

T.C.
NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KADMİYUM (II) İYONLARININ KANTİTATİF TAYİNİ
İÇİN ELEKTROKİMYASAL SENSÖRLERİN
GELİŞTİRİLMESİ

Tezi Hazırlayan

Leyla AKTEPE

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Zeliha LEBLEBİCİ

Biyoloji Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

TEMMUZ 2020

NEVŞEHİR

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamda araştırmamın her aşamasında bana yol gösteren, yardımcı olan, engin bilgisi, tecrübesi ve önerileriyle araştırmayı yöneten, yönlendiren ve katkı sağlayan başta kıymetli tez danışman hocalarım Prof. Dr. Zeliha LEBLEBİCİ ve Dr. Öğr. Üyesi Hilal İNCEBAY’a çok teşekkür ederim.

Araştırmanın uygulama aşamasında laboratuvarların kullanımında her türlü kolaylığı sağlayan Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’ne şükranlarımı sunarım.

Hayatımın her anında olduğu gibi tez çalışması süresince de beni her türlü destekleyen değerli aile büyüklerime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimimin her aşamasında sabırla yanımda olan, desteğini her zaman hissettiğim başta kıymetli eşim Doç. Dr. Vedat AKTEPE olmak üzere canım kızlarım Gülnaz AKTEPE ve Gülenay AKTEPE’ye kucak dolusu sevgilerimle.

KADMIYUM (II) İYONLARININ KANTİTATİF TAYİNİ İÇİN ELEKTROKİMYASAL SENSÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

LEYLA AKTEPE

**NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Temmuz 2020

ÖZET

Bu tez çalışmasında kuru yeşil çay yapraklarının etanol ekstraksiyonu ile elde edilen ekstraktı (Ekst), HNO_3 ve HClO_4 ile fonksiyonlandırılmış çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNTs) ile dekore edilerek nanobiyo yapı bir kompozit elde edilmiştir. Bu nanobiyo yapı kompozit Camsı Karbon Elektrodun (GCE) yüzeyine immobilize edilmiştir. Ekstrakt ile modifiye edilmiş (Ekst/GCE), MWCNTs ile modifiye edilmiş (MWCNTs/GCE) ve Ekst+MWCNTs ile modifiye edilmiş (Ekst+MWCNTs/GCE) yüzeyler, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) tekniği ile mikroskobik ve Dönüşümlü Voltametri (CV) tekniğiyle elektrokimyasal olarak karakterize edilmiştir. Ekst+MWCNTs nanobiyokompozitiyle modifiye edilen GCE yüzeyde kadmiyum(II) (Cd(II)) iyonlarının elektrokimyasal tayini Diferansiyel Puls Sıyırma Voltametrisi tekniği (DPSV) ile gerçekleştirilmiş ve optimum koşullarda Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyde Cd (II) iyonları konsantrasyonlarına bağlı pik akımları $0,05\sim 6,0\ \mu\text{M}$ aralıkta doğrusallık göstermiş, korelasyon katsayısı (R^2) 0,9933, saptama limiti $1,01\cdot 10^{-8}\text{ M}$ olarak hesaplanmıştır. Önerilen nanobiyoyapılı sensör (Ekst+MWCNTs/GCE) uzun süreli kararlılık, yüksek seçicilik, gelişmiş voltametrik davranış, iyi tekrarlanabilirlik göstermiştir. Standart ekleme yöntemi kullanılarak Kızılırmak nehir suyu ve içme suyu örneklerinde Cd (II) iyonlarının başarı ile

kantitatif tayini gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal olarak elde edilen sonuçlar İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometrisi (ICP-MS) ile elde edilenlerle karşılaştırılmış ve tutarlı olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: *Kadmiyum, elektrokimyasal sensör, çok duvarlı karbon nanotüp, modifikasyon, yeşil çay ekstraksiyonu*

Tez Danışmanları: *Prof. Dr. Zeliha LEBLEBİCİ ve Dr. Öğr. Üyesi Hilal İNCEBAY*

Sayfa Adeti: 123

DEVELOPMENT OF ELECTROCHEMICAL SENSORS FOR QUANTITATIVE DETERMINATION OF CADMIUM (II) IONS

(M. Sc. Thesis)

LEYLA AKTEPE

NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ UNIVERSITY

INSTITUTE OF SCIENCE

July 2020

ABSTRACT

In this thesis study, a nanobio composite was obtained by decorating the extract of dry green tea leaves that is processed by ethanol extraction (Ext) with HNO₃ and HClO₄. This nanobio structured composite is immobilized on the surface of the Glassy Carbon Electrode (GCE). Surfaces modified with extract (Ext/GCE), modified with MWCNTs (MWCNTs/GCE) and modified with Ext+MWCNTs (Ext+MWCNTs/GCE) were characterized electrochemically by Scanning Electron Microscopy (SEM) technique and microscopic and alternating voltammetry (CV) technique. Electrochemical determination of cadmium (II) (Cd (II)) ions on GCE surface modified with Ext+MWCNTs nanobiocomposite was performed by Differential Pulse Stripping Voltammetry technique (DPSV) and at optimum conditions, Ext+MWCNTs/GCE peak currents due to Cd (II) ions concentrations showed linearity in the range of 0.05 ~ 6.0 µM, correlation coefficient (R^2) as 0.9933 and detection limit was calculated $1,01 \cdot 10^{-8}$ M. The proposed nanobiostructured sensor (Ext+MWCNTs/GCE) showed long-term stability, high selectivity, improved voltammetric behavior, good reproducibility. Successful quantitative determination of Cd (II) ions was performed in Kızılırmak river and drinking water samples using the standard addition method.

Electrochemically obtained results were compared with those obtained with Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) and found to be consistent.

Keywords: *Cadmium, electrochemical sensor, Multi-walled carbon nanotube, modification, green tea extraction*

Thesis Supervisors: *Prof. Dr. Zeliha LEBLEBİCİ, Assit. Dr. Hilal İNCEBAY*

Page Number:123

İÇİNDEKİLER TABLOSU

KABUL VE ONAY	i
TEZ BİLDİRİM SAYFASI	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
TABLolar DİZİNİ	xv
SİMGELER DİZİNİ	xvii
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	4
GENEL BİLGİ.....	4
2.1. Ağır Metaller ve Genel Özellikleri.....	4
2.1.1. Kadmiyum (Cd)	6
2.2. Çayın Tarihsel Gelişimi.....	8
2.2.1. Yeşil çay (<i>Camellia sinensis</i>) (L.) Kuntze.....	9
2.2.2. Yeşil çay bitkisinin biyokimyasal yapısı	10
2.3. Elektrokimyasal Sensörler.....	12
2.4. Elektrokimyasal yöntemler.....	13
2.4.1. Voltametri	13
2.4.2. Voltametrde kullanılan elektrot türleri	13
2.4.2.1. Referans elektrot	14
2.4.2.2. Çalışma elektrodu.....	14
2.4.2.3. Karşıt elektrot.....	15
2.4.3. Voltametrde uyarma sinyalleri	15
2.4.3.1. Dönüşümlü voltametri.....	16
2.4.3.2. Kare dalga voltametri	17
2.4.3.3. Diferansiyel puls voltametri	17
2.4.3.4. Sıyırma voltametrisi	18
2.5. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometrisi	20
BÖLÜM 3	22

KAYNAK TARAMASI	22
BÖLÜM 4	29
MATERYAL VE YÖNTEM	29
4.1. Kimyasal Maddeler.....	29
4.2. Kullanılan Cihazlar	30
4.3. Deneysel Çalışmalar	31
4.3.1. Yeşil çay ekstraksiyonu	31
4.3.2. Biyokompozitlerin hazırlanması.....	31
4.3.3. Çözeltilerin hazırlanması	32
4.3.4. Çalışmada kullanılan elektrot yüzeyinin temizlenmesi	33
4.3.5. Modifiye elektrot yüzeylerinin hazırlanması	35
4.3.6. Yalın GCE ve modifiye GCE yüzeylerin karakterizasyonu	36
4.3.7. Cd (II) iyonlarının kantitatif tayini için önerilen sensorün elektrokimyasal uygulamaları	37
4.3.7.1. Optimizasyon çalışmaları.....	37
4.3.7.2. Cd (II) iyonlarının kantitatif tayini.....	38
4.3.7.3. Performans faktörlerinin incelenmesi	38
4.3.7.4. Analitik uygulamalar.....	39
BÖLÜM 5	41
BULGULAR VE TARTIŞMA	41
5.1. Yeşil Çay Ektraktının Karakterizasyonu	41
5.1.1. Fourier transform infrared spektroskopisi analizi.....	41
5.1.2. Ekst/GCE, MWCNTs/GCE ve Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerin Taramalı elektron mikroskop görüntüleri	43
5.2. Modifiye Yüzeylerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu	45
5.2.1. Yüzeylerinin dönüşümlü voltametri tekniği ile elektrokimyasal karakterizasyonu	45
5.2.1.1. Yalın GCE, Ekst/GCE, MWCNTs/GCE ve Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerde pH çalışması	48
5.2.1.2. Yalın GCE, Ekst/GCE, MWCNTs/GCE ve Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerde tarama hızı çalışması	53
5.3. Cd (II) İyonlarının Kantitatif Tayininde Önerilen Sensorün Elektrokimyasal Uygulamaları	57
5.3.1 Optimizasyon çalışmaları	57
5.3.1.1. Çalışma yüzeyinin belirlenmesi	57

5.3.1.2. Destek elektrolit seçimi.....	59
5.3.1.3. Optimum pH'ın belirlenmesi	60
5.3.1.4. Optimum sabit potansiyelin belirlenmesi	62
5.3.1.5. Optimum bekletme süresinin belirlenmesi	63
5.3.1.6. Optimum madde miktarının belirlenmesi	65
5.3.2. Cd (II) iyonlarının kantitatif tayini	66
5.3.3. Performans faktörlerinin incelenmesi.....	68
5.3.3.1. Tekrarlanabilirlik.....	68
5.3.3.2. Kararlılık	71
5.3.3.3. Girişim etkisi.....	73
5.4. Elektrokimyasal Yöntemle Cd (II) İyonlarının Gerçek Numunelerde Saptanması ve Spektroskopik Yöntem Sonuçları ile Karşılaştırılması.....	76
BÖLÜM 6	80
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	80
6.1. Sonuçlar.....	80
6.2. Öneriler.....	81
BÖLÜM 7	82
KAYNAKLAR	82
ÖZGEÇMİŞ	103

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil.2.1. Ağır metallerin insan ile etkileşim yolları.	5
Şekil.2.2. Yeşil çay üretimi	10
Şekil.2.3. Çaydaki bazı önemli polifenolik kateşinlerin yapıları.....	11
Şekil.2.4. Voltametrik tekniklerin potansiyel tarama programları ve voltamogramları/ polarogramları	16
Şekil.2.5. Tersinir bir CV voltamogramı	17
Şekil.2.6. SWV voltamogramı	17
Şekil.2.7. DPV voltamogramı	18
Şekil.2.8. Sıyırma voltametrisi tekniğinde gerçekleşen basamakların şematik gösterimi	19
Şekil.2.9. ICP-MS sistem bileşenleri	21
Şekil.4.1. a) Gamry Interface 1000B Potentiostat/Galvanostat/ZRA b) Bioanalytical System (BAS) C3 hücre sistemi	30
Şekil.4.2. a- Referans elektrot (Ag/AgCl) b- Çalışma elektrodu (GCE) c- Karşıt elektrot (Platin tel).....	31
Şekil.4.3. a. MWCNTs, b. Ekstrakt, c. Ekst+MWCNTs biyokompozit süspansiyonları	32
Şekil.4.4. Yalın GCE yüzeyin 100 mM TBATFB içeren CH ₃ CN'de hazırlanmış olan 1,0 mM ferrosen çözeltisinde -0,2/+0,4 V potansiyel aralığında Ag/AgNO ₃ referans elektroduna karşı 100 mV/s tarama hızında CV tekniği ile alınan yüzey voltamogramı	34
Şekil.4.5. Yalın GCE yüzeyin pH=2,0 olan BR tamponunda hazırlanmış 1,0 mM K ₃ Fe[CN] ₆ çözeltisinde +0,6/0,0 V potansiyel aralığında Ag/AgCl/KCl _(doy) referans elektroduna karşı 100 mV/s tarama hızında CV tekniği ile alınan yüzey voltamogramı	35
Şekil.4.6. a-MWCNTs/GCE b-Ekst/GCE c- Ekst+MWCNTs/GCE modifiye yüzeylerin hazırlanması.....	36
Şekil.5.1. Etanol ve metanol çözücülerini eşliğinde ayrı ayrı elde edilen yeşil çay ekstraktlarının FTIR spektrumları	43
Şekil.5.2. 300 nm boyuttaki a-Ekst/GCE, b-MWCNTs/GCE c-Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylere ait SEM görüntüleri.....	45
Şekil.5.3. Yalın GCE, Ekst/GCE, MWCNTs/GCE ve Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerin 1,0 mM ferrosen çözeltisinde -0,2/0,4 V potansiyel aralığında	

- Ag/AgNO₃ referans elektroduna karşı 100 mV/s tarama hızında CV tekniği ile alınan yüzey voltamogramları46
- Şekil.5.4.** Yalın GCE, Ekst/GCE, MWCNTs/GCE ve Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerin 1,0 mM K₃Fe[CN]₆ çözeltisinde +0,6/0,0 V potansiyel aralığında, Ag/AgCl/KCl_(doy) referans elektroduna karşı 100 mV/s tarama hızında CV tekniği ile alınan yüzey voltamogramları.....47
- Şekil.5.5.** Yalın GCE, Ekst/GCE, MWCNTs/GCE ve Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerin 1,0 mM Rutenyum hegzamin (III) klorür çözeltisinin -0,5/0,2 V potansiyel aralığında Ag/AgCl/KCl_(doy) referans elektroduna karşı 100 mV/s tarama hızında CV tekniği ile alınan yüzey voltamogramları.....48
- Şekil.5.6.** Yalın GCE yüzeyin sırası ile pH=2,0, 4,0, 6,0, 8,0, 10,0, 12,0 olan BR tampon çözeltilerinde +0,6-0,0 V potansiyel aralığında 100m V/s tarama hızında Ag/AgCl/KCl_(doy) referans elektroduna karşı 1,0 mM K₃Fe[CN]₆ probuna ait CV tekniği ile alınan yüzey voltamogramları49
- Şekil.5.7.** Ekst/GCE yüzeyin sırası ile pH=2,0, 4,0, 6,0, 8,0, 10,0, 12,0 olan BR tampon çözeltilerinde +0,6-0,0 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızında Ag/AgCl/KCl_(doy) referans elektroduna karşı 1,0 mM K₃Fe[CN]₆ probuna ait CV tekniği ile alınan yüzey voltamogramları50
- Şekil.5.8.** MWCNTs/GCE yüzeyin sırası ile pH=2,0, 4,0, 6,0, 8,0, 10,0, 12,0 olan BR tampon çözeltilerinde +0,6-0,0 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızında Ag/AgCl/KCl_(doy) referans elektroduna karşı 1,0 mM K₃Fe[CN]₆ probuna ait CV tekniği ile alınan yüzey voltamogramları51
- Şekil.5.9.** Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyin sırası ile pH=2,0, 4,0, 6,0, 8,0, 10,0, 12,0 olan BR tampon çözeltilerinde +0,6-0,0 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızında Ag/AgCl/KCl_(doy) referans elektroduna karşı 1,0 mM K₃Fe[CN]₆ probuna ait CV tekniği ile alınan yüzey voltamogramları.....52
- Şekil.5.10.** Yalın GCE yüzeyin 100 mM TBATFB içeren CH₃CN’de hazırlanmış olan 1,0 mM ferrosen çözeltisinde 50; 100; 200; 300; 400; 500 mV/s tarama hızlarında Ag/AgNO₃ referans elektroduna karşı CV tekniği kullanılarak kaydedilen yüzey voltamogramlar.....53
- Şekil.5.11.** Ekst/GCE yüzeyin 100 mM TBATFB içeren CH₃CN’de hazırlanmış olan 1,0 mM ferrosen çözeltisinde 50; 100; 200; 300; 400; 500 mV/s tarama hızlarında Ag/AgNO₃ referans elektroduna karşı CV tekniği kullanılarak kaydedilen yüzey voltamogramlar.....54
- Şekil.5.12.** MWCNTs/GCE yüzeyin 100 mM TBATFB içeren CH₃CN’de hazırlanmış olan 1,0 mM ferrosen çözeltisinde 50; 100; 200; 300; 400; 500 mV/s tarama hızlarında Ag/AgNO₃ referans elektroduna karşı CV tekniği kullanılarak kaydedilen yüzey voltamogramlar.....54
- Şekil.5.13.** Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyin 100 mM TBATFB içeren CH₃CN’de hazırlanmış olan 1,0 mM ferrosen çözeltisinde 50; 100; 200; 300; 400;

500 mV/s tarama hızlarında Ag/AgNO ₃ referans elektroduna karşı CV tekniği kullanılarak kaydedilen yüzey voltamogramlar	55
Şekil.5.14. Şekil.5.10.-5.13. arasındaki DPSV voltamogramlara ait anodik pik akımı değerlerinin tarama hızlarının kareköküne karşı grafikleri	56
Şekil.5.15. Şekil.5.11. ve Şekil.5.13.'deki Ekst/GCE ve Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerin DPSV voltamaogramlarına ait anodik pik akımları logaritmalarının tarama hızları logaritmalarına karşı grafikleri	56
Şekil.5.16. Yalın GCE, Ekst/GCE, MWCNTs/GCE ve Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerde pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında 5 µM CdCl ₂ çözeltisinin -1,0/0,0 V potansiyel aralığında -1.5 V, sabit potansiyelde ve 120 s bekleme süresi sonunda DPSV tekniği ile alınan yüzey voltamogramlar	58
Şekil.5.17. Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyde 0,1 M BR, HAc-NaAc, KNO ₃ , NH ₃ -NH ₄ Cl, APBS, stok çözeltilerinin 10 µM CdCl ₂ ile. -1,0/0,0 V potansiyel aralığında, -1.2 V sabit potansiyelde DPSV tekniği ile alınan yüzey voltamogramları.....	60
Şekil.5.18. Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyde pH=3,0; 4,0; 4,3; 4,5; 4,75; 5,0 olan 0,1 M APBS ortamlarında 10 µM Cd (II) içeren çözeltilerde -1,0/0,0 V potansiyel aralığında DPSV tekniği ile alınan yüzey voltamogramları.....	61
Şekil.5.19. Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyde pH=4,5 APBS ortamında 10 µM Cd (II) iyonlarının -1,3; -1,4; -1,5; -1,6; -1,7 V sabit potansiyellerde -1,0/0,0 V potansiyel aralığında DPSV tekniği ile alınan yüzey voltamogramları	63
Şekil.5.20. Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyde pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında 10 µM Cd (II) iyonlarının optimum koşullarda farklı bekletme sürelerinde (30; 60; 90; 120; 150; 180; 200 s) DPSV tekniği ile alınan yüzey voltamogramları.....	64
Şekil.5.21. Farklı miktarlardaki (2,0; 5,0; 7,5; 10,0 µL) Ekst+MWCNTs nanobikompozitin GCE yüzeyde modifiye edilmesiyle elde edilen Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerde pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında 10 µM Cd (II) iyonlarının optimum koşullarda DPSV tekniği ile alınan yüzey voltamogramları	66
Şekil.5.22. Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyde pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında, 0,0; 0,05; 0,5 0,9; 1,8; 2,8; 3,8; 4,6; 6,0 µM'lık Cd (II) iyonlarının optimum koşullarda DPSV tekniği ile alınan yüzey voltamogramları	67
Şekil.5.23. Şekil.5.22'de verilen Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyin voltamogramlarına ait pik akımlarına karşı pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında Cd (II) iyonlarının artan konsantrasyonlarının (0,0; 0,05; 0,5 0,9; 1,8; 2,8; 3,8; 4,6; 6,0 µM) grafiği.....	68
Şekil.5.24. 6 farklı yalın GCE ile hazırlanan Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerde pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında 5 µM Cd (II) varlığında optimum koşullarda DPSV tekniği ile alınan yüzey voltamogramları	69

- Şekil.5.25.** Tek bir yalın GCE yüzeyin tekrar tekrar hazırlanması ile elde edilen Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerde pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında 5 µM Cd (II) varlığında optimum koşullarda DPSV tekniği ile alınan yüzey voltamogramları.....70
- Şekil.5.26.** 0 saat, 24 saat, 72 saat, 120 saat, 1 hafta (168 saat), 2 hafta (336 saat) 4 hafta (672 saat) sürelerle pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında bekletilen Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerin, 5 µM Cd (II) varlığında optimum koşullarda DPSV tekniği ile alınan yüzey voltamogramları72
- Şekil.5.27.** Şekil.5.28.'de verilen Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerin voltamogramlarına ait pik akımlarına karşı, pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında bekletme süreleri grafiği.....73
- Şekil.5.28.** Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyde pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında 100 µM olan Zn (II), Pb (II), Hg (II), Mn (II), Co (II), Ni (II), Cr (II) iyonları varlığında sırayla 0,0; 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 µM derişimlerde Cd (II) iyonları içeren çözeltilerde optimum koşullarda DPSV tekniği ile alınan yüzey voltamogramları75
- Şekil.5.29.** Şekil.5.28.'da verilen DPSV voltamogramlarına ait pik akımlarına karşı Cd (II) iyonları derişimlerinin grafiği.....76
- Şekil.5.30.** Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyde pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında a) 100 µM Zn (II), Pb (II), Hg (II), Mn (II), Co (II), Ni (II), Cr (II) + 1,0 µM Cd (II) iyonlarının b) 1,0 µM Cd (II) iyonlarının optimum koşullarda DPSV tekniği ile alınan yüzey voltamogramları76
- Şekil.5.31.** Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyde 0,0; 0,2; 0,4; 1,0 µM 'lık Cd (II) iyonlarının nehir suyu numunesine ilaveleri ile elde edilen çözeltiden optimum koşullarda DPSV tekniği ile alınan yüzey voltamogramları.....77
- Şekil.5.32.** Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyde 0,0; 0,2; 0,6; 1,0 µM'lık Cd (II) iyonlarının içme suyu numunesine ilaveleri ile elde edilen çözeltiden optimum koşullarda DPSV tekniği ile alınan yüzey voltamogramları78

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo.2.1. Çevremizde yaygın olan ağır metallerin su kalite gruplarına göre izin verilen üst limitleri ($\mu\text{g/l}$) .	6
Tablo.2.2. Farklı nitelikteki materyallerin kadmiyum içerikleri .	7
Tablo.2.3. Farklı gıdalardaki rapor edilen kaynaklara göre Cd (II) iyonları düzeyleri ..	8
Tablo.2.4. Yeşil çay yaprağının bileşimi .	11
Tablo.4.1. Tezde kullanılan kimyasallar listesi	29
Tablo.5.1. FTIR spektrumuna ait titreşim frekansları (cm^{-1}) ve Literatürde rapor edilen yapılar ve titreşim frekansları	43
Tablo.5.2. Yalın GCE, Ekst/GCE, MWCNTs/GCE ve Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerde pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında 5 μM CdCl ₂ çözeltisinin -1,0/0,0 V potansiyel aralığında - 1.5 V, sabit potansiyelde ve 120 s bekleme süresi sonunda DPSV tekniği ile alınan pik akımları	58
Tablo.5.3. Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyde 0,1 M BR, HAc-NaAc, KNO ₃ , NH ₃ -NH ₄ Cl, APBS, stok çözeltilerinin 10 μM CdCl ₂ ile. -1,0/0,0 V potansiyel aralığında, -1.2 V sabit potansiyelde DPSV tekniği ile kaydedilen voltamogramlara ait voltametrik pik akımları	60
Tablo.5.4. Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyde pH=3,0; 4,0; 4,3; 4,5; 4,75; 5,0 olan 0,1 M APBS ortamlarında 10 μM Cd (II) içeren çözeltilerde -1,0/0,0 V potansiyel aralığında DPSV tekniği ile alınan voltamogramlarına ait pik akımları	62
Tablo.5.5. Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyde pH=4,5 APBS ortamında 10 μM Cd (II) iyonlarının -1,3; -1,4; -1,5; -1,6; -1,7 V sabit potansiyellerde -1,0/0,0 V potansiyel aralığında DPSV tekniği ile alınan voltamogramlarına ait pik akımları	63
Tablo.5.6. Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyde pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında 10 μM Cd (II) iyonlarının optimum koşullarda farklı bekletme sürelerinde (30; 60; 90; 120; 150; 180; 200 s) DPSV tekniği ile alınan voltamogramlarına ait pik akımları	65
Tablo.5.7. Farklı miktarlardaki (2,0; 5,0; 7,5; 10,0 μL) Ekst+MWCNTs nanobikompozitin GCE yüzeyde modifiye edilmesiyle elde edilen Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerde pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında 10 μM Cd (II) iyonlarının optimum koşullarda DPSV tekniği ile alınan voltamogramlarına ait pik akımları	66
Tablo.5.8. 6 farklı yalın GCE ile hazırlanan Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerde pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında 5 μM Cd (II) varlığında optimum koşullarda	

DPSV tekniği ile alınan voltamogramlara ait pik akımları standart sapma ve %RDS değeri	70
Tablo.5.9. Tek bir yalın GCE yüzeyin tekrar tekrar hazırlanması ile elde edilen Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerde pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında 5 µM Cd (II) varlığında optimum koşullarda DPSV tekniği ile alınan voltamogramlarına ait pik akımları Standart sapma ve %RDS değeri.....	71
Tablo.5.10. Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyde Gerçek örneklere eklenen Cd (II) iyonların DPSV tekniği ile alınan voltamogramlarından hesaplanan derişim, geri kazanım ve RSD sonuçları	78
Tablo.5.11. DPSV ve ICP-MS yöntemlerinin Kızılırmak nehir suyu ve Nevşehir içme suyu örneklerindeki Cd (II) iyonlarının belirlenmesinde derişim ve %RSD sonuçları.....	79

SİMGELER DİZİNİ

APBS	Asetat-Fosfat tampon çözeltisi (Acetate-Phosphate Buffer Solution)
RSD	Bağıl standart sapma (Relative Standard Deviation)
BR	Britton-Robinson
GCE	Camsı karbon elektrot (Glassy Carbon Electrode)
MWCNT	Çok duvarlı karbon nanotüp (Multi-Walled Carbon Nanotube)
DPSV	Diferansiyel puls sıyırma voltametrisi (Differential Pulse Stripping Voltammetry)
CV	Dönüşümlü voltametri (Cyclic Voltammetry)
ICP-MS	İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometrisi (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry)
TBATFB	Tetrabutilamonyum tetrafloroborat

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Hızlı nüfus artışı ve insanoğlunun artan ihtiyaçları doğrultusunda, doğal kaynaklarımız tüketilmekte, üretim ve tüketim artıklarıyla da çevre kirlenmektedir [1]. Bu duruma endüstriyel alanda meydana gelen hızlı gelişmelerin de katkısı büyüktür. Endüstrinin bu kadar hızlı gelişmesi, çevre kirliliğinin hızla artmasına ve kirlenen çevreyle birlikte, toprak, hava, su ve tüm canlıların yaşam alanlarının bozulmasına ve bununla birlikte, insan sağlığının da olumsuz yönde etkilenmesine neden olmaktadır. Çevre kirliliğinin en büyük nedenlerinden birisi endüstriyel atıklardan çevreye yayılan ağır metallerdir. Bu ağır metaller, topraktan suya, su yoluyla bitkilere oradan da insanlara kadar ulaşabilmekte, sindirim, solunum ve deri gibi yollarla insan vücuduna alınmaktadır. Bu nedenle tüm canlılar için tehlike oluşturmaktadır. Günümüze kadar yapılan çalışmalarda ağır metal maruziyeti oluşan insanlarda; davranış bozuklukları sinir sisteminde düzensizlikler ve bunlara bağlı olarak birçok metabolizmik sorun olduğu görülmüştür. İnsan vücudunda görülen bu etkilenme, maruz kaldığı ağır metale göre çeşitli aksaklıklar ve organ yetmezliği gibi ciddi sağlık sorunlarını da beraberinde getirmektedir [2, 3, 4, 5, 6, 7].

Günümüze kadar, ağır metal kirliliklerini izlemede kullanılan geleneksel metotlar, kimyasal analizlerdir [8, 9]. Son yıllarda ağır metallerin tayininde hassas, güvenilir ve hızlı tayin yöntemlerine olan ilgi belirgin bir şekilde artış göstermiştir. Bu yöntemler genellikle spektroskopik, voltametrik ya da kromatografik yöntemler olarak adlandırılmaktadır. Voltametrik yöntemler düşük maliyetli, yüksek hassasiyet, hızlı cevap süresi ve eser miktardaki metal iyonlarının tayininde güvenilir sonuçlar vermesi gibi avantajlara sahiptir [10, 11, 12].

Elektrokimyasal sensörler analitik kimyada oldukça yaygın kullanımı olan cihazlardır. Elektrokimyasal sensörler fiziksel dönüştürücü (çevirici) ve kimyasal ara yüzey tabakasından oluşmaktadır. Elektrokimyasal dönüştürücü alanındaki yeni keşifler, artık heterojen katalizde, yüzey fiziğinde ve biyokimyada uygulanmaktadır; bu alanlarda, çok uygun maliyet-performans ilişkileri nedeniyle özellikle moleküler analiz araçlarında devrim yaratabilecek yeni kimyasal sensör prensipleri test edilmektedir [13]. Elektrokimyasal sensörlerde kimyasal ara yüzeyde; analit bir kimyasal aktif yüzey ile kimyasal olarak etkileşim gerçekleştirir. Böylece fiziksel/kimyasal

özelliklerde bir değişme meydana gelmektedir. Bu değişiklikler, fiziksel dönüştürücü ile ölçülebilir bir duruma getirilir. Değişiklikler, elektriksel sinyal ile ilişkili olarak meydana gelir ve monitörden incelenir [14]. Elektrokimyasal sensörler doğrudan doğruya elektrik sinyalleri üretirler. Bu onların hem en önemli avantajlarından biri hem de kimyasal sensörlerle elektrokimya alanları arasındaki yakın bağın nedenlerinden biridir. [15]. Elektrokimyasal sensör çalışmaları basit enstrümantasyon ve işleyiş, yüksek duyarlılık ve seçicilik, potansiyel çeşitlilik gösterme gibi avantajlarından dolayı son yıllarda büyük ilerlemeler kaydetmiştir [16, 17, 18]. Elektrokimyasal sensörler, kimyasal sensörlerin en eski ve en geniş çeşididir. Bu sensörlerin birçoğu gelişme safhasında olup, bazıları da ticari olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, biyomateryal olarak kullanılan yeşil çay ekstraktı, metanol ve etanol ekstraksiyonlarıyla elde edildikten sonra, elektroaktivitesini artırmak için fonksiyonlandırılmış MWCNTs ile dekore edilerek bir nanobiyokompozit elde edildi. Bu nanobiyokompozit ile Cd (II) iyonlarının kantitatif tayini için elektrokimyasal bir sensör geliştirildi. Ekstrakt, MWCNTs ve Ekst+MWCNTs süpansiyonları, hazırlanmış olup herbiri ayrı ayrı GCE yüzeyine immobilize edildi. Ekstrakt ile modifiye edilen (Ekst/GCE), MWCNTs ile modifiye edilen (MWCNTs/GCE) ve Ekstrakt+MWCNTs nanobiyokompoziti ile modifiye edilen (Ekst+MWCNTs/GCE) yüzeyler elde edildi. Yalın GCE yüzey ve elde edilen modifiye yüzeyler 100 mV/s tarama hızında -0,2/0,4 V potansiyel aralığında ferrosen, 0,0/0,6 V potansiyel aralığında HCF(III), -0,5/0,2 V potansiyel aralığında rutenyum probaları varlığında CV tekniği uygulanarak karakterize edildi. Daha sonra Diferansiyel Puls Sıyırma voltametri (DPSV) tekniği ile optimizasyon yapılarak çalışmanın yapılacağı yüzey belirlendi. Yüzey; pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında 5 µM CdCl₂ çözeltisinin -1,0/0,0 V potansiyel aralığında -1.5 V, sabit potansiyel ve 120 s bekleme süresinde yalın GCE, Ekst/GCE, MWCNTs/GCE ve Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerde alınan voltamogramlara göre Ekst+MWCNTs/GCE yüzey çalışma yüzeyi olarak seçildi Cd (II) iyonlarına karşı en yüksek duyarlılığı gösteren Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyin kullanılabilirliğinin tespit edilebilmesi için tekrarlanabilirlik, kararlılık ve girişim çalışmaları yapılarak nehir suyu ve içme suyu örneklerine başarılı ile uygulandı. Geliştirilen Ekst+MWCNTs/GCE elektrokimyasal sensörün Cd (II) iyonlarının kantitatif tayininde

kullanılabilirliği, gerçek numune uygulamaları ve elde edilen voltametrik sonuçların ICP-MS tekniği ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmaları ile test edildi.

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİ

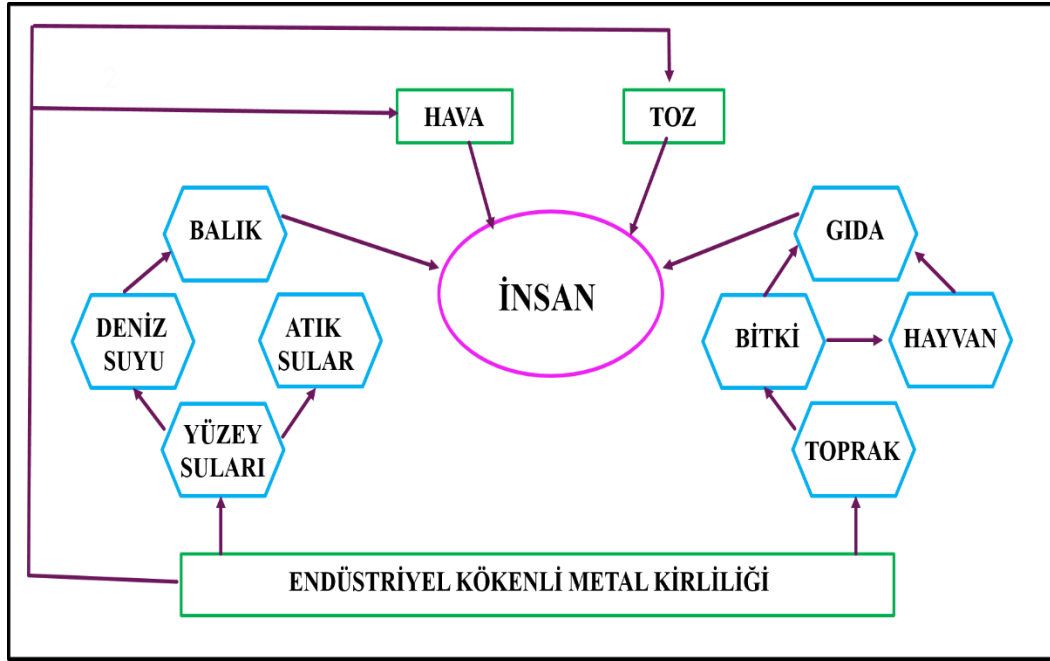
2.1. Ağır Metaller ve Genel Özellikleri

Yoğunluğu 4,5 g/cm³'ten büyük elementlere ağır metal denilmektedir. Ağır metaller; eser miktarlarda dahi olsalar canlı vücudunda bulunduklarında toksik etki gösterebilmektedirler [19, 20]. Ağır metaller olarak adlandırılan yaklaşık 70 kadar element vardır ve bunların içerisinde çevre açısından önemli varsayılan 20 tane element dikkat çekmektedir. Bahsi geçen elementler Yıldız 2004'den alınarak periyodik sistemdeki atom numaralarına göre sıralanmıştır. Bu elementler: Be, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Hg, Pb olarak bilinmektedir.

Ağır metallerden bazıları iz element olarak insan vücudunda bulunmakla birlikte (Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Zn) bunların da canlıda izin verilebilir konsantrasyonun üzerinde bulunmaması gerekmektedir. Buna karşın yaşamsal olmayan ağır metaller (As, Cd, Hg, Pb), eser miktarlarda dahi yüksek toksik etki göstererek psikolojik ve fizyolojik yapıyı etkilemekte, gelişimi engellemekte ve başka sağlık problemleri de oluşturabilmektedirler. [21, 22, 23].

Toksik etki, metalin türüne göre değişebildiği gibi, aynı zamanda organizmaların türüne göre de değişiklik gösterebilmektedir. Ayrıca bu olumsuz etkiler sadece elementin, türüne ve konsantrasyonuna bağlı olmamakla birlikte farklı türlerin genetik esaslı fizyolojik davranışları ile de değişiklik gösterebilmektedir [24].

Ağır metaller vücudumuza besinler, su ve solunum yolu ile eser miktarlarda alınarak dokularda birikmeye başlarlar. Ağır metal maruziyeti devam ettikçe vücuttan atılamaz ve zamanla toksik değerlere ulaşırlar [25].



Şekil.2.1. Ağır metallerin insan ile etkileşim yolları.

Çevrede ağır metal dağılımına neden olan en önemli endüstri faaliyetleri çimento üretimi, termik santraller, cam üretimi, demir çelik sanayi, çöp ve atık çamur yakma tesisleridir. Atmosfere yayılan ağır metaller, öncelikle toprağa ve suya buradan da bitkilere ve ardından besin zinciri yolu ile de hayvan ve insanlara ulaşırlar. Aynı zamanda hayvan ve insanlar tarafından havadan aerosol olarak veya toz bulutu halinde solunum yolu ile de solunarak alınır. Ayrıca endüstriyel atık suların içme sularımıza karışmasıyla doğrudan sulardan bulaşabilir ya da bu bölgelerde yetiştirilen bitkiler aracılığı ile de hayvan ve insanlar üzerinde akümüle olurlar [26]. Şekil.2.1.'de Ağır metallerin insan ile etkileşim yolları görülmektedir.

Tablo.2.1.'de Cu, Zn, Mn, Pb, Ni, Cd, Fe gibi elementlerin bazı nehirlerde bulunma oranları ve suyun kalitesine göre bu miktarların değişimini göstermektedir. Değerlendirme kriterleri göz önüne alınarak sular dört gruba ayrılmıştır. I. Kalite su: çok temiz, II. Kalite su: temiz, III. Kalite su: az kirli, IV. Kalite su: ise kirli su olarak belirlenmiştir [27, 28].

Tablo.2.1. Çevremizde yaygın olan ağır metallerin su kalite gruplarına göre izin verilen üst limitleri ($\mu\text{g/l}$) [27, 28].

Ağır metaller	I. Kalite	II. Kalite	III. Kalite	IV. Kalite
Bakır	20	50	200	>200
Çinko	200	500	2000	>2000
Mangan	100	500	3000	>3000
Kurşun	10	20	50	>50
Nikel	20	50	200	>200
Kadmiyum	3	5	10	>10
Demir	300	1000	5000	>5000

Canlı organizmalar yüksek konsantrasyonlarda bazı ağır metallere maruz kaldıklarında, olumsuz olarak etkilenebilmektedirler. Krom, Nikel ve Kurşun gibi ağır metallerin toprakta 10,0-100,0 mg/kg arasında bulunması, Kadmiyum metalinin 1,0 mg/kg'ın altında bulunması normal seviyelerde görülmektedir. Kadmiyum ve kurşun metalleri çevre kirleticileri olarak canlı organizmalarda özellikle insan ve hayvanlarda ciddi sağlık sorunları oluşturmaktadırlar.

2.1.1. Kadmiyum (Cd)

1817 yılında keşfedilen periyodik sistemin IIB grubunda yer alan ve simgesi Cd olarak bilinen kadmiyum, toksik yapıda gümüş beyazı renkte bir metaldir. Doğada genellikle kadmiyum sülfür (CdS) bileşiği olarak ve çinko cevherleri arasında bulunur. Çinko ve kurşun üretimi sırasında ikincil ürün olarak oluşur, bazı bileşikleri ise boya sanayinde sarı ve kırmızı renk pigmentleri olarak kullanılır. Endüstride kullanımı ise 50 yıl kadar öncesine dayanır. Nonkorroziv özelliğinden dolayı genellikle kaplama ve galvanizasyon sanayinde ve uçak sanayinde kullanılır. Bununla birlikte nükleer santrallerde nötron absorblayıcı ve plastik madde yapımında stabilizatör olarak kullanılmaktadır. Bunlardan başka nikel-kadmiyum pil sanayinde yaygın olarak kullanım alanı bulmaktadır. Kadmiyum çevre kirliliği oluşturması açısından da oldukça tehlikelidir [29, 30, 31].

Kadmiyum, doğada bileşikler halinde bulunan ve metaller içerisinde suda en yüksek oranda çözünme özelliğine sahip elementtir. Kadmiyum, canlı vücuduna havadan

solunum ile besinlerden ise sindirim ile geçer. Solunumla vücuda giren kadmiyumun yaklaşık %15 ile %30'luk bir kısmı absorbe edilir. İnsan vücuduna alınan kadmiyumun en önemli kaynaklarından birisi de sigaradır. Bir sigarada yaklaşık 1,0-2,0 µg kadar kadmiyum bulunur. Bu miktarın %10'u (0,1-0,2 µg) vücuda solunum yoluyla alınır [32, 33, 34].

Kadmiyum elementi ekosistemde en yaygın olarak bulunan ve en tehlikeli ağır metallerden birisi olup canlı organizmalar için düşük dozlarda dahi yüksek toksik özellikler göstermektedir. Toprakta 3,0 mg/kg, bitki kuru maddesinde de 1,0 mg/kg'dan fazla olan kadmiyum toksik etkilidir [35]. Ayrıca bu metal vücut tarafından hızlıca elimine edilemez. Kadmiyumun tarım alanlarına girişi ve yayılması da endüstriyel faaliyetler, fosforlu gübreler, lağım atıkları ve atmosferik depositler yoluyla olmaktadır (Tablo.2.2.) [36]. Kadmiyumun ekolojik sistemde yüksek hareket edebilme yeteneğine sahip olmasından dolayı besin zincirine kolaylıkla katılarak bitki, hayvan ve insan sağlığı için oldukça büyük tehlike oluşturmaktadır. Bitki ve toprağa ulaşan kadmiyumun büyük bir kısmı, içerisinde kadmiyum bulunan toz zerreciklerinin havadan çökmesi sonucunda oluşur. Trafik yoğunluğunun olduğu bölgelerde, yol kenarlarındaki topraklarda biriken toz çökmesi ile yılda m²'ye 0,2-1,0 mg kadar kadmiyum birikmesi gerçekleştiği saptanmıştır. İnsan vücudunda doğuştan bulunmayan bu metal yaşam koşulları ve beslenmeyle birlikte zamanla vücutta birikime uğramaktadır [37, 36].

Tablo.2.2. Farklı nitelikteki materyallerin kadmiyum içerikleri [36].

Materyalin Cinsi	Kadmiyum içeriği (ppm)
Kömür	1-2
Motor Yağları	0.5
Taşıt Lastikleri	20-90
Süper fosfat	38-48
Ham fosfatlar	31-90
Yer kabuğu (ort.)	0.18
Kirlenmemiş Topraklar	1
Kirlenmiş Topraklar	1-53

Kadmiyum zehirlenmesi sonucunda karaciğer tahribatı, böbrek yetmezliği, hipertansiyon ve akciğer hastalıkları gibi birçok sağlık sorunları ortaya çıkmaktadır. Kaynaklara göre; kakao tozunun, bazı mantar çeşitlerinin, haşhaş tohumunun ve deniz midyesinin 2.10^5 µg/kg'dan daha yüksek düzeylerde Cd (II) iyonu içermekte olduğu rapor edilmiştir. Buğday, patates, pirinç, kök ve yapraklı sebzeler ile birlikte karideste 2.10^4 - 4.10^4 µg/kg düzeylerinde Cd (II) olduğu görülmüştür. Çavdar, fasulye, domates, çeşitli meyveler, yumurta ile taze su balıkları 5-20 µg/kg et, şarap, deniz balıkları, bira ve meyve suları ise 1-5 µg/kg kadar Cd (II) içermektedir. Süt ve süt ürünlerinde 1.10^3 µg/kg'dan daha az düzeylerde Cd (II) bulunmaktadır [38]. Bu durum Tablo.2.3.'de gösterilmiştir

Tablo.2.3. Farklı gıdalardaki rapor edilen kaynaklara göre Cd (II) iyonları düzeyleri

Gıdalar	Cd (II) miktarı (µg/kg)
Kakao tozu, bazı mantar çeşitleri, haşhaş tohumu ve deniz midyesi	$2.10^5 <$
Buğday, patates, pirinç, kök ve yapraklı sebzeler ile birlikte karides	2.10^4 - 4.10^4
Çavdar, fasulye, domates, çeşitli meyveler, yumurta ile taze su balıkları	5-20
Şarap, deniz balıkları, bira ve meyve suları	1-5
Süt ve süt ürünleri	$<10^3$

Kadmiyumun en önemli kronik zehirlenmesi İtai-İtai olarak adlandırılan bir vaka ile Japonya'da görülmüştür, maden atıklarından dolayı kirlenmiş nehir suları ile sulanan pirinç tarlalarında kadmiyum içeriği yüksek pirinçler üretilmiş, bu pirinçlerle beslenen insanlarda zehirlenme görülmüş ve 35 yıl gibi bir süre içinde yaklaşık olarak 100 kişi bu nedenle hayatını kaybetmiştir [39].

2.2. Çayın Tarihsel Gelişimi

Binlerce yıl önce çay belirli iklim ve toprak şartlarında doğada yabani olarak kendiliğinden yetişen çay bitkisinden elde edilmiştir. O dönemde insanlar tarafından bu bitkilerin yaprakları toplanarak kurutulur, daha sonrada bu kuru çay kaynatılıp suyu içilirmiş. Binlerce yıldan günümüze kadar çay içecek olarak tüketilmiştir, günümüzde ise toplumsal ve günlük hayatın bir parçası olmasının yanı sıra tüm insanlığın vazgeçemediği ucuz bir içecek olmuştur. Çayın anavatanı hakkında çeşitli rivayetler

olsa da bazılarına göre çay Çin'in güneybatı bölgelerinde, bazılarına göre ise de Hindistan'ın kuzeybatı bölgelerinde ilk defa ortaya çıkmıştır [40, 41, 42, 43].

Ülkemizde ise ilk çay bitkisi yetiştirilmesi hakkında çalışmalar 1888 ve 1892 yıllarında olmasına rağmen olumlu sonuçlar alınamamıştır. Bursa'da uygun olduğu düşünülen yerlere dikilen çay bitkisinin fidanları gelişmemiştir. Bu denemelerden sonra Türkiye'de 1917 yılından itibaren çay bitkisinin dikimi ve tarımsal gelişmeleri başlayıp Doğu Karadeniz Kıyılarında çay bitkisi yetiştiriciliği artış göstermiştir [44].

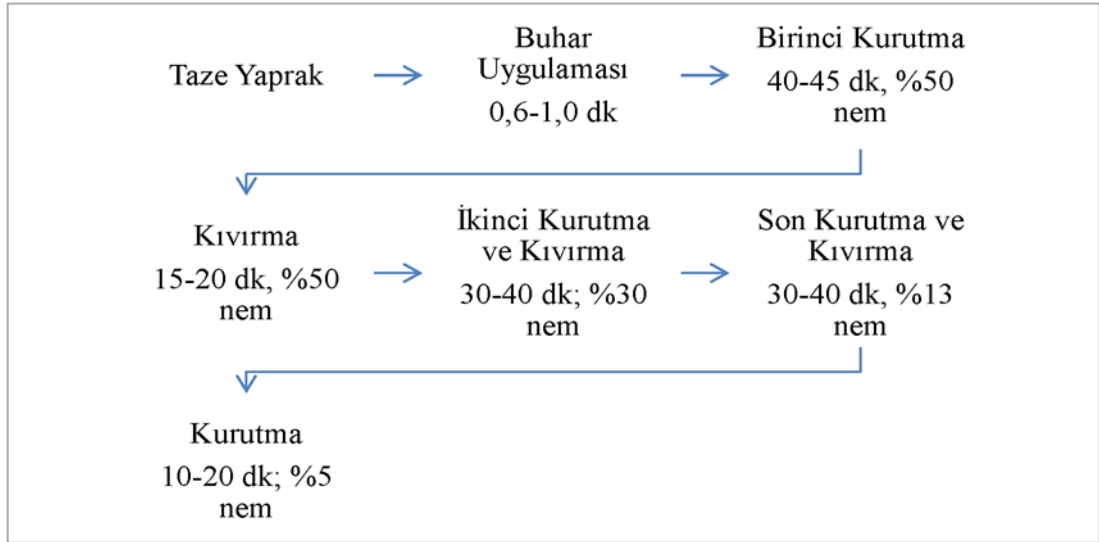
2.2.1. Yeşil çay (*Camellia sinensis*) (L.) Kuntze

Dünya üzerinde üretilen çayın yaklaşık 1/4'ini yeşil çay oluşturmaktadır, yeşil çayın en fazla tüketildiği ülkeler Japonya, Çin ve Uzakdoğu ülkeleridir. Japonya ve Vietnam'da çay üretiminin %100'ü yeşil çaydır. Japonya'da yeşil çay üretiminde kullanılan, özellikle bu amaç için yetiştirilmiş türler bulunmaktadır [45, 46].

Çay bitkisinden fermante edilmeden elde edilen çay, yeşil çay olarak kullanılmaktadır. Ayrıca siyah çaya göre yapısında daha fazla kateşin (polifenol) içermektedir. Yeşil çay, çay bitkisinin tepe tomurcuğu ile tomurcuktan sonraki, iki yaprağının da alınarak hasat edilmesiyle elde edilir, toplanan yaprakların okside olmamış şeklidir [45, 47, 48, 49].

Yeşil çay, kalitesi ile en yüksek yapıyı gösteren ve aynı zamanda da önemli biyolojik etkilere sahip olan bir aminoasit içerir [50].

Yeşil çayın üretim aşamaları Şekil.2.2.'de görülmektedir. Yeşil çayın üretimi, çok yüksek sıcaklık ya da buharla şok soldurma, kıvrırma ve kurutma aşamalarını içermektedir [51].

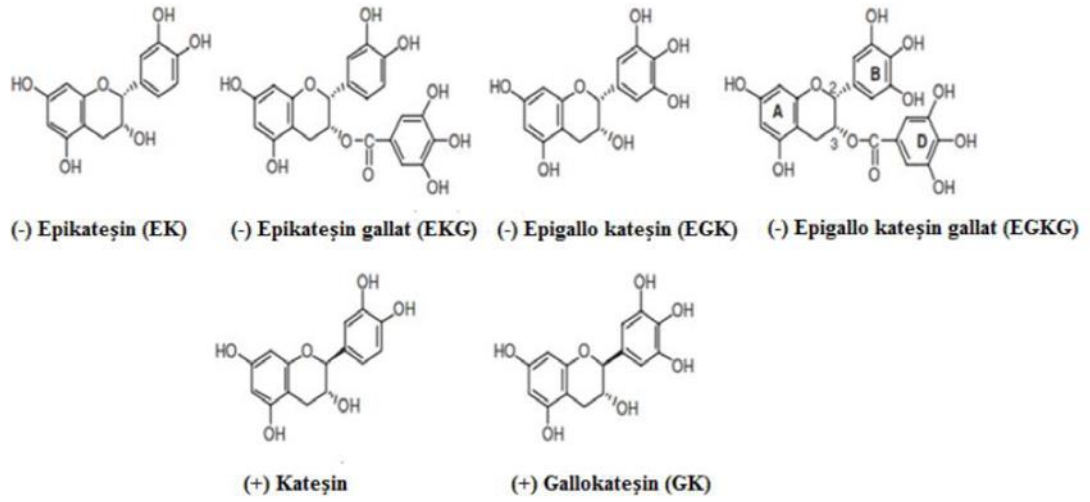


Şekil.2.2. Yeşil çay üretimi [52].

Yeşil çay üretiminde ilk ve en önemli aşama ısı uygulaması olup amaç yapraktaki enzim aktivitesini durdurmaktır. Bundan dolayı uygulanan sıcaklık ve süreler, çayın bitkideki yaprak pozisyonu ile toplama mevsimi gibi kriterlere göre değişmektedir. Örneğin, taze ve körpe yapraklarda polifenol oksidaz (PPO) aktivitesi daha fazladır bu yüzden olgun yapraklara göre daha yüksek sıcaklıkta daha uzun süre ısıl işlem uygulanmaktadır [53].

2.2.2. Yeşil çay bitkisinin biyokimyasal yapısı

Yapısında polifenoller, proteinler, klorofil, polisakkaritler, mineraller ve eser elementler, uçucu bileşikler, amino ve organik asitler, kuersetin ligninlerin ve alkaloidler (kafein, teofilin, ve teobromin) kaempferol ve rutin gibi flavanoller, fenolik asitler, theanine ve koku bileşikleri bulunan yeşil çay güçlü bir antioksidan özelliğe sahiptir. Çay, kateşinler olarak adlandırılan; (-)-epigallokatesin-3-gallat (EGCG) (insandaki kanser çeşitlerinde sıkça görülen ürokinazi etkisizleştirici etkisi), (-)-epigallokatesin (EGC), (-)-epikatesin-3-gallat (ECG) ve (-)-epikatesin (EC) polifenolik bileşikleri içermektedir [54]. Yeşil çayın yaprağında bulunan bazı önemli polifenolik kateşinlerin yapıları gösterilmiştir (Şekil.2.3. ve Tablo.2.4.).



Şekil.2.3. Çaydaki bazı önemli polifenolik kateşinlerin yapıları [55].

Tablo.2.4. Yeşil çay yaprağının bileşimi [54].

Bileşen	Kuru Maddede (%)	Bileşen	Kuru Maddede (%)
Flavanoller	17-30	Kafein	3-4
Epikateşin	1-3	Aminoasit ve Protein	15-19
Epikateşingalat	3-6	Basit Karbohidratlar	4
Epigallokateşin	3-6	Polisakkaritler	13
Epigallokateşingallat	9-13	Kül	5
Kateşin	1-2	Selüloz	7
Gallokateşin	3-4	Lignin	6
Flavanoller, flavonol glikozitleri	3-4	Lipitler	2-3
Polifenolik asitler	2-3	Organik Asitler	0,5-1,5
Leykoantosiyeninler	5	Pigmentler	0,5
Toplam polifenoller	30-36		

Flavanollerin antioksidan ve metallerle redoks aktiviteye sahip olmaları flavanolleri insan sağlığı açısından önemli bir yere getirmektedir. Flavanoller antioksidan özelliklerinin yanında prooksidan özelliklere de sahiptirler [56, 57].

2.3. Elektrokimyasal Sensörler

Kimyasal sensörlerin içerisinde bir tür olan elektrokimyasal sensörler, bir reaksiyonda oluşan ya da harcanan elektronların ölçülmesi prensibine göre çalışmaktadır. Sistem; referans elektrot, çalışma elektrodu ve karşıt elektrot olmak üzere 3 elektrot içermektedir. Elektrokimyasal sensörlerde analizin başarısını çalışma elektrodunun materyal seçimi belirlemektedir. Elektroaktif analitin, çalışma elektrodunun yüzeyinde indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucu oluşan iyonlar, referans elektrot ile çalışma elektrodu arasında potansiyel farkına neden olur ve sinyal oluşturur. Redoks reaksiyonu sonucu meydana gelen bu değişim, analitin tipine ve konsantrasyonuna bağlıdır [58]. Elektrokimyasal algılama yöntemlerinin büyük bir kısmı potansiyel ve akımda oluşan değişimleri kullanırlar. Genel olarak sinyal iletme türlerine göre ayırt edilen elektrokimyasal sensörler potansiyometrik, voltametrik ve konduktometrik olarak sınıflandırılabilirler [59]. Potansiyometrik sensörler genel anlamda bir çalışma ve referans elektrot arasındaki potansiyel farkının ölçümünü temel almaktadır. Elektrot potansiyelinin belirlenmesi doğrudan analit konsantrasyonunu da belirler. Ayrıca potansiyometrik sensörler basit kullanıma sahip cihazlardır aynı zamanda yüksek seçicilik ve düşük maliyete sahip olmaları birçok çalışmada için tercih sebebidir [60]. Voltametrik sensörler genel olarak elektrot yüzeyinde meydana gelen indirgenme ve yükseltgenme sırasında oluşan örnek konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak ifade edilirler. İletici sistem olarak bir voltametrik sensörün kullanılması durumunda voltametrik sensörün potansiyometrik sensörlerden en büyük farkı, ürünlerden sinyal oluşturan türün elektrot yüzeyinde tüketilmesidir. Voltametrik sensörler potansiyometrik sensörlerden daha hassas ve daha hızlıdır [61]. Konduktometrik sensörler ise elektrolitlerde iletkenlik ölçümüne dayalı olarak yapılan analiz yöntemi olup, çözelti sistemlerinde oldukça düşük derişimlerde yüksek hassasiyetle ölçüm alınmasını sağlamaktadır, fakat multikatyon sistemlerinde kullanılmaya uygun değildirler [62, 63]. Günümüzde elektrokimyasal sensörler, birçok alanda çevresel, klinik, endüstriyel ve tarımsal analizlerde kullanıldığı gibi, günlük yaşam içerisinde de örneğin otomobillerde iletken oksijen kısmi basınç sensörü, kan şekeri sensörü, bir elektrokimyasal hücreli karbon monoksit detektörü yaygın olarak kullanılmaktadır [64, 65, 66, 67, 68].

2.4. Elektrokimyasal yöntemler

Elektrokimyasal yöntemler, bir maddenin elektrik enerjisi ile etkileşmesi sonucunda oluşan kimyasal dönüşümleri ile fiziksel değişimleri ve kimyasal enerjinin elektrik enerjisine çevrilmesini inceler. Elektrokimyasal bir tepkimenin oluşabilmesi için, analit çözeltisi, maddenin kimyasal dönüşüme uğradığı bir elektrot sistemi ve bu elektrotları birbirine bağlayan bir çevirim sistemi gereklidir. Elektrolitik çözelti elektriksel iletkenliği sağlamak amacıyla kullanılır. Elektrokimyasal yöntemlerde, elektrot-çözelti sistemine bir elektriksel etkiye bulunulur ve sistemin verdiği tepkiler ölçülerek sistemin özellikleri hakkında bilgiye ulaşılır. Hemen hemen bütün elektrokimyasal yöntemlerde potansiyel, akım ve zaman parametreleri bulunur ve bu parametreler yöntemin adını belirler [69].

2.4.1. Voltametri

Voltametri tekniği, bir çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında uygulanan ve değeri zamanla değiştirilen potansiyelin bir fonksiyonu olarak, akımın ölçülmesinden faydalanarak analit hakkında bilgi edinilen bir grup elektroanalitik yöntemi kapsar. Genel olarak, voltametrizde kullanılan çalışma elektrotları, polarizasyonu arttırmak için, yüzey alanları çoğunlukla birkaç milimetre kare ve bazı uygulamalarda ise birkaç mikrometre kare veya daha küçük olan mikroelettrotlardır. [70].

Bir voltametri hücresinde:

1. Analizi yapılan madde,
2. Referans elektrot,
3. Çalışma elektrodu,
4. Karşıt elektrot,
5. Destek elektrolit bulunur [71].

2.4.2. Voltametrizde kullanılan elektrot türleri

Potansiyeli bilinen ve sabit bir değerde olan elektrot referans elektrot olarak adlandırılır ve potansiyeli ölçmede kullanılır. İndirgenme–yükseltgenme reaksiyonlarının meydana geldiği mikroelettrot çalışma elektrodu olarak adlandırılır. Redoks reaksiyonunda yer almayan fakat devreyi tamamlayan elektrot karşıt elektrot

ve elektrotla reaksiyona girmeyen fakat iletkenliği sağlayan alkali metal tuzları da destek elektrolit olarak adlandırılır [72, 73].

2.4.2.1. Referans elektrot

Genellikle elektroanalitik uygulamalarda elektrotlardan birinin yarı hücre potansiyelinin sabit olması ve kullanılan çözeltilerin bileşiminden bağımsız olması ve değerlerinin bilinmesi istenir. Bu şekilde tanımlanan elektrot referans elektrot olarak adlandırılır [74, 75, 70]. Bu elektrotların özelliği düşük akım şiddetlerinde polarize olmamalarıdır. Akım şiddeti arttıkça ideal durumlarından sapmalar da gözlenebilir. Bu elektrotların üzerinden anodik akım geçtiğinde metaller yükseltgenerek ortamda bulunan aşırı miktardaki klorürle çökelti oluşturdıklarından, elektrodun yüzeyi derişimleri değişmez böylece elektrot potansiyelleri anodik akımdan bağımsız bir hal alır. Bu elektrotların üzerinden katodik akım geçtiği zaman da çözünürlükten gelen metal iyonlar indirgenir ve elektrodun yüzeyinde bulunan çökelek ayrışarak denge düzeyindeki metal iyonunun yeniden oluşmasını sağlar ve potansiyel değişmez sabit kalır. Susuz ortam gerektiren çalışmalarda bu duruma uygun olan Ag/AgNO₃ referans elektrot kullanılır [76].

2.4.2.2. Çalışma elektrodu

Voltametrik analizlerde kullanılan elektrotların hem kimyasal hem de elektrokimyasal bakımdan özellikleri önemlidir. Bu sebeple voltametriye oldukça sınırlı miktarda polarlanabilen elektrotlar kullanılır. Bunlar civa, platin, altın, bizmut ve karbon bazlı katı elektrotlar ve modifiye edilmiş elektrotlardır. Farklı şekillerde stabil ya da hareketli olarak kullanılmakta olan elektrotların hepsinin potansiyel çalışma aralığı birbirinden farklıdır. Çalışma aralığı elektrodun cinsine, kullanılan, çözücüye, elektrolite ve pH derecesine de bağılıdır [76, 77]. Karbon elektrotlar, geniş bir potansiyel aralığı, düşük artık akım, kimyasal inertlik ve ekonomik olmalarından dolayı elektroanalitik uygulamalarda sıklıkla kullanılan elektrot türleridir [78]. Ayrıca Karbon temelli elektrotlar en çok kullanılan kompozit elektrotlardan biridir [78, 79, 80]. Elektrokimyasal analizlerde çalışma elektrodu olarak yaygın kullanılan camsı karbon elektrotlar (GCE) mükemmel mekanik ve elektriksel özellikleri, geniş potansiyel aralığı, kimyasal inertliği ve tekrarlanabilir performansıya tercih sebebidir [81].

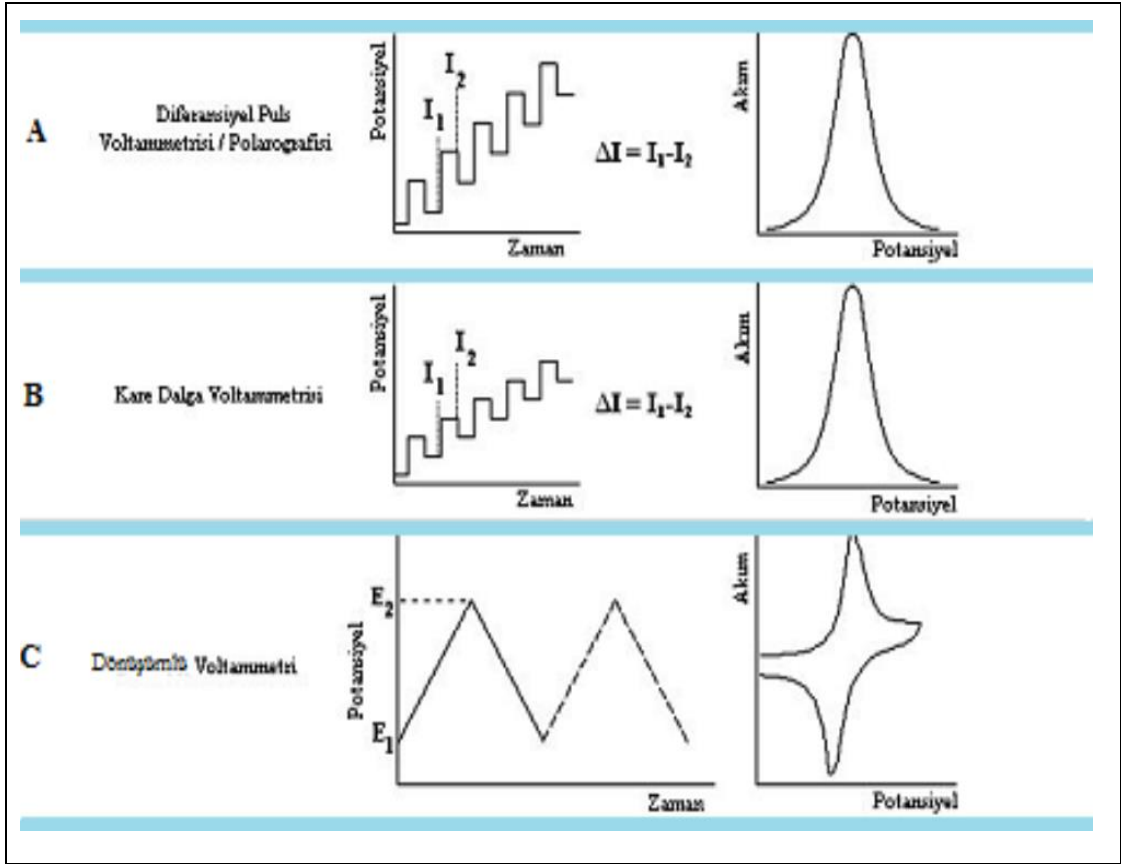
Elektrokimyasal analizlerde kullanılan elektrot yüzeylerinin yeteri kadar temiz olmaması pik akımlarında azalma veya pik potansiyellerinde kaymalara neden olarak analiz sonucunu olumsuz olarak etkilemektedir [82]. Bu nedenle GCE yüzeyler elektrokimyasal analizlerden önce bir temizlenme prosedürüne göre mutlaka temizlenerek parlatılmalıdır.

2.4.2.3. Karşıt elektrot

İki elektrotlu sistemlerde polarlanmayan çalışma elektrodunun üzerinden yüksek düzeyde akım geçirildiğinde çalışma elektrodu polarlanmaktadır. Bununla birlikte, çözeltide direnç yüksek olduğunda direnci kırmak amacıyla gereken potansiyel oldukça önemli bir düzeye çıkar. Bu etkilerden dolayı çalışma elektrodunun polarlanma düzeyi doğru algılanmaz ve pikler görülmez. Bu hatayı gidermek için, sistem içinde karşıt elektrot kullanılır. Akım, çalışma elektrodu ile birlikte karşıt elektrottan geçirilerek çalışma elektrotunun potansiyeli referans elektrotuna karşı sıfır akım altında belirlenir. Karşıt elektrot olarak ise genellikle Pt tel kullanılır [83].

2.4.3. Voltametrde uyarma sinyalleri

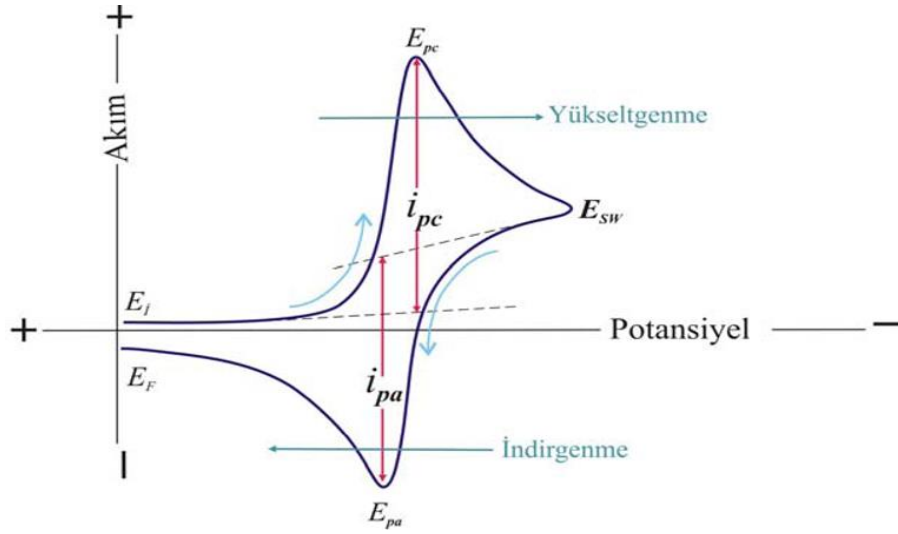
Voltametrde bir mikroeletrot içeren elektrokimyasal hücreye, değıştirilebilir potansiyel uyarma sinyali uygulanır. Bu uyarma sinyali, zamana göre elektroda uygulanan farklı voltajların voltaj-zaman fonksiyonudur. Voltametrde en çok kullanılan uyarma sinyallerinin dalga şekli ve bunlara bağılı voltamogramları Şekil.2.4.'de verilmiştir [69].



Şekil.2.4. Voltametrik tekniklerin potansiyel tarama programları ve voltamogramları/ polarogramları

2.4.3.1. Dönüşümlü voltametri

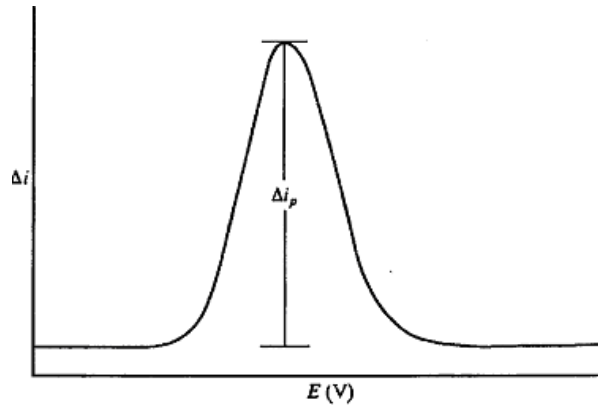
Dönüşümlü voltametri (CV) tekniği nitel analiz ve mekanizma aydınlatmada kullanılan en yaygın elektrokimyasal yöntemdir [52]. CV yöntemi, bir çözeltinin içindeki çalışma elektroduna uygulanan potansiyel polarizasyon dalgasının değiştirilmesiyle oluşan akım-potansiyel davranışını inceler. Potansiyel, zamanla doğrusal olarak değişir ve potansiyel ile zamanın değişmesi tarama hızı olarak tanımlanır. Bir CV deneyinde tek bir tam döngü, bir yarım döngü veya birçok döngü meydana gelebilir [84]. Şekil.2.5.'de tersinir bir CV voltamogramı görülmektedir.



Şekil.2.5. Tersinir bir CV voltamogramı

2.4.3.2. Kare dalga voltametri

Kare dalga voltametrisinde (SWV) çalışma elektroduna uygulanan sinyal ile pulsun toplamı kare dalga formunu verir. Bu yöntem son derece hızlı ve oldukça duyarlı bir voltametri tekniğidir. Voltamogramın elde edilmesi 10 ms'den daha az sürede gerçekleşir. SWV yöntemi ile nicel analiz yapılırken 10^{-7} - 10^{-8} M tayin sınırlarına ulaşılabilirdiğinden çok hassas analizler gerçekleştirilebilir [85, 86]. Şekil.2.6.'da SWV'den alınan bir voltamogram verilmiştir.



Şekil.2.6. SWV voltamogramı

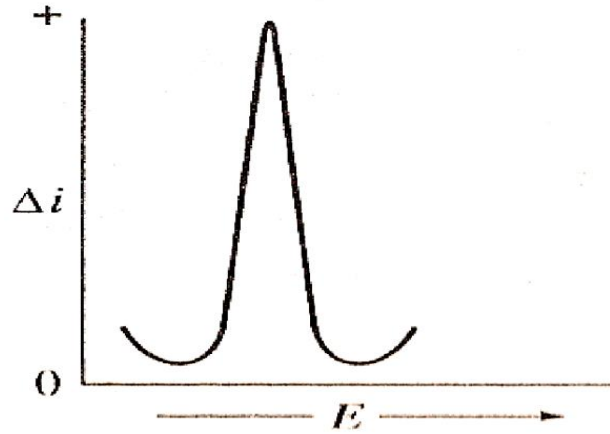
2.4.3.3. Diferansiyel puls voltametri

Diferansiyel puls voltametri (DPV) eser miktardaki organik, inorganik ve metalik iyon türlerin tayini için son derece kullanışlı bir yöntemdir. Bu yöntemde lineer olarak artmakta olan gerilim üzerine sabit şiddette bindirilen pulslar, istenilen zaman

aralıklarında çalışma elektroduna uygulanmaktadır. Bu yöntemde akım, puls uygulamadan önce ve puls bitmeden hemen önce iki kez alınmalıdır [87]. DPV'nin diğer polarografik yöntemlerden farkı ise, potansiyel zaman ayarlaması ve akım ölçme düzeneğinde kapasitif akımın etkisini en aza indirilmesini sağlayacak olmasıdır [88]. DPV'de oluşan akım;

$$(I_2 - I_1)_p = nFA \left(\frac{D}{1\pi} \right)^{1/2} c \left[\frac{1 - \exp \frac{nF \Delta E_p}{2RT}}{1 + \exp \frac{nF \Delta E_p}{2RT}} \right] \quad (2.1)$$

eşitliği ile ifade edilir. Puls genliğinin artması ile pik akımı artarken, aynı zamanda pik genişliği de artar. Şekil.2.7.'da DPV'ye ait bir voltamaogram verilmiştir.

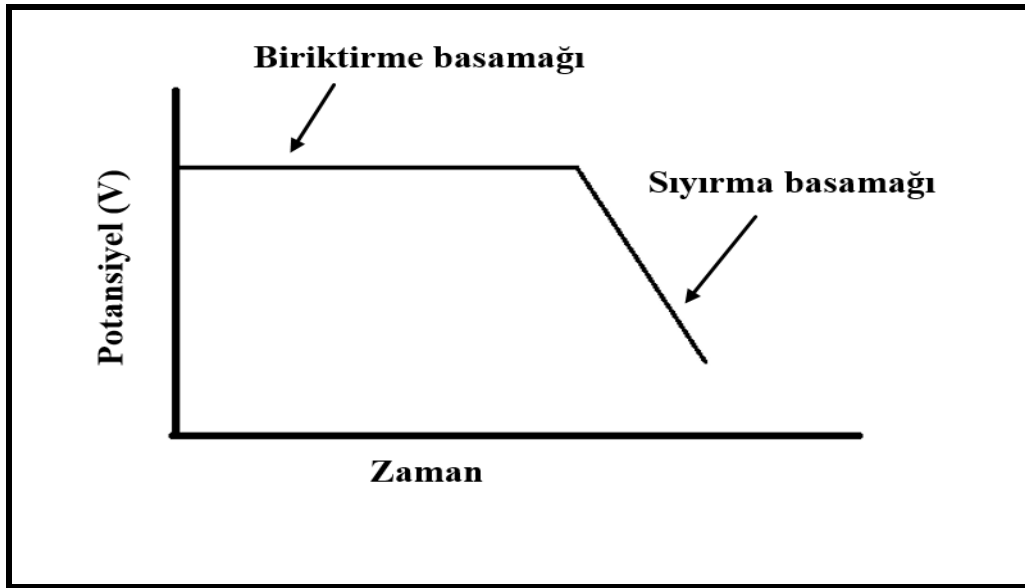


Şekil.2.7. DPV voltamogramı

2.4.3.4. Sıyırma voltametrisi

Sıyırma voltametrisi günümüzde tayin ve nicellendirme çalışmalarında sıkça kullanılan bir yöntemdir. Atomik absorpsiyon, nötron aktivasyon, florometrik ve kromatografik yöntemlerle birlikte voltametrik sıyırma yöntemleri eser analizlerde başvurulan önemli yöntemler arasında sayılmaktadır. Elektroanalitik yöntemler içerisinde en duyarlısı sıyırma yöntemleridir. Sıyırma yöntemi iki farklı şekilde uygulanır. Birincisinde; ilk adımda analizi yapılacak madde potansiyel kontrollü elektroliz ile elektrot yüzeyinde biriktirilir, ikinci adımda ise analit elektrot yüzeyinde uygun bir potansiyel taraması ile sıyırılır ve tekrar çözeltiye geri kazandırılır. Yönteme sıyırma voltametrisi denilmesinin sebebi de işte bu basamaktan dolayıdır. Bu sırada

oluşan akım ölçülür ve maddenin miktarı tayin edilir. İkinci sıyırma yöntemi adsorptif sıyırma voltametrisidir. Adsorptif sıyırma voltametrisine dayalı bir yöntem, tehlikeli atık bölgelerindeki toprak ve tortulardaki metal kirliliklerinin incelenmesinde başarılı bir şekilde kullanılmıştır [89]. Bu yöntemde çözelti içerisinde bulunan analit sabit potansiyelde kimyasal bir değişikliğe uğramadan doğrudan elektrot yüzeyinde fiziksel adsorpsiyonla biriktirilir. Biriken analit tekrar potansiyel taraması yapılarak indirgenme ya da yükseltgenmeye uğratılır ve bu esnada oluşan akım ölçülür. Birinci basamak biriktirme İkinci basamak sıyırma basamağı, iki yöntemde de toplanan analitin niteliğine göre potansiyelin anodik veya katodik yönde taranması sonucu yüzeyde deriştirilen maddeye ilişkin akım-potansiyel eğrilerinden gidilerek analiz gerçekleştirilir. Bu işlem sayesinde sıyırma voltametri yöntemiyle çok düşük konsantrasyonlarda ($10^{-6} - 10^{-9}$ M aralığında), tayin yapılabilme imkânı bulunmaktadır [71]. Potansiyel taraması anodik yönde yapılırsa anodik sıyırma, katodik yönde yapılırsa katodik sıyırma voltametri adını alır. Çevresel örneklerde ağır metal analizleri için elektrokimyasal sıyırma yöntemleri oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır [90]. Kullanılan voltametrik yöntemlere göre sıyırma voltametri, kare dalga sıyırma voltametri, doğrusal taramalı sıyırma voltametri veya diferansiyel puls sıyırma voltametri (DPSV) şeklinde adlandırılır [81, 91, 92]. Şekil.2.8.'de sıyırma tekniğinin şematik gösterimi verilmiştir.

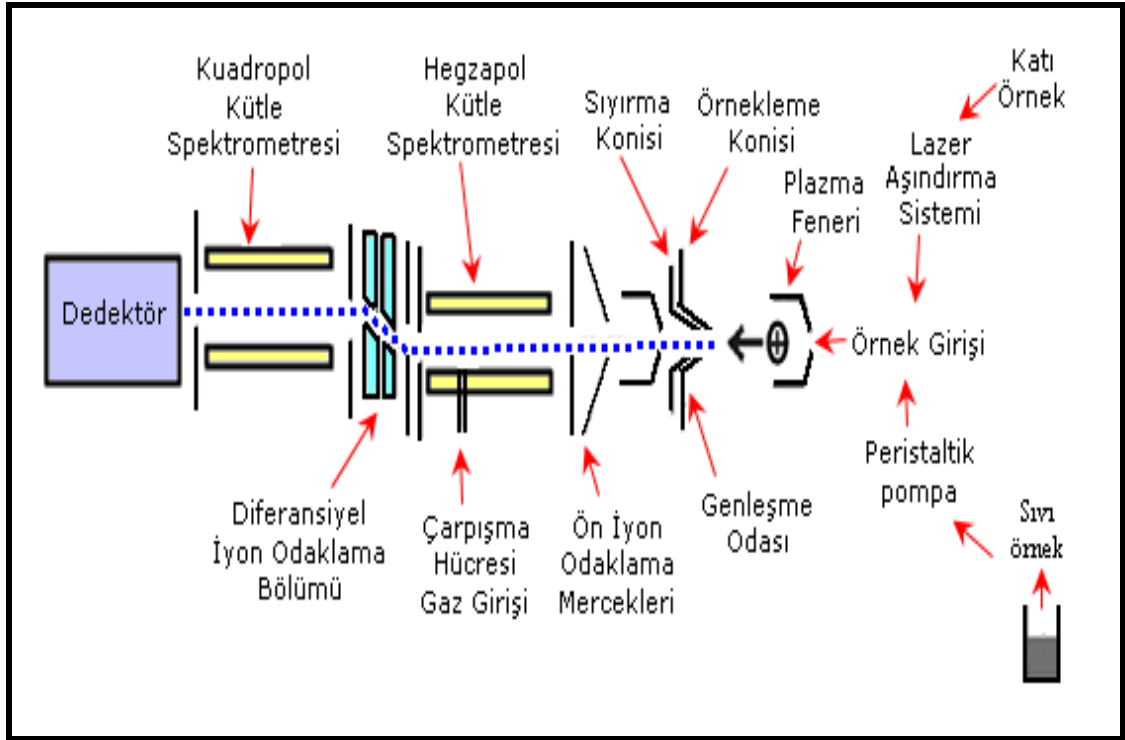


Şekil.2.8. Sıyırma voltametri tekniğinde gerçekleşen basamakların şematik gösterimi

2.5. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometrisi

İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometrisi (ICP-MS), 1980'lerin başından beri birçok element için yüksek duyarlılık, seçicilik, doğruluk ve kesinliğiyle önemli tekniklerden biri olarak gelişmektedir. Temelde bir kütle spektrometrisi tekniğidir. İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi ile Lazer ablasyon ilk kez 1985 yılında Alan Gray tarafından kullanılmıştır [93]. ICP-MS arkeolojik nesnelerin; eski kurşun kozmetik renklendiriciler [94], bronz ya da bakır döküm eşyalar [95] gibi kurşun izotop çalışmaları için kullanılmıştır. ICP-MS teknolojinin ve modern bilimin çeşitli alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır [96]. Özellikle; jeoloji ve mineraloji [97], çevre ve biyolojik araştırma [98, 99], malzeme araştırmaları [100] ve yalıtkan maddelerdeki uzun ömürlü radyo-nüklitlerin belirlenmesinde [101] kullanılmaktadır. ICP-MS tekniğinin temel ilkesi, atomik kütleyle dayanan elementel analizdir. İncelemek element farklı atom kütlelerine sahip atomlara veya izotoplara sahip olsa dahi, elementin izotop bileşimleri belirlenebilir ve kolayca çalışılabilir [102, 103, 104]. Günümüzde ICP-MS tekniği; kısa sürede gerçek multi-element tayini yapabilme özelliğine sahip olan en güçlü multi-element analitik tekniği olarak kabul görmektedir. Bundan 40 yıl kadar önce ilk ICP-MS kütle spektrumları yayınlandığından bu yana, satılan ticari ICP-MS cihaz sayısı dünya çapında önemli ölçüde artmıştır [105, 106]. ICP-MS, örneği iyonize etmek için 7000-10000° C'lik plazma oluşturan bir cihaz (ICP) ile örnek iyonlarının en küçük bölümünü bile tespit edebilmek için bir kütle analizöründen (MS) ve örnek iyonlarını ICP'den MS'e taşıyacak bir arayüzden oluşur. Bu yöntem, elementleri, özellikle de metalleri tayin etmek için kullanılır [107]. ICP-MS cihazı diğer birçok kütle spektrometri cihazında olduğu gibi ayrı ayrı iki ünitelerden değil tek bir cihazdan oluşmaktadır. Cihazın ICP bölümü, kuvarstan yapılmış standart bir hamlaç içermektedir. Hamlaç içinden geçen yüksek saflıkta argon gazı hamlacı çevreleyen dört sarımlık bakır bir bobin tarafından üretilen radyo frekansı ile elektromanyetik olarak indüklenmekte ve bu yolla argon gazı plazması oluşturulmaktadır. Ölçümü yapılacak örnek sıvıya ya da katı aerosol biçimindeki hamlaç içine püskürtülmektedir. Yüksek sıcaklık altındaki örnekte önce (varsa) sıvı bileşen buharlaşmakta, katı partiküller eriyerek elementler bileşenlerine ayrılarak atomize edilmekte ve elementler atomların dış yörüngelerinden bir ya da iki elektron kaybederek iyonize olmaktadır. Cihazın hamlaçtan sonraki bölümü örnekleyici ve

sıyırıcı koni bileşenlerini içermektedir. Örnekleyici ve sıyırıcı koniler merkezlerinden örnek geçişine izin veren 1 mm çaplı birer delik içermektedir. Sıyırıcının görevi, yalnızca ölçümde gerekli miktarda örneği ölçüm odasına almak, kalan bölümü vakum sistemi yoluyla ortamdan uzaklaştırmaktır. Ölçüm odasında sıyırıcı tarafından iyon merceklere optikler, diğer ucunda ise dedektör bulunmaktadır. Bu iki bileşen arasında ise dört kutuplu (kuadropol) kütle sapırtıcı yer almaktadır. İyon merceklere göre, üretilen iyonize durumdaki elementleri kütle sapırtıcısı merkezine yönlendirmektedir. Kütle sapırtıcısı birbirine paralel olarak yerleştirilmiş, yatay konumlu dört adet çubuktan oluşmaktadır. Çubuklara uygulanan gerilim iyonize elementin kütle ayırıcı merkez hattı boyunca dedektöre yönelmesini sağlamaktadır [108, 109, 110]. Şekil.2.9.'de ICP-MS sistem bileşenleri verilmiştir.



Şekil.2.9. ICP-MS sistem bileşenleri

BÖLÜM 3

KAYNAK TARAMASI

Erdoğan ve Everest yaptıkları çalışmada çay ekstraksiyonu gerçekleştirerek çayın % 30'unun polifenoller izoflavon yapıdaki bileşikler olduğunu ve bunların içindeki en basit bileşiğin ise kateşin olduğunu ortaya koymuşlardır. Daha büyük moleküller halinde bulunan teaflavin ve tearubiginler ise çay bitkisinin yaklaşık % 3-4'ünü oluşturan kafeinle kombine halde bulunduklarını ifade etmişlerdir. Çay bitkisinin Kuru ağırlığının, %5'ini oluşturan kateşinler; epikateşin, epikateşin gallate, epigallokateşin, epigallokateşin gallate olarak dört farklı formda bulunmaktadır. Kateşol ve pirogallol ise basit fenol yapısında olan allelokimyasallardır. Allelokimyasalların ise bitkinin savunma sisteminde patojenlere karşı sinyal moleküller olarak fonksiyon gösterdiklerini ortaya koymuşlardır [111].

Vuong ve çalışma arkadaşları, yeşil çay içeriği ekstraksiyonunun geliştirilmesi üzerine yaptıkları çalışmada marketten temin ettikleri 5 farklı marka çayı kullanmışlardır. Normal demleme ve mikrodalga destekli demlemenin kullanıldığı çalışmada farklı süre (2-30 dk) ve farklı miktarlarda su (100-250 mL) kullanarak yapılan analizlerin sonuçlarına göre 200 mL su ve 2-3 dk demleme süresinin etkin olduğunu rapor etmişlerdir. Normal demleme ile kateşin (polifenol) % 62 (61 mg/g), kafein % 76 (24 mg/g) ve teaninin % 80 (10 mg/g)' lik kısmın çaydan demleme suyuna geçtiğini bulmuşlardır. Mikrodalga destekli demlemede önce 0,5 dk normal demleme, ardına da 1 dk mikrodalga uygulamışlar. Çalışma raporlarına göre kateşinin % 80 (80 mg/g), kafeinin % 92 (29 mg/g) demleme suyuna geçerken teanin yönünden bir farklılık gözlenmediğini ifade etmişlerdir. [112].

Wang ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışmada; yeşil çay, siyah çay, oolong çayı ve pu-erh çayı örneklerinin her birinden 10'ar gramlık alınarak 150 mL kaynayan suda bekletilip ekstre etmişlerdir. Filtrasyondan sonra 100 mL'lik su fazı 200 mL'lik etil asetatla ekstre edilmiş organik fazı susuz sodyum sülfatla kuruttuktan sonra evapore etmişlerdir Poliamidin dokuz bileşiğin ayrılması için adsorban olarak potansiyeli kateşin, epikateşin, epigallokateşin, epikateşin, gallat, epigallokateşin gallat, theaflavin, theaflavin 3-gallat, theaflavin 3'-gallat ve theaflavin 3,3'-digallat çalışmışlar. Saç kurutma makinesi ile kuruttukları poliamid İnce Tabaka

Kromatografisi (Thin-Layer Chromatography (TLC)) plakalar, bantlar halinde uygulama ile yatay bir bölme içinde gelişme en iyi sonuçları verdiğini ifade etmişlerdir. Tespiti demir (III) klorür-etanol reaktifi kullanarak yapmışlardır, Mobil faz olarak kloroform-metanol 2:3 (h/h) ile iki kat geliştirme, tüm bileşiklerden ayrılmasına neden oldu. Bileşiklerin her biri için en iyi mobil faz rapor etmişlerdir. Beş ana kateşinin en iyi şekilde ayrılması n-butanol-aseton-asetik asit 5:5:3 (h/h/h) kullanılarak gerçekleştirmişlerdir. Ek olarak, flavonoller mirisetin, kuersetin, kaempferol ve rutin ile fenolik asitler gallik asit, klorojenik asit ve kafeik asidin ayrılmasını, kloroform-metanol 2:3 (v/v) ile iki katlı gelişme ile sağlamışlardır. Yöntemin uygulanabilirliğini, yeşil, siyah, oolong ve pu-erh çay ekstraktlarının taramasıyla kontrol etmişlerdir [113].

Sun ve çalışma arkadaşları yaptıkları çalışmada; Süperkritik akışkan ekstraksiyon yöntemiyle yeşil çaydan kafeini ayırmak için yeni bir yöntem önermişlerdir. Bu yöntemde, 10 g yeşil çay ile 15 mL etanolün modifiye (ortamın polaritesini artırmak için kullanılan yardımcı çözelti) olarak kullanıldığı sistemde 80°C’de, 2 saat boyunca, 1,5 L/dk CO₂’i, 300 bar basınç altında geçirerek ekstraksiyon yapmışlardır [114].

Chen ve McCreery, özel oksit fonksiyonel grupları eksik ya da düşük oksit içerikli yüzeyler yaratmak üzere Camsı Karbon Elektrotta çok çeşitli yüzey modifikasyon metotları çalışmışlardır. Bu yüzeylerin karakterizasyonunda Raman ve Fotoelektron Spektroskopileri gibi spektroskopik metotların yanı sıra yüzeyin elektron transfer aktifliğini kontrol etmek amacıyla Ru(NH₃)₆⁺³, askorbik asit, ferrosen gibi redoks sistemleri kullanmışlardır. Redoks sistemlerinin modifiye karbon yüzeyler üzerindeki kinetikleri ile sınıflandırılması için bir prosedür önermişlerdir. [115].

Öztekin ve Yazicigil, yaptıkları çalışmada camsı bir karbon elektrot yüzeyine; 1,10 fenantrolin molekülleri tutturmuşlardır. Bu modifikasyonu hem sulu hem de susuz ortamda yürütmüşlerdir. Sulu ortamda gerçekleştirdikleri deneylerde farklı pH’larda Britton Robinson tampon çözeltisini, susuz ortamdaki deneylerde ise 0,1 M CH₃CN içinde hazırlanmış Tetrabutylamonyum tetrafloroborat çözeltisini kullanmışlardır. Yüzey modifikasyon deneylerini; +1,2/2,7 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında ve 30 döngü ile gerçekleştirmişlerdir. Camsı Karbon Elektrot yüzeyindeki fenantrolin moleküllerinin varlığını Dönüşümlü Voltametri tekniği, Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi, Temas Açısı Ölçümü ve Elipsometri teknikleri ile karakterize

etmişlerdir. Kompleksin yüzey modifikasyon kabiliyetini Diferansiyel Puls Voltametri tekniği ile araştırılmışlardır [116].

Sağır, yaptığı çalışmada; yeni sentezlenmiş kimyasal türleri, öncelikle farklı tipteki elektrot yüzeylerine elektrokimyasal olarak modifiye etmiş, farklı elektrokimyasal, spektroskopik ve mikroskopik teknikler kullanarak yüzey karakterizasyonlarını yapmış ve sonrasında da bu elektrotların farklı organik ve inorganik türlerin tayinleri için sensör elektrot olarak kullanılıp kullanılmayacağını elektrokimyasal tekniklerle ortaya koymaya çalışmıştır. Modifikasyon ve karakterizasyon verilerine dayanarak yeni sentezlenmiş olan kimyasal türlerin elektrokimyasal davranışlarının ortaya çıkartılması da bu çalışmanın önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Çalışmada, elektrokimyasal yöntem olarak Dönüşümlü Voltametri başta olmak üzere, Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopi, Doğrusal Taramalı Voltametri, Kare Dalga Voltametri ve Diferansiyel Puls Voltametri kullanmıştır. Yapılan çalışmada 4-hidroksifenetil-4-(4-nitrofenil) piperazin-1-karbaditiyot molekülünün camsı karbon elektrot yüzeyinde hemen her ortamda son derece kararlı olduğunu ve indirgenme sonrası elektrot yüzeyinin çıplak GC elektrot yüzeyinden daha elektroaktif olduğunu göstermiştir. [117].

Zhang ve Sun, yaptıkları çalışmada amin içeren bileşiklerin elektroyükseltgenmesi sırasında amin katyon radikalinin oluşması ile camsı karbon elektrot yüzeyine β -alanini kovalent olarak bağlamışlardır. X-ışını fotoelektron spektroskopisi ve dönüşümlü voltametri teknikleri ile camsı karbon elektrot yüzeyinde β -alaninin bir tabakasının immobilize olduğunu göstermişlerdir. Elektrotun, askorbik asit ve dopamin maddelerine karşı oldukça güçlü bir elektrokatalitik etki gösterdiğini ve dopamin 0,20 V'ta, askorbik asit ise 0,23 V'ta elektrot yüzeyinde indirgenme tepkimesi gösterdiğini ortaya koymuşlardır. Daha sonra dopamin ve askorbik asitin Diferansiyel Puls Voltametri tekniği ile alınan voltamogramlarından elde edilen pik akımlarından sırasıyla $4.0 \cdot 10^{-6}$ _ $5.0 \cdot 10^{-4}$ mol/L ve $2.0 \cdot 10^{-5}$ _ $6.0 \cdot 10^{-3}$ mol/L konsantrasyonlarda doğrusallık olduğunu rapor etmişlerdir. Dopamin ve askorbik asitin korelasyon katsayılarını sırasıyla 0.997 ve 0.995 olarak bulmuşlardır. Dopamin ve askorbik asit için saptama limitlerini ise sırasıyla $2.4 \cdot 10^{-6}$ mol/L ve $1.2 \cdot 10^{-5}$ mol/L olarak bulmuşlardır [118].

Öztekin ve çalışma arkadaşları, yaptıkları çalışmada camsı karbon elektrodun poli-4-nitroanilin ile elektrokimyasal modifikasyonu poli-4-nitroanilinin elektrokimyasal olarak indirgenmesi ve bu şekilde modifiye edilmiş elektrotun bakır (II) (Cu (II)) tayini için uygulanabilirliğini bildirmişlerdir. Elektrokimyasal yüzey modifikasyonunu Ag/Ag^+ (10 mM AgNO_3 'da) susuz ortamda, +0.9 V ile +1.4 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirmişlerdir. Poli-4-nitroanilin ile modifiye edilmiş camsı karbon elektrot yüzey üzerinde nitro gruplarının elektrokimyasal olarak azaltılmasını sağlamak için, -0.1 V ve -0.8 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızında $\text{Ag}/\text{AgCl}/(\text{doymuş KCl})$ dönüşümlü voltamogramlarını almışlardır. İndirgenmiş 4-nitroanilin ile modifiye edilmiş Camsı Karbon Elektrot yüzeyleri sulu nitrilotriasetik asit çözeltisi ile muamele ederek elektrodun Cu (II) iyonlarına duyarlılığını, pH=5.0 olan Britton-Robinson tampon çözeltisinde araştırmışlardır. Potansiyometrik jenerik puls tekniğini, analitik sinyalin saptanması için yenilikçi elektrokimyasal yöntem olarak uygulamışlardır. İndirgenmiş 4-nitroanilin ile modifiye edilmiş Camsı Karbon Elektrotların, teknolojik atık sudaki Cu (II) iyonları içeren diğer bazı çözeltilerin tayini için uygun olacağını göstermişlerdir.

[119].

Zhu ve çalışma arkadaşları, Sulu çözeltideki Cd^{2+} ve Pb^{2+} 'nin elektrokimyasal olarak eş zamanlı tayini için Kare Dalga Anodik Sıyırma Voltametrisini (SWASV) kullanarak altın nanopartikül-grafen-sistein (Au-GN-Cys) kompoziti modifiye edilmiş bizmut filmi Camsı Karbon Elektrotuna (GCE) dayalı olarak geliştirmişlerdir. Geliştirilen elektrotun iyi tekrarlanabilir özellikte olduğu ve Au-GN-Cys kompozitlerinin, metal iyonlarının elektrokimyasal tespitinde pratik uygulamalar için alternatif bir aday olabileceğini ortaya koymuşlardır. [120].

Mülazımoğlu ve Solak çalışmalarını; toprak numunelerinde bulunan Cu (II) iyonu tayini üzerinde yapmışlardır. Öncelikle Camsı Karbon Elektrodu sulu ortamda polimer apigenin ile modifiye etmişler ve modifikasyon işlemini Dönüşümlü Voltametri ile pH=7,0 olan fosfat tampon çözeltisi kullanarak, 0,0-1400 mV potansiyel aralığında ve 100 mV/s tarama hızında, 30 döngülü şekilde gerçekleştirmişlerdir. Yüzey karakterizasyon işlemlerinde Dönüşümlü Voltametri, Taramalı Elektron Mikroskop ve Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi yöntemlerini kullanmışlardır. pH=5,0 olan

Britton-Robinson tampon çözeltisini, Diferansiyel Puls Voltametrisi ile Cu (II) iyonlarının tayininde kullanmışlardır. Tayin sınırını 1.10^{-11} M olarak buldukları toprak numunesindeki Cu (II) iyonlarının miktarını ise $7,34.10^{-7}$ M olarak belirtmişlerdir [121].

Öztekin ve çalışma arkadaşları yaptıkları çalışmada; Camsı Karbon Elektrot (GCE) yüzeyinin elektrokimyasal modifikasyonunu; 1,10-fenantrolin monohidratın (PMH) elektro-polimerize formu ve polifenantrolin ile modifiye ederek (PPMH/GCE) gerçekleştirmişlerdir. PPMH/GCE yüzeyi, dönüşümlü voltametri tekniği ile karakterize etmişler ve PPMH/GCE yüzeyin ağır metal iyonlarına karşı seçiciliğini kare dalga voltametrisi ile araştırmışlardır, PPMH/GCE yüzeyin Cd (II) iyonlarının tayini için uygun olduğunu yaptıkları çalışma ile tespit etmişlerdir. PPMH/GCE yüzeyin; ağır metal iyonları karışımını içeren çözeltelerde Cd (II) iyonlarının analizinde önemli bir girişim etkisinin olmadığını ve Cd (II) iyonlarının hassas tayini, yüksek kararlılık ve tekrarlanabilirlik kapasitelerinin iyi olduğunu belirtmişlerdir. Analitik metodoloji gerçek numunelerdeki toksik metal iyonları için başarıyla uygulamışlardır [122].

Yavuz ve çalışma arkadaşları yaptıkları çalışmada; Grafen Oksit (GO) ile camı Karbon Elektrot (GCE) yüzeyini kaplamışlar ve Anodik Sıyırma Diferansiyel Puls Voltametri yöntemini kullanarak Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının tayinini gerçekleştirmişlerdir. Nano tabaka ile kaplanmış elektrodun yüzey karakterizasyon işlemleri için Dönüşümlü Voltametri tekniği, Taramalı Elektron Mikroskobu, Atomik Kuvvet Mikroskobu ve X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi tekniklerini kullanmışlardır. GCE üzerine kaplanan GO'nun yüzey pKa değerlerini Dönüşümlü Voltametri tekniği ile hesaplamışlar, elde ettikleri nanobiyosensörü gıda örneklerine uygulamışlardır. Pb^{2+} ve Cd^{2+} için elde ettikleri saptama limitlerinin çok düşük, hassasiyet ve yeniden üretilebilirliğinin çok yüksek olduğunu görmüşlerdir [123].

Demirhan yaptığı çalışmada sulu çözeltilerin içerdiği kadmiyum iyonlarının tespiti ve konsantrasyon ölçümleri için voltametrik tekniklerden biri olan diferansiyel Puls Voltametrisini (DPV) kullanmıştır. Camsı Karbon Elektrot yüzeyleri Grafen Oksit ve Çok Duvarlı Karbon Nanotüp ile ayrı ayrı modifiye etmiştir. Modifiye edilen elektrot yüzeyine nafyon damlatılarak DPV tekniği ile kadmiyumun sınır konsantrasyon aralığını belirlemiştir. Daha sonra pik akım şiddetini etkileyen parametrelerden pH'ı

pH=4 ~ pH=7 arasında, biriktirme süresi 60-780 s arasında ve biriktirme potansiyelinin 0 ~ -1.8 V arasında çalışarak optimum koşulları belirlemiştir. Geliştirilen metotla optimum şartlarda sentetik çözeltideki kadmiyumun konsantrasyonları tespit limiti 0.105 ~ 0.873 ppb aralığında gerçekleştirmiştir. [124].

İncebay çalışmasında; Hummers metodu ile karbon nanoyapılardan grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit sentezlemiş, sentezlenen nanoyapıları Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi, X-Işınları Kırınım Spektroskopisi, Taramalı Elektron Mikroskobu ve Termogravimetri/Difeansiyel Termal Analiz ile karakterize etmiştir. Grafen Oksit (GO) ve indirgenmiş Grafen Oksitin (rGO) suda hazırlanan çözeltilerinin Camsı Karbon (GC)Elektrot yüzeyine fiziksel immobilizasyonu ile sırasıyla Grafen Oksit modifiye Camsı Karbon (GO/GC) Elektrot ve indirgenmiş Grafen Oksit modifiye Camsı Karbon (rGO/GC) Elektrot olmak üzere iki farklı yüzey elde etmiştir. Modifiye edilen elektrot yüzeyleri; redoks problemler varlığında Dönüşümlü Voltametri tekniği ve Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi teknikleri ile elektrokimyasal olarak ve Taramalı Elektron Mikroskobu ile mikroskobik olarak karakterize etmiştir, bu karakterizasyon sonuçlarını da yalın GC elektrot yüzeyine ait verilerle karşılaştırmıştır. Hazırlanan bu yüzeylerin farklı tuz yapılarındaki (CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuSO_4) Cu (II) iyonlarına gösterdiği hassasiyet diferansiyel puls voltametri tekniği, kare dalga voltametri tekniği ve açık devre potansiyeli tekniğiyle, yüzey morfolojisi ise taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiş ve elektrokimyasal olarak Cu (II) iyonunun tayinine anyon köklerinin etkileri tartışılmıştır. Modifiye yüzeylerin kararlılık ve tekrarlanabilirlik çalışmalarının yanı sıra Zn (II), Pb (II), Cd (II), Fe (III) ve Mn (II) gibi farklı ağır metallerin Cu (II) iyonunun elektrokimyasal tayinindeki girişim etkilerini de ortaya koymuştur [82].

Demir ve çalışma arkadaşları yaptıkları çalışmada; ağır metal iyonlarının kolayca tayin edilebilmesi için, nanopartikül temelli metal sensör hazırlamışlardır. Nanopartikül olarak yeni sentezlenen kaliksaren ile fonksiyonlandırılmış çok duvarlı karbon nanotüpler kullanarak Camsı Karbon Elektrotlarla (GCE) kaliksaren bazlı karbon nanotüp (CNT-Calix-Cra/GCE) yüzey hazırlanmışlardır. Hazırlanan CNT-Calix-Cra/GCE yüzeyin çalışmada analizi, yapılması istenilen kadmiyum (II) ($\text{Cd}(\text{II})$) iyonuna karşı performansını belirlemek için belli aralıkta hazırladıkları standart $\text{Cd}(\text{II})$ iyonuna karşı Kare Dalga Anodik Sıyırma voltammogramlarını incelemişlerdir.

Yaptıkları çalışmada optimum kaliks[4]aren immobilize Çok Duvarlı Karbon Nanotüp miktarını, tampon derişimini ve pH'sını, çalışma potansiyelini sırasıyla; 5 µL, 0,1 M, pH=5 ve -1,3 V olarak bulmuşlardır. Modifiye elektrodun biriktirme süresini 120 s ve doğrusal çalışma aralığını $3,23 \cdot 10^{-7}$ - $4,81 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ ve korelasyon sabitini 0,9905 olarak kaydetmişlerdir. [125].

Yüksek ve çalışma arkadaşları yaptıkları çalışmada; doğada biriken Cd (II) iyonlarının tespitinin önemli olmasından dolayı metal tayinin yapılabilmek için yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Camsı Karbon Elektrodu 3-Methyl-4-(4-hydroxybenzylidenamino)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one (MDT)'nin fenol oksidasyonu ile 0,1 M destek elektrolit içinde modifiye etmişlerdir, Modifiye edilmiş yüzeyi, Taramalı Elektron Mikroskobu, x-Işını Fotoelektronu Spektroskopisi, tekniklerini kullanarak karakterize etmişlerdir. Hazırlanan yüzeyin kararlılığını göstermişler ve su örneklerinde Cd (II) iyon analizi için kullanmışlardır. Derişim aralığını $1,0 \cdot 10^{-10}$ – $1,0 \cdot 10^{-8}$ M ve saptama limitini $2,0 \cdot 10^{-10}$ M, olarak bulmuşlardır [126].

Giray ve çalışma arkadaşları yaptıkları çalışmada; marketlerden alınan çeşitli firmaların ürettiği üzüm sirkesi örneklerinin kadmiyum, kurşun ve bakır içeriklerini Potansiyometrik Sıyırma (PSA) yöntemi ile incelemişlerdir. Ağır metallerin cıva film elektrotta biriktirilmesi için –1,0 V uygulamışlardır, Ayrıca cıva film oluşumundan önce destek olarak kullanılan Camsı Karbon Elektrodu 0.65 V'da 60 s bekletmişlerdir. Seyreltilmiş sirke örneklerine analiz öncesinde hidrojen peroksit ekleyerek, 75 dakika süreyle UV ışınına maruz bırakmaları gerektiğini saptamışlardır. Bozundurma işleminin etkinliğini bozundurulmuş ve bozundurulmamış sirke örneklerinin IR ve UV spektrumlarını karşılaştırarak kontrol etmişlerdir. Organik matriksi bozundurulmuş sirke örneklerinin ağır metal içeriklerinin saptanmasında standart katma yöntemini kullanmışlardır. Kadmiyum, kurşun ve bakır için, 60 s süresince – 1,0 V biriktirme potansiyeli uygulamışlar ve saptama limitlerini sırasıyla 0,9, 1,9, 0,2 ng/mL bulmuşlardır. [127].

BÖLÜM 4

MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Kimyasal Maddeler

Tez çalışması sırasında kullanılan kimyasal maddeler analitik saflıkta olup ilgili firmalardan alındığı haliyle kullanılmıştır. Tablo.4.1.'de sıralanan kimyasal maddelerin yanı sıra pH metrenin kalibre edilmesi için pH=4,0; 7,0 ve 10,0 olan ticari tampon çözeltiler kullanılmıştır.

Tablo.4.1. Tezde kullanılan kimyasallar listesi

Adı	Formülü	Firma
Potasyum Ferrisiyanür	$K_3Fe[CN]_6$	Acros Organics
Ferrosen	$(C_2H_5)_2Fe$	Aldrich
Asetik Asit	CH_3COOH	Merck
Borik Asit	H_3BO_3	Merck
Fosforik Asit	H_3PO_4	Merck
Potasyum Klorür	KCl	Aklar Kimya
Perchloric Acid	$HClO_4$	Merck
Nitrik Asit	HNO_3	Merck
Sodyum Asetat	NaAc	Merck
Potasyum Dihidrojen Fosfat	KH_2PO_4	Merck
Disodyum monohidrojen fosfat	$HNa_2O_4P.12H_2O$	Sigma Aldrich
Dodekahidrat,		
Amonyum Klorür	NH_4Cl	Sigma Aldrich
Amonyak	NH_3	Merck
Kadmiyum Klorür	$CdCl_2$	Alfa Aesar
Çinko Klorür	$ZnCl_2$	Merck
Kurşun (II) Klorür	$PbCl_2$	Alfa Aesar
Civa (II) Klorür	$HgCl_2$	Acros Organics
Mangan Klorür Tetrahidrat	$MnCl_2.4H_2O$	Merck
Kobalt (II) Sülfat Heptahidrat	$CoSO_4.7H_2O$	Sigma Aldrich
Nikel Sülfat Hegzahidrat	$NiSO_4.6H_2O$	Sigma Aldrich
Krom (III) Klorür Hegzahidrat	$CrCl_3.6H_2O$	Aldrich
Hidroklorik asit	HCl	Merck
Sodyum hidroksit	NaOH	Sigma Aldrich
Rutenyum Hegzamin	$Ru(NH_2)_6H_2O$	Merck

Tetrabutylamonyum tetrafloroborat	$(C_4H_9)_4NBF_4$	Aldrich
Etil Alkol	C_2H_5OH	Sigma Aldrich
Metil Alkol	CH_3OH	Sigma Aldrich

4.2. Kullanılan Cihazlar

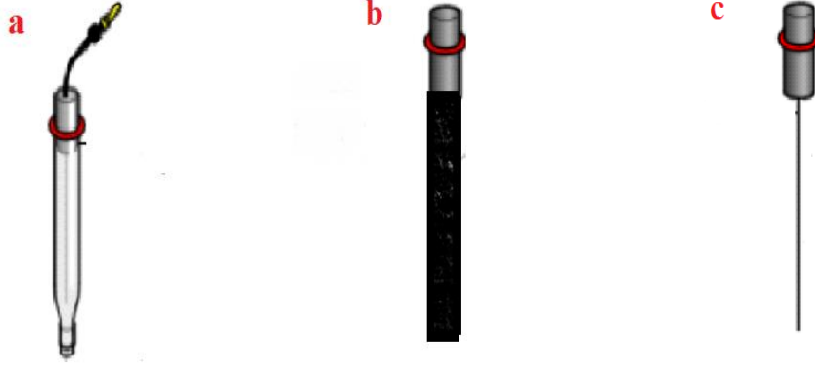
Bu tez çalışması, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal işlemlerin gerçekleştirildiği Gamry Interface 1000B Potentiostat/Galvanostat/ZRA cihazı ve Bioanalytical System (BAS) C3 hücre sistemi Şekil.4.1.'de verilmiştir.



Şekil.4.1. a) Gamry Interface 1000B Potentiostat/Galvanostat/ZRA b) Bioanalytical System (BAS) C3 hücre sistemi

Hücre sistemi olarak; çalışma elektrodu, referans elektrot ve karşıt elektrodu yapısında bulunduran üç elektrotlu Bioanalytical System (BAS) hücre sistemi, karşıt elektrot olarak platin tel (Pt) ve referans elektrot olarak sulu ortam çalışmalarında $Ag/AgCl/KCl_{(doy)}$ referans elektrodu, susuz ortam çalışmalarında ise $Ag/AgNO_3$ referans elektrodu kullanılmıştır. Bu elektrotlar Şekil.4.2.'de şematik olarak verilmiştir. pH ölçümlerinde Thermo scientific Orion 4 Star markalı cihaz kullanılmıştır. Ayrıca Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) görüntülemesi Erciyes Üniversitesi ERNAM görüntüleme laboratuvarında Zeiss Evo LS 10 cihazından, Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi Analizi (FTIR) sonuçları Fırat Üniversitesi

Merkez laboratuvarında Thermo scientific Nicolet İS 5 cihazından alınmıştır. Çalışma süresince kullanılan bütün cihazların kalibrasyonları periyodik aralıklarla yapılmıştır.



Şekil.4.2. a- Referans elektrot (Ag/AgCl) b- Çalışma elektrodu (GCE) c- Karşıt elektrot (Platin tel)

4.3. Deneysel Çalışmalar

4.3.1. Yeşil çay ekstraksiyonu

Biyoaktif tabaka materyalinin hazırlanmasında biyolojik materyal olarak yeşil çay ekstraktı kullanılmıştır. Kurutulmuş yeşil çay yapraklarından 20 g alınarak saf su ile yıkanmış ve kurutulduktan sonra süzgeç kâğıdı ile sarılarak soxhlet ekstraktörü içerisine yerleştirilmiştir. Soxhlet ekstraktörünün alt bölümüne 150 mL etanol konularak ısıtma işlemi gerçekleştirilmiştir. İşlem esnasında ekstrakt haznesindeki sıcaklığın 30°C'nin üzerine çıkmamasına dikkat edilmiş ve 150 dk sonunda ısıtma işlemi sonlandırılmıştır. Elde edilen ekstrakt 5000 devirde 5 dk santrifüj edilerek ekstrakt dışında altta kalan tortu ayrılmış daha sonra kalan etanol buharlaştırılmıştır. Kurutulan ekstrakt 30 mL etanol ile yıkanmış ve santrifüjlere çözünür olan tüm safsızlıklardan uzaklaştırılmıştır. Bu işlem 3 kez tekrarlanmış ve yeşil çay ekstraktı elde edilmiştir [48]. Aynı işlem basamakları metanol kullanılarak yapılmış, farklı çözücülerle elde edilen ekstraktlar kullanıma hazır hale getirilmiştir.

4.3.2. Biyokompozitlerin hazırlanması

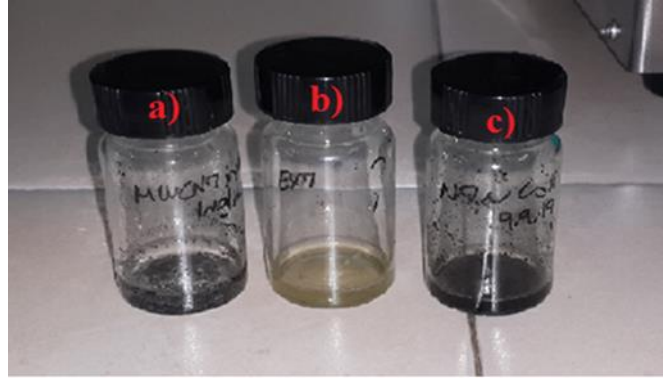
Kompozitler hazırlanmadan önce ticari MWCNTs 5 saat boyunca derişik HNO₃ ve HClO₄ (7;3, V;V) içerisinde sonike edilerek fonksiyonlandırılmış [128] ve ultra saf su ile nötralleşene kadar dekante edilmiş filtrelenerek oda sıcaklığında kurutulmuş ve kullanıma hazır hale getirilmiştir.

MWCNTs Süspansiyonu: 1 mg MWCNTs'ün 1 mL ultra saf suda 5 dk sonike edilmesiyle hazırlanmıştır.

Ekstrakt Süspansiyonu: 1 mg yeşil çay ekstraktının 1 mL ultra saf suda 5 dk sonike edilmesiyle hazırlanmıştır.

Ekst+MWCNTs biyokompozit Süspansiyonu: 1 mg MWCNTs 1 mL ultra saf suda 5 dk süreyle sonike edilmiş, ardından çözeltiye 10 mg katı yeşil çay ekstraktı eklenerek çözeltinin 60 dk daha sonike edilmesiyle hazırlanmıştır.

Şekil.4.3.'de MWCNTs, Ekstrakt, Ekst+MWCNTs süspansiyonları verilmiştir.



Şekil.4.3. a. MWCNTs, b. Ekstrakt, c. Ekst+MWCNTs biyokompozit süspansiyonları

4.3.3. Çözeltilerin hazırlanması

1 mM $K_3Fe[CN]_6$ çözeltisi: 0,0165 g $K_3Fe[CN]_6$ 'ün pH=2,0 BR tamponu ile 50 mL'ye tamamlanmasıyla hazırlanmıştır.

1 mM Ferrosen çözeltisi: 0,0093 g $(C_2H_5)_2Fe$ 'nin 0,1 M'lık Tetrabutylamonyum tetrafloroborat (TBATFB) çözeltisi ile 50 mL'ye tamamlanmasıyla hazırlanmıştır.

100 mM TBATFB çözeltisi: 32,928 g $C_{16}H_{36}BF_4N$ 'in CH_3CN ile 1 L'ye tamamlanmasıyla hazırlanmıştır.

100 mM PH=2,0 BR tamponu 2,29 mL saf HAc 2,472 g H_3BO_3 2,69 mL % 85'lik H_3PO_4 ve 1,46 g KCl'nin 1 L'ye saf su ile tamamlanmasıyla hazırlanmıştır. 0,1 M'lık NaOH ve HCl ilaveleri ile pH=2,0'a ayarlanmıştır.

100 mM APBS tamponu 2,051 g CH_3COONa , 3,4023 g KH_2PO_4 , 8,9095 g $HNa_2O_4P.12H_2O$ ve 3,723 g KCl'nin 500 mL'ye saf su ile tamamlanmasıyla hazırlanmıştır. 0,1 M'lık NaOH ve HCl ilaveleri ile pH=5,0'a ayarlanmıştır.

1 mM Rutenyum hegzamin (III) klorür çözeltisi 28,543 mg $\text{Ru}(\text{NH}_2)_6\text{H}_2\text{O}$ 'nun 100 mM KCl çözeltisi ile 1 L'ye tamamlanmasıyla hazırlanmıştır.

10 mM Cd (II) çözeltisi: 11,24 mg CdCl_2 'ün 10 mL pH=4,5 APBS ile 3 dk sonike edilmesiyle,

10 mM Co (II) çözeltisi: 28,11 mg $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 'nun 10 mL pH=4,5 APBS ile 3 dk sonike edilmesiyle,

10 mM Mn (II) çözeltisi: 19,70 mg $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'nun 10 mL pH=4,5 APBS ile 3 dk sonike edilmesiyle,

10 mM Pb (II) çözeltisi: 27,80 mg PbCl_2 'ün 10 ml pH=4,5 APBS ile 3 dk sonike edilmesiyle,

10 mM Cr (III) çözeltisi: 26,60 mg $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'nun 10 mL pH=4,5 APBS ile 3 dk sonike edilmesiyle,

10 mM Hg (II) çözeltisi: 27,10 mg HgCl_2 'ün 10 mL pH=4,5 APBS ile 3 dk sonike edilmesiyle,

10 mM Ni (II) çözeltisi: 26,28 mg $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'nun 10 mL pH=4,5 APBS ile 3 dk sonike edilmesiyle,

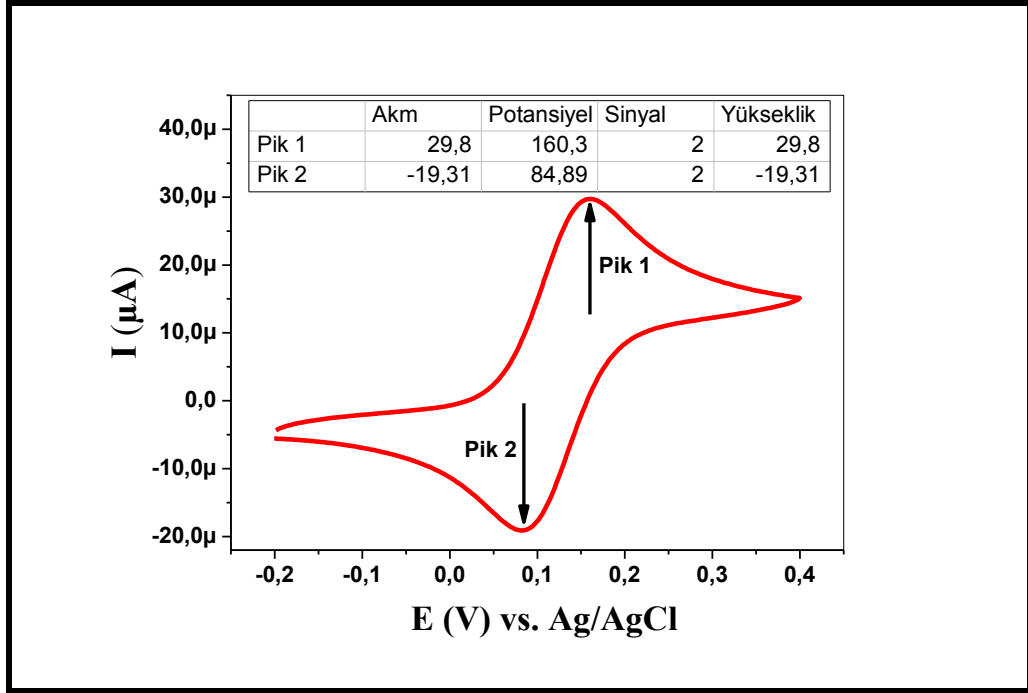
10 mM Zn (II) çözeltisi: 13,62 mg ZnCl_2 'ün 10 mL pH=4,5 APBS ile 3 dk sonike edilmesiyle, hazırlanmıştır.

4.3.4. Çalışmada kullanılan elektrot yüzeyinin temizlenmesi

Çalışma elektrodu olarak kullanılan GCE yüzeyi ultra saf su ile yıkanarak kadife kumaş yüzeye ayrı ayrı uygulanmış olan 0,30 μm ve 0,05 μm boyutlarında olan alümina süspansiyonunda sırasıyla eşit sayılarda saat yönü ve tersi yönde dairesel olarak hareketlerle temizlenmiş ve parlak hale getirilmiştir. Elektrotlar 3 dakika saf suda sonikasyon işlemine tabi tutularak alümina kalıntılarından arındırılmıştır. Elektrot yüzeyinde kalması olası diğer safsızlıkların arındırılması için etanolde 3 dakika daha sonike edilerek safsızlıklar uzaklaştırılmıştır. Böylece elektrot yüzeyi temizlenmiş, parlatılmış ve elektroanalitik çalışmalar için hazır hale getirilmiştir.

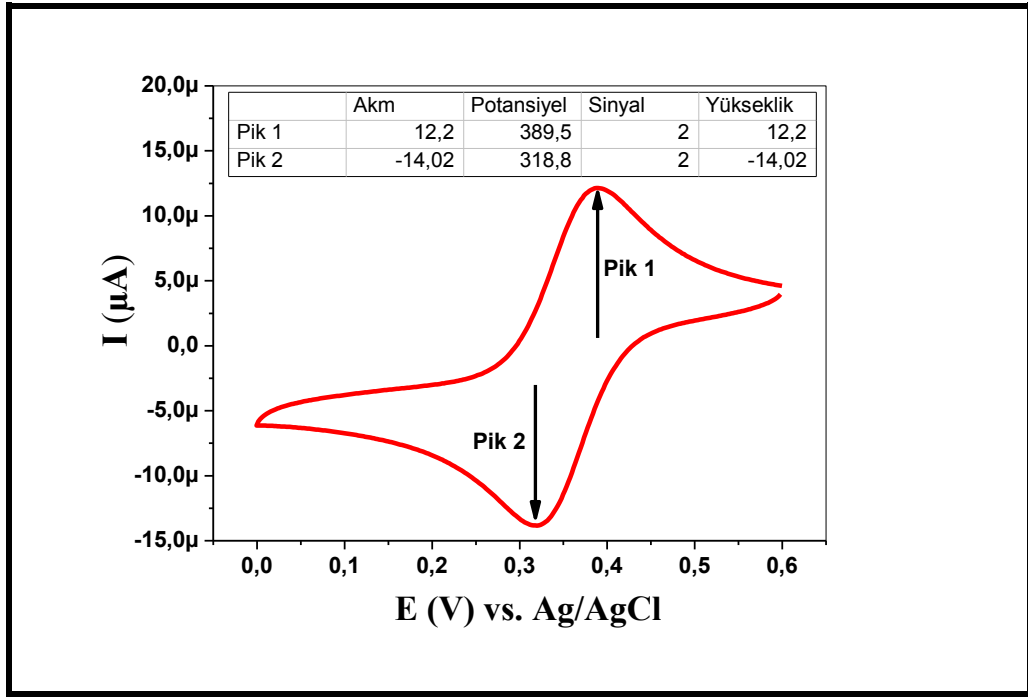
Çalışma elektrodunun yüzey temizliğinin kontrol edilebilmesi için temizlenmiş GCE yüzeyleri elektrokimyasal olarak 100 mV/s tarama hızında, 100 mM TBATFB içeren

CH₃CN’de hazırlanmış olan 1,0 mM ferrosen çözeltisinde -0,2/+0,4 V potansiyel aralığında Ag/AgNO₃ referans elektroduyla dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak karakterize edilmiştir. Redoks reaksiyonlarına ait piklerin potansiyel farkı değerlendirilmiş ve Şekil.4.4.’de verilmiştir.



Şekil.4.4. Yalın GCE yüzeyin 100 mM TBATFB içeren CH₃CN’de hazırlanmış olan 1,0 mM ferrosen çözeltisinde -0,2/+0,4 V potansiyel aralığında Ag/AgNO₃ referans elektroduna karşı 100 mV/s tarama hızında CV tekniği ile alınan yüzey voltamogramı

Çalışma elektrot yüzey temizliğinin kontrolü ikinci olarak 100 mV/s tarama hızında pH=2,0 olan BR tamponunda hazırlanmış 1,0 mM K₃Fe[CN]₆ çözeltisinde +0,6/0,0 V potansiyel aralığında, Ag/AgCl/KCl_(doy) referans elektroduyla dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak karakterize edilmiş ve redoks reaksiyonlarına ait piklerin potansiyel farkı değerlendirilmiş olup ilgili proba ait voltamogramlar Şekil.4.5.’de verilmiştir.

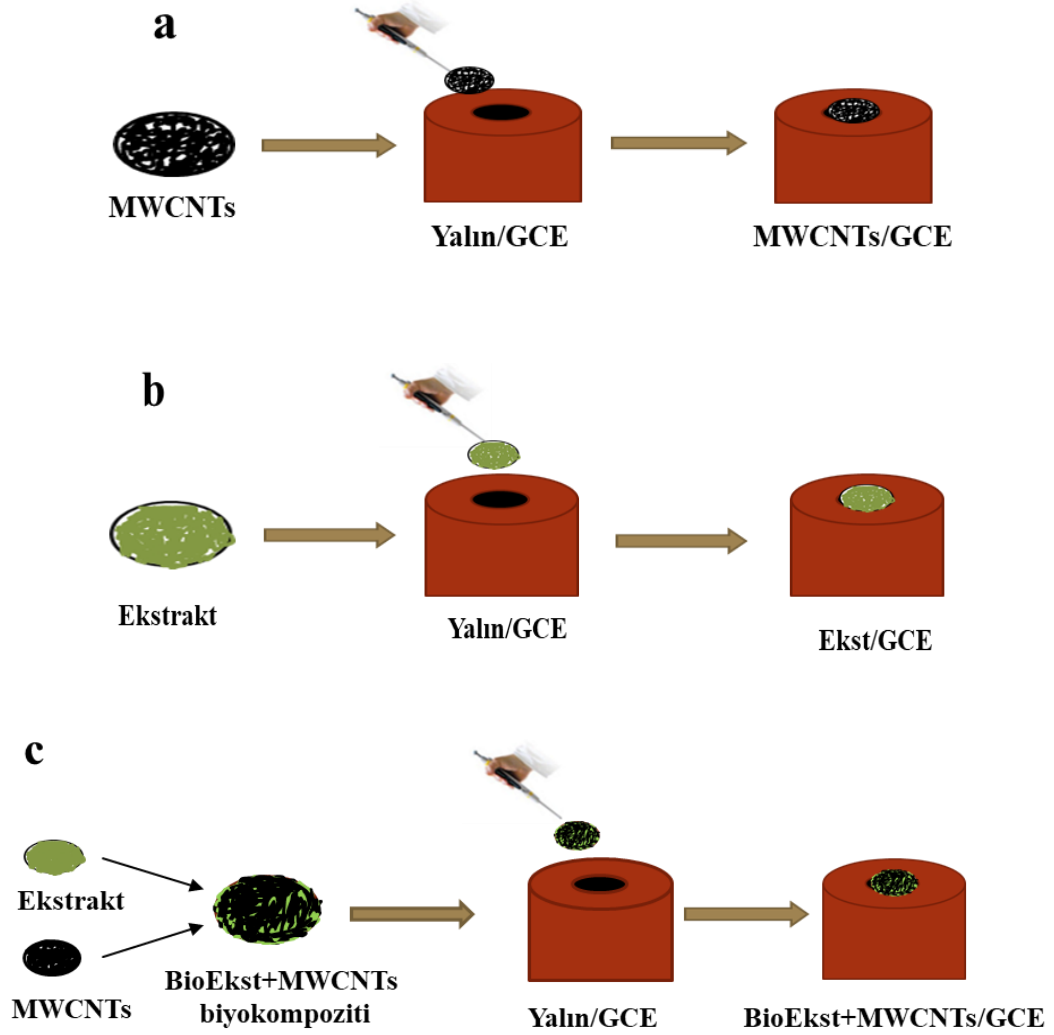


Şekil.4.5. Yalın GCE yüzeyin pH=2,0 olan BR tamponunda hazırlanmış 1,0 mM $K_3Fe[CN]_6$ çözeltisinde +0,6/0,0 V potansiyel aralığında Ag/AgCl/KCl_(doy) referans elektroduna karşı 100 mV/s tarama hızında CV tekniği ile alınan yüzey voltamogramı

Şekil 4.4. ve 4.5.'de verilen voltamogramlara ait pik potansiyelleri farkı (ΔE_p) ferrosen ve $K_3Fe[CN]_6$ çözeltileri için sırasıyla 75,41 mV ve 70,7 mV olarak ölçülmüştür. Tersinir bir elektrot reaksiyonu için pik potansiyelleri farkının $59/n$ (Tersinirlik kriterleri $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pk} = 59/n$ mV) [129, 130] olması gerektiği göz önüne alındığında her iki redoks probunda temizlenmiş, yalın GCE yüzeyin elektrokimyasal olarak aktif olduğunu ve indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarının olması gereken şekilde meydana geldiğini dolayısıyla ilgili referans elektrotların sağlıklı çalıştığını göstermiştir. Böylece çalışma elektrodu olarak kullanılacak GCE'lar elektroanalitik ölçümler için hazır hale getirilmiştir.

4.3.5.Modifiye elektrot yüzeylerinin hazırlanması

Yalın GCE yüzeyine; (a) 5,0 μL MWCNTs süspansiyonun damlatılarak oda sıcaklığında kurutulması ile MWCNTs/GCE yüzey, (b) 5,0 μL Ekstrakt süspansiyonun damlatılarak oda sıcaklığında kurutulması ile Ekst/GCE yüzey ve (c) 5,0 μL Ekst+MWCNTs biyokompozit süspansiyonun damlatılarak oda sıcaklığında 10 dk kurutulması ile Ekst+MWCNTs/GCE yüzey elde edilmiş ve Şekil.4.6.'da şematik olarak verilmiştir.



Şekil.4.6. a-MWCNTs/GCE b-Ekst/GCE c- Ekst+MWCNTs/GCE modifiye yüzeylerin hazırlanması

4.3.6. Yalın GCE ve modifiye GCE yüzeylerin karakterizasyonu

Bölüm 4.3.4.'de verildiği şekilde temizlenmiş yalın GCE yüzey ve modifiye edilmiş olan GCE (Ekst/GCE, MWCNTs/GCE ve Ekst+MWCNTs/GCE) yüzeylerin redoks problemleri (ferrosen, $K_3Fe[CN]_6$ ve rutenyum heksaamin (III) klorür) varlığında CV tekniği ile karakterizasyonları yapılmıştır. Temizlenmiş yalın GCE ve temizlenme sonrası modifiye edilmiş GCE (Ekst/GCE, MWCNTs/GCE ve Ekst+MWCNTs/GCE) yüzeylerin CV tekniği ile karakterize edilmesi amacıyla 1,0 mM ferrosen çözeltisinde, -0,2/+0,4 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında, Ag/AgNO₃ referans elektroduna karşı voltamogramlar kaydedilmiştir. 1,0 mM $K_3Fe[CN]_6$ çözeltisinde, +0,6/0,0 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında Ag/AgCl/KCl_(doy) referans elektrotlarına karşı voltamogramlar kaydedilmiştir. 1 mM Rutenyum heksaamin (III)

klorür çözeltisinde -0,5/0,2 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızında Ag/AgCl/KCl_(doy) referans elektroduna karşı voltamogramlar kaydedilmiştir. Bunun yanı sıra modifiye edilmiş GCE yüzeylerde Ekstrakt, MWCNTs ve Ekst+MWCNTs biyokompozit yapılarının GCE yüzeylerine bağlanma şekline dair fikirler yürütülebilmesi ve modifikasyon sonrası yüzeyde protonlanabilecek aktif bir grup olup olmadığının anlaşılması amacıyla da CV tekniği kullanılmıştır. Yalın GCE, Ekst/GCE, MWCNTs/GCE ve Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerde, 100 mV/s tarama hızında, farklı pH'lardaki (2,0-12,0) BR tampon çözeltisinde hazırlanmış 1,0 mM K₃Fe[CN]₆ çözeltisinin, Ag/AgCl/KCl_(doy) referans elektroduna karşı voltamogramları kaydedilmiştir. Ayrıca Ekstrakt, MWCNTs ve Ekst+MWCNTs biyokompozit yapılarının GCE yüzeyine transferi hakkında fikir edinebilmesi amacıyla 100 mM TBATFB içeren CH₃CN'de hazırlanmış 1,0 mM ferrosen çözeltisinde yalın GCE, Ekst/GCE, MWCNTs/GCE ve Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerde, -0,2/0,4 V potansiyel aralığında, farklı tarama hızlarında (50; 100; 200; 300; 400; 500 mV/s) 100 mM TBATFB içeren CH₃CN'de hazırlanmış 1,0 mM ferrosen çözeltisinde, Ag/AgNO₃ referans elektroduna karşı kaydedilen voltamogramları alınmıştır.

Ekst/GCE, MWCNTs/GCE ve Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerinin 300 nm'de SEM görüntüleri alınarak morfolojik yapıları incelenmiştir.

4.3.7. Cd (II) iyonlarının kantitatif tayini için önerilen sensorün elektrokimyasal uygulamaları

Ekst/GCE, MWCNTs/GCE ve Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerde pH=4,5 olan 0,1 M APBS'de 5 µM Cd (II) iyonları içeren çözelti -1,0/0,0 V potansiyel aralığında -1.5 V sabit potansiyel ve 120 s bekleme süresinin ardından DPSV ile alınan voltamogramlar karşılaştırılarak incelenmiştir. Hassasiyeti daha yüksek olan Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerde Cd (II) iyonlarının elektrokimyasal kantitatif tayini ve analitik bir uygulama alanı sunabilmek için optimizasyon çalışmaları yapılmıştır.

4.3.7.1. Optimizasyon çalışmaları

Optimizasyon çalışmalarında öncelikle destek elektroliti belirlemek amacıyla her biri pH=4,5'da 0,1 M olan BR, HAc-NaAc, KNO₃, NH₃-NH₄Cl, APBS, çözeltilerinin DPSV tekniği ile voltamogramları alınarak,

Optimum pH için pH=3,0; 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0 olan 0,1 M APBS tamponunda 5 μ M Cd (II) iyonları içeren çözeltilerde Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyde DPSV tekniği ile voltamogramları alınarak,

Optimum bekletme süresi için Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyin pH=4,5 olan 0,1 M APBS'de 5 μ M Cd (II) iyonları içeren çözeltilerde; 30; 60; 90; 120; 150; 180; 200 s bekletme sürelerinde DPSV tekniği ile voltamogramları alınarak,

Optimum sabit potansiyel için Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyde pH=4,5 olan 0,1 M APBS'de 5 μ M Cd (II) iyonları içeren çözeltilerde -1,3 V; -1,4 V; - 1,5 V; -1,6 V; - 1,7 V sabit potansiyeller uygulanıp her bir potansiyelin DPSV tekniği ile voltamogramları alınarak,

Optimum nanobiyokompozit miktarı için yalın GCE yüzeyler her biri 2,0; 5,0; 7,5; 10,0 μ L miktarlarda Ekst+MWCNTs nanobiyokompoziti ile modifiye edilerek hazırlanan Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerin pH=4,5 olan 0,1 M APBS'de 5 μ M Cd (II) iyonları içeren çözeltilerde DPSV tekniği ile voltamogramları alınarak optimum koşullar belirlenmiştir.

4.3.7.2. Cd (II) iyonlarının kantitatif tayini

Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyde pH=4,5 olan 0,1 M APBS'de 0,05; 0,5 0,9; 1,8; 2,8; 3,8; 4,6; 6,0 μ M derişimlerde hazırlanmış olan CdCl₂ içeren çözeltilerin -1,0/0,0 V potansiyel aralığında -1.5 V, sabit potansiyel ve 120 s bekleme süresi ardından DPSV tekniği ile alınan voltamogramları karşılaştırılarak incelenmiş ve saptama limiti hesaplanmıştır.

4.3.7.3. Performans faktörlerinin incelenmesi

Önerilen voltametrik platformun performans faktörleri, optimum koşullarda tekrarlanabilirlik, kararlılık, ve girişim etkisini içeren üç farklı uygulama ile gerçekleştirilmiştir.

Tekrarlanabilirlik için iki farklı çalışma yapılmıştır. İlkinde altı farklı GCE ile hazırlanan Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerde pH=4,5 olan 0,1 M APBS'de 5 μ M Cd (II) iyonları varlığında optimum koşullarda DPSV tekniği ile alınan voltamogramlar incelenmiştir. İkincisinde tek GCE her defasında yeniden hazırlanarak Ekst+MWCNTs/GCE yüzey oluşturulmuş ve bu yüzeyde pH=4,5 olan 0,1 M APBS

ortamında 5 µM Cd (II) iyonları varlığında optimum koşullarda DPSV tekniği ile alınan voltamogramlar incelenmiştir.

Kararlılık için, optimum koşullarda Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyin sırasıyla pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında, +4° C sıcaklıkta 0 saat 24 saat, 72 saat, 120 saat, 1 hafta, 2 hafta, ve 4 hafta süreyle bekletilmesinin ardından oda sıcaklığında kurutulması sonrasında pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında 5 µM Cd (II) iyonları varlığında DPSV tekniği ile voltamogramlarının alınmasıyla gerçekleştirilmiştir.

Girişim etkisi için ilk olarak 100 µM Zn (II), Pb (II), Hg (II), Mn (II), Co (II), Ni (II), Cr (II) iyonlarını içeren karışıma Cd (II) iyonları 0,25; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00 µM olarak artan konsantrasyonlarda ilave edildiğinde Cd (II) iyonlarının Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyde DPSV tekniği ile alınan voltamogramları birbirleriyle karşılaştırılmış ve Zn (II), Pb (II), Hg (II), Mn (II), Co (II), Ni (II), Cr (II) iyonlarının Cd (II) iyonları üzerindeki etkisi incelenmiştir. Daha sonra Zn (II), Pb (II), Hg (II), Mn (II), Co (II), Ni (II), Cr (II) iyonları herbiri 100 µM olacak şekilde karıştırılıp, bu karışıma 1,0 µM Cd (II) iyonları eklenmiş ve Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyde pH=4,5 olan 0,1 M APBS’de optimum koşullarda DPSV ile voltamogramı alınmıştır. Sonrasında ise içinde sadece 1 µM Cd (II) iyonları bulunan pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyin optimum koşullarda DPSV tekniği ile voltamogramı alınmış ve bu iki voltamogram karşılaştırılarak incelenmiştir.

4.3.7.4. Analitik uygulamalar

Ekst+MWCNTs nanobiyokompozit ile elde edilen Ekst+MWCNTs/GCE yüzeye yeni bir analitik uygulama alanı kazandırabilmek ve Ekst+MWCNTs nanobiyokompozitinin metal tutuculuğunu inceleyebilmek için 38°71’78.1’’N-34°84’85.3’’E koordinatlarından alınan Kızılırmak nehir suyu ve Nevşehir içme suyunda optimum koşullarda pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında Cd (II) iyonlarının DPSV tekniği ile voltamogramları alınmıştır. Kızılırmak nehir suyu pH=4,5 olan 0,1 M APBS ile (1;2, V;V) oranında karıştırılarak 0,1 M’lık NaOH ve HCl ilaveleri ile çözeltinin pH değerleri 4,5’e ayarlanmıştır. Bu çözeltiye Cd (II) iyonları derişimi sırasıyla 0,0; 0,2; 0,4; 1,0 µM olacak şekilde standart ilaveler yapılarak DPSV tekniği ile voltamogramları alınmıştır. Ardından Nevşehir içme suyu pH=4,5 olan 0,1 M APBS ile (1;2, V;V) oranında karıştırılarak 0,1 M’lık NaOH ve HCl ilaveleri ile çözeltinin pH değerleri 4,5’e ayarlanmıştır. Bu çözeltiye Cd (II) iyonları derişimi

sırasıyla 0,0; 0,2; 0,6; 1,0 μM olacak şekilde standart ilaveleri yapılarak DPSV tekniği ile voltamogramları alınmıştır. Bu gerçek numulere uygulanan DPSV tekniğinin elde edilen sonuçları ICP-MS sonuçları ile karşılaştırılarak elektrokimyasal yöntemin Cd (II) iyonlarının saptanmasındaki doğruluk yüzdesi hesaplanmıştır.

BÖLÜM 5

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasının ilk bölümü yeşil çay ekstraktının eldesi, ticari MWCNTs'in fonksiyonlandırılması, Ekstrakt, MWCNTs ve Ekst+MWCNTs biyokompozit süspansiyonlarının oluşturulmasını, ikinci bölümü elde edilen süspansiyonların GCE yüzeye immobilize edilmesiyle Ekst/GCE, MWCNTs/GCE ve Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerin hazırlanması ve karakterize edilmesini, üçüncü bölümü ise önerilen elektrokimyasal sensorün Cd (II) iyonlarının voltametrik kantitatif tayininde kullanılabilirliğini, gerçek numunelere uygulanmasını ve elde edilen voltametrik sonuçları ve bu sonuçların ICP-MS tekniği ile elde edilenlerle karşılaştırılmasını içermektedir.

5.1. Yeşil Çay Ekstraktının Karakterizasyonu

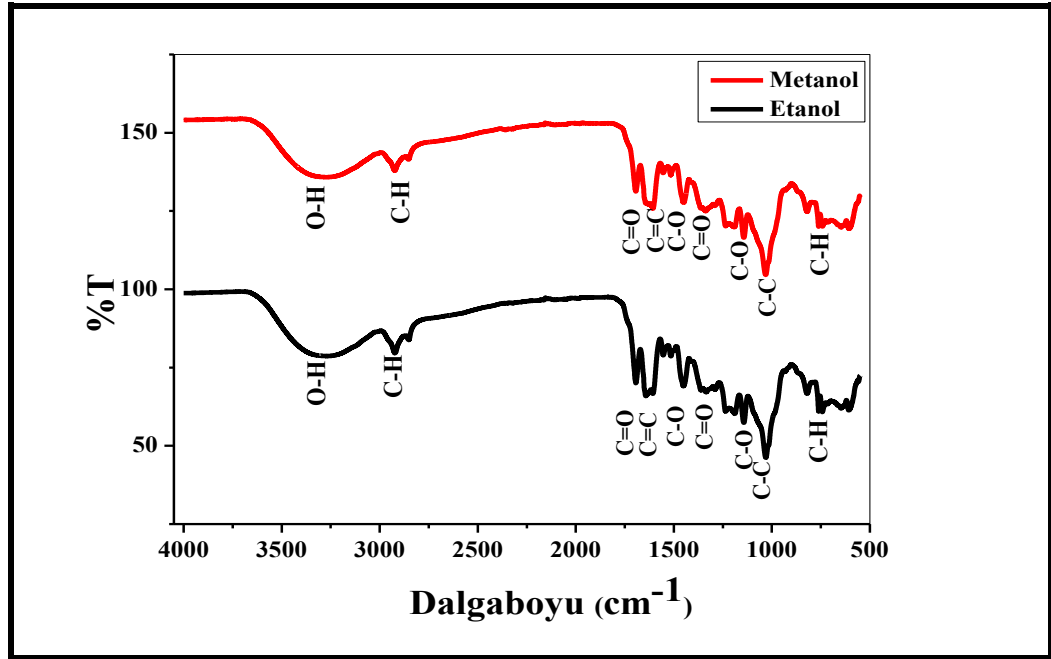
5.1.1. Fourier transform infrared spektroskopisi analizi

Kuru yeşil çay yapraklarından etanol ve metanol çözücüleri ile ayrı ayrı elde edilen ekstraktların yapısında bulunan fonksiyonel grupların belirlenebilmesi için 500-4000 cm^{-1} dalga boylarında alınan Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) spektrumlarının karakteristik bantları Şekil.5.1.' de, yeşil çay ekstraktlarında bulunan kimyasal yapıların eşleştirildiği titreşim frekansları ise Tablo.5.1.'de verilmiştir. Şekil.5.1.'de 3304 cm^{-1} dalga boyu civarındaki geniş ve yoğun pik fenollerin -OH gruplarını ve alkollerin varlığını göstermektedir. Bu pik yeşil çayın yapısında bulunduğu bilinen selüloz ve lignin moleküllerindeki -OH gruplarının gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [131, 132]. Bu durum yapıda hidroksil gruplarının varlığını göstermektedir ve incelenen çalışmalar ile uyum içerisindedir [85, 131, 132, 133]. 2844 cm^{-1} ve 2921 cm^{-1} dalga boylarında görülen pikler alifatik -CH₃, =CH₂ gruplarının asimetrik C-H gerilmesini ifade etmektedir. 1750 cm^{-1} dalga boyunda görülen pik keton ve karboksil gruplarının C = O bağının gerilme titreşimini ve 1600 cm^{-1} ise aromatik halka yapısındaki etilenin (- C = C-) gerilmesini ifade etmektedir [134]. 1462 cm^{-1} ve 1377 cm^{-1} arasındaki pikler aromatik (-CH₃) grubu C-H deformasyon titreşimi ifade etmekte ve ligninin alifatik kısımlarından kaynaklanmaktadır. 1240 cm^{-1} ve 1039 cm^{-1} aralığında görülen minik pikler lignin ve ksilanın halka yapısındaki C-O gerilme titreşimini ile selüloz ve hemiselülozun C-OH

gerilme titreşimini temsil etmektedir. 800 cm^{-1} 'deki gerilme piki ise düzlem dışı aromatik C-H gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1700 cm^{-1} dalga boyu civarında görülen pikler aromatik halkalar, C=C bağlarını ve karbonil gruplarında bulunan C=O bağlarını temsil etmektedir [135, 136, 137]. $1377\text{-}1462\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu arasında yer alan pikler katı yeşil çay ekstraktı yapısında bulunan asitler, alkoller, fenoller, eterler ve esterlerde yer alan C-O gerilmesinden kaynaklanmaktadır. Kurutulan yeşil çay yapraklarındaki flavanollerin yapısı, incelendiğinde %15-20 protein, %5-7 karbonhidrat, %5 makro ve mikro mineraller ve pigment maddelerinden oluştuğu rapor edilmiştir [138, 139]. Bunların yanı sıra yeşil çayın kimyasal içeriği, teobromin, teofilin, tanen, adenin, uçucu yağlar, polisakkaritler, vitaminler (C vitamini gibi), naringenin ve polifenoller, quercetin, ve rutin gibi flavanoller, kafein, proteinler, amino asitler, selüloz, lipidler ve fenolik asitler, bulunan diğer bileşiklerdir [140, 141, 142, 143, 144].

Şekil.5.1. incelendiğinde yeşil çay ekstraktının FTIR spektrumu ile ortaya konulan ve incelenen gerilme pikleri, literatürde rapor edilen farklı biyokütle türleri için elde edilen ve ortaya konulan spektrumlar ile uyum içerisindedir. [145, 146, 147]

Ftir analiz sonuçları incelendiğinde etano ve metanol ile elde edilen yeşil çay ekstraktlarının FTIR spektrumu sonuçlarında alınan gerilme pikleribirbiriyle uyumlu olduğundan ekstraktın sadece biirisi ile devam edilmesinin uygun olacağı düşünüldü ve metanolün sağlık üzerindeki olumsuz etkilerinden dolayı çalışmanın etanol ile gerçekleştirilen yeşil çay ekstraktı ile devam edilmesine karar verildi.



Şekil.5.1. Etanol ve metanol çözücülerinde ayrı ayrı elde edilen yeşil çay ekstraktlarının FTIR spektrumları

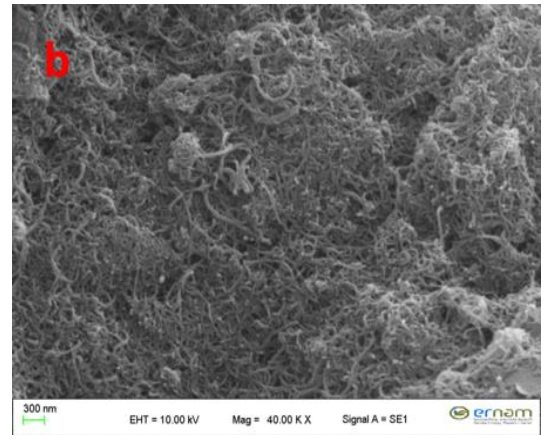
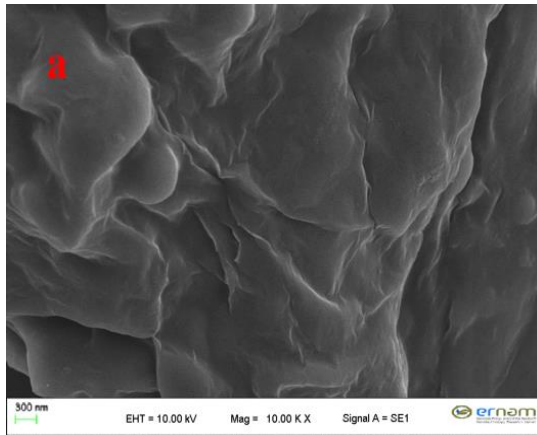
Tablo.5.1. FTIR spektrumuna ait titreşim frekansları (cm^{-1}) ve Literatürde rapor edilen yapılar ve titreşim frekansları

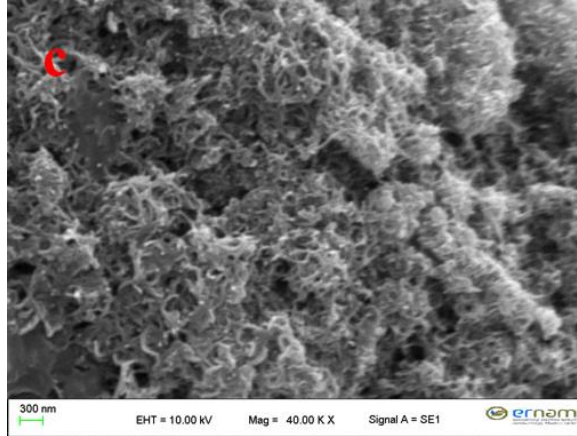
Çalışmadaki FTIR spektrumu titreşim frekansları (cm^{-1})	Literatürde rapor edilen yapılar ve titreşim frekansları (cm^{-1})
3304	O-H hidrojen bağlı selüloz ve lignin gerilme titreşimi ($3200-3600 \text{ cm}^{-1}$)
2844	Alifatik $-\text{CH}_3$, $=\text{CH}_2$ gruplarının asimetrik C-H gerilme titreşimi ($2850-2970 \text{ cm}^{-1}$)
1600	Aromatik halka yapısındaki etilenin ($-\text{C}=\text{C}-$) gerilme titreşimi ($1500-1600 \text{ cm}^{-1}$)
1240-1039	Lignin ve ksilanın halka yapısındaki C-O gerilme titreşimi ($1050-1300 \text{ cm}^{-1}$)
800	Düzlem dışı aromatik C-H gerilme titreşimi ($675-995 \text{ cm}^{-1}$)
1462-1377	Aromatik ($-\text{CH}_3$) grubu C-H deformasyon titreşimi ($1300-1500 \text{ cm}^{-1}$)
1700	Karbonil gruplarında bulunan $\text{C}=\text{O}$ bağlarının gerilme titreşimi ($1690-1760 \text{ cm}^{-1}$)
1377-1462	Asitler, alkoller, fenoller, eterler ve esterlerde yer alan C-O gerilme titreşimi ($1375-1465 \text{ cm}^{-1}$)

5.1.2. Ekst/GCE, MWCNTs/GCE ve Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerin Taramalı elektron mikroskop görüntüleri

Ekstrakt, MWCNTs ve Ekst+MWCNTs biyokompozit süspansiyonlarla modifiye edilen GCE yüzeylerinin morfolojileri hakkında bilgi edinebilmek amacıyla Taramalı elektron

mikroskop (Scanning Electron Microscope (SEM)) tekniği ile 300 nm boyuttaki yüzey görüntüleri alınmış ve Şekil.5.2.'de verilmiştir. Ekst/GCE yüzeyin, Şekil.5.2.a'da verilen SEM görüntüsü incelendiğinde ekstraktın belirgin hatlara sahip olmadığı görülmüştür. Bu durum yeşil çay ekstraktının suda çözünürlüğünün kısmen fazla olmasıyla açıklanabilir. Şekil.5.2.b'deki MWCNTs/GCE yüzeye ait SEM görüntüsü incelendiğinde MWCNTs'nin GCE yüzeye homojen bir şekilde dağıldığı için hiçbir agregasyon olmadığı, Şekil.5.2.c'de Ekst+MWCNTs/GCE yüzey incelendiğinde ise Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyi oluşturan ekstrakt yapısı içerisine MWCNTs'in homojen olarak dağıldığı gözlenmiştir. Literatürde rapor edilen çalışmalarda saf MWCNT'nin SEM görüntüsünde dolaşmış, sarmaşık bir yapıya sahip olduğu, güçlü bir şekilde birbirine karışarak homojenlik gösterdiği görülmektedir. [148, 149, 150]. Modifiye edilen karbon nanotüplerin homojen olarak karıştığı ve arzu edilmeyen büyük boyutlardaki aglomerelerin oluşmadığı görülmektedir. [151]. Yeşil çay ekstraktı ile yapılan çalışmalarda literatürde SEM görüntülerine rastlanmamıştır. Böylece Ekst/GCE, MWCNTs/GCE ve Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerin SEM görüntülerine bakıldığında birbirlerinden farklı yüzeyler olduğu morfolojik olarak ifade edilmiştir.





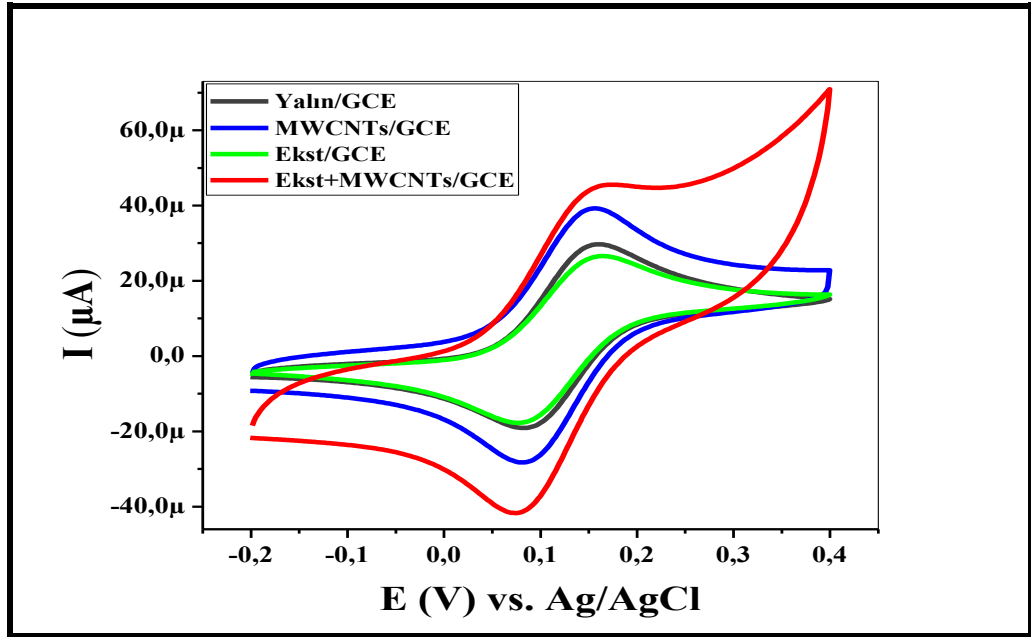
Şekil.5.2. 300 nm boyuttaki a-Ekst/GCE, b-MWCNTs/GCE c-Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylere ait SEM görüntüleri

5.2. Modifiye Yüzeylerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu

5.2.1. Yüzeylerinin dönüşümlü voltametri tekniği ile elektrokimyasal karakterizasyonu

Ekst/GCE, MWCNTs/GCE Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerin elektrokimyasal karakterizasyonları ferrosen, $K_3Fe[CN]_6$ ve rutenyum hegzaamin (III) klorür probaları varlığında CV tekniği uygulanılarak incelenmiştir. Elde edilen yüzeylerin elektrokimyasal davranışları yalın GCE yüzeyin elektrokimyasal davranışları ile karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. Şekil.5.3.'de yalın GCE, Ekst/GCE, MWCNTs/GCE ve Ekst +MWCNTs/GCE yüzeylerde 100 mV/s tarama hızında -0,2/0,4 V potansiyel aralığında alınan ferrosen, Şekil.5.4.'de 0,0/0,6 V potansiyel aralığında alınan $K_3Fe[CN]_6$, Şekil.5.5.'de -0,5/0,2 V potansiyel aralığında alınan rutenyum proplarına ait voltamogramlar verilmiştir.

Ferrosen probuna ait Şekil.5.3.'de verilen voltamogramlar incelendiğinde, indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları için çok az farkla da olsa pik akımı en yüksek yüzeyin Ekst+MWCNTs/GCE yüzey olduğu ve elektron transferine de en çok bu yüzeyin izin verdiği görülmüştür. Yalın GCE, Ekst/GCE yüzeylerde birbirine yakın değerde MWCNTs/GCE yüzeyde ise çok az bir farkla daha yüksek pik akımı gözlenmiştir.

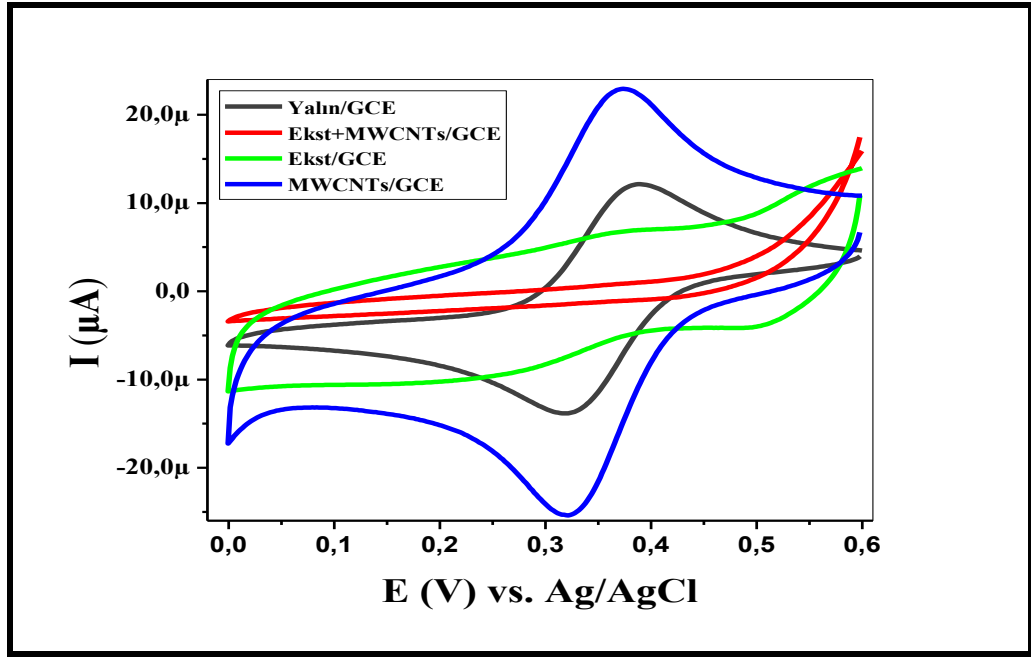


Şekil.5.3. Yalın GCE, Ekst/GCE, MWCNTs/GCE ve Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerin 1,0 mM ferrosen çözeltisinde -0,2/0,4 V potansiyel aralığında Ag/AgNO₃ referans elektroduna karşı 100 mV/s tarama hızında CV tekniği ile alınan yüzey voltamogramları

K₃Fe[CN]₆ probuna ait Şekil.5.4.'de verilen voltamogramlar incelendiğinde ise indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları için yalın GCE ve MWCNTs/GCE yüzeylerin elektron transferine izin verirken, Ekst/GCE ve Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerin elektron transferine izin vermediği özellikle Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyin bloklandığı görülmüştür. Bu ekstrakt yapısında bulunan serbest hidroksil, alkoller, fenoller, gibi serbest fonksiyonel grupların pektin, selüloz gibi karboksilik asitler ve yağ asitlerinin Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyin elektron aktarım özelliklerini olumsuz yönde etkilemesi ile açıklanabilir [152].

Metal sensörlerde modifiye edilen camı karbon elektrot yüzeylerde elektron transfer özelliklerine ilişkin çalışmalar literatürde bulunmaktadır. Konuyla ilgili literatür çalışmalarında; Camı Karbon Elektrot yüzeylerinin modifikasyonunda farklı nano yapılar kullanılmıştır. Oztekin ve arkadaşları, camı karbon elektrot yüzeyi bakır nanoyapı ile, Heydari ve arkadaşları, altın-karbon nanotüp nanokompozit ile modifiye ederek, elde ettikleri modifiye elektrotların K₃Fe[CN]₆ redoks probuna ait tersinir reaksiyonlarının cevaplarını incelemişlerdir. K₃Fe[CN]₆ redoks probuna ait reaksiyonda alınan cevaplarda; yalın elektrodun ve karbon nanotüp ile modifiye edilmiş elektrodun elektron transferine izin verdiği, ancak karbon nanotüp-altın nanokompoziti ile modifiye edilmiş elektrodun ise yalın karbon elektroda kıyasla redoks proba ait tersinir reaksiyonu katalizlediği [153] ve bakır nanoyapı ile modifiye edilen camı karbon

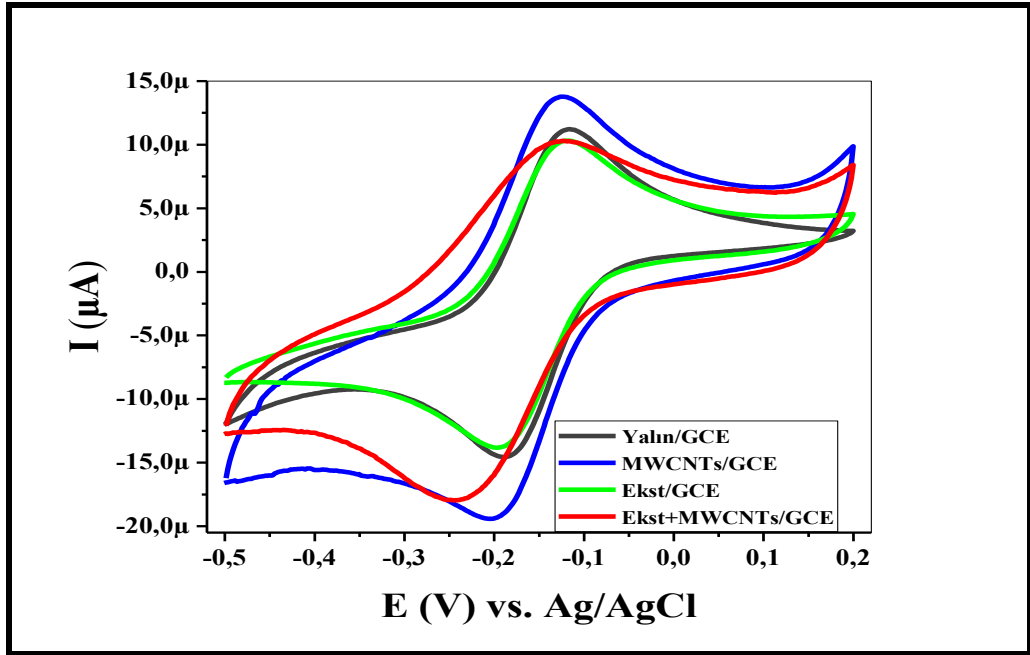
elektrot yüzeyin bloke olduğunu [154] rapor etmişlerdir. Mülazimoğlu'nun yaptığı çalışmada Ferrosen ve $K_3Fe[CN]_6$ problarının CV tekniği ile yapılan testlerinden görüldüğü gibi temel flavonol yapısı olan 3-hidroksiflavon (3HF)'un modifiye yüzeyinin iletken olmadığını ifade ederek, bu yüzeyin elektron aktarımına izin verilmediğini ortaya koymuştur. Yalın GCE yüzeyinde ferrosen ve $K_3Fe[CN]_6$ 'nın elektron aktarım hızı oldukça yüksek iken modifiye yüzeylerde elektron aktarımının bloke olduğunu görülmüştür. [155]. Bu çalışmalar tez çalışması ile kıyaslandığında elde edilen yalın GCE ve MWCNTs/GCE yüzeylerin $K_3Fe[CN]_6$ probuna ait reaksiyonda elektron transferine izin vermesi ve Ekst/GCE ve Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerin yüzeyi bloklamasından dolayı Heydari ve arkadaşları, Mülazimoğlu, Oztekin ve arkadaşlarının çalışmaları ile uyumlu olduğu görülmektedir.



Şekil.5.4. Yalın GCE, Ekst/GCE, MWCNTs/GCE ve Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerin 1,0 mM $K_3Fe[CN]_6$ çözeltisinde +0,6/0,0 V potansiyel aralığında, Ag/AgCl/KCl_(doy) referans elektroduna karşı 100 mV/s tarama hızında CV tekniği ile alınan yüzey voltamogramları

Şekil.5.5.'de verilen rutenyum probuna ait voltamogramlar incelendiğinde indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları için tüm yüzeyler rutenyuma duyarlıdır. Yalın GCE ve Ekst/GCE yüzeylerdeki katodik pik akımları birbirine çok yakın değerlerde iken MWCNTs/GCE ve Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerin katodik pik akımları bu değeri aşmıştır. İlgili literatürler incelendiğinde Rutenyum probundaki bu davranışın sebebi KCl ortamındaki rutenyum hekzaamin (III) klorür ile MWCNTs ve Ekst+MWCNTs nanobiyokompozitin yapılarında bulunan hidroksil gruplarının güçlü π - π etkileşiminden

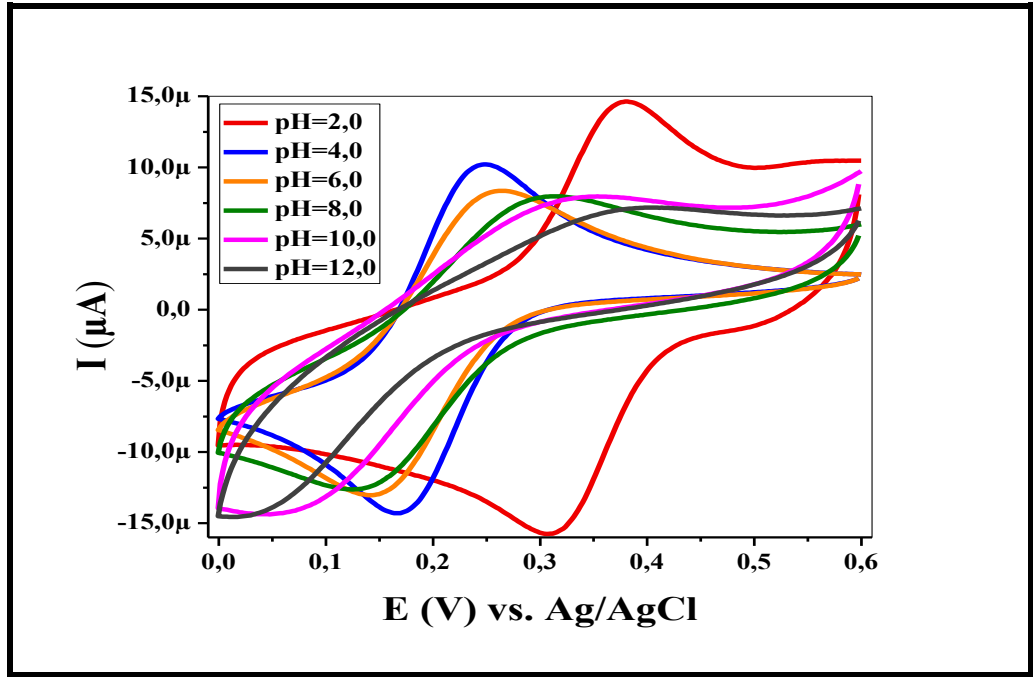
kaynaklandığı düşünülmektedir [156]. Ayrıca Öztekin ve arkadaşları yaptıkları çalışma da ise rutenyum (III) heksammin klorür ve dopamin gibi redoks problemleri kullanılarak yapılan elektrokimyasal incelemelerde, modifiye elektrot üzerinde yükseltgenme/indirgeme işlemlerinin aktif bir şekilde gerçekleştiğini ifade etmektedirler [122]. Bu tez çalışmasında sunulan sonuçlar, Öztekin ve arkadaşları tarafından sunulan çalışma ile uyum göstermektedir.



Şekil.5.5. Yalın GCE, Ekst/GCE, MWCNTs/GCE ve Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerin 1,0 mM Rutenyum hegzammin (III) klorür çözeltisinin -0,5/0,2 V potansiyel aralığında Ag/AgCl/KCl_(doy) referans elektroduna karşı 100 mV/s tarama hızında CV tekniği ile alınan yüzey voltamogramları

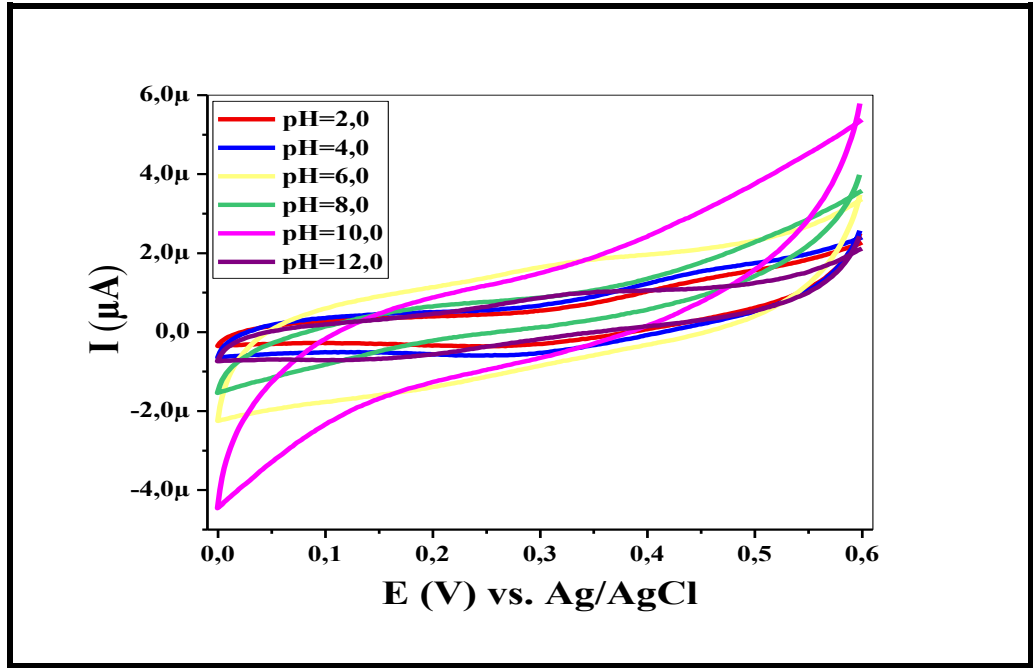
5.2.1.1. Yalın GCE, Ekst/GCE, MWCNTs/GCE ve Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerde pH çalışması

+0,6-0,0 V potansiyel aralığında 100m V/s tarama hızında yalın GCE, Ekst/GCE, MWCNTs/GCE ve Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerde CV tekniği kullanılarak 2,0-12,0 aralığındaki pH değerlerine sahip BR tampon çözeltisinde hazırlanan 1,0 mM K₃Fe[CN]₆ redoks probunun Ag/AgCl/KCl_(doy) referans elektroduna karşı alınan voltamogramları Şekil.5.6.-5.9.'da verilmiştir. Şekil.5.6. incelendiğinde yalın GCE yüzeyin pH'a karşı duyarlı olduğu pH değeri arttıkça yüzeyin pik akımlarında azalma ve pik potansiyellerinde kaymalar olduğu gözlemlenmektedir.



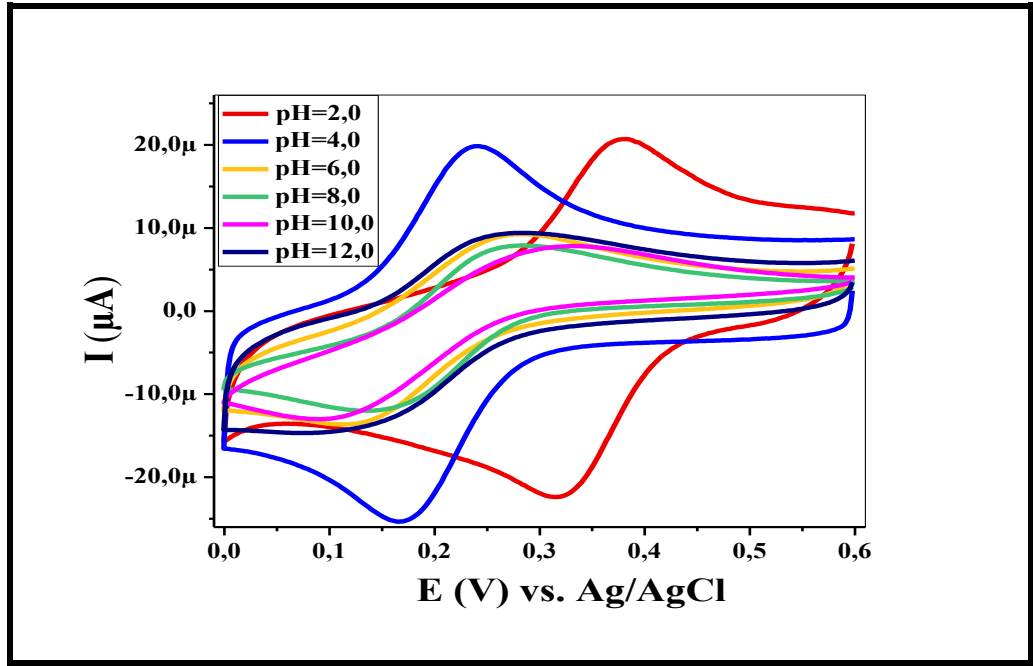
Şekil.5.6. Yalın GCE yüzeyin sırası ile pH=2,0, 4,0, 6,0, 8,0, 10,0, 12,0 olan BR tampon çözeltilerinde +0,6-0,0 V potansiyel aralığında 100m V/s tarama hızında Ag/AgCl/KCl_(doy) referans elektroduna karşı 1,0 mM K₃Fe[CN]₆ probuna ait CV tekniği ile alınan yüzey voltamogramları

Şekil.5.7. incelendiğinde farklı pH'larda CV tekniği ile alınan yüzey voltamogramlarında pik akımı gözlenmemekte ve Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyin bloklandığı görülmektedir. Bunun sebebinin ise ekstraktın yapısında bulunan serbest hidroksil, alkoller, fenoller, gibi serbest fonksiyonel grupların pektin, selüloz gibi karboksilik asitlerin ve yağ asitlerinin Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyin elektron aktarım özelliklerini olumsuz yönde etkilemesi ile açıklanabilir [152].



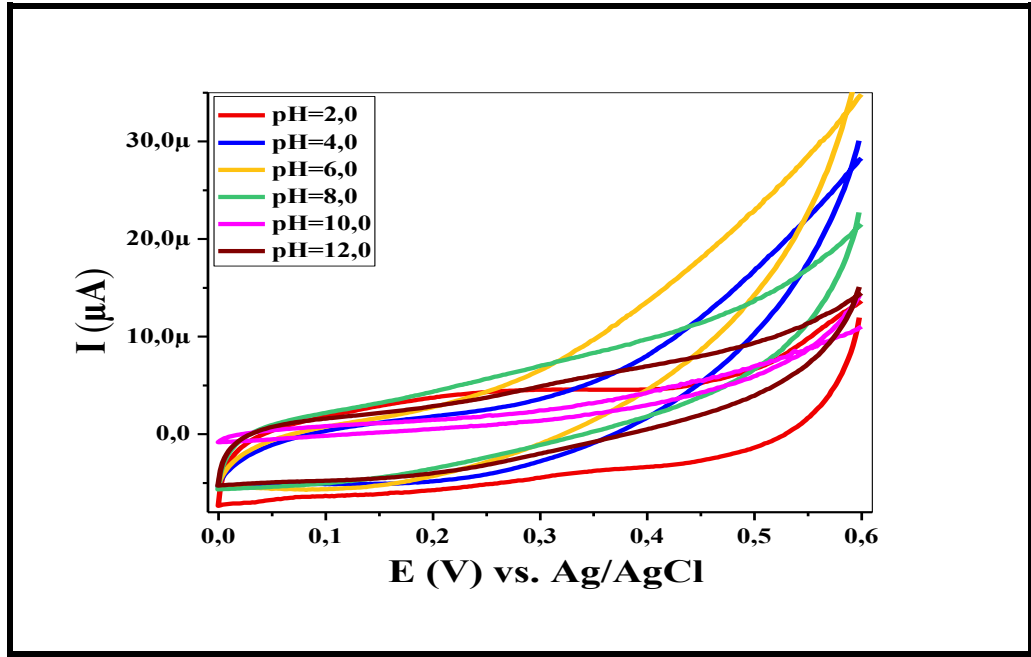
Şekil.5.7. Ekst/GCE yüzeyin sırası ile pH=2,0, 4,0, 6,0, 8,0, 10,0, 12,0 olan BR tampon çözeltilerinde +0,6-0,0 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızında Ag/AgCl/KCl_(doy) referans elektroduna karşı 1,0 mM K₃Fe[CN]₆ probuna ait CV tekniği ile alınan yüzey voltamogramları

Şekil.5.8. incelendiğinde MWCNTs/GCE yüzeyin pH'a karşı duyarlı olduğu görülmektedir. Düşük pH'larda pik gözlemlenmekte fakat pH değeri arttıkça, ortamda artan negatif yüklü OH⁻ iyonlarının negatif yüklü ferrisiyanür iyonlarını itmesiyle elektron transferinde bir azalma görülmekte ve bu da yüzeyde pik akımlarının azalmasına sebep olmaktadır.



Şekil.5.8. MWCNTs/GCE yüzeyin sırası ile pH=2,0, 4,0, 6,0, 8,0, 10,0, 12,0 olan BR tampon çözeltilerinde +0,6-0,0 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızında Ag/AgCl/KCl_(doy) referans elektroduna karşı 1,0 mM K₃Fe[CN]₆ probuna ait CV tekniği ile alınan yüzey voltamogramları

Şekil.5.9. incelendiğinde ise çalışılan tüm pH'larda Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyin bloklandığı görülmektedir Bu da ekstraktın yapısında bulunan serbest hidroksil, alkoller, fenoller, gibi serbest fonksiyonel grupların pektin, selüloz gibi karboksilik asitler ve yağ asitlerinin Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyin elektron aktarım özelliklerini olumsuz yönde etkilemesi ile açıklanabilmektedir [152].



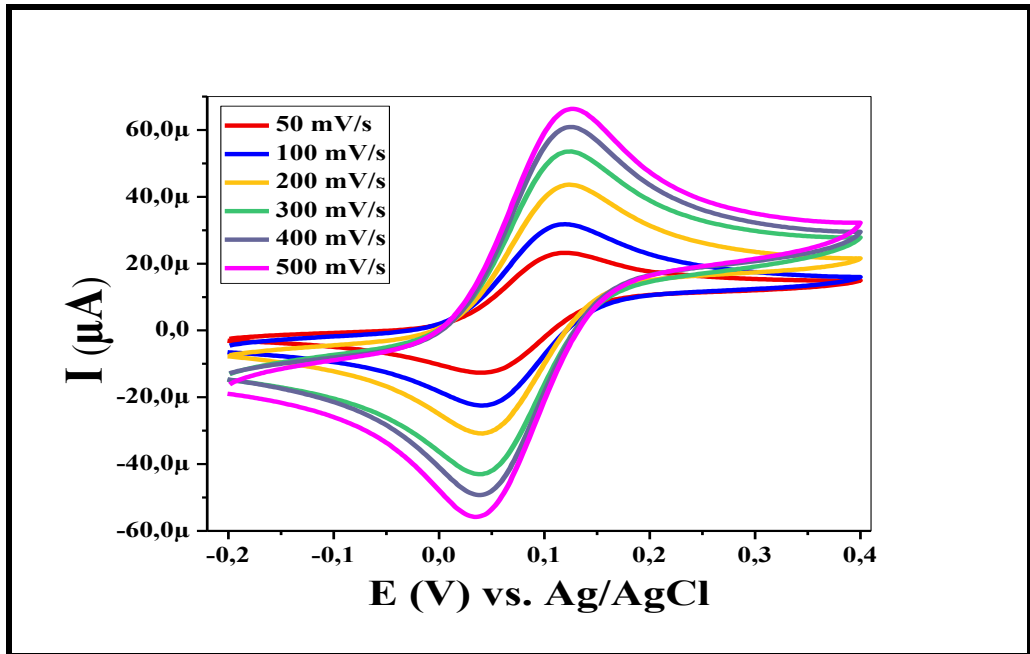
Şekil.5.9. Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyin sırası ile pH=2,0, 4,0, 6,0, 8,0, 10,0, 12,0 olan BR tampon çözeltilerinde +0,6-0,0 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızında Ag/AgCl/KCl_(doğ) referans elektroduna karşı 1,0 mM K₃Fe(CN)₆ probuna ait CV tekniği ile alınan yüzey voltamogramları

Şekil.5.6.-5.9.'daki voltamogramlar incelendiğinde, Ekst/GCE, MWCNTs/GCE ve Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerde elde edilen voltamogramların her birinin yalın GCE yüzeyde elde edilen voltamogramlardan farklı olduğu görülmektedir. Yalın GCE ve MWCNTs/GCE'de düşük pH'larda ortamdaki yoğun H₃O⁺ iyonu varlığında alınan voltamogramlarda pik akımı gözlenirken ortamdaki yüksek pH'larda OH⁻ iyonu arttıkça pik akımlarında azalma görülmektedir. Ortamın asitliği yüksek olduğunda ekstrakttaki polifenollerin yapısında bulunan fonksiyonel gruplar K₃Fe(CN)₆ ile reaksiyona kolaylıkla girerek pik akımı oluşturmaktadır. Fakat yüksek pH'larda yoğun olarak bulunan OH⁻ iyonlarının artışıyla birlikte fonksiyonel gruplar yeteri kadar reaksiyona girememiş ve bu nedenle pik akımları yayvanlaşarak daha düşük değerlerde gözlemlenmiş veya hiç gözlemlenmemiştir. Ekst/GCE ve Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerde elde edilen voltamogramlar da ise ekstraktın yapısında bulunan fonksiyonel grupların etkisiyle yüzeyin elektron aktarım özelliklerini olumsuz yönde etkilediği düşünülmektedir. MWCNTs/GCE yüzeyde düşük pH değerlerinde ferrisiyanür redoks probuna ait reaksiyonların Ekst/GCE ve Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylere göre daha tersinir olduğu sonucuna varılabilir İlgili literatürlerde grafen oksitle yapılan modifiye yüzey çalışmalarında da benzer sonuçlar elde edilmiştir [Chen ve ark 2012, Mao ve ark

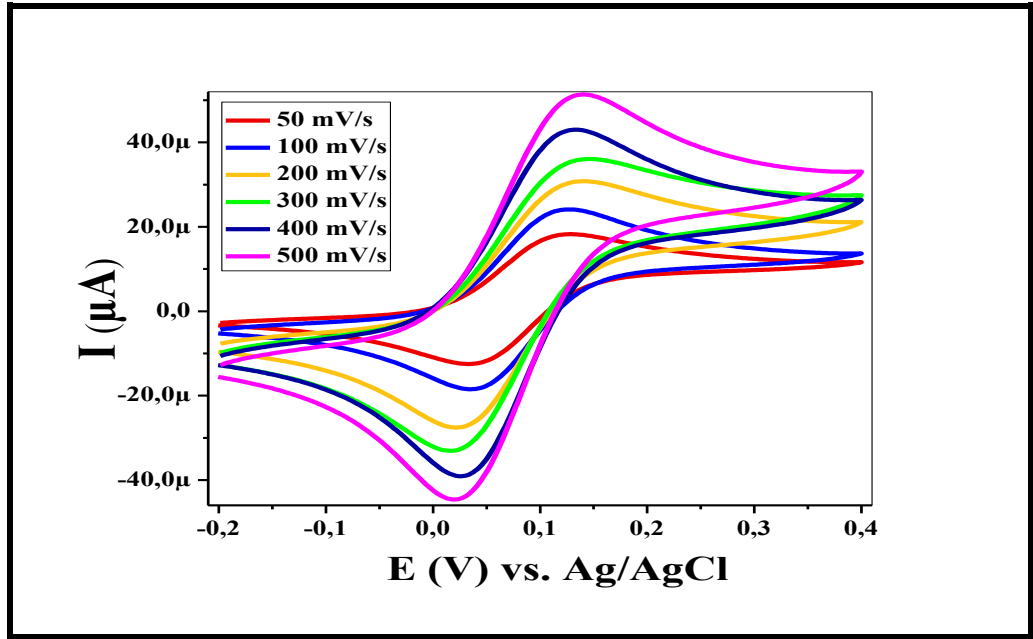
2012]. Ayrıca Öztekin ve arkadaşlarının çalışmalarından da bahsettikleri gibi modifiye yüzeylerde kompleks oluşumu için en uygun olan ortam, ortamdaki elektrolitten önemli ölçüde etkilenebilir bu etki ise pH'a bağlıdır [122].

5.2.1.2. Yalın GCE, Ekst/GCE, MWCNTs/GCE ve Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerde tarama hızı çalışması

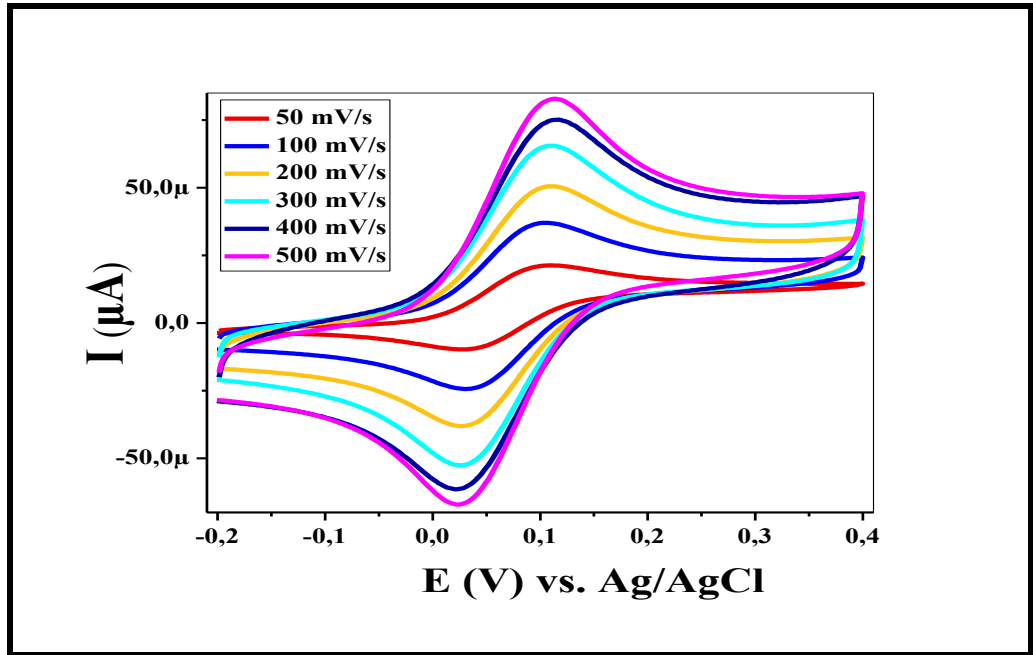
Cd (II) iyonlarının yalın GCE, Ekst/GCE, MWCNTs/GCE ve Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerindeki tersinirlik, yarı tersinirlik, tersinmezlik ve adsorpsiyon özellikleri gibi elektrokimyasal davranışlarını incelemek için 100 mM TBATFB içeren CH_3CN 'de hazırlanmış olan 1,0 mM ferrosen probunda CV tekniği kullanılarak 0,0/0,6 V potansiyel aralığında Ag/AgNO₃ referans elektroduna karşı yalın GCE, Ekst/GCE ve MWCNTs/GCE ve Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerin 50; 100; 200; 300; 400; 500 mV/s tarama hızlarında voltamogramları kaydedilmiş ve Şekil.5.10.-5.13.'de verilmiştir. Yüzeylerin farklı tarama hızlarında alınan voltamogramları için pik akımı ve tarama hızına ait grafikler ise Şekil.5.14.-5.15.'de verilmiştir. Tarama hızlarının pik akımlarına olan etkisi incelendiğinde Şekil.5.10.-5.13.'deki Pik akımlarında doğrusal bir artış gözlenmektedir.



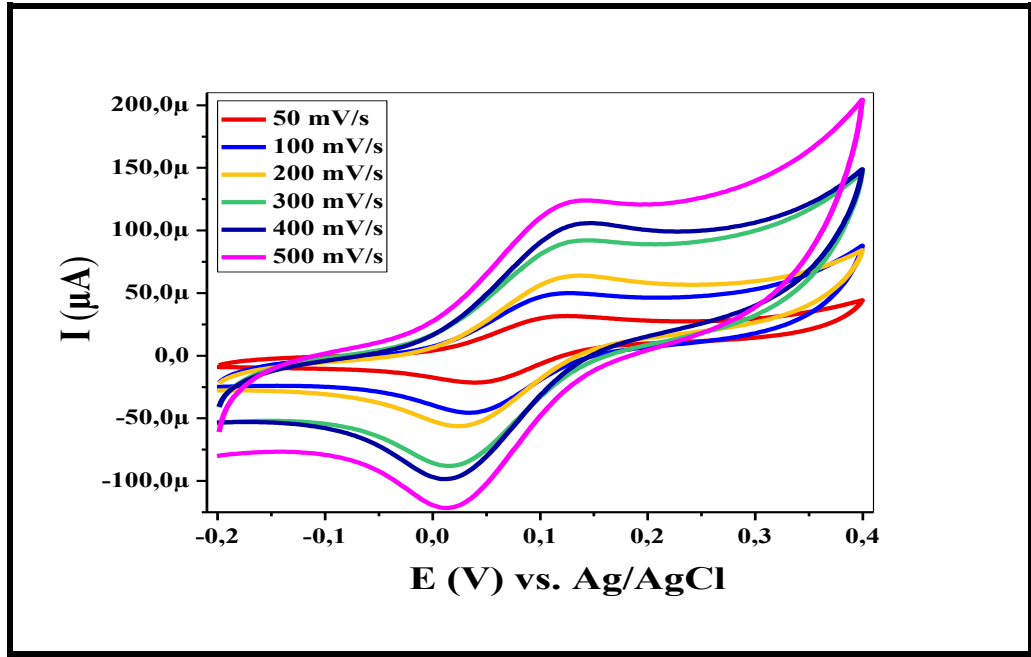
Şekil.5.10. Yalın GCE yüzeyin 100 mM TBATFB içeren CH_3CN 'de hazırlanmış olan 1,0 mM ferrosen çözeltisinde 50; 100; 200; 300; 400; 500 mV/s tarama hızlarında Ag/AgNO₃ referans elektroduna karşı CV tekniği kullanılarak kaydedilen yüzey voltamogramları



Şekil.5.11. Ekst/GCE yüzeyin 100 mM TBATFB içeren CH_3CN 'de hazırlanmış olan 1,0 mM ferrosen çözeltisinde 50; 100; 200; 300; 400; 500 mV/s tarama hızlarında Ag/AgNO₃ referans elektroduna karşı CV tekniği kullanılarak kaydedilen yüzey voltamogramlar

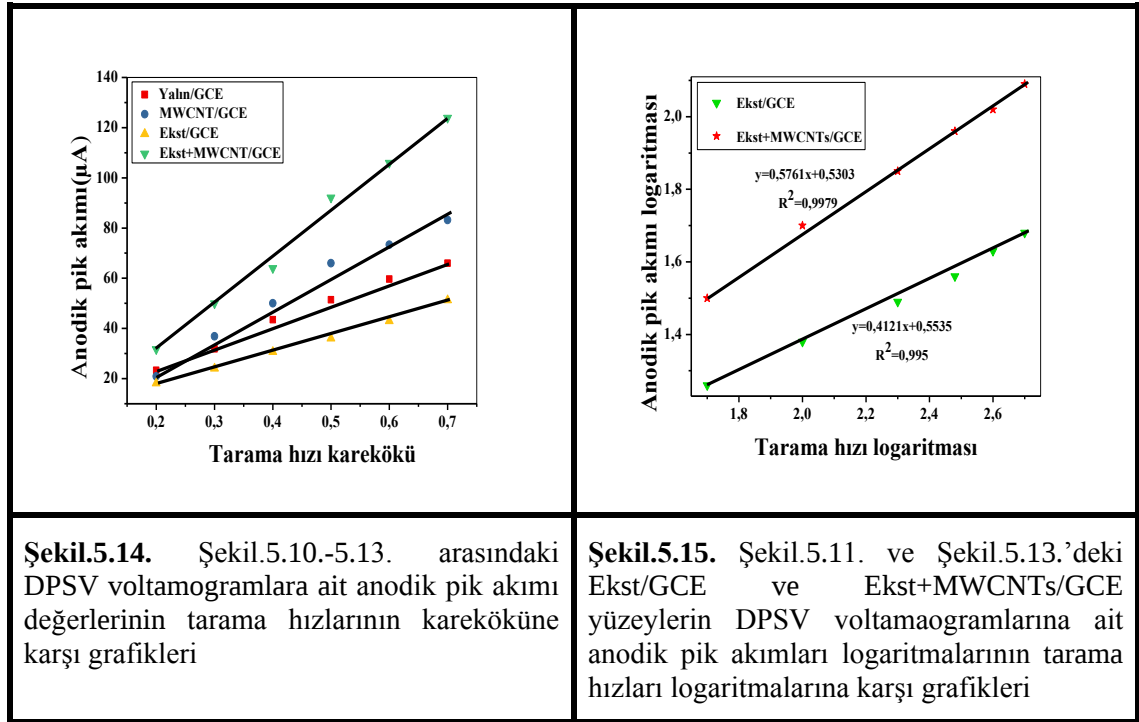


Şekil.5.12. MWCNTs/GCE yüzeyin 100 mM TBATFB içeren CH_3CN 'de hazırlanmış olan 1,0 mM ferrosen çözeltisinde 50; 100; 200; 300; 400; 500 mV/s tarama hızlarında Ag/AgNO₃ referans elektroduna karşı CV tekniği kullanılarak kaydedilen yüzey voltamogramlar



Şekil.5.13. Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyin 100 mM TBATFB içeren CH_3CN 'de hazırlanmış olan 1,0 mM ferrosen çözeltisinde 50; 100; 200; 300; 400; 500 mV/s tarama hızlarında Ag/AgNO_3 referans elektroduna karşı CV tekniği kullanılarak kaydedilen yüzey voltamogramları

Şekil.5.14.'de tarama hızının kareköküne karşı pik akımları grafiğinde R^2 değerleri hesaplanmış, hesaplanan R^2 değerlerinin ($R^2_{\text{yalın}}=0,9933$; $R^2_{\text{Ekst}}=0,9956$; $R^2_{\text{MWCNTs}}=0,9929$; $R^2_{\text{Ekst+MWCNTs}}=0,9927$) 1'e çok yakın olmasından dolayı yalın GCE, Ekst/GCE, MWCNTs/GCE ve Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerde Adsorpsiyon kontrollü reaksiyon olduğu ileri sürülmüştür [157, 158, 159]. Aynı yüzey ile üst üste alınan CV tekniği ölçümleri ile bu sonuç birbirini desteklemektedir. Modifiye ve yalın yüzeylerin bu davranışları literatürle de uyumludur [160]. Adsorpsiyon kontrollü olaylarda, tarama hızlarının logaritmasına karşı pik akımları logaritması grafiğinin doğrusal ve eğiminin 0,5; veya 0,5'e yakın değerler olması gerekir [161, 162, 163, 164]. Maddenin elektrot yüzeyinde adsorpsiyonu söz konusu ise, bu bağıntıdan ve dolayısıyla 0,5'den sapmalar meydana gelir ve genellikle bu durumda grafiklerin eğimi 0,5'den büyük olur bu durumda reaksiyon difüzyon kontrollü olur [87]. Şekil.5.15. incelendiğinde Ekst/GCE yüzeyin tarama hızlarının logaritmasına karşı pik akımları logaritması grafiğinde eğimin 0,65 ve $R^2_{\text{Ekst}}=0,9950$, Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyin tarama hızlarının logaritmasına karşı pik akımları logaritması grafiğinde ise eğimin 0,80 ve $R^2_{\text{Ekst+MWCNTs}}=0,9979$ olmasından dolayı, yüzeyde oluşan reaksiyonun difüzyon kontrollü olduğu görülmüştür.



Literatürde yapılan ilgili çalışmalarda Çelik Kazıcı yaptığı çalışmada Camsı Karbon Elektrot (GCE) yüzeyi Nafion kaplamış (NGCE) ve bu yüzeye Multi Walled Karbon Nanotüp (MWCNT) modifiye ederek (MWCNT/NGCE) yüzey elde etmiştir. Modifiye ve yalın GCE yüzeylerin, BR tamponunda $1,0 \cdot 10^{-2}$ mM Atenolol (ATN) içeren çözeltide 10 mV.s^{-1} ile 100 mV.s^{-1} voltamogramlarını almıştır. Tarama hızlarının artmasıyla dönüşümlü voltametrde alınan pik akımlarında doğrusal olarak arttığını gözlemlemiştir. Ancak, ters taramada ATN'nin katodik pikinin olmadığını ifade etmiştir [165]. Karabilgin ise yaptığı çalışmada camsı karbon elektrot (GCE) yüzeye 4-nitro-1-naftilamin (NNA) modifiye etmiş (NNA/GCE) ve 0,1 M TBATFB içeren CH_3CN ortamında 1,0 mM NNA/GCE yüzeyde dönüşümlü voltametri tekniği ile 10-800 mV/s arasında tarama hızları voltamogramlarını almıştır. 800 mV/s tarama hızı ile gerçekleştirilen döngüde en yüksek pik akımına ulaşılmıştır. 10 mV/s hız ile elde edilen döngüde ise pik akımı en düşük seviyede kalmıştır. Pik potansiyelleri hemen hemen değişmezken, pik akımında doğrusal bir artış gözlenmektedir. Fakat ters taramada katodik pik akımının olmadığını gözlemiştir. [166]. Bu tez çalışmasında ise tüm yüzeylerde 50-500 mV/s arasında alınan tarama hızlarının artmasıyla dönüşümlü voltametrde alınan pik akımlarında doğrusal olarak arttığını gözlenmesine rağmen ters taramada da aynı şekilde doğrusal olarak artan pik akımları gözlemlenmiştir.

5.3. Cd (II) İyonlarının Kantitatif Tayininde Önerilen Sensorün Elektrokimyasal Uygulamaları

Yeşil çay ekstraktının MWCNTs ile dekore edilmesiyle elde edilen nanobiyo yapıli kompozit süspansiyonu ile modifiye edilen Ekst+MWCNTs/GCE yüzeye ait bir analitik uygulama alanı sunabilmek için bu yüzeyde Cd (II) iyonlarının voltametrik olarak kantitatif tayini amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda çalışma elektrodu (Ekst+MWCNTs/GCE), referans elektrot ($\text{Ag/AgCl/KCl}_{(\text{doy})}$) ve karşıt elektrot (platin tel)'u yapısında bulunduran üç elektrotlu hücre sistemi ile Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyde optimum koşullarda DPSV tekniğı uygulanarak Cd (II) iyonlarının yüksek hassasiyetle tayini gerçekleştirilmiştir.

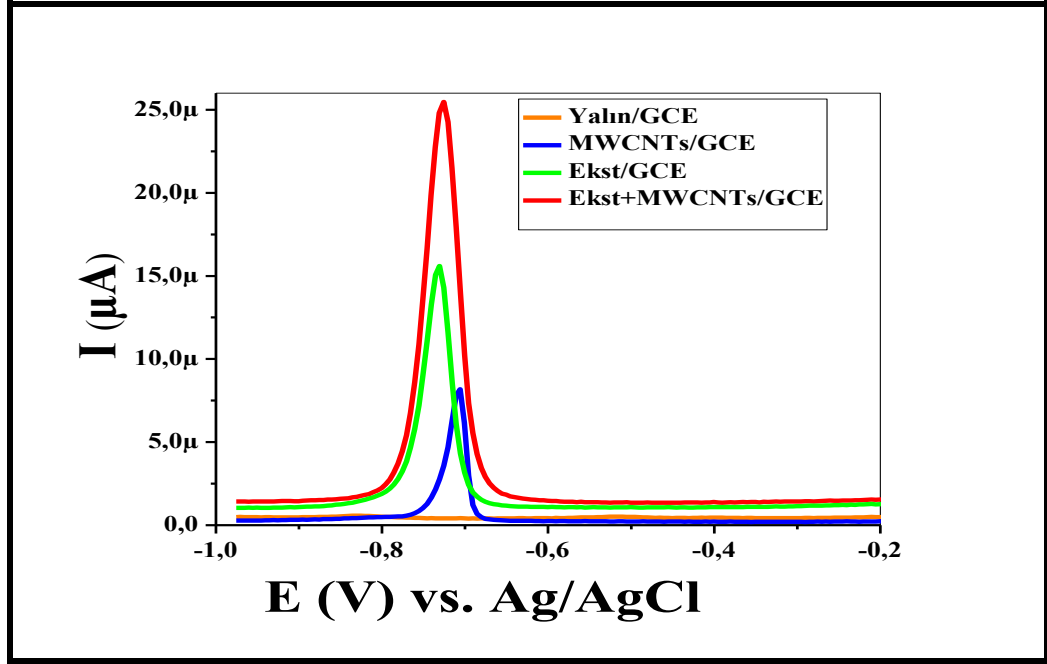
5.3.1 Optimizasyon çalışmaları

DPSV tekniğı ile Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyde Cd (II) iyonlarının elektrokimyasal kantitatif tayini için optimum koşullar aşağıda belirtilen parametreler ile saptanmıştır.

5.3.1.1. Çalışma yüzeyinin belirlenmesi

Cd (II) iyonlarının kantitatif tayininde kullanılacak olan duyarlı yüzeylerin belirlenmesi için yalın GCE, Ekst/GCE, MWCNTs/GCE ve Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerde pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında 5 μM CdCl_2 çözeltisinin -1,0/0,0 V potansiyel aralığında -1.5 V, sabit potansiyel ve 120 s bekleme süresi ardından DPSV tekniğı ile alınan voltamogramları Şekil.5.16.'da ve bu voltamogramlara ait pik akımları ise Tablo.5.2.'de verilmiştir. Şekil.5.16. ve Tablo.5.2.'deki veriler incelendiğinde yalın GCE yüzey hariç modifiye yüzeylerin Cd (II) iyonlarına karşı hassas olduğu görölmektedir. Bu hassasiyetin en fazla olduğu yüzeyin de Ekst+MWCNTs/GCE yüzey olduğu görölmekte ve en düşük pik akımını da MWCNTs/GCE yüzeyin verdiği görölmektedir. Bu durumda MWCNTs/GCE yüzeyin Cd (II) iyonlarına karşı hassasiyeti baz alınıp Ekst/GCE ve Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerin hassasiyeti yüzde olarak hesaplanmıştır. En yüksek pik akımı artışı %211,2 ile Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyde gözlemlenmektedir. Ekst/GCE yüzeyde %90,5'lik bir artış gözlemlenirken yalın GCE yüzeyde Cd (II) iyonlarına ait herhangi bir pik gözlemlenmemektedir. Bu karşılaştırmadan yola çıkılarak çalışmada kullanılacak olan yüzeyin Ekst+MWCNTs/GCE yüzey olmasına karar verilmiştir.

DPSV tekniği ile elde edilen pik akımları, kompleksleşme sonucu modifiye elektrot yüzeyinde bulunan Cd (II) iyonlarının uygulanan potansiyelle yüzeyden sıyrılmalarından kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla modifiye GCE yüzeyine Cd(II) iyonları Ekstrakt, MWCNTs ve Ekst+MWCNTs'da bulunan fonksiyonel gruplardan bağlanmaktadır.



Şekil.5.16. Yalın GCE, Ekst/GCE, MWCNTs/GCE ve Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerde pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında 5 µM CdCl₂ çözeltisinin -1,0/0,0 V potansiyel aralığında -1.5 V, sabit potansiyelde ve 120 s bekleme süresi sonunda DPSV tekniği ile alınan yüzey voltamogramlar

Tablo.5.2. Yalın GCE, Ekst/GCE, MWCNTs/GCE ve Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerde pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında 5 µM CdCl₂ çözeltisinin -1,0/0,0 V potansiyel aralığında -1.5 V, sabit potansiyelde ve 120 s bekleme süresi sonunda DPSV tekniği ile alınan pik akımları

Çalışma yüzeyi	Pik akımı (µA)
Yalın GCE	0
Ekst/GCE	15,59
MWCNTs/GCE	8,184
Ekst+MWCNTs/GCE	25,47

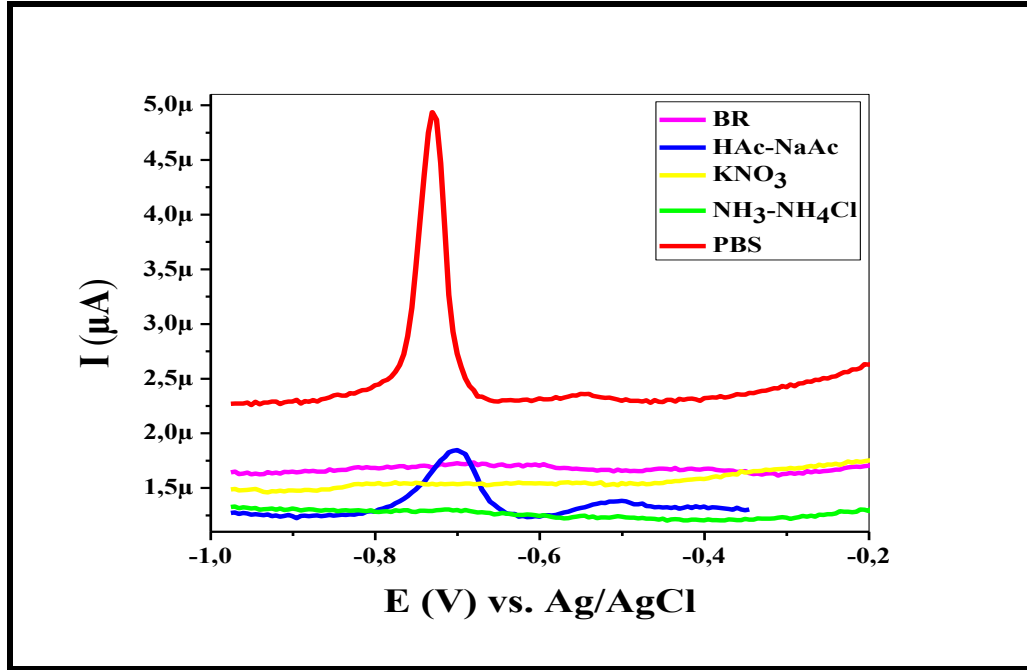
Literatürde MWCNTs ile oluşturulan kompozitlerle yapılan sensörler bulunmaktadır. Valentini ve arkadaşları kompozit yapıyı oluşturmada önce MWCNTs'lerin fonksiyonlandırılması ve fonksiyel grupların eklenmesi için nitrik asitle yıkama işlemi gerçekleştirmişlerdir. Bu işlemde sonra elde edilen kompozitin elektrokimyasal

yanıtlarında büyük oranda gelişme olduğunu gözlemlemişlerdir [167]. Bu tez çalışmasında da benzer şekilde MWCNTs'ler fonksiyonlandırılarak yeşil çay ekstraktı ile nanobiyo kompozit oluşturulmuştur. Bunun sonucunda modifiye edilen üç yüzeyin de Cd (II) iyonlarına karşı duyarlı olmasına rağmen Ekstrakt ve MWCNTs ile oluşturulan nanobiyo kompozit yüzeyin elektrokimyasal yanıtlarında, diğer modifiye yüzeylere göre artış görülmüş ve bu da Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyden alınan pik akımlarının daha yüksek olmasına sebep olmuştur.

5.3.1.2. Destek elektrolit seçimi

Polarografide elektroaktif türün göç akımı istenmediğinden ortama yüksek derişimde destek elektrolit eklenerek, incelenecek türün göç akımı önlenir. Bu durumda incelenecek türün taşıma sayısı minimuma düşürülerek elektrostatik göç elektroinaktif olan elektrolit tarafından sağlanır [168]. Destek elektrolitin seçimi için pH=2 olan BR, pH=5 olan HAc-NaAc, pH=7 olan KNO₃, pH=10 olan NH₃-NH₄Cl, pH=7,4 olan APBS çözeltileri kullanılmıştır. Destek elektrolit olarak denemesi yapılan bu çözeltiler literatürde voltametrik tayinlerde sıklıkla kullanılan ortamlar olmaları nedeniyle seçilmiştir. 10 µM CdCl₂ çözeltisi her biri 0,1 M olan pH=2 olan BR, pH=5 olan HAc-NaAc, pH=7 olan KNO₃, pH=10 olan NH₃-NH₄Cl, pH=7,4 olan APBS stok çözeltileri ile ayrı ayrı hazırlanmış -1,0/0,0 V potansiyel aralığında, -1.2 V sabit potansiyelde 300 s bekletme süresinde 300 rpm'de karıştırılıp, karıştırma durdurulduktan sonra sistem 30 s dinlendirilerek, DPSV tekniği ile voltamogramları alınmış ve Şekil.5.17.'de verilmiştir. BR, HAc-NaAc, KNO₃, NH₃-NH₄Cl, APBS ortamlarında alınan voltamogramların pik akımları ise Tablo.5.3.'de gösterilmiştir. Tablo.5.3. incelendiğinde Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyde pH=7,4 olan 0,1 M APBS ortamında Cd (II) iyonlarına ait en yüksek pik akımının meydana geldiği gözlenmektedir. HAc-NaAc tamponunda da bir pik akımı görülmesine rağmen diğer destek elektrolit çözeltilerinde pik akımı gözlenmemiştir. Ayrıca pH=7,4 olan PBS'de elde edilen pikin diğerine göre daha keskin olduğu görülmektedir. Voltametrik tayinlerde destek elektrolit ortamının türü ve pH değeri, analiz edilecek olan türün indirgenme/yükseltgenme pik akımı üzerinde çok etkilidir [169, 170]. İlgili literatürde Calam yaptığı çalışmada destek elektrolit ortamının pH değerindeki artışın çalışmadaki yükseltgenme pikinin küçülmesine hatta kaybolmasına sebep olduğunu belirtmektedir. [170]. Bu tez çalışmasında ise literatürdeki bilgilerden yola çıkılarak Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyde Cd (II)

iyonlarının tayini için DPSV tekniği ile alınan voltamogramlardan okunan pik akımlarına da bakılarak destek elektrolitin 0,1 M APBS olmasına karar verilmiştir.



Şekil.5.17. Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyde 0,1 M BR, HAc-NaAc, KNO₃, NH₃- NH₄Cl, APBS, stok çözeltilerinin 10 μM CdCl₂ ile. -1,0/0,0 V potansiyel aralığında, -1.2 V sabit potansiyelde DPSV tekniği ile alınan yüzey voltamogramları

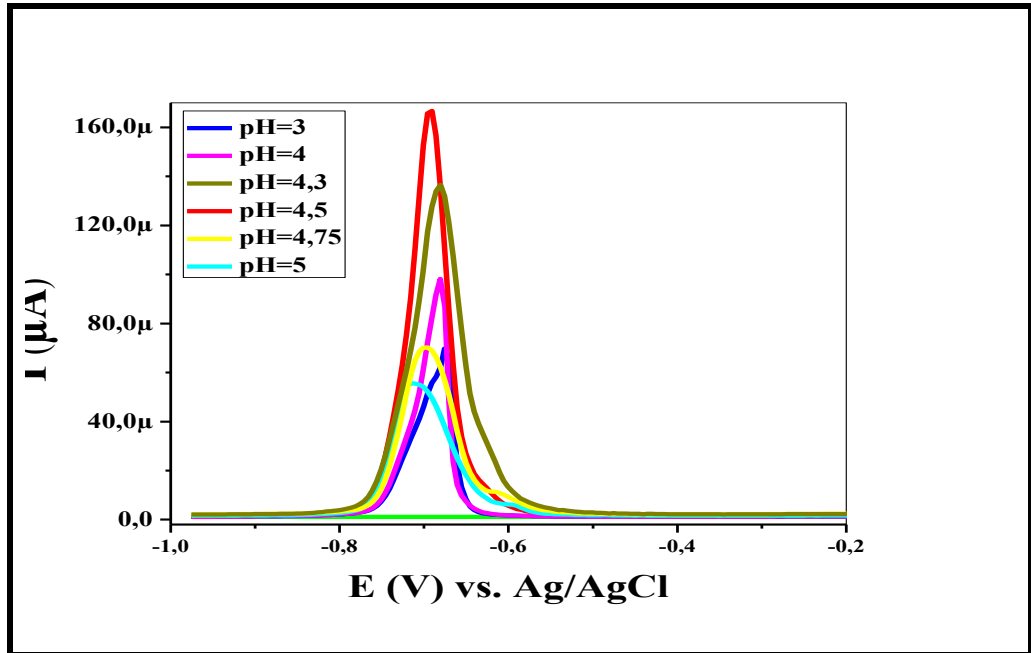
Tablo.5.3. Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyde 0,1 M BR, HAc-NaAc, KNO₃, NH₃- NH₄Cl, APBS, stok çözeltilerinin 10 μM CdCl₂ ile. -1,0/0,0 V potansiyel aralığında, -1.2 V sabit potansiyelde DPSV tekniği ile kaydedilen voltamogramlara ait voltametrik pik akımları

	BR	HAc-NaAc	KNO ₃	NH ₃ -NH ₄ Cl	APBS
Pik akımı (μA)	0	1,850	0	0	4,953
pH	2	5	7	10	7,4

5.3.1.3. Optimum pH'ın belirlenmesi

Voltametrik çalışmalarda geliştirilen yöntemin duyarlılığını önemli ölçüde etkileyen bir diğer parametre olan pH'nın optimizasyonu gerçekleştirilmiştir [171]. Destek elektrolit olarak kullanılacak olan 0,1 M APBS'nin optimum pH'ını belirlemek için Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyin 3,0; 4,0; 4,3; 4,5; 4,75; 5,0 pH'lardaki 0,1 M APBS ortamında 10 μM Cd (II) içeren çözeltilerde -1,0/0,0 V potansiyel aralığında DPSV tekniği ile alınan voltamogramları Şekil.5.18.'de, pik akımları ise Tablo.5.4.'te verilmiştir. Şekil.5.18. ve Tablo.5.4. incelendiğinde Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyin 166,7 μA'lık pik akımıyla en yüksek cevabı pH=4,5'te verdiği gözlemlenmiştir. Bunun

nedeni, düşük pH'larda H_3O^+ iyonu kısmen Cd (II) iyonlarının birikmesini engellemesi olabilir. Her bir pH değeri için en az 3 tekrar yapılmış ve elde edilen pik akımlarından standart sapmaları sırasıyla 1,39, 1,24, 0,28, 0,19, 0,80, 1,27 olarak hesaplanmıştır. İlgili literatürlerde Degefa ve arkadaşları metal iyonlarının pek çok ligand ile kompleks oluşum reaksiyonu çözeltinin pH'sına bağlı olduğunu ifade etmişlerdir. [172, 173]. Bu tez çalışmasında da farklı pH'lardaki 0,1 M APBS ortamında elde edilen pik akımlarına bakıldığında pH'ları 3-4.5 arasında bir artış göstermiş ve sonrasında azalma eğilimi görülmüştür. pH=4,5'den sonraki azalmanın nedenin, ortamda pH'ların artmasıyla biyokompozitin Cd (II) iyonlarıyla kompleks oluşturma kabiliyetinin azalmasından dolayı pik akımlarının düşük olduğu düşünülmektedir. Degefa ve arkadaşları, Sander ve Erden'in yapmış oldukları farklı çalışmalarda pH'ların belli seviyeden sonra artması ile pik akımında meydana gelen azalmanın nedeninin, yüksek pH'larda metal hidroksitin oluşmaya başladığını ve bu nedenle, ligand ile metal iyonu arasında kompleks oluşumunun engellendiğini düşünmektedirler [172, 173, 174, 175]. Bu gözlemlerin literatür verileriyle uyduğu görülmüştür. Bu nedenlerle, Ekst+MWCNTs/GCE ile Cd (II) iyonlarının DPSV tekniğiyle tespiti için optimum pH=4,5 olarak belirlenmiştir



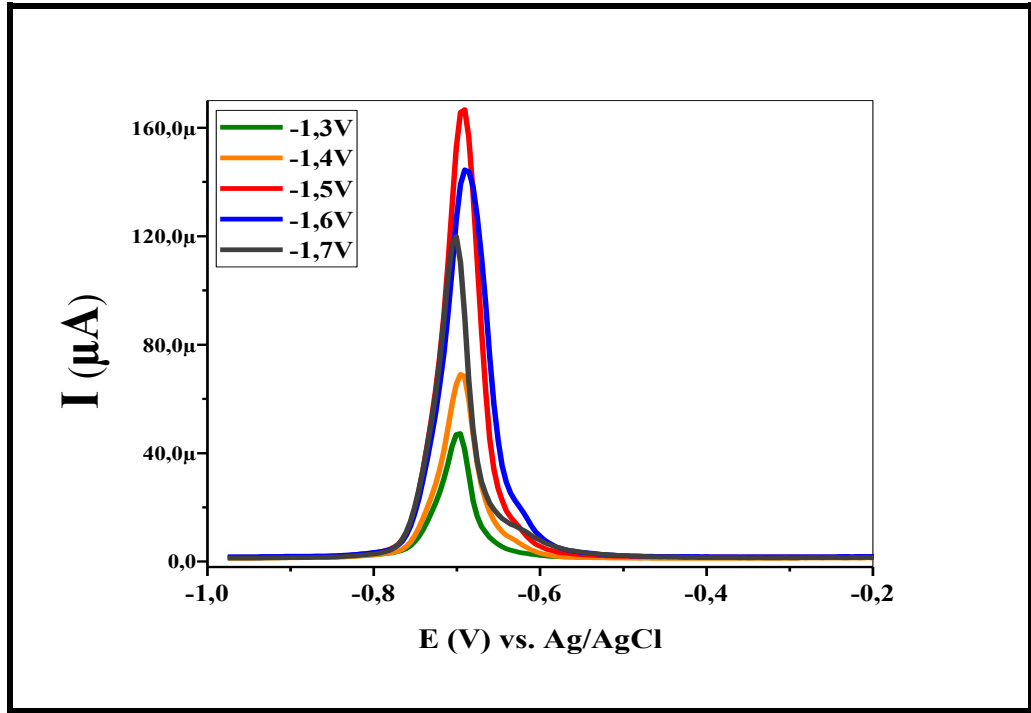
Şekil.5.18. Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyde pH=3,0; 4,0; 4,3; 4,5; 4,75; 5,0 olan 0,1 M APBS ortamlarında 10 μ M Cd (II) içeren çözeltilerde -1,0/0,0 V potansiyel aralığında DPSV tekniği ile alınan yüzey voltamogramları

Tablo.5.4. Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyde pH=3,0; 4,0; 4,3; 4,5; 4,75; 5,0 olan 0,1 M APBS ortamlarında 10 μ M Cd (II) içeren çözeltilerde -1,0/0,0 V potansiyel aralığında DPSV tekniği ile alınan voltamogramlarına ait pik akımları

Optimum pH	
pH	Pik akımı (μ A)
3	86,82
4	98,19
4,3	136,5
4,5	166,7
4,75	70,21
5	55,49

5.3.1.4. Optimum sabit potansiyelin belirlenmesi

Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyde 10 μ M Cd (II) iyonlarının pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında -1,3; -1,4; -1,5; -1,6; -1,7 V sabit potansiyellerde 120 s karıştırıldı karıştırma durdurulup çözelti 60 s dinlendirilmiştir. Yaman yaptığı çalışmada Elektrot yüzeyinin genellikle 120 s biriktirme süresinde doygunluğa ulaştığı bildirmektedir [176]. Ardından -1,0/0,0 V potansiyel aralığında DPSV tekniği ile alınan voltamogramları Şekil.5.19.'da pik akımları ise Tablo 5.5.'te verilmiştir. Şekil.5.19. ve Tablo.5.5. incelendiğinde ise Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyde alınan pik akımları -1,3 V'dan -1,5 V'a kadar artmakta ve en yüksek pik akımının 166,7 μ A'lık bir değer ile -1,5 V sabit potansiyelde olduğu görülmektedir. Ardından -1,6; -1,7 V potansiyellerde ise düşüş gözlenmektedir. Bunun nedeni -1,5 V'den daha negatif gerilimlerde biriktirme süresince yüzeyde adsorplanan Cd (II) iyonlarının tamamının sıyırma basamağında yüzeyden ayrılamamasından kaynaklanmaktadır. Yani -1,5 V'den daha negatif gerilimlerde yüzeydeki adsorpsiyonun desorpsiyondan daha fazla olduğu düşünülmektedir. Her bir sabit potansiyel değeri için en az 3 tekrar yapılmış ve elde edilen pik akımlarından standart sapmaları sırasıyla 1,82, 2,30, 1,63, 1,30, 2,60 olarak hesaplanmıştır. İlgili literatürde Gholivand ve Romiani, bizmut tayininde, Shams ve arkadaşları ise kurşun, bakır ve çinko tayininde yaptıkları çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmişlerdir [177, 178]. Tez çalışmasının bu kısmının literatürle uyumlu olduğu görülmüştür. Bu nedenle optimum biriktirme potansiyeli -1,5 V olarak belirlenmiştir.



Şekil.5.19. Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyde pH=4,5 APBS ortamında 10 μ M Cd (II) iyonlarının -1,3; -1,4; -1,5; -1,6; -1,7 V sabit potansiyellerde -1,0/0,0 V potansiyel aralığında DPSV tekniği ile alınan yüzey voltamogramları

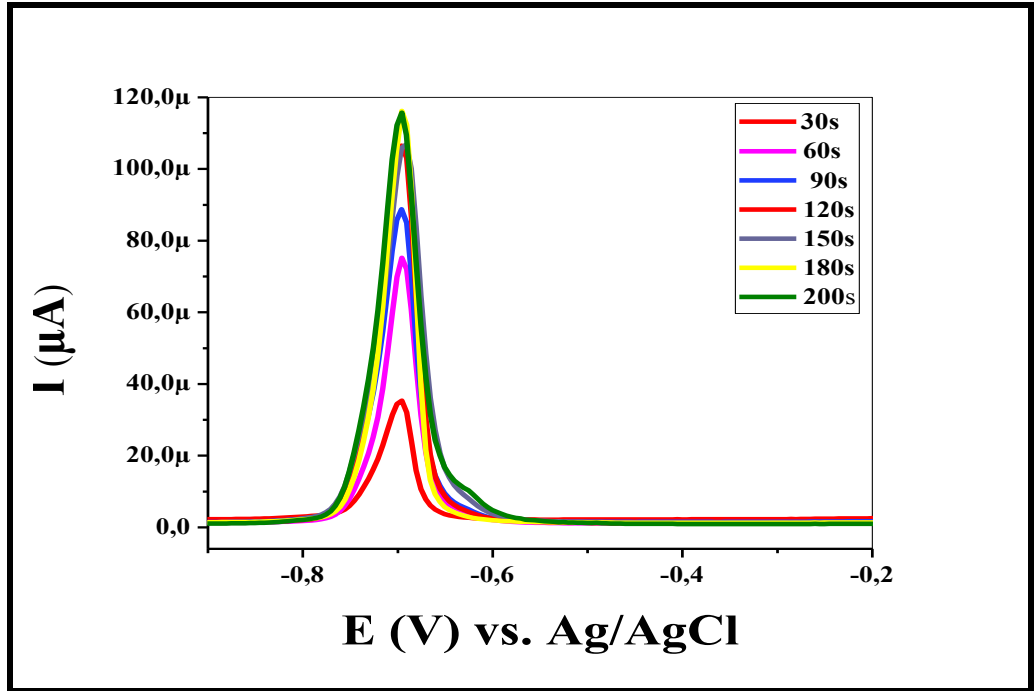
Tablo.5.5. Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyde pH=4,5 APBS ortamında 10 μ M Cd (II) iyonlarının -1,3; -1,4; -1,5; -1,6; -1,7 V sabit potansiyellerde -1,0/0,0 V potansiyel aralığında DPSV tekniği ile alınan voltamogramlarına ait pik akımları

Optimum potansiyel	
Potansiyel (V)	Pik akımı (μ A)
-1,3	48,24
-1,4	69,10
-1,5	166,7
-1,6	144,5
-1,7	110,6

5.3.1.5. Optimum bekletme süresinin belirlenmesi

Ekst+MWCNTs/GCE yüzey pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında 10 μ M Cd (II) çözeltisinde ayrı ayrı 30; 60; 90; 120; 150; 180; 200 s sürelerle bekletilerek sabit potansiyel uygulanmış ve ardından -1,0/0,0 V potansiyel aralığında, -1,5 V sabit potansiyelde DPSV tekniği ile alınan voltamogramları Şekil.5.20.'de pik akımları ise Tablo 5.6.'da verilmiştir. Şekil.5.20. ve Tablo.5.6. incelenmiş ve uzun bekletme

sürelerinde (120, 150, 180, 200 s) elde edilen pik akımları incelendiğinde pik akımlarında belirgin bir artış olmadığı görülmektedir. Her bir bekletme süresi değeri için en az 3 tekrar yapılmış ve elde edilen pik akımlarından standart sapmaları sırasıyla 2,7, 2,4, 1,0, 2,1, 2,5, 2,3, 1,4 olarak hesaplanmıştır. İlgili literatürler incelendiğinde bunun nedeni uzun bekletme sürelerinde (120, 150, 180, 200 s) elektrot yüzeyin hedef analite doygunluk göstermesi şeklinde açıklanabilir [176, 179]. Adsorpsiyon sırasında pik akımı, biriktirme süresine bağlı olarak artar ve biriktirme süresi elektrot yüzeyinin doygunluğa ulaşması ile sınırlanır [180, 181]. Bu tez çalışmasında da yüzeyin hedef analite 120 s den itibaren doygunluk göstermeye başladığı görülmüştür. Çalışmada daha kısa sürede analiz yapabilmek için [182] optimum bekletme süresinin 120 s olmasına karar verilmiştir.



Şekil.5.20. Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyde pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında 10 μM Cd (II) iyonlarının optimum koşullarda farklı bekletme sürelerinde (30; 60; 90; 120; 150; 180; 200 s) DPSV tekniği ile alınan yüzey voltamogramları

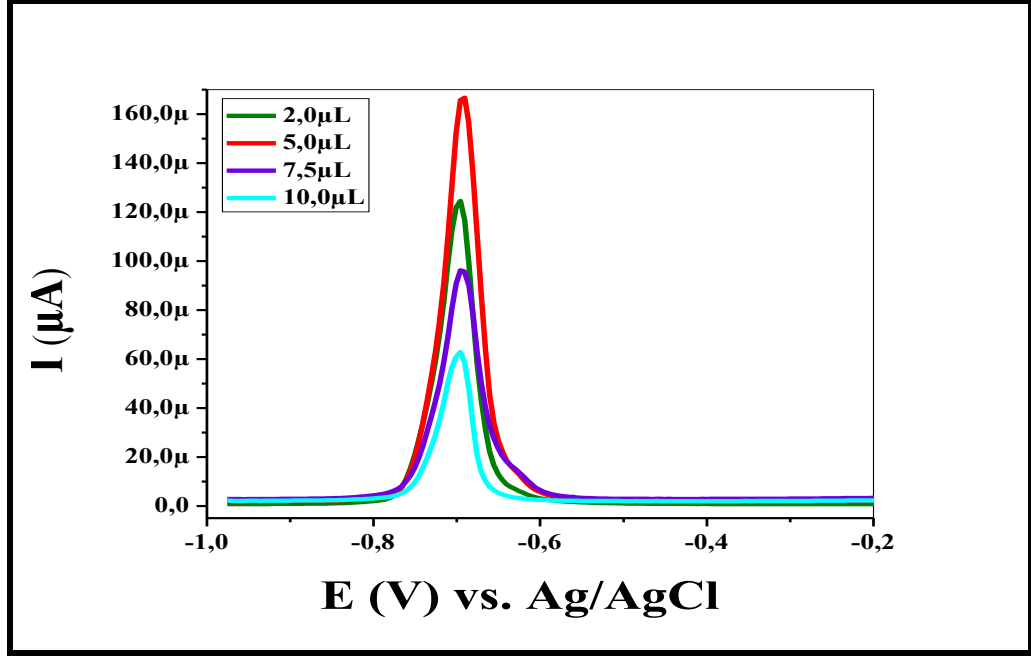
Tablo.5.6. Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyde pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında 10 µM Cd (II) iyonlarının optimum koşullarda farklı bekletme sürelerinde (30; 60; 90; 120; 150; 180; 200 s) DPSV tekniği ile alınan voltamogramlarına ait pik akımları

Optimum süre	
Süre (s)	Pik akımı (µA)
30	35,33
60	75,21
90	88,78
120	106,5
150	106,9
180	116,2
200	115,7

5.3.1.6. Optimum madde miktarının belirlenmesi

Ekst+MWCNTs nanobiyokompoziti, 2,0; 5,0; 7,5; 10,0 µL'lik miktarlarda alınarak ayrı ayrı GCE yüzeye immobilize edilerek Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyler elde edilmiştir. Elde edilen bu Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerin, pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında 10 µM Cd (II) iyonlarının optimum koşullarda DPSV tekniği ile alınan voltamogramları Şekil.5.21.'de pik akımları ise Tablo.5.7.'de verilmiştir. Şekil.5.21. ile Tablo.5.7. incelendiğinde en yüksek pik akımının 5 µL nanobiyokompozitin GCE yüzeyine modifiye edilmesiyle elde edilen Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyde olduğu gözlenmektedir. Bunun nedeni yalın GCE yüzeyin 5 µL'de nanobiyokompozite doyumluk göstermesidir. Yalın GCE yüzey doyumluk seviyesine gelene kadar elde edilen pik akımlarında artışlar kaydedilmiş 5 µL'de yalın GCE yüzey nanobiyokompozitte doyumluk seviyesine ulaşılmış ve daha da fazla nanobiyokompozitle modifiye edildiğinde ortamın yoğunluğu Cd (II) iyonlarının birikmesini engelleyerek pik akımlarının azalmasına neden olmuştur. Bu, modifiye edilmiş nanobiyokompozitin yüzeyde Cd (II) iyonlarına karşı doyumluğa ulaştığını gösterir. Bununla birlikte, nanobiyokompozit miktarı artırıldıkça pik akımında bir azalma meydana gelmiştir. Bu durumun ise GCE yüzeyindeki nanobiyokompozit miktarının yüzeyde kütle transferi ve iletkenliği azaltmasından ileri geldiği düşünülmektedir. Elde edilen bu sonuç ilgili literatürde Erdoğan'ın yaptığı çalışmayla

da uyum göstermektedir [183]. Bu nedenle immobilize edilen optimum Ekst+MWCNTs kompozit miktarı 5 μL seçilmiştir.



Şekil.5.21. Farklı miktarlardaki (2,0; 5,0; 7,5; 10,0 μL) Ekst+MWCNTs nanobikompozitin GCE yüzeyde modifiye edilmesiyle elde edilen Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerde pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında 10 μM Cd (II) iyonlarının optimum koşullarda DPSV tekniği ile alınan yüzey voltamogramları

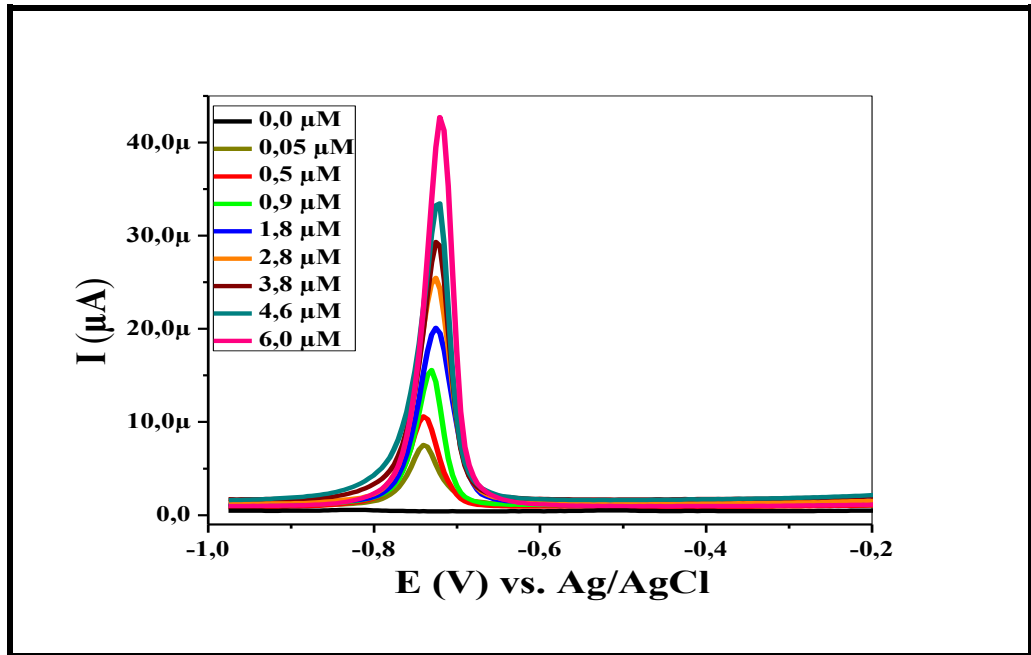
Tablo.5.7. Farklı miktarlardaki (2,0; 5,0; 7,5; 10,0 μL) Ekst+MWCNTs nanobikompozitin GCE yüzeyde modifiye edilmesiyle elde edilen Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerde pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında 10 μM Cd (II) iyonlarının optimum koşullarda DPSV tekniği ile alınan voltamogramlarına ait pik akımları

Optimum nanobiyokompozit miktarı	
Miktar (μL)	Pik akımı (μA)
2	124,5
5	166,7
7,5	96,19
10	62,81

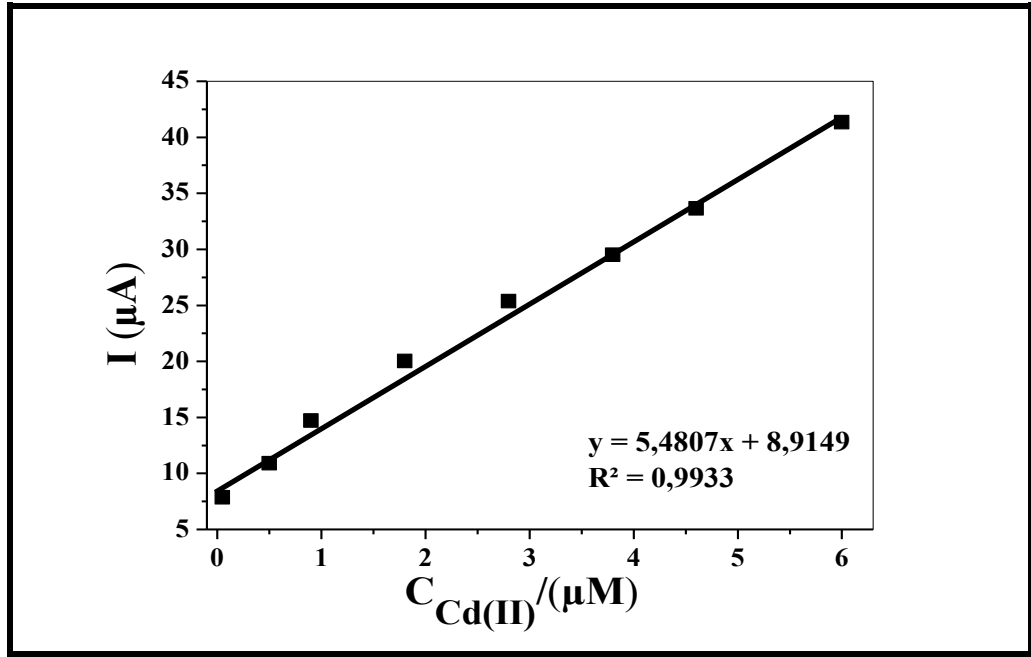
5.3.2. Cd (II) iyonlarının kantitatif tayini

Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyde belirlenen optimum koşullarda Cd (II) iyonlarının 0,0; 0,05; 0,5 0,9; 1,8; 2,8; 3,8; 4,6; 6,0 μM derişimlerde CdCl_2 içeren pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında DPSV tekniği kullanılarak alınan voltamogramları Şekil.5.22.'de ve bu voltamogramlara ait akım değerleri artan Cd (II) iyonlarının derişimlerine karşı

grafiğe geçirilmiş ve oluşan kalibrasyon grafiği Şekil.5.23.'de verilmiştir. Şekil.5.23. incelendiğinde doğru denkleminin $y=5,4807x+8,9149$ ve $R^2=0,9933$ olduğu saptanmaktadır. Ayrıca doğru denkleminin $5 \cdot 10^{-8}$ ve $6 \cdot 10^{-6}$ M aralıkta bir doğrusallık gösterdiği de gözlenmiştir. Önerilen Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyde Cd (II) iyonları için saptama limiti 1,01 nM ($\sim 0,01 \mu\text{M}$; $3S_b/m$) olarak hesaplanmıştır. Dünya Sağlık Örgütü'nün içme suları için izin verdiği güvenlik değeri $3 \mu\text{g/L}$ 'dir [184]. Bu güvenlik değeri ile kıyaslandığında, önerdiğimiz platformda Cd (II) iyonlarının elde edilen saptama limiti daha düşüktür. Ekst+MWCNTs/GCE'un analitik performansı Cd (II) iyonlarının belirlenmesi için rapor edilen [185, 186, 187, 188, 189, 190] benzer elektrotlarınciyle karşılaştırıldığında yüksek hassasiyet ve düşük saptama limiti değeri göstermiştir. Bu, MWCNTs'in katalitik ve elektriksel sinerjik aktivitesi sayesinde [191, 192] ekstrakttaki çok sayıda fonksiyonel grubun aktif bölgelerini artırmasına atfedilebilir.



Şekil.5.22. Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyde pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında, 0,0; 0,05; 0,5 0,9; 1,8; 2,8; 3,8; 4,6; 6,0 μM 'lık Cd (II) iyonlarının optimum koşullarda DPSV tekniği ile alınan yüzey voltamogramları



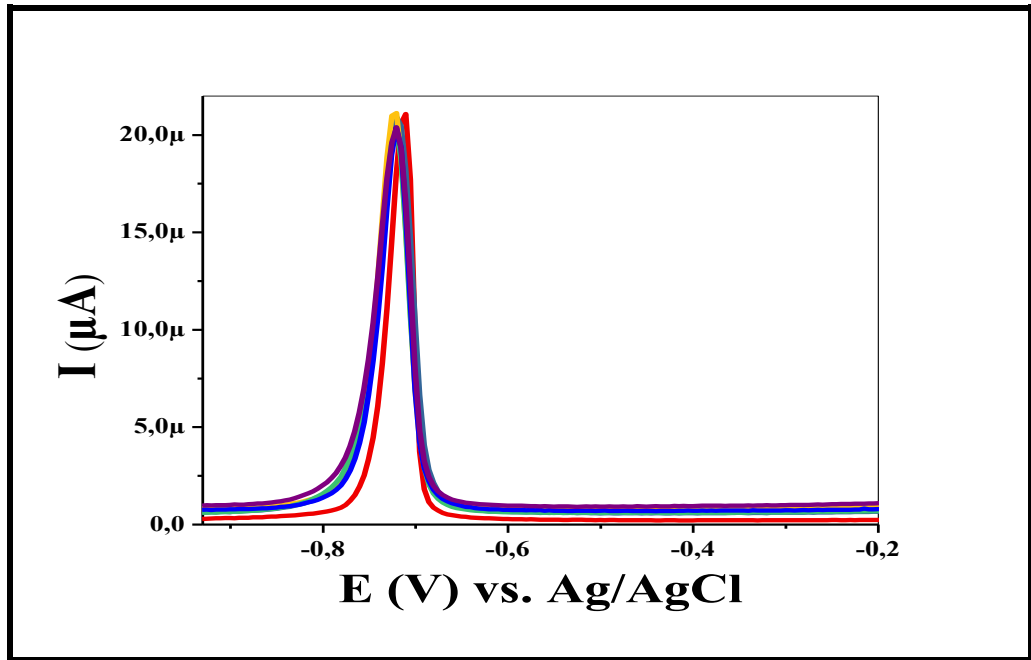
Şekil.5.23. Şekil.5.22’de verilen Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyin voltamogramlarına ait pik akımlarına karşı pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında Cd (II) iyonlarının artan konsantrasyonlarının (0,0; 0,05; 0,5 0,9; 1,8; 2,8; 3,8; 4,6; 6,0 μM) grafiği

5.3.3. Performans faktörlerinin incelenmesi

5.3.3.1. Tekrarlanabilirlik

İdeal bir sensör için, aynı elektrodun aynı koşullar altında yapılan ölçümlerinde hemen hemen aynı cevabı vermesi beklenir. Pratikte pek mümkün olmayan durum göz önüne alınarak yapılan tüm çalışmalarda tekrarlanabilirlik parametresi mutlaka incelenmelidir. Tekrarlanabilirlik, sensörler için oldukça karakterize edici önemli bir parametredir. Bu parametrenin sağlanabilirliği 2 farklı şekilde yapılmıştır. İlk olarak 6 farklı yalın GCE yüzeyin nanobiyokompozit ile aynı şekilde modifiye edilmesiyle hazırlanan Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylere pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında 5 μM Cd (II) varlığında optimum koşullarda DPSV tekniği uygulanmış ve alınan voltamogramlar Şekil.5.24.’de pik akımları ise Tablo.5.8.’da verilmiştir. Şekil.5.24. ve Tablo.5.8. incelendiğinde elde edilen pik akımlarının yaklaşık olarak birbirine yakın değerlerde olduğu gözlenmiş ve standart sapması 0,37, %RSD değeri ise 1,78 olarak hesaplanmıştır. İkinci olarak aynı yalın GCE yüzey her defasında yeniden nanobiyokompozit ile aynı şekilde modifiye edilmiş ve hazırlanan Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyin pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında 5 μM Cd (II) iyonları varlığında optimum koşullarda DPSV tekniği ile alınan voltamogramları Şekil.5.25.’de pik akımları ise Tablo.5.9.’da verilmiştir. Şekil.5.25. ve Tablo.5.9.

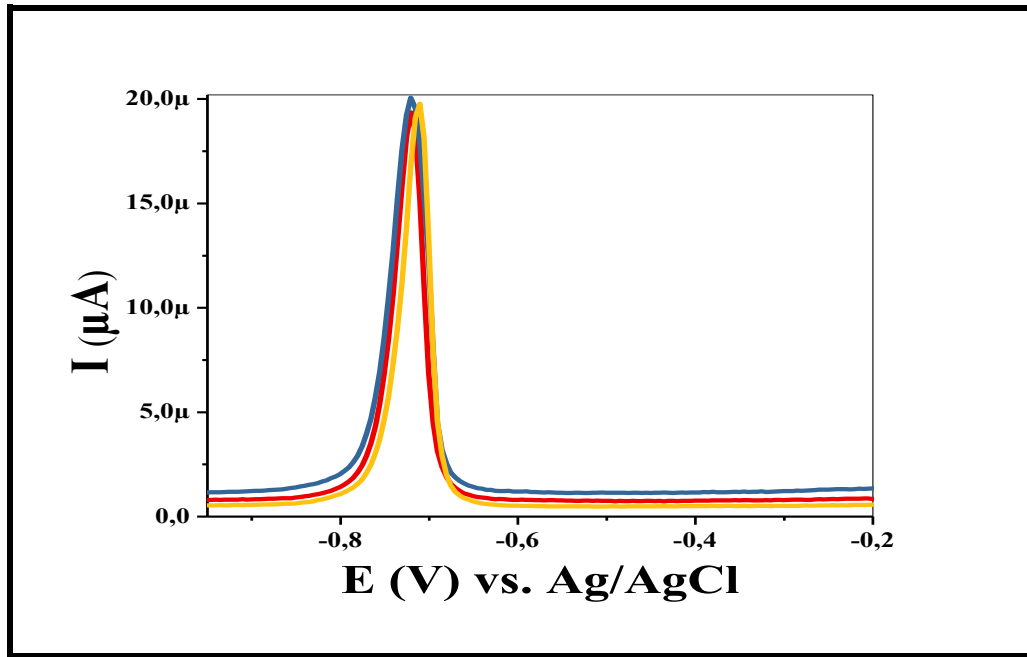
incelendiğinde elde edilen pik akımlarının yaklaşık olarak birbirine yakın değerlerde olduğu gözlenmiş ve standart sapması 0,42, %RSD değeri ise 2,18 olarak hesaplanmıştır. İlgili literatürlerde Altıkatoğlu ve Işıldak yaptıkları çalışmada elde ettikleri sensörlerin bağıl standart sapma değerlerini %1.0'dan düşük bulunmuşlar ve elde ettikleri sensörün tekrarlanabilirliğinin yüksek olduğunu görmüşlerdir [193]. Yılmaz yapmış olduğu çalışmada Cd (II) iyonlarının tayini için geliştirdiği sensörde ve %2,1'lik standart sapma ile tekrarlanabilir sonuçlar elde etmiştir [194]. Wu ve çalışma arkadaşları yaptıkları çalışmada Cd (II) iyonlarının tespiti için elde ettikleri sensör ile tekrarlanabilirlik çalışmalarını 8 ölçüm serisi gerçekleştirmişler ve % 0,29'luk bir standart sapma ile yüksek oranda tekrarlanabilir pik akımları sağlamışlardır [195]. Ping ve çalışma arkadaşları yaptıkları çalışmada Cd (II) ve Pb (II) için önerdikleri sensör ile tekrarlanabilirlik çalışmalarında Cd (II) için aldıkları ölçümlerin bağıl standart sapması (RSD) % 6.1 ile iyi tekrarlanabilirlik özellik gösterdiğini ifade etmişlerdir. (n = 10) [196]. Xiong ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada İndirgenmiş Grafen Oksit-Fe₃O₄ nanokompozitle elde edilen RGO-Fe₃O₄/GCE yüzeyde, Cd (II), Pb (II) ve Hg (II) iyonlarının tayininde bağıl standart sapmaların tümü % 3'ten az olduğu için deneylerin iyi bir tekrarlanabilirlik gösterdiği ifade edilmiştir (n=6) [197]. Bu tez çalışmasından elde edilen sonuçlarında literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür.



Şekil.5.24. 6 farklı yalın GCE ile hazırlanan Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerde pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında 5 μM Cd (II) varlığında optimum koşullarda DPSV tekniği ile alınan yüzey voltamogramları

Tablo.5.8. 6 farklı yalın GCE ile hazırlanan Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerde pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında 5 μ M Cd (II) varlığında optimum koşullarda DPSV tekniği ile alınan voltamogramlara ait pik akımları standart sapma ve %RDS değeri

Derişim	Pik akımı (μ A)	Standart sapma	%RSD
5 μ M Cd (II)	21,08	0,37	1,78
	21,06		
	21,18		
	20,39		
	20,38		
	20,57		



Şekil.5.25. Tek bir yalın GCE yüzeyin tekrar tekrar hazırlanması ile elde edilen Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerde pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında 5 μ M Cd (II) varlığında optimum koşullarda DPSV tekniği ile alınan yüzey voltamogramları

Tablo.5.9. Tek bir yalın GCE yüzeyin tekrar tekrar hazırlanması ile elde edilen Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerde pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında 5 µM Cd (II) varlığında optimum koşullarda DPSV tekniği ile alınan voltamogramlarına ait pik akımları Standart sapma ve %RDS değeri

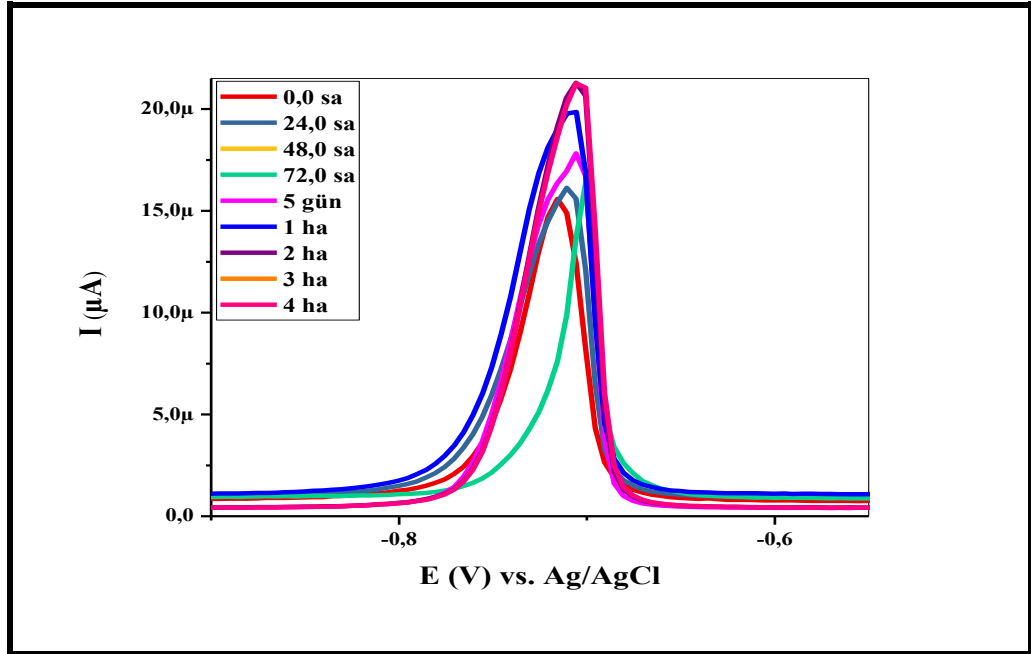
Derişim	Pik akımı (µA)	Standart sapma	%RSD
5 µM Cd (II)	19,37	0,4215	2,18
	19,85		
	20,21		

5.3.3.2. Kararlılık

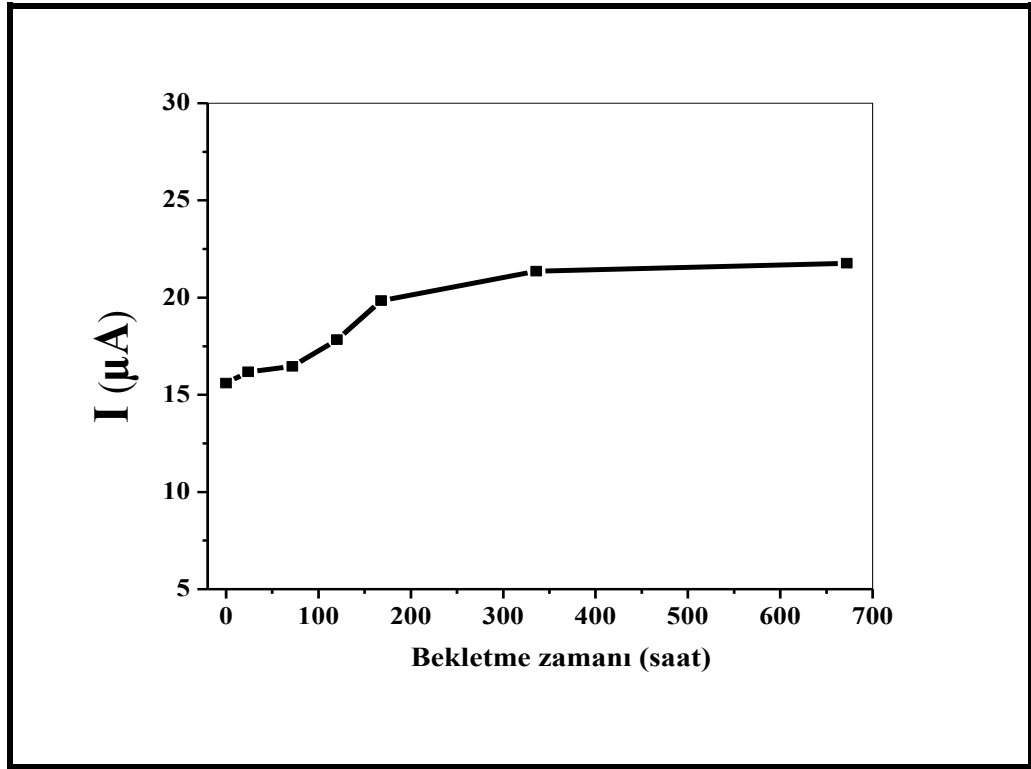
Sensörlerin tasarımında ve geliştirilmesinde göz önünde bulundurulması gereken en önemli unsurlardan biri elektrot yüzeyinin değişmezliğidir. Sensörlerin dayanıklı olması, üretim, saklama ve kullanım süresi boyunca üretildiği zamanki özelliklerinin önceden belirlenmiş sınırlar içinde değişmeden kalması sensörün kalitesinin parametrelerinden biridir. Bu parametrenin sağlanabilirliği için Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyin pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında 5 µM Cd (II) iyonları varlığında optimum koşullarda oda sıcaklığında kurur kurumaz (0 sa) DPSV tekniği ile voltamogramı alınmıştır. aynı elektrot temizlenerek her defasında yeniden hazırlanıp, Ekst+MWCNTs/GCE yüzey pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında sırayla 24 saat, 72 saat, 120 saat, 1 hafta (168 saat), 2 hafta (336 saat)ve 4 hafta (672 saat) sürelerle bekletildikten sonra oda sıcaklığında 10 dk kurutulmuş ve pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında 5 µM Cd (II) iyonları varlığında optimum koşullarda DPSV tekniği ile voltamogramları alınmış ve alınan tüm voltamogramlar Şekil.5.26.'de verilmiştir. Şekil.5.26. incelendiğinde pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında bekleme süresinin artmasıyla Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyin Cd (II) iyonlarına karşı pik akımlarının büyüklüklerinde çok az değişiklikler gözlenmiştir. Cd (II) iyonlarının optimum koşullarda DPSV tekniği ile alınan pik akımlarının bekletme sürelerine karşı grafiği Şekil.5.27.'de verilmiştir. Şekil.5.27. incelendiğinde Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyin pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında 1 ay bekletilmesiyle özellikle 2. haftadan sonra pik akım değerlerine bakıldığında Cd (II) iyonlarına hassasiyetinde önemli bir değişiklik olmaması önerilen sensörün yüksek değişmezliğe sahip olduğunu ve 4. hafta sonunda dahi kullanılabilir olduğunu göstermektedir. Kararlılık çalışmaları yapılırken pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında bekletilen Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyin zamana bağlı

olarak pik akımlarında küçük artışlar görülmektedir. Görülen bu artışların sebebinin, Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyin pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında bekletildiğinde yüzey aktivitesinin arttığı ve buna bağlı olarak pik akımlarının da arttığı düşünülmektedir.

İlgili literatürde Yüksek ve çalışma arkadaşları yaptıkları çalışmada 3-Methyl-4-(4-hydroxybenzylidenamino)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one (MDT) ile modifiye ettikleri Camı Karbon Elektrodun (MDT/GCE) kararlılık çalışmasını yaptıklarında 30 gün sonra Cd (II) için sinyal değerinin ilk sinyalin % 96,22'si olduğunu ifade etmişlerdir [198].



Şekil.5.26. 0 saat, 24 saat, 72 saat, 120 saat, 1 hafta (168 saat), 2 hafta (336 saat) 4 hafta (672 saat) sürelerle pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında bekletilen Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerin, 5 μM Cd (II) varlığında optimum koşullarda DPSV tekniği ile alınan yüzey voltamogramları



Şekil.5.27. Şekil.5.28.'de verilen Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerin voltamogramlarına ait pik akımlarına karşı, pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında bekletme süreleri grafiği

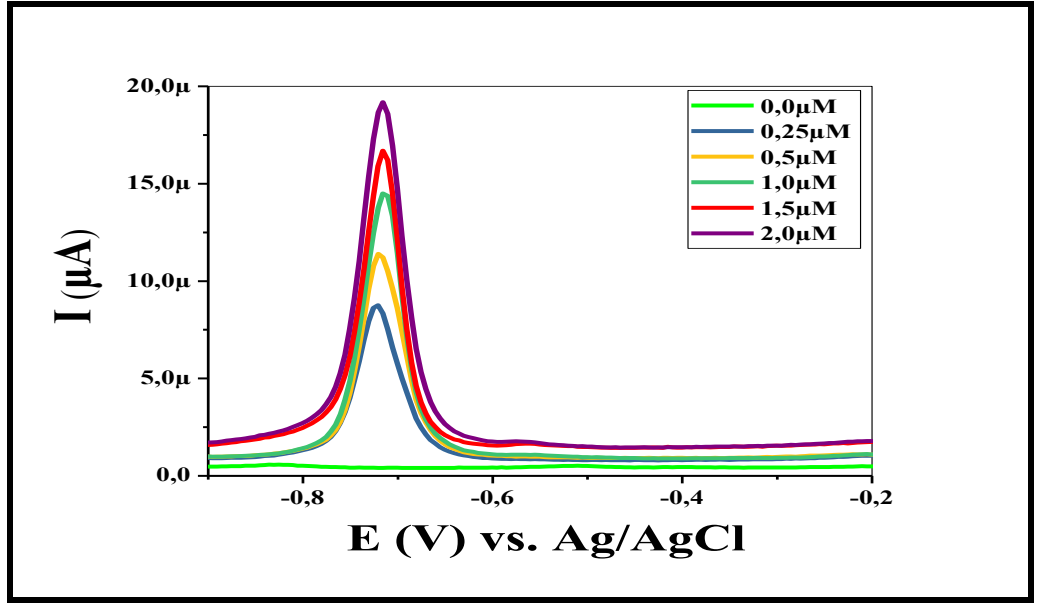
5.3.3.3. Girişim etkisi

Bir element ya da molekülün başka bir elementin tayinini engellemesine girişim denir. Analizi yapılacak elementin özelliklerine göre girişimler türlerinin etkisi söz konusu olabilir. Girişimler hem kesinliği hem de doğruluğu da etkileyebilir. Metal iyonlarının girişimi modifiye elektrot yüzeyindeki aktif bölgelerin eser analizi yapılacak metal iyonlarına ve diğer metal iyonlarına karşı göstereceği seçiciliğe bağlı olarak pik yüksekliklerine etki etmektedir. Aynı anda farklı türde metallerin bulunması halinde Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyin Cd (II) iyonlarına karşı gösterdiği hassasiyeti belirlemek amacıyla bir çözelti hazırlanmıştır. Her birinin derişimi 100 µM olacak şekilde Zn (II), Pb (II), Hg (II), Mn (II), Co (II), Ni (II) ve Cr (II) iyonlarını içerecek şekilde hazırlanmış ve bu karışıma farklı konsantrasyonlarda Cd (II) iyonlarının (0,25; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00 µM) eklenmesiyle pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında optimum koşullarda DPSV tekniği ile voltamogramları alınmış ve Şekil.5.28.'da verilmiştir. Şekil.5.28. incelendiğinde pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında girişim türleri içeren çözelti içerisinde 0,0-2,0 µM aralığında Cd (II) iyonlarının, pik akımlarında orantısal bir artış olduğu ve gözlemlenmiştir. Yalın GCE üzerindeki Ekst+MWCNTs nanobiyokompozitinin yapısındaki asitler, alkoller, fenoller, eterler, esterler ve hidroksil

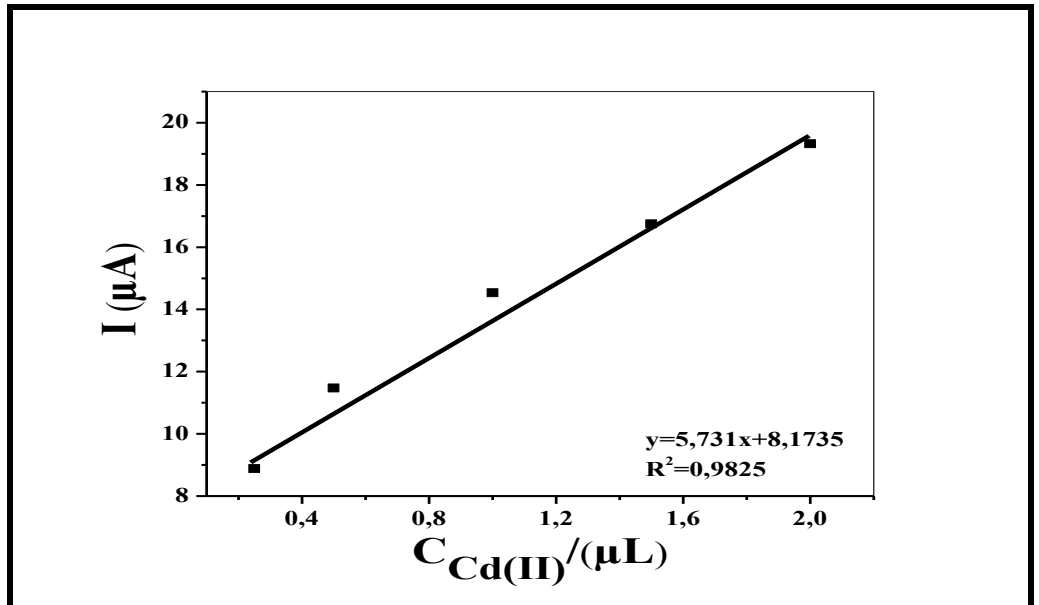
grupları ile bu grupların aktivitesini artıran fonksiyonlandırılmış MWCNTs'deki anyonik gruplara Cd (II) iyonlarının spesifik tutunması ile açıklanabilir. Cd (II) iyonlarının derişimlerinin pik akımlarına karşı grafiğı Şekil.5.29.'da verilmiştir. Şekil.5.29. incelendiğinde Cd (II) iyonlarının derişimlerinin pik akımlarına karşı grafiğinden elde edilen $y=5,731x+8,1735$ denklemine göre $R^2=0,9825$ olduğu ve bu sonucun da 1,0'e yakın bir değeri olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar Cd (II) iyonları derişimi ile pik akımları arasında doğrusal bir artış olduğunu göstermiştir. Ayrıca girişim türleri içeren ve içermeyen Cd (II) çözeltilerinde alınan DPSV voltamogramlarının pik akımları ve potansiyelleri arasındaki değışimleri gözlemlemek için her birinin derişimi 100,0 μM olacak şekilde Zn (II), Pb (II), Hg (II), Mn (II), Co (II), Ni (II), Cr (II) iyonlarını içeren çözeltiye 1 μM Cd (II) iyonları eklenerek oluşan çözeltinin pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında optimum koşullarda DPSV tekniğı ile voltamogramı alınmış ve ardından girişim türleri içermeyen Cd (II) iyonlarının pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında optimum koşullarda DPSV tekniğı ile alınan voltamogramı Şekil.5.30.'de verilmiştir. Şekil.5.30. incelendiğinde pH=4,5 olan 0,1 M APBS'de Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyde optimum koşullarda girişim türleri içeren çözeltiden alınan DPSV voltamogramına ait pik akımının girişim türleri içermeyen çözeltiden alınan pik akımı arasında belirgin bir fark olmadığı ve pik potansiyelinin çok az negatife kaydığı gözlenmiştir. Bu da uygulanan yöntemin yeterli doğruluğına sahip olduğunu ve Cd (II) iyonlarının analizinde dikkate almayı gerektirecek önemli bir girişim etkisinin olmadığını göstermektedir.

İlgili literatürlerde Cd (II) iyonlarının tayininde kullanılan modifiye elektrotların girişim etkisi çalışmalarına bakıldığında Ping ve çalışma arkadaşları Cd (II) ve Pb (II) tayini için önerdikleri sensör yüzeyindeki, Ca (II), Fe (II), Co (II), Ni (II), Ag (I), K (I), Na (I) ve Cu (II) iyonlarından kaynaklanan girişimleri araştırmışlardır, bu amaçla geliştirilen elektrotta elde ettikleri pik akımı düşüşünü hesaplamışlar ve girişim değeri değerlendirme için kullanmışlardır. Bu metal iyonlarının çoğunun Cd (II) ve Pb (II)'nin sıyırma tepkisi üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı sonucuna varmışlardır [196]. Güvenilir bir sensörün cevabı analit derişimi ile doğrudan ilişkili olmalı ve örnek içinde bulunan girişim yapan türlerden etkilenmemelidir [199, 200, 201, 202]. Bu nedenle geliştirilen yöntemin nicel olarak Cd (II) iyonlarının belirlenmesinde de kullanılabileceğı sonucuna varılmıştır. Fanta ve Chandravanshi'nin yaptıkları çalışmada N-p-Klorofenil-

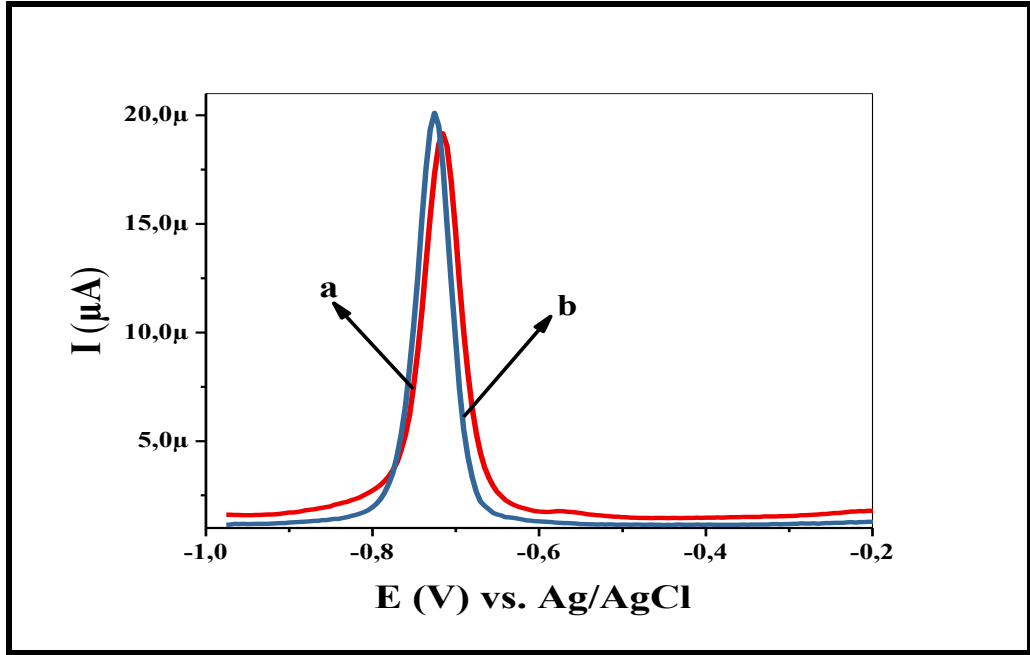
sinnamohidroksamik asit ile modifiye ettikleri Karbon Pasta Elektrotun girişim yapan türlerden etkilenmediğini ifade etmişlerdir [203]. Bu tez çalışmasında önerilen nanobiyoyapılı sensör Ekst+MWCNTs/GCE yüzey uzun süreli kararlılık, yüksek seçicilik ve iyi tekrarlanabilirlik göstermiştir. Ayrıca önerilen Ekst+MWCNTs/GCE yüzey, hazırlama işleminin kısa sürmesi, pratik olması gibi üstünlüklerinin yanında düşük derişimlerde yüksek hassasiyetle cevap verebilen iyi bir elektrot özelliği de taşımaktadır.



Şekil.5.28. Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyde pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında 100 μM olan Zn (II), Pb (II), Hg (II), Mn (II), Co (II), Ni (II), Cr (II) iyonları varlığında sırayla 0,0; 0.25; 0.5; 1,0; 1.5; 2,0 μM derişimlerde Cd (II) iyonları içeren çözeltilerde optimum koşullarda DPSV tekniği ile alınan yüzey voltamogramları



Şekil.5.29. Şekil.5.28.'da verilen DPSV voltamogramlarına ait pik akımlarına karşı Cd (II) iyonları derişimlerinin grafiğı

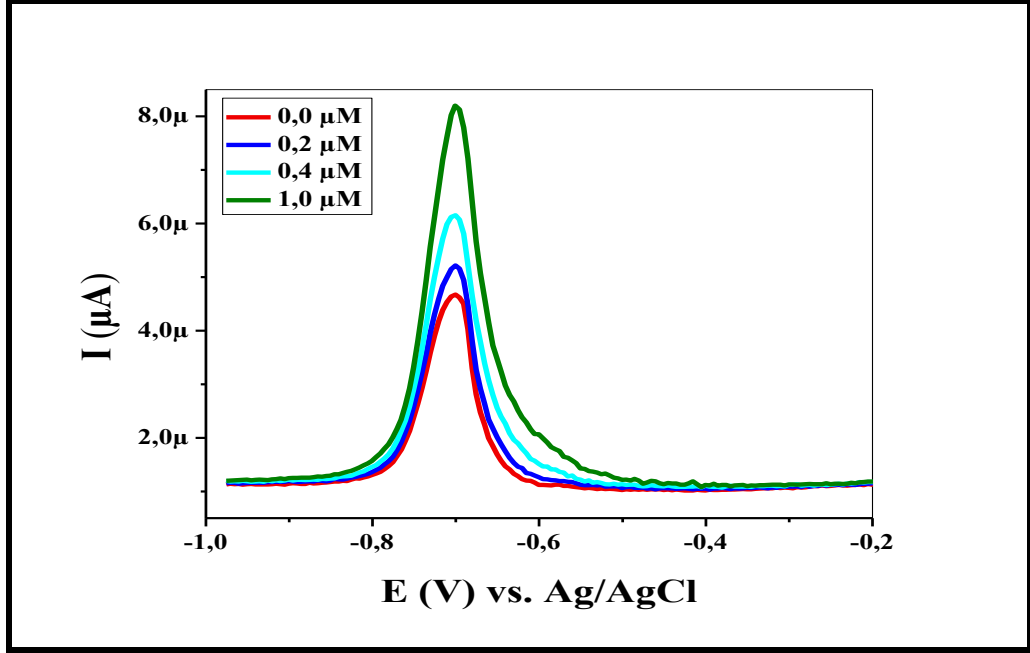


Şekil.5.30. Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyde pH=4,5 olan 0,1 M APBS ortamında a) 100 µM Zn (II), Pb (II), Hg (II), Mn (II), Co (II), Ni (II), Cr (II) + 1,0 µM Cd (II) iyonlarının b) 1,0 µM Cd (II) iyonlarının optimum koşullarda DPSV tekniğı ile alınan yüzey voltamogramları

5.4. Elektrokimyasal Yöntemle Cd (II) İyonlarının Gerçek Numunelerde Saptanması ve Spektroskopik Yöntem Sonuçları ile Karşılaştırılması

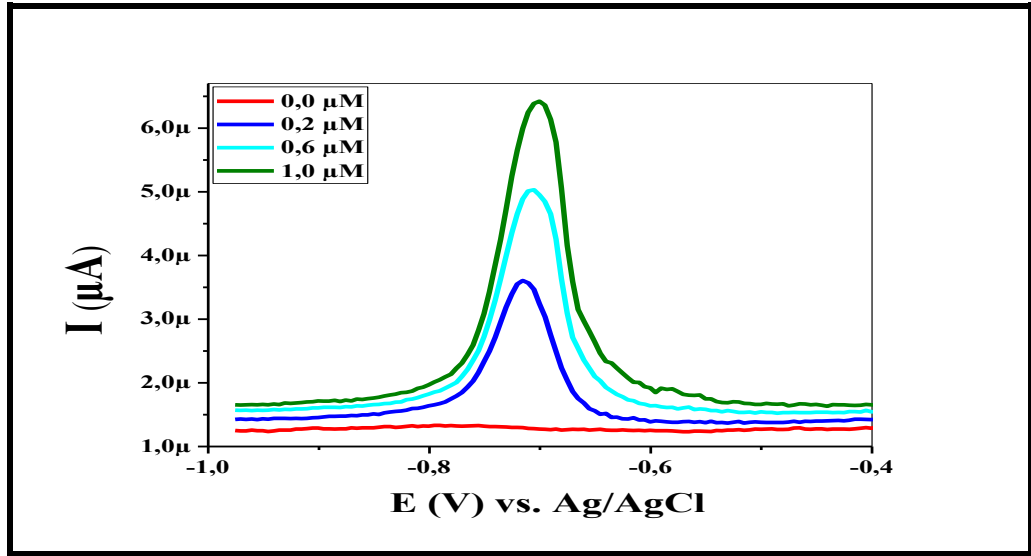
Cd (II) iyonlarına karşı duyarlılığı yüksek olan Ekst+MWCNTs/GCE elektrokimyasalsensörü ile nehir suyu ve içme suyu örneklerine pH=4,5 olan 0,1 M APBS eşliğinde Cd (II) iyonları ilave edilerek optimum koşullarda DPSV ve ICP-MS teknikleriyle tespit edilmesi sağlanmıştır. Nevşehir içme suyu ve Kızılırmak nehir suyu örneklerine standart ekleme yöntemi ile 0,0 µM~1,0 µM'lık CdCl₂ ilaveleri yapılarak % gerikazanımları ve %RSD değerleri hesaplanmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. İlk gerçek numune uygulaması olarak Kızılırmak nehrinden alınan su katı atıklarından arındırılmak için filtrelendikten sonra pH'ı ölçülmüştür. pH=7,45 olan nehir suyu; 0,1 M APBS ile (1;2,V;V) oranında karıştırılmış ve 0,1 M'lık NaOH ve HCl ilaveleri ile çözeltinin pH değeri 4,5'e ayarlanmıştır. Optimum koşullarda Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyde 5 mL nehir suyu+APBS içeren elektrokimyasal hücrede Cd (II) iyonlarının derişimleri 0,0; 0,2; 0,4; 1,0 µM olacak şekilde eklenerek DPSV tekniğı ile voltamogramları alınmış ve Şekil.5.31.'de verilmiştir. Şekil.5.31. incelendiğinde Nehir suyu örneğinde Cd (II) iyonlarının 4,77 µA'lık pik verdiği ve hücredeki Cd (II)

iyonlarının derişimlerinin artmasına bağlı olarak DPSV tekniği ile alınan voltamogramlara ait pik akımlarında bir artış olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil.5.31. Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyde 0,0; 0,2; 0,4; 1,0 μM 'lık Cd (II) iyonlarının nehir suyu numunesine ilaveleri ile elde edilen çözeltiden optimum koşullarda DPSV tekniği ile alınan yüzey voltamogramları

İkinci gerçek numune uygulaması olarak Nevşehir içme suyu örneği alınmış, pH'ı ölçülmüş ve pH=6,85 bulunmuştur. İçme suyu; 0,1 M APBS ile (1;2,V;V) oranında karıştırılmış ve 0,1 M'lık NaOH ve HCl ilaveleri ile oluşan çözelti pH=4,5'e ayarlanmıştır. Optimum koşullarda Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyde 5 mL içme suyu+APBS çözeltisi içeren elektrokimyasal hücrede Cd (II) iyonlarının derişimleri 0,0; 0,2; 0,6; 1,0 μM olacak şekilde eklemeleri yapılarak DPSV tekniği ile voltamogramları alınmış ve Şekil.5.32.'de verilmiştir. Şekil.5.32. incelendiğinde içme suyu örneğinde Cd (II) iyonlarına ait voltametrik bir pik akımı gözlenmemiş ancak Cd (II) iyonlarının derişimlerinin artmasına bağlı olarak DPSV tekniği ile alınan voltamogramlara ait pik akımları ve artışlar gözlemlenmiştir.



Şekil.5.32. Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyde 0,0; 0,2; 0,6; 1,0 μM 'lık Cd (II) iyonlarının içme suyu numunesine ilaveleri ile elde edilen çözeltiden optimum koşullarda DPSV tekniği ile alınan yüzey voltamogramları

Kızılırmak nehir suyu ve Nevşehir içme suyu örneklerinin herbir konsantrasyonu 5 tekrarlar test edilerek Tablo.5.10.'da özetlenmiştir. Önerilen elektrokimyasal sensör için %95,55 ve %106,61 arasında iyi geri kazanımlar, -4,46 ve +6,61 arasında küçük hatalar ve %0,55 ve %2,76 arasında %RSD değerleri elde edilmiştir. Bu sonuçlarda; Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyin elektrokimyasal yöntemle gerçek numunelerdeki Cd (II) iyonlarının saptanmasında yüksek hassasiyet, iyi güvenilirlik sağladığı görülmüştür.

Tablo.5.10. Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyde Gerçek örneklerle eklenen Cd (II) iyonların DPSV tekniği ile alınan voltamogramlarından hesaplanan derişim, geri kazanım ve RSD sonuçları

Örnek	Eklenen (μM)	Bulunan (μM)	Pik akımı (μA)	Geri kazanım (%)	RSD (%)	Error (%)
	0	0,0205	4,77	0	0	0
Kızılırmak nehir Suyu	0,2	0,1911	5,35	95,55	1,52	-4,46
	0,4	0,4264	6,15	106,61	1,46	6,61
	1,0	1,0147	8,15	101,47	0,55	1,47
	0	0	0	0	0	0
Nevşehir İçme Suyu	0,2	0,2017	3,60	100,86	1,52	0,86
	0,6	0,6138	5,03	102,30	1,70	2,30
	1,0	1,0028	6,38	100,288	2,76	0,28
	0	0	0	0	0	0

$n=5$, $\text{RSD}(\%) = (\text{standart sapma} / 5 \text{ kez tekrarlanarak elde edilen verilerin ortalaması}) \times 100$

$\text{Error}(\%) = [(\text{bulunan değer} - \text{katma değer})] \times 100$.

Cd (II) iyonlarının, yeşil çay ekstraktı ve MWCNTs ile oluşturulan nanobiyokompozit ile modifiye edilen GCE ile saptanabilmesi ve kantitatif tayini için önerilen elektrokimyasal yöntemin geçerliliğinin doğrulanması ve karşılaştırılması amacıyla ICP-MS yöntemi ikinci yöntem olarak uygulanmıştır. Kızılırmak nehir suyu ve Nevşehir içme suyu örneklerinde ICP-MS tekniği ile alınan Cd (II) iyonlarına ait sonuçlar Önerilen Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyin DPSV tekniği ile elde edilen sonuçları ile karşılaştırılarak değerlendirilmiş ve Tablo.5.11.'de verilmiştir. Tablo.5.11. incelendiğinde DPSV ve ICP-MS teknikleri ile alınan sonuçlar karşılaştırılmış ve DPSV tekniği ile gerçek numune örneklerinden alınan sonuçların ICP-MS tekniği ile alınan sonuçlara göre yüzdeleri hesaplanmıştır. İki yöntem karşılaştırılırken *t*- testi uygulanmış ve Kızılırmak nehir suyu için %98'lik, Nevşehir içme suyu için %99'luk bir doğruluk ve hassasiyet değerleri hesaplanmıştır. %90 güven seviyesinde önerilen yöntemin yüksek doğrulukla geçerli olduğu belirlenmiştir.

Tablo.5.11. DPSV ve ICP-MS yöntemlerinin Kızılırmak nehir suyu ve Nevşehir içme suyu örneklerindeki Cd (II) iyonlarının belirlenmesinde derişim ve %RSD sonuçları

Teknik	Numune	n	Bulunan Cd (II) iyonları derişimi (ppm)	RSD (%)
DPSV	Kızılırmak nehir suyu	3	21,48 ± 1,96	7,6
ICP-MS		3	21,79 ± 0,82	3,2
DPSV	Nevşehir İçme suyu	3	24,29 ± 1,92	6,6
ICP-MS		3	24,06 ± 0,45	1,6

n=3, 90% Güven aralığı

BÖLÜM 6

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Cd (II) iyonlarının elektrokimyasal tayini için elektrokimyasal sensörlerin geliştirilmesi amacıyla yapılan bu çalışmada, elde edilen sonuçlar aşağıda sıralanmıştır.

✓ Yeşil çay ekstraktı elde edilmiş ve FTIR spektrumlarında görülen –OH gerilme titreşimi ve C=O, C=C ve C-O titreşimleri ekstraktın yapısında protein, karbonhidrat, mineraller ile teobromin, teofilin, tanen, adenin, uçucu yağlar, polisakkaritler, vitaminler (C vitamini gibi), naringenin ve polifenoller ve rutin gibi flavanoller, kafein, proteinler, amino asitler, selüloz, lipidler ve fenolik asitler gibi grupların olduğunu göstermiştir.

✓ Ekst/GCE, MWCNTs/GCE ve Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerin SEM görüntülerinde, Ekst/GCE yüzeyinin belirgin hatlara sahip olmadığını, MWCNTs'nin GCE yüzeye homojen olarak dağıldığı için hiçbir aglütinasyon olmadığını ekstrakt+MWCNTs biyokompozitini oluşturan ekstrakt yapı içerisine MWCNTs'in homojen olarak dağıldığını ve yüzeylerde homojen bir dağılım olduğunu göstermiştir. Böylece SEM görüntülerinde Ekstrakt, MWCNTs ve Ekst+MWCNTs yapıların birbirlerinden farklı yapılar olduğunu morfolojik olarak gösterilmiştir.

✓ Yalın GCE, Ekst/GCE, MWCNTs/GCE ve Ekst+MWCNTs/GCE yüzeylerin CV tekniği ile ferrosen probuna ait voltamogramlarda Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyin elektron transferine diğer modifiye yüzeylerden daha çok izin verdiği, $K_3Fe[CN]_6$ probuna ait voltamogramlarda Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyin elektron transferine izin vermediği ve yüzeyin bloklandığını, rutenyum probuna ait voltamogramlarda Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyin katodik pik akımının diğer yüzeylerin katodik pik akımları değerlerini aştığını göstermektedir. Böylece modifiye yüzeylerin elektroaktif olan bu problemlere verdiği cevapların yalın GCE yüzeyin cevaplarından farklı olduğunu göstermektedir. Bunun nedeni ekstrakt ve MWCNTs yapısında bulunan serbest hidroksil, alkoller, fenoller, gibi serbest fonksiyonel gruplardır.

✓ Cd (II) iyonlarının tayininde DPSV tekniği ile yapılan çalışmalarda Cd (II) iyonlarına en hassas ve duyarlı yüzeyin Ekst+MWCNTs/GCE yüzey olduğu tespit edilmiş ve saptama limiti 1,01 nM olarak hesaplanmıştır.

✓ Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyin tekrarlanabilirlik çalışmalarında elde edilen pik akımlarının yaklaşık olarak birbirine yakın değerlerde olduğu gözlenmiştir. Tek elektrotun tekrar tekrar hazırlanması ile yapılan tekrarlanabilirlik çalışmasında standart sapma 0,37, %RSD değeri ise 1,78, farklı elektrotların hazırlanması ile yapılan tekrarlanabilirlik çalışmasında standart sapma 0,42 ve %RSD değeri ise 2,18 olarak hesaplanmıştır. Kararlılık çalışmasında Ekst+MWCNTs/GCE yüzey farklı sürelerle 0,1 M APBS ortamında bekletilerek, DPSV tekniği ile alınan voltamogramlarındaki pik akımlarında büyük bir değişiklik görülmemiştir. Girişim etkisi çalışmalarında farklı metal türlerinin Cd (II) iyonlarının tayininde girişim etkisi gözlenmemiştir.

✓ Ekst+MWCNTs/GCE yüzey gerçek numunelere (Kızılırmak nehir suyu ve Nevşehir içme suyu) başarı ile uygulanmış ve önerilen nanobiyokompozit yapılı elektrot için %95,55 ve %106,61 arasında iyi geri kazanımlar, -4,46 ve +6,61 arasında küçük hatalar ve %0,55 ve %2,76 arasında RSD değerleri elde edilmiştir. Bu sonuçlar gerçek numunelerdeki Cd (II) iyonlarının Ekst+MWCNTs/GCE yüzeyde elektrokimyasal yöntemle saptanmasında yüksek hassasiyete, güvenilirliğe ve büyük bir potansiyele sahip olduğunu göstermiştir.

✓ ICP-MS yöntemi, önerilen Ekst+MWCNTs/GCE yüzey ve elektrokimyasal yöntemin geçerliliğinin doğrulanması için ikinci yöntem olarak uygulanmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. DPSV tekniği ile gerçek numune örneklerinden alınan sonuçların ICP-MS tekniği ile alınan sonuçlara göre yüzdeleri hesaplanmıştır. Kızılırmak nehir suyu için %98’lik, Nevşehir içme suyu için %99’luk bir doğruluk ve hassasiyet değerleri ortaya koymuş, böylece önerilen yöntemin yüksek doğrulukla geçerli olduğu belirlenmiştir.

6.2. Öneriler

- Bu sonuçlar doğrultusunda önerilen Ekst/MWCNTs/GCE yüzey çabuk hazırlanması, kolay kullanımı, yüksek hassasiyeti ve düşük maliyetinden dolayı içme sularının kalitesinin izlenmesi amacıyla bakım noktası algılama sistemlerinde Cd (II) tayini için rutin olarak tercih edilebileceği düşünülmektedir.

BÖLÜM 7

KAYNAKLAR

1. Gündüz, T., “Çevre Kimyası”, 1. Baskı, Gazi Kitabevi Tic. Ltd. Şti., Ankara, 2008.
2. Mehta, P. “An Introduction to Quality Assurance for the Retailers” *iUniverse*. Lincoln NE. 2004.
3. Asri, F.Ö. ve Sönmez, S., “Ağır Metal Toksisitesinin Bitki Metabolizması Üzerine Etkileri”. *Derim*, 23(2), 36-45, 2006.
4. Kır, İ., Özcan, S.T. ve Tuncay, T., “Kovada gölünün su ve sedimentindeki bazı ağır metallerin mevsimsel değişimi”. *Erciyes Üniversitesi, Su Ürünleri Dergisi* 1 (2): 155–158, 2007.
5. Chaiyo, S., Apiluk, A., Siangproh, W. ve Chailapakula, O.. “High sensitivity and specificity simultaneous determination of lead, cadmium and copper using PAD with dual electrochemical and colorimetric detection”. *Sensors and Actuators B* 233: 540–549, 2016.
6. Henden, E.. “Ağır Metal Türlerinin Analizlerinde Yönelimler Ve Gelişmeler”. *1st Egean Analytical Chemistry Days, Ege Üniversitesi*, 18-20 November, İzmir, 1998.
7. Taylan, Z.S. ve Özkoç, H.B., “Potansiyel ağır metal kirliliğinin belirlenmesinde akuatik organizmaların biokullanılabilirliği”. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 9(2), 17-33, 2016.
8. Rainbow, P.S. ve Phillips, D.J.H., “Cosmopolitan Biomonitoring of Trace Metals”, *Marine Pollution Bulletin*, Vol.26, Number 11, pp.593-601, 1993.
9. Webb, D. ve Gagnon, M.M., “Biomarkers of Exposure in Fish Inhabiting the SwanCanning Estuary Western Australia-a preliminary study”, *Journal of Aquatic Ecosystem Stress and Recovery*, pp.259-269, 2002.
10. Sungur A., Soylak M., Yılmaz S. ve Özcan H., “Determination of Heavy Metals in Sediments of The Ergene River by BCR Sequential Extraction Method”. *Environ Earth Sci* 72: 3292–3305, 2014a.

11. Zhang M.K., Liu Z.Y. ve Wang H., “Use of Single Extraction methods to Predict Bioavailability of Heavy Metals in Polluted Soils to Rice”. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 41(7): 820–831, 2010.
12. Sungur, A., Soylak, M. ve İşler, M., “Özbek Ovası (Çanakkale) Tarım Topraklarında Ağır Metal Mobilitesinin Bir Ardışık Ekstraksiyon Yöntemiyle Değerlendirilmesi”. *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 4(1), 43-55. 2018.
13. Camman, K., Lemke, U., Rohen, A., Sander, J., Wilken, H., Winter, B., “Chemical Sensors and Biosensors-Principles and Applications”, *Angew. Chemistry. Int. De.Engl.*, 30, (516-539), 1991.
14. Stetter, J., Penrose, W., “Understanding Chemical Sensors and Chemical Sensors Sensor Arrays Electronic Noses Past, Present and Future”, *Sensors Update*, cilt 10 189-229, 2002.
15. Eroğul, Ş., “Hidrokinon ve katekol tayini için Fe₃O₄ nanopartikül-grafen oksite dayanan elektrokimyasal sensör hazırlanması” *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi*, Konya 2015.
16. Chen, D., Feng, H., Li, J., “Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications”, *Chemical reviews*, 112, 6027-6053, 2012.
17. Günaydın, B., “Fenolik Madde Tayini İçin Plazma Polimerizasyon Yöntemi İle Elektrokimyasal Sensör Hazırlanması”. *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi*, Ankara, 2018.
18. Ergün, E., “Askorbik Asit (C Vitamini) Ve Ürik Asit Tayini İçin Poli (Glioksalbis (2- Hidroksianil) Temelli Elektrokimyasal Sensör Geliştirilmesi”, *Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi*, Kütahya, 2015.
19. Vareda, J.P., Valente, A.J.M. ve Durães, L. “Heavy metals in Iberian soils: Removal by current adsorbents/ amendments and prospective for aerogels”, *Advances in Colloid and Interface Science*, 237: 28–42, 2016.
20. Özbolat, G. ve Tuli ,A., “Ağır Metal Toksisitesinin İnsan Sağlığına Etkileri” *Archives Medical Review Journal.*, 25(4), 502-521, 2016.

21. Bigersson, B. Sterner, O. ve Zimerson, E. "Chemie und Gesundheit "Eine verst
2ndliche Einföhrung in die Toxikologie, VCHVerlagsgesellschaft, ISBN 3-527-
26455-8, 1988.
22. Duffus, J.H. ve Worth, H.G.J., "Fundamental toxicology for chemists",
Cambridge, UK : Royal Society of Chemistry Information Services, c. 1996.
23. Yıldız, N., "Toprak ve bitki ekosistemindeki ağır metaller" *Yüksek Lisans Ders
Notları*. ZT-531, Erzurum, 2004.
24. Haktanır, K. ve Arcak, S., "Çevre kirliliğı". *Ankara Üniversitesi.. Ziraat
Faköltesi, Toprak Bölümü, Yayın*, 1503, 1998.
25. Wang, J., "Decentralized Electrochemical Monitoring of Trace-Metals-from
Disposable Strips to Remote Electrodes" *Plenary Lecture. Analyst* 119(5): 763-
766, 1994.
26. Şener, S., Gedikoğılu, İ., Bilgin, N., Güngör, H. ve Üstün, H., "Çeşitli Etkenlerle
Kirlenen Sulama Sularının Toprak Özelliklerine ve Bitki Verimine Etkisi" *T.C.
Başkanlığı Köy Hizmetleri Genel Müdürlüğü APK Daire Başkanlığı, Yayın no:*
80, Ankara, 1994.
27. Baltacı, F., "Su Analiz Metotları". *DSİ. İçme ve Kanalizasyon Dairesi Yayınları*,
Ankara, 2000.
28. Uslu, O. ve Türkman, A., " Su Kirliliğı ve Kontrolü" *T.C. Başbakanlık Çevre
Genel Müdürlüğü Yayınları Eğitim Dizisi*. 1987.
29. Aberhart, A.R., Larson, G.L. ve Mathews, J.R., "Heavy metals in surficial
sediments of Fontana Lake". *Water Research* 18, (13), 351-354. North Carolina,
1984.
30. Eduljee, G., Badsha, K. ve Price, L., "Enviromental monitoring and heavy
metals in the vicinity of a chemical waste disposal facility-1" *Chemosphere*. 14,
(9), 1371-1382, 1985.
31. İnternet: Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü "Kadmiyum"
<http://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/kadmiyum>.

32. Güngörmüş, A.H. ve Şen, A., “Bor madeni arsenik ve yaşam hakkı” *Standart Dergisi*, 529, 100-107, 2006.
33. Klassen, C.D., Amdur, M.O. ve Doull, J. “Toxicology” 3th Ed. Macmillan Publishing Company, Newyork, 1986.
34. Nishida, H. ve Miyai, M., “Distribution function of heavy metals in river sediment”. *Bull. Environ. Toxicol.* 32, 212-219, 1984.
35. Özbek, H., Kaya, Z., Gök, M ve Kaptan, H., “Toprak Bilimi”. *Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Genel Yayın No: 73 Ders Kitapları Yayın No:16*, Adana, 1995.
36. Haktanır, K. ve Arcak, S. “Çevre Kirliliği”, *Ankara Üniversitesi. Ziraat Fakültesi Ders Notu*, 1987.
37. Mertz, W., “Trace elements in human and animal nutrition”, 5th Ed. Vol. II. Academic press, Inc, USA, 1986.
38. Merian, E., "Environmental Chemistry and Biological Effects of Cadmium Compounds" *Toxicological and Environmental Chemistry* 26(1-4): 27-44, 1990.
39. Concon, J. M., "Food Toxicology." *Part B: Contaminants and Additives*, 1988.
40. Zihnioğlu, A., “Çay ve İklimi”, *Tekel Genel Müdürlüğü*, s. 1-150, İstanbul, 1960.
41. Kinez, M., “Çay Ziraatı”, *Tarım Bakanlığı Ziraat İşleri Genel Müdürlüğü Yayınları D-110. Dizer konca Matbaası*, s. 1-120. İstanbul, 1967.
42. Tekeli, S.T., “Çay Yetiştirme-İşletme-Pazarlama”. *Dönüm Yayınları Ankara Basım ve Ciltevi*, s. 1-244. Ankara, 1976.
43. Eden, T., “Tea” *Tropical Agricultural Series*. Second Ed. Longmans, Green and Co. Ltd. Western Printing Services Ltd. Bristol. p. 1-205 Great Britannia, 1965.
44. Erten, A.R., “Şimali Şarki Anadolu ve Kafkasya Tetkikatı Ziraiye”, *İktisat Vekaleti Neşriyatı, Sanayii Nefise Matbaası*, s. 1-91. İstanbul, 1924.
45. Sumpio, B.A., Cordova, A.C., Berke-Schlessel, D.W., Qin, F. ve Chen, Q.H., “Green tea, the Asianparadox and the cardiovascular disease”. *Journal of American College of Surgeons*. 202: 813-25. 2006.

46. Kacar, B., “Çay: Çay Bitkisi Biyokimyası Gübrelenmesi İşleme Teknolojisi”. *Nobel Yayın, Ankara*, 2010.
47. Yang, C.S. ve Landau, J.M., “Effects of tea consumption on nutrition and health” *Journal of Nutrition*. 130: 2409-12, 2000.
48. Henning, M., Fajardo-Lira, C., Lee, H.W., Youssefian, A.A., Go, V.L.W. ve Heber, D., “Catechin content of 18 teas and a green tea extract supplement correlates with antioxidant capacity”. *Nutrition and Cancer*. 45: 226- 35, 2009.
49. Vinson, J.A., Teufel, K. ve Wu, N., “Green and black teas inhibit atherosclerosis by lipid, antioxidant, and fibrinolytic mechanisms”. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 52: 3661-5, 2004.
50. Wang, H.F., Tsai, Y.S., Lin, M.L. ve Ou, A.S., “Comparison of Bioactive Components in GABA Tea and Green” *Tea Produced in Taiwan, Food Chemistry*, 96, 648-653, 2006.
51. Katiyar, S.K. ve Mukhtar, H., “Kanserin önlenmesinde çay antioksidanları”. *Hücrel Biyokimya Dergisi*, 67 (S27), 59-67, 1997.
52. Mizukami, Y., Sawai, Y., Yamaguchi, Y., “Moisture Content Measurement of Tea Leaves By Electrical Impedance and Capacitance”, *Biosystems Engineering*, 93, 293-299, 2006.
53. Zhen, Y., “Tea: Bioactivity And Therapeutic Potential”, *Taylor and Francis*, London, 2002.
54. Sarıca, Ş., Karataş, Ü. ve Diktaş, M., “Çay (*Camellia sinensis*); içeriği, metabolizma ve sağlık üzerine etkileri, antioksidan aktivitesi ve etlik piliç karma yemlerinde kullanımı”. *Gaziosmanpaşa Üniversitesi. Ziraat Fakültesi Dergisi*, 25(2), 79-85, 2008.
55. Zaveri, N.T., “Green tea and its polyphenolic catechins: Medicinal uses in cancer and noncancer applications”. *Life Sciences* 78, 2073–2080, 2006.
56. Cao, G., Sofic, E. ve Prior, R., “Antioxidant and Prooxidant Behavior of flavonoids: structure-activity relationships”, *Free Radical Biology & Medicine*. 22, 749-760, 1997.

57. Crespy, V. ve Williamson, G., “In vivo hayvan modellerinde yeşil çay kateşinlerinin sağlık etkilerinin gözden geçirilmesi”. *Beslenme Dergisi*, 134 (12), 3431S-3440S, 2004
58. Wang J., “Analytical Electrochemistry”: 2nd ed. Wiley & Sons Inc., 2000.
59. Vetelino, J. ve Reghu, A.,” Introduction to Sensors”. CRC Press, New York, 2011.
60. Khalid, M. (Ed.),” Elektrokimya”. *Yönetim Kurulu - Talep Üzerine Kitaplar*, 2013. <https://dx.doi.org/10.5772/2787>
61. Michael, A.C. ve Borland, L.M., “Electrochemical Methods for Neuroscience”. CRC Press, Taylor & Francis, 2007.
62. Abdurrahmanoglu, S., Gündüz, C., Çakır, Ü., Çiçek, B. ve Bulut, M. “The synthesis and complexation study of some coumestan and coumestan analog derivatives of crown ethers using conductometry”. *Dyes and pigments*, 65(3), 197-204, 2005.
63. Çiçek, B., Çakır, Ü. ve Erk, Ç., “The determination of crown–cation complexation behavior in dioxane/water mixtures by conductometric studies”. *Polymers for Advanced Technologies*, 9(12), 831-836, 1998.
64. Blanco L.M., Guterrez F.S., Castanon M.L., Miranda O.A. ve Tunon P., “Electrochemical sensing with electrodes modified with molecularly imprinted polymer films”, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 378, 1922-1928, 2003.
65. Suk, W.A., Ahanchian, H., Asante, K.A., Carpenter, D.O., Diaz-Barriga, F., Ha, E.H., Huo, X., King, M., Ruchirawat, M. ve Silva, E.R., “Environmental pollution: an under-recognized threat to children’s health, especially in low-and middle-income countries”. *Environmental health perspectives*. 124(3), A41, 2016.
66. Landrigan, P.J. ve Fuller, R., “Environmental pollution: an enormous and invisible burden on health systems in low-and middle-income counties”. *World Hosp Health Serv*. 50(4), 35, 2012.

67. Scognamiglio, V., Antonacci, A., Patrolecco, L., Lambreva, M.D., Litescu, S.C., Ghuge, S.A. ve Rea, G., “Analytical tools monitoring endocrine disrupting chemicals”. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 80, 555-567, 2016.
68. Geissen, V., Mol, H., Klumpp, E., Umlauf, G., Nadal, M., van der Ploeg, M., van de Zee, S.E ve C.J. Ritsema. “Emerging pollutants in the environment: a challenge for water resource management” *International soil and water conservation research*. 3(1), 57-65, 2015.
69. Skoog D.A., Holler. F.J. ve Nieman. T.A., “Principles of Instrumental Analysis”. (Çeviri Editörleri: Kılıç, E., Köseoglu, F., Yılmaz., H.), *Bilim Yayıncılık*, s. 850, Ankara, 1998.
70. Yıldız, A. ve Genç, Ö., “Enstrümental Analiz”. *Hacettepe Üniversitesi Yayınları*, Ankara. 1993.
71. Gündüz, T.,”İnstrümental Analiz”. *Gazi Kitabevi*, 9. Baskı, 1033 s, Ankara, 2005.
72. Bott, A.W., “Practical Problems in Voltammetry 3: Reference Electrodes for Voltammetry”. *Online Current Separations and Drug Development Dergisi* 1995.
73. Kounaves, S.P., “Voltammetric Techniques. Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry”. (Editör F.A. Setle), *Prentice Hall*, 709 s, New Jersey, 1997.
74. Ives, D.J.G. ve Janz, G.J., “Reference Elektrodes”. *Acedemic Press chapter 4*, New York, 1961.
75. Caton, Jr,R.D., “Referans elektrotlar”. *Kimya Eğitimi Dergisi*, 50 (12), A571, 1973.
76. Berber, E., “Civa Kaplanmış Polimer/Grafit Kompozit Elektrotlarla Bazı Ağır Metal İyonlarının Tayini”, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul, 2008.
77. Armutlu, F.C., “Karaman'da yetiştirilen buğdaylarda bazı metal derişimlerinin voltametrik metotlarla tayini”, *Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi*. Karaman, 2013.

78. Tural, H., Ertaş, F.N. ve Gökçel, H., “Enstrümental Analiz ve Elektroanalitik Yöntemler”, *Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Baskı Atölyesi*, 339s, İzmir, 2010.
79. Anık Kırğöz, U., Timur, S., Wang, J. ve Telefoncu, A., “Xanthine oxidase modified glassy carbon paste electrode”. *Electrochem. Commun*, 6, (9): 913-916, 2004.
80. Çevik, S. ve Anık, Ü., “Banana Tissue-nanoparticle/nanotube based glassy carbon paste electrode biosensors for catechol detection”, *Sensor Letters*, 8: 667-671, 2010.
81. Wang, J., “Analytical Electrochemistry”, *John Wiley and Sons*, 2. Baskı New York. 2000.
82. İncebay, H., “Grafen türevlerin sentezi ve Cu (II) iyonlarının elektrokimyasal tayininde kullanılması” *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi*, Konya, 2015.
83. Yılmaz, S., “Analitik Voltametri”, *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Yayınları*, Çanakkale, 2008.
84. Koçak, Ü., “Amlodipin ve hidroklorotiyazid etkin maddelerinin kare dalga ve diferansiyel puls voltametri yöntemi ile farmasötik preparatlarda aynı anda miktar tayini”. *Atatürk Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi* 2018.
85. Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J. ve Crouch, S.R., “Analitik Kimya Temel İlkeler”, (Çeviri Editörleri: Kılıç, E. ve Yılmaz., H.), 8. Baskı, *Bilim Yayıncılık*, Ankara. 2004.
86. Borman, S., “Yeni elektroanalitik darbe teknikleri”. *Analitik Kimya*, 54 (6), A698, 1982.
87. Bard AJ, Faulkner LR., “Electrochemical Methods: Fundamentals Applications,” *John Wiley and Sons. Inc.* New York,:13-18, 2001.
88. Kara, H., “Bir grup ftalosiyanın bileşiğinin redoks davranışlarının elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal yöntemlerle incelenmesi”. *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim dalı, Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul, 2013.

89. Olsen, K., Wang, J., Setiadji, R. ve Lu, J., "Field screening of chromium, cadmium, zinc, copper and lead in sediments by stripping analysis". *Environmental science & technology*, 28(12), 2074-2079, 1994.
90. Wang, J. "Analytical electrochemistry" *Third edition Hoboken, A John Wiley & sons, inc.* New Jersey 2006.
91. Henze, G. "Introduction to Polarography and Voltammetry". *Metrohm Ltd., Herisau, Switzerland*, pp. 19-42, 2003.
92. Karacan, M. S., Taşdelen, S. ve Mamaş, S., "Bazı Folklorik Bitkilerde Kare Dalga Katodik Sıyırma Voltametrisi Yöntemiyle Oleuropein Tayini". *VI. Ulusal Analitik Kimya Kongresi Poster*, 276. *Mustafa Kemal Üniversitesi*, 3-7 Eylül, Hatay, 2012.
93. Gray, A.L., "Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry", *Analyst*, 110, 551-556, 1985.
94. Ghazi, A.M., "Lead in archaeological samples: an isotopic study by ICP-MS", *Appl. Geochem.*, 9, 627-636, 1994.
95. Angelini, E., Rosalbani, F., Atzeni, C., Viridis, P.F. ve Bianco, P., "Applications of plasma source mass spectrometry II, Royal". in: G. Holland, A. Eaton (Eds.), *Society of Chemistry*, Cambridge, 165-174, 1993.
96. Rashad, A.M., Ghaly, W.A., Zahran, N.F. ve Helal, A.I., "Lead-Lead method for age dating of granitic sample by LA-ICP-MS", *International Journal of Mass Spectrometry*, 286, 95-97, 2009.
97. Becker, J.S., Dietze, H.J., "Inorganic mass spectrometric methods for trace, ultratrace, isotope, and surface analysis", *International Journal of Mass Spectrometry*, 197, 1-35, 2000.
98. Simonetti, A., Heaman, L.M., Hartlaub, R.P., Creaser, R.A., MacHattie, T.G. ve Bohm, C., "U-Pb zircon dating by laser ablation-MC-ICP-MS using a new multiple ion counting Faraday collector array", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 8, 677-686, 2005.
99. Jeffries, T.E., Jackson, S.E. ve Longerich, H.P., "Application of a frequency quintupled Nd: Yag source ($\lambda=213$ nm) for laser ablation inductively coupled

- plasma mass spectrometric analysis of minerals”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13, 935-940, 1998.
100. Ghazi, A.M., McCandless, T.E., Vank, D.A. ve Ruiz, J., “New quantitative approach in trace elemental analysis of single fluid inclusions: applications of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS)”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 11, 667-674, 1996.
 101. Zahran, N.F., Helal, A.I., Abdel-Hafiez, A. ve Mohsen, H.T., “Formation of polyatomic ions from the skimmer cone in the inductively coupled plasma mass spectrometry”, *International Journal of Mass Spectrometry*, 226, 271-278, 2003.
 102. Coplen, T.B., Bohlke, J.K., De Bièvre, P., Ding, T., Holden, N.E., Hopple, J.A., Krouse, H.R., Lamberty, A., Peiser, H.S., Revesz, K., Rieder, S.E., Rosman, K.J.R., Roth, E., Taylor, P.D.P., Vocke, R.D. ve Xiao, Y.K., “Isotope-abundance variations of selected elements-(IUPAC technical report)”, *Pure and Applied Chemistry*, 74, 1987-2017, 2002.
 103. Bohlke, J.K., De Laeter, J.R., De Bièvre, P., Hidaka, H., Peiser, H.S., Rosman, K.J.R. ve Taylor, P.D.P., “Isotopic compositions of the elements”, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 34, 57-67, 2005.
 104. Mokgalaka, N.S. ve Gardea-Torresday, J.L., “Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: Principles and applications”, *Uygulamalı Spektroskopi İncelemeleri*, 41 (2), 131-150., 2006.
 105. Houk, R.S., Fassel, V.A., Flesch, G.D., Svec, H.J., Gray, A.L. ve Taylor, C.E., “Inductively coupled argon plasma as an ion-source for mass-spectrometric determination of trace-elements”, *Analytical Chemistry*, 52, 2283-2289, 1980.
 106. Gray, A.L., “The improbable ion source”, *Spectroscopy Europe*, 5, 8-15, 1993.
 107. Özaydın, S.Z., “Kontrolsüz tekstil ürünlerinin kurşun içeriklerinin ICP-MS yardımıyla toksikolojik boyutunun incelenmesi” *İstanbul Üniversitesi, Adli Tıp Enstitüsü, Fen Bilimleri Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul, 2011.
 108. De Gaetana, D. ve Siegel, J.A., “Survey of Gunshot Residue Analysis in forensic science”. *Journal of Forensic Science*, 35(5), 1087-1095. 1990.

109. Berk, R.E. ve Rochowicz, S.A., “Wong M, Kopina MA, Gunshot residue in Chicago police vehicles and facilities: an empirical study”. *Journal of Forensic Science*. 52(4) 838-841, 2007.
110. Dalby, O., Butler, D. ve Birkett, J.W., “Analysis of gunshot residue and associated materials – a review”. *Journal of Forensic Science*, 55(4):924-943, 2010.
111. Erdoğan A. E. ve Everest A. “Antimikrobiyal Ajan Olarak Bitki Bileşenleri”. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi* 6 (2): 27-32, ISSN: 1308-0040, E-ISSN: 2146-0132, www.nobel.gen.tr. 2013.
112. Vuong, Q.V., Tan, S.P., Stathopoulos, C.E., ve Roach, P.D., “Improved Extraction of Green Tea Components from Teabags Using the Microwave Oven”, *Journal of Food Composition and Analysis*, 27: 95-101, 2012.
113. Wang, K., Liu, Z., Huang, J., Fu, D., Liu, F., Gong, Y. ve Wu, X., “TLC Separation of Catechins and Theaflavins on Polyamide Plates”, *Journal of Planar Chromatography*, 2, 97-100, 2009.
114. Sun, Q., Hua, S., Ye, J., Lu, J., Zheng, X. ve Liang Y., “Decaffeination of Green Tea by Supercritical Carbon Dioxide”, *Journal of Medicinal Plants Research*, 4, 1161-1168, 2010.
115. Chen, P. ve McCreery, R.L., “Control of electron transfer kinetics at glassy carbon electrodes by specific surface modification”. *Analytical Chemistry*, 68(22), 3958-3965, 1996.
116. Öztekin, Y. ve Yazicigil, Z., “Preparation and characterization of a 1, 10-phenanthroline-modified glassy carbon electrode”. *Electrochimica acta*, 54(28), 7294-7298, 2009.
117. Sağır, S.. “Dopamin’in Elektrokimyasal Tayini için Sensör Elektrot Geliştirilmesi” *Necmettin Erbakan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi*, Konya, 2018.
118. Zang, L. ve Sun, Y., “Covalent modification of glassy carbon electrodes with alanine for voltammetric separation of dopamin and ascorbic acid”, *The Japan Society for Analytical Chemistry*, 17, 939, 2001.

119. Öztekin, Y., Tok, M., Nalvuran, H., Kiyak, S., Gover, T., Yazicigil, Z. ve Ramanavicius, A., “Electrochemical modification of glassy carbon electrode by poly-4-nitroaniline and its application for determination of copper (II)”. *Electrochimica Acta*, 56(1), 387-395, 2010.
120. Zhu, G.C., Zhang, C.Y., “Functional nucleic acid-based sensors for heavy metal ion assays”, *Analyst*, 139(24), 6326-6342, 2014.
121. Mülazımoğlu, İ. E. ve Solak, A. O., “A novel apigenin modified glassy carbon sensor electrode for the determination of copper ions in soil samples”, *Analytical. Methods*, 3, 2534-2539, 2011.
122. Öztekin, Y., Ramanaviciene, A., Ryskevici, N., Yazicigil, Z., Üstündağ, Z., Solak, A.O. ve Ramanavicius, A., “1, 10-Phenanthroline modified glassy carbon electrode for voltammetric determination of cadmium (II) ions”. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 157(1), 146-153, 2011.
123. Yavuz, S., Erkal, A., Kariper, İ.A., Solak, A.O., Jeon, S., Mülazımoğlu, İ.E. ve Üstündağ, Z., “Carbonaceous Materials-12: a Novel Highly Sensitive Graphene Oxide-Based Carbon Electrode: Preparation, Characterization, and Heavy Metal Analysis in Food Samples”, *Food Analytical Methods*, 9, 322–331, 2016.
124. Demirhan, G.,” Elektrokimyasal Olarak Modifiye Edilen Camsı Karbon Elektrotla Cd(II) İyonlarının Voltametrik Yöntemle Belirlenmesi” *Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi*, Gebze, 2018.
125. Demir, A., Küçükkolbaşı, S. ve Sayın, S. “Kaliks [4] aren Nanopartikül Bazlı Modifiye Katı Elektrot Yüzeyleri Kullanılarak Cd (II) nin Voltametrik Tayini”. *Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Fen Dergisi*, 43(1), 15-25, 2017.
126. Yüksek, H., Alkan, M., Bahçeci, Ş., Akyıldırım, O., Beytur, M. ve Yola, M.L. “Kadmiyum (II) analizi için triazol türevi modifiye edilmiş camsı karbon”. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 23(7), 874-876, 2016.
127. Giray, D., Gökçel, H.İ., Ertaş, F.N. ve Tural, H. “Uv İle Bozundurulmuş Sirke Örneklerinde Potansiyometrik Sıyırma Yöntemi İle Ağır Metal Analizleri.” XIX. *Ulusal Kimya Kongresi*, Kuşadası, 2005.

128. Baytak, A.K. ve Aslanoglu, M., “Sensitive Determination of Capsaicin in Pepper Samples Using a Voltammetric Platform Based on Carbon Nanotubes and Ruthenium Nanoparticles”. *Food Chemistry*, 228: 152–57, 2017.
129. Reymond, F., Lager, G., Carrupt, P.A. ve Girault, H.H., “Facilitated ion transfer reactions across oil/water interfaces. Part II. Use of the convoluted current for the calculation of the association constants and z 1for an amperometric determination of the stoichiometry of ML_j complexes” *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 451: 59-76, 1998a.
130. Reymond, F., Carrupt, P.A. ve Girault, H.H., “Facilitated ion transfer reactions across oilwater interfaces. Part I. Algebraic development and calculation of cyclic voltammetry experiments for successive complex formation”, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 449; 49, 1998b.
131. Liu, Y., Lai, Y., Yang, G., Tang, C., Deng, Y., Li, S. ve Wang, Z., “Cd-Aptamer Electrochemical Biosensor Based on AuNPs/CS Modified Glass Carbon Electrode”. *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 13; 1253-1259(7), 2017..
132. Nabais, J.V, Carrott, P., Carrott, M.R, Luz, V. ve Ortiz, A.L.,” Hazırlama koşullarının yeni bir biyokütle öncülünden aktif karbonların dokusal ve kimyasal özelliklerine etkisi: Kahve endokarpi”. *Biokaynak Teknolojisi*, 99 (15), 7224-7231, 2008.
133. Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee D.H. ve Zheng C., “Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis”. *Fuel*, 86, 1781–1788, 2007.
134. Guo, Y. ve Rockstraw, D.A., “Physical and chemical properties of carbons synthesized from xylan, cellulose and Kraft lignin by H_3PO_4 activation”. *Carbon*, 44, 1464–1475, 2006.
135. Sun, R.C. ve Tomkinson, J., “Comparative study of lignins isolated by alkali and ultrasound-assisted alkali extractions from wheat straw”, *Ultrasonics Sonochemistry* 9, 85-93, 2001.
136. Budinova, T., Ekinçi, E., Yardim, F., Grimm, A., Björnbom, E., Minkova, V. ve Goranova, M., “Characterization and application of activated carbon produced

- by H₃PO₄ and water vapor activation”. *Fuel Process, Technology* 87, 899-905, 2006.
137. El-Hendawy, A.A., “Variation in the FTIR spectra of a biomass impregnation. carbonization and oxidation conditions”. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 75, 159-166, 2006.
138. Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H. ve Zheng, C., “Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis”. *Fuel*, 86, 1781-1788, 2007.
139. Güneş S., “Türk çay kültürü ve ürünleri”. *Millî Folklor*. 24(93):234-251, 2012.
140. Yogeshwer S., “Tea and Cancer Chemoprevention: A Comprehensive Review”. *Asian Pacific Journal of Cancer Prevention*. 8:155-166, 2007
141. Koo, M.W.L. ve Cho, C.H., “Pharmacological Effects of Green Tea on the Gastrointestinal System”. *European Journal of Pharmacology*., 500:177-185, 2004.
142. Ilgaz, A.Ş., Kalcıoğlu, Z. ve İslamoğlu, E., “Türk Beyaz Çayı Üretim Yönetiminin Optimizasyonu ve Türk Beyaz Çayının Kalite Parametrelerinin Belirlenmesi”. *Çaykur Çay İşletmeleri Genel Müdürlüğü Atatürk Çay Ve Bahçe Kültürleri Araştırma Enstitüsü Teknoloji Kısım Müdürlüğü*. 1-37, 2006
143. Scoparo, C.T., de Souza, L.M., Rattmann, Y.D., Kiatkoski, E.C., Dartora, N. ve Iacomini, M., “The protective effect of green and black teas (*Camellia sinensis*) and their identified compounds against murine sepsis.” *J. Food Research International. Accepted Manuscript*. 83, 102-111, 2016.
144. Gürten, İ.I., “Çay Atığından Adsorbent Üretme Üretken Adsorbent Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi” *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi* Ankara 2008.
145. Öztürk, A., “(-)-Epikatekin Mikroküre Üretimi Ve Kontrollü Salımı” *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İleri Teknolojiler Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi* Ankara 2019
146. Li, S., Xu, S., Shuqin, L., Chen, Y. ve Qinghua, L. “Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas”, *Fuel Processing Technology*, 85, 1201-1211 2004.

147. Shi, J. ve Li, J., “Metabolites and Chemical Group Changes in the Wood Forming Tissue of *Pinus koraiensis* under Inclined Condition”. *BioResources*, 7(3) 3463-3475, 2012.
148. Rosca I.D., Watari, F., Uo, M. ve Akasaka, T., “Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid”, *Carbon*, 43, 3124-3131, 2005
149. Oyetade O.A., Nyamori V.O., Martincigh B.S. and Sreekantha B. J., “Nitrogenfunctionalised carbon nanotubes as a novel adsorbent for the removal of Cu(II) from aqueous solution”, *RSC Adv.*, 6, 2731-2745, 2016.
150. Malikov E. Et al., “Oxidation of multiwalled carbon nanotubes using different oxidation agents like nitric acid and potassium permanganate”, *News of Baku University*, 4, 49-59, 2014.
151. Üstündağ, C.B., Kaya, F., Boccaccini, A.R. ve Kaya, C., “Elektrokinetik Biriktirme Yöntemiyle Co ve Ti Alaşımları Üzerine Kaplanan Çok Duvarlı Karbon Nanotüp/Hidroksiapatit Tabakaların Proses ve Karakterizasyonu”. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 9(3), 9-14, 2009.
152. She, D., Xu, F., Geng, Z.C., Sun, R.C., Jones, G.L. ve Baird, M.S., “Physicochemical characterization of extracted lignin from sweet sorghum stem”, *Industrial Crops and Products*, 32,1,21-28, 2009.
153. Heydari, H., Gholivand, M. B. ve Abdolmaleki, A., “Cyclic voltammetry deposition of copper nanostructure on MWCNTs modified pencil graphite electrode: An ultra-sensitive hydrazine sensor”, *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 66, 16-24, 2016.
154. Öztekin, Y., Tok, M., Bilici, E., Mikoliunaite, L., Yazicigil, Z., Ramanaviciene, A. ve Ramanavicius, A., “Copper nanoparticle modified carbon electrode for determination of dopamine”, *Electrochimica Acta*, 76, 201-207, 2012,
155. Mülazımoğlu, İ.E., “Camsı Karbon Elektrot Yüzeyine Çeşitli Flavonoid Türevlerinin Modifikasyonu, Yüzey Karakterizasyonu, Elektrokimyasal ve Spektroskopik Özelliklerinin incelenmesi”, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Konya, 2008.

156. Dreyer, D.R., Park, S., Bielawski, C.W. ve Ruoff, R.S., “The chemistry of graphene oxide”, *Chemical Society Reviews*, 39 (1), 228-40, 2010.
157. Sawangphruk, M. ve Foord, J.S., “Permselective properties of polystyrene opal films at diamond electrode surfaces”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12 (28), 7856- 64, 2010.
158. İncebay, H. ve Yazicigil, Z., “Effect of different copper salts on the electrochemical determination of Cu(II) by the application of the graphene oxide-modified glassy carbon electrode”, *Surfaces and Interfaces*, 9, 160-166, 2017.
159. Atta, N.F., El-Kady, M.F. ve Galal, A., “Simultaneous determination of catecholamines, uric acid and ascorbic acid at physiological levels using poly (N-methylpyrrole)/Pdnanoclusters sensor”. *Analytical biochemistry*, 400(1): p. 78-88, 2010.
160. Chen X., Ren T., Ma M., Wang Z., Zhan G., Li C., “Voltammetric sensing of bisphenol A based on a single-walled carbon nanotubes/poly{3-butyl-1-[3-(Npyrrolyl)propyl] imidazolium ionic liquid} composite film modified electrode,” *Electrochim. Acta*, 111, 49–56, 2013.
161. Coşkun, E., Yılmaz, S.K. ve Selçuki, N.A., “Mefenamik Asitin Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi”. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi*, 35(2), 62-72, 2019.
162. Shiri, H.M., Ehsani, A. ve Khales, M.J., “Electrochemical synthesis of Sm₂O₃ nanoparticles: application in conductive polymer composite films for supercapacitors” *Journal of colloid and interface science.*, 505, pp. 940-946, 2017.
163. Ehsani, A., Bigdeloo, M., Ansari, M.Y., Mirtamizdoust, B., Heidari, A.A. Hadi, M. ve Shiri H.M., “Nanocomposite of conjugated polymer/nano-flower*_s Cu(II) metal-organic system with 2-methylpyridinecarboxaldehyde isonicotinohydrazide as a novel and hybrid electrode material for highly capacitive pseudocapacitors” *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 91, pp. 617, 2018.

164. Ajdari, F.B., Kowsari, E. ve Ehsani, A., “Ternary nanocomposites of conductive polymer/functionalized GO/MOFs: synthesis, characterization and electrochemical performance as effective electrode materials in pseudocapacitors” *Journal of Solid State Chemistry*, 265, pp. 155-166, 2018.
165. Çelik Kazıcı, H. “Atenolol tayini için nafion ve çok duvarlı karbon nanotüp kaplı camı karbon elektrot kullanılarak ultra hassas yöntem geliştirilmesi”, *Pamukkale Üniversitesi, Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 24(7), 1287-1292, Denizli, 2018.
166. Karabilgin, E.E., “Camsı karbon elektrot yüzeyinde 4-nitro-1-naftilaminin elektrokimyasal oksidasyonu ile yeni bir modifiye elektrot hazırlanması” *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans tezi*, Konya, 2012.
167. Valentini, F., Amine, A., Orlanducci, S., Terranova, M.L. ve Palleschi, G., “Carbon nanotube purification: preparation and characterization of carbon nanotube paste electrodes”. *Analytical chemistry*, 75(20), 5413-5421, 2003.
168. Pletcher, D., Greff, R., Peat, R., Peter, L.M. ve Robinson, J., “Elektrokimya da enstrümantal yöntemler”, *Elsevier*. 2001
169. Uzun D., Gündüzalp A.B., Hasdemir E., “Selective determination of dopamine in the presence of uric acid and ascorbic acid by N, N'-bis (indole-3-carboxaldehyde)-1, 2-diaminocyclohexane thin film modified glassy carbon electrode by differential pulse voltammetry”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 747, 68-76, 2015.
170. Calam, T.T., “1H-1,2,4-triazole-3-thiol modifiye altın elektrot kullanılarak fenolün elektrokimyasal davranışının incelenmesi ve voltametrik tayini”. *Journal of the Faculty of Engineering & Architecture of Gazi University*, 35(2), 2020.
171. Yıldız, C., Bayraktepe, D.E. ve Yazan, Z., “NiO Modifiye Karbon Pasta Sensör Yüzeyinde Bakır ve Kadmiyum’un Anodik Sıyırma Voltametrisi ile Tayini”. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 7(3), 1403-1416.2019.

172. Ajdari, F.B., Kowsari, E., Ehsani, A., Schorowski, M. ve Ameri, T., “New synthesized ionic liquid functionalized graphene oxide: synthesis, characterization and its nanocomposite with conjugated polymer as effective electrode materials in an energy storage device” *Electrochimica. Acta*, 292, pp. 789-804, 2018.
173. Degefa, T.H., Chandravanshi, B.S. ve Alemu, H., “Diferansiyel Puls Anodik Sıyırma Voltametik N-p-Klorofenilsinamo-hidroksamik Asit Modifiye Karbon Macun Elektrot ile Kurşun (II) Tayini”. *Elektroanaliz: Elektroanalizin Temel ve Pratik Yönlerine Adanmış Uluslararası Dergi*, 11 (17), 1305-1311, 1999.
174. Sander, S., “Simultaneous adsorptive stripping voltammetric determination of molybdenum (VI), uranium (VI), vanadium (V), and antimony (III)”. *Analytica Chimica. Acta*, 394; 81–89, 1999.
175. Erden, S., “Ateşli silah atış artıklarında voltametik sıyırma yöntemleri ile antimon, baryum ve kurşunun tayini”, *Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi*, Ankara, 2010
176. Yaman, Y.T., ”Ambalaj Malzemelerinden Gıdaya Bulaşan Ve Gıda Güvenilirliğini Tehdit Eden Maddelerin Elektrokimyasal Yöntemle Tespiti”, *Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi*, Ankara, 2016.
177. Gholivand, M.B. ve Romiani, A.A., “Highly sensitive and selective measurement of bismuth in seawater and drug with 1,2-phenylenedioxydiacetic acid by cathodic adsorptive stripping voltammetry”. *Electroanalysis*, No. 7; 730–734, 2006.
178. Shams, E., Babaei, A. ve Soltaninezhad, M., “Simultaneous determination of copper, zinc and lead by adsorptive stripping voltammetry in the presence of morin”. *Analytica Chimica. Acta*, 501; 119–124, 2004.
179. Taşdemir, İ.H., “Hipertansiyon tedavisinde kullanılan bazı ilaçlardaki etken maddelerin tayini için elektrokimyasal yöntemlerin geliştirilmesi ve analitik uygulamaları” *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı doktora tezi*, Ankara, 2011

180. Limson, J. ve Nyokong, T., “Substitued catechols as complexing agents for the determination of bismuth, lead, copper and cadmium by adsorptive stripping voltammetry”. *Analytica Chimica. Acta*, 344; 87–95, 1997.
181. Tamer, U., Pekmez, N.Ö. ve Yıldız, A., “Adsorptive stripping voltammetric determination of aluminium in haemodialysis samples”. *Fresenius Environmental Bulletin*, 11, No. 12a, 2002.
182. Hutton, E.A., Hočevár, S.B., Mauko, L. ve Ogorevc B., “Bismuth film electrode for anodic stripping voltammetric determination of tin”. *Analytica Chimica. Acta*, 580; 244–250, 2006.
183. Erdoğan, Z.Ö., “Ürik asit tayini için nanopartikül temelli biyosensörler hazırlanması”, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi*, Konya, 2013.
184. Edition, F., “Guidelines for drinking-water quality”. *WHO chronicle*, 38(4), 104-8, 2011.
185. Li, N.B., Zhu, W.W., Luo, J.H. ve Luo, H.Q., “A stannum–bismuth composite film electrode for simultaneous determination of zinc (II) and cadmium (II) using differential pulse anodic stripping voltammetry”. *Analyst*, 137(3), 614-617, 2012.
186. Chu, Y., Gao, F., Gao, F. ve Wang, Q., “Enhanced stripping voltammetric response of Hg^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} and Cd^{2+} by ZIF-8 and its electrochemical analytical application”. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 835, 293-300, 2019.
187. Guo, Z., Li, D.D., Luo, X.K., Li, Y.H., Zhao, Q.N., Li, M.M., Zhao, Y.T., Li, M.M., Güneş, T.S. ve Ma, C., “Simultaneous determination of trace Cd (II), Pb (II) and Cu (II) by differential pulse anodic stripping voltammetry using a reduced graphene oxide-chitosan/poly-l-lysine nanocomposite modified glassy carbon electrode”. *Journal of colloid and interface science*, 490, 11-22, 2017.
188. Lin, H., Li, M. ve Mihailovič, D., “Simultaneous determination of copper, lead, and cadmium ions at a MoS_2 -xI_x nanowires modified glassy carbon electrode

- using differential pulse anodic stripping voltammetry”. *Electrochimica Acta*, 154, 184-189, 2015,
189. Song, Y., Bian, C., Tong, J., Li, Y. ve Xia, S., “The graphene/l-cysteine/gold-modified electrode for the differential pulse stripping voltammetry detection of trace levels of cadmium”. *Micromachines*, 7(6), 103, 2016.
190. Priya, T., Dhanalakshmi, N., Thennarasu, S., Pulikkutty, S., Karthikeyan, V. ve Thinakaran, N., “Synchronous detection of cadmium and lead in honey, cocos nucifera and egg white samples using multiwalled carbon nanotube/hyaluronic acid/amino acids nanocomposites”. *Food Chemistry*, 317, 126430, 2020.
191. Khalil, M.M. ve El-aziz Abed, G.M.A., “New approach for decreasing the detection limit of gentamicin ion-selective electrodes by incorporation of multiwall carbon nanotubes (MWCNTs)/lipophilic anionic additives”. *Electroanalytical*, DOI:10.1002/elan.201600444, 2017.
192. Hussain, S., Ji, Z., Taylor, A.J., DeGraff, L.M., George, M., Tucker, C.J. ve Garantziotis, S., “Multiwalled carbon nanotube functionalization with high molecular weight hyaluronan significantly reduces pulmonary injury”. *ACS nano*, 10(8), 7675-7688, 2016.
193. Altıkatoğlu, M. ve Işıldak, İ., “İyon-Seçici sensörler kullanılarak bazı sebzelerin topraksız bitki yetiştirme ortamlarındaki nitrat, potasyum ve kalsiyum tayini”, *Türkiye Tarımsal Araştırmalar Dergisi*, 4(1), 65-70, 2017
194. Yılmaz, Ö., “Kadmiyum İyonu Analizi için Fluorimetrik Sensör geliştirilmesi”, *Marmara Üniversitesi ,Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Programı, Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul, 2017.
195. Wu, L., Fu, X., Liu, H., Li, J. ve Song, Y., Comparative study of graphene nanosheet-and multiwall carbon nanotube-based electrochemical sensor for the sensitive detection of cadmium. *Analytica chimica acta*, 851, 43-48, 2014.
196. Ping, J., Wang, Y., Wu, J. ve Ying, Y., “Development of an electrochemically reduced graphene oxide modified disposable bismuth film electrode and its application for stripping analysis of heavy metals in milk”. *Food Chemistry*, 151, 65-71. 2014.

197. Xiong, S., Yang, B., Cai, D., Qiu, G. ve Wu, Z., “Individual and simultaneous stripping voltammetric and mutual interference analysis of Cd^{2+} , Pb^{2+} and Hg^{2+} with reduced graphene oxide- Fe_3O_4 nanocomposites”. *Electrochimica Acta*, 185, 52-61, 2015.
198. Yüksek, H., Alkan, M., Bahçeci, Ş., Akyıldırım, O., Beytur, M. ve Yola, M.L. “Kadmiyum (II) analizi için triazol türevi modifiye edilmiş camı karbon”. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 23(7), 874-876. 2017.
199. Zaheiritousi, N., Zamani, H.A., Abedi, M.R. ve Meghdadi, S., “Fabrication of a new modified Tm^{3+} carbon paste sensor using multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and nanosilica based on 4-hydroxy salophen”. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 12, 2647-2657, 2017.
200. Keskin, E., “Yalın Camı Karbon Elektrot Kullanarak Farmasötik Formülasyon ve İnsan İdrarından Kortizolün Hızlı Kare Dalga Voltametrik Analizi”. *Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 7(2), 434-447, 2019.
201. Thevenot, D.R., Toth, K., Durst, R.A. ve Winson, G.S., “Electrochemical biosensors: Recommended definitions and classification”. *Biosensor & Bioelectronics*, 16(1-2), 121-131, 2001.
202. Coulet, P.R., “Enzyme biosensors, In: Biosensors for food analysis”. Scott A.O. (ed), UK: *The Royal Society of Chemistry*, 28-36, 2000.
203. Fanta, K. ve Chandravanshi, B.S., “Kadmiyum (II)'nin N-p-Klorofenil-sinamohidroksamik Asit Modifiye Karbon Pasta Elektrotu ile Diferansiyel Darbeli Anodik Sıyırma Voltammetrik Tayini”. *Electroanalysis: Elektroanalizin Temel ve Pratik Yönlerine Adanmış Uluslararası Bir Dergi*, 13 (6), 484-492, 2001

ÖZGEÇMİŞ

Leyla AKTEPE, 1970 yılında Kırşehir’de doğdu. İlkokulu Kırşehir Cumhuriyet İlkokulu, ortaokulu Kırşehir Cacabey Ortaokulu, liseyi ise Kırşehir Lisesi’nde, Üniversite lisans eğitimini Gazi Üniversitesi Gazi Eğitim Fakültesi Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü Kimya Öğretmenliği ABD.’ında tamamladı. Yüksek lisans eğitimini ise Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Ana Bilim Dalı’nda yapmaktadır. İlk olarak öğretmenlik meslek hayatına 1995 yılında Yozgat ilinde başladı. Daha sonra 1998-2001 yılları arasında Kırşehir Kaman Kurancılı İlköğretim Okulu, 2001-2006 yılları arasında Kırşehir 75.Yıl İMKB Borsa İlköğretim Okulu, 2006-2013 yılları arasında Kırşehir Yusuf Demir Bilim ve Sanat Merkezi, 2013-2014 yılları arasında Nevşehir Çardak Ortaokulu ve 2014-2019 yılları arasında Nevşehir Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi’nde görev yaptı. 2019 yılından itibaren Nevşehir Halil İncekara Bilim ve Sanat Merkezi’nde Kimya öğretmeni olarak görevini sürdürmektedir. Makale ve bildirileri bulunan Aktepe, evli ve iki çocuk annesidir.

Adres: 2000 Evler Mahallesi Üniversite Lojmanları B Blok No:7 Merkez/Nevşehir

Telefon: 0 (542) 485 61 79

e-posta: laktepe@hotmail.com