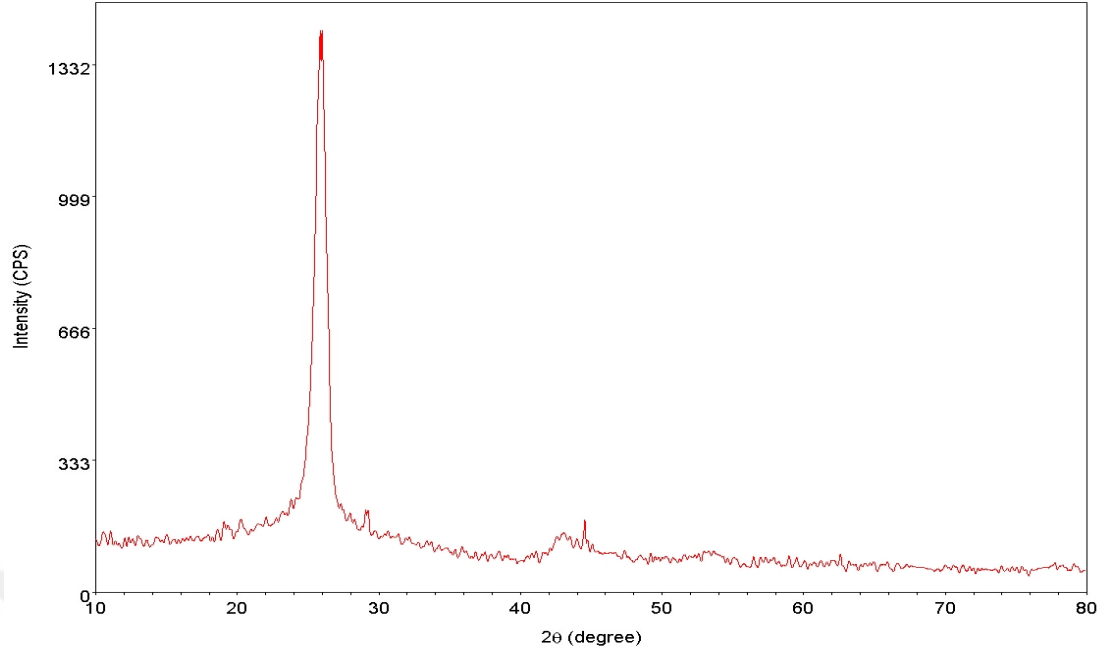


Şekil 3.1. Tri-metal nanoparçacık- karbon kompozit malzemenin hazırlanma prosesinin ampirik gösterimi

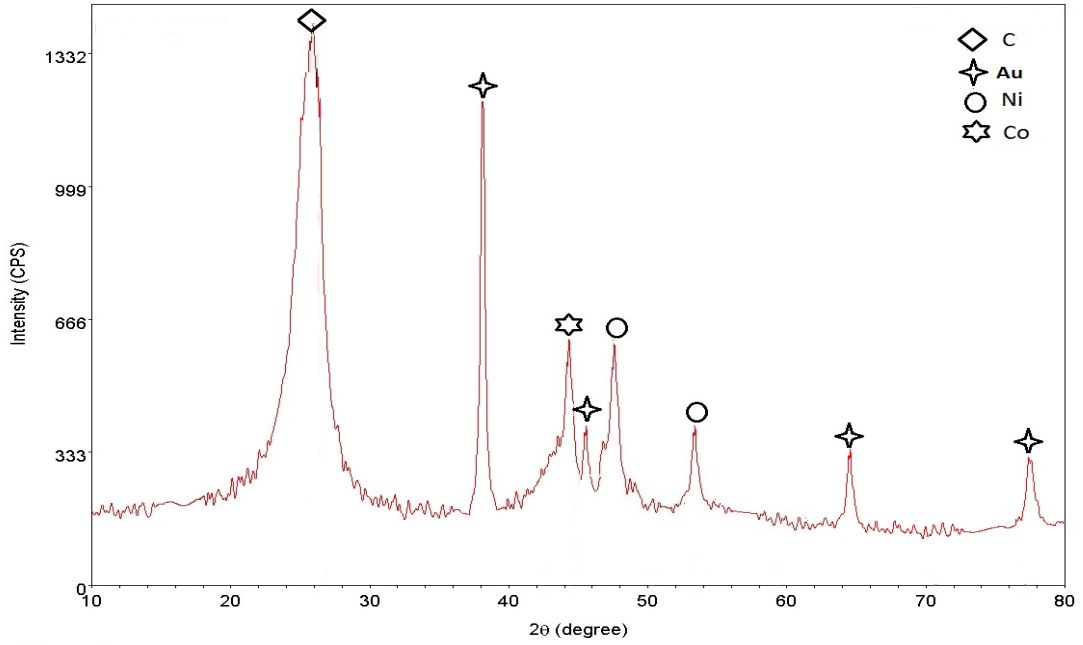
#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

##### 4.1. (Co-Ni-Au)NPs-CNFs Kompozit Malzemenin XRD Spektroskopisi ile Karakterizasyonu

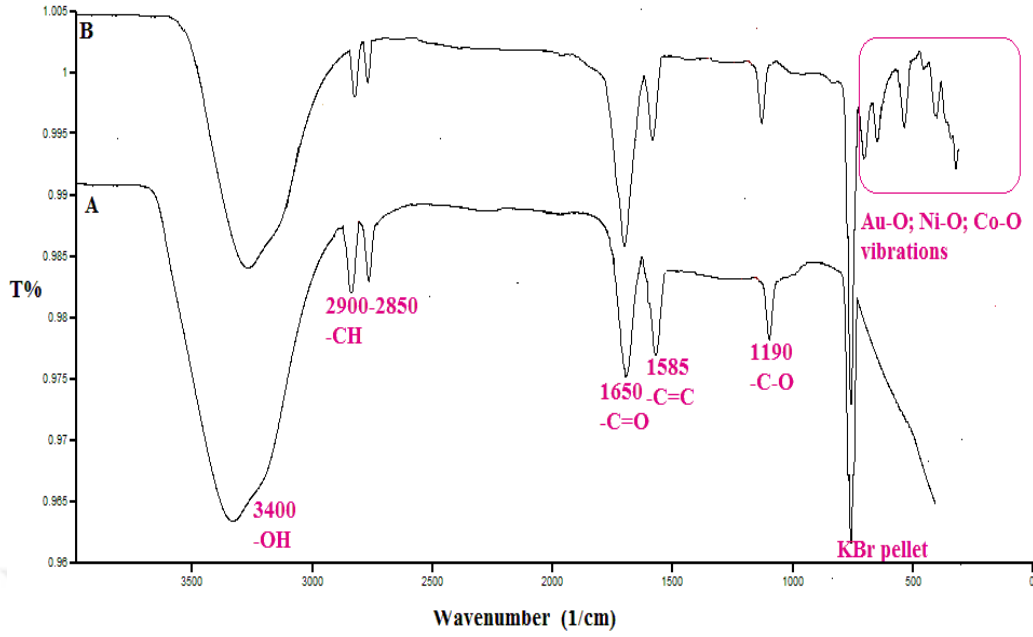
Karbon nanofiberlerin XRD grafiği Şekil 4.1.'de gösterilmiştir. XRD modellerinde  $25^\circ$ 'de gözlemlenen pik, CNF'lerin altıgen yapısını işaret etmektedir. (Au-Ni-Co) -CNFs kompozitinin XRD grafiği ise Şekil 4.3.'de verilmiştir. Şekil 4.2.'de.  $25^\circ$  'de görülen pik, yine CNF'lerin altıgen yapısına tayin edilmiş ve Şekil 4.1. ile iyi bir uyum içindedir. Bununla birlikte,  $2\theta = 38^\circ$  ve  $45^\circ$  Au' nı işaret etmektedir. Bununla birlikte,  $43^\circ$  de gözlemlenen pik, Co'ı göstermektedir. Bu arada,  $47^\circ$  ve  $53^\circ$  pik değerleri, yüz kübik merkezli Ni yansımalarına ayrılmıştır. (Guo ve ark., 2014). Şekil 4.3.'de (a) CNF'lerin FT-IR spektrumunu göstermektedir.  $3450\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenen bant, -OH grubuna aittir. Bununla birlikte, iki doruk  $2900\text{ cm}^{-1}$  ortaya çıkmış ve  $2850\text{ cm}^{-1}$ , -CH grubuna aittir. Karboksil grubu  $1640\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Bu arada, -C = C uzantısı  $1585\text{ cm}^{-1}$  de gözlemlenirken, -CO grubu ise  $1190\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenmiştir. Ek olarak Şekil.4.3.'de görüldüğü gibi, (Au-Ni-Co) -CNFs'in FT-IR spektrumuna ek olarak  $700$  ve  $600\text{ cm}^{-1}$ ' de gözlemlenen pikler, CO-O,  $506\text{ cm}^{-1}$  üzerinde görülen pik Ni-O ve  $370\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pik ise Au-O ya ait olduğu söylenebilir (Tao ve ark., 2012).



Şekil 4.1. CNFs/GCE'ye ait XRD spektrumu



Şekil 4.2. (Co-Ni-Au)NPs-CNF'ye ait XRD spektrumu

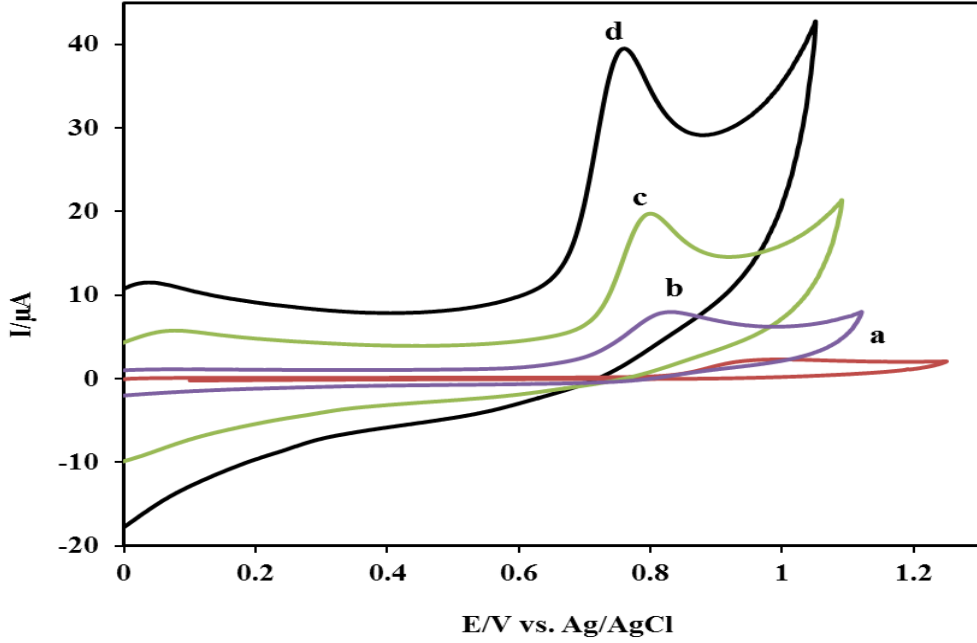


Şekil 4.3. CNFs'nin (A) ve (Co-Ni-Au)NPs-CNF'ye ait FT-IR spektrumu

## 4.2. Etil parabenin Voltametrik Özelliklerinin İncelenmesi

Etil parabenin (EPB) stok çözeltisi pH 7.0, 0.1 M PBS' de  $1.0 \times 10^{-3}$  M olarak hazırlandı ve çalışmalarda uygun seyreltmeler yapılarak kullanıldı. Etil parabenin elektrokimyasal özelliklerinin aydınlatılması ve her bir nano malzemenin etil parabenin saptanmasına yaptığı elektro katalitik katkıyı incelemek amacıyla farklı yüzeye sahip camı karbon elektrot sistemleri aynı koşullar altındaki etil parabene dönüşümlü voltametri ile uygulandı.  $1.0 \times 10^{-6}$  M Etil Parabenin 0.1 M pH:7.0 PBS' de 50 mV/s' lik tarama hızı ile yalın GCE, CNF/GCE, (Co-Ni)NPs-CNFs/GCE, (Co-Ni-Au)NPs-CNFs/GCE (Gholivand ve ark., 2014; Guo ve ark., 2014; Madakbaş ve ark., 2015; Michalkiewicz, 2016) elektrotları üzerindeki elektrokimyasal davranışlarını gösteren dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.4.'de verilmiştir. Şekil 4.4.'de (a) ile simgelenen dönüşümlü voltamograma bakıldığında etil parabenin 1.01 V civarında yayvan bir yükseltgenme piki verdiği indirgenme bölgesinde herhangi bir redüksiyon pikinin olmadığı görülmektedir. Buna göre EPB' nin elektrot reaksiyonu tersinmez bir yükseltgenme reaksiyonu üzerinden gerçekleşmektedir. Yalın elektrot yüzeyinde etil parabenin yükseltgenmesine ait elektrokimyasal

reaksiyon oldukça yavaş gerçekleşmekte ve bu yüzden aşırı bir potansiyele ulaşıldığında elektron transferi yapabilmeyi başarmaktadır. Yine yalın camısı karbon elektrodun etil parabenin yükseltgenmesine karşı gösterdiği pik akımına bakıldığında pik akımının oldukça düşük olduğu görülmektedir. Bu da yalın camısı karbon elektrodun etil parabenin yükseltgenme reaksiyonuna duyarlılığının da oldukça az olduğunu göstermektedir. Şekil 4.4.' de (b) voltamogramına bakıldığında CNFs/GCE kullanılarak aynı koşullarda Etil Parabenin yükseltgenme reaksiyonunun 0.822 V civarında gerçekleştiği görülmektedir. Yüzeyin CNF ile modifiye edilmesi EPB' nin yükseltgenme reaksiyonunu hızlandırmakta ve yalın GCE' ye göre oluşan aşırı potansiyelde fark edilebilir bir düşüş gözlenmektedir. Yine CNF' nin etil parabenin yükseltgenmesinde elektrot duyarlılığını arttırdığı, pik akımındaki belirgin artış göz önüne alınarak açıklanabilir. Bu avantajı sağlayan CNF' nin, Etil Parabenin yükseltgenme reaksiyonunu gerçekleştirmesi için sağlanan yüzey alanını arttırdığını ve böyle yükseltgenme reaksiyonunu hızlandırdığını göstermektedir. CNF bu özelliği ile Etil Paraben reaksiyonu için elektro katalitik bir etki yanında iletkenliğin artmasını da sağlayarak elektrot duyarlılığını arttırmıştır. Nikel ve Kobalt nano metal tanecikleri ile elektro katalitik etkili ve daha iletken bir yüzey elde etmek için her iki nano taneciği içeren ve di-metalik olarak sentezlenen (Co-Ni)NPs-CNFs/GCE' ye ait Şekil 4.4.' deki (c) voltamogramına bakıldığında EPB' nin elektrot reaksiyon mekanizmasının hızlandığı ve elektrot yüzeyinin iletkenliğinin belirgin şekilde arttığı pik akımından ve 0.790 V civarında gerçekleşen yükseltgenme pikinden görülmektedir. Farklı nano metal nano parçacıkların sağladığı bu elektro katalitik etkinin ve iletkenliğin deneysel olarak tespitinin ardından duyarlılığın daha da artırılması için aynı koşullarda tri-metalik olarak (Co-Ni-Au)NPs-CNFs nanokompozit malzemesi ultrasonik olarak sentezlenmiştir. Şekil 4.4.'de (d) voltamogramında EPB' nin (Co-Ni-Au)NPs-CNFs/GCE yüzeyinde daha hızlı bir elektrot reaksiyonu gerçekleştirdiği ve yalın GCE yüzeyinde 1.01 V civarındaki aşırı potansiyelin 0.760 V' a kadar düştüğü açıkça görülmektedir. Ayrıca yükseltgenme pik akımındaki artış ve pikin keskin belirgin şekli tri-metalik nanoparçacık katkılı CNF kompozit nano malzemenin etil paraben gibi yalın elektrotta elektrot reaksiyonunu yavaş gerçekleştiren bir maddenin elektrot duyarlılığını arttırmak için çok uygun bir modifiye edici malzeme olduğunu kanıtlamıştır.



Şekil 4.4.  $1.0 \times 10^{-6}$  M etil parabenin (EPB) 0.1 M pH:7.0 fosfat tampon çözeltisi içinde farklı camısı karbon çalışma elektrot sistemleri kullanılarak alınan dönüşümlü voltamogramları. a) yalın GCE b) CNFs/GCE c) (Co-Ni)NPs/CNFs/GCE d) (Co-Ni- Au)NPs-CNFs/GCE Tarama hızı: 50 mV/s.

### 4.3. Tarama hızının Etil Parabenin Pik Akımı ve Pik Potansiyeline Etkisini İncelenmesi

Dönüşümlü voltametri tarama hızının etil parabenin pik akımı ve pik potansiyeline etkisi yalın GCE ve (Co-Ni-Au)NPs-CNFs/GCE elektrot sistemleri kullanılarak aynı koşullar altında incelendi. Şekil 4.6.'da  $1.0 \times 10^{-6}$  M etil parabenin 0.1 M pH:7.0 PBS' de farklı camısı karbon elektrot sistemleri kullanılarak farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları verilmiştir.

Şekil 4.5.A'daki dönüşümlü voltamogramlara bakıldığında yalın GCE yüzeyinde Etil Parabenin pik akımının tarama hızı ile arttığı görülmektedir. Yalın GCE' de EPB' nin tarama hızı arttıkça pikin şekli bozulmakta ve tekrarlanabilirliği azalmaktadır.

Şekil 4.5.B'deki dönüşümlü voltamogramlara bakıldığında (Co-Ni-Au)NPs-CNFs/GCE elektrot sisteminde tarama hızı arttıkça EPB' nin yükseltgenme pik akımı artmaktadır. (Co-Ni-Au)NPs-CNFs/GCE elektroda ait voltamogramlarda tarama hızının kareköküne karşı EPB' nin oksidasyon pik akımları grafiğe geçirildiğinde Şekil 4.6.' deki gibi bir doğru elde edilmektedir. Bu da EPB' nin (Co-Ni-Au)NPs-CNFs/GCE elektrot sisteminde difüzyon kontrollü bir elektrot reaksiyonu gerçekleştirdiğini göstermektedir. Tarama hızının ( $v$ ) pik akımı ( $I_{pa}$ ) ile ilişkisini belirten korrelasyon denklemi;

$$I_{pa} (\mu A) = 6.1380 v^{1/2} (mV/s) - 0.0216 \quad R^2=0.9980 \quad (4.1)$$

şeklinde ifade edilmekle birlikte bu denkleme ilişkin korrelasyon katsayısı  $R^2=0.9980$  olarak hesaplanmıştır.

EPB'nin tarama hızının artmasıyla pik potansiyelinde pozitif yönde bir kayma meydana geldiği Şekil 4.5.'de görülmektedir. (Co-Ni-Au)NPs-CNFs/GCE elektrot sisteminde tarama hızının  $e$  tabanına göre logaritması olan  $\ln$  fonksiyonuna karşı EPB' nin pik potansiyeli grafiğe geçirilerek denklem 1-2' de elde edilmiştir. EPB' nin elektrot reaksiyonunda kaç elektrona ilişkin yükseltgenme gerçekleştirdiği hesaplanmıştır.

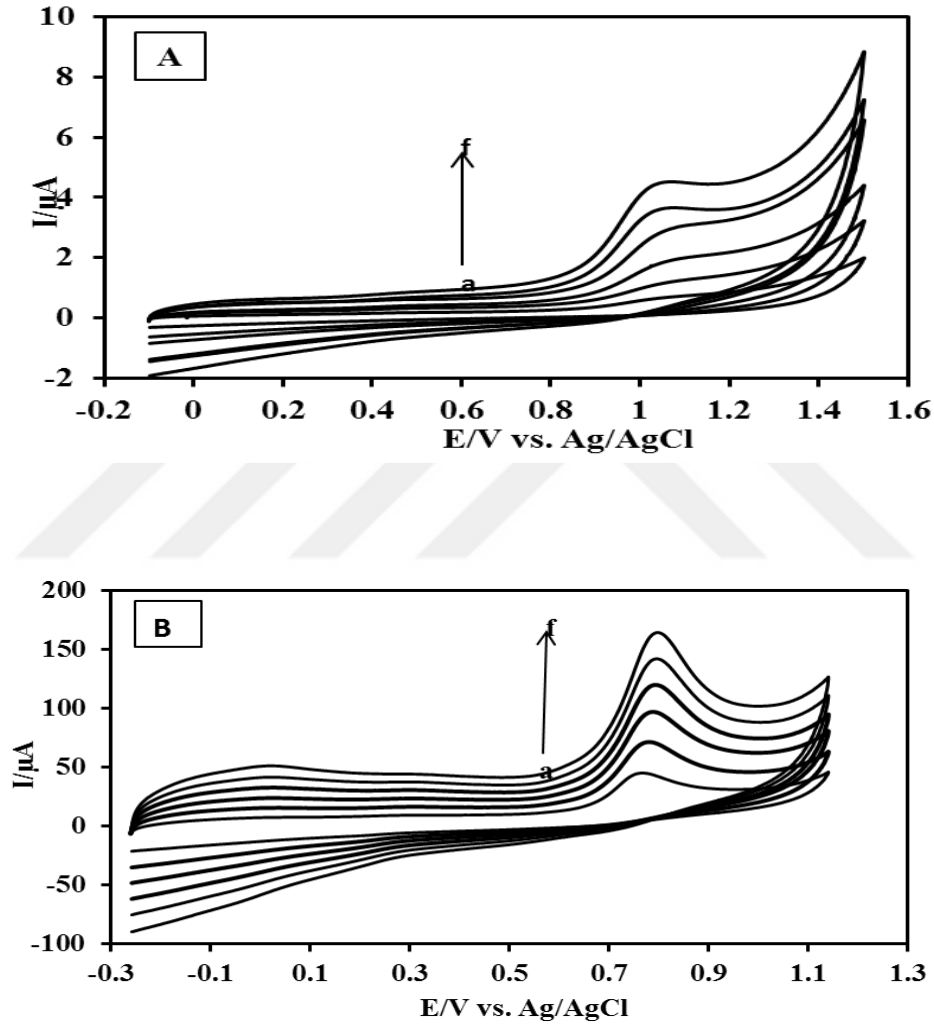
Şekil 4.7.' deki  $\ln v$  'ye karşı  $E_{pa}$  ilişkisini belirten grafikten elde edilen korrelasyon eşitliği;

$$E_{pa} (V) = 0.04803 \ln v (V/s) + 0.6890 \quad R^2=0.9980 \quad (4.2)$$

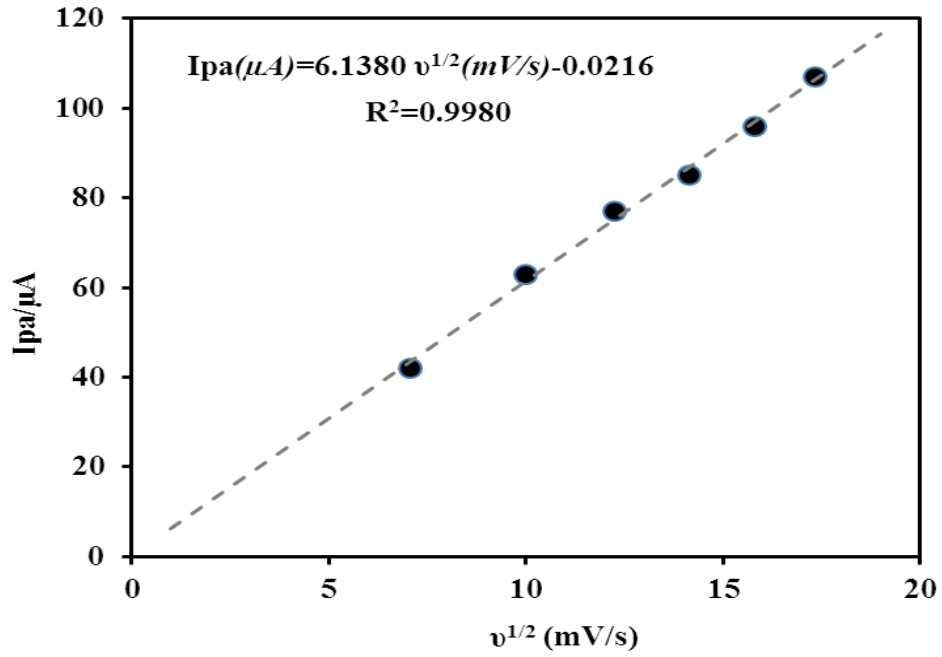
$$E_{pa} = E^0 + \left( \frac{RT}{\alpha n F} \right) \ln \left( \frac{RT k^0}{\alpha n F} \right) + \left( \frac{RT}{\alpha n F} \right) \ln v \quad (4.3)$$

olarak belirlenmiştir. Bu denklemin korrelasyon katsayısı  $R^2=0.9980$  olarak hesaplanmıştır. Bu denklemin eğiminin 0.04803 olan değeri denklem 1-3 için  $(RT/\alpha n F)$  değerine karşılık gelir. Bu da EPB' nin elektrokimyasal yükseltgenme prosesinin 1 elektron transferiyle gerçekleştiğini göstermektedir. Burada  $E^0$  formal

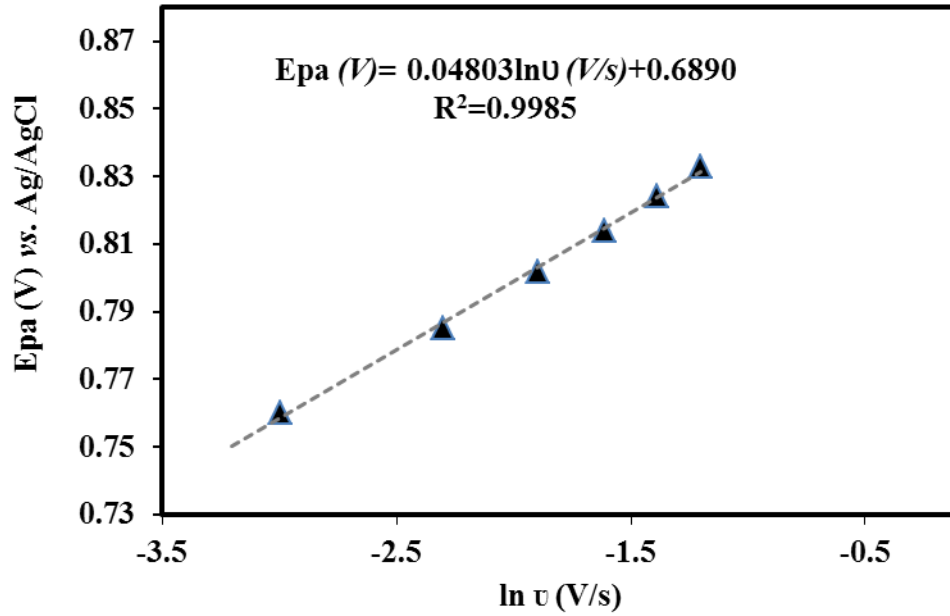
potansiyel,  $\alpha$  transfer katsayısı,  $k^0$  heterojen hız sabiti,  $n$  yükseltgenme reaksiyonuna ilişkin transfer edilen elektron sayısı ve  $\nu$  tarama hızını simgelemektedir. Deneysel şartlarda  $R=8.314$  joule/mol. $^0K$ ,  $T=298$   $^0K$ ,  $F=96500$  ve tersinmez reaksiyonlarda  $\alpha=0.5$  olarak alınmaktadır.



Şekil 4.5.  $1.0 \times 10^{-6}$  M etil parabenin (EPB) 0.1 M pH:7.0 fosfat tampon çözeltisi (PBS) içinde A) yalın GCE ve B) (Co-Ni-Au)NPs-CNFs/GCE elektrot sistemleri kullanılarak farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları. Her bir voltamogramda tarama hızı a) 50 mV/s, b)100 mV/s, c)150 mV/s, d)200 mV/s, e)250 mV/s, f)300 mV/s. Denge süresi: 5 s.



Şekil 4.6. 0.1 M pH 7.0 PBS' de (Co-Ni-Au)NPs-CNFs/GCE kullanılarak EPB' nin 4 tarama hızının kareköküne karşı yükseltgenme pik akımlarının grafiği



Şekil 4.7. 0.1 M pH 7.0 PBS' de (Co-Ni-Au)NPs-CNFs/GCE kullanılarak EPB' nin tarama hızının ln fonksiyonuna karşı yükseltgenme pik potansiyellerinin grafiği.

#### 4.4. pH' nın Etil Parabenin Pik Akımı ve Pik Potansiyeline Etkisinin İncelenmesi

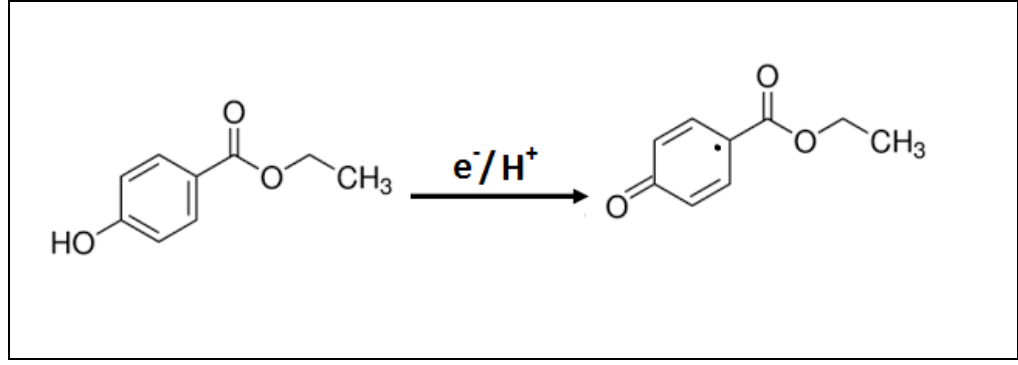
(Co-Ni-Au)NPs-CNFs/GCE sistemi kullanılarak etil parabenin ortam pH' sına bağlı olarak elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi için farklı pH' lardaki 0.1 M PBS çözeltilerinde dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. Şekil 4.9.' da  $2.0 \times 10^{-6}$  M etil parabenin farklı pH' lardaki 0.1 M PBS çözeltileri içindeki dönüşümlü voltamogramları verilmiştir. Farklı pH' lardaki 0.1 M PBS çözeltisi içinde bulunan etil parabende yükseltgenme pik potansiyelinin pH arttıkça katodik yönde kayma yaptığı Şekil 4.10.' da görülmektedir. pH' nın artmasıyla pik potansiyelinde meydana gelen bu kayma EPB' nin elektrokimyasal reaksiyonunda elektron transferiyle birlikte proton transferi yaptığını göstermektedir. Epa-pH ilişkisini gösteren grafik Şekil 4.11.'de verilmiştir. Bu grafiğe ilişkin korrelasyon eşitliği ve korrelasyon katsayısı sırasıyla,

$$E_{pa}(V) = -0.05949pH + 1.2381 \quad R^2 = 0.9975 \quad (4.4)$$

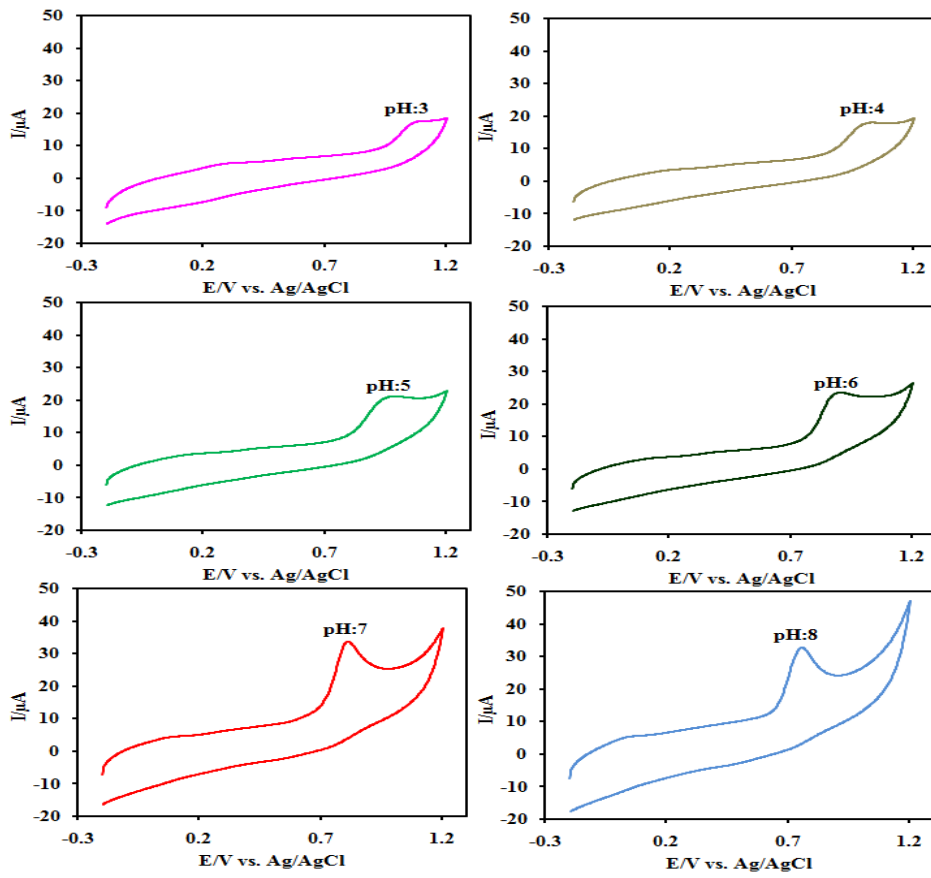
olarak hesaplanmıştır. Epa-pH grafiğinin eğiminin 0.05949 V/pH olması Eşitlik' e göre EPB' nin elektrot reaksiyonunda transfer edilen proton/elektron oranının 1:1' e tekabül ettiğini göstermektedir. EPB' nin transfer ettiği elektron sayısının 1  $e^-$  olduğu bilindiğine göre proton sayısının da 1 olduğunu ispatlamaktadır. Burada Epa: yükseltgenme pik potansiyelini,  $E^0$ : standart pik potansiyelini, m: elektrokimyasal reaksiyona ilişkin transfer edilen proton ( $H^+$ ) sayısını ve n: elektrokimyasal reaksiyona ilişkin transfer edilen elektron ( $e^-$ ) sayısını simgelemektedir.

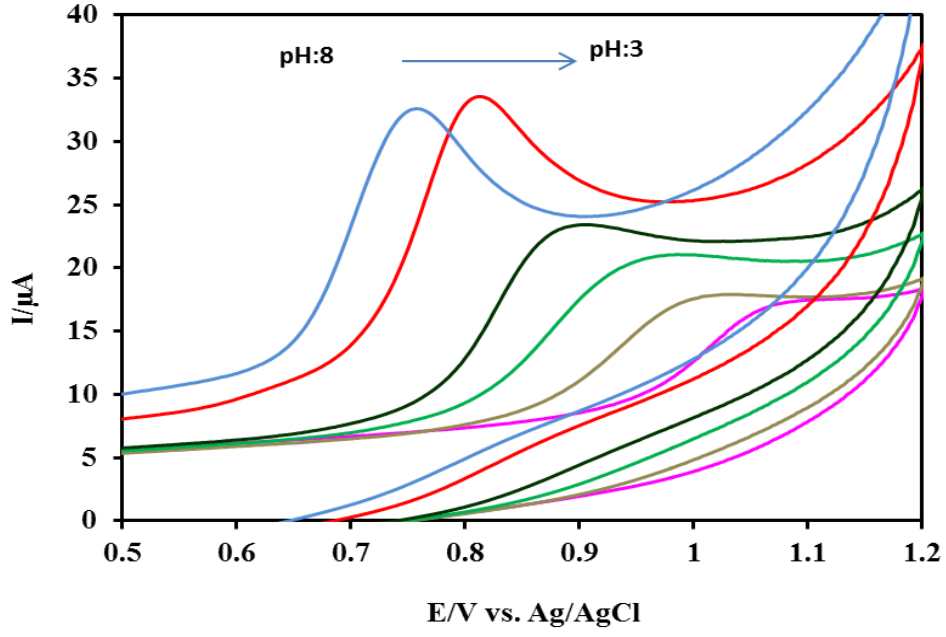
$$E_{pa} = E^0 - \frac{0.059m}{n} pH \quad (4.5)$$

Bununla birlikte EPB' nin (Co-Ni-Au)NPs-CNFs/GCE' deki elektrokimyasal reaksiyonun mekanizmasının aşağıdaki şekilde  $1e^-$  ve  $1H^+$  transferi yaparak gerçekleştirdiği belirlenmiştir. Ayrıca pik akımlarına bakıldığında iyi bir akım cevabı elde edilen pH optimum çalışma pH' sı olarak ve pH 7.0 olarak seçilmiştir.

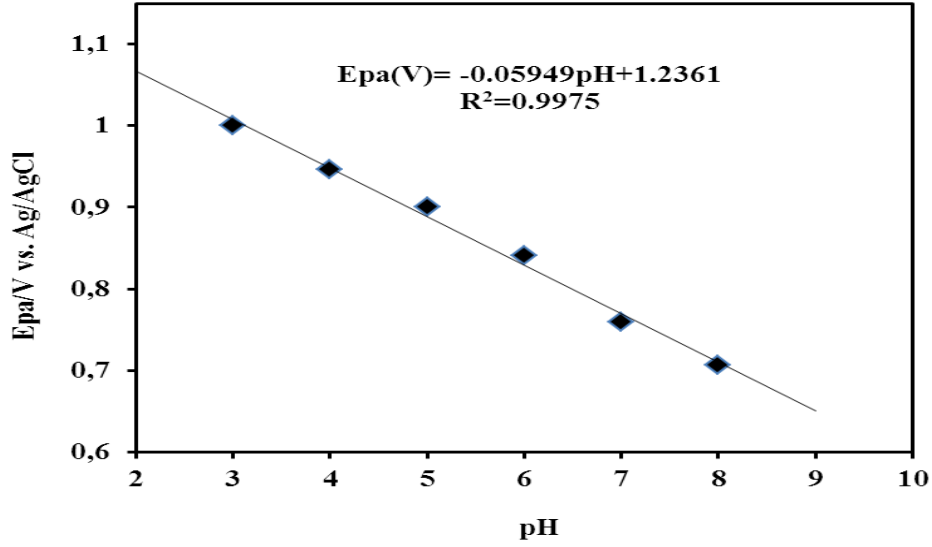


Şekil 4.8. EPB' nin elektrokimyasal reaksiyon mekanizması

Şekil 4.9.  $2.0 \times 10^{-6}$  M etil parabenin (EPB) farklı pH' lardaki 0.1 M fosfat tampon çözeltisi içinde (Co-Ni-Au)NPs-CNFs/GCE sistemi kullanılarak alınan dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızı: 50 mV/s. Denge süresi: 5s.



Şekil 4.10.  $2.0 \times 10^{-6}$  M Etil parabenin (EPB) farklı pH' lardaki 0.1 M fosfat tampon çözeltisi içinde (Co-Ni-Au)NPs-CNFs/GCE sistemi kullanılarak alınan dönüşümlü voltamogramların genişletilmiş şekli. Tarama hızı: 50 mV/s. Denge süresi: 5s.



Şekil 4.11. (Co-Ni-Au)NPs-CNFs/GCE kullanılarak 0.1 M PBS çözeltilerinin pH' sına karşı EPB' nin yükseltgenme pik potansiyellerinin grafiği.

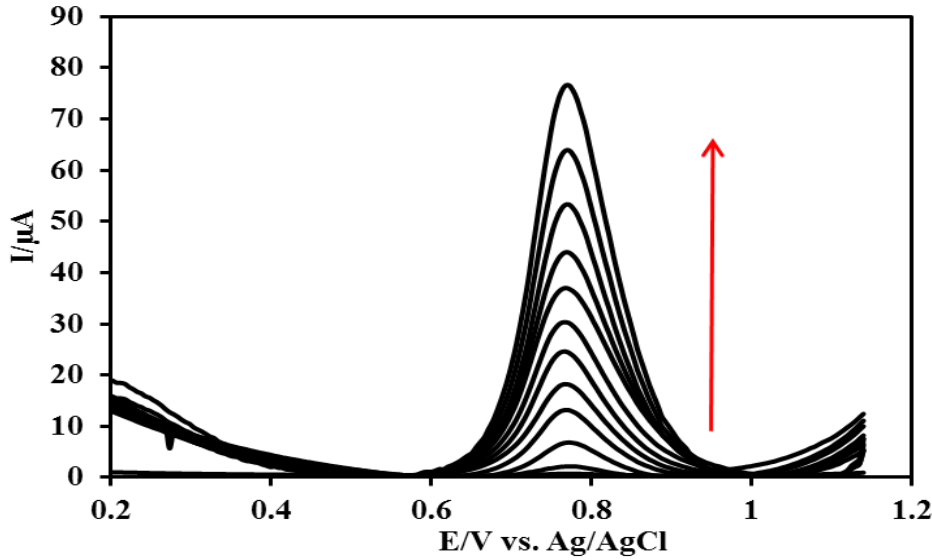
#### 4.5. (Co-Ni-Au)NPs-CNFs/GCE Sisteminde Etil Parabene İlişkin

##### Kalibrasyon Eşitliği:

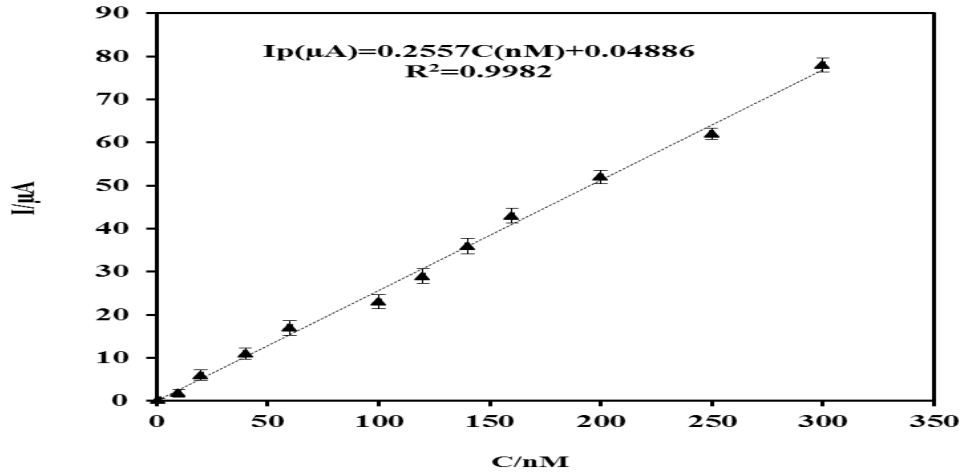
Etil Parabenin 0.1 M pH:7.0 PBS' de artan konsantrasyonlarına karşı kare dalga voltametri ile alınan voltamogramları Şekil 4.12.' de verilmiştir. Bu kalibrasyon voltamogramındaki parametreler; Tarama hızı: 50 mV/s. Denge süresi: 5s. olarak kullanılmıştır. (Co-Ni-Au)NPs-CNFs/GCE elektrot sistemi kullanıldığında etil parabenin konsantrasyonunun artmasına karşın pik akımının düzenli olarak arttığı görülmektedir. Kare dalga voltametri de artan konsantrasyonlara karşı alınan voltamogramların pik akımları grafiğe geçirildiğinde Şekil 4.13.' de görüldüğü gibi bir doğru elde edilmektedir. Bu grafiğe ilişkin korrelasyon eşitliği ve korrelasyon katsayısı;

$$I_p(\mu A)=0.2557(nM)+0.0489 \quad R^2=0.9982 \quad (4.6)$$

olarak hesaplanmıştır. Bu yeni elektrot sisteminde etil paraben için doğrusal çalışma aralığının 1nM-0.3µM ve saptama limitinin  $3.5 \times 10^{-10}$  M olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.12. 0.1 M pH:7.0 fosfat tampon çözeltisinde (Co-Ni-Au)NPs-CNFs/GCE çalışma elektrodu kullanılarak etil parabenin artan konsantrasyonlarına ilişkin alınan kare dalga voltamogramları. Tarama hızı: 50 mV/s. Denge süresi:5s EPB konsantrasyonlar: (sırasıyla aşağıdan yukarıya doğru): 1 nM; 10 nM; 20 nM; 40 nM; 60 nM; 100 nM; 120 nM; 140 nM; 160 nM; 200 nM; 250 nM; 300 nM.



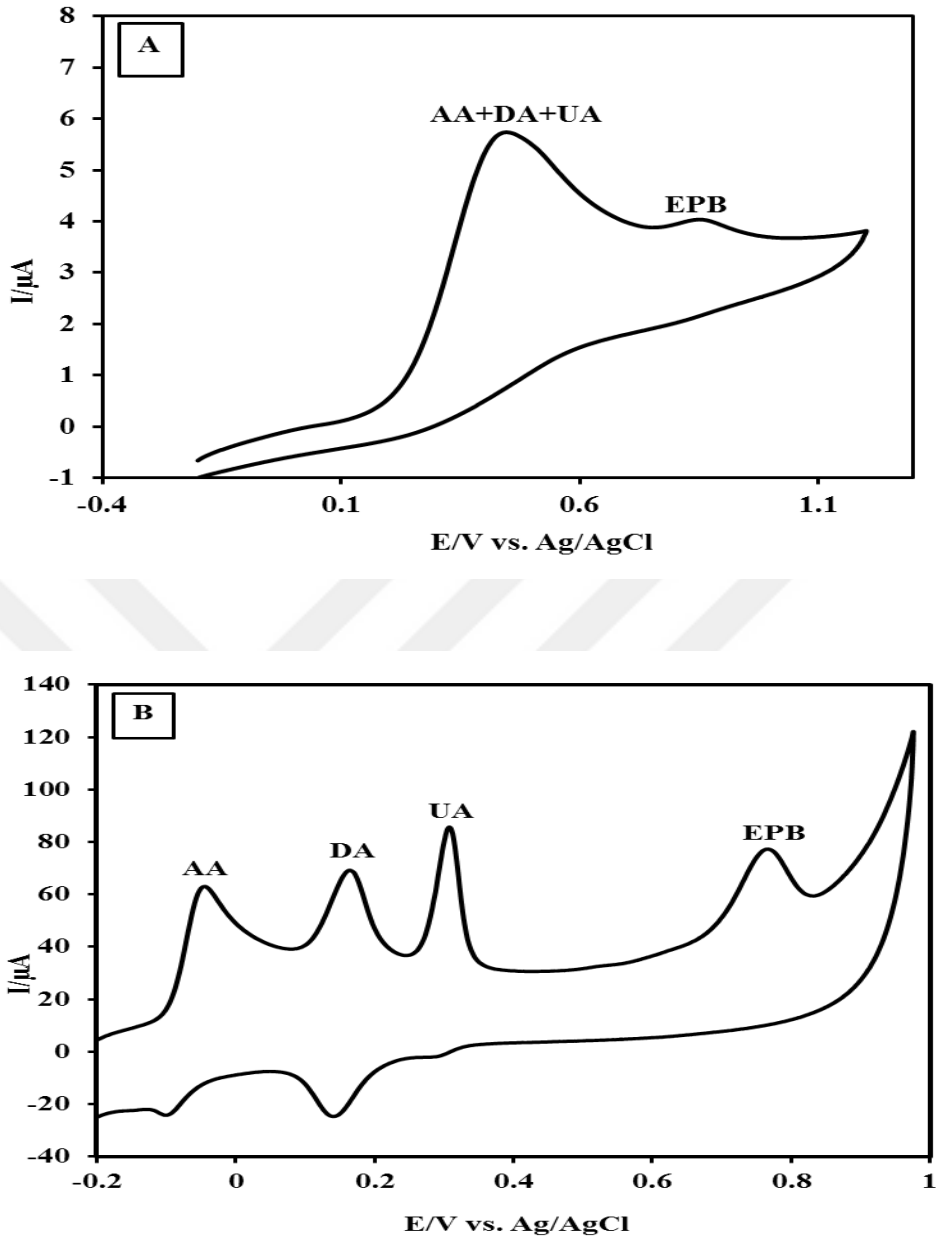
Şekil 4.13. 0.1 M pH 7.0 PBS' de (Co-Ni-Au)NPs-CNFs/GCE kullanılarak EPB' nin artan konsantrasyonlarına karşı pik akımlarının grafiği.

#### 4.6. Çalışma aralığı, Kararlılık ve Tekrarlanabilirlik Çalışmaları

$1.0 \times 10^{-6}$  M Etil Parabenin dönüşümlü voltametri de alınan 10 dönüşümlü taramasına ilişkin B.S.S %' nin  $\approx 1.8\%$  olduğu hesaplanmıştır. Aynı koşullarda modifiye edilerek kullanılan 5 tane (Co-Ni-Au)NPs-CNFs/GCE elektrodun  $1.0 \times 10^{-6}$  M etil parabenin kare dalga voltametri de aynı şartlarda yapılan uygulamalarında pik akımlarındaki B.S.S %' nin  $\approx 5\%$  olduğu görülmüştür. Kullanıldıktan sonra pH 7.0 PBS tamponu içinde 100 mV/s tarama hızıyla 20 dönüşümlü tarama yapıldıktan sonra yine pH 7.0 PBS çözeltisinde saklanan elektrodun bir hafta aralıklarla bir ay boyunca her hafta alınan dönüşümlü voltamogramlarında  $1.0 \times 10^{-6}$  M etil parabenin elektrot reaksiyonuna ilişkin ilk kullanımdaki akım cevabına göre alınan akım cevabının geri kazanımı  $(I-I_0)/I_0$  (%)  $\approx 85\%$  olmuştur. Bu verilere göre bu (Co-Ni-Au)NPs-CNFs/GCE sistemi Etil Parabenin saptanmasına ilişkin iyi bir kararlılık, tekrarlanabilirlik ve duyarlılık göstermiştir.

#### 4.7. (Co-Ni-Au)NPs-CNFs/GCE' nin Etil Parabenin Elektroanalizinde Seçimlilik Çalışmaları

Yine (Co-Ni-Au)NPs-CNFs/GCE elektrot sistemi kullanılarak etil parabenin ilaç örneklerinde, biyolojik örneklerde ve kişisel bakım ürünleri örneklerinde saptanmasına ilişkin uygulamalar yapılacağı için bu örnekler içinde bulunabilecek muhtemel girişimcilerin etkileri de seçimlilik çalışmaları kapsamında incelenmiştir. Elektroaktif moleküller olması nedeniyle askorbik asit (AA), dopamin (DA) ve ürik asit (ÜA) bilinen en iyi girişimci türlerdir. Bunun yanında askorbik asit güçlü antioksidan etkisi sebebiyle ilaç ve kozmetik ürünlerde katkı maddesi olarak da kullanılan bir maddedir. Yalın camı karbon elektrot kullanıldığında  $1.0 \times 10^{-4}$  M askorbik asit,  $1.0 \times 10^{-6}$  M dopamin,  $1.0 \times 10^{-4}$  M ürik asit ve  $2.0 \times 10^{-6}$  M Etil Parabenin dönüşümlü voltametri ile alınan Şekil 4.14.'de A ile sembolize edilen voltamogramında AA, DA, UA maddelerine ilişkin geniş ve yayvan bir pik 0.45 V civarında elde edilmiştir. Bununla birlikte etil paraben yine yalın elektrot sisteminde yavaş bir elektron transferi gerçekleştirdiği için 0.862 V civarındaki aşırı bir potansiyelde yayvan bir bant oluşturmuştur. Burada yalın elektrotta birbirine yakın potansiyelerde yükseltgenen bu üç farklı madde yavaş gerçekleşen elektron transferlerine bağlı olarak ve elektrodun yüzeyinin bozulması nedeniyle aşırı bir potansiyelde birbirlerinin yükseltgenme reaksiyonlarına girişim yaparak tek bir pik cevabı oluşturmuşlardır. Aynı konsantrasyonlara aynı koşullarda (Co-Ni-Au)NPs-CNFs/GCE elektrot sistemi kullanıldığında ortamda bulunan ve yakın potansiyelerde yükseltgenme reaksiyonu gerçekleştiren 4 elektroaktif türe ait 4 keskin yükseltgenme piki elde edilmiştir. Şekil 4.14.'de b voltamogramında gösterildiği üzere, Askorbik asit -0.051 V; Dopamin 0.153 V; Ürik asit; 0.302 V ve etil paraben 0.760 V' ta iyi bir pik ayırımı göstererek karakteristik olarak ayrılmıştır. (Co-Ni-Au)NPs-CNFs/GCE elektrot sistemi ortamda bulunan muhtemel girişimci ve oldukça elektroaktif türlerin varlığında bile sağladığı geniş yüzey sayesinde etil parabenin seçimli olarak elektrot reaksiyonunu gerçekleştirmesine yardımcı olmuş, güçlü bir elektrokatalitik etki sağlayarak elektron transferini kolaylaştırmış ve duyarlılığı arttırmıştır.



Şekil 4.14. Askorbik Asit (AA), dopamin (DA), ürik Asit (ÜA) ve etil parabenin (EPB) 0.1 M pH:7.0 fosfat tampon çözeltisi içinde farklı çalışma elektrot sistemleri kullanılarak alınan dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızı: 50V/s. Denge süresi: 5 s. **a)** Yalın GCE' de  $1.0 \times 10^{-4}$  M AA,  $1.0 \times 10^{-6}$  M DA,  $1.0 \times 10^{-4}$  M ÜA ve  $2.0 \times 10^{-6}$  M EPB; **b)** (Co-Ni-Au)NPs-CNFs/GCE' de  $1.0 \times 10^{-4}$  M AA,  $1.0 \times 10^{-6}$  M DA,  $1.0 \times 10^{-4}$  M ÜA,  $2.0 \times 10^{-6}$  M EPB.

#### 4.8. Önerilen Elektrot ile Çeşitli Numunelerde EPB'nin Saptanması

(Co-Ni-Au)NPs-CNFs/GCE elektrot sisteminin kişisel bakım ürünleri ve ilaç formülleri içinde bulunan etil parabenin saptanması için analitik uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Örnekler hiçbir ön işlem yapılmadan ticari olarak satın alınan formülasyonların belirli miktarlarının pH'ı olan 7.0 0.1 M PBS ile uygun seyreltmeler yapılarak ve ultrasonik banyoda çözülmesiyle taze olarak hazırlanmasının ardından voltametrik olarak analiz edilmiştir. Tablo 4.1.'de ilaç ve kişisel bakım ürünleri örneklerinde bulunan etil parabenin saptanan içerik değerleri ve B.S.S.% değerleri verilmiştir. Bununla birlikte etil paraben piyasada kullanılan diğer paraben türlerine göre daha az tercih edilmektedir. Bu yüzden daha az örnek üzerinde analiz yapılmıştır.

Çizelge 4.1. EPB' nin çeşitli kişisel bakım ürünleri ve ilaç örnekleri içindeki miktarlarının saptanması (N=5)

Numune	Toplam ölçülen değer			
	(mg/g)	mol/L	İçerik%	B.S.S%
Ağız spreyi	1.5±0.038	3.61×10 <sup>-5</sup>	0.15	2.5
Makyaj temizleme tonik	13.0±0.39	3.12×10 <sup>-4</sup>	1.30	3.0

#### 4.9. (Co-Ni-Au)NPs-CNFs/GCE Elektrot Sistemi Kullanılarak İdrar Örneklerinde Bulunan Etil Parabenin Saptanmasına Uygulanması

(Co-Ni-Au)NPs-CNFs/GC elektrot sistemi idrar örnekleri içinde bulunan etil parabenin saptanması içinde kullanılmıştır. Aşağıda idrar örneklerinde bulunan etil parabenin geri kazanım ve B.S.S% değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.2. İdrar örnekleri içindeki EPB' nin geri kazanım ölçümleri. (N=5)

Numune	Eklenen (nM)	Bulunan (nM)	B.S.S%	Geri Kazanım%
1	10	9.65±0.32	3.3	96.5
2	50	49.0±1.47	3.0	98.0
3	100	101.5±2.54	2.5	101.5

#### 4.10. (Co-Ni-Au)NPs-CNFs/GCE Elektrot Sistemi Kullanılarak Etilparaben-DNA Etkileşiminin Voltametrik Olarak İncelenmesi

Etil parabenin çift sarmallı DNA ile etkileşimi kare dalga voltametri kullanılarak voltametrik olarak analiz edilmiştir. Buna göre 0.1  $\mu$ M etil parabenin (Co-Ni-Au)NPs-CNFs/GCE çalışma elektrodu ile yükseltgenme pik akımı okunduktan sonra aynı miktar etil paraben artan konsantrasyonlardaki DNA titre edilmiştir (Aslanoglu, 2006, Aslanoglu ve Ayne, 2004, Aslanoglu ve ark., 2000). Her bir DNA konsantrasyonu ilavesiyle akım yeniden ölçülmüş ve akımdaki değişim kaydedilmiştir. Şekil 4.15.' de görülen voltamogramlarda, DNA' nın etil paraben çözeltisine eklenmesiyle pik akımında meydana gelen düşüş etil parabenin DNA' ya bağlanmasından kaynaklanmıştır. DNA' nın konsantrasyonu arttıkça pik akımındaki düşme de artmıştır. Nükleik asitlerin varlığında, bağlanan türlerin difüzyon hızı küçük olduğundan akım daha çok serbest türlere aittir. Pik akımındaki düşmenin nedeni, elektroaktif türün konsantrasyonu ve difüzyon katsayısının düşmesidir. Ayrıca burada DNA konsantrasyonu arttıkça etil parabenin pik potansiyelinde pozitif yönde fark edilebilir bir kayma gözlenmiştir. etil parabenin olası DNA bağlanma modunu saptamak için iyon şiddetinin EPB-DNA etkileşimine etkisi araştırıldı. DNA'nın bir poly-anyon olmasından dolayı, elektrostatik etkileşimler etkili olabilmektedir. Ancak ortama artan konsantrasyonlarda ilave edilen KCl'nin ortamın iyon şiddetini aşamalı olarak arttırmasına ve aşırısına gidilmesine rağmen EPB-DNA etkileşim akım pikinde herhangi bir değişme gözlenmemiştir. Deneysel olarak elde edilen bu sonuç bağlanma sürecinde EPB üzerindeki yükün önemli olmadığını

göstermektedir. Yani EPB–DNA ekileşiminde elektrostatik etkileşimlerin etkisi yoktur. DNA konsantrasyonu arttıkça EPB ait pik potansiyelinin pozitif yönde kayma göstermesi EPB-DNA etkileşimlerinin MPB-DNA etkileşiminde olduğu gibi baz çiftleri arasına girerek gerçekleştiğini (interkalasyon) göstermektedir (Aslanoglu, 2006; Aslanoglu ve Ayne, 2004; Aslanoglu ve ark., 2000). EPB-DNA etkileşiminde bağlanma sabiti; aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır. Buna göre;

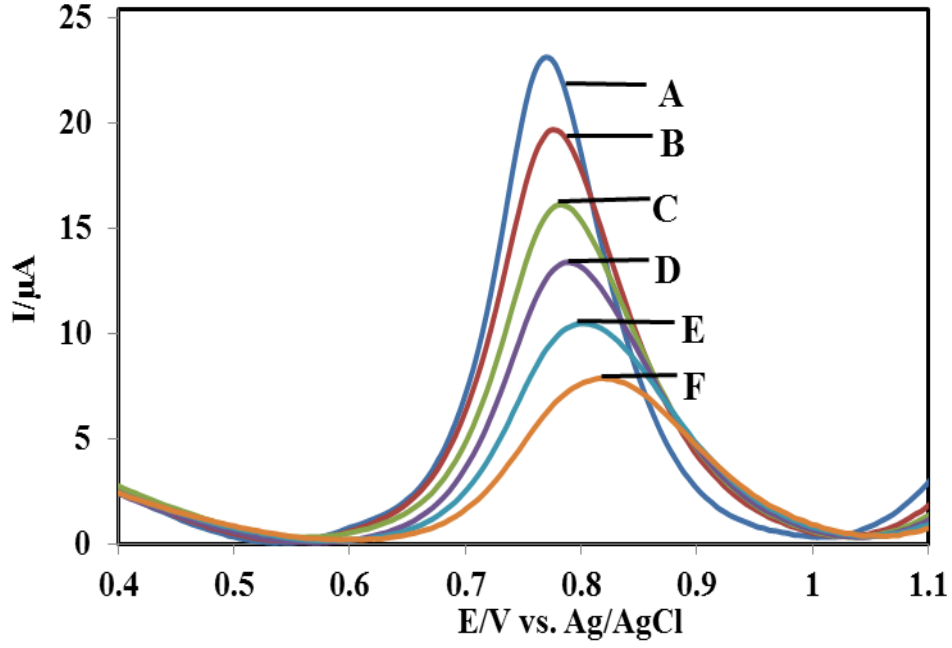
$$I_p^2 = \frac{1}{K[DNA]} (I_{p_0}^2 - I_p^2) + I_{p_0}^2 - [DNA] \quad (4.7)$$

Burada  $I_{p_0}$  ve  $I_p$  sırasıyla DNA yokluğunda ve DNA varlığındaki EPB' ye ait pik akımlarını gösterirken, K; EPB-DNA etkileşiminin bağlanma sabitini ve [DNA] konsantrasyonunu göstermektedir.

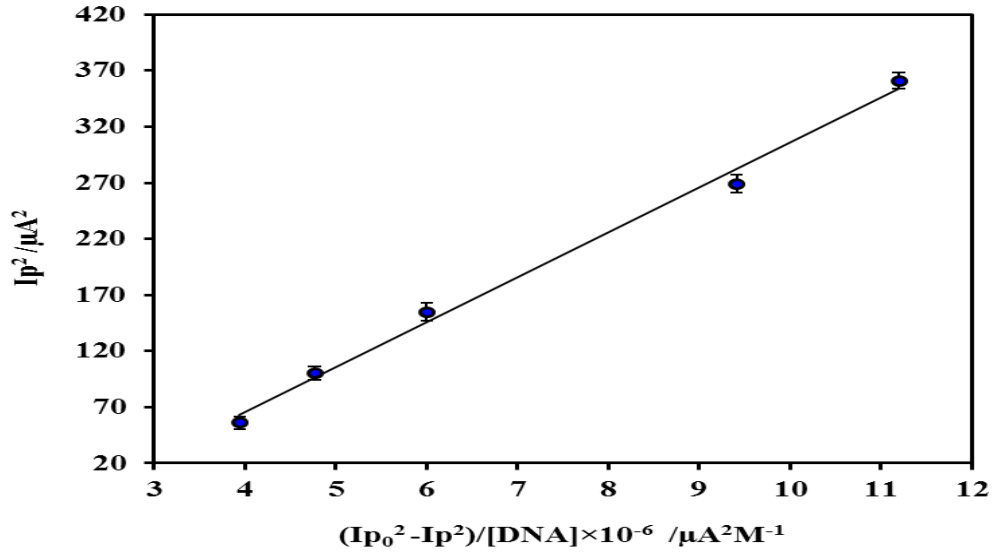
Bu denklemden yararlanarak  $I_p^{2'}$  ye karşı  $(I_{p_0}^2 - I_p^2)/[DNA]$ ' ya karşı çizilen grafiğin eğiminden  $K^{-1}$  elde edilmektedir.

Şekil 4.16.' da elde edilen doğrunun eğiminden K bağlanma sabitinin;  $2.51 (\pm 0.40) \times 10^4$  olduğu hesaplanmıştır. Burada interkalasyon ile bağlanan bu molekülün K değeri EPB-DNA arasında oldukça güçlü bir bağlanmanın etkili olduğunu göstermektedir. Bu etkileşme Van der Waals kuvvetleriyle tutulan DNA komşu baz çifti arasına düzlemsel bir molekül olan EPB molekülünün girmesiyle gerçekleşir. Aromatik düzlemsel EPB molekülün DNA' nın baz çiftleri arasına yerleşmesi için bazların birbirinden ayrılması ve çift sarmalın kısmen çözülmesi gerekir. EPB-DNA etkileşiminde standart Gibbs serbest enerji değişimini aşağıda verilen eşitlikten - 25.99 KJ/mol olarak hesaplayabiliriz. (Aslanoglu, 2006; Aslanoglu ve Ayne, 2004; Aslanoglu ve ark., 2000).

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (4.8)$$



Şekil 4.15. 0.1  $\mu\text{M}$  EPB' nin 0.1 M pH 7.0 PBS çözeltisi içinde çift sarmallı DNA çözeltisi ile titrasyonuna ait kare dalga voltamogramları. Tarama hızı: 50 mV/s. DNA Konsantrasyonları: A)0.0 M; B) $1.5 \times 10^{-5}$  M; C) $3.0 \times 10^{-5}$  M; D) $6.0 \times 10^{-5}$  M; E) $9.0 \times 10^{-5}$  M; F) $1.2 \times 10^{-4}$  M.



Şekil 4.16. EPB' nin çift sarmallı DNA' ya bağlanma sabitini hesaplamak için  $I_p^{2^1}$  ye karşı çizilen  $(I_{p_0}^2 - I_p^2)/[\text{DNA}]$  grafiği

## 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Karbon nanofiber, altın, kobalt ve nikelten oluşan üçlü metalik nanoparçacıklarının bir kompoziti yeni bir voltametrik platformun hazırlanmasında kullanılmıştır. Önerilen voltametrik platform, farmasotik ve kozmetik ürünlerdeki etil parabenin (EPB) saptanması için kullanılmıştır. Elektrot yüzeyindeki tabakaları, X-ışınları difraksiyonu yöntemleri (XRD) ve infrared spektroskopisi (FTIR) kullanılarak karakterize edilmiştir. Bir çok elektrotla karşılaştırıldığında bu elektrot sistemi (Au-Ni-Co)NPs-CNFs / GCE, EPB için yüksek katalitik etki göstermiş ve elektrokimyasal davranışlarını geliştirmiştir. Önerilen kompozit tabaka temelli elektrot, EPB için 0.768 V civarında iyi tanımlanmış bir yükseltgenme piki vermiştir. EPB'nin saptanması, kare dalga voltametrisi (SWV) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektrot, (Au-Ni-Co) NPs-CNFs / GCE' de EPB için  $1 \times 10^{-9}$  ila  $1.0 \times 10^{-7}$  M konsantrasyon aralığında doğrusal bir grafik vermiştir. Kompozit malzeme EPB için  $3.5 \times 10^{-10}$  molarlık bir saptama sınırına olanak vermiştir. (Au-Ni-Co) NPs-CNFs / GCE'de yüzeyinde EPB için mükemmel tekrarlanabilirlik, yüksek keskinlik, yüksek doğruluk elde edilmiştir. Kompozit tabaka temelli platform farmasotik ve kozmetik ürünlerde EPB'nin saptanmasına başarılı bir şekilde uygulanmıştır. EPB'nin duyarlı bir şekilde saptanması hak sağlığı açısından oldukça önemlidir ayrıca veriler EPB'nin  $2,51 \times 10^4$  lük bir bağlanma sabiti ile interkalasyon modunda DNA molekülüne bağlandığını göstermiştir.

## KAYNAKLAR

- ALSHANA, U., ERTAS, N. and GOGER, N. G. 2015. Determination of parabens in human milk and other food samples by capillary electrophoresis after dispersive liquid-liquid microextraction with back-extraction. *Food Chem*, 181: 1-8.
- ASLANOGLU, M. 2006. Electrochemical and Spectroscopic Studies of the Interaction of Proflavine with DNA. *Analytical Sciences*, 22: 439-443.
- ASLANOGLU, M. and AYNE, G. 2004. Voltammetric studies of the interaction of quinacrine with DNA. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 658- 663.
- ASLANOGLU, M., ISAAC, C. J., HOULTON, A. and HORROCKS, B. R. 2000. Voltammetric measurements of the interaction of metal complexes with nucleic acids. *The Analyst*, 125: 1791-1798.
- AZZOUZ, A., RASCON, A. J. and BALLESTEROS, E. 2016. Simultaneous determination of parabens, alkylphenols, phenylphenols, bisphenol A and triclosan in human urine, blood and breast milk by continuous solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *J. Pharm Biomed Anal*, 119: 16-26.
- BAGHAYERI, M., VEISI, H., VEISI, H., MALEKI, B., KARIMI-MALEH, H. and BEITOLLAHI, H. 2014. Multi-walled carbon nanotubes decorated with palladium nanoparticles as a novel platform for electrocatalytic sensing applications. *RSC Adv.*, 4, 49: 595-49604.
- BARANOWSKA, I., WOJCIECHOWSKA, I., SOLARZ, N. and KRUTYSZA, E. 2014. Determination of preservatives in cosmetics, cleaning agents and pharmaceuticals using fast liquid chromatography. *J Chromatogr Sci*, 52: 88-94.
- BEITOLLAHI, H., EBADINEJAD, F., SHOJAIE, F. and TORKZADEH-MAHANI, M. 2016a. A magnetic core-shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/MWCNT nanocomposite modified carbon paste electrode for amplified electrochemical sensing of amlodipine and hydrochlorothiazide. *Anal. Methods*, 8: 6185-6193.
- BEITOLLAHI, H. and GARKANI NEJAD, F. 2016. Graphene Oxide/ZnO Nano Composite for Sensitive and Selective Electrochemical Sensing of Levodopa and Tyrosine Using Modified Graphite Screen Printed Electrode. *Electroanalysis*, 28: 2237-2244.
- BEITOLLAHI, H., GHOLAMI, A. and GANJALI, M. R. 2015. Preparation, characterization and electrochemical application of Ag-ZnO nanoplates for voltammetric determination of glutathione and tryptophan using modified carbon paste electrode. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 57: 107-12.
- BEITOLLAHI, H., IVARI, S. G. and TORKZADEH-MAHANI, M. 2016b. Voltammetric determination of 6-thioguanine and folic acid using a carbon paste electrode modified with ZnO-CuO nanoplates and modifier. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 69: 128-33.
- BEITOLLAHI, H., KARIMI-MALEH, H. and KHABAZZADEH, H. 2008. Nanomolar and Selective Determination of Epinephrine in the Presence of Norepinephrine Using Carbon Paste Electrode Modified with Carbon Nanotubes and Novel 2-(4-Oxo-3-phenyl-3,4-dihydroquinazolinyl)-

- N'-phenyl-hydrazinecarbothioamide. *Analytical Chemistry*, 80, 9848-9851.
- BEITOLLAHI, H. and NEKOOEI, S. 2016. Application of a Modified CuO Nanoparticles Carbon Paste Electrode for Simultaneous Determination of Isoperenaline, Acetaminophen and N-acetyl-L-cysteine. *Electroanalysis*, 28: 645-653.
- BEITOLLAHI, H., TAJIK, S. and JAHANI, S. 2016c. Electrocatalytic Determination of Hydrazine and Phenol Using a Carbon Paste Electrode Modified with Ionic Liquids and Magnetic Core-shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>/MWCNT Nanocomposite. *Electroanalysis*, 28: 1093-1099.
- ENSAFI, A. A., JAMEI, H. R., HEYDARI-BAFROOEI, E. and REZAEI, B. 2014. Development of a voltammetric procedure based on DNA interaction for sensitive monitoring of chrysoidine, a banned dye, in foods and textile effluents. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 202: 224-231.
- ESTEKI, M., NOUROOZI, S. and SHAHSAVARI, Z. 2016. A fast and direct spectrophotometric method for the simultaneous determination of methyl paraben and hydroquinone in cosmetic products using successive projections algorithm. *Int J Cosmet Sci*, 38: 25-34.
- GALINARO, C. A., PEREIRA, F. M. and VIEIRA, E. M. 2015. Determination of Parabens in Surface Water from Mogi Guaçu River (São Paulo, Brazil) Using Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Based on Low Density Solvent and LC-DAD. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 37
- GHOLIVAND, M. B., SHAMSIPUR, M., DEHDASHTIAN, S. and RAJABI, H. R. 2014. Development of a selective and sensitive voltammetric sensor for propylparaben based on a nanosized molecularly imprinted polymer-carbon paste electrode. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 36: 102-7.
- GIL, E. D., ANDRADE, C. H., BARBOSA, N. L., BRAGA, R. C. and SERRANO, S. H. P. 2012. Cyclic Voltammetry and Computational Chemistry Studies on the Evaluation of the Redox Behavior of Parabens and other Analogues. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23: 565-572.
- GOMES, F. E. R., DE SOUZA, N. E., GALINARO, C. A., ARRIVETI, L. O. R., DE ASSIS, J. B. and TREMILIOSI-FILHO, G. 2016. Electrochemical degradation of butyl paraben on platinum and glassy carbon electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 769: 124-130.
- GUO, Q., LIU, D., ZHANG, X., LI, L., HOU, H., NIWA, O. and YOU, T. 2014. Pd-Ni alloy nanoparticle/carbon nanofiber composites: preparation, structure, and superior electrocatalytic properties for sugar analysis. *Anal Chem*, 86: 5898-905.
- HAN, C., XIA, B., CHEN, X., SHEN, J., MIAO, Q. and SHEN, Y. 2016. Determination of four paraben-type preservatives and three benzophenone-type ultraviolet light filters in seafoods by LC-QqLIT-MS/MS. *Food Chem*, 194: 1199-207.
- JAHANI, S. and BEITOLLAHI, H. 2016. Selective Detection of Dopamine in the Presence of Uric Acid Using NiO Nanoparticles Decorated on Graphene Nanosheets Modified Screen-printed Electrodes. *Electroanalysis*, 28: 2022-2028.
- JIMENEZ-DIAZ, I., ZAFRA-GOMEZ, A., BALLESTEROS, O. and NAVALON, A. 2014. Analytical methods for the determination of personal care products in human samples: an overview. *Talanta*, 129: 448-58.

- KAJORNKAVINKUL, S., PUNRAT, E., SIANGPROH, W., RODTHONGKUM, N., PRAPHAIRAKSIT, N. and CHAILAPAKUL, O. 2016. Graphene/polyvinylpyrrolidone/polyaniline nanocomposite-modified electrode for simultaneous determination of parabens by high performance liquid chromatography. *Talanta*, 148: 655-60.
- KALAMBATE, P. K. and SRIVASTAVA, A. K. 2016. Simultaneous voltammetric determination of paracetamol, cetirizine and phenylephrine using a multiwalled carbon nanotube-platinum nanoparticles nanocomposite modified carbon paste electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 233: 237-248.
- LAVANYA, N., FAZIO, E., NERI, F., BONAVIDA, A., LEONARDI, S. G., NERI, G. and SEKAR, C. 2016. Electrochemical sensor for simultaneous determination of ascorbic acid, uric acid and folic acid based on Mn-SnO<sub>2</sub> nanoparticles modified glassy carbon electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 770: 23-32.
- LIU, J., ZHU, G., CHEN, M., MA, X. and YANG, J. 2016. Fabrication of electrospun ZnO nanofiber-modified electrode for the determination of trace Cd(II). *Sensors and Actuators B: Chemical*, 234, 84-91.
- LORENZO, M. Á., SÁNCHEZ ARRIBAS, A., MORENO, M., BERMEJO, E., CHICHARRO, M. and ZAPARDIEL, A. 2013. Determination of butylparaben by adsorptive stripping voltammetry at glassy carbon electrodes modified with multi-wall carbon nanotubes. *Microchemical Journal*, 110: 510-516.
- LUO, P., LIU, J., LI, Y., MIAO, Y. and YE, B. 2012. Voltammetric Determination of Methylparaben in Cosmetics Using a Multi-Wall Carbon Nanotubes/Nafion Composite Modified Glassy Carbon Electrode. *Analytical Letters*, 45: 2445-2454.
- MADAKBAŞ, S., KAMILOĞLU, S. and YETIMOĞLU, E. K. 2015. Determination of methylparaben by differential pulse voltammetry using a glassy carbon electrode modified with polypyrrole. *Journal of Analytical Chemistry*, 70: 725-730.
- MAHMOUDI MOGHADDAM, H., BEITOLLAHI, H., TAJIK, S. and SOLTANI, H. 2015. Fabrication of a Nanostructure Based Electrochemical Sensor for Voltammetric Determination of Epinephrine, Uric Acid and Folic Acid. *Electroanalysis*, 27: 2620-2628.
- MICHALKIEWICZ, S. J., MAGDALENA; SKORUPA, AGATA 2016. Voltammetric Determination of Total Content of Parabens at a Carbon Fiber Microelectrode in Pharmaceutical Preparations. *Int. J. Electrochem. Sci.* 11: 1661 - 1675
- MOLAAKBARI, E., MOSTAFAVI, A., BEITOLLAHI, H. and ALIZADEH, R. 2014. Synthesis of ZnO nanorods and their application in the construction of a nanostructure-based electrochemical sensor for determination of levodopa in the presence of carbidopa. *Analyst*, 139: 4356-64.
- NAIK, K. M. and NANDIBEWOOR, S. T. 2014. Electroanalytical method for the determination of methylparaben. *Sensors and Actuators A: Physical*, 212: 127-132.
- PEREZ-RAFOLS, C., SERRANO, N., DIAZ-CRUZ, J. M., ARINO, C. and ESTEBAN, M. 2016. Glutathione modified screen-printed carbon nanofiber

- electrode for the voltammetric determination of metal ions in natural samples. *Talanta*, 155: 8-13.
- POTOURIDIS, T., BERGER, E. and PÜTTMANN, W. 2016. Analysis of alkyl esters of p-hydroxybenzoic acid (parabens) in baby teethingers via gas chromatography-quadrupole mass spectrometry (GC-qMS) using a stable isotope dilution assay (SIDA). *Anal. Methods*, 8: 3466-3474.
- RODAS, M., PORTUGAL, L. A., AVIVAR, J., ESTELA, J. M. and CERDA, V. 2015. Parabens determination in cosmetic and personal care products exploiting a multi-syringe chromatographic (MSC) system and chemiluminescent detection. *Talanta*, 143: 254-62.
- STETER, J. R., ROCHA, R. S., DIONÍSIO, D., LANZA, M. R. V. and MOTHEO, A. J. 2014. Electrochemical oxidation route of methyl paraben on a boron-doped diamond anode. *Electrochimica Acta*, 117: 127-133.
- SUN, J., LIU, Y., LV, S., HUANG, Z., CUI, L. and WU, T. 2016. An Electrochemical Sensor Based on Nitrogen-doped Carbon Nanofiber for Bisphenol A Determination. *Electroanalysis*, 28: 439-444.
- TAO, F., SHEN, Y. and WANG, L. 2012. Controlled fabrication of flower-like nickel oxide hierarchical structures and their application in water treatment. *Molecules*, 17: 703-15.
- TEMERK, Y., IBRAHIM, M., IBRAHIM, H. and KOTB, M. 2016. Interactions of an anticancer drug lomustine with single and double stranded DNA at physiological conditions analyzed by electrochemical and spectroscopic methods. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 769: 62-71.
- VALLE-SISTAC, J., MOLINS-DELGADO, D., DIAZ, M., IBANEZ, L., BARCELO, D. and SILVIA DIAZ-CRUZ, M. 2016. Determination of parabens and benzophenone-type UV filters in human placenta. First description of the existence of benzyl paraben and benzophenone-4. *Environ Int*, 88: 243-9.
- VILIAN, A. T. E., HWANG, S.-K., KWAK, C. H., OH, S. Y., KIM, C.-Y., LEE, G.-W., LEE, J. B., HUH, Y. S. and HAN, Y.-K. 2016. Pt-Au bimetallic nanoparticles decorated on reduced graphene oxide as an excellent electrocatalysts for methanol oxidation. *Synthetic Metals*, 219: 52-59.
- WANG, J. Y., ZHANG, D. L., CHU, Q. C. and YE, J. N. 2010a. Simultaneous Determination of Phenolic Additives in Cosmetics by Micellar Electrokinetic Capillary Chromatography with Electrochemical Detection. *Chinese Journal of Chemistry*, 28: 313-319.
- WANG, Y., CAO, Y., FANG, C. and GONG, Q. 2010b. Electrochemical sensor for parabens based on molecular imprinting polymers with dual-templates. *Anal Chim Acta*, 673: 145-50.
- YE, X., TAO, L. J., NEEDHAM, L. L. and CALAFAT, A. M. 2008. Automated on-line column-switching HPLC-MS/MS method for measuring environmental phenols and parabens in serum. *Talanta*, 76: 865-71.
- ZHANG, L., JIANG, Y., WANG, L., ZHANG, C. and LIU, S. 2016a. Hierarchical porous carbon nanofibers as binder-free electrode for high-performance supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 196: 189-196.
- ZHANG, M., WANG, S., LI, T., CHEN, J., ZHU, H. and DU, M. 2016b. Nitrogen and gold nanoparticles co-doped carbon nanofiber hierarchical structures for efficient hydrogen evolution reactions. *Electrochimica Acta*, 208: 1-9.

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Tuğçe TEKER  
**Uyruğu** : T.C.  
**Doğum Yeri ve Tarihi** : ADANA 1989  
**Bölüm** : Kimya  
**Enstitü** : Fen Bilimleri Enstitüsü  
**Ana Bilim Dalı** : Kimya  
**Telefon** : 05316364012  
**e-mail** : tugceteker\_01@hotmail.com

### EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Adana Erkek Lisesi, SEYHAN	2006
Üniversite	: Harran Üniversitesi, Merkez, ŞANLIURFA	2014
Yüksek lisans	: Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens.	2016

### UZMANLIK ALANI

Analitik Kimya

### YABANCI DİLLER

İngilizce

### YAYINLAR

KUTLUAY BAYTAK A., TEKER T., DUZMEN Ş. & ASLANOĞLU.  
2017. A novel electrochemical platform based on carbon nanofibers and tri-metallic nanoparticles of gold, nickel and cobalt for the quantification of ethyl paraben. Materials Science and Engineering C, 72: 301–307.