

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METAL OKSİT/GRAFEN OKSİT NANOKOMPOZİTLERİNİN
ELDESİ VE RUTİN ANTİOKSİDANININ VOLTAMETRİK
YÖNTEMLE BELİRLENMESİNDE KULLANIMI

ECEM KORKMAZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2021

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METAL OKSİT/GRAFEN OKSİT
NANOKOMPOZİTLERİNİN ELDESİ VE
RUTİN ANTİOKSİDANININ
VOLTAMETRİK YÖNTEMLE
BELİRLENMESİNDE KULLANIMI

ECEM KORKMAZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. ERHAN DEMİRBAŞ

GEBZE
2021

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**PREPARATION OF METAL
OXIDE/GRAPHENE OXIDE
NANOCOMPOSITES AND USE IN
DETERMINATION OF RUTIN
ANTIOXIDANT BY VOLTAMETRIC
METHOD**

ECEM KORKMAZ
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. ERHAN DEMİRBAŞ

GEBZE

2021

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU
----------------------------------	--------------------------------------

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 29/01/2021 tarih ve 2021/05 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 09/04/2021 tarihinde tez savunma sınavı yapılan ECEM KORKMAZ'ın tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : PROF. DR. ERHAN DEMİRBAŞ

ÜYE

: PROF. DR. ÜMİT DEMİR

ÜYE

: DOÇ. DR. SEYFULLAH MADAKBAŞ

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Meyvelerde sıklıkla bulunan flavonoidlerin antioksidan, antienflamatuar özelliklerine sahip olduğu ve ayrıca kanser hücresi çoğalmasını önleyebilme özelliklerine sahip olduğu bilinmektedir. Flavonoid ailesinin bir üyesi olan rutin insan beslenmesi için çok önemlidir. Son zamanlarda, rutin analizi için yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), kemilüminesans (CL) ile birleşmiş HPLC ve kılcal elektroforez gibi birçok analitik yöntem geliştirilmiştir. Ancak, bu yöntemler malzeme tüketimi, karmaşıklık ve pahalılık açısından değerlendirildiğinde birçok olumsuz yanı vardır. Bu tez çalışmasında $\text{Fe}_{2.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$, $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$, $\text{Fe}_{2.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$ kompozit yapılarının sentezi ve SEM, FTIR VE XRD karakterizasyonları yapılmıştır. $\text{Fe}_{2.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$, $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$, $\text{Fe}_{2.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$ kompozit malzemeler camsı karbon elektrot yüzeylerine ayrı ayrı modifiye edilmiştir. Döngüsel voltametri, diferansiyel puls voltametrisi ve sıyırma diferansiyel puls voltametri tekniği kullanılarak rutin analizleri yapılmıştır. Modifiye edilen elektrotlar farklı pH aralığı, konsantrasyon, biriktirme süresi, ön şartlandırma süresi ve biriktirme potansiyelinin etkileri üzerinde çalışılarak rutin antioksidanına karşı elektrokimyasal sensör aktivitesi gösteren optimum koşullar belirlenmiştir. Optimize edilen koşullarda gerçek örnek olarak elma suyu seçilip rutin analizleri yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Rutin, Grafen Oksit, Manyetit, Döngüsel Voltametri.

SUMMARY

It is known that flavonoids in fruits have antioxidant, anti-inflammatory, and can also prevent cancer cell proliferation. Being a member of the flavonoid family, it is essential for rutin human nutrition. Recently, many analytical methods have been developed for routine analysis such as high performance liquid chromatography (HPLC), HPLC combined with chemiluminescence (CL) and capillary electrophoresis. However, when these methods are evaluated in terms of material consumption, complexity and cost, there are many downsides. In this thesis, synthesis of $\text{Fe}_{2.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$, $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$, $\text{Fe}_{2.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$ composite structures and characterizations of SEM, FTIR and XRD were made. $\text{Fe}_{2.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$, $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$, $\text{Fe}_{2.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$ composite materials have been individually modified to glassy carbon electrode surfaces. Rutin analyzes were performed using cyclic voltammetry, differential pulse voltammetry and stripping differential pulse voltammetry technique. The modified electrodes were studied on the effects of different pH range, concentration, accumulation time, pre-conditioning time and accumulation potential, and optimum conditions were determined that show electrochemical sensor activity against rutin antioxidant. Rutin analysis of apple juice was chosen as the real sample under optimized conditions.

Key Words: Rutin, Graphene Oxide, Magnetite, Cyclic Voltammetry.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım sırasında, bilgi ve deneyimleri ile beni yönlendiren, gerekli olan her türlü imkânı sağlayan, yeteneklerime olan inancı ile beni sürekli cesaretlendiren değerli tez danışman hocam Sayın Prof. Dr. Erhan DEMİRBAŞ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince birlikte çalıştığım arkadaşlarım başta Arş. Gör. Ahmet ŞENOCAK ve Vildan ŞANKO olmak üzere Erdem SARI, Taşkın ÇAMURCU 'ya teşekkür ederim.

Akademik kariyerimin her aşamasında manevi destekleri ile her zaman yanımda olan ve bugünlere gelmemde emeği olan bana her zaman inanan başta babam olmak üzere anneme, abim Taner AYGÜN'e sevgili eşim Önder KORKMAZ'a ve canım kızım Zeynep'ime çok teşekkürlerimi sunuyorum.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLolar DİZİNİ	xv
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Elektrokimya	3
2.2. Elektrokimyasal Sensörler	5
2.2.1. Biyosensörler	6
2.3. Voltametrik Yöntemler	8
2.3.1. Dönüşümlü Voltametri	9
2.3.2. Diferansiyel Puls Voltametrisi	13
2.3.3. Kare Dalga Voltametrisi	14
2.3.4. Sıyırma Voltametrisi	15
2.3.5. Elektrokimyasal Empadans Spektroskopisi	15
2.4. Nanoteknoloji	16
2.4.1. Grafen	18
2.5. Manyetit	20
2.6. Antioksidanlar	21
2.6.1. Rutin	22
3. MATERYAL VE YÖNTEM TEMELLERİ	25
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar	25
3.2. Kullanılan Elektrotların Temizlenmesi	25
3.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi	26
3.3.1. Fe ₃ O ₄ Nanopartiküllerinin Sentezi	26
3.3.2. Fe _{2.5} Cr _{0.2} Ce _{0.3} O ₄ /rGO, Fe _{2.8} Ce _{0.2} O ₄ /rGO ve Fe _{2.8} Cr _{0.2} O ₄ /rGO Kompozit Materyallerinin Sentezi	27

3.4. Demir oksit /rGO Kompozitlerinin Modifiye Camsı Karbon Elektrot Hazırlanması	27
3.5. Gerçek Numune Hazırlama Prosedürü	28
3.6. HPLC Çalışma Koşulları	28
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	29
4.1. Manyetit-rGO Kompozitlerinin Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyonu	29
4.2. Manyetit-rGO Kompozitlerinin Elektrokimyasal Sensör Özelliklerinin İncelenmesi	31
4.2.1. Elektrokimyasal Empadans Spektroskopi Ölçümleri	33
4.3. Fe _{2.5} Cr _{0.2} Ce _{0.3} O ₄ /rGO Kompozit Materyalinin DPSV Optimizasyonu	35
4.3.1. Fe _{2.5} Cr _{0.2} Ce _{0.3} O ₄ /rGO Kompozit Materyalinin pH ölçümleri	35
4.3.2. Fe _{2.5} Cr _{0.2} Ce _{0.3} O ₄ /rGO Kompozit Materyalinin Biriktirme Süresinin Etkisi	35
4.3.3 Fe _{2.5} Cr _{0.2} Ce _{0.3} O ₄ /rGO Kompozit Materyalinin Biriktirme Potansiyel etkisi	36
4.4. Analitik Parametreler	37
4.5. Fe _{2.5} Cr _{0.2} Ce _{0.3} O ₄ /rGO Kompozit Materyalinin CV Tekniği ile Elektrokimyasal Mekanizmasının Belirlenmesi	37
4.6. Fe _{2.5} Cr _{0.2} Ce _{0.3} O ₄ /rGO Modifiye Sensörünün Seçicilik Özelliklerinin İncelenmesi	40
4.7. Fe _{2.5} Cr _{0.2} Ce _{0.3} O ₄ /rGO Modifiye Sensörünün Tekrarlanabilirlik ve Kararlılığı	42
4.8. Modifiye Edilmiş Elektrot Kullanılarak Gerçek Örnekte Rutin Tayini	42
5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	44
5.1. Metot ve Çalışma Elektrotun Literatürde Elde Edilen Verilerle Karşılaştırılması	44
KAYNAKLAR	47
ÖZGEÇMİŞ	54

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
ΔI	: Akımdaki Fark
ΔE_p	: Pik Potansiyelleri Arasındaki Fark, V
μA	: Mikroamper
mA	: Miliamper
mg	: Miligram
nm	: Nanometre
km	: Kilometre
mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
α	: Transfer Katsayısı
v	: Tarama hızı
μL	: Mikrolitre
M	: Molarite
μM	: Mikromolar
nM	: Nanomolar
sn	: Saniye
g	: Gram
cm	: Santimetre
m	: Eğim
E	: Potansiyel
$\dot{I}_p$	: Pik Akımı, A
$\dot{I}_{pa}$	: Anodik Pik Akımı, A
$\dot{I}_{pk}$	: Katodik Pik Akımı, A
I_1	: Birincil Akım, A
I_2	: İkincil Akım, A
n	: Aktarılan Elektron Sayısı
A	: Elektrodun Alanı, cm^2
C	: Derişim, mol/cm^3
D	: Difüzyon Katsayı, cm^2 /s

v	: Tarama Hızı, V/s
E_p	: Pik Potansiyeli, V
E_{pa}	: Anodik Pik Potansiyeli, V
E_{pk}	: Katodik Pik Potansiyeli, V
$E_{p/2}$	: Yarı -Pik Potansiyeli, V
ΔE_p	: Pik Potansiyelleri Arasındaki Fark, V
k_0	: Standart Hız Sabiti
F	Faraday Sabiti, C/mol e^-
R	: Rydberg sabiti, m^{-1}
T	: Sıcaklık, $^{\circ}C$
Au	: Altın
Pt	: Platin
Fe_3O_4	: Manyetit
AAdSV	: Anodik Adsorptif Sıyırma Voltametri
ADSV	: Adsorptif Sıyırma Voltametri
BR	: Britton-Robinson Tampon Çözeltileri
CKE	: Camsı Karbon Elektrot
CNT	: Karbon Nanotüp
CV	: Döngüsel Voltametri
DMF	: N-N-dimetilformamid
DPAdSV	: Diferansiyel Puls Adsorptif Sıyırma Voltametrisi
DPSV	: Diferansiyel Puls Sıyırma Voltametrisi
DPV	: Diferansiyel Puls Voltametrisi
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
G	: Grafen
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
KAdSV	: Katodik Adsorptif Sıyırma Voltametri
LOD	: Tayin Sınırı
LOQ	: Tayin Limiti
rGO	: İndirgenmiş Grafen Oksit
RSD	: Bağlı Standart Sapma
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SV	: Sıyırma Voltametrisi

XRD : X Işıını Kırınımı Difraktometresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Biyosensörün şematik çalışma modeli.	7
2.2: Voltammetrik ölçümlerde kullanılan cihaz (CHI440B), hücrenin elektrot sistemi ve bilgisayar.	9
2.3: Voltammetrik yöntemlerin şematik olarak sınıflandırılması.	9
2.4: Dönüşümlü voltammetride potansiyelin zamana bağlı ardışık tarama döngüleri.	10
2.5: Tersinir bir elektrot tepkimesi için elde edilen akım-potansiyel eğrilerinin gösterimi.	11
2.6: Diferansiyel puls voltametrisinde uyarılma sinyalinin oluşum.	13
2.7: Kare dalga voltametrisin de uyarılma sinyalinin oluşumu.	14
2.8: Rutin antioksidanının yapısı ve oksidasyon mekanizması.	24
4.1: $\text{Fe}_{2.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$, $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$ ve $\text{Fe}_{2.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$ XRD grafiği.	29
4.2: $\text{Fe}_{2.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$, $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$ ve $\text{Fe}_{2.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$ ait FT-IR spektrumu.	30
4.3: a) SEM görüntüsü $\text{Fe}_{2.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$, b) $\text{Fe}_{2.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$ ve c) $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$ kompozitlerinin	31
4.4: Manyetit/rGO kompozit malzemelerin önerilen yapısı ve rutin önerilen elektrokimyasal oksidasyon mekanizması.	31
4.5: DPSV $\text{Fe}_{2.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$, $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$, $\text{Fe}_{2.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$, rGO ve CKE ölçüm karşılaştırılması	32
4.6: a) 5.0 mM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ve 0.1 M KCl çözeltisinde $\text{Fe}_{2.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$, $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$, $\text{Fe}_{2.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$ kompozit, rGO ve boş CKE b) CV ölçüm karşılaştırılması	33
4.7: EES sonuçları 5.0 mM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ve 0.1 M KCl çözeltisinde $\text{Fe}_{2.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$, $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$, $\text{Fe}_{2.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$ kompozit, rGO ve boş CKE	34
4.8: a) BR tamponu içerisinde 1 μM rutin antioksidanının pH değerleri (2-8) ve b) Pik akım ve pik potansiyeli	35
4.9: $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$ kompozit materyalinin birikme süresi (0–100 s).	36

4.10:	Fe _{2.5} Cr _{0.2} Ce _{0.3} O ₄ /rGO kompozit materyalinin birikim potansiyeli (-0.2 ile 0.3 V)	36
4.11:	a) Fe _{2.5} Cr _{0.2} Ce _{0.3} O ₄ /rGO 'in DPSV eğrileri b) Fe _{2.5} Cr _{0.2} Ce _{0.3} O ₄ /rGO 'in farklı konsantrasyonlarda rutin için kalibrasyon grafikleri.	37
4.12:	BR tampon çözeltisi içerisinde 1.0 µM rutin farklı tarama hızlarında (25-400 mV/s) CV eğrileri.	38
4.13:	a)BR tampon çözeltisi içerisinde 1.0 µM rutin farklı tarama hızlarında (25-400 mV/s) I _{pa} ve I _{pc} 'nin tarama hızı grafiği, b) I _{pa} karşı v-2	38
4.14:	BR tampon çözeltisi içerisinde 1.0 µM rutin log v karşı log I _{pa} grafiği.	39
4.15:	a) BR tampon çözeltisi içerisinde 1.0 µM rutin log v. karşı E _p ve b) E _p karşı tarama hızı	40
4.16:	a) Katyon (50 µM) ilavesi içeren rutin (5 µM) için modifiye Fe _{2.5} Cr _{0.2} Ce _{0.3} O ₄ /rGO CKE pik akım değerleri ve b) katyonların sütun grafikleri.	41
4.17:	a) Antioksidanlar ve biyoanalitiklerin bulunduğu rutin pik akımları ve b) (a)'nın sütun grafikleri.	41

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
4.1: Kırmızı elma ve vitamin tabletinde $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$ CKE kullanarak DPSV tekniğı ile rutin tayini	43
5.1: Rutin tayini için geliştirilmiş DPSV'nin diğery voltametrik tekniklerle karşılaştırılması.	44

1. GİRİŞ

Elektrokimya, elektriksel parametreler ile tanımlanan kimyasal değişiklikler arasındaki ilişkiyi inceleyen ve elektriği belirli bir kimyasal değişimin sonucu olarak kabul eden fizikokimyanın bir dalıdır. Elektrokimyanın içeriğinde var olan elektroanalitik teknikler madde miktarı tayinlerinde kullanılan en duyarlı ve kolay tekniklerden olmalarının yanı sıra maddelerin elektrokimyasal ve kimyasal davranışlarının, reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılmasında da kullanılmaktadır. Elektroanalitik tekniklerden olan voltametrik-amperometrik yöntemler: Doğrusal taramalı voltametrik, döngülü voltametri, pulslu voltametrik, amperometri, kronoamperometri yöntemler olmak üzere bölümlere ayrılırlar. Kimyasal sensörler, analiz edilmek istenilen bileşene karşı spesifik bir numunenin konsantrasyonundan faydalanılarak elde edilen kimyasal bilgiyi analitiksel olarak yararlı bir sinyale dönüştüren sistemler olarak tanımlanır. Sensör çalışmaları disiplinlerarası bir alan ve bu disiplinler arası çalışmalar sonucu ortaya çıkan ürünlerin tıp, eczacılık, gıda ve proses kontrolü, çevresel izleme, savunma ve güvenlik alanlarında uygulamaları bulunmaktadır. Kullanılan en yaygın elektrokimyasal dönüştürücüler amperometrik ve potansiyometriktir. Bu tür cihazlar hasta teşhisi için basit, ucuz, doğru ve hassas bir platform oluşturur. Potansiyometrik cihazlarda, analitik bilgi, biyotanıma işleminin iyon seçici elektrotların kullanımına bağlı olarak potansiyel bir sinyale dönüştürülmesiyle elde edilir. Amperometrik biyosensörler, sabit bir potansiyel uygulayarak ve tanıma sürecine dâhil olan bir elektroaktif türün azaltılması veya oksidasyonu ile ilişkili akımı izleyerek çalışır. Amperometrik bir biyosensör, yüksek hassasiyeti ve geniş doğrusal aralığı nedeniyle daha ilgi çekici olabilir. Nanoteknoloji, 100 nm'den küçük boyutlarda olan malzemelerin, cihazların ve sistemlerin çalışılmasını, manipülasyonunu, oluşturulmasını ve kullanılmasını içermekte olup [Jianrong et al., 2004] temelde tüm teknik disiplinlerde güncel araştırma ve geliştirme için en popüler alanlardan biridir [Paul et al., 2008]. Araştırmacılar, boyutun bir maddenin fizyokimyasal, optik vb. özelliklerini etkileyebileceğini görmesi bu materyallerin öneminin artmasına sebep olmuştur. Elektrokimyasal sensör çalışmalarında nanomalzemelerin kullanılmasındaki en büyük etken yüzey alanının büyük ve iletkenliğini artırdıklarından dolayı kullanımları giderek artmaktadır.

Manyetit (Fe_3O_4), manyetik ve etkili fotokatalizör ihtiyacına yanıt olarak çok sayıda sistematik araştırmaya konu olmuştur. Fe_3O_4 , biyoyumlu ve istenen özelliklere göre kolayca sentezlenebilen n-tipi yarı iletkenidir [Hassandoost et al., 2019]. Farklı metal oksitlerin manyetik bileşiklerle birleştirilmesi, yapıya çeşitli özellikler katar. Bu bağlamda, manyetitin ters spinel yapısında seryum ikamesi, oksijen hareketliliği sağlayan Ce^{3+} ve Ce^{4+} arasındaki Ce oksidasyon durumunun değiştirilmesi nedeniyle manyetiti artırır. Ayrıca seryum, manyetitin spinel yapısında oksijen boşluğu oluşturan önemli redoks özelliklerine ($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$) sahip olduğundan tercih edilmektedir [Rad et al., 2020]. Ayrıca, krom (Cr) da, manyetit yapılarına ikame edilebilir ve iletim bandının yakınında fotokatalitik reaksiyonları arttırmak için bir Fermi seviyesi oluşturabilir. Bu tez çalışması kapsamında, $\text{Fe}_{2.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$, $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$, $\text{Fe}_{2.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$ kompozit yapıları sentezlenmiş ve karakterizasyonları yapılmıştır.

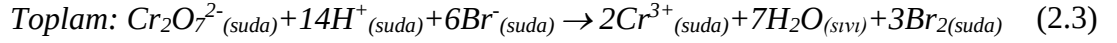
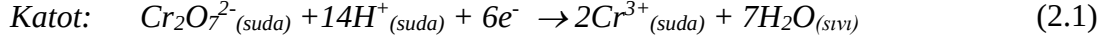
Meyvelerde sıklıkla bulunan flavonoidlerin antioksidan ve antienflamatuar özelliklerine sahip oldukları ve kanser hücresi çoğalmasını önleyebilme özelliğine sahip oldukları bilinmektedir. Rutin insan beslenmesi için çok önemlidir. Ayrıca, birçok çalışma rutin anti-inflamatuar ve anti-tümör gibi bazı fizyolojik özelliklere sahip olduğunu göstermektedir [Chen et al., 2000]. Elektrokimyasal aktif olan bu antioksidanın klinik, ilaç, gıda ve kozmetik endüstrilerinde tüketilebilen flavonoidlerden biridir. Örneğin, antioksidan aktivitesi ile hidroksil, süperoksit anyonu ve peroksil radikalleri radikal temizleyici görevi görebilir. Bu çalışmada $\text{Fe}_{2.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$, $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4$, $\text{Fe}_{2.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_4$ nanoparçacıklarının sentezi ve karakterizasyonu sonrasında bu nanopartiküllerin grafen oksit ile kompozitleri hazırlanmıştır. Elde edilen $\text{Fe}_{2.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$, $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$, $\text{Fe}_{2.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$ kompozit yapılarının sentezi ve karakterizasyonları yapıldıktan sonra rutin antioksidanına karşı elektrokimyasal sensör aktiviteleri incelenerek optimum çalışma koşulları diferansiyel puls voltametri ve sıyırma diferansiyel puls voltametri ile belirlenmiştir. Gerçek örnek numune olarak elma suyunda rutin analizleri edilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Elektrokimya

Elektrokimya, maddenin elektrik enerjisi ile etkileşmesi sonucu ortaya çıkan fiziksel değişiklikler ve kimyasal dönüşümler ile aynı zamanda kimyasal enerjinin elektrik enerjisine çevrilmesini araştıran fiziksel, kimyasal ve biyolojik bilimlerdeki çeşitli alanlara uygulanabilen çok disiplinli bir bilimdir. Elektrokimya, reaktan olarak elektronları kullanarak seçici oksidatif veya indirgeyici dönüşümler elde etmek için çok hafif ve atom açısından verimli bir yöntem sunar. Elektrokimyasal bir tepkimede elektronötralliteyi sağlamak için, iki veya daha fazla yük transfer yarı reaksiyonu, zıt yönlerde aynı anda gerçekleşir: oksidasyon (elektron kaybı veya oksidasyon durumunda artış) ve redüksiyon (elektron kazanımı veya oksidasyon durumunda azalma). Elektrot yüzeylerinde, oksidasyon ve indirgeme yarı reaksiyonları, genellikle tek bir hücrede veya ayrı hücre bölmelerinde solüsyona batırılmış farklı elektrotlarda meydana gelen boşlukta ayrılır. Bir elektrot reaksiyonu (yarı reaksiyon), yükün bir elektrotta veya elektrottan transferini içerir. Bununla birlikte, elektrot işlemi, karmaşık mekanizmalara yol açan ara ürünlerin veya ürünlerin hem yük aktarım adımlarını hem de kimyasal reaksiyon adımlarını içerebilir. Farklı elektrot reaksiyon türleri ayırt edilebilir: çözelti içinde çözülebilen türlerin yükseltgenmesi veya indirgenmesi, elektrot malzemesinin oksitlenmesi veya çözülmesi (korozyon) ve bir türün indirgeme yoluyla çözeltiden elektrodepozisyonu. Bir elektrokimyasal reaksiyonda elektron transferinin gerçekleşmesi için, transferin gerçekleştiği elektron orbitallerinin enerjileri arasında elektron alıcı ve elektron verici olmalıdır. Elektron alan tür indirgen elektron veren tür yükseltgen denir. İndirgenme ve yükseltgenmenin olduğu reaksiyonlara redoks reaksiyonu denir. Redoks reaksiyonu iki ayrı yarı tepkime halinde yazılır. Yarı tepkimeler indirgenme ve yükseltgenmeyi olduğunu gösterir. İlk önce yük denliğini sağlamak için indirgenen ve yükseltgenen atomlar denkleştirilir. Yükseltgenme veya indirgenmeyi göstermek için elektron eklemesi yapılır. Yükleri denkleştirmek için asidik ortama H^+ iyonu eklenirken diğer tarafa da su eklenir ve aynı şekilde bazik ortamda OH^- iyonu eklenip diğer tarafa su eklenir ve kütle yük dengisi kontrol edilir. İki yarı tepkimeler alınan verilen elektron sayısı eşit olacak şekilde toplanır. Yükseltgenmenin olduğu yarı reaksiyona anot, indirgenmenin olduğu yarı

reaksiyona da katot denir. Örnekteki denklemlerde yarı reaksiyonlar ve toplam reaksiyon gösterilmiştir.



$$E^0_{\text{katot}} = 1.23 \text{ V}$$

$$E^0_{\text{anot}} = 1.09 \text{ V}$$

$$E^0_{\text{toplam}} = 0.14 \text{ V}$$

Redoks reaksiyonları elektrokimyasal hücrelerde gerçekleşir. Bir elektrokimyasal hücre, her biri elektrolit olan bir çözeltiye daldırılmış, elektrot adı verilen iki adet iletken içerir. Bu iki elektrot aynı çözeltiye de daldırılabilir. Bir elektrolit çözeltisinde elektriksel nötraliği koruyarak tepkimenin aniden gerçekleşmesini engellemek için, tuz köprüsünden bir yöne pozitif potasyum iyonlarının ve diğer yöne negatif klorür iyonlarının göçüyle iletilir. Galvanik hücrelerde elektrik enerjisi üretmek için kimyasal reaksiyonlar kullanılabilir. Elektrik enerjisi ise, elektrolitik hücreler olarak adlandırılan hücrelerde kimyasal değişiklikler meydana getirmek için kullanılabilir. Bununla birlikte hücreler tersinmez veya tersinir şeklinde ayrıca sınıflandırılır. Galvanik hücre, elektrik enerjisinin depolandığı hücrelerdir ve tepkime kendiliğinden olur. Elektrolitik hücreler elektrik enerjisini harcar ve tepkimenin gerçekleşmesi için dışarıdan enerjiye ihtiyaç duyar. Akımın yönünü değiştirerek elektrotlarda oluşan tepkime tersine çevrilirse bu hücrelere tersinir hücre denir. Eğer akımın yönü ters yöne çevrildiğinde elektrotlarda farklı tepkime oluşuyorsa bu hücre tersinmezdir. Bir elektrokimyasal hücrede katot ile anot arasında potansiyel farkı meydana gelir, tepkime ilerledikçe potansiyel farkı azalır ve dengeye geldiğinde sıfır olur. Tepkimelerin yarı hücre potansiyeli okunamaz. Bu yüzden yarı hücrelerin potansiyellerini elde etmek için elektrot potansiyeli diye bilinen referans elektrotlar kullanılır. Elektrot potansiyelleri, referans elektrot olarak tanımlanan

standart hidrojen elektrot kullanılarak bir hücrenin potansiyeli hesaplanır. Nernst denklemi bir redoks reaksiyonu ΔE hücre için genel hücre potansiyeli farkı ile iyon çözeltilerinin konsantrasyonları arasındaki ilişkiyi verir (2.1, 2.2, 2.3). Eşitlikte gösterildiği gibi;

$$E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (2.4)$$

Burada E^0 standart potansiyel, R evrensel gaz sabiti, T sıcaklık, F faraday sabiti ve Q ise [ürünler / girenler] olarak tanımlanır.

Elektrokimya son yıllarda bilim ve teknolojiye yeni alanların geliştirilmesi için önemli roller üstlenmekte, çevre sorunlarının ve küresel enerji çözümünde gerekli katkıları sağlamaktadır [Izutsu et al., 2002]. Elektrokimyasal sensörler ve voltametrik yöntemler elektrokimyanın çalışma alanlarındandır. Bu tez kapsamında biyosensörler, nanomalzemeler, antioksidanlar, kare dalga voltametri, diferansiyel puls voltametri, döngüsel voltametri ve diferansiyel puls sıyırma voltametri konuları hakkında ayrıntılı bilgi verilecektir.

2.2. Elektrokimyasal Sensörler

Genel olarak elektrokimyasal sensörler, kimyasal bileşiklere ve iyonlara karşı seçici ve tersinir bir şekilde hızlıca cevap veren ve konsantrasyona bağlı olarak elektriksel sinyaller oluşturan yaygın kullanımı olan cihazlar olarak tanımlanır. Bir başka tanımda ise elektrokimyasal sensörler, tayin edilen türe karşı spesifik bir numunenin konsantrasyonundan faydalanılarak elde edilen kimyasal bilgiyi analitiksel olarak bir sinyale dönüştüren sistemlerdir [Wang et al., 2006]. Kimyasal sensörler genellikle seri bağlı iki temel bileşen içerir: bir kimyasal (moleküler) tanıma sistemi (reseptör) ve bir fiziko-kimyasal dönüştürücü [Cammann and Turner, 1987]. Sensörler genel olarak kimyasal sensörler ve biyosensörler olarak iki kategoride sınıflandırılabilir.

2.2.1. Biyosensörler

1962 yılında bilim insanı Leland C. Clark tarafından enzim elektrotlarının geliştirilmesiyle başladı. İlk enzim bazlı sensör 1967'de Updike ve Hicks adlı iki bilim insanı tarafından rapor edilmiştir. Enzim biyosensörleri, temelde immobilizasyon yöntemleri, yani enzimlerin van der Waals kuvvetleri tarafından adsorpsiyonu, kovalent bağlanma veya iyonik bağlanma üzerine tasarlandı [Clark and Lyons et al., 1960]. Bunlar, bir biyo-etkileşim işlemi sırasında, elektronlar gibi elektrokimyasal türlerin tüketildiği veya bir elektrokimyasal detektör tarafından ölçülebilen bir elektrokimyasal sinyalin üretilmesi gerçeğine dayanmaktadır. Biyosensörü tanımlamak için uygulama alanına bağlı olarak çeşitli tanım ve terminolojiler kullanılmaktadır. Bir biyosensörün, içeriği bir biyogalgılama materyali, bir transdüser olmak üzere biyolojik ve kimyasal etken maddelerin tespitinde kullanılır. Genel tanımlamada biyosensör; biyolojik, kimyasal veya biyokimyasal olarak sinyali ölçülebilir, işlenebilir ve elektriksel sinyale dönüştürebilen, fiziksel veya kimyasal transdüser ile birleştirilmiş biyolojik algılama materyali içeren bir cihazdır. Biyosensörler, biyolojik proteinler, nükleotidler ve hatta dokular gibi biyokimyasal bileşikleri algılayabildiği algılama yönleri açısından tanımlanabilir. Bu sensörler içinde, elektrot üzerindeki aktif algılama materyali bir katalizör görevi görmeli ve biyokimyasal kimyasal bileşiklerin çıktığı sinyalleri elde etmek için reaksiyonu katalizlemelidir. Kısaca, biyosensörler, tanıma sisteminin biyokimyasal bir mekanizma kullandığı kimyasal sensörlerdir. Bir detektör sistemi tarafından ölçülecek elektrokimyasal özelliğe bağlı olarak, elektrokimyasal biyosensörler ayrıca kondüktometrik potansiyometrik ve amperometrik biyosensörlere ayrılabilir.

Kondüktometrik biyosensörler, biyolojik bileşenin bir sonucu olarak bir çift metal elektrot arasındaki iletkenlik değişikliklerini ölçer.

Potansiyometrik biyosensörler, referans elektroda göre çalışma elektrotundaki potansiyellerin ölçümünden oluşur. Denge koşulları altında çalışırlar ve elektrot yüzeyinde seçici bağlanma ile oluşturulan sıfır akımda yük birikimini izlerler. Elektrot potansiyeli doğrudan doğruya analitin derişimini tanımlar. Kaydedilen sinyal Nerst eşitliğine göre derişimin logaritması ile orantılı olacak şekildedir.

Amperometrik biyosensörler, biyokimyasal reaksiyon ürünlerinin doğrudan oksidasyonu nedeniyle çalışan elektrot üzerindeki akım değişikliklerini ölçer. Çalışma elektrodu, çalışma prosedürüne göre, immobilize biyoaktif tabaka da içerebilmektedir.

Ölçülen akım çalışma elektrotunda elektro aktif yükseltgenen veya indirgenen türün derişiminin bir fonksiyonu olarak kaydedilebilir. Daha sonrasında kalibrasyondan, akım yoğunlukları yardımı ile ilgili türlerin derişimleri belirlenebilir [Gerard et al., 2002]

Ayrıca bir biyosensör sinyal çeviricinin türüne göre farklı türleri vardır.

Optik biyosensörler, bir ışık kaynağının yanı sıra bir ışık demeti oluşturmak için çok sayıda optik bileşenin belirli özelliklerini inceleyerek açığa çıkan ya da absorplanan ışık şiddetinin ölçülmesi temeline dayanır.

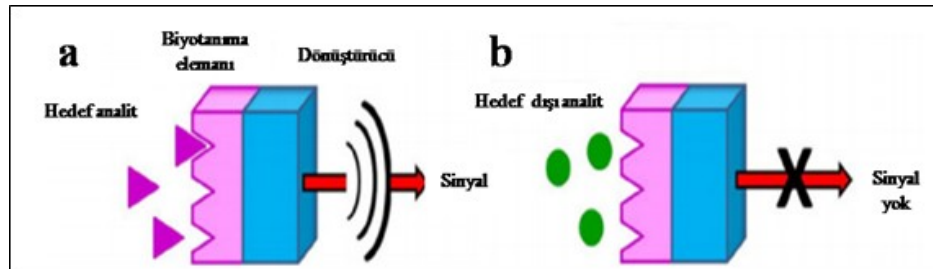
Piezoelektrik biyosensörler iki tiptedir: Yüzey akustik dalga cihazı ve kuvars kristali mikro terazisi. Kristal yapıdaki kütle değışikliklerinden dolayı bir piezoelektrik kristalin rezonans frekansındaki değışikliklerin ölçülmesi temeline dayanırlar.

Termal biyosensörler veya kalorimetrik biyobileşen ile analit arasında meydana gelen enzimatik reaksiyondaki ısı değışiminin belirlenmesine dayanır.

Manyetik biyosensörler, manyetik direnç etkisini kullanarak mikro akışkan kanallarda manyetik mikro ve nanopartikülleri tespit eden minyatür biyosensörler, hassasiyet ve boyut açısından büyük potansiyele sahiptir.

Biyosensörler gıda başta olmak üzere sanayi, tıp eczacılık, çevresel izleme, savunma ve güvenlik alanlarında birçok uygulamaları mevcuttur. Bunların dışında biyosensörler için olası uygulama alanları şunlardır;

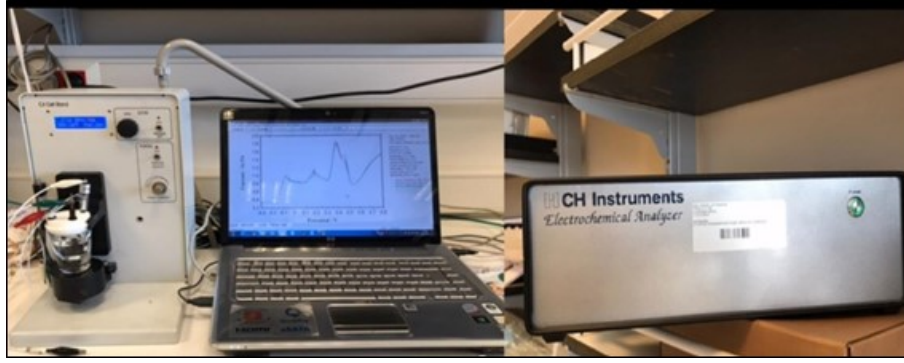
- İlaç analizi, biyomedikal sektör, klinik hastalıklar
- Çevre koruma ve kirlilik kontrolü ve Endüstriyel atık su kontrolü
- Bakteriyel ve viral hastalıklar
- Veterinerlik uygulamaları, tarla tarımı ve bağ-bahçe tarımı
- Maden işletmelerinde gaz analizleri
- Biyoreaktör kontrol ve analitiğı



Şekil 2.1: Biyosensörün şematik çalışma modeli.

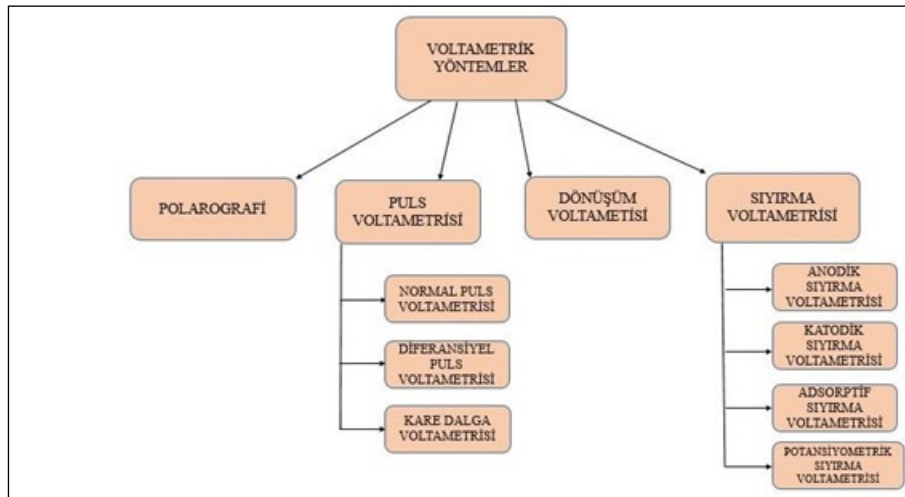
2.3. Voltametrik Yöntemler

Voltametri, farklı şekillerde modifiye edilmiş elektrot sistemlerinin elektrokimyasal özelliklerinin teşhisi için en yaygın kullanılan algılama yöntemidir. Voltametri, akımı potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçerek bir veya daha fazla analit hakkında bilgi elde etmek için elektroanalitik bir yöntemdir. Bir başka tanımı ise voltametri, karşılaştırma elektrot (referans elektrot) ile bir çalışma elektrodu arasına uygulanan ve değeri zamanla değiştirilen gerilime karşı, hücre içerisinde çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasındaki akımın ölçüldüğü yöntemdir. Voltametride çalışma elektrotuna uygulanan potansiyel negatif yönde artarsa elektrottaki indirgenme tepkimesinin hızı da artar. Genelde çalışma elektrodu olarak katot kullanılır ve indirgenme ile bir katodik akım (i_k) oluşur. Eğer çalışma elektrotunun potansiyeli, pozitif yönde artarsa, elektrot anot olarak davranır ve anodik akım (i_a) oluşur. Çalışma elektrotunun hangi potansiyel değerlerinde katot, hangi potansiyel değerlerinde anot olarak davranacağını, elektroaktif maddenin, ortamın ve elektrotun türüne göre belirginlik kazanır [Yılmazgüç 2008]. Kısaca voltametri sensör çalışmalarında yaygın olarak kullanılan elektrokimyasal bir tekniktir. Voltametrik deneylerinin gerçekleştiği hücrenin sistemi önemlidir. Sistemde bulunan çalışma elektrodu, istenen potansiyeli kontrollü bir şekilde uygulamalı ve analite analitten yük transferini kolaylaştırmalıdır. Referans elektrot, kararlı ve iyi bilinen bir elektrot potansiyeline sahip bir elektrottur. Elektrot potansiyelinin yüksek stabilitesine genellikle redoks reaksiyonunun her bir katılımcısının sabit (tamponlu veya doymuş) konsantrasyonlarına sahip bir redoks sistemi kullanılarak ulaşılır. Karşı elektrot yardımcı elektrot olarak da bilinir. Sistemdeki akım, çalışma elektrodu ile karşıt elektrot üzerinden geçer ve çalışma elektrot potansiyeli referans elektroduna karşı sıfır akım koşulları altında ölçülmesini sağlar [Wang et al., 2000]. Genellikle inert bir malzemeden (örneğin Pt, Au, grafit, camı karbon) yapılır ve genellikle elektrokimyasal reaksiyona katılmaz. Bu 3 elektrotlu elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleştiği hücrede polarize olan çalışma elektrodu ve referans elektrot arasında uygulanan potansiyelin değiştirilmesiyle ortaya çıkan akımın, çalışma ve yardımcı elektrotlar arasında okunması voltametrimin temel çalışma prensibini oluşturur.



Şekil 2.2: Voltammetrik ölçümlerde kullanılan cihaz (CHI440B), hücrenin elektrot sistemi ve bilgisayar.

Voltammetride en çok kullanılan yöntemler Diferansiyel Puls Voltametri (DPV), Dönüşümlü Voltametri (CV), Sıyırma Voltametrisi (SV) ve Kare Dalga Voltametri (SWV) şeklinde sıralanabilir.

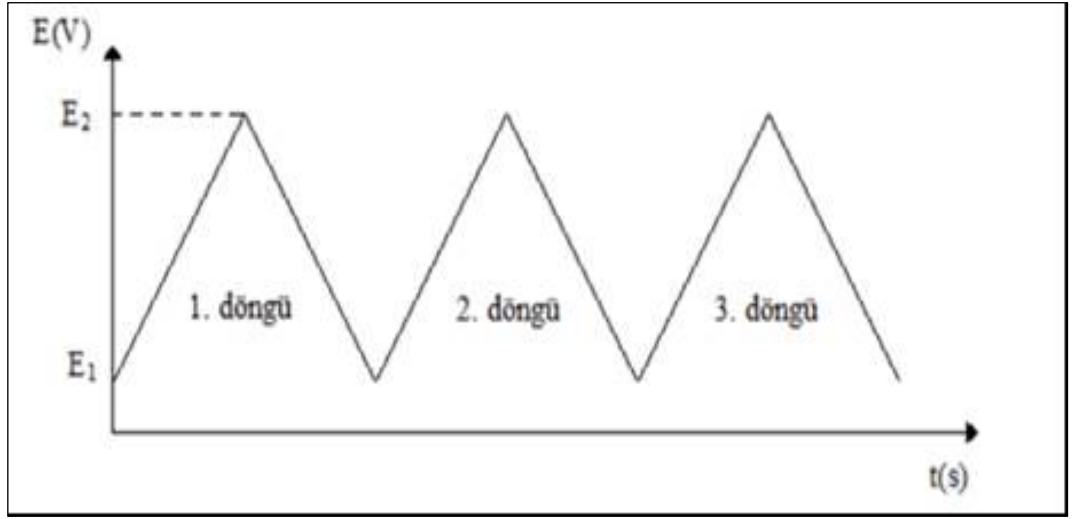


Şekil 2.3: Voltammetrik yöntemlerin şematik olarak sınıflandırılması.

2.3.1. Dönüşümlü Voltametri

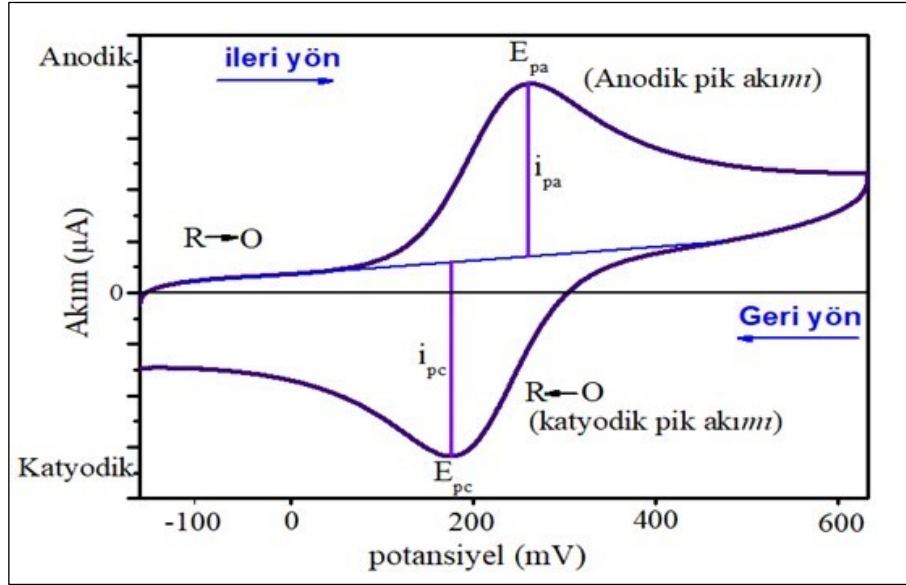
Dönüşümlü voltametri elektroanalitik kimyada oldukça yaygın tekniktir. Döngüsel voltametri, redoks olaylarını ölçmek için elektrokimyasal bir yöntemdir. Bir elektrot yüzeyine yayılan türlerin elektrokimyasal davranışını, bir elektrot yüzeyindeki ara yüzey olaylarını ve elektrotların içindeki veya üzerindeki malzemelerin özelliklerini incelemek için kullanılır. Dönüşümlü voltametri tekniğinde, elektrokimyasal olarak aprotik ve protik çözeltilerdeki çalışmalarda kullanılan yöntemlerdendir. Kararsız ürün veya ara bir ürün içeren elektrot tepkimelerinin

incelenmesinde bu teknik oldukça faydalıdır. Ölçülen voltamogramların incelenmesi neticesinde reaksiyon mekanizmaları oluşturulabilir ve ortamdaki kararsız türlerin kinetik ve termodinamik özellikleri belirlenebilir. Ek olarak kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonların her birinin farklı tersinirliklere ve reaksiyon hızlarına sahip olması gibi özellikleri voltamogramlara yansımaktadır. Tarama hızı, potansiyel aralığı, sıcaklık, çözeltinin bileşimi ve elektrodun cinsi gibi çeşitli parametreler değiştirilerek bir elektrot reaksiyonunun dönüşümlü voltamogramı alınarak bu voltamogramların analizleri yapılırsa, elektrot reaksiyonu ile ilgili bilgi edinilebilir [Izutsu et al., 2002]. Dönüşümlü voltametri tekniğinde hücre içerisindeki çözelti ortamında çalışma elektroduna hızlı potansiyel taraması uygulanır. Potansiyel taramasında E_1 başlangıç potansiyeli ile E_2 potansiyeli arasında olursa doğrusal taramalı voltametri denir. E_2 potansiyeline ulaşıldıktan sonra aynı tarama hızında başlangıç tarama yönüne ters yönde tarama yapılırsa bu metodun adı dönüşümlü voltametri olur [Wang et al., 2000].



Şekil 2.4: Dönüşümlü voltametri potansiyelin zamana bağlı ardışık tarama döngüleri.

Dönüşüm voltametri tekniği ile tarama hızları değiştirildiğinde pik akımlarının değişmesi sonucu akımın karakteri ve elektron transferinden öncesinde veya sonrasında kimyasal tepkimelerin olup olmadığı belirlenebilir.



Şekil 2.5: Tersinir bir elektrot tepkimesi için elde edilen akım-potansiyel eğrilerinin gösterimi.

Döngüsel bir voltamogram incelendiğinde sistemin hangi potansiyellerde ve hangi adımda yükseltgenip indirgendiğini, elektrokimyasal olarak tersinir olup olmadığını, yükseltgenme ya da indirgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığını ve elektrot tepkimesinde rol alan maddelerin yüzeye tutunup tutunmadıklarını anlamamız mümkündür [Çorbacıoğlu, 2013].

Tersinir bir redox reaksiyonunun pik akımı 25°C sıcaklıkta aşağıdaki eşitlikle gösterilir. Bu eşitliğe Randles – Sevcik eşitliği adı verilir (Eşitlik 2.5)

$$i_p(ter) = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (2.5)$$

Bu eşitlikteki terimlerin açıklamaları aşağıdaki gibidir:

- i_p : Pik akımı, Amper
- D : difüzyon katsayısı, cm²/s
- v : Tarama hızı, V/s
- C : çözelti konsantrasyonu, mol/cm³

Tersinir durumda E_p tarama hızına bağlı değildir. Bir tersinir indirgenme reaksiyonunda E_p ile $E_{1/2}$ arasındaki ilişki aşağıdaki Eşitlik 2.6’da gösterildiği gibidir:

$$E_p = E_{1/2} - 1.1 \frac{RT}{nF} \quad (2.6)$$

Dönüşümlü voltametri ile sistemin tersinirlik testi yapılabilir. Bunun için de sistemin gerekli kriterlere uyması zorunludur [Greef et al., 1990].

Bu kriterler aşağıdaki gibi sıralanmıştır:

- $i_p - v^{1/2}$ grafiği doğrusal olmalıdır.
- $E_{pk} - E_{pa} = 59/n$ mV veya $E_p - E_{p/2} = 57/n$ mV olmalıdır.
- E_p , tarama hızı ile değişmemelidir.
- $i_p^a / i_p^k = 1$ olmalı ve bu oran tarama hızı ile değişmemelidir.
- E_p 'ten daha negatif potansiyellerde akım, $t^{-1/2}$ ile orantılı olmalıdır.

Sistemin tersinir olması için belirtilen kriterlerin hepsinin geçerli olması zorunludur.

Sistemin tersinir olduğu bütün potansiyellerde elektron transfer hızı kütle aktarım hızından büyük olduğu için elektrot yüzeyinde Nernst eşitliği geçerlidir [Wang et al., 2000].

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (2.7)$$

Dönüşümlü voltamogram kullanılarak elektron transferi difüzyon kontrollü veya adsorpsiyon kontrollü olmak üzere iki ayrı sistem üzerinden oluşmaktadır. Bunun belirlenmesi için bir analitin sabit olarak belirlenen konsantrasyonunda farklı tarama hızlarında ölçümler alınması gereklidir. Elde edilen voltaqramlardan sonuç grafiklerine geçilerek tarama hızları ve akım değerleri kullanılarak elektron transferinin hangi sistem üzerinden gerçekleştiğine karar verilmesi mümkündür.

- Tarama hızı - pik akımı grafiği ($v - I_p$)
- Tarama hızının logaritması - pik akımının logaritması grafiği ($\log v - \log I_p$)
- Tarama hızının karekökü - pik akımı grafiği ($\sqrt{v} - I_p$)

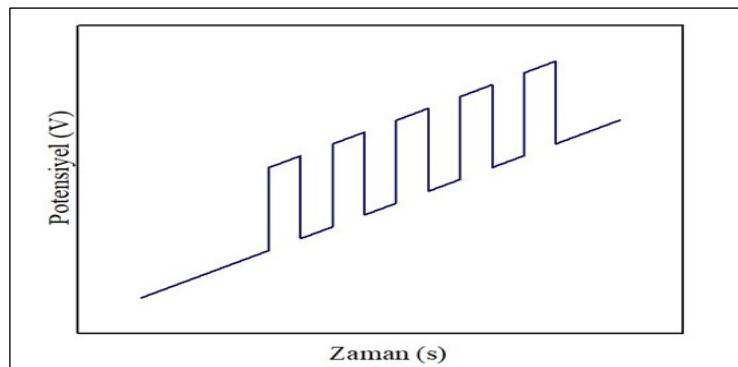
Difüzyon kontrollü olan bir sistemde elektron transferi elektrot-çözelti ara yüzeyinde gerçekleşir. Adsorpsiyon kontrollü olan bir sistemde elektron transferi ise elektrotun yüzeyinde gerçekleşir. Voltagramlardan elde edilen tarama hızının pik akımı karşı ($v - I_p$) grafiğinin doğrusal olması ve bununla birlikte tarama hızının logaritması pik akımının logaritması karşı grafiğinden ($\log v - \log I_p$) eğiminin sonucu 1.0'a yakın olması durumunda meydana gelir. Tarama hızının karekökünün pik akımına karşı grafiği ($\sqrt{v} - I_p$) ise doğrusal olması ve tarama hızının logaritması pik akımının logaritmasına karşı grafiğinden ($\log v - \log I_p$) elde edilen eğim sonucunun 0.5'e yakın olması durumunda gerçekleşir [Şenocak, 2020].

2.3.2. Diferansiyel Puls Voltametrisi

Voltametrik tekniklerden en çok kullanılanlardan biridir. DPV, kronoamperometri ve doğrusal tarama voltametrisinin özelliklerini birleştirir ve yüksek seçicilik ve hassasiyet sergiler. Bu teknikte çalışılan bir potansiyel doğrusal artış gösterirken sabit aralıkta puls uygulanır. Akım, puls uygulamasından önce ve puls uygulamasının sonuna doğru ölçülüp, farklarını alma yoluna gidilir. Akımların farkı ölçülerek potansiyel akım voltamogramı oluşturulur [Scolz et al., 2010]. Voltamogramlardaki pik akımlarının yüksekliğinin, çalışılan analitin derişimiyle doğru orantılı olduğu aşağıdaki eşitlik görülmektedir (ΔE =puls genişliği).

$$i_p = \frac{nFACD^{1/2}}{\sqrt{\pi \cdot t}} \left(\frac{1 - \sigma}{1 + \sigma} \right) \quad (2.8)$$

$$\sigma = \exp\left[\left(\frac{nF}{RT}\right)\left(\frac{\Delta E}{2}\right)\right] \quad (2.9)$$



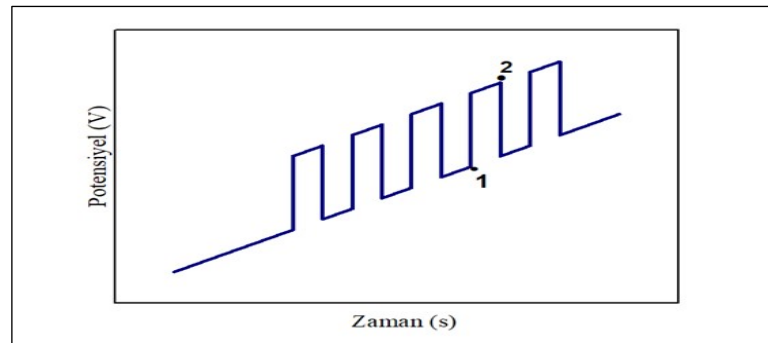
Şekil 2.6: Diferansiyel puls voltametrisinde uyarılma sinyalinin oluşum.

Diferansiyel puls voltametrisinin en önemli avantajları aşağıda verilmiştir;

- Aynı anda birden fazla analit tayini yapılabilir ve sonuçlar voltamogramda pikler basit bir şekilde ayrılabilir.
- Diferansiyel akım uygulanmasından kaynaklı tekniğin duyarlılığı 10^{-8} M'a kadar artırılabilir [Çorbacıoğlu, 2013].

2.3.3. Kare Dalga Voltametrisi

Kare dalga voltametrisi ise duyarlı yüksek ve hızlı olan bir voltametri tekniğidir. Voltamogramın tamamı 10 ms gibi kısa bir sürede elde edilir. Tersinir bir indirgenme redoks reaksiyonunun puls akım değeri, ileri tarama sırasında oluşan ürünün, geri tarama sırasında yükseltgenmesini sağlamaya yetecek kadar büyüktür. Kare dalga voltamogramlarını elde etmek için ileri puls bir katodik akımı (i_1) ve geri puls da bir anodik akım (i_2) farkı (Δi) grafiğe geçirilir. Bu farkta konsantrasyonlar doğru orantılıdır. Kare dalga voltametri analiz yöntemi sınırları 10^{-7} ile 10^{-8} molL⁻¹ arasındadır. Diferansiyel puls voltametrisi ile kare dalga voltametrisi karşılaştırıldığında DPV voltamogramın tamamlanması ortalama 2–3 dakikayı bulurken SWV'de ise etkin tarama hızı, kare dalganın frekansı (f) ve basamak yüksekliği (ΔE_s) değiştirilerek belirlendiğinden voltamogramlar çok hızlı bir şekilde birkaç saniye içinde kaydedilebilmesine olanak sağlamaktadır. Bundan dolayı SWV DPV'ye göre analiz süresini oldukça kısaltmaktadır [Wang et al., 2000]. Kare dalga voltametri tekniğinin tercih edilmesindeki bir başka nedeni de, kare dalga yoluyla toplam akıma kapasitif katkıların minimuma indirilmesi sağlanarak, tarama hızı arttırılabilmektedir. Bu nedenle 1 V/s'lik tarama hızına çok kolay bir şekilde ulaşılabilir.



Şekil 2.7: Kare dalga voltametrisinin de uyarlama sinyalinin oluşumu.

2.3.4. Sıyırma Voltametrisi

Sıyırma yöntemleri biriktirme, durulma ve sıyırma olmak üzere 3 basamaktan oluşur. Eser miktarda madde analizi için duyarlı tekniklere duyulan ihtiyacı karşılamak için yüksek duyarlılığa sahip elektroanalitik yöntemlerdir. Sıyırma tekniklerinde katodik ve anodik ölçümlerle yapılması mümkündür. Elektrot, biriktirme işlemi sırasında anot, eğer sıyırma işlemi sırasında katot olarak davranırsa katodik sıyırma voltametrisi olarak ters durumda ise anodik sıyırma voltametrisi olarak gerçekleşir.

Sıyırma voltametri tekniğinde elektro aktif bir türün yüzeyde biriktirilmesi için seçilen potansiyel değerine göre farklı isimler alır. Biriktirme için seçilen potansiyel değerinde elektrokimyasal dönüşüm gerçekleşmiyorsa adsorptif biriktirmedir. Bu tekniğe ise “Adsorptif Sıyırma Voltametri”, (AdSV) denir. Adsorptif biriktirmeden sonra uygulanan sıyırma basamağı indirgenme yönünde yapılırsa yöntem “Katodik Adsorptif Sıyırma Voltametri”, (KAdSV) yükseltgenme yönünde yapılırsa yöntem “Anodik Adsorptif Sıyırma Voltametri”, (AAdSV) adını alır [Kaçar (2010)].

Adsorptif sıyırma voltametrisinin tekniğinde, çalışan elektrot yüzeyinde ara yüzey adsorptif karaktere sahip çok çeşitli türlerin eser miktarda analizi için etkili bir teknik olduğu gösterilmiştir. Verilen bileşik, elektrokimyasal olarak indirgenebilir veya oksitlenebilir bir grup içerdiğinde, birikim periyodunun tamamlanmasından sonra kaydedilen voltametrik eğri üzerindeki pik akımı, neredeyse tamamen elektrotta biriken elektroaktif türlerin toplam miktarının azalmasına (veya oksidasyonuna) karşılık gelir (ve tarama sırasında elektroda taşınır). AdSV ile biyolojik birçok molekül, ilaç etken maddesi, pestisit gibi birçok organik molekül eser düzeylerde tayin edilebilmektedir.

2.3.5. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EES), kimyasal sistemlerin elektriksel tepkisini tahribatsız bir şekilde oluşturmak için kullanılan oldukça hassas bir karakterizasyon tekniğidir. EIS sistemleri, bir dizi frekans üzerinde düşük genlikli alternatif akım (AC) voltajları kullanan kimyasal sistemlerin zaman yanıtını karakterize eder. Bir çalışma, referans ve karşı elektrotlardan oluşan bir elektrot kurulumu kullanılarak, çalışan elektrottan bir elektrolitik solüsyondan ve karşı elektroda bilinen bir voltaj geçirilir. Kantitatif ölçümler, EES tarafından üretilir ve

elektrot ara yüzünde ve elektrolitik çözelti içindeki küçük ölçekli kimyasal mekanizmaların değerlendirilmesini sağlar. Empedans potansiyelin akımla değişim oranıdır.

$$Z = E/I \quad (2.10)$$

Kimyasal reaksiyonu oluşturmak için bir elektrokimyasal hücre kullanılır ve bir elektrolitik çözeltinin elektrik yanıtını elde etmek için elektrokimyasal spektrometreye elektriksel olarak bağlanır. EES sistemleri, EES testi için özel olarak tasarlanmış bilgisayar programları kullanılarak çalıştırılır. Bu nedenle, bir EES deneyi yapmadan önce, sistemin tüm bileşenlerine ulaşılması çok önemlidir. Genel olarak, EES çalışmaları, bir çalışan elektrot (örnek malzeme), bir karşı elektrot (genellikle grafit veya platin) ve bir referans elektrottan oluşan üç elektrot modunu kullanır. Çözelti direnci elektrokimyasal bir hücrenin elektrokimyasal empedans ölçümlerinde önemli bir faktördür. Üç elektrotlu bir sistemde çözelti direnci potansiyostatta yardımcı elektrot ile referans elektrot arasında ölçülür. Aynı zamanda çalışma elektrotu ile referans elektrot arasında çözelti direnci de dikkate alınmalıdır. Bununla birlikte iyonik çözeltideki direnç iyon konsantrasyonuna, sıcaklığa ve alana bağlıdır.

2.4. Nanoteknoloji

Nanoteknoloji, nano ölçekte boyutlarını ve yapıya bağlı özelliklerini anlamakla ilgilenen ve tek tek atomların veya moleküllerin ortaya çıkışını veya toplu malzeme ile ilgili farklılıkları karşılaştıran madde bilimidir. Nanoteknoloji de 100 nm'den küçük boyutlarda olan malzemelerin, cihazların ve sistemlerin çalışılmasını, manipülasyonunu, oluşturulmasını ve kullanılmasını içermekte olup temelde tüm teknik disiplinlerde güncel araştırma ve geliştirme için en popüler alanlardan biridir. Mevcut nanopartiküllerin ve nano yapıları malzemelerin çoğu, materyal bazlı dört kategori halinde organize edilebilir. Bunlar sırasıyla aşağıda verilmiştir.

Karbon bazlı nanomateryaller: Bu nanomateryaller karbon içerir ve içi boş tüpler, küreler veya elipsoidler gibi morfolojilerde bulunur. Karbon nanotüpler (CNT'ler), Fullerenler (C60), karbon nanofiberler, karbon siyahı, grafen (G) ve karbon soğanları, karbon bazlı nanomateryaller kategorisi içerisinde bulunurlar.

İnorganik bazlı nanomateriyaller: Genel olarak bu nanomateriyaller metal ve metal oksit nanopartikülleri ve nano yapılı malzemelerden oluşur. Bu nanomateriyaller, altın (Au) veya gümüş (Ag) nanopartiküller gibi metaller, ZnO ve TiO₂ nanopartiküller gibi metal oksitler, seramik ve silikon gibi yarı iletkenler halinde sentezlenebilir.

Organik bazlı nanomateriyaller: Bu tür ise, karbon bazlı veya inorganik bazlı nanomateriyaller hariç, çoğunlukla organik maddelerden yapılan nanomateriyaller içerir. Moleküllerin kendiliğinden montajı ve tasarımı için kovalent olmayan etkileşimlerin kullanılması, organik nanomateriyaller miseller, dendrimerler, lipozomlar ve polimer nanopartiküller gibi istenen yapılara dönüştürülmesine yardımcı olur.

Kompozit tabanlı nanomateriyaller: Bu nanomateriyaller, nanopartikülleri diğer nanopartiküller veya nanopartiküller ile büyük veya toplu tip malzemelerle (örneğin hibrit nanolifler) ya da daha karmaşık yapılarla birleştirebilen, nano ölçekli boyutta bir faza sahip çok fazlı nanopartiküller ve nano yapılı malzemelerdir. Metal-organik çerçeveler olarak kompozitler, karbon bazlı, metal bazlı veya organik bazlı nanomateriyallerin herhangi bir formdaki metal, seramik veya polimer dökme materyalleri ile herhangi bir kombinasyonu olabilir [Planeix et al., 1994].

Nano malzemelerin çeşitliğinden dolayı literatürdeki çalışmalarda farklı boyut, şekil, kompozisyon ve işlevselliklere sahip pek çok nanoparçacık çeşidi yaygın olarak kullanılmaktadır [Wang et al. 2014]. Çeşitli endüstriyel ve biyomedikal uygulamalarda nano ölçekli maddenin işlenmesi ve kontrolü ile ortaya çıkan nanobilim ve nanoteknoloji alanındaki gelişmeler sonucu, birçoğu laboratuvar çalışmalarından mağaza raflarına transfer olan pek çok ürüne olanak sağlamıştır. Nanomalzemelerden olan grafen, karbon nanotüp, nanopartiküller sisteme dâhil edilmesiyle özellikle biyosensör çalışmalarında eser miktarda maddelerin tayininde önemli bir rol almaya başlamıştır. Çeşitli endüstriyel ve biyomedikal uygulamalarda nano ölçekli maddenin işlenmesi ve kontrolü ile ortaya çıkan nanobilim ve nanoteknoloji alanındaki gelişmeler sonucu, birçoğu laboratuvar çalışmalarından mağaza raflarına transfer olan pek çok ürüne olanak sağlamıştır.

2.4.1. Grafen

Karbonun bal peteği örgülü yapılarından olan grafen sp^2 melezleşmesinin bir ürünüdür. Grafenin güçlü karbon bağları ona bu zamana kadar bilinen en sağlam malzemelerden biri olma özelliğini kazandırmıştır. Grafendeki her karbon atomu, bir σ bağı aracılığıyla üç bitişik karbon atomuna bağlanır. Kalan p elektronları, bir bağ oluşturmamaları nedeniyle büyük olasılıkla çevreleyen atomlarla bir π bağı oluşturur ve bağlanma yönü grafen düzlemine diktir. Grafenin yapısı çok kararlıdır ve C – C bağ uzunluğu yalnızca 0,142 nm'dir [Fitzer et al., 1995]. Grafenin her bir karbon atomu arasındaki bağlantı çok güçlüdür ve grafene bir dış kuvvet uygulandığında, içindeki atomik yüzey deforme olur bu deformasyonu düzelmek ve dış kuvveti dengelemek için daha fazla bükülür. Böylelikle, karbon atomları arasında yeniden düzenleme olmaz ve tutarlı bir şekilde kararlı bir yapı sağlar. Grafen, son derece yüksek termal iletkenlik, iyi mekanik mukavemet, alışılmadık elektronik yapı, geniş özgül yüzey alanı, yüksek yüzey-hacim oranı, kuantum salonu etkisi ve üstün elektrik iletkenliği gibi birçok spesifik özellikleri sergilemiştir. İlk olarak 2004 yılında izole edildiğinden bu yana, malzemeyi hazırlamak için çeşitli yaklaşımlar kullanılmıştır. Birincisi, mekanik bölünme veya sıvı fazlı pul pul dökülme gibi tekniklerle grafiti grafene parçalamaktır. Diğer yöntemler, kimyasal buhar biriktirme (CVD), silisyum karbür üzerinde epitaksiyel büyüme, moleküler ışın epitaksi gibi teknikleri kullanarak grafeni sentezlemektir. Tek veya birkaç katmanlı grafenin küçük örneklerini hazırlamanın en basit yolu, yüksek yönlendirilmiş pirolitik grafit veya kaliteli doğal grafitten mekanik bölünmedir (yani grafen katmanlarının yapışkan bantla tekrar tekrar soyulması). Son zamanlarda, indirgenmiş malzemenin kontaminasyonu olmadan, hızlı ve kolay kontrol edilebilmesi gibi avantajlar sergileyen, grafenin verimli sentezi için elektrokimyasal yöntemler bildirilmiştir [Guo et al., (2009)]. Grafenin yüksek elektro katalitik aktivite, olağanüstü iletkenlik, yük taşıyıcılarının yüksek hareketliliği ve hızlı heterojen elektron transferi gibi spesifik elektrokimyasal özellikleri nedeniyle, grafen bazlı elektrokimyasal sensör elektroanalitik kimya alanında incelenmiştir. Günümüzde grafen hazırlamak için çok sayıda yöntem vardır, ancak ana hazırlama yöntemleri arasında mekanik sıyırma, sıvı faz sıyırma, kimyasal buhar biriktirme, epitaksiyel büyüme ve redoks yöntemleri bulunur. Grafen (G) ile karşılaştırıldığında, grafen oksit (GO) düşük üretim maliyeti, büyük ölçekli üretim ve kolay işleme avantajlarına

sahiptir. Ayrıca elektrokimyada kullanılan grafenin çoğu, grafen oksit indirgeme yöntemi ile üretilmektedir. Fonksiyonelleştirilmiş grafen levhalar veya kimyasal olarak indirgenmiş grafen oksit olarak da adlandırılan grafen oksit indirgemesinden elde edilen grafen, genellikle elektrokimyasal uygulamalar için avantajlı olan fonksiyonel gruplara sahiptir. Son yıllarda, GO'nun daha ileri çalışmaları ile bilim adamları, zengin aktif oksijen içeren fonksiyonel gruplarla mükemmel özelliklere sahip olduğunu da keşfettiler. Bu oksijen içeren gruplar veya azaltılmış katkı elementleri, belirli uygulama alanlarının gereksinimlerine göre kovalent / kovalent olmayan modifikasyon tasarımı için katalitik aktif merkezler olarak kullanılabilir [Morozov., et al., 2005]. Ek olarak, oksijen içeren grupların varlığı, grafen oksidin ara katman boşluğunu da genişletir ve grafen oksidin işlevselleştirilmesinde büyük ilerleme sağlar. Bununla birlikte manyetik kompozitler oluşturmak için süper paramanyetik nanopartiküllerin grafen oksit (GO) ile birleştirilmesi geniş bir araştırma konusu olmuştur. Bu tür grafen oksit kompozitler, sudaki iyi koloidal stabiliteleri ve biyolojik kısımlarla biyo uyumlulukları nedeniyle biyomedikal uygulamalarda oldukça tercih edilmektedir. Grafen / GO'nun çeşitli metaller ve metal olmayanlar kullanılarak modifikasyonu, karbon malzeme alanında devam eden birçok çalışma mevcuttur. Fonksiyonelleştirilmiş grafen, grafen / yarı iletken hibritler, grafen / metal nanopartikül kompozitleri ve grafen-kompleks oksit kompozitleri dahil olmak üzere grafen bazlı nanomateryaller üzerinde çalışılarak farklı alanlarda kullanımı incelenmiştir. Bu nanomateryaller grafenin istisnai özelliklerini sergileyebilir ve fonksiyonel grupların dâhil edilmesi performanslarını da artırır. Metal nanopartiküllerin varlığı, grafen tabakaları arasında boşluk sağlar, aglomerasyonu önler ve indirgeme reaksiyonları sırasında grafen tabakasını geri yükler. Bu strateji, adsorpsiyon ve diğer katalitik uygulamalar için kullanılır. Yük transferini başlatmak ve katalitik aktivite için yararlı bir alan oluşturmak için, sp² yapısını geri yüklemek ve GO'yu indirgenmiş grafen okside (rGO) düşürmek gereklidir. Ayrıca grafen oksit tabakaları, çok iyi elektron taşıma özelliğine sahiptir bu yüzden elektrokimyasal uygulamalarda kullanımı oldukça yaygındır [Fitzer et al, 1995].

2.5. Manyetit

Manyetit (Fe_3O_4), eşit ölçülü kristal yapıda olan metalik siyah demir oksittir. Manyetit birçok cevher yatağında ve bunların ana kayalarında bulunan yardımcı mineraldir. Hem demir (Fe^{2+}) hem de demir (Fe^{3+}) iyonlarını içerir, demir oksitlenmiş ve indirgenmiş hallerinin mevcut olduğu ve korunduğu bir ortamda sentez, büyüme ve stabilite olduğu anlamına gelir. Manyetit ortam sıcaklığında ve neredeyse nötr pH' ta oksidanların aktivasyonunu yapabilen değerli bir demir oksit olarak kabul edilmektedir [Rad et al., 2020]. Genel stokiyometrisi AB_2O_4 ve ters spinel yapısına sahiptir, burada A, Mg, Fe^{2+} , Ni, Mn, Co veya Zn gibi iki değerlikli bir katyonu ve B ise Al, Fe^{3+} , Cr, V, Mn veya Ga gibi üç değerlikli bir katyonu temsil eder [Bragg, 1915 ve Fleet, 1981 et al.,]. Manyetit yapısındaki oktahedral alanlar, eşit olmayan sayıda Fe^{3+} ve Fe^{2+} demir atomları tarafından rastgele işgal edilirken, tetrahedral alanlar yalnızca daha küçük demir atomları Fe^{3+} [Fe^{2+} Fe^{3+}] O tarafından işgal edilmiştir. Heterojen sistem üzerine daha fazla aktif alan ekleyerek Fe_3O_4 aktivitesini en üst düzeye çıkarmak için etkili bir araç olduğu doğrulanmıştır. Fe_3O_4 nanopartiküllerinin manyetik özellikleri parçacık boyutlarına göre belirlenir. Ferrimanyetik Fe_3O_4 nanopartiküllerinin boyutu yeterince küçük olduğunda, uygulanan manyetik alana büyük tepki veren süper paramanyetik özelliklere sahiptir [Ghazanfari et al., 2016]. Düşük toksisite, yüksek yüzey alanı-hacim oranı ve basit ayırma metodolojisi gibi diğer önemli özelliklerle birlikte Fe_3O_4 nanopartiküller, kirliliğin önlenmesi ve atık su arıtımı için çevresel iyileştirme ve biyomedikal alanında büyük ilgi görmüş ve çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca manyetit manyetik ve etkili fotokatalizör ihtiyacına yanıt olarak çok sayıda sistematik araştırmaya konu olmuştur. Fe_3O_4 , biyouyumlu ve istenen özelliklere göre kolayca sentezlenebilen n-tipi yarı iletkenidir [Hassandoost et al., 2019]. Metal nanopartiküller (NP'ler), spesifik optik, elektronik ve katalitik özellikleri ve sensörler ve kataliz gibi birçok alandaki önemli uygulamaları nedeniyle büyük ilgi görmeye devam etti. Diğer taraftan, nanomalzemelerin şekli, boyutu ve fiziksel özellikleri bu malzemelerin sentez protokollerine göre değişiklik göstermektedir. Literatürde, birlikte çökeltme [Thakur et al., 2015], termal ayrışma [Darezereshki et al., 2012], hidrotermal [Ahlam et al., 2014], solvotermal [Ameer et al., 2015], sol-jel [Masthoff et al., 2014] gibi kullanılan çeşitli yöntemler bildirilmiştir. Diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında, manyetit nanopartiküllerinin boyutları, birlikte

çökeltme yöntemi ile hazırlandığında hemen hemen aynıdır. Ayrıca, farklı metal oksitlerin manyetik bileşiklerle birleştirilmesi, yapıya çeşitli özellikler katar.

2.6. Antioksidanlar

Serbest radikal, atomik bir yörüngede eşleşmemiş bir elektron içeren bağımsız varoluş yeteneğine sahip herhangi bir moleküler tür olarak tanımlanabilir. Birçok radikal kararsız ve oldukça reaktiftir. Diğer moleküllerden bir elektron alabilir ya da onlara bir elektron verebilirler, bu yüzden yükseltgen veya indirgen olarak davranırlar. Serbest radikallerin hedefleri vücuttaki her türlü molekül olabilir. Bunların arasında nükleik asitler, lipitler ve proteinler ana hedeflerdir [Pathol et al., 2001]. Antioksidanlar serbest radikalleri uzaklaştırma/giderme yetenekleri sebebiyle son yıllarda insan beslenmesinde incelenen önemli araştırma konularından birini haline gelmiştir. İnsanlarda fizyolojik ve patolojik koşullar altında meydana reaktif oksijen türleri (reactive oxygen species, ROS), reaktif klor türleri (reactive chlorine species) ve gelen reaktif azot türleri (reactive nitrogen species, RNS), organizmadaki temel serbest radikallerdir. Bu maddelerin, gıdayla alınan veya organizmalarda bulunan antioksidanlarla dengelenemediği zaman oksidatif stres oluşur. Bu radikaller eğer dengelenmezse oksidatif hasarına sebebiyet veren radikalik zincir reaksiyonlarını başlatmaktadırlar ve canlı hücrelerde DNA yapısı hücre membranları gibi hassas biyolojik yapıların bozulmasına sebebiyet vermektedir. Kısacası antioksidanlar, temel olarak serbest radikal temizleme özelliklerinden kaynaklı hücresel hasarı geciktirir veya engeller. Bu düşük moleküler ağırlıklı antioksidanlar, serbest radikallerle güvenli bir şekilde etkileşime girerek hayati önemi olan moleküller zarar görmeden zincir reaksiyonunu sonlandırabilir. Glutasyon, ubikinol ve ürik asit dâhil bu tür antioksidanlardan bazıları vücutta normal metabolizma sırasında üretilir. Bir antioksidan, oksitlenebilir bir substratınkilerle karşılaştırıldığında düşük konsantrasyonlarda bulunduğunda, o substratın oksidasyonunu önemli ölçüde geciktiren veya önleyen bir maddedir. Vücutta ve gıda maddelerinde oksidasyonu önemlidir. Oksidatif metabolizma, hücrelerin hayatta kalması için gereklidir. Oksijenli solunum yapan canlıların metabolizmaları kararsız elektron yapısına sahip ve reaktif, toksik etkili olabilen kararsız molekül ve bileşikler üretebilmektedir. Serbest radikaller, reaktif oksijen veya nitrojen türleri, oksidan maddeler gibi adlarıyla tanıdığımız bu toksik ürünler aşırı üretildiklerinde, hücre zarları ve dokularda

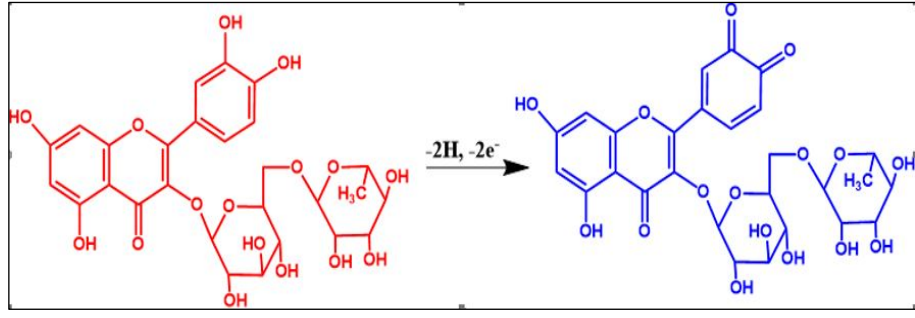
fizyolojik olmayan, hasara yol açan etkileriyle dikkat çekerler. Bu duruma oksidatif stres denir. Antioksidanlar, radikal temizleyici, hidrojen vericisi, elektron vericisi, peroksit ayrıştırıcı, tekli oksijen söndürücü ve enzim inhibitörü, olarak işlev görür. Antioksidan maddeler kendi aralarında sistematik çalışarak antioksidan savunma sistemi denilen bir fonksiyonel düzenlenme oluşturur ve serbest radikallerin oluşturduğu olumsuz etkiyi azaltırlar [Wojdyło and Seifried et al., 2007].

2.6.1. Rutin

Bir grup polifenolik bileşik olan flavonoidler, yiyecek ve içeceklerde geniş çapta bulunur. En iyi bilinen biyolojik özellikleri, lipoprotein oksidasyonunu engellenmesidir. Flavonoidlerin oksidasyon reaksiyonu, daha fazla serbest fenolik hidroksitler, özellikle de orto-pozisyon fenolik hidroksitler içeren yapısı ile bir ilişkiye sahiptir. Flavonoidlerin serbest radikalleri temizleme yeteneği, lipid peroksidasyonunda antioksidanlar olarak aktivitelerinin incelenmesine yol açmıştır. Antioksidan aktiviteleri, kimyasal yapısı, bölme katsayıları ve ilgili radikallerle reaksiyon hızıyla ilgilidir. Rutin, antimikrobiyal, anti inflammatuar, anti kanser, anti diyabetik gibi farmakolojik özelliklerinden dolayı literatürde büyük ilgi gören yaygın bir flavonoiddir. Doğal bir flavon türevidir. Rutin, süperoksit anyonları, hidroksil radikalleri ve peroksil radikaller gibi çeşitli oksitleyici türlerin temizleyicisi olarak hareket eder. Rutinin çeşitli antioksidan sistemlere karşı güçlü antioksidan kapasitesine sahip olduğu gösterilmiş ve bu kapasitenin konsantrasyona bağlı olduğu bulunmuştur [Yang et al., 2008]. Rutin, etkili antioksidan aktivitesi ve gıdalardan önemli ölçüde emilimi nedeniyle en yoğun çalışılan flavonoiddir. Bu flavonoid için antiinflammatuar, antioksidan, nöroprotektif, nefroprotektif ve hepatoprotektif aktiviteler dâhil olmak üzere insan vücudunda çok çeşitli biyolojik etkiye sahip olduğu bildirilmiştir [Chen, 2000]. Enflamasyonla ilgili bazı önemli enzimlerin inhibisyonu yanıt vermesi rutinin antiinflammatuar etkisini açıklar [Rabiskova et al., 2012]. Bu yüzden rutin insan beslenmesi için çok önemlidir [Yola et al., 2017]. Tüm fenolik bileşikler gibi flavonoidler, belirlenmesi için elektrokimyasal yöntemlerin kullanılmasına izin veren kolay oksitlenir. Tüm fenolik bileşikler gibi flavonoidler, belirlenmesi için elektrokimyasal yöntemlerin kullanılmasına izin veren kolay oksitlenebilir bir mekanizmaya sahiptir. Rutin tespiti için kapiler elektroforez, kemilüminesans, spektrofotometri ve voltametri dâhil olmak üzere birçok analitik

yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden bazıları, kullanılan büyük miktarlarda toksik organik çözücülerle karmaşık işlemleri içerir. Bu nedenle rutin tespiti için hızlı ve basit bir yöntem oluşturmak gerekir. Elektrokimyasal yöntemler, yüksek hassasiyet, basit ve hızlı prosedür ve rutinin doğrudan tespiti için kullanılabilen daha geniş dinamik aralığa sahip düşük maliyetli ekipman gibi birçok avantaj gösterir. Özellikle, voltametri basitlik, hassasiyet, maliyet-etkinlik, kesinlik, doğruluk ve hız ile karakterize edilir ve elektron transfer reaksiyonlarının araştırılması için yararlıdır. Son yıllarda nanobilim ve nano teknolojinin gelişmesiyle birlikte rutinin elektrokimyasal tayini için elektrokimyasal sensörün sinyal yoğunluğunu önemli ölçüde artırabilen ve ultra hassas belirlemeye yol açabilen nanomateriyal bazlı birçok elektrot uygulanmıştır. Nanopartiküllere dayalı voltammetrik sensörler biyolojik molekül tayini, iyi stabiliteleri ve biyouyumlulukları nedeniyle çok ilgi çekmiştir.

Bir camı karbon elektrot (CKE) üzerinde rutinin elektrokimyasal oksidasyon mekanizması, çeşitli elektrokimyasal teknikler (döngüsel, doğrusal tarama, diferansiyel darbe ve kare dalga voltametri) kullanılarak farklı pH'ta incelenebilir. Kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotlar alanındaki aktif gelişme, flavonoid tespitinin analitik özelliklerini iyileştirmek için yeni olanaklar sağlar. Rutin tespiti için asetilen siyah nanopartiküller, kurşun film modifiye CKE, iyonik sıvı, mezogözenekli silika modifiye ve poli (vinilpirolidon) modifiye karbon macunu elektrotları ile modifiye edilmiş CKE raile ilgili çalışmalar mevcuttur. Ayrıca flavonoidlerin belirlenmesi için elektrot yüzeyinin değiştiricileri olarak farklı tipte karbon nanomateriyaller kullanılmış ve uygulanmıştır. Rutinin elektrokimyasal yapısı incelendiğinde elektro oksidasyon mekanizması, mono anyonik türleri vermek üzere bir protonun önceden ayrışmasını ve ardından bir radikal anyon oluşturmak için mono anyonik türlerin $1e^-$, $1H^+$ oksidasyonunu içerir. Bu daha sonra dehidro-rutine ikinci bir tersinir $1e^-$ oksidasyona uğrar. Son türler hızla protonlanır ve daha sonra dehidre edilerek 3', 4'-diquinone nihai ürününü verir [Volikakis et al., 1999].



Şekil 2.8: Rutin antioksidanının yapısı ve oksidasyon mekanizması.

3. MATERİYAL VE YÖNTEM TEMELLERİ

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

Tez çalışması kapsamında kullanılan kimyasal maddeler, sensör özellikleri incelenen analitler ve çözücüler Merck Aldrich ve Sigma gibi firmalardan satın alınmış, herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır. Antioksidanlar (1 mM) ve metal tuzlarının (0.1 M) stok çözeltileri günlük olarak hazırlandı. Elektrolit solüsyonu olarak 0.1 M Britton Robinson (BR) tampon solüsyonu ultra saf suda borik, asetik ve ortofosforik asitler kullanılarak hazırlandı. Hazırlanan tüm seyreltik çözeltilerin stok solüsyonları 4.0 °C saklandı. BR tampon çözeltisinin pH'ını ayarlamak için 5 M NaOH çözeltisi kullanılarak pH metre ile ayarlandı (Mettler Toledo, Switzerland).

Elektrokimyasal sensör ölçümleri için CH Instruments (ABD) CHI440B model potansiyostat, sırasıyla çalışma, karşıt ve referans elektrot olarak modifiye edilmiş bir CKE, platin tel ve doymuş kalomelden (SCE) oluşan standart bir üç elektrotlu hücre ile oda sıcaklığında çalışılmıştır.

Elektrokimyasal deneylerde kullanılan kimyasalların miktarı terazi (Shimadzu), ile tartılmış, homojen karışım için ultrasonik banyo (Kudos SK 3310HP), kullanılmıştır. pH metre ile pH ayarlanmıştır.

$\text{Fe}_{2,8}\text{Cr}_{0,2}\text{O}_4/\text{rGO}$, $\text{Fe}_{2,5}\text{Cr}_{0,2}\text{Ce}_{0,3}\text{O}_4/\text{rGO}$, $\text{Fe}_{2,8}\text{Ce}_{0,2}\text{O}_4/\text{rGO}$ nano yapılarının yüzey morfolojileri SEM (Philips XL 30S-FEG, Hollanda), incelenmiştir. XRD (D8 Advance, Bruker, Almanya) analizleri Cu Manyetit-rGO'nun kristalografik özelliklerinin belirlenmesi için 40 mA hızlanan akımda ve 45 kV voltajda Ka radyasyonu (0.15406 nm) varlığında yapıldı.

3.2. Kullanılan Elektrotların Temizlenmesi

Elektrokimyasal modifikasyon yapılmadan önce kullanılacak olan elektrotun temizliği sonuçların güvenilirliği ve doğruluğu açısından çok önemlidir. Elektrot yüzeyinin temiz olması doğrudan pik potansiyelinde kayma, pik akımında azalma veya artmaya neden olabilir. Bunun gibi birçok sorunu ortadan kaldırmak için elektrot yüzeyinin temizlenerek aktive edilmesi gerekir. Elektrot yüzeyini temizlemek için

literatürde çeşitli ön işlem metotları mevcuttur. Yapılan temizleme işlemiyle elektrot yüzeyi ve elektrot transferini engelleyen maddelerin yüzeyden uzaklaştırılması sağlanır. Deneylerde kullanılan camı karbon elektrot sırasıyla 1.0, 0.3 ve 0.05 mikron alümina tozları ile dairesel hareketler çizerek temizlenmiştir. Ultra saf su: etil alkol (1:1) karışımında 30 dakika sonikasyon işlemine tabi tutulmuştur. Yüzeyi temizlenmiş ve parlatılmış olan camı karbon elektrotlar kullanıma hazır hale gelmiştir. CKE temizliğini kontrol etmek için 1 mM ferrisiyanür çözeltisi kullanılmıştır. Bunun için CV’de anot ve katot potansiyelleri arasındaki farka bakılarak kontrol edilmiştir. Temiz bir elektrot yüzeyinde ferrisiyanür çözeltisinin CV’de 100 mV/s tarama hızında anot-katot pik potansiyelleri arasındaki fark 50 mV olmalıdır. Aradaki fark elektrotun kirliliği hakkında fikir vermektedir. Bu işlem belirli periyotta tekrarlanmıştır.

3.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

3.3.1. Fe₃O₄ Nanopartiküllerinin Sentezi

Bu tez çalışmasında sentez yöntemi olarak Rad vd. tarafından bildirilen yöntem kullanılmıştır. İlk olarak, tüm sulu numunelerin ve solüsyonların oksijensizleştirilmesi azot gazı kullanılarak gerçekleştirildi. Fe₃O₄ sentezi için, FeCl₂4H₂O (0.90 mol/L) HCl ile çözüldü ve birkaç damla hidrazin ile karıştırıldı. Çözeltinin pH’ı daha sonra Fe²⁺ oksidasyonunu ve ardından hidroksit çökmesini önlemek için 1.0’ın altına ayarlandı. Elde edilen çözelti 100 °C’ye kadar ısıtıldı ve NaOH (4.0 mol/L) ve NaNO₃ (0.90 mol/L) içeren eşit hacimde alkali bir çözelti damlatılarak karıştırıldı. Reaksiyon 90 °C’de 2 saat 500 rpm manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Daha sonra çözelti, oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Bütün prosedür Fe²⁺ türlerinin oksidasyonunu engellemek için azot gazı altında gerçekleştirildi. Daha sonra parçacıkları toplamak için bir mıknatıs kullanıldı. Toplanan parçacıklar kaynayan deiyonize su ile 3-4 kez yıkandı. Toplanan parçacıklar etüvde 24 saat 100 °C’de kurutuldu. Numune topraklandı ve 200 gözlü bir elekten geçirildi.

3.3.2. $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$, $\text{Fe}_{2.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$ ve $\text{Fe}_{2.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$ Kompozit Materyallerinin Sentezi

$\text{Fe}_{2.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$ numunesi şu şekilde hazırlanmıştır: 100 mL behere 120 mg rGO eklenmiştir ve GO'nun stabilite dağılımı için 50 mL ultra saf su içinde ultrasonikasyon yapılmıştır. $\text{FeCl}_2.4\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{CrCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$ eklendikten sonra, karışıma 5 mL NaOH solüsyonu (0.2 mol/L) ilave edildi ve 25 ° C'de 1 saat karıştırıldı. Karışıma hızlıca 3,2 g üre ilave edilip ve paslanmaz çelik otoklav içeren 100 mL teflon kaba aktarıldı. Daha sonra, hidrotermal reaksiyon otoklav içinde 180 °C'de 6 saat ısıtılmış fırınla başlatıldı. Demir oksit-rGO kompozit malzemeleri reaksiyon karışımı soğutulduğunda harici bir mıknatısla toplandı.

Elde edilen demir oksit-rGO tozları sıcak ultra saf su ile yıkandı ve reaksiyona girmeyen türleri ayırmak için etanol kullanıldı ve son olarak vakumda 60 °C'de bir gün kurutuldu. Büyük parçacıkları ayırmak için kuru toz numunesi 200 gözlü bir elek ile elenmiştir. $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$ ve $\text{Fe}_{2.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$ kompozit materyalleri $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3.6\text{H}_2\text{O}$ eklenmesi ile benzer sentetik prosedürle sentezlenmiştir.

3.4. Demir oksit /rGO Kompozitlerinin Modifiye Camsı Karbon Elektrot Hazırlanması

Deneylere başlanmadan önce camsı karbon elektrotlar 1.0, 0.3 ve 0.05 mikron alümina tozları ile dairesel hareketler çizerek temizlenmiştir. 0.5, 1.0 ve 1.5 mg/mL $\text{Fe}_{2.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$, $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$, $\text{Fe}_{2.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$ süspansiyonları dimetilformamid (DMF) ve ultra saf su ile hazırlanarak oda sıcaklığında 30 dakika ultrasonik banyoda karıştırılarak homojen bir solüsyon elde edildi. 10 µL dağıtılmış $\text{Fe}_{2.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$, $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$ ve $\text{Fe}_{2.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$ temiz CKE yüzeyine damlatılarak etüvde 1 saat kurutulmaya bırakıldı. Camsı karbon elektrotlara modifiye edilen manyetit kompozit materyallerinde 1mg/mL konsantrasyon ve dağılımın en iyi olduğu çözücü su olarak belirlendi.

3.5. Gerçek Numune Hazırlama Prosedürü

$\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$ CKE'un uygulanabilirliği için yerel eczane rutin bileşik tablet ve bakkaldan kırmızı elma satın alınarak içerik tayini yapılmış ve değerlendirilmiştir. Her bir tablet 50 mg rutin ve ayrıca farklı miktarlarda C, E, B1, B2, B5 vitaminleri içerir. Tablet, havanda toz haline getirildi ve konsantrasyonu etanol ile 0.5 mM olarak ayarlandı. Rutin içeren tablet süspansiyonu 20 dakika boyunca ultrasonikasyon ve çökelen partiküllerin ayrılması için 3000 rpm'de 4 dakika santrifüj işlemlerine tabi tutuldu. Kırmızı elma önce bıçakla küçük parçalara bölünüp doğrayıcı ile ezildi. Daha sonra, 50 mL etanol eklenip 20 dakika ultrasonik banyoda tutuldu. Elma posası rutin içeriğinin incelenmesi için filtre kâğıdı ile süzüldü. Gerçek numune analizleri, santrifüjlenmiş ve filtrelenmiş numunelerin süpernatantları BR tampon elektrolit kullanılarak doğrudan gerçekleştirilmiştir (pH 3). Elektrokimyasal sensör ölçümleri rutin belirlenmesinde DPSV ile -0.3 0.8 V arasında yapılmıştır. Hücredeki elektroda stabilizasyon için ardışık voltamogram ölçümleri uygulandı. Yeni sensör analitik parametreleri belirlemek için DPSV ile 3 seri ölçüm alınarak yapılmıştır.

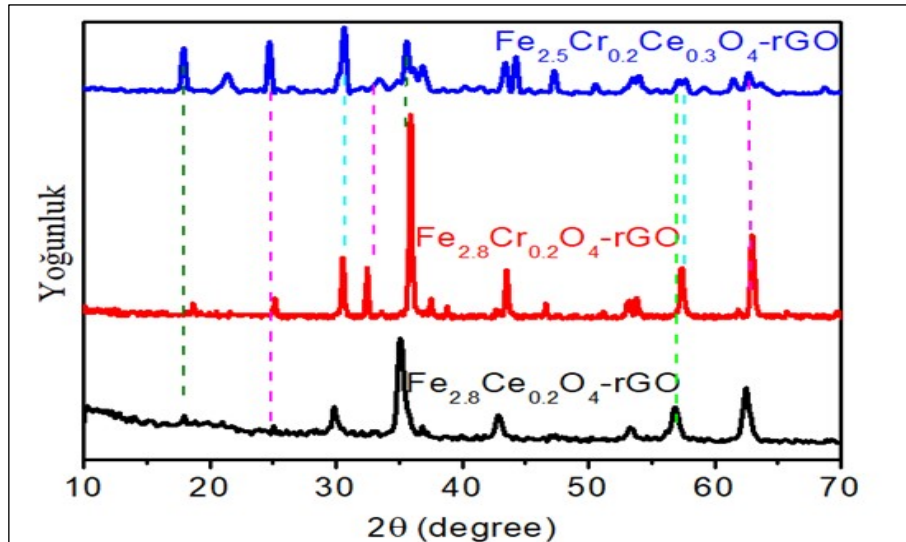
3.6. HPLC Çalışma Koşulları

Geliştirilen voltametrik yöntemi desteklemek için HPLC analizi, literatürde verilen bir yöntemle gerçekleştirilmiştir. [Bojarowicz 2011] Bir vitamin tableti ve elma örneklerinde rutin tayini için voltametrik sonuçları desteklemek için bir ters fazlı C18 kolon (5 μm , 4,6 $\times$ 150mm), diyot dizi detektörü, hazırlık pompası ve Agilent 1200 HPLC içeren Chemstation yazılımı kullanıldı. Mobil faz olarak % 0.1 asetik asit içeren asetonitril: su (80:20) karışımı kullanıldı. Ayırmalar, 0.5 mL/dakika, 10 dakika hız akışı, çalışma süresi 20 μL hacim enjeksiyonları ile ve 360 nm'de izleme ile gerçekleştirildi. Metanol de standart stok solüsyonları elde etmek için 0.10, 0.25, 0.50, 0.75 ve 1.00 mM rutin hazırlanmış ve tüm numuneleri filtrelemek için 0.22 μm membran kullanılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

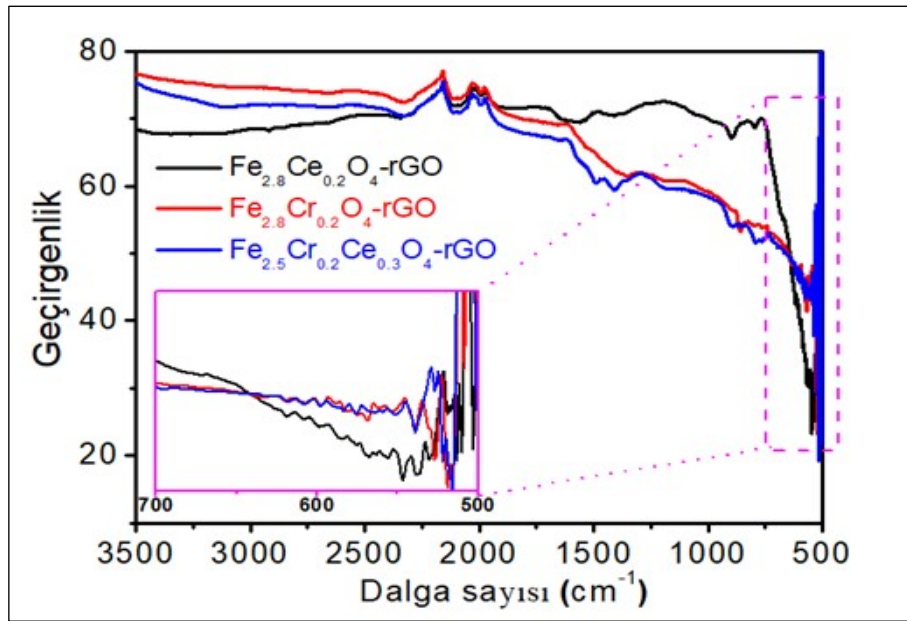
4.1. Manyetit-rGO Kompozitlerinin Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyonu

Manyetit/rGO kompozitlerinin yapısal ve morfolojik özellikleri XRD, FTIR ve SEM ile incelenmiştir. Ce, Cr ve birlikte ikame edilmiş Cr-Ce manyetit ile modifiye edilmiş rGO numuneleri için XRD desenleri gerçekleştirilmiş ve her bir manyetit numunesi için yapısal fazlar belirlenmiştir (şekil 1a). XRD modeline göre, Ce, Cr ve Ce-Cr nanopartikülleri içeren rGO kompozit tabakalarının doğrulamasında $2\theta = 25^\circ$ 'teki karakteristik pik noktaları gözlenmiştir. Ek olarak, Cr varlığı $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$ ve $\text{Fe}_{2.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$ kompozit örneklerinde kırınım zirvesi ($1\ 1\ 0$) ile kanıtlanmıştır. Cr_2O_3 yapısının değerlerine uygun Cr içeren numuneler için kırınım pikleri 24.55° , 33.51° , 36.25° , 42.21° , 50.77° , 54.80° , 63.39° , 65.61° gözlemlenmiştir. CeO_2 yapısına uygun Ce kompozit içeren örneklerin kırınım pikleri 28.52° , 33.32° , 47.08° , 56.29° , 60.12° , 71.77° , 77.32° ve 78.17° 'de gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, Ce, Cr ve Ce – Cr ikameli manyetit yapıları rGO tabakalarına başarılı bir şekilde dâhil edilmiştir.



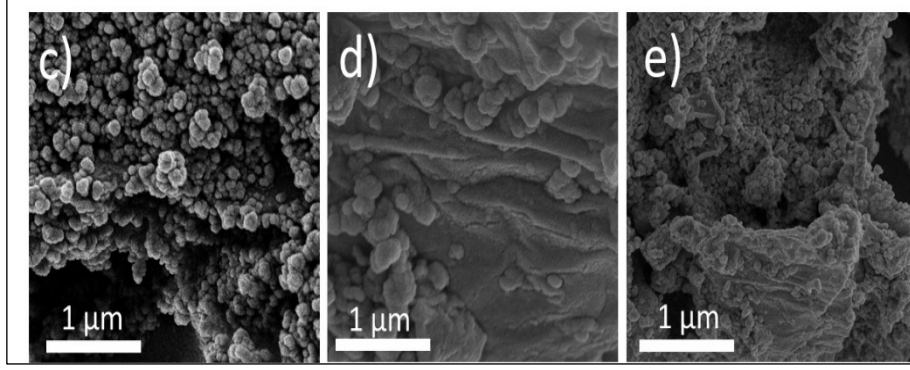
Şekil 4.1: $\text{Fe}_{2.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$, $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$ ve $\text{Fe}_{2.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$ XRD grafiği.

Manyetit metal oksit içeren rGO kompozitlerinin üzerinde bulunan fonksiyonel grubun belirlenmesinde FTIR spektroskopi tekniği uygulanmıştır. Şekil 4.2 de, sentezlenmiş manyetit kompozitlerinin FTIR spektrumları gösterilmiştir. Kompozit nanopartiküller için karakteristik Fe-O bağı 570 ve 675 cm^{-1} de gözlenmiştir. rGO örneklerde, 1122 cm^{-1} C-O'nun grafen üzerindeki gerilme titreşiminin tepe noktasını göstermektedir. 2862 cm^{-1} ve 2925 cm^{-1} deki pikler alifatik C-H titreşimlerine aittir. Karakteristik C-O-C bağı gerilim titreşimi 1203 cm^{-1} civarında görülmektedir. Ayrıca 570-607 cm^{-1} de Cr-O ve Ce-O titreşimleri gözlemlendi. $\text{Fe}_{2.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$, $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$ ve $\text{Fe}_{2.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$ kompozit yapıları için 579-682 cm^{-1} titreşimler görülmüştür. Yaklaşık 3300-3600 cm^{-1} de bulunan geniş bant, rGO'nun OH titreşimlerine ve manyetit kompozitlerin yüzeyinde fiziksel olarak adsorbe edilmiş suya karşılık gelir.



Şekil 4.2: $\text{Fe}_{2.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$, $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$ ve $\text{Fe}_{2.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$ ait FT-IR spektrumu.

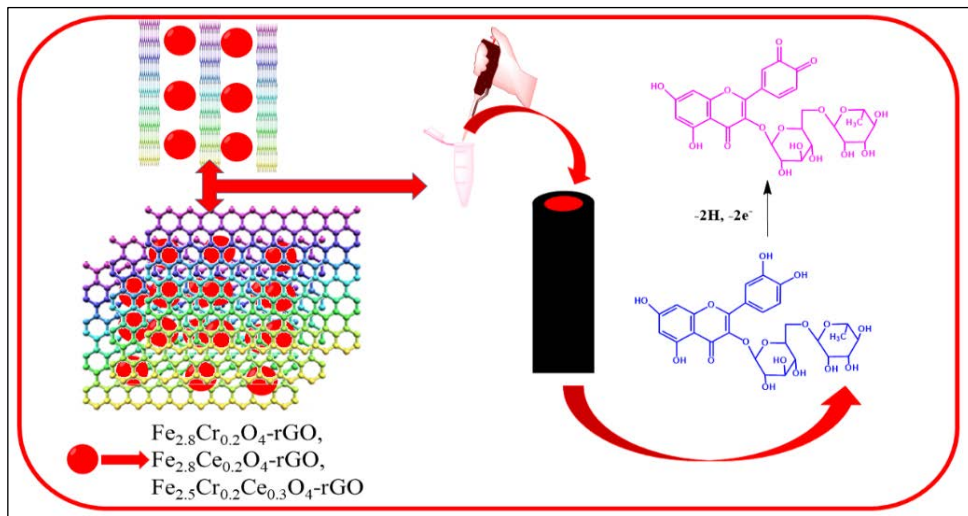
Manyetit-rGO örneklerinin yüzey morfolojisi SEM ile incelenmiştir. Şekil 4.3 de $\text{Fe}_{2.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$, $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$ ve $\text{Fe}_{2.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$ kompozit yapıları gösterilmiştir. Manyetit nanopartiküller, küresel bir yapı olarak 2D rGO tabakalarına sabitlendi. Manyetit nanopartiküller, rGO nano kompozitlerinin üzerinde istiflenme ve kümeleme olarak dağıldığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.3: a) SEM görüntüsü $\text{Fe}_{2.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$, b) $\text{Fe}_{2.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$ ve c) $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$ kompozitlerinin

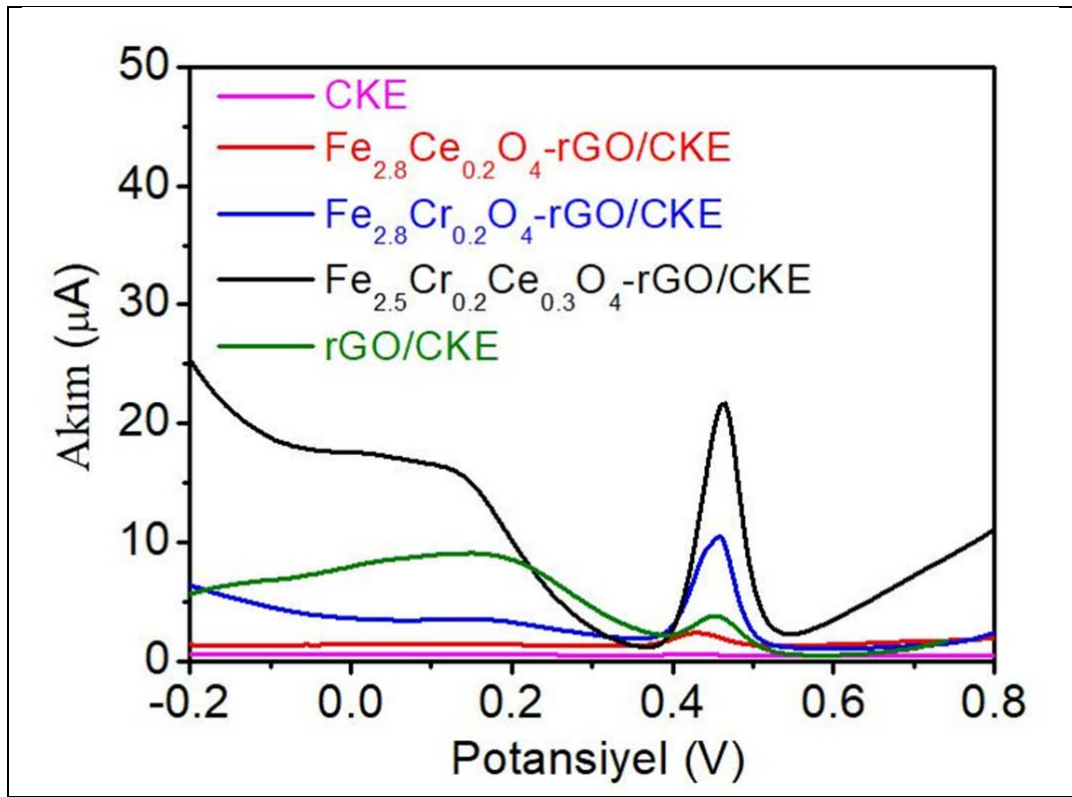
4.2. Manyetit-rGO Kompozitlerinin Elektrokimyasal Sensör Özelliklerinin İncelenmesi

Şekil 4.4, rutin antioksidan tayini için manyetit-rGO kompozit malzemelere dayalı sensör elektrotlarının üretim prosedürünü göstermektedir. Elektrokimyasal stabilite ayna yüzeyi gibi parlak olan camı karbon elektrot yüzeyine kompozit malzeme damlatıldıktan sonra BR tampon çözeltisi içinde 10 ardışık DPSV voltametrik tarama sonrası tamamlanmıştır. 1.0 mg $\text{Fe}_{2.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$, $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$ ve $\text{Fe}_{2.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$ kompozit yapıları 1 mL suyun içerisinde ayrı ayrı ultrasonik banyo da oda sıcaklığında 30 dakika dağıtıldı. 10 μL süspansiyon boş CKE üzerine damlatılarak yayılması sağlandı ve 1 saat 50°C 'de kurutuldu.



Şekil 4.4: Manyetit/rGO kompozit malzemelerin önerilen yapısı ve rutin için önerilen elektrokimyasal oksidasyon mekanizması.

CV ve DPSV voltametrik teknikleri kullanılarak karşılaştırmalar yapılmıştır ve 1 μM rutin içeren tampon çözeltisinin pH 3.0 'de en iyi sonucu verdiği anlaşılmıştır. Modifiye edilmemiş boş CKE ve modifiye edilmiş rGO, $\text{Fe}_{2.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$, $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$ ve $\text{Fe}_{2.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$ kompozit CKE rutin antioksidanı yönünden pik akım değerleri açısından birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Şekil 4.5 CKE üzerinde modifiye edilmiş rGO ve manyetit-rGO kompozit materyallerinin DPSV tepkilerini gösterir. $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$ modifiye CKE sırasıyla $\text{Fe}_{2.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$, $\text{Fe}_{2.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$, rGO ve boş CKE göre 2.32, 15.54 7.90 ve 130.22 kat daha yüksek hassasiyet göstermiştir.

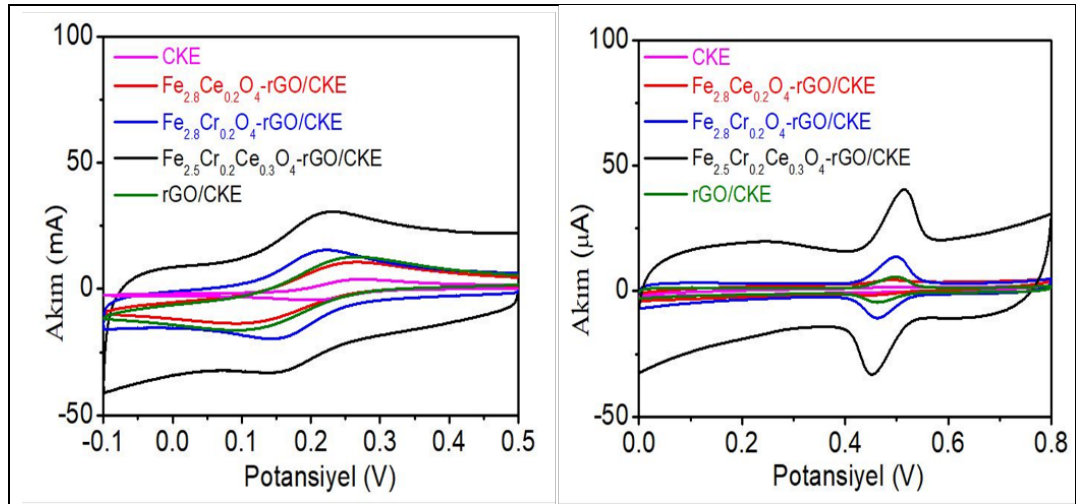


Şekil 4.5: DPSV $\text{Fe}_{2.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$, $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$, $\text{Fe}_{2.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$, rGO ve CKE ölçüm karşılaştırılması

DPSV sonuçları aynı miktarda rutin içeren tampon çözeltisi içerisinde alınan CV ölçümleri ile paralel voltametrik sonuçlar göstererek desteklenmiştir (Şekil 4.5.).

Tampon çözeltisi içindeki 1 μM rutin DPSV ve CV ölçümlerine göre, Ce elektrokimyasal tepki artmıştır fakat Cr, daha iletken olması nedeniyle rGO ikamesinde Ce'den daha fazla aktiviteye sahip olmuştur. Ek olarak, modifiye edilmiş $\text{Fe}_{2.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$, $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$, $\text{Fe}_{2.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$ kompozit rGO ve boş CKE

'ların CV ölçüm karşılaştırmaları 1 M KCl ve 5.0 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ çözeltisi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.6.a 'da görüldüğü gibi $Fe_{2.5}Cr_{0.2}Ce_{0.3}O_4/rGO$, $Fe_{2.8}Cr_{0.2}O_4/rGO$ ve Cr elektro aktivitesinden dolayı diğer $Fe_{2.8}Cr_{0.2}O_4/rGO$, $Fe_{2.8}Ce_{0.2}O_4/rGO$, rGO ve boş CKE göre daha yüksek akım değerine sahiptir. Ayrıca Ce, iki oksidasyon durumuna (Ce^{+3} ve Ce^{+4}) sahiptir ve termodinamik davranış nedeniyle oksijen ortamında oldukça kararsızdır. Yüksek kafes iyon hareketliliği, redoks özelliği ($Ce^{+3} \leftrightarrow Ce^{+4}$) ile Ce^{+4} kationunun yüksek oksitleme gücü, oksidasyon reaksiyonlarında her zaman üstün ve özel katalitik özellikler sergiler. Ayrıca, kristal kafese farklı elementlerin (katkı maddeleri) dâhil edilmesiyle aktivitesi daha da geliştirilebilir. Böylece KCl ve $K_3[Fe(CN)_6]$ ile CV'den elde edilen sonuçlar rutin içeren CV ve DSPV ölçümleri ile mükemmel uyum içindedir. Böylece, Hem Cr hem de rGO içeren $Fe_{2.5}Cr_{0.2}Ce_{0.3}O_4/rGO$ CKE diğer Ce içeren elektrotlarla karşılaştırıldığında daha iyi sonuç vermiştir.

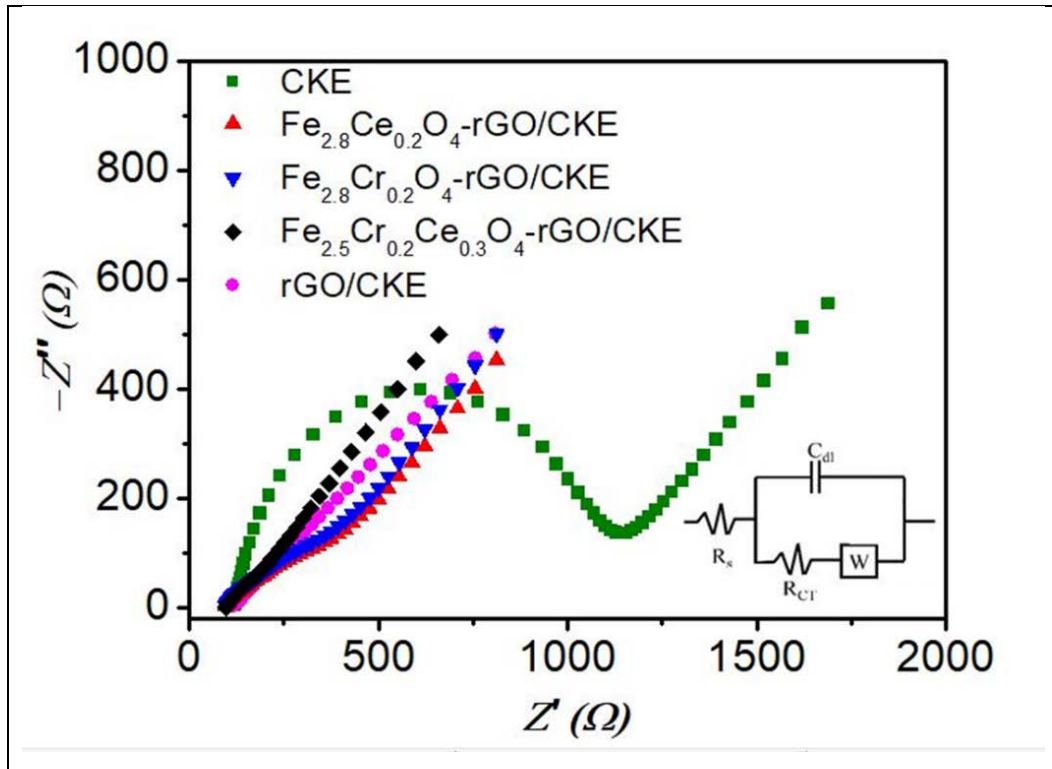


Şekil 4.6: a) 5.0 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ ve 0.1 M KCl çözeltisinde $Fe_{2.8}Cr_{0.2}O_4/rGO$, $Fe_{2.5}Cr_{0.2}Ce_{0.3}O_4/rGO$, $Fe_{2.8}Ce_{0.2}O_4/rGO$ kompozit, rGO ve boş CKE b) CV ölçüm karşılaştırılması

4.2.1. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Ölçümleri

Empedans spektroskopik metotlar kullanılarak karbon yüzeylerinin elektrokimyasal özellikleri ile ilgili ise son yıllarda birçok çalışma yapılmıştır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES) elektro aktif bileşikler döngüsel voltammetry (CV) ile birlikte gelişmiş karakterizasyonu için kullanıldı. EIS, ara yüzey olayları, katalizörle modifiye edilmiş elektrotların iletkenliği ve yüzeylerin elektronik

özellikleri hakkında araştırma için önemli bilgiler verir. Şekil 4.7 boş GCE, rGO, $\text{Fe}_{2.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$, $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$, $\text{Fe}_{2.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$ kompozit, elektrotların Nyquist çizimlerini göstermektedir. Şekil 4.7'deki elektronik devre modeli eki, R_s , RCT, Cdl ve W olan çözelti direnci, yük aktarım direnci, çift katmanlı kapasitans ve Warburg elemanının bir Randles devre kombinasyonunu gösterir. Warburg Elementi genellikle elektrokimyasal reaksiyonda çözelti içindeki iyonların difüzyonu ile ilişkili düşük frekans bölgesindedir. R_s değerleri, sırasıyla $\text{CKE} > \text{Fe}_{2.8}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO} > \text{CKE} > \text{Fe}_{2.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4/\text{GO} > \text{CKE} > \text{rGO} > \text{GCE} > \text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO} > \text{CKE}$ azalır ve $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$, elektrot daha iyi iletkenliğe sahiptir ve diğer elektrotlardan daha iyi performans gösterir. EES'den elde edilen tüm bu sonuçlara göre iletkenliğin, rGO malzemesinin sensör sistemine entegrasyonundan kaynaklandığı sonucuna varılabilir.

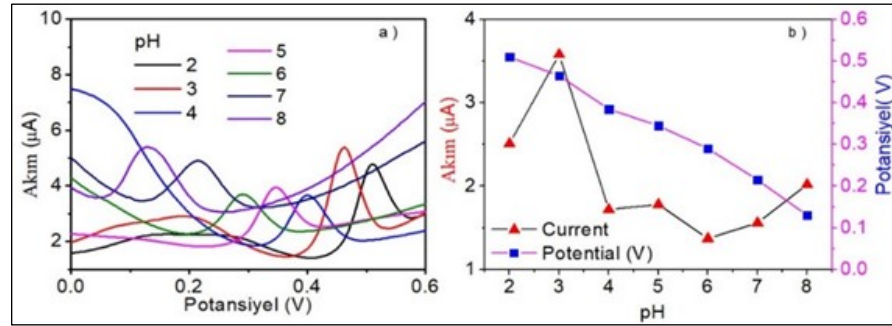


Şekil 4.7: EES sonuçları 5.0 mM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ve 0.1 M KCl çözeltisinde $\text{Fe}_{2.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$, $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$, $\text{Fe}_{2.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$ kompozit, rGO ve boş CKE

4.3. Fe_{2.5}Cr_{0.2}Ce_{0.3}O₄/rGO Kompozit Materyalinin DPSV Optimizasyonu

4.3.1. Fe_{2.5}Cr_{0.2}Ce_{0.3}O₄/rGO Kompozit Materyalinin pH ölçümleri

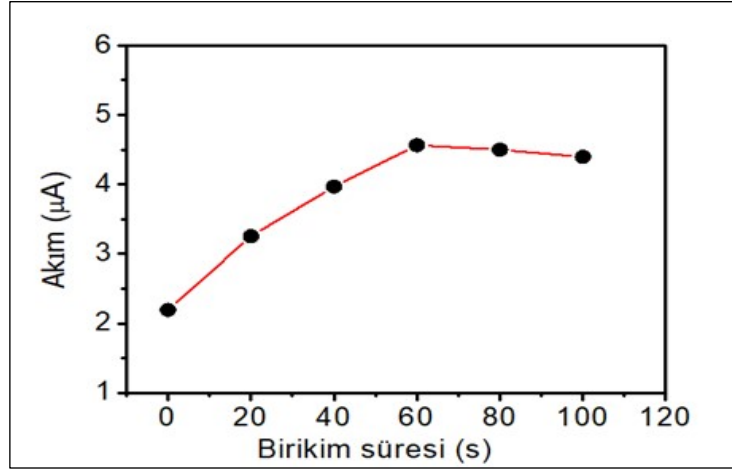
Fe_{2.5}Cr_{0.2}Ce_{0.3}O₄/rGO kompozit modifikasyonuna dayalı olarak geliştirilen DPSV tekniğinin optimizasyonu için tampon çözeltisinin pH'ını, birikme süresi ve birikim potansiyeli gibi çeşitli parametrelerle üzerinde çalışılmıştır. Rutinin DPSV metodu ile tayini için gerekli optimum pH'ı bulmak için 5.0 M NaOH ile tampon çözeltisinin pH'ı 2 'den 8 kadar ayarlanmıştır. Şekil 4.7.a da 1 µM farklı pH aralıklarında (2-8) rutin DPSV sonuçları gösterilmiştir. En yüksek pik akımı pH 3 olan tampon çözeltisinde elde edilmiştir. Bu sonuç, rutin -OH grubu ile tampon çözeltisindeki borik asidin B atomu arasındaki etkileşimden kaynaklanabilir. Bu nedenle, rutin oksidasyon zirvesi, pH 8'de neredeyse kaybolmuştur.



Şekil 4.8: a) BR tamponu içerisinde 1 µM rutin antioksidanının pH değerleri (2-8)ve b) Pik akım ve pik potansiyeli

4.3.2. Fe_{2.5}Cr_{0.2}Ce_{0.3}O₄/rGO Kompozit Materyalinin Biriktirme Süresinin Etkisi

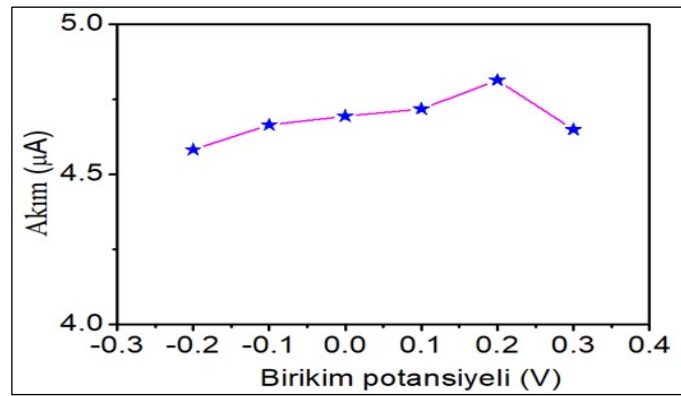
Fe_{2.5}Cr_{0.2}Ce_{0.3}O₄/rGO kompozit materyalinin birikme süresinin etkisi, pH 3 olan tampon çözeltisindeki 1 µM rutin elektrokimyasal davranışı ile araştırıldı (Şekil 4.8). Rutin antioksidan hassas tayini için biriktirme süresinin optimizasyonu 0-100 sn aralığında gerçekleştirildi. Pik akımın 60 saniyeye kadar artarken 80 saniyeden sonra azalmaya başlaması Fe_{2.5}Cr_{0.2}Ce_{0.3}O₄/rGO kompozitinin biriktirdiği yüzey sensör elektrotunun rutin adsorpsiyonu ile doyduğunu göstermektedir. Birikim süresinin optimum değeri, iş verimliliği analizine ve daha iyi hassasiyete dayalı olarak ileri voltametrik ölçümler için 60 sn olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.9: $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$ kompozit materyalinin birikme süresi (0–100 s).

4.3.3 $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$ Kompozit Materyalinin Biriktirme Potansiyel etkisi

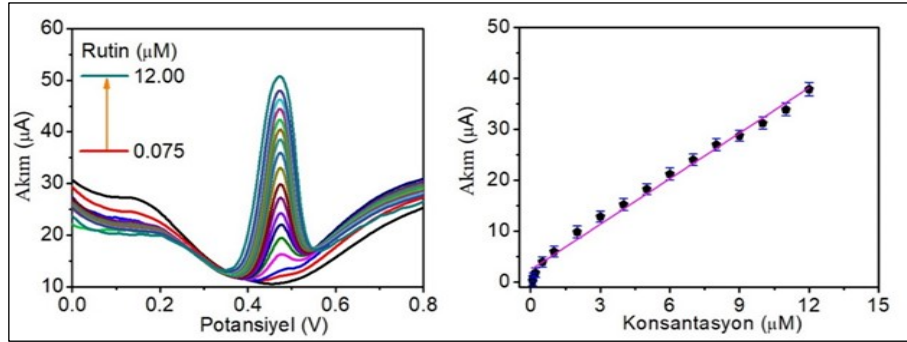
Birikme potansiyeli -0,2 ila 0,3 V aralığında uygulandığında maksimum DPSV tepkisi 0.2 V’da gözlemlenmiştir (Şekil 4.9). Böylece, $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$ modifiye CKE ‘da rutin birikimi 0,2 mV ve 500 rpm’de gerçekleştirildi. Rutin için DPSV’nin optimizasyon parametreleri pH 3, biriktirme süresi 60 sn ve biriktirme potansiyeli 0.2 V olarak belirlenmiştir. Darbe genişliği, darbe süresi, darbe genliği ve pik potansiyeli gibi diğer parametreler sırasıyla 200 ms, 500 ms, 50 mV ve 470 mV olarak bulundu.



Şekil 4.10: $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$ kompozit materyalinin birikim potansiyeli (-0.2 ile 0.3 V)

4.4. Analitik Parametreler

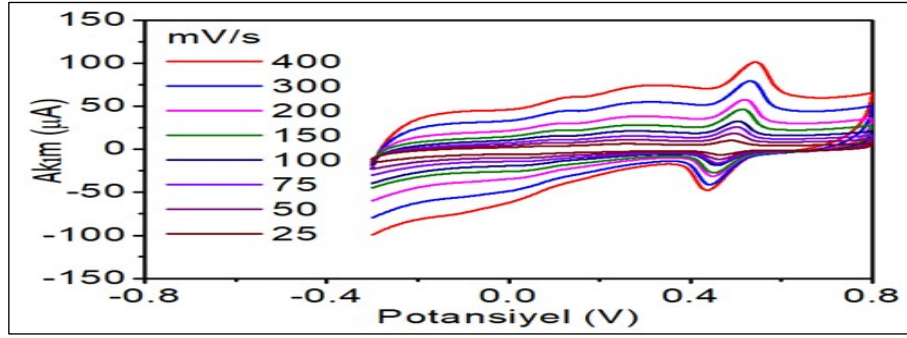
Sensör parametrelerinin optimizasyonundan sonra rutin antioksidan için tespit ve kantifikasyon limitleri gibi analitik parametreleri belirlemek için DPSV yöntemi kullanılmıştır. BR tamponu içerisinde $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$ CKE üzerinde rutin konsantrasyonunun artmasıyla DPSV eğrilerinin arttığını gösterir (Şekil 4.10). Geliştirilen sensörün lineer aralığı 75-1200 nM olarak belirlendi. Pik akım değerleri, rutin konsantrasyonu arttıkça doğrusal olarak artmıştır (Şekil 4.10. a). Rutin tespit (LOD) ve tayin (LOQ) limitleri sırasıyla 52 ve 173 nM ($y = 2.9884x + 2.3558$, $R^2 = 0.9909$) olarak hesaplanmıştır. Bütün ölçümler üç kez tekrar edilip ortalama değer alındı.



Şekil 4.11: a) $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$ 'in DPSV eğrileri b) $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$ 'in farklı konsantrasyonlarda rutin için kalibrasyon grafikleri.

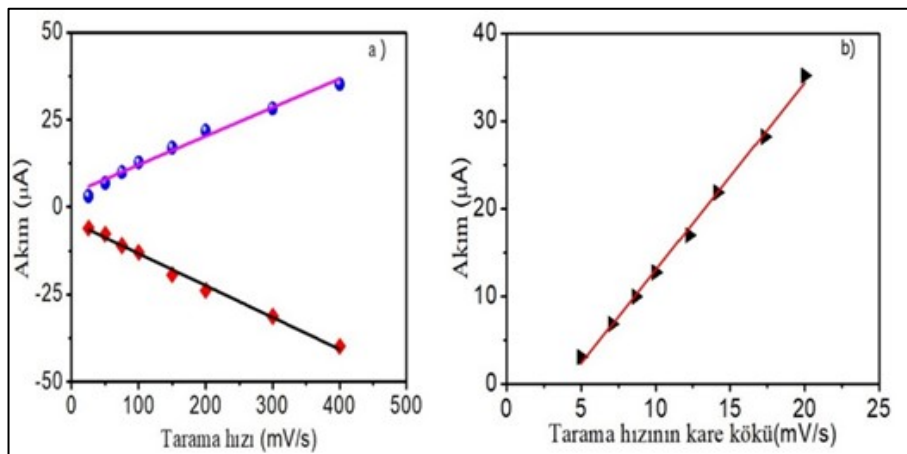
4.5. $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$ Kompozit Materyalinin CV Tekniği ile Elektrokimyasal Mekanizmasının Belirlenmesi

Geliştirilen $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$ CKE sensörü için elektron transfer sayısı ve hız sabiti gibi önemli parametreleri elde etmek için farklı tarama hızlarında çalışarak elektrokimyasal mekanizma CV tekniği ile belirlenmiştir (Şekil 4.11). CV ölçümleri 0.1 µM rutin çözeltisinde (25-400 mV/s) arasında tarama hızları ile (pH=3.0) gerçekleştirildi. CV'deki pik akımı ve pik potansiyeli, artan tarama hızıyla kaydırıldı, bu da rutin antioksidan voltamogramları ile tarama hızları arasındaki ilişkilerin belirlenmesinde kullanıldı (Şekil 4.12).



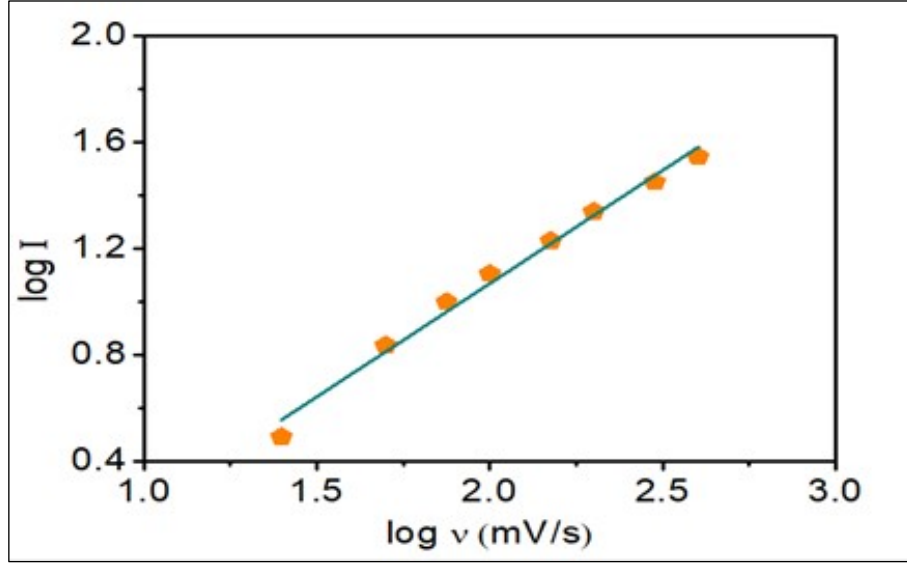
Şekil 4.12: BR tampon çözeltisi içerisinde 1.0 μM rutin için farklı tarama hızlarında (25-400 mV/s) CV eğrileri.

Redoks parametrelerini elde etmek için pik akımına karşı tarama hızı, tarama hızının kareköküne karşı pik akımı, tarama hızının ve pik akımın logaritması, pik potansiyeline karşı tarama hızının logaritması, pik potansiyele karşı tarama hızı gibi değerleri kullanılmıştır. Bu hesaplamalar ve grafik sonuçları $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$ CKE yüzeyinde gerçekleşen rutin reaksiyon sürecin tipik bir adsorpsiyon kontrollü olabileceğini göstermiştir. Rutinin tarama hızı artınca pik akımı doğrusal olarak arttı yükseltgenme pik potansiyeli pozitif yöne ($y = 0.0831x + 3.376$, $R^2 = 0.9833$) ve indirgenme pik potansiyeli negatif yöne kaydı ($y = -0.0914x - 4.2093$, $R^2 = 0.9939$) (Şekil 4.12). Rutinin elektrokimyasal oksidasyon sürecinde pik akımının tarama hızı ile doğrusal olarak artması ve azalması difüzyon kontrollü olabileceği yönünde eğilim verdi. Ek olarak, $v^{1/2}$ ile pik akım arasındaki ilişki, difüzyon kontrollü sürecini destekleyerek doğrusal olarak artmaktadır (Şekil 4.13. ($y = 2.1316x - 8.28$, $R^2 = 0.9973$)).



Şekil 4.13: a) BR tampon çözeltisi içerisinde 1.0 μM rutin için farklı tarama hızlarında (25-400 mV/s) I_{pa} ve I_{pc} 'nin tarama hızı grafiği, b) I_{pa} karşı $v^{1/2}$

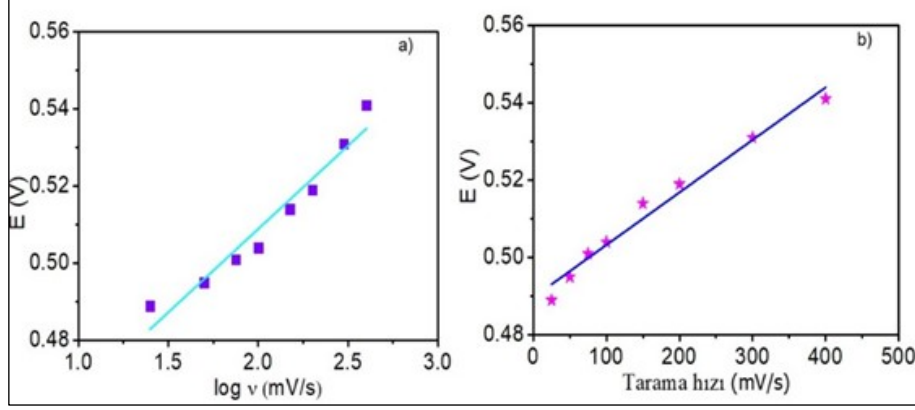
Benzer şekilde, $\log I_p$ karşı $\log v$, (Şekil 4.14) potansiyele karşı $\log v$ (Şekil 4.15.a) ve potansiyele karşı tarama hızının (Şekil 4.15.b) doğrusal olduğu grafiklerde görülmektedir. $\log I_p$ karşı $\log v$ grafiğinden düz bir çizgi elde edildi ve eğim 0.8508 olarak hesaplandı. Elde edilen sonuçlara göre elektrokimyasal prosesin difüzyon kontrollü olduğu sonucuna varılmıştır ($I_p (\mu A) = 0.8508 \log v - 0.6321$, $R^2 = 0.9886$) (Şekil 4.14).



Şekil 4.14: BR tampon çözeltisi içerisinde 1.0 μM rutin için $\log v$ karşı $\log I_p$ grafiği.

Ayrıca, E_p ve $\log v$ grafiğinden (Şekil 4.14) $E \text{ (V)} = 0.0432 \log v + 0.4226$, $R^2 = 0.9458$) denklemiyle doğrusal bir çizgi elde edilmiştir. Laviron'un tarama hızı ile E_p arasındaki ilişkiden sensör parametrelerini tahmin etmekte $E_p = E^0 + (2.303 RT / \alpha n F) \log (RT k_0 / \alpha n F) + (2.303 RT / \alpha n F) \log v$ denklemi kullanılır. Burada E^0 , R , T , α , n , k_0 ve F formal potansiyel, gaz sabiti (J/K mol), sıcaklık (K), transfer katsayısı, aktarılan elektron sayısı, s^{-1} 'deki reaksiyonun standart hız sabiti ve Faraday sabitidir. Şekil 4.14.a'daki E^0 değeri, çizginin $v = 0$ 'a ekstrapolasyonu yapılarak ordinat üzerindeki E_p karşı tarama hızı grafiğinin kesişmesinden çıkarılabilir. αn değeri $\log v$ karşısında E_p eğiminden $\alpha n = 47.7 / (E_p - E_{p/2})$ denklemi kullanılarak 1.4 olarak hesaplandı. Bu nedenle, α , n ve k_0 değerleri E_p ve $\log v$ 'nın kesişmesinden 0.8, $1.7 \approx 2$ ve $54.6 s^{-1}$ olarak tahmin edilmiştir. Geliştirilen $Fe_{2.5}Cr_{0.2}Ce_{0.3}O_4/rGO$ CKE sensörünün elektroaktif yüzey alanı farklı döngüsel voltamogram tarama hızlarında 5.0 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ ve 0.1 M KCl çözeltide Randles-Sevcik denklemi kullanılarak hesaplanmıştır ($I_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D_0^{1/2} v^{1/2} C_0$). $Fe_{2.5}Cr_{0.2}Ce_{0.3}O_4/rGO$ CKE sensörünün

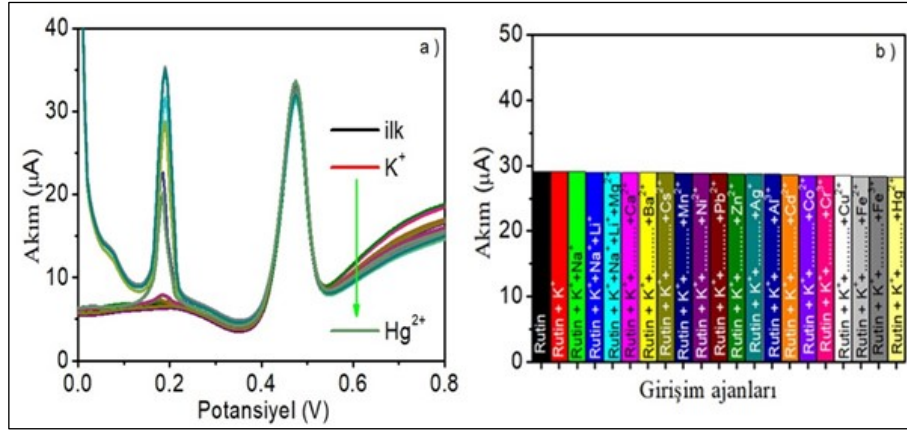
elektrokimyasal aktif yüzey alanı I_p karşı $v_{1/2}$ eğiminden 0.304 cm^2 elde edilmiştir. Bu aktif yüzey alanı, modifiye edilmemiş CKE 'dan ($0,071 \text{ cm}^2$) yaklaşık 4,3 kat daha büyüktür.



Şekil 4.15: a) BR tampon çözeltisi içerisinde $1.0 \mu\text{M}$ rutin için $\log v$ karşı E_p ve b) E_p karşı tarama hızı

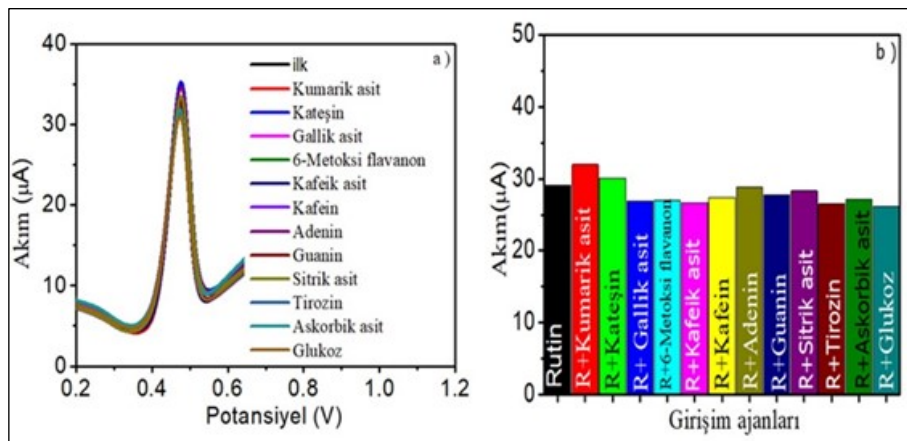
4.6. $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$ Modifiye Sensörünün Seçicilik Özelliklerinin İncelenmesi

$\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$ CKE sensörünün seçiciliği metal iyonlarının nitrat tuzlarının (K^+ , Na^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cs^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Al^{3+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Hg^+) eklenmesiyle incelenmiştir. Stok metal iyonlarını içeren çözeltilerinin konsantrasyonları 20 mM ve rutin içeren ölçüm hücreğine $25 \mu\text{L}$ eklendi. $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$ CKE sensör elektrodu metal katyonların karışımı ile kademeli olarak titre edildi ve DPSV ölçümleri kaydedildi (Şekil 4.15). Şekil rutin oksidasyon pikinin $0,48 \text{ V}$ 'de gözlemlendiği ve deney sonunda ölçüm hücreğine kademeli olarak metal iyonlarının eklenmesiyle neredeyse hiçbir etkinin gözlemlenmediğini göstermektedir. Ayrıca, Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Hg^+ oksidasyon pikleri 0.19 V 'de görüldü, bu da kademeli olarak ekleme yapılırken rutin pik noktası ile hiçbir etkileşime ($< 3.5\%$) neden olmadığını göstermektedir (Şekil 4.15.a). Elde edilen sonuçlara göre, rutin antioksidanının metal iyonları ile herhangi bir etkileşimi ya da rutin pikine bir etkisi olmadığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.16: a) Katyon (50 µM) ilavesi içeren rutin (5 µM) için modifiye $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$ CKE pik akım değerleri ve b) katyonların sütun grafikleri.

Diğer antioksidanlar, biyoanalitikler ve sebzeler için bazı girişim örnekleri sırasıyla kumarik asit, kateşin, gallik asit, 6-metoksi flavanon, kafeik asitler, kafein, adenin, guanin, sitrik asit, tirozin, askorbik asit ve glikozdur. Belirlenen biyolojiklerin seçiciliği deneysel olarak DPSV metodu ile denendi (Şekil 4.17). Deneysel sonuçlara göre kumarik asit antioksidan konsantrasyonu 3 katına ulaştığında yaklaşık %10 rutin pikine sahip olmasına rağmen, diğer girişimde bulunan ajanlar rutin voltametrik yanıtını 3 kat olan konsantrasyonlarda %5'ten daha az etkilemiştir (Şekil 4.17.a.). Biyolojik analitler ve diğer antioksidanların DPSV sonucunda rutin oksidasyon piki yine 0,48 V'de gözlenmiş ver rutin pikinde herhangi bir sapmaya neden olmamıştır.



Şekil 4.17: a) Antioksidanlar ve biyoanalitiklerin bulunduğu rutin pik akımları ve b) (a)'nın sütun grafikleri.

Bu sonuçlar bize hem metal iyonları için hem de biyolojik türlerde rutin tayininde $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$ CKE sensörünün seçicilik için daha yüksek tanıma sergilediğini gösterdi.

4.7. $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$ Modifiye Sensörünün Tekrarlanabilirlik ve Kararlılığı

$\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$ CKE sensörünün tekrarlanabilirlik çalışmaları, 1 μM rutin pH 3 olan BR elektrolit içerisindeki beş farklı elektrot ile gerçekleştirilmiştir. DPSV sonucunda bağıl standart sapma %5,23 olarak hesaplandı. $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$ CKE sensörünün kısa süreli tekrarlanabilirlik deneyleri rutinin 7 ardışık yanıtından tahmin edilmiş ve bağıl standart sapma %3,6 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$ sensör elektrotunun stabilitesi üç elektrotla ve 25 °C'de farklı zamanlarda analiz edilerek gerçekleştirildi. $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$ CKE'un elektrokimyasal tepkisinden 5 gün sonra rutinin voltametrik sonucu gösterilmiş ve ilk deneye kıyasla dikkate değer değişiklikler ~%3,7 oranında azalmıştır. Bu nedenle, stabilite, tekrarlanabilirlik ve tekrarlanabilirlik deneylerinden elde edilen tüm bulgular, önerilen $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$ CKE sensörünün rutin tespiti için yüksek tekrar kullanılabilirlik ve stabilite sergilediğini göstermiştir.

4.8. Modifiye Edilmiş Elektrot Kullanılarak Gerçek Örnekte Rutin Tayini

Önerilen $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$ sensörünün gerçek örneklerde pratik uygulamasını ve performansını değerlendirmek için vitamin tabletinde ve kırmızı elmada rutin tespitine yönelik analitik prosedür DPSV ve standart ekleme yöntemi ile 0,0 ile 0,80 V arasında gerçekleştirilmiştir. DPSV ölçümleri için kırmızı elma ve vitamin tablet (100 μL) örnekleri 10,0 mL BR elektrolit çözeltisine (pH 3,0) eklenmiştir. Daha sonra standart rutin çözeltisinden 1,0 μM iki kez deney hücreğine eklendi. Elde edilen sonuçlar Tablo 1'de özetlenmiş ve önerilen sensör sisteminin doğruluğu HPLC ile karşılaştırıldı.

Tabloda görüldüğü gibi, sonuçlar HPLC yöntemiyle iyi bir uyum içinde ve bağıl hata %4,1'in altındadır (Tablo 1). Sonuçlar, %103,5 ile %105,0 aralığındaki geri kazanımlarla tatmin edicidir $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$ sensör elektrotunun gerçek

numunede hızlı ve seçici rutin analizinin uygulanması için güvenilir sonuçlar verdiğini açıkça göstermiştir. 200 g bir elma numunesinde, voltametrik tayinde 16.97 mg HPLC tekniği ile tayinde 16.11 mg rutin içerdiği gösterilmiştir. Vitamin tablet şirketi, bir tabletin 50 mg rutin içerdiğini açıklamıştır. DPSV ve HPLC' tekniğinden elde edilen sonuçlar sırasıyla 49.76 mg ve 51.12 mg 'dır. Gerçek numune üzerinden elde edilen veriler $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$ sensör elektrotunun pahala bir yöntem olan HPLC tekniği ile karşılaştırıldığında yakın sonuçlar verdiğini göstermiştir.

Tablo 4.1: Kırmızı elma ve vitamin tabletinde $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$ CKE kullanarak DPSV tekniği ile rutin tayini

Gerçek Örnek	Belirlenen (μM)	Eklenen (μM)	Bulunan (μM)	Geri Kazanım (%)	Bağıl Standart Sapma (%)
Elma	1.39	1.00	2.43	104.00	4.76
		2.00	3.36	103.50	4.36
Vitamin Tablet	4.97	1.00	6.02	105.00	4.05
		2.00	7.05	104.00	3.96

5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

5.1. Metot ve Çalışma Elektrotun Literatürde Elde Edilen Verilerle Karşılaştırılması

Mevcut $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$ CKE sensörünün performansı literatürdeki diğer çalışmalarla karşılaştırıldı (Tablo 5.1). Çalışmada önerilen $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$ modifiye elektrot, benzer çalışmalara kıyasla düşük rutin seviyelerinde daha yüksek hassasiyet, daha düşük LOD ve daha geniş doğrusal aralıklara sahip olduğunu göstermiştir. Geliştirilen sensörün, Ce^{4+} ve Cr^{3+} katyonlarının birlikte birleşmesi, hızlı elektron transferleri ve rGO'yu $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$ nano kompozit sistemi ile birleştiren geniş yüzey alanı iyi bir elektro katalitik aktiviteyi entegre ettiği için kabul edilebilir bir stabiliteye sahip olduğu sonucuna varıldı. Diğer yandan rutin tespiti için önerilen $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$ sensörü rutin tayininde oldukça seçici ve duyarlı olduğundan Au/MWCNT ve platin nanopartiküller/rGO kompozitlerine göre daha kolay hazırlanmış ve daha ucuzdur.

Tablo 5.1: Rutin tayini için geliştirilmiş DPSV'nin diğer voltametrik tekniklerle karşılaştırılması.

Metot	Çalışma Elektrodu	LOD (μM)	Doğrusal aralık (μM)	Örnek	Referans
CV	CeO_2/CKE	200	0.5-500 μM	Rutin Tablet	[Y. Wei, et al.,(2007)]
CV	MWCNT/CKE	700	28-210 μM	Rutin Tablet	[G. Ziyatdinova et al.,(2012)]
DPV	Platinum nanopartikül-rGO/CKE	10	0.05-10 μM	Rutin Tablet	[P. Pang et al., (2015)]
DPSV	Au/en/MWCNT	32	48-96000 nM	Vitamin Tablet	[S. Yang et al.,(2010)]
DPSV	$\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$ CKE	52	75-1200 nM	Elma ve Rutin Tablet	Bu Çalışma

Bu tez çalışmasında, hedef tür olarak rutin belirlenmiştir. Son yıllarda flavonoidlerin birçok hastalığın tedavisinde yardımcı olduğu ortaya çıkmıştır. Rutin (3,3', 4', 5,7-pentahydroxyflavone-3-ramnoglucoside) günlük hayatta tüketilen önemli bir flavonoiddir. Aynı zamanda P vitamini ve quercetin-3-O-rutinoside olarak da bilinir. Ayrıca birçok gıda maddesi, sebze ve içecekte bulunur. Gastroprotektif, hepatoprotektif ve anti-diyabetik etkiler dâhil olmak üzere rutin sitoprotektif etkileri çeşitli çalışmalarda gösterilmiştir. Ayrıca rutin, antiinflamatuvar ve anti-glikasyon aktiviteleri gibi çeşitli farmakolojik etkilere sahiptir. Bu yüzden bu çalışmada hedef tür olarak rutin seçilmiştir.

Bu tez çalışmasında sentez yöntemi olarak Rad ve ark. tarafından bildirilen yöntem kullanılmıştır. Burada, bir nanokompozit heteroyapı, Cr ve Ce'nin manyetit spinel yapısına uygun birlikte çöktürülmesi ve ardından rGO tabakalarına yüklenmesiyle üretildi. Seryum, manyetit yapısında oksijen boşluklarına neden olan redoks özelliklerine (Ce^{3+}/Ce^{4+}) göre ikamesi yapılmıştır. Manyetite krom ilavesi ise Cr 'un elektro-aktivesinden dolayı yapılmıştır. $Fe_{2.8}Cr_{0.2}O_4/rGO$, $Fe_{2.5}Cr_{0.2}Ce_{0.3}O_4/rGO$, $Fe_{2.8}Ce_{0.2}O_4/rGO$ manyetit nanokompozitleri literatüre göre başarıyla sentezlenmiş ve materyallerin yapısal ve morfolojik karakterizasyonları FTIR, XRD ve SEM teknikleri ile yapılmıştır. Manyetit rGO, Cr modifiye manyetit rGO, Ce modifiye manyetit rGO ve eş ikame edilmiş Cr-Ce manyetit rGO için XRD desenleri elde edilmiş ve yapısal fazlar belirlenmiştir. XRD karakterizasyonu, $Fe_{2.8}Cr_{0.2}O_4/rGO$ Cr'nin (1 1 0) kırınım piki ve $Fe_{2.5}Cr_{0.2}Ce_{0.3}O_4/rGO$ örneğinin piki, Cr birleşimini manyetit yapısının içinde olduğu kanıtlanmıştır. XRD sonuçları, manyetitte Cr ve Ce'nin birlikte birleşmesi ve rGO tabakalarıyla birleştiğini kanıtlamıştır. Modifikasyondan sonra yüzey fonksiyonel manyetit grupları üzerinde Cr ve Ce ile ve rGO tabakalarında birikmesi ve ayrıca numunede herhangi bir safsızlık olup olmadığı anlamak için FT-IR spektroskopisi kullanıldı. FT-IR Fe-O, Cr-O, Ce-O ve rGO örneklerinde C-O'nun grafen üzerindeki karakteristik spektrum sonuçları sırasıyla $570-675\text{ cm}^{-1}$ ve $570-607\text{ cm}^{-1}$ de titreşimleri gözlemlendi. Ek olarak spektrumdaki $3300-3600\text{ cm}^{-1}$ de bulunan geniş bant, rGO'nun OH titreşimlerine kompozit materyalin yüzeyinde fiziksel olarak adsorbe edilmiş suya karşılık gelir. Bu sonuçları literatürdekiler ile karşılaştırıldığında bize sentezlemenin başarıyla gerçekleştiğini göstermiştir. Manyetit-rGO örneklerinin SEM görüntüleri ise yüzey morfolojisi hakkında bilgi vermiştir. Nanokompozitler, DPSV ile rutin tayini için karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. $Fe_{2.5}Cr_{0.2}Ce_{0.3}O_4/rGO$ nanokompozit sistemi, Ce^{4+}

ve Cr^{3+} katyonları gibi elektroaktif metal içeriğinin entegrasyonundan ve rGO'nun geniş yüzey alanın dolayı $\text{Fe}_{2.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$ ve $\text{Fe}_{2.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4/\text{rGO}$ ile karşılaştırıldığında daha iyi hassasiyet ve daha yüksek katalitik aktivite göstermiştir. Ayrıca. EES'den elde edilen tüm bu sonuçlara göre iletkenliğin, rGO malzemesinin sensör sistemine entegrasyonundan kaynaklandığı sonucuna varılabilir.

DPSV karşılaştırması sonucuna göre hassas ve seçiciliğinin rutin tayininde daha iyi olmasından dolayı $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$ manyetit modifiye elektrotu, vitamin tableti ve kırmızı elma örneklerinde kullanılan sensör olarak seçilmiştir. Bu çalışmadaki gerçek örnek sonuçları, $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_4/\text{rGO}$ CKE iyi bir stabilite ve hassasiyetle rutin başarılı bir şekilde tayin edildiğini göstermiştir. Ayrıca $1\mu\text{M}$ Rutin içeren Britton-Robinson tampon içerisinde biriktirme süresi 60 sn, biriktirme potansiyeli 0.2 V ve pH 3 olarak çalışma parametreleri optimize edildi. Optimize edilmiş koşullarda gerçek numune analizi yapılmış ve literatürdeki değerlerle tablo 5.1 de karşılaştırılmıştır.

Tez çalışması kapsamında önerilen sensörün, LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 52 ve 173 nM olarak bulunmuş olup literatürde var olan metot ve çalışma elektrotuna alternatif olacağı öngörülmektedir. Ayrıca literatürdeki çalışma elektroları ile karşılaştırıldığında alternatiflerine göre hazırlanması daha kolay ve daha ucuzdur.

KAYNAKLAR

Ahlan N., Shadpour S., Khalafbeygi H., Barkhi M., (2014), "Hydrothermal Synthesis and Size Control of Fe₃O₄ Nanoparticles in the Presence of 2,2',2'', 2'''-(ethane-1, 2-diylbis (azanetriyl)) tetraacetohydrazide", *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 44, 1161-65.

Aslışen B., (2014), "Metal Nanoparçacık Ve İletken Polimer Modifiye Karbon Nanotüp Elektrotta Hidrazinin Elektrokimyasal Davranışı", Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi.

Bard A.J., Faulkner L.A., (2000), "Electrochemical methods: Fundamentals and Application", 2nd Edition, John Wiley and Sons.

Bi Y.H., Huang Z.L., Zhao Y.D., (2006), "The interface behavior and biocatalytic activity of superoxide dismutase at carbon nanotube", *Biosensors and Bioelectronics*, 21 (7), 1350-1354.

Bojarowicz H., Marszał M.P., Wnuk M., Goryński K., Buciński A., (2011), "Determination of Rutin in Plant Extracts and Emulsions by HPLC-MS", *Analytical Letters* 44(9) 1728-1737.

Carbone M., Gorton L., Antiochia R., (2015), "An Overview of the Latest Graphene-Based Sensors for Glucose Detection: the Effects of Graphene Defects", *Electroanalysis* 27(1) 16-31.

Chakrabarti M.H., Low C.T.J., Brandon N.P., Yufit V., Hashim M.A., Irfan M.F., Akhtar J., Ruiz-Trejo E., Hussain M.A., (2013), "Progress in the electrochemical modification of graphene-based materials and their applications", *Electrochimica Acta* 107 425-440.

Chládková G., Kunovská K., Chocholouš P., Polášek M., Sklenářová H., (2019), "Automatic screening of antioxidants based on the evaluation of kinetics of suppression of chemiluminescence in a luminol–hydrogen peroxide system using a sequential injection analysis setup with a flow-batch detection cell," *Analytical Methods* 11(19) 2531-2536.

Chen G., Zhang H.W., Ye J.N., (2000), "Determination of rutin and quercetin in plants by capillary electrophoresis with electrochemical detection", *Analytica Chimica Acta*, 423, 69-76.

Chua L.S., (2013), "A review on plant-based rutin extraction methods and its pharmacological activities", *Journal of ethnopharmacology* 150(3) 805-817.

Çorbacioğlu F., (2013), "Kondanse 1,4-Dihidropiridin Türevlerinin Antioksidan Kapasitelerinin Elektrokimyasal Yöntemle İncelenmesi", Yüksek lisans tezi, Hacettepe Üniversitesi.

Çubukcu M., (2008), “Nanokompozitler ve Elektrokimyasal Biyosensör Uygulamaları”, Yüksek Lisans Tezi, Muğla Üniversitesi.

Darezereshki, E., Bakhtiari, F., Alizadeh, M., Vakylabad A. B., Ranjbar, M., (2012), "Direct thermal decomposition synthesis and characterization of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles", Materials Science in Semiconductor Processing, 15, 91-97.

Efe E., “TiO₂ Modifiye Elektrotların Elektrokimyasal ve Foto-Elektrokimyasal Sensör Olarak Kullanımı ” Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fang Y.Z., Yang S., Wu G., (2002), “Free radicals, antioxidants, and nutrition”, Journal of Nutrition, 18, 872-879.

Fitzer E., Kochling K.H., Boehm H.P., Marsh H., (1995), “Recommended terminology for the description of carbon as a solid”, Pure and Applied Chemistry, 67, 473-506.

Fotouhi L., Fatollahzadeh M., Heravi M.M., (2012), “Electrochemical behavior and voltammetric determination of sulfaguanidine at a glassy carbon electrode modified with a multi-walled carbon nanotube”, International Journal of Electrochemical Science, 7, 3919-3928.

Freitas K. H. G., Fatibello-Filho O., de Mattos I. L. (2012), “Square-wave voltammetric determination of rutin in pharmaceutical formulations using a carbon composite electrode modified with copper (II) phosphate immobilized in polyester resin”, Brazilian Journal of Pharmaceutical Science, 48, 639-649.

Fu F., Cheng Z., Lu J., (2015), “Synthesis and use of bimetal and bimetal oxides in contaminants removal from water: a review”, RSC Advances 5(104) 85395-85409.

Gao F., Qi X., Cai X., Wang Q., Gao F., Sun W., (2012), “Electrochemically reduced graphene modified carbon ionic liquid electrode for the sensitive sensing of rutin”, Thin Solid Films 520(15) 5064-5069.

Gerard M., Chaubey A., Malhotra B. D. (2002), “Application of conducting polymers to biosensor”, Biosensors and Bioelectronics, 17, 345-359.

Gonçalves A.F.K., Friedrich R.B., Boligon A.A., Piana M., Beck R.C.R., Athayde M.L., (2012), “Antioxidant capacity, total phenolic contents and HPLC determination of rutin in Viola tricolor (L) flowers”, Free Radicals and Antioxidants 2(4) 32-37.

Guo J., Kong W., Wang L., Ren H., Sun X., Ye B., Shen Q. (2013), “Simultaneous determination of rutin and quercetin at a graphite oxide and ionic liquid modified electrode by square wave voltammetry”, Sensor Letters, 11, 603-606.

Hassandoost R., Pouran S. R., Khataee A., Orooji Y. (2019), “Hierarchically structured ternary heterojunctions based on Ce³⁺/ Ce⁴⁺ modified Fe₃O₄ nanoparticles anchored onto graphene oxide sheets as magnetic visible-light-active photocatalysts for decontamination of oxytetracycline “Journal of Hazardous Materials”, 376, 200-211.

He Q., Wu Y., Tian Y., Li G., Liu J., Deng P., Chen D., (2019), "Facile Electrochemical Sensor for Nanomolar Rutin Detection Based on Magnetite Nanoparticles and Reduced Graphene Oxide Decorated Electrode", *Nanomaterials* 9, 115.

Holzinger M., Goff A. L., Cosnier S., (2014), "Nanomaterials for biosensing applications: a review", *Frontiers in Chemistry*, 2, 1-10.

Işık H., (2019), "Guaifenesinin Poli(Akridin Turuncusu) Modifiye Camı Karbon Elektrot ile Elektrokimyasal Analizi ve Farmasötik Dozaj Formundan Tayini", Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi.

Immanuel S., Aparna T.K., Sivasubramanian R., (2019), "Chapter 5 - Graphene–Metal Oxide Nanocomposite Modified Electrochemical Sensors", in: Pandikumar A., Rameshkumar P. (Eds.), *Graphene-Based Electrochemical Sensors for Biomolecules*, Elsevier, pp. 113-138.

Jeevanandam J., Barhoum A., Chan Y. S., Dufresne A., Danquah M. K., (2018), "Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations", *Bellstein J Nanotechnol*, 9, 1050-1074.

Jianrong C., Yuqing M., Nongyue H., Xiaohua W., Sijiao L., (2004), "Nanotechnology and biosensors", *Biotechnology advances*, 22: 505-18.

Kaçar C., (2010), "Trazodonun elektrokimyasal davranışı ve Adsorptif Sıyırma Yöntemleriyle Tayini " Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi.

Karabudak F., (2013), "Voltametrik Yöntemler ve Uygulamaları", Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi.

Kazemi M., (2015), "Gas Chromatography-Mass Spectrometry Analyses for Detection and Identification of Antioxidant Constituents of *Achillea tenuifolia* Essential Oil", *International Journal of Food Properties* 18(9) 1936-1941.

Khan I., K.Saeed, Khan I., (2017), "Nanoparticles: Properties, applications and toxicities", *Arabian Journal of Chemistry*.

Kırlak S., (2018), "Poli(tiyonin) Destekli Paladyum Nanopartikülleri ile H₂O₂ Tayin" Yüksek Lisans Tezi, Ordu Üniversitesi.

Lavanya K., Baggi T.R., (1990), "Spectrophotometric determination of rutin in pharmaceutical preparations using 3-methylbenzthiazolinone-2-hydrazone", *Microchemical Journal* 41(2) 126-131.

Li Z.-H., Zhao X. L., X.- Jiang C., Y.- Wu H., Chen C., Zhu Z.-G., Marty J.L., Chen Q.S., (2018), "An enhanced Nonenzymatic Electrochemical Glucose Sensor Based on Copper-Palladium Nanoparticles Modified Glassy Carbon Electrodes", *Electroanalysis* 30(8) 1811-1819.

Liao Y., Wang N., Ni Y., Xu J., Shao S., (2015), "Electrochemical sensor based on Nbim/CNT composite for selective determination of luteolin in the flavonoids", *Journal of Electroanalytical Chemistry* 754 94-99.

Lim W.Q., Gao Z., (2015), "Metal Oxide Nanoparticles in Electroanalysis", *Electroanalysis* 27(9) 2074-2090.

Macdonald J.R., (1987), "Impedance spectroscopy and its use in analyzing the steady-state AC response of solid and liquid electrolytes", *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry* 223, 25-50.

Martín A., Escarpa A., (2014), "Graphene: The cutting-edge interaction between chemistry and electrochemistry", *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 56 13-26.

Masthoff I-C., Kraken M., Mauch D., Menzel D., Munevar JA., Saitovitch E. B., Litterst FJ., Garnweitner G., (2014), "Study of the growth process of magnetic nanoparticles obtained via the non-aqueous sol-gel method", *Journal of materials science*, 49: 4705-14.

Neelapala S.D., Dasari H., (2018), "Catalytic soot oxidation activity of Cr-doped ceria ($\text{Ce}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$) synthesized by sol-gel method with organic additives", *Materials Science for Energy Technologies* 1, 155-159.

Öztekin Y., (2008), "Camsı Karbon Elektrot Yüzeyine Çeşitli Fenantrolin Türevlerinin Modifikasyonu, Yüzey Karakterizasyonu, Elektrokimyasal ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi", Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi.

Öztürk M., Duru M.E., Kivrak Ş., Mercan-Doğan N., Türkoglu A., Özler M.A., (2011), "In vitro antioxidant, anticholinesterase and antimicrobial activity studies on three *Agaricus* species with fatty acid compositions and iron contents: A comparative study on the three most edible mushrooms", *Food and Chemical Toxicology* 49(6) 1353-1360.

Pang P., Li H., Liu Y., Zhang Y., Feng L., Wang H., Wu Z., Yang W., (2015), "One-pot facile synthesis of platinum nanoparticle decorated reduced graphene oxide composites and their application in electrochemical detection of rutin", *Analytical Methods* 7(8) 3581-3586.

Paul D.R., Robeson L. M., (2008), "Polymer nanotechnology: nanocomposites", *Polymer*, 49: 3187-204.

Planeix J.M., Coustel N., Coq B., Brotons V., Kumbhar P.S., Dutartre R., (1994), "Application of carbon nanotubes as supports in heterogeneous catalysis", *Journal of the American Chemical Society*, 116, 7935-7936.

Pogačnik L., Rogelj A., Ulrih N.P., (2016), "Chemiluminescence Method for Evaluation of Antioxidant Capacities of Different Invasive Knotweed Species", *Analytical Letters* 49(3) 350-363.

Rad T.S., Khataee A., Pouran S.R., (2018), "Synergistic enhancement in photocatalytic performance of Ce (IV) and Cr (III) co-substituted magnetite nanoparticles loaded on reduced graphene oxide sheets", *Journal of Colloid and Interface Science* 528 248-262.

Rad T. S., Khataee A., Pouran S.R., Joo S.W., (2020), "The key role of free radicals generated from activation of H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ and ozone over chromium/cerium co-doped magnetite nanoparticles", *Separation and Purification Technology* 239 116538.

Randviir E.P., Banks C.E., (2013), "Electrochemical impedance spectroscopy: an overview of bioanalytical applications", *Analytical Methods* 5, 1098-1115.

Sajjadi S., Khataee A., Bagheri N., Kobya M., Şenocak A., Demirbas E., Karaoğlu A.G., (2019), "Degradation of diazinon pesticide using catalyzed persulfate with Fe_3O_4 @MOF-2 nanocomposite under ultrasound irradiation", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 77 280-290

Seifried H. E., Anderson D. E., Fisher E. I., Milner J. A., (2007), "A review of the interaction among dietary antioxidants and reactive oxygen species", *Journal of Nutritional Biochemistry*, 18, 567-579.

Shahid A., , Gul I. H, Mujahid M., (2015), "Ultra low permittivity/loss CoFe_2O_4 and CoFe_2O_4 -rGO nanohybrids by novel 1-hexanol assisted solvothermal process", *Journal of Alloys and Compounds*, 642: 78-82.

Shweta T., Rai R., Sharma S., (2015), "Structural characterization and magnetic study of NiFe_xO_4 synthesized by co-precipitation method", *Materials Letters*, 139: 368-72.

Sun Y., Chen W., Li W., Jiang T., Liu J., Liu Z., (2014), "Selective detection toward Cd^{2+} using Fe_3O_4 /RGO nanoparticle modified glassy carbon electrode", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 714-715, 97-102

Suzuki T., Saito H., Hirai M., Suematsu H., Jiang W., Yatsui K., (2002), "Preparation of $\text{Cr}(\text{N}_x\text{O}_y)$ thin films by pulsed laser deposition", *Thin Solid Films* 407(1) 118-121.

Şenocak A., Basova T., Demirbas E., Durmuş M., (2019a), "Direct and Fast Electrochemical Determination of Catechin in Tea Extracts using SWCNTSubphthalocyanine Hybrid Material", *Electroanalysis*, 31, 1697-1707.

Şenocak A., Demirbaş E., Durmuş M., (2019b), "Phthalocyanine-nanocarbon materials and their composites: Preparation, properties, and applications" In: Khan A., Jawaid M., Inamuddin, Asiri A.M., Editors, "Nanocarbon and its Composites", Woodhead Publishing.

Şenocak A., (2020), "Fast, Simple and Sensitive Determination of Coumaric Acid in Fruit Juice Samples by Magnetite Nanoparticles-zeolitic Imidazolate Framework Material", *Electroanalysis* 32(10) 2330-2339.

Şenocak A., (2020), "Karbon Tabanlı Yeni Hibrid Malzemelerin Hazırlanması ve Elektrokimyasal Sensör Özelliklerinin İncelenmesi ", Doktora tezi Gebze Teknik Üniversitesi

Şenocak A., Köksoy B., Demirbaş E., Basova T., Durmuş M., (2018), "3D SWCNTs-coumarin hybrid material for ultra-sensitive determination of quercetin antioxidant capacity", *Sensors and Actuators B: Chemical* 267 165-173.

Şenocak A., "Simple and sensitive detection of quercetin antioxidant by TEOS coated magnetic Fe₂O₃ core-shell", *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry* 7(2)525-534.

Turner A. P. F., (2013), "Biosensors: sense and sensibility", *Chem Soc Rev*, 42, 3184-3196.

Urhan B.K., (2015), "PbO-İndirgenmiş Grafen Oksit Nanokompozitlerinin Elektrokimyasal Sentezi Ve Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi.

Viet T.D., Xuan T.D., Van T.M., Andriana Y., Rayee R., H.- Tran D., (2019), "Comprehensive Fractionation of Antioxidants and GC-MS and ESI-MS Fingerprints of *Celastrus hindsii* Leaves", *Medicines (Basel)* 6(2) 64.

Volikakis G.J., Efstathiou C.E. (1999) "Determination of rutin and other flavonoids by flow-injection/adsorptive stripping voltammetry using nujol-graphite and diphenylether-graphite paste electrodes" *Talanta* 51 (2000) 775–785

Wang G., Yang J., Park J., Gou X., Wang B., Liu H., Yao J., (2008) "Facile Synthesis and Characterization of Graphene Nanosheets", *The Journal of Physical Chemistry C* 112(22) 8192-8195

Wang H., Gong Y., Wang Y., (2014), "Cellulose-based hydrophobic carbon aerogels as versatile and superior adsorbents for sewage treatment", *RSC Advances* 4(86) 45753-45759.

Wang J., Edina C., Wang A. Z., (2014), "Nanoparticles and their applications in cell and molecular biology", *Integrative biology*, 6: 9-26.

Wang J., (2006), "Electrochemical biosensors: Towards point-of-care cancer diagnostics", *Biosensors and Bioelectronics*, 21, 1887-1892.

Wei Y., Wang G., Li M., Wang C., Fang B., (2007), "Determination of rutin using a CeO₂ nanoparticle-modified electrode", *Microchimica Acta* 158(3-4) 269-274.

Wojdylo A., Oszmianski J., Czemerys R. (2007), "Antioxidant activity and phenolic compounds in 32 selected herbs", *Food Chemistry*, 105, 940-949.

Wu W.-P., Periasamy A.P., Lin G.-L., Shih Z.-Y., Chang H.-T., (2015), "Palladium copper nanosponges for electrocatalytic reduction of oxygen and glucose detection", *Journal of Materials Chemistry A* 3(18) 9675-9681.

Xiao X., Peng S., Wang C., Cheng D., Li N., Dong Y., Li Q., Wei D., Liu P., Xie Z., Qu D., Li X., (2019), "Metal/metal oxide@carbon composites derived from bimetallic

Cu/Ni-based MOF and their electrocatalytic performance for glucose sensing'', *Journal of Electroanalytical Chemistry* 841, 94-100.

Xing R., Li R., Xu Y., Li B., Liu J., Liu S., Luo D., Mao L., (2017), 'Hydrothermal-assisted homogeneous precipitation synthesis of dumbbell-like MnCO_3 nanostructures'', *Ceramics International* 43(16), 14426-14430.

Yang S., Qu L., Li G., Yang R., Liu C., (2010), 'Gold nanoparticles/ethylenediamine/carbon nanotube modified glassy carbon electrode as the voltammetric sensor for selective determination of rutin in the presence of ascorbic acid'', *Journal of Electroanalytical Chemistry* 645(2) 115-122.

Yasmin J., Ahmed M. R., Cho B-K., (2016), "Biosensors and their applications in food safety: A review", *Journal of Biosystems Engineering*, 41, 240-254.

Yola M. L., Atar N., (2014), "A novel voltammetric sensor based on gold nanoparticles involved in p-aminothiophenol functionalized multi-walled carbon nanotubes: Application to the simultaneous determination of quercetin and rutin", *Electrochimica Acta*, 119, 24-31.

Yola M. L., Göde C., Atar N. (2017), "Determination of rutin by CoFe_2O_4 nanoparticles ionic liquid nanocomposite as a voltammetric sensor", *Journal of Molecular Liquids*, 246, 350-353.

Zaidi S.A., Shin J.H., (2016), 'Recent developments in nanostructure based electrochemical glucose sensors'', *Talanta* 149 30-42.

Zhang B., Jaouhari A.E., Wu X., Liu W., Zhu J., Liu X., (2020), 'Synthesis and characterization of PEDOT-MC decorated AgNPs for voltammetric detection of rutin in real samples'', *Journal of Electroanalytical Chemistry* 877 114632.

Zhang Z., Li Y., Xu J., Wen Y., (2018), 'Electropolymerized molecularly imprinted polypyrrole decorated with black phosphorene quantum dots onto poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanorods and its voltammetric sensing of vitamin C'', *Journal of Electroanalytical Chemistry* 814 153-160.

Zhu Z.G., Garcia-Gancedo L., Chen C., Zhu X.R., H.Q. Xie, A.J. Flewitt, W.I. Milne, (2013), 'Enzyme-free glucose biosensor based on low density CNT forest grown directly on a Si/SiO₂ substrate'', *Sensors and Actuators B: Chemical* 178 (2013) 586-592.

Zhao Y., Cai W., Chen M., Bu Y., (2020), 'Turning the activity of Cr–Ce mixed oxide towards 590 thermocatalytic NO oxidation and photocatalytic CO₂ reduction via the formation of yolk shell structure hollow microspheres'' *Journal of Alloys and Compounds* 829, 154508.

Ziyatdinova G., Aytuganova I., Nizamova A., Morozov M., Budnikov H., (2012), 'Cyclic voltammetry of natural flavonoids on MWNT-modified electrode and their determination in pharmaceuticals'', *Collection of Czechoslovak chemical communications* 76(12) 1619-1631.

ÖZGEÇMİŞ

Ecem KORKMAZ 1991 yılında İstanbul’da doğdu. 2009 yılında Abant İzzet Baysal Üniversitesi Kimya Bölümüne başlamış olup, 2014 yılında mezun oldu. 2019 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü’nde yüksek lisans eğitimine başladı. 2014-2017 yılları arasında Tebosan otomotiv San. Ve Tic. A.Ş firmasında Kalite Kontrol Sorumlusu olarak çalıştı. 2017 yılında Altan Hidrolik A.Ş Ar-Ge Sorumlusu olarak göreve başladı. 2017 yılı Lineadecor San. Ve Tic. A.Ş Ar-Ge Merkezi kapsamında Ar-Ge Sorumlusu olarak devam etti. 2018 yılı Türk Hava Yolları Teknik A.Ş. Uçak Bakım Teknisyeni olarak çalışmaktadır.