SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SELÇUK
ÜNİVERSİTESİ

T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KUERSETİN TAYİNİ İÇİN GRAFİTİK KARBON NİTRÜR TEMELLİ ELEKTROKİMYASAL SENSÖR HAZIRLANMASI

KHADİJA VALİYEVA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NANOTEKNOLOJİ VE İLERİ MALZEMELER ANABİLİM DALI

Mart-2023
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Khadija VALİYEVA tarafından hazırlanan "KUERSETİN TAYİNİ İÇİN GRAFİTİK KARBON NİTRÜR TEMELLİ ELEKTROKİMYASAL SENSÖR HAZIRLANMASI" adlı tez çalışması 06/03/2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	**İmza**
Başkan Doç. Dr. Serpil EDEBALİ	……..
Danışman Prof. Dr. Salih Zeki BAŞ	……..
Üye Prof. Dr. Mustafa ÖZMEN	……..

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Ömer Faruk YÜKSEL
FBE Müdürü

Bu tez çalışması S.Ü. BAP tarafından **22201005** no'lu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Khadija VALİYEVA

06.03.2023

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

KUERSETİN TAYİNİ İÇİN GRAFİTİK KARBON NİTRÜR TEMELLİ ELEKTROKİMYASAL SENSÖR HAZIRLANMASI

Khadija VALİYEVA

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Salih Zeki BAŞ

2023, 52 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Salih Zeki BAŞ
Prof. Dr. Mustafa ÖZMEN
Doç. Dr. Serpil EDEBALİ

Bu çalışmada, grafit karbon nitrür (g-C_3N_4) nanotabakalar, gümüş sülfit (Ag_2S) nanokristaller ve nikel molibdat ($NiMoO_4$) nanoçubuklardan oluşan üçlü bir nanokompozit (Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4) hazırlanmış ve bu kompozitin birçok meyve ve sebzede bulunan bir flavonoid olan kuersetine (Que) karşı sensör performansı incelenmiştir. Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4 nanokompozit modifiye yüzey baskılı elektrot (SPE), 2,7 nM'lik düşük gözlenebilme sınırı ile 0,005 µM-20 µM'lik bir konsantrasyon aralığında önemli bir sensör performansı sergilemiştir. Ayrıca, Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4 bileşiminin, film kalınlığının ve elektrolit pH'sının sensörün akım cevabı üzerindeki etkisi, Que'nin daha seçici ve hassas tespiti için optimize edilmiştir. Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4'ün Que'ye karşı seçiciliği, askorbik asit, sitrik asit, fruktoz, glikoz, laktoz, maltoz, mannoz, sükroz ve tirozin gibi bazı olası maddeler varlığında test edilmiştir. Gerçek numuneler ile gerçekleştirilen analizlerde, hazırlanan sensörün uygulanabilirliği elma, yeşil çay, bal ve soğan kabuğu gibi çok çeşitli gıda numunelerinde çalışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Elektrokimyasal sensör, gümüş sülfür (Ag_2S), grafitik karbon nitrür (g-C_3N_4), kuersetin (Que), nikel molibdat ($NiMoO_4$), yüzey baskılı elektrot.

ABSTRACT

MS THESIS

PREPARATION OF AN ELECTROCHEMICAL SENSOR BASED ON GRAPHITIC CARBON NITRIDE FOR DETECTION OF QUERCETIN

Khadija VALIYEVA

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

Advisor: Prof. Dr. Salih Zeki BAS

2023, 52 Pages

Jury
Prof. Dr. Salih Zeki BAS
Prof. Dr. Mustafa OZMEN
Assoc. Prof. Dr. Serpil EDEBALI

In this study, we have reported the fabrication of a ternary nanocomposite (Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4) consisting of graphitic carbon nitride (g-C_3N_4) nanosheets, silver sulfide (Ag_2S) nanocrystals, and nickel molybdate ($NiMoO_4$) nanorods and its sensing ability to detect quercetin (Que), a flavonoid found in many fruits and vegetables. Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4 nanocomposite modified screen-printed electrode (SPE) exhibited remarkable sensing performance in a concentration range of 0.005 μM-20 μM with a low detection limit of 2.7 nM. Moreover, the effect of the composition of Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4, the film thickness, and the electrolyte pH on the current response of the sensor was optimized for more selective and sensitive detection of Que. The selectivity of Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4 toward Que was tested in the presence of some possible interferents such as ascorbic acid, citric acid, fructose, glucose, lactose, maltose, mannose, sucrose, and tyrosine. In practical analysis, the applicability of the proposed sensor was evaluated in a wide variety of food samples such as apple, green tea, honey, and onion skin.

Keywords: Electrochemical sensor, grahitic carbon nitride (g-C_3N_4), nickel molybdate ($NiMoO_4$), quercetin (Que), silver sulfide (Ag_2S), screen printed electrode (SPE).

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü Öğretim Üyelerinden Prof. Dr. Salih Zeki BAŞ danışmanlığında hazırlanarak, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Tez çalışmamda araştırmamın her aşamasında bana yol gösteren, yardımcı olan, değerli bilgileri ve önerileriyle araştırmayı yöneten kıymetli tez danışman hocam Sayın Prof. Dr. Salih Zeki BAŞ'a çok teşekkür eder sonsuz saygılarımı sunarım.

Çalışmalarım boyunca bilgi ve tecrübeleriyle desteğini esirgemeyen değerli hocam, Sayın Prof. Dr. Mustafa ÖZMEN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımda kullandığım Ag_2S malzemenin sentezi için Sayın Doç. Dr. Keziban ATACAN'a, $NiMoO_4$ malzemenin sentezi için Doç. Dr. Faruk ÖZEL'e teşekkür ederim.

Bu çalışmayı, 22201005 numaralı "Kuersetin Tayini İçin Grafitik Karbon Nitrür Temelli Elektrokimyasal Sensör Hazırlanması" adlı proje ile destekleyen Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinatörlüğü'ne katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Khadija VALİYEVA
Konya, 2023

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Flavonoid 1
1.1.1. Flavonol 2
1.1.2. Kuersetin 3

2. SENSÖRLER **5**

2.1. Elektrokimyasal Sensörler 5
2.1.1. Potansiyometrik Sensör 6
2.1.2. Amperometrik Sensör 6
2.1.3. Kondüktometrik Sensör 7
2.2. Sensörlerin Performans Kriterleri 7
2.2.1. Seçicilik 7
2.2.2. Duyarlılık 8
2.2.3. Doğrusallık 8
2.2.4. Gözlenebilme Sınırı 8
2.2.5. Tekrarlanabilirlik 9
2.2.6. Tekrarüretilebilirlik 9
2.2.7. Kararlılık 9
2.3. Yüzey baskılı elektrot 9

3. NANOMALZEMELER **11**

3.1. Grafitik Karbon Nitrür 12

4. KAYNAK ARAŞTIRMASI **16**

5. MATERYAL VE YÖNTEM **24**

5.1. Materyal 24
5.1.1. Kullanılan cihazlar 24
5.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler 24
5.2. Yöntem 25
5.2.1. Kullanılan yöntemler 25
5.3. $NiMoO_4$-Ag_2S-g-C_3N_4/SPE Sensörünün Hazırlanması 27
5.3.1. g-C_3N_4 sentezi 27
5.3.2. $NiMoO_4$ sentezi 28

5.3.3. Ag_2S sentezi 28
5.3.4. $NiMoO_4$-Ag_2S-g-C_3N_4/SPE Sensörünün Hazırlanması 29

6. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 30

6.1. Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyon 30
6.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon 33
6.3. Optimizasyon Çalışmaları 35
6.4. $NiMoO_4$-Ag_2S-g-C_3N_4/SPE Sensörünün Analitik Performansı 36
6.5. Seçicilik, Tekrarlanabilirlik, Tekrarüretilebilirlik ve Kararlılık 38
6.6. Gerçek Numune Çalışması 39

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 41

KAYNAKLAR 44

ÖZGEÇMİŞ ..... Hata! Yer işareti tanımlanmamış.

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

°C	: Derece santigrat
g/mol	: Gram/Mol
s	: Saniye
cm	: Santimetre
µA	: Mikroamper
mg	: Miligram
mM	: Milimolar
mA	: Miliamper
mol/L	: Mol/Litre
mL	: Mililitre
µmol	: Mikromol
µmol/L	: Mikromol/Litre
µM	: Mikromolar
mmol/L	: Milimol/Litre
µL	: Mikrolitre
nM	: Nanomolar
n	: Elektron transfer sayısı
α	: Transfer katsayısı
K_s	: Hız sabiti
nmol/L	: Nanomol/Litre
C_{LOD}	: Sensörün gözlenebilme sınırı
m	: Sensörün kalibrasyon grafiğinin eğimi
SD	: Belirli bir konsantrasyona sahip analitin standart sapması
V	: Volt
ΔI	: Akım farkı
E	: Potansiyel
ΔE_p	: Pik potansiyel farkı

Kısaltmalar

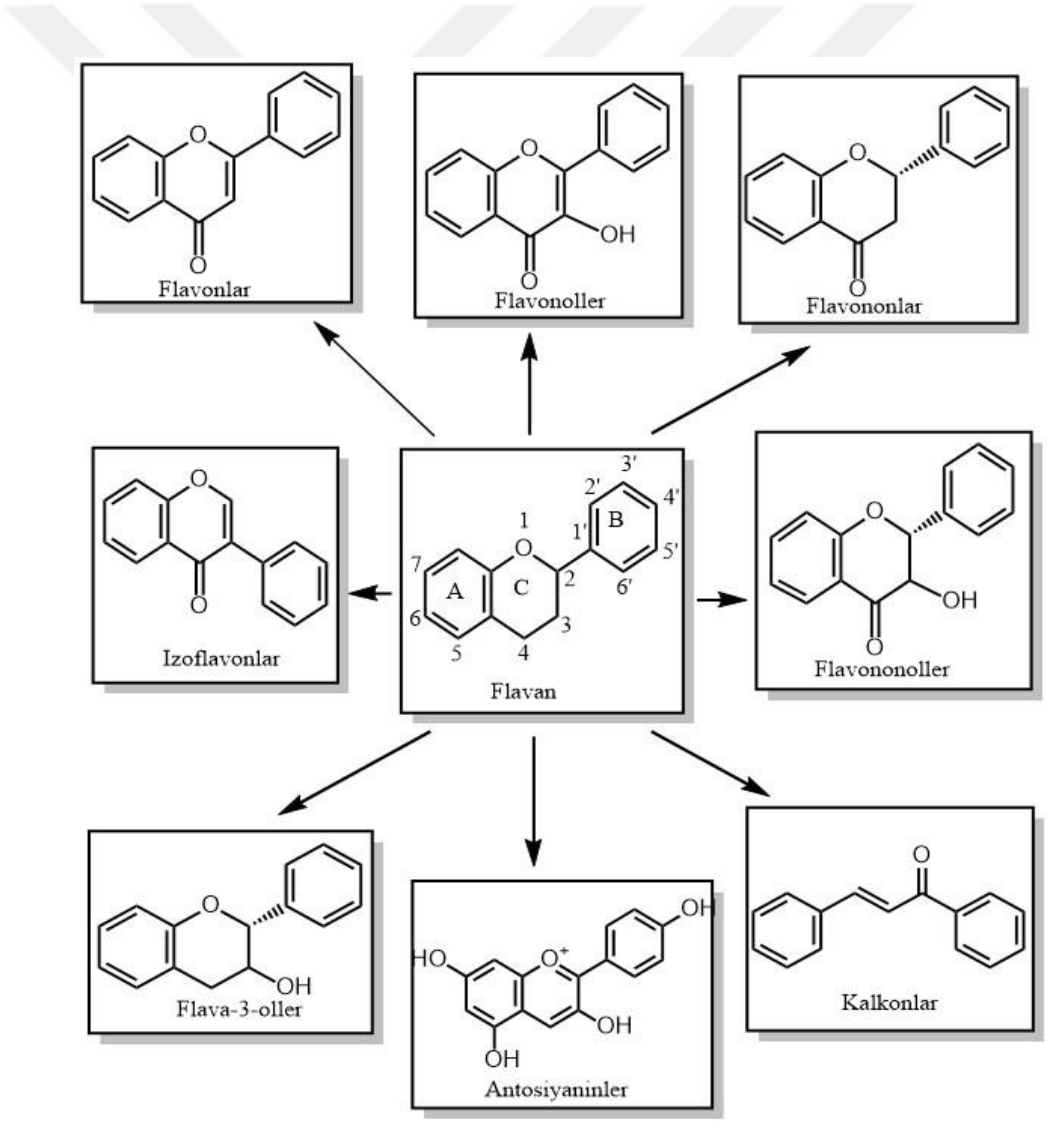
AA	: Askorbik Asit
Ag_2S	: Gümüş Sülfür
Ar	: Argon
$Al(NO_3)_3$	: Alüminyum Nitrat
CV	: Dönüşümlü Voltametri
C	: Karbon
CA	: Sitrik Asit
Cu	: Bakır
Co_3O_4	: Kobalt Tetraoksit
CIP	: Siprofloksasin
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
CNO	: Karbon Nanoonyon
CNS	: Karbon Nano Tabaka
$CoMoO_4$	: Kobalt Molibdat
DA	: Dopamin
DDT	: 1-dodekantiol
DPV	: Diferansiyel Puls Voltametrisi
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
EA	: Etil Alkol
EPI	: Epinefrin
EDS	: Enerji Dağılımlı X ışını Spektroskopisi
FTIR	: Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi
Fruc	: Fruktoz
Fe_3O_4	: Demir Oksit
GCE	: Camsı Karbon Elektrot
Glu	: Glikoz
$g\text{-}C_3N_4$	: Grafitik Karbon Nitrür
H_2O_2	: Hidrojen Peroksit
Hg	: Civa
HQ	: Hidrokinon
HRTEM	: Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu
KCl	: Potasyum Klorür
Lac	: Laktoz
LOD	: Gözlenebilme Sınırı
LOQ	: Alt Tayin Sınırı
Mo	: Molibden
$MnMoO_4$	: Mangan Molibdat
Malt	: Maltoz
Man	: Mannoz
MIP	: Moleküler Baskılanmış Polimer
MFA	: Mefenamik Asit
MCPE	: Modifiye Karbon Pasta Elektrot
MWCNT	: Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
$MnWO_4$	: Manganez Tungstat
MrGO	: Manyetik İndirgenmiş Grafen Oksit
mpg	: Gözenekli Polimerik Grafit

N	: Azot
NW	: Nanotel
NP	: Nanopartikül
$NaBH_4$	: Sodyum Borhidrür
$NiMoO_4$	: Nikel Molibdat
npg - C_3N_4	: Nanogözenekli Grafitik Karbon Nitrür
ODE	: 1-oktadesen
OLA	: Oleilamin
O	: Oksijen
OLA - S	: Oleilamin-Kükürt
Pb	: Kurşun
Pt	: Platin
Pt - PDA	: Platin-Polidopamin
PAR	: Parasetamol
PBS	: Fosfat Tamponu
PANI	: Polianilin
PX	: Poloksamer
PVD	: Fiziksel Buhar Biriktirme
Que	: Kuersetin
RSD	: Bağıl Standart Sapma
R_{ct}	: Yük Transfer Direnci
rGO	: İndirgenmiş Grafen Oksit
Suc	: Sükroz
SiO_2	: Silisyum Dioksit
S	: Kükürt
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SPE	: Yüzey Baskılı Elektrot
SWASV	: Kare Dalga Anodik Sıyırma Voltametrisi
SWAdASV	: Kare Dalga Adsorptif Anodik Sıyırma Voltametrisi
TGA	: Termogravimetrik analiz
Tyr	: Tirozin
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
UV	: Ultraviyole-Morötesi
WS_2	: Tungsten Disülfür
XRD	: X Işını Kırınım Yöntemi
XPS	: X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi
ZnO	: Çinko Oksit

1. GİRİŞ

1.1. Flavonoid

Flavonoidler, değişken fenolik yapılara sahip bir grup bitki metabolitidir. “Flavus” kelimesi Latince sarı anlamına gelir ve flavonoid kelimesinin kökenidir. Flavonoidler, temel yapısında C_6-C_3-C_6 konfigurasyonunda dizilmiş ve 15 karbon atomu içeren polifenolik moleküllerdir ve suda çözünürler. Flavonoidler iki aromatik halkadan ve üçlü karbon halkasından oluşur. Flavonoid ailesi, flavan türevleri içerir. Ana alt gruplar flavonlar, flavonoller, flavononlar, flavonoller, flavan-3-oller, antosiyaninler, izoflavonlar ve kalkonlardır.



Şekil 1.1. Flavonoid türevleri (https://encyclopedia.pub/entry/2767)

Flavonoidler antikanser, antioksidan, antiinflamatuar ve antimutajenik özelliklere sahip olup, ilaç, kozmetik ve tıp gibi birçok kullanım alanına sahiptirler. İnsanların kanser, alzheimer, parkinson gibi hastalıklara yakalanma sebeplerinden biri de vücuttaki flavonoidlerin eksik miktarda olmasıdır (Sghaier ve ark., 2011). Flavonoidlerin antioksidan özelliği, insan vücudundaki hücrelere zarar veren radikalleri etkisiz hale getirmesi olarak bilinmektedir. Bundan başka flavonoidler, vücuttaki kanserli hücrelerin artmasına enzimlerin aktivitelerini düzenleyerek karşı koymaktadır. Aynı zamanda flavonoidler, vücuttaki virüs ve bakterilere karşı antibiyotik etkisi de göstermektedir (Polat, 2017). Flavonoidlerden bazıları UV-ışınlarına karşı koruma özelliğine sahip olmasından dolayı, kozmetik ürünlerde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Mülazımoğlu, 2008).

Bitkiler, gelişme, pigmentasyon, UV ışınlarına karşı koruma ve zararlı mikroorganizmalara karşı savunma için flavonoidler üretmektedir (Mathesius, 2018). Bitki metaboliti olarak bilinen flavonoidler, bitkilerin köklerinde, gövdelerinde, yapraklarında glikozitler olarak bulunur (Iwashina, 2000). Flavonoidler, bitkileri biyotik ve abiyotik stres koşullarından korur ve sinyal molekülleri olarak hareket ederler. Bunlara ek olarak, flavonoidler bitkiyi kuraklık veya aşırı soğuk gibi iklim koşullarına karşı koruma işlevi de görebilir (Samanta ve ark., 2011). Bu nedenle bitkiler tükenmez bir flavonoid kaynağıdır. Flavonoidler elma, brokoli, soğan ve ıspanak gibi sebze ve meyvelerde, siyah çay, yeşil çay ve kırmızı şarap gibi bitki kökenli içeceklerde bulunur (Baghel ve ark., 2012).

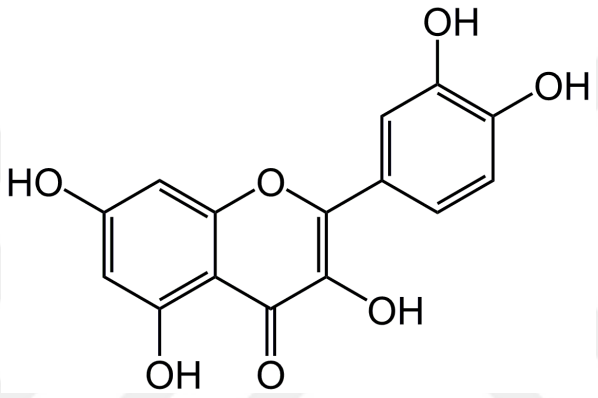
1.1.1. Flavonol

Flavonoller, sahip oldukları özellikler nedeniyle birçok araştırmaya konu olmuştur. Flavonollerin meydana gelmesi güneş ışığı etkisine bağlı olmasından dolayı, daha yüksek konsantrasyonları meyvelerin kabuklarında ya da yapraklarında oluşur ve toprak altında büyüyen bitki kısımlarında çok az miktarda flavonollere rastlanmaktadır. Fakat bu duruma soğan bir istisna olarak gösterilebilir (Stoker, 2007).

Flavonoller çeşitli meyve ve sebzelerde bol miktarda bulunur. Soğan, lahana, marul, domates, elma, üzüm ve çilek zengin flavonol kaynaklarıdır. Rutin, kuersetin, kaempferol ve mirisetin bu alt sınıfın en bilinen önemli molekülleridir (https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5465813/).

1.1.2. Kuersetin

Sebze ve meyvelerde yaygın olarak bulunan ve Latince (Quercetum) meşe ormanı anlamına gelen kuersetin, bitki reçinesinden elde edilen bir flavonoiddir. Genel adı 3, 5, 7, 3', 4'-pentahidroksil flavon olan kuersetinin moleküler formülü $C_{15}H_{10}O_7$'dir. Moleküler ağırlığı ise 302,2357 g/mol olup erime noktası 314 °C'dir. Kuersetin katı toz halinde, parlak sarı renge sahiptir. Kuersetin, soğuk suda çözünmez, sıcak suda ise az çözünür, ancak lipitlerde, alkolde, etanol, metanol ve aseton gibi çözücülerde oldukça iyi çözünmektedir.



Şekil 1.2. Kuersetin yapısı

Bu polifenolik bileşik, zihinsel ve fiziksel performansı iyileştirmeye ve yaşlanma, kanser gibi hastalıkların gelişme riskini azaltmaya yardımcı olan faydalı biyolojik özelliklere sahiptir (Davis ve ark., 2009). Kuersetinin en önemli özelliği bir antioksidan olarak kanser, diyabet ve kronik inflamasyon gibi çeşitli hastalıklara neden olabilen serbest radikalleri temizleme kabiliyetinin olmasıdır (Alrawaiq ve Abdullah, 2014). Bunun yanı sıra, molekül yapısındaki serbest hidroksil gruplarının sayısı ve rolü nedeniyle, kuersetinin anti-kanserojen, anti-viral, anti-diyabetik, anti-inflamatuar gibi özellikleri de mevcuttur (Portillo, 2011; Kapoor ve ark., 2020). Astım hastalığına karşı koruyucu etki gösteren kuersetin, solunum ve sindirim sisteminde enfeksiyonlara yol açan bakterileri de zararsız hale getirir (Fox ve ark., 1988; Knekt ve ark., 2002). Bunlara ek olarak, kuersetin tüketiminin damarların tıkanmasını önleyerek, kalp hastalığı ve inme riskini azalttığı belirlenmiştir (Mojzisová ve Kuchta, 2001). Kuersetin metabolizmayı hızlandırarak vücudumuzda bulunan yağları yakar ve toksik maddelerin vücuttan atılmasına yardımcı olmaktadır.

Kuersetin, insanların beslenmesinde en yaygın olarak yer alan flavonoldür. Kuersetinin günlük alım miktarı beslenme ve yaşam alışkanlıkları ile alakalıdır. Bu miktar ülkeden ülkeye, bireyden bireye farklılık göstermektedir. Bazı verilere göre günlük kuersetin alım miktarı 50 mg ile 800 mg arasında değişir ve bu tüketilen gıda ve içeceğe bağlı olarak tahmin edilmektedir (Chun ve ark., 2007). En çok soğan, elma, üzüm, çilek gibi meyve ve sebzelerde bulunmaktadır. Soğan, en yüksek kuersetin içeriğine sahip bileşiklerden biri olarak bilinir. Soğanlarda köke en yakın kısımlar ve en dıştaki halkalar diğer bölümlere göre çok daha fazla kuersetin içerir (Smith ve ark., 2016). Sebze ve meyvelerin yanı sıra farklı bitkilerden elde edilen bazı bal türleri de kuersetin içerir (Petrus ve ark., 2011).

İnsan sağlığına olumlu etkilerinden dolayı, kuersetin, bir besin takviyesi, yiyecek ve içecek katkı maddesi olarak da pazarlanmaktadır (Bigelman ve ark., 2010). Spor takviyesi olarak içecek, tablet, konsantre ve toz gibi çeşitli formlarda piyasada satışa sunulmaktadır (Williams, 2011).

SARS-CoV-2'nin neden olduğu ciddi bir bulaşıcı solunum rahatsızlığının ortaya çıktığı COVID-19 pandemisinde de kuersetinin vücuda virüs girişine, çoğalmasına karşı önleyici etkileri nedeniyle SARS tedavisinde etkili olduğu belirlenmiştir. Kuersetin antiviral ve antiinflamatuar özelliklere sahip olduğundan dolayı, COVID-19'un vücutta çoğalmasını önleyebileceği, enfeksiyonla savaşmaya ve semptomları azaltmaya yardımcı olabileceği gösterilmiştir (https://www.pharmaca.com/projectwellness/whats-the-relationship-between-quercetin-covid-19/, 2022). Bu araştırmalar, kuersetin hakkında yayımlanan bazı makaleler tarafından da desteklenmektedir (Biancatelli ve ark., 2020; Diniz ve ark., 2020; Derosa ve ark., 2021; Manjunath ve Thimmulappa, 2021). SARS virüsüne karşı aktif bir ajan olan kuersetin, SARS-CoV-2'ye karşı terapötik potansiyele sahiptir (Aucoin ve ark., 2020; Colunga Biancatelli ve ark., 2020; Bastaminejad ve Bakhtiyari, 2021; Derosa ve ark., 2021). Özellikle Que, insan hücrelerinde SARS-CoV-2'nin protein hedeflerini kodlayan genlerin %30'unun ekspresyonunu değiştirerek potansiyel olarak bu proteinlerin %85'inin aktivitelerine müdahale edebilir (Glinsky, 2020). Normal hücrelere karşı çok düşük sitotoksisite sergilediğinden dolayı, kuersetin SARS virüsünü tedavi etmek için kullanılan küçük bir molekül olarak görev yapmaktadır (Yi ve ark., 2004).

2. SENSÖRLER

Sensörler, temel olarak belirli bir analit veya analit türünün fiziksel bir özelliğini (sıcaklık, basınç, uzaklık vb.) tespit eden ve kaydeden cihazlardır. Sensörler bir numune içerisindeki kimyasal bir ajanın miktarını ve/veya aktivitesini seçici ve tersinir bir şekilde ölçmek için kullanılan analitik cihazlardır. Sensörler, tanıma birimi (receptor) ve dönüştürücü (transducer) olan temel bileşenden oluşmaktadır (Landrigan ve Goldman, 2011).

Tanıma birimi belirli bir analite veya analit türüne karşı seçici olarak etkileşim içerisine girebilen oldukça duyarlı bir bileşendir. Bu etkileşimden sonra meydana gelen elektronik sinyale dönüşmesini sağlayan değişimler bir dönüştürücü tarafından algılanır. Algılama sonucu çıkan sinyal, numunedeki analit miktarı ile ilgili bilgi verir. Bu sinyal optik, termal, elektrokimyasal ve başka birçok yöntemle sağlanabilir. Ancak, son dönemlerde elektrokimyasal sensörler ucuz, hazırlanışının kolay olması, yüksek duyarlılık ve seçicilik gibi avantajlarından dolayı daha çok tercih edilmektedir.

Sensörler gıda analizleri, (Suk ve ark., 2016) kalite kontrol sistemleri, sağlık alanı, ilaç üretim endüstrisi gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır (Landrigan ve Fuller, 2014; Scognamiglio ve ark., 2016).

2.1. Elektrokimyasal Sensörler

Kimyasal sensörlerin içerisinde yer alan elektrokimyasal sensörler ile analiz, son yıllarda hızla gelişmekte olan bir alandır. Bu sensörler, analit ile elektrot arasında elektrokimyasal etkileşim sonucunda ortaya çıkan elektriksel değişimi, ölçülebilir bir potansiyel, akım, yük gibi elektrokimyasal özellikleri ölçmektedir. Elektrokimyasal sensörlerin gelişmesindeki en önemli sebep, bu sensörün ucuz, hazırlanışının kolay olması, uygulanışının oldukça basit olması, yüksek duyarlılık gibi avantajları ve analite karşı iyi bir seçicilik sergilemesidir. Genel olarak elektrokimyasal sensörler kondüktometrik (iletkenlik değişimi ölçümü), potansiyometrik (potansiyel değişimi ölçümü), amperometrik (akım değişimi ölçümü) şeklinde sınıflandırılmaktadır.

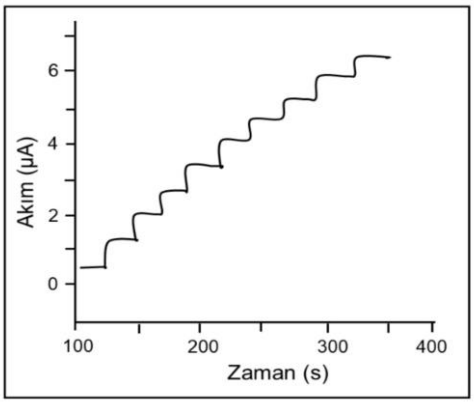
2.1.1. Potansiyometrik Sensör

Potansiyometrik sensörler çalışma elektrodu ile referans elektrodu arasındaki potansiyel farkını ölçmektedir. Potansiyometrik sensör elektrokimyasal bir çözeltideki akımın çok az geçtiği veya hiç geçmediği sistemlerde, çalışma elektrodunun referans elektroda karşı gösterdiği, konsantrasyon değişimine bağlı olarak değişim gösteren potansiyel ölçümüne dayanan tayin metodudur (Khalid, 2013). Minyatürleşme için uygun olması ve ortam sıcaklığında çalışılabilmesi potansiyometrik sensörün avantajları arasındadır. Bu tür sensörler, referans elektrot, indikatör elektrot ve potansiyel ölçme cihazı olmak üzere üç kısımdan oluşur.

2.1.2. Amperometrik Sensör

Amperometrik sensörler sabit potansiyel altında elektrokimyasal hücreden geçen akım şiddetini ölçmektedir (Öztürk, 2015). Amperometrik sensörler çalışma elektrodu, referans elektrot ve karşıt elektrot içeren üç elektrotlu bir sistemden oluşmaktadır (Terzi, 2008). Amperometrik sensörler, genellikle sabit potansiyel altında ortamdaki elektroaktif analit veya reaktantın yükseltgenmesi ya da indirgenmesi sonucu meydana gelen akımı ölçer (Büber, 2018). Reaksiyon sonucu meydana gelen potansiyelde, analitin elektrokatalitik aktivitesine uygun çözeltisi içerisine belirli aralıklarla analit ilave edilir ve akımda meydana gelen değişimin zamana karşı grafiği elde edilir ve bu grafiğe amperomogram denir (Öztürk, 2015).

Elektrokimyasal ölçümler için amperometrik sensörlerde dönüşümlü voltametri, diferansiyel puls voltametri, doğrusal taramalı voltametri, kare dalga voltametrisi gibi voltametrik teknikler kullanılmaktadır. Voltametrik tekniklerde potansiyel değişimine karşı akım değişiminin grafiğe geçirilmesi ile oluşan eğriye voltamogram denilmektedir (Yüncü, 2021).



Şekil 2.1. Amperometri tekniğinde akım-zaman eğrisi (Amperomogram)

Amperometrik sensörler akım duyarlılığı ve tekrarlanabilirliği yüksek, uygulaması basit, pratik, ek kimyasal gerektirmeyen ve kısa sürede gerçekleştirilen sistemlerdir (Öztürk, 2015). Amperometrik sensörler potansiyometrik sensörlerden daha hassas ve yaygın olarak kullanılan elektrokimyasal sensör türlerinden biridir. Amperometrik sensörlerin düşük maliyeti, minyatürleşme için çok uygun, iyi seçicilik, analite karşı yüksek duyarlılık ve ortam sıcaklığında çalışma gibi birçok avantajları vardır.

2.1.3. Kondüktometrik Sensör

Kondüktometrik sensörler ölçüm ortamında veya çözeltide oluşan elektriksel iletkenlikteki değişimleri belirlemektedir (Kırlak, 2018). Çözeltinin elektrik iletkenliği iyonların sayısına, yüküne, büyüklüğüne ve çözücünün akıcılığı gibi özelliklere bağlı olarak değişir. Bu nedenle bir çözeltinin miktarında ve iyon türlerinde bir değişiklik olursa çözeltinin iletkenliği değişir.

2.2. Sensörlerin Performans Kriterleri

2.2.1. Seçicilik

İdeal sensörün sahip olması gereken özelliklerinden bir tanesi seçiciliktir. Seçicilik, ölçüm ortamında sadece analizi yapılacak maddeye cevap vermesi ve hedef analitin ölçüm ortamında bulunan diğer kimyasal türlerden etkilenmemesini ifade eden önemli bir parametredir.

2.2.2. Duyarlılık

Duyarlılık, ölçüm ortamına eklenen analit konsantrasyonundaki birim değişime sensörün verdiği tepkidir. Başka bir ifade ile duyarlılık, hedef analitin konsantrasyonuna karşı sensörde elde edilen sinyal değerlerinden oluşan kalibrasyon grafiğinin eğimi olarak tanımlanır. Eğimin büyüklüğü sensörün duyarlılığının bir ölçüsüdür (Zhang ve ark., 2000).

2.2.3. Doğrusallık

En düşük derişimden en yüksek derişime doğru bir seri analit çözeltisi hazırlanarak yöntemin doğrusal olduğu aralığın belirlenmesi işlemine doğrusallık denir. Bu aralık belirlendikten sonra çözeltinin farklı derişimlerine karşı elde edilen cevaplar grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrisi çizilir. Kalibrasyon grafiğinin regresyon analizi yapılarak kalibrasyon grafiğinin denklemi ve korelasyon katsayısı belirlenir (Edis, 2016).

2.2.4. Gözlenebilme Sınırı

Gözlenebilme sınırı (limit of detection, LOD), sensörün belirli bir güven seviyesinde cevap verebildiği en küçük analit konsantrasyonu olarak tanımlanmaktadır. Sensörler için gözlenebilme sınırı en önemli parametrelerden biridir (Zhang ve ark., 2000). Gözlenebilme sınırı (LOD) şu şekilde tanımlanmaktadır;

$$C_{\mathrm{LOD}} = \frac{3 \times \mathrm{SD}}{m}$$

C_{LOD} : sensörün gözlenebilme sınırı

m : sensörün kalibrasyon grafiğinin eğimi

SD : belirli bir konsantrasyona sahip analitin standart sapması

2.2.5. Tekrarlanabilirlik

Tekrarlanabilirlik, hazırlanan sensör ile analiz işlemlerinde aynı koşullar altında arka arkaya yapılan seri ölçümlerdir. Ölçümlerdeki analizin güvenirliğinin yüksek olması ve hataların en aza indirilmesi için tekrarlanabilir sonuçlar vermesi beklenir (Coldur ve ark., 2009).

2.2.6. Tekrarüretilebilirlik

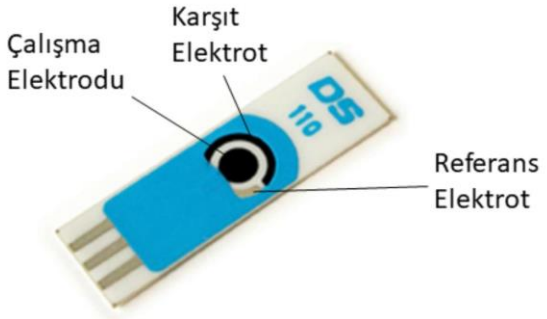
Benzer yol kullanılarak birbirinden bağımsız biçimde hazırlanmış sensörlerin hedef analite karşı elde edilen cevap sinyallerinin birbirlerine olan yakınlık ölçüsüdür. Bu çalışmayla elde edilen değerler aynı zamanda sensörün uygulanabilirliğinin de bir ölçüsüdür (Telefoncu, 1999).

2.2.7. Kararlılık

Performans kriterlerinden bir tanesi de kullanım ömrü hakkında bilgi veren sensörlerin kararlılığıdır. Aynı sensör ile çok sayıda ölçüm yapılabilmesi kararlılığın avantajlarından biridir. Bundan başka sensörün yüksek kararlılığı, iş gücü ve ekonomik açıdan da önemli imkân sağlamaktadır. Sensörlerin ömrü, onların çalışma ve saklanma koşullarına bağlıdır (Emre, 2007).

2.3. Yüzey baskılı elektrot

Yüzey baskılı elektrotlar (screen printed electrode, SPE), elektrot substratı (cam, plastik veya seramik) üzerine farklı türlerde mürekkeplerin basılmasıyla üretilen, yüksek tekrarlanabilirlik, hassasiyet ve doğrulukla, hızlı, yerinde analize izin veren elektrokimyasal ölçüm cihazlarıdır. Elektrotun üretiminde farklı mürekkep (karbon, gümüş, altın, platin) bileşimleri kullanılarak her analiz için gereken seçicilik ve hassasiyet belirlenmektedir. Ayrıca, SPE'lerin geliştirilmesi, sensör üretim maliyetlerinin düşürülmesini de olumlu yönde etkilemiştir. Analiz aşamasında gereken numune hacminin azalması da önemli bir avantaj sağlamaktadır (Taleat ve ark., 2014). Aşağıdaki şekilde örnek bir yüzey baskılı elektrot üzerinde çalışma, referans ve karşıt elektrotlar gösterilmiştir.

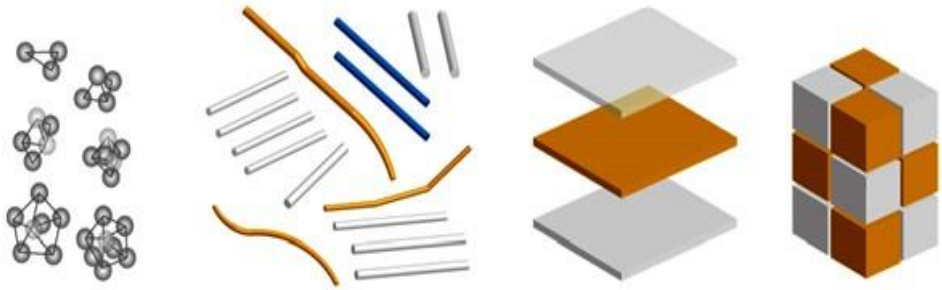


Şekil 2.2. Yüzey Baskılı Elektrot (Dropsens, 2018)

3. NANOMALZEMELER

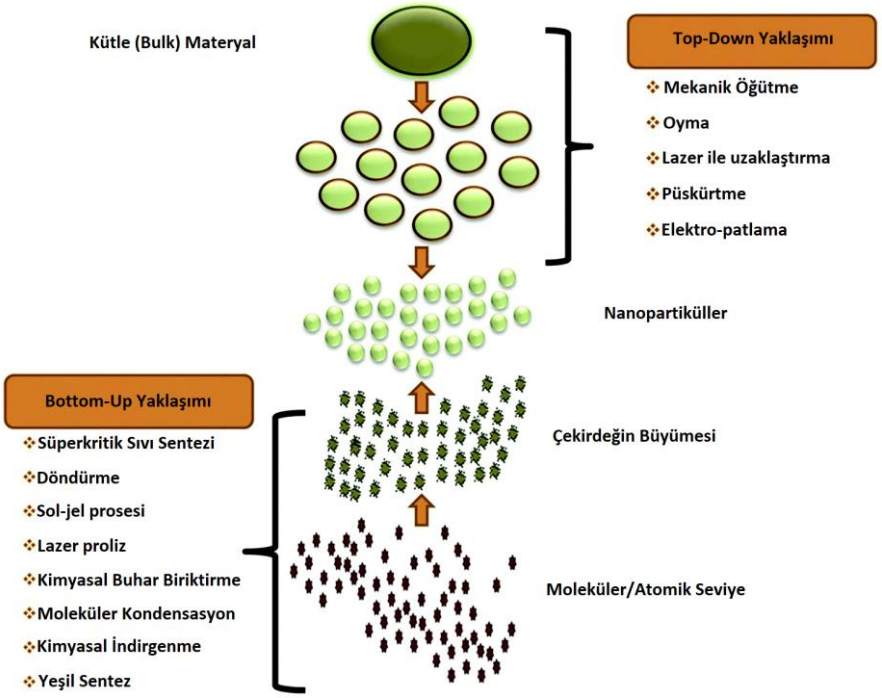
Nanomalzemeler, yüz nanometreden büyük olmayan ve bir insan saçının kalınlığından yaklaşık yüz bin kat daha az, farklı şekil ve boyutlarda çok küçük parçacıklardan oluşan kimyasal maddeler veya malzemelerdir (https://ec.europa.eu/environment/chemicals/nanotech/index_en.htm).

Nanomalzemeler boyutsal olarak sıfır boyutlu (0D), tek boyutlu (1D), iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) olarak sınıflandırılır. 0D nanomalzemeler nanoparçacıklar olarak kabul edilir. Bu gruba fullerenler, Au ve Ag nanoparçacıkları, nanoteller, kuantum noktaları örnek olarak verilebilir. 1D nanomalzemeler nanotüpleri ve karbon nanofiberleri içerir. 2D nanomalzemeler, levha şeklindeki malzemelerdir. Bunlar arasında grafen, nanofilmler ve nano kaplamalar bulunmaktadır. 3D nanomalzemelerde, bu sınıflandırma içine nanoyapılı malzemeler, nanoparçacık dağılımları ve çoklu nanotabakalar dâhildir.



Şekil 3.1. Nanomalzemelerin yapısal elementlerinin boyutlarına göre sınıfları; 0D kümeler (clusters), 1D nanotüpler, fiberler ve çubuklar, 2D filmler ve kaplamalar, 3D polikristaller (https://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article1371).

Nanomalzemeler çeşitli yöntemlerle sentezlenebilmektedir. Bu yöntemler, genel olarak yukarıdan aşağıya (top-down) ve aşağıdan yukarıya (bottom-up) olarak iki sınıfa ayrılır (Wang ve Xia, 2004). Yukarıdan aşağıya (top-down) olan yöntemde, nanomalzeme bir kütle (bulk) substrattan üretilmektedir. Böyle adlandırılmasının sebebi, büyük yapılara dışarıdan enerji verilmesiyle daha küçük yapılara doğru nanomalzemelerin oluşturulmasıdır. Mekanik öğütme, aşındırma vb. yöntemler kullanılan metotlar arasındadır. Aşağıdan yukarıya (bottom-up) olan yöntemde ise istenilen nanomalzeme oluşuncaya kadar kademeli olarak birleştirilerek elde edilir. Kimyasal reaksiyonların etkisiyle küçük boyuttaki yapılar büyütülerek nanomalzeme oluşumuna sebep olur.



Şekil 3.2. Nanomalzemelerin sentez yötemleri (Baig ve ark., 2021)

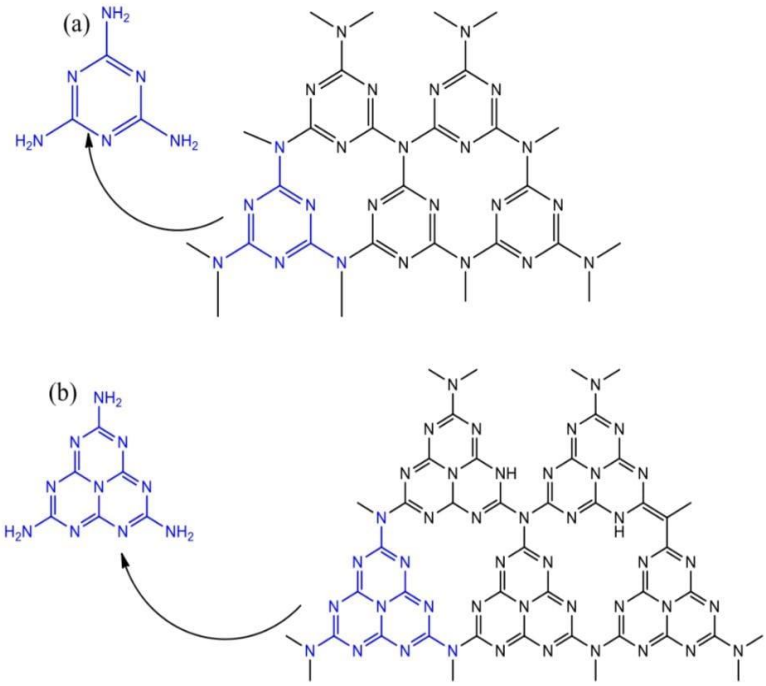
Nano ölçüdeki malzemelerin farklı özelliklere sahip olmasının sebebi, artan göreceli yüzey alanı (increased relative surface area) ve yeni kuantum etkileridir. Nanomalzemeler, çok daha büyük bir yüzey alanı-hacim oranına sahiptir, bu da daha fazla kimyasal reaktiviteye yol açabilir ve mukavemetlerini etkileyebilir. Ayrıca nanomalzemeler nanoteknolojinin temelini oluştururlar ve optik, manyetik, elektriksel özellikler taşırlar. Bu ortaya çıkan özellikler, elektronik, kimya, tıp ve diğer alanlarda büyük uygulama potansiyeline sahiptir.

Nanomalzemelerin sağlık ve kozmetikten, elektronik cihazlara enerji dönüşüm proseslerine ve özellikle çevre koruma, hava temizlemeye kadar çeşitli uygulama yöntemleri vardır. Günümüzde mevcut olan ticari nanomalzeme ürünler, leke tutmaz ve kırışmayan tekstiller, kozmetikler, güneş kremleri, elektronik ürünler, boyalar ve vernikler dahil olmak üzere çok geniştir. Nano kaplamalar ve nanokompozitler, pencereler, spor malzemeleri, bisikletler ve otomobiller gibi çeşitli tüketici ürünlerinde kullanım alanı bulmaktadır (Alagarasi, 2011).

3.1. Grafitik Karbon Nitrür

Grafitik karbon nitrürün yüksek termal ve kimyasal kararlılığı, düşük maliyeti, toksik olmaması birçok çalışmada yer almasına sebep olmuştur (Wang ve ark., 2008).

Grafitik karbon nitrür, metal içermeyen bir yarı iletkendir ve grafenden farklı olarak oldukça gözenekli bir yapıya sahiptir. Büyük oranda C ve N atomlarından ve çok az miktarda H atomundan oluşur. 2,7-2,8 eV'luk bir bant boşluğuna sahiptir (Dong ve ark., 2013). Karbon nitrürün α-C_3N_4, β-C_3N_4, kübik-C_3N_4, psödokübik-C_3N_4 ve grafit-C_3N_4 gibi beş allotropu vardır. Grafitik karbon nitrür, bu sınıfın en kararlı allotropudur (Ye ve ark., 2015). g-C_3N_4, tri-s-triazin (C_6N_7) ve s-triazin (C_3N_3) halkaları olmak üzere iki ana birimden oluşur.



Şekil 3.3. (a) s-triazin, (b) tri-s-triazine (Rono ve ark., 2020)

Tri-s-triazin, ortam koşullarında daha kararlı olduğu tespit edilmiştir (Kroke ve ark., 2002). Termogravimetrik analizde (TGA) kanıtlandığı gibi, havada 600 °C'de bile bozulmadan ısıya dayanabilir (Wang ve ark., 2012). Oksijen atmosferinde 750 °C'de, grafitik karbon nitrür tamamen ayrılır ve herhangi bir kalıntı bırakmadan nitrojen ve karbon oksitleri verir (Elshafie ve ark., 2020). Grafitik karbon nitrür ayrıca iyi bir kimyasal kararlılığa sahiptir. Toluen, dietileter, tetrahidrofuran, dimetilformamid, alkoller ve su gibi yaygın çözücülerde çözünmez (Martin ve ark., 2014). Grafitik karbon nitrür, p-konjuge delokalize bir sistem oluşturan sp^2 hibritleştirilmiş karbon ve azot içermektedir. Azottan gelen bir elektron çifti, bir çift değerlik bandının ve dolayısıyla bant yapısının oluşumundan sorumludur (Liu ve ark., 2010). Bu durum ve π bağının

kombinasyonu, yalnız çift konumunu stabilize eder, bu nedenle, g-C_3N_4'ün elektronik yapısında tek azot çiftinin anahtar görevi gördüğü ifade edilebilir (Dong ve ark., 2014).

Grafitik karbon nitrür, fotokataliz, (Hak ve ark., 2018) ve fotovoltaik (Afshari ve ark., 2018) dahil olmak üzere birçok alanda uygulanmıştır, çünkü daha iyi performans sergilemesinin yanı sıra çevreye de zarar vermez. Fotokatalitik g-C_3N_4 bazlı malzemeler, fotokatalizin yanı sıra adsorpsiyon yoluyla kirleticileri çevreden uzaklaştırır ve bu nedenle kirletici bozunmasında geniş uygulama alanına sahiptir (Li ve ark., 2016). Benzer şekilde, fotovoltaiklerde, g-C_3N_4 bazlı malzemelerde nispeten düşük bir bant aralığına (yaklaşık 2,7 eV) sahiptir, bu da daha fazla ışık absorpsiyonuna maruz kalarak artan fotoyük üretim hızına yol açar ve sonuç olarak, foto-reaksiyonları yönlendirmek için iletim bandında daha fazla elektron bulunur (Liao ve ark., 2019). g-C_3N_4'ün 2,7 eV'lik bant aralığı güneş ışığını absorbe etmesini sağlar ve bu nedenle suyun arıtılması, hidrojen üretimi ve güneş pili uygulamaları için de kullanılabilir (Liu ve ark., 2010; Zhang ve ark., 2012b). Grafitik karbon nitrür, nanotabakalar, nanotüpler, nanoteller, kuantum noktaları ve 3D g-C_3N_4 gibi çeşitli şekillere dönüştürülebilir.

Yığınsal g-C_3N_4, grafite benzer ve üç boyutlu bir yapıya sahiptir. Tipik olarak, yığınsal g-C_3N_4 melamin, disiyandiamid, tiyoüre veya üre gibi nitrojen açısından zengin öncüllerin pirolizi ile sentezlenir (Mo ve ark., 2018). Yığınsal g-C_3N_4, grafit gibi katmanlı ve düzlemsel bir yapıdan oluşur. Azot ve karbon atomları kovalent bağlarla bir arada tutulur, ancak katmanlar arasında zayıf van der Waals çekim kuvvetleri vardır (Du ve ark., 2015). Uygun bir çözücü içinde g-C_3N_4 katmanları arasındaki van der Waals çekim kuvvetlerini kırmak için yeterli enerji sağlandığında, katmanlar iki boyutlu nanotabakalara ayrılabilir (Ye ve ark., 2015). Elde edilen g-C_3N_4 nanotabakaları büyük bir bant aralığına (yaklaşık 2,9 eV), yüksek spesifik yüzey alanına (yaklaşık 306 m^2 g^{-1}) ve yüksek kuantum sınırlaması nedeniyle, yığınsal g-C_3N_4 ile karşılaştırıldığında daha fazla avantajlara sahiptir (Niu ve ark., 2012). Grafit karbon nitrür nanotüpleri ise içi boş/boru şeklinde g-C_3N_4 yapılı malzemelerdir, gelişmiş görünür ışık absorpsiyonu, geniş spesifik yüzey alanı, hızlı elektron aktarımı gibi benzersiz özelliklere sahip tek boyutlu bir malzemedir (Mo ve ark., 2018). Genel olarak, g-C_3N_4 nanotüpleri için ana hazırlama yöntemleri çeşitli şablonlama (hard-, soft- ve self templating) yöntemlerinden oluşmaktadır. Nanoteller de tek boyutlu çubuk (rod-like) benzeri g-C_3N_4'tür ve yüksek yüzey alanı-hacim oranı ve dolayısıyla daha fazla reaksiyon alanı nedeniyle son zamanlarda çok fazla bilimsel ilgi kazanmış malzemelerdir (Oh ve ark., 2018). Sıfır boyutlu yapıya (0D) sahip grafitik karbon nitrür kuantum noktaları, kimyasal kararlılık,

geniş spesifik yüzey alanı, biyouyumluluk ve orta bant aralığı gibi özellikleri nedeniyle diğerlerinden farklıdır (Ngo ve ark., 2019). Son olarak, grafitik karbon nitrür, fotokataliz gibi birçok alanda uygulanmış olmasına rağmen, yine de yüksek yük oranları, düşük yüzey alanı ve zayıf ışık absorpsiyonu gibi birtakım dezavantajlara sahiptir. Bu yüzden malzemenin yüzey alanını arttırmak için g-C_3N_4 içeren farklı 3 boyutlu g-C_3N_4 hazırlanmıştır. 3 boyutlu yapısı ve dolayısıyla artan bir yüzey alanı daha fazla avantaj sağlamıştır. g-C_3N_4'ü sentezlemek için kimyasal buhar biriktirme (CVD), fiziksel buhar biriktirme (PVD), katı hal, solvotermal, iyonotermal sentez, termal yoğuşma ve tek aşamalı nitrasyon kullanılan yöntemlerdir (Gündoğmuş, 2020). g-C_3N_4, örneğin siyanamid, disiyandiamid, melamin, amonyum tiyosiyanat, üre ve tiyoüre gibi azot bakımından zengin öncü kimyasal maddelerin ısıl işlemiyle hazırlanabilir (Zhao ve ark., 2015). Bununla birlikte, ısıl işlem yöntemlerin bazı dezavantajları vardır. İlk olarak, öncü kimyasal maddeler kolayca süblimleşebilir ve yüksek sıcaklıklarda daha büyük g-C_3N_4 yapılarının oluşmasını engeller (Thomas ve ark., 2008). İkinci olarak, g-C_3N_4'ün farklı tek katmanları arasındaki güçlü etkileşimler, onu su gibi çoğu çözücüde çözünmez hale getirir (Ma ve ark., 2014; She ve ark., 2014). Üçüncüsü, toplu g-C_3N_4'ün düşük yüzey alanı vardır, bu da g-C_3N_4 ile konuk türler (örneğin biyomolekül) arasında sınırlı etkileşime neden olur (Wang ve ark., 2012).

Bu tez çalışmasında, grafit karbon nitrür (g-C_3N_4) nanotabakalar, gümüş sülfit (Ag_2S) nanokristaller ve nikel molibdat ($NiMoO_4$) nanoçubuklardan oluşan üçlü bir nanokompozit (Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4) hazırlanmış ve bu kompozitin birçok meyve ve sebzede bulunan bir flavonoid olan kuersetine (Que) karşı sensör performansı incelenmiştir. Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4 bileşiminin, film kalınlığının ve elektrolit pH'sının sensörün akım cevabı üzerindeki etkisi, Que'nin daha seçici ve hassas tayini için optimize edilmiştir. Gerçek numuneler ile gerçekleştirilen analizlerde, hazırlanan sensörün uygulanabilirliği elma, yeşil çay, bal ve soğan kabuğu gibi çok çeşitli gıda numunelerinde çalışılmıştır.

4. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Lu ve arkadaşları (2015) tarafından yapılan çalışmada, ultra ince g-C_3N_4 nanotabakası, ilk kez melamin kullanılarak elektrokimyasal bir yöntemle başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Ultra ince nanotabakalar, yaklaşık 6 C-N katmanı olan yaklaşık 2 nm'lik bir kalınlık göstermiştir. Bu çalışmada, elektrokimyasal sentezin olası mekanizması da tartışılmıştır. Ayrıca, sentezlenen g-C_3N_4 nanotabakalarının peroksidaz benzeri aktivite gösterdiği belirlenmiş olup, H_2O_2 ve ürik asidin tayini için başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Çalışmada, ultra ince g-C_3N_4 nanotabakaları sentezi ile kolay, basit ve hızlı bir sentez yolu açıldığı belirtilmiştir (Lu ve ark., 2015).

Bonyadi ve arkadaşları (2020) tarafından yapılan çalışmada, melaminden C_3N_4'ü sentezlemek için yeşil ve basit bir elektrokimyasal yöntem kullanılmıştır. GCE'nin mpg-C_3N_4/PANI/CdO nanokompozit ile modifikasyonu elektrokimyasal bir yöntemle gerçekleştirilmiş ve EPI, PAR, MFA ve CIP'nin eşzamanlı tayini için yüksek performanslı bir elektrokimyasal sensör olarak kullanılmıştır. Kullanılan sensör, yüksek derecede katalitik aktivite, elektriksel iletkenlik, tekrarlanabilirlik, tekrarüretilebilirlik ve stabilite gibi mükemmel özellikler göstermiştir. Hazırlanan sensör, yüksek doğrusal çalışma aralığı ile düşük bir algılama limiti göstermiş olup, potansiyel girişim maddelerine karşı girişim etkisi göstermemiştir. Son olarak, gerçek numunenin analizde başarıyla kullanılmıştır (Bonyadi ve ark., 2020).

Wang ve arkadaşları (2019) tarafından yapılan çalışmada g-C_3N_4, npg-C_3N_4 ve g-C_3N_4 nanotabakaları çeşitli yöntemlerle başarıyla sentezlenmiştir. CV ve EIS sonuçları, g-C_3N_4, npg-C_3N_4 ve g-C_3N_4 nanotabakaları ile modifikasyonun elektrokimyasal aktiviteyi arttırabileceğini göstermiştir. Kare dalga anodik sıyırma voltametrisi (SWASV) kullanılarak elde edilen sonuçlar, elektrokimyasal bir sensör olarak uygulanan g-C_3N_4'ün Pb(II), Cu(II) ve Hg(II) dahil olmak üzere ağır metal iyonlarının tespiti için mükemmel hassasiyet ve seçicilik sergilediğini göstermiştir.

npg-C_3N_4 ve g-C_3N_4 nanotabaka modifiye camsı karbon elektrot (GCE) ile g-C_3N_4 karşılaştırıldığında, ilk kez dört hedef ağır iyona yönelik bireysel ve eşzamanlı tayinin başarıyla gerçekleştirilebileceği belirlenmiştir. Özellikle g-C_3N_4, bireysel ve eşzamanlı tayin koşulları altında sırasıyla 18,180 $mAmM^{-1}$ ve 35,923 $mAmM^{-1}$'lik iyi bir hassasiyetle Hg(II)'ye karşı önemli bir elektrokatalitik aktivite sergilemiştir. Ayrıca, hazırlanan elektrokimyasal sensör, ağır metal iyonlarının bireysel ve eşzamanlı tayini

için yüksek performans göstererek bir sensör için potansiyel kullanımı büyük ölçüde desteklemektedir (Wang ve ark., 2019).

Cardenas Riojas ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada siyanür tayini için gözenekli karbon ve Ag_2S nanoparçacıkları ile modifiye edilmiş bir karbon pasta elektrot hazırlanmıştır. Optimize edilmiş koşullar altında, Ag_2SNPs-HPC300 sensörü, kare dalga anodik sıyırma voltametrisi (SWAdASV) tekniği kullanılarak $5{,}9\times10^{-7}$ ile $1{,}1\times10^{-3}$ $molL^{-1}$ geniş bir doğrusal konsantrasyon aralığı ve $7{,}0\times10^{-8}$ $molL^{-1}$ tayin sınırı göstermiştir. Ag_2SNPs-HPC300 sensörünün cevabı, farklı bileşiklerin varlığında da değerlendirilmiş ve sonuçlar %4,3'lük bir RSD göstermiştir. Ag_2SNPs-HPC300 sensörünün kirlenmiş nehir suyu numunelerine uygulanabilirliği araştırılmış, %100'e yakın geri kazanım değerleri göstermiştir. Önerilen analitik yöntemin, özellikle nehir suyu numunelerinde uygulandığında mükemmel hassasiyet ve seçicilik ile siyanürün tayininde oldukça etkili, pratik ve doğru sonuçlar gösterdiği belirlenmiştir. Hazırlanan sensör ön arıtmaya ihtiyaç duymadan çevresel numunelerdeki siyanürü tayin edebilmektedir (Cárdenas Riojas ve ark., 2019).

Zhao ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, grafen oksidin yüksek yüzey alanı, üstün elektrokimyasal özelliği ve Ag_2S'nin mükemmel elektrokatalitik performansına dayanarak, grafen oksitin Ag_2S ile stabilize edilmiş nanokompoziti (GO-Ag_2S) hazırlanmıştır. GO-Ag_2S SEM, TEM, EDS, XRD, FT-IR, dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopi teknikleri ile karakterize edilmiştir. Hazırlanan GO-Ag_2S'de yüksek bir elektrokimyasal performans olduğu belirlenmiştir. Özellikle, camsı karbon elektrot (GCE) üzerinde GO-Ag_2S ile yapılan modifikasyonda yüksek hassasiyetle ağır metal Hg^{+2}'ye karşı önemli bir elektrokimyasal performans elde edilmiştir. Optimize edilmiş koşullar altında, Hg^{+2} için $0{,}0\text{-}290{,}0\times10^{-10}$ M'lik geniş bir lineer çalışma aralığına ve $8{,}63\times10^{-12}$ M'lik düşük gözlenebilme sınırına ulaşılmıştır. Çevresel su numunelerinde ve meyve suyu numunelerinde Hg^{+2} tayin etmek için hazırlanan sensör uygulandığında, geri kazanım %95,5 ile %105,7 arasında olmuştur (Zhao ve ark., 2020).

Mazurkow ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, tüp benzeri CuS'den kısmen ve tamamen dönüştürülmüş Ag_2S'nin sentezi için kolay ve hızlı bir kimyasal sentez yolu kullanılmıştır. Elde edilen malzemelerin morfolojisi SEM ve TEM ile incelenmiştir. Faz ve element bileşimi hakkında bilgi, XRD, Raman spektroskopisi, XRF ve endüktif olarak birleştirilmiş plazma optik emisyon spektrometrisi (ICP-OES) ile elde edilmiştir. Yüzey bileşimi, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

kullanılarak analiz edilmiştir. Malzemelerin elektrokimyasal davranışı, potansiyel biyomolekül elektrooksidasyon aralığında dönüşümlü voltametri (CV) kullanılarak incelenmiştir (Mazurków ve ark., 2022).

Li ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, kolay bir elektrokimyasal biriktirme yöntemi kullanılarak DA ve AA'nın belirlenmesi için Ag_2S ile modifiye edilmiş bir elektrot hazırlanmıştır. İndiyum-kalay oksit cam üzerinde gümüş (Ag) ince bir film olacak şekilde hazırlanan elektrot, elektrokimyasal biriktirme kullanılarak bir gümüş sülfür (Ag_2S) filmi ile modifiye edilmiştir. Elektrostatik etkileşim nedeniyle, Ag_2S ile modifiye edilmiş elektrot, Ag iyon bölgesi ile AA'nın oksitlenmesini indüklemiş, AA oksidasyonunun pik potansiyelini önemli ölçüde düşürmüştür. Bu sonuç, DA ve AA arasında iyi ayrılmış voltametrik pik potansiyel noktalarının oluşmasını sağlamıştır. Bu modifiye elektrot, DA'nın oksidasyonu üzerinde önemli bir elektrokatalitik etki sergilemiş ve DA tespiti için yüksek bir hassasiyet ve seçicilik sunmuştur. Farklı tarama hızlarında ve farklı pH değerlerinde pik akım cevaplarının ölçümü izlenerek kontrol edilmiştir. Bu özellikler, ortamdaki AA varlığında DA'nın ölçümü için hazırlananan elektrodun önemli bir potansiyele sahip olduğunu ortaya koymuştur (Li ve ark., 2011).

Li ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada 2,4,6-trinitrotoluenin tespiti için potansiyostatik biriktirme yöntemi kullanılarak çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT'ler) ve gümüş sülfür (Ag_2S) ile modifiye edilmiş bir elektrokimyasal sensör hazırlanmıştır. MWCNT'lerin ve Ag_2S'nin yüzeyine film oluşturucu bir malzeme olarak nanomateryal sızıntısını önlemek, modifiye edilmiş elektrotun stabilitesini iyileştirmek ve daha sonra elektrotun yüksek hassasiyetine katkıda bulunan akım sinyalini arttırmak için poloksamer (Px) elektrobiriktirme işlemi uygulanmıştır. Elektrobiriktirme işlemi sırasında, gümüş sülfitin biriktirme döngü sayısı, biriktirme süresi, uygulanan potansiyel ve Px'in biriktirme süresi gibi bazı parametreler incelenmiştir. Optimum koşullar altında, elde edilen sensör 2,4,6-trinitrotoluenin indirgeme reaksiyonu için iyi bir katalitik performans göstermiştir. Önerilen sensör ayrıca, 0,22 ile 15,4 $\mu molL^{-1}$ arasında geniş bir lineer aralık ve 3,23 $nmolL^{-1}$ (S/N = 3) düşük gözlenebilme sınırı sağlayarak yüksek stabilite ve tekrarüretilebilirlik sergilemiştir (Li ve ark., 2020b).

He ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, bir yüksük otu örneğindeki digoksin miktarını belirlemek için duyarlılığı yüksek bir elektrokimyasal sensör hazırlanmıştır. Bunun için bir GCE'nin yüzeyinde elektrobiriktirme işlemi ile

Ag_2S/CNT nanokompozit oluşturulmuştur. FE-SEM ve XRD teknikleri kullanılarak gerçekleştirilen yapısal araştırmalara göre, Ag_2S/CNTs nanokompozitinin GCE yüzeyinde başarılı bir şekilde elektrokimyasal olarak biriktirildiği belirlenmiştir. Hassas ve seçici bir digoksin sensörü olarak Ag_2S/CNTs/GCE, CV, DPV ve amperometri teknikleri kullanılarak elektrokimyasal sonuçlara göre hızlı bir reaksiyon süresi, sabit bir elektrokatalitik tepki ve digoksin konsantrasyonuyla 0 ile 24 ng/mL arasında doğrusal bir korelasyon sergilemiştir. Duyarlılık 0,31287 $\mu A/ngmL^{-1}$ ve gözlenebilme sınırı 0,001 ng/mL olarak tespit edilmiştir. Ag_2S/CNTs/GCE'nin gerçek numunelere uygulanabilirliği, hazırlanmış gerçek yüksük otu çiçeği örneklerinde digoksin belirlemek amacıyla test edilmiştir. Bulguların kabul edilebilir RSD değerlerinde olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar, önerilen sensörün çiçek özündeki digoksini tayin etmek için başarıyla kullanıldığını göstermiştir (He, 2022).

Kannan ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada core-shell (çekirdek-kabuk) Ni-Ni_3S_2/$NiMoO_4$ nanotelleri, basit bir hidrotermal yöntemle sentezlenmiş ve ilk kez yüksek performanslı ve tekrar kullanılabilir glikoz tayininde kullanılmıştır. Glikoza karşı gözlenen yüksek katalitik aktivite, esas olarak, geniş aktif yüzey alanını arttırabilen ve nanotelin yüzey duvarları içinde ve üzerinde çok sayıda aktif bölge oluşturabilen $NiMoO_4$ nanotabakalarının, Ni_3S_2 nanotelleri üzerindeki destekleyici etkisinden dolayı kullanılmıştır. Geliştirilen Ni-Ni_3S_2/$NiMoO_4$ nanotel elektrodu, fruktoz, sükroz, laktoz, maltoz, galaktoz, mannoz ve ksiloz gibi diğer karbonhidratların varlığında potansiyel girişim etkisi göstermeyerek glikoza seçici cevaplar elde edilmiştir. Ni-Ni_3S_2/$NiMoO_4$ nanotel elektrot, yeniden kullanım için oldukça kararlı sonuçlar göstermiş, pratik uygulamalar ise gerçek kan serumu numunelerinde gerçekleştirilmiştir (Kannan ve ark., 2019).

Enerji depolama sistemlerinin daha da geliştirilmesi için Arshadi ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada nikel molibdat ve indirgenmiş grafen oksitten oluşan bir nanokompozit üzerine araştırma yapılmıştır. Bu çalışmada, nişasta ortamında $NiMoO_4$/3D-rGO nanokompozitini sentezlemek için kimyasal bir çökeltme tekniği kullanılmıştır. Nişasta, çalışmada nanoyapının gözeneklerini geliştirmek için kullanılmıştır. Gözenekli yapıya sahip $NiMoO_4$/3D-rGO nanokompoziti elde etmek için grafen oksit tabakalarını indirgenmiş grafen okside dönüştürmek ve nişastayı uzaklaştırmak için 350 °C sıcaklık uygulanmış olup, taramalı elektron mikroskobu gözlemi sonucunda $NiMoO_4$ nanopartiküllerinin rGO tabakaları içerisinde dağıldığı gözlenmiştir. $NiMoO_4$/3D-rGO elektrodunun elektrokimyasal sonuçları, rGO

tabakalarının $NiMoO_4$ nanopartikülleri ile birleştirilmesinin nanokompozitin kapasitesini arttırdığını ortaya çıkarmıştır. Sonuç olarak, rGO ve $NiMoO_4$ nanopartiküllerinin gözenekli bir yapıya dahil edilmesi süper kapasitörlerin gelecekteki gelişimine fayda sağlayacağını göstermektedir (Arshadi R ve ark., 2020).

Hidrokinon (HQ), organik fenolik bileşiklerin yüksek toksisitesi nedeniyle insan sağlığı ve doğal çevre için bir risk oluşturmaktadır. Bu sebepten dolayı Bai ve arkadaşları tarafından HQ'nun hassas tayini için iki boyutlu nikel molibdat nanotellerine ($NiMoO_4$ NW'ler) dayalı bir elektrokimyasal sensör hazırlanmıştır. Elde edilen iki boyutlu $NiMoO_4$ NW'ler, X ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirimli elektron mikroskobu (TEM), yüksek çözünürlüklü TEM (HRTEM), enerji dağılımlı X ışını spektroskopisi (EDS) haritalaması ve X ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile karakterize edilmiştir. Optimize edilmiş koşullar altında, oluşturulmuş HQ sensörü, 0,0355 μmol/L (S/N=3) gözlenebilme aralığı, 0,05–4600 μmol/L geniş bir lineer aralık ve 170,064 μA/mmolcm^2 hassasiyetle tatmin edici bir elektrokatalitik aktivite sergilemiştir. Hazırlanan sensör, tatmin edici bir geri kazanımla yağmur suyu, musluk suyu, evsel atık su ve içme suyu numunelerinde HQ tayini için başarıyla uygulanmıştır. Aynı zamanda, bu sensör mükemmel tekrarüretilebilirliğe, seçiciliğe, kararlılığa ve potansiyel pratik uygulama değerine, insan sağlığı ve çevre izlemede geniş uygulama beklentisine sahiptir (Bai ve ark., 2022).

Wang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, $NiMoO_4$ nanoçubuklarına dayalı enzimatik olmayan bir glikoz sensörü üretilmiştir. $NiMoO_4$ nanoçubuklarının glikoz oksidasyonuna yönelik elektrokatalitik performansı, dönüşümlü voltametri ve amperometri ile incelenmiştir. $NiMoO_4$ nanoçubukların modifiye edilmiş elektrodu, glikoz oksidasyonuna karşı büyük ölçüde geliştirilmiş bir elektrokatalitik özelliğin yanı sıra mükemmel bir anti-girişim etkisi ve iyi bir kararlılık göstermiştir. İnsan serum numunelerinde glikoz konsantrasyonunu tayin etmek için oldukça iyi doğruluk ve yüksek hassasiyet elde edilmiştir. İyi tekrar üretilebilirlik ve düşük maliyetle birlikte bu özellikleri, $NiMoO_4$ nanoçubuklarının enzimatik olmayan glikoz sensörü için umut verici bir örnek olduğu ifade edilebilir (Wang ve ark., 2015).

Saleh ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, camsı karbon elektrodu (GCE) modifiye etmek için nikel molibdat ($NiMoO_4$) ve manganez tungstat ($MnWO_4$) nanokompoziti ile modifiye edilmiş karbon nanoonyonlar (CNOs) kullanılmıştır. CNO'ların yüksek iletkenliği ve geniş yüzey alanı, $NiMoO_4$ ve $MnWO_4$ nanokompozitinin elektrokatalitik etkisi, elektrooksidasyon prosesinde sinerjistik bir

etki sağlamıştır. CNO-$NiMoO_4$-$MnWO_4$'ün sentezlenmiş bir nanokompoziti ile yüzeyi modifiye edilmiş GCE, diferansiyel puls voltammetrisi (DPV) yöntemi kullanılarak askorbik asidi tayin etmek için kullanılmıştır. Geliştirilen askorbik asit sensörü, oldukça düşük konsantrasyonda LOD (0,33 μM) ve uygun hassasiyet (0,1768 $\mu A \mu M^{-1} cm^{-2}$) ile geniş bir çalışma lineer aralığı (1–100 μM) sergilemiştir. Askorbik asidin gerçek numuneler olarak serum ve idrarda belirlenmesinde, %100-104 aralığında geri kazanım elde edilmiştir (Saleh Mohammadnia ve ark., 2020).

Manokaran ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, kuersetinin (Que) elektrokimyasal tayini için platin-polidopamin@SiO_2 (Pt-PDA@SiO_2/GCE) nanokompozit modifiye elektrodu başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Pt-PDA@SiO_2, dopaminin SiO_2 parçacıkları üzerinde polimerizasyonu ve ardından sodyum borhidrür ($NaBH_4$) indirgeme yöntemiyle Pt nanoparçacık yüklenmesiyle hazırlanmıştır. Pt-PDA@SiO_2 nanoparçacıklarının yüzey morfolojisi, PDA@SiO_2 fonksiyonel grupları ve nanoparçacıkların kristal yapısı sırasıyla FE-SEM, FT-IR ve XRD teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Pt-PDA@SiO_2/GCE modifiye elektrot, elektroaktif yüzey alanı ve modifiye elektrotların iletkenliği, Fe^{+3}/Fe^{+2} probu kullanılarak belirlenmiştir. Pt-PDA@SiO_2/GCE, kuersetinin elektrokimyasal oksidasyonuna karşı mükemmel bir tekrarlanabilirlik, kararlılık ve iyi bir elektrokatalitik aktivite sergilemiştir. Pt-PDA@SiO_2/GCE'nin analitik faydası, çay, soğan özü, elma suyu, insan idrarı ve kan plazması gibi çeşitli gerçek numunelerde Que belirlenerek kontrol edilmiştir (Manokaran ve ark., 2015).

Mariyappan ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada $WS_2/GdCoO_3$ nanokompoziti hazırlanmıştır. Kuersetin (Que) tayini için camsı karbon elektrot (GCE) hazırlanan $WS_2/GdCoO_3$ nanokompoziti ile modifiye edilmiştir. $WS_2/GdCoO_3$ nanomalzemesi, XRD, mikro-Raman, FT-IR, XPS, FE-SEM ve HR-TEM teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. $WS_2/GdCoO_3$'ün elektrokatalitik performansı EIS tekniği ile araştırılmış ve elektrodun küçük bir yarım daire sergilediği dikkate alındığında geniş bir aktif yüzey alanına ve yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olduğu doğrulanmıştır.

Kuersetinin $WS_2/GdCoO_3$ sensöründeki elektrokimyasal davranışı, CV ve DPV yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır. Önerilen elektrokimyasal sensör, 0,001 ile 329 μM'lik geniş bir lineer aralık, 0,003 μM'lik düşük gözlenebilme sınırı (LOD) ve 0,0101 μM'lik ölçüm limiti (LOQ) ile kuersetine karşı mükemmel bir elektrokimyasal performans sergilemiştir. Sensör ayrıca oldukça iyi seçicilik, hassasiyet, tekrar

üretilebilirlik ve kararlılık sergilemiştir. Ek olarak, elma suyu ve üzüm suyu numunelerinde kuersetin (Que) tespiti için $WS_2/GdCoO_3$ sensörü kullanılmış ve iyi bir geri kazanım sonuçları göstermiştir (Mariyappan ve ark., 2022).

Khand ve arkadaşları tarafından kuersetinin hassas tayini için elektrokimyasal sensör olarak Co_3O_4 ile modifiye edilmiş bir GCE hazırlanmıştır. Önerilen elektrokimyasal sensörün çok kolay, basit ve ucuz bir yöntemle hazırlanmasının yanı sıra standart çözeltilerde, soğan, bal ve yeşil çay gibi gerçek gıda numunelerinde kuersetinin tayini için çok seçici, hassas ve oldukça kararlı olduğu belirlenmiştir. Hazırlanan elektrokimyasal sensör, 0,01 ile 3 µM arasında geniş bir tayin aralığı ile Que için mükemmel bir elektrokimyasal performans göstermiştir. Kuersetinin Co_3O_4 ile modifiye edilmiş GCE üzerindeki oksidasyon akım cevabının yüksek olduğu belirlenmiştir. Co_3O_4/GCE sensörü için tayin limiti (LOD) ve ölçüm limiti (LOQ) hesaplanmış ve sırasıyla 0,0002 µM ve 0,0007 µM olarak bulunmuştur. Gerçek numunelerdeki Que miktarı sırasıyla balda 5,367 µg/mL, soğanda 15,58 µg/g ve yeşil çayda 3,473 mg/g olarak bulunmuştur. Diğer sensörlerle karşılaştırıldığında, hazırlanan Co_3O_4/GCE sensörü, gerçek numunelerin yanı sıra standart çözeltilerde Que tayini için daha yüksek bir elektrokatalitik kapasite, olağanüstü kararlılık, oldukça iyi hassasiyet ve seçicilik göstermiştir (Khand ve ark., 2021).

Saritha ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, çinko oksit nanoparçacıkları ve karbon nanolevha ayrı ayrı sentezlenmiş, daha sonra sentezlenen çinko oksit nanopartikülleri, karbon nanolevhanın içine düzgün bir şekilde dağıtılmış ve son olarak, karbon nanolevha üzerinde disperse edilmiş çinko oksit kullanılarak modifiye karbon pasta elektrodu (ZnO/CNS/MCPE) hazırlanmıştır. Hazırlanan modifiye elektrodun, standart çözeltilerde, gerçek soğan ve karabuğday numunelerinde kuersetin tayini için basit, oldukça hassas, kararlı ve daha ucuz bir elektrot olduğu ifade edilebilir. ZnO/CNS/MCPE elektrodundaki tarama hızı optimizasyonu sonucunda, sırasıyla elektron transfer katsayısı (α), elektron transfer sayısı (n) ve elektrot reaksiyon standart hız sabitleri (Ks) 1,13, 2,0 ve 0,33 sn^{-1} olarak bulunmuştur. ZnO/CNS/MCPE ile kuersetin tayini için elektrokimyasal cevap, modifiye edilmemiş karbon pasta elektrodundan yaklaşık 8 kat daha yüksek akım cevabı göstermiştir. Gözlenebilme sınırı ve tayin limiti değerleri sırasıyla 0,04 ve 0,13 $mmolL^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bu çalışmada, diğer modifiye elektrotlarla karşılaştırıldığında, ZnO/CNS/MCPE oldukça üstün bir elektrokimyasal performans, yeterli seçicilik, çözeltide ve gerçek örneklerde kuersetin tayini için daha iyi bir hassasiyet sağlamıştır (Saritha ve ark., 2019).

Yao ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, yüzey baskılı bir elektrodun (SPE) yüzeyinde moleküler baskılama tekniği (MIP) ile hazırlanan manyetik indirgenmiş grafen oksidin (MrGO) kullanımına dayanan bir elektrokimyasal kuersetin (Que) sensörü geliştirilmiştir. MrGO, indirgenmiş grafen oksit (rGO), Fe_3O_4 ve Ag nanopartiküllerden oluşur. Farklı elektrotların morfolojileri ve elektrokimyasal özellikleri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve diferansiyel puls voltametrisi ile karakterize edilmiştir. Optimum koşullar altında hazırlanan elektrot, 20 nM ile 250 µM Que konsantrasyon aralığında doğrusal sinyaller vermiştir. Hazırlanan elektrodun seçici, kararlı, yenilenebilir ve güvenilir olduğu ifade edilebilir. Hazırlanan sensör, farmasötik numunelerde Que tayini için denenmiş ve tatmin edici sonuçlar elde edilmiştir (Yao ve ark., 2017).

Li ve Huang tarafından yapılan çalışmada gözenekli alümina mikrofiberler, öncü olarak $Al(NO_3)_3$ ve üre kullanılarak bir hidrotermal reaksiyon yoluyla hazırlanmıştır. Hazırlanan alümina mikrofiberler, bir karbon pasta elektrodunu modifiye etmek ve kuersetin için yeni bir elektrokimyasal sensör oluşturmak için kullanılmıştır. Modifiye edilmiş alümina mikrofiberler, kuersetinin oksidasyon sinyallerini büyük ölçüde arttırmıştır. Hazırlanan bu elektrokimyasal sensörün kuersetin tayini için oldukça hassas, hızlı ve güvenilir bir sensör olduğu belirlenmiştir. Doğrusal çalışma aralığı 25 nM ile 1,5 mM arasında ve gözlenebilme sınırı ise 10 nM olarak bulunmuştur. Ayrıca, sensör farklı çay ve hanımeli örneklerinde kuersetin tayini için kullanılmıştır (Li ve Huang, 2015).

5. MATERYAL VE YÖNTEM

5.1. Materyal

5.1.1. Kullanılan cihazlar

Tüm elektrokimyasal deneyler oda sıcaklığında CHI markalı (660C model) bir elektrokimyasal analiz cihazında, DRP150 model yüzey baskılı elektrot (screen-printed electrode, SPE) (DRP150, Metrohm DropSens, İspanya), dönüşümlü voltametri (CV), diferansiyel puls voltametri (DPV) ve elektrokimyasal impedans spektroskopi (EIS) teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu yüzey baskılı elektrotta çalışma elektrodu (çap: 4 mm) karbon, karşıt elektrodu platin, referans elektrot ise gümüşten oluşmaktadır.

Elektrot modifikasyonunda kullanılan $NiMoO_4$-Ag_2S-g-C_3N_4 dispersiyonunun hazırlanmasında Branson markalı (1510-MTH model) ultrasonikasyon cihazı kullanılmıştır. Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan ultra saf su Millipore markalı (UV3 model) ultra saf su cihazından elde edilmiştir. Çözelti hazırlama işlemleri için IKA (RCT classic) manyetik karıştırıcı ve madde tartım işlemi için ise Precisa marka (XB 220A model) hassas terazi kullanılmıştır.

Kullanılan tampon çözeltileri pH değerleri WTW markalı (pH/ion/cond 750 model) pH metre kullanılarak ayarlanmıştır. Eppendorf markalı mikropipet, çözeltilerin hazırlanması ve elektrokimyasal çalışmalarda analit ilaveleri için kullanılmıştır.

g-C_3N_4, Ag_2S ve $NiMoO_4$ nanomalzemelerinin yapısını doğrulamak için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), Raman spektroskopisi ve X-ışını toz kırınımı (XRD) kullanılarak analizler yapılmıştır. Yapısal karakterizasyon için Bruker FTIR-ATR (ABD), Renishaw inVia Raman (İngiltere) ve Bruker D8 XRD (ABD) kullanılmıştır. Elektrotların morfolojik karakterizasyonu için FE-SEM EDX (Zeiss GeminiSEM 500, Almanya) ve yüzey temas açısı ölçümleri için temas açısı ölçüm cihazı (KSV CAM 200, Finlandiya) kullanılmıştır.

5.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler

Tablo 5.1’de deneysel aşamalarda kullanılan kimyasal maddeler listelenmektedir.

Tablo 5.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal madde adı	Üretici firma
Kuersetin (Que)	Sigma-Aldrich
Melamin	Aldrich
KOH	Emir Kimya
Na_2HPO_4 (Disodyum Fosfat)	Merck
NaH_2PO_4 (Monosodyum Fosfat)	Merck
Potasyum ferrosiyanür $K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$	Sigma-Aldrich
Potasyum ferrisiyanür $C_6N_6FeK_3$	Sigma-Aldrich
Etil alkol	ISOLAB
Glikoz (Glu)	Sigma
Fruktoz (Fruc)	Merck
Sükroz (Suc)	Sigma
Laktoz (Lac)	Merck
Maltoz (Malt)	Merck
Mannoz (Man)	TCl
Askorbik Asit (AA)	J.T.Baker
Sitrik Asit (CA)	Sigma-Aldrich
Tirozin (Tyr)	Merck

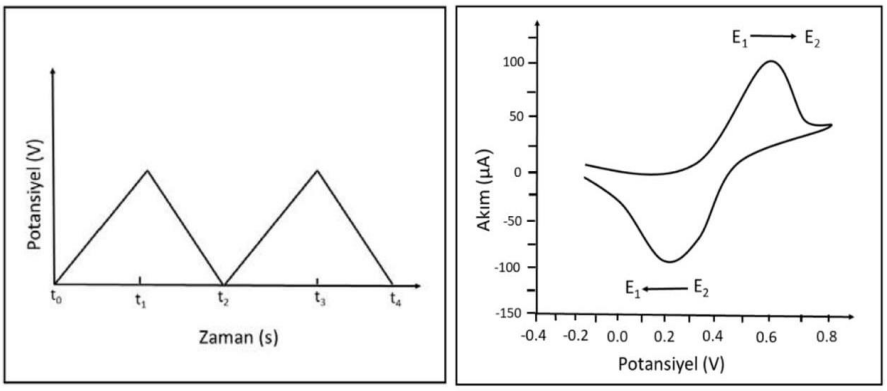
5.2. Yöntem

5.2.1. Kullanılan yöntemler

5.2.1.1. Dönüşümlü voltametri

Elektrokimyasal yöntemler içinde en yaygın kullanılan yöntemlerden biri dönüşümlü voltametri (CV) yöntemidir. CV yöntemi çalışma elektrodunun karşıt elektroda göre geriliminin belirli bir potansiyele uygun şekilde değiştirilmesidir. Bu yöntemde potansiyel, zamanla doğrusal olarak değiştirilir ve bu değişim tarama hızı olarak tanımlanmaktadır. CV yönteminde ileri ve geri yöndeki tarama hızları aynı veya farklı tarama hızı olarak da kullanılabilmektedir. Ayrıca birden fazla tarama da yapılabilir (Geref, 1993). Dönüşümlü voltametri yönteminde potansiyel taraması ileri yönde belli bir potansiyel değerine ulaştıktan sonra tekrar doğrusal olarak azalacak

şekilde ters tarama yapılır ve elde edilen akım-potansiyel eğrisi dönüşümlü voltamogram olarak tanımlanmaktadır (Kırlak, 2018) (Şekil 5.1).



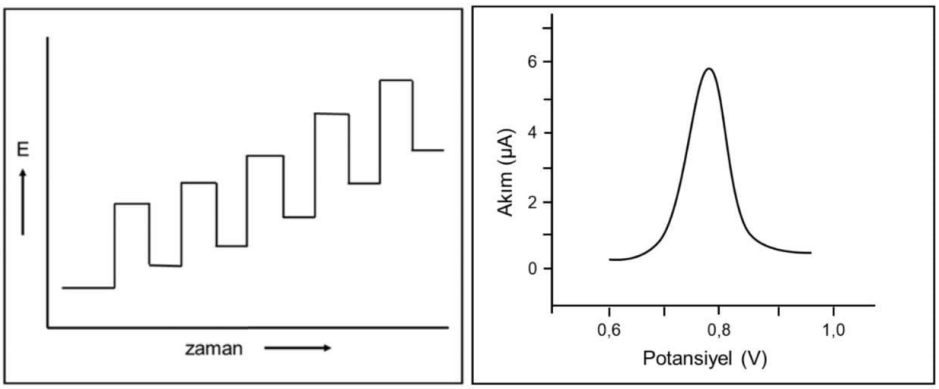
Şekil 5.1. Dönüşümlü voltametride potansiyel-zaman ve potansiyel-akım eğrileri

Dönüşümlü voltametri yöntemi ile bir sistemin hangi potansiyellerde indirgenme-yükseltgenme reaksiyonu verdiği ve kararlı olup olmadığını anlamak mümkündür (Özcan, 2014). CV yöntemi, yüzey modifikasyonu, elektrot reaksiyonlarının kinetiği, adsorpsiyon olaylarının incelenmesi, polimer ve metalik film oluşumu, nano ve mikro ölçekte elektrot yüzeyi hazırlanması, elektrot reaksiyonlarının mekanizmalarının incelenmesi gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Öztekin, 2008).

5.2.1.2. Diferansiyel puls voltametri

Voltametrik çalışmalarda gözlenebilme sınırını düşürmek için diferansiyel puls voltametri (DPV) tekniği kullanılır. DPV tekniği 1952 yılında Barker ve Jenkin isimli iki araştırmacı tarafından önerilmiştir. DPV, çok az miktarda organik ve anorganik maddelerin tayininde kullanılan kolay bir yöntemdir. Diferansiyel puls voltametrisinin tayin sınırı 10^{-7} -10^{-8} M arasındadır.

Diferansiyel puls voltametri yönteminde, belirli bir süre çalışma elektroduna doğrusal potansiyel artışına ayarlanmış sabit büyüklükte pulslar (dE/dt) uygulanır. Akım ölçümü iki kere yapılır. İlk akım ölçümü tam olarak puls uygulamasından önce, potansiyel artışı olmadan, ikinci akım ölçümü, puls uygulamasının sonuna doğru yakın bir bölgeden alınır. İki ölçüm arasındaki akım farkı, ΔI puls olarak ifade edilir. Uygulanan potansiyele karşı elde edilen akım farklarının grafiğe geçirilmesiyle oluşan grafik diferansiyel puls voltamogramıdır (Şekil 5.2).



Şekil 5.2. Diferansiyel puls voltametride potansiyel-zaman ve potansiyel-akım eğrileri

5.2.1.3. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), elektrokimyasal işlemlerin karakterizasyonu ve tanımlanması için kullanılan bir tekniktir. EIS tekniği devre akımının, elektrik akımı karşısında gösterdiği dirençtir. Elektriksel direnç ile impedans arasındaki benzerliğin sebebi de her ikisinin devre akımının, elektriksel akıma karşı direnç göstermesi ile ölçülen bir değer olmasıdır. Elektriksel dirençten farkı ise, ideal direncin sahip olduğu temel özellikler ile sınırlandırılma yapılmamasıdır.

Elektrokimyasal impedans spektroskopisinin, modifiye ve modifiye edilmemiş elektrotların yüzey özelliklerini sabit bir potansiyel altında incelenmesini sağlaması gibi avantajları vardır. EIS yüzeylere zarar vermeyen hassas bir teknik olarak tanımlanmaktadır. EIS sensör, korozyon, metal kaplama çalışmalarında, bataryalarda, asitlik sabiti tayinlerinde, polimerlerin özelliklerinin araştırılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır (Özcan, 2014).

5.3. $NiMoO_4$-Ag_2S-g-C_3N_4/SPE Sensörünün Hazırlanması

5.3.1. g-C_3N_4 sentezi

Deneyde kullanılan grafitik karbon nitrürü (g-C_3N_4) elde edebilmek amacıyla tek basamaklı elektrokimyasal bir metot izlenmiştir (Lu ve ark., 2015). Bu sentezde, elektrot olarak iki platin levha (1x4 cm) kullanıldı. 50 mL distile su içerisinde 3 g melamin ve 1 g KOH içeren bir karışım hazırlandı ve daha sonra bir güç kaynağı ile 5

V'luk bir potansiyel uygulamak için platin levhalar bu karışıma daldırıldı. Elektrokimyasal sentez karışımın rengi sarıya dönene kadar yaklaşık 60 dakika sürekli karıştırılarak gerçekleştirildi. Daha sonra reaksiyona girmemiş melamini uzaklaştırmak için karışım 10000 rpm'de 15 dakika santrifüjlendi. Santrifüj adımından sonra, kalan sıvı karışımı (süpernatant) 3 gün boyunca bir diyaliz boru membranı (1000 Da) yoluyla suya karşı diyaliz edildi.

5.3.2. $NiMoO_4$ sentezi

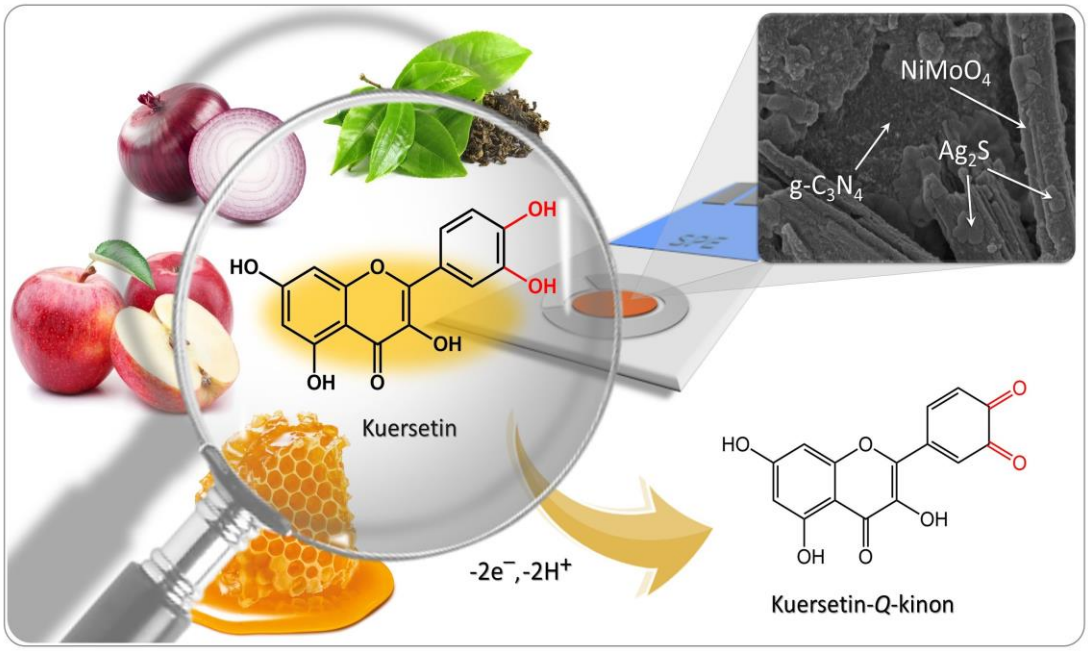
$NiMoO_4$ nanoçubukları hidrotermal bir yöntem kullanılarak sentezlendi (Hu ve ark., 2016; Li ve ark., 2020a). 10 mmol nikel nitrat ve 10 mmol amonyum molibdat tetrahidrat, 60 mL deiyonize su içinde çözüldü ve 10 dakika boyunca ultrasonikasyonda çalkalandı. Sonra, çözelti 1 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırıldıktan sonra paslanmaz çelikte 180 °C'de 15 saat bekletildi (Hu ve ark., 2016; Li ve ark., 2020a). Daha sonra oda sıcaklığına soğumaya bırakıldı, birkaç kez deiyonize su ve etanol ile yıkandı ve gece boyunca 60 °C'de kurutuldu. Elde edilen toz materyal, 450 °C'de 2 saat boyunca kalsinasyona tabi tutuldu. Saf $NiMoO_4$ elde etmek için oda sıcaklığına soğutulduktan sonra çıkarıldı.

5.3.3. Ag_2S sentezi

Ag_2S nanokristalleri, daha önce yayınlanan yönteme uygun olarak küçük bir değişiklik yapılarak sentezlendi (Yanalak ve ark., 2020). Bu sentezde, iki boyunlu bir balonda bulunan ODE-DDT karışımına (20 mL/6,25 mL) 2,5 mmol CH_3COOAg ilave edilerek oda sıcaklığında 30 dakika boyunca Ar gazı geçirildi. Eş zamanalı olarak, ayrı bir cam şişede OLA-S (5 mL/5 mmol) karışımı hazırlandı ve bu karışım 120°C altında ısıtıldı. S'nin OLA içinde tamamen çözünmesi için sürekli karıştırıldı. Daha sonra hazırlanan birinci karışım ısıtılmaya başlanmış ve 180°C'ye ulaştığında, şırınga yardımıyla bu karışıma OLA-S solüsyonu eklenmiştir. Bu işlemlerin ardından reaksiyon ortamı 230°C'ye ısıtıldı ve 10 dakika boyunca senteze devam edildi. Bu sürenin sonunda, reaksiyon balonu ısıtıcıdan ayrıldı ve soğumaya bırakıldı. Son olarak reaksiyon ortamına toluen-propanol (30/10) karışımı ilave edildi ve santrifüjleme ile Ag_2S nanokristalleri çökeltildi.

5.3.4. $NiMoO_4$-Ag_2S-g-C_3N_4/SPE Sensörünün Hazırlanması

$NiMoO_4$-Ag_2S-g-C_3N_4/SPE sensörü yüzey baskılı elektrot yüzeyine (SPE) damlatma-kurutma yöntemi uygulanarak hazırlandı. İlk olarak, 2 mg $NiMoO_4$, 2 mg Ag_2S ve 1 mg g-C_3N_4 1 mL ultra saf suda sonikatör yardımıyla homojen dağılım elde edecek şekilde bir karışım hazırlandı. Daha sonra damlatma-kurutma yöntemi kullanılarak SPE yüzeyine 12.5 µL üçlü kompozit uygulandı ve oda sıcaklığında N_2 atmosferi altında kurutuldu. Hazırlanan nihai elektrot, tüm çalışmalar boyunca Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4/SPE olarak adlandırıldı. Hazırlanan bu sensör ile tayini gerçekleştirilen Que'nin elektrooksidasyon reaksiyon mekanizması Şekil 5.3'te sunuldu.



Şekil 5.3. Que'nin Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4/SPE üzerindeki olası elektrooksidasyon reaksiyonu

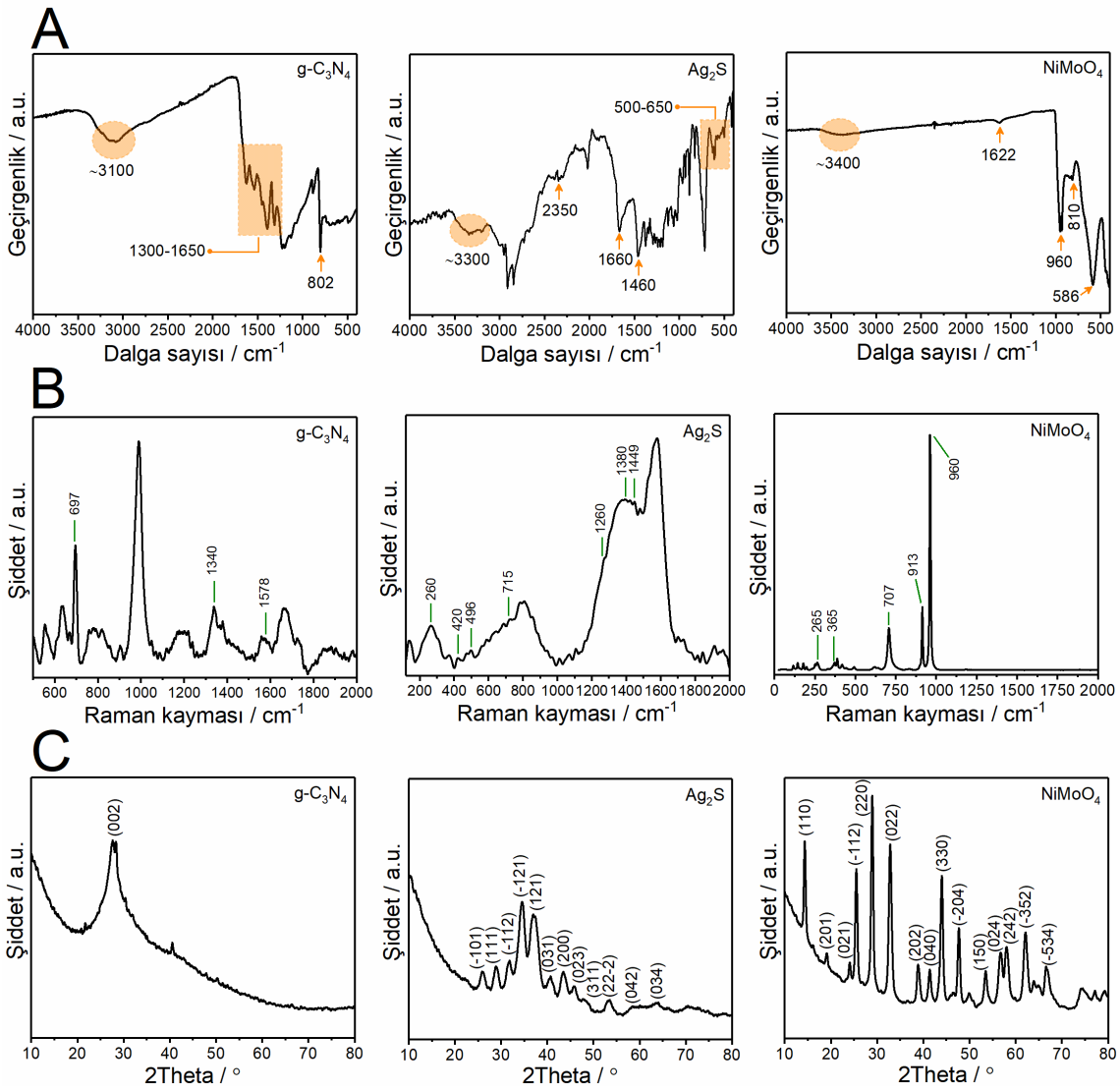
6. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

6.1. Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyon

g-C_3N_4, Ag_2S ve $NiMoO_4$ nanomalzemelerinin kimyasal yapısı Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ile incelenmiştir (Şekil 6.1A). g-C_3N_4 için elde edilen spektrumda yaklaşık 3100 cm^{-1}'deki geniş pik aromatik halkalardaki NH_2 gerilme titreşimine, 1300-1650 cm^{-1} aralığındaki pikler ise C-N heterosiklik gerilme titreşimine karşılık gelmektedir (Zhang ve ark., 2012a). Ayrıca, 802 cm^{-1}'deki keskin pik tris-triazin halka sisteminin karakteristik pikine karşılık gelir (Lu ve ark., 2015; Ren ve ark., 2018). Ag_2S nanoparçacıklarının FTIR spektrumunda, 500-650 cm^{-1} dalga sayısı aralığında Ag-S karakteristik titreşimleri görülmektedir. 1460 ve 1650 cm^{-1}'deki pikler, sırasıyla C–C ve sülfit grubu gerilme titreşimlerine aittir (Ismail ve ark., 2020). Ayrıca, yaklaşık 3300 ve 1660 cm^{-1}'deki geniş ve küçük pikler, Ag_2S yüzeyinde adsorbe edilen H_2O moleküllerinden kaynaklanan O-H bağının gerilme ve bükülme titreşimlerine atfedilebilir (Zamiri ve ark., 2015). Benzer şekilde, $NiMoO_4$ nanoparçacıklarının FTIR spektrumunda O-H bağının gerilme ve eğilme titreşimleri yaklaşık 3400 ve 1622 cm^{-1} dalga sayılarında elde edilmiştir. Ayrıca, 960 ve 810 cm^{-1}'deki pikler, Mo=O yapısının simetrik gerilmesine ve Mo-O-Ni'nin titreşimlerine atfedilebilir (Moura ve ark., 2015; Solomon ve ark., 2021).

Raman spektroskopisi de sentezlenen nanomalzemelerin yapısı hakkında önemli bilgiler de sağlamaktadır (Şekil 6.1B). Genel olarak 1350 cm^{-1} ve 1580 cm^{-1} civarında gözlenen karbon malzemelerin pikleri sentezlenen g-C_3N_4'ün Raman spektrumunda da elde edilmiştir. Bu durum ince pullar halindeki nanotabakaların yüksek saflığına bağlanabilir (Cao ve ark., 2016). Ag_2S'nin Raman spektrumunda ise 260 cm^{-1} civarında geniş bandın varlığı ve 420 cm^{-1}'deki pik Ag_2S nanomalzemesinin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir. Bunların dışında Raman spektrumunda 496, 715, 1260, 1380 ve 1449 cm^{-1}'de görülen pikler Ag_2S NP'lerin fotodekompozisyonu ile ilgili piklerdir (Huo ve ark., 2017; Sadovnikov ve ark., 2018; Sadovnikov ve Vovkotrub, 2018; Ismail ve ark., 2019). $NiMoO_4$'ün Raman spektrumu, 960, 913, 707 ve 365 cm^{-1}'de yüksek yoğunluklu pikler ve 265 cm^{-1}'de geniş bir pik göstermektedir. 960 ve 913 cm^{-1}'deki çok keskin bantlar, Mo-O bağlarının simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerine karşılık gelir. 707, 365 ve 265 cm^{-1}'de elde edilen piklere ise sırasıyla Ni-O-Mo bağlarının asimetrik gerilme titreşimleri, Mo-O'nun esneme titreşimi ve Mo-O-

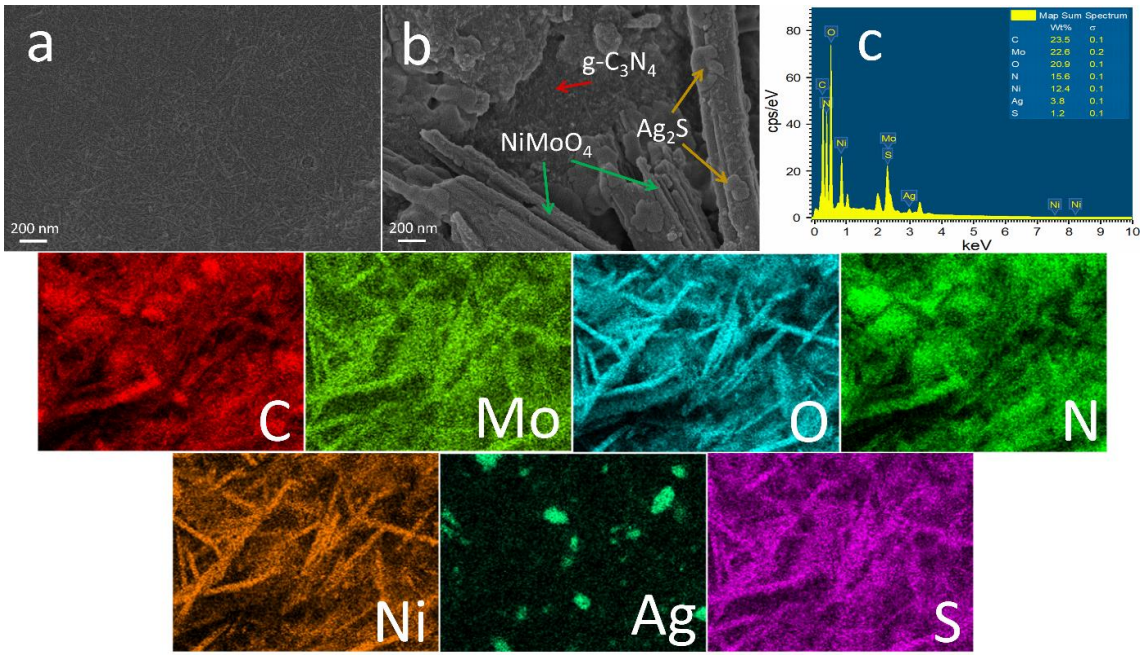
Mo'nun deformasyon titreşimleri neden olmaktadır (Jothi ve ark., 2015; Yesuraj ve ark., 2020).



Şekil 6.1. Sentezlenen g-C_3N_4, Ag_2S ve $NiMoO_4$'ün FTIR (A), Raman (B) ve XRD (C) analiz sonuçları.

Sentezlenen g-C_3N_4, Ag_2S ve $NiMoO_4$ nanomalzemelerde kristal yapıyı değerlendirmek için XRD analizi tercih edildi (Şekil 6.1C). g-C_3N_4'ün XRD sonucu, (002) düzlemine karşılık gelen konjuge aromatik grubun karakteristik düzlemler arası istiflenmesi nedeniyle 27.4°'de güçlü bir pik gösterdi (Lu ve ark., 2015; Ren ve ark., 2018). 25.9° (-101), 28.9° (111), 31.6° (-112), 34.5° (-121), 36.9° (121), 40.7° (031), 43.4° (200), 45,6° (023), 47,7° (311), 53,3° (22-2), 58,3° (042) ve 63,7° (034), Ag_2S nanokristallerinin kırınım yansımalarını göstermektedir (Hamed ve ark., 2020).

$NiMoO_4$'ün XRD spektrumunda, sentezlenen $NiMoO_4$'ın sahip olduğu oldukça yoğun ve keskin kırınım piklerin varlığını belirlemek mümkündür. 14,3° (110), 18,9° (201), 24,1° (021), 25,7° (-112), 28,9° (220), 32,8° (022), 38,7° (202), 41,4° (040), 44° (330), 47,7° (-204), 53,5° (150), 56,7° (024), 57,8° (242), 62,1° (-352) ve 66,4° (-534) 'de elde edilen önemli pikler, monoklinik fazlı nikel molibdat (JCPDS No. 01-086-0361) için bildirilen modelle iyi bir uyum içindedir (Jothi ve ark., 2015; Saberyan ve ark., 2016; Yesuraj ve ark., 2020; Solomon ve ark., 2021).

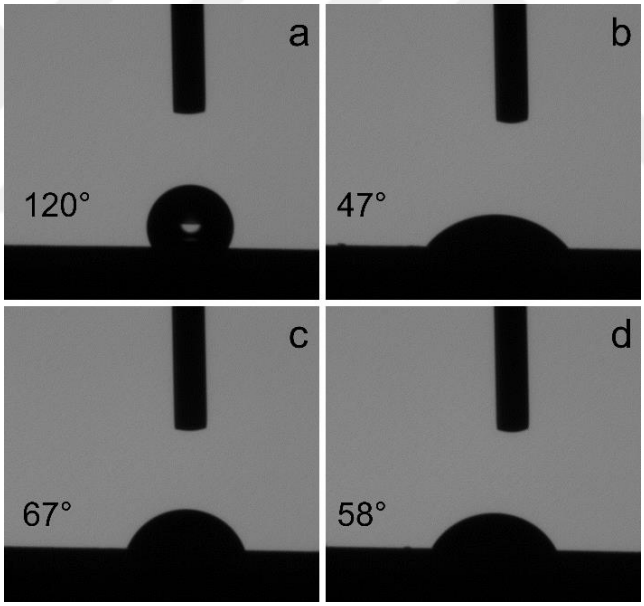


Şekil 6.2. (a) g-C_3N_4/SPE ve (b) Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4/SPE yüzeylerinin FE-SEM görüntüleri, (c) C, Mo, O, N, Ni, Ag, S elementleri için nihai elektrot yüzeyinin EDX elementel haritalaması.

Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4/SPE'nin yüzey morfolojisi FE-SEM analizi ile incelenmiştir (Şekil 6.2). Şekil 6.2a'da, iyi tanımlanmış ve düzenli şekilde g-C_3N_4 nanomateryalinin SPE'nin yüzeyinde biriktiği görülmektedir. Şekil 6.2b'de verilen FE-SEM görüntüsünde $NiMoO_4$ nanoyapısının çubuk benzeri bir morfolojiye sahip olduğu ve g-C_3N_4 üzerinde büyüdüğü görülmektedir. Birbirine bağlı nanoçubukların elektrolitin difüzyonunu desteklediği, daha fazla reaksiyon bölgesine erişim sağladığı ve böylece elektrokimyasal performansı iyileştirdiği literatürde belirtilmiştir (Jothi ve ark., 2015). Ayrıca, Ag_2S nanoparçacıklarının kompozit yapı içinde düzensiz morfolojiler sergiledikleri gözlemlenebilir. Şekil 6.2c'de, nihai elektrotta C, Mo, O, N, Ni, Ag ve S

elementlerinin varlığına karşılık gelen EDX spektrumu gösterilmektedir. Ayrıca, bu bileşenlerin elementel haritalaması da Şekil 6.2'nin alt kısmında verilmiştir.

Hazırlanan elektrotların yüzey hidrofilikliği/hidrofobikliği temas açısı ölçümü ile araştırılmış ve sonuçlar Şekil 6.3'de gösterilmiştir. Görülebileceği gibi, SPE yüzeyi, yüksek karbon içeriği nedeniyle modifiye elektrotlarla karşılaştırıldığında en büyük temas açısını temsil eder (Şekil 6.3a). SPE yüzeyi $NiMoO_4$ ile modifiye edildiğinde temas açısı 47°'ye düşmüştür (Şekil 6.3b). Bu değer, Ma ve arkadaşlarının araştırmasıyla da iyi uyum içindedir (Ma ve ark., 2020). Ag_2S modifikasyonundan sonra temas açısı 67° olarak değişti (Şekil 6.3c). Bu değişiklik, Ag_2S'nin hafif hidrofobik karakterine bağlanabilir. Yüzeyde hidrofilik g-C_3N_4'ün varlığı, su molekülleri ile hidrojen bağlarının oluşmasına neden olur ve böylece su ile elektrot yüzeyi arasında daha güçlü bağlar oluşur. Sonuç olarak suyun temas açısının azalmasına neden olur (Şekil 6.3d) (Seyyed Shahabi ve ark., 2019).



Şekil 6.3. (a) SPE, (b) $NiMoO_4$/SPE, (c) Ag_2S-$NiMoO_4$/SPE ve (d) Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4/SPE'nin temas açısı ölçümleri.

6.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon

Modifiye edilmiş farklı elektrotların (Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4/SPE, $NiMoO_4$-Ag_2S/SPE, $NiMoO_4$/SPE, ve yalın SPE) elektrokimyasal karakterizasyonunda, dönüşümlü voltametri (CV), elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve diferansiyel puls voltametri (DPV) teknikleri kullanıldı. Modifiye elektrotların CV'leri,

0.1 M KCl içinde 5 mM $[Fe(CN)_6]^{-3/-4}$ varlığında kaydedildi. Bu CV'lerden elde edilen anodik, katodik pik potansiyelleri ve akım sinyalleri karşılaştırıldı (Şekil 6.4a) ve elde edilen bulgular Tablo 6.1'de özetlendi. CV sonuçları, Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4/SPE'nin anodik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki potansiyel farkın (ΔE_p) diğer modifiye edilmiş elektrotlar için elde edilen değerlerden daha küçük olduğunu ortaya çıkardı. Ayrıca, Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4/SPE'nin, diğer elektrotlara kıyasla daha büyük bir pik akımına sahip olduğu belirlendi. Bu sonuçlar elektrot ile $[Fe(CN)_6]^{-3/-4}$ arasında daha kolay bir elektron transfer sürecinin olduğunu göstermektedir (Niu ve ark., 2013).

Şekil 6.4a'da gösterilen CV'lerden yola çıkarak modifiye elektrotların elektroaktif yüzey alanları, Randles-Sevcik denklemi kullanılarak hesaplandı. Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4/SPE için 0,144 cm^2, Ag_2S-$NiMoO_4$/SPE için 0,117 cm^2, $NiMoO_4$/SPE için 0,094 cm^2 ve çıplak SPE için 0,083 cm^2 olarak yüzey alanları hesaplandı (Ponnaiah ve ark., 2018). Bu sonuçlar, Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4/SPE'nin, Que'nin elektrokimyasal tayininde etkili bir sensör performansı elde etmek için daha geniş bir yüzey alanı sunacağını göstermektedir.

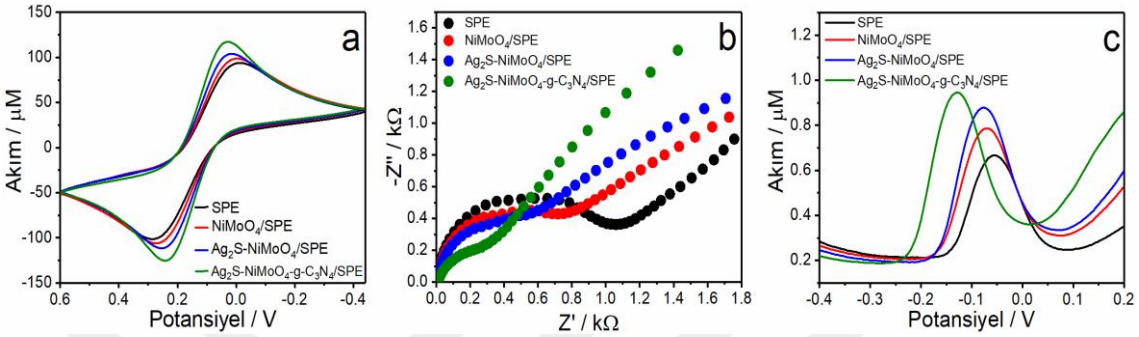
Tablo 6.1. SPE'nin ve modifiye edilmiş farklı SPE elektrotların 0,1 M KCl'de 5 mM $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ varlığında anodik ve katodik pik potansiyelleri, pik potansiyel farkları ve elektroaktif yüzey alanları.

Elektrot	E_{pa} / V	E_{pc} / V	ΔE_p / V	A / cm^2
SPE	0,285	-0,012	0,297	0,083
$NiMoO_4$/SPE	0,273	-0,003	0,276	0,094
Ag_2S-$NiMoO_4$/SPE	0,257	0,015	0,242	0,117
Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4/SPE	0,243	0,025	0,218	0,144

Modifiye elektrotların elektron transfer kabiliyetini incelemek için EIS tekniği kullanılarak 5 mM $[Fe(CN)_6]^{-3/-4}$ ve 0.1 M KCl'den oluşan çözeltisinde Nyquist diyagramları elde edildi (Şekil 6.4b). Nyquist diyagramında elde edilen yarım dairenin çapı yük transfer direncine (R_{ct}) karşılık gelmektedir. Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4/SPE, $NiMoO_4$-Ag_2S/SPE, $NiMoO_4$/SPE ve SPE'nin R_{ct} değerleri sırasıyla 310 Ω, 520 Ω, 810 Ω ve 1150 Ω olduğu belirlenmiştir. Diğer elektrotlar ile kıyaslandığında, Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4/SPE'nin düşük R_{ct} değeri, yüksek elektron transfer kabiliyetini ifade etmektedir (Vinothkumar ve ark., 2020).

Optimize edilmiş koşullar altında, Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4/SPE, $NiMoO_4$-Ag_2S/SPE, $NiMoO_4$/SPE ve SPE'nin DPV'leri, 0,1 M fosfat tamponu (pH 7,4)

içerisindeki 8 µM Que varlığında incelendi ve Şekil 6.4c'de gösterildi. Diğer elektrotlarla karşılaştırıldığında, Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4/SPE, daha yüksek bir akım sinyaliyle -0.12 V'ta bir oksidasyon piki sergiledi. Bu sonuç Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4/SPE'nin Que'nin elektrooksidasyonuna karşı iyi bir algılama yeteneğine sahip olduğunu göstermektedir (Tajyani ve Babaei, 2017).



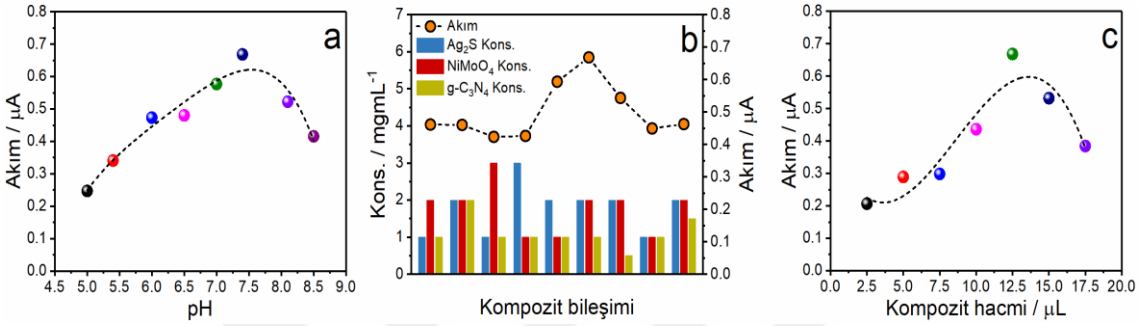
Şekil 6.4. (a) SPE, $NiMoO_4$/SPE, $NiMoO_4$-Ag_2S/SPE, Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4/SPE elektrotlarının 0,1 M KCl ve 5 mM $Fe(CN)_6^{-3/-4}$ (1:1) çözeltisi içerisindeki CV voltamogramları (b) SPE, $NiMoO_4$/SPE, $NiMoO_4$-Ag_2S/SPE, Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4/SPE elektrotlarının 0,1 M KCl ve 5 mM $Fe(CN)6^{-3/-4}$ (1:1) çözeltisi içerindeki Nyquist diyagramları (c) SPE, $NiMoO_4$/SPE, $NiMoO_4$-Ag_2S/SPE, Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4/SPE modifiye elektrotlarının 0,1 M fosfat tamponu (pH 7,4) içerisinde bulunan 8 µM kuersetin (Que) için elde edilen DPV voltamogramları.

6.3. Optimizasyon Çalışmaları

8 µM Que varlığında Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4/SPE'nin elde edilen akım sinyali üzerine elektrolit pH değerinin etkisi, 5.0 ile 8.5 pH aralığında incelendi. Elde edilen akım değerleri Şekil 6.5b'de gösterildi. Hazırlanan sensör, pH 7.4'te 0.1 M fosfat tampon (PB) çözeltisinde daha yüksek bir akım sinyali sergiledi ve bu pH değeri, daha sonraki ölçümler için seçildi.

SPE'nin yüzeyindeki sensör materyal bileşimi, Que'nin hassas tayini için çok önemli bir parametredir. Bu amaçla, farklı konsantrasyonlarda Ag_2S, $NiMoO_4$ ve g-C_3N_4'den oluşan çeşitli bileşimlerle hazırlanan Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4/SPE'lerin DPV sinyalleri, 8 µM Que içeren 0.1 M pH 7.4 PB çözeltisinde izlendi. Şekil 6.5b'deki mevcut değerlere göre, yüksek hassasiyet elde etmek için tüm ölçümlerde sensör materyal bileşimi olarak Ag_2S : $NiMoO_4$: g-C_3N_4 oranı 2:2:1 seçilmiştir. Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4 kompozitinin, sensörün akım sinyali üzerindeki film kalınlığı etkisi 8 µM Que içeren 0,1 M pH 7,4 PB çözeltisinde DPV tekniği ile incelenmiştir. Bu

optimizasyon çalışmasında, SPE'yi modifiye etmek için farklı hacimlerde (2.5, 5, 7.5, 10, 12.5, 15 ve 17.5 µL) Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4 kompoziti kullanıldı. Şekil 6.5c'de, 12.5 µL Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4 kompoziti ile modifiye edilen elektrotun akım sinyalinin diğer elektrotlardan daha yüksek olduğu açıkça görülmektedir. 12,5 µL'lik hacmin ardından, elektrot yüzeyindeki kompozit hacminin artmasıyla akım sinyali azalmıştır. Elektrot yüzeyindeki fazla miktardaki kompozitin, sensör ile Que arasındaki elektron transfer sürecini olumsuz yönde etkilediği ifade edilebilir (Wan Khalid ve ark., 2019; Demir ve ark., 2020)

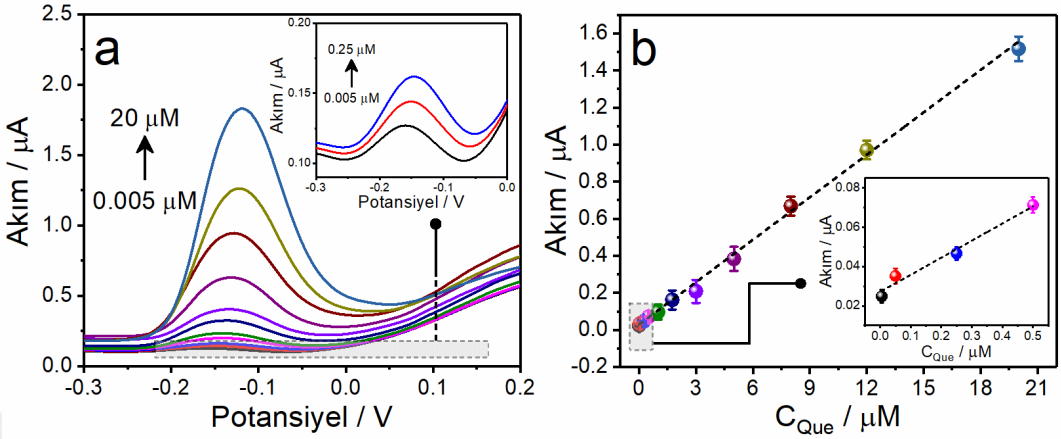


Şekil 6.5. (a) Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4/SPE'de Que'nin tayini için elektrolit pH'sının etkisi. (b) Que'nin Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4/SPE'de tayini için Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4 kompozit bileşiminin etkisi. (c) Que'nin Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4/SPE'de tayini için kompozit film kalınlığının etkisi. Que konsantrasyonu : 8 µM.

6.4. $NiMoO_4$-Ag_2S-g-C_3N_4/SPE Sensörünün Analitik Performansı

Çalışmanın bu bölümünde, hazırlanan sensörün analitik performansı, optimize edilmiş koşullar altında pH 7,4'te 0,1 M PB çözeltisinde DPV tekniği ile incelenmiştir. Şekil 6.6a'da gösterildiği gibi, Que'nin elektrooksidasyonu sonucunda elde edilen pik akımları, 0,005 µM'den 20 µM'ye Que konsantrasyonu ile orantılı olarak artış gösterdi. Bu artıştan elde edilen ve Şekil 6.6b'de görülen kalibrasyon grafiğinden 0,9975'lik bir korelasyon katsayısı ile I_{Que} (µA) = 0,0758 + 0,025C_{Que} (µM) doğru denklemi belirlendi. Gözlenebilme sınırı (LOD), 3SD/m (Villalonga ve ark., 2012) eşitliği izlenerek 2,7 nM olarak hesaplandı. Bu eşitlikte; m: kalibrasyon grafiğinin eğimi, SD: 1 µM Que için sensörün akım sinyallerinin standart sapmasıdır. Ayrıca, Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4/SPE'nin Que'ye karşı duyarlılığı kalibrasyon grafiğinin eğiminden 0,0758 µMµA^{-1} olarak belirlenmiştir. Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4/SPE'nin sensör performans kriterleri,

önceki yıllarda Que'nin tayini için hazırlanan sensörlerin kriterleri ile karşılaştırıldı ve bu değerler “Sonuçlar ve Öneriler” bölümünde Tablo 7.1'de özetlendi.



Şekil 6.6. (a) 0,1 M fosfat tamponu (pH 7,4) içerisinde hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki (0.005-20 µM) kuersetin (Que) için Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4/SPE elektrodu kullanılarak elde edilen DPV voltamogramları. (b) Kuersetin (Que) tayini için Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4/SPE sensörünün kalibrasyon grafiği (n=3).

Önerilen sensörün, diğer Que sensörleri arasında Que'nin elektrokimyasal analizinde daha yüksek bir sensör performansına sahip olduğu görülmektedir. Sensör performansındaki bu gelişme, modifikasyonda kullanılan malzemeler ile ilgili aşağıdaki önemli noktalarla ilişkilendirilebilir.

1. $NiMoO_4$, $CoMoO_4$ ve $MnMoO_4$ gibi birçok ikili metal oksidin gelişmiş elektriksel iletkenlik ve spesifik aktivite göstermesi sensörün elektrokimyasal özelliklerine katkı sağlayacaktır (Guo ve ark., 2014; Peng ve ark., 2014; Yuan ve ark., 2014; Kannan ve ark., 2019).

2. $NiMoO_4$, Mo'nun önemli elektriksel iletkenliği ve Ni'nin mükemmel elektrokimyasal aktivitesi nedeniyle elektrokimyasal uygulamalar için umut verici bir elektrot malzemesidir (Bai ve ark., 2022; Chen ve ark., 2022).

3. 0,9 eV dar bant aralığına sahip yarı iletken bir malzeme olan Ag_2S, elektrostatik etkileşim nedeniyle hedef molekülü daha negatif bir potansiyele kaydırarak analitin oksidasyon potansiyelini azaltabilir (Li ve ark., 2011; He, 2022).

4. Diğer sentez yöntemleriyle karşılaştırıldığında, tek adımlı elektrokimyasal yöntemle hazırlanan ultra ince g-C_3N_4 nanotabakaları daha geniş bir yüzey alanı sağlayarak

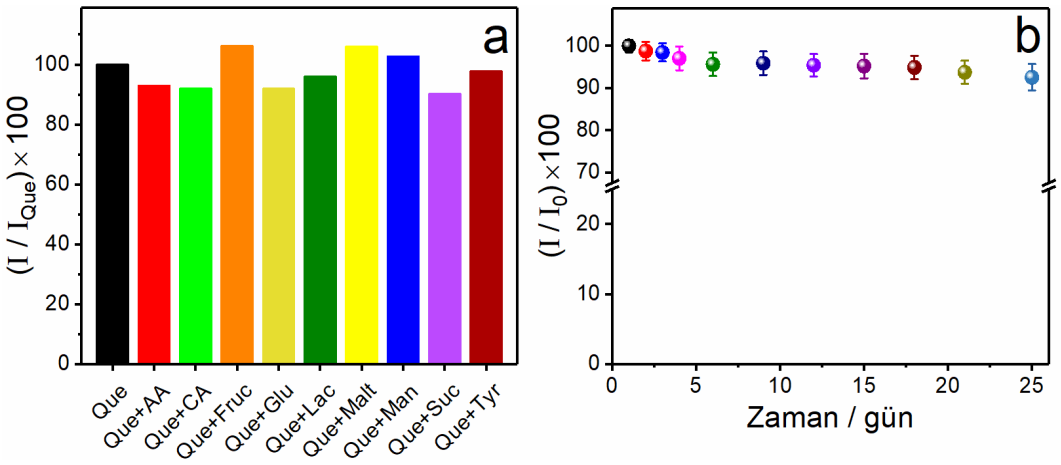
tüm koordinasyon noktalarının diğer materyaller ile etkileşime girmesine izin verir (Lu ve ark., 2015).

5. $NiMoO_4$ ve Ag_2S nanoyapıları, ultra ince g-C_3N_4 tabakalarıyla homojen bir kompozit oluşturabilir. $NiMoO_4$ ve Ag_2S nanoyapılarının iyi dağılımı, hedef molekülün analizi için önemli etkili yüzey alanı sunabilir ve Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4/SPE'nin elektrokatalitik aktivitesinin artmasına katkıda bulunur (Li ve ark., 2020b; He, 2022).

6.5. Seçicilik, Tekrarlanabilirlik, Tekrarüretilebilirlik ve Kararlılık

Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4/SPE'nin seçiciliğini araştırmak için olası girişim maddeleri olarak askorbik asit (AA), sitrik asit (CA), fruktoz (Fruc), glikoz (Glu), laktoz (Lac), maltoz (Malt), mannoz (Man), sükroz (Suc), tirozin (Tyr) seçildi. Şekil 6.7a, bu maddeleri (100 µM) içeren pH 7.4'te 0.1 M PB çözeltisinde 5 µM Que'nin oksidasyon pik akımındaki değişimi gösterilmektedir. Girişim maddelerinin 20 kat fazla konsantrasyonlarının eklenmesinden sonra, -0.030 V ve +0.014 V aralığında bir potansiyel değişikliğine karşılık gelen Que'nin pik potansiyelinde küçük bir kayma olduğu ifade edilebilir. Sonuçlar, bu maddelerin Que'nin oksidasyon akımı ve pik potansiyeli üzerinde ihmal edilebilir bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir.

Hazırlanan sensörün tekrarlanabilirlik ve tekrarüretilebilirlik parametreleri, 0.1 M pH 7.4 PB çözeltisinde 5 µM Que'nin DPV sinyalleri izlenerek incelenmiştir. Aynı sensör ile yapılan ardışık beş ölçümde RSD değeri %3,21 olarak bulundu. Sensörün tekrarüretilebilirliği, aynı işlem basamakları izlenerek hazırlanan beş benzer sensör ile değerlendirildi. Mevcut sinyaller, %3,78'lik bir RSD değeri gösterdi. Hem tekrarlanabilirlik hem de tekrarüretilebilirlik analizlerinden elde edilen sonuçlar, Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4/SPE'nin Que tayini için iyi bir kesinliğe sahip olduğunu ortaya koydu. Ayrıca, sensörün kararlılığı, 25 gün boyunca 5 µM Que'nin mevcut sinyalleri kaydedilerek izlendi (Şekil 6.7b). Sensör kullanılmadığında, desikatörde N_2 atmosferi altında oda sıcaklığında tutuldu. 25 günün sonunda, sensör başlangıç sinyalini yaklaşık %93 seviyesinde korudu ve bu sonuç sensörün Que tayini için iyi bir kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.7. (a) Olası girişim maddeleri varlığında Que'nin tayini için Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4/SPE'nin seçiciliği (b) SPE'nin 25 günlük kararlılık testi (n=3).

6.6. Gerçek Numune Çalışması

Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4/SPE'nin Que tayini için gerçek numunelere uygulanabilirliği, soğan kabuğu, yeşil çay, bal ve elma gibi örnekler kullanılarak incelenmiştir. Que analizinden önce, her bir gerçek numune için uygulanan ön işlem basamakları aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

Soğan kabuğu örneği: Bir miktar kırmızı soğan kabuğu, ultra saf su ile dikkatlice yıkandı, 75 ^{o}C'de bir etüvde kurutuldu ve ardından bir agat havanda ince toz haline getirildi. 2 g toz numune 1 saat süreyle 10 mL etanol ile ekstrakte edildi. Karışım 5000 rpm'de 5 dakika santrifüjlendikten sonra, süpernatant sırasıyla 0.45 µm ve 0.22 µm gözenek boyutlarına sahip şırınga filtreleri kullanılarak süzüldü (Ma, 2018).

Yeşil çay numunesi: Yeşil çay numunesi agat havanda öğütüldükten sonra 1 g toz numune 10 mL etanol ile 1 saat ekstrakte edildi. Karışım 5000 rpm'de 5 dakika santrifüjlendikten sonra, süpernatant sırasıyla 0.45 µm ve 0.22 µm gözenek boyutlarına sahip şırınga filtreleri kullanılarak süzüldü (Liu ve ark., 2020).

Bal numunesi: 2 g bal numunesi, 5 mL 0.1 M pH 7.4 PB çözeltisi ile seyreltildi ve ardından 1 saat karıştırıldı. Karışım, 0.22 µm gözenek boyutuna sahip bir şırınga filtresi kullanılarak süzüldü (Zhao ve ark., 2019).

Elma örneği: Belirli bir miktar elma dilimi meyve sıkacağı kullanılarak sıkılmış ve daha sonra süzülerek sıvı fazdaki askıda katı partiküller uzaklaştırılmıştır. Nihai meyve

suyunun 1/20'si, 10 mL etanol ile 1 saat süreyle ekstrakte edildi. Karışım 5000 rpm'de 5 dakika santrifüjlendikten sonra, süpernatant sırasıyla 0.45 µm ve 0.22 µm gözenek boyutlarına sahip şırınga filtreleri kullanılarak süzüldü.

Ön işlem basamaklarına göre hazırlanan soğan kabuğu, yeşil çay, bal ve elma numunelerinde Que analizi standart ekleme yöntemiyle incelenmiştir. Hazırlanan numunelere farklı konsantrasyonlarda Que standart çözeltisi ilave edildikten sonra 0,1 M pH 7,4 PB çözeltisi ile istenilen hacme seyreltildi. Örneklerin DPV sinyalleri izlendikten sonra, Şekil 6.6b'de verilen sensörün kalibrasyon grafiğinden örneklerdeki Que miktarları belirlenmiş ve sonuçlar Tablo 6.2'de özetlenmiştir.

Tablo 6.2. Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4/SPE kullanarak gerçek numunelerde Que'nin tayini

Numune	Eklenen Kons. (µM)	Beklenen Kons. (µM)	Bulunan Kons. (µM)	Geri kazanım (%)
Soğan kabuğu	0	-	1,69	-
	5	6,69	6,80	101,64
Yeşil çay	0	-	1,33	-
	5	6,33	6,47	102,21
Bal	0	-	2,75	-
	5	7,75	7,83	101,03
Elma	0	-	1,99	-
	5	6,99	7,09	101,43

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında kuersetin (Que) molekülünü hızlı, basit ve duyarlı bir şekilde tayin edebilmek için yeni bir elektrokimyasal sensör geliştirilmiştir.

Que'nin tayini için Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4 kompoziti ile yüzey baskılı elektrot modifiye edilmiş ve hazırlanan Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4/SPE elektrodu XRD, FTIR, Raman teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Elektrokimyasal ölçümlerde, elektrokimyasal teknik olan DPV tekniğinden faydalanılmıştır. Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4 nanomalzemesi, Que'nin yükseltgenme reaksiyonuna karşı oldukça seçici ve duyarlı cevaplar göstermiştir. DPV sonuçlarına göre Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4/SPE, 0,005 µM - 20 µM arasındaki geniş bir konsantrasyon aralığında Que için lineer cevaplar sergilemiştir ve gözlenebilme sınırı (LOD) 2,7 nM olarak tespit edilmiştir. Askorbik asit, sitrik asit, fruktoz, glikoz, laktoz, maltoz, mannoz, sükroz ve tirozin moleküllerinin Que sinyaline karşı girişim etkisi incelenmiş ve bu maddelerin DPV sinyallerinden Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4/SPE elektrodunda Que tayini için bir girişim etkisi göstermediği belirlenmiştir. pH, Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4 oranı ve kompozit hacmi gibi sensörün akım cevabını önemli ölçüde etkileyebilecek parametreler optimize edilmiştir. Buna göre, yüzey baskılı elektrot yüzeyi Ag_2S : $NiMoO_4$: g-C_3N_4 oranı 2:2:1 olan nanokompozitten 12,5 µL kullanılarak modifiye edilmiş, Que ile yapılan elektrokimyasal ölçümler ise 0,1 M pH 7,4 fosfat tamponu (PB) içerisinde gerçekleştirilmiştir. Son olarak, Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4/SPE elektrodu kullanılarak soğan kabuğu, yeşil çay, bal, elma suyu numuneleri ile gerçek numune çalışması yapılmıştır.

Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4/SPE elektrokimyasal sensörün ölçüm tekniği, lineer aralığı, gözlenebilme sınırı ve uygulama alanı gibi çalışma bilgileri, Que tayini için literatürde verilen farklı modifiye elekrotlar ile karşılaştırılmış ve bu bilgiler Tablo 7.1'de sunulmuştur. Hazırlanan Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4/SPE sensörünün Tablo 7.1'de verilen Que elektrokimyasal sensörlerine kıyasla Que'e karşı karşılaştırılabilir veya daha iyi analitik performans sergilediği gözlenmektedir. Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4/SPE elektrodunda Que'nin yükseltgenmesine yönelik elektrokimyasal davranışları DPV tekniği ile incelenirken, Pt-PDA@SiO_2 ile modifiye edilmiş GCE'de kare dalga voltametri (SWV) tekniği, SeO_2, rGO ile modifiye edilmiş GCE'de amperometri tekniği, MIP, Pd, pGN-CNTs, CdTe, BS-RGO, Pb-rGO, TCD, AuNPs, WS_2, $GdCoO_3$, Co_3O_4, C, SeO_2, rGO, HOPNC, SNO NRs ile modifiye edilmiş GCE'de diferansiyel puls voltametri (DPV) tekniği, Fe_3O_4@NiO ile modifiye edilmiş CPE'de diferansiyel

puls voltametri (DPV) tekniği kullanılmıştır. Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4/SPE sensörü gözlenebilme sınırına (2,7 nM) sahipken, Tablo 7.1'de sunulan Pt-PDA@SiO_2 ile modifiye edilmiş GCE (0.016 µM), MIP/Pd/pGN-CNTs ile modifiye edilmiş GCE (0.005 µM), CdTe/BS-RGO ile modifiye edilmiş GCE (0.018 µM), Pb-rGO/TCD/AuNPs ile modifiye edilmiş GCE (0.00183 µM), Fe_3O_4@NiO ile modifiye edilmiş CPE'de (0.00218 µM), WS_2/$GdCoO_3$ ile modifiye edilmiş GCE'de (0.003 µM), SeO_2/rGO ile modifiye edilmiş GCE'de (0.0016 µM), Co_3O_4/C ile modifiye edilmiş GCE'de (0.022 µM), Co_3O_4 ile modifiye edilmiş GCE'de (0.0002 µM), HOPNC ile modifiye edilmiş GCE'de (0.03 µM), SNO NRs ile modifiye edilmiş GCE'de (0.00198 µM) gözlenebilme sınırları belirlenmiştir. Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4/SPE sensörünün lineer çalışma aralığı (0.005-20 µM), CdTe/BS-RGO (0,001-564), Pb-rGO/TCD/AuNPs (0.005-0.4), WS_2/$GdCoO_3$ (0.001-329) dışındaki sensörlerin lineer aralığından daha iyi olduğu ifade edilebilir.

Que tayini için Tablo 7.1'de verilen sensörler ile çay, soğan, elma suyu, idrar örneği, kan plazması, kırmızı şarap, hanımeli suyu, tablet, üzüm suyu, hanımeli, anne sütü, bal, inek sütü, serum, yeşil çay, armut suyu, siyah çay, hamile kadın kan örneği, yetişkin erkek kan örneği, hamile kadın idrar örneği, ginkgo biloba ekstraktı, soğan kabuğu gibi örnekler ile gerçek numune çalışmaları yapılmıştır. Bu tez çalışmasında ise Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4/SPE elektrodu üzerinde Que'nin pratik uygulanabilirliği elma suyu, soğan kabuğu, yeşil çay, bal örneklerinde kullanılarak incelenmiş ve geri kazanım değerleri %101,03-102,21 aralığında tespit edilmiştir.

Bütün bu bilgiler ışığında, Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4 nanomalzemesinin Que tayini için yeterli performans göstererek yeni bir sensör malzemesi olabileceği ortaya konmuştur.

Tablo 7.1. Son yıllarda Que'nin elektrokimyasal tayini için hazırlanan elektrotların karşılaştırılması

Elektrot	Teknik	Lineer aralık (µM)	Gözlenebilme sınırı (µM)	Gerçek numune	Kaynak
Pt-PDA@SiO_2/GCE	SWV	0.05 - 0.383	0.016	çay, soğan, elma suyu, idrar örneği, kan plazması	(Anusuyajanakiraman ve ark., 2015)
MIP/Pd/pGN-CNTs/GCE	DPV	0.01 - 0.5	0.005	kırmızı şarap, hanımeli suyu, pule'an tablet	(Yang ve ark., 2017)
CdTe/BS-RGO/GCE	DPV	0.001 - 564	0.018	üzüm suyu, elma suyu	(Karuppusamy ve ark., 2021)
PB-rGO/TCD/AuNPs/GCE	DPV	0.005 - 0.4	0.00183	elma suyu, kırmızı şarap, hanımeli	(Zhou ve ark., 2019)
Fe_3O_4@NiO/CPE	DPV	0.08 - 60	0.00218	anne sütü, bal, inek sütü	(Tajyani ve Babaei, 2017)
WS_2/$GdCoO_3$/GCE	DPV	0.001 - 329	0.003	üzüm suyu, elma suyu	(Mariyappan ve ark., 2022)
Co_3O_4/C/GCE	DPV	0.5 - 30	0.022	idrar, serum	(Zhang ve ark., 2022)
SeO_2/rGO/GCE	Amperometri	0.01 - 200	0.0016	üzüm suyu, bal, elma suyu, yeşil çay, armut suyu, siyah çay, hamile kadın kan örneği, yetişkin erkek kan örneği, anne sütü, hamile kadın idrar örneği	(Periyakaruppan ve ark., 2022)
Co_3O_4/GCE	DPV	0.01 - 3	0.0002	soğan, bal, yeşil çay	(Khand ve ark., 2021)
HOPNC/GCE	DPV	0.1 - 120	0.03	ginkgo biloba ekstresi tableti	(Wang ve ark., 2021)
SNO NRs/GCE	DPV	0.01 - 68.5	0.00198	elma suyu, üzüm suyu	(Vinothkumar ve ark., 2020)
Ag_2S-$NiMoO_4$-g-C_3N_4/SPE	DPV	0.005 - 20	0,0027	soğan kabuğu, yeşil çay, elma suyu, bal	**Bu tez çalışması**

KAYNAKLAR

Afshari, M., Dinari, M. ve Momeni, M. M., 2018, Ultrasonic irradiation preparation of graphitic-C_3N_4/polyaniline nanocomposites as counter electrodes for dye-sensitized solar cells, *Ultrasonics Sonochemistry*, 42, 631-639.

Alagarasi, A., 2011, Chapter - Introductıon to Nanomaterıals, In, Eds, p. 76.

Alrawaiq, N. ve Abdullah, A., 2014, A Review of Flavonoid Quercetin: Metabolism, Bioactivity and Antioxidant Properties, *International Journal of PharmTech Research*, 6, 933-941.

Anusuyajanakiraman, M., Rethinasabapathy, M., Muthukrishnaraj, A. ve Subramanian, B., 2015, Platinum-polydopamine @SiO_2 nanocomposite modified electrode for the electrochemical determination of quercetin, *Electrochimica Acta*, 168, 16-24.

Arshadi R, S., Sarraf-Mamoory, R., Blomquist, N., Phadatare, M. ve Olin, H., 2020, Synthesis of a $NiMoO_4$/3D-rGO Nanocomposite via Starch Medium Precipitation Method for Supercapacitor Performance, *Batteries*, 6, 5.

Aucoin, M., Cooley, K., Saunders, P. R., Cardozo, V., Remy, D., Cramer, H., Abad, C. N. ve Hannan, N., 2020, The effect of quercetin on the prevention or treatment of COVID-19 and other respiratory tract infections in humans: A rapid review, *Advances in integrative medicine*, 7 (4), 247-251.

Baghel, S., Shrivastava, N., Baghel, P. A. ve Rajput, S., 2012, A review of quercetin: Antioxidant and anticancer properties, *World J Pharm Pharmaceutical Sci*, 1, 146-160.

Bai, L.-W., Shi, Y.-F., Zhang, X., Liu, X.-B., Wu, F., Liu, C., Jia, J.-F. ve Lu, W., 2022, A Two-Dimensional $NiMoO_4$ Nanowire Electrode for the Sensitive Determination of Hydroquinone in Four Types of Actual Water Samples, *Journal of Analysis and Testing*, 6, 1-11.

Baig, N., Kammakakam, I. ve Falath, W. S., 2021, Nanomaterials: A review of synthesis, properties, recent progress, and challenges, *Materials Advances*, 2.

Bastaminejad, S. ve Bakhtiyari, S., 2021, Quercetin and its relative therapeutic potential against COVID-19: A retrospective review and prospective overview, *Current molecular medicine*, 21 (5), 385-391.

Biancatelli, R., Berrill, M., Catravas, J. ve Marik, P., 2020, Quercetin and vitamin C: an experimental, synergistic therapy for the prevention and treatment of SARS-CoV-2 related disease (COVID-19) Frontiers in Immunology. 2020; 11: 1–11. doi: 10.3389/fimmu. 2020.01451, *June.[PMC free article][PubMed][CrossRef][Google Scholar]*.

Bigelman, K. A., Fan, E. H., Chapman, D. P., Freese, E. C., Trilk, J. L. ve Cureton, K. J., 2010, Effects of six weeks of quercetin supplementation on physical performance in ROTC cadets, *Mil Med*, 175 (10), 791-798.

Bonyadi, S., Ghanbari, K. ve Ghiasi, M., 2020, All-electrochemical synthesis of a three-dimensional mesoporous polymeric g-C_3N_4/PANI/CdO nanocomposite and its application as a novel sensor for the simultaneous determination of epinephrine, paracetamol, mefenamic acid, and ciprofloxacin, *New Journal of Chemistry*, 44.

Büber, E., 2018, Investigation of the effects of different macrostructures on conjugated polymer based amperometric biosensor performance, *Middle East Technical University*.

Cao, Y., Wu, W., Wang, S., Peng, H., Hu, X. ve Yu, Y., 2016, Monolayer g-C_3N_4 Fluorescent Sensor for Sensitive and Selective Colorimetric Detection of Silver ion from Aqueous Samples, *Journal of Fluorescence*, 26.

Cárdenas Riojas, A. A., Wong, A., Planes, G. A., Sotomayor, M. D. P. T., La Rosa-Toro, A. ve Baena-Moncada, A. M., 2019, Development of a new electrochemical sensor based on silver sulfide nanoparticles and hierarchical porous carbon modified carbon paste electrode for determination of cyanide in river water samples, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 287, 544-550.

Chen, J., Zhang, H., Wang, H., Lin, Y., Tang, Y., Shao, H. ve Zhang, S., 2022, Design and construction of hollow nanocube $NiMoO_4$ electrode with high performance for asymmetric supercapacitor, *Journal of Nanostructure in Chemistry*.

Chun, O. K., Chung, S. J. ve Song, W. O., 2007, Estimated Dietary Flavonoid Intake and Major Food Sources of U.S. Adults, *The Journal of Nutrition*, 137 (5), 1244-1252.

Coldur, F., Andac, M., Isildak, I. ve Saka, T., 2009, A micro-sized PVC membrane Li^+-selective electrode without internal filling solution and its medical applications, *Journal of Electroanalytical Chemistry - J ELECTROANAL CHEM*, 626, 30-35.

Colunga Biancatelli, R. M. L., Berrill, M., Catravas, J. D. ve Marik, P. E., 2020, Quercetin and vitamin C: an experimental, synergistic therapy for the prevention and treatment of SARS-CoV-2 related disease (COVID-19), *Frontiers in immunology*, 1451.

Davis, J. M., Murphy, E. A. ve Carmichael, M. D., 2009, Effects of the dietary flavonoid quercetin upon performance and health, *Curr Sports Med Rep*, 8 (4), 206-213.

Demir, N., Atacan, K., Ozmen, M. ve Bas, S., 2020, Design of a new electrochemical sensing system based on MoS_2-TiO_2/reduced graphene oxide nanocomposite for paracetamol detection, *New Journal of Chemistry*, 44.

Derosa, G., Maffioli, P., D'Angelo, A. ve Di Pierro, F., 2021, A role for quercetin in coronavirus disease 2019 (COVID-19), *Phytotherapy Research*, 35 (3), 1230-1236.

Diniz, L. R. L., Souza, M. T. d. S., Duarte, A. B. S. ve Sousa, D. P. d., 2020, Mechanistic aspects and therapeutic potential of quercetin against COVID-19-associated acute kidney injury, *Molecules*, 25 (23), 5772.

Dong, F., Zhao, Z., Xiong, T., Ni, Z., Zhang, W., Sun, Y. ve Ho, W.-K., 2013, In Situ Construction of g-C_3N_4/g-C_3N_4 Metal-Free Heterojunction for Enhanced Visible-Light Photocatalysis, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5 (21), 11392-11401.

Dong, G., Zhang, Y., Pan, Q. ve Qiu, J., 2014, A fantastic graphitic carbon nitride (g-C_3N_4) material: Electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 20, 33-50.

Dropsens, 2018, Screen-printed electrodes and Potentiostats, http://www.dropsens.com/en/home.html. :

Du, X., Zou, G., Wang, Z. ve Wang, X., 2015, A scalable chemical route to soluble acidified graphitic carbon nitride: an ideal precursor for isolated ultrathin g-C_3N_4 nanosheets, *Nanoscale*, 7 (19), 8701-8706.

Edis, A. E., 2016, Silostazol etkin maddesinin elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi ve voltametrik yöntemler ile tayini, Yüksek Lisans, *Atatürk Üniversitesi*, Erzurum.

Elshafie, M., Younis, S. A., Serp, P. ve Gad, E. A. M., 2020, Preparation characterization and non-isothermal decomposition kinetics of different carbon nitride sheets, *Egyptian Journal of Petroleum*, 29 (1), 21-29.

Emre, F. B., 2007, Kolesterol biyosensörü tasarımında bazı polimerik materyallerin enzim immobilizasyon ortamı olarak kullanım.

Fox, C. C., Wolf, E. J., Kagey-Sobotka, A. ve Lichtenstein, L. M., 1988, Comparison of human lung and intestinal mast cells, *Journal of allergy and clinical immunology*, 81 (1), 89-94.

Geref, R., 1993, Instrumnetal Metods in Electrochemistry, p.

Glinsky, G. V., 2020, Tripartite combination of candidate pandemic mitigation agents: vitamin D, quercetin, and estradiol manifest properties of medicinal agents for targeted mitigation of the COVID-19 pandemic defined by genomics-guided tracing of SARS-CoV-2 targets in human cells, *Biomedicines*, 8 (5), 129.

Guo, D., Luo, Y., Yu, X., Li, Q. ve Wang, T., 2014, High performance $NiMoO_4$ nanowires supported on carbon cloth as advanced electrodes for symmetric supercapacitors, *Nano Energy*, 8, 174-182.

Gündoğmuş, P., 2020, Synthesis of g-C_3N_4/TiO_2 heterojunction composites with enhanced solar light photocatalytic activity, *Middle East Technical University*.

Hak, C., Ching, S., Leong, K., Chin, Y. ve Pichiah, S., 2018, Sunlight Photodeposition of Gold nanoparticles onto Graphitic Carbon Nitride (g-C_3N_4) and Application Towards the Degradation of Bisphenol A, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 409, 012008.

Hamed, M., Michael, A., Zhang, Y. ve Mola, G. T., 2020, Silver sulphide nano-particles enhanced photo-current in polymer solar cells, *Applied Physics A*, 126.

He, Y. Z., Yi, 2022, Determination of Digoxin glycoside in foxglove flower using Ag_2S/CNTs nanocomposites, *International Journal of Electrochemical Science*.

Hu, W., Yu, J., Jiang, X., Liu, X., Jin, R., Lu, Y., Leihong, Z. ve Wu, Y., 2016, Enhanced photocatalytic activity of g-C_3N_4 via modification of $NiMoO_4$ nanorods, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 514.

Huo, P., Liu, C., Wu, D., Guan, J., Li, J., Wang, H., Tang, Q., Li, X., Yan, Y. ve Yuan, S., 2017, Fabricated Ag/Ag_2S/reduced graphene oxide composite photocatalysts for enhancing visible light photocatalytic and antibacterial activity, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 57.

Ismail, R., Ahmed, D. ve Rawdhan, H., 2019, Laser – synthesised Ag_2S nanoparticles in liquid: Effect of laser fluence on structural and optical properties, *Materials Research Express*, 6.

Ismail, R., Rawdhan, H. ve Ahmed, D., 2020, High-responsivity hybrid α-Ag_2S/Si photodetector prepared by pulsed laser ablation in liquid, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 11, 1596-1607.

Iwashina, T., 2000, The Structure and Distribution of the Flavonoids in Plants, *Journal of Plant Research*, 113, 287-299.

Jothi, P., Shanthi, K., Salunkhe, R., Pramanik, M., Malgras, V., Alshehri, S. ve Yamauchi, Y., 2015, Synthesis and Characterization of α-$NiMoO_4$ Nanorods for Supercapacitor Application, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2015.

Kannan, P., Chen, F., Jiang, H., Wang, H., Wang, R., Subramanian, P. ve Ji, S., 2019, Hierarchical core–shell structured Ni_3S_2/$NiMoO_4$ nanowires: a high-performance and reusable electrochemical sensor for glucose detection, *Analyst*, 144 (16), 4925-4934.

Kapoor, S., Goyal, M. ve Jindal, P., 2020, Effect of functionalized multi-walled carbon nanotubes on thermal and mechanical properties of acrylonitrile butadiene styrene nanocomposite, *Journal of Polymer Research*, 27.

Karuppusamy, N., Mariyappan, V., Chen, S.-M., Murugan, K. ve Ramachandran, R., 2021, A Simple Electrochemical Sensor for Quercetin Detection Based on Cadmium Telluride Nanoparticle Incorporated on Boron, Sulfur co-doped Reduced graphene oxide Composite, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 626, 127094.

Khalid, M., 2013, Electrochemistry, *Croatia*, p.

Khand, N., Solangi, A., Ameen, S., Fatima Memon, A., Buledi, J., Mallah, A., Memon, S., Şen, F., Karimi, F. ve Orooji, Y., 2021, A new electrochemical method for the detection of quercetin in onion, honey and green tea using Co_3O_4 modified GCE, *Journal of Food Measurement and Characterization*, 15.

Kırlak, S., 2018, Poli (tiyonin) Destekli Paladyum Nanopartikülleri İle H_2O_2 Tayini, *Fen Bilimleri Enstitüsü*.

Knekt, P., Kumpulainen, J., Järvinen, R., Rissanen, H., Heliövaara, M., Reunanen, A., Hakulinen, T. ve Aromaa, A., 2002, Flavonoid intake and risk of chronic diseases, *The American journal of clinical nutrition*, 76 (3), 560-568.

Kroke, E., Schwarz, M., Horath-Bordon, E., Kroll, P., Noll, B. ve Norman, A. D., 2002, Tri-s-triazine derivatives. Part I. From trichloro-tri-s-triazine to graphitic C_3N_4 structures, *New Journal of Chemistry*, 26 (5), 508-512.

Landrigan, P. J. ve Goldman, L. R., 2011, Children's vulnerability to toxic chemicals: a challenge and opportunity to strengthen health and environmental policy, *Health Aff (Millwood)*, 30 (5), 842-850.

Landrigan, P. J. ve Fuller, R., 2014, Environmental pollution: An enormous and invisible burden on health systems in low- and middle-income counties, *World Hosp Health Serv*, 50 (4), 35-40.

Li, C.-Y., Cai, Y.-J., Yang, C.-H., Wu, C.-H., Wei, Y., Wen, T.-C., Wang, T.-L., Shieh, Y.-T., Lin, W.-C. ve Chen, W.-J., 2011, Highly sensitive and selective electrochemical determination of dopamine and ascorbic acid at Ag/Ag_2S modified electrode, *Electrochimica Acta*, 56 (5), 1955-1959.

Li, X., Xu, J., Zhou, X., Zeying, L., Li, Y., Zhao, S., Li, L. ve Mao, M., 2020a, Amorphous CoS modified nanorod $NiMoO_4$ photocatalysis for hydrogen production, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31.

Li, X., Ma, Y., Zhong, X.-L. ve Wang, L.-S., 2020b, Silver sulfide nanoparticles on MWCNTs stabilized by poloxamer: An enhanced electrochemical sensor for high sensitivity detection of 2,4,6-trinitrotoluene, *Microchemical Journal*, 159, 105488.

Li, K., Su, F.-Y. ve Zhang, W.-D., 2016, Modification of g-C_3N_4 nanosheets by carbon quantum dots for highly efficient photocatalytic generation of hydrogen, *Applied Surface Science*, 375, 110-117.

Li, Y. ve Huang, W., 2015, Electrode modified with porous alumina microfibers as a highly sensitive electrochemical sensor for quercetin, *Analytical Methods*, 7 (6), 2537-2541.

Liao, G., Gong, Y., Zhang, L., Gao, H., Yang, G.-J. ve Fang, B., 2019, Semiconductor polymeric graphitic carbon nitride photocatalysts: the “holy grail” for the photocatalytic hydrogen evolution reaction under visible light, *Energy & Environmental Science*, 12 (7), 2080-2147.

Liu, G., Niu, P., Sun, C., Smith, S. C., Chen, Z., Lu, G. Q. ve Cheng, H.-M., 2010, Unique Electronic Structure Induced High Photoreactivity of Sulfur-Doped Graphitic C_3N_4, *Journal of the American Chemical Society*, 132 (33), 11642-11648.

Liu, Y., Xie, R., Yang, P., Lu, L., Shen, L., Tao, J., Liu, Z. ve Peng, Z., 2020, An Excellent Electrochemical Sensor Based on Highly Porous Gold Film Modified Gold Electrode for Detecting Quercetin in Food and Medicine, *Journal of The Electrochemical Society*, 167, 047514.

Lu, Q., Deng, J., Hou, Y., Wang, H., Li, H. ve Zhang, Y., 2015, One-step electrochemical synthesis of ultrathin graphitic carbon nitride nanosheets and their application to the detection of uric acid, *Chemical Communications*, 51 (61), 12251-12253.

Ma, X.-y., 2018, Electrochemical Determination of Quercetin in Hawthorn and Onion Using a poly (L-lysine)/graphene Film Electrode, *International Journal of Electrochemical Science*.

Ma, L., Liu, Z., Chen, T., Liu, Y. ve Fang, G., 2020, Aluminum doped nickel-molybdenum oxide for both hydrogen and oxygen evolution reactions, *Electrochimica Acta*, 355, 136777.

Ma, T. Y., Tang, Y., Dai, S. ve Qiao, S. Z., 2014, Proton-functionalized two-dimensional graphitic carbon nitride nanosheet: an excellent metal-/label-free biosensing platform, *Small*, 10 (12), 2382-2389.

Manjunath, S. H. ve Thimmulappa, R. K., 2021, Antiviral, immunomodulatory, and anticoagulant effects of quercetin and its derivatives: Potential role in prevention and management of COVID-19, *Journal of Pharmaceutical Analysis*.

Manokaran, J., Muruganantham, R., Muthukrishnaraj, A. ve Balasubramanian, N., 2015, Platinum- polydopamine @SiO_2 nanocomposite modified electrode for the electrochemical determination of quercetin, *Electrochimica Acta*, 168, 16-24.

Mariyappan, V., Karuppusamy, N., Chen, S.-M., Raja, P. ve Ramachandran, R., 2022, Electrochemical determination of quercetin using glassy carbon electrode modified with WS_2/$GdCoO_3$ nanocomposite, *Microchimica Acta*, 189.

Martin, D. J., Reardon, P. J. T., Moniz, S. J. A. ve Tang, J., 2014, Visible Light-Driven Pure Water Splitting by a Nature-Inspired Organic Semiconductor-Based System, *Journal of the American Chemical Society*, 136 (36), 12568-12571.

Mathesius, U., 2018, Flavonoid Functions in Plants and Their Interactions with Other Organisms, *Plants*, 7 (2), 30.

Mazurków, J. M., Kusior, A., Mikuła, A. ve Radecka, M., 2022, Transition metal sulfides for electrochemical applications: Controlled chemical conversion of CuS to Ag_2S, *Applied Surface Science*, 606, 154984.

Mo, Z., Xu, H., Chen, Z., She, X., Song, Y., Wu, J., Yan, P., Xu, L., Lei, Y., Yuan, S. ve Li, H., 2018, Self-assembled synthesis of defect-engineered graphitic carbon nitride nanotubes for efficient conversion of solar energy, *Applied Catalysis B: Environmental*, 225, 154-161.

Mojzisová, G. ve Kuchta, M., 2001, Dietary flavonoids and risk of coronary heart disease, *Physiological research / Academia Scientiarum Bohemoslovaca*, 50, 529-535.

Moura, A. P., Oliveira, L., Rosa, I., Xavier, C., Lisboa-Filho, P., Li, M., La Porta, F., Longo, E. ve Varela, J., 2015, Structural, Optical, and Magnetic Properties of $NiMoO_4$ Nanorods Prepared by Microwave Sintering, *The Scientific World Journal*.

Mülazımoğlu, İ. E., 2008, Camsı karbon elektrot yüzeyine çeşitli flavonoid türevlerinin modifikasyonu, yüzey karakterizasyonu, elektrokimyasal ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi, Doktora, *Selçuk Üniversitesi*, Konya.

Ngo, Y.-L. T., Choi, W. M., Chung, J. S. ve Hur, S. H., 2019, Highly biocompatible phenylboronic acid-functionalized graphitic carbon nitride quantum dots for the selective glucose sensor, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 282, 36-44.

Niu, X., Yang, W., Wang, G., Ren, J., Guo, H. ve Gao, J., 2013, A novel electrochemical sensor of bisphenol A based on stacked graphene nanofibers/gold nanoparticles composite modified glassy carbon electrode, *Electrochimica Acta*, 98, 167–175.

Niu, P., Zhang, L., Liu, G. ve Cheng, H.-M., 2012, Graphene-Like Carbon Nitride Nanosheets for Improved Photocatalytic Activities, *Advanced Functional Materials*, 22.

Oh, T., Kim, M., Choi, J.-Y. ve Kim, J., 2018, Design of graphitic carbon nitride nanowires with captured mesoporous carbon spheres for EDLC electrode materials, *Ionics*, 24, 3957-3965.

Özcan, S., 2014, Sodyum sülbaktamin karbon pasta elektrot (cpe) yüzeyinde elektrokimyasal karakterizasyonu ve diferansiyel puls voltametrisi (dpv) ile bakır (II) iyonu tayininde kullanılabilirliğinin araştırılması, Yüksek Lisans, *Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi*, Karaman.

Öztekin, Y., 2008, Camsı karbon elektrot yüzeyine çeşitli fenantrolin türevlerinin modifikasyonu, yüzey karakterizasyonu, elektrokimyasal ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi.

Öztürk, A., 2015, İki elektrotlu hücrelerde grafen/SDS süspansiyonlarının hazırlanması, karakterizasyonu ve grafen ince filmlerinin elektrokatalitik uygulamaları, Yüksek Lisans, *Atatürk Üniversitesi*, Erzurum.

Peng, S., Li, L., Wu, H. B., Madhavi, S. ve Lou, X., 2014, Controlled Growth of $NiMoO_4$ Nanosheet and Nanorod Arrays on Various Conductive Substrates as Advanced Electrodes for Asymmetric Supercapacitors, *Advanced Energy Materials*, 5.

Periyakaruppan, K., Karthika, A., Senthilkumar, S. ve Varatharaj, R., 2022, An Efficient and Highly Sensitive Amperometric Quercetin Sensor Based on a Lotus Flower Like SeO_2-Decorated rGO Nanocomposite Modified Glassy Carbon Electrode, *Electrocatalysis*, 13, 1-14.

Petrus, K., Schwartz, H. ve Sontag, G., 2011, Analysis of flavonoids in honey by HPLC coupled with coulometric electrode array detection and electrospray ionization mass spectrometry, *Analytical and bioanalytical chemistry*, 400, 2555-2563.

Polat, T., 2017, HPLC-MS ile Elazığ-öküz gözü üzümlerinde flavonoidlerin tayini, Yüksek Lisans, *Fırat Üniversitesi*, Elazığ.

Ponnaiah, S. K., Periakaruppan, P. ve Vellaichamy, B., 2018, New Electrochemical Sensor Based on a Silver-Doped Iron Oxide Nanocomposite Coupled with Polyaniline and Its Sensing Application for Picomolar-Level Detection of Uric Acid in Human Blood and Urine Samples, *The Journal of Physical Chemistry B*, 122 (12), 3037-3046.

Portillo, M., 2011, Beneficial Effects of Quercetin on Obesity and Diabetes, *The Open Nutraceuticals Journal*, 4, 189-198.

Ren, B., Wang, T., Qu, G., Deng, F., Liang, D., Yang, W. ve Liu, M., 2018, In situ synthesis of g-C_3N_4/TiO_2 heterojunction nanocomposites as a highly active photocatalyst for the degradation of Orange II under visible light irradiation, *Environmental Science and Pollution Research*, 25.

Rono, N., Kibet, J., Martincigh, B. ve Nyamori, V., 2020, A review of the current status of graphitic carbon nitride, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 46, 1-29.

Saberyan, K., Soofivand, F., Kianpour, G., Salavati-Niasari, M. ve Bagheri, S., 2016, Synthesis and characterization of $NiMoO_4$ via ultrasonic route by a novel precursor, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27.

Sadovnikov, S., Vovkotrub, E. ve Rempel, A., 2018, Micro-Raman Spectroscopy of Nanostructured Silver Sulfide, *Doklady Physical Chemistry*, 480, 81-84.

Sadovnikov, S. I. ve Vovkotrub, E. G., 2018, Thermal stability of nanoparticle size and phase composition of nanostructured Ag_2S silver sulfide, *Journal of Alloys and Compounds*, 766, 140-148.

Saleh Mohammadnia, M., Marzi Khosrowshahi, E., Naghian, E., Homayoun Keihan, A., Sohouli, E., Plonska-Brzezinska, M. E., Ali Sobhani, N., Rahimi-Nasrabadi, M. ve

Ahmadi, F., 2020, Application of carbon nanoonion-$NiMoO_4$-$MnWO_4$ nanocomposite for modification of glassy carbon electrode: Electrochemical determination of ascorbic acid, *Microchemical Journal*, 159, 105470.

Samanta, A., Das, G. ve Das, S., 2011, Roles of flavonoids in Plants, *International Journal of pharmaceutical science and technology*, 6, 12-35.

Saritha, D., Koirala, A. R., Venu, M., Reddy, G. D., Reddy, A. V. B., Sitaram, B., Madhavi, G. ve Aruna, K., 2019, A simple, highly sensitive and stable electrochemical sensor for the detection of quercetin in solution, onion and honey buckwheat using zinc oxide supported on carbon nanosheet (ZnO/CNS/MCPE) modified carbon paste electrode, *Electrochimica Acta*, 313, 523-531.

Scognamiglio, V., Antonacci, A., Patrolecco, L., Lambreva, M. D., Litescu, S. C., Ghuge, S. A. ve Rea, G., 2016, Analytical tools monitoring endocrine disrupting chemicals, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 80, 555-567.

Seyyed Shahabi, S., Azizi, N. ve Vatanpour, V., 2019, Synthesis and characterization of novel g-C_3N_4 modified thin film nanocomposite reverse osmosis membranes to enhance desalination performance and fouling resistance, *Separation and Purification Technology*, 215, 430-440.

Sghaier, M. B., Skandrani, I., Nasr, N., Franca, M.-G. D., Chekir-Ghedira, L. ve Ghedira, K., 2011, Flavonoids and sesquiterpenes from Tecurium ramosissimum promote antiproliferation of human cancer cells and enhance antioxidant activity: A structure–activity relationship study, *Environmental toxicology and pharmacology*, 32 (3), 336-348.

She, X., Xu, H., Xu, Y., Yan, J., Xia, J., Xu, L., Song, Y., Jiang, Y., Zhang, Q. ve Li, H., 2014, Exfoliated graphene-like carbon nitride in organic solvents: enhanced photocatalytic activity and highly selective and sensitive sensor for the detection of trace amounts of Cu^{2+}, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (8), 2563-2570.

Smith, C., Lombard, K. A., Peffley, E. B. ve Liu, W., 2016, Genetic Analysis of Quercetin in Onion (Allium cepa L.) 'Lady Raider', *Texas Journal of Agriculture and Natural Resources*, 16 (0), 24-28.

Solomon, G., Landström, A., Mazzaro, R., Jugovac, M., Moras, P., Cattaruzza, E., Morandi, V., Concina, I. ve Vomiero, A., 2021, $NiMoO_4$@Co_3O_4 Core–Shell Nanorods: In Situ Catalyst Reconstruction toward High Efficiency Oxygen Evolution Reaction, *Advanced Energy Materials*, 11.

Stoker, H. S., 2007, General, Organic, and Biological Chemistry; Fourth Edition, *USA*, p.

Suk, W. A., Ahanchian, H., Asante, K. A., Carpenter, D. O., Diaz-Barriga, F., Ha, E. H., Huo, X., King, M., Ruchirawat, M., da Silva, E. R., Sly, L., Sly, P. D., Stein, R. T., van den Berg, M., Zar, H. ve Landrigan, P. J., 2016, Environmental Pollution: An Under-recognized Threat to Children's Health, Especially in Low- and Middle-Income Countries, *Environ Health Perspect*, 124 (3), A41-45.

Tajyani, S. ve Babaei, A., 2017, A new sensing platform based on magnetic Fe_3O_4 @NiO core/shell nanoparticles modified carbon paste electrode for simultaneous voltammetric determination of Quercetin and Tryptophan, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 808.

Taleat, Z., Khoshroo, A. ve Mazloum-Ardakani, M., 2014, Screen-printed electrodes for biosensing: a review (2008–2013), *Microchimica Acta*, 181, 865-891.

Telefoncu, A., 1999, Biyosensörler (Telefoncu A., Ed.) Ege Üniversitesi, İzmir.

Terzi, Ö., 2008, Amperometrik nitrat biyosensörlerinin geliştirilmesi, Yüksek Lisans, *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü*, Gebze.

Thomas, A., Fischer, A., Goettmann, F., Antonietti, M., Müller, J.-O., Schlögl, R. ve Carlsson, J. M., 2008, Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts, *Journal of Materials Chemistry*, 18 (41), 4893-4908.

Villalonga, R., Díez, P., Eguílaz, M., Martínez, P. ve Pingarrón, J., 2012, Supramolecular Immobilization of Xanthine Oxidase on Electropolymerized Matrix of Functionalized Hybrid Gold Nanoparticles/Single-Walled Carbon Nanotubes for the Preparation of Electrochemical Biosensors, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4, 4312-4319.

Vinothkumar, V., Arumugam, S., Chen, S.-M., Veerakumar, P. ve Lin, K.-C., 2020, Sr-Doped NiO_3 nanorods synthesized by a simple sonochemical method as excellent materials for voltammetric determination of quercetin, *New Journal of Chemistry*, 44.

Wan Khalid, W. E. F., Mat Arip, M. N., Jasmani, L. ve yook heng, L., 2019, A New Sensor for Methyl Paraben Using an Electrode Made of a Cellulose Nanocrystal–Reduced Graphene Oxide Nanocomposite, *Sensors*, 19, 2726.

Wang, D., Cai, D., Huang, H., Liu, B., Wang, L., Liu, Y., Li, H., Wang, Y., Li, Q. ve Wang, T., 2015, Non-enzymatic electrochemical glucose sensor based on $NiMoO_4$ nanorods, *Nanotechnology*, 26 (14), 145501.

Wang, X., Maeda, K., Thomas, A., Takanabe, K., Xin, G., Carlsson, J., Domen, K. ve Antonietti, M., 2008, A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light, *Nature materials*, 8, 76-80.

Wang, X., Blechert, S. ve Antonietti, M., 2012, Polymeric Graphitic Carbon Nitride for Heterogeneous Photocatalysis, *ACS Catalysis*, 2 (8), 1596-1606.

Wang, W., Zhao, J., Sun, Y. ve Zhang, H., 2019, Facile synthesis of g-C_3N_4 with various morphologies for application in electrochemical detection, *RSC Advances*, 9 (14), 7737-7746.

Wang, Y. ve Xia, Y., 2004, Bottom-Up and Top-Down Approaches to the Synthesis of Monodispersed Spherical Colloids of Low Melting-Point Metals, *Nano Letters*, 4 (10), 2047-2050.

Wang, Y., Qiao, M., Mamat, X., Hu, X. ve Hu, G., 2021, Hierarchically ordered porous nitrogen doped carbon modified a glassy carbon electrode for voltammetry detection of quercetin, *Materials Research Bulletin*, 136, 111131.

Williams, M., 2011, Sports supplements: Quercetin, *ACSM's Health & Fitness Journal*, 15, 17–20.

Yanalak, G., Sarılmaz, A., Karanfil, G., Aslan, E., Ozel, F. ve Hatay Patir, I., 2020, Enhanced photocatalytic hydrogen evolution from band-gap tunable Ag_2S:X (X = Ni, Co, Zn, Mn) nanocrystals: Effect of transition metal ions, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 394, 112462.

Yang, L., Xu, B., Ye, H., Zhao, F. ve Zeng, B., 2017, A novel quercetin electrochemical sensor based on molecularly imprinted poly(para-aminobenzoic acid) on 3D Pd nanoparticles-porous graphene-carbon nanotubes composite, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 251, 601-608.

Yao, Z., Yang, X., Liu, X., Yang, Y., Hu, Y. ve Zhao, Z., 2017, Electrochemical quercetin sensor based on a nanocomposite consisting of magnetized reduced graphene oxide, silver nanoparticles and a molecularly imprinted polymer on a screen-printed electrode, *Microchimica Acta*, 185.

Ye, S., Wang, R., Wu, M.-Z. ve Yuan, Y.-P., 2015, A review on g-C_3N_4 for photocatalytic water splitting and CO2 reduction, *Applied Surface Science*, 358, 15-27.

Yesuraj, J., Osaimany, P. ve Suthanthiraraj, S., 2020, Synthesis, Characterization, and Improvement of Supercapacitor Properties of $NiMoO_4$ Nanocrystals with Polyaniline, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30.

Yi, L., Li, Z., Yuan, K., Qu, X., Chen, J., Wang, G., Zhang, H., Luo, H., Zhu, L. ve Jiang, P., 2004, Small molecules blocking the entry of severe acute respiratory syndrome coronavirus into host cells, *Journal of virology*, 78 (20), 11334-11339.

Yuan, C., Wu, H. B., Xie, Y. ve Lou, X., 2014, ChemInform Abstract: Mixed Transition-Metal Oxides: Design, Synthesis, and Energy-Related Applications, *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 53.

Yüncü, N., 2021, Bisfenol A tayini için elektrokimyasal sensör hazırlanması, Yüksek Lisans, *Selçuk Üniversitesi* Konya.

Zamiri, R., Ahangar, H., Zakaria, A., Zamiri, G., Shabani, M., Singh, B. ve Ferreira, J., 2015, The structural and optical constants of Ag_2S semiconductor nanostructure in the Far-Infrared, *Chemistry Central Journal*, 9.

Zhang, J., Zhang, M. ve Wang, X., 2012a, Synthesis of Carbon Nitride Semiconductors in Sulfur Flux for Water Photoredox Catalysis, *ACS Catalysis*, 2, 940–948.

Zhang, S., Wright, G. ve Yang, Y., 2000, Materials and techniques for electrochemical biosensor design and construction, *Biosensors and Bioelectronics*, 15 (5), 273-282.

Zhang, Y., Mori, T. ve Ye, J., 2012b, Polymeric Carbon Nitrides: Semiconducting Properties and Emerging Applications in Photocatalysis and Photoelectrochemical Energy Conversion, *Sci. Adv. Mater.*, 4, 282-291.

Zhang, Y., Zhang, L., Gong, T., Li, T., Li, X., Feng, J., Tang, T. ve Cheng, H., 2022, Facile synthesis of Co_3O_4/C porous polyhedrons for voltammetric determination of quercetin in human serum and urine, *Journal of Applied Electrochemistry*, 52, 1-10.

Zhao, Q., Xu, X., Xu, Y., Gongsun, K., Hu, L., Yan, S., Yao, W. ve Yan, Z., 2020, Synergistically improved electrochemical performance and its practical application of graphene oxide stabilized nano Ag_2S by one-pot homogeneous precipitation, *Applied Surface Science*, 501, 144208.

Zhao, P., Ni, M., Xu, Y., Wang, C., Chen, C., Zhang, X., Li, C., Xie, Y. ve Fei, J., 2019, A novel ultrasensitive electrochemical quercetin sensor based on MoS_2 - carbon nanotube @ graphene oxide nanoribbons / HS-cyclodextrin / graphene quantum dots composite film, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 299, 126997.

Zhao, Z., Sun, Y. ve Dong, F., 2015, Graphitic carbon nitride based nanocomposites: a review, *Nanoscale*, 7 (1), 15-37.

Zhou, Z., Gu, C., Chen, C., Zhao, P., Xie, Y. ve Fei, J., 2019, An ultrasensitive electrochemical sensor for quercetin based on 1-pyrenebutyrate functionalized reduced oxide graphene /mercapto-*β*-cyclodextrin /Au nanoparticles composite film, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 288.

https://ec.europa.eu/environment/chemicals/nanotech/index_en.htm,

https://encyclopedia.pub/entry/2767,

https://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article1371,

https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5465813/,

https://www.pharmaca.com/projectwellness/whats-the-relationship-between-quercetin-covid-19/, 2022, What's the Relationship Between Quercetin & COVID-19?,