



Hakemli, Çevrim İçi Katılımlı

ÇALIŞTAY

**“Kimya ve Malzeme Alanında Güncel
Gelişmeler”**

17 Eylül 2023

**Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat
Fakültesi, Kimya Bölümü**

BİLDİRİ KİTABI

Kütahya, 2023



Hakemli, Online Katılımlı ÇALIŞTAY

“Kimya ve Malzeme Alanında Güncel Gelişmeler”

Dünya nüfusunun hızlı artışı, iklim değişikliği, gıdaya ulaşma, siber güvenlik, çip krizi, pandemi gibi etkenler teknolojinin sürekli geliştiği şu dönemde hayat kalitesini olumsuz etkilemektedir. Bu alanlarda faaliyet gösteren sektörlerin tamamı (kimya, çevre, gıda, elektronik, enerji, sağlık vb.) bu olumsuzluklara teknolojik çözümler aramaktadır. Klasik yöntemlerin yerini modern hızlı ve güvenilir teknikler almaya başlamıştır.

Bu bağlamda “Kimya ve Malzeme” alanında güncel çalışmalar yapan araştırmacıların çalışmalarını yakından tanımak amacıyla hakemli bildirilerin sunulduğu bir çalıştayla karşınızdayız.

Prof. Dr. Zafer ÜSTÜNDAĞ

Çalıştay Başkanı

Çalıştayın Konuları:

- Analitik Kimya
- Anorganik Kimya
- Biyomühendislik
- Biyokimya
- Çevre
- Endüstriyel Kimya
- Enerji
- Fizikokimya
- Nanoteknoloji
- Organik Kimya
- Sensörler
- Multi-disipliner Çalışmalar

Kütahya, 2023

“Kimya ve Malzeme Alanında Güncel Gelişmeler”

KURULLAR

ONUR KURULU

Prof. Dr. Süleyman KIZILTOPRAK – Rektör
Prof. Dr. Rahmi KASIMOĞULLARI – Dekan
Prof. Dr. Cengiz YENİKAYA – Bölüm Başkanı

ÇALIŞTAY BAŞKANI

Prof. Dr. Zafer ÜSTÜNDAĞ

DÜZENLEME KURULU

Prof. Dr. Cengiz YENİKAYA
Prof. Dr. Rahmi KASIMOĞULLARI
Prof. Dr. Alper Tolga ÇOLAK
Prof. Dr. Zafer ÜSTÜNDAĞ
Prof. Dr. Orhan Murat KALFA
Prof. Dr. Bülent ZEYBEK
Doç. Dr. Nurgün BÜYÜKKIDAN
Doç. Dr. Rukiye SAYGILI-CANLIDİNÇ

Dr. Öğr. Üye. Bülent BÜYÜKKIDAN
Dr. Öğr. Üye. Çiğdem AY
Dr. Öğr. Halil İLKİMEN
Arş. Gör. Gönül YILDIZ
Arş. Gör. Merve GENÇOĞLU
Arş. Gör. Gülcan ÜNER
Arş. Gör. Selinsu DİKİM

BİLİM KURULU

Prof. Dr. Aybüke A. İSBİR-TURAN
Prof. Dr. Bora GARİPCAN
Prof. Dr. Gökhan DEMİREL
Prof. Dr. Halit ARSLAN
Prof. Dr. İbrahim Ender MÜLAZIMOĞLU
Prof. Dr. Lokman UZUN
Prof. Dr. Mustafa OĞUZHAN ÇAĞLAYAN

Prof. Dr. Orhan Murat KALFA
Prof. Dr. Özcan YALÇINKAYA
Doç. Dr. Samet ŞAHİN
Doç. Dr. Sinem Tunçer ÇAĞLAYAN
Prof. Dr. Yusuf DİLGİN
Prof. Dr. Zafer ÜSTÜNDAĞ

17 Eylül 2023 Pazar

ÇALIŞTAY PROGRAMI

“Kimya ve Malzeme Alanında Güncel Gelişmeler”

Çağrılı Konuşmacılar

10:00	10:30	Prof. Dr. Gökhan Demirel, Biyo-esinlenilmiş Malzemeler Araştırma Laboratuvarı, Kimya Bölümü, Gazi Üniversitesi	Moleküler Mühendislik ve Yumuşak Robotik: Fonksiyonel Malzemelere Farklı Bir Bakış
10:30	11:00	Prof. Dr. Özcan Yalçınkaya, Kimya Bölümü, Gazi Üniversitesi	Moleküler Baskılı Manyetik Nanotanecikler Kullanarak Aflatoxinlerin Ayrılması ve Tayini
11:00	11:30	Prof. Dr. Bora Garipcan, Biyomedikal Mühendisliği, Boğaziçi Üniversitesi	Köpekbalığı Derisi Taklit Polimerik Membranlar
11:30	12:00	Prof. Dr. Dilek Ünal, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi	Polistiren Mikroplastik Partiküllerinin İnsan Kolon Kanseri ve Bitki Fidelerinde Oksidatif Stres Üzerine Etkisinin İncelenmesi
12:00	13:00	Ara	
13:00	13:30	Prof. Dr. Aybüke İsbir Turan / Gül Keklik Şah, Polis Akademisi Başkanlığı, Adli Bilimler Enstitüsü Müdürlüğü	İnsan İdrarındaki Kokainin Aptasensör kullanılarak SPR ile Tayini
13:30	14:00	Prof. Dr. Lokman Uzun, Kimya Bölümü, Hacettepe Üniversitesi	Arayüz Baskılama: Seçici ve Hassas Materyaller Geliştirmek İçin Yeni Bir Yaklaşım
14:00	14:30	Prof. Dr. İbrahim Ender Mülazımoğlu, Kimya Bölümü, Necmettin Erbakan Üniversitesi	Kalem Grafit Elektrotların Antioksidanların Elektrokimyasal Olarak Bağımsız ve Eşzamanlı Tayinlerinde Kullanımı
14:30	15:00	Doç. Dr. Sinem Tunçer Çağlayan, Sağlık Bilimleri Yüksek Okulu, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi	Oral Çözünür Filimler ve Uygulamalarında Güncel Trendler
15:00	16:00	Ara	
16:00	17:30	Sözlü Sunumlar	Video sunumların tartışılması
17:30	18:30	Poster Sunumları	Poster sunumların tartışılması

BİLDİRİ ÖZETLERİ

“Kimya ve Malzeme Alanında Güncel Gelişmeler”

- **Çağrılı Bildiri (ÇB) Özetleri**
- **Sözlü Bildiri (SB) Özetleri**
- **Sözlü Tam Metin (TMB) Bildiriler**
- **Poster Bildiri (PB) Özetleri**

Moleküler Mühendislik ve Yumuşak Robotik: Fonksiyonel Malzemelere Farklı Bir Bakış

Gökhan Demirel

Biyo-esinlenilmiş Malzemeler Araştırma Laboratuvarı, Kimya Bölümü, Gazi Üniversitesi, ANKARA

Fonksiyonel malzemeler tarihinin başlangıcından bu yana insanlık için en önemli unsurların başında gelmektedir. Son 20 yılda ise, gelişen teknoloji ve bilimsel devrimler ile beraber çok daha büyük öneme sahip olmuşlardır. Temel bilim bakış açısından fonksiyonel malzemelerin üretiminde farklı yaklaşımlar geliştirilmiş ve geleneksel malzemelerden beklenmeyen üstün özellikler sergileyebilmişlerdir. Bu noktada en önemli yaklaşımların başında moleküllerin istenilen özelliklere ve hedef uygulamalara yönelik tasarımı ve sentezini içeren moleküler mühendislik sadece bilim insanları tarafından değil aynı zamanda endüstriyel uygulamalarda büyük ilgi çekmektedir. Bu sunumda, moleküler mühendislik temelli fonksiyonel malzeme üretimi ve uygulamaları ile ilgili güncel gelişmelerden örnekler verilecektir. Aynı zamanda fonksiyonel malzemelerin en güncel uygulama alanlarından yumuşak robotik alanına yönelik çalışma grubumuzda elde edilen sonuçlar özetlenecektir.

Kaynaklar

G. Demirel, R.L.M. Giesecking, R. Ozdemir, S. Kahmann, M.A. Loi, G.C. Schatz, A. Facchetti, H. Usta, Molecular Engineering of Organic Semiconductors Enables Noble Metal-Comparable SERS Enhancement and Sensitivity, Nature Communications, 10 (2019) 1-9.

I. Deneme, G. Liman, A. Can, G. Demirel, H. Usta, Enabling Three-Dimensional Porous Architectures via Carbonyl Functionalization: Towards Molecular Specific Organic-SERS Platforms, Nature Communications, 12 (2021) 6119.

G. Liman, E. Ergene, E. Yildiz, P.Y. Huri, A.E. Cetin, H. Usta, G. Demirel, Dynamic Tuning of Plasmonic Hot-Spot Generation through Cilia-Inspired Magnetic Actuators, Advanced Intelligent Systems, (2023) 2200420.

G. Liman, E. Yildiz, H. Ilhan, A.E. Cetin, G. Demirel, Hot-Spot Engineering Through Soft Actuators for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) Applications, Advanced Optical Materials, 9 (2021) 2100009.

Moleküler Baskılı Manyetik Nanotanecikler Kullanarak Aflatoksinlerin Ayrılması ve Tayini

Özcan Yalçınkaya¹, Ahmet Furkan Kayış¹, Eylem Turan²

¹Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Ankara

²Ankara Medipol Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Ankara

Aflatoksinler ise, *Aspergillus* familyasına ait küf mantarları tarafından üretilen mikotoksinlerdir. Aflatoksinler, hayvanlarda ve insanlarda kanıtlanmış toksik ve kanserojen etkileri nedeniyle mikotoksin grupları içerisinde en çok araştırma konusu olan türdür. Tahıl ürünleri başta olmak üzere çok çeşitli gıda ürünlerinde saptanmıştır.

Aflatoksin analizi, dünyanın her yerinde olduğu gibi ülkemizde de oldukça ciddi önem arz etmektedir. Bu sebeple birçok araştırmaya konu olmakta ve birçok analiz laboratuvarında analizi gerçekleştirilmektedir. Bunun için başta HPLC olmak üzere çeşitli analiz yöntemleri ve ayırma için yüksek maliyetli immünoafinite kolonlar kullanılmaktadır.

Moleküler baskılama hedeflenen moleküle özgü boşluklar içeren, belirli bir kalıp molekülün kullanılmasıyla hedef moleküle karşı seçici polimerlerin sentezlenmesi işlemidir. Sentezinde kullanılan çapraz bağlayıcılar sayesinde kararlı ve mekanik olarak dirençli bir yapıya sahip olan polimerler, molekülün uzaklaştırılmasıyla elde edilen boşluklu yapı sayesinde spesifik tanıma uygun ve bozulmaya karşı dirençli adsorbanlar elde edilmesine olanak tanır. Manyetik nanoparçacıklar, manyetik özellikleri sayesinde oldukça önemli malzemelerdir. Ayrıca çekirdek-kabuk yapılarının fonksiyonel olması bu yapıları daha da önemli kılmaktadır.

Bu çalışmada, manyetik nanoparçacıkların yüzeyinde hazırlanan moleküler baskılı polimerlerin (MIP), aflatoksin M1 moleküllerine uygulanarak, bu moleküle özgü, seçici davranabilen ve yüksek ilgiye sahip adsorbanların hazırlanması amaçlanmıştır. Bu sayede yüksek maliyetli ve tek kullanımlık olan immünoafinite kolon malzemelerine alternatif olabilecek, analiz öncesi ayırma işlemlerinde kullanılabilme imkânı olan, gerektiğinde de aflatoksin M1 moleküllerinin seçici olarak zenginleştirilmesini sağlayabilecek tekrar kullanılabilir, ucuz ve kolay sentezlenebilir malzemeler elde edilmiştir.

Kaynaklar

K. Neme, and A. Mohammed, Mycotoxin occurrence in grains and the role of postharvest management as a mitigation strategies: A review, *Food Control*, 78 (2017) 412.

S. Rawal, J.E. Kim and R. Coulombe, Aflatoxin B1 in poultry: Toxicology, metabolism and prevention, *Research in Veterinary Science*, 89 (2010) 325.

A: Gürbay, S. Aydın, G. Girgin, A.B. Engin, and G. Şahin, Assessment of aflatoxin M1 levels in milk in Ankara, Turkey, *Food Control*, 17 (2006) 1.

A.G. Mayes and M.J. Whitcombe, Synthetic strategies for the generation of molecularly imprinted organic polymers, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 57 (2005) 1742.

Köpekbalığı Taklit Polimerik Membranlar

Sabra Rostami ve Bora Garipcan

Boğaziçi Üniversitesi, Biyomedikal Mühendisliği Enstitüsü, İstanbul

Geçtiğimiz yirmi yılda, bazı deniz hayvanlarının kirlenme önleyici ve sürtünmeye karşı direnç özellikleri keşfedilmiştir. Bunlar arasında köpekbalıkları, biyotaklit ve biyoesinlenme yaklaşımları yoluyla antibakteriyel potansiyelleri açısından araştırılmıştır. Keşifler, köpekbalığı derisinin yüzerken yüzey mikro yapısı nedeniyle sürtünme kuvvetini azalttığını göstermiştir, bu da büyük olasılıkla mikroorganizmaların cilde yapışmasını ve ortadan kaldırılması önemli ölçüde zor olan daha büyük yapılar oluşturmasını zorlaştırmaktadır.

Bu çalışmada, köpekbalığı derisi morfolojisinin biyolojik özellikleri, yüzey mikro topografisini, sırasıyla model antibakteriyel, antibiyotik ve anti-inflamatuar katkı maddeleri olarak Grafen Oksit, Ampisilin sodyum tuzu ve Kafeik Asit Fenetil Ester ile birleştirilmiş kitosan bazlı membranlar üzerine taklit ederek hem bakteri hem de memeli hücrelerinin mikro desenli polimerik hidrojel membranlar üzerindeki yapışma davranışı incelenmiştir.

Model hücre hatları olarak insan keratinositi, fare fibroblastı ve insan dermal primer fibroblast hücre hatları ve model bakteri türleri olarak Gram-negatif *Escherichia coli* ve Gram-pozitif *Staphylococcus aureus* bakteri suşları kullanılarak, memeli hücrelerinin hücresele tepkilerini ve bakterisidal özellikleri değerlendirmek için in vitro deneyler yapılmıştır. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, köpekbalığı derisi polimerik membranlarının, büyük ölçüde bakteriyel yapışmayı önleyerek bakteriyel biyofilm oluşumunu azaltmak için büyük bir potansiyele sahip olduğunu ortaya koymuştur.

İnsan İdrarındaki Kokainin Aptasensör kullanılarak SPR ile Tayini

Gül Keklik Şah, Aybüke A. İsbir Turan

Polis Akademisi Başkanlığı, Adli Bilimler Enstitüsü Müdürlüğü, Necatibey Cad. No:108 Anıttepe Ankara

Bu çalışmada kokain tespiti için optik tabanlı bir yüzey plazmon rezonans (SPR) aptasensörü hazırlanmıştır. Öncelikle altın nanoparçacık bağlı aptamer, SPR aptasensör çip yüzeyine bağlanmış, ardından modifiye edilmiş SPR aptasensör çip yüzeyi, Temas Açısı ve Atomik Kuvvet Mikroskobu ile karakterize edilmiştir. Boş ve temiz SPR çip yüzeyi ve altın nanopartikül-aptamer modifiyeli yüzey için yüzey pürüzlülük değerleri sırasıyla 0,28 nm ve 28,12 nm olarak bulunmuştur. Kokain tayini 1 ng/mL - 1000 ng/mL konsantrasyon aralığında yapılmıştır. SPR aptasensöründe sentetik idrarda kokain ve kokainin tespiti, yaklaşık 8 dakikalık bir tespit süresiyle oldukça hassas olduğu belirlenmiştir. Kokain tespit limiti (LOD) 0,43 ng/mL olarak bulunmuştur. Tekrarlanabilirlik çalışmaları yapılmış ve SPR aptasensör sistemine arka arkaya dört defa 200 ng/mL konsantrasyondaki kokain uygulanarak sinyal yanıtının stabilitesi incelenmiştir. Sinyal yanıtları incelendiğinde çipin tekrarlı kullanımında anlamlı sonuçlar alınabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Kaynaklar

- S. Akgönüllü, H. Yavuz A. Denizli, SPR nanosensor based on molecularly imprinted polymer film with gold nanoparticles for sensitive detection of aflatoxin B1, *Talanta*, 219 (2020) 1-7.
- L. A.-Arribas, Sensitive and selective cocaine electrochemical detection using disposable sensors, *Analytica Chimica Acta*, 834 (2014) 30-36.
- B. Hock, Antibodies for immunosensors a review, *Analytica Chimica Acta*, 347 (1997) 177-186.

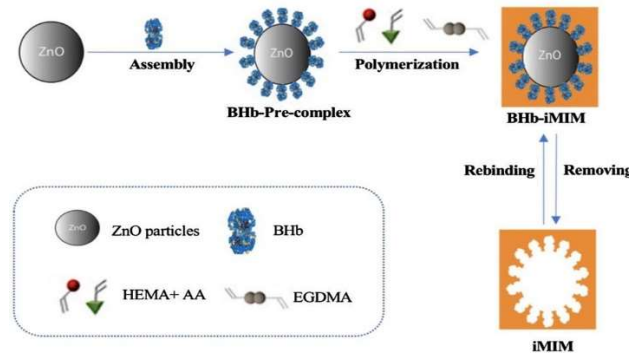
Arayüz Baskılama: Seçici ve Hassas Materyaller Geliştirmek İçin Yeni Bir Yaklaşım

Lokman Uzun^{1*}, Canan Armutcu¹, Erdoğan Özgür¹, Mehmet Emin Çorman²

¹Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Biyokimya Anabilim Dalı, Ankara, Türkiye

²Sağlık Bilimleri Üniversitesi, Gülhane Eczacılık Fakültesi, Biyokimya Bölümü, Ankara, Türkiye

Moleküler olarak baskılanmış polimerler (MIP'ler), yapay reseptör olarak adlandırılan ve fonksiyonel monomerler ve çapraz bağlayıcının bir kalıp molekülünün varlığında polimerizasyon ile üretilmektedir (Şekil 1). Bu polimerler, şekil, boyut ve kimyasal tamamlayıcı ile üç boyutlu bir polimerik ağa sahiptir. Bu nedenle, MIP'ler, yüksek seçicilik, yeniden kullanılabilirlik, kolaylık ve düşük hazırlama maliyeti gibi benzersiz özelliklerinden dolayı kromatografik ayırmalar ve sensör sistemleri gibi birçok uygulamada başarıyla kullanılmaktadır. Bu nedenle, son zamanlarda ayırma sistemleri için malzemeler ve sensör sistemleri için ince filmler tasarlamak ve imal etmek için birçok uygulamada kullanılmıştır. Moleküler baskılama sürecinde, polimerizasyon sırasında kalıpların kontrollü oryantasyonu ve kalıbın etkin çıkarılması aşamalarında bazı kısıtlamalar mevcuttur. Bu soruna alternatif olarak hem ayırma hem de tespit çalışmaları için seçici tanıma boşlukları oluşturmak amacıyla kurban edilen substrat parçacıkları kullanılarak bir arayüz baskılama yaklaşımı geliştirilmiştir. Bu yaklaşım, sıvı ve katı fazların arayüzünde kalıp molekülünün oryantasyonunun kolayca ayarlanmasını sağlamakta ve aynı anda asitleme ve çıkarma adımlarına izin veren tek adımlı bir prosedürle kalıbın uzaklaştırılmasını kolaylaştırmaktadır. Ayrıca MIP, bir elektrokimyasal sensörle kombinasyon halinde yüksek hassasiyet, seçicilik ve tekrar üretilebilirlik göstererek büyük bir potansiyel göstermiştir, bu nedenle, serum numunelerinde ve sulu numunelerde ilaç tespiti için moleküler baskılanmış elektrokimyasal sensör performansını değerlendirmeyi amaçlamaktadır. Bu nedenle, yeni fonksiyonel monomerler tasarlanmış, sentezlenmiş ve ilaçların seçici ve hassas tespiti için moleküler baskılanmış elektrokimyasal sensörler geliştirmek için kullanılmıştır. Bu önemli gelişmeler, MIP'lerin hazırlanması, analizi ve saptanması alanlarında üstün adaylar haline getirmektedir.



Şekil 1. Parçacık aracılı arayüz baskılanmış polimerlerin şematik gösterimi.

Kaynaklar

- C. Armutcu, E. Ozgur, M.E Çorman, L. Uzun, Colloids and Surfaces B, 197 (2021) 111435.
M.E. Corman, A. Cetinkaya, C. Armutcu, E.B. Atici, L. Uzun, S.A. Ozkan, Talanta, 229 (2022) 123689.
M.E. Corman, A. Cetinkaya, G. Ozcelikay, E. Ozgur, E.B. Atici, L. Uzun, S.A. Ozkan, Analytica Chimica Acta, 1187 (2021) 339143.
M.E. Corman, A. Cetinkaya, C. Armutcu, L. Uzun, S.A. Ozkan, Bioelectrochemistry, 152 (2023) 108411
A. Cetinkaya, M.A. Unal, H. Nazır, M.E. Corman, L. Uzun, S.A. Ozkan, Sensors and Actuators B: Chemical, 389 (2023) 133914.

Kalem Grafit Elektrotların Antioksidanların Elektrokimyasal Olarak Bağımsız ve Eşzamanlı Tayinlerinde Kullanımı

Nagihan Durmuş¹, Şeyma Korkmaz¹, İbrahim Ender Mülazımoğlu^{2*}

¹Kimya Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Necmettin Erbakan Üniversitesi, Konya, Türkiye

²Kimya Eğitimi Anabilim Dalı, AKEF, Necmettin Erbakan Üniversitesi, Konya, Türkiye

Elektroanalitik kimya son onlu yıllarda maddelerin kantitatif tayinlerinde oldukça fazla kullanılmaya devam etmektedir. Bu amaçla özellikle de voltametrik metotlar (dönüşümlü, diferansiyel puls, kare dalga voltametri, vb.) ön plana çıkmaktadır. Son zamanlarda daha çok diferansiyel puls ve kare dalga voltametri teknikleri sayesinde madde tayinleri yapılırken tayin sınırları neredeyse femto molar (fM) seviyelerine çekilmeye başlamıştır. Bu alt tayin sınırları istenilen aralıklarda daha doğrusal kalibrasyon grafiklerinin üretilmesini ve dolayısıyla doğal numunelerde doğruluğu ve kesinliği yüksek analizlerin kolaylıkla yapılabilmesini sağlamıştır.

Bu çalışmada da oldukça düşük tayin sınırlarında farklı doğal numuneler içerisindeki doğal bir antioksidan türevi olan kuersetin'in kantitatif analizi bağımsız ve eşzamanlı olarak daha önce yaptığımız çalışmalara [1, 2] paralel olarak yapılmaya çalışılmıştır. Antioksidanlar; lipid, protein ve DNA gibi moleküllerde oluşan hasarın giderilmesinde, radikalik ürünlerin temizlenmesinde, hücredeki bazı enzim tiplerindeki kayıpların önlenmesinde, serbest radikallere sebep olan kimyasal tepkimelerin durdurulması ya da tepkime hızının baskılanması gibi pek çok durumda önemli görevler yaparlar. Kuersetin ise antioksidan ailesinin en önemli üyelerinden bir tanesidir ve pek çok bitkinin (daha çok koyu renkli) özellikle kabuk kısımlarında bulunur. Kuersetin; serbest radikal hasarı, yaşlanmanın ve inflamasyonun etkileri ile mücadelede, kalp rahatsızlığı ve kardiyovasküler problemlerde, alerjik durumlarda, enfeksiyonlarda, kanserde, kronik yorgunluk ve artirit gibi otoimmün bozukluklar gibi bir dizi iltihaplı sağlık sorununda yardımcı olur. Hem diferansiyel puls voltametri hem de kare dalga voltametri tekniklerinin denemelerinin yapıldığı çalışmada en iyi sonuçları kare dalga adsorptif sıyırma voltametri tekniği vermiş ve istenilen alt tayin sınırlarında analizler başarılı biçimde gerçekleştirilmiştir. Tüm analiz işlemlerinde doğrudan piyasadan satın alınan kalem grafit elektrotlar herhangi bir ön işleme tabi tutulmaksızın kullanılmıştır. SWAdSV tekniği için optimum parametrelerin belirlenmesinden sonra yapılan analizlerden elde edilen veriler sayesinde çizilen kalibrasyon grafikleri kullanılarak kuersetin'in kantitatif tayini pancar suyu, siyah çay, elma sirkesi, elma suyu, üzüm sirkesi, vişne suyu, yeşil çay ve soğuk çay numunelerinde yapılmıştır. Elde edilen verilerden hesaplanan kuersetin miktarları Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Farklı doğal numuneler içerisinde SWAdSV ile elde edilen kuersetin miktarları.

Numune	Çalışma aralığı (ng mL ⁻¹)	Numune için elde edilen pik akımı (µA)	Pik akımına karşılık gelen numune konsantrasyonu (ng mL ⁻¹)
Pancar Suyu	1.96-9.64	0,331	2.66
Siyah Çay	3.93-170	0.555	16.01
Elma Sirkesi	0.96-67.12	0.184	6.89
Elma Suyu	0.96-145.70	0.387	9.89
Üzüm Sirkesi	19.6-133.8	1.06	51.1
Vişne Suyu	0.9-130.32	0.45	13.19
Yeşil Çay	0.96-108.20	0.618	10.72
Soğuk Çay	0.96-88.34	0.341	11.70

Çizelgede de görüldüğü gibi koyu renkli meyvelerden elde edilen ürünlerin içeriğinde bulunan kuersetin miktarları oldukça fazladır. Burada özellikle siyah üzüm sirkesi, siyah çay ve vişne suyu ön plana çıkmaktadır.

Kaynaklar

1. A. Demir Mülazımoğlu, İ.E. Mülazımoğlu, Electrochemical behaviors of 2-amino-3-hydroxypyridine onto the glassy carbon sensor electrode: Simultaneous and independent determinations of quercetin, galangin, 3-hydroxyflavone, and chrysin. Food Analytical Methods, 6 (2013) 845.
2. İ.E. Mülazımoğlu, A. Demir Mülazımoğlu, Investigation of sensitivity against different flavonoid derivatives of aminophenyl-modified glassy carbon sensor electrode and antioxidant activities, Food Analytical Methods, 5 (2012) 1419.

Oral Çözünür Filmler ve Uygulamalarında Güncel Trendler

Sinem Tunçer Çağlayan

¹Bilecik Seyh Edebali Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri M.Y.O, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Bilecik

Geçtiğimiz birkaç on yılda, yenilikçi ilaç dağıtım sistemlerine yönelik eğilimlerde etkinlik, güvenlik ve hasta tarafından konforla kullanılabilme parametreleri önem kazanmıştır. Bu hususta, tabletler ve kapsüller, disfaji ve diğer tıbbi durumlarla ilişkili yutma güçlükleri olan hastaların ihtiyaçları göz önüne alındığında, uygulanabilirlik açısından güçlük yaratmaktadır.

Ağızda çözünen ince filmler, geleneksel dozaj formlarına alternatif bir yaklaşım olarak tanımlanmaktadır. Bu sistem, çiğnemeye gerek olmadan ve uygulama için suya ihtiyaç duyulmadan, tükürükle temas sonrası aktif maddenin ağız boşluğunda kısa sürede çözünmesini sağlar. Lokal veya sistemik etkiler gösterebilen ve çok yönlü kullanımı bulunan bu platformlar, boğulma riskini azaltarak tıkanmaları önleyebildiğinden dolayı genel popülasyonun yanı sıra pediatri, geriatri, yatalak hastalar ve tabletleri yutmayı reddeden mental problemlili hastalar için de elverişlidir. Bu ilaç taşıyıcı sistemler oral, bukkal, dil altı, oküler ve transdermal gibi çeşitli şekillerde uygulanabilir ve allerjik durumlar, soğuk algınlığı, boğaz ağrısı, bulantı, ağrı, ağız ülserleri, santral sinir sistemi bozuklukları ve kardiyovasküler sistem bozuklukları gibi birçok durumda kullanım avantajı sunar.

Ağız içi film formülasyonlarında polimerler, aktif farmasötik madde, filmi stabilize eden ajanlar, plastikleştiriciler, tatlandırıcılar, lezzet vericiler, renklendiriciler, yüzey aktif maddeler gibi çeşitli bileşenler kullanılır. Burada ağız içi filmlerin hazırlanmasında kullanılan güncel formülasyon bileşenleri ve teknolojileri ile kullanım alanları incelenmiştir.

Polistren Mikroplastik Partiküllerinin İnsan Kolon Kanseri ve Bitki Fidelerinde Oksidatif Stres Üzerine Etkisinin İncelenmesi

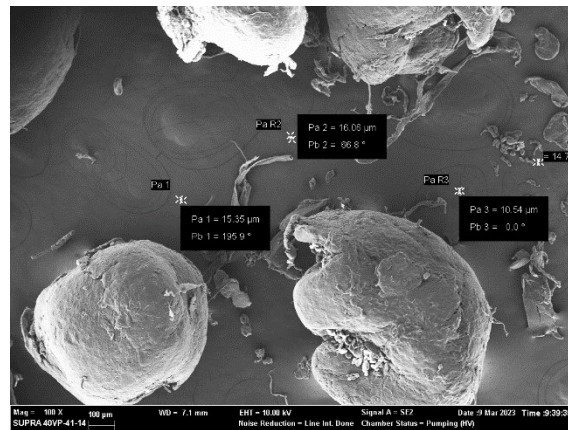
Sinem Tunçer Çağlayan¹, Dilek Ünal²

¹Bilecik Seyh Edebali Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri M.Y.O, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Bilecik

²Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, Bilecik

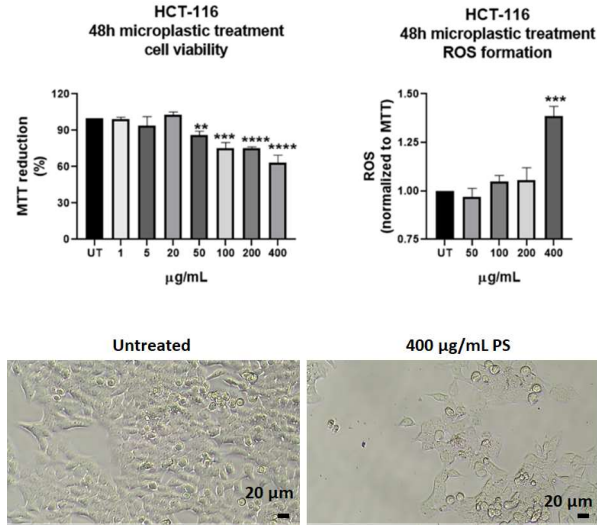
Mikroplastik kirliliği, ekosistemde besin zinciri yoluyla birçok organizmayı etkilemesinden dolayı dünya çapında hızla artan bir endişe kaynağıdır ve küresel ısınmadan sonra en çok ortaya çıkan çevresel ve ekolojik sorun olarak görülmektedir. Tüm organizmalarda mikroplastiklerin yol açtığı olumsuz etkilerin başında hücre içi reaktif oksijen türlerinin (ROS) artışına sebep olarak oksidatif stresi tetiklemesi gelmektedir (Chen vd 2022; Hamed vd 2020; Hu ve Palić, 2020; Pehlivan ve Gedik 2021; Wang vd 2020;). Hücrelerde ROS'daki artış, lipid peroksidasyonuna neden olarak hücre zarlarının yapısını bozabilir, bu da hücre zarı iskeletinin çökmesine, hücre zarının bozulmasına ve deformasyonuna yol açabilir. Bu çalışmada bir mikroplastik tipi olan polistren (PS) partiküllerinin oksidatif hasar üzerindeki etkileri insan kolon kanseri hücre hattı olan HCT-116 ve bitkilerde model organizma olan *Arabidopsis thaliana* fidelerinde araştırılmıştır.

HCT-116 insan kolon kanseri hücre hattı 10.54 µm- 200 µm boyutlara sahip (Şekil 1) 1, 5, 20, 50, 100, 200 ve 400 µg/mL konsantrasyonlarda öğütülmüş steril PS partikülleri ile muamele edilmiştir. Metabolizmadaki değişime bağlı olarak hücre canlılığı tespitinde kullanılan MTT [3-(4 ,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide] indirgenme deneyi, 50 µg/mL konsantrasyondan itibaren mikroplastik partiküllerinin hücre canlılığını istatistiksel olarak anlamlı bir şekilde etkilediğini ve 400 µg/mL konsantrasyonda canlılığın önemli derecede azaldığını göstermiştir. Uygulanan mikroplastik konsantrasyonuna bağlı olarak hücre içi reaktif oksijen türevlerinde (ROS) artış trendi gözlenirken, 400 µg/mL mikroplastik uygulaması hücre içi ROS miktarındaki istatistiksel olarak bir artışa neden olmuştur (Şekil 2).

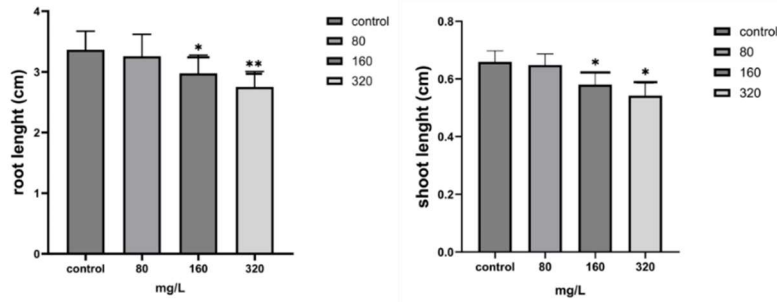


Şekil 1. Öğütülmüş PS partiküllerinin SEM görüntüsü

Arabidopsis thaliana Col-0 tohumları 0, 80, 160, ve 320 mg/L PS içeren MS ortamlarına ekilmiştir. 10 günlük fidelerde hasat sonrasında 160 ve 320 mg/L PS içeren ortamlarda büyüyen fidelerin kök ve gövde boyunda önemli bir derecede azalış tespit edilirken 80 mg/L PS içeren gruplarda kontrole göre önemli bir değişim saptanmamıştır (Şekil 3).

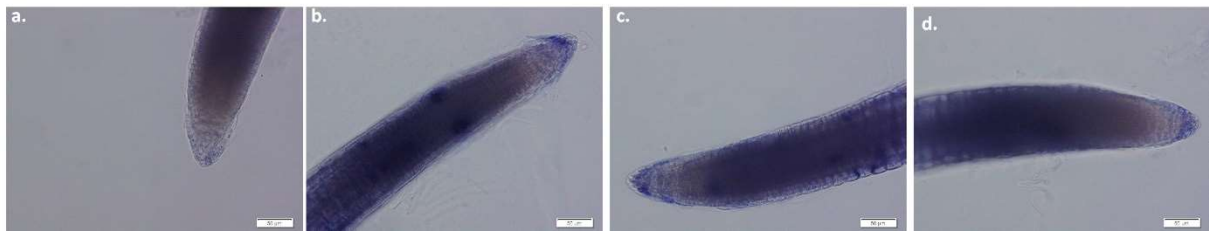


Şekil 2. Farklı konsantrasyonlarda PS uygulanan HCT-116 hücrelerinde canlılık ve ROS üretimindeki değişim (üst panel) ile muamele sonrası hücrelerdeki morfolojik değişim (alt panel) görülmektedir

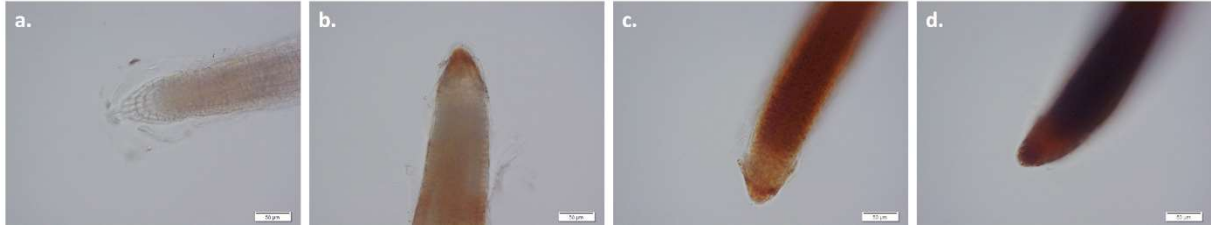


Şekil 3. 10 günlük *A. thaliana* fidelerinde kök ve gövde boyu

Son yıllarda yapılan bir araştırmada, bitki topraklarına eklenen polistiren mikroplastiklerin bitkilerde oksidatif stresi arttırdığı ve bitki metabolizmasında bozulmalara neden olduğu gözlenmiştir (Cao vd 2017, Meng vd 2021). Bunun yanı sıra sadece küçük mikroplastiklerin değil aynı zamanda bitki kökleri tarafından alınamayan büyük mikroplastiklerinde pürüzlü yüzeye ve keskin kenarlara sahip mikroplastiklerin bitki kök çevresinde kümeler oluşturarak köklere mekanik olarak zarar verebileceğini göstermiştir. (Gao vd., 2019, 2021; Khalid vd 2020; Taylor vd 2020). Sunulan bu çalışmada literatür ile benzer şekilde mikroplastik yoğunluğuna bağlı olarak kök ucunda oksidatif hasarın teşvik edildiği belirlenmiştir (Şekil 4 ve şekil 5).



Şekil 4. 10 günlük *A. thaliana* fidelerinde NBT kök boyama sonuçları a. kontrol (0 mg/L PS), b. 80 mg/L PS, c. 160 mg/L PS, d. 320 mg/L PS



Şekil 5. 10 günlük *A. thaliana* fidelerinde DAB kök boyama sonuçları a. kontrol (0 mg/L PS), b. 80 mg/L PS, c. 160 mg/L PS, d. 320 mg/L PS

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar memeli ve bitki hücrelerinde PS partiküllerinin konsantrasyonuna bağlı olarak oksidatif hasara neden olduğunu işaret etmektedir. *A. thaliana* bitkisinden elde ettiğimiz sonuçlar sadece küçük boyutta olan mikroplastiklerin değil aynı zamanda ortamda bulunan büyük mikroplastiklerin mekanik bir stres yaratarak kök büyümesini olumsuz yönde etkileyebileceğini ortaya koymaktadır.

Teşekkür: Laboratuvar olanaklarından faydalanılan Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, Genetik Anabilim Dalı ile Biyoteknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- D. Cao, X. Wang, X. Luo, G. Liu, H. Zheng, Effects of polystyrene microplastics on the fitness of earthworms in an agricultural soil. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 61 (2017) 012148.
- S.E. Taylor, C. Pearce, I. Sanguinet, K.A. Hu, D.H. Chrisler, W.B. Kim, Y.M. Wang, Z. Flury, M. Polystyrene nano- and microplastic accumulation at Arabidopsis and wheat root cap cells, but no evidence for uptake into roots Environ. Sci. Nano, 7 (2020) 1942-1953.
- M. Chen, J. Nan, Y. Xu, J. Yao, H. Wang, X. Zu. Effect of microplastics on the physical structure of cake layer for pre-coagulated gravity-driven membrane filtration. Separation and Purification Technology, 288 (2022) 120632.
- M. Hamed, H.A.M. Soliman, A.G.M. Osman, A.E.-D.H. Sayed Antioxidants and molecular damage in Nile Tilapia (*Oreochromis niloticus*) after exposure to microplastics Environ. Sci. Pollut. Res. Int., 27 (2020) 14581-14588
- M. Gao, Y. Liu, Z. Song Effects of polyethylene microplastic on the phytotoxicity of di-n-butyl phthalate in lettuce (*Lactuca sativa* L. var. *ramosa* Hort) Chemosphere, 237 (2019) 124482
- N. Khalid, M. Aqeel, A. Noman Microplastics could be a threat to plants in terrestrial systems directly or indirectly Environ. Pollut., 267 (2020) 115653,
- F.R. Meng, X.M. Yang, M. Riksen, M.G. Xu, V. Geissen Response of common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) growth to soil contaminated with microplastics Sci. Total Environ., 755 (2021) 142516
- M. Hu, D. Palić Micro- and nano-plastics activation of oxidative and inflammatory adverse outcome pathways Redox Biol., 37 (2020) 101620,
- N. Pehlivan, K. Gedik, K. Particle size-dependent biomolecular footprints of interactive microplastics in maize. Environmental Pollution, 277 (2021) 116772.
- Q. Wang, J. Bai, B. Ning, L. Fan, T. Sun, Y. Fang, J. Wu, S. Li, C. Duan, Y. Zhang, J. Liang, Z. Gao Effects of bisphenol a and nanoscale and microscale polystyrene plastic exposure on particle uptake and toxicity in human Caco-2 cells. Chemosphere, 254 (2020) 126788,

Investigation of Electrochemical Properties and Behaviors of NBITEP Molecule; Availability of Sensor Electrode in Determination of Hg²⁺ with SWAdSV Technique

Lütfiye Akın^a, Şeyma Korkmaz^a, Yusuf Özkay^b, Ayşen Demir Mülazımoğlu^c, İbrahim Ender Mülazımoğlu^{c*}

^aChemistry Department, Institute of Science, Necmettin Erbakan University, Konya, Türkiye

^bSubdepartment of Analytical Chemistry, Pharmacy Faculty, Anadolu University, Eskişehir, Türkiye

^cChemistry Department, AKEF, Necmettin Erbakan University, Konya, Türkiye

Electrochemical methods, on the other hand, have advantages over conventional spectrophotometric methods such as cost-effectiveness, in situ and continuous monitoring, easily portable and simple instrumentation, and minimum-to-negligible sample pretreatment.

This study, in which the synthesis and structure elucidation of the molecule of 4-(2-((6-nitro-1h-benzo[d]imidazol-2-yl)thio)ethyl)phenol [1, 2] (NBITEP) and its electrochemical behaviors are examined, is considered as a Master's Thesis presented. Glassy carbon (GC) electrode was used as working electrode in electrochemical studies. In the study, in which cyclic voltammetry (CV) technique was used in the modification and characterization processes, the usability of the modified surface as a sensor electrode for Hg²⁺ ion was investigated with the square wave adsorptive stripping voltammetry (SWAdSV) technique. Studies conducted in phosphate buffer solution (PBS) media have been examined in more detail for Hg²⁺ ion and revealed that the NBITEP modified glassy carbon electrode surface can be used as a sensor electrode for this metal.

In the study, as it is widely used in electrochemical analysis, both the alcohol oxidation method and the alternating voltammetry technique were used for modification (Figure 1A), and the nitro group on the surface was reduced to the amine group with the CV technique in the acidic media (Figure 1B), thus an electroactive surface was obtained. Following the modification, characterization, and stability studies, it has been successfully investigated whether the GC/NBITEP electrode surface obtained for different metals by square wave stripping voltammetry technique can be used as a sensor electrode in a PBS media. It was concluded that the GC/NBITEP electrode surface obtained because of the studies could be a suitable sensor electrode for the determination of Hg²⁺ ions.

A simple, low-cost, and rapid determination of Hg²⁺ ion on disposable GC/NBITEP electrode surface was successfully done, in PBS using SWAdSV technique. Hg²⁺ standard curve was in the range 1.0 mM–1.0 µM (Figure 1C).

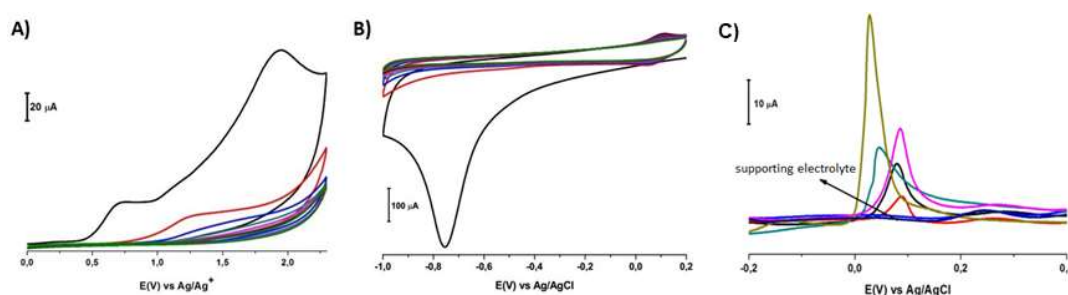


Figure 1. A) NBITEP modification voltammogram onto the GC surface into 0.0 V and +2.7 V potential range using 100 mV s⁻¹ scanning rate with 10 cycles. B) Cyclic voltammogram of reduction of nitro group to amine group on NBITEP modified GC electrode surface in 100 mM HCl solution media. C) Voltammograms of different Hg²⁺ ion concentrations (1.10⁻³, 5.10⁻⁴, 1.10⁻⁴, 5.10⁻⁵, 1.10⁻⁵, 1.10⁻⁶ M) using GC/NBITEP electrode surface in PBS at pH 7.0, under the following conditions: -0.2/+0.4 V potential range, accumulation time 360 s, wave frequency 25 Hz, pulse size 50 mV and stirring rate 500 rpm, through employing SWAdSV technique.

References

1. Yurttaş L., Özkay Y., Demirci F., Göger G., Ulusoylar-Yıldırım Ş., Abu Mohsen U., Öztürk Ö., and Kaplancıklı Z.A., 2014. Turkish Journal of Chemistry 38, 815.
2. Yurttaş L., Özkay Y., Duran M., Turan-Zitouni G., Özdemir A., Cantürk Z., Küçüköğlü K., and Kaplancıklı Z. A., 2016. Phosphorus, Sulfur, and Silicon 191, 1166.

Fabrication of PGE/CTP/MWCNT/POLYGLY Modified Electrode for Determination of Adenine

Nesim Islamoğlu^a, Şeyma Korkmaz^a, Zafer Üstündağ^b, İbrahim Ender Mülazımoğlu^c and Ayşen Demir Mülazımoğlu^{c*}

^aChemistry Department, Institute of Science, Necmettin Erbakan University, Konya, Türkiye

^bChemistry Department, Art and Science Faculty, Dumlupınar University, Kütahya, Türkiye

^cChemistry Department, AKEF, Necmettin Erbakan University, Konya, Türkiye

Due to their unique physical and chemical properties, carbon nanotubes (CNTs) have been used in the electroanalytical field as an electrode modification method to enhance detection sensitivity. In addition to their high electrical conductivity, high chemical stability, and exceptionally high mechanical strength, carbon nanotubes consist of cylindrical graphene sheets with nanometer diameters [1]. Various biological and organic molecules have been studied and determined using CNT modified electrodes, including ascorbic acid [2], uric acid [2], amino acids [3], and adenine [4]. In this research, 10 g of multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) and coal tar pitch (CTP) composite were carbonized in a N₂-atmosphere tube furnace (Protherm, Turkey), at a rate of 10 °C min⁻¹ until 1000 °C was reached [5]. After that electro-polymerization was obtained on the surface of PGE/CTP/MWCNT by Cyclic voltammetry (CV). Through the use of CV and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), the surface of PGE/CTP/MWCNT/POLYGLY electrode was characterized. Adenine was directly electrooxidized on the modified electrode using square wave voltammetry (SWV). The proposed method can be successfully applied for sensitive determination of trace amounts of adenine in DNA samples.

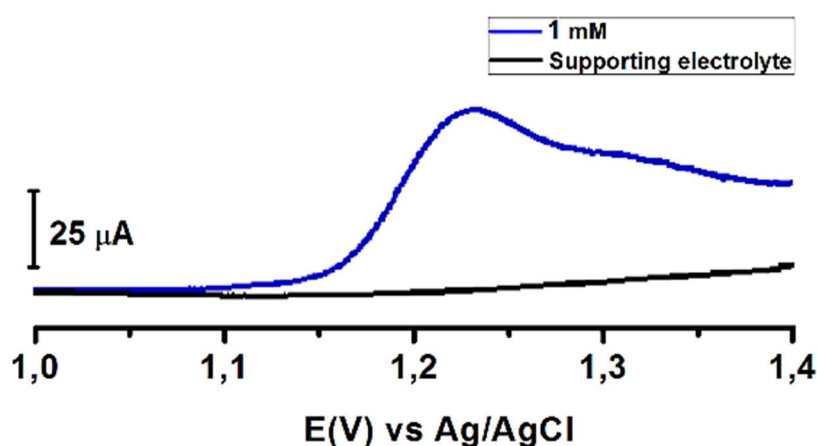


Figure 1. SWV voltammogram of 1 mM adenine in H₂SO₄

References

1. M. Ajayan, Nanotubes from carbon, *Chem. Rev.*, 99 (1999) 1787-1799.
2. U. Yogeswaran, S. Thiagarajan, S.M. Chen, Nanocomposite of functionalized multiwall carbon nanotubes with nafion, nano platinum, and nano gold biosensing film for simultaneous determination of ascorbic acid, epinephrine and uric acid, *Anal. Biochem.*, 365 (2007) 122-131
3. J.M. Xu, Y.P. Wang, Y.Z. Xian, L.T. Jin, K. Tanaka, Preparation of multiwall carbon nanotubes film modified electrode and its application to simultaneous determination of oxidizable amino acids in ion chromatography, *Talanta*, 60 (2003) 1123-1130
4. Z.H. Wang, S.F. Xiao, Y. Chen, β -Cyclodextrin incorporated carbon nanotubes-modified electrodes for simultaneous determination of adenine and guanine, *J. Electroanal. Chem.*, 589 (2006) 237-242
5. Ş. Korkmaz, İ. E. Mülazımoğlu, A.D. Mülazımoğlu, High sensitivity, fast and low-cost sensor electrode development study for dopamine detection: using MWCNT modified PGE/CTP, *JPAM*, 1(1), (2023) 01-06

Doğrudan metanol yakıt hücresi (DMFC) uygulamalarında *Typha shuttleworthii* püskülü esaslı karbonsu nanomalzemenin hazırlanması ve karakterizasyonu

Bünyamin Şahin ve Mustafa Oğuzhan Çağlayan

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Enerji Sistemleri Anabilim Dalı, Bilecik, Türkiye

Özet

Bu çalışmada doğal bir karbon kaynağı olarak hasırotu veya kedi kuyruğu olarak bilinen *Typha shuttleworthii* püskülünün (TT) karbonize edilmiş formu kullanılmıştır. TT'nin kimyasal aktivasyon ve karbonizasyon süreçlerinin ardından öğütülmesi ile boyutu 50-250 nm arasında olan karbonsu TT (CTT) elde edilmiştir. CTT nitrik asit kullanılarak okside edilerek -COOH fonksiyonel grupları oluşturulmuştur. -COOH fonksiyonel grupları üzerinden 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) karbodiimid (EDC) ile aktiflenerek 4-aminotiyofenol (4-ATP) ile amitleştirilmiştir. Karbonize malzemenin -SH fonksiyonelleştirilmiş uçlarına ortalama boyutu 30 nm olan altın nanoparçacıklar (AuNP'ler), CTT ile başarılı bir şekilde kompleks oluşturmuştur. Kompleks oluşturma işlemi karbodiimid rotası üzerinden kendiliğinden düzenlenme mekanizması ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen CTT-AuNP'ler SEM ve EDX analizleri ile karakterize edilmiştir. Üretilen nanomalzemenin doğrudan metanol yakıt hücresi (DMFC) uygulamalarında metanol oksidasyon reaksiyonu (MOR) için elektrot olarak kullanılabileceği değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Hasır otu, *Typha shuttleworthii*, karbonsu malzeme, nanomalzeme, doğrudan metanol yakıt hücresi

1. Giriş

Küresel nüfusun hızla artması, fosil yakıt kullanımında dramatik bir artışa neden olmuş ve bu eğilim, sınırlı fosil yakıt kaynaklarının tükenmesi ve yakıt atıklarının insan sağlığı ve çevre üzerindeki olumsuz etkileri gibi ciddi sorunlara yol açmıştır. Ayrıca, alternatif enerji kaynaklarının genellikle yüksek maliyetleri ve bazen büyük çevresel etkileri, endişeleri daha da artırmıştır. Bu nedenle, bilim insanları ve araştırmacılar, enerji üretimi alanında yenilikçi çözümler arayışına girmişlerdir (Belge ve diğ. 2022).

Yakıt hücreleri kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürmek için redoks reaksiyonlarını temel alır. Geleneksel pillerin aksine, yakıt hücrelerinde elektrotlar, zayıf asit içindeki metallere oluşmak yerine proton ileten malzemeler, karbon destekli katalizörler ve elektron ileten lifler gibi kompozitlerden üretilir. Yakıt hücrelerinin belirli avantajları vardır, örneğin elektrot malzemesinin tükenmeye karşı dayanıklılıkları ve sızıntı veya korozyon gibi sorunlardan kaynaklanan hücre bileşeni arızalarına karşı dirençleri gibi (Sharaf ve Orhan 2014). Yakıt hücreleri, temel olarak yakıt kutbu (anot), elektrolit, hava kutbu (katot) ve harici bir devre olmak üzere birkaç ana bileşeni içerir. Tipik bir yakıt hücresi düzenlenmesinde, gaz halindeki yakıt (hidrokarbon veya hidrojen yakıtı) ve bir oksidasyon gazı (genellikle oksijen), sırasıyla anot ve katotta yarı hücre reaksiyonlarına girer.

Yakıt hücreleri çalışma sıcaklıkları, elektrolit bileşimi ve kullanılan yakıtların özelliklerine göre sınıflandırılır. Genel olarak, yakıt hücreleri şu çeşitlere ayrılabilir: polimer elektrolit membranlı yakıt hücreleri (PEMFC), alkalın yakıt hücreleri (AFC), katı oksit yakıt hücreleri (SOFC), fosforik asit yakıt hücreleri (PAFC), yüksek sıcaklıkta eriyen karbonat yakıt hücreleri (MCFC), doğrudan metanol yakıt hücreleri (DMFC) ve diğer varyantlar (Perry ve Fuller 2002; Qin ve diğ. 2022).

Proton değişim membranlı yakıt hücreleri gibi düşük sıcaklıkta çalışan yakıt hücreleri, bu kullanım kolaylığı açısından enerji araştırmalarında öne çıkan bir konu haline gelmiştir. Bu kapsamda, özellikle dikkate değer bir alt kategori olan doğrudan metanol yakıt hücreleri (DMFC'ler), son yıllarda yoğun bir şekilde araştırılmıştır. DMFC'ler, geleneksel hidrojen tabanlı yakıtlardan farklı olarak, metanolü birincil

yakıt olarak kullanır. Metanol'ün DMFC'lerde tercih edilen yakıt olarak seçilmesinin nedeni, depolama ve taşıma kolaylığının yanı sıra sıvı formunun yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmasıdır (Ren ve diğ. 1996).

DMFC, üç temel bileşenden oluşur: anot, proton değişim membranı ve katot. Anot bölgesinde, metanol oksidasyon reaksiyonu (MOR) gerçekleşir ve bu noktada katolizörlerin rolü oldukça kritiktir. Proton değişim membranı, öncelikle protonların (H^+) transferini kolaylaştırırken, aynı zamanda elektronların (e^-) ve metanolün (CH_3OH) katod tarafına geçişini engelleyen bir bariyer görevi görür (Liu ve diğ. 2019). Hücre asidik bir elektrolit ortamında çalıştığında, metanol, anot bölgesinde CO_2 , protonlar ve elektronlar üretmek üzere oksidasyona uğrar. Aynı anda katot bölgesinde oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) gerçekleşir. Elektronlar dış devreyi kullanarak elektrik üretirken, protonlar elektrolit ve proton değişim zarı aracılığıyla katoda yönlendirilir (Scott ve diğ. 1999).

Metanolün doğrudan metanol yakıt hücrelerinde (DMFC) kullanılması, taşınabilir elektronik cihazlara güç sağlamak için pratik bir yaklaşım olarak öne çıkmaktadır (Wang 2008). Elektrokimyasal yakıt hücreleri, DMFC'lerin önemli bir bileşeni olarak, özellikle metanol ve etanol gibi elektroaktif maddeleri hidrojen kaynağı olarak kullanma avantajına sahiptirler. Ancak DMFC'lerde anot ve katotta meydana gelen reaksiyonların yavaş ve seçici olmaması nedeniyle, platin, rutenyum, paladyum ve rodyum gibi nanokatalizörlerin kullanılmasını gerektirir (Qin ve diğ. 2022). DMFC'lerde MOR'ını artırmaya yönelik bir strateji, katalizör yüklemesini artırmak olmuştur. Ancak bu yaklaşım, metanol geçişi gibi sorunlara ve artan maliyetlere yol açabilen platin tabanlı elektrokatalizörlerin daha fazla kullanılmasına neden olabilir. Ancak platinin nadirliği nedeniyle azaltılmış platin içeriğine sahip katalizörler geliştirilmiştir (Kloke ve diğ. 2011). Bu endişeleri ele almak amacıyla, işlevsellik ile maliyet arasında bir denge sağlayan katalizörleri belirlemek için alternatif enerji kaynakları olarak yakıt hücrelerinin operasyonel verimliliğini ve ticari uygulanabilirliğini artırmaya yönelik birçok araştırma çalışması yürütülmüş ve devam etmektedir. Bu çalışmalarda, platinin rutenyum, paladyum, nikel, demir ve kobalt gibi diğer soy veya soy olmayan metallerle alaşımlanması veya platinin metal oksitlerin içine gömülmesiyle hibrit katalizörler geliştirilmiştir (Ataee-Esfahani ve diğ. 2010; Jiang ve diğ. 2016; Li ve diğ. 2018a; Li ve diğ. 2018b; Wang ve diğ. 2011a; Wang ve Yamauchi 2011; Yamauchi ve diğ. 2013). Ayrıca, gözenekli ve iletken katalizör desteklerinin kullanılması, katalizör dayanıklılığını artırır ve yük transfer verimliliğini artırır. Karbon nanotüpler, aktif karbon, grafen ve karbonlu olmayan malzemeler arasında metal oksitler ve mezogözenekli silika gibi çeşitli destek malzemeleri bulunur (Yuda ve diğ. 2022).

Katalizör malzemelerinin maliyet etkinliğini artırmaya çalışan bilim insanları, çeşitli kompozit malzemeleri elektrot olarak kullanma yönünde çalışmalar yürütmektedir (Cui ve diğ. 2016). Bu bağlamda, yüksek iletkenliğe sahip nanopartiküllerin veya alaşımların kullanımını içeren stratejiler, genellikle altın ve gümüş gibi soy metalleri de içerir (Chu ve Su 2016).

Karbon bazlı nanomalzemelerin üretilmesi için geleneksel yöntemler genellikle asetilen, etilen, propilen, metan ve diğer fosil yakıtlardan türetilen hidrokarbonları içerir. Büyük ölçekli karbon bazlı nanoparçacıkların sentezi için çevre dostu yaklaşımların geliştirilmesi ve keşfedilmesi gereklidir. Bu yaklaşımlarda özellikle organik kaynaklardan türetilmiş öncüllerin kullanılması tercih edilir (Hamid ve diğ. 2017). Çeşitli karbon malzeme üretimlerinde doğal ve bol bulunan karbon kaynaklarının kullanımı rapor edilmiştir (Wang ve diğ. 2018)(Peng ve diğ. 2015)(Frindy ve Sillanpää 2020; Primo ve diğ. 2012)(Wang ve diğ. 2011b). Farklı yeşil sentez yöntemleriyle üretilmiş nanomalzemeler mevcuttur (Goswami ve diğ. 2021). Ayrıca, yeşil sentez ile üretimi ve uygulamalarıyla ilgili kuantum noktacılarıyla ilgili bir inceleme makalesi bulunmaktadır (Caglayan ve diğ. 2022).

Bu çalışmada, kedi kuyruğu veya hasırotu püskülü olarak bilinen bir ıslak alan bitkisi olan *Typha shuttleworthii*'nin (TT) ucuz ve bol bulunabilecek bir karbon kaynağı olarak kullanılmış ve nano-karbonsu malze üretilmiştir. Üretilen karbonsu TT'nin (CTT) Au nanoparçacık ile modifiye edilmesi ile elde edilen nanomalzemenin (CTT-AuNP) elektrot yüzeyinde modifikasyon malzemesi olarak kullanılma potansiyelini değerlendirmek üzere sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

2. Yöntem

Bu çalışmada kullanılan tüm kimyasallar (hidrojen tetra-kloroaurat hidrat (HAuCl_4), p-aminothiophenol (4-ATP), trisodyum sitrat dihidrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{H}_2\text{O}$), 1-etil-3-[3-dimetilaminopropil]karbodiimid hidroklorür (EDC) vb.) Sigma-Aldrich'in yerel temsilcilerinden temin edilmiştir ve en az analitik saflıktadır. Çalışma sırasında yapılan ölçümler, tekrarlanabilirlik koşullarını sağlamak üzere en az üç tekrar şeklinde gerçekleştirilmiştir ve ölçümlerin ortalaması ve standart sapması ($\pm\sigma$) rapor edilmiştir.

2.1. Hasırotu püskülünden karbonsu nanomalzemenin hazırlanması

Hasır otu (TT) ince bir toz halinde öğütülmeden önce toplandı, yıkandı ve kurutuldu. Daha sonra, TT tozu, konsantre nitrik asit ile geri akış, deiyonize su ile nötrleştirme ve %5 sodyum hidroksit çözeltisi ile hidrotermal işlemi içeren aktivasyon ve kimyasal işleme tabi tutuldu. Bir tüp fırında azot atmosferi altında, 1000°C 'lik bir sıcaklık 2 saat boyunca muhafaza edilerek karbonizasyona tabi tutuldu. Ardından değirmende 4 saat süre ile öğütme işlemi gerçekleştirildi. Ortaya çıkan karbonlu nanomateryalin (CTT) karakterizasyonu için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanıldı.

2.2. Altın Nanopartiküllerin (AuNP'ler) Sentezi

AuNP'ler sentezi, literatüre uygun olarak gerçekleştirildi (Nguyen ve diğ. 2010). Bu yöntemde, altın öncüsü olarak hidrojen tetra-kloroaurat hidrat (HAuCl_4) kullanılmış ve pH'ı 10'a ayarlanmış sulu bir çözelti içerisinde indirgeyici madde olarak trisodyum sitrat dihidrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{H}_2\text{O}$) kullanılarak indirgenmiştir. AuNP'lerin karakterizasyonu UV-Vis spektrofotometre ile gerçekleştirildi ve elde edilen spektrum Mie-teorisi kullanılarak elde edilen spektrumla karşılaştırılarak Au-NP'lerin boyutları tahmin edildi (<https://nanocomposix.com/pages/mie-theory-calculator>).

2.3. CTT'nin Au-Nanoparçacık ile Modifikasyonu

Sentezlenen CTT (karbon bazlı malzeme), 2 mg mL^{-1} konsantrasyonda etanol içerisinde ultrasonik çalkalama yardımıyla 1 saat süreyle çözüldürüldü ve karboksilat gruplarını aktive etmek 8 saat boyunca 0,2 M EDC çözeltisine maruz bırakıldı. Aktive edilmiş CTT süspansiyonu, 1:1 hacim oranında 1.0 mM 4-ATP ile 2 saat boyunca iyice karıştırıldı.

3. Sonuçlar ve Tartışma

Yerel kaynaktan toplanarak hazırlanan CTT'ye ait SEM görüntüleri ve EDX analiz sonuçları Şekil 1'de verilmiştir. Doğal yapısı küçük boyutlu olan TT püskülünün karbonize edilmiş formunun da mikron altı karbonize parçacık oluşturduğu görülmektedir. EDX analizleri ile yapıda molce %5 O ve %95C olduğunu ortaya koymuştur.

CTT taneciklerin boyut analizi, Gwyddion yazılımı ile gerçekleştirilmiştir. Görüntü üzerinden temsili 100 tanecik için gerçekleştirilen boyut analizi sonucu elde edilen dağılım da aynı grafikte gösterilmiştir. Dağılımın yüksek oranda (~%60) 50 nm ağırlıklı parçacıklardan oluştuğu, azalan oranda (~%20) yığılma merkezi 150 nm olan parçacıklardan oluştuğu belirlenmiştir. Yığılma merkezi 250 nm ve üzeri olan dağılımın %5'ten daha düşük olduğu gözlenmektedir.

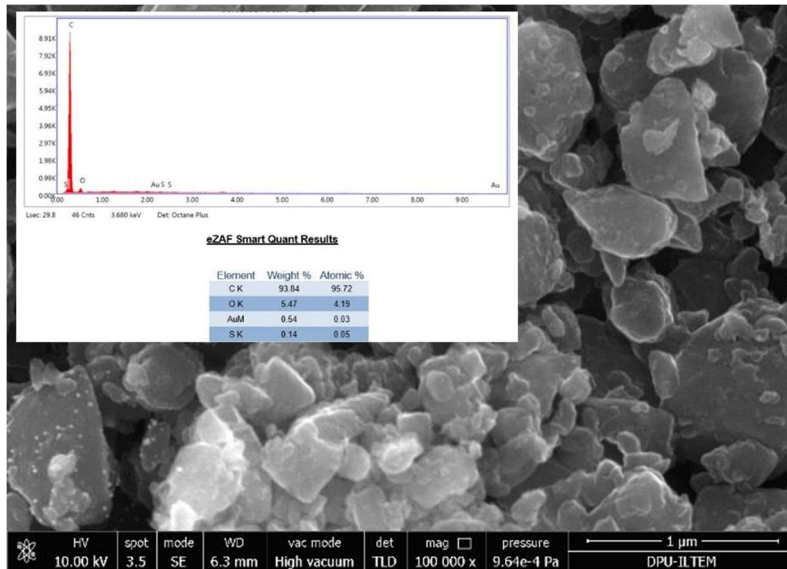


Şekil 1 – CTT'ye ait SEM görüntüsü ve EDX analiz sonucu

3.1. CTT'nin Au-Nanoparçacık ile Modifikasyonu

Üretilen AuNP'lere ait UV-Vis absorbans grafiği ve 20 nm küresel nanoparçacık için teorik (Oldenburg) absorbans eğrisi ile karşılaştırılmıştır. Teorik hesaplamaya göre 30 nm'lik nanoparçacık için absorpsiyon yoğunluğunun maksimum olduğu dalga boyu 528 nm, 20 nm'lik nanoparçacık için 524 nm olarak bulunmuştur. Bu çalışmada üretilen AuNP için belirlenen pik ise 526 nm'dedir. Bu nedenle nanoparçacık boyutunun 30 nm civarında olduğu tahmin edilmiştir.

Kendiliğinden düzenlenme mekanizması ile CTT'nin Au modifikasyonunun tamamlandığı SEM ve EDX analizleri ile doğrulanmıştır (Şekil 2). CTT'nin karbonize yapısının korunduğu, boyut dağılımının anlamlı bir şekilde değişmediği gözlenmiştir. Ayrıca Au-nanoparçacıkların karbon yüzeyinde gözlendiği de tespit edilmiştir. Bununla birlikte EDX analizleri sonucu Au nanoparçacıkların varlığına dair (kütlece %0,54'lük) sinyal de elde edilmiştir. CTT-AuNP'lerin başarı ile sentezlendiği doğrulanmıştır.



Şekil 2 – CTT-AuNP'ye ait SEM görüntüsü ve EDX analiz sonucu

Kaynaklar

- Ataee-Esfahani H, Wang L, Nemoto Y, Yamauchi Y (2010) Synthesis of bimetallic Au@Pt nanoparticles with Au core and nanostructured Pt shell toward highly active electrocatalysts *Chemistry of Materials* 22:6310-6318
- Belge AT, Mishra S, Alegavi S A Review on Alternative Energy Sources. In: 2022 5th International Conference on Advances in Science and Technology (ICAST), 2-3 Dec. 2022 2022. pp 558-563. doi:10.1109/ICAST55766.2022.10039637
- Caglayan MO, Mindivan F, Şahin S (2022) Sensor and Bioimaging Studies Based on Carbon Quantum Dots: The Green Chemistry Approach *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 52:814-847 doi:10.1080/10408347.2020.1828029
- Chen A, Holt-Hindle P (2010) Platinum-based nanostructured materials: synthesis, properties, and applications *Chemical reviews* 110:3767-3804
- Chu C, Su Z (2016) Gold-decorated platinum nanoparticles in polyelectrolyte multilayers with enhanced catalytic activity for methanol oxidation *Applied Catalysis A: General* 517:67-72
- Cui P, He H, Liu H, Zhang S, Yang J (2016) Heterogeneous nanocomposites of silver selenide and hollow platinum nanoparticles toward methanol oxidation reaction *Journal of Power Sources* 327:432-437
- Feng Y, Huang B, Yang C, Shao Q, Huang X (2019) Platinum porous nanosheets with high surface distortion and Pt utilization for enhanced oxygen reduction catalysis *Advanced Functional Materials* 29:1904429
- Ferrin P, Nilekar AU, Greeley J, Mavrikakis M, Rossmeisl J (2008) Reactivity descriptors for direct methanol fuel cell anode catalysts *Surface Science* 602:3424-3431
- Frindy S, Sillanpää M (2020) Synthesis and application of novel α -Fe₂O₃/graphene for visible-light enhanced photocatalytic degradation of RhB *Materials & Design* 188:108461
- Goswami AD, Trivedi DH, Jadhav NL, Pinjari DV (2021) Sustainable and green synthesis of carbon nanomaterials: A review *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9:106118
- Hamid ZA, Azim AA, Mouez FA, Rehim SA (2017) Challenges on synthesis of carbon nanotubes from environmentally friendly green oil using pyrolysis technique *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 126:218-229
- Jha N, Reddy ALM, Shaijumon M, Rajalakshmi N, Ramaprabhu S (2008) Pt–Ru/multi-walled carbon nanotubes as electrocatalysts for direct methanol fuel cell *International Journal of Hydrogen Energy* 33:427-433
- Jiang B, Li C, Malgras V, Imura M, Tominaka S, Yamauchi Y (2016) Mesoporous Pt nanospheres with designed pore surface as highly active electrocatalyst *Chemical science* 7:1575-1581
- Kamarudin SK, Achmad F, Daud WRW (2009) Overview on the application of direct methanol fuel cell (DMFC) for portable electronic devices *International Journal of hydrogen energy* 34:6902-6916
- Kloke A, von Stetten F, Zengerle R, Kerzenmacher S (2011) Strategies for the fabrication of porous platinum electrodes *Advanced Materials* 23:4976-5008
- Li C et al. (2018a) Electrochemical deposition: an advanced approach for templated synthesis of nanoporous metal architectures *Accounts of chemical research* 51:1764-1773
- Li C et al. (2018b) Emerging Pt-based electrocatalysts with highly open nanoarchitectures for boosting oxygen reduction reaction *Nano Today* 21:91-105
- Liu F, Dang D, Tian X (2019) Platinum-decorated three dimensional titanium copper nitride architectures with durable methanol oxidation reaction activity *International Journal of Hydrogen Energy* 44:8415-8424
- Nguyen DT, Kim D-J, So MG, Kim K-S (2010) Experimental measurements of gold nanoparticle nucleation and growth by citrate reduction of HAuCl₄ *Advanced Powder Technology* 21:111-118
- Oldenburg S *Light Scattering from Gold Nanoshells*, Diss. Rice University, 2000.
- Peng L et al. (2015) An iron-based green approach to 1-h production of single-layer graphene oxide *Nature communications* 6:5716
- Perry ML, Fuller TF (2002) A historical perspective of fuel cell technology in the 20th century *Journal of the electrochemical society* 149:S59

- Primo A, Atienzar P, Sanchez E, Delgado JM, García H (2012) From biomass wastes to large-area, high-quality, N-doped graphene: catalyst-free carbonization of chitosan coatings on arbitrary substrates *Chemical communications* 48:9254-9256
- Qin C, Tian S, Wang W, Jiang Z-J, Jiang Z (2022) Advances in platinum-based and platinum-free oxygen reduction reaction catalysts for cathodes in direct methanol fuel cells *Frontiers in Chemistry* 10:1073566
- Ren X, Wilson MS, Gottesfeld S (1996) High performance direct methanol polymer electrolyte fuel cells *Journal of the Electrochemical Society* 143:L12
- Scott K, Taama W, Argyropoulos P (1999) Engineering aspects of the direct methanol fuel cell system *Journal of Power Sources* 79:43-59
- Sharaf OZ, Orhan MF (2014) An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications *Renewable and sustainable energy reviews* 32:810-853
- Sun J, Dou M, Zhang Z, Ji J, Wang F (2016) Carbon nanotubes supported Pt-Co-P ultrafine nanoparticle electrocatalysts with superior activity and stability for methanol electro-oxidation *Electrochimica Acta* 215:447-454
- Wang C-Y Principles of Direct Methanol Fuel Cells for Portable and Micro Power. In: Kakaç S, Pramuanjaroenkij A, Vasiliev L (eds) *Mini-Micro Fuel Cells*, Dordrecht, 2008// 2008. Springer Netherlands, pp 235-242
- Wang H et al. (2011a) Shape-and size-controlled synthesis in hard templates: sophisticated chemical reduction for mesoporous monocrystalline platinum nanoparticles *Journal of the American Chemical Society* 133:14526-14529
- Wang JG, Liu H, Zhang X, Li X, Liu X, Kang F (2018) Green synthesis of hierarchically porous carbon nanotubes as advanced materials for high-efficient energy storage *Small* 14:1703950
- Wang L, Yamauchi Y (2011) Strategic synthesis of trimetallic Au@ Pd@ Pt core– shell Nanoparticles from poly (vinylpyrrolidone)-based aqueous solution toward highly active electrocatalysts *Chemistry of Materials* 23:2457-2465
- Wang X, Ding B, Yu J, Wang M (2011b) Highly sensitive humidity sensors based on electro-spinning/netting a polyamide 6 nano-fiber/net modified by polyethyleneimine *Journal of Materials Chemistry* 21:16231-16238
- Yamauchi Y, Li C, Sato T (2013) Electrochemical synthesis of one-dimensional mesoporous Pt nanorods using the assembly of surfactant micelles in confined space *Angew Chem Int Ed* 52:1-5
- Yuda A, Ashok A, Kumar A (2022) A comprehensive and critical review on recent progress in anode catalyst for methanol oxidation reaction *Catalysis Reviews* 64:126-228
doi:10.1080/01614940.2020.1802811

Electrochemical Determination of Dopamine Using Amino Chalcone Modified Glassy Carbon Electrode

Nesim Islamoğlu^a, Şeyma Korkmaz^a, İbrahim Yılmaz^b, Ecir Yılmaz^c, İbrahim Ender Mülazımoğlu^c and Ayşen Demir Mülazımoğlu^{c*}

^aChemistry Department, Institute of Science, Necmettin Erbakan University, Konya, Türkiye

^bChemistry Department, Science Faculty, Karamanoğlu Mehmetbey University, Karaman, Türkiye

^cChemistry Department, AKEF, Necmettin Erbakan University, Konya, Türkiye

The importance of neurotransmitters in real life has garnered considerable attention in recent years [1]. Among numerous neurotransmitters, dopamine (DA) is one of the most important neurotransmitters in our central and peripheral nervous systems [2,3]. An electroanalytical method for determining dopamine (DA) was developed in the present study using a portable, sensitive, relatively low-cost, and sustainable system. An amino chalcone (AC) chemically modified glassy carbon (GC) electrode to obtain GC/AC, then reduced by cyclic voltammetry (CV) in 0,1 M HCl to get GC/rAC. The stability of GC/AC was tested by keeping the electrode in water () and CH₃CN for 10 min, after this time period the CVs were recorded and compared with CVs obtained before immersion. By using differential pulse voltammetry (DPV) technique, DA gives sensitive oxidation peak at 0.115 V. The investigated method showed good stability, reproducibility, and repeatability that can be used to determine the dopamine in human serum.

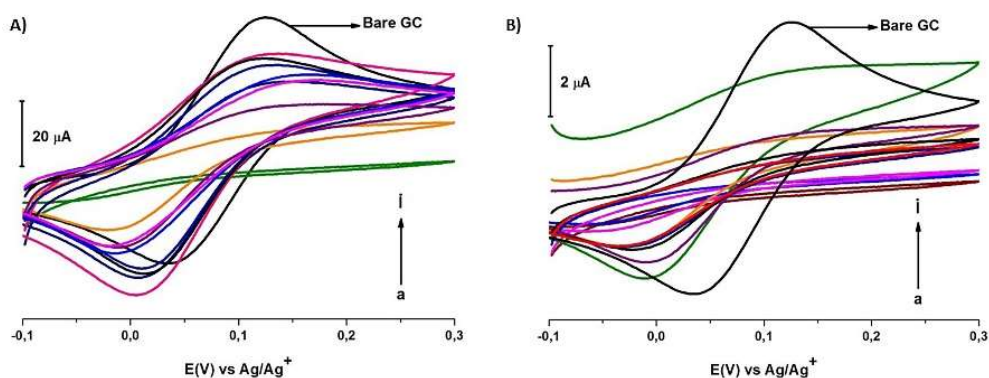


Figure 1. The stability of GC/AC for a) 0, b) 15, c) 30, d) 45, e) 60, f) 75, g) 90, h) 105, i) 120 minutes in water (A) and CH₃CN (B)

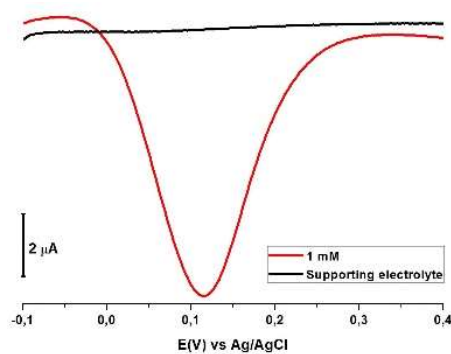


Figure 2. DPV voltammogram of 1 mM dopamine

References

1. J. Ping, J. Wu, Y. Wang, Y. Ying, Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid using high-performance screen-printed graphene electrode, *Biosens. Bioelectron.* 34 (2012) 70-76
2. R.A. Wise, Dopamine, learning and motivation, *Nat. Rev. Neurosci.* 5 (2004) 483-494
3. G.A. Evtugyn, R.V. Shamagsumova, R.R. Sitdikov, I.I. Stoikov, I.S. Antipin, M.V. Ageeva, T. Hianik, Dopamine sensor based on a composite of silver nanoparticles implemented in the electroactive matrix of calixarenes, *Electroanalysis* 23 (2011) 2281-2289

Square Wave Voltammetry Determination of Paracetamol Using Amino Chalcone Modified Glassy Carbon Electrode

Şeyma Korkmaz^a, Nesim Islamoğlu^a, Hafizullah Sharifi^a, İbrahim Yılmaz^b, Ecir Yılmaz^c, İbrahim Ender Mülazımoğlu^c and Aysen Demir Mülazımoğlu^{c*}

^aChemistry Department, Institute of Science, Necmettin Erbakan University, Konya, Türkiye

^bChemistry Department, Science Faculty, Karamanoğlu Mehmetbey University, Karaman, Türkiye

^cChemistry Department, AKEF, Necmettin Erbakan University, Konya, Türkiye

In this work, simple, fast, and inexpensive electroanalytical procedures were developed for the determination of paracetamol (PAR) employing a glassy carbon electrode modified with amino chalcone (AC) using square wave voltammetry (SWV). Glassy carbon electrode (GC) was polished with alumina (1 μm) and rinsed in ultrapure water. Then, it was placed in an ultrasonic bath for cleaning with ultrapure water followed by acetonitrile. Finally, the electrode surface was modified using AC in tetrafluoroborate (NBu_4BF_4) in acetonitrile (CH_3CN) for 10 cycles by cycling potential in the range of 0.4 to 2.6 V at a scan rate of 0.1 V s^{-1} (Fig. 1A). Then the surface of the electrode was reduced electrochemically by CV in the potential range of 0 to -1.2 V in 0.1 M HCl for 10 cycles (Fig. 1B). The electrochemical tests for the bare and modified electrodes were carried out using ferricyanide ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$) and ferrocene redox probes (Fig. 1C,1D). The effect of scan rate on the anodic peak current of AC on GC was investigated by linear sweep voltammetry (LSV). As shown in Fig. 1E, the anodic peak currents increase linearly as the scan rate grows from 10 to 500 mV s^{-1} . The electrochemical response of 1 mM PAR in $0.1 \text{ M Britton-Robinson (BR)}$ buffer solution (pH 7) at rAC/GC electrode has been studied by using SWV (Fig. 1F). This prepared sensor electrode can be carried out for the determination of PAR in pharmaceutical sample in future research.

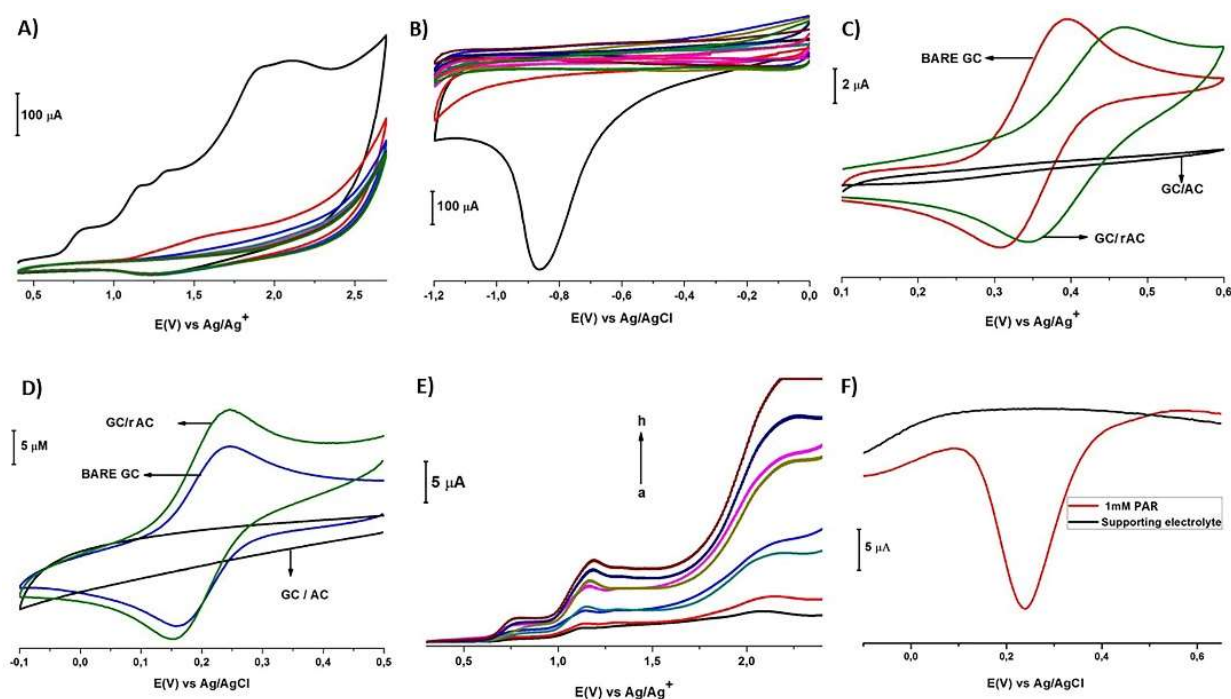


Figure 1. Cyclic voltammograms of the preparation of GC/AC (A) and GC/rAC (B), overlaying the bare GC, GC/AC, and GC/rAC electrodes voltammograms at ferrocene (C) and $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (D), effect of scan rate on determining PAR at the GC/rAC electrode by LSV (E), SWV curves of 1 mM PAR in BR (pH 7.0) (F).

Electrochemical Behavior and Voltammetric Determination of Guanine on Poly Glycine Modified PGE/CTP/MWCNT Electrode

Şeyma Korkmaz^a, Nesim Islamoğlu^a, Hafızullah Sharifi^a, Zafer Üstündağ^b, İbrahim Ender Mülazımoğlu^c and Ayşen Demir Mülazımoğlu^{c*}

^aChemistry Department, Institute of Science, Necmettin Erbakan University, Konya, Türkiye

^bChemistry Department, Art and Science Faculty, Dumlupınar University, Kütahya, Türkiye

^cChemistry Department, AKEF, Necmettin Erbakan University, Konya, Türkiye

Since Iijima [1] first discovered carbon nanotubes with single or multiple walls in 1991, the research community has paid considerable attention to these structures. Among their many applications, CNTs contribute to nanoelectronic devices, electron field emission sources, and hydrogen storage materials due to their high conductivity, chemical stability, and mechanical strength. Furthermore, their capability of electron transfer makes them suitable as electrode materials in electroanalytical fields [2]. In this research, using coal tar pitch (CTP) and multiwalled carbon nanotubes (MWCNT), pencil graphite electrode (PGE) was modified with a mixture of coal tar pitch and MWCNTs as literature [3,4]. Then modified by poly glycine (POLYGLY) using Cyclic voltammetry (CV). PGE/CTP/MWNT/POLYGLY electrodes were characterized using CV by $(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-})$ and ferrocene as redox probes. For the detection of guanine in 0.1 M H_2SO_4 , the modified electrode demonstrated enhanced electrocatalytic behavior and good stability. The experimental parameters were optimized and a direct electrochemical method for the determination of 10 μM guanine was proposed by square wave voltammetry (SWV). The present novel strategy for the construction of PGE/CTP/MWNT/POLYGLY electrode proposed an excellent platform for electrochemical sensing and biosensing and it can be used as a sensor to determine the guanine in biological samples.

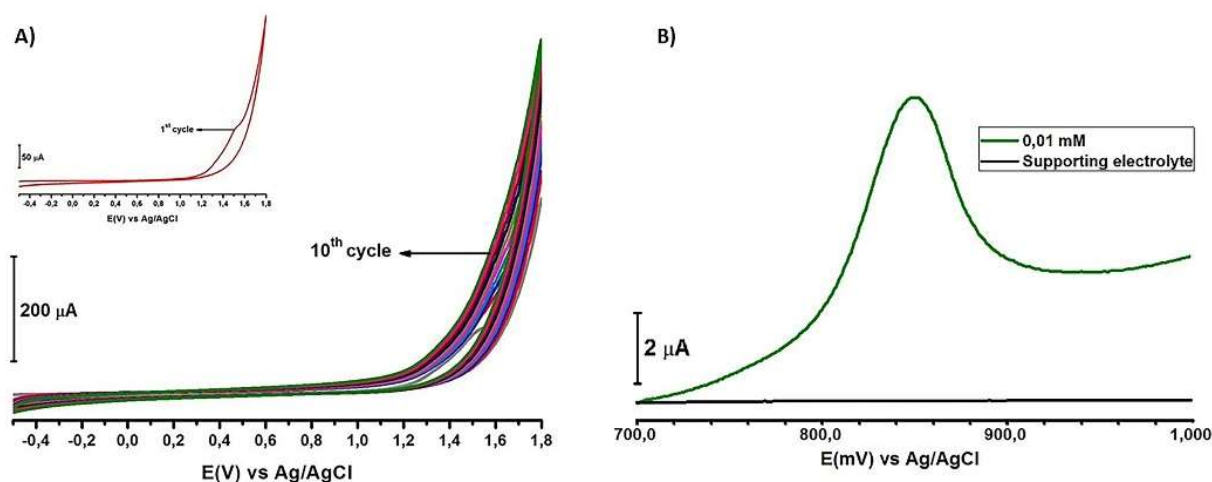


Figure 1. Modification of PGE/CTP/MWNT by POLYGLY (A), SWV voltammogram of 10 μM guanine (B)

References

1. S. Iijima, Helical microtubules of graphite carbon, *Nature*, 354 (1991) 56-58
2. K.B. Wu, J.J. Fei, S.S. Hu, Simultaneous determination of dopamine and serotonin on a glassy carbon electrode coated with a film of carbon nanotubes, *Anal. Biochem.*, 318 (2003) 100-106
3. H. İncebay, A sensitive quantification of agmatine using a hybrid electrode based on zinc oxide nanoparticles, *J. Turk. Chem. Soc. Sect. A: Chem*, 5 (3) (2018) 1205-1214
4. İ. Üstündağ, A. Erkal, Determination of dopamine in the presence of ascorbic acid on digitonin-doped coal tar pitch carbonaceous electrode, *Sens. Mater*, 29 (1) (2017) 85-94

Altın Nanoparçacık Kaplanmış Karbonize Elektrot Kullanılarak Tahıl Numunelerinde Anodik Sıyırma Voltametriyle Kurşun Tayini

Hatim Abdalkarem M. Sadeq Ali-Yashil¹, İlknur Üstündağ¹

¹Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Kütahya

Özet

Bu çalışmada, sulu çözeltilerde voltametik kurşun tayini için karbonize elektrot malzemesi hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Karbonize malzeme olarak hasır otu (Typha Tassel, TT) kullanılmıştır. TT inert atmosferli yüksek sıcaklı tüp fırınında karbonize edilmiştir. Elde edilen ürün Karbonize edilmiş hasır otu (CTT), bir speks tipi öğütücüde öğütülmüş, saf su ile yıkandıktan sonra HAuCl₄ çözeltisi içine eklenerek bir manyetik karıştırıcı üzerinde kaynama sıcaklığına kadar ısıtılmıştır. Süspansiyon çözelti üzerine trisodyum sitrat çözeltisi ilave edilerek karbonize ürünün altın nanoparçacıklarla (AuNPs) kaplanmıştır. Hazırlanan Au-CTT, camısı karbon (GC) elektrot üzerine damlatılarak IR lambası altında modifiye elektrota (Au-CTT-GC) dönüştürülmüştür. Elektrot malzemesi ve elektrotlar dönüşümlü voltametri, SEM ve XPS teknikleriyle karakterize edilmiştir.

Optimize edilen Au-CTT-GC elektrot ile sulu ortamda Pb²⁺ tayini için diferansiyel puls voltametriyle (DPV) bir yöntem geliştirilmesinde kullanılmıştır. Geliştirilen yöntemin regresyon analizi yapılmıştır. Ayrıca girişim yapması muhtemel iyonlar ile girişim çalışmaları, yöntemin doğruluk ve kesinlik değerleri hesaplanmış, buğday numunelerinde geliştirilen yöntem valide edilmiştir. Elde edilen analitik veriler tez çalışmasında kullanılmıştır.

Materyal ve Yöntem

Bu çalışmada kullanılan bütün kimyasallar Merck, Sigma-Aldrich ve Fluka gibi firmalardan temin edilmiştir. Hasır otu (TT) bitkisinin kapsül kısmı, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Kampüsü göletlerinden temin edilmiştir. Saf su olarak HPLC saflıkta ultra saf su (UPW) kullanılmıştır (Human Power 1+, G. Kore). Elektrokimyasal ölçümler Ivium CompactStat (Hollanda) elektrokimyasal ölçüm sistemiyle alınmıştır. Ölçümlerde üçlü elektrot sisteminin bağlandığı C3 hücre sistemi kullanılmıştır. Çalışma elektrotu olarak, altın nanoparçacık (AuNP) doplanmış karbonize hasır otu (CTT) modifiye edilmiş camısı karbon (GC) elektrot kullanılmıştır. Ag/AgCl_(doy) elektrot referans elektrot olarak, Pt tel ise yardımcı elektrot olarak kullanılmıştır. Camısı karbon (GC) elektrot modifiye edilmeden önce, bir mikrokumaş (Buehler, Amerika) üzerinde 0,1 µm ve 0,05 µm parçacık çaplı alümina süspansiyonları (Baikowski, ABD) ile parlatılmıştır. Parlatılan elektrotlar bir ultrasonik banyoda (Bandelin-Sonorex, Almanya) 5'er dk. saf su ve izopropil alkol-asetonitril karışımında (hacimce, 1:1) sonike edilerek temizlenmiştir (İsbir vd. 2005).

Hasırotu kapsüllerinin karbonizasyonu

TT kapsülü yünsü halde açılarak saf su ve aseton ile yıkanmış ve vakumlu etüvde (Binder, Almanya) 55 °C'de kurutulmuştur. Sonra bir kroze içine alınarak N₂ gazı inert atmosferli yüksek sıcaklı tüp fırınında (Protherm, ABD) 10 °C/dak hızında ısıtılarak 1000 °C'de 1 saat karbonize edilmiştir (Küçükayar vd. 2023). Elde edilen ürün aynı hızda, inert şartlarda soğutulmuştur. Karbonize edilmiş hasır otu (CTT), bir speks tipi öğütücüde (Retsch PM-100, Almanya) öğütülmüştür.

Altın nanoparçacıkların CTT üzerine doplanması

Elde edildikten sonra saf su ile yıkanan ve santrifüjle saflaştırılan CTT, 100 mL lik düz tabanlı bir cam balonda bulunan 1 mM HAuCl₄ içine eklenerek bir manyetik karıştırıcı üzerinde kaynama sıcaklığına kadar ısıtılmıştır. Süspansiyon çözeltisi üzerine saf su ile hazırlanmış %1'lik trisodyum sitrat çözeltisinden 5 mL ilave edilerek 400 rpm'de yaklaşık 10 dk karıştırılması sağlanmıştır (S.-Canlıdınç vd. 2023). Süspansiyon çözeltiyi içeren balon, musluk suyu ile hızla soğutulmuştur. Süspansiyon, 5000 rpm'de 10 dk. santrifüj edilmiş (Hermle Z-32 HK, Almanya) ve saf su ile yıkanarak santrifüj işlemi tekrarlanmıştır. Vakumlu etüvde 50 °C'de 6 saat kurutulmuştur. Altın nanoparçacıklarla kaplanan karbonize malzeme Au-CTT olarak isimlendirilmiştir.

Au-CTT ile modifiye edilmiş camı karbon elektrotların hazırlanması

100 mg Au-CTT'den alınarak aseton ile 10 mL'lik çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan süspansiyon çözeltilerden 5, 10, 15, 20 ve 25 µL çözelti alınarak camı karbon (GC) elektrotlar üzerine damlatılarak IR lambası altında modifiye edilmiştir. Elde edilen elektrotlar (Au-CTT-GC) olarak isimlendirilmiştir.

Malzemelerin Karakterizasyonu

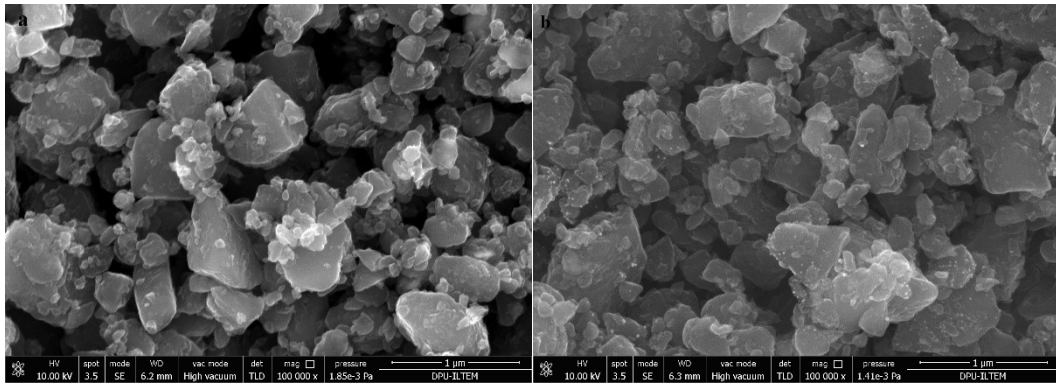
Hazırlanan malzemeler ve elektrotlar; dönüşümlü voltametri, SEM ve XPS teknikleriyle karakterize edilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) karakterizasyonları, Nova (NanoSEM-650 Belgium) SEM cihazı ile elde edilmiştir. X-Işımları fotoelektron spektroskopisi (XPS) ölçümleri, PHI 5000-Versa Probe (Φ ULVAC-PHI.Inc., Japan/USA) ESCA ölçüm sistemi ile elde edilmiştir.

Elektroanalitik Uygulamalar

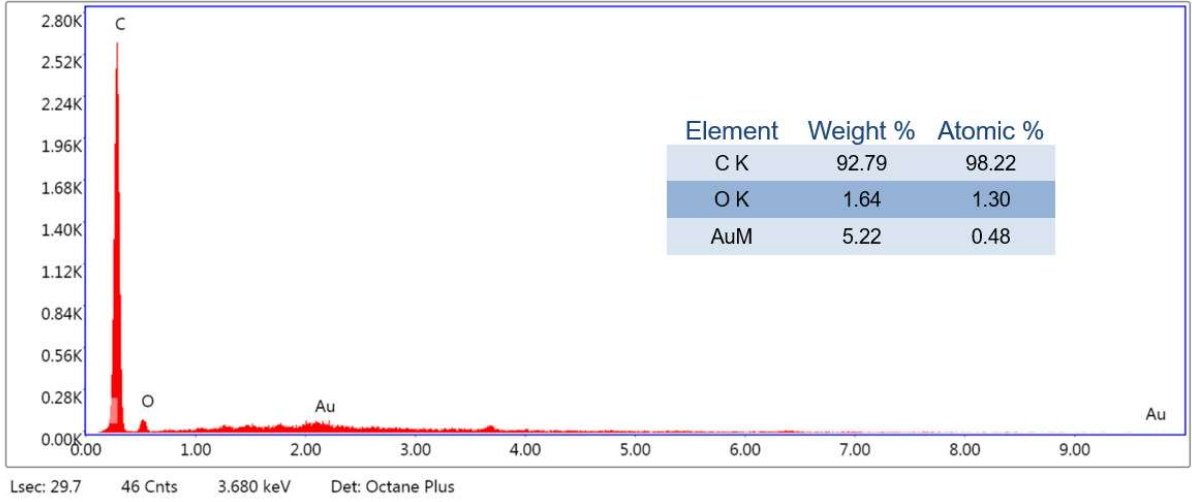
GC elektrot yüzeyine eklenen Au-CTT miktarı, Pb²⁺'nin elektrot yüzeyine inkübasyon süresi ve sıcaklığı optimize edilmiştir. Pb²⁺ standartları kullanılarak yöntem geliştirilmiş ve regresyon analizi yapılmıştır. Ayrıca girişim yapması muhtemel iyonlar ile girişim çalışmaları, yöntemin doğruluk ve kesinlik değerleri hesaplanmış, buğday numunelerinde yöntem valide edilmiştir. Bu kısım tez çalışmasında verilmiştir.

Sonuçlar ve Tartışma

Hazırlanan CTT ve Au-CTT, SEM ve enerji dağılımlı X-ışınları (EDX) ile karakterize edilmiştir. Malzemelerin SEM görüntüleri **Şekil 1**'de verilmiştir. Şekilde 1a'da µM altındaki hatta nanoboyutlu (≤100 nm) karbonize malzemelerin görüntüleri şekilden anlaşılmaktadır. **Şekil 1b**'de ise Altın nanoparçacıklar ihtiva eden karbonize malzeme görülmektedir. Altın nanoparçacık ihtiva eden malzemenin EDX analizi sonunda C ve Au piklerinin varlığı, malzemenin, altın nanoparçacıkla kaplanmış karbonize malzeme olduğuna işaret etmektedir. Oksijenin bulunması normaldir. Karbon malzemeler oksitlenme eğilimlidir.

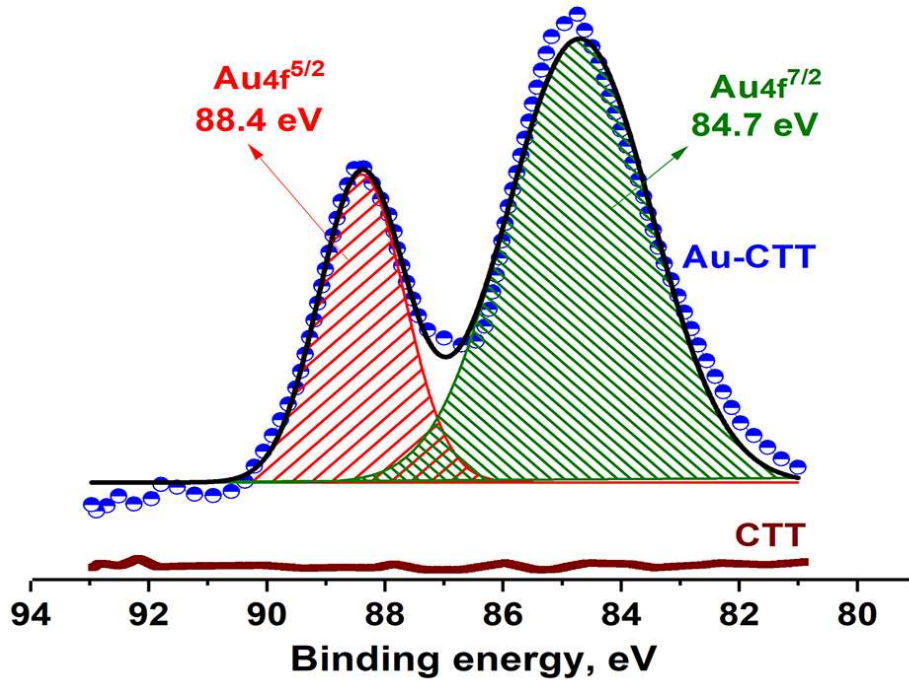


Şekil 1. CTT (a) ve Au-CTT (b) malzemelerinin SEM görüntüleri



Şekil 2. Au-CTT malzemesinin EDX spektrumu ve içeriği

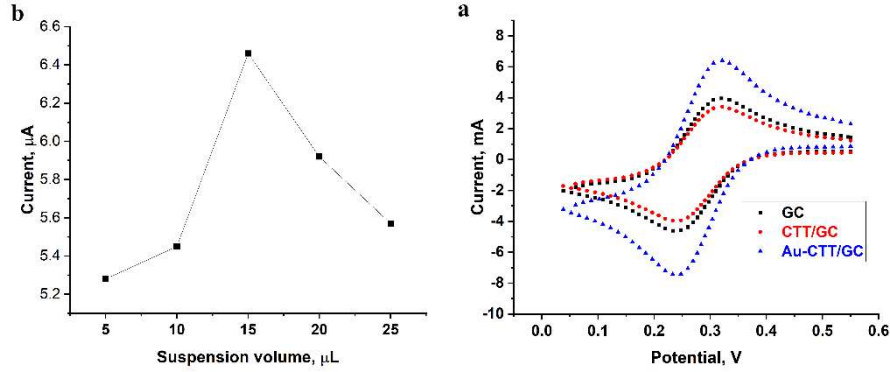
Bir diğer karakterizasyon yöntemi olan XPS ile Au-CTT karakterize edilmiştir. CTT ve Au-CTT'nin Au4f dar bölge spektrumu **Şekil 3**'de verilmiştir. Şekilden anlaşıldığı üzere CTT için Au4f spektrum piki yokken Au-CTT için 84,7 eV'da Au4f^{7/2} ve 88,4 eV'da Au4f^{5/2} pikleri ortaya çıkmıştır (Sylvestre vd. 2004). Au4f pikleri, malzemede altın nanoparçacıklarını bulunduğunu işaret etmiştir.



Şekil 3. CTT ve Au-CTT için Au4f yüksek çözünürlüklü dar bölge spektrumu

100 mg Au-CTT'den alınarak aseton ile hazırlanan 10 mL'lik çözeltilerden 5, 10, 15, 20 ve 25 µL çözelti alınarak camsı karbon (GC) elektrotlar üzerine damlatılarak IR lambası altında modifiye edilmiştir. Elde edilen elektrotlar (Au-CTT-GC) olarak isimlendirilmiştir. Her bir elektrot, 1 mM K₃Fe(CN)₆ (potasyum ferrisiyanür) ile optimize edilmiştir. K₃Fe(CN)₆'ün her bir elektrot üzerindeki CV ölçümlerinden elde edilen katodik pik akımı değerlerinin verildiği pik akımı-süspansiyon hacmi grafiği **Şekil 4a**'da

verilmiştir. Au-CTT/GC elektrot'un elektrokimyasal karakterizasyonu dönüşümlü voltametri (CV) ile yapılmıştır. **Şekil 4b**'de 1 mM $K_3Fe(CN)_6$ 'ün GC, CTT/GC ve Au-CTT/GC elektrotlar üzerindeki dönüşümlü voltamogramları (CV) verilmiştir. Au-CTT/GC elektrotu, 100 mg Au-CTT/10 mL aseton çözeltisinden 15 μ L damlatılarak hazırlanmıştır.



Şekil 4. (a) 1 mM $K_3Fe(CN)_6$ 'nın çeşitli hacimlerde süspansiyon çözeltisiyle modifiye edilmiş Au-CTT/GC elektrotlardaki katodik pik akımlarına karşı süspansiyon hacmi grafiği, (b) 1 mM $K_3Fe(CN)_6$ 'nın GC, CTT/GC ve Au-CTT/GC elektrotlar üzerindeki dönüşümlü voltamogramları (Tarama hızı: 200 mV/s)

Şekil 4a'da görüldüğüne göre potasyum ferrisiyanür'ün en yüksek pik akımı 15 μ L süspansiyon ile elde edilmiştir. Şekil 4b'den de görüldüğü üzere redoks probun yük aktarım hızının en yüksek olduğu elektrot optimize edilerek hazırlanan Au-CTT/GC elektrot üzerinde görülmüştür.

Bu çalışmada karakterize edilen Au-CTT/GC elektrot, ile Pb^{2+} 'un sulu çözeltilerde tayini için DPV tekniğiyle analiz yöntemi geliştirilmiştir. Çalışmada, elektrot yüzeyine Pb^{2+} 'nin inkübasyon süresi ve sıcaklığı optimize edilmiştir. Pb^{2+} standartları kullanılarak yöntem geliştirilmiş ve regresyon analizi yapılmıştır. Girişim yapması muhtemel iyonlar ile girişim çalışmalarının sonuçları, geliştirilen yöntemin doğruluk ve kesinlik değerleri araştırılmış, buğday numunelerinde yöntem valide edilerek geri kazanım değerlerinin %95 ile %105 arasında olduğu anlaşılmıştır. Detaylar tez çalışmasında verilmiştir.

Kaynaklar

1. A.A. İsbir, A.O. Solak, Z. Üstündağ, S. Bilge, A. Nadsagdorj, E. Kılıç, Z. Kılıç, The Electrochemical Behavior of Some Podands at a Benzo[c]cinnoline Modified Glassy Carbon Electrode, *Analytica Chimica Acta*, 2005, 547, 59-63
2. J.-P. Sylvestre, S. Poulin, A.V. Kabashin, E. Sacher, M. Meunier, and J.H. T. Luong, Surface Chemistry of Gold Nanoparticles Produced by Laser Ablation in Aqueous Media, *Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 168-16869.
3. R. S.-Canlıdınç, M.O. Çağlayan, İ.A. Kariper, Z. Üstündağ, S. Şahin, Aptamer-based impedimetric label-free detection of bisphenol A from water samples using a gold nanoparticle-modified electrochemical nanofilm platform, *Journal of Applied Electrochemistry*, 253 (2023) 2239–2248.
4. Ş.F. Küçükayar, V. Şimşek, M.O. Çağlayan, Z. Üstündağ, S. Şahin, The effect of different immobilization strategies on the electrochemical performance of enzymatic carbonaceous electrodes developed using carbonized biomass sources, *Microchemical Journal*, 193 (2023) 109023.

Spektroskopik Elipsometri ile Tadalafil Tayini için Aptasensör Geliştirilmesi

İlknur Üstündağ¹, Mustafa Oğuzhan Çağlayan²

¹Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Kütahya

²Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Biyomühendislik Bölümü, Bilecik, Türkiye

Son yıllarda, insan beslenmesini ve sağlığını iyileştirmeyi amaçlayan gıda takviyeleri pazarı büyük ölçüde artmış, giderek daha popüler hale gelmiştir (Marti vd. 2010). Ancak, bu popülerlik aynı zamanda kaçak gıda sahtekarlığının da artmasına neden olmuştur. Sentetik ilaçlar, sıklıkla yasadışı olarak bitkisel gıda takviyelerine veya hatta yaygın olarak tüketilen gıda ürünlerine eklenebilmektedir (Singh vd. 2009; Sugita and Miyakawa, 2010; Venhuis ve de Kaste, 2012). Ne yazık ki, yetersiz düzenlemeler ve bu sahtekarlıkların kolayca erişilebilir olması, tüketiciler için önemli bir risk oluşturmaktadır (Low vd. 2009).

Tadalafil, seçici fosfodiesteraz tip 5 inhibitörlerinden biridir (PDE5) ve ereksiyon bozukluğu tedavisinde kullanılan ilaçlarda etken bileşen olarak görev yapar. Bu PDE5 inhibitörleri, tıbbi gözetim altında reçete edilir. Bununla birlikte, dünya genelinde PDE5 inhibitörleri veya onaylanmamış analogları ile besin takviyelerinin kirlenmesi vakaları bildirilmiştir. Bu tür takviyelerdeki PDE5 inhibitörlerinin bulunması, özellikle belirli nitrat içeren ilaçlarla kombin edildiğinde, tüketici için ciddi bir sağlık riski oluşturur; çünkü toksik etkileri tam olarak değerlendirilmemiştir ve öngörülemeyen olumsuz tepkilere yol açabilir. Bu nedenle, bu besin takviyelerindeki kirliliğin tespit edilmesi son derece önemlidir. Ancak, mevcut PDE5 inhibitörü tespiti yöntemleri, zaman alıcı ve pahalı analitik tekniklere dayanır (Üstündağ ve Çağlayan, 2024).

Bu çalışmada, PDE5 inhibitörlerinin tespiti için ilk defa ellipsometri tabanlı bir aptasensör öneriyoruz. PDE5 inhibitörleri için tespit spesifikliğini artırmak için, hidrofobik bir cep içeren ve bir guanin baz zengin bölge ile üç yöne yönelimli bir aptamer tasarlanmıştır (Üstündağ ve Çağlayan, 2024). Bu tasarım, PDE5 inhibitörlerinin düşük suda çözünürlük göstermesi dikkate alındığında özellikle etkilidir. Çalışmada, tadalafilin çalışma aralığı 1-2000 ng/mL olarak belirlenmiştir. Tadalafil'in alt tayin sınırı 1.82 ng/mL olarak tespit edilmiştir.

Kaynaklar

1. M. Marti, X. Ortiz, M. Gasser, R. Marti, M.J. Montana, J. Diaz-Ferrero, Persistent organic pollutants (PCDD/Fs, dioxin-like PCBs, marker PCBs, and PBDEs) in health supplements on the Spanish market, *Chemosphere* 78 (10) (2010) 1256–1262.
2. S. Singh, B. Prasad, A.A. Savaliya, R.P. Shah, V.M. Gohil, A. Kaur, Strategies for characterizing sildenafil, vardenafil, tadalafil and their analogues in herbal dietary supplements, and detecting counterfeit products containing these drugs, *TrAC, Trends Anal. Chem.* 28 (1) (2009) 13–28.
3. M. Sugita, M. Miyakawa, Economic analysis of use of counterfeit drugs: health impairment risk of counterfeit phosphodiesterase type 5 inhibitor taken as an example, *Environ. Health Prev. Med.* 15 (4) (2010) 244–251.
4. B.J. Venhuis, D. de Kaste, Towards a decade of detecting new analogues of sildenafil, tadalafil and vardenafil in food supplements: a history, analytical aspects and health risks, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 69 (2012) 196–208.
5. M.Y. Low, Y. Zeng, L. Li, X.W. Ge, R. Lee, B.C. Bloodworth, H.L. Koh, Safety and quality assessment of 175 illegal sexual enhancement products seized in red-light districts in Singapore, *Drug Saf.* 32 (12) (2009) 1141–1146.
6. İ. Üstündağ and M.O. Çağlayan, Spectroscopic determination of hydrophobic adulterant tadalafil by aptasensor based ellipsometry, *Talanta* 266 (2024) 124940

MnO₂ ile Desenlenmiş Karbonsu-Cam Fiber Elektrot Üzerinde Diferansiyel Puls Voltametri ile Nitrit Tayini

İlknur Üstündağ

Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Kütahya

Nitrit, genellikle gıda katkısı, gübre maddesi ve korozyon inhibitörü olarak yaygın olarak kullanılan bir inorganik bileşiktir. Gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılan nitrit, mide içindeki sekonder aminler ve amitlerle reaksiyona girerek kanserojen N-nitrozaminler oluşturabilir ve vücuttaki oksijen taşıma sistemine müdahale edebilir (Rosca vd. 2009; Mirvish, 1995). Bu nedenle, nitrit kalıntılarının gıda örnekleri de dahil olmak üzere çeşitli ortamlardan tayin edilmesi önemlidir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından içme suyundaki nitrit için izin verilen maksimum konsantrasyon 3 mg/L ile sınırlıdır (2018). Bu limit, düzenleyici kuruluşlar tarafından salamurlarda 0.2 mg/L kadar düşük olarak belirlenmiştir (Zhang vd. 2016). Bu nedenle, gıda ve su örneklerinde nitritin doğru ve nicel tespiti sağlık risklerini azaltmak açısından büyük öneme sahiptir (Hallaj vd. 2016). Literatürde nitritin gıdalarda tespiti için çeşitli analitik yöntemler raporlanmıştır. Bu yöntemler, spektroskopik (Zhang vd. 2014), kromatografik (Jedličková vd. 2002) ve elektrokimyasal yöntemler şeklindedir. Ayrıca kapiler elektroforez ve akış enjeksiyon analizi gibi yöntemler de literatürde bulunmaktadır. Son zamanlarda, nitrit analizi için elektrokimyasal yöntemlere odaklanılmıştır. Çünkü bu yöntemler, güvenilir, hassas, düşük maliyetli ve hızlı yanıt verme gibi avantajlara sahiptir (İ. Üstündağ, 2023).

Bu çalışmada, kömür katranı (CTP) ile kaplanmış cam fiberler (GF) karbonize edildikten sonra üzerine MnO₂ dekore edilmiştir. Elde edilen MnO₂ ile kaplanmış karbonize fiberler disk haline getirildikten sonra elektrot olarak kullanılmıştır (Erkal ve Üstündağ, 2018). Sensör platformlarının karakterizasyonları elektrokimyasal, spektroskopik ve mikroskopi teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Modifiye karbonsu elektrot ile ürik asit ve rezorsinolün varlığında diferansiyel puls voltametri (DPV) tekniği kullanılarak nitrit tayini için 0.5-25 µM aralığında yöntem geliştirilmiştir. Nitritin alt tayin sınırı 2.5 nM (S/N oranı = 3) olarak tespit edilmiştir. Geliştirilen yöntem ile, meyve suyu, turşu, pastörize süt ve musluk suyu örneklerinde valide edilmiştir (İ. Üstündağ, 2023).

Kaynaklar

1. V. Rosca, M. Duca, M.T.D. Goot, M.T.M. Koper, Nitrogen cycle electrocatalysis, Chemical Reviews, 109 (2009)2209–2244.
2. S.S. Mirvish, Role of N-nitroso compounds (NOC) and N-nitrosation in etiology of gastric, esophageal, nasopharyngeal and bladder cancer and contribution to cancer of known exposures to NOC. Cancer Letters, 93 (1995) 17–48.
3. WHO (2018) www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/nitratenitrite-2ndadd.pdf
4. R. Hallaj, A. Salimi, B. Kavosi, G. Mansouri, Highly sensitive and ultra-selective amperometric nitrite sensor using cyclometalated Rh(III)-complex/CNTs modified glassy carbon electrode integrated with flow injection analysis, Sensors and Actuators B: Chemical, 233 (2016) 107–119
5. V. Jedličková, Z. Paluch, Š. Alušík, Determination of nitrate and nitrite by high-performance liquid chromatography in human plasma. Journal of Chromatography B, 780 (2002) 193–197
6. İ. Üstündağ, Determination of nitrite in food samples on MnO₂ decorated carbonaceous-glass fiber modified glassy carbon by differential pulse voltammetry, Chemical Papers 77 (2023) 4613
7. İ. Üstündağ and A. Erkal, Determination of Dopamine in the Presence of Ascorbic Acid on Digitonin-Doped Coal Tar Pitch Carbonaceous Electrode. Sensors and Materials, 29 (2017) 85-94

Electrochemical Determination of Zearalenone on Carboceramic Electrode using Molecular Imprinting Method

Dilruba Küçük¹, Gülcan Üner¹, Mustafa Oguzhan Caglayan², Zafer Üstündağ^{1*}

¹Kütahya Dumlupınar University, Faculty of Arts & Science, Department of Chemistry, Kütahya

²Bilecik Şeyh Edebali University, Faculty of Engineering, Department of Biomedical Eng., Bilecik, Türkiye

A ceramic-based conducting electrode was created utilizing a carbonaceous material, and its surface underwent modification through positive scanning with zearalenone (ZEN)-imprinted polypyrrole. The electrode was used for the determination of ZEN by the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) technique. To prepare the electrode, a commercially available frit-type flux (F-102), mixed with coal tar, was diluted using acetone and pyrolyzed at 1000°C in a tube furnace under an inert nitrogen gas atmosphere at a heating rate of 10°C/min for 1 hour. The resulting carbonized material was finely ground using a planetary ball mill at 5000 rpm for 5 hours. Subsequently, 100 milligrams of the conductive powder were taken and converted into a 10 mL suspension with acetone. A 10 µL portion of the suspension was dropped onto the surface of a screen-printed carbon electrode and dried at 60°C in a vacuum oven for 4 hours. A binding solution, consisting of 1 drop of resin (*Cedrus libani* A. Rich. in ethanol), was sprayed onto the dried surface. The electrode surface was once again dried in a vacuum oven at 60°C for 4 hours. The modified conductive ceramic electrode was held at 120°C for 2 hours in the oven. ZEN imprinted polypyrrole was modified on the carboceramic electrode by anodic scan by cyclic voltammetry. ZEN on the polymer-attached electrode surface was removed with HCl, making the electrode ready for use. The sensor exhibited high sensitivity across a wide linear concentration range of 1 pM to 1 mM, with an impressively low limit of detection at 1 pM. Regression analysis of the developed method was performed, and accuracy and precision values for intraday and interday variations were calculated. Additionally, the developed aptasensor demonstrated excellent selectivity to ZEN, effectively preventing interference from ochratoxin A (OTA), ochratoxin B (OTB), aflatoxin B1 (AFB1), and deoxynivalenol (DON). Satisfactory results were obtained for the determination of ZEN in rice samples.

Acknowledgements: This work was supported by TUBITAK (Scientific and Technological Research Council of Turkey).

References

1. M.O. Çağlayan & Z. Üstündağ, Detection of zearalenone in an aptamer assay using attenuated internal reflection ellipsometry and its cereal sample applications, *Food and Chemical Toxicology*, 136 (2020) 111081(1-7).
2. A. Erkal, İ. Aşık, S. Yavuz, I.A. Kariper, Z. Üstündağ, Biosensor application of carbonaceous nanocoil material: Preparation, characterization, and determination of dopamine and uric acid in the presence of ascorbic acid, *Journal of The Electrochemical Society*, 163 (2016) H269-H277
3. D. Işık, S. Şahin, M.O. Çağlayan, Z. Üstündağ, Electrochemical impedimetric detection of kanamycin using molecular imprinting for food safety, *Microchemical Journal*, 160 (2021) 105713

Aptasensör Esaslı Zearalenon Tayini için Elektrokimyasal Nanofilm Üzerinde Hazırlanan Platformların Karakterizasyonu

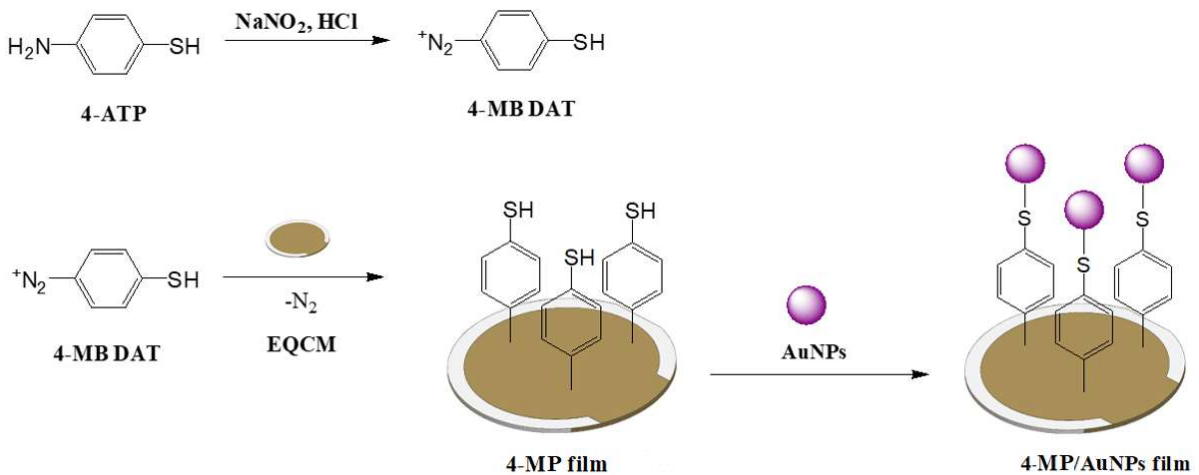
İsmael Ahmed Gheni¹, İlnur Üstündağ¹

¹Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Kütahya

Zearalenon (ZEN), *Fusarium* ve *Gibberella* gibi mantar türleri tarafından farklı şartlarda üretilen östrojenik ve anabolik etkili bir mikotoksin olan doğal bir bileşiktir. Östrojenik reseptör üzerine olan argonistik etkileri ve/veya karsinojenik etkilerinden dolayı insan sağlığına tehdit oluşturmaktadır. ZEN, bitkinin (tahıl/hububat gibi gıdaların) yetiştirme sürecinde, doğrudan hasat sırasında, stok döneminde veya işleme/saklanma evrelerinde gıdalara bulaşabilen bir mikotoksindir. Bu yüzden gıda kontrolü bakımından analiz takibi önemlidir. Türk Gıda kodeksinde tahıl türüne göre ZEN'in limit değerleri 20-300 µg/kg arasındadır (Çağlayan ve Üstündağ, 2020; Çağlayan vd. 2022; Placinta vd. 1999).

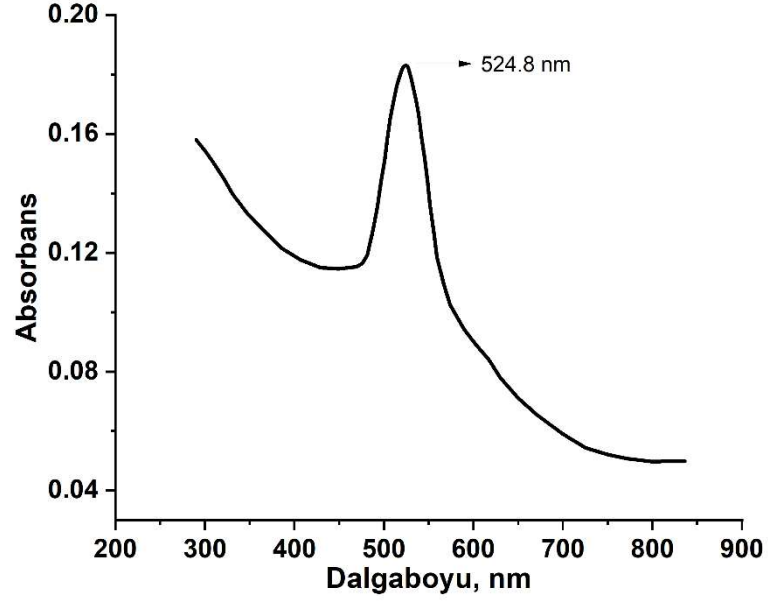
Bu çalışma, kuartz kristal mikrobalaş (QCM) tekniğine dayalı elektrokimyasal nanofilm esaslı aptasensör platformunun (Şekil 1) karakterizasyonunu içermektedir. Sensör platformu ve bileşenleri, elektrokimyasal olarak dönüşümlü voltametri ile modifiye edilmiş, mor ötesi-görünür bölge spektroskopisi, taramalı elektron mikroskopisi ve X-ışınları fotoelektron spektroskopisiyle (XPS) ile karakterize edilmiştir.

Çalışmada 4-aminotiyofenol (4-ATP), sodium nitrit ile asidik ortamda muamele edilmiş 0°C'de 4-merkaptobenzen diazonyum tuzu (4-MBDAT) sentezlenmiştir. Diazonyum tuzu, altın elektrot üzerine elektrokimyasal indirgenme tekniği ile modifiye edilmiştir (İsbir vd. 2005). Altın elektrot üzerinde elde edilen 4-merkaptofenol filmlerindeki (4-MP) -SH uçlarına sitrat indirgenmesiyle oluşturulan altın nanoparçacıklar (AuNPs) bağlanarak 4-MP/AuNPs filmi oluşturulmuştur.



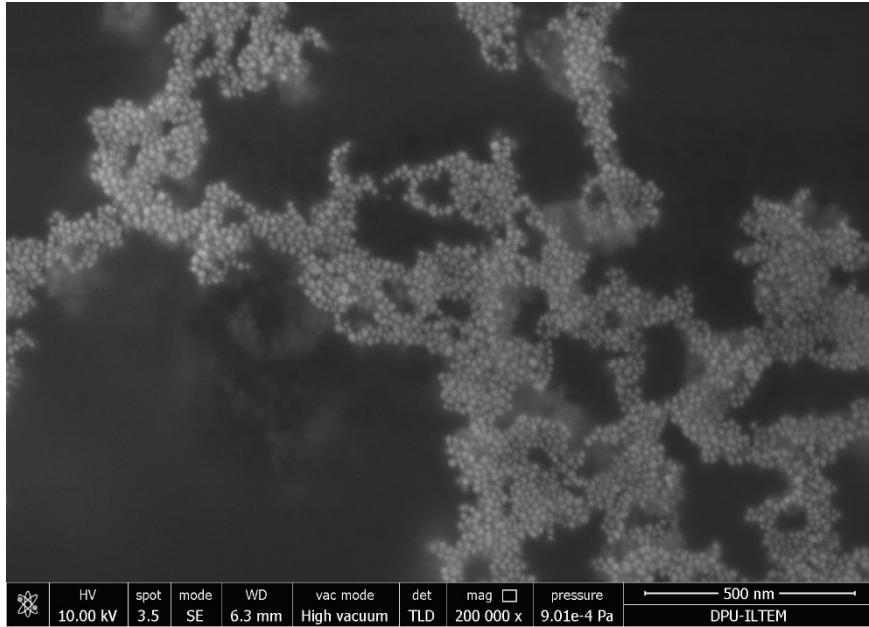
Şekil 1. QCM yöntemine dayalı elektrokimyasal nanofilm esaslı aptasensör platform şeması

Yukarıda Şekil 1'de belirtilen nanomalzemelerin karakterizasyonlarında ilk olarak sitrat indirgenmesi yöntemiyle sentezlenen nanoparçacıkların mor ötesi görünür bölge (Uv-vis.) spektroskopisiyle karakterizasyonu için elde edilen spektrum Şekil 2'de verilmiştir.



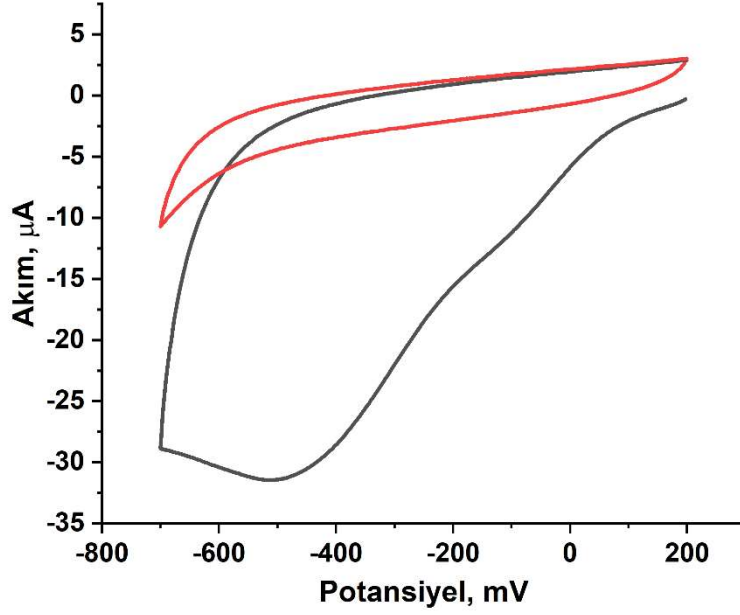
Şekil 2. Altın nanoparçacıkların mor ötesi-görünür bölge spektrumları

AuNPS'ların mor ötesi görünür bölge spektrumunda beklenen değerlerde absorbans elde edilmiştir. Mie teorisine göre 525 nm civarında absorbans veren altın nanoparçacıklar yaklaşık 15 nm boyutundadır (Oldenburg, 2000). Hazırlanan AuNP'ların SEM görüntüsü Şekil 3'de verilmiştir. Şekilden anlaşıldığı üzere nanoparçacıklar küresel yapıldırlar.



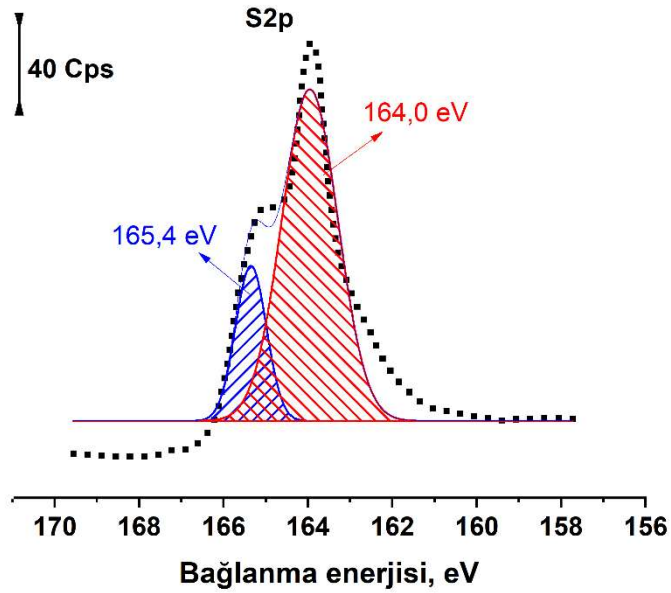
Şekil 3. AuNP'ların SEM görüntüsü

1 mM 4-MBDAT'ın altın elektrot üzerindeki dönüşümlü voltamogramı (CV) Şekil 4'de verilmiştir. Şekilden anlaşıldığı üzere ilk çevrimden itibaren yüzeyin modifiye olduğu, ikinci çevrimde indirgenme pik akımının sıfırlandığı, dolayısıyla modifikasyonun tamamlandığı görülmektedir.



Şekil 4. 4-MB-DAT'ın altın elektrot üzerinde 200 mV/s tarama hızında (Ag/Ag^+ referans elektrota karşı)

Çalışmada son olarak XPS spektroskopisiyle 4-MP-AuNPs üzerindeki S2p dar bölge spektrumu alınarak yüzey karakterize edilmiştir (Şekil 5). Elde edilen S2p spektrumu pikinin varlığı yüzeyde S grubu içeren nanofilmin varlığına işaret etmektedir (Üstündağ ve Şahin, 2023). Bütün bu karakterizasyonlar 4-MP-AuNPs yüzeyinin elde edildiğini, modifiye altın kristalin ZEN tayini için hazır hale geldiğini göstermektedir.



Şekil 5. 4-MP-AuNPs yüzeyin XPS dar bölge spektrumları

Teşekkür

Bu çalışma, 222Z160 no'lu Tübitak Projesi ile desteklenmiştir, Tübitak'a teşekkür ederiz.

Kaynaklar

M.O. Çağlayan, Z. Üstündağ, Detection of Zearalenone in an Aptamer Assay using Attenuated Internal Reflection Ellipsometry and It's Cereal Sample Applications, *Food and Chemical Toxicology*, 136 (2020) 111081

M.O. Çağlayan, S. Şahin, Z. Üstündağ, Detection Strategies of Zearalenone for Food Safety: A Review, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 52 (2022) 294–313.

C.M. Placinta, J.P.F. D’Mello, A.M.C. Macdonald, A Review of Worldwide Contamination of Cereal Grains and Animal Feed with Fusarium Mycotoxins, *Anim. Feed Sci. Technol.*, 78 (1999) 21–37.

A.A. İsbir, A.O. Solak, Z. Üstündağ, S. Bilge, A. Nadsagdorj, E. Kılıç, Z. Kılıç, The Electrochemical Behavior of Some Podands at a Benzo[c]cinnoline Modified Glassy Carbon Electrode, *Analytica Chimica Acta*, 547 (2005) 59-63.

İ. Ustundag, S. Şahin, Determination of serotonin using gold nanorod-terminated carbonaceous electrode vy differential Pulse Volyammetry, *Chemical Papers*, 77 (2023) 7447-7455.

S. Oldenburg, Light scattering from gold nanoshells, *Doktora Tezi*, Rice Üniversitesi, Houston,Texas, 2000.

Electrochemical Determination of Ascorbic acid on Carbonaceous Nanowire Electrode

Ash Erkal-Aytemur^a, İbrahim Ender Mülazımoğlu^b, Mustafa Oğuzhan Çağlayan^c, Zafer Üstündağ^d

^aAlanya Alaaddin Keykubat Univ., Rafet Kayış Faculty of Eng., Fundamental Science, Alanya, Antalya

^bNecmettin Erbakan University, AKEF, Department of Chemistry, Konya, Türkiye

^cBilecik Şeyh Edebali University, Faculty of Engineering, Dept. of Bioengineering, Bilecik, Türkiye

^dKütahya Dumlupınar University, Faculty of Arts and Science, Dept. of Chemistry, Kütahya, Türkiye

This work reports the establishment of a novel carbonaceous material as nanowire on the glassy carbon electrode to detect ascorbic acid. A new one has been added to the carbonaceous materials that have become commonplace to be developed by our research team. This time, we prepared a carbonaceous material that was pyrolyzed by heating up to 1000 °C, twice as fast as normal (20 °C/min). The material was prepared by doping graphene into coal tar pitch. The novel electrode material was attached on glassy carbon electrode. The carbonaceous material was characterized with different techniques such as scanning electron microscope (SEM), X-Ray diffraction (XRD), electrochemical methods (cyclic voltammetry and electrochemical impedans spectroscopy). SEM image of carbonaceous nanowire is given in Figure 1.

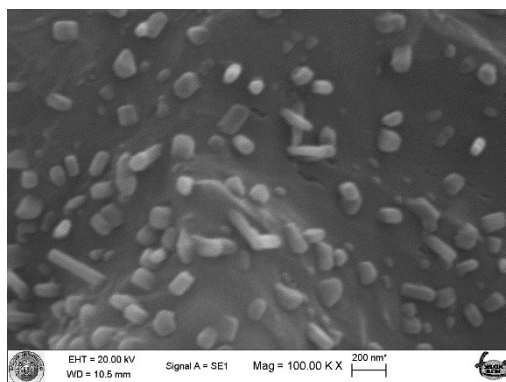


Figure 1. SEM image of carbonaceous nanowire material

A novel method was developed for the determination of ascorbic acid (AA) on the electrode by linear sweep voltammetry (LSV). The detection of AA was performed by LSV in the concentration range from 5×10^{-6} to 1.0×10^{-2} mol L⁻¹ with 1.1×10^{-6} M of limit of detection (S/N=3). The sensor exhibited good selectivity and repeatability. The developed method was applied for the determination of ascorbic acid in different juice samples with a recovery ranging from 95% to 104%.

References

1. L. Shi, N. Wu, W. Liu, G. Yang, Z. Wang, Electrochemical determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid at polyaniline-graphene nanocomposites modified electrode, *International Journal of Electrochemical Science*, 16 (2021) 210556.
2. A. Erkal, İ. Aşık, S. Yavuz, I.A. Kariper, Z. Üstündağ, Biosensor application of carbonaceous nanocoil material: Preparation, characterization, and determination of dopamine and uric acid in the presence of ascorbic acid, *J. Electrochem. Soc.*, 163 (2016) H269-H277.
3. E. Buffon, N.R. Stradiotto, Disposable three-dimensional graphene oxide electrode with sandwich-like architecture for the determination of ascorbic acid in fruit juices, *Materials Today Communications*, 35 (2023) 105535.

Sülfürik Asit Modifiyeli Aktif Karbon Katılmış PVDF Kompozitlerin Metil Oranj Giderim Performansının Araştırılması

Bülent Büyükkıdan

Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 43100, Kütahya

ORCID ID:0000-0001-9619-3246,bulent.buyukkidan@dpu.edu.tr

Yüksek karbon içeriğine sahip biyokütle veya sentetik malzemelerin belirli şartlarda yakılması sonucu oluşan aktif karbon önemli kimyasallardandır. Geniş yüzey alanı ve gözenekli yapısı sayesinde sudaki ve havadaki kirliliklerin temizlenmesinde kullanılmaktadır. Atık kimyasalların uygun ön işlemden geçirilerek kontrollü atmosfer şartlarında yakılması ile çevre koruma sağlanırken aynı zamanda aktif karbon elde edilebilir. Bu çalışmada 20 mL 0,5 M H₂SO₄ emdirilmiş 10 g tekstil atıklarından hazırlanan aktif karbon (H2-AC) PVDF'ye (polivinilflorür) katılarak aktif karbon katkılı kompozit hazırlanmıştır. Bunun için kütlece %16 PVDF dimetilformaldehitte çözüldürüldü. İçerisine polimerin kütlece %10 oranında H2-AC katılarak oda sıcaklığında 1,5 saat karıştırıldı. Karışım 300 µm sıyırma bıçağı ile cam yüzeye dağıtıldıktan sonra su banyosuna bırakıldı. Faz ayrışması sağlanan kompozit yıkanarak bazik sulu ortamda muhafaza edildi. BET analiz sonuçlarından H2-AC-P nin yüzey alanının ham PVDF'nin yüzey alanına göre %154 oranında arttığı kaydedilmiştir. Kompozitler kullanılarak metil oranj adsorpsiyonu, kesikli sistemde erlen içinde, 298 K ve pH=7,0 şartlarında yapıldı. 50 mL 50 ppm MO sulu çözeltisi ve 0,5 g kompozit adsorban (1x1 cm boyutlarında) 150 rpm'de 75 dakika karıştırıldı. Belirli aralıklarla alınan çözelti örneklerindeki MO değeri UV-Viss spektrometresinde 466 nm de analiz edildi. H2-AC-P ile ulaşılan %G (%Giderim)=[(C_i-C_s)/C_s]x100 denklemine göre (C_i:ilk derişim, C_s: son derişim) hesaplandı. H2-AC-P ile %51,5 olarak hesaplanan giderim oranı ham PVDF için %8,5 dir. Polimer yapısına sabitlenen H2-AC'nin iyi bir kompozit oluşturduğu anlaşılmaktadır. Aktif karbon yüzeyinde IR analizi ile gözlenen 1135 ve 665 cm⁻¹ sülfat grubuna işaret eden bandlar kompozit yüzeyinde adsorpsiyonu arttıran etki yapmıştır. H2-AC-P kompoziti sudan kolayca ayrıştırılarak 0,5 mol/L HCl ile yıkanmış ve tekrar kullanılmıştır. 5 tekrar sonucunda MO %G oranında 6,3 lük bir azalma gözlenmiştir. Kompozitin atık katkılı AC ile elde edilmiş olması atık geri kazanımına örnektir. Ham polimere göre kesikli sistemde H2-AC-P ile elde edilen MO giderim verimi kirlilik giderimi açısından kayda değer öneme sahiptir. Kompozit bu hali ile sürekli akış sistemlerinde kullanılabilir yapı malzemesi niteliğindedir.



Şekil 1. Kompozit hazırlama ve MO adsorpsiyonunun şekilsel gösterimi

Kaynaklar

Gumus, H.,& Büyükkıdan, B. (2022). Pollution Removal Performance of Chemically Functionalized Textile Waste Biochar Anchored Poly (vinylidene fluoride) Adsorbent. *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry*, 9(3), 777–792.

Gumus, H.,& Büyükkıdan, B. (2023). A Simple and Green Preparation Route of Waste Textile Based Photocatalytic Biochars for Pollution Removal, *Chemistry Africa*, 2023, 6(2), pp. 629–642

Photocatalytic Performances of Graphite-Fe-Polymer Composites on Dye Removal From Water

Hüseyin Gümüş

Bilecik Şeyh Edebali University, Osmaneli Vocational School, Bilecik, TURKEY

Photocatalytic composites are smart structures that convert water pollutants to unharmed components during the filtration. In this study, the dye removal performances of polymer (polyvinylidene fluoride) supported graphene-Fe (Gr-Fe-PVDF) composites in conditions of ultraviolet radiation was examined. Firstly 5 grams of graphite powder (Gr) and iron (III) chloride (FeCl_3) was heated at $250\text{ }^\circ\text{C}$. Then precipitate was cooled, washed and dried at $50\text{ }^\circ\text{C}$ for 24 h to obtain Gr-Fe powder. 0, 3, 5, 10 and 15% of Gr-Fe was mixed with PVDF in DMF. Composites was cut 1x1 cm and put into glass cup with 10 mL of 75 ppm MO. It was stirred until adsorption equilibrium. Mixture was placed horizontally under the 30W ultraviolet light source. 1 ml of 0.01 mol/L H_2O_2 was added and UV radiation was turned on for 20 min. The same experiments were repeated in the absence of composites. Samples taken from solution was analyzed by UV-Vis spectrometry at 466 nm. MO adsorption of 0 and 10% Gr-Fe contained composites were calculated as 11.5% and 19.7%, respectively. The characteristic graphite peak observed at 27° in the XRD diffraction patterns was obtained in the composite. It was observed from SEM analysis that the polymer layers were suppressed with increasing solid amount. Shifts indicating the formation of an amorphous structure were observed in the characteristic IR bands of the polymer at $876, 1074, 1406\text{ cm}^{-1}$. It was concluded that 10% Gr-Fe ratio was the most ideal solid-polymer value. The MO removal% of 0, 3, 5, 10 and 15% after 20 min UV irradiation in the presence of peroxide were 11.8, 25.3, 39.7 and 56%, respectively due to $\text{HO}\cdot$ radicals formed through fenton process. No change was observed in the MO concentration of the catalyst-free solution under the same conditions. Gr-Fe-PVDF composites were effective in dye removal with radicals formed in the presence of UV in the batch system. These composites are promising in terms of showing activity as in-situ photocatalysts in a continuous flow system.

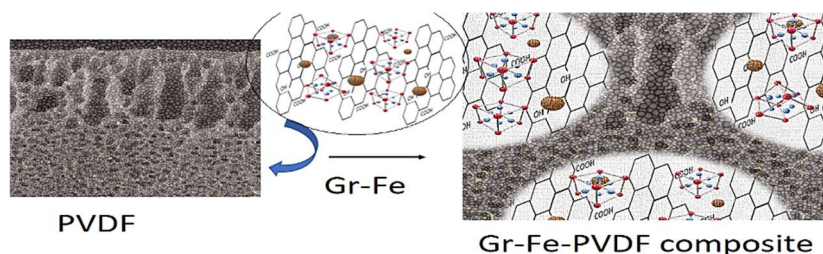


Figure 1. Schematic representation of composite preparation

References

- Gumus, H. (2019). Performance investigation of Fe_3O_4 blended poly (vinylidene fluoride) membrane on filtration and benzyl alcohol oxidation: Evaluation of sufficiency for catalytic reactors. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 27(2), 314–321.
- Gumus, H., & Buyükkidan, B. (2022). Pollution Removal Performance of Chemically Functionalized Textile Waste Biochar Anchored Poly (vinylidene fluoride) Adsorbent. *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry*, 9(3), 777–792.
- Huang, J., He, Y., Wang, L., Huang, Y., & Jiang, B. (2017). Bifunctional Au@TiO_2 core-shell nanoparticle films for clean water generation by photocatalysis and solar evaporation. *Energy Conversion and Management*, 132, 452–459. <https://doi.org/10.1016/j.enconman>.

Etiketsiz İnsülin Tayini için Aptamer Esaslı Pirolizlenmiş Kalem Elektrot ile Sensör Geliştirilmesi

Gülcan Üner¹, Zafer Üstündağ¹, Mustafa Oguzhan Çağlayan²

¹Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kütahya

²Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Biyomedikal Mühendisliği, Bilecik

Bu çalışmada etiketsiz insülin tayini için aptamer esaslı elektrokimyasal nanofilm tabanlı pirolizlenmiş kalem elektrot sensörü geliştirilmiştir. İnsülin tayini için yöntem olarak kare dalga voltametri (SWV) uygulanmıştır. Sensör platformunun bileşenleri elektron mikroskopisi (taramalı elektron mikroskopisi, geçirimli elektron mikroskopisi), spektroskopi teknikleri (mor ötesi-görünür bölge, infrared, X-Işınları fotoelektron) ve elektrokimyasal (dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi) teknikleri ile karakterize edilmiştir. Karakterize edilen elektrot üzerinde insüline spesifik bir aptamer yardımıyla 10-80 pM çalışma aralığında insülin tayin yöntemi geliştirilmiştir. Analitik parametreleri Çizelge 1’de verilmiştir.

Çizelge 1. Geliştirilen yöntemin elektroanalitik değerleri (N=5)

Analitik Nitelik	Değeri
Çalışma aralığı, pM	10-80
Denklem, (pik akımı değişimi, μA – insülin konsant., pM)	$\Delta I_p = 0,1686[Ins] + 2,8612$
Eğimin standart hatası, \pm	0,0080
Kesim noktasının standart hatası, \pm	0,4143
Tayin sınırı (LOD), pM (S/N=3)	1,2
Kantitatif tayin sınırı (LOQ)	3,6
R ²	0,9933

Geliştirilen sensörün kesinlik ve doğruluk çalışması gün içi ve ardışık beş gün için günler arası olarak 50 pM insülin standartlarıyla çalışılmış olup her iki deney sisteminde de kesinlik ve doğruluk değerlerinin yüksek olduğu (%bağlı hata değerinin ≤ 5 ile ≥ -5 arasında olduğu ve %bağlı standart sapma ≤ 5 olduğu durum) anlaşılmıştır. 50 pM ile insülin ile girişim yapması muhtemel 100 μM streptavidin, trombin ve ürik asit ile 1000 μM glikoz için girişim çalışmaları yapılmış olup insülinin sinyal değişiminde (dolaylı yöntem metilen mavisi sinyal değişimi) % -2,4 ile %4,8 arasında değişim gözlenmiştir. Bu değerleri kabul edilebilir sınırlar içinde olduğu için mevcut konsantrasyonlarda bu türlerin girişim yapmadığı anlaşılmıştır.

Aptamer esaslı insülin sensörünün ticari insan serumuna spike edilmesiyle numuneden geri kazanım değerlerine bakılmıştır. Serum üzerine 25 ve 50 pM’lık standart insülin çözeltileri eklendikten sonra sırasıyla $24,75 \pm 0,25$ ve $52,01 \pm 0,87$ pM olarak sonuçlar hesaplanmıştır. Geri kazanım değerleri de sırasıyla %99 ve 104 olarak bulunmuştur. Geri kazanım değerleri uygundur.

Not: Bu çalışma, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, 2022-60 no’lu BAP projesi ile desteklenmiştir.

Kaynaklar:

S. Şahin, Ş. Kaya, Z. Üstündağ, M.O. Çağlayan, An electrochemical signal switch-based (on-off) aptasensor for sensitive detection of insulin on gold-deposited screen-printed electrodes. J Solid State Electrochem 26 (2022) 907–915.

İ. Aşık, Z. Üstündağ, İ.A. Kariper, Electroanalytical Determination of Sudan I using Gold Nanoparticle/Graphene Nanoribbons-Modified Glassy Carbon Electrode, Electroanalysis, 13 (2022) 338-347.