



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**NANOKOMPOZİT MALZEMELERİN ÜRETİMİ, KAREKTERİZASYONU VE
ELEKTROKİMYASAL BİYOSENSÖR UYGULAMALARI**

Bülent POLAT

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Cemal ÖZEROĞLU**

**II. DANIŞMAN
Dr. Sibel YAZAR AYDOĞAN**

Kimya Anabilim Dalı

Fiziksel Kimya, Tezli Yüksek Lisans Programı

Temmuz, 2023

Eşim Büşra POLAT ve oğlum Yusuf Eymen POLAT ‘a / Aileme ithaf ediyorum...

BÜTÇE DESTEKLERİ

NANOKOMPOZİT MALZEMELERİN ÜRETİMİ, KAREKTERİZASYONU VE ELEKTROKİMYASAL BİYOSENSÖR UYGULAMALARI

Bu tez çalışması için herhangi bir kurumdan bütçe desteği alınmamıştır.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmamın tüm aşamalarında desteğini esirgemeyen biran olsun beni yalnız bırakmayan, tüm sorularıma cevap veren beni bilgileri ile aydınlatan, gelişmeme katkı sağlayan başta danışman hocalarım Prof. Dr. Cemal ÖZEROĞLU' na ve Dr. Sibel YAZAR AYDOĞAN' a ve tezimin deneysel aşamalarında bilgi birikimi ile destek olan Dr. Melih Beşir ARVAS' a teşekkürü borç bilirim. Şükranlarımı sunarım.

Temmuz 2023

Bülent POLAT

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ KABUL VE ONAYI.....	ii
BEYAN	iii
BÜTÇE DESTEKLERİ	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ŞEKİL LİSTESİ	x
TABLO LİSTESİ.....	xiv
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xv
ÖZET	xvi
ABSTRACT	xviii
1. GİRİŞ.....	1
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE	5
2.1. BİYOSENSÖRLER VE KULLANIM ALANLARI.....	5
2.1.1. Sensörlerin Birimleri ve Bileşenleri.....	7
2.1.2. Biyosensörlerin Sınıflandırılması.....	9
2.1.3. Biyoaktif tabaka-iletim ve ölçüm sistemi içeriğine göre biyosensörlerin sınıflandırılması.....	9
2.1.4. Kullanılan Biyolojik Materyallere Göre	11
2.1.5. Biosensörlerin Sahip Olması Gereken Temel Özellikler	13
2.2. ELEKTROT MALZEMELERİ	16
2.2.1. Karbon Keçe Elektrot.....	17
2.2.2. Kurşun Kalem Ucu Elektrot.....	18
2.2.3. Karbon Pasta Elektrot.....	18
2.2.4. Camsı Karbon Elektrot (GCE)	19
2.3. İLETKEN POLİMERLER	20
2.3.1. Polipirol (PPy).....	21
2.3.2. Kitosan(Chi).....	24
2.3.3. Poli(vinilsülfonik asit, sodyum tuzu) (P(VSANA)).....	26

2.4. NANOPARTİKÜLLER.....	27
2.4.1. Nanopartikül çeşitleri	27
2.5. YEŞİL SENTEZ YÖNTEMİ İLE NANOPARTİKÜL SENTEZİ	29
2.5.1. Yeşil Sentez Genel Bilgi	29
2.5.2. Yeşil Sentez ile Nanopartikül Üretim Yaklaşımları.....	30
2.6. VOLTAMETRİ	32
2.6.1. Dönüşümlü Voltametri (CV).....	33
2.6.2. (DPV) Diferansiyel Puls Voltammetrisi	36
2.6.3. Kronoamperometri (CA)	37
3. YÖNTEM	38
3.1. Kullanılan Kimyasallar	38
Vitis Vinifera (üzüm ekstraktı) Çözeltisi Hazırlanışı	39
3.2.	39
3.3. Yeşil Sentezi Yöntemi ile CuO Nanopartiküllerin Üretimi.....	39
3.4. ZnO NP'lerin yeşil sentezi.....	40
3.5. Polipirol-Kitosan(/ PPy-Chi(2.5 mg)/CuO(2.5gr)/PGE) elektrodunun elektrokimyasal sentezi	41
3.6. Polipirol- Poli(vinilsülfonik asit,sodyum tuzu) –ZnO/ karbon keçe elektrodun hidrotermal sentezi (ZnO(10 mg)@PPy-P(VSANA)(2 ml))	41
3.7. Yapılsa ve morfolojik karakterizasyon için yapılan işlem ve kullanılan cihazlar	42
3.8. Elektrokimyasal ölçümler ve kullanılan cihazlar.....	42
3.9. Gerçek numunelerin hazırlanması	43
4. BULGULAR	44
4.1. Sentezlenen Nanopartiküllerin Yapısal ve Morfolojik İncelenmesi.....	44
4.1.1. CuO nanopartiküllerin FTIR spektrumu	44
4.1.2. ZnO nanopartiküllerin FT-IR spektrumu	45
4.1.3. CuO nanopartiküllerin görünür bölge UV spektrumu.....	45
4.1.4. ZnO nanopartiküllerin Görünür Bölge UV Spektrumu	46
4.1.5. CuO nanopartiküllerin XRD (X-Işını Difraksiyon Spektroskopisi)	47
4.1.6. CuO nanopartiküllerin Enerji Dispersiv Spektrumu (EDS) ve SEM görüntüleri ...	47
4.1.7. ZnO nanopartiküllerin EDS Enerji Dispersiv Spektrumu ve SEM görüntüleri	48
4.2. Elde Edilen Elektrot Malzemelerin Yapısal Karakterizasyonu ve Morfolojik özellikleri	49
4.2.1. Kurşun Kalem Ucu Elektrot yüzeyine kaplanan polipirol temelli elektrot malzemelerinin elektrokimyasal kaplamaları.....	49

Kurşun kalem ucu eletrot	54
malzemelerinin yapısal ve morfoljik özelliklerinin incelenmesi (FT-IR , XRD , SEM , UV).....	54
4.2.2.....	54
4.2.3. Karbon keçe elektrot malzemelerinin yapısal ve morfoljik özelliklerinin incelenmesi (FT-IR , XRD , SEM , UV).....	61
4.2.4. Karbon Keçe Elektrotların Elektrokimyasal Karakterizasyonu	64
5. TARTIŞMA.....	74
5.1. PPy-Chi(2.5 mg)/CuO(2.5 mg)/PGE için elde edilen bulguların tartışması.....	74
5.2. ZnO(10 mg)@PPy-P(VSANA)(2 ml) için elde edilen bulguların tartışması	78
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	82
KAYNAKLAR.....	84
İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI	100
ETİK KURUL İZİN YAZISI	101
KURUM İZNİ YAZILARI.....	102
ÖZGEÇMİŞ	103

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2-1 İlk biyosensör ve tayin mekanizması [11].	5
Şekil 2-2 Laboratuvarda kullanılmak üzere Yellow Springs Instruments tarafından geliştirilen sensör [22].	6
Şekil 2-3 Bir biyosensörün genel yapısının şematik gösterimi [18].	6
Şekil 2-4 Bir biyosensörün genel yapısının şematik gösterimi referans ekleyebiliriz	6
Şekil 2-5 Biyosensör bileşenleri ayrıntılı özeti [20].	9
Şekil 2-6 Bir biyosensörün kalibrasyon eğrisi [5].	14
Şekil 2-7 a,b) Ticari CFE' nin dış görünüşleri [37].	18
Şekil 2-8 a) Laboratuvar koşullarında hazırlanan CPE, b) CPE' un Ticari olarak satılanı.	19
Şekil 2-9 Tasarlanmış camı karbon elektrot [41].	19
Şekil 2-10 Polipirol (PPy) molekül yapısı [43]	21
Şekil 2-11 Piyrol molekülünün yükseltgenerek polipirolün oluşum mekanizması [45].	23
Şekil 2-12 Kitosanın moleküler gösterimleri [10].	24
Şekil 2-13 Kitosan doğal polimerinin elde edilme aşamaları [53].	25
Şekil 2-14 Poli(vinilsülfonik asit, sodyum tuzu) (P(VSANA)) kimyasal formülü [59].	26
Şekil 2-15 Dönüşümlü voltametrde (a) gerilim taramasının zamanla değişimi ve (b) elde edilen voltamogram [60].	34
Şekil 2-16 Deneysel çalışmalarımızda kullandığımız üç elektrotlu hücre örneği.	35
Şekil 2-17 Üç elektrotlu sistem genel şeması (1-Çalışma elektrodu; 2- Karşıt elektrot; 3- Referans elektrodu) [80].	36
Şekil 2-18 Diferansiyel puls voltammetrisi voltagramı [82].	37
Şekil 3-1 Vitis vinifera üzüm ekstraktı hazırlanış aşamaları.	39

Şekil 3-2 Bakır oksit NP 'lerin sentezlenmesi sırasında a) Bakır asetat çözeltisi, b) vitis vinifera üzüm ekstraktı, c) Bakır asetat üzerine ekstrakt eklendiğinde çekilen digital fotoğrafları.....	40
Şekil 3-3 Yıkama ve santrifujleme sonrası CuO nanopartiküller.....	40
Şekil 3-4 Hidrotermal yöntemle hazırlanan karbon keçe elektrot örnekleri.	42
Şekil 4-1 CuO nanopartiküllerin FT-IR spektrumu.....	44
Şekil 4-2 ZnO nanopartiküllerin FT-IR spektrumu.....	45
Şekil 4-3 CuO nanopartiküllerin UV spektrumu.....	46
Şekil 4-4 ZnO nanopartiküllerin UV-Visible spektrumu.	46
Şekil 4-5 CuO nanopartikülleri XRD spektrumu.	47
Şekil 4-6 CuO NP' lerin EDS Enerji Dispersiv Spektrumu ve SEM görüntüsü.	48
Şekil 4-7 ZnO nanopartiküllerin SEM görüntüleri.....	48
Şekil 4-8 ZnO nanopartiküllerin EDS Enerji Dispersiv Spektrumu ve SEM görüntüsü.....	49
Şekil 4-9 a)PPy/PGE, b) PPy-Chi(2.5 mg)/PGE ve c) PPy-Chi(2.5 mg)/2.5 mg CuO/PGE sentezi ve d) farklı döngü sayılarında PPy-Chi(2.5 mg)/2.5 mg CuO/PGE için elde edilen kaplama voltamogramları.	50
Şekil 4-10 0,1 M NaOH ortamında, 5 mM glukozun varlığında 100 mV/s tarama hızında elektrotların döngüsel voltamogramları.	51
Şekil 4-11 PPy-Chi(2.5 mg)/PGE üzerinde çeşitli CuO NPs konsantrasyonlarının döngüsel voltamogramları.	51
Şekil 4-12 PPy/PGE, PPy-Chi(2.5mg)/PGE ve PPy-Chi(2.5mg)/CuO(2.5mg)/PGE elektrotlarının Nyquist grafikleri.	52
Şekil 4-13 100 mV s ⁻¹ 'de 5 mM glukoz varlığında 0,1 M NaOH içinde PPy-Chi(2.5mg)/CuO(2,5 mg)/ PGE 'nin CV eğri döngüleri karşılaştırması.	53
Şekil 4-14 Farklı tarama hızlarında 0.1 M NaOH ortamındaki PPy-Chi(2.5 mg)/CuO(2.5 mg)/PGE'nin döngüsel voltamogramı.	54
Şekil 4-15 Kurşun kalem ucu elektrot üzerine kaplanan elektrot malzemelerinin FT-IR spektrumları.	55
Şekil 4-16 Kurşun kalem ucu elektrot yüzeyine kaplanan malzemelerin XRD analizi.	56
Şekil 4-17 a) PPy/PGE, b) PPy-Chi(2,5 mg)/PGE, c) PPy Chi(2,5mg)/CuO(2,5mg)/PGE'nin SEM görüntüleri.	57

Şekil 4-18 0,1 ve 10 mM glukoz arasındaki değerler için 0,1 M NaOH içinde PPy-Chi(2,5 mg)/2,5 mg CuO/PGE elektrodunun diferansiyel puls voltamogramları.	58
Şekil 4-19 PPy-Chi(2,5 mg)/2,5 mg CuO/PGE elektrodunun konsantrasyon eğrisi.	59
Şekil 4-20 PPy-Chi(2,5 mg)/CuO(2,5 mg)/PGE elektrotunun, 0,6 V'ta 0,1 M NaOH içinde 5 mM girişim türlerin ve glikozun sıralı enjeksiyonuna amperometrik tepkisi.	60
Şekil 4-21 (a) Gerçek numunelerdeki glukozu ait DPV voltamogramları, (b) DPV analizinde ölçümlenen gerçek numunedeki farklı içecek türlerinin akım yoğunluğu.	61
Şekil 4-22 Karbon Keçe elektrot yüzeyine kaplanan malzemelerin FTIR spektrumu.	61
Şekil 4-23 PPy, PPy NP'ler, PPy-P(VSANA) ve ZnO@PPy-P(VSANA) elektrotlarının XRD analizi.	62
Şekil 4-24 PPy, PPy NPs, PPy-P(VSANA) and ZnO@PPy-P(VSANA) elektrotlara ait SEM görüntüleri.	63
Şekil 4-25 100 mV s ⁻¹ 'de 5 mM H ₂ O ₂ içinde 0,1 M PBS tamponunda (pH 7,0) elektrotların döngüsel voltamogramları.	64
Şekil 4-26 PPy NPs elektrodu üzerinde farklı P(VSANA) konsantrasyonlarının etkisinin döngüsel voltamogramları.	65
Şekil 4-27 PPy-P(VSANA) elektrodu üzerinde farklı ZnO NP konsantrasyonlarının etkisinin döngüsel voltamogramları.	66
Şekil 4-28 100 mV s ⁻¹ 'de PPy-P(VSANA) elektrodu üzerindeki çeşitli H ₂ O ₂ konsantrasyonlarının etkisinin döngüsel voltamogramları.	67
Şekil 4-29 a) ZnO(10)@PPy-P(VSANA), PPy-P(VSANA), PPy NPs, PPy'nin EIS spektrumu, b) esnek karbon keçe elektrodun elektrodun dijital fotoğrafı.	68
Şekil 4-30 Eşdeğer Devre modeli.	69
Şekil 4-31 5 mM H ₂ O ₂ konsantrasyonunda 0,1 M PBS'de (pH = 7,2) içerisinde farklı tarama hızında ZnO(10)@PPy-P(VSANA)'nın CV yanıtı.	69
Şekil 4-32 Tepe akımına karşı tarama hızının karekökünün kalibrasyon grafiği.	70
Şekil 4-33 Farklı H ₂ O ₂ konsantrasyonlarında ölçülen kronoamperometrik ölçüm.	71
Şekil 4-34 H ₂ O ₂ konsantrasyonuna karşı tepe akımının kalibrasyon grafiği. H ₂ O ₂ : (0,2 ila 100 µM); destekleyici elektrolit: 0,1 M PBS (pH = 7,0).	72
Şekil 4-35 ZnO@PPy-P(VSANA) elektrotunun -0,15 V'ta 0,1 M PBS'de (pH 7,0) çözeltisinde girişim etkisi.	72
Şekil 5-1 Ppy-Kitosan ve Ppy-Kitosan-Glukoz arasında olası bir etkileşim.	74

Şekil 5-2 PPy-Chi(2.5 mg)/CuO(2.5 mg)/PGE'nin anodik tepe akımlarının tarama hızının kareköküyle doğrusal ilişkisi.	76
Şekil 5-3 PPy-P(VSANA) elektrot malzemesinin sentezi için önerilen olası mekanizmanın şeması.	78
Şekil 5-4 Moleküller arası komplekslerin olası etkileşim mekanizması.	79



TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2-1 Biyosensörlerde istenilen özellikler ve açıklamaları	14
Tablo 2-2 Poli(vinil sülfonik asit, sodyum tuzu) (P(VSANA)) nın özellikleri.	26
Tablo 2-3 Nanopartikül üretim süreci yaklaşımları özeti [74].	31
Tablo 2-4 Voltametrik Yöntemlerde Karşılaşılan Uyarma Sinyalleri [60].	33
Tablo 5-1 Üretilen glukoz sensörlerinin performans karşılaştırması.	77
Tablo 5-2 H ₂ O ₂ tayini için üretilen sensörlerinin performansları.	81

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
%RSD	: Bağlı standart sapma
LOD	: Limit of Detection (sınır limit değeri)
g	: Gram
mL	: Mililitre
mM	: Mili molar
mmol	: Milimol

Kısaltmalar	Açıklama
PPy	: Polipirol
Chi	: Kitosan
P(VSANA)	: Poli(vinilsülfonik asit,sodyum tuzu)
PGE	: Kurşun kalem ucu elektrot
CFE	: Karbon Keçe Elektrot
CPE	: Karbon Pasta Elektrot
PBS	: Fosfat tamponu tuz çözeltisi
GCE	: Camsı karbon elektrot
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
CV	: Dönüşümlü voltametri

ÖZET

[YÜKSEK LİSANS TEZİ]

[NANOKOMPOZİT MALZEMELERİN ÜRETİMİ, KAREKTERİZASYONU VE ELEKTROKİMYASAL BİYOSENSÖR UYGULAMALARI]

[Bülent POLAT]

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Fiziksel Kimya, Tezli Yüksek Lisans Programı

[Danışman : Prof. Dr. Cemal ÖZEROĞLU]

II. Danışman : Dr. Sibel YAZAR AYDOĞAN]

Son yıllarda sağlık alanında gerçekleşen gelişmeler ile birlikte sağlık durumları kontrolünün hızlı ve pratik yollardan tespiti önem kazanmıştır. Biyo sensörlerin her geçen yıl daha kullanımı pratikleşmiş ve yaygınlaşmıştır. Diyabet hastalarının günlük şeker ölçümü, yüksek tansiyon hastalarının tansiyon ölçümü gibi sağlık durumlarını ölçmek için kullandıkları giyilebilir sensörler geliştirilmektedir.

Biyosensörler geliştirilirken analitlere karşı tanıma ve duyarlılık gösteren elektrotlar kullanılmaktadır. Bu elektrotlarda iletken ve doğal polimer ve nanopartiküller kullanılmaktadır. Kullanılan polimerler ve nanopartiküller biyosensörlerin kimyasal olarak seçiciliğini, fiziksel olarak esneklik gibi özellikler sergilemesini sağlamaktadır.

Bu çalışmada biyosensörlerin duyarlılığını ve katalitik etkisini artıran ayrıca hassasiyetinin artmasını sağlayan elektrot malzemeleri geliştirilmiştir. Polipirol temelli üretilen elektrot malzemelerine ilk aşamada ayrı ayrı kitosan ve Poli(vinilsülfonik asit,sodyum tuzu) polimerleri katkılanmıştır. Sonrasında belli oranlarla eklenen nanopartiküller yardımıyla duyarlılığı geliştirilmiştir. Elektrot malzemelerinde kullanılan CuO ve ZnO nanopartikülleri yeşil sentez

metodu ile bitki ekstraktları kullanılarak sentezlenmiştir. Bitki ekstraktı olarak vitis vinefera (üzüm ekstraktı) kullanılmıştır. İlk kısımda kurşun kalem ucu elektrot kullanılarak elektrokimyasal yolla PPy-Chi(2.5 mg)/CuO(2.5gr)/PGE elektrodu üretilmiştir. Glukoz tayini için üretilen bu elektrot malzemesinin LOD değeri 15.25 μ M olarak hesaplanmıştır. İkinci kısımda ise esnek giyilebilir karbon keçe kullanılarak hidrotermal yöntemle ZnO(10 mg)@PPy-P(VSANA)(2 ml) elektrodu üretildi. Esnek elektrot malzemesi hidrojen peroksit tayininde kullanıldı ve LOD değeri 0,042 μ M olarak hesaplandı. Elde edilen elektrot malzemelerinin yapısal ve kimyasal karakterizasyonları için ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılım spektrumu (EDS) analizleri, Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR) analizleri yapıldı. Ayrıca elektrot malzemelerinin XRD analizleri yapıldı. Yeşil sentez yöntemiyle üretilen NP'lerin UV analizleri de yapıldı.

Temmuz 2023

122 sayfa. |

Temmuz 2023 , |122 | sayfa.

Anahtar kelimeler: Biyosensör, polipirrol, elektrokimyasal sensör kitosan, Poli(vinilsülfonik asit) nanopartikül, yeşil sentez |

ABSTRACT

[M.Sc. THESIS]

**[PRODUCTION , CHARACTERIZATION AND ELECROCHEMICAL BIOSENSOR
APPLICATIONS OF NANOCOMPOSITE MATERIALS]**

[Bülent POLAT]

Istanbul University-Cerrahpaşa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemistry

Physical Chemistry, Thesis Master's Program

[Supervisor : Prof. Dr. Cemal ÖZEROĞLU

Co-Supervisor: Dr. Sibel YAZAR AYDOĞAN]

[With the recent advancements in the field of healthcare, the rapid and convenient detection of health conditions has become increasingly important. Wearable sensors, which are being increasingly used, have been developed for measuring health conditions such as daily glucose levels for diabetes patients and blood pressure measurements for hypertensive patients.

In the development of biosensors, electrodes that exhibit recognition and sensitivity towards analytes are utilized. These electrodes incorporate conductive and natural polymers, as well as nanoparticles. The use of these polymers and nanoparticles enables the biosensors to demonstrate chemical selectivity and physical flexibility.

This study focuses on the development of electrode materials that enhance the sensitivity and catalytic effect of biosensors, as well as improve their precision. Initially, electrode materials based on polypyrrole were prepared by incorporating chitosan and poly(vinylsulfonic acid, sodium salt) polymers separately. Subsequently, the sensitivity was enhanced through the

addition of nanoparticles in specific ratios. Copper oxide (CuO) and zinc oxide (ZnO) nanoparticles used in the electrode materials were synthesized using a green synthesis method, employing plant extracts, specifically *Vitis vinifera* (grape extract). In the first part, an electrochemical method was used to produce the PPy-Chi (2.5 mg)/CuO (2.5 g)/PGE electrode using a graphite pencil lead. The limit of detection (LOD) value for glucose determination using this electrode material was calculated as 15.25 μM . In the second part, a flexible wearable carbon felt was utilized to produce the ZnO (10 mg)@PPy-P(VSANA) (2 mL) electrode via hydrothermal synthesis. This flexible electrode material was employed for hydrogen peroxide determination, with an LOD value of 0.042 μM . Structural and chemical characterizations of the obtained electrode materials were conducted using scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) analysis, and X-ray diffraction (XRD) analysis. Additionally, UV analysis was performed to confirm the formation of CuO nanoparticles synthesized through the green synthesis method.

July 2023

122 pages.]

July 2023, |122 |pages.

Keywords: | Biosensor, polypyrrole, electrochemical sensor chitosan, Poli(vinilsulfonik asit)nanoparticle, green synthesis |

1. GİRİŞ

Nanopartiküller kullanılarak geliştirilen elektrotların biosensör olarak kullanımı, son yıllarda örneğin; biyokimya, ilaç analizi, biosensör uygulamaları, ,giyilebilir sensörler ile sağlık durumları izleme, bilimsel teşhis ve analiz, çevresel durumları takip ve gıdaların güvenliği gibi alanlarda olmaktadır [1] [2]. Nanopartiküllerin üstün fizikokimyasal özellikleri ve yüksek yüzey alanı ile yüksek hacim oranlarına sahip olmaları, analitlere karşı güçlü adsorpsiyon ve gerçekleşen kimyasal reaksiyonları ile gerekli ve uygun hassasiyeti sağlayabilmeleri onların tek başına veya farklı iletken malzemeler ile kullanımına olanak sağlamıştır. Özellikle yeşil sentez yöntemi ile üretilen nanopartiküllerin kullanımı insan ve çevreye zarar veren ağır metallerin etkisini de en aza indirebilmiştir. Sürdürülebilir olması da avantaj sağlamaktadır. Nano parçacık malzemeler ile geliştirilen sensörler ile diğer türdeki malzemelerle elde edilen sensörler karşılaştırıldığında daha seçici, duyarlı ve katalitik etkisinin yüksek olduğu sensör üretimini mümkün kılabilmektedir [3].

Nanopartiküllerin üretimi kimyasal, fiziksel ve biyolojik yollarla olabilmektedir. Bu yöntemlerde istenmeyen zehirli yan ürünlerin oluşumunun engellenmesi, yüzey alanı, tanecik boyutu gibi özelliklerinin kontrolü güç olması bu yöntemlerin dezavantajları olarak sayılabilir. Son yıllarda gelişen yeşil sentez yöntemi ise diğer yöntemlere nazaran daha üstün yüzey özellikleri ve yüzey morfolojisi sağlamaktadır. Yeşil sentez metodunda biyolojik ve inorganik maddeler birlikte kullanılarak nanopartikül sentezlenmektedir. Bu amaçla birçok bitki esansı, yosunlar, algler, mantarlar vb. maddelerin içeriğindeki indirgeyici özelliğe sahip metabolitler sayesinde metal iyonlarının nanopartiküllere dönüşümü sağlanabilir [4].

Nanopartiküllerin üretiminde bitki ekstraktlarının kullanılması basit ve kolay bir şekilde kısa sürede nanopartiküllerin elde edilmesine olanak sağlamaktadır. Birçok bitki ekstraktı bu işlemler için kullanılabilir [5]. Bu çalışmada da vitis vinefera (üzüm ekstraktı) kullanılmıştır. Elde edilen nanopartiküller biosensörler için elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Biosensörlerde genel olarak istenilen en önemli özellikler yüksek seçicilik ve hassasiyettir [6]. Bunu sağlamanın yolu analite karşı yüksek katalitik aktivite gösteren ve elektrokimyasal yolla test edilen türler için yeterli bir elektrik iletkenliği sağlayan, elektrot ile analit arasındaki temas

alanının yüksek olması için uygun morfolojiye sahip olan elektrot malzemelerinin üretimidir [7].

Biyosensörlerde elektrot malzemelerin üretimi için polipirrol (PPy) iletken polimeri kullanımı son yıllarda oldukça fazladır. Polipirrol ileri derecede elektriksel iletkenliği ($5.3 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ - 103 S cm^{-1}) [8], çevre koşullarında yüksek çevresel stabilitesi ve toksikolojik problemlerin daha az olması nedeniyle elektrokimyasal sensör malzemesi olarak tercih edilen bir π -elektron konjuge iletken polimerdir [9].

Elektrot malzemelerin faradaik özellikler sergilemesini sağlayan özellik, iletken polimerlerin indirgenme-yükseltgenme özellikleriyle gerçekleşen elektron transferleridir. Bu özellikleri sayesinde, iletken polimerler ortamdaki elektro-aktif türlerle etkileşebilir ve bu da sensör duyarlılığını artırır [10].

Polipirrol, yapısında bulunan azotun ortaklaşmamış elektronları ve halkada bulunan π elektronlarıyla düzlemsel aromatik bir yapı oluşturur. Ayrıca, polipirrolün film şeklinde çalışma elektrodu üzerine elektrokimyasal sentez yöntemiyle kaplanabilmesi, toz halinde kimyasal polimerizasyon yöntemiyle elde edilebilmesi ve enzimatik polimerizasyon yöntemiyle sulu dispersiyonlar formunda elde edilebilmesi gibi çeşitli yöntemlerin kullanılabilmesini ve farklı formlarda elde edilmesine imkân tanır [6].

Biyosensör uygulamaların da elektrot malzemeleri için kullanılan bir diğer polimer ise kitosan doğal polimeridir. Kitosan dünyada zengin organik türlerden biri olan ve kabuklulardan elde edilen kitinden üretilmektedir. Kitosan rastgele dağıtılmış β -(1,4)-bağlı D-glukozamin ve N-asetil D-glukozamin gruplarını doğrusal bir poliaminosakkarittir. Kitosan sahip olduğu polisakkarit yapısı ve amino grupları sayesinde kullanışlı kimyasal ve biyolojik özelliklere sahiptir. Bu önemli özelliklerinden dolayı birçok araştırmanın konusu olmuştur. Giyilebilir sensör çalışmalarında aday bir doğal polimerdir. Kitosan yapısal özellikleri arasında biyo uyumluluk, zehirli olmama, analitik stabilite ve üstün seviyede yapışma özellikleri gösterilebilir. Polipirrol ile birlikte bir yüzeye kaplanan kitosan ekstra üstün yük taşıma kapasitesi, suyla etkileşimi, biyolojik uyumluluk, antibakteriyel ve antimikrobiyal özellikleri, film oluşturma yeteneği gibi performans sergiler. Fazlaca iletken bir ortamın ve katalitik etkisinin çok ileri derecede olmasını sağlayan biyosensör ürünlerin gelişmesine izin verir [11].

Hidrojen peroksit (H_2O_2), güçlü bir oksitleyici olup genellikle ağartma işlemlerinde ve kimyasal sentezde kullanılır [12]. Aynı zamanda oksidatif stres ve biyosentetik reaksiyonlarda yer alan bir biyolojik moleküldür [13]. H_2O_2 gıdalarda, vücut sıvılarında ve çevrede yaygın olarak bulunan bir bileşiktir. Çeşitli yüzey sularındaki H_2O_2 seviyesi, floranın ve su kalitesinin belirlenmesinde etkili parametreler arasındadır [14]. İdrar ve kan plazmasındaki H_2O_2 seviyesi, çeşitli metabolik bozuklukların belirteci olarak hizmet edebilir. Özellikle gıda ambalajlama ve sterilizasyon gibi süreçler sırasında seviyelerinde artış gözlemlenebileceği için, bu süreçlerde H_2O_2 miktarının kontrol edilmesi çok önemlidir [15]. İnsan ve çevre sağlığı açısından oldukça önemli olan H_2O_2 seviyesinin, 147 μM konsantrasyon seviyesinin altında olması, izlenebilirliği çok önemlidir [16]. H_2O_2 'nin güçlü bir redoks aktivitesine sahip olması, hem renksel olarak hem de elektrokimyasal olarak tespit edilebilmesini sağlar [17]. Elektrokimyasal yöntemlerin renksel yöntemlere göre elektrot malzemelerinin boyutunun çok küçültülmesi, düşük maliyeti ve yüksek seçiciliği elektrokimyasal yöntemleri daha tercih edilebilir hale getirir [18].

Glukoz, vücutta enerji kaynağı olarak kullanılan bir monosakkarit (şeker) molekülüdür. Glukoz tayini, sağlık alanında önemli bir rolü vardır. Son yıllarda artan diyabet hastalıkları, şeker tayininin önemini ortaya çıkarmaktadır. Bunun yanı sıra glukozun tespiti; diyabet teşhisi ve kontrolü, hipoglisemi tanısı, metabolik bozuklukların tespiti, beslenme değerlendirmesi gibi konuların açığa çıkması için hayati öneme sahiptir. Ayrıca ilaç araştırma ve geliştirme çalışmalarında da glukoz tayini önemlidir [19].

Bu tez çalışmasında insan hayatı için önem arz eden bu türden analitlerin tayini için basit, ucuz, yüksek katalitik etki sergileyen ve esneklik gibi üstün fiziksel özelliklere sahip elektrot malzemeleri üretilmiştir. Bu tezde deneysel veriler **2 kısma** ayrılmıştır.

1. kısımda ; yeşil sentezle CuO NP'ler üretilmiştir ve elektropolimerizasyon ile üretilen polipirrol (PPy) tabanlı kitosan(chi) içeren elektrot yüzeyine farklı oranlarda kaplamalar yapılmıştır. Glukoz seçiciliği araştırılan elektrot malzemelerinden glukoz için en yüksek seçiciliği PPy-Chi(2.5 mg)/CuO(2.5)/PGE elektrotu sergilemiştir. PPy-Chi(2.5 mg)/CuO(2.5 mg)/PGE elektroduyla yapılan glukoz tespitinde elde edilen LOD (tayin sınırı) değeri 15.25 μM ve RSD% (göreceli standart sapma) değeri ise %4.09 olarak belirlendi. Ayrıca, glukoz tayini için 0.1mM-10mM konsantrasyonu aralığında geniş bir doğrusal yanıt eğrisi sergiledi.

Girişim etkisi yapabilecek türlerin varlığında glukozu yanıtı araştırılan sensörün, birçok türe rağmen yüksek duyarlılıkla glukozu tanıyabilmesi tespit edildi. Glukoz içeren çeşitli gerçek

örnek analizleri gerçekleştirildi ve sensörün glukozaya yüksek doğruluk ve duyarlılıkla yanıt verdiği tespit edildi.

2. kısımda; hidrojen peroksit (H_2O_2) karşı yüksek performanslı bir enzimatik olmayan esnek giyilebilir sensör geliştirildi. İlk aşamada hidrotermal yöntemle farklı oranlarda PPy-P(VSANA) kaplı karbon keçe elektrotları üretildi. Ardından yeşil sentez yöntemiyle sentezlenen ZnO NP'ler üretildi. Ardından ZnO(10 mg)@PPy-P(VSANA)(2 ml) elektrot malzemesi elde edildi. Üretilen elektrot malzemesi H_2O_2 'ye karşı en yüksek seçiciliği gösterdi. Sensörün H_2O_2 'ye karşı tespit limit değeri, PBS pH 7,0 tampon çözeltisinde $0,042 \mu M$ ($S/N=3$) olarak hesaplandı.

Girişim etkisi yapabilecek türlerin varlığında, sensör yüksek duyarlılıkla H_2O_2 'yi seçmiş ve bu da sensör platformundaki bileşenlerin iyi tasarlandığını doğrulamaktadır. Sensörün H_2O_2 'ye karşı seçiciliği gerçek örnek analizinde farklı örneklerde incelenmiş ve düşük göreceli standart sapma değerleri elde edildi. Hidrojen peroksit içeren gerçek örnek analizleri gerçekleştirildi. Sensörlerin analitlere karşı yüksek doğruluk ve duyarlılıkla yanıt verdiği tartışma bölümünde ayrıntılı olarak sunuldu.

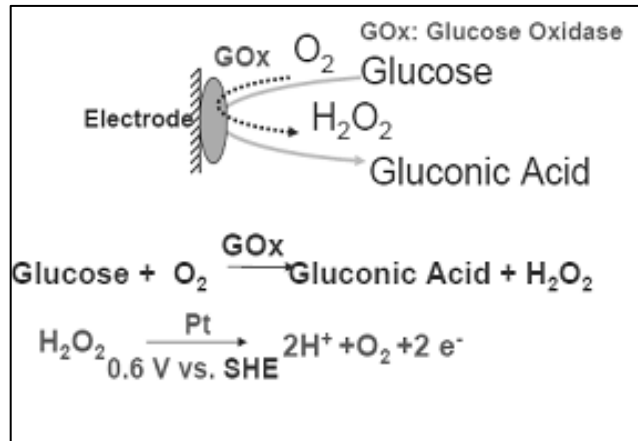
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

2.1. BİYOSENSÖRLER VE KULLANIM ALANLARI

Biyosensör, tayin edilmek istenilen analitlerin konsantrasyonu ile aynı oranlı tayin edilebilir bir sinyal üretmek amacıyla biyolojik algılayıcı ve dönüştürücüler ile tasarlanmış cihazlara verilen isimdir. Biyosensörün yapısında bulunan biyolojik algılayıcı tespit edilmek istenilen bileşen ile tepkimeye girer. Bu etkileşimi biyosensörün içindeki dönüştürücüler ile optik, kimyasal, fizyolojik sinyale dönüştürülür ve bu sayede analitin tayin edilmesi sağlanır [19].

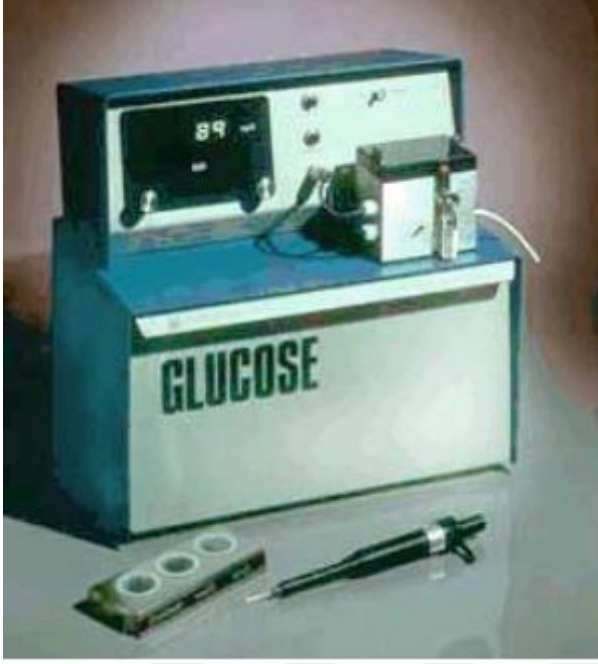
Biyosensörlerin tarihsel süreçte gelişiminde biyolojik olayların etkisi büyüktür. Enzimler, kofaktörler, mikroorganizmalar, antijen ve antikorlar, dokular, sinir hücreleri vb biyolojik metaryallerin çalışma sistemini temel almaktadır. Örneğin enzimlerin çalışma prensibi biyosensör tasarımı oluşturulurken model olarak alınmıştır [20].

Biyosensörlerin gelişimine baktığımızda 1950 yılında L.C Clark 'ın kandaki oksijen miktarını bir elektrot yardımıyla tespit etmesi ile başladığı görülür [21]. Daha sonra yine Clark ve Lyons oksijen elektrot kullanarak bunun yanına glukoz antioksidaz enzimide ekleyerek insan kanındaki glukoz miktarını 1962 yılında ölçmüşlerdir. Bu sensörü fiziksel cihazla birleştirerek kullanımının daha kolay olmasını sağlamışlardır. Böylece sensörler için geniş kullanım alanı oluşmaya başlamıştır [22]. L.C Clark in geliştirdiği biyosensörün çalışma sistemi **Şekil 2-1'** de gösterilmiştir[22].



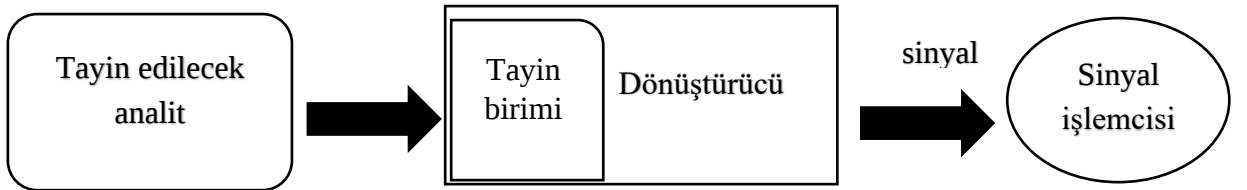
Şekil 2-1 İlk biyosensör ve tayin mekanizması [11].

1970' lerde ise ilk defa ticari amaçlı geliştirilen glukoz sensörü ile sensörlerin gelişimi hızlanmıştır. Bu sensör Yellow Springs Instruments tarafından glukoz biyosensörü olarak geliştirilmiştir [23]. Bu cihazla laboratuvarlarda glukoz oksidazın katalizlediği reaksiyon sonucu ortaya çıkan hidrojen peroksitin ölçümü yapılmıştır [24].



Şekil 2-2 Laboratuvarlarda kullanılmak üzere Yellow Springs Instruments tarafından geliştirilen sensör [22].

Biyosensörler, yalnızca biyolojik analitlerde değil bazı özel kimyasallarında algılanması ve ölçülmesi içinde kullanılırlar. Tayin edilen bazı özel bileşenler genellikle analit bazen de substrat olarak adlandırılırlar. **Şekil 2.3'** de bir biyosensörün yapısı şematik olarak göstermektedir [19].



Şekil 2-3 Bir biyosensörün genel yapısının şematik gösterimi [18].

Canlılarda burun ve dil biyosensör olarak çalışmaktadır. Örneğin burun kokuları sahip olduğu reseptörler yardımıyla algılamaktadır. Dilimiz tatları aynı şekilde algılamaktadır. Kokuların tanınmasını sağlayan koku içlerinden gelen çok küçük derişimlerde kimyasal analitlerdir. Bu analitler koku keselerine doğru hareket ederek koku zarları ile algılanır. Koku zarı bunu sinyale dönüştürür ve bu elektriksel sinyal sinirlerimiz yardımıyla beynimize aktarımı sağlar. Beyin bu sinyali bizim algıladığımız kokuya dönüştürür ve algılamamızı sağlar. Kısaca koku alma sistemi bir biyosensör olarak davranmakta ve aynı prensipte çalışmaktadır [22].

Sensörlerin biyolojik analitlerin tayininin yanı sıra elektronik sistemler, askeri mühimmatlar, dijital cihazlar, giyilebilir ürünler, ev aletlerinde, ısıtma sistemlerinde, çamaşır makinelerinde, bulaşık makinelerinde ve diğer her türlü elektrikli cihazda kullanımı söz konusudur. Bununla birlikte, sensörler tıp, endüstrisi, otomotiv, endüstriyel uygulamalar, tarım, havacılık ve savunma gibi alanlarda da kullanımı yaygındır [19].

2.1.1. Sensörlerin Birimleri ve Bileşenleri

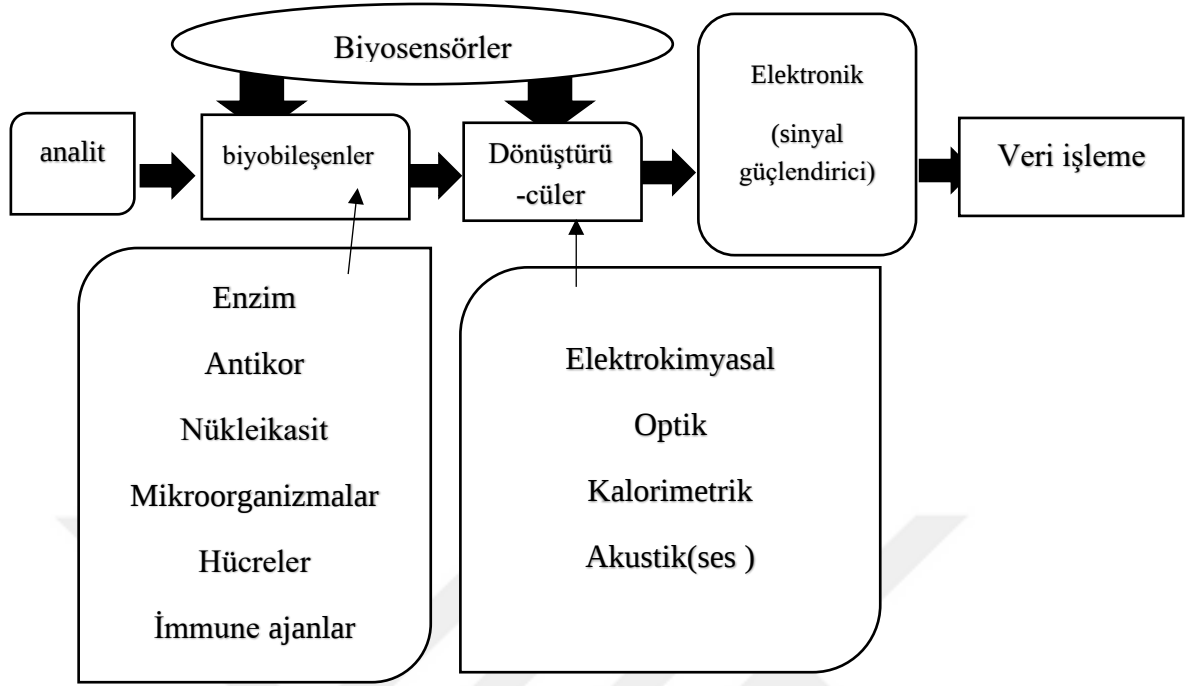
Biyosensörler, biyolojik materyallerin ve fiziksel elemanların birleştirilmesi ile geliştirilirler. Biyolojik materyaller reseptör olarak kullanılır. Bu reseptörler biyomoleküler yapıdadır. Biyoreseptörler, analiti tanıyabilen biyomoleküller yapıdadır. Biyosensörlerin çalışmasında önemli kilit rolü bulunan biyoreseptörler, analiz edilecek analit ile seçici olarak reaksiyona girebilen yüksek duyarlı biyolojik yapılardır. Biyoreseptörler bünyelerinde, biyolojik moleküller (antikor, enzim, protein, nükleik asitler, antijen kofaktör gibi) veya canlı sistemler (hücre, doku ve mikroorganizmalar(bakteri, virüs, parazit gibi) kullanılabilir [20].

Sensörlerde fiziksel elemanlar (transducer)lerde kullanılır. Böylece sinyaller üretilir ve analit tayin edilir. Sensörlerde kullanılan birim elemanları **Tablo 2-1**'de belirtilmiştir.

Tablo 2-1 Biyosensörlerin Bileşen İçerikleri [19].

Tayin edilebilen analitler	Reseptörler	Sinyali ulaştıran sistem
- Hormon	- Enzim	Elektrokimyasal esaslı
- Enzim	- Antikorlar	Yarı iletken esaslı
- Aminoasitler	- Peroksidoz	Potansiyometrik
- İnhibitör	- Mikroorganizmalar	Flüorometri
- Glikoz	- Glikoz oksidaz	Amperometrik

Biyosensörler, biyolojik durumun elektrik sinyaline çevrilmesi olayını gerçekleştirir. Tayini yapılacak olan analit ile biyoaktif bileşenin etkileşmesi ile ortaya çıkan elektrik sinyalini ileten iletici bir sistemle birleştirilerek ölçüm düzenekleriyle birlikte kullanılır. Ortaya çıkan sistem özelliklerine bağlı olarak yükseltici, mikroişlemci, dijital görüntüleyici vb. sistemlere ihtiyaç duyulduğundan biyosensör içerisine sonradan dâhil edilebilir. Biyosensöre sonradan eklenen bu fiziksel bileşenler, biyobileşenlerin biyolojik fonksiyonlarını ölçebilme özelliğine bağlı olarak fiziksel sinyale dönüştürür. Oluşan biyokimyasal etkileşime bakılarak uygun fiziksel büyüklük seçilir. Fiziksel büyüklük (transduser) olarak biyosensörde kullanılan elektrotlar amperometrik ve potansiyometrik yöntemler kullanılarak ölçme işlemleri gerçekleştirilir [25]. Ayrıca bu ölçme işlemleri dışında transistör ve termistör gibi elektronik elemanlar da fiziksel bileşen olarak sistem içerisinde kullanılabilir. Biyosensörlerde, biyoaktif bileşenleri tayin eden maddenin reaksiyonu sonucu oluşan sinyalin ölçülmesi ve iletilmesi sırasında elektrokimyasal, optik, kalorimetrik ve piezoelektrik gibi elektronik aletler kullanılır. Sistem içerisinde kullanılan bu aletler sayesinde uzun süren tahliller daha kısa sürede yapılır. Biyosensörlerde kullanılan bu bileşenler **şekil 2-5** ayrıntılı olarak belirtilmiştir [20].



Şekil 2-5 Biyosensör bileşenleri ayrıntılı özeti [20].

2.1.2. Biyosensörlerin Sınıflandırılması

2.1.3. Biyoaktif tabaka-iletim ve ölçüm sistemi içeriğine göre biyosensörlerin sınıflandırılması

Biyosensörler ölçüm prensiplerine ve transdüser türüne göre aşağıdaki gibi sınıflandırılabilirler:

- a) Elektrokimyasal esaslı biyosensörler (Amperometrik, Potansiyometrik, Voltametrik)
- b) Optik esaslı biyosensörler (Fotometri, Fluorometri, Biyoluminesans)
- c) Piezoelektrik esaslı biyosensörler (Kuartz kristal mikrobals, Mikrokantileverlar)
- d) Kalorimetri esaslı biyosensörler (Termistörler)

a) *Elektrokimyasal esaslı sensör*

Tayin edilmek istenilen analitlerin (glukoz, parasetamol, hidrojen peroksit, vb.) konsantrasyonu ile aynı oranlı tayin edilebilir bir sinyal üreten dönüştürücüler ile tasarlanmış cihazlara verilen

isimdir. Genel olarak Voltametrik Sensörler, Amperometrik Sensörler ve Potansiyometrik Sensörler olarak 3 başlık altında sınıflandırılırlar.

Voltametrik Sensörler

Analite karşı uyguladığı potansiyelin analit üzerinde konsatrasyon değişimi gerçekleştirerek bu konsatrasyon değişimini tespit ederek ölçüm yapan sensör sistemleridir. Bu tür sensörlerde Döngüsel voltametri (CV) ve Diferansiyel puls voltametresi kullanılarak analitler tespit edilebilir [26].

Amperometrik Sensörler

Bu tür sensörlerde analit yüzeyine gönderilen potansiyel ve yüzeyde oluşan akım ile indirgenme – yükseltgenme redoks işlemi gerçekleştirilir. Bu akım seviyesi ölçülerek analit tayin edilir. Amperometrik sensörlerin genel çalışma elektrotlarının sabit potansiyeline olan analit konsantrasyonundaki değişimler tayin edilir. Amperometrik sensör denmesinin nedeni elektroanalitik tekniği olarak kullanılan amperometriden dolayıdır. Uygulanan tek ve stabil bir potansiyelde hücredeki akımın değişim durumu sinyal olarak kaydedilir ve amperometrik tayin işlemi gerçekleşir [26].

Potansiyometrik Sensörler

İyon seçici elektrotlar, kaplamalı tel elektrotlar ve alan etkili transistörler gibi potansiyometrik değişimleri esas alarak birçok farklı çeşidi kullanılan çalışma ve referans elektrotlar arasındaki potansiyel farkının değişimini esas alarak analit derişimini ölçmeye yararlar. İyon seçici elektrotlar ayrıca yaygın kullanılan bir pH metre bu tip sensörlere örnek verilebilir. Bu sensörlerin diğerlerine göre daha hızlı ve duyarlı sinyal üretebilmekte daha hassas ölçümler yapabilmesi gibi avantajları vardır. Düşük maliyetli olmaları da tercih edilmelerini sağlamaktadır [27].

b) Optik esaslı biyosensörler (Fotometri, Fluorometri, Biyoluminesans)

Optik esaslı biyosensörler, optik tekniklerin kullanıldığı biyolojik analiz cihazlarıdır. Bu sensörler, belirli bir biyolojik analit (örneğin, protein, DNA, hücre) varlığını tespit etmek veya

ölçmek için optik sinyal transdüksiyonunu kullanır. Optik esaslı biyosensörler, çeşitli uygulamalarda, özellikle biyomedikal alanda büyük ilgi görmektedir [28].

c) Piezoelektrik esaslı biyosensörler (Kuartz kristal mikrobals, Mikrokantileverlar)

Piezoelektrik esaslı biyosensörler, piezoelektrik etkisi kullanılarak biyolojik türlerdeki değişiklikleri algılamak için tasarlanmış cihazlardır. Piezoelektrik malzemeler, elektrik alan uygulandığında mekanik bir değişiklik üretebilen ve mekanik bir basınç uygulandığında elektriksel bir yük üretebilen malzemelerdir.

Biyosensörler genellikle biyolojik analitleri, örneğin proteinler, nükleik asitler veya hücreler gibi biyolojik molekülleri algılamak için kullanılır. Piezoelektrik esaslı biyosensörlerde, biyolojik analitlerin varlığı veya etkileşimi, piezoelektrik malzeme üzerinde mekanik bir etki yaratır ve bu etki elektriksel bir sinyale dönüştürülür [29].

d) Kalorimetri esaslı biyosensörler (Termistörler)

Kalorimetri esaslı biyosensörler, biyokimyasal tepkimelerin neden olduğu ısı değişimlerini ölçerek biyolojik analitleri tespit etmek için kullanılan cihazlardır. Kalorimetri, bir sistemin ısı alışverişini ve termal enerji değişimlerini ölçen bir tekniktir.

Biyosensörler genellikle biyolojik analitleri, örneğin enzimler, antikorlar, DNA veya proteinler gibi biyolojik molekülleri algılamak için kullanılır. Kalorimetri esaslı biyosensörlerde, biyolojik analitlerin varlığı veya etkileşimi, ısı değişikliklerine neden olur ve bu değişiklikler ölçülerek analit tespit edilir [30].

2.1.4. Kullanılan Biyolojik Materyallere Göre

Biyosensörlerin tasarımında başta enzimler, nükleik asitler, antikor-antijenler doku ve organeller, hücreler, nükleik asitler, mikroorganizmalar gibi çeşitli biyolojik bileşenler kullanılmaktadır. Bu biyolojik materyallere göre dört sınıfa ayrılır [31].

a) Enzim Temelli Biyosensörler

Enzim temelli biyosensörler çok yaygın kullanılan biyosensörlerdir. Biyosensör geliştirilmesinde transduserle tek tür enzim birleştirilebileceği gibi birkaç tür enzimin

kombinasyonundan oluşan multienzim içeren biyosensörler hazırlanabilmektedir. Bu bütünüyle analiz etmek istenilen analitin hangi etkileşimler üzerinden sinyal veren türe dönüştürüldüğüne bağlıdır. Enzim temelli biyosensörlerin yanıt süresi turnover sayısı yüksek enzimlerin kullanımı ile azaltılabilir. Ayrıca kullanılan transduser türüne göre yöntem duyarlılığı ve hassasiyeti artırılabilir [19].

b) Doku Temelli Biyosensörler

Hayvansal ve bitkisel bazı dokuların ve organellerin kimi enzimlerce zengin olduğu bilinmektedir. Bu enzimlerin izole edilmiş preparatları yerine doğrudan yoğun bulundukları bu doku parçaları biyokomponent olarak kullanılmaktadırlar. Özellikle uzun ve masraflı enzim saflaştırma zorluğundan kurtardığı için ve hedef analitin çok basamaklı dönüşümünde farklı enzimlerin bir arada kullanılması yerine bu enzimleri içeren dokunun kullanımı ve ilgilenilen enzim ticari olarak bulunamadığında doku parçalarının biyokomponent olarak kullanımı avantaj sağlamaktadır. Dokuların kompleks yapıları sebebiyle her yeni tip elektrot için cevap karakterleri farklı olduğundan her biyosensör için optimizasyon gereklidir [32].

Biyosensörlerin bu türünde enzimler doğal ortamlarında bulunacaklarından katalitik stabilite açısından çok avantajlıdır. Ancak substratın enzime ulaşması için aşması gereken difüzyon bariyerinin artmasından dolayı cevap süresi uzar. Bu dezavantajı kısmen de olsa azaltabilmek için dokular homojenize edilerek kullanılmaktadır. Bunun yanında dokular pek çok enzimi bünyelerinde içerdiklerinden analitin istenilen enzim dışındaki diğer enzimlerle dönüştürülmesi ile ortaya çıkan hataları engellemek için diğer enzim sistemlerini inhibe edecek maddeler ve koşullar biyosensör hazırlanırken kullanılabilir [33].

c) DNA Temelli Biyosensörler

Biyokompozit olarak tek zincirli DNA parçalarının kullanıldığı biyosensör yapılarıdır. DNA yapısının ortaya çıkması, hibridizasyon, amplifikasyon ve rekombinant DNA teknolojilerinin gelişimi DNA sensörlerinin geliştirilmesine katkı sağlamıştır. Genel olarak DNA sensörleri transduser yüzeyine immobilize haldeki tek parça zincirli DNA parçası ile belli bir hastalığı, kalıtsal bir karakteri ya da bir bakteri veya virüsün patojenitesini simgeleyen bir tek zincirli DNA parçasının hibridizasyonu prensibine dayanır. Bu hibridizasyonla oluşan çift zincirli DNA sayesinde bir elektrokimyasal ya da optik sinyal oluşur ve optik,

piezoelektrik, elektrokimyasal bir transduser ile sinyal okunabilir hale getirilir. Kullanılan DNA parçaları genellikle 20-30 bazlık kısa tek zincirli DNA'lardır [34].

d) Antikor/Antijen Temelli *Biyosensörler (İmmüno-biyosensörler)*

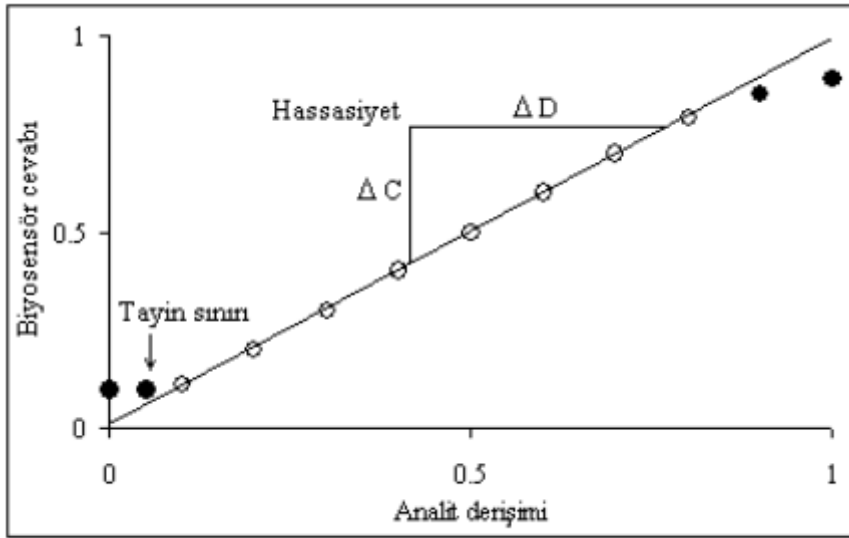
Bu tip sensörler bir başka ifade ile immünosensörler olarak da adlandırılırlar. Vücuda ulaşan yabancı organizmalara (virüs, bakteri vb.) veya onların protein ürünlerine karşı immüne sistemi hücreleri tarafından üretilen protein yapılı maddelere antikor denir. Antikorlar ve antijenler arasında belirli etkileşim varlığından Antikor/Antijen temelli biyosensörler ile son derece özellikli ve duyarlı tayinler yapılabilir. Antikorlar uygun transduserler ile eşleştirilerek hormon, ilaç, virüs, bakteri ve çevresel kirletici olan diğer moleküllerin, tarım ilaçlarının, biyomedikal maddelerin tayini için Antikor/Antijen temelli biyosensörler geliştirilebilir[25].

e) Mikrobiyal Kökenli *Biyosensörler*

Mikrobiyal biyosensör, birleşik olarak kullanılan transduserin organik veya anorganik mikrobiyal hücrelerin immobilize yapılarak kombinasyonu sonucu oluşur. Birçok kimyasal bileşikler metabolize edebilir ve onlarla etkileşime girerek sinyal oluşturabilir. Ortam şartlarına bağlı olarak büyük(hangi kapasite olduğunu ekleyebiliriz) bir kapasiteye sahiptirler ve yeteneklerini geliştirerek zamanla yeni moleküller oluşturabilirler. Dönüşümle veya rekombinant DNA teknolojisi ile oluşan genetik modifikasyonlar için ekonomik enzim kaynağıdır [20].

2.1.5. Biosensörlerin Sahip Olması Gereken Temel Özellikler

Biyosensörler ölçümlerini uygun bir şekilde istenilen sınırlar dâhilinde gerçekleştirebilmesi için bazı fiziksel özelliklere sahip olmalıdır. Bu özelliklere sahip olan biyosensörlerin daha kalıcı ve istikrarlı çalışmaya sahip olduğu söylenebilir [5]. Bu özelliklerden bazıları **Tablo 2-1'** de gösterilmiştir. Kalibrasyon sensörde olması gereken özelliklerden bir tanesidir. Sensörler için çizilen bir kalibrasyon eğrisi **Şekil 2-6** de gösterilmiştir.



Şekil 2-6 Bir biyosensörün kalibrasyon eğrisi [5].

Tablo 2-1 Biyosensörlerde istenilen özellikler ve açıklamaları

Biyosensörlerin sahip olması gereken özelliği	Açıklaması
Hassasiyet = duyarlılık	Hassasiyet sensörün ölçmesi gereken analitin ne kadar düşük miktarını tayin edebilmesi olarak tanımlanabilir. Bu tayin edebilme duyarlılığı Şekil 2-6' de gösterilen (ΔD)= analitin derişim değışimi ile (ΔC)= Biyosensörün cevabındaki değışim arasındaki oran ($\Delta C/\Delta D$) ile gösterilir. Aynı analit derişimine karşı verilen cevap ne kadar büyük ise duyarlılığın o kadar daha iyi olduğu söylenebilir [5].
Kalibrasyon	Elde edilen biyosensör kolay bir şekilde özel gereksinime ihtiyaç olmadan kalibre edilebilir olmalı. Kalibrasyonu için özel karmaşık hesaplamalar olmamalıdır.

Tablo 2.1 devam	Biyosensörler sürekli kalibrasyona ihtiyaç duyarlar ve kalibrasyon ölçülecek analit sinyalinide etkileyen bir faktördür [20].
Doğrusallık	Biyosensörlerde doğrusallık, sensörün çıkış sinyalinin ölçülen hedefin derişimiyle doğru orantılı olarak değiştii bir özelliktir. Yani, sensörün çıkışı, giriş olan hedefin derişiminin bir artışı veya azalışıyla lineer şekilde değişmelidir. Biyosensörlerde doğrusallığın iyi olması, ölçüm sonuçlarının güvenilirliğini ve tekrarlanabilirliğini sağlar. Bu, sensörün kullanıldığı alanlarda doğru konsantrasyon tespiti ve analiz yapabilme yeteneğini artırır. Özellikle tıbbi teşhis, biyokimyasal analizler, gıda ve çevre testleri gibi uygulamalarda doğrusallık önemlidir [19].
Tayin sınırı (LOD)	LOD =limit of detection yani tayin sınırı da biyosensörlerin sahip olması gereken özelliklerindendir. Buna biyosensörün tayin edebileceği en düşük derişim olarakta ifade edilebilir. Tayin sınırı = “10 s/m” eşitliği kullanılarak hesaplanabilir. s =standart sapma m = kalibrasyon grafiğinin Şekil 2-6 daki doğrusal bölgedeki eğimini verir. Düşük tayin sınırına sahip olan biyosensörler diğerlerine göre avantaj sağlarlar.
Taban sinyali	Taban sinyali çevresel etkiler, arka plan gürültüleri veya sensörün kendisinden

Tablo 2.1 devam	kaynaklanabilir. Taban sinyali, biyosensörün doğruluğunu etkileyebilir. Ölçüm yapılırken, hedef analitin veya biyolojik etkileşimin sinyali, taban sinyalinin üzerine eklenir veya bu sinyalden farklılaşır. Bu nedenle, taban sinyalinin doğru bir şekilde belirlenmesi önemlidir, çünkü analiz sonuçlarını etkileyebilir. Sensörde $S =$ uygun sinyal olarak tanımlanırsa $S = S_{\text{ölçülen}} - S_{\text{taban}}$ sinyali olur [24].
Seçicilik	Sensörlerin tercih edilmesinin nedeni analite karşı seçici olması yani analite gösterdiği tepkiyi başka bileşenlere vermemesidir. Bu sayede uygun sinyal oluşur ve ölçüm yapılır [20].
Kullanım süresi	Sensörler kullanılan analit türüne ve derişimine bağlı olarak farklı sürelerde kullanılabilirler. Uzun ömürlü olmaları, kısa sürede ölçüm alınabilmesi ve tek kullanımlık olmamalar istenilen özelliklerdendir.

2.2. ELEKTROT MALZEMELERİ

Elektrotlar biyosensör, piller, süperkapasitörler gibi malzemelerin olmazsa olmaz materyalleridir. Biyosensörlerin geliştirilmesinde iletken malzemelerin (polimerler, nanopartiküller vb.) üzerine kaplandığı materyallere elektrot denir. Son yıllarda araştırmacıların sıklıkla kullandığı elektrot malzemelerin başlıcaları şunlardır:

1. Karbon keçe elektrot (CFE)
2. Kurşun kalem ucu elektrot (PGE)
3. Karbon pasta elektrot (CPE)
4. Camsı karbon elektrot (GCE)

Bu elektrotlar üzerine polimerler, metaller ve nanopartikül yapıdaki malzemeler çeşitli yöntemler kullanılarak kaplanır ve iletkenlik, duyarlık, etkinlik gibi özellikleri geliştirilir.

2.2.1. Karbon Keçe Elektrot

Karbon keçe elektrotların üretiminde, organik maddelerin ısıtılması sonucu karbon dışındaki diğer bileşenler ortamdan uzaklaşmakta bu sayede karbon atomlarından oluşmuş filamentler elde edilmektedir. Elde edilen karbon keçe malzemeler çok daha hafif, sağlam ve etkinliği yüksek ürün olan karbon keçeler ve türevleri uzay, otomotiv, inşaat ve kâğıt sanayi gibi pek çok alanda kullanılmaktadır [35]. Ayrıca süperkapasitörler piller ve sensörlerin geliştirilmesinde sıklıkla kullanımı mevcuttur. Üretiminde elde edilen filamentlerin kristalizasyonundan sonra son derece mukavemetli lifler elde edilmektedir. Karbon liflerinin öz kütlesi kullanılan hammadde ve işlem sıcaklığına bağlı olarak 1,6-2,2 g/cm³ arasında farklılık göstermektedir. Karbon keçe üretiminde kullanılan hammadde yoğunluğu 1,14-1,19 g/cm³ arasında farklılık göstermektedir [36]. Karbon keçelerden yapılmış kompozitler 1020 çelik konstrüksiyonlardan 5 kat daha fazla dayanıklı ve 1/5 ağırlığındadır [37]. Karbon keçelerin yıpranmaya karşı gösterdiği dayanıklılık bilinen tüm metallerden daha iyidir.

Karbon keçenin yapısı incelendiğinde tabakalardan oluştuğu gözlemlenmektedir. Bu tabakalar çoklu olmaktadır. Her bir tabaka, grafen tabaka olarak isimlendirilen altıgen yapı şeklinde dizilmiş karbon atomlarından oluşmaktadır. Tabaka içindeki güçlü C-C kovalent bağları keçeye, yüksek dayanma gücü ve sertlik sağlar, tabakalar arasındaki zayıf van der Waals bağları kayma özelliğinin artmasını sağlarken, boşta kalan değerlik elektronlar sayesinde ısı ve elektrik iletkenliğinin yüksek olmasına sağlamaktadır. Keçedeki bu tabakaların kalınlığı ve uzunluğu karbon keçenin elektriksel, termodinamik özelliklerini etkilemektedir [38]. Aşağıda karbon keçe elektrotun dış görünüşü **Şekil 2-7** de verilmektedir [37].



Şekil 2-7 a,b) Ticari CFE' nin dış görünüşleri [37].

2.2.2. Kurşun Kalem Ucu Elektrot

Kurşun kalem ucu elektrotları (PGE) grafit kalem kurşunundan yapılmaktadır ve çevre açısından zararsız ve düşük maliyetlidir. Tek kullanımlık ve hızlı yenilenebilir özelliklerin istenildiği uygulamalarda tercih edilen bir elektrottur. Kalem kurşunlarında kullanılan grafit, camımsı karbon kadar sert olmasa da karbon pastasından veya pirolitik karbondan daha serttir. Diğer karbon bazlı çalışma elektrotları gibi (camımsı karbon, karbon pastası veya karbon fiber), PGE 'yüksek (kimyasal ve mekanik) kararlılık, geniş bir çalışma potansiyel penceresi (örneğin, H_2SO_4 , KCl ve NaOH çözeltilerinde -0,8 ila 0,8, -1,0 ila 0,8 ve -0,8 ila 0,6 V aralığında) sunar. Bu aralık metalik (Au veya Pt) elektrotlara göre daha negatif değerlerde çalışabilmektedir [39].

2.2.3. Karbon Pasta Elektrot

Karbon temelli nazı elektrot malzemelerinin fiyatlarının çok yüksek olması daha ucuz ve üretimi daha kolay karbon çalışma elektrotlarının üretimi ihtiyacını ortaya çıkmaktadır. Bu sebeple camsı karbon elektrotlara alternatif olarak karbon pasta elektrotlar geliştirilir. Karbonun organik bir sıvı ile karıştırılması ile bu karışımın pasta haline getirilerek bir elektrot gövdesine uygun bir doldurulup sıkıştırılmasıyla hazırlanır. Elektrik iletkenliğinin sağlanması için iletken bir tel kullanılır. Karbon pasta elektrotun diğer bileşeni ise pasta bağlayıcı organik sıvılardır. Bu sıvıların yüksek akışkanlık direnci, su seven özelliği, uçucu olmayan, organik çözücülere mukavemetli olan ve pıhtılaşmaya engel olmayan bir sıvı olması gerekir [40]. Bir başka sahip olması gereken özellik ise bu sıvılar elektroaktif ve soy özellikte olmalıdır. Bağlayıcı sıvı

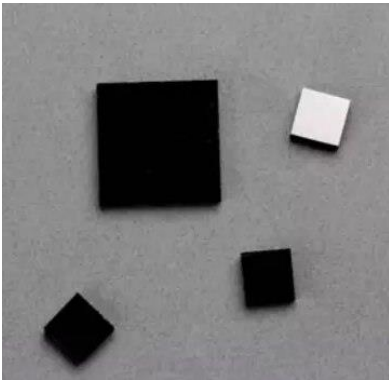
olarak mineral yağı veya parafin olarak da bilinen nujol ve uvasol gibi yağlar bu özelliklere sahip olmaları bakımından karbon pasta elektrotlarda oldukça sıklıkla kullanılır [41]. Aşağıda **şekil 2-8 (a-b)** de üretilmiş bir karbon pasta elektrot ve ticari olarak satılan elektrot gösterilmiştir [41].



Şekil 2-8 a) Laboratuvar koşullarında hazırlanan CPE, b) CPE' un Ticari olarak satılanı.

2.2.4. Camsı Karbon Elektrot (GCE)

Camı karbon elektrot, genellikle potansiyometrik, voltametrik ve amperometrik ölçümler için kullanılan bir tür elektrottur. Bir cam veya kuvars tüp içerisine yerleştirilmiş olan karbon film elektrotlardan biridir. Bu elektrot, ince bir karbon tabakasının cam veya kuvars yüzeyine toplanması yoluyla üretilir. Camı karbon elektrotlar, düşük maliyetleri, uzun ömürleri ve iyi mekanik dayanıklılıkları nedeniyle yaygın bir şekilde kullanılırlar [42]. **Şekil 2-9**'te tasarlanmış bir camsı karbon elektrot ve ticari olarak satılan camsı elektrot gösterilmiştir [42].



Şekil 2-9 Tasarlanmış camsı karbon elektrot [41].

2.3. İLETKEN POLİMERLER

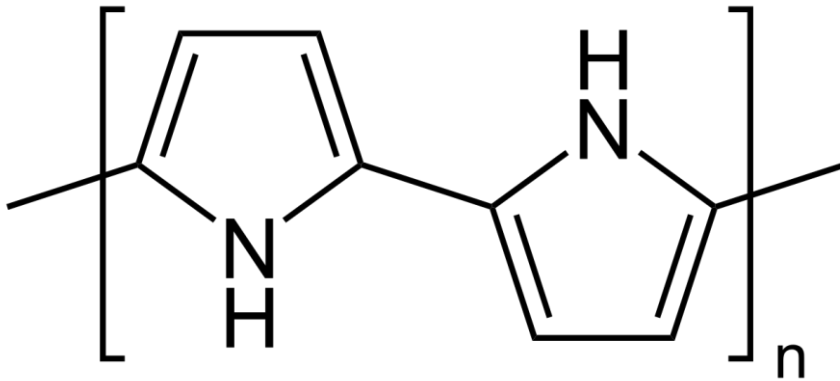
Biyosensörler de kullanılacak elektrot malzemelerin üretimi için polipirol iletken polimeri kullanımı son yıllarda oldukça fazladır. İletken polimerler bir π elektron yapısına sahiptir. Ayrıca bu yapı elektrik iletkenliği, düşük enerjili optik dönüşümler, alçak iyonlaşma gerilimi ve daha fazla elektron ilgisi gibi elektronik özelliklerden sorumludur (Referans). İletken polimerlerin konjuge π sisteminde, polimer zinciri ile ilerleyen tekli ve çiftli bağlar birbirini izleyerek dizilmiştir. Yapay metal olarak da isimlendirilen iletken polimerlerin, anorganik yarı-iletken metallere daha hafif ve elektrokimyasal özelliklerinin farklı olması; ayrıca bilim ve teknolojik gelişmelerle aynı doğrultuda yeni materyallere ihtiyaç duyulması bu polimerlerle ilgili çalışmaların artmasında itici bir güç olmuştur [43]. Çalışmalarda sık kullanılan bazı iletken polimerler ve kısa özellikleri şöyle sıralanabilir [5];

- Polianilin (PANI): Elektriksel iletkenlik özelliği nedeniyle yaygın olarak kullanılan bir polimerdir. Sensörler, elektrokromik cihazlar ve enerji depolama sistemleri gibi birçok uygulamada kullanılır.
- Poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT): Yüksek iletkenlik özelliği ve iyi mekanik dayanıklılığı olan bir polimerdir. Esnek elektronikler, güneş panelleri ve elektrokromik cihazlar gibi alanlarda kullanılır.
- Polipirol (PPy): Yüksek iletkenlik ve kimyasal dayanıklılığa sahip bir polimerdir. Sensörler, biyomedikal cihazlar ve elektrokromik kaplamalar gibi çeşitli uygulamalarda kullanılır.
- Poliviniliden Florid (PVDF): Piezoelektrik özelliklere sahip olan bir polimerdir. Akustik cihazlar, titreşim sensörleri ve enerji dönüşümü gibi uygulamalarda kullanılır.
- Poliselenofen (PS): İyi iletkenlik ve yüksek optik özelliklere sahip olan bir polimerdir. Optoelektronik cihazlar, organik güneş hücreleri ve elektrokromik kaplamalar gibi alanlarda kullanılır.

- Poli(3,4-etilendioksi-2,5-tiyofen) (PEDOT:PSS): İyi iletkenlik özelliği ve yüksek şeffaflık ile tanınan bir polimerdir. Organik elektronik cihazlar, esnek dokunmatik paneller ve elektrokromik cihazlar gibi birçok uygulamada kullanılır.
- Polifluoren (PF): İyi iletkenlik ve termal kararlılık özelliklerine sahip olan bir polimerdir. Organik elektronik cihazlar, lazerler ve ışık yayan diyotlar gibi uygulamalarda kullanılır.

2.3.1. Polipirol (PPy)

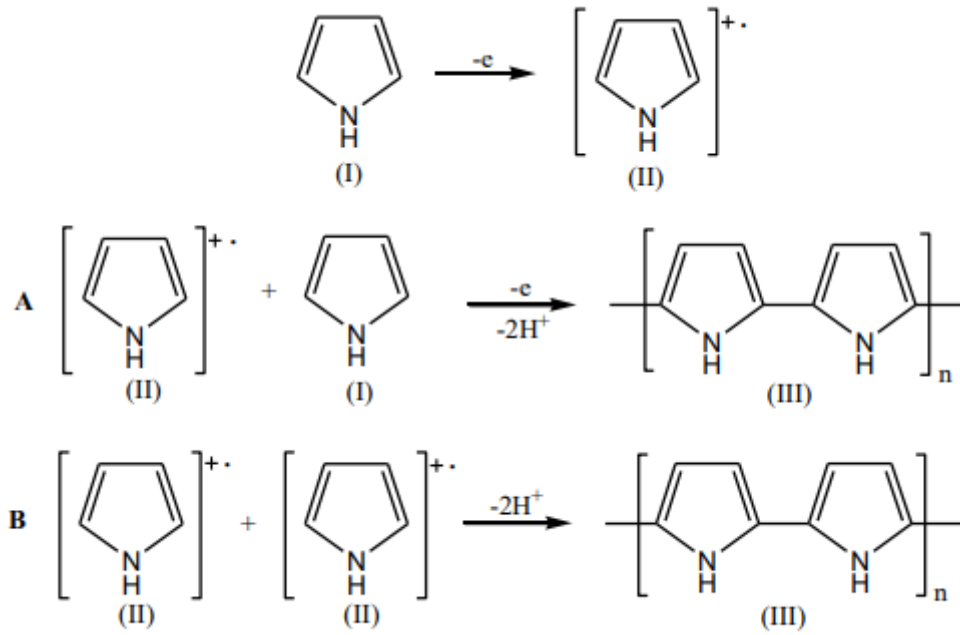
Polipirol (PPy), ileri derecede elektriksel iletkenliği, çevre koşullarında yüksek çevresel stabilitesi ve toksikolojik problemlerin daha az olması nedeniyle elektrokimyasal sensor malzemesi olarak tercih edilen bir π -elektron konjuge iletken polimerdir. İletken polimerler indirgenme-yükseltgenme özellikleri sayesinde gerçekleşen elektron transferleri elektrot malzemelerin faradaik özellik sergilemesini sağlar ve ortamdaki elektro aktif türler ile etkileşebildiğinden sensor duyarlılığını artırmaktadır [10]. Polipirolün yapısında bulunan azot üzerindeki ortaklaşmamış elektronlar ve halkada bulunan π elektronları ile düzlemsel aromatik yapı oluşturur. Ayrıca polipirolün elektrokimyasal sentez yöntemi ile çalışma elektrodu üzerinde film şeklinde kaplanabilmesi, kimyasal polimerizasyon yöntemi ile toz halinde elde edilebilmesi ve enzimatik polimerizasyon yöntemiyle sulu dispersiyonlar formunda elde edilebilmesi çeşitli formlarda malzeme elde edilebilmesini mümkün kılar. Polipirolün molekül yapısı aşağıda **Şekil 2-10**'de gösterilmiştir [44].



Şekil 2-10 Polipirol (PPy) molekül yapısı [43]

PPy ilk kez 1916 yılında kimyasal polimerizasyonla sentezlenmiş ve pirol siyahı olarak isimlendirilmiştir. Polipirol, pirol molekülünün uygun yöntemlerle aşırı yükseltgenmesi ile oluşur. Bu amaçla birçok başlatıcı kullanılır [44]. Bu başlatıcılara H_2O_2 , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cr^{6+} , Ce^{4+} , Ru^{3+} ve Mn^{7+} gibi geçiş metallerini içeren tuzlar örnek verilebilir. Yükseltgenme ya kimyasal bir yükseltgen varlığında çözelti içerisinde kimyasal polimerizasyon ile ya da dışarıdan voltaj uygulanarak iletken elektrot (kurşun kalem ucu, karbon keçe, karbon pasta vb.) yüzeyinde elektropolimerizasyon yöntemi ile gerçekleştirilmektedir [45]. PPy elektrokimyasal sentez ile çalışma elektrotu (kurşun kalem ucu, karbon keçe, karbon pasta vb. üzerinde film olarak, kimyasal polimerizasyon yöntemi ile toz halinde ve enzimatik polimerizasyon sonucunda ise sulu çözelti formunda oluşmaktadır. Bunun yanı sıra farklı sentez yöntemleri ile elde edilen polimerler (örneğin hidrotermal yöntemler) gelişmiş kimyasal, morfolojik ve elektriksel özelliklere sahip olabilmektedir [10].

1983 ve 1988 yıllarında Genies ve Imanishi ve ark. Önerdiği polimerizasyon mekanizmasına göre, önce pirol monomeri (I) bir elektron vererek katyon radikale (II) yükseltgenmektedir. Sonraki aşamada, elektrofilik aromatik substitüsyon(yerdeğiştirme) reaksiyonu veya radikal birleşme reaksiyonu sonucu oluşan yapıdan iki protonun eliminasyonu sonucu bir dimer (III) oluşmaktadır. Aromatik dimer ve daha büyük molekül ağırlığına sahip oligomerler, aynı reaksiyon mekanizması gereğince polimeri oluşturmaktadır. Her iki polimerizasyon mekanizması radikal katyon ara ürünü kullanılarak gerçekleştirilmektedir. 1983 yılında Genies ve arkadaşları tarafından pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu ile PPy oluşumu için içeren bu mekanizma aşağıda **Şekil 2-11** de gösterilmiştir [46].



Şekil 2-11 Piyrol molekülünün yükseltgenerek polipiyrolün oluşum mekanizması [45].

Polipiyrolün nanokompozit malzemelerin iletkenliğini arttırdığı için kullanımı oldukça yaygındır. Polipiyrol farklı elektrot malzemelerinin (karbon keçe, karbon pasta, camsı karbon, kurşun kalem vb.) üzerine film şeklinde kaplanarak biyosensör ve süperkapasitör gibi sistemlerde kullanılır [47].

Polipiyrol sensör çalışmalarında kullanımı oldukça yaygındır. Yapılan bazı çalışmalar ve elde edilen LOD (limit sınır değeri) şöyle sıralanabilir:

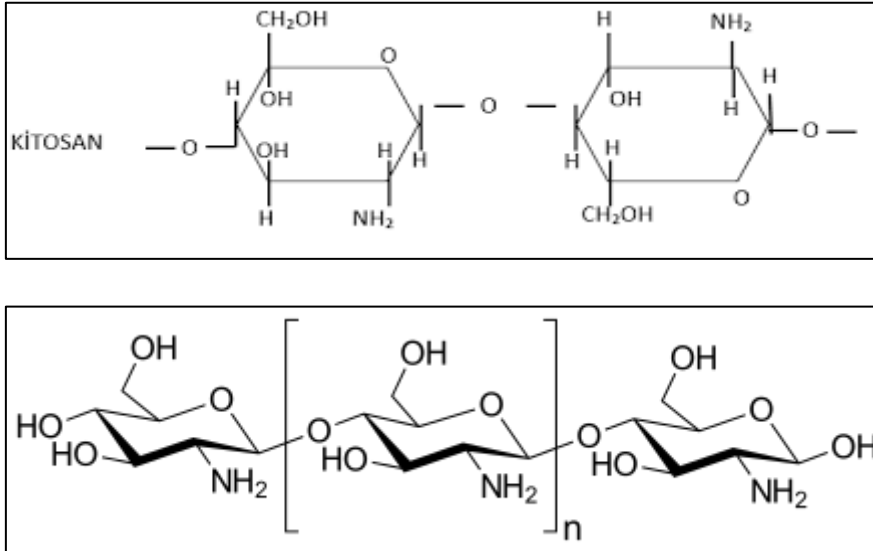
Elektrot	Analit	LOD	Yöntem	Referans
CuFe ₂ O ₄ -PPy-GCE	Glukoz	0.1 µM	CV	[48]
Ag-UTPNSS-GCE	H ₂ O ₂	0.57 µM	Amperometrik	[49]
PPy-PGE	Klorpirifos	4.5 g/L	CV	[50]
PPy-PGE	Zn ²⁺	8,0 x 10 ⁻⁶ M	CV	[51]

2.3.2. Kitosan(Chi)

Kitosan (Chi), son sensör uygulamalarında son derece geleceği olan malzemelerden biridir. Kitosan, en bol bulunan selülozdan sonra gelen kitinden alkalın N-deasetilasyonu ile elde edilen doğal bir biyopolimerdir [52]. Chi'nin kimyasal modifikasyonları, polimerin asidik çözeltilerde stabilitesini artırmak için kimyasal çapraz bağlama veya yeni işlevsel grupların greftlenmesi (adsorpsiyon sitelerini artırmak için) gibi işlemleri içerebilir.

Chi, reaktif hidroksil ve amino fonksiyonel grupların varlığı nedeniyle mükemmel bir film oluşturma yeteneği, iyi yapışma, biyolojik uyumluluk, yüksek mekanik dayanıklılık ve kimyasal modifikasyona duyarlılık gösterir. Son zamanlarda, süper paramanyetik Fe_3O_4 nanopartiküllerin dağıtılmasıyla Chi'nin optik ve elektriksel özelliklerini biyosensör uygulamaları için iyileştirmek için çaba sarf edilmiştir [53]. Hem metal oksit nanopartiküller hem de kitosan, sulu ortamlardan ağır metalleri uzaklaştırabilir.

Kitosan dünyada zengin organik türlerden biri olan ve kabuklulardan elde edilen kitinden üretilmektedir. Kitosan rastgele dağıtılmış β -(1,4)-bağlı D-glukozamin ve N-asetil D-glukozamin gruplarını doğrusal bir poliaminosakkarittir. Kitosan sahip olduğu yapı sayesinde kullanışlı kimyasal ve biyolojik özelliklere sahiptir. Kitosanın yapısı **Şekil 2-12'** te gösterilmiştir [11].



Şekil 2-12 Kitosanın moleküler gösterimleri [10].

Kitosan kitinde elde edilir. Elde edilme işlemi 4 basamakta olmaktadır. Sırasıyla deproteinizasyon, demineralizasyon, dekolorizasyon (renksizleştirme) ve deasetilizasyon işlemleridir. Bu adımların ilk üçünde kitin ayırma işlemi yapılmakta daha sonra ise kitosan son adımda elde edilmektedir. Kitosan kabuklu deniz hayvanlarında bolca bulunmaktadır. Bu ürünler kullanılarak yıkama arındırma toz haline getirme işlemleri yapılır. Kabuklularda sadece kitosan bulunmamakta farklı yapılarda birçok proteinde vardır. Bunlar sodyum hidroksit (NaOH) kullanılarak ortamdan uzaklaştırılır. Bir düzine işlem sonrası kitosan eldesi tamamlanır [54]. Bu aşamaların şematik gösterimi **Şekil 2-13'** de ayrıntılı olarak gösterilmiştir.

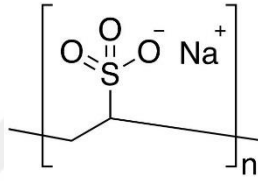


Şekil 2-13 Kitosan doğal polimerinin elde edilme aşamaları [53].

Kitosan kullanılarak elde edilen bazı elektrot çalışmalarına bakacak olursak; ferosenle modifiye edilmiş polipirrol kaplı Pt elektrod LOD: (1.0×10^{-6} M) [55] ve paladyum-platin kaplamalarla mikro yapılandırılmış mezoparöz grafit malzeme LOD (1.5×10^{-6} M) [56], gümüş nanopartiküller/sistein ile modifiye edilmiş Au elektrot (1.5×10^{-7} M) [57] ve poli(glisidil metakrilat-ko-vinilferosen)/MWCNT nanokompozit tabaka ile modifiye edilmiş kurşun kalem grafit elektrot (1.2×10^{-7} M) [57] olarak literatüre sunulmuştur.

2.3.3. Poli(vinilsülfonik asit, sodyum tuzu) (P(VSANA))

Poli(vinil sülfonik asit, sodyum tuzu) (P(VSANA)) eksi yüklü sülfonat gruplarına sahiptir. Çoğu araştırmacı, sülfonat gruplarının substratlara eklenmesinin, bu grupların sulu çözeltilerdeki negatif yüklü karakterlerinden dolayı protein adsorpsiyonunu (tutunmasının) veya trombosit adezyonunu azalttığını bildirmiştir [58]. Poli (vinil sülfonik asit) (P(VSANA)) bir poli anyonik polimerdir. P(VSANA)'nın bazı özellikleri **Tablo 2-2** te şöyle özetlenebilir.



Şekil 2-14 Poli(vinilsülfonik asit, sodyum tuzu) (P(VSANA)) kimyasal formülü [59].

Tablo 2-2 Poli(vinil sülfonik asit, sodyum tuzu) (P(VSANA)) nın özellikleri.

Hidrofilik özellikler	P(VSANA) suya karşı yüksek bir çözünürlüğü olan bir polimerdir. Su ile etkileşim halinde şişme ve çözünme yeteneğine sahiptir. Bu özelliği, su bazlı kaplamalar, hidrojel, polielektrolitler ve diğer hidrofilik uygulamalarda kullanılmasını sağlar [34].
İyonik özellikler	P(VSANA), polimer zincirinde sülfonik asit grupları içerdiği için iyonik özelliklere sahiptir. Bu gruplar, polimerin su içinde iyonize olmasını sağlar. Bu özelliği, iyon değişimi reaksiyonları, elektrokimyasal uygulamalar ve su arıtma sistemleri gibi alanlarda kullanılmasını sağlar [34].

Tablo 2.2 devam

Asidik karakter	P(VSANA)'nin sülfonik asit grupları, asidik özellik gösterir ve asit katalizli reaksiyonlara katılabilir. Bu özellik, PVS'nin katalizör taşıyıcıları, kimyasal sentezler ve asit katalizli reaksiyonlarda kullanılmasını sağlar [60].
Biyouyumluluk	P(VSANA), belirli koşullarda biyouyumlu özellikler gösterebilir. Biyomedikal uygulamalarda ilaç taşıma sistemleri, doku mühendisliği ve biyosensörler gibi alanlarda kullanılır [61]

P(VSANA) ve tuzu en basit ve en önemli anyoniktir. Polimerler. Bu polimerin yoğunluğu yüksektir (9.2 meq g^{-1}). Bu polimer, anyonik bir polielektrolit olduğu için suda çözünür. Bu polimerin yapısı kanla biyo uyumludur ve negatif yüklü sülfonik grup içerir [62].

2.4. NANOPARTİKÜLLER

Nanopartiküller, 1-100 nm aralığında boyutları nedeniyle olağanüstü fizikokimyasal özellikler sergileyen malzemelerdir. Yüksek enerji, büyük bir yüzey alanı gibi özellikleri içerirler. Nanopartiküller farklı kimyasal yapılar sergileyebilirler ve metalik (gümüş, altın, bakır, çinko, vb.), metal oksit, silikat, polimer, organik veya karbon içerebilirler [63]. Nanopartiküller küreler, silindirler, levhalar veya tüpler gibi farklı şekillerde üretilirler. Bu muhteşem morfolojik ve kimyasal çeşitlilik, nanopartiküllerin üretildiği ortama ve ortamdaki biyoaktif bileşiklerin sayısına bağlı olarak değişmektedir [64].

2.4.1. Nanopartikül çeşitleri

- Metalik nanopartiküller
- Metal oksit nanopartikülleri
- Alaşım nanopartikülleri

- Manyetik nanopartiküller

a) Metal Oksit Nanopartikülleri

Bu tür nanoparçacıkların sentezi, metal merkezlerinin oksa (M-O-M) veya hidroksa (M-OH-M) köprüleri ile birleştirilmesini içerir ve böylece çözeltide metal-oksit veya metal-hidroksit polimerleri üretilir [65].

b) Metalik Nanopartiküller

Bu tür nanoparçacıklar, nanometre boyutunda (yani 1 ila 100 nm arasında) metalik boyutta tanımlanabilir. Gümüş, altın, bakır, paladyum ve platin gibi metaller kullanılarak farklı tiplerde metalik nanoparçacıklar üretilmiştir. Gümüş, benzersiz antibakteriyel özelliği ile birlikte gümüşten metalik gümüşe kolay indirgenmesi nedeniyle yeşil sentez yoluyla en çok tercih edilen nanoparçacıktır. Bu tipte üretilen nanopartiküller tıp, tekstil, su arıtma ve kataliz gibi alanlarda geniş uygulama alanına sahiptir. Bu tür nanopartiküller aşağıda sunulan avantajlara sahiptir[66].

✓ Büyük yüzey alanı hacim oranı

✓ Büyük yüzey enerjileri

✓ Moleküler ve metalik durumları arasındaki geçişleri nedeniyle belirli bir elektronik yapı (yani yerel yoğunluk durumu

✓ Plazmon uyarımı

✓ Kuantum kısıtlaması

c) Manyetik Nanopartiküller

Manyetik nanopartiküller iyi bir yapısal özelliğe sahip olan, ayarlanabilir partikül boyutu elde edilebilen, basit yüzey özelliklerine ve yüksek stabilite özelliklerine sahip nanopartiküllerdir. Manyetik nanopartiküller (10^{-9} m)=nanometre boyutunda, kendine has özellikleri olan ve bu özelliklerin diğer nanopartiküllere göre bir takım üstünlükleri bulunan; demir, nikel, kobalt, mangan gibi metalleri ve oksitlerini içerir. Maghemit (γ -Fe₂O₃) ve manyetit (Fe₃O₄) olarak bilinen demir oksit nanopartikülleri, en çok incelenen manyetik nanopartiküllerdir [67].

d) Alaşım Nanopartikülleri

Bu tür nanopartiküller belli oranlarda metallerin karışımı ile elde edilir. Bu nanopartiküllere; kobalt-nikel (CoNi) alaşım, gümüş-kalay ve gümüş-kalay-çinko (SnAg ve SnAgZn) alaşımları, altın-gümüş (AuAg) nanopartikülleri, Bakır-Nikel (CuNi) ve Bakır-Nikel-İndiyum (CuNiIn) alaşım nanopartikülleri örnek verilebilir. Son yıllarda kullanım alanları oldukça artmıştır. Bu nanopartiküller; katalizör, optoelektronik cihazlar, korozyon direnci gerektiren sistemler, aşınma direnci artırma ve manyetik malzeme üretimi gibi birçok alanda potansiyel uygulamaya sahiptir [68].

2.5. YEŞİL SENTEZ YÖNTEMİ İLE NANOPARTİKÜL SENTEZİ

2.5.1. Yeşil Sentez Genel Bilgi

Nanopartiküllerin sentezinde yaygın olarak kullanılan fiziksel yöntemler, lazer ablasyonu, inaktif gaz kondensasyonu, elektrik arkı deşarjı ve radyo frekansı (RF) plazma [69] olarak sıralanabilir. Bu fiziksel yöntemler, termal kararlılığa ulaşmak için çok zaman gerektirir. Bu nedenle, fiziksel sentez yolu nanopartikül üretimi için uygun değildir. Nanopartiküllerin kimyasal senteziyle ilgili ana dezavantaj, sodyum borohidrid, sodyum sitrat vb. gibi sert indirgeyici ajanların ve organik çözücülerin kullanılmasıdır [70]. Bu kimyasal reaktifler, toksisite ve çevresel sorunlar oluşturur. Yukarıda belirtilen nedenlerden dolayı, nanopartiküllerin üretimi için biyolojik sentez yöntemleri, fiziksel ve kimyasal sentez yöntemlerine tercih edilir. Nanopartiküllerin üretimi için biyolojik sentez yöntemi, bakteriler, mantarlar, algler ve bitkilerin kullanımını içerir. Mikroorganizmaların kullanımıyla ilgili ana dezavantajlar yavaş olmaları, patojenite sorunları ve büyük ölçekli kültürlerin bakımıdır [71].

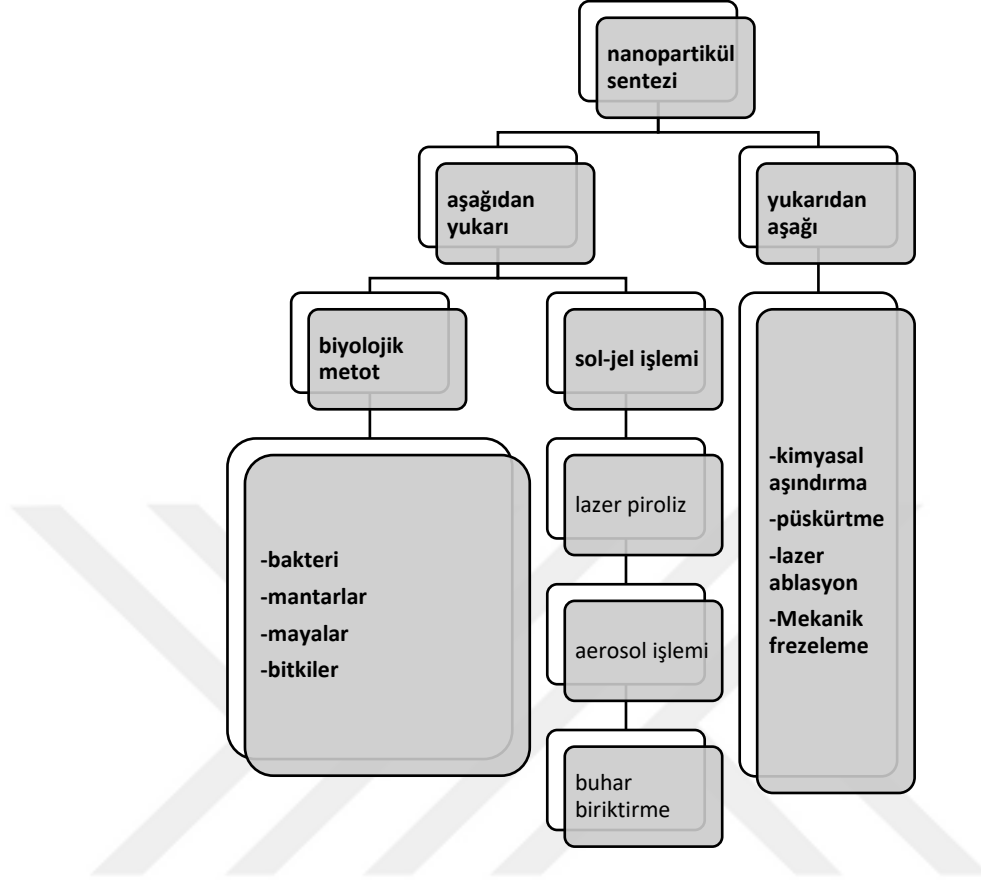
Nanopartiküllerin yeşil sentezi, bitki veya bitki parçalarının metal iyonlarını 1-100 nm boyut aralığında elementel formlarına biyoreduksiyonu için kullanılmasını içerir. Yeşil sentez süreci daha verimli, daha basit ve daha ekonomiktir ve daha büyük işleve sahip olmak için kolayca ölçeklenebilir. Ayrıca, büyük ölçekli kültürlerin bakımına ihtiyaç duyulmaz ve mikroorganizma aracılığıyla sentezlenen nanopartiküllerde olduğu gibi biyo güvenlik sorunu oluşturmaz. Gümüş(Ag) , altın(Au) , paladyum (Pd), demir(Fe) ve çinko oksit (ZnO) , bakır oksit(CuO) gibi farklı nanopartiküller yeşil sentez yoluyla kolayca sentezlenebilir [72]. Metal iyonlarının biyoreduksiyonundan sorumlu ajanlar bitki özütlerinde bulunan polifenoller, terpenoidler ve pololler gibi fitobileşiklerdir [73]. Bu bileşiklerin nanopartiküllere indirgenmesinden kaynaklanan nanopartiküller, antibakteriyel, antioksidan ve katalitik özelliklere sahiptir. Bu

özellikler, ilaç taşıma, enzim endüstrisi, kozmetik, gıda endüstrisi ve farmasötik gibi geniş bir nanopartikül uygulama yelpazesine yol açmıştır [74].

Nanopartikül malzemelerin sentezi ve benzersiz fizikokimyasal özelliklerinin keşfi, teknolojinin hızlı bir şekilde gelişen önemli alanlarından biridir. Bu ilerlemelerin sonucu olarak, nanoteknoloji, elektronik, biyomedikal uygulamalar, gıda endüstrisi, kimya endüstrisi, ilaç endüstrisi, çevre sağlığı, uzay endüstrisi, mekanik ve optik gibi çeşitli alanlarda büyük bir ivme kazanmıştır. Nanomalzemelerin geliştirilmesi ve kullanımı, sensör, güneş enerjisi toplama, enerji depolama, ilaç taşıma, kataliz, atık su arıtma ve hidrojen üretimi gibi farklı teknolojik ve çevresel zorluklara daha güvenilir ve sürdürülebilir bir alternatif çözüm sağlamıştır [64].

2.5.2. Yeşil Sentez ile Nanopartikül Üretim Yaklaşımları

Nanomalzemeler, tek adımda yeşil teknoloji kullanılarak sentezlendiğinde çevre dostu, artırılmış stabiliteye ve dikkate değer özelliklere ve boyutlara sahiptir. Böylece sentez sırasında yüksek sıcaklık, basınç, pH vb. ihtiyacı ortadan kalkar. Nanomalzemelerin sentezi, yukarıdan aşağı (top-down) veya aşağıdan yukarı (bottom-Up) yaklaşımı kullanarak gerçekleştirilebilir. Nanopartiküllerin sentezinin tüm fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemleri, bu iki yaklaşımdan birini izler. **Tablo 2-3** de üretim yaklaşımlarının genel özeti aşağıda gösterilmiştir[75].

Tablo 2-3 Nanopartikül üretim süreci yaklaşımları özeti [74].**a) Aşağıdan yukarı (bottom-up)**

Bu yaklaşım, atomların kendi kendine birleşmesi yoluyla yeni çekirdeklerin oluşumu ile nanopartikül oluşumunu içerir. Oluşan çekirdekler daha da büyüyerek nanometre boyutlu bir parçicele dönüşür ve çeşitli kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılarak üretilir. Bottom up yaklaşımı ile çalışan yöntemler ile yüksek miktarlarda mikronaltı ve nano boyutta kompozitlerin üretimine imkân tanıyan yöntemlerdir. Yukarıdan aşağıya yaklaşımı ile çalışan yöntemlere verilebilecek spesifik örnekler; yüksek enerjili mekanik öğütme ve aşındırma, litografi, dağlama, elektro parlatma, lazer ergitme gibi örnekler olabilir [75].

b) Yukarıdan aşağı (top –down)

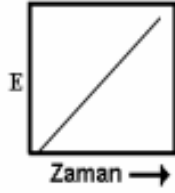
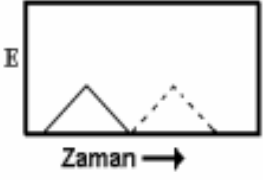
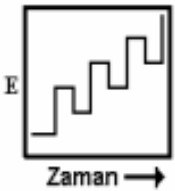
Bu yaklaşımda, öğütme, sıvama ve frezeleme gibi uygun lityografik teknikler kullanılarak ince parçacıklar elde edilir. Top – Down yaklaşımı ile çalışan yöntemler genel olarak yüksek miktarlarda mikronaltı ve nano boyutta kompozitlerin üretimine imkân tanırırlar. Yukarıdan aşağıya yaklaşımı ile çalışan yöntemlere verilebilecek en temel örnekler; yüksek enerjili mekanik öğütme ve aşındırma, litografi, dağlama, elektro parlatma, lazer ergitme yöntemleri olabilir [75].

2.6. VOLTAMETRİ

Bir üreteç kullanılarak elektroda potansiyel fark uygulanması ile oluşan akımın bir fonksiyonu ölçülmesi temeline dayanan yöntem voltametri denir [26]. Bu yöntemde bir çalışma elektrodu ve karşı elektrot varlığında kutuplaşmış olarak izlenen akımın verilen potansiyel farkın bir fonksiyonu olarak ölçülmesi gerçekleştirilir. Uygulanan potansiyel farkın ölçülen akıma karşı çizilen grafiğine **voltamogram** denir [5].

Voltametride elektrotlardan birine elektriksel uyarı verilerek sistemin tepkisi ölçülür. Bu tepki ortamın spesifik özellikleri ile ilgili bilgiler verir. Üretilen sinyaller farklılık gösterir. En sık kullanılan uyarma sinyalleri tablosu **Tablo2-4'** da özetlenmiştir [76]. Elektrokimyasal yöntemlerde akım, potansiyel fark ve ayrıca zaman değişkenleri birlikte bulunur. Bu değişkenler yöntemin ismini belirler. En çok kullanılan Döngüsel voltametri de (CV) potansiyel genellikle sözde anahtarlama potansiyeline ulaşılan kadar bir yönde tarama yapar ve ardından taramayı tersine çevirerek döngülenir. Bu yaklaşım hem oksidasyon hem redüksiyon hakkında da bilgi sağlar [77].

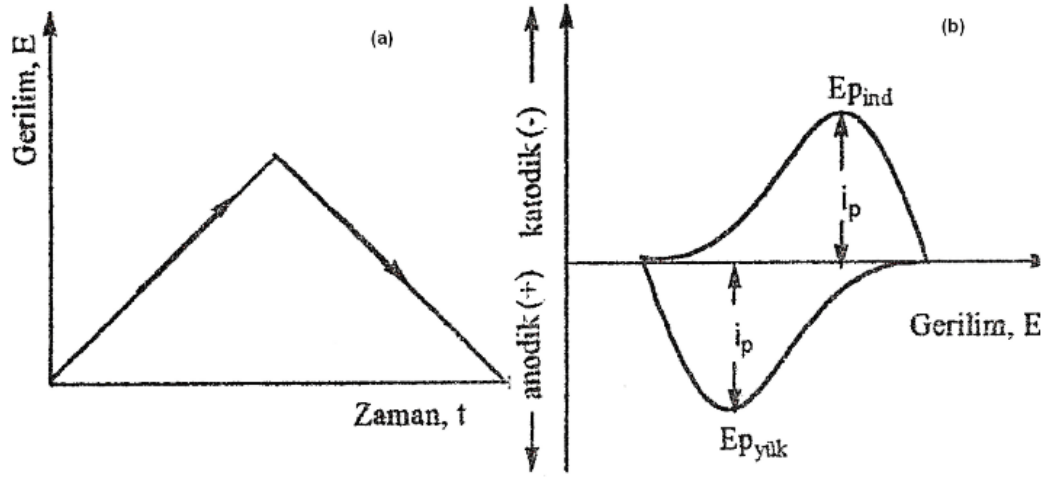
Tablo 2-4 Voltametrik Yöntemlerde Karşılaşılan Uyarma Sinyalleri [60].

Sinyal adı	Voltametrinin adı	Dalga şekli
Doğrusal taramalı	Palarografi Hidro dinamik voltametri	
Diferansiyel puls	Diferansiyel puls palarografisi	
Üçgen	Dönüşümlü voltametri	
Kare dalga	Kare Dalga voltametrisi	

2.6.1. Dönüşümlü Voltametri (CV)

Döngüsel (Dönüşümlü) Voltametri (CV) çok yönlü olan yöntemdir. Elektroaktif çalışma için elektroanalitik teknik türler ölçüm kolaylığı ile birleşen çok yönlülüğü sağlaması CV' nin elektrokimya, inorganik kimya, organik kimya ve biyokimya alanlarında yaygın olarak kullanılmasını sağlamıştır [79]. Döngüsel voltametri genellikle bir bileşik, biyolojik bir malzeme veya bir elektrot yüzeyinin elektrokimyasal çalışmasında gerçekleştirilen ilk deneydir. CV' nin etkinliği indirgenme yükseltgenmeyi hızlı bir şekilde gözlemleyebilme

yeteneğinden kaynaklanır. Geniş bir çalışma potansiyel aralığında ortaya çıkan davranış geleneksel bir spektruma benzer, çünkü bilgileri enerji taramasının bir işlevi olarak iletir. Potansiyel taraması sırasında çalışan elektrottaki akım ölçülerek bir döngüsel voltamogram elde edilir. Bu akım, potansiyele yanıt olarak kabul edilebilir bir sinyaldir. Voltamogramda, akımın bir göstergesi olarak potansiyele (yatay eksen) karşı bir uyarma sinyali bulunur. Potansiyel zamanla doğrusal olarak değiştiği için yatay eksen, bir zaman eksenini olarak düşünülebilir. [78]. Aşağıdaki Şekil 2-15 da örnek bir voltaqram gösterilmiştir.



Şekil 2-15 Dönüşümlü voltametri (a) gerilim taramasının zamanla değişimi ve (b) elde edilen voltamogram [60].

Voltametrik yöntemlerde hesaplamalar yapılır. Bu hesaplamada bazı eşitlikler kullanılır. Sıklıkla kullanılan bir eşitlik Randles-Sevcik bağıntısıdır. Bu eşitlik kullanılarak elektroaktif maddelerin kantitatif analizi yapılır.

Bu eşitlik [5] ;

$$J_p = k \cdot n^{\frac{3}{2}} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot V^{1/2} \quad \text{ile verilir.}$$

Denklem 1 Randles-Sevcik bağıntısı

Eşitlikte ;

J_p = Pik Akımı (Amper)

k = Randles-Sevcik sabiti

n: aktarılan elektron sayısı

A: Elektrot alanı (cm^2)

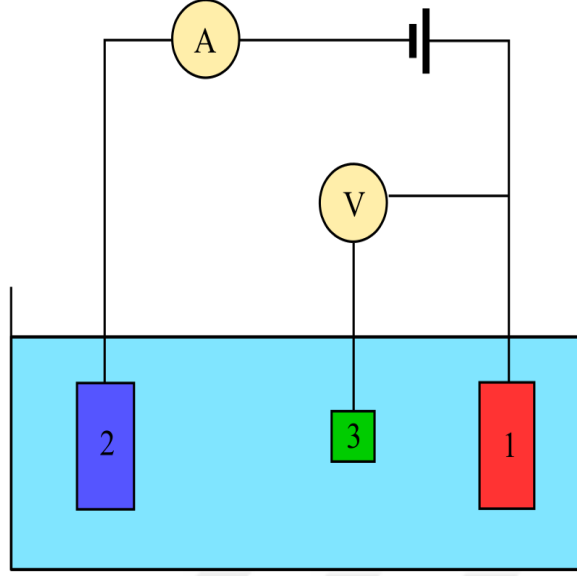
D: D f zyon katsayısı (cm^2/s)

C:    zelti derişimi (mol/L) ifade eder.

Dönüşümlü voltametrde üç elektrotlu bir sistem kullanır. Üç elektrotlu bir sistem **şekil 2-17**'de gösterilmiştir. Çalışma elektrotu ile referans elektrot arasındaki potansiyel, üzerinde çalışılan elektrotla bağlıdır. Elektrokimyasal reaksiyon gerçekleştirilmesi için gereken akım, çalışma elektrotuna yardımcı elektrot tarafından sağlanır. Bu düzenleme, büyük referans elektrot üzerinden geçen akımların potansiyelini değiştirebilir. Referans elektrot olarak genellikle Ag/AgCl elektrotu kullanılır ve karşı elektrot genellikle doğrudan    zeltiye yerleştirilen bir platin tel kullanılır [78]. **şekil 2-16 digital fotoğrafı ve şekil 2-17** te üç elektrotlu sistemin şematik gösterimi verilmiştir [80]



şekil 2-16 Deneysel çalışmalarımızda kullandığımız üç elektrotlu hücre  rneği.



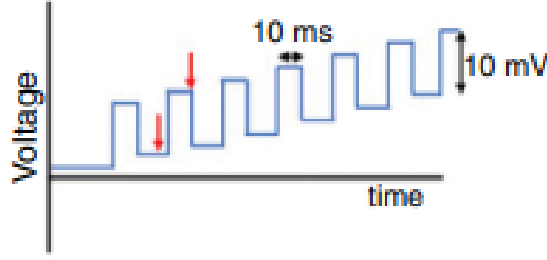
Şekil 2-17 Üç elektrotlu sistem genel şeması (1-Çalışma elektrodu; 2- Karşı elektrot; 3- Referans elektrodu) [80].

2.6.2. (DPV) Diferansiyel Puls Voltammetrisi

Diferansiyel Puls voltammetrisi (DPV) bir elektrot üzerine uygulanan potansiyel darbeleri kullanarak elektrokimyasal tepkimelerin incelenmesini sağlar [78].

DPV tekniği, belirli bir potansiyel aralığında düzenli olarak artan darbe genlikleriyle potansiyel darbeleri uygular. Bu darbeler sonucunda elektron akımı ölçülür ve bir akım-voltaj eğrisi (voltamogram) elde edilir. Voltamogramdaki akım pikleri, elektrot yüzeyindeki reaksiyonların karakteristik özelliklerini yansıtır. Bu teknik, çözeltideki analitlerin tespiti, konsantrasyon belirleme ve elektrokimyasal kinetik parametrelerin incelenmesi gibi birçok uygulamada kullanılır [81].

DPV, yüksek hassasiyet, düşük arka plan gürültüsü ve yüksek seçicilik gibi avantajlara sahiptir. Bu nedenle, farmasötik, gıda, çevre ve biyomedikal alanlarında analizlerde yaygın olarak kullanılan bir tekniktir [81][82]. **Şekil 2-18’ da** Diferansiyel puls voltammetrisi voltagramı gösterilmiştir.



Şekil 2-18 Diferansiyel puls voltammetrisi voltagramı [82].

Akım, darbe uygulamasından önce (kırmızı oklar, **Şekil 2-18**) ve her darbenin sonunda ölçülür ve akımlar arasındaki fark hesaplanır. Bu işlem, DC rampaya bağlı arka plan akımını etkili bir şekilde azaltır ve bu nedenle büyük ölçüde kapasitif akımdan arınmış bir Faraday akımı elde edilir. DPV' nin önemli avantajı düşük kapasitif akımdır ve bu da yüksek hassasiyete yol açar. DPV' deki küçük adım boyutları ayrıca daha dar voltametrik piklere yol açar ve bu nedenle DPV genellikle benzer oksidasyon potansiyellerine sahip analitlerin ayırt edilmesinde kullanılır [83].

2.6.3. Kronoamperometri (CA)

Kronoamperometri (CA) tekniği, çalışma elektrodunun potansiyelini faradayik bir reaksiyonu gerçekleştirmek için yetersiz olan bir potansiyelden yüksek elektron transfer hızına sahip bir potansiyele ani olarak değiştirerek durgun ortamda akım-zaman ilişkisini incelemeye dayanır [84]. Kronoamperometri, çeşitli uygulamalarda kullanılır. Örneğin, biyosensörlerin çalışma prensibini anlamak, elektrokimyasal hücrelerin performansını değerlendirmek, elektrokataliz reaksiyonlarını incelemek ve elektrokimyasal kaplamaların oluşturulması gibi alanlarda kullanılır. Bu teknik, elektrokimyasal süreçlerin hızlı, hassas ve zamanla değişen özelliklerini incelemek için önemli bir araçtır [85].

3. YÖNTEM

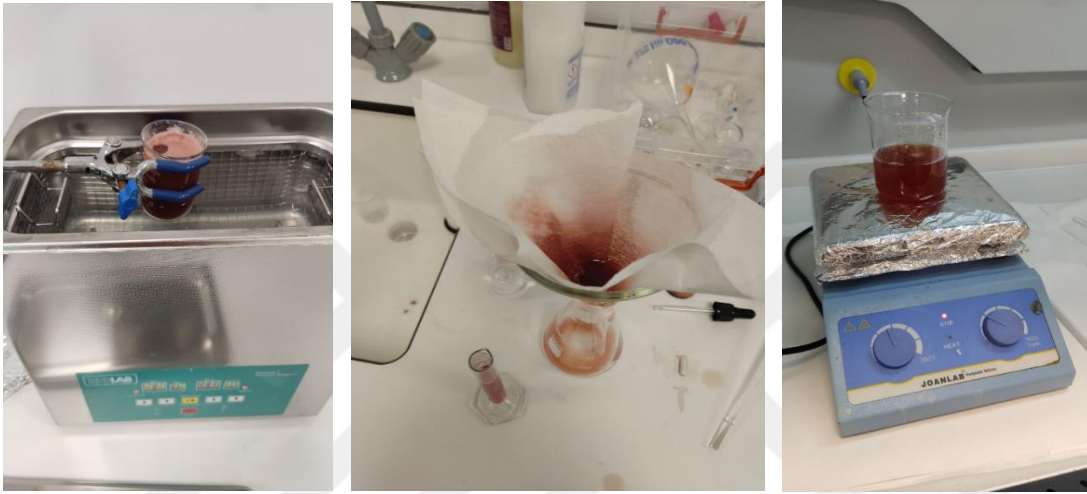
Biyosensör uygulamaları için üretilen elektrot malzemelerinin üretim yöntemi iki gruba ayrılarak gerçekleştirildi. **1. grupta** kurşun kalem ucu elektrot (PGE) üzerine geleneksel üç elektrotlu elektrokimyasal sistem kullanılarak polipirölün elektropolimerizasyonu gerçekleştirildi. Ardından farklı oranlarda kitosan doğal polimeri polipirölün elektropolimerizasyon ortamına eklenerek glukozu karşı katalitik etkisi incelendi. Yeşil sentez yöntemiyle üretilen CuO nanopartikülleri 1. grupta kullanıldı. PPy, kitosan ve CuO nanopartikül malzemeleri kullanılarak üretilen PPy-Chi(2.5 mg)/CuO(2.5gr)/PGE elektrodun elektropolimerizasyonu kısmı **3.5.nolu** başlığı altında ayrıntılı anlatıldı. **2. grupta** ise karbon keçe elektrot malzemesi kullanılarak hidrotermal yöntemle polipiröl sentezi gerçekleştirildi. Polipirölün polimerizasyon ortamına Poli(vinilsülfonik asit, sodyum tuzu)(P(VSANA)) farklı oranlarda eklenerek peroksit tayini için katalitik aktiviteleri incelendi. Ayrıca bu elektrot tipi için yeşil sentez yöntemiyle ZnO nanopartiküller üretilmiştir. PPy, P(VSANA) ve ZnO nanopartikülleri kullanılarak ZnO@PPy-P(VSANA) elektrot malzemesi üretilti. **3.6. nolu** başlıkta ayrıntılı olarak açıklandı. Elektrot malzemelerinin kimyasal karakterizasyon testleri yapılmış ve morfolojik özellikleri incelendi.

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Asetik asit(CH_3COOH), $\geq \%99,9$), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\geq \%97,9$), sodyum hidroksit (NaOH , $\geq \%97,0$), bakır(II) asetat ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), $\geq \%98,0$), kitosan (deasetillenmiş kitin, poli(D-glukozamin)), pirol (reaktif sınıfı, $\%98$) Sigma-Aldrich'ten satın alındı, NaH_2PO_4 (ReagentPlus®, $\geq 99.0\%$), NaHPO_4 (ReagentPlus®, $\geq 99.0\%$), poli(vinilsülfonik asit, sodyum tuzu)(P(VSANA)), çinkoasetat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), $\geq \%98,0$) Sigma-Aldrich firmasından temin edildi. Vitis vinifera (toz halindeki üzüm özü), Türkiye'deki **Hamdard** firmasından temin edildi. Tüm sulu çözeltileri hazırlamak için distile su (Milli-Q , $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ özdirenç) kullanıldı.

3.2. Vitis Vinifera (üzüm ekstraktı) Çözeltisi Hazırlanışı

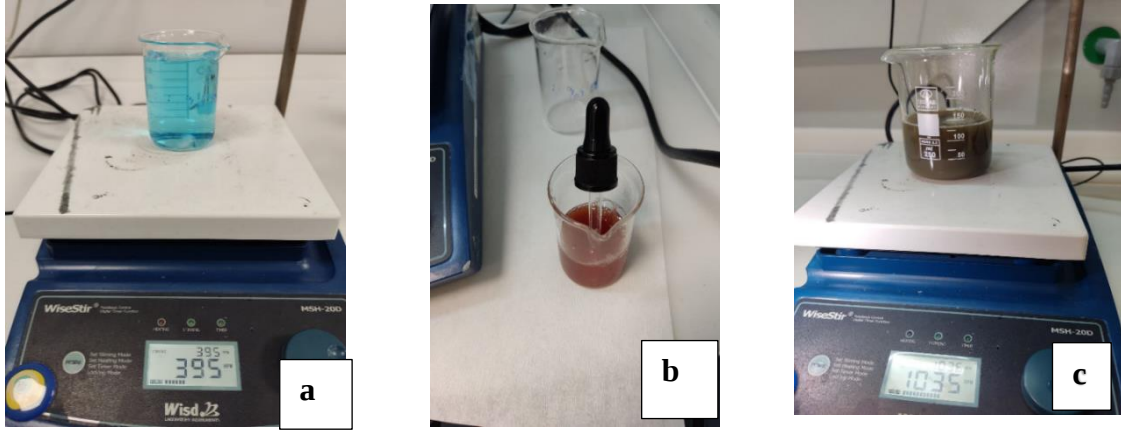
Hamdard firmasından temin edilen Vitis vinifera üzüm ekstresi 30 g hassas terazide tartıldı ve 100 ml distile suda ultrasonik karıştırıcı da bir süre bekletilerek çözüldü. Sıcaklık 80°C'ye ulaşana kadar manyetik karıştırıcıda 1 saat karıştırıldı. Elde edilen karışım Adi filtre kâğıdı ile süzüldü. İşlem aşamalarından birer kesit **Şekil 3-1'** de gösterilmiştir. 1 gece bekletilen çözeltinin berrak kısmı ayrılarak indirgeme işleminde kullanılmak üzere buzdolabında saklandı.



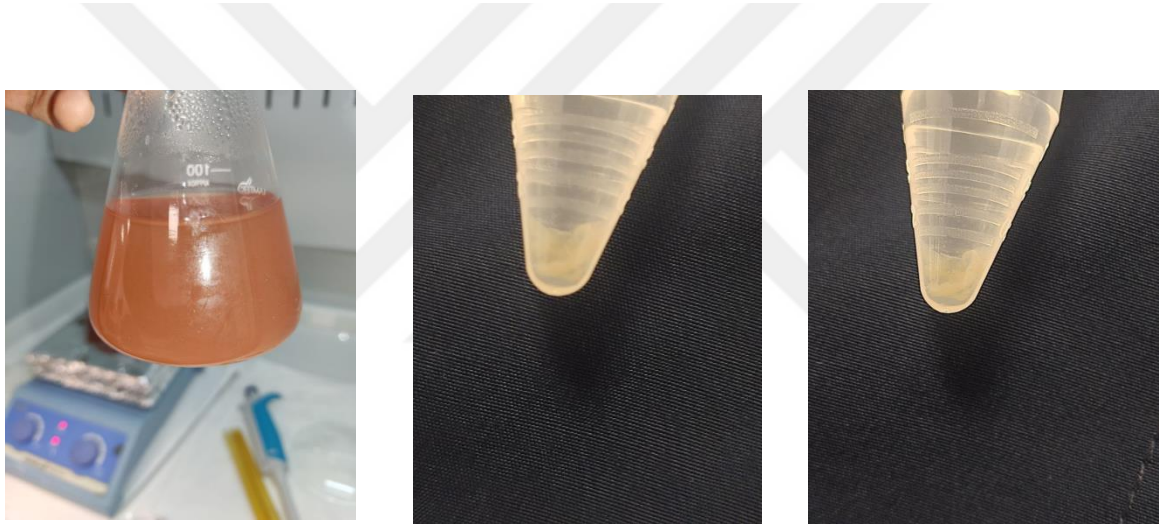
Şekil 3-1 Vitis vinifera üzüm ekstraktı hazırlanış aşamaları.

3.3. Yeşil Sentezi Yöntemi ile CuO Nanopartiküllerin Üretimi

Hazırlanan bitki ekstraktı çözeltisine 0.5 M $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ eklendi. Sıcaklık 80°C'de tutularak manyetik karıştırıcıda 1 saat karıştırıldı. 5 kez 15 dakika 5000 rpm/dk santrifüjlendi. Dipteki partiküller distile su ile 10 kez yıkandı ve daha sonra 40°C etüvde kurutuldu. Nanopartiküller, 400 °C'de yüksek bir sıcaklıkta kalsine edildi.



Şekil 3-2 Bakır oksit NP 'lerin sentezlenmesi sırasında a) Bakır asetat çözeltisi, b) vitis vinifera üzüm ekstraktı, c) Bakır asetat üzerine ekstrak eklendiğinde çekilen digital fotoğrafları



Şekil 3-3 Yıkama ve santrifüjleme sonrası CuO nanopartiküller.

3.4. ZnO NP'lerin yeşil sentezi

Hamdard firmasından temin edilen Vitis vinifera üzüm ekstresi 30 g hassas terazide tartıldı ve 100 ml distile suda çözüldü. Sıcaklık 80°C'ye ulaşana kadar manyetik karıştırıcıda 1 saat karıştırıldı. Adi filtre kâğıdı ile süzüldü ve çözeltiye Çinkoasetat (ZnCH_3COO)(0.5 Molar) , $\geq$ %98,0) yavaş yavaş eklendi. Sıcaklık 80°C'de tutularak manyetik karıştırıcıda 1 saat karıştırıldı. Dipteki partiküller distile su ile yıkandı ve 15 dakika 5000rpm/dk santrifüjlendi. Bu

işlem 5 tekrar yapıldı. Daha sonra 40°C etüvde kurutuldu. Nanopartiküller, 400 °C'de yüksek bir sıcaklıkta kalsine edildi.

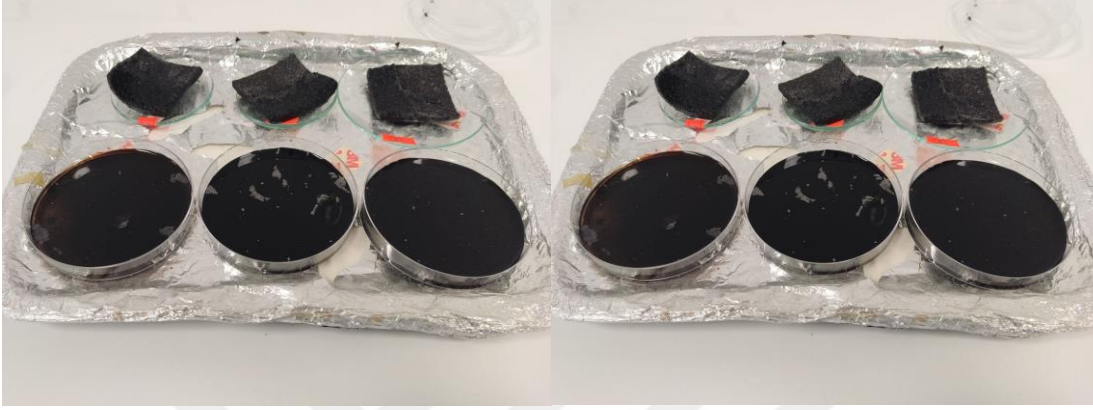
3.5. Polipirol-Kitosan(/ PPy-Chi(2.5 mg)/CuO(2.5gr)/PGE) elektrodunun elektrokimyasal sentezi

Polipirolün (PPy) elektrot yüzeyine elektropolimerizasyonu, geleneksel bir üç elektrotlu elektrokimyasal sistemde gerçekleşti. Referans elektrot olarak Ag/AgCl (3,0 M KCl), karşı elektrot olarak Pt teli (%99,99) ve çalışma elektrotu olarak kalem grafit elektrot (0,5 HB Tombow) kullanıldı. PPy/PGE'nin elektropolimerizasyonu 2,5 ml 0,4 M pirol, 5 ml 0,2 M H₂SO₄ ortamında, -0,5 V ile +1,5 V potansiyel Aralığında 100 mV/s tarama hızında 10 döngüsel voltametri alınarak gerçekleştirilmiştir. Daha sonra 1 mg, 2.5 mg, 5.0 mg, 7.5 mg ve 10 mg kitosan %25 asetik asitte çözüldü. Daha sonra hazırlanan kitosan çözeltileri PPy/PGE sentez ortamına eklenmiş ve sırasıyla 10 döngüsel voltammetri ile aynı elektrokimyasal koşullar kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen elektrotlar PPy-Chi(1,0 mg)/PGE, PPy-Chi(2,5 mg)/PGE, PPy-Chi(5,0 mg)/PGE, PPy-Chi(7,5 mg)/PGE ve PPy-Chi(10 mg) olarak isimlendirildi. Sırasıyla en iyi elektrot bileşeni (PPy-Chi(2,5 mg)/PGE) belirlendikten sonra, bu elektrotun sentez ortamına sırasıyla 1,0 mg, 2,5 mg, 5 mg, 7,5 mg CuO NP'ler eklenerek modifiye elektrotlar sentezlendi. Bu elektrotlar PPy-Chi(2.5 mg)/CuO(1gr)/PGE, PPy-Chi(2.5 mg)/CuO(2,5gr)/PGE, PPy-Chi(2.5 mg)/CuO(5gr)/PGE , PPy-Chi(2.5 mg)/CuO(10gr)/PGE, PPy-Chi(2.5 mg)/CuO(15gr)/PGE elektrotlarıdır. Elektrotlar 40°C etüvde kurutuldu.

3.6. Polipirol- Poli(vinilsülfonik asit,sodyum tuzu) –ZnO/ karbon keçe elektrodun hidrotermal sentezi (ZnO(10 mg)@PPy-P(VSANA)(2 ml))

Hidrotermal yöntem için boyutlarda (4x5 ,cm²) kesilen karbon keçe elektrotlar 3 gruba ayrılarak numaralandırıldı ve hidrotermal metal hücreler içine yerleştirildi. 1. Gruba, 0.243 g demir (III) klörür FeCl₃, 1.5 mmol pirol bir beherde karıştırılarak 30 mL saf su ile ultrasonik karıştırıcı eşliğinde çözüldü [86]. Hazırlanan karışım hücre içine aktarıldı. 24 saat 400 derece sıcaklıkta polipirolün polimerizasyonu gerçekleştirildi. Ardından 2. grupta nano boyutlu polipirol polimeri elde etmek için 0,49 mg.metiloranj (MO) , 0.243 g demir (III) klorür FeCl₃ , 1.5 mmol pirol bir beherde karıştırılarak 30 mL saf su ile ultrasonik karıştırıcı eşliğinde çözüldü. Aynı sıcaklık ve sürede polimerizasyon için hidrotermal reaktöre aktarıldı. Aynı polimerizasyon koşullarında 0.5 ml, 1 ml, 2 mL, 4 mL, 6 mL, 8 mL, 10 mL poli(vinilsülfonik asit, sodyum tuzu) eklenerek farklı miktarda P(VSANA) içeren karbon keçe elektrotlar hazırlandı. Peroksit tayini için ön

denemelerde en başarılı sonucu veren ZnO(10 mg)@PPy-P(VSANA)(2 ml) elektrot elektrodu seçilerek üzerine 1, 5, 10, 15, 20 mg ZnO Np'ler ayrı ayrı hücrelere eklenerek karbon keçe elektrotlar hazırlandı ve mikytar optimizasyonu yapıldı. Elektrotlar 400 °C kurutuldu.



Şekil 3-4 Hidrotermal yöntemle hazırlanan karbon keçe elektrot örnekleri.

3.7. Yapılsa ve morfolojik karekterizasyon için yapılan işlem ve kullanılan cihazlar

Hazırlanan elektrotların ve malzemelerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılım spektrumu (EDS) analizleri sırasıyla Philips XL 30 SFEG SEM ve EDAX EDS cihazları kullanılarak yapıldı. SEM analizinden önce, elektrotlar püskürtmeli kaplayıcı ile 60 saniye Au-Pd ile kaplanmıştır. Elektrotların ve malzemelerin yapısal analizi için Perkin Elmer Spectrum 100 cihazı kullanılarak Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR) analizleri yapılmıştır. XRD analizleri X-RAY difraktometre (XRD, PANalytical X'Pert PRO Cu, 45kV, 2θ 10-80°) ile yapıldı. Yeşil sentez yöntemiyle üretilen CuO NP'lerin oluşumunu kanıtlamak için PG T80+ UV-Visible Spektrofotometre cihazında UV analizleri yapılmıştır.

3.8. Elektrokimyasal ölçümler ve kullanılan cihazlar

Elektrokimyasal ölçümler, Ivium Vertex Instruments Potentiostat/Galvanostat (Ivium Technologies B.V, Hollanda) ile yapıldı. Elektrokimyasal sensör test edilirken döngüsel voltammetri (CV), diferansiyel puls voltametrisi (DPV), kronoamperometri (CA) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemleri kullanılmıştır. Glukoz tayini için

elektrokimyasal sensör ölçümleri 0,1 M NaOH destekli elektrolit çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Sensör elektrodunun seçiciliği, galaktoz, askorbik asit, laktik asit, ürik asit, maltoz, laktoz ve üre gibi olası girişim türlerinin varlığında araştırıldı.

Peroksit sensörün elektrokimyasal testleri, 0.1 M PBS (pH 7.0) içinde 3-elektrotlu bir elektrokimyasal sistemde gerçekleştirildi. Sensörün seçiciliği, olası müdahale eden türlerin (Glukoz, Asetaminofen, Askorbik asit, Ürik asit ve NO₂-) varlığında araştırıldı. Elektrotların elektroaktif yüzey alanları, 0.1 mol.L⁻¹ KCl içeren 1mmol.L⁻¹ K₄Fe(CN)₆ çözeltisinde denklem (1),’ de anlatılan **Randles-Sevcik** denklemi kullanılarak hesaplandı.

3.9. Gerçek numunelerin hazırlanması

Glukoz sensörü için üretilen PPy-Chi(2.5 mg)/CuO(2.5gr)/PGE elektrodun gerçek örneklerde kullanılabilirliğini test etmek için yerel marketlerden temin edilen glukoz içeren kola, kayısı suyu ve enerji içeceği kullanıldı. 5,0 mM gerçek numune konsantrasyonları ile hazırlanan numuneler 20 ml 0,1 M NaOH ilave edilerek elektrokimyasal hücreye alınmıştır. Gerçek numune analizinde, glukoz konsantrasyonları ve %RSD değerleri DPV analizi kullanılarak hesaplanmıştır.

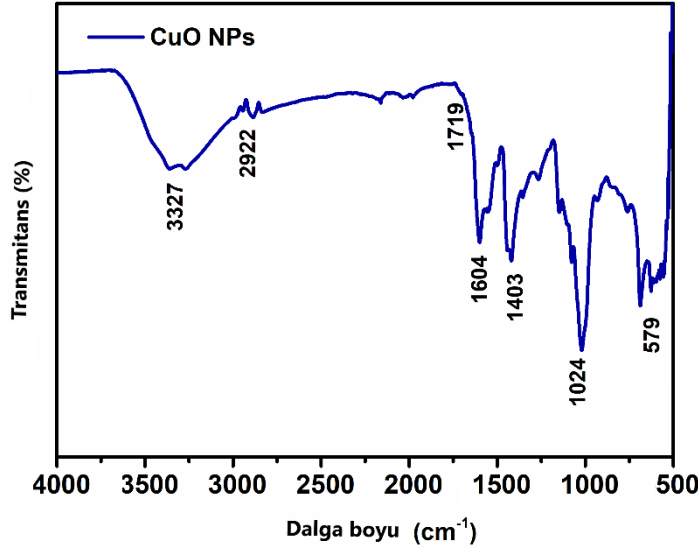
Peroksit sensörü için üretilen ZnO(10 mg)@PPy-P(VSANA)(2 ml) elektrodun uygulamasının etkinliğini göstermek içinde gerçek örnek analizi yapıldı. Bu amaçla, yerel bir marketten iki farklı marka meyve suyu kullanıldı. H₂O₂'nin belirlenmesi için elektrokimyasal yöntemler ön işlem gerektirmeden kullanılabildiğinden, 5 mL meyve suyu örneği elektrokimyasal hücrede 0.1 M PBS (pH 7.0) ile 25 mL'ye seyreltildi. H₂O₂ konsantrasyonları ve % RSD değerleri, gerçek örnek analizinde kronoamperometri yöntemi kullanılarak hesaplandı.

4. BULGULAR

4.1. Sentezlenen Nanopartiküllerin Yapısal ve Morfolojik İncelenmesi

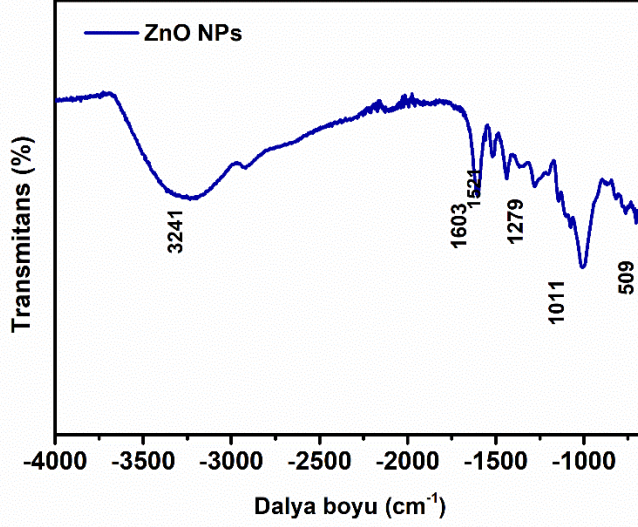
4.1.1. CuO nanopartiküllerin FTIR spektrumu

FTIR spektroskopisi, bir moleküldeki fonksiyonel grupları belirlemek için basit ve kullanışlı bir analiz yöntemidir. Spektrumdaki her pik, benzersiz bir enerji emilim bölgesine sahip kimyasal bağları temsil eder. Vitis vinifera özütü ile sentezlenen CuO'nun FTIR spektrumu **Şekil 4-1** de gösterilmiştir. Yaprak özütü ile bakır oksit pikleri net bir şekilde görülmektedir. Bitki aracılı CuO NPs'in FTIR spektrumu, 3327 cm^{-1} 'de geniş bir bantın ekstrakt kaynaklı alkol ve fenolik bileşiklerdeki -OH grubuna karşılık geldiğini göstermektedir [66]. Yaklaşık 1604 cm^{-1} 'deki pik, C=C'nin aromatik bükülmesinden kaynaklanabilir. 1403 cm^{-1} 'deki keskin pik, -CH₃ ve -CH₂ gruplarının C-H bağının deformasyonuna atanmıştır [87]. Birincil ve ikincil alkol (C-O) grubunun titreşiminde 1024 cm^{-1} 'de bir emilim pikseli ve 579 cm^{-1} 'de geniş bir pik, Cu-O bağına atanmıştır [88].



Şekil 4-1 CuO nanopartiküllerin FT-IR spektrumu.

4.1.2. ZnO nanopartiküllerin FT-IR spektrumu

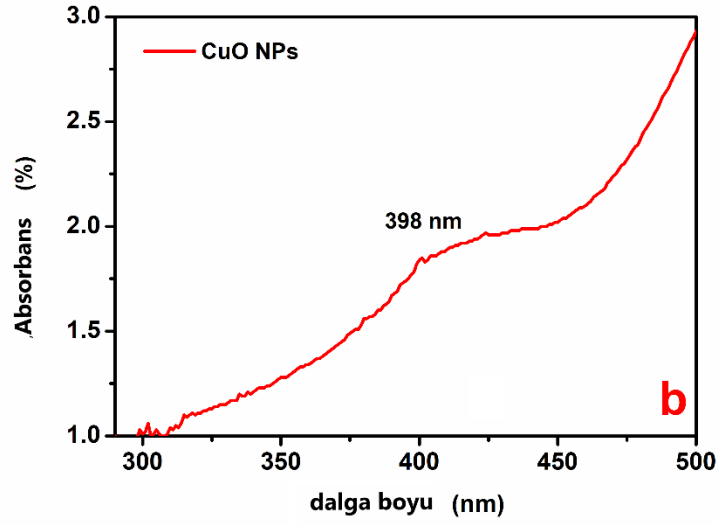


Şekil 4-2 ZnO nanopartiküllerin FT-IR spektrumu.

ZnO nanopartikülün yapısını açıkça belirlemek ve molekül tarafından sahip olunan fonksiyonel grupları göstermek için FTIR yöntemi kullanıldı. Vitis vinifera üzüm özütü kullanılarak sentezlenen ZnO nanopartiküllerinin FTIR spektrumu **Şekil 4-2** 'de gösterilmektedir. Literatürde ZnO Np'nin FTIR spektrumlarında, 3200 cm^{-1} civarında hidroksil gruplarının (OH) gerilme titreşimi gözlemlendi. Bu tepe, ZnO yüzeyinde adsorbe olan su moleküllerinin varlığını veya özütten kaynaklanan -OH grubu, alkol ve fenol bileşiklerinin varlığını gösterebilir [66]. $1600\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ aralığı, özütten kaynaklanan C=O tepe noktalarını ifade eder. $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ 'de karbonat (CO_3) gruplarının varlığında görülebilecek tepe noktalarına atfedilmiştir. Bu, atmosferik CO_2 'nin ZnO yüzeyine adsorbe olmasına bağlanabilir. $500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ aralığında Zn-O bağının gerilme titreşimi gözlemlendi [89].

4.1.3. CuO nanopartiküllerin görünür bölge UV spektrumu

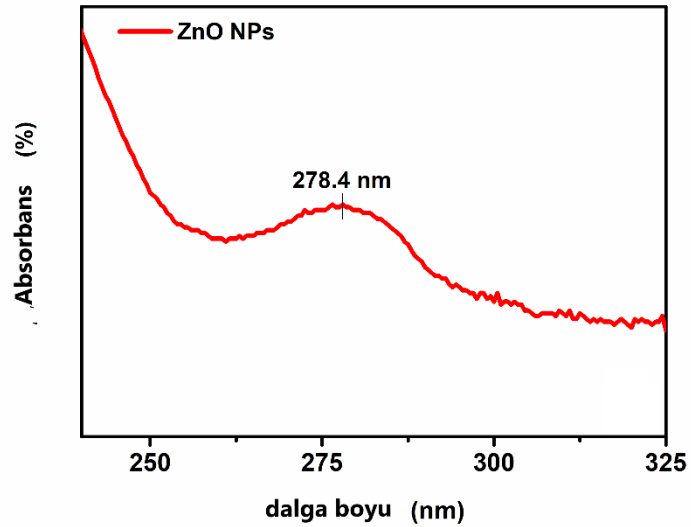
Bu çalışmada, Vitis vinifera özütü kullanılarak metal nanopartiküllerden bakır oksit başarıyla elde edildi. **Şekil 4-3** ' de Vitis vinifera ile sentezlenen CuO nanopartiküllerinin absorpsiyon spektrumu incelendiğinde, yaklaşık 398 nm büyük bir absorpsiyon tepe noktası gözlemlendi. Sonuçlar, Wubet ve diğerlerinin çalışmasıyla uyumlu oldu [90].



Şekil 4-3 CuO nanopartiküllerin UV spektrumu.

4.1.4. ZnO nanopartiküllerin Görünür Bölge UV Spektrumu

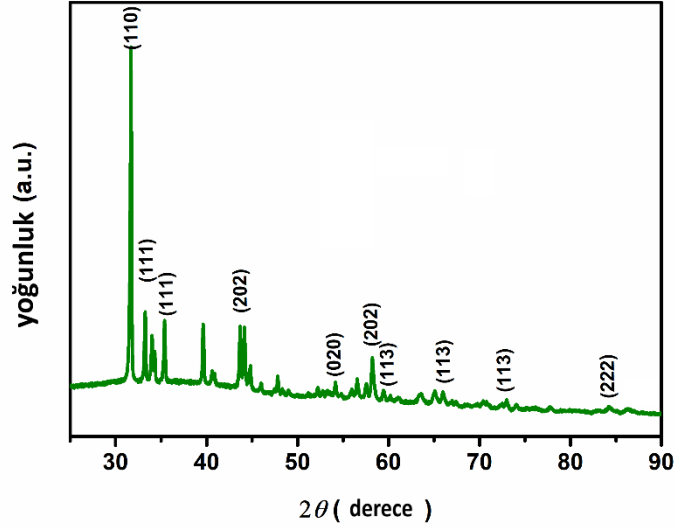
Şeki 4-4 'de gösterildiği gibi, Vitis vinifera bitkisinin yardımıyla yeşil sentez yöntemiyle elde edilen ZnO nanopartiküllerinin UV-spektroskopisi altında elde edilen emilim spektrumları analiz edildiğinde 278.4 nm'de bir tepe noktası gözlemlendi.



Şekil 4-4 ZnO nanopartiküllerin UV-Visible spektrumu.

4.1.5. CuO nanopartiküllerin XRD (X-Işını Difraksiyon Spektroskopisi)

CuO nanopartiküllerinin XRD deseni **Şekil 4-5** 'de gösterildi. XRD sonucu, CuO nanopartiküllerinin CuO kristal yapısına sahip olduğunu göstermektedir. Spektrum incelendiğinde, CuO'ya benzer tepe noktalarının bulunduğu görülmüştür, bu da tek fazlı CuO oluşumu ve monoklinik bir yapıya işaret etmektedir (JCPDS-05-0661). Difraksiyon tepe noktaları $2\theta = 32.07^\circ, 34.80^\circ, 38.41^\circ, 47.82^\circ, 54.20^\circ, 58.26^\circ$ ve 59.50° olarak izlendi ve bunlar monoklinik CuO nanopartiküllerinin yansıma çizgilerine atfedildi. Bu çalışmada Vitis vinifera özütü ile elde edilen CuO'nun, mevcut XRD sonuçlarıyla uyumlu olduğu bulundu [91].



Şekil 4-5 CuO nanopartikülleri XRD spektrumu.

4.1.6. CuO nanopartiküllerin Enerji Dispersiv Spektrumu (EDS) ve SEM görüntüleri

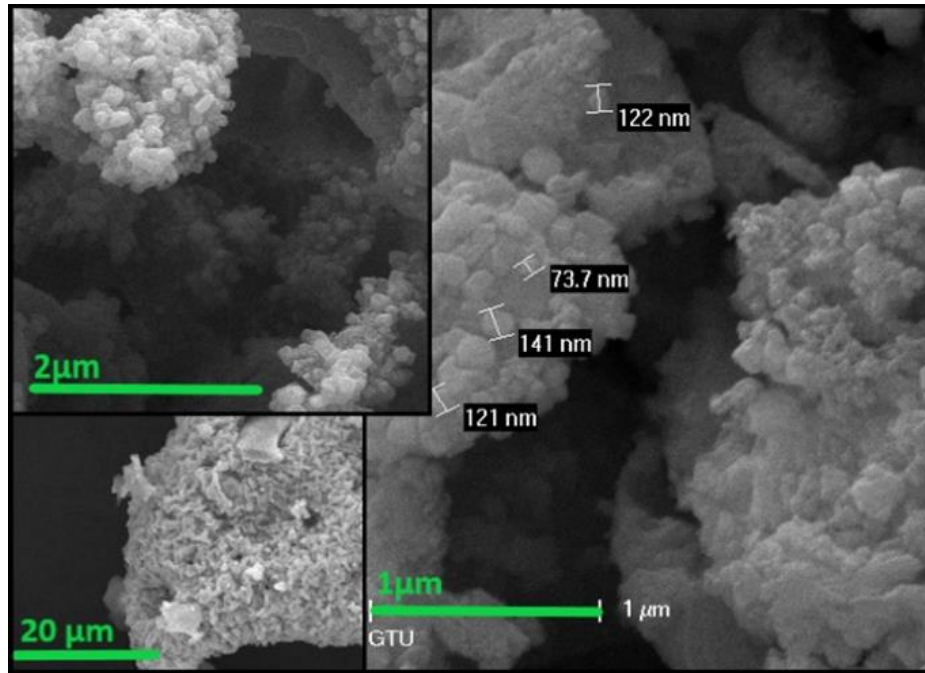
Vitis vinifera özütü ile sentezlenen CuO NP'lerinin SEM görüntüsü ve EDS sonuçları **Şekil 4-6** 'da gösterildi. Bitki tarafından sentezlenen nanopartiküllerin ortalama boyutu 50-60 nm olan oval şekilli oldukları gözlemlendi. EDS sonuçlarında sadece bakır ve oksijen sinyali gözlemlendi, bu da CuO nanopartiküllerinin başarılı bir şekilde sentezlendiğini doğruladı.



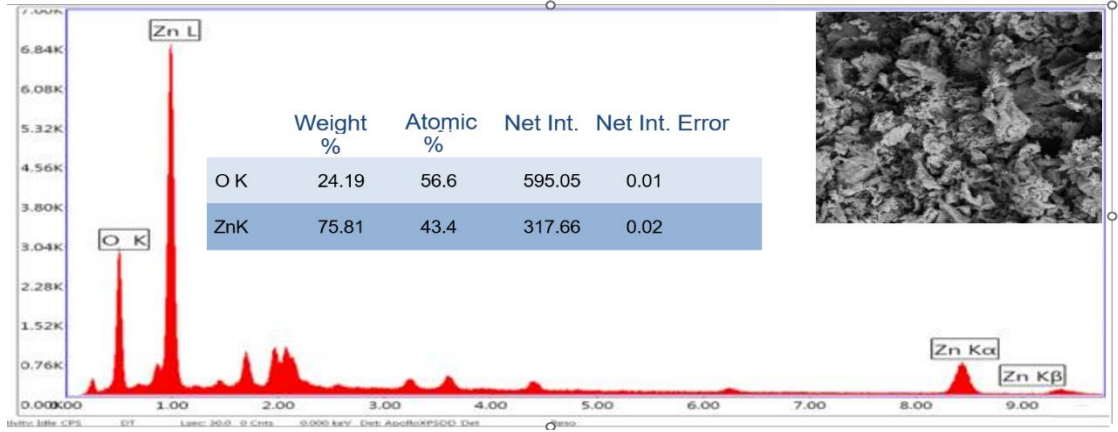
Şekil 4-6 CuO NP' lerin EDS Enerji Dispersiv Spektrumu ve SEM görüntüsü.

4.1.7. ZnO nanopartiküllerin EDS Enerji Dispersiv Spektrumu ve SEM görüntüleri

Vitis vinifera esansıyla sentezlenen ZnO Np'lerinin SEM görüntüsü ve EDS sonuçları sırasıyla Şekil 4-7 ve 4-8 de sunulmuştur. Ortalama 100 nm boyutunda başarılı bir şekilde sentezlendi. EDS sonuçlarında, çinko ve oksijen elementlerinin sinyalleri gözlemlendi ve bu da ZnO nanopartiküllerinin başarılı bir şekilde sentezlendiğini doğruladı.



Şekil 4-7 ZnO nanopartiküllerin SEM görüntüleri.



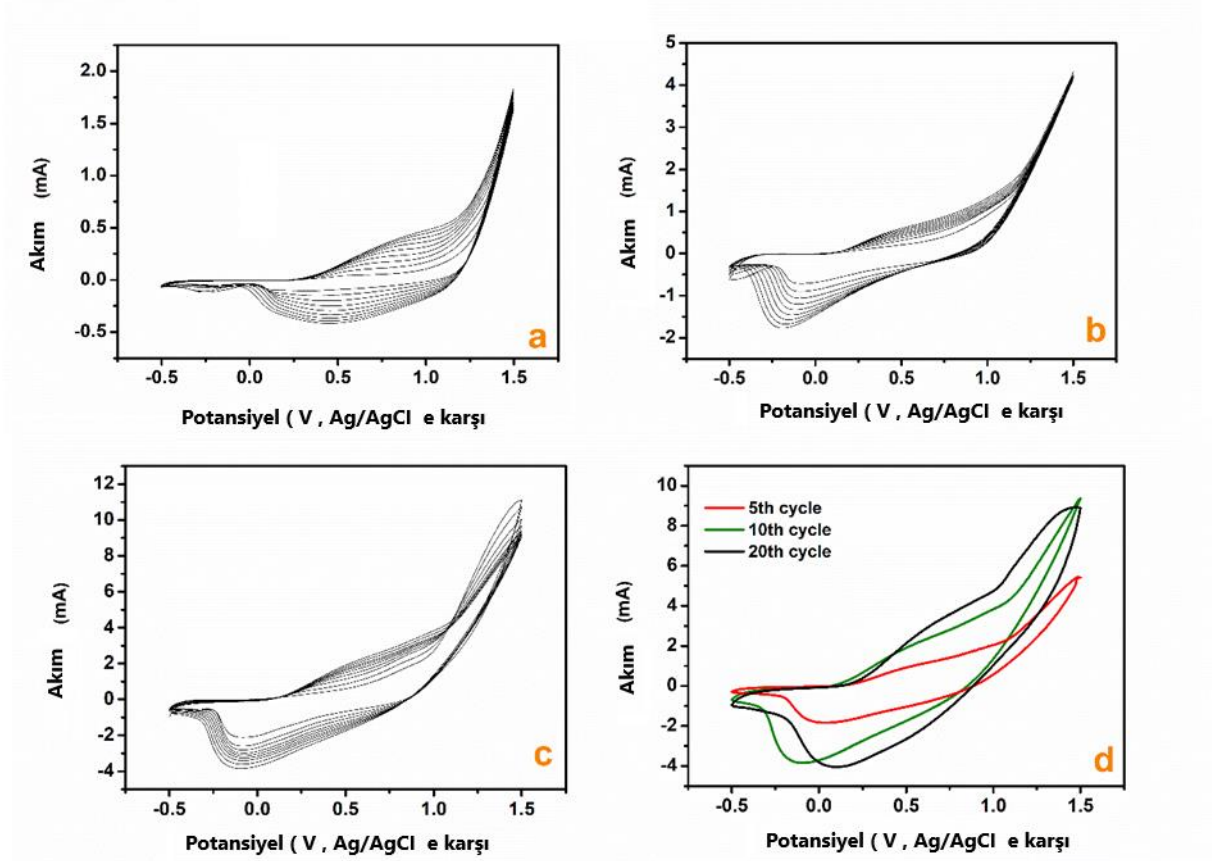
Şekil 4-8 ZnO nanopartiküllerin EDS Enerji Dispersiv Spektrumu ve SEM görüntüsü.

4.2. Elde Edilen Elektrot Malzemelerin Yapısal Karakterizasyonu ve Morfolojik özellikleri

4.2.1. Kurşun Kalem Ucu Elektrot yüzeyine kaplanan polipirol temelli elektrot malzemelerinin elektrokimyasal kaplamaları

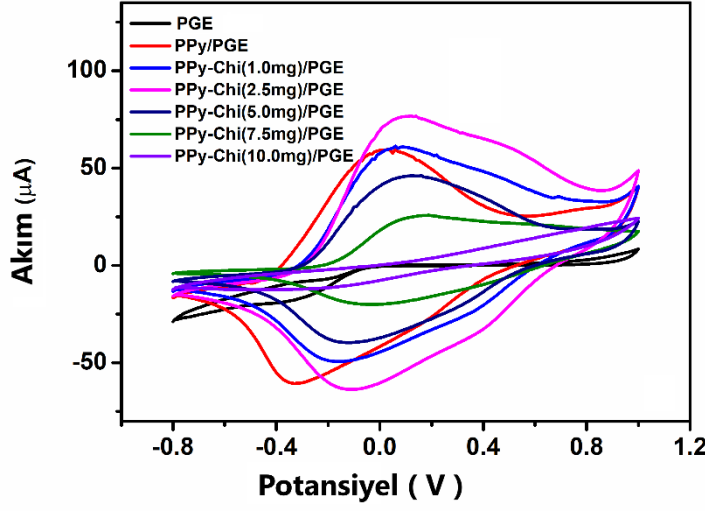
Elektrotlar, sırasıyla 0.1 M H_2SO_4 ortamında 0.1 M PPy, 0.1 M PPy + 2.5 mg Chi, 0.1 M PPy + 2.5 mg Chi + 2.5 mg CuO NP's içeren PGE üzerinde elektropolimerizasyonla sentezlendi. Bu işlem, 10 çevrimde, tarama hızı 100 mV s^{-1} ve -0.5 V ile +1.5 V arasındaki potansiyel penceresinde gerçekleştirildi. **Şekil 4-9 (a-c)** görüldüğü gibi PPy oksidasyon pik değeri +0.852V ve katodik pik değeri +0.502 V idi. **Şekil 9-5 b'de**, PPy'nin oksidasyon pik değeri +0.460 V ve katodik pik değeri -0.198 V idi. PPy indirgenmesi sırasında kitosan molekülleriyle etkileşimi nedeniyle katodik piklerin alanında bir artış gözlemlendi. **Şekil 4-9 c'de**, oksidasyon pik değerleri +0.564 V ve +1.421 V ve katodik pik değeri -0.098 V idi. Bu anodik bölgede oluşan yeni pik, bakırın polimerizasyon ortamında +1.421 V' da meydana gelen oksidasyon pikinin gözlemlendiği CV profili içinde gözlemlendi [92]. Ayrıca, pirolün oksidasyonunun pik akım yoğunluğunun en yüksek olduğu elektrotun PPy-Chi(2.5 mg)/2.5 mg CuO/PGE olduğu gözlemlendi. Bu, daha geniş bir redoks aktif yüzey alanını temsil etmektedir. En iyi elektrotun

sensör aktivitesini optimize etmek için 5, 10, 20 döngülerde kaplamalar yapılan voltamogramların son döngüleri **Şekil 4-9 d'**de sunuldu.



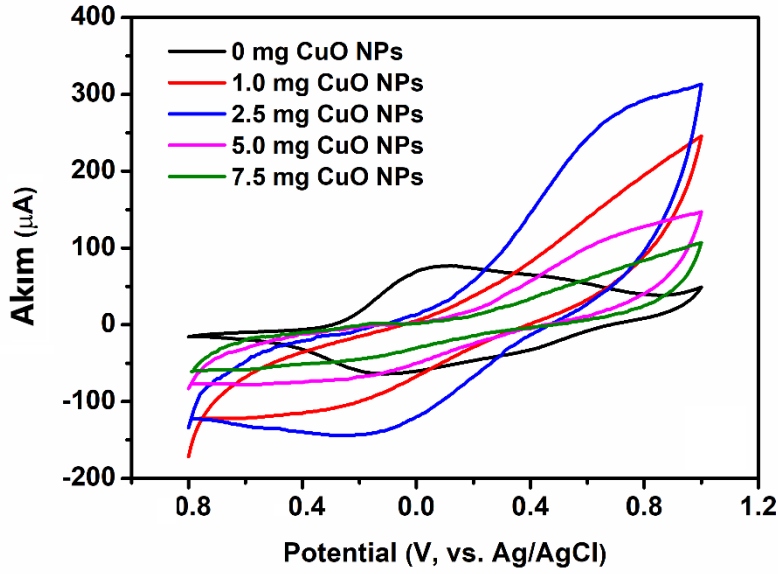
Şekil 4-9 a) PPy/PGE, b) PPy-Chi(2.5 mg)/PGE ve c) PPy-Chi(2.5 mg)/2.5 mg CuO/PGE sentezi ve d) farklı döngü sayılarında PPy-Chi(2.5 mg)/2.5 mg CuO/PGE için elde edilen kaplama voltamogramları.

Farklı kitosan konsantrasyonları, polipirrolün elektropolimerizasyonuna eklenmiş ve elektrot malzemelerinin sensör özellikleri, **Şekil 4-10** 'da döngüsel voltametri ölçümü kullanılarak sistemli bir şekilde incelenmiştir. 0.1 M NaOH ortamında, 5 mM glukozun varlığında, -0.8 V ila 1.0 V potansiyel penceresinde 100 mV/s tarama hızıyla döngüsel voltametri (CV) kullanılarak test edilmiştir. Polipirrol ortamına eklenen 2.5 mg kitosan molekülü ile hazırlanan elektrot en yüksek akım pikini göstermiştir. Kitosan ortama eklendikten sonra, ortalama olarak 0.6 V'de yeni bir pik oluşmuştur.

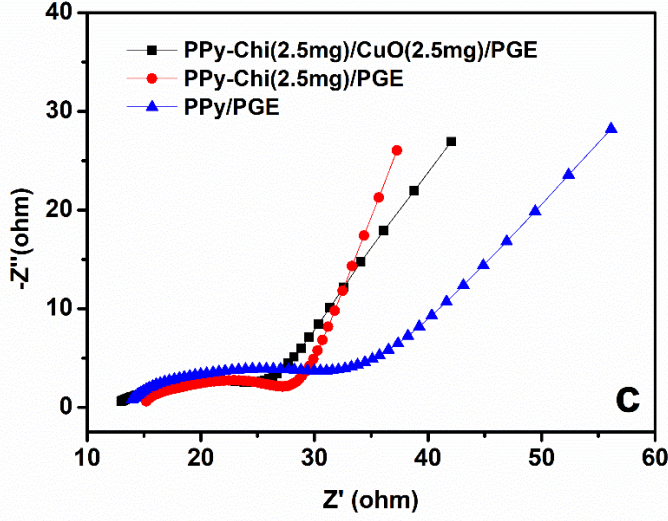


Şekil 4-10 0,1 M NaOH ortamında, 5 mM glukozun varlığında 100 mV/s tarama hızında elektrotların döngüsel voltamogramları.

Bu pikin literatürdeki glukoz piki ile eşleşen elektrot malzemesi ile etkileşimi **Şekil 4-11** 'de gösterilmiştir[93].

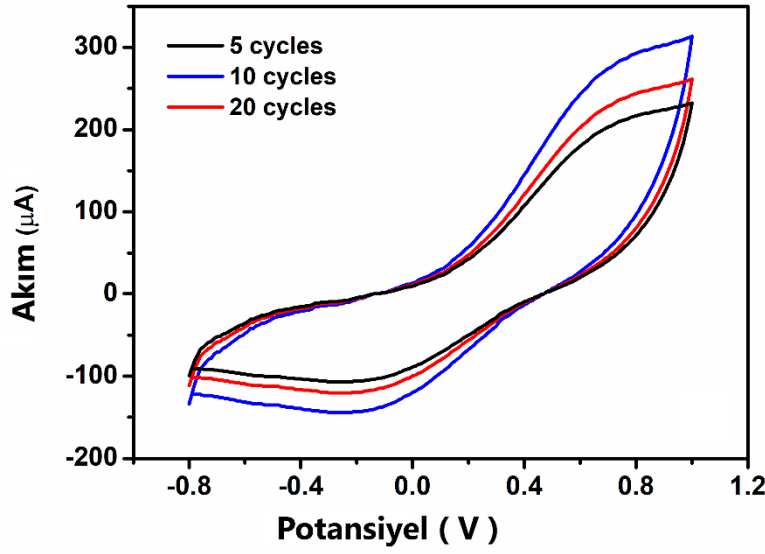


Şekil 4-11 PPy-Chi(2.5 mg)/PGE üzerinde çeşitli CuO NPs konsantrasyonlarının döngüsel voltamogramları.



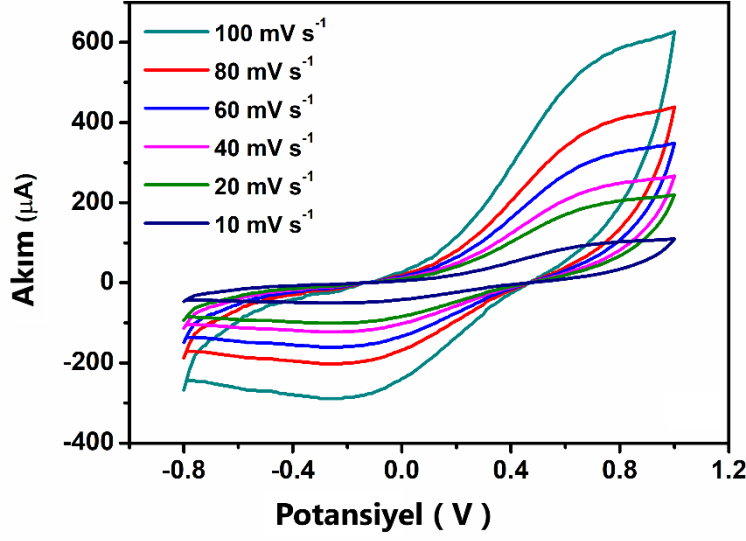
Şekil 4-12 PPy/PGE, PPy-Chi(2.5mg)/PGE ve PPy-Chi(2.5mg)/CuO(2.5mg)/PGE elektrotlarının Nyquist grafikleri.

Şekil 4-12 de Ppy/PGE, Ppy/Chi(2.5 mg)/PGE ve PPy-Chi(2.5 mg)/CuO(2.5 mg)/PGE elektrotlarının 0.1 M NaOH ortamında EIS analizlerinin Nyquist diyagramlarını göstermektedir. Elde edilen sonuçlar basit devre modeli kullanılarak belirlenmiştir. Ppy/PGE, Ppy/Chi(2.5 mg)/PGE ve PPy-Chi(2.5 mg)/CuO(2.5 mg)/PGE elektrotlarının R_s değerleri sırasıyla 13.75Ω , 15.04Ω ve 12.57Ω 'dir. Ppy/PGE, Ppy/Chi(2.5 mg)/PGE ve PPy-Chi(2.5 mg)/CuO(2.5 mg)/PGE elektrotlarının R_{ct} değerleri sırasıyla 33.43Ω , 28.57Ω ve 26.12Ω 'dir. CuO NPs'nin elektrot bileşenine eklenmesiyle yük transfer direncinin azalması, analit cevabında da daha düşük dirençle karşılaşacağını göstermektedir. Ppy/PGE, Ppy/Chi(2.5 mg)/PGE ve PPy-Chi(2.5 mg)/CuO(2.5 mg)/PGE çift katman kapasitans (C_{dl}) değerleri sırasıyla $104.45e^{-6}$, $127.98e^{-6}$ ve $143.56e^{-6}$ 'dır. Ppy/PGE, Ppy/Chi(2.5 mg)/PGE ve PPy-Chi(2.5 mg)/CuO(2.5 mg)/PGE elektrotlarının Warburg empedansı (W) değerleri sırasıyla $45.16e^{-3}$, $79.01e^{-3}$ ve $67.87e^{-3}$ 'dür.



Şekil 4-13 100 mV s⁻¹'de 5 mM glukoz varlığında 0,1 M NaOH içinde PPy-Chi(2.5mg)/CuO(2,5 mg)/PGE 'nun CV eğri döngüleri karşılaştırması.

Şekil 4-13 farklı döngü sayılarında polimerize edilmiş PPy-Chi(2.5 mg)/CuO(2.5 mg)/PGE elektrotunun 0.1 M NaOH ortamında hazırlanan 5 mM glukoz çözeltisindeki CV ölçümlerini göstermektedir. Burada en yüksek tepe akımı, 10 döngü ile kaplanmış elektrot malzemesi vermiştir.

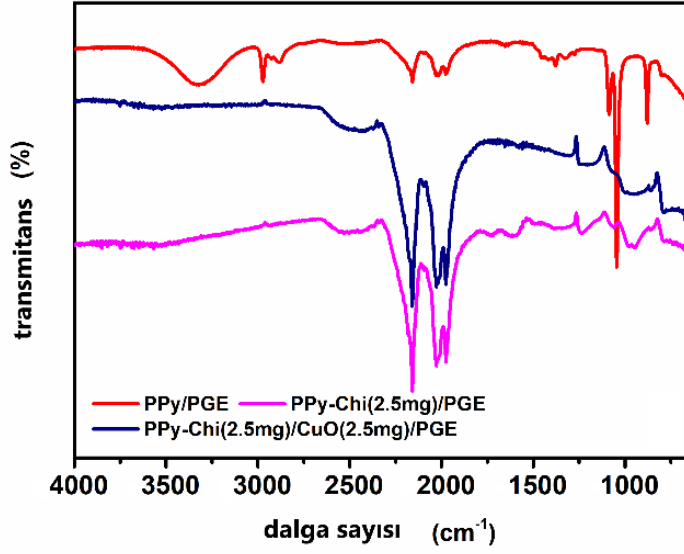


Şekil 4-14 Farklı tarama hızlarında 0.1 M NaOH ortamındaki PPY-Chi(2.5 mg)/CuO(2.5 mg)/PGE'nin döngüsel voltamogramı.

Şekil 4-14' de 10, 20, 40, 60, 80 ve 100 mV/s tarama hızlarında 0,1 M NaOH içinde PPY-Chi(2,5 mg)/CuO(2,5 mg)/PGE elektrotunun CV eğrilerini gösterir. Tarama oranlarındaki artışla orantılı olarak anodik ve katodik tepe akımlarında düzenli bir artış meydana geldi.

4.2.2. Kurşun kalem ucu elektrot malzemelerinin yapısal ve morfoljik özelliklerinin incelenmesi (FT-IR , XRD , SEM , UV)

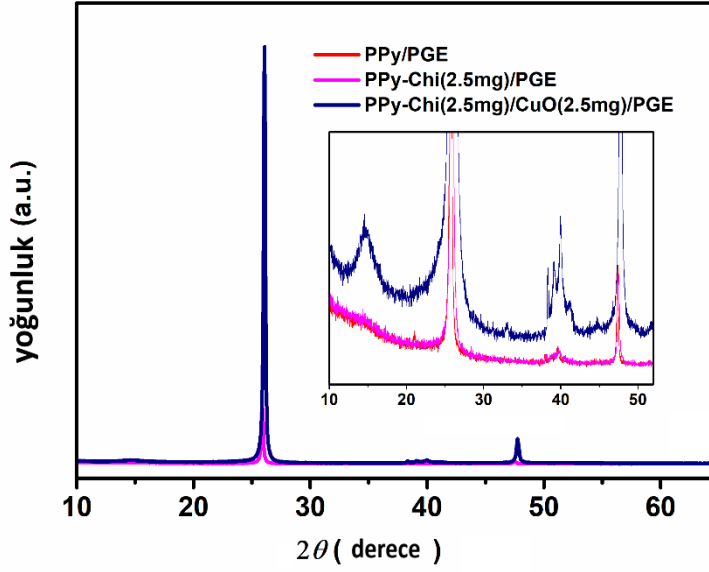
Temel olarak, glukoz sensörü uygulamalarında PPY, Kitosan ve CuO NPs'nin etkisini incelemek için üç farklı elektrot sentezlendi. 0.1 M NaOH ortamında 5 mM glukoz ölçümleri sonucunda, PPY/PGE, PPY-Chi(2.5mg)/PGE ve PPY-Chi(2.5mg)/CuO(2.5mg)/PGE elektrotları sistematik olarak incelendi. Elektrokimyasal optimizasyonlar sonrasında yapısal özellikleri incelemek için gerçekleştirilen FTIR analizi **Şekil 4-15** 'de sunulmuştur.



Şekil 4-15 Kurşun kalem ucu elektrot üzerine kaplanan elektrot malzemelerinin FT-IR spektrumları.

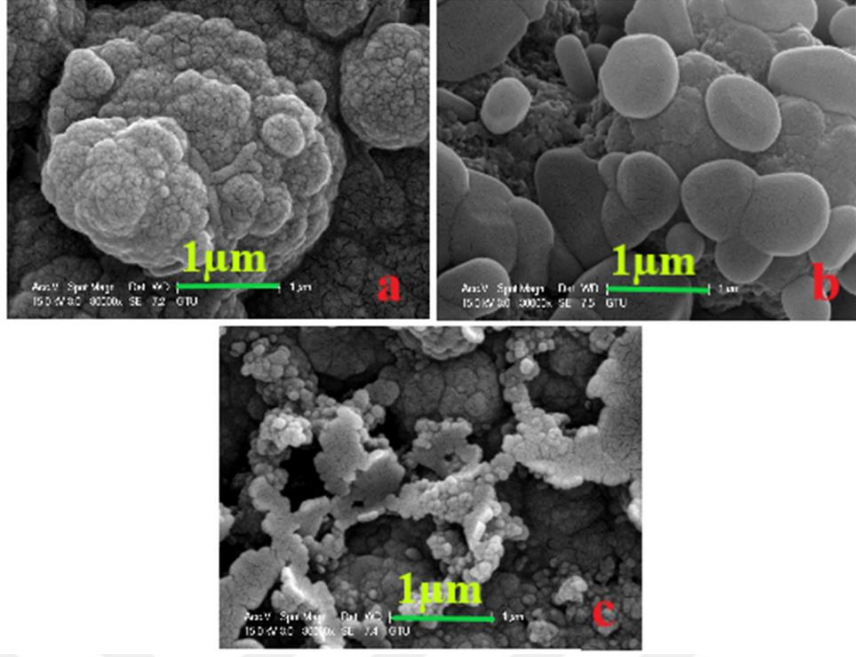
PPy/PGE elektrotunda 3327 cm^{-1} dalga boyunda gözlenen geniş bir tepe, pirrolün N-H tepe noktasını temsil etmektedir. Ortama eklenen kitosan, buradaki tepe noktalarını bastırmıştır çünkü PPy'nin N-H'si aracılığıyla diğer elektrotlarla etkileşime girmiştir.

Polimerdeki C-C ve C=C gerilimleri yaklaşık olarak 1634 cm^{-1} 'de görülebilir. 1377 cm^{-1} 'de C-N ve halka gerilim titreşimi sergilemiştir. Pirol monomer halka titreşimi ayrıca 1445 ve 1331 cm^{-1} 'de tepe noktalarıyla mevcuttur. 1081 ve 891 cm^{-1} civarındaki tepe noktaları pirol halkası ve onun dışta düzlemde bükülmesi olan C-H'dan kaynaklanmaktadır. 2140 ve 2030 cm^{-1} dalga boyundaki tüm üç elektrotta gözlenen keskin tepe noktaları grafit sel yapıya aittir ve kurşun kalem ucundan kaynaklanır. N-asetil grupları bant bölgesinde tepe noktalarını oluşturur. 1620 cm^{-1} 'deki tepe noktası amit I'nin C=O gerilimi için, 1380 cm^{-1} 'deki dalga boyunda ise amit III'nin C-N gerilimine atfedilir. CH_2 bükülmesi ve CH_3 simetrik deformasyonları sırasıyla 1465 ve 1265 cm^{-1} civarındadır. 1112 cm^{-1} 'deki emilim bandı C-O-C köprüsünün asimetrik gerilimine atanabilir. 1036 'daki bantlar C-O gerilimlerine karşılık gelir. Genel spektrumdaki kitosan tepe noktaları, diğer çalışmalarda literatürde bildirilenlerle uyumludur.



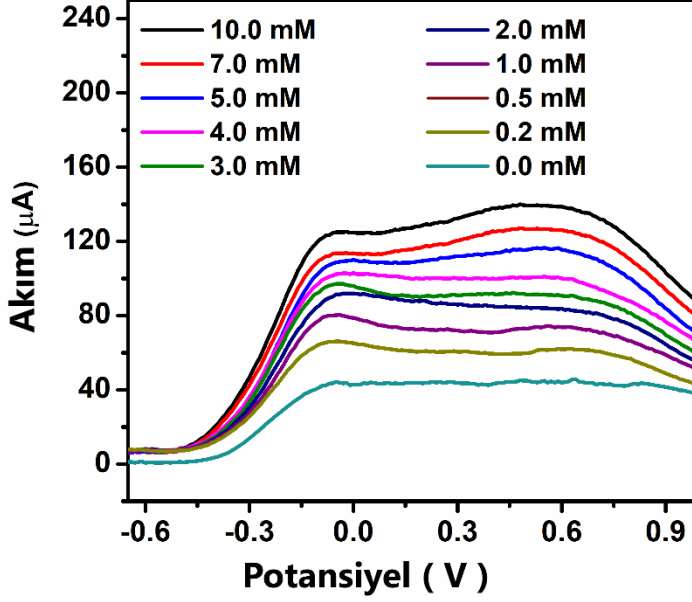
Şekil 4-16 Kurşun kalem ucu elektrot yüzeyine kaplanan malzemelerin XRD analizi.

Şekil 4-16 'de, PPy/PGE, PPy/Chi (2.5 mg) ve PPy-Chi(2.5mg)/CuO(2.5mg)/PGE elektrotlarının XRD spektrumları gösterilmiştir. PGE'nin bir elektrot substratı olarak kullanılmasından kaynaklanan grafitik yapıdaki bir tepe yaklaşık olarak $\sim 26^\circ$ 'de gözlenmiştir. Amorf PPy yapısına amorf kitosanın eklenmesiyle yeni bir tepe oluşmamıştır [94]. Spektrumlarda grafit yapıya ait baskın karakteristik tepe noktaları gözlenmiştir. $2\theta=39$ ve 49° 'deki tepe noktaları kristal yapısını ve monoklinik bakır oksit fazını (JCPDS kartı 01-080-1917) doğrulamıştır [95]. PPy/Chi (2.5 mg) 2.5 mg CuO/PGE elektrotunun XRD spektrumunda, kitosanın $2\theta=11^\circ$ 'de bir yansımasının düşüşü gözlenmiştir [96]. PPy/Chi (2.5 mg) elektrotundaki $2\theta=11^\circ$ 'deki tepe noktasının daha düşük olduğu gözlenmiştir. Elektrot yapısına kitosanın katılanma derecesinin artması, elektrot yüzeyine CuO NP'nin kaplanmasıyla kristal özelliği sergilediği gözlenmiştir.



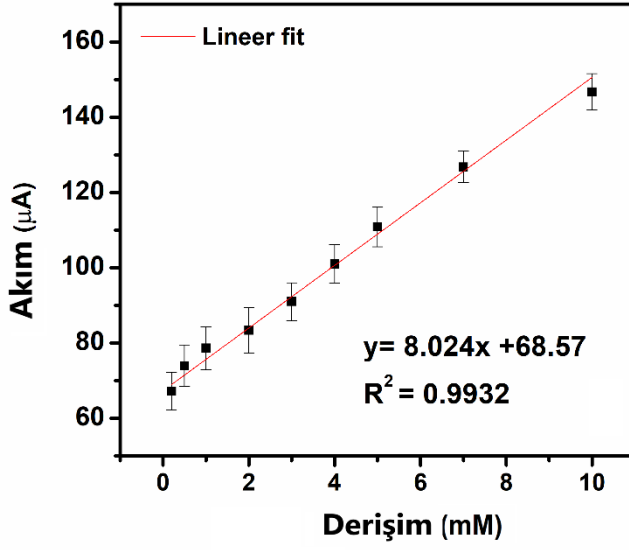
Şekil 4-17 a) PPy/PGE, b) PPy-Chi(2,5 mg)/PGE, c) PPy Chi(2,5mg)/CuO(2,5mg)/PGE'nin SEM görüntüleri.

Şekil 4-17' de PPy/PGE, PPy-Chi(2.5 mg)/PGE ve PPy-Chi(2.5mg)/CuO(2.5mg)/PGE elektrotlarının SEM görüntülerini göstermektedir. PPy/PGE'nin SEM görüntüsünde yüzey morfolojisi, PPy'nin karnabahar görüntüsüne sahip olduğunu göstermiştir. **Şekil 4-17b** 'de gösterilen PPy-Chi(2.5 mg)/PGE'nin SEM görüntüsünde, elektropolimerizasyon ortamına eklenen kitosanla birlikte sentezlenen elektrotun mikron boyutlu kitosana ait düzensiz şekilli yapıları vardır. **Şekil 4-17 c**'de gösterilen PPy-Chi(2.5 mg)/CuO(2.5 mg)/PGE elektrodunun SEM görüntüsünde yüzey alanı diğer elektrotlardan daha fazla arttığı gözlenmiştir. Ayrıca, karakteristik küresel şekilli CuO NPs'nin elektrot morfolojisine homojen olarak dağıldığı gözlenmiştir.



Şekil 4-18 0,1 ve 10 mM glukoz arasındaki değerler için 0,1 M NaOH içinde PPy-Chi(2,5 mg)/2,5 mg CuO/PGE elektrodunun diferansiyel puls voltamogramları.

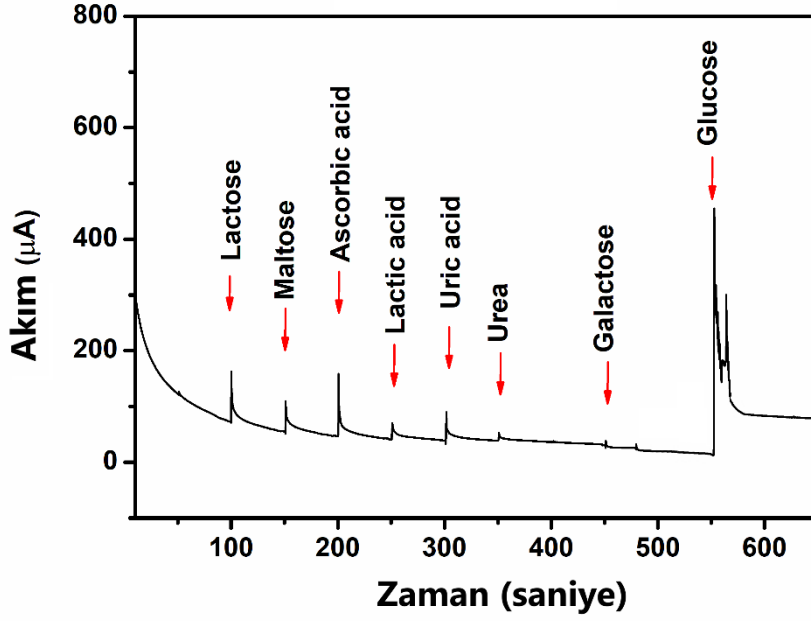
Şekil 4-18 'da, DPV analizi ile farklı glukoz konsantrasyonlarında (0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0, 7.0 ve 10.0 mM) PPy-Chi(2.5 mg)/CuO(2.5 mg)/PGE elektrodunun tepkisi gösterilmektedir. (DPV parametreleri; adım potansiyeli = 0.0050 V; modülasyon amplitüdü = 0.0250 V; modülasyon süresi = 0.20 s ve aralık süresi = 0.5 s). PPy-Chi(2.5 mg)/2.5 mg CuO/PGE elektrodu geniş bir lineer konsantrasyon aralığında (0.1 mM ila 10.0 mM) yüksek elektro katalitik aktivite sergilemiştir.



Şekil 4-19 PPy-Chi(2,5 mg)/2,5 mg CuO/PGE elektrodunun konsantrasyon eğrisi.

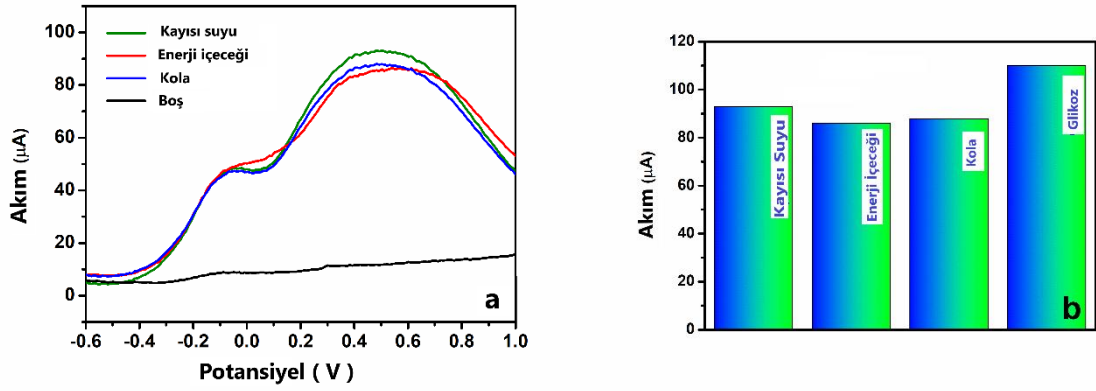
Şekil 4-19 de PPy-Chi(2.5 mg)/CuO(2.5 mg)/PGE elektrodu için glukoz konsantrasyonu arttıkça voltamogramın büyüklüğü 0.32 V ile 0.82 V arasında giderek artmıştır. Glukoz oksidasyonunun pik akımı, 0.1 ile 10 mM arasındaki farklı konsantrasyonlarda $R^2=0.9982$ korelasyon katsayısı ile doğrusal olarak artmıştır. Algılama limiti (LOD) $15.23 \mu\text{M}$ ($S/N=3$) olarak bulunmuştur. LOD değerini hesaplamak için $3\sigma/S$ kullanılmıştır. (σ ; standart sapma ve S ; korelasyon grafiğinin eğimi).

Laktoz, maltoz, askorbik asit, laktik asit, ürik asit, üre ve galaktoz, glukozun sinyalini etkileyebilir. Bu nedenle, PPy-Chi(2.5 mg)/CuO(2.5 mg)/PGE elektrodunun bu türlerin varlığında glukoz tepkisini incelemek gerekmektedir. Elektrodun amperometrik sinyali, sırasıyla 0.1 M NaOH içinde +600 mV'de 5 mM karışan türlerin eklenmesiyle araştırıldı. Ardından, ortama 5 mM glukoz eklenerek elektrodun bu türlerin varlığında tepkisi gözlemlendi. Şekil 4-20'de gösterildiği gibi, glukozun eklenmesiyle DPV analizine yakın bir akım artışı gözlemlenirken, karışan türlerle çok düşük bir tepki verdiği görüldü.



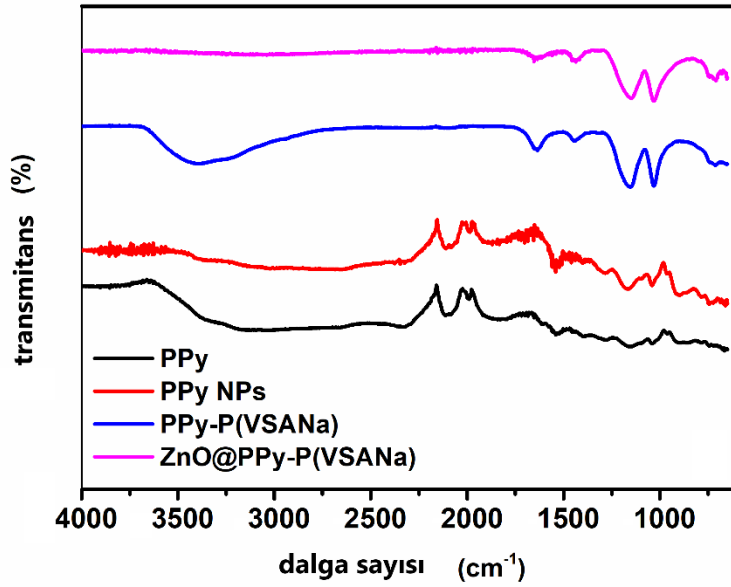
Şekil 4-20 PPy-Chi(2,5 mg)/CuO(2,5 mg)/PGE elektrotunun, 0,6 V'ta 0,1 M NaOH içinde 5 mM girişim türlerin ve glikozun sıralı enjeksiyonuna amperometrik tepkisi.

Gerçek örneklerde sensörün işlevselliğini göstermek için, glukoz analizi glukoz içeren farklı içecek örneklerinde gerçekleştirilmiştir. Gerçek örneklerdeki glukoz miktarını belirlemek için belirli bir miktar örnek doğrudan 0.1 M NaOH'a aktarılmıştır. **Şekil 4-21**, gerçek örnek analizlerinin DPV sonuçlarını göstermektedir. Yerel bir marketten elde edilen kayısı suyu, enerji içeceği ve kola örneklerinin ortalama glukoz konsantrasyonları sırasıyla 5.22 ± 0.27 , 4.94 ± 0.41 ve 4.91 ± 0.29 mM olarak belirlenmiştir. Gerçek örnekler için analiz edilen kayısı suyu, enerji içeceği ve kola örneklerinin RSD% değerleri sırasıyla %3.11, %2,91 ve %3.23'tür. Sonuçlar, sensörün gerçek örneklerde de uygulanabilirliğini göstermektedir.



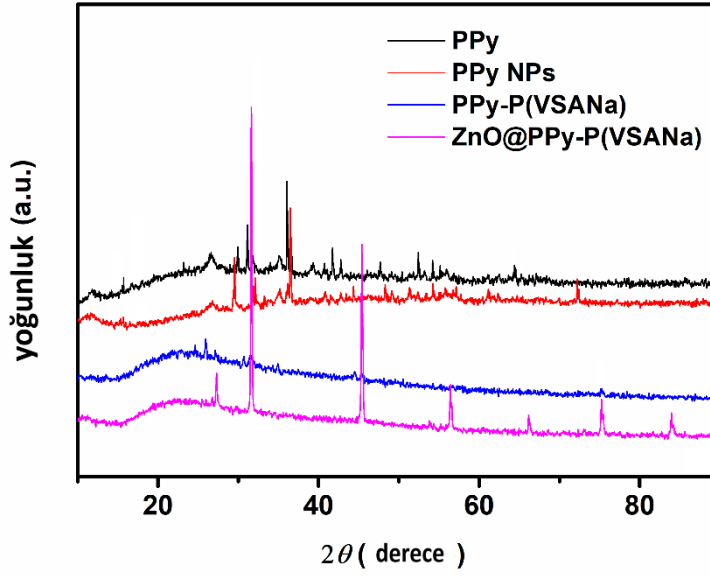
Şekil 4-21 (a) Gerçek numunelerdeki glukoza ait DPV voltamogramları, (b) DPV analizinde ölçümlenen gerçek numunedeki farklı içecek türlerinin akım yoğunluğu.

4.2.3. Karbon keçe elektrot malzemelerinin yapısal ve morfoljik özelliklerinin incelenmesi (FT-IR , XRD , SEM , UV)



Şekil 4-22 Karbon Keçe elektrot yüzeyine kaplanan malzemelerin FTIR spektrumu.

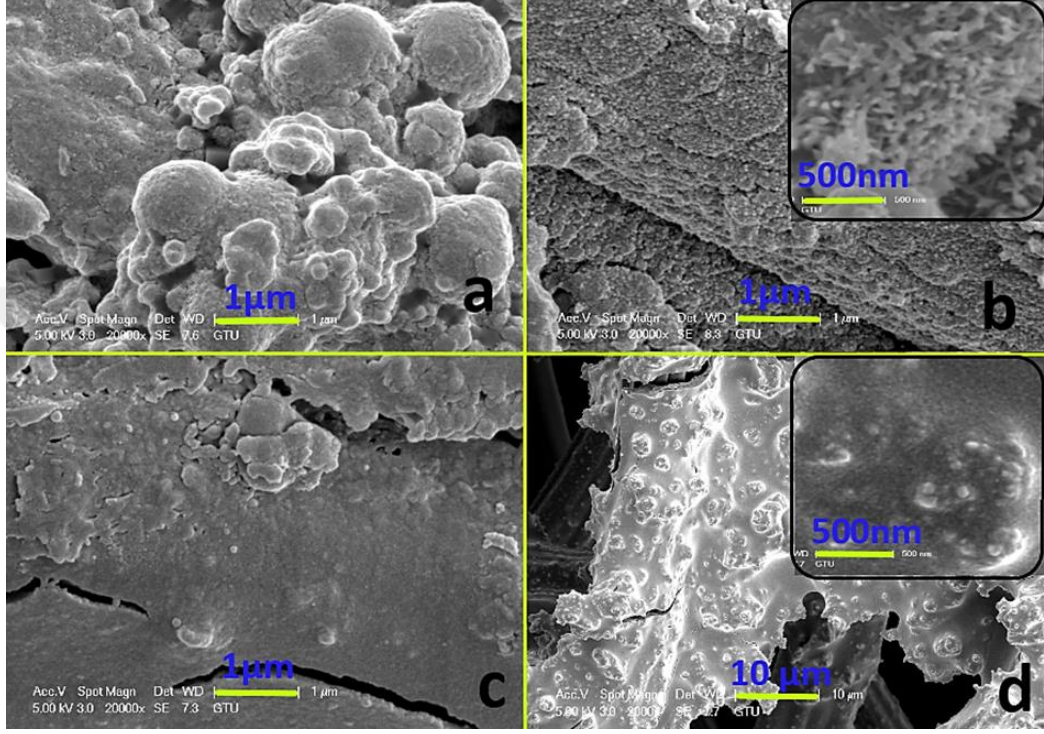
Şekil 4-22' de sentezlenen elektrot malzemelerinin FTIR spektrumlarını göstermektedir. PPy'nin genellikle $3000-3100\text{ cm}^{-1}$ aralığında N-H bağının gerilmesine atfedilen bir tepe noktası gözlemlenmiştir. $1600-1650\text{ cm}^{-1}$ aralığında, C=C bağının gerilmesine atfedilen bir tepe noktası gözlemlenmiştir. $1300-1400\text{ cm}^{-1}$ aralığında, C-N bağının gerilmesine ve polimerin karakteristik yapısına atfedilen bir tepe noktası gözlemlenmiştir [97]. $1000-1100\text{ cm}^{-1}$ aralığında, C-H bağlarının gerilmesine atfedilen bir tepe noktası gözlemlenmiştir. PPy halkasının C-H düzlem dışı deformasyon titreşimleri, 788 ve 742 cm^{-1} 'de iki tepe noktasına atfedilir [98].



Şekil 4-23 PPy, PPy NP'ler, PPy-P(VSANA) ve ZnO@PPy-P(VSANA) elektrotlarının XRD analizi.

Şekil 4-23 'deki X-ışını kırınım analizlerine bakıldığında, tüm elektrot malzemelerinde polipirrolün amorf piki görülmüştür. Polipirrol için, $2\theta = 23.531^\circ$ deki geniş tepe noktası PPy'nin varlığından kaynaklanmaktadır [99]. **Şekil 4-23** 'de görüldüğü gibi, polipirrol ortamına P(VSANA) eklenmesinden sonra elde edilen yapılar da amorf bir yapı sergilemiştir. P(VSANA) XRD desenleri literatürde incelendiğinde, amorf bir yapıya sahip olduğu bildirilmiştir. PPy-P(VSANA) ve ZnO@PPy-P(VSANA)'nın $2\theta = 22.771^\circ$ de geniş tepe noktaları sergilemesi, bu yapıya dahil olduklarını göstermektedir. ZnO@PPy-P(VSANA) elektrotu analiz edildiğinde, ortama eklenen ZnO Np'lerle birlikte amorf yapı dışında kristalin tepe noktaları gözlemlenmiştir. XRD'deki 2θ değerleri 31.897° , 47.15° , 56.63° , 66.32° , 67.96° ve 69.14° ,

ZnO@PPy-P(VSANA)'daki ZnO yapısına atandı. $2\theta = 27.215^\circ$, 75.298° ve 83.716° 'de gözlenen tepe noktaları, çinkonun +2 değerinin vinil sülfonat gruplarıyla etkileşime girmesinden veya çapraz bağlayıcı olarak işlev görmesinden kaynaklanabilir [100].

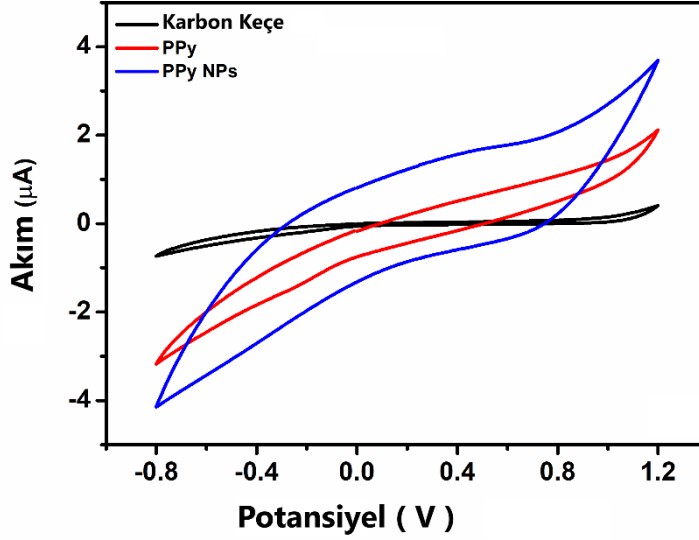


Şekil 4-24 PPy, PPy NPs, PPy-P(VSANA) and ZnO@PPy-P(VSANA) elektrotlara ait SEM görüntüleri.

Şekil 4-16'da yer alan PPy, PPy NPs, PPy-P(VSANA) ve ZnO@PPy-P(VSANA) elektrotlarının SEM görüntüleri. PPy, literatürde belirtildiği gibi karnabahar benzeri küme oluşumlarından oluşan bir morfoloji sergilemektedir [86]. **Şekil 4-16 b'de**, PPy nanopartiküller elde etmek için ortama metil oranj eklenerek yüzeyin daha küçük parçacıklardan oluştuğu görülmüştür. P(VSANA) eklenmesinden sonra, yüzeyin devamlı bir tabaka ile kaplandığı görülmüştür (**Şekil 4-19c**). ZnO@PPy-P(VSANA) elektrot üzerinde geliştirilen malzemenin karbon keçe elektrotun yüzeyine homojen bir şekilde kaplandığı gözlenmiştir (**Şekil 4-16 d**).

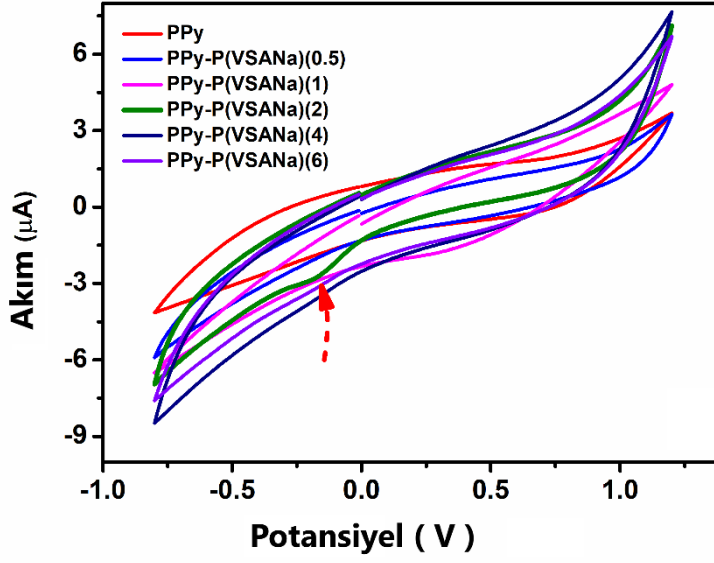
4.2.4. Karbon Keçe Elektrotların Elektrokimyasal Karakterizasyonu

İlk adımda, peroksit tespiti için hidrotermal yöntemle karbon keçe elektrot yüzeyine polipirol sentezlendi. Yüzey alanındaki artış analit ve elektrot arasındaki etkileşimi artırdığından, nanometre ölçeğinde polipirol yüzeyi elde etmek için ortama metil oranj eklenerek başka bir elektrot sentezlendi.



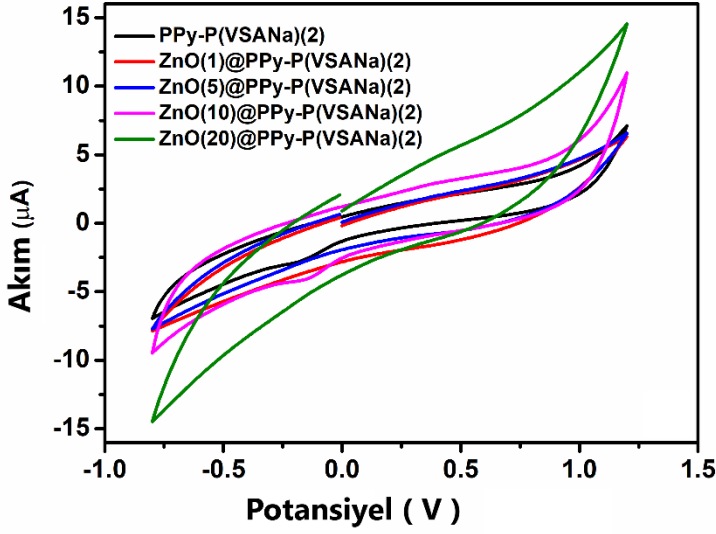
Şekil 4-25 100 mV s⁻¹'de 5 mM H₂O₂ içinde 0,1 M PBS tamponunda (pH 7,0) elektrotların döngüsel voltamogramları.

Şekil 4-25 da karbon keçe, PPy ve PPy NPs için H₂O₂ varlığında voltamogramları temsil etmektedir. Saf karbon keçe, polipirol ve polipirol nanopartikülleri, 5 mM H₂O₂ içeren potansiyel penceresinde -0.8 V ila 1.2 V arasında, 100 mV/s tarama hızında döngüsel voltametri (CV) yöntemi kullanılarak test edildi. Genel olarak, H₂O₂ varlığında belirgin bir tepe elde edilmedi. Polipirol ortamına metil oranj eklenerek hazırlanan elektrot en yüksek akım tepe değerini sergiledi. Buna karşılık, çıplak karbon keçe ve PPy, 5.0 mM H₂O₂ varlığında 100 mV/s tarama hızında herhangi bir yanıt göstermezken, P(VSANA) modifiye edilmiş elektrot bir tepe göstererek H₂O₂ indirgenmesinde katalitik aktiviteye sahip olduğunu gösterdi. -0.15 V' de yeni bir tepe oluştu.



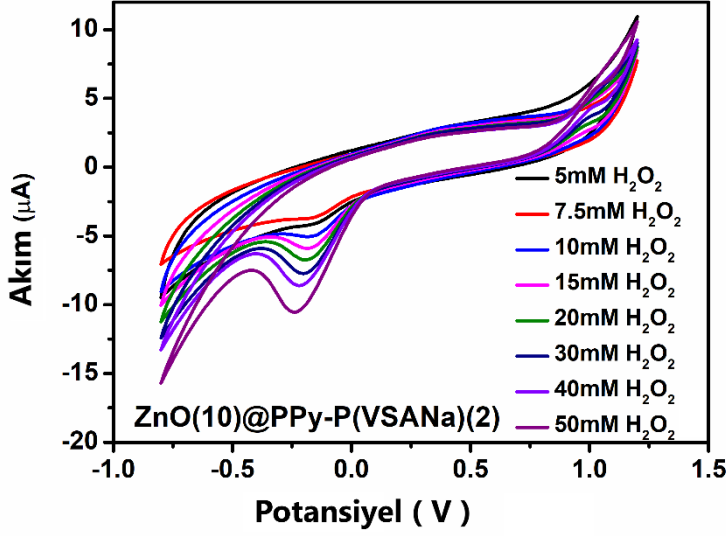
Şekil 4-26 PPy NPs elektrodu üzerinde farklı P(VSANA) konsantrasyonlarının etkisinin döngüsel voltamogramları.

Şekil 4-26 'de, 2 mL olarak eklenen PPy-P(VSANA) elektrotunda peroksit seçiciliği gözlemlendi. H_2O_2 , elektronlar alarak hidroksil iyonlarına indirgendi. Elektrot malzemesindeki sülfonat grupları elektron vererek sülfonil gruplarına dönüştü. H_2O_2 elektro-indirgenmesi için farklı miktarda nanokompozit modifiye PPy-P(VSANA)'nın elektrokatalitik davranışı, 0.1 M PBS elektroliti kullanılarak CV teknikleri kullanılarak araştırıldı.



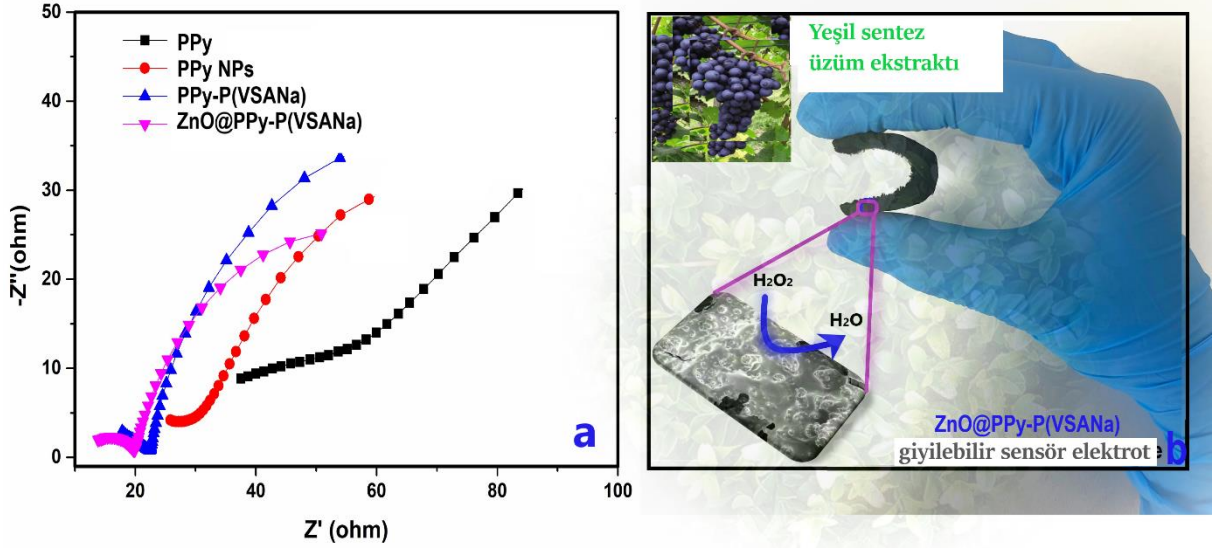
Şekil 4-27 PPy-P(VSANA) elektrodu üzerinde farklı ZnO NP konsantrasyonlarının etkisinin döngüsel voltamogramları.

Şekil 4-27 'de, yeşil sentez yöntemiyle üretilen ZnO NPs'nin peroksit seçiciliği üzerindeki etkisi elektrot sentezi sırasında ZnO NPs'nin eklenmesiyle araştırılmıştır. Burada, 10 mg ZnO içeren elektrot malzemesi en iyi sonucu gösterdi. 1.0 ve 5.0 mg ZnO'nun seçiciliği düşük kalırken, 20.0 mg ZnO'da voltamgramda akım ve iletkenlik arttıkça peroksit tepe değeri kayboldu. Bu yanıt, döngüsel voltametri ile peroksit tespiti için üretilen ZnO(10mg)@PPy-P(VSANA) (2mL) malzemesinde, 5 mM H_2O_2 ortamında elde edildi. Daha sonra, elektrot malzemesini değiştirmeden analit konsantrasyonunu her seferinde artırarak ölçümler yapıldı.



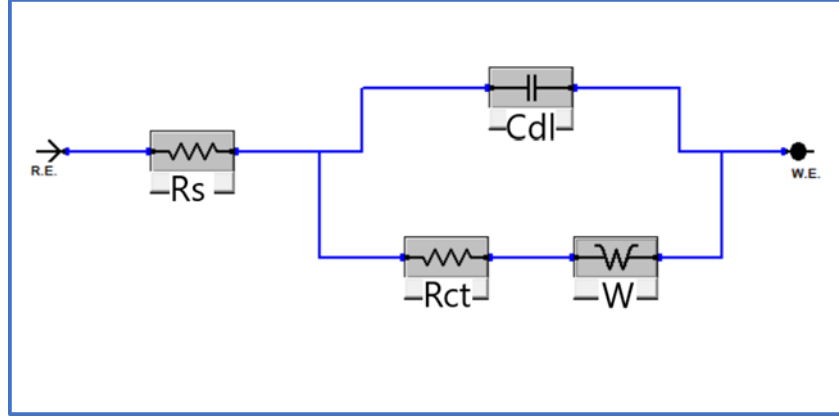
Şekil 4-28 100 mV s⁻¹'de PPy-P(VSANA) elektrodu üzerindeki çeşitli H₂O₂ konsantrasyonlarının etkisinin döngüsel voltamogramları.

(Şekil 4-28 de artan konsantrasyonla birlikte peroksit tepe değerinin artması, elektrot malzemesinin peroksit tespitini doğruladı. Nanokompozitin elektrokatalitik aktivitesini daha da doğrulamak için, ölçüm aynı elektrot çözeltisine art arda peroksit eklenerek devam ettirildi. Bu sonuç bize nanokompozitin H₂O₂ elektro-indirgenmesine karşı önemli bir katalitik aktiviteye sahip olduğunu kanıtladı. Bu etki, iletken polimer ve iyonik iletken polimer ile ZnO nano yapıları arasındaki sinerjik bağlanma etkisine bağlı olabilir [101]. Bu etki, nanopartiküllerin ve iyonik iletken polimerin eklenmesinin sadece elektrot malzemesinin aktif yüzey alanını artırmakla kalmayıp aynı zamanda daha fazla elektron transfer yolu sağlamasıyla katalitik verimliliği artırabileceği gerçeğine dayanabilir. Ayrıca, 5 mM'den 50 mM'ye artan peroksit eklenmesiyle tepe akımının aşamalı olarak arttığı gözlemlendi. Bu gözlem, elektrolit içindeki serbest yük miktarı ve elektrodun yük depolama yeteneği ile ilgili olabilir [102]. Modifiye edilmiş elektrotun arayüzey özelliklerini belirlemek için EIS çalışması yapılmıştır.



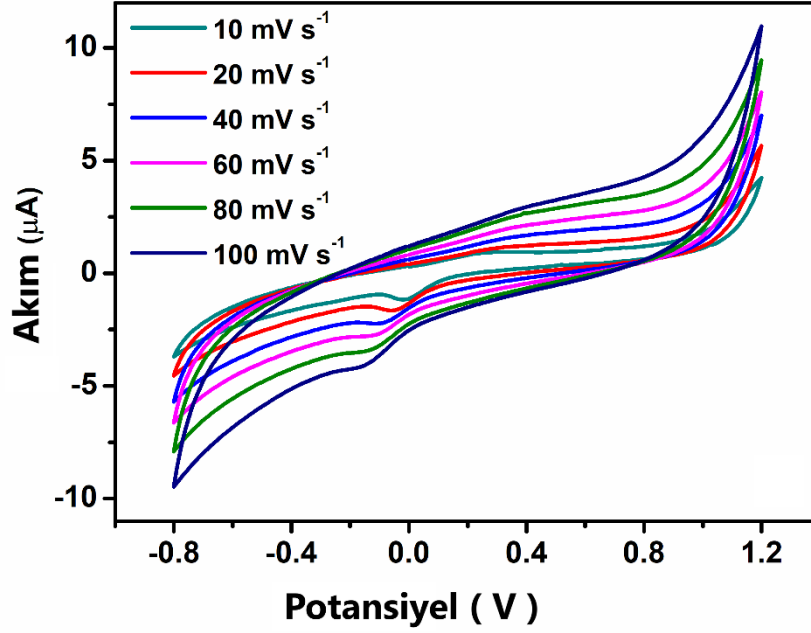
Şekil 4-29 a) ZnO(10)@PPy-P(VSANA), PPy-P(VSANA), PPy NPs, PPy'nin EIS spektrumu, **b)** esnek karbon keçe elektrodun elektrodun dijital fotoğrafı.

Şekil 4-29a, PPy, PPy NPs, PPy-P(VSANA) ve ZnO@PPy-P(VSANA) elektrotlarının 0.1 M PBS (pH 7.0) ve 5 mM H_2O_2 ortamında EIS analizinin Nyquist diyagramlarını göstermektedir. Elde edilen sonuçlar basit eşdeğer devre modeline (**Şekil 4-30**) göre uyumlanmıştır. Uyum sonuçlarının hata oranı %5'ten azdır. PPy, PPy NPs, PPy-P(VSANA) ve ZnO@PPy-P(VSANA) elektrotlarının R_s değerleri sırasıyla 36.41 Ω , 26.21 Ω , 17.56 Ω ve 13.59 Ω 'dir. PPy, PPy NPs, PPy-P(VSANA) ve ZnO@PPy-P(VSANA) elektrotlarının R_{ct} değerleri sırasıyla 58.25 Ω , 33.01 Ω , 22.47 Ω ve 20 Ω 'dir. Özellikle elektrot bileşenine P(VSANA) eklenmesiyle birlikte, yük transferindeki direnç azalmıştır. ZnO NPs'nin eklenmesi, H_2O_2 'nin elektrot yüzeyinde indirgenmesini kolaylaştırarak R_s ve R_{ct} değerlerinin daha da azalmasına neden olmuştur. PPy, PPy NPs, PPy-P(VSANA) ve ZnO@PPy-P(VSANA) elektrotlarının çift tabaka kapasitans (C_{dl}) değerleri sırasıyla $8.003e^{-6}$, $11.37e^{-6}$, $1.879e^{-3}$ ve $1.241e^{-3}$ 'tür.



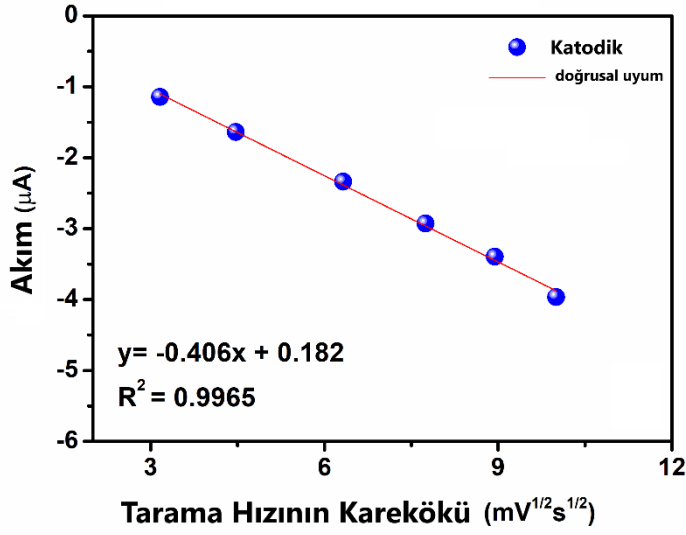
Şekil 4-30 Eşdeğer Devre modeli.

Elektrot malzemesinin H_2O_2 indirgenmesi üzerinde tarama hızının etkisi CV kullanılarak araştırılmıştır. 0.1 M PBS ortamında 5.0 mM konsantrasyonda H_2O_2 'de 10 mV/s ile 100 mV/s arasında tarama hızı ölçümleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4-31).



Şekil 4-31 5 mM H_2O_2 konsantrasyonunda 0,1 M PBS'de (pH = 7,2) içerisinde farklı tarama hızında ZnO(10)@PPy-P(VSANA)'nın CV yanıtı.

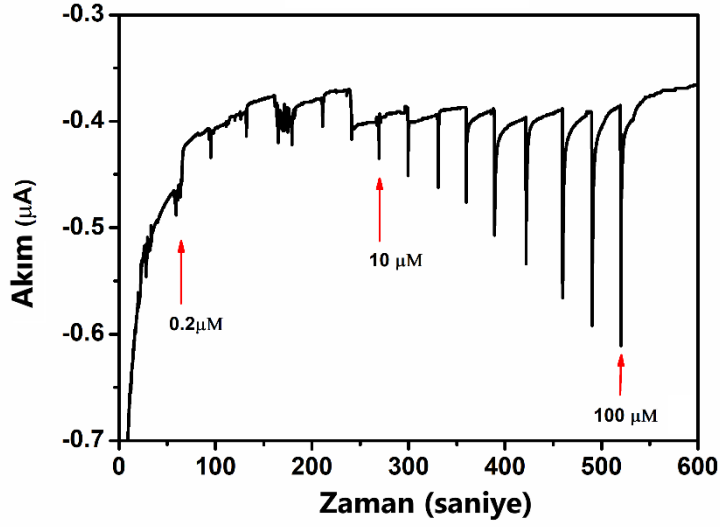
Redüksiyon akımının tarama hızı arttıkça önemli ölçüde arttığı gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, katodik pik -0.011 V (10 mV/s'de) geri dönüşümsüz bir süreci takip etmiştir.



Şekil 4-32 Tepe akımına karşı tarama hızının karekökünün kalibrasyon grafiği.

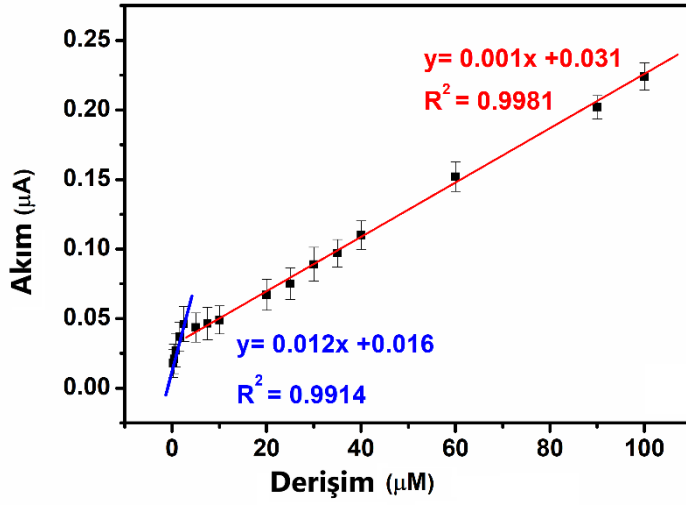
Şekil 4-32' de pik akımı ile tarama hızının karekökü arasındaki ilişkiyi göstermektedir. İyi bir doğrusallık ($R^2 = 0.9965$) gösteren ölçüm, aşağıdaki korelasyon denklemiyle ifade edilmektedir

$$I(\text{mA}) = -0.406v^{1/2} (\text{V}^{1/2}\text{s}^{-1/2}) + 0.182 \quad (9)$$



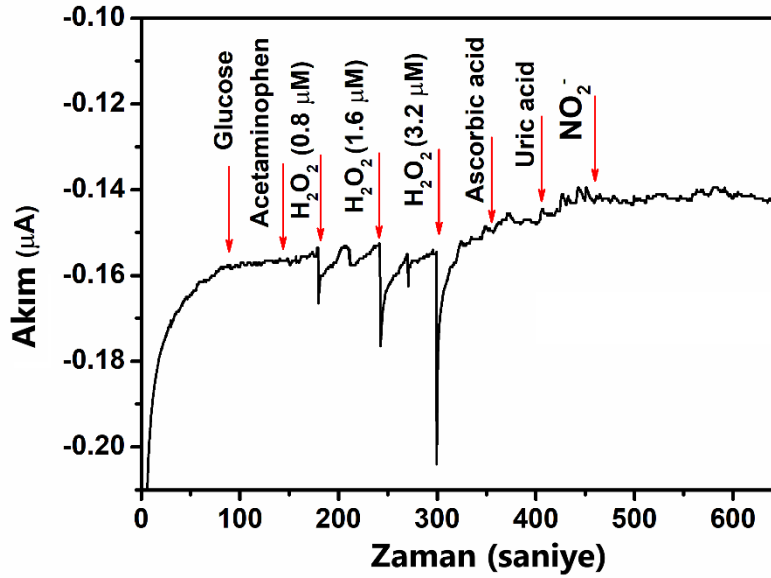
Şekil 4-33 Farklı H_2O_2 konsantrasyonlarında ölçülen konoamperometrik ölçüm.

Şekil 4-33 'da, farklı H_2O_2 konsantrasyonları (0.2, 0.4, 0.8, 1.6, 2.5, 5.0, 7.5, 10, 20, 25, 25, 30, 35, 40, 60, 90 ve 100 μM) için sensörün (ZnO@PPy-P(VSANA)) yanıtı konoamperometri (CA) analizi ile incelenmiştir (CA deneylerinde uygulanan potansiyel -0.15 V). Akımın konsantrasyon arttıkça lineer olarak artması, sensörün H_2O_2 'ye karşı yüksek elektrokatalitik aktivite gösterdiğini doğrulamıştır. Akım yanıtı ile H_2O_2 arasında elde edilen doğrusal ilişki, 0.2 ila 2.5 μM ve 2.5 ila 100 μM aralıklarında iki doğrusal grafikte gösterilmiştir



Şekil 4-34 H_2O_2 konsantrasyonuna karşı tepe akımının kalibrasyon grafiği. H_2O_2 : (0,2 ila 100 μM); destekleyici elektrolit: 0,1 M PBS (pH = 7,0).

(Şekil 4-34' de kalibrasyon grafiğinden elde edilen doğrusal korelasyon katsayısı $R^2 = 0.9914$ (0,2 μM ile 2,5 μM arasında) ve $R^2 = 0.9981$ (2,5 μM ile 100 μM arasında) olarak bulunmuştur. LOD değeri 0,044 μM olarak bulunmuştur ($S/N=3$). LOD değerini hesaplamak için $3\sigma/S$ kullanılmıştır (σ ; standart sapma ve S ; korelasyon grafiğinin eğimi).



Şekil 4-35 ZnO@PPy-P(VSANA) elektrotunun -0,15 V'ta 0,1 M PBS'de (pH 7,0) çözeltisinde girişim etkisi.

Tablo 5-2 de farklı H_2O_2 sensörlerinin performans tablosu verilmiştir. Muhtemel girişim türlerin (Glukoz, Asetaminofen, Askorbik asit, Ürik asit ve NO_2^-) varlığında sensörün seçiciliği incelenmiştir (**Şekil 4-34**). Bu girişim yapan türlerin varlığında, sensörün ($ZnO@PPy-P(VSANA)$) H_2O_2 'ye olan yanıtı belirgin bir şekilde gözlenmiştir. $ZnO@PPy-P(VSANA)$ elektrodunun girişim yapan türlere karşı amperometrik sinyali, sırasıyla 5 μM girişim yapan tür ve 0.8, 1.6 ve 3.2 μM H_2O_2 'nin -0.15 V'de 0.1 M PBS pH 7.0 ortamında eklenmesiyle incelenmiştir. **Şekil 4-35 'de** gösterildiği gibi, bildirilen konsantrasyonlarda H_2O_2 eklenmesiyle akım yanıtı lineer olarak artarken, girişim türlerin eklenmesiyle amperometrik akımda herhangi bir değişiklik olmamıştır. Karışıcı türlerin eklenmesiyle ihmal edilebilir düzeyde akım dalgalanmaları, sensörün H_2O_2 'ye olan seçiciliğini kanıtlamıştır.

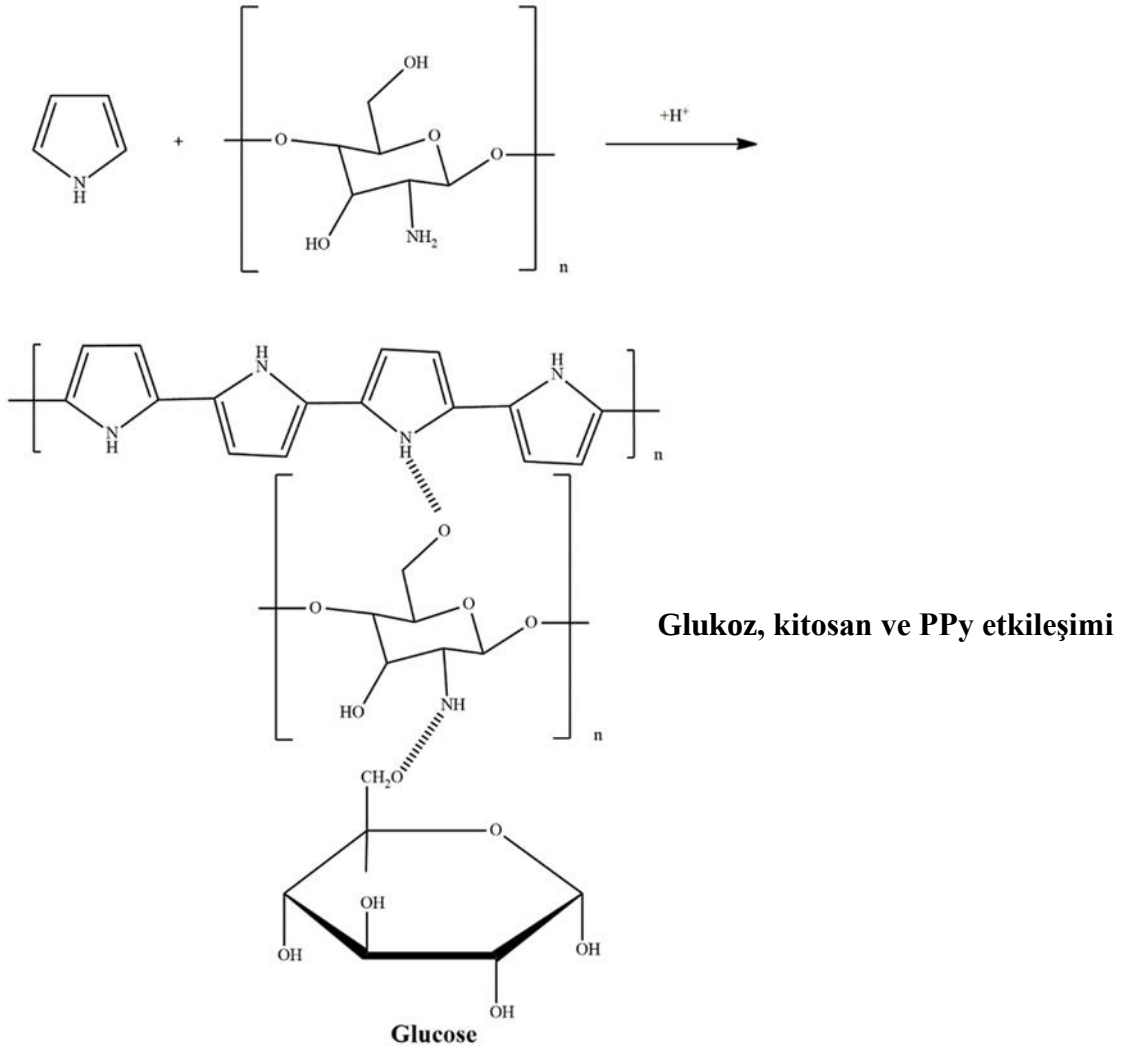
Sensörün gerçek numune analizi için farklı meyve suyu örnekleri, her bir örneğe dışarıdan 5 μM H_2O_2 eklenerek incelendi. **Şekil 4-35**, gerçek numune analizi sonuçlarının kromoamperometri sonuçlarını göstermektedir. Yerel bir pazardan elde edilen vişne suyu ve karışık meyve suyu örneklerine 5 μM H_2O_2 eklenmesi sonrasında hesaplanan ortalama H_2O_2 konsantrasyonları sırasıyla 4.86 ± 0.31 ve 4.93 ± 0.49 μM olarak bulunmuştur. Gerçek örnekler için analiz edilen vişne suyu ve karışık meyve suyu örneklerinin RSD% değerleri sırasıyla %3.89 ve %3.98'dir.

5. TARTIŞMA

5.1. PPy-Chi(2.5 mg)/CuO(2.5 mg)/PGE için elde edilen bulguların tartışması

Kalem ucu elektrot yüzeyine kaplanan PPy temelli elektrot malzemesine farklı konsantrasyonlarda kitosan eklenerek glukozu karşı duyarlılığı araştırılmıştır. Burada en iyi oran 2.5 ml kitosan eklenmesiyle elde edildi. Daha sonra elektrot malzemesinin glukozu olan katalitik etkisini geliştirmek amacıyla yeşil sentez yöntemi ile elde edilen bakır oksit nanopartiküller eklendi.

Şekil 5-1’ de verilen PPy, kitosan ve glukoz moleküllerinin muhtemel etkileşimi verilmiştir.



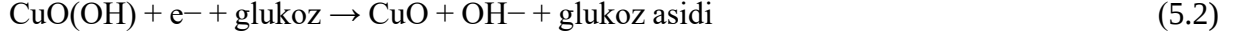
Şekil 5-1 Ppy-Kitosan ve Ppy-Kitosan-Glukoz arasında olası bir etkileşim.

Şekil 5-1 'de görebileceğimiz gibi, pirol indirgeme-yükseltgenme reaksiyonuna katılır. Literatürde Kitosan ve Glukoz bileşiklerinin pirol ile H bağı oluşturduğu belirtilmektedir [103]. Bu şekilde kitosan ve glukoz içeren polipirol bileşikleri oksidasyon redüksiyon reaksiyonuna katılır.

PPy-Chi(2.5 mg)/CuO(2.5 mg)/PGE elektrodu **Şekil 4-11**'de, incelenmiş olup sisteme eklenen CuO nanoparçacıkları, polipirol, kitosan ve glukoz ile kompleksler oluşturabilir. CuO nanoparçacıkları, ölçümler sırasında idirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarına katılarak (elektrot üzerinde katkı etkisi), daha yüksek hassasiyet sağlar. 0,1 M NaOH elektroliti, glukoz ortamında belirlenecek elektrot ile sunulan reaksiyonla bakır oksitte glukozun belirlenmesine katkıda bulunmuştur. Amin grubu ile etkileşime girebilir ve pirol monomerleri de amin grupları ile etkileşime girebilir. Koordinasyon bağı oluşturabilir. Sonuç olarak, komplekse katılabilir ve sensör aktivitesini artırabilir. Ortama düşük oranda kitosan polimeri eklediğimizde, eklenen kitosanın H-bağları oluşturarak oluşan yapı ile daha fazla etkileşime girmesi nedeniyle belli bir miktarda pik verir.

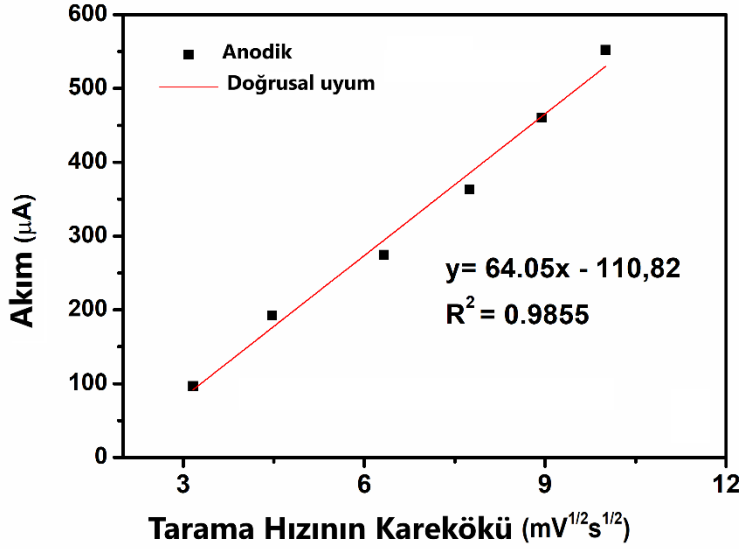
Hidrojen bağı, elektron delokalizasyonuna yardımcı olarak elektrot yüzeyinden çok daha fazla etkileşim sağlar. Oluşan pirol radikali, pirol grubu içeren bir kitosanla reaksiyona girer. Polipirol, oluşan pirol kitosan ile hidrojen bağı oluşturarak elektrot malzemesiyle birlikte oluşur. Öte yandan, glukoz hem pirolle hem de kitosanla H bağı oluşturabilir. Sisteme kitosan eklenmesi 2 parametre ile açıklanabilir. Kitosan miktarını artırdığımızda, kitosan-pirol graft kopolimeri veya kitosanla H bağı oluşturarak polipirolle kompleks oluşturabilir. Ortama daha fazla kitosan eklenmesine rağmen, elektron delokalizasyona katılan gruplar sabit kalacağından duyarlılığın en yüksek olduğu oran kitosan miktarıyla artmayabilir. Bu nedenle, daha düşük hassasiyet sunar. Ortama fazla eklenen kitosan, iletken yapısı ve pirol ile etkileşmek yerine kendi aralarında H-bağları oluşturabilme özelliği nedeniyle elektrotun indirgeme-yükleme reaksiyonlarında duyarlılığını azaltmış olabilir.

PPy-Chi(2.5 mg)/CuO(2.5 mg)/PGE, glukoz tespiti için iyi bir elektrokimyasal aktiviteye sahiptir. Muhtemel reaksiyon mekanizması denklem (1) ve (2)'de sunulmuştur [104,105].



Denklem (5.1) ve (5.2)' de gösterilen CuO içeren sensör malzemelerindeki reaksiyonlar, glukozun başarılı bir şekilde elektro-oksidasyonunun kanıtı olarak sunulabilir. Bu enzimatik olmayan mekanizma, literatürde sıkça sunulan, CuO/CuO(OH) yapıları şeklinde redoks aktif iyonlar ($\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$) tarafından bazik ortamda glukozun elektro-oksidasyonuna atıfta bulunur [106].

Elektrot modifikasyonu ile birlikte Warburg empedansı değerleri artmıştır, bu da elektrot yüzeyindeki glukozun elektro-oksidasyonunun difüzyonla gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 5-2 PPy-Chi(2.5 mg)/CuO(2.5 mg)/PGE'nin anodik tepe akımlarının tarama hızının kareköküyle doğrusal ilişkisi.

Şekil 5-2 ' de anodik tepe akımının tarama hızının karekökü ile doğrusal bir ilişki içinde olduğu gösterilmektedir. Enzimatik olmayan bir sensör elektrodu olan PPy-Chi(2,5 mg)/CuO(2,5 mg)/PGE' nin redoks reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğunu gösterdi.

Polimerlerin yüzeyinde oluşan güçlü kompozit CuO NPs, analite karşı seçicilik mekanizmasının gelişmesi sağlamıştır.

CuO, 0.1 M NaOH (pH ~12) içinde CuO NP'lerle katkılanmış elektrot yüzeyinde negatif bir yük taşır ve bu nedenle kan içerisinde daha yüksek miktarlarda bulunan askorbik asit ve ürik asit

gibi negatif polarize molekülleri iterek seçicilik sağlar. Sensörün glukoza olan seçiciliği, diğer karbonhidrat türlerine (laktoz, maltoz, galaktoz) karşı akım tepkisinde önemsiz herhangi bir değişiklik olmamasıyla gösterilmiştir.

Literatürde glukoz tayini için üretilen elektrot malzemeleri, sensör parametreleri ve performansları **Tablo 5-1** de verilmiştir. PPy-Chi(2.5 mg)/CuO(2.5 mg)/PGE'nin elektro kimyasal olarak tayin edebilen tayin aralığı 0.1–10.0 mM dır. Elde edilen LOD değeri 15.23 μ M olarak hesaplandı. Ayrıca %RSD (göreceli standart sapma) değeri ise %4.09 olarak hesaplandı.

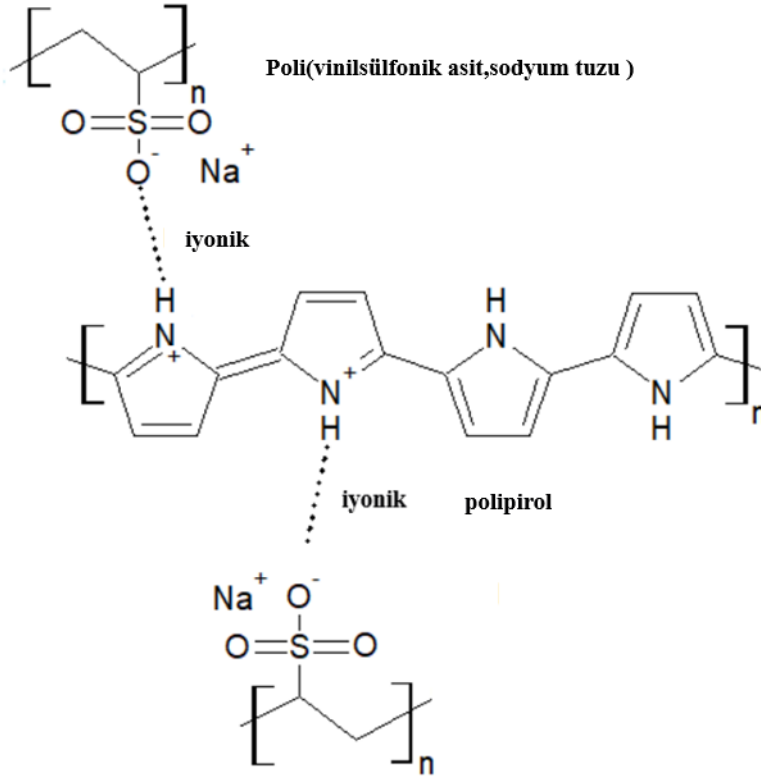
Tablo 5-1 Üretilen glukoz sensörlerinin performans karşılaştırması.

Elektrot malzemeleri	Elektrolit	Doğrusal aralık	Limit sınır değeri	Ref.
CS-PPy/TiO ₂	0.1 M NaOH	-	6.7 μ M	[107]
Ppy-CS-Fe ₃ O ₄ NP/ITO	0.1 M NaOH	1–16 mM	234 μ M	[108]
CS/GO/GOx	0.1 M PBS	0.05–20 mM	0.02 mM	[109]
PPy@Cu(OH) ₂ NTs	0.1 M NaOH	0.001-1.78 mM	0.35 μ M	[110]
Ni-NPs/Ppy(1)/GRE	0.1 M NaOH	1.0-1000 μ M	0.4 μ M	[111]
Nickel-Copper Oxide@3D-rGO/MWCNTs	0.1 M KOH	0.10–300 μ M	0.04 μ M	[112]
Cu-Ni/NF	0.1 M NaOH	1–600 μ M	2 μ M	[113]
Au-CuxS/3DCF	0.1 M KOH	1.98–976.56 μ M	7.62 μ M	[114]
Cu ₂ Se	0.1 M NaOH	-	0.26 μ M	[115]
CuNWs/PANI/rGO	0.1 M NaOH	0–4mM	1.6mM	[116]
PPy-Chi(2.5 mg)/2.5 mg CuO/PGE	0.1 M NaOH	0.1–10.0 mM	15.23 μ M	[Bu çalışma]

Tablo 5-1 'de, enzimatik olmayan glukoz sensörlerinde olası girişim yapan türlerin, elektrokimyasal oksidasyon sinyallerinin incelenmesi, sensörün seçiciliğini göstermede önemlidir.

5.2. ZnO(10 mg)@PPy-P(VSANA)(2 ml) için elde edilen bulguların tartışması

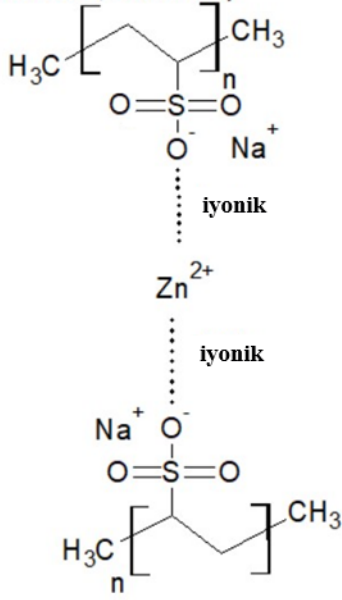
Karbon keçe elektrot yüzeyine kaplanan PPy temelli elektrot malzemesine farklı konsantrasyonlarda P(VSANA) polimeri eklenerek hidrojen peroksit karşı duyarlılığı araştırılmıştır. Burada en iyi oran P(VSANA) polimerinin 2 ml ilave edildiği elektrot aittir. Daha sonra elektrot malzemesinin hidrojen peroksit olan katalitik etkisini geliştirmek amacıyla yeşil sentez yöntemi ile elde edilen çinko oksit nanopartiküller eklendi.



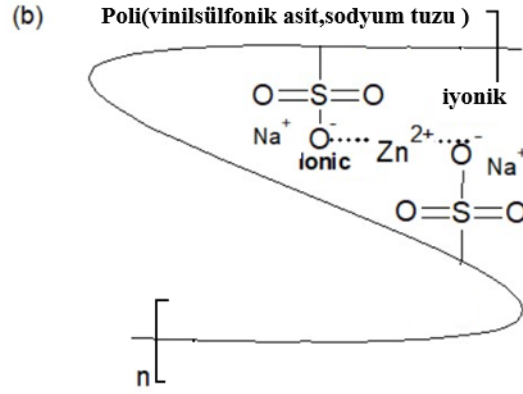
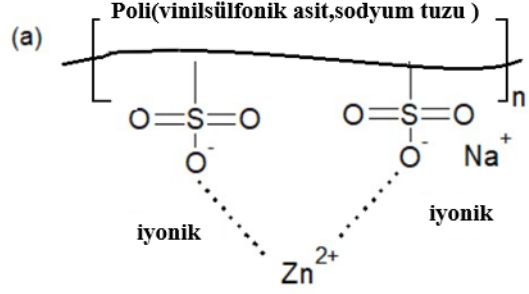
Şekil 5-3 PPy-P(VSANA) elektrot malzemesinin sentezi için önerilen olası mekanizmanın şeması.

Polipirolün polimerizasyonu sırasında oksidasyon ile zincir boyunca oluşan polaron ($-N^+$) grupları, polimerin sentez ortamına eklenen anyonik yapıya sahip sülfonil grupları içeren P(VSANA) polimeri ile iyonik etkileşim oluşturabilir. Bu, FTIR spektrumunda baskın $S=O$ piklerinin gözlemlenmesine yol açmış olabilir. PPy-P(VSANA) mekanizmasının oluşumu **Şekil 5-3** 'de verilmiştir.

Poli(vinilsülfonik asit,sodyum tuzu)



intermoleküler kompleks



intermoleküler kompleks

Şekil 5-4 Moleküller arası komplekslerin olası etkileşim mekanizması.

Ortama eklenen ZnO(10 mg) Np lerdeki çinko iyonu, komşu sülfonat gruplarıyla kompleks oluşturabilir. **Şekil 5-4** 'de gösterildiği gibi, kristal yapıyı destekleyen bir aramoleküler kompleks oluşturabilir. Ya da iki çinkonun aynı zincirde intramoleküler (daha zayıf kristal yapı) kompleksler olarak işlev görebilir. Aynı zincirdeki uzak sülfonat gruplarıyla etkileşimi, kısmen kristalizasyonu artırabilir. Başka bir olasılık, **(b)** şeklinde gösterildiği gibi, zincirlerin katlanabilecek kadar yeterli mesafede oluşturması durumunda kristal oluşumuna yol açabilir.

Bir çalışmada, ZnO'nun kristal yapısındaki oksijen boşluklarının H_2O_2 indirgenmesini katalize edebildiği ve ZnO'nun iletkenliğinin arttığı bildirilmiştir [118]. Ayrıca, P(VSANA) katkısı, ZnO türlerinin elektrot yüzeyinde homojen bir şekilde yayılmasına ve ZnO partiküllerinin topaklanmasını önlenmesine yardımcı oldu. Aynı zamanda bağlayıcı olarak işlev göstererek malzemelerin elektrot yüzeyindeki stabilitesini artırdı. Elektrot yüzeyine adsorbe olan H_2O_2 'nin elektro-indirgenmesi, ZnO' nun iletim bandından elektron transferi yoluyla gerçekleşebilir. Adsorpsiyon süreci sırasında, H_2O_2 moleküllerinin O atomu boşluklarına sahip

ZnO yapısına yayılabileceği, O-O ve O-H bağlarının ayrılmasına izin vererek H₂O oluşumuna imkân sağlayabileceği düşünülmektedir. Literatüre göre, önerilen H₂O₂ elektro-indirgenmesi, reaksiyon adımları (6)-(8) şeklinde gerçekleşebilir [118].



ZnO@PPy-P(VSANA) elektrot üzerinde geliştirilen malzemenin karbon keçe elektrotun yüzeyine homojen bir şekilde kaplandığı gözlenmiştir (**Şekil 4-24**). Analit belirleme açısından bu kompozit malzemenin seçicilik mekanizmasını iyileştirmektedir.

Polipirrolün polimerizasyonu sırasında, oksidasyonla birlikte zincir boyunca polaron (-N⁺) grupları oluşur ve polimer sentez ortamına eklenen anyonik yapıya sahip P(VSANA) polimeriyle iyonik etkileşim oluşturabilir [119]. Bu, polimerin zincir özelliklerini iyileştirir, mekanik dayanıklılığını artırır, yüzey alanını ve analit seçiciliğini artırır.

Bu sonuç bize nanokompozitin H₂O₂ elektro-indirgenmesine karşı önemli bir katalitik aktiviteye sahip olduğunu kanıtladı. İletken polimer ve iyonik iletken polimer ile ZnO nano yapıları arasındaki sinerjik bağlanma etkisine bağlı olabilir [120]. Bu etki, nanopartiküllerin ve iyonik iletken polimerin eklenmesinin sadece elektrot malzemesinin aktif yüzey alanını artırmakla kalmayıp aynı zamanda daha fazla elektron transfer yolu sağlamasıyla katalitik verimliliği artırabileceği gerçeğine dayanabilir [121]. Ayrıca, 5 mM'den 50 mM'ye artan peroksit eklenmesiyle aşamalı olarak akımın arttığı gözlemlendi.

Elektrot yapısında P(VSANA) bulunması, elektrotun kapasitansını artırdığı için, bu çalışmada elde edilen nanokompozit elektrotun süperkondansatör performansının değerlendirilmesinin farklı bir perspektif sunabileceği ve çalışmaya uygulama zenginliği katacağı düşünülmüştür. PPy, PPy NPs, PPy-P(VSANA) ve ZnO(10 mg)@PPy-P(VSANA)(2 ml) elektrotlarının Warburg impedans (W) değerleri sırasıyla 3.061e⁻³, 4.526e⁻³, 25.01e⁻³ ve 14.94e⁻³'tür. Elektrot modifikasyon adımlarıyla W impedans değerlerinin artması, elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal reaksiyonların difüzyon kontrolünde olduğunu göstermektedir.

Sensör malzemesinde elektron transferine tarama hızının etkisini analiz ederek elde edilen sonuçlar, difüzyon kontrollü bir elektrokimyasal süreçle gerçekleştirdiği anlaşılmıştır.

Tablo 5-2 H₂O₂ tayini için üretilen sensörlerinin performansları.

Elektrot Malzemeleri	Metod	Doğrusal aralık	Limit sınır değeri	Ref.
PBNCs/Pt-NPs/TNTAs	CA	0.1–50 µM, 50 µM–5 mM	5.19 nM	[122]
GCE/rGox/AgNPs	CA	0.002 to 20 mM	0.73 µM	[123]
Catalase/PGR	CA	0.0001–0.0077 mM	0.083 µM	[124]
Ag-exGRc-CI/SS	CA	0.1–8 mM	5 µM	[73]
BP-Ps-PPy/Ag	CA	-	1 µM	[125]
LDH/PPy-Ag	CA	0.3–8 mM	0.28 µM	[126]
CuF/Ag NPs-Naf	CA	0.10–80.00 mM	0.48 µM	[127]
PPy-GO-AuNPs/GCE	CA	2.5–25 mM	5 µM	[128]
ZnO@PPy-P(VSANA)	CA	0.2-100 µM,	0.044 µM,	[Bu çalışma]

Literatürde hidrojen peroksit tayini için üretilen elektrot malzemeleri ve sensör parametreleri **Tablo 5-2’ de** verilmiştir. ZnO(10 mg)@PPy-P(VSANA)(2 ml)'nin elektrokimyasal olarak tayin edebilen konsantrasyon tayin aralığı 0.2-100 µM, dır. Elde edilen LOD değeri de 0.044 µM olarak bulunmuştur. Ayrıca % RSD (göreceli standart sapma) değeri % 4.11 olarak hesaplandı.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında kullanılan nanopartiküller yeşil sentez yöntemi ile üretildi. Çünkü yeşil sentez yönteminin bazı avantajları vardır bunlar; ucuz, basit ve kolay olması, düşük maliyetli, biyo uyumlu, çevreye zararsız olmasıdır.

Nano boyutta metal oksit partiküller ile üretilen elektrot malzemeleri diğerlerine göre sensör uygulamalarında sensörlerin katalitik etkisini artırdığı görüldü. Yapılan testlerde ortama eklenen CuO ve ZnO NP' lerinden sonra sensörlerin duyarlılıklarında ve LOD değerlerinde önemli ölçüde iyileşme olduğu görüldü.

Üretilen malzemelerin yapısal ve morfoljik özelliklerinin incelenmesi (FT-IR, XRD, SEM, UV) yöntemleri ile yapıldı. SEM görüntülerine bakıldığında nanopartikül malzemelerin doğru bir şekilde sentezlendiği ve üretilen elektrot malzemelerin yüzey morfolojisinin homojen bir olduğu saptandı. Özellikle esnek karbon keçe elektrodun giyilebilir sensör malzemelerinin kullanımının esneklik giyilebilirlik gibi birçok üstünlük sağlayabileceği söylenebilir.

Elektrot malzemelerin sentezlenmesinde iki yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemler elektrokimyasal ve hidrotermal yöntemdir. Elektrokimyasal yolla yapılan polimerizasyon tek bir proseste ortama oksidan türler olmadan yapılır. Daha hızlı ve kolay bir şekilde malzeme üretme yöntemi olarak kullanılabilir.

1.kısımda çalışmada elektrokimyasal testlerle optimize edilen PPy-Chi(2.5 mg)/CuO(2.5 mg)/PGE elektrotu glukoz tespiti için en iyi elektrot malzemesi seçildi. PPy-Chi(2.5 mg)/CuO(2.5 mg)/PGE elektrodunun glukoz üzerindeki katalitik aktivitesi NaOH ortamında gerçek numune analizleriyle de araştırıldı. PPy-Chi(2.5 mg)/2.5 mg CuO/PGE elektrotu, glukozu karşı düşük tespit limiti, hassasiyet, iyi seçicilik ve hızlı yanıt gösterdi. Elektrot bileşenlerinin sentezinde kullanılan yeşil sentez ve elektropolimerizasyon yöntemleri ucuz ve uygulanabilir yöntemlerdir. PPy-Chi(2.5 mg)/CuO(2.5 mg)/PGE elektrotun glukoz tayininde elde edilen LOD ve %RSD değerleri sırasıyla 15.25 μ M ve %4.09 idi. Ayrıca, sensör elektrot glukozu karşı geniş bir doğrusal yanıt eğrisi (0.1 mM-10 mM) gösterdi.

2. kısımda H₂O₂ tespiti için hidrotermal yöntemle karbon keçe elektrodu üzerinde sentezlenen ZnO NP ile dekore edilmiş P(VSANA) katkılı PPy elektrodu kullanarak gerçek örneklerin analizi yapıldı. Sensör malzemeleri arasında ZnO(10 mg)@PPy-P(VSANA)(2 ml) H₂O₂'ye karşı en iyi yanıtı verdi. Sensör alanında uygulaması gerçekleştirilen bu elektrot malzemesinin

H₂O₂ tayini için LOD ve %RSD değerleri sırasıyla 0.044 µM ve %4.11 olarak belirlendi. Ayrıca, sensör H₂O₂'ye karşı geniş bir lineer yanıt eğrisi (0.2µM-100µM) sergiledi. Her iki yöntem ve katkı türlerinin sistematik olarak araştırıldığı bu tez çalışmasında gelişmiş yüzey özelliklerine ve indirgenme-yükseltgenme özelliklerine sahip malzemelerin en iyi sonuçları sunduğu görüldü.



KAYNAKLAR

- [1] M. Pourmadadi, A. Nouralishahi, M. Shalbaf, J. Shabani Shayeh, A. Nouralishahi, An electrochemical aptasensor for detection of prostate-specific antigen-based on carbon quantum dots-gold nanoparticles, *Biotechnol. Appl. Biochem.* 70 (2023) 175–183. <https://doi.org/10.1002/bab.2340>.
- [2] S. Tajik, H. Beitollahi, H.W. Jang, M. Shokouhimehr, A screen printed electrode modified with Fe₃O₄@polypyrrole-Pt core-shell nanoparticles for electrochemical detection of 6-mercaptopurine and 6-thioguanine, *Talanta*. 232 (2021) 122379. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122379>.
- [3] M. Ramya, P. Senthil Kumar, G. Rangasamy, V. Uma shankar, G. Rajesh, K. Nirmala, A. Saravanan, A. Krishnapandi, A recent advancement on the applications of nanomaterials in electrochemical sensors and biosensors, *Chemosphere*. 308 (2022) 136416. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136416>.
- [4] V. Manikandan, P. Velmurugan, J.H. Park, W.S. Chang, Y.J. Park, P. Jayanthi, M. Cho, B.T. Oh, Green synthesis of silver oxide nanoparticles and its antibacterial activity against dental pathogens, *3 Biotech*. 7 (2017). <https://doi.org/10.1007/s13205-017-0670-4>.
- [5] Levent ÖZCAN Doktora tezi, POLİPİROL İLETKEN POLİMERİNİN BİYOSENSÖR OLARAK KULLANIMI, *Phys. Rev. A*. 100 (2008) 1612–1616. <http://library1.nida.ac.th/termpaper6/sd/2554/19755.pdf%0Ahttp://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Six+easy+pieces:+essentials+of+physics,+explained+by+its+most+brilliant+teacher#0%0Ahttp://arxiv.org/abs/1604.07450%0Ahttp://www.theory>.
- [6] S. Geetha, C. Rao, M. Vijayan, D.T.-A.C. Acta, undefined 2006, Biosensing and drug delivery by polypyrrole, *Elsevier*. 568 (2006) 119–125. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.10.011>.

- [7] A.Y. Khan, R. Bandyopadhyaya, Highly sensitive non-enzymatic glucose sensor with copper oxide nanoparticle impregnated mesoporous silica, *J. Porous Mater.* 28 (2021) 1097–1104. <https://doi.org/10.1007/s10934-021-01064-6>.
- [8] A. Mahun, S. Abbrent, P. Bober, J. Brus, L. Kobera, Effect of structural features of polypyrrole (PPy) on electrical conductivity reflected on ¹³C ssNMR parameters, *Synth. Met.* 259 (2020) 116250. <https://doi.org/10.1016/J.SYNTHMET.2019.116250>.
- [9] D.U. Piña-Beltrán, C. Hernández-Tenorio, C.A.C. Escobedo, M. Villanueva-Castañeda, H. Moreno-Saavedra, Electrodeposition and characterization of polypyrrole films on T304 stainless steel, *MRS Adv.* 7 (2022) 69–72. <https://doi.org/10.1557/s43580-021-00200-3>.
- [10] G.G. Wallace, G.M. Spinks, a P. Leon, P.R. Teasdale, *CONDUCTIVE ELECTROACTIVE Intelligent Materials Systems*, 2003.
- [11] A. Shabeeba, M.P. Sidheekha, L. Rajan, Y.A. Ismail, Flexible hybrid film of polypyrrole incorporated chitosan as a biomimetic multistep electrochemical sensor of working temperature: a potentiodynamic study, *RSC Adv.* 12 (2022) 31911–31922. <https://doi.org/10.1039/D2RA05482E>.
- [12] L. Xing, W. Zhang, L. Fu, J.M. Lorenzo, Y. Hao, Fabrication and application of electrochemical sensor for analyzing hydrogen peroxide in food system and biological samples, *Food Chem.* 385 (2022). <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2022.132555>.
- [13] S. Kostić, A. Vilotić, A. Pirković, D. Dekanski, S. Borožan, M. Nacka-Aleksić, S. Vrzić-Petronijević, M. Jovanović Krivokuća, Caffeic acid protects human trophoblast HTR-8/SVneo cells from H₂O₂-induced oxidative stress and genotoxicity, *Food Chem. Toxicol.* 163 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.fct.2022.112993>.
- [14] K. Dhara, D.R. Mahapatra, Recent advances in electrochemical nonenzymatic hydrogen peroxide sensors based on nanomaterials: a review, *J. Mater. Sci.* 54 (2019) 12319–12357. <https://doi.org/10.1007/S10853-019-03750-Y>.
- [15] Y. Yu, M. Pan, J. Peng, D. Hu, Y. Hao, Z. Qian, A review on recent advances in

- hydrogen peroxide electrochemical sensors for applications in cell detection, *Chinese Chem. Lett.* 33 (2022) 4133–4145. <https://doi.org/10.1016/J.CCLET.2022.02.045>.
- [16] J.E. Giaretta, H. Duan, S. Farajikhah, F. Oveissi, F. Dehghani, S. Naficy, A highly flexible, physically stable, and selective hydrogel-based hydrogen peroxide sensor, *Sensors Actuators B Chem.* 371 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.132483>.
- [17] M.A. Riaz, Y. Chen, Electrodes and electrocatalysts for electrochemical hydrogen peroxide sensors: a review of design strategies, *Nanoscale Horizons.* 7 (2022) 463–479. <https://doi.org/10.1039/D2NH00006G>.
- [18] A. Saengsrichan, P. Khemthong, W. Wanmolee, S. Youngjan, J. Phanthasri, P. Arjufuk, P. Pongchaikul, S. Ratchahat, P. Posoknistakul, N. Laosiripojana, K.C.W. Wu, C. Sakdaronnarong, Platinum/carbon dots nanocomposites from palm bunch hydrothermal synthesis as highly efficient peroxidase mimics for ultra-low H₂O₂ sensing platform through dual mode of colorimetric and fluorescent detection, *Anal. Chim. Acta.* 1230 (2022) 340368. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2022.340368>.
- [19] P.T. Kissinger, Biosensors - A perspective, *Biosens. Bioelectron.* 20 (2005) 2512–2516. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2004.10.004>.
- [20] Z. Tüylek, Biyosensörler ve Nanoteknolojik Etkileşim Biosensors and Nanotechnological Interaction, *BEÜ Fen Bilim. Derg. BEU J. Sci.* 6 (2017) 71–80. <http://dergipark.gov.tr/download/article-file/391093>.
- [21] L. Nei, R.G. Compton, An improved Clark-type galvanic sensor for dissolved oxygen, *Sensors Actuators B Chem.* 30 (1996) 83–87. [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(95\)01754-J](https://doi.org/10.1016/0925-4005(95)01754-J).
- [22] M. Keskin, F. Arslan, Biyosensörler Araştırma / Derleme Makale Derleme Makale, *Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Derg.* 1 (2020) 51–60.
- [23] J.D. Newman, A.P.F. Turner, Home blood glucose biosensors: A commercial perspective, *Biosens. Bioelectron.* 20 (2005) 2435–2453. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2004.11.012>.
- [24] Ö. ÇOLAK, Doktora Tezi Kimya Anabilim Dalı FBilimleri Enstitüsü Haziran 2014,

(2014).

- [25] A. Ramanaviciene, A. Ramanavicius, Application of polypyrrole for the creation of immunosensors, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 32 (2002) 245–252.
<https://doi.org/10.1080/10408340290765542>.
- [26] E. Ceylan, Elektrokimyasal sensör ile sularda pestisit tayini, (2022).
<https://acikerisim.erbakan.edu.tr/xmlui/handle/20.500.12452/8438> (erişim 22 Mayıs 2023).
- [27] K. Anabilim, D. Analitik, K. Programı, D. Prof, H. Filik, p-aminofenol tayini için duyarlı grafen bazlı elektrokimyasal sensör, (2013).
<https://acikbilim.yok.gov.tr/handle/20.500.12812/150101> (erişim 29 Mayıs 2023).
- [28] X. Lin, M. Zhao, T. Peng, P. Zhang, R. Shen, Y. Jia, Detection and discrimination of pathogenic bacteria with nanomaterials-based optical biosensors: A review, *Food Chem.* 426 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.136578>.
- [29] M. Xu, L. Lin, G. Jin, Y. Lin, K. Zhang, Two-in-one: Portable piezoelectric and plasmonic exciton effect-based co-enhanced photoelectrochemical biosensor for point-of-care testing of low-abundance cancer markers, *Biosens. Bioelectron.* 211 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.bios.2022.114413>.
- [30] Y. Zhong, X.G. Hu, S.Y. Zuo, A.L. Liu, Y. Lei, A microscale electrochemical DNA biosensor based on sandwich structure and enzyme-mediated electrocatalysis for sensitive determination of hand, foot and mouth disease-related gene, *Microchem. J.* 191 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.microc.2023.108837>.
- [31] Y. Wu, J. Feng, G. Hu, E. Zhang, H.H. Yu, Colorimetric Sensors for Chemical and Biological Sensing Applications, *Sensors.* 23 (2023).
<https://doi.org/10.3390/s23052749>.
- [32] Y. Zheng, Y. Zhou, X. Cui, H. Yan, L. Cao, L. Gao, H. Yin, Investigation of the effect of antibiotics on 5-formylcytosine content in mazi seedling tissues based on photoelectrochemical biosensor, *J. Hazard. Mater.* 436 (2022) 129146.
<https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2022.129146>.

- [33] Biyosensörlere Genel Bakış ~ Biyokimya _ Biochemistry, (y.y.).
- [34] K. Arora, N. Prabhakar, S. Chand, B.D. Malhotra, Immobilization of single stranded DNA probe onto polypyrrole-polyvinyl sulfonate for application to DNA hybridization biosensor, *Sensors Actuators, B Chem.* 126 (2007) 655–663.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.04.029>.
- [35] M. Kim, Y.E. Song, J.Q. Xiong, K.Y. Kim, M. Jang, B.H. Jeon, J.R. Kim, Electrochemical detection and simultaneous removal of endocrine disruptor, bisphenol A using a carbon felt electrode, *J. Electroanal. Chem.* 880 (2021) 114907.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114907>.
- [36] G.N. Chen, J.S. Liu, J.P. Duan, H.Q. Chen, Coulometric detector based on porous carbon felt working electrode for flow injection analysis, *Talanta.* 53 (2000) 651–660.
[https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(00\)00551-8](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(00)00551-8).
- [37] T.X. Huong Le, M. Bechelany, M. Cretin, Carbon felt based-electrodes for energy and environmental applications: A review, *Carbon N. Y.* 122 (2017) 564–591.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.06.078>.
- [38] N. Yaman, T. ÖKTEM, N. SEVENTEKİN, “Karbon Liflerinin Özellikleri ve Kullanım Olanakları”, *EÜniversitesi Tekstil Ve Konfeksiyon Dergisi.* 17 (2007) 90–95.
- [39] I.G. David, D.E. Popa, M. Buleandra, Pencil graphite electrodes: A versatile tool in electroanalysis, *J. Anal. Methods Chem.* 2017 (2017).
<https://doi.org/10.1155/2017/1905968>.
- [40] K.P. Mouly, J.G. Manjunatha, A.M. Aljuwayid, M.A. Habila, M. Sillanpaa, Polymer modified carbon paste electrode for the electrochemical analysis of Tartrazine, *Results Chem.* 5 (2023) 100809. <https://doi.org/10.1016/J.RECHEM.2023.100809>.
- [41] İ. POLATOĞLU, Elektrokimyasal Biyosensörler için Karbon Pasta Elektrot Tasarımı ve Karakterizasyonu, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilim. Enstitüsü Derg.* 22 (2018) 141. <https://doi.org/10.19113/sdufbed.08689>.
- [42] E. Desimoni, B. Brunetti, Glassy Carbon Electrodes Film-Modified with Acidic Functionalities. A Review, *Electroanalysis.* 24 (2012) 1481–1500.

<https://doi.org/10.1002/elan.201200125>.

- [43] M. Geraedr, A. Choubey, B.. Malhotra, Review: Application of Conducting Polymer to Biosensors, *Biosens. Bioelectron.* 17 (2001) 345–359.
- [44] L.X. Wang, X.G. Li, Y.L. Yang, Preparation, properties and applications of polypyrroles, *React. Funct. Polym.* 47 (2001) 125–139. [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(00\)00079-1](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(00)00079-1).
- [45] B.S. Dakshayini, K.R. Reddy, A. Mishra, N.P. Shetti, S.J. Malode, S. Basu, S. Naveen, A. V. Raghu, Role of conducting polymer and metal oxide-based hybrids for applications in amperometric sensors and biosensors, *Microchem. J.* 147 (2019) 7–24. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.02.061>.
- [46] E.M. Genies, G. Bidan, A.F. Diaz, Spectroelectrochemical study of polypyrrole films, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 149 (1983) 101–113. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(83\)80561-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(83)80561-0).
- [47] C. Chen, Y. Jiang, J.K.-B. and Bioelectronics, undefined 2006, A noninterference polypyrrole glucose biosensor, Elsevier. (y.y.). <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956566306000467> (erişim 05 Şubat 2023).
- [48] Z. Shahnavaaz, F. Lorestani, W.P. Meng, Y. Alias, Core-shell–CuFe₂O₄/PPy nanocomposite enzyme-free sensor for detection of glucose, *J. Solid State Electrochem.* 19 (2015) 1223–1233. <https://doi.org/10.1007/s10008-015-2738-6>.
- [49] M.R. Mahmoudian, Y. Alias, W.J. Basirun, M. Ebadi, Preparation of ultra-thin polypyrrole nanosheets decorated with Ag nanoparticles and their application in hydrogen peroxide detection, *Electrochim. Acta.* 72 (2012) 46–52. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.03.144>.
- [50] Z.O. Uygun, Y. Dilgin, A novel impedimetric sensor based on molecularly imprinted polypyrrole modified pencil graphite electrode for trace level determination of chlorpyrifos, *Sensors Actuators, B Chem.* 188 (2013) 78–84. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.06.075>.

- [51] R. Ansari, A.F. Delavar, A. Mohammad-Khah, Solid-state ion selective electrode based on polypyrrole conducting polymer nanofilm as a new potentiometric sensor for Zn ²⁺ ion, *J. Solid State Electrochem.* 16 (2012) 3315–3322. <https://doi.org/10.1007/s10008-012-1759-7>.
- [52] R.A. Ahmed, A.M. Fekry, Preparation and characterization of a nanoparticles modified chitosan sensor and its application for the determination of heavy metals from different aqueous media, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 6692–6708.
- [53] A. Kaushik, R. Khan, P.R. Solanki, P. Pandey, J. Alam, S. Ahmad, B.D. Malhotra, Iron oxide nanoparticles-chitosan composite based glucose biosensor, *Biosens. Bioelectron.* 24 (2008) 676–683. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2008.06.032>.
- [54] G. KURTULUŞ, F. VARDAR, Kitosanın Özellikleri, Uygulama Alanları, Bitki Sistemlerine Etkileri, *Int. J. Adv. Eng. Pure Sci.* 32 (2020) 222–235. <https://doi.org/10.7240/jeps.635430>.
- [55] E.K. Fatma Arslan 1, Ahmet Yaşar, An amperometric biosensor for xanthine determination prepared from xanthine oxidase immobilized in polypyrrole film, (y.y.).
- [56] E.H. and N.D. Totka Dodevska EMAIL logo, Design of an amperometric xanthine biosensor based on a graphite transducer patterned with noble metal microparticles, (y.y.).
- [57] A. Joon, J. Ahlawat, V. Aggarwal, R. Jaiwal, C.S. Pundir, An improved amperometric determination of xanthine with xanthine oxidase nanoparticles for testing of fish meat freshness, *Sens. Bio-Sensing Res.* 33 (2021) 100437. <https://doi.org/10.1016/j.sbsr.2021.100437>.
- [58] J. Lee, S.O.-J. of biomedical materials research, undefined 2002, MMA/MPEOMA/VSA copolymer as a novel blood-compatible material: effect of PEO and negatively charged side chains on protein adsorption and platelet adhesion, *Wiley Online Libr.* 60 (2002) 44–52. <https://doi.org/10.1002/jbm.10013>.
- [59] Poly(vinylsulfonic acid) sodium salt, 25% soln. in water, (y.y.). <https://www.polysciences.com/india/polyvinylsulfonic-acid-sodium-salt-25-soln-in->

water (erişim 08 Temmuz 2023).

- [60] A. Sepehrianazar, O. Guven, Investigation of microstructure, molecular weight of polyallylamine and polyvinyl sulfonic acid and copolymers by MALDI-TOF mass spectrometry, *Results Mater.* 14 (2022) 100277. <https://doi.org/10.1016/J.RINMA.2022.100277>.
- [61] A. Chaubey, M. Gerard, R. Singhal, V.S. Singh, B.D. Malhotra, Immobilization of lactate dehydrogenase on electrochemically prepared polypyrrole-polyvinylsulphonate composite films for application to lactate biosensors, *Electrochim. Acta.* 46 (2001) 723–729. [https://doi.org/10.1016/s0013-4686\(00\)00658-7](https://doi.org/10.1016/s0013-4686(00)00658-7).
- [62] T. Okayasu, K. Saito, H. Nishide, M.T.W. Hearn, Preparation of a novel poly(vinylsulfonic acid)-grafted solid phase acid catalyst and its use in esterification reactions, *Chem. Commun.* (2009) 4708–4710. <https://doi.org/10.1039/B823177J>.
- [63] A.M. El Shafey, Green synthesis of metal and metal oxide nanoparticles from plant leaf extracts and their applications: A review, *Green Process. Synth.* 9 (2020) 304–339. <https://doi.org/10.1515/gps-2020-0031>.
- [64] M. Kulkarni, A. Mazare, E. Gongadze, Perutkova, V. Kralj-Iglic, I. Milošev, P. Schmuki, A. Iglič, M. Mozetič, Titanium nanostructures for biomedical applications, *Nanotechnology.* 26 (2015). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/6/062002>.
- [65] Metal Oksit Nanopartiküller, (y.y.). <https://nanokar.com/blog/makale/Metal-Oksit-Nanopartikuller-3.html> (erişim 10 Mayıs 2023).
- [66] P.K. Raul, S. Senapati, A.K. Sahoo, I.M. Umlong, R.R. Devi, A.J. Thakur, V. Veer, CuO nanorods: A potential and efficient adsorbent in water purification, *RSC Adv.* 4 (2014) 40580–40587. <https://doi.org/10.1039/C4RA04619F>.
- [67] Y. Xu, X. Ye, L. Yang, P. He, Y. Fang, Impedance DNA biosensor using electropolymerized polypyrrole/multiwalled carbon nanotubes modified electrode, *Electroanalysis.* 18 (2006) 1471–1478. <https://doi.org/10.1002/ELAN.200603544>.
- [68] I. Ban, J. Stergar, M. Drofenik, G. Ferk, D. Makovec, Synthesis of copper–nickel nanoparticles prepared by mechanical milling for use in magnetic hyperthermia, *J.*

- Magn. Magn. Mater. 323 (2011) 2254–2258.
<https://doi.org/10.1016/J.JMMM.2011.04.004>.
- [69] S. Iravani, H. Korbekandi, S. V Mirmohammadi, B. Zolfaghari, Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physicIravani, S., Korbekandi, H., Mirmohammadi, S. V, & Zolfaghari, B. (2014). Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods. Research in Pharmaceutical Sciences, 9(6), 385–406. , Res. Pharm. Sci. 9 (2014) 385–406.
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26339255><http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=PMC4326978>.
- [70] I. Chung, A.A. Rahuman, S. Marimuthu, A.V. Kirthi, K. Anbarasan, P. Padmini, G. Rajakumar, Green synthesis of copper nanoparticles using eclipta prostrata leaves extract and their antioxidant and cytotoxic activities, Exp. Ther. Med. 14 (2017) 18–24.
<https://doi.org/10.3892/etm.2017.4466>.
- [71] G. Pal, P. Rai, A. Pandey, Green synthesis of nanoparticles: A greener approach for a cleaner future, Elsevier Inc., 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102579-6.00001-0>.
- [72] I. Ijaz, E. Gilani, A. Nazir, A. Bukhari, Detail review on chemical, physical and green synthesis, classification, characterizations and applications of nanoparticles, Green Chem. Lett. Rev. 13 (2020) 223–245. <https://doi.org/10.1080/17518253.2020.1802517>.
- [73] M. Achraf Ben Njima, L. Legrand, Ag nanoparticles-oxidized green rust nanohybrids for novel and efficient non-enzymatic H₂O₂ electrochemical sensor, J. Electroanal. Chem. 906 (2022) 116015. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116015>.
- [74] O.J. Fakayode, A.O. Oladipo, O.S. Oluwafemi, S.P. Songca, Biopolymer-mediated Green Synthesis of Noble Metal Nanostructures, içinde: Recent Adv. Biopolym., InTech, 2016. <https://doi.org/10.5772/62127>.
- [75] Gürmen S, Ebin B, Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri – 1, Met. Derg. 150 (2008) 31–8.
- [76] H. Karadeniz, Biyomoleküler Algılamaya Yönelik Elektrokimyasal Sensörlerin

Tasarımı Ve Uygulamaları, (2008).

- [77] A.M. Bond, N.W. Duffy, S.X. Guo, J. Zhang, D. Elton, Changing the look of voltammetry, *Anal. Chem.* 77 (2005). <https://doi.org/10.1021/AC053370K>.
- [78] P.T. Kissinger, W.R. Heineman, Cyclic voltammetry, *J. Chem. Educ.* 60 (1983) 702–706. <https://doi.org/10.1021/ED060P702>.
- [79] S.S. Suranshe, A. Patil, T. Deshmukh, J. Chavhan, One step electrode fabrication of thin film graphene oxide-polypyrrole composite by electrodeposition using cyclic voltammetry for hybrid type supercapacitor application, *Electrochim. Acta.* 450 (2023) 142277. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142277>.
- [80] Voltametri - Vikipedi, (y.y.). <https://tr.wikipedia.org/wiki/Voltametri> (erişim 31 Mayıs 2023).
- [81] B.J. Venton, D.J. Disenza, *Electrochemistry for Bioanalysis*, *Electrochem. Bioanal.* (2020). <https://doi.org/10.1016/c2019-0-03108-1>.
- [82] R.J.B. Ross F. Lane, Arthur T. Hubbard, Ken Fukunaga, Brain catecholamines: detection in vivo by means of differential pulse voltammetry at surface-modified platinum electrodes, (y.y.).
- [83] S. Chelly, M. Chelly, R. Zribi, R. Gdoura, H. Bouaziz-Ketata, G. Neri, Electrochemical Detection of Dopamine and Riboflavine on a Screen-Printed Carbon Electrode Modified by AuNPs Derived from Rhanterium suaveolens Plant Extract, *ACS Omega.* 6 (2021) 23666–23675. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00793>.
- [84] NİKEL ÇİNKO KAPLI GRAFİT ELEKTROTUN METANOL... - Google Akademik, (y.y.). https://scholar.google.com/scholar?hl=tr&as_sdt=0%2C5&q=+NİKEL+ÇİNKO+KAPLI+GRAFİT+ELEKTROTUN+METANOL+OKSİDASYONUNA+KATALİTİK+ETKİSİNİN+ARAŞTIRILMASI&btnG= (erişim 08 Temmuz 2023).
- [85] M. Abedini, S. Hanke, F. Reuter, In situ measurement of cavitation damage from single bubble collapse using high-speed chronoamperometry, *Ultrason. Sonochem.* 92 (2023) 106272. <https://doi.org/10.1016/J.ULTSONCH.2022.106272>.

- [86] D. Kopecký, M. Varga, J. Prokeš, M. Vršata, M. Trchová, J. Kopecká, M. Václavík, Optimization routes for high electrical conductivity of polypyrrole nanotubes prepared in presence of methyl orange, *Synth. Met.* 230 (2017) 89–96.
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2017.06.004>.
- [87] S. Saif, A. Tahir, T. Asim, Y.C.- Nanomaterials, undefined 2016, Plant Mediated Green Synthesis of CuO Nanoparticles: Comparison of Toxicity of Engineered and Plant Mediated CuO Nanoparticles towards *Daphnia magna*, *mdpi.com*. 6 (2016).
<https://doi.org/10.3390/nano6110205>.
- [88] D. Varghese, C. Tom, N. Krishna Chandar, Effect of CTAB on structural and optical properties of CuO nanoparticles prepared by coprecipitation route, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 263 (2017) 0–6. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/263/2/022002>.
- [89] M. Achehboune, M. Khenfouch, I. Boukhoubza, L. Leontie, C. Doroftei, A. Carlescu, G. Bulai, B. Mothudi, I. Zorkani, A. Jorio, Microstructural, FTIR and Raman spectroscopic study of Rare earth doped ZnO nanostructures, *Mater. Today Proc.* 53 (2021) 319–323. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.04.144>.
- [90] W.W. Andualem, Green Synthesis of CuO Nanoparticles for the Application of Dye Sensitized Solar Cell, *Certif. J.* | 29 Andualem. *World J. Pharm. Res.* www.wjpr.net | . 9 (2020) 30. <https://doi.org/10.20959/wjpr202013-18436>.
- [91] D. Press, Green synthesis of copper oxide nanoparticles using gum karaya as a biotemplate and their antibacterial application, (2013).
<https://doi.org/10.2147/IJN.S40599>.
- [92] W. Prissanaroon, N. Brack, P.J. Pigram, J. Liesegang, A surface and electrochemical study of polypyrrole coated on stainless steel and copper, *Curr. Appl. Phys.* 4 (2004) 163–166. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cap.2003.10.022>.
- [93] G.A. Naikoo, M. Bano, F. Baomar, I.U. Hassan, Non-enzymatic glucose sensors composed of NFS-CuO / Ag / SiNPs based composite material with high performance, *Microchem. J.* 192 (2023) 108959. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2023.108959>.
- [94] S. Shrikrushna, J.A.K. Milind V Kulkarni, Influence of Dodecylbenzene Sulfonic Acid

- Doping on Structural, Morphological, Electrical and Optical Properties on Polypyrrole/3C-SiC Nanocomposites, *J. Nanomed. Nanotechnol.* 06 (2015). <https://doi.org/10.4172/2157-7439.1000313>.
- [95] J. Fang, Y. Xuan, Investigation of optical absorption and photothermal conversion characteristics of binary CuO/ZnO nanofluids, *RSC Adv.* 7 (2017) 56023–56033. <https://doi.org/10.1039/C7RA12022B>.
- [96] J. Singh, P.K. Dutta, Antibacterial and physiochemical behavior of prepared chitosan/pyridine-3, 5-di-carboxylic acid complex for biomedical applications, *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.* 48 (2011) 246–253. <https://doi.org/10.1080/10601325.2011.544959>.
- [97] J. Tabačiarová, M. Mičušík, P. Fedorko, M. Omastová, Study of polypyrrole aging by XPS, FTIR and conductivity measurements, *Polym. Degrad. Stab.* 120 (2015) 392–401. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.07.021>.
- [98] X.Y. Hu, J. Ouyang, G.C. Liu, M.J. Gao, L.B. Song, J. Zang, W. Chen, Synthesis and characterization of the conducting polymer micro-helix based on the Spirulina template, *Polymers (Basel)*. 10 (2018). <https://doi.org/10.3390/polym10080882>.
- [99] T.K. Vishnuvardhan, V.R. Kulkarni, C. Basavaraja, S.C. Raghavendra, Synthesis, characterization and a.c. conductivity of polypyrrole/Y 2O3 composites, *Bull. Mater. Sci.* 29 (2006) 77–83. <https://doi.org/10.1007/BF02709360>.
- [100] C.D.S. Peretiatko, E.A. Hupalo, J.R. da R. Campos, C.R.B. Parabocz, Efficiency of zinc and calcium ion crosslinking in alginate-coated nitrogen fertilizer, *Orbital*. 10 (2018) 218–225. <https://doi.org/10.17807/orbital.v10i3.1103>.
- [101] H. Wei, Q. Xue, A. Li, T. Wan, Y. Huang, D. Cui, D. Pan, B. Dong, R. Wei, N. Naik, Z. Guo, Dendritic core-shell copper-nickel alloy@metal oxide for efficient non-enzymatic glucose detection, *Sensors Actuators B Chem.* 337 (2021) 129687. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129687>.
- [102] M.A. M.A. Rashed, M. Faisal, F.A. Harraz, M. Jalalah, us cri pt Ac ce pte us cri pt Ac ce d M, *Biosci. Rep.* (2009).

- [103] S. Talebian, M. Mehrali, N. Taebnia, C.P. Pennisi, F.B. Kadumudi, J. Foroughi, M. Hasany, M. Nikkhah, M. Akbari, G. Orive, A. Dolatshahi-Pirouz, Self-Healing Hydrogels: The Next Paradigm Shift in Tissue Engineering?, *Adv. Sci. (Weinheim, Baden-Wurttemberg, Ger.* 6 (2019) 1801664. <https://doi.org/10.1002/advs.201801664>.
- [104] V. Sudha, G. Murugadoss, R. Thangamuthu, Structural and morphological tuning of Cu-based metal oxide nanoparticles by a facile chemical method and highly electrochemical sensing of sulphite, *Sci. Rep.* 11 (2021) 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-82741-z>.
- [105] H. Abunahla, B. Mohammad, A. Alazzam, M.A. Jaoude, M. Al-Qutayri, S. Abdul Hadi, S.F. Al-Sarawi, MOMSense: Metal-Oxide-Metal Elementary Glucose Sensor, *Sci. Rep.* 9 (2019) 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-41892-w>.
- [106] X. Strakosas, J. Selberg, P. Pansodtee, N. Yonas, P. Manapongpun, M. Teodorescu, M. Rolandi, A non-enzymatic glucose sensor enabled by bioelectronic pH control, *Sci. Rep.* 9 (2019) 10844. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-46302-9>.
- [107] H. Jeong, J. Yoo, S. Park, J. Lu, S. Park, J. Lee, Non-enzymatic glucose biosensor based on highly pure TiO₂ nanoparticles, *Biosensors.* 11 (2021). <https://doi.org/10.3390/BIOS11050149>.
- [108] A.M.A. Abdul Amir AL-Mokaram, R. Yahya, M.M. Abdi, H.N. Muhammad Ekramul Mahmud, One-step electrochemical deposition of Polypyrrole–Chitosan–Iron oxide nanocomposite films for non-enzymatic glucose biosensor, *Mater. Lett.* 183 (2016) 90–93. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2016.07.049>.
- [109] B. Mehdizadeh, L. Maleknia, A. Amirabadi, M. Shabani, Glucose sensing by a glassy carbon electrode modified with glucose oxidase/chitosan/graphene oxide nanofibers, *Diam. Relat. Mater.* 109 (2020). <https://doi.org/10.1016/J.DIAMOND.2020.108073>.
- [110] R. Manafi-Yeldaghermani, S. Shahrokhian, M. Hafezi Kahnamouei, Facile preparation of a highly sensitive non-enzymatic glucose sensor based on the composite of Cu(OH)₂ nanotubes arrays and conductive polypyrrole, *Microchem. J.* 169 (2021) 106636. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106636>.

- [111] G. Emir, Y. Dilgin, A. Ramanaviciene, A. Ramanavicius, Amperometric nonenzymatic glucose biosensor based on graphite rod electrode modified by Ni-nanoparticle/polypyrrole composite, *Microchem. J.* 161 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105751>.
- [112] Z. Taji, A.A. Ensafi, E. Heydari-Soureshjani, B. Rezaei, A Novel Non-enzymatic Selective and Sensitive Glucose Sensor Based on Nickel-Copper Oxide@3D-rGO/MWCNTs, *Electroanalysis*. 33 (2021) 304–313.
<https://doi.org/10.1002/ELAN.202060151>.
- [113] H. Wei, Q. Xu, A. Li, T. Wan, Y. Huang, D. Cui, D. Pan, B. Dong, R. Wei, N. Naik, Z. Guo, Dendritic core-shell copper-nickel alloy@metal oxide for efficient non-enzymatic glucose detection, *Sensors Actuators, B Chem.* 337 (2021).
<https://doi.org/10.1016/J.SNB.2021.129687>.
- [114] L.N.T. Mai, T.H. Tran, Q.B. Bui, H.-T. Nhac-Vu, A novel nanohybrid of gold nanoparticles anchored copper sulfide nanosheets as sensitive sensor for nonenzymatic glucose detection, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 582 (2019) 123936.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123936>.
- [115] H. Singh, J. Bernabe, J. Chern, M. Nath, Copper selenide as multifunctional non-enzymatic glucose and dopamine sensor, *J. Mater. Res.* 36 (2021) 1413–1424.
<https://doi.org/10.1557/S43578-021-00227-0>.
- [116] V.K. Anand, K. Bhatt, S. Kumar, B. Archana, S. Sharma, K. Singh, M. Gupta, R. Goyal, G.S. Viridi, Sensitive and Enzyme-Free Glucose Sensor Based on Copper Nanowires/Polyaniline/Reduced Graphene Oxide Nanocomposite Ink, *Int. J. Nanosci.* 20 (2021) 2150020. <https://doi.org/10.1142/S0219581X21500204>.
- [117] S.Y. Aydoğan, M. Arvas, ... B.P.-E.J. of S., undefined 2023, Green Synthesis of Copper Oxide Nanoparticle Decorated Polypyrrole-Chitosan on Pencil Graphite Electrode for Enzyme-Free Glucose Sensors, *iopscience.iop.org*. (y.y.).
<https://iopscience.iop.org/article/10.1149/2162-8777/ace2ea/meta> (erişim 10 Temmuz 2023).
- [118] J. Lei, W. Liu, Y. Jin, B. Li, Oxygen Vacancy-Dependent Chemiluminescence: A

- Facile Approach for Quantifying Oxygen Defects in ZnO, *Anal. Chem.* 94 (2022) 8642–8650. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.2c00359>.
- [119] M. Strømme, G. Frenning, A. Razaq, K. Gelin, L. Nyholm, A. Mihranyan, Ionic motion in polypyrrole-cellulose composites: Trap release mechanism during potentiostatic reduction, *J. Phys. Chem. B.* 113 (2009) 4582–4589. <https://doi.org/10.1021/jp9002627>.
- [120] A. Verma, R. Gupta, A.S. Verma, T. Kumar, A review of composite conducting polymer-based sensors for detection of industrial waste gases, *Sensors and Actuators Reports.* 5 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.snr.2023.100143>.
- [121] P. Pędziwiatr, DECOMPOSITION OF HYDROGEN PEROXIDE - KINETICS AND REVIEW OF CHOSEN CATALYSTS, *Acta Innov.* (2018) 45–52.
- [122] Z. Tao, H. Si, X. Zhang, J. Liao, S. Lin, Highly sensitive and selective H₂O₂ sensors based on ZnO TFT using PBNCs/Pt-NPs/TNTAs as gate electrode, *Sensors Actuators B Chem.* 349 (2021) 130791. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130791>.
- [123] P. Salazar, I. Fernández, M.C. Rodríguez, A. Hernández-Creus, J.L. González-Mora, One-step green synthesis of silver nanoparticle-modified reduced graphene oxide nanocomposite for H₂O₂ sensing applications, *J. Electroanal. Chem.* 855 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113638>.
- [124] F. Liu, Q. Xu, W. Huang, Z. Zhang, G. Xiang, C. Zhang, C. Liang, H. Lian, J. Peng, Green synthesis of porous graphene and its application for sensitive detection of hydrogen peroxide and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, *Electrochim. Acta.* 295 (2019) 615–623. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.10.177>.
- [125] K. Jlassi, M.H. Sliem, K. Eid, I. Krupa, M.M. Chehimi, A.M. Abdullah, Novel Enzyme-Free Multifunctional Bentonite/Polypyrrole/Silver Nanocomposite Sensor for Hydrogen Peroxide Detection over a Wide pH Range, *Sensors.* 19 (2019) 4442. <https://doi.org/10.3390/s19204442>.
- [126] K. Zhang, H.-Y. Zeng, M.-X. Wang, Z. Li, Non-enzymatic H₂O₂ electrochemical sensor based on NiAl-LDH/PPy-Ag composite, *Ionics (Kiel).* 28 (2022) 5561–5570.

<https://doi.org/10.1007/s11581-022-04777-z>.

- [127] M. Gholami, B. Koivisto, A flexible and highly selective non-enzymatic H₂O₂ sensor based on silver nanoparticles embedded into Nafion, *Appl. Surf. Sci.* 467–468 (2019) 112–118. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.113>.
- [128] D. Mathivanan, K.S. Shalini Devi, G. Sathiyar, A. Tyagi, V.A.O.P. da Silva, B.C. Janegitz, J. Prakash, R.K. Gupta, Novel polypyrrole-graphene oxide-gold nanocomposite for high performance hydrogen peroxide sensing application, *Sensors Actuators A Phys.* 328 (2021) 112769. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2021.112769>.



İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI

Bulent_POLAT

ORIJİNALLIK RAPORU

% **18**

BENZERLİK ENDEKSİ

% **12**

İNTERNET KAYNAKLARI

% **8**

YAYINLAR

% **6**

ÖĞRENCİ ÖDEVLERİ

BİRİNCİL KAYNAKLAR

1	Sibel Yazar Aydoğan, Melih Besir Arvas, Bulent Polat, Cemal Ozeroglu. "Green Synthesis of Copper Oxide Nanoparticle Decorated Polypyrrole-Chitosan on Pencil Graphite Electrode for Enzyme-Free Glucose Sensors", ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2023 Yayın	%6
2	Submitted to The Scientific & Technological Research Council of Turkey (TUBITAK) Öğrenci Ödevi	%2
3	acikbilim.yok.gov.tr İnternet Kaynağı	%2
4	www.researchgate.net İnternet Kaynağı	%1
5	earsiv.anadolu.edu.tr İnternet Kaynağı	%1
6	Submitted to Kastamonu University Öğrenci Ödevi	%1
7	biyokimyacu.blogspot.com	