

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KARBON NANOFİBER İLE KAPLANMIŞ BOR KATKILI ELMAS
ELEKTROT YÜZEYİNDE KAFEİK ASİTİN SAPTANMASI**

Haya HUMEYDİ

KİMYA ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2022**

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	v
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	7
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	11
3.1. Materyal	11
3.2. Yöntem.....	11
3.2.1. Elektrotun hazırlanması.....	11
3.2.2. Elektrotun aktifleştirilmesi	11
3.2.3. Modifiye elektrotun elektroanalizde uygulanması	12
3.2.4. Elektrotun kahve numunesine uygulanması	12
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	13
4.1. Karakterizasyon	13
4.2. Kafeik Asitin Elektrokimyasal Davranışı.....	14
4.3. Tarama Hızı ve pH Etkisi.....	16
4.4. Kalibrasyon	19
4.5. Tekrarlanabilirlik	21
4.6. Seçimlilik	21
4.7. Kahve Numunesinin Analizi	23
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	24
KAYNAKLAR	25
ÖZGEÇMİŞ	31

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KARBON NANOFİBER İLE KAPLANMIŞ BOR KATKILI ELMAS ELEKTROT YÜZEYİNDE KAFEİK ASİTİN SAPTANMASI

Haya HUMEYDİ

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mehmet ASLANOĞLU
Yıl: 2022, Sayfa: 31

Bor katkılı elmas elektrot karbon nanofiber ile kaplanmış ve yeni bir modifiye elektrot elde edilmiştir. Hazırlanan voltammetrik sensör (CNFs/BDDE) kafeik asit saptanması için kullanılmıştır. Elektrot sistemi (CNFs/BDDE) kafeik asit elektrot reaksiyonunu hızlandırmıştır. CNFs/BDDE, kafeik asit için 2.4×10^{-8} M ile 6.4×10^{-7} M aralığında doğrusal bir ilişki göstermiştir. Önerilen voltammetrik sensör ile 1.9×10^{-9} M'lık bir saptama sınırı elde edilmiştir. Ayrıca, önerilen elektrokimyasal sensörün tekrarlanabilirlik, kesinlik ve doğruluk parametreleri mükemmeldir.

ANAHTAR KELİMELER: Kafeik asit, karbon nanofiber, modifikasyon, analiz

ABSTRACT

MSc Thesis

DETERMINATION OF CAFFEIC ACID ON A BORON DOPED DIAMOND ELECTRODE COATED WITH CARBON NANOFIBERS

Haya HUMEYDİ

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

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet ASLANOGLU
Year: 2022, Page: 31

A boron doped diamond electrode has been modified with carbon nanofibers and a new modified electrode was obtained. The voltammetric sensor (CNFs/BDDE) prepared was used for detecting caffeic acid. The electrode system (CNFs/BDDE) accelerated the electrode reaction of caffeic acid. CNFs/BDDE exhibited a linear relationship in a range of 2.4×10^{-8} M - 6.4×10^{-7} M for caffeic acid. A detection limit of 1.9×10^{-9} M was obtained for caffeic acid at proposed voltammetric sensor. In addition, the analytical parameters of proposed electrochemical sensor such as reproducibility, precision and accuracy were excellent.

KEY WORDS: Caffeic acid, carbon nanofiber, modification, analysis

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitiminin boyunca bana yardımcı olan danışmanım Prof. Dr. Mehmet ASLANOĞLU ve deneysel çalışmalar esnasında yardımcı olan olan Tuğçe TEKER ve Şehriban DÜZMEN'e teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca, bu süre zarfında her türlü maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme de çok teşekkür ederim.



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Kafeik asitin kimyasal formülü	1
Şekil 1.2. Voltametri sistemi	2
Şekil 1.3. Karbon nanotüp	4
Şekil 1.4. Karbon nanofiberin yapısı	6
Şekil 4.1. Karbon nanofiber için SEM görüntüsü	13
Şekil 4.2. Karbon nanofiber için EDX spektrumu	14
Şekil 4.3. Karbon nanofiber için XRD spektrumu	14
Şekil 4.4. Kafeik asitin yalın elektrot yüzeyindeki voltamogramı	15
Şekil 4.5. Kafeik asitin modifiye elektrot yüzeyindeki voltamogramı	16
Şekil 4.6. Kafeik asitin farklı tarama hızlarındaki voltamogramları	16
Şekil 4.7. Kafeik asitin tarama hızına karşı pik akımları grafiği	17
Şekil 4.8. Kafeik asitin farklı pH'lardaki voltamogramları	18
Şekil 4.9. Pik potansiyelleri-pH grafiği	19
Şekil 4.10. Kafeik asitin artan konsantrasyonlarına ilişkin voltamogramları	19
Şekil 4.11. Pik akımı-konsantrasyon grafiği	20
Şekil 4.12. Sabit kafeik asit varlığında askorbik asitin voltamogramları	22

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 4.1. Kahve numunesinin analizi 23



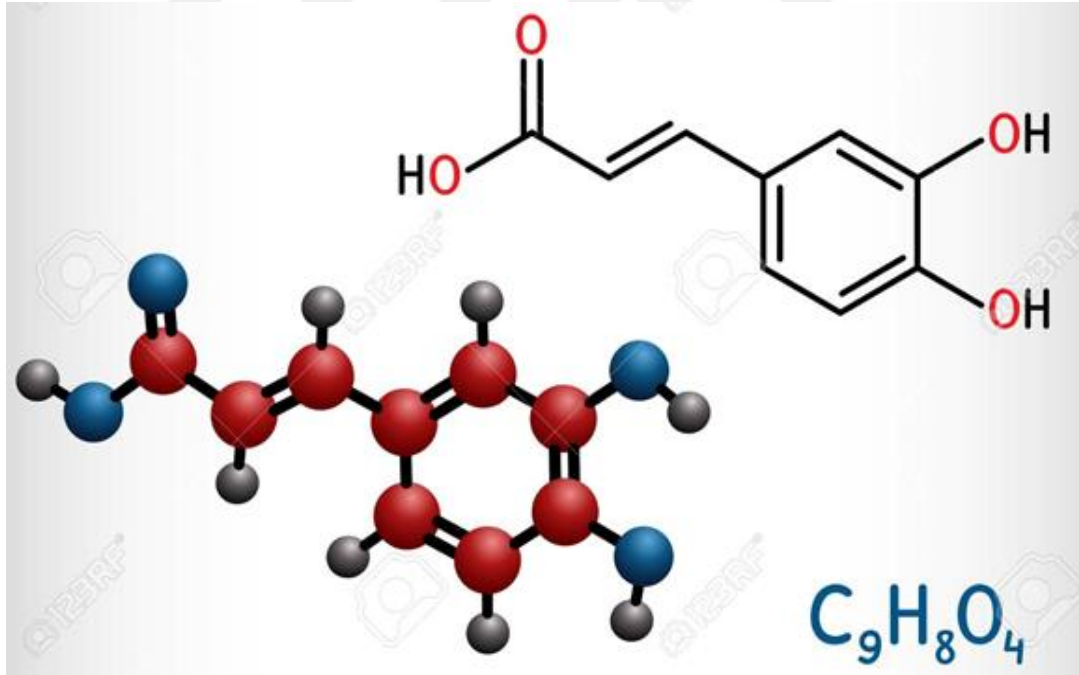
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

AA	Askorbik Asit
BDDE	Bor Katkılı Elmas Elektrot
BSS	Bağıl Standart Sapma
CA	Kafeik Asit
CV	Dönüşümlü Voltametri
GCE	Camsı Karbon Elektrot
Ep	Pik Potansiyeli
Epa	Anodik Pik Potansiyeli
Epc	Katodik Pik Potansiyeli
Ip	Pik Akımı
Ipa	Anodik Pik Akımı
Ipc	Katodik Pik Akımı
PBS	Fosfat Tampon Çözeltilisi
SWV	Kare Dalga Voltametrisi



1. GİRİŞ

Kimyasal formülü Şekil 1.1’de verilen kafeik asit, meyve ve sebzelerde doğal olarak bulunan ve çeşitli yiyecek ve içeceklere katılan önemli bir antioksidanttır (Veljkovic ve ark., 2018; Chao and Ma, 2014; Chokkareddy ve ark., 2019). Fenolik asit grubuna dahil olan kafeik asit üzüm suyu ve çeşitli meyve suları ile çay gibi içecekler de yüksek miktarda bulunan bir kimyasaldır (Gil ve Wianowska, 2017; Kremr ve ark., 2016). Dao ve Friedman (1992), 100 gr taze patatesten, yaklaşık 10 mg kafeik asit içerdiğini bildirmiştir. Ayrıca 100 gr taze bitki yaprağında 224 mg ve 100 gr kök içinde 26 mg kafeik asit mevcuttur. Cheng ve Crisosto (1995), şeftali içinde kafeik asitin mevcut olduğunu belirlemiştir. Ayrıca, kırmızı orman meyvesinde, elmada ve mısır salatasında da kafeik asit bulunduğu belirlenmiştir (Clifford, 2000; Clifford, 1999).



Şekil.1.1. Kafeik asitin kimyasal formülü

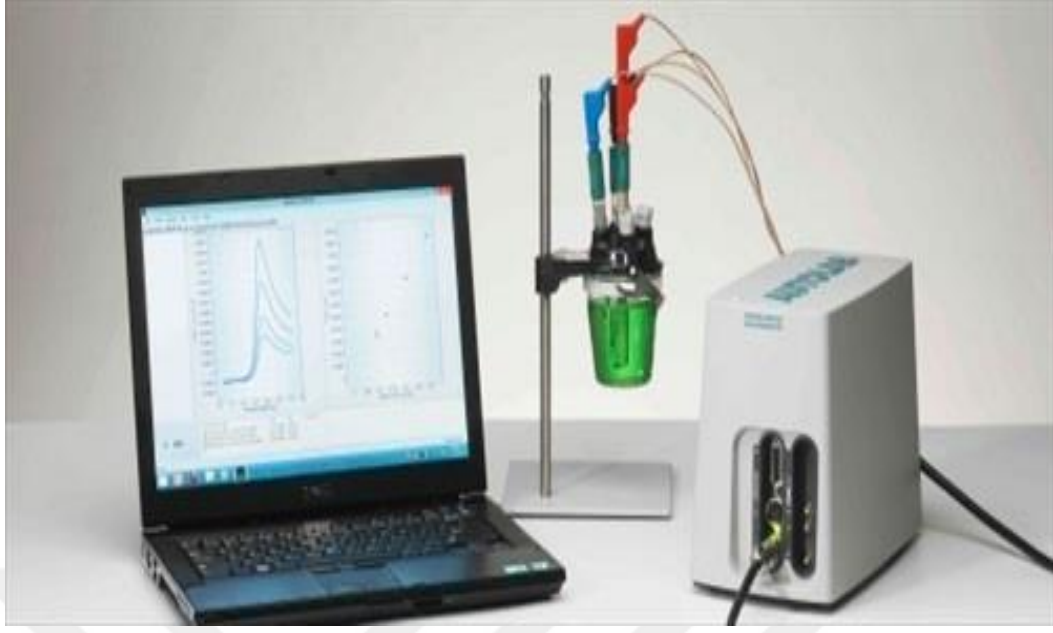
Kafeik asit biyoaktif bir bileşik olarak (Sousa ve ark., 2018), antioksidan aktivite göstermesi (Xi ve ark., 2017; Tomac ve ark., 2017; Alpar ve ark., 2018), antienflamatuar olan ilaç örneklerinde bulunması (Shin ve ark., 2015; Tomac ve

ark., 2017), antitümör, antibakteriyel ve anti-influenza virüs aktiviteleri (Tomac ve ark., 2017; Feng ve ark., 2018) ve antikanserojenik etki (Chao ve Ma, 2014) gibi bir önemli biyolojik özelliklere sahip olduğu için farmasötik ve gıda ürünlerine de sonradan ilave edilen bir polifenol olduğundan, doğru ve duyarlı bir şekilde saptanması büyük önem taşır. Kafeik asit tansiyonun düşürülmesinde, yağların eritilmesi ve kan şeker düzeyi üzerine de etkilidir (Alpar ve ark., 2018; Zare ve ark., 2011; Chokkareddy ve ark., 2019; Mohammadi ve ark., 2017).

Kafeik asitin saptanması için, yakın kızılötesi spektroskopisi (Chao ve Ma, 2014; Zhang ve ark., 2018), yüksek performanslı sıvı kromatografisi, elektroforez, (Zhang ve ark., 2018; Mohammadi ve ark., 2017), kemilüminesans (Chao ve Ma, 2014) ve nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (Zhang ve ark., 2018; Chokkareddy ve ark., 2019) gibi yöntemler başarı ile kullanılmıştır.

Elektrokimyasal yöntemler de, maliyetin düşük olması, hızlı işlem, analitik prosedürlerin basitliği, hassasiyet ve tekrarlanabilirlik gibi çeşitli yararlarından dolayı diğer analitik tekniklere kıyasla, son zamanlarda kafeik asitin tayini amacıyla numunelerin analizine daha fazla uygulanmıştır analizine tabi tutulmuştur. Bu amaçla, voltametri ve amperometri gibi elektrokimyasal teknikler son zamanlarda kafeik asit tayinine için kullanılmıştır (Zhang ve ark., 2018; Sousa ve ark., 2018; Chao ve Ma, 2014).

Voltametik yöntem, kimyasal ve çeşitli sanayi prosesleri için çok fazla tercih edilen elektroanalitik yöntemdir (Şekil 1.2) (Bard ve Faulkner, 2001). Özellikle, dönüşümlü voltametri ile redoks reaksiyonlarının mekanizması ve kinetiğinin araştırılmasında, elektrolitik indirgeme veya yükseltgenme veya her ikisi de gerçekleştirilerek akım potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülür (Bard ve Faulkner, 2001). Voltametri, Jaroslav Heyrovsky 1920'lerin başında sadece iki elektrot yöntem ile başladı. Ancak, teknolojinin gelişimiyle beraber günümüzde modern voltametri üç elektrotlu bir sistem kullanır. Bir voltammetrik deneyin çıktısı, uygulanan potansiyele karşı analit tarafından üretilen akıma dayanan bir voltammogram ile sunulmaktadır (Bard ve Faulkner, 2001).



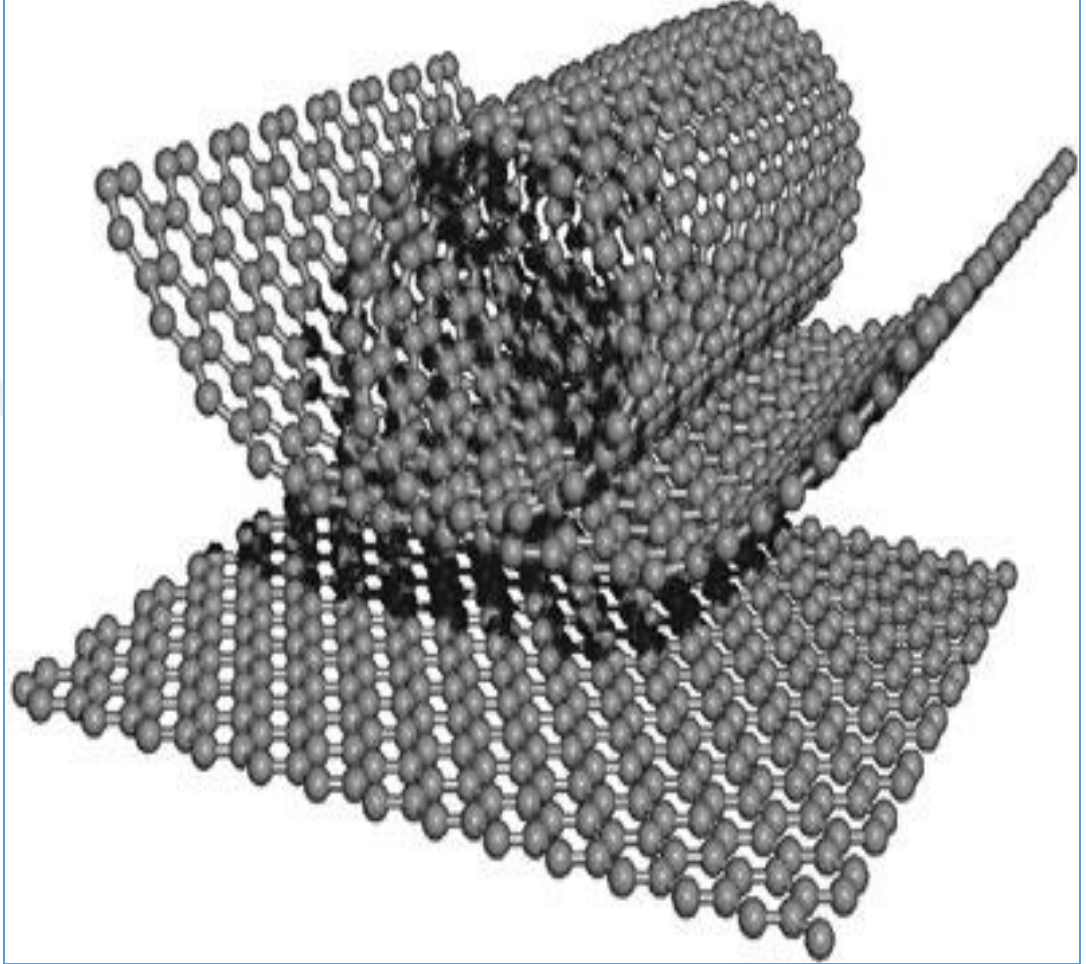
Şekil 1.2. Voltametri sistemi

Sensörler, basit açıklama ile bir algılayıcı ve bir sinyal dönüştürücüsünden oluşan bir cihazdır. Sensör bileşenlerinin esas görevi, seçici bileşikten bir amplifikasyona gereksinim olmadan bir sinyal oluşturmaktır. Bir sensör için sınıflandırma yaparken, esas itibarı ile çıkış sinyali dikkate alınır. Bir elektrokimyasal sensör, diğer analitik tekniklerle karşılaştırıldığında çeşitli avantaja sahiptir.

Elektrokimyasal sensörler, modern analitik kimyada önemli bir alanı işgal eder (Patel ve ark., 2020). Elektrokimyasal sensörler de genel olarak bir sensörün iki temel bileşeninden ve bir sinyale kimyasal tepki için bir dönüştürücüden oluşur. Analiz için az miktarda numune gerektirir. Numune içindeki türleri ölçmek için bir cihaza olan yüksek ilgi nedeniyle, son yıllarda yeni voltametrik kimyasal sensörlerin tasarımında ve yapımında önemli gelişmeler kaydedilmiştir (Cervini ve Cavalheiro, 2012; Sinha ve ark., 2018).

Karbon nanotüp (Şekil 1.3), camı karbon elektrot, kalem grafit elektrot, karbon pasta elektrotu gibi çeşitli çalışma elektrotları ile kaplanarak yeni voltametrik sensörler elde edilmiş ve kafeik asitin saptanması için kahve örneklerinin

voltametrik analizi için kullanılmıştır (Vaartnou ve Lust, 2006; Chao ve Ma, 2014; Tomac ve ark., 2017).



Şekil 1.3. Karbon nanotüp

Diğer elektrotlarla karşılaştırıldığında, bor katkılı elmas elektrotlar, oksidasyon ürünlerinin elektrotlar üzerindeki adsorpsiyonunun neden olduğu yüzey kirlenmesini önlediği için zamana bağlı akım cevabının değişmeden kalmasını sağlar (Santos ve ark., 2015). Voltametrik bir sensörün kararlılığı, duyarlılığı ve seçiciliği çoğunlukla elektrotların boyutuna, yüzey alanına ve kullanılan malzemenin çeşidine bağlıdır (Patel ve ark., 2020).

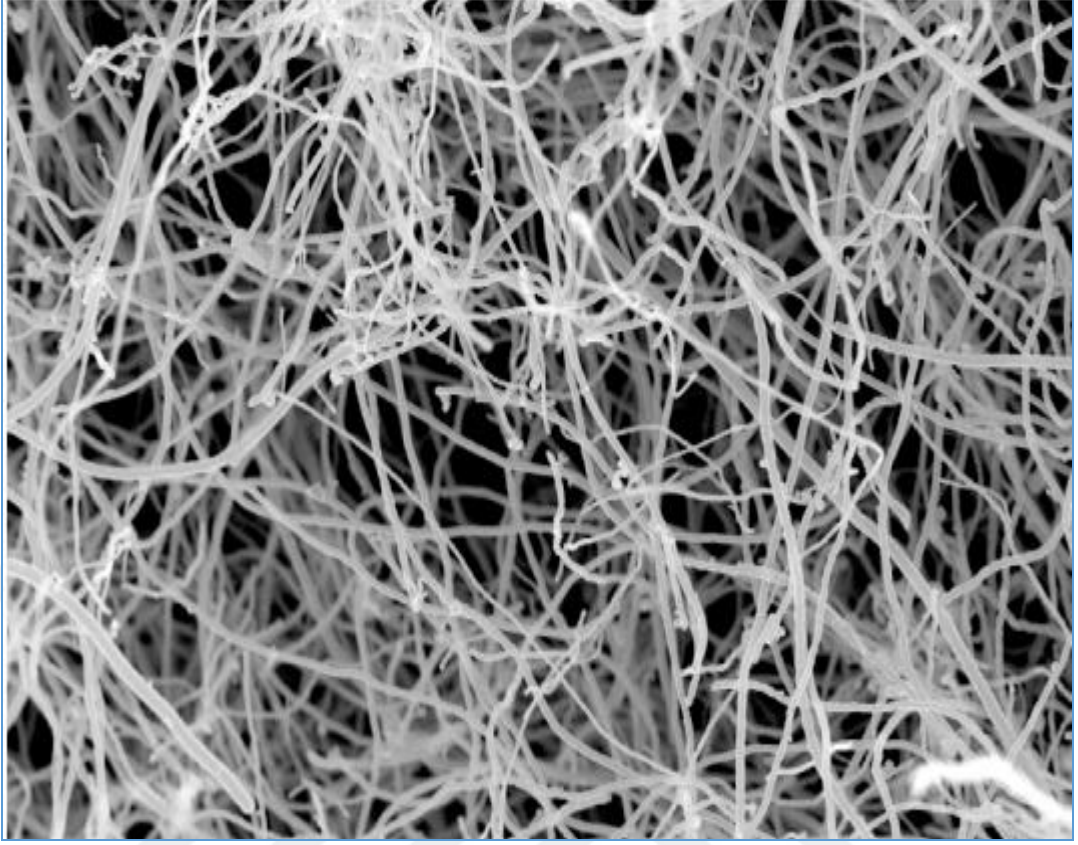
Elektrotlar, çeşitli iletken malzemeler/maddeler kullanılarak gerek fiziksel yollarla ve gerekse elektrolitik bir şekilde kaplanabilir. Elektrokimyasal sensörlerin

aktivitesini, seçiciliğini ve kararlılığını kontrol etmek için kaplama malzemesi olarak fonksiyonel gruplar içeren maddeler de kullanılmıştır (Cervini ve Cavalheiro, 2012; Sinha ve ark., 2018). Çeşitli türlerde bor katkılı elmas elektrotların (BDDE) analitik uygulaması, iyi seçicilik, artan hassasiyet ve daha yüksek katalitik aktivite göstermiştir (Alpar ve ark., 2018; Santos ve ark., 2015; Yardım, 2012; Yardım ve ark., 2013).

Elektrokimyasal sensörlerin uygulanmasında kompozit elektrotlar büyük ilgi görmüştür. Özellikle, karbon nanotüp ve karbon fiber içeren malzemeler, camsı karbon parçacıkları, grafen, odun kömürü, fulleren ve grafit gibi karbon bazlı malzemeler, elektroanalizde avantajlar sağlar (Cervini ve Cavalheiro, 2012; Sinha ve ark., 2018). Küresel şekillere sahip karbon nanotoplar da yine, elektroanalizde modifikasyon malzemesi olarak kullanılmıştır (Deshmukh ve ark., 2010; Karami ve ark., 2013).

Şekil 1.4'te yapısı verilen karbon nanofiber (CNFs), karbon nanotüp ve metal/metal oksitler gibi elektrot modifikasyonda kullanılır. Karbon nanofiber benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle malzeme bilimi, kataliz, çevre bilimi ve kimyasal analizde büyük öneme sahiptir. Karbon nanofiberin yüzeyi, sensör uygulamaları dahil olmak üzere birçok alanda nanofiber-tabanlı hibrit nanomalzemeler elde etmek için çeşitli malzemelerle kolayca değiştirilebilir (Wang ve ark., 2019).

Karbon nanofiber ayrıca, elektrot yüzey alanını artırması nedeniyle voltametrik proseslerde mükemmel elektrokatalitik aktivite ve gelişme sergilemiştir (Jahromi ve ark., 2020). Ayrıca, yazarlar, çeşitli analitler için yüksek hassasiyet, iyi seçicilik ve daha düşük tespit limitleri sağlayan karbon nanofiber temelli yeni platformlar elde etmişlerdir (Baytak ve ark., 2016; Mazloum-Ardakani ve ark., 2010; Sanati ve ark., 2014; Arvand ve Hassannezhad, 2014; Gholivand ve ark., 2015).



Şekil 1.4. Karbon nanofiberin yapısı

Boyutlarından dolayı nanoyapılı malzemeler pratik amaçlar için mükemmel fırsatlar sunar. Camsı karbon, bor katkılı elmas elektrot, karbon pasta elektrotu voltametrde kullanılan ve karbon bazlı nanomalzemelerle modifiye edilen en yaygın elektrottur. Bu elektrotların sertliği, yüksek sıcaklık direnci, iletkenliği, düşük yoğunluğu ve çok çeşitli potansiyellere uygunluğu nedeniyle elektrokimyasal sensörlerin tasarımında değiştirilebilir elektrot malzemesi olarak kullanılmıştır (Zittel ve Miller, 1965; Pastro-Moreno, 2002; Yi ve ark., 2017; Sajid ve ark., 2016; Zhihua ve ark., 2015).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Voltametik yöntemler, diğer analitik tekniklerle karşılaştırıldığında gıda numunelerinin analizinde arzu edilen analitik sonuçlar sunar. Ayrıca, nanomalzeme temelli voltametik sensörler, numunelerin analizinde yüksek hassasiyet ve seçicilik sağlaması nedeniyle büyük ilgi görmüştür (Manikadan ve ark., 2018).

Çay ürünleri, kahve, şarap ve çeşitli bitki örneklerinde kafeik asit tayini için çeşitli elektrokimyasal sensörler dizayn edilmiştir (Filik ve ark., 2013; Karabiberoğlu ve ark., 2013; Gao ve ark., 2018; Baytak ve Aslanoğlu, 2020; Tyszcuk ve ark., 2011). Karbon nanomalzeme, grafit, metalik nanoparçacık, polimer ve kitosan ile modifiye edilmiş elektrotlar kullanarak kafeik asit analizi gerçekleştirilmiştir (Pandian ve diğerleri, 2019; Liu ve ark., 2016b; Shi ve ark., 2018; David ve ark., 2015; Thangavelu ve ark., 2017; Jing ve ark., 2017; Sakthinathan ve ark., 2017; Zhao ve ark., 2019; Karabiberoğlu ve ark., 2013; Titretir Duran ve ark., 2017).

Tyszcuk ve ark. (2011), pH'ı 4.0 olan bir tampon çözeltisi kullanmak suretiyle bir Pb-film elektrotu (PEFE) ile bitkilerde kafeik asit miktarını ölçmek için bir voltametik yöntem önerdi. Yükseltgen akımı konsantrasyonla doğru orantılıydı. Çalışma aralığı 1×10^{-8} - 5×10^{-7} mol/L iken, LOD değeri kafeik asit için 4×10^{-9} mol/L olarak belirlenmiştir.

Zhang ve ark. (2013), kafeik asit için bir voltametik sensör olarak grafen nanotabaka (GN) ve altın nanoparçacık (AuNP) ile kaplanmış elektrot önermiştir. Sonuçlar, yalın bir GCE ile karşılaştırıldığında daha uygun bir elektron transferinin gerçekleştiği görülmüştür. Akım cevabı, 5×10^{-7} ila 5×10^{-5} M aralığında doğrusaldı. Çalışma, 5×10^{-8} M'lık bir algılama sınırı sağladı.

Karabiberoğlu ve ark. (2013), şarap numunesinde kafeik asidi saptamak için gümüş nanopartiküller-poli(tiyofen) bazlı elektrottan oluşan bir malzeme hazırlamış

ve, kompozit elektrotun kafeik asit işlemleri için yüksek elektrokatalitik aktivite sergilediğini göstermişlerdir. Çalışmada 1.00×10^{-8} - 4.83×10^{-6} M düzeyinde lineer çalışma aralığı belirlendi. Çalışma 5.3×10^{-9} M'lık bir saptama limiti sağladı.

Filik ve ark. (2013), şarap numunesinde kafeik asidin voltametrik tayini için grafen-nafyon nanokompozitine dayalı bir platform hazırlamıştır. Sinapik, kumarik, askorbik asit ve ferulik asitten belirgin bir girişim gözlemlenmedi. Nafyon-grafen oksit bazlı platform, bir damla döküm yöntemiyle inşa edildi. Daha sonra, çalışma elektrotu üzerinde döngüsel voltametri ile grafen oksitin indirgenmesi gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın saptama sınırı 9.1×10^{-8} M olarak bulunmuştur.

Gültekin ve ark. (2014), bitki örneklerinde kafeik asidin seçici tespiti için demir(III)-metakrilamidoantipirin temelli yeni bir kuvars kristal mikro terazi (QCM) platformu tasarladı. Çalışmada, kafeik asit için 7.8 nM'lik bir saptama sınırı bildirdiler.

Spagnol ve ark. (2015), kafeik asit saptanması için UV saptamalı bir kromatografik yöntem geliştirmiş ve doğrulamıştır. Yöntem düşük maliyet, hız ve basitlik sunuyordu. Sonuçlar, geliştirilen HPLC-UV yönteminin yüksek seçicilik, doğruluk ve kesinlik sağladığını göstermektedir.

Kostik ve ark. (2019), propolis içinde kafeik asitin yeni bir spektroskopik yöntem önerdi. Yöntem, 345 nm'de kafeik asit absorpsiyonunun izlenmesine dayanmaktadır. Yazarlar 1,94-19,4 µg/ml çalışma aralığı bildirmiştir. Saptama limiti, önerilen spektroskopik yöntemle göre kafeik asit için 0,6 µg/ml idi.

Liu ve ark. (2016b), kırmızı şarap numunesinde kafeik asitin hassas tayini için bir Au-PEDOT-grafen oksit kompoziti hazırladı. Au-PEDOT/rGO modifiye elektrot, büyük elektrokatalitik aktivitenin yanı sıra kafeik asit oksidasyonuna akım artışı sağladı. Platform, 0.01-46 mM'lik bir doğrusal aralık sergiledi. 0,004 mM'lik bir saptama sınırı bildirildi.

Vilian ve ark. (2014), kafeik asitin voltametrik ölçümü için grafen oksit bazlı bir platform ile 1×10^{-8} - 8×10^{-4} M aralığında doğrusal bir yanıt elde etmiş ve 2×10^{-9} M'lık bir saptama limiti bildirmişlerdir.

David ve ark. (2015), tek kullanımlık bir kalem grafit elektrot üzerinde kafeik asit için voltametrik bir yöntem geliştirerek çay örneklerine uyguladı. Kaydedilen kafeik asitin anodik pik akımı, 1×10^{-7} - 3×10^{-3} M aralığında doğrusal olarak değişti. Saptama sınırı ise 8.8×10^{-8} M olarak belirlendi.

Liu ve ark. (2016), kafeik asit tayini için bimetalik Pd-Au/PEDOT/grafen modifiye elektrotun hazırlanmasını detaylı bir şekilde açıklamışlardır. Pd-Au temelli elektrot, kafeik asitin oksidasyonuna yönelik elektrokatalitik aktivitede önemli bir rol oynamıştır. Yazarlar, Pd-Au/PEDOT/rGO modifiye elektrotta 0.001–55 μ M lineer bir aralık bildirdiler. Kafeik asit için 0.37 nM'lik bir saptama sınırı hesaplandı.

Velmutgan ve ark. (2017), indirgenmiş grafen oksit film ile modifiye edilen elektrot kullanarak bir yöntem hazırladı. Geliştirilen yöntem oldukça seçiciydi ve kafeik asit için şarap örneklerine uygulandı. Doğrusal çalışma aralığı 0.2 - 2100 μ M iken, 0.064 μ M'lik bir saptama sınırı hesaplandı.

Titretir-Duran ve ark. (2017), kafeik asitin hassas bir şekilde saptanması için poliüretan film elektrot kullanarak kararlı bir voltametrik sensör hazırlamıştır. Akım cevabı, kafeik asit için 1 ila 15 mM aralığında konsantrasyonla doğrusaldı. Yazarlar ayrıca 0,25 mmol/L'lik bir saptama sınırı bildirdiler.

Baytak ve Aslanoğlu (2020), kafeik asitin voltametrik yöntemle tayini için yeni bir sensör hazırlamıştır. Yapılan çalışmada, karbon nanotüp ve samaryum oksit nanoparçacıkları temelli yeni bir nanomalzeme hazırlanmış ve gıda örneklerinde kafeik asitin saptanması için uygulanmıştır. Ayrıca, önerilen platform ile adsorptif ve klasik çözelti fazlı voltametrik yöntemleri karşılaştırılarak, kafeik asitin doğru, hassas ve seçimli bir şekilde tayini için uygun yöntem önerilmiştir.

Sousa ve ark. (2004), pH değerin 5.6 olduğu asetat tamponunda meyve suyundaki fenolik antioksidanların belirlenmesi için voltammetrik yöntemler kullanan bir prosedürü tanımlamıştır. 1×10^{-4} ila 1×10^{-3} mol/L derişim aralığında doğrusal bir kalibrasyon grafiği elde edildi. Yöntem kafeik asit için olağanüstü bir seçicilik sunmuştur.

Bu çalışmada, kafeik asitin duyarlı bir şekilde saptanması için bor katkılı elmas elektrotları karbon nanofiber ile modifiye edilmiştir. Hazırlanan modifiye elektrot ile soğuk olarak tüketilen kahve numunesinde kafeik asitin saptanmasına başarı ile uygulanmıştır.



3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Elektrokimyasal deneyler Eco-Chemie Autolab PGSTAT 12 marka potansiyostat (Utrecht, Hollanda) kullanılarak gerçekleştirildi. Deneylerde bor katkılı elmas elektrot çalışma elektrodu olarak, Pt çubuk yardımcı elektrot olarak ve sulu ortamda işlevsel olan Ag/AgCl referans elektrotu tercih edilmiştir. pH ölçümleri Metrohm 744 pH Metre (Metrohm, İsviçre) ile yapılmıştır. Karbon nanofiber-yitrium oksitten oluşan kompozit KUDOS (SK3301OHP) model ultrasonik banyo kullanılarak hazırlanmıştır. Tartım için SHIMADZU (AY-220) model terazi kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Elektrotun hazırlanması

Elektrotun yüzeyinin modifikasyonundan önce, karbon nanofiber tartıldı ve kloroformda dağıtıldı. Karışım daha sonra siyah bir süspansiyon elde etmek için 45 dakika boyunca ultrasonik banyoda karıştırıldı. Daha sonra, 5 µL siyah süspansiyon bir mikropipet kullanılarak elektrot üzerinde dağıtıldı. Daha sonra, elektrot oda sıcaklığında 10 dakika boyunca havada kurumaya bırakıldı. Platform (CNFs/BDDE) olarak belirtildi. Platform kullanılmadan önce ultra saf su ile yıkandı.

3.2.2. Elektrotun aktifleştirilmesi

Modifiye edilmiş bor katkılı elmas elektrot ile kararlı bir voltammogram elde etmek için 50 mV/s'lik bir tarama hızında -0.4 ila +1.0 V aralığında elektrokimyasal platformun aktivasyonu için pH 7'de 0.1 M PBS'de döngülü voltametrinin kullanılmasıyla gerçekleştirildi.

3.2.3. Modifiye elektrotun elektroanalizde uygulanması

Bor katkılı elmas elektrot öncelikle -0.4 ~ + 1.0 V potansiyel aralığında pH 7'de 0.1 M PBS'de dönüşümlü voltametri ile aktive edildi. Prosedür, stabil bir voltamogramın elde edilmesi ile tamamlandı. Kafeik asidin voltammogramları karşılaştırma için hem yalın hem de modifiye elektrot ile kaydedildi. CNFs/BDDE yüzeyinde kafeik asidin mekanizması, tarama hızının etkisiyle belirlendi. Ayrıca, kafeik asidin redoks reaksiyonunu belirlemek için pH değerinin pik potansiyeli üzerindeki etkisi incelenmiştir. Daha sonra, önerilen elektrotta kare dalga voltametri kullanılarak çeşitli konsantrasyonlara karşı pik akım grafiği kullanılarak kafeik asit için doğrusal çalışma aralığı elde edildi.

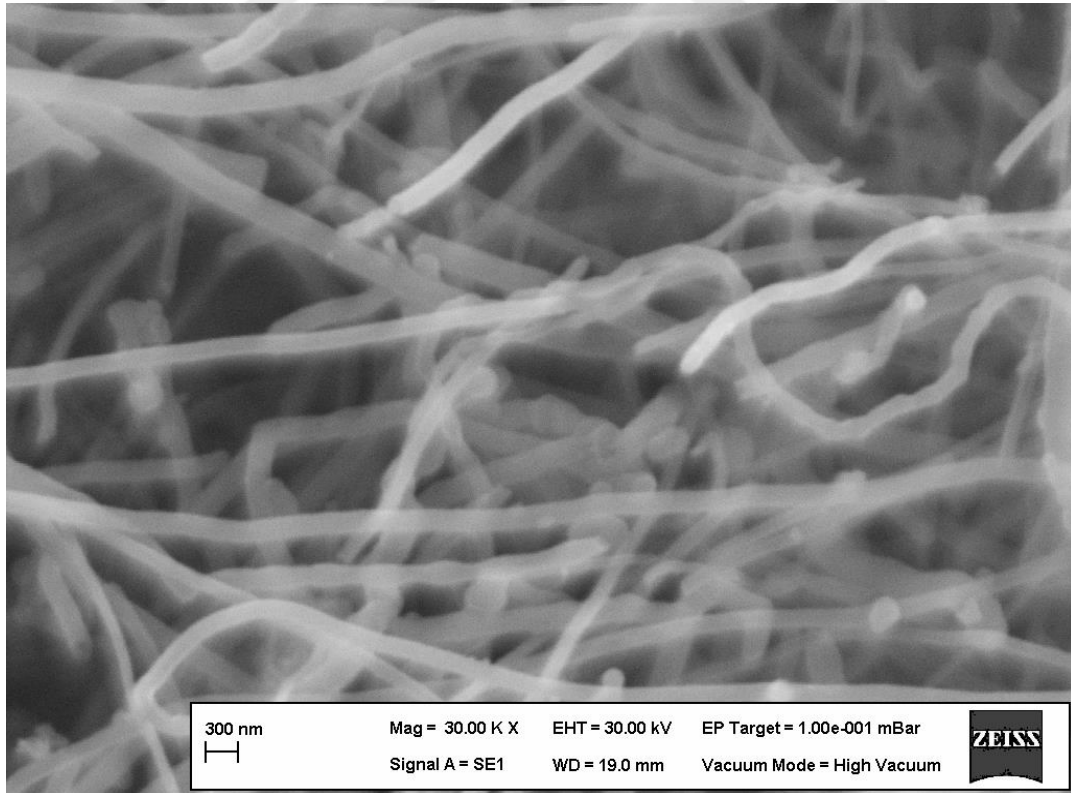
3.2.4. Elektrotun kahve numunesine uygulanması

Önerilen modifiye elektrot (CNFs/BDDE) kafeik asitin çeşitli kahve örneklerinde saptanılmasında kullanılmıştır. Bu yöntemle duyarlı ve doğru bir şekilde saptama, gıda örneklerinde geri kazanımın ve bağıl standart sapmanın hesaplanması esnasında stok çözelti kullanılarak standart katma yöntemi uygulanmıştır.

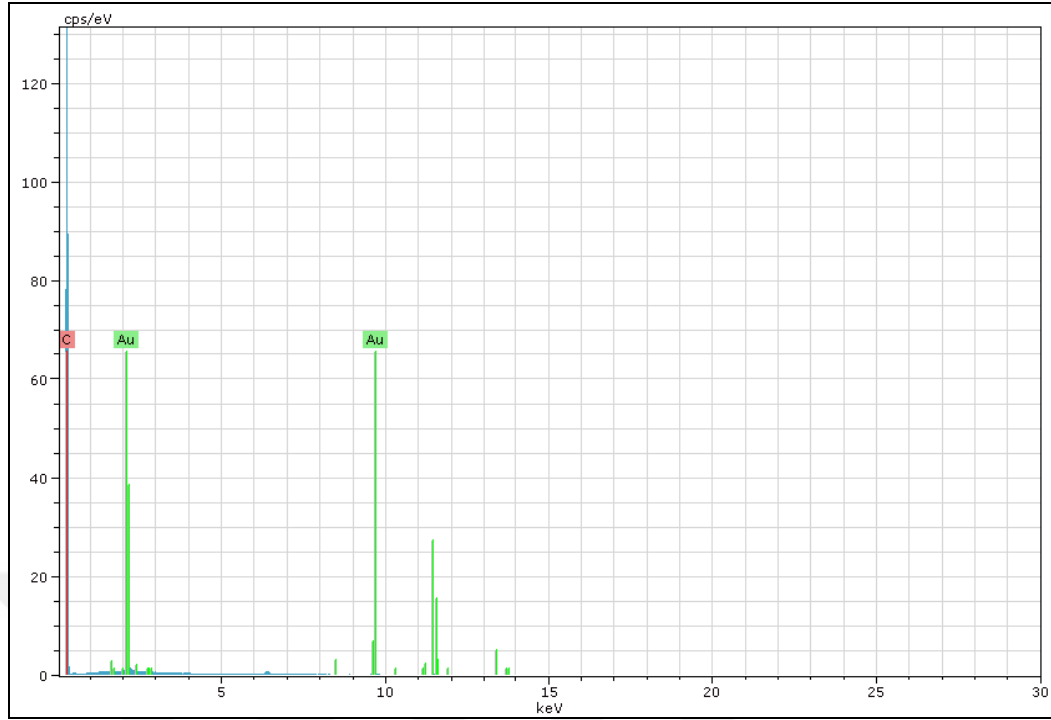
4. ARASTIRMA BULGULARI ve TARTISMA

4.1. Karekterizasyon

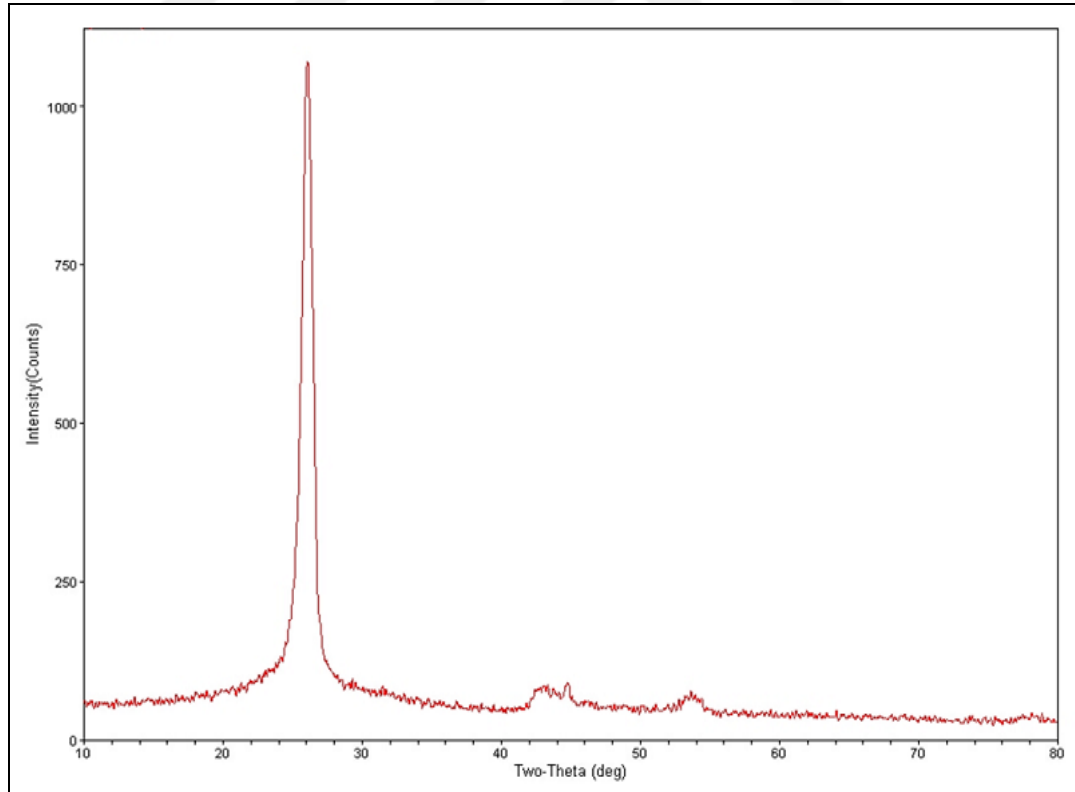
Elektrotun yüzeyinin modifikasyonundan önce, karbon fiber kloroformda dağıtıldı. Karışım daha sonra siyah bir süspansiyon elde etmek için 45 dakika boyunca karıştırıldı. Daha sonra, 5 µL siyah süspansiyon bir mikropipet kullanılarak elektrot üzerinde dağıtıldı ve yapılan bu işlemlerden sonra SEM (kompozit malzemeye ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü) görüntüsü alınmıştır (Şekil 4.1). Burada nanofiber yapıların varlığı açık bir şekilde görülmektedir. Yüzey malzemesine ait EDX (enerji dağılımlı X ışınları spektrumu) ölçümü yapılmıştır (Şekil 4.2). Spektrumda, C atomu açık bir şekilde görülmektedir. Ayrıca Şekil 4.3'te karbon nanofibere ait XRD (X-ışınları difraksiyonu) spektrumunda $2\theta=26^\circ$ civarında tipik karbon nanofiber piki görülmektedir.



Şekil 4.1. Karbon nanofiber için SEM görüntüsü



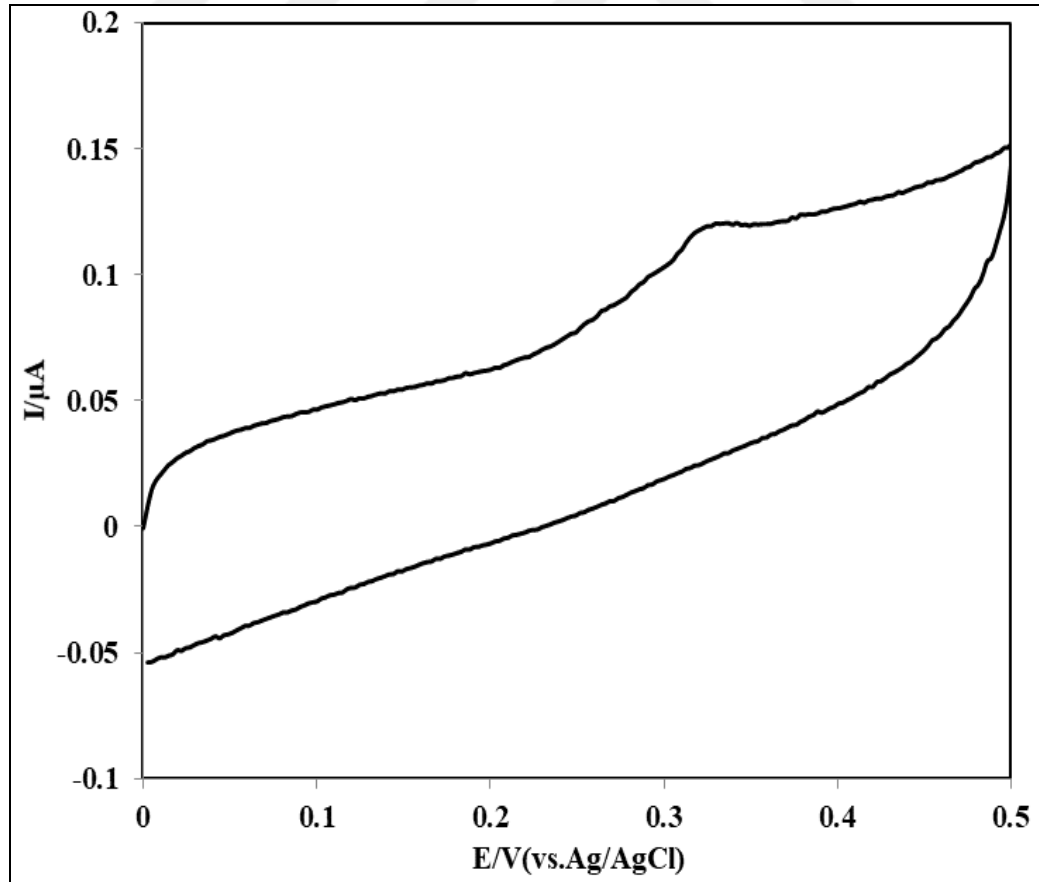
Şekil 4.2. Karbon nanofiber için EDX spektrumu



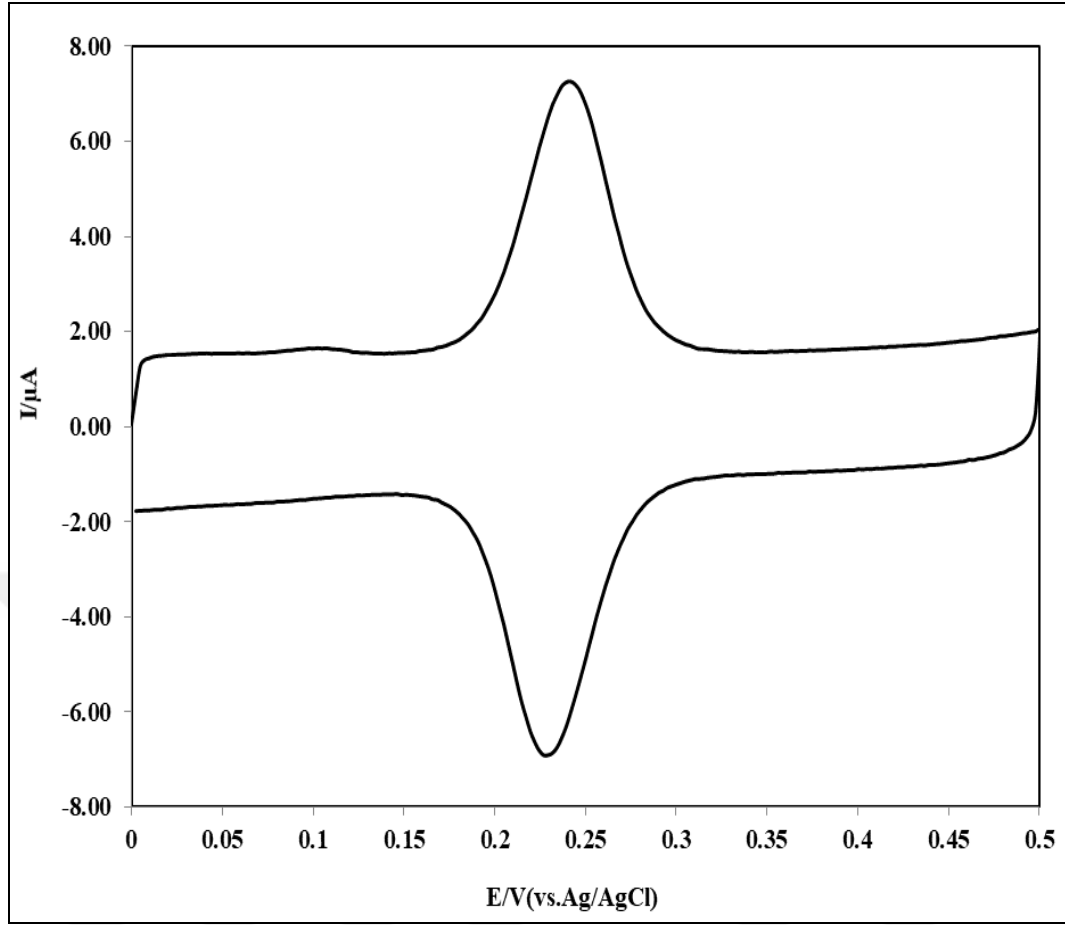
Şekil 4.3. Karbon nanofiber için EDX spektrumu

4.2. Kafeik Asitin Elektrokimyasal Davranışı

Yalın bor katkılı elmas elektrot ve karbon nanofiber ile modifiye edilmiş bor katkılı elmas elektrot yüzeylerinde dönüşümlü voltametri ile incelenen 4.0×10^{-6} M kafeik asidin dönüşümlü voltammogramları pH değeri 7 olan tampon çözeltide 50 mV/s tarama hızında karşılaştırma amacıyla kaydedilmiştir. Şekil 4.4'te yalın BDDE yüzeyinde 4.0×10^{-6} M kafeik asidin voltamogramı görülmektedir. Veriler, yalın BDDE yüzeyinde kafeik asit için 0.327 V civarında sadece bir adet zayıf yükseltgenme piki oluştuğunu göstermiştir. Karbon nanofiber ile modifiye edilmiş bor katkılı elmas elektrot yüzeyinde ise, 4.0×10^{-6} M kafeik asit için kaydedilen döngülü voltamogram Şekil 4.5'de verilmiştir. CNFs/BDDE yüzeyinde 0.236 V civarında bir adet iyi tanımlanmış yükseltgenme piki ve buna bağlı olarak 0.234 V civarında oluşan bir adet iyi tanımlanmış indirgenme piki oluşmuş olup, pik potansiyelleri arasındaki fark (ΔE_p) 2 mV olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 4.4. Kafeik asitin yalın elektrot yüzeyindeki voltamogramı



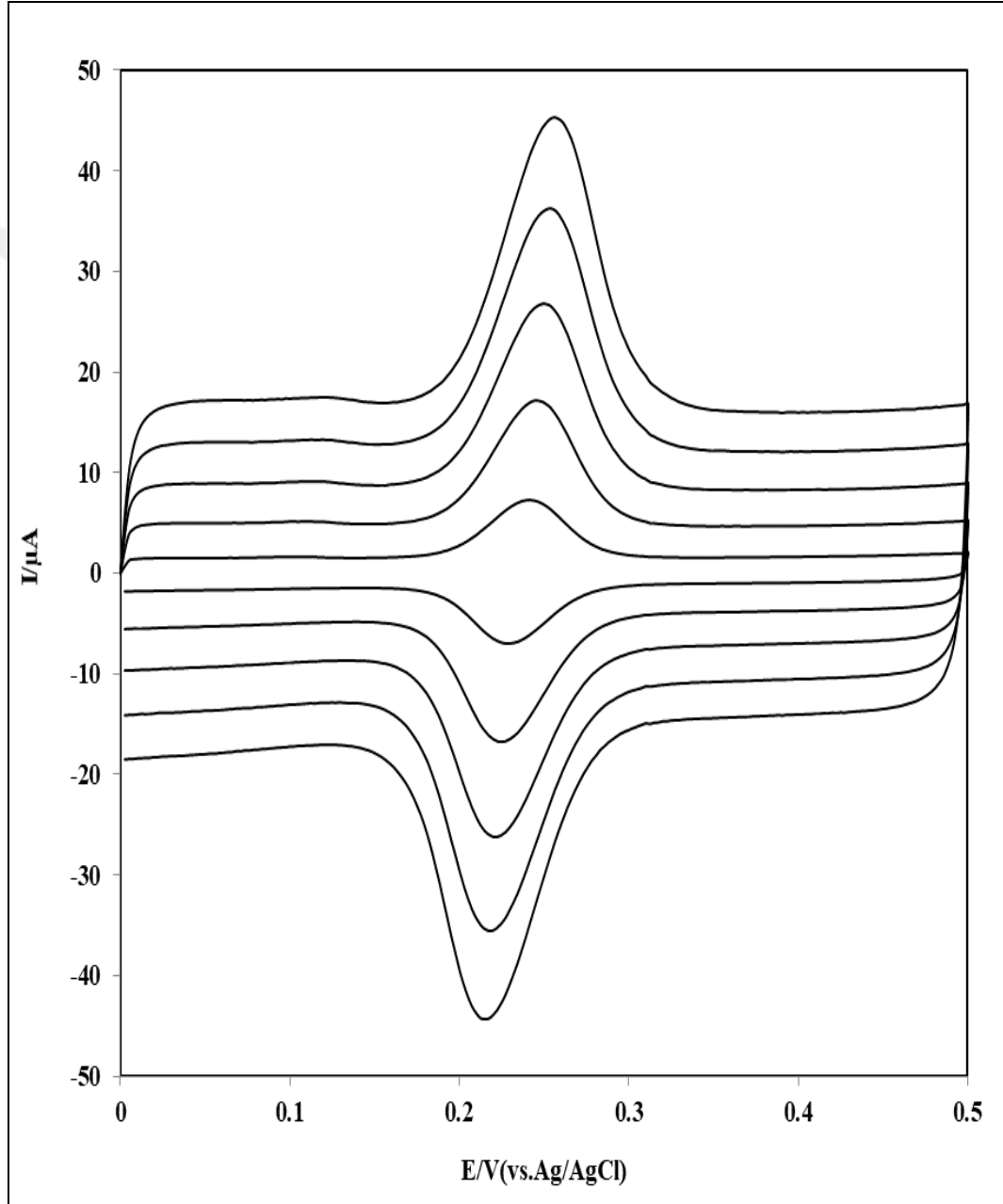
Şekil 4.5. Kafeik asitin modifiye elektrot yüzeyindeki voltamogramı

Önerilen elektrot sisteminde ΔE_p 'deki azalma, kafeik asidin elektrokimyasal reaksiyonunun hızlanmasının açık bir göstergesiydi. ΔE_p 'deki azalma ve önerilen elektrotta kafeik asit için akım cevabının yüksek olması, CNFs/BDDE'nin kafeik asitin elektrot reaksiyonunu incelemek için daha uygun olduğunu göstermiştir. Kafeik asit prosesinin böyle bir şekilde iyileştirilmesi, karbon nanofiber ile yüzey alanının artmasından kaynaklanmaktadır (Fathi ve ark., 2020; Teker and Aslanoğlu, 2019; Baytak and Aslanoğlu, 2020).

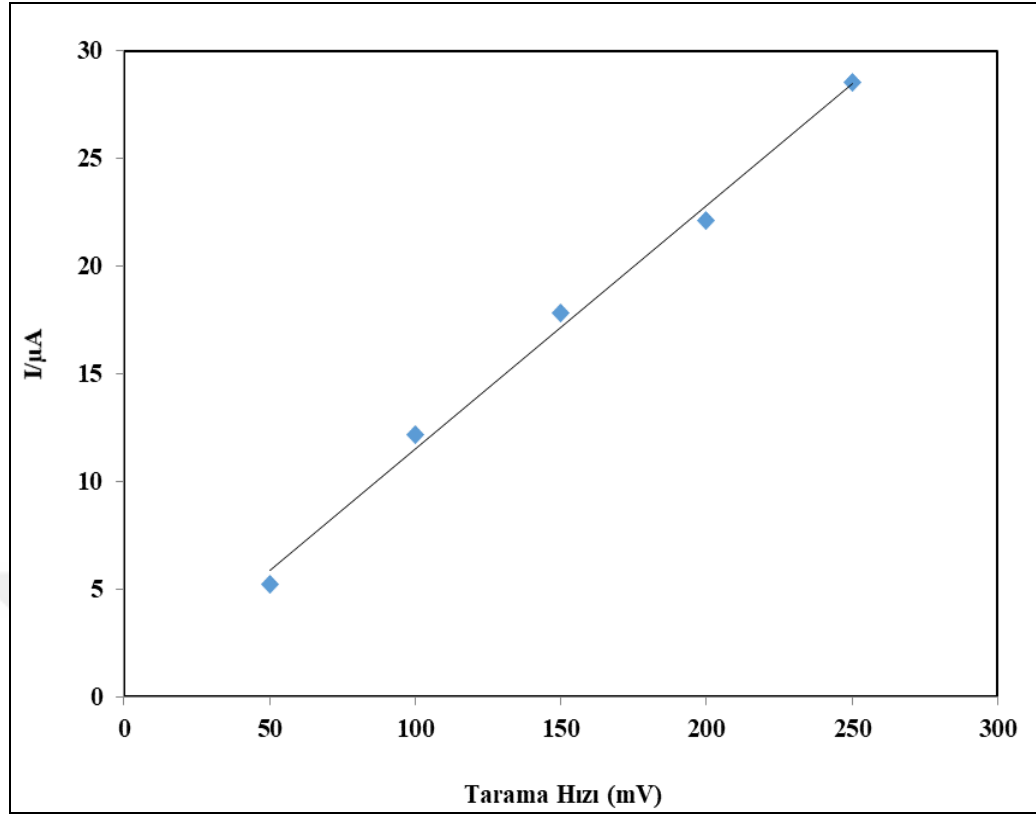
4.3. Tarama Hızı ve pH Etkisi

Karbon nanofiber ile modifiye edilmiş bor katkılı elmas elektrot (CNFs/BDDE) kullanılarak, kafeik asitin çeşitli tarama hızlarında davranışı Şekil 4.6'da verilmiştir. Olası mekanizmayı elde etmek için kafeik asit için 50-250 mV/s

arasındaki tarama hızlarında dönüşümlü voltametri kullanıldı. CNFs/BDDE yüzeyinde 4.0×10^{-6} M kafeik asitin dönüşümlü voltammogramları, çeşitli tarama hızları için pH 7'de 0.1 M PBS içinde kaydedildi. Tarama hızlarına karşı pik akımı grafiği doğrusaldı. Bu sonuçlar, kafeik asit prosesinin adsorpsiyon kontrollü olduğu göstermiştir (Şekil 4.7).

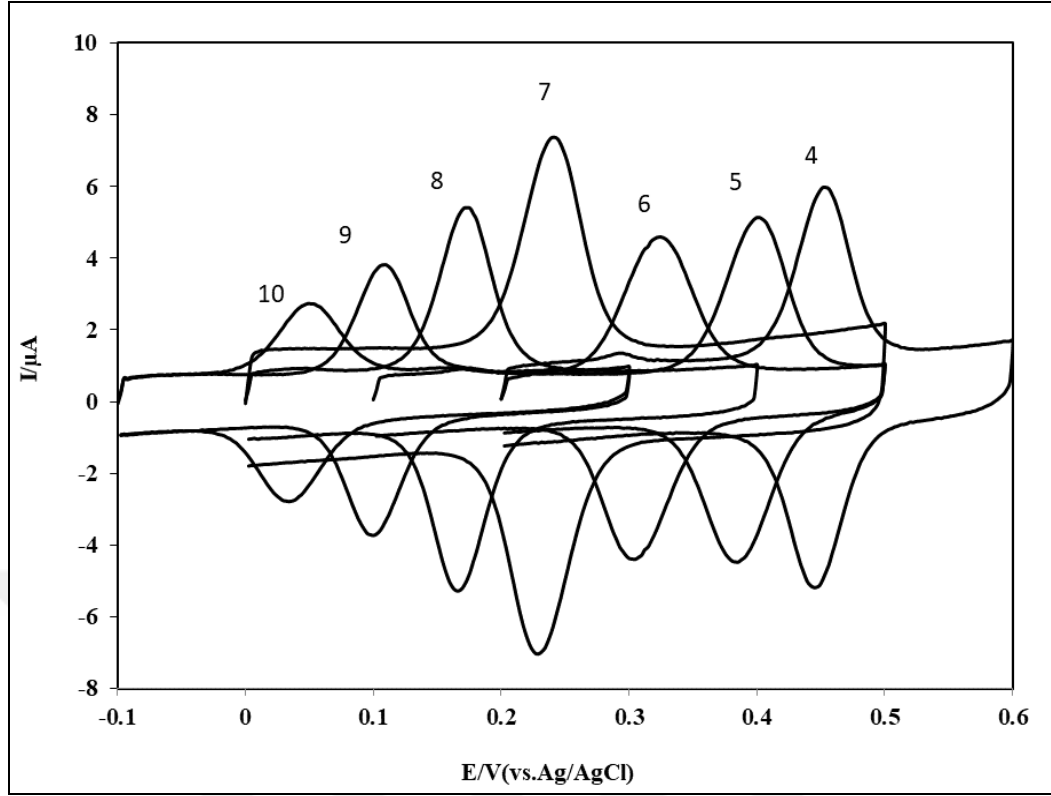


Şekil 4.6. Kafeik asitin farklı tarama hızlarındaki voltammogramları

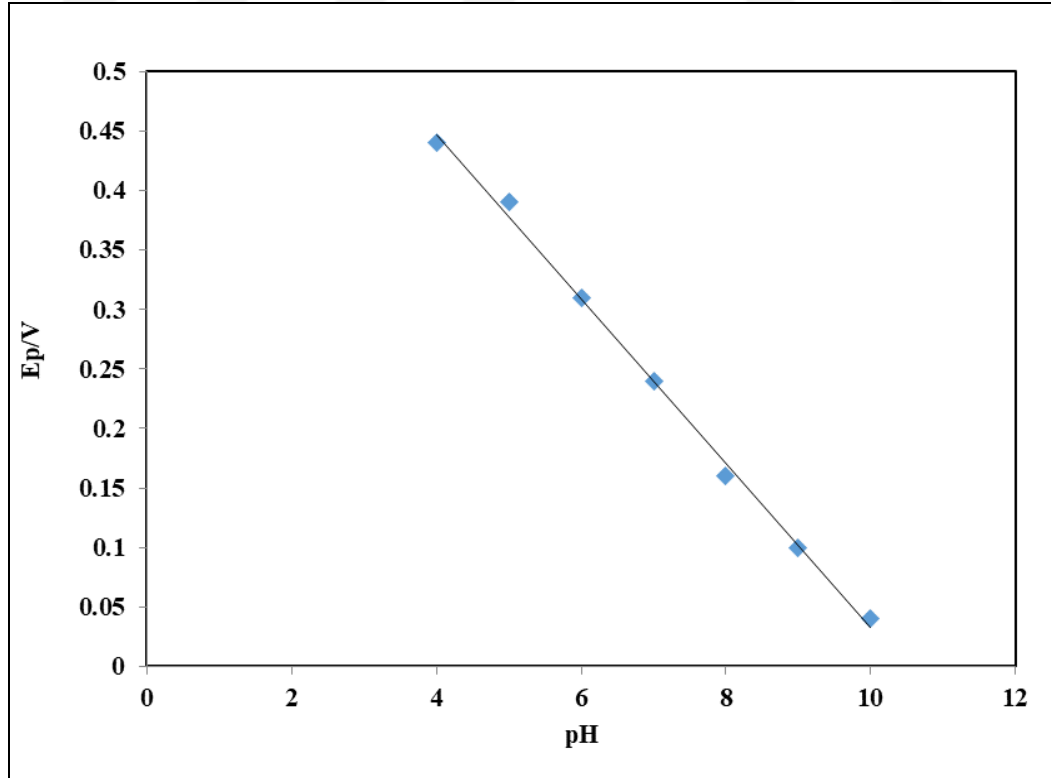


Şekil 4.7. Kafeik asitin tarama hızına karşı pik akımları grafiği

Kafeik asit molekülünün pik potansiyeli, çözelti pH'ından etkilenir. Bu nedenle, saptama yapılacak uygun pH değerini elde etmek ve dönüşümlü voltametri ile kafeik asit reaksiyonunda yer alan proton sayısını elde etmek için kafeik asitin farklı pH değerlerinde voltamogramları elde edildi. Bu amaçla, önerilen elektrotta 4.0×10^{-6} M kafeik asit içeren çeşitli pH çözeltileri hazırlanmış ve dönüşümlü voltametri ile voltamogramlar alınarak Şekil 4.8'da sunulmuştur. Kafeik asitin CNFs/BDDE yüzeyinde 4 - 10 pH değerleri için oksidasyonu, çözelti pH'ı arttıkça Epa'nın negatif potansiyele kaydığını göstermiş ve bu da protonun varlığının kanıtıdır. Sonuçlar, m/n 1'e yakın olduğu için eşit sayıda elektron ve proton göstermiştir (Gao ve ark., 2018; Baytak ve ark., 2016). Bununla birlikte, proton sayısı m ile kısaltılır ve n, elektron sayısını ifade eder. Yükseltgenme pik potansiyelinin (Epa) pH karşısındaki eğimi $0,068 \text{ V pH}^{-1}$ 'dir (Şekil 4.9).



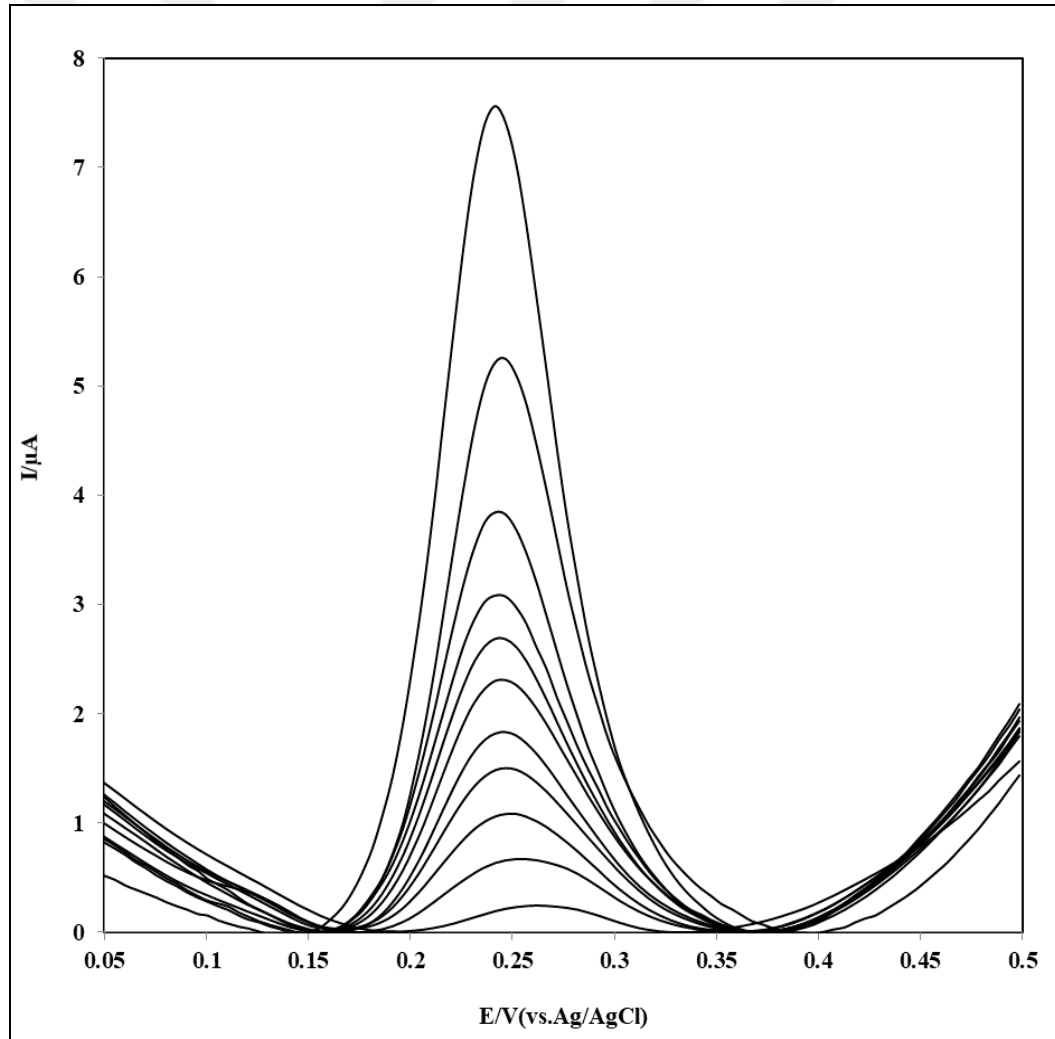
Şekil 4.8. Kafeik asitin farklı pH'lardaki voltamogramları



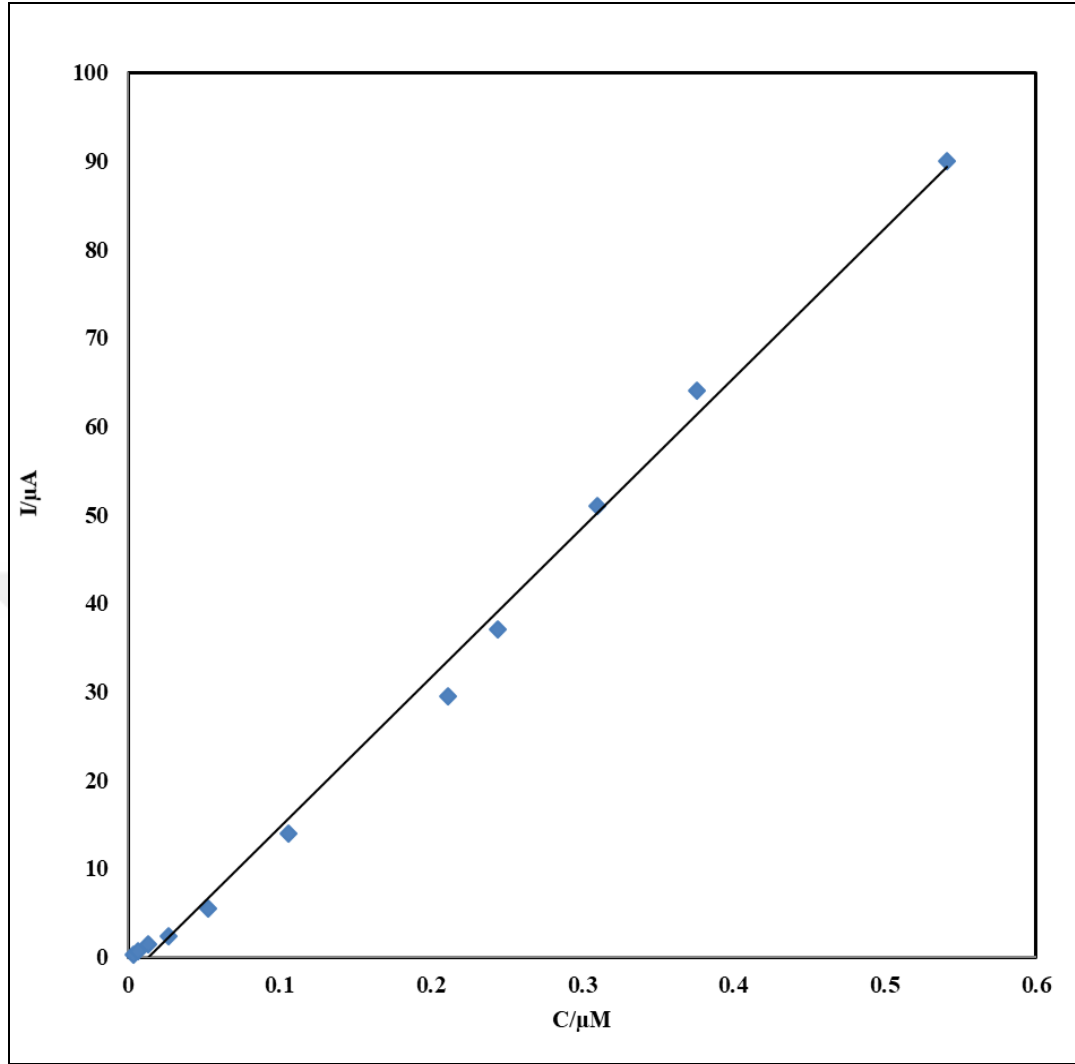
Şekil 4.9. Pik potansiyelleri - pH grafiği

4.4. Kalibrasyon

Kafeik asitin CNFs/BDDE yüzeyinde kare dalga voltametri kullanılarak, çeşitli konsantrasyonları (2.4×10^{-8} M; 4.7×10^{-8} M; 1.0×10^{-7} M; 1.6×10^{-7} M; 2.0×10^{-7} M; 2.4×10^{-7} M; 3.4×10^{-7} M; 4.4×10^{-7} M; 6.4×10^{-7} M) alınarak kalibrasyon grafiği elde edildi (Şekil 4.10). Anodik pik akımı, Şekil 4.11'da gösterildiği gibi kafeik asit konsantrasyonuna karşı çizildi. Pik akımı, 2.4×10^{-8} M ile 6.4×10^{-7} M aralığında kafeik asit konsantrasyonu ile doğrusaldır. Regresyon denklemi, $I_p(\mu A) = 169.3 C(\mu M) + 2.22$ ($R^2 = 0.996$) olarak elde edildi. Kafeik asit için saptama limiti (LOD) 1.9×10^{-9} M olarak elde edildi.



Şekil 4.10. Kafeik asitin artan konsantrasyonlarına ilişkin voltamogramları



Şekil 4.11. Pik akımı - konsantrasyon grafiği

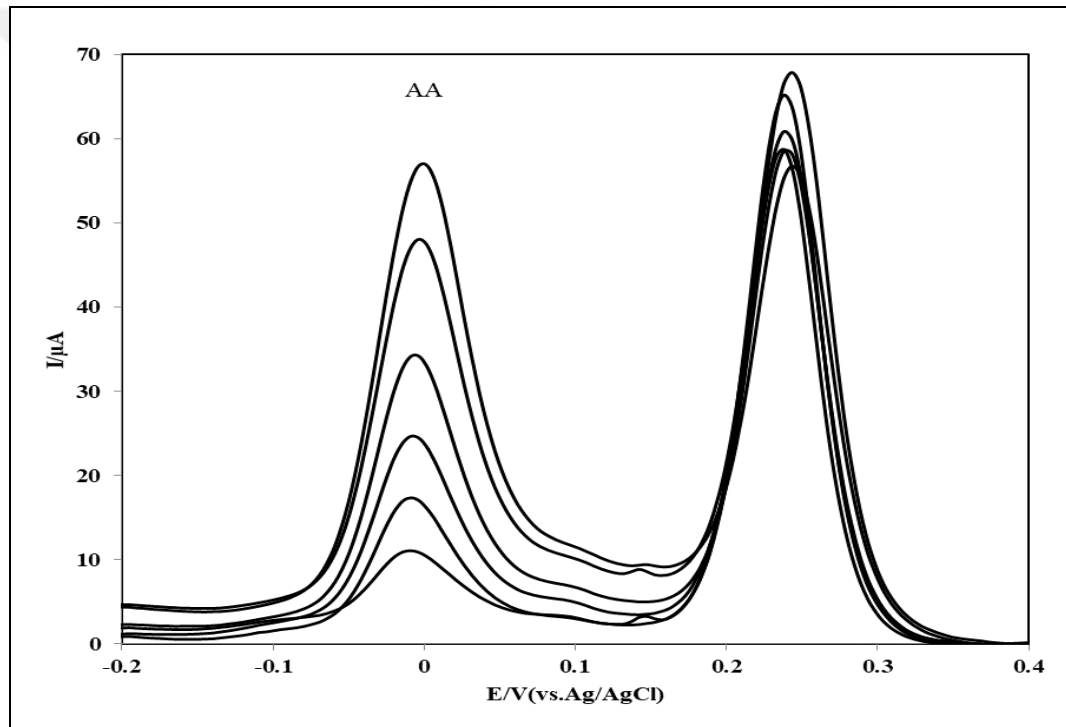
4.5. Tekrarlanabilirlik

Modifiye elektrot (CNFs/BDDE) 4.0×10^{-6} M kafeik asit için döngülü voltametri de alınan 10 adet dönüşümlü voltamogramların taramaları için BSS% değerinin 1.2 olduğu hesaplanmıştır. Bu sonuç, önerilen elektrot ile tekrarlanabilir sonuçlar elde edildiğini açıkça göstermiştir.

4.6. Seçimlilik

Modifiye elektrotlarda voltametrik algılama, çok çeşitli analitlerin analizine duyarlılık ve seçicilik sağlar. Kafeik asitin askorbik asit (AA) varlığında girişimden

ekilendiği bilinmektedir. Bu nedenle, elektrot rekasiyonlarının sistematik bir şekilde incelenmesi hem bilimsel hem de analitik ilgiler için önemlidir (Wildgoose ve ark., 2006; Ensafi ve ark., 2009; Filik ve ark., 2013; Baytak ve Aslanoğlu, 2020; Kachoosangi ve Compton, 2007). pH 7.0'da, 0.1 PBS'de CNFs/BDDE yuzyeyinde artan askorbik asit derişimi varlığında kafeik asitin voltamogramları, Şekil 4.12'de gosterildiği gibi, askorbik asit ve kafeik asit için iyi tanımlanmış iki anodik pik sergilemiş ve elektrot yuzyeyinde askorbik asit kafeik asitin sinyaline herhangi bir girişimde bulunmadığı gözlenmiştir. Bu nedenle, CNFs/BDDE'nin kafeik asit tayinine yönelik seçicilik gösterdiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.12. Sabit kafeik asit varlığında askorbik asitin voltamogramları

4.7. Kahve Numunesinin Analizi

Kahve örneğinde kafeik asitin saptanması kare dalga voltametri kullanılarak yapıldı. Veriler Tablo 4.1'de sunulmuştur. Kahve numunesinde kafeik asit değerinin hesaplanmasında kalibrasyon grafiğine atıfta bulunulmuştur. Deneysel sonuçlara göre, Mocha adlı ticari marka kahve örneğinde kafeik asit miktarı 3.48 mg/100 ml

olarak tespit edilmiştir. Standart katma yönteminde elde edilen yüksek geri kazanımlar ve düşük değerdeki bağıl standart sapma değerleri, CNFs/BDDE sisteminin gıda numunelerindeki kafeik asit miktarını belirlemede uygun bir elektrot olduğunu göstermiştir.

Çizelge 4.1. Kahve numunesinin analizi

Numune	CA (mg/ 100 mL)	Eklene (μ M)	Bulunan (μ M)	Geri kazanım%	RSD%
Mocha Kahve	3.48	-	-		1.3
		0.02	0199	99.5	1.3
		0.05	0.495	99.0	2.5
		1.0	1.012	101.2	2.0

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, karbon nanofiber (CNF) ile modifiye edilmiş bir bor katkılı elmas elektrot (BDDE) kullanılarak soğuk olarak tüketilen kagve örneğinde kafeik asitin hassas ölçümü için yeni bir voltametrik yöntem geliştirilmiştir. Modifiye elektrot (CNFs/BDDE), kafeik asit için dikkat çekici bir elektrokatalitik aktivite sergiledi. Yalın BDDE karşılaştırıldığında, önerilen elektrot (CNFs/BDDE) kafeik asit için pik potansiyel farkı ve pik akımı dikkate alındığında yüksek performans göstermiştir. Önerilen elektrot, askorbik asit varlığında kafeik asitin saptanabileceğini göstermiştir. Sonuçlar, yüksek konsantrasyonda bile, askorbik asitin kafeik asit saptanmasında herhangi bir girişim yapmadığını göstermiştir. Modifiye elektrot, kare dalga voltametri kullanılarak kafeik asit için kalibrasyon denkleminin belirlenmesi için başarıyla gerçekleştirilmiştir. Pik akımı, kafeik asit konsantrasyonu ile doğrusal olarak arttı. 2.4×10^{-8} M ile 6.4×10^{-7} M arasında doğrusal bir aralık elde edildi. Saptama limiti, kafeik asit için 1.9×10^{-9} M olarak hesaplanmıştır. Önerilen voltametrik analiz yöntemi, kahve örneklerinde kafeik asit tayini için başarıyla gerçekleştirildi.

Duyarlı ve seçimli veriler elde etmek için, elektrotun modifikasyon işlemi oldukça önemli olup, hazırlanan malzemenin özellikle ultrasonik banyoda belirtilen süre bekletilmesi gerekir. Ayrıca tekrarlanabilir sonuçlar elde edilmesi için, elektrot yüzeyine alınan malzemenin hacmine dikkat edilmesi gerekir.

KAYNAKLAR

- ALPAR, N., YARDIM, Y. and ŞENTÜRK, Z., 2018. Selective And Simultaneous Determination Of Total Chlorogenic Acids, Vanillin and Caffeine in Foods and Beverages By Adsorptive Stripping Voltammetry Using A Cathodically Pretreated Boron-Doped Diamond Electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 257:398-408.
- ANGULO, G., KAPTURKIEWICZ, A., PALMAERTS, A., LUTSEN, L., CLEIJ, T. J. and VANDERZANDE, D., 2009. Cyclic Voltammetry Studies of N-Type Polymers With Non-Alternant Fluoranthene Units. *Electrochimica Acta*, 54:1584-1588.
- ARVAND, M. and HASSANNEZHAD, M. 2014. Magnetic core-shell Fe(3)O(4)@SiO(2)/MWCNT nanocomposite modified carbon paste electrode for amplified electrochemical sensing of uric acid. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 36, 160-7.
- ATKINS, J.H., 1965. Porosity and Surface Area of Carbon Black. *Carbon*, 3(3): 299-303.
- AWAD, M. A., DE JAGER, A. and VAN WESTING, L. M., 2000. Flavonoid and Chlorogenic Acid Levels In Apple Fruit: Characterisation of Variation. *Scientia Horticulturae*, 83:249-263.
- BARD, A. J. and FAULKNER, L. R., 2001. Fundamentals and Applications. *Electrochemical Methods*, 2:580-632.
- BAYTAK, A. K. and ASLANOGLU, M., 2020. A Comparison Study of Adsorptive Transfer Voltammetry and Solution Phase Voltammetry for the Determination Of Caffeic Acid. *Arabian Journal of Chemistry*, 13:5539-5551.
- BAYTAK, A. K., TEKER, T., DUZMEN, S. and ASLANOGLU, M., 2016. A Novel Voltammetric Sensor Based on Carbon Nanotubes and Nanoparticles of Antimony Tin Oxide for The Determination of Ractopamine. *Materials Science and Engineering: C*, 59:368-374.
- BLASCO, A. J., GONZÁLEZ, M. A. C. and ESCARPA, A., 2004. Electrochemical Approach For Discriminating and Measuring Predominant Flavonoids and Phenolic Acids Using Differential Pulse Voltammetry: Towards An Electrochemical Index of Natural Antioxidants. *Analytica Chimica Acta*, 511:71-81.
- CARVALHO, R. C., MANDIL, A., PRATHISH, K. P., AMINE, A. and BRETT, C. M., 2013. Carbon Nanotube, Carbon Black and Copper Nanoparticle Modified Screen Printed Electrodes for Amino Acid Determination. *Electroanalysis*, 25:903-913.
- CERVINI, P. and CAVALHEIRO, É. T. G., 2012. Strategies for Preparation of Molecularly Imprinted Polymers Modified Electrodes and Their Application in Electroanalysis: A Review. *Analytical Letters*, 45:297-313.
- CHAO, M. and MA, X., 2014. Voltammetric determination of chlorogenic acid in pharmaceutical products using poly (aminosulfonic acid) modified glassy carbon electrode. *Journal of Food and Drug Analysis*, 22:512-519.
- CHEN, K. and XUE, D., 2015. Rare Earth And Transitional Metal Colloidal Supercapacitors. *Science China Technological Sciences*, 58:1768-1778.

- CHENG, G. W. and CRISOSTO, C. H. 1995., Browning Potential, Phenolic Composition and Polyphenoloxidase Activity of Buffer Extracts of Peach and Nectarine Skin Tissue. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 120:835-838.
- CHENG, W., HUANG, J., LIU, C., ZENG, Q., TONG, Y., WANG, L. and CHENG, F., 2017. High Sensitivity Chlorogenic Acid Detection Based on Multiple Layer-By-Layer Self-Assembly Films of Chitosan and Multi-Walled Carbon Nanotubes on A Glassy Carbon Electrode. *RSC Advances*, 7:6950-6956.
- CHOKKAREDDY, R., REDHI, G. G. and KARTHICK, T., 2019. A Lignin Polymer Nanocomposite Based Electrochemical Sensor for The Sensitive Detection of Chlorogenic Acid in Coffee Samples. *Heliyon*, 5:e01457.
- CLIFFORD, M. N., 1999. Chlorogenic Acids and Other Cinnamates–Nature, Occurrence and Dietary Burden. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 79:362-372.
- CLIFFORD, M. N., 2000. Chlorogenic Acids and Other Cinnamates–Nature, Occurrence, Dietary Burden, Absorption and Metabolism. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80:1033-1043.
- CUI, T., NAKAMURA, K., MA, L., LI, J.-Z. and KAYAHARA, H., 2005. Analyses of Arbutin and Chlorogenic Acid, The Major Phenolic Constituents in Oriental Pear. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53:3882-3887.
- DAO, L. and FRIEDMAN, M., 1992. Chlorogenic acid Content of Fresh and Processed Potatoes Determined by Ultraviolet Spectrophotometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 40:2152-2156.
- DAVID, I. G., BIZGAN, A.-M. C., POPA, D. E., BULEANDRA, M., MOLDOVAN, Z., BADEA, I. A., TEKINER, T. A., BASAGA, H. and CIUCU, A. A., 2015. Rapid Determination of Total Polyphenolic Content in Tea Samples Based on Caffeic Acid Voltammetric Behaviour on A Disposable Graphite Electrode. *Food Chemistry*, 173:1059-1065.
- DESHMUKH, A. A., MHLANGA, S. D. and COVILLE, N. J., 2010. Carbon Spheres. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 70:1-28.
- ENSAFI, A. A., TAEI, M. and KHAYAMIAN, T., 2009. A Differential Pulse Voltammetric Method for Simultaneous Determination of Ascorbic Acid, Dopamine and Uric Acid Using Poly (3-(5-chloro-2-hydroxyphenylazo)-4, 5-dihydroxynaphthalene-2, 7-disulfonic acid) Film Modified Glassy Carbon Electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 633:212-220.
- FATHI, M., SALEM, S. E., GOMAA, E. A., KILLA, H. M. and FAROUK, A., 2020. Study of Electrochemical Redox Reaction of CuSO₄ Salt with Amoxicillin at Different Temperatures Using Glassy Carbon Electrode. *Egyptian Journal of Chemistry*, 63:5239-5249.
- FENG, S.-X., LI, X.-H., WANG, M.-M., HAO, R., LI, M.-M., ZHANG, L. and WANG, Z. 2018., A Sensitive HPLC–MS Method for Simultaneous Determination of Thirteen Components in Rat Plasma and Its Application To Pharmacokinetic Study of Tanreqing Injection. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 148:205-213.
- FILIK, H., CETINTAS, G., AVAN, A. A., AYDAR, S., KOC, S. N. and BOZ, I., 2013. Square-wave Stripping Voltammetric Determination of Caffeic Acid

- on Electrochemically Reduced Graphene Oxide-Nafion Composite Film. *Talanta*, 116:45-50.
- FURRER, A., CLADIS, D. P., KURILICH, A., MANOHARAN, R. and FERRUZZI, M. G., 2017. Changes in Phenolic Content of Commercial Potato Varieties Through Industrial Processing and Fresh Preparation. *Food Chemistry*, 218:47-55.
- GAO, L., YUE, R., XU, J., LIU, Z. and CHAI, J., 2018. Pt-PEDOT/rGO Nanocomposites: One-pot Preparation and Superior Electrochemical Performance for Caffeic Acid in Tea. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 816:14-20.
- GIL, M. and WIANOWSKA, D., 2017. Chlorogenic Acids—Their Properties, Occurrence and Analysis. *Annales Universitatis Mariae Curie-Sklodowska, Sectio AA—Chemia*, 72:61-104.
- GHOLIVAND, M. B., TORKASHVAND, M. and YAVARI, E. 2015. Electrooxidation behavior of warfarin in Fe₃O₄ nanoparticles modified carbon paste electrode and its determination in real samples. *Materials Science and Engineering: C*, 48, 235-42.
- HALLMANN, E., 2012. The Influence of Organic and Conventional Cultivation Systems on The Nutritional Value and Content of Bioactive Compounds In Selected Tomato Types. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 92: 2840-2848.
- HAN, B., ZHANG, L., SUN, S., YU, X., DONG, X., WU, T. and OU, J., 2015. Electrostatic Self-Assembled Carbon Nanotube/Nano Carbon Black Composite Fillers Reinforced Cement-Based Materials With Multifunctionality. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 79:103-115.
- HAO, Y., GAO, R., LIU, D., HE, G., TANG, Y. and GUO, Z., 2016. Selective Extraction and Determination of Chlorogenic Acid in Fruit Juices Using Hydrophilic Magnetic Imprinted Nanoparticles. *Food Chemistry*, 200:215-222.
- HI, Y., XU, H., WANG, J., LI, S., XIONG, Z., YAN, B., WANG, C. and DU, Y., (2018). Visible light Enhanced Electrochemical Detection of Caffeic Acid with Waxberry-Like Pt-aurum Nanoparticles Modified GCE. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 272:135-138.
- JAHROMI, Z., MIRZAEI, E., SAVARDASHTAKI, A., AFZALI, M. and AFZALI, Z. 2020. A rapid and selective electrochemical sensor based on electrospun carbon nanofibers for tramadol detection. *Microchemical Journal*, 157, 104942.
- JING, L., LIN, J., FEI, Q., TANG, H., YANG, X. and SUN, C., 2017. Simultaneous Quantitation of Caffeic Acid and Ferulic Acid Based on Graphite-like C₃N₄/chitosan Modified Film. *International Journal of Electrochemical Sciences*, 12:8504-8515.
- IVASANKAR, K., DEVASENATHIPATHY, R., WANG, S.-F., RAJA, D. S. and LIN, C.-H., 2018. Synthesis of Hierarchical Mesoporous Graphite Oxide/Al₂O₃ from MIL-100 (Al) for The Electrochemical Determination of Caffeic Acid In Red Wine Samples. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 84:188-195.

- KACHOOSANGI, R. T. and COMPTON, R. G., 2007. A Simple Electroanalytical Methodology for The Simultaneous Determination of Dopamine, Serotonin and Ascorbic Acid Using An Unmodified Edge Plane Pyrolytic Graphite Electrode. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387:2793-2800.
- KARABIBEROĞLU, Ş. U., AYAN, E. M. and DURSUN, Z., 2013. Electroanalysis of Caffeic Acid in Red Wine and Investigation of Thermodynamic Parameters Using an Ag Nanoparticles Modified Poly(Thiophene) Film Glassy Carbon Electrode. *Electroanalysis*, 25:1933-1945.
- KARAMI, M., RAISEE, M., DELFANI, S., BAHABADI, M. A. and RASHIDI, A., 2013. Sunlight Absorbing Potential of Carbon Nanoball Water and Ethylene Glycol-Based Nanofluids. *Optics and Spectroscopy*, 115:400-405.
- KOIRALA, K., SEVILLA III, F. B., and SANTOS, J. H. 2016. Biomimetic Potentiometric Sensor For Chlorogenic Acid Based on Electrosynthesized Polypyrrole. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 222:391-396.
- KREMR, D., BAJER, T., BAJEROVÁ, P., SURMOVÁ, S. and VENTURA, K., 2016. Unremitting Problems with Chlorogenic Acid Nomenclature: A Review. *Química Nova*, 39:530-533.
- KREMR, D., COCOVI-SOLBERG, D. J., BAJEROVÁ, P., VENTURA, K. and MIRÓ, M., 2017. On-line Monitoring of In-Vitro Oral Bioaccessibility Tests As Front-End To Liquid Chromatography for Determination of Chlorogenic Acid Isomers In Dietary Supplements. *Talanta*, 166:391-398.
- LIU, Z., XU, J., YUE, R., YANG, T. and GAO, L., 2016. Facile One-pot Synthesis of Au–PEDOT/Rgo Nanocomposite for Highly Sensitive Detection of Caffeic Acid In Red Wine Sample. *Electrochimica Acta*, 196:1-12
- LUTHRIA, D. L. and MUKHOPADHYAY, S., 2006. Influence of Sample Preparation on Assay of Phenolic Acids from Eggplant. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54:41-47.
- MACHEINER, L., SCHMIDT, A., SCHREINER, M. and MAYER, H. K., 2019. Green Coffee Infusion As A Source of Caffeine and Chlorogenic Acid. *Journal of Food Composition and Analysis*, 84:103307.
- MANIKANDAN, V. S., ADHIKARI, B. and CHEN, A., 2018. Nanomaterial Based Electrochemical Sensors for The Safety and Quality Control of Food and Beverages. *Analyst*, 143:4537-4554.
- MAZLOUM-ARDAKANI, M., BEITOLLAHI, H., AMINI, M. K., MIRKHALAF, F. and ABDOLLAHI-ALIBEIK, M. 2010. New strategy for simultaneous and selective voltammetric determination of norepinephrine, acetaminophen and folic acid using ZrO₂ nanoparticles-modified carbon paste electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 151, 243-249.
- MOHAMMADI, A., BADRAGHI, J., MOGHADDAM, A. B., GANJKHANLOU, Y., KAZEMZAD, M., HOSSEINI, S. and DINARVAND, R., 2011. Synthesis of Er₂O₃ Nanoparticles and Er₂O₃ Nanoparticle/Polyaniline Deposition on The Surface of Stainless Steel by Potentiostatic Deposition. *Chemical Engineering and Technology*, 34:56-60.
- MOHAMMADI, N., NAJAFI, M. and ADEH, N. B., 2017. Highly Defective Mesoporous Carbon–Ionic Liquid Paste Electrode As Sensitive Voltammetric Sensor for Determination of Chlorogenic Acid in Herbal Extracts. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 243:838-846.

- NAMAZIAN, M. and ZARE, H. R., 2005. Electrochemistry of Chlorogenic Acid: Experimental and Theoretical Studies. *Electrochimica Acta*, 50:4350-4355.
- NATALE, A., NARDIELLO, D., PALERMO, C., MUSCARELLA, M., QUINTO, M. and CENTONZE, D., 2015. Development of An Analytical Method for The Determination of Polyphenolic Compounds in Vegetable Origin Samples by Liquid Chromatography and Pulsed Amperometric Detection at A Glassy Carbon Electrode. *Journal of Chromatography A*, 1420:66-73.
- PARK, I., OCHIAI, R., OGATA, H., KAYABA, M., HARI, S., HIBI, M., KATSURAGI, Y., SATOH, M. and TOKUYAMA, K., 2017. Effects of Subacute Ingestion Of Chlorogenic Acids on Sleep Architecture and Energy Metabolism Through Activity of The Autonomic Nervous System: A Randomised, Placebo-Controlled, Double-Blinded Cross-Over Trial. *British Journal of Nutrition*, 117:979-984.
- PATEL, B. R., NOROOZIFAR, M. and KERMAN, K., 2020. Nanocomposite-Based Sensors for Voltammetric Detection of Hazardous Phenolic Pollutants in Water. *Journal of The Electrochemical Society*, 167:037568.
- RAJAJI, U., MANAVALAN, S., CHEN, S.-M., CHINNAPAIYAN, S., CHEN, T.-W. and RAMALINGAM, R. J., 2019. Facile Synthesis and Characterization of Erbium Oxide (Er₂O₃) Nanospheres Embellished on Reduced Graphene Oxide Nanomatrix for Trace-Level Detection of A Hazardous Pollutant Causing Methemoglobinaemia. *Ultrasonics Sonochemistry*, 56:422-429.
- RAMKI, S., BALASUBRAMANIAN, P., CHEN, S.-M., CHEN, T.-W., TSENG, T.-W. and LOU, B.-S., 2018. Voltammetric determination of caffeic acid using Co₃O₄ microballs modified screen printed carbon electrode. *International Journal of Electrochemical Sciences*, 13:1241-1249.
- RIBEIRO, C. M., MIGUEL, E. M., SILVA, J. D. S., DA SILVA, C. B., GOULART, M. O., KUBOTA, L. T., GONZAGA, F. B., SANTOS, W. J. and LIMA, P. R., 2016. Application of A Nanostructured Platform and Imprinted Sol-Gel Film for Determination of Chlorogenic Acid in Food Samples. *Talanta*, 156:119-125.
- SAKTHINATHAN, S., KUBENDHIRAN, S. and CHEN, S.-M., 2017. Hydrothermal Synthesis of Three Dimensional Graphene-Multiwalled Carbon Nanotube Nanocomposite for Enhanced Electro Catalytic Oxidation of Caffeic Acid. *Electroanalysis*, 29:1103-1112
- SANATI, A. L., KARIMI-MALEH, H., BADIEI, A., BIPARVA, P. and ENSAFI, A. A. 2014. A voltammetric sensor based on NiO/CNTs ionic liquid carbon paste electrode for determination of morphine in the presence of diclofenac. *Materials Science and Engineering: C*, 35, 379-85.
- SANTOS, A. M., VICENTINI, F. C., FIGUEIREDO-FILHO, L. C. S., DEROCO, P. B. and FATIBELLO-FILHO, O. 2015. Flow injection simultaneous determination of acetaminophen and tramadol in pharmaceutical and biological samples using multiple pulse amperometric detection with a boron-doped diamond electrode. *Diamond and Related Materials*, 60, 1-8.
- SARAJI, M. and GHANI, M., 2014. Dissolvable Layered Double Hydroxide Coated Magnetic Nanoparticles for Extraction Followed by High Performance Liquid Chromatography for The Determination of Phenolic Acids in Fruit Juices. *Journal of Chromatography A*, 1366:24-30.

- SHIN, H. S., SATSU, H., BAE, M.-J., ZHAO, Z., OGIWARA, H., TOTSUKA, M. and SHIMIZU, M., 2015. Anti-inflammatory Effect of Chlorogenic Acid on The IL-8 Production in Caco-2 Cells and The Dextran Sulphate Sodium-Induced Colitis Symptoms in C57BL/6 Mice. *Food Chemistry*, 168:167-175.
- SINHA, A., JAIN, R., ZHAO, H., KAROLIA, P. and JADON, N., 2018. Voltammetric Sensing Based on The Use of Advanced Carbonaceous Nanomaterials: A Review. *Microchimica Acta*, 185:89-118.
- SOUSA, W. R., DA ROCHA, C., CARDOSO, C. L., SILVA, D. H. S. and ZANONI, M. V. B., 2004. Determination of The Relative Contribution of Phenolic Antioxidants in Orange Juice by Voltammetric Methods. *Journal of Food Composition and Analysis*, 17:619-633.
- TEKER, T. and ASLANOGLU, M., 2019. Sensitive Determination of Terbutaline Using a Platform Based on Nanoparticles of Europium Oxide and Carbon Nanotubes. *Electroanalysis*, 31:146-152.
- THANGAVELU, K., RAJA, N., CHEN, S.-M. and LIAO, W.-C., 2017. Nanomolar Electrochemical Detection of Caffeic Acid in Fortified Wine Samples Based on Gold/Palladium Nanoparticles Decorated Graphene Flakes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 501:77-85.
- TITRETIR DURAN, S., PAŞAHAN, A., AYHAN, N., GÜNGÖR, Ö., CENGİZ, M. A. and KÖYTEPE, S., 2017. Synthesis, characterization of Guar-Containing Polyurethane Films and Their Non-Enzymatic Caffeic Acid Sensor Applications. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 56:1741-1751
- TOMAC, I., ŠERUGA, M. and BEINROHR, E., 2017. Characterization of Chlorogenic Acids in Coffee by Flow-Through Chronopotentiometry. *Food Analytical Methods*, 10:3924-3933.
- TYSZCZUK, K., SKALSKA-KAMIŃSKA, A. and WOŹNIAK, A., 2011. Voltammetric Method Using A Lead Film Electrode for The Determination of Caffeic Acid in A Plant Material. *Food Chemistry*, 125:1498-1503.
- UPADHYAY, R., and MOHAN RAO, L. J. 2013. An Outlook on Chlorogenic Acids—Occurrence, Chemistry, Technology, and Biological Activities. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 53:968-984.
- VAARTNOU, M. and LUST, E., 2006. Adsorption of Tetraethylammonium ions on Bi(111) Single Crystal Plane From Solutions in Ethanol. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 587:220-225.
- WANG, X., WANG, J. and YANG, N., 2007. Chemiluminescent Determination of Chlorogenic Acid in Fruits. *Food Chemistry*, 102:422-426.
- WANG, Y., CHEN, H., HU, X. and YU, H., 2016. Highly Stable and Ultrasensitive Chlorogenic Acid Sensor Based on Metal–Organic Frameworks/Titanium Dioxide Nanocomposites. *Analyst*, 141:4647-4653.
- WANG, Z., WU, S., WANG, J., YU, A. and WEI, G. 2019. Carbon Nanofiber-Based Functional Nanomaterials for Sensor Applications. *Nanomaterials (Basel)*, 9, 1045-1062.
- YARDIM, Y. 2012. Electrochemical behavior of chlorogenic acid at a boron-doped diamond electrode and estimation of the antioxidant capacity in the coffee samples based on its oxidation peak. *Journal of Food Science*, 77, C408-13.
- YARDIM, Y., KESKIN, E. and SENTURK, Z. 2013. Voltammetric determination of mixtures of caffeine and chlorogenic acid in beverage samples using a boron-doped diamond electrode. *Talanta*, 116, 1010-7.

