



BİYOMOLEKÜLLERE DUYARLI GRAFEN OKSİT/POLİAMİT
ESASLI SENSÖRÜN HAZIRLANMASI VE
ELEKTROKİMYASAL PERFORMANSININ İNCELENMESİ

Mehmet Selçuk ERDOĞAN

Doktora Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Ağustos – 2016

BİYOMOLEKÜLLERE DUYARLI GRAFEN OKSİT/POLİAMİT ESASLI SENSÖRÜN
HAZIRLANMASI VE ELEKTROKİMYASAL PERFORMANSININ İNCELENMESİ

Mehmet Selçuk ERDOĞAN

Dumlupınar Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliği Uyarınca
Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında
DOKTORA TEZİ
olarak Hazırlanmıştır.

Danışman : Doç. Dr. Zafer ÜSTÜNDAĞ

Ağustos – 2016

KABUL VE ONAY SAYFASI

Mehmet Selçuk ERDOĞAN'ın Doktora tezi olarak hazırladığı "BİYOMOLEKÜLLERE DUYARLI GRAFEN OKSİT/POLİAMİT ESASLI SENSÖRÜN HAZIRLANMASI VE ELEKTROKİMYASAL PERFORMANSININ İNCELENMESİ" başlıklı bu çalışma, jürimizce Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

15/08/2016

Üye: Doç. Dr. Zafer ÜSTÜNDAĞ (Danışman)

Üye: Doç. Dr. İbrahim Ender MÜLAZIMOĞLU

Üye: Doç. Dr. Özcan YALÇINKAYA

Üye: Doç. Dr. Orhan Murat KALFA

Üye: Yrd. Doç. Dr. Hasan BİRCAN

Fen Bilimleri Enstitüsünün Yönetim Kurulu'nun/...../2016 gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Bu tezin hazırlanmasında Akademik kurallara riayet ettiğimizi, özgün bir çalışma olduğunu ve yapılan tez çalışmasının bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olduğunu, çalışma kapsamında teze ait olmayan veriler için kaynak gösterildiğini ve kaynaklar dizininde belirtildiğini, Yüksek Öğretim Kurulu tarafından kullanılmak üzere önerilen ve Dumlupınar Üniversitesi tarafından kullanılan İntihal Programı ile tarandığını ve benzerlik oranının % 3 çıktığını beyan ederiz. Aykırı bir durum ortaya çıktığı takdirde tüm hukuki sonuçlara razı olduğumuzu taahhüt ederiz.

Danışman Adı Soyadı

Doç. Dr. Zafer ÜSTÜNDAĞ

Öğrenci Adı Soyadı

M. Selçuk ERDOĞAN

BİYOMOLEKÜLLERE DUYARLI GRAFEN OKSİT/POLİAMİT ESASLI SENSÖRÜN HAZIRLANMASI VE ELEKTROKİMYASAL PERFORMANSININ İNCELENMESİ

Mehmet Selçuk ERDOĞAN

Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2016

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Zafer ÜSTÜNDAĞ

ÖZET

Bu tezde, askorbik asit (AA) varlığında, ürik asit (UA), dopamin (DA) ve dihidroksibenzen izomerleri olan rezorsinol (RC), hidrokinon (HQ), katekol (CC) tayini için, camı karbon elektrot (GCE) üzerine kaplanmış grafen oksit ve 1,4-fenilendimetanamin içeren p[GO-PDMA] olarak adlandırılan, GC elektrot üzerine kolay hazırlanan ve hızlı tayin yapabilen yeni bir elektrokimyasal sensörün güvenilirliği ve seçiciliği araştırılmıştır. GC/p[GO-PDMA] sensörün yapısı ve yüzey topografyası taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ile karakterize edilmiştir. Dönüşümlü voltametri (CV), diferansiyel puls voltametrisi (DPV) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi UA, DA, AA ve dihidroksibenzen izomerlerinin voltametrik tayininde kullanılmıştır. Elektrokimyasal analiz sonuçları p[GO-PDMA] esaslı biyosensörün geniş lineer aralığa, iyi korelasyon katsayılarına ve düşük gözlenebilme sınırı değerlerine sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca, gerçek numune analizi olarak, AA varlığında UA ve DA tayinleri insan serum örneklerinde çalışılmıştır. Ayrıca şebeke sularında RC, HQ and CC tayini elektrokimyasal olarak yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Elektrokimyasal sensör, Biyosensör, Dönüşümlü voltametri, Diferansiyel puls voltametri, Dopamin, Askorbik asit, Ürik asit, Dihidroksibenzen izomerleri.

**BIOMOLECULES SENSITIVE GRAPHENE OXIDE/POLYAMIDE BASED SENSOR:
PREPARATION AND INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL
PERFORMANCE**

Mehmet Selçuk ERDOĞAN

Department of Chemistry, Phd. Thesis, 2016

Supervisor: Assoc. Prof. Zafer ÜSTÜNDAĞ

SUMMARY

In this study we investigated the selectivity, reliability of a novel, easily prepared and rapid detective electrochemical sensor composed of graphene oxide (GO) and 1,4-phenylenedimethanamine (PDMA) to form graphene oxide supported polyamide p[GO-PDMA] covered on a glassy carbon (GC) electrode for simultaneous determination of uric acid (UA), dopamine (DA) in the presence of ascorbic acid (AA) and dihydroxybenzene isomers; resorcinol (RC), hydroquinone (HQ), catechol (CC). The surface topography and the structure of GC/p[GO-PDMA] were characterized and analyzed in detail by scanning electron microscopy (SEM). Cyclic voltammetry (CV), differential pulse voltammetry (DPV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were used for voltammetric determination of UA, DA, AA and dihydroxybenzene isomers. Electrochemical analysis results indicate that the GC/p[GO-PDMA] sensor exhibited wide linear ranges with good correlation coefficients and detection limits. Also as real sample electroanalysis, the electrochemical determination of UA, DA in the presence of AA in human serum samples and RC, HQ and CC in tap water were studied.

Keywords: Electrochemical sensor, Biosensor, Cyclic voltammetry, Differential pulse voltammetry, Dopamine, Uric acid, Ascorbic acid, Dihydroxybenzene isomers.

TEŞEKKÜR

Bu tezin oluşturulmasındaki her aşamasında ve eğitimim sırasında, en güzel koşulları sağlayarak, benden bilgi, tecrübe, yardım ve desteğini esirgemeyen çok kıymetli danışman hocam sayın Doç. Dr. Zafer ÜSTÜNDAĞ'a,

Teorik ve laboratuvar çalışmalarında bana yardımcı olan, yol gösteren çalışma arkadaşlarım Samet YAVUZ, Aslı ERKAL, İsa ALBAYRAK, Saadet ULUOK ve diğer meslektaş arkadaşlarıma,

Bugünlere gelmemi sağlayan, sevgi ve şefkatle beni büyüten annem Hacer Erdoğan'a, tecrübe ve bilgisiyle her konuda bana rehberlik yapan hoşgörü ve sabırla yanımda olan ve maddi-manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen babam Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN'a ve kardeşlerime,

Hayatta bana hep destek olup benden ilgi ve sevgisini eksik etmeyen eşim, hayat arkadaşım ve huzur kaynağım Mubahat ERDOĞAN'a ve evliliğimizin meyveleri, neşe ve sevgi dolu çocuklarım Erdem ve Gülce'ye sonsuz teşekkürler ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	v
SUMMARY	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK TEMELLER	4
2.1. Karbon Bazlı Malzemeler	4
2.1.1. Grafen ve türevleri	5
2.1.2. Grafen sentez yöntemleri	10
2.1.2.1. Mekanik parçalanma ve eksfoliasyon	10
2.1.2.2. GO kimyasal indirgenmesi.....	11
2.1.2.3. Kimyasal buhar depolanması (CVD).....	12
2.1.2.4. Plazma güçlendirilmiş kimyasal buhar depolanması (PECVD)	13
2.1.2.5. SiC ve diğer substratlar üzerinde termal ayrıştırma veya epitaksiyel büyüme	13
2.1.2.6. Karbon nanotüplerin (CNT) grafen nanoşeritlere (GNR) açılması.....	13
2.1.2.7. Diğer yöntemler	14
2.2. Grafen ve Türevlerinin Bazı Karakteristik Özellikleri.....	14
2.2.1. Elektriksel iletim-taşıma	15
2.2.2. Optik ve optoelektronik özellikleri	15
2.2.3. Mekanik özellikleri	17
2.2.4. Termal özellikleri	18
2.3. Grafen-polimer Nanokompozitler (Grafen/PNC)	18
2.3.1. Grafen/polimer nano kompozitlerin sentez yöntemleri.....	19
2.3.1.1. Çözeltide karıştırma	20
2.3.1.2. Eriyik karıştırma	20
2.3.1.3. İn situ polimerizasyon.....	20
2.4. Nano Malzeme Karakterizasyonda Kullanılan Teknikler	21
2.4.1. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM).....	21
2.4.2. Geçirimli elektron mikroskopisi (TEM)	21
2.4.3. Raman spektroskopisi	22
2.4.4. X ışını kırınımı spektroskopisi (XRD).....	23
2.4.5. Fourier transform kızıl ötesi (FTIR) spektroskopisi	23
2.4.6. X ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)	24

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.4.7. Atomik kuvvet mikroskopisi (AFM).....	24
2.4.8. Termogravimetrik analiz (TGA)	24
2.4.9. Morötesi (UV) - görünür spektroskopisi.....	25
2.5. Yüzey Modifikasyon Yöntemleri	25
2.5.1. Fiziksel teknikler.....	25
2.5.2. Kimyasal teknikler	26
2.5.3. Elektrokimyasal teknikler	26
2.6. Karbon Bazlı Elektrokimyasal Sensörler ve Biyosensörler	27
2.6.1. DA, UA ve AA tayini için karbon bazlı elektrokimyasal sensörler.....	28
2.6.1.1. Yalnız karbon bazlı nanomateryal modifiyeli elektrotlar.....	28
2.6.1.2. Metal/Nano parçacık/karbon modifiyeli elektrotlar	31
2.6.1.3. Polimer film ve Polimer/karbon modifiyeli elektrotlar.....	34
2.6.1.4. İyonik sıvı bazlı elektrotlar ve diğer modifiyeli elektrotlar	40
2.6.2. HQ, CC ve RC tayini için elektrokimyasal sensörler.....	42
2.7. Elektrokimyasal Tekniklere Genel Bakış ve Kullanılan Teknikler	46
2.7.1. Dönüşümlü (Döngüsel) voltametri (CV)	46
2.7.2. Diferansiyel puls voltametri (DPV)	48
2.7.3. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS)	48
2.8. Kullanılan Analitler ve Özellikleri	48
2.8.1. Dopamin.....	48
2.8.2. Ürik asit.....	49
2.8.3. Askorbik asit	49
2.8.4. Dihidroksibenzen izomerleri.....	50
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	52
3.1. Elektrokimyasal Analizlerde Kullanılan Araç Gereçler, Cihazlar.....	52
3.2. Kullanılan Kimyasallar ve Çözeltiler.....	52
3.3. Elektrokimyasal Ölçümler	53
3.4. Camsı Karbon Elektrotların Temizlenmesi	53
3.5. Sensör Nano Malzemesinin Hazırlanması ve Elektrot Yüzeyine Modifikasyonu	53
4. DENEYSEL BULGULAR	56
4.1. Elektrot Modifiye Materyalinin Karakterizasyonu ve Optimizasyonu	56
4.2. Askorbik Asit Varlığında Dopamin ve Ürik Asitin Eş Zamanlı Analizi İçin DeneySEL Bulgular	58
4.3. Dihidroksibenzen İzomerlerinin Eş Zamanlı Analizi İçin DeneySEL Bulgular	59
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	61

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
5.1. Karakterizasyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi	61
5.2. GC/p[GO-PDMA] Elektrot İle DA ve UA Tayini.....	64
5.3. GC/p[GO-PDMA] Elektrot İle HQ, CC ve RC Tayini	69
5.4. Sonuç.....	73
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	76



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Bazı karbon nanomateryal yapıları.	5
2.2. Grafen oksitin Hoffman ve Ruess modelleri.	6
2.3. Grafen oksitin Scholz-Boehm ve Nakajima-Matsuo modelleri.	7
2.4. Grafen oksitin kimyasal yapısı için Lerf-Klinowski modeli.	7
2.5. Grafen oksitin kimyasal yapısı için Dékány ve arkadaşlarının geliştirdiği yapı.	8
2.6. Ajayan'ın GO yapısı için öngördüğü yapının şematik diyagramı.	9
2.7. Çeşitli makalelerde verilen GO'in şematik gösterimi.	9
2.8. CV tekniğinde potansiyelin zamana göre değişimi.	47
2.9. CV tekniğinde akım potansiyel değişimi.	48
2.10. Dopamin açık formülü.	49
2.11. Ürik asit açık formülü.	49
2.12. Askorbik asit açık formülü.	50
2.13. Hidrokinon (HQ) açık formülü (a), katekol (CC) açık formülü (b), rezorsinol (RC) açık formülü (c).	51
3.1. p[GO-PDMA] polimer nanokompozitin yapısı.	55
5.1. 1 mM potasyum ferrisiyanür/potasyum ferrosiyanür redoks probunun (0,1 M KCl destek elektroliti içerisinde) (a) GC/p[GO-PDMA] elektrot, GC/GO elektrot ve yalın GC elektrot üzerindeki dönüşümlü voltamogramları (b) GC/p[GO-PDMA] elektrotun kararlılık çalışması için dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı: 200 mV/s, referans elektrot: Ag/AgCl _(doy)).	61
5.2. Çeşitli miktarlarda p[GO-PDMA] kullanılarak hazırlanan GC/p[GO-PDMA] elektrotlar üzerinde 1 mM potasyum ferrisiyanür/potasyum ferrosiyanür redoks probunun (0,1 M KCl destek elektroliti içerisinde) CV grafikleri.	62
5.3. 1 mM potasyum ferrisiyanür/potasyum ferrosiyanür redoks probunun (0,1 M KCl destek elektroliti içerisinde) (a) GC/p[GO-PDMA] elektrot, GC/GO elektrot ve yalın GC elektrot üzerindeki EIS ölçümleri ile elde edilen Nyquist eğrileri.	62
5.4. GO ve p[GO-PDMA]'nın IR spektrumları.	63
5.5. p[GO-PDMA] için C _{1s} (a) ve N _{1s} (b) XPS dar bölge spektrumları.	64
5.6. GO (a) ve p[GO-PDMA] (b) için SEM görüntüleri.	64
5.7. (a) p[GO-PDMA] elektrot üzerinde çeşitli tarama hızlarında 0,1 mM DA'nin doğrusal taramalı voltamogramı (b) DA için Ip-v ^{1/2} grafiği, (c) 0,1 mM UA'in (pH:7 PBS tamponu içinde) doğrusal taramalı voltamogramları (TH: 10, 30, 70, 100, 180, 250 mV/s) ve (d) UA için Ip-v ^{1/2} grafiği.	65
5.8. 0,1 M PBS (pH=7) ortamında 300 µM AA varlığında GC/p[GO-PDMA] elektrot üzerinde 1, 2, 5, 10, 15, 20, 30 µM'lık DA ve 5, 8, 12, 20, 30, 45, 60 µM'lık UA için diferansiyel pulse voltamogramları.	66

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.9. 300 μ M AA varlığında (a) 1-30 μ M konstrasyon aralığındaki DA'nin ve (b) 5-60 μ M konsantrasyon aralığındaki UA'in GC/p[GO-PDMA] yüzeyindeki DPV voltamogramından elde edilen kalibrasyon grafikleri.....	66
5.10. G/p[GO-PDMA] elektrot üzerinde çeşitli tarama hızlarında (a) 0,1 mM HQ'nin doğrusal taramalı voltamogramı (b) HQ için $I_p-v^{1/2}$ grafiği, (c) 0,1 mM RC'in (pH:7 PBS tamponu içinde) doğrusal taramalı voltamogramları (TH: 10, 30, 70, 100, 180, 250 mV/s) ve (d) RC için $I_p-v^{1/2}$ grafiği, (e) 0,1 mM RC'nin doğrusal taramalı voltamogramı (f) RC için $I_p-v^{1/2}$ grafiği.....	69
5.11. 0,1 M PBS (pH=7) ortamında GC/p[GO-PDMA] elektrot üzerinde 10-100 μ M HQ, 1-20 μ M CC ve 5-80 μ M RC için diferansiyel puls voltamogramları.....	70
5.12. 0,1 M PBS (pH=7) ortamında GC/p[GO-PDMA] elektrot üzerinde 10-100 μ M HQ, 1-20 μ M CC ve 5-80 μ M RC için elde edilen kalibrasyon grafikleri.....	70

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.1. 1 mM redoks probunun (0,1 M KCl destek elektroliti içerisinde) CV ölçüm sonuçları.	56
4.2. GC/p[GO-PDMA] elektrotunun saklama süresi bakımından kararlılıklarını belirlemek için 1 mM potasyum ferrisiyanür/potasyum ferrosiyanürün dönüşümlü voltamogramlarından elde edilen anodik pik akım değerleri.	56
4.3. p[GO-PDMA] elektrotu hazırlamak için ideal süspansiyon (100 mg p[GO-PDMA]/10 mL) hacminin belirlenmesi.	57
4.4. 1 mM potasyum ferrisiyanür/potasyum ferrosiyanür redoks probunun (0,1 M KCl destek elektroliti içerisinde) yalın GC ile GC/GO ve GC/p[GO-PDMA] yüzeyleri üzerindeki EIS ölçümlerinden elde edilen difüzyon etkili CPE eşdeğer elektriksel devre elemanlarına ait veriler.	57
4.5. 300 μ M'lık AA varlığında DA standart çözeltileri için DPV ile elde edilen anodik pik akımı değerleri.	58
4.6. 300 μ M'lık AA varlığında UA standart çözeltileri için DPV ile elde edilen anodik pik akımı değerleri.	59
4.7. HQ standart çözeltileri için DPV ile elde edilen anodik pik akımı değerleri.	59
4.8. CC standart çözeltileri için DPV ile elde edilen anodik pik akımı değerleri.	60
4.9. RC standart çözeltileri için DPV ile elde edilen anodik pik akımı değerleri.	60
5.1. Literatürde voltametrik olarak DA ve UA tayinin için geliştirilen bazı yöntemlerin performanslarının karşılaştırılması.	67
5.2. DA ve UA için kesinlik ve doğruluk sonuçları (N=5).	67
5.3. DA ve UA ilave edilen ticari insan serumu örneklerinin analitik geri kazanım değerleri (N=5).	68
5.4. Bazı iyon ve moleküllerin DA ve UA analizine girişim etkileri.	68
5.5. Literatürde voltametrik olarak HQ, CC ve RC tayinin için geliştirilen bazı yöntemlerin performanslarının karşılaştırılması.	71
5.6. HQ, CC ve RC için kesinlik ve doğruluk sonuçları (N=5).	72
5.7. HQ, CC ve RC ilave edilen şebeke suyu örneklerinin analitik geri kazanım değerleri (N=5).	72
5.8. Bazı iyon ve moleküllerin HQ, CC ve RC analizine girişim etkileri.	73

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
AA	Askorbik asit
DA	Dopamin
UA	Ürik asit
CC	Katekol
HQ	Hidrokinon
RC	Rezorsinol
PDMA	1,4-fenilendimetanamin
GR	Grafen
GO	Grafen oksit
RGO	İndirgenmiş grafen oksit
GCE	Camsı karbon elektrot
CNT	Karbon nano tüp
SWCNT	Tek duvarlı karbon nano tüp
MWCNT	Çok duvarlı karbon nano tüp
CNF	Karbon nano fiber
CNH	Karbon nano boynuz
GC/PDMA-GO	PDMA katkılı grafen oksit modifiye camsı karbon elektrot
PNC	Polimer nanokompozit
EDC	1-etil-3-[3-dimetilaminopropil]karbodiimid
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
CV	Dönüşümlü voltametri
CVD	Kimyasal buhar depolama
PECVD	Plazma güçlendirilmiş kimyasal buhar depolama
DPV	Diferansiyel puls voltametrisi
EIS	Elektrokimyasal impedans spektroskopisi

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
LSV	Doğrusal taramalı voltametri
FTIR	Fourier transform kızılötesi
XPS	X-ışını fotoelektron spektroskopisi
UV	Morötesi
IR	Kızılötesi
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi
TEM	Geçirimli elektron mikroskopisi
PVD	Fiziksel buhar depolama
UPW	Ultra saf su
LB	Langmuir-Blodgett
LOD	Gözlenebilme sınırı
LOQ	Tayin sınırı

1. GİRİŞ

Bu tez çalışmasının amacı çok önemli bazı biyomoleküllerin tayininde kullanılabilecek olan bir nano malzeme modifiyeli yeni bir elektrokimyasal sensörün üretilmesidir. Üretilen bu elektrokimyasal sensörün düşük maliyetli, dayanıklı, hızlı tayin yapabilen, deneysel tekrarlanabilir ve kolay hazırlanabilir olması sensörün uygulanabilirliği ve daha birçok farklı elektroanalitik tayin uygulamalarında da kullanılabilir olması açısından çok önemli olacağı düşünülmüştür. Bu elektrokimyasal sensörde camsı karbon elektrot üzerine modifiye edilmiş grafen/poliamit bazlı bir çözelti kullanılmıştır. Dopamin, ürik asit ve askorbik asit gibi insan vücudunda ve sağlığında hayatî önem taşıyan bazı biyo moleküller ve su kirliliğinde önemli bir rolü olan dihidroksibenzen izomerlerinin elektrokimyasal tayinleri için geliştirilen bu sensör şebeke suyu ve ticari insan serumu gibi çeşitli ortamlarda da test edilmiştir.

Karbon nanomalzemeler, kendilerine has termal, kimyasal ve mekanik özellikleri sayesinde nanoteknolojide ayrı bir önem ve yere sahiptirler. Karbon nano malzemeler, elektroaktif yüzeyi artırdıkları, elektron transferini güçlendirdikleri ve moleküllerin adsorbsiyonunu arttırdıkları için elektrokimyasal sensörler için avantajlı bir durum meydana getirmektedir. Grafen ve türevleri, karbon nano tüpler (CNT), fullerenerler, mezo gözenekli karbonlar ve karbon noktalar değişik tiplerdeki karbon nano materyaller olarak sayılabilirler (Singh vd., 2011).

Grafen, son yıllarda dikkatleri üzerine çekmiş, fen bilimleri, tıp, mühendislik bilimlerinin neredeyse her alanında kullanılan bir materyal olmuştur. Grafen bazlı materyaller günümüzde en çok elektronik ve optoelektronik aygıtlarda, kimyasal sensörlerde, nano kompozit malzemelerde, optik biyosensörlerde ve enerji depolama konularında ön plana çıkmaktadır (Aoki ve Dresselhaus, 2013). Elektrokimyasal sensörlerde ve biyosensörlerde grafen ve grafen türevi nano materyaller nanoteknolojinin ilerlemesiyle beraber yeni uygulama alanlarına da kavuşmaktadır. Grafen metal nanoparçacıklar, nanokompozitler, manyetik nanoparçacıklar, nanoteller, nanofiberler, nanoçubuklar, karbon nanotüpler (CNT), gibi grafen nanomalzemeler biyomoleküllerinin redoks merkezleri ve elektrotlar arasında elektriksel bağlayıcı olarak kullanılmaktadır (Dervisevic vd., 2016). Grafenin hızlı elektron aktarımı, yüksek ısıl iletkenlik, mükemmel mekanik esnekliği ve iyi biyo-uyumluluğu gibi özellikleri onu çok yüksek hassasiyetli elektrokimyasal (biyo)sensörlerin üretiminde önemli bir aday kılmaktadır (Bonaccorso vd., 2010).

Biyosensörler, IUPAC'a göre izole enzimlerin, immüno-sistemlerin, dokuların, organellerin veya tüm hücrelerin içinde bulunduğu spesifik biyokimyasal reaksiyonları

kullanarak kimyasal bileşikleri elektriksel, termal veya optik sinyalleri kullanarak dedekte etmek için kullanılan aygıtlardır. Son yıllarda biyosensörler sağlık, gıda ve çevresel uygulamalarda öne çıkmaktadır (Barsan vd., 2015).

Elektrokimyasal (biyo)sensörler ile bazı önemli biyomoleküllerin tayini son yıllarda elektrot yüzey modifikasyonlarıyla daha basit, hassas, seçici, güvenilir, tekrarlanabilir aynı zamanda düşük maliyetli hale gelmiştir. Bu konunun bu şekilde dikkat çekici hale gelmesiyle, son yıllarda elektrot yüzey modifikasyonlarıyla biyomoleküllerin tayinleriyle ilgili yapılan çalışmaların sayısı önemli miktarda artmıştır. Bu çalışmalarda karbon nanomalzemeler, elektroaktif yüzey alanını artırdıkları, elektron transferini iyileştirdikleri ve molekül adsorbsiyonunu güçlendirdikleri için elektrokimyasal sensörler için önemli bir yere sahip olmuşlardır (Shao vd., 2010). Çalışmamızda da kullandığımız referansların neredeyse tamamına yakınında yapılan yüzey modifikasyon çalışmaları, grafen, karbon nano tüpler gibi harika bir araç olarak karbon nano malzemelerden yararlanılmıştır. Grafenin bu analizlere olumlu katkısını daha da artırmak için karbon bazlı nano materyaller, metal nano parçacıklar, polimerlerle beraber kombinasyon olarak kullanımları çok yaygındır (Avouris ve Dimitrakopoulos, 2012). Bugüne kadar yapılan bu çalışmalar ışığında çalışmamızda grafen/poliamit karışımı kullanarak bu biyomoleküllerin oksidasyon piklerini daha iyileştirme çalışması yapılmıştır.

İletken polimerler, bilhassa, biyo-analitik uygulamalarda, doğasındaki yük transfer özellikleri ve aynı anda biyo-uyumlulukları sayesinde ve (biyo)sensörlerde maliyeti düşürmek, büyük ölçeklerde kolayca üretilebilmek gibi çok büyük avantajlar sağlamalarından dolayı çok yaygın olarak kullanılmaktadır (Layek ve Nandi, 2013). Polimerlerin kontrollü sentezi elektropolimerizasyon parametreleri olan CV taramalarıyla, tarama hızı, uygulanan potansiyel ile ayarlanabilmektedir (Barsan vd., 2015).

Elektroaktif iletken polimerler/monomerler ile fonksiyonelize edilmiş grafen, elektrokimyasal (biyo)sensörlerde biyolojik uyumluluğu, hassasiyeti ve elektrokatalitik aktiviteyi artırdığı, büyük ölçekli üretimlerde maliyeti düşürebildiği için ayrı bir ilgi odağı olmuştur (Cui vd., 2016). Biyosensör platformlarının inşasında iletken polimerlerin yanında grafen ve grafen türevleri gibi karbon bazlı nanomateryallerin kullanımı, biyomoleküllerle boyutsal ve kimyasal uyumluluğu ile reaksiyonları katalizlediği ve biyomoleküller ve elektrot substratları arasındaki elektron transfer reaksiyonlarını desteklediği için sıklıkla kullanılmaktadır (Layek ve Nandi, 2013). Grafenin polimerle/monomerlerle kombinasyonları bileşke polimer/monomer-grafen hibritlerinde elektrik iletkenliğinin yanında mekanik dayanıklılığı da artırmaktadır (Potts vd., 2011). Polimerler önceden grafenle modifiye edilmiş

elektrotların üzerinde elektropolimerizasyonu ile oluşturulabilir veya suda çözülebilen monomer ve grafen dispersiyonundan elektrot üzerine elektropolimerizasyonu esnasında beraber immobilize edilebilirler veya daha önceden sentezlenmiş grafen monomerlerle fonksiyonalları edilip yürütülebilir (Layek ve Nandi, 2013).

Dopamin (DA), merkezi sinir sisteminde, renal ve hormonal sistemde önemli rol oynayan nörotransmitterlerin en önemlilerinden birisidir. DA konsantrasyonunun anormal seviyelerinin şizofren, Parkinson ve Alzheimer gibi nörolojik bozukluklar ve gut hastalığı gibi çeşitli hastalıklara sebebiyet verdiği bilinmektedir. Ayrıca dopamin elektrokimyasal aktivitesi sayesinde elektro analiz için çok ilgi çekici bir molekül olmuştur (Cai vd., 2014).

Ürik Asit (UA), pürin nükleotitlerinin katabolizmasının son ürünü olarak ortaya çıkmaktadır. Kandaki düzensiz seviyelerinin gut, böbrek yetmezliği, lösemi, lenfoma ve birçok patolojik durumla ilgili olduğu düşünülmektedir. Bu önemli biyomolekülün askorbik asit ve dopamin gibi diğer maddelerle girişimsiz tayini büyük önem taşımaktadır (Yu vd., 2013).

Askorbik asit (AA), C vitamini olarak bilinir ve insan vücudunda çok önemli biyolojik olarak aktif bir bileşiktir. Bu vitaminin günlük olarak önerilen doz olan 70 ve 90 mg/gün alımı insanlar için çok önemlidir. İskorbüt hastalığı ve kanlı ishal yetersiz, askorbik asidin düzensiz veya aşırı alımıyla ilgili olduğu düşünülmüştür (Dimitrijevic vd., 2016).

Dihidroksibenzen izomerleri olan hidrokinon (HQ), katekol (CC) ve rezorsinol (RC), boya üretiminde, fotostabilizörlerde, kozmetikte, pestisitlerde ve bazı ilaçlarda kullanılan bağlayıcı kimyasal bir materyaldir (Li vd., 2012). Fakat çok kullanımına rağmen ekolojik düzen ve insan için toksik bir madde olduğu için önemli kirleticiler olarak da kabul edilen fenolik bileşiklerdir (Zhou vd., 2014). Benzer yapıları ve özellikleri ve aynı çevrelerde bulunmaları sebebiyle dihidroksibenzen izomerlerinin eşzamanlı tayinleri önemli ve ilgi çekici bir konu haline gelmiştir (Zhou vd., 2014).

2. TEORİK TEMELLER

2.1. Karbon Bazlı Malzemeler

Karbon tabiatta en çok bulunan elementlerden birisidir. Karbonun kolay ve ucuz şekilde elde edilmesi, bunun yanında toksik etkisinin düşük olması bu elementin bilimsel çalışmalarda ve endüstride kullanılmasını cazip kılmıştır.

Son yıllarda, karbon nano tüpler (CNT), karbon nanoşeritler (CNR), karbon nanofiberler (CNF), karbon siyahı(C. Black), karbon nanoboyunlar (CNH), nanoelmaslar, nanonoktalar, grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (RGO) gibi nano yapıları karbon materyaller günümüz karbon bazlı nanoteknolojik çalışmalarının en ilgi çekici konularından birisi olmuştur (Liu vd., 2014).

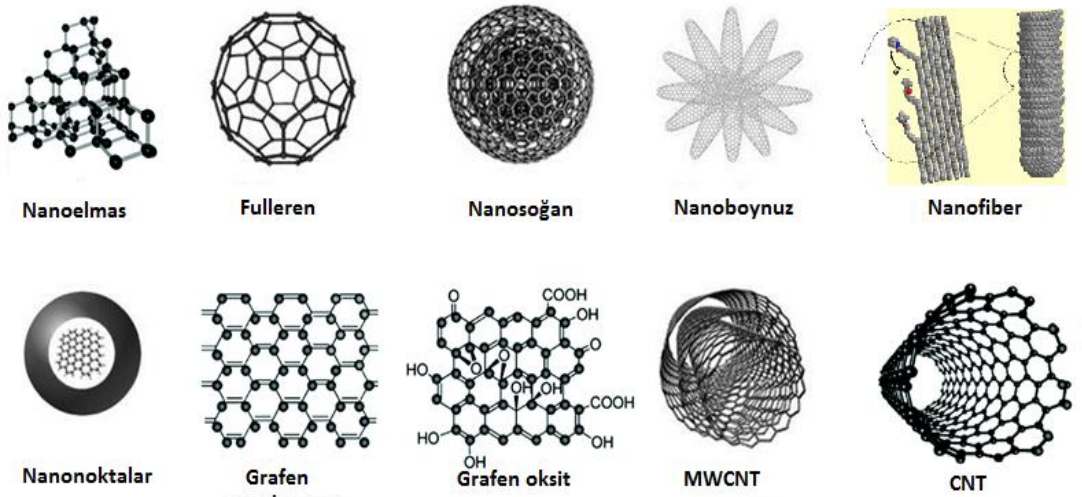
Fullerenler (C_{60}), karbon malzeme nanoteknolojisine bir giriş olarak 1985 yılında Richard Smalley, Robert Curl, James Heath, Sean O'Brien, ve Harold-Kroto tarafından keşfedilmiştir (Kroto vd., 1985). Grafitin iç uzayındaki ve çevresindeki kabuktaki uzun zincirli karbon moleküllerinin mekanizmalarının anlaşılması için hedeflenen deneyler esnasında lazer radyasyonu ile buharlaştırılmasıyla 60 karbon atomundan oluşan dikkat çekici derecede stabil kümeler üretilmiştir. İkosahedron yapısında 60 köşeli, 12'si beşgen ve 20'si altıgen yapıda olmak üzere 32 yüzlü, 1 nm çapında futbol topu şeklinde bir yapı elde etmişlerdir. Fulleren adı verilen C_{60} molekülü; bir karbon atomunun bu yapının her bir tepe noktasında yer alıp ve her bir valans iki tek bağ ve bir çift bağ ile doyurulduğu zaman oluşmakta olduğunu rapor etmişlerdir. C_{60} molekülünün bir çok rezonans yapısına sahip ve aromatik bir yapı olduğunu bildirmişlerdir. (Kroto vd., 1985).

Karbon nanotüpler (CNT) ilk defa Iijima tarafından 1991 yılında keşfedilmiş ve grafen keşfedilene kadar en ilginç karbon materyallerden birisi olarak kabul edilmişlerdir (Iijima, 1991). Nano ölçüleri, silindirik yapısı ve yüksek boy oranı sayesinde sahip olduğu kendine has fiziksel, kimyasal, mekanik ve termal özellikleri onu dünya çapındaki bilim adamları için dikkat çekici bir materyal yapmıştır (Ding vd., 2005). Karbon nano tüpler, ark-deşarj, lazer ablasyon ve CVD gibi metotlarla sentezlenebilirler (Gadipelli ve Guo, 2015).

Elektrospun karbon nano fiberler (CNF), CNT'lere benzer elektronik özellikler, mekanik dayanıklılık ve elektrokimyasal performansa sahip olduklarından dolayı karbon ailesinin önemli bir üyesidir (Guo vd., 2012). İlk olarak, hatta daha iyi bir şekilde karbon nanofiberlerin, sentezlerinde karbonizasyon proseslerinde hiçbir katalizör bulunmaması CNT'lerden daha saf bir şekilde elde edilme avantajını sağlamaktadır. İkincisi CNF'ler hiçbir

oksidasyon işlemi gerekmeden kullanılabilir. Üçüncüsü, CNF'lerin dış duvarındaki daha az sıra ve daha fazla kenar bölgeye sahip olmaları elektron transferini de daha kolay hale getirmektedir (Banks ve Compton, 2006). Dördüncü olarak da, elektrokimyasal sensör uygulamalarında da çok aranan özellikler olan iyi ıslanabilirlik ve biyo uyumluluk özelliklerini de sahip olması CNF'leri daha önemli kılmaktadır (Werner vd., 2005).

Tek duvarlı karbon nano boynuzlar (carbon nanohorns, CNHs), grafen yapraklarından oluşan boynuz şeklindeki kılıflardır (Lv vd., 2016). CNH'ler, CNT'ler gibi analog grafitik yapıya sahip yeni bir karbon grubudur. Tek duvarlı CNH'ler 2-5 nm çapında ve 30-50 nm uzunluğunda tüp şeklindeki yapılardan oluşur (Susmitha vd., 2016). Tek duvarlı CNH, yakıt pilleri gibi enerji uygulamalarında platin elektro kataliz desteği gibi kullanılabilir (Brandão vd., 2011).



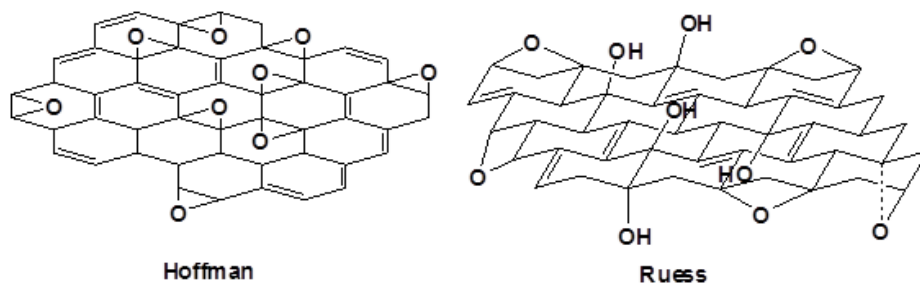
Şekil 2.1. Bazı karbon nanomateryal yapıları.

2.1.1. Grafen ve türevleri

Grafen (GR), en ince ve en hafif sp^2 karbon nano malzeme olmasıyla beraber GR hızlı elektron taşıması, yüksek mekanik dayanıklılık, mükemmel termal iletkenlik ve ultra büyük yüzey alanı sağlaması gibi sıra dışı özelliklere sahiptir (Adhikari vd., 2015). Bu sıra dışı özellikler grafenin nano elektronik, nano aygıtlar ve nano kompozitler konusunda büyük ilgi odağı olmasını sağlamıştır. Grafen bazlı nano malzemelerin bu dikkat çekici optik, mekanik, termal ve elektrokimyasal özelliklerinden dolayı; süper kapasitörler, piller, yakıt pilleri, fotokataliz, fotovoltaiik, kimyasal ve biyolojik sensörler, gaz sensörleri, fotonik, güneş pilleri,

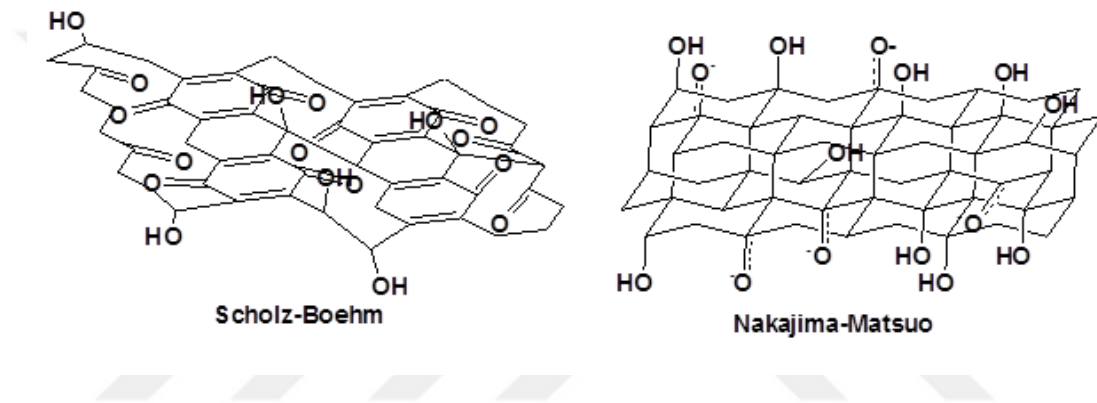
LED'ler, lazer, optoelektronik, fotokatalizörler, ince film transistörler, alan etkili transistörler (FET) uygulamalarındaki kullanımı ile ilgili çalışmalar hızla artmaktadır (Lawal, 2015). Kimyasal sensörlerde de kullanılan GR ve GR türevleriyle modifiye edilmiş elektrotlar sayesinde enzim ve DNA biyosensörleri, immüno sensörler ve kimyasal sensörleri geliştirilmektedir. Bunlara ek olarak grafen, çok iyi termal iletkenlik ($5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ değerine kadar yükselen), yüksek bir transparanlık ve saydamlık göstererek %97,7'lik bir optiksel geçirgenlik gösterir (Avouris ve Dimitrakopoulos, 2012). Ayrıca $\sim 2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ olan spesifik yüzey alanı değeriyle yüzey kimyası için zengin bir alan açar (Avouris ve Dimitrakopoulos, 2012).

Tek tabakalı düzlemsel grafen film üretim çalışmaları 1859 yılında ilk kez Brodie tarafından yapılmıştır (Brodie, 1859). Daha sonra da düzlemsel tek tabakalı grafen sentez çalışmaları düşük başarıyla da olsa gerçekleştirilmiştir (Staudenmaier, 1898; Hummers ve Offeman, 1958; Boehm vd., 1962; Boehm ve Scholz, 1965). Grafen, ilk kez Geim ve Novoselov tarafından grafitin mekanik parçalanmasından başarıyla elde edilip keşfedilmesiyle beraber bu sıradışı özelliklere sahip nanomalzeme üzerinde birçok çalışma gerçekleştirilmiştir (Novoselov vd., 2004). Grafen, tek tabakalı sp^2 bağlı karbon atomlarının sıkı bir şekilde iki boyutlu (2D) bal peteği kafesi yapısındaki çok ince (tek atom kalınlığında) bir nano materyaldir. Grafenin diğer bir nano malzeme olan karbon nano tüplere (CNT) nazaran iki büyük avantajı vardır. Grafen, CNT'lere göre daha saf olarak elde edilebilir. CNT'ler ise elektrokimyayı etkileyecek olan metalik safsızlıklar içerir. Ayrıca grafen daha ucuz olarak grafitten elde edilebilir. Grafen sentezi; doğal grafitin parçalanma ve eksfoliasyonuyla, kimyasal buhar depolanmasıyla (CVD), plazma-güçlendirilmiş CVD ile (PE-CVD), elektrik ark deşarjıyla, grafitin mikro mekanik olarak eksfoliasyonuyla, elektriksel olarak yalıtılmış yüzeylerde epitaksiyel büyüme ile, karbon nano tüplerin açılmasıyla ve çözelti bazlı grafen oksit (GO) indirgenmesiyle yapılır. GO elektrokimyasal indirgenmesiyle GR elde edilmesi diğer grafen eldesi metotlarına göre daha verimli, çevreci ve kolaydır (Liu vd., 2014; Bahadır ve Sezgintürk, 2016).



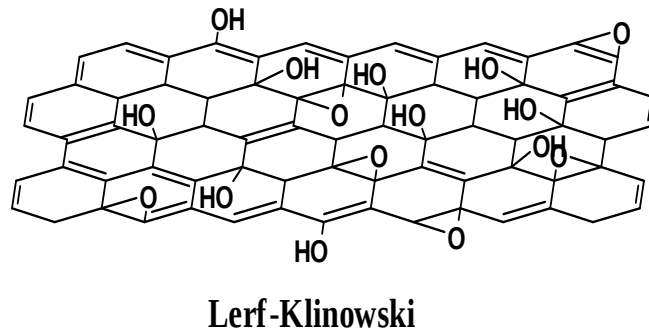
Şekil 2.2. Grafen oksitin Hoffman ve Ruess modelleri.

Grafen oksitin kimyasal yapısı için çeşitli modeller öne sürülmüştür. Bunlardan öne çıkan en önemli modellerden biri Hoffman ve Holst'un birbirini tekrar eden yatay eksenli düzenli kafesleden oluşan Hoffman Modeli'dir (Dreyer vd., 2010). Bu model, yatay eksen boyunca halkalarda bulunan epoksi grupları esas alınmıştır. Ruess Modelinde, epoksi grupları içeren hidroksil uç grupları bağlı sikloheksanlar bulunmaktadır. Scholz-Boehm modelinde, epoksi ve eter gruplarının yerine kinoik ve hidroksil gruplar içeren yarı aromatik gruplar gelmiştir. Nakajima ve Matsuo modelinde ise sikloheksan yapılar üzerinde hidroksil ve O- uçlar olduğunu öne sürmüştür (Nakajima ve Matsuo, 1994).



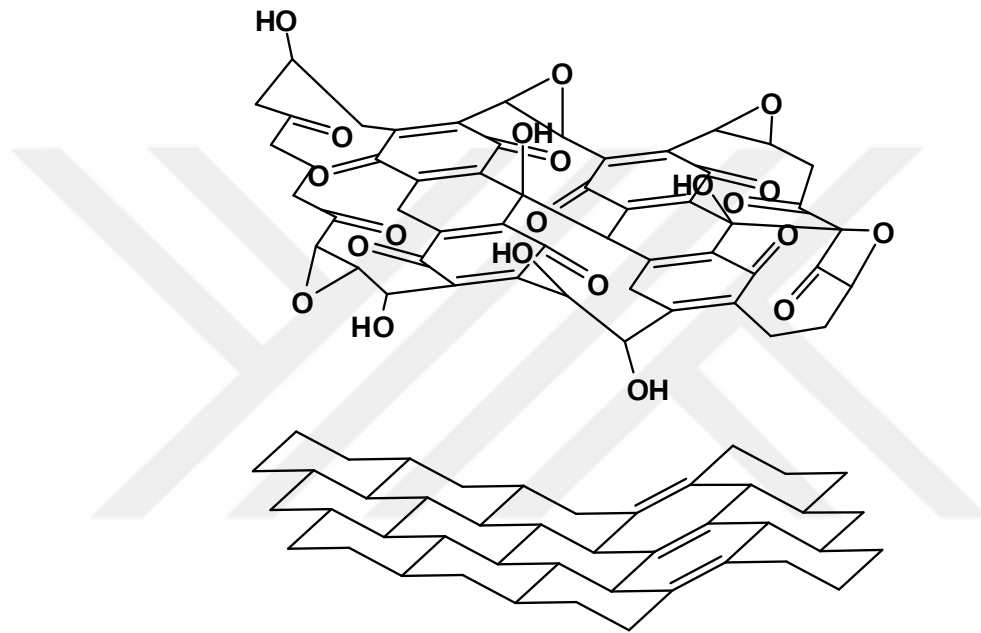
Şekil 2.3. Grafen oksitin Scholz-Boehm ve Nakajima-Matsuo modelleri.

Yukarıdaki modellerin stokiyometrik olarak yanılığa sebep olduğunu düşünerek 1998 yılında Lerf ve Klinowski aromatik ve aromatik olmayan alkenler içeren bir yapı tasarlayıp, GO'nun yapısını; oksidize olmayan benzen halkalarından oluşan aromatik bölgeler ve alifatik altı-üyeliler olmak üzere iki ayrı bölgeye ayırmışlardır (Lerf vd., 1998). Uç gruplar hidroksillerden oluşurken yapıda epoksi grupları da bulunmaktadır.



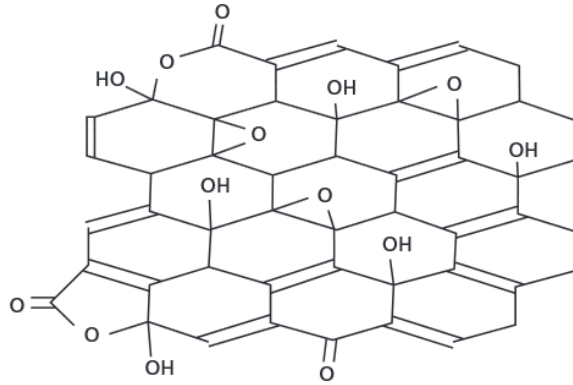
Şekil 2.4. Grafen oksitin kimyasal yapısı için Lerf-Klinowski modeli.

Dékány ve çalışma ekibi bir çalışmalarında alelerinde Lerf-Klinowski modelini ve Ruess ve Scholz-Boehm'in tasarladıkları modelleri birleştirip, sikloheksil bölgelerinde dalgalı kinoik grupların bulunduğu, ayrıca yapıda tersiyer alkol ve 1,3-eter gruplarının bağlandığı bir yapı öne sürmüşlerdir (Şekil 2.4.). Dékány ve ekibinin en önemli katkısı, trans-bağlı sikloheksil türlerin, tersiyer alkollerin ve 1,3-eterlerin ve keto/kinoik grupların yapıda bulunduğunu öne sürmesidir (Szabo, vd., 2006).



Şekil 2.5. Grafen oksitin kimyasal yapısı için Dékány ve arkadaşlarının geliştirdiği yapı.

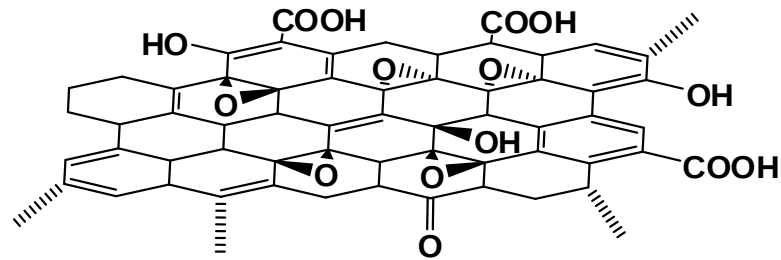
Diğer bir GO modeli 2009 yılında Ajayan tarafından öngörülmüştür. Bu modelde fonksiyonel grupların bağlı oranları şekil 2.6 da görüldüğü gibi 115 (hidroksil ve epoksi) : 3 (laktol O – C – O) : 63 (grafitik sp² karbon) : 10 (laktol + ester + asit karbonil) : 9 (keton karbonil) şeklindedir (Gao vd., 2009).



Şekil 2.6. Ajayan'ın GO yapısı için öngördüğü yapının şematik diyagramı.

2012'de dinamik yapı modeli olarak adlandırılan GO modeli Tour tarafından önerilmiştir. Bu modelde Tour GO'nun kesin fonksiyonel grup setleriyle dinamik bir yapıya sahip olduğunu fakat GO'nun sulu çözümlilerdeki yüksek asitlik özelliğinin sulu olmayan çözücülerin varlığında değiştiğini varolan modellerle bunun açıklanamayacağını söylemiştir (Dimiev vd., 2013).

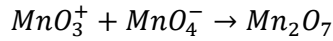
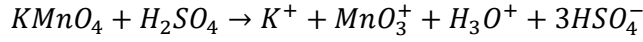
Şekil 2.7' de görüldüğü gibi günümüzde pek çok çalışmada, GO yapı itibariyle, aromatik π bağları, karbonil, hidroksil ve asit ($-\text{COOH}$) gruplarını içerdiği bilinmektedir (Hontoria-Lucas vd., 1995). Bu fonksiyonel gruplar spektroskopik olarak karakterize edilmiştir.



Şekil 2.7. Çeşitli makalelerde verilen GO'nın şematik gösterimi.

Grafen oksit, yaygın olarak kullanılan sentez yöntemi, güncellenmiş Hummers yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. (Hummers ve Offeman, 1958). Oksidasyonda kullanılan permanganattan gelen mangan oksit kirliliğine rağmen ve tabakalarda hasarlar meydana gelebilmesi dezavantajının yanında, Hummers yönteminin avantajı, sofistike ve yüksek maliyetli aygıtlar kullanmadan fazla miktarda ürün elde edilebilmesidir (Uluok vd., 2015a). Bu yöntemde kuvvetli yükseltgeyici olarak potasyum permanganat ve sülfürik asit kombinasyonu

kullanılmaktadır (Dreyer vd., 2010). Potasyum permanganat yaygın kullanılan bir yükseltgen olmasına rağmen sülfürik asitle etkileşmiş formu olan dimanganheptoksit (Mn_2O_7) çok kuvvetli yükseltgen bileşiği ortaya çıkar (Dreyer vd., 2010).



Son yıllarda bu yöntem “İki aşamalı Hummers Yöntemi” olarak güncellenmiştir (Chang, vd., 2014). Bu yöntemde, $NaNO_3$, H_2SO_4 ve $KMnO_4$ kullanılmaktadır. Isı altında $KMnO_4$; karbonu, karbondioksit parçalamaktadır.



2.1.2. Grafen sentez yöntemleri

Grafen sentez yöntemleri mekanik parçalanma ve eksfoliasyon, GO kimyasal indirgenmesi (RGO), kimyasal buhar depolanması (CVD), plazma güçlendirilmiş kimyasal buhar depolanması (PECVD), silisyum karbür (SiC) ve diğer substratlar üzerinde termal depolanma veya epitaksiyel büyüme ve diğer yöntemler olarak gruplanabilir.

2.1.2.1. Mekanik parçalanma ve eksfoliasyon

Grafenin mekanik eksfoliasyonu grafen hazırlamak için kullanılan ilk teknik olmuştur. Bu teknik Novoselov ve Geim tarafından 2004 yılında ilk kez uygulanarak grafen üretilmiştir. Fakat bu teknikte ürün miktarı ve verim düşük olduğu için, biyosensör uygulamaları için gerekli olan büyük ölçekli üretimler için uygun değildir (Liu vd., 2014). Buna karşın büyük miktarlarda üretim sağlayan GO indirgenmesinin sonundaki mekanik eksfoliasyonla elde edilen grafen yapısında da büyük hasarlar meydana gelebildiği Raman spektroskopisiyle tespit edilmiştir (Stankovich vd., 2007). Bu yüzden grafen yapısının ve grafenin üstün elektronik özelliklerinin en kolay yolla elde edilmesi için mekanik eksfoliasyon sentez yöntemi karşımıza çıkmaktadır.

Blake, vd., N-metil-pirolidon yüzey enerjisi kullanılarak grafitin eksfoliasyonu ile hasarsız tek tabakalı grafen üretilebileceğini göstermişlerdir (Blake vd., 2008). Fakat bu sentez yönetiminde de yüksek maliyet ve solventin yüksek kaynama noktası bu metodun bir dezavantajı olarak ortaya çıkmaktadır. Lotya, vd., grafenin su içerisinde yüzey aktif olarak sodyum dodesilbenzen sülfonat (SDBS) kullanarak exfoliasyonunun sağlanabileceğini göstermiştir (Lotya vd., 2009). Benzer olarak sodyum kolat da yüzey aktif olarak kullanılarak yoğunluk gradyan ultra-satirfüj ile değişik batmaz yoğunluklarda aynı zamanda hem grafen hem de grafitin tek tabaka halinde eksfoliasyonunu sağlanmıştır (Green ve Hersam, 2009).

Mikromekanik parçalanma diğer adıyla selobant (Scotch tape) modeli mekanik parçalanma başlığı altında incelenebilir. Bu yöntem maliyetli özel araç gereçlere ihtiyaç olmadan grafen eldesini sağlayan basit bir metottur. Bir parça yapışkan bant grafit örneği üzerine yapıştırılır ve çekilir. Banta yapışan grafit tanecikleri tercihen bir atomik olarak düz bir yüzey olan kristal düzlem üzerinde parçalanırlar (Whitener ve Sheehan, 2014). Tek tabakalı veya az tabakalı grafen elde etmek için temiz bant grafit tozlarının yapışık olduğu birinci banta bastırılır. Bu iki bantın birbirinden ayrılması grafitin daha ince yapraklara parçalanmasına sebep olur. İstenilen daha ince grafit yaprakları elde edilinceye kadar bu işlem tekrarlanır. Daha sonra bu grafit tanecikleri silikon üzerinde SiO_2 substratına bastırılır (Whitener ve Sheehan, 2014).

2.1.2.2. GO kimyasal indirgenmesi

Grafen, NaBH_4 (Li vd., 2008) ve hidrazin (Wang vd., 2008) gibi indirgen ajanlar kullanılarak 80–100 °C’de kuvvetli bir karıştırma ile GO indirgenmesiyle sentezlenebilir. Bu sentezleme yönteminde de GO yapısı ve iletkenliği düşük derecelerde ve hidrazin indirgenmesi altında tekrar elde edilebilir. Buna rağmen grafen yapısında Raman spektroskopisi ile büyük hasarlar görülmüştür. Bu hasarların ve grafen üzerinde oksijenli grupların azaltılması için Dai ve çalışma arkadaşları tarafından solvotermal metod geliştirilmiştir (Wang vd., 2009). Solvotermal indirgenme N,N-dimetilformamit içerisinde 180 °C’de indirgeme ajanı olarak hidrazin monohidrür kullanılarak tamamlanmıştır. Bu sentez metodu, büyük miktardaki oksijen fonksiyonel grupların giderilmesiyle grafenin yapısında ve iletkenliğinde iyileşmeye sebep olmuştur. Çok güçlü indirgenler olarak bilinen NaBH_4 kullanılarak sentezlenen grafenin sert-katı olmasına, hidrazinin ise kırılkan ve mekanik olarak dayanıksız olmasına sebebiyet verdiği görülmüştür. Bu problemler ise GO filmlerinin indirgenmesi için hidrohalik asit kullanılarak sentezlenen grafene bütünlük ve esneklik kazandırılarak aşılmıştır (Pei vd., 2010).

Bu metotlarla indirgenmiş GO elde etmenin bir diğer sorunu ise sentez sırasında ortaya çıkan çevreye ve sağlığa zararlı toksik atıkların ortaya çıkmasıdır. Hidrazin buharlarının zehirli olması, termal indirgenme sırasında ortaya çıkan ısı verilmesi gereken ve çok aşamalı/adımlı bir proses olan su moleküllerinin, COOH (karboksil) gruplarının, OH (hidroksil) ve $> \text{O}$ (epoksi) gruplarının uzaklaştırılması işlemleri hem çevre hem de maliyet açısından olumsuzluklar ve dezavantajlar taşımaktadır. Bu yüzden, büyük ölçeklerde üretim yapıldığında, hem çevreci hem de düşük maliyetli bir GO indirgenmesi prosesine ihtiyaç duyulmuştur. Bundan dolayı, son yıllarda, hem çevre dostu hem de etkili indirgen ajanlar araştırılıp diğer ajanların yerine vitamin C, alüminyum tozu, indirgen şeker ve amino asitler gibi indirgen ajanlar denenmiştir (Liu vd., 2014).

Tanizawa, vd., yeni ve hibrit bir metot olan Toyohaşi şehrindeki üniversitenin kenarındaki nehir kıyılarından ekstrakte edilmiş mikroorganizmaları indirgenmiş grafen oksit elde etmek için kullanmışlardır (Tanizawa vd., 2012). Çalışmalarında Raman spektroskopisi sonuçlarıyla da desteklenen ve yüksek kalitede üretilen ~100 µm boyutlu indirgenmiş grafen oksit elde ettiklerini rapor etmişlerdir. Böylelikle bu çalışmalarlarıyla grafen oksit yapraklarını indirgen ajan kimyasallarını kullanmadan indirgemeyi başararak yeni, kolay ve çevreci bir yol bulmuşlardır. Bunun yanında yine Escherichia coli biyokütlesi kullanımı ile çevre dostu, düşük maliyetli ve basit bir metot ile Gurunathan, vd., GO indirgenmesini çalışmışlardır. E. Coli biyokütlesi eksfoliyeye olmuş grafen oksiti sulu ortamda, 37 °C’de ve hiçbir toksik indirgen ajan eklemeksizin grafene indirgemeyi başarmıştır (Gurunathan vd., 2013).

NaBH₄ ile metal nano parçacıkların kombinasyonları da GO yapraklarını çevre dostu bir şekilde indirgemek için kullanılan alternatif bir yoldur (Liu vd., 2014). Metal nano parçacıklar GO indirgenmesini hızlandırarak oda sıcaklığında gerçekleşmesini sağlamaktadır. NaBH₄ indirgeme ajanı olarak kullanıldığında Co, Au, Cu, Fe ve Ni metal nano parçacıkları aktif katalizörler olarak tanımlanmışlardır (Kumari vd., 2009). Diğer metotlara göre bu metodun büyük ölçekli üretimlerde metal nano parçacıkların birçok kez kullanılabilmesi sayesinde çevreci ve aynı zamanda daha düşük maliyetli olduğu rapor edilmiştir (Liu vd., 2014).

2.1.2.3. Kimyasal buhar depolanması (CVD)

CVD ile sentezin tek veya az tabakalı yüksek kalite ve saflıktaki grafen filmlerin büyük ölçekli üretimleri için en çok kullanılan metotlardan birisi olduğu rapor edilmiştir (Lee vd., 2015). CNT’ler ve grafen türevlerinin benzer CVD metoduyla sentezlerindeki temel fark karbon kaynağını atomik karbona ayrıştıran katalizördür. CNT’leri sentezlemek için katalizör nanoparçacıklar hazırlanır ve kullanılırken, grafen sentezinde ise folyo kullanılır. Bunun sebebi ise CNT’ler katalizör nano parçacıkların şekli olan küresel formda oluşurken, grafen yaprakları ise bir parça folyonun şekli baz alınarak sentezlenir (Liu vd., 2014). Az tabakalı grafen filmlerin CVD ile başarılı bir şekilde üretimi ilk kez Somani, vd., tarafından gerçekleştirilmiştir (Somani vd., 2006). Somani, vd., folyo olarak nikeli, karbon kaynağı olarak da kâfur kullanarak 35 grafitik tabakaya sahip az tabakalı düzlemsel grafen filmler sentezlemişlerdir. Daha sonraları birçok yeni CVD çalışması ile özellikle tabaka sayılarının kontrollü sentezi alanında üretimdeki kontrolü artıracak şekilde gerçekleştirilmiştir. Birçok çalışmada değişik metal substratlar kullanılarak değişik tabaka sayılarında grafen üretimi gerçekleştirilmiştir. Grafenin kalınlığı, soğutma hızı, karbon kaynağının konsantrasyonu ve tipi, reaksiyon süresi ve sıcaklığı gibi reaksiyon parametrelerinin manipülasyonu ile kontrol edilebilmektedir (Lee vd., 2016).

2.1.2.4. Plazma güçlendirilmiş kimyasal buhar depolanması (PECVD)

CVD'ye göre daha düşük sıcaklıklarda ve daha düşük maliyetli bir yolla grafen sentezleyebilmek için PECVD kullanılabilir. Tek veya az tabakalı grafen yapraklarının değişik tiplerde substratlarda 680°C reaksiyon sıcaklığında CH₄ ve H₂ gaz karışımıyla 900 W'ta radyo frekans (RF) PECVD ile üretimleri rapor edilmiştir(Liu vd., 2014). Zhou vd., bu sistemle 30 saniyeden 8 dakikaya kadar süre aralıklarında grafen yaprakları üretmişler ve büyümenin ilk dakikaları esnasında grafen tabakalarının tanecik sınırlarında üst tabakaları yukarı kıvrırmak için yeterli seviyede kuvvet olana kadar substrat yüzeyine paralel olarak büyüdüğünü göstermişlerdir (Zhu vd., 2007). Ayrıca Zhou vd., bu metot sayesinde CVD'ye göre birikme zamanının kısa (5 dakikadan daha az) ve büyütme sıcaklığının daha düşük olduğunu rapor etmişlerdir. Bunun sebebinin ise PECVD'nin ek olarak karbon nano yapıların düşük derecede ve hızlı sentezini kolaylaştıran yüksek yoğunluklu gaz atomları ve radikallere sahip olması olduğunu bildirmişlerdir.

2.1.2.5. SiC ve diğer substratlar üzerinde termal ayrıştırma veya epitaksiyel büyüme

Forbeaux, vd., grafitin silisyum karbür (SiC) üzerinde ultra yüksek vakumda SiC yüzeyi tavlansarak grafen üretilir olduğunu bildirmişlerdir. SiC substratı ultra yüksek vakum altında ısıtılması esnasında silikon atomları substrattan süblimleşerek uzaklaştırmışlardır. Silikon atomlarının giderimi ile karbon atomlarının değişen yerleşimiyle grafen tabakaları oluşmaya başlar. Tavlama süresi ve sıcaklığı oluşacak grafen tabakalarının sayısını etkileyecektir. Az tabakalı grafen 1200 °C sıcaklıkta SiC yüzeyinin birkaç dakika tavlansıyla üretilir (Forbeaux vd., 1998). Daha sonraki çalışmalarda 400 °C sıcaklığın üzerinde (ultra yüksek vakum sıcaklığının üzerinde), buhar fazındaki tavlama ile geliştirilmiş kalınlık ve homojenlikte az tabakalı grafen SiC substratı üzerinde üretilmiştir. Grafenin SiC substratı üzerinde büyük ölçekli üretimler için tabaka sayısının kontrolü parametreleri adına çalışmalar yapılmaktadır (Liu vd., 2014).

2.1.2.6. Karbon nanotüplerin (CNT) grafen nanoşeritlere (GNR) açılması

Zhang vd., CNT'lerin kimyasal reaksiyonlarla fermuar gibi açılmasını sağlayarak grafen formuna dönüştürülebilir olduğunu göstermişlerdir. Çalışmalarında çok duvarlı karbon nano tüpleri boylamasına açarak grafen nano şeritler (GNR) elde etmişlerdir (Zhang vd., 2009). Yine bir çalışmada, kimyasal reaksiyonların yanında CNT'leri kaplamak için bir polimer (PMMA) içerisine kısmen gömerek kullanılmış silikon teknolojisiyle uyumlu olması için plazma prosesi kullanarak MWCNT'leri grafen nanoşeritlere açmışlardır (Jiao vd., 2009). Bu

çalışmalarında dar, yüksek kalitede ve verimde pürüzsüz kenarlı GNR'ler elde etmişlerdir. Bu şekilde iyi tanımlı materyaller kullanarak CNT'leri açarak genişliği, kenar yapıları, yerleşimi ve hizalaması kontrol edilebilen aygıtlarla entegresyanu için ölçeklenebilir GNR'ler üretebilmiş olduklarını rapor etmişlerdir.

2.1.2.7. Diğer yöntemler

Grafen yaprakları, MWCNT bulk örneklerinin mikro-bıçaklı camlara sürtünmesiyle mekanik olarak elde edilebilir (Chen vd., 2012). Bu uygulama grafen yapraklarının herhangi bir substrat üzerinde sürtünme metoduyla yeni, uygun ve efektif bir şekilde elde edilmesini sağlamıştır.

Bir yeni nano kalgojen, metal ve metal oksit nanomateryal üretim yöntemi de sono-kimyasal metot olarak adlandırılmaktadır. Sono-kimyanın mekanizması, baloncukların oluşumu, büyümesi ve patlaması olan akustik kavitasyon fenomenine dayanır. Bu metotla, bir çalışmada hızlı, düşük maliyetli ve verimli bir şekilde grafen oksiti, grafen nano yapraklara indirgediklerini rapor etmişlerdir (Krishnamoorthy vd., 2013). Sıcak nokta teorisine göre, geleneksel sentez metotlarında ulaşılamayan 5000 K sıcaklık, 20 MPa basınç, 10^{10} Ks⁻¹ soğutma hızı kadar büyük ekstrem şartlara akustik kavitasyon esnasında ulaşıldığını rapor etmişlerdir.

Bir diğer metotta ise Wang vd., patlatma yoluyla grafen nano yapraklarının hazırlanmasını önermişlerdir. Çalışmalarında, patlayıcı maddelerin hızlı ayrıştırmasıyla elde edilen yüksek sıcaklık ve çok güçlü şok dalgasıyla grafen oksitin eksfoliasyonunu sağladıklarını bildirmişlerdir (Wang vd., 2011).

Son yıllarda foto-ışınlama bağlantılı metotlar olan foto-katalitik indirgenme, puls zenon flaş kullanarak foto-termal indirgenme, direkt lazer yazımı ile seçici indirgenme gibi yüksek sıcaklıklara ve kimyasallara ihtiyaç duymadan yapılan grafen nano yaprak elde etme yöntemleri de başarıyla çalışılmıştır (Chang vd., 2012).

2.2. Grafen ve Türevlerinin Bazı Karakteristik Özellikleri

Günümüzde, grafen ve türevleri, karbon bazlı malzemeler içinde elektriksel, fiziksel, kimyasal özellikleriyle en ilgi çekici materyal olmayı başarmıştır. Bu nano malzemenin bilimsel araştırmalarda olağanüstü ilgi görmesi sayesinde, yapılan değişik yöntemlerle ve farklı ortamlarda yapılan olağanüstü çok sayıdaki çalışmalar ile birçok özelliği günışığına çıkmıştır. Ayrıca gün geçtikçe ilerleyen karakterizasyon aygıtlarının gelişimi ve yaygınlaşması sayesinde de grafen ve türevlerinin bazı spesifik özellikleri daha net olarak ve doğruluk ile bilim

dünyasına sunulmaktadır. Bu bölümde grafenin bazı karakteristik özellikleri elektriksel iletim-taşıma, optik ve optoelektronik, mekanik ve termal özellikleri başlıkları altında ele alınmıştır.

2.2.1. Elektriksel iletim-taşıma

Grafene, her bir karbon atomunun diğer üç komşu karbon atomlarıyla iki boyutlu bir düzlemde bağlı olması ve bir elektronun da üçüncü boyutta serbest bir şekilde olması birçok önemli özellikler sergilemesini sağlamaktadır (Vashist ve Luong, 2015). π – elektronları gibi yüksek mobil elektronlar, grafen yaprağının altında ve üstünde yer almaktadır ve π orbitallerinin üst üste gelmesiyle karbon – karbon bağlarını güçlendirmektedir. Bu yüzden grafen üç σ bağı bir de π bağına sahiptir. p_x ve p_y orbitallerinin kombinasyonları, sp^2 olarak da çok iyi bilinen σ bağı oluştururlar. Kalan p_x elektronu, serbest hareketli elektronlara izin veren π bağı düzenler. Grafenin elektronik özellikleri, π orbitallerinin valans ve iletim bantları tarafından sağlanır (Vashist ve Luong, 2015).

Grafenin, elektronik mobilitesi $>15\ 000\ \text{cm}^2\ \text{V}^{-1}\ \text{s}^{-1}$ değerindedir. Yine de $\sim 2 \times 10^{11}\ \text{cm}^{-2}$ elektron yoğunluklarında $200\ 000\ \text{cm}^2\ \text{V}^{-1}\ \text{s}^{-1}$ üzerindeki mobilite değerlerine de ulaşmak mümkündür (Bolotin vd., 2008).

2.2.2. Optik ve optoelektronik özellikleri

Birçok çalışmada, grafenin tek tabakalı ve tek atom kalınlığında olmasına rağmen, geniş bir dalga boyu aralığında gelen beyaz ışığın %2,3'ünü absorbladığı rapor edilmiş ve grafen geçirgenliğinin yapı sabitleriyle çok iyi bir şekilde tanımlanabileceği bildirilmiştir (Nair vd., 2008). Işık absorblanmasının, eklenen tabakalarla beraber $A = 1 - T = \pi\alpha = \%2,3$ burada (α hassas yapı sabitidir ve $\sim 1/37$ değerindedir), denkleminin uygun ve lineer olarak arttığı bulunmuştur (Singh vd., 2011). Grafen, girişimden ve tabaka sayısı artmasıyla artan kontrasttan dolayı, Si/SiO₂ substratı üzerinde optik imaj kontrastı ile görüntülenebilir. Tek tabaka grafenin absorpsiyonu 300 nm'den 2500 nm'ye kadar düzdür, $\sim 250\ \text{nm}$ bölgesindeki UV pikinin, doldurulmamış π^* bölgelerinden dolayı meydana gelen bantlar arası elektronik geçişe bağlanmıştır (Aoki ve Dresselhaus, 2013).

Bunlara ek olarak, optik geçirgenlik, elektriksel kapılama ile Fermi enerjisinin değiştirilmesiyle modifiye edilebilir (Singh vd., 2011). Bu elektriksel kapılama ile ayarlanabilir optik geçirgenlik sayesinde, grafen bazlı optoelektronik cihazlarda, ayarlanabilir IR dedektörler, modülatörler ve emitterlerde uygulanabileceği düşünülmektedir (Wang vd., 2008). Grafenin çok özel elektriksel taşıma ve bunlarla kesişen optik özellikleri sayesinde, yeni fotonik aygıtlarda da

kullanımı konusunda ilgi artmıştır ve sıfır bant aralığı, geniş alana tek tabaka ve az tabaka grafen FET'in ultra hızlı foto dedektör olarak kullanılabileceği önerilmiştir (Xia vd., 2009).

Grafenin diğer bir özelliği de, uygun bant aralığına indüklendiğinde foto lüminesans gösterebilmesidir. Bunun da iki yolla yapılabilmesi öngörülmektedir. Birincisi, grafenin nanoşeritlere ve kuantum noktalarına kesilmesi, ikincisi ise, fiziksel ve farklı gazlar ile kimyasal işlemler ile π elektron ağının bağlantılarının düşürülmesidir (Bonaccorso vd., 2010).

Fotovoltaik aygıtlarda da grafenin kullanımı mevcuttur. Fotovoltaik piller ışığı elektriğe döndüren aygıtlardır. Günümüz fotovoltaik teknolojisinde silikon piller ağırlıktadır (Green vd., 1999). Organik fotovoltaik piller de ışığın absorblanması için yük transferi için polimerlere dayanır ve silikon pillere göre daha ekonomik bir şekilde üretilebilirler. Dye – duyarlı güneş pilleri ise yük transfer ortamı için sıvı elektrolit kullanılmaktadır. Grafen foto voltaik aygıtlarda, transparan iletim penceresi, foto aktif materyal, yük aktarımı için kanal ve katalizör gibi birçok fonksiyonu gerçekleştirilmektedir (Bonaccorso vd., 2010).

Işık yayınlayan aygıtlar, özellikle organik ışık yayınlayan diyotlar (OLED), iki yük enjekte elektrotun arasında bir elektro lüminesans katmanına sahiptir. Bu diyotlarda, delikler, anottaki polimerden en yüksek dolu moleküler orbitaline (HOMO) enjekte edilir, elektronlar ise, katottan, en düşük boş moleküler orbitale (LUMO) enjekte edilir (Burroughes vd., 1990). Etkili bir enjeksiyon için, anot ve katot çalışma işlevleri, ışık yayan polimerin ve HOMO ve LUMO'sunu karşılamalıdır. Yüksek resim kalitelerinden, düşük güç tüketimlerinden ve ultra ince aygıt yapılarından dolayı, OLED'ler ultra ince, tasarruflu televizyon ve bilgisayar ekranları, dijital kameralar ve mobil telefonlar gibi diğer görüntüleme uygulamalarında da kullanılırlar. Doplanmış bir n-tipi yarı iletken ($\sim 90\%$ In_2O_3 ve $\sim 10\%$ SnO_2) olan ve safsızlıklar ile elektriksel ve optik özellikleri çok etkilenen indiyum tin oksit (ITO), 4,4-4,5 eV'luk iş fonksiyonuyla geleneksel olarak transparan iletken film (TFC) olarak kullanılır (Hamberg ve Granqvist, 1986). Yüksek maliyetinin yanında zamanla performansının düşmesi, limitli esneklik gibi sıkıntıları vardır. Bu alanda esnek, uygun maliyetli ve 4,5 eV'luk iş fonksiyonuyla grafen TFC olarak en uygun bir aday kabul edilmektedir (Bonaccorso vd., 2010).

Foto dedektörler, foton akımını veya optik kuvvetini, absorbe edilen foton enerjisini elektrik akımına çevirerek ölçerler ve uzaktan kumandalar, televizyonlar ve DVD oynatıcılar gibi yaygın cihazlarda kullanılırlar (Xia vd., 2009). Geleneksel foto dedektörler, uzun dalga boyu limitinden yakınırlarken, grafen ultraviyole ışınları terahertz aralığında absorbladığı için daha geniş bir dalga boyu aralığında çalışılmasını sağlamaktadır (Dawlaty vd., 2008).

Dirençli ve kapasitif dokunmatik ekranlar gibi ileri teknoloji kullanılan yaygın cihazlarda da maliyetleri düşürmek ve performansı artırmak için cihazların transparan iletken filmlerinde (TCF) grafen kullanılabilmektedir (Bonaccorso vd., 2010).

Lazer kavitelerinde ultra hızlı puls üretimi için grafen-doyurabilir absorblayıcıların (GSA) entegrasyonu ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır (Bonaccorso vd., 2010).

Optik sınırlayıcılar, düşük gelen ışık şiddetinde yüksek optik geçirgenliğe, yüksek gelen ışık şiddetinde ise düşük optik geçirgenliğe sahip cihazlardır. Optik sensörlerde ve insan gözünün korunmasında optik sınırlayıcılara büyük bir ilgi vardır. Grafen bazlı optik sınırlayıcılar, görünür ve yakın-kızılötesi için geniş bant optik sınırlayıcılar olarak kullanılabilmektedir (Wang vd., 2009).

Optik frekans dönüştürücüler, lazerlerin dalga boyu kabul edilebilirliğini (örn. frekansı iki katına çıkarmak, parametrik amplifikasyon ve salınım, dört-dalga karışımı gibi) genişletmek için kullanılır (Dean ve van Driel, 2009). Grafenin katmanlarının sayısını değiştirmek suretiyle doğrusalsızlığı ayarlayabilmesi, dalga boyundan bağımsız duyarlılığı gibi özellikleriyle bu uygulamalarda kullanılabilmektedir (Bonaccorso vd., 2010).

0,3-10 THz (30 μ m den 1mm'ye kadar) aralığındaki radyasyon terahertz aygıtları olarak adlandırılan biyomedikal görüntüleme, güvenlik, uzaktan algılama ve spektroskopi aygıtları için ilgi çekici bir araştırma alanı olmuştur. Bu aygıtlardaki dedektörlerin durumları bu teknolojilerdeki sınırları belirlemiştir. Grafen plazma dalgalarının frekansları tera hertz aralığında bulunur. Grafen aygıtları tera hertz dedeksiyonu ve frekans dönüşümleri için kullanılabilmektedir (Rana, 2008).

2.2.3. Mekanik özellikleri

Bazı istenmeyen zorlanma ve gerilmeler, kristal yapıda bileşenlere sahip elektronik cihazlardaki bileşenlerin, atomlar arası mesafesini değiştirerek, elektronik yapının ve elektron transfer özelliğinin değişmesinden dolayı performansını ve ömrünü olumsuz yönde etkileyebilir. Çok iyi elektron aktarımı aynı zamanda çok yüksek bir elastik modüle ve mekanik dayanıma sahip olduğu bilinen karbon nanotüpler ve grafen hakkında bu konuda birçok çalışma yapılmıştır (Prakash vd., 2013). AFM ile ölçümlerde, hatasız tek grafen tabakasının grafitte benzer bir sertlik düzeyinde en yüksek içsel gerilme dayanımı gösterdiği bulunarak şimdiye kadar ölçülen en yüksek dayanımı gösteren materyal olduğu rapor edilmiştir (Lee vd., 2008).

Raman spektroskopisi de tek eksenli gerilme ve hidrostatik gerilme altında fonon frekansının izlenebileceği tekniklerden birisidir. Ni, vd., SiC substratı üzerinde epitaksiyel

büyüme ile elde edilen grafene uygulanan basınçlı gerilme ile G ve 2D piklerindeki değişimi Raman spektroskopisi ile izlenmiş ve bütün Raman bantlarında mavi kayma bulmuşlardır (Ni vd., 2008). Bir başka çalışmada tam tersi olarak gerilme altında kırmızı kayma bulunmuştur (Mohiuddin vd., 2009). Ni ve ekibinin çalışmasındaki mavi kaymanın sebebinin SiC substratından dolayı ortaya çıktığı düşünülmüştür.

2.2.4. Termal özellikleri

Birçok elektronik aygıtta, termal yönetim, elektronik bileşenlerin daha iyi-stabil bir performans ve güvenilirlik göstermeleri için önemli faktörlerden birisidir. Genellikle aygıt çalışma esnasında dağıtılması gereken önemli miktarda ısı üretilir. Karbon nano tüpler, grafit ve elmas gibi karbon elementinin değişik formları olan allotropları, güçlü C-C kovalent bağları ve fonon saçılması sayesinde yüksek termal iletkenlik gösterdiği bilinmektedir. Yakın zamanlara kadar oda sıcaklığında ~3000 W/mk termal iletkenlik değeriyle çok duvarlı karbon nano tüpler (MWCNT) ve 3500 W/mK değeriyle tek duvarlı karbon nano tüpler (SWCNT) olarak bilinmekte idi (Kim vd., 2001; Pop vd., 2006). Buna rağmen CNT bazlı yarı iletkenlerde, yüksek termal temas direnci bir mesele olarak ortaya çıkmıştır (Singh vd., 2011). En son olarak oda sıcaklığında ~5000 W/mk değeriyle en yüksek termal iletkenlik saf, hatasız tek tabaka grafende rapor edilmiştir (Balandin vd., 2008). Bir çalışmada ise, 488 nm lazer ışını ile ısıtılan grafendeki sıcaklığın değişimi, grafen G pikindeki kayma ile, eş odaklı (konfokal) mikro-Raman spektroskopisinin termometre gibi davranmasıyla ölçülmüştür (Ghosh vd., 2008). Termal iletkenliğin kenar hatalarından ve izotop doplanmasından dolayı olumsuz etkilendiği de rapor edilmiştir (Singh vd., 2011).

2.3. Grafen-polimer Nanokompozitler (Grafen/PNC)

Pristin grafenin, çok üstün mekanik kuvvete, elektriksel ve termal iletkenliğe ve optik-optoelektronik özelliklere sahip olmasına karşın polimerler kadar büyük miktarlarda üretilme imkânı yoktur. Düşük maliyetlerle büyük miktarlarda üretilebilen polimerlere bu üstün özelliklerin kazandırılması ve her iki materyalin üstün özelliklerinin birleştirilmesi ilgi çekici bir konu olmuştur. Çok çeşitli polimer ve metal nano parçacık (metal, metal oksit, yarı iletken) kompozitler, grafenin kendine has üstün özelliklerine dayanılarak geliştirilmiştir. Zamanla gelişen sentez yöntemleriyle, grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (RGO) bulk üretimi bu yapıların polimerlerle ve diğer nanoparçacıklarla olan nanokompozitlerinin daha iyi incelenmesine olanak sağlamıştır (Tsoufis vd., 2013). İşlevselliği, hafifliği, kolay işlenebilmesi ve düşük maliyetiyle polimerler birçok alanda geleneksel materyallerin yerini almaktadır. Gıda paketlenmesinde en çok kullanılan ve bilinen polimerler; polietilen (PE), polipropilen (PP),

polistren (PS), polivinil klorür (PVC), polietilen terafitalat (PET) gibi polimerlerdir (Barsan vd., 2015). Grafen/polimer nanokompozitlerin gaz bariyer, mekanik dayanım, elektrik ve termal mekanik iletkenliği polimer matrisinde çok iyi dispers olduğunu da sağlayabildiği rapor edilmiştir (Cui vd., 2016). Aynı çalışmada, grafen ve türevlerinin nano ölçekli doldurucular olarak polimer nano kompozit (PNC) malzemelerde kullanılmakta olduğu bildirilmiştir. Eksfoliye olmuş silikat dolduruculardan nano kompozit yapılması çalışması 1950 yılının başlarına dayanır (Carter vd., 1950). Çok önemli akademik ve endüstriyel bir çalışma ise bundan kırk yıl sonra Toyota Motor Corporation'da Nylon-6 matrisinde montmorillonit kullanılarak mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi ile yapılmıştır (Kojima vd., 1993). PNC'lerin geleneksel cam ve karbon fiber gibi mikron ölçekli dolduruculardan çok daha önemli derecede çok işlevli iyileştirmeler yapabildiği de rapor edilmiştir (Potts vd., 2011).

Mekanik dayanım özelliklerine bakıldığında örneğin Liang vd., GO-PVA nano kompozitinde Young elastiklik modülünde %76'lık, mekanik dayanımında da %62'lik iyileşme gözlemişlerdir (Liang vd., 2009).

Grafen bazlı polimer kompozitler, elektrot yüzeylerine çoğunlukla damlatma/dökme yöntemiyle uygulanarak bazı biyomoleküllerin tayininde çok iyi elektrokimyasal performans gösterebilirler (Vashist ve Luong, 2015).

Grafen/polimer nanokompozitler FET'lerde güneş pillerinde, grafenin %98'lik transparanlığının yanında sahip olduğu iletkenliğiyle fotovoltaiik pillerde kullanılabilir (Potts vd., 2011). P3HT gibi iletken polimerler grafen bazlı nano kompozit olarak enerji depolama birimleri olarak alternatif oluşturmaktadır (Murugan vd., 2009). Aygıtlardan başka, elektromanyetik dalga girişim kalkanı ve anti-statik kaplama alanlarında da polimer nanokompozitlerin kullanılabileceği düşünülmüştür (Verdejo vd., 2011). Bu malzemelerin az bilinen bir alanı da kendi kendine iyileşen materyallerdir (Williams vd., 2007). Grafen/PNC'ler nano doldurucular olarak kullanıldığında termoplastiklerin yanıcılığını azaltmakta da kullanılmaktadırlar (Paul ve Robeson, 2008). Ayrıca sağlık alanında biyosensör ve elektrokimyasal sensörler olarak kullanılmaktadır (Potts vd., 2011).

2.3.1. Grafen/polimer nano kompozitlerin sentez yöntemleri

Grafen bazlı polimer nano kompozitlerin sentezi için başlıca metotlar; çözelti karıştırma, eriyik karıştırma ve in situ polimerizasyon olarak sınıflandırılabilir.

2.3.1.1. Çözeltide karıştırma

Çözelti karıştırma, polimer bazlı kompozitlerin hazırlanmasındaki, en yaygın ve en çok kullanılan tekniktir. Bu teknikte polimerler; su, aseton, DMF, kloroform, DCM ve tolüen gibi yaygın sulu ve organik çözeltiler içerisinde çözünmüş halde bulunur ve uygun çözücülerle çözünmüş olan bu çözelti dispers olmuş grafen süspansiyonu ile karıştırılır (Singh vd., 2011). Polar polimerler, yüzeyi aktifleştirilmiş GO ile başarıyla karıştırılabilirler (Salavagione vd., 2009). Sonuçtaki bileşke karışım ekstrakte edilebilir, kurutulabilir veya bu şekilde daha sonraki uygulamalar ve testler için saklanabilir.

Grafen yapraklarının dispersiyonunu homojen hale getirmek için ultrasonik aygıtlar kullanılabilir. Fakat uzun süre ve yüksek güçteki ultrasonikasyona maruz kalan grafen yapraklarındaki kusurların artabileceği ve arzulanan komposit özelliklerine zararlı olabileceği de düşünülmelidir (Singh vd., 2011). Grafen yapraklarının fonksiyonel hale getirilmesi, daha fazla yaprak yüklenebilmesine ve suda ve organik çözeltilerde daha iyi dispers olabilmesine yardımcı olabilmektedir. Karıştırma esnasında, polimer her bir yaprağın yüzeyini kaplar ve solvent ayrıldığı zaman yapraklar arasında bağlar kurulmuş olur. Solventin yavaş buharlaştırılması polimer matrisinde yaprakların homojen olmadan dağılmasına ve aglomere olmasına sebep olabilmektedir. Bu yüzden buharlaşma süresi spin kaplama, damla döküm veya IR lambası kullanılarak kontrol edilebilir.

2.3.1.2. Eriyik karıştırma

Eriyik karıştırma tekniğinde, genellikle kurutulmuş toz formundaki doldurucu ve eriyik haldeki polimer yüksek sıcaklıkta ve yüksek kesme kuvvetleri altında karıştırılır. Yüksek sıcaklık polimeri sıvılaştırarak GO ve indirgenmiş GO yapraklarının daha kolay dispers olmalarını sağlamanın yanında bu proseste toksik solventlerin kullanımı yoktur (Singh vd., 2011). Yüksek miktarlarda grafen yaprağı yüklemesi durumlarında eriyik karıştırma metodu çözeltide karıştırma metodundan daha az verimlidir. Bu metot hem polar hem de polar olmayan polimerlere uygulanabilir. Bu metot endüstriyel olarak büyük ölçeklerde termoplastik kompozitlerin üretiminde daha verimlidir.

2.3.1.3. İn situ polimerizasyon

Bu üretim tekniği, monomerin içinde dispers olan GO veya RGO'nun, monomerlerin polimerleşmesiyle devam etmesidir (Prakash vd., 2013). Çözeltide karıştırma gibi fonksiyonel hale gelmiş grafen ve GO yaprakları önce monomer halde sıvıdaki ve daha sonra kompozitteki

dispersiyonu iyileştirmiştir. Kovalent olmayan bağlı kompozitler, bu teknikle hazırlanırlar (Zhang vd., 2016).

2.4. Nano Malzeme Karakterizasyonda Kullanılan Teknikler

Bu bölümde nano malzemelerin karakterizasyonunda kullanılan taramalı elektron (SEM), geçirimli elektron (TEM) ve atomik kuvvet (AFM) gibi bazı mikroskopik ve X ışını kırınımı (XRD), Raman Spektroskopisi, UV-görünür spektroskopisi gibi bazı spektroskopik ve diğer tekniklerden bahsedilip, bu tekniklerden nano malzeme karakterizasyonunda nasıl faydalandığı açıklanmıştır.

2.4.1. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)

SEM, materyallerin topoğrafik, morfolojik, kristalografik yapılarını ve bileşimlerini incelememize yarayan bir karakterizasyon aracıdır. SEM’de örneklerin taranması için elektron demeti kullanılır. Elektron demeti örneğin yüzeyinde hareket ederken yükler toplanarak görüntülemeyi etkiler (Lee vd., 2015). Birçok karakterizasyon metoduna göre, taramalı elektron mikroskopisi (SEM) temassız, neredeyse hiç hasar vermeyen, diğerlerine kıyasla daha uygun, verimli ve daha hızlı bir görüntüleme aracıdır. Bu yüzden, SEM, özellikle CVD ile sentezlenmiş grafenin benekleri, kat çizgileri, gözenek şekilleri gibi mikro ve nano ölçekli özelliklerini karakterize etmek için çok ilgi çekici ve uygun bir aygıttır (Lee vd., 2015). Buna rağmen atomik olarak ince yapısı yüzünden, grafen, yüksek hızlandırılmış voltajlı SEM’e transparandır ve SEM’in, özellikle aygıt seviyesinde inşa edilmiş grafen yapılarının ve aygıtlarının görüntülenmesi için iyileştirilmesi ve daha güçlü bir araç haline getirilmesi için çalışılmaktadır (Liu vd., 2014). Genel olarak detaylı özellikler kazandırılmış grafen aygıtlarının görüntülenmesi geleneksel materyallerin ve yapıların görüntülenmesinden daha zordur (Feng vd., 2007).

2.4.2. Geçirimli elektron mikroskopisi (TEM)

TEM’de bir elektron demeti örnek içerisinden geçirilir ve imaj fosfor bir ekranda SEM’den farklı bir şekilde oluşur ve görüntülenir. Elektron örneğin içerisinden geçmesiyle örneğin CNT’lerin iç yapısı olan, SWCNT’mi yoksa MWCNT’mi oldukları ayrıştırılabilir, fiziksel yapıları olan CNT’lerin çapları ölçülebilir, grafenin kalınlığı kesin bir şekilde belirlenebilir (Liu vd., 2014). Tek tabakalı grafen TEM analizinde transparan yapraklar olarak gözlemlenebilir (Yun vd., 2015). Grafen yaprakları geri katlandığında enine kesitsel olarak gözlemlenebilir ve farklı bölgelerde HRTEM kullanılarak tabaka sayısı bulunabilir. Tek tabakalı veya çift tabakalı grafen yaprağı elektron demetine paralel olarak yerleştirildiğinde ise, sırasıyla, bir ve iki koyu çizgi olarak gözlemlenebilirler (Li vd., 2009). TEM ile grafen tabakalarının

sayısı daha kesin bir şekilde belirlenebilmesi için elektron demetiyle grafen yaprağı arasındaki geliş açısının değiştirilmesiyle elde edilen nano bölge saçılma örnekleri karşılaştırılır (Meyer vd., 2007). Bir çalışmada, TEM kullanılarak polisitren malzeme ile fonksiyonel hale getirilmiş grafen yapraklarının 100 nm ortalama yanal ölçüye sahip olduklarını belirlemişlerdir (Fang vd., 2009). Ayrıca bu çalışmada materyalin merkez ve dış kısmındaki renk farkını TEM ile tespit etmişlerdir.

2.4.3. Raman spektroskopisi

Raman spektroskopisi karbon örneklerini analiz etmek için hızlı, örneğe zarar vermeyen yaygın bir tekniktir. Bu teknik sayesinde örneğin CNT'ler hakkında SWCNT'lerin varlığı veya örneğin grafitizasyon miktarı hakkında bilgiler edinebiliriz. Raman spektroskopisi G bandı, yüksek derecede düzenli sp² bağlı karbon materyalleri gösterirken, D bandı ise düzensizliklerle ilgilidir (Singh vd., 2011). Karbon allotropları Raman spektrometrisinde sırasıyla, 1350, 1580 ve 2700 cm⁻¹ civarlarında D, G ve 2D pikleri vererek kendilerinin tanımlanmalarını sağlarlar. CVD veya daha az kusurlarla diğer tekniklerle üretilen yüksek kalitedeki grafen, indirgenmeyle üretilen grafene göre daha az kusurlara sahip olduğundan, Raman spektrumunda D bandı ortaya çıkmayarak hasarlı bölgelerin olmadığını teyit eder (Eklund vd., 1995).

Raman'da çalışılması gereken en önemli band grafen ve grafitin 2D bandının şekli ve büyüklüğüdür. Tek (mono) tabakalı grafenin 2d bandı için tek keskin bir pik, grafitin 2D bandı için ise iki pik gözlemlenebilir (Dresselhaus vd., 2005). Bunlara ek olarak tek tabakalı grafen, iki, üç veya çok tabakalı grafene göre daha düşük seviyede bir G bandı şiddeti gösterir (Wang vd., 2008). Bu yüzden dolayı birçok araştırmacı grafen tabakalarının sayısı ve kalitesinin tanımlanması için Raman spektroskopisi kullanmaktadır.

Pik şiddetlerinin oranları olan I_D/I_G grafendeki düzensizliklerin seviyesinin ölçülmesini sağlar. Grafendeki düzensizlikler artarken I_D/I_G düşük kusur yoğunluklu rejimi ve yüksek kusur yoğunluklu rejimi olan iki farklı rejim gösterir. Düşük kusur yoğunluğu rejiminde, yüksek kusur yoğunluklu kusur meydana geldiğinde, I_D/I_G , artış gösterecektir ve daha elastik saçılma görülecektir. Yüksek kusur yoğunluklu rejimde ise I_D/I_G , daha amorf karbon yapısına dayandırılan kusur yoğunluğu artarken I_D/I_G , düşmeye başlayacaktır. Bu iki rejim, sırasıyla, nano kristal grafit ve sp² amorf karbon faz olarak adlandırılmaktadır (Ferrari ve Robertson, 2001). Tuinstra-Koenig olarak adlandırılan bir empirik denklem kristal bölge büyüklüğünü (L_D) ölçmeyi amaçlamıştır (Tuinstra ve Koenig, 1970). Bu denklemde düşük kusur yoğunluklu rejimde;

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C_\lambda}{L_D}$$

Burada $C_\lambda = (2,4 \times 10^{-10} \text{ nm}^{-3}) \times \lambda^4$ 'tür. Yüksek kusur yoğunluklu rejimde I_D/I_G ve L_D arasındaki denklem;

$$\frac{I_D}{I_G} = D(\lambda) \times L_D^2$$

Burada $D(\lambda)$ iki rejim arasındaki devamlılıktan yararlanılarak bulunur.

2.4.4. X ışını kırınımı spektroskopisi (XRD)

X ışınları, kristal fazda bir maddeyle etkileştikleri zaman kırınım örneği/şablonu oluşur. Saf madde XRD örneklerinde, her madde her zaman aynı kırınım şablonunu vermesinden dolayı, o nesnelerin parmak izleri kabul edilir (Liu vd., 2014). XRD, her ne kadar çok kullanılan bir araç olsa da tek tabakalı grafenin karakterizasyonunda mükemmel sonuçlar vermeyebilir. Bir çalışmada, XRD örneğinde saf grafit, $2\theta = 26,6^\circ$ olan bazal bir yansıma (0 0 2) piki gösterir. Saf grafit oksidize olduğu zaman, (0 0 2) pik kayması, grafik katmanı arasındaki oksijen fonksiyonel grupların ve su moleküllerinin varlığını gösteren daha düşük bir açı olan $2\theta = 13,9^\circ$ değeri verir (Zhang vd., 2010). GO termal olarak tamamen eksfoliye olduğu zaman, GO yapısının değiştiğini ve yerine grafen nano yapraklarının oluştuğunu destekleyici olarak, hiçbir görünür kırılma piki tespit edilmez (Stobinski vd., 2014).

2.4.5. Fourier transform kızıl ötesi (FTIR) spektroskopisi

FTIR spektrumu polimerlerle GO'nun hem kovalent hem de kovalent olmayan fonksiyonelleşmesini karakterize etmek için çok önemli bir araçtır (Layek ve Nandi, 2013). FTIR spektroskopisiyle hidrazinle indirgenmiş GO karakterizasyonu yapılan bir çalışmada, pristin grafitin kendisini tanımlayan 3430 cm^{-1} 'de O – H gerilmesine ve 1610 cm^{-1} 'de su adsorpt edilmiş grafitik bölgelerdeki ve aromatik (C = C) bölgelerindeki titreşimlere ait pikleri olduğunu bildirmişlerdir. GO'nun 1728 cm^{-1} 'de C = O, 3406 cm^{-1} 'de O – H ve 1052 cm^{-1} 'de de C – O gerilmelerine ait bazı piklere sahip olduğunu rapor etmişlerdir (Peng-Gang vd., 2011). Bu çalışmada, C = C aromatik pikleri 1610 cm^{-1} 'de karakteristik pik olarak grafitte görülürken, GO'da bu bazı oksijen içeren fonksiyonel grupların çekilmesiyle 1625 cm^{-1} 'e kaymaktadır. RGO ise 3430 cm^{-1} 'de karakteristik hidroksil gruplarına ait pik göstermektedir.

2.4.6. X ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

X ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), materyallerin, elementel yapı içeriği, empirik formülü, kimyasal durumu ve materyalin içerisindeki elementlerin elektronik durumları hakkında bilgi verir (Layek ve Nandi, 2013).

XPS ayrıca RGO/GO'daki kusurları da karakterize ederek bu kusurlar hakkında kalitatif bilgi verebilir. Ruoff, vd., RGO içindeki konjuge olmayan sp^3 karbonların çoğunlukla kusurlu olduklarını ve bu yüzden XPS'te C_{1s} 'in O_{1s} pikine oranının RGO'daki kusur yoğunluğuyla bağlantılı olduğunu rapor etmişlerdir (Singh vd., 2011).

2.4.7. Atomik kuvvet mikroskopisi (AFM)

Atomik kuvvet mikroskopisi (AFM), nano malzemelerin veya nano malzeme ile modifiye edilmiş yüzeylerin topoğrafyasının görüntülenmesi için çok iyi bir araçtır. Özellikle modifiye yüzeylerin modifikasyon öncesi ve sonrası yüzey topoğrafyasındaki değişiklikler ve bu değişikliklerin diğer analizlerle, özellikle elektrokimyasal analizlerle bağlantılarının kurulup yorumlanması ile yüzey-elektrokimyasal özellik ilişkisi kurulup anlaşılabilir (Uluok vd., 2015a). Örneğin, bir çalışmada kimyasal olarak indirgenmiş GO ve indirgenmemiş grafen oksitin AFM görüntüsündeki, kalınlıkları karşılaştırıldığında indirgenmemiş grafen oksitin oksijen fonksiyonel gruplarından dolayı daha kalın olduğu rapor edilmiştir (Paredes vd., 2009). Bu teknik ile tek tabakalı grafen başarıyla tayin edilebilir fakat çok geniş alan yüzünden bulk halindeki grafenin bu teknik ile taranması işlemi problemlidir. Ayrıca AFM taraması, yüzey topoğrafyası hakkında bilgi verirken, GO tabaka sayısı bu teknik ile belirlenemez (Singh vd., 2011). Kalınlık ve yüzey görüntülemesi dışında AFM'nin diğer modları sayesinde mekanik, elektriksel, manyetik ve esneklik özellikleri de çalışılabilir.

2.4.8. Termogravimetrik analiz (TGA)

Azot atmosferi altında TGA ölçümünde, GO, içerisinde mevcut olan - OH, epoksi ve COOH grupları gibi oksijen içeren grupların bozulmasından dolayı 100 °C'nin altında kütlesini kaybeder (Shen vd., 2009). Bu yüzden, içerisindeki oksijen içeren bölümlerin büyük kısmının giderimi sayesinde, GO'ya göre indirgenmiş GO yapraklarının termal stabilitesi daha yüksektir. Polimer kaplı örneklerde polimerli grafenin bozulmasından dolayı daha büyük kütle kayıpları meydana gelir (Fang vd., 2009).

2.4.9. Morötesi (UV) - görünür spektroskopisi

Pristin grafen ve tek tabakalı grafen oksit (GO), 262 nm ve 230 nm’de sırasıyla absorpsiyon gösterirler. Bu aromatik π - π^* bağlarından ileri gelmektedir. Grafen, indirgenmeden sonra, indirgenmiş Grafendeki elektronik konjugasyonu elde etmek için sp^2 karbonlarının geri kazanımı yüzünden GO ya göre daha az bir transparanlık gösterir (Shukla ve Saxena, 2011). Ayrıca Sun, vd., çalışmalarında tek tabakalı grafenin geçirgenliği 550 nm dalga boyunda %97,1 olarak yani bulk garfen göre daha düşük olarak bulunmuştur. Grafen tabakalarının sayısının artmasıyla da grafenin geçirgenliği, aynı dalga boyunda, çift tabaka grafende %94,3’e, altı tabaka grafende %83’e düştüğü görülmüştür (Sun vd., 2010).

2.5. Yüzey Modifikasyon Yöntemleri

Nano malzemeler çeşitli yüzeylere farklı yöntemlerle immobilize edilip yüzey modifikasyonları sağlanabilir. Bu yöntemlerin her biri, kullanılan modifikasyon nano malzemesine, kullanılan yüzeye göre kullanılan metot ve araç-gereç, cihaz olarak değişiklik göstermektedir. Modifikasyon yöntemleri; fiziksel, kimyasal ve elektrokimyasal modifikasyon yöntemleri olarak sınıflandırılmaktadır.

2.5.1. Fiziksel teknikler

Damlatma tekniği, bu teknik özellikle ıslanabilir olan ve elektrot yüzeyinden ölçümlerin yapılacağı substratlı çözelti içerisinde yüzeyden kolay ayrılmayan malzemelerin kaplamasında çok etkilidir (Zhou vd., 2014). Ayrıca bu teknik, bulk halindeki nano filmlerin geniş alanlara kaplanmasında büyük kolaylıklar sağlar (Somani vd., 2007). Bu teknikte uygun çözücü içerisindeki nano malzeme süspansiyon halinde yüzeye damlatılır ve IR lambasıyla veya kurutma fırınlarında kurutulabilir. Kurutma zamanı, kurutma derecesi, damlatılan malzeme miktarı gibi optimizasyon parametreleri ayarlanarak elektro katalitik aktiviteye etkileri elektrokimyasal ölçümlerle elde edilebilir (Park vd., 2006).

Langmuir-Blodgett (LB) modifikasyonları, uzun süreden beri uygulanan temiz bir yüzeye faz oluşturan çözücü ile hazırlanan çözeltinin yüzeye damlatılıp adsorbe ettirilmesiyle oluşur. LB filmi General Electric firmasında çalışmaları sırasında Irving Langmuir ve asistanı Katharine Blodgett tarafından, bir katı yüzeyin organik parçalar içeren sıvı çözeltiye daldırıldığında organik moleküllerin yüzeyde homojen olarak bir tek tabaka oluşturduğunu keşfetmesiyle ortaya çıkmış ve bu buluşuyla 1932 yılında Langmuir, Nobel Ödülü kazanmıştır. Daha sonra Katherine Blodgett bu teknikle %99 transparan ve yansıtıcı olmayan bir camı florürlü organik bir bileşikle üretmiştir (Blodgett, 1939). Günümüzde bu teknikle polianilin ve

rutenyum kompleksinden oluşan LB filmlerle modifiye edilen elektrotlarla dopamin tayini yapılmıştır (Ferreira vd., 2004).

Litografik teknikler fiziksel tekniklerin başında gelir, terim anlamı olarak kalıp haline getirip baskılama anlamına gelir. Bu teknikte çeşitli yöntemlerle hazırlanan istenen şekildeki şablon yapılar ile baskı yapılır. Bir çalışmada CNT emitörleri $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ 'lik küçük piksellerde fotoligrafi kullanılarak sert bir elektrot üzerine alan emisyon (FED) uygulamaları için desenlenmiştir (Cho vd., 2001). Häffner vd., elektron demeti litografisi ile yalıtkan yüzeylerde CNT büyütme için katalizör desenleri oluşturmak için kullanılmışlardır (Häffner vd., 2008).

En çok kullanılan fiziksel tekniklerden birisi de fiziksel buhar depolama (PVD) yöntemidir. PVD kaplama ark, saçırma, vakum buharlaştırma, katot saçırma ve magnetron saçırma gibi çeşitli yöntemlerle gerçekleştirilebilir (Layek vd., 2010).

2.5.2. Kimyasal teknikler

Kimyasal metotların başında kimyasal buhar depolama (CVD) yöntemi gelir. Vakumlu ve inert ortamda yüksek sıcaklık tüp fırını içerisinde metan, etan gibi bir gaz veya etanol, metanol buharının yakılması sonucu oluşan kimyasal reaksiyonla bir katalizör veya yüzey üzerine nano malzemenin modifikasyonuna dayanır (Thieme vd., 2013).

Kendiliğinden oluşan tek tabaka (SAM) modifikasyonu da literatürde en çok karşılaşılan tekniklerdendir. Bu teknikte, yapı, bir yüzey üzerine organik veya inorganik moleküllerin absorpsiyon veya kimyasal bağlar ile tek bir tabaka halinde yan yana düzenlenmesi ile oluşur. Eğer birikme durdurulmaz ve devam ederse birbiri üzerine oluşan tabakalarla çok tabakalı bir yapı elde edilir (Mukdasai vd., 2016). SAM basit ve uygulamada kolay olduğu için nanomalzeme ve biyosensör uygulamalarında sıklıkla kullanılır.

2.5.3. Elektrokimyasal teknikler

Elektrokimyasal modifikasyonlar, elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme ile gerçekleşmektedir. Elektrokimyasal yükseltgenmede primer aminler, $-\text{NH}_2$ köprüsü oluşturarak kovalent bağ kurarlar (Üstündağ ve Solak, 2009). Benzer şekilde alkoller de eter ($-\text{O}-$) köprüsüyle yüzeye bağlanabilirler (Downard, vd., 2000). Elektrokimyasal indirgenme modifikasyonunun en yaygın olanı arildiazonyum tuzu indirgenmesidir (Üstündağ ve Solak, 2009). Bu çalışmada, bir elektrot yüzeyine istenilen moleküller, kovalent bağla rahatlıkla bağlanabilir olduğu gösterilmiştir. Diğer bir elektrokimyasal indirgenme modifikasyonu türü, metal kaplama modifikasyonu ile elektroaktif metal katyonların, metallere elektrokimyasal olarak indirgenmesidir. (Kuzmin vd., 2014).

2.6. Karbon Bazlı Elektrokimyasal Sensörler ve Biyosensörler

IUPAC tanımına göre, kimyasal sensör, spesifik bir numuneden toplam içerik analizine kadar olan kimyasal bilgiyi analitik olarak faydalı sinyallere çeviren bir ayardır (Bahadır ve Sezgintürk, 2016). Kimyasal bilgi, analitin bir kimyasal reaksiyonundan veya araştırılan sistemin fiziksel özelliklerinden kaynaklanabilir. Elektrokimyasal sensörler çoğunlukla bir çalışma elektrotu, bir karşıt elektrot, bir de referans elektrottan oluşmaktadır, potansiyometride sadece iki, iyon-transfer voltametrisinde ise dört elektrot kullanılmaktadır ve enzimler, aptamerler ve diğer biyolojik tanıma elemanları kimyasal sensörlerde kullanılmamaktadır. (Bahadır ve Sezgintürk, 2016).

Biyosensörler, biyolojik türevli sensör elemanlarıyla çalışan fizikokimyasal bir dedektörle bağlı veya entegre olmuş, biyolojik yanıtı kuantifiye edilebilir ve işlenebilir sinyallere çeviren aygıtlar veya birimler olarak tanımlanır. Biyosensörler üç ana bölümden oluşur. Birincisi, hedef molekülü çeşitli kimyasalların varlığında tanıyan biyolojik tanıma elemanıdır. İkincisi, biyolojik tanıma olayını ölçülebilir sinyallere çeviren bir çeviricidir (transducer). Üçüncüsü, sinyalleri okunabilir forma çeviren bir sinyal işleme sistemidir. Biyosensörlerin, onları elektrokimyasal sensörlerden ayıran iki temel prensipleri vardır: (i) sensör elemanları; hücreler, enzimler veya nükleik asitlerdir. (ii) sensörlerin kullanımı, biyolojik işlemlerin veya fiziksel değişikliklerin ölçülmesi içindir (Dervisevic vd., 2016).

İdeal bir elektrokimyasal (biyo)sensör için; tekrarlanabilirlik, yüksek hassaslık, gözlenebilirme sınırı, çalışma aralığı, kullanım ömrü, kararlılık, seçicilik, kalibrasyon gereksinimi gibi önemli değişkenlerin istenilen düzeylerde karşılanması gerekir (Dervisevic vd., 2016).

Grafen ailesi, aktif elektrot yüzey alanını artırıp güçlendirerek biyomoleküllerin veya bazı hastalıkların, bulaşmaların veya çevresel zararlar gibi bazı fenomenlerin tanımlanabilmesi için kullanılan ölçülebilir biyolojik belirteçlerin (biyomarker) tayini için elektrokatalizi/biyo elektrokatalizi geliştirebilmektedir (Vashist ve Luong, 2015). Örneğin, bu çalışmamızda da tayini yapılan dopaminin (DA) ve ürik asitin (UA), Parkinson hastalığı için bir biyolojik belirteç(biyomarker) olduğu rapor edilmiştir (Sun vd., 2015). Biyomarkerlerin yanı sıra grafen bazlı nanokompozit elektrotlarla hücreler, proteinler, DNA, ağır metaller ve klinik, çevresel ve biyoanalitik olarak öneme sahip birçok anorganik ve organik bileşiklerin tayini ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır (Shao vd., 2010).

Voltametri ve amperometri, basitlikleri, yüksek hassaslıkları ve düşük maliyetli enstrümanları dolayısıyla yaygın olarak kullanılmakta ve tercih edilmektedir (Izquierdo ve Kranz, 2016).

2.6.1. DA, UA ve AA tayini için karbon bazlı elektrokimyasal sensörler

Literatür taramasıyla bu konuda çalışmaların çokluğu ve bilimsel çevrelerin adeta bir yarış içerisinde karbon bazlı çalışmaların sayısının ve kalitelerinin artarak devam ettiği görülmüş ve bu konunun derinliği ve önemi bir kez daha vurgulanmıştır. Literatürdeki birçok çalışma incelenmiş ve çalışmalarımızla kıyaslanması sonucunda çalışmamızın literatürdeki birçok çalışmadan daha iyi veya yarışabilir gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ) ve doğruluk katsayılarına sahip olduğu görülmüş ve diğer yönlerden de (fiziksel-mekanik dayanıklılık, ıslanabilirlik, tekrarlanabilir olmak, seçicilik vb.) diğer çalışmalarla yarışabilir olduğu anlaşılmıştır. Bu bölümde, tezde faydalanılan, değinilen ve referans olarak gösterilen fakat tez içerisindeki diğer bölümlerde açıklamaları yapılmamış olan referans kaynakları yer almakta ve genel olarak çalışmaların içeriklerinden bahsedilmektedir.

Karbon bazlı elektrotlar düşük maliyet, hızlı elektron transferi ve biyo-uyumluk olarak üç ana sebepten dolayı biyomoleküllerin elektrokimyasal tayinlerde kullanılmaktadır.

Dopamin, ürik asit ve askorbik asit tayiniyle ilgili literatürde binlerce makale bulunmaktadır. Bu kaynaklar içinden çalışmamıza en yakın olanlar seçilmiştir. Bu kaynaklar tablo haline getirilmiştir.

2.6.1.1. Yalnız karbon bazlı nanomateryal modifiyeli elektrotlar

Zhu vd., grafen temelli nanomateryal, multi-nano gözenekli grafeni (mp-GR) camısı karbon elektrot üzerine modifiye(mp-GR/GCE) etmişlerdir. Bu nanomateryalin H_2O_2 varlığında 2 saat boyunca $180^\circ C$ 'de grafen oksitin hidrotermal reaksiyonundan sonra elde edilmiş olduğunu bildirmişlerdir. Nanomateryalin kendine has yapısı sayesinde DA ve UA ya karşı güçlenmiş bir elektrokatalitik aktivite göstermiş olduklarını gözlemlemişlerdir. DA'nın oksidasyon pik akımı GR/GC'den yaklaşık sekiz kat daha büyük olarak elde edildiğini bildirmişlerdir. Böylelikle mp-GR/GC ile AA varlığında DA ve UA tayini için yapılan DPV deneylerinin başarıyla yürütüldüğünü rapor etmişlerdir ve DA ve UA için sırasıyla $1,5 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ ve $2,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ değerlerini elde ettiklerini belirtmişlerdir. Ayrıca mp-GR/GC'nin insan serum örneklerinde de yüksek seçicilik, tekrarlanabilirlik ve stabilite göstermesiyle, gerçek örneklerde DA ve UA elektroanalizi için önemli bir sensör materyali olabileceğini düşünmüşlerdir (Zhu vd., 2014).

Zhou vd., biyomoleküllerin elektrokimyasal tayini için kullanılmak üzere aktif elektrot materyali olarak dispers olabilen mezo-gözenekli karbon nano küreler ürettir. İyi dispers olabilen bu yeni malzeme ile sensor üretilebileceğini rapor etmişlerdir. DA, UA ve AA tayininde malzemeyi denedikten sonra bu malzemeyle karbon nanotüplerden daha iyi katalitik aktivite ve cevap süreleri elde etmişlerdir. Değişik konsantrasyonlarda DPV ile test edilen malzemenin çok iyi bir tayin performansı göstermiş olduğunu bildirmişlerdir (Zhou vd., 2015).

Cai vd., pürüzlü kenarlara sahip esnek yapraklanmış grafit yaprağından AA, DA ve UA'nın elektrokimyasal tayinini için yüksek performanslı bir çalışma elektrotu düşünmüşlerdir. SEM, CV, DPV ve EIS kullanarak bu elektrotun kendine has özellikleri karakterize edilmiştir. Elde ettikleri sonuçlar, AA, DA ve UA için çok iyi ayrılmış voltametrik piklerle mükemmel bir elektrokatalitik aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir. Fosfat tampon çözelti içerisinde AA, DA ve UA için sırasıyla 20-400 μM , 0,5-35 μM , 0,5-35 μM 'lık lineer aralığa ve 2,0 μM , 0,001 μM , 0,02 μM 'lık gözlenebilme sınırları elde edilmiştir. Bu mekanik olarak esnek sensörün DA ve UA için iyi bir seçicilik ve duyarlılık gösterdiğini bildirilmiştir (Cai vd., 2014).

Sun vd., çoklu-duvarlı karbon nanotüplerin (MWCNT) açılımı ile, mikrodalga yardımıyla kısa grafen oksit nanoşerit (GNOR) sentezi yapmışlardır. Bu nanoşeritlerin uzunluklarını TEM ve dinamik ışık saçılım spektroskopisi ile incelemişlerdir. Daha sonra bu GNOR'lar ile GC'ler modifiye edilerek AA, UA ve DA tayini üzerinde çalışılmıştır. Diğer nanomateriyallere göre alınan CV voltamogramlarında, AA, UA ve DA için daha yüksek anodik oksidasyon pikleri elde ettiklerini rapor etmişlerdir ve sırasıyla 26, 98 ve 24 nM'lık gözlenebilme sınırı değerleri elde etmişlerdir. Böylece bu elde ettikleri sonuçlara göre Parkinson hastalığının elektrokimyasal biyomarker ile tayininde kısa GNOR'ların etkili bir platform olarak kullanılabileceğini öne sürmüşlerdir (Sun vd., 2015).

Zhang vd., çalışmalarında basit ıslak-kimyasal metotla π - π bağlarıyla hemin-grafen oksit –pristin karbon nanotüp (H-GO-CNT) kompleksleriyle H_2O_2 , AA, DA, UA ve triptofan tayini yapmışlardır. Bu gözenekli hale gelen elektrot yüzeyi benzer potansiyellere sahip olan maddelerin hangisinin oksidaz hangisinin indirgen olduğunu ayırtılmasını kolaylaştırdığını bildirmişlerdir. CV, SEM, TEM ve DPV sensörün karakterize edilmesinde kullandıkları tekniklerdir. Bu modifiye elektrotun çok iyi analitik performans, stabilite ve seçicilik gösterdiğini rapor etmişlerdir (Zhang vd., 2013).

Zhu vd., tek duvarlı karbon nano boynuzlarla modifiye edilmiş camı karbon elektrotla (SWCNH-GCE) UA, DA ve AA eş zamanlı tayini yapılmıştır. SWCNH-GCE'nin bu tayinlerde mükemmel elektrokimyasal katalitik aktivite gösterdiğini bildirmişlerdir. UA, DA ve AA eş

zamanlı tayini LSV ile yapılmıştır. UA, DA ve AA için kalibrasyon eğrileri sırasıyla 0,006-10 μM , 0,2-3,8 μM ve 30-400 μM aralığında ve gözlenebilme sınırı (S/N=3) 20 nM, 60 nM ve 5 μM olarak elde edilmiştir. İdrar örneğinde basit ekleme metoduyla UA, DA ve AA tayininde tatmin edici bir sonuç verdiğini bildirmişlerdir (Zhu vd., 2009).

Ghoreishi vd., grafen oksit modifiyeli pasta elektrot (CPE/GO), tirozin (Tyr) varlığında, 0,2 M Britton-Robinson (B-R) tampon çözeltisinde, optimize koşullarda DA tayini için kullanılmıştır. Voltametri metodu olan DPV ile tayinler yapılmış. Nano malzeme (CPE/GO) karakterizasyonu SEM, CV ve EIS ile elde edilmiştir. Lineer aralık 0,08-2,30 μM ve gözlenebilme sınırı 8,60 nM olarak elde edilmiştir. Son olarak CPO/GO ile gerçek örneklerde ve insan serumunda DA tayini yapılabileceğini bildirmişlerdir (Ghoreishi vd., 2016).

Kim vd., dopaminin ürik asit ile girişim yapmadan tayin yapabilecek bir sensör geliştirmek için damla-döküm metoduyla Hummers metoduyla elde edilmiş grafenle modifiye edilmiş camısı karbon elektrot kullanmışlardır. EIS ve CV ile modifiye edilmiş camısı karbon elektrotun akım yoğunluğunun artmış olduğunu bildirmişlerdir. AA varlığında DA tayininde modifiye elektrotun başarılı olduğunu rapor etmişlerdir. Dopamin tayininde gözlemlenen lineer aralık 4-100 μM olarak elde edilmiş ve gözlenebilme sınırı ise 2,64 μM olarak bulunmuştur (Kim vd., 2010).

Hu vd., tek boyutlu (1D) nano materyallerin yapılarından dolayı biyosensör özelliklerinin eksik olduğunu düşünerek, çalışmalarında karbon nanotüpler (CNTs) ve grafen nano şeritler kullanmışlardır. Bu modifiyeli elektrotların AA varlığında UA ve DA tayininde mükemmel elektrokatalitik aktivite ve performans gösterdiğini bildirmişlerdir (Hu vd., 2016).

Yang vd., tarafından çok kolay bir metotla elektrokimyasal olarak indirgenmiş grafen oksit (ERGO) hazırlanmıştır. Raman spektroskopisi, XPS, XRD kullanarak ERGO'nun yapısını ve morfolojisini karakterize etmişlerdir. ERGO modifiyeli camısı karbon elektrotun (ERGO/GCE) DA, AA ve UA oksidasyonuna çok daha yüksek bir elektrokatalitik aktivite göstermiş olduğunu bulmuşlardır. AA, UA ve DA ile DPV sonuçları ile lineer aralıklar 500-2000 μM , 0,5-60 μM , 0,5-60 μM olarak elde etmişlerdir. Söz konusu metodun grafen temelli biyosensörlerde basit ve uygun bir çözüm olduğunu rapor etmişlerdir (Yang vd., 2014).

Lavanya ve Gomathi, grafen yaprak/grafen nanoşerit (GS/GNR) hibrit materyaliyle yeni bir elektrot materyali geliştirmişlerdir. GS/GNR materyalini TEM, SEM, XRD ve FTIR ile karakterize etmişlerdir. Bu çalışmalarında GS/GNR, kimyasal olarak indirgenmiş grafen oksit yapraklar (CRGOS) ve GS/karbon nanotüp (CNT) materyallerini camısı karbon elektrot

üzerinde AA analitini kullanarak kıyaslamalarını yapmışlardır. EIS sonuçları GS/GNR'nin yük transfer direncinin CRGOS'tan daha düşük olduğunu göstermiştir. GS/GNR modifiyeli GC elektrotun AA için gözlenebilme sınırı 230 nM olarak elde edilmiştir. GS/GNR modifiyeli elektrotun AA için çok iyi bir seçicilik ve diğer girişim yapabilecek dopamin, ürik asit ve sitrik asit gibi biyomoleküllerle girişim yapmadan kullanılabilecek bir sensör olduğunu rapor etmişlerdir (Lavanya ve Gomathi, 2015).

2.6.1.2. Metal/Nano parçacık/karbon modifiyeli elektrotlar

Zhou vd., mezo-gözenekli silika şablondan nano-replikasyon metoduyla Hemi-sıralı nano-gözenekli karbon (HONC) elde ettiler. XRD, TEM, Raman Spektroskopisi gibi tekniklerle karakterize edilen şablon nitrit, askorbik asit, dopamin, ürik asit tayini için aktif elektrot materyali olarak kullanılmıştır. Ayrıca, Nitrür tayininde de bu nanomateriyal kullanılmıştır. 0,4 μM -1,6 μM arasındaki konsantrasyonlarda AA, DA ve UA oksidasyon piklerine diferansiyel puls voltametriyle bakılmıştır. HONC'nin bu iyi tayin performansının iyi bir elektrik iletkenliğine, kendine has hemi-sıralı gözenekli yüzeyine, geniş yüzey alanına, çok sayıdaki pürüzlü bölgeye sahip olmasından ileri geldiğini bildirmişlerdir. Bu HONC materyalinin bu biyomoleküller için iyi bir biyosensör malzemesi olabileceğini öne sürmüşlerdir (Zhou vd., 2014).

Xu vd., 2014, Pt nano parçacıklar ve indirgenmiş grafen oksit (Pt/RGO) modifiyeli camı karbon elektrot ile yüksek konsantrasyonlu AA varlığında DA ve AA tayini için hazırlamışlardır. Modifiye elektrotun elektrokimyasal davranışları CV ve DPV ile karakterize edilmiştir. 1 mM'lık AA varlığında bile DA ve UA tayininde çok iyi bir performans gösterdiğini bildirmişlerdir. DA ve UA için sırasıyla gözlenebilme sınırı olarak 0.25 μM ve 0.45 μM , lineer aralık olarak 10,0–170,0 μM ve 10,0 – 130,0 μM değerleri elde edilmiştir. Bu deneyler ve değerlere göre sensör uygulamaları için iyi bir platform elde ettiklerini bildirmişlerdir (Xu vd., 2014).

Wang vd., Au nano-plakalarla ve indirgenmiş grafen oksitle (RGO) modifiye edilmiş camı karbon (GC) elektrot ile AA, DA ve UA eş zamanlı tayini yapmışlardır. Bu nano-platformu da Au/RGO/GCE olarak adlandırmışlardır. DPV ölçümlerinde birbirinden çok iyi ayrılmış voltametrik pikler elde etmişlerdir. AA, DA ve UA için sırasıyla $2,4 \times 10^{-4}$ ile $1,5 \times 10^{-3}$ M, $6,8 \times 10^{-6}$ ile $4,1 \times 10^{-5}$ M, $8,8 \times 10^{-6}$ ile $5,3 \times 10^{-5}$ M lineer aralıkları ve (S/N=3) $5,1 \times 10^{-5}$, $1,4 \times 10^{-6}$ ve $1,8 \times 10^{-6}$ M'lık gözlenebilme sınırı değerleri elde edilmiştir. Bunlara ek olarak Au/RGO/GCE'nin çok iyi bir stabilite, yeniden üretilebilir olması ve anti-girişim özelliklerine sahip olduğunu rapor etmişlerdir (Wang vd., 2014).

Huang vd., paladyum nanoparçacık yüklenmiş karbon nanofiber (Pd/CNF) malzemeyi elektrospon ve termal proseslerle hazırladılar. Bu malzemeyle karbon pasta elektrot modifiye (Pd/CNF-CPE) ettiler. Bu modifiye elektrotun DA, UA ve AA'ya karşı mükemmel bir katalitik aktivite gösterdiğini bildirmişlerdir. DPV ile çok iyi ayrılmış pikler elde edip DA, UA ve tayinleri yapmışlardır. En düşük gözlenebilme sınırı olarak, DA, UA ve AA için sırasıyla, (S/N=3) 0,2 μM , 0,7 μM ve 15 μM değerlerini elde etmişlerdir. İyi bir seçicilik ve duyarlılıkla, söz konusu metodun DA'nın enjekte edilen ilaçlarda ve UA'nın da idrar örneklerinde tayini için kullanılabileceğini bildirmişlerdir (Huang vd., 2008).

Ye vd., yalın camı karbon (GC) elektrotu karboksilatlı grafen oksit/lantan ile modifiye etmişlerdir. Bu elektrotu, CV, DPV ve amperometri kullanarak DA, UA ve NO^{2-} eş zamanlı tayininde kullanmışlar ve GO-COOLa/GCE olarak adlandırmışlardır. GO-COOLa/GCE sensörünün DA, UA ve NO^{2-} oksidasyonuna çok hızlı bir cevap verdiği, çok iyi bir seçicilik ve yüksek katalitik performans gösterdiği bildirilmiştir. Optimize şartlar altında yapılan deneylerde da için 0,01 - $1,96 \times 10^{-2}$ μM lineer aralık ve 0,018 μM (S/N=3) gözlenebilme sınırı değeri elde edilmiştir. Bu oluşturulan elektrotun DA, UA ve NO^{2-} tayini için idrar ve insan serumunda da kullanımı başarılı olduğunu bildirmişlerdir (Ye vd., 2015).

Wang vd., bir paladyum/grafen/kitosan/camsı karbon elektrot (PdNPs/GR/CS GCE) hazırlayıp karakterize etmişlerdir. Kimyasal modifiye edilmiş bu elektrotun, yalın GC elektrota göre AA, DA ve UA'ya karşı mükemmel ve daha iyi bir elektrokatalitik aktivite gösterdiğini bildirmişlerdir. Karışım halindeki AA, DA ve UA'nın eş zamanlı tayini için DPV kullanılmıştır. AA, DA ve UA için, sırasıyla, gözlenebilme sınırı olarak (S/N=3) 20 μM , 0,1 μM , 0,17 μM değerleri bulunmuştur. Bu modifiye elektrotun stabil, duyarlı, kolay hazırlanabilir ve ekonomik olduğunu belirtmişlerdir (Wang vd., 2013).

Zhang vd., platin nanoyapraklar (PtNS) fulleren dekore edilmiş camı karbon (GC) elektrot üzerine modifiye etmişlerdir. Bu modifiye elektrotu Pt NSs/C60/GCE olarak adlandırmışlardır. DPV ölçümlerinde bu modifiye elektrot ile AA varlığında DA ve UA için bu biyomoleküllerin eş zamanlı tayinlerinin yapılmasını sağlayacak çok iyi ayrılmış voltametrik pikler elde etmişlerdir. Lineer aralık olarak 10-1800 μM (AA), 0,5 - 211,5 μM (DA) ve 9,5 - 1187 μM (UA) değerleri elde etmişlerdir. En düşük gözlenebilme sınırı değerleri (LOD) ise (S/N=3) AA, DA ve UA için sırasıyla 0,43 μM , 0,07 μM ve 0,63 μM elde etmişlerdir. Pt NSs/C60/GCE modifiye elektrotun gösterdiği çok iyi depolanabilme dayanıklılığı, tekrarlanabilme özellikleriyle gerçek plazma ve idrar örneklerinde AA, DA ve UA tayininde başarıyla kullanılabileceğini rapor etmişlerdir (Zhang vd., 2015).

Vidya vd., gümüş nanoparçacıklarla modifiyeli karbon pasta elektrot (MCPE), voltametrik teknikler kullanılarak DA tayini için kullanılmıştır. Bir biyolojik metot kullanılarak gümüş nanoparçacıklar (AgNPs) sentezlenmiştir. DA, AA ve UA'nın eş zamanlı tayini için DPV voltametrik tekniği kullanılmıştır. Pik potansiyelleri çok iyi bir şekilde ayrılmışlardır. Alt gözlenebilme sınırı olarak 0,085 μM elde edilmiştir. Bu çalışmada AA ve UA tayini için basit bir yaklaşım sağlamıştır (Vidya vd., 2016).

Abdelwahab vd., altın nano-kümeleri/aktif edilmiş grafen (AGR)/MWCNT nanokompozit üreterek bu elektrokimyasal sensör platform ile AA, DA, UA ve folik asit (FA) tayini yapmışlardır. AGR/MWCNT nanokompoziti GR/MWCNT elektrokimyasal indirgenmesi ve Au nano kümelerin (AuNC), AGR/MWCNT üzerinde Au'nın elektrot-pozisyon ile oluşmasıyla üretilmiştir. AuNCs/AGR/MWCNT nanokompoziti SEM, EIS, XPS ve CV ile karakterize edilmiştir. Modifiye elektrot sensör, yalın elektrota göre AA, DA, UA ve FA oksidasyonu için gayet açık ve keskin pikler göstermiştir. AuNCs/AGR/MWCNT modifiye elektrotu AA-DA, DA-UA ve UA-FA olmak üzere çok iyi ayrılmış üç piki 0,21, 0,14 ve 0,28 V değerlerinde göstermiştir. AA, DA, UA ve FA'nın lineer kalibrasyon eğrileri, sırasıyla, 10-150 μM , 1,0-210 μM , 5,0-100 μM ve 10-170 μM arasında ve alt gözlenebilme sınırı değerleri 0,27, 0,08, 0,10 ve 0,09 μM değerleri gözlemlenmiştir. Söz konusu sensörün analitik uygulamalarının insan idrar örneklerinde de başarıyla gerçekleştirdiklerini bildirmişlerdir (Abdelwahab ve Shim, 2015).

Bhakta vd., demir nanoparçacık dekore edilmiş çok-duvarlı karbon nanotüp modifiyeli karbon pasta elektrotu (Fe-MWCNTs/MCPE) bulk-modifikasyon yoluyla hazırlanmıştır. EIS ile modifiye elektrotun daha düşük yük transfer direncine sahip olduğu ortaya çıkarılmıştır. UA'nın elektrokimyasal davranışları 0,1 M fosfat tampon çözeltisinde (PBS), CV ve kuantifikasyon için DPV kullanılarak çalışılmıştır. Optimum şartlar altında, DPV cevapları, $4,80 \times 10^{-8}$ M gözlenebilme sınırı ve iki dinamik aralık olan $7,0 \times 10^{-8}$ M – $1,0 \times 10^{-6}$ ve $2,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-5}$ değerlerini vermiştir. İnsan kan ve idrar örneklerinde de UA tayini başarıyla yapılabilmektedir. Söz konusu sensörün AA, DA, UA ve Tirozin gibi biyomoleküllerin bulunduğu karışımlarda girişim olmadan basit, güvenilir, hızlı, yeniden yapılabilir ve düşük maliyetli bir yaklaşım sağladığını bildirmişlerdir (Bhakta vd., 2015).

Yang, tek başına yaptığı çalışmasında, indirgenmiş grafen oksit/çinko sülfat nanokompozit malzeme(RGO/ZnS) ile DA, AA ve UA eş zamanlı tayini yapmıştır. Hekzadesil trimetil amonyum bromür (CTAP) ile RGO/ZnS işlevselleştirilmiştir. RGO ve ZnS kombinasyonundan oluşan biyosensör geniş yüzey alanı, iyi bir elektroaktiflik ve stabilite ve

yüksek seçicilik ve duyarlılık göstermiştir. Kalibrasyon bölgeleri AA, DA ve UA için sırasıyla 50,0-1000 μM , 1,0-500 μM ve 1,0-500 μM ve gözlenebilme sınırı değerleri 30 μM , 0,5 μM ve 0,4 μM olarak elde etmişlerdir. Bunlara ek olarak biyosensör standart ekleme metodu kullanılarak idrar örneklerinde AA, DA ve UA tayininde başarılı olarak uygulanmıştır (Yang, 2015).

Ye vd., bir ev yapımı karbon pasta elektrot (CPE) GO/Lantan bileşikleri ile modifiye edilmiş ve GO-La/CPE olarak adlandırılmış ve DA'nın iyi bir seçici tayini için CV ve DPV ile kullanılmıştır. Elektrokatalitik performansı etkileyen bir çok etken incelenmiş optimum koşullar sağlanmıştır. GO-La/CPE, geniş yüzey alanı ile DA oksidasyon reaksiyonunda iyi bir seçicilik, tekrarlanabilirlik ve stabilite göstermiştir. Optimal şartlarda GO-La/CPE ile lineer aralık bölgesi 0,01-0,1 μM olarak elde edilmiştir. Alt gözlenebilme sınırı olarak ise 0,32 nM (S/N=3) elde edilmiştir. Bu modifiye elektrotun DA tayininde gerçek idrar ve serum örneklerinde standart ekleme metoduyla kullanılabileceğini bildirmişlerdir (Ye vd., 2015).

Zhang, vd., camı karbon elektrot (GCE) indirgenmiş grafen oksit-çinko oksit (RGO-ZnO) ile modifiye edilerek bir sensör (RGO-ZnO/GCE) geliştirilmiştir. RGO-ZnO XRD, XPS, ICP-AES, SEM, TEM kullanılarak karakterize edilmiştir. Modifiye elektrottaki ZnO varlığının, elektrokimyasal duyarlılığı sağlayan elektro aktif yüzey alanını daha iyi işlevselleştirdiğini ortaya çıkarmıştır. DPV ölçümlerinde AA, DA ve UA karışımlarında biyosensör, bu biyomoleküllerin eş zamanlı tayinini yapılmasını mümkün kılan iyi ayrılmış voltametrik pikler sergilemiştir. AA, UA ve DA için lineer aralıklar olarak 50-2350 μM , 1-70 μM ve 3-330 μM , alt gözlenebilme sınırı olarak 3,71 μM , 0,33 μM ve 1,08 μM değerleri elde edilmiştir. Bu hazırlanan biyosensörün tekrar üretilebilir olduğunu, iyi stabiliteye sahip olduğunu gerçek plazma ve idrar örneklerinde de uygulanabilir olduğunu bildirmişlerdir (Zhang vd., 2016).

2.6.1.3. Polimer film ve Polimer/karbon modifiyeli elektrotlar

Liu vd., polivinilpirolidon/grafen ile modifiye edilmiş elektrotlar hazırlayarak askorbik asit varlığında dopamin tayini yapmışlardır. Yalın camı karbon elektrotlara göre daha yüksek akım sinyali elde etmişlerdir. PVP/Grafen bazlı biyosensör $5 \times 10^{-10} \text{ M}$ – $1,13 \times 10^{-3} \text{ M}$ gibi geniş bir lineer aralık, 0,9990'luk korelasyon katsayısı ve 0,2 nM'lik gözlenebilme sınırı elde etmişlerdir. Ayrıca insan serum ve idrar örneklerinde de dopamin tayini yapılmış ve doğru sonuçlar elde edilmiştir (Liu vd., 2012).

Mao vd., yeni poli(iyonik sıvılar) ile fonksiyonelleştirilmiş polipirol/grafen oksit nano-yapraklar (PILs/PPy/GO), 1-vinil-3-etilimidazol bromür (VEIB), N-vinil imidazolyum

modifiyeli PPy/GO nano yapraklar üzerinde hazırlamışlardır. GO'nun iyi tanımlanmış pullu yapısı, iletken PPy ve biyouyumlu PILs sayesinde PILs/PPy/GO modifiyeli camsı karbon elektrot DA tayininde iyi bir stabilite, yüksek duyarlılık ve geniş lineer aralık ile yüksek konsantrasyondaki AA varlığında bile mükemmel bir elektrokatalitik aktivite göstermiştir. PILs, varlığı sayesinde elektronların transmisyon modlarını geliştirerek, DA'nın eş zamanlı tayininde çok önemli bir rol oynamıştır. Gelişmiş DA sensörleri için PILs/PPy/GO nano-yapraklarının çok iyi bir elektrot materyali olduğu vurgulanmıştır (Mao vd., 2015).

Yu vd., poli(dimetilamonyum klorür) (PDDA) ile fonksiyonel hale getirilmiş grafen/grafit kompozit elektrotla askorbik asit varlığında ürik asit tayini yapmışlardır. Bu kompozit elektrodun ürik asite çok iyi bir seçicilik ve duyarlılık gösterdiği rapor edilmiştir. Ayrıca ürik asit tayininde büyük miktarlardaki askorbik asit eklenmesine rağmen ihmal edilebilir bir girişim olduğu bildirilmiştir. Kalibrasyon eğrisi $0,5\text{--}20\ \mu\text{mol L}^{-1}$ arasında değişmiş ve korelasyon katsayısı olarak 0,9934 bulunmuştur. Gözlenebilme sınırı ise $0,08\ \mu\text{mol L}^{-1}$ olarak elde edilmiştir (Yu vd., 2013).

Bu çalışmalarında Deng vd., yeni bir simetrik lineer konjuge oligo fenilen etilen türevi olan 1,4-bis(4-aminofeniletinil) benzen (OPE-NH₂) ve kimyasal-indirgenmiş grafen oksit (RGO) nanokompoziti (OPE-NH₂/RGO) basit kendi kendine oluşma yoluyla sentezlenmiştir. Nanokompozit materyal, bu şekilde elde edilen gelişmiş elektrokatalitik aktivite sayesinde DA'nın oksidasyonuna daha duyarlı hale geldiği bildirilmiştir. İnsan serum örneklerinde de yapılan uygulama ile mükemmel bir seçicilik ve iyi bir stabilite gösteren nanokompozit malzeme $5\ \text{nM}$ 'lık gözlenebilme sınırı elde edilmiştir (Deng vd., 2013).

Yin vd., grafen-kitosan kompozit film modifiyeli karbon elektrot ile yalın camsı karbon ve grafen elektrodun 4-aminofenol (4-AP) redoks pik akımlarını kıyaslamışlardır. Optimal şartları elde edip bu şartlarda, $0,2$ 'den $550\ \mu\text{M}$ 'a değişen bir lineer aralık bunun yanında $0,057\ \mu\text{M}$ 'lık bir gözlenebilme sınırı değeri elde etmişlerdir. Parasetamol tabletlerinde ve su örneklerinde başarılı bir şekilde 4-AP tayin edilmiştir. Böylece bu nanoplatformun ilaçlarda ve çevrede 4-AP tayini için uygun olduğunu bildirmişlerdir (Yin vd., 2010).

Zare vd., tetrabromo-p-benzokinon modifiye karbon pasta elektrotla(TBQ-MCPE) askorbik asit, dopamin ve ürik asit tayini çalışması yapmışlardır. CV ile modifiye elektrotun çeşitli çözeltiler içerisinde ve çeşitli pH değerlerinde ve değişik tarama hızlarındaki redoks özelliklerini araştırmışlardır. Ayrıca CV, DPV ve kronoamperometri kullanılarak AA'nın elektrokatalitik oksidasyonuna duyarlılığı incelenmiştir. DPV ile AA için iki dinamik lineer aralık bulunmuş ve gözlenebilme sınırı olarak $0,62\ \mu\text{M}$ elde edildiğini bildirmişlerdir. Ayrıca

aynı çözeltide bulunan AA, DA ve UA'nın oksidasyon pik potansiyellerini de ayırabildiğini sonucuna varmışlardır. Bu modifiye edilmiş elektrotun bahsedilen biyomoleküllerin eş zamanlı tayininde kullanılabileceğini rapor etmişlerdir (Zare vd., 2005a).

Ensafi vd., elektropolimerizasyon tekniği ile camı karbon elektrot üzerine poli 3-(5-kloro-2-hidroksifenilazo)-4,5-dihidroksinaftalin-2,7-disülfonik asit (CDDA) hazırlamışlardır. Değişik şartlarda elektrotun stabilitesini incelenmişlerdir. Modifiye elektrotun AA, DA ve UA tayininde sade elektrotta göre daha yüksek elektrokatalitik aktivite gösterdiğini bildirmişlerdir. Tek tek olduğu kadar karışım halinde de bu biyomoleküllerin tayininde etkili olduğunu rapor etmişlerdir. DA, AA ve UA için geniş lineer aralıklar elde etmişlerdir. Bunlar DA, AA ve UA için sırasıyla $5,0\text{--}240\ \mu\text{molL}^{-1}$, $5,0\text{--}280\ \mu\text{molL}^{-1}$, $0,1\text{--}18,0\ \mu\text{molL}^{-1}$ değerleridir. AA, DA ve UA için yine bu sırayla gözlenebilme sınırı değerleri $1,43\ \mu\text{molL}^{-1}$, $0,29\ \mu\text{molL}^{-1}$, $0,016\ \mu\text{molL}^{-1}$ olarak bulunmuş ve değişik girişim çalışmalarıyla modifiye elektrotun AA, DA ve UA için mükemmel bir seçicilik gösterdiğini rapor etmişlerdir (Ensafi vd., 2009).

Lin vd., p-nitrobenzenazo rezorsinol (NBAR) polimer film modifiyeli camı karbon elektrot (GCE) ile çok duyarlı ve seçici bir dopamin elektrokimyasal tayini yaptıklarını bildirmişlerdir. NBAR polimer film modifiyeli elektrotun fosfat tampon çözeltisinde dopaminin oksidasyonuna mükemmel bir elektrokatalitik aktivite gösterdiğini bildirmişlerdir. Girişim çalışmaları modifiye elektrotun AA ve UA varlığında bile mükemmel seçicilik gösterdiğini bildirmişlerdir. Elektrotun modifiye edilmesiyle CV cevaplarında gayet önemli artışlar elde etmişlerdir. DA, AA ve UA piklerini sırasıyla 0,390, 0,195 ve 0,559 V'larda gözlemlemişlerdir. Bu çalışma ile AA ve UA varlığında DA tayini için kolay bir metot kazandıklarını rapor etmişlerdir (Lin vd., 2007).

Zhang vd., asit krom mavi K (ACBK) bir camı karbon (GCE) üzerine elektropolimerizasyon ile modifiye edilmiştir. Modifiye elektrot DA, AA ve UA eş zamanlı tayininde başarılı bir şekilde kullanılabileceğini bildirmişlerdir. P-ACBK film AFM, (ATR)-FTIR, EIS ve voltametrik metotlarla karakterize edilmiştir. Optimum koşullar altında DA, AA ve UA için gözlenebilme sınırı değerleri (S/N=3) sırasıyla, 0,5, 10,0 ve 0,5 μM olarak elde etmişlerdir. İyi seçicilik ve duyarlılıkla bu metotlarının dopamin hidroklorür enjeksiyonun da DA, C vitamini tabletlerinde AA ve idrar örneklerinde UA tayininde kullanılabileceğini bildirmişlerdir (Zhang vd., 2009).

Zhang vd., polianilin (PAN) p-aminobenzen sulfonik asit (ABSA) kompozit film modifiyeli camı karbon elektrot (GCE) ile UA ve AA elektrokatalitik oksidasyonuna uygulanmıştır. GCE yüzeyindeki PAN-ABSA tek tabakası XPS, AFM, SEM, EIS, UV, CV

kullanılarak karakterize edilmiştir. CV ve DPV ölçümlerinde, karışımlar içinde girişim yapmadan UA ve AA'ya ait çok iyi ayrılmış voltametrik pikler elde etmişlerdir. UA ve AA için sırasıyla 0,997 ve 0,998'lik korelasyon katsayılarıyla, 50 - 250 ve 35 - 175 μmolL^{-1} lineer aralıklar elde edilmiştir. UA ve AA için gözlenebilme sınırı değerleri ise 12 ve 7,5 μmolL^{-1} olarak elde etmişlerdir. İyi stabilite ve tekrarlanabilirlik özelliklerinin yanında ABSA'nın GCE yüzeyine kovalent bağlanması sayesinde modifiye elektrotun hem iyi bir seçicilik hem de iyi bir sensör özelliği gösterdiğini rapor etmişlerdir (Zhang vd., 2008).

Lin vd., camı karbon üzerine modifiye edilmiş Evans mavisi polimer film kullanarak duyarlı ve seçici bir dopamin tayini gerçekleştirmişlerdir. Evans mavi polimer film modifiyeli elektrotun dopamin oksidasyonuna karşı harika bir duyarlılık ve seçicilik gösterdiğini bildirmişlerdir. Fosfat tampon çözeltisinde lineer aralık olarak $1,0 \times 10^{-6}$ – $3,0 \times 10^{-5}$ M ve gözlenebilme sınırı olarak da $2,5 \times 10^{-7}$ M elde etmişlerdir. Girişim çalışmalarında ise, çok fazla miktardaki askorbik asit ve ürik asit varlığında bile modifiye elektrotun çok iyi bir seçicilik gösterdiğini bulmuşlardır. Bu çalışmanın askorbik asit ve ürik asit varlığında dopamin tayini için çok kolay bir yöntem sağladığını bildirmişlerdir (Lin vd., 2008).

Ghanbari vd., yeni bir çinko oksit (ZnO) nanoyaprak ve bakır oksit nano yaprak (Cu_2O , CuO, Cu_2O) dekore edilmiş polipirrol (PPy) nanofiberleri (ZnO-Cu₂O-PPy) nanomalzemeyi AA, DA ve UA eş zamanlı tayini için ürettirler. Bu malzemeyi SEM, XRD ve Raman spektroskopisiyle karakterize edip, boş camı karbon elektrotla kıyaslandığında PPy/GCE, Cu₂O-PPy/GCE, ZnO-Cu₂O-PPy/GCE'nin AA, DA ve UA'ya daha yüksek elektrokatalitik aktivite gösterdiğini bildirmişlerdir. Elde edilen CV sonuçları, AA, DA ve UA'nın seçici ve girişimsiz olarak piklerinin ayrıştığını göstermiştir. Kalibrasyon eğrileri ile AA, DA ve UA için sırasıyla lineer aralıklar 0,2-1,0 mM, 0,1–130,0 μM ve 0,5-70,0 μM elde etmişlerdir. En düşük gözlenebilme sınırı değerleri ise AA, DA ve UA için yine sırasıyla (S/N=3) 25,0 μM , 0,04 μM ve 0,2 μM olarak elde edilmiştir. Söz konusu metodun iyi bir seçicilik ve duyarlılıkla DA'nın enjekte edilebilir olduğu ilaçlarda ve UA'nında insan serum örneklerinde eş zamanlı tayininde kullanılabileceğini bildirmişlerdir (Ghanbari ve Hajheidari, 2015).

Li vd., çok yüksek derecede duyarlı ve seçici anodize camı karbon elektrot üzerine modifiye edilmiş poli(chromotrope 2B) (PCHAGCE) ile UA ve AA varlığında DA tayini yapmışlardır. PCHAGCE sensörü 0,1 M'lık fosfat tampon çözeltisinde (PBS) DA oksidasyonuna mükemmel bir elektrokatalitik bir aktivite gösterdiğini bildirmişlerdir. DPV ölçümleri, üç belirgin ve ayrılmış pik olarak DA, UA ve AA oksidasyon sinyallerini ortaya çıkarmıştır. DA için gözlenebilme sınırı (S/N=3) olarak 0,04 μM ve lineer aralık olarak ise 1-40

μM değerleri elde etmişlerdir. Yüzde 94-98 doğruluk aralığında insan idrar örneklerindeki DA konsantrasyonları da tayin edilmiştir. Bu yaklaşımın AA ve UA varlığında DA tayininde basit, kolay, hassas ve seçici bir metot sağladığını rapor etmişlerdir (Li vd., 2015).

Zheng vd., poli(L-lösin) modifiyeli camı karbon elektrot ile AA, DA ve UA tayini için yüksek derecede seçici bir metot geliştirmişlerdir. Modifiye elektrotun elektrokimyasal özellikleri ile çalışmak için CV, DPV ve EIS kullanmışlardır. Modifiye elektrotlarının AA, DA ve UA oksidasyonuna karşı çok iyi bir elektrokatalitik aktivite gösterdiğini bildirmişlerdir. Anodik pik ayrımları AA/DA, DA/UA ve AA/UA 220, 158 ve 378 mV değerlerinde gerçekleşmiştir. Optimal şartlar altında AA, DA ve UA için lineer cevap aralığı, sırasıyla, 5,0 - 750,0 μmolL^{-1} , 0,1-100 μmolL^{-1} ve 0,5-100,0 μmolL^{-1} değerleri elde edilmiştir. Gözlenebilme sınırı değerleri ise yine aynı sırayla, 2,0, 0,04 ve 0,2 μmolL^{-1} (S/N=3) olarak hesaplanmıştır. Bu metot ile insan idrar örneklerinde AA, DA ve UA tayininde tatmin edici sonuçlar alınabileceğini bildirmişlerdir (Zheng vd., 2015).

Khudaish vd., altın nano parçacıklarla (AuNP) dekore edilmiş poli(2,4,6-triaminopirimidin) (PTAP) elektropolimerizasyonu ile camı karbon elektrot üzerine bir yüzey nanomateryali (AuNPs-PTAP/GCE) hazırlanmıştır. Elektrokimyasal performans ve yüzey karakterizasyonu CV, DPV, EIS, XPS, AFM ve Enerji dispers sistem (EDS) kullanılarak yapılmıştır. AuNP'ler ve PTAP sensörün DA tayinindeki elektrokatalitik verimliliğini artırmıştır. Geliştirilen sensör 0,017 gözlenebilme sınırı ile yüksek miktardaki AA ve ürik asit konsantrasyonuna rağmen yüksek hassasiyetle DA tayini yapabilmıştır. Ayrıca bu sensör tatminkâr sonuçlarla gerçek örneklerde de çalışılmıştır (Khudaish vd., 2016).

Ouyang vd., bir camı karbon elektrotu, UA, DA ve AA tayini için elektropolimerizasyon yöntemi kullanarak poli(bromokrezol yeşili) ile modifiye etmişlerdir. poli(bromokrezol yeşili) yüzey yapısı ve morfolojisi SEM ve FTIR kullanılarak karakterize edilmiştir. UA, DA ve AA eş zamanlı tayini (pH 6,0) 0,1 M fosfat tampon çözeltisinde DPV kullanılarak yapılmıştır. Optimum şartlar altında her üç türe ait piklerin çok iyi ayrılmış olduğu gözlemlenmiştir. Söz konusu sensörün lineer cevaplar UA, DA ve AA için sırasıyla 0,5-200, 0,05-10 ve 0,5-1000 μM olarak hesaplanmıştır. Ayrıca poli(bromokrezol yeşili) modifiyeli elektrot insan serum örneklerinde de UA, DA ve AA tayininde başarıyla uygulanmıştır (Ouyang vd., 2015).

Rahman vd., basit, hassas ve seçici bir elektrokimyasal sensörü fosfat tampon çözeltisinde (PBS) AA, DA ve ürik asit varlığında L-tirozin (Tyr) tayini için bir poli(tiyonin) modifiyeli anodize camı karbon elektrot (PTH/AGCE) hazırlamışlardır. PTH/AGCE elektrotu

AA, DA, UA ve Tyr pik potansiyellerini yüksek hassasiyetle ayrı ayrı göstermiştir. Boş GCE ve anodize GCE'nin de sinyalleri ayırabildiğini fakat bunların çok düşük bir hassasiyet seviyelerine sahip olduklarını bildirmişlerdir. PTH/AGCE sensörünün yüksek konsantrasyonlardaki AA, DA ve UA varlığında da Tyr tayinde mükemmel bir seçicilik gösterdiğini bildirmişlerdir. 1-250 μM aralığında artan Tyr konsantrasyonuna karşılık akım cevaplarının da lineer olarak arttığı görülmüştür. Hassaslık ve gözlenebilme sınırı ($S/N=3$) sırasıyla, 1,05 $\mu\text{Acm}^2/\mu\text{M}$ ve 0,57 μM olarak elde edilmiştir. İnsan serum örneklerinde de Tyr tayini için sensörün mükemmel bir hassasiyet ve seçicilik gösterdiğini bildirmişlerdir (Rahman vd., 2015).

Yan vd., prolinin bütoksikarbonil ile bağlanmasıyla, bir çok gerekli faydalı işlevleriyle yeni bir kuyruklu metaloporfirin, nikel (II) 5-[4-N-(tert-Bütoksikarbonil)-L-pirolinkoksilpropiloksi] fenil-10,15,20-trifenilforfirin (NiTBLPyP) dizayn edip üretmişlerdir. NiTBLPyP polimeri (poli(NiTBLPyP)) düşük maliyetli elektrokimyasal bir metotla elde edilmiş ve verimli bir mimik enzim olarak kullanılmıştır. Poli(NiTBLPyP)'nin grafen nano yapraklarıyla (RGO) kovalent olmayan nano hibriti (RGO- poli(NiTBLPyP)), DA'nın ultra hassas tayini için hazırlamışlardır. Nano hibrit UV-görünür spektroskopisi, FTIR, Raman spektroskopisi, SEM ve EIS kullanılarak karakterize edilmiştir. RGO- poli(NiTBLPyP) film, DA'nın oksidasyon piklerine yükseltici bir etki göstermiştir. Sağlanan optimum şartlar altında 0,01-200 μM lineer aralık ve 1,40 nM'lık düşük bir gözlenebilme sınırı elde edilmiştir. İyi bir hassaslık ve seçicilikle söz konusu metot DA'nın gerçek örneklerde tatmin edici sonuçlarla kullanılmıştır. Böylelikle RGO-poli(NiTBLPyP)'nin ilişkili alanlarda umut vadeden bir mimetik enzim olduğunu bildirmişlerdir (Yan vd., 2016).

Reddy, vd., SPADNS reaktifinin (SR) elektropolimerizasyonu ile karbon pasta elektrotun (CPE) yüzeyini CV kullanarak modifiye etmişlerdir. Poli(SR)/CPE olarak adlandırılan modifiye elektrot yüzey morfolojisi SEM ile incelenmiştir. Geliştirilen elektrot 0,1 M fosfat tampon çözeltisinde (PBS), DA tayininde, boş CPE'a göre daha yüksek elektrokatalitik performans göstermiştir. Ayrıca Poli(SR)/CPE AA ve UA varlığında da hiçbir girişim olmadan DA tayini yapabilmıştır. Poli(SR)/CPE, DA tayinin de 1,6 - 16 μM lineer aralık ve 0,7 μM gözlenebilme sınırı değerlerine sahip olmuştur. Bu hazırlanan Poli(SR)/CPE elektrotunun DA tayininde çok iyi stabilite, düşük gözlenebilme sınırı gösterdiğini ve gerçek örneklerde de kullanılabileceğini bildirmişlerdir (Veera Manohara Reddy vd., 2015).

2.6.1.4. İyonik sıvı bazlı elektrotlar ve diğer modifiyeli elektrotlar

Liu vd., karbon nanotüp (CNT) temelli mikro elektrot (ME) CNT'lerin iyonik sıvı jel(IL) ile karbon fiber mikro elektrotta (CFME) modifiye edilmesiyle DA, AA ve dihidro nikotinamit gibi bazı biyomoleküllerin tayininde kullanılmıştır. AA varlığında DA tayinini için gerekli olan iyi ayrılmış oksidasyon pikleri elde edilmiştir. Böylelikle bu CNT temelli ME'nin çok çeşitli türde in vivo ve in vitro biyomoleküllerin tayininde kullanılabileceğini bildirmişlerdir (Liu vd., 2006).

Zhao vd., iyonik sıvı jel içeren çok duvarlı karbon nanotüplerle modifiye edilmiş bir camı karbon elektrot ile dopamin (DA) elektrokimyası çalışmışlardır. Jelin kalınlığı şarj akımlarını etkilediği için hassasiyetle kontrol edilmiştir. DA, AA ve UA anodik piklerinin çok iyi ayrıştıklarını gözlemlemişlerdir. Lineer kalibrasyon grafiklerinde konsantrasyon aralıkları olarak $1,0 \times 10^{-6}$ ile $1,0 \times 10^{-4}$ elde edilmiş ve insan kan örneklerinde de çalışılmıştır. Bu çalışmanın ürik asit ve askorbik asit varlığında dopaminin kolaylıkla eş zamanlı tayini için yeni bir yaklaşım olduğunu bildirmişlerdir (Zhao vd., 2005).

Han vd., grafen türevi olan grafen oksit - ferulik asit (GO-FA) nano-platformu GO ve FA yoğunlaşma reaksiyonu ile elde edilmiştir. GO-FA; FT-IR, UV-görünür spektroskopisi ve SEM ile karakterize edilmiştir. Dopaminin elektrokimyasal tayini; CV, DPV ile doğrulanmıştır. Sitrat tampon çözeltisinin pH üzerindeki etkisi, seratonin, glikoz, askorbik asit ve ürik asit gibi bazı girişim yapabilecek maddeler ile denenmiştir. DA gözlenebilme sınırı $0,19 \mu\text{M}$ ($s/n=3$) ve lineer aralığı $0,6-1000 \mu\text{M}$ olarak elde edilmiştir (Han vd., 2014).

Zare vd., 2005, daha önceden aktive edilmiş camı karbon elektrot üzerine norepinefrin (NE) oksidasyonu ile modifiye edilmiştir. Modifiye elektrot fosfat tamponunda AA oksidasyonunda iyi bir elektrokatalitik performans gösterdiği rapor edilmiştir. Amperometri ile yapılan deneylerde AA ve UA sinyallerinin ayrıştırılabildiği bildirilmiştir. UA ve AA eş zamanlı tayini için NE modifiyeli elektrotun çok elverişli olduğu ortaya konulmuştur (Zare vd., 2005b).

Ensafi vd., AA, DA ve UA eş zamanlı tayini için sulfonazo III film modifiyeli camı karbon elektrot ile seçiciliği yüksek bir metot geliştirmişlerdir. Modifiye elektrot AA, DA ve UA oksidasyonuna mükemmel bir elektrokatalitik aktivite göstermiştir. AA, DA ve UA için sırasıyla gözlenebilme sınırı değerleri $0,17 \mu\text{molL}^{-1}$, $0,003 \mu\text{molL}^{-1}$, $0,11 \mu\text{molL}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Sonuçlar modifiyeli elektrotun yüksek seçicilik, iyi bir duyarlılık ve stabilite göstermiştir. Dopaminin enjeksiyon çözeltisinde, C vitamini tabletlerinde, insan idrar örneklerindeki tayininde de tatmin edici sonuçlara ulaşmışlardır (Ensafi vd., 2010).

Wang vd., bir bakır bağlama ajanı kullanarak, gözenekli grafen nano-yaprak (P-GR) hazırlanması için kolay ve yeni bir metot geliştirmişlerdir. Sadece grafenli yüzeye göre daha çok sayıdaki gözenek, daha fazla asidik grup ve bozuk kenar bölgeleriyle P-GR'nin daha iyi bir biyosensör platformu olduğunu düşünmüşlerdir. Voltametrik ve amperometrik tayin metotlarıyla DA, AA, UA, epinefrin(EP), guanin(G), adenin(A), ksantin(XA), hipoksantin(HX), hidrojen peroksit ve β -nikotinamid adenin dinükleotit(NADH) gibi bazı elektroaktif bileşiklerin tayinlerini yapmışlardır. Bütün bu bileşiklerin P-GR ile modifiye edilmiş GC elektrotla(P-GR/GCE) elektrokimyasal cevaplarını incelemiş ve kenar düzlem pirolitik grafit elektrotla (PGE) kıyaslanmıştır. Sonuçlar, P-GR/GCE'nin GR/GCE ve PGE'den daha iyi bir elektrokimyasal performans sergilediğini göstermiştir. P-GR'nin elektrokimyasal biyosensör alanında daha iyi bir elektrokimyasal avantaja sahip olduğunu rapor etmişlerdir (Wang vd., 2014).

Thiagarajan vd., bir camısı karbon (GC) elektrotu hafif asidik ortamda elektrokimyasal oksidasyonla modifiye edilerek AA, DA ve UA için hem tek tek hem de beraberce eş zamanlı tayininde kullanmışlardır. Söz konusu metot ile modifiye edilmiş elektrot yalın elektrota göre çok daha iyi bir seçicilik ve duyarlılık göstermiştir. Bu basitlik ve stabilite ve yüksek duyarlılık sayesinde bu oksidize GC elektrot metodunun AA, DA ve UA tayininde başarıyla kullanılabileceğini bildirmişlerdir (Thiagarajan vd., 2009).

Vidya vd., çalışmalarında sodyum dodesil sülfat (SDS), setiltrimetilamonyum bromür (CTAP) ve Tween-20 yoluyla çeşitli yüzey aktiflerin varlığında dopamin davranışını incelemişlerdir. Anyonik yüzey aktif SDS içerisinde indirgenmiş grafen oksit modifiyeli karbon pasta elektrot üzerinde elektrokimyasal cevabın güçlendiğini bulmuşlardır. DA ve UA için sırasıyla 0,26 μ M ve 0,35 μ M'lık gözlenebilme sınırı elde etmişlerdir. DA, UA ve AA tayini için DPV tekniğini kullanmışlardır. Deneysel sonuçların DA tayini için modifiye elektrotun iyi bir seçicilik ve duyarlılık gösterdiğini belirtmişlerdir (Vidya ve Swamy, 2015).

Oh vd., toksik olmayan sitrik asitle basit sonikasyon tekniği kullanılarak hazırlanan negatif olarak yüklenmiş çoklu-duvarlı karbon nanotüpleri DA tayini için hazırlamışlardır. CA/MWCNT'ler damlatma/dağıtma yöntemiyle camısı karbon elektrot üzerine yerleştirilmiştir. Elektrotu kıyaslamak için ayrıca pozitif yüklü polietilenimin(PEI)/MWCNT/GC elektrot ve pristin MWCNT/GC elektrotlar da hazırlanmıştır. 1 mM AA varlığında CA/MWCNT/GC elektrotun gözlenebilme sınırı 4,2 nM olup diğer iki elektrottan 5,2 ve 16,5 kat daha iyi olarak elde edilmiştir. Böylece bu elektrotun çok hassaslık ve seçicilikle AA varlığında girişim yapmadan DA tayininde kullanılabileceğini rapor etmişlerdir (Oh vd., 2016).

Choukairi vd., yeni bir sonogel-karbon elektrotun L-sistein ile modifiye edilmesiyle değişik biyolojik akışkanlarda CV ve SWV kullanarak UA ve AA tayini yapmışlardır. UA için lineer aralık olarak 10^{-5} M ile 10^{-4} M değerleri bulunmuştur. Gözlenebilme sınırı değerleri ise UA için 10^{-5} M ve AA için ise 10^{-5} M olarak bulunmuştur. Çok net biçimde ayrılmış oksidasyon pikleri elde etmişlerdir. L-sistein ile modifiye edilmiş karbon elektrotun çok iyi seçicilik ve duyarlılıkla serumdaki UA ve AA tayininde kullanılabileceğini bildirmişlerdir (Choukairi vd., 2015).

Wang vd., C-undesil kaliks rezorsinarin (CUCR)'in Langmuir-Blodgett (LB) filmi ile camı karbon elektrot ile bir elektrokimyasal sensör sistemi tasarlamışlardır. Yeni elektrokimyasal sensör kaliksarinin yüksek süper moleküler tanıma ve zenginleştirme kapasitelerine sahip olmuştur. GCE de geniş yüzey alanı ile yüksek aktif bölgelere sahip olmuştur. Bileşke elektrot ile yalnız GCE elektrota göre önemli ölçüde yüksek elektroaktiflik elde edilmiştir. DPV kullanılarak optimum şartlar sağlanarak bileşke elektrot ile DA ve UA için lineer cevap aralıkları sırasıyla, $2,0 \times 10^{-8}$ - $8,0 \times 10^{-8}$ molL⁻¹ ve $4,0 \times 10^{-7}$ - $4,0 \times 10^{-5}$ molL⁻¹ ve gözlenebilme sınırı değerleri ise $2,0 \times 10^{-8}$ molL⁻¹ ve $8,0 \times 10^{-8}$ molL⁻¹ olarak elde edilmiştir. Sonuçta bileşke elektrotun mükemmel seçicilik ve stabilite ile yeniden üretilebilir olduğu görülmüştür (Wang vd., 2015).

2.6.2. HQ, CC ve RC tayini için elektrokimyasal sensörler

Zhou vd., ultrasonikasyon ile suda iyi dispers olabilen grafen-grafen oksit nano-kompozit üretilmişlerdir. Hazırlanan materyal SEM, TEM ve Raman spektroskopisi ve elektrokimyasal empedans spektrumuna bakılarak karakterize edilmiştir. Bu nanokompozit malzeme uygulama olarak, hidrokinon (HQ) ve katekolün (CC) eş zamanlı tayininde denenmiştir. Bu denemede 102 mV'ta oksidasyon piki elde edilmiş olup, dihidroksibenzen izomerlerini tayin etmek için gayet yeterli olduğu bildirilmiştir. HQ ve CC için sırasıyla 16 µM ve 0,2 µM 'lık gözlenebilme sınırı değerleri elde edilmiştir (Zhou vd., 2014).

Zhang vd., dihidroksibenzen izomerlerinin CV ve DPV kullanılarak eş zamanlı tayinleri için fosfat tampon çözeltisi (pH 6.0) içerisinde amino-fonksiyonelize SBA-15 gözenekli silika-modifiyeli karbon pasta elektrot (NH₂-SBA15/CPE) kullanmışlardır. NH₂-SBA15/CPE yalnız karbon pasta elektrota (CPE) ve SBA-15 gözenekli silika-modifiyeli karbon elektrota (SBA15/CPE) göre çok daha iyi seçicilik gösterdiğini bildirmişlerdir. Hidrokinon (HQ), katekol (CC) ve rezorsinol (RC) için sırasıyla lineer aralıklar 0,8 - 160 µmol L⁻¹, 1,0 - 140 µmol L⁻¹, 2,0-160 µmol L⁻¹ ve yine sırasıyla gözlenebilme sınırı değerleri 0,3, 0,5 ve 0,8 µmol L⁻¹ olarak

hesaplamışlardır. Sözkonusu elektrotun dihidroksibenzen izomerlerinin eş zamanlı tayinininde uygulamada kullanılabileceğini rapor etmişlerdir (Zhang vd., 2011).

Yin vd., Grafen-kitosen kompozit film modifiyeli camı karbon elektrotun yalın GC elektrota göre CC, RC ve HQ'nun oksidasyonu üzerinde mükemmel bir elektrokatalitik aktivite gösterdiğini bildirmişlerdir. CC, RC ve HQ eş zamanlı tayini için DPV kullanmışlardır. CC, RC HQ için lineer aralık olarak sırasıyla 1×10^{-6} - 4×10^{-4} , 1×10^{-6} - $5,5 \times 10^{-4}$ ve 1×10^{-6} - 3×10^{-4} $\mu\text{mol L}^{-1}$ değerlerini elde etmişlerdir (Yin vd., 2011).

Wang, vd., çift sentezlenmiş grafen kompozit ve karbon nanoparçacıklarla dekore edilmiş yeni bir ferrosen türevi medyatör, (4-ferroseniletin) fenilamin (FEPA) hazırlamışlardır. Bu malzemeyi de (FEPA-CNP-GR) olarak adlandırmışlardır. Daha sonra bu kompozite nafyon bağlanarak dihidroksi benzen izomerlerine ultra duyarlı elektrokimyasal üretmişlerdir. Bu nanobiyosensorün dihidroksibenzen izomerlerine çok iyi bir stabilite ve seçicilik gösterdiğini bildirmişlerdir. HQ, CC ve RC için sırasıyla $0,3\text{--}90 \mu\text{mol L}^{-1}$, $0,6\text{--}100 \mu\text{mol L}^{-1}$ ve $4\text{--}300 \mu\text{mol L}^{-1}$, gözlenebilme sınırı olarak da $0,1 \mu\text{mol L}^{-1}$, $0,2 \mu\text{mol L}^{-1}$ ve $0,7 \mu\text{mol L}^{-1}$ değerlerini elde etmişlerdir. Geliştirdikleri metodun dihidroksibenzen izomerlerinin eş zamanlı tayinininde hem sentetik hem gerçek örneklerde uygulanabileceğini rapor etmişlerdir (Wang vd., 2013).

Ding vd., dihidroksibenzen izomerlerinin voltametrik davranışlarını çoklu-duvarlı karbon nanotüplerle modifiye edilmiş camı karbon elektrotlarla araştırmışlardır. $0.1 \mu\text{mol L}^{-1}$ HAc + NaAc tampon çözeltisinde modifiye elektrotun dihidroksibenzen izomerlerine karşı çok iyi bir elektrokatalitik cevap verdiğini göstermişlerdir. Her üç oksidasyon pikinin de çok iyi ayrıştığını ve piklerin büyüdüğünü bildirmişlerdir. HQ ve CC için lineer aralıkları sırasıyla $2 \times 10^{-6} \mu\text{mol L}^{-1}$ - $1 \times 10^{-4} \mu\text{mol L}^{-1}$ ve RC için ise 5×10^{-6} - $8 \times 10^{-5} \mu\text{mol L}^{-1}$ olarak elde etmişlerdir. Sırasıyla gözlenebilme sınırı değerleri ise 6×10^{-7} , 6×10^{-7} ve $1 \times 10^{-6} \mu\text{mol L}^{-1}$ olarak hesaplamışlardır. Bu metodun doğrudan dihidroksibenzen izomerleri tayinininde atık sularda kullanılabileceğini rapor etmişlerdir (Ding vd., 2005).

Wang vd., tek duvarlı karbon nanotüp (SWNT) ile dihidroksibenzen izomerlerinin eş zamanlı tayinlerini çalışmışlardır. SWNT elektrodun dihidroksibenzen izomerlerine karşı çok güçlü bir tanıma kabiliyeti olduğunu bildirmişlerdir. Dihidroksibenzen izomerlerinin akım pikinin konsantrasyonun artmasıyla lineer olarak arttığını bildirmişlerdir. Söz konusu metodun dihidroksibenzen izomerlerinin eş zamanlı tayinininde uygulanabilirliğini göstermişlerdir (Wang vd., 2007).

Zhang vd., dihidroksibenzen izomerlerinin amperometrik eş zamanlı tayini için çoklu-duvarlı karbon nantüplerle (MWCNT) modifiyeli elektrot tasarlamışlardır. HQ, CC ve RC için oksidasyon pikleri sırasıyla +0,192 V, +0,301 V ve +0,0683 V değerlerinde görülmüş ve yine sırasıyla lineer aralıklar 1.0×10^{-6} M ile 1.0×10^{-4} M, 1.0×10^{-6} M ile 1.0×10^{-4} M, 6.0×10^{-6} M ile 1.0×10^{-4} M arasında elde etmişlerdir. Bu MWCNT ile modifiye edilmiş elektrot ile yüzde 97 ve yüzde 101 arasında değişen doğruluklarla dihidroksibenzen izomerlerinin atık sularda tayin uygulaması yapılmış olup bu metodun eş zamanlı elektrokimyasal tayinlerde kullanılabileceğini ortaya koymuşlardır (Zhang vd., 2009).

Li vd., termal olarak indirgenmiş grafen oksiti (TRGO) iyi bir elektro katalizör olarak kullanarak dihidroksibenzen izomerlerinin eş zamanlı tayininde elektrokimyasal sensor üretiminde kullanmışlardır. TRGO yüzey morfolojisi ve yapısı TEM, SEM, AFM, Raman spektroskopisi ve XRD ile incelenmiştir. TRGO ile modifiye edilmiş elektrodun; HQ, CC ve RC'ye karşı mükemmel bir elektrokatalitik aktivite göstermiş olduğunu bildirmişlerdir. Pik potansiyelinin büyümesinden dolayı bu üç izomerin DPV ile eş zamanlı tayinleri yapılabilmektedir. HQ ve CC için gözlenebilme sınırı değerleri 0,75 ve 0,8 μ M olarak ve lineer aralıklar ise 1-500 μ M olarak elde edilmiştir. Söz konusu metodun sentetik su örneklerinde CC ve HQ tayinlerinde de başarıyla uygulanabileceğini bildirmişlerdir (Li vd., 2012).

Zheng vd., bir polidopamin (PDA)-indirgenmiş grafen oksit (RGO) nano kompozitini hazırlamışlardır. Bu malzeme FTIR, EIS ve AFM ile karakterize edilmiştir. PDA-RGO nanokompozitin HQ ve CC tayininde uygulaması yapılmıştır. Bu nanomalzeme ile iyi bir seçicilik elde ettiklerini bildirmişlerdir. HQ ve CC için sırasıyla lineer aralık değeri olarak $1,0 \times 10^{-6}$ ile $2,3 \times 10^{-4}$ M ve $1,0 \times 10^{-6}$ ile $2,5 \times 10^{-4}$ M olarak elde etmişlerdir (Zheng vd., 2013).

Tehrani vd., HQ ve CC için bir voltametrik sensör geliştirmişlerdir. Poli(4-vinilpiridin) ve grafen nano-yapraklarla modifiye edilmiş camı karbon elektrot GR-P4VP/GCE olarak adlandırılmıştır. Modifiye elektrot yalın GC elektrota ve GR/GCE'ye göre daha iyi bir elektron transfer kinetiği göstermiş ve pik akımında artış gözlemlemişlerdir. GR-P4VP/GCE'nin, HQ ve CC için mükemmel sonuçlar verdiğini rapor etmişler ve gözlenebilme sınırı değerleri olarak sırasıyla, 8,1 nM ve 26 nM olarak elde etmişlerdir. Bu modifiye elektrot fenol, nitrofenol, aminofenol, bisfenol A ve klorofenollerle girişim yapmadığını da rapor etmişlerdir. GR-P4VP/GCE musluk suyu ve göl suyundaki denemelerde başarılı olarak yüksek doğrulukla HQ ve CC eş zamanlı tayini yapabildiğini bildirmişlerdir (M.A. Tehrani vd., 2013).

Song vd., çok duvalı karbon nanotüpler-dimetilamonyum klorür-grafen modifiyeli camı karbon elektrot (MWCNT-PDDA-GR/GCE) üretmişler ve bunu CC ve HQ eş zamanlı

tayininde kullanmışlardır. TEM ve EIS karakterizasyonlarıyla MWCNT-PDDA-GR/GCE'nin elektron transferinin modifiye edilmemiş elektrotlara göre daha iyileştiğini bildirmişlerdir. HQ ve CC için birbirinden çok iyi bir şekilde ayrılan oksidasyon pikleri elde etmişlerdir. Optimize edilmiş şartlar altında sensör platformu HQ ve CC için sırasıyla $5,0 \times 10^{-7}$ ve $4,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ ve gözlenebilme sınırı değerleri ise $2,0 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ and $1,8 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ elde etmişlerdir. Söz konusu MWCNT-PDDA-GR/GCE'nin HQ ve CC'nin eş zamanlı tayini için başarılı bir platform olduğunu rapor etmişlerdir (Song vd., 2015).

Zhao vd., poli-amidosulfonik asit ve çok duvarlı karbon nanotüp kompozitle (PASA/MWNT) modifiye ettikleri camı karbon elektrotla HQ ve CC tayini yapmışlardır. Elektrotun elektrokimyasal davranışlarını CV ve DPV ile incelemişlerdir. HQ ve CC eş zamanlı tayini için uygun olan birbirinden çok iyi ayrılan indirgenme pikleri elde etmişlerdir. Ortak gözlenebilme sınırı olarak $1,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ değerini elde etmişlerdir. Söz konusu metodun su örneklerinde HQ ve CC eş zamanlı tayinleri için tatminkâr olduğunu bildirmişlerdir (Zhao vd., 2009).

Chen vd., grafen nano-yaprakların camı karbon elektrot üzerine direk katman halinde biriktirilmesiyle elde ettikleri yapıyla HQ ve CC eş zamanlı tayini yapmışlardır. Elektrotlar elektrokimyasal metotlarla ve SEM ile karakterize edilmiştir. HQ ve CC için sırasıyla gözlenebilme sınırı değerleri 0,2 ve 0,1 µM olarak elde etmişlerdir. Elde ettikleri bu düşük gözlenebilme sınırı ile bu elektrotun HQ ve CC tayini için çok uygun bir platform olduğunu bildirmişlerdir (Chen vd., 2011).

Du vd., HQ ve CC eş zamanlı tayini için grafenle modifiye edilmiş bir camı karbon elektrot(GR/GCE) geliştirmişlerdir. HQ ve CC oksidasyonundaki anodik pik akımlarının artmasının elektrotun tayin işleminde daha uygun hale geldiğini bildirmişlerdir. HQ için lineer aralık ve gözlenebilme sınırı değerleri sırasıyla 1×10^{-6} ile 5×10^{-5} M ve $1,5 \times 10^{-8}$ (S/N=3) olarak elde edilmiştir. CC için ise lineer aralık ve gözlenebilme sınırı değerleri sırasıyla 1×10^{-6} ile 5×10^{-5} ve $1,0 \times 10^{-8}$ M (S/N=3) olarak elde edilmiş ve suda HQ ve CC tayini için yeterli sonuçlar olduğu değerlendirilmiştir (Du vd., 2011).

Wang vd., çalışmalarında çok duyarlı ve seçici bir elektrokimyasal sensör olarak çok duvarlı karbon nanotüpler/polidopamin/altın nano parçacıklar MWCNTs/PDA/AuNPs ve çitosan (CS) temelli bir platform geliştirerek bunu MWCNT'lerin geniş yüzey alanı ve AuNP'lerin çok mükemmel elektrik iletkenliği sayesinde hidrokinon ve katekolün eş zamanlı tayininde kullanmışlardır. Sağlanan optimal şartlar içinde HQ ve CC, DPV ve CV teknikleri ile tamamen ayrı oksidasyon pikleri vermektedir. Söz konusu sensör ile HQ ve CC için sırasıyla

0,1-10 μmolL^{-1} lineer aralık ve (S/N=3) 0,035 μmolL^{-1} ve 0,047 μmolL^{-1} gözlenebilme sınırı değerleri elde edilmiştir. Bunlara ek olarak şebeke suyu ve göl suyu örneklerinde CC ve HQ eş zamanlı tayinleri yapılmış ve diğer metotlara kıyasla çok iyi duyarlılık stabilite ve tekrarlanabilirlik göstermiştir (Wang vd., 2016).

2.7. Elektrokimyasal Tekniklere Genel Bakış ve Kullanılan Teknikler

Redoks aktif oligomerler ve polimerler, dendrimerler, redoks aktif doğal redoks proteinleri gibi biyolojik makro moleküller, enzimler ve polinükleotitler; redoks aktif makro moleküller teriminin altında bulunurlar. Elektrokimya böyle sistemlerin elektron taşıma kinetiklerinin çalışılmasının yanında, polimerler gibi bazı redoks aktif makro moleküllerin sentezinde, karakterizasyonunda, elektrokatalitik materyallerin ve tanıma elemanları olarak elektrokimyasal sensör aygıtlarında rol alır (Izquierdo ve Kranz, 2016). Elektrokimyasal metotlar, çeşitli fizikokimyasal prensiplere dayalı geniş bir alandaki analitik tekniklerden oluşur. Bu teknikler, potansiyometrik, kondüktometrik, DC voltametrik/amperometrik ve AC-bazlı teknikler olarak gruplanabilir. Son yıllardaki gelişmelerle, nano ölçekli elektrotların dizaynı ve gelişmiş donanım bileşenleri ile nano elektrokimyanın büyük bir hızla sofistike hale gelmesi ve gelişmesi görülmüştür (Izquierdo ve Kranz, 2016).

Elektrokimya, son yüzyıllarda, kimya, fizik, biyoloji, fizyoloji, nanoteknoloji ve biyomedikal gibi bilimsel alanlarda çok önemli rolleri olan disiplinler arası geniş bir alandır. Voltametrik tekniklerle ilk tanışma, Jaroslav Heyrovský'nin 1959'da Nobel ödülü aldığı cıva elektrot ile akım/potansiyel eğrilerini kaydedebilmeyi başardığı polarograf aygıtı ile olmuştur (Heyrovský, 2012).

Genellikle, voltametrik ölçüm teknikleri, taramalı, puls ve hidrodinamik voltametri teknikleri olarak üç kategoride ele alınabilir. Bütün durumlarda da, çalışma elektrotuna uygulanan potansiyel değişik rejimlerde türevlenir ve ölçülen akım cevapları ile araştırılan molekülün konsantrasyonu ve redoks davranışı hakkında bilgi elde edilir. Tarama teknikleri çoğunlukla reaksiyon mekanizmaları ve elektron transfer kinetikleri hakkında çalışılırken kullanılırken, puls teknikleri ise, analit hakkında kantitatif bilgi elde etmek için kullanılır. Hidrodinamik teknikler, elektrot yüzeyine kütle geçirimini konveksiyon güçlendirmesi ile sağlar (Izquierdo ve Kranz, 2016).

2.7.1. Dönüşümlü (Döngüsel) voltametri (CV)

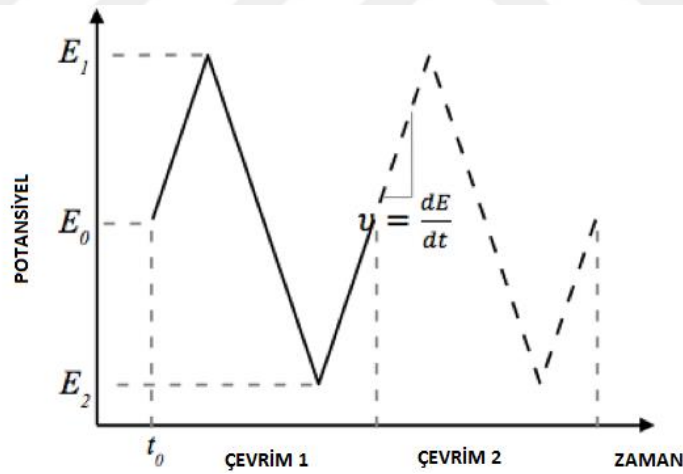
Dönüşümlü voltametri (bazı çevirilerde döngüsel voltametri), redoks aktif moleküllerle yapılan çalışmalarda en çok kullanılan tekniktir. Reaksiyon mekanizmaları hakkında değerli

bilgiler sağlayan bu teknik ilk defa J. Heinze tarafından terim olarak kullanılmıştır (Heinze, 1984). CV ile elektrot/elektrolit sistemine bağlı termodinamik ve kinetik bilginin yanında elektrokimyasal olarak aktif türlerin tanımlanması ve tayinleri de yapılabilir. Döngüsel olarak çalışma elektrotuna verilen potansiyel mV s^{-1} aralıklarından binlerce V s^{-1} aralığına kadar değişebilir ve sonuç akım cevabı da kaydedilebilir. CV ölçümleri esnasında oluşan akım cevapları çalışma elektrotu üzerinde meydana gelen faradayik ve faradayik olmayan süreçler sonucunda ortaya çıkar.

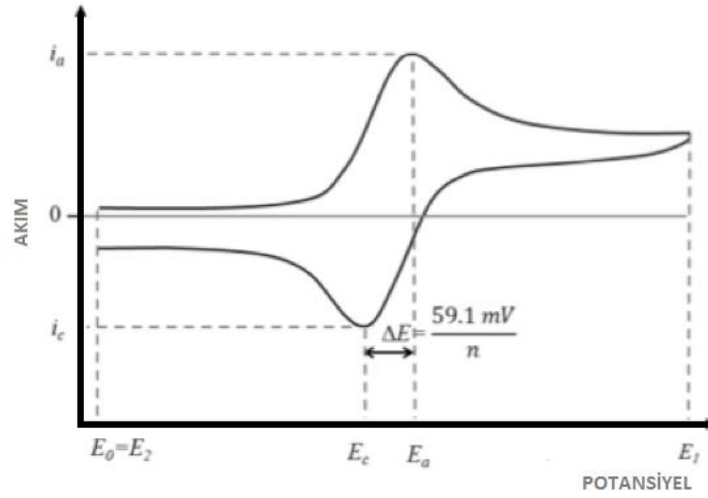
CV’de akımın incelenmesi Randles ve Sevcik eşitliği ile verilir;

$$i_p = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2}$$

Eşitlikte, i_p : pikakımı (A), n : aktarılan elektron sayısı, A : elektrot yüzey alanı (cm^2), D : difüzyon katsayısı (cm^2/s), C : elektroaktif türünderişimi (mol/cm^3) ve v : tarama hızı (V/s)’dır. Eşitlikten, pik akımının tarama hızının karekökü ve elektroaktif türün konsantrasyonu ile doğru orantılı olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 2.8. CV tekniğinde potansiyelin zamana göre değişimi.



Şekil 2.9. CV tekniğinde akım potansiyel değişimi.

2.7.2. Diferansiyel puls voltametri (DPV)

Kantitatif elektroanalitik kimyada, puls voltametrik teknikler, çok üstün hassaslıkları ve çok önemli indirgenmiş akım katkıları sayesinde çok ilgi çekici metotlar haline gelmiştir. DPV’de uygulanan puls profili, sabit şiddette uygulanan merdiven tipi bir potansiyel rampası şeklindedir. Akım, puls uygulanmadan önce ve pulsun sonunda olmak üzere her pulsun iki noktasında ölçülür. Her puls için bu iki noktadaki akım değişikliği belirlenir ve potansiyele karşı grafiği çizilir.

2.7.3. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS)

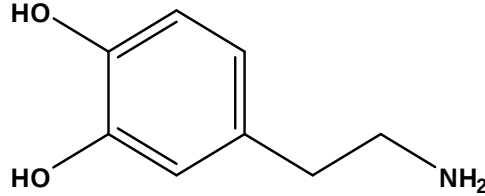
Sonlu süresiz akım içeren geleneksel elektrokimyasal metotlar kaçınılmaz bir şekilde araştırılan sistemlerin büyük perturbasyonlarında sonuçlanır. İmpedimetri başka bir deyişle elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ise, elektrot ile referans elektrot arasındaki dirençleri (çözelti ve elektron aktarım direnci) ve sabit faz elemanı üzerinden yüzey pürüzlülüğü ve Warburg etkisiyle kütle aktarımı hakkında bilgiler elde edilmesini sağlamaktadır (Holze, 2002).

2.8. Kullanılan Analitler ve Özellikleri

2.8.1. Dopamin

Dopamin (DA) memelilerin vücudunda, ödül hissi, aynı andaki heyecan, eğlence ve bağımlılık gibi birçok histen sorumlu olan ayrıca insan metabolizması, kardiyovasküler, merkezi sinir, renal, hormonal sistemlerinde çok önemli rollere sahip bir katekolamin nörotransmitterdir

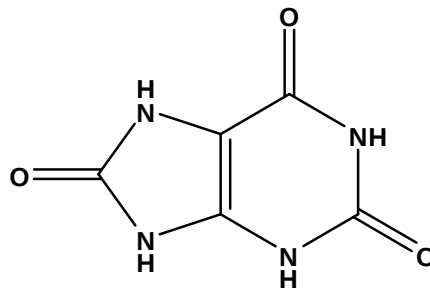
(Wang vd., 2013). Dopaminin düşük seviyelerde bulunması Parkinson hastalığı, şizofren, Huntington hastalığı gibi merkezi sinir sistemine bağlı hastalıklara sebebiyet verdiği düşünülmektedir (Lin vd., 2008). Dopaminin molekül ağırlığı 189,64 g'dır ve 3,4-dihidroksifeniletılamin olarak da adlandırılan bir bileşiktir.



Şekil 2.10. Dopamin açık formülü.

2.8.2. Ürik asit

Ürik asit, kanda ve idrarda bulunan önemli bir biyomoleküldür. Hücrelerin yapısında ömrü son bulan nükleotitlerin yıkımı sonucunda serbest kalan iki pürin adenin ve guaninin de yıkımı sonucu son ürün olarak ürik asit oluşur. Sağlıklı insan vücudunda ürik asit miktarı 3-7 mg/ 100 mL (178 -416 µmol/L) aralığında bulunmaktadır. Gut, hiperürisemi, Lesch-Nyan sendromu gibi hastalıkların insan serumundaki anormal seviyeleriyle bağlı olduğu düşünülmektedir (Zhang vd., 2016). Ayrıca ürik asit yeteri kadar vücuttan atılamadığında ürat kristalleri halinde birikerek böbreklerde çok ağrılı bir hastalık olan böbrek taşına sebep olabilir.

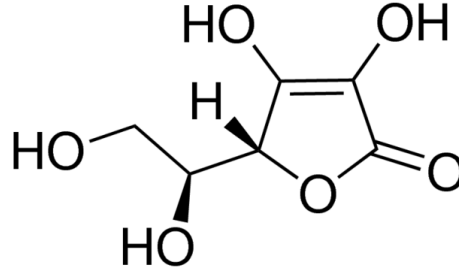


Şekil 2.11. Ürik asit açık formülü.

2.8.3. Askorbik asit

C vitamini olarak bilinen askorbik asit (AA), insan metabolizmasının ve merkezi sinir sisteminin düzenli işlevselliği için önemli ve güçlü bir antioksidandır ve çok yaygın hastalıklar olan soğuk algınlıkları, mental hastalıklar ve kanserin önlenmesi veya tedavilerinde rol oynar (Lian vd., 2014). Askorbik asit, kimyasal yapısı nedeniyle ortam şartlarına bağlı olarak kolayca

bozunmaya uğrayabilir olduğundan ve DA ve UA ile beraber bulundukları ortamlarda girişim yapma eğilimleri yüzünden hızlı, güvenli ve hassas tayini çok önemlidir.



Şekil 2.12. Askorbik asit açık formülü.

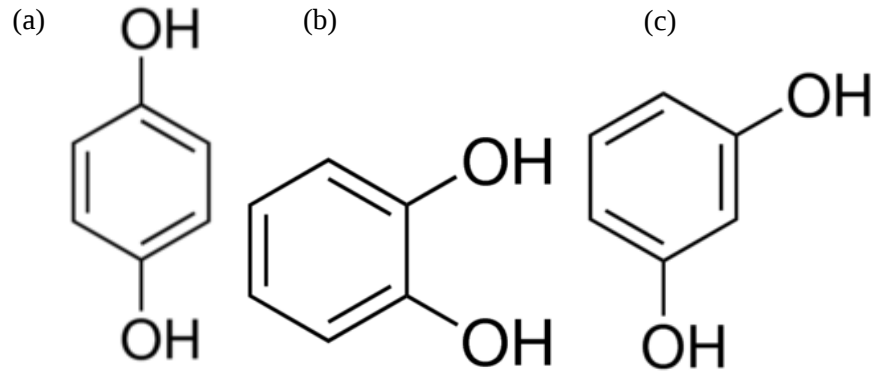
2.8.4. Dihidroksibenzen izomerleri

Fenolik bileşikler, biyolojik bozulma prosesleriyle oluşup doğanın her yerinde bulunabilirler. Bunun yanında fenolik bileşikler, kömür madenciliği, petrol rafinerileri, boya, polimer ve ilaç sanayisinde büyük miktarlarda kullanılırlar ve bu tesislerden çevreye az ya da çok miktarlarda bırakılırlar (Hu vd., 2012). Yüksek konsantrasyonlarda bulunmaları, akut çevresel sorunlara sebep olmakta ve insanlara, hayvanlara, bitkilere ve su hayatına zararlı etkileri bulunmaktadır. Hatta fenolik bileşiklerin kanserojen oldukları da rapor edilmiştir (Santos vd., 2005). Bu çevredeki kalıcılıkları ve toksik özellikleri yüzünden, fenolik bileşiklerin tayinleri büyük önem arz etmektedir.

Hidrokinon (HQ), benzen-1,4-diol, p-benzendiol, p-dihidroksibenzen ya da kinol da denir. Kimyasal Formülü $C_6H_4(OH)_2$ olan, fenol tipinde aromatik organik bileşiktir. Kimyasal yapısı bir benzen halkasına para konumda bağlı iki hidroksil grubundan oluşur. Beyaz granüler bir katıdır.

Katekol (CC), 1,2-dihidroksibenzen, 1,2 benzendiol, o-benzendiol, o-dihidroksibenzen, moleküler formülü $C_6H_4(OH)_2$ olan organik bir bileşiktir. Üç benzendiolün orto izomeridir. Bu renksiz bileşik eser miktarlarda doğada ve sularda çözünmüş halde bulunur. İlk defa katekin bitki ekstraktının distilasyonu esnasında bulunmuştur. Tatlandırıcılar ve pestisitlerde kullanılmak üzere endüstriyel üretimi yapılmaktadır.

Rezorsinol (RC), 1,3-dihidroksibenzen, 1,3-benzendiol, m-benzendiol, m-dihidroksibenzen, moleküler formülü $C_6H_4(OH)_2$ olan organik bir bileşiktir. Argan yağının içerisinde bulunan doğal fenolik bir bileşiktir.



Şekil 2.13. Hidrokinon (HQ) açık formülü (a), katekol (CC) açık formülü (b), rezorsinol (RC) açık formülü (c).

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Elektrokimyasal Analizlerde Kullanılan Araç Gereçler, Cihazlar

Elektrokimyasal ölçümler IviumCompactStat (A.B.D.) elektroanalizer ile yürütülmüştür. Çalışma elektrotu olarak kullanılan GC elektrot, BAS marka, MF-2012 model ve yüzey alanı $0,073 \text{ cm}^2$ 'dir. Bu cihazda referans elektrot olarak $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{doy}}$ kullanılmıştır. GC elektrotların ultra sonikasyonu için 1 litrelik Bandelin Sonorex (Almanya) marka ultrasonik banyo kullanılmıştır. Özellikle GO sentezinde santrifüj işlemleri Hermle (Z36HK, Almanya) marka cihaz ile yapılmıştır. Kullanılan $18,2 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ öz dirençli ultra saf su (UPW), Human Power 1+ (Güney Kore) marka cihazla elde edilmiştir. Karıştırıcı ve ısıtıcı olarak WiseStir MS-MP8 markalı cihaz kullanılmıştır. IR spektroskopik ölçümleri için toplam iç yansıması azaltılmış Ge kristal (GATR) aksesuarlı Bruker Tensor 27 (Almanya) FTIR kullanılmıştır. XPS ölçümleri, kuvvetli vakum altında (10^{-7} Pa) 50 W 'lık X-ışınları anot aksesuarlı, monokrom $\text{Al-K}\alpha$ (1486.6 eV) radyasyon kaynaklı PHI 5000 VersaProbe (ULVAC-PHI.Inc., Japon/A.B.D.) ile yapılmıştır. SEM görüntüleri, Zeiss (Almanya) marka mikroskop ile alınmıştır.

3.2. Kullanılan Kimyasallar ve Çözeltiler

Çalışmamızda kullanılan tüm kimyasallar güvenilir markalar olan Merck, Fluka, Sigma-Aldrich ve Riedel markalarından alınmış, sertifikalı ve bilinen saflıklardaki kimyasallar olup, daha ileri bir saflaştırma yapılmamıştır. Elektrokimyasal analiz ölçümlerinden önce çözeltilerden geçirilen argon gazı HPLC (%99,999) saflıktadır. GC elektrotların parlatılması Buehler-4000 (A.B.D.) marka mikroped üzerinde sırasıyla Baikowski marka (A.B.D) 100 ve 50 nm 'lik alümina süspansiyon ile yapılmıştır.

Elektrokimyasal CV ve EIS karakterizasyonları için 2 mM potasyum ferrisiyanür $[\text{K}_3(\text{FeCN})_6]$ ve 2 mM potasyum ferrosiyanür $[\text{K}_4(\text{FeCN})_6]$ redoks prob karışımı $0,1 \text{ M}$ KCl destek elektroliti içerisinde hazırlanmıştır.

Elektrokimyasal uygulama için $0,1 \text{ M}$ iyon konsantrasyonlu pH'sı 7 olan fosfat tampon çözeltisi (PBS) içerisinde $300 \text{ }\mu\text{M}$ askorbik asit (AA) varlığında $1\text{-}30 \text{ }\mu\text{M}$ konsantrasyon aralıklarında dopamin (DA) ve $5\text{-}60 \text{ }\mu\text{M}$ ürik asit (UA) standart çözeltileri hazırlanmıştır.

Yine elektrokimyasal uygulama için $0,1 \text{ M}$ iyon konsantrasyonlu pH'sı 7 olan fosfat tampon çözeltisi (PBS) içerisinde $10\text{-}100 \text{ }\mu\text{M}$ konsantrasyon aralıklarında hidrokinon (HQ) ve $1\text{-}20 \text{ }\mu\text{M}$ katekol (CC) ve $5\text{-}80 \text{ }\mu\text{M}$ 'lık rezorsinol (RC) standart çözeltileri hazırlanmıştır.

3.3. Elektrokimyasal Ölçümler

Elektrokimyasal ölçümlerin difüzyon kontrollü olduğunu göstermek için GC/p[GO-PDMA] üzerinde 0,1 M PBS tamponu içinde 10 μ M AA, UA ve DA'nin ayrı ayrı çözeltileri hazırlanarak, 10 mV/s -200 mV/s tarama hızı aralığında doğrusal taramalı voltamogram ölçümleri alınmıştır.

300 μ M AA varlığında 0,1 M PBS tamponu içerisinde, 5-60 μ M UA ve 1-30 μ M DA, diferansiyel puls voltametrisi (DPV) tekniği ile akım-konsantrasyon voltamogramları elde edilmiştir (puls genişliği 2 mV ve hızı 2 mV/s). Her bir molekülün kalibrasyon grafikleri değerlendirilmiştir.

p[GO-PDMA] elektrot üzerinde 100 μ M RC, CC ve RC (pH:7 PBS tamponu içinde) 'nin doğrusal taramalı voltamogramları (TH: 10-250 mV/s) alınmıştır.

0,1 M PBS (pH=7) ortamında GC/p[GO-PDMA] elektrot üzerinde 10-100 μ M HQ, 1-20 μ M CC ve 5-80 μ M RC için diferansiyel pulse voltamogramları elde edilmiştir.

Geliştirilen yöntemin doğruluk ve hassasiyet parametreleri, gün içi ve on ardışık günler arası olacak şekilde birbirinden bağımsız beş seri ile hesaplanmıştır.

3.4. Camı Karbon Elektrotların Temizlenmesi

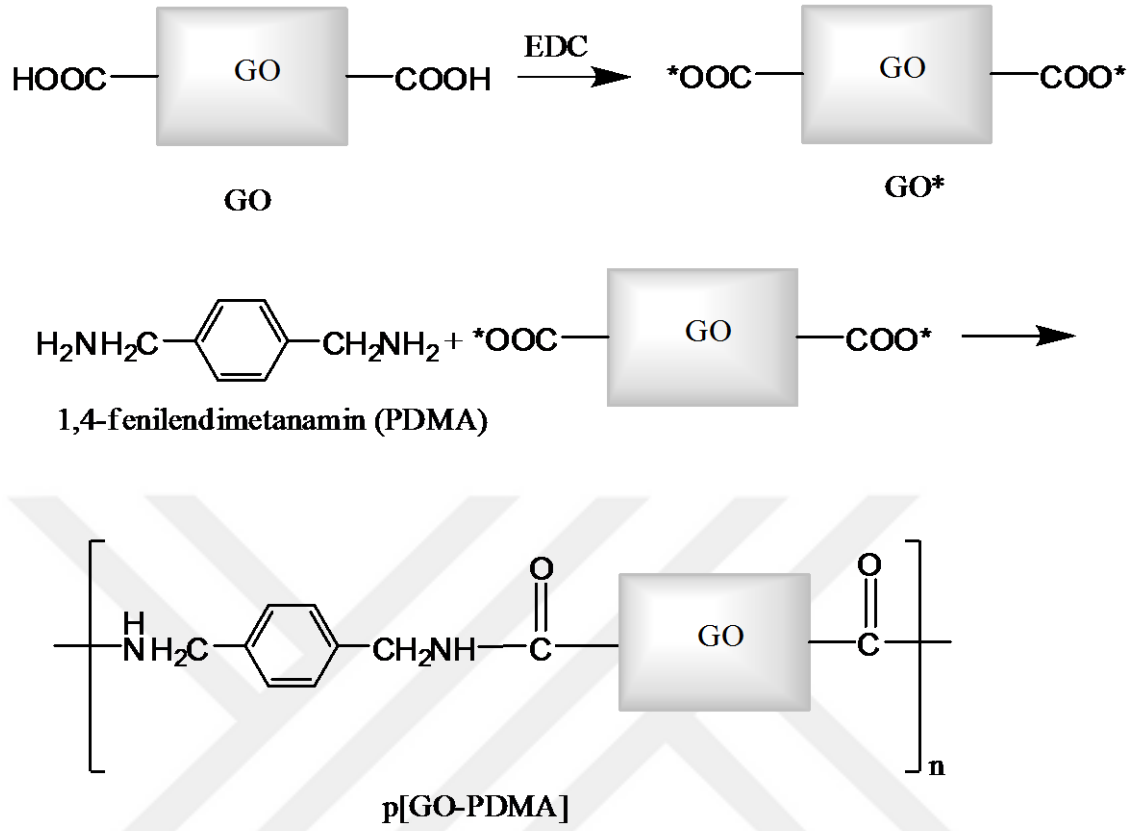
GC elektrotlar her yeniden kullanımdan önce mikroped üzerinde önce 100 nm, daha sonra 50 nm parçacık boyutlu alümina süspansiyon ile parlatılmış olup sırasıyla saf su ve asetonitril/izopropil alkol (1/1 hacim oranında) karışımıyla ultrasonik banyoda beşer dakika sonike edilerek temizlenmiştir.

3.5. Sensör Nano Malzemesinin Hazırlanması ve Elektrot Yüzeyine Modifikasyonu

Çalışmamızda GO, doğal grafitten güncellenmiş ve modifiye edilmiş Hummers metoduyla sentezlenmiştir. Başlangıçta, grafit tozu sülfirik asit ile oksidize edilmiştir. Bunun için 5 g grafit oksit 25 mL sülfirik asit içine konur daha sonra 5 g $K_2S_2O_8$ and 5 g P_2O_5 eklenir. Bu karışım 80°C'de 6 saat boyunca ısıtılıp, 6 saat sonunda sıcaklık 30°C'ye düşürülerek soğutulmuştur. Daha sonra asit kalıntılarının giderimi için karışım ultra saf su ile yıkanmış ve sonike edilmiştir. Elde edilen ürün çevre koşullarında 12 saat bekletildikten sonra 250 mL'lik soğuk (0°C) H_2SO_4 içerisine konulmuştur. 30 g $KMnO_4$ 20°C'nin altında karıştırılarak eklenmiştir. Karıştırılarak eklenme bittikten sonra 500 mL ultra saf su eklenir ve 35°C'de manyetik karıştırıcı ile 4 saat boyunca karıştırılmaya devam edilir. Dilatasyon esnasında,

oksidasyon sıcaklığı buz banyosu kullanılarak 50°C'nin altında tutularak 2 saat boyunca karıştırılır. Karıştırılma sonunda, 1.5 L UPW ve 40 mL %30 H₂O₂ eklenmiştir ve karışımın rengi açık sarıya dönüp köpürmeye başlamıştır. GO süspansiyonu santrifüj edilip 0.1 M HCl ile metalik kirliliği gidermek için üç kere yıkanmıştır. Akabinde aynı işlem asit giderimi için UPW ile yapılmıştır.

0.2 g GO 10 mM 1-ethyl-3-[3-dimethylaminopropyl]karbodiimid (EDC), 25 mL PBS (pH=7) içinde aktif hale getirilmiştir (Uluok vd., 2015b). 6 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Aktive edilmiş GO, santrifüj edilmiş ve UPW ile yıkanmış ve ardından 1 mM 1,4-fenilendimetanamin (PDMA) eklenmiş PBS (pH=7) çözeltisine eklenip 6 saat boyunca karıştırılmıştır. Amidize olmuş polimer bulk sonike edilmiş ve üç kere yıkanmış ve 100°C'de, 2 saat boyunca kurutulmuştur. 100 mg p[GO-PDMA] 10 mL MeCN ile süspansiyon haline getirilmiştir. Yüzey modifikasyonu damlatma metodu kullanılarak yapılmıştır. Süspansiyon yüzey modifiye filmi olmak üzere GC elektrot üzerine immobilize edilmiştir. 10 mL MeCN süspansiyon içerisinde sonike edilmiş 100 mg p[GO-PDMA]'dan 5 µL, 10 µL, 15 µL ve 20 µL hacminde süspansiyon mikro şırınga ile damlatıp daha sonra IR lambası altında 6 dk. kurutularak parlatılmış yalın camı karbon elektrot modifiye edilmiştir. Bu modifiye elektrot GC/p[GO-PDMA] olarak adlandırılmıştır.



Şekil 3.1. p[GO-PDMA] polimer nanokompozitin yapısı.

4. DENEYSEL BULGULAR

Deneyisel bulgular bölümü, elektrot malzemesinin karakterizasyon ve optimizasyonu, AA varlığında DA, UA ve dihidroksibenzen izomerlerinin tayini için kalibrasyon, girişim ve gerçek numune analizi olarak bölümlendirilmiştir.

4.1. Elektrot Modifiye Materyalinin Karakterizasyonu ve Optimizasyonu

Hazırlanan GC/p[GO-PDMA] elektrot önce dönüşümlü voltametri (CV) ile karakterize edilmiştir. GC/p[GO-PDMA] elektrot, GC/GO elektrot ve yalın GC elektrot üzerinde 1 mM potasyum ferrisiyanür/potasyum ferrosiyanür redoks probunun (0,1 M KCl destek elektroliti içerisinde) CV ölçümleri alınmıştır. Voltamogramlar 5. Bölüm’de Şekil 5.1a’da voltamogramlar gösterilmiştir. Ölçüm sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir. Şekil 5.1b’de ise aynı redoks probun pik akımları takip edilerek GC/p[GO-PDMA] elektrotun kararlılık çalışmasına ait CV voltamogramları verilmiştir. Çizelge 4.2’de ise ilgili sonuçlar verilmiştir.

Çizelge 4.1. 1 mM redoks probunun (0,1 M KCl destek elektroliti içerisinde) CV ölçüm sonuçları.

Elektrot adı	I_{pa} , μA	E_{pa} , V
GC	5,1 $\pm$ 0,1	0,340
GC/GO	11,2 $\pm$ 0,2	0,350
GC/p[GO-PDMA]	32,4 $\pm$ 0,2	0,356

Çizelge 4.2. GC/p[GO-PDMA] elektrotunun saklama süresi bakımından kararlılıklarını belirlemek için 1 mM potasyum ferrisiyanür/potasyum ferrosiyanürün dönüşümlü voltamogramlarından elde edilen anodik pik akım değerleri.

Saklama Süresi	I_{pa} , μA
Başlangıç	32,3 $\pm$ 0,2
1 hafta	32,4 $\pm$ 0,1
2 hafta	32,4 $\pm$ 0,2

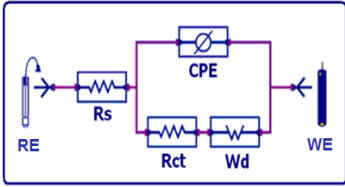
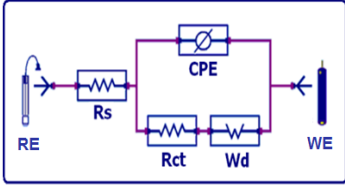
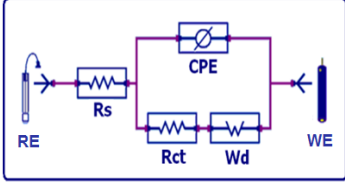
GC elektrot yüzeyine damlatılması gereken optimum p[GO-PDMA] süspansiyon miktarını bulmak için 100 mg p[GO-PDMA]/10 mL süspansiyon çözeltisinden alınan hacim miktarları ve 1 mM potasyum ferrisiyanür/potasyum ferrosiyanür redoks probunun (0,1 M KCl destek elektroliti içerisinde) CV ölçüm sonuçları Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3. p[GO-PDMA] elektrotu hazırlamak için ideal süspansiyon (100 mg p[GO-PDMA]/10 mL) hacminin belirlenmesi.

Süspansiyon hacmi, μL	DA'nın anodik pik akımı, μA
5	$22,11 \pm 1,32$
10	$32,36 \pm 1,21$
15	$21,44 \pm 1,81$
20	$16,41 \pm 1,78$

Ferro/ferri-siyanür redoks prob çiftinin, yalnız GC ile GC/GO, GC/p[GO-PDMA] yüzeyleri üzerindeki potansiyostatik impedans ölçümlerine ait yük aktarım dirençleri değerleri Çizelge 4.4.'de verilmiştir. EIS tekniği ile elde edilen Nyquist grafiklerinin difüzyon (Warburg) etkili CPE eşdeğer elektriksel devre ile modellenmiştir.

Çizelge 4.4. 1 mM potasyum ferrisiyanür/potasyum ferrosiyanür redoks probunun (0,1 M KCl destek elektroliti içerisinde) yalnız GC ile GC/GO ve GC/p[GO-PDMA] yüzeyleri üzerindeki EIS ölçümlerinden elde edilen difüzyon etkili CPE eşdeğer elektriksel devre elemanlarına ait veriler.

Elektrot Adı	Eşdeğer devre modeli	Elektriksel devre elemanları*	
GC		R_s	$170,10 \Omega \pm 5,14 \Omega$
		Y_o	$27,41 \times 10^{-6} \pm 2,63 \times 10^{-6}$
		R_{ct}	$4,11 \text{ k}\Omega \pm 0,22 \text{ k}\Omega$
		W_d	$243,0 \times 10^{-6} \pm 8,6 \times 10^{-6}$
		α	$0,712 \pm 0,007$
GC/GO		R_s	$168,7 \Omega \pm 3,4 \Omega$
		Y_o	$3,781 \times 10^{-6} \pm 0,148 \times 10^{-6}$
		R_{ct}	$2,73 \text{ k}\Omega \pm 0,17 \text{ k}\Omega$
		W_d	$138,1 \times 10^{-6} \pm 6,6 \times 10^{-6}$
		α	$0,823 \pm 0,004$
GC/p[GO-PDMA]		R_s	$160,2 \Omega \pm 3,1 \Omega$
		Y_o	$25,83 \times 10^{-6} \pm 1,08 \times 10^{-6}$
		R_{ct}	$1,65 \text{ k}\Omega \pm 0,1 \text{ k}\Omega$
		W_d	$143,3 \times 10^{-6} \pm 1,7 \times 10^{-6}$
		α	$0,871 \pm 0,002$

* R_s : çözelti direnci, Y_o : sabit faz elemanı, R_{ct} : yük aktarım direnci, W_d : Warburg impedansı, α : yüzey pürüzlülüğüne ait değer

GO ve GC/p[GO-PDMA] elektrot yüzeyi, IR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Spektrumlar $500-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında alınmıştır. GC/p[GO-PDMA] elektrot yüzeyi XPS spektroskopisiyle de karakterize edilmiştir.

GO ve GC/p[GO-PDMA]'nın SEM görüntüleri alınarak, 5. Bölüm'deki görüntüler üzerinden karakterize edilmeleri sağlanmıştır.

4.2. Askorbik Asit Varlığında Dopamin ve Ürik Asitin Eş Zamanlı Analizi İçin Deneysel Bulgular

Hazırlanan GC/p[GO-PDMA] elektrot ile DA ve UA'in kantitatif tayininin yapılabilmesi için difüzyon kontrollü bir elektron aktarımı olup olmadığı doğrusal taramalı voltametri (LSV) deneyleri ile anlaşılmıştır. Voltamogramlar 5. Bölüm'de sunulmuştur. Tarama hızının kare kökü değerine karşılık DA ve UA'nın anodik pik akımları grafiğe geçirilerek bu parametrelerle doğrusal grafikler elde edilerek difüzyon kontrollü mekanizmanın işlerliği onaylanmıştır.

300 μM AA varlığında 1-30 μM DA ve 5-60 μM UA için DPV analizleri yapılmıştır. Tarama hızının 20 mV/s, puls genişliğinin 50 ms ve modülasyon genliğinin 50 mV olduğu kalibrasyon grafiği 5. Bölüm'de sunulmuştur. DA için kalibrasyon verileri Çizelge 4.5'de verilmiştir. Benzer şekilde UA'in kalibrasyon verileri de Çizelge 4.6'da verilmiştir. Geliştirilen yöntemle ticari insan serum numunelerinde DA ve UA tayini için geri kazanım değerleri 5. Bölüm'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. 300 μM 'lık AA varlığında DA standart çözeltileri için DPV ile elde edilen anodik pik akımı değerleri.

Konsantrasyon, μM DA	Anodik pik akımı $\pm$ std.sapma (μA)
1	12,41 $\pm$ 0,04
2	14,83 $\pm$ 0,06
5	19,32 $\pm$ 0,09
10	25,87 $\pm$ 0,72
15	34,23 $\pm$ 1,75
20	41,56 $\pm$ 1,31
30	54,10 $\pm$ 1,28

Çizelge 4.6. 300 μM 'lık AA varlığında UA standart çözeltileri için DPV ile elde edilen anodik pik akımı değerleri.

Konsantrasyon, μM UA	Anodik pik akımı $\pm$ std.sapma (μA)
5	18,8 $\pm$ 0,4
8	25,4 $\pm$ 1,2
12	33,7 $\pm$ 3,1
20	47,1 $\pm$ 2,0
30	63,8 $\pm$ 2,8
45	86,2 $\pm$ 4,4
60	111,4 $\pm$ 5,6

4.3. Dihidroksibenzen İzomerlerinin Eş Zamanlı Analizi İçin Deneysel Bulgular

HQ, CC ve RC'nin analiz edilebilmesi için hazırlanan elektrot üzerinde bu moleküllerin doğrusal taramalı voltametri (LSV) ile tarama hızı testi yapılmıştır. Alınan anodik voltamogramların pik akımları ile tarama hızının karekök değerlerinden doğrusal değişen grafikler elde edilmiştir. Üç molekülün bir arada eş zamanlı kantitatif tayini için kalibrasyon çalışması yapılmıştır. Kalibrasyon aralıkları, 10-100 μM HQ, 1-20 μM CC ve 5-80 μM CC olarak belirlenmiştir. Tarama hızının 20 mV/s, puls genişliğinin 50 ms ve modülasyon genliğinin 50 mV olduğu kalibrasyon voltamogramları 5. Bölüm'de verilmiştir. HQ, CC ve RC için konsantrasyona karşılık pik akımı değerleri sırasıyla Çizelge 4.7, Çizelge 4.8 ve Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.7. HQ standart çözeltileri için DPV ile elde edilen anodik pik akımı değerleri.

Konsantrasyon, μM DA	Anodik pik akımı $\pm$ std.sapma (μA)
10	3,14 $\pm$ 0,04
20	5,70 $\pm$ 0,11
40	9,07 $\pm$ 1,02
60	11,73 $\pm$ 1,03
80	14,58 $\pm$ 1,15
100	17,48 $\pm$ 1,22

Çizelge 4.8. CC standart çözeltileri için DPV ile elde edilen anodik pik akımı değerleri.

Konsantrasyon, $\mu\text{M UA}$	Anodik pik akımı $\pm$ std.sapma (μA)
1	2,11 $\pm$ 0,02
3	2,59 $\pm$ 0,11
7	4,13 $\pm$ 0,31
13	6,03 $\pm$ 0,55
17	7,75 $\pm$ 0,93
20	8,99 $\pm$ 1,25

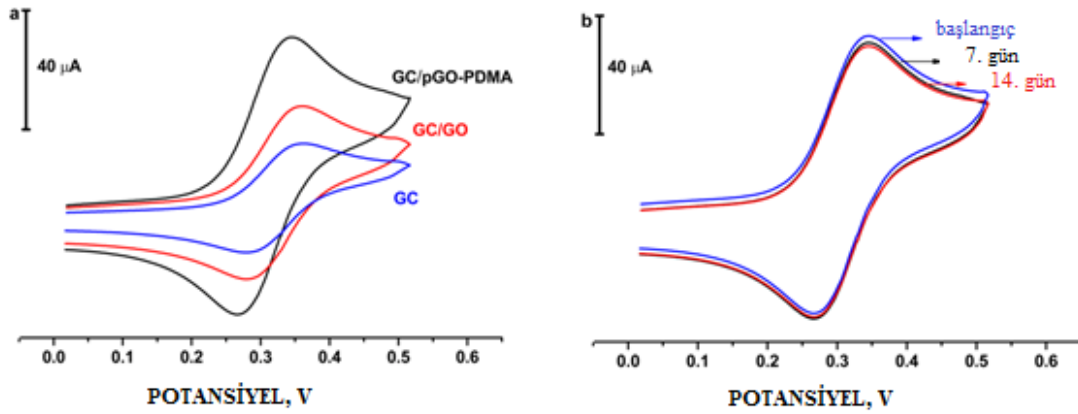
Çizelge 4.9. RC standart çözeltileri için DPV ile elde edilen anodik pik akımı değerleri.

Konsantrasyon, $\mu\text{M UA}$	Anodik pik akımı $\pm$ std.sapma (μA)
5	2,68 $\pm$ 0,04
12	3,71 $\pm$ 0,20
25	5,31 $\pm$ 0,41
40	7,03 $\pm$ 0,56
60	9,58 $\pm$ 1,03
80	12,15 $\pm$ 1,24

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

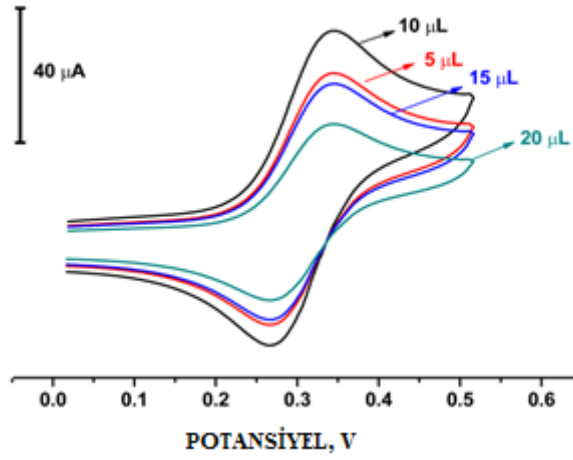
5.1. Karakterizasyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Şekil 5.1a'da 1 mM potasyum ferrisiyanür/potasyum ferrosiyanür redoks probunun (0,1 M KCl destek elektroliti içerisinde) GC, GC/GO and GC/p[GO-PDMA] elektrot üzerindeki anodik pik akımları yaklaşık 0,340-0,350 V civarında sırasıyla $5,1 \pm 0,1 \mu\text{A}$, $11,2 \pm 0,2 \mu\text{A}$ and $32,4 \pm 0,2 \mu\text{A}$ olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre, redoks probun yükseltgenme pik akımını en fazla katalizleyen elektrot GC/p[GO-PDMA]'dır. Şekil 5.1b'de ise GC/p[GO-PDMA] elektrodunun kararlılığı, yine aynı redoks prob ile test edilmiş olup kararlılığın en az iki hafta sürdüğü anlaşılmıştır.



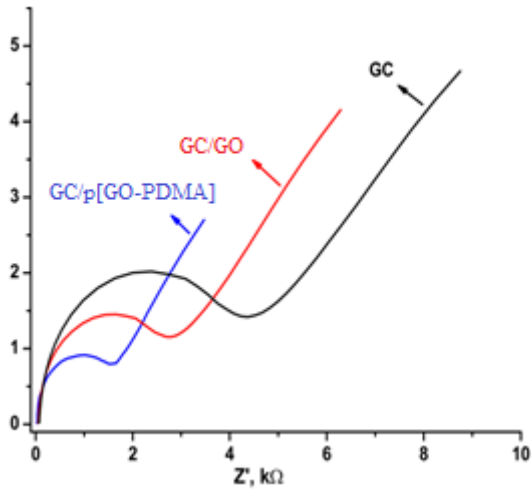
Şekil 5.1. 1 mM potasyum ferrisiyanür/potasyum ferrosiyanür redoks probunun (0,1 M KCl destek elektroliti içerisinde) (a) GC/p[GO-PDMA] elektrot, GC/GO elektrot ve yalın GC elektrot üzerindeki dönüşümlü voltamogramları (b) GC/p[GO-PDMA] elektrotun kararlılık çalışması için dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı: 200 mV/s, referans elektrot: Ag/AgCl_(doy)).

p[GO-PDMA] elektrotu hazırlamak için ideal süspansiyon hacminin belirlenmesi için 100 mg p[GO-PDMA]/10 mL'lik süspansiyondan alınarak hazırlanan elektrotların 1 mM potasyum ferrisiyanür/potasyum ferrosiyanür redoks probu (0,1 M KCl destek elektroliti içerisinde) ile elde edilen CV grafikleri Şekil 5.2'de verilmiştir. Voltamogramlardan ve Çizelge 4.3'ten anlaşıldığı üzere ideal süspansiyon hacminin 10 μL olacağı görülmektedir.



Şekil 5.2. Çeşitli miktarlarda p[GO-PDMA] kullanılarak hazırlanan GC/p[GO-PDMA] elektrotlar üzerinde 1 mM potasyum ferrisiyanür/potasyum ferrosiyanür redoks probunun (0,1 M KCl destek elektroliti içerisinde) CV grafikleri.

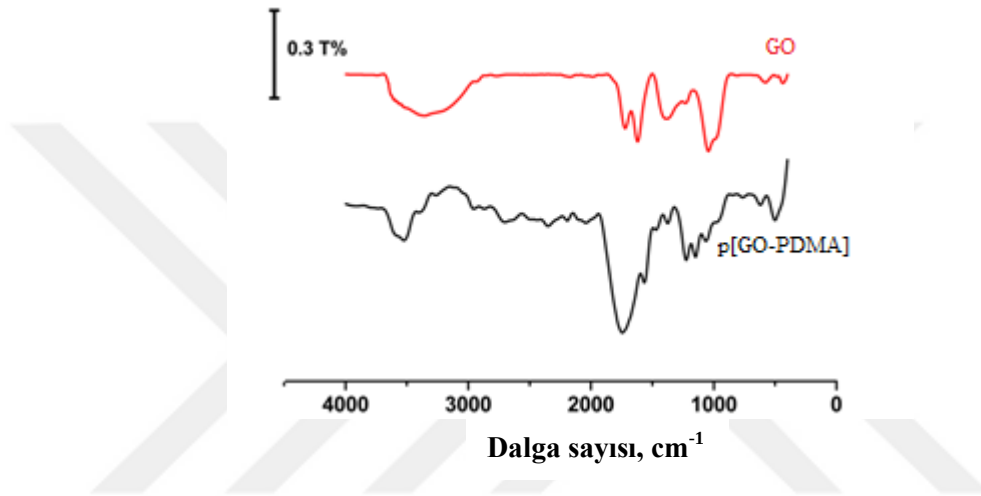
1 mM potasyum ferrisiyanür/potasyum ferrosiyanür redoks probunun (0,1 M KCl destek elektroliti içerisinde) (a) GC/p[GO-PDMA] elektrot, GC/GO elektrot ve yalın GC elektrot üzerindeki EIS ölçümlerine ait Nyquist grafikleri Şekil 5.3’de verilmiştir.



Şekil 5.3. 1 mM potasyum ferrisiyanür/potasyum ferrosiyanür redoks probunun (0,1 M KCl destek elektroliti içerisinde) (a) GC/p[GO-PDMA] elektrot, GC/GO elektrot ve yalın GC elektrot üzerindeki EIS ölçümleri ile elde edilen Nyquist eğrileri.

Şekil 5.3'deki EIS ölçümlerine ait Nyquist eğrileri fit edildiğinde, GC, CG/GO ve GC/p[GO-PDMA] elektrotları üzerinde redoks probun yük aktarım dirençleri sırasıyla 4,11 k Ω , 2,73 k Ω ve 1,65 k Ω olarak bulunmuştur. Redoks probun en düşük yük aktarım direnci, GC/p[GO-PDMA] elektrot üzerinde hesaplanmıştır. Redoks probun yük aktarımının, GC/p[GO-PDMA] elektrot üzerinde katalizlendiği anlaşılmaktadır. Bu sonuç, CV sonuçları ile uyumludur.

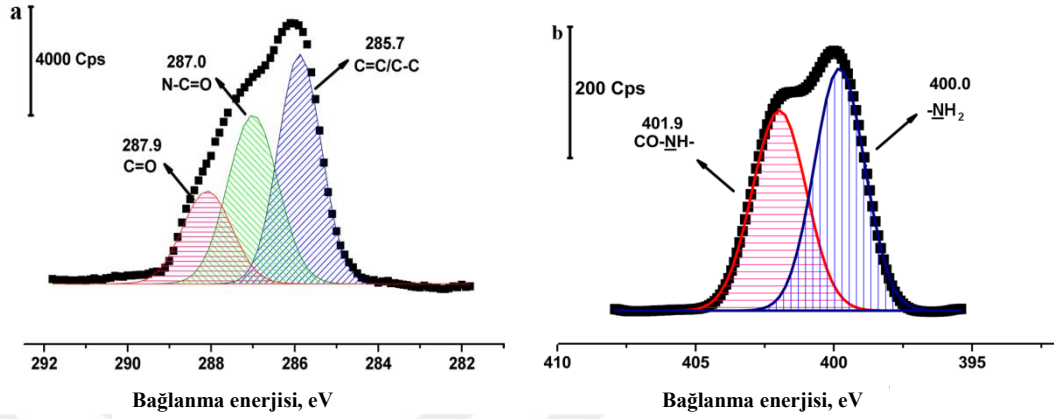
GO ve p[GO-PDMA]'nın IR spektrumları Şekil 5.3'de verilmiştir.



Şekil 5.4. GO ve p[GO-PDMA]'nın IR spektrumları.

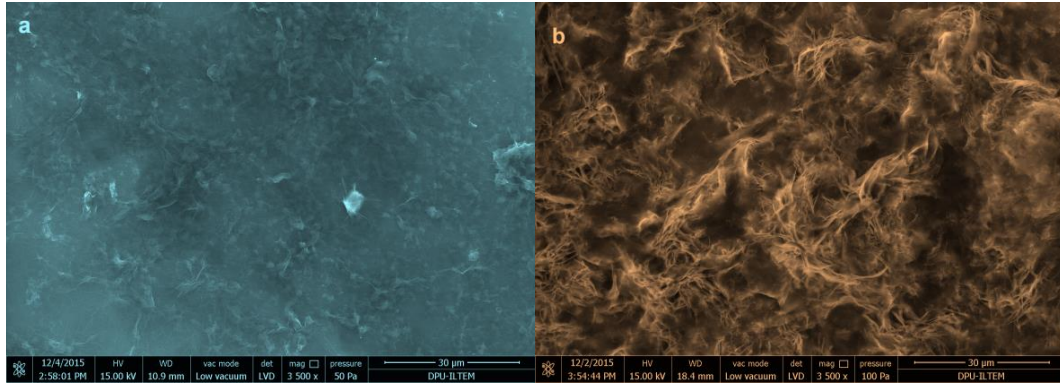
GO'nun IR spektrumunda, 3000-3500 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında OH gerilmesi görülmektedir. 1717 cm⁻¹'deki pik C=O gerilmesine aittir. 1390 ve 1610 cm⁻¹'deki pikler ise sırasıyla alifatik CH eğilmelerine ve C=C (aromatik halka ve alken) gerilmesine aittir. 2900-3050 cm⁻¹ aralığındaki pikler ise sırasıyla alifatik ve aromatik CH gerilmelerine aittir. p[GO-PDMA]'nın IR spektrumunda 3490 cm⁻¹ civarında amit grubuna ait NH gerilmesi belirgin şekilde ortaya çıkmıştır. 1570 cm⁻¹'de NH eğilmesi, 1749 cm⁻¹'de amite ait C=O gerilmesi vardır. 2900-3100 cm⁻¹ arasında alifatik ve aromatik (veya alken) CH'ları, 1480-1500 cm⁻¹ civarında ise C=C gruplarına ait pikler ortaya çıkmıştır.

Şekil 5.5'te p[GO-PDMA] için C1s ve N1s dar bölge XPS spektrumları verilmiştir. Şekil 5.5a'da, C1s'in bağlanma enerjisi XPS spektrumu fit edildiğinde 287.9 eV'da C=O için, 287.0 eV'da amit karboniline ait (N-C=O) ve 285.7 eV'da grafen oksitin ve PDMA'nın yapısından kaynaklı aromatik ve alifatik C=C ile C-C'lara ait bağlanma enerjisi spektrumları görülmektedir. Şekil 5.5b'de ise 401.9 ve 100.0 eV'da sırasıyla amit (CO-NH) ve safsızlık olarak kalan serbest amin (NH₂) uçlarına ait N1s dar bölge spektrumları görülmektedir. Spektrumlardan, poliamitleşmenin olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 5.5. p[GO-PDMA] için C_{1s} (a) ve N_{1s} (b) XPS dar bölge spektrumları.

Şekil 6'da GO ve p[GO-PDMA]'nın SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 5.6a'da tipik GO'nun SEM görüntüsü görülmektedir. Yufka şeklinde açılmış GO'lerin üç boyutlu yapısı net bir şekilde görülmektedir. Şekil 5.6b'de ise p[GO-PDMA]'nın SEM görüntüsü yer almaktadır. Görüntüden, PDMA ile etkileşen GO tabakalarının farklı bir yapıya dönüştüğü görülmektedir. GO polimerleşerek üç boyutlu bir yapıya dönüşmüş ve yüzey alanı artmıştır.

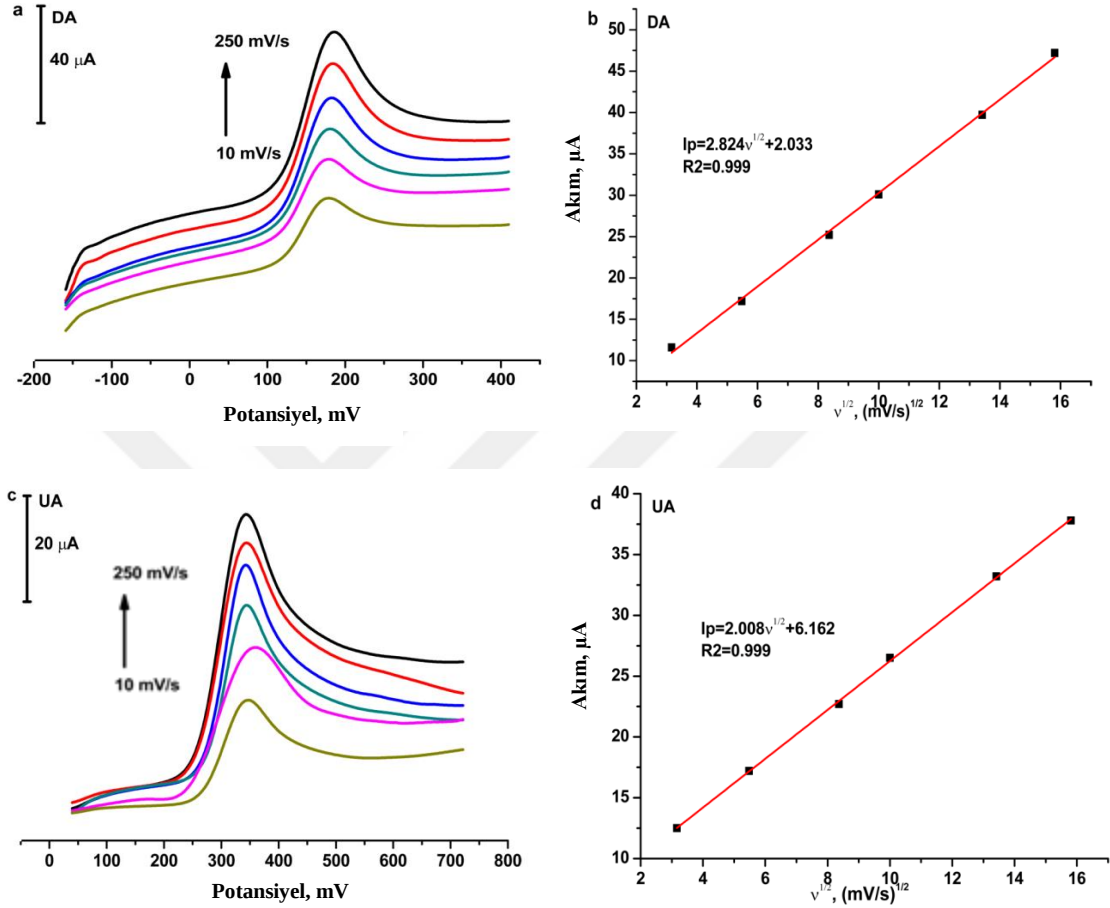


Şekil 5.6. GO (a) ve p[GO-PDMA] (b) için SEM görüntüleri.

5.2. GC/p[GO-PDMA] Elektrot İle DA ve UA Tayini

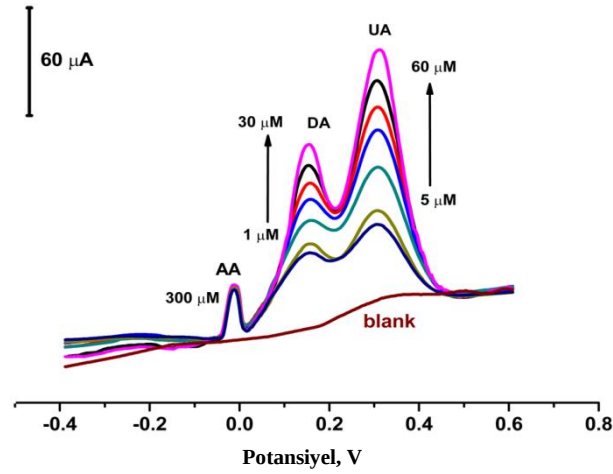
p[GO-PDMA] elektrot üzerinde DA ve AA'in doğrusal taramalı voltametri sonuçları Şekil 5.7'de verilmiştir. Şekil 5.7a'da, 0,185 V'da 0,1 mM DA'nin doğrusal yükseltgenme voltamogramı, Şekil 5.7b'de) DA için $I_p-v^{1/2}$ grafiği, Şekil 5.7c'de 0,343 mV'da 0,1 mM

UA'nın doğrusal yükseltgenme voltamogramı ve Şekil 5.7d'de UA için $I_p-v^{1/2}$ grafiği görülmektedir.

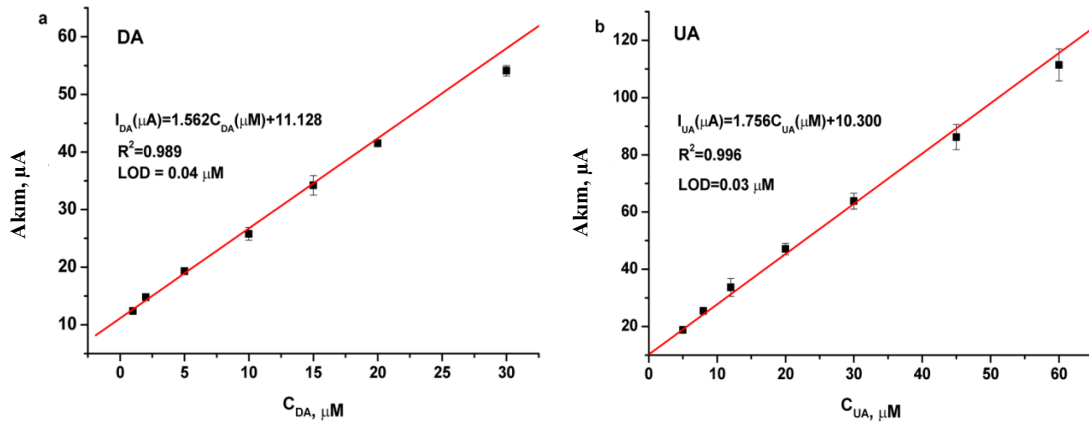


Şekil 5.7. (a) p[GO-PDMA] elektrot üzerinde çeşitli tarama hızlarında 0,1 mM DA'nin doğrusal taramalı voltamogramı (b) DA için $I_p-v^{1/2}$ grafiği, (c) 0,1 mM UA'nin (pH:7 PBS tamponu içinde) doğrusal taramalı voltamogramları (TH: 10, 30, 70, 100, 180, 250 mV/s) ve (d) UA için $I_p-v^{1/2}$ grafiği.

Şekil 5.7'den anlaşılabacağı üzere DA ve UA'nın GC/p[GO-PDMA] elektrot yüzeyindeki pik akımı değişimleri tarama hızının karekökü değerleri ile doğrusal değiştiği için bu elektrot DA ve UA için kantitatif tayinlerde kullanılabilir sonucuna varılmıştır. Kalibrasyon voltamogramı Şekil 5.8'de, DA ve UA için kalibrasyon eğrileri ise Şekil 5.9'da verilmiştir.



Şekil 5.8. 0,1 M PBS (pH=7) ortamında 300 μM AA varlığında GC/p[GO-PDMA] elektrot üzerinde 1, 2, 5, 10, 15, 20, 30 μM 'lık DA ve 5, 8, 12, 20, 30, 45, 60 μM 'lık UA için diferansiyel pulse voltamogramları.



Şekil 5.9. 300 μM AA varlığında (a) 1-30 μM konstrasyon aralığındaki DA'nin ve (b) 5-60 μM konsantrasyon aralığındaki UA'in GC/p[GO-PDMA] yüzeyindeki DPV voltamogramından elde edilen kalibrasyon grafikleri.

Şekil 5.9'dan anlaşılacağı üzere DA için kalibrasyon grafiği $I_{\text{DA}}(\mu\text{A}) = 1,562C_{\text{DA}}(\mu\text{M}) + 11.128$ ($R^2 = 0,989$) ve alt tayin sınırı 0.04 μM 'dır ($S/N=3$). UA için kalibrasyon grafiği ise $I_{\text{UA}}(\mu\text{A}) = 1,756C_{\text{UA}}(\mu\text{M}) + 10.300$ ($R^2 = 0,996$) ve alt tayin sınırı 0.03 μM 'dır ($S/N=3$). Literatürde DA ve UA için çeşitli voltametrik nanosensörler geliştirilmiş olup bazılarının verileri Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Literatürde voltametrik olarak DA ve UA tayinin için geliştirilen bazı yöntemlerin performanslarının karşılaştırılması.

Elektrot adı	Kalibrasyon aralığı (μM)		Alt Tayin sınırı (μM)		Referans
	DA	UA	DA	UA	
MWCNT/CCE	0,5–100,0	0,55–90,0	0,31	0,42	(Habibi ve Pournaghi-Azar, 2010)
SPGNE	0,5–2000	0,8–2500	0,12	0,20	(Ping vd., 2012)
HNCMS/GCE	3–75	5–30	0,02	0,04	(Xiao vd., 2011)
Ni/C/GCE	1 – 55	5 – 80	0,05	0,1	(He vd., 2016)
CILE	2,0–1500	2,0–2200	1,0	1,0	(Safavi vd., 2006)
e-FGPE	0,5–35	0,5–35	0,01	0,02	(Cai vd., 2014)
SGONR-modifiye GCE	0,1–8,5	0,1–8,5	0,098	0,024	(Sun vd., 2015)
GC/p[GO-PDMA]	1-30	5-60	0,04	0,03	Bu çalışmada

Çizelge 5.1’den anlaşılacağı üzere geliştirilen yöntemle, hazırlanan elektrot üzerinde DA ve UA için literatür değerleri fena değildir. Geliştirilen yöntemin DA ve UA üzerinde gün içi ve günler arası (7 gün) kesinlik ve doğruluk sonuçları Çizelge 5.2’de verilmiştir. Mevcut verilere göre, gün içi ve günler arası kesinlik değerleri %0,30 ile %1,39 arasında değişmektedir. Doğruluk değerleri ise ≥ -0.80 ve ≤ 1.40 şeklindedir.

Çizelge 5.2. DA ve UA için kesinlik ve doğruluk sonuçları (N=5).

Bulunan Değer, RSD% ve Doğruluk%			Eklenen (DA ve UA)	
			5 μM	20 μM
Güniçi	Bulunan Değer	DA	4,98 $\pm$ 0,03	19,95 $\pm$ 0,06
		AA	5,07 $\pm$ 0,03	20,08 $\pm$ 0,07
	RSD %	DA	0,60	0,30
		AA	0,59	0,35
	Doğruluk %	DA	-0,40	-0,25
		AA	1,40	0,40
Günler arası	Bulunan Değer	DA	5,05 $\pm$ 0,07	20,11 $\pm$ 0,08
		AA	4,96 $\pm$ 0,05	20,06 $\pm$ 0,06
	RSD %	DA	1,39	0,40
		AA	1,01	0,30
	Doğruluk %	DA	1,00	0,55
		AA	-0,80	0,30

Geliştirilen yöntem ticari insan serumu numulerinde denenmiştir. Çizelge 5.3’de standart eklenerek DA ve UA için geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. Mevcut standart değerleri ile elde edilen geri kazanımlar DA için % 98,7 ile %102,6 arasında değişmektedir. UA için ise %97,6 ile %104,0 arasındadır. Geri kazanım değerleri oldukça iyidir.

Çizelge 5.3. DA ve UA ilave edilen ticari insan serumu örneklerinin analitik geri kazanım değerleri (N=5).

İnsan Serum Örneği	Eklenen (μM)		DPV tayini (μM)		Geri Kazanım (%)	
	DA	UA	DA	UA	DA	UA
I	5,00	5,00	5,13	5,20	102,6	104,0
	10,00	10,00	9,87	10,22	98,7	102,2
II	5,00	5,00	5,07	5,12	101,4	102,4
	10,00	10,00	10,18	9,76	101,8	97,6

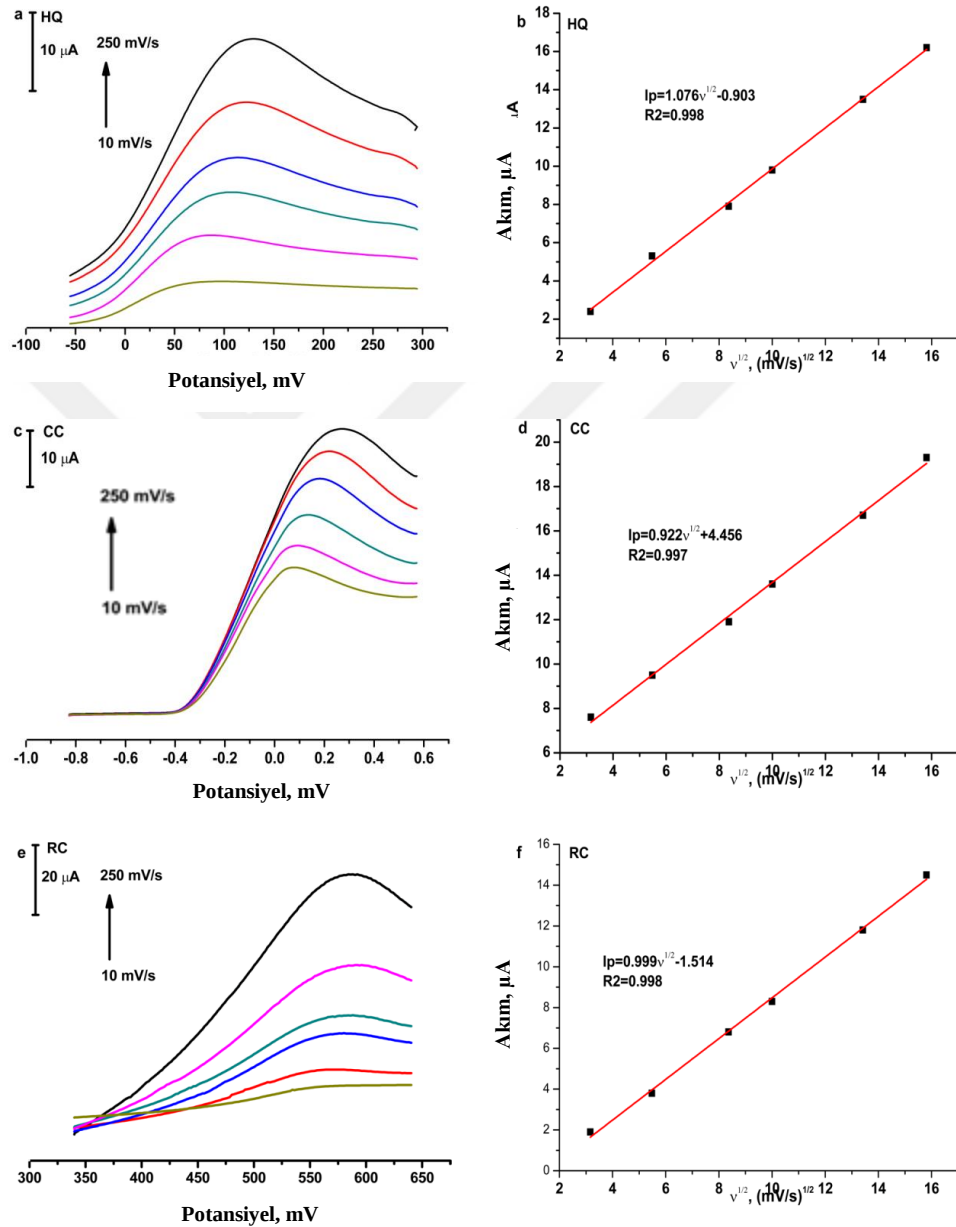
Bazı iyon ve moleküllerin girişim etkilerinin tayin yöntemine etkisi Çizelge 5.4’de verilmiştir. Çizelgeden anlaşılabacağı üzere, mevcut grupların etkisinin önemsiz olduğu anlaşılmıştır.

Çizelge 5.4. Bazı iyon ve moleküllerin DA ve UA analizine girişim etkileri.

İyon/molekül	Konsantrasyon, mM	Pik akımı Değişimi (%)	
		DA	UA
Li^+	1,0	+0,5	-0,2
Na^+	1,0	+0,5	+0,6
Ca^{2+}	1,0	+1,4	+2,1
Mn^{2+}	1,0	-1,9	-1,2
Fe^{2+}	0,1	-2,7	-2,2
Cu^{2+}	0,01	-2,1	-1,2
Ni^{2+}	0,01	-2,0	-1,3
NO_2^-	0,001	-2,4	-2,7
Kuarsetin	0,001	-1,7	-1,5
Rezorsinol	0,001	-2,1	-3,8

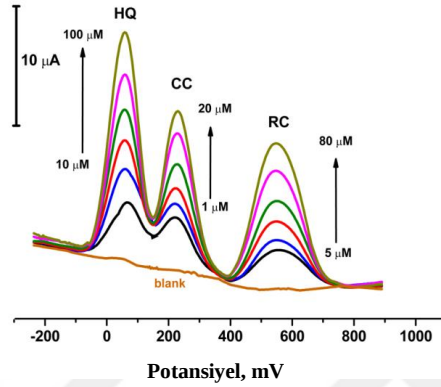
5.3. GC/p[GO-PDMA] Elektrot İle HQ, CC ve RC Tayini

p[GO-PDMA] elektrot üzerinde HQ, CC ve RC'in doğrusal taramalı voltametri sonuçları Şekil 5.10'da verilmiştir.

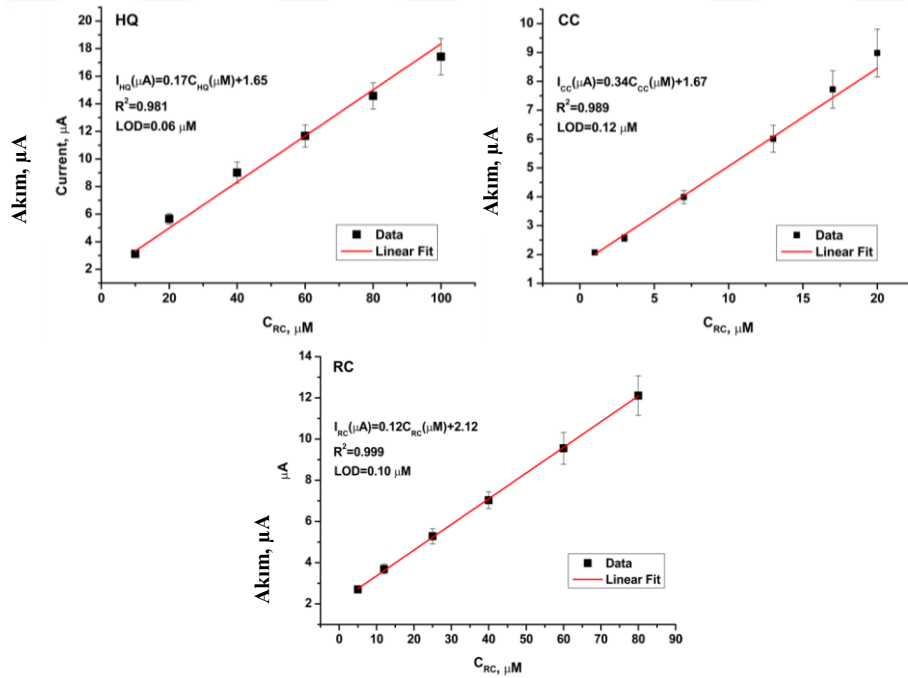


Şekil 5.10. G/p[GO-PDMA] elektrot üzerinde çeşitli tarama hızlarında (a) 0,1 mM HQ'nin doğrusal taramalı voltamogramı (b) HQ için $I_p-v^{1/2}$ grafiği, (c) 0,1 mM RC'in (pH:7 PBS tamponu içinde) doğrusal taramalı voltamogramları (TH: 10, 30, 70, 100, 180, 250 mV/s) ve (d) RC için $I_p-v^{1/2}$ grafiği, (e) 0,1 mM RC'nin doğrusal taramalı voltamogramı (f) RC için $I_p-v^{1/2}$ grafiği.

Şekil 5.10'da görüldüğü gibi HQ, CC ve RC'nin GC/p[GO-PDMA] elektrot yüzeyindeki pik akımı değişimleri tarama hızının karekökü değerleri ile doğrusal değiştiği için bu elektrot, HQ, CC ve RC için kantitatif tayinlerde kullanılabilir olduğu sonucuna varılmıştır. HQ, RC ve CC'nin çeşitli konsantrasyon aralıklarındaki kalibrasyon voltamogramları Şekil 5.11'de verilmiştir. Şekil 5.12'de ise kalibrasyon eğrileri verilmiştir.



Şekil 5.11. 0,1 M PBS (pH=7) ortamında GC/p[GO-PDMA] elektrot üzerinde 10-100 µM HQ, 1-20 µM CC ve 5-80 µM RC için diferansiyel puls voltamogramları.



Şekil 5.12. 0,1 M PBS (pH=7) ortamında GC/p[GO-PDMA] elektrot üzerinde 10-100 µM HQ, 1-20 µM CC ve 5-80 µM RC için elde edilen kalibrasyon grafikleri.

Şekil 5.12’de görüldüğü gibi HQ için kalibrasyon eşitliği $I_{HQ}(\mu A)=0,17C_{HQ}(\mu M)+1,65$ ($R^2=0,981$) alt tayin sınırı $0,06 \mu M$ ’dır ($S/N=3$). CC için kalibrasyon eşitliği $I_{CC}(\mu A)=0,34C_{CC}(\mu M)+1,67$ ($R^2=0,989$) ve alt tayin sınırı $0,12 \mu M$ ’dır ($S/N=3$). RC için kalibrasyon eşitliği ise $I_{RC}(\mu A)=0,12C_{RC}(\mu M)+2,12$ ($R^2=0,999$) ve alt tayin sınırı $0,10 \mu M$ ’dır ($S/N=3$). Literatürde bu moleküller için çeşitli voltametrik nanosensörler geliştirilmiş olup bazılarının verileri Çizelge 5.5’de verilmiştir.

Çizelge 5.5. Literatürde voltametrik olarak HQ, CC ve RC tayinin için geliştirilen bazı yöntemlerin performanslarının karşılaştırılması.

Elektrot adı	Kalibrasyon aralığı (μM)			Alt Tayin sınırı (μM)			Referans
	HQ	CC	RC	HQ	CC	RC	
MWCNT/GCE	2–100	2–100	5–80	0,6	0,6	1,0	(Meng vd., 2015)
Termal RGO	1–500	1–500	—	0,75	0,8	—	(Li vd., 2012)
ERGO	6–200	1–200	—	0,2	0,1	—	(Chen vd., 2011)
Nitrojen-doplu CNT	10–1000	20–1000	—	1,2	2,71	—	(Amiri vd., 2012)
RGO-MWCNT/GC	8–391	5,5–5400	—	2,6	1,8	—	(Hu vd., 2012)
Grafen-CS/GC	1–300	2–400	1–550	0,75	0,75	0,75	(Yin vd., 2011)
Gözenekli RGO	5–90	5–120	5–90	0,08	0,18	2,62	(Zhang vd., 2015)
GC/p[GO-PDMA]	10-100	1-20	5-80	0,06	0,12	0,10	Bu çalışmada

Çizelge 5.5’den anlaşılacağı üzere geliştirilen yöntemle, hazırlanan elektrot üzerinde HQ, CC ve RC için bulunan sonuçlar, literatür değerlerine göre çok iyidir. Geliştirilen yöntemin HQ, CC ve RC üzerinde gün içi ve günler arası (7 gün) kesinlik ve doğruluk sonuçları Çizelge 5.6’de verilmiştir. Çizelgeye göre, gün içi ve günler arası kesinlik değerleri %0,50 ile %3,03 arasında değişmektedir. Doğruluk değerleri ise $\geq -2,0$ ve $\leq 2,0$ şeklindedir. GC/p[GO-PDMA] malzemesi kullanılarak yapılan HQ, CC ve RC tayinlerinde elde edilen sonuçların kesinlik ve doğruluk değerleri oldukça iyidir. Bazı iyon ve moleküllerin girişim etkilerinin tayin yöntemine etkisi Çizelge 5.8’de verilmiştir. Çizelgeden anlaşılacağı üzere, mevcut iyon ve molekül grupların etkisinin kayda değer olmadığı anlaşılmıştır. Böylelikle bu düşük girişim etkisi sayesinde gerçek numune analizlerinde de etkili bir elektrokimyasal sensör olarak kullanılabileceği görülmüştür.

Çizelge 5.6. HQ, CC ve RC için kesinlik ve doğruluk sonuçları (N=5).

Bulunan Değer, RSD% ve Doğruluk%			Eklenen (DA ve UA)	
			10 µM	20 µM
Günlü	Bulunan Değer	HQ	10,2±0,1	20,3±0,2
		CC	10,0±0,2	19,9±0,1
		RC	10,1±0,1	19,8±0,2
	RSD %	HQ	0,98	0,99
		CC	2,00	0,50
		RC	0,99	1,01
	Doğruluk %	HQ	2,00	1,50
		CC	0	-0,50
		RC	1,00	-1,00
Günler Arası	Bulunan Değer	HQ	9,9±0,3	19,7±0,1
		CC	9,8±0,1	20,3±0,2
		RC	10,2±0,2	20,0±0,1
	RSD %	HQ	3,03	0,50
		CC	1,02	0,98
		RC	1,96	0,50
	Doğruluk %	HQ	-1,00	-1,50
		CC	-2,00	1,50
		RC	2,00	0

Çizelge 5.7. HQ, CC ve RC ilave edilen şebeke suyu örneklerinin analitik geri kazanım değerleri (N=5).

Şebeke Suyu	Eklenen (µM)			DPV ile tayin edilen (µM)			Geri Kazanım (%)		
	HQ	CC	RC	HQ	CC	RC	HQ	CC	RC
I	10,2	10,7	10,3	10,7	10,5	9,8	104,9	98,13	95,15
	16,2	16,0	16,8	16,4	15,9	16,8	101,23	99,38	100,0
II	10,2	10,7	10,3	10,0	10,5	10,2	98,04	98,13	99,03
	16,2	16,0	16,8	15,9	16,2	16,3	98,15	101,25	97,03

Bazı iyon ve moleküllerin girişim etkilerinin tayin yöntemine etkisi Çizelge 5.8’de verilmiştir. Çizelgeden anlaşılabacağı üzere, mevcut grupların etkisinin önemsiz olduğu anlaşılmıştır.

İki farklı şebeke suyu örneğindeki geri kazanım değerleri HQ, CC ve RC için %95,15 ile % 104,9 arasında değişmektedir. Gerçek numune için oldukça iyi bir sonuç bulunmuştur.

Çizelge 5.8. Bazı iyon ve moleküllerin HQ, CC ve RC analizine girişim etkileri.

İyon/Molekül	Konsantrasyon, mM	Pik akımı Değişimi (%)		
		HQ	CC	RC
Li ⁺	1,0	+0,3	+1,4	+0,4
Na ⁺	1,0	+0,3	+0,6	+1,2
Mg ²⁺	1,0	-2,1	-1,7	-2,1
Fe ²⁺	0,1	-3,4	-1,8	-0,9
Cu ²⁺	0,01	-3,9	+2,0	+1,8
Ni ²⁺	0,01	-2,3	-3,6	-2,4
NO ₂ ⁻	0,001	-3,1	-1,3	-1,7
Kuarsetin	0,001	-1,1	-0,9	-2,1
AA	0,003	-2,6	-3,8	-2,4
Triptofan	0,001	-3,7	-2,2	+1,3

5.4. Sonuç

Bu çalışmada yeni bir karbon/polimer nanokompozit bir malzeme hazırlanmış olup, bu malzeme çeşitli tekniklerle karakterize edildikten sonra camı karbon elektrot üzerine damlatma yöntemiyle uygulanmış ve çeşitli biyomoleküllerin ve dihidroksibenzen izomerlerinin eşzamanlı tayinlerinde denenmiştir. Sonuç olarak;

Çalışmada, basit yöntemlerle hazırlanan, düşük maliyetli, dayanıklı ve güvenilir sonuçlar veren bir polimer nanokompozit (PNC) malzeme sentezlenmiştir. Modifiye edilmiş Hummers yöntemi ile elde edilen GO aktifleştirilerek çözeltide karıştırma gibi kolay, uygun ve hızlı bir teknikle PDMA maddesiyle polimerleşerek p[GO-PDMA] olarak adlandırılan PNC malzeme elde edilmiştir.

PNC malzeme, elektrokimyasal karakterizasyonun yanı sıra IR, XPS, SEM teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

Bu malzeme damlatma ve kurutma yöntemi gibi yine çok kolay bir yöntemle elektrot yüzeyine kaplanmış ve kararlı bir malzeme olduğu görülmüştür. Yani elektro analizlerde kullanılan çözeltilerde dağılmayıp GC elektrot yüzeyinden ayrılmaması bu malzemeyi elektrokimyasal sensör uygulamalarında daha uygun ve ilgi çekici bir malzeme olarak öne çıkarmıştır. CV deneylerinde, yalın GC ve GO kaplanmış GC (GC/GO) elektrotlara oranla GC/p[GO-PDMA] elektrot, redoks probu elektrokatalizlemiştir. Yani redoks probun elektron aktarımı hızlanmıştır.

Değişik hacimlerde damlatılıp kurutulan elektrotlar üzerinde elektrokimyasal performans optimizasyonu için yapılan testlerde 10 µL PNC (100 mg p[GO/PDMA] / 10 mL MeCN) damlatılıp IR lambasında kurutulan GC elektrotun en iyi elektrokimyasal performansı sergilediği ortaya çıkmıştır. Böylelikle en iyi performansın elde edilmesinin yanında fazla malzeme kullanımından da kaçınılıp elektrot üretim maliyeti daha da ekonomikleşmiştir.

GC/p[GO-PDMA] elektrotun açık hava ortamındaki kararlılığı kuru bir ortamda bekletildikten sonra potasyum ferrisiyanür/potasyum ferrosiyanür redoks probu ile alınan CV ölçümleri ile belirlenmiştir. Elektrotun en az 14 gün kararlı olduğu saptanmıştır.

Yapılan EIS ölçümlerinden elde edilen Nyquist eğrileri fit edildikten sonra Warburg etkili CPE elektriksel devresine eşdeğer olarak modellenmiştir. Redoks probun yük aktarım direnci en düşük olarak GC/p[GO-PDMA] elektrot ile elde edilmiştir. Bu sonuç CV ölçümleri ile uyumlu olup GC/p[GO-PDMA] elektrotun redoks probun elektron aktarımını katalizlediği anlaşılmıştır.

GC/p[GO-PDMA] elektrot ile iki farklı molekül grubu üzerinde analitik uygulama çalışılmıştır. Her iki molekül grubunun da difüzyon kontrollü olarak DPV ile tayin edilebileceği anlaşılmıştır. İlk uygulamada, AA varlığında DA ve UA tayin yöntemi geliştirilmiştir. DA için elde edilen kalibrasyon eşitliği 1-30 µM aralığında $I_{DA}(\mu A) = 1,562C_{DA}(\mu M) + 11.128$ ($R^2 = 0,989$) ve alt tayin sınırı 0.04 µM'dır (S/N=3). UA için kalibrasyon eşitliği ise 1-30 µM aralığında $I_{UA}(\mu A) = 1,756C_{UA}(\mu M) + 10.300$ ($R^2 = 0,996$) ve alt tayin sınırı 0.03 µM'dır (S/N=3). Literatürden bakıldığında bu moleküllerin tayini için iyi bir yöntem geliştirildiği anlaşılmıştır. İdrar örneklerinde standart ekleme yöntemi ile yapılan ölçümlerde geri kazanım değerleri oldukça iyi çıkmıştır. Yöntemin, çeşitli moleküllere karşı girişim etkisi araştırılmıştır. 1.0 mM Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mn^{2+} , 0,1 M Fe^{2+} , 0,01 M Cu^{2+} ve Ni^{2+} ile 0,001 M NO_2^- 'nin DA ve UA tayinine girişim etkisinin kayda değer olmadığı anlaşılmıştır.

Mevcut verilere göre, gün içi ve günler arası kesinlik değerleri DA ve UA için %0,30 ile %1,39 arasında değişmektedir. Doğruluk değerleri ise $\geq -0,80$ ve $\leq 1,40$ şeklindedir.

Mevcut standart ekleme değerleri ile insan serum örneklerinde elde edilen geri kazanımlar DA için % 98,7 ile %102,6 arasında değişmektedir. UA için ise %97,6 ile %104,0 arasındadır. Geri kazanım değerleri oldukça iyidir.

Mevcut elektrot, HQ, CC ve RC (dihidroksibenzen izomerlerinin)'nin tayini için bir yöntem geliştirmede de kullanılmıştır. Geliştirilen yöntemde HQ için kalibrasyon eşitliği $I_{HQ}(\mu A) = 0,17C_{HQ}(\mu M) + 1,65$ ($R^2 = 0,981$) alt tayin sınırı $0,06 \mu M$ 'dır ($S/N=3$), CC için kalibrasyon eşitliği $I_{CC}(\mu A) = 0,34C_{CC}(\mu M) + 1,67$ ($R^2 = 0,989$) ve alt tayin sınırı $0,12 \mu M$ 'dır ($S/N=3$) ve RC için kalibrasyon eşitliği ise $I_{RC}(\mu A) = 0,12C_{RC}(\mu M) + 2,12$ ($R^2 = 0,999$) ve alt tayin sınırı $0,10 \mu M$ 'dır ($S/N=3$). HQ, CC ve RC için konsantrasyon aralıkları sırasıyla $10-100 \mu M$, $1-20 \mu M$ ve $5-80 \mu M$ 'dır. HQ, CC ve RC için elde edilen sonuçlar verilen literatür değerlerine göre oldukça iyidir. Geliştirilen yöntemin HQ, CC ve RC üzerinde gün içi ve günler arası (7 gün) kesinlik ve doğruluk sonuçları da ihmal edilebilecek seviyededir. Gün içi ve günler arası kesinlik değerleri %0,50 ile %3,03 arasında, doğruluk değerleri ise $\geq -2,0$ ve $\leq 2,0$ şeklindedir. Bazı iyon ve moleküllerin girişim etkisi için $1,0 \text{ mM Li}^+$, Na^+ ve Mn^{2+} , $0,1 \text{ M Fe}^{2+}$, $0,01 \text{ M Cu}^{2+}$ ve Ni^{2+} , $0,001 \text{ M NO}_2^-$ kuarsetin ve triptofan ile $0,003 \text{ mM AA}$ kullanılmıştır. Mevcut grupların analizi engelleyecek bir girişiminin olmadığı sonucu elde edilmiştir. Yapılan şebeke suyu analizlerinde geri kazanım değerlerinin oldukça iyi olduğu görülmüştür.

Çalışmamızda kullanılan polimer/karbon nanokompozit malzemenin iyi bir elektroaktif malzeme olarak kullanılabileceği elektro analizler sonucunda ortaya çıkmıştır. Bu malzemenin başka moleküllerin tayininde de kullanılabileceği ve ileriki sensör çalışmalarda da faydalanılmasının uygun olacağı ortaya çıkmıştır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Abdelwahab, A. A., Y.-B. Shim (2015), Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, uric acid and folic acid based on activated graphene/MWCNT nanocomposite loaded Au nanoclusters, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 221, s.659-665.

Adhikari, P. D., Y. H. Ko, D. Jung, C. Y. Park (2015), Single-wall carbon nanotube hybridized graphene films: self assembly and electrical properties, *New Carbon Materials*, 30(4), s.342-348.

Amiri, M., S. Ghaffari, A. Bezaatpour, F. Marken (2012), Carbon nanoparticle–chitosan composite electrode with anion, cation, and neutral binding sites: Dihydroxybenzene selectivity, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 162(1), s.194-200.

Aoki, H., M. S. Dresselhaus (2013), *Physics of Graphene*, Springer International Publishing.

Avouris, P., C. Dimitrakopoulos (2012), Graphene: synthesis and applications, *Materials Today*, 15(3), s.86-97.

Bahadır, E. B., M. K. Sezgintürk (2016), Applications of graphene in electrochemical sensing and biosensing, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 76, s.1-14.

Balandin, A. A., S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C. N. Lau (2008), Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene, *Nano Letters*, 8(3), s.902-907.

Banks, C. E., R. G. Compton (2006), New electrodes for old: from carbon nanotubes to edge plane pyrolytic graphite, *Analyst*, 131(1), s.15-21.

Barsan, M. M., M. E. Ghica, C. M. Brett (2015), Electrochemical sensors and biosensors based on redox polymer/carbon nanotube modified electrodes: a review, *Anal Chim Acta*, 881, s.1-23.

Bhakta, A. K., R. J. Mascarenhas, O. J. D'Souza, A. K. Satpati, S. Detriche, Z. Mekhalif, J. Dalhalla (2015), Iron nanoparticles decorated multi-wall carbon nanotubes modified carbon paste electrode as an electrochemical sensor for the simultaneous determination of uric acid in the presence of ascorbic acid, dopamine and L-tyrosine, *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 57, s.328-337.

Blake, P., P. D. Brimicombe, R. R. Nair, T. J. Booth, D. Jiang, F. Schedin, L. A. Ponomarenko, S. V. Morozov, H. F. Gleeson, E. W. Hill, A. K. Geim, K. S. Novoselov (2008), Graphene-Based Liquid Crystal Device, *Nano Letters*, 8(6), s.1704-1708.

Blodgett, K. B. (1939), Use of Interference to Extinguish Reflection of Light from Glass, *Physical Review*, 55(4), s.391-404.

Boehm, H. P., A. Clauss, G. O. Fischer, U. Hofmann (1962), Das Adsorptionsverhalten sehr dünner Kohlenstoff-Folien, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 316(3-4), s.119-127.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Boehm, H. P., W. Scholz (1965), Der „Verpuffungspunkt“ des Graphitoxids, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 335(1-2), s.74-79.

Bolotin, K. I., K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H. L. Stormer (2008), Ultrahigh electron mobility in suspended graphene, Solid State Communications, 146(9-10), s.351-355.

Bonaccorso, F., Z. Sun, T. Hasan, A. C. Ferrari (2010), Graphene photonics and optoelectronics, Nat Photon, 4(9), s.611-622.

Brandão, L., M. Boaventura, C. Passeira, D. M. Gattia, R. Marazzi, M. V. Antisari, A. Mendes (2011), An electrochemical impedance spectroscopy study of polymer electrolyte membrane fuel cells electrocatalyst single wall carbon nanohorns-supported, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 11(10), s.9016-9024.

Brodie, B. C. (1859), On the Atomic Weight of Graphite, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 149, s.249-259.

Burroughes, J. H., D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes (1990), Light-emitting diodes based on conjugated polymers, Nature, 347(6293), s.539-541.

Cai, W., T. Lai, H. Du, J. Ye (2014), Electrochemical determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid based on an exfoliated graphite paper electrode: A high performance flexible sensor, Sensors and Actuators B: Chemical, 193, s.492-500.

Carter, L. W., J. G. Hendricks, D. S. Bolley (1950). Elastomer reinforced with a modified clay, Google Patents.

Chang, H.-W., Y.-C. Tsai, C.-W. Cheng, C.-Y. Lin, P.-H. Wu (2012), Reduction of graphene oxide in aqueous solution by femtosecond laser and its effect on electroanalysis, Electrochemistry Communications, 23, s.37-40.

Chen, J., L. Chen, Z. Zhang, J. Li, L. Wang, W. Jiang (2012), Graphene layers produced from carbon nanotubes by friction, Carbon, 50(5), s.1934-1941.

Chen, L., Y. Tang, K. Wang, C. Liu, S. Luo (2011), Direct electrodeposition of reduced graphene oxide on glassy carbon electrode and its electrochemical application, Electrochemistry Communications, 13(2), s.133-137.

Cho, Y. R., J. H. Lee, Y. H. Song, S. Y. Kang, C. S. Hwang, M.-Y. Jung, D. H. Kim, S. K. Lee, H.-S. Uhm, K. I. Cho (2001), Photolithography-based carbon nanotubes patterning for field emission displays, Materials Science and Engineering: B, 79(2), s.128-132.

Choukairi, M., D. Bouchta, L. Bounab, M. Ben atyah, R. Elkhamlichi, F. Chaouket, I. Raissouni, I. N. Rodriguez (2015), Electrochemical detection of uric acid and ascorbic acid: Application in serum, Journal of Electroanalytical Chemistry, 758, s.117-124.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Cui, Y., S. I. Kundalwal, S. Kumar (2016), Gas barrier performance of graphene/polymer nanocomposites, *Carbon*, 98, s.313-333.

Dawlaty, J. M., S. Shivaraman, J. Strait, P. George, M. Chandrashekhar, F. Rana, M. G. Spencer, D. Veksler, Y. Chen (2008), Measurement of the optical absorption spectra of epitaxial graphene from terahertz to visible, *Applied Physics Letters*, 93(13), s.131905.

Dean, J. J., H. M. Van Driel (2009), Second harmonic generation from graphene and graphitic films, *Applied Physics Letters*, 95(26), s.261910.

Deng, J., M. Liu, F. Lin, Y. Zhang, Y. Liu, S. Yao (2013), Self-assembled oligo(phenylene ethynylene)s/graphene nanocomposite with improved electrochemical performances for dopamine determination, *Anal Chim Acta*, 767, s.59-65.

Dervisevic, M., E. Cevik, Z. Durmus, M. Senel (2016), Electrochemical sensing platforms based on the different carbon derivative incorporated interface, *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 58, s.790-798.

Dimiev, A. M., L. B. Alemany, J. M. Tour (2013), Graphene Oxide. Origin of Acidity, Its Instability in Water, and a New Dynamic Structural Model, *ACS Nano*, 7(1), s.576-588.

Dimitrijevic, T., P. Vulic, D. Manojlovic, A. S. Nikolic, D. M. Stankovic (2016), Amperometric ascorbic acid sensor based on doped ferrites nanoparticles modified glassy carbon paste electrode, *Anal Biochem*, 504, s.20-26.

Ding, Y. P., W. L. Liu, Q.-S. Wu, X. G. Wang (2005), Direct simultaneous determination of dihydroxybenzene isomers at C-nanotube-modified electrodes by derivative voltammetry, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 575(2), s.275-280.

Dresselhaus, M. S., G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio (2005), Raman spectroscopy of carbon nanotubes, *Physics Reports*, 409(2), s.47-99.

Dreyer, D. R., S. Park, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff (2010), The chemistry of graphene oxide, *Chemical Society Reviews*, 39(1), s.228-240.

Du, H., J. Ye, J. Zhang, X. Huang, C. Yu (2011), A voltammetric sensor based on graphene-modified electrode for simultaneous determination of catechol and hydroquinone, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 650(2), s.209-213.

Eklund, P. C., J. M. Holden, R. A. Jishi (1995), Nanotubes Vibrational modes of carbon nanotubes; Spectroscopy and theory, *Carbon*, 33(7), s.959-972.

Ensafi, A. A., M. Taei, T. Khayamian (2009), A differential pulse voltammetric method for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, and uric acid using poly (3-(5-chloro-2-hydroxyphenylazo)-4,5-dihydroxynaphthalene-2,7-disulfonic acid) film modified glassy carbon electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 633(1), s.212-220.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Ensafi, A. A., M. Taei, T. Khayamian, A. Arabzadeh (2010), Highly selective determination of ascorbic acid, dopamine, and uric acid by differential pulse voltammetry using poly(sulfonazo III) modified glassy carbon electrode, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 147(1), s.213-221.

Fang, M., K. Wang, H. Lu, Y. Yang, S. Nutt (2009), Covalent polymer functionalization of graphene nanosheets and mechanical properties of composites, *Journal of Materials Chemistry*, 19(38), s.7098-7105.

Feng, X. L., R. He, P. Yang, M. L. Roukes (2007), Very High Frequency Silicon Nanowire Electromechanical Resonators, *Nano Letters*, 7(7), s.1953-1959.

Ferrari, A. C., J. Robertson (2001), Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon, *Physical Review B*, 64(7), s.075414.

Ferreira, M., L. Dinelli, amp, x, R. s, K. Wohnrath, A. A. Batista, O. N. Oliveira Jr (2004), Langmuir–Blodgett films from polyaniline/ruthenium complexes as modified electrodes for detection of dopamine, *Thin Solid Films*, 446(2), s.301-306.

Forbeaux, I., J. M. Themlin, J. M. Debever (1998), Heteroepitaxial graphite on $\text{SiC}(0001)$: Interface formation through conduction-band electronic structure, *Physical Review B*, 58(24), s.16396-16406.

Gadipelli, S., Z. X. Guo (2015), Graphene-based materials: Synthesis and gas sorption, storage and separation, *Progress in Materials Science*, 69, s.1-60.

Gao, W., L. B. Alemany, L. Ci, P. M. Ajayan (2009), New insights into the structure and reduction of graphite oxide, *Nat Chem*, 1(5), s.403-408.

Ghanbari, K., N. Hajheidari (2015), ZnO-CuxO/polypyrrole nanocomposite modified electrode for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, and uric acid, *Anal Biochem*, 473, s.53-62.

Ghoreishi, S. M., M. Behpour, M. Mortazavi, A. Khoobi (2016), Fabrication of a graphene oxide nano-sheet modified electrode for determination of dopamine in the presence of tyrosine: A multivariate optimization strategy, *Journal of Molecular Liquids*, 215, s.31-38.

Ghosh, S., I. Calizo, D. Teweldebrhan, E. P. Pokatilov, D. L. Nika, A. A. Balandin, W. Bao, F. Miao, C. N. Lau (2008), Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits, *Applied Physics Letters*, 92(15), s.151911.

Green, A. A., M. C. Hersam (2009), Solution Phase Production of Graphene with Controlled Thickness via Density Differentiation, *Nano Letters*, 9(12), s.4031-4036.

Green, M. A., K. Emery, K. Bücher, D. L. King, S. Igari (1999), Solar cell efficiency tables (version 14), *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 7(4), s.321-326.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Guo, Q., J. Huang, P. Chen, Y. Liu, H. Hou, T. You (2012), Simultaneous determination of catechol and hydroquinone using electrospun carbon nanofibers modified electrode, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 163(1), s.179-185.

Gurunathan, S., J. W. Han, V. Eppakayala, J.-H. Kim (2013), Microbial reduction of graphene oxide by *Escherichia coli*: A green chemistry approach, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 102, s.772-777.

Habibi, B., M. H. Pournaghi-Azar (2010), Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid by use of a MWCNT modified carbon-ceramic electrode and differential pulse voltammetry, *Electrochimica Acta*, 55(19), s.5492-5498.

Häffner, M., A. Haug, R. T. Weitz, M. Fleischer, M. Burghard, H. Peisert, T. Chassé, D. P. Kern (2008), E-beam lithography of catalyst patterns for carbon nanotube growth on insulating substrates, *Microelectronic Engineering*, 85(5-6), s.768-773.

Hamberg, I., C. G. Granqvist (1986), Evaporated Sn-doped In₂O₃ films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows, *Journal of Applied Physics*, 60(11), s.R123-R160.

Han, H. S., H. Seol, D. H. Kang, M. S. Ahmed, J.-M. You, S. Jeon (2014), Electrochemical oxidation and determination of dopamine in the presence of AA using ferulic acid functionalized electrochemically reduced graphene, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 204, s.289-296.

He, W., Y. Ding, W. Zhang, L. Ji, X. Zhang, F. Yang (2016), A highly sensitive sensor for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid based on ultra-small Ni nanoparticles, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 775, s.205-211.

Heinze, J. (1984), *Cyclic Voltammetry—“Electrochemical Spectroscopy”*. *New Analytical Methods* (25), *Angewandte Chemie International Edition in English*, 23(11), s.831-847.

Heyrovský, M. (2012), Ninety Years of Polarography, *The Chemical Record*, 12(1), s.14-16.

Holze, R. (2002), Book Review: *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications* (2nd Edition). By Allen J. Bard and Larry R. Faulkner, *Angewandte Chemie International Edition*, 41(4), s.655-657.

Hontoria-Lucas, C., A. J. López-Peinado, J. d. D. López-González, M. L. Rojas-Cervantes, R. M. Martín-Aranda (1995), Study of oxygen-containing groups in a series of graphite oxides: Physical and chemical characterization, *Carbon*, 33(11), s.1585-1592.

Hu, F., S. Chen, C. Wang, R. Yuan, D. Yuan, C. Wang (2012), Study on the application of reduced graphene oxide and multiwall carbon nanotubes hybrid materials for simultaneous determination of catechol, hydroquinone, p-cresol and nitrite, *Analytica Chimica Acta*, 724, s.40-46.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Hu, H., Y. Song, M. Feng, H. Zhan (2016), Carbon nanomaterials for simultaneous determination of dopamine and uric acid in the presence of ascorbic acid: from one-dimensional to the quasi one-dimensional, *Electrochimica Acta*, 190, s.40-48.

Huang, J., Y. Liu, H. Hou, T. You (2008), Simultaneous electrochemical determination of dopamine, uric acid and ascorbic acid using palladium nanoparticle-loaded carbon nanofibers modified electrode, *Biosens Bioelectron*, 24(4), s.632-637.

Hummers, W. S., R. E. Offeman (1958), Preparation of Graphitic Oxide, *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), s.1339-1339.

Iijima, S. (1991), Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 354(6348), s.56-58.

Izquierdo, J., C. Kranz (2016), Electrochemical techniques for investigating redox active macromolecules, *European Polymer Journal*.

Jiao, L., L. Zhang, X. Wang, G. Diankov, H. Dai (2009), Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes, *Nature*, 458(7240), s.877-880.

Khudaish, E. A., F. Al-Nofli, J. A. Rather, M. Al-Hinaai, K. Laxman, H. H. Kyaw, S. Al-Harthy (2016), Sensitive and selective dopamine sensor based on novel conjugated polymer decorated with gold nanoparticles, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 761, s.80-88.

Kim, P., L. Shi, A. Majumdar, P. L. McEuen (2001), Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes, *Physical Review Letters*, 87(21), s.215502.

Kim, Y. R., S. Bong, Y. J. Kang, Y. Yang, R. K. Mahajan, J. S. Kim, H. Kim (2010), Electrochemical detection of dopamine in the presence of ascorbic acid using graphene modified electrodes, *Biosens Bioelectron*, 25(10), s.2366-2369.

Kojima, Y., A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito (1993), Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid, *Journal of Materials Research*, 8(05), s.1185-1189.

Krishnamoorthy, K., G.-S. Kim, S. J. Kim (2013), Graphene nanosheets: Ultrasound assisted synthesis and characterization, *Ultrasonics Sonochemistry*, 20(2), s.644-649.

Kroto, H. W., J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley (1985), C₆₀: Buckminsterfullerene, *Nature*, 318(6042), s.162-163.

Kumari, P., Poonam, S. M. S. Chauhan (2009), Efficient cobalt(ii) phthalocyanine-catalyzed reduction of flavones with sodium borohydride, *Chemical Communications*(42), s.6397-6399.

Kuzmin, A., A. Anspoks, A. Kalinko, J. Timoshenko, R. Kalendarev (2014), X-ray absorption spectroscopy of Cu-doped WO₃ films for use in electrochemical metallization cell memory, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 401, s.87-91.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Lavanya, J., N. Gomathi (2015), High-sensitivity ascorbic acid sensor using graphene sheet/graphene nanoribbon hybrid material as an enhanced electrochemical sensing platform, *Talanta*, 144, s.655-661.

Lawal, A. T. (2015), Synthesis and utilisation of graphene for fabrication of electrochemical sensors, *Talanta*, 131, s.424-443.

Layek, R. K., A. K. Nandi (2013), A review on synthesis and properties of polymer functionalized graphene, *Polymer*, 54(19), s.5087-5103.

Layek, R. K., S. Samanta, D. P. Chatterjee, A. K. Nandi (2010), Physical and mechanical properties of poly(methyl methacrylate) -functionalized graphene/poly(vinylidene fluoride) nanocomposites: Piezoelectric β polymorph formation, *Polymer*, 51(24), s.5846-5856.

Lee, C., X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone (2008), Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene, *Science*, 321(5887), s.385-388.

Lee, H. C., W.-W. Liu, S.-P. Chai, A. R. Mohamed, C. W. Lai, C.-S. Khe, C. H. Voon, U. Hashim, N. M. S. Hidayah (2016), Synthesis of Single-layer Graphene: A Review of Recent Development, *Procedia Chemistry*, 19, s.916-921.

Lee, J., X. Zheng, R. C. Roberts, P. X. L. Feng (2015), Scanning electron microscopy characterization of structural features in suspended and non-suspended graphene by customized CVD growth, *Diamond and Related Materials*, 54, s.64-73.

Lerf, A., H. He, M. Forster, J. Klinowski (1998), Structure of Graphite Oxide Revisited, *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(23), s.4477-4482.

Li, D., M. B. Muller, S. Gilje, R. B. Kaner, G. G. Wallace (2008), Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets, *Nat Nano*, 3(2), s.101-105.

Li, S.-J., C. Qian, K. Wang, B.-Y. Hua, F.-B. Wang, Z.-H. Sheng, X.-H. Xia (2012), Application of thermally reduced graphene oxide modified electrode in simultaneous determination of dihydroxybenzene isomers, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 174, s.441-448.

Li, X.-B., M. M. Rahman, G.-R. Xu, J.-J. Lee (2015), Highly Sensitive and Selective Detection of Dopamine at Poly(chromotrope 2B)-Modified Glassy Carbon Electrode in the Presence of Uric Acid and Ascorbic Acid, *Electrochimica Acta*, 173, s.440-447.

Li, X., W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, R. S. Ruoff (2009), Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils, *Science*, 324(5932), s.1312-1314.

Lian, Q., Z. He, Q. He, A. Luo, K. Yan, D. Zhang, X. Lu, X. Zhou (2014), Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid based on tryptophan functionalized graphene, *Analytica Chimica Acta*, 823, s.32-39.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Liang, J., Y. Huang, L. Zhang, Y. Wang, Y. Ma, T. Guo, Y. Chen (2009), Molecular-Level Dispersion of Graphene into Poly(vinyl alcohol) and Effective Reinforcement of their Nanocomposites, *Advanced Functional Materials*, 19(14), s.2297-2302.

Lin, L., J. Chen, H. Yao, Y. Chen, Y. Zheng, X. Lin (2008), Simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid and uric acid at poly (Evans Blue) modified glassy carbon electrode, *Bioelectrochemistry*, 73(1), s.11-17.

Lin, X., Y. Zhang, W. Chen, P. Wu (2007), Electrocatalytic oxidation and determination of dopamine in the presence of ascorbic acid and uric acid at a poly (p-nitrobenzenazo resorcinol) modified glassy carbon electrode, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 122(1), s.309-314.

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

Liu, W.-W., S.-P. Chai, A. R. Mohamed, U. Hashim (2014), Synthesis and characterization of graphene and carbon nanotubes: A review on the past and recent developments, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), s.1171-1185.

Liu, Y., X. Zou, S. Dong (2006), Electrochemical characteristics of facile prepared carbon nanotubes–ionic liquid gel modified microelectrode and application in bioelectrochemistry, *Electrochemistry Communications*, 8(9), s.1429-1434.

Lotya, M., Y. Hernandez, P. J. King, R. J. Smith, V. Nicolosi, L. S. Karlsson, F. M. Blighe, S. De, Z. Wang, I. T. McGovern, G. S. Duesberg, J. N. Coleman (2009), Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/Water Solutions, *Journal of the American Chemical Society*, 131(10), s.3611-3620.

Lv, L., C. Cui, C. Liang, W. Quan, S. Wang, Z. Guo (2016), Aptamer-based single-walled carbon nanohorn sensors for ochratoxin A detection, *Food Control*, 60, s.296-301.

M.A. Tehrani, R., H. Ghadimi, S. Ab Ghani (2013), Electrochemical studies of two diphenols isomers at graphene nanosheet–poly(4-vinyl pyridine) composite modified electrode, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 177, s.612-619.

Mao, H., J. Liang, H. Zhang, Q. Pei, D. Liu, S. Wu, Y. Zhang, X. M. Song (2015), Poly(ionic liquids) functionalized polypyrrole/graphene oxide nanosheets for electrochemical sensor to detect dopamine in the presence of ascorbic acid, *Biosens Bioelectron*, 70, s.289-298.

Meng, Z., H. Zhang, J. Zheng (2015), An electrochemical sensor based on titanium oxide–carbon nanotubes nanocomposite for simultaneous determination of hydroquinone and catechol, *Research on Chemical Intermediates*, 41(5), s.3135-3146.

Meyer, J. C., A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, D. Obergfell, S. Roth, C. Girit, A. Zettl (2007), On the roughness of single- and bi-layer graphene membranes, *Solid State Communications*, 143(1–2), s.101-109.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Mohiuddin, T. M. G., A. Lombardo, R. R. Nair, A. Bonetti, G. Savini, R. Jalil, N. Bonini, D. M. Basko, C. Galiotis, N. Marzari, K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. C. Ferrari (2009), Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, Grüneisen parameters, and sample orientation, *Physical Review B*, 79(20), s.205433.

Mukdasai, S., V. Langsi, M. Pravda, S. Srijaranai, J. D. Glennon (2016), A highly sensitive electrochemical determination of norepinephrine using l-cysteine self-assembled monolayers over gold nanoparticles/multi-walled carbon nanotubes electrode in the presence of sodium dodecyl sulfate, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 236, s.126-135.

Murugan, A. V., T. Muraliganth, A. Manthiram (2009), Rapid, Facile Microwave-Solvothermal Synthesis of Graphene Nanosheets and Their Polyaniline Nanocomposites for Energy Storage, *Chemistry of Materials*, 21(21), s.5004-5006.

Nair, R. R., P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, A. K. Geim (2008), Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene, *Science*, 320(5881), s.1308-1308.

Nakajima, T., Y. Matsuo (1994), Formation process and structure of graphite oxide, *Carbon*, 32(3), s.469-475.

Ni, Z. H., W. Chen, X. F. Fan, J. L. Kuo, T. Yu, A. T. S. Wee, Z. X. Shen (2008), Raman spectroscopy of epitaxial graphene on a SiC substrate, *Physical Review B*, 77(11), s.115416.

Novoselov, K. S., A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov (2004), Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science*, 306(5696), s.666-669.

Oh, J. W., Y. W. Yoon, J. Heo, J. Yu, H. Kim, T. H. Kim (2016), Electrochemical detection of nanomolar dopamine in the presence of neurophysiological concentration of ascorbic acid and uric acid using charge-coated carbon nanotubes via facile and green preparation, *Talanta*, 147, s.453-459.

Ouyang, X., L. Luo, Y. Ding, B. Liu, D. Xu, A. Huang (2015), Simultaneous determination of uric acid, dopamine and ascorbic acid based on poly(bromocresol green) modified glassy carbon electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 748, s.1-7.

Paredes, J. I., S. Villar-Rodil, P. Solís-Fernández, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón (2009), Atomic Force and Scanning Tunneling Microscopy Imaging of Graphene Nanosheets Derived from Graphite Oxide, *Langmuir*, 25(10), s.5957-5968.

Park, J., S. Lee, H. H. Lee (2006), High-mobility polymer thin-film transistors fabricated by solvent-assisted drop-casting, *Organic Electronics*, 7(5), s.256-260.

Paul, D. R., L. M. Robeson (2008), Polymer nanotechnology: Nanocomposites, *Polymer*, 49(15), s.3187-3204.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Pei, S., J. Zhao, J. Du, W. Ren, H.-M. Cheng (2010), Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids, *Carbon*, 48(15), s.4466-4474.

Peng-Gang, R., Y. Ding-Xiang, J. Xu, C. Tao, L. Zhong-Ming (2011), Temperature dependence of graphene oxide reduced by hydrazine hydrate, *Nanotechnology*, 22(5), s.055705.

Ping, J., J. Wu, Y. Wang, Y. Ying (2012), Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid using high-performance screen-printed graphene electrode, *Biosensors and Bioelectronics*, 34(1), s.70-76.

Pop, E., D. Mann, Q. Wang, K. Goodson, H. Dai (2006), Thermal Conductance of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube above Room Temperature, *Nano Letters*, 6(1), s.96-100.

Potts, J. R., D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff (2011), Graphene-based polymer nanocomposites, *Polymer*, 52(1), s.5-25.

Prakash, S., T. Chakrabarty, A. K. Singh, V. K. Shahi (2013), Polymer thin films embedded with metal nanoparticles for electrochemical biosensors applications, *Biosens Bioelectron*, 41, s.43-53.

Rahman, M. M., N. S. Lopa, K. Kim, J.-J. Lee (2015), Selective detection of l-tyrosine in the presence of ascorbic acid, dopamine, and uric acid at poly(thionine)-modified glassy carbon electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 754, s.87-93.

Rana, F. (2008), Graphene Terahertz Plasmon Oscillators, *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 7(1), s.91-99.

Safavi, A., N. Maleki, O. Moradlou, F. Tajabadi (2006), Simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid, and uric acid using carbon ionic liquid electrode, *Analytical Biochemistry*, 359(2), s.224-229.

Salavagione, H. J., M. A. Gómez, G. Martínez (2009), Polymeric Modification of Graphene through Esterification of Graphite Oxide and Poly(vinyl alcohol), *Macromolecules*, 42(17), s.6331-6334.

Santos, A. S., N. Durán, L. T. Kubota (2005), Biosensor for H₂O₂ Response Based on Horseradish Peroxidase: Effect of Different Mediators Adsorbed on Silica Gel Modified with Niobium Oxide, *Electroanalysis*, 17(12), s.1103-1111.

Shao, Y., J. Wang, H. Wu, J. Liu, I. A. Aksay, Y. Lin (2010), Graphene Based Electrochemical Sensors and Biosensors: A Review, *Electroanalysis*, 22(10), s.1027-1036.

Shen, J., Y. Hu, C. Li, C. Qin, M. Shi, M. Ye (2009), Layer-by-Layer Self-Assembly of Graphene Nanoplatelets, *Langmuir*, 25(11), s.6122-6128.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Shukla, S., S. Saxena (2011), Spectroscopic investigation of confinement effects on optical properties of graphene oxide, *Applied Physics Letters*, 98(7), s.073104.

Singh, V., D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, S. Seal (2011), Graphene based materials: Past, present and future, *Progress in Materials Science*, 56(8), s.1178-1271.

Somani, P. R., S. P. Somani, S. P. Lau, E. Flahaut, M. Tanemura, M. Umeno (2007), Field electron emission of double walled carbon nanotube film prepared by drop casting method, *Solid-State Electronics*, 51(5), s.788-792.

Somani, P. R., S. P. Somani, M. Umeno (2006), Planer nano-graphenes from camphor by CVD, *Chemical Physics Letters*, 430(1–3), s.56-59.

Song, D., J. Xia, F. Zhang, S. Bi, W. Xiang, Z. Wang, L. Xia, Y. Xia, Y. Li, L. Xia (2015), Multiwall carbon nanotubes-poly(diallyldimethylammonium chloride)-graphene hybrid composite film for simultaneous determination of catechol and hydroquinone, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 206, s.111-118.

Stankovich, S., D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff (2007), Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon*, 45(7), s.1558-1565.

Staudenmaier, L. (1898), Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 31(2), s.1481-1487.

Stobinski, L., B. Lesiak, A. Malolepszy, M. Mazurkiewicz, B. Mierzwa, J. Zemek, P. Jiricek, I. Bieloshapka (2014), Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 195, s.145-154.

Sun, C. L., C. H. Su, J. J. Wu (2015), Synthesis of short graphene oxide nanoribbons for improved biomarker detection of Parkinson's disease, *Biosens Bioelectron*, 67, s.327-333.

Sun, Z., Z. Yan, J. Yao, E. Beitler, Y. Zhu, J. M. Tour (2010), Growth of graphene from solid carbon sources, *Nature*, 468(7323), s.549-552.

Susmitha, K., M. M. Kumari, A. J. Berkman, M. N. Kumar, L. Giribabu, S. V. Manorama, M. Raghavender (2016), Carbon nanohorns based counter electrodes developed by spray method for dye sensitized solar cells, *Solar Energy*, 133, s.524-532.

Tanizawa, Y., Y. Okamoto, K. Tsuzuki, Y. Nagao, N. Yoshida, R. Tero, S. Iwasa, A. Hiraishi, Y. Suda, H. Takikawa, R. Numano, H. Okada, R. Ishikawa, A. Sandhu (2012), Microorganism mediated synthesis of reduced graphene oxide films, *Journal of Physics: Conference Series*, 352(1), s.012011.

Thiagarajan, S., T. H. Tsai, S. M. Chen (2009), Easy modification of glassy carbon electrode for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid, *Biosens Bioelectron*, 24(8), s.2712-2715.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Thieme, M., F. Streller, F. Simon, R. Frenzel, A. J. White (2013), Superhydrophobic aluminium-based surfaces: Wetting and wear properties of different CVD-generated coating types, *Applied Surface Science*, 283, s.1041-1050.

Tsoufis, T., G. Tuci, S. Caporali, D. Gournis, G. Giambastiani (2013), p-Xylylenediamine intercalation of graphene oxide for the production of stitched nanostructures with a tailored interlayer spacing, *Carbon*, 59, s.100-108.

Tuinstra, F., J. L. Koenig (1970), Raman Spectrum of Graphite, *The Journal of Chemical Physics*, 53(3), s.1126-1130.

Uluok, S., M. S. Erdoğan, I. Aşık, G. Kuzu, H. Ekşi, Z. Üstündağ (2015a), Nanocharacterization of the Graphene Oxide Terminated Platform on Polycrystalline Gold Surface, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 12(8), s.1787-1794.

Uluok, S., B. Guven, H. Ekşi, Z. Ustundag, U. Tamer, I. H. Boyaci (2015b), Designing multilayered nanoplatfroms for SERS-based detection of genetically modified organisms, *Journal of Nanoparticle Research*, 17(1), s.1-12.

Üstündağ, Z., A. O. Solak (2009), EDTA modified glassy carbon electrode: Preparation and characterization, *Electrochimica Acta*, 54(26), s.6426-6432.

Vashist, S. K., J. H. T. Luong (2015), Recent advances in electrochemical biosensing schemes using graphene and graphene-based nanocomposites, *Carbon*, 84, s.519-550.

Veera Manohara Reddy, Y., V. Prabhakara Rao, A. Vijaya Bhaskar Reddy, M. Lavanya, M. Venu, M. Lavanya, G. Madhavi (2015), Determination of dopamine in presence of ascorbic acid and uric acid using poly (Spands Reagent) modified carbon paste electrode, *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 57, s.378-386.

Verdejo, R., M. M. Bernal, L. J. Romasanta, M. A. Lopez-Manchado (2011), Graphene filled polymer nanocomposites, *Journal of Materials Chemistry*, 21(10), s.3301-3310.

Vidya, H., B. E. Kumara Swamy, M. Schell (2016), One step facile synthesis of silver nanoparticles for the simultaneous electrochemical determination of dopamine and ascorbic acid, *Journal of Molecular Liquids*, 214, s.298-305.

Vidya, H., B. E. K. Swamy (2015), Voltammetric determination of dopamine in the presence of ascorbic acid and uric acid at sodium dodecyl sulphate/reduced graphene oxide modified carbon paste electrode, *Journal of Molecular Liquids*, 211, s.705-711.

Wang, C., J. Du, H. Wang, C. e. Zou, F. Jiang, P. Yang, Y. Du (2014), A facile electrochemical sensor based on reduced graphene oxide and Au nanoplates modified glassy carbon electrode for simultaneous detection of ascorbic acid, dopamine and uric acid, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 204, s.302-309.

Wang, C., L. Zhan, W.-m. Qiao, L.-c. Ling (2011), Preparation of graphene nanosheets through detonation, *New Carbon Materials*, 26(1), s.21-25.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Wang, F., C. Chi, B. Yu, B. Ye (2015), Simultaneous voltammetric determination of dopamine and uric acid based on Langmuir–Blodgett film of calixarene modified glassy carbon electrode, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 221, s.1586-1593.

Wang, F., Y. Zhang, C. Tian, C. Girit, A. Zettl, M. Crommie, Y. R. Shen (2008), Gate-Variable Optical Transitions in Graphene, *Science*, 320(5873), s.206-209.

Wang, G., J. Yang, J. Park, X. Gou, B. Wang, H. Liu, J. Yao (2008), Facile Synthesis and Characterization of Graphene Nanosheets, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(22), s.8192-8195.

Wang, H., X. Bo, L. Guo (2014), Electrochemical biosensing platform based on a novel porous graphene nanosheet, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 192, s.181-187.

Wang, H., J. T. Robinson, X. Li, H. Dai (2009), Solvothermal Reduction of Chemically Exfoliated Graphene Sheets, *Journal of the American Chemical Society*, 131(29), s.9910-9911.

Wang, J., Y. Hernandez, M. Lotya, J. N. Coleman, W. J. Blau (2009), Broadband Nonlinear Optical Response of Graphene Dispersions, *Advanced Materials*, 21(23), s.2430-2435.

Wang, L., Y. Meng, Q. Chen, J. Deng, Y. Zhang, H. Li, S. Yao (2013), Simultaneous electrochemical determination of dihydroxybenzene isomers based on the hydrophilic carbon nanoparticles and ferrocene-derivative mediator dual sensitized graphene composite, *Electrochimica Acta*, 92, s.216-225.

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

Wang, Y., Y. Xiong, J. Qu, J. Qu, S. Li (2016), Selective sensing of hydroquinone and catechol based on multiwalled carbon nanotubes/polydopamine/gold nanoparticles composites, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 223, s.501-508.

Wang, Y. y., Z. h. Ni, T. Yu, Z. X. Shen, H. m. Wang, Y. h. Wu, W. Chen, A. T. Shen Wee (2008), Raman Studies of Monolayer Graphene: The Substrate Effect, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(29), s.10637-10640.

Wang, Z., S. Li, Q. Lv (2007), Simultaneous determination of dihydroxybenzene isomers at single-wall carbon nanotube electrode, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 127(2), s.420-425.

Werner, P., R. Verdejo, F. Wöllecke, V. Altstädt, J. K. W. Sandler, M. S. P. Shaffer (2005), Carbon Nanofibers Allow Foaming of Semicrystalline Poly(ether ether ketone), *Advanced Materials*, 17(23), s.2864-2869.

Whitener, K. E., P. E. Sheehan (2014), Graphene synthesis, *Diamond and Related Materials*, 46, s.25-34.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Williams, K. A., A. J. Boydston, C. W. Bielawski (2007), Towards electrically conductive, self-healing materials, *J R Soc Interface*, 4(13), s.359-362.

Xia, F., T. Mueller, R. Golizadeh-Mojarad, M. Freitag, Y.-m. Lin, J. Tsang, V. Perebeinos, P. Avouris (2009), Photocurrent Imaging and Efficient Photon Detection in a Graphene Transistor, *Nano Letters*, 9(3), s.1039-1044.

Xiao, C., X. Chu, Y. Yang, X. Li, X. Zhang, J. Chen (2011), Hollow nitrogen-doped carbon microspheres pyrolyzed from self-polymerized dopamine and its application in simultaneous electrochemical determination of uric acid, ascorbic acid and dopamine, *Biosensors and Bioelectronics*, 26(6), s.2934-2939.

Xu, T.-Q., Q.-L. Zhang, J.-N. Zheng, Z.-Y. Lv, J. Wei, A.-J. Wang, J.-J. Feng (2014), Simultaneous determination of dopamine and uric acid in the presence of ascorbic acid using Pt nanoparticles supported on reduced graphene oxide, *Electrochimica Acta*, 115, s.109-115.

Yan, X., Y. Gu, C. Li, L. Tang, B. Zheng, Y. Li, Z. Zhang, M. Yang (2016), Synergetic catalysis based on the proline tailed metalloporphyrin with graphene sheet as efficient mimetic enzyme for ultrasensitive electrochemical detection of dopamine, *Biosens Bioelectron*, 77, s.1032-1038.

Yang, L., D. Liu, J. Huang, T. You (2014), Simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid and uric acid at electrochemically reduced graphene oxide modified electrode, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 193, s.166-172.

Yang, Y. J. (2015), One-pot synthesis of reduced graphene oxide/zinc sulfide nanocomposite at room temperature for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 221, s.750-759.

Ye, F., C. Feng, N. Fu, H. Wu, J. Jiang, S. Han (2015), Application of graphene oxide/lanthanum-modified carbon paste electrode for the selective determination of dopamine, *Applied Surface Science*, 357, s.1251-1259.

Yin, H., Q. Ma, Y. Zhou, S. Ai, L. Zhu (2010), Electrochemical behavior and voltammetric determination of 4-aminophenol based on graphene–chitosan composite film modified glassy carbon electrode, *Electrochimica Acta*, 55(23), s.7102-7108.

Yin, H., Q. Zhang, Y. Zhou, Q. Ma, T. liu, L. Zhu, S. Ai (2011), Electrochemical behavior of catechol, resorcinol and hydroquinone at graphene–chitosan composite film modified glassy carbon electrode and their simultaneous determination in water samples, *Electrochimica Acta*, 56(6), s.2748-2753.

Yu, Y., Z. Chen, B. Zhang, X. Li, J. Pan (2013), Selective and sensitive determination of uric acid in the presence of ascorbic acid and dopamine by PDDA functionalized graphene/graphite composite electrode, *Talanta*, 112, s.31-36.

Yun, M., J. E. Choe, J.-M. You, M. S. Ahmed, K. Lee, Z. Üstündağ, S. Jeon (2015), High catalytic activity of electrochemically reduced graphene composite toward electrochemical sensing of Orange II, *Food Chemistry*, 169, s.114-119.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Zare, H. R., F. Memarzadeh, M. M. Ardakani, M. Namazian, S. M. Golabi (2005b), Norepinephrine-modified glassy carbon electrode for the simultaneous determination of ascorbic acid and uric acid, *Electrochimica Acta*, 50(16-17), s.3495-3502.

Zare, H. R., N. Nasirizadeh, M. Mazloun Ardakani (2005a), Electrochemical properties of a tetrabromo-p-benzoquinone modified carbon paste electrode. Application to the simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 577(1), s.25-33.

Zhang, D., Y. Peng, H. Qi, Q. Gao, C. Zhang (2009), Application of multielectrode array modified with carbon nanotubes to simultaneous amperometric determination of dihydroxybenzene isomers, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 136(1), s.113-121.

Zhang, G., P. He, W. Feng, S. Ding, J. Chen, L. Li, H. He, S. Zhang, F. Dong (2016), Carbon nanohorns/poly(glycine) modified glassy carbon electrode: Preparation, characterization and simultaneous electrochemical determination of uric acid, dopamine and ascorbic acid, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 760, s.24-31.

Zhang, H.-B., W.-G. Zheng, Q. Yan, Y. Yang, J.-W. Wang, Z.-H. Lu, G.-Y. Ji, Z.-Z. Yu (2010), Electrically conductive polyethylene terephthalate/graphene nanocomposites prepared by melt compounding, *Polymer*, 51(5), s.1191-1196.

Zhang, H., X. Bo, L. Guo (2015), Electrochemical preparation of porous graphene and its electrochemical application in the simultaneous determination of hydroquinone, catechol, and resorcinol, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 220, s.919-926.

Zhang, L., C. Zhang, J. Lian (2008), Electrochemical synthesis of polyaniline nano-networks on p-aminobenzene sulfonic acid functionalized glassy carbon electrode Its use for the simultaneous determination of ascorbic acid and uric acid, *Biosens Bioelectron*, 24(4), s.690-695.

Zhang, R., G.-D. Jin, D. Chen, X.-Y. Hu (2009), Simultaneous electrochemical determination of dopamine, ascorbic acid and uric acid using poly(acid chrome blue K) modified glassy carbon electrode, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 138(1), s.174-181.

Zhang, X., S. Duan, X. Xu, S. Xu, C. Zhou (2011), Electrochemical behavior and simultaneous determination of dihydroxybenzene isomers at a functionalized SBA-15 mesoporous silica modified carbon paste electrode, *Electrochimica Acta*, 56(5), s.1981-1987.

Zhang, X., L.-X. Ma, Y.-C. Zhang (2015), Electrodeposition of platinum nanosheets on C60 decorated glassy carbon electrode as a stable electrochemical biosensor for simultaneous detection of ascorbic acid, dopamine and uric acid, *Electrochimica Acta*, 177, s.118-127.

Zhang, X., Y.-C. Zhang, L.-X. Ma (2016), One-pot facile fabrication of graphene-zinc oxide composite and its enhanced sensitivity for simultaneous electrochemical detection of ascorbic acid, dopamine and uric acid, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 227, s.488-496.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Zhang, Y., Z. Xia, H. Liu, M. Yang, L. Lin, Q. Li (2013), Hemin-graphene oxide-pristine carbon nanotubes complexes with intrinsic peroxidase-like activity for the detection of H₂O₂ and simultaneous determination for Trp, AA, DA, and UA, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 188, s.496-501.

Zhang, Z., Z. Sun, J. Yao, D. V. Kosynkin, J. M. Tour (2009), Transforming Carbon Nanotube Devices into Nanoribbon Devices, *Journal of the American Chemical Society*, 131(37), s.13460-13463.

Zhao, D. M., X. H. Zhang, L. J. Feng, L. Jia, S. F. Wang (2009), Simultaneous determination of hydroquinone and catechol at PASA/MWNTs composite film modified glassy carbon electrode, *Colloids Surf B Biointerfaces*, 74(1), s.317-321.

Zhao, Y., Y. Gao, D. Zhan, H. Liu, Q. Zhao, Y. Kou, Y. Shao, M. Li, Q. Zhuang, Z. Zhu (2005), Selective detection of dopamine in the presence of ascorbic acid and uric acid by a carbon nanotubes-ionic liquid gel modified electrode, *Talanta*, 66(1), s.51-57.

Zheng, L., L. Xiong, Y. Li, J. Xu, X. Kang, Z. Zou, S. Yang, J. Xia (2013), Facile preparation of polydopamine-reduced graphene oxide nanocomposite and its electrochemical application in simultaneous determination of hydroquinone and catechol, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 177, s.344-349.

Zheng, X., Y. Guo, J. Zheng, X. Zhou, Q. Li, R. Lin (2015), Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid using poly(l-leucine)/DNA composite film modified electrode, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 213, s.188-194.

Zhou, S., J. Li, F. Zhang, T. Zhang, H. Huang, W. Song (2015), Dispersible mesoporous carbon nanospheres as active electrode materials for biomolecular sensing, *Microporous and Mesoporous Materials*, 202, s.73-79.

Zhou, S., H. Wu, Y. Wu, H. Shi, X. Feng, S. Jiang, J. Chen, W. Song (2014), Hemi-ordered nanoporous carbon electrode material for highly selective determination of nitrite in physiological and environmental systems, *Thin Solid Films*, 564, s.406-411.

Zhou, X., Z. He, Q. Lian, Z. Li, H. Jiang, X. Lu (2014), Simultaneous determination of dihydroxybenzene isomers based on graphene-graphene oxide nanocomposite modified glassy carbon electrode, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 193, s.198-204.

Zhu, M., J. Wang, B. C. Holloway, R. A. Outlaw, X. Zhao, K. Hou, V. Shutthanandan, D. M. Manos (2007), A mechanism for carbon nanosheet formation, *Carbon*, 45(11), s.2229-2234.

Zhu, S., H. Li, W. Niu, G. Xu (2009), Simultaneous electrochemical determination of uric acid, dopamine, and ascorbic acid at single-walled carbon nanohorn modified glassy carbon electrode, *Biosens Bioelectron*, 25(4), s.940-943.

Zhu, X., Y. Liang, X. Zuo, R. Hu, X. Xiao, J. Nan (2014), Novel water-soluble multi-nanopore graphene modified glassy carbon electrode for simultaneous determination of dopamine and uric acid in the presence of ascorbic acid, *Electrochimica Acta*, 143, s.366-373.