



**MoS<sub>2</sub> İLE MODİFİYE EDİLMİŞ CAMSI KARBON ELEKTROT  
KULLANILARAK DOPAMİN, ÜRİK ASİT VE ASKORBİK ASİT'İN  
ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLERLE TAYİNİ**

**GÜLDEN ASAN**

**DOKTORA TEZİ  
KİMYA ANABİLİMDALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2015**

Gülden ASAN tarafından hazırlanan ‘‘MOS<sub>2</sub> İLE MODİFİYE EDİLMİŞ CAMSI KARBON ELEKTROT KULLANILARAK DOPAMİN, ÜRİK ASİT VE ASKORBİK ASİT’İN ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLERLE TAYİNİ’’ adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Anabilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

**Danışman:** Doç. Dr. Hüseyin ÇELİKKAN

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum .....

**Başkan:** Prof. Dr. Mustafa TAŐTEKİN

Kimya Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum. ....

**ye:** Prof. Dr. Kadir PEKMEZ

Kimya Anabilim Dalı, Hacettepe Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum. ....

**ye:** Prof. Dr. Erdoğan HASDEMİR

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum. ....

**ye:** Doç. Dr. Halit ARSLAN

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum. ....

Tez Savunma Tarihi: 10 / 06 / 2015

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Doktora Tezi olması için gerekli őartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....  
Prof. Dr. őeref SAĞIROğLU  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Gülden ASAN

10 / 06 / 2015

**MoS<sub>2</sub> İLE MODİFİYE EDİLMİŞ CAMSI KARBON ELEKTROT KULLANILARAK  
DOPAMİN, ÜRİK ASİT VE ASKORBİK ASİT'İN ELEKTROKİMYASAL  
YÖNTEMLERLE TAYİNİ  
(Doktora Tezi)**

Güliden ASAN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
Haziran 2015

**ÖZET**

Bu çalışmada, grafen, grafen oksit ve MoS<sub>2</sub> iki boyutlu nanotabakaları kullanılmak suretiyle hazırlanan 10 farklı kaplama süspansiyonu kullanılarak, damlatarak-kaplama yöntemiyle elektrot modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Farklı kompozisyonlarda hazırlanan 20 farklı modifiye elektrot ile askorbik asit (AA) tayini için elektrokatalitik duyarlık incelenmiştir. Elektrokatalitik etkinlik belirlenirken diferansiyel puls voltametrisi (DPV) tekniği kullanılmıştır. Elektrodun modifikasyonu yapılarak GCE'ye göre duyarlıkta AA ve dopamin (DA) için sırasıyla 2,8 ve 12,9 kata kadar artış sağlanmıştır. Modifiye elektrotla gerçekleştirilen gerçek numune analizlerinde AA ve DA tayini sırasıyla ortalama % 5,0 ve % 4,9 hatayla elde edilmiştir. İkinci modifikasyon yöntemi olarak sabit potansiyelde kaplama yapılmıştır. Daha önceden tespit edilen en uygun kaplama süspansiyonuyla kaplama yapılarak AA, DA ve ürik asit (UA) tayinleri ayrı ayrı ve girişim etkilerinin araştırılması açısından birlikte tayinleri çalışılmıştır. Elektrodun modifikasyonu yapılarak GCE'ye kıyasla AA için 4,1 kat, DA için 466 kat ve UA için de 29 kata kadar duyarlıkta artış sağlanmıştır. İkinci yöntemle modifiye edilen elektrotla gerçekleştirilen gerçek numune analizi AA, DA, UA için sırasıyla ortalama % 1,8 ; % 2,8 ve % 3,7 hatayla gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan MoS<sub>2</sub>'ün tabaka kalınlığı atomik güç mikroskobu (AFM) cihazıyla ölçülmüş, karakterizasyonu için taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve X-ışını kırınımı spektroskopisi (XRD) kullanılmıştır.

Bilim Kodu : 201.1.079  
Anahtar Kelimeler : Askorbik asit, dopamin, ürik asit, elektrokimyasal tayin, molibden sülfür.  
Sayfa Adedi : 158  
Danışman : Doç. Dr. Hüseyin ÇELİKKAN

ELECTROCHEMICAL DETERMINATION OF DOPAMINE, URIC ACID AND  
ASCORBIC ACID USING MoS<sub>2</sub> MODIFIED GLASSY CARBON ELECTRODE

(Ph. D. Thesis)

Gülden ASAN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2015

ABSTRACT

In this work, glassy carbon (GC) electrode modification was achieved by ten various coating suspensions containing nanoplatelets of graphene, graphene oxide and MoS<sub>2</sub>, and by dropping-drying method. Electrocatalytic sensitivity against ascorbic acid (AA) was determined by the use of twenty of modified electrodes. Electrochemical measurements were achieved by differential pulse voltammetry (DPV). 2.8 fold and 12.9 fold increase in the sensitivity of AA and dopamine (DA) analysis were provided by electrode modification, respectively. The analysis of AA and DA in the real samples were accomplished with 5.0% and 4.9% average error, respectively. A constant potential deposition was used as second modification technique. The single and simultaneous determinations of AA, DA and uric acid (UA) were investigated with optimal coating suspension previously prepared. The increase in the sensitivity of AA, DA and UA determinations were 4.1 fold, 466 fold and 29 fold in comparison with the results of GC electrode, respectively. The errors for real sample analysis were 1.8%, 2.8% and 3.7% by second modification technique, respectively. The thickness of prepared MoS<sub>2</sub> layers were determined by atomic force microscopy (AFM), and its characterization were performed by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction spectroscopy (XRD).

Science Code : 201.1.079  
Key Words : Ascorbic acid, dopamine, uric acid, electrochemical determination,  
molybdenum disulphide.  
Page Number : 158  
Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Hüseyin ELİKAN

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince büyük yardımlarını gördüğüm ve katkılarıyla ufkumu açan değerli danışman hocam Doç. Dr. Hüseyin ÇELİKKAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tez izleme komitesinin değerli üyeleri Prof. Dr. Kadir PEKMEZ ve Prof. Dr. Erdoğan HASDEMİR'e bilgi ve tecrübeleriyle yapmış oldukları katkılardan dolayı teşekkür ederim. Gazi Üniversitesindeki laboratuvar çalışmalarında desteğini gördüğüm Engin ER'e ve Hitit Üniversitesindeki çalışmalarda laboratuvar imkanlarından yararlanmamı sağlayan Doç. Dr. Abdurrahman ASAN'a teşekkür ederim.

Tez çalışmamın bütün zor ve sıkıntılı anlarında maddi ve manevi desteğiyle yanımda olan, ben laboratuvarda sabahlarken odasında sandalye üzerinde uyumaya çalışarak özveriyle beni bekleyen biricik eşime, çoğu zaman isyanları oynadıkları halde ümit ve sabırla tezimin bitmesini bekleyen sevgili yavrularıma minnettarım. Hayatım boyunca hep arkamda olan canım anneme ve dualarıyla yolumu açan sevgili dostlarıma teşekkür ederim. Canım ailem yanımda olduğunuz için sonsuz teşekkürler, iyi ki varsınız.....

## İÇİNDEKİLER

|                                                | Sayfa |
|------------------------------------------------|-------|
| ÖZET .....                                     | iv    |
| ABSTRACT.....                                  | v     |
| TEŞEKKÜR.....                                  | vi    |
| İÇİNDEKİLER .....                              | vii   |
| ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....                      | xi    |
| ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....                        | xiii  |
| RESİMLERİN LİSTESİ .....                       | xix   |
| SİMGELER VE KISALTMALAR.....                   | xx    |
| 1. GİRİŞ .....                                 | 1     |
| 2. KURAMSAL TEMELLER .....                     | 3     |
| 2.1. Molibden Sülfür .....                     | 3     |
| 2.2. Analizi Hedeflenen Maddeler .....         | 7     |
| 2.2.1. Askorbik asit .....                     | 7     |
| 2.2.2. Dopamin .....                           | 8     |
| 2.2.3. Ürik asit .....                         | 11    |
| 2.3. Elektrokimya .....                        | 11    |
| 2.3.1. Elektrokimyaya genel bakış .....        | 11    |
| 2.3.2. Elektroanalitik teknikler .....         | 14    |
| 2.3.3. Voltametrik yöntemler .....             | 16    |
| 2.3.4. Voltametrde uyarma sinyalleri .....     | 17    |
| 2.3.5. Voltametrik cihazlar .....              | 19    |
| 2.4. Yüzey Modifikasyonu Nedir? .....          | 23    |
| 2.4.1. Elektrotların yüzey modifikasyonu ..... | 24    |
| 2.5. Yüzey Analizi Neden Yapılır? .....        | 25    |



|                                                                                                                          | <b>Sayfa</b> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| 2.5.1. AFM tekniği ile yüzey analizi .....                                                                               | 25           |
| 2.5.2. SEM ile yüzey analizi .....                                                                                       | 30           |
| 2.5.3. TEM ile yüzey analizi .....                                                                                       | 32           |
| 2.5.4. XRD Spektroskopisi .....                                                                                          | 34           |
| <b>3. KAYNAK ARAŞTIRMASI .....</b>                                                                                       | <b>37</b>    |
| <b>4. MATERYAL VE METOD .....</b>                                                                                        | <b>71</b>    |
| 4.1. Kullanılan Cihaz Ve Malzemeler .....                                                                                | 71           |
| 4.2. Damlatarak-Kaplama Yönteminde Kullanılan Modifiye Elektrotlar İçin<br>Kaplama Süspansiyonlarının Hazırlanması ..... | 72           |
| 4.3. Hazırlanan Süspansiyonların Belirli Aralıklarda Görüntülenmesi .....                                                | 73           |
| 4.4. Hazırlanan Süspansiyonlarla Modifiye GC Elektrotların Hazırlanması .....                                            | 76           |
| 4.4.1. GC elektrotların temizlenmesi .....                                                                               | 76           |
| 4.4.2. GC elektrotların kaplanması .....                                                                                 | 76           |
| 4.5. Hazırlanan Modifiye Elektrotların Adlandırılması .....                                                              | 77           |
| 4.6. MoS <sub>2</sub> 'ün Karakterizasyonu ve Tabaka Kalınlığının Belirlenmesi .....                                     | 77           |
| 4.7. MoS <sub>2</sub> 'ün TEM ile Görüntülenmesi .....                                                                   | 77           |
| 4.8. Elektrot Yüzeyindeki MoS <sub>2</sub> 'ün Görüntülenmesi .....                                                      | 77           |
| 4.9. MoS <sub>2</sub> katısından XRD analizi .....                                                                       | 77           |
| <b>5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>                                                                            | <b>79</b>    |
| 5.1. MoS <sub>2</sub> 'ün Tabaka Kalınlıklarının Belirlenmesi .....                                                      | 79           |
| 5.2. MoS <sub>2</sub> 'ün TEM ile Görüntülenmesi .....                                                                   | 81           |
| 5.3. MoS <sub>2</sub> ile Modifiye Edilen Elektrodun SEM Görüntüleri .....                                               | 83           |
| 5.4. MoS <sub>2</sub> katısından XRD analizi .....                                                                       | 84           |
| 5.5. Damlatarak – Kaplama Yöntemiyle Modifiye Edilen Elektrotlarla Elektrokim<br>yasal Çalışmalar .....                  | 84           |

**Sayfa**

|                                                                                                                                                 |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.5.1. (1-7) kaplama süspansiyonlarıyla damlatarak kaplama yöntemi ile modifiye edilen elektrotlar ile askorbik asit tayini .....               | 84  |
| 5.5.2. MoS <sub>2</sub> /CTPB/GCE ile AA tayininde kaplama kalınlığı optimizasyonu ....                                                         | 89  |
| 5.5.3. MoS <sub>2</sub> /CTPB/GCE ile AA tayininde yüzey kararlılığı çalışması .....                                                            | 93  |
| 5.5.4. Damlatarak – kaplama yöntemi ve 8. kaplama süspansiyonuyla modifiye edilen MoS <sub>2</sub> (1)/GCE ile elektrokimyasal çalışmalar ..... | 95  |
| 5.6. Elektrokimyasal Yöntemle Modifiye Edilen Elektrotlarla Yapılan Çalışmalar .                                                                | 107 |
| 5.6.1. Biriktirme süresi tayini .....                                                                                                           | 107 |
| 5.6.2. MoS <sub>2</sub> (2)/GCE ile askorbik asit tayini .....                                                                                  | 111 |
| 5.6.3. MoS <sub>2</sub> (2)/GCE ile AA için analitik performans değerleri .....                                                                 | 114 |
| 5.6.4. AA için MoS <sub>2</sub> (2)/GCE'nin raf ömrü tayini .....                                                                               | 114 |
| 5.6.5. MoS <sub>2</sub> (2)/GCE ile dopamin tayini .....                                                                                        | 115 |
| 5.6.6. MoS <sub>2</sub> (2)/GCE ile DA için analitik performans değerleri .....                                                                 | 118 |
| 5.6.7. MoS <sub>2</sub> (2)/GCE ile ürik asit tayini .....                                                                                      | 118 |
| 5.6.8. MoS <sub>2</sub> (2)/GCE ile UA için analitik performans değerleri .....                                                                 | 121 |
| 5.6.9. DA ve UA varlığında MoS <sub>2</sub> (2)/GCE ile AA tayini şartlarının belirlenmesi                                                      | 122 |
| 5.7. MoS <sub>2</sub> (2)/GCE İle Üçlü Tayinde Girişim Etkilerinin Ortadan Kaldırılması İçin Yapılan Çalışmalar .....                           | 123 |
| 5.7.1. Elektrot tazeleme yönteminde süre tayini .....                                                                                           | 123 |
| 5.7.2. Ortamda AA ve UA varken (MoS <sub>2</sub> (2)/GCE) <sub>TAZE</sub> ile DA tayini .....                                                   | 124 |
| 5.7.3. Ortamda AA ve DA varken (MoS <sub>2</sub> (2)/GCE) <sub>TAZE</sub> ile UA tayini .....                                                   | 125 |
| 5.7.4. (MoS <sub>2</sub> (2)/GCE) <sub>TAZE</sub> numaralı elektrot ile AA, DA ve UA'nın birarada tayini .....                                  | 127 |
| 5.8. Gerçek Numune Analizleri .....                                                                                                             | 131 |
| 5.8.1. MoS <sub>2</sub> (1)/GCE ile Redoks-C adlı ticari bir ilaçta AA tayini .....                                                             | 131 |
| 5.8.2. MoS <sub>2</sub> (2)/GCE ile Redoks-C adlı ticari bir ilaçta AA tayini .....                                                             | 132 |

**Sayfa**

|                                                                                                        |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.8.3. MoS <sub>2</sub> (1)/GCE ile Dopmin adlı ticari bir ilaçta DA tayini .....                      | 133 |
| 5.8.4. MoS <sub>2</sub> (2)/GCE ile Dopmin adlı ticari bir ilaçta DA tayin .....                       | 134 |
| 5.8.5. MoS <sub>2</sub> (2)/GCE ile kan örneklerinde ürik asit tayini .....                            | 135 |
| 5.9. Dopamin Ve Ürik Asit İçin Biyolojik Örneklerde Ticari Sensör Üretimi İçin<br>Yöntem Önerisi ..... | 137 |
| 6. SONUÇLAR.....                                                                                       | 139 |
| KAYNAKLAR .....                                                                                        | 143 |
| ÖZGEÇMİŞ .....                                                                                         | 157 |

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

| Çizelge                                                                                                                                                                    | Sayfa |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Çizelge 3.1. NiCoO <sub>2</sub> /C modifiye GCE sensörün yayınlanmış bazı AA sensörleriyle karşılaştırılması .....                                                         | 54    |
| Çizelge 5.1. 1. yöntemle hazırlanan elektrotların AA için duyarlık karşılaştırması .....                                                                                   | 88    |
| Çizelge 5.2. Damlatarak kaplama yöntemi ve 7. kaplama süspansiyonuyla farklı miktarlarda biriktirmelerle hazırlanan elektrotların AA için duyarlık karşılaştırmaları ..... | 91    |
| Çizelge 5.3. 9.ve 10. Süspansiyonlarla hazırlanan elektrotların AA' e karşı elde edilen duyarlık değerlerinin karşılaştırılması .....                                      | 95    |
| Çizelge 5.4. 8. Kaplama süspansiyonu ile hazırlanan elektrotların AA tayininde karşılaştırılması .....                                                                     | 98    |
| Çizelge 5.5. MoS <sub>2</sub> (1)/GCE ile AA için analitik performans değerleri .....                                                                                      | 98    |
| Çizelge 5.6. MoS <sub>2</sub> ( 1)/GCE ile DA ortamında elde edilen değerlerin GCE ile kıyaslanması .....                                                                  | 102   |
| Çizelge 5.7. MoS <sub>2</sub> (1)/GCE ile DA için analitik performans değerlerig .....                                                                                     | 103   |
| Çizelge 5.8. MoS <sub>2</sub> (1)/GCE ile UA ortamında elde edilen değerlerin GCE ile kıyaslanması .....                                                                   | 105   |
| Çizelge 5.9. MoS <sub>2</sub> (1)/GCE ile UA için analitik performans değerleri .....                                                                                      | 106   |
| Çizelge 5.10. MoS <sub>2</sub> (2)/GCE ile 3 farklı sürede hazırlanan elektrotların 100 µM AA ortamında pik akımı değerleri .....                                          | 108   |
| Çizelge 5.11. MoS <sub>2</sub> (2)/GCE ile üç farklı biriktirme süresinde hazırlanan elektrotların. µM AA + 20 µM UA için verdikleri pik akımı değerleri .....             | 109   |
| Çizelge 5.12. MoS <sub>2</sub> (2)/GCE ile 3 farklı sürede hazırlanan elektrotların 100 µM AA +10 µM DA + 20 µM UA ortamında verdikleri pik akımı değerleri .....          | 110   |
| Çizelge 5.13. MoS <sub>2</sub> (2)/GCE ile 100 µM AA için ilave edilen 20 µM UA ve 10 µM DA ile pik akımındaki değişim .....                                               | 111   |
| Çizelge 5.14. GCE, MoS <sub>2</sub> (1)/GCE ve MoS <sub>2</sub> (2)/GCE'nin AA tayini için bazı analitik performans kriterlerinin karşılaştırması .....                    | 114   |
| Çizelge 5.15. MoS <sub>2</sub> (2)/GCE ile AA için analitik performans değerleri .....                                                                                     | 114   |
| Çizelge 5.16. MoS <sub>2</sub> (2)/GCE ile 1,0x10 <sup>-4</sup> M AA Ortamında Raf Ömrü Tayini .....                                                                       | 115   |

| <b>Çizelge</b>                                                                                                                                                          | <b>Sayfa</b> |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| Çizelge 5.17. GCE, MoS <sub>2</sub> (1)/GCE ve MoS <sub>2</sub> (2)/GCE ile DA tayininde bazı analitik performans değerlerinin karşılaştırması .....                    | 118          |
| Çizelge 5.18. MoS <sub>2</sub> (2)/GCE ile DA için analitik performans değerleri .....                                                                                  | 118          |
| Çizelge 5.19. GCE, MoS <sub>2</sub> (1)/GCE ve MoS <sub>2</sub> (2)/GCE ile UA tayininde bazı analitik performans değerlerinin karşılaştırması .....                    | 121          |
| Çizelge 5.20. MoS <sub>2</sub> (2)/GCE ile UA için analitik performans değerleri .....                                                                                  | 121          |
| Çizelge 5.21. 500 µM AA, 5 µM DA ve 1 µM UA için ölçülen pik akımları .....                                                                                             | 124          |
| Çizelge 5.22. MoS <sub>2</sub> (2)/GCE ile (MoS <sub>2</sub> (2)/GCE) <sub>TAZE</sub> ile AA, DA ve UA'nın farklı kombinasyonlardaki duyarlık karşılaştırılmaları ..... | 130          |
| Çizelge 5.23. MoS <sub>2</sub> (1)/GCE ile gerçek numunelerden elde edilen AA derişimleri, bağıl hatalarıyla .....                                                      | 131          |
| Çizelge 5.24. MoS <sub>2</sub> (2)/GCE ile gerçek numunelerden elde edilen AA derişimleri, bağıl hatalarıyla .....                                                      | 133          |
| Çizelge 5.25. MoS <sub>2</sub> (1)/GCE ile gerçek numunelerden elde edilen DA derişimleri, bağıl hatalarıyla .....                                                      | 134          |
| Çizelge 5.26. MoS <sub>2</sub> (2)/GCE ile gerçek numunelerden elde edilen DA derişimleri, bağıl hatalarıyla .....                                                      | 135          |
| Çizelge 5.27. MoS <sub>2</sub> (2)/GCE ile gerçek numunelerden elde edilen UA derişimleri, bağıl hatalarıyla .....                                                      | 137          |

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

| Şekil                                                                                                                                                                                                   | Sayfa |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 2.1. Karbon allotropları .....                                                                                                                                                                    | 3     |
| Şekil 2.2. Grafenin bal peteği yapısı .....                                                                                                                                                             | 4     |
| Şekil 2.3. MoS <sub>2</sub> ' ün tabakalı yapısı, tek tabaka kalınlığı 6,5 Å .....                                                                                                                      | 5     |
| Şekil 2.4. Elektrokimyasal lityumlama prosesinin şematik gösterimi .....                                                                                                                                | 6     |
| Şekil 2.5. SiO <sub>2</sub> yüzeyinde MoS <sub>2</sub> büyütülmesinin şematik gösterimi .....                                                                                                           | 7     |
| Şekil 2.6. AA'nın elektrokimyasal yükseltgenmesi (pH=7'de) .....                                                                                                                                        | 8     |
| Şekil 2.7. Sinir hücreleri arasındaki nörotransmitterler .....                                                                                                                                          | 9     |
| Şekil 2.8. DA'nın elektrokimyasal yükseltgenmesi (pH=7'de) .....                                                                                                                                        | 10    |
| Şekil 2.9. Ürik asitin elektrokimyasal yükseltgenmesi .....                                                                                                                                             | 11    |
| Şekil 2.10. Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırması .....                                                                                                                                           | 15    |
| Şekil 2.11. Voltametrde kullanılan ve potansiyelin zamanla değişimini gösteren uyarma sinyalleri .....                                                                                                  | 17    |
| Şekil 2.12. (a) Tipik bir kalomel elektrodun, (b) kalomel tuzu kristalinin şematik görünümü .....                                                                                                       | 22    |
| Şekil 2.13. (a) Laboratuvarıda hazırlanan bir doygun kalomel elektrot, (b) ve (c) tipik ticari kalomel elektrotlar .....                                                                                | 23    |
| Şekil 2.14. Cihazın manivelası ile yüzey arasındaki uzaklığa göre etkileşim .....                                                                                                                       | 28    |
| Şekil 2.15. Atomik kuvvet ölçümünün şematik gösterimi .....                                                                                                                                             | 29    |
| Şekil 2.16. Numune ile elektron demetinin etkileşiminin şematik gösterimi .....                                                                                                                         | 31    |
| Şekil 2.17. TEM ve SEM'de görüntü oluşturulmasının karşılaştırılması .....                                                                                                                              | 33    |
| Şekil 2.18. TEM'in çalışma prensibi .....                                                                                                                                                               | 33    |
| Şekil 3.1. AA, DA ve UA için eş zamanlı tayinde okside olmuş GCE'nin dönüşümlü voltamogramları (a) 9,88x10 <sup>-4</sup> M AA, 9,88x10 <sup>-6</sup> M DA ve 9,88x10 <sup>-5</sup> M UA ortamında ..... | 38    |
| Şekil 3.2. pH=7'de DPV grafikleri (A) MoS <sub>2</sub> -Gr/GCE'un AC (0,1-100 µM ) derişimlerinde (B) 30 µM AC, 30 µM AA ve 30 µM DA a- GCE, b- Gr/GCE, c- MoS <sub>2</sub> -Gr/GCE .....               | 40    |

| Şekil                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | Sayfa |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 3.3. Elektrokimyasal sensörün hazırlanışının şematik gösterimi .....                                                                                                                                                                                                                                         | 41    |
| Şekil 3.4. Elektrokimyasal DNA sensörünün hazırlanmasının şematik gösterimi .....                                                                                                                                                                                                                                  | 45    |
| Şekil 3.5. GO'da UA ve AA duyarlılığı ile gerçekleştirilen voltametrik pik ayrımının önerilen mekanizmasının şekilsel gösterimi .....                                                                                                                                                                              | 49    |
| Şekil 3.6. PhimpH ligandı ve $[Mn(Phimp)2]^+$ kompleksinin şematik gösterimi .....                                                                                                                                                                                                                                 | 53    |
| Şekil 3.7. 10 mM AA için Dönüşümlü Voltamogramları (a) GCE, (b) Pd/C modifiye (GCE), (c) PdNi/C modifiye GCE, 50 mM KOH +50m M PBS içinde, tarama hızı: $20 \text{ mV s}^{-1}$ .....                                                                                                                               | 55    |
| Şekil 3.8. AA (0,2mM), DA (0,2mM) ve Parasetamol (0,4mM) 0,1M PBS(pH=7) ' de Nafion/TiO <sub>2</sub> -Gr/GCE ile alınan DPV .....                                                                                                                                                                                  | 56    |
| Şekil 3.9. HMWCNT-GCE 0,1 M fosfat tamponunda(pH=7) AA,AD ve UA'nın farklı konsantrasyonlarında DPV ve akım-derişim grafikleri sırasıyla (A-C), GCE 1000,0 $\mu\text{M}$ AA, 100,0 $\mu\text{M}$ AD ve 400,0 $\mu\text{M}$ UA içeren çözeltideki DP voltamogramı (D) .....                                         | 57    |
| Şekil 3.10. PAA-MWCNTs/SPCE ile pH=7,5 PBS'de (A) 10 $\mu\text{M}$ NE ve 15 $\mu\text{M}$ UA, 100-1000 $\mu\text{M}$ AA , (B) 400 $\mu\text{M}$ AA ve 15 $\mu\text{M}$ UA, 0-10 $\mu\text{M}$ NE , (C) 400 $\mu\text{M}$ AA ve 10 $\mu\text{M}$ NE, 0-30 $\mu\text{M}$ UA .....                                    | 59    |
| Şekil 3.11. NG/GCE pH= 6,0'da DPV eğrileri (a) 4 $\mu\text{M}$ DA, 2 $\mu\text{M}$ UA, 5 $\mu\text{M}$ – 1300 $\mu\text{M}$ AA (b) 100 $\mu\text{M}$ AA, 5 $\mu\text{M}$ UA, 0,5 $\mu\text{M}$ - 170 $\mu\text{M}$ DA, (c) 100 $\mu\text{M}$ AA, 5 $\mu\text{M}$ DA, 0,1 $\mu\text{M}$ - 40 $\mu\text{M}$ UA ..... | 62    |
| Şekil 3.12. H-GO/GCE hazırlanarak AA, DA ve UA tayininde kullanılmasının şematik gösterimi .....                                                                                                                                                                                                                   | 65    |
| Şekil 3.13. AA, DA ve UA tayininde kullanılan esnek elektrokimyasal sensörün hazırlanışının şematik gösterimi .....                                                                                                                                                                                                | 66    |
| Şekil 3.14. MWCNT- EDAS-AuNPs hazırlanmasının şematik gösterimi .....                                                                                                                                                                                                                                              | 68    |
| Şekil 3.16. Tyr-GO'in hazırlanışının gösterimi .....                                                                                                                                                                                                                                                               | 69    |
| Şekil 5.1. (A) MoS <sub>2</sub> tozu, (B) CTPB içeren su ile eksfoliye edilen MoS <sub>2</sub> (C) izoamil alkol ile eksfoliye edilen MoS <sub>2</sub> .....                                                                                                                                                       | 84    |
| Şekil 5.2. GCE ve MoS <sub>2</sub> /CTPB/GCE kullanılarak pH=7 fosfat tamponunda ve $1,0 \times 10^{-4}$ M AA varlığında alınan CV 'lerin üst üste çakıştırılmış hali .....                                                                                                                                        | 85    |
| Şekil 5.3. GCE ile AA tayini için farklı konsantrasyonlarda alınan DP voltamogramları .....                                                                                                                                                                                                                        | 86    |
| Şekil 5.4. GCE için pik akımlarına karşılık AA konsantrasyonu grafiği .....                                                                                                                                                                                                                                        | 86    |

| Şekil                                                                                                                                                                                                                                      | Sayfa |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 5.5. MoS <sub>2</sub> /CTPB/GCE ile (pH=7 tamponunda) AA tayini için farklı konsantrasyonlarda alınan DP voltamogramları .....                                                                                                       | 87    |
| Şekil 5.6. MoS <sub>2</sub> /CTPB/GCE ile (pH=7 tamponunda) AA ortamında elde edilen derişim-pik akımı grafiğı .....                                                                                                                       | 87    |
| Şekil 5.7. 1,0 x 10 <sup>-4</sup> M AA varlığında (pH=7 tamponunda) 5, 10, 15, 20, 25 ve 30 µg'lık MoS <sub>2</sub> biriktirmeleriyle hazırlanan MoS <sub>2</sub> /CTPB/GCE ve GCE 'den alınan diferansiyel puls voltamogramları .....     | 90    |
| Şekil 5.8. Farklı MoS <sub>2</sub> miktarlarına karşılık Şekil 5.6.'dan ölçülen pik akımı ve pik potansiyeli grafiğı .....                                                                                                                 | 91    |
| Şekil 5.9. MoS <sub>2</sub> /CTPB/GCE ile (pH= 7 tamponunda) AA tayini için 1,0 µM'dan 120 µM'a kadar farklı konsantrasyonlarda alınan DPV'ler .....                                                                                       | 92    |
| Şekil 5.10. MoS <sub>2</sub> /CTPB/GCE ile (pH= 7 tamponunda) AA ortamında elde edilen derişim- pik akımı grafiğı .....                                                                                                                    | 92    |
| Şekil 5.11. 1,3x10 <sup>-4</sup> M AA'da alınan DPV eğrileri (a) 1. Elektrot (eski elektrot), (b) 2. Elektrot (yeni elektrot) .....                                                                                                        | 93    |
| Şekil 5.12. 1,0x10 <sup>-3</sup> M AA derişimindeki, (a) ve (b) 9. kaplama süspansiyonundan sırasıyla 5 µL ve 10 µL, (c) ve (d) 10. kaplama süspansiyonundan 5 µL ve 10µL'lik süspansiyon ile kaplanan elektrotlardan alınan DPV'ler ..... | 94    |
| Şekil 5.13. MoS <sub>2</sub> (1)/GCE ile (pH=7 tamponunda) AA tayini için farklı konsantrasyonlarda alınan DPV'ler .....                                                                                                                   | 96    |
| Şekil 5.14. MoS <sub>2</sub> (1)/GCE ile AA ortamında derişim-pik akımı grafiğı .....                                                                                                                                                      | 97    |
| Şekil 5.15. MoS <sub>2</sub> (1)/GCE ile DA tayini için farklı konsantrasyonlarda alınan DPV'ler (pH=7 tamponunda, 11°C'da) .....                                                                                                          | 100   |
| Şekil 5.16. MoS <sub>2</sub> (1)/GCE ile pik akımlarına karşılık DA konsantrasyonu grafiğı (11°C 'da) .....                                                                                                                                | 100   |
| Şekil 5.17. MoS <sub>2</sub> (1)/GCE ile pik akımlarına karşılık DA konsantrasyonu grafiğı 1. doğrusal çalışma aralığı (11°C 'da) .....                                                                                                    | 101   |
| Şekil 5.18. MoS <sub>2</sub> (1)/GCE ile pik akımlarına karşılık DA konsantrasyonu grafiğı 2. doğrusal çalışma aralığı (11°C 'da) .....                                                                                                    | 101   |
| Şekil 5.19. GCE ile DA tayini için farklı konsantrasyonlarda alınan DPV'ler (pH= 7 fosfat tamponunda, 11°C'da) .....                                                                                                                       | 102   |
| Şekil 5.20. GCE için pik akımlarına karşılık DA konsantrasyonu grafiğı (11°C'da) ...                                                                                                                                                       | 102   |



| Şekil                                                                                                                                                                            | Sayfa |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 5.21. MoS <sub>2</sub> (1)/GCE ile UA tayini için farklı konsantrasyonlarda alınan DPV'ler                                                                                 | 104   |
| Şekil 5.22. MoS <sub>2</sub> (1)/GCE ile pik akımlarına karşılık UA konsantrasyonu grafiği .....                                                                                 | 104   |
| Şekil 5.23. GCE ile UA tayini için farklı konsantrasyonlarda alınan DPV'ler .....                                                                                                | 105   |
| Şekil 5.24. GC elektrot için pik akımlarına karşılık UA konsantrasyonu grafiği.....                                                                                              | 105   |
| Şekil 5.25. 100 µM AA ortamında (1): 1200, (2): 2400, (3): 3600 s biriktirmeyle hazırlanan MoS <sub>2</sub> (2)/GCE ile alınan DPV eğrileri .....                                | 108   |
| Şekil 5.26. 100 µM AA + 20 µM UA ortamında (1): 1200, (2): 2400, (3): 3600 s biriktirme sürelerinde MoS <sub>2</sub> (2)/GCE ile alınan DPV eğrileri .....                       | 109   |
| Şekil 5.27. 100 µM AA + 20 µM UA + 10 µM DA ortamında (1): 1200, (2): 2400, (3): 3600 s biriktirme sürelerinde hazırlanan MoS <sub>2</sub> (2)/GCE ile alınan DPV eğrileri ..... | 110   |
| Şekil 5.28. MoS <sub>2</sub> (2)/GCE ile (pH=7 tamponunda) AA tayini için farklı konsantrasyonlarda alınan DPV'ler .....                                                         | 112   |
| Şekil 5.29. MoS <sub>2</sub> (2)/GCE ile pH=7 tamponunda AA derişimine karşı pik akımları grafiği .....                                                                          | 112   |
| Şekil 5.30. MoS <sub>2</sub> (2)/GCE ile AA tayininde (pH=7 tamponunda) 1. doğrusal çalışma aralığı .....                                                                        | 113   |
| Şekil 5.31. MoS <sub>2</sub> (2)/GCE elektroduyla AA tayininde (pH=7 tamponunda) 2. doğrusal çalışma aralığı .....                                                               | 113   |
| Şekil 5.32. MoS <sub>2</sub> (2)/GCE ile (pH=7 tamponunda) DA tayini için farklı konsantrasyonlarda alınan DPV'ler .....                                                         | 116   |
| Şekil 5.33. MoS <sub>2</sub> (2)/GCE ile pH=7 tamponunda DA derişimine karşı pik akımları grafiği .....                                                                          | 116   |
| Şekil 5.34. MoS <sub>2</sub> (2)/GCE ile DA tayininde 1. doğrusal çalışma aralığı .....                                                                                          | 117   |
| Şekil 5.35. MoS <sub>2</sub> (2)/GCE ile DA tayininde 2. doğrusal çalışma aralığı .....                                                                                          | 117   |
| Şekil 5.36. MoS <sub>2</sub> (2)/GCE ile (pH=7 tamponunda) UA tayini için farklı konsantrasyonlarda alınan DPV'ler .....                                                         | 119   |
| Şekil 5.37. MoS <sub>2</sub> (2)/GCE numaralı elektrot ile pH=7 tamponunda UA derişimine karşı pik akımları grafiği .....                                                        | 119   |
| Şekil 5.38. MoS <sub>2</sub> (2)/GCE elektrodu için UA tayininde 1. doğrusal çalışma aralığı .....                                                                               | 120   |

| Şekil                                                                                                                                                                                                                           | Sayfa |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 5.39. MoS <sub>2</sub> (2)/GCE elektrodu için UA tayininde 2. doğrusal çalışma aralığı .....                                                                                                                              | 120   |
| Şekil 5.40. Ortamda 1,0x10 <sup>-6</sup> M DA ve 1,0x10 <sup>-5</sup> M UA olduğunda MoS <sub>2</sub> (2)/GCE ile (pH=7 tamponunda) UA tayini için farklı konsantrasyonlarda alınan DPV'ler .....                               | 122   |
| Şekil 5.41. Ortamda 1,0x10 <sup>-6</sup> M DA ve 1,0x10 <sup>-5</sup> M UA olduğunda MoS <sub>2</sub> (2)/GCE ile AA derişimine karşı pik akımları grafiği .....                                                                | 122   |
| Şekil 5.42. 3,0x10 <sup>-4</sup> M AA ve 1,0x10 <sup>-6</sup> M UA bulunan ortama artan konsantrasyonlarda DA ilaveleri sonucunda (MoS <sub>2</sub> (2)/GCE) <sub>TAZE</sub> ile (pH=7 tamponunda) elde edilen DPV'ler .....    | 124   |
| Şekil 5.43. 3,0x10 <sup>-4</sup> M AA ve 1,0x10 <sup>-6</sup> M UA varlığında (MoS <sub>2</sub> (2)/GCE) <sub>TAZE</sub> için DA derişimine karşı pik akımları grafiği .....                                                    | 125   |
| Şekil 5.44. Ortamda 5,0x10 <sup>-4</sup> M AA ve 5,0x10 <sup>-6</sup> M UA bulunan ortama artan konsantrasyonlarda UA ilaveleri sonucunda (MoS <sub>2</sub> (2)/GCE) <sub>TAZE</sub> ile (pH=7 tamponunda) alınan DPV'ler ..... | 126   |
| Şekil 5.45. Ortamda 5,0x10 <sup>-4</sup> M AA ve 5,0x10 <sup>-6</sup> M DA varlığında (MoS <sub>2</sub> (2)/GCE) <sub>TAZE</sub> ile UA derişimine karşı pik akımları grafiği .....                                             | 126   |
| Şekil 5.46. AA, DA ve UA varlığında üçünün konsantrasyon artışına karşılık alınan DPV'ler .....                                                                                                                                 | 127   |
| Şekil 5.47. AA, DA ve UA varlığında üçünün konsantrasyon artışında AA derişimine karşılık AA pik akımlarının değişimi .....                                                                                                     | 128   |
| Şekil 5.48. AA, DA ve UA varlığında üçünün konsantrasyon artışında DA derişimine karşılık DA pik akımlarının değişimi .....                                                                                                     | 128   |
| Şekil 5.49. AA, DA ve UA varlığında üçünün konsantrasyon artışında UA derişimine karşılık UA pik akımlarının değişimi .....                                                                                                     | 129   |
| Şekil 5.50. MoS <sub>2</sub> (1)/GCE ile Redox-C 'de kalibrasyon doğrusu yöntemiyle AA tayini                                                                                                                                   | 131   |
| Şekil 5.51. MoS <sub>2</sub> (2)/GCE ile Redox-C 'de kalibrasyon doğrusu yöntemiyle AA tayini                                                                                                                                   | 132   |
| Şekil 5.52. MoS <sub>2</sub> (1)/GCE ile Dopmin adlı ilaçta kalibrasyon doğrusu yöntemiyle DA tayini .....                                                                                                                      | 133   |
| Şekil 5.53. MoS <sub>2</sub> (2)/GCE ile Dopmin adlı ilaçta kalibrasyon doğrusu yöntemiyle DA tayini .....                                                                                                                      | 134   |
| Şekil 5.54. 1. Örnek için MoS <sub>2</sub> (2)/GCE ile kan serumunda standart eklem yöntemiyle UA tayini .....                                                                                                                  | 136   |

| <b>Şekil</b>                                                                                                   | <b>Sayfa</b> |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| Şekil 5.55. 2.Örnek için MoS <sub>2</sub> (2)/GCE ile kan serumunda standart ekleme yöntemiyle UA tayini ..... | 136          |
| Şekil 5.36. 3.Örnek için MoS <sub>2</sub> (2)/GCE ile kan serumunda standart ekleme yöntemiyle UA tayini ..... | 137          |

## RESİMLERİN LİSTESİ

| Resim                                                                                                                            | Sayfa |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Resim 2.1. Voltametrik yöntemlerde hücre .....                                                                                   | 19    |
| Resim 2.2. Voltametrde kullanılan elektrotlara örnekler .....                                                                    | 20    |
| Resim 2.3. AFM probunun x1000 büyütme ile fotoğrafı .....                                                                        | 27    |
| Resim 2.4. Tipik bir XRD spektroskopisi cihazı .....                                                                             | 34    |
| Resim 3.1. 2D AFM görüntüleri (A) modifiye olmamış GCE yüzeyi, (B) okside olmuş GCE yüzeyi, (C) iyi parlatılmış GCE yüzeyi ..... | 37    |
| Resim 3.2. MoS <sub>2</sub> nanotabakalarının AFM görüntüsü .....                                                                | 42    |
| Resim 3.3. (A) MoS <sub>2</sub> nanotabakaların ve (B) Ni- MoS <sub>2</sub> hibritin TEM görüntüleri .....                       | 43    |
| Resim 3.4. (A) GCE, (B) GO/GCE için (a) AFM (b) topografik (c) üç boyutlu görüntüleri .....                                      | 63    |
| Resim 4.1. Hazırlanan 10 kaplama süspansiyonunun ultrasonik banyodan alındıktan sonraki ilk an görüntüsü (t=0) .....             | 74    |
| Resim 4.2. Hazırlanan 10 kaplama süspansiyonunun belli zaman periyotlarında çekilmiş görüntüleri .....                           | 75    |
| Resim 5.1. MoS <sub>2</sub> 'ün tabaka kalınlıklarını gösteren AFM sonucu .....                                                  | 79    |
| Resim 5.2. MoS <sub>2</sub> 'ün tabaka kalınlıklarını gösteren AFM sonucu .....                                                  | 79    |
| Resim 5.3. MoS <sub>2</sub> 'ün tabaka kalınlıklarını gösteren AFM sonucu .....                                                  | 80    |
| Resim 5.4. MoS <sub>2</sub> 'ün tabaka kalınlıklarını gösteren AFM sonucu .....                                                  | 80    |
| Resim 5.5. 7 Nolu süspansiyon ile hazırlanan MoS <sub>2</sub> 'ün TEM görüntüleri .....                                          | 81    |
| Resim 5.6. 8 Nolu süspansiyon ile hazırlanan MoS <sub>2</sub> 'ün TEM görüntüleri .....                                          | 82    |
| Resim 5.7. MoS <sub>2</sub> (1)/GCE numaralı elektrot yüzeyinin SEM görüntüsü .....                                              | 83    |
| Resim 5.8. MoS <sub>2</sub> (1)/GCE ile dopamin tayininde hücrenin soğuk su banyosundaki görüntüsü .....                         | 99    |

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

| <b>Simgeler</b>      | <b>Açıklama</b>                        |
|----------------------|----------------------------------------|
| <b>A</b>             | Amper                                  |
| <b>Å</b>             | Angstrom                               |
| <b>E<sub>p</sub></b> | Pik potansiyeli                        |
| <b>C</b>             | Derişim                                |
| <b>i<sub>p</sub></b> | Pik akımı                              |
| <b>LOD</b>           | Gözlenebilme sınırı (alt tayin sınırı) |
| <b>LOQ</b>           | Kantitatif tayin sınırı                |
| <b>M</b>             | Molar                                  |
| <b>R<sup>2</sup></b> | Regrasyon katsayısının karesi          |
| <b>V</b>             | Volt                                   |
| <b>s</b>             | Saniye                                 |

| <b>Kısaltmalar</b> | <b>Açıklama</b>                         |
|--------------------|-----------------------------------------|
| <b>AA</b>          | Askorbik Asit                           |
| <b>AFM</b>         | Taramalı Kuvvet Mikroskobu              |
| <b>CVD</b>         | Kimyasal Buhar Depozisyonu              |
| <b>CA</b>          | Kronoamperometri                        |
| <b>CV</b>          | Dönüşümlü Voltametri                    |
| <b>DKE</b>         | Doygun Kalomel Elektrotu                |
| <b>DPV</b>         | Diferansiyel Puls Voltametrisi          |
| <b>DI</b>          | Deiyonize Su                            |
| <b>DA</b>          | Dopamin                                 |
| <b>EIS</b>         | Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi |
| <b>Gr</b>          | Grafen                                  |
| <b>GO</b>          | Grafen Oksit                            |
| <b>GCE</b>         | Camsı Karbon Elektrot                   |

| <b>Kısaltmalar</b> | <b>Açıklama</b>                     |
|--------------------|-------------------------------------|
| <b>LSV</b>         | Doğrusal Taramalı Voltametri        |
| <b>SHE</b>         | Standart Hidrojen Elektrotu         |
| <b>SWV</b>         | Kare Dalga Voltametrisi             |
| <b>SEM</b>         | Taramalı Elektron Mikroskobu        |
| <b>TMD</b>         | Geçiş Metal Dikalkojenürü           |
| <b>TEM</b>         | Geçirimli Elektron Mikroskobu       |
| <b>UA</b>          | Ürik Asit                           |
| <b>XRD</b>         | X-Işını Kırınım Spektroskopisi      |
| <b>XPS</b>         | X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi |
| <b>0D</b>          | Boyutsuz                            |
| <b>1D</b>          | Bir Boyutlu                         |
| <b>2D</b>          | İki Boyutlu                         |
| <b>3D</b>          | Üç Boyutlu                          |

## 1. GİRİŞ

Günümüzde gelir düzeyinin yükselmesi ile birlikte, insanların kaliteli ve sağlıklı yaşama yönelişlerinde artış gözlenmiştir. Sağlıklı yaşam için her gün farklı teoriler ortaya atılırken önemli olanın hastalığı tedavi etmekten ziyade sağlığı korumak ve erken teşhis olduğu ortaya çıkmıştır. Erken teşhis ve kontrol amaçlı biyolojik öneme sahip moleküllerin tayininde çok küçük derişimlere inmek için yeni yöntemler geliştirilmektedir. Bu moleküllerin tayininde en çok kromatografik [1-3] ve spektrofotometrik [4-6] yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin tekrarlanabilir olmaları, aynı anda birden çok maddenin tespitinin mümkün olması gibi avantajları vardır. Fakat ön işlem gerektirmeleri (ayırma, saflaştırma, deriştirme, vs.), bu işlemler için harcanan kimyasal masrafları, zaman kaybı, pahalı cihazların kullanılma zorunluluğu gibi dezavantajları mevcuttur. Hâlbuki elektrokimyasal yöntemlerle ön işleme gerek duyulmadan, yüksek duyarlıkta, kısa sürelerde, basit ve ucuz cihazlarla biyolojik öneme sahip moleküllerin tayini mümkündür [7-9]. Elektrokimyasal yöntemlerle tayin sınırları düşük olduğundan vücut sıvılarında çok küçük derişimlerde bulunan biyolojik öneme sahip moleküllerin tespiti mümkündür. 1970'lerin ortalarından sonra her geçen gün, kullanılan çalışma elektrotlarının modifikasyonu yapılarak duyarlı, seçici, gözlenebilme sınırları düşük, hızlı ve ucuz maliyetli elektrotlar hazırlanabilmektedir [10]. Örneğin organik kompleksler [11-15], nano parçacıklar [16-20], polimerler [21-25], karbon nano tüpler [26-30], grafen [31-35] gibi birçok madde elektrot modifikasyonunda kullanılmıştır.

Bu çalışmada, günümüzde en çok çalışılan maddelerden olan askorbik asit, dopamin ve ürik asit tayini gerçekleştirilmiştir. Askorbik asit (C Vitamini) suda çözünebilen, meyvelerde ve sebzelerde bulunan bir vitamindir. Askorbik asit (AA) iyi bilinen bir antioksidandır ve birçok enzimatik reaksiyonda önemli rol oynar. Bu özelliklerden dolayı soğuk algınlığı, zihinsel hastalıklar, kısırlık, kanser, AIDS, alzheimer ve epilepsi hastalığı gibi birçok hastalığı önleme ve tedavi amaçlı kullanılır [36-38]. AA tayini çok farklı endüstrilerde (doğal ve hazır gıda, ilaç, fizyolojik sıvılar, meyve suları, meşrubat vs.) çalışılmaktadır [39]. Dopamin (DA) vücutta üretilen doğal bir kimyasaldır. DA, bilgilerin hücreler arasında iletimini sağlayarak vücut hareketlerinin dengeli yapılmasını sağlar. DA eksikliğinde sinir sistemindeki bozulmalardan dolayı parkinson, alzheimer gibi hastalıklar ortaya çıkar [40-42]. Ürik asit (UA) insan vücudundaki pürin metabolizmasının son

ürünüdür. Kandaki ve idrardaki ürik asit miktarı birçok hastalığın teşhisi için önemlidir. Biyolojik sıvılardaki UA miktarını etkileyen hastalıklardan bazıları gut, lösemi, bazı kansızlıklar, lenf sistemi kanserleri, hipertiroidizm, sarılık, zatürre ve kemik iliği rahatsızlıkları sayılabilir [43-45]. DA ve UA tayini hastalıkların erken teşhisi ve tedavinin gidişatı hakkında bilgi verdiğinden vücut sıvılarındaki tayinleri önemlidir.

AA, DA ve UA elektroaktif bileşikler olduğundan, elektrokimyasal tekniklerle tayini yüksek duyarlık, kolay işlem ve düşük maliyetle yapılabilir. Canlılarda AA, DA ve UA kan, idrar vb. çeşitli vücut sıvılarında farklı miktarlarda birarada bulunurlar. Örneğin, insana ait biyolojik sıvılarda AA'nın derişimi DA'nın derişiminin yaklaşık 100 ile 1000 katı kadardır. Bu moleküller yaklaşık aynı potansiyellerde yükseltgendiklerinden voltametrik tayinde yükseltgenme pikleri örtüşmektedir [46-48]. Bu sebeple, klasik elektrotlarla biyolojik örneklerde tayinleri zordur [49]. Ek olarak UA'nın yükseltgenme ürünü, AA tayininde elektrodu kirlettiğinden (zehirlediğinden) dolayı UA varlığında, AA tayini için zayıf seçicilik ve düşük tekrarlanırlık gözlenir [50]. Bu üç maddenin girişimini önlemek amacıyla literatürde duyarlı ve seçiciliği yüksek çok çeşitli elektrot malzemesi geliştirilmesi ile ilgili çalışmalara rastlanır.

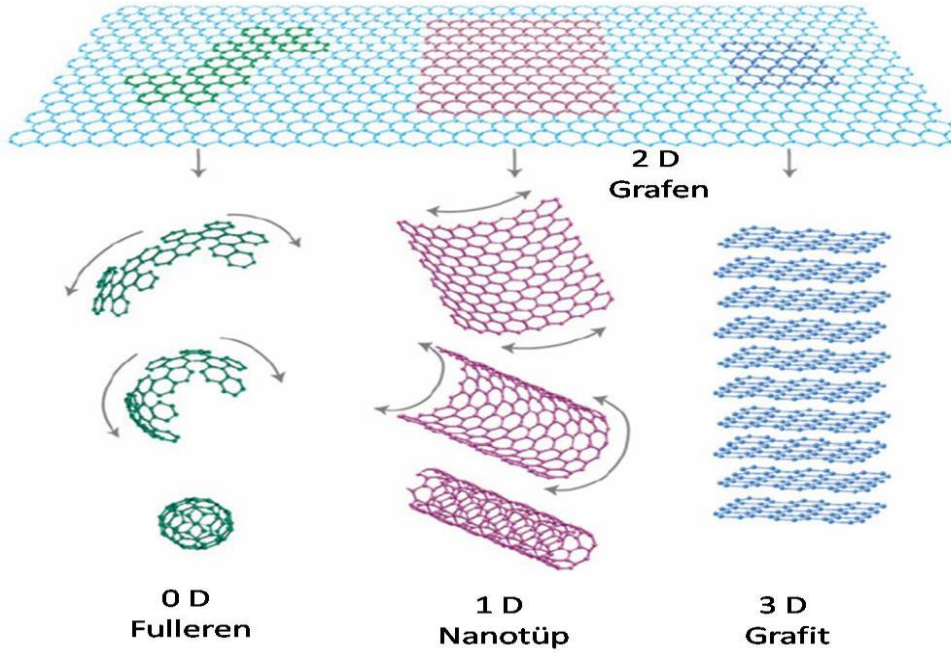
Grafen iki boyutlu (2D), yüksek yüzey alanı, iyi elektriksel iletkenliği ve yüksek mekanik dayanımı gibi sıradışı fizikokimyasal özelliklerinden dolayı araştırmacıların yoğun ilgisini çekmiştir ve elektrokimyasal sensör olarak geniş bir kullanım alanı bulmuştur [51, 52]. Bir grafen analogu olan iki boyutlu MoS<sub>2</sub>'de yüksek yüzey alanı ve fiziksel özellikleriyle dikkat çekmektedir [53]. Bu nedenle MoS<sub>2</sub> elektrot modifikasyonu için yeni ve etkili bir maddedir. Bu çalışmada grafen, grafen oksit ve MoS<sub>2</sub> nanotabakalarına ayrılmak suretiyle askorbik asit tayini için elektrokatalitik duyarlıkları incelenmiştir. Tespit edilen en iyi kaplama süspansiyonuyla girişim yapıcı türler varlığında pik ayrımını gerçekleştirmek amacıyla yöntem belirlenmiştir. Tabakalarına ayrılan MoS<sub>2</sub> ile sabit potansiyelde kaplama yapılarak AA, DA ve UA tayinleri hem çözelti ortamında yalnızken hem de girişim etkilerinin araştırılması açısından birlikte tayinleri amaçlanmıştır. Modifiye elektrodun kullanılabilirliğinin kanıtlanması için gerçek numunelerde AA, DA ve UA tayinleri yapılmıştır.



## 2. KURAMSAL TEMELLER

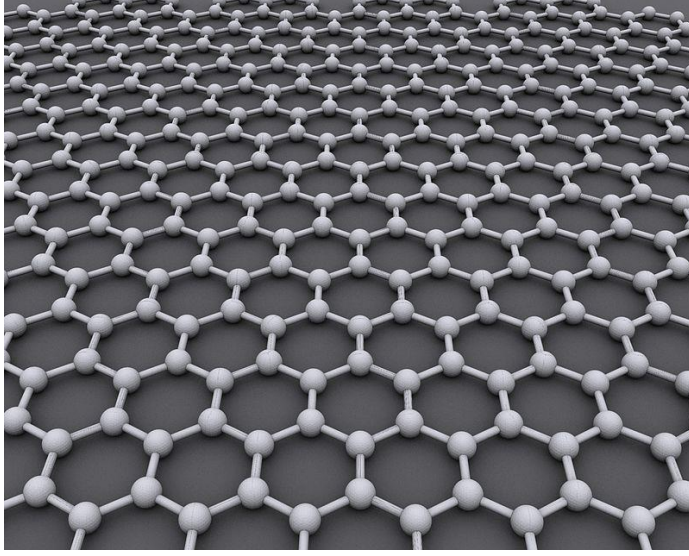
### 2.1. Molibden Sülfür

Molibden Sülfür ( $\text{MoS}_2$ ): grafen analoglarından olan iki boyutlu (2D) önemli geçiş metal dikalkojenürlerdendir.  $\text{MoS}_2$  grafitte benzer yapısıyla bu grubun en ilgi çekici materyalidir [54]. Molibden sülfürün tabakalı yapısını anlamak için öncelikle grafenin yapısını tanımak gerekir. Doğadaki en dikkat çekici elementlerden biri karbon atomudur. Karbonun, grafit ve elmas gibi gündelik hayattan çok iyi bilinen allotroplarının yanında nanotüp ve fulleren gibi yeni sentezlenen formları da mevcuttur. Grafen  $\text{sp}^2$  hibritleşmesi yapan karbon atomlarının bal peteği şeklinde düzlemsel geometriye sahip iki boyutlu formudur [55]. Karbon allotropları: sıfır boyutlu (0D) fullerenler, bir boyutlu (1D) karbon nanotüpler, iki boyutlu (2D) grafen ve üç boyutlu (3D) grafit olarak adlandırılmaktadır. Karbon allotropları Şekil 2. 1.'de görülmektedir [56].



Şekil 2.1. Karbon allotropları

2010 Nobel Fizik Ödülü, "iki-boyutlu grafen malzemesine ilişkin çığır açan deneyleri için" Andre Geim ve Konstantin Novoselov'a verilmiştir. Şekil 2.2.'de grafenin (Gr) bal peteği yapısı görülmektedir.



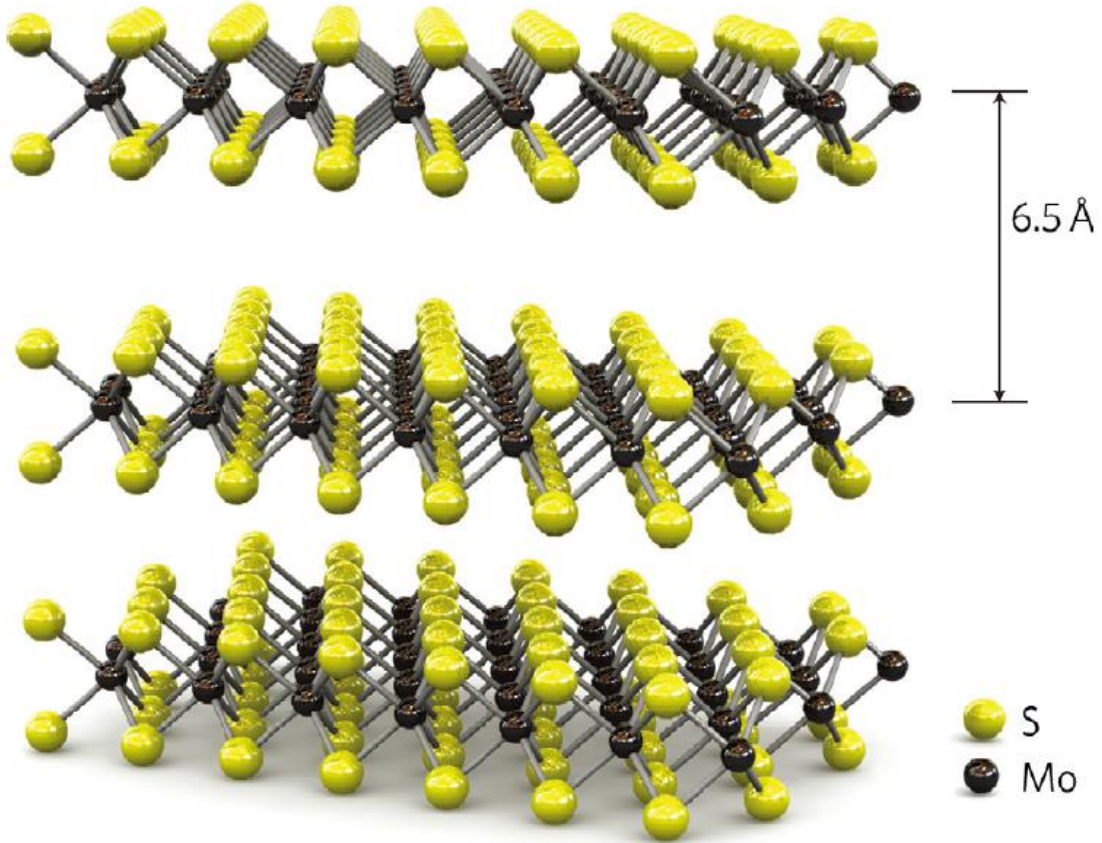
Şekil 2.2. Grafenin bal peteği yapısı

Grafen, iki boyutlu planar yapıların çok ender örneklerinden birisidir. Karbon atomları 1s ve 2p orbitallerinin birleşimi ile 120 derece açılı  $sp^2$  hibritleşmesi yaparken boşta kalan pz orbitalleri de grafen malzemesine sıradışı özellikler kazandırmaktadır. Grafen yapısında karbon-karbon bağ uzaklığı yaklaşık olarak 1,42 Å iken grafen tabakalarının üst üste gelmesi ile meydana gelen grafitte iki grafen tabakası arasındaki mesafe yaklaşık 3,35 Å'dur. Grafendeki güçlü karbon bağları ona yeryüzünde bilinen en sağlam malzemelerden biri olma özelliğini kazandırmıştır. Bununla birlikte grafitteki grafen katmanları arasındaki bağlar oldukça zayıftır. Kurşun kalemi kâğıda sürtünce bu zayıf bağlar kırılmakta ve kâğıda yayılan grafen yazı izlerini oluşturmaktadır.

Grafen üretimi için Epitaksiyel Büyütme, Kimyasal Buhar Çöktürme, Sıvı Faz Eksfoliasyonu, Kimyasal Eksfoliasyon ve Organik Sentez olarak çeşitli yöntemler geliştirilmiştir [57]. Grafitin tabakalarına ayrılmasıyla grafen eldesi metal kalkojenürleri içinde uygulanabilir olmasıyla birlikte ilginin bu yöne kaymasına sebep olmuştur. Grafen, tabakalı 2D materyallerinin içinde buzdağının görünür kısmı rolündedir ve 2D geçiş metal kalkojenürleri ile ilgili çalışmalar hızla artmaktadır [58].

Geçiş metal dikalkojenürleri (TMD) genel formülü  $MX_2$  (  $M = Mo, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Hf$  ve  $X = S, Se, Te$  ) ile gösterilmektedir. Benzersiz elektronik, optik, termal, mekanik ve elektrik özellikleriyle, grafene benzer yapılarıyla materyallerin ilgi çekici bir grubunu oluşturarak çok geniş bir uygulama alanı bulmuşlardır [59]. Örneğin yağlayıcılarda,

hidrojen depolamada, katalizörlerde, transistörlerde, optikte, nanoelektronikte kullanımı gibi. TMD'ler düzlemsel yapıda zayıf Van Der Waals kuvvetleriyle bir arada bulunan yığınlar içerir. Son yıllarda geçiş metal dikalkojenürlerin en çok çalışılanları MoS<sub>2</sub> ve WS<sub>2</sub> 'dür. MoS<sub>2</sub>' ün tabakalı yapısı Şekil 2. 3.'de görülmektedir [60].

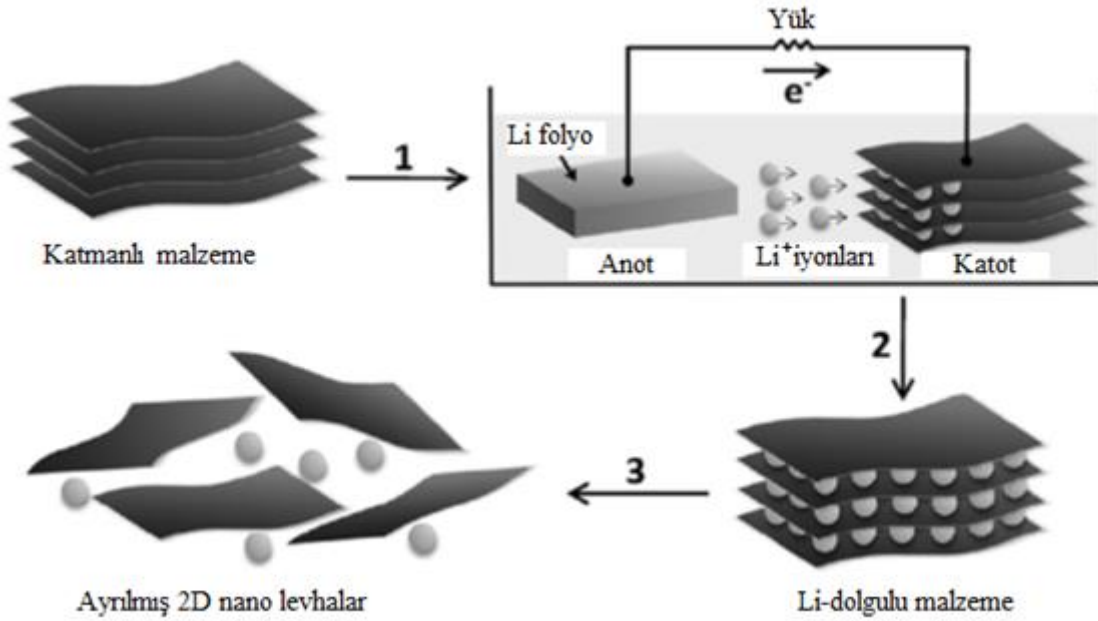


Şekil 2.3. MoS<sub>2</sub>' ün tabakalı yapısı, tek tabaka kalınlığı 6,5 Å

MoS<sub>2</sub> hegzagonal tabaka konfigürasyonuna sahiptir. Tabaka içindeki atomlar kuvvetli kovalent bağlarla, tabakalar ise birbirine grafitte olduğu gibi zayıf kuvvetlerle bağlıdır ve herbir Mo tabakası 2 kükürt tabakası arasında sandivüç formundadır [61].

Deneyisel olarak MoS<sub>2</sub> nanotabakaları, tabakalar arası zayıf bağlar nedeniyle fiziksel veya kimyasal yöntemler olmak üzere birkaç teknikle hazırlanabilir. Mikromekanik yolla, kimyasal eksfoliasyonla, kimyasal buhar çöktürme yöntemi gibi birçok teknik literatüre girmiştir. İlk yıllarda birkaç tabaka olacak şekilde MoS<sub>2</sub> mekanik yöntemle tabakalara ayırma kullanılarak hazırlanmış ve elektronik cihazlarda uygulama alanı bulmuştur. Düşük verimde ürün elde edilmesi yöntemin en büyük dezavantajıdır. Son zamanlarda sonikasyon

yoluyla tabakalara ayırıştırma yöntemi daha çok tercih edilmektedir. Sıvı faz eksfoliasyonu yönteminde tabakalara ayırmayı gerçekleştirmek için  $\text{MoS}_2$  bir çözücü ile sonikasyon yapılarak etkili bir ayırım yapılmaktadır. Ne yazık ki bu yöntemde de zor buharlaşan çözücülerin kullanılması yöntemin dezavantajıdır. Çözücü buharlaşması yavaş olduğunda topaklaşma oluşabilmektedir. Elektrokimyasal olarak lityum interkalasyonu ile grafen formunda  $\text{MoS}_2$  hazırlamak için Li anot yapılarak yüksek verimde 2D nanomateryal elde edilebilir. Bu yöntemin şematik gösterimi Şekil 2.4.'de verilmiştir. Fakat tabakalar arasına giren aşırı miktardaki lityumun uzaklaştırılması gerekir. Bu da yöntemin dezavantajıdır [62]. Tabakalara ayırmak için literatürde birçok yöntem verilmiştir. Fakat her yöntemin artı ve eksileri mevcuttur. Tabakalara ayırmak yerine tabaka oluşturulması da düşünülmüştür. Bunun için Kimyasal Buhar Çöktürme Tekniği gibi yöntemler geliştirilmiştir.

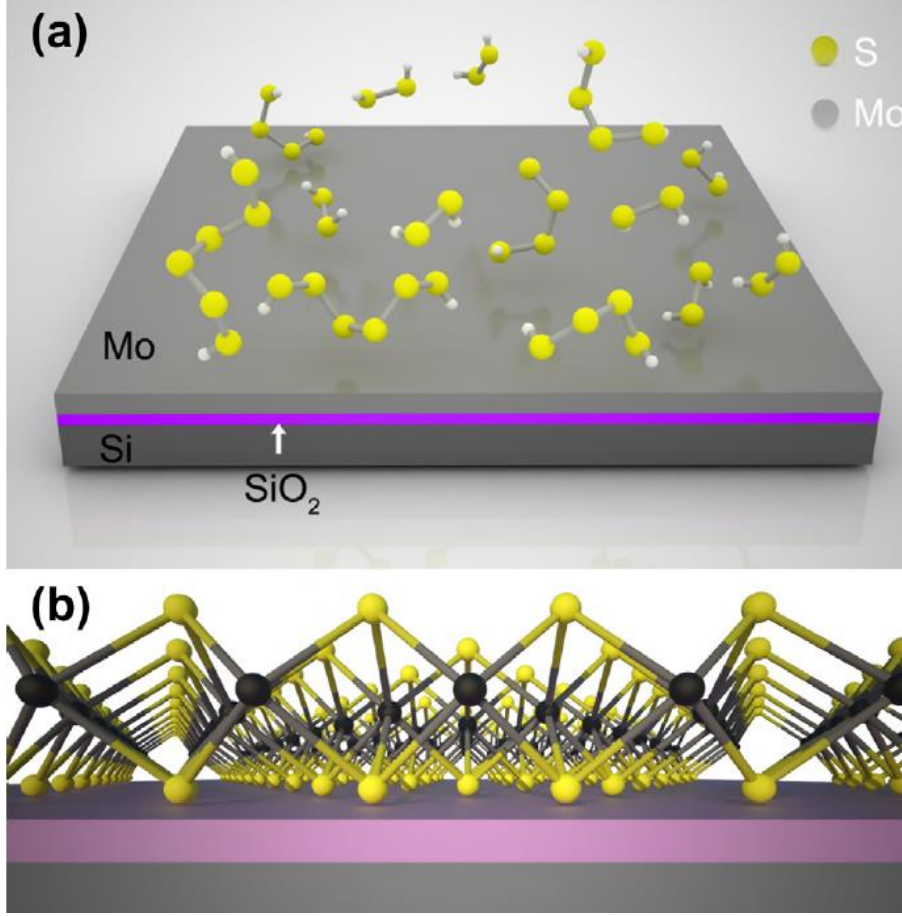


Şekil 2.4. Elektrokimyasal lityumlama prosesinin şematik gösterimi [62]

$\text{MoS}_2$  tabakaları hazırlamak için kimyasal buhar çöktürme (CVD) tekniğinde yüksek sıcaklık ve yüksek vakum gerekmektedir. CVD, genellikle yüksek saflıkta katı malzeme üretilmesi veya ince film kaplama oluşturulması istendiğinde kullanılan bir yöntemdir. Bu teknikle atomik kalınlıkta tabakalar oluşturulabilmektedir. Mo ve S reaktantları kullanılarak CVD tekniğiyle  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  yüzeyine önce Mo tabakası ince film şeklinde oluşturularak  $750^\circ\text{C}$ 'ta S buharıyla reaksiyona sokulur ve 1 ile 3 tabaka kalınlığında  $\text{MoS}_2$



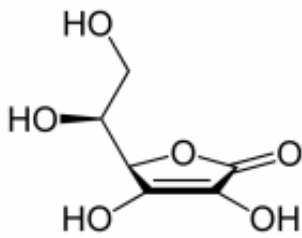
oluşturulabilir. Bu prosesin şematik gösterimi Şekil 2.5.'te verilmiştir [60]. Alternatif olarak MoS<sub>2</sub> tabakaları SiO<sub>2</sub>/Si yüzeyinde MoO<sub>3</sub> ve S'den elde edilmiştir.



Şekil 2.5. SiO<sub>2</sub> yüzeyinde MoS<sub>2</sub> büyütülmesinin şematik gösterimi [60]

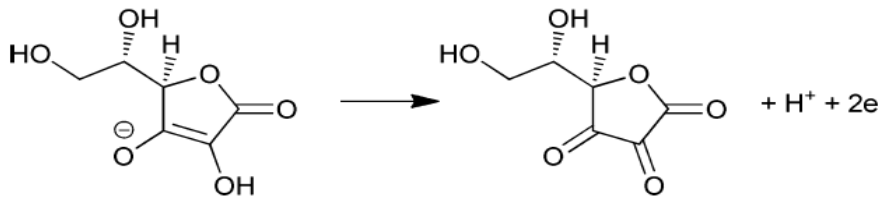
## 2.2. Analizi Hedeflenen Maddeler

### 2.2.1. Askorbik asit



Sağlıklı bir gelişim için vazgeçilmez bir madde olan askorbik asit (C Vitamini) diş, kemik ve deri için önemli bir maddedir. C vitamini, demirin absorblanması, kollojen sentezi, kan

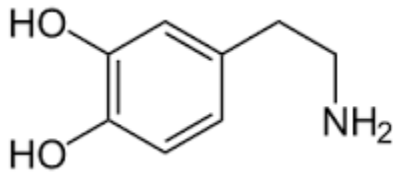
damarlarının yapısal gücünün sürdürülmesi, hormon sentezi ve salgılanması gibi metabolik işlevlerde görev alan bir maddedir [63]. Askorbik asit (AA) iyi bir antioksidan olduğundan birçok enzimatik reaksiyonda önemli rol oynar [64]. Serbest radikallerin arttığı ortamda savunma ajanı olarak, redoks mekanizmaları içeren farklı metabolik işlemlerde radikal temizleyici görevini üstlenir [65, 66]. Bağışıklık sistemindeki önemli rolünden [67] dolayı soğuk algınlığı, zihinsel hastalıklar, kısırlık, kanser, AIDS, alzheimer hastalığı gibi birçok hastalığı önleme ve tedavi amaçlı kullanılır [68-71]. Ayrıca AA'nın hızlı ve duyarlı tayin yöntemleri gıda koruma uygulamalarında ve eczacılıkta kullanılmaktadır [72, 73]. AA tayini için rapor edilen metodlardan bazıları kemilüminasans [74, 75], spektrometrik [76, 77] ve kromatografik [78, 79] tekniklerdir. Elektrokimyasal olarak AA tayini için duyarlı ve seçici çok çeşitli materyaller geliştirilmiştir [80]. Aşağıdaki Şekil 2.6.'da AA'nın pH=7'de elektrokimyasal olarak yükseltgenmesi görülmektedir [81].



Şekil 2.6. AA'nın elektrokimyasal yükseltgenmesi (pH=7'de)

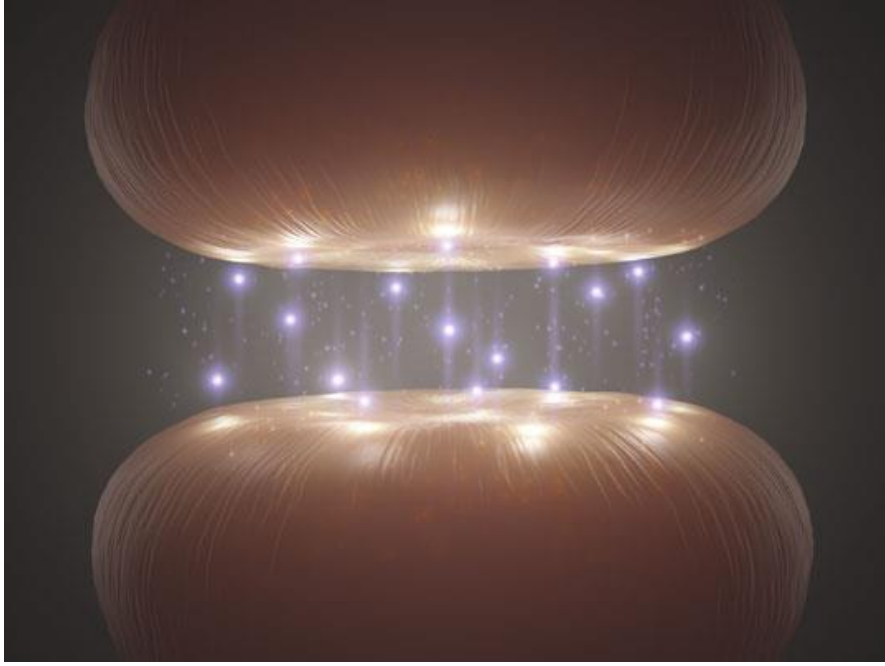
Askorbik asit oksijenle kolay yükseltgenir. Oksidasyonun derecesi oksijen varlığı, sıcaklık yükselmesi, güneş ışığı, bakır ve demir gibi ağır metallerin varlığı, güçlü asit ve alkali koşullar gibi durumlarda artacağından dolayı metal olmayan kaplarda karanlık ve soğukta depolanmalıdır.

### 2.2.2. Dopamin



Dopamin (DA), vücutta doğal olarak üretilen ve beyinde salgılanan bir hormondur. DA, nörotransmitter olarak görev yaparak sinir hücreleri arasındaki iletişimi sağlayarak vücut hareketlerinin ve denge fonksiyonunun düzgün yapılmasını sağlar. Dopamin genellikle

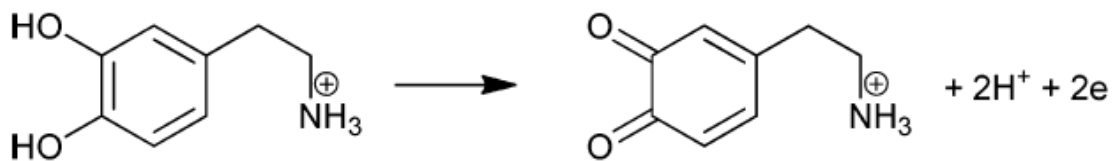
serotonin gibi “mutluluk hormonu” olarak anılır. Mutluluk hissi vermesinin yanı sıra dopamin insanlarda ve hayvanlarda hareket, hafıza, kavrama, konsantrasyon, haz alma, uyku ve öğrenme gibi çok farklı işlevlerde görev alır. Dopaminin aşırısı veya eksikliği bazı ciddi sağlık sorunlarına sebep olur. Dopamin azlığında sinir sisteminde bozulmalar meydana gelerek Parkinson hastalığına yol açabilir. Uyuşturucu veya sigara kullanımı sonucu dopamin miktarının artması ise bağımlılığa yol açar. Bu kimyasal beyinde saniyeler içinde milyonlarca sinyal iletimiyle görev yapar. Bu sinyaller sayesinde vücut sistemleri çalışır, hareket sağlanır ve bilişsel faaliyetler oluşur. Sinir hücreleri vasıtasıyla çok hızlı iletilen bu elektrik sinyalleri sinir hücrelerinin birleşme noktalarında birtakım kimyasallarla taşınır. Bu kimyasallara nörotransmitter adı verilir ve onlar olmadan iletim yapılamaz. Şekil 2.7.’de görülen sinir hücreleri arasındaki parlak noktalar nörotransmitterleri temsil etmektedir. Bilimin keşfettiği 100’den fazla nörotransmitterin en önemlilerinden birisidir “dopamin”. Şekil 2.7.’de sinir hücreleri arasındaki nörotransmitterlerin işlevi temsilen görülmektedir.



Şekil 2.7. Sinir hücreleri arasındaki nörotransmitterler

Dopaminle ilgili bilinmesi gereken en önemli nokta haz alma hissi sırasında salgılanmasıdır. Bu durumda beyin kişiyi haz duyabileceği şeyleri aramaya iter ve hazzı tekrar tatmak ister. Ödül mekanizmasında böyle anahtar bir rol üstlenen dopamin, madde bağımlılığının da baş aktörüdür. Sigara, kokain ve amfetaminler dopaminin sinir hücreleri

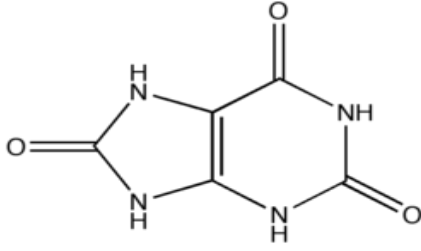
tarafından tekrar emilmesini engelleyerek sinir uçları arasında dopamin birikmesine neden olur. Dopamin fazlalığını haz olarak hisseden beyin bu maddelerden yine ister. Bu da kişide bağımlılık hâlini alır. Dopamin birçok beyin fonksiyonunu direkt olarak etkilediğinden belli seviyelerde olması çok önemlidir. Dopamin seviyesi düştüğünde zihinsel fonksiyonlarda hafıza, dikkat ve problem çözme yeteneğinde azalmaya neden olur, hareketlerde gecikme ve koordinasyonsuzluk meydana gelir. Beyindeki dopamin düzeyinin artması, kısa süreli hafızanın iyileştirilmesini sağlar, odaklanmayı ve dikkati artırır. Fakat dopamin seviyesi çok yükseldiğinde de birtakım anormallikler ortaya çıkabilir. Beyin vücudun tekrarlanan tikler gibi gereksiz hareketler yapmasına neden olur. Dopamin çok fazlaştığında ya da azaldığında hafıza zarar görür. Bundan dolayı dopamin seviyesinin hassas bir aralığı vardır. Dopamin seviyesini doğal yollarla artırmak için spor yapmak, taze meyve ve sebze tüketmek (örneğin muz dopamin üretiminde rol oynayan tirozin adlı bir madde içerir, vitaminler özellikle C vitamini dopamin düzeyinde artış sağlar, şeker, yağ gibi maddeler dopamin seviyesinin düşmesine neden olurlar), güneş ışığı almak, mutluluk veren aktiviteler dopamin salgılanmasını artırır. İnsanın yaşamda bir hedefinin olması da dopamin salgılanmasını artırır. Çünkü dopaminin sadece ödül kazanıldığında değil ödüle yaklaşıldığında da salgılandığı ispatlanmıştır. Bütün bu nedenlerle dolayı dopamin tayini çok önem taşımaktadır. DA için önerilen yöntemlerden bazıları kemilüminesans [82, 83], spektrofotometrik [84, 85] ve kromatografik [86, 87] yöntemlerdir. Literatürde elektrokimyasal olarak DA tayini çok geniş bir yer tutmaktadır. Bunun sebebi elektrokimyasal olarak kısa sürede, ucuz, kolay ve güvenilir olarak tayin edilebilmesidir. DA ve ürik asit, biyolojik sıvılar olan idrar ve kanda bir arada bulunurlar. AA, bu moleküllerle modifiye olmayan elektrotlarda aynı yükseltgenme potansiyeline sahip olduğu için moleküllerin tayininde girişim etkisi gösterir [88]. AA sinyalini DA ve UA'den ayırmak için çeşitli modifiye elektrotlar kullanılmıştır. Şekil 2.8.'de DA'nın pH=7'de elektrokimyasal olarak yükseltgenmesi görülmektedir [81].



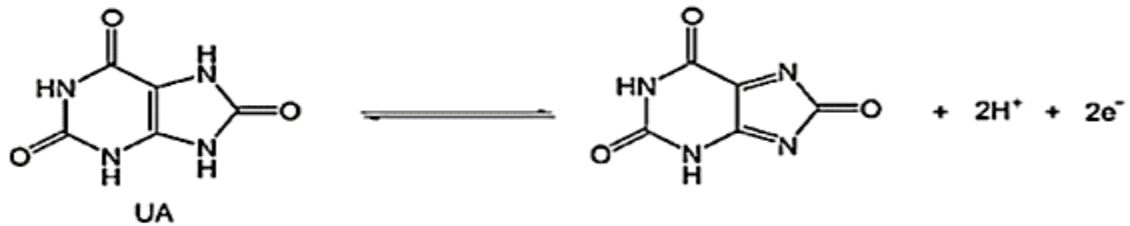
Şekil 2.8. DA'nın elektrokimyasal yükseltgenmesi (pH=7'de)



### 2.2.3. Ürik asit



Ürik asit, insan vücudundaki pürin metabolizmasının son ürünüdür [89]. Kandaki ürik asit miktarı, ürik asidin karaciğer ve bağırsakta yapılması ile böbrek yoluyla atılması arasındaki dengeyi gösterir. Ürik asidin çoğu böbreklerden, az miktarı da bağırsak yoluyla atılır. Besinlere ve bunların ürik asit içeriklerine bağlı olarak da kandaki ürik asit miktarı sürekli değişir. Sağlıklı bir erişkinde kanda ürik asit değerleri erkekte 4-7 mg/100 mL, kadında ise 3-6 mg/100 mL arasında değişir [90]. Ürik asit artışı birçok hastalığın göstergesi olabilir. Ürik asit düzeyinin belirlenmesi gut hastalığının tedavisinde önem taşıyan bir incelemedir ancak başka birçok hastalıkla ilgili de bilgi verir. Bunlardan bazıları lösemi (kan kanseri), bazı kansızlıklar, lenf sistemi kanserleri gibi birçok hastalıkta ve hipertiroidizm (tiroit bezinin aşırı çalışması) gibi bazı hormonal bozukluklarda ürik asit artışı görülür. Bu gibi durumlarda idrarda ürik asit yoğunluğunu saptamak hastalığın erken teşhisi açısından yararlıdır. Şekil 2.9.'da UA'nın elektrokimyasal olarak yükseltgenmesi görülmektedir [91].



Şekil 2.9. Ürik asitin elektrokimyasal yükseltgenmesi

## 2.3. Elektrokimya

### 2.3.1. Elektrokimyaya genel bakış

Elektrokimya, elektriksel ve kimyasal ilişkiyi inceleyen bilim dalıdır. Genel olarak elektrik akımının geçirilmesi sonucunda meydana gelen değişimler ve kimyasal reaksiyon sonunda elektriksel enerji meydana gelmesi ile ilgilenilse de elektrokimya: elektroforez, korozyon,

elektrokimyasal aletler, elektroanalitik sensörler, piller, yakıt pileri ve teknolojisi, metallerin elektrokimyasal olarak kaplanması veya endüstriyel boyutta alüminyum ve klor eldesi gibi birçok farklı konuyu da kapsar. Elektrokimyada kimyasal fazlar örneğin bir elektronik iletkenle (elektrot) ve bir iyonik iletken (elektrolit) arasındaki arayüzeyde cereyan eden olaylar ve yük aktarımı ile ilgilenilir. Kısaca elektrot/elektrolit arayüzeyine bir potansiyel uygulanması veya bir akım geçirilmesi sonucunda meydana gelen değişiklikleri inceler. Elektrot malzemesi olarak genellikle katı metaller (Pt, Au), sıvı metal olarak cıva (Hg), karbon (grafit) ve yarı iletkenler (indiyum-kalay oksit) sayılabilir. Bir elektrolit/çözücü ortamının elektrokimyasal hücrelerde kullanılabilmesi için iletkenliğinin yeterli derecede yüksek olması gerekir. Elektrolit fazında ise yük, iyonların hareketi ile taşınır. Sulu veya susuz ortamlarda çözülmüş olan  $H^+$ ,  $Na^+$  gibi bir katyon ve  $Cl^-$  gibi anyonu içeren elektrolitlerin çözeltileri çalışma ortamı olarak kullanılır. Ara faz daima iki tane fazdan oluşur. Bu fazlardan birincisi içinde yük aktarımının iyonların hareketi ile yapıldığı elektrolittir. Elektrolitler sıvı çözeltiler, ergimiş tuzlar veya içinde hareketli sodyum iyonları bulunan sodyum  $\beta$ -alumina gibi iletken katılardır. Ara yüzey sınırındaki ikinci faz ya başka bir elektrolit veya yük aktarımının elektronlar vasıtası ile gerçekleştirildiği elektrottur. Elektrotlar, elektron aktarımını sağlayan metal, yarı iletken bir katı veya sıvı olabilir. Doğal olarak tek bir ara fazda cereyan eden olaylar ile ilgilenilse de, tek bir ara fazdaki olayları deneysel olarak incelemek mümkün değildir. Dolayısıyla birçok ara fazdan oluşmuş olan ve elektrokimyasal hücre denen sistemleri kullanmak zorundayız. Bu sistemler basit olarak iki tane elektrodun arasına bir tane elektrolit fazı koymak suretiyle elde edilir. Bir hücreden akım geçsin veya geçmesin iki elektrot arasında daima ölçülebilir bir potansiyel farkı mevcuttur. Bu fark akımın yolu üzerindeki tüm ara fazlar arasındaki potansiyel farklarının toplamıdır. Bir iletken faz ile diğeri arasındaki potansiyel farkı hemen hemen tamamen ara yüzey de oluşur. Potansiyel geçişinin veya farkının keskinliği ara yüzeyde büyük bir elektrik alanı olduğunu gösterir ve bu elektrik alanı ara yüzey bölgesinde bulunan yük taşıyıcılarının (elektronlar veya iyonlar) kinetik davranışlarını büyük oranda etkiler. Ayrıca ara yüzey potansiyel farkının büyüklüğü her iki fazdaki taşıyıcıların bağlı enerjilerini de etkileyerek yük aktarımının yönünü kontrol eder. Dolayısı ile hücre potansiyelinin (yani elektrotlar arasındaki potansiyel farkı) ölçülüp kontrol edilebilmesi, elektrokimyanın en önemli avantajlarından biridir.

Hücrede meydana gelen toplam tepkime birbirinden bağımsız iki yarı tepkimeden oluşur. İlgilenilen tepkimenin meydana geldiği elektrota çalışma (indikatör) elektrotu adı verilir.

Bu elektrottaki tepkimeleri incelemek için referans (karşılaştırma) elektrotları kullanılır. Uluslararası kabul edilmiş olan en önemli ve temel standart elektrot  $\text{Pt}/\text{H}_2(a=1)/\text{H}^+(a=1, \text{sulu})$  standart hidrojen elektrotudur (SHE). Ancak yapılması ve deneysel kullanımı kolay olmadığından potansiyeller genellikle SHE dışındaki karşılaştırma elektrotlarına göre ölçülüp rapor edilirler. Bu açıdan en yaygın karşılaştırma elektrotu  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$ (suda doygun) olan Doygun Kalomel Elektrotudur (SCE veya DKE). Bu elektrotun SHE'ye göre olan potansiyeli 0,242 V'tur. Bu çalışmada referans elektrot olarak Doygun Kalomel Elektrot (DKE), çalışma elektrodu olarak da modifiye edilmiş camsı karbon elektrot (GCE) kullanılmıştır. Karşılaştırma elektrotunun bileşimi sabit olduğundan potansiyeli de sabittir. Dolayısı ile bir elektrotun potansiyeli ancak bir karşılaştırma elektrotuna göre kontrol edilebilir. Yani çalışma elektrotunda bulunan elektronların enerjilerini kontrol etmek ile aynı şeydir. Elektrotu daha negatif potansiyellere getirmek elektronların enerjisini artırır ve bu enerji sonunda elektronların elektrolitte bulunan türler üzerindeki boş değerlik bölgelerine geçmelerini sağlar. Bu durumda elektrottan çözeltiye doğru bir elektron akımı veya indirgenme akımı oluşur. Benzer olarak daha pozitif bir potansiyel uygulandığı takdirde elektrot üzerindeki elektronların enerjileri azalır ve belli bir noktada çözeltide bulunan türlerin üzerindeki elektronlar elektrotta daha uygun bir enerji bölgesi olarak oraya geçerler. Bu durumda da çözeltiden elektroda doğru bir yükseltgenme (veya oksidasyon ) akımı meydana gelir [92].

Özetlenecek olursa, elektrokimyasal işlemler elektrokimyasal hücrede gerçekleştirilir. Elektrokimyasal hücre, analiz edilecek maddeyi (analiti) içeren bir çözelti, bu maddenin kimyasal dönüşüme uğradığı elektrotlar ve bu elektrotları birbirine bağlayan bir dış devreden oluşur. Hücrede bulunan iyon veya molekül halindeki madde katot adı verilen elektrotta elektron alarak indirgenir. Bu indirgenme ile birlikte yürüyen anot adı verilen elektrotta ise iyon veya molekül halindeki madde ya da elektrot malzemesinin kendisi elektron vererek yükseltgenir. Böylece elektrotlarda tepkimeye giren her bir tür, dış devrede belli sayıda elektronun iletilmesine neden olur. Elektrik akımı elektrik yükünün akışı nedeniyle oluşur. Elektrotları birbirine bağlayan devredeki metalik kısımlarda elektrik yükü elektronlar tarafından taşınır. Metallerde bulunan değerlik elektronları, bir örgü düzeni içinde bulunan ve belli bir frekans ile titreşen metal iyonları arasında serbestçe hareket ederek yükü taşırlar. Çözeltide ise elektrik yükünün taşınması bu ortamlarda bulunan iyonlar tarafından gerçekleştirilir.

### 2.3.2. Elektroanalitik teknikler

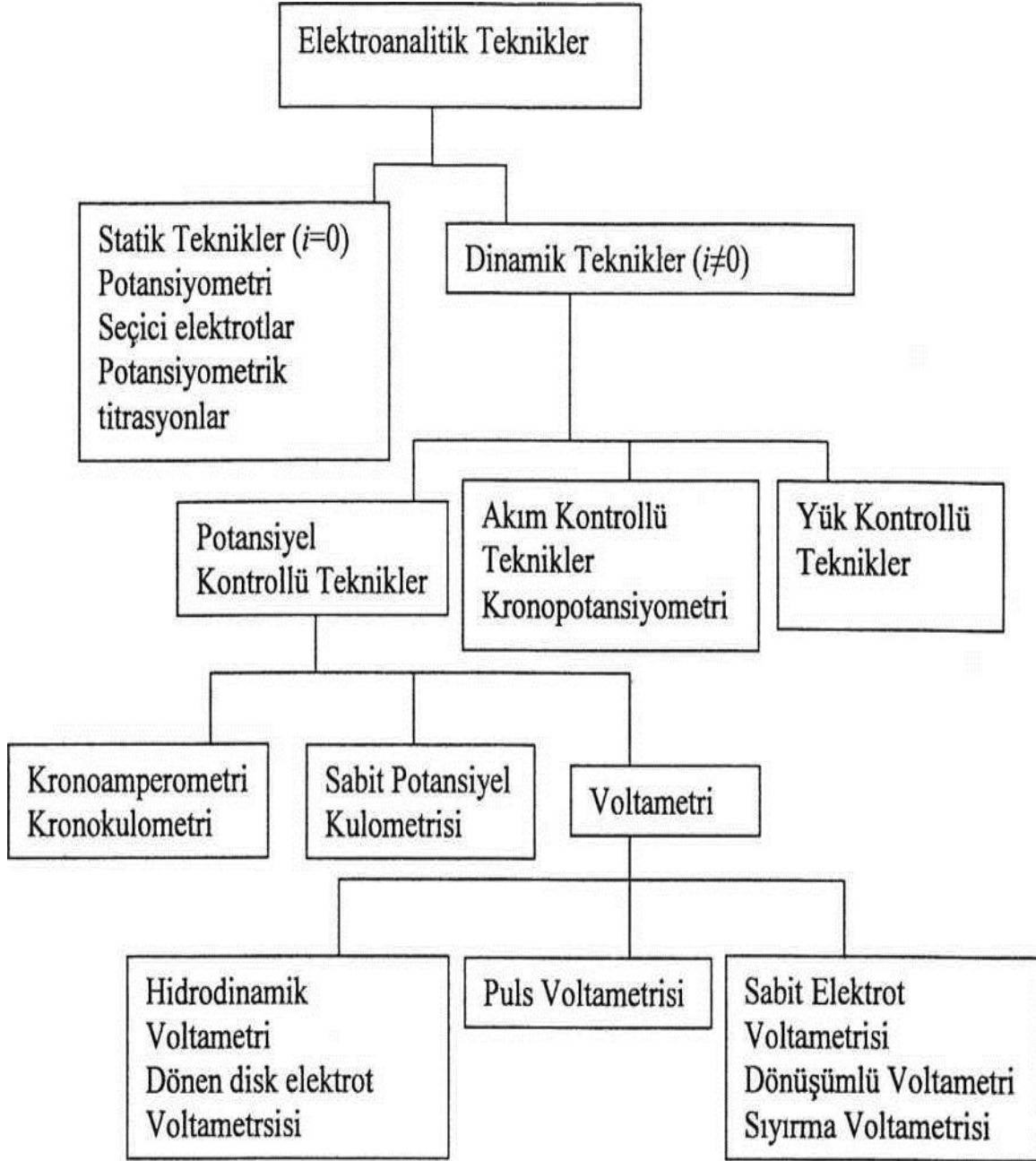
Elektroanalitik kimyada yaygın olarak uygulanan tekniklerden bazıları, voltametri, potansiyometri, kulometri ve kondüktometridir. Bu tekniklerin tercih sebebi ise duyarlık, hız, numune hazırlama kolaylığı, seçicilik, düşük tayin sınırı ve ekonomiklik gibi önemli avantajlarıdır. Bu yöntemler, spektroskopi ve kromatografi gibi diğer tekniklere göre son yıllarda daha hızlı gelişmekte ve uygulama alanı bulmaktadır. Ayrıca günümüzde bu teknikler, spektroskopik ve kromatografik tekniklere göre iyi bir alternatif olduğundan tercih edilmektedir.

Elektroanalitik teknikler çok sayıda inorganik ve organik maddenin kalitatif ve kantitatif tayinine imkân verir. Bu teknikler diğer analitik tekniklerden bazı üstünlükleri nedeni ile son yıllarda yaygın olarak kullanılmaya başlamıştır. Bu üstünlüklerden başlıcaları şöyledir:

1. Diğer tekniklerle analiz edilecek maddenin sadece toplam miktarı bulunabilirken elektroanalitik tekniklerle bir maddenin veya iyonun toplam miktarının yanında istenilen yükseltgenme basamağı da tayin edilebilir. Örneğin, analiz edilecek madde, krom(III), krom(VI) da olduğu gibi farklı yükseltgenme basamağında ise toplam krom yanında bunların her biri ayrı ayrı da analiz edilebilir. Bu analiz tekniğine türlendirme denir.
2. Elektroanalitik kimya alanında kullanılan cihazlar özellikle kromatografik ve spektroskopik cihazlara göre basit ve ekonomiktir.
3. Elektroanalitik tekniklerle genellikle bir iyonun derişimi değil, aktivitesi ölçülür. Örneğin, fizyolojik amaçlarla kalsiyum, sodyum ve potasyum analiz edilirken, bunların vücuttaki aktiflikleri ölçülür. Bu durum derişimin ölçülmesinden daha anlamlıdır.
4. Elektroanalitik tekniklerde numune hazırlama işlemi daha kolaydır. Ekstraksiyon gibi zaman alıcı ön işlemlere gerek duyulmadan analiz yapılabilir.
5. Az miktarda numune ile çalışılabilir.
6. Yüksek doğruluk, kesinlik, hızlılık, duyarlık ve seçiciliğe sahiptirler.
7. Alt tayin sınırı (LOD) ve kantitatif tayin sınırı (LOQ) diğer yöntemlere göre daha düşüktür.

Elektroanalitik tekniklerin çok çeşitli sınıflandırma yolları vardır. En yaygını Şekil 2.10.'da şematik olarak verilmiştir. Elektroanalitik metotlar genelde net akımın sıfır olduğu denge durumundaki statik metotlar ve denge durumundan uzakta net akımın gözleendiği

dinamik metotlar olmak üzere ikiye ayrılır. Dinamik metotlar çoğunlukla ya potansiyel kontrollü veya akım kontrollüdür.



Şekil 2.10. Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırması [93]

### 2.3.3. Voltametrik yöntemler

Voltametri, yükseltgenebilen ve/veya indirgenebilen elektroaktif (elektrot tepkimesine giren) inorganik ve organik maddelerin çeşitli ortamdaki çözeltilerinden uygun deney şartlarında elde edilen akım şiddeti-potansiyel eğrilerinin (voltamogramların) özelliklerini inceleyen ve değerlendiren analiz tekniğidir. Başka bir deyişle dengedeki bir elektrokimyasal hücreye dışarıdan denge potansiyelinden farklı bir potansiyel uygulanırsa, sistem yeniden dengeye ulaşmaya çalışır. Bu esnada bir elektrot tepkimesi oluşur ve devreden bir akım geçer. Voltametri, özetle uygulanan potansiyele karşı akımın ölçülmesine dayanan elektroanalitik bir tekniktir.

Voltametrizde kullanılan çalışma elektrotları, polarizasyonu artırmak için, yüzey alanları çoğunlukla birkaç milimetre kare veya birkaç mikrometre kare olan mikroelettrotlardır. Çalışma elektrodu olarak cıva elektrot kullanılırsa voltametri, polarografi adını alır. Çalışma elektrodu ile referans elektrot arasına zamanla değişen bir potansiyel uygulanarak hücrede çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasındaki akımın değişimi incelenir. Elde edilen potansiyel-akım grafiğine voltamogram denir. Voltametri, çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerinin incelenmesi, yüzeydeki adsorpsiyon olayının araştırılması, kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeyinde cereyan eden elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılması ve elektroaktif maddelerin tayinleri için oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Voltametri, Çek kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından 1920'lerin başında geliştirilen ve uygulanan polarografi tekniğine dayalı bir yöntemdir. Voltametrizde çok çeşitli tür ve şekilde çalışma elektrodu kullanılır. Bunlar cıva, platin, altın, camısı karbon, karbon pasta vb. elektrotlarıdır. Voltametri, bir çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında akımın, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesinden faydalanarak, analit hakkında bilgi edinilen bir grup elektroanalitik metoddur. Voltametri, tam konsantrasyon polarizasyonu (bir elektrokimyasal hücrede, türün anot yüzeyine veya anot yüzeyinden taşınması için uygun akımın elde edilemediği durum) şartlarında bir elektrokimyasal hücrede oluşan akımın ölçülmesine dayanır. Bunun aksine, potansiyometrik ölçümler, akımın sıfıra yaklaştığı ve polarizasyonun olmadığı şartlarda yapılır. Voltametri, konsantrasyon polarizasyonunun etkilerini en aza indirmek ya da gidermek için gerekli tedbirlerin alınması yönünden elektrogravimetri ve kulometriden farklılıklar göstermektedir. Ayrıca voltametrizde analit minimum miktarda harcanırken, elektrogravimetri ve kulometride

hemen hemen tüm madde başka bir hale dönüştürülür. Voltametri, çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin incelenmesi, yüzeydeki adsorpsiyon işlemlerinin araştırılması ve kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeylerinde cereyan eden elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılması gibi analitik olmayan amaçlar için oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

### 2.3.4. Voltametrizde uyarma sinyalleri

Voltametrizde, elektrot üzerine değiştirilebilir potansiyel uyarma sinyali uygulanarak akım cevapları alınır. 4 tip uyarma sinyali vardır:

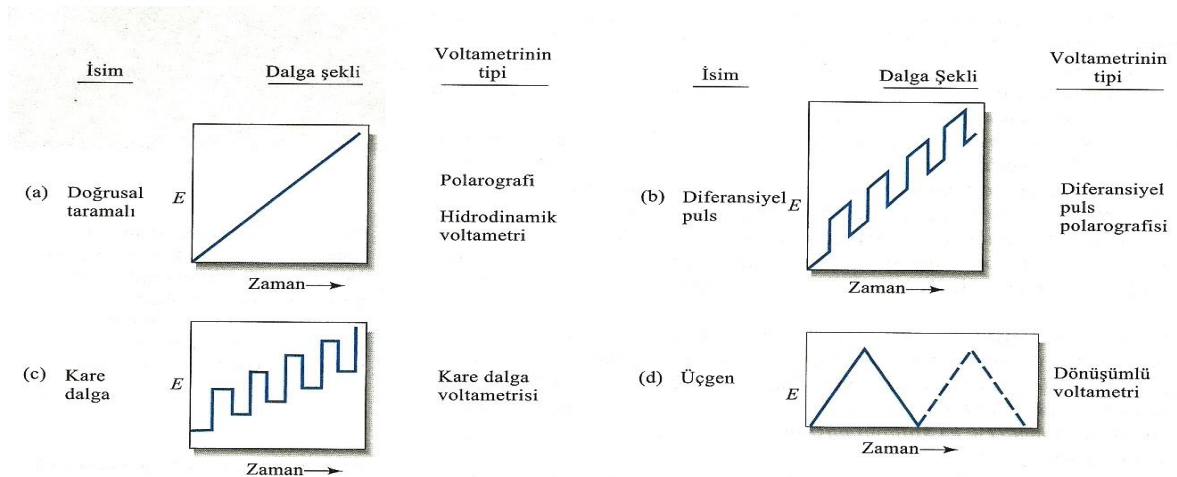
Doğrusal taramalı,

Puls veya diferansiyel puls,

Kare dalga,

Dönüşümlü (üçgen).

Voltaj uygulama yöntemleri, Şekil 2.11.'de gösterilmektedir.



Şekil 2.11. Voltametrizde kullanılan ve potansiyelin zamanla değişimini gösteren uyarma sinyalleri [93]

### Doğrusal taramalı voltametri (LSV)

Doğrusal tarama, klasik ve en çok kullanılan uyarma şekillerinden biridir. Elektrokimyasal hücreye uygulanan doğru akım potansiyeli 2 V ya da 3 V gibi bir aralıkta zamanın fonksiyonu olarak doğrusal bir şekilde artırılır. Bu sırada hücrede oluşan akım zamanın (ve

dolayısıyla uygulanan potansiyelin) bir fonksiyonu olarak kaydedilir. Uygulanan potansiyele karşı akım grafiğine voltamogram denir.

#### Diferansiyel puls voltametri (DPV)

Diferansiyel puls teknikleri birçok elektroaktif türün eser miktarlarının tayininde sıklıkla kullanılmaktadır. En çok tercih edilen puls tekniği diferansiyel puls polarografisi veya voltametri olup, bu teknikte yavaşça yükselen bir DC sinyali üzerine yükseklikleri sabit voltaj pulslarının birleştirilmesi ile oluşan uyarıcı sinyal kullanılmaktadır. Akım, pulstan hemen önce ve pulsun sonuna doğru iki kere ölçülerek bunların farkı sinyal olarak kaydedilmektedir. Puls genliğinin ve potansiyelin iyi seçilmesiyle duyarlık artırılabilir. Birçok durumda 50 mV'luk bir potansiyel farkı ile pikler birbirinden ayırt edilebilir. Tersinmez redoks sistemlerinde daha düşük ve daha yayvan akımlar (duyarlılık daha zayıf) elde edilmektedir. Diferansiyel puls tekniğinin avantajı, akımın örneklediği noktalarda kapasitif akımın minimum olmasıdır. Bu nedenle sinyal/gürültü oranı iyileştirilmiş olup,  $10^{-8}$  M derişimlerin tayinine imkân sağlamaktadır.

#### Kare dalga voltametri (SWV)

Kare dalga voltametri geniş bir puls genliğine sahip diferansiyel bir tekniktir. Uygulanan puls, basamakların üst üste bindirildiği simetrik kare dalgalarının birleştirilmesiyle oluşan bir dalga şeklindedir. Her bir kare dalga dönüşümü için bir ileri yöndeki pulsun sonunda ve bir de ters yöndeki pulsun sonunda olmak üzere akım iki kez örneklenir. Voltamogram mükemmel bir duyarlık ve etkin bir ayırmayla sonuçlanır. Tayin sınırı yaklaşık  $10^{-8}$  M'dır. Kare dalga voltametrisinin en büyük avantajı hızlı olmasıdır. Tekniğin hızı, pek çok klinik uygulamalarında doğru ölçümle örnekleme sayısının artmasına olanak sağlar.

#### Dönüşümlü (üçgen) voltametri (CV)

Potansiyel, üçgen şeklinde dalga verirken iki değer arasında bir dönüşüm elde edilir. İlkinde maksimum potansiyele kadar doğrusal olarak artarken ve aynı mutlak sayısal eğimle eski değerine doğrusal olarak azalarak geri döner. Bu işlem, zamanın fonksiyonu olarak kaydedilen akımla defalarca tekrarlanabilir. Çeşitli şartlar altında yükseltgenme –



indirgenme reaksiyonlarının elektron aktarım kinetiği ve varsa, eşlik eden kimyasal reaksiyonlar hakkında detaylı bilgi verir.

### 2.3.5. Voltametrik cihazlar

#### Voltametrizde hücre



Resim 2.1. Voltametrik yöntemlerde hücre

Voltametrik ölçümleri yapmak için kullanılan hücrenin şematik gösterimi ve hücre standıyla birlikte fotoğrafı Resim 2. 1.'de görülmektedir. Hücre, analit ve destek elektrolit adı verilen elektrolitin aşırısını içeren bir çözeltiye daldırılmış üç elektrottan oluşur. Üç elektrottan biri, zamanla potansiyeli doğrusal olarak değişen mikroelettrot veya çalışma elektrotudur. Bu elektrodun polarizasyonunu artırmak için boyutları küçük tutulur. İkinci elektrot, potansiyeli deney süresince sabit kalan bir referans elektrottur. Üçüncü elektrot ise ya helezon şeklinde sarılmış bir Pt tel ya da bir cıva havuzu şeklinde olan ve elektriğin kaynağından çözelti içine ve oradan da mikroelettroda aktarılmasını sağlayan karşıt elektrottur.

#### Voltametrizde elektrotlar

Voltametrizde kullanılan mikroelettrotlar çeşitli şekil ve büyüklüktedir. Resim 2.2.'de bunlardan bazıları görülmektedir. Bu elektrotların kullanıldığı potansiyel aralığı sadece

elektrot malzemesine değil, aynı zamanda bu elektrotların daldırıldığı çözeltinin bileşimine bağlı olarak da değişir. Pozitif potansiyel sınırları genellikle oksijen oluşmasıyla sonuçlanan ve suyun yükseltgenmesi sonucunda oluşan büyük akımlarla belirlenir. Negatif potansiyel sınırları yine suyun indirgenmesi sonucunda oluşan hidrojen kaynaklanır. Cıvanın büyük hidrojen aşırı geriliminden dolayı, nispeten büyük negatif potansiyellerde çalışması durumunda cıva elektrot tercih edilir. Cıva mikroelettrotları, voltametriye birkaç sebepten dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunlardan biri yukarıda belirtildiği gibi bu elektrotlarla kullanılabilecek negatif potansiyel sınırının çok yüksek olmasıdır. Ayrıca, kolayca oluşturulabilen yeni bir damla ile taze bir metalik yüzey oluşturulabilir. Buna ek olarak, pek çok metal iyonu bir cıva elektrodunun yüzeyinde amalgam oluşturmak suretiyle tersinir olarak indirgenmektedir.



Resim 2.2. Voltametriye kullanılan elektrotlara örnekler

Elektroanalitik uygulamalarda kullanılan elektrotlardan birinin yarı-hücre potansiyelinin sabit bir değere sahip olması ve ortamdaki çözeltinin bileşiminden etkilenmemesi arzu edilir. Buna uygun bir elektrota "referans elektrot" denir. Elektrokimyasal ölçmeler rapor edilirken hangi referans yarı-hücresinin kullanıldığı belirtilmelidir. Bu bilgi, elde edilen değeri, herhangi bir diğer referans yarı-hücre ile elde edilen ölçme değeriyle kıyaslama olanağı sağlar.

Referans elektrotlar üç grup altında toplanabilir:

- Redoks Elektrotlar
- Birinci Tip Elektrotlar
- İkinci Tip Elektrotlar

### Redoks elektrotlar

İnert metal elektrot: Platin (Pt) gibi.

Normal hidrojen elektrodu (NHE)

### Birinci tip elektrotlar

Metal, katyonla temas halindedir:  $M \mid M^{+n}$

Potansiyel, doğrudan çevre ile elektrot yüzeyindeki bir denge reaksiyonu tarafından belirlenir. Bu gruptaki elektrotlar, iki fazlı sistemlerdir (katı elektrot ve sıvı çevre) ve çözeltideki bileşenlere göre dönüşümlüdür.

### İkinci tip elektrotlar

Metal, metal katyonu içeren ve az çözünen bir tuz ve elektrodu saran çözeltideki anyon

$M \mid MX \mid X^{-n}$

Potansiyel, çözeltideki anyon ve tuz fazı arasındaki dönüşümlü reaksiyon tarafından tayin edilir.

Örnek: Gümüş / gümüş halojenürler ( $Ag/AgX$ )

$M \mid MX \mid X^{-n}$

$Ag \mid AgCl (k) \mid Cl^{-}$

$AgCl + e^{-} \rightleftharpoons Ag (k) + Cl^{-}$

Örnek: Kalomel (cıva / cıva klorür,  $Hg/Hg_2Cl_2$ )

$M \mid MX \mid X^{-n}$

$Hg \mid Hg_2Cl_2 (k) \mid Cl^{-}$

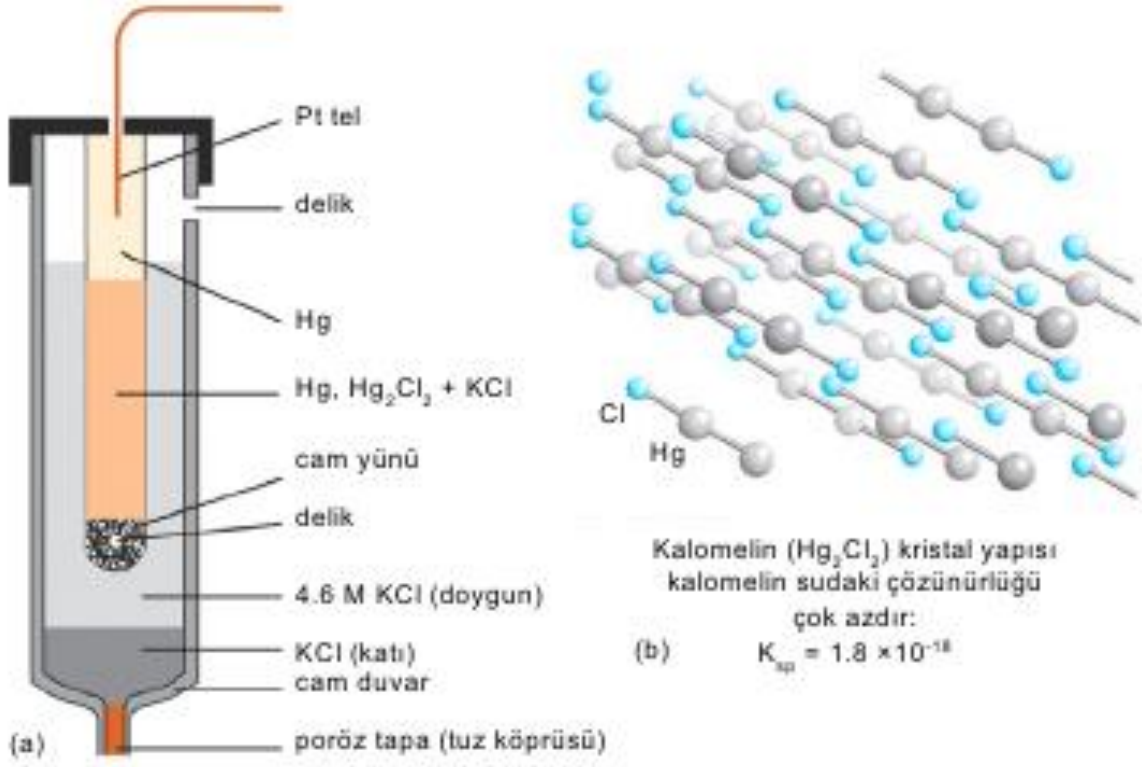
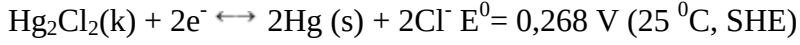
### Kalomel elektrot, $Hg/Hg_2Cl_2$

Çalışmada referans elektrot olarak doygun kalomel elektrot (SCE) kullanılmıştır. SCE veya DKE, hazırlanması kolay olduğundan analitik kimyacıların çok kullandıkları bir elektrottur. Tipik bir kalomel elektrodun şematik görünümü Şekil 2.12.'de görülmektedir.

Yarı-hücre diyagramı:  $M \mid MX \mid X^{-n}$

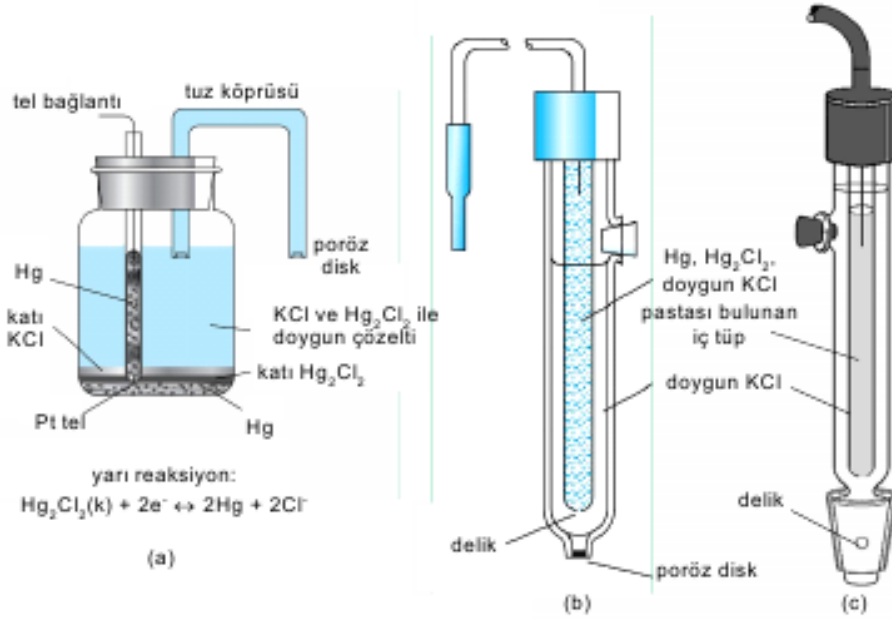
$Hg \mid Hg_2Cl_2 (doy.), KCl (x M) \mid$

Denge reaksiyonu:



Şekil 2.12. (a) Tipik bir kalomel elektrodun, (b) kalomel tuzu kristalinin şematik görünümü [94]

Basit ve kolaylıkla hazırlanabilen doymuş bir kalomel elektrot Şekil 2.13. (a) 'da görülmektedir. Doymuş potasyum klorürle doldurulmuş U şeklinde bir tüp olan tuz köprüsü, indikatör elektrodun bulunduğu çözelti ile elektrik bağlantısını sağlar. Tuz köprüsünün bir ucunda poröz bir cam disk veya pamuk bir tıkaç bulunur. Böylelikle hücre içindeki sıvının sifonla geçmesi ve çözeltilerin yabancı iyonla kirlenmesi önlenir veya test tüpüne % 5'lik agar jeli konur ve potasyum klorürle doyurulur.



Şekil 2.13. (a) Laboratuvar ortamında hazırlanan bir doygun kalomel elektrot, (b) ve (c) tipik ticari kalomel elektrotlar

Şekil 2.13. (b) ve Şekil 2.13. (c)'de tipik iki kalomel elektrot örneği verilmiştir. İçteki tüpte cıva/cıva(I) klorür pastası bulunur ve dış tüp ile iç tüp arasındaki doygun potasyum klorür çözeltisi ile küçük bir delik yoluyla ilişki halindedir. Şekil 2.13. (b)'de elektrodunun ikinci yarı-hücre ile bağlantılı dış tüpün ucundaki poröz cam disk veya poröz fiber ile oluşur. Bu tip bağlantının direnci oldukça yüksektir (2000-3000 ohm) ve akımı taşıma kapasitesi sınırlıdır. Diğer taraftan çözeltinin sızma nedeniyle kirlenmesi en düşük düzeydedir. Şekil 2.13. (c)'de görülen elektrodun direnci ise çok daha düşüktür. Fakat örnek içine bir miktar doygun potasyum klorür sızıntısı gerçekleşir.

#### 2.4. Yüzey Modifikasyonu Nedir?

Yüzey modifikasyonu, yüzeyden istenen özellikleri elde etmek ve mevcut yüzeyin işlevini geliştirmek amacıyla yapılan işlemlerdir. Bu iyileştirme işlemi, bir malzeme ya da elemanın yüzey özelliklerini mekanik, kimyasal, fiziksel, manyetik veya elektriksel olarak geliştirmek amacıyla yapılan işlemlerdir.

### 2.4.1. Elektrotların yüzey modifikasyonu

Modifiye edilmiş elektrotlar, iletken bir madde yardımıyla istenen özelliklerin elektroda kazandırılması işlemidir. Elektrot yüzeyine çeşitli maddelerin adsorbe olmasıyla elektrotların elektrokimyasal davranışlarının değiştiği bilinmektedir. Elektrot yüzeyindeki elektron aktarım hızlarını iyileştirmek için elektrot yüzeylerinin tabaka ve filmlerle kaplanması da iyi bir seçenek olarak uygulanmaktadır. Modifikasyon işlemleri, korozyona veya mekanik etkilere karşı koruma uygulamalarında da kullanılmaktadır.

Modifiye elektrotlar, genellikle iletken bir maddeye organik veya inorganik bileşiklerin tutturulmasıyla hazırlanır. Böylece modifiye edilmemiş elektrottan farklı kabiliyetlere sahip olan ve istenilen özelliklerdeki elektrotlar elde edilmiş olur. Elektrot yüzeyleri çok farklı şekillerde modifiye edilerek hazırlanabilir. Elektrot yüzeyi bazı türlere karşı seçimli olarak ilgi duyar ve elektrot yüzeyine addsorbe olurlar. Örneğin, sülfür içeren bileşikler cıva, altın ve diğer bazı metal yüzeylerine kuvvetlice tutunur. Burada kuvvetli metal-sülfür etkileşimi meydana gelmesi tutunmanın temelidir. Böylece bir cıva elektrot çok miktarda sistin, sülfür ve protein içeren bir çözelti ile etkileştirilirse, Hg yüzeyinde tek tabaka halinde birikir. Yüzeye tutunan bu türler elektroaktif ise uygun bir potansiyelde daha yüksek bir akım büyüklüğünde yükseltgenme veya indirgenmesi gözlemlenebilir.

Elektriksel olarak iletken özelliğe sahip malzemeler, elektrokimyasal metotlarla modifiye edilebilir. Karbon, metal, yarı iletken veya iletken polimer esaslı malzemeler substrat malzeme olarak kullanılabilir. İyi bir substratın elektriksel iletkenliğinin yanı sıra aşağıdaki özelliklere de sahip olması gerekir:

- Korozyona ve içinde bulunduğu çözeltiden gelen diğer kimyasal etkilere karşı iyi bir direnç göstermelidir.
- Substratlar, mekanik olarak kararlı bir yapıya sahip olmalıdır.

Kararlılıklarının kimyasal ve mekanik olarak yüksek olmasından dolayı Pt, Au ve karbon elektrot materyali olarak çokça kullanılır. Bir elektrotun mekanik ve kimyasal yönden kararlı olması, kullanım süresi boyunca elektrot yüzey özelliklerinin değişmemesini sağlar. Yavaş ilerleyen kimyasal reaksiyonlar (örneğin yüzey oksidasyonu) veya yüzeyin etkileştiği çözeltiden gelen safsızlıkların adsorpsiyonu sonucu yüzey değişime maruz

kalabilir. Ayrıca, bileşikler substrat yüzeyine kovalent bağlarla tutturulacak ise substrat bu bağlanma reaksiyonları için elverişli olmalıdır. Pt ve Au, inert ve kimyasal olarak kararlı oldukları için modifikasyon işlemlerinde çok kullanılırlar. Modifikasyon işleminden önce, metaller parlatılır. Bu parlatma işlemi uygulanırken elmas veya alümina tozu kullanılır. Parlatma işleminden sonra elektrot, nitrik asit ve su ile yıkanarak temizlenir. Son olarak da elektrotun etrafındaki parçacıkları elektrottan uzaklaştırmak amacıyla sonikasyon işlemine tabi tutulur. Parlatma işlemi, parlatma materyalinin boyutuna bağlı olarak metal yüzeyindeki oyuk ve çizikleri yok eder. Elektrot materyali olarak karbonun pek çok türü kullanılmaktadır. En çok rastlanan türleri tek kristalli grafit, yüksek düzenlilikte pirolitik grafit (HOPG), toz haline getirilmiş grafit, karbon siyahı ve camsı veya seramik karbondur.

## **2.5. Yüzey Analizi Neden Yapılır?**

Tüm dünyada yeni bir malzeme türü geliştirilirken öncelikle yüzey karakterizasyonu yapılması gereken ilk çalışmadır. Malzeme biliminde yüzey özelliklerinin bilinmesi biyomalzemelerde, polimerde, yarı iletken malzemelerde ön plana çıkmaktadır. Yüzey modifikasyonunda yüzeyi tanımlamak adına önemlidir.

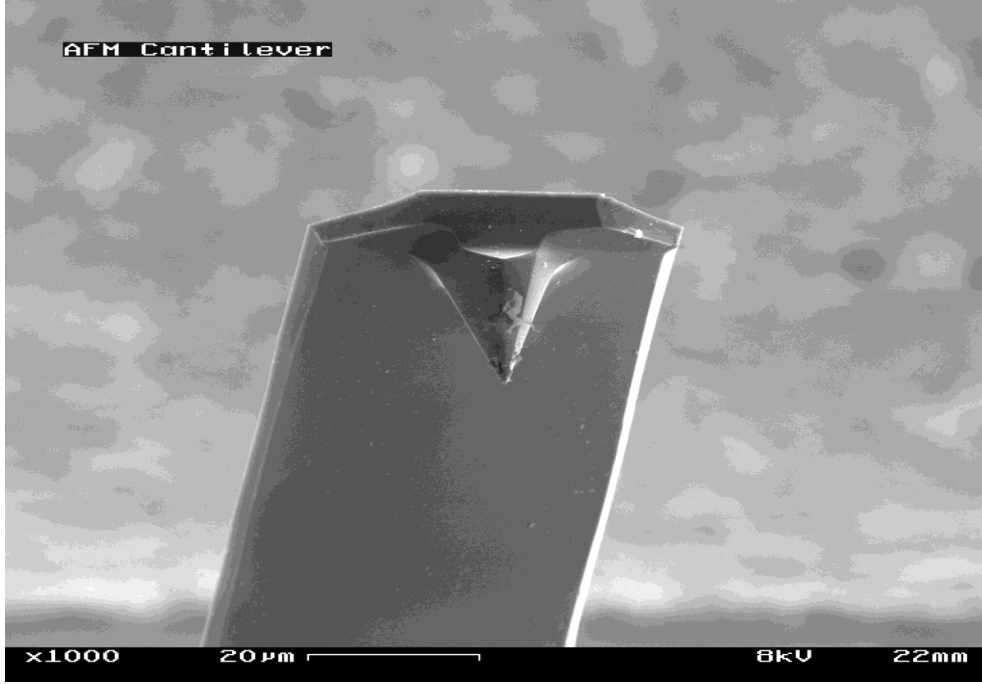
### **2.5.1. AFM tekniği ile yüzey analizi**

Atomik kuvvet mikroskobu (AKM veya AFM) diğer adıyla taramalı kuvvet mikroskobu çok yüksek çözünürlüklü bir taramalı tünelleme mikroskobudur. Ulaşılmış çözünürlük nanometre ölçeğinde olup optik tekniklerden 1000 kat fazladır. AFM'nin öncülü olan taramalı tünelleme mikroskobu 1980'lerin başında Binning ve Rohrer tarafından IBM Research - Zürih'te geliştirilmiş, araştırmacılara 1986 Nobel Ödülü'nü kazandırmıştır. Sonrasında Binning, Quate ve Gerber 1986'da ilk atomik kuvvet mikroskobunu geliştirmişlerdir. İlk ticari AFM 1989'da piyasaya sürülmüştür. AFM, nano boyutta görüntüleme, ölçme ve malzeme işleme konusunda en gelişmiş araçlardan biridir. Bilgi, mekanik bir ucun yüzeyi algılamasıyla toplanır. Elektronik kumanda üzerinde bulunan, küçük fakat hassas hareketleri sağlayan piezoelektrik öğeler, doğruluğu kesin ve hassas bir tarama sağlar. İletken manivelalar kullanmak suretiyle numune yüzeyindeki elektrik potansiyeli de taranabilir. Cihazın daha yeni ve gelişmiş versiyonlarında, elektriksel iletkenliği ya da yüzeydeki elektron iletimini algılamak için uçtan akım geçirilmektedir.

Aletin ismi mikroskop olduğu halde aslında bilinen mikroskoplar tanımına girmez. Bunun nedeni ise mikroskopla bir cisim görüntülenirken elektromanyetik ışına kullanılırken atomik kuvvet "mikroskobu" ile bir cismin ya da yüzeyinin fiziksel itme-çekme kuvvetleri ölçülerek haritalanır. Kısaca, AFM ile gerçek manada bir atomu göremezsiniz ama atomların nasıl dizildiğini anlayabilirsiniz. AFM esnek bir maniveladan ve (yüzeyi taramak için kullanılan) buna bağlı sivri bir uçtan oluşur. Manivela genellikle silikon ya da silikon nitrürdür. Nanometre ölçeğinde eğrilik yarıçapı bilinen bir uç taşır. Uç, numune yüzeyine yakın bir mesafeye getirilince, uç ile yüzey arasındaki kuvvetler Hooke kanunu göre manivelanın bükülmesine yol açar. Duruma bağlı olarak AFM’de ölçülen kuvvetler mekanik temas kuvveti, Van der Waals kuvveti, kılcallık kuvveti, kimyasal bağ, elektrostatik kuvvet, manyetik kuvvet, Casimir kuvveti, çözünme kuvveti, vb. olabilir. Genellikle maniveladaki bükülme, manivelanın bir ucundan dedektöre (bir dizi fotodiyot) yansıtılan bir lazer ışını sayesinde ölçülür. Uç sabit bir yükseklikte tarama yaparsa, yüzeye çarpıp hasar oluşturma riski doğar. Bu nedenle genellikle uç ile yüzey arasındaki kuvveti sabit tutmak ve mesafeyi ayarlamak amacıyla bir negatif geri besleme mekanizması kullanılır. Tipik olarak numune, “z” yönünde hareket edip yüksekliği ayarlayan, “x” ve “y” yönünde hareket edip taramayı sağlayan bir dizi piezoelektrik düzenek aracılığıyla taranır. Buna alternatif olarak, her biri x,y,z yönlerine karşılık gelen üç piezokristalin üçayaklı düzeneği sayesinde tarama yapılabilir. Bu düzenek tüp tarayıcılarda görülen bozulmaları da ortadan kaldırır. Daha yeni düzeneklerde, tarama ucu dikey piezo tarayıcıya monte edilirken, incelenen örnek başka bir piezo grup kullanılarak x, y doğrultusunda taranır. Açığa çıkan  $z = f(x,y)$  haritası yüzeyin topoğrafyasını temsil eder.

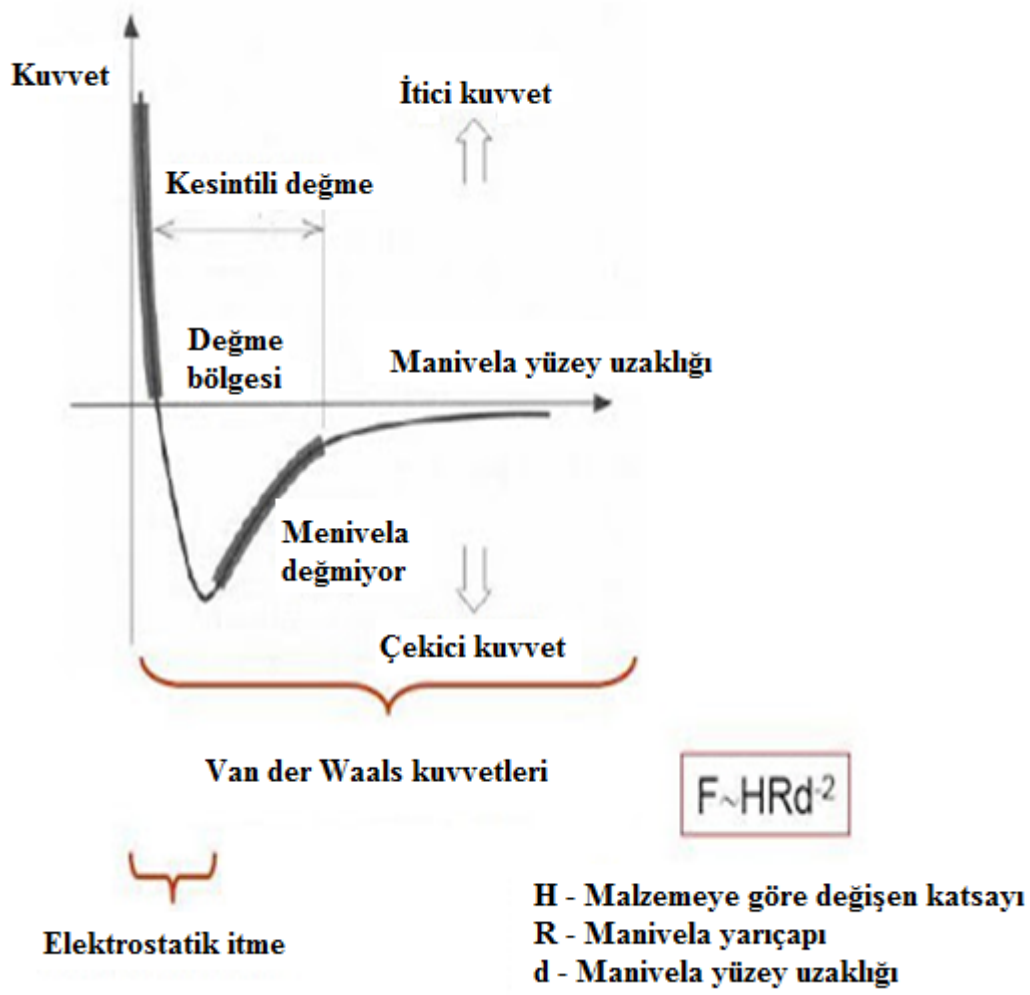
AFM uygulamaya bağlı olarak çeşitli modlarda kullanılabilir. Bu görüntüleme modları “statik” ya da “dinamik” olabilir. Dinamik modlar manivelanın akustik ya da manyetik yollarla titreştirilmesini gerektirir ve yumuşak yüzeyler için daha yaygın olarak kullanılır. Resim 2.3.’te AFM probu görülmektedir.





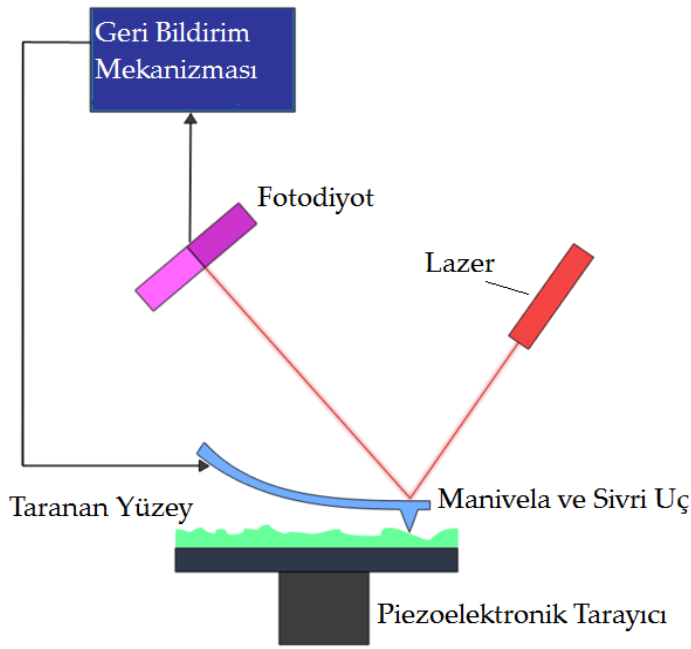
Resim 2.3. AFM probunun x1000 büyütme ile fotoğrafı

Atomik kuvvet, manivelanın ucundaki atom ile yüzeydeki atom arasındaki kuvvet (itici kuvvet ve çekici kuvvet) olarak tanımlayabiliriz. Manivela ile yüzey arasında uzaklık çok fazla ise yüzey manivelayı çeker, bu çekici kuvvettir. Çekici modda iken manivela ve yüzey arası uzaklık 10-100 Å arasındır, atomik kuvvet değeri ise yaklaşık  $10^{-12}$  N'dir. Uzaklık 10 Å'dan az ise itici kuvvet baskın gelir. İtici modda iken manivela yüzeye temas halindedir. Atomik kuvvet değeri ise  $10^{-6}$  ile  $10^{-9}$  N aralığındadır. Bu etkileşimler, Şekil 2. 14.'te gösterilmektedir.



Şekil 2.14. Cihazın manivelası ile yüzey arasındaki uzaklığa göre etkileşim

Şekil 2.15.'te manivelanın (sivri uç) biraz eğildiği görülmektedir. Bu eğilme miktarına göre atomik kuvvet ölçülür. Manivela bir yay gibi düşünülebilir. Yay sabiti ne kadar düşükse, yay o kadar hassastır. Mikroskobun hassas olması için kullanılan manivelaların da düşük yay sabitine sahip olması lazımdır. En fazla kullanılan malzemeler silikon, silikon oksit ve silikon nitrürdür. Üretiminde fotolitografik teknikler kullanılır.



Şekil 2.15. Atomik kuvvet ölçümünün şematik gösterimi

İtici modun çekici moda göre avantajları: Manivela yüzeye değmediği için yumuşak alanlarda (biyolojik substratlar gibi) kullanılabilir. Çekici modun itici moda göre avantajları: Çözünürlük yüksek, atomik seviyede görüntüler bu modda elde edilir. Bazen de itici ve çekici modun birleşimi tıkkatma modu (tapping) olarak adlandırılan bir modda kullanılır. Bu modda ise manivela yüzeye dokunup, çekilir. Bir nevi tıkkatma hareketi yapar. Bu sayede çekici moddaki yüzey hasar sorunu bir nevi çözülmüş olur hem de yüksek çözünürlüklü görüntüler elde edilebilir.

#### Uygulama alanları:

Görüntüleme: Yüzeylerin topografik görüntüleri oluşturulur.

Hissetme: Bazı malzemelerin ortamda olup olmadığını anlamaya yardımcı olur.

Atom yer değiştirmesi: Yüzeydeki atomların yerleri ile oynanabilir.

Ölçme: Malzemenin karakteristik bir özelliği hakkında bilgi toplanabilir.

### 2.5.2. SEM ile yüzey analizi

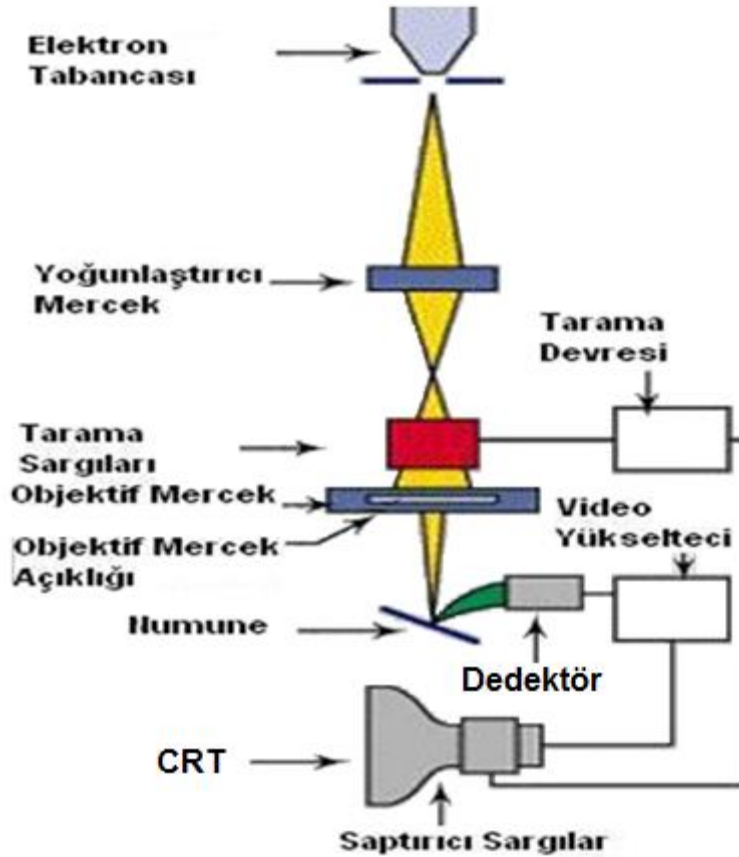
İnsan gözünün çok ince ayrıntıları görebilme olanağı sınırlıdır. Bu nedenle görüntü iletimini sağlayan ışık yollarının mercekle değiştirilerek, daha küçük ayrıntıların görülebilmeye olanak sağlayan optik cihazlar geliştirilmiştir. Ancak bu cihazlar, gerek büyütme miktarlarının sınırlı oluşu gerekse elde edilen görüntü üzerinde işlem yapma imkânının olmayışı nedeniyle araştırmacıları bu temel üzerinde yeni sistemler geliştirmeye itmiştir. Elektronik ve optik sistemlerin birlikte kullanımı ile yüksek büyütmelerde üzerinde işlem ve analizler yapılabilen görüntülerin elde edildiği cihazlar geliştirilmiştir.

Elektrooptik prensipler çerçevesinde tasarlanmış taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope-SEM), bu amaca hizmet eden cihazlardan birisidir. Taramalı Elektron Mikroskobu, birçok dalda araştırma-geliştirme çalışmalarında kullanımı yanında, mikro elektronikte yonga üretiminde, sanayinin değişik kollarında hata analizlerinde, biyolojik bilimlerde, tıp ve kriminal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. İlk ticari taramalı elektron mikroskobu 1965'de kullanılmaya başlanmış, bundan sonra teknik gelişmeler birbirini izlemiştir. Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir detektöre aktarılmasıyla elde edilir. Gerek ayırım gücü (resolution), gerek odak derinliği (depth of focus) gerekse görüntü ve analizi birleştirebilme özelliği, taramalı elektron mikroskobunun kullanım alanını genişletmektedir.

#### Çalışma prensibi

Taramalı Elektron Mikroskobu Optik Kolon, Numune Hücresi ve Görüntüleme Sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır. Optik kolon kısmında, elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırıcı mercekler, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apatürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini

inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune  $10^{-4}$  Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışımaları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır.



Şekil 2.16. Numune ile elektron demetinin etkileşiminin şematik gösterimi

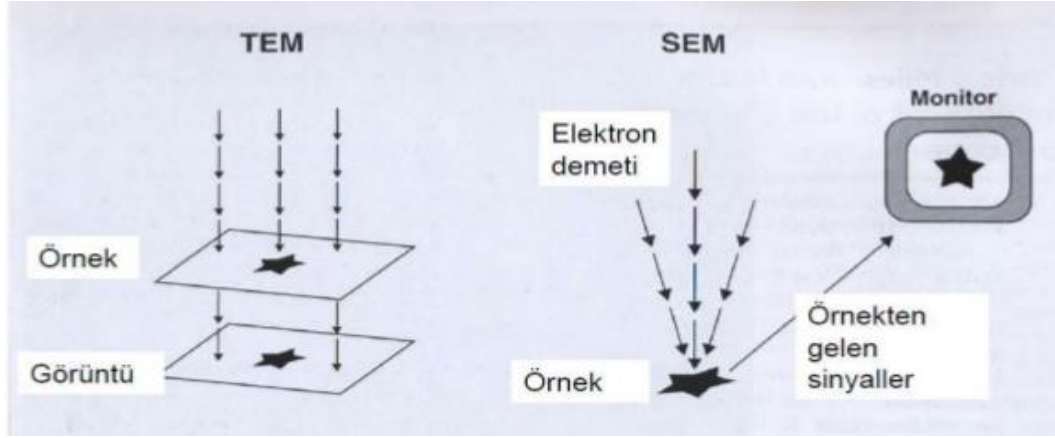
Işının numune ile etkileşimi, yüksek voltaj altında ivmelendirilen elektron demetinin numuneye odaklanmasıyla gerçekleşir ve Şekil 2.16.'da şematik olarak gösterilmektedir. Etkileşim sonrası meydana gelen girişim, su damlası görünümü olarak tanımlanır. Yüksek enerjili demet elektronları numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi taşır ve Auger Spektroskopisinin çalışma prensibini oluşturur. Yine yörünge elektronları ile olan girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. Bu elektronlar ikincil elektron (seconder electrons) olarak tanımlanır. İkincil elektronlar numune odasında

bulunan sintilatörde toplanarak ikincil elektron görüntüsü sinyaline çevrilir. İkincil elektronlar numune yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır. Numune üzerine odaklanan elektron demeti, numune atomları ile ayrıca elastik girişimlerde de bulunabilir. Bu girişimlerde demet elektronları, numune atomlarının çekirdeğinin çekim kuvveti ile saptırılarak numune yüzeyinden geri saçılmaktadır. Bu elektronlar geri saçılmış (back scattered) elektronlar olarak tanımlanır ve objektif merceğin altında yer alan özel üç adet silikon dedektörde (A, B, C) toplanarak görüntü oluşumunda kullanılır. Böyle bir görüntü geri saçılmış (back scattered) elektron görüntüsü olarak tanımlanır. Geri saçılmış elektron miktarı, numunenin atom numarasıyla orantılıdır. Bu nedenle geri saçılmış elektron görüntüsü özellikle çok fazlı sistemlerde atom numarası farkına dayanan kontrast içerir. Geri saçılmış elektron dedektöründe sinyaller toplandığında (A+B) atom numarası kontrastına bağlı kompozisyon görüntüsü elde edilir. Sinyal farkı alınarak görüntü elde edilirse (A-B), topografik bileşim görüntüsü oluşur. Ayrıca üçüncü algılayıcı (C), bir açı altında tutulup sinyaller toplandığında (A+B+C) gölge görüntüsü (shadow) de elde edilir. Geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlara göre numune yüzeyinin daha derin bölgesinden geldiği için görüntünün ayırım gücü düşük olmaktadır. Bu nedenle geri saçılmış elektron görüntüleri en fazla x2000 büyötmeye kadar olan incelemelerde kullanılmaktadır.

### 2.5.3. TEM ile yüzey analizi

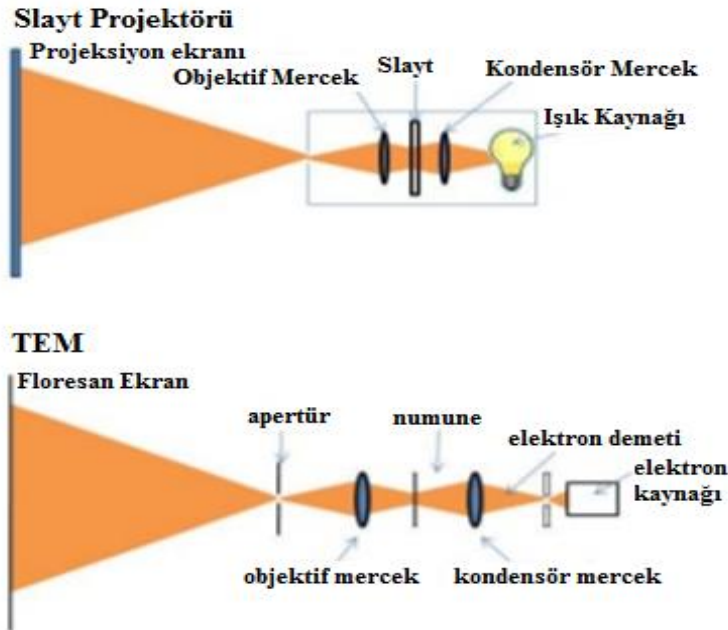
SEM (taramalı elektron mikroskobu) cisimden saçılan elektronları ölçerken TEM (geçirimli elektron mikroskobu) ise numunenin içinden geçirilerek toplanan elektronları ölçen bir mikroskoptur. TEM, SEM'e göre çok daha detaylı bilgi altyapısı ve zahmetli bir numune hazırlama işlemi gerektirir. TEM kullanılarak cisimleri bir kaç angströme ( $10^{-10}$  m) kadar yakınlaştırabilirsiniz ki bu nano seviyenin de altına inerek, bir hücre veya herhangi bir malzemeyi atomik boyutlarda çalışma imkânı sağlar. Özellikle malzeme biliminde atomik kristal yapı incelemeleri için TEM kullanılmaktadır. TEM'in bu kadar detaylı analizleri gerçekleştirebiliyor olması SEM'in değersiz olduğu anlamına gelmez. Zira her malzemeyi atomik boyutta incelemek yerine kimi zaman da malzemelerin yüzeylerinden görüntü almak ve bu yüzeylerdeki yapıları incelemek gerekir. Bu durumda da TEM yerine SEM daha kullanışlıdır. SEM ve TEM ile yapılacak incelemeler, farklı araştırma amaçlarına hizmet edeceğinden ve farklı çalışma prensiplerine sahip

olduklarından dolayı, incelenecek örneklerin hazırlama işlemleri de farklılık gösterecektir. SEM numuneleri kolay ve pratik bir şekilde hazırlanabilirken, bir TEM numunesi mikron boyutlara kadar inceltilmekte ve ardından mikroskoba yerleştirilmektedir.



Şekil 2.17. TEM ve SEM’de görüntü oluşturulmasının karşılaştırılması

Şekil 2.17.’de görüldüğü gibi TEM’de görüntü örnekten geçen elektronlarla oluşturulurken, SEM’de örnekten yansıyan elektronlarla görüntü oluşturulur. TEM’in çalışma prensibi Şekil 2.18.’de gösterilmektedir.

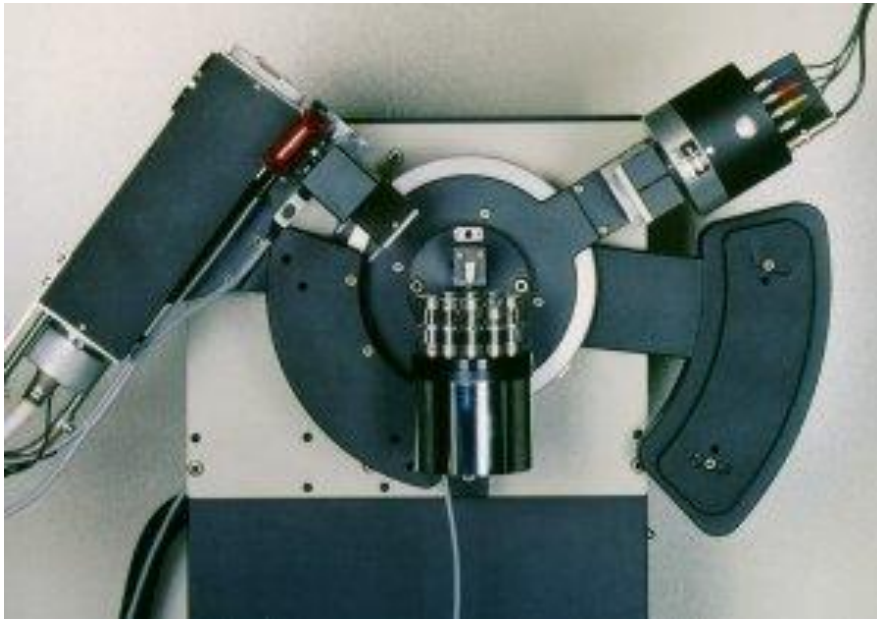


Şekil 2.18. TEM’in çalışma prensibi

Şekil 2.18.’de görüldüğü gibi TEM’in çalışma prensibi klasik bir projeksiyon cihazına benzemektedir.

#### 2.5.4. XRD Spektroskopisi

X-Işını Kırınım spektroskopisi (XRD), optik mikroskop yöntemleri ile belirlenemeyecek kadar küçük tane boyutuna sahip maddelerin kristalin fazının kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristalin faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. Bu teknikte incelenecek olan numune ideal tane boyutuna gelene kadar öğütülerek toz hale getirilmekte ve XRD analiz cihazları ile analiz edilmektedir. X-Işını kırınım spektroskopisiyle kayaçların, kristalin malzemelerin, ince filmlerin ve polimerlerin nitel ve nicel incelemeleri yapılabilir. İlk kez Max Van Laue tarafından kristal yapı ve yapı içerisindeki atomların dizilişleri X-ışını kırınım desenleri kullanılarak incelenmiştir. X-Işınları, kristalin üzerine geldiğinde elektronlar tarafından soğurulur ve elektronlar salınım yapmaya başlar. Salınan bu elektronlar, bir X-ışını kaynağı gibi davranarak her yöne X-ışınları fotonları yayar. Kristalin farklı bölümlerinden saçılan bu fotonlar, toplanarak ölçülebilir bir X-ışını şiddeti oluştururlar. v Kristalde paralel düzlem takımları olduğunu varsayan Bragg koşulunun sağlandığı bu durumda, saçılan X-ışınları yapıcı girişim yaparak birbirlerini güçlendirmiş olur. XRD (X-Ray Diffractometer) denilen aletler ile yapılan bu karakterizasyonda örnek türüne göre değişik uygulamalar görülmektedir. Çalışma prensibi olarak örneğe, X-ışını göndererek kırılma ve dağılma verileri toplaması istenmektedir.



Resim 2.4. Tipik bir XRD spektroskopi cihazı

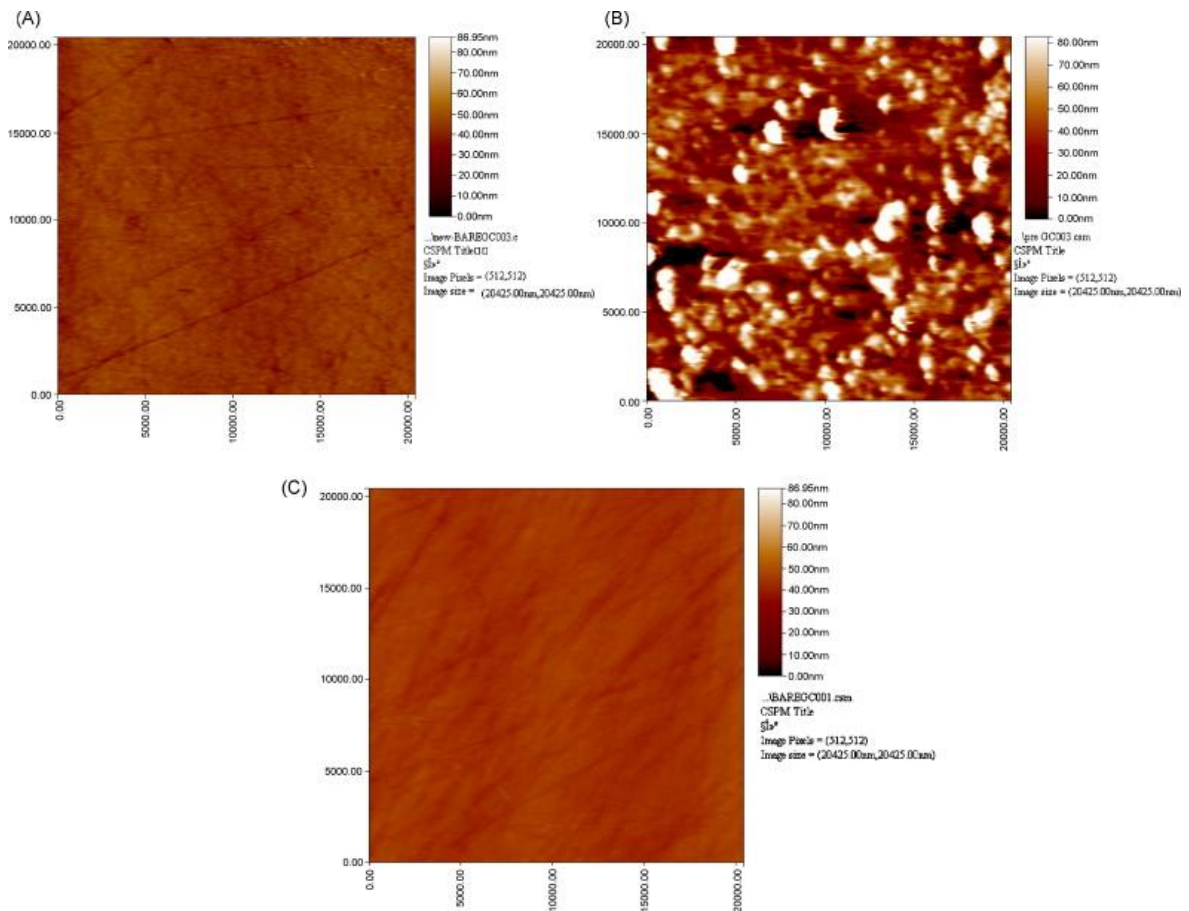


Resim 2.4.'te XRD cihazında ışını üreten sol üst başlık ile dedektör (sağ üst) birbirine V şeklinde bir açıyla bağlanmıştır. Bu açı değişebilmekte olup orta hazne örnek yüklemesi için kullanılmaktadır. Fourier Transform devriminden sonra XRD makineleri de oldukça profesyonelleşmiş. Önceleri her açıyı, ayrı ayrı analizleyip toplu değer sunan makineler şimdi geniş açıları çok kısa zamanda ve uygun çıktı ile verebilmektedir. XRD'yi çok kullanılır yapan şey, kristal yapılarında parmak izi hassaslığında veri toplayabilmesi ve güvenilir sonuçlar vermesidir.



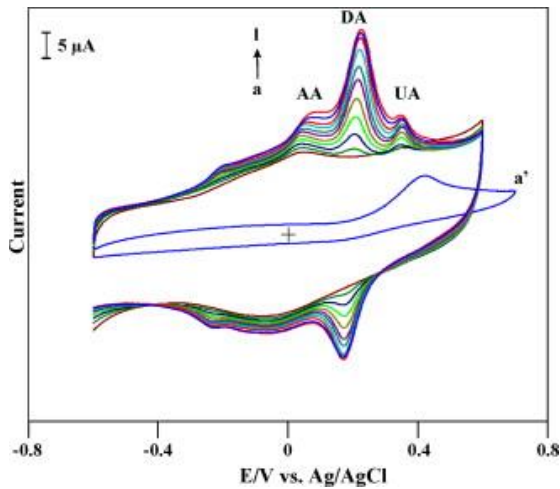
### 3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Thiagarajan S., Tsai T.H. ve Chen S.M. 2009'da yayınladıkları çalışmada GCE'ü hafif asidik ortamda (0,1 M  $H_2SO_4$  'te) elektrokimyasal metodla yükseltgeyerek dönüşümlü voltametri tekniği ile AA, DA ve UA'yı elektrokimyasal olarak basit, kararlı, yüksek duyarlıkta eş zamanlı olarak tayin etmişlerdir [95]. Elektrodun hazırlanması gayet kolay olup GCE alümina ile parlatılıp, su ile yıkanıp, ultrasonikte 2 kez distile edilmiş suda tutulmuştur. 0,1 M  $H_2SO_4$  içinde  $0,1 \text{ V.s}^{-1}$  'lik tarama hızında 0 ile 2 V aralığında dönüşümlü voltametri ile 10 döngü alınmıştır. Okside olan GCE su ile yıkanarak pH=7 tamponunda elektrokimyasal tayin gerçekleştirilmiştir. Modifiye yüzey, modifiye olmamış yüzey ve iyi parlatılmış GCE yüzeyleri AFM tekniği ile karakterize edilerek Resim 3.1'de verilmiştir.



Resim 3.1. 2D AFM görüntüleri (A) modifiye olmamış GCE yüzeyi, (B) okside olmuş GCE yüzeyi, (C) iyi parlatılmış GCE yüzeyi

Resim 3. 1.'den görüldüğü gibi en yüksek pürüzlülük okside olmuş elektrot yüzeyinde, zayıf bir pürüzlülük ise modifiye olmamış normal GCE yüzeyinde gözlenmektedir. En pürüzsüz yüzeyde iyi parlatılmış GCE yüzeyi olarak görülmüştür. Farklı bölgelerden alınan birkaç görüntüden GCE yüzeyinde 2,02 nm'lik bir zayıf pürüzlülük, okside olmuş yüzeyde büyük bir artışla 15,4 nm 'lik bir pürüzlülük, iyi parlatılmış GCE yüzeyinde 1,4 nm'lik çok düşük bir yüzey pürüzlülüğüne sahiptir. AFM sonuçları, okside GCE yüzeyi yeniden üretilebilir ve elektrokimyasal çalışmalarda yeniden kullanılabilir olduğunu göstermiştir. GCE'nin elektrokimyasal oksidasyonu sonucunda fonksiyonel gruplar oluşmaktadır. Bu gruplar elektrot yüzeyinde oluşan karbonil, quinoid (kinin gibi), karboksil ve hidroksilin radikal türleridir. Araştırmacı bu elektrokatalitik işlemde karbonil, quinoid (kinin gibi) ve hidroksilin ilgisi olmadığını, önerilen elektrotta işlevi gerçekleştiren önemli fonksiyonel grubun karboksil grubu olduğunu vurgulamıştır. Okside GCE yüzeyinde ki fonksiyonel grupların yardımıyla AA, DA ve UA pikleri sırasıyla 0,064 V, 0,227 V ve 0,354 V bulunmuştur. Pik ayrımı DA ve AA arasında 0,163 V, UA ve DA arasında ise 0,127 V olarak gerçekleşmiştir. Bu değerlerde AA, DA ve UA 'nın eş zamanlı tayini için yeterli olmuştur. DA için hem yükseltgenme hem de indirgenme piki CV'de gözlenmiştir. DA için indirgenme piki de 0,173 V 'da görülmüştür. Aynı ortamda GCE ile ölçüm alınmış. Üç pik ayrılmayarak 0,422 V civarında tek bir yükseltgenme piki vermiştir. Eş zamanlı tayin de AA, DA ve UA için doğrusal çalışma aralığı sırasıyla  $1,97 - 9,88 \times 10^{-4}$ ,  $1,97 - 9,88 \times 10^{-6}$  ve  $1,97 - 9,88 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>. Şekil 3.1.de AA, DA ve UA için eş zamanlı tayin görülmektedir.



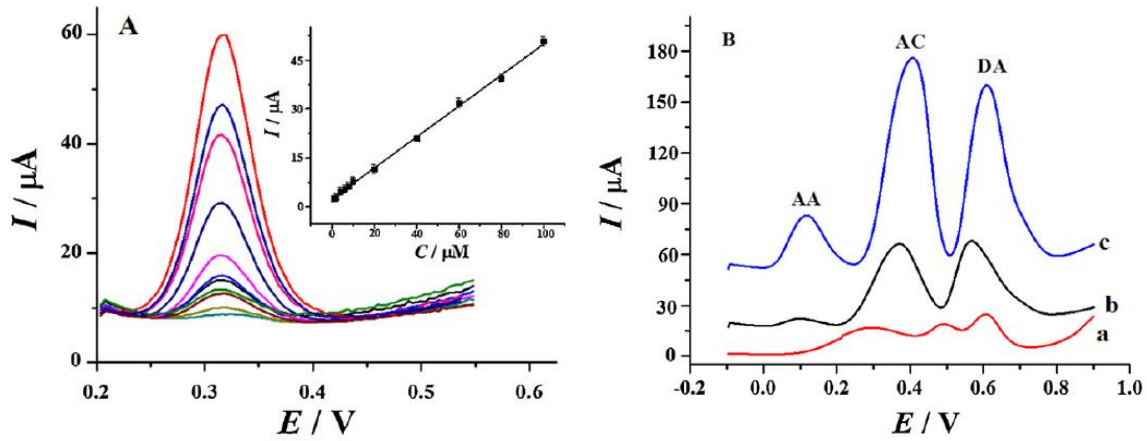
Şekil 3.1. AA, DA ve UA için eş zamanlı tayinde okside olmuş GCE'nin dönüşümlü voltamogramları (a)  $9,88 \times 10^{-4}$  M AA,  $9,88 \times 10^{-6}$  M DA ve  $9,88 \times 10^{-5}$  M UA ortamında

Okside olmuş GCE oda sıcaklığında pH=7 fosfat tamponunda saklanabilir. 1 haftadan 4 haftaya kadar akımda sadece % 10 'luk bir düşüş olmuştur. Okside GCE'ü hazırlamak çok kolay olduğundan sadece 6,6 dakikada hazırlanabilmektedir. 5 Tane GCE okside yüzeyinde artık akım değişimi % 2 'den az olduğundan elektrot tekrarlanırlığı iyidir. Bu çalışma basit metodla (sadece oksidasyon yaparak) eş zamanlı AA, DA ve UA tayini için ilk rapor edilen çalışmadır.

Shixin ve arkadaşları 2012'de yayınladıkları çalışmada tek-tabaka MoS<sub>2</sub> nanotabakalarının elektrokimyasal olarak indirgenmesini çalışmışlardır [96]. Tek tabaka, 2D MoS<sub>2</sub> nanotabakalar için elektrokimyasal çalışmalarda sulu NaCl çözeltisinde dönüşümlü voltametrde indirgenme piki göstermiştir. Elektrokimyasal indirgenen MoS<sub>2</sub>, (Fe(CN)<sub>6</sub>)<sup>3-/4-</sup> ve (Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>)<sup>2+/3+</sup> redox sistemleri içinde iyi iletkenlik ve hızlı e<sup>-</sup> transfer oranı göstermiştir. Bu elde ettikleri indirgenmiş MoS<sub>2</sub> (rMoS<sub>2</sub>)'ü glikoz tayininde kullanmışlardır. Ek olarak askorbik asit ve ürik asit bulunan ortamda, seçici olarak dopamin tayini yapılabilmıştır. Böylece bu yeni materyalin rMoS<sub>2</sub>, elektrokimyasal duyarlılık uygulamalarında iyi bir elektrot materyali olacağını kanıtlamışlardır. İndirgenmiş tek tabaka MoS<sub>2</sub> elektrodunun hazırlanması camsı karbon elektrot 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içinde dönüşüm potansiyeli 0 – 2,0 V arasında olacak şekilde 7 döngü alınmış. Aktive edilmiş camsı karbon elektrot 15 saat süreyle susuz toluen içindeki % 1 'lik 3-Aminopropiltrietoksisilan (APTES) içine daldırılarak elektrot yüzeyinde tek tabaka APTES oluşturulmuş. 10 µL MoS<sub>2</sub> çözeltisi (0,1mg.mL<sup>-1</sup>, Li'yi araya sokma tekniğiyle nano tabakalarına ayrılmış MoS<sub>2</sub> çözeltisi) elektrot yüzeyine damlatılıp, kurutularak GCE-APTES- MoS<sub>2</sub> elektrot yapılmış. GCE-APTES-chitosan- MoS<sub>2</sub> elektrotta aynı şekilde yapılmış. Tek fark damlatılan 10 µL MoS<sub>2</sub> çözeltisi 5mg.mL<sup>-1</sup> chitosan içeriyor. Bu iki elektrotta N<sub>2</sub> ile doyurulmuş 0,5 M NaCl çözeltisinde tarama hızı 50 mV.s<sup>-1</sup> olacak şekilde 1,1 V ile -1,1 V aralığında indirgeniyor. Yüzey karakterizasyonu: atomik kuvvet mikroskobu (AFM) , geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve X-ışınları foto elektron spektroskopisiyle (XPS) yapılmıştır.

Huang K-J. ve arkadaşları 2013'de yayınladıkları çalışmada tabakalarına ayrılmış MoS<sub>2</sub> ile grafenden hazırladıkları kompozitten elektrokimyasal sensör yapmışlardır [97]. GO grafitten Hummers metoduyla hazırlanmıştır. MoS<sub>2</sub>-Gr kompozitini hazırlamak için distile su içindeki GO'e Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O ilave edilip pH NaOH ile 6,5'a ayarlanmıştır. L-sistein çözülerek bu karışıma ilave edilmiş ve 180 °C'a 36 saat ısıtılmıştır. Soğumaya bırakılmış,

siyah çökelek santrifüjle ayrılarak DI ve etanol ile yıkanmıştır. 80 °C'a 24 saat vakumda kurutulmuştur. MoS<sub>2</sub>-Gr nanokompoziti DI içinde 30 dakika ultrasonikte tutularak homojen süspansiyon elde edilmiştir. Temizlenen GCE yüzeyine mikropipet ile 10 µL damlatılarak havada kurumaya bırakılmıştır. Kıyas yapılabilmesi için aynı şekilde Gr/GCE hazırlanmıştır. MoS<sub>2</sub>-Gr nanokompoziti X-Işını Kırınım Cihazı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve yüksek çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ile karakterize edilmiştir. Nanokompozit filmin elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi içinde elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve dönüşümlü voltametri (CV) kullanılmıştır. Gr/GCE ve GCE ile kıyaslandığında MoS<sub>2</sub>-Gr/GCE'un analitik performansı asetaminofen (AC) tayininde çok daha iyi olduğu görülmüştür. Şekil 3.2.'de bu kıyaslama verilmiştir.

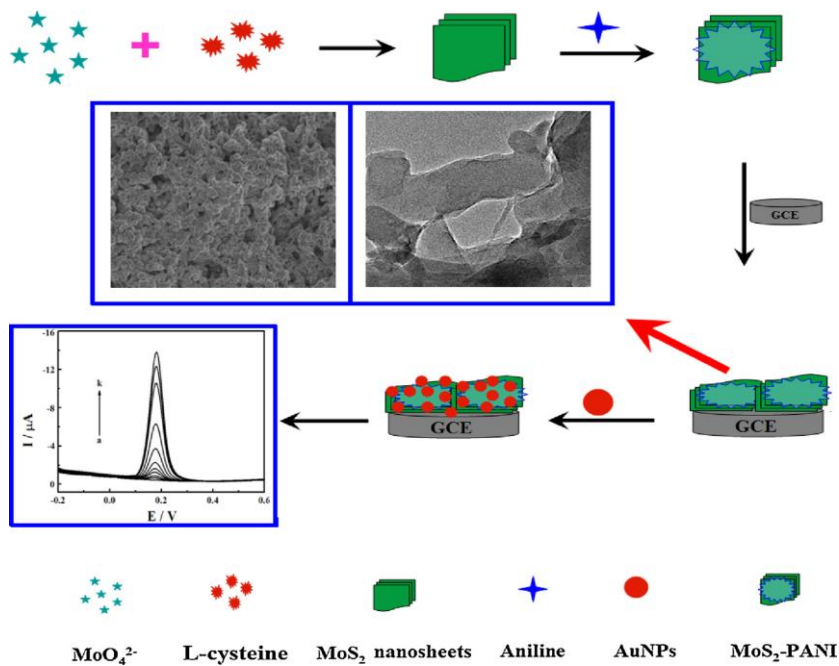


Şekil 3.2. pH=7'de DPV grafikleri (A) MoS<sub>2</sub>-Gr/GCE'un AC (0,1-100 µM ) derişimlerinde (B) 30 µM AC, 30 µM AA ve 30 µM DA a- GCE, b- Gr/GCE, c- MoS<sub>2</sub>-Gr/GCE

Bu yeni elektrokimyasal sensörle AC için gözlenebilme sınırı  $2,0 \times 10^{-8}$  M (S/N=3) ve doğrusal çalışma aralığı 0,1 – 100 µM olarak tespit edilmiştir. Elektrokatalitik uygulamalarda karbon esaslı materyallerle metal veya metal oksit nanoparçacıklarının sinerjik etki gösterdiği bilinmektedir. Bu yeni sensörle elektrokatalitik performans artışının MoS<sub>2</sub> ve grafen tabakaları arasındaki sinerjik etkiden kaynaklandığı düşünülmektedir. Sensör farmasotik örneklerde başarı ile uygulanmıştır. Bu yeni nanokompozit platformun biyosensörler ve elektrokimyasal sensörler için geliştirilmesi umut vericidir.

Huang K-J. ve arkadaşları 2014'de yayınladıkları çalışmada nanotabakalarına ayrılmış MoS<sub>2</sub> ile polianilinden hazırladıkları kompozit ve Au nanoparçacıklarından yaptıkları

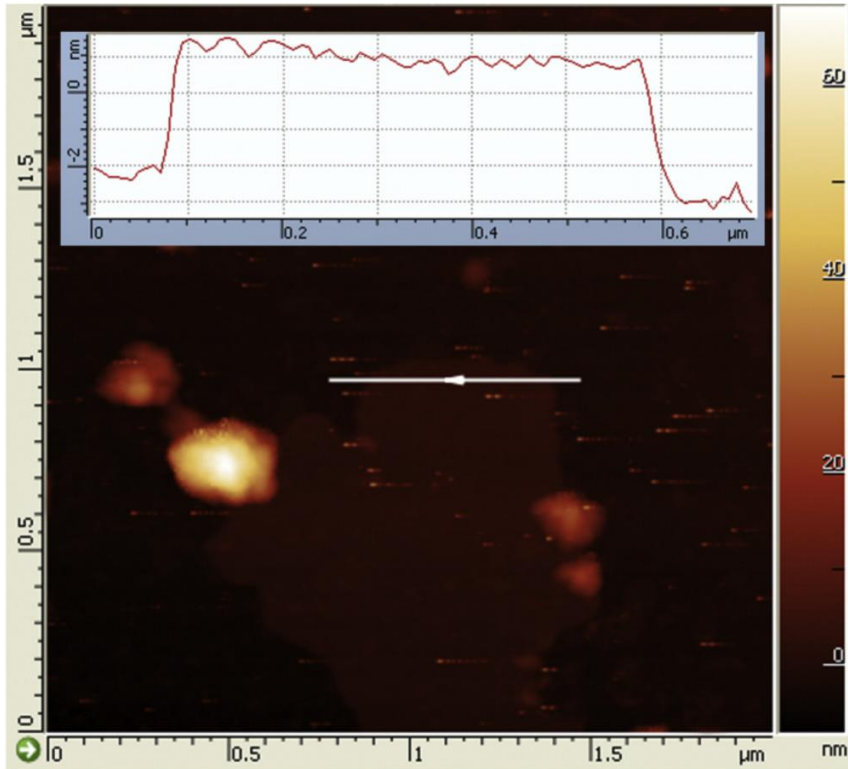
platformu yeni bir elektrokimyasal sensör olarak uygulamışlardır [98]. MoS<sub>2</sub> nanokompoziti [99], Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O ultra saf su içinde çözülerek, HCl ile pH 6,5'a ayarlanıp L-sistein eklenerek 1 saat karıştırılmıştır. Teflon kaplı paslanmaz çelik otoklavda 48 saat 180 °C'a ısıtılmıştır. Soğuduktan sonra MoS<sub>2</sub> kompoziti filtrasyon yapılarak su ve etanolle birkaç kez yıkandıktan sonra 24 saat 60 °C'a vakumda kurutulmuştur. PANI sentezi içinde [99] anilin, HCl ve etanol ultra saf suda buz banyosu içinde manyetik karıştırıcıyla dağıtılmıştır. 10 dakikalık karıştırmadan sonra 1 saatlik zaman içinde damla damla (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> eklenmiştir. Polimerizasyon buz banyosunda manyetik karıştırıcı ile 12 saatte tamamlanmıştır. PANI süspansiyonu filtre edilerek su ve etanol ile anilin monomerleri uzaklaşınca kadar (süzüntü renksiz oluncaya kadar) birkaç kez yıkanmıştır. Çökelek vakumda 60 °C'ta 24 saat kurutulmuş ve PANI elde edilmiş. PANI/MoS<sub>2</sub> içinde sentezlenen MoS<sub>2</sub> ultrasonikte HCl içinde dağıtılmış ve PANI hazırlama işlemine başlangıçta eklenmiştir. Bu sefer elde edilen çökelek PANI/MoS<sub>2</sub> kompozitini vermiştir. 1 mg mL<sup>-1</sup> olacak şekilde PANI/MoS<sub>2</sub> kompoziti, dimetilformamid (DMF) içinde dağıtılarak GCE yüzeyine 10 µL olacak şekilde mikrosiringa ile uygulanmıştır. Infrared lamba ile kurutulmuş ve HAuCl<sub>4</sub>'den hazırlanan AuNPs çözeltisine oda sıcaklığında 8 saat daldırılarak AuNPs/ MoS<sub>2</sub>–PANI/ GCE hazırlanmıştır. Bu sensörün hazırlanışının şematik gösterimi ve MoS<sub>2</sub>–PANI kompozitinin SEM ile karakterizasyonu Şekil 3.3.'te verilmiştir.



Şekil 3.3. Elektrokimyasal sensörün hazırlanışının şematik gösterimi

GCE, MoS<sub>2</sub>-PANI/ GCE ve AuNPs/ MoS<sub>2</sub>-PANI/ GCE ile DA tayini yapılarak bu sırayla pik akımlarında artış görülmüştür. AuNPs/ MoS<sub>2</sub> -PANI/ GCE ile DA için doğrusal çalışma aralığı 1 – 500  $\mu\text{M}$  ve tayin limitide 0,1  $\mu\text{M}$  (S/N=3) bulunmuştur. Sensör insan idrar örneklerinde bağıl hata % 2,7 - 4,2 olacak şekilde uygulanmıştır.

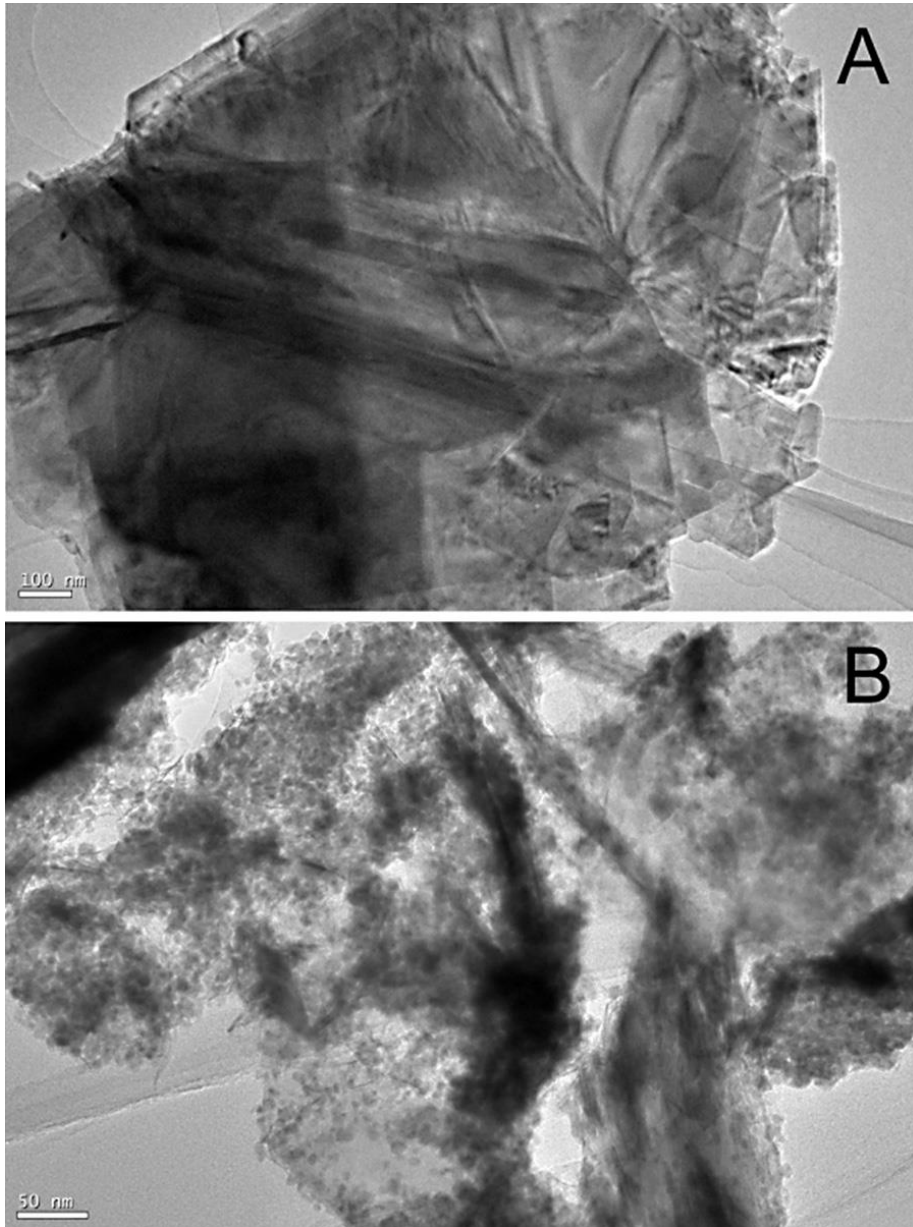
Huang J. ve arkadaşları 2013'te yayınladıkları çalışmada Cu nanoparçacıklarıyla fonksiyonlandıkları MoS<sub>2</sub> nanotabakalarla glikoz tayini yapmışlardır [100]. MoS<sub>2</sub> nanotabakalarında, Cu nanoparçacıkları kimyasal olarak indirgenerek Cu - MoS<sub>2</sub> hibriti hazırlanarak karakterizasyonunu AFM, Raman spektroskopisi, Tem ve XRD ile gerçekleştirmişlerdir. Hazırladıkları sensörün performansını görmek için dönüşümlü voltametri ve amperometrik ölçümlerle alkali ortamda ölçümler almışlardır. Elektrokimyasal ölçümler Cu-MoS<sub>2</sub> hibritin sinerjik etki yaparak glikoz yükseltgenmesinde yüksek duyarlık  $1055 \mu\text{A} \cdot \text{mM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 4 mM 'a kadar doğrusal çalışma yapabilme olanağı sağlamıştır. AFM karakterizasyonunda MoS<sub>2</sub> nanotabakalarının kalınlığı yaklaşık 3,5 nm olarak ölçülmüştür. MoS<sub>2</sub> nanotabakalarının AFM görüntüsü Resim 3.2.'de verilmiştir. MoS<sub>2</sub> tek tabakanın yaklaşık 0,9 – 1,2 nm arasında olduğu bilindiğinden elde edilen MoS<sub>2</sub> nanotabakaların 3 tabakalı olduğu anlaşılmıştır.



Resim 3.2. MoS<sub>2</sub> nanotabakalarının AFM görüntüsü



Huang J. ve arkadaşları 2014’de yayınladıkları çalışmada Ni nanoparçacıklarıyla fonksiyonelleştirerek MoS<sub>2</sub> nanotabakalarla glikoz sensörü hazırlamışlardır [101]. MoS<sub>2</sub> nanotabakalarında, Ni nanoparçacıkları kimyasal olarak indirgenerek Ni nanoparçacık - MoS<sub>2</sub> nanotabaka hibriti hazırlanarak morfoloji ve yapısı TEM, XRD ve XPS ile incelenmiştir. MoS<sub>2</sub> nanotabakaların ve Ni-MoS<sub>2</sub> hibritin TEM görüntüleri Resim 3.3.’te verilmiştir.



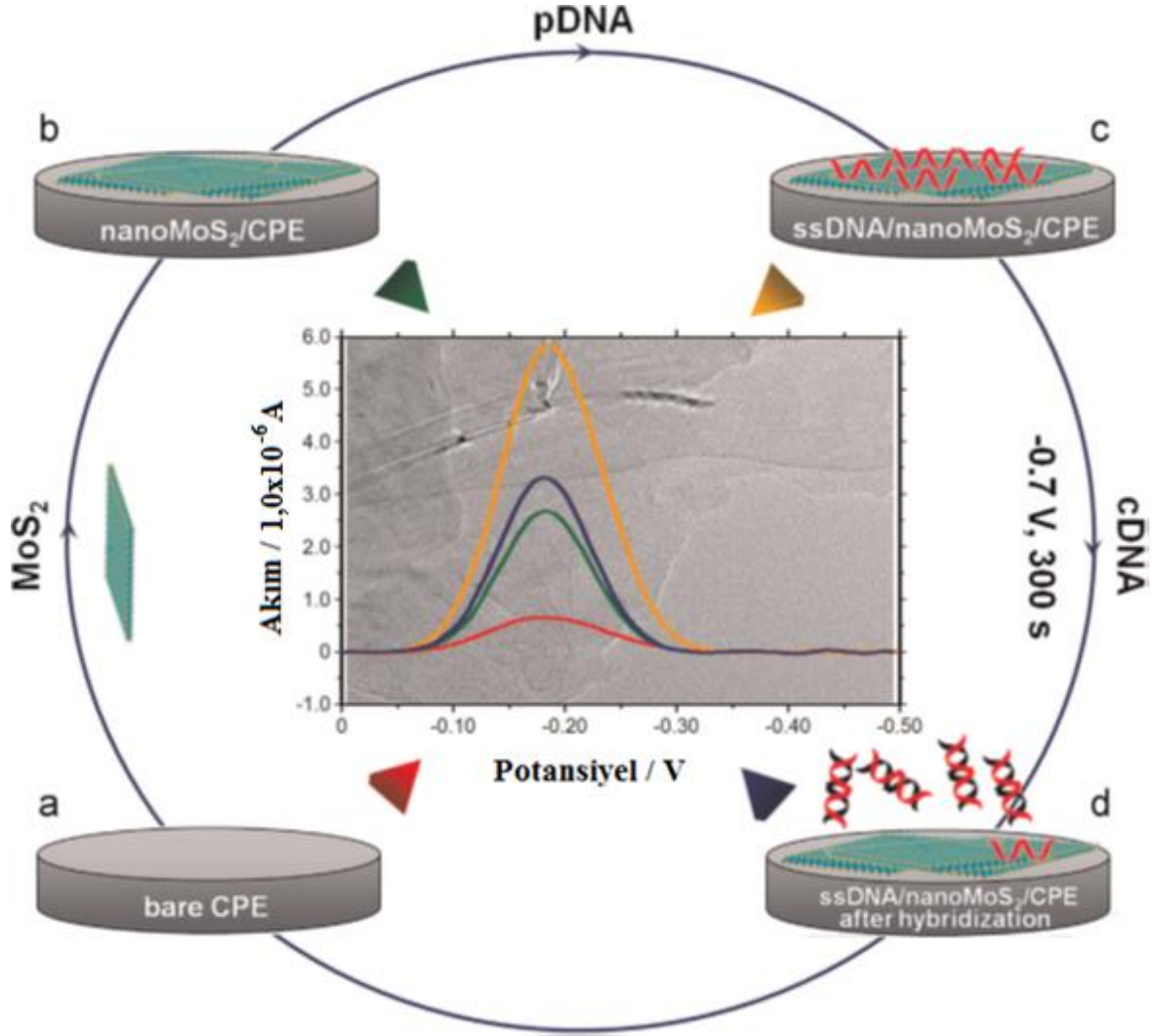
Resim 3.3. (A) MoS<sub>2</sub> nanotabakaların ve (B) Ni- MoS<sub>2</sub> hibritin TEM görüntüleri

MoS<sub>2</sub> nanotabakaları, karışık çözücü (% 45 etanol-su karışımı) ile sıvı faz eksfoliasyonu metoduyla yapılmıştır. Bu çözücü karışımında 8 saat sonikasyona tabi tutulmuş, 3000

rpm’de 20 dakika santrifüjlenerek topaklar uzaklaştırılmıştır. İlk olarak süzöntüdeki çözücü döner buharlaştırıcıyla uzaklaştırılır. Daha sonra hiperakustik metotla etilen glikol içersinde dağıtılmıştır. Elde edilen MoS<sub>2</sub> nanotabakarının kalınlığı yaklaşık olarak 2,9 nm’dir. MoS<sub>2</sub> nanotabakarı – etilen glikol çözeltisine NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O ve NaOH sırasıyla eklenerek manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Ni nanoparçacıklarının MoS<sub>2</sub> nanotabakarı üzerinde indirgenmesi için, manyetik karıştırıcı ile karıştırma sürdürülerek bu karışım yağ banyosunda 60 °C’da 1 saat tutulmuştur. Çökelek halindeki ürün santrifüjlenerek ayrılıp birkaç kez etanolle yıkanmıştır. Ni-MoS<sub>2</sub> hibriti etil alkol ve DI içinde dağıtılarak sonikasyon uygulanmıştır. Bu süspansiyondan GCE yüzeyine 5 µL damlatılmış ve üzerine 2 µL % 5 ‘lik nafyondan Ni-MoS<sub>2</sub> hibriti üzerine dökülmüştür. Elektrot GCE/Ni-MoS<sub>2</sub>/Nafion olarak adlandırılmış ve karşılaştırma için GCE/MoS<sub>2</sub>/Nafion ile GCE/Ni/Nafion elektrotlarında aynı yöntemle hazırlanmıştır. Bu 2 elektrot, GCE/Ni-MoS<sub>2</sub>/Nafion elektrotun gösterdiği yüksek akım değerlerini glikoz için göstermemiştir. Bu durum, elektrokimyasal aktivitenin Ni nanoparçacıklarının MoS<sub>2</sub> nanotabakarı üzerinde daha aktif olduğundan kaynaklandığı sonucu çıkarılmıştır. Geliştirilen nanomateriyalin glikoz için elektrokatalitik aktivitesi dönüşümlü voltametri ve amperometrik ölçümlerle bazik ortamda yapılmıştır. Duyarlık yüksek bir değer olan 1824 µA mM<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>, 4 mM’a kadar doğrusal çalışma yapılmış ve en düşük tayin limiti 0,31 µM olarak tespit edilmiştir. Elektrotun uygulaması insan kan serum örneklerinde yapılarak kanda glikoz tayininde kullanılabileceği kanıtlanmıştır. Bu çalışma, metal nanoparçacıkları - MoS<sub>2</sub> nanotabakarından oluşan hibritlerin katalitik alanda uygulama alanı bulacağını göstermiştir.

Wang X. ve arkadaşları 2015’te yayınladıkları çalışmada ince tabaka MoS<sub>2</sub>’den yüksek duyarlıkta elektrokimyasal DNA sensörü yapmışlardır [102]. DNA için tayin limitini  $1,9 \times 10^{-17}$  M bulmuşlardır. Karbon pasta elektrot (CPE) Yang metoduna göre hazırlanmıştır. Nano MoS<sub>2</sub> için, mekanik ayırma ve lityum interkolasyonu ile karşılaştırılığında hazırlanması basit olan ultrasonik ile eksfoliasyon yöntemi kullanılmıştır. MoS<sub>2</sub>, N,N-dimetilformamid içinde ultrasonik banyoda 22 saat 0,5 g L<sup>-1</sup> ‘lik homojen süspansiyon hazırlanmış ve 20,0 µL süspansiyon CPE yüzeyine damlatılarak havada kurutulmuştur. Bu elektrot nanoMoS<sub>2</sub>/CPE olarak adlandırılmıştır. Daha sonra elektrot yüzeyine immobilizasyon yapmak amacıyla  $1,0 \times 10^{-6}$  M pDNA içeren pH=7,0 tampon çözeltisinden 20,0 µL damlatılarak havada kurumaya bırakılıyor. İmmobilize olmamış oligonükleotitleri uzaklaştırmak için ultrasaf su ile yıkama yapılıyor. Sonrasında

20,0  $\mu\text{L}$  hibrit çözeltisi damlatılarak kurutulmuştur. Elektrot yüzeyindeki serbest DNA'ları uzaklaştırmak içinde  $-0,7\text{ V}$ 'da 300 s tutularak % 0,2 'lik sodyum dodesil sülfat (SDS) çözeltisiyle yıkanmıştır. Bu sürecin şematik gösterimi Şekil 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.4. Elektrokimyasal DNA sensörünün hazırlanmasının şematik gösterimi

DNA için yeni, seçici ve duyarlı elektrokimyasal platform hazırlanması nanoMoS<sub>2</sub>'ün yüksek elektrokimyasal aktivitesinden kaynaklanmaktadır. Gelecekte MoS<sub>2</sub>'ün uygulamaları, hedef biyomoleküller için artacağı öngörülmektedir.

Zülfikar Temoçin 2013'te yayınladığı çalışmada GCE'ü bazik ortamda elektrokimyasal metotla hazırlayarak diferansiyel puls voltametrisi tekniği ile DA, AA ve UA'yı elektrokimyasal olarak tayin etmiştir [103]. GCE alümina ile parlatılıp, su ve etanolde 5'er dakikalık sonikasyona tabi tutulmuştur. Elektrot 0,5 M NaOH içinde 0,00'dan + 0,90V

aralığında  $30 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında dönüşümlü voltametri ile 40 döngü alınıyor. İlk 5 döngüde akım kademeli olarak azalıyor. Daha sonra akım artıyor. Bu farklı davranış GCE 'un bazik ortamda yeni bir elektrot yüzeyinin oluşmasından kaynaklandığı ile açıklanmıştır. Bu farklı elektrot yüzeyi karbonil, karboksil ve hidroksil radikal türlerini yüzeyde bulundurduğu yönünde T.Nagaoka ve T.Yoshino tarafından 1986'da rapor edilmiştir [104]. GCE yüzeyindeki karbonil ve hidroksil grupları Raman spektroskopisi kullanılarak 1999 yılında Ray III ve McCreery tarafından karakterize edilmiştir [105]. Elektrot, su ve pH=7,0 tamponuyla yıkanarak hazır hale getirilmiştir. Eş zamanlı tayinde AA ve DA arasında 165 mV, DA ve UA arasında 135 mV, AA ve UA arasında 300 mV'luk bir pik ayırımı sağlamıştır. Bu potansiyel farkları ayrı ayrı veya eş zamanlı tayin için yeterlidir. DPV oksidasyon pik akımı doğrusal çalışma aralığı DA, AA ve UA için sırasıyla 3-30  $\mu\text{M}$ , 25-300  $\mu\text{M}$  ve 5-70  $\mu\text{M}$ , korelasyon katsayısı da 0,994; 0,998; 0,996 olarak bulunmuştur. Tayin limiti ( $S/N=3$ ) DA, AA ve UA için yine sırasıyla 2,67; 23,38 ve 4,70  $\mu\text{M}$  tespit edilmiştir. Girişim etkisinin gözlenmesi için de 200  $\mu\text{M}$  NaCl, 150  $\mu\text{M}$   $\text{MgCl}_2$ , 150  $\mu\text{M}$   $\text{CaCl}_2$ , 75  $\mu\text{M}$  sitrik asit, 50  $\mu\text{M}$  glikoz ortamında tayin yapılmış ve yaklaşık % 5'lik hata ile sonuç bulunmuştur. Elektrodun uygulaması ise DA ve UA için kan serumunda ve idrar numunelerinde, AA için de multivitamin tabletlerde tayin gerçekleştirilmiştir.

Wang C. ve arkadaşları 2014'de yayınladıkları çalışmada indirgenmiş grafen oksit ve Au nanoparçacıklarıyla AA, DA ve UA'nın eş zamanlı tayini için elektrokimyasal sensör yapmışlardır [106]. Hummers metoduyla hazırlanan GO temizlenen GCE yüzeyine 10  $\mu\text{L}$  olacak şekilde damlatılarak 70  $^{\circ}\text{C}$ 'da kurutulmuştur. GO'in elektrokimyasal indirgenmesi sabit potansiyelde (-0,9V'da) 1000 s pH=4,2 de gerçekleştirilmiştir. Au nanoparçacıkları,  $\text{HAuCl}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$  çözeltisinde sabit potansiyelde (-0,2 V'da) elektrokimyasal biriktirme yöntemiyle indirgenmiş grafen oksite (RGO) tutturulmuştur. Karşılaştırma yapılması için Au/GCE ve RGO/GCE 'lar aynı metotla hazırlanmıştır. Au/ RGO/GCE ile AA, DA ve UA için duyarlı ve seçici tayin yapılmıştır. Eş zamanlı tayinde ( $S/N=3$ ) tayin limiti AA, DA ve UA için sırasıyla  $5,1 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $1,4 \times 10^{-6} \text{ M}$  ve  $1,8 \times 10^{-6} \text{ M}$  olarak bulunmuştur. Uygulaması, kobay fare serumunda yapılmıştır.

Li J. ve Zhang X. 2012'de yayınladıkları çalışmada nano yapıda poly(aspartik asit) polimer filmiyle altın nano parçacıkları birleştirilerek modifiye elektrot yapmışlar ve eş zamanlı olarak dopamin, askorbik asit ve ürik asit tayinini gerçekleştirmişlerdir [107]. Camsı

karbon elektrot  $10^{-3}$  M aspartik asit içerisinde -1,5 V ile 2,0 V arasında  $100 \text{ mV.s}^{-1}$  'lik tarama hızıyla 30 döngü alınarak elektrot yüzeyinde polyaspartik asit filmi oluşturulmuştur. Anodik ve katodik pik akımları kademeli olarak artmış, buda camı karbon elektrot yüzeyinde elektroaktif tabakanın büyüdüğünü göstermiştir. 8. döngüde pik akımlarındaki büyüme dengeye ulaşmıştır, bu da polimerizasyonun doyumluğa ulaştığını göstermiştir. Daha sonra bu elektrot yıkanarak içinde  $0,4 \text{ g L}^{-1}$   $\text{HAuCl}_4$  olan  $0,1 \text{ M KNO}_3$  çözeltisine daldırılarak -0,2 Volta 60 s tutularak elektrokaplama yapılmıştır. Son olarak PAA-nano Au / GCE 'u aktive etmek için -0,5 V'tan 1,0 Volta kadar  $100 \text{ mV s}^{-1}$  lik tarama hızıyla pH=6,5 fosfat tamponunda kararlı voltamogramlar verinceye kadar dönüşümlü voltametri ile taranmıştır.  $100,0 \text{ }\mu\text{M UA}$ ,  $50,0 \text{ }\mu\text{M DA}$  ve  $250,0 \text{ }\mu\text{M AA}$  bulunan hücrede  $100 \text{ mV.s}^{-1}$  lik tarama hızı ile pH=6,5 tampon çözeltisinde 0,6 V ile -0,2 V arasında dönüşümlü voltametri alınarak GCE, Nano-Au/GCE, PAA/GCE ve PAA-nano Au/GCE karşılaştırılmıştır. Katalitik etkinlik sıralaması, PAA-nano Au/GCE > GCE > Nano-Au/GCE > PAA/GCE olarak gözlenmiştir. Pik ayrımı PAA-nano Au/GCE ile mümkün olmuştur. Film kalınlığını optimize etmek için 15 döngünün yeterli olduğu, sonrasında pik akımlarında düşme başlamasıyla belirlenmiştir. PAA-nano Au/GCE taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile karakterize edilmiştir. Doğrusal çalışma aralığı DA için  $5,0 \times 10^{-7} - 1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ , AA için  $5,0 \times 10^{-6} - 2,0 \times 10^{-3} \text{ M}$  ve UA içinde  $5,0 \times 10^{-6} - 1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$  bulunmuştur. Gözlenebilme sınırı DA, AA ve UA için sırasıyla  $6,5 \times 10^{-8} \text{ M}$ ,  $5,6 \times 10^{-7} \text{ M}$  ve  $3,0 \times 10^{-7} \text{ M}$  (S/N=3) olarak verilmiştir. Girişim etkisi  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ , L-glutamik asit, tartarik asit, sitrik asit, glikoz, etanol ve aseton için incelenmiştir. Elektrotun pratikte uygulaması da buzağı serumu ve buzağı cenin serumunda DA, AA ve UA tayini yapılarak gerçekleştirilmiştir.

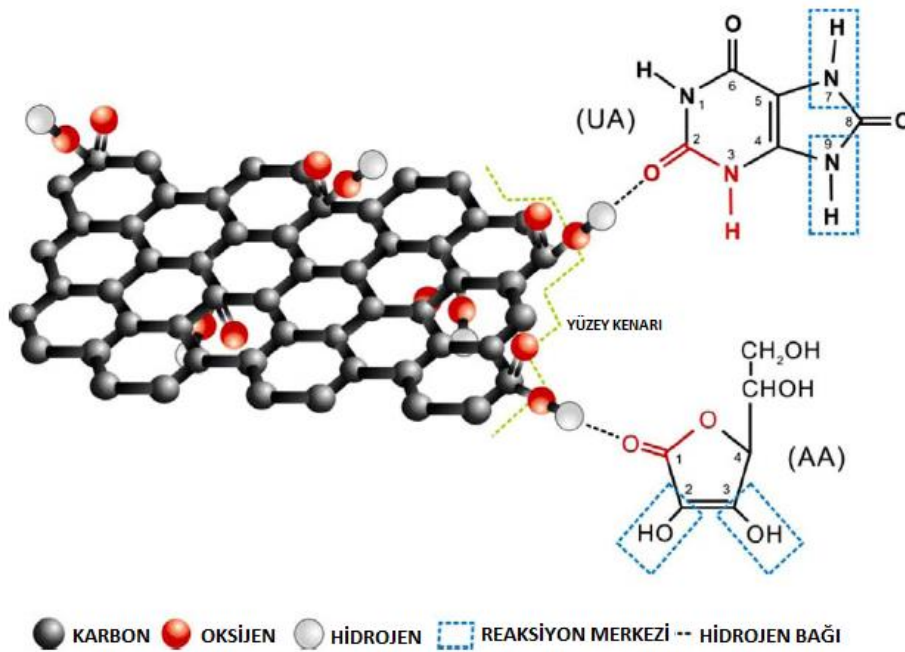
Si P., Chen H., Kannan P. ve Kim D.H. 2011'de yayınladıkları çalışmada polypirrol ve grafen kompozitinden modifiye elektrot yaparak seçici ve duyarlı DA tayinini gerçekleştirmişlerdir [108]. Grafen oksit (GO) Hummers metodunun küçük bir modifikasyonu ile sentezlenmiştir. Yükseltgen grafit % 10 'luk HCl ile sonra da ultra saf su ile yıkanarak vakumda kurutulmuş ve saf GO elde edilmiştir. GO oda sıcaklığında ultrasonikte 1 saat eksfoliyasyon edilerek GO 'in homojen kolloidal çözeltisi hazırlanarak  $0,1 \text{ M}$  pirol monomeri  $0,1 \text{ M}$  sodyum dodesilsülfat (SDS) içeren  $10 \text{ mg mL}^{-1}$  GO çözeltisinde ultrasonikte 15 dakika dağıtılmıştır. Bu karışım çözeltisinde camı karbon elektroda -0,2 V'tan +0,8V 'a kadar  $20 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında 5 döngü uygulanarak dönüşümlü voltametri ile PPy/GO kompozit filmi elektrot yüzeyinde oluşturulmuştur. Daha sonra PPy

/ GO-modifiye GCE nitrojenle doydurulmuş 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde -0,1 V'tan -1,0V 'a 50 mV s<sup>-1</sup> 'lik tarama hızıyla 5 döngü CV alınarak PPy / eRGO kompozit filmi elde edilmiştir. Karşılaştırma için PPy film-modifiye elektrot aynı polimerizasyon metodu ile 0,1 M pirol ve 0,1 M SDS içeren sulu çözeltide hazırlanmıştır. Bütün elektrokimyasal çalışmalar 0,1 M PBS (pH=7,4) tamponunda ve oda sıcaklığında yapılmıştır. PPy-modifiye elektrotla da pik ayrımını gerçekleştirirken PPy/eRGO-modifiye elektrotla sadece pikler ayrılmamıştır. Aynı zamanda voltametrik yükseltgenme akımı 3 bileşik içinde artış göstermiştir (özellikle DA için). PPy/eRGO-modifiye elektrotla DA için DPV ile doğrusal çalışma aralığı 0,1 – 150 µM, tayin limiti de 23 nM (S/N= 3) olarak bulunmuştur. Uygulanabilirlik, insan kan serumunda DA tayini başarıyla yapılmıştır.

Zheng, Zhou, Ji, Lin ve Lin (2013) camısı karbon elektrodu poly(4-aminobütrik asit) (P-4-ABA) ile modifiye ederek askorbik asit, dopamin ve ürik asitin eş zamanlı tayininde kullanmışlardır [109]. Camısı karbon elektrodu elektrokimyasal olarak temizlemek için -0,20 ile 1,50 V arasında 0,5 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içinde kararlı dönüşüm voltamogramları verinceye kadar dönüşümlü voltametri ile CV almışlardır. 0,025 mol L<sup>-1</sup> 4-ABA ve 0,2 mol L<sup>-1</sup> fosfat tamponunda (PP pH=5,0) -0,5 V -- 2,2 V arasında 100 mV.s<sup>-1</sup> tarama hızında 12 döngü alarak elektropolimerizasyonla P-4-ABA / GCE 'u hazırlamışlardır. pH=4,5 PP tampon çözeltisinde pik ayrımını gerçekleştirmişler ve yine aynı pH 'da AA, DA ve UA 'yı eş zamanlı tayin etmişlerdir. Optimum koşullar altında doğrusal çalışma aralıkları, AA için 20,0 – 800,0 µmol L<sup>-1</sup>, DA için 5,0 – 100,0 µmol.L<sup>-1</sup> ve UA içinde 1,0 – 80,0 µmol.L<sup>-1</sup>, tayin limitleri de sırasıyla 5,0 µmol.L<sup>-1</sup>, 1,0 µmol.L<sup>-1</sup> ve 0,5 µmol.L<sup>-1</sup> (S/N=3) olarak bulunmuştur. Hazırladıkları elektrotları, insan idrarında AA, DA ve UA tayininde kullanmışlardır.

Chang J.L. ve arkadaşları 2010 yılında yayınladıkları çalışmada ürik asit ve askorbik asit için voltametrik pik ayrımını nanotabaka grafitoksitle (GO) modifiye ettikleri karbon elektrotla gerçekleştirmişlerdir [110]. GO yüzeyindeki oksijen içeren fonksiyonlu grupları uzaklaştırarak mikrodalga destekli hidrotermal eliminasyon metodu geliştirmişlerdir. GO yüzeyinin kenarında bulunan oksijenli grupların yoğunluğunu mikrodalgada uygulanan sıcaklığı ayarlayarak kolayca kontrol altına almışlardır. GO 'in elektrokataliz etkisinin yüzeyin kenarında bulunan oksijenli gruplarla UA ve AA 'nın elektrokimyasal etkileşmesiyle gerçekleştiğini önermişlerdir. Bu önerdikleri mekanizma Şekil 3.5.'te gösterilmiştir. 0,1 M fosfat tamponunda (pH=7,4 PBS) elektrokimyasal çalışmaları

yürütürerek 100 nm kalınlığındaki nanografıt plakalar (Angstrom Materials LLC, USA) ham materyal olarak kullanılmıştır. Hummers metoduyla elde edilen GO çözeltisi oda sıcaklığından 125 °C ve 200 °C'a kadar yükseltilerek bu sıcaklıklarda hava akışında 5 dakika tutulmuştur. Bu elektrotları G125 ve G200 olarak adlandırmışlardır. Oksijenli grupların uzaklaştığını raman spektroskopisi ile kanıtlayarak doğrusal taramalı voltametrıde 1 mM AA ile 500  $\mu$ M UA'ı 2mV s<sup>-1</sup> tarama hızında GO-SPCE, G125-SPCE ve G200-SPCE 'de pik ayırımıını gerekleştirmışlerdir. Bu sıralamayla da piklerin akım şiddetinde ve pik ayırımıında gelişme sağlamışlardır.



şekil 3.5. GO'da UA ve AA duyarlılığı ile gerçekleştirilen voltametrik pik ayırımıının önerilen mekanizmasının şekilsel gösterimi

Lin X. ve Li Y. 2006'da yayınladıkları çalışmada 5-hidroksi triptofan (5-HTP) ile camısı karbon elektrodu tek tabakalı kovalent modifikasyonunu gerçekleştirerek ürik asit ve askorbik asiti birlikte tayin etmişlerdir [111]. 0,1 M PBS (pH=7.0) -1,7 V ile 1,8 V aralığında 20 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında 1,0 mM 5-HTP ve 10 mM LiClO<sub>4</sub> varken dönüşümlü voltametri ile camısı karbon elektrodu kaplamışlardır. Optimum döngü sayısını 6 olarak tespit etmişlerdir. 5-HTP molekölü karbon yüzeye tek tabaka olarak kaplanarak elektrot yüzeyindeki fiziksel adsorpsiyonları uzaklaştırmak içinde 5 dakika ultra saf su içinde ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Aynı işlemler 5-hidroksitriptamine (5-HT) ve triptofan (TRP) içinde tekrarlanmıştır. Hazırlanan elektrotlar 0,1 M PBS (pH=7,0) de buzdolabında

(+4 °C) kullanılıncaya kadar saklanmıştır. Deneyden önce elektrot yüzeyini temizlemek ve kararlılığı sağlamak için 0,1 M PBS 'de 0 – 0,8 V aralığında 25 döngü alarak elektrodu yenileyerek, aktif hale getirmişlerdir. Çalışmada Pt tel karşıt elektrot, doymuş kalomel elektrotta referans elektrot olarak kullanılmıştır. UA ve AA'ın yükseltgenmesindeki elektrokatalitik etkinliği UA için: 5-HT / GCE > 5-HTP / GCE > TRP / GCE ve AA için de: 5-HT / GCE = 5-HTP / GCE > TRP / GCE olarak bulmuşlardır. UA için doğrusal çalışma aralığını  $5,0 \times 10^{-7}$  M –  $1,1 \times 10^{-5}$  M ve tayin limitini  $2,8 \times 10^{-7}$  M, AA için doğrusal çalışma aralığını  $5,0 \times 10^{-6}$  M –  $1,0 \times 10^{-4}$  M ve tayin limitini  $4,2 \times 10^{-6}$  M olarak tespit etmişlerdir. Bu elektrotla insan idrar örneklerinde UA ve AA miktarını başarılı bir şekilde tayin etmişlerdir.

Lin L. ve arkadaşları 2008'de yayınladıkları çalışmada camsı karbon elektrodu poly(Evans Blue) ile modifiye ederek dopamin, askorbik asit ve ürik asit'i eş zamanlı tayin etmişlerdir [112]. Camsı karbon elektrodu elektrokimyasal olarak aktif hale getirmek için dönüşümlü voltametri ile -0,2 V ile 1,8 V aralığında PBS (pH=9) 'da  $1000 \text{ mV s}^{-1}$  'lık tarama hızında 40 kez döngüsü alınmıştır. Modifiye elektrodu hazırlamak içinde 1 mM Evans Blue kullanılarak aynı şartlarda dönüşümlü voltametri uygulanmıştır. 200  $\mu\text{M}$  AA, 60  $\mu\text{M}$  DA ve 20  $\mu\text{M}$  UA derişimlerinde pH=4,5 PBS tamponunda işlem görmemiş camsı karbon elektrot, aktif hale getirilmiş camsı karbon elektrot ve modifiye elektrot  $100 \text{ mV s}^{-1}$  'lık tarama hızında dönüşümlü voltamogramları alınarak karşılaştırılmış ve modifiye ettikleri elektrotla AA, DA ve UA'nın yükseltgenme piklerini ayırmayı başarmışlardır. Eş zamanlı tayinleride pH= 4,5 PBS tamponunda gerçekleştirmişlerdir. Ortamda 15  $\mu\text{M}$  DA, 100  $\mu\text{M}$  AA ve 10  $\mu\text{M}$  UA varken  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , nişasta, sitrik asit, sistein, lizin ve glikoz için girişim etkisini inceleyerek tolerans seviyelerini vermişlerdir. pH= 4,5 Fosfat tamponunda dopamin için doğrusal çalışma aralığını  $1,0 \times 10^{-6}$  M ile  $3,0 \times 10^{-5}$  M ve tayin limitinide  $2,5 \times 10^{-7}$  M olarak bulmuşlardır. İnsan idrarında da (pH= 4,5 tamponunda) DA, AA ve UA tayini gerçekleştirmişlerdir.

Deletioğlu D. 2012'de sunduğu çalışmasında [113] indol-3-karboksaldehit poliakrilamit schiff bazı-camsı karbon (PAISBGC) ve indol-3-karboksaldehit-camsı karbon (In3KGC) modifiye elektrotları hazırlamıştır. Hazırlanan iki modifiye yüzey askorbik asit, ürik asit ve dopaminin birlikte oldukları durumlarda diferansiyel puls voltametriyle yapılan tayininlerdeki girişimleri gidermek için kullanmıştır. In3KGC elektrot ile askorbik asit varlığında dopamin ve ürik asit tayini için ve PAISBGC elektrot ile askorbik asit ve ürik



asit varlığında dopaminin tayini için yöntem geliştirmiştir. Geliştirdikleri yöntemi, dopamin tayini için ticari bir ilaç formülasyonu ve ürik asit için idrar numunelerinde uygulamışlardır.

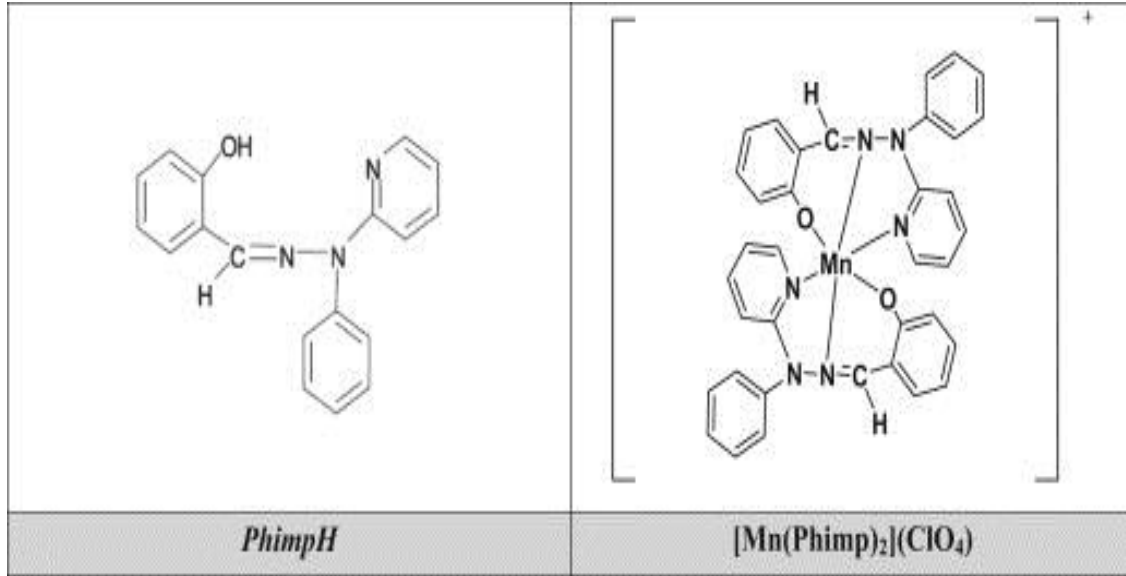
Balamurugan A. ve Chen S.M. 2007’de yayınladıkları çalışmada elektrokimyasal polimerizasyon tekniğiyle camsı karbon elektrodu poly(3,4-etilendioksitiofen-ko-(5-amino-2-naftalinsülfonik asit)) (PEDOT-PANS) ile modifiye ederek askorbik asit ve ürik asit bulunan ortamda dopamin tayini yapmışlardır [114]. Elektrot yüzeyini SEM ile karakterize etmişlerdir. Bu modifiye elektrodun elektrokimyasal özelliklerinin monomer yükseltgenme potansiyeli, pH gibi deney koşullarına çok fazla bağlı olduğu gözlemlenmiştir. PEDOT suda az çözünerek, yüksek pozitif potansiyelde yükseltgenmektedir. Bundan dolayı EDOT (3,4-etilendioksitiofen) ve ANS (5-amino-2-naftalinsülfonik asit) kopolimeri yapmışlar. Bu elektropolimerizasyon elektrotun kararlılığını ve daha düzgün olmasını sağlamıştır. Bu çalışmada çözelti pH’ı (pH=5,0 asetat tamponu) modifiye elektrotun elektrokimyasal davranışını belirlemektedir. Camsı karbon elektrotu 0,2 M HNO<sub>3</sub> çözeltisinde 1 mM ANS ve 0,01 M EDOT ilave edip, -0,45 V ile 1,0 V arasında 100 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında 725 s dönüşümlü voltametriyle CV olarak PEDOT-PANS filmi ile kaplamışlardır. Doğrusal tarama voltametrisi kullanılarak PEDOT-PANS film modifikasyonu yapılan elektrot ile dopamin (DA) tayini yapmışlardır. Asetat tamponunda (pH=5) doğrusal çalışma aralığını 2,0x10<sup>-6</sup> M – 8x10<sup>-6</sup> M ve gözlenebilir sınırları da 5x10<sup>-7</sup> M olarak bulmuşlardır. Doğrusal taramalı voltametri ile PEDOT-PANS film modifiye elektrotla asetat tamponunda (pH=5) 1 mM AA, 1 µM UA varken 3 farklı DA derişiminde (1, 2, 3 µM) pikleri ayırabilmişlerdir.

Mukdasai S. ve arkadaşları 2014’de yayınladıkları çalışma da yeni bir nanomateryal olan gözenekli grafitlenmiş karbon (CM) ve çok tabakalı karbon nanotüple (MWCNTs) GCE’u modifiye ederek askorbik asit ve ürik asitin eş zamanlı tayininde kullanmışlardır [115]. Modifiye elektrotlar sırasıyla CM/GCE ve MWCNTs /GCE olarak adlandırılmıştır. Elektrotların yüzey karakterizasyonu taramalı elektron mikroskobu (SEM), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve dönüşümlü voltametri (CV) ile yapılmıştır. Modifiye elektrotları hazırlamak için GCE’ler parlatılmış, 5’er dakika suda ve etanolde ultrasonikte bekletilmiş. 1 mg MWCNTs ve 5 mg CM 1 ml N,N-dimethylformamide (DMF)’de dağıtılarak MWCNTs için 30 dakika, CM için 16 saat homojen süspansiyon sağlanana kadar ultrasonik banyoda tutulmuştur. Daha sonra

temizlenmiş, parlatılmış GCE'ye 4 µl MWCNTs ve CM dispersiyonlarından damlatılmış ve oda sıcaklığında tutularak MWCNTs/GCE ve CM/GCE hazırlanmıştır. Son olarak modifiye elektrotları elektrokimyasal olarak temizlemek için -1000mV'dan 1000mV'a kadar 500mVs<sup>-1</sup> tarama hızında fosfat tampon çözeltisinde (pH=4) adsorplanmış analitler uzaklaşmaya kadar yani kararlı voltamogramlar verinceye kadar dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. CM/GCE elektrokimyasal performansı MWCNTs /GCE'den daha üstün bulunmuştur. CM/GCE'den oksidasyon pik akımlarından elde edilen doğrusal çalışma aralığı AA için 0,195 – 4,04 mM ( $R^2 = 0,997$ ) ve UA için 0,094 – 1,90 mM ( $R^2 = 0,997$ ), gözlenebilme sınırları AA için (S/N=3) 0,39 µM ve UA için 0,15 µM olarak bulunmuştur.

Pakapongpan S. ve arkadaşları 2014'de yayınladıkları çalışmada grafen (Gr) /Bakır (II) ftalasiyanin-tetrasülfonik asitin tetrasodyum tuzu (CuPc)/Polyanilin(PANI) nanokompozitini bir elektrokimyasal sensör platformu olarak geliştirmişlerdir [50]. Hazırlanan kompozit modifiye elektrot (SPE) olarak adlandırılmıştır. Bakır ftalosiyanin, grafen tabakalara immobilize edilmiştir. CuPc/ Grafen, PANI matrikse gömülerek korunmuştur. Gr/CuPc/PANI nanokompoziti, taramalı elektron mikroskobu (SEM), UV-Vis spektroskopisi, dönüşümlü voltametri (CV) ve amperik olarak karakterize edilmiştir. Hazırlanan elektrot, DA ve UA varlığında AA tayini için kullanılmıştır. AA için iyi bir elektrokatalitik özellik göstererek, yüksek kararlılık ve tekrarlanabilirlik vermiştir. Doğrusal çalışma aralığı  $5 \times 10^{-7}$  -  $12 \times 10^{-5}$ , gözlenebilme sınırı  $6,3 \times 10^{-8}$  M (S/N= 3) ve duyarlık 24,46 µA mM<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Gerçek numune olarak Vitamin C tabletlerinde 3 numune için AA analizi yapılarak geri kazanım (recovery) 99,1-116% olarak tespit edilmiştir.

Leonardia S.G. ve arkadaşları 2014'de yayınladıkları çalışmada PhimpH'den [Mn(Phimp)<sub>2</sub>] (ClO<sub>4</sub>) kompleksi sentezleyerek askorbik asit için elektrokimyasal bir sensör geliştirmişlerdir [116]. Bu sentezin şematik gösterimi aşağıdaki Şekil 3.6.'da verilmiştir.



Şekil 3.6. PhimpH ligandı ve  $[Mn(Phimp)_2]^+$  kompleksinin şematik gösterimi

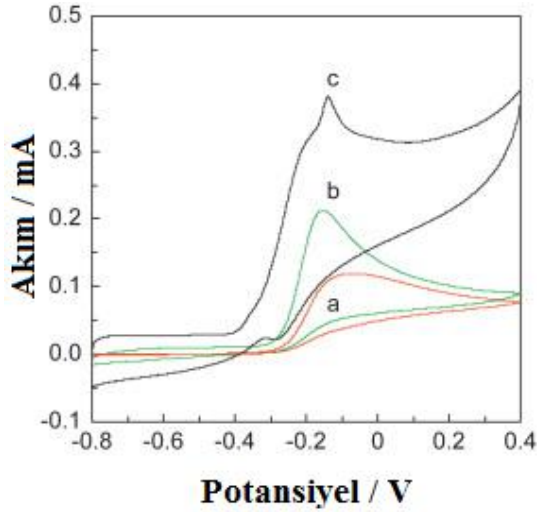
$[Mn(Phimp)_2] (ClO_4)$  kompleksiyle altın kompakt diskler modifiye edilerek askorbik asit (AA)'ın elektrokimyasal tayininde kullanılmıştır. Mn(III) kompleks tabakası için elektrokatalitik etkinlik gözlenmiştir. AA için yükseltgenme potansiyelini düşürerek, pik akımı artışı sağlanmıştır. Mn(III) kompleksi, nafion çözeltisiyle (% 5 (w/w) etanolde) uygun oranlarda Nafion/Mn(III) kompleks kompoziti (1:1) hazırlanarak, ince film oluşturacak şekilde altın disk elektrota (G-C.Ds) uygulanmıştır. Elektrot oda sıcaklığında kurutularak, dönüşümlü voltametri ile 0,1 M KCl ortamında çalışılmıştır.

Zhang X. ve arkadaşları 2014 yılında yayınladıkları çalışmada  $NiCoO_2$  nanoparçacıkları ile desteklenmiş karbon elektrotla askorbik asit için elektrokimyasal biyosensör hazırlamışlardır [117]. Modifiye edilmiş GCE ile DA ve UA ortamında AA için seçici tayin gerçekleştirmişlerdir. Modifikasyon damlatarak kaplama yöntemiyle yapılmıştır. Bu elektrokimyasal sensörle, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) çalışılmıştır. Modifiye elektrotla AA için doğrusal çalışma aralığı  $1,0 \times 10^{-5} \text{ M} - 2,63 \times 10^{-3} \text{ M}$  ( $R^2 = 0,9929$ ), gözlenebilirlik sınırı  $0,5 \mu\text{M}$  ( $S/N = 3$ ) olarak tespit edilmiştir.  $NiCoO_2/C$  TEM ile karakterize edilmiştir.  $NiCoO_2/C$  modifiye GCE ile -0,20 V potansiyel uygulanarak 85 mM PBS + 5 mM KOH (pH=12,0)'de amperometrik teknik ile çalışma yapılmıştır. Bu çalışmanın literatürdeki farklı elektrot materyalleriyle karşılaştırılması Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. NiCoO<sub>2</sub>/C modifiye GCE sensörün yayınlanmış bazı AA sensörleriyle karşılaştırılması

| Elektrot Materyali                 | Uygulanan Potansiyel (mV) | Doğrusal Çalışma Aralığı (mM) | LOD (μM) | Duyarlık (μA mM <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> ) | Referans               |
|------------------------------------|---------------------------|-------------------------------|----------|--------------------------------------------------|------------------------|
| Au-PANI-GCE                        | -200                      | 0,01-12                       | 8,2      | 25,69                                            | Zhang ve ark. (2013b)  |
| OPPy-PdNPs/Au                      | 0                         | 0,001-0,52                    | 1        | 570                                              | Shi ve ark. (2012)     |
| CoPc-MWNTs/GC                      | 190                       | 0,01-2,6                      | 1,0      | 444,2                                            | Zuo ve ark. (2012)     |
| CuNPs/c-MWCNT/PANI /Au             | 400                       | 0,005-0,6                     | 1,0      | 500                                              | Chauhan ve ark. (2011) |
| La-MWCNTs modifiye GCE             | 80                        | 4×10 <sup>-4</sup> -0,71      | 0,14     | 283,3                                            | Zhang ve ark. (2012)   |
| Ni folye                           | 200                       | 0,57-5,68                     | –        | 169                                              | Weng ve Hsiao (2011)   |
| Ni–Pt alaşımı                      | 200                       | 0,57-5,68                     | –        | 333                                              | Weng ve ark. (2011)    |
| Graphene/Pt-modifiye GCE           | 200                       | 1,5×10 <sup>-4</sup> -0,034   | 0,15     | 1761,5                                           | Sun ve ark. (2011)     |
| PdNPs-GO/GCE                       | 100                       | 0,02-2,28                     | –        | 6,148                                            | Wu ve ark. (2012)      |
| Pd NWs/GCE                         | 0                         | 0,025-0,9                     | 0,2      | 166,5                                            | Wen ve ark. (2010)     |
| PdNi/C modifiye GCE                | -50                       | 0,01-1,80                     | 0,5      | 760,6                                            | Zhang ve ark. (2013c)  |
| NiCoO <sub>2</sub> /C modifiye GCE | -200                      | 0,02-2,41                     | 0,5      | 549,3                                            | Zhang ve ark. (2014)   |

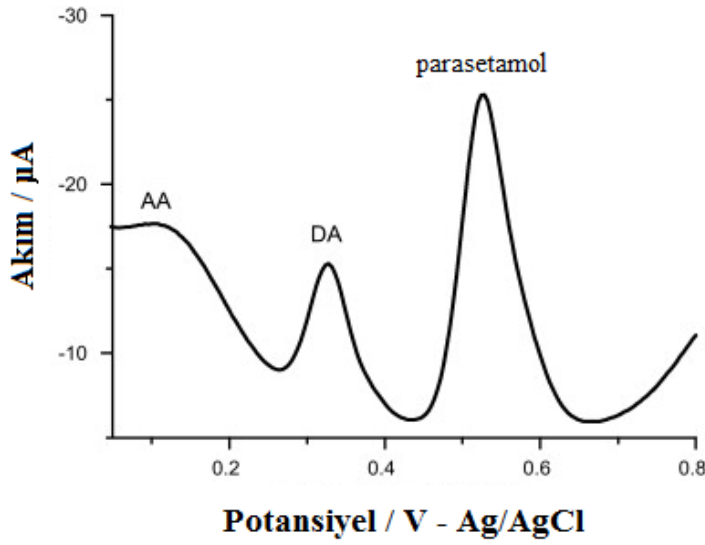
Zhang X. ve arkadaşları 2013’de yayınladıkları çalışmada PdNi nanoparçacıkları ile desteklenmiş karbon elektrotla (PdNi/C) askorbik asit için elektrokimyasal biyosensör hazırlamışlardır [118]. Bu elektrot sentetik yeni bir yolla sentezlenmiştir. Yüzeyi geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve X-ışını kırınım cihazı (XRD) ile karakterize edilmiştir. Metalik içerik (Pd+Ni) % 10 (w/w)’luk homojen olarak karbon siyahında % 90 dağıtılmıştır. PdNi/C modifiye GCE, AA yükseltgenmesinde Pd/C ile modifiye edilmiş GCE ile karşılaştırılarak, daha iyi bir katalitik aktivite göstermiş ve elde edilen voltamogramlar Şekil 3.7.’de verilmiştir.



Şekil 3.7. 10 mM AA için Dönüşümlü Voltamogramları (a) GCE, (b) Pd/C modifiye (GCE), (c) PdNi/C modifiye GCE, 50 mM KOH + 50 mM PBS içinde, tarama hızı: 20 mV s<sup>-1</sup>

Hazırlanan biyosensörle AA için doğrusal çalışma aralığı  $1,0 \times 10^{-5}$  M –  $1,8 \times 10^{-3}$  ( $R^2=0,9973$ ) gözlenebilirlik sınırı  $0,5 \mu\text{M}$  ( $S/N=3$ ) olarak ölçülmüştür. Çalışmada Pd/C modifiye elektrotlar için nikelin sinerjik etkisi gözlenmiştir. PdNi/C modifiye elektrotta AA için analitik performansda güçlü elektrokatalitik etki, yüksek duyarlılık, kararlılık ve özgünlük sağlanmıştır.

Fan Y. ve arkadaşları 2011’de yayınladıkları çalışmada Nafion/TiO<sub>2</sub> –Grafen ile modifiye edilmiş camı karbon elektrotla parasetamolün voltametrik tayini ve elektrokimyasal davranışını incelemiştir [119]. Hazırladıkları TiO<sub>2</sub>-Gr nanokompoziti, % 2,5 (v/v) nafyon içeren dimetilformamid (DMF) içinde homojen bir süspansiyon ( $1 \text{ mg mL}^{-1}$ ) olana kadar 1 saat ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Temizlenen GCE yüzeyine  $5 \mu\text{L}$  süspansiyon damlatılarak oda sıcaklığında kurutulmuştur. Hazırlanan elektrot Nafion/TiO<sub>2</sub>-Gr/GCE olarak adlandırılmıştır. Parasetamolün voltametrik tayininde DPV yöntemi kullanılarak gözlenebilirlik sınırı  $2,1 \times 10^{-7}$  M, doğrusal çalışma aralığı 1-100  $\mu\text{M}$ ’dır. Modifiye elektrot yapımında çözücü ajanı olarak kullanılan nafyon kaplamayı zehirler yani, yüzeye başka tutunma olmasını engeller. AA ve DA bulunan ortamda pH= 7 PBS tamponunda girişim engellenerek seçici olarak parasetamol tayini gerçekleştirilmiş ve Şekil 3.8.’de verilmiştir. Bu elektrot ticari ilaç tabletlerinde uygulanarak başarılı tayin yapılabilmektedir.

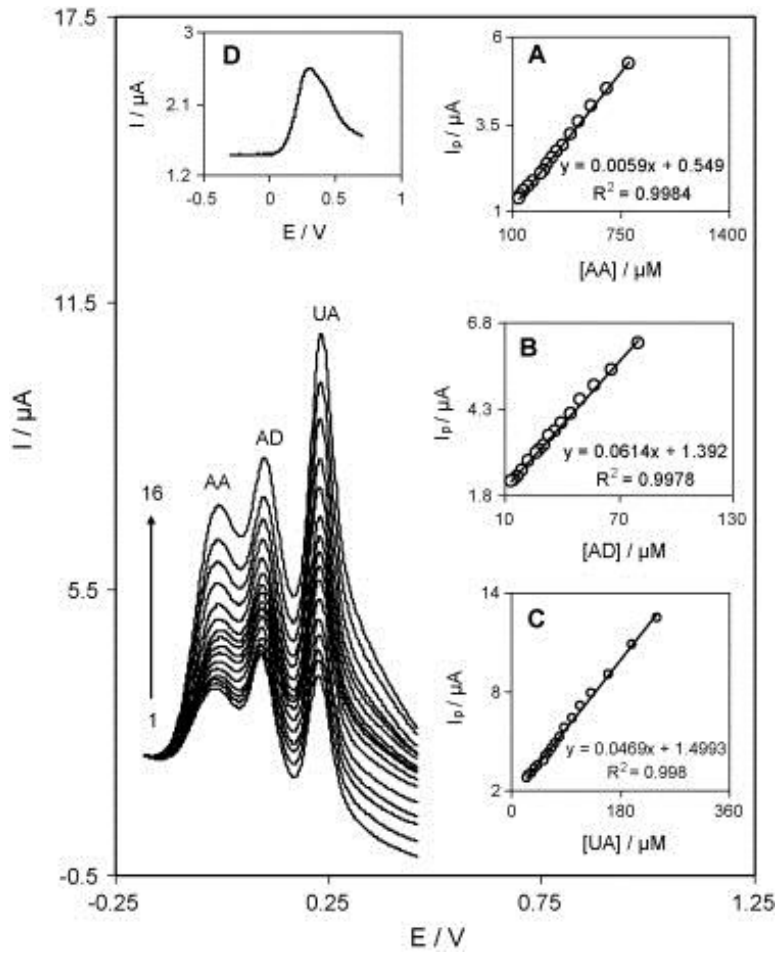


Şekil 3.8. AA (0,2mM), DA (0,2mM) ve Parasetamol (0,4mM) 0,1M PBS(pH=7) 'de Nafion/TiO<sub>2</sub>-Gr/GCE ile alınan DPV

Wang F. ve arkadaşları 2011'de yayınladıkları çalışmada camı karbon elektrodu grafen oksit-nafyon kompozit filmiyle modifiye ederek colchicinin elektrokimyasal yükselgenme davranışını çalışmışlardır [120]. Bu GO/Nafyon/GCE ile eser miktarda colchicine(N-(5,6,7,9-tetrahidro-1,2,3,10-tetrametoksi-9-oxo-benzo- heptalen-7-yl)asetamid)'in tayinini gerçekleştirmişlerdir. GO'in geniş yüzey alanı, iyi iletkenliği, nafyonla olan güzel uyumu sayesinde colchicine için mükemmel bir elektrokatalitik etki göstermiştir. 0,1 M'lık H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde  $1,5 \times 10^{-8}$  M'lık düşük gözlenebilme sınırı ve  $5,0 \times 10^{-8}$  M'dan  $2,0 \times 10^{-8}$  M'a kadar doğrusal çalışma aralığı tespit edilmiştir. Bu modifiye elektrotla epinefrin, dopamin ve askorbik asit girişimleri engellenmiştir. Elektrot ile tıbbi tabletlerdeki colchicine tayini yapılmıştır.

Yang T. ve arkadaşları 2012'de yayınladıkları çalışmada PEP geni için yüksek duyarlıkta elektrokimyasal empedans sensörü yapmışlardır [121]. GCE 'u 0,3 M NaOH ve 0,1 M triamin içeren metanol çözeltisinde 0 V ile 1,5 V aralığında dönüşümlü voltametri ile polimer film yüzeye kaplamışlardır. Sonrasında 1 mM HAuCl<sub>4</sub> ve 1 mM H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> içeren 0,2 M'lık Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içinde 1500s -0,2 V'da potansiyostatik metodla nanoparçacıklar filme ideal kombinasyonda elektrostatik yoldan adsorplanarak tutturulmuştur. Au-Pt nanoparçacıklarını elektropolimerizasyonla oluşturdukları polytriamine (Pty) filmine entegre ederek fosfonolpiruvat karboksilaz (PEP) genini yüksek duyarlıkta,  $3,6 \times 10^{-13}$  M gözlenebilme sınırında,  $1,0 \times 10^{-12}$  M'dan  $1,0 \times 10^{-7}$  M'a kadarlık doğrusal çalışma aralığında tayin etmişlerdir.

Zare H. R. ve Nasirizadeh N. 2010'da yayınladıkları çalışmada askorbik asit, adrenalin ve ürik asiti eş zamanlı olarak tayin etmişlerdir [122]. Hematoksin elektrodepozisyonla çok tabakalı karbon nanotüp matrisine immobilize edilerek GCE modifiye edilmiştir ve HMWCNT-GCE olarak adlandırılmıştır. Bu elektrot, adrenalinin (AD) yükseltgenmesinde çok iyi bir elektrokatalitik aktivite göstermiştir. Diferansiyel puls voltametrisi metoduyla AD için tayin limiti  $0,024 \mu\text{M}$ , iki doğrusal çalışma aralığından birincisi  $0,2-78,3 \mu\text{M}$ , ikincisi  $78,3-319,7 \mu\text{M}$  olarak tespit edilmiştir. Bu modifiye elektrotla AA, AD, UA tayini ayrı ayrı yapılabildiği gibi birarada olduklarında eş zamanlı olarak yapılabilir. Şekil 3. 9.'da diferansiyel puls voltamogramları ve kalibrasyon doğruları görülmektedir.  $133,5-800,0 \mu\text{M}$  AA,  $13,4-80,0 \mu\text{M}$  AD ve  $26,7-160,0 \mu\text{M}$  UA aralığında eş zamanlı tayinleri çalışılmıştır. HMWCNT-GCE ile AD tayini için adrenalin enjeksiyon çözeltisinde (farmasotik üründe) ve UA tayini için de insan idrar örneğinde çalışılmıştır.

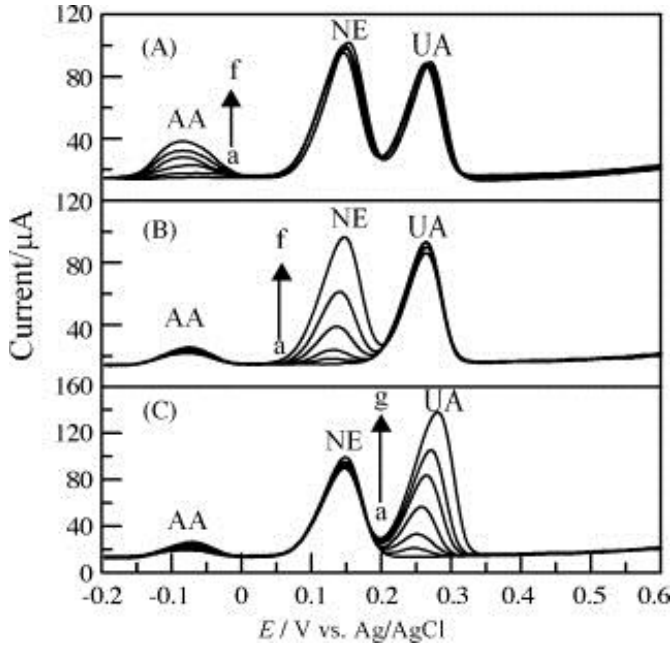


Şekil 3.9. HMWCNT-GCE 0,1 M fosfat tamponunda(pH=7) AA,AD ve UA'nın farklı konsantrasyonlarında DPV ve akım-derişim grafikleri sırasıyla (A-C), GCE 1000,0  $\mu\text{M}$  AA, 100,0  $\mu\text{M}$  AD ve 400,0  $\mu\text{M}$  UA içeren çözeltideki DP voltamogramı (D)

Ensafi A.A. ve arkadaşları 2010'da yayınladıkları çalışmada GCE'ü elektropolimerizasyon yöntemiyle poli(3,3-bis(N,N-bis(karboksimetil)aminometil)-o-kresolsülfonaftalin) ile modifiye ederek askorbik asit, epinefrin (EP) ve ürik asit'in eş zamanlı tayininde seçici ve kararlı olarak kullanmışlardır [123]. Yükseltgenme pik potansiyelleri arasındaki potansiyel ayrımı EP-AA için 180 mV ve EP-UA için 130 mV 'tur. Kalibrasyon doğruları AA, EP ve UA için sırasıyla  $1,0-2000 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ,  $0,2-175 \mu\text{mol.L}^{-1}$  ve  $0,020-2000 \mu\text{mol.L}^{-1}$  olarak verilmiştir. Gözlenebilme sınırı ( $S/N=3$ ) AA, EP ve UA için sırasıyla  $0,4 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ,  $0,03 \mu\text{mol.L}^{-1}$  ve  $0,009 \mu\text{mol.L}^{-1}$  bulunmuştur. Modifiye elektrotla uygulamalar AA tayini için tıbbi enjeksiyon çözeltisinde, EP tayini için kan plazmasında ve UA tayini için de idrar numunesinde başarı ile uygulanmıştır.

S. H. Huang ve arkadaşları 2010'da yayınladıkları çalışmada norefinefrin, ürik asit ve askorbik asidi eş zamanlı tayin etmişlerdir [124]. Karbon elektrodu poliakrilik asitle (PAA) kaplanmış çok tabakalı karbon nanotüple (MWCNTs) modifiye ederek PAA-MWCNTs/SPCE olarak adlandırmışlardır. Süspansiyon MWCNTs'nin PAA sulu çözeltisinde ultrasonik banyoda dağıtılarak hazırlanmıştır. Elektrot, yüzeye damlatarak-kaplama yöntemiyle modifiye edilmiştir. Norefinefrin (NE), ürik asit ve askorbik asitin eş zamanlı tayini diferansiyel puls voltametrisi ile yapılmıştır. Diferansiyel puls voltametrisi ile yapılan ölçümlerde NE, UA ve AA için sırasıyla gözlenebilme sınırı sırasıyla 0,131, 0,458 ve 49,8  $\mu\text{M}$ , doğrusal çalışma aralığı da 0-10, 0-30 ve 100-1000  $\mu\text{M}$  olarak tayin edilmiştir. Şekil 3.10.'da AA, NE ve UA için eş zamanlı tayinde elde edilen diferansiyel puls voltamogramları görülmektedir.





Şekil 3.10. PAA-MWCNTs/SPCE ile pH=7,5 PBS’de (A) 10  $\mu\text{M}$  NE ve 15  $\mu\text{M}$  UA, 100-1000  $\mu\text{M}$  AA , (B) 400  $\mu\text{M}$  AA ve 15  $\mu\text{M}$  UA, 0-10  $\mu\text{M}$  NE , (C) 400  $\mu\text{M}$  AA ve 10  $\mu\text{M}$  NE, 0-30  $\mu\text{M}$  UA

Kalimuthu P. ve arkadaşları 2006’da yayınladıkları çalışmada dimerkaptotidiazolle altın elektrotları modifiye ederek askorbik asit varlığında ürik asit tayinini gerçekleştirmişlerdir [125]. Voltametrik sinyalde askorbik asit piki ile ürik asit piki arasında 210 mV’luk bir pik ayrımı sağlanmıştır. Modifiye elektrot ile insan idrarında ürik asit tayinini başarı ile gerçekleştirmişlerdir. Elektrokimyasal çalışmaları doğrusal taramalı voltametri ile yapmışlardır.

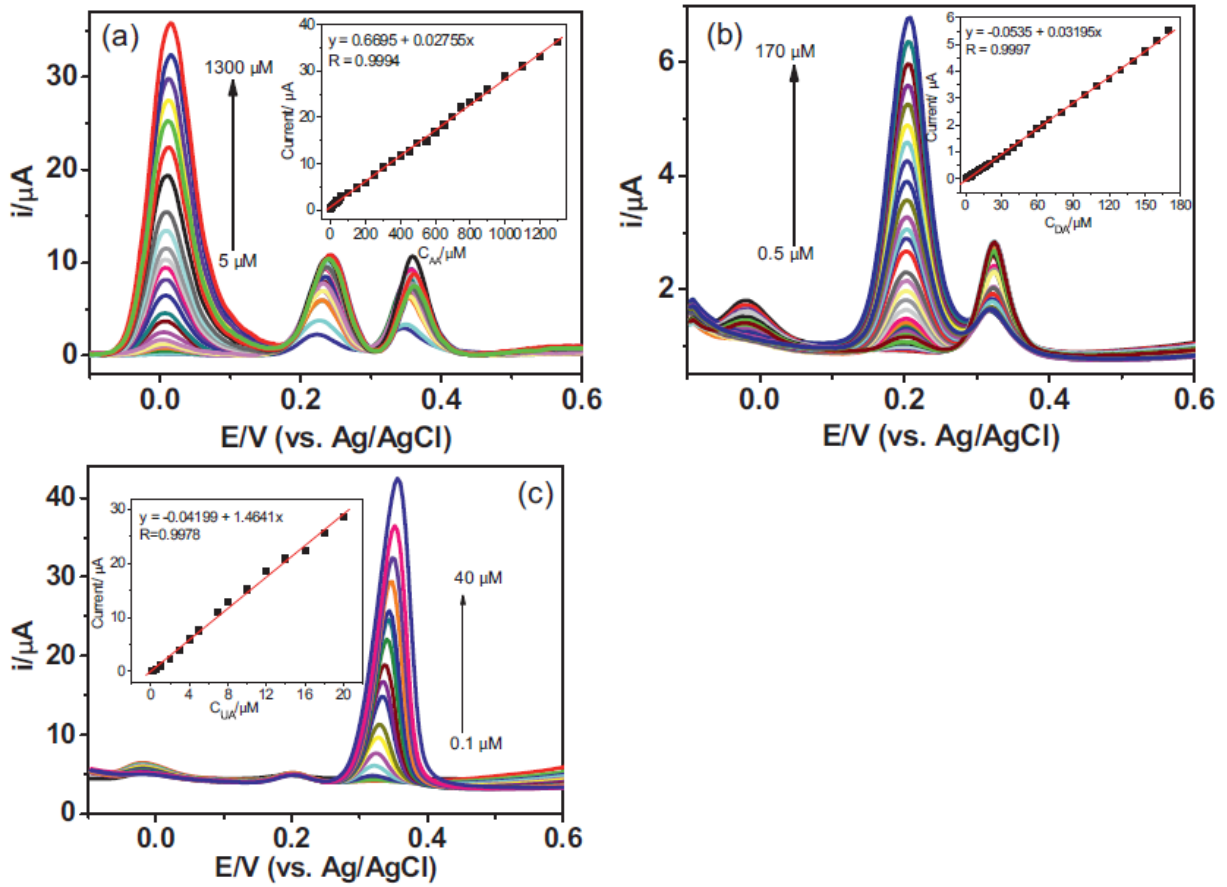
Ensafi A. ve arkadaşları 2010’da yayınladıkları çalışmada GCE’u poli(sülfonazo III) filmi ile modifiye ederek askorbik asit, dopamin ve ürik asit’in yüksek seçicilikle eş zamanlı tayininde kullanmışlardır [126]. Kalibrasyon doğruları AA, DA ve UA için sırasıyla 0,5-1300,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , 0,05-470,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  ve 0,2-100,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  olarak verilmiştir. Tayin limitide AA, DA ve UA için sırasıyla 0,17  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , 0,03  $\mu\text{mol L}^{-1}$  ve 0,11  $\mu\text{mol L}^{-1}$  bulunmuştur. Modifiye elektrotla uygulamalar DA tayini için dopamin enjeksiyon solüsyonunda, AA tayini için vitamin C tabletlerinde ve UA tayini içinde insan idrar numunelerinde çalışmışlardır. GCE’du temizleyip, parlattıktan sonra su/etanol (9/1 v/v) içinde ultrasonikte beklettikten sonra elektrokimyasal olarak ön işleme tabi tutulmuştur. 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisinde 100  $\text{mV s}^{-1}$ ’lik tarama hızı ile 10 kez döngüsü alınmıştır. Elektrot, 1,0 mmol  $\text{L}^{-1}$  sülfonazo III içeren 0,2 M’lık NaOH’de -0,10 ve 1,20 V aralığında

100 mV s<sup>-1</sup> 'lik tarama hızında 20 kez CV alınarak modifiye edilmiştir. Anodik pik potansiyeli ve akımı 18. CV'den sonra dengeye geliyor. Polimerizasyondan sonra modifiye elektrot su ile yıkanmış ve pH=3 PBS tamponunda -0,30 ve 0,80 aralığında 8 kez döndürülerek polimerleşmemiş sülfonazo III monomerleri uzaklaştırılmıştır. Bu işlem tekrarlanırlığı ve kararlılığı sağlamıştır. Uygulamalar AA tayini için C vitamini tabletinde, DA için dopamin hidroklorür enjeksiyon çözeltisinde, UA için idrar örneği 1000 kez seyreltilip pH=3 tamponunda yapılmıştır. Yaptıkları modifiye elektrodun elektrokimyasal davranışı büyük oranda çözelti pH'ına bağlı olduğunu rapor etmişlerdir.

Noroozifar M. ve arkadaşları 2010 yılında yayınladıkları çalışmada hekzasiyanoferrat nanoparçacıkları ile hazırladıkları elektrot ile askorbik asit, dopamin ve ürik asiti eş zamanlı olarak tayin etmişlerdir [127]. GCE'ü hekzasiyanoferrat nanoparçacıkları/karbon nanotüple modifiye ederek dönüşümlü voltametri ile askorbik asit, dopamin ve ürik asiti eş zamanlı olarak pH= 2 'de tayin yapmışlardır. AA, DA ve UA'nın tayin limitleri sırasıyla  $4,2 \times 10^{-7}$ ,  $1,4 \times 10^{-7}$  ve  $6,0 \times 10^{-8}$  M olarak, doğrusal çalışma aralığı ise sırasıyla  $4,0 \times 10^{-6}$  -  $7,8 \times 10^{-5}$ ,  $2,4 \times 10^{-6}$  -  $1,3 \times 10^{-4}$  ve  $2,0 \times 10^{-6}$  -  $1,5 \times 10^{-4}$  M bulunmuştur. GCE 0,05 µm alümina ile parlatılıp, yıkandıktan sonra su ve etanolde 1 er dakika sonikasyon işlemine tabi tutulmuş. Daha sonra -0,5 ile +1,5 V aralığında 100 mV. s<sup>-1</sup> 'lik tarama hızında 0,5 mol. L<sup>-1</sup> 'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içinde sabit dönüşüm voltamogramları verinceye kadar CV'si alınmıştır. Bu elektrot azot ortamında kurutulurken hızlı bir şekilde modifikasyona tabi tutulmuştur. 2 mg çok tabakalı karbon nanotüp (CNT), 0,5 mL gümüş hekzasiyanoferrat nanoparçacıkları (AgHCFNPs) içeren 5 mL N,N-dimetilformamit (DMF) 1saat süreyle ultrasonikte dağıtılmıştır. Hazırlanan GCE'a 5,0 µL CNT-AgHCFNPs kaplanarak infrared radyasyonu ile elektrot yüzeyine adsorbe edilmiştir. Kullanılmadığı süreçte GC/CNT-AgHCFNPs elektrodu 2 kez distile edilmiş suda (DDW) bekletilmiştir. AgHCFNPs süspansiyonu ışıktan korunarak buzdolabında (4 °C'ta) en az 3 hafta kararlılığını korumuştur. GCE 5 µL'lik süspansiyonla kaplandığında pik akımları ve pik ayrımının maksimum olduğu görülmüştür. CNT > 3 mg olduğunda duyarlık düşüyor bunun sebebi olarakta ya artık akımın büyümesine ya da CNT yüzeyine tutunan nanoparçacık miktarının yetersiz olmasına bağlanıyor. CNT < 1 mg'dan az olduğunda ise modifiye film elektrot yüzeyinden kolayca uzaklaşıyor. GC/CNT-AgHCFNPs elektrodu insan kan serumu ve idrar örneklerinde standart ekleme yöntemi kullanılarak DA ve UA tayini yapılmıştır.

Wu G.H. ve arkadaşları 2012’de yayınladıkları çalışmada GCE’u grafen oksite tutturulmuş paladyum nanoparçacıklarıyla modifiye ederek askorbik asit sensörü yapmışlardır [128]. Paladyum nanoparçacıkları (PdNPs) (2,6 nm çapında), GO yüzeyinde  $\text{PdCl}_4^{2-}$  ve GO arasındaki redoks reaksiyonu ile homojen olarak biriktirilmiştir. Dönüşümlü voltametri ve amperometrik metodlar kullanılarak AA’ye karşı elektrokatalitik aktivitesi nötral ortamda değerlendirilmiştir. GCE ile PdNPs-GO modifiye elektrot karşılaştırıldığında AA için anodik pik potansiyeli daha negatif potansiyele kaymıştır. PdNPs, GO üzerinde sinerjik etki göstererek DA ile AA için anodik pik potansiyellerini 0,172 V’luk bir ayrımla gerçekleştirmişlerdir. Modifiye elektrot ile doğrusal çalışma aralığı AA için 20  $\mu\text{M}$  ‘dan 2,28 mM ‘a kadar  $R^2 = 0,9991$  olacak şekilde tespit edilmiştir. Modifiye elektrot ile vitamin C tabletlerinde AA tayini başarı ile gerçekleştirilmiştir.

Sheng Z-H. ve arkadaşları 2012’de yayınladıkları çalışmada azot katkılı grafen ile AA, DA ve UA’nın eş zamanlı tayini için elektrokimyasal sensör geliştirmişlerdir [129]. Azot katkılı grafenin (NG) grafit oksit ve melamin karışımından termal tavlama yöntemiyle hazırlanmıştır. Elektrodun karakterizasyonu AFM ve XPS ile yapılmıştır. Hazırlanan elektrotla AA, DA ve UA için doğrusal çalışma aralığı sırasıyla  $5,0 \times 10^{-6}$  -  $1,3 \times 10^{-3}$  M,  $5,0 \times 10^{-7}$  -  $1,7 \times 10^{-4}$  M,  $1,0 \times 10^{-7}$  -  $2,0 \times 10^{-5}$  M ve tayin sınırları da sırasıyla  $2,2 \times 10^{-6}$  M,  $2,5 \times 10^{-7}$  M,  $4,5 \times 10^{-8}$  M (S/N=3) olarak bulunmuştur. AA, DA ve UA’dan iki tanesi sabit üçüncüsü artırılırken pH= 6,0’daki DP voltamogramlarının karşılaştırılmış durumları Şekil 3. 11.’de verilmiştir.

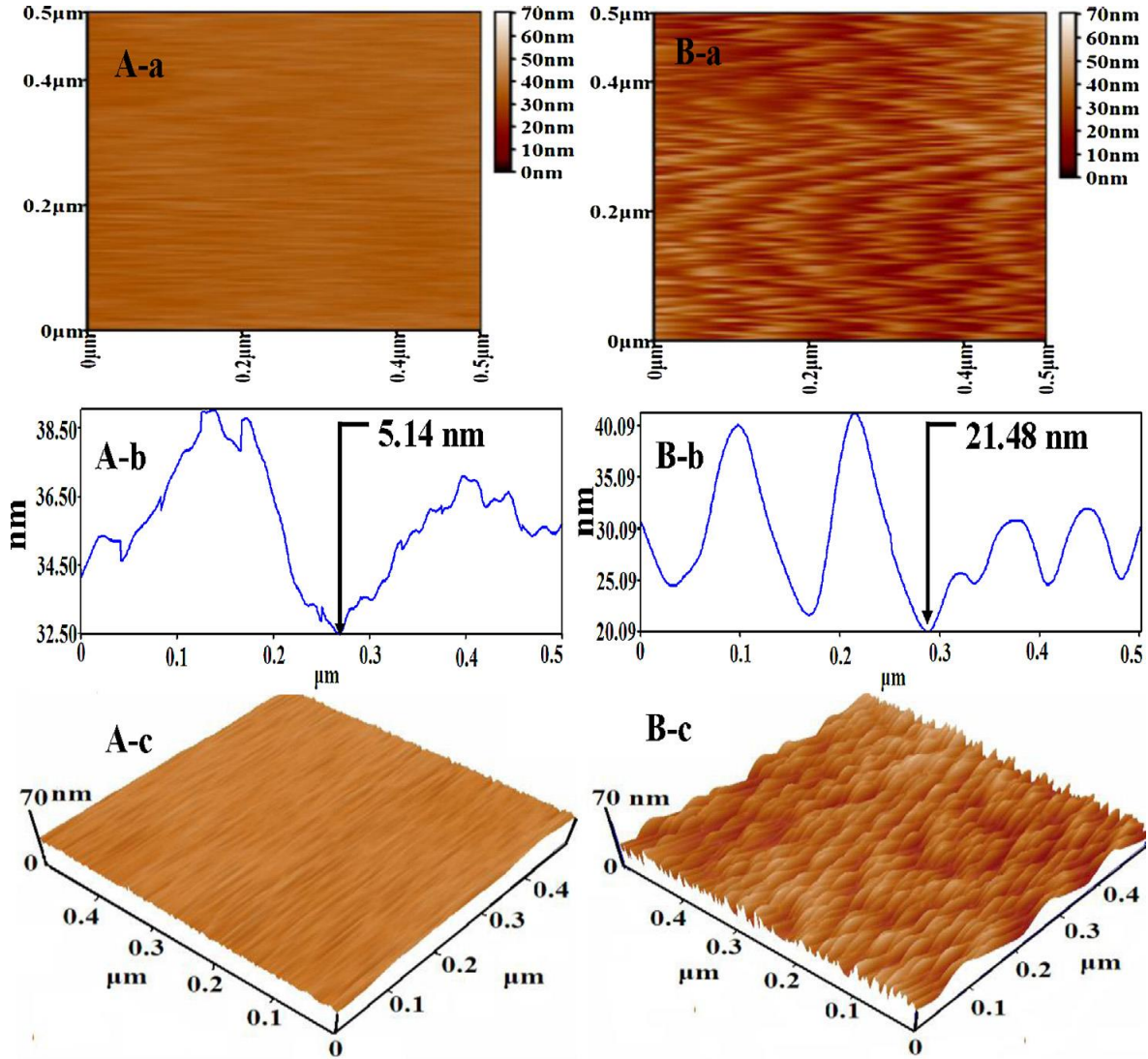


Şekil 3.11. NG/GCE pH= 6,0'da DPV eğrileri (a) 4  $\mu\text{M}$  DA, 2  $\mu\text{M}$  UA, 5  $\mu\text{M}$  - 1300  $\mu\text{M}$  AA (b) 100  $\mu\text{M}$  AA, 5  $\mu\text{M}$  UA, 0,5  $\mu\text{M}$  - 170  $\mu\text{M}$  DA, (c) 100  $\mu\text{M}$  AA, 5  $\mu\text{M}$  DA, 0,1  $\mu\text{M}$  - 40  $\mu\text{M}$  UA

Babaei A. ve Taheri A. R. 2013 yılında yayınladıkları çalışmada Nafion/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$  nanoparçacıkları ile çok tabakalı karbon nanotüp (MWNTs) kompoziti hazırlayarak GCE'ü modifiye ederek askorbik asit varlığında dopamin ve serotoninin (ST) eş zamanlı tayinini gerçekleştirmişlerdir [130]. DA ve ST'nin elektrokimyasal yükseltgenmesi Nafion/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -MWNTs/GCE kullanılarak CV, DPV ve kronoamperometri (CA) metotlarıyla yapılmıştır. DA için doğrusal çalışma aralığı  $0,05 - 25 \mu\text{mol L}^{-1}$  ve tayin limiti  $0,015 \mu\text{mol L}^{-1}$ , ST için doğrusal çalışma aralığı  $0,008 - 10 \mu\text{mol L}^{-1}$  ve tayin limiti  $0,003 \mu\text{mol L}^{-1}$  olarak verilmiştir. Nafion/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -MWNTs/GCE uygulaması, insan kan serumunda DA analizi olarak gerçekleştirilmiştir.

Gao F. ve arkadaşları 2013'te yayınladıkları çalışmada grafen oksitle modifiye edilen elektrot ile yüksek duyarlılıkta ve seçicilikte askorbik asit varlığında dopamin tayini

yapmışlardır [131]. GO, Hummers metoduyla hazırlanarak AFM, CV ve EIS ile karakterize edilmiştir. AFM görüntüleri Resim 3.4.'te verilmiştir.

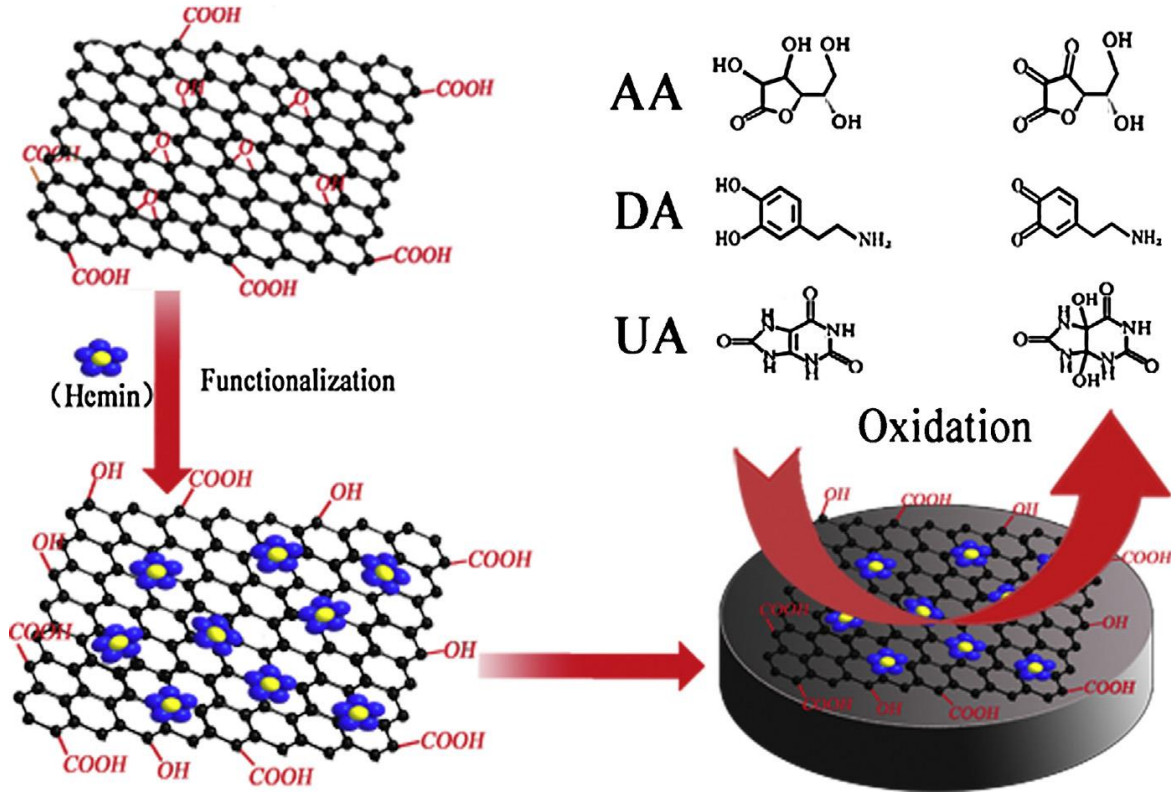


Resim 3.4. (A) GCE, (B) GO/GCE için (a) AFM (b) topografik (c) üç boyutlu görüntüleri

Kimyasal olarak indirgenmiş GO'nun hidrofilik özelliğinden dolayı suda iyi dağılır. Çünkü  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$  ve epoksi grupları gibi çok sayıda hidrofilik grup içerir. GO'nun iletkenliği grafen kadar yüksek olmamasına rağmen nano ölçekteki etkisi, yüzey özellikleri ve biyolojik moleküllere karşı olan kuvvetli ilgisinden dolayı biyolojik örneklerin analizinde yaygın olarak kabul görmüştür. DA için doğrusal çalışma aralığı  $1,0 \mu\text{M}$  ile  $15,0 \mu\text{M}$  arasında ve tayin limitide  $0,27 \mu\text{M}$  olarak verilmiştir. Britton-Robinson (B-R) tampon çözeltisinde ( $\text{pH}=5,0$ ) saklanan GO/GCE ile yapılan DA tayininde elektrot 2 hafta kararlılığını korumuştur ve pik akımındaki düşüş % 5 'in altında kalmıştır.

Yang L. ve arkadaşları 2014’de yayınladıkları çalışmada elektrokimyasal olarak indirgedikleri grafen oksitle (ERGO) modifiye elektrotla eş zamanlı olarak dopamin, askorbik asit ve ürik asit tayini yapmışlardır [132]. ERGO’nun yapısını ve morfolojisini karakterize etmek için SEM, X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), Raman Spektroskopisi ve XRD kullanmışlardır. GO, Hummers metoduyla grafitten sentezlenerek ultrasonikte homojen dağılım sağlanması için 40 dakika tutulmuştur. Bu süspansiyondan temizlenmiş GCE yüzeyine 3  $\mu\text{L}$  damlatılarak oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Elektrokimyasal indirgeme prosesi için GO/GCE, pH=7,0 fosfat tamponuna daldırılarak 20 mV/s ‘lik tarama hızıyla 0,0 ile -1,4 V aralığında dönüşümlü voltametri ile 5 döngü alınmıştır. Hazırlanan elektrotla (ERGO/GCE) AA, DA ve UA için seçici ve duyarlı tayini DPV yöntemiyle yapılmıştır. AA – DA ve DA – UA pik ayrımları sırasıyla 240 mV ve 130 mV olarak bulunmuştur. AA, DA ve UA için doğrusal çalışma aralığı sırasıyla 500 – 2000  $\mu\text{M}$ ; 0,5 – 60  $\mu\text{M}$  ve 0,5 -60  $\mu\text{M}$ , gözlenebilme sınırıda 0,3 mM; 0,5  $\mu\text{M}$  ve 0,5  $\mu\text{M}$  olarak verilmiştir. Elektrot, insan idrar örneklerinde başarı ile uygulanmıştır.

Zou H.L. ve arkadaşları 2015’de yayınladıkları çalışmada grafen oksiti (GO) Hemin ile fonksiyonlandırarak yeni bir elektrokimyasal biyosensör yapmışlar ve bu sensörle AA, DA ve UA’i eş zamanlı olarak tayin etmişlerdir [133]. Son yıllarda yapılan çalışmalarda grafen fonksiyonlandırılarak seçicilik ve katalitik aktivitede artış sağlanmıştır. Bu güne kadar GO, hidrazin ve  $\text{NaBH}_4$  ile indirgenmiştir. Bu indirgenler toksik olduğundan bu çalışmada toksik olmayan, çevre dostu Hemin kullanılmıştır. GO Hummers metoduyla grafenden sentezlenmiştir. GO distile suda 0,5  $\text{mg mL}^{-1}$ , Hemin etanolde 1  $\text{mg mL}^{-1}$  olacak şekilde 1:1 oranında 50  $^{\circ}\text{C}$ ’da 5 saat sonikasyon yapılmıştır. Karışım 14.000 rpm de 30 dakika santrifüj yapılarak süzöntü uzaklaştırılıyor. Çökelek 2 kez distile su ile yıkanarak, 85  $^{\circ}\text{C}$ ’da 5 saat fırında kurutularak saf kompozit elde edilmiştir. Ürün (H-GO kompoziti) ultrasafsuda 1  $\text{mg mL}^{-1}$  ‘lik derişimde homojen koyu kahverengi süspansiyon olana kadar 30 dakika sonikasyonda tutulmuştur. Temizlenmiş GCE’ye 5  $\mu\text{L}$  süspansiyon damlatılarak oda sıcaklığında vakum desikatörde saklanmıştır. Yapılan elektrot H-GO/GCE olarak adlandırılmıştır. H-GO mikroyapısını görmek için SEM kullanılmıştır. GO, Hemin ve H-GO’i karakterize etmek içinde UV-vis absorpsiyon spektroskopisi kullanılmıştır. H-GO/GCE ile AA, DA ve UA karışımı pH=6,0’da eş zamanlı tayin edilmiştir. Biyosensörün hazırlanarak, tayin yapılması şematik olarak Şekil 3.12.’de verilmiştir.



Şekil 3.12. H-GO/GCE hazırlanarak AA, DA ve UA tayininde kullanılması şematik gösterimi

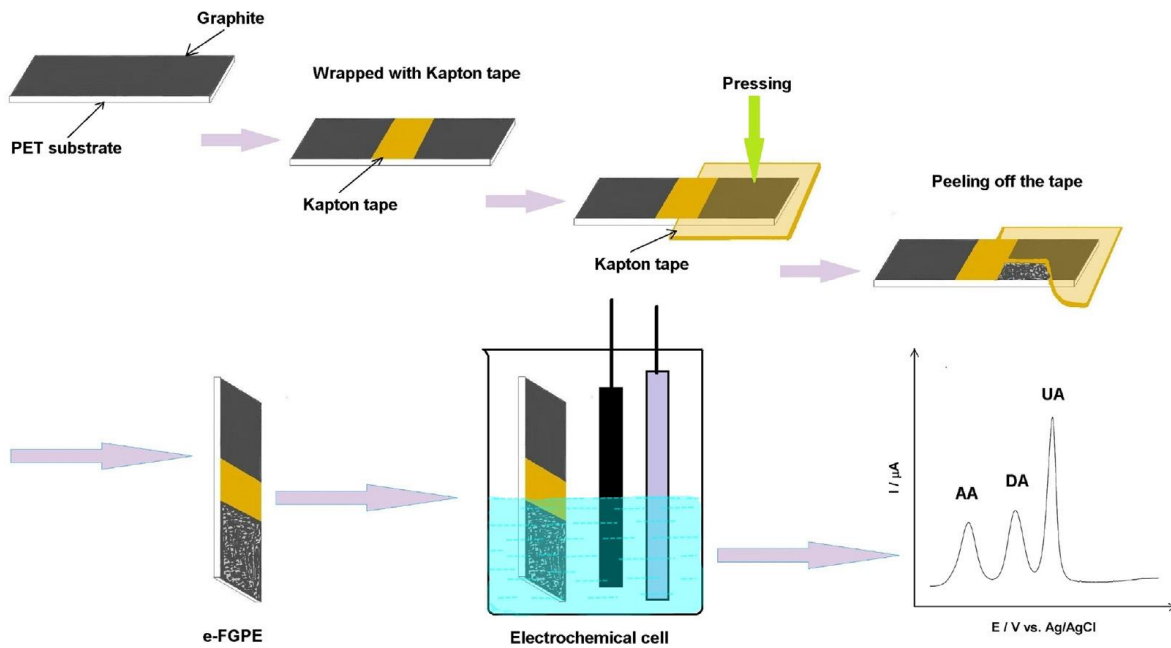
Modifiye elektrot ile pH optimizasyonu yapılarak pH= 6'da maksimum pik akımı gözlemlendiğinden çalışmalar bu pH'da yapılmıştır. H-GO/GCE ultra saf su içinde 8 gün sonra AA, DA ve UA için pik akımında sırasıyla % 8,0, % 7,5 ve % 6,5'lik düşüş gözlemlenmiştir. Elektrotun kullanım süresi 6 gün olarak belirlenmiştir. Elektrot insan idrarında ve kan serumunda uygulanarak başarıları kanıtlanmıştır. AA, DA ve UA için gözlenebilirlik sınırı sırasıyla 0,3, 0,17 ve 0,17  $\mu\text{mol L}^{-1}$  (S/N = 3) olarak belirlenmiştir. Elektrotun katalitik etkinliğindeki artışın GO yüzeyine adsorbe olan Hemin ile GO arasındaki  $\pi$ - $\pi$  etkileşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Zhang L. ve Yang D. 2014'de yayınladıkları çalışmada Poli(2-merkaptobenzotiazol) ile modifiye ettikleri elektrotla dopamin, ürik asit ve nitritin eş zamanlı tayinini gerçekleştirmişlerdir [134]. Poli(2-merkaptobenzotiazol) ile GCE modifiye etmek için temizlenen GCE, 2-merkaptobenzotiazol (MBT) içeren sülfirik asit çözeltisinde -0,6 ile 0,2 V aralığında 15 döngü CV alınmıştır. Reaksiyona girmemiş monomerleri uzaklaştırmak için dikkatlice su ile yıkanıp, monomer içermeyen sülfirik asit çözeltisinde tekrar -0,6 ile 0,2 V aralığında 15 döngü CV alınmıştır. Hazırlanan elektrot PMBT/GCE olarak



adlandırılmış ve pH=6'da DPV ile AA, DA, UA tayini yapılmıştır. AA, DA ve UA için sırasıyla doğrusal çalışma aralığı 0,8 – 45; 1,0 - 165; 60 – 1000  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , tayin sınırları 0,05; 0,10; 0,30  $\mu\text{mol L}^{-1}$  olarak bulunmuştur. PMBT filminin yüzey morfolojisi SEM ile karakterize edilmiştir. Elektrodun uygulaması ise insan kan serumunda ve idrarında bağıl hata % 5'in altında olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

Cai W. ve arkadaşları 2014 yılında yayınladıkları çalışmada AA, DA ve UA'nın elektrokimyasal tayini için eksfoliye edilmiş grafit kâğıt elektrottan yüksek performanslı esnek sensör yapmışlardır [91]. Esnek grafit kâğıt 1 cm x 3 cm olacak şekilde kesilip, ortasından kapton şeritle sarılmıştır. 1 cm x 1 cm 'lik uç kısmı elektrot olarak belirlenmiştir. Kapton şerit ilk olarak 1 cm<sup>2</sup> lik alana basılıp ve elektrot hafifçe soyulmuştur. Esnek elektrokimyasal sensörün yapılışı Şekil 3.13.'te verilmiştir.



Şekil 3.13. AA, DA ve UA tayininde kullanılan esnek elektrokimyasal sensörün hazırlanışının şematik gösterimi

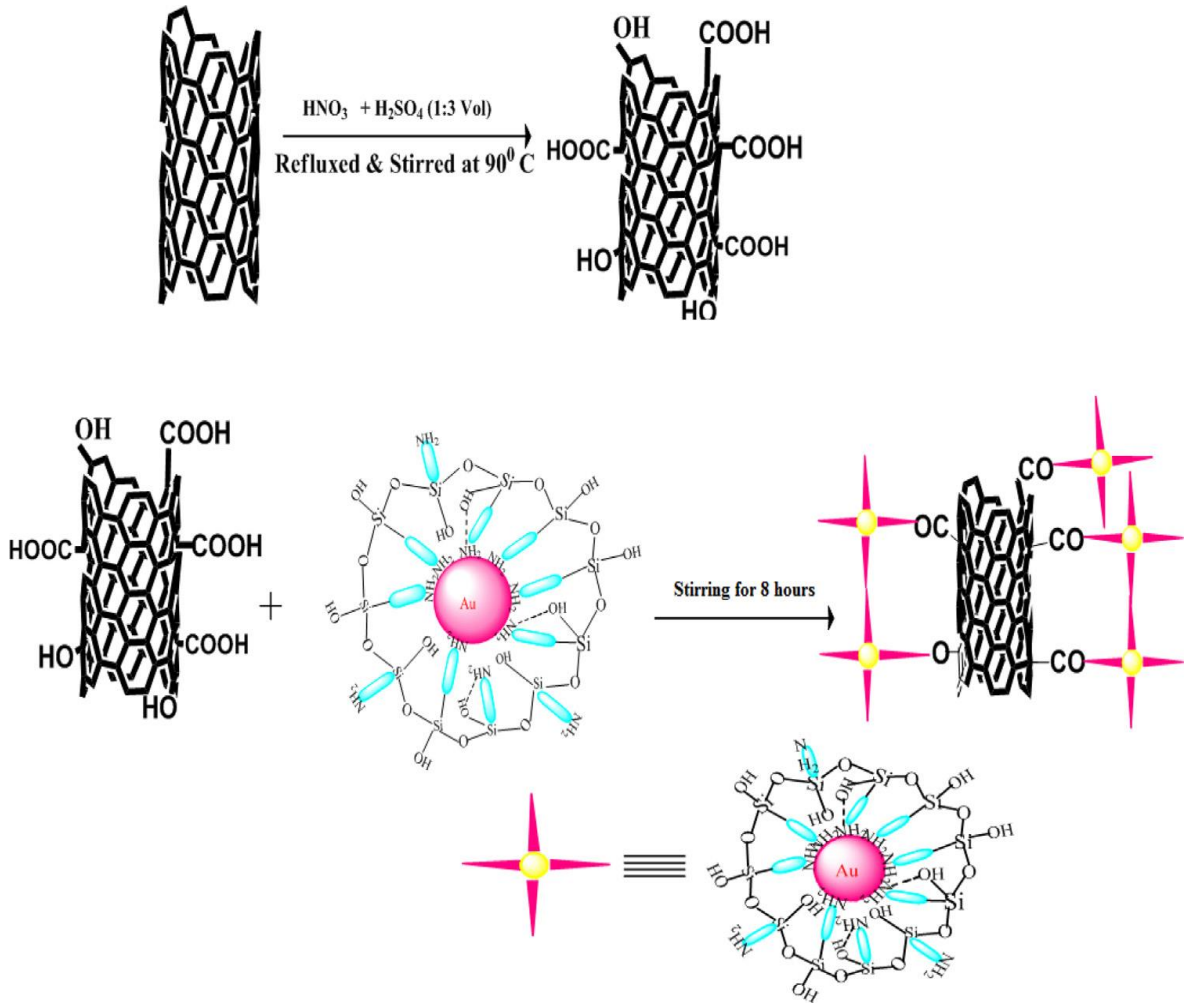
Elektrot karakterizasyonu için SEM, CV, DPV ve EIS kullanılmıştır. AA, DA ve UA için eş zamanlı tayinde pik ayrımını gerçekleştirerek yüksek elektrokatalitik aktivite sağlanmıştır. AA, DA ve UA için doğrusal çalışma aralığı sırasıyla 20 – 400  $\mu\text{M}$ ; 0,5 - 35  $\mu\text{M}$ ; 0,5 - 35  $\mu\text{M}$ , tayin limitide (S/N=3) sırasıyla 2,0  $\mu\text{M}$ ; 0,01  $\mu\text{M}$ ; 0,02  $\mu\text{M}$  olarak nötral fosfat tamponunda (PBS) tespit edilmiştir. İnsan idrar örneklerinde DA ve UA tayini % 5 'den az bağıl hata ile gerçekleştirilmiştir. Bu tayinde mekanik olarak hazırlanan esnek



sensörle iyi bir seçicilik ve kaydadeğer duyarlık gözlenmiştir. Bu çalışma basit, esnek grafit kâğıdın kolaylıkla Kapton şerit ile eksfoliye edilerek başarılı ve yeni bir elektrokimyasal sensör yapılabileceğini göstermiştir.

Qi S. ve arkadaşları 2015’de yayınladıkları çalışmada grafen esaslı elektrokimyasal sensörle askorbik asit, dopamin ve ürik asit tayin etmişlerdir [135]. 2004 yılında grafenin bulunuşundan sonra çok fazla sayıda uygulaması yapılmış olan grafen eldesinde 3 yöntem kullanılmıştır. Bunlar mekanik ayırma, Hummers ve sıvı faz eksfoliasyonu yöntemleridir. Mekanik ayırmada verim çok düşüktür. Hummers yöntemi ise en popüler yöntemdir. Fakat bu yöntemde grafen hazırlandıktan sonra kuvvetli asitlerle ve bazı kimyasallarla yeniden işlem görmesi gerekmektedir. Bu kimyasalla hazırlanan grafende (CCG) yapı tersinmez olarak değiştiğinden iletkenlikte düşüşe neden olmaktadır. Son olarak grafen eldesi sıvı faz eksfoliasyon yöntemiyle gerçekleştirilerek saf grafen (PG) elde edilmiştir. PG geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve X-ışınları fotoelektron spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. AA, DA ve UA için doğrusal çalışma aralığı sırasıyla 9,00 – 2314  $\mu\text{M}$ ; 5,00 - 710  $\mu\text{M}$  ve 6,00 - 1330  $\mu\text{M}$ , gözlenebilme sınırı ise sırasıyla 6,45  $\mu\text{M}$ ; 2,00  $\mu\text{M}$  ve 4,82  $\mu\text{M}$  olarak bulunmuştur. PG esaslı sensörün AA, DA ve UA tayinindeki performansı CCG’ye göre daha iyi olduğunu kanıtlamışlardır.

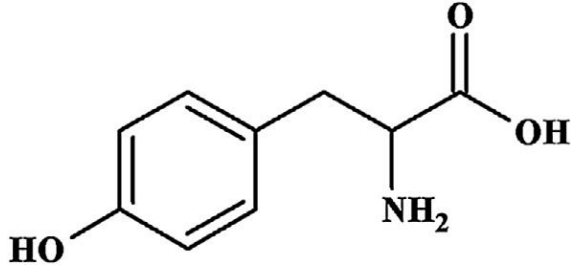
Vinoth V. ve arkadaşları 2015’te yayınladıkları çalışmada altın nanoparçacıklarıyla çok tabakalı karbon nanotüpü (MWCNT) fonksiyonlandırarak hazırladıkları elektrokimyasal sensörle askorbik asit ve dopamin tayin etmişlerdir [136]. N-(3(trimetoksili)propil)etilendiamin (EDAS),  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ile karıştırılarak HCl ile hidroliz edilerek 1 saat daha karıştırılmıştır. EDAS-AuNPs oluşturmak için ultra saf su ilavesi yapılarak sürekli karıştırma yapılmıştır. Oda sıcaklığında 1 gece bekleyen sarı çözeltinin kırmızıya dönmesi EDAS-AuNPs oluşumunu gösteriyor. MWCNT 5 saat 90 °C’da derişik sülfürik asit ve nitrik asit (3:1) karışımıyla yükseltgenerek dağıtılıyor. Daha sonra suyla seyreltilip filtre edilmiştir. Elde edilen çökelek yıkanarak nötral pH’a getirilmiştir. Vakumda 40 °C’da 12 saat kurutulan ürün, hazırlanan EDAS-AuNPs ile oda sıcaklığında 8 saat karıştırılmıştır. Bu işlemin şematik gösterimi Şekil 3. 14.’te verilmiştir. MWCNT- EDAS-AuNPs, UV-görünür bölge spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, TEM ve AFM ile karakterize edilmiştir. Elde edilen solüsyondan (MWCNT- EDAS-AuNPs) 10 $\mu\text{L}$  GCE yüzeyine damlatılarak modifiye elektrot hazırlanmıştır.



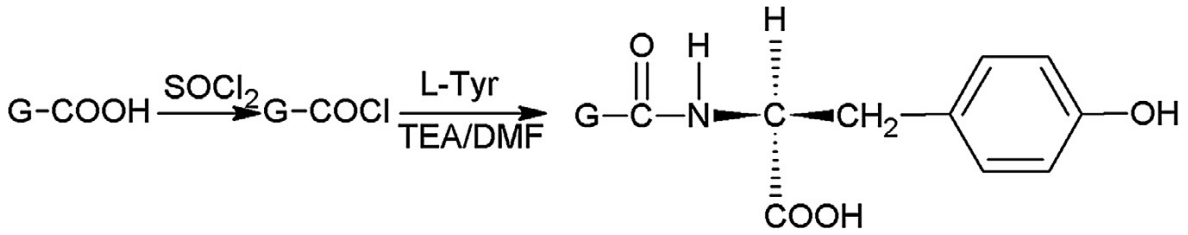
Şekil 3.14. MWCNT- EDAS-AuNPs hazırlanmasının şematik gösterimi

EDAS-AuNPs'deki silano ve amin gruplarına karşı MWCNT yüzeyindeki karboksil grupları aktif rol oynamaktadır. Modifiye elektrot (MWCNT- EDAS-AuNPs/GC), AA ve DA için GC ve EDAS-AuNPs/GC ile kıyaslanmış ve avantaj sağladığına karar verilmiştir. AA ve DA için sırasıyla doğrusal çalışma aralığı  $1 \times 10^{-7}$  -  $9 \times 10^{-6}$  M ve  $1 \times 10^{-7}$  -  $8 \times 10^{-6}$  M, tayin limitide 0,07 ve 0,08  $\mu\text{M}$  olarak bulunmuştur. Sensörün uygulaması farmasotik örneklerde gerçekleştirilmiştir.

Wang X. ve arkadaşları 2015'te yayınladıkları çalışmada GO'ı L-tyrosin (L-Tyr) ile fonksiyonlandırarak DA için elektrot yüzeyi modifiye etmişlerdir [137]. Tyr-GO kompoziti, GO'e amid gruplarının kovalent bağlanmasıyla hazırlanmıştır. L-Tyr Şekil 3. 15.'de ve Tyr-GO hazırlanmasının gösterimi de Şekil 3.16.'da sunulmuştur.



Şekil 3. 1. L-Tyr'nin kimyasal yapısı



Şekil 3.16. Tyr-GO'in hazırlanışının gösterimi

GO, Hummers metoduyla hazırlanarak  $\text{SOCl}_2$  ve dimetilformamidle (DMF) karıştırılarak 24 saat  $70^\circ\text{C}$ 'da tutulmuştur. Reaksiyona girmemiş  $\text{SOCl}_2$  distilasyonla uzaklaştırılmıştır. Tyr ve trietilamin (TEA)  $80^\circ\text{C}$ 'a eklenerek 24 saat DMF çözücüsü içinde Şekil P'deki reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra filtre edilerek DMF ve TEA uzaklaştırılmıştır. NaOH içinde 5 dakika ultrasonikte tutularak DMF ve TEA'nın tamamen uzaklaşması için 5 kez yıkanmış ve HCl içinde 5 dakika ultrasonikte tekrar tutulmuştur. Sonrasında pH= 7 olana dek saf su ile yıkanmış ve  $90^\circ\text{C}$ 'da 24 saat vakumda kurutulmuştur. Saf su içinde 2 saat ultrasonikte dağıtılmış süspansiyondan  $5\ \mu\text{L}$  GCE yüzeyine damlatılarak oda sıcaklığında kurutulmuş ve Tyr-GO/GCE hazırlanmıştır. Tyr-GO/GCE ile DP voltamogramlarında DA ve AA pik potansiyellerinde  $414\ \text{mV}$ 'luk bir ayırım sağlanmıştır. DA için doğrusal çalışma aralığı  $1,0 \times 10^{-6} - 5,0 \times 10^{-4}\ \text{M}$  ve gözlenebilme sınırı  $2,8 \times 10^{-7}\ \text{M}$  olarak verilmiştir.

Her geçen gün biyosensör olarak kullanılacak elektrot modifikasyon çalışmaları artarak sürmektedir. Literatür incelendiğinde özellikle son yıllarda grafen ve grafen analoglarından olan  $\text{MoS}_2$ 'e karşı ilgi giderek yoğunlaşmıştır. Tezde AA'ya karşı katalitik etkinlik kanıtlandıktan sonra DA ve UA tayinlerinin yapılması amacıyla en uygun modifikasyonun seçilmesi amaçlanmıştır. Hazırlanan elektrot modifikasyonu ile gerçek numunelerde analiz yapılması planlanmıştır.



## 4. MATERYAL VE METOD

Deneysel çalışmalarda modifiye elektrot hazırlanması için 2 farklı yöntem kullanılmıştır.

Bu yöntemler şunlardır:

1. *Yöntem:* damlatarak-kaplama (DK) yöntemi

10 Farklı kaplama süspansiyonu ile uygulanmıştır.

2. *Yöntem:* elektrokimyasal kaplama yöntemi

8. Kaplama süspansiyonu ile 3 farklı kaplama süresinde kaplama yapılarak uygulanmıştır.

Birinci yöntem ile hazırlanan modifiye elektrotlar üzerinde askorbik asidin yükseltgenme piki yardımıyla elektrokimyasal analizi araştırılmıştır. Bu kaplama süspansiyonlarıyla AA için duyarlık tayin edilmiştir. En iyi sonuçlar 8. kaplama süspansiyonundan elde edildiği için DK yöntemiyle yapılan çalışmalara bu süspansiyon ile modifiye edilen elektrot kullanılarak dopamin ve ürik asit için duyarlık çalışmalarıyla devam edilmiştir. Askorbik asit, dopamin ve ürik asitin bir arada bulunduğu ortamda bu elektrot ile pik ayrımı tam olarak sağlanamadığından 2. yöntem olarak elektrokimyasal yoldan kaplama yöntemi geliştirilerek analiz çalışmaları sürdürülmüştür. İkinci yöntem ve 8. kaplama süspansiyonu kullanılarak hazırlanan elektrotla askorbik asit (AA), dopamin (DA) ve ürik asit (UA) tayinleri hem ayrı ayrı, hem de bir aradayken gerçekleştirilmiştir.

### 4.1. Kullanılan Cihaz Ve Malzemeler

Elektrokimyasal çalışmalarda üç elektrotlu sistem kullanılmıştır. Ölçümler bilgisayar kontrollü CHI 660E potansiyostatı ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca C3 hücre standı, çalışma elektrotu olarak camsı karbon elektrotu (GCE) ve modifiye edilmiş camsı karbon elektrotları, karşıt elektrot olarak Pt tel ve referans elektrot olarak da doymuş kalomel elektrot (DKE) kullanılmıştır. Toz halindeki MoS<sub>2</sub>, Özdoğu Madencilik Ltd.Şti.'den, askorbik asit, dopamin ve ürik asit ise Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir. AA, DA ve UA standart çözeltileri, pH= 7 fosfat tamponunda hazırlanmıştır. Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan destek elektrolit olarak yine pH= 7 fosfat tampon çözeltisi kullanılmıştır. Deiyonize su Millipore deiyonize su sistemiyle üretilerek, tüm çözelti hazırlama

işlemlerinde kullanılmıştır. Grafen oksit, Hummers Yöntemi'yle [138] sentetik grafit kullanılarak hazırlanmıştır. Grafen süspansiyonu, grafen oksidinin sulu süspansiyonu 1 mg/mL olacak şekilde hazırlanarak kullanılmıştır.

#### **4.2. Damlatarak-Kaplama Yönteminde Kullanılan Modifiye Elektrotlar İçin Kaplama Süspansiyonlarının Hazırlanması**

Kaplama süspansiyonlarındaki tabakalara ayırma işlemi, literatürde bulunan mekanik olarak tabakalarına ayırma ve lityum interkolasyonu gibi yöntemlere kıyasla çok daha kolay ve ucuz olan sıvı faz eksfoliasyon (tabakalarına ayrıştırma) yöntemiyle ultrasonik banyoda gerçekleştirilmiştir [102, 139].

Buna göre sıvı faz tabakalarına ayrıştırma yöntemiyle elde edilen ve DK yönteminde elektrot kaplama amacıyla kullanılan süspansiyonları ve hazırlama yöntemleri aşağıda verilmiştir:

##### *1. Kaplama Süspansiyonu:*

5 mL deiyonize suya 5 mL grafen süspansiyonu (GRE 1.21) ve 5 mg MoS<sub>2</sub> eklenerek ultrasonik banyoda 1 saat süreyle tutulmuştur.

##### *2. Kaplama Süspansiyonu:*

10 mL deiyonize suya 10 mg GO ve 5 mg MoS<sub>2</sub> eklenerek ultrasonik banyoda 1 saat süreyle tutulmuştur.

##### *3. Kaplama Süspansiyonu:*

10 mL deiyonize suya 10 mg GO eklenerek ultrasonik banyoda 1 saat süreyle tutulmuştur.

##### *4. Kaplama Süspansiyonu:*

10 mL deiyonize suya 10 mg GO ve 10 mg MoS<sub>2</sub> eklenerek ultrasonik banyoda 1 saat süreyle tutulmuştur.

##### *5. Kaplama Süspansiyonu:*

5 mL deiyonize su ve 5 mL etanol içeren çözeltiye 10 mg GO ve 10 mg MoS<sub>2</sub> eklenerek ultrasonik banyoda 1 saat süreyle tutulmuştur.

*6. Kaplama Süspansiyonu:*

Birinci kaplama süspansiyonundan elde edilen süspansiyon 1:5 oranında deiyonize suyla seyreltilmiştir.

*7. Kaplama Süspansiyonu:*

10 mL deiyonize suya 50 mg yüzey aktif olarak setil piridinyum bromür (CTPB) ve 10 mg MoS<sub>2</sub> eklenerek ultrasonik banyoda 1 saat süreyle MoS<sub>2</sub> katısının tabakalarına ayrılması sağlanmıştır.

*8. Kaplama Süspansiyonu:*

100 mg MoS<sub>2</sub>, 100 mL izoamilalkol içerisinde ultrasonik banyoda 8 saat bekletilmiştir. Daha sonra 6000 devirde 10 dakika santrifüjlenmiştir. Süzüntüde ki izoamilalkol ayrıldıktan sonra, MoS<sub>2</sub> deiyonize suyla iki defa yıkandıktan sonra, 100 mL suya alınıp ultrasonik banyoda 1 saat süreyle bekletilerek homojen bir süspansiyon elde edilmiştir.

*9. Kaplama Süspansiyonu:*

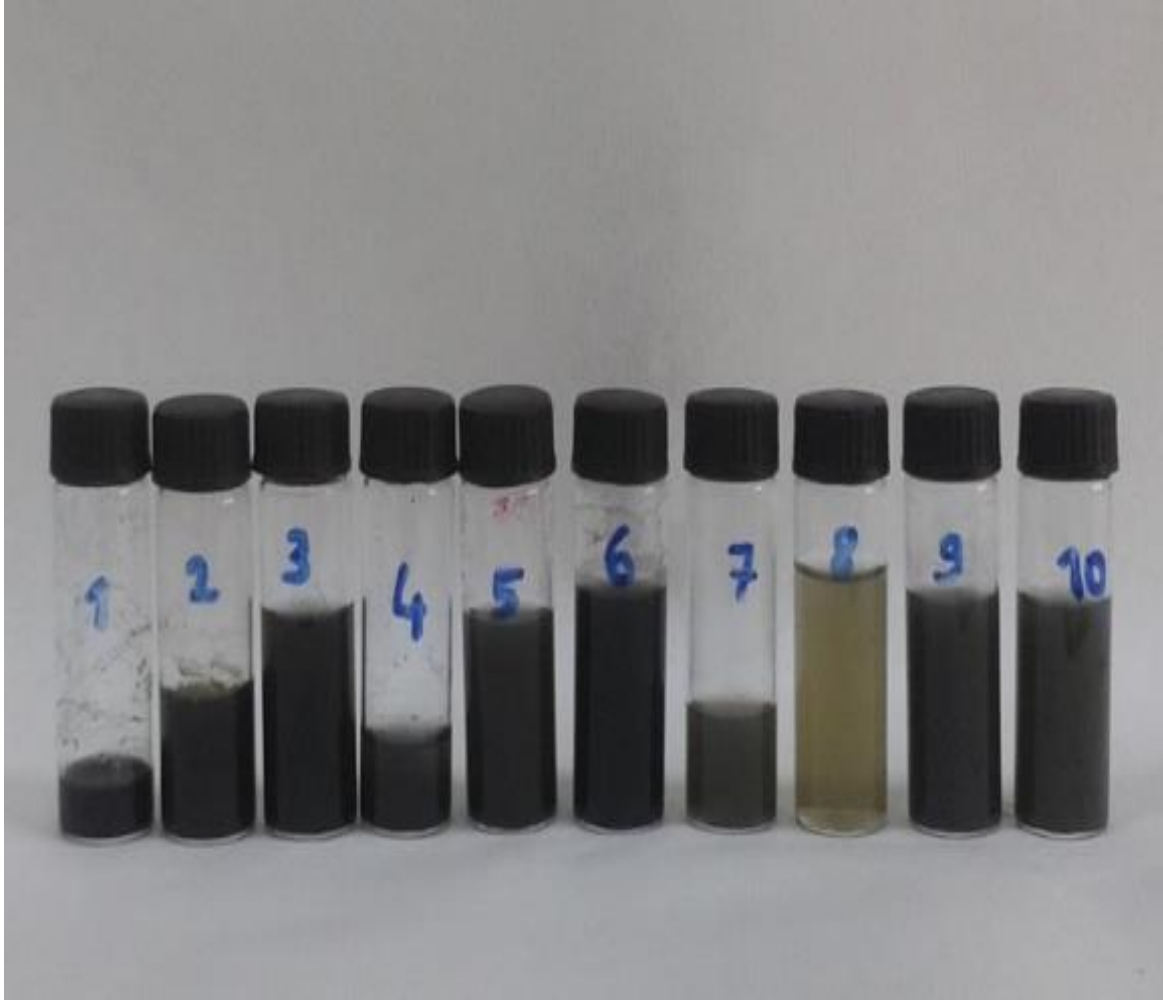
9,9 mL deiyonize suya 0,1 mL nasyon (0,016 M) ve 10 mg MoS<sub>2</sub> eklenerek ultrasonik banyoda 1 saat süreyle MoS<sub>2</sub> katısının tabakalarına ayrılması sağlanmıştır.

*10. Kaplama Süspansiyonu:*

9,5 mL deiyonize suya 0,5 mL nasyon (0,080 M) ve 10 mg MoS<sub>2</sub> eklenerek ultrasonik banyoda 1 saat süreyle MoS<sub>2</sub> katısının tabakalarına ayrılması sağlanmıştır.

#### **4.3. Hazırlanan Süspansiyonların Belirli Aralıklarda Görüntülenmesi**

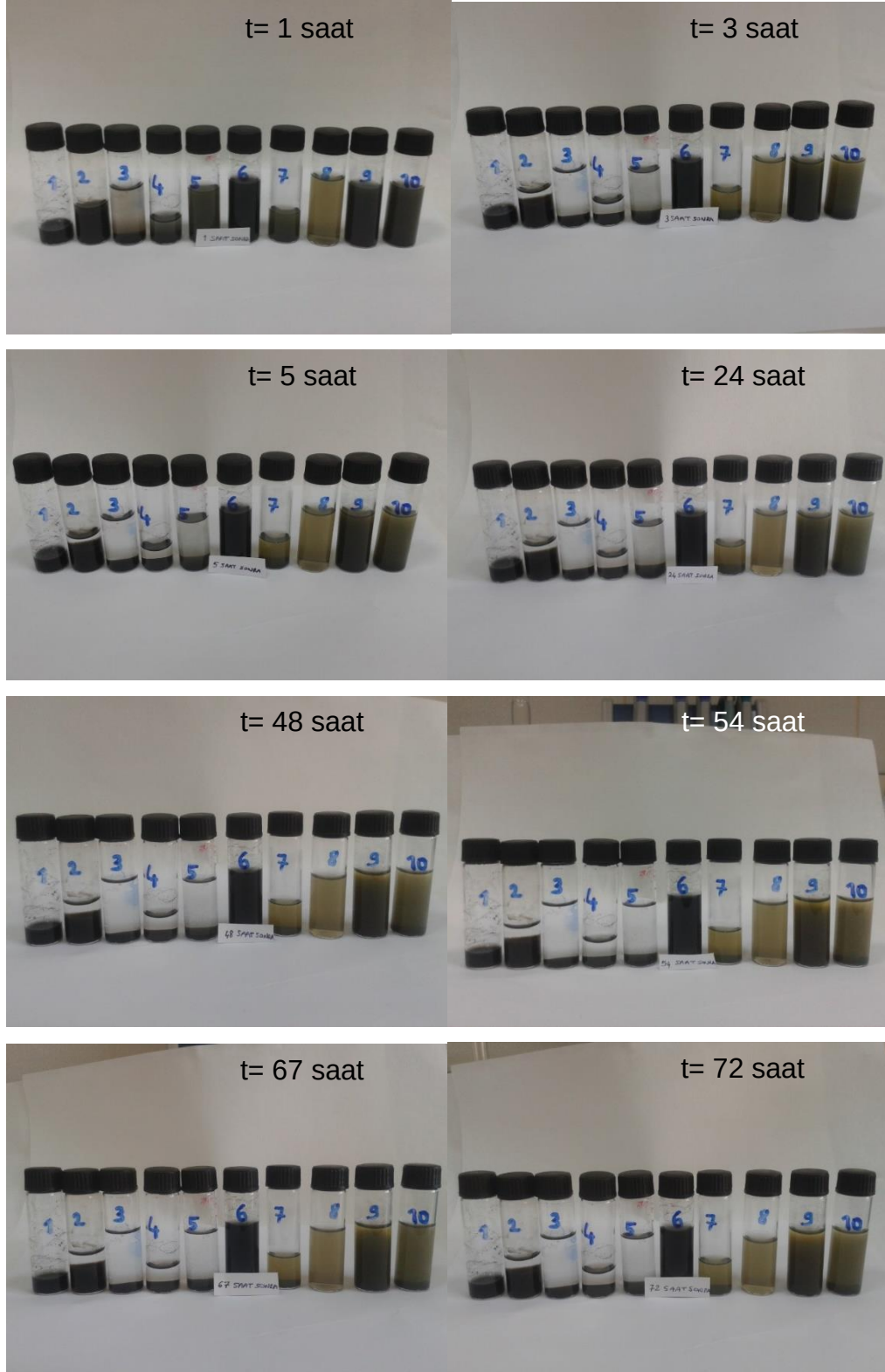
Hazırlanan bu süspansiyonların ultrasonik banyodan alındıktan sonraki görüntüsü Resim 4. 1.'de verilmiştir.



Resim 4.1. Hazırlanan 10 kaplama süspansiyonunun ultrasonik banyodan alındıktan sonraki ilk an görüntüsü ( $t=0$ )

Daha sonra bu kaplama süspansiyonları hareket ettirilmeden bırakılmıştır. Süspansiyon kararlılıklarının anlaşılabilmesi için belirli zaman aralıklarında görüntülenmiştir. Bu resimlerden bazıları Resim 4.2.'de verilmiştir.





Resim 4.2. Hazırlanan 10 kaplama süspansiyonunun belli zaman periyotlarında çekilmiş görüntüleri

Hazırlanan bu kaplama süspansiyonlarından en iyi süspansiyon kararlılığı 8. kaplama süspansiyonundan elde edilmiştir. Bazı süspansiyonlarda belirli bir zaman sonra dibe çökme gerçekleşirken, 8. kaplama süspansiyonu uzun süre homojenliğini korumuş veya çok kısa bir karıştırmayla tekrar homojen hale dönmüştür.

#### **4.4. Hazırlanan Süspansiyonlarla Modifiye GC Elektrotların Hazırlanması**

##### **4.4.1. GC elektrotların temizlenmesi**

Elektrokimyasal çalışmalarda elektrot temizliği çalışmanın doğruluğu ve kesinliği açısından çok önemlidir. Çalışma elektrodu olarak modifiye GCE'ler kullanıldığından, bu elektrotlar kaplanmadan önce 0,3  $\mu\text{m}$  ve 0,05  $\mu\text{m}$  tanecik boyutuna sahip alümina pasta ile temizlenmiştir. Bu alümina tozlar yüzey temizleme petlerine dökülerek GCE'lerle en az 40 defa sekiz çizecek şekilde dairesel hareketlerle temizlenmiş, sonrasında yüzeyi alkol ve saf su ile yıkanmıştır. Daha sonra en az 15 dakika olmak üzere ultra saf su içinde ultrasonik banyoda bekletilmiştir.

##### **4.4.2. GC elektrotların kaplanması**

*1. Yöntem: damlatarak kaplama yöntemi:* Hazırlanan kaplama süspansiyonlarından (7, 8, 9 ve 10. kaplama süspansiyonları hariç) temizlenen GCE yüzeyine 5  $\mu\text{L}$  süspansiyon damlatılarak oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Kaplama miktarının etkisinin araştırıldığı çalışmalarda, 10  $\mu\text{L}$  ve daha fazla hacimdeki süspansiyonların eklenmesi esnasında 5  $\mu\text{L}$  'lik ilave yapıldıktan sonra kurumaya bırakılmış ve kuruduktan sonra üzerine tekrar aynı miktarda süspansiyon eklenerek işlem tekrar edilmiştir. GC elektrodu yüzeyinde istenen miktarda birikinti olana kadar bu işleme devam edilmiştir. Birikintinin yüzeyde kuruması oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

*2. Yöntem: elektrokimyasal kaplama yöntemi :* Temizlenen GCE'ler 8. kaplama süspansiyonu (% 10'luk v/v) içeren 0,5 M NaOH içerisinde sabit potansiyelde (1,0 V'da) farklı sürelerde tutularak kaplama gerçekleştirilmiştir.

#### 4.5. Hazırlanan Modifiye Elektrotların Adlandırılması

|                                            |                                                                                                                       |
|--------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| MoS <sub>2</sub> /CTPB/GCE                 | : 7.Kaplama süspansiyonu ve 1.yöntemle hazırlanan elektrot                                                            |
| MoS <sub>2</sub> (1)/GCE                   | : 8.Kaplama süspansiyonu ve 1.yöntemle hazırlanan elektrot                                                            |
| MoS <sub>2</sub> (2)/GCE                   | : 8.Kaplama süspansiyonu ve 2.yöntemle hazırlanan elektrot                                                            |
| (MoS <sub>2</sub> (2)/GCE) <sub>TAZE</sub> | : 8.Kaplama süspansiyonu ve 2.yöntemle hazırlanan elektrotla ölçüm alındıktan sonra yüzeyi yeniden tazelenen elektrot |

#### 4.6. MoS<sub>2</sub>'ün Karakterizasyonu ve Tabaka Kalınlığının Belirlenmesi

Süspansiyonda bulunan MoS<sub>2</sub>'ün tabaka kalınlığı Nanosurf EasyScan2 AFM cihazıyla temassız yöntemle ölçülmüştür. Bu amaçla 7 nolu süspansiyon, aynı miktarda CTPB içeren deiyonize suyla 1000 kat seyreltilmiş ve yüzeyi pirana çözeltisiyle önceden temizlenmiş silikon yüzeyine damlatılmıştır. Kuruduktan sonra bu yüzeyden kalınlık ölçümleri alınmıştır. Tabaka kalınlığını gösteren görüntüler, sonuçlar kısmında sunulmuştur.

#### 4.7. MoS<sub>2</sub>'ün TEM ile Görüntülenmesi

MoS<sub>2</sub>, hazırlanan 7 ve 8 nolu süspansiyonlardan 1000 kat seyreltme yapılarak CTPBr bulunan ortam ve izoamilalkol bulunan ortamlarda görüntülenerek, sonuçlar kısmında sunulmuştur.

#### 4.8. Elektrot Yüzeyindeki MoS<sub>2</sub>'ün Görüntülenmesi

Elektrot yüzeyindeki MoS<sub>2</sub> kaplamayı görüntülemek amacıyla MoS<sub>2</sub>(1)/GCE'nin SEM görüntüleri alınarak, sonuçlar kısmında sunulmuştur.

#### 4.9. MoS<sub>2</sub> katısından XRD analizi

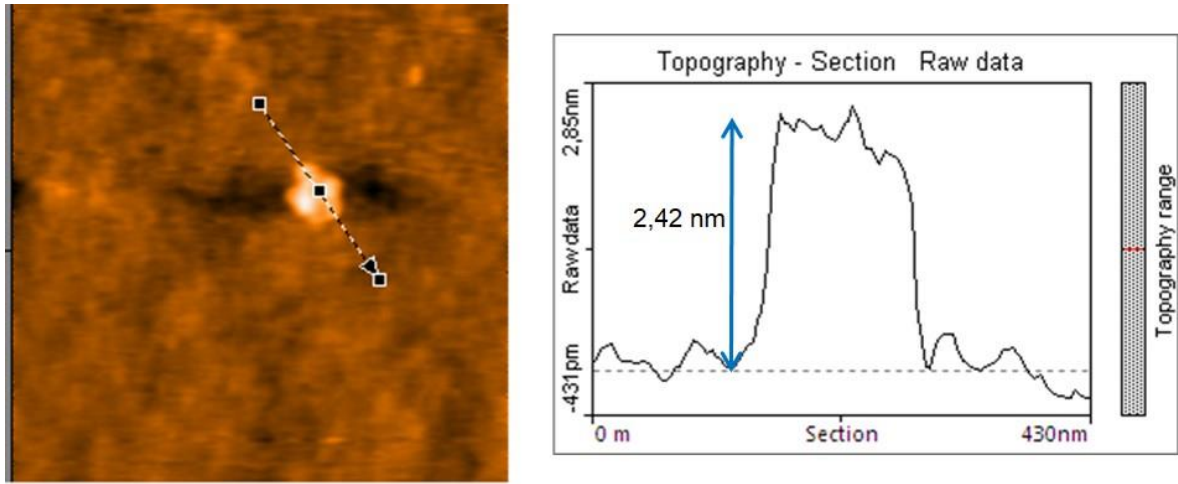
MoS<sub>2</sub> tozu agat havanda iyice dövüldükten sonra, vakum etüvde bir gece bekletilerek (60 °C'da) tozun XRD'si alınmıştır. 7 ve 8 nolu süspansiyonla eksfolie edilen MoS<sub>2</sub> yıkanarak aynı şekilde kurutulmuş ve XRD'leri alınmıştır. Sonuçlar kısmında verilmiştir.



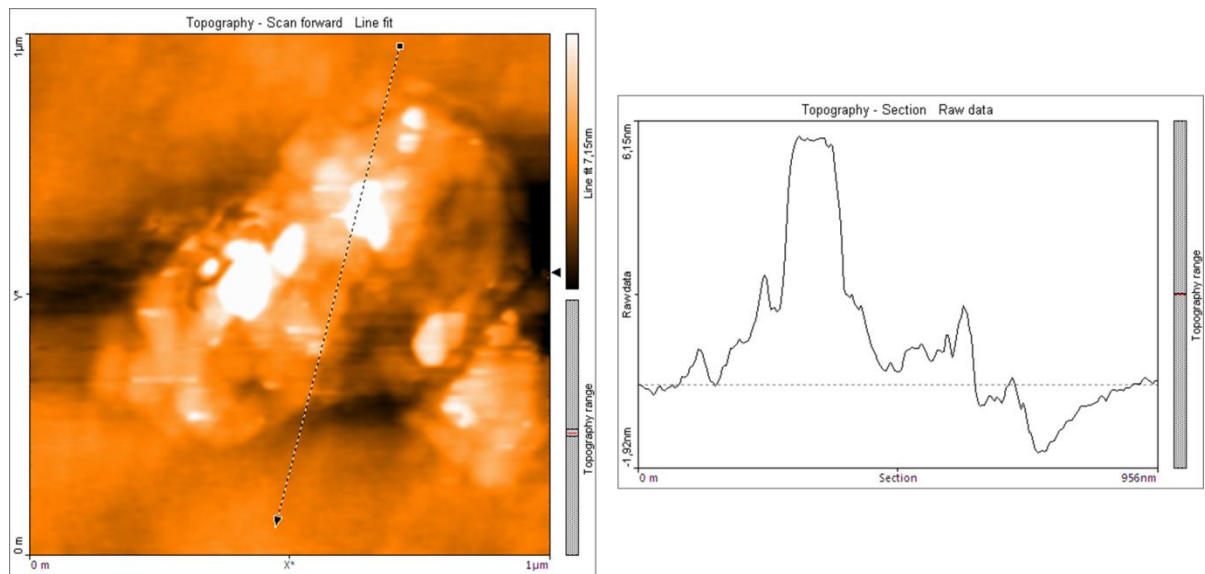
## 5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

### 5.1. MoS<sub>2</sub>'ün Tabaka Kalınlıklarının Belirlenmesi

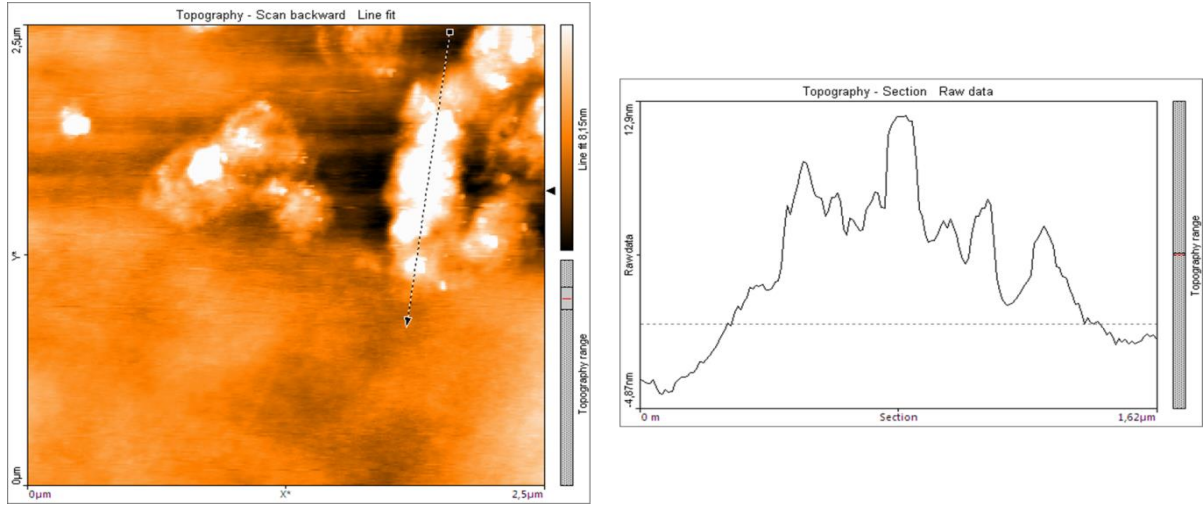
Seyreltik MoS<sub>2</sub> süspansiyonuyla hazırlanan numunenin farklı bölgelerinden alınan AFM ölçümleri yükseklik profilleriyle beraber Resim 5.1., Resim 5.2., Resim 5.3. ve Resim 5.4.' de sunulmuştur.



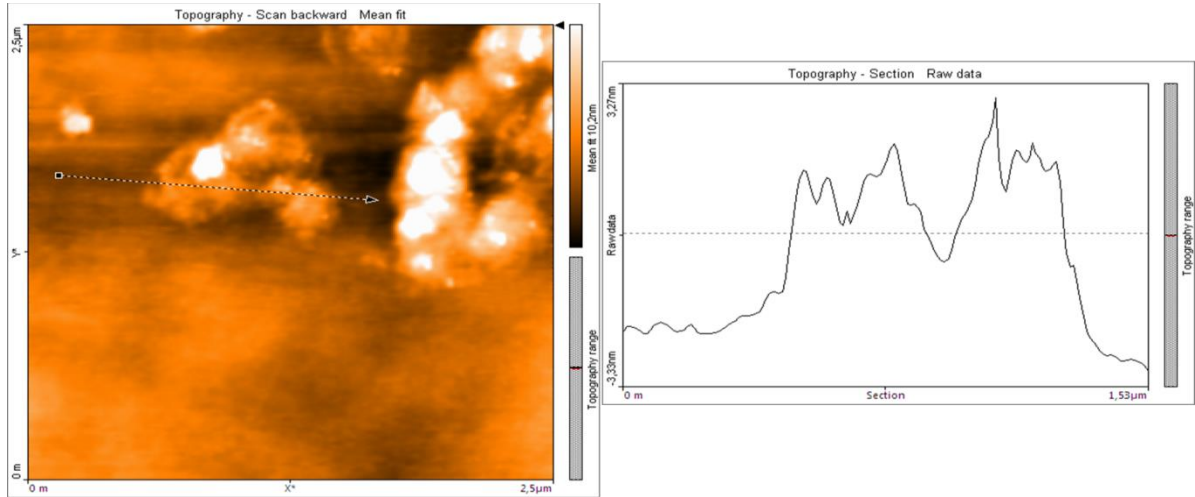
Resim 5.1. MoS<sub>2</sub>'ün tabaka kalınlıklarını gösteren AFM sonucu



Resim 5.2. MoS<sub>2</sub>'ün tabaka kalınlıklarını gösteren AFM sonucu



Resim 5.3. MoS<sub>2</sub>'ün tabaka kalınlıklarını gösteren AFM sonucu



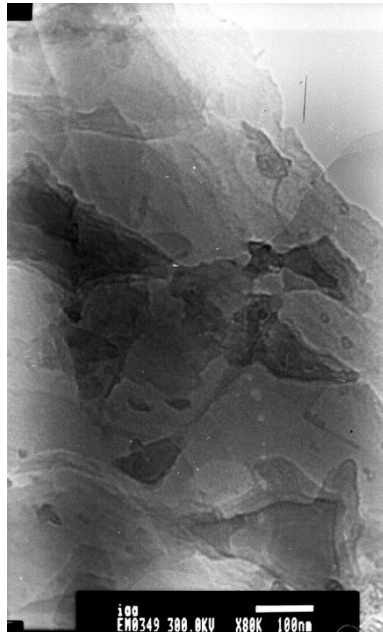
Resim 5.4. MoS<sub>2</sub>'ün tabaka kalınlıklarını gösteren AFM sonucu

Yukarıdaki şekillerden homojen olmayan bir kalınlık ve genişlikte MoS<sub>2</sub>'ün tabakalarına ayrıldığı görülmüştür. Ölçülen en küçük kalınlık değeri 2,42 nm olarak ölçülmüştür. Bir tabaka MoS<sub>2</sub>'ün kalınlığı 0,65 nm olduğuna göre elde edilen en ince ayrıştırma 4 tabaka olacak şekildedir (Resim 5.1.). Bununla birlikte daha çok sayıda MoS<sub>2</sub> tabakasının bir arada bulunduğu 3, 6 ve 12 nm kalınlığa sahip (Resim 5.2. Resim 5.3. ve Resim 5.4.) parçacıkların da toz haldeki MoS<sub>2</sub>'ün ayrıştırılmasıyla oluştuğu tespit edilmiştir.

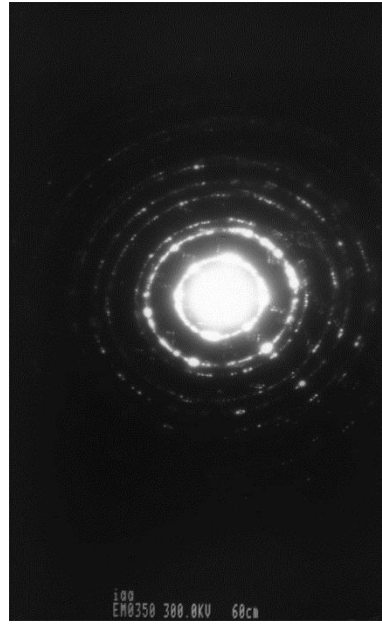
Tabaka sayısı ile MoS<sub>2</sub>'ün katalitik etkinliği arasındaki ilişkiyi açıklayan herhangi bir makale bulunamamıştır. Bununla birlikte elektrokimyasal analiz çalışmalarında yüzeyi örtecek kadar MoS<sub>2</sub>'nin yeterli olması ve elektrot iletkenliğinin korunması gibi nedenlerden dolayı tabaka sayısının az olması istenilen bir durumdur. Kalınlığı 5 - 25

tabaka olan  $\text{MoS}_2$  “ultra ince  $\text{MoS}_2$  nanotabaka” sayılmaktadır [60]. Böylece sıvı faz eksfoliasyon yöntemiyle tabakalarına ayırma işleminin başarılı olduğu kabul edilebilir. Resim 5.1.’den tabakanın genişliği yaklaşık 137 nm olarak ölçülmüş ve tabaka genişliği / kalınlık oranı yaklaşık olarak 43 bulunmuştur.

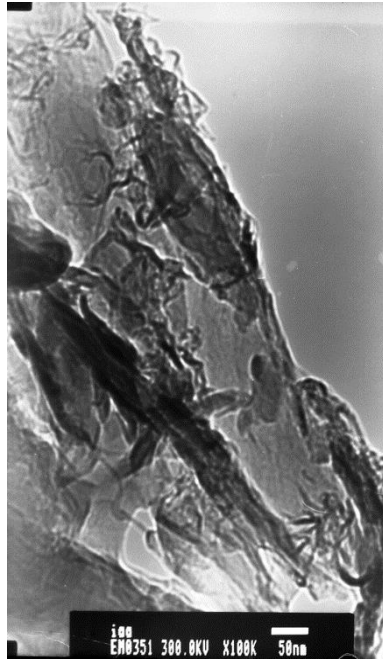
## 5.2. $\text{MoS}_2$ ’ün TEM ile Görüntülenmesi



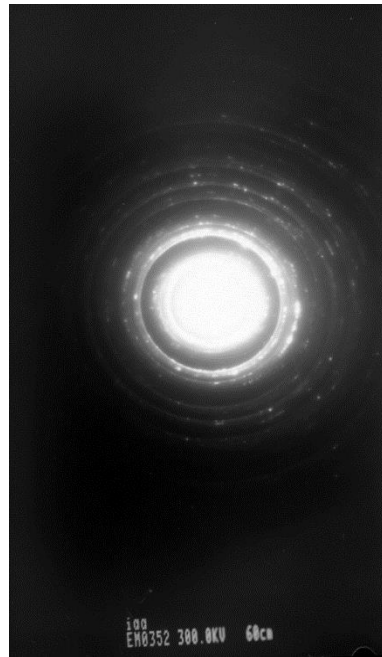
A



B



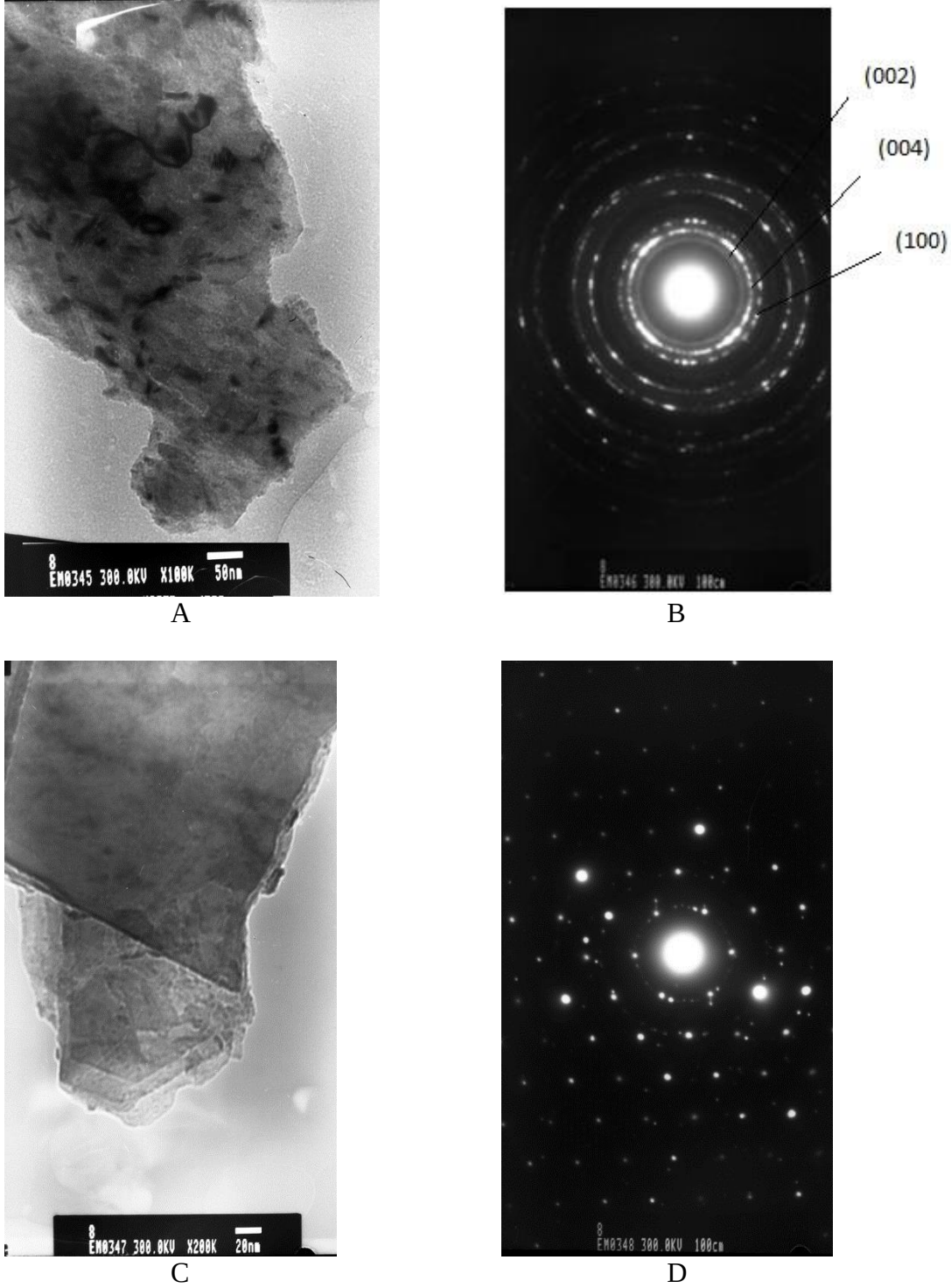
C



D

Resim 5.5. 7 Nolu süspansiyon ile hazırlanan  $\text{MoS}_2$ ’ün TEM görüntüleri





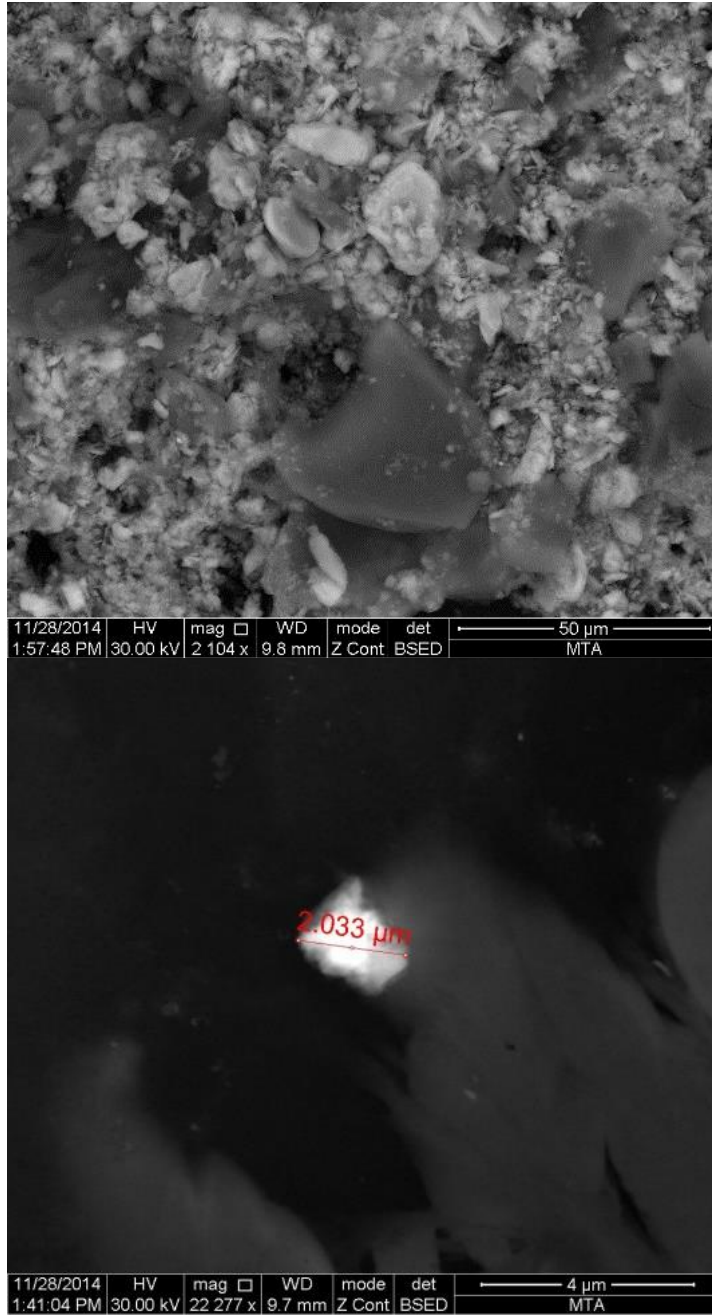
Resim 5.6. 8 Nolu süspansiyon ile hazırlanan MoS<sub>2</sub>'ün TEM görüntüleri

Resim 5.5 incelendiğinde sulu fazda yapılan eksfoliasyonda görüntüde kıvrılma ve kristal yapıdaki bozulma dikkat çekmektedir. Resim 5.5. D'ye bakıldığında numune kristallerinin rastgele yönlendiği, Resim 5.6.D incelendiğinde ise izoamilalkol ortamında eksfoliye edilen MoS<sub>2</sub>'ün tercihli yönelme yaptığı görülmektedir. İzoamilalkol ile eksfoliye edilen MoS<sub>2</sub>'ün düzgün ve geniş tabakalar verdiği tespit edilmiştir.



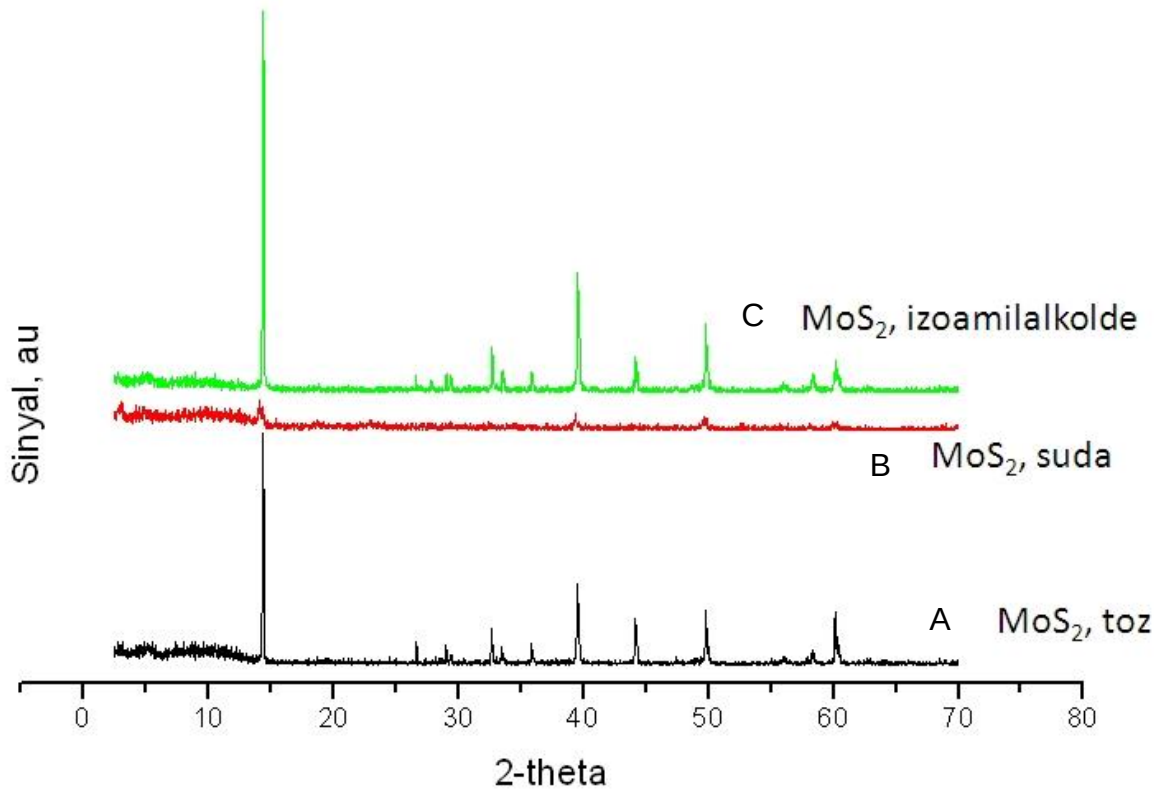
### 5.3. MoS<sub>2</sub> ile Modifiye Edilen Elektrodun SEM Görüntüleri

8. kaplama süspansiyonu en uzun ömürlü süspansiyon olduğundan, bununla hazırlanan mofidiye elektroda ait SEM sonucu örnekleyici olması bakımından sunulmuştur. Ayrıca, MoS<sub>2</sub>(1)/GCE numaralı elektrot ile gerçek numune analizleri yapıldığından, bu modifiye elektrodun yüzeyine ait SEM görüntüleri verilmiştir. Bu amaçla elde edilen görüntü Resim 5.7.'de sunulmuştur.



Resim 5.7. MoS<sub>2</sub>(1)/GCE numaralı elektrot yüzeyinin SEM görüntüsü

#### 5.4. MoS<sub>2</sub> katısından XRD analizi



Şekil 5.1. (A) MoS<sub>2</sub> tozu, (B) CTPB içeren su ile eksfoliye edilen MoS<sub>2</sub> (C) izoamil alkol ile eksfoliye edilen MoS<sub>2</sub>

Şekil 5.1. incelendiğinde izoamil alkolde eksfoliye edilen MoS<sub>2</sub>'ün kırınım desenleri daha düzgün ve MoS<sub>2</sub>'ün XRD spektrumu ile izoamil alkolde eksfoliye edilen MoS<sub>2</sub>'ün XRD spektrumu örtüşmekte. Suda eksfoliye edilen MoS<sub>2</sub>'ün XRD spektrumuna bakıldığında ise kristal yapının bozulduğu görülmektedir. Bu sonuçlar TEM sonuçlarımızda örtüşmektedir.

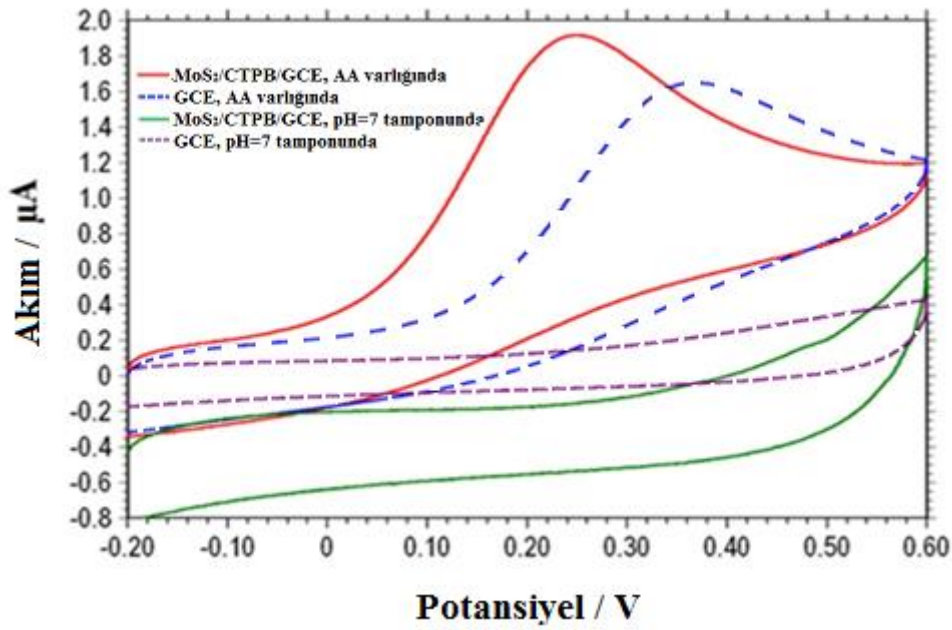
#### 5.5. Damlatarak – Kaplama Yöntemiyle Modifiye Edilen Elektrotlarla Elektrokimyasal Çalışmalar

##### 5.5.1. (1-7) kaplama süspansiyonlarıyla damlatarak kaplama yöntemi ile modifiye edilen elektrotlar ile askorbik asit tayini

Modifiye elektrotların AA ortamında elektrokimyasal olarak aktivitesinin belirlenmesi amacıyla pH= 7 fosfat tamponunda diferansiyel puls voltametriyle ölçümler alınmıştır.

Bu ölçümler alınırken GC elektrodu ve 10 kaplama süspansiyonuyla farklı miktarlarda kaplanmış 20 farklı modifiye elektrot kullanılmıştır.

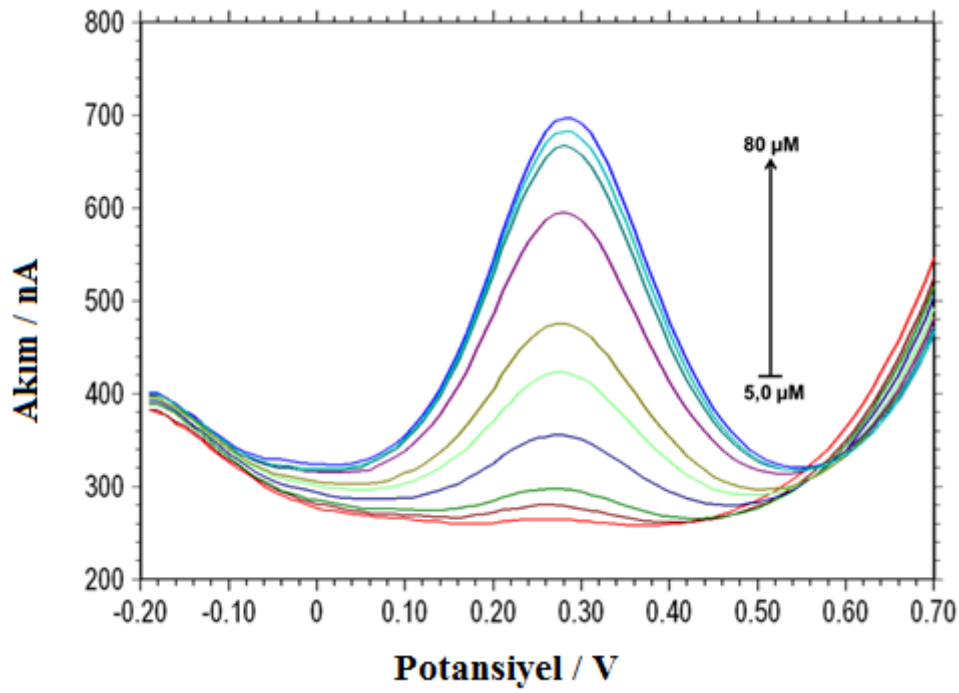
Şekil 5.2.'de GCE ve MoS<sub>2</sub>/CTPB/GCE kullanılarak pH= 7 fosfat tamponunda ve AA varlığında alınan dönüşümlü voltamogramlarının (CV) üst üste çakıştırılmış şekli görülmektedir.



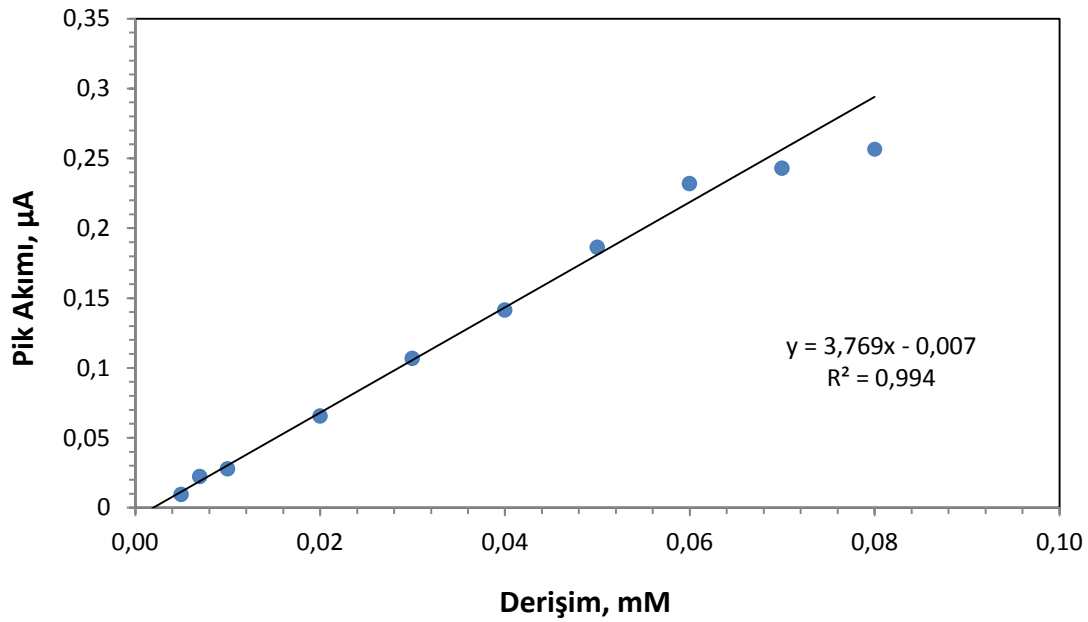
Şekil 5.2. GCE ve MoS<sub>2</sub>/CTPB/GCE kullanılarak pH=7 fosfat tamponunda ve  $1,0 \times 10^{-4}$  M AA varlığında alınan CV 'lerin üst üste çakıştırılmış hali

Şekil 5.2.'de görüldüğü gibi hem GCE ile hem de MoS<sub>2</sub>/CTPB/GCE ile AA'ya ait bir yükseltgenme piki elde edilmiştir. Bu piklerin pik potansiyellerine bakıldığında, MoS<sub>2</sub>/CTPB/GCE elektrotla 140 mV daha negatif potansiyelde yükseltgenme gerçekleştiği ve pik akımının da daha yüksek olduğu göze çarpmaktadır. Bu sonuçlar, MoS<sub>2</sub>'ün elektrokimyasal olarak AA'ya karşı katalitik bir etkinliğe sahip olduğunu göstermiştir.

Şekil 5.3. 'de GCE ile pH= 7 fosfat tamponunda artan AA konsantrasyonlarında DP voltamogramları alınmış ve üst üste çakıştırılarak sunulmuştur. Okunan pik akımları, konsantrasyona karşı grafiğe geçirilerek Şekil 5.4. elde edilmiştir. Şekil 5.4.'ten AA tayinine ait üst sınır derişim değeri 70  $\mu$ M ve duyarlık da 3,77  $\mu$ A mM<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur.

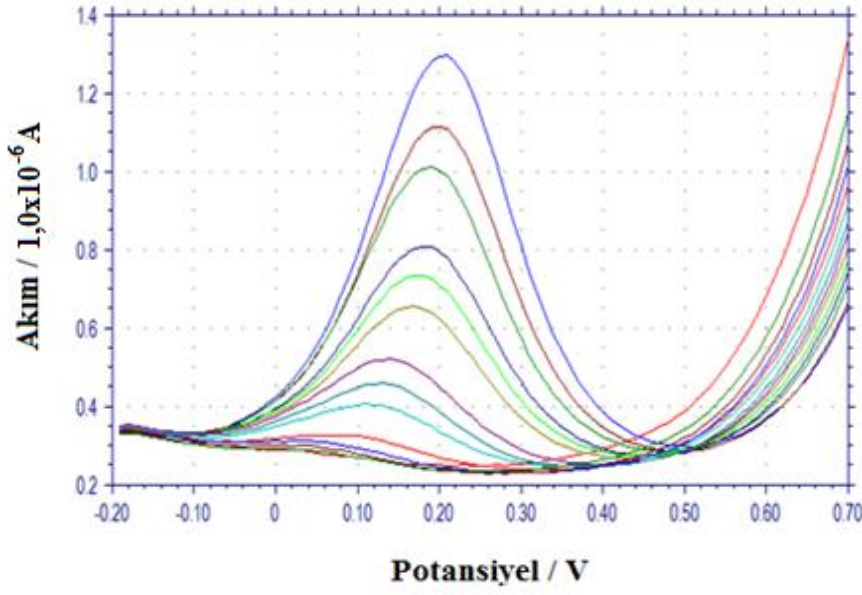


Şekil 5.3. GCE ile AA tayini için farklı konsantrasyonlarda alınan DP voltamogramları

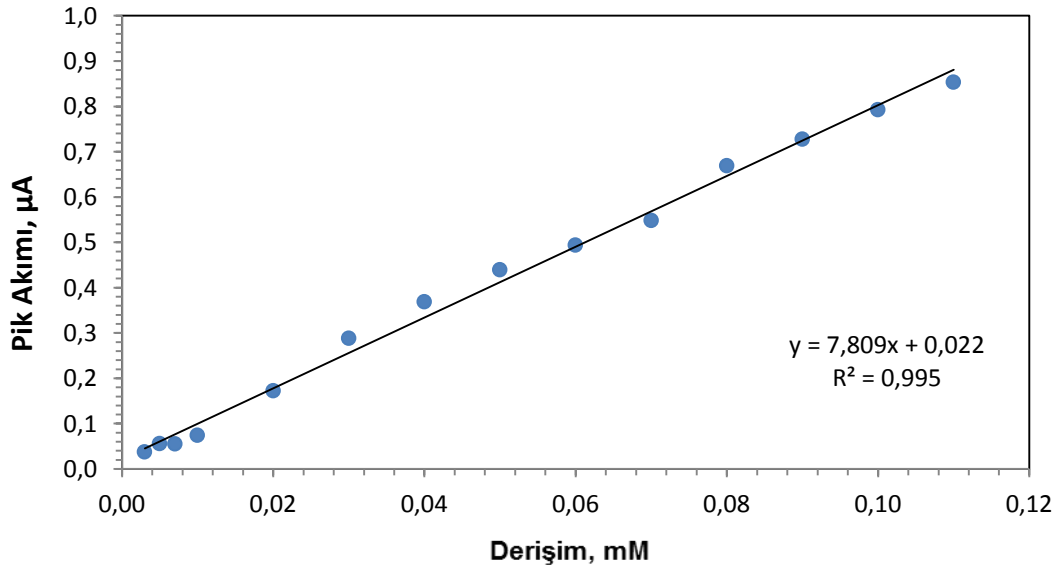


Şekil 5.4. GCE için pik akımlarına karşılık AA konsantrasyonu grafiği

MoS<sub>2</sub>/CTPB/GCE ile pH=7 fosfat tamponunda artan AA konsantrasyonlarında DP voltamogramları alınmış ve üst üste çakıştırılarak Şekil 5.5.'de sunulmuştur. Okunan pik akımları konsantrasyona karşı grafiğe geçirilerek Şekil 5.6. elde edilmiştir. Şekil 5.6.'dan duyarlık 7,81  $\mu\text{A.mM}^{-1}$  olarak bulunmuştur.



Şekil 5.5. MoS<sub>2</sub>/CTPB/GCE ile (pH=7 tamponunda) AA tayini için farklı konsantrasyonlarda alınan DP voltamogramları



Şekil 5.6. MoS<sub>2</sub>/CTPB/GCE ile (pH=7 tamponunda) AA ortamında elde edilen derişim-pik akımı grafiği

Benzer çalışmalar, farklı yöntemlerle hazırlanmış MoS<sub>2</sub> süspansiyonları için aynı miktardaki MoS<sub>2</sub> ile modifiye edilmiş elektrotlarla tekrar edilerek, her bir modifiye elektrodun AA'ya karşı duyarlılığı bulunarak, Çizelge 5. 1. oluşturulmuştur. Çizelge 5.1. oluşturulurken, 1 ile 7 aralığında bulunan süspansiyonlar karşılaştırıldı. Hazırlanma yöntemleri bakımından birbiriyle yakınlık arz eden bu süspansiyonlarla hazırlanan

elektrotlar içinde AA'ya karşılık en yüksek duyarlığa sahip elektrot 7. süspansiyonla hazırlanan modifiye elektrot olduğu görülmüştür.

Çizelge 5.1. 1. yöntemle hazırlanan elektrotların AA için duyarlık karşılaştırması

|                                                  | Elektrotun Adı     |   |                    |                    |                    |                    |                    |                    |
|--------------------------------------------------|--------------------|---|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
|                                                  | GCE                | 1 | 2                  | 3                  | 4                  | 5                  | 6                  | 7                  |
| Doğru Denklemleri<br>( $\mu\text{A}/\text{mM}$ ) | $y=3,769x - 0,007$ | - | $y=2,523x + 0,053$ | $y=2,095x - 0,018$ | $y=4,584x + 0,741$ | $y=2,175x - 0,146$ | $y=5,560x + 0,460$ | $y=7,809x + 0,022$ |
| $R^2$                                            | 0,994              | - | 0,994              | 0,997              | 0,996              | 0,995              | 0,995              | 0,995              |
| Duyarlık<br>( $\mu\text{A}/\text{mM}$ )          | 3,769              | - | 2,523              | 2,095              | 4,584              | 2,175              | 5,560              | 7,809              |

7. kaplama süspansiyonuyla hazırlanan modifiye elektrot,  $\text{MoS}_2/\text{CTPB}/\text{GCE}$  olarak adlandırılmıştır.  $\text{MoS}_2/\text{CTPB}/\text{GCE}$  için AA'ya karşı olan duyarlığın GCE'ye kıyasla 2,1 kat daha iyi olduğu görülmüştür.

Buraya kadarki çalışmaları değerlendirecek olursak, elde edilen sonuçların literatür sonuçlarıyla benzer biçimde elektrokatalitik uygulamalarda karbon esaslı malzemelerle metal veya metal oksit nanoparçacıklarının sinerjik etki gösterdiği görülmüştür.  $\text{MoS}_2$  ile GO (grafen oksit) kullanılarak hazırlanan kompozit modifiye edicilerin elektrokatalitik performansla olumlu etkisi,  $\text{MoS}_2$  ve GO tabakaları arasındaki sinerjik etkiden kaynaklandığı düşünülmektedir [97]. GO ve  $\text{MoS}_2$  nanokompozit yüzeyleri hazırlamak için gerekli işlemler, yalnızca  $\text{MoS}_2$  tabakalarının ayrılmasına göre daha uzun ve zahmetlidir. Hâlbuki son zamanlardaki yapılan çalışmalarda elektrot modifikasyonunun kolay ve kısa sürelerde hazırlanması ayırt edici özellik olarak öne çıkarılmaktadır. Modifikasyondaki her bir adım uygulamada hata getirebileceğinden, daha az sayıda basamağın bulunması hayli tercih edilir olmuştur. Pratik biçimde hazırlanan elektrotlar günlük hayatta daha uygulanabilir bir konumdadır. Fakat GO ve  $\text{MoS}_2$  ile kompozit oluşturmada sadece  $\text{MoS}_2$ 'ün sudaki eksfoliasyonu ile kararlı ve duyarlı bir yüzey hazırlanamamıştır. Ama GO varlığında  $\text{MoS}_2$ 'ün de GCE'ye göre duyarlılıkta bir miktar artışa sebep olduğu gözlenmiştir (Çizelge 5.1.). 3.kaplama süspansiyonuyla hazırlanan GO/GCE'de AA duyarlığı 2,095  $\mu\text{A}/\text{mM}$  iken 4. kaplama süspansiyonuyla hazırlanan GO/ $\text{MoS}_2$ /GCE elektrotunda 4,584  $\mu\text{A}/\text{mM}$  olarak bulunmuştur. Herhangi bir kaplamanın yapılmadığı GCE elektrodu için AA'ya karşı duyarlık ise 3,769  $\mu\text{A}/\text{mM}$  değerinde sahiptir. Buradan, GO'nun tek başına

AA'ye karşı duyarlıkta bir artışa sebep olmadığı ancak GO/MoS<sub>2</sub> karışımının AA'ya karşı duyarlıkta yaklaşık olarak 1,2 katlık bir artışa sebep olduğu anlaşılmıştır. GO kimyasal veya termal yöntemlerle grafenden elde edilen bir grafen türevidir. Farklı miktarlarda oksijenli gruplar ihtiva ettiğinden kuvvetli hidrofilik özellikler gösterir. GO, biyomoleküller için tek başına çok etkili olmadığından aktif yönüyle kolaylıkla fonksiyonlandırılabilirdiğinden elektrokatalitik özelliklerinde sinerjik etki sağlanarak elektrot modifikasyonunda kullanılmaktadır [137].

1. kaplama süspansiyonunda grafen ve MoS<sub>2</sub> bir arada bulunmaktadır. 1. Kplama süspansiyonuyla AA'ya karşı herhangi bir elektrokimyasal cevap alınamadığından, aynı süspansiyon deiyonize suyla 5 kat seyreltilerek 6. kaplama süspansiyonu elde edilmiştir. Daha ince bir kaplamanın elde edildiği 6. kaplama süspansiyonuyla hazırlanan modifiye elektrot AA'ya karşı 5,560  $\mu\text{A}/\text{mM}$  gibi bir duyarlık göstererek, grafen beklendiği gibi GO'ye göre daha iyi bir elektrokimyasal cevap vermiştir. Buna göre Grafen/MoS<sub>2</sub>/GCE'nin duyarlığı GCE'ye göre yaklaşık 1,5 kat daha yüksektir. Son zamanlarda grafen biyosensör olarak kullanılmaktadır ve duyarlıkta artış sağlamaktadır. Fakat grafen modifiye elektrotlar yüzeylerindeki seyrek yük ve az fonksiyonlu grup içerdiklerinden seçicilikleri oldukça zayıftır [108]. Bundan dolayı girişim etkilerine karşı farklı modifikasyonlarla geliştirilirler.

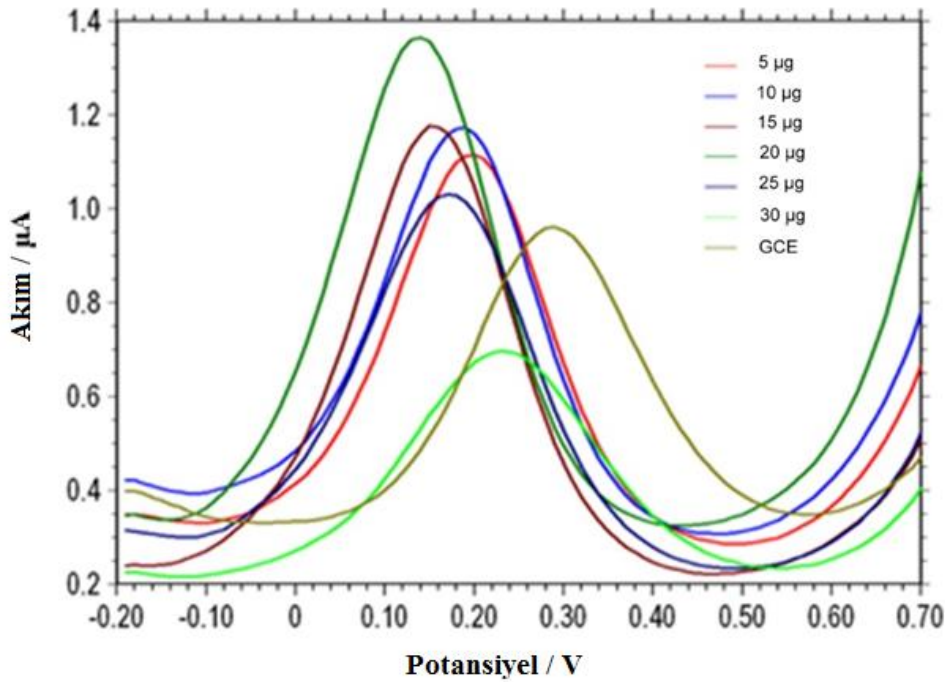
7. kaplama süspansiyonu, yüzey aktif olarak CTPB içermektedir. Suda MoS<sub>2</sub>'ün eksfoliasyonuyla hazırlanan süspansiyonun kararlılığını artırmak ve daha uzun bir süre homojen kalması amacıyla eklenen CTPB ile hazırlanan elektrot, MoS<sub>2</sub>/CTPB/GCE, ile AA'ya karşı 7,809  $\mu\text{A}/\text{mM}$  gibi yüksek bir duyarlık sağlanmıştır. GCE'ye kıyasla 2,1 katlık bir artış sağlanmıştır. Tabakalı yapıların en önemli özeliği olan tabakalar arası uzaklık: uzun zincirli, kısa zincirli ve halkalı olmak üzere farklı yüzey aktif maddeler kullanılarak artırılabilir. Uzun zincirli yapıların tabakalar arasına girmesi tabakaların birbirlerinden uzaklaşarak yapının genişlemesini sağlar [140]. Böylece AA'ye karşı duyarlıkta artış sağlanmıştır.

### 5.5.2. MoS<sub>2</sub>/CTPB/GCE ile AA tayininde kaplama kalınlığı optimizasyonu

AA'ya karşı en yüksek duyarlığın alındığı ve 1-7 nolu süspansiyonlar arasında en uzun süre kararlı kaldığı göz önüne alınarak 7 nolu süspansiyonla hazırlanan MoS<sub>2</sub>/CTPB/GCE

ile çalışmalara devam edilmiş ve damlatarak kaplama yönteminin performansı bulunmaya çalışılmıştır.

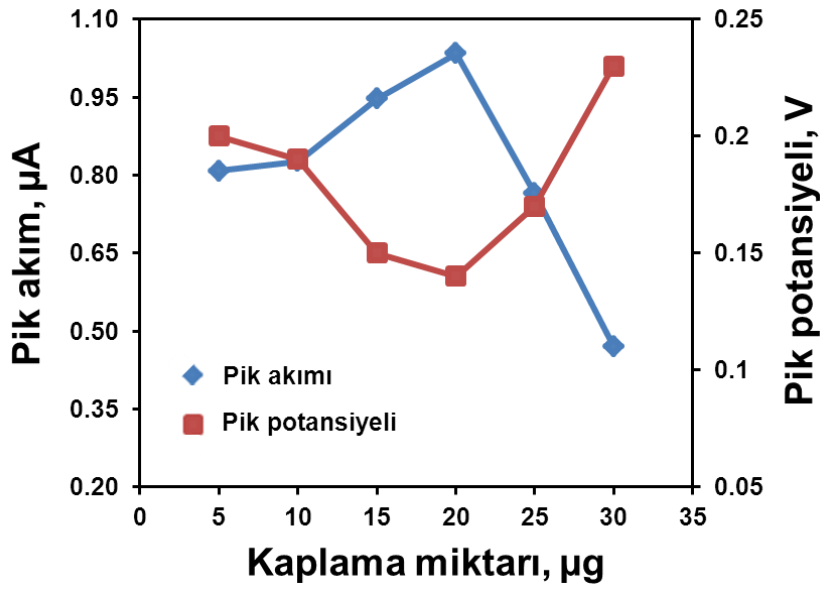
Elektrot yüzeyindeki  $\text{MoS}_2$  miktarının AA'ya karşı katalitik etkinliğine, etkisini aydınlatmak amacıyla GCE yüzeyine farklı miktarlarda  $\text{MoS}_2$  kademeli olarak damlatılmış ve her defasında kurumaya bırakılmıştır. Farklı miktarlarda  $\text{MoS}_2$ 'ün AA'e karşılık ne gibi bir elektrokimyasal etkinlik göstereceğini tespit etmek üzere yapılan bu çalışmada diferansiyel puls voltametrisinden faydalanılmıştır.  $1,0 \times 10^{-4}$  M AA varlığında, farklı miktarlarda  $\text{MoS}_2$  ihtiva eden elektrotlar ile alınan voltamogramlar üst üste çakıştırılmış ve Şekil 5. 7.'de sunulmuştur.



Şekil 5.7.  $1,0 \times 10^{-4}$  M AA varlığında (pH=7 tamponunda) 5, 10, 15, 20, 25 ve 30  $\mu\text{g}$ 'lık  $\text{MoS}_2$  biriktirmeleriyle hazırlanan  $\text{MoS}_2/\text{CTPB}/\text{GCE}$  ve GCE 'den alınan diferansiyel puls voltamogramları

Şekil 5.7.'deki sonuçlar  $\text{MoS}_2$  miktarına karşılık pik akımı ve pik potansiyeli olacak şekilde grafiğe geçirilerek Şekil 5.8.'de sunulmuştur.





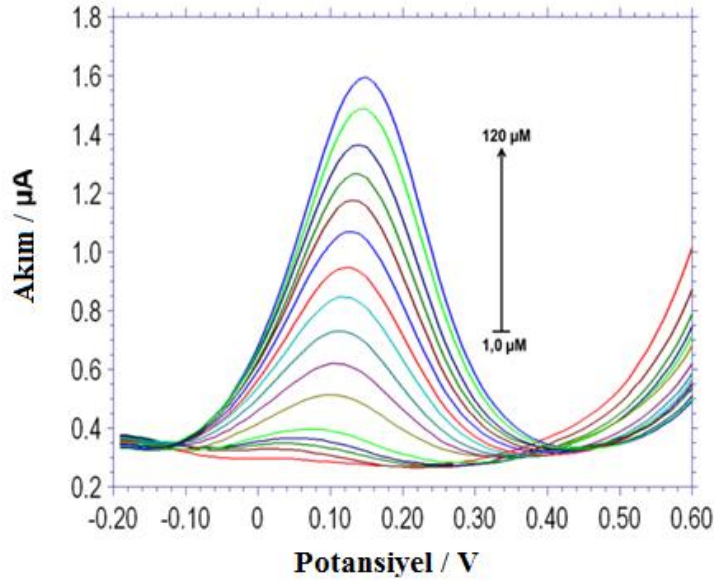
Şekil 5.8. Farklı MoS<sub>2</sub> miktarlarına karşılık Şekil 5.6.'dan ölçülen pik akımı ve pik potansiyeli grafiği

Şekil 5.8.'de görüldüğü gibi 20 µg 'lık MoS<sub>2</sub> biriktirmesi en yüksek pik akımı ve en düşük pik potansiyeli vermesi bakımından optimum değerde alınması gereken MoS<sub>2</sub> miktarını vermiştir. Artan MoS<sub>2</sub> miktarıyla birlikte yüzeydeki AA'ya karşılık duyarlılığın azalması, yüzeyin iletkenliğindeki azalmaya bağlanmıştır. Bununla birlikte, 20 µg'dan daha az miktardaki biriktirmelerde yüzeyin katalitik olarak doygunluğa ulaşmadığı düşünülmektedir. Farklı miktarlarda MoS<sub>2</sub> ile kaplanan elektrotların AA'ya karşı duyarlık değerleri Çizelge 5.2.'de sunulmuştur.

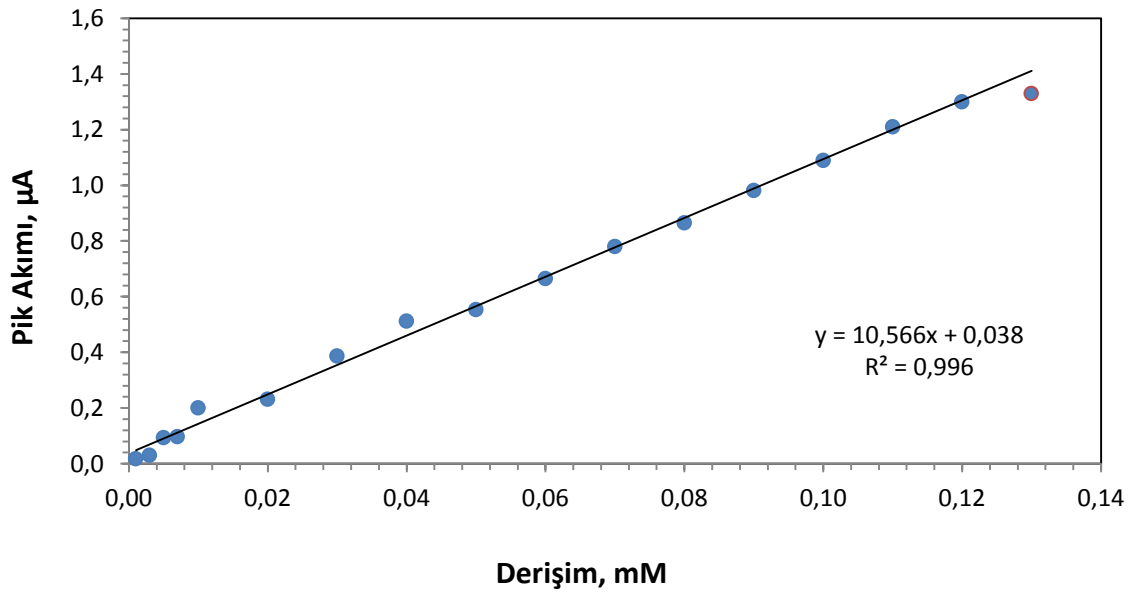
Çizelge 5.2. Damlatarak kaplama yöntemi ve 7. kaplama süspansiyonuyla farklı miktarlar da biriktirmelerle hazırlanan elektrotların AA için duyarlık karşılaştırmaları

|                           | Elektrodun Adı |                |                |                |                 |                |                |
|---------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|
|                           | GCE            | 5              | 10             | 15             | 20              | 25             | 30             |
| Doğru Denklemleri (µA/mM) | y=3,769x-0,007 | y=7,809x+0,022 | y=8,219x-0,012 | y=8,736x-0,018 | y=10,566x+0,038 | y=6,519x-0,010 | y=4,151x-0,018 |
| R <sup>2</sup>            | 0,994          | 0,995          | 0,993          | 0,996          | 0,996           | 0,995          | 0,996          |
| Duyarlık (µA/mM)          | 3,769          | 7,809          | 8,219          | 8,736          | 10,566          | 6,519          | 4,151          |

20 µL ile hazırlanan MoS<sub>2</sub>/CTPB/GCE ile AA ortamında alınan DP voltamogramları Şekil 5.9.'da ve elde edilen derişime karşılık pik akımı grafiği Şekil 5.10.'da verilmiştir.



Şekil 5.9. MoS<sub>2</sub>/CTPB/GCE ile (pH= 7 tamponunda) AA tayini için 1,0 μM'dan 120 μM'a kadar farklı konsantrasyonlarda alınan DPV'ler

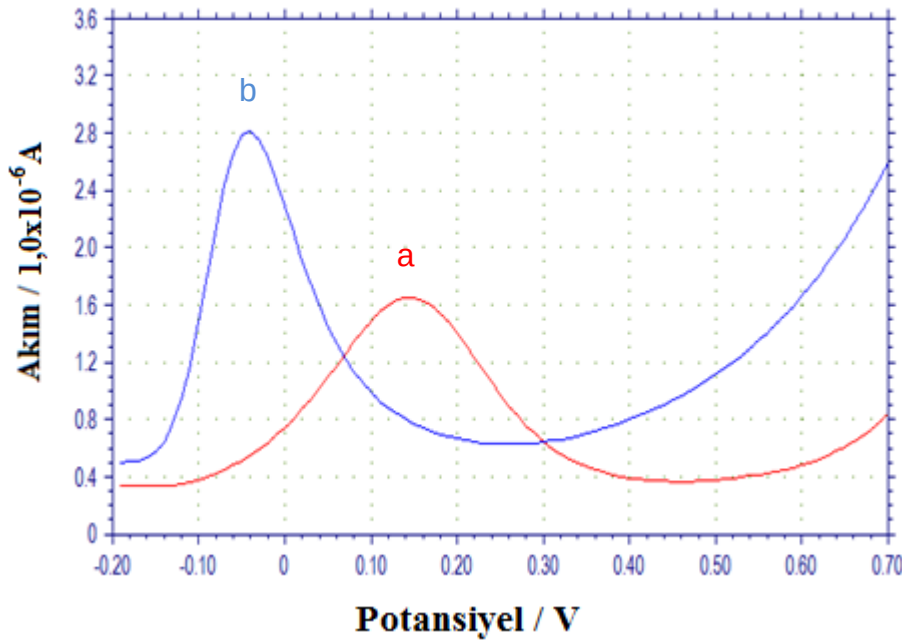


Şekil 5.10. MoS<sub>2</sub>/CTPB/GCE ile (pH= 7 tamponunda) AA ortamında elde edilen derişim-pik akımı grafiği

Şekil 5.10. incelendiğinde 120 μM'a kadar akımdaki artışlarda doğrusallıktan sapma olmadığı gibi MoS<sub>2</sub>/CTPB/GCE'nin duyarlık değeri 10,6 μA/mM olarak belirlenmiş ve GC elektroda göre duyarlılığın 2,8 kat daha iyi olduğu görülmüştür. Bu sonuçlara göre takip eden çalışmalarda, MoS<sub>2</sub>/CTPB/GCE hazırlanırken 7. kaplama süspansiyonundan 20 μL olacak şekilde kaplama yapılmıştır.

### 5.5.3. MoS<sub>2</sub>/CTPB/GCE ile AA tayininde yüzey kararlılığı çalışması

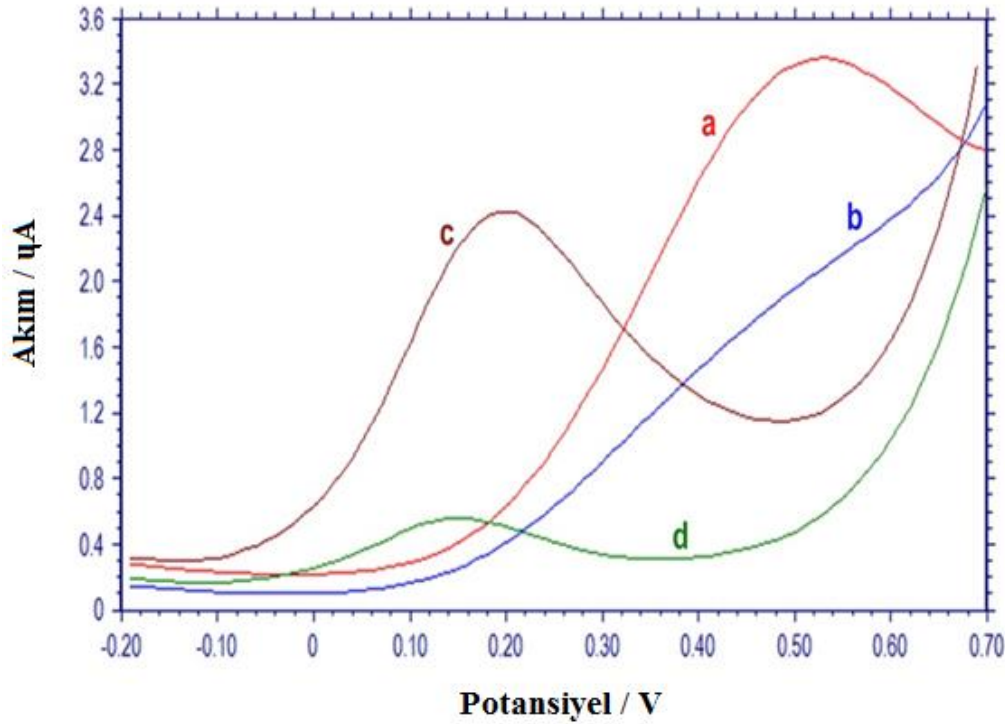
Voltaj taramaları esnasında elektrot yüzeyinin bozulmuş olabileceği düşünüldüğünden, MoS<sub>2</sub>/CTPB/GCE'den iki farklı elektrot hazırlanarak sonuçlar birbiriyle karşılaştırılmıştır. Taramanın elektrot yüzeyine olan etkisini belirlemek için birinci elektrottan  $1,0 \times 10^{-6}$  M'dan  $1,3 \times 10^{-4}$  M'a kadar 18 adet DPV alınmıştır. Aynı çözeltiye 2. elektrot daldırılarak  $1,3 \times 10^{-4}$  M AA varlığında DPV alınmıştır.  $1,3 \times 10^{-4}$  M AA 'te 1. elektrot ile alınan DPV ve 2. elektrot ile alınan DPV grafiği üst üste çakıştırılarak Şekil 5.11.'de verilmiştir. Bu sonuç bize voltaj taraması esnasında elektrot yüzeyinin bir miktar değiştiğini ve elektrodun AA'ya karşılık etkinliğinin azaldığını göstermiştir. Zira yeni elektrot ile hem daha erken bir voltajda hem de daha yüksek bir pik akımı gözlenmiştir. Birbirini takip eden çalışmalar neticesinde yapılan peş peşe voltaj taramalarıyla (tarama sayısının artması) piklerde yayvanlaşmaya sebep olmuştur.



Şekil 5.11.  $1,3 \times 10^{-4}$  M AA'da alınan DPV eğrileri (a) 1. Elektrot (eski elektrot), (b) 2. Elektrot (yeni elektrot)

MoS<sub>2</sub>/CTPB/GCE ile hem uzun süreli bir süspansiyon kararlılığı hem de voltaj taramaları esnasında yüzey kararlılığı sağlanamadığından, MoS<sub>2</sub> eksfoliasyonu iyonik bir polimerik çözelti olan nafyon varlığında gerçekleştirilerek, 9. ve 10. kaplama süspansiyonları hazırlanmıştır. Nafyon, MoS<sub>2</sub> nano tabakasının yüzeye daha iyi tutunmasını sağlayarak

elektrodun mekanik olarak dayanıklılığını artırmıştır [120]. Ayrıca modifiye elektrot yapımında çözücü ajanı olarak kullanılan nafyon yüzeye başka tutunma olmasını engeller [119], damlatarak kaplama yönteminde buharlaşmayı kolaylaştırır ve GC elektrot yüzeyinde bağlayıcı olarak görev yaparak ince film oluşumuna yardımcı olur [141]. İlave olarak 7. kaplama süspansiyonu ile yapılan kaplama miktarı tayini bu elektrotlar için de tekrarlanmıştır. Ancak nafyonlu  $\text{MoS}_2$  kaplamaları için  $10 \mu\text{L}$ 'lik bir damlatma uygulandığında, elektrodun elektrokimyasal etkinliğinde azalma olduğundan kaplama miktarı daha fazla artırılmamıştır. Bu nedenle elektrotlarda iki farklı kaplama miktarı çalışılmıştır. Elektrokimyasal etkinliğin azaldığını gösteren voltamogramların karşılaştırması, Şekil 5.12.'de sunulmuştur.



Şekil 5.12.  $1,0 \times 10^{-3}$  M AA derişimindeki, (a) ve (b) 9. kaplama süspansiyonundan sırasıyla  $5 \mu\text{L}$  ve  $10 \mu\text{L}$ , (c) ve (d) 10. kaplama süspansiyonundan  $5 \mu\text{L}$  ve  $10 \mu\text{L}$ 'lik süspansiyon ile kaplanan elektrotlardan alınan DPV'ler

Nafyon katkılı  $\text{MoS}_2$  ile kaplanmış elektrotlar için ancak  $1,0 \times 10^{-4}$  M AA'ten sonra yükseltgenme pikleri oluşmaya başlamıştır. Oysa  $\text{MoS}_2/\text{CTPB}/\text{GCE}$  ile  $1,0 \times 10^{-6}$  M AA gibi düşük derişimde pikler alınmak suretiyle tayin yapılabilmektedir. Nafyonun, grafene katkılancığında pik akımını artırdığı bilinen bir durumdur [141, 142]. Nafyonun grafen üzerindeki bu olumlu etkisi özellikle grafenin sahip olduğu oksijenli fonksiyonel gruplara elektrostatik olarak bağlanması ve iyonik iletkenliğe katkıda bulunmasına bağlanmaktadır.

Bu çalışmada, nafyon katkılamanın  $\text{MoS}_2$  üzerinde pik akımını azaltıcı etki yaptığı tespit edilmiştir. Ayrıca, nafyon varlığında 0,50 V ve 0,20 V'ta gözlenen AA oksidasyonu, nafyon yokken 0,14 V ile -0,04 V'a kadar düştüğünden nafyonun  $\text{MoS}_2$ 'ün katalitik etkinliğini azalttığı rahatlıkla söylenebilir.  $\text{MoS}_2$ 'ün grafenden farklı olarak fonksiyonel gruplara sahip olmaması nedeniyle nafyon ile  $\text{MoS}_2$  arasında iyonik ve elektrostatik bir etkileşim olmaması,  $\text{MoS}_2$ 'ün voltametrik cevabında bir azalmaya neden olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, polimerik yapıdaki nafyon  $\text{MoS}_2$  yüzeyini örttüğünden, doğal olarak akım aktarımını da azaltmıştır. Çizelge 5.3.'de, nafyon katkılamanın AA tayinine etkisi, GCE ile alınan sonuçlarla kıyaslamak suretiyle sunulmaktadır. Çizelge 5.4'ten, görüldüğü gibi, nafyon katkılı elektrotlar için duyarlık değerleri, GCE'den daha düşüktür.

Çizelge 5.3. 9.ve 10. Süspansiyonlarla hazırlanan elektrotların AA'e karşı elde edilen duyarlık değerlerinin karşılaştırılması

|                                            | Elektrotun Adı      |                                                 |                                                  |                                                  |                                                   |
|--------------------------------------------|---------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
|                                            | GCE                 | 9. süspansiyon ile 5 $\mu\text{L}$ 'lik kaplama | 9. süspansiyon ile 10 $\mu\text{L}$ 'lik kaplama | 10. süspansiyon ile 5 $\mu\text{L}$ 'lik kaplama | 10. süspansiyon ile 10 $\mu\text{L}$ 'lik kaplama |
| Doğru Denklemi ( $\mu\text{A}/\text{mM}$ ) | $y=3,769x - 0,0074$ | $y=1,613x - 0,160$                              | -                                                | $y=1,229x + 0,309$                               | $y=0,339x - 0,030$                                |
| $R^2$                                      | 0,994               | 0,997                                           | -                                                | 0,994                                            | 0,998                                             |
| Duyarlık ( $\mu\text{A}/\text{mM}$ )       | 3,769               | 1,613                                           | -                                                | 1,229                                            | 0,339                                             |

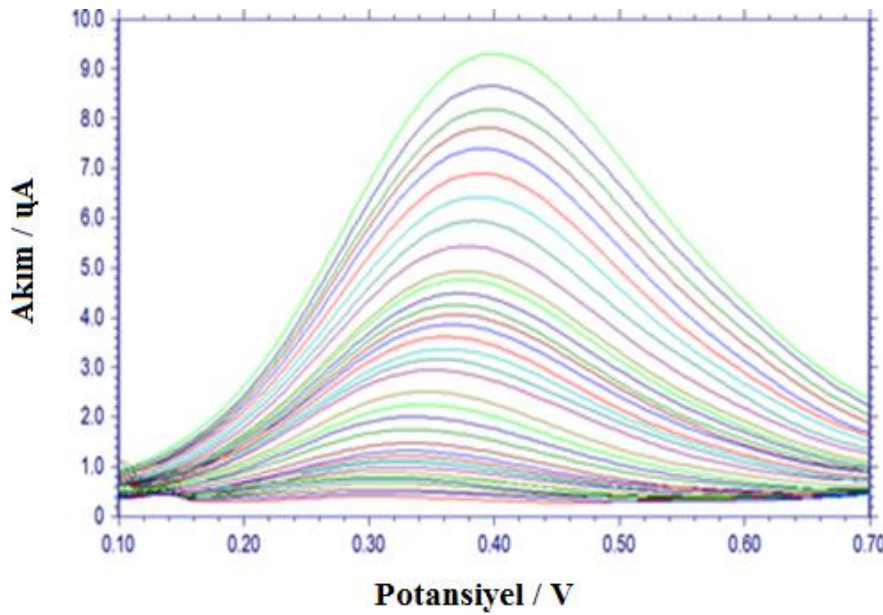
#### 5.5.4. Damlatarak – kaplama yöntemi ve 8. kaplama süspansiyonuyla modifiye edilen $\text{MoS}_2(1)/\text{GCE}$ ile elektrokimyasal çalışmalar

##### $\text{MoS}_2(1)/\text{GCE}$ ile AA tayini

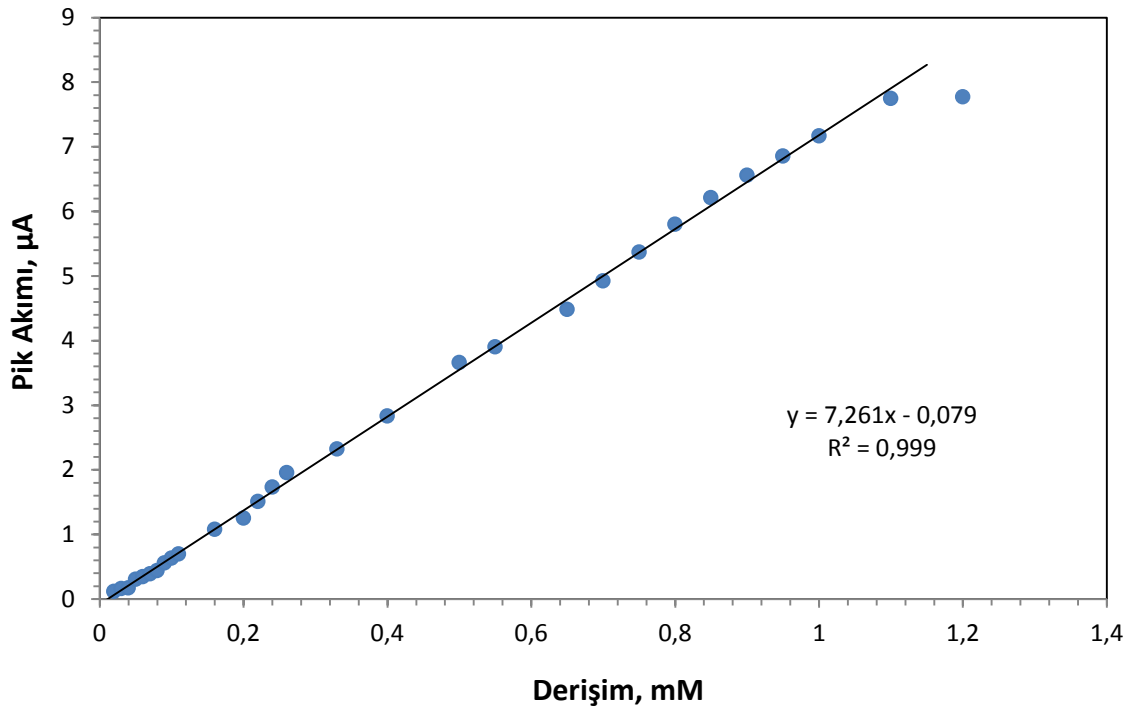
Buraya kadarki çalışmalarda, sulu ortamda  $\text{MoS}_2$ 'ün tabakalarına ayrılması suretiyle AA tayininde yüksek duyarlığa sahip, uzun ömürlü ve geniş bir çalışma aralığına sahip olan elektrotlarla ilgili çalışmalar sunulmuştur. Ancak, kaplama amacıyla kullanılan süspansiyonların ömrünü artırmak amacıyla organik bir ortamda  $\text{MoS}_2$  eksfoliasyonu çalışılmıştır. Kararlı bir  $\text{MoS}_2$  demek, süspansiyondaki tabakaların birbirinden daha iyi ayrıldığı anlamına gelmektedir [60].  $\text{MoS}_2$  organik çözücülerde daha iyi tabakalarına ayrıldığından [54] dolayı  $\text{MoS}_2$ 'ün tabakalarına ayrılmasında organik bir ortam olarak izoamil alkol kullanılmıştır. 2D materyalin sıvı eksfoliasyonunda ürün verimi, kristalinite, incelik ve boyut değerlerinin optimum olması için çözücü seçimi çok önemlidir. Kullanılan

solventin sahip olduğu yüzey gerilimi 2D materyalin yüzey enerjisine yakın olmalı ve ayrıca kriterimiz sadece enerji değil solventin aynı zamanda 2D yapıyı koruyabilmesi gerekmektedir [143]. Huang J. ve arkadaşları 2014’de yayınladıkları çalışmada MoS<sub>2</sub> nanotabakaları, karışık çözücü (% 45 etanol-su karışımı) ile sıvı eksfoliasyon metoduyla yapılmıştır. Bu çözücü karışımında 8 saat sonikasyona tabi tutulmuştur [101]. Literatürden (% 40 etanol-su karışımı) için yüzey gerilimi 29,63 mJ/m<sup>2</sup>, (% 45 etanol-su karışımı) için yüzey gerilimi yaklaşık 25 mJ/m<sup>2</sup>. Çalışmamızda kullandığımız izoamilalkol’ün yüzey gerilimi 23,8 mJ/m<sup>2</sup>’dir ve literatür ile uyumlu bir değerdir. Ayrıca Resim 4.2’ye bakıldığında izoamilalkol (8. kaplama süspansiyonu) ile yapılan sıvı faz eksfoliasyonu ile kararlı bir süspansiyon elde edildiğinden dolayı 8. kaplama süspansiyonu ile çalışmalara devam edilmiştir.

İzoamil alkol ile hazırlanan MoS<sub>2</sub>(1)/GCE elektrodunun, 20 µM’den 1200 µM’a kadar artan AA derişimlerinde alınan DPV’leri üst üste çakıştırılarak Şekil 5.13. ve AA derişimlerine karşılık verdiği pik akımları grafiğe geçirilerek Şekil 5. 14. sunulmuştur.



Şekil 5.13. MoS<sub>2</sub>(1)/GCE ile (pH=7 tamponunda) AA tayini için farklı konsantrasyonlarda alınan DPV’ler



Şekil 5.14. MoS<sub>2</sub>(1)/GCE ile AA ortamında derişim-pik akımı grafiğı

Şekil 5.14.'ten 1100 µM'a kadar akım artışlarında doğrusallıktan sapma olmadığı gibi AA için elektrodun duyarlılığının 7,26 µA.mM<sup>-1</sup> olduğu bulunmuştur. MoS<sub>2</sub>(1)/GCE ile AA için duyarlığın GCE'ye göre 1,9 kat daha iyi olduğu tespit edilmiştir.

7. kaplama süspansiyonunda olduğu gibi kaplama miktarı ile pik akımlarında artış olup olmayacağını belirlemek için 8. kaplama süspansiyonundan 10 µL, 15 µL ve 20 µL'lik üç ayrı elektrot daha hazırlanarak, artan AA derişimlerinde diferansiyel puls voltamogramları alınmış ve kaplama kalınlığının AA tayinindeki duyarlık ve çalışma aralığı üzerine etkisi incelenmiştir. Dört farklı kalınlıkta kaplanan MoS<sub>2</sub>(1)/GCE elektrotların AA tayini için GCE ile karşılaştırıldığı sonuçlar Çizelge 5.4.'de verilmiştir. Buradan, izoamil alkol ile tabakalarına ayrılmış MoS<sub>2</sub> modifikasyonunun AA tayini için avantajlı olduğu fakat 7. kaplama süspansiyonunda olduğu gibi kaplama kalınlığı ile duyarlıkta artış olmadığı saptanmıştır.

Çizelge 5.4. 8. Kaplama süspansiyonu ile hazırlanan elektrotların AA tayininde karşılaştırılması

|                                            | Elektrodun Adı     |                                                |                                                 |                                                 |                                                 |
|--------------------------------------------|--------------------|------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
|                                            | GCE                | 8.süspansiyon ile 5 $\mu\text{L}$ 'lik kaplama | 8.süspansiyon ile 10 $\mu\text{L}$ 'lik kaplama | 8.süspansiyon ile 15 $\mu\text{L}$ 'lik kaplama | 8.süspansiyon ile 20 $\mu\text{L}$ 'lik kaplama |
| Doğrusal Çalışma Aralığı ( $\mu\text{M}$ ) | 5-70               | 20-1 100                                       | 50-1 000                                        | 50-1 000                                        | 30-1 000                                        |
| Doğru Denklemi ( $\mu\text{A}/\text{mM}$ ) | $y=3,769x - 0,007$ | $y=7,261x - 0,079$                             | $y=3,785x - 0,216$                              | $y=3,677x - 0,184$                              | $y=2,696 - 0,010$                               |
| $R^2$                                      | 0,994              | 0,999                                          | 0,999                                           | 0,999                                           | 0,999                                           |
| Duyarlık ( $\mu\text{A}/\text{mM}$ )       | 3,769              | 7,261                                          | 3,785                                           | 3,677                                           | 2,696                                           |

Çizelge 5.4.'den görüldüğü gibi elektrot yüzeyindeki kaplama miktarı arttıkça AA için duyarlık değeri düşmüştür. İzooamilalkol ile tabakalara ayırma işlemi daha iyi gerçekleştiğinden yüzeyin katalitik doygunluğa ulaşması için 5  $\mu\text{L}$ 'lik kaplama süspansiyonu yeterli olmuştur. Daha fazla miktardaki kaplamalarda ise iletkenliğe bağlı olarak elektrot yüzeyinin katalitik aktivisinde bir azalma olduğu düşünülmektedir.  $\text{MoS}_2(1)/\text{GCE}$  elektrodu ile AA için elde edilen duyarlık değeri GCE ile elde edilen duyarlık değerinden 1,9 kat fazla ancak  $\text{MoS}_2/\text{CTPB}/\text{GCE}$  optimizasyonu ile elde edilen 2,8 katlık değerden daha küçüktür. Fakat XRD sonuçları gösterdi ki su ile yapılan eksfoliasyonda  $\text{MoS}_2$ 'ün kristal yapısı bozulmaktadır. Sulu faz eksfoliasyonunda TEM görüntülerinde kıvrılmış düzgün olmayan  $\text{MoS}_2$  tabakaları görülmektedir. İzooamil alkol ile yapılan eksfoliasyonda ise XRD'de kristal yapının bozulmadığı ve TEM görüntülerinde de ince, düzgün, geniş tabakalar oluştuğu tespit edilmiştir. Bu sebeplerden dolayı çalışmalar 8. kaplama süspansiyonu ile sürdürülmüştür.

#### $\text{MoS}_2(1)/\text{GCE}$ ile AA için analitik performans değerleri

8. kaplama süspansiyonu ve 5  $\mu\text{L}$ 'lik kaplama ile hazırlanan  $\text{MoS}_2(1)/\text{GCE}$  elektroduna ait AA için analitik performans değerleri Çizelge 5. 5.'de sunulmuştur.

Çizelge 5.5.  $\text{MoS}_2(1)/\text{GCE}$  ile AA için analitik performans değerleri

|                                            |           |
|--------------------------------------------|-----------|
| Doğrusal Çalışma Aralığı ( $\mu\text{M}$ ) | 27 – 1100 |
| Duyarlık ( $\mu\text{A}.\text{mM}^{-1}$ )  | 7,26      |
| LOD ( $\mu\text{M}$ )                      | 8,06      |
| LOQ ( $\mu\text{M}$ )                      | 26,9      |



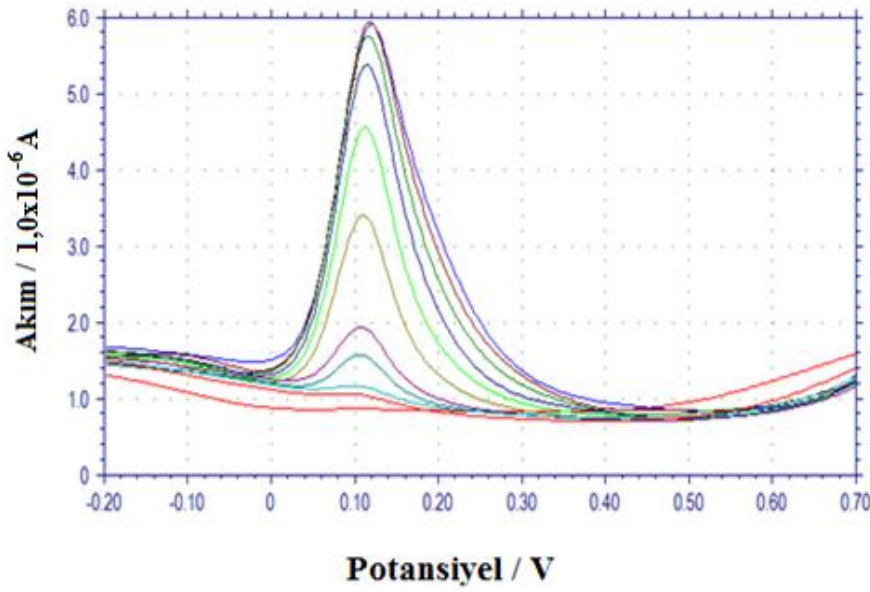
### MoS<sub>2</sub>(1)/GCE ile dopamin tayini

MoS<sub>2</sub>'ün AA'ya karşılık etkinliği tespit edildikten sonra dopamine karşı etkinliğinin de olup olmadığı belirlenmeye çalışılmıştır. Bunun için uzun süspansiyon kararlılığında, aynı çalışma aralığında ancak bir miktar daha az duyarlılığa sahip bir elektrot olarak 8. kaplama süspansiyonundan 5 µL'lik kaplama ile hazırlanan MoS<sub>2</sub>(1)/GCE seçilerek dopamine karşı elektrokimyasal analiz çalışmaları yapılmıştır. MoS<sub>2</sub>(1)/GCE ile ortam sıcaklığında DA tayini yapılmaya çalışılmıştır. Çalışmanın yapıldığı süreçte ortam sıcaklığı 35 °C olduğundan dopamin hızla bozulmuştur. DA'nın bozulmasının engellenmesi için hücre soğuk su banyosunda iken çalışmalar yapılmıştır. Deney esnasında, soğuk su banyosunda sıcaklık termometre yardımıyla kontrol altına alınarak voltamogramlar alınmıştır. Deney düzeneği Resim 5.8.'de verilmiştir.

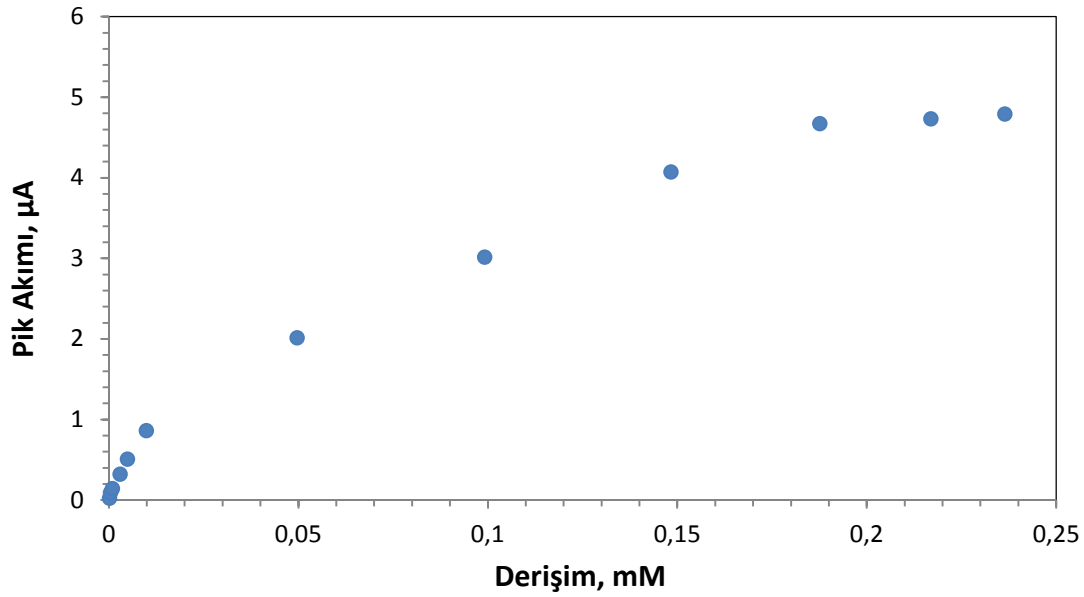


Resim 5.8. MoS<sub>2</sub>(1)/GCE ile dopamin tayininde hücrenin soğuk su banyosundaki görüntüsü

MoS<sub>2</sub>(1)/GCE numaralı elektrot ile (pH= 7 fosfat tamponunda) 11 °C'da artan DA konsantrasyonlarına karşılık DP voltamogramları Şekil 5.15.'de ve bu voltamogramlardan okunan pik akımları grafiğe geçirilerek Şekil 5.16.'da verilmiştir. DA derişimi 190 µM olana kadar doğrusallıktan sapma olmadığı görülmüştür.

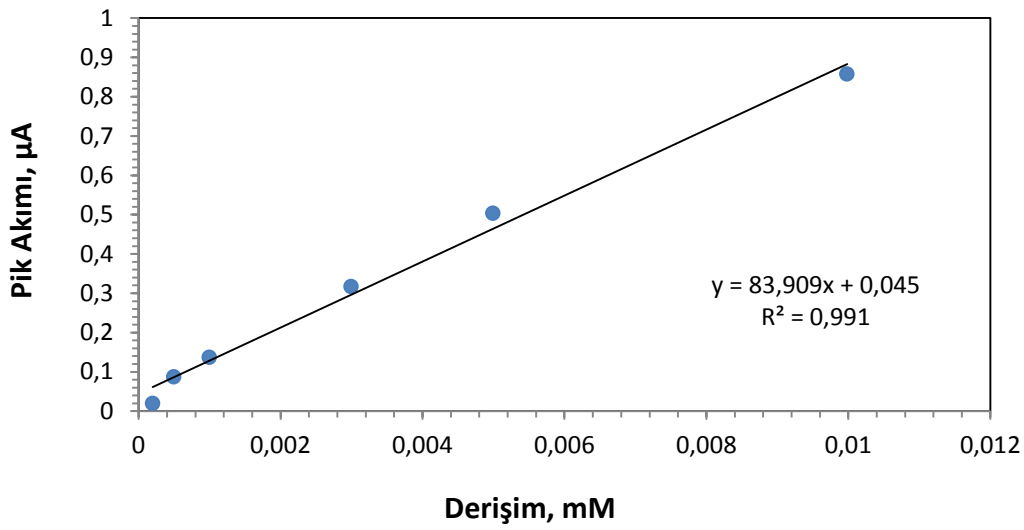


Şekil 5.15. MoS<sub>2</sub>(1)/GCE ile DA tayini için farklı konsantrasyonlarda alınan DPV'ler (pH=7 tamponunda, 11°C'da)

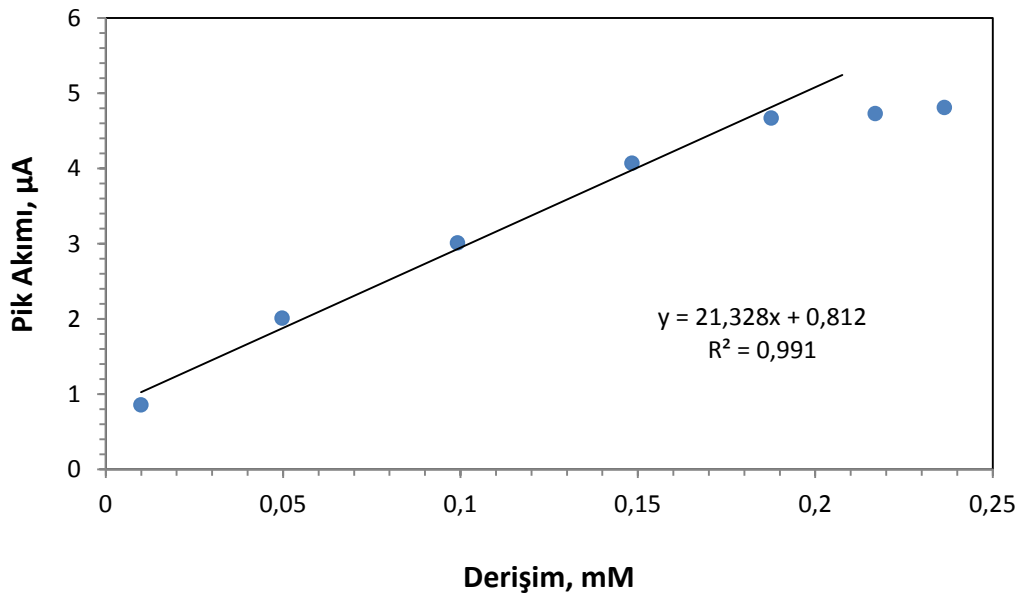


Şekil 5.16. MoS<sub>2</sub>(1)/GCE ile pik akımlarına karşılık DA konsantrasyonu grafiği (11°C 'da)

Şekil 5.16. incelenecek olursa önce DA ilavesiyle daha yüksek bir eğimde duyarlık gözlenirken sonra eğimde düşme başlamıştır. Bu sebepten dolayı grafik iki çalışma aralığı olacak şekilde değerlendirilmiştir. Şekil 5.17.'de 1. doğrusal çalışma aralığı ve Şekil 5.18.'de 2. doğrusal çalışma aralığı olarak verilmiştir.

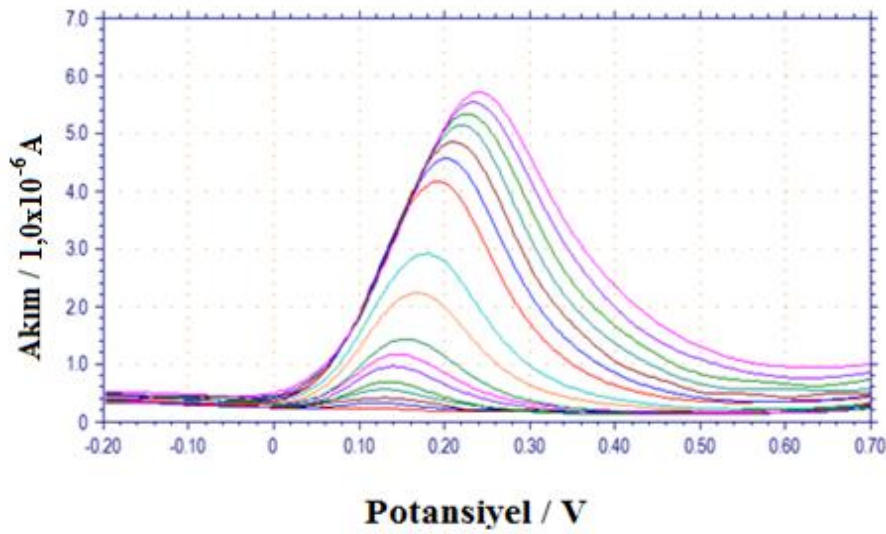


Şekil 5.17. MoS<sub>2</sub>(1)/GCE ile pik akımlarına karşılık DA konsantrasyonu grafiği 1. doğrusal çalışma aralığı (11°C 'da)

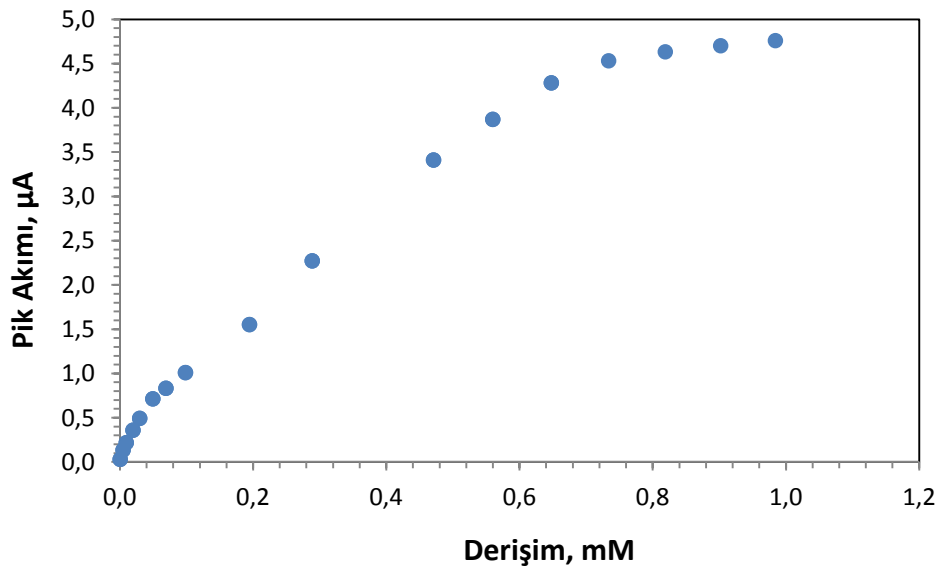


Şekil 5.18. MoS<sub>2</sub>(1)/GCE ile pik akımlarına karşılık DA konsantrasyonu grafiği 2. doğrusal çalışma aralığı (11°C 'da)

GCE ile pH= 7 fosfat tamponunda 11 °C'da DA derişimlerine karşı DPV'ler karşılaştırılarak Şekil 5.19.'da ve derişime karşı okunan pik akımları grafiğe geçirilerek Şekil 5.20.'de verilmiştir. DA derişimi 650 µM olana kadar doğrusallıktan sapma olmadığı görülmüştür.



Şekil 5.19. GCE ile DA tayini için farklı konsantrasyonlarda alınan DPV'ler (pH= 7 fosfat tamponunda, 11°C'da)



Şekil 5.20. GCE için pik akımlarına karşılık DA konsantrasyonu grafiği (11°C'da)

Çizelge 5.6. MoS<sub>2</sub>(1)/GCE ile DA ortamında elde edilen değerlerin GCE ile kıyaslanması

|                               | Elektrodun Adı  |                          |                  |
|-------------------------------|-----------------|--------------------------|------------------|
|                               | GCE             | MoS <sub>2</sub> (1)/GCE |                  |
| Doğrusal Çalışma Aralığı (µM) | 1 – 650         | 0,2 -10                  | 10 – 190         |
| Doğru Denklemi (µA/ mM)       | y=6,481x +0,254 | y=83,909x + 0,045        | y=21,328x +0,812 |
| R <sup>2</sup>                | 0,993           | 0,991                    | 0,991            |
| Duyarlık (µA/ mM)             | 6,481           | 83,909                   | 21,328           |

Çizelge 5.6. incelenecek olursa MoS<sub>2</sub>(1)/GCE, GCE'ye göre DA için 1. doğrusal çalışma aralığında 12,9 kat daha duyarlı, 2. doğrusal çalışma aralığında ise 3,3 kat daha duyarlı olarak tespit edilmiştir. Sonuç olarak, MoS<sub>2</sub>'ün DA için GCE'ye kıyasla elektroanalitik duyarlılığının daha iyi olduğu görülmüştür.

#### MoS<sub>2</sub>(1)/GCE ile DA için analitik performans değerleri

MoS<sub>2</sub>(1)/GCE ile DA için analitik performans değerleri Çizelge 5.7.'de sunulmuştur.

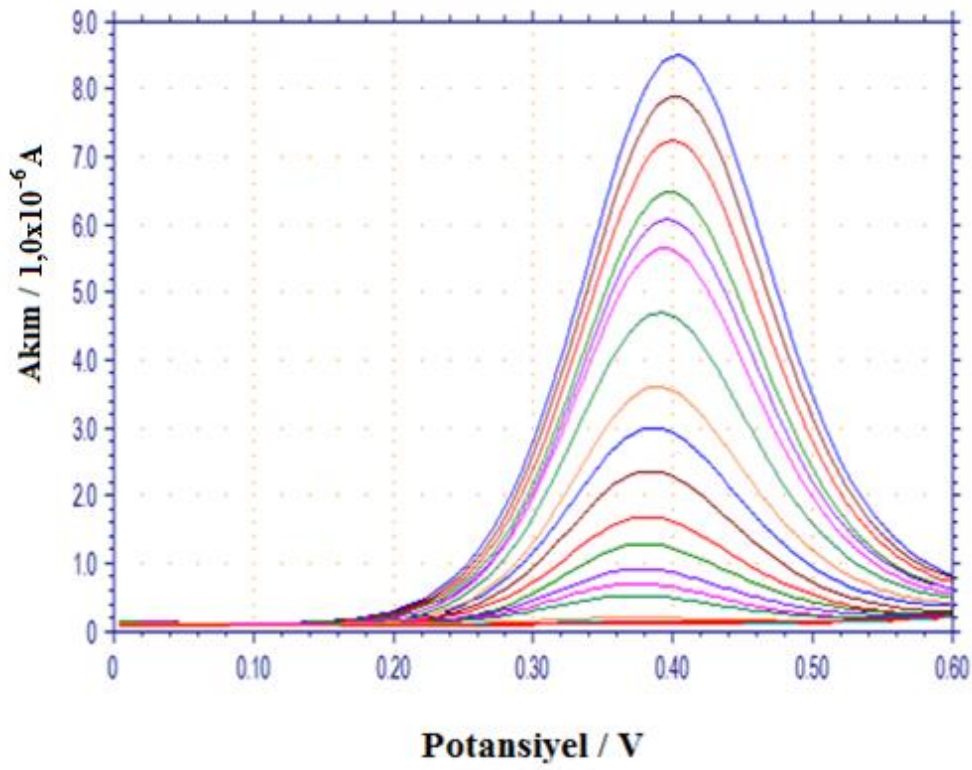
Çizelge 5.7. MoS<sub>2</sub>(1)/GCE ile DA için analitik performans değerleri

|                                 |          |
|---------------------------------|----------|
| 1.Doğrusal Çalışma Aralığı (μM) | 0,2 - 10 |
| Duyarlık (μA.mM <sup>-1</sup> ) | 83,9     |
| 2.Doğrusal Çalışma Aralığı (μM) | 10 – 190 |
| Duyarlık (μA.mM <sup>-1</sup> ) | 21,3     |
| LOD (μM)                        | 0,052    |
| LOQ (μM)                        | 0,174    |

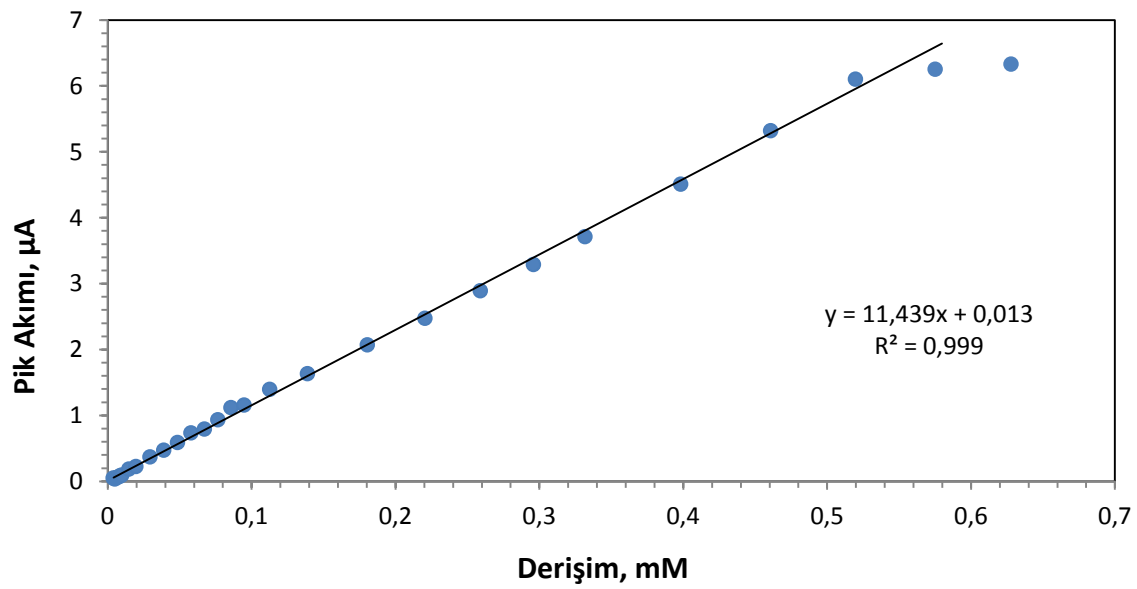
#### MoS<sub>2</sub>(1)/GCE ile ürik asit tayini

MoS<sub>2</sub>'ün AA ve DA'ya karşı elektrokatalitik etkinliği incelendikten sonra ürik aside karşı elektrokimyasal analiz performansı araştırılmak amacıyla 5 μL'lik kaplama ile hazırlanan MoS<sub>2</sub>(1)/GCE elektrodu ile çalışmalar sürdürülmüştür.

MoS<sub>2</sub>(1)/GCE ile (pH=7 fosfat tamponunda) artan UA konsantrasyonlarına karşılık DP voltamogramları Şekil 5.21.'de ve bundan okunan pik akımları grafiği Şekil 5.22.'de verilmiştir.

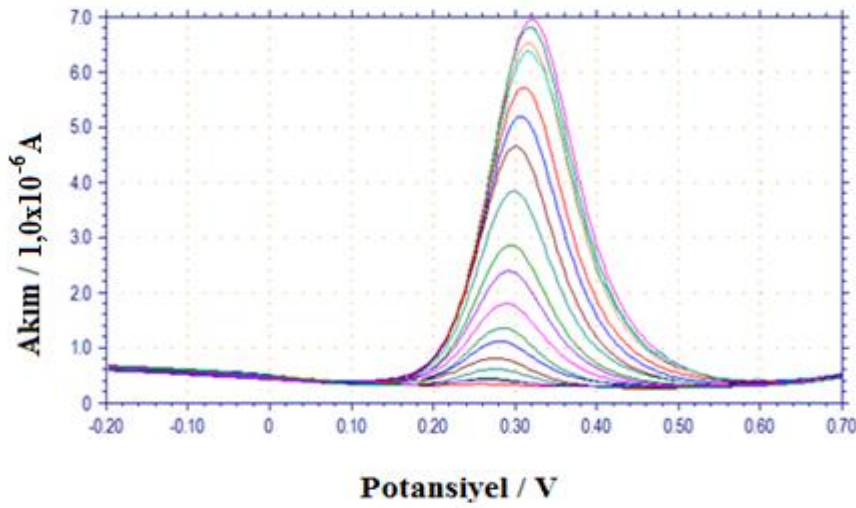


Şekil 5.21. MoS<sub>2</sub>(1)/GCE ile UA tayini için farklı konsantrasyonlarda alınan DPV'ler

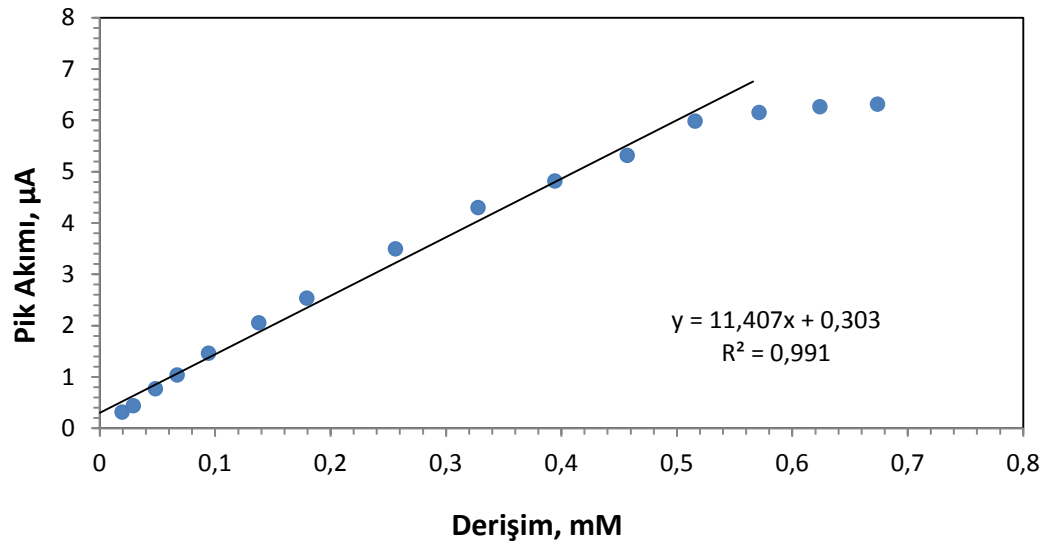


Şekil 5.22. MoS<sub>2</sub>(1)/GCE ile pik akımlarına karşılık UA konsantrasyonu grafiği

Karşılaştırma yapmak amacıyla GCE ile pH=7 fosfat tamponunda artan UA konsantrasyonlarına karşı diferansiyel puls voltamogramları alınarak Şekil 5.23.'te ve derişime karşı pik akımları grafiğide Şekil 5.24.'te verilmiştir.



Şekil 5.23. GCE ile UA tayini için farklı konsantrasyonlarda alınan DPV'ler



Şekil 5.24. GC elektrot için pik akımlarına karşılık UA konsantrasyonu grafiği

Çizelge 5.8. MoS<sub>2</sub>(1)/GCE ile UA ortamında elde edilen değerlerin GCE ile kıyaslanması

|                               | Elektrodun Adı   |                          |
|-------------------------------|------------------|--------------------------|
|                               | GCE              | MoS <sub>2</sub> (1)/GCE |
| Doğrusal Çalışma Aralığı (µM) | 4-520            | 4-520                    |
| Doğru Denklemi (µA/mM)        | y=11,407x +0,303 | y=11,439x +0,013         |
| R <sup>2</sup>                | 0,991            | 0,999                    |
| Duyarlık(µA/mM)               | 11,407           | 11,439                   |

Çizelge 5.8. incelenecek olursa MoS<sub>2</sub>(1)/GCE ile UA için duyarlık değeri 11,44 µA/mM, GCE'nin UA için duyarlık değeri ise 11,41 µA/mM olarak bulunmuştur. MoS<sub>2</sub>(1)/GCE, GCE'ye göre UA için hemen hemen aynı katalitik etkinliği göstermiştir. MoS<sub>2</sub>(1)/GCE ile UA ortamında alınan voltamogramlar daha pozitif voltajda bu DA ile ayırım yaparken pik seperasyonunda avantaj sağlayacağı düşünülmüştür.

#### MoS<sub>2</sub>(1)/GCE ile UA için analitik performans değerleri

MoS<sub>2</sub>(1)/GCE ile UA için analitik performans değerleri Çizelge 5.9.'da sunulmuştur.

Çizelge 5.9. MoS<sub>2</sub>(1)/GCE ile UA için analitik performans değerleri

|                                 |         |
|---------------------------------|---------|
| Doğrusal Çalışma Aralığı (µM)   | 3 – 520 |
| Duyarlık (µA.mM <sup>-1</sup> ) | 11,4    |
| LOD (µM)                        | 0,84    |
| LOQ (µM)                        | 2,81    |

#### MoS<sub>2</sub>(1)/GCE ile AA, DA ve UA'nın birlikte tayini

MoS<sub>2</sub>(1)/GCE ile AA, DA ve UA piklerini ayırabiliyor muyuz diye çalışma sürdürülmüştür. pH=7 fosfat tamponunda 1,0x10<sup>-3</sup> M AA, 5,5x10<sup>-6</sup> M DA ve 1,2 x10<sup>-5</sup> M UA ilavesi yapılarak DP voltamogramı alınmıştır. AA, DA ve UA girişim yaparak tek pik vermiştir. MoS<sub>2</sub>(1)/GCE numaralı elektrotumuzla askorbik asit, dopamin ve ürik asit piklerinin ayrılmadığı görülmüştür.

Sonuç olarak MoS<sub>2</sub>(1)/GCE ile AA, DA ve UA piklerini ayıramadığımızdan biyolojik örneklerde tayin yapamayız. Fakat AA tayini uygulamalarının gıda koruma çalışmalarında, kalite kontrol amaçlı içeceklerde, eczacılıkta doğrulama maksatlı olarak çok geniş kullanım alanı vardır. Elektrotumuz sıvı faz eksfoliasyonuyla elde edilen süspansiyonla damlatarak-kurutma yöntemiyle kısa sürede hazırlanabildiğinden, ayrıca süspansiyonumuz çok uzun süre kararlılığını koruyabildiğinden AA tayini için MoS<sub>2</sub>(1)/GCE veya MoS<sub>2</sub>/CTPB/GCE ile çalışılabilir. AA tayininde GC elektroda göre MoS<sub>2</sub>(1)/GCE 1,9 kat ve MoS<sub>2</sub>/CTPB/GCE ise 2,8 kat duyarlık artışı sağladığı belirlenmişti. Elektrot hazırlanması çok kolay ve kısa zamanda gerçekleştiğinden yüksek duyarlık istendiğinde



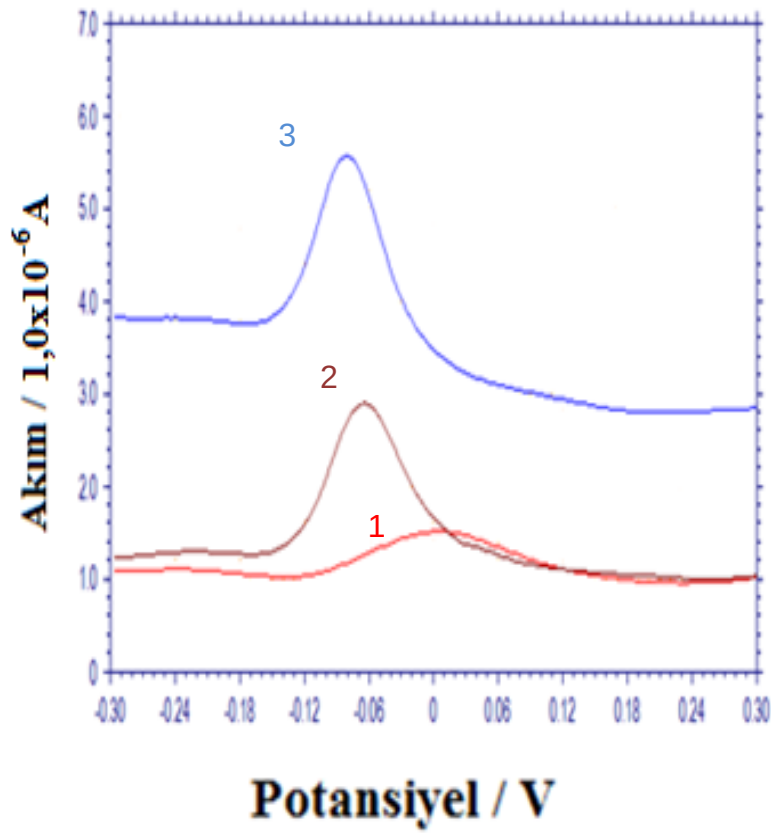
MoS<sub>2</sub>/CTPB/GCE ile 10 taramaya kadar akım değeri düşmeden doğru sonuçlar alınmaktadır. 10. Taramadan sonra ölçümlerde belirsizlikler olmaktadır.

## 5.6. Elektrokimyasal Yöntemle Modifiye Edilen Elektrotlarla Yapılan Çalışmalar

### 5.6.1. Biriktirme süresi tayini

Literatürde bazik ortamda şartlandırılan GC elektrodun AA, DA ve UA için pik ayrımını gerçekleştirdiği bilgisi mevcuttur [103]. Damlatarak kaplama yönteminde ise MoS<sub>2</sub>'ün AA, DA ve UA için analitik tayini sağlamak üzere katalitik etkinlik gözlenmiş ancak AA, DA ve UA'nın bir arada bulunduğu bir çözeltide pik ayrımı sağlanamadığından girişim görülmüştür. Bu kısımda pik ayrımını sağlamak amacıyla elektrokimyasal yoldan bazik ortamda MoS<sub>2</sub> ihtiva eden çözeltiden kaplama denenmiş ve kaplanan MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile pik ayrımı sağlanmıştır. Sonrasında bu kaplama için optimum biriktirme süresine karar verilmesi amacıyla biriktirme süresinin etkisi çalışılmıştır.

GC elektrot, % 10 (V/V) oranında 8. kaplama süspansiyonu içeren 0,5 M NaOH içerisinde sabit potansiyelde (1,0 V'da) farklı sürelerde (1200, 2400 ve 3600s) tutularak kaplama gerçekleştirilmiştir. 8. kaplama süspansiyonu ile 3 farklı sürede hazırlanan elektrotların AA'e, UA varlığında AA'e ve DA ile UA varlığında AA'in tayinine biriktirme süresinin etkisi elektrokimyasal olarak incelenmiştir. Bu amaçla, pH=7 fosfat tamponu ortamına 100 µM AA ilave edilerek DP voltamogramları alınmış ve Şekil 5.25.'te verilmiştir. Bu piklerin akım değerleri de Çizelge 5.10.'da sunulmuştur.

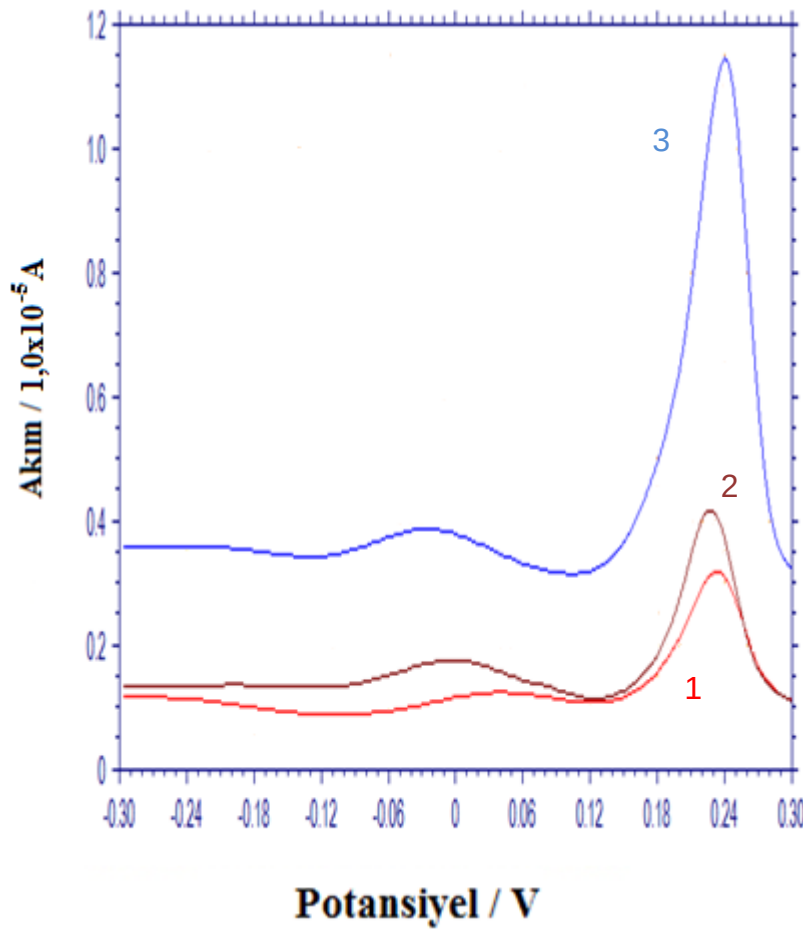


Şekil 5.25. 100  $\mu\text{M}$  AA ortamında (1): 1200, (2): 2400, (3): 3600 s biriktirmeyle hazırlanan  $\text{MoS}_2(2)/\text{GCE}$  ile alınan DPV eğrileri

Çizelge 5.10.  $\text{MoS}_2(2)/\text{GCE}$  ile 3 farklı sürede hazırlanan elektrotların 100  $\mu\text{M}$  AA ortamında pik akımı değerleri

| Elektrot | 1,0 v'ta kaplama süresi (s) | 100 $\mu\text{M}$ AA ortamında alınan pik |                 |
|----------|-----------------------------|-------------------------------------------|-----------------|
|          |                             | Akımı ( $\mu\text{A}$ )                   | Potansiyeli (V) |
| 1        | 1200                        | 0,511                                     | 0,000           |
| 2        | 2400                        | 1,672                                     | -0,064          |
| 3        | 3600                        | 2,087                                     | -0,080          |

100  $\mu\text{M}$  AA içeren ortama 20  $\mu\text{M}$  UA ilave edilerek bu 3 elektrot için DP voltamogramları alınmıştır. Bu 3 voltamogramda üst üste çakıştırılarak Şekil 5.26.'da, pik akımı değerleri de Çizelge 5.11.'de verilmiştir.

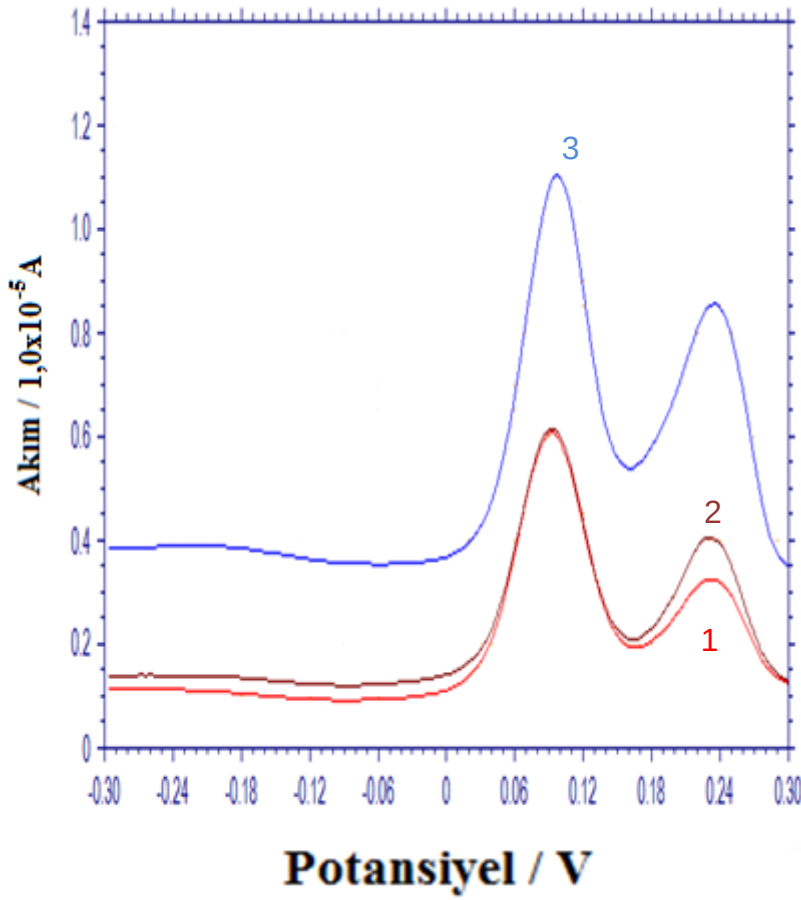


Şekil 5.26. 100  $\mu\text{M}$  AA + 20  $\mu\text{M}$  UA ortamında (1): 1200, (2): 2400, (3): 3600 s biriktirme sürelerinde  $\text{MoS}_2(2)/\text{GCE}$  ile alınan DPV eğrileri

Çizelge 5.11.  $\text{MoS}_2(2)/\text{GCE}$  ile üç farklı biriktirme süresinde hazırlanan elektrotların 100  $\mu\text{M}$  AA + 20  $\mu\text{M}$  UA için verdikleri pik akımı değerleri

| Elektrot | 1,0 V'ta Kaplama Süresi (s) | 100 $\mu\text{M}$ AA + 20 $\mu\text{M}$ UA Ortamında Alınan Pik Akımı Değerleri ( $\mu\text{A}$ ) |       |
|----------|-----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
|          |                             | AA                                                                                                | UA    |
| 1        | 1200                        | 0,234                                                                                             | 2,059 |
| 2        | 2400                        | 0,514                                                                                             | 3,032 |
| 3        | 3600                        | 0,570                                                                                             | 8,204 |

100  $\mu\text{M}$  AA + 20  $\mu\text{M}$  UA içeren ortama 10  $\mu\text{M}$  DA ilavesi yapılarak üç farklı sürede biriktirilen elektrot için DP voltamogramları alınmış. Bu 3 voltamogramda üst üste çakıştırılarak Şekil 5.27.'de, pik akımı değerleri de Çizelge 5.12'de verilmiştir.



Şekil 5.27. 100  $\mu\text{M}$  AA + 20  $\mu\text{M}$  UA + 10  $\mu\text{M}$  DA ortamında (1): 1200, (2): 2400, (3): 3600 s biriktirme sürelerinde hazırlanan  $\text{MoS}_2(2)/\text{GCE}$  ile alınan DPV eğrileri

Çizelge 5.12.  $\text{MoS}_2(2)/\text{GCE}$  ile 3 farklı sürede hazırlanan elektrotların 100  $\mu\text{M}$  AA + 10  $\mu\text{M}$  DA + 20  $\mu\text{M}$  UA ortamında verdikleri pik akımı değerleri

| Elektrot | 1,0 V'ta Biriktirme Süresi (s) | 100 $\mu\text{M}$ AA + 10 $\mu\text{M}$ DA + 20 $\mu\text{M}$ UA Ortamında Alınan Pik Akımı Değerleri ( $\mu\text{A}$ ) |       |       |
|----------|--------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|
|          |                                | AA                                                                                                                      | DA    | UA    |
| 1        | 1200                           | 0,017                                                                                                                   | 3,666 | 1,669 |
| 2        | 2400                           | 0,051                                                                                                                   | 4,858 | 2,363 |
| 3        | 3600                           | 0,155                                                                                                                   | 6,323 | 4,217 |

Şekil 5.26. ve Şekil 5.27. incelendiğinde 2. yöntemle elde edilen modifiye elektrotlarla pik ayrımının başarılı bir şekilde sağlandığı görülmüştür. Çizelge 5.10 incelendiğinde ortamda sadece 100  $\mu\text{M}$  AA bulunduğunda artan süre ile AA için pik akımlarının arttığı ve pik potansiyellerinin de negatif değere kaydığı görülmüştür. Çizelge 5.11'de ise ortamda 100  $\mu\text{M}$  AA + 20  $\mu\text{M}$  UA olduğunda yine artan süre ile AA ve UA için pik akımlarında artış gözlenmiştir ancak AA pikleri öncekine göre daha düşük pik akımı değerleri vermiştir.

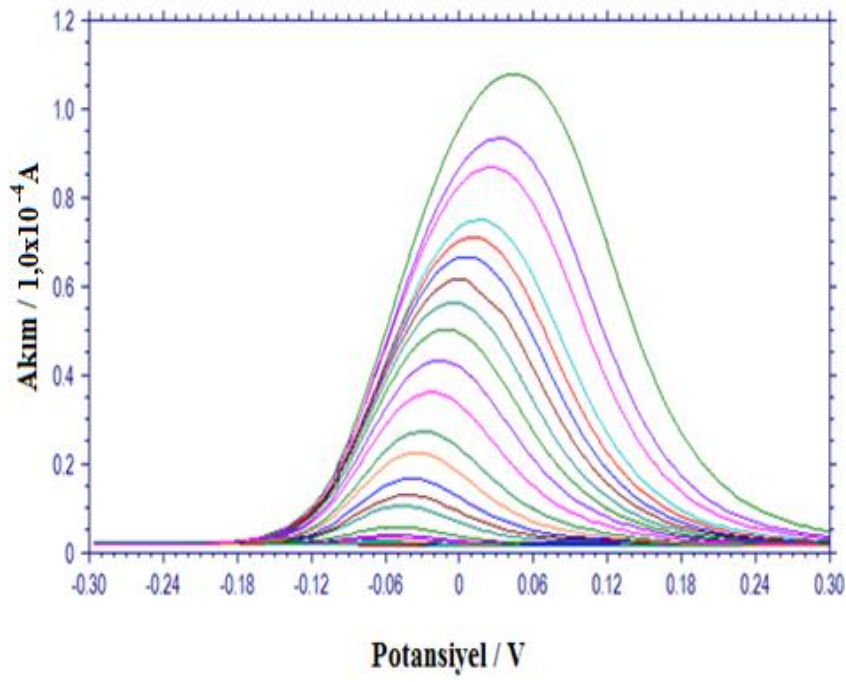
Çizelge 5.12.'ye bakıldığında  $100 \mu\text{M}$  AA +  $10 \mu\text{M}$  DA +  $20 \mu\text{M}$  UA ortamında alınan AA, DA ve UA piklerinin de akım değerleri artan süre ile birlikte arttığı ancak UA varlığında AA'nın pikindeki azalmanın DA ilavesiyle de belirgin biçimde gözlemlendiği tespit edilmiştir. Bu durum elektrokimyasal tayinde AA, DA ve UA'nın birlikte bulunmasının seçiciliğe etki yapmasa da duyarlılığı önemli ölçüde etkileyeceği sonucunu doğurmuştur. Şekil 3.11. incelenecek olursa AA, DA ve UA tayinlerinde diğer iki madde derişimi değiştirilmediği halde piklerin nasıl giderek azaldığı görülmektedir [129]. Bu üç maddenin olduğu ortamda seçicilik sağlansa bile bu konudaki çalışmaların çoğunda piklerdeki azalma gözlenmektedir. Çizelge 5.13. incelendiğinde  $\text{MoS}_2(2)/\text{GCE}$  ile AA tayininde ortama eklenen UA ve DA ile AA'ya ait yükseltgenme pikindeki azalma sunulmuştur. Duyarlıktaki azalma ilerleyen bölümlerde verilecektir. İster AA gibi tekli ortam, ister AA+UA gibi ikili ya da AA+DA+UA'nın üçünün bir arada bulunduğu ortam olsun hepsinde de  $1,0 \text{ V}$ 'da  $3600 \text{ s}$  tutarak elde edilen pik akımı değerleri, diğer biriktirme sürelerine göre en yüksek pik akımı değerini vermiştir. Bu sebeple çalışmaların kalan kısmında kullanılacak  $\text{MoS}_2(2)/\text{GCE}$   $1,0 \text{ V}$ 'luk sabit potansiyelde  $3600 \text{ s}$ 'lik biriktirme yapılar hazırlanmıştır.

Çizelge 5.13.  $\text{MoS}_2(2)/\text{GCE}$  ile  $100 \mu\text{M}$  AA için ilave edilen  $20 \mu\text{M}$  UA ve  $10 \mu\text{M}$  DA ile pik akımındaki değişim

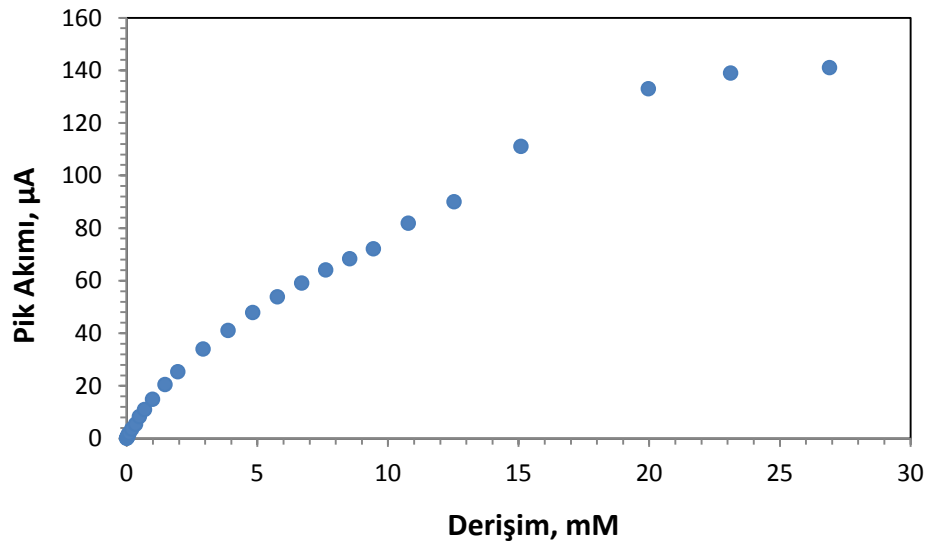
| Tayin Edilen Madde | AA İçin Pik Akımı ( $\mu\text{A}$ ) |                                            |                                                                  |
|--------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
|                    | $100 \mu\text{M}$ AA                | $100 \mu\text{M}$ AA + $20 \mu\text{M}$ UA | $100 \mu\text{M}$ AA + $20 \mu\text{M}$ UA + $10 \mu\text{M}$ DA |
| AA                 | 2,087                               | 0,570                                      | 0,155                                                            |

### 5.6.2. $\text{MoS}_2(2)/\text{GCE}$ ile askorbik asit tayini

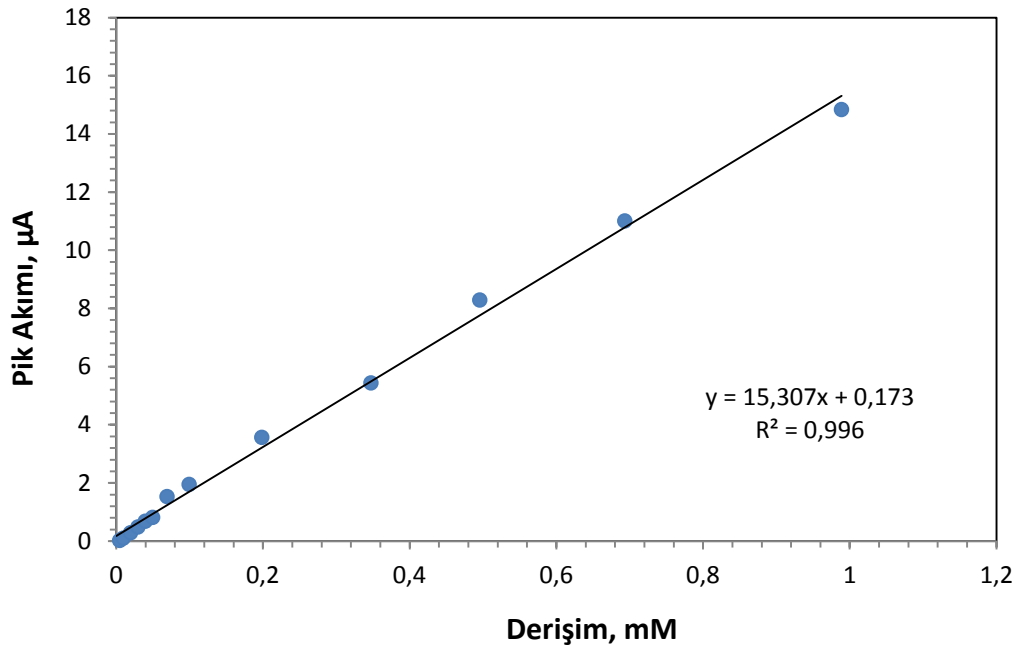
$\text{MoS}_2(2)/\text{GCE}$  ile değişen AA miktarlarında diferansiyel puls voltamogramları alınarak üst üste çakıştırılmış ve elde edilen grafik Şekil 5.28.'de, derişime karşı pik akımları da grafiğe geçirilerek Şekil 5.29.'da verilmiştir. Şekil 5.29.'dan görüldüğü gibi önce dik bir doğrusallık, sonra eğimi düşen bir doğrusallık görülmektedir. Bu sebepten 2 doğrusal çalışma aralığı belirlenmiştir. 1. doğrusal çalışma aralığı Şekil 5.30.'da, 2. doğrusal çalışma aralığı da Şekil 5.31.'de sunulmuştur.



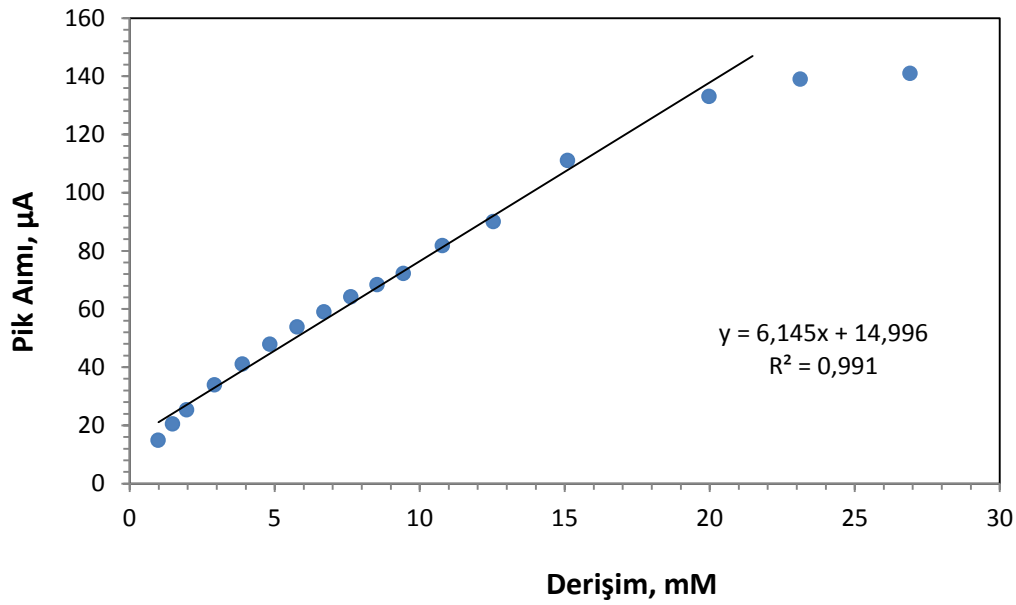
Şekil 5.28. MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile (pH=7 tamponunda) AA tayini için farklı konsantrasyonlarda alınan DPV'ler



Şekil 5.29. MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile pH=7 tamponunda AA derişimine karşı pik akımları grafiği



Şekil 5.30.  $\text{MoS}_2(2)/\text{GCE}$  ile AA tayininde (pH=7 tamponunda) 1. doğrusal çalışma aralığı



Şekil 5.31.  $\text{MoS}_2(2)/\text{GCE}$  elektroduyla AA tayininde (pH=7 tamponunda) 2. doğrusal çalışma aralığı

Elektrot duyarlılığını karşılaştırmak amacıyla GCE,  $\text{MoS}_2(1)/\text{GCE}$  ve  $\text{MoS}_2(2)/\text{GCE}$  elektrotları ile elde edilen sonuçlar Çizelge 5.14.'de verilmiştir.

Çizelge 5.14. GCE, MoS<sub>2</sub>(1)/GCE ve MoS<sub>2</sub>(2)/GCE'nin AA tayini için bazı analitik performans kriterlerinin karşılaştırması

|                               | Elektrodun Adı   |                          |                          |                         |
|-------------------------------|------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|
|                               | GCE              | MoS <sub>2</sub> (1)/GCE | MoS <sub>2</sub> (2)/GCE |                         |
| Doğrusal Çalışma Aralığı (μM) | 10 – 1 100       | 20 – 1 100               | 5 – 1 000 (birinci)      | 1 000 – 20 000 (ikinci) |
| Doğru Denklemi (μA/mM)        | y=3,769x – 0,007 | y=7,261x – 0,079         | y=15,307x +0,173         | y=6,145x + 14,996       |
| R <sup>2</sup>                | 0,994            | 0,999                    | 0,996                    | 0,991                   |
| Duyarlık (μA/mM)              | 3,769            | 7,261                    | 15,307                   | 6,145                   |

Çizelge 5.14. incelendiğinde MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile AA tayininde 1. doğrusal çalışma aralığında duyarlığın GCE'ye göre 4,1 kat, MoS<sub>2</sub>(1)/GCE numaralı elektrota göre de 2,1 kat arttığı görülmüştür. Ayrıca MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile 20 mM gibi yüksek derişimlere kadar geniş bir aralıkta tayin yapılabileceği görülmüştür.

### 5.6.3. MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile AA için analitik performans değerleri

MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile AA için analitik performans değerleri Çizelge 5. 15.'de sunulmuştur.

Çizelge 5.15. MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile AA için analitik performans değerleri

|                                  |                |
|----------------------------------|----------------|
| 1.Doğrusal Çalışma Aralığı (μM)  | 4 – 1 000      |
| Duyarlık (μA.mM <sup>-1</sup> )  | 15,3           |
| 2.Doğrusal Çalışma Aralığı (μM ) | 1 000 – 20 000 |
| Duyarlık (μA.mM <sup>-1</sup> )  | 6,2            |
| LOD (μM)                         | 1,12           |
| LOQ (μM)                         | 3,73           |

### 5.6.4. AA için MoS<sub>2</sub>(2)/GCE'nin raf ömrü tayini

MoS<sub>2</sub>(2)/GCE hazırlandıktan sonra pH=7 tampon çözeltisinde belirli süreler bekletilerek 1,0x10<sup>-4</sup> M AA ortamında diferansiyel puls voltamogramları ile raf ömrü tayini yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.16.'da verilmiştir.



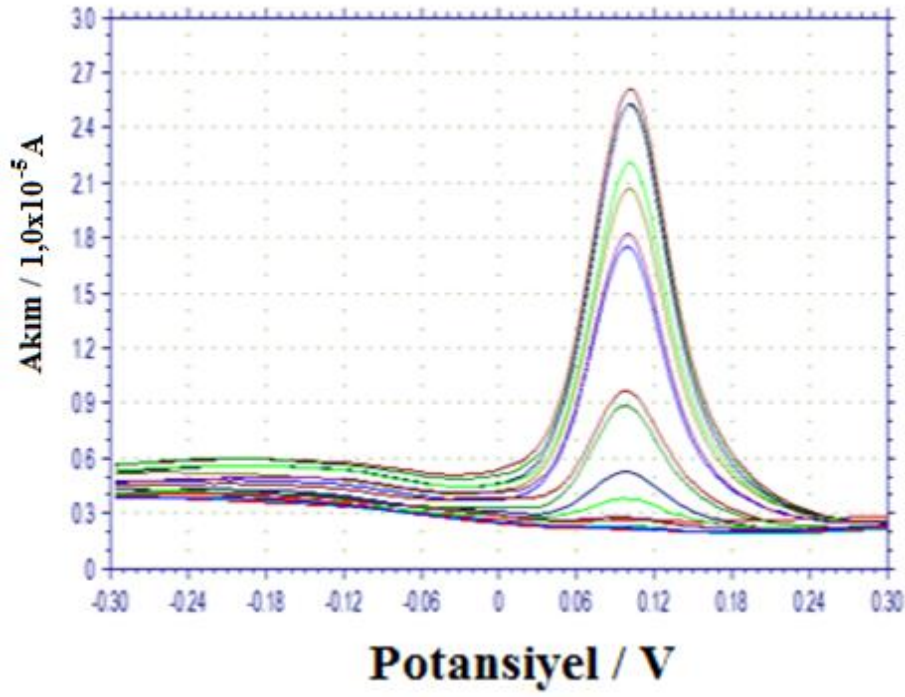
Çizelge 5.16. MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile 1,0x10<sup>-4</sup> M AA Ortamında Raf Ömrü Tayini

| Ölçüm Alınan Gün | AA için Ölçülen Pik Akımı (μA) | Pik Akımındaki % Kayıp |
|------------------|--------------------------------|------------------------|
| 1                | 3,230                          | -                      |
| 2 – 4            | 2,384                          | 26                     |
| 5 – 8            | 1,395                          | 57                     |
| 9 – 10           | 0,586                          | 82                     |
| 11 – 12          | 0,162                          | 95                     |
| 13               | -                              | 100                    |

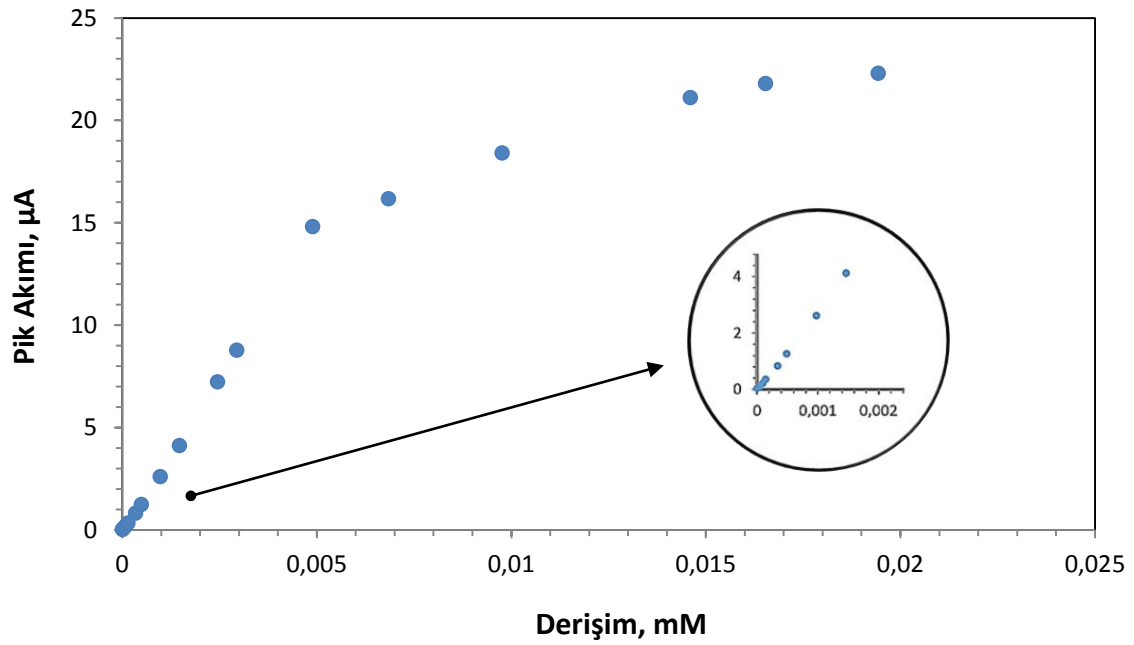
MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile pH=7 tamponunda ilk DPV alındıktan sonra, ilk gün ölçüm tekrarlanmış, 2. gün, 3. gün ve 4. gün pik akımı yaklaşık olarak aynı değerleri vermiştir. Çizelge 5.16. hazırlanırken ortalama pik akımı değerleri kullanılmıştır. Aynı şekilde gün gün ölçüm alınarak hiç pik vermeyene kadar elektrodun takibi yapılmıştır. 13. Gün pik akımı tamamen kaybolmuştur. Tazeleme ile elektrot performansının nasıl değiştiğini görmek için 13. gün elektroda 10 dakikalık bir tazeleme yapılarak 9-10 gün bandına, 20 dakikalık tazelemeyle 5-8 gün bandına, 30 dakikalık tazelemeyle 2-4 gün bandına, 45 dakikalık tazelemeyle de ilk günkü değerine ulaştığı görülmüştür. İlerleyen çalışmalarda tespit edilmiştir ki elektrot bu kadar uzun süre beklemediğinde (2-3 günlük beklemiş bir elektroda) sadece 5 dakikalık bir tazeleme yaparak ilk günkü performansına getirmek mümkündür. Elektrotu tazelemek nedir? Tazelemek amacıyla yapılan işlemler ve analitik performansın artırılması Madde 5.7.'de detaylı biçimde sunulmuştur.

#### 5.6.5. MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile dopamin tayini

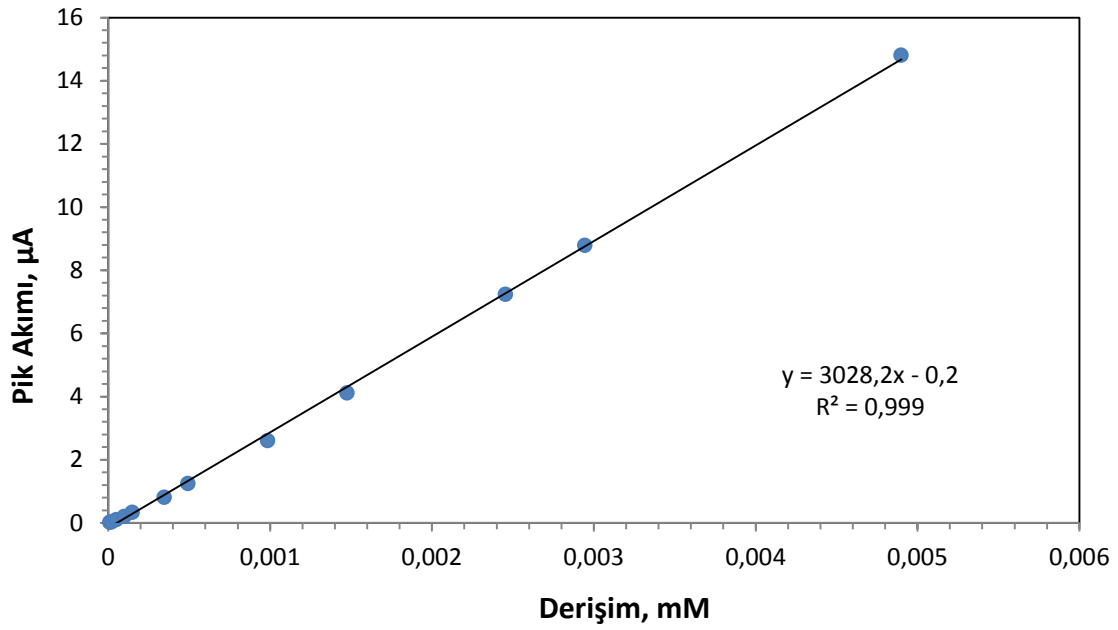
MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile değişen DA miktarlarında diferansiyel puls voltamogramları alınarak üst üste çakıştırılmış ve elde edilen grafik Şekil 5.32.'de, derişime karşı pik akımları da grafiğe geçirilerek Şekil 5.33.'te verilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi ilk çalışma aralığının duyarlılığı oldukça yüksektir. 1. doğrusal çalışma aralığı Şekil 5.34.'te, 2. doğrusal çalışma aralığı da Şekil 5.35.'te sunulmuştur.



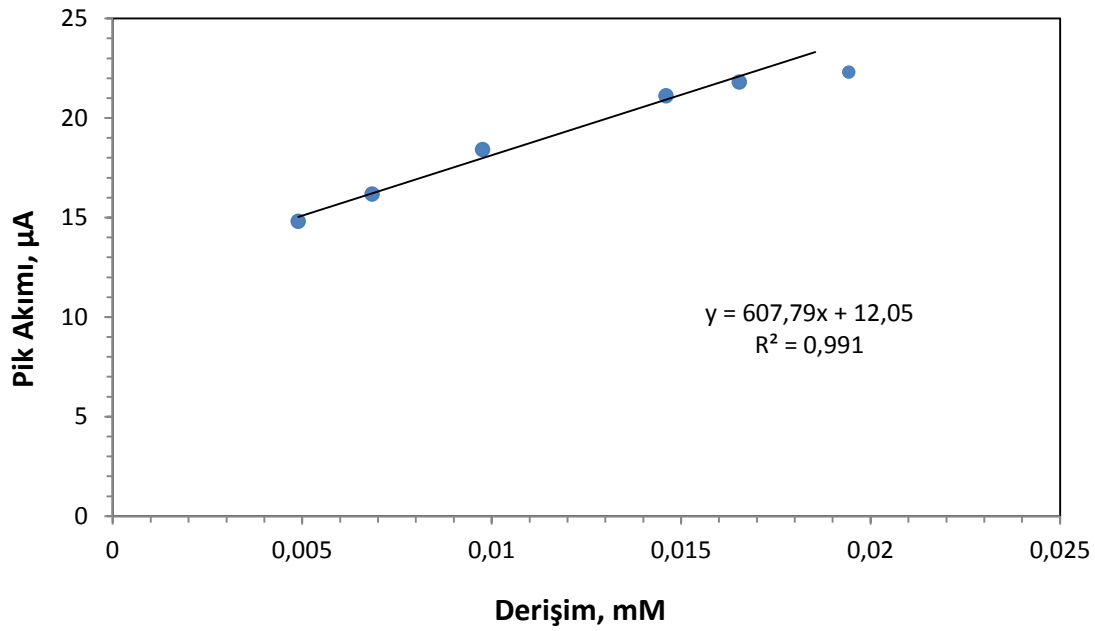
Şekil 5.32. MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile (pH=7 tamponunda) DA tayini için farklı konsantrasyonlarda alınan DPV'ler



Şekil 5.33. MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile pH=7 tamponunda DA derişimine karşı pik akımları grafiği



Şekil 5.34.  $\text{MoS}_2(2)/\text{GCE}$  ile DA tayininde 1. doğrusal çalışma aralığı



Şekil 5.35.  $\text{MoS}_2(2)/\text{GCE}$  ile DA tayininde 2. doğrusal çalışma aralığı

Elektrot duyarlılığını GCE ve  $\text{MoS}_2(1)/\text{GCE}$  ile kıyaslamak amacıyla Çizelge 5.17. hazırlanmıştır.

Çizelge 5.17. GCE, MoS<sub>2</sub>(1)/GCE ve MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile DA tayininde bazı analitik performans değerlerinin karşılaştırması

|                               | Elektrodun Adı   |                          |                   |                          |                   |
|-------------------------------|------------------|--------------------------|-------------------|--------------------------|-------------------|
|                               | GCE              | MoS <sub>2</sub> (1)/GCE |                   | MoS <sub>2</sub> (2)/GCE |                   |
| Doğrusal Çalışma Aralığı (μM) | 1 - 650          | 0,2 – 10                 | 10 – 190          | 0,01 – 5                 | 5 – 16,5          |
| Doğru Denklemi (μA/mM)        | y=6,481x + 0,254 | y=83,909x + 0,045        | y=21,328x + 0,812 | y = 3028,2x - 0,2        | y = 607,8x + 12,1 |
| R <sup>2</sup>                | 0,993            | 0,991                    | 0,991             | 0,999                    | 0,991             |
| Duyarlık (μA/mM)              | 6,481            | 83,909                   | 21,328            | 3028,2                   | 607,8             |

Çizelge 5.17. incelendiğinde MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile DA tayininde duyarlığın 1. doğrusal çalışma aralığında GCE'ye göre 466 kat, MoS<sub>2</sub>(1)/GCE numaralı elektroda göre de 36 kat arttığı görülmüştür. Ayrıca MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile 2. doğrusal çalışma aralığında duyarlık değeri, GCE'ye göre 94 kat, MoS<sub>2</sub>(1)/GCE numaralı elektroda göre de 28,5 kat arttığı bulunmuştur.

#### 5.6.6. MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile DA için analitik performans değerleri

MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile DA için analitik performans değerleri Çizelge 5.18.'de sunulmuştur.

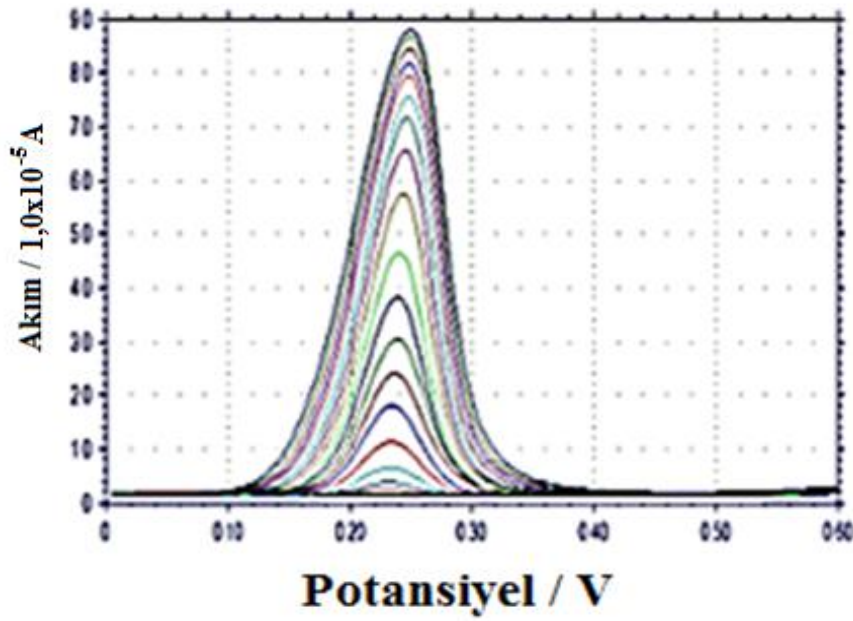
Çizelge 5.18. MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile DA için analitik performans değerleri

|                                 |          |
|---------------------------------|----------|
| 1.Doğrusal Çalışma Aralığı (μM) | 0,04 – 5 |
| Duyarlık (μA.mM <sup>-1</sup> ) | 3028     |
| 2.Doğrusal Çalışma Aralığı (μM) | 5 – 16,5 |
| Duyarlık (μA.mM <sup>-1</sup> ) | 608      |
| LOD (μM)                        | 0,013    |
| LOQ (μM)                        | 0,043    |

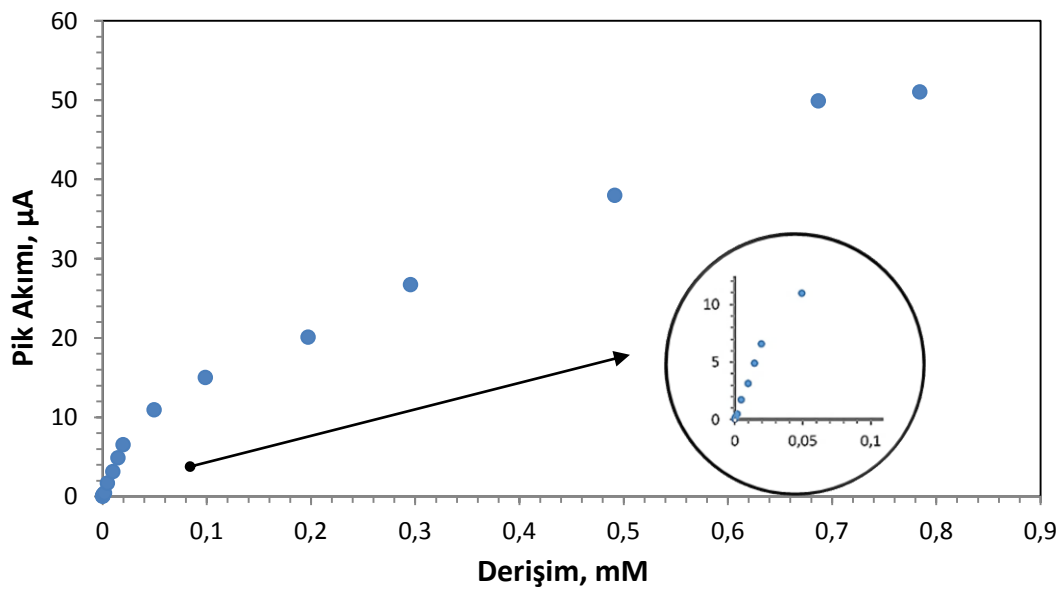
#### 5.6.7. MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile ürik asit tayini

MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile değişen UA miktarlarında diferansiyel puls voltamogramları alındıktan sonra üst üste çakıştırılmış ve elde edilen grafik Şekil 5.36.'da, derişime karşı pik akımları

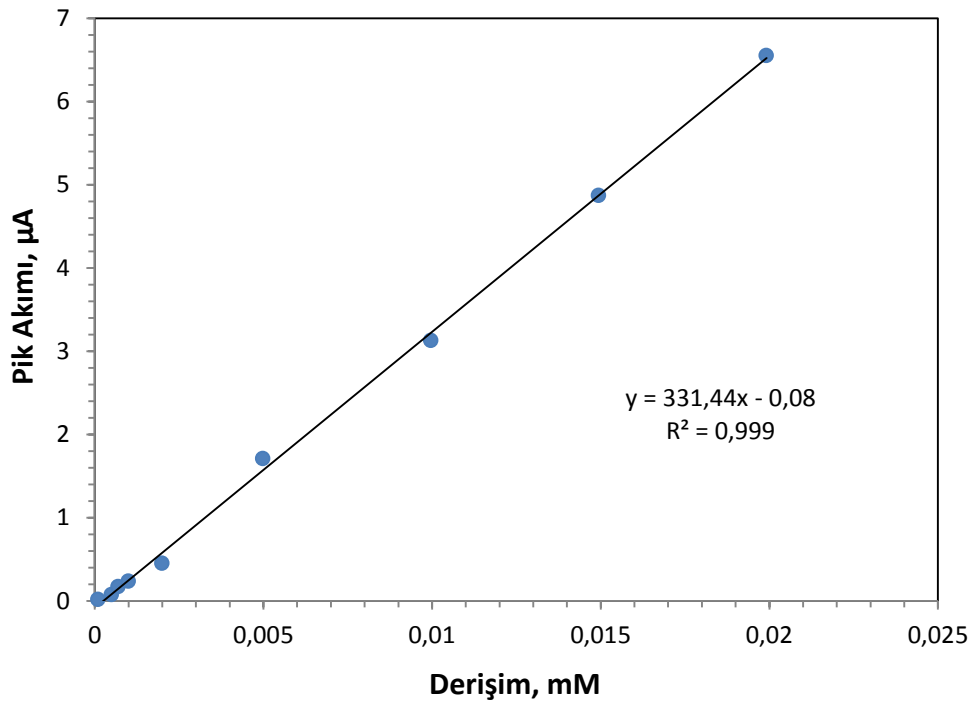
da grafiğe geçirilerek Şekil 5.37.'de verilmiştir. Şekil 5.37.'de görüldüğü gibi önce eğimi daha yüksek bir doğrusal aralık, sonrasında ise daha düşük eğimli bir ikinci doğrusal aralık çalışma alanı olarak bulunmuştur. 1. doğrusal çalışma aralığı Şekil 5.38.'de ve 2. doğrusal çalışma aralığı da Şekil 5.39.'da sunulmuştur.



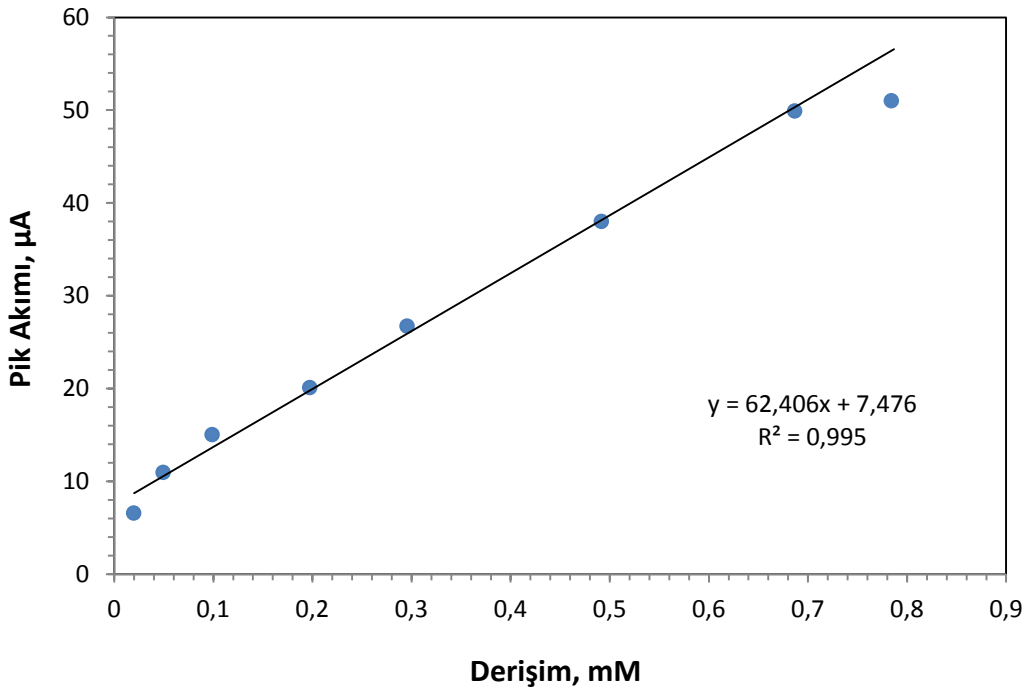
Şekil 5.36. MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile (pH=7 tamponunda) UA tayini için farklı konsantrasyonlarda alınan DPV'ler



Şekil 5.37. MoS<sub>2</sub>(2)/GCE numaralı elektrot ile pH=7 tamponunda UA derişimine karşı pik akımları grafiği



Şekil 5.38. MoS<sub>2</sub>(2)/GCE elektrodu için UA tayininde 1. doğrusal çalışma aralığı



Şekil 5.39. MoS<sub>2</sub>(2)/GCE elektrodu için UA tayininde 2. doğrusal çalışma aralığı

Elektrot duyarlılığını GCE ve MoS<sub>2</sub>(1)/GCE ile kıyaslamak amacıyla Çizelge 5.19. hazırlanmıştır.

Çizelge 5.19. GCE, MoS<sub>2</sub>(1)/GCE ve MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile UA tayininde bazı analitik performans değerlerinin karşılaştırması

|                               | Elektrodun Adı      |                          |                          |                    |
|-------------------------------|---------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------|
|                               | GCE                 | MoS <sub>2</sub> (1)/GCE | MoS <sub>2</sub> (2)/GCE |                    |
| Doğrusal Çalışma Aralığı (μM) | 4-520               | 4-520                    | 0,1 - 20                 | 20 – 687           |
| Doğru Denklemi (μA/mM)        | y=11,407x<br>+0,303 | y=11,438x<br>+0,022      | y = 331,4x<br>- 0,1      | y = 62,4x<br>+ 7,5 |
| R <sup>2</sup>                | 0,991               | 0,997                    | 0,999                    | 0,995              |
| Duyarlık (μA/mM)              | 11,407              | 11,438                   | 331,4                    | 62,4               |

Çizelge 5.19 incelendiğinde MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile UA tayininde duyarlılığın 1. doğrusal çalışma aralığında GCE'ye ve MoS<sub>2</sub>(1)/GCE göre 29 kat arttığı görülmüştür. Ayrıca MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile 2. doğrusal çalışma aralığında duyarlık değeri, GCE'ye ve MoS<sub>2</sub>(2)/GCE numaralı elektroda göre de 5,5 kat arttığı bulunmuştur. Görüldüğü gibi MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile çok düşük derişimden çok yüksek derişimlere kadar geniş bir aralıkta ve yüksek bir duyarlıkta UA tayini yapmak mümkün olmuştur.

#### 5.6.8. MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile UA için analitik performans değerleri

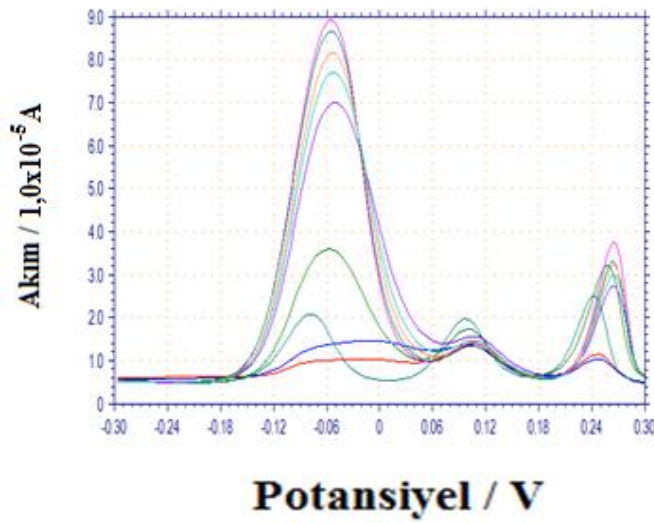
MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile UA için analitik performans değerleri Çizelge 5. 20.'de sunulmuştur.

Çizelge 5.20. MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile UA için analitik performans değerleri

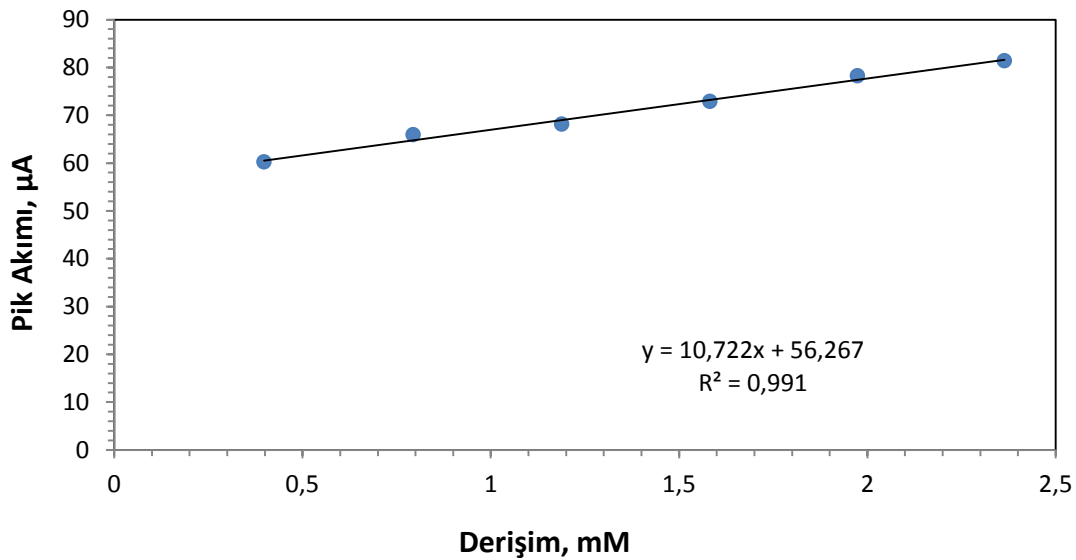
|                                 |          |
|---------------------------------|----------|
| 1.Doğrusal Çalışma Aralığı (μM) | 0,2 – 20 |
| Duyarlık (μA.mM <sup>-1</sup> ) | 331      |
| 2.Doğrusal Çalışma Aralığı (μM) | 20 – 687 |
| Duyarlık (μA.mM <sup>-1</sup> ) | 62       |
| LOD (μM)                        | 0,067    |
| LOQ (μM)                        | 0,224    |

### 5.6.9. DA ve UA varlığında MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile AA tayini şartlarının belirlenmesi

Ortamda dopamin ve ürik asit varken askorbik asit duyarlılığının nasıl değiştiğini tespit etmek için  $1,0 \times 10^{-6}$  M DA ve  $1,0 \times 10^{-5}$  M UA varlığında artan derişimde askorbik asit ilaveleri yapılarak MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile diferansiyel puls voltamogramları alınarak üst üste çakıştırılmıştır. Elde edilen grafik Şekil 5.40.'ta, derişime karşı pik akımları da grafiğe geçirilerek Şekil 5.41.'de verildi.



Şekil 5.40. Ortamda  $1,0 \times 10^{-6}$  M DA ve  $1,0 \times 10^{-5}$  M UA olduğunda MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile (pH=7 tamponunda) UA tayini için farklı konsantrasyonlarda alınan DPV'ler



Şekil 5.41. Ortamda  $1,0 \times 10^{-6}$  M DA ve  $1,0 \times 10^{-5}$  M UA olduğunda MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile AA derişimine karşı pik akımları grafiği



MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile AA için duyarlık değeri 15,3  $\mu\text{A}/\text{mM}$  bulunmuştur. Ortamda  $1,0 \times 10^{-6}$  M DA ve  $1,0 \times 10^{-5}$  M UA olduğunda duyarlık değeri 10,7  $\mu\text{A}/\text{mM}$ 'a düşmektedir. UA'nın yükseltgenme ürünü, AA tayininde elektrot kirlenmesine sebep olduğu ve bunun sonucunda zayıf seçicilik ve düşük tekrarlanabilirlik gözlemlendiği rapor edilmiştir [50]. Ortamda DA ve UA olduğunda MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile AA için kötü bir katalitik etkinlik gösterdiği görülmüştür. Fakat GCE'nin sadece AA ortamındaki duyarlığına göre bile 2,8 kat daha iyi bir duyarlık göstermektedir. GCE, bu üçlü ortamda pik ayrımını gerçekleştiremediğinden DA + UA ortamındaki duyarlığından bahsedilemez. Ayrıca AA, DA ve UA üçlüsü pek çok analitik performans ölçümünde bir arada araştırılmaktadır. Fakat biyolojik örneklerde AA miktarı beslenmeyle anlık değiştiğinden ve vücutta depolanmadığından AA tayini genellikle daha önce de belirtildiği gibi ilaç ve gıda sektöründe yapılmaktadır.

### 5.7. MoS<sub>2</sub>(2)/GCE İle Üçlü Tayinde Girişim Etkilerinin Ortadan Kaldırılması İçin Yapılan Çalışmalar

AA, DA ve UA üçlüsünün bir arada bulunduğu bir ortamda elektrot yüzeyinin çok çabuk bozulduğu ve duyarlığın düştüğü gözlenmiştir. Bunun önüne geçmek amacıyla elektrot her ölçümden sonra 5'er dakikalık tazeleme yapılarak ölçüm alınmıştır. Böylece her ölçümde aktif bir yüzey elde edilmiştir. Daha önceden biriktirme yapılmış ancak etkinliği azalmış olan MoS<sub>2</sub>(2)/GCE'nin kaplama süspansiyonuna daldırılarak belirli bir süre sabit potansiyelde biriktirme işlemine “tazeleme” adı verilmiştir.

#### 5.7.1. Elektrot tazeleme yönteminde süre tayini

Çizelge 5.13 incelendiğinde, MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile yapılan ikili ve üçlü tayinlerde elektrodun tazelenmediğinde pik akımlarında ki azalma görülmüştür. Elektroda yapılan tazeleme süresi tayini için MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile 500  $\mu\text{M}$  AA, 5  $\mu\text{M}$  DA ve 1  $\mu\text{M}$  UA (pH=7 tamponunda) olacak şekilde hazırlanan çözeltiden DPV alındı. Farklı sürelerde tazeleme yapılan (MoS<sub>2</sub>(2)/GCE)<sub>TAZE</sub> elektrotları ile de aynı çözelti için DPV'ler alınarak Çizelge 5.21.'de sunuldu.

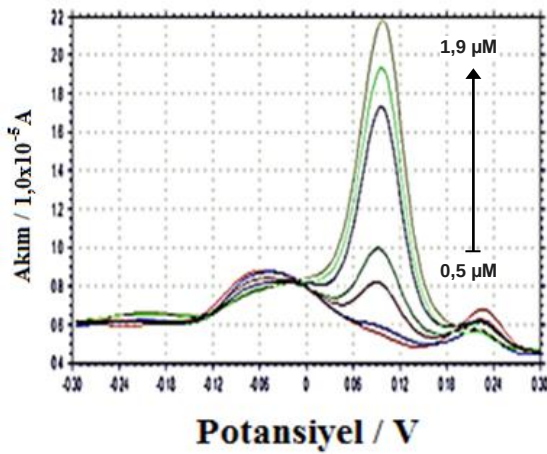
Çizelge 5.21. 500  $\mu\text{M}$  AA, 5  $\mu\text{M}$  DA ve 1  $\mu\text{M}$  UA için ölçülen pik akımları

| Tayin Edilen Madde | Tayin Edilen Madde İçin Pik Akımı ( $\mu\text{A}$ ) |                                                                      |                                                                         |                                                                         |                                                                          |
|--------------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
|                    | $\text{MoS}_2(2)/\text{GCE}$                        | $t=3$ dak tazelenen ( $\text{MoS}_2(2)/\text{GCE}$ ) <sub>TAZE</sub> | $t=5$ dakika tazelenen ( $\text{MoS}_2(2)/\text{GCE}$ ) <sub>TAZE</sub> | $t=7$ dakika tazelenen ( $\text{MoS}_2(2)/\text{GCE}$ ) <sub>TAZE</sub> | $t=10$ dakika tazelenen ( $\text{MoS}_2(2)/\text{GCE}$ ) <sub>TAZE</sub> |
| AA                 | 5,607                                               | 2,724                                                                | 5,657                                                                   | 5,597                                                                   | 5,679                                                                    |
| DA                 | 21,23                                               | 18,04                                                                | 21,08                                                                   | 21,44                                                                   | 21,66                                                                    |
| UA                 | 1,528                                               | 1,279                                                                | 1,527                                                                   | 1,622                                                                   | 1,619                                                                    |

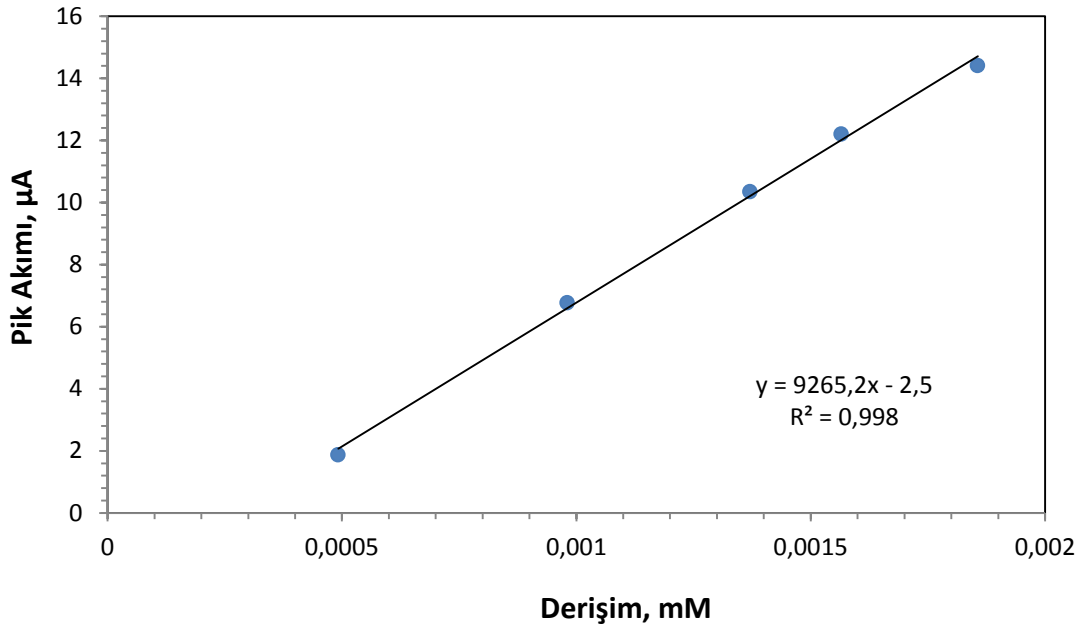
Çizelge 5.21. incelenecek olursa AA, DA ve UA için 3 dakika'lık tazeleme yeterli gelmediği görülmüştür. Fakat 5 dakika'lık tazeleme ile ilk pik akımı değerine ulaşıldığı, tazelemede artan sürenin pik akımında ciddi bir değişikliğe sebep olmadığı görülmüştür. Bu nedenle devam eden çalışmalarda 5 dakika'lık tazeleme süresi esas alınmıştır.

### 5.7.2. Ortamda AA ve UA varken ( $\text{MoS}_2(2)/\text{GCE}$ )<sub>TAZE</sub> ile DA tayini

Ortamda askorbik asit ve ürik asit varken dopamin duyarlılığının nasıl değiştiğini tespit etmek amacıyla  $3,0 \times 10^{-4}$  M AA ve  $1,0 \times 10^{-6}$  M UA ortamında artan derişimde  $0,5 \times 10^{-6}$  M'dan  $1,9 \times 10^{-6}$  M'a kadar dopamin ilaveleri yapılarak  $\text{MoS}_2(2)/\text{GCE}$  ile diferansiyel puls voltamogramları alınmış ve üst üste çakıştırılarak elde edilen grafik Şekil 5.42.'de sunulmuştur. Şekil 5.42. kullanılarak DA derişimine karşı pik akımları grafiğe geçirilerek Şekil 5.43.'te verilmiştir.



Şekil 5.42.  $3,0 \times 10^{-4}$  M AA ve  $1,0 \times 10^{-6}$  M UA bulunan ortama artan konsantrasyonlarda DA ilaveleri sonucunda ( $\text{MoS}_2(2)/\text{GCE}$ )<sub>TAZE</sub> ile (pH=7 tamponunda) elde edilen DPV'ler

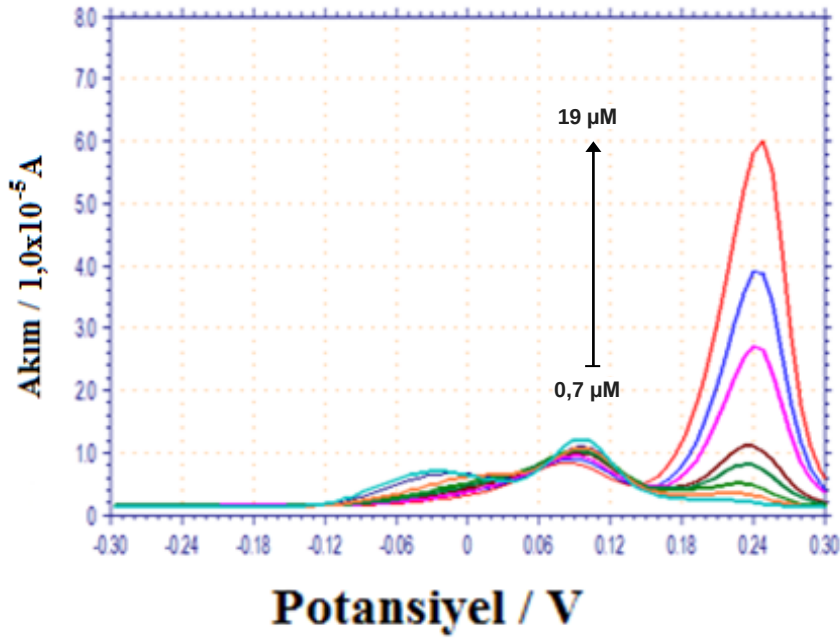


Şekil 5.43.  $3,0 \times 10^{-4}$  M AA ve  $1,0 \times 10^{-6}$  M UA varlığında  $(\text{MoS}_2(2)/\text{GCE})_{\text{TAZE}}$  için DA derişimine karşı pik akımları grafiğı

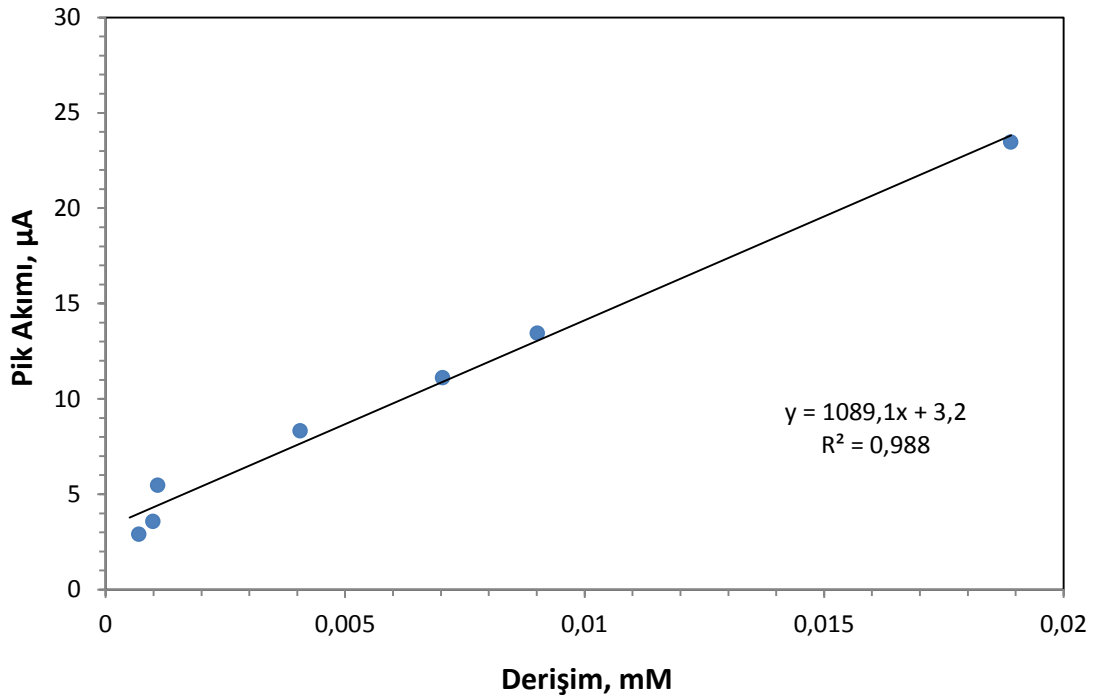
$\text{MoS}_2(2)/\text{GCE}$  ile DA için duyarlık değeri  $3028 \mu\text{A}/\text{mM}$  bulunmuştur. Ortamda  $3,0 \times 10^{-4}$  M AA ve  $1,0 \times 10^{-6}$  M UA olduğunda  $(\text{MoS}_2(2)/\text{GCE})_{\text{TAZE}}$  için duyarlık değeri  $9265 \mu\text{A}/\text{mM}$ 'a yükselmektedir. Bunun sebebi her ölçümden önce yapılan tazeleme işlemidir. Ortamda AA ve UA olduğunda  $(\text{MoS}_2(2)/\text{GCE})_{\text{TAZE}}$  elektrodu dopamin için tazeleme sayesinde çok daha iyi bir katalitik etkinlik göstermiştir. GCE'nin ortamda sadece DA varlığındaki duyarlığından bile 1425 kat daha iyi bir duyarlık vermiştir. Özetle, tazeleme işlemi yapılarak tazelenmeyen yüzeye göre duyarlık 3 kat artırılmıştır. Sonuçlar topluca Çizelge 5.22.'de sunulmuştur.

### 5.7.3. Ortamda AA ve DA varken $(\text{MoS}_2(2)/\text{GCE})_{\text{TAZE}}$ ile UA tayini

Askorbik asit ve dopamin varlığında ürik asit duyarlığının nasıl değiştiğini tespit etmek için  $5,0 \times 10^{-4}$  M AA ve  $5,0 \times 10^{-6}$  M DA varlığında artan derişimde  $0,7 \times 10^{-6}$  M'dan  $19 \times 10^{-6}$  M'a kadar ürik asit ilaveleri yapılarak  $(\text{MoS}_2(2)/\text{GCE})_{\text{TAZE}}$  ile diferansiyel puls voltamogramları alınmış ve üst üste çakıştırılarak Şekil 5.44. derişime karşı pik akımları da grafiğı geçirilerek Şekil 5.45. oluşturulmuştur.



Şekil 5.44. Ortamda  $5,0 \times 10^{-4}$  M AA ve  $5,0 \times 10^{-6}$  M UA bulunan ortama artan konsan tras yonlarda UA ilaveleri sonucunda  $(\text{MoS}_2(2)/\text{GCE})_{\text{TAZE}}$  ile (pH=7 tamponunda) alınan DPV'ler

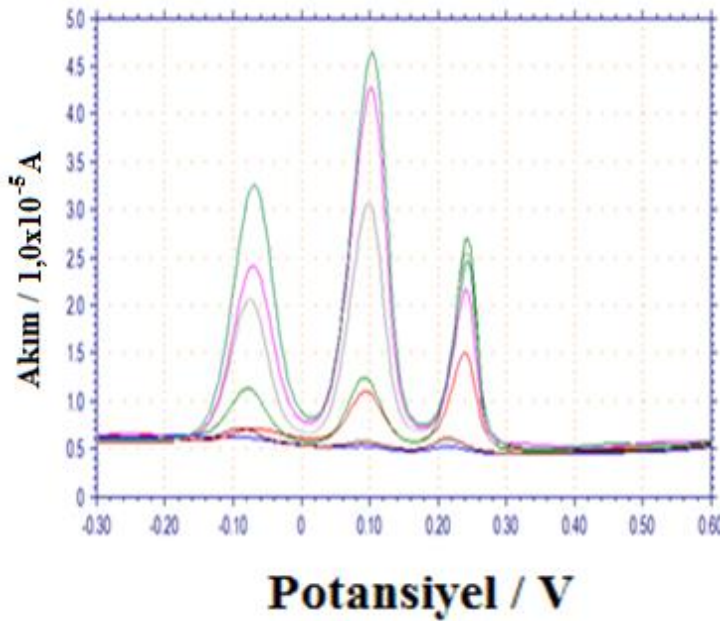


Şekil 5.45. Ortamda  $5,0 \times 10^{-4}$  M AA ve  $5,0 \times 10^{-6}$  M DA varlığında  $(\text{MoS}_2(2)/\text{GCE})_{\text{TAZE}}$  ile UA derişimine karşı pik akımları grafiği

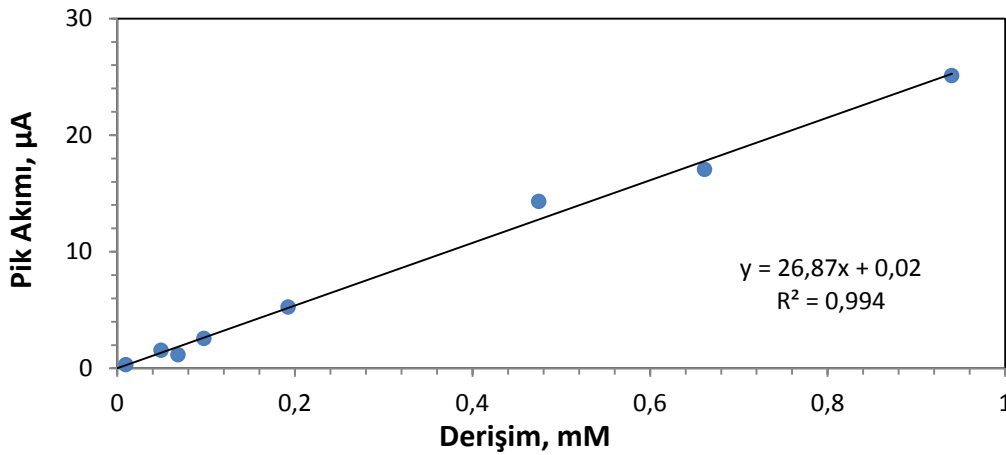
MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile UA için duyarlık değeri 331  $\mu\text{A}/\text{mM}$  bulunmuştur. Ortamda  $5,0 \times 10^{-4}$  M AA ve  $5,0 \times 10^{-6}$  M DA olduğunda (MoS<sub>2</sub>(2)/GCE)<sub>TAZE</sub> için duyarlık değeri 1089  $\mu\text{A}/\text{mM}$ 'a yükselmiştir. Bunun sebebi öncekinden farklı olarak yapılan tazeleme işleminin olduğu düşünülmektedir. AA ve DA varlığında (MoS<sub>2</sub>(2)/GCE)<sub>TAZE</sub> elektrot tazeleme sayesinde yalnızca ürik asit bulunan ortamdan bile daha iyi bir katalitik etkinlik göstermiştir. GCE'nin ortamda sadece UA varken elde edilen duyarlılığına göre 95 kat iyileşme elde edilmiştir. Her ölçümde tazeleme yapılan elektrot ile her ölçüm sonrasında tazelenmeyen yüzeye göre ise duyarlık 3 kat artırılmıştır. Sonuçlar topluca Çizelge 5.22.'de sunulmuştur.

#### 5.7.4. (MoS<sub>2</sub>(2)/GCE)<sub>TAZE</sub> numaralı elektrot ile AA, DA ve UA'nın birarada tayini

Ortamda askorbik asit, dopamin, ürik asit varlığında ve üçününde konsantrasyonlarının artırıldığı durumda duyarlığın nasıl değiştiğini tespit etmek için  $5,0 \times 10^{-6}$  M AA;  $2,0 \times 10^{-8}$  M DA ve  $1,0 \times 10^{-7}$  M UA varlığında derişimler artırılarak (MoS<sub>2</sub>(2)/GCE)<sub>TAZE</sub> numaralı elektrot ile diferansiyel puls voltamogramları alınmış ve üst üste çakıştırılarak elde edilen grafik Şekil 5.46.'da, AA derişimine karşı pik akımları da grafiğe geçirilerek Şekil 5.47.'de verilmiştir.



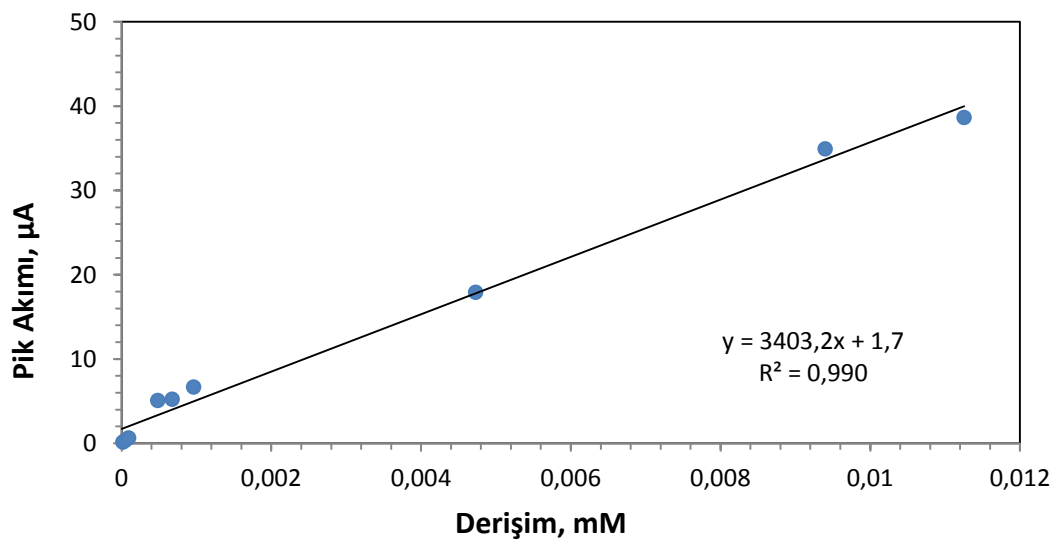
Şekil 5.46. AA, DA ve UA varlığında üçünün konsantrasyon artışına karşılık alınan DPV'ler



Şekil 5.47. AA, DA ve UA varlığında üçünün konsantrasyon artışında AA derişimine karşılık AA pik akımlarının değışimi

MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile AA için duyarlık değeri 15,3 µA/mM bulunmuştı. Ortamda 1,0x10<sup>-6</sup> M DA ve 10,0x10<sup>-6</sup> M UA olduğundaysa duyarlık değeri 10,7 µA/mM'a düşmüş ancak bu olumsuz etkiler her ölçümden önce tazeleme yapılmasıyla ortadan kaldırılmıştır. Yukarıda elde edilen 26,9 µA/mM duyarlık değeri bunun kanıtıdır. (MoS<sub>2</sub>(2)/GCE)<sub>TAZE</sub> elektrotuyla elde edilen duyarlık, tazelenmeyen ve ortamda sadece AA varken elde edilenin 1,8 katı daha fazladır. GCE'nin sadece AA bulunan duyarlığından bile 7 kat daha fazladır. GCE'nin bu ortamdaki duyarlığından ise pik ayrımını gerçekleştiremediğinden dolayı bahsedilemez.

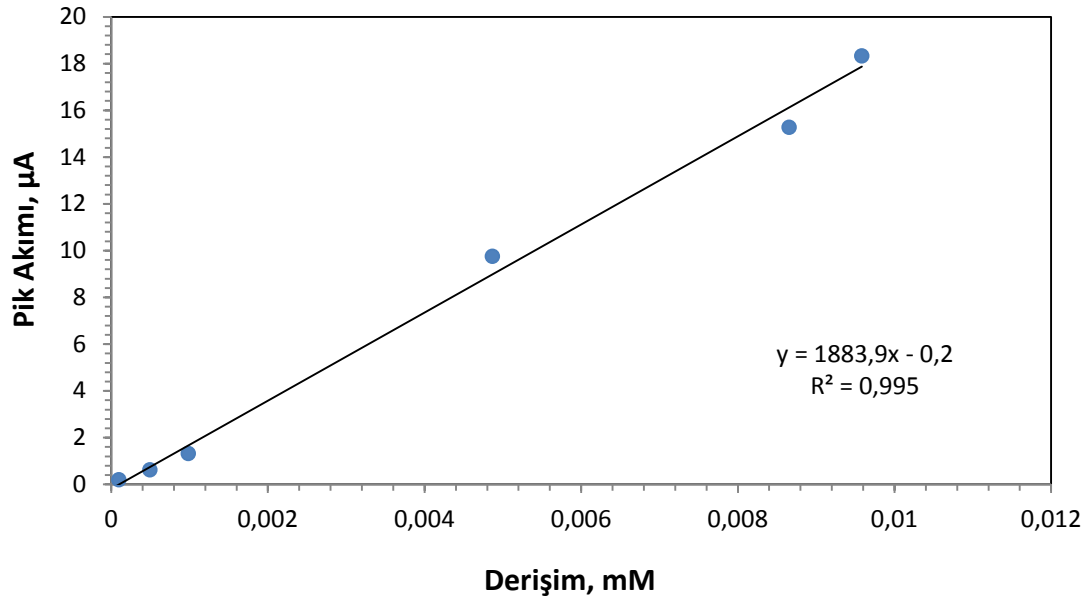
DA derişimine karşı pik akımları da grafiğe geçirilerek Şekil 5.48.'de verilmiştir.



Şekil 5.48. AA, DA ve UA varlığında üçünün konsantrasyon artışında DA derişimine karşılık DA pik akımlarının değışimi

MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile DA için duyarlık değeri 3028  $\mu\text{A}/\text{mM}$  bulunmuştu. Ortamda  $3,0 \times 10^{-4}$  M AA ve  $1,0 \times 10^{-6}$  M UA olduğunda MoS<sub>2</sub>(2)/GCE için duyarlık değeri ise 9265  $\mu\text{A}/\text{mM}$ 'a yükselmişti. AA, DA, UA varlığında ve üçününde konsantrasyonları artırıldığında MoS<sub>2</sub>(2)/GCE'nin dopamine karşı 3403  $\mu\text{A}/\text{mM}$ 'lık bir duyarlık elde edilmiştir. Doğal olarak üçlü derişim artışında AA ve UA'nın miktarının artması DA'nın duyarlığını düşürmesi beklenen bir sonuçtur. Çünkü AA ve UA'nın asidik, DA'nın bazik karakteri DA duyarlığını olumsuz etkilemektedir.

UA derişimine karşı pik akımları grafiği Şekil 5.49.'da sunuldu.



Şekil 5.49. AA, DA ve UA varlığında üçünün konsantrasyon artışında UA derişimine karşılık UA pik akımlarının değişimi

MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile UA için duyarlık değeri 331  $\mu\text{A}/\text{mM}$  bulunmuştu. Ortamda  $5,0 \times 10^{-4}$  M AA ve  $5,0 \times 10^{-6}$  M DA olduğunda ise (MoS<sub>2</sub>(2)/GCE)<sub>TAZE</sub> elektrodu için duyarlık değeri 1089  $\mu\text{A}/\text{mM}$ 'a yükselmişti. Üçünün derişiminin artırılmasıyla (MoS<sub>2</sub>(2)/GCE)<sub>TAZE</sub> UA için 1884  $\mu\text{A}/\text{mM}$ 'lık bir duyarlık göstermiştir. Üçünün aynı anda artışı, UA'nın katalitik etkinliğine olumlu yansımıştır. AA derişiminin artmasıyla DA'nın olumsuz etkisi azaltılmış ve UA piki DA'nın olumsuz etkisinden kurtularak vermesi gereken pik akımını vermiştir. Ortamda AA ve UA olduğunda, dopamin AA'yı UA'ya tercih ediyor.

Çizelge 5.22. MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile (MoS<sub>2</sub>(2)/GCE)<sub>TAZE</sub> ile AA, DA ve UA'nın farklı kombinasyonlardaki duyarlık karşılaştırılmaları

| Tayin Edilen Madde | Tayin Edilen Madde İçin Duyarlık (μA/mM) |                                 |                                  |
|--------------------|------------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
|                    | Madde Yalnızken                          | Diğer 2 Madde Derişimi Sabitken | 3 Madde Derişimi de Artırılırken |
| AA                 | 15,3*                                    | 10,7*                           | 26,9                             |
| DA                 | 3028*                                    | 9265                            | 3403                             |
| UA                 | 331*                                     | 1089                            | 1884                             |

\*: Değerler MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile alınmıştır

Çizelge 5.22. incelendiğinde MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile tazeleme yapılarak duyarlıktaki düşüşün nasıl engellendiği görülmektedir. AA tayininde DA ve UA sabitken duyarlık düşüşü gerçekleşmiştir. Bu durum süre tayini başlığı altında yapılan çalışma da Çizelge 5.13'te sunulmuştur. Tazeleme sonucunda üçlü ortamda AA duyarlığının arttığı görülmüştür. AA için duyarlık değeri madde yalnızken olan duyarlık değerinin 1,8 kat üzerine çıkmıştır.

Dopamin tayininde, AA ve UA türleri sabitken tazelemenin etkisi çok daha fazla iken AA ve UA artırıldığında tazelemeye rağmen duyarlılıkta düşüş olmuştur. Bu düşüşün sebebi DA'nın bazik karakterinden kaynaklanmaktadır. Ortama yüksek oranlarda eklenen asitlerin varlığından dolayı duyarlığı azalmıştır. Fakat bu azalmaya rağmen yine de tazelenmemiş elektrottan daha yüksek bir duyarlık göstermiştir.

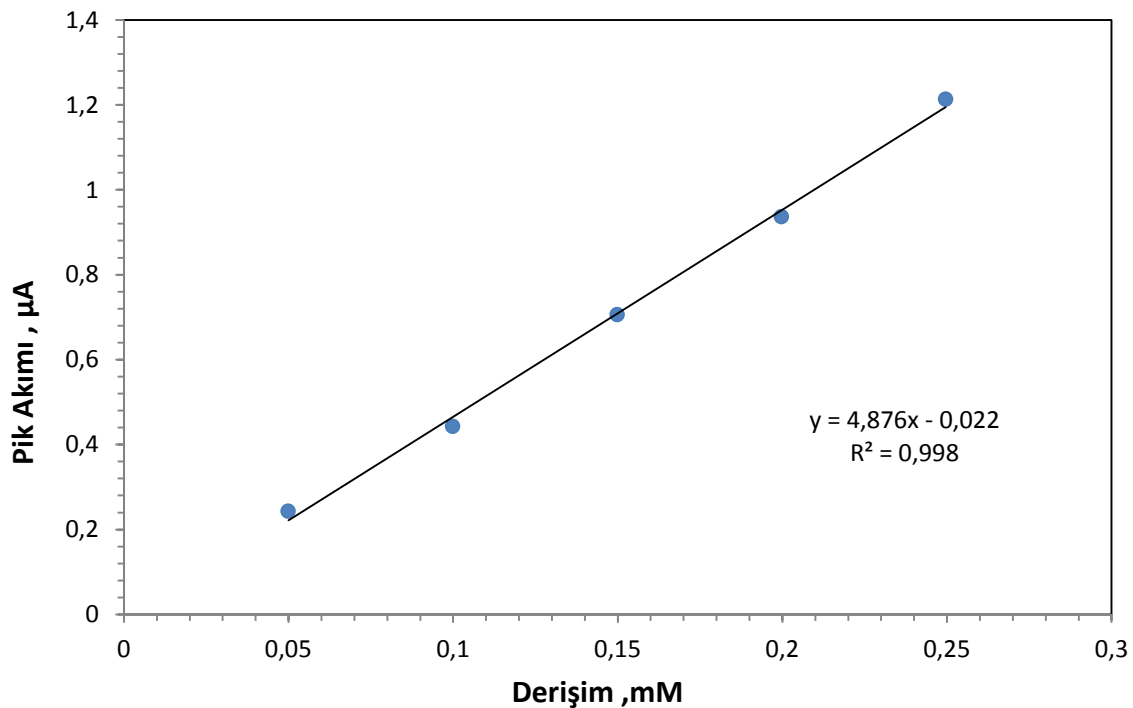
Ürik asit için Çizelge 5.22. incelenecek olursa (MoS<sub>2</sub>(2)/GCE)<sub>TAZE</sub> ile AA ve DA sabitken elde edilen duyarlık tazeleme yapılmayan elektrotta göre 3,3 kat artmıştır. Üçünün arttığı ortamda ise duyarlık artışı 5,7 kat olmuştur. Bunun sebebi bazik karakterli DA ile ortama eklenen fazla miktardaki AA'nın etkileşerek UA'yı serbest bırakmasından dolayı çok daha yüksek bir duyarlık gözlenebilmiştir. Ortamda AA ve UA olduğunda, dopaminin AA'yı UA'ya tercih etme sebebi, askorbik asit için  $K_a = 7,9 \times 10^{-5}$  iken ürik asit için  $K_a = 2,5 \times 10^{-6}$ . AA'nın asit iyonlaşma sabitinin ürik asitin iyonlaşma sabitinden daha büyük olmasından dolayı DA'nın ürik asit yerine askorbik asiti tercih ettiği düşünülmektedir.



## 5.8. Gerçek Numune Analizleri

### 5.8.1. MoS<sub>2</sub>(1)/GCE ile Redoks-C adlı ticari bir ilaçta AA tayini

MoS<sub>2</sub>(1)/GCE ile Redoks-C adlı ticari bir ilaçta AA tayini için 10 mL pH=7 fosfat tamponuna 2 µL ilaç çözeltisinden ilave edilerek DPV'si alınmıştır. Bu işlem üç numune için tekrarlanmıştır. Daha sonra pH=7 tampon çözeltisinde bilinen derişimlerde AA çözeltileri hazırlanarak kalibrasyon doğrusu yöntemiyle 3 örnek için derişimler hesaplanmıştır. Kalibrasyon doğrusu Şekil 5.50.'de verilmiştir. Çizelge 5.23'te gerçek numunelerden elde edilen AA değerleri bağıl hatalarıyla sunulmuştur.



Şekil 5.50. MoS<sub>2</sub>(1)/GCE ile Redox-C 'de kalibrasyon doğrusu yöntemiyle AA tayini

Çizelge 5.23. MoS<sub>2</sub>(1)/GCE ile gerçek numunelerden elde edilen AA derişimleri, bağıl hatalarıyla

| ÖRNEK X | Pik Akımı (µA) | Bulunan Değer (µM) | Gerçek Değer (µM) | % Bağıl Hata |
|---------|----------------|--------------------|-------------------|--------------|
| 1       | 6,170          | 122,0              | 114               | 7,03         |
| 2       | 6,130          | 121,2              | 114               | 6,31         |
| 3       | 5,880          | 116,1              | 114               | 1,82         |

$(X)_{\text{ortalama}} = 119,8 \mu\text{M}$  ;  $s = 3,2$  ;  $N = 3$  , Serbestlik Derecesi = 2

$t = 4,30$  (% 95 Güven seviyesinde)

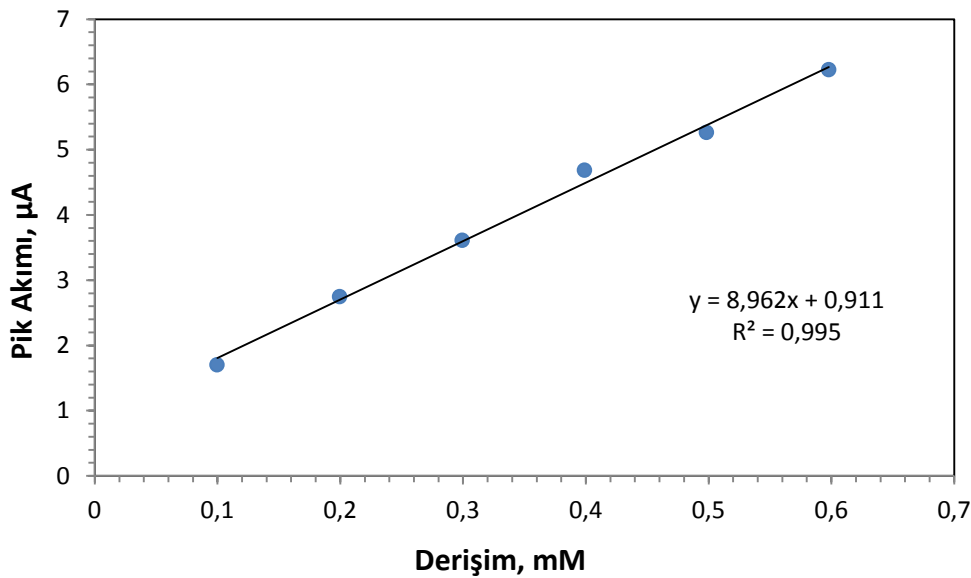
% 95 GA =  $(X)_{\text{ortalama}} \pm (t.s / N^{1/2})$

% 95 GA =  $119,8 \pm 8,0 \mu\text{M}$

% 95 GA'da (  $111,8 \mu\text{M}$  ile  $127,8 \mu\text{M}$  ) aralığında. Gerçek değer  $114 \mu\text{M}$  bu aralık arasında. Sonuçlar % 95 güven aralığında verilebilir.

### 5.8.2. MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile Redoks-C adlı ticari bir ilaçta AA tayini

MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile Redoks-C adlı ticari bir ilaçta AA tayini için 10 mL pH=7 fosfat tamponuna 2  $\mu\text{L}$  ilaç çözeltisinden ilave edilerek DPV'si alınmıştır. Bu işlem üç numune için tekrarlanmıştır. Daha sonra pH=7 tampon çözeltisinde bilinen derişimlerde AA çözeltileri hazırlanarak kalibrasyon doğrusu yöntemiyle 3 örnek için derişimler hesaplanmıştır. Kalibrasyon doğrusu Şekil 5.51.'de verilmiştir. Çizelge 5.24'te gerçek numunelerden elde edilen AA değerleri bağıl hatalarıyla sunulmuştur.



Şekil 5.51. MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile Redox-C 'de kalibrasyon doğrusu yöntemiyle AA tayini

Çizelge 5.24. MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile gerçek numunelerden elde edilen AA derişimleri, bağıl hatalarıyla

| ÖRNEK<br>X | X için Pik Akımı<br>( $\mu$ A) | Bulunan Değer<br>( $\mu$ M) | Gerçek Değer<br>( $\mu$ M) | % Bağıl Hata |
|------------|--------------------------------|-----------------------------|----------------------------|--------------|
| 1          | 1,929                          | 113,7                       | 114                        | 0,31         |
| 2          | 1,916                          | 112,2                       | 114                        | 1,58         |
| 3          | 1,967                          | 117,9                       | 114                        | 3,41         |

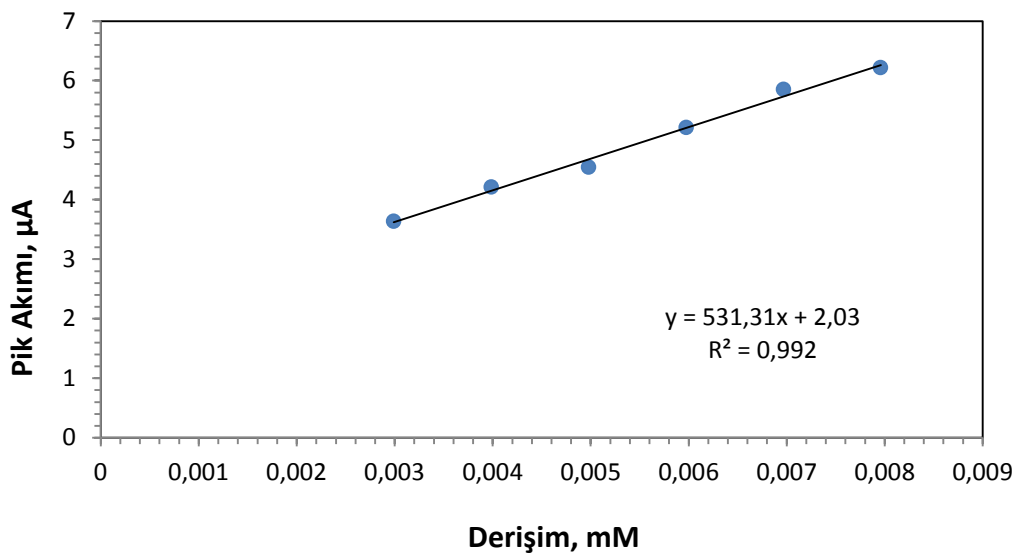
( X )<sub>ortalama</sub> = 114,6  $\mu$ M, t = 4,30 (% 95 Güven seviyesinde)

% 95 GA = 114,6  $\pm$  7,34  $\mu$ M

% 95 GA'da ( 107,2  $\mu$ M ile 121,9  $\mu$ M ) aralığında. Gerçek değer 114  $\mu$ M bu aralık arasında. Sonuçlar % 95 güven aralığında verilebilir.

### 5.8.3. MoS<sub>2</sub>(1)/GCE ile Dopmin adlı ticari bir ilaçta DA tayini

MoS<sub>2</sub>(1)/GCE ile Dopmin adlı ticari bir ilaçta DA tayini için 100 mL pH=7 fosfat tamponuna 2  $\mu$ L ilaç çözeltisinden ilave edilerek 4,22  $\mu$ M'lık numune çözeltisi hazırlanmıştır. 3 Örnek çözeltiden DPV alınmıştır. Daha sonra pH=7 tampon çözeltisinde bilinen derişimlerde DA çözeltileri hazırlanarak kalibrasyon doğrusu yöntemiyle 3 örnek için derişimler hesaplanmıştır. Kalibrasyon doğrusu Şekil 5.52.'de verilmiştir. Çizelge 5.25.'de gerçek numunelerden elde edilen DA değerleri bağıl hatalarıyla sunulmuştur.



Şekil 5.52. MoS<sub>2</sub>(1)/GCE ile Dopmin adlı ilaçta kalibrasyon doğrusu yöntemiyle DA tayini

Çizelge 5.25. MoS<sub>2</sub>(1)/GCE ile gerçek numunelerden elde edilen DA derişimleri, bağıl hatalarıyla

| ÖRNEK<br>X | X için Pik Akımı<br>( $\mu$ A) | X Bulunan Değer<br>( $\mu$ M) | Gerçek Değer<br>( $\mu$ M) | % Bağıl Hata |
|------------|--------------------------------|-------------------------------|----------------------------|--------------|
| 1          | 4,346                          | 4,36                          | 4,22                       | 3,21         |
| 2          | 4,510                          | 4,66                          | 4,22                       | 10,6         |
| 3          | 4,301                          | 4,26                          | 4,22                       | 1,03         |

( $\bar{X}$ )<sub>ortalama</sub> = 4,43  $\mu$ M, t = 4,30 (% 95 Güven seviyesinde)

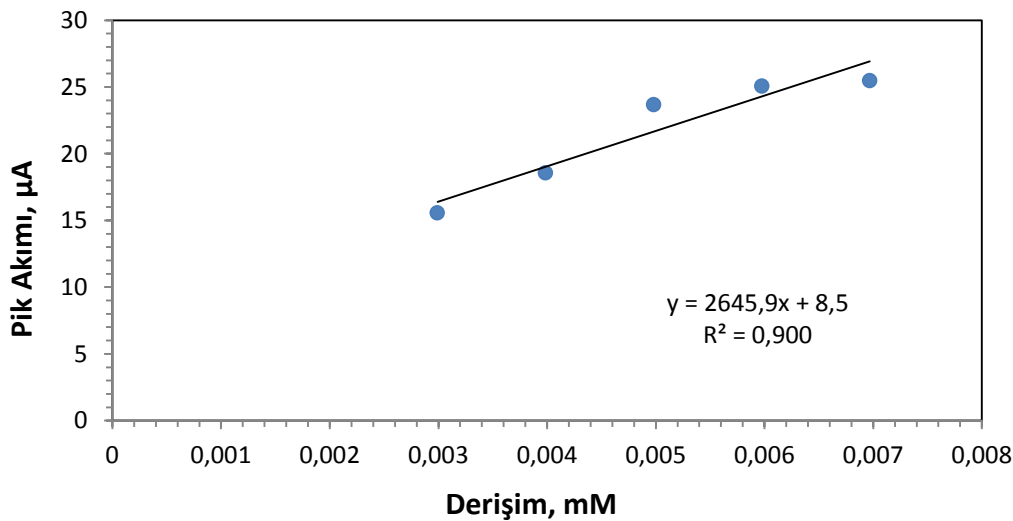
% 95 GA = 4,43  $\pm$  0,53  $\mu$ M

% 95 GA'da (3,90  $\mu$ M ile 4,96  $\mu$ M ) aralığında. Gerçek değer 4,22  $\mu$ M bu aralık arasında.

Sonuçlar % 95 güven aralığında verilebilir.

#### 5.8.4. MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile Dopmin adlı ticari bir ilaçta DA tayini

MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile Dopmin adlı ticari bir ilaçta DA tayini için 100 mL pH=7 fosfat tamponuna 2  $\mu$ L ilaç çözeltisinden ilave edilerek 4,22  $\mu$ M'lık numune çözeltisi hazırlanmıştır. Çözeltiden alınan üç numuneden DPV alınmıştır. Daha sonra pH=7 tampon çözeltisinde bilinen derişimlerde DA çözeltileri hazırlanarak kalibrasyon doğrusu yöntemiyle 3 örnek için derişimler hesaplanmıştır. Kalibrasyon doğrusu Şekil 5.53.'te verilmiştir. Çizelge 5.26.'da gerçek numunelerden elde edilen DA değerleri bağıl hatalarıyla sunulmuştur.



Şekil 5.53. MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile Dopmin adlı ilaçta kalibrasyon doğrusu yöntemiyle DA tayini

Çizelge 5.26. MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile gerçek numunelerden elde edilen DA derişimleri, bağıl hatalarıyla

| ÖRNEK<br>X | X için Pik Akımı<br>( $\mu$ A) | Bulunan Değer<br>( $\mu$ M) | Gerçek Değer<br>( $\mu$ M) | % Bağıl Hata |
|------------|--------------------------------|-----------------------------|----------------------------|--------------|
| 1          | 19,51                          | 4,17                        | 4,22                       | 1,18         |
| 2          | 19,80                          | 4,28                        | 4,22                       | 1,42         |
| 3          | 20,30                          | 4,46                        | 4,22                       | 5,69         |

( X )<sub>ortalama</sub> = 4,30  $\mu$ M ; s = 0,15 ; N = 3 ; Serbestlik Derecesi = 2

t = 4,30 (% 95 Güven seviyesinde)

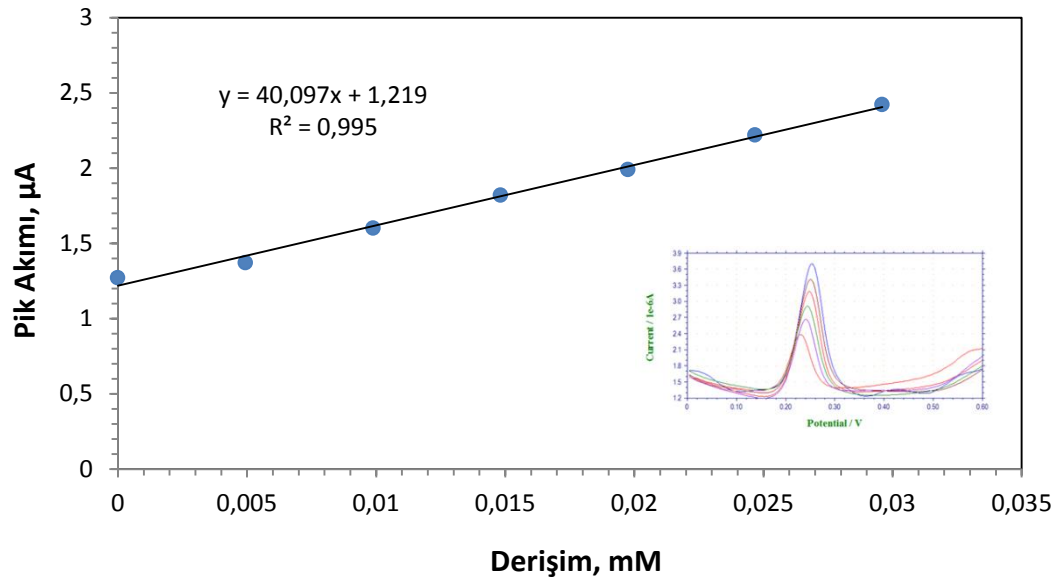
% 95 GA = ( X )<sub>ortalama</sub>  $\pm$  ( t.s / N<sup>1/2</sup> )

% 95 GA = 4,30  $\pm$  0,37  $\mu$ M

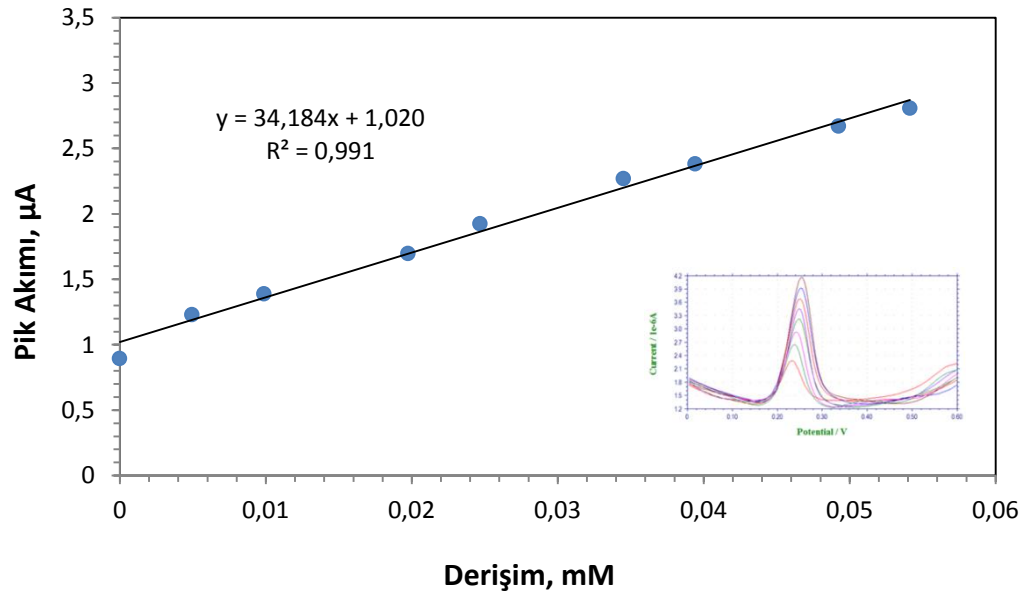
% 95 GA'da (3,93  $\mu$ M ile 4,67  $\mu$ M ) aralığında. Gerçek değer 4,22  $\mu$ M bu aralık arasında. Sonuçlar % 95 güven aralığında verilebilir.

#### 5.8.5. MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile kan örneklerinde ürik asit tayini

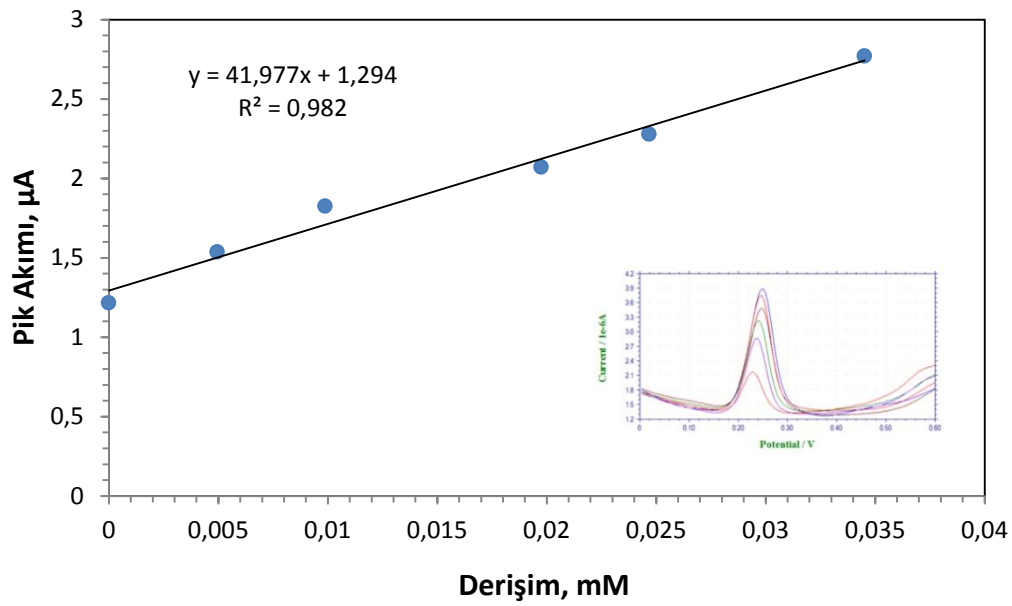
MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile kan serumunda UA tayini için 9 mL pH=7 fosfat tamponuna 1 mL örnekten ilave edilerek DPV'si alınmıştır. Daha sonra pH=7 tampon çözeltisinde bilinen derişimlerde UA çözeltileri hazırlanmıştır. Standart ekleme yöntemiyle DPV'ler alınmış ve bu işlem üç kez tekrarlanmıştır. Üç örnek için derişimler hesaplanmıştır. Alınan DPV'ler üst üste çakıştırılarak derişim-pik akımı grafiklerinin içinde sunulmuştur. 1.örnek, 2.örnek ve 3.örnek için sırasıyla derişim-pik akımı grafikleri Şekil 5.54. Şekil 5.55. ve Şekil 5.56.'da verilmiştir. Çizege 5.27.'de gerçek numunelerden elde edilen UA değerleri bağıl hatalarıyla sunulmuştur.



Şekil 5.54. 1. Örnek için MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile kan serumunda standart ekleme yöntemiyle UA tayini



Şekil 5.55. 2. Örnek için MoS<sub>2</sub>(2)/GCE ile kan serumunda standart ekleme yöntemiyle UA tayini



Şekil 5.36. 3.Örnek için  $\text{MoS}_2(2)/\text{GCE}$  ile kan serumunda standart ekleme yöntemiyle UA tayini

Çizelge 5.27.  $\text{MoS}_2(2)/\text{GCE}$  ile gerçek numunelerden elde edilen UA derişimleri, bağıl hatalarıyla

| ÖRNEK<br>X | Hesaplanan UA<br>Derişimi (mM) | Kanda UA<br>Değeri<br>(mg/100mL) | Gerçek Değer<br>(mg/100mL) | % Bağıl Hata |
|------------|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------|--------------|
| 1          | 0,03040                        | 5,11                             | 5,3                        | 3,6          |
| 2          | 0,02984                        | 5,02                             | 5,3                        | 5,3          |
| 3          | 0,03082                        | 5,18                             | 5,3                        | 2,3          |

( $X$ )<sub>ortalama</sub> = 5,10  $\mu\text{M}$ ,  $t = 4,30$  (% 95 Güven seviyesinde)

% 95 GA = 5,10  $\pm$  0,20  $\mu\text{M}$

Gerçek değer 5,3  $\mu\text{M}$  bu aralık arasında. Sonuçlar % 95 güven aralığında verilebilir.

### 5.9. Dopamin Ve Ürik Asit İçin Biyolojik Örneklerde Ticari Sensör Üretimi İçin Yöntem Önerisi

1. GCE alümina pastada temizlenir.
2. Saf su ile yıkanarak 5 dakika ultrasonik banyoda saf su içinde bekletilir.
3. % 10'luk (V/V) 8. kaplama süspansiyonu içeren 0,5 M NaOH içinde (1,0 V) sabit potansiyelde 3600 s kaplanır.

4. Saf su ile yıkanır.
  5. Biyolojik örnekten DPV alınır.
  6. Bilinen derişimlerde DA veya UA çözeltileri ilave edilerek standart ekleme yapılır.
  7. Aynı kaplama süspansiyonuyla (1,0 V) sabit potansiyelde 300 s tazelenir.
  8. Saf su ile yıkanır.
- Elektrotumuz yeni bir ölçüm için hazır. 5. adımdan devam edilir.



## 6. SONUÇLAR

Bu çalışmada grafen, grafen oksit ve MoS<sub>2</sub> iki boyutlu nanotabakalarına ayrılmak suretiyle hazırlanan 10 farklı kaplama süspansiyonu kullanılarak, damlatarak-kaplama yöntemiyle elektrot modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Farklı kompozisyonlarda hazırlanan 20 farklı modifiye elektrot ile askorbik asit tayini için elektrokatalitik duyarlık incelenmiştir. GO-MoS<sub>2</sub> süspansiyonuyla hazırlanan GO-MoS<sub>2</sub>/GCE ile AA için katalitik etkinlikte artış sağlanmıştır. Bu sonuç literatürde ki çalışmalarla da örtüşmektedir. Fakat AA için duyarlıkta, MoS<sub>2</sub> ile modifiye elektrotta daha yüksek bir artış sağlandığından MoS<sub>2</sub>/CTPB/GCE ile çalışılmıştır. Elektrodun optimum kaplama kalınlığı tespitinden sonra modifikasyonu yapılarak 2,8 kata kadar GCE'ye göre AA duyarlığında artış sağlanmıştır. MoS<sub>2</sub>'ün AA için katalitik etkinliğe sahip olduğu ve elektroanalitik olarak duyarlığı artırdığı sonucuna varılmıştır. Damlatarak-kaplama ile hazırlanan MoS<sub>2</sub>/CTPB/GCE'de MoS<sub>2</sub>'ün elektroda zayıf biçimde tutunması problemi gözlenmiş ve elektrodun kullanım ömrünü artırmak amacıyla nafyonun farklı miktarları kaplama süspansiyonuna ilave edilerek modifiye elektrotlar hazırlanmıştır. AA için duyarlık değerlerinde düşme görüldüğünden nafyonlu süspansiyonlarla devam edilmemiştir.

Eksfoliasyon için kullanılan 9 ortamda da çözücü olarak su kullanılmıştır. Fakat sulu fazda yapılan eksfoliasyonda TEM görüntülerinde kıvrılma ve kristal yapıdaki bozulmalar MoS<sub>2</sub>'ün tabakalarına iyi ayrılmadığını ve numune kristallerinin rastgele yönlendiğini göstermektedir. İzomilalkol ortamında eksfoliye edilen MoS<sub>2</sub>'ün ise tercihli yönelme yaptığı görülmektedir. Organik fazla yapılan eksfoliasyonda MoS<sub>2</sub>'ün düzgün, geniş tabakalar vermesinden ve kristal yapının bozulmamasından dolayı sıvı faz eksfoliasyonunda izomil alkol kullanılmasının etkinliği kanıtlanmıştır. Literatürde MoS<sub>2</sub>'ün tabakalarına ayrıştırılmasında izomil alkol kullanımına rastlanmamıştır.

MoS<sub>2</sub>'ün izomil alkol süspansiyonuyla hazırlanan MoS<sub>2</sub>(1)/GCE ile AA'ya karşı duyarlık 7,3  $\mu\text{A mM}^{-1}$ , doğrusal çalışma aralığı 27  $\mu\text{M}$  - 1100  $\mu\text{M}$  ve gözlenebilme sınırı da 8,1  $\mu\text{M}$  olarak bulunmuştur. MoS<sub>2</sub>(1)/GCE ile AA için duyarlığın GCE'ye göre 1,9 kat daha iyi olduğu görülmüştür. MoS<sub>2</sub>(1)/GCE ile DA için 12,9 kata kadar GCE'ye göre duyarlıkta artış sağlanmıştır. DA'ya karşı 1.doğrusal çalışma aralığı 0,2  $\mu\text{M}$  – 10  $\mu\text{M}$ , duyarlık 83,9  $\mu\text{A mM}^{-1}$  ve gözlenebilme sınırı da  $5,2 \times 10^{-8}$  M olarak bulunmuştur. 2.doğrusal çalışma

aralığı 10  $\mu\text{M}$  - 190  $\mu\text{M}$ , duyarlık 21,3  $\mu\text{A mM}^{-1}$  tespit edilmiştir.  $\text{MoS}_2(1)/\text{GCE}$  numaralı elektrot ile yapılan UA tayininden, duyarlık 11,4  $\mu\text{A mM}^{-1}$ , doğrusal çalışma aralığı 3  $\mu\text{M}$  'dan 520  $\mu\text{M}$  'a kadar, gözlenebilme sınırda 0,8  $\mu\text{M}$  olarak bulunmuştur.

İzoamil alkolle eksfoliye edilen  $\text{MoS}_2$ 'den hazırlanan kaplama süspansiyonundan damlatarak-kaplama yöntemi ile modifiye edilen elektrotlarda yüzey kararlılığı nispeten sağlanmasına rağmen AA, DA ve UA girişiminden dolayı, pik ayrımı sağlanamamıştır. Bundan dolayı belirlenen en kararlı kaplama süspansiyonuyla (izoamil alkollü süspansiyon) sabit potansiyelde elektrokimyasal kaplama yapılarak 2. yöntem geliştirilmiştir. AA, DA ve UA tayinleri hem çözelti ortamında yalnızken, hem de birlikte bulunduklarında başarı ile gerçekleştirilmiştir.  $\text{MoS}_2(2)/\text{GCE}$  için optimum biriktirme süresi tayini yapılmış ve 3600 s olarak bulunmuştur. AA için 4,1 kat, DA için 466 kat, UA için de 29 kata kadar GCE'ye kıyasla duyarlıkta artış sağlanmıştır. AA'ya karşı 1.doğrusal çalışma aralığı 4  $\mu\text{M}$  – 1 000  $\mu\text{M}$ , duyarlık 15,3  $\mu\text{A mM}^{-1}$  ve gözlenebilme sınırı da 1,1  $\mu\text{M}$  olarak bulunmuştur. 2. doğrusal çalışma aralığı 1 000  $\mu\text{M}$  – 20 000  $\mu\text{M}$ , duyarlık 6,2  $\mu\text{A mM}^{-1}$  olarak tespit edilmiştir. DA'ya karşı 1.doğrusal çalışma aralığı 0,04  $\mu\text{M}$  – 5  $\mu\text{M}$ , duyarlık 3028  $\mu\text{A.mM}^{-1}$  ve gözlenebilme sınırı da  $1,3 \times 10^{-8}$  M olarak bulunmuştur. 2. doğrusal çalışma aralığı 5  $\mu\text{M}$  - 16,5  $\mu\text{M}$ , duyarlık 608  $\mu\text{A mM}^{-1}$  olarak tespit edilmiştir. UA'ya karşı 1.doğrusal çalışma aralığı 0,2  $\mu\text{M}$  – 20  $\mu\text{M}$ , duyarlık 331  $\mu\text{A mM}^{-1}$  ve gözlenebilme sınırı da  $6,7 \times 10^{-8}$  M olarak bulunmuştur. 2.doğrusal çalışma aralığı 20  $\mu\text{M}$  - 687  $\mu\text{M}$ , duyarlık 62  $\mu\text{A.mM}^{-1}$  olarak tespit edilmiştir.

Ortamda tayin edilenin dışındaki iki madde sabitken ve ortamda üçüde artırılıyor iken “tazeleme” adı verilen yeni bir yöntem geliştirilmiş ve Bölüm 5.7.'de detaylı bir şekilde verilmiştir.  $(\text{MoS}_2(2)/\text{GCE})_{\text{TAZE}}$  ile duyarlıkta müthiş büyük artışlar sağlanmıştır.

Hazırlanan  $\text{MoS}_2(1)/\text{GCE}$  ve  $\text{MoS}_2(2)/\text{GCE}$ 'nin uygulamada ki etkinliklerini görmek için askorbik asit için Redox-C adlı ticari bir ilaçta AA tayini yapılmıştır.  $\text{MoS}_2(1)/\text{GCE}$  ve  $\text{MoS}_2(2)/\text{GCE}$  ile sırasıyla % 5,0 ve % 1,8'lik ortalama bağıl hatayla AA tayini başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.  $\text{MoS}_2(1)/\text{GCE}$  ve  $\text{MoS}_2(2)/\text{GCE}$  ile DA tayininde etkinliği görmek için DOPMİN adlı ticari bir ilaçta DA tayini yapılmıştır.  $\text{MoS}_2(1)/\text{GCE}$  ve  $\text{MoS}_2(2)/\text{GCE}$  ile sırasıyla % 4,9 ve % 2,8'lik ortalama bağıl hatayla DA tayini başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.  $\text{MoS}_2(2)/\text{GCE}$  ile UA için etkinliği tespit etmek için

hastaneden temin edilen kan serumu numunelerinde UA tayini  $\text{MoS}_2(2)/\text{GCE}$  ile % 3,7'lik ortalama bağıl hatayla başarılı bir şekilde verilmiştir.

$(\text{MoS}_2(2)/\text{GCE})_{\text{TAZE}}$  ile AA, DA ve UA'nın bulunduğu ortamda tazeleme yöntemiyle elde edilen başarılı sonuçlardan dolayı ticari bir sensör üretimi için yöntem önerilmiştir. Elde edilen sonuçlar bu yeni sensör için çok ümit vericidir.  $\text{MoS}_2$  özellikle 2012 yılından sonra yapılan çalışmalarla dikkatleri üzerine çekmiştir. Huang K-J. ve arkadaşları özellikle 2013 yılından beri yoğun olarak  $\text{MoS}_2$  esaslı elektrotlar yaparak elektrokimyasal sensörler üretmişlerdir. Literatürdeki  $\text{MoS}_2$  modifikasyonları incelendiğinde gerek tabakalara ayırmada gerekse sensör yüzeyi için kompozit üretilmesinde uzun ve zahmetli bir süreç izlendiği görülmektedir. Tez kapsamında hazırlanan  $\text{MoS}_2(2)/\text{GCE}$  ise çok kolaylıkla kısa sürede hazırlanabildiğinden diğer elektrot modifikasyonlarına üstünlük sağlamaktadır. Ayrıca DA ve UA için çok düşük LOD değerleride elektrodun üstünlüğüdür. İzomil alkol ile yapılan eksfoliasyonun başarısı ise literatüre yeni bir katkı sağlamıştır. Tazeleme yöntemi de hem girişim etkilerini ortadan kaldırdığı için hemde duyarlılığı artırdığından, gelecekte yapılacak yeni uygulamalar için önem arz etmektedir. Bu yeni elektrot yüksek duyarlık ve seçiciliği ile üstünlüğünü kanıtlamıştır.



## KAYNAKLAR

1. Kandar, R., Drabkova, P., Hampl, R. (2011). The determination of ascorbic acid and uric acid in human seminal plasma using an HPLC with UV detection. *Journal of Chromatography B*, 879, 2834-2839.
2. Li, X., Franke, A. A. (2009). Fast HPLC–ECD analysis of ascorbic acid, dehydroascorbic acid and uric acid. *Journal of Chromatography B*, 877, 853-856.
3. De Benedetto, G. E., Fico, D., Pennetta, A., Malitesta, C., Nicolardi, G., Lofrumento, D. D., De Nuccio, F., La Pesa, V. (2014). A rapid and simple method for the determination of 3,4-dihydroxyphenylacetic acid, norepinephrine, dopamine, and serotonin in mouse brain homogenate by HPLC with fluorimetric detection. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 98, 266-270.
4. Nevado, J. J. B., Gallego, J. M. L., Laguna, P. B. (1996). Flow-injection spectrophotometric determination of adrenaline and dopamine with sodium hydroxide. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 14, 571-577.
5. Zhu, M., Huang, X., Li, J., Shen, H. (1997). Peroxidase-based spectrophotometric methods for the determination of ascorbic acid, norepinephrine, epinephrine, dopamine and levodopa. *Analytica Chimica Acta*, 357, 261-267.
6. Güçlü, K., Sözgen, K., Tütem, E., Özyürek, M., Apak, R. (2005). Spectrophotometric determination of ascorbic acid using copper(II)- neocuproine reagent in beverages and pharmaceuticals. *Talanta*, 65, 1226-1232.
7. Balamurugan, J., Kumar, S. M. S., Thangamuthu, R., Pandurangan, A. (2013). Facile and controlled growth of SWCNT on well-dispersed Ni-SBA-15 for an efficient electro-catalytic oxidation of ascorbic acid, dopamine and uric acid. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 372, 13-22.
8. Wu, D., Li, Y., Zhang, Y., Wang, P., Wei, Q., Du, B. (2014). Sensitive electrochemical sensor for simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid, and uric acid enhanced by amino-group functionalized mesoporous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Graphene sheets, *Electrochimica Acta*, 116, 244-249.
9. Cao, X., Luo, L., Ding, Y., Zou, X., Bian, R. (2008). Electrochemical methods for simultaneous determination of dopamine and ascorbic acid using cetylpyridine bromide/chitosan composite film-modified glassy carbon electrode. *Sensors and Actuators B*, 129, 941-946.
10. Uzun, D., Arslan, H., Gündüzalp, A. B., Hasdemir, E. (2014). Preparation of modified glassy carbon surface with N-(1-H-indole-3yl) methylene thiazole-2-amine and its characterization. *Surface & Coatings Technology*, 239, 108-115.
11. Pournaghi-Azar, M. H., Ojani, R., (1995). Catalytic oxidation of ascorbic acid by same ferrocene derivative mediators at the glassy carbon electrode application to the voltammetric resolution of ascorbic acid and dopamine in the same sample. *Talanta*, 42, 1839-1848.

12. Guorong, Z., Xiaolei, W., Xingwang, S., Tianling, S. (2000).  $\beta$ -Cyclodextrin – ferrocene inclusion complex modified carbon paste electrode for amperometric determination of ascorbic acid. *Talanta*, 51, 1019-1025.
13. Zhang, Q., Qu, Y., Zhou, J., Zhang, X., Zhou, H., Ma, Q., Li, X. (2011). Optimization of 2,3-dihydroxybiphenyl 1,2-dioxygenase expression and its application for biosensor. *Bioresource Technology*, 102, 10553-10560.
14. Kamyabi, M. A, Narimani, O, Mofared, H. (2010). Electrocatalytic oxidation of hydrazine using glassy carbon electrode modified with carbon nanotube and terpyridine manganese(II) complex. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 644, 67-73.
15. Salimi, A. , Mahdioun, M., Noorbakhsh, A. (2011). Layer by layer assembly of glucose oxidase and thiourea onto glassy carbon electrode: Fabrication of glucose biosensor. *Electrochimica Acta*, 56, 6097-6105.
16. Teymourian, H., Salimi, A., Firoozi, S., Korani, A., Soltanian, S. (2014). One-pot hydrothermal synthesis of zirconium dioxide nanoparticles decorated reduced graphene oxide composite as high performance electrochemical sensing and biosensing platform. *Electrochimica Acta*, 143, 196-206.
17. Wang C., Yuan R., Chai Y., Chen S., Hu F., Zhang M. (2012). Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, uric acid and tryptophan on gold nanoparticles/overoxidized-polyimidazole composite modified glassy carbon electrode. *Analytica Chimica Acta*, 741, 15-20.
18. Kannan, P., John, S. A. (2009). Determination of nanomolar uric and ascorbic acids using enlarged gold nanoparticles modified electrode. *Analytical Biochemistry*, 386, 65-72.
19. Shahrokhian, S., Khafaji, M. (2010). Application of pyrolytic graphite modified with nano-diamond/graphite film for simultaneous voltammetric determination of epinephrine and uric acid in the presence of ascorbic acid. *Electrochimica Acta*, 55, 9090-9096.
20. Chauhan, N., Pundir, C. S. (2011). An amperometric uric acid biosensor based on multiwalled carbon nanotube–gold nanoparticle composite, *Analytical Biochemistry*, 413, 97-103.
21. Xianguang, C., Ren, W., Guofang, Z., Xiaoyong, Z. (2006). Electrocatalytic oxidation and determination of ascorbic acid on polymer hydroquinone modified electrode. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 34(8). 1063-1067.
22. Türkmen, E., Bas, S. Z., Gülce, H., Yıldız, S. (2014). Glucose biosensor based on immobilization of glucose oxidase in electropolymerized poly(o-phenylenediamine) film on platinum nanoparticles-polyvinylferrocenium modified electrode. *Electrochimica Acta*, 123, 93-102.

23. Ba, X., Luo, L., Ding, Y., Liu, X. (2013). Determination of l-tryptophan in the presence of ascorbic acid and dopamine using poly(sulfosalicylic acid) modified glassy carbon electrode. *Sensors and Actuators B*, 187, 27-32.
24. Rezaei, B., Boroujeni, M. K., Ensafi, A. A. (2015). Fabrication of DNA, o-phenylenediamine, and gold nanoparticle bioimprinted polymer electrochemical sensor for the determination of dopamine. *Biosensors and Bioelectronics*, 66, 490-496.
25. Thangamuthu, R., Kumar, S. M. S., Pillai, K. C. (2007). Direct amperometric determination of l-ascorbic acid (Vitamin C) at octacyanomolybdate-doped-poly(4-vinylpyridine) modified electrode in fruit juice and pharmaceuticals. *Sensors and Actuators B*, 120, 745-753.
26. Deo, R. P., Wang, J. Block, I., Mulchandani, A., Joshi, K. A., Trojanowicz, M., Scholz, F., Chen, W., Lin, T. (2005). Determination of organophosphate pesticides at a carbon nanotube/organophosphorus hydrolase electrochemical biosensor. *Analytica Chimica Acta*, 530, 185-189.
27. Rivas, G. A., Rubianes, M. D., Rodriguez, M. C., Ferreyra, N. F., Luque, G. L., Pedano, M. L., Miscoria, S. A., Parrado, C. (2007). Carbon nanotubes for electrochemical biosensing. *Talanta*, 74, 291-307.
28. Manjunatha, R., Suresh, G. S., Melo, J. S., D'Souza, S. F., Venkatesha, T. V. (2010). Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid using polystyrene sulfonate wrapped multiwalled carbon nanotubes bound to graphite electrode through layer-by-layer technique. *Sensors and Actuators B*, 145, 643-650.
29. Dalmaso, P. R., Pedano, M. L., Rivas, G. A. (2012). Electrochemical determination of ascorbic acid and paracetamol in pharmaceutical formulations using a glassy carbon electrode modified with multi-wall carbon nanotubes dispersed in polyhistidine. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 173, 732-736.
30. Zhang, B., Huang, D., Xu, X., Alemu, G., Zhang, Y., Zhan, F., Shen, Y., Wang, M. (2013). Simultaneous electrochemical determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid with helical carbon nanotubes. *Electrochimica Acta*, 91, 261-266.
31. Ping, J., Wu, J., Ying, Y. (2012). Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid using high-performance screen-printed graphene electrode. *Biosensors and Bioelectronics*, 34(1), 70-76.
32. Lian, Q., He, Z., He, Q., Luo, A., Yan, K., Zhang, D., Lu, X., Zhou, X. (2014). Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid based on tryptophan functionalized graphene. *Analytica Chimica Acta*, 823, 32-39.
33. Liu, B., Luo, L., Ding, Y., Si, X., Wei, Y., Ouyang, X., Xu, D. (2014). Differential pulse voltammetric determination of ascorbic acid in the presence of folic acid at electro-deposited NiO/graphene composite film modified electrode. *Electrochimica Acta*, 142, 336-342.

34. Khan, M. M. I, Haque, A. M. J., Kim, K. (2013). Elektrochemical determination of uric acid in the presence of ascorbic acid on electrochemically reduced graphene oxide modified electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 700, 54-59.
35. Er, E., Çelikkan, H., Erk, N., Aksu, M.L. (2015). A new generation electrochemical sensor based on graphene nanosheets/gold nanoparticles/nafion nanocomposite for determination of silodosin. *Electrochimica Acta*, 157, 252-257.
36. Yuan, R. Y., Wu, M., Hu, S. (2000). Antioxidant status in patients with parkinson's disease. *Nutrition Research*, 20(5), 647-652.
37. Warner, T. A., Kang, J. Q., Kennard, J. A., Harrison, F. E. (2015). Low brain ascorbic acid increases susceptibility to seizures in mouse models of decreased brain ascorbic acid transport and Alzheimer's disease. *Epilepsy Research*, 110, 20-25.
38. Du, J., Cullen, J.J. Buettner, G.R. (2012). Ascorbic acid: Chemistry, biology and the treatment of cancer. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1826, 443-457.
39. Malinauskas, A., Garjonyte, R., Mazeikiene, R., Jureviciute, I. (2004). Electrochemical response of ascorbic acid at conducting and electrogenerated polymer modified electrodes for electroanalytical applications: a review. *Talanta*, 64, 121-129.
40. Li, Z., He, Y., Zong, X., Hu, M., Chen, X. (2015). Molecular imaging of striatal dopamine transporters in major depression-A meta-analysis. *Journal of Affective Disorders*, 174, 137-143.
41. Lei, Y., Xu, G., Wei, F., Yang, J., Hu, Q. (2014). Preparation of a stir bar coated with molecularly imprinted polymer and its application in analysis of dopamine in urine. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 94, 118-124.
42. Reader, T. A., Dewar, K. M. (1999). Effects of denervation and hyperinnervation on dopamine and serotonin systems in the rat neostriatum implications for human Parkinson's disease. *Neurochemistry International*, 34, 1-21.
43. Camici, M., Micheli, V., Ipata, P. L., Tozzi, M. G. (2010). Pediatric neurological syndromes and inborn errors of purine metabolism. *Neurochemistry International*, 56, 367-378.
44. Li, Y. H., Lin, G. M., Lin, C. L., Wang, J. H. Chen, Y. J., Han, X. L. (2013). Relation of serum uric acid and body mass index to mortality in high-risk patients with established coronary artery disease: A report from the ET-CHD registry, 1997–2006. *Journal of Cardiology*, 62, 354-360.
45. Kim, W. J., Kim, S. S., Bae, M. J., Yi, S. Y., Kim, H. B., Song, S. H., Kim, I. J., Kim, Y. K. (2014). High-normal serum uric acid predicts the development of chronic kidney disease in patients with type 2 diabetes mellitus and preserved kidney function. *Journal of Diabetes and Its Complications*, 28, 130-134.



46. Xu, T., Zhang, Q., Zheng, J., Lv, Z., Wei, J., Wang, A., Feng, J. (2014). Simultaneous determination of dopamine and uric acid in the presence of ascorbic acid using Pt nanoparticles supported on reduced graphene oxide. *Electrochimica Acta*, 115, 109-115.
47. Li, M., Guo, W., Li, H., Dai, W., Yang, B. (2014). Electrochemical biosensor based on one-dimensional MgO nanostructures for the simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, and uric acid. *Sensors and Actuators B*, 204, 629-636.
48. Liu, X., Peng, Y., Qu, X., Ai, S., Han, R., Zhu, X. (2011). Multi-walled carbon nanotube-chitosan/poly(amidoamine)/DNA nanocomposite modified gold electrode for determination of dopamine and uric acid under coexistence of ascorbic acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 654, 72-78.
49. Mbougwen, J. C. K., Kenfack, I. T., Walcarius, A., Ngameni, E., (2011). Electrochemical response of ascorbic and uric acids at organoclay film modified glassy carbon electrodes and sensing applications. *Talanta*, 85, 754-762.
50. Pakapong, S., Mensing, J. P., Phokharatkul, D., Lomas, T., Tuantranont, A. (2014). Highly selective electrochemical sensor for ascorbic acid based on a novel hybrid graphene-copper phthalocyanine-polyaniline nanocomposites. *Electrochimica Acta*, 133, 294-301.
51. Shao, Y., Wang, J., Wu, H., Liu, J., Aksay, I. A., Lin, Y. (2010). Graphene based electrochemical sensors and biosensors: a review. *Electroanalysis*, 22(10), 1027-1036.
52. Lawal, A. T. (2015). Synthesis and utilisation of graphene for fabrication of electrochemical sensors. *Talanta*, 131, 424-443.
53. Smith, R. J., King, P. J., Lotya, M., Wirtz, C., Khan, U., De, S., Neill, A. O., Duesberg, G. S., Grunlan, J. C., Moriarty, G., Chen, J., Wang, J., Minett, A. I., Nicolasi, V., Coleman, J. N. (2011). Large-Scale exfoliation of inorganic layered compounds in aqueous surfactant solutions. *Advanced Materials*, 23, 3944-3948.
54. Zhou K., Liu J., Wen P., Hu Y., Gui Z. (2014). A noncovalent functionalization approach to improve the dispersibility and properties of polymer/MoS<sub>2</sub> composites, *Applied Surface Science*, 316, 237-244.
55. Zhang, H., Huang, Q., Huang, Y., Li, F., Zhang, W., Wei, C., Chen, J., Dai, P., Huang, L., Huang, Z., Kang, L., Hu, S., Hao, A. (2014). Graphitic carbon nitride nanosheets doped graphene oxide for electrochemical simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid. *Electrochimica Acta*, 142, 125-131.
56. Brownson, D. A. C., Kampouris, D. K., Banks, C. E. (2011). An overview of graphene in energy production and storage applications. *Journal of Power Sources*, 196, 4873-4885.
57. Gao, H., Duan, H. (2015). 2D and 3D graphene materials: preparation and bioelectrochemical applications. *Biosensors and Bioelectronics*, 65, 404-419.

58. Pumera M., Loo A. H. (2014). Layered transition-metal dichalcogenides ( $\text{MoS}_2$  and  $\text{WS}_2$ ) for sensing and biosensing. *Trends in Analytical Chemistry*, 61, 49-53.
59. Zhang S., Choi H., Yue H., Yang W. (2014). Controlled exfoliation of molybdenum disulfide for developing thin film humidity sensor. *Current Applied Physics*, 14, 264-268.
60. Tang, Q., Zhou, Z. (2013). Graphene-analogous low-dimensional materials. *Progress in Materials Science*, 58, 1244-1315.
61. Huang, K. J., Wang, L., Liu, Y. J., Gan, T., Liu, Y. M., Wang, L. L., Fan Y. (2013). Synthesis and electrochemical performances of layered tungsten sulfide-graphene nanocomposite as a sensing platform for catechol, resorcinol and hydroquinone", *Electrochimica Acta*, 107, 379-387.
62. Liu Y. D., Ren L., Qi X., Yang L. W., Hao G. L., Li J., Wei X. L., Zhong J. X. (2013). Preparation, characterization and photoelectrochemical property of ultrathin  $\text{MoS}_2$  nanosheets via hydrothermal intercalation and exfoliation route. *Journal of Alloys and Compounds*, 571, 37-42.
63. Gabriel A. A., Cayabyab J. E. C., Tan A. K. L., Corook M. L. F., Ables E. J. O., Tiangsom-Bayaga C. L. P. (2015). Development and validation of a predictive model for the influences of selected product and process variables on ascorbic acid degradation in simulated fruit juice. *Food Chemistry*, 177, 295-303.
64. Barros, L., Ferreira, M. J., Queiros, B., Ferreira, I. C. F. R., Baptista, P. (2007). Total phenols, ascorbic acid, b-carotene and lycopene in Portuguese wild edible mushrooms and their antioxidant activities. *Food Chemistry*, 103, 413-419.
65. Alamed J., Chaiyasit W, McClements D.J., Decke E.A. (2009). Relationships between free radical scavenging and antioxidant activity in foods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 2969–2976.
66. Arrigoni O., De Tullio M.C. (2002). Ascorbic acid: much more than just an antioxidant. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1569, 1-9.
67. Romeu-Nadal, M., Morera-Pons, S., Castellote, A.I., Lopez-Sabater, M.C. (2006). Rapid high-performance liquid chromatographic method for Vitamin C determination in human milk versus an enzymatic method. *Journal of Chromatography B*, 830, 41-46.
68. Ghanbari, K., Hajheidari, N. (2015).  $\text{ZnO-Cu}_2\text{O}$ /polypyrrole nanocomposite modified electrode for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, and uric acid. *Analytical Biochemistry*, 473, 53-62.
69. Kalimuthu, P., John, S.A. (2010). Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, uric acid and xanthine using a nanostructured polymer film modified electrode. *Talanta*, 80, 1686-1691.

70. Bu, Y., Dai, W., Li, N., Zhao, X., Zuo, X. (2013). The graphene nanopowder for electro-catalytic oxidation of dopamine and uric acid in the presence of ascorbic acid. *Journal of Energy Chemistry*, 22, 685-689.
71. Shahrokhian S, Asadian E. (2010). Simultaneous voltammetric determination of ascorbic acid, acetaminophen and isoniazid using thionine immobilized multi-walled carbon nanotube modified carbon paste electrode. *Elektrochimica Acta*, 55, 666-672.
72. Sartori E. R., Fatibello-Filho, O. (2012). Simultaneous voltammetric determination of ascorbic acid and sulfite in beverages employing a glassy carbon electrode modified with carbon nanotubes within a poly(allylamine hydrochloride) film. *Electroanalysis*, 24 (3). 627-634.
73. Liu B., Luo L., Ding Y. Si X., Wei Y., Ouyang X., Xu D. (2014). Differential pulse voltammetric determination of ascorbic acid in the presence of folic acid at electro-deposited NiO/graphene composite film modified electrode, *Electrochimica Acta*, 142, 336-342.
74. Agater, I. B., Jewsbury, R. A. (1997). Direct Chemiluminescence determination of ascorbic acid using flow injection analysis. *Anal. Chim Acta*, 356, 289 -294.
75. Zhang, Z., Qin, W. (1996). Chemiluminescence flow sensor for the determination of ascorbic acid with immobilized reagents. *Talanta* 43, 119-124.
76. Yebra-Biurrun, M., Cespan-Romera, R., Bermejo-Barrera, P. (1997). Indirect flow-injection determination of ascorbic acid by flame atomic spectrometry, *Microchim. Acta* 126, 53-58.
77. Yebra, M.C., Cespon, R.M., Moreno-Cid, A. (2001). Automatic determination of ascorbic acid by flame atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 448, 157 - 164.
78. Rose, R.C., Nahrwold, D.L. (1992). Quantitative analysis of ascorbic acid and dehydroascorbic acid by high-performance liquid chromatography. *Anal. Chem.* 64, 1505-1507.
79. Kishida, E., Nishimoto, Y., Kojo, S. (1992). Specific determination of ascorbic acid with chemical derivatization and high-performance liquid chromatography. *Anal. Chem.*, 64 1505-1507.
80. Pisoschi, A.M., Pop, A., Serban, A.I., Fafaneata, C. (2014). Electrochemical methods for ascorbic acid determination. *Electrochimica Acta*, 121, 443-460.
81. Oko, D.N., Garbarino, S., Zhang, J., Xu, Z., Chaker, M., Ma, D., Guay, D., Tavares, A.C. (2015). Dopamine and ascorbic acid electro-oxidation on Au, AuPt and Pt nanoparticles prepared by pulse laser ablation in water. *Electrochimica Acta*, 159, 174-183.

82. Duan, H., Li L., Wang, X., Wang, Y., Li, J., Luo, C. (2015). A sensitive and selective chemiluminescence sensor for the determination of dopamine based on silanized magnetic graphene oxide-molecularly imprinted polymer. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 139, 374-379.
83. Zhu Q., Chen Y., Wang W., Zhang H., Ren C., Chen H., Chen X. (2015). A sensitive biosensor for dopamine determination based on the unique catalytic chemiluminescence of metal-organic framework HKUST-1. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 210, 500-507.
84. Moghadam, M.R., Dadfarnia, S., Shabani, A.M.H., Shahbazikhah, P. (2011). Chemometric-assisted kinetic-spectrophotometric method for simultaneous determination of ascorbic acid, uric acid, and dopamine. *Analytical Biochemistry*, 410, 289-295.
85. Maminski M., Olejniczak M., Chudy M., Dybko A., Brzozka Z. (2005). Spectrophotometric determination of dopamine in microliter scale using microfluidic system based on polymeric technology. *Analytica Chimica Acta*, 540, 153-157.
86. Virag L., Whittington R.A. (2002). Highly sensitive chromatographic assay for dopamine determination during in vivo cerebral microdialysis in the rat. *Journal of Chromatography B*, 772, 267-272.
87. Baranyi M, Milusheva E, Vizi E. S., Sperlagh B. (2006). Chromatographic analysis of dopamine metabolism in a Parkinsonian model. *Journal of Chromatography A*, 1120, 13-20.
88. Zhao, H., Zhang, Y., Yuan, Z. (2001). Study on the electrochemical behavior of dopamine with poly(sulfosalicylic acid) modified glassy carbon electrode. *Analytica Chimica Acta*, 441, 117-122.
89. Zhang Y., Xu R., Li S. Zhu C., Guo Y., Sun J., Li J. (2015). Lipoprotein subfractions partly mediate the association between serum uric acid and coronary artery disease. *Clinica Chimica Acta*, 441, 109-114.
90. Mayer, F.J., Mannhalter, C., Minar, E., Schillinger, M., Chavakis, T., Siegert, G., Arneth, B.M., Koppensteiner, R., Hoke M. (2015). The impact of uric acid on long-term mortality in patients with asymptomatic carotid atherosclerotic disease. *Journal of Stroke and Cerebrovascular Diseases*, 24(2). 354-361.
91. Cai W., Lai T., Du H., Ye J. (2014). Electrochemical determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid based on an exfoliated graphite paper electrode: A high performance flexible sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 193, 492-500.
92. Bard, A. and Faulkner, L. (2001). Methods involving forced convection hydrodynamic methods. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, 331-367.
93. Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., Crouch, S. R. (2007). *Analitik Kimya Temel İlkeler Cilt 1* (Sekizinci Baskı). Türkiye: Bilim Yayıncılık, 665-704.

94. Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., Crouch, S. R. (2007). *Analitik Kimya Temel İlkeler Cilt 1* (Sekizinci Baskı). Türkiye: Bilim Yayıncılık, 590-592.
95. Thiagarajan S., Tsai T., Chen S. (2009). Easy modification of glassy carbon electrode for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid. *Biosensors and Bioelectronics*, 24, 2712-2715.
96. Shixin, W., Zhiyuan, Z., Qiyuan, H., Zhijuan, W., Shi, J., W., Yaping, D., Zongyou, Y., Xuping, S., Wei, C., Hua, Z. (2012). Electrochemically reduced single-layer MoS<sub>2</sub> nanosheets: characterization, properties, and sensing applications. *Small*, 8(14), 2264-2270.
97. Huang, K.J., Wang, L., Li, J., Liu, Y. (2013). Electrochemical sensing based on layered MoS<sub>2</sub>-graphene composites. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 178, 671-677.
98. Huang, K.J., Zhang, J., Liu, Y., Wang, L. (2014). Novel electrochemical sensing platform based on molybdenum disulfide nanosheets-polyaniline composites and Au nanoparticles. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 194, 303-310.
99. Huang, K.J., Wang, L., Liuu, Y., Wang, H., Liu, Y., Wang, L. (2013). Synthesis of polyaniline/2-dimensional graphene analog MoS<sub>2</sub> composites for high-performance supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 109, 587-594.
100. Huang, J., Dong, Z., Li, Y., Li, J., Tang, W., Yang, H., Wang, J., Bao, Y., Jin, J., Li, R. (2013). MoS<sub>2</sub> nanosheet functionalized with Cu nanoparticles and its application for glucose detection. *Materials Research Bulletin*, 48, 4544-4547.
101. Huang, J., He, Y., Jin, J., Li, Y., Zhengping Dong, Li, R. (2014). A novel glucose sensor based on MoS<sub>2</sub> nanosheet functionalized with Ni nanoparticles. *Electrochimica Acta*, 136, 41-46.
102. Wang X., Nan F., Zhao J., Yang T., Ge T., Jiao K. (2015). A label-free ultrasensitive electrochemical DNA sensor based on thin-layer MoS<sub>2</sub> nanosheets with high electrochemical activity. *Biosensors and Bioelectronics*, 64, 386-391.
103. Temoçin, Z. (2013). Modification of glassy carbon electrode in basic medium by electrochemical treatment for simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid and uric acid. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 176, 796-802.
104. Nagaoka T., Yoshino T. (1986). Surface properties of electrochemically pretreated glassy carbon. *Analytical Chemistry*, 58, 1037-1042.
105. Ray, K. G. III, McCreery, R. L. (1999). Characterization of the surface carbonyl and hydroxyl coverage on glassy carbon electrodes using Raman spectroscopy. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 469, 150-158.

106. Wang C., Du J., Wang H., Zou C., Jiang F., Yang P., Du Y. (2014). A facile electrochemical sensor based on reduced graphene oxide and Au nanoplates modified glassy carbon electrode for simultaneous detection of ascorbic acid, dopamine and uric acid. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 204, 302-309.
107. Li, J., Zhang, X. (2012). Fabrication of poly(aspartic acid)-nanogold modified electrode and its application for simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid, and uric acid. *American Journal of Analytical Chemistry*, 3, 195-203.
108. Si, P., Chen, H., Kannan, P., Kim, D.H. (2011). Selective and sensitive determination of dopamine by composites of polypyrrole and graphene modified electrodes. *Analyst*, 136, 5134-5138.
109. Zheng, X., Zhou, X., Ji, X., Lin, R., Lin, W. (2013). Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid using poly(4-aminobutyric acid) modified glassy carbon electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 178, 359-365.
110. Chang, J., Chang, K., Hu C., Cheng, W., Zen, J. (2010). Improved voltammetric peak separation and sensitivity of uric acid and ascorbic acid at nanoplate of graphitic oxide. *Electrochemistry Communications*, 12, 596-99.
111. Lin, X., Li, Y. (2006). Monolayer covalent modification of 5-hydroxytryptophan on glassy carbon electrodes for simultaneous determination of uric acid and ascorbic acid. *Electrochimica Acta*, 51, 5794-5801.
112. Lin, L., Chen, J., Yao, H., Chen, Y., Zheng, Y., Lin X. (2008). Simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid and uric acid at poly(Evans Blue) modified glassy carbon electrode. *Bioelectrochemistry*, 73, 11-17.
113. Deletioğlu, D. (2009). *Bazı polimerik schiff bazlarının elektroanalitik amaçlarla kullanımı*. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 165.
114. Balamurugan, A., Chen, S.M. (2007). Poly(3,4-ethylenedioxythiophene-co-(5-amino-2-naphthalenesulfonic acid)) (PEDOT-PANS) film modified glassy carbon electrode for selective detection of dopamine in the presence of ascorbic acid and uric acid. *Analytica Chimica Acta*, 596, 92-98.
115. Mukdasai, S., Moore, E., Glennon, J.D., He, X., Nesterenko, E.P., Nesterenko, P.N., Paull, B., Pravda, M., Srijaranai, S. (2014). Comparison of electrochemical property between multiwalled carbon nanotubes and porous graphitized carbon monolith modified glassy carbon electrode for the simultaneous determination of ascorbic acid and uric acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 731, 53-59.
116. Leonardia, S.G., Aloisioa, D., Donatoa, N., Rathib, S., Ghoshb, K., Neria, G. (2014). Electrochemical sensing of ascorbic acid by a novel manganese(III) complex. *Materials Letters*, 133, 232-235.
117. Zhang, X., Yu, S., He, W., Uyama, H., Xie, Q., Zhang, L., Yang, F. (2014). Electrochemical sensor based on carbon-supported NiCoO<sub>2</sub> nanoparticles for selective detection of ascorbic acid. *Biosensors and Bioelectronics*, 55, 446-451.

118. Zhang, X., Cao, Y., Yu, S., Yang, F., Xi, P. (2013). An electrochemical biosensor for ascorbic acid based on carbon-supported PdNi nanoparticles. *Biosensors and Bioelectronics*, 44, 183-190.
119. Fan, Y., Liu, J.H., Lu, H.T., Zhang Q. (2011). Electrochemical behavior and voltammetric determination of paracetamol on Nafion/TiO<sub>2</sub>-graphene modified glassy carbon electrode. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 85, 289-292.
120. Wang, F., Zhou, J., Liu, Y., Wu, S.J., Song G., Ye, B. (2011). Electrochemical oxidation behavior of colchicine on a graphene oxide-Nafion composite film modified glassy carbon electrode. *Analyst*, 136, 3943.
121. Yang, T., Zhou, N., Li, Q., Guan, Q., Zhang, W., Jiao K. (2012). Highly sensitive electrochemical impedance sensing of PEP gene based on integrated Au-Pt alloy nanoparticles and polytyramine. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 97, 150-154.
122. Zare, H. R., Nasirizadeh, N. (2010). Simultaneous determination of ascorbic acid, adrenaline and uric acid at a hematoxylin multi-wall carbon nanotube modified glassy carbon electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 143, 666-672.
123. Ensafi, A. A., Rezaei, B., Zare, S. Z. M., Taei, M. (2010). Simultaneous determination of ascorbic acid, epinephrine and uric acid by differential pulse voltametry using poly( 3,3-bis(N,N-bis(carboxymethyl) aminomethyl)-o-cresolsulfonephthalein) modified glassy carbon electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 150, 321-329.
124. Huang, S.H., Liao, H.H., Chen, D.H. (2010). Simultaneous determination of norepinephrine, uric acid and ascorbic acid at a screen printed carbon electrode modified with polyacrylic acid-coated multi-wall carbon nanotubes. *Biosensors and Bioelectronics*, 25, 2351-2355.
125. Kalimuthu, P., Suresh, D., John, S.A. (2006). Uric acid determination in the presence of ascorbic acid using self-assembled submonolayer of dimercaptotiadiazole-modified gold electrodes. *Analytical Biochemistry*, 357, 188-193.
126. Ensafi, A.A., Taei, M., Khayamian, T., Arabzadeh, A. (2010). Highly selective determination of ascorbic acid, dopamine, and uric acid by differential pulse voltametry using poly(sulfonazo III) modified glassy carbon electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 147, 213-221.
127. Noroozifar, M., Khorasani-Motlagh, M., Taheri, A. (2010). Preparation of silver hexacyanoferrate nanoparticles and its application for the simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, and uric acid. *Talanta*, 80, 1657-1664.
128. Wu, G.H., Wu, Y.F., Liu, X.W., Rong, M.C., Chen, X.M., Chen, X. (2012). An electrochemical ascorbic acid sensor based on palladium nanoparticles supported on graphene oxide. *Analytica Chimica Acta*, 745, 33-37.

129. Sheng Z., Zheng X., Xu J., Bao W., Wang F., Xia X. (2012). Electrochemical sensor based on nitrogen doped graphene: Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid. *Biosensors and Bioelectronics*, 34,125-131.
130. Babaei A., Taheri A.R. (2013). Nafion/Ni(OH)<sub>2</sub> nanoparticles-carbon nanotube composite modified glassy carbon electrode as a sensor for simultaneous determination of dopamine and serotonin in the presence of ascorbic acid. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 176, 543-551.
131. Gao F., Cai X., Wang X., Gao C., Liu S., Gao F., Wang Q. (2013). Highly sensitive and selective detection of dopamine in the presence of ascorbic acid at graphene oxide modified electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 186, 380-387.
132. Yang L., Liu D., Huang J., You T. (2014). Simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid and uric acid at electrochemically reduced graphene oxide modified electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 193, 166-172.
133. Zou, H.L., Li, B.L., Luo, H. Q., Li, N. B. (2015). A novel electrochemical biosensor based on hemin functionalized graphene oxide sheets for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 207, 535-541.
134. Zhang L., Yang D. (2014). Poly(2-mercaptobenzothiazole) modified electrode for the simultaneous determinations of dopamine, uric acid and nitrite. *Electrochimica Acta*, 119, 106-113.
135. Qi S., Zhao B., Tang H., Jiang X. (2015). Determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid by a novel electrochemical sensor based on pristine graphene. *Electrochimica Acta*, 161, 395-402.
136. Vinoth, V., Wub, J. J., Asiric, A. M., Anandana, S. (2015). Simultaneous detection of dopamine and ascorbic acid using silicatenetwork interlinked gold nanoparticles and multi-walled carbon nanotubes. *Sensors and Actuators B*, 210, 731–741.
137. Wang, X., Zhang, F., Xia, J., Wang, Z., Bi, S., Xia, L., Li, Y., Xia, Y., Xia L. (2015). Modification of electrode surface with covalently functionalized graphene oxide by L-tyrosine for determination of dopamine. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 738, 203-208.
138. Hummers, W. S., Richard, J. R., Offeman, E. (1958). Preparation of graphitic oxide. *J.Amer. Chem. Soc.*, 80, 1339.
139. Xia, X., Zheng, Z., Zhang, Y., Zhao, X., Wang, C. (2014). Synthesis of Ag-MoS<sub>2</sub>/chitosan nanocomposite and its application for catalytic oxidation of tryptophan. *Sensors and Actuators B*, 192, 42-50.
140. Çalimli, A. (2008). Nanokil-polimer kompozitlerinin sentez ve karakterizasyonu; *Ankara Üniversitesi BAP kesin raporu*, 2080745001. 51-52.



141. Wang, L., Yang, R., Chen, J., Li, J., Qu, L., Harrington, P. de B., Torres, A. C., Barsan, M. M., Brett, C. M. A. (2014). Sensitive voltammetric sensor based on Isopropanol–Nafion–PSS–GR nanocomposite modified glassy carbon electrode for determination of Clenbuterol in pork. *Food Chemistry*, 164, 113–118.
142. Ni, Y., Wang, P., Song, H., Lin, X., Kokot, S. (2014). Electrochemical detection of benzo(a)pyrene and related DNA damage using DNA/hemin/nafion–graphene biosensor. *Analytica Chimica Acta*, 821, 34–40.
143. Gupta, A., Sakthivel, T., Seal, S. (2015). Recent development in 2D materials beyond graphene. *Progress in Materials Science*, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.02.002>



## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ASAN, Gülden  
 Uyuğu : T.C.  
 Doğum tarihi ve yeri : 07/09/1971 Ankara  
 Medeni hali : Evli ve 3 çocuk annesi  
 Telefon : 0 (364) 219 28 80  
 Faks : 0 (364) 219 28 55  
 e-posta : guldenasan@gazi.edu.tr



| Eğitim Derecesi | Okul/Program                          | Mezuniyet yılı    |
|-----------------|---------------------------------------|-------------------|
| Doktora         | Gazi Üniversitesi / Kimya Bölümü      | 1998-Devam Ediyor |
| Yüksek lisans   | Kırıkkale Üniversitesi / Kimya Bölümü | 1997              |
| Lisans          | Hacettepe Üniversitesi/ Kimya Bölümü  | 1994              |

| İş Deneyimi, Yıl | Çalıştığı Yer          | Görev               |
|------------------|------------------------|---------------------|
| 1994-1999        | Kırıkkale Üniversitesi | Araştırma Görevlisi |
| 2002-2013        | Özel Sektör            | Sorumlu Müdürlük    |
| 2013-2014        | Kırıkkale Üniversitesi | Araştırma Görevlisi |
| 2014-            | Hitit Üniversitesi     | Uzman               |

### Yabancı Dili

İngilizce

### Yayınlar

1. Asan, G., Lale, M. (20-22 Mayıs 1998). II. Kızılırmak Uluslararası Fen Bilimleri Kongresinde “MYGP ortamında (*Saccharomyces cerevisiae*)'dan etanol üretimi” adlı bildiri.
2. Asan, G., Çelikkan H. (2014). IV. Fiziksel Kimya Kongresinde “Askorbik Asitin Elektrokimyasal Yöntemle Tayini” adlı poster.

3. Asan, G., Çelikkan H. (2015). V. Fiziksel Kimya Kongresinde “Dopaminin Elektrokimyasal Yöntemle Tayini” adlı poster.

### **Hobiler**

Tiyatro izlemek, kitap okumak, yürüyüş yapmak.



*GAZİ GELECEKTİR...*