

YENİ NESİL GRAFEN ESASLI BİMETALİK PT-CO NANOPARÇACIKLARIN  
HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU, DOPAMİN, ÜRİK ASİT, ASKORBİK ASİT  
İÇİN ELEKTROKİMYASAL TAYİNLERİNİN YAPILMASI

Buse DEMİRKAN

Kütahya Dumlupınar Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliği Uyarınca  
Fen Bilimleri Enstitüsü Biyokimya Anabilim Dalında  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Doç. Dr. Fatih ŞEN

Aralık - 2019

## KABUL VE ONAY SAYFASI

"Buse DEMİRKAN tarafından hazırlanan "Yeni Nesil Grafen Esaslı Bimetalik Pt-Co Nanoparçacıkların Hazırlanması, Karakterizasyonu, Dopamin, Ürik Asit, Askorbik Asit İçin Elektrokimyasal Tayinlerinin Yapılması" adlı tez çalışması, aşağıda belirtilen jüri tarafından Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek OY BİRLİĞİ ile Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyokimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir."

19/11/2019

Prof. Dr. Önder UYSAL  
Enstitü Müdürü, Fen Bilimleri Enstitüsü

Prof. Dr. Metin BÜLBÜL  
Anabilim Dalı Başkanı, Biyokimya Bölümü

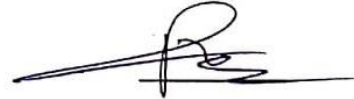
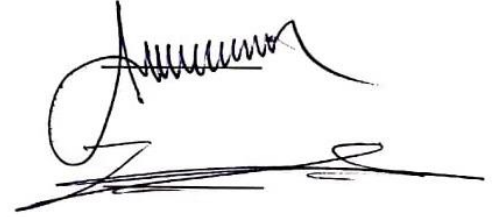
Doç. Dr. Fatih ŞEN  
Danışman, Biyokimya Bölümü

### Sınav Komitesi Üyeleri

Doç. Dr. Fatih ŞEN  
Biyokimya Bölümü, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Salih NAS  
Çevre Mühendisliği Bölümü, Iğdır Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Harbi ÇALIMLI  
Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Iğdır Üniversitesi Tuzluca MYO



## ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Bu tezin hazırlanmasında akademik kurallara riayet ettiğimizi, özgün bir çalışma olduğunu ve yapılan tez çalışmasının bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olduğunu, çalışma kapsamında teze ait olmayan veriler için kaynak gösterildiğini ve kaynaklar dizininde belirtildiğini, Yüksek Öğretim Kurulu tarafından kullanılmak üzere önerilen ve Dumlupınar Üniversitesi tarafından kullanılan İntihal Programı ile tarandığını ve benzerlik oranının %10 çıktığını beyan ederiz. Aykırı bir durum ortaya çıktığı takdirde tüm hukuki sonuçlara razı olduğumuzu taahhüt ederiz.

Doç. Dr. Fatih ŞEN



Buse DEMİRKAN



# YENİ NESİL GRAFEN ESASLI BİMETALİK PT-CO NANOPARÇACIKLARIN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU, DOPAMİN, ÜRİK ASİT, ASKORBİK ASİT İÇİN ELEKTROKİMYASAL TAYİNLERİNİN YAPILMASI

Buse DEMİRKAN

Biyokimya, Yüksek Lisans Tezi, 2019

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Fatih ŞEN

## ÖZET

Bu tez çalışmasında, AA, DA ve ÜA'nın seçici ve hassas tespiti için indirgenmiş grafen oksit bazlı bimetalik platin-kobalt nanoparçacıkları (Pt-Co@rGO NP) ile modifiye edilmiş bir biyosensör geliştirilmiştir. AA, DA ve ÜA, insan vücudunda anahtar rolleri olan biyoaktif moleküllerdir. Pt-Co@rGO nanoparçacıkları, bir mikrodalga destekli teknik kullanılarak sentez edilmiştir. Pt-Co@rGO nanoparçacığının karakterizasyonu TEM /HR-TEM, XPS, XRD ve Raman spektroskopisi ile incelenmiştir. Karakterizasyon sonuçları, bu biyosensörün, mekanik dayanıklılığı, geniş yüzey alanı, kararlılığı ve üstün iletkenliği gibi mükemmel özelliklere sahip olduğunu gösterdi. Pt-Co@rGO biyosensörü iyi ayrılmış olan AA, DA ve ÜA oksidasyon pikleri, -0.2 V ila +0.8 V arasında DPV ve CV ölçümleriyle kanıtlanmıştır. Hazırlanan Pt-Co@rGO biyosensörü, optimize edilmiş koşullar altında AA, DA ve ÜA biyomoleküllerinin bireysel ve eş zamanlı olarak belirlenmesi için yüksek elektrokimyasal aktivite, geniş bir doğrusal aralık, yüksek hassasiyet ve kabul edilebilir tespit değerleri göstermiştir. Pt-Co@rGO'nun doğrusal aralığı AA, DA ve ÜA için sırasıyla 170-200; 35-1500 ve 5-800  $\mu\text{M}$ ' dır. Dahası, hazırlanan biyosensörün tespiti limiti AA, DA ve ÜA için sırasıyla 0.345; 0.051; 0.172  $\mu\text{M}$ ' dır. Yapılan çalışmaların sonucunda bu enzimatik olmayan Pt-Co@rGO bazlı biyosensörün gelecekte nörodejenaratif hastalıkların erken teşhisinde kullanılacak umut verici, ideal bir biyosensör olmaya aday olduğu kanıtlanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Askorbik Asit; Diferansiyel puls voltametri (DPV); Dopamin; Elektrokimya; Pt-Co@rGO nanopartikülleri; Ürik Asit.

**PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NEW GENERATION GRAPHENE  
BASED BIMETALLIC PT-CO NANOPARTICLES, ELECTROCHEMICAL  
DETERMINATION OF DOPAMINE, URIC ACID, ASCORBIC ACID FIND A  
DIFFERENT**

Buse DEMİRKAN

Biochemistry, M.S. Thesis, 2019

Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Fatih SEN

**SUMMARY**

In this thesis, a biosensor modified with reduced graphene oxide based bimetallic platinum-cobalt nanoparticles (Pt-Co@rGO NP) has been developed for the selective and sensitive detection of AA, DA and UA. AA, DA and UA are bioactive molecules that play key roles in the human body. Pt-Co@rGO nanoparticles were synthesized using a microwave assisted technique. Characterization of Pt-Co@rGO nanoparticle was examined by TEM / HR-TEM, XPS, XRD and Raman spectroscopy. Characterization results showed that this biosensor has excellent properties such as mechanical strength, large surface area, stability and superior conductivity. The well separated AA, DA and UA oxidation peaks of the Pt-Co@rGO biosensor have been demonstrated by DPV and CV measurements in the range of -0.2 V to +0.8 V. The prepared Pt-Co@rGO biosensor showed high electrochemical activity, a large linear range, high sensitivity and acceptable detection values for individual and simultaneous detection of AA, DA and UA biomolecules under optimized conditions. The linear range of Pt-Co@rGO for AA, DA and UA respectively 170-200; 35-1500 and 5-800  $\mu\text{M}$ . Moreover, the limit of detection of the prepared biosensor for AA, DA and UA, respectively 0.345; 0.051; 0.172  $\mu\text{M}$ . As a result of these studies, this non-enzymatic Pt-Co@rGO based biosensor has proven to be a promising, ideal biosensor for future detection of neurodegenerative diseases.

**Keywords:** Ascorbic Acid, Differential pulse voltammetry (DPV), Dopamine, Electrochemistry, Pt-Co@rGO nanoparticles, Uric Acid.

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi birikimi ve tecrübesinden faydalandığım, yanında çalışmaktan gurur duyduğum, yardımlarını esirgemeyen ve bu süreçte göstermiş olduğu hoşgöründen dolayı değerli danışman hocam ve tez yöneticim Doç. Dr. Fatih ŞEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasını desteklediği için KÜTSO (Kütahya Ticaret ve Sanayi Odası)'na teşekkürlerimi sunarım ve 2017-FBE-A14 No' lu Proje ile tez çalışmam için gerekli olan sarf malzeme ihtiyacını maddi olarak destekleyen Iğdır Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans tezi olarak sunumunu yaptığım “Yeni Nesil Grafen Esaslı Bimetalik Pt-Co Nanoparçacıkların Hazırlanması, Karakterizasyonu, Dopamin, Ürik Asit, Askorbik Asit İçin Elektrokimyasal Tayinlerinin Yapılması” konulu çalışmamda yardımlarını eksik etmeyen, her konuda destek olan ve birlikte çalışmaktan zevk aldığım Sen Research Group (SRG) arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Üzerimde büyük emeği olan, tüm eğitim öğretim hayatım boyunca beni hep cesaretlendiren, bana her daim güvenen, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen ve her zaman yanımda olan canım aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

|                                                              |      |
|--------------------------------------------------------------|------|
| ÖZET .....                                                   | vi   |
| SUMMARY .....                                                | vii  |
| ŞEKİLLER DİZİNİ.....                                         | xi   |
| ÇİZELGELER DİZİNİ .....                                      | xiii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....                         | xiv  |
| 1. GİRİŞ .....                                               | 1    |
| 2. GENEL BİLGİLER.....                                       | 4    |
| 2.1. Elektrokimya.....                                       | 4    |
| 2.2. Elektrokimyasal Hücreler ve Gözlenen Süreçler .....     | 4    |
| 2.3. Elektrokimyasal Hücrelerde Kullanılan Elektrotlar ..... | 6    |
| 2.3.1. Çalışma elektrodu .....                               | 7    |
| 2.3.2. Referans elektrot .....                               | 10   |
| 2.3.3. Yardımcı/Karşıt elektrot .....                        | 10   |
| 2.4. Sensör.....                                             | 10   |
| 2.5. Biyosensörler .....                                     | 10   |
| 2.6. Biyosensörlerin Tarihi .....                            | 11   |
| 2.7. Biyosensörlerin Çalışma Prensibi .....                  | 12   |
| 2.8. Biyosensörlerin Sınıflandırılması.....                  | 13   |
| 2.8.1. Elektrokimyasal esaslı biyosensörler .....            | 13   |
| 2.8.2. Fiziksel biyosensörler .....                          | 14   |
| 2.8.3. Optik biyosensörler .....                             | 15   |
| 2.9. İdeal Bir Biyosensörde Aranılan Özellikler .....        | 15   |
| 2.10. Biyosensörlerin Uygulama Alanları .....                | 16   |
| 2.11. Voltametri .....                                       | 17   |
| 2.12. Nanoteknoloji ve Nanomateryal .....                    | 18   |
| 3. LİTERATÜR TARAMASI .....                                  | 20   |
| 4. MATERYAL VE METOD .....                                   | 21   |
| 4.1. Kullanılan Karakterizasyon Cihazları .....              | 21   |
| 4.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler .....                      | 21   |

## İÇİNDEKİLER (devam)

|                                                                              | <u>Sayfa</u> |
|------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| 4.2.1. Argon gazı.....                                                       | 21           |
| 4.2.2. Deiyonize (DI) su.....                                                | 22           |
| 4.2.3. Kullanılan çözeltilerin hazırlanışı .....                             | 22           |
| 4.3. Elektrokimyasal Çalışmalar .....                                        | 22           |
| 4.3.1. Hücre ve elektrotlar.....                                             | 23           |
| 4.4. Camsı Karbon Elektrotların Hazırlanması .....                           | 23           |
| 4.5. Grafen Oksit (GO) ve İndirgenmiş Grafen Oksit (rGO) Hazırlanması.....   | 23           |
| 4.6. Pt-Co@rGO Nanokatalizörlerinin Hazırlanması .....                       | 24           |
| 4.7. Voltametrik teknikler CV ve DPV.....                                    | 24           |
| 4.8. X-Işını Foto Elektron Spektroskopisi (XPS).....                         | 25           |
| 4.9. X-Işını Kırınımı (XRD) .....                                            | 26           |
| 4.10. Raman Spektroskopisi.....                                              | 27           |
| 4.11. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) .....                              | 28           |
| 4.12. Elektron Enerji Kaybı Spektroskopisi (EELS).....                       | 29           |
| 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....                                                | 30           |
| 5.1. Hazırlanan Pt-Co@rGO Nanopartiküllerin Karakterizasyonu.....            | 30           |
| 5.2. Tarama Hızını Doğrulama .....                                           | 33           |
| 5.3. pH' ın Elektrokimyasal Tepkilere Karşı Etkisi .....                     | 35           |
| 5.4. AA, DA ve ÜA' nın modifiye elektrotlarda elektrokimyasal davranışı..... | 35           |
| 5.5. AA, DA ve ÜA' nın Pt-Co@rGO ile Bireysel ve Eş Zamanlı Tespiti .....    | 36           |
| 6. SONUÇ .....                                                               | 40           |
| KAYNAKLAR DİZİNİ.....                                                        | 41           |
| ÖZGEÇMİŞ                                                                     |              |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

| <u>Sekil</u>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | <u>Sayfa</u> |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| 1.1. DA, AA ve ÜA'nın kimyasal yapıları .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 3            |
| 2.1. Basit bir galvanik hücre modeli .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 5            |
| 2.2. Basit bir elektrolitik hücre modeli.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 6            |
| 2.3. Deney düzeneğinde beş boyunlu hücre içerisinde ki üçlü elektrot sisteminin gösterimi .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 7            |
| 2.4. Voltametrik çalışma elektrotlarının sınıflandırılması .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 9            |
| 2.5. Biyosensörlerin genel şeması.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 11           |
| 2.6. Glukoz tespiti için Clark'ın enzim elektrotu .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 12           |
| 2.7. Biyosensörün önemli bileşenlerini gösteren basitleştirilmiş bir blok .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 13           |
| 2.8. Biyosensörlerin uygulama alanları.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 17           |
| 2.9. Nanopartikül boyutları .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 19           |
| 4.1. (a) DPV ve (b) CV uyarma sinyallerinin dalga şekli .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 24           |
| 4.2. XPS atomik düzeyde çalışma prensibi .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 26           |
| 4.3. X- Işını kırınımında X ışınlarının saçılımı .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 27           |
| 4.4. Raman spektroskopisinin çalışma prensibi .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 27           |
| 4.5. TEM aygıtının çalışma prensibi .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 28           |
| 5.1. (a) Pt-Co@rGO NP' lerin TEM ve HRTEM görüntüsü (b) parçacık boyutu histogramı<br>(c) EELS görüntüsü.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 30           |
| 5.2. Pt-Co@rGO nanopartikülün XRD görüntüsü .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 31           |
| 5.3. GO, rGO ve Pt-Co @ rGO nanopartiküllerinin Raman spektrumu .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 32           |
| 5.4. (a) Co 2p XPS spektrumunun 2D görünümü (b) Co 2p XPS spektrumunun 3D görünümü<br>(c) Pt 4f XPS spektrumunun 2D görünümü (d) Pt 4f XPS spektrumunun 3D görünümü...                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 33           |
| 5.5. Pt-Co@rGO GCE' de ( $4 \times 10^{-3}$ M) sırasıyla AA (a), DA (b) ve ÜA (c) için döngüsel<br>voltamogramlarının çeşitli tarama oranları ( $10$ ila $90 \text{ mV s}^{-1}$ ) .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 34           |
| 5.6. Farklı pH'larda (3.0, 5.0, 7.0 ve 9.0) DA ( $2.5 \times 10^{-3}$ M) ilave edildikten sonra<br>Pt-Co@rGO GCE' nin anodik akımı .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 35           |
| 5.7. (a) AA-DA-ÜA aynı anda belirlenmesi için Pt-Co@rGO modifiye edilmiş elektrotların<br>CV sonuçları ve (b) DPV sonuçları (her biri $4 \times 10^{-3}$ M, tarama hızı $50 \text{ mV s}^{-1}$ )<br>(-0.20 ila +0.80 V, pH 3.0, 0.1 M PBS).....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 36           |
| 5.8. (a) $1 \times 10^{-3}$ M UA ve $1 \times 10^{-3}$ M DA varlığında (a) AA için Pt-Co@GO'nun DPV profilleri;<br>$1 \times 10^{-3}$ M AA mevcudiyetinde $2 \times 10^{-3}$ , $3 \times 10^{-3}$ , $4 \times 10^{-3}$ , $5 \times 10^{-3}$ , $6 \times 10^{-3}$ , $7 \times 10^{-3}$ , $8 \times 10^{-3}$ ve<br>$9 \times 10^{-3}$ M (A'dan H'ye) (b) DA ve farklı konsantrasyonlarda $1 \times 10^{-3}$ M UA: $2 \times 10^{-3}$ ,<br>$2.5 \times 10^{-3}$ , $3 \times 10^{-3}$ , $3.5 \times 10^{-3}$ , $4 \times 10^{-3}$ , $4.5 \times 10^{-3}$ , $5 \times 10^{-3}$ ve $5.5 \times 10^{-3}$ M (A'dan H'ye) ),<br>uygun ayar çizimi. (c) UA, $1 \times 10^{-3}$ M DA ve $1 \times 10^{-3}$ M AA: $1 \times 10^{-3}$ , $2 \times 10^{-3}$ , $3 \times 10^{-3}$ ,<br>$4 \times 10^{-3}$ , $5 \times 10^{-3}$ , $5.5 \times 10^{-3}$ , $6 \times 10^{-3}$ ve $7 \times 10^{-3}$ M varlığında (A ila H) ..... | 37           |

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

### Sekil

### Sayfa

- 5.9. (a) Farklı konsantrasyonlarda AA, DA, ÜA (A-H) içeren, 0.1 M PBS tamponu (pH 3.0) içindeki Pt-Co@rGO' nun DPV profilleri. Aşağıdan yukarıya doğru konsantrasyonlar AA için  $2 \times 10^{-3}$  -  $9 \times 10^{-3}$  M, DA için  $2 \times 10^{-3}$  -  $5 \times 10^{-3}$  M ve ÜA için  $1 \times 10^{-3}$  -  $7 \times 10^{-3}$  M' dir.  
(b-d) sırasıyla AA, DA ve UA için ilgili kalibrasyon grafikleri ..... 38



## ÇİZELGELER DİZİNİ

### Cizelge

### Sayfa

|                                                                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 5.1. AA-DA-ÜA' nın aynı anda tespiti için literatürdeki bildirilen diğer elektrokimyasal sensörler ile karşılaştırmalı verileri ..... | 39 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

|                    |                |
|--------------------|----------------|
| $\alpha$           | Alfa           |
| $\beta$            | Beta           |
| $^{\circ}\text{C}$ | Celsius Derece |
| $\text{\AA}$       | Angstrom       |
| %                  | Yüzde          |
| $\lambda$          | Lamda          |
| $\theta$           | Teta           |
| $\mu\text{M}$      | Mikro molar    |

### Kısaltmalar

### Açıklama

|                        |                                                  |
|------------------------|--------------------------------------------------|
| AA                     | Askorbik asit                                    |
| C                      | Karbon                                           |
| CPE                    | Karbon Pastası Elektrot                          |
| CV                     | Döngüsel voltametri                              |
| DA                     | Dopamin                                          |
| DI                     | Deiyonize                                        |
| DPV                    | Diferansiyel puls voltametri                     |
| EELS                   | Elektron enerji kaybı spektroskopisi             |
| EIS                    | Elektrokimyasal empedans spektroskopisi          |
| GCE                    | Camsı Karbon Elektrot                            |
| GO                     | Grafen oksit                                     |
| $\text{H}_2\text{O}_2$ | Hidrojen peroksit                                |
| Hb                     | Hemoglobin                                       |
| HRP                    | Yaban turpu peroksidazı                          |
| HRTEM                  | Yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu |
| LOD                    | Gözlenebilme Sınırı                              |
| LOQ                    | Tayin sınırı                                     |
| NP                     | Nanopartikül                                     |
| OP                     | Organofosfat                                     |
| PBKE                   | Perde Baskılı Karbon Elektrot                    |
| PGE                    | Kalem Grafit Elektrot                            |

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

| <u>Kısaltmalar</u> | <u>Açıklama</u>                     |
|--------------------|-------------------------------------|
| Pt-Co              | Platin-Kobalt                       |
| rGO                | İndirgenmiş grafen oksit            |
| rGO/N              | İndirgenmiş grafen oksit/ Nafion    |
| SDBS               | Sodyum dodesilbenzen sülfonat       |
| TEM                | Geçirimli elektron mikroskobu       |
| ÜA                 | Ürik asit                           |
| XPS                | X-ışını fotoelektron spektroskopisi |
| XRD                | X-ışını kırınım spektroskopisi      |

## 1. GİRİŞ

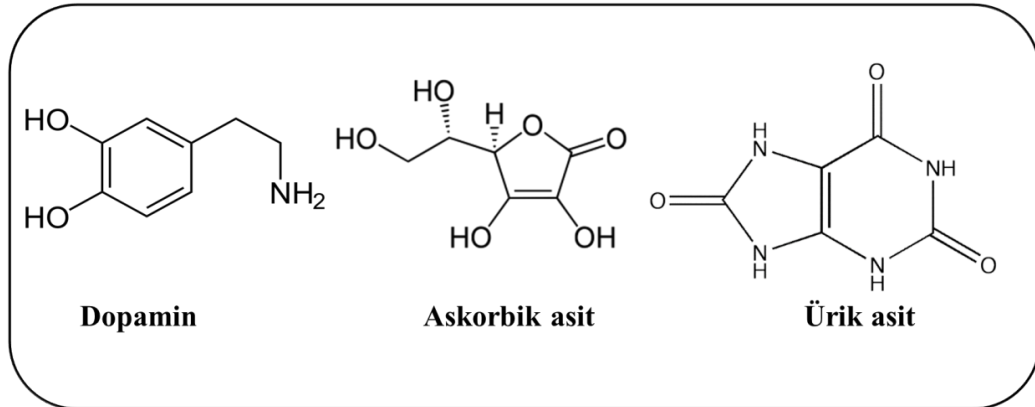
İnsan beyinde salgılanan dopaminin (DA) görevi, merkezi sinir sistemindeki (MSS) sinirsel iletimi sağlamaktır. En önemli katekolamin nörotransmitterlerinden biridir. Hücre dışı sıvısında dopamin konsantrasyonu nörodejeneratif hastalıkların (Alzheimer, Parkinson ve Şizofreni) tanısında oldukça önemlidir (Yang vd., 2013; Caia vd., 2014). Düşük DA konsantrasyonlarının nörodejeneratif hastalıklara neden olması nörobilimciler ve kimyagerler tarafından uzun süredir araştırılmaktadır. DA molekülünün hücre dışı sıvısında konsantrasyonunun hızlı ve güvenilir tayin edilmesi Alzheimer, Parkinson ve Şizofreni gibi nörodejeneratif hastalıkların erken teşhisi açısından önemlidir (Wang vd., 2011; Gao vd., 2013). Dopamin (DA), Askorbik asit (AA) ve Ürik asit (ÜA), insan metabolizmasında potansiyel rolü olan bileşiklerdir (Du vd., 2014; Smith ve Devlin, 1999; Kopin, 1985).

Askorbik asit (AA), insan diyetinde hayati bir bileşendir. Gıda endüstrisinde antioksidan özelliğiyle tanınan AA, “C vitamini” olarak bilinmektedir (Sebrell ve Harris, 1967). AA biyolojik sıvılarda (serum, kan, idrar), dopamin konsantrasyonundan daha yüksek konsantrasyonlarda (100-1000 kat daha fazla) bulunur. Askorbik asit, bağışıklık, zihinsel hastalıklar, iskorbüt ve kanserlerin tedavisinde kullanılır. Ayrıca dopamin molekülü ile benzer yükseltgenme potansiyeline sahiptir (Kalimuthu ve John, 2010; Raoof vd., 2010; Habibi vd. 2011; Wang vd., 2012).

Vücut sıvısında bulunan önemli diğer bileşen ise ürik asittir (ÜA). ÜA pürin (adenozin ve guanozin) metabolizmasının son ürünüdür. Biyolojik sıvılardaki (serum, kan, idrar) anormal ürik asit seviyeleri; lösemi, gut, renal hastalıklar, böbrek hastalıkları, hiperürisemi ve Lesch-Nyhan gibi çeşitli hastalıklara neden olmaktadır. Biyolojik sıvılardaki ürik asit seviyesinin artması ile kardiyovasküler (kalp-damar hastalığı) hastalıklarında arttığı kanıtlanmıştır. Bu hastalıkların erken teşhisi, biyolojik sıvılardaki ürik asit miktarının hızlı ve doğru şekilde tayini oldukça önemlidir (Popa vd., 2000; Xiang vd., 2014; Wang vd., 2012).

AA, DA ve ÜA miktarının belirlenmesinde çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bunlar; iyon değişim kolon kromatografisi, floresans, kolorimetri, yüksek performanslı kapiler elektroforez (HPCE), kemilüminesans, kütle spektrometrisi (MASS), yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), gibi çeşitli yöntemlerin uygulandığı çalışmalar literatürde bildirilmiştir (Moghadam vd., 2011; Ferin vd., 2013; Lorentz ve Berndt, 1967; Zhao vd., 2013; Lin vd., 2006; Wu vd., 2012; Xiang vd., 2014). Bu tekniklerin çoğu çok duyarlıdır ancak maliyeti yüksek, uzun zaman alıcı ve uygulaması karmaşık olan teknikler olup seçiciliklerinin ve

tekrarlanabilirliklerinin düşük olması gibi dezavantajlara sahiptir. Bu nedenle bu sorunların çözümlenebilmesi için elektrokimyasal yöntemler tercih edilmektedir. Elektrokimyasal yöntemler diğer tekniklere göre duyarlı, ucuz, basit ve kısa zaman almasından dolayı daha avantajlıdır (Ghoreishi, 2012; Ali vd., 2007; Sheng vd., 2012). Elektrokimyasal yöntemlerin önemli avantajlarından biride elektrot kullanımı ile canlı organizmalardaki biyomoleküllere daha duyarlı kılınmaktadır. Elektrokimyasal yöntemler, farklı yükseltgenme basamağına sahip türlerin tespitinde çok sık kullanılmaktadır. AA, DA ve ÜA elektrokimyasal yöntemler ile belirlenmesinde sorun ise bu üç moleküle ait olan yükseltgenme piklerinin yaklaşık olarak benzer potansiyelde piklerinin görülmesidir. AA, DA ve ÜA'nın yükseltgenme potansiyellerini birbirinden etkili, hızlı bir şekilde ayırt etmek büyük önem taşımaktadır. Dolayısıyla bu üç biyomolekülün tespitine dayalı çeşitli birçok yöntemlerle yapılmış çalışmalarda mevcuttur (Ping vd., 2012; Yang vd., 2014; Wang vd., 2014). Elektrokimyasal yöntemlerde nanopartiküller, karbon türevli nanomalzemeler veya negatif yüklü iletken polimer filmler ile modifiye edilmiş elektrotlar, AA-DA-ÜA'nın aynı anda tayin edilmesinde kullanılmıştır (Wang ve Bi, 2013, Shahrokhian vd., 2012). Sensör teknolojisinde son yıllarda grafen türevli nanomalzemeler elektrot yüzey modifikasyonunda çok fazla kullanılmıştır. Grafit ve türevlerinin (grafen, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit) elde edilmesinin kolaylığı ve birçok aktif bölgeye sahip olması ideal bir elektrot modifiye malzemesi olarak yaygın biçimde kullanımına neden olmaktadır (Chen vd., 2015). Grafen oksit malzemesi olağanüstü mekanik, elektronik ve termal niteliklere sahip, tek atomlu ve 2D bir karbon malzemedir. 2D yapısı sayesinde, tüm lokalize konjuge elektronlar, elektronik yapısını yerel kimyasal ortama karşı çok hassas kılan yüzeyde etkili bir şekilde bulunmaktadır. Bu nedenle grafen oksit, geniş yüzey / hacim oranına ve düşük maliyete sahip uygulamaları için ideal bir nanomalzemedir (Chen vd., 2008; Parlak vd., 2013). Grafit türevleri veya negatif yüklü iletken polimer filmler ile modifiye edilmiş elektrotlar pozitif yüklü dopaminin, askorbik asit ve ürik asit tayininde bu üç biyomolekülün girişimini önlenmek için kullanılmaktadır (Sun vd., 2012; Da Silva vd., 2008; Wang vd., 2010; Wu vd., 2012). DA-AA-ÜA'nın kimyasal yapıları Şekil 1.1.'de gösterilmiştir.



**Şekil 1.1.** DA, AA ve ÜA'nın kimyasal yapıları.

Bu tez çalışmasında indirgenmiş grafen oksit bazlı Pt-Co nanopartikülleri mikrodalga destekli prosedür ile sentezlenmiştir. Pt-Co@rGO solüsyonu damlat kurut yöntemi ile camı karbon elektrota düşürülmüştür. Ardından bu hazırlanan biyosensörün seçiciliği, tekrarlanabilirliği ve uygulanabilirliği CV ve DPV yardımı ile elektrokimyasal ölçümleri yapılmıştır. Pt-Co@rGO nanoparçacığın karakterizasyonu XPS (X ışını fotoelektron spektroskopisi), XRD (X ışını kırınımı) ve TEM (Taramalı elektron mikroskobu) / HRTEM (yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu) ve Raman spektroskopisi ile incelenmiştir. Karakterizasyon çalışmalarının sonucunda Pt-Co nanopartiküllerinin rGO desteği üzerinde iyi şekilde dağılım göstermiş olduğu belirlenmiştir (Aiken ve Finke, 1999). Pt-Co@rGO modifiyeli biyosensör askorbik asit, dopamin ve ürik asitin tespiti için kullanılmıştır.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Elektrokimya

Elektrokimya; elektriksel enerjinin kimyasal enerjiye dönüşümü ya da kimyasal enerjinin elektriksel enerjiye dönüşümünü inceleyen kimya dalıdır. Elektrokimya elektronik (metaller, yarı iletkenler, grafit ve iletken polimerler) ve iyonik bir iletkenin (elektrolit) arasındaki etkileşimle ilgilenmektedir (Bart ve Faulkner, 2001). Elektrokimyasal reaksiyonlar kısaca indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarıdır ya da oksidasyon (elektron kaybı)-redüksiyon (elektron kazanımı) tepkimeleridir (Green ve S. Roy, 2006).

Redoks reaksiyonu için aşağıdaki gibi örnek yazılabilir:



tepkimesinde;

Oksidasyon reaksiyonu:



Redüksiyon reaksiyonu:



Genel reaksiyonu:



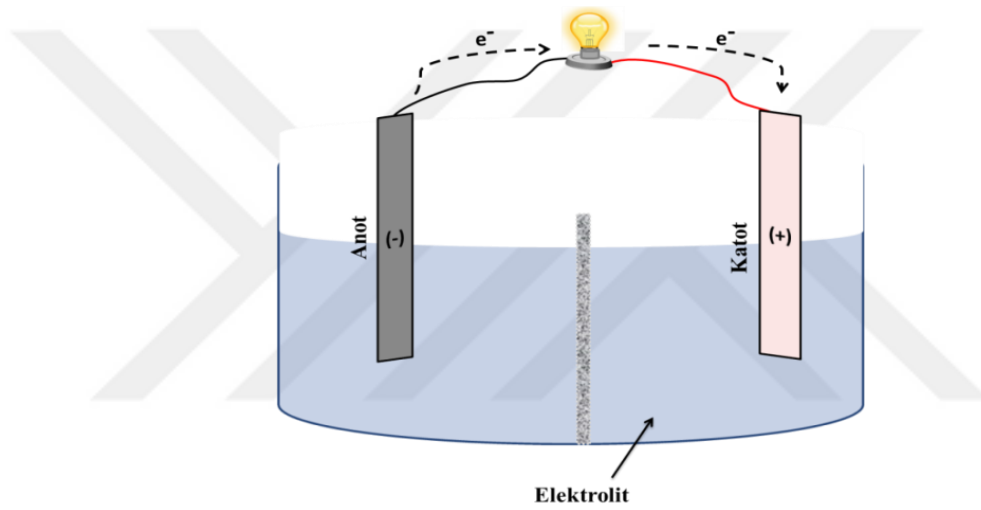
Oksitlenen türlere indirgeyici, indirgenen türlere ise oksitleyici madde denir. Buna göre,  $\text{H}_2$  oksitlenirken (indirgeyici madde),  $\text{F}_2$  indirgenir (oksitleyici madde). Elektrokimya teknoloji çağının birçok yerinde yer almaktadır. Teknolojik cihazlarda, otomotivde, kuru pillerde, akümülatörlerde, sanayi alanında ve birçok sektör alanında örnek olarak verilebilir.

### 2.2. Elektrokimyasal Hücreler ve Gözlenen Süreçler

Elektrokimyasal hücre, anot ve katot olarak bilinen iki iletken elektrottan oluşmaktadır. Elektrot yüzeyi, iyonik iletken ile elektronik iletken arasında bağlantıyı sağlar. Anot elektrotta oksidasyon meydana gelirken, katot elektrotta indirgeme gerçekleşir. Çeşitli iletken malzemelerden elektrotlar yapılabilmektedir. Elektrotların arasında serbest hareket eden iyonları bulunduran bir elektrolit çözeltisi bulunmaktadır. Elektrokimyasal hücreyi oluşturan iki elektrolit çözeltisinin içeriğinin birbirine karışmasını önlemek için tuz köprüleri

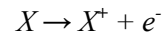
kullanılmaktadır (Michael vd., 1997). Elektrokimyasal hücreler, redoks reaksiyonundan çıkan enerjiden elektrik akımı üretirler. Genel olarak iki tip elektrokimyasal hücre kullanılmaktadır. Bunlar; galvanik hücreler ve elektrolitik hücrelerdir.

Galvanik hücreler, kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürürler. Redoks reaksiyonu kendiliğinden olup, elektrik enerjisi üretimi gerçekleşir. Galvanik hücrelerde anot negatifken katot pozitifdir. Anottaki reaksiyon oksidasyon ve katottaki bir indirgenmedir. Elektronlar oksitlenen türler tarafından beslenir. Dış devrede anottan katoda doğru bir elektron akışı gerçekleşmektedir.

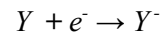


**Şekil 2.1.** Basit bir galvanik hücre modeli.

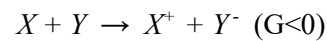
Oksidasyon Reaksiyonu:



Redüksiyon Reaksiyonu:

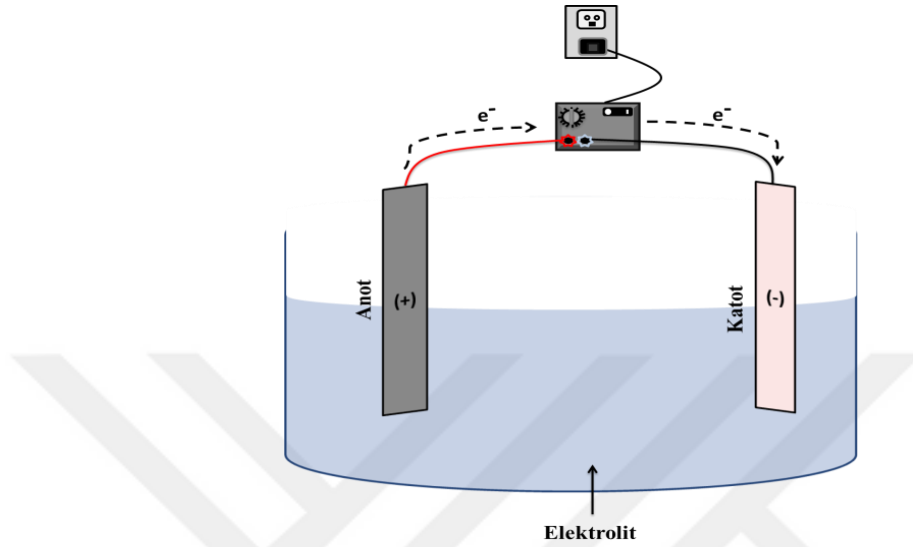


Genel Reaksiyonu:



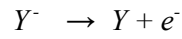
Elektrolitik hücreler, elektrik enerjisini kimyasal enerjiye dönüştürürler. Redoks reaksiyonu kendiliğinden değildir ve reaksiyonu başlatmak için elektrik enerjisi gereklidir. Burada anot pozitif, katot ise negatiftir. Anottaki reaksiyon oksidasyon, katottaki ise

indirgenmedir. Dışarıdan bir akü yardımıyla elektronlar beslenir. Katottan giren elektronlar anottan çıkarmaktadır.

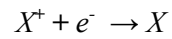


Şekil 2.2. Basit bir elektrolitik hücre modeli.

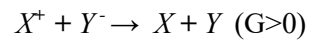
Oksidasyon Reaksiyonu:



Redüksiyon Reaksiyonu:

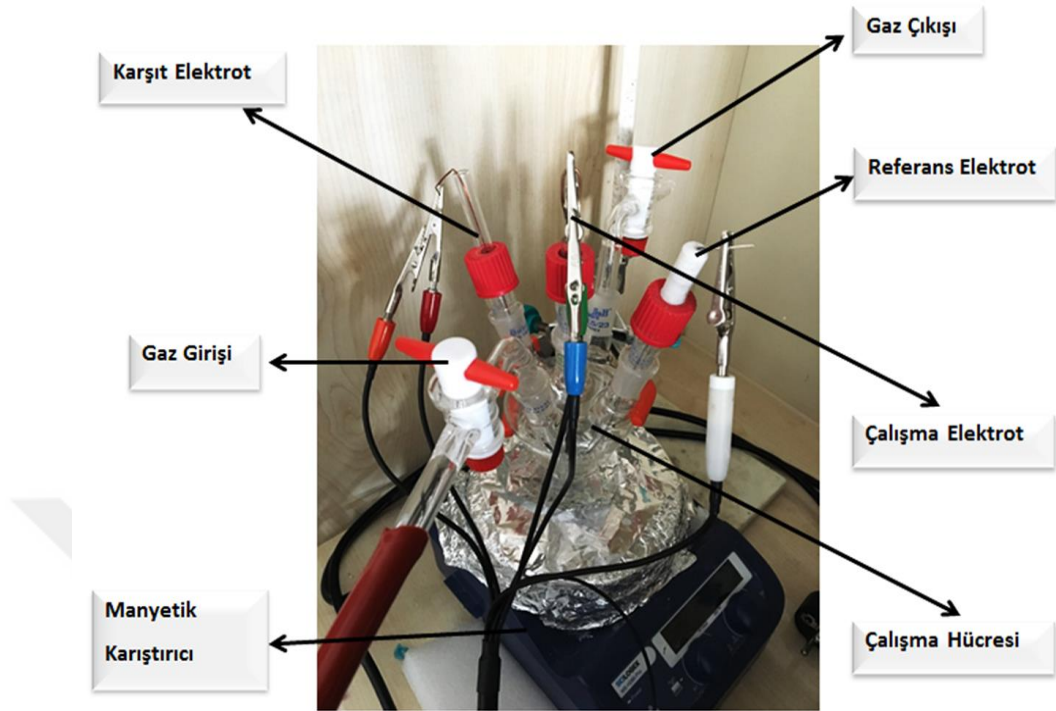


Genel Reaksiyonu:



### 2.3. Elektrokimyasal Hücrelerde Kullanılan Elektrotlar

Elektrokimyada üçlü elektrot sistemi kullanılır bunlar; çalışma elektrodu, referans elektrodu ve yardımcı/karşıtlı elektrottan oluşur. Herbirinin farklı amacı vardır.



**Şekil 2.3.** Deney düzeneğinde beş boyunlu hücre içerisindeki üçlü elektrot sisteminin gösterimi.

### 2.3.1. Çalışma elektrodu

Çalışma elektrotları elektrokimyasal yük transferini gerçekleştirmektedir. Potansiyel çalışma aralıkları birbirinden farklıdır. Bunun nedeni ise elektrolitin türüne, elektroda, çözücüsüne ve pH' a bağlıdır. Çalışma elektrodunun malzemesi ve türü performansı etkilemektedir. Çalışma elektrodu seçerken hedef analitin redoks davranışına ve ölçüm için gerekli potansiyel çalışma aralığındaki akım cevabına dikkat edilmektedir (Zuman, 2000; Bard ve Faulkner, 2001). Elektrokimyada kullanılan çalışma elektrotları şu şekilde sınıflandırılabilir:

#### Cıva elektrotlar

Cıva elektrodu, katodik potansiyel aralığı oldukça geniş olmasından dolayı en çok tercih edilen çalışma elektrot türüdür. Avantajı yüzeyi pürüzsüz olup, tekrarlanabilir çalışmalara olanak sağlamaktadır. Bu çalışma elektrodunun dezavantajı ise, cıvanın yükseltgenmesi nedeniyle anodik çalışma potansiyel aralığının sınırlı ve zehirlenme etkisinin olmasıdır. Cıva elektrotlar, asılı cıva damlası, damlayan cıva ve cıva film gibi farklı şekillerde kullanılabilirler (Wang, 2000).

### Katı elektrotlar

Cıva elektrotların çalışma aralığı sınırlı olmasından dolayı katı elektrotların çalışma elektrodu olarak kullanımı başka bir alternatif kullanım sağlamaktadır. Genellikle deneysel çalışmalarda katı elektrot olarak platin, karbon ve altın çalışma elektrodu kullanılmaktadır. Ancak özel deneysel çalışmalarda gümüş, nikel ve bakır gibi malzemeler çalışma elektrodu olarak kullanılabilir. En çok tercih edilen katı elektrotlar ise platin ve altın elektrotlardır (Erdoğan, 1995). Çünkü yüksek elektron transferi ve geniş pozitif potansiyel aralığı sahiptirler. Katı elektrot kullanımında önce temizleme ardından parlatma işlemi çok önemli ve elektrot malzemesine özgüdür. Karbon elektrotlar geniş anodik potansiyel aralıkta çalışma imkanı sahiptir. Ayrıca düşük elektriksel direnç, tekrarlanabilir yüzeye ve düşük artık akıma sahip olması da ideal bir elektrot malzemesi olduğunun göstergesidir. Elektrokimyasal ölçümlerde en yaygın kullanılan elektrot türüdür. En çok kullanılan karbon elektrotlar ise karbon pasta, camı karbon, perde baskılı karbon elektrotlar ve diğer karbon karışımları sayılabilir. Bu karbon elektrot çeşitlerinden ise en yaygın kullanıma sahip olan camı karbon elektrottur (Huang vd., 2012, Zhang vd., 2013). Karbon elektrotların çeşitleri aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir:

- Karbon Pastası Elektrodu (CPE): Grafitteki C atomları düzlemsel ve aromatik halkalar halinde dizilmiş şekilde bulunurlar. Bu katmanlar birbirine zayıf olan  $\pi$  bağları ile bağlıdır ve bu katmanlar arasında çok hızlı elektron alışverişi gerçekleşmektedir.
- Camı Karbon Elektrot (GCE) : GC elektrotların yüzeyinde küçük gözenekler vardır. Burada özel bir yöntem kullanılarak camı karbon elektrotların gözenek büyüklüğü azaltılarak elde edilir. GC bazen de polimerlerin yaklaşık olarak 1800 °C’de ısıtılarak bozundurulmalarıyla elde edilir. GCE’nin çalışma aralığının potansiyel sınırları yaklaşık olarak +1,00 V ve -0,75 V aralığındadır.
- Perde Baskılı Karbon (Grafit): Elektrotlar (PBKE): Tek sefer kullanılan perde baskılı grafit elektrotlar günümüzde sıkça kullanılmaktadır. DNA biyosensör teknolojisinde en çok kullanılan başarılı sonuçlar veren bu elektrotlar geleceğin elektrotları şeklinde nitelendirilmektedir. PBKE elektrotların tekrarlanabilir özelliği ve 10-40  $\mu$ L gibi düşük derişimlerde analitin kullanılması gibi avantajlara sahiptir. Ancak diğer elektrotlarla karşılaştırılacak olursa uzun zaman alan fabrikasyon ve pahalı fiyat gibi dezavantajlara sahiptir.
- Kalem Grafit Elektrot (PGE): Son zamanlarda kalem grafit elektrotların kullanımları ucuz, tek kullanımlık, düşük alt belirleme sınırı ve tekrarlanabilirlik gibi

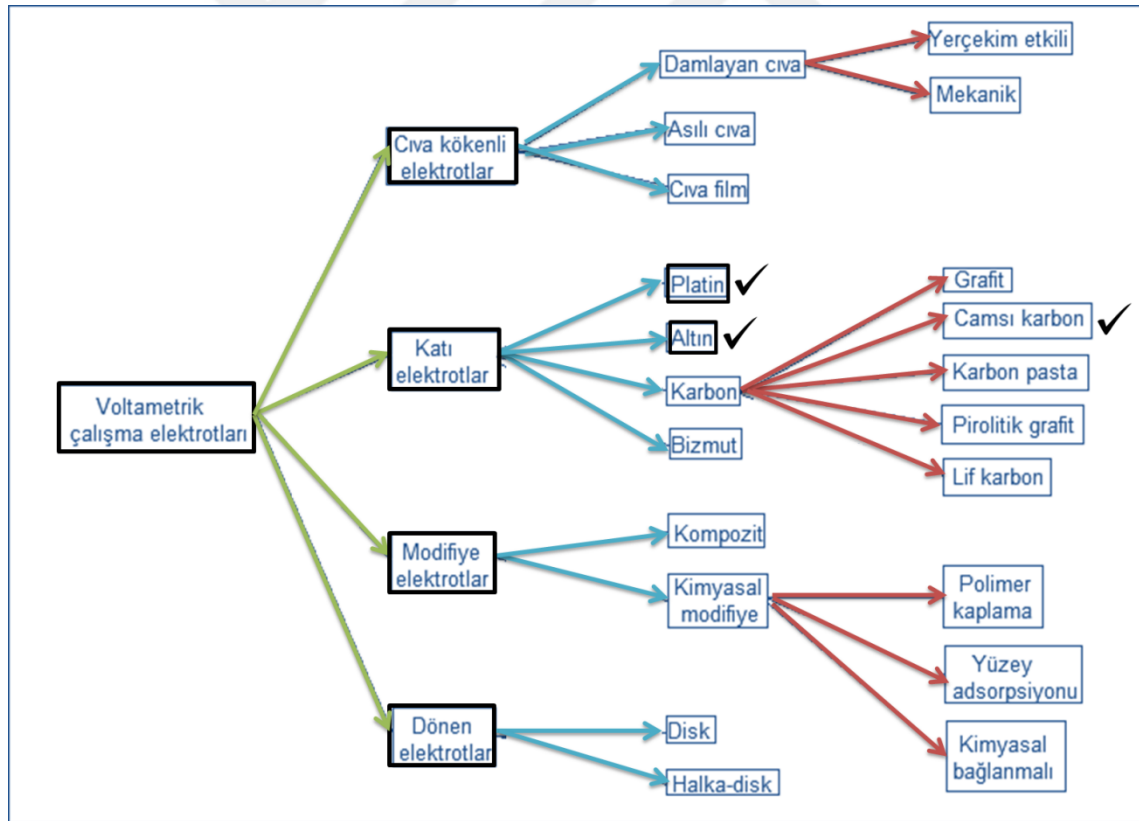
özelliklerinden dolayı kullanımları gün geçtikçe artmaktadır.

### Modifiye elektrotlar

Modifiye elektrotlarda yüzeye bir reaktifin tutturulması ve bu reaktifin davranışının yüzeye kazandırılmış olması temeline dayanmaktadır. Böylece yeni birçok elektrot tasarlanabilir, analitik uygulama ve sensör araştırmalarında sorunların çözümü mümkün olabilmektedir. Modifiye elektrotlar sayesinde elektron transferleri hızlandırılabilir. Dahası elektrot yüzey modifiyesi ile, elektrokimyasal aygıtlara duyarlılık, yüksek seçicilik ve mükemmel kararlılık özelliği kazandırılabilir.

### Dönen elektrotlar

Dönen elektrotlar, iki sınıfa ayrılmakta olup bunlar; disk ve halka disk elektrotlardır. Hızları motor sistemi ile kontrol edilmektedir (Tural vd., 2003).



**Şekil 2.4.** Voltametrik çalışma elektrotlarının sınıflandırılması.

### 2.3.2. Referans elektrot

Referans elektrot; bir hücrede deneysel çalışma esnasında potansiyeli değişmeden sabit kalabilen elektrottur. Bu elektrodun bir diğer adı ise karşılaştırma elektrodudur. Referans elektrotların potansiyeli, yapılan çalışmada ki çözeltiden bağımsızdır. Çözeltide ki analitin konsantrasyonundan referans elektrot etkilenmez. Polarlanmayan ikinci türden olan metal-metal elektrotlarıdır. Bilinen bir potansiyel değere sahiptir. Amacı ise çalışma elektrodunun potansiyelini kontrol etmektir. En sık kullanılan referans elektrotlar; kalomel ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) ve  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  elektrotlarıdır. Bu referans elektrotlardan anodik akım geçtiğinde metaller yükseltgenir, ortamdaki aşırı klorürler çöker, elektrot yüzeyindeki derişimleri böylece değişmez. Bundan dolayı da potansiyelleri akımdan her zaman bağımsız olmaktadır.

### 2.3.3. Yardımcı/Karşı elektrot

Polarlanmayan referans elektrot üzerinden yüksek akımlar geçerse polarlanmaktadır. Bu nedenle yapılan elektrokimyasal çalışmada, çalışma elektrodunun polarizasyon potansiyeli doğru şekilde algılanmamaktadır. Sonucunda ise akım-potansiyel eğrileri yatıklaşmakta ve bir yerden sonra da piklerin kaybolduğu gözlenmektedir. Bu problemin üstesinden gelmek için ise sisteme üçüncü bir elektrot olan yardımcı/karşı elektrot eklenmektedir (Zoski vd., 2007). Akım, çalışma elektrodu ile karşı elektrotlardan geçirilir ve çalışma elektrodunun potansiyeli referans elektroduna karşı sıfır akım altında belirlenmektedir.

### 2.4. Sensör

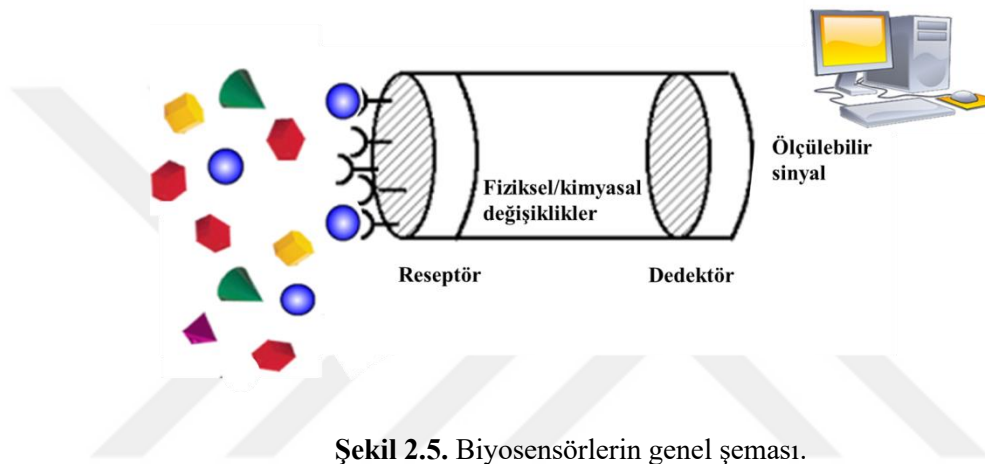
Sensör, fiziksel bir ortamdan (hız, sıcaklık, basınç vb.) bir tür girdiyi algılayan ve bir cihaz tarafından okunabilecek bir sinyale dönüştüren küçük bir cihazdır. Kısaca sensörler, fiziksel bir sinyali algılayarak, ölçer ve bunu da elektriksel bir sinyale çevirir. Sensör, hedef analiti etkilememeli ve sürekli yanıt alma niteliğinde olmalıdır. Bir sensörün ana unsurları; “tanıyıcı”, tanıyıcı ile tanınan arasındaki etkileşimi ölçülebilen ve bunu sinyale çeviren “çevirici” ve “elektronik” bölümden oluşmaktadır.

### 2.5. Biyosensörler

Biyosensörler, kimyasal ya da biyolojik yanıtı dönüştürücü yardımcı ile elektrik sinyaline dönüştüren minyatür biyoanalitik cihazlardır. Bir biyosensör pH ve sıcaklık gibi fiziksel parametrelerden bağımsız olarak oldukça spesifik olmalı ve yeniden kullanılabilir olmalıdır.

Biyosensörü oluşturan üç ana bileşen vardır. Bunların ilki, sensör duyarlı olan kimyasal/biyolojik olan parçasıdır, ikinci kısım biyokimyasal reaksiyonu sonucunda elektronik sinyalleri ve erişilebilir şekilde sonuçları göstermek için değiştiren dedektör kısmıdır. Sonuncu

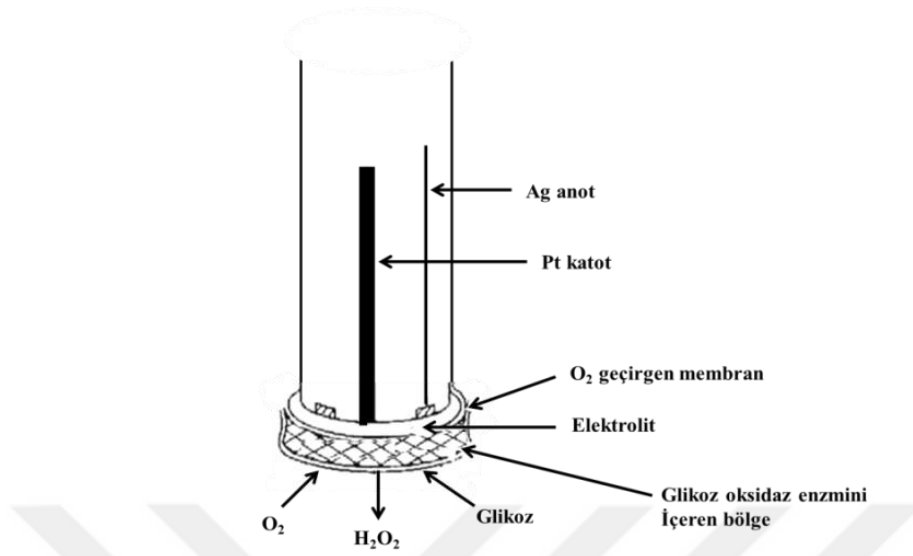
kısmı ise sinyal yükseltici devresi, ekran ve işlemci oluşturmaktadır (Turner vd., 1987). Biyosensörler, biyolojik materyalleri içeren ortamlarda kalitatif/kantitatif tayin izlenmesinde kullanılmaktadır. Son yıllarda, biyosensörler dünya çapında büyük ilgi görmüştür. Gelişen teknolojiye özgü olarak, sensörlerin kullanımı güvenilir, hızlı ve basittir. Bu nedenle, günümüzde klinik tanı-teşhis, gıda teknolojisi, doku mühendisliği, biyoteknoloji, genetik mühendisliği ve çevresel izleme gibi alanlarda sayısız biyosensörler geliştirilmiştir (Coulet, 1991; Wangner ve Guibault, 1994).



Şekil 2.5. Biyosensörlerin genel şeması.

## 2.6. Biyosensörlerin Tarihi

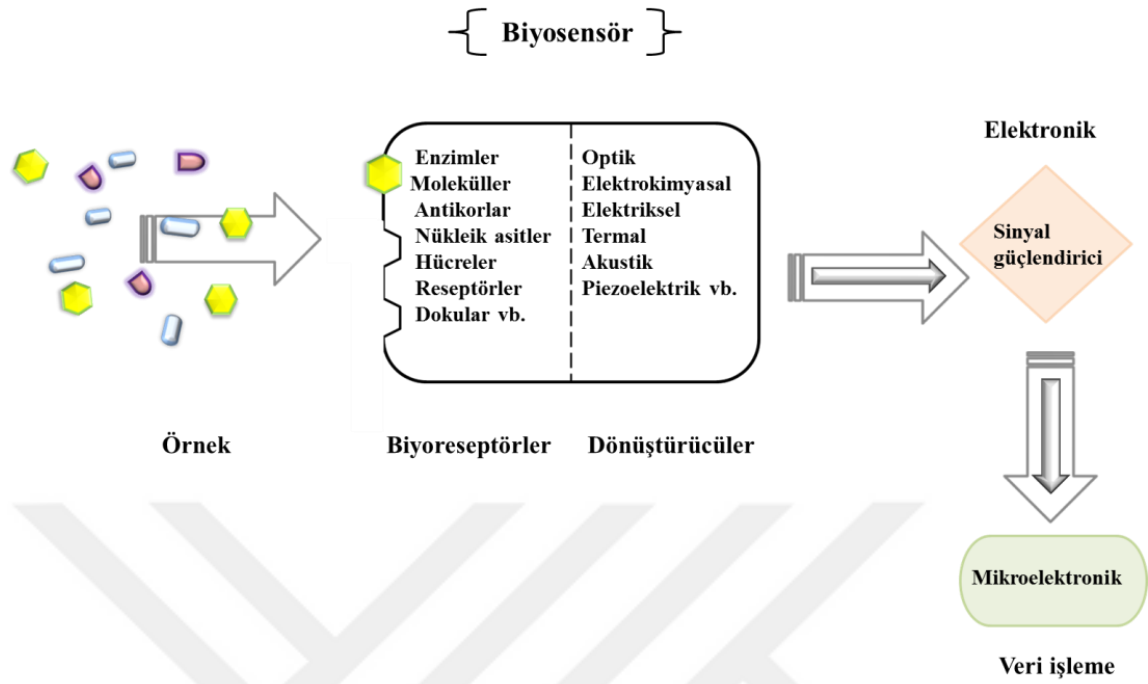
İlk biyosensör çalışmaları, enzimlerin kullanılması ile hazırlanan enzim sensörleriyle başlamıştır. 1950' lili yıllarda L. C. Clark ameliyat esnasında kanın oksijen miktarını bir elektrot yardımıyla izlemiştir. Biyosensör teknolojisi alanındaki ilk çalışmaları 1962 yılında ilk defa Clark ve Lyons, tarafından yapılan glukoz tayinine yönelik glukoz oksidaz enzim elektrotları oluşturmuştur (Clark ve Lyons, 1962). Daha sonraki yıllarda ise enzimlerin yanısıra organeller, mikroorganizmalar, hücreler, doku kültürleri, antikorlar ve nükleik asitler gibi biyokimyasal bileşenlerin kullanılmasıyla farklı birçok biyosensör hazırlanmıştır. Clark'ın enzim elektrodu Şekil 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2.6. Glukoz tespiti için Clark'ın enzim elektrotu.

## 2.7. Biyosensörlerin Çalışma Prensibi

Biyosensörler, sinyal iletimi ilkesine bağlı olarak çalıştırılır. Biyosensörde analit biyolojik malzemeye bağlanır ve bunun sonucunda ölçülebilen elektronik cevabı üreten bağlı bir analit oluşturur. Sensörde kullanılan analitlere örnek verilecek olursa bunlar; virüsler, enzimler, inhibitörler, metaller, substratlar, aktivatörler, makromoleküller, koenzimler, hormonlar, antijenler, antikolar, nükleik asitler, mikroorganizmalar, inorganik ve organik maddeler verilebilir. Biyosensörde ki biyoreseptör, spesifik bir analit ile etkileşime girmesine izin vermektedir. Dönüştürücü ise bu etkileşimi ölçerek bunu bir sinyal olarak verir. Sinyal çıkışının yoğunluğu ise analitin konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. Sinyal daha sonra elektronik sistem tarafından büyütülür ve işlenir (Tothill, 2001; Rustagi ve Kumar, 2013). Kısaca biyolojik dönüşüm fiziksel sinyale dönüşmesi ve sinyalin ise bilgisayar ortamına aktarılması ile gözle görülür boyutlara ulaşır. Şekil 2.7.' de basit bir biyosensörün şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Biyosensörün önemli bileşenlerini gösteren basitleştirilmiş bir blok.

## 2.8. Biyosensörlerin Sınıflandırılması

Biyosensör, iletim ve ölçüm sistemleri arasındaki ilişkiye göre aşağıdaki gibi sınıflandırılmaktadır (Thakur ve Ragavan, 2013).

### 2.8.1. Elektrokimyasal esaslı biyosensörler

Biyolojik/kimyasal moleküller sondaj yüzeyine kaplanır. Membran, analit çözeltiden müdahale eden türler hariç, algılama moleküllerini yerinde tutar. Algılama molekülleri, özellikle algılanacak bileşiklerle reaksiyona girerek analitin konsantrasyonu ile orantılı olarak elektrik sinyalini üretir. Elektrokimyasal biyosensörler, kimyasal bilgileri ölçülebilir elektrik sinyaline dönüştürürler (Towseef vd., 2013; Hammond vd., 2016).

- Amperometrik Biyosensörler
- Potansiyometrik Biyosensörler
- Empedans Biyosensörler
- Voltametrik Biyosensörler

### Amperometrik biyosensörler

Amperometrik biyosensörler; konsantrasyona bağlı akımı, biyolojik olarak aktif malzeme ile kaplı elektrokimyasal elektrot ile ölçümü sağlarlar. Amperometrik biyosensörler, çalışma elektrodu ile yardımcı elektrot arasına gerilim uygulanması sonucu oluşan akımın şiddetinin ölçümü esasına dayanır (Scheller ve Schubert, 1992). Kalite kontrollerinde, tıp taramalarında, sorun bulma-işlemede ve biyolojik kontrollerde geniş kullanım alanlarında bulunmaktadır.

### Potansiyometrik Biyosensörler

Potansiyometrik biyosensörlerde analitik sinyal, çalışma elektrotu ve karşılaştırma elektrotu arasındaki elde edilen potansiyel farkı ile ölçülebilir. Ölçülen bu değer, akımın çok az geçtiği veya hiç geçmediği sistemlerde substratın konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. Kullanılan cihaza “potansiyometre” adı verilir (Yin ve Qin, 2013).

### Empedans biyosensörler

Akım-gerilim oranı empedansı verir. Geniş bir frekans aralığında çeşitli elektrokimyasal olayları incelemek için duyarlı bir göstergedir. Son yıllarda bu biyosensörlerin kullanımı artan bir eğilim göstermektedir. Elektrot ve çözelti arayüzünün empedansı, hedef analit prob tarafından yakalanıp değiştiğinde, bu empedans değişimini tespit etmek için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) kullanılabilir. Ayrıca kullanılan probu değiştirerek çeşitli hedef analitleri tespitini de gerçekleştirebilir. Empedans biyosensörleri, laktinler, enzimler, reseptörler, nükleik asitler ve antikörlerin reaksiyonlarını analiz etmede kullanılmaktadır (Towseef vd., 2013). Empedans biyosensörleri basit, hızlı, etiketsiz, düşük maliyetli biyomoleküllerin tespitinde kullanılır.

### Voltametrik biyosensörler

Voltametrik biyosensör, Hb (hemoglobin) ile uyarlanmış bir karbon elektrodu ile imal edilmiştir. Bu tür elektrot, Hb’ nin tersine çevrilebilen oksidasyon ya da indirgeme aşamasını gösterir. Bu biyosensör tipi, doğrusal ya da döngüsel voltametrik diğer modlar ile çalışabilir. Ayrıca, her moda ilişkin akım ve gerilim ayrı olacaktır (Shram vd., 1998).

### **2.8.2. Fiziksel biyosensörler**

Fiziksel biyosensörler, en çok kullanılan sensör tipidir. Bu biyosensörler; piezoelektrik ve termal biyosensör olarak iki sınıfa ayrılır.

### Piezoelektrik biyosensör

Piezoelektrik biyosensörler, akustik sensör olarak adlandırılır çünkü ses titreşimlerinin sebep olduğu akustik alandan kaynaklanmaktadır. Temelinde yüzeyinde ki molekülün birikmesi veya emilmesi ile piezoelektrik kristalin frekansındaki değişimin ölçülmesine dayanır. Piezoelektrik, kuartz kristal plaka ile bu plakanın iki karşıt tarafına yerleştirilen iki uyarma elektrodundan oluşmaktadır. Frekans dönüştürücü bu piezoelektrik biyosensör, algılama moleküllerinin mekanik kuvvet uygulandığında değişen potansiyel ile sabit bir dalga oluşur (titreşimler) orantılı olarak elektrik sinyalleri üretir (Tothill, 2001). Piezoelektrik sensörleri, bugüne dek geliştirilen en hassas sensörler arasında yer almaktadır. Çünkü pikogram düzeyinde ki antijenleri tayin edebilmektedir.

### Termal biyosensör

Termal biyosensörler oldukça nadir kullanılmaktadır. Biyolojik reaksiyonlar gerçekleşmesi sırasında ısı miktarının hassas bir termistörle ölçme ve analit konsantrasyonunu belirlemek için kullanılır (Ramanathan ve Danielsson, 2001).

### **2.8.3. Optik biyosensörler**

Optik esaslı biyosensörlerde, optik fiberler absorpsiyon, floresan veya ışık saçılımı temeline dayanan analitlerin tespitine izin verir. Burada hem katalitik hem de afinite reaksiyonları ölçülebilmektedir. Reaksiyon, yoğunlukları farklı olan iki ortam arasındaki yüzeyin kırılma indisinde ki değişime bağlı olarak floresan veya absorbansta bir değişikliğe neden olur. Temel avantajı optik biyosensörler elektriksel olmayan yapılardır (Velasco-Garcia, 2009). Elektriksel olmadıkları için, bu biyosensörler ışığın farklı dalga boylarından faydalanarak, çoklu analitlerin tespit edilmesini olanak sağlamaktadır. Bu, ışığın dalga boyunu değiştirerek, tek bir katmandaki birden fazla elemanı analiz etmelerini mümkün kılmaktadır.

### **2.9. İdeal Bir Biyosensörde Aranacak Özellikler**

Biyosensörün nitelikli bir biyosensör olarak kabul edilebilmesi için bazı parametrelere sahip olması gerekir. Bunlar;

**Seçicilik:** İdeal bir biyosensörde en önemli parametrelerden biri olup sensörün sadece hedef analite yanıt verme yeteneğidir. Yani sensör diğer analitlere tepki göstermemesi istenen özelliktir böylece hatalı sonuç göstermez.

**Kullanım Ömrü:** Ömür süresi, performans özelliklerinde azalma olmadan sensörün kullanılabileceği süredir. Sensörün ömür uzunluğu, kararlılık, kalibrasyon sıklığı,

tekrarlanabilirlik gibi başka parametreleride etkilemektedir.

**Kalibrasyon:** Nitelikli bir biyosensör kalibrasyon gerektirmemeli veya minimum düzeyde gerektirmelidir.

**Stabilite (kararlılık):** Kararlılık, başlangıçtaki değişiklik veya belirli zaman sürecinde duyarlılığındaki değişimi karakterize eden bir kalite ölçüm değeridir.

**Tekrarlanabilirlik:** Nitelikli bir biyosensörde, elektrodun aynı ortam koşullarında ardardına alınan ölçümlerde yaklaşık olarak benzer sonuçların okunması beklenir. Ancak bu şüphesiz pek mümkün olmamaktadır bu yüzden, yapılan çalışmalarda tekrarlanabilirlik parametresi mutlaka incelenmelidir. Tekrarlanabilirliği bir sensörün ne kadar iyi olursa uygulamasıda o derece iyi olur.

**Duyarlık:** Biyosensörün analit konsantrasyonundaki değişikliğe birebir verilen cevabıdır. İdeal sensörde immobilize edilen biyolojik örneğin yalnız belirli maddelere karşı duyarlı olması gerekmektedir.

**Tespit sınırı:** Ölçülebilir bir cevabın bulunduğu analitin en düşük konsantrasyonudur. Tespit sınırının belirli bir derişimin altında olması gerekir ve bu sınır elektrotun yüzeyine, analitin tespit edilecek olan maddeyle afinitesine, immobilize olacak madde miktarı gibi etkenlerden etkilenir.

**Geniş ölçüm aralığı:** Biyosensörün ölçebildiği analitin akım-derişim eğrisinin doğrusal olduğu derişim aralığıdır.

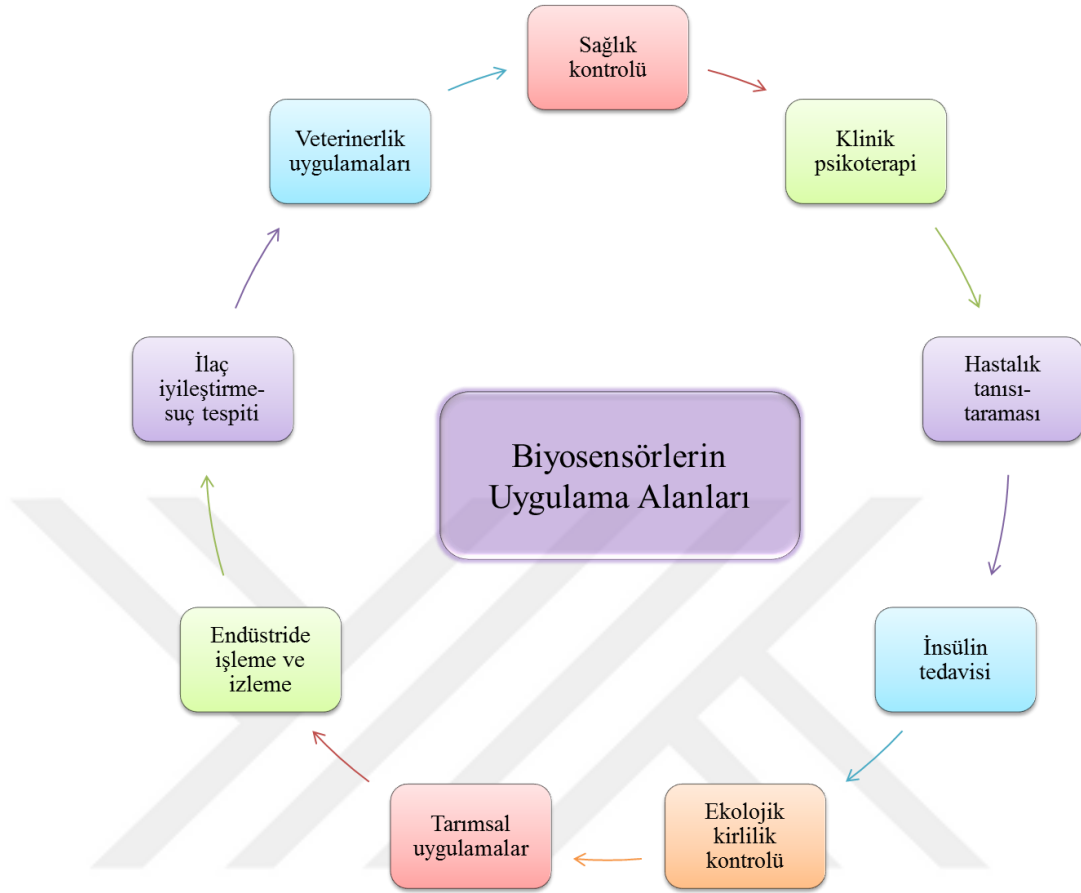
**Hızlı cevap zamanı:** Bir sensörün kısa sürede cevabı, elde edilen akım-zaman eğrilerinden de anlaşılabilir. pH, sıcaklık, substrat derişimi, sensör yüzeyinde ki membranın niteliği cevap zamanını etkileyen unsurlardır.

**Kolay ve ucuzluk:** Biyosensör yapımı kolay ve maliyeti düşük, kullanımı ise basit olmalıdır.

**Küçültülebilirlik ve sterilize edilebilirlik:** Elektrotlarda temizlik ve boyutunun küçültülebilmesi sensör tasarımında oldukça önemlidir.

## **2.10. Biyosensörlerin Uygulama Alanları**

Biyosensörlerin birçok uygulama alanları vardır ve bunları şu şekilde sıralayabiliriz: çevre uygulamaları, savunma faaliyetleri, tıp, eczacılık, endüstriyel alanda çok önemli rol oynar.



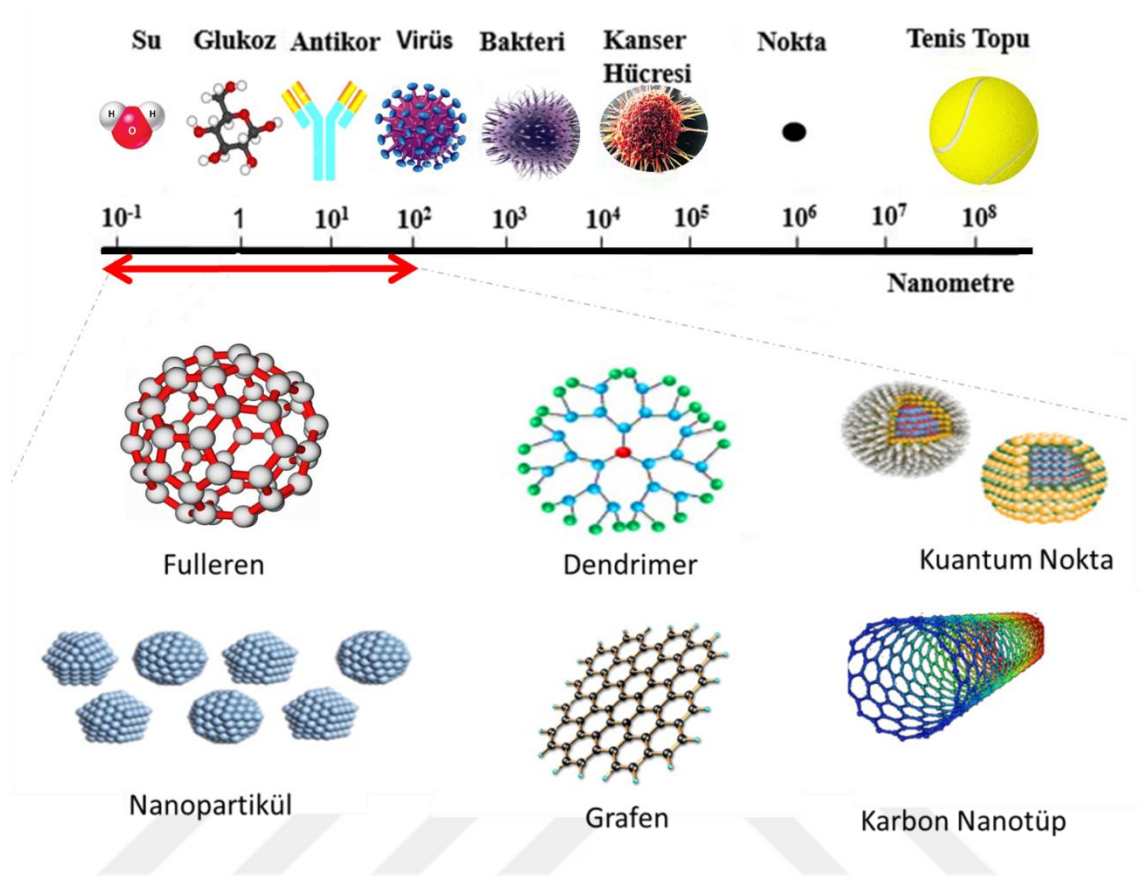
**Şekil 2.8.** Biyosensörlerin uygulama alanları.

## 2.11. Voltametri

Voltametri, Çekoslovak bir kimyager Heyrovsky tarafından 1920' li yılların başlarında bulunmuştur. Voltametrimin farklı bir çeşidi olan polarografiden geliştirilmiştir (Zuman, 2000). Polarografi, bütün voltametrik tekniklerin kullanıldığı yöntemdir; diğerlerinden ayrıldığı nokta ise mikroelettrot olarak "civa damlalı" elettrot kullanılmasıdır. Elektrokimyasal hücredeki elettroda zamana bağlı potansiyel uygulanır ve hücreden geçen akım, bu potansiyelin fonksiyonunun ölçülmesi işlemine voltametri denir. Uygulanan potansiyelin fonksiyonu olarak bir akım grafiği çıkar buna da voltamogram denir. Voltametri kimya alanında (analitik kimya, fizikokimya, anorganik ve biyokimya alanlarında) oksidasyon-redüksiyon reaksiyonlarında yer alan türler hakkında ve modifiye edilen elettrot yüzeylerinin elektron aktarım mekanizmalarının hakkında bilgi sağlamaktadır. Voltametrizde uygulanan bir potansiyel zamanla değiştiği için bir akım ölçülür bu ölçümü potansiyostat cihazı sağlar (Skoog vd., 1998).

## 2.12. Nanoteknoloji ve Nanomateryal

Nano, Yunanca “nanos” kelimesinden gelen “cüce” anlamına gelmektedir. “Nanoteknoloji” kavramını ilk olarak 1974’ te Norio Taniguchi kullanmıştır. Nanoteknolojinin tanımı, “nano boyutta materyallerin şekil ve büyüklüğünü kontrolünü sağlayarak, cihaz ve sistem tasarımı, üretimi, karakterizasyonu ve uygulamasıdır.” Nanoteknoloji kısaca yeni nesil ve olağanüstü nanoyüzeyleri oluşturmak için nano boyutlarda maddeye yeni özellikler kazandırma sanatıdır. Günümüzde popüler konular arasında nanoteknoloji, nanomateryaller, nanotüpler, nano boyutlar, nanometre boyutunda cihazlar, nanorobotlar vb. nano bilimine yer veren konular yer almaktadır. Nanomateryal, 0.1-100 nm boyutu arasında partikül büyüklüğü olan malzemelerdir. (1 nanometre =  $10^{-9}$  metredir.) Nano boyut düzeyine inildiğinde yüzey alanı/hacim oranı artar ve bu da maddeyi daha işlevsel hale getirir (Sepeur, 2008; Allison vd., 2008). İşlevsel hale gelen madde etrafında ki diğer atom ve moleküllerle etkileşmektedir. Bu maddede elektronlar hareket eder, pozisyonları değişir ve değişen enerji seviyeleri sayesinde bu maddeye yeni özellikler kazandırır. Nanomalzemelerin fiziksel/kimyasal yöntemler ile modifikasyonu eşsiz özelliklere sahip birbirinden farklı yeni nanomalzemelerin oluşumunu sağlamaktadır. Bu ise nanoteknolojinin sürekli yenilenmesine, gelişmesine ve çeşitli bilim alanlarında kullanımına olanak sağlar.



Şekil 2.9. Nanopartikül boyutları (Yang vd., 2013).

### 3. LİTERATÜR TARAMASI

Son yıllarda grafen bazlı malzemeler başarılı izolasyonundan bu yana büyük ilgi görmüştür (Novoselov vd., 2004). Üstün mekanik, elektronik ve termal nitelikleri olan, tek atomlu ve 2D yapılı karbon malzemesidir. 2D yapısı sayesinde, tüm lokalize konjuge elektronlar, elektronik yapısını kimyasal ortama karşı çok hassas kılan yüzeyde etkili bir şekilde bulunur. Bu nedenle, geniş yüzey/hacim oranına ve düşük maliyete sahip biyosensör teknolojisinde ki uygulamalarda ideal bir malzemedir (Roy vd., 2011). Choi ve arkadaşları organofosfat (OP) saptamasının elektrokimyasal biyo-algılamasında serbest halde bulunan, elastik, iletken ve indirgenmiş grafen oksit/ Nafion (rGON) hibrit filmlerin hazırlandığını bildirmiştir (Choi vd., 2010). Sodyum dodesilbenzen sülfonat ile (SDBS) işlevselleştirilmiş grafenin katmanlarının ve yaban turpu peroksidazının (HRP) kendiliğinden birleşmesi, Zeng ve arkadaşları tarafından  $H_2O_2$ ' ye karşı yüksek elektrokatalitik aktivitenin yüksek hassasiyetle gösterildiği için rapor edildi (Zeng vd., 2010). Elektrokimyasal biyosensör yapımında grafen oksit modifiyeli elektrotlar kullanılarak birçok çalışma bildirilmiştir (Zhou vd., 2009; Alwarappan vd., 2009; Wu vd., 2009; Bonaccorso vd., 2010). Qian ve arkadaşları, nanomolar konsantrasyonlarda dopaminin elektrokimyasal olarak tespiti için polipirolle indirgenmiş grafit oksit çekirdek-kabuk mikrokürelerinin (Qian vd., 2013) ve Bagherzadeh ve ark., glikoz azalması ile hazırlanan grafen nanokatmanlar ile konsantrasyona dayanarak dopaminin elektrokimyasal olarak tespit edildiğini bildirmişlerdir (Bagherzadeh ve Heydari, 2013). DA diğer moleküllerin elektrokimyasal olarak algılanmasında kullanılmıştır. Wang ve arkadaşları, tek tabakalı GO' nun elektrokimyasal indirgenmesini ve sonra glukoz oksidaz ile işlevselleştirilmesini kullandılar (Wang vd., 2009). Ping ve arkadaşları iyonik sıvı katkılı ekrana basılmış elektrot üzerindeki GO' nun elektrokimyasal indirgenmesini ve biyoalgılamasını incelemiştir (Ping vd., 2011). Zhang ve arkadaşları, elektrotu, enzimatik olmayan glikoz algılaması için 20 döngü boyunca elektrotun 0.5 M  $Na_2SO_4$  sulu çözeltisinde döndürerek grafen oksidin tamamen indirgenmesi için elektrokimyasal indirgeme yöntemini kullandılar (Zhang vd., 2013). Son zamanlarda, Liu ve ark., DA' nın elektrokimyasal olarak algılanması için poli (o-fenilendiamin) ile fonksiyonel hale getirilmiş elektrokimyasal olarak rGO' yu bildirmiştir (Liu vd., 2014). Kong ve arkadaşları, farklı oksijen gruplarının GO' nun katalitik işlevinin etkilerini çalışmışlardır. Bazal düzlemleri kovalent olarak epoksi - hidroksil grupları ile çevrili ve kenarları karboksil grupları ile dekore edilmiş olduğunu ayrıca yapısında ki fonksiyonel grupların tamamen ortadan kaldırılamaz olduğunu bildirmiştir (Kong vd., 2014). Literatürde birçok elektrokimyasal algılamada grafen esaslı çalışmalar bildirilmiştir.

## 4. MATERYAL VE METOD

### 4.1. Kullanılan Karakterizasyon Cihazları

Döngüsel voltametri (CV) ve diferansiyel puls voltametri (DPV) gibi elektrokimyasal ölçümleri, Gamry Interface 3000 P/G (Potansiyostat/galvanostat) cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Oda sıcaklığında, elektrokimyasal testler yapılırken üçlü elektrot sistemi kullanıldı. Çalışma elektrodu olarak camısı karbon elektrodu, referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrodu ve karşıt elektrot platin elektrodu kullanıldı. Transmisyon elektron mikroskobu (TEM) görüntüleri Pt-Co@rGO nanoparçacığı için bir JEOL 200 kV TEM cihazı üzerinde metal nanoparçacık boyutu hakkında bilgi almak için kullanıldı. Ultrasonik bir banyoda 3 ml etanol içerisinde  $\sim 0.5$  mg/ml katalizör süspansiyonu ile numune hazırlama gerçekleştirildi ve daha sonra bu çözeltinin bir damlası, karbon kaplı 400 ızgaralı bakır gride düşürüldü. Parçacık büyüklüğü dağılımı ve katalizör hakkında bilgi alabilmek için 300' den fazla parçacık analiz edildi. X-ışını kırınımı (XRD), 40 kV ve 40 mA jeneratörü ile çalışan bir Cu-K $\alpha$  kaynağı ile donatılmış Ultima+theta-theta yüksek çözünürlüklü gonyometre ile Panalitık Emperyal Difraktometre ile elde edildi. Metallerin oksidasyon durumlarını analiz etmek için XPS cihazı kullanılmıştır. Spektrometrede, X ışın kaynağı Mg K $\alpha$  çizgileri (1253,6 eV, 10 mA) XPS ölçümleri için kullanıldı. Bütün hatlar 284.6 eV' de C 1s hattına referans olarak alındı ve Gaussian-Lorentzian fonksiyonu kullanıldı.

### 4.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneyler esnasında kobalt klorür (CoCl<sub>2</sub>), platin klorür (PtCl<sub>4</sub>), hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,  $\geq 30$  %' luk), grafit tozu, setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) ve amonyum persülfat (APS  $\geq 98$  %' lik) Sigma Aldrich firmasından temin edildi. Distile saf su Millipore arıtma cihazı (18 M $\Omega$ ) ile filtrelenmiştir. Diğer kimyasal reaktifler analitik dereceliydi ve saflaştırılmadan alındığı gibi kullanıldı. Bütün cam malzemeler ve teflon kaplı manyetik karıştırma çubukları etanol ve su ile yıkanarak temizlenip ve kurutuldu. Askorbik asit, dopamin ve ürik asit Sigma-Aldrich tarafından temin edildi.

#### 4.2.1. Argon gazı

Çalışmalarda kullanılan hücrede, oksijenin indirgenme pikinin DA, AA ve ÜA analizine etki etmemesi için oksijenin ortamdaki uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu amaçla inert bir gaz olan argon gazı kullanılmıştır. Destek elektrolitten oksijenin giderilip giderilmediğini araştırmak üzere deneyler yapılmış sonuçta 15 ml çözeltide yaklaşık 1-2 dakikadan sonra oksijene rastlanmamıştır.

#### 4.2.2. Deiyonize (DI) su

Çözeltilerin hazırlanmasında, materyallerin ve elektrotların temizlenmesinde deiyonize su (18 M $\Omega$ ) kullanılmıştır. Bu su PelkinElmer firmasına ait saf su cihazından elde edilmiştir.

#### 4.2.3. Kullanılan çözeltilerin hazırlanışı

Fosfat tampon çözeltisi ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ): 3 gram  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (MA=156,01 g/mol, Merck) alınarak,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (MA=268.07 g/mol Merck) 10 gram alınarak 1 L ultra saf su içerisinde balık atılarak karıştırıldı. Tampon çözelti hazırlandıktan sonra buzdolabında saklandı.

0,1 M HCl Çözeltisi: Farklı pH çalışmaları için deiyonize suya derişik 2,09 mL HCl (%37,  $d=1,186 \text{ g mL}^{-1}$ ) alınıp balon jodede 250 mL suya tamamlandı böylece farklı pH' larda ayrı tampon çözeltiler elde edildi. Tampon çözeltilerin pH ayarı pH metre ile kontrol edildi.

0,1 M NaOH Çözeltisi: 1 gr NaOH (MA=40,00  $\text{g mol}^{-1}$ ) birazı DI suda çözüldükten sonra 250 mL suya tamamlandı. Bu çözeltiden ilave edilerek farklı pH' larda tampon çözeltiler elde edildi.

0,1 M DA Çözeltisi: 0,189 gr DA (MA=189,65  $\text{g mol}^{-1}$ , Merck) tartılıp DI suda çözümlenerek ependorfta 10 mL' ye tamamlandı. Hazırlanan bu çözelti buzdolabında korundu.

0,1 M AA Çözeltisi: 0,176 gr AA (MA=176,12  $\text{g mol}^{-1}$ , Merck) tartılıp DI suda çözümlenerek ependorfta 10 mL' ye tamamlandı. Hazırlanan bu çözelti buzdolabında korundu.

0,1 M ÜA Çözeltisi: 0,168 gr ÜA (MA=168,11  $\text{g mol}^{-1}$ , Merck) tartılıp yaklaşık 2,5 mL 0,1 M NaOH çözeltisine çok küçük miktarlarda yavaş yavaş ilave edilerek hazırlandı çünkü ürik asit su içerisinde hemen kristalize olabilen bir yapıya sahiptir. Ardından DI su ile 10 mL' ye tamamlandı. Hazırlanan bu çözelti buzdolabında korundu.

#### 4.3. Elektrokimyasal Çalışmalar

Askorbik asit, dopamin, ürik asit çözeltileri sırasıyla ve eş zamanlı, 15 mL fosfat tamponu (0.1 M, pH 3.0) içeren bir elektrokimyasal hücreye damlatıldı ve üçlü elektrot sistemi yerleştirildi. Elektrokimyasal ölçümler -0.20 ve +0.80 V aralığında, mevcut değerlendirmeler ise CV & DPV tarafından yapılmıştır. Elektrokimyasal ölçümlerde 50 mV / s tarama hızı, 0.1 s darbe genişliği ve 2 mV darbe genliği kullanılmıştır. Ürik asit, askorbik asit ve dopamin miktarları, analitlerin miktarına karşı oksidasyon tepe akımları değerlendirilerek aynı anda belirlendi.

#### 4.3.1. Hücre ve elektrotlar

Deneysel çalışmalar oda sıcaklığı koşullarında yapılmıştır. Cam hücrede bulunan beş ayrı boyundan; iki tane argon giriş ve çıkışı, referans elektrot, karşıt elektrot ve çalışma elektrodu hücre içine daldırılmıştır. Beş boyunlu hücreye AA, DA ve ÜA ilaveleri argon giriş-çıkışından yapılabilmektedir. Deneysel çalışmada çalışma elektrodu olarak GC, referans olarak Ag/AgCl, karşıt olarak Pt elektrot kullanıldı.

#### 4.4. Camsı Karbon Elektrotların Hazırlanması

Her deneyden önce elektrotlar zımpara kağıdı ile zımparalandıktan sonra 3 mm çapında çalışma elektrotlarının (GCE) yüzeyleri 0,05  $\mu\text{m}$  alümina ile cilalandı. Sonra sırasıyla içinde etanol ve su bulunan behere beşer dakika boyunca sonikasyona tabi tutuldu. Elektrot hazırlığı için, Pt-Co@rGO 0,01 g nanopartikülünden tartılarak, 40  $\mu\text{L}$  Nafion, 100  $\mu\text{L}$  DMF ve 1mL çözeltisi içerisine ilave edildi. Ardından homojen bir dağılım elde etmek için sonikasyona yaklaşık 30 dakika kadar bırakıldı. Bu hazırlanan Pt-Co@rGO solüsyonundan GC elektrodunun yüzeyine bir mikropipet yardımı ile 8  $\mu\text{L}$  düşürüldü. Elde edilen Pt-Co@rGO katalizörü ile modifiye edilmiş GC elektrodu, tüm deneylerimizde çalışma elektrodu olarak kullanıldı.

#### 4.5. Grafen Oksit (GO) ve İndirgenmiş Grafen Oksit (rGO) Hazırlanması

Grafitten, GO elde etmek için modifiye Hummers' in yöntemi kullanıldı (Zaaba vd., 2017). Grafen oksit sentezinin ilk aşamasında 2 g toz grafit, 55 mL %96,4' lük sülfürik asit ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), 1 g sodyum nitrat ( $\text{NaNO}_3$ ) eklenerek 1 saat boyunca çeker ocakta (havalandırılmış) yaklaşık bir saat süresince karıştırıldı. Ardından buz banyosuna alınan karışım 7,5 g potasyum permanganat ( $\text{KMnO}_4$ ) yavaş yavaş ilave edilmiştir. Bu işlemler boyunca sıcaklık 5 °C' nin altında tutulmasına dikkat edilmiştir. Sonrasında karışım buz banyosundan çıkartılarak 2 saat süresince karıştırılmıştır. Bu işlemler boyunca sıcaklık 30-50 °C aralığında olması sağlanmıştır. Sentez işleminin son aşamasında karışıma yavaşça 250 mL distile su eklenip 1 saat karıştırılmaya devam edilmiştir. Karışıma 4,4 mL hidrojen peroksit  $\text{H}_2\text{O}_2$  (%35,7) ilave edildi ve sıcaklık 35-40 °C' yi geçmeyecek şekilde 2 saat daha karıştırılmıştır. Bu aşamada karışımın renginin siyahtan sarı-kahverengi bir renge dönüştüğü gözlenmiştir. Daha sonra karışım distile su ile nötr bir pH (pH=7) oluncaya dek santrifüjlendi, yıkandı ve filtrelendi. Filtreleme işleminden sonra kalan malzeme 50 °C'de etüvde 24 saat boyunca bırakılarak kurutulmuştur ve toz halinde GO elde edilmiştir. İndirgenmiş grafen oksit (rGO) elde etmek için 250 mL suya 100 mg grafen oksitten eklendi, ardından homojen karışım elde etmek için 1 saat sonikasyona tabi tutuldu. Çözeltiye, hidrazin hidrat (1.00 mL, 32.1 mmol) ilave edildi böylece indirgeme işlemi gerçekleştirildi. İndirgenmiş grafen oksit son olarak etanolla yıkandı ve 60 °C' de bir gün

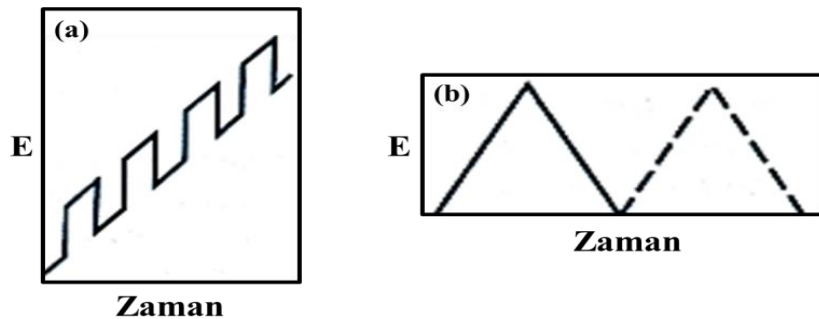
boyunca vakum altında kurumaya bırakıldı (Karteri vd., 2015; Tang vd., 2019; Zaaba vd., 2017).

#### 4.6. Pt-Co@rGO Nanokatalizörlerinin Hazırlanması

Pt-Co@rGO nanoparçacıklarını sentezlemek için destek maddesi için ilk önce GO üzerine hidrazin hidrat eklenerek rGO hazırlandı. Daha sonra, Pt-Co@rGO nanoparçacıklarını platin ve kobalt yüklemeleri, mikrodalga destekli bir indirgeme metodu kullanılarak gerçekleştirildi. Pt-Co@rGO (1: 1) nanoparçacıklarını elde etmek için prosedür şu şekildedir: 20 mg rGO (1: 1), 30 mL etilen glikolde (EG) ultrasonik işlemle 1 saat karıştırıldı. Daha sonra 0.025 mmol  $\text{PtCl}_4$  ve  $\text{CoCl}_2$  çözeltisi eklenmiş ve manyetik bir karıştırıcı yardımıyla çözülmüştür. Ardından çözeltinin pH' ını ayarlamak için NaOH eklenmiştir. Elde edilen çözelti, mikrodalgada fırına (1000 W, 2.45 GHz) yerleştirildi ve 5 dakika ısıtıldı ve 30 saniye boyunca sekiz kez tekrarlandı. Elde edilen çözelti santrifüjlendi, DI su ile yıkandı ve daha sonra vakumlu bir fırında kurutuldu.

#### 4.7. Voltametrik teknikler CV ve DPV

Voltametri; iki elektrot arasına pozitif ya da negatif yönde artan bir potansiyel uygulanır ve uygulanan potansiyelin fonksiyonu sonucu akım ölçülmesinden faydalanılarak analit hakkında bilgi veren elektrokimyasal yöntemdir (Borman, 1982). Akımın değeri ise elektroaktif madde miktarıyla orantılı olarak değişmektedir. Elektrokimyasal hücreye değiştirilebilen potansiyel uygulanmasının ardından bir akım meydana gelmektedir. Voltametrde sıkça kullanılmakta olan iki tane uyarma sinyali vardır ve Şekil 4.1' de gösterilmiştir (Skoog vd., 2004). Bunlar; diferansiyel puls voltametri (DPV) ve dönüşümlü voltametridir (CV) (Kissinger ve Heineman, 1983; Skoog ve Leary, 1992).



Şekil 4.1. (a) DPV ve (b) CV uyarma sinyallerinin dalga şekli.

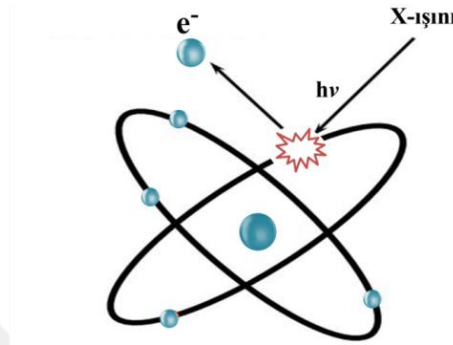
Döngüsel voltametri (CV), oldukça karışık elektrot reaksiyonlarından bilgi edinmek için elektrokimyasal çalışmalarda sıkça kullanılan popüler bir tekniktir. CV, kimyanın her alanında çok fazla kullanılan bir elektroanalitik teknik haline gelmiştir. CV tekniğinde elektrotlara doğrusal olarak artan ya da azalan potansiyel uygulanır. Potansiyelin zaman ile değişme hızına ‘tarama hızı’ denir. E1 başlangıç potansiyeli ve E2 bitiş potansiyeli arasında tarama yapılır burada E2 potansiyeline ulaştıktan sonra E1 başlangıç potansiyeline geri dönüş taramasına dönüşümlü voltametri olarak adlandırılır. E1 potansiyeli yerine ters taramada başka bir E3 potansiyeline de ilerleyebilir. İleri taramada indirgenme olduysa eğer ters taramada yükseltgenme olması gerekir. Çalışma elektroduna hızlı potansiyel uygulandığında potansiyel, standart indirgenme potansiyeline yaklaşıncaya indirgenme olayı başlar. Potansiyel negatif yönde ilerledikçe elektrottaki nanopartikülün indirgenme hızı da artar. Böylece buna bağlı olarak akımın da arttığı gözlenir. İndirgenme hızı yeterli derecede büyük ise elektrodun yüzeyindeki difüzyonla gelen madde miktarı akımın kontrolünü sağlar. Zamanla bu difüzyonla gelen madde miktarı yüzeyi kalınlaştıracığından difüzyon hızında azalma görülür ve akım da azalır (Gosser, 1993). CV tekniğinden elde edilen pik akımının büyüklüğü ise aktarılan elektron sayısı, elektrodun yüzey alanı, elektro-aktif madde konsantrasyonu ve difüzyon hızıyla değişim gösterir (Wang, 2000). Analitik çalışmalarda, kantitatif tespitlerde, elektrot mekanizma incelenmesinde, redoks proseslerinin incelenmesi, kinetik çalışmalarda, reaksiyonda oluşan ara maddelerin anlaşılmasında ve reaksiyon ürünlerinin tespiti için yaygın olarak kullanılan uygun bir tekniktir (Kissinger ve Heineman, 1983).

Pulsun sonunda saptanan akım az da olsa sıgasal bileşen içerir. Bu bileşenin ölçülen akımdaki payını daha da azaltmak ve seçimliliği arttırmak için pulsun başındaki ve sonundaki akımların ölçülüp farkının alınması yoluna gidilir. Bu teknik diferansiyel puls voltametrisi olarak adlandırılır. Bu teknikte doğrusal olarak artan akım potansiyeline sabit genlikli pulsler uygulanmaktadır. DPV tekniğinin hassasiyeti çok yüksektir. Diferansiyel puls voltametrisi, küçük pulslardan oluşan potansiyel bozulmanın olduğu bir elektroda elektron transferinin olduğu tekniktir (Bersier, 1987). Bu tekniği iki defa akım ölçülerek ilaç analizinde oldukça hassas olması, eser miktarlarda inorganik/organik madde tayininde kullanılması ve birçok alanda geniş kullanıma sahip olması diğer elektrokimyasal tekniklere göre sık kullanımına neden olur.

#### **4.8. X-Işını Foto Elektron Spektroskopisi (XPS)**

XPS’ de, analiz edilecek olan materyalin yüzeyine X-ışın demeti ile bombardıman edilir. Çekirdeğe yakın tabakadan elektronlar saçılır bu elektronların kantitatif veya kalitatif ölçümüne dayanır. Materyallerin yüzeyleri ile ilgili atomik ve moleküler düzeyde bilgi sağlar.

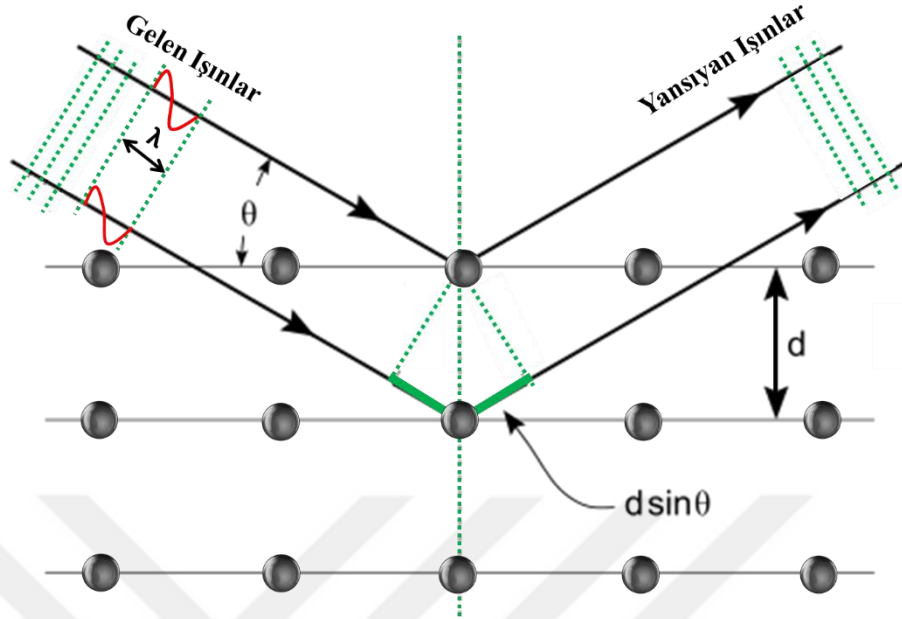
X-ışını kaynakları olarak genellikle Al K $\alpha$  (1486.6 eV) ya da Mg K $\alpha$  (1253.6 eV) kullanılır. X-ışını foto elektron spektroskopisinin spektrumları, bağlanma enerjisine karşı bir yoğunluk grafiği olarak verilmektedir (Andrade, 1985; Gontijo vd., 2004). XPS’ te tüm elementlerin nitel analizi yapılabilirken hidrojen (H) ve helyumun (He) yapılamaz.



Şekil 4.2. XPS atomik düzeyde çalışma prensibi.

#### 4.9. X-Işını Kırınımı (XRD)

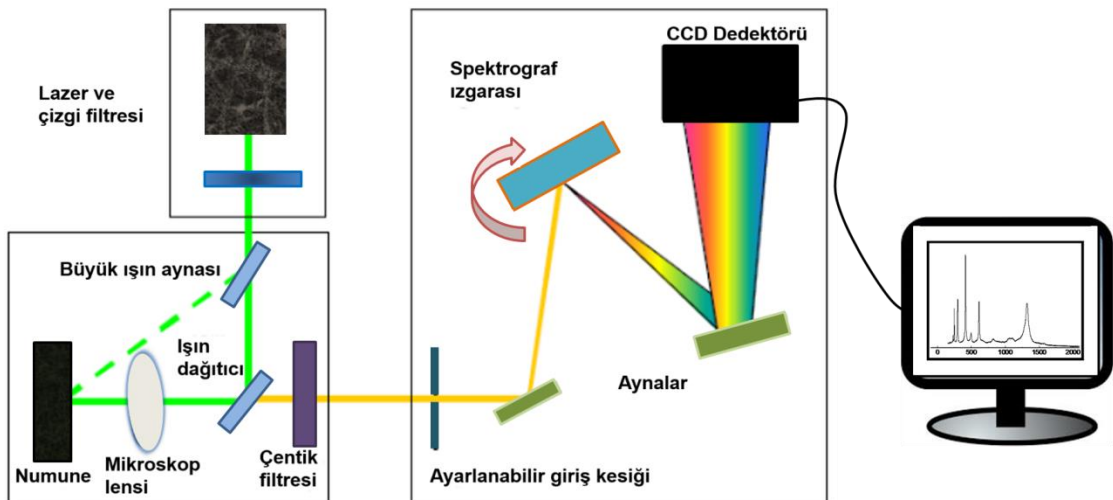
Yoğun X-ışını demeti, düzenli biçimde atomlardan oluşan kristal yapıya çarpmaktadır. Böylece saçılım olur bunun sonucunda ise saçılım yapan ışınlar birbirleriyle etkileşirler, girişim yaparak birbirlerini sönmelerler. Ama belirli açılarla bu ışınlar birleşerek dalga yoğunluğunu artırırılar işte bu oluşum X-ışınlarının kırınımı olarak adlandırılmaktadır. Kırınımın şiddeti kristal fazın yapısal özelliklerine göre belirlenir. XRD, her bir kristalin yapının kendine spesifik olan atomik dizilimlerine göre X-ışınlarını kırma temeline dayanmaktadır. Kırınım profilleri her bir kristal faz için örnek verilecek olursa bir nevi insanda ki parmak izi gibi sadece o kristali tanımlar (Skoog ve Holler, 1998; Gontijo vd., 2004; Wechuysen, 2004). Ayrıca kristal faz tanımladığı gibi parçacık boyutu da belirlenebilir. Analiz esnasında XRD tekniği, numuneye zarar vermez, eser miktarda numune analizlerinin de yapımını sağlar.



Şekil 4.3. X- Işını kırınımında X ışınlarının saçılımı.

#### 4.10. Raman Spektroskopisi

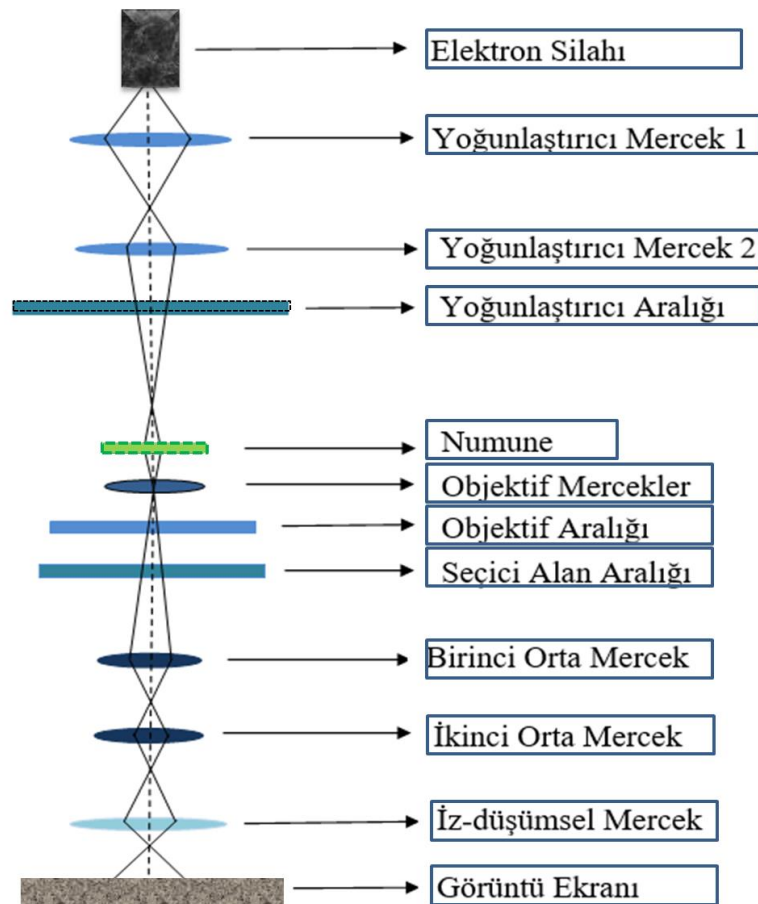
Raman spektroskopisi, bir fotonun esnek olmayan biçimde saçılmasını temel alan bir spektroskopik tekniktir. Saçılan ışığın çoğu, gelen ışık ile aynı frekansa sahiptir. Ancak ışığın salınımı ile moleküler titreşim arasındaki etkileşimden dolayı ışığın bir kısmı farklı frekansa sahip olur. Işığın frekans değişimi ile dağılması olayına 'Raman kayması' denir. Raman kayması, moleküllerin titreşim enerji düzeyleri, dönme ve diğer düşük enerjili geçişler hakkında bilgi verir (Ferrari, 2002).



Şekil 4.4. Raman spektroskopisinin çalışma prensibi.

#### 4.11. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

TEM elektron kırınımı prensibi ile çalışır. TEM malzeme yapısını görselleştirmek, tanımlamak ve katılarda faz geçişlerini incelemek için çok özel bir malzeme karakterizasyon cihazıdır. TEM' in en önemli özelliği nanometre boyutunda küçük ve ince alanlardan milyon kez büyütme sağlayan o malzeme hakkında morfolojik ve atom boyutlarının çok altında kristalografik bilgiye ulaşımı olanak kılan teknik olmasıdır. Diğer mikro analitik teknikler arasında benzersiz özelliklere sahiptir. HRTEM, örneğin atomik yapıyı direk olarak görüntülenmesini sağlar. HRTEM, çeşitli gelişmiş malzemelerdeki kristal yapı ve kafes kusurlarını atomik boyutta analiz etmek için kapsamlı ve başarılı şekilde kullanılmıştır. TEM' e göre ayrıntılı yüzey yapılarının karakterizasyonu için kullanılmaktadır (Stadtländer, 2007; Williams ve Carter,2009).



Şekil 4.5. TEM aygıtının çalışma prensibi.

#### **4.12. Elektron Enerji Kaybı Spektroskopisi (EELS)**

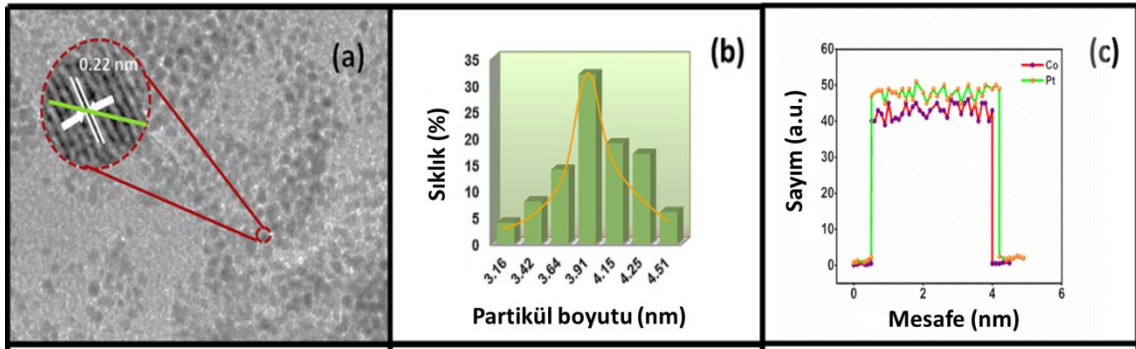
Bu karakterizasyon tekniği modern elektron mikroskoplarının en vazgeçilmezidir. Elektron demetinin malzeme ile etkileşimi sonucunda çıkan X-ışınlarını ve inelastik olan (enerji kaybına çok az sebep olan veya olmayan çarpışma) elektronların enerji kaybı dağılımlarını kullanarak element analizini sağlar.



## 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 5.1. Hazırlanan Pt-Co@rGO Nanopartiküllerin Karakterizasyonu

Pt-Co@rGO nanopartiküllerin morfolojisinin ve yapısının karakterizasyonu TEM/HRTEM, EELS, XRD, XPS ve Raman gibi spektroskopik teknikleri kullanılarak yapıldı. Partikül büyüklüğü dağılımlarını, atomik kafes saçaklarını ve Pt-Co@rGO nanopartiküllerin morfolojisini tespit etmek için TEM/HRTEM kullanılmıştır. TEM / HRTEM görüntüleri, partiküllerin çoğunun küresel olduğunu ve Şekil 5.1.a'da görüldüğü üzere hazırlanan nanopartikülde hiçbir kümeleşme tespit edilmediğini gösterdi. Genel olarak hazırlanan nanopartiküller, rGO yüzeyi üzerinde monodispers bir şekilde dağılım gösterdi. HRTEM görüntüsünden hesaplanan 0.22 nm' lik atomik kafes saçağı, literatürdeki nominal Pt değeri (0,23 nm) ile karşılaştırıldığında biraz daha küçük olması alaşım oluşumunu doğruladı. Ayrıca, Şekil 5.1.1.b' den görüldüğü üzere ortalama parçacık büyüklüğü  $3.91 \pm 0.44$  nm olarak belirlendi. Ayrıca, TEM görüntüsü hem Pt hem de Co' nun, Şekil 5.1.a' daki yeşil çizgi boyunca alaşım oluşumunu onaylayan hazırlanan nanopartikülde Pt-Co' nun bir arada bulunduğunu doğruladı (Santasalo vd., 2009; Schmidt vd., 2001; Şen and Gökağaç, 2007; Sulaiman vd., 2017).



**Şekil 5.1.** (a) Pt-Co@rGO NP' lerin TEM ve HRTEM görüntüsü (b) parçacık boyutu histogramı (c) EELS görüntüsü.

XRD karakterizasyon tekniği Pt-Co@rGO nanopartiküllerin kristal formunu belirlemede kullanıldı. Pt-Co@rGO NP' lerine ait XRD şablonu, Şekil 5.2.a'da gösterilmiştir. Yaklaşık  $2\theta = 40.09^\circ$ ,  $46.44^\circ$ ,  $67.92^\circ$  ve  $81.76^\circ$ 'deki kırınım tepe noktaları, yüzey merkezli kübik (fcc) kristal çerçevenin PtCo (111), (200), (220) ve (311) düzlemlerinden kaynaklanmaktadır.  $2\theta = 24.50^\circ$  lik kırınım zirveleri, rGO ya karşılık gelmektedir. Hazırlanan nanopartikül için tüm kırınım tepeleri, Co' nun Pt kafesine yerleştirilmesinden dolayı kafes

büzülmesini sebep olmakta bu ise  $2\theta$  değerlerine kaydığını açıkça gösterilmiştir. Bu durum ayrıca hazırlanan nanopartiküllerde alaşım oluşumunu da doğrulamıştır. Ayrıca, metal nanoparçacıkların kafes parametresi ( $\alpha_{Pt}$ ) değeri ve ortalama kristal parçacık boyutu  $3.77 \pm 0.71$  nm (1) aşağıdaki denklem ile hesaplanmıştır (Şen vd., 2018; Sert vd., 2016). Saf Pt için 3.923 Å'ye çok yakın olan 3.910 Å olduğu belirlenmiştir (Lindahl vd., 2017; Şen vd., 2018) (2);

$$\sin \theta = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2a} \quad (\text{kübik yapı için}) \quad (5.1)$$

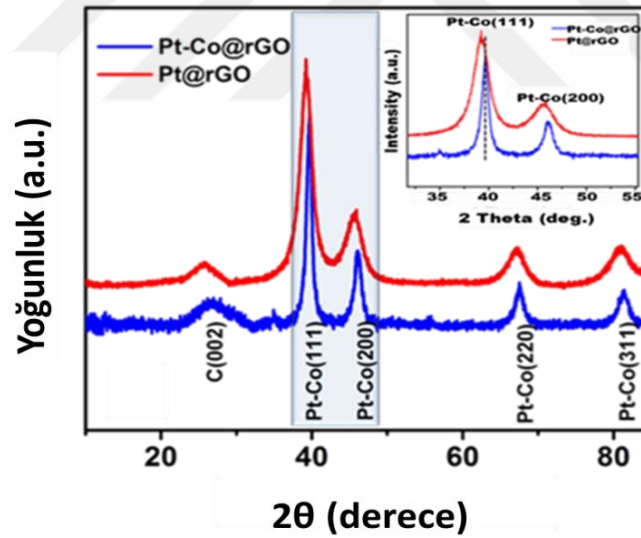
$$d(\text{\AA}) = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5.2)$$

k: bir katsayı (0,9),

$\lambda$ : X ışınının dalga boyu (1,54056 Å),

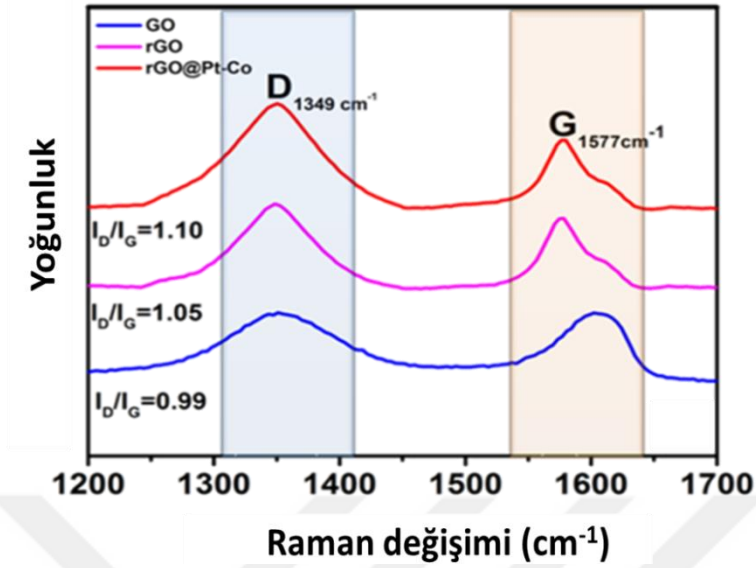
$\beta$ : maksimum kırılma tepe noktasının yarısı,

$\theta$ : tepe maksimum noktasındaki açıdır (rad).



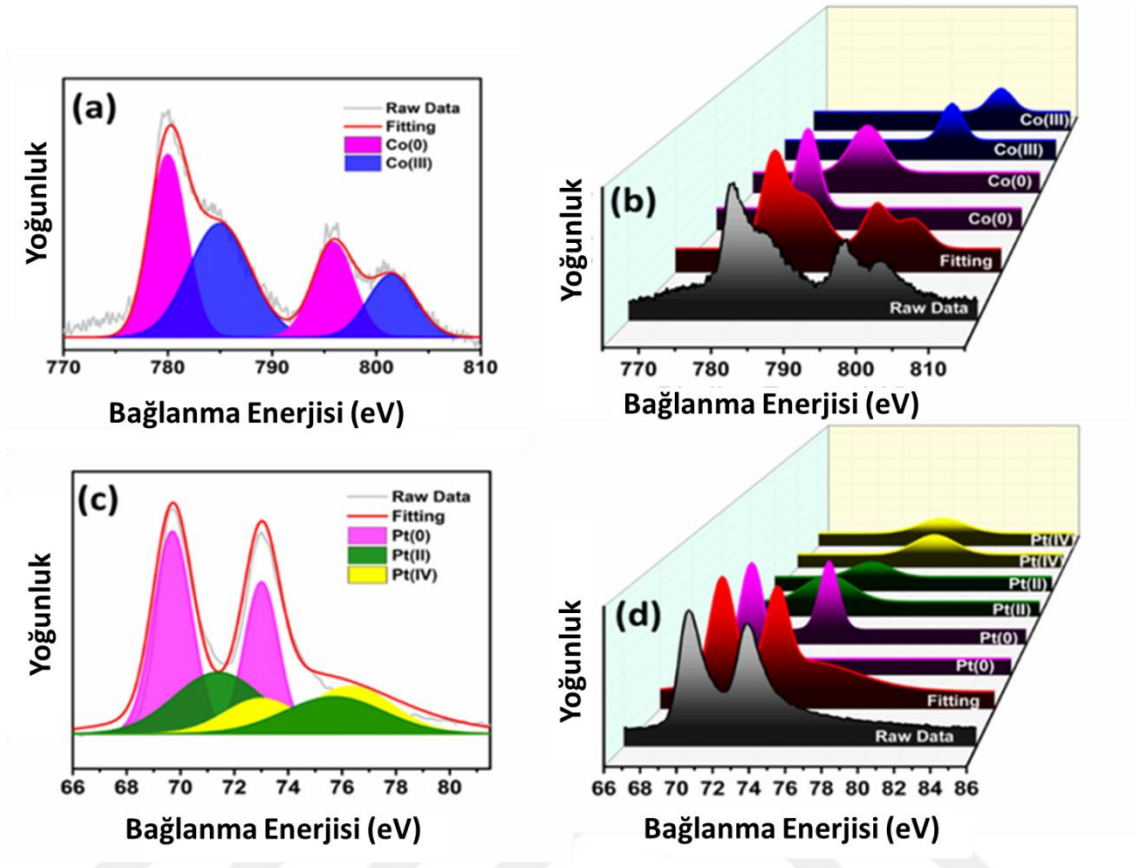
Şekil 5.2. Pt-Co@rGO nanopartikülün XRD görüntüsü.

Raman spektroskopisi, karbon türevli malzemelerde normal ve düzensiz karbon yapısını ayırt etmek için kullanılan bir tekniktir. GO, rGO ve Pt-Co@rGO' nun raman spektrumunda güçlü bir G ve D bandı göstermektedir. D bandının ortaya çıkışı, oksidasyondan kaynaklanan GO kusurlarının varlığını göstermektedir. GO, rGO ve Pt-Co@rGO NP'leri için ID / IG oranları sırası ile 0.99, 1.05 ve 1.10 olarak bulunmuştur. Artan ID / IG oranları ise grafen oksit yüzeyinin işlevselliğini açıkça göstermektedir.



Şekil 5.3. GO, rGO ve Pt-Co @ rGO nanopartiküllerinin Raman spektrumu.

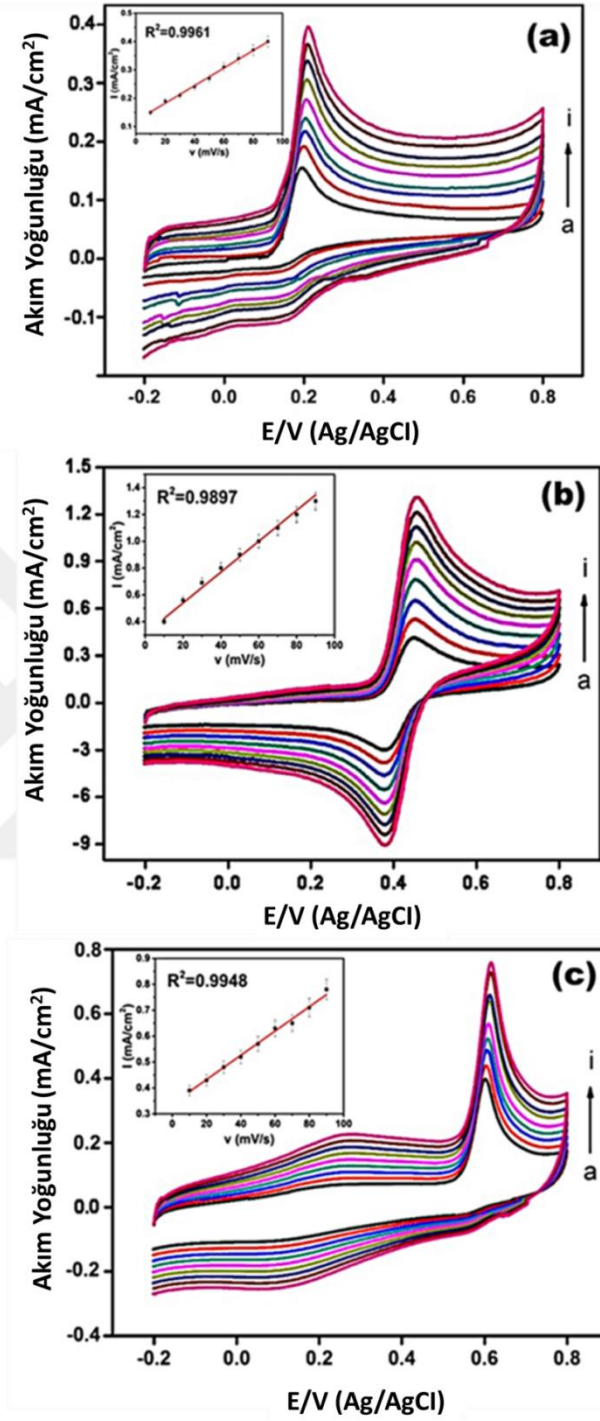
Hazırlanan Pt-Co@rGO nanopartiküllerinde Pt-Co elementlerinin oksidasyon durumları ve kimyasal bileşimleri XPS ile incelenmiştir. Co-2p bölgeleri ve Pt-4f spektrumları Gauss-Lorentzian fonksiyonları kullanılarak analiz edildi. Türlerin yoğunluğunun değerlendirilmesi, Shirley şeklindeki arka planın düzeltilmesi ve çıkarılmasından sonra her tepe noktasının integrasyonu yardımıyla alındı. XPS spektrumunda, doğru bağlanma enerjileri, 284.6 eV' de C 1s zirvesine referans ile bulundu. XPS spektrumu hazırlanan bileşiğin yüzeyinin çoğunlukla metalik olduğunu belirtti (Şekil 5.1.4.). Deneysel bağlanma enerjileri, literatürdekilerle karşılaştırıldı. Co bağlanma enerjisi için, 2p<sub>3/2</sub> tepe noktasının düşük enerjiye değiştirilmesi, Pt ile alaşımlanmasını göstermiştir (Biesinger vd., 2009; Şen ve Gökagaç, 2007). Sonuçlar, nanopartiküllerin hazırlanışı sırasında, Pt (0) ve Co (0)' un çoğunlukla oksijen içeren bileşiklerin aksine Pt-Co@rGO' da elementler olarak mevcut olduğunu gösterdi. Pt ve Co' nun yüksek oksidasyon durumunun, Şekil 5.4'te gösterilmesinin nedeni, hazırlama işlemi sırasında çevresel oksijenin kimyasal oksidasyonu veya yüzey oksidasyonu olabilir. Pt-4f' nin duyarlılık faktörü Co-2p'den 3-4 kat daha büyük olduğundan, Pt' nin zirve bölgesi Co' dan büyüktür.



**Şekil 5.4.** (a) Co 2p XPS spektrumunun 2D görünümü (b) Co 2p XPS spektrumunun 3D görünümü (c) Pt 4f XPS spektrumunun 2D görünümü (d) Pt 4f XPS spektrumunun 3D görünümü.

## 5.2. Tarama Hızını Doğrulama

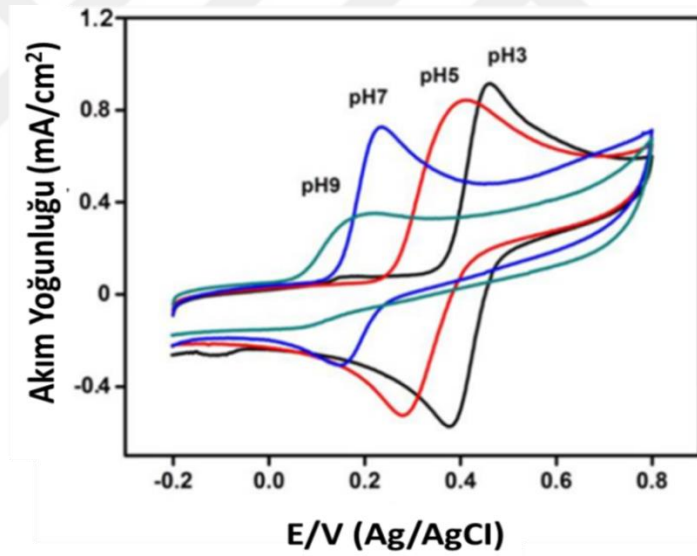
Hazırlanan nanopartiküllerin tüm karakterizasyonlarından sonra, AA, DA, ÜA' in tayini için bimetalik Pt-Co nanoparçacıkların ve indirgenmiş grafen oksit (Pt-Co@rGO) bazlı biyosensörün bileşimi denenmiştir. Bu amaçla, ilk önce, ölçümler için tarama oranının etkisi araştırılmıştır. Şekil 5.5 (A) - (C), AA, DA, ÜA' in farklı tarama hızlarında oksidasyon piklerini göstermektedir. Bu şekillerde gösterildiği gibi, tepe noktaları doğrudan artan tarama hızı ile doğru orantılı olarak artış göstermiştir. Reaksiyonun tamamlanması difüzyon kontrollü bir işlem olduğu için, oksidasyon pik potansiyellerinin kademeli olarak pozitif değerlere kaymadığı gösterilmiştir. Bu durum, modifiye elektrodun redoks bölgeleri ve küçük fizyolojik olarak ilgili moleküller arasındaki reaksiyonda kinetik bir limite sahip olduğunu göstermektedir. Özet olarak, AA, DA, ÜA reaksiyonları, Pt-Co@rGO GCE yardımı ile difüzyon kontrollü işlemlerdir.



**Şekil 5.5.** Pt-Co@rGO GCE' de ( $4 \times 10^{-3}$  M) sırasıyla AA (a), DA (b) ve ÜA (c) için döngüsel voltamogramlarının çeşitli tarama oranları (10 ila 90  $\text{mV s}^{-1}$ ).

### 5.3. pH' ın Elektrokimyasal Tepkilere Karşı Etkisi

Kesin ve seçici sonuçlar elde etmek için deneysel parametreleri optimize etmek çok önemlidir. pH' ın CV cevaplarının ayırt edilmesi üzerindeki etkisi, Pt-Co@rGO GCE' nin yardımıyla  $2.5 \times 10^{-3}$  M DA' da 3.0 ila 9.0 arasında değişen fosfat tampon ortamlarında incelenmiştir. Şekil 5.6' da DA' nın anodik ve katodik pik yoğunluğunun negatif olarak değiştiği ve pH arttıkça anodik ve katodik tepe akım yoğunluğunun azaldığı gösterilmiştir (poli-DOPA oluşumu). pH' a karşı mevcut yoğunlukların grafiği 3.0 ila 9.0 pH aralığında doğrusal idi. Bu rakamlar ayrıca elektrokatalitik oksidasyondaki elektron ve protonlarının eşit miktarlarda belirlendiğini gösterir. Özet olarak, bu şekillerde DA' nın anodik pik akımındaki pH' ın etkisi araştırılmış ve DA için pH=3' te bir maksimum anodik akım tepkisi elde edilmiştir. AA-DA-ÜA' nın aynı anda belirlenmesini sağlamak amacıyla daha ileri çalışmalar için pH 3.0' da optimum bir pH değeri olarak sabitlendi. Bundan sonra ki tüm deneysel çalışmalarda pH 3' te çalışıldı.

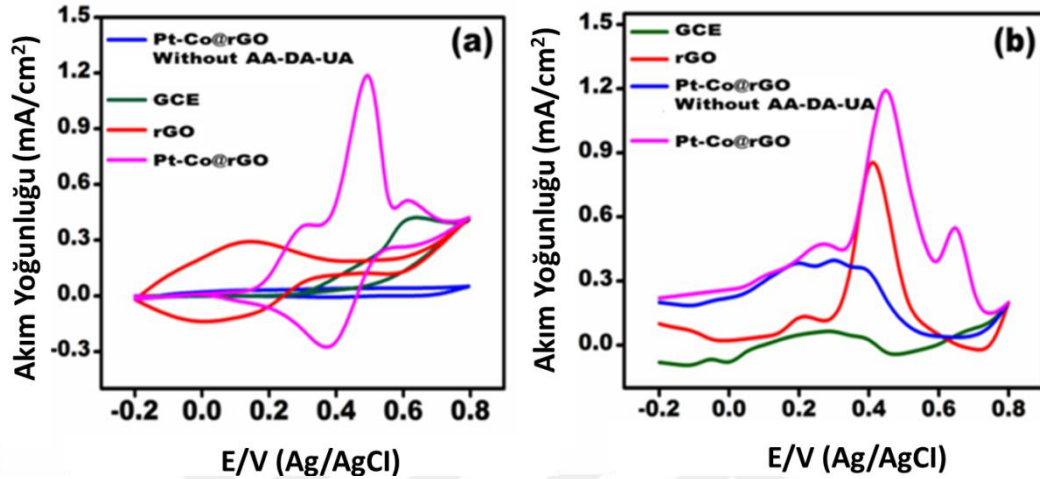


**Şekil 5.6.** Farklı pH'larda (3.0, 5.0, 7.0 ve 9.0) DA ( $2.5 \times 10^{-3}$  M) ilave edildikten sonra Pt-Co@rGO GCE' nin anodik akımı.

### 5.4. AA, DA ve ÜA' nın modifiye elektrotlarda elektrokimyasal davranışı

AA, DA ve ÜA için Pt-Co@rGO NP' leri ile modifiye edilmiş elektrotların elektrokimyasal davranışını incelemek için hem DPV hem de CV ölçümleri alındı. Modifiye edilmiş elektrotların (çıplak GCE, rGO, Pt-Co @ rGO) CV ve DPV verileri, 0.1 M PBS' de AA, DA ve ÜA' nın aynı anda belirlenmesi için kullanıldı. Örtüşen oksidasyon tepe noktaları, Şekil 5.4.1. a' da CV tekniği ile gösterildiği gibi elde edildi. Pt-Co@rGO' daki analitlerin DPV

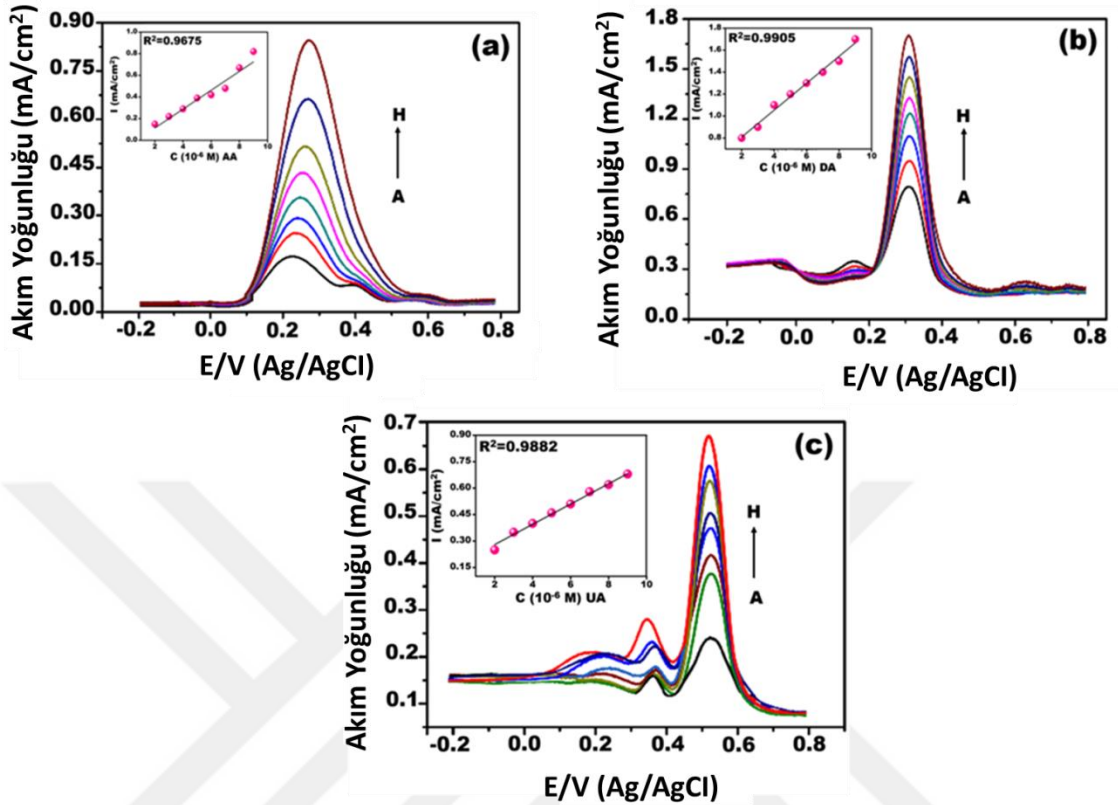
grafikleri rGO / GCE' dekilere benzer olmasına rağmen, tepe akımları önemli ölçüde artmıştır (Şekil 5.7. b). Modifiye edilmiş elektrodun AA, DA ve ÜA için duyarlılığı elde edilen verilere göre belirlenmiştir.



Şekil 5.7. (a) AA-DA-ÜA aynı anda belirlenmesi için Pt-Co@rGO modifiye edilmiş elektrotların CV sonuçları ve (b) DPV sonuçları (her biri  $4 \times 10^{-3}$  M, tarama hızı  $50 \text{ mV s}^{-1}$ ) (-0.20 ila +0.80 V, pH 3.0, 0.1 M PBS).

### 5.5. AA, DA ve ÜA' nın Pt-Co@rGO ile Bireysel ve Eş Zamanlı Tespiti

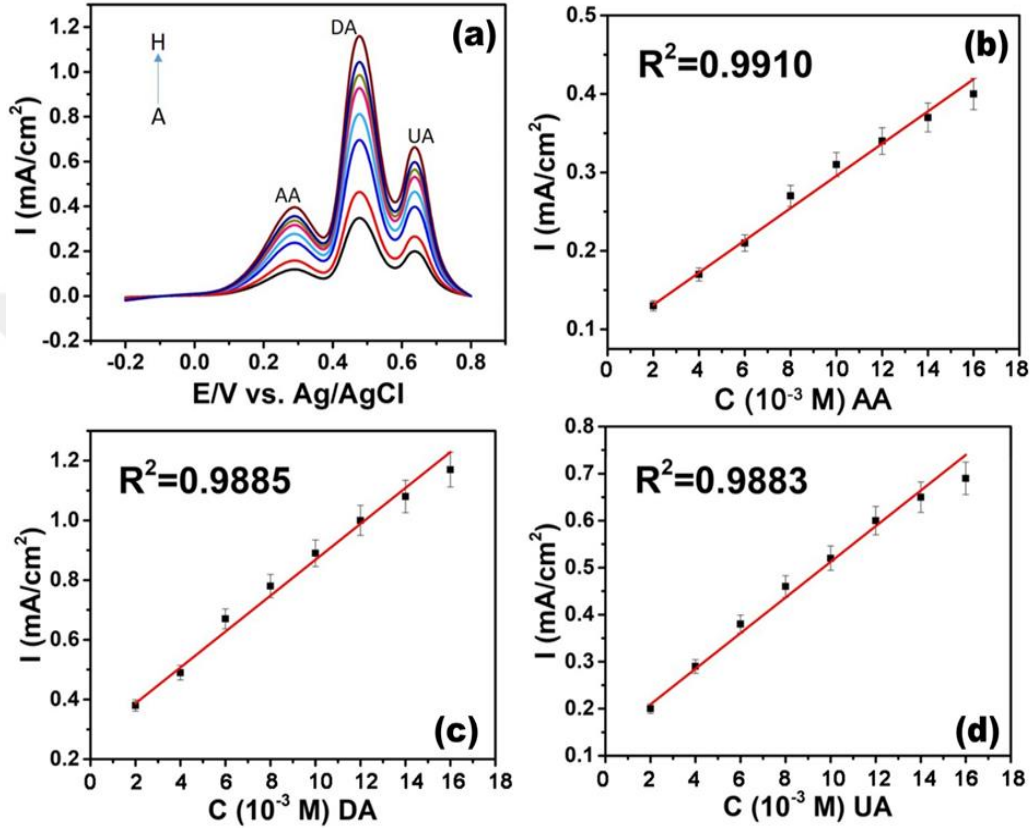
Fosfat tamponunda optimum koşullar altında AA-DA-ÜA' nın tespiti, -0.20 ila 0.80 V aralığında DPV tekniği ile gerçekleştirildi. Deney sırasında, diğer iki analitin konsantrasyonu sabit tutuldu ancak hedef analit konsantrasyonu artırılarak değiştirildi. Şekil 5.8. (a) - (c) 'de, iki analitin diğer konsantrasyonları sabit olduğu zaman, oksidasyon tepe akım yoğunluğunun artan miktarda hedef analit ile arttığı gözlenmiştir. Deneysel Pt-Co@rGO GC elektrotları üzerindeki fonksiyonel grupların, küçük partikül boyutunun ve daha yüksek aktif yüzey alanlarının varlığı, pik potansiyellerini artırmış ve AA, DA ve ÜA için iyi tanımlanmış oksidatif tepelere izin vermiştir.



**Şekil 5.8.** (a)  $1 \times 10^{-3}$  M UA ve  $1 \times 10^{-3}$  M DA varlığında (a) AA için Pt-Co@GO'nun DPV profilleri;  $1 \times 10^{-3}$  M AA mevcudiyetinde  $2 \times 10^{-3}$ ,  $3 \times 10^{-3}$ ,  $4 \times 10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-3}$ ,  $6 \times 10^{-3}$ ,  $7 \times 10^{-3}$ ,  $8 \times 10^{-3}$  ve  $9 \times 10^{-3}$  M (A'dan H'ye) (b) DA ve farklı konsantrasyonlarda  $1 \times 10^{-3}$  M UA:  $2 \times 10^{-3}$ ,  $2.5 \times 10^{-3}$ ,  $3 \times 10^{-3}$ ,  $3.5 \times 10^{-3}$ ,  $4 \times 10^{-3}$ ,  $4.5 \times 10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-3}$  ve  $5.5 \times 10^{-3}$  M (A'dan H'ye), uygun ayar çizimi. (c) UA,  $1 \times 10^{-3}$  M DA ve  $1 \times 10^{-3}$  M AA:  $1 \times 10^{-3}$ ,  $2 \times 10^{-3}$ ,  $3 \times 10^{-3}$ ,  $4 \times 10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-3}$ ,  $5.5 \times 10^{-3}$ ,  $6 \times 10^{-3}$  ve  $7 \times 10^{-3}$  M varlığında (A ila H).

Deney sırasında, üç analitin de konsantrasyonu değiştirildi (Şekil 5.9. a) ve AA-DA-ÜA'nın eş zamanlı olarak tespitinde çok iyi pik potansiyelleri elde edildi. Şekil 5.9. (b) ile (d), Pt-Co@rGO'nun DPV profilleri, farklı konsantrasyonlarda AA, DA, ÜA ve ilgili kalibrasyon grafikleri gösterilmektedir. Bu rakamlar kullanılarak, her analit için Pt-Co@rGO GCE'nin lineer aralığı ve tespit sınırı hesaplandı ve Çizelge 1' de gösterildi. Pt-Co@rGO'nun doğrusal aralığı AA, DA ve ÜA için sırasıyla 170-200; 35-1500 ve 5-800  $\mu\text{M}$ ' dir. Dahası, hazırlanan biyosensörün tespit limiti AA, DA ve ÜA için 0.345; 0.051; 0.172  $\mu\text{M}$  idi. Çizelge 1 yakın zamanda bildirilen elektrokimyasal sensörlerin AA-DA-ÜA'nın aynı anda tespiti için karşılaştırmasını vermektedir. Çizelge 1' de gösterildiği gibi, Pt-Co@rGO biyosensörü kullanılarak AA-DA-ÜA'nın tespiti konusunda üstün hassasiyet ve verimlilik elde edildiğini göstermektedir. Bu arada, hazırlanan nanopartikülün stabilitesi ve dayanıklılığı denenmiştir. Bu amaçla, hazırlanan elektrot haftalarca tutuldu ve aynı koşullarda denendi ve modifiye edilmiş

elektrodun AA-DA-ÜA için çok iyi hassasiyetle sabit kaldığı gösterilmiştir. AA, DA ve ÜA' nın aynı anda tespitinde ki nicel analizlerin karşılaştırılması aşağıdaki çizelgede gözlenebilir (LOD) ve tayin sınırları (LOQ) ile belirtilmiştir.



**Şekil 5.9.** (a) Farklı konsantrasyonlarda AA, DA, ÜA (A-H) içeren, 0.1 M PBS tamponu (pH 3.0) içindeki Pt-Co@rGO' nun DPV profilleri. Aşağıdan yukarıya doğru konsantrasyonlar AA için  $2 \times 10^{-3}$  -  $9 \times 10^{-3}$  M, DA için  $2 \times 10^{-3}$  -  $5 \times 10^{-3}$  M ve ÜA için  $1 \times 10^{-3}$  -  $7 \times 10^{-3}$  M' dir. (b-d) sırasıyla AA, DA ve UA için ilgili kalibrasyon grafikleri.

**Çizelge 5.1.** AA-DA-ÜA' nın aynı anda tespiti için literatürdeki bildirilen diğer elektrokimyasal sensörler ile karşılaştırmalı verileri.

| Electrode                                               | Linear range (10-6M) |             |             | Detection Limit (10-6M) |           |          | References                      |
|---------------------------------------------------------|----------------------|-------------|-------------|-------------------------|-----------|----------|---------------------------------|
|                                                         | AA                   | DA          | UA          | AA                      | DA        | UA       |                                 |
| Pt/RGO                                                  | -                    | 10-170      | 10-130      | -                       | 0.25      | 0.45     | (Xu vd., 2014)                  |
| e-FGPE                                                  | 20-400               | 0.5-35      | 0.5-35      | 2                       | 0.01      | 0.02     | (Caia vd., 2014)                |
| GEF/CFE                                                 | 45.4-1483.2          | 0.7-45.21   | 3.78-183.87 | 24.7                    | 0.5       | 2        | (Du vd., 2014)                  |
| CTABGO/MWNT                                             | 5-300                | 5-500       | 3.0-60      | 1.0                     | 1.5       | 1.0      | (Yang ve Li, 2014)              |
| PI <sub>mox</sub> -GO                                   | 75-2275              | 12-278      | 3.6-249.6   | 18                      | 0.63      | 0.59     | (Liu vd., 2014)                 |
| IL-G/GCE                                                | -                    | 5-275       | 1-400       | -                       | 0.812     | 0.513    | (Wang vd., 2014)                |
| RGO                                                     | -                    | -           | 0.1-10      | -                       | -         | 0.05     | (Zhang ve Yin, 2014)            |
| (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -NH <sub>2</sub> )@(GS) | 5-1600               | 0.2-38      | 1.0-850     | 0.074                   | 0.126     | 0.056    | (Wu vd., 2014)                  |
| SDS-MWCNTs/GCE                                          | 400-3500             | 0.8-80      | 4-30        | 3                       | 0.01      | 0.04     | (Zhang vd., 2014)               |
| PdNPs/GR/CS/GC E                                        | 100-4000             | 0.5-200     | 0.5-200     | 20                      | 0.1       | 0.17     | (Wang vd., 2013)                |
| PEDOT-modified Ni/Si MCP                                | 20-1400              | 12-48       | 36-216      | 10                      | 1.5       | 2.7      | (Yu vd., 2013)                  |
| Methoxypolyethylene glycols/GCE                         | -                    | 1-140       | -           | -                       | 0.0468    | -        | (Wu vd., 2013)                  |
| CPE/GNS                                                 | -                    | 2-1000      | -           | -                       | 0.85      | -        | (Bagherzadeh and Heydari, 2013) |
| TNCs1-GCE                                               | 80-1400              | 0.4-60      | 10-70       | 14±0.56                 | 0.28±0.02 | 1.6±0.05 | (Zhou vd., 2013)                |
| P-4-ABA/GCE                                             | 20-800               | 5.0-100     | 1.0-80      | 5.0                     | 1.0       | 0.5      | (Zheng vd., 2013)               |
| BPPG/MWCNT/H                                            | 40-280               | 0.01-0.07   | 2-14        | 1.94                    | 0.003     | 0.1      | (Oliveira vd., 2013)            |
| SGN/NiPcn                                               | 25-1050              | 0.25-10     | 5.0-175     | 0.12                    | 0.08      | 0.22     | (Barros vd., 2013)              |
| N-PCNPs                                                 | 80-2000              | 0.5-30      | 4-50        | 0.74                    | 0.01      | 0.02     | (Gai vd., 2013)                 |
| Nano-Cu-PSAIII/GCE                                      | 0.30-730             | 0.02-65     | 0.25-107    | 0.15                    | 0.01      | 0.10     | (Zhang vd., 2013)               |
| Modified GCE                                            | 25-300               | 3-300       | 5-70        | 23.38                   | 2.67      | 4.70     | (Temocin, 2013)                 |
| DpAu/PTCA-                                              | 20-700               | 2-402       | 0.40-252    | 6.40                    | 0.67      | 0.12     | (Zhang vd., 2013)               |
| Graphene modified                                       | -                    | 2.5-100     | -           | -                       | 0.5       | -        | (Ma vd., 2012)                  |
| PPy-RGO                                                 | -                    | 0.06-8      | -           | -                       | 0.006     | -        | (Qian vd., 2013)                |
| PVP/Graphene                                            | -                    | 0.0005-1130 | -           | -                       | 0.002     | -        | (Liu vd., 2012)                 |
| N-CNRs                                                  | -                    | 0.008-15    | -           | -                       | 0.009     | -        | (Yuan vd., 2012)                |
| Graphene                                                | -                    | -           | 2-120       | -                       | -         | 0.6      | (Chao vd., 2012)                |
| Pt-Co@rGO/GCE                                           | 170-2000             | 35-1500     | 5-800       | 0.345                   | 0.051     | 0.172    | Bu çalışma                      |

## 6. SONUÇ

Alzheimer, Parkinson ve Şizofreni gibi nörodejeneratif hastalıkların erken teşhisi için AA, DA ve ÜA konsantrasyonu tayini her geçen gün önem kazanmaktadır. Biyoaktif olan bu bileşiklerin tespitinde yaygın olarak kullanılan yöntem elektrokimyasal yöntemlerdir. Son yıllarda elektrokimyasal yöntemlere dayalı biyosensörleri, sürekli olarak geliştirmeye yönelik çalışmalar sürdürülmektedir. Bu biyoaktif bileşiklerin düşük tayin sınırında analizlerine olanak sağlayan daha güvenilir, duyarlı ve etkili biyosensörlerin tasarlanmasına, geliştirilmesine yönelik çalışmalar halen günümüzde ilgi çekici konular arasındadır. Bu yüzden olağanüstü performans gösteren biyosensörlerin geliştirilmesinde, elektrodun modifiyesinde kullanılacak olan nanomalzeme seçimi oldukça önemlidir. AA, DA ve ÜA' in aynı anda ve ayrı ayrı tespitine yönelik, nanomalzemelere dayalı elektrodun geliştirildiği çalışmamızda destekleyici olarak indirgenmiş grafen oksit kullanılmıştır. Pt-Co@rGO ile modifiye edilmiş biyosensörlerin AA-DA-ÜA tespitine yönelik elektrokimyasal ölçüm sonuçları incelenmiştir. Pt-Co@rGO modifiyeli biyosensörlerin karakterizasyonları TEM-HRTEM, XPS, XRD ve raman tekniği kullanılarak, elektrokimyasal karakterizasyonu ise CV, DPV tekniği kullanılarak analiz edilmiştir. AA-DA-ÜA tespiti için Pt-Co@rGO NP' lerine dayalı biyosensör geliştirilmesi kapsamında tüm deneysel çalışma koşulları optimize edilmiştir. Pt-Co@rGO modifiyeli biyosensör, AA-DA-ÜA tespiti için elektrokimyasal tayinin basit, ucuz, duyarlı, tekrarlanabilir ve hızlı şekilde yapılabilmesini mümkün kılmaktadır. Literatürdeki diğer biyosensörler ile bir kıyaslama yapmak için, Pt-Co@rGO biyosensörünün, gelişmiş sensör hassasiyeti, doğrusal kalibrasyon aralığı, tespit sınırı gibi özellikleri incelenmiştir. Geliştirilen Pt-Co@rGO biyosensörü, nispeten daha iyi bir tespit limiti gösterdi. Çizelge 1' de gösterildiği gibi, Pt-Co@rGO biyosensörü diğer biyosensörlere kıyasla daha geniş bir lineer tespit aralığına sahipti. Hazırlanan Pt-Co@rGO nanopartiküllerin mükemmel elektro-algılama aktivitesi, AA-DA-ÜA aynı anda belirlenmesini mümkün kılmıştır (sırasıyla LOD = 0.345  $\mu$ M, 0.051  $\mu$ M, 0.172  $\mu$ M). Ayrıca, geliştirilmiş Pt-Co@rGO biyosensörü daha iyi hassasiyet, seçicilik ve duyarlılığa sahipti. Pt-Co@rGO GCE' nin bir başka avantajı, on haftadan fazla bir süre oda koşullarında tutulduğu halde bile büyük bir kararlılık gösterdiği için stabildir. Sonuç olarak bu çalışmada fazla ön hazırlık işlemi gerektirmeden kolay kullanımı mümkün kılması, basit, maliyeti düşük, hızlı ve duyarlı yeni bir çalışma yüzeyi elde edilmiştir. Farklı tekniklerin bir arada kullanılmasına imkân sağlaması ve hazırlanan Pt-Co@rGO nanopartikülün yüzeye iyi modifikasyonu sayesinde AA-DA-ÜA' nın ayrı ayrı ve aynı anda belirlenmesinde gelecekteki yeni çalışmalara fayda sağlayacağı düşünülmektedir. Üretilen Pt-Co@rGO biyosensörü düşük konsantrasyonda analiti algılar dahası yüksek düzeyde duyarlılığa ve özgüllüğe sahiptir.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Aiken, J. D., Finke, R. G. (1999). A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 145, 1-44.
- Ali, S. R., Ma, Y., Parajuli, R.R., Balogun, Y., Lai, W.Y.-C., He, H., (2007). A nonoxidative sensor based on a self-doped polyaniline/carbon nanotube composite for sensitive and selective detection of the neurotransmitter dopamine. *Analytical Chemistry*, 79, 2583–2587.
- Allison R.R, Mota H. C, Bagnato V.S, Sibata C.H. (2008). Bio-nanotechnology and photodynamic therapy--state of the art review. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*, 5(1), 19-28.
- Alwarappan, S., Erdem, A., Liu, C., Zhong Li, C., (2009). Probing the Electrochemical Properties of Graphene Nanosheets for Biosensing Applications. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113, 8853-8857.
- Andrade, J. D., (1985). X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). *Springer*, 105-195.
- Bagherzadeh, M. ve Heydari, M., (2013). Electrochemical detection of dopamine based on pre-concentration by graphene nanosheets. *Analyst*, 138, 6044-6051.
- Barros, S. B. A., Rahim, A., Tanaka, A. A., Arenas, L.T., Landers, R., Gushikem, Y., (2013). In situ immobilization of nickel(II) phthalocyanine on mesoporous SiO<sub>2</sub>/C carbon ceramic matrices prepared by the sol–gel method: Use in the simultaneous voltammetric determination of ascorbic acid and dopamine. *Electrochimica Acta*, 87, 140-147.
- Bart, A. J., Faulkner, L. R., (2001). *Electrochemical methods-Fundamentals and Applications*, Second Edition. Published by Wiley and Sons, Inc, USA, 833.
- Bersier, B. M., (1987). “Do Polarography and Voltammetry Deserve Wider Recognition in Official and Recommended Methods?.” *Analytical Proceedings*, 24, 44.
- Biesinger, M. C., Payne, B. P., Lau, L. W. M., Gerson, A., Smart, R. S. C., (2009). X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems. *Surface and Interface Analysis*, 41, 324–332.
- Bonaccorso, F., Sun, Z., Hasan, T., Ferrari, A. C., (2010). Graphene photonics and optoelectronics. *Nature Photonics*, 4, 611-622.
- Borman, S. A., Osteryoung, R. A., Osteryoung J. G. ve O'Dea, J.J. (1982). Analytical Chemistry, Pulse Voltammetry - Today and Tomorrow. Pittsburgh Conference, 54, 698A.
- Caia, W., Laia, T., Dub, 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*, 193, 492-500.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Chao, M., Ma, X., Li, X., (2012). Graphene-Modified Electrode for the Selective Determination of Uric Acid Under Coexistence of Dopamine and Ascorbic Acid. *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 2201-2213.
- Chen, L.-X., Zheng, J.-N., Wang A.-J., Wu, L.-J., Chen, J.-R., Feng, J.-J., (2015). Facile synthesis of porous bimetallic alloyed pdag nanoflowers supported on reduced graphene oxide for simultaneous detection of ascorbic acid, dopamine, and uric acid. *Analyst*, 140, 3183–3192.
- Chen, H. Q., Muller, M. B., Gilmore, K. J., Wallace, G. G., Li, D. (2008). “Mechanically Strong, Electrically Conductive, and Biocompatible Graphene Paper.” *Advanced Materials*, 20, 3557-3561.
- Choi, B. G., Park, H. S., Park, T. J., Yang, M. H., Kim, J. S., Jang, S. Y., Heo, N. S., Lee, S. Y., Kong, J., Hong, W. H., (2010). Solution Chemistry of Self-Assembled Graphene Nanohybrids for High-Performance Flexible Biosensors. *ACS Nano*, 4, 2910-2918.
- Clark, Jr. L. C., Lyons, C., (1962). Electrode systems for continuous monitoring in cardiovascular surgery. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 105, 20-45.
- Coulet, P. R. (1991). *Biosensor Principles and Applications*. L. J. C. Blum, ed. New York, NY: Marcel Dekker.
- Da Silva, R. P., Lima, A. W. O., Serrano, S. H., (2008). Simultaneous voltammetric detection of ascorbic acid, dopamine and uric acid using a pyrolytic graphite electrode modified into dopamine solution. *Analytica Chimica Acta*, 612, 89–98.
- Du, J., Yue, R., Ren, F., Yao, Z., Jiang, F., Yang, P., Du, Y., (2014). Novel graphene flowers modified carbon fibers for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid. *Biosensors and Bioelectronics*, 53, 220-224.
- Erdoğan, G., (1995). Bazı Biyokimyasal Moleküllerin İletken Polimer Elektrotlardaki Voltametrik Davranışlarının İncelenmesi. Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya, 89s.
- Ferin, R., Pavão, M. L., Baptista, J., (2013). Rapid, sensitive and simultaneous determination of ascorbic and uric acids in human plasma by ion-exclusion HPLC-UV. *Clinical Biochemistry*, 46, 665.
- Ferrari, A., (2002). Determination of bonding in diamond-like carbon by Raman spectroscopy. *Diamond and Related Materials*, 11, 1053-1061.
- Gai, P., Zhang, H., Zhang, Y., Liu, W., Zhu, G., Zhang, X., Chen, J., (2013). Simultaneous electrochemical detection of ascorbic acid, dopamine and uric acid based on nitrogen doped porous carbon nanopolyhedra. *Journal of Materials Chemistry B*, 1, 2742-2749.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

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.

Ghoreishi, S. M., Behpour, M., Fard, M. H. M., (2012). Electrochemical methods for simultaneous determination of trace amounts of dopamine and uric acid using a carbon paste electrode incorporated with multi-wall carbon nanotubes and modified with  $\alpha$ -cyclodextrine. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16, 179-189.

Gontijo, L., Machado, R., Miola, E., Casteletti, L., Nascente, P., (2004). Characterization of plasma-nitrided iron by XRD, SEM and XPS. *Surface and Coatings Technology*, 183, 10-17.

Gosser, D. K., (1993). *Cyclic Voltammetry: Simulation & Analysis of Reaction Mechanisms*. New York: VCH Publishers.

Green, T. A. ve Roy, S., (2006). “Speciation Analysis of Au(I) Electroplating Baths Containing Sulfite and Thiosulfate”. *Journal of the Electrochemical Society*, 153, C 157.

Habibi, B., Jahanbakhshi, M., Pournaghi-Azar, M. H. (2011). Differential pulse voltammetric simultaneous determination of acetaminophen and ascorbic acid using single-walled carbon nanotube-modified carbon-ceramic electrode. *Analytical Biochemistry*, 411, 167–175.

Hammond, J. L., Formisano, N., Estrela, P., Carrara, S., Tkac, J., (2016). Electrochemical Biosensors and Nanobiosensors. *Essays Biochemistry*, 60, 69–80.

Hsu, M. S., Chen, Y.L., Lee, C.Y., Chiu, H.T., (2012). Gold Nanostructures on Flexible Substrates as Electrochemical Dopamine Sensors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4, 5570-5575.

Huang, D.Q., Chen, C., Wu, Y.M., Zhang, H., Sheng, L.Q., Xu, H.J., Liu, Z.D., (2012). The Determination of Dopamine Using Glassy Carbon Electrode Pretreated by a Simple Electrochemical Method. *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 5510-5520.

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.

Karteri, İ., Karataş, Ş., Al-Ghamdi, A. A., Yakuphanoglu, F., (2015). The electrical characteristics of thin film transistors with graphene oxide and organic insulators. *Synthetic Metals*, 199, 241–245.

Kissinger, P.T., Heineman, W.H., (1983). Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 60, 702.

Kong, X., Chen, Q., Lun, Z., (2014). Probing the influence of different oxygenated groups on graphene oxide's catalytic performance. *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 610-613.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Kopin, I., (1985). Catecholamine metabolism: Basic aspects and clinical significance. *Pharmacological Reviews*, 37, 333–364.

Lin, L., Qiu, P., Yang, L., Cao, X., Jin, L., (2006). Determination of dopamine in rat striatum by microdialysis and high-performance liquid chromatography with electrochemical detection on a functionalized multi-wall carbon nanotube electrode. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 384, 1308–1313.

Lindahl, N., Zamburlini, E., Feng, L., Grönbeck, H., Escudero-Escribano, M., Stephens, I.E.L., Chorkendorff, I., Langhammer, C., Wickman, B., (2017). High Specific and Mass Activity for the Oxygen Reduction Reaction for Thin Film Catalysts of Sputtered Pt3Y. *Advanced Materials Interfaces*, 4, 1700311–20.

Liu, X., Zhang, L., Wei, S., Chen, S., Ou, X., Lu, Q., (2014). Overoxidized polyimidazole/graphene oxide copolymer modified electrode for the simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, uric acid, guanine and adenine. *Biosensors and Bioelectronics*, 57, 232-238.

Liu, Q., Zhu, X., Huo, Z., He, X., Liang, Y., Xu, M., (2012). Electrochemical detection of dopamine in the presence of ascorbic acid using PVP/graphene modified electrodes. *Talanta*, 97, 557-562.

Liu, X., Zhua, H., Yang, X., (2014). An electrochemical sensor for dopamine based on poly(o-phenylenediamine) functionalized with electrochemically reduced graphene oxide. *RSC Advances*, 4, 3706-3712.

Lorentz, K., Berndt, W., (1967). A direct colorimetric determination of uric acid in serum and urine with uricase-catalase system. *Analytical Biochemistry*, 18, 58.

Ma, X., Chao, M., Wang, Z., (2012). Electrochemical detection of dopamine in the presence of epinephrine, uric acid and ascorbic acid using a graphene-modified electrode. *Analytical Methods*, 4, 1687-1692.

Michael, J., Sanger, Thomas, J., Greenbowe, (1997). Students Misconceptions in Electrochemistry Regarding Current Flow in Electrolyte Solutions and the Salt Bridge. *Journal of Chemical Education*, 74 (7), 819.

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.

Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I., V., Firsov, A. A., (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306, 666-669.

Oliveira, A. X., Silva, S.M., Leite, F. R. F., Kubota, L. T., Damos, F. S., Luz, R. C. S., (2013). Highly Sensitive and Selective Basal Plane Pyrolytic Graphite Electrode Modified with 1, 4-

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Naphthoquinone/MWCNT for Simultaneous Determination of Dopamine, Ascorbate and Urate. *Electroanalysis*, 25, 723-731.

Parlak, O., Tiwari, A., Turner A.P.F., Tiwari, A., (2013). Template-directed hierarchical self-assembly of graphene based hybrid structure for electrochemical biosensing. *Biosensors Bioelectronics*, 49, 53–62.

Ping, J., Wu, J., Wang, Y., Ying, Y., (2012). Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid using high-performance screen-printed graphene electrode. *Biosensors Bioelectronics*, 34, 70–76.

Ping, J.F., Wang, Y.X., Fan, K., Wu J., Ying, Y.B., (2011). Direct electrochemical reduction of graphene oxide on ionic liquid doped screen-printed electrode and its electrochemical biosensing application. *Biosensor Bioelectronics*, 28, 204-209.

Popa, E., Kubota, Y., Tryk, D.A., Fujishima, A., (2000). Selective voltammetric and amperometric detection of uric acid with oxidized diamond film electrodes. *Analytical Chemistry*, 72, 1724–1727.

Qian, T., Wu, S., Shenab, J., (2013). Facilely prepared polypyrrole-reduced graphite oxide core-shell microspheres with high dispersibility for electrochemical detection of dopamine. *Chemical Communications*, 49, 4610-4612.

Ramanathan, K., Danielsson, B., (2001). Principles and Applications of Thermal Biosensors. *Biosensor Bioelectronics*, 16, 417–423.

Raoof, J.B., Kiani, A., Ojani, R., Valiollahi, R., Rashid-Nadimi, S., (2010). Simultaneous voltammetric determination of ascorbic acid and dopamine at the surface of electrodes modified with self-assembled gold nanoparticle films. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14, 1171–1176.

Roy, S., Soin, N., Bajpai, R., Misra, D.S., McLaughlin J.A., Roy, S.S., (2011). Graphene oxide for electrochemical sensing applications. *Journal of Materials Chemistry*, 21, 14725-14731.

Rustagi, S., Kumar, P., (2013). Advances in Bioresearch Biosensor and It's Application in Food Industry. *Advances in Bioresearch*, 4 (42), 168–170.

Santasalo, A., Vidal-Iglesias, F.J., Solla-Gullón, J., Berná, A., Kallio, T., Feliu, J.M., (2009). Electrooxidation of methanol and 2-propanol mixtures at platinum single crystal electrodes. *Electrochimica Acta*, 54, 6576–6583.

Scheller, F., Schubert, F., (1992). *Biosensors*. Elsevier Science Publishing Company Inc, New York.

Schmidt, T. J., Paulus, U. A., Gasteiger, H. A., Behm, R. J., (2001). The oxygen reduction reaction on a Pt/carbon fuel cell catalyst in the presence of chloride anions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 508, 41–47.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Sebrell, W. H., Harris, S., (Eds.) (1967). *The Vitamins. Chemistry, Physiology, Pathology, Methods*. Volume 1, Academic Press, New York.

Sepeur, S., (2008). *Nanotechnology: Technical Basics and Applications*. Vincentz Network, Hannover, 155-163.

Sert, H., Yıldız, Y., Okay, T.O., Gezer, B., Dasdelen, Z., Sen, B., Sen, F., (2016). Monodisperse Mw-Pt NPs@VC as Highly Efficient and Reusable Adsorbents for Methylene Blue Removal. *Journal of Cluster Science*, 27, 1953–1962.

Shahrokhian, S., Shakib, A. M., Ghalkhani, M., Saberi, R., (2012). Gold Electrode Modified with Self-Assembled Monolayer of Cysteamine-Functionalized MWCNT and Its Application in Simultaneous Determination of Dopamine and Uric Acid. *Electroanalysis*, 24, 425-432.

Sheng, Z. H., Zheng, X. Q., Xu, J. Y., Bao, W. J., Wang, F. B., Xia, X. H., (2012). Electrochemical sensor based on nitrogen doped graphene: simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid. *Biosensors and Bioelectronics*, 34, 125-131.

Shram, N. F., Netchiporouk, L. I., Martelet, C., Jaffrezic-Renault, N., Bonnet, C., Cespuglio, R., (1998). In Vivo Voltammetric Detection of Rat Brain Lactate with Carbon Fiber Microelectrodes Coated with Lactate Oxidase. *Analytical Chemistry*, 70, 2618–2622.

Skoog, D. A., Leary, J. J., (1992). *Principles of Instrumental Analysis*, 4th Edition, Saunders College Publishing, New York, A224.

Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., (1998). “*Principles of Instrumental Analysis*.” Hardcourt Brace & Company, Sea Harbor Drive, part IV. Orlando: Florida, 639-669.

Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., (2004). *Principles of Instrumental Analysis*, Saunders College Publishing, London.

Smith, T. E., Devlin, T. M., (Ed.), (1999). *Text Book of Biochemistry with Clinical Correlations*, Wiley-Liss, New York, 929.

Stadtländer, C., (2007). “Scanning electron microscopy and transmission electron microscopy of mollicutes: challenges and opportunities.” *Modern Research and Educational Topics in Microscopy*, 122–131.

Sulaiman, J. E., Zhu, S., Xing, Z., Chang, Q., Shao, M., (2017). Pt–Ni Octahedra as Electrocatalysts for the Ethanol Electro-Oxidation Reaction. *ACS Catalysis*, 7, 5134–5141.

Sun, W., Zhang, Y., Ju, X., Li, G., Gao, H., Sun, Z. (2012). Electrochemical deoxyribonucleic acid biosensor based on carboxyl functionalized graphene oxide and poly-l-lysine modified electrode for the detection of tlh gene sequence related to vibrio parahaemolyticus. *Analytica Chimica Acta*, 752, 39–44.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Şen, B., Akdere, E. H., Şavk, A., Gültekin, E., Paralı, Ö., Göksu, H., Şen, F., (2018). A Novel Thiocarbamide Functionalized Graphene Oxide Supported Bimetallic Monodisperse Rh-Pt Nanoparticles (RhPt/TC@GO NPs) for Knoevenagel Condensation of Aryl Aldehydes together with Malononitrile. *Applied Catalysis B: Environmental*, 225, 148–153.

Şen, B., Aygün, A., Okay, T.O., Şavk, A., Kartop, R., Şen, F., (2018). Monodisperse Palladium Nanoparticles Assembled on Graphene Oxide with The High Catalytic Activity and Reusability in The Dehydrogenation of Dimethylamine-borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 20176–20182.

Şen, F., Gökağaç, G., (2007). Different Sized Platinum Nanoparticles Supported on Carbon: An XPS Study on These Methanol Oxidation Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111, 5715–5720.

Tang, X., N., Liu, C., Z., Chen, X., R., Deng, Y., Q., Chen, X., H., Shao, J. J., Yang, Q. H., (2019). Graphene aerogel derived by purification-free graphite oxide for high performance supercapacitor electrodes. *Carbon*, 146, 147–154.

Temocin, 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*, 176, 796-802.

Thakur, M. S., Ragavan, K.V., (2013). Biosensors in Food Processing. *Journal of Food Science and Technology*, 50, 625–641.

Tural, H., Gökçel, H. İ., Ertaş, F.N., (2003). “Enstrümental Analiz 1 Elektroanalitik Yöntemler”. Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, İzmir, 132 –144.

Turner, A. P. F., I. Karube, G. S. Wilson. (1987). *Biosensors Fundamentals and Applications*. Oxford, UK: Oxford University Press.

Tothill, I. E., (2001). Biosensors Developments and Potential Applications in The Agricultural Diagnosis Sector. *Computers and Electronics in Agriculture*, 30 (1–3), 205–218.

Towseef, W., Amin, Q. A., Quadir, N., (2013). Role of Biosensors in Agro-Food Technology. *Asian J Home Science*, 8, 347–352.

Velasco-Garcia, M. N., (2009). Optical Biosensors for Probing at The Cellular Level: A Review of Recent Progress and Future Prospects. *Seminars in Cell and Developmental Biology*, 20, 27–33.

Wang, C., Du, J., Wang, H., Zou, C.E., 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.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Wang, C., Yuan, R., Chai, Y., Chen, S., Hu, F., Zhang, M., (2012). Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, uric acid and tryptophan on goldnanoparticles/overoxidized-polyimidazole composite modified glassy carbonelectrode. *Analytica Chimica Acta*, 741, 15–20.

Wang, C., Yuan, R., Chai, Y., Zhang, Y., Hu, F., Zhang, M., (2011). Au-nanoclusters incorporated 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole film modified electrode for the simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, uric acid and nitrite. *Biosensors and Bioelectronics*, 30, 315–319.

Wang, C., Xu, P., Zhuo, K., (2014). Ionic Liquid Functionalized Graphene-Based Electrochemical Biosensor for Simultaneous Determination of Dopamine and Uric Acid in the Presence of Ascorbic Acid. *Electroanalysis*, 26, 191-198.

Wang H., Hao Q., Yang X., Lu L., Wang X. (2010). Effect of graphene oxide on the properties of its composite with polyaniline. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2, 821–828.

Wang, J., (2000). “*Analytical Electrochemistry*. 2nd edition”, John Wiley and Sons. Inc. New York, 72.

Wang, X., Wu, M., Tang, W., Zhu, Y., Wang, L., Wang, Q., He, P., Fang, Y., (2013). Simultaneous electrochemical determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid using a palladium nanoparticle/graphene/chitosan modified electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 695, 10-16.

Wang, Y., Bi, C., (2013). Simultaneous electrochemical determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid using poly (tyrosine)/functionalized multi-walled carbon nanotubes composite film modified electrode. *Journal of Molecular Liquids*, 177, 26-31.

Wang, Z. J., Zhou, X.Z., Zhang, J., Boey F., Zhang, H., (2009). Direct Electrochemical Reduction of Single-Layer Graphene Oxide and Subsequent Functionalization with Glucose Oxidase. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113, 14071-14075.

Wangner, G. ve Guibault, G. G., (eds.) (1994). *Food Biosensor Analysis*. New York, NY: Marcel Dekker.

Wechuysen, B. M., (2004). *In-situ Spectroscopy of Catalysts*. American Scientific Publishers, CA, USA.

Williams, D. B. ve Carter, C.B., (2009). *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. Springer US, 729.

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.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Wu, G., (2012). "An electrochemical ascorbic acid sensor based on palladium nanoparticles supported on graphene oxide". *Analytica Chimica Acta*, 745, 33–37.
- Wu, H., Wang, J., Kang, X., Wang, C., Wang, D., Liu, J., Aksay, I., Lin, Y., (2009). Glucose biosensor based on immobilization of glucose oxidase in platinum nanoparticles/graphene/chitosan nanocomposite film. *Talanta*, 80, 403-406.
- Wu, L., Feng, L., Ren, J., Qu, X. (2012). Electrochemical detection of dopamine using porphyrin-functionalized graphene. *Biosensor Bioelectronics*, 34, 57–62.
- Wu, Y., Cui, L., Liu, Y., Lv, G., Pu, T., Liu, D., He, X., (2013). A dopamine sensor based on a methoxypolyethylene glycol polymer covalently modified glassy carbon electrode. *Analyst*, 138, 1204-1211.
- Xiang, L.-W., Li, J., Lin, J.-M., Li, H.-F., (2014). Determination of gouty arthritis' biomarkers in human urine using reversed-phase high-performance liquid chromatography. *Journal of Pharmaceutical Analysis*, 4, 153–158.
- 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.
- 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*, 193, 166-172.
- Yang, S., Yin, Y., Li, G., Yang, R., Li, J., Qu, L., (2013). Immobilization of gold nanoparticles on multi-wall carbon nanotubes as an enhanced material for selective voltammetric determination of dopamine. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 178, 217–221.
- Yang, Y. J., Li, W., (2014). CTAB functionalized graphene oxide/multiwalled carbon nanotube composite modified electrode for the simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, uric acid and nitrite. *Biosensor Bioelectronics*, 56, 300-306.
- Yin, T., Qin, W., (2013). Trends in Analytical Chemistry Applications of Nanomaterials in Potentiometric Sensors. *Trends in Analytical Chemistry*, 51, 79–86.
- Yu, S., Luo, C., Wang, L., Peng, H., Zhu, Z., (2013). Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-modified Ni/silicon microchannel plate electrode for the simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid. *Analyst*, 138, 1149-1155.
- Yuan, D., Yuan, X., Zhou, S., Zou, W., Zhou, T., (2012). N-Doped carbon nanorods as ultrasensitive electrochemical sensors for the determination of dopamine. *RSC Advances*, 2, 8157-8163.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Zaaba, N. I., Foo, K. L., Hashim, U., Tan, S. J., Liu, W. W., Voon, C. H., (2017). Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence. *Procedia Engineering* 184, 469–477.

Zhang, J., Zhu, Z., Zhu, J., Li, K., Hua, S., (2014). Selective Determination of Dopamine, Ascorbic Acid and Uric Acid at SDS-MWCNTs Modified Glassy Carbon Electrode. *International Journal of Electrochemical Science*, 9, 1264-1272.

Zhang, L., Yuan, W.J., Hou, B.Q., (2013). Nano-Cu/PSA III modified glassy carbon electrode for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 689, 135-141.

Zhang, Y., Xiao, X., Sun, Y., Shi, Y., Dai, H., Ni, P., Hu, J., Li, Z., Song, Y., Wang, L., (2013). Electrochemical Deposition of Nickel Nanoparticles on Reduced Graphene Oxide Film for Nonenzymatic Glucose Sensing. *Electroanalysis*, 25, 959-966.

Zhang, W., Chai, Y., Yuan, R., Han, J., Chen, S., (2013). Deposited gold nanocrystals enhanced porous PTCA–Cys layer for simultaneous detection of ascorbic acid, dopamine and uric acid. *Sensors and Actuators B*, 183, 157-162.

Zhang, Z., Yin, J., (2014). Sensitive detection of uric acid on partially electro-reduced graphene oxide modified electrodes. *Electrochimica Acta*, 119, 32-37.

Zhao, D., Song, H., Hao, L., Liu, X., Zhang, L., Lv, Y., (2013). Luminescent zno quantum dots for sensitive and selective detection of dopamine. *Talanta*, 107, 133–139.

Zeng, Q., Cheng, J., Tang, L., Liu, X., Liu, Y., Li, J., Jiang, J., (2010). Self-Assembled Graphene–Enzyme Hierarchical Nanostructures for Electrochemical Biosensing. *Advanced Functional Materials*, 20, 3366-3372.

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*, 178, 359-365.

Zhou, M., Zhai, Y., Dong, S., (2009). Electrochemical Sensing and Biosensing Platform Based on Chemically Reduced Graphene Oxide. *Analytical Chemistry*, 81, 5603-5613.

Zhou, S., Shi, H., Feng, X., Xue, K., Song, W., (2013). Design of templated nanoporous carbon electrode materials with substantial high specific surface area for simultaneous determination of biomolecules. *Biosensor Bioelectronics*, 42, 163-169.

Zoski, C.G., (2007). *Handbook of Electrochemistry*. Amsterdam ; Boston : Elsevier, 934.

Zuman, P., (2000). Current status of polarography and voltammetry in analytical chemistry. *Analytical Letters*, 163-174.

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Ad: Buse  
Soyad: Demirkan

Doğum Tarihi/Yeri: 05.01.1995 /Konak

### Eğitim Durumu

Lisans Öğrenimi : Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyokimya (Çift anadal: Moleküler Biyoloji ve Genetik)

Yabancı Dil: İngilizce

### İletişim Bilgileri

E- Posta Adresi : bsdemirkan@gmail.com

### SCI Makaleleri:

1. B. Sen, B. Demirkan, B.Ş. imşek, A. Savk, F. Sen. Monodisperse palladium nanocatalysts for dehydrocoupling of dimethylamineborane (Nano-Structures & Nano-Objects, 2018, 16, 209-214)
2. B. Sen, B. Demirkan, M. Levent, A. Savk, F. Sen. Silica-based monodisperse PdCo nanohybrids as highly efficient and stable nanocatalyst for hydrogen evolution reaction (International Journal of Hydrogen Energy, 43 (44), 2018, 20234-20242)
3. B. SEN, B. Demirkan, A. Şavk, S. K. Gülbay and F. Sen. Trimetallic PdRuNi nanocomposites decorated on graphene oxide: A superior catalyst for the hydrogen evolution reaction (International Journal of Hydrogen Energy, 43 (2018), 17984-17992.)
4. B. Şen, B. Demirkan, A. Savk, R. Kartop, M. S. Nas, M. H. Alma, S. Sürdem, F. Şen. High-performance graphite-supported ruthenium nanocatalyst for hydrogen evolution reaction (Journal of Molecular Liquids, 268, 2018, 807-812.)

5. B. Sen, E. Kuyuldar, B. Demirkan, T. O. Okyay, A. Savk, F. Sen. Highly efficient polymer supported monodisperse ruthenium-nickel nanocomposites dehydrocoupling of dimethylamine borane (Journal of Colloid and Interface Science, 526 (2018) 480–486)
6. R. Ayranci, B. Demirkan, B. Sen, A. Şavk, M. Ak, F. Şen. Use of the monodisperse Pt/Ni@rGO nanocomposite synthesized by ultrasonic hydroxide assisted reduction method in electrochemical nonenzymatic glucose detection (Material Science and Engineering C, 10.1016/j.msec.2019.02.040)
7. M. A. Ganim, M. C. Baloglu, A. Aygun, H. S. Sayiner, Y. C. Altunoglu, F. Kandemirli, B. Demirkan, E. Kuyuldar, E. Bulut, F. Sen. Synergistic and Antagonistic Effects of Phenylalanine and Various Antibiotics on the Growth of Pathogenic Bacteria (BioNanoscience (INVITED), 10.1007/s12668-019-0597-9)
8. A. Savk, B. Özdil, B. Demirkan, M. S. Nas, M. H. Calimli, M.H. Alma, Inamuddin, A. M. Asiri, F. Şen. Multiwalled carbon nanotube-based nanosensor for ultrasensitive detection of uric acid, dopamine, and ascorbic acid (Material Science and Engineering C, 99, 2019, 248-254)
9. Ö. Demirbaş, M. H. Çalimli, B. Demirkan, M. H. Alma, M.S. Nas, A.Khan, A.M. Asiri, F. Şen. The Kinetic Parameters of Adsorption of Enzymes Using Carbon-Based Materials Obtained from Different Food Wastes (BioNanoscience (INVITED), 10.1007/s12668-019-00635-x)
10. S. Taçyıldız, B. Demirkan, Y. Karataş, M. Gulcan, F. Sen. Monodisperse Ru–Rh bimetallic nanocatalyst as highly efficient catalysts for hydrogen generation from hydrolytic dehydrogenation of methylamine-borane (Journal of Molecular Liquids, 10.1016/j.molliq.2019.04.019)
11. S.I. Kaya, B. Demirkan, N.K. Bakirhan, E. Kuyuldar, S. Kurbanoglu, S.A. Ozkan, F. Sen. Highly sensitive carbon-based nanohybrid sensor platform for determination of 5-hydroxytryptamine receptor agonist (Eletriptan) (Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 174, 2019, 206-213)
12. B. Demirkan, E. Kuyuldar, Y. Karataş, M. Gülcan, F. Sen. Ex situ synthesis and characterization of a polymer-carbon nanotube-based hybrid nanocatalyst with one of the highest catalytic activities and stabilities for the hydrolytic dehydrogenation of hydrazine-borane at room temperature conditions (Journal of Colloid and Interface Science, 10.1016/j.jcis.2019.05.075)

13. Ö. Demirbaş, M. H. Çalimli, B. Demirkan, M. H. Alma, M. S. Nas, A. Khan, A. M. Asiri, F. Şen. Thermodynamics, Kinetics, and Adsorption Properties of Biomolecules onto Carbon-Based Materials Obtained from Food Wastes (BioNanoscience Letters (INVITED), 10.1007/s12668-019-00628-w)
14. M. S. Nas, E. Kuyuldar, B. Demirkan, M. H. Calimli, O. Demirbaş, F. Sen. Magnetic nanocomposites decorated on multiwalled carbon nanotube for removal of Maxilon Blue 5G using the sono-Fenton method (Scientific Reports/Nature, (2019) 9:10850)
15. B. Demirkan, S. Bozkurt, A. Şavk, K. Cellat, F. Gülbağca, M. S. Nas, M. H. Alma, F. Sen. Composites of Bimetallic Platinum-Cobalt Alloy Nanoparticles and Reduced Graphene Oxide for Electrochemical Determination of Ascorbic Acid, Dopamine, and Uric Acid (Scientific Reports/Nature (2019), 9, 1–9)

#### **Book Chapter:**

1. B. Balli, B. Demirkan, B. Sen, F. Sen. Photocatalysts For Artificial Photosynthesis (Nanophotocatalysis and Environmental Applications: Energy Conversion, Springer, Nature)
2. B. Şen, Ö. Şen, B. Demirkan, A. Aygün, E. Kuyuldar, A. Şavk, F. Şen. Monodisperse PVP stabilized Nanoclusters as Highly Efficient and Reusable Catalyst for the Dehydrogenation of Dimethyl Ammonia–Borane (DMAB) (Nanocarbon and Its Composites)
3. B. Sen, B. Akyıldız, A. Aygun, E. Kuyuldar, B. Demirkan, F. Sen. Nanocarbon supported catalysts for the efficient dehydrogenation of dimethylamine-borane (Nanocarbon and Its Composites)
4. B. Sen, E. Kuyuldar, B. Demirkan, A. Savk, A. Aygun, F. Sen. Activated Carbon Supported Bimetallic Nanoparticles as Novel, Highly Active, Monodispersed and Reusable Catalyst in the Hydrogen Generation (Nanocarbon and Its Composites)
5. A. Savk, B. Sen, B. Demirkan, E. Kuyuldar, A. Aygun, M. S. Nas, F. Sen. Graphene Oxide-Chitosan Furnished Monodisperse Platinum Nanoparticles as Importantly Competent and Reusable Nanosorbents for Methylene Blue Removal(Chitosan-based adsorbents for wastewater treatment", Materials Research Forum LLC, USA)
6. A. Savk, B. Sen, B. Demirkan, E. Kuyuldar, A. Aygun, M.S. Nas, F. Sen. Novel Chitosan-Based Nanocomposites for Dye Removal Applications (Chitosan-based adsorbents for wastewater treatment", Materials Research Forum LLC, USA)
7. B. Demirkan, S. Karakuş, G. Uzun, F. Şen. Electrochemical Detection of Highly Sensitive and Selective Dopamine in The Presence of Uric Acid Using Graphene Oxide

Modified Electrode (Graphene Functionalization Strategies: From Synthesis to Applications, Springer).

**Projeler:**

1. Yeni Nesil Grafen Esaslı Bimetalik Pt-Co Nanoparçacıkların Hazırlanması, Karakterizasyonu, Dopamin, Ürik Asit, Askorbik Asit İçin Elektrokimyasal Tayinlerinin Yapılması (2017-FBE-A14)
2. Dopamin, Askorbik asit ve Ürik asitin tespitine yönelik yeni nanomalzemelerin sentezi, karakterizasyonları ve uygulamaları (2018-FBE-A03)

**Kullanılabilen Cihazlar**

Potentiostat

PCR

FT-IR (ATR)

Rotavapor

UV-VIS-NIR

Electrospinning

Arcdischarge

Wet Spinning

AFM

3D Yazıcı

CVD

Etüv-Vakumlu etüv

Santrifüj

Multi-Mode Microplate Readers

**Bilgisayar Bilgisi**

Microsoft Office Programları, Biyoinformatik (Mega5), Chemdraw, ORIGIN.

**Kurslar**

**Eğitim Adı:** DNA Hasarı, Onarımı ve Tandem Kütle Spektrometrik Değerlendirilmesi Kursu

**Eğitim Kurumu:** Dokuz Eylül Üniversitesi

**Başlangıç- Bitiş Tarihi:** 05 Haziran 2018 - 08 Haziran 2018

**Sertifika Bilgileri**

ISO 22716, GMP, GLP, GHP, AFM

**Alınan Ödüller**

CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ FEN FAKÜLTESİ 1.lık ÖDÜLÜ

