



SELÇUK
ÜNİVERSİTESİ

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**1,2-DİHİDROKSİBENZEN VE 1,4-DİHİDROKSİBENZENİN
EŞ ZAMANLI TAYİNİ İÇİN ELEKTROKİMYASAL SENSÖR
HAZIRLANMASI**

ELİF EZGİ KAL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

**Ocak-2020
KONYA
Her Hakkı Saklıdır**

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

1,2-DİHİDROKSİBENZEN VE 1,4-DİHİDROKSİBENZENİN EŞ ZAMANLI TAYİNİ İÇİN ELEKTROKİMYASAL SENSÖR HAZIRLANMASI

Elif Ezgi KAL

**Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı**

Danışman: Prof. Dr. Salih YILDIZ

2020,40

**Prof. Dr. Salih YILDIZ
Doç. Dr. Salih Zeki BAŞ
Doç. Dr. Özlem GÖKDOĞAN ŞAHİN**

Bu çalışmada; camı karbon elektrodu ile kadmiyum selenür kuantum noktaları (CdSeQDs) ve çok duvarlı karbon nanotüp (cMWCNTs) kullanılarak hazırlanan kompozit (CdSeQDs-cMWCNTs/GCE) modifiye edildi. Dihidroksibenzenin izomerleri olan 1,4-dihidroksibenzen (hidrokinon, HQ) ve 1,2-dihidroksibenzen (katekolün, CC)'nin eş zamanlı elektrokimyasal tayini için bir sensör geliştirilmesi amaçlandı. Hazırlanan elektrotların optimum çalışma koşulları, performans faktörleri, uygun elektrot bileşimleri araştırıldı. Optimum koşullar altında CdSeQDs-cMWCNTs/GCE doğrusal çalışma aralığı HQ için 0.5-110 μM CC için 0.5-110 μM , gözlenebilme sınırları ise 0.35 μM ve 0.25 μM bulunmuştur. CdSeQDs-cMWCNTs/GCE oldukça iyi bir geri kazanım ile musluk suyunda HQ ve CC eş zamanlı belirlenmesinde başarıyla uygulandı.

Anahtar Kelimeler: eş zamanlı tayin, hidrokinon, katekol, kuantum nanodot, elektrokimyasal sensör

ABSTRACT

MS THESIS

**PREPARATION OF AN ELECTROCHEMICAL SENSOR FOR
SIMULTANEOUS DETERMINATION OF 1,2-DIHYDROXYBENZENE AND
1,4-DIHYDROXYBENZENE**

Elif Ezgi KAL

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE OF CHEMISTRY**

Advisor: Prof.Dr. Salih YILDIZ

2020, 40

Jury

**Prof. Dr. Salih YILDIZ
Assoc. Prof. Salih Zeki BAŞ
Assoc. Prof. Özlem GÖKDOĞAN ŞAHİN**

A new electrochemical sensor based on CdSe quantum nanodots-multiwalled carbon nanotube composite film (CdSeQDs-cMWCNTs) was developed for highly selective simultaneous determination of 1,4-dihydroxybenzene (hydroquinone, HQ) and 1,2-dihydroxybenzene (catechol, CC) in 0.1 M phosphate buffer solution (pH 7.4). The optimized conditions, the performance factors, the correct electrode compositions of the prepared electrodes were examined. Under the optimized condition, CdSeQDs-cMWCNTs/GCE showed wide linear responses from 0.5 μM to 110 μM for HQ, and from 0.5 μM to 110 μM for CC, with the detection limits of 0.35 μM and 0.25 μM , respectively. CdSeQDs-cMWCNTs/GCE was successfully applied to the simultaneous determination of HQ and CC in tap water with satisfactory recovery.

Key words: simultaneous determination, hydroquinone, catechol, quantum nanodot, electrochemical sensor.

ÖNSÖZ

Tez çalışmamda deneyimlerini sabırla paylaşan ve destek olan saygıdeğer danışman hocam sayın Prof. Dr. Salih YILDIZ'a, deneysel çalışmalarımın her aşamasında yanımda olarak bilgisini, tecrübesini, hoşgörüsünü ve yardımlarını esirgemeyen, birlikte çalışmaktan onur duyduğum değerli hocam Doç. Dr. Salih Zeki BAŞ'a, deneysel çalışmalarımda kullandığım kadmiyum selenür kuantum noktalarının sentezini gerçekleştiren Dr. Canan BAŞLAK'a, tez çalışmam boyunca desteğini gördüğüm meslektaşım Burak YAPICI'a, hayatımın her döneminde sevgisi ve desteğiyle beni yalnız bırakmayan canım dostum Burcu YILMAZ DEMİRTAŞ'a, oğulları Ali Mert ve Demir'e, tezin yazımı sırasında bilgilerini desteklerini esirgemeyen canım kardeşim Özge LEGOZ'a ve eşi Harun LEGOZ'a, tüm hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini, anlayışlarını esirgemeyen canım annem ve babama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Elif Ezgi KAL
Konya, 2020

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGE DİZİNİ	xi
1.GİRİŞ	1
1.1. Fenolik Bileşikler.....	3
1.2. Karbon Nanotüpler (CNTs) ve Kuantum Noktalar (QDs).....	5
1.3. Sensörler	6
1.3.1. Elektrokimyasal sensörler.....	6
1.4. Elektrokimyasal Sensörlerin Performans Kriterleri.....	7
1.4.1. Duyarlık	7
1.4.2. Seçicilik	8
1.4.3. Gözlenebilme sınırı ve doğrusal çalışma aralığı.....	8
1.4.4. Cevap süresi	8
1.4.5. Tekrarlanabilirlik ve tekrar üretebilirlik	8
1.4.6. Kararlılık.....	9
1.4.7. Raf ömrü	9
1.5. Elektrokimyasal Elektrotlar ve Hücre Bileşenleri	9
1.5.1. Karbon elektrot çeşitleri.....	11
1.5.2. Voltametrik Yöntemler	12
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	14
3.MATERYAL VE YÖNTEM	18
3.1.Kullanılan Kimyasal Maddeler	18
3.2.Kullanılan Cihazlar ve Elektrotlar	18
3.3. Yöntemler	19
3.3.1. CdSe QDs Sentezi.....	19
3.3.2. Sensörün CdSeQDs-MWCNTs/GCE Hazırlanması.....	19
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	21
4.1.Karakterizasyon	21
4.2. Girişim Çalışması	26
4.3. CdSeQDs-cMWCNT/GCE Analitik Performansı	27
4.4. Üretebilirlik, Tekrarlanabilirlik ve Kararlılık	30

4.5. Örnek Analiz.....	31
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	32
KAYNAKLAR.....	34
ÖZGEÇMİŞ.....	40



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

nm	: Nanometre
μ M	: Mikromolar
M	: Molarite
mV	: Milivolt
Rpm	: Dakikadaki dönüş sayısı
V	: Potansiyel

KISALTMALAR

CC	: Katekol
CdHgTe	: Kadmiyum civa tellürid
CdO	: Kadmiyum oksit
CdS	: Kadmiyum sülfür
CdTe	: Kadmiyum tellürid
CdTeSe	: Kadmiyum tellürid selenür
CNT	: Karbon nanotüp
CPE	: Karbon pasta elektrot
CV	: Dönüşümlü voltametri
DPV	: Diferansiyel puls voltametri
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
EPA	: Çevre Koruma Ajansı
EU	: Avrupa Birliği
GCE	: Camsı karbon elektrot
HgTe	: Civa tellür
HQ	: Hidrokinon
MOF	: Metal-organik kafes
MWCNTs	: Çok duvarlı karbon nanotüp
OA	: Oleik asit
ODE	: 1-oktadesen
OLA	: Oleilamin
PBS	: Fosfat tampon çözeltisi
QDs	: Kuantum noktalar
RSD	: Bağlı standart sapma
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SWCNTs	: Tek duvarlı karbon nanotüp
SWV	: Kare dalga voltametri
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
TOP	: Trioktil fosfin
TOPO	: Trioktil fosfin oksit
UV-VIS	: Ultraviyole-görünür spektroskopisi
XRD	: X ışınları kırınımı cihazı
MOF	: Metal-organik kafes

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. HQ ve CC yükseltgenme reaksiyonları	4
Şekil 1.2. a. Tek duvarlı karbon nanotüp b.Çok duvarlı karbon nanotüp.....	5
Şekil 1.3. Elektrokimyasal hücre bileşenleri	10
Şekil 3.1. CdSeQDs-cMWCNTs/GCE hazırlanması	20
Şekil 4.1. a.CdSe QD'ların XRD analizi (CdSe QD'ların TEM görüntüsü) b.CdSe nanokristallerinin Raman spektrumları (CdSeQDs-cMWCNTs'ün SEM görüntüsü) c. CdSeQDs-cMWCNTs'ün EDX analizi.....	22
Şekil 4.2. CdSe QD'ların absorpsiyon ve floresans spektrumu (Farklı artış zamanlarında CdSe QD'ların floresans spektrumları)	23
Şekil 4.3. a. 50 mVs ⁻¹ tarama hızında 0.1 M PBS (pH 7.4) 60 µM HQ varlığında GCE, cMWCNT/GCE ve CdSeQDs-cMWCNTs / GCE elektrotlarının CV görüntüleri b. 50 mVs ⁻¹ tarama hızında 0.1 M PBS (pH 7.4) 60 µM CC varlığında GCE, MWCNTs / GCE ve CdSeQDs-cMWCNTs / GCE elektrotlarının CV görüntüleri c. 50 mVs ⁻¹ tarama hızında 0.1 M PBS (pH 7.4) 60 µM CC + 60 µM HQ varlığında CdSeQD-cMWCNTs/GCE CV görüntüleri d. 0.1 M PBS (pH 7.4) 60 µM CC + 60 µM HQ varlığında ve CdSeQDs-cMWCNTs /GCE DPV görüntüsü e. 0.1 M PBS (pH 7.4) 60 µM CC ve 60 µM HQ CdSeQDs-cMWCNTs/ GCE DPV görüntüsü.....	25
Şekil 4.4. CdSeQDs-cMWCNTs/GCE 0.1 M PBS (pH 7.4) DPV görüntüleri a. 50 µM Zn (NO ₃) ₂ , 50 µM MgCl ₂ , 50 µM CaCl ₂ , 50 µM NaCl ve 10 µM HQ + 10 µM CC b. 50 µM H ₂ O ₂ ve 10 µM HQ + 10 µM CC c. 50 µM RC ve 10 µM HQ + 10 µM CC d. 50 Ph ve 10 µM HQ + 10 µM CC.....	27
Şekil 4.5. a. 0.1 M PBS (pH 7.4) de farklı HQ ve CC konsantrasyonları içeren CdSeQDs-cMWCNT / GCE'nin DPV eğrileri b. HQ ve CC için tespiti için kalibrasyon eğrileri.....	30

ÇİZELGE DİZİNİ

Tablo 4.1. HQ ve CC tespiti için rapor edilen rapor edilen algılama sistemlerinin analitik performansının karşılaştırılması	29
Tablo 4.2. Musluk suyu örneğinde HQ ve CC geri kazanımı.....	31



1. GİRİŞ

Ekolojik denge üzerinde etkili olan çevre kirliliğinin birçok nedeni olmasına karşın, nüfus artışı ve endüstrileşmenin etkisi çevre kirliliğinin başlıca sebepleri arasındadır. Yerleşim alanlarındaki yoğun nüfus artışı, insanların içme ve kullanma suyu ihtiyaçlarının karşılanmasında ve kullanılan suların arıtılmasında giderek artan problemleri de beraberinde getirmektedir (Coskun ve ark., 2008). 21. yüzyılda teknoloji, bilim ve sanayinin hızla gelişmesi, hızlı ve düzensiz kentleşme, artan enerji ihtiyacı ve değişen tüketim alışkanlıkları çevre sorunlarının da hızlı bir şekilde artmasına sebep olmaktadır. İnsanların su ihtiyaçları, artan nüfus, bir yandan hayat standartlarının yükseltilmesi için girişilen faaliyetler, öte yandan da kıt olan tatlı su kaynaklarının hissedilir biçimde azalmaya başlaması sebebiyle daha da artmıştır. Şehirler büyüdükçe su rezervi herkesin hayal ettiğinden çok daha hızla azalmaktadır. Önümüzdeki yıllarda dünya nüfusunun 2/3'si su konusunda günlük sorunlarla karşılaşılabilir. Ekonomiler büyüdükçe ve ülkeler geliştikçe daha fazla su kullanılmaktadır ve olanı da kirlenmektedirler. Daha yüksek sıcaklıklar ve daha az yağmur bunların hepsi bir araya gelip toplumları daha az istikrarlı hale getirecektir. Dolayısıyla su günümüzde değeri hızla artan hatta stratejik önem kazanan bir madde haline gelmiştir. Su insanlar ve diğer canlıların var olması ve varlığını devam ettirebilmesi için vazgeçilemez bir unsurdur. Suyun olduğu yerler yaşam alanları olurken su kıtlığı olan yerler canlılığın zor ve çetin mücadelelerin verilmek zorunda olduğu alanlar olmuştur. Bu tez çalışmasında su kirliliğine neden olan fenolik bileşiklerden doğa da her yerde bulunan 1,4 dihidroksibenzen (hidrokinon,HQ) ve 1,2 dihidroksibenzen (katekol, CC) dihidroksibenzen izomerlerin tayini için yeni bir sensör geliştirilecektir. HQ ve CC türevleri boya, kozmetik, antioksidan, böcek ilacı, ilaç ve fotoğrafçılık kimyasallarının hazırlanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır (Khodaei ve ark., 2008; Velmurugan ve ark., 2017). Bu bileşikler çok düşük düzeyde bile insan sağlığı için oldukça toksiktir (Yuan ve ark., 2013). Çevre Koruma Ajansı tarafından yayınlanan rapora göre HQ ve CC maddelerinin kullanımı baş ağrısı, yorgunluk, kulak çınlaması, baş dönmesi, mide bulantısı, iç organlar da ödem, insanlar da cilt tahrişi ve hayvanlarda merkezi sinir sisteminin bozulmasına neden olabilir. Bu maddeler su kaynaklarına girdiklerinde bozulmadıkları için çevre ve tüm canlılar için ciddi bir tehdit oluştururlar (Song ve ark., 2015). Bu sebeple, bu maddelerin yüksek hassasiyet ve seçicilik tespiti çok önemlidir. Elektrokimyasal yöntemin (düşük maliyet, hızlı tepki, basit işlem vb.) diğer analitik

yöntemlere göre avantajları göz önüne alındığında, bu maddeleri tanımlamak için elektrokimyasal yöntemlerin kullanılması iyi bir alternatiftir. Bununla birlikte, HQ ve CC'nin benzer kimyasal yapıları, bu maddelerin modifiye edilmemiş elektrotlarda elektrokimyasal oksidasyonunda piklerin üst üste çakışmasına neden olur (Song ve ark., 2015). Bu sorunun üstesinden gelmek için çalışma elektrodu, karbonlu malzemeler, metal nanopartiküller, metal oksit nanopartiküller gibi çeşitli malzemelerle modifiye edilerek oluşturulur (Erogul ve ark., 2015; Tashkhourian ve ark., 2016; Li ve ark., 2018). Bu malzemelerin bir kombinasyonu ile, mevcut özelliklerini sinerjik bir etki geliştirmek için yeni hibrit malzemeler de hazırlanabilir. Benzer şekilde, kadmiyum selenür kuantum noktaları (CdSeQDs) ve çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNTs) kullanılarak hazırlanan kompozit nanomalzemedan oluşur.

Kuantum noktalar (QDs) yarı iletken bir parçacık olarak benzersiz özelliklere sahiptir. Elektronların güçlü hapsedme özellikleri, kuantum noktaların (QDs) optik ve elektronik yapılarında değişikliklere neden olur (Jin ve ark., 2004; Tedsana ve ark., 2013). Geniş absorpsiyon, boyuta göre ayarlanabilir dar emisyon dalga boyu, yüksek floresan kuantum verimleri gibi benzersiz özellikleri sensör teknolojisinde çok fazla araştırmaya yol açmıştır (Adegoke ve ark., 2013; Tedsana ve ark., 2013).

Dolayısıyla yarı iletken ve organik fluoressan boyalarla karşılaştırıldığında, QD'ler önemli avantajlar sergiler. CdSe QD'ler ve kompozit CdSe bazlı nano heterojen yapılar, optik ve optoelektronik cihazlar, güneş hücreleri, biyofizik deneylerde floresan etiketler ve diğer birçok uygulama için potansiyel aktif ortam olarak yoğun şekilde çalışılmaktadır (Kongkanand ve ark., 2008; Wang ve ark., 2013). QD'ler genellikle stabilize edici olarak yüzey aktif maddeler ve polimerlerle birlikte saf elde etme yöntemleri kullanılarak hazırlanmıştır (Samadi-maybodi ve ark., 2014). II-VI yarı iletken nano kristallerin doğrudan sentezi için farklı alternatif yüzey aktif maddeler örneğin CdS, CdTe, CdHgTe, HgTe, CdTeSe kuantum noktalar (QDs) kullanılabilir (Liang ve ark., 2009; Cao ve ark., 2010; Chen ve ark., 2011; Baslak ve ark., 2014; Chen ve ark., 2014). Karbon nanotüpler (CNTs) geniş yüzey/hacim oranı, yüksek elektronik iletkenlik gibi yapısal, elektriksel ve mekanik özellikleri nedeniyle birçok alanda yaygın olarak tercih edilmiştir (Chu ve ark., 2010). Hızlı elektron transfer yetenekleri onları kimya, biyokimya, kimya mühendisliği vb. alanlardaki potansiyel uygulamalar için çok faydalı hale gelmektedir. Özellikle karbon nanotüpler (CNTs) sensör uygulamalarında çeşitli elektroaktif analitlere yönelik elektrokatalitik aktivite gösterir (Chu ve ark., 2007). Bu tez çalışmasında, su kirliliğine neden olan fenolik bileşiklerden

dihroksibenzenin izomerlerinden olan hidrokinon (1,4-dihidroksibenzen, HQ) ve katekol (1,2-dihidroksibenzen, CC) tayini için yeni bir sensör geliştirilmesi amaçlanmıştır.

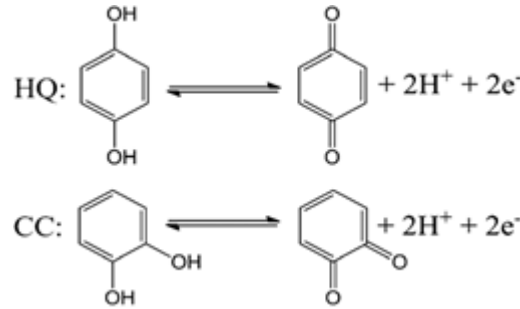
Bu çalışma, hidrokinon (HQ) ve katekol (CC)'ün eş zamanlı tayini için CdSe kuantum nanotüpler (QDs) ve çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNTs) ile hazırlanan kompozit filmin elektrokimyasal davranışını ve sensör performansını sunmaktadır. Ayrıca, boş camı karbon elektrot (GCE) ve cMWCNTs/GCE elektrotları ile karşılaştırıldığında, CdSeQDs-cMWCNTs/GCE, HQ ve CC'nin iyi tanımlanmış tayini için oldukça iyi elektrokatalitik aktivite sergilemektedir.

1.1. Fenolik Bileşikler

Fenolik bileşikler yüksek oranda zehirli bileşiklerdir. Fenoller kömür dönüştürme ve petrol arıtma prosesleri ile reçine, plastik, boya ve tekstil endüstrilerinin sulara salınan kirleticileri arasındadır. Fenol, patlayıcı, ilaç, gübre, boya, tekstil ve plastik gibi ürünlerin üretiminde sıklıkla kullanılmaktadır (Wang ve ark., 2002). Fenolik bileşiklere deri ya da ağız yoluyla uzun süreli maruz kalınması akciğer, karaciğer, böbrek ve genito-üriner sistem bozukluklarına neden olmaktadır. Toksikiteyi göz önüne alındığında fenollerin değişik matris ortamlarında düşük seviyede hassas tayinleri için güvenilir analitik yöntemlere ihtiyaç vardır. Bu amaçla kemilüminesans, gaz kromatografisi, sıvı kromatografisi, spektrometri ve kapiler elektroforez gibi bazı teknikler sıklıkla kullanılmaktadır. Ancak, bu teknikler yerinde ölçüm için uygun olmamasının yanı sıra, pahalı, zaman alıcı ve bazen zenginleştirme ve özütleme işlemleri gerektirebilir (Lourenço ve ark., 2006; Yin ve ark., 2011).

Fenol ve türevlerinin eş zamanlı olarak hızlı ve doğru bir şekilde tayini büyük öneme sahiptir. Su numunelerinde fenol ve türevlerinin tayini için genellikle spektrofotometri ve kromatografi gibi yöntemler kullanılmaktadır (Pocurull ve ark., 1996). Bu tekniklerin bazıları pahalı, zaman alıcı, ön deriştirme ve ekstraksiyon basamaklarına da gerek duyulabilmektedir. Elektrokimyasal yöntemler özellikle de çeşitli materyaller ile modifiye edilerek hazırlanan amperometrik sensörler, seçicilik göstermeleri, düşük maliyetli analiz sağlamaları, otomasyona ve küçültülebilmeye uygun olmalarından dolayı fenolik bileşiklerin tayini için kullanılmaktadır (Shan ve ark., 2002; Liu ve ark., 2003).

Fenol türevleri arasında yer alan 1,2-dihidroksibenzen ve 1,4-dihidroksibenzenin eş zamanlı elektrokimyasal tayini için hazırladığımız elektrokimyasal sensör yüzeyinde Şekil 1.1’de gösterilen yükseltgenme reaksiyonlarının gerçekleşmesi sonucunda elde edilecek akım cevapları incelenmiş ve sensörün analitik performansı belirlenmiştir.



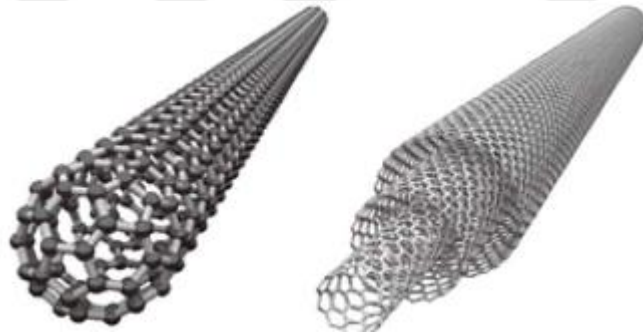
Şekil 1.1. HQ ve CC yükseltgenme reaksiyonları (Feng ve ark., 2014)

Dihidroksibenzenin iki önemli izomeri olan hidrokinon (HQ,1-4 dihidroksibenzen) ve katekol (CC,1-2dihidroksibenzen) yaygın biçimde boya, kozmetik, antioksidan ve ikincil renklendirme maddeleri olarak kullanılmaktadır (Wang ve ark., 2003). Bu iki maddenin ekolojik çevredeki düşük çözünürlüğü ve yüksek toksik oranından dolayı kozmetik de, ilaç da ve çevrede bulunması çevresel kirliliğe ve insan sağlığında yüksek derecede riske sebep olmaktadır (Shen ve ark., 2016). Bu nedenle, Çevre Koruma Ajansı (EPA) ve Avrupa Birliği (EU), katekol ve hidrokinonu öncelikli kirleticileri listelerinde bulundurmaktadırlar (Yang ve ark., 2013). Çin’in ulusal standartlarına göre kabul edilebilir fenolik bileşik emisyon miktarı 0,5 mg/mL’dir (Yin ve ark., 2011). Benzer yapılarından ve özelliklerinden dolayı bu iki hidroksibenzen izomeri tayin edilirken genellikle bir arada bulunur ve girişime sebebiyet vermektedir (Fan ve ark., 2016). Genellikle, elektrot üzerindeki karbon bazlı nanomateryal, metal nanotaneçik, polimerler gibi farklı maddelerin modifikasyonu ile hazırlanan elektrokimyasal sensörler katekol (CC) ve hidrokinon (HQ)’nun hassas tayininde kullanılmaktadır. Çoğunlukla elektrokimyasal sensörlerin hazırlığında ve metal iyonlarda, organik küçük moleküllerde ve hatta biyomakromoleküllerin belirlenmesinde, camsı karbon elektrot, altın elektrot ve platin elektrot geleneksel olarak kullanılan elektrotlardır. Son zamanlarda dikkate değer çabalar, tek kullanımlık analitik araçları basit, uygun maliyetli ve yüksek algılama kabiliyeti ile geliştirmeye (indiyum kalay oksit cam bazlı elektrot, kalem elektrot ve GP (kağıt bazlı elektrot gibi) yönlendirmiştir (Fan ve ark., 2016). Nanobilim ve nanoteknolojinin gelişmesiyle çeşitli

sensörler ile çalışabilmek için kuantum noktalarının kullanımı (QDs) elektronik, katalitik ve biyouyumluluk özellikleri nedeniyle araştırma konusu olmuştur (Tang ve ark., 2014).

1.2. Karbon Nanotüpler (CNTs) ve Kuantum Noktalar (QDs)

Karbon nanotüpler 1991 yılında silindir şeklinde C_{60} yani fullerenlerin ark boşalımı buharlaştırılma yöntemiyle üretilmesi sırasında Iijima tarafından bulunmuştur. İlk karbon nanotüpler çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNTs) olarak bulunmuştur (Iijima, 1991) . İki yıl aradan sonra tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) bulunmuştur (Iijima ve Ichihashi, 1993). Tek duvarlı karbon nanotüp bir grafen tabakasının silindir oluşturmasına benzer; çok duvarlı karbon nanotüp tek merkezli iç içe geçmiş nanotüplerin oluşturduğu şekile benzer (Reynhout ve Reijenga, 2003). Karbon nanotüpler (CNTs); yüksek elektriksel iletkenlik, mekanik dayanım, kimyasal kararlılık, yüksek moleküler ölçekli esneklik sağlamaktadır (Ajayan, 1999).



Şekil 1.2. Tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nanotüp (Cividanes ve ark., 2014)

Kuantum noktalar; 2 ile 12 nm arasında çapa sahip, yarı-iletken nanoparçacıklar olup UV ışık altında boyutlarına bağlı olarak farklı ve yüksek lüminesans özellik gösterirler. Kolay hazırlanırlar. Düşük toksisite gösterirler. Suda çözülebilir olmaları ve floresans özelliklerin kararlılığından dolayı tercih edilirler.

1.3. Sensörler

Son yıllarda, sensör alanındaki gelişmelerin önemli ölçüde arttığı göz önüne alındığında, her bir sensör için kullanılan yöntemin farklı olmasına karşılık (biyosensör-elektrokimyasal sensörler vb.) çalışma prensipleri ortaktır. Temel olarak, belirli bir analite veya analit türüne karşı sensörlerin seçici davranmasını sağlayan bir tanıma birimi ve bu analit veya analit türünün ölçülebilen bir elektronik sinyale dönüşümünü sağlayan bir çevirici içerdiği belirtilebilir; çıkan sinyal örnekteki analit miktarı hakkında bilgi verir ve bu sinyal optik, termal ve elektrokimyasal olmak üzere bir çok yöntemle sağlanabilir. Son dönemlerde ucuz, yapılışının kolay olması yüksek duyarlılık ve seçiciliğe sahip olması faktörleri göz önüne alındığında elektrokimyasal sensörler daha çok tercih edilmektedir.

1.3.1. Elektrokimyasal sensörler

Elektrokimya, bir maddenin kimyasal dönüşümlerle oluşan fiziksel hal durumlarının kimyasal enerjiden elektrik enerjisine dönüşmesini inceleyen bilim dalıdır. Elektrokimya yükseltgenme indirgenme reaksiyonlarını içeren redoks tepkimelerini içermektedir. Bu tepkimelerin davranışı elektrokimyasal hücre denilen çalışma ortamında gerçekleşir. Elektrokimyasal yöntemler, hızlı ölçüm, ucuz ve minyatürize edilebilme gibi özelliklerinden dolayı kullanılmaktadır (Wang ve ark., 2002; Liu ve ark., 2003). Bir elektrokimyasal sensörün temel çalışma prensibi ise; elektrot çözücü sistemine elektriksel bir etki uygulanarak sistemin verdiği cevaba göre sistem hakkında bilgi alma esasına dayanır. Maddelerin elektrokimyasal özelliklerinden yararlanılarak farklı yükseltgenme basamağında bulunan türlerin akım, potansiyel, yük gibi elektrokimyasal özelliklerini ölçer, kimyasal parametreler ile aralarındaki ilişkileri araştırarak kimya ile elektriğin etkileşimini inceler. Ölçülen parametreler, genel olarak teknik ile ilgili bilgi verir. En çok kullanılan yöntemlerden biriside voltametridir (Çekirdek, 2005).

Sensör, çalışma prensibinin bir gereği olarak ölçülebilir bir fiziksel niceliğe ihtiyaç duyar ve bu fiziksel niceliği işlenebilen bir sinyale dönüştürür; bu sinyal elektrik, optik veya mekanik gibi değişik enerji türleri olabilir. Ancak yine de şu anda yaygın olarak kullanılan sensörlerin birçoğu fiziksel miktarları elektrik enerjisine

dönüştürmektedir (Duffy ve Moore, 2017). Elektrokimyasal sensörleri çeşitli gruplara ayırabiliriz.

Amperometrik sensörler

Belirli bir potansiyeldeki akım şiddetinin ölçümü esas alınmaktadır. Söz konusu akım yoğunluğu, çalışma elektrodun da yükseltgenen ya da indirgenen elektroaktif maddelerin konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak tanımlanmaktadır. Bu akım, derişim ile ilişkilendirilmektedir.

Potansiyometrik sensörler

Bir çalışma elektrodu ve referans elektrot arasında oluşan potansiyel değerlerin ölçüldüğü elektrokimyasal bir yöntemdir. Potansiyometri, bir referans ve çalışma elektrot arasındaki potansiyel farkının ölçülmesini esas almaktadır ve belirlenen elektrot potansiyeli doğrudan analit derişimini tanımlamaktadır. Potansiyometrik sensörlerin düşük hassasiyet, spesifik olmayan etkileşimlere cihazdan kaynaklı sinyal alınması gibi büyük problemleri vardır. Özellikle sinyal/gürültü oranı analitik problemlere sebep olabilmektedir (Bağrıyanık, 2011). Akımın sifıra yaklaştığı ve derişimin bir fonksiyonu olarak potansiyelin belirlendiği bir yöntemdir. Bu yöntemde akım geçişi olmaz.

Kondüktometrik sensörler

Kimyasal bir reaksiyon sonucunda metal elektrotlar arasındaki iletkenlik değişimi ölçülmektedir.

1.4. Elektrokimyasal Sensörlerin Performans Kriterleri

1.4.1. Duyarlık

Ölçüm ortamına eklenen analit konsantrasyonu ile elde edilen sinyal değerleri arasındaki kalibrasyon eğrisinin doğrusal kısmının eğimi olarak tanımlanır. Bu eğrinin eğiminin büyüklüğü elektrokimyasal sensörün duyarlılığının bir ölçüsüdür. Duyarlık, birim aktivite başına ölçüm sinyalin de meydana gelen değişiklikler olarak tanımlanır.

1.4.2. Seçicilik

İdeal bir sensör, yalnızca hedef analitin derişimindeki değişikliklere cevap vermeli ve girişim yapabilecek türlerden etkilenmemelidir.

1.4.3. Gözlenebilme sınırı ve doğrusal çalışma aralığı

Gözlenebilme sınırı, optimum çalışma koşullarında sensör ile tayin edilebilen en küçük derişim değeri olarak adlandırılır (Gründler, 2007). Hazırlanan sensör ile yapılan çalışmalarda, doğru ölçüm alınabilmesi için ölçüm ortamına analitin belirli miktarlarda ilave edilmesiyle değişen analit konsantrasyonu ile sinyal değişimlerinin doğrusal eğilim gösterdiği lineer bölgeyi tanımlamak gerekmektedir. Doğrusal çalışma aralığının mümkün olduğunca geniş olması istenir. Bu genişlemenin düşük derişim (gözlenebilme sınırı) yönünde olması için kullanılan cihazlar oldukça karışık ve pahalıdır.

1.4.4. Cevap süresi

Ölçüm ortamına analitin eklenmesiyle meydana gelen sinyal değişiminin tekrar kararlı hal değerine ulaştığı zamandaki aralığı olarak tanımlanmaktadır. İdeal bir sensörün cevap süresinin kısa olması istenmektedir. Cevap süresi, kararlı hal akımının %90'ına ya da %95'ine ulaşması için geçen süre olarak tanımlanmaktadır (Thévenot ve ark., 2001).

1.4.5. Tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik

Hazırlanan bir sensör ile elde edilen deney verilerinin birbiriyle uyumlu olmasına tekrarlanabilirlik denir. Bir zaman periyodu boyunca yapılan ölçüm sonuçlarının bir serisinin yayılmasının ölçüsüdür. Bu genellikle doğrusal çalışma aralığındaki analit derişimleri için belirlenir. Aynı şekilde hazırlanan farklı sensörlerin birbiri arasındaki uyum ise tekrar üretilebilirliktir.

1.4.6. Kararlılık

Aynı sensör ile ne kadar çok sayıda ölçüm yapılabilmesine imkan sağlamasıyla ölçülmektedir. Kararlılık yüksek olursa aynı sensörü kullanarak çok sayıda analizin yapılabilmesi mümkün olur ve böylece maliyet azaltılır.

1.4.7. Raf ömrü

Optimum çalışma koşulları altında sensörün duyarlılığını koruduğu süre olarak tanımlanabilir.

1.5. Elektrokimyasal Elektrotlar ve Hücre Bileşenleri

Elektrokimyasal ölçümler, elektrot-çözelti ara fazında elektriksel özellikleri ve elektrot tepkimelerinin verdiği cevap baz alınarak ölçülür. Kimyasal fazlardan biri, içindeki serbest iyonların hareketi ile yükün taşındığı elektrolit kısım, ikinci faz ise elektronlarla yükün taşındığı elektrot kısım. Elektrot-çözelti arasında oluşan ara yüzeyin özelliklerinin çalışıldığı sisteme elektrokimyasal hücre denir.

Elektrokimyasal ölçümler; genelde iki elektrotlu ve üç elektrotlu çalışma prensibine uygundur. İki elektrotlu hücrelerde referans elektrot ve çalışma elektrodu bulunur. Referans elektrodun tersinir özellik göstermesi istenmektedir ve potansiyeli, çözültiden akım geçmesiyle değişmez. İdeal referans elektrot kullanılmasına rağmen; çalışma elektrodunun potansiyeli çözülti direncinden dolayı değişmektedir. Bu çözülti direncini önlemek için, direnci düşük çözültinin kullanılmaması ve çalışma ile referans elektrotların birbirine çok yakın yerleştirilmesi gereklidir. Bu sorunları ortadan kaldırmak için üç elektrotlu hücreler tasarlanmıştır. Üç elektrotlu sistemde referans elektrodu, çalışma elektrodu ve karşıt elektrot bulunmaktadır. Akım referans elektrot üzerinden geçemez. Potansiyel, çalışma elektrodu ile referans elektrot arasında kontrol edilir; hücreden geçen akım, çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasında ölçülmektedir.

Potansiyeli değişen elektrot çalışma elektrodudur; platin, civa, altın, paladyum, karbon elektrot (camsı karbon, grafit, karbon pasta elektrot, modifiye karbon pasta elektrotlar) elektrotlar kullanılmaktadır. Bir çalışma elektrodu, çalışılan potansiyel

aralıklarında inert olmalı, yüksek iletkenliğe sahip olmalıdır. Karşıt elektrot (yardımcı elektrot) çalışma elektrodunun geriliminin kıyaslandığı elektrottur ve analit bileşiminden bağımsız olarak tekrar edilebilir, kararlı ve sabit bir potansiyel sağlar. Pt, Au yaygın olarak kullanılan karşıt elektrotlardır. Referans elektrot (akım taşıyıcı elektrot) sinyal kaynağından çıkan elektriğin çözelti içerisinde geçerek çalışma elektroduna aktarılmasını sağlar. Elektrot potansiyeli ne olduğu bilinen yarı hücrelerdir. Referans elektrodun potansiyeli sabit kalıp diğer elektrotlar için karşılaştırma görevi görmektedir. İntert iletken maddelerden Ag/AgCl (doymuş KCl çözeltisi), Hg/Hg₂Cl₂ (kalemel), standart (normal) hidrojen elektrotlardan oluşmaktadır. Deney şartlarında (basınç, sıcaklık vb.) değişimlerden etkilenmemelidir (Çekirdek, 2005).

Elektrokimyasal hücrede karşıt elektroda göre çalışma elektrodunun potansiyel farkı kontrol edilir (Skoog ve ark., 1998). Elektroda negatif gerilim uygulanması ile elektronların enerjisi artar, elektrolizdeki türlerin değerlilik enerji düzeyine ulaşıldığında elektronlar, elektrottan çözeltiliye akar ve indirgenme akımı meydana gelir. Benzer bir şekilde elektroda pozitif gerilim uygulandığında elektronların enerjisi düşer, çözelti ortamındaki enerji düzeyi uygun olan elektronlar elektroda akar ve yükseltgenme akımı meydana gelir. Bu süreçte türlerin standart gerilimi (E_0) etkilidir.



Şekil 1.3. Elektrokimyasal hücre bileşenleri

Elektrokimyasal voltametrik çalışmalar elektroda uygulanabilecek kompozit madde, modifiye edilen kimyasal, potansiyel çalışma aralığının sınırları, kullanılan çözücü gibi bazı parametrelere bağlıdır. Su, elektrokimyasal ölçümler de kullanılabilir iyi bir çözücüdür. Çok sayıda ve türde maddeyi çözebilmesi, saflık derecesinin yüksek olması, ucuz olması başlıca avantajlarından. Büyük moleküllü organik bileşikler çözmemesi dezavantajlarıdır.

1.5.1. Karbon elektrot çeşitleri

- Camsı karbon elektrot (GCE)
- Karbon pasta elektrot (CPE)
- Kalem grafit elektrot (PGE)
- Perde baskılı karbon elektrot (SPCE)

Camsı karbon elektrot

Geniş potansiyel aralığında çalışması, tekrarlanabilir ve tekrar kullanılabilir yüzeye sahip olması, kimyasal tepkimelere girmemesi önemli avantajlarıdır.

Karbon pasta elektrot (CPE)

Camsı karbon elektrot ve çeşitli metal karbon elektrotlar gibi genel katı elektrotlardan farklı olarak, karbon parçacıklardan oluşur ve hidrofobiktir ve daha az çözünür yüzeyler biriktirebilir. Bu birikme işlemi, yüzey aktif maddelerin substratlar üzerindeki artırıcı etkileri ile güçlendirilir.

Kalem grafit elektrot (PGE)

Tek kullanımlık olması, tekrarlanabilir olması ve ucuz maliyet kalem grafit elektrotların tercih edilmesini arttırmaktadır (Karadeniz ve ark., 2003).

Perde baskılı karbon (grafit) elektrot (SPCE)

Tek kullanımlık perde baskılı elektrotlar son yıllarda gelişmeye başlamıştır. DNA biyosensör gelişmesine katkı sunan mikroçip teknolojisinde uygulanmaktadır. Bu elektrotların tekrarlanabilirlikleri iyi olmasına karşın yüksek maliyetlere sebep olmaktadır.

1.5.2.Voltametrik yöntemler

Voltametrik yöntemler, bir indikatör elektrodun ya da çalışma elektrodunun polarize olduğu durumda akımın, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesinden yararlanılarak ölçüm yapılmasına dayalı elektroanalitik yöntemlerdir (Skoog ve ark., 2004). Başka bir ifadeyle, durgun bir çözelti ortamında uygulanan potansiyele karşı çalışma elektrodunun verdiği akımın incelenmesine dayanan elektrokimyasal ölçme teknikleri genel olarak voltametri başlığı altında yer almaktadır (Gosser, 1993).

Elektrokimyasal hücreye değişen büyüklükte potansiyel uygulanır ve uygulanan potansiyel karakteristik akım cevaplarını oluşturur. Voltametrde en çok kullanılan uyarma sinyalleri şekilleri verilmiştir (Kissinger ve Heineman, 1996). Bu voltametrik sinyaller; dönüşümlü, diferansiyel puls, kare dalga ve üçgen dönüşümlü dalgadır (Skoog ve ark., 1998).

1.5.2.1. Dönüşümlü voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri yöntemi özellikle indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarının termodinamiği, elektron aktarımının kinetik yapısı, adsorpsiyon (tutunma) veya difüzyon (taşınma) gibi olaylarının sonuçlarının açıklanmasında bilgi verdiği için sıklıkla tercih edilen bir yöntemdir. Elektrot potansiyeli kısa zamanda taranarak akımın potansiyelle değişimini gösteren eğriler elde edilmektedir.

1.5.2.2.Diferansiyel puls voltametri(DPV)

Bu teknikte akım her sinyal alımında iki defa ölçülür, önce uygulanan sinyalin başlangıcındaki potansiyeli daha sonra aynı sinyalin bitişindeki potansiyel ölçülür. Bu teknik normal puls tekniğinden daha duyarlı olup, duyarlılığı 10^{-7} - 10^{-8} M düzeyindedir. Ayrıca seçiciliği de yüksektir (Çekirdek, 2005).

Diferansiyel puls voltametri yönteminde çalışma elektroduna doğrusal bir potansiyel artışına sahip, sabit pulslar uygulanır. Potansiyelde bir artış olmadan önce ve pulsun bitişine yakın olmak üzere iki kere akım ölçülür. Bu iki akımın arasındaki fark

kaydedilir. Uygulanan potansiyele karşı bu belirlenen akım farkı grafiğe geçirilerek voltamogram oluşturulur (Monk, 2008).

1.5.2.3.Kare dalga voltametri (SWV)

Kare dalga voltametri geniş genlikli bir diferansiyel ölçüm tekniğidir. Basamakların üst üste gelerek simetrik bir kare dalganın birleştirilmesiyle oluşan bir dalga şeklindedir. Her bir kare dalga dönüşümü için ileri yöndeki pulsun sonunda ve ters yöndeki pulsun sonunda olmak üzere akım iki kez ölçülür (Bockris ve Reddy, 2000; Bard ve Faulkner, 2001). Tersinmez reaksiyonlar için daha çok tercih edilir.



2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Tang ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, HQ ve CC tayini için MnO_2 -çok duvarlı karbon nanotüp kompoziti ile (MWCNTs) camısı karbon elektrot(GCE) modifiye edilmiştir. CC ve HQ tayini için elde edilen elektrokimyasal cevaplar incelendiğinde, boş camısı karbon elektroda göre, MWCNTs- MnO_2 /GCE elektrodunun indirgenme-yükseltgenme performansının arttığı gözlenmiştir. Çalışma HQ ve CC yükseltgenmesi üzerine temellendirilmiş ve voltametrik ölçümler 0,1 M pH 7.0 fosfat tamponunda elde edilmiştir. Hazırlanan sensörün doğrusal çalışma aralığı 5×10^{-7} - 8×10^{-5} M, gözlenebilme sınırları 5×10^{-8} HQ (S/N=3) , 8×10^{-8} M CC (S/N=3) olarak bulunmuştur. İki hafta depolama sonunda, elektrodun akım cevabının %92'sini koruduğu belirlenmiştir. Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Pb^{+2} , Ni^{+2} , Zr^{+2} , Fe^{+3} , Mg^{+2} , Cu^{+2} , NO_3^- , SO_4^{-2} , CO_3^{-2} , askorbik asidin ve ürik asidin girişim etkisi göstermediği belirlenmiştir(Tang ve Jin, 2015).

Goulart ve çalışma arkadaşları tarafından 2016 yılında yapılan çalışmada, bisfenol A (BPA), hidrokinon (HQ) ve katekol (CC) tayini için nikel oksit (NiO) nanopartikülleriyle çok duvarlı karbon nanotüpleri (MWCNTs) modifiye edilmiş ve camısı karbon elektrot (GCE) yüzeyine biriktirmişlerdir. MWCNTs/GCE ile NiO 0,008 mol L^{-1} ve pH 4 asetat tamponunda dönüşümlü voltamogramları incelenmiştir. Elektrodun doğrusal çalışma aralığı $4,9 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} – $3,5 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} , gözlenebilme sınırları BPA, HQ ve CC için sırasıyla $2,8 \times 10^{-8}$ mol L^{-1} , $2,7 \times 10^{-8}$ mol L^{-1} ve $5,9 \times 10^{-8}$ mol L^{-1} olarak belirlenmiştir. Ardışık üç tekrarın sonunda 0,1 mol L^{-1} pH 6 fosfat tamponunda $1,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} BPA'nın standart sapması % 1,75 bulunmuş ve bu sonuç NiO/MWCNT/GCE elektrodunun iyi tekrarlanabilirliğe sahip olduğunu göstermiştir. Elektrot dört hafta sonunda başlangıç aktivitesinin % 94,6'sını korumuştur(Goulart ve Mascaro, 2016).

Ganesh ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, hidrokinon (HQ) ve katekol (CC) tayini için eosin Y filmi fiziksel adsorpsiyon ile karbon pasta elektrota (CPE) modifiye ederek hassas, seçici ve tekrarlanabilir bir sensör geliştirmişlerdir. Hazırlanan elektrot HQ ve CC yükseltgenmesinden yararlanılarak 0,114 V-0,118 V'lar da dönüşümlü voltamogramları incelenmiştir. Gözlenebilme sınırları CC için 0,27 μM ve HQ için 0,79 μM belirlenmiştir. Ölçümlerin 1 mM eosin Y/CPE için 0,2 M ve pH 7,0 fosfat tamponunda Pt elektroda karşı, 25°C ortam sıcaklığında 0,1 Vs^{-1} 'da

alınmıştır, eosin Y/CPE de dihidroksibenzen izomerlerinin belirlenmesi için uyumlu sensör olduğu ve zehirli boya özelliği gösterdiği belirtilmiştir(Ganesh ve Swamy, 2016).

Zhong ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, poli(3-aminofenilboronik asit) (pAPBA) çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNTs) ile modifiye etmişler ve pAPBA/MWCNTs filmini camı karbon elektrot (GCE) yüzeyine biriktirmişlerdir. Hazırlanan sensör, TEM, SEM ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemleri ile karakterize edilmiştir. cis-diol molekül içeren boronik asit grupları (pAPBA/MWCNTs/GCE sensör); diferansiyel puls voltametri (DPV) ölçümlerinde doğrusal çalışma aralıkları HQ için $5,0 \times 10^{-7}$ - $4,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ ve CC için $7,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ belirlenmiştir. Amperometrik ölçümler 5 mL fosfat tamponunda (0,05 mol L⁻¹ pH 8,0) ve 1,12 mg APBA içeren -0,2 V- 1,2 V 50 mVs⁻¹'de alınmıştır. $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ pAPBA/MWCNTs/GCE katekol için yapılan tayin de 6 farklı elektrotan yapılan ölçümler sonucunda bağıl standart sapma (RSD) %1,4 bulunmuştur. Sensörün 15 günlük depolama sonunda cevabının %93,7'sini koruduğu görülmüştür(Zhong ve ark., 2015).

Fan ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, hidrokinon (HQ) ve katekol (CC) eş zamanlı tayini için grafit bazlı sensör geliştirilmeye çalışılmıştır. Fe(CN)₆^{3-/4-} nanopartikülleri soyulmuş grafit kağıdı ile (EGP) altın nanopartiküllerin (AuNPs) elektrokimyasal olarak biriktirilmesi yöntemi ile (AuNPs/EGP) sensör geliştirilmiştir. Hazırlanan sensörün doğrusal çalışma aralığı CC için $5,0 \times 10^{-7}$ - $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, HQ için $7,0 \times 10^{-8}$ - $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, gözlenebilme sınırı $4,13 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ ve $2,73 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ (S/N=3) belirtilmiştir. Sensörün beş ölçüm için tekrar üretilebilirliği CC ve HQ için %3,1 ve % 4,3 olduğu görülmüştür. 10 gün depolama sonucu, elektrot cevabının HQ için % 94,2 CC için % 93,8'i korumuştur. HQ ve CC'un eş zamanlı tayini için üç farklı su örneğinin de geliştirilen AuNPs/EGP sensörü başarıyla kullanılmıştır(Fan ve ark., 2016).

Lakic ve çalışma arkadaşları tarafından yılında yapılan çalışmada, HQ ve CC eş zamanlı tayini için ferrit nanomateryallere farklı miktarlar da kobalt takviye edilmiş ve karbon pasta elektrot (CPE) üzerine modifiye edilerek amperometrik sensörü hazırlanmıştır. Hazırlanan CoFerrite/CPE elektrodu SEM, XRD ve EIS teknikleri ile karakterize edilmiştir. Gözlenebilme sınırı; katekol (CC) için 0,15 µM hidrokinon (HQ) için 0,3 µM olarak belirlenmiştir. 2 µM CC ve HQ'un beş gün boyunca bir sensör ile yapılan ölçümler sonucunda bağıl standart sapmaları % 2,7 ve % 2,9 bulunmuştur. CC ve HQ'nun 2 µM konsantrasyonun da beş gün 5 ölçümün sonunda tekrarlanabilirliği

sırasıyla %3,0 ve %2,8 olarak belirlenmiştir. Co ($\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$) başlangıç cevabını %75'ini oranında korumuştur. Seçicilikte artış ve duyarlılık elde edilmiş ve musluk suyunda katekol ve hidrokinoon tayini için önerilen sensör başarılı bir şekilde uygulanmıştır(Lakić ve ark., 2016).

Zhang ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, hidrokinoon (HQ), katekol (CC), rekorsinol (RC) tayini için indirgenmiş grafen oksit kompozit (r-GO) ile karbon noktaları (CDs) modifiye etmişler ve camı karbon elektrot (GCE) yüzeyine biriktirerek yeni sensör geliştirmişlerdir. Grafen oksitin indirgenmesinden yararlanılarak (r-GO) yapılan çalışmada karbon noktaları arasındaki elektron iletişimi (CDs) hidrojen bağları ve π - π yığınlama kuvvetleriyle daha da güçlendirilmiştir. Hazırlanan CDs/r-GO/GCE sensör dönüşümlü voltametri (CV) ve diferansiyel puls voltametri (DPV), SEM, TEM, AFM yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Doğrusal çalışma aralıkları HQ, CC, RC için 0,5-1000 μM , 1,0-950 μM , 5,0-600 μM , gözlenebilme sınırları 0,17 μM , 0,28 μM , 1,0 μM (S/N=3). Sensörün musluk suyu, nehir suyu ve endüstriyel kanalizasyon su örneklerinden alınan numunelerde 5 mL'de 0,1 mM pH 7,0 fosfat tamponunda 6 ölçüm sonunda başlangıç miktarlarını % 98,7- % 101,7 arasında korumuştur. Sensörün CDs/r-GO/GCE 0,2 mM derişimde beş ölçüm için bağıl standart sapması % 2,3'dür. Elektrot iki hafta sonunda başlangıç seviyesinin sadece % 2,63'ünü azaltmıştır. Sensör musluk suyu, nehir suyu ve endüstriyel kanalizasyon suyunda başarıyla uygulanmıştır(Zhong ve ark., 2015).

Song ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, poli(dialildimetil amonyum klorür) maddesini çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNTs) ile grafen modifiyeli camı karbon elektrot (GCE) yüzeyine kaplanarak (MWCNTs-PDDA-GR/GCE) hidrokinoon (HQ) ve katekol (CC) tayini için yeni bir sensör geliştirilmiştir. MWCNTs-PDDA-GR sensörü geçirimli elektron mikroskobu (TEM) , elektrokimyasal empedans spektroskopisi(EIS) yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Modifiye elektrotun farklı potansiyellerde dönüşümlü voltamogramları iyi ($\Delta E_{pa}=120$ mV) sonuçlar verdiğini ortaya koymuştur. Ölçümler 0,2 mol L⁻¹ pH 7,0 fosfat tamponunda (PBS) -0,2 – 0,6 V potansiyelleri arasında alınmıştır. Doğrusal çalışma aralığı $5,0 \times 10^{-7}$ - $4,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, gözlenebilme sınırı HQ için $2,0 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹, CC için $1,8 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ (S/N=3), sensörün bir elektrot için tekrar üretilebilirliği % 2,4, sekiz elektrot için bağıl standart sapmaları % 3,76 HQ, % 3,48 CC bulunmuştur, üç hafta sonunda yükseltgenme pik akımında % 8,90 HQ % 8,31 CC miktarın da azalma gözlenmiştir. Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Ca⁺², Mg⁺², Cu⁺², Zn⁺², Al⁺³, NO₃⁻, SO₄⁻² akım artışına neden olmadığı ve Fe⁺³,

askorbik asit, ürik asit, fenol ve rekorsinolün herhangi bir girişim etkisinin bulunmadığı rapor edilmiştir(Song ve ark., 2015).

Tashkhourian ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, mezoporlu silikalar altın nanopartikülle temellendirilmiş karbon pasta elektrot (CPE) üzerine (AuNPs-MPS) modifiye edilerek hidrokinon (HQ) ve katekol (CC) tayini yapılmıştır. TEM (geçirimli elektron mikroskobu), FTIR spektroskopisi, XRD (X-ışını kırınım) yöntemleriyle karakterize edilmiştir. 120 mV gözlenen yükseltgenme pikleri HQ ve CC eş zamanlı belirlenmesini sağlamıştır. HQ için doğrusal çalışma aralığı 10,0 μ M - 1,0 mM, gözlenebilme sınırı 1,2 μ M, CC için doğrusal çalışma aralığı 30,0 μ M – 1,0 mM, gözlenebilme sınırı 1,1 μ M olarak belirlenmiştir. Ölçümler 0,1 M pH 7,0 fosfat tamponunda Ag/AgCl/KCl (3,0 M) referans elektrot ve Pt elektrota karşı -0,2 V - 0,4 V potansiyel aralıklarında alınmıştır. 1,0 mM beş elektrot için bağıl standart sapmaları (RSD) HQ için % 4,23, CC için % 4,43 olarak belirlenmiştir. Su örneklerinde sabit konsantrasyonda $1,0 \times 10^{-4}$ M HQ için % 98,7-104,3 aralıklarında ve CC için % 99,3-103,3 aralıklarında geri kazanım olmuştur (Tashkhourian ve ark., 2016).

Wang ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, L-sistein, ZnS/NiS@ZnS kuantum noktaları altın nanopatiküler (AuNPs) ile camsı karbon elektrot yüzeyine (GCE) modifiye edilerek HQ ve CC için yeni sensör tayin etmişlerdir. SEM, X-RD, FTIR spektroskopisi, FESEM (alan emisyon taramalı elektron mikroskobu), EIS, dönüşümlü voltametri yöntemleriyle karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. Ölçümler HQ için 0,1 M pH 7,5 fosfat tamponunda Ag/AgCl referans elektrot ve Pt elektrota karşı 80 mV'da alınmıştır. Doğrusal çalışma aralığı HQ için 0,1-300 μ M, gözlenebilme sınırı 24 nM; CC için 0,1 M pH 7,5 fosfat tamponunda 184 mV'da doğrusal çalışma aralığı 0,5-400 μ M gözlenebilme sınırı 71 nM olarak belirlenmiştir. Bağıl standart sapmaları (RSD) HQ için % 1,83 ve CC için % 2,58 olarak belirlenmiştir. ZnS/NiS@ZnS/L-Cys/AuNPs/GCE sensörü on dört gün sonunda diferansiyel puls voltametri sonuçlarına göre başlangıç değerinin HQ'de % 95,8, CC'de % 94,5 değerini korumuştur(Wang ve ark., 2015).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1.Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneysel çalışmalarda CdSe QDs sentezinde, CdSeQDs-cMWCNTs/GCE elektrodunun hazırlanmasında, hazırlanan sensörün hedef analitlere ve potansiyel girişim maddelerine karşı cevaplarının incelenmesinde 1,2-dihidroksibenzen (katekol, CC), 1,4-dihidroksibenzen (hidrokinon, HQ), 1,3-dihidroksibenzen (rekorsinol), fenol, dopamin, glikoz, karboksilik asit ile fonksiyonelleştirilmiş çok duvarlı nanotüp (MWCNT, >% 8 karboksilik asit), nafyon, kadmiyum oksit (% 99,99 CdO), oleik asit (%90 OA), trioktil fosfin oksit (%97 TOPO), oleilamin (%70 OLA), 1-oktadesen (%95 ODE), trioktil fosfin (%97 TOP), kloroform, toluen, selenyum tozu, aseton, hekzan, etanol, metanol, 2-propanol maddelerinden faydalanılmıştır.

0,1 M pH 7,4 olan fosfat tamponu elektrokimyasal ölçümlerde elektrolit olarak kullanılmıştır. Çözeltilerin hazırlanmasında iki kez distile edilmiş ultra saf su kullanıldı (Millipore Milli-Q Plus su arıtma sistemi, R=18.2 MΩcm at 25 °C).

3.2.Kullanılan Cihazlar ve Elektrotlar

Elektrokimyasal ölçümler CHI660C cihazı kullanılarak üç elektrot sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal ölçüm sistemi çalışma elektrodu, referans elektrot ve karşıt elektrot olmak üzere üç elektrottan oluşmaktadır. Çalışma elektrodu olarak camsı karbon elektrot (GCE), referans elektrot olarak Ag/AgCl (doymuş KCl çözeltisi) elektrot ve karşıt elektrot olarak da platin tel elektrot kullanılmıştır. Camsı karbon elektrotların yüzeyi modifiye edilmeden önce 0,05 µM alumina tozu ile temizlenerek 15 dakika etanol içinde ve deiyonize su içinde ayrı ayrı ultrasonik banyoda muamele edilmiştir.

CdSe QDs karakterizasyonu için üniversitemiz bünyesinde yer alan UV-vis spektrofotomere için a Perkin Elmer Lambda 25 ve floresans spektroskopisi, spektrofluorometre, X ışınları kırınımı cihazı olarak Bruker D8 Advance X-Işını Difraktometrisi (XRD), geçirimli elektron mikroskopu olarak Jeol Jem 2100F HrTem (Hitachi F-7000). Raman ölçümleri için raman spektroskopisi kullanılmıştır; ölçümler 532 nm dalga boyu olan yeşil ışık lazeri ile 150-600 cm⁻¹ aralığında gerçekleştirilmiştir.

3.3. Yöntemler

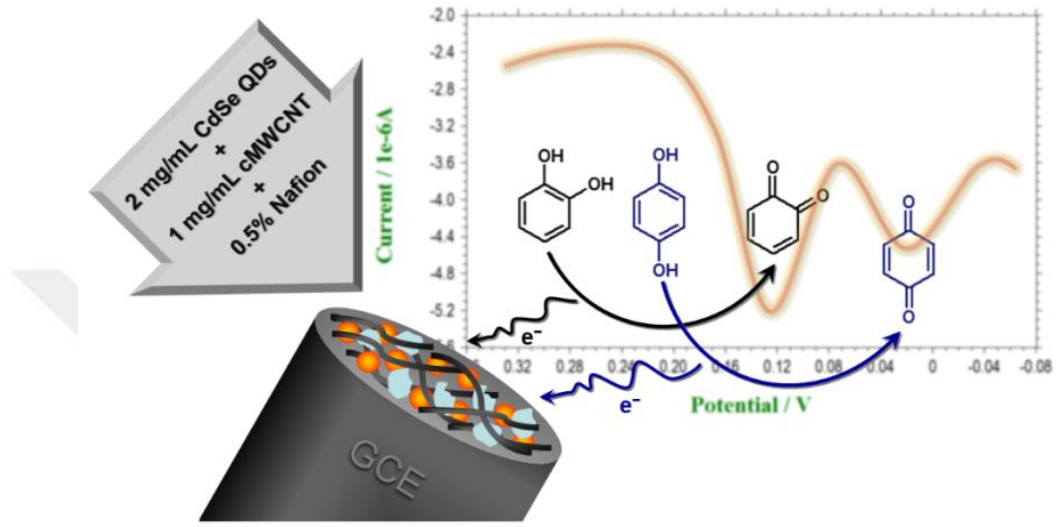
3.3.1. CdSe QDs Sentezi

CdSe QDs sentezi Tuinenga ve çalışma arkadaşları tarafından rapor edilen yöntemle göre belirlendi (Tuinenga ve ark., 2008). Bu yöntemle göre, 40 mg Se tozu, 3,0 mL OLA ve 1,0 mL TOPO N₂ gazı altında 70 °C’de karıştırılarak ısıtıldı. Daha sonra 6,42 mg CdO, 64,2 mL OA, 1,0 mL OLA, 0,5 g TOPO ve 3 mL ODE N₂ gazı altında 150 °C’de karıştırılarak ısıtıldı. Se karışımı eklenmeden önce sıcaklık 200 °C’e getirildikten sonra Se karışımı Cd çözeltisine ilave edilip toplam karışım yaklaşık 5 dakika ısıtıldı. Sentezlenen kırmızı çözelti oda sıcaklığına soğutulduktan sonra çözelti, metanol/propanol (1:1) çözücü karışımı ile çökelttilerek ve 4000 rpm de yaklaşık 5 dakika santrifüjlendi. Çöken CdSe QDs kloroform/metanol/propanol (1:1:2) çözücü karışımı ile yıkandı.

3.3.2. Sensörün CdSeQDs-cMWCNTs/GCE Hazırlanması

CdSe-QDs ve cMWCNTs nanomalzemeleri kullanılarak hazırlanan kompozit süspansiyonu damlatma kurutma yöntemi ile camı karbon elektrot (GCE) üzerine damlatılarak GCE modifiye edilmiştir. Hazırlama aşamasında CdSeQDs (1 mg–5 mg/1 mL) ve cMWCNTs (1 mg–5 mg/1 mL)’den 1:1, 2:1, 3:1 oranların da çalışılmıştır ve çözücü olarak da etanol ve/veya saf su içerisinde ultrasonik banyo ile muamele edilerek süspansiyon haline getirilmiştir. Çalışmada elde edilen akım cevapları incelenmiş maksimum akım değerleri bulunarak en yüksek akım cevabı veren 2:1 potansiyel olarak belirlenmiştir ve bundan sonraki çalışmalar da bu potansiyel değerinde biriktirme yapılmıştır. Hazırlanan elektrodun potansiyel elektroaktif maddelere girişim verme ihtimaline karşı süspansiyon içerisinde nafyon eklenmiştir. Elektrot yüzeyine eklenen kompozit miktarı (film kalınlığı) 3 µL, 5 µL, 8 µL, 12 µL olarak çalışılmıştır. GCE yüzeyine immobilize edilecek CdSeQDs-cMWCNTs miktarı en şeffaf ve tüm alanı kaplayan 5 µL belirlenmiştir. 5 µL film kalınlığının üzerinde 8 µL,12 µL akım değerlerinde azalma gözlenmiştir. Film kalınlığının artması difüzyon hızını kısıtlamaktadır bu sebeple akım değerlerinde azalma gözlenmektedir.

Bunun için, 2 mg CdSeQDs, 1 mg cMWCNTs (CdSeQDs - cMWCNTs 2:1) ve 100 μ L nafyon çözeltisi 1 mL etanol içerisinde 20 dakika süreyle ultrasonik banyoda muamele edilerek süspansiyon haline getirilmiştir. Daha sonra, 5 μ L CdSeQDs-cMWCNTs kompozit camı karbon elektrota (GCE) damlatılarak ve oda sıcaklığında kurutulmuştur.

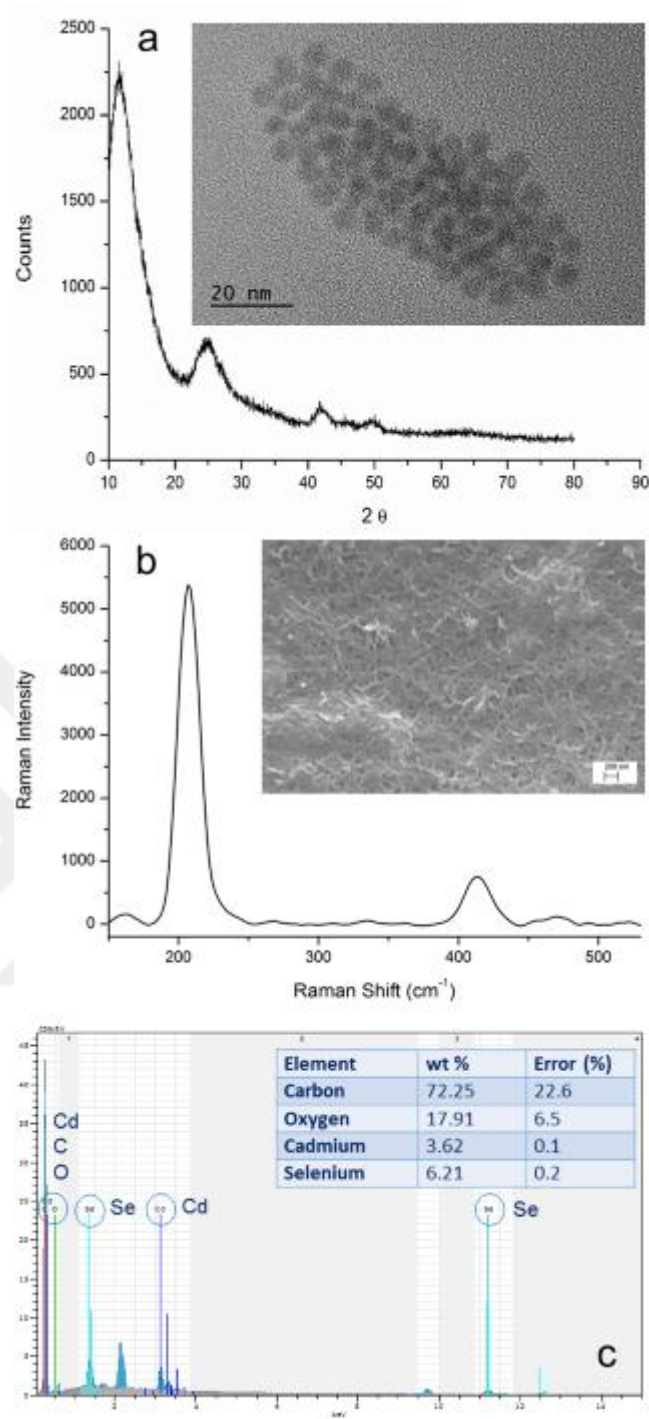


Şekil 3.1. CdSeQDs-MWCNTs/GCE sensörünün HQ ve CC tayini için şematik gösterimi

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Karakterizasyon

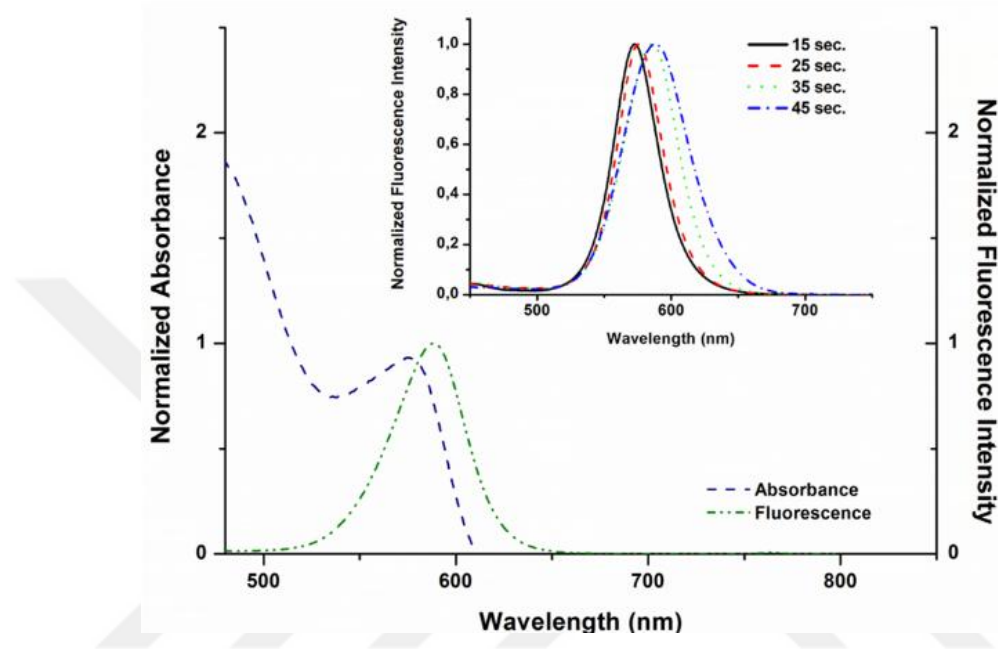
Şekil 4.1.a'da CdSeQDs X-Işını Kırınım Yöntemi (XRD) analiz sonucu gösterilmektedir. XRD verilerinden oluşan net kırınım pikleri, CdSeQDs kübik çinko yapısının oluşumu ile başarılı şekilde sentezlendiğini göstermiştir (Vo ve ark., 2015). CdSeQD'ların morfolojik özellikleri TEM ile incelenmiştir. Şekil 4.1.a'da görülen TEM görüntüsü, CdSeQDs nanopartiküllerinin yüksek kristalliğe sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca, nanopartiküller küreseldir ve iyi dağılmıştır. CdSeQD'lerin ortalama çapı 4.4-5 nm'dir (Verma ve ark., 2016). Raman spektroskopisi, yarı iletken CdSe'in kristal yapısını belirlemek için kullanılacak başka bir tekniktir. Ölçümler oda sıcaklığında kaydedilmiştir. 532 nm ile uyarılan dalga boyu kullanılarak ölçülen Raman saçılma spektrumu, Şekil 4.1.b'de gösterilmiştir. Spektrum da elde edilen pikler : $\sim 204 \text{ cm}^{-1}$ ve $\sim 408 \text{ cm}^{-1}$ dir. Herhangi bir safsızlık piki olmaması, CdSe nanokristallerinin saflığını doğrulamaktadır (Chursanova ve ark., 2010; Bai ve ark., 2018). Şekil 4.1.c'de EDX analizinde sensörün elementel kompozisyonundan bahsedilmektedir. GCE üzerinde CdSeQDs-cMWCNT'lerin bileşimi, SEM görüntüsü dikkate alınarak EDX analizi kullanılarak incelenmiştir. Şekil 4.1.c de Cd, Se, C ve O yüzdeleri gösterilmiştir.



Şekil 4.1. a. CdSe QD'ların XRD analizi (CdSe QD'ların TEM görüntüsü) b. CdSe nanokristallerinin Raman spektrumları (CdSeQDs-MWCNTs'ün SEM görüntüsü) c. CdSeQDs-cMWCNTs'ün EDX analizi.

Şekil 4.2'de, QD'lerin sulu olmayan çözeltideki absorpsiyon fluoresans spektrumu gösterilmektedir. Kuantum noktaların (QDs) absorpsiyon pikleri (maximum), partikül büyümesinin 45. saniyesinde çözülmüş olduğu gözlemlenmiştir. Parçacıklar büyüdükçe QD'lerin absorpsiyon ve emisyon maksimumları daha uzun dalga boyuna ulaşmıştır. CdSeQD'ler, partikül büyüklükleri neredeyse değişmemişken,

kimyasal reaksiyon ve ısıtma zamanı değiştirerek kırmızı emisyonu tam olarak görülebilir aralıkta ayarlanabilen floresan olarak kullanılmıştır. QD'lerin maksimum dalga boyu değerleri 588 nm'dir. Şekil 4.2'de görüldüğü gibi en dar emisyon dalga boyu değerleri CdSeQD'ler için elde edilmiştir. QD'lerin yarı maksimum floresans yoğunluğundaki tam genişlikler yaklaşık 50 nm'dir ve pik noktaları simetriklerdir. Elde edilen kuantum noktalarının tek dağılım ve homojen olduğunu göstermektedir.



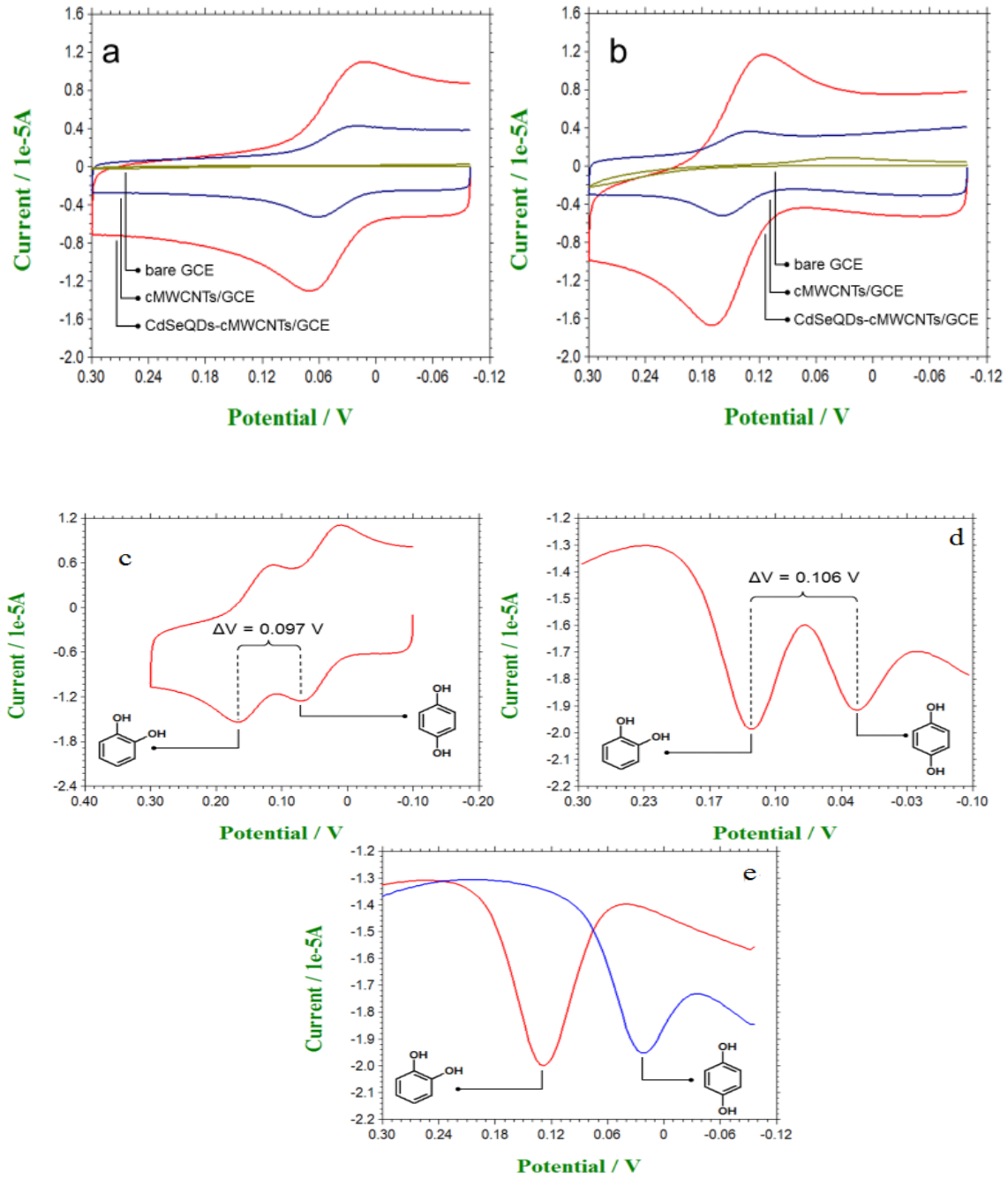
Şekil 4.2. CdSe QD'ların absorpsiyon ve floresans spektrumu (Farklı artış zamanlarında CdSe QD'ların floresans spektrumları)

HQ ve CC'nin boş GCE, cMWCNTs/GCE ve CdSeQDs -cMWCNTs/GCE'deki elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile incelenmiştir. Bu amaçla CdSeQDs -cMWCNTs/GCE'nin hem HQ hem de CC'nin oksidasyonuna yönelik elektrokatalitik davranışları araştırılmış ve GCE ve cMWCNTs/GCE ile karşılaştırılmıştır.

Şekil 4.3.a'da 0.1 M fosfat tampon tuz çözeltisinde (pH 7,4) 60 μM HQ varlığında ve 0.1 M PBS (pH 7,4) varlığında boş GCE (eğri 1), 4.3.b.'de cMWCNTs/GCE (eğri 2) ve 4.3.c'de CdSeQDs-cMWCNTs/GCE (eğri 3) CV'leri 50 mVs^{-1} tarama hızında yapılmıştır. Şekil 4.3.a'daki 1 eğrisinde HQ'nun boş GCE'deki yükseltgenme ve indirgenme pikleri önemli ölçüde gözlenmemiştir. Boş GCE elektrota MWCNTs modifiye ettikten sonra (eğri 2), cMWCNTs/GCE'de HQ'nun yükseltgenme indirgenme piklerinin potansiyelleri yaklaşık 0,061/0,019V'da görülmüştür. Şekil 4.3.c'de CdSeQDs-cMWCNTs/GCE'de 0,071 V'de anodik bir pike ve 0,013 V'da bir katodik pike sahip olan iyi tanımlanmış redoks pikleri gözlemlenmiştir. Şekil 4.3a'daki

CV'ler, CdSeQD'larda cMWCNTs/GCE'deki HQ pik akımlarının diğer elektrotlarından çok daha yüksek olduğunu açıkça göstermektedir. Şekil 4.3.a da 0,1 M PBS (pH 7,4)'de 60 µM CC varlığında boş GCE (eğri 1), 4.3.b'de cMWCNTs/GCE ve 4.3.c'de CdSeQDs-cMWCNTs/GCE CV'leri gözlemlenmiştir. Benzer şekilde CC'nin varlığında, CdSeQDs-cMWCNTs/GCE'ye kıyasla büyük akımlara sahip birkaç farklı pik değerleri sergilemiştir. Şekil 4.3.c'de gösterildiği gibi, CdSeQDs-cMWCNTs/GCE'deki CC'nin anodik ve katodik pikleri sırasıyla 0,169 V ve 0,115 V da gözlemlenmiştir. Geliştirilmiş elektrokimyasal sinyaller, CdSeQD'ların iyi iletkenlik gösterdiğini ve daha büyük spesifik yüzey alanına sahip olduklarını göstermiştir.





Şekil 4.3. a. 50 mVs^{-1} tarama hızında 0.1 M PBS (pH 7.4) $60 \mu\text{M}$ HQ varlığında GCE, cMWCNTs/GCE ve CdSeQDs-cMWCNTs/GCE elektrotlarının CV görüntüleri b. 50 mVs^{-1} tarama hızında 0.1 M PBS (pH 7.4) $60 \mu\text{M}$ CC varlığında GCE, cMWCNTs/GCE ve CdSeQD-cMWCNTs / GCE elektrotlarının CV görüntüleri c. 50 mVs^{-1} tarama hızında 0.1 M PBS (pH 7.4) $60 \mu\text{M}$ CC + $60 \mu\text{M}$ HQ varlığında CdSeQD-cMWCNTs/GCE CV görüntüleri d. 0.1 M PBS (pH 7.4) $60 \mu\text{M}$ CC + $60 \mu\text{M}$ HQ varlığında ve CdSeQDs-cMWCNT / GCE DPV görüntüsü e. 0.1 M PBS (pH 7.4) $60 \mu\text{M}$ CC ve $60 \mu\text{M}$ HQ CdSeQDs-cMWCNTs/GCE DPV görüntüsü

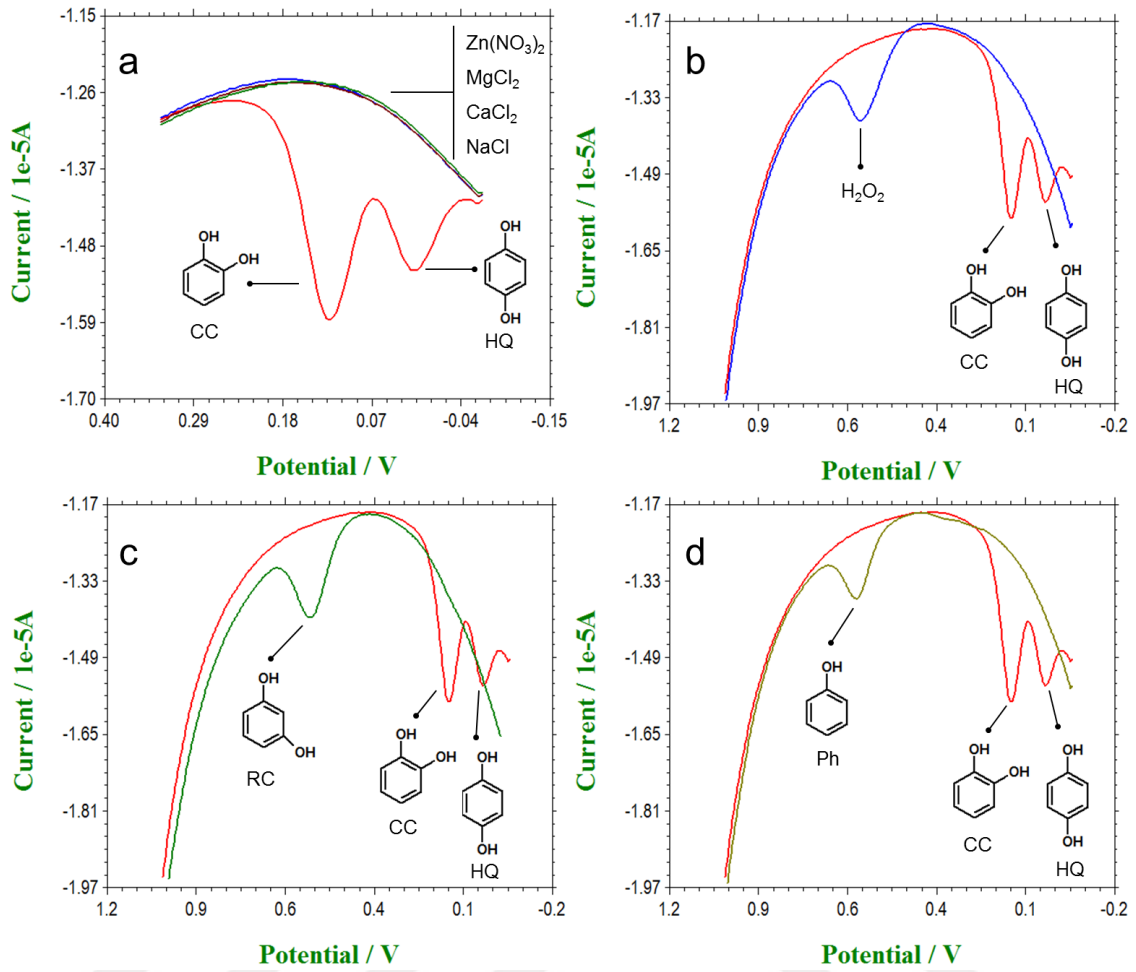
Seçicilik, hedef analitlerin eş zamanlı analizinde önemli bir sensör performansı faktörüdür. Bu nedenle, CdSeQDs-cMWCNTs/GCE'nin seçiciliğini $0,1 \text{ M}$ PBS'de ($7,4 \text{ pH}$) CV ve DPV teknikleri kullanarak $60 \mu\text{M}$ HQ ve $60 \mu\text{M}$ CC varlığında değerlendirmeler yapılmıştır. Şekil 4.3c'de 50 mVs^{-1} lik bir tarama hızında $60 \mu\text{M}$ HQ

ve 60 μM CC içeren 0,1 M PBS (pH 7,4) içindeki CdSeQDs-cMWCNT/GCE dönüşümlü voltamogramını göstermektedir. HQ ve CC için iki ayrı yükseltgenme ve indirgenme pik değerleri sırasıyla 0,070/0,010 V ve 0,167/0,111 mV'da elde edildiği fark edilmiştir. Şekil 4.3d'de; CdSeQDs-cMWCNTs/GCE'de 0,1 M PBS (pH 7,4) içinde 60 μM HQ ve 60 μM CC karışımının elektrokimyasal davranışının DPV voltametrisini göstermektedir. Şekil 4.3.e'de CdSeQDs-cMWCNTs/GCE'de 0,1M pH 7,4'de 60 μM HQ ve 60 μM CC varlığında DPV tekniği kullanılarak incelenmiştir. Şekil 4.3b'de gösterildiği gibi, iyi ayrılan pikler, HQ ve CC için sırasıyla 0,016 V ve 0,122 V potansiyellerinde ortaya çıkmıştır. Pik potansiyellerinin HQ ve CC arasındaki pikler arası ayrıştırma değerinin 106 mV civarında olması, HQ ve CC'nin CdSeQDs-cMWCNTs/GCE'deki iyi ayrıştırılmış pik potansiyel değerlerinin HQ ve CC tespiti için hazırlanan karışım çözeltisinde yeterince yüksek olduğuna işaret etmektedir. Bu gözlemler neticesinde, CV tekniğinden elde edilen sonuçlara kıyasla, daha yüksek seçicilik ve mevcut duyarlılık nedeniyle HQ ve CC'nin eş zamanlı tespiti için DPV tekniği tercih edilmiştir.

4.2. Girişim Çalışması

Bazı yaygın inorganik iyonların ve organik bileşiklerin girişim etkisi, DPV tekniği kullanılarak 0,1 M PBS'de (pH 7,4) 10 μM CC ve 10 μM HQ içeren çözelti ile incelenmiştir. Şekil 4.4a'da 0,1 M PBS'ye (pH 7,4) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, MgCl_2 , CaCl_2 , NaCl (her biri 50 μM) çözeltileri için önemli bir sinyal gözlenmemiştir. Şekil 4.4 b,c ve d, 50 μM hidrojen peroksit (H_2O_2), rekorsinol (1,3 dihidroksibenzen, RC) ve fenol (Ph) , 0,4 V ile 1,0 V arasında önemli yükseltgenme piklerine sahip olduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte, yükseltgenme pikleri rekorsinol, fenol ve hidrojen peroksit için yaklaşık 0,562, 0,599 ve 0,611 V sinyalleri, CdSeQDs-cMWCNTs/GCE'de HQ (0,016 V) ve CC (0,122 V) pik potansiyellerinden çok uzak olmuştur.

DPV sonuçları, CdSeQDs-cMWCNTs/GCE'nin CC ve HQ tayini için bazı ortak bileşikler ve kirletici maddelerin varlığında, benzer yapılara sahip mükemmel bir anti-girişim yeteneği ortaya koymaktadır.



Şekil 4.4. CdSeQDs-cMWCNTs/GCE 0.1 M PBS (pH 7.4) DPV görüntüleri **a.** 50 μM $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, 50 μM MgCl_2 , 50 μM CaCl_2 , 50 μM NaCl ve 10 μM HQ + 10 μM CC **b.** 50 μM H_2O_2 ve 10 μM HQ + 10 μM CC **c.** 50 μM RC ve 10 μM HQ + 10 μM CC **d.** 50 μM Ph ve 10 μM HQ + 10 μM CC

4.3. CdSeQDs-MWCNTs/GCE Analitik Performansı

Şekil 4.5a'da, HQ ve CC'nin 0,1M PBS (pH 7,4) art arda ilave edildiğinde CdSeQDs-cMWCNTs/GCE DPV sinyallerini göstermektedir. CdSeQDs-MWCNTs/GCE'nin elektrokimyasal olarak hidrokinaonun *p*-benzokinona yükseltgenmesi ve katekolün *o*-benzokinona yükseltgenmesini katalizleyebileceğini belirten HQ ve CC yükseltgenme akımlarında kademeli bir artış ve HQ ve CC konsantrasyonunun 0,1 M PBS (pH 7,4) artmasıyla gözlenmiştir. Şekil 4.5b'de, HQ ve CC konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak CdSeQDs-cMWCNTs/GCE'nin cevap akımlarındaki değişiklikleri göstermektedir. Kalibrasyon eğrilerinin analizi,

HQ ve CC için doğrusal aralıkların, lineer regrasyon denklemi

HQ için;

$$I_{HQ}(\mu A) = 16.016 + 0.0556C_{HQ}(\mu M) (r = 0.9975) \quad (4.1)$$

CC için

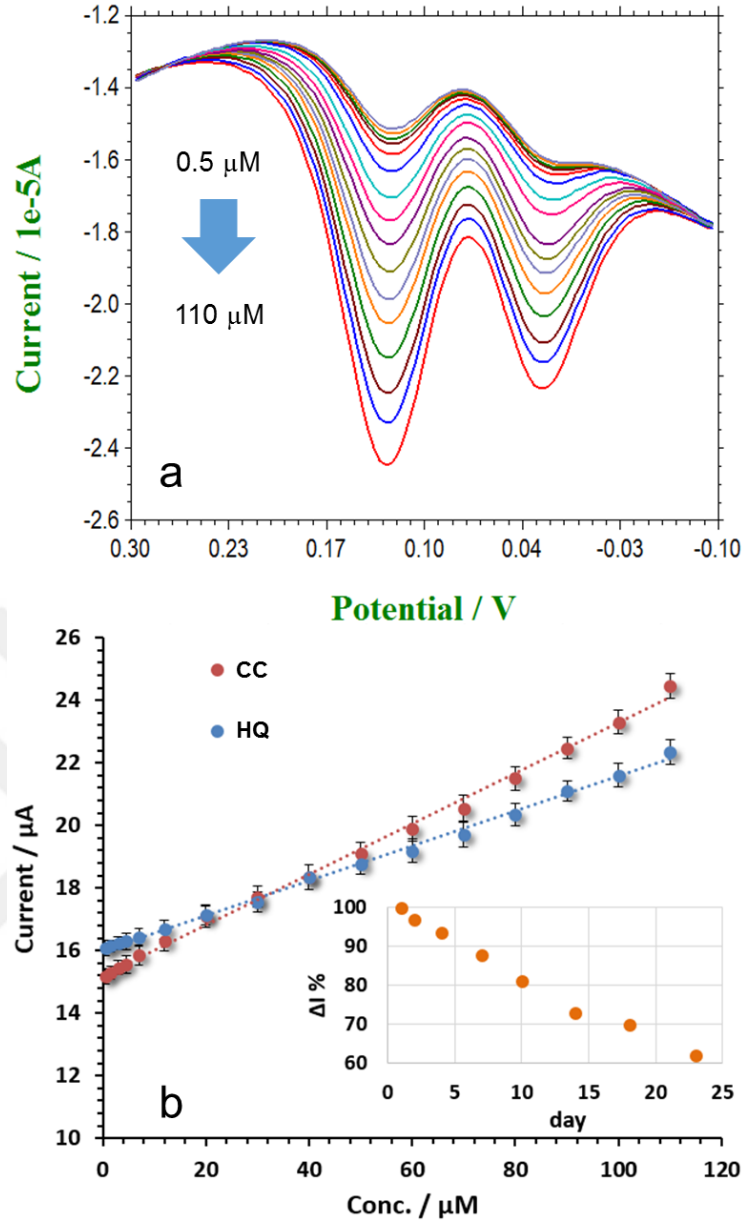
$$I_{CC}(\mu A) = 15.2050 + 0.0808C_{HQ}(\mu M) (r = 0.9971) \quad (4.2)$$

Bu denklemde I_{HQ} HQ'nun mevcut akım değeri, C_{HQ} , HQ konsantrasyonu, I_{CC} , CC mevcut yanıtı, C_{CC} , CC konsantrasyonudur. Gözlenebilme sınırları, 3SD/m kriterine göre 0,35 μM ve 0,25 μM olarak hesaplanmıştır; burada m sensörün kalibrasyon eğrisinin eğimidir ve SD analitin mevcut cevabının standart sapmasıdır (Villalonga ve ark., 2012). Sunulan sensörün analitik performansı, karbon nanokafesle azaltılmış grafen oksit modifiye edilmiş GCE'ye (HQ için 1-400 μM , CC için 1-300 μM) dayalı olarak HQ ve CC'nin aynı anda tayini için rapor edilen önceki sensörlerden daha iyidir (Huang ve ark., 2015), kobalt-ftalosiyenin modifiye kalem grafit elektrot (HQ için 0.5-100 μM , CC için 0.5-100 μM) (Buleandra ve ark., 2017), Fe_3O_4 fonksiyonelleştirilmiş grafen oksit-altın nanoparçacık kompozit film kaplı GCE (HQ için 3-137 μM , CC 2-145 μM) (Erogul ve ark., 2015), gözenekli indirgenmiş grafen oksit GCE modifiye edilmiş (HQ için 5-90 μM , CC için 5-20 μM) (Zhang ve ark., 2015), indirgenmiş grafen oksit-çok duvarlı karbon nanotüpler modifiye GCE (HQ için 8-391 μM , CC için 5.5-540 μM) (Hu ve ark., 2012), azot eklenmiş GCE (HQ için 8-391 μM , CC için 5.5-540 μM) (Wang ve ark., 2016), Au-Pd nanoçiçekleri indirgenmiş grafen oksit nanokompozit kaplı GCE (HQ için 1.6-100 μM , CC için 2.5-100 μM) (Chen ve ark., 2017b) ancak MOF-grafen oksit modifiye GCE'den daha düşük (HQ için 0.1-476 μM , CC için 0.1-566 μM) (Chen ve ark., 2017), çok duvarlı karbon nanotüpler-grafen-1-bütül-3-metilimidazolyum heksaflofosfat nanokompozit modifiye GCE (HQ için 0.5-465 μM , CC için 0.2-80 μM) inceledikleri literatür çalışmalarında elde ettikleri veriler ile çalışmamız arasında karşılaştırma yapılmıştır. CdSeQDs-cMWCNTs/GCE akım duyarlılığı 786.98 $\mu A m M^{-1} cm^{-2}$ HQ, 1143.67 $\mu A m M^{-1} cm^{-2}$ belirlenmiştir. Bu sonuçlar CdSeQDs-cMWCNTs/GCE'nin CC ve HQ elektrokimyasal eş zamanlı tespitine yüksek hassasiyet ve seçicilik ile uygulanabileceğini göstermiştir.

Çizelge 4.1. HQ ve CC tespiti için rapor edilen rapor edilen sensör sistemlerinin analitik performansının karşılaştırılması

Elektrot*	Doğrusal Aralık (μM)		Gözlenebilme sınırı(μM)		Referans
	HQ	CC	HQ	CC	
AuNPs/Fe ₃ O ₄ -APTES-GO/GCE	3-137	2-145	1.1	0.8	(Erogul ve ark., 2015)
CNCs-rGO/GCE	1-400	1-300	0.87	0.4	(Huang ve ark., 2015)
CoPC-PGE	0.5-100	0.5-100	0.338	0.340	(Buleandra ve ark., 2017)
P-rGO-GCE	5-90	5-120	0.08	0.18	(Zhang ve ark., 2015)
rGO-MWNTs/GCE	8-391	5.5-540	2.6	1.8	(Hu ve ark., 2012)
N-GCE	5-260	5-260	0.2	0.2	(Wang ve ark., 2016)
Au-PdNF/rGO/GCE	1.6-100	2.5-100	0.5	0.8	(Chen ve ark., 2017b)
MOF-ERGO-5/GCE	0.1-476	0.1-566	0.1	0.1	(Chen ve ark., 2017a)
GR/MWCNTs/BMIMPF ₆ /GCE	0.5-465	0.2-80	0.1	0.06	(Wang X, 2014)
CdSeQDs-MWCNTs/GCE	0.5-110	0.5-110	0.35	0.25	Bu çalışma

* APTES (3- Aminopropil) trietoksisilan, CoPC: kobalt ftalosiyenin, PGE: kalem grafit elektrot, Au-PdNF: Au-Pd nanoçiçekleri, MOF: metal-organik çerçeveler, , BMIMPF₆ : 1-bütül-3-metilimidazolium heksaflorofosfat



Şekil 4.5. a. 0.1 M PBS (pH 7.4) de farklı HQ ve CC konsantrasyonları içeren CdSeQDs-cMWCNTs / GCE'nin DPV sinyalleri b. HQ ve CC için tayini için kalibrasyon eğrileri

4.4. Üretilirlik, Tekrarlanabilirlik ve Kararlılık

CdSeQDs-cMWCNTs/GCE tekrar üretilebilirliği, aynı koşullar da üretilen farklı beş elektrot için 0,1 M PBS'de (pH 7.4) içindeki 10 μM CC ve 10 μM HQ için elde edilen akım cevapları dikkate alınarak test edilmiştir. Elektrotlar 10 μM CC ile %3.11 RSD ve 10 μM HQ ile %3.58 RSD verilen mevcut cevap da kabul edilebilir tekrarlanabilirlik gözlenmiştir. CdSeQDs-cMWCNTs/GCE tekrarlanabilirliği aynı elektrot kullanılarak beş tekrarlı ölçüm için 0.1 M PBS'de (pH 7.4) 10 μM CC ve 10

μM HQ verilen yanıtlar ölçülerek tespit edilmiştir. Ardışık beş ölçümün sonuçları CC ve HQ için sırasıyla %1.23 ve %1.31 RSD göstermiştir.

CdSeQDs-cMWCNTs/GCE 23 günlük depolama sonunda elektrodun akım cevabının 0.1 M PBS'de (pH 7.4) 25 μM HQ olduğu gözlenmiştir. CdSeQDs-cMWCNTs/GCE dört gün sonunda başlangıç sinyalinin %93.7'sini koruduğu belirlenmiştir. 10 gün sonunda %19 azalma gözlenmiştir (Şekil 4.5b).

4.5. Örnek Analiz

Sunulan sensörün pratik analizdeki performansını değerlendirmek için, standart ekleme metodu kullanılarak musluk suyunda HQ ve CC tayini için CdSeQDs-MWCNTs/GCE uygulanmıştır. Çizelge 4.2 de gösterildiği gibi, geri kazanımların HQ için %97,3- %98,1 ve CC için %97,7-%98,5 olduğu tespit edilmiştir; mevcut sensörün HQ ve CC belirlenmesi için tatmin edici ve güvenilir olduğu saptanmıştır.

Çizelge 4.2. Musluk suyu örneğinde HQ ve CC geri kazanımı

Numune	Bileşik	Eklenen(μM)	Sonuç (μM)	Geri Kazanım(%)
Musluk suyu	HQ	17.5	17.0	97.3
		22.5	21.9	97.5
		27.5	27.0	98.1
	CC	17.5	17.1	97.7
		22.5	22.1	98.2
		27.5	27.1	98.5

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

- CdSeQDs - cMWCNTs (2:1) ve 100 μ L nafyon çözeltisi 1 mL etanol içerisinde 20 dakika süreyle ultrasonik banyoda muamele edilerek süspansiyon haline getirilmiştir. Daha sonra, elektrot yüzeyine 5 μ L CdSeQDs-cMWCNTs kompozit camısı karbon elektrota (GCE) damlatılarak ve oda sıcaklığında kurutularak hazırlandı.
- Deneysel çalışmalar sırasında 0,10 M ve pH 7,4 fosfat tamponunun uygun çalışma ortamı sağladığı görüldü.
- 0,1 M pH 7,4 Zn(NO₃)₂, MgCl₂, CaCl₂, NaCl (her biri 50 μ M) önemli bir sinyal gözlenmemiştir.
- Hazırladığımız sensörün doğrusal çalışma aralıkları literatür araştırmalarında hazırlanan sensörler ile karşılaştırılmış birçok sensöre göre daha geniş doğrusal aralıklar gösterdiği belirlenmiştir. Erogul ve arkadaşlarının hazırladıkları AuNPs/Fe₃O₄-APTES-GO/GCE sensörün de doğrusal çalışma aralığını HQ 3- 137 μ M ve CC 2-145 μ M (Erogul ve ark., 2015) bulunurken, Huang ve arkadaşları CNCs-rGO/GCE sensörün de HQ 1-400 μ M ve CC 1-300 μ M bulmuştur (Huang ve ark., 2015). Bazı literatür araştırmalarında ise elde ettiğimiz doğrusal çalışma aralığından daha geniş çalışma aralığına sahip sensörler hazırlandığı tespit edilmiştir. Wang X, GR/MWCNTs/BMIMPF₆/GCE sensöründe CC için 0.2 -80 μ M (Wang X, 2014), Buleandra ve arkadaşları CoPC-PGE sensörün de CC için doğrusal çalışma aralığını 0.5 -100 μ M olarak bulmuştur (Buleandra ve ark., 2017).
- 50 μ M hidrojen peroksit (H₂O₂), rekorsinol (1,3 dihidroksibenzen, RC) ve fenol (Ph) 0,4 V ile 1,0 V arasında önemli yükseltgenme piklerine sahip olduğu gözlenmiştir. Bu yükseltgenme pikleri 0,562 V, 0,599 V ve 0,611 V sinyalleri CdSeQDs-cMWCNTs/GCE'de HQ (0,016 V) ve μ M CC (0,122 V) pik potansiyellerinden çok uzak olmuştur.
- 0,1 M pH 7,4 Zn(NO₃)₂, MgCl₂, CaCl₂, NaCl (her biri 50) önemli bir sinyal gözlenmemiştir.
- Musluk suyu örneğinde analizler yapılmış olup geri kazanımların HQ için %97,3- %98,1 ve CC için %97,7 - %98,5 olduğu tespit edilmiştir.

Bu tez çalışmasında, HQ ve CC'nin yükseltgenme reaksiyonu için önemli bir elektrokatalitik aktivite sergileyen CdSeQDs-cMWCNTs ile modifiye edilmiş GCE

kullanılarak yeni bir elektrokimyasal sensör başarıyla hazırlanmıştır. GCE elektrot ile karşılaştırıldığında DPV sonuçları, CdSeQDs-cMWCNTs kompozitinin HQ ve CC tayini için yüksek seçicilik ve duyarlılıkla daha uygun yüzey sağladığını göstermiştir.

Optimum koşullar altında, CdSeQDs-cMWCNTs/GCE sensörünün doğrusal çalışma aralığı HQ için 0.5-110 μM CC için 0.5-110 μM gözlenebilir sınırları ($S/N=3$) 0.35 μM ve 0.25 μM olarak bulunmuştur. Ayrıca, CdSeQDs-cMWCNTs/GCE fenol, rekorsinolün ve hidrojen peroksit varlığında HQ ve CC'nin tayini için mükemmel bir anti-girişim yeteneği sergilemiştir. Sonuç olarak üretilen sensör, HQ ve CC belirlenmesi için mevcut yöntemlere iyi bir alternatif sunmaktadır.



KAYNAKLAR

- Adegoke, O., Nyokong, T. J. J. o. P. ve Chemistry, P. A., 2013, Fluorescence “turn on” probe for bromide ion using nanoconjugates of glutathione-capped CdTe@ ZnS quantum dots with nickel tetraamino-phthalocyanine: characterization and size-dependent properties, 265, 58-66.
- Ajayan, P. M. J. C. r., 1999, Nanotubes from carbon, 99 (7), 1787-1800.
- Bağrıyanık, D. B., 2011, Potansiyometrik esaslı glutamin biyosensörü tasarlanması ve karakterizasyonu.
- Bai, R., Chaudhary, S. ve Pandya, D. K., 2018, Structural and optical properties of nanostructured CdSe thin films prepared by electrochemical deposition, *AIP Conference Proceedings*, 030024.
- Bard, A. J. ve Faulkner, L. R. J. I., New York, 2001, John Wiley & Sons, 226-260.
- Baslak, C., Kus, M., Cengeloglu, Y. ve Ersoz, M. J. J. o. L., 2014, A comparative study on fluorescence quenching of CdTe nanocrystals with a serial of polycyclic aromatic hydrocarbons, 153, 177-181.
- Bockris, J. O. M. ve Reddy, A. K., 2000, Modern electrochemistry 2B: electrochemistry in chemistry, engineering, biology and environmental science, Springer Science & Business Media, p.
- Buleandra, M., Rabinca, A. A., Badea, I. A., Balan, A., Stamatina, I., Mihailciuc, C. ve Ciucu, A. A. J. M. A., 2017, Voltammetric determination of dihydroxybenzene isomers using a disposable pencil graphite electrode modified with cobalt-phthalocyanine, 184 (5), 1481-1488.
- Cao, A., Liu, Z., Chu, S., Wu, M., Ye, Z., Cai, Z., Chang, Y., Wang, S., Gong, Q. ve Liu, Y. J. A. m., 2010, A facile one-step method to produce graphene-CdS quantum dot nanocomposites as promising optoelectronic materials, 22 (1), 103-106.
- Chen, H., Cui, S., Tu, Z., Ji, J., Zhang, J., Gu, Y. J. P. ve photobiology, 2011, Characterization of CdHgTe/CdS QDs for near infrared fluorescence imaging of spinal column in a mouse model, 87 (1), 72-81.
- Chen, M., Yu, H., Kershaw, S. V., Xu, H., Gupta, S., Hetsch, F., Rogach, A. L. ve Zhao, N. J. A. F. M., 2014, Fast, air-stable infrared photodetectors based on spray-deposited aqueous HgTe quantum dots, 24 (1), 53-59.
- Chen, Q., Li, X., Min, X., Cheng, D., Zhou, J., Li, Y., Xie, Z., Liu, P., Cai, W. ve Zhang, C. J. J. o. E. C., 2017a, Determination of catechol and hydroquinone with high sensitivity using MOF-graphene composites modified electrode, 789, 114-122.

- Chen, Y., Liu, X., Zhang, S., Yang, L., Liu, M., Zhang, Y. ve Yao, S. J. E. A., 2017b, Ultrasensitive and simultaneous detection of hydroquinone, catechol and resorcinol based on the electrochemical co-reduction prepared Au-Pd nanoflower/reduced graphene oxide nanocomposite, 231, 677-685.
- Chu, X., Duan, D., Shen, G. ve Yu, R. J. T., 2007, Amperometric glucose biosensor based on electrodeposition of platinum nanoparticles onto covalently immobilized carbon nanotube electrode, 71 (5), 2040-2047.
- Chu, X., Wu, B., Xiao, C., Zhang, X. ve Chen, J. J. E. A., 2010, A new amperometric glucose biosensor based on platinum nanoparticles/polymerized ionic liquid-carbon nanotubes nanocomposites, 55 (8), 2848-2852.
- Chursanova, M., Dzhagan, V., Yukhymchuk, V., Lytvyn, O., Valakh, M. Y., Khodasevich, I., Lehmann, D., Zahn, D., Waurisch, C. ve Hickey, S. J. N. r. l., 2010, Nanostructured silver substrates with stable and universal SERS properties: application to organic molecules and semiconductor nanoparticles, 5 (2), 403.
- Cividanes, L. S., Simonetti, E. A., Moraes, M. B., Fernandes, F. W., Thim, G. P. J. P. E. ve Science, 2014, Influence of carbon nanotubes on epoxy resin cure reaction using different techniques: a comprehensive review, 54 (11), 2461-2469.
- Coskun, H. G., Tanik, A., Alganci, U., Cigizoglu, H. K. J. W., air, ve pollution, s., 2008, Determination of environmental quality of a drinking water reservoir by remote sensing, GIS and regression analysis, 194 (1-4), 275-285.
- Çekirdek, P. J. A. Ü. F. B. E., Ankara, 2005, Voltametik metotlarla ditiyofosfonat anyonlarının elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi.
- Duffy, G. ve Moore, E. J. A. L., 2017, Electrochemical immunosensors for food analysis: A review of recent developments, 50 (1), 1-32.
- Erogul, S., Bas, S. Z., Ozmen, M. ve Yildiz, S. J. E. A., 2015, A new electrochemical sensor based on Fe₃O₄ functionalized graphene oxide-gold nanoparticle composite film for simultaneous determination of catechol and hydroquinone, 186, 302-313.
- Fan, L., Li, X. ve Kan, X. J. E. A., 2016, Disposable graphite paper based sensor for sensitive simultaneous determination of hydroquinone and catechol, 213, 504-511.
- Feng, S., Zhang, Y., Zhong, Y., Li, Y. ve Li, S. J. J. o. E. C., 2014, Simultaneous determination of hydroquinone and catechol using covalent layer-by-layer self-assembly of carboxylated-MWNTs, 733, 1-5.
- Ganesh, P. ve Swamy, B. K. J. J. o. M. L., 2016, Voltammetric resolution of catechol and hydroquinone at eosin Y film modified carbon paste electrode, 220, 208-215.
- Gosser, D. K., 1993, Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms, VCH New York, p.

- Goulart, L. A. ve Mascaro, L. H. J. E. A., 2016, GC electrode modified with carbon nanotubes and NiO for the simultaneous determination of bisphenol A, hydroquinone and catechol, 196, 48-55.
- Gründler, P., 2007, Chemical sensors: an introduction for scientists and engineers, Springer Science & Business Media, p.
- Hu, F., Chen, S., Wang, C., Yuan, R., Yuan, D. ve Wang, C. J. A. c. a., 2012, Study on the application of reduced graphene oxide and multiwall carbon nanotubes hybrid materials for simultaneous determination of catechol, hydroquinone, p-cresol and nitrite, 724, 40-46.
- Huang, Y. H., Chen, J. H., Sun, X., Su, Z. B., Xing, H. T., Hu, S. R., Weng, W., Guo, H. X., Wu, W. B., San He, Y. J. S. ve Chemical, A. B., 2015, One-pot hydrothermal synthesis carbon nanocages-reduced graphene oxide composites for simultaneous electrochemical detection of catechol and hydroquinone, 212, 165-173.
- Iijima, S. ve Ichihashi, T. J. n., 1993, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, 363 (6430), 603.
- Iijima, S. J. n., 1991, Helical microtubules of graphitic carbon, 354 (6348), 56.
- Jin, W. J., Costa-Fernández, J. M., Pereiro, R. ve Sanz-Medel, A. J. A. c. a., 2004, Surface-modified CdSe quantum dots as luminescent probes for cyanide determination, 522 (1), 1-8.
- Karadeniz, H., Gulmez, B., Sahinci, F., Erdem, A., Kaya, G. I., Unver, N., Kivcak, B., Ozsoz, M. J. J. o. p. ve analysis, b., 2003, Disposable electrochemical biosensor for the detection of the interaction between DNA and lycorine based on guanine and adenine signals, 33 (2), 295-302.
- Khodaei, M. M., Alizadeh, A. ve Pakravan, N. J. T. J. o. o. c., 2008, Polyfunctional tetrazolic thioethers through electrooxidative/michael-type sequential reactions of 1, 2-and 1, 4-dihydroxybenzenes with 1-phenyl-5-mercaptotetrazole, 73 (7), 2527-2532.
- Kissinger, P. ve Heineman, W. R., 1996, Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, revised and expanded, CRC press, p.
- Kongkanand, A., Tvrđy, K., Takechi, K., Kuno, M. ve Kamat, P. V. J. J. o. t. A. C. S., 2008, Quantum dot solar cells. Tuning photoresponse through size and shape control of CdSe–TiO₂ architecture, 130 (12), 4007-4015.
- Lakić, M., Vukadinović, A., Kalcher, K., Nikolić, A. S. ve Stanković, D. M. J. T., 2016, Effect of cobalt doping level of ferrites in enhancing sensitivity of analytical performances of carbon paste electrode for simultaneous determination of catechol and hydroquinone, 161, 668-674.

- Li, J., Xia, J., Zhang, F., Wang, Z. ve Liu, Q. J. T., 2018, An electrochemical sensor based on copper-based metal-organic frameworks-graphene composites for determination of dihydroxybenzene isomers in water, 181, 80-86.
- Liang, G.-X., Gu, M.-M., Zhang, J.-R. ve Zhu, J.-J. J. N., 2009, Preparation and bioapplication of high-quality, water-soluble, biocompatible, and near-infrared-emitting CdSeTe alloyed quantum dots, 20 (41), 415103.
- Liu, S., Yu, J. ve Ju, H. J. J. o. E. C., 2003, Renewable phenol biosensor based on a tyrosinase-colloidal gold modified carbon paste electrode, 540, 61-67.
- Lourenço, E. L. B., Ferreira, A., Pinto, E., Yonamine, M. ve Farsky, S. H. P. J. C., 2006, On-fiber derivatization of SPME extracts of phenol, hydroquinone and catechol with GC-MS detection, 63 (3-4), 175.
- Monk, P. M., 2008, Fundamentals of electroanalytical chemistry, John Wiley & Sons, p.
- Pocurull, E., Marcé, R. ve Borrull, F. J. J. o. C. A., 1996, Determination of phenolic compounds in natural waters by liquid chromatography with ultraviolet and electrochemical detection after on-line trace enrichment, 738 (1), 1-9.
- Reynhout, X. ve Reijenga, J. J. E. U. o. T., 2003, The Wondrous World of Carbon Nanotubes, 96.
- Samadi-maybodi, A., Abbasi, F., Akhoondi, R. J. C., Physicochemical, S. A. ve Aspects, E., 2014, Aqueous synthesis and characterization of CdS quantum dots capped with some amino acids and investigations of their photocatalytic activities, 447, 111-119.
- Shan, D., Mousty, C., Cosnier, S. ve Mu, S. J. J. o. E. C., 2002, A composite poly azure B-clay-enzyme sensor for the mediated electrochemical determination of phenols, 537 (1-2), 103-109.
- Shen, M., Zhang, Z. ve Ding, Y. J. M. J., 2016, Synthesizing NiAl-layered double hydroxide microspheres with hierarchical structure and electrochemical detection of hydroquinone and catechol, 124, 209-214.
- Skoog, D., West, D., Holler, F. ve Crouch, S. J. Ç. E. E. K., Hamza Yılmaz), Bilim Yayıncılık, Ankara, 2004, Fundamentals of Analytical Chemistry, Analitik Kimya Temel İlkeler, 8. Baskı, 620-621.
- Skoog, D. A., Holler, F. J. ve Nieman, T. J. T. L., USA, p849, 1998, Principles of instrumental analysis. 5th.
- Song, D., Xia, J., Zhang, F., Bi, S., Xiang, W., Wang, Z., Xia, L., Xia, Y., Li, Y., Xia, L. J. S. ve Chemical, A. B., 2015, Multiwall carbon nanotubes-poly (diallyldimethylammonium chloride)-graphene hybrid composite film for simultaneous determination of catechol and hydroquinone, 206, 111-118.

- Tang, J. ve Jin, B. J. A. M., 2015, A voltammetric sensor based on multi-walled carbon nanotube–MnO₂ nanowire composite film for simultaneous determination of hydroquinone and catechol, 7 (21), 9218-9225.
- Tang, S., Lu, W., Gu, F., Tong, P., Yan, Z. ve Zhang, L. J. E. A., 2014, A novel electrochemical sensor for lead ion based on cascade DNA and quantum dots amplification, 134, 1-7.
- Tashkhourian, J., Daneshi, M., Nami-Ana, F., Behbahani, M. ve Bagheri, A. J. J. o. h. m., 2016, Simultaneous determination of hydroquinone and catechol at gold nanoparticles mesoporous silica modified carbon paste electrode, 318, 117-124.
- Tedsana, W., Tuntulani, T. ve Ngeontae, W. J. A. c. a., 2013, A highly selective turn-on ATP fluorescence sensor based on unmodified cysteamine capped CdS quantum dots, 783, 65-73.
- Thévenot, D. R., Toth, K., Durst, R. A. ve Wilson, G. S. J. A. L., 2001, Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification, 34 (5), 635-659.
- Tuinenga, C., Jasinski, J., Iwamoto, T. ve Chikan, V. J. A. N., 2008, In situ observation of heterogeneous growth of CdSe quantum dots: Effect of indium doping on the growth kinetics, 2 (7), 1411-1421.
- Velmurugan, M., Karikalan, N., Chen, S.-M., Cheng, Y.-H., Karuppiah, C. J. J. o. c. ve science, i., 2017, Electrochemical preparation of activated graphene oxide for the simultaneous determination of hydroquinone and catechol, 500, 54-62.
- Verma, M., Patidar, D., Sharma, K., Saxena, N. J. J. o. I., Polymers, O. ve Materials, 2016, Phase transformations and thermal stability of CdSe quantum dots: cubic to hexagonal, 26 (1), 75-80.
- Villalonga, R., Díez, P., Eguílaz, M., Martínez, P., Pingarrón, J. M. J. A. a. m. ve interfaces, 2012, Supramolecular immobilization of xanthine oxidase on electropolymerized matrix of functionalized hybrid gold nanoparticles/single-walled carbon nanotubes for the preparation of electrochemical biosensors, 4 (8), 4312-4319.
- Vo, N., Ngo, H., Vu, D., Duong, A. ve Lam, Q. J. J. o. N., 2015, Conjugation of E. coli O157: H7 antibody to CdSe/ZnS quantum dots, 2015, 8.
- Wang, G., Xu, J.-J., Ye, L.-H., Zhu, J.-J. ve Chen, H.-Y. J. B., 2002, Highly sensitive sensors based on the immobilization of tyrosinase in chitosan, 57 (1), 33-38.
- Wang, J., Park, J.-N., Wei, X.-Y. ve Lee, C. W. J. C. C., 2003, Room-temperature heterogeneous hydroxylation of phenol with hydrogen peroxide over Fe²⁺, Co²⁺ ion-exchanged Na β zeolite, (5), 628-629.
- Wang, X., Song, W., Liu, B., Chen, G., Chen, D., Zhou, C. ve Shen, G. J. A. F. M., 2013, High-performance organic-inorganic hybrid photodetectors based on P3HT:

- CdSe nanowire heterojunctions on rigid and flexible substrates, 23 (9), 1202-1209.
- Wang, X., Xi, M., Guo, M., Sheng, F., Xiao, G., Wu, S., Uchiyama, S. ve Matsuura, H. J. A., 2016, An electrochemically aminated glassy carbon electrode for simultaneous determination of hydroquinone and catechol, 141 (3), 1077-1082.
- Wang, Y., Qu, J., Li, S., Dong, Y. ve Qu, J. J. M. A., 2015, Simultaneous determination of hydroquinone and catechol using a glassy carbon electrode modified with gold nanoparticles, ZnS/NiS@ ZnS quantum dots and L-cysteine, 182 (13-14), 2277-2283.
- Yang, X., Kirsch, J., Fergus, J. ve Simonian, A. J. E. A., 2013, Modeling analysis of electrode fouling during electrolysis of phenolic compounds, 94, 259-268.
- Yin, H., Zhang, Q., Zhou, Y., Ma, Q., Zhu, L. ve Ai, S. J. E. A., 2011, Electrochemical behavior of catechol, resorcinol and hydroquinone at graphene-chitosan composite film modified glassy carbon electrode and their simultaneous determination in water samples, 56 (6), 2748-2753.
- Yuan, X., Yuan, D., Zeng, F., Zou, W., Tzorbatzoglou, F., Tsiakaras, P. ve Wang, Y. J. A. C. B. E., 2013, Preparation of graphitic mesoporous carbon for the simultaneous detection of hydroquinone and catechol, 129, 367-374.
- Zhang, H., Bo, X., Guo, L. J. S. ve Chemical, A. B., 2015, Electrochemical preparation of porous graphene and its electrochemical application in the simultaneous determination of hydroquinone, catechol, and resorcinol, 220, 919-926.
- Zhong, M., Dai, Y., Fan, L., Lu, X. ve Kan, X. J. A., 2015, A novel substitution-sensing for hydroquinone and catechol based on a poly (3-aminophenylboronic acid)/MWCNTs modified electrode, 140 (17), 6047-6053.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Elif Ezgi Kal
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Beypazarı/ANKARA- 21.02.1988
Telefon : 5068314834
Faks :
e-mail : elifezgikal@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Eryaman Y.D.A. Lise, Ankara	2006
Üniversite	: Ankara Üniversitesi	2016
Yüksek Lisans	: Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya ABD, Konya	Devam Ediyor
Doktora	:	

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2019	ETİ SODA A.Ş.	Kimyager

UZMANLIK ALANI

YABANCI DİLLER

İngilizce

AKADEMİK FAALİYETLER

- Elif Ezgi Kal**, Canan Baslak, Salih Zeki Bas, Salih Yildiz, Simultaneous Determination of Catechol and Hydroquinone using Quantum Nanodots-Carbon Nanotube Composite Film, 4th International Türk-Pak Conference on Chemical Sciences (ITPCCS 2017), 26-28 October, 2017, (Poster Presentation).
- Elif Ezgi Kal**, Canan Baslak, Salih Zeki Bas, Salih Yildiz, Highly selective simultaneous detection of 1,4-dihydroxybenzene and 1,2-dihydroxybenzene based on CdSe Quantum dots - Multiwalled Carbon Nanotube Composite, *IEEE Sensors Journal*, 20(1), 2020, 32-38, Doi: 10.1109/JSEN.2019.2937622.