



T.C.

ORDU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİTİYONİN DESTEKLİ ALTIN NANOPARTİKÜLLERİ
İLE SULU ÇÖZELTİDE BAKIR TAYİNİ

SEZAI SEFA

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

ORDU 2024

TEZ BİLDİRİMİ

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan ve kullanılan intihal tespit programının sonuçlarına göre; bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

Sezai SEFA

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

POLİTİYONİN DESTEKLİ ALTIN NANOPARTİKÜLLERİ İLE SULU ÇÖZELTİDE BAKIR TAYİNİ

Sezai SEFA

ORDU ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ, 38 SAYFA

TEZ DANIŞMANI: Doç. Dr. Mutlu SÖNMEZ ÇELEBİ

Bir ağır metal olan bakır (Cu), insan vücudu için esansiyel olan bir elementtir ve aşırı toksik özellik gösterdiğinden dolayı özellikle sağlık açısından bakıldığında bakır tayini oldukça önem arz etmektedir. Günümüzde bakır tayini rutin olarak ICP-MS yöntemiyle gerçekleştirilmektedir. Ancak bu yöntem oldukça zaman alıcı ve pahalı olduğu için, bakır tayininde kullanılacak pratik, uygun maliyetli ve güvenilir yöntemlerin geliştirilmesi ilgi çekmektedir. Bu yöntemler arasında elektrokimyasal temelli olanlar, elektroaktif oluşu sebebiyle, Cu tayini için elektrokimyasal yöntemleri kullanımı hızlı, basit, nispeten ucuz, seçici ve ön-işlem gerektirmeyen yöntemler olarak öne çıkarmaktadır.

Önerilen tez çalışması kapsamında, sulu çözeltide elektrokimyasal Cu tayini için iletken polimer ve metal nanopartikül ile modifiye edilmiş elektrot kullanımına dayalı bir yöntem geliştirilmesi hedeflenmektedir. Bu amaçla destek malzemesi olarak sulu çözeltide elektrokimyasal olarak polimerleştirilebilen bir iletken polimer olan politiyonin kullanılması ve bu polimerin altın (Au) nanopartikülleri ile katkılandırılması planlanmaktadır. Tez kapsamında Au/PTH ile modifiye edilmiş elektrotun hazırlanması için deneysel koşulların optimize edilmesi; optimum koşullarda hazırlanan PTH destekli Au nanopartiküllerinin elektrokimyasal ve fiziksel yöntemlerle karakterize edilmesi planlanmaktadır. Çalışmanın son kısmında ise hazırlanan modifiye elektrot sisteminin Cu tayini için etkinliği çalışılacak ve bir kalibrasyon grafiği oluşturulacaktır.

Anahtar Kelimeler: Politiyonin, Au Nanopartikül, Cu Tayini, Elektrokimyasal Analiz

ABSTRACT

DETERMINATION OF COPPER IN AQUEOUS SOLUTION USING POLYTHIONINE SUPPORTED

Sezai SEFA

ORDU UNIVERSITY GRADUATE SCHOOL OF NATURAL SCIENCES

CHEMISTRY

MASTER THESIS, 38 PAGES

SUPERVISOR: Assoc. Prof. Dr. Mutlu SÖNMEZ ÇELEBİ

Copper (Cu), an essential element for the human body, is a heavy metal that exhibits toxic properties in excessive amounts. Therefore, copper determination is of significant importance, especially from a health perspective. Currently, copper determination is routinely performed using the ICP-MS method. However, this method is time-consuming and expensive. Hence, there is a growing interest in developing practical, cost-effective, and reliable methods for copper determination. Among these methods, electrochemical approaches stand out due to their rapid, simple, relatively inexpensive, selective, and pre-treatment-free nature, attributed to the electroactive nature of copper.

Within the scope of the proposed thesis, the goal is to develop a method for electrochemical copper determination in aqueous solutions based on the use of a modified electrode with a conductive polymer and metal nanoparticles. For this purpose, it is planned to use polythiophene as a conductive polymer that can be electrochemically polymerized in aqueous solutions, and this polymer will be augmented with gold (Au) nanoparticles. The thesis aims to optimize the experimental conditions for preparing the Au/PTH modified electrode and characterize the Au nanoparticles supported by PTH under optimum conditions using electrochemical and physical methods.

In the final part of the study, the effectiveness of the prepared modified electrode system for copper determination will be investigated, and a calibration curve will be established.

Keywords: Polythiophene, Au Nanoparticle, Copper Determination, Electrochemical Analysis

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim sürecinde ilminden faydalandığım, yanında çalışmaktan gurur duyduğum, ayrıca tecrübelerinden faydalanırken göstermiş olduğu sabır ve hoşgörüden dolayı değerli hocam Sayın Doç. Dr. Mutlu SÖNMEZ ÇELEBİ'ye sonsuz saygı, teşekkür ve minnetlerimi sunarım.

Yüksek lisans öğrenimim sürecinde bilgi, destek ve yardımları için değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Latif KELEBEKLİ, Prof. Dr. Emine BAĞDATLI, Doç.Dr. Efkan ÇATIKER ve Doç.Dr. Melek ÇOL AYVAZ'a çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimimin laboratuvar süreçleri boyunca sürekli yanımda olan ve yardımcı olan değerli Arş. Gör. Dr. Serdar ŞANLI ve Songül KIRLAK KARA'ya teşekkürlerimi iletirim.

Hem bu zorlu ve uzun süreçte, hem de hayatım boyunca her anımda yanımda yer alan, maddi ve manevi anlamda her zaman bana destek olup yokluklarımı hissettirmeyen sevgili eşim Elif AYDIN SEFA ve canım kızım Bedisa Zeyneb SEFA'ya teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

TEZ BİLDİRİMİ	I
ÖZET	II
ABSTRACT	III
TEŞEKKÜR	IV
İÇİNDEKİLER	V
ŞEKİL LİSTESİ	VII
ÇİZELGE LİSTESİ	VIII
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ	IX
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1 Elektrokimya.....	4
2.2 Modifiye Elektrotlar.....	4
2.3 İletken Polimerler.....	5
2.3.1 Tiyonin.....	5
2.4 Metal Nanopartiküller.....	7
2.4.1 Altın Nanopartiküller.....	7
2.5 Metal Tayini.....	9
2.6 Önceki Çalışmalar.....	12
3. MATERYAL ve YÖNTEM	15
3.1 Voltametri.....	15
3.1.1 Dönüşümlü Voltametri.....	17
3.1.2 Normal Puls Voltametrisi.....	17
3.1.3 Diferansiyel Puls Voltametrisi.....	17
3.1.4 Kare Dalga Voltametrisi.....	18
3.1.5 Sıyırma Voltametrisi.....	18
3.1.6 Anodik Sıyırma Voltametrisi.....	18
3.1.7 Kare Dalga Anodik Sıyırma Voltametrisi.....	19
3.1.8 Diferansiyel Puls Anodik Sıyırma Voltametrisi.....	19
3.1.9 Katodik Sıyırma Voltametrisi.....	20
3.1.10 Potansiyometrik Sıyırma Voltametrisi.....	20
3.1.11 Adsorptif Sıyırma Voltametrisi.....	20
3.2 Deneysel Çalışmalar.....	21
3.2.1 Kullanılan Kimyasallar.....	21
3.2.2 Hazırlanan Çözeltiler.....	21
3.2.3 Kullanılan Cihazlar.....	21
3.2.4 Çalışma Elektrotunun Temizliği ve Kullanıma Hazırlanması.....	21
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	22
4.1 Optimum Sensör Konfigürasyonunun Belirlenmesi.....	22
4.2 Ön Deriştirme Süresinin Belirlenmesi.....	23
4.3 Ölçüm Frekansı (Hz) Belirlenmesi.....	24
4.4 Polimer Filminin Elektrot Yüzeyine Kaplanması.....	25
4.5 Girişim Etkisinin İncelenmesi.....	27
4.6 Optimum Koşullarda Hazırlanan Modifiye Elektrot İle Cu ²⁺ Tayini için Kalibrasyon Doğrusunun Elde Edilmesi.....	28
4.7 Gerçek Örnek Analizi.....	29
4.8 Elektrotun Tekrar Kullanılabilirliği.....	30

4.9 Optimum Koşullarda Hazırlanan Modifiye Elektrot Sisteminin Kararlılığı.....	31
4.6 Optimum Koşullarda Hazırlanan Modifiye Elektrot Sisteminin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Fiziksel Karakterizasyonu	31
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	34
6. KAYNAKLAR	35
ÖZGEÇMİŞ	38

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Bazı iletken polimerler ve yapısal gösterimleri	5
Şekil 2.2 Tiyonin molekülünün üç boyutlu modellemesi ve kimyasal yapısı.	6
Şekil 2.3 Tiyonin- Lökotiyonin dönüşümü.....	6
Şekil 2.4 Altın nanopartiküllerin fiziksel özellikleri.....	9
Şekil 4.1 Elektrot yüzeyinde farklı sensör sistemlerinin pik akımlarına etkisi.....	22
Şekil 4.2 Elektrot yüzeyinde farklı sensör sistemlerinin pik akımlarına etkisi.....	23
Şekil 4.3 Ön deriştirme süresinin pik akımlarına etkisi.....	23
Şekil 4.4 Ön deriştirme süresinin pik akımlarına etkisi.....	24
Şekil 4.5 Voltametrik ölçümler sırasında uygulanan farklı frekanslar ile elde edilen pikler	24
Şekil 4.6 Uygulanan farklı frekansların pik akımlarına etkisi.....	25
Şekil 4.7 PTH+AuNP filminin SPE yüzeyine 50 µM tiyonin asetat ve 2 mM Aurik asit içeren çözeltisinden dönüşümlü voltametri yöntemiyle kaplanması (Tarama hızı: 100 mVs ⁻¹).	25
Şekil 4.8 SPE/PTH+AuNP kompozitinin politiyonin ile birlikte en iyi Cu ²⁺ tayin sonucu verdiği AuNP derişimi	26
Şekil 4.9 Polimer film kalınlığının Cu ²⁺ pik akımlarına etkisi	26
Şekil 4.10 Polimer film kalınlığının Cu ²⁺ pik akımlarına etkisi	27
Şekil 4.11 Cu ²⁺ pik akımlarına girişim etkisi.....	27
Şekil 4.12 SPE/PTH+AuNP/ Cu modifiye elektrotu ile alınan SWV sinyalleri	28
Şekil 4.13 Optimum koşullarda hazırlanmış SPE/PTH+AuNP/Cu modifiye elektrot sistemi ile elde edilen kalibrasyon doğrusu.	28
Şekil 4.14 Hazırlanan Cu/PTH+AuNP/SPE modifiye elektrot sistemi ile çeşme suyunda standart ekleme yöntemi kullanılarak kaydedilen akım-potansiyel eğrileri	29
Şekil 4.15 Elektrotun tekrar kullanılabilirliği	30
Şekil 4.16 Elektrotun tekrar kullanılabilirliği	30
Şekil 4.17 Optimum koşullarda hazırlanan Cu/PTH+AuNP/SPE elektrotu ile 10 gün boyunca 30 µM Cu çözeltisi için SWV ile kaydedilen akımları.....	31
Şekil 4.18 PTH kaplı SP elektrotun farklı magnifikasyonlarda kaydedilen SEM görüntüleri.....	32
Şekil 4.19 PTH+AuNP/SPE sensör sisteminin farklı magnifikasyonlarda kaydedilen SEM görüntüleri.....	33

ÇİZELGELER LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 Sıyırma voltametri teknikleriyle tespit edilebilecek ağır metallerin listesi.	10
Çizelge 4.1 Gerçek örneklerde Cu tayini için analiz sonuçları	29

SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

TH	:	Tiyonin
PTH	:	Politiyonin
AuNP	:	Altın nanopartikül
Cu	:	Bakır
HM	:	Ağır metal
ASV	:	Anodik Sıyırma Voltametri
CV	:	Dönüşümlü voltametri
HCl	:	Hidroklorik asit
SWV	:	Kare dalga voltametri
Ark.	:	Arkadaşları

1. GİRİŞ

Elektroanalitik kimya; maddelerin elektriksel özelliklerini ölçerek, kantitatif ve kalitatif analizlerinin yapılması için kullanılan teknikleri kapsayan bilim dalı olarak ifade edilir. Elektroanalitik teknikler sayesinde çok düşük tayin sınırlarında çalışma olanağı sağlanabilmektedir.

Nanopartiküller, boyutları 1-100 nm olan kolloidal yapılara denir. Doğal veya sentetik kaynaklı bir makromolekülden oluşmaktadırlar. Nanopartiküllerin değişik özelliklerinden dolayı kullanım alanları yaygındır. Bir başka özelliği, beraber kullanıldıkları malzemelere farklı fonksiyonlar kazandırabilmeleridir. Nanopartiküllerin önemli gösterilen diğer bir özelliği ise, yüzey alanının hacime oranı mikropartiküllere nazaran çok yüksek olması olup bu sebeple bu tür malzemeler in vitro ve in vivo çalışmalarda daha çok tercih edilmektedir (Kırlak, 2018).

Nanopartikül temelli malzemelerin üretilmesinde genel olarak polimerik yapılar kullanılmaktadır. Esas istenilen çok akıllı, hafif, temiz ve ucuz malzemeler elde etmektir. Her polimerin kendine has özellikleri ile nanopartiküller biyoyumlu, termal, biyobozunur, vs. çeşitli yetkinlikler kazanmaktadır. Nanopartiküller kanser türlerinin teşhis ve tedavisinde, kontrollü ilaç salınımında, biyosensörler gibi biyoteknoloji ve tıp alanlarında kullanılmaktadır. Nano boyutta bulunan metal tanecikler, çeşitli reaksiyonlar için katalizör maddeler gibi hareket etmektedirler. Bazı nano boyutlu metal taneciklerin (örneğin altın) birtakım moleküllerin redoks özelliklerini katalizlemesi sebebiyle nanopartiküllerin elektroanalitik tekniklerde kullanımı yaygın olarak görülmektedir. Diğer bir ifadeyle nano boyutta bulunan metal tanecikler, elektronik geçişi kolaylaştırmaktadır. Sonuç olarak elektroanalitik teknikler, nano boyutta bulunan metal taneciklerin elektrokimyasal özelliklerinin tanınmasında faydalı bir araç olmuşlardır.

İletken polimerler; yarı iletkenler ile metaller arasında iletkenliğe sahip, organik polimerlerin özellikleri ile birlikte metallerin elektriksel ve mekanik iletkenlik özelliklerini de taşıyan yeni bir tür polimerlerdir. İletken polimerler metallerin hem iletkenlik özelliklerini gösterirler, hem de bu tür metallerden farklı olarak optik, esneklik, elektrik, manyetik, elektronik gibi birçok özelliklere sahiptirler. Ayrıca doping işlemi ile, iletken polimerlerin sahip oldukları iletkenlik özelliği

arttırılabilmektedir. Bu polimerlerin redoks özellikleri sayesinde son yıllardaki kullanımları oldukça yaygınlaşmıştır.

Tiyonin (TH) fenotiyazin ailesinden olup, metakromatik boyar madde olarak tanımlanabilmektedir. Kimyasal yapısında her iki yanında simetrik $-NH_2$ grupları bulunan düzlemsel bir moleküldür. Etanol ve suda kolayca çözünebilmektedir. Tiyonin, mükemmel bir elektronik arabuluculuğa ve elektrokatalitik aktivasyona sahiptir.

Ağır metal iyonları çevrede kalıcı olmaları, biyobirikimleri ve toksik yapıları nedeniyle en yaygın çevre kirleticileri arasında yer almaktadır. Çevredeki bu metal iyonlarının kaynakları hem doğal hem de antropojenik faaliyetler olabilmektedir. Doğal kaynaklar arasında volkanik patlamalar ve metal içeren kayaların aşınması yer alırken, antropojenik kaynaklar arasında madencilik, endüstriyel emisyonlar, eritme, tarımsal faaliyetler ve fosil yakıtların yakılması yer almaktadır. Dünyada sanayileşmenin, tarımsal faaliyetlerin ve kentleşmenin hızla gelişmesi, çevredeki ağır metal iyonlarının antropojenik payının artmasına neden olmaktadır. Bu metal iyonları eritme, madencilik ve diğer endüstriyel faaliyetler sırasında atmosfere salınmakta ve ıslak ve kuru çökeltme yoluyla karaya geri dönmektedir. Evsel kanalizasyon ve endüstriyel atık sular gibi atık su deşarjları çevreye ağır metal iyonları katmaktadır. Fosil yakıtların yakılması ve kimyasal gübrelerin uygulanması da çevreye metal iyonlarının antropojenik girdisine katkıda bulunmaktadır. Hem antropojenik hem de doğal kaynaklardan salınan ağır metaller su kütlelerini, toprağı ve çökeltileri kirletebilir. Bunun sonucunda da çevredeki kalıcı doğaları nedeniyle besin zincirlerini kirleterek canlı organizmalar için farklı sağlık risklerine yol açmaktadırlar. Bu nedenle, su kaynaklarındaki ve gıda numunelerindeki ağır metal kirliliğinin derecesinin, konsantrasyonlarının belirlenerek değerlendirilmesi önemlidir (Teskaye ve ark., 2022).

İletken polimer destekli metal nanopartikülleri elektroanaliz ve elektrokataliz gibi alanlarda oldukça önemli katkılar sağlamakta ve metal tayinine yönelik kullanıldıklarında yüksek hassasiyet ve seçicilik gibi avantajlar sunmaktadır. Tez kapsamında geliştirilen modifiye elektrot sistemi için tek kullanımlık perde baskılı elektrot (SPE) kullanılmış olup, destek malzemesi olarak oldukça düşük maliyetli bir

boyar madde olan tiyoninin elektrokimyasal polimerleştirilmesiyle elde edilebilen politiyonin (PTH) kullanılmıştır. Sentezlenen polimerin altın (Au) nanopartikülleri ile katkılanması sonucunda ise, Cu tayini için istenen seçiciliğin ve hassasiyetin elde edilmesi için çalışılmıştır. Ayrıca geliştirilen analiz yönteminin kompleks bir ortam olan çeşme suyunda Cu tayini için uygulanabilirliği de çalışılmıştır.

Tez çalışmasının amacı, sulu çözeltilerde elektrokimyasal Cu tayinine yönelik bir modifiye elektrot geliştirilmesidir. Geliştirilen modifiye elektrot sisteminin düşük derişimlerdeki bakır iyonlarının analizi için seçiciliği ve hassasiyeti yüksek bir analize imkân sağlaması ve ayrıca analiz ortamında bulunabilecek farklı türlerin varlığından etkilenmeyecek bir seçicilik göstermesi çalışmanın başlıca hedefleri arasındadır. Günümüzde Cu tayini için kullanılmakta olan yüksek maliyetli ve zaman gerektiren spektroskopik yöntemlere alternatif olabilecek elektrokimyasal bir yöntemin gerçekteştirilmesi, tez çalışmasının literatüre sağlayacağı bir katkı olarak öngörülmektedir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Elektrokimya

Elektrokimya, elektrik enerjisi üretebilen veya elektrik enerjisi ile yürüyen elektron iletiminin yer aldığı; elektron kazanılmasının indirgenme, elektron kaybının ise yükseltgenme olarak tanımlandığı tepkimelerin tümünü içeren bilim dalıdır (Topkaya, 2009). Elektroanalitik kimya, analit çözeltisi elektrokimyasal hücrenin parçası olduğu zaman, çözeltinin elektrokimyasal özelliğine dayanan kantitatif analitik yöntemleri içerir. Elektroanalitik yöntemler çok düşük tayin sınırlarına ulaşabilir ve elektrokimyasal tekniklerin uygulanabildiği sistemler hakkında, ara yüzeylerdeki yük aktarımının hızı ve stokiyometrisi, adsorbsiyon ve kemisorpsiyonun derecesi, kütle aktarım hızı, kimyasal reaksiyonların denge ve hız sabitleri gibi detayları da içeren çok fazla sayıda yöntemi karakterize eden bilgiler verirler (Öztürk, 2015).

2.2 Modifiye Elektrotlar

Modifiye elektrotlar, alt tayin sınırlarını belirlemek (kantitatif tayinlerde), seçiciliği sağlamak ve geliştirmek maksadıyla kullanılmaktadır. Bu sayede reaktif maddelerin kullanılmakta olduğu analitik prosedürlerin geliştirilmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Modifiye elektrotlar alkollerin yükseltgenmesi, hidrojen oluşumu, oksijenin suya indirgenmesi (dört elektronlu) gibi teknolojik önemi bulunan çeşitli reaksiyonlar için katalitik aktivite sağlamaktadır. Elektrot polimer film ile kaplandığı zaman, yüzey özellikleri kontrol edilebildiği için mevcut elektrotlar elektroanaliz amacıyla kullanılabilir (Dumangöz, 2015).

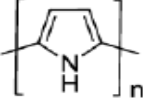
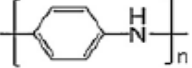
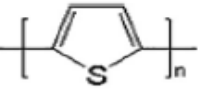
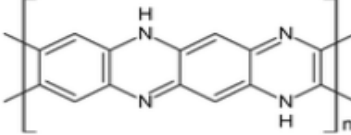
Modifiye elektrotlar ile amaçlanan özellikler:

- Hassasiyet
- Seçicilik
- Geniş bir potansiyel aralıkta kullanılabilir olması
- Kimyasal ve elektrokimyasal stabilite
- Kirlenmeye karşı güçlü direnç göstermesidir.

Bu nedenle, iyi tasarlanmış elektrotlara olan ihtiyaç her geçen gün artmaktadır.

2.3 İletken Polimerler

İletken polimerler, oldukça iyi iletkenliği olan ve polimerin gövdesinin tümünde konjugasyona sahip ikili bağların bulunduğu polimerlerdir. Bu tür polimerlerin iletkenlikleri yarı iletkenler ile metaller arasında olup, çoğunlukla π -elektron yapısına sahiptirler. Konjuge π -elektron düzeyleri üzerinde elektronların serbest bir şekilde hareket edebiliyor olmasıyla biyomoleküllerin elektrokatalitik özellikleri gelişmektedir. Bu durum ise, iletken polimerin biyosensörün tasarımında kullanımına olanak sağlamaktadır. Elektrokimyasal yöntemlerle sentezlenebilen iletken polimerler sadece biyosensörün duyarlılığı, hızı ve seçici olması gibi niteliklerini geliştirmekle kalmayıp, aynı zamanda uygulamalarda kullanılacak olan enzimlerin immobilize olabilmesi için uygun bir ortamı sağlamaktadır. Şekil 2.1’ de bazı iletken polimerler, yapısal gösterimleri ile birlikte görülmektedir (Bayramlı, 2023).

Polimerin adı	Kısa adı	Yapısal gösterimi
Polipirol	(PPy)	
Polianilin	(PANI)	
Politiyofen	(PTh)	
Poli(orto-fenilendiamin)	(PoPD)	

Şekil 2.1 Bazı iletken polimerler ve yapısal gösterimleri

2.3.1 Tiyonin

Tiyonin (TH), fenotiyazin ailesinden olan metakromatik bir boyar maddedir. Şekil 2.2’de kimyasal yapısı gösterilen tiyonin, her iki yanında simetrik olarak bulunan $-NH_2$ gruplarına sahip düzlemsel bir moleküldür.

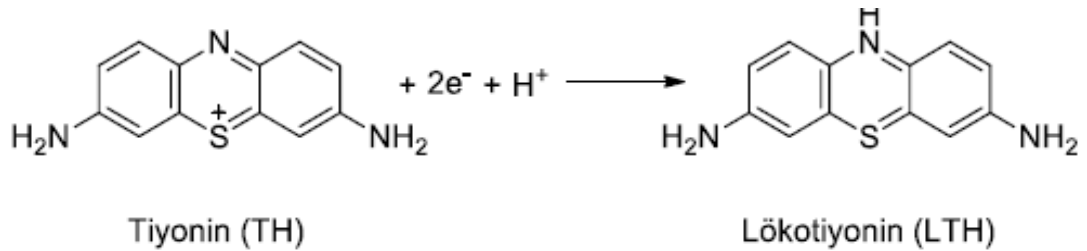


Şekil 2.2 Tiyonin molekülünün üç boyutlu modellemesi ve kimyasal yapısı.

Tiyonin; lüminesans, fotoğraf, lazerler ve analitik kimya materyallerinin boyanması uygulamalarıyla ilgili olduğundan, yüzey aktif maddeler ile tiyoninin etkileşimi çok kuvvetlidir. İlgili maddelerle etkileşen tiyoninin kimyasal ve fiziksel yapısında değişiklikler olmaktadır.

Tiyonin molekülünün elektrokimyasal aktivitesi sayesinde, tiyonin molekülü ile ilgili birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Tiyonin hakkında yapılan literatür araştırmasında, elektrokimyasal olarak polimerleştirilmesi ile elektrot üzerinde farklı kalınlıklarda polimerik film tabakasının oluştuğu çalışmalara çokça rastlanmaktadır. Yapılan çalışmalar incelendiğinde tiyoninin elektronik arabulucu olarak kullanıldığı görülmektedir (Kırlak, 2018).

Bir elektrot malzemesinin politiyonin (PTH) ile modifiye edilmesi esnasında en önemli özelliğin potansiyel tarama genişliği, bilhassa üst potansiyel sınırının olduğu belirtilmiştir. Eğer, üst potansiyel sınırı 0,8 V'tan daha küçük bir potansiyel alınarak tarama işlemi yapılırsa, tiyoninin iki elektron transferi yaparak indirgenmesi sonucu ortaya çıkan lökotiyoine karşılık olan bir dönüşümlü voltamogram gözleneceğinden tiyoninin polimerizasyonunun gerçekleşmemesi rapor edilmektedir. Şekil 2.3'de tiyoninin lökotiyoine dönüştüğü tepkime gösterilmektedir. Düzenli biçimde tiyonin polimer filmini oluşturabilmek için elektrot potansiyelinin, $-NH_2$ grubunun oksidasyon potansiyelinden tiyonin molekülünün küçük olması gerektiği ve bunun $-NH_2$ barındıran aromatik bileşikler için olağan bir durum olduğu belirtilmiştir.



Şekil 2.3 Tiyonin- Lökotiyoine dönüşümü.

2.4 Metal Nanopartiküller

Metal nanopartiküller üstün fizikokimyasal, elektronik ve optik özelliklerde 5-100 nm aralığında bir boyuta sahip tamamıyla metalden oluşan nanomateryallerdir. Metal nanopartiküller çinko, altın, gümüş, platin, ve bakır gibi metallerden oluşabilmektedir. Bu metalik malzemeler diğer nanomalzemelere nazaran biyolojik konjugasyona daha uyumludur. Optik ve spektral özelliklerinin yanında redoks özelliklerini de taşıyabilirler. Elektrokimyasal biyosensör kullanımında sinyal amplifikasyonu yapmaları nedeniyle özellikle tercih edilirler (Şanlı, 2020).

Metalik nanoparçacıkların bazı özellikleri aşağıda sıralanmıştır:

- Kolay fonksiyonelleştirilme
- Biyo-uyumluluk
- Küçük boyutlar
- Hedefe yönelik taşıyıcı olarak kullanılabilme
- Biyomalzeme taşıyıcısı olarak görev almaları
- Görüntüleme

2.4.1 Altın Nanopartiküller

Altın nanopartiküller (AuNP), 1-100 nm boyutlarında olup, suda koloidal metal parçacıklar halinde bulunan altın nanomalzemelerdir. AuNP'ler kimyasal sentezden fiziksel manipülasyona birçok yolla elde edilebilirler (Şanlı, 2020). Bilim insanları son 30 yıl içerisinde AuNP'lerin stabilite, şekil, fonksiyonerlik, çözünürlük ve özellikle de boyutları üzerinde çalışmaktadırlar.

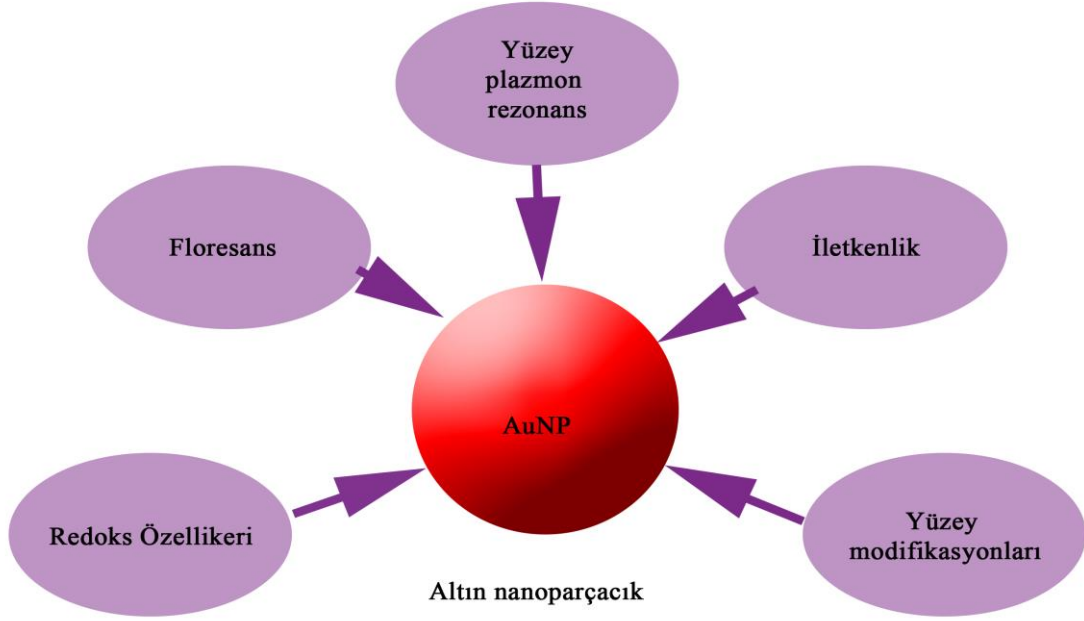
John Turkevich ve ark., 1951 yılında kloroaurik asitin (HAuCl_3), sodyum sitrat ile indirgenmesi neticesinde AuNP sentezlemiş ve boyutlarını incelemelerine rağmen, ilk boyut kontrolünü 1973 yılında yaptıkları çalışmada sitrat miktarını değiştirerek elde etmişlerdir (Şanlı, 2020). Günümüzde farklı alanlarda yaygın olarak kullanıma sunulan AuNP'ler, birçok farklı metotla sentezlenmektedir. Bunların arasında özellikle sitrat ve benzeri metotlar, tiyol grubuna bağlı kaplı AuNP'ler için Brust-Schiffrin metot (Şanlı, 2020), farklı ligantların oluşturduğu bir monolayer kaplanmış AuNP sentezlenebilen yer değiştirme yöntemi sayılabilir. Üstün elektronik ve optik özelliklerinin yanı sıra, uygun ligant çeşitleri kullanılarak iyon uyumlulukları

düzenlenebilmektedir. Yüzey alanının hacme oranları, şekilleri ve boyutları AuNP'leri kaplanan kimyasallar değiştirilerek ayarlanabilmektedir.

AuNP'ler biyosensörlerin tasarlanmasında, fiziksel özellikleri sayesinde önemli rol oynamaktadırlar. Örneğin, biyotanyıcı molekülün analitiyle etkileşimi AuNP'lerin elinde bulundurduğu herhangi bir özelliğini değiştirerek bulunabilir bir sinyal haline gelmesi sağlanabilmektedir. AuNP'ler basit bir yolla sentezlenebilirler ve sentez yöntemleri dikkate alınarak rahatlıkla stabilize edilebilirler (Şanlı, 2020).

AuNP'leri saran yükün nötralleşmesi partiküllerin agregatlaşmasına ve renginin kırmızıdan maviye dönmesini sağlamaktadır. AuNP agregatlaşmasını önlemek amacıyla kaplama ajanları kullanılmaktadır. Bu kaplama ajanlarına örnek olarak küçük moleküller, polimerler veya antikor aptamer gibi biyotanyıcı materyallerden bahsedilebilmektedir. Bu yüzey modifikasyonları ise AuNP'leri mühendislik, kimya, biyoloji ve medikal alanlarda kullanılabilir kılmaktadır. AuNP'lerin fiziksel özelliklerini gösteren Şekil 2.4'te verilmiş ve bazı medikal kullanım alanları da aşağıda sıralanmıştır:

- Sensörler
- Problar
- Fotodinamik terapi
- Terapötik ajanların taşınması
- Tedavi
- Diyagnostik



Şekil 2.4 Altın nanopartiküllerin fiziksel özellikleri.

2.5 Metal Tayini

Ağır metaller (HM'ler) çevrede (sularda ve toprakta) kalıcıdır, bu da bozunamayacakları anlamına gelmektedir. Çevredeki ağır metallerin izlenmesine yönelik sensörlerin geliştirilmesine yönelik birçok çaba sarf edilmiştir. HM'ler çoğunlukla madencilik, eritme veya farklı türdeki atıklar gibi antropik faaliyetlerden gelmektedir. HM'ler arasında bazılarının yaşam için gerekli olmasına rağmen (demir, selenyum, kobalt, bakır, manganez, molibden, çinko), diğer birçoğunun toksik olduğunun unutulmaması gerekmektedir. Örneğin cıva (Hg) sadece kömür yakılmasıyla değil aynı zamanda madencilik veya endüstriyel atıklar yoluyla da çevreye karışmakta ve esas olarak sinir sistemine zarar verdiği bilinmektedir. Kurşun (Pb) otomobil egzozlarından, eski boyalardan, maden atıklarından, yakma fırını külünden veya kurşun borulardan gelen sudan gelmektedir ve ayrıca sinir sistemine zarar verdiği de bilinmektedir. Ağır metal kirliliği en ciddi çevre sorunlarından biridir ve bu konudaki düzenlemeler giderek daha katı hale gelmektedir (March ve ark., 2015).

Ağır metaller genellikle katyonik formda bulunurlar (Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} ...), dolayısıyla bir elektrotta karşılık gelen metale elektro-indirgenebilirler; bu, bir ön konsantrasyon adımı karşılık gelmektedir. Çünkü biriktirme (elektro-indirgeme) süresinin yeterince uzun olması koşuluyla, katyon konsantrasyonu düşük

olsa bile elektrot üzerinde büyük miktarda metal birikebilmektedir. İkinci aşamada anodik potansiyel taraması uygulanmakta, böylece metal ilgili katyona geri oksitlenmektedir. Bu elektrokimyasal reaksiyon son derece hızlıdır, güçlü bir akım vermekte (ortamda başlangıçta mevcut olan metal iyonu miktarıyla orantılıdır) ve yüksek hassasiyet sağlamakta; ayrıca her metal belirli bir potansiyelde oksitlenmekte, bu da özgüllük sağlamaktadır. Bu yöntem Anodik Sıyırma Voltametri (ASV) adı verilir ve HM'lerin ölçümü için son derece uygundur (March ve ark., 2015).

Çizelge 2.1 Sıyırma voltametri teknikleriyle tespit edilebilecek ağır metallerin listesi.

Anodik Sıyırma Voltametri ile belirlenebilen metaller		
Antimon	Galyum	Merkür
Arsenik	Germanyum	Gümüş
Bizmut	Manganez	Talyum
Kadmiyum	İndiyum	Kalay
Bakır	Kurşun	Çinko
Katodik Sıyırma Voltametri ile belirlenebilen türler		
Arsenik	İyodür	Merkaptanlar
Klorür	Selenyum	Tiyosiyanat
Bromür	Sülfür	Tiyo bileşikleri

Gıdaların toksik metal iyonlarıyla kirlenmesinin ana nedeni çevre kirliliğidir. Örneğin, suyun kirlenmesi ve içecek üretiminde kullanılan hammaddelerin (su, meyve ve ilave şeker), ambalaj malzemelerinin ve işleme teknolojilerinin doğal bileşimi, alkolsüz içeceklerin kirlenmesinde ana faktörlerdir (Abdel-Rahman ve ark., 2019). Alkolsüz içeceklerde Cu, Zn, Fe, Pb, Ni, As, Cd, Mn vb. ağır metallerin bulunmasının, üretim sırasında kullanılan su, gıda ve meyvelerden kaynaklanan çevresel kirlenmeden kaynaklanabileceği rapor edilmiştir (Abdel-Rahman ve ark., 2019; Ghuniem ve ark., 2019).

Gıda takviyelerinde (multi-vitamin/multi-mineral tabletler gibi) metallerin belirlenmesi de rapor edilmiştir. Multimineral/vitamin tabletleri dünyada yaygın olarak kullanılmaktadır. Temel vitaminleri (C ve E gibi) ve diğer bazı mineralleri içerirler. Bu tabletler iyi bir mineral ve vitamin kaynağıdır, insan sağlığına herhangi

bir yan etkisi yoktur. İz elementler insan sağlığının korunmasında iyi bir besin takviyesi olarak kullanılmaktadır ancak aşırı miktarda/dozda toksik hale gelmektedir. Çoklu mineral/vitamin tabletleri gibi farmasötik bileşikler, elektrokimyasal tespitlerle tespit edilebilen farklı elektro-aktif fonksiyonel gruplara sahiptir (Paneli & Voulgaropoulos, 1993; Raj ve ark., 2010). Ağır metal iyonlarının besin zinciri yoluyla kirlenmesi, biyolojik birikimleri ve toksik yapıları nedeniyle eser düzeylerde bile insan sağlığı açısından önemli tehlikeler oluşturabilmektedir (Xu ve ark., 2014).

Doğal kaynaklar arasında su, tüm canlılar için çok önemlidir ve toksik metal iyonlarının su kirliliği, insan vücudunda izin verilen düzeyin üzerinde konsantrasyonda emilmesi durumunda insan sağlığı ve hijyen açısından ciddi risklere yol açabilir. Bu nedenle günlük yaşamda Cu (II) içeren iyonların niteliksel ve niceliksel olarak belirlenmesi oldukça gereklidir (Bhat ve ark., 2019; Sriram ve ark., 2017).

Bakır, insan vücudunun normal bir süreci sürdürmesi için gerekli olan temel eser elementlerden biridir. Bazı gıdalarda doğal olarak bulunur ve besin takviyesi olarak kullanılmaktadır. Ancak aşırı bakır alımı hepatite neden olabilir ve ayrıca sarılık, karaciğer sirozu ve hemolitik kriz vb. oluşabilir (Wan ve ark., 2015). Öte yandan bakır eksikliği hematopoez, kemik metabolizması, kardiyovasküler bozukluklar, sindirim ve sinir sistemi bozuklukları ile kendini gösterir (Bingöl ve ark., 2010). Bu nedenle, insan sağlığını korumak amacıyla, çeşitli su ve gıda numunelerindeki Cu (II) içeriğinin, bunların insan tüketimi için güvenlik ve kalite açısından izlenmesi gerekmektedir.

Ağır metal iyonlarının eser düzeyde belirlenmesi kolay bir iş değildir. Son zamanlarda, Cu (II) dahil metal iyonlarının tatmin edici sonuçlarla belirlenmesi için çeşitli ileri spektroskopik teknikler kullanılmıştır. Ancak bu yöntemlerin zaman alıcı olması, pahalı olması, ağır aletlerin kullanılması ve metallerin yerinde analizine uygun olmaması gibi bilinen eksiklikleri ve zorlukları vardır. Üstelik bu teknikler birçok karmaşık adım ve beceri gerektirmektedir. Buna karşılık, günümüzde elektrokimyasal teknikler, mükemmel duyarlılık, kolay minyatirizasyon, hızlı analizler, basit hazırlık, taşınabilirlik, saha uygulanabilirliği, düşük maliyetli bakım ve çok küçük örnek miktarlarıyla çok düşük konsantrasyonları tespit etme yeteneği gibi avantajları

nedeniyle birçok metal iyonunun belirlenmesinde en etkili teknikler olarak uygulanmıştır (Kokkinos & Economou, 2014; Setiyanto ve ark., 2022; Zuo ve ark., 2022).

2.6 Önceki Çalışmalar

Gümüş(I) iyonlarının poli(vinilferrosenyum)/klorür (PVF⁺Cl⁻) ile modifiye edilmiş platin elektrotunda önderiştirilmesi ve diferansiyel puls anodik sıyırma voltametri ile tayini çalışılmış olup, belirlenen optimum koşullarda 1×10^{-3} M- 5×10^{-5} M ve 5×10^{-6} M- 1×10^{-8} M derişim aralıklarında iki adet doğrusal kısmı bulunan bir kalibrasyon eğrisi elde edilmiş ve tayin sınırının 1×10^{-9} M olduğu yöntem için 1×10^{-6} M Ag⁺ çözeltisiyle bağıl standart sapma 9.56 % (n = 6) olarak hesaplanmıştır. Ayrıca klorür kompleksleri oluşturduğu bilinen Hg²⁺, Fe³⁺ ve Pb²⁺ iyonları için girişim çalışması yapılmış ve modifiye elektrot, gümüş iyonları eklenmiş çeşme suyunda test edilmiştir (Sönmez Çelebi ve ark., 2014).

Sulu çözeltilerde Hg²⁺ iyonlarının tayini için poli(vinilferrosenyum) (PVF⁺)-modifiye platin elektrot üzerinde yeni bir yüzey geliştirilmiştir. Polimer, PVF⁺ClO⁴⁻ olarak sabit potansiyel elektroliz kullanılarak platin elektrot üzerine elektrotreçine edilmiş ve ardından, Cl⁻ iyonları aniyon değişimi ile polimer matrise bağlanmış ve modifiye edilmiş elektrot Hg²⁺ çözeltisine batırılmıştır. Hg²⁺, polimer matrisinde adsorpsiyon ve Cl⁻ ile kompleksleşme reaksiyonu ile önceden konsantre edilmiştir. Hg²⁺ tayini, Hg²⁺ indirgendikten sonra diferansiyel puls anodik sıyırma voltametri (DPASV) ile gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan elektrot ile 5×10^{-10} M'ye kadar civa iyonları tespit edilebilmekte olup, 1×10^{-6} M konsantrasyonunda (n = 6) bağıl standart sapma %6.35 olarak hesaplanmıştır. Ag⁺, Pb²⁺ ve Fe³⁺ iyonlarının Hg²⁺'ye göre iki farklı konsantrasyon oranında girişim etkileri de çalışılmıştır. Geliştirilen elektrot, su örneklerinde Hg²⁺ tayini için kullanılmıştır (Sönmez Çelebi ve ark., 2009).

Camsı karbon elektrot, Au HD'lerin oluşumunda önemli bir rol oynayan sitozin varlığında tek adımlı elektrodpozisyon yoluyla altın hiyerarşik dendritler (Au HD'ler) ile modifiye edilmiştir. Modifiye edilmiş elektrotlar, kare dalga sıyırma voltametri ile Pb²⁺ ve Cu²⁺'nin eş zamanlı tayini için kullanılmıştır. Pik akımları, 5.0 ila 15.0 µM aralığındaki Pb²⁺ ve Cu²⁺ konsantrasyonlarıyla iyi bir lineer ilişki göstermiştir. Damıtılmış su örneklerinin geri kazanımları, Pb²⁺ ve Cu²⁺ için sırasıyla %94.0 ila

%107.4 aralığında ve bunların bağıl standart sapmaları sırasıyla %2.7 ila %4.3 aralığında bulunmuştur (n=3) (Fei ve ark., 2014).

Altın nanoparçacıklar (AuNPs) ile modifiye edilmiş tek kullanımlık serigrafi baskılı karbon dizileri tanımlanmıştır. AuNP-modifiye serigrafi baskılı karbon dizileri, AuNP-SPCE dizileri olarak adlandırılmış olup, döngüsel voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. AuNP-SPCE dizileri, kurşun ve bakıra karşı mükemmel elektrokatalitik aktivite sergilemektedir. İki iyi tanımlanmış ve tamamen çözülmüş anodik sıyırma piki, sırasıyla Pb (II) için 20 mV ve Cu (II) için 370 mV'de, her ikisi de Ag/AgCl'ye karşı görülebilmektedir. Kare dalga anodik sıyırma voltametrisi, Pb (II) ve Cu (II)'yi musluk suyundaki ikili karışımlarında eş zamanlı olarak analiz etmek için kullanılmıştır. Pb (II) için lineer çalışma aralığı $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ ile $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ arasında, hassasiyeti $5.94 \mu\text{A}.\mu\text{g}^{-1}.\text{L}.\text{cm}^{-2}$ olarak bulunmuştur. Cu (II) için ilgili veriler, $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ ile $150 \mu\text{g.L}^{-1}$ arasında bir çalışma aralığına ve $3.52 \mu\text{A}.\mu\text{g}^{-1}.\text{L}.\text{cm}^{-2}$ hassasiyete sahip olarak elde edilmiştir. Tayin limitleri sırasıyla 2.1 ng.L^{-1} ve 1.4 ng.L^{-1} 'dir (Kanyong ve ark., 2016).

HAuCl_4 'ün, tiyonin çözeltisinde ko-oksidan olarak kullanıldığı tek aşamalı bir reaksiyonla poltiyonin-Au nanokompozitleri (PTH-Au) hazırlanmış ve hazırlanan PTH-Au, elektrokimyasal doping/dedoping sürecinde protonların ve elektronların çift katılımına dayanan kendiliğinden elektrokimyasal aktivite sergilemiştir. Bu nedenle, PTH-Au'nun tepkisinde proton ve elektronun ortak katılımına dayanan yüksek izoelektrik nokta (pI) biyobelirteci tespit etmek için etiket içermeyen bir elektrokimyasal immüno-sit belirlenmiştir (model olarak tripsin kullanılmış). Tripsin'in pI değerinden daha düşük pH değerlerine sahip bir tespit tamponunda, pozitif yüklü tripsin, PTH-Au'nun akım tepkisini azaltmak için proton ve elektron transferini eş zamanlı olarak engellemiştir. Akımın azalan genliği, pankreasın sağlık durumunu belirlemek için kullanılabilen tripsin konsantrasyonunu ölçmek için kullanılabilir. Önerilen immüno-sit, geniş bir lineer aralık, düşük tespit limiti ve yüksek özgüllük gösterdiği pH 5,5'teki bir tespit tamponunda başarıyla uygulanmıştır. Elde edilen immüno-sensör, tripsini insan serumunda doğru bir şekilde tespit etmek için başarıyla kullanılmıştır. Ayrıca, bu algılama stratejisinin, nispeten yüksek pI (>7) değerine sahip diğer önemli biyobelirteçleri tespit etmek için kullanılabileceği düşünülmektedir (Weng ve ark., 2015).

Politiyonin/altın nanopartikül (PTH/AuNPs) kompozitlerine dayalı yüksek seçici elektrokimyasal bir sensör kullanarak, epinefrin (EP) tespiti için modifiye edilmiş camı karbon elektrot (GCE) üzerinde gerçekleştirilmiştir. PTH/AuNPs modifiye GCE üzerinde, fosfatlı tampon çözeltisinde (pH 6.0) EP'nin oksidatif davranışına yüksek bir yanıt elde edilmiş; bu da diferansiyel darbe voltametri (DPV) kullanarak EP'nin duyarlı bir şekilde algılanmasına olanak tanımıştır. Elektrokimyasal sensör, PBS'de geniş bir lineer aralıkta (1 ila 40 mg/L) EP'yi seçici bir şekilde ölçebilmiş, 0.3 mg/L (S/N = 3) algılama limiti ve yüksek tekrarlanabilirlik sağlamıştır. Geliştirilen elektrokimyasal sensör, seyreltilmiş bir serumda EP tespiti için uygun bir şekilde uygulanabilir. Ayrıca, EP konsantrasyonları ile çeşitli seyreltilmiş serumlardaki akımlar arasındaki iyi lineer regresyon, önerilen yöntemin karmaşık klinik koşullar için umut vadeden bir yaklaşım olarak potansiyelini göstermiştir (Huang ve ark., 2015).

Paladyum nanoparçacıkları (Pd NP'ler) ile homojen bir şekilde dekore edilmiş gözenekli aktif karbonun (PAC) üretilmesi için etkili bir yöntem gösterilmiştir. Pd NP'ler, PAC üzerinde (Pd@PAC) KOH aktivasyonu ve termal indirgeme yöntemi ile yerinde indirgenmiştir. Morfoloji araştırması, Pd@PAC'ın yüzeyinde eşit bir şekilde dağılmış Pd NP'leri olan tipik bir bağlantılı mikroporlar ve mezoporlar mimarisine sahip olduğunu göstermektedir. Pd@PAC modifiye camı karbon elektrot (Pd@PAC/GCE), kare dalga anodik sıyırma voltametri (SWASV) ile eser miktarda Cd^{2+} , Pb^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarının tespiti için kullanılmıştır. Aynı deneysel koşullar altında mükemmel hassas ve seçici bir şekilde ağır metal iyonlarını eş zamanlı ve ayrı ayrı algılamış, aynı zamanda iyi anti-girişim, yeniden üretilebilirlik, tekrarlanabilirlik ve kararlılık sergilemiştir. Ayrıca, Pd@PAC/GCE, ağır metal iyonlarını gerçek örnek türlerinde tespit etmek için kullanılmış, bu da gerçek çevre tespitinde potansiyel uygulamaları göstermiştir (Zhang ve ark., 2019).

Bir aflatoksin B1 (AFB1) elektrokimyasal immünosensörü, aflatoksin B1-sığır serum albümini (AFB1-BSA) konjugatının bir politiyonin (PTH)/altın nanopartikülleri (AuNP) ile değiştirilmiş camı karbon elektrot (GCE) üzerinde immobilizasyonu ile geliştirmiştir. AFB1-BSA konjugatının yüzeyi, immün sensörlerin test çözeltisindeki iyonlara spesifik olmayan bağlanmasını önlemek amacıyla yaban turpu peroksidazı (HRP) ile kaplanmıştır. AFB1 immünosensörü, 62 mV'lik bir döngüsel voltametik

(CV) tepe ayırma (ΔE_p) değeriyle belirtildiği gibi yarı geri dönüşümlü bir elektrokimya sergilemiştir. AFB1'in saptanmasına yönelik deneysel prosedür, serbest anti-aflatoksin B1 (anti-AFB1) antikorumun bağlanma bölgeleri için serbest AFB1 ile hareketsizleştirilmiş AFB1-BSA konjugatı arasında bir rekabetin kurulmasını içermektedir. İmmunosensörün diferansiyel puls voltametri (DPV) yanıtları (pik akımları), dinamik lineer aralıkta (DLR) 0.6- 2.4 ng/mL AFB1 ve 0.07 ng/mL AFB1 tayin limiti içinde serbest AFB1 konsantrasyonu arttıkça azaldığı görülmüştür. Bu immün algılama prosedürü, geleneksel ELISA bazlı immün sensörlerde normal olarak kullanılan enzim etiketli ikincil antikora olan ihtiyacı ortadan kaldırmıştır (Owino ve ark., 2008).

Cu (II) tespiti için kare dalga anodik sıyorma voltametri (SWASV) platformunu tanımlamışlardır. Geliştirilen platform, amino-indirgenmiş grafen oksit ($\text{NH}_2\text{-rGO}$) ve β -siklodekstrin ($\beta\text{-CD}$) kullanımına dayanmaktadır ve bunlar camı karbon elektrot (GCE) yüzeyine kendi kendine monte edilmiştir. Oluşan modifiye GCE'nin hidrofilitik ve elektrokimyasal performansı, statik temas açılarının ölçümü, çevrimsel voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile araştırılmıştır. Cu (II), -1.1 V'da indirgenmiş ve ardından -0.012 V'da tekrar yükseltgenmiştir. Optimum deneysel koşullar altında, modifiye GCE, 30 nM ile 100 μM arasındaki Cu (II) konsantrasyonuna bağlı olarak sıyırma pik akımlarında (-0.3 ila +0.25 V arasında sürüklenme) mükemmel SWASV yanıtı sergilemiştir. Algılama limiti 2.8 nM'dir. İyi çoğaltılabilirlik gösteren modifiye GCE, stabil, yüksek hassas ve seçicidir. Sentetik ve gerçek su örneklerinde Cu (II) tespiti için başarıyla uygulanmıştır. Hızlı elektron transfer hızı ve $\text{NH}_2\text{-rGO}/\beta\text{-CD}$ kompozitinin basitçe hazırlanması, onu ağır metal iyonlarının algılanmasındaki uygulamalar için umut verici bir elektrot malzemesi haline getirmektedir (Huang ve ark., 2015).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Voltametri

Tarihsel olarak, elektrokimyanın şu anda voltametri olarak adlandırdığımız dalı, Çek kimyager Jaroslav Heyrovsky'nin 1922'de polarografiyi keşfetmesi ve bu sayede 1959 Nobel Kimya Ödülü'nü almasıyla geliştirilmiştir. İlk voltametrik yöntemler, rutin analitik kullanım için ideal olmamalarına neden olan birtakım zorluklarla karşılaşmıştır. Ancak, 1960'lar ve 1970'lerde voltametri alanında teoride,

metodolojide ve aletlerde önemli ilerlemeler kaydedilmiş, bu da duyarlılığı artırmıştır ve analitik yöntemlerin repertuarını genişletmiştir. Bu ilerlemelerin düşük maliyetli işlemsel amplifikatörlerin ortaya çıkışıyla aynı döneme denk gelmesi, nispeten ucuz aletlerin hızlı ticari gelişimini de kolaylaştırmıştır.

Tüm voltametrik tekniklerin ortak özelliği, bir elektrot üzerine bir potansiyel (E) uygulanması ve bu elektrokimyasal hücrede akan akımın (i) izlenmesidir. Birçok durumda, uygulanan potansiyel değiştirilmekte veya akım bir süre boyunca (t) izlenmektedir. Bu nedenle, tüm voltametrik teknikler, E, i ve t'nin bir fonksiyonu olarak tanımlanabilmektedir. Potansiyometri gibi pasif tekniklere karşı aktif teknikler olarak kabul edilebilmektedir. Çünkü uygulanan potansiyel, elektrot yüzeyindeki elektroaktif bir türün elektrokimyasal olarak indirgenmesine veya oksitlenmesine zorlanmakta, bu da bir değişikliğe neden olmaktadır.

Çeşitli voltametrik tekniklerin analitik avantajları arasında, hem inorganik hem de organik türler için oldukça geniş bir doğrusal konsantrasyon aralığı (10^{-12} ile 10^{-1} M arası), birçok kullanışlı çözücü ve elektrolit, geniş bir sıcaklık aralığı, hızlı analiz süreleri (saniyeler), birkaç analitin eş zamanlı belirlenmesi, kinetik ve mekanistik parametrelerin belirlenebilmesi yeteneği, iyi geliştirilmiş bir teori ve bu nedenle bilinmeyen parametrelerin değerlerini makul bir şekilde tahmin etme yeteneği, farklı potansiyel dalga formlarının üretilip küçük akımların ölçülebilmesi kolaylığı bulunmaktadır.

Voltametrik deneyin gerçekleştirildiği elektrokimyasal hücre, bir çalışma elektrotu, bir referans elektrotu ve genellikle bir karşıt elektrotu içermektedir. Genel olarak, bir elektrot, üzerinden bir yük transfer edilebilecek veya etkileri hissedilebilecek bir arayüz sağlamaktadır. Çalışma elektrotu, ilgi alanındaki reaksiyon veya transferin gerçekleştiği yer olduğundan, elektroda her zaman çalışma elektrotu olarak atıfta bulunmaktadır. Bir madedeye uygun potansiyel uygulanarak, çalışma elektrotunun yüzeyindeki bir maddenin indirgenmesi veya oksidasyonu, yeni malzemenin elektrot yüzeyine kütleli taşınmasıyla ve bir akımın üretilmesiyle sonuçlanmaktadır. Voltametrik tekniklerin çeşitli türleri ilk bakışta çok farklı görünse de temel prensipleri ve uygulamaları aynı elektrokimyasal teoriden türetilmiştir.

3.1.1 Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü voltametri (CV), birçok kimya alanında önemli ve yaygın bir şekilde kullanılan elektroanalitik bir teknik haline gelmiştir. Genellikle nicel analizlerde kullanılmaz, ancak redoks süreçlerinin çalışması, reaksiyon ara ürünlerinin anlaşılması ve reaksiyon ürünlerinin stabilitesinin elde edilmesi için yaygın bir şekilde kullanılır.

Bu teknik, bir çalışma elektrotundaki uygulanan potansiyeli ileri ve geri yönlere (belirli bir tarama hızında) değiştirerek akımı izleme prensibine dayanmaktadır. Örneğin, başlangıç taraması, negatif yönde akım potansiyeline kadar olabilmektedir. Bu noktada tarama tersine çevrilir ve pozitif yönde çalıştırılmaktadır. Analize bağlı olarak, bir tam döngü, kısmi bir döngü veya bir dizi döngü gerçekleştirilmektedir.

3.1.2 Normal Puls Voltametri

Bu teknik, artan genlikteki bir dizi potansiyel pulsu kullanmaktadır. Akım ölçümü genellikle her pulsun sonunda yapılmakta ve bu, şarj akımının düşmesi için zaman tanımaktadır. Genellikle karıştırılmamış bir çözültide ya da DME'de (normal puls polarografisi olarak adlandırılır) veya katı elektrotlarda gerçekleştirilmektedir. Potansiyel, başlangıç potansiyeli E_i 'den puls şeklinde uygulanmaktadır. Pulsun süresi, t , genellikle 1 ila 100 ms arasında değişmekte ve pulslar arasındaki süre genellikle 0.1 ila 5 saniye arasında değişmektedir. Elde edilen voltamogram, örneklenen akımı dikey ekseninde ve pulsun uygulandığı potansiyeli yatay ekseninde göstermektedir.

3.1.3 Diferansiyel Puls Voltametri

Bu teknik, potansiyelin bir dizi puls ile tarandığı normal puls voltametri ile kıyaslanabilmektedir. Ancak, her bir potansiyel pulsu sabit, küçük bir genlikte (10 ila 100 mV) ve yavaş değişen bir temel potansiyel üzerine eklenmiş olarak NPV'den farklı olmaktadır. Her puls için akım iki noktada ölçülmekte; birinci nokta (1), puls uygulamasından hemen önce ve ikinci nokta (2), pulsun sonunda. Bu örnekleme noktaları, nonfaraday (şarj) akımının düşmesine izin vermek amacıyla seçilmektedir. Her puls için bu noktalarda yapılan akım ölçümleri arasındaki fark, temel potansiyel üzerine karşı belirlenmekte ve çizilmektedir.

3.1.4 Kare Dalga Voltametrisi

Kare dalga voltametrisindeki uyarı sinyali, bir basamak dalga formu üzerine bindirilmiş E_{sw} büyüklüğündeki simetrik kare dalga pulsundan oluşmaktadır. Burada kare dalga pulsunun ileri yönlü pulsu basamak adımıyla çakışmaktadır. Net akım, i_{net} , ileri ve geri akımlar arasındaki farkın ($i_{ileri} - i_{geri}$) alınmasıyla elde edilir ve redoks potansiyeli üzerinde merkezlenmektedir. Tepe yüksekliği, elektroaktif türün konsantrasyonu ile doğru orantılıdır ve doğrudan 10^{-8} M gibi düşük tespit limitleri mümkün olmaktadır.

Kare Dalga Voltametrisi'nin birkaç avantajı bulunmaktadır. Bunlar arasında mükemmel duyarlılık ve arka plan akımlarının reddedilmesi bulunmaktadır. Başka bir avantaj da hızıdır. Bu hız, bilgisayar kontrolü ve sinyal ortalaması ile birleştirildiğinde, deneylerin tekrarlanabilir bir şekilde gerçekleştirilmesine ve sinyal-gürültü oranının artmasına olanak tanımaktadır. Kare dalga voltametrisinin uygulamaları, önceki, sonraki veya katalitik homojen kimyasal reaksiyonlara ilişkin elektrot kinetiğinin incelenmesini, bazı türlerin eser seviyelerde belirlenmesini ve bunun HPLC'de elektrokimyasal tespitle kullanımını içermektedir.

3.1.5 Sıyırma Voltametrisi

Sıyırma yöntemi çok basit olarak şöyle tanımlanabilir. Bir ön deriştirme basamağında elektrot üzerinde biriktirilen maddenin sonra herhangi bir polarografik teknikle sıyırılması, yani çözeltiye geri verilerek ölçülmesidir. Sıyırma iki basamaklı olup genellikle metallere uygulanan bir yöntemdir. Sıyırma voltametrisini: 1. Anodik, 2. Katodik, 3. Potansiyometrik, 4. Adsorptif sıyırma yöntemleri olarak dört grupta incelenebilmektedir.

3.1.6 Anodik Sıyırma Voltametrisi

Analit sadece elektrot yüzeyinde adsorpsiyonla (yani elektroliz olmadan) biriktirilmektedir, daha sonra analitik sinyal vermek için elektroliz edilmektedir. ASV, iz metal tayini için en yaygın olarak kullanılan kantitatif ve analitik bir tekniktir. Pratik tespit sınırı partrilyon (10^{-12}) aralığında bulunmaktadır. Bu düşük tespit sınırı, nispeten ucuz cihazlar kullanarak dört ila altı iz metalin aynı anda belirlenebilmesi yeteneği ile birleşmektedir. Numune çözeltisindeki metal iyonları, yeterli negatif potansiyel uygulanarak bir cıva elektrotu içine belirli bir süre boyunca konsantre edilmektedir. Bu amalgam halindeki metaller daha sonra uygulanan potansiyeli pozitif yönde

tarayarak cıvadan çıkarılmaktadır (oksitlenir). Elde edilen tepe akımları, i_p , her bir metalin numune çözeltisindeki konsantrasyonuna orantılıdır ve tepe potansiyeli, E_p , her metal için özeldir. Cıva kullanımı, ASV için çalışma aralığını yaklaşık olarak -1.2 V'ye kadar olan SCE karşısında 0 ile sınırlamaktadır. İnce cıva filmlerinin veya Hg mikroelektrotların kullanımı ve kare dalga voltametri gibi puls teknikleri, ASV'nin tespit sınırlarını önemli ölçüde düşürebilmektedir. Numunedeki birden fazla metal iyonu ile, ASV sinyali bazen ZnCu gibi intermetalik bileşimlerin oluşumuyla karmaşık hale gelebilmektedir. Bu, ilgili metallerin çıkarma tepe noktalarını kaydırabilir veya bozabilmektedir. Bu problemler, biriktirme süresini ayarlayarak veya biriktirme potansiyelini değiştirerek genellikle önlenmektedir.

3.1.7 Kare Dalga Anodik Sıyırma Voltametri

Bu teknik, analitin bir elektrot yüzeyine önceden biriktirilip ardından anodik sıyırma yöntemiyle tespit edilmesini içermektedir.

Kare dalga voltametri, potansiyeli belirli bir frekansta hızlı bir şekilde değiştiren bir voltametri tekniğidir. Anodik sıyırma ise önce analitin biriktirilip daha sonra elektrot yüzeyinden çıkarılmasıdır. Bu işlem, biriktirilen analitin elektrot yüzeyindeki konsantrasyonunu artırır, bu da daha hassas tespit olanağı sağlamaktadır. Bu teknik, özellikle metal analizlerinde, özellikle iz element tayinlerinde kullanılır. Metal iyonları önce bir cıva elektrotunda biriktirilir, ardından kare dalga voltametri ile elektrot yüzeyinden sıyırılır. Bu sıyırma işlemi sırasında oluşan akım değişiklikleri, analitin konsantrasyonu ile doğru orantılıdır ve bu şekilde metal analizi gerçekleştirilir.

3.1.8 Diferansiyel Puls Anodik Sıyırma Voltametri

Bu teknik, biriktirilen analitin anodik sıyırma yöntemiyle tespit edilmesini içermektedir.

DPASV, anodik sıyırma voltametrisinin bir türevidir ve özellikle iz element analizlerinde kullanılmaktadır. Bu teknikte, analit önce bir elektrot yüzeyinde biriktirilmekte ve daha sonra voltametik bir tarama sırasında elektrot yüzeyinden çıkarılmaktadır. Diferansiyel puls voltametri, her voltametik pulsun sıyırma akımının ölçüldüğü bir tekniktir.

Bu yöntem, özellikle metal iyonlarının belirlenmesi amacıyla kullanılmaktadır. Biriktirme sırasında oluşan akımların çeşitli metal iyonlarına özgü olduğu göz önüne

alındığında, her bir metalin belirlenmesi mümkündür. DPASV, yüksek hassasiyeti ve seçiciliği nedeniyle iz element analizlerinde tercih edilen bir tekniktir.

3.1.9 Katodik Sıyırma Voltametrisi

KSV, cıva iyonu ile çözünmeyen tuzlar oluşturan maddeleri belirlemek için kullanılabilir. Bu tür maddeleri içeren bir çözeltide bir cıva elektrotuna nispeten pozitif bir potansiyel uygulamak, cıva elektrotunun yüzeyinde çözünmeyen bir film oluşturmaktadır. Ardından negatif yönde bir potansiyel taraması, biriktirilen filmi çözeltiye indirgemektedir (sıyırılacaktır). Bu yöntem, halojenürler, selenid ve sülfür gibi inorganik anyonları, aynı zamanda MoO_4^{2-} ve VO_3^{5-} gibi oksianyonları belirlemek için kullanılmıştır. Ayrıca, birçok organik bileşik, nükleik asit bazları gibi, ayrıca çözünmeyen cıva tuzları oluşturmada ve KSV ile belirlenebilmektedir.

3.1.10 Potansiyometrik Sıyırma Voltametrisi

Bu teknik anodik sıyırma amalgam yapmış olan metalin tekrar yükseltgenerek ölçülmesinde kullanılan yöntem olması bakımından değişiklik göstermektedir. Potansiyometrik sıyırma konsantrasyon basamağından sonra sabit potansiyel uygulanmasına son verilmekte ve toplanmış olan metaller bir yükseltgen madde ile (örneğin O_2 , Hg (II)) yükseltgenmektedir. Bu madde çözeltide bulunmaktadır veya uygun değerinde bir sabit akım uygulanarak da bu işlem yapılmaktadır. Bu yükseltgenme sırasında çalışma elektrotunun potansiyeli değişir, bu potansiyel zamana karşı kaydedilmektedir. Bu eğri sıyırma platosudur. Redoks titrasyon eğrilerinde olduğu gibi iki eşdeğerlik noktası arasındaki süre bu zaman aralığında yükseltgenmiş olan maddenin konsantrasyonunun ölçüsü olarak karşımıza çıkmaktadır.

3.1.11 Adsorptif Sıyırma Voltametrisi

Adsorptif Sıyırma Voltametri (AdSV), anodik ve katodik sıyırma yöntemlerine oldukça benzerdir. Temel fark, analitin önceden biriktirilme adımının elektroliz yoluyla birikim yerine, elektrot yüzeyinde adsorpsiyon veya kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotlarda belirli reaksiyonlar aracılığıyla gerçekleştirilmesidir. AdSV kullanılarak birçok organik tür (örneğin heme, klorpromazin, kodein ve kokain) mikromolar ve nanomolar konsantrasyon seviyelerinde belirlenmiştir; aynı zamanda inorganik türler de belirlenmiştir. Adsorbe edilen tür, konsantrasyona orantılı genlikte

bir pik şeklinde voltametrik bir yanıt veren DPV veya SWV gibi voltametrik bir teknik kullanılarak nicelendirilmektedir.

3.2 Deneysel Çalışmalar

3.2.1 Kullanılan Kimyasallar

Sigma Aldrich'ten tiyonin asetat, hidroklorik asit (HCl), bakır(II)nitrat-trihidrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), potasyum klorür (KCl), çinko sülfat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), baryum klorür ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), sodyum klorür (NaCl), demir(III) klorür ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), magnezyum sülfat ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), kalsiyum klorür (CaCl_2) kimyasalları ve çözeltilerin hazırlama işleminde saf su kullanılmıştır.

3.2.2 Hazırlanan Çözeltiler

Çalışmaların yapıldığı sulu çözeltilerin hazırlanması için saf su kullanılmıştır. 50 μM tiyonin asetat kullanılarak monomer çözeltisi olan tiyonin hazırlanmıştır. 20mM ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) çözeltisini hazırlamak için 20mM HCl kullanılmıştır. Çalışma elektrotu SPE üzerine 50 μL damlatılan çözeltilerin hepsi deney öncesinde azot gazı geçirilerek oksijenden arındırılmıştır.

3.2.3 Kullanılan Cihazlar

Deneyleerin tümü IVIUM Pocketstat cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Sensör sisteminin elektrokimyasal karakterizasyonu Hitachi SU 1510 model Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile yapılmış olup Enerji Dağılımı X-Işınları Spektroskopisi (EDS) kullanılarak sensör sisteminin Cu içeriğinin analizi gerçekleştirilmiştir.

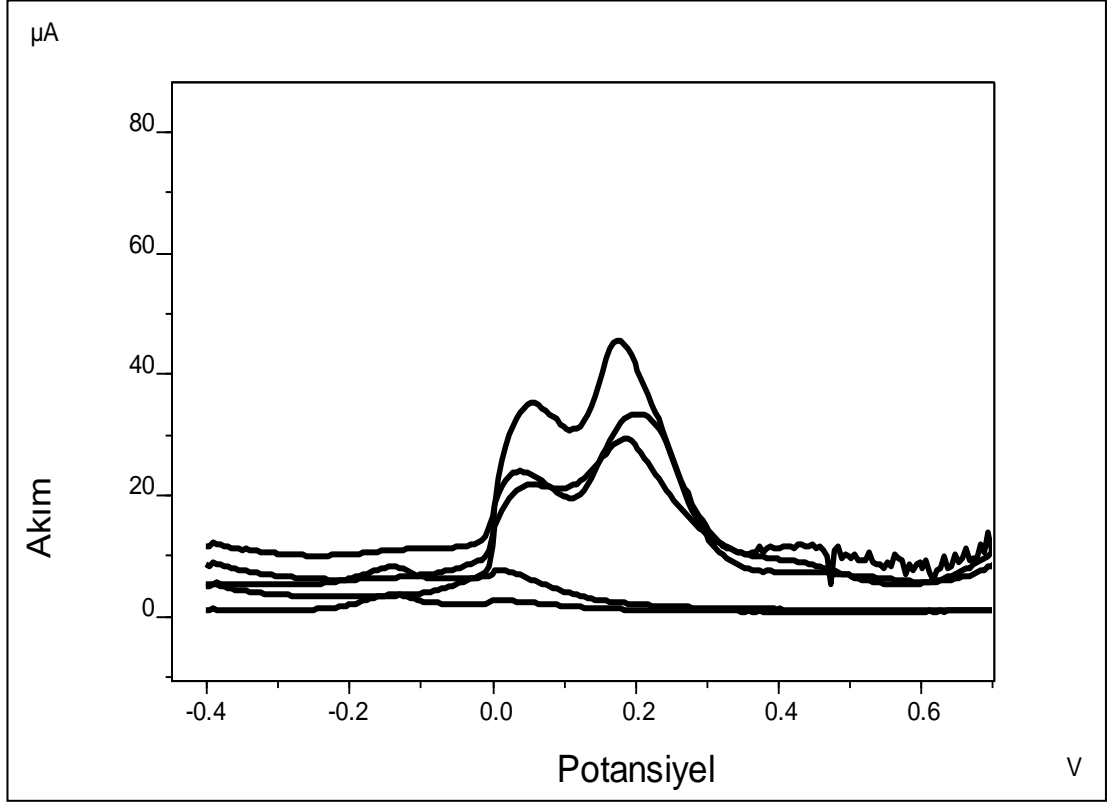
3.2.4 Çalışma Elektrotunun Temizliği ve Kullanıma Hazırlanması

Çalışma sırasında kullanılacak olan elektrotların temizliği sonuçların güvenilirliği ve doğruluğu açısından oldukça önemli bir yer tutmaktadır. Bunun için öncelikle çapı 4 mM olan çalışma elektrotu SPE; 75 μL , 0.05 M HCl çözeltisi damlatılarak dönüşümlü voltametri (CV) yöntemi ile 5 çevrim temizleme işlemi yapılmıştır. Elektrot saf su ile temizlenip kurutulmuş olup, sonraki aşamalar için hazırlanmıştır.

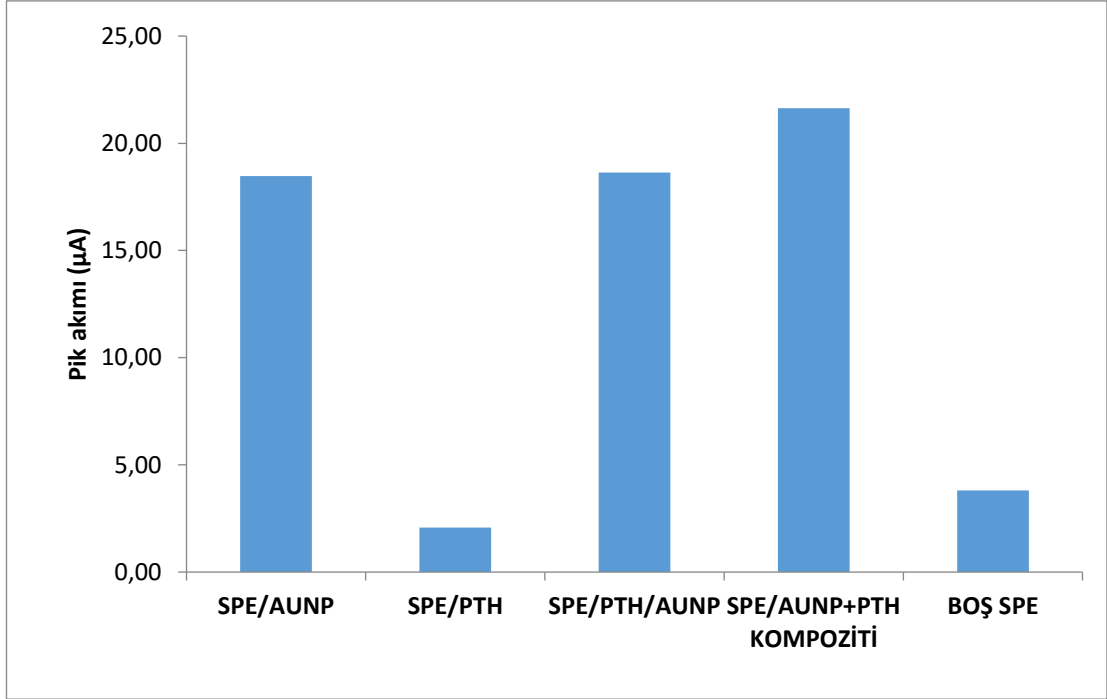
4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1 Optimum Sensör Konfigürasyonunun Belirlenmesi

Öncelikle en iyi cevap verecek sensör sisteminin belirlenmesi için Kare Dalga Voltametri (SWV) yöntemi kullanılmıştır. Çalışma elektrotu yüzeyinin modifiye edilmesi işlemi için elektrot yüzeyine farklı konfigürasyonlar ile denemeler yapılarak Şekil 4.1'deki voltamogramlar elde edilmiş ve Şekil 4.2'de görüldüğü üzere elde edilen akımlar grafiğe geçirildiğinde Cu^{2+} tayinine en iyi cevap veren pikin SPE üzerine kaplanan AuNP+PTH kompoziti ile elde edildiği gözlenmiştir. Bunun sonucunda Cu(II) tayini için kullanılacak modifiye elektrot sisteminin Altın nanopartikülleri ile politiyoninin yüzeye aynı anda kaplandığı SPE/AuNP+PTH sistemi olduğuna karar verilmiştir.



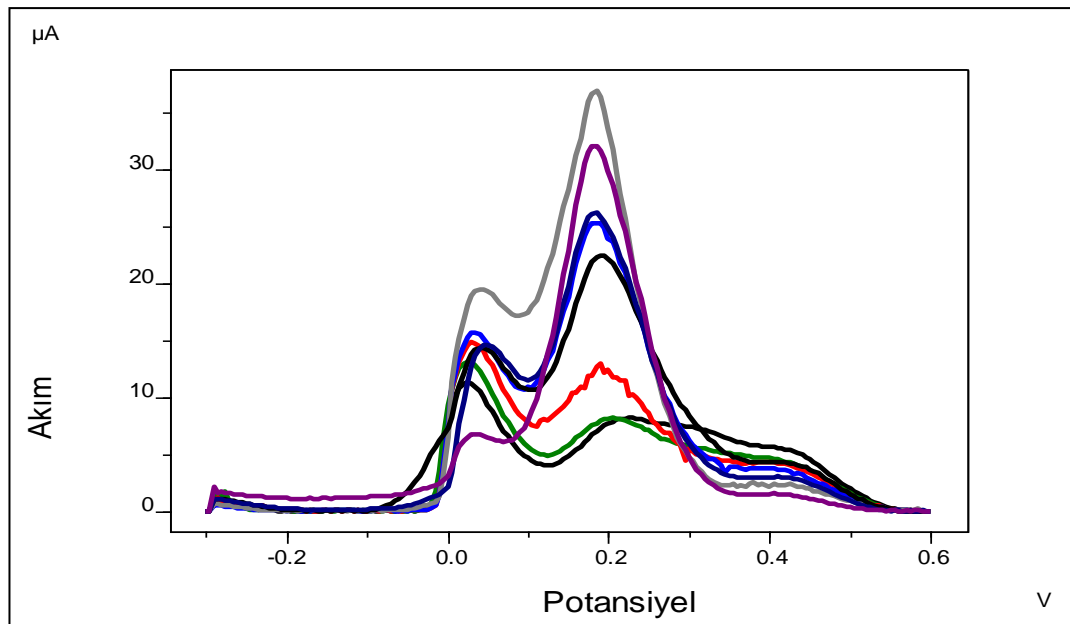
Şekil 4.1 Elektrot yüzeyinde farklı sensör sistemlerinin pik akımlarına etkisi



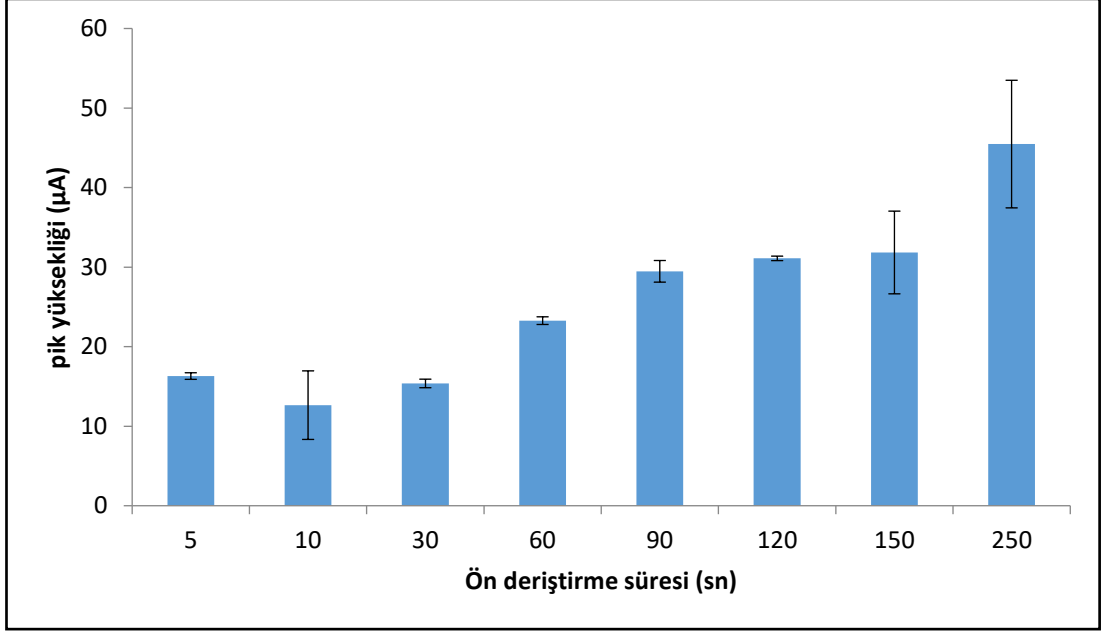
Şekil 4.2 Elektrot yüzeyinde farklı sensör sistemlerinin pik akımlarına etkisi

4.2 Ön Deriştirme Süresinin Belirlenmesi

SPE/AuNP+PTH/Cu modifiye sensör sistemi için SWV yöntemi ile çeşitli aralıklarda elektrot yüzeyinde bekleme süresi çalışılmıştır. Şekil 4.3'te alınan sinyal akımlarının Şekil 4.4'te grafiğe geçirilmesinden anlaşılacağı üzere optimum bekleme süresi 120 s. olarak belirlenmiştir.



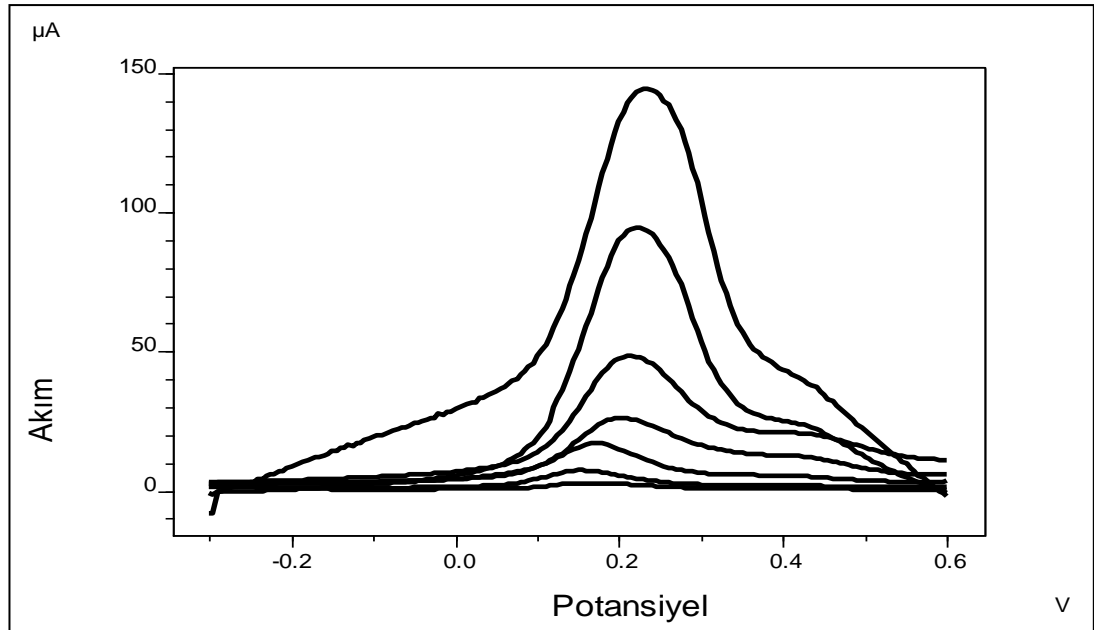
Şekil 4.3 Ön deriştirme süresinin pik akımlarına etkisi



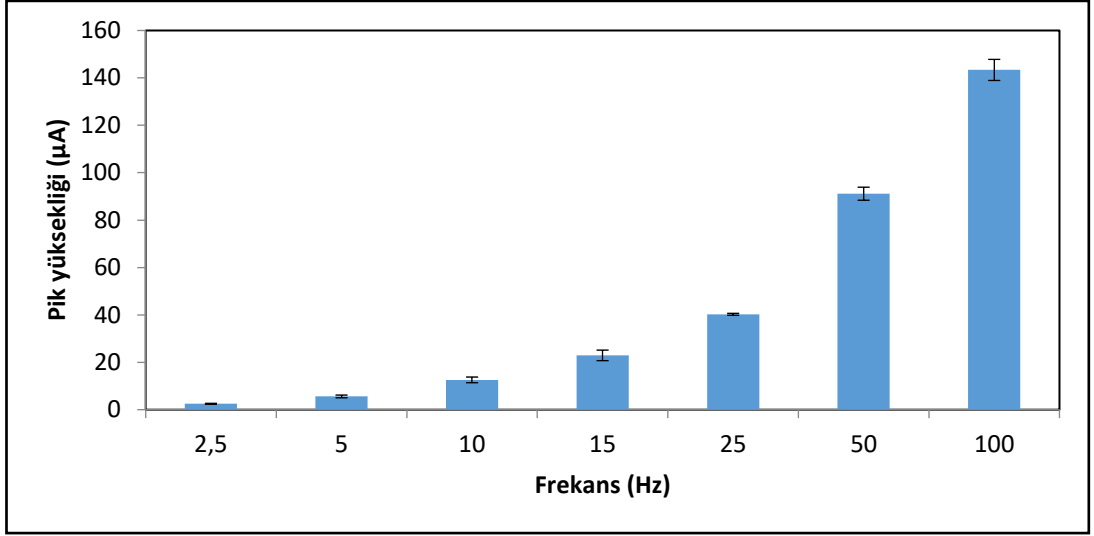
Şekil 4.4 Ön deriştirme süresinin pik akımlarına etkisi

4.3 Ölçüm Frekansı (Hz) Belirlenmesi

Sensörün en iyi çalıştığı frekansın belirlenmesi için çeşitli frekanslarda voltametrik ölçümler gerçekleştirilmiştir. Cu tayinine en iyi cevap veren frekansın Şekil 4.5'te gösterilen sinyallerin Şekil 4.6'da grafiğe geçirilmesiyle 25 Hz. olduğu anlaşılmaktadır.



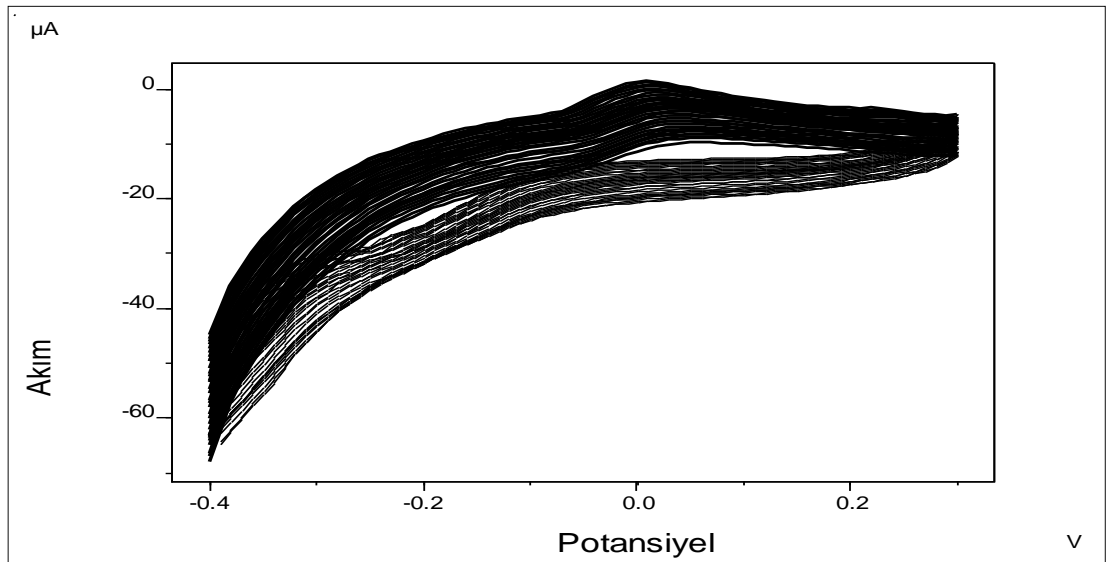
Şekil 4.5 Voltametrik ölçümler sırasında uygulanan farklı frekanslar ile elde edilen pikler



Şekil 4.6 Uygulanan farklı frekanların pik akımlarına etkisi

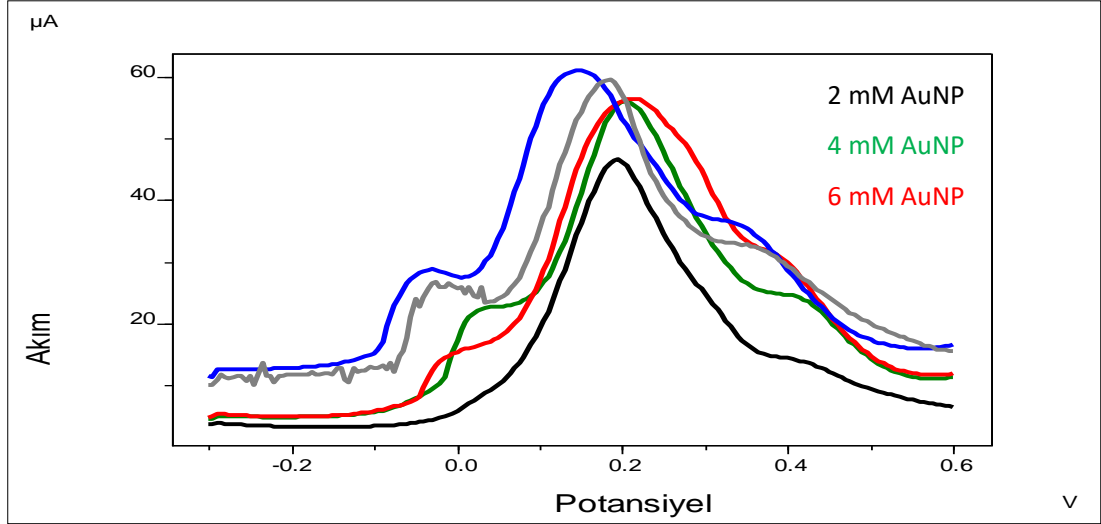
4.4 Polimer Filminin Elektrot Yüzeyine Kaplanması

İletken politiyoinin (PTH) filminin serigrafı baskılı elektrot (SPE) yüzeyine elektropolimerizasyon ile kaplanması için dönüşümlü voltametri (CV) yöntemi kullanılmıştır. Elektropolimerizasyon işlemi öncesinde elektrot 0.05M HCl kullanılarak -1.0 V ile +1.0 V arasında 5 döngü ile aktif hale getirilmiştir. Elektrot saf su ile yıkanıp saf azot gazı ile kurutulduktan sonra 50 µM'lık tiyonin asetat ve 2 mM Aurik asit içeren kompozit çözeltisinde -0.4 V ile + 0.3 V aralığında çok döngülü voltamogram alınarak elektrotun PTH+AuNP ile kaplanması sağlanmıştır (Şekil 4.7).



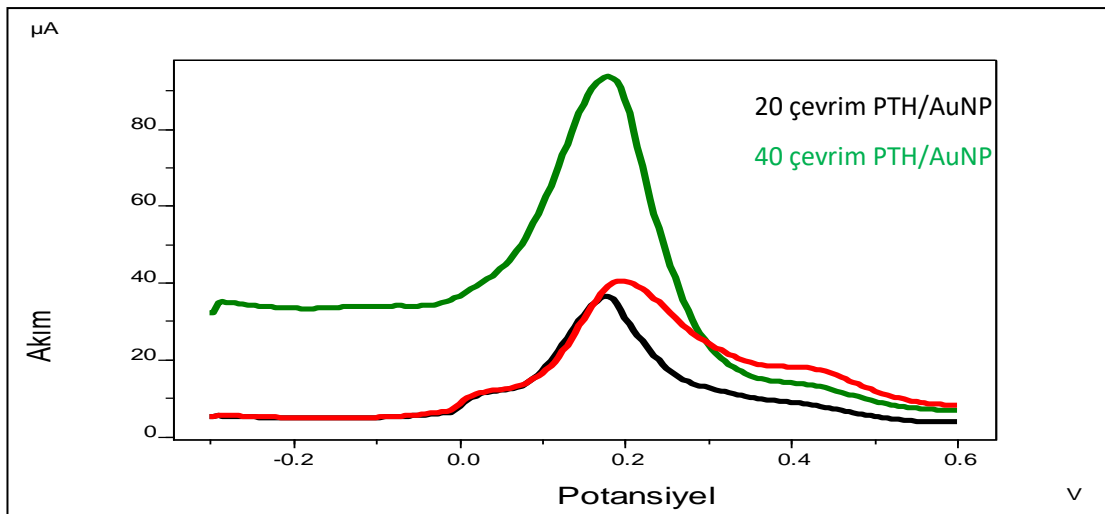
Şekil 4.7 PTH+AuNP filminin SPE yüzeyine 50 µM tiyonin asetat ve 2 mM Aurik asit içeren çözeltisinden dönüşümlü voltametri yöntemiyle kaplanması (Tarama hızı: 100 mVs⁻¹).

Şekil 4.7' de gösterildiği gibi PTH+AuNP kompozit SPE'nin politiyonin ile birlikte en iyi Cu^{2+} tayin sonucu verdiği AuNP derişimi çalışılmış olup 2 mM aurik asit içeren kompozit çözeltinin en iyi sonucu verdiği görülmüştür (Şekil 4.8).

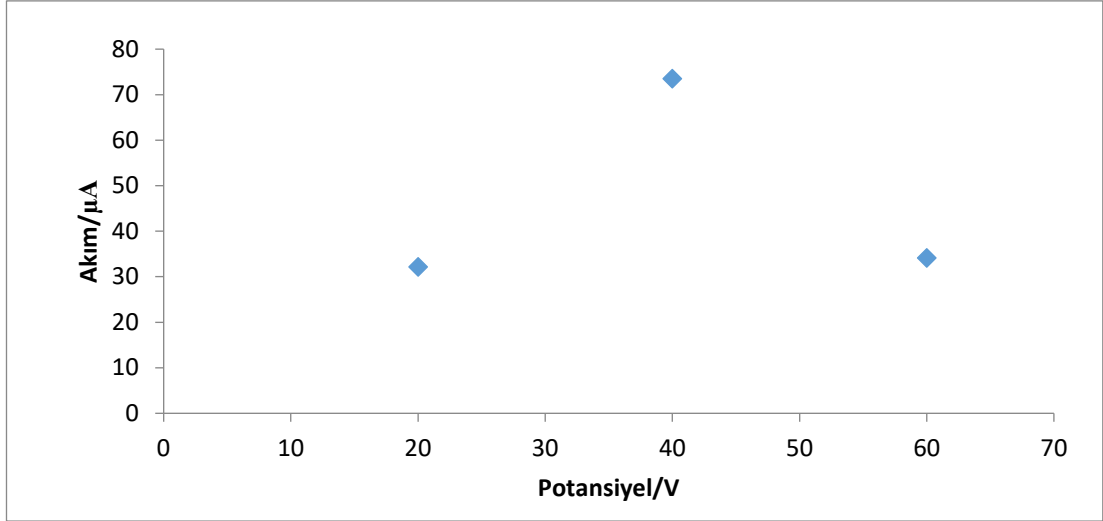


Şekil 4.8 SPE/PTH+AuNP kompozitinin politiyonin ile birlikte en iyi Cu^{2+} tayin sonucu verdiği AuNP derişimi

Geliştirilen modifiye elektrot sisteminden en yüksek verimin alınması için en önemli parametrelerden biri de polimer film kalınlığıdır. Polimer film kalınlığının kontrol edilmesi için polimerizasyon işlemi sırasında uygulanan çevrim sayısı kullanılmıştır. Şekil 4.9'daki CV yöntemi ile farklı kalınlıklarda filmler ile elde edilen SWV pik akımları grafiğe geçirildiğinde maksimum sensör performansının 40 çevrim kullanılarak hazırlanan polimer filmi ile elde edildiği açıkça görülmektedir (Şekil 4.10).



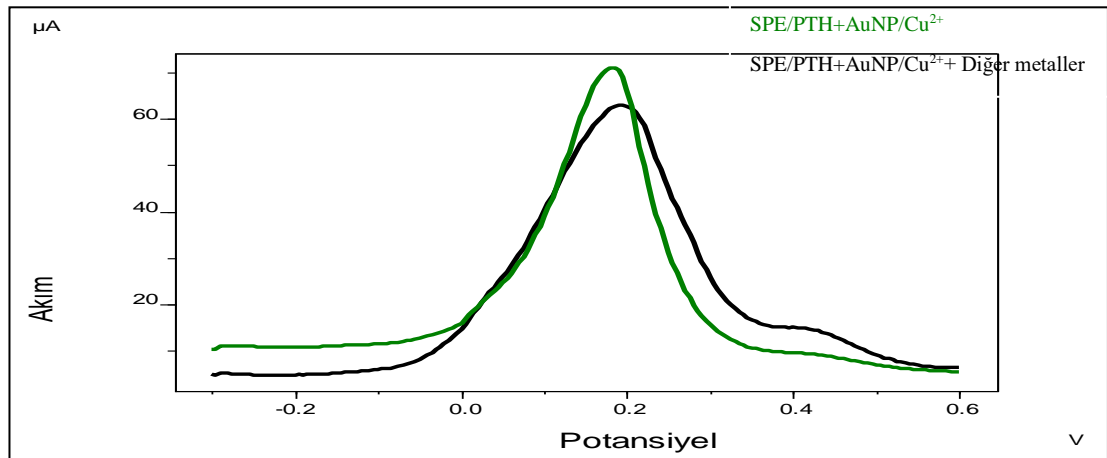
Şekil 4.9 Polimer film kalınlığının Cu^{2+} pik akımlarına etkisi



Şekil 4.10 Polimer film kalınlığının Cu^{2+} pik akımlarına etkisi

4.5 Girişim Etkisinin İncelenmesi

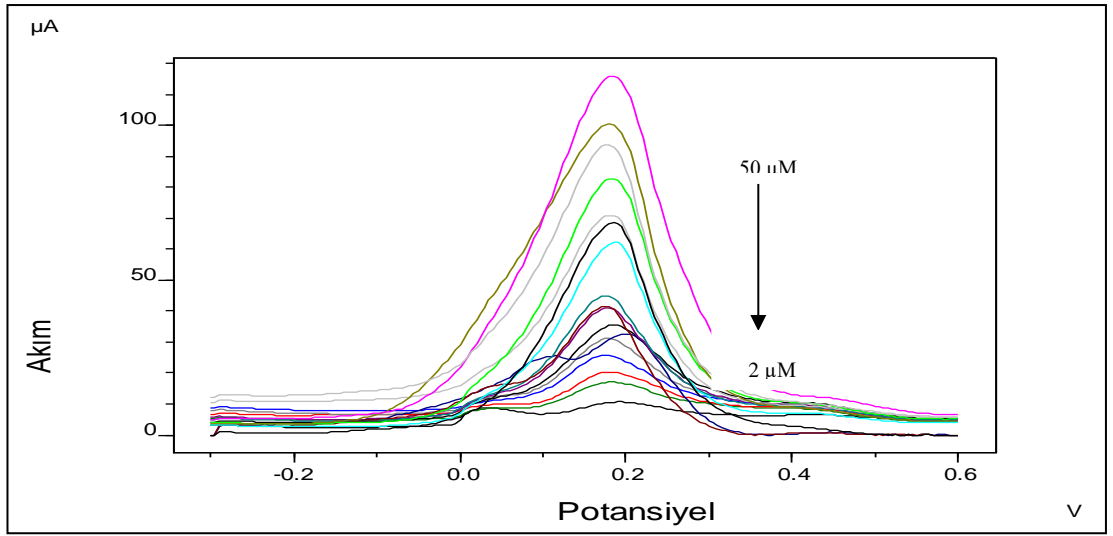
Tez çalışmaları kapsamında hazırlanan Cu^{2+} sensörünün başarılı sayılabilmesi için gerekli en önemli koşullardan birisi gerçek örneklerdeki diğer elektroaktif türlerin Cu^{2+} piklerine girişim yapmamasıdır. Tezin son aşamasında gerçek örneklerde bulunabilecek potasyum (K^+), çinko (Zn^{2+}), baryum (Ba^{2+}), sodyum (Na^+), demir(III) (Fe^{3+}), magnezyum (Mg^{2+}), kalsiyum (Ca^{2+}) metallerinin Cu^{2+} sinyaline girişim yapıp yapmadığı incelenmiştir. Bu amaçla optimum koşullarda PTH+AuNP kompozit sistemi ile modifiye edilmiş SP elektrot yüzeyine, yukarıda belirtilen metallerden eşmolar (5 mM) olacak şekilde hazırlanan çözeltiden $75\mu\text{L}$ damlatılıp ölçüm alınarak girişim etkisi gözlenmiştir. Bu metallerin Cu^{2+} sinyaline belirgin bir girişim yapmadığı gözlenmiştir (Şekil 4.11).



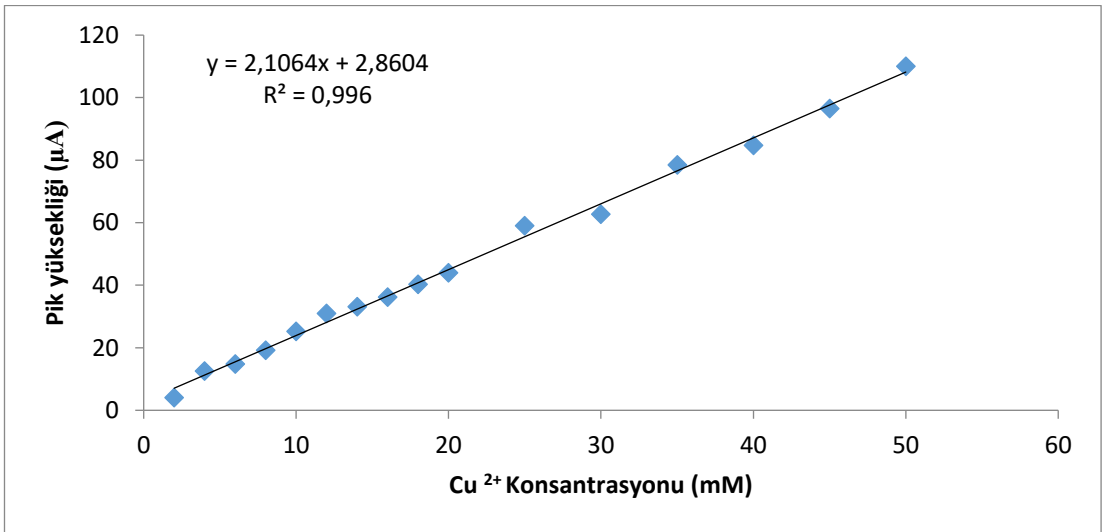
Şekil 4.11 Cu^{2+} pik akımlarına girişim etkisi

4.6 Optimum Koşullarda Hazırlanan Modifiye Elektrot İle Cu^{2+} Tayini için Kalibrasyon Doğrusunun Elde Edilmesi

Gerçekleştirilen çalışmanın nihai hedefi hazırlanan PTH+AuNP kompozit modifiye elektrot sistemi ile Cu^{2+} 'nın tayininin gerçekleştirilmesi ve duyarlı, seçici ve düşük tayin sınırına sahip bir Cu sensörü geliştirilmesidir. Bu amaçla voltametrik koşullarda PTH+AuNP kompozit sistemi ile modifiye edilmiş SPE, derişimi bilinen Cu çözeltilerinden eklemeler yapılarak akımda oluşan değişimler SWV yöntemi ile kaydedilmiştir (Şekil 4.12). Bu sinyallerden alınan akım sonuçlarının grafiğe geçirilmesiyle bir kalibrasyon doğrusu oluşturulmuştur (Şekil 4.13).



Şekil 4.12 SPE/PTH+AuNP/Cu modifiye elektrotu ile alınan SWV sinyalleri



Şekil 4.13 Optimum koşullarda hazırlanmış SPE/PTH+AuNP/Cu modifiye elektrot sistemi ile elde edilen kalibrasyon doğrusu.

Kalibrasyon doğrusundan elde edilen veriler ışığında geliştirilen Cu sensörünün doğrusal çalışma aralığı 2 µM – 50.0 µM olarak belirlenmiştir. Sensörün tayin sınırı (LOD) ise aşağıdaki formüle göre hesaplanmış (Borgmann ve ark., 2011) ve sinyal/gürültü oranı (S/N) 3 olarak alındığında 1,298 µM (N=6) bulunmuştur:

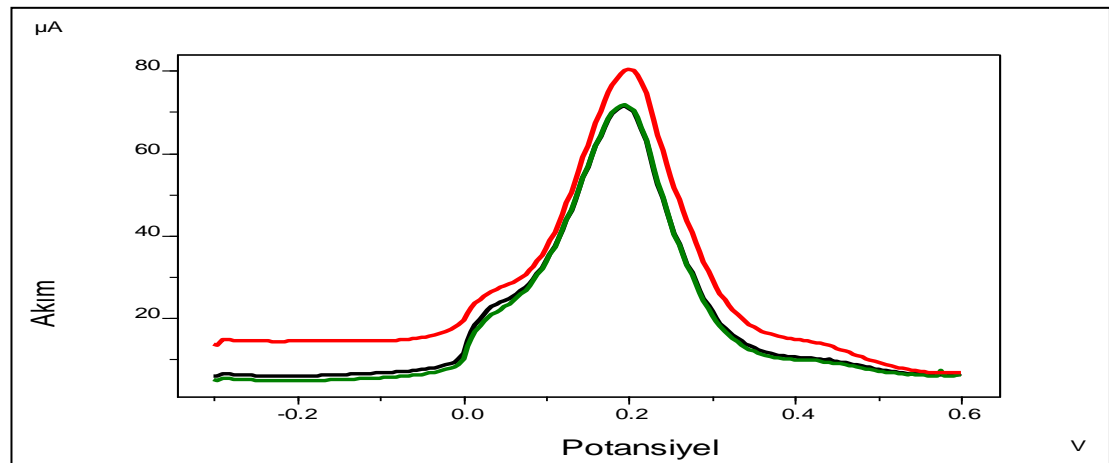
$$LOD = 3 \times Sb \text{ (Sb: K r (blank) değerlerin standart sapması)}$$

4.7 Gerçek  rnek Analizi

Geliştirilen sensör sisteminin gerçek örnek analizi için uygunluğunun test edilmesi için Ordu ili, Altınordu ilçesinden dağıtımı yapılan Őebeke suyundan numune alınarak sensör denemesinde kullanılmıştır. Optimum koşullarda hazırlanan PTH+AuNP kompozit kaplı SPE ile Őebeke suyu örneğinde standart ekleme yöntemi kullanılarak Cu analizi yapılmıştır. Bu amaçla Őebeke suyu kullanılarak 30 µM Cu  zeltisi hazırlanmış ve  zeltinin Cu içeriği PTH+AuNP kompozit sensör sistemi ile SWV yöntemi ile analiz edildiğinde $30.5 \pm 1,00$ µM olarak hesaplanmıştır. (Tablo 4.1). Őebeke suyu örneğinde standart ekleme yöntemi kullanılarak kaydedilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.14'te verilmektedir. Tüm bu verilerin iŐığında, geliştirilen PTH+AuNP/SPE modifiye elektrot sisteminin Cu'ın gerçek örneklerde analizi için uygun olduğu sonucuna varılmıŐtır.

Çizelge 4.1 Gerçek  rneklerde Cu tayini için analiz sonuçları

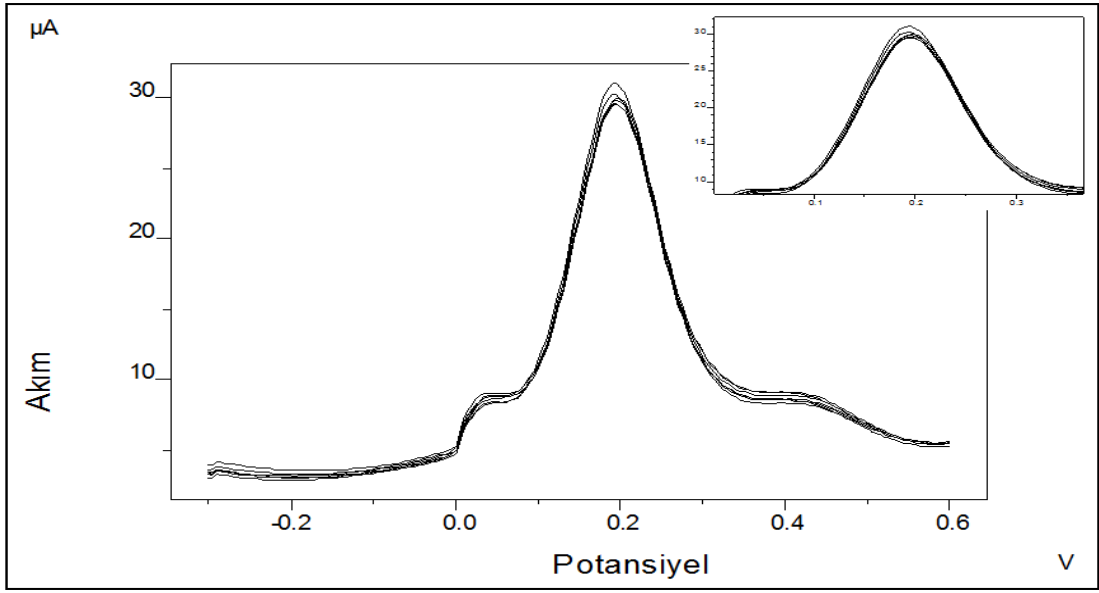
�rnek	Eklenen (µM)	Bulunan (µM)	%Geri kazanım
�eŐme suyu	30	30,5	101



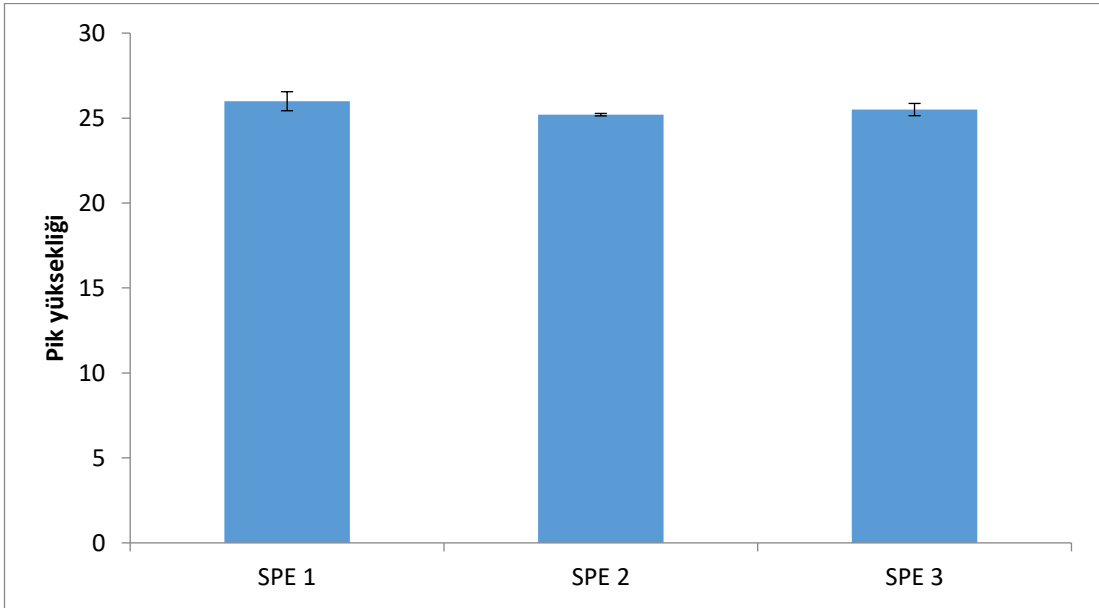
Şekil 4.14 Hazırlanan Cu/PTH+AuNP/SPE modifiye elektrot sistemi ile  eŐme suyunda standart ekleme yöntemi kullanılarak kaydedilen akım-potansiyel eğrileri

4.8 Elektrotun Tekrar Kullanılabilirliği

Çalışma elektrotunun tekrar kullanılabilirliğini test etmek için SPE/AuNP+PTH/Cu modifiye sensörü üzerinde çoklu denemeler yapılmış olup elektrotun kullanılabilirliği çalışılmıştır. Şekil 4.15'te gösterilen sinyal akımları Şekil 4.16'da grafiklendirilmiştir. Ard arda alınan voltanogramlardan anlaşılacağı üzere geliştirilen modifiye elektrot sistemi tekrar tekrar aynı analiz için kullanılabilme potansiyeline sahiptir.



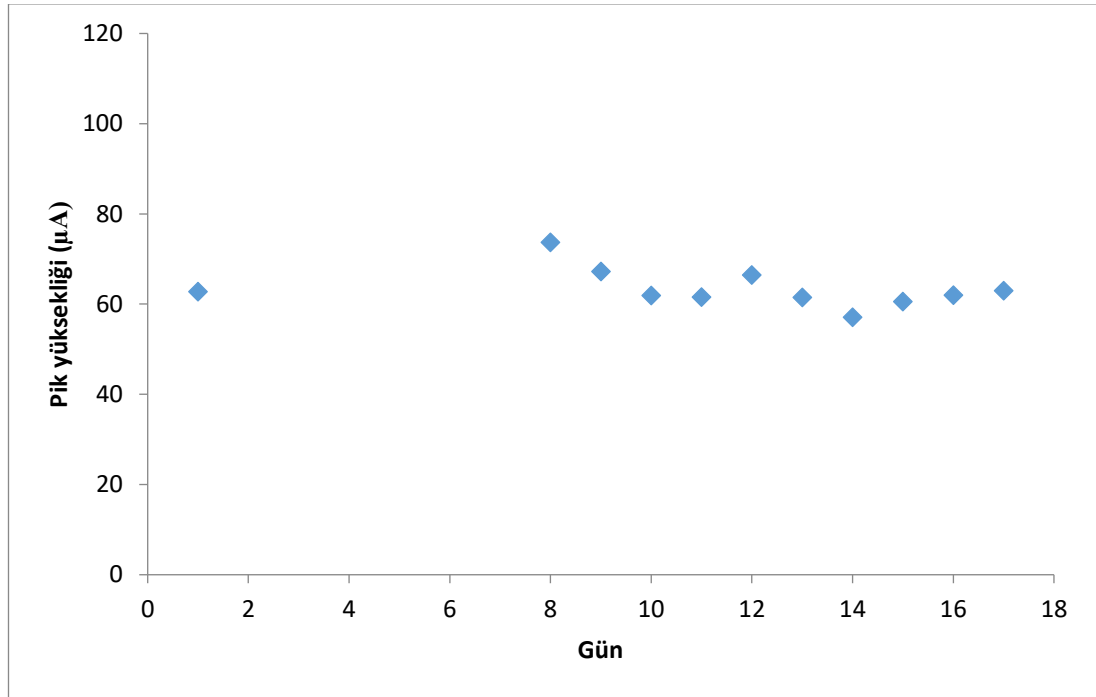
Şekil 4.15 Elektrotun tekrar kullanılabilirliği



Şekil 4.16 Elektrotun tekrar kullanılabilirliği

4.9 Optimum Koşullarda Hazırlanan Modifiye Elektrot Sisteminin Kararlılığı

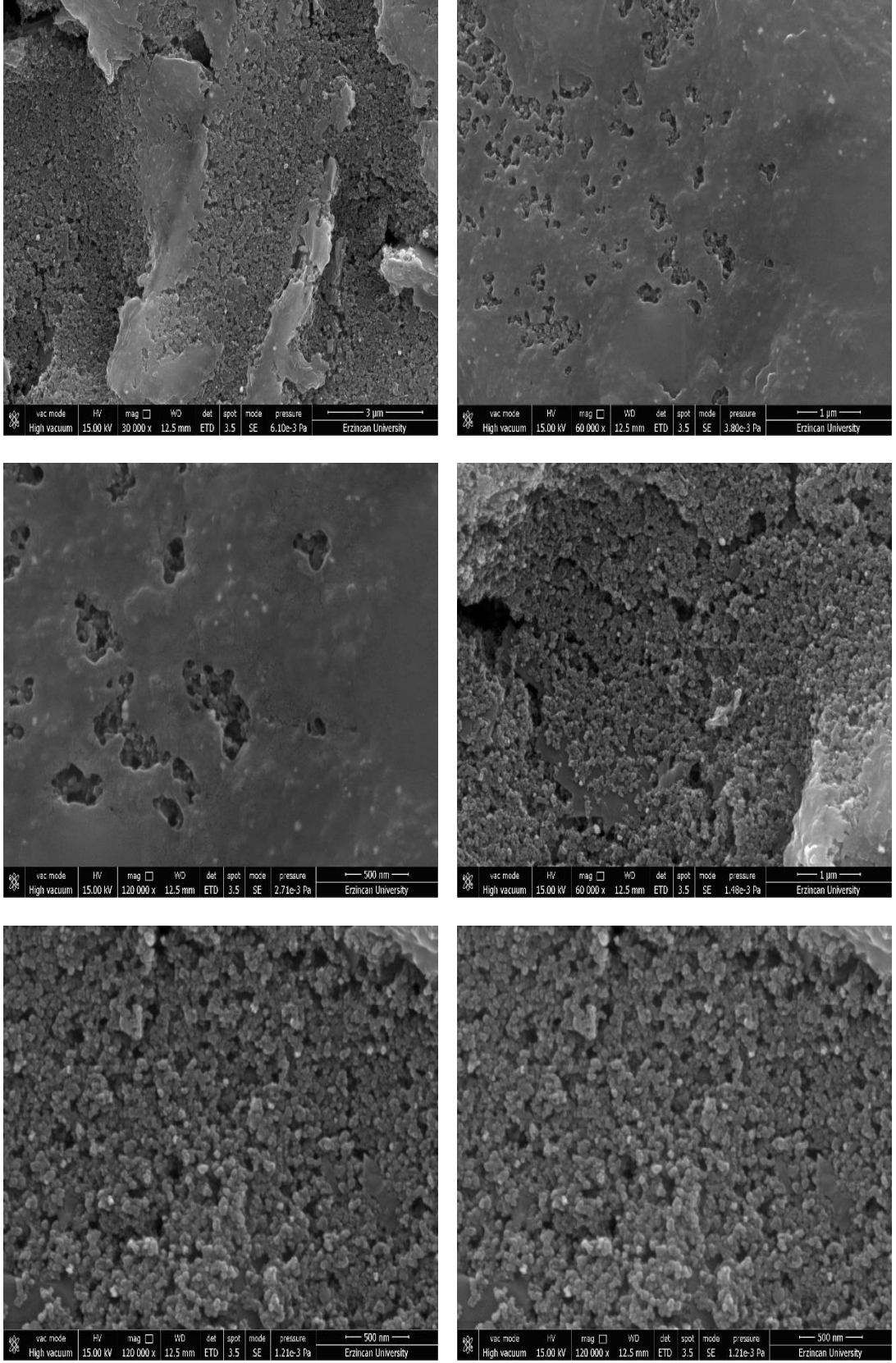
Optimum koşullarda hazırlanan modifiye elektrot sisteminin kararlılığını test etmek için PTH+AuNP/SPE modifiye sensör sistemi hazırlanmış ve kullanıldıktan sonra saf su ile yıkanıp azotla kurutma yapıldıktan sonra buzdolabında +4 °C’de muhafaza edilmiştir. Öncelikle sensör sistemi hazırlanıp ilk gün ölçüm alınarak elektrot bir hafta dolapta bekletilmiştir. Sekizinci günden itibaren aynı elektrot kullanılarak 10 gün boyunca 30µM Cu çözeltisi ile ölçüm alınmıştır ve elde edilen SWV akım değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.17). Şekilden görüldüğü üzere modifiye elektrot 10 gün boyunca Cu tayini için sonuç vermiş ve 10 gün sonunda elde edilen akım (62.95 µA), başlangıç akımına (62.73 µA) oldukça yakın bir değer olarak kaydedilmiştir.



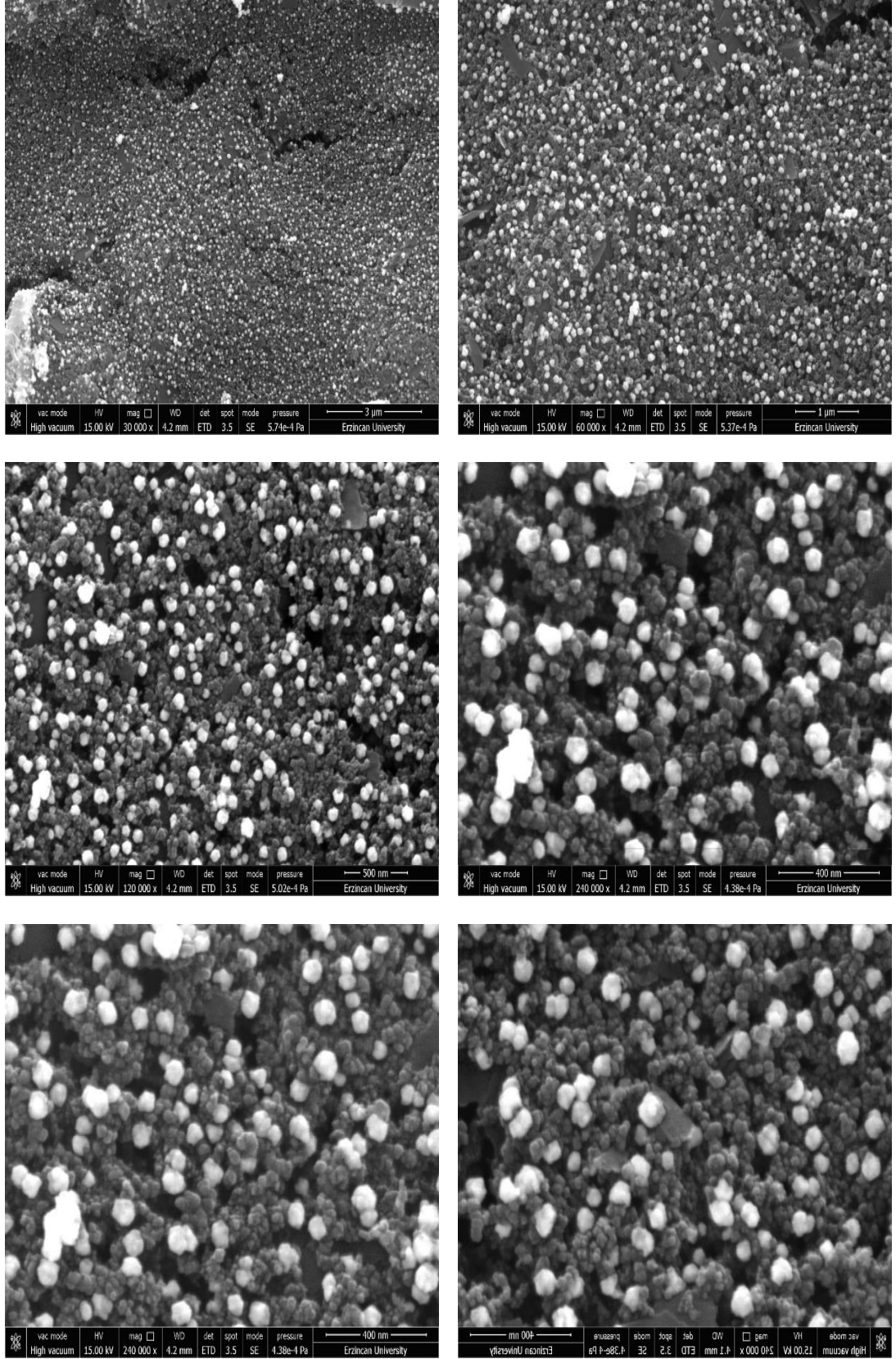
Şekil 4.17 Optimum koşullarda hazırlanan Cu/PTH+AuNP/SPE elektrotu ile 10 gün boyunca 30 µM Cu çözeltisi için SWV ile kaydedilen akımları.

4.6 Optimum Koşullarda Hazırlanan Modifiye Elektrot Sisteminin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Fiziksel Karakterizasyonu

Cu tayini için geliştirilen PTH+AuNP/SPE sensör sisteminin hazırlanması için optimum deney koşulları saptandıktan sonra modifiye elektrot sisteminin fiziksel karakterizasyonu için taramalı elektron mikroskobu kullanılmış ve elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.18 ve Şekil 4.19’da verilmiştir.



Şekil 4.18 PTH kaplı SP elektrotun farklı magnifikasyonlarda kaydedilen SEM görüntüleri



Şekil 4.19 PTH+AuNP/SPE sensör sisteminin farklı magnifikasyonlarda kaydedilen SEM görüntüleri

SEM görüntülerinden anlaşıldığı üzere elektrot yüzeyine uygulanan polimer/metal nanopartikül sistemi homojen olarak yüzeye dağılmış olup istendiği gibi gözenekli ve yüzey alanı geniş bir kaplama elde edilmiştir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

- Tamamlanan yüksek lisans tezi kapsamında Cu tayini için basit, düşük maliyetli ve hızlı bir sensör geliştirilmiştir.
- Sensörün hazırlanma süreci tek adımda ve çok basit olarak gerçekleştirilmiştir: (i) Elektrotun polimer filmi ve altın nanopartikül kompoziti ile aynı anda kaplanması.
- Modifiye elektrodun hazırlanma koşullarının optimize edilmesi için kare dalga voltametri yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla modifiye elektrot sistemi dengeye getirildikten sonra optimum koşullar belirlenmiştir.
- Elde edilen sensörün hazırlanması kolay, ekonomik, seçiciliği yüksek ve hassas bir sensör olduğu ve hızlı bir cevap süresine sahip olduğu deneysel çalışmalarla ortaya konmuştur.
- Ayrıca potansiyel girişim yapabilecek türlerin girişim etkisi incelenmiş ve bu moleküllerin bakır ile aynı derişide tutulduğunda sensöre girişim yapmadığı gözlenmiştir.
- Optimum koşullarda hazırlanan modifiye elektrotun fiziksel karakterizasyonu taramalı elektron mikroskobu ile görüntüleme yöntemi ile yapılmıştır.
- Tez çalışmaları kapsamında geliştirilmiş olan Cu(II) sensörünün çeşme suyunda bakır tayini için kullanılabilirliği test edilmiş ve sensörün gerçek örnekte bakır tayinine uygun olduğu anlaşılmıştır.

6. KAYNAKLAR

- Abdel-Rahman, G. N., Ahmed, M. B. M., Sabry, B. A., & Ali, S. S. M. (2019). Heavy metals content in some non-alcoholic beverages (carbonated drinks, flavored yogurt drinks, and juice drinks) of the Egyptian markets. *Toxicology Reports*, 6, 210–214. <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2019.02.010>
- Bayramlı, D. Y. (2023). Grafen temelli elektrokimyasal biyosensörlerin geliştirilmesi.
- Bhat, M. P., Kigga, M., Govindappa, H., Patil, P., Jung, H. Y., Yu, J., & Kurkuri, M. (2019). A reversible fluoride chemosensor for the development of multi-input molecular logic gates. *New Journal of Chemistry*, 43(32), 12734–12743. <https://doi.org/10.1039/c9nj03399h>
- Bingöl, M., Yentür, G., Er, B., & Öktem, A. B. (2010). Determination of some heavy metal levels in soft drinks from Turkey using ICP-OES method. *Czech Journal of Food Sciences*, 28(3), 213–216. <https://doi.org/10.17221/158/2008-cjfs>
- Dumangöz, M. (2015). Grafen/polipirol kaplı yüzeylerde dopamin tayini.
- Fei, Y., Lv, Z. Y., Wang, A. J., Chen, Y. H., Chen, J. R., & Feng, J. J. (2014). Simultaneous determination of trace levels of lead(II) and copper(II) by square wave stripping voltammetry using a glassy carbon electrode modified with hierarchical gold dendrites. *Microchimica Acta*, 181(3–4), 389–394. <https://doi.org/10.1007/s00604-013-1116-2>
- Ghuniem, M. M., Khorshed, M. A., & Souaya, E. R. (2019). Method validation for direct determination of some trace and toxic elements in soft drinks by inductively coupled plasma mass spectrometry. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. <https://doi.org/10.1080/03067319.2019.1599878>
- Huang, S., Lu, S., Huang, C., Sheng, J., Su, W., Zhang, L., & Xiao, Q. (2015). Sensitive and selective stripping voltammetric determination of copper(II) using a glassy carbon electrode modified with amino-reduced graphene oxide and β -cyclodextrin. *Microchimica Acta*, 182(15–16), 2529–2539. <https://doi.org/10.1007/s00604-015-1627-0>
- Kanyong, P., Rawlinson, S., & Davis, J. (2016). Gold nanoparticle modified screen-printed carbon arrays for the simultaneous electrochemical analysis of lead and copper in tap water. *Microchimica Acta*, 183(8), 2361–2368. <https://doi.org/10.1007/s00604-016-1879-3>
- Kırlak, S. (2018). *Poli (tiyonin) destekli paladyum nanopartikülleri ile H₂O₂ tayini*.
- Kokkinos, C., & Economou, A. (2014). Tin film sensor with on-chip three-electrode configuration for voltammetric determination of trace Tl(I) in strong acidic media. *Talanta*, 125, 215–220. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.02.070>
- March, G., Nguyen, T. D., & Piro, B. (2015). Modified electrodes used for electrochemical detection of metal ions in environmental analysis. *Biosensors*, 5(2), 241–275. <https://doi.org/10.3390/bios5020241>
- Owino, J. H. O., Arotiba, O. A., Hendricks, N., Songa, E. A., Jahed, N., Waryo, T. T., Ngece, R. F., Baker, P. G. L., & Iwuoha, E. I. (2008). Electrochemical immunosensor based on polythionine/gold nanoparticles for the determination of

- aflatoxin B1. *Sensors*, 8(12), 8262–8274. <https://doi.org/10.3390/s8128262>
- Öztürk, K. (2015). Biyomedikal uygulamalar için grafen/poli (o-fenilendiamin) modifiye elektrotlar.
- Paneli, M. G., & Voulgaropoulos, A. (1993). Applications of adsorptive stripping voltammetry in the determination of trace and ultratrace metals. In *Electroanalysis* (Vol. 5, Issues 5–6, pp. 355–373). <https://doi.org/10.1002/elan.1140050502>
- Raj, K. R., Sharma, S., Saxena, S., Srivastava, M. M., & Satsangi, S. P. (2010). Estimation of heavy metals in multivitamin tablets by differential pulse anodic stripping voltammetry. *E-Journal of Chemistry*, 7(SUPPL. 1). <https://doi.org/10.1155/2010/152416>
- Şanlı, S. (2020). Küçük moleküllerin analizine yönelik fonksiyonel, elektroaktif ve optik biyosensör yüzeylerinin geliştirilmesi ve uygulamaları.
- Setiyanto, H., Purwaningsih, D. R., Saraswaty, V., Mufti, N., & Zulfikar, M. A. (2022). Highly selective electrochemical sensing based on electropolymerized ion imprinted polyaniline (IIPANI) on a bismuth modified carbon paste electrode (CPE-Bi) for monitoring Nickel(ii) in river water. *RSC Advances*, 12(45), 29554–29561. <https://doi.org/10.1039/d2ra05196f>
- Sönmez Çelebi, M., Özyörük, H., & Abaci, S. (2014). *Preconcentration and Voltammetric Determination of Silver Ions On PVF + Cl - Modified Platinum Electrode*. 42(4), 569–576.
- Sönmez Çelebi, M., Özyörük, H., Yildiz, A., & Abaci, S. (2009). Determination of Hg²⁺ on poly(vinylferrocenium) (PVF⁺)-modified platinum electrode. *Talanta*, 78(2), 405–409. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.11.028>
- Sriram, G., Bhat, M. P., Patil, P., Uthappa, U. T., Jung, H. Y., Altalhi, T., Kumeria, T., Aminabhavi, T. M., Pai, R. K., Madhuprasad, & Kurkuri, M. D. (2017). Paper-based microfluidic analytical devices for colorimetric detection of toxic ions: A review. In *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* (Vol. 93, pp. 212–227). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.06.005>
- Tesfaye, E., Chandravanshi, B. S., Negash, N., & Tessema, M. (2022). Development of a new electrochemical method for the determination of copper(ii) at trace levels in environmental and food samples. *RSC Advances*, 12(54), 35367–35382. <https://doi.org/10.1039/d2ra06941e>
- Wan, H., Sun, Q., Li, H., Sun, F., Hu, N., & Wang, P. (2015). Screen-printed gold electrode with gold nanoparticles modification for simultaneous electrochemical determination of lead and copper. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 209, 336–342. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.11.127>
- Weng, S., Liu, Q., Zhao, C., Hong, G., Jiang, Z., Lin, L., Chen, Y., & Lin, X. (2015). Sensitive electrochemical immunoassay based on polythionine-Au nanocomposites as enhanced sensing signal for selective detection of biomarker with high isoelectric point. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 216, 307–315. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.02.115>
- Xu, X., Duan, G., Li, Y., Liu, G., Wang, J., Zhang, H., Dai, Z., & Cai, W. (2014).

Fabrication of gold nanoparticles by laser ablation in liquid and their application for simultaneous electrochemical detection of Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Hg²⁺. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6(1), 65–71. <https://doi.org/10.1021/am404816e>

Zhang, T., Jin, H., Fang, Y., Guan, J. B., Ma, S. J., Pan, Y., Zhang, M., Zhu, H., Liu, X. D., & Du, M. L. (2019). Detection of trace Cd²⁺, Pb²⁺ and Cu²⁺ ions via porous activated carbon supported palladium nanoparticles modified electrodes using SWASV. *Materials Chemistry and Physics*, 225, 433–442. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.01.010>

Zuo, J., Shen, Y., Gao, J., Song, H., Ye, Z., Liang, Y., & Zhang, S. (2022). Highly sensitive determination of paracetamol, uric acid, dopamine, and catechol based on flexible plastic electrochemical sensors. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 414(19), 5917–5928. <https://doi.org/10.1007/s00216-022-04157-6>

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Sezai SEFA
Doğum Yeri	
Doğum Tarihi	
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	
E-Posta Adresi	
Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	İstanbul Teknik Üniversitesi
Fakülte	Fen Edebiyat Fakültesi
Bölümü	Kimya
Mezuniyet Yılı	1998
Yüksek Lisans	
Üniversite	Ordu Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Anabilim Dalı
Bilim Dalı	-
Mezuniyet Tarihi	2024
Doktora	
Üniversite	
Enstitü Adı	
Anabilim Dalı	
Bilim Dalı	
Mezuniyet Tarihi	
Yayınlar	