



KARBONİZE MALZEMELERİN HAZIRLANMASI VE NANOBIYOSENSÖR
ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Samet YAVUZ

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Nisan – 2016

KARBONİZE MALZEMELERİN HAZIRLANMASI VE NANOBİYOSENSÖR
ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Samet YAVUZ

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

Danışman: Doç. Dr. Zafer ÜSTÜNDAĞ

Nisan – 2016

KABUL VE ONAY SAYFASI

Samet YAVUZ'un Yüksek Lisans tezi olarak hazırladığı “Karbonize Malzemelerin Hazırlanması ve Nanobiyosensör Özelliklerinin Belirlenmesi” başlıklı bu çalışma jürimizce Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Sınav yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

01/04/2016

Üye Doç. Dr. Zafer ÜSTÜNDAĞ (Danışman)

Üye Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN

Üye Doç. Dr. Cihan DARCAN

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

Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Bu tezin hazırlanmasında Akademik kurallara riayet ettiğimizi, özgün bir çalışma olduğunu ve yapılan tez çalışmasının bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olduğunu, çalışma kapsamında teze ait olmayan veriler için kaynak gösterildiğini ve kaynaklar dizininde belirtildiğini, Yüksek Öğretim Kurulu tarafından kullanılmak üzere önerilen ve Dumlupınar Üniversitesi tarafından kullanılan İntihal Programı ile tarandığını ve benzerlik oranının %1 çıktığını beyan ederiz. Aykırı bir durum ortaya çıktığı takdirde tüm hukuki sonuçlara razı olduğumuzu taahhüt ederiz.

Danışman Adı Soyadı

Öğrenci Adı Soyadı

Doç.Dr. Zafer ÜSTÜNDAĞ

Samet YAVUZ

İmzası

İmza

KARBONİZE MALZEMELERİN HAZIRLANMASI VE NANOBİYOSENSÖR ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Samet YAVUZ

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2016

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Zafer ÜSTÜNDAĞ

ÖZET

Sulakalanlarda yetişen henüz kapsül halindeki kamış püskülü (Cane Tassel, *Phragmites communis*) ile karbon içeriği zengin kömür katranı belirli oranlarda karıştırılarak elektrot olarak kullanılan ticari kalem ucu yüzeylerine çeşitli miktarlarda modifiye edildikten sonra modifiye elektrot yüksek sıcaklıkta piroliz edilmiştir. Piroliz edilen ürün, spektroskopik, elektrokimyasal, optik ve mikroskopik tekniklerle karakterize edilmiştir. Kalem ucu elektrot üzerindeki karbonize ürün, çalışma elektrodu olarak kullanılarak diferansiyel puls voltametriyle (DPV) dopamin (DA), ürik asit (UA) ve folik asit (FA) tayininde kullanılmıştır. Bu amaçla 1-20 µM konsantrasyon aralığında DA, 2-20 µM konsantrasyon aralığında UA ve 1-18 µM konsantrasyon aralığında FA için analiz yöntemi geliştirilmiştir. Her bir biyomoleküle ait analiz yönteminin kalibrasyon eşitliği sırasıyla $I_p = 1,8594[DA] + 3,6875$ ($R^2 = 0,9913$), $I_p = 1,1149[UA] + 0,9032$ ($R^2 = 0,9867$) ve $I_p = 1,6625[FA] + 2,4318$ ($R^2 = 0,9915$) olarak tespit edilmiştir. Alt tayin sınırları ise sırasıyla 0,01 µM, 0,04 µM ve 0,02 µM olarak hesaplanmıştır. Yöntemin gün içi ve on ardışık günler arası (beş seri) kesinlik değerleri % -1,50 ile % 1,02 arasında değişmektedir. % Doğruluk değerleri ise, % -1,50 ile % 0,50 arasındadır. Gerçek numune olarak idrar numuneleri üzerinde standart ekleme yöntemi uygulanarak, geri kazanım değerlerinin DA için %97,5 ile % 101,2 arasında, UA için %98,4 ile %104,5 arasında ve FA için ise %99,0 ile %100,5 arasında değiştiği anlaşılmıştır. 1'er µM DA, UA ve FA'e; 1000'er µM'lık Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Cl^- , D-glikoz, L-alanin, askorbik asit ve aspartik asitin girişim etkisi DPV tekniğiyle incelendiğinde, girişim etkilerinin %4,06 ile % -3,37 arasında olduğu anlaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Nanobiyosensör, Karbonize Malzeme, Diferansiyel Puls Voltametri, Dopamin, Ürik Asit, Folik Asit

PREPARATION OF CARBONACEOUS MATERIALS AND INVESTIGATION OF THEIR NANOBIOSENSOR PROPERTIES

Samet YAVUZ

Chemistry, M.S. Thesis, 2016

Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Zafer USTUNDAG

SUMMARY

The novel carbonized electrode materials were prepared from pyrolysis of cane tassel (*Phragmites communis*, CT) and coal tar pitch (CTP) composite (m% for CT: 1%, 3%, 5% and 10%). The carbonized materials were denoted as CTP-CT1, CTP-CT2, CTP-CT3 and CTP-CT4. The materials were characterized with spectroscopic, electrochemical, microscopic and optical techniques. The carbonaceous materials were covered on pencil electrode (PE) surface. The sensitive PE/CTP-CT2 electrode was used in the determination of dopamine (DA), uric acid (UA) and Folic acid (FA) by differential pulse voltammetry (DPV). The linear equations for DA, UA, and FA were $I_{p(DA)} = 1.8595[DA] + 3.6875$ ($R^2:0.9913$), $I_{p(UA)} = 1.1149 [UA] + 0.9032$ ($R^2:0.9867$), and $I_{p(FA)} = 1.6625 [FA] + 2.4318$ ($R^2:0.9915$), respectively, with the linear range of 1 μM to 20 μM for DA, 2 μM to 20 μM for UA and 1 μM to 18 μM for FA. The detection limits ($S/N=3$) for DA, UA and FA are 0.01 μM , 0.04 μM and 0.02 μM , respectively. Precision and accuracy results of the method were studied. The method was applied to urine sample. Analytical recovery of DA, UA and FA added to urine samples was calculated as $\leq 104.5\%$. The influences of some ions and important biological molecules on the peak currents of 1 μM UA, DA and FA, in 0.1 M PBS (pH 7.0) were studied. The values of signal change are approximately $\leq 4.06\%$ and $\geq -3.37\%$. In conclusion, it is not an important factor of interference effect of these molecules and ions in the selected concentrations

Keywords: Nanobiosensor, Carbonaceous materials, Differential Pulse Voltammetry, Dopamine, Uric acid, Folic Acid

TEŞEKKÜR

Lisans ve Yüksek lisans eğitimlerimin sırasında bütün bilgilerini, desteğini ve tecrübelerini benden esirgemeyen, büyük bir sabırla aktarmaya çalışan sayın danışman hocam Zafer ÜSTÜNDAĞ'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında manevi desteklerini esirgemeyen çalışma arkadaşlarım Aslı ERKAL ve Öğr.Gör. Mehmet Selçuk ERDOĞAN' a teşekkür ederim.

Bugüne kadar bütün eğitim ve öğrenimlerim sırasında maddi manevi bütün desteklerini sevgi, hoşgörü ve sabırla benden esirgemeyen annem Ayfer YAVUZ'a, babam İsmail YAVUZ'a , kardeşim Süleyman Enes YAVUZ'a ve tüm dostlarıma teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	v
SUMMARY	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK TEMELLER	2
2.1. Dopamin.....	2
2.2. Ürik Asit.....	2
2.3. Folik Asit.....	3
2.4. Karbon Malzemeler	6
2.5. Yüzey Modifikasyon Yöntemleri	7
2.6. Yüzey Karakterizasyon Yöntemleri.....	8
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	11
3.1. Kullanılan Malzemeler.....	11
3.2. Elektrotların Hazırlanması	11
3.3. Elektrotların Karakterizasyonu ve Optimizasyonu	12
3.4. Elektrokimyasal Ölçümler.....	12
4. DENEYSEL BULGULAR.....	14
4.1. Elektrot malzemelerinin karakterizasyonu ve optimizasyonu	14
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	20
5.1. Karakterizasyon Çalışması	20
5.2. Kalibrasyon Çalışması ve Analizler.....	41

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
5.3. Sonuç	46
KAYNAKLAR.....	49



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Dopamin açık formülü.....	2
2.2. Ürik asit açık formülü.....	3
2.3. Folik asit açık formülü.....	4
5.1. 2 mM potasyum ferrisiyanür/potasyum ferrosiyanür redoks probunun çeşitli elektrot yüzelerindeki dönüşümlü voltamogramları (Ag/AgCl/KCl _{doy} referans elektroda karşı, tarama hızı: 200 mV/s).....	20
5.2. 2 mM potasyum ferrisiyanür/potasyum ferrosiyanür redoks probunun çeşitli elektrot yüzelerindeki dönüşümlü voltamogramlarına ait pik akım değerleri.....	21
5.3. 2 mM potasyum ferrisiyanür/potasyum ferrosiyanür redoks probunun çeşitli miktarlarda CTP-CT2 kullanılarak hazırlanan PE/CTP-CT2 elektrot yüzeyindeki dönüşümlü voltamogramları (Ag/AgCl/KCl _{doy} referans elektroda karşı, tarama hızı: 200 mV/s).....	22
5.4. 2 mM potasyum ferrisiyanür/potasyum ferrosiyanür redoks probunun çeşitli miktarlarda CTP-CT2 kullanılarak hazırlanan PE/CTP-CT2 elektrot yüzeyindeki dönüşümlü voltamogramlarına ait pik akım değerleri.....	23
5.5. 2 mM potasyum ferrisiyanür/potasyum ferrosiyanür redoks probunun çeşitli elektrotlar üzerindeki EIS ölçümleri sonucu elde edilen Nyquist grafikleri.....	24
5.6. Difüzyon etkili CPE devresine ait Nyquist eğrilerinin elektriksel devre modellemesi	24
5.7. Potasyum ferrisiyanür/potasyum ferrosiyanür redoks prob çiftinin, çeşitli elektrot yüzeyleri üzerindeki impedimetrik ölçümleri sonucu hesaplanan yük aktarım dirençleri grafiği.....	25
5.8. 2 mM potasyum ferrisiyanür/potasyum ferrosiyanür redoks probunun PE/CTP-CT2 elektrot yüzeyindeki dönüşümlü voltamogramları (başlangıçta ve iki hafta süre ile saklandıktan sonraki voltamogramları, Ag/AgCl/KCl _{doy} referans elektroda karşı, tarama hızı: 200 mV/s).....	26
5.9. PE/CTP için IR spektrumu.....	27
5.10. PE/CTP-CT2'nin IR spektrumu.....	27

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.11. PE/CTP ve PE/CTP-CT2 elektrotlarının C _{1s} XPS spektrumları.....	28
5.12. PE/CTP ve PE/CTP-CT2 elektrotlarının XRD desenleri.....	28
5.13. PE'nin SEM görüntüsü (500X).....	29
5.14. PE/CTP-CT1'in SEM görüntüsü (500X ve 2500X).....	30
5.15. PE/CTP-CT2'nin SEM görüntüsü (500X ve 2500X).....	30
5.16. PE/CTP-CT3'ün SEM görüntüsü (500X ve 2500X).....	31
5.17. PE/CTP-CT4'ün SEM görüntüsü (500X ve 2500X).....	31
5.18. 0,1 M PBS tamponu içerisindeki 300 µM DA çözeltisinin PE, PE/CTP ve PE/CTP-CT2 elektrot yüzeyindeki dönüşümlü voltamogramları.....	32
5.19. 300 µM DA'nın PE/CTP-CT2 üzerinde doğrusal voltametri voltamogramı (LSV), Tarama hızı: 10-280 mV/s, Ag/AgCl/KCl _{day} ' e karşı.....	33
5.20. 300 µM DA'nın PE/CTP-CT2 üzerinde doğrusal voltametri voltamogramında elde edilen anodik pik akımına karşılık tarama hızının karekökü ($v^{1/2}$) grafiği.....	34
5.21. . 0,1 M PBS tamponu içerisindeki 300 µM UA çözeltisinin PE, PE/CTP ve PE/CTP-CT2 elektrot yüzeyindeki dönüşümlü voltamogramları.....	35
5.22. 300 µM UA'nın PE/CTP-CT2 üzerinde doğrusal voltametri voltamogramı (LSV), Tarama hızı: 10-280 mV/s, Ag/AgCl/KCl _{day} ' e karşı.....	36
5.23. 300 µM UA'nın PE/CTP-CT2 üzerinde doğrusal voltametri voltamogramında elde edilen anodik pik akımına karşılık tarama hızının karekökü ($v^{1/2}$) grafiği.....	37
5.24. 0,1 M PBS tamponu içerisindeki 300 µM FA çözeltisinin PE, PE/CTP ve PE/CTP-CT2 elektrot yüzeyindeki dönüşümlü voltamogramları.....	38
5.25. 300 µM FA'nın PE/CTP-CT2 üzerinde doğrusal voltametri voltamogramı (LSV), Tarama hızı: 10-280 mV/s, Ag/AgCl/KCl _{day} ' e karşı.....	39

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.26. 300 µM FA'in PE/CTP-CT2 üzerinde doğrusal voltametri voltamogramında elde edilen anodik pik akımına karşılık tarama hızının karekökü ($v^{1/2}$) grafiği.....	40
5.27. 0,5-200 µM DA, 1-100 µM UA ve 10-180 µM FA karışım çözeltisinin diferansiyel puls voltamogramları (pH=7, PBS tamponunda, Ag/AgCl/KCl _{doy} ' e karşı).....	50
5.28. 1-20 µM konstrasyon aralığında DA için kalibrasyon grafiği.....	51
5.29. 2-20 µM konstrasyon aralığında UA için kalibrasyon grafiği.....	51
5.30. 1-18 µM konstrasyon aralığında FA için kalibrasyon grafiği.....	52

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.1. Çeşitli elektrot yüzeylerinde 2 mM potasyum ferrisiyanür/potasyum ferrosiyanür redoks probunun CV tekniğiyle elde edilen anodik pik akımı değerleri (her bir CTP-CT'den 40 mg olarak alınarak karbonize edilmiştir).....	14
4.2. Çeşitli miktarlarda CTP-CT2 kullanılarak hazırlanan PE/CTP-CT2 üzerinde 2 mM potasyum ferrisiyanür/potasyum ferrosiyanür redoks probunun anodik pik akımı değer.....	15
4.3. Çeşitli elektrot yüzeylerinde 2 mM potasyum ferrisiyanür/potasyum ferrosiyanür redoks probunun EIS tekniğiyle elde edilen yük aktarım dirençleri.....	16
4.4. DA'in pH=7 PBS tamponunda çeşitli konsantrasyonlarda elde edilen DPV sonuçları.....	17
4.5. UA'in pH=7 PBS tamponunda çeşitli konsantrasyonlarda elde edilen DPV sonuçları.....	17
4.6. FA'in pH=7 PBS tamponunda çeşitli konsantrasyonlarda elde edilen DPV sonuçları.....	17
4.7. Geliştirilen yöntemin doğruluğu ve hassasiyetini belirlemek için yapılan çalışmada birbirinden bağımsız beş seri ile gün içi ve on ardışık günler arası DA, UA ve FA için DPV ölçüm sonuçlarından elde edilen veriler (N=5).....	18
4.8. İdrar numunesinde DA, UA ve FA analizi sonuçları (N=5).....	19
4.9. 1'er µM DA, UA ve FA için 1000'er µM Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Cl ⁻ , D-glikoz, L-alanin ve aspartik asit varlığında bu moleküllerin girişim etkileri.....	19
5.1. 300 µM DA'nin pH=7 PBS tamponundaki çeşitli tarama hızlarındaki LSV voltamogramlarından elde edilen anodik pik akımı değerleri.....	34
5.2. 300 µM UA'nin pH=7 PBS tamponundaki çeşitli tarama hızlarındaki LSV voltamogramlarından elde edilen anodik pik akımı değerleri.....	36
5.3. 300 µM FA'nin pH=7 PBS tamponundaki çeşitli tarama hızlarındaki LSV voltamogramlarından elde edilen anodik pik akımı değerleri.....	39
5.4. Geliştirilen analiz yöntemine ait analitik sonuçlar	53
5.5. Literatürde DA, UA ve FA'in bir arada tayini için geliştirilen yöntemler ile mevcut çalışmada geliştirilen yöntemin kıyaslanması.....	53

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
FA	Folik asit
DA	Dopamin
UA	Ürik asit
CTP	Kömür katranı
CNT	Karbon nano tüp
PE/CTP-CT1	%1 oranında karbonize kamış püskülü katkılanmış kömür katranı modifiye kalem ucu elektrot
PE/CTP-CT2	%3 oranında karbonize kamış püskülü katkılanmış kömür katranı modifiye kalem ucu elektrot
PE/CTP-CT3	%5 oranında karbonize kamış püskülü katkılanmış kömür katranı modifiye kalem ucu elektrot
PE/CTP-CT4	%10 oranında karbonize kamış püskülü katkılanmış kömür katranı modifiye kalem ucu elektrot
CV	Dönüşümlü voltametri
CVD	Kimyasal buhar depolama
DPV	Diferansiyel puls voltametrisi
EIS	Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
GC	Camsı karbon
IR	Kızılötesi
PBS	Fosfat tampon çözeltisi
PVD	Fiziksel buhar depolama
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
UV	Morötesi
XPS	X-ışını fotoelektron spektroskopisi
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
L-dopa	L-3,4-dihidroksifenilalanin

1.GİRİŞ

Teknolojinin hızla gelişmesiyle birlikte refah seviyesi de artmaya başlamıştır. Fransız ihtilali ile başlayan bu arayışlar, İkinci dünya savaşında, soğuk savaş döneminde ve günümüzde devam etmiştir. Özellikle Gelişmiş ve gelişmekte olan ülkeler sürekli teknolojiyi geliştirmek adına yenilikler peşine düşmektedir. Elektronik sanayi, savunma sanayi, su ve çevre yönetimi, sağlık sektörü ve insan yaşamını kolaylaştıran tekstil, gıda gibi pek çok alanda yenilikler büyük bir hızla devam etmektedir. Ülkemizde de özellikle son on-on beş yıldır Ar-Ge konusunda çeşitli araştırmalar yapılmaktadır. Elektron ve prob mikroskoplarının keşfi ile birlikte pek çok mikro- ve nano yapıları malzemeler somut olarak ortaya çıkmıştır. Bilim insanları bu keşifle birlikte daha görsel nesnelerin tasarlanmasını hedeflemişlerdir.

Geleceğin malzemelerinden birisi şüphesiz karbon esaslı malzemeler olacaktır. Geçmişten günümüze, yakıtlar, polimerler, tekstil ürünleri, sağlık sektörü, elektronik eşyalar ve daha yüzlerce alanda karbon esaslı malzemeler kullanılmaktadır. Fulelerin (Kroto vd., 1985) ve karbon nanotüplerin keşfi (CNT) (Iijima, 1991) elektronik ve pek çok alanda nanomazlemelerin kullanım sınırsızlığını belirlemiştir. Günümüzde grafen nanoşeritlerin ve türevlerinin sentezi (Geim ve Novoselov, 2007; Hummers vd., 1958), bu sınırsızlığı evrensel boyutlara taşımıştır. Karbon esaslı malzemeler özellikle elektronik alanında çok rağbet görmektedir.

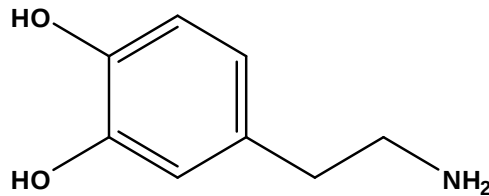
Günümüz şartlarında popüler karbon malzemelerin çoğu doğal olarak hazırlanan malzemelerdir. Doğal malzemeler genellikle inert ortamda yüksek sıcaklıkta karbonize edilerek iletken hale dönüştürülmektedir. Sensör elektrotları, yakıt pilleri, süper kapasitörler bunlara örnek olarak verilebilir.

Bu çalışmada, iyi bir karbon kaynağı olan kömür katranı ile tatlı sularda yetişen henüz kapsül halindeki kamış püskülü (Cane Tassel, *Phragmites communis*) çeşitli oranlarda karıştırılarak kompozit malzeme yapılmış ve pirolizlenerek karbonize, iletkenliği yüksek karbon malzemeye dönüştürülmüştür. Elde edilen ürünler elektrokimyasal, spektroskopik, mikroskopik ve optik tekniklerle karakterize edilmiş ve elektrokimyasal olarak dopamin(DA), ürik asit(UA) ve folik asitin (FA) analizinde kullanılmıştır.

2. TEORİK TEMELLER

2.1. Dopamin

Kimyasal adı 3,4-dihidroksifeniletılamin (Gürdöl ve Ademoğlu, 2006) ve kapalı formülü $C_6H_3(OH)_2-CH_2-CH_2-NH_2$ şeklinde olan dopaminin IUPAC ismi ise 4-(2-Aminoetil) benzen-1,2-diol'dür. Yapının açık hali ise Şekil 2.1 de verilmiştir. Dopamin insan hayatında biyolojik olarak önemli bir bileşiktir. Bunun sebebi ise sinir hücrelerinde oluşması ve nörotrasmıter olarak beyinde ve sempatik sinir uçlarında görev yapıyor olmasıdır (Gürdöl ve Ademoğlu, 2006). Dopamin vücudumuzdan birçok duyu ve duygularımızı almamızı sağlayan kimyasaldır (www.multipiyasam.com). Vücutta dopamin eksikliğinde görülen en belirgin ve en sık rastlanan hastalık Parkinson olarak bilinmektedir (Murray vd., 1996). Bu rahatsızlığın giderilebilmesi için direk olarak vücuda dopamin verilemez. Bunun sebebi ise dopaminin kendisinin kan-beyin engelini aşamamasıdır. Bu sebepten Parkinson hastalığının tedavisinde dopaminin öncülerinden olan ve kan-beyin engelini aşabilen L-dopa'dır kullanılır. L-dopa sinir sisteminde aromatik amino asit dekarboksilaz enzimi tarafından dekarboksilasyonu sonucu dopamin oluşturur ve parkinson hastalarında azalan dopamin depolarının artması sağlanmaktadır (Pamuk , 2000; Onat vd., 2006).

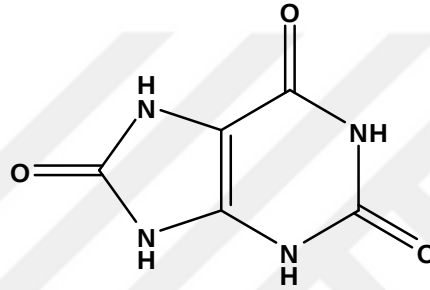


Şekil 2.1. Dopamin açık formülü.

2.2. Ürik Asit

Kapalı formülü $C_5H_4N_4O_3$ olan ürik asit'in IUPAC sisteminde adlandırılması 7,9-Dihidro-1 H - purin- 2,6,8 (3H) –trion şeklindedir. Ürik asidin açık yapı formülü Şekil 2.2 deki gibidir. Canlıların birçoğunda farklı yollarla oluşan amonyak canlı vücudundaki ortamın pH ını artırıp bazik hale getireceği için ürik asite çevrilerek vücuttan dışarı atılır (Tüzün, 2005). Memelilerde ana vücudunda gelişen embriyo kuşlar ve sürüngenlerde yumurta içerisinde gelişir. Memelilerde metabolizmada karaciğerde oluşan fazla amonyak daha zararsız olan üreye çevrilir ve böbrekler tarafından süzülerek dışarıya atılır. Bu döngü canlının yaşamı boyunca sürer. Kuşlar ve sürüngenlerde ise yumurta içerisindeki amonyak ürik aside dönüştürülür. Canlı yumurtadan çıkana kadar içerisinde ürik asit birikir (Tüzün, 2005). Memelilerde ürik asit' in

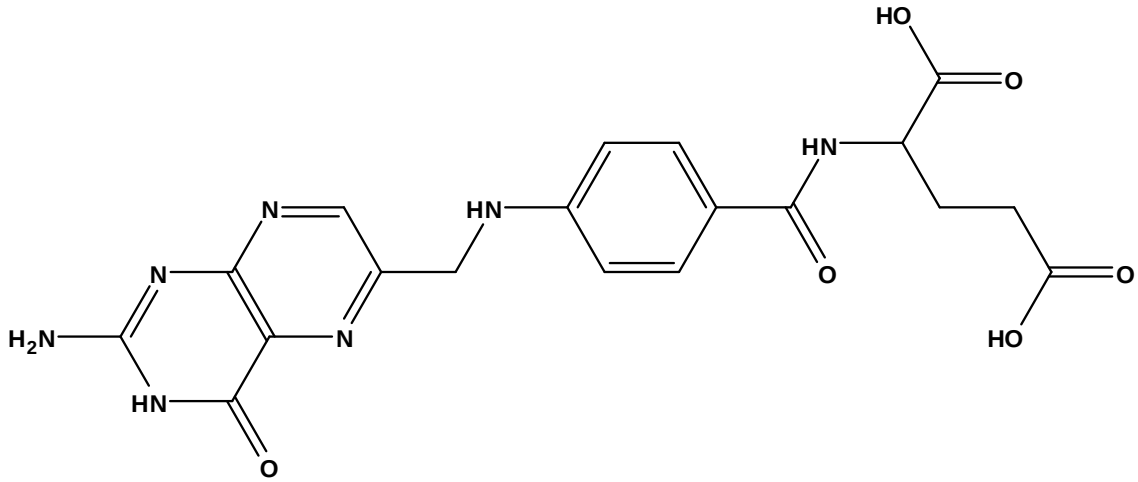
fazla üretimi ya da vücuttan az atılması ile kandaki ürik asit miktarının artması ile Gut hastalığı oluşur. Gut, genellikle erkeklerde görülen özellikle böbreklerde ve yumuşak doku olan eklemlerde birikmesi sonucu meydana çıkar. Eklemlerde ağrılara sebep olan gut hastalığı böbreklerde ise büyük hasarlara sebebiyet vermektedir (Onat vd., 2006). Eklemlerdeki ağrıyı azaltmak için aspirin gibi ilaçlar kullanılır. Tedavisi için ise içeriği nükleoproteince zengin besinlerin yasaklanması ve serum ürat düzeyini azaltacak ilaçlar kullanılır. Yaygın olarak allopürinol kullanılır (Onat vd., 2006; Champe vd., 2007).



Şekil 2.2. Ürik asit açık formülü.

2.3. Folik Asit

Folik asit, suda eriyen B9 vitaminidir. Doğal olarak doğada karnabahar, lahana, fındık, mercimek gibi yeşil bitki ve sebzelerde, tahıl ürünlerinde, meyvelerde ve karaciğerde yüksek miktarda bulunur (Kun vd., 2012; Champe vd., 2007). Folik asit insan vücudunda birçok öneme sahiptir. Bunun sebebi eksikliğinde meydana çıkan hastalıklardan rahatlıkla anlaşılabilir. Folik asit eksikliğinde doğum kusurları, megaloblastik anemi, kanser, Alzheimer hastalığı, kalp-damar rahatsızlıkları ve bazı psikiyatrik bozukluklara sebep olabilir (Kun vd., 2012; Ensafi ve Karimi-Maleh, 2010; Gujeska ve Kunciewicz, 2005). Tedavi için öncelikle folik asit eksikliği giderilmeli daha sonra meydana gelen hatalık tedavi edilmeli ve vücuttaki folik asit miktarını artırıcı diyet yapılması gerekir. Folik asit insan kan serumunda ise 2 ile 15 ng mL⁻¹ değişen değerlerde bulunur (Prasad vd., 2010; Woo vd., 1999). Folik asit IUPAC sistemine göre kimyasal adı (2S)-2-[[4-[(2-Amino-4-okso-1H-piridin-6-il) metilamino] benzoil] amino] pentanoik asit'tir (Xiao vd., 2008). Açık formülü ise Şekil 2.3 de verilmiştir (Xiao vd., 2008).



Şekil 2.3 Folik asit açık formülü.

Dopamin, ürik asit ve folik asit gibi hayati öneme sahip biyomoleküllerin teşhisi ve kantitatif analizi çoğu zaman bir sorun olmuştur. Özellikle bu tür moleküllerin birbirleriyle olan girişimleri en büyük engeldir. Literatürde bu moleküller, spektroskopik, kromatografik ve elektrokimyasal analiz yöntemleri ile analiz edilebilmektedir.

Bir çalışmada (Abdelwahab ve Shim, 2015), aktive edilmiş grafen/MWCNT nanokompozit-Au nanokümleri ile modifiye edilmiş elektrot üzerine DA, UA ve FA için analiz yöntemi geliştirilmiştir. Bu çalışmada SWV tekniği kullanılmıştır. DA, UA ve FA için tayin aralıkları sırasıyla 1,0-200 μM , 5-100 μM ve 10-170 μM olarak tespit edilmiştir. Alt tayin sınırları (LOD) ise sırasıyla 0,08 μM , 0,10 μM ve 0,09 μM olarak hesaplanmıştır. Gerçek numune olarak bu çalışmada idrar numunesi kullanarak başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

Han ve çalışma arkadaşları elektrokimyasal olarak indirgenmiş GO-porfirin modifiye elektrot geliştirmiş ve DA tayini için yöntem geliştirmiştir. Geliştirdikleri bu elektrotu DPV tekniği ile çalışma aralığını 0,1-500 μM olarak belirlenmiş olup LOD değeri $3,5 \cdot 10^{-2}$ olarak hesaplanmıştır (Han vd., 2014).

Bir diğer çalışmada Wang (Wang vd., 2014) ve çalışma ekibi fosfomolibdik asit-polipirol/grafen kompozit modifiye elektrot geliştirmiştir. FA için tayin sınırları $1,0 \cdot 10^{-7}$ ile $1,0 \cdot 10^{-9}$ olarak bulunmuş ve alt tayin sınırı $3,3 \cdot 10^{-11}$ olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada gerçek numune olarak kan serumu ve çalışma tekniği olarak DPV kullanılmıştır.

Kaur ve Srivastava (Kaur ve Srivastava, 2015) Geçiş metali iyon değişimli polianilin zeolit organik-inorganik hibrid malzemeleri kullanarak FA asit tayini yapmıştır. Çalışmalarında

DPV tekniğini kullanmışlardır. Çalışma aralıkları FA için 13 nM–700 µM dir. Alt tayin sınırı ise 5 nM ve gerçek numune olarak folik asit tableti kullanılmıştır.

Başka bir çalışmada camısı karbon üzerine SnO₂/grafen nanokompozit modifiye ederek elektrot geliştirilmiştir. Çalışmalarında SWV tekniğini kullanmışlardır. UA için tayin sınırları 0,1-200 µM ve dedeksiyon limiti 0,28 µM olarak hesaplanmıştır. Gerçek numune olarak kan serumu kullanılmıştır (Lavanya vd., 2015).

Shahrokhiana, ve Khafajia (Shahrokhiana, ve Khafajia, 2010) bir çalışmasında nano-elmas/grafit film ile modifiye edilmiş pirolitik grafit elektrot geliştirmişlerdir. Bu çalışmada LSV tekniği kullanılmıştır. UA için 5-300 µM bulunmuştur. Alt tayin sınırı 60 µM olarak hesaplanmıştır. Gerçek numune olarak saf tampon çözeltisi kullanılmıştır.

Yine bir çalışmada önceden anodize edilmiş kakma ultra ince karbon pasta elektrot üzerine UA ve FA için analiz yöntemi geliştirilmiştir. Çalışmada LSV tekniği kullanılmıştır. UA ve FA için çalışma aralıkları sırasıyla $4,0 \times 10^{-6}$ – $3,5 \times 10^{-4}$ M ve $3,0 \times 10^{-6}$ – $2,0 \times 10^{-4}$ M olarak bulunmuştur. Dedeksiyon limitleri ise sırasıyla $1,1 \times 10^{-7}$ M ve $1,5 \times 10^{-7}$ M olarak hesaplanmıştır. Çalışmada gerçek numune olarak idrar numunesi kullanıp başarılı olunmuştur (Huo vd., 2013).

Wang ve çalışma arkadaşları camısı karbon üzerine Langmuir-Blodgett dayalı siklodekstrinin filmi modifiye edilerek elektrot geliştirmişlerdir. Çalışmalarında DPV tekniğini kullanmışlardır. DA ve UA için çalışma aralıkları sırasıyla $8,0 \times 10^{-8}$ – $6,0 \times 10^{-6}$ M ve $4,0 \times 10^{-7}$ – $4,0 \times 10^{-5}$ M olarak bulunmuş ve alt tayin sınırları ise sırası ile $2,0 \times 10^{-8}$ M ve $8,0 \times 10^{-8}$ M olarak hesaplanmıştır. Gerçek numune olarak insan kan numuneleri kullanılmıştır (Wang vd., 2015).

Bir başka çalışmada Wang ve Xiao (Wang ve Xiao, 2012) poli-dibromofluoreseini camısı karbon elektrot üzerine modifiye ederek DA ve UA için analiz yöntemi geliştirmişlerdir. Bu çalışmada DPV yöntemini kullanmışlar ve DA ve UA için tayin sınırlarını sırasıyla 0,2-200 µM ve 1,0-250 µM olarak bulmuşlardır. LOD değerleri ise yine sırasıyla 0,03 ve 0,02 µM olarak hesaplanmış, gerçek numune olarak kan serumu kullanılmıştır.

Modifiye çok duvarlı karbon nantüpe arabulucu olarak ferrosendikarboksilik asit kullanılarak elektrot geliştirilmiştir. Bu elektrotu DPV tekniği ile FA in tayin sınırları 4,6-152 µM olarak bulunmuş, alt tayin sınırı ise 1,1 µM olarak hesaplanmıştır. Gerçek numune olarak FA tableti kullanılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir (Ensafi ve Krimi-Maleh, 2010).

2.4. Karbon Malzemeler

Karbon malzemeler son yılların yükselen değeri olmuştur. Bu malzemeler, insan hayatına fosil yakıtlar ve gündelik kullanımın vazgeçilmezi olan polimerlerle girmiştir. Pek çok alanda kullanım yeri bulan bu malzemeler gelecekte de vazgeçilmez yerini alacaktır. Karbon ve karbon katkılı malzemeler, enerji, savunma, sağlık, elektronik ve her türlü polimer sektörü için önemlidir (Peng vd., 2016).

Karbon malzemelerin pek çoğu iletken özellik göstermektedir. Özellikle karbonizasyon ve grafitizasyona maruz kalanlar iyi iletkenlerdir. Grafit, polimer, bitki, hayvan ve kömür katranı esaslı karbonize malzemeler, fullerenler, karbon nanotüpler, grafen ve türevleri çok iyi iletkenlerdir. Bu malzemeler modifiye elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadır (Erkal vd., 2016).

Bir çalışmada silikat bağlantısıyla AuNP ve CNT ler birbirine modifiye edilerek karbon esaslı elektrot malzemesi hazırlanmıştır. Karakterize edilen yüzey voltametrik ve amperometrik DA ve AA tayininde başarı ile kullanılmıştır (Vinoth vd., 2015).

Başka bir çalışmada Erkal ve çalışma arkadaşları grafen nanoşerit ve kömür katranı karışımlarını karbonize ederek nanospiral karbon elektrot geliştirmiş ve bunu karakterize ettikten sonra AA varlığında DA ve UA tayininde kullanmışlardır (Erkal vd., 2016).

Gemayel ve arkadaşları grafen nanoribon esaslı elektrot yüzeyi hazırladıktan sonra karakterize ederek iletken malzeme elde etmişlerdir (Gemayel vd., 2014).

Bir çalışmada grafen oksit elektrokimyasal oksidasyonla GC elektrot yüzeyine eter köprüsüyle kovalent bağlanmıştır. Geliştirilen elektrot karakterize edildikten sonra gıda numunelerinde Pb^{+2} ve Cd^{+2} tayinlerinde kullanılmıştır (Yavuz vd., 2016).

Erkal ve diğerleri bir çalışmalarında MnO_2 ile dekore edilmiş grafenoksit modifiye GC elektrot hazırlayarak deniz suyu numunelerinde Pb^{+2} ve Cd^{+2} iyonlarını başarıyla analiz etmişlerdir (Erkal vd., 2015).

Turdean ve Szabo bir çalışmasında Nafion film ile grafit elektrot yüzeyinde, miyogloblin-tek duvarlı karbon nanotüp karışımının immobilizasyonu ile elektrot geliştirmişlerdir. Geliştirdikleri bu elektrot et ürünlerinde nitrit (NO_2) iyonunu tespiti için başarılı bir sensör olmuştur (Turdean ve Szabo, 2015).

Bir diğerk çalışmada Punrat (Punrat vd., 2013) ve arkadaşları inorganik arsenik konsantrasyonunu tayin edebilmek için ekran baskılı karbon elektrot üzerine uzun ömürlü altın modifiye ederek elektrot geliştirmişlerdir.

Laffont ve çalışma arkadaşları bir çalışmalarında camsı karbon üzerine altın nano parçacıklar modifiye ederek elektrot geliştirmişlerdir. Bu elektrot ile Fransa'nın güneyinde bir yeraltı suyu numunesinde Hg^{+2} tespiti için kullanmışlardır (Laffont vd., 2015).

2.5. Yüzey Modifikasyon Yöntemleri

Yaşamakta olduğumuz dönemde bilim adına yapılan çalışmalar, araştırmalar ve bulguların insanoğluna katkıları tartışmasız büyük bir yer almaktadır. Bilim adına yapılan çalışmalar tesadüfen olmasından ziyade artık hedef belirleyerek yapılmaktadır. Bu sebepten modifikasyon teknikleri önemlidir. Yüzeyleri kolaylıkla karakterize edebildiğimiz bu dönemde yeni modifikasyon yöntemleri geliştirilmiş olup birçok dalda ve çalışmalarda kullanılmaktadır. Bu tekniklerin kendine göre kolaylıkları da bulunmakta zorlukları da. Bu modifikasyon yöntemleri paragraflar halinde aşağıda açıklanmıştır.

Elektrokimyasal indirgeme yönteminde elektrokimyasal olarak indirgenebilen metal katyonları elektrot yüzeyine elektrokimyasal indirgenme ile modifiye edilirler(Solak ve Çekirdek., 2005). Bu yüzeyler istenirse hazırlandığı şekilde de kullanılabilir ya da elektrokimyasal yükseltgenme ile farklı yüzeyler hazırlanmasında da kullanılabilir. Elektrokimyasal indirgenme modifikasyonu içerisinde en yaygın olarak kullanılan elektrokimyasal diazonyum tuzu indirgenmesidir. Bunun sebebi ise kesin sonuç alınmasının yanısıra kolay uygulanır olması da büyük bir etkidir. Bu yöntemde CV ile indirgenme tamamlanana kadar birçok voltamogram alınır ve böylelikle modifikasyon tamamlanmış olur (İ.-Turan vd., 2012; İsbir vd., 2006; Uluok vd., 2015).

Elektrokimyasal oksidasyon ile pozitif potansiyele maruz bırakılan organik, inorganik veya fonksiyonel gruplar elektrot yüzeyine modifiye olur. Kolay bir modifikasyon yöntemi olmakla birlikte kullanım alanı geniştir (Deveci vd., 2012).

Langmuir-Blodget (LB) modifikasyonu, epey eski bir yöntem olan bu modifikasyon yönteminde yüzey hazırlanmadan önce iyice temizlenmesi gerekmektedir. Faz oluşturan iki çözücü ile çözelti hazırlanır ve yüzeye adsorbe edilir. Das ve Kundu (2015) farklı büyüklüklerdeki altın nanoparçacık LB film yöntemiyle hazırlayıp küresel proteinin sıgır serumu albümini adsorplamışlar ve kuvars yüzeylerle hazırlanın yüzeyleri karşılaştırmışlardır.

Kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar (SAM), bir grubun kimyasal veya fiziksel olarak bir yüzeye tutunması olayıdır. Genellikle tiyol (SH) grupları ile Au, Ag, Cu ve bunların nanoparçacıkları arasında yaygın kullanılır (Güzel vd., 2013). Silanlar ile metal oksit yüzeyleri arasında da Sam modifikasyonu kullanılmaktadır (Demirel vd., 2008). Kolay olması sebebiyle biyosensör ve biyomalzemeler hakkında çalışırken en çok kullanılan bir yöntemdir. Aynı zamanda bu yöntem hızlı ve kararlı bir yöntemdir.

2.6. Yüzey Karakterizasyon Yöntemleri

Modifiye edilerek hazırlanan yüzeyleri, modifiye olmamış yüzeylerle olan farklılıklarını ve modifiye olduğunu ispat etmek sebebiyle çeşitli karakterizasyon yöntemleri kullanılır. Literatüre baktığımızda en çok karşımıza çıkan karakterizasyon yöntemleri;

- Spektroskopik karakterizasyon
- Elektrokimyasal karakterizasyon
- Mikroskopi teknikleri ile karakterizasyon
- Optik tekniklerle karakterizasyon
- Diğer tekniklerle karakterizasyon (refraktometri, polarimetri vb)

Şeklindedir.

Spektroskopik karakterizasyon teknikleri arasında, mor ötesi – görünür bölge (Uv-Visible) spektroskopisi (Güzel vd., 2010), Infrared spektroskopisi (Deletioğlu vd., 2010), X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) (Deveci vd., 2010), Raman (İ.-Turan vd., 2011), mikro-X-ışınları floresans spektroskopisi (μ -XRF)(Koralay ve Kadioğlu, 2008) gibi teknikler yer alır.

Elektrokimyasal karakterizasyon teknikleri arasında genellikle dönüşümlü voltametri (CV) tekniği (Erkal vd., 2015), elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) (Erkal vd., 2014), ve amperometri (Yap vd., 1983) olarak söylenebilir. CV ve EIS tekniklerinde genellikle bir redoks probun, modifiye elektrot yüzeyindeki davranışı hakkında bilgi edinilir. CV tekniğiyle yüzey üzerinde redoks probun elektron aktarım hızı hakkında bilgi elde edilirken, EIS tekniğiyle eşdeğer bir elektriksel devre modellemesi yardımıyla redoks probun elektron aktarım direnci belirlenir.

Mikroskopi teknikleri genel olarak ikiye ayrılır. Bunlar;

- Elektron mikroskopisi (taramalı elektron mikroskopisi-SEM ve geçirimli elektron mikroskopisi, TEM)
- Prob mikroskopisi (atomik kuvvet mikroskopisi-AFM ve taramalı tünelleme mikroskopisi-STM)

şeklinde (Riquelme vd., 2012; Yavuz vd., 2016). Optik teknikler arasında X-ışınları kırınımı (XRD) ve temas açısı ölçümü teknikleri örnek olarak verilebilir. XRD, kristal ve amorf yapılar hakkında kalitatif bilgiler verirken (Erkal vd., 2015) temas açısı ölçümü ile yüzeylerin hidrofil özellikleri ve yüzey enerjisi hakkında bilgi edinilebilir (T.-Çelebi vd., 2012).

Bir çalışmada (İsbir vd., 2005) benzo[c]sinolin molekülünü GC yüzeyine kovalent bağla modifiye ettikten sonra CV ve XPS tekniğiyle karakterize etmiştir. Modifiye elektrot ile modifiye edilmemiş GC elektrot yüzeyleri, dopamin redoks probu kullanılarak CV tekniği ile karşılaştırılmıştır. Dopaminin elektron aktarımı, GC elektrot üzerinde oldukça hızlıyken modifiye yüzeyde yavaşlamıştır. Yüzeye bağlanan moleküle ait C_{1s} ve N_{1s} spektrumları gözlenerek molekülün varlığı hakkında bilgi elde edilmiştir (İsbir vd., 2005).

Başka bir çalışmada, calix[4]pyrrole molekülleri GC yüzeyine elektrokimyasal oksidasyon ile bağlandıktan sonra elde edilen nanofilm, CV, XPS, IR ve elipsometri teknikleri ile karakterize edilmiştir (Taner vd., 2010). Elipsometrik ölçümlerle yüzey film kalınlığı hakkında bilgi edinilmiştir.

Elektrokimyasal olarak nanofilm yüzey elde edilen bir çalışmada yüzey, çeşitli redoks problemleriyle CV tekniğiyle karakterize edilmiştir, yüzeyin kararlılığı hakkında bilgi edinilmiştir. Nanofilm aynı zamanda EIS, Raman ve elipsometri teknikleriyle de karakterize edilmiştir (Üstündağ vd., 2009).

Erkal ve çalışma arkadaşları (2016) çalışmalarında karbon nanotüpten (CNT) grafen nanoribon (GNR) elde ettikten sonra, kömür katranı (CTP) içine GNR dop ederek karbonize malzeme elde etmiştir. Karbonize malzemeden hazırlanan süspansiyonlar elektrot yüzeyine damlatıldıktan sonra elde edilen modifiye elektrotlar, IR, XPS ve XRD ile karakterize edilmiş, hammadde olarak kullanılan CNT ve GNR'ler TEM ile karakterize edilmiştir. Aynı zamanda, CNT, GNR ve GNR katkılı CTP, SEM ile karakterize edilmiştir.

Bir çalışmada (Ji vd., 2014), cam yüzeyine kaplanan TiO_2 filmler, AFM ile karakterize edilmiştir. Nanofilmlerin pürüzlülüğü hakkında bilgiler elde edilmiştir. Ayrıca filmler, XRD ile de karakterize edilmiştir.

Öztekin vd. (2012), GC yüzeyinde elektrokimyasal oksidasyon ile poly-5-nitro-1,10-phenanthroline (poly-5NP) and poly-5-amino, 6-nitro-1,10-phenanthroline (poly-5A6NP) filmleri oluşturmuş ve bu filmlerin hidrofil/hidrofob özellikleri hakkında, temas açısı ölçümü ile bilgiler elde etmiştir.



3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Malzemeler, Araç Gereç ve Kimyasallar

Bütün deneylerde kullanılan kimyasal malzemeler bilinen saflıkta olup Merck, Fuluka, Sigma-Aldrich ve Riedel markalarından temin edilmiştir. Çözücülerin tamamı HPLC saflıktır. Kömür katranı (CTP), Orcan asfalt ve yalıtım ürünleri A.Ş (Tuzla) firmasından temin edilmiştir. CT, Dumlupınar Üniversitesi merkez kampüsü içerisindeki gölet havzasından temin edilmiştir. PE, 2B 0,7mm olup Faber-Castel (Almanya) firmasına aittir. Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan argon gazı HPLC saflıktır. Referans elektrot olarak $\text{Ag/AgCl/KCl}_{\text{doy}}$ (sulu ortam) ve $\text{Ag/AgNO}_3(0,01\text{M})$ elektrotları kullanılmıştır. Elektrokimyasal CV ve EIS karakterizasyon ölçümleri için 0,1M KCl destek elektrolit içinde 2mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ve $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ karışımı kullanılmıştır. Biyomoleküllerin ölçümleri için 0,1M'lık pH'sı 7 olan PBS tamponunda alınmıştır.

Elektrokimyasal ölçümleri için Ivium CompactStat (ABD) elektroanalizör kullanılmıştır. IR ölçümleri Ge ATR aksesuarlı Bruker Tensor 27 infrared spektrofotometresi ile yapılmıştır. XPS ölçümleri 10^{-7} Pa vakum altında, monokrom $\text{Al-K}\alpha$ (1486.6 eV) radyasyon kaynaklı 50 W'lık X-ışınları anot aksesuarlı PHI 5000 VersaProbe (ULVAC-PHI, Inc., Japon/A.B.D.) X-ışınları fotoelektron (XPS) spektrometresi ile elde edilmiştir. SEM görüntüleri Nova (NanoSEM-650, Belçika) marka mikroskopla alınmıştır. XRD karakterizasyonları Rigaku (Miniflex, Japan) marka cihaz ile elde edilmiştir.

3.2 Elektrotların Hazırlanması

Gün ışığında ve etüvde vakum altında 50 °C'de kurutulan CT numunesinden kütlece %1, %3, %5 ve %10 olacak şekilde CTP ile 10'ar gramlık karışımlar hazırlanmıştır. Çözücü olarak 3 mL aseton kullanılmıştır. Elektrot olarak kullanılacak kalem uçları, asetonitril/izopropil alkol karışımı ile ultrasonik banyo (SK1200H, Çin) içinde 10'ar dakika temizlenmiştir. Bir cetvel yardımı ile kalem uçlarının 1,5 cm'si belirlendikten sonra 100 mg CT-CTP karışımları ile kaplanmıştır. Her bir elektrot, tüplü fırın (Protherm, ABD) içerisinde inert azot gazı ortamında 10 °C/dak ısıtma hızında 1000 °C ye kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta birer saat bekletilmiş tekrar aynı hızda sistem soğumaya bırakılmıştır. Elde edilen kalem ucu elektrotları içerdiği %1, %3, %5 ve %10'luk CTP miktarına göre sırasıyla PE/CT-CTP1, PE/CT-CTP2, PE/CT-CTP3 ve PE/CT-CTP4 olarak kısaltılmıştır. Her bir elektrottan 50'ser adet hazırlanmıştır.

3.3 Elektrotların Karakterizasyonu ve Optimizasyonu

Kalem ucu elektrotlarının modifiye edilmiş kısımlarından numuneler alınarak, IR, XPS, SEM ve XRD teknikleri ile karakterize edilmiştir. Elektrokimyasal karakterizasyonlarda direkt olarak hazırlanan her bir kalem ucu elektrotları kullanılmıştır. Her bir elektrot üzerinde CV tekniği kullanılarak ferrosen ve feri/ferrosiyanür redoks problemlerinin elektron aktarımı karşılaştırılmıştır. Redoks probleminin elektron aktarımını hızlandırarak en iyi cevabı veren PE/CT-CTP2 elektrodunun optimizasyonu için iki parametreye bakılmıştır. Bunlar;

- Karbonize malzeme miktarının belirlenmesi: Kalem ucu elektrotların 1,5 cm'lik kısmı üzerine sırasıyla 20 mg, 30 mg, 40 mg ve 50'şer mg'lık CT-CTP2 karışımları yüklenerek yukarıdaki şartlarda fırında piroliz işlemi yapıldıktan sonra CV tekniği kullanılarak ferrosen ve feri/ferrosiyanür redoks problemlerinin elektron aktarımları karşılaştırılmıştır.
- Elektrot kararlılığı: Kaplanacak madde miktarı belirlenen PE/CT-CTP2 elektrodunun atmosfer açık hava ortamında kaç gün kararlı bir şekilde saklanabileceği yine aynı redoks prob ile belirlenmiştir.

CV tekniğini desteklemesi adına, EIS tekniğiyle, her bir elektrot üzerinde feri/ferrosiyanür redoks probleminin yük aktarım direncine bakılarak elektrotların performansları karşılaştırılmıştır.

3.4 Elektrokimyasal Ölçümler

Elektrokimyasal ölçümlerin difüzyon kontrollü olduğunu göstermek için PE/CT-CTP1 elektrot üzerinde 0,1 M PBS tamponu içinde 100 μ M FA, UA ve DA'nin ayrı ayrı çözeltileri hazırlanarak, 10 mV/s -250 mV/s tarama hızı aralığında CV ölçümleri alınmıştır.

250 μ M AA varlığında 0,1 M PBS tamponu içerisinde 10-180 μ M FA, 1-100 μ M UA ve 0,5-200 μ M DA, diferansiyel puls voltametri (DPV) tekniği ile akım-konsantrasyon voltamogramları elde edilmiştir (puls genişliği 2 mV ve hızı 2 mV/s). Her bir molekülün kalibrasyon grafikleri değerlendirilmiştir.

Geliştirilen yöntemin doğruluğu ve hassasiyeti, birbirinden bağımsız beş seri ile gün içi ve on ardışık günler arası olacak şekilde belirlenmiştir.

Girişim deneyleri, 1'er μ M DA, UA ve FA için 1000'er μ M Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Cl^- , D-glukoz, L-alanin, askorbik asit ve aspartik asit varlığında yapılmıştır.

Gerçek numune olarak idrar numuneleri kullanılmış olup yöntemin performansı % geri kazanım olarak belirlenmiştir.



4. DENEYSEL BULGULAR

Deneyisel bulgular, Elektrot malzemelerinin karakterizasyonu ve optimizasyonu, DA, UA ve FA tayini için kalibrasyon çalışması, girişim çalışması ve gerçek numune analizi olarak verilmiştir.

4.1. Elektrot Malzemelerinin Karakterizasyonu ve Optimizasyonu

Elektrot malzemelerinin ilk karakterizasyonu CV ile yapılmıştır. 2 mM potasyum ferrisiyanür/potasyum ferrosiyanür redoks probunun, PE, PE/CTP, PE/CTP-CT1, PE/CTP-CT2, PE/CTP-CT3 ve PE/CTP-CT4 elektrotları üzerinde elde edilen anodik pik akımı değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. İlgili CV voltamogramları ve çizelge, 5. Bölüm’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Çeşitli elektrot yüzeylerinde 2 mM potasyum ferrisiyanür/potasyum ferrosiyanür redoks probunun CV tekniğiyle elde edilen anodik pik akımı değerleri (her bir CTP-CT’den 40 mg olarak alınarak karbonize edilmiştir)

Elektrot	Pik Akımı, μA^*	Pik Potansiyeli, mV
PE	121,7 $\pm$ 6,8	105
PE/CTP	137,6 $\pm$ 8,4	107
PE/CTP-CT1	196,8 $\pm$ 7,8	125
PE/CTP-CT2	265,4 $\pm$ 8,3	134
PE/CTP-CT3	177,9 $\pm$ 6,7	103
PE/CTP-CT4	165,3 $\pm$ 9,1	107

*Sonuçlar beş ölçüm ortalaması olarak, standart sapmayla (SD) birlikte verilmiştir.

Çizelge 4.1’den anlaşılabacağı üzere, redoks probun elektron aktarımını daha fazla hızlandıran elektrot PE/CTP-CT2’dir. Redoks probun elektron aktarımı, en çok bu elektrot üzerinde katalizlenmiştir.

Çeşitli miktarlarda CTP-CT2 elektrot malzemesi kullanılarak, malzemelerin pirolizlenmesi sonucu PE/CTP-CT2 elektrot oluşturulmuş olup 2 mM potasyum ferrisiyanür/potasyum ferrosiyanür redoks probunun anodik pik akımı değerleri bu elektrotlarla ölçülmüştür, sonuçlar Çizelge 4.2’de verilmiştir. İlgili CV voltamogramları ve çizelge 5. Bölüm’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Çeşitli miktarlarda CTP-CT2 kullanılarak hazırlanan PE/CTP-CT2 üzerinde 2 mM potasyum ferrisiyanür/potasyum ferrosiyanür redoks probunun anodik pik akımı değerleri

Kütle miktarı (mg)	Pik Akımı, μA^*
20	215,5 $\pm$ 9,2
30	241,5 $\pm$ 8,7
40	262,7 $\pm$ 9,5
50	217,2 $\pm$ 11,2

*Sonuçlar beş ölçüm ortalaması olarak, standart sapmayla (SD) birlikte verilmiştir.

Çizelge 4.2'den anlaşılabacağı üzere 40 mg CTP-CT2'den yola çıkılarak hazırlanan PE/CTP-CT2 elektrot üzerinde redoks probun pik akımının en yüksek değerde olduğu anlaşılmıştır.

Redoks proba en iyi cevap veren PE/CTP-CT2 elektrodun kararlılığının belirlenmesi için zaman bağlı elektrotun atmosfer-hava ortamında saklanma süresi çalışması yapılmıştır. 2 mM potasyum ferrisiyanür/potasyum ferrosiyanür redoks probunu ile yapılan kararlılık çalışmasında PE/CTP-CT2 elektrodu (40 mg, CTP-CT2'den olarak alınarak karbonize edilmiştir) üzerinde redoks probun başlangıç anındaki (1. gün) pik akımı değeri 264.2 $\pm$ 8,3 μA iken iki hafta sonra (14. gün) pik akım değerinin 263.7 $\pm$ 11.4 olduğu görülmüştür. Elde edilen değerler beş ölçüm ortalaması olarak alınmıştır. İki değer arasında %95 GS'de anlamlı bir fark yoktur. Bu elektrodun iki hafta süreyle saklanabileceği anlaşılmıştır. İlgili CV voltamogramları 5. Bölüm'de verilmiştir.

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemi ile 2 mM potasyum ferrisiyanür/potasyum ferrosiyanür redoks probunun, PE, PE/CTP, PE/CTP-CT1, PE/CTP-CT2, PE/CTP-CT3 ve PE/CTP-CT4 elektrotları üzerindeki yük aktarım dirençleri ölçülmüştür. Çizelge 4.3'de sonuçlar verilmiştir. Nyquist eğrisi 5. Bölüm'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Çeşitli elektrot yüzeylerinde 2 mM potasyum ferrisiyanür/potasyum ferrosiyanür redoks probunun EIS tekniğiyle elde edilen yük aktarım dirençleri

Elektrot	Yük aktarım direnci (R_{ct}), $k\Omega^*$
PE	7,214±0,244
PE/CTP	5,733±0,177
PE/CTP-CT1	2,609±0,087
PE/CTP-CT2	1,814±0,041
PE/CTP-CT3	2,783±0,123
PE/CTP-CT4	3,485±0,186

*Sonuçlar beş ölçüm ortalaması olarak, standart sapmayla (SD) birlikte verilmiştir.

Çizelge 4.3'den anlaşıldığı üzere PE/CTP-CT2 elektrot üzerinde redoks probun yük aktarım direncinin en düşük olduğu anlaşılmıştır. Bu sonuç, redoks probun elektron aktarımının PE/CTP-CT2 elektrot üzerinde daha hızlı olduğu anlamına gelmektedir. Bu sonuç, CV karakterizasyonu ile uyumludur.

PE, PE/CTP, PE/CTP-CT1, PE/CTP-CT2, PE/CTP-CT3 ve PE/CTP-CT4 elektrotları IR ve XPS spektroskopisi yöntemleri ile karakterize edilmiş olup spektrumlar 5. Bölüm'de verilmiştir.

Hazırlanan elektrotların XRD desenleri ve değerlendirilmesi yine 5. Bölüm'de verilmiştir.

300 μ M DA, UA ve FA'ın pH=7 PBS tamponundaki çeşitli tarama hızlarındaki LSV voltamogramları ve elde edilen pik akımı değerleri 5. Bölüm'de verilmiştir. DA, UA ve FA için kalibrasyon voltamogramlarından elde edilen konsantrasyon-pik akımı değerleri Çizelge 4.4, Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6'da, çeşitli konsantrasyonlardaki DPV voltamogramları ve kalibrasyon eğrileri ise 5. Bölüm'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. DA'in pH=7 PBS tamponunda çeşitli konsantrasyonlarda elde edilen DPV sonuçları

Konsantrasyon, μM	Pik akımı $\pm$ standart sapma, μA
1	3,72233 $\pm$ 0,2317
2	7,73167 $\pm$ 0,5624
5	14,12633 $\pm$ 1,2542
8	19,663 $\pm$ 2,1241
12	25,10367 $\pm$ 3,1894
15	32,7083 $\pm$ 2,7014
20	39,899 $\pm$ 2,555

Çizelge 4.5. UA'in pH=7 PBS tamponunda çeşitli konsantrasyonlarda elde edilen DPV sonuçları

Konsantrasyon, μM	Pik akımı $\pm$ standart sapma, μA
2	2,6255 $\pm$ 0,1173
4	4,5105 $\pm$ 0,3254
6	7,9465 $\pm$ 2,0514
8	11,216 $\pm$ 2,694
12	14,008 $\pm$ 1,638
15	18,2795 $\pm$ 1,6754
20	22,4315 $\pm$ 2,2115

Çizelge 4.6. FA'in pH=7 PBS tamponunda çeşitli konsantrasyonlarda elde edilen DPV sonuçları

Konsantrasyon, μM	Pik akımı $\pm$ standart sapma, μA
1	2,8875 $\pm$ 0,1845
2	6,2285 $\pm$ 0,8361
5	11,526 $\pm$ 2,332
8	16,919 $\pm$ 3,215
12	21,2625 $\pm$ 2,5409
15	26,5835 $\pm$ 4,8172
18	33,0265 $\pm$ 3,6524

Geliştirilen yöntemin doğruluğu ve hassasiyeti, birbirinden bağımsız beş seri ile gün içi ve on ardışık günler arası olacak şekilde belirlenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.7.Geliştirilen yöntemin doğruluğu ve hassasiyetini belirlemek için yapılan çalışmada birbirinden bağımsız beş seri ile gün içi ve on ardışık günler arası DA, UA ve FA için DPV ölçüm sonuçlarından elde edilen veriler (N=5)

Bulunan değer, kesinlik (%RSD) ve % doğruluk		DA, UA, FA	Eklenen konsantrasyon, μM	
			2,00	5,00
Gün içi	Bulunan Değer	DA	1,99 $\pm$ 0,01	5,02 $\pm$ 0,03
		UA	1,97 $\pm$ 0,02	4,99 $\pm$ 0,02
		FA	2,00 $\pm$ 0,02	4,97 $\pm$ 0,02
	% RSD	DA	0,50	0,60
		UA	1,02	0,40
		FA	1,00	0,40
	% Doğruluk	DA	-0,50	0,40
		UA	-1,50	-0,20
		FA	0	-0,60
Günler arası	Bulunan Değer	DA	1,97 $\pm$ 0,02	5,02 $\pm$ 0,01
		UA	2,01 $\pm$ 0,01	4,97 $\pm$ 0,02
		FA	1,97 $\pm$ 0,02	4,98 $\pm$ 0,03
	% RSD	DA	1,02	0,20
		UA	0,50	0,40
		FA	1,02	0,60
	% Doğruluk	DA	-1,50	0,40
		UA	0,50	-0,60
		FA	-1,50	-0,40

Gerçek numune olarak idrar numuneleri kullanılmış olup yöntemin performansı % geri kazanım olarak belirlenmiştir. Çizelge 4.8’de analiz sonuçları verilmiştir. 1’er μM DA, UA ve FA için 1000’er μM Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Cl^- , D-glikoz, L-alanin, askorbik asit ve aspartik asit varlığında bu moleküllerin girişim etkileri incelenmiş ve sonuçları Çizelge 4.9.’da % pik akımı değişimi olarak verilmiştir.

Çizelge 4.8. İdrar numunesinde DA, UA ve FA analizi sonuçları (N=5)

İdrar	Eklenen, μM			DPV, μM			Geri kazanım, %		
	DA	UA	FA	DA	UA	FA	DA	UA	FA
Numune-1	-	-	-	-	12,41	-	-	-	-
	2	2	2	2,02	14,50	1,99	101,0	104,5	99,5
	5	5	5	4,97	17,33	5,02	99,4	98,4	100,4
Numune-2	-	-	-	0	10,60	-	-	-	-
	2	2	2	1,95	12,63	1,98	97,5	101,5	99,0
	5	5	5	4,97	15,73	4,98	99,6	102,6	99,6
Numune-3	-	-	-	-	11,28	-	-	-	-
	2	2	2	1,96	13,32	2,01	98	102,0	100,5
	5	5	5	5,06	16,33	4,96	101,2	101	99,2

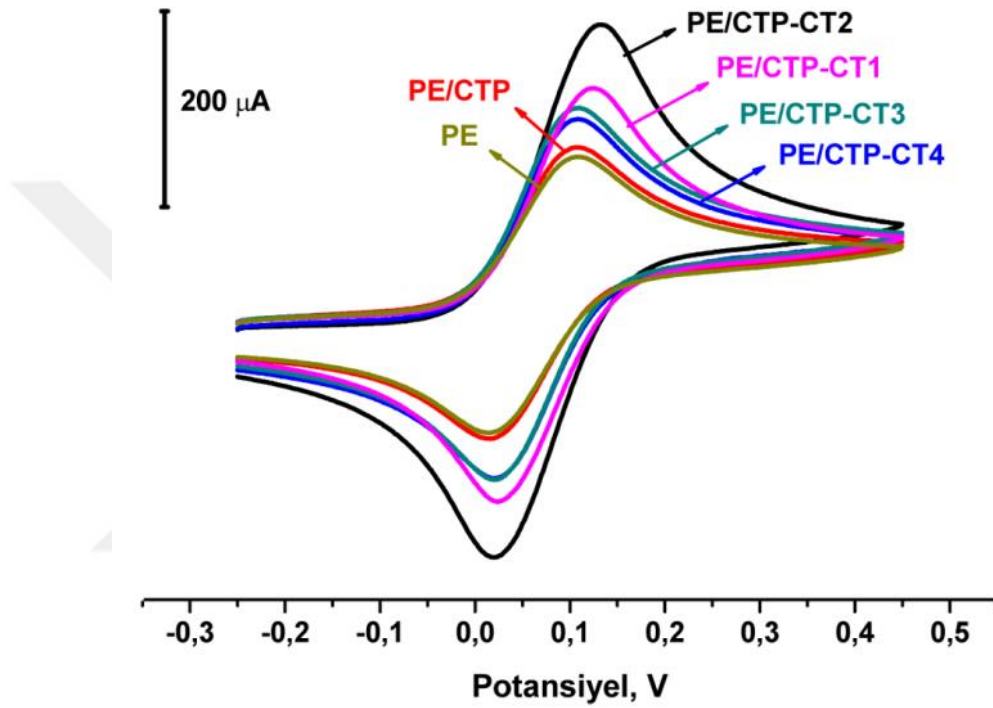
Çizelge 4.9. 1'er μM DA, UA ve FA için 1000'er μM Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Cl^- , D-glikoz, L-alanin ve aspartik asit varlığında bu moleküllerin girişim etkileri

Girişim yapabilecek iyon/molekül	Konsantrasyon (μM)	% pik akımı değişimi		
		DA	UA	FA
Na^+	1000	-2,51	4,06	2,41
K^+	1000	0,45	3,32	-3,68
Mg^{2+}	1000	-3,18	-1,46	-3,37
Cl^-	1000	-1,48	2,01	-2,27
D-glikoz	1000	-0,96	-3,35	-2,41
L- alanin	1000	1,23	1,17	-3,15
Askorbik asit	1000	0,87	0,23	-0,92
Aspartik asid	1000	0,64	0,27	-2,91

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

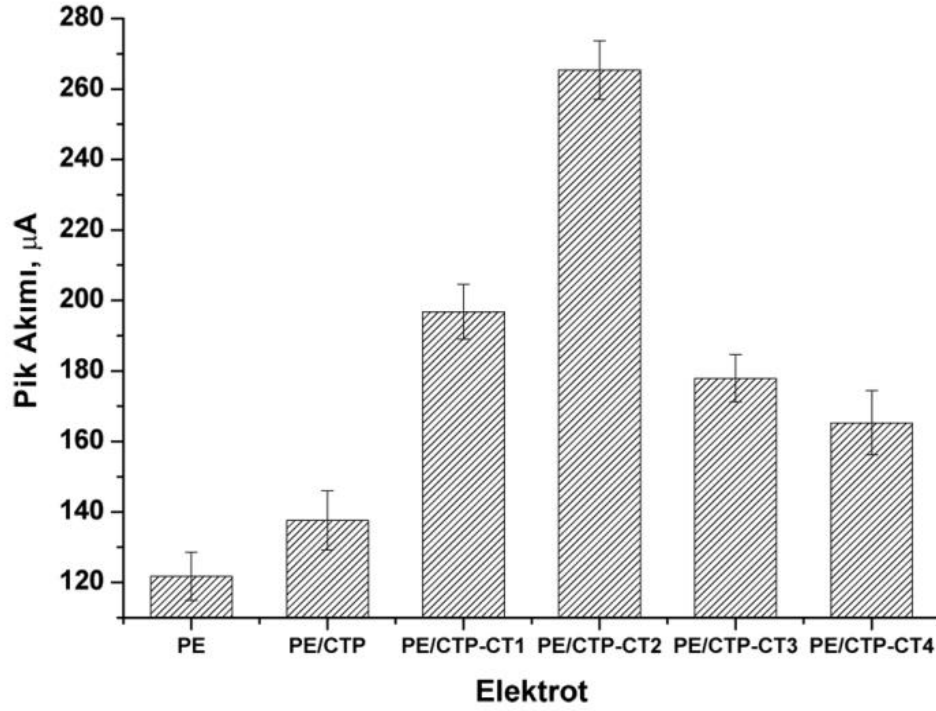
5.1. Karakterizasyon Çalışması

Ferrosen redoks probun, yalın PE ile PE/CTP, PE/CTP-CT1, PE/CTP-CT2, PE/CTP-CT3 ve PE/CTP-CT4 yüzeylerindeki voltamogramları Şekil 5.1’de verilmiştir.



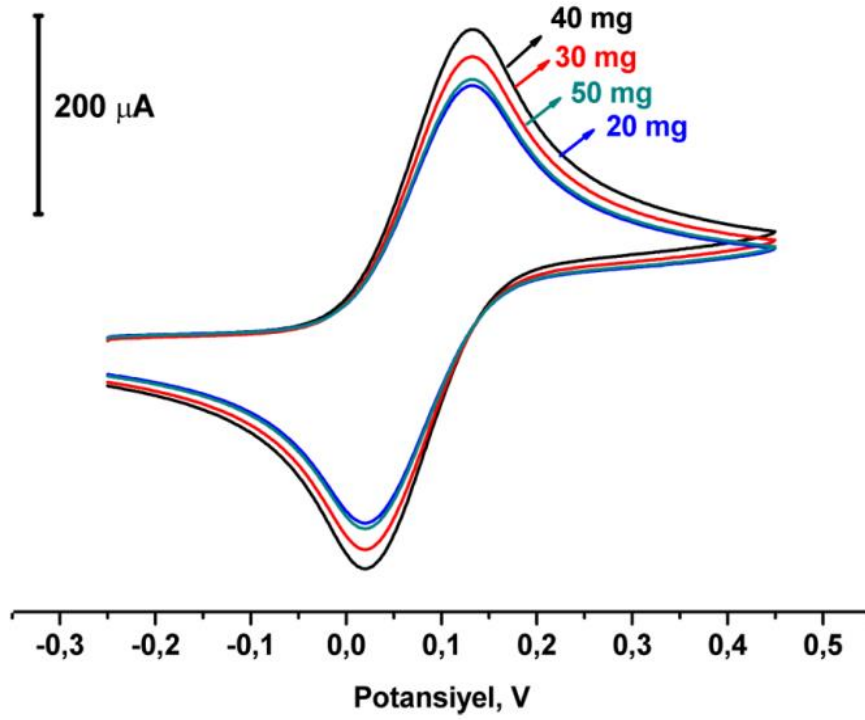
Şekil 5.1. 2 mM potasyum ferrisiyanür/potasyum ferrosiyanür redoks probunun çeşitli elektrot yüzelerindeki dönüşümlü voltamogramları ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{doy}}$ referans elektroda karşı, tarama hızı: 200 mV/s).

Şekil 5.1.’deki CV voltamogramlarından anlaşılacağı üzere, 2M’lık ferrisiyanür/potasyum ferrosiyanür redoks probun elektron aktarımı, diğer elektrotlara göre PE/CTP-CT2 yüzeyinde oldukça hızlanmıştır. Redoks probun anodik pik akımı $265,4 \pm 8,3 \mu\text{A}$ olarak elde edilmiştir. Şekil 5.2.’deki sütun grafikten de bu durum anlaşılmaktadır.



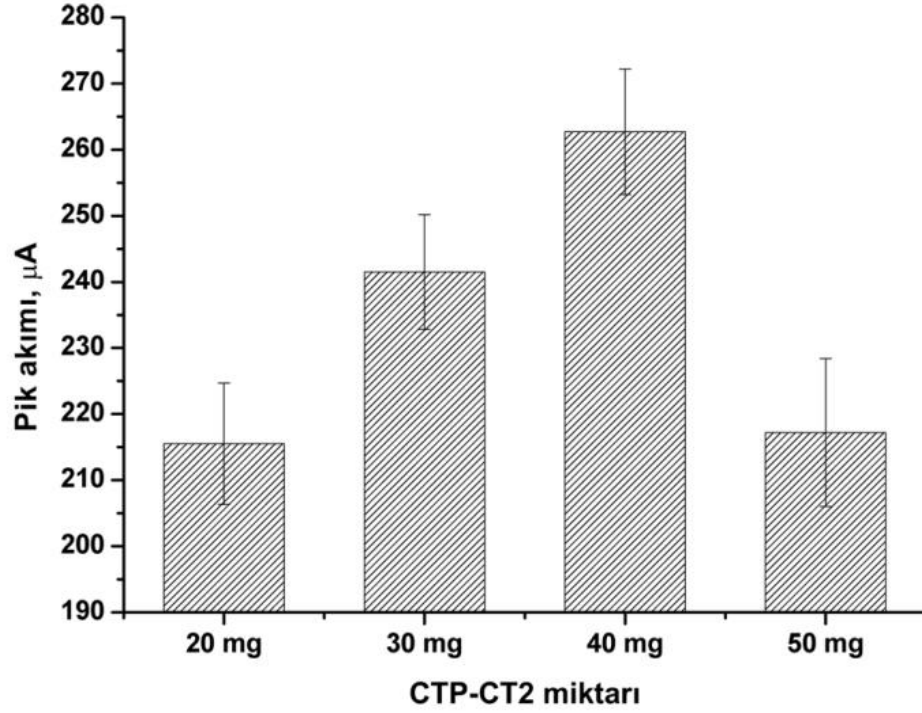
Şekil 5.2. 2 mM potasyum ferrisiyanür/potasyum ferrosiyanür redoks probunun çeşitli elektrot yüzelerindeki dönüşümlü voltamogramlarına ait pik akım değerleri.

Bu CV sonuçlarından PE/CTP-CT2 yüzeyinin elektrokataliz etkisinin oldukça fazla olduğu anlaşılmıştır. Kalem ucu elektrot (PE) yüzeyinde kullanılacak optimum CTP-CT2 miktarının belirlenmesi için çeşitli miktarlarda CTP-CT2 ile elektrotlar hazırlanmış ve 2 mM potasyum ferrisiyanür/potasyum ferrosiyanür redoks probunun CV'leri alınmıştır. CV voltamogramları Şekil 5.3.'de verilmiştir.



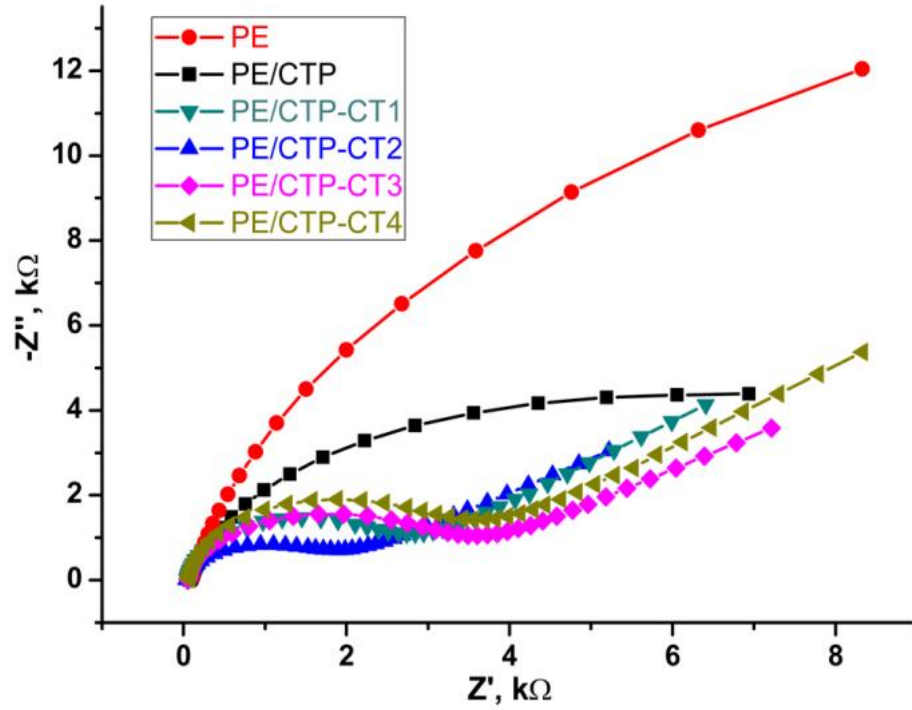
Şekil 5.3. 2 mM potasyum ferrisiyanür/potasyum ferrosiyanür redoks probunun çeşitli miktarlarda CTP-CT2 kullanılarak hazırlanan PE/CTP-CT2 elektrot yüzeyindeki dönüşümlü voltamogramları (Ag/AgCl/KCl_{doy} referans elektroda karşı, tarama hızı: 200 mV/s).

Şekil 5.3.'den anlaşıldığına göre PE/CTP-CT2 elektrotun hazırlanması için kullanılan ideal CTP-CT2 miktarı 40 mg olarak belirlenmiştir. Redoks probun anodik pik akımı $262,7 \pm 9,5$ olarak okunmuştur. Şekil 5.4.'de ilgili CV'lerden elde edilen sütun grafiği verilmiştir.



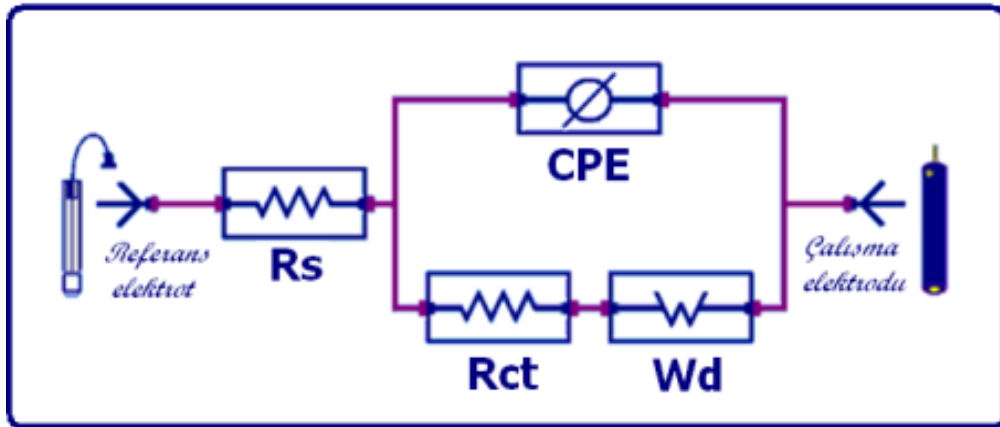
Şekil 5.4. 2 mM potasyum ferrisiyanür/potasyum ferrosiyanür redoks probunun çeşitli miktarlarda CTP-CT2 kullanılarak hazırlanan PE/CTP-CT2 elektrot yüzeyindeki dönüşümlü voltamogramlarına ait pik akım değerleri.

2 mM Potasyum ferrisiyanür/potasyum ferrosiyanür redoks probunun; PE, PE/CTP, PE/CTP-CT1, PE/CTP-CT2, PE/CTP-CT3 ve PE/CTP-CT4 elektrotları yüzeylerindeki Nyquist eğrileri Şekil 5.5.'de verilmiştir. Modifiye elektrotlar, CTP-CT miktarları 40 mg olacak şekilde hazırlanmıştır.



Şekil 5.5. 2 mM potasyum ferrisiyanür/potasyum ferrosiyanür redoks probunun çeşitli elektrotlar üzerindeki EIS ölçümleri sonucu elde edilen Nyquist grafikleri.

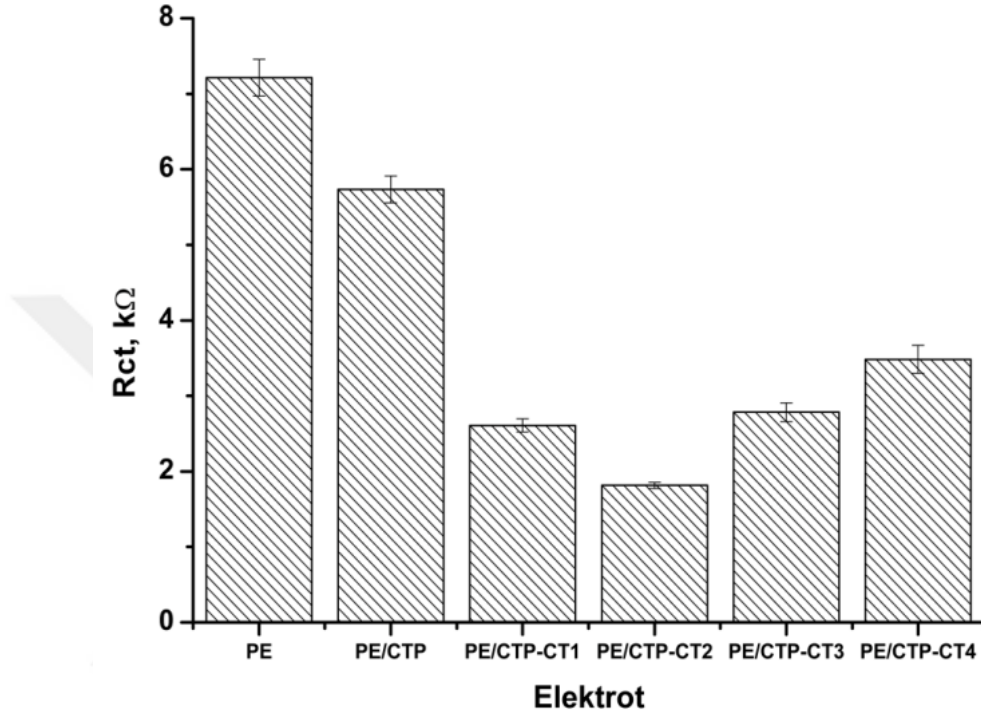
Şekil 5.5.'de görülen difüzyon etkili CPE devresine ait Nyquist eğrilerinin elektriksel devre modellemesi Şekil 5.6.'da verilmiştir. Burada W_d ; Warburg impedansını, CPE; sabit faz elemanını, R_s ; çözelti direncini ve R_{ct} ; yük aktarım direncine karşılık gelmektedir.



Şekil 5.6. Difüzyon etkili CPE devresine ait Nyquist eğrilerinin elektriksel devre modellemesi

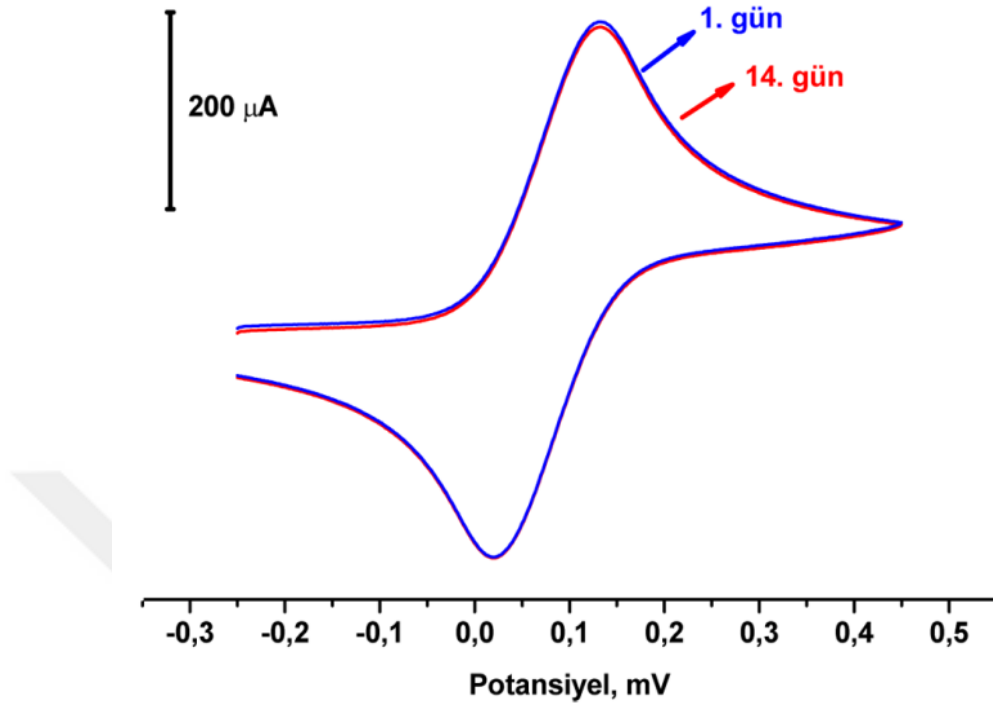
Çizelge 4.3.'teki R_{ct} değerlerinden Şekil 5.7. sütun grafiği elde edilmektedir. Bu grafikten anlaşıldığı üzere PE/CTP-CT2 elektrot yüzeyinde redoks probun yük aktarım direnci

(R_{ct}) oldukça düşüktür, $1,814 \pm 0,041 \text{ k}\Omega$ olarak bulunmuştur. Daha önce, CV sonuçlarında da bu elektrot yüzeyinde redoks probun elektron aktarımının oldukça hızlı olduğu anlaşılmıştı. CV sonuçları ile EIS sonuçlarının uyumlu olduğu görülmüştür.



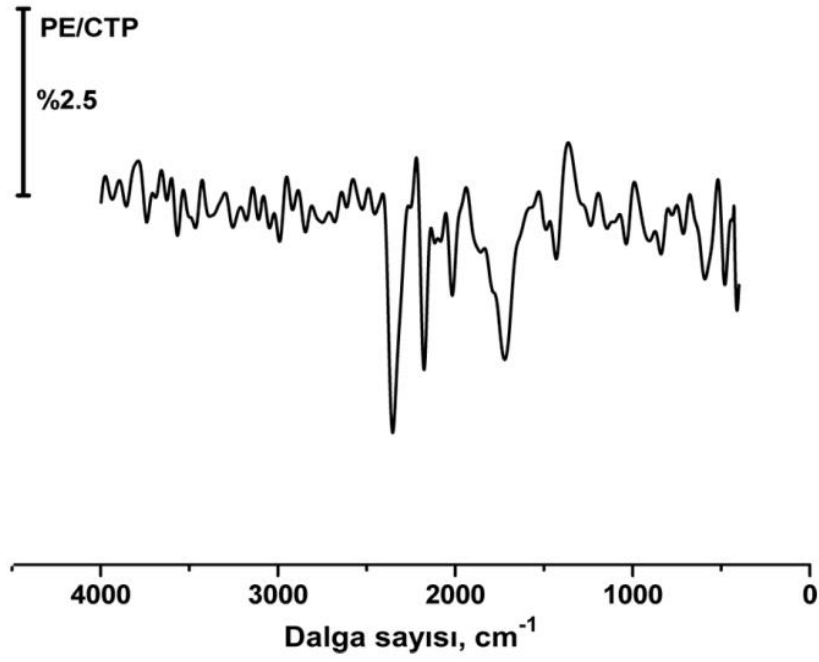
Şekil 5.7. Potasyum ferrisiyanür/potasyum ferrosiyanür redoks prob çiftinin, çeşitli elektrot yüzeyleri üzerindeki impedimetrik ölçümleri sonucu hesaplanan yük aktarım dirençleri grafiği.

PE/CTP-CT2 elektrotun kararlılığının tespiti için hazırlanan elektrodun başlangıç anında (1. Gün) ve iki hafta sonunda (14. gün) 2 mM potasyum ferrisiyanür/potasyum ferrosiyanür redoks probu kullanılarak alınan CV ölçümlerinde bir fark görülmemiştir. Sonuç olarak bu elektrodun açık havada saklanarak en az 2 hafta dayanıklı olabileceği anlaşılmıştır.

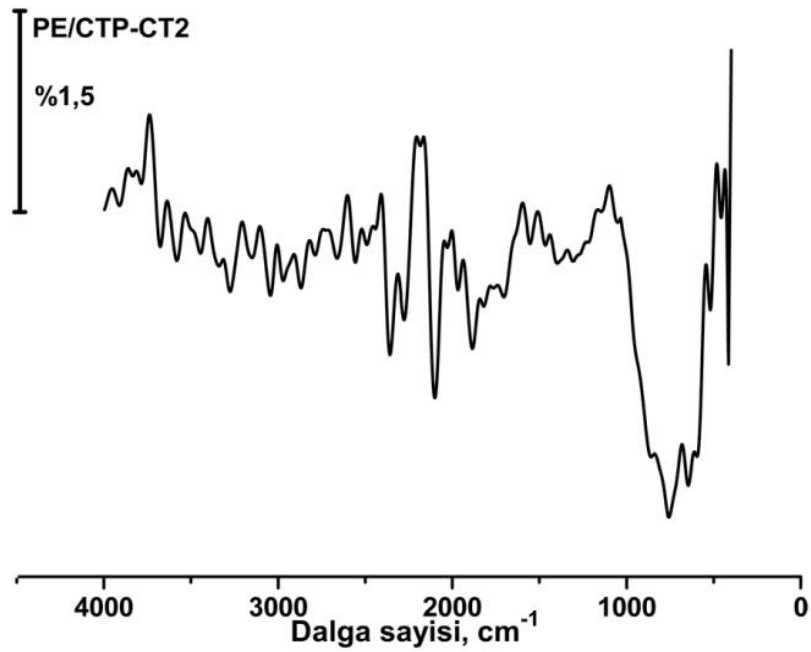


Şekil 5.8. 2 mM potasyum ferrisiyanür/potasyum ferrosiyanür redoks probunun PE/CTP-CT2 elektrot yüzeyindeki dönüşümlü voltamogramları (başlangıçta ve iki hafta süre ile saklandıktan sonraki voltamogramları, Ag/AgCl/KCl_{doy} referans elektroda karşı, tarama hızı: 200 mV/s).

PE/CTP ve PE/CTP-CT2 elektrotlarının IR spektrumları Şekil 5.9. ve Şekil 5.10.'da verilmiştir.



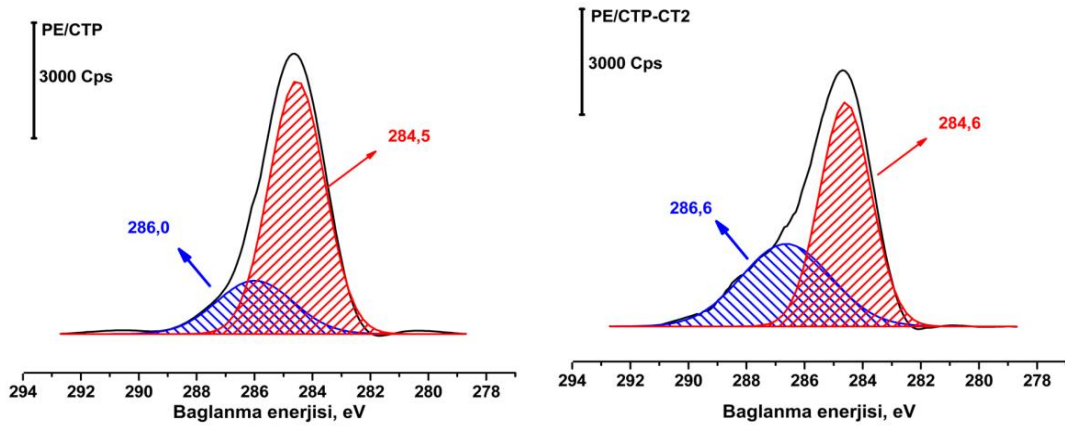
Şekil 5.9. PE/CTP için IR spektrumu.



Şekil 5.10. PE/CTP-CT2'nin IR spektrumu.

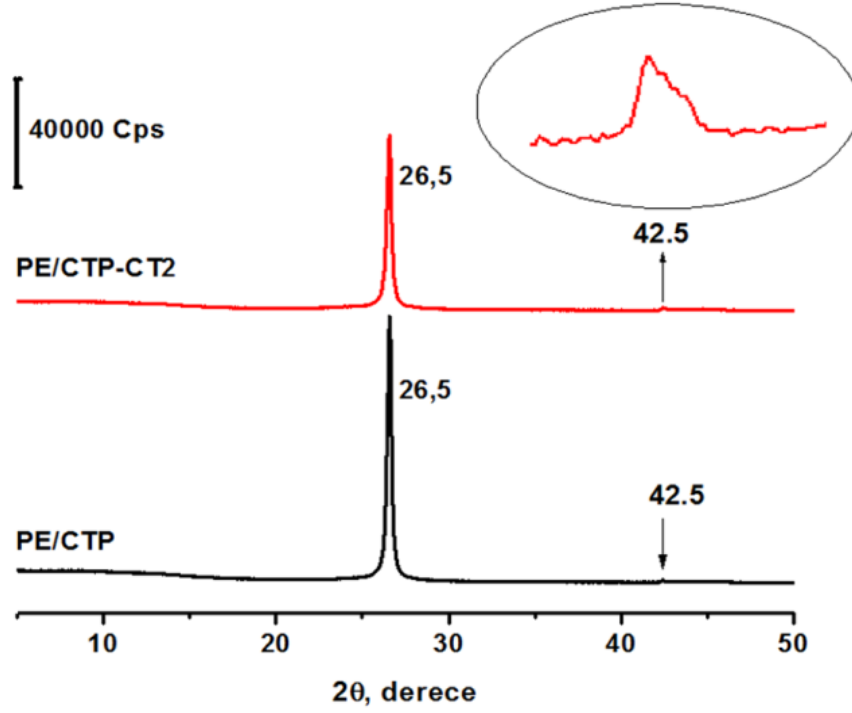
Her iki şekildeki IR spektrumları incelendiğinde, karbonca zengin karbon esaslı malzemeye ait spektrumlar olduğu anlaşılmaktadır. PE/CTP ile PE/CTP-CT2'nin IR spektrumları karşılaştırıldığında her iki malzemenin de aromatik gruplar içerdiği anlaşılmaktadır. 3000-3100 cm^{-1} aralığında aromatik C-H'lar ve 2700-3000 cm^{-1} aralığında alifatik C-H'lara ait pikler vardır. 1400 cm^{-1} civarında ise C-H gerilmeleri yer almaktadır. 1750-1800 cm^{-1} civarında C=O ve 1550-1650 cm^{-1} aralığında C=C bandları, 1000-1100 cm^{-1} aralığında ise C-O-C pikleri görülmektedir. Ayrıca 600-1000 cm^{-1} bölgesindeki piklerden aromatik C-H'ların varlığı anlaşılmaktadır. (Kosynkin, vd., 2009; Fu, vd., 2009). CT destekli malzemede bu piklerin daha net ortaya çıktığı anlaşılmaktadır.

Aynı şartlarda PE/CTP ve PE/CTP-CT2'ye ait yüksek çözünürlüklü dar bölge C_{1s} XPS spektrumları Şekil 5.11'de verilmiştir. PE/CTP'nin spektrumunda 284,5 eV ve 286,0 eV'da iki tür C_{1s} piki vardır. Bunlar arasında $\text{C}-\text{C}$ ve $\text{C}=\text{O}/\text{C}-\text{O}$ için bağlanma enerjilerini göstermektedir. (Güzel vd. 2010; Kosynkin, vd., 2009). PE/CTP-CT2'nin XPS spektrumunda ise 284,6 eV ve 286,6 eV'da Bu pikler görülmüştür. Aynı şartlarda yapılan analizlerde CT katkılanmış türün oksidasyonlu kısmının daha fazla olduğu görülmektedir. Bitki kökenli (selüloz esaslı) CT katkısından gelen kısmın oksidasyona fazla maruz kaldığı anlaşılmaktadır. Bağlanma enerjisinin artması C=O oranlarındaki artışa işaret etmektedir.



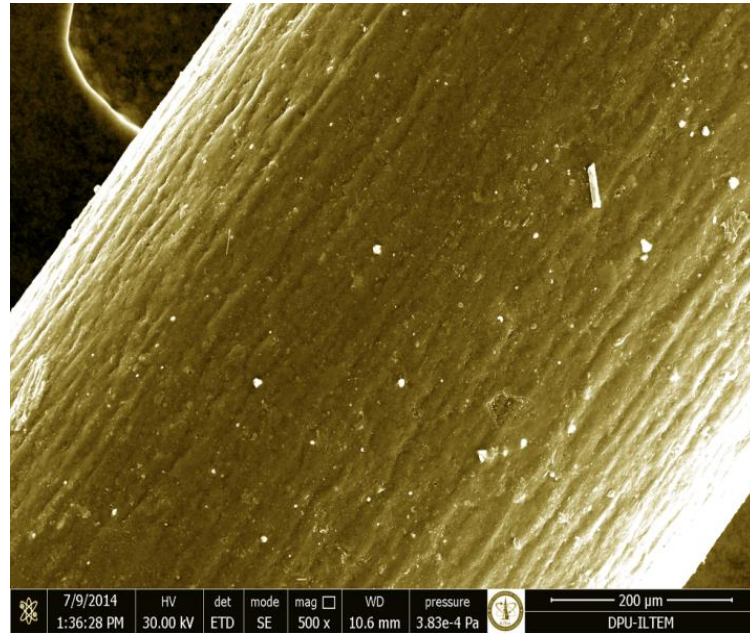
Şekil 5.11. PE/CTP ve PE/CTP-CT2 elektrotlarının C_{1s} XPS spektrumları.

Şekil 5.12'de PE/CTP ve PE/CTP-CT2 elektrotlarının XRD desenleri verilmiştir. Her iki elektrot için 26,5°'de şiddetli XRD pikleri görülmektedir. Bunlar karbon için özellikle (002) dizilimine işaretir. Bu desen yapısında direk bitkisel kaynaklı karbon içermeyen PE/CTP elektrodunda daha şiddetlidir. Kristal yapının daha düzgün olduğu anlaşılmaktadır. Her iki elektrot için 42,5°'de zayıf (100) karbon atomu kristalli XRD deseni görülmektedir.



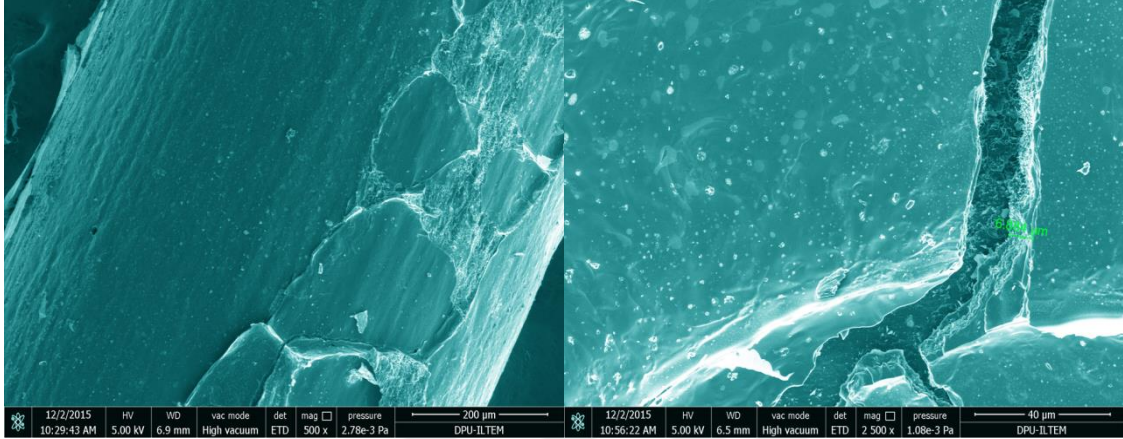
Şekil 5.12. PE/CTP ve PE/CTP-CT2 elektrotlarının XRD desenleri

Şekil 5.13’de PE’nin 500X büyütülmüş SEM görüntüsü görülmektedir. Yüzeyin genel itibariyle homojen bir görünümü mevcuttur. Şekil 5.14’de ise PE/CTP-CT1’in 500X ve 2500X büyütülmüş SEM görüntüleri görülmektedir.



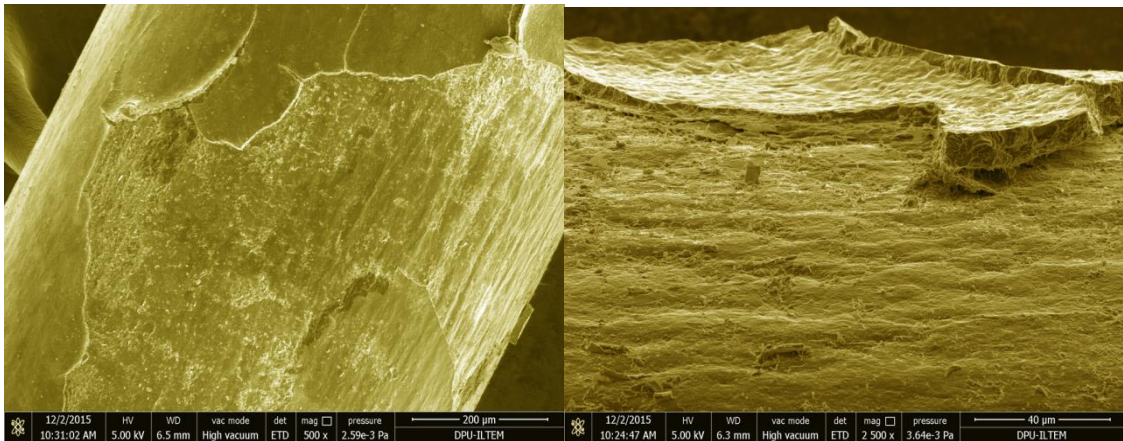
Şekil 5.13. PE’nin SEM görüntüsü (500X).

Şekil 5.14’de ise PE/CTP-CT1’in 500X büyütülmüş SEM görüntüsünde PE yüzeyinin CTP-CT1 ile kaplandığı açık olarak anlaşılmaktadır. Aynı modifiye elektrot üzerinde 2500X büyütme yapıldığında, PE üzerine kaplı filmde meydana gelen çatlak ve kırıklar daha net anlaşılmaktadır.



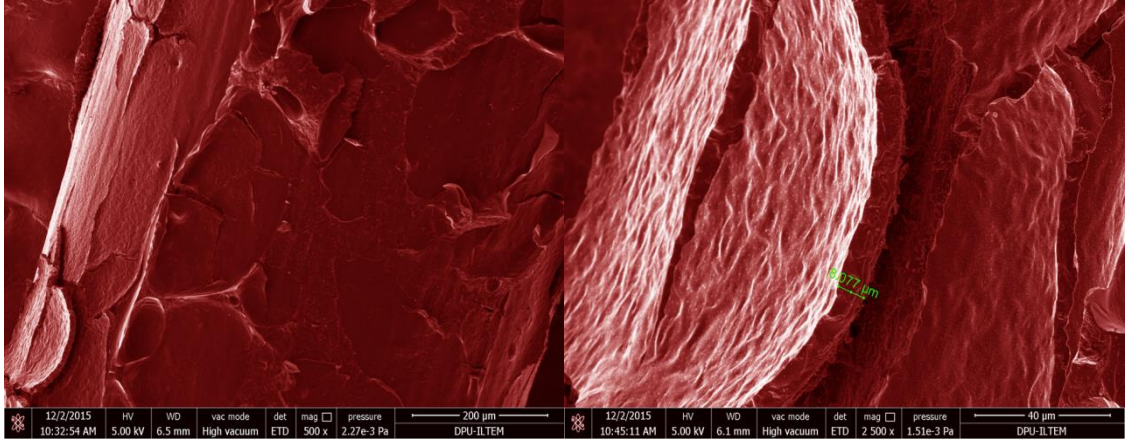
Şekil 5.14. PE/CTP-CT1’in SEM görüntüsü (500X ve 2500X).

Şekil 5.15’de ise PE/CTP-CT2’in 500X büyütülmüş SEM görüntüsünde, üst katmanı sıyrılmış CTP-CT2 filmi görülmektedir. 2500X büyütme yapıldığında, Bu katman ve kaplı yüzey daha net görülmektedir. Filmin iyi tarafı oldukça sert ve sağlam bir şekilde PE yüzeyine tutunmasıdır.

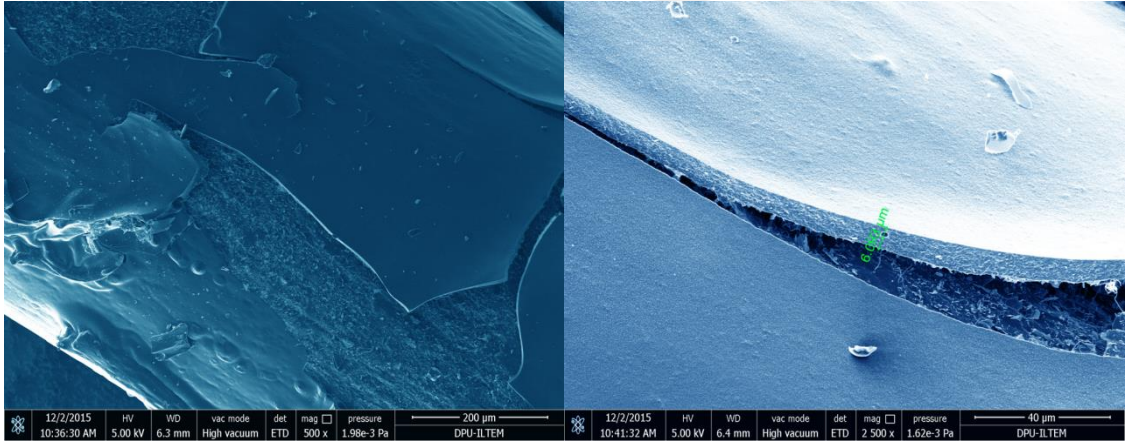


Şekil 5.15. PE/CTP-CT2’nin SEM görüntüsü (500X ve 2500X).

Benzer şekilde Şekil 5.16 ve Şekil 5.17’de farklı büyütmelerdeki PE/CTP-CT3 ve PE/CTP-CT4 elektrot yüzeylerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Bu görüntülerden de PE yüzeylerinin ilgili filmlerle kaplandığı anlaşılmıştır.

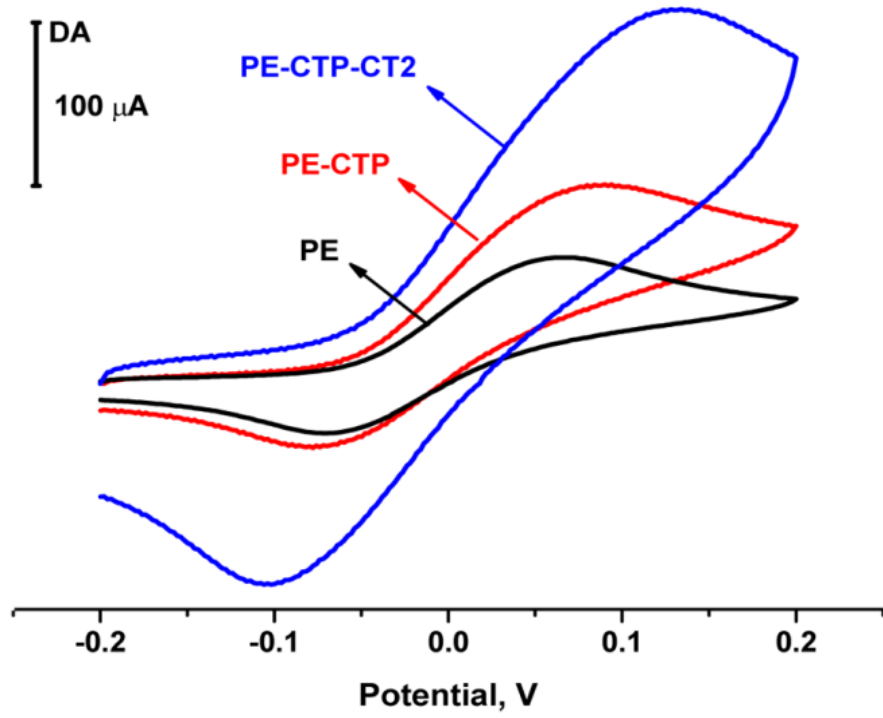


Şekil 5.16. PE/CTP-CT3'ün SEM görüntüsü (500X ve 2500X).



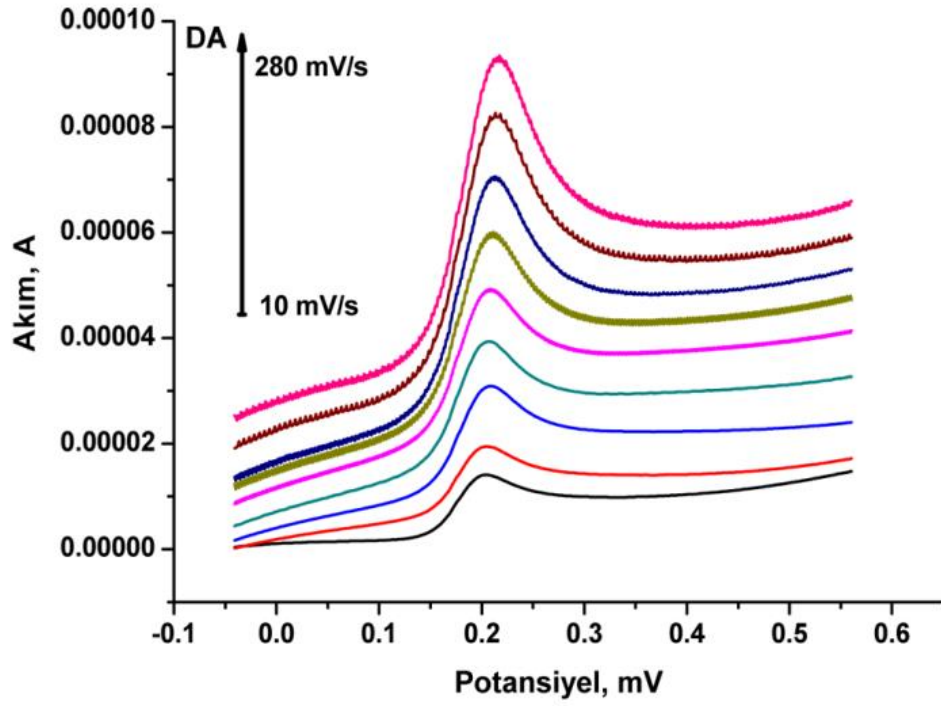
Şekil 5.17. PE/CTP-CT4'ün SEM görüntüsü (500X ve 2500X).

300 μM 'lık DA'nın (pH=7 tamponunda) PE, PE/CTP ve PE/CTP-CT2 elektrot yüzeyindeki dönüşümlü voltamogramları Şekil 5.18'de görülmektedir. Voltamogramdan anlaşıldığı gibi PE/CTP-CT2 elektrot üzerinde dopaminin elektron aktarımı, diğer elektrotlara göre daha hızlıdır.



Şekil 5.18. 0,1 M PBS tamponu içerisindeki 300 μM DA çözeltisinin PE, PE/CTP ve PE/CTP-CT2 elektrot yüzeyindeki dönüşümlü voltamogramları .

DA'in farklı tarama hızlarındaki doğrusal taramalı voltametri (LSV) ile alınmış voltamogramları Şekil 5.19'da görülmektedir. Anodik pik akımının, tarama hızı ile doğrusal arttığı Şekil 5.20'den anlaşılmaktadır. DA'in bu elektrot yüzeyinde difüzyon kontrollü bir elektron aktarımının mümkün olduğu anlaşılmaktadır.

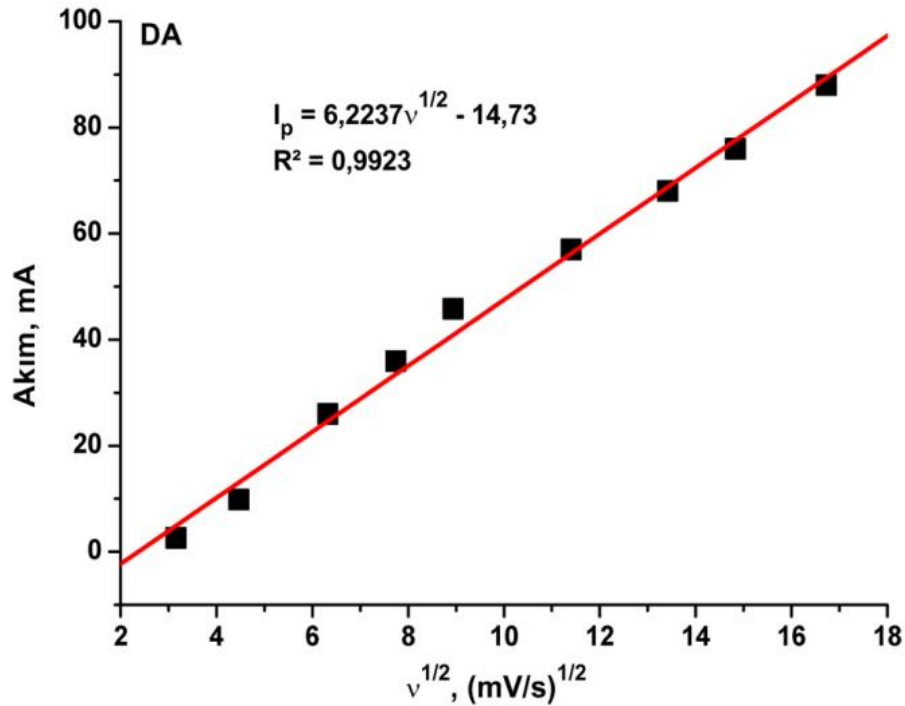


Şekil 5.19. 300 μM DA'nın PE/CTP-CT2 üzerinde doğrusal voltametri voltamogramı (LSV), Tarama hızı: 10-280 mV/s, Ag/AgCl/KCl_{doy}' e karşı.

Çizelge 5.1.'de, 300 μM DA'nın pH=7 PBS tamponundaki çeşitli tarama hızlarındaki LSV voltamogramlarından elde edilen pik akımı değerleri verilmiştir

Çizelge 5.1. 300 μM DA'nin pH=7 PBS tamponundaki çeşitli tarama hızlarındaki LSV voltamogramlarından elde edilen anodik pik akımı değerleri

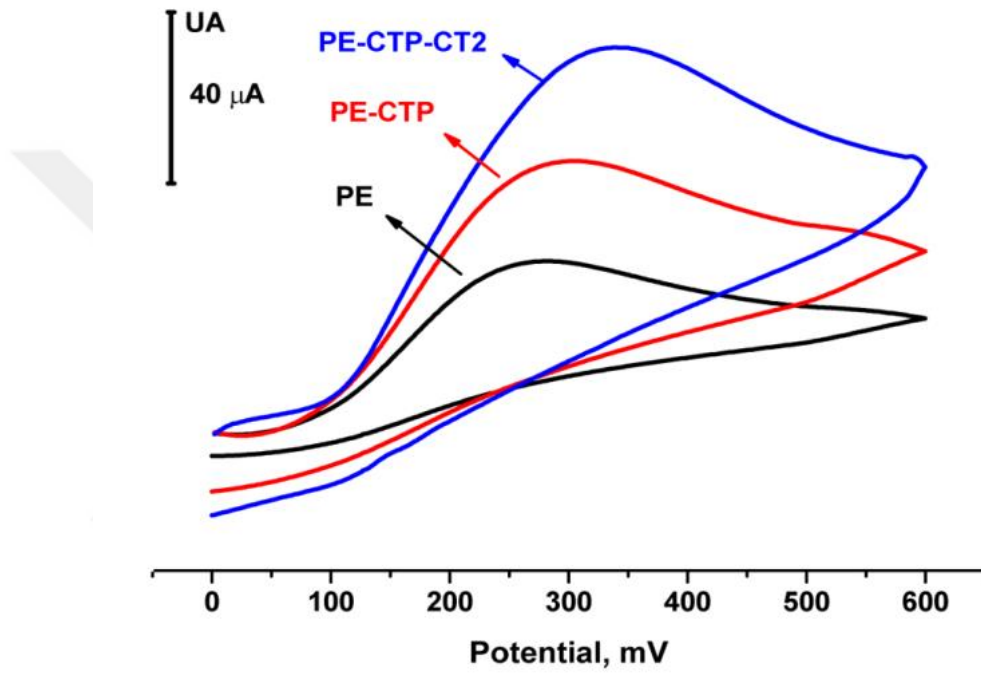
Tarama Hızı (v)	$v^{1/2}$	Pik Akımı, μA
10	3,16228	2,6
20	4,47214	9,8
40	6,32456	26
60	7,74597	35,9
80	8,94427	45,8
130	11,40175	57
180	13,41641	68
220	14,8324	76
280	16,7332	88



Şekil 5.20. 300 μM DA'in PE/CTP-CT2 üzerinde doğrusal voltametri voltamogramında elde edilen anodik pik akımına karşılık tarama hızının karekökü ($v^{1/2}$) grafiği.

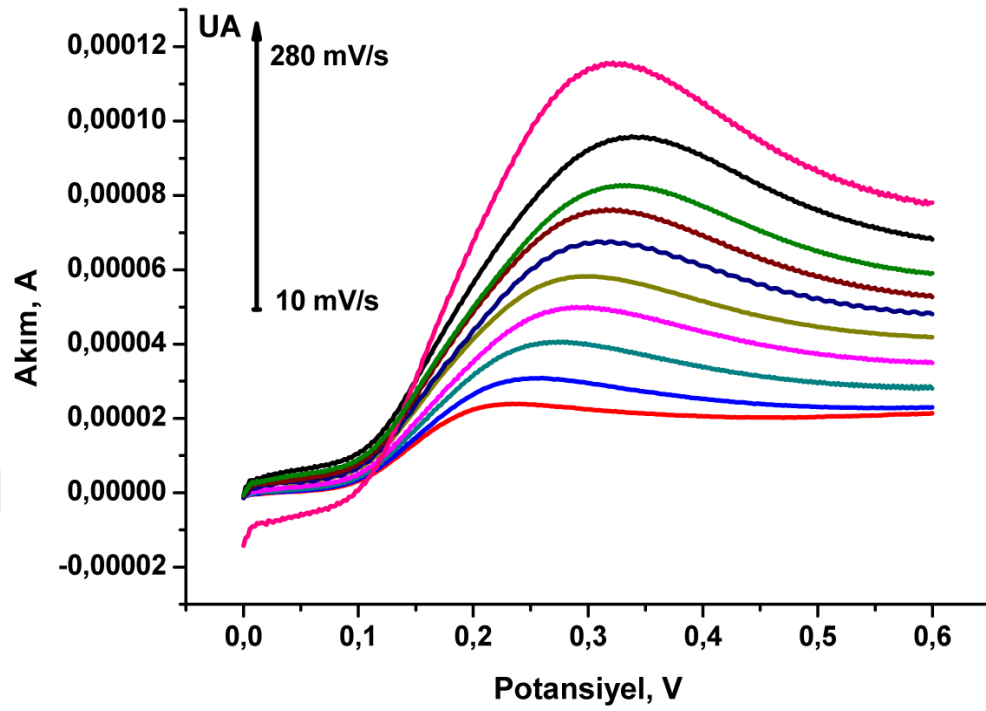
300 μM 'lık UA'in (pH=7 tamponunda) PE, PE/CTP ve PE/CTP-CT2 elektrot yüzeyindeki dönüşümlü voltamogramları Şekil 5.21'de görülmektedir. Voltamogramdan

anlaşıldığı gibi PE/CTP-CT2 elektrot üzerinde ürikasitin elektron aktarımı, diğer elektrotlara göre daha hızlıdır.



Şekil 5.21. 0,1 M PBS tamponu içerisindeki 300 μ M UA çözeltisinin PE, PE/CTP ve PE/CTP-CT2 elektrot yüzeyindeki dönüşümlü voltamogramları.

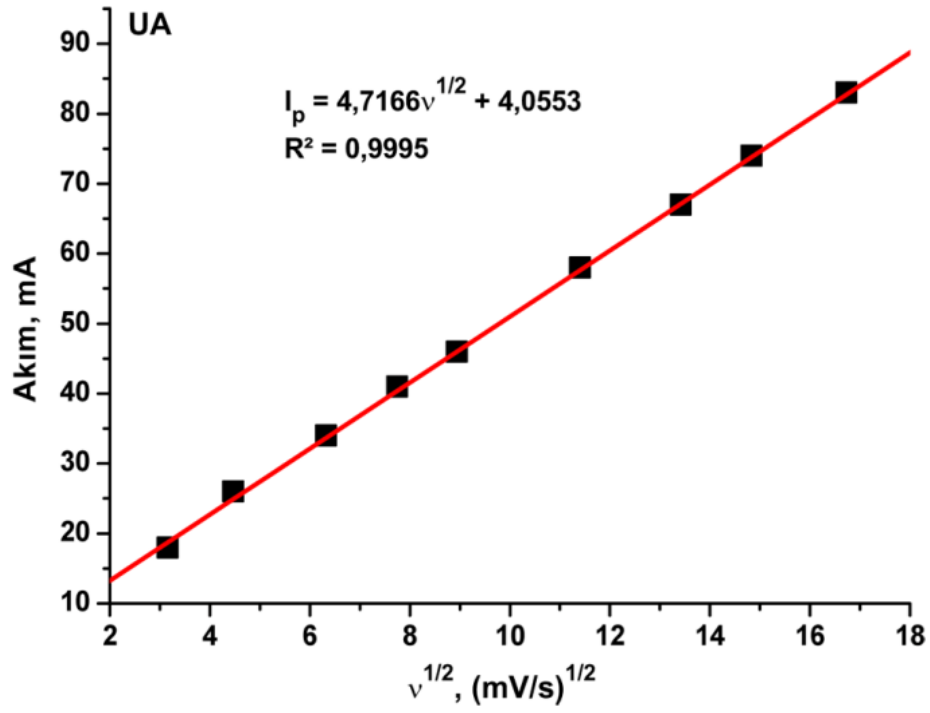
UA'ın farklı tarama hızlarındaki doğrusal taramalı voltametri (LSV) ile alınmış voltamogramları Şekil 5.22'de görülmektedir. Anodik pik akımının, tarama hızı ile doğrusal arttığı Şekil 5.23'den anlaşılmaktadır. UA'ın bu elektrot yüzeyinde difüzyon kontrollü bir elektron aktarımının mümkün olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 5.22. 300 μM UA'nın PE/CTP-CT2 üzerinde doğrusal voltametri voltamogramı (LSV), Tarama hızı: 10-280 mV/s, Ag/AgCl/KCl_{doğ}' e karşı.

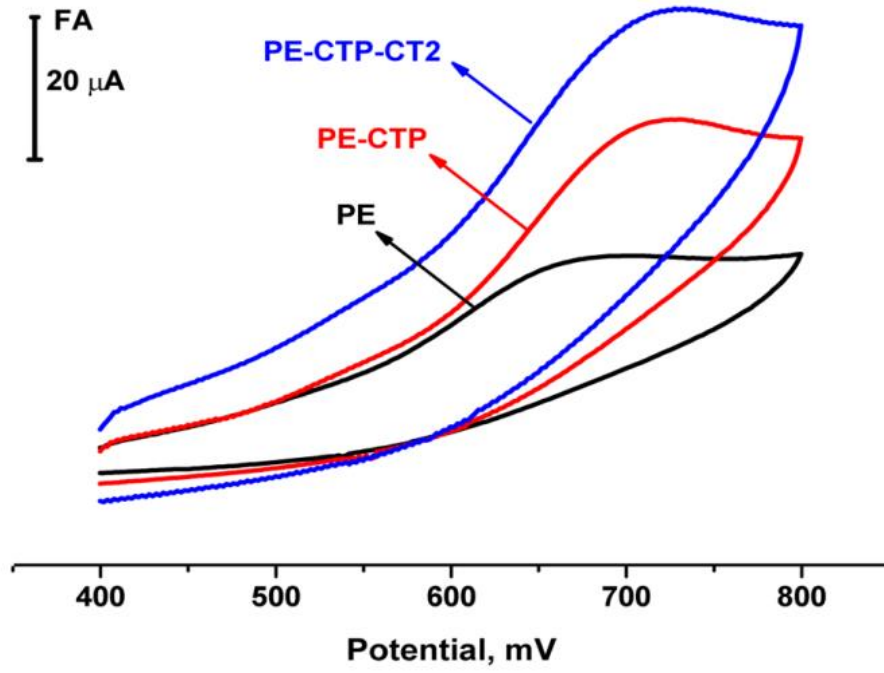
Çizelge 5.2. 300 μM UA'nın pH=7 PBS tamponundaki çeşitli tarama hızlarındaki LSV voltamogramlarından elde edilen anodik pik akımı değerleri.

Tarama Hızı (v)	$v^{1/2}$	Pik Akımı, μA
10	3,16228	18
20	4,7214	26
40	6,32456	34
60	7,74597	41
80	8,94427	46
130	11,40175	58
180	13,41641	67
220	14,8324	74
280	16,7332	83



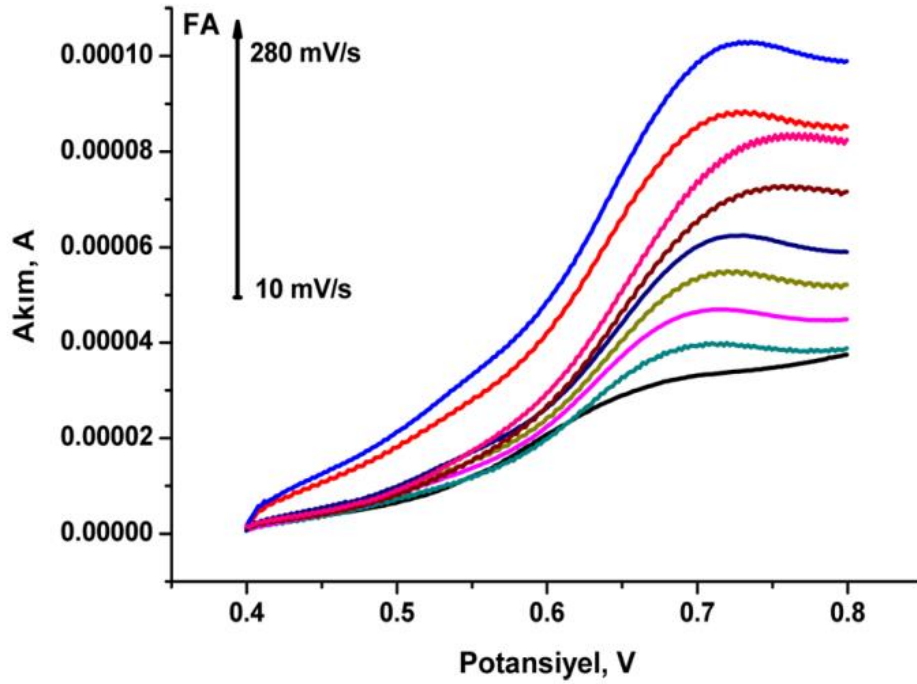
Şekil 5.23. 300 μ M UA'ın PE/CTP-CT2 üzerinde doğrusal voltametri voltamogramında elde edilen anodik pik akımına karşılık tarama hızının karekökü ($v^{1/2}$) grafiği.

300 μ M'lık FA'in (pH=7 tamponunda) PE, PE/CTP ve PE/CTP-CT2 elektrot yüzeyindeki dönüşümlü voltamogramları Şekil 5.24'de görülmektedir. Voltamogramdan anlaşıldığı gibi PE/CTP-CT2 elektrot üzerinde folik asitin elektron aktarımı, diğer elektrotlara göre daha hızlıdır.



Şekil 5.24. 0,1 M PBS tamponu içerisindeki 300 μM FA çözeltisinin PE, PE/CTP ve PE/CTP-CT2 elektrot yüzeyindeki dönüşümlü voltamogramları.

FA'ın farklı tarama hızlarındaki doğrusal taramalı voltametri (LSV) ile alınmış voltamogramları Şekil 5.25'de görülmektedir. Anodik pik akımının, tarama hızı ile doğrusal arttığı Şekil 5.26'dan anlaşılmaktadır. FA'ın bu elektrot yüzeyinde difüzyon kontrollü bir elektron aktarımının mümkün olduğu anlaşılmaktadır.

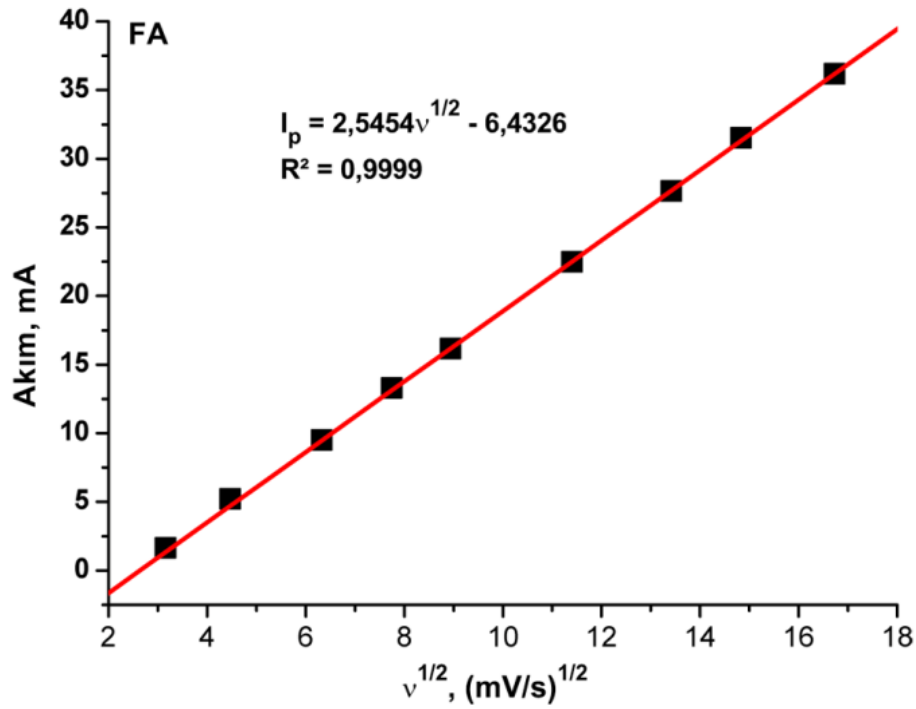


Şekil 5.25. 300 μM FA'nin PE/CTP-CT2 üzerinde doğrusal voltametri voltamogramı (LSV), Tarama hızı: 10-280 mV/s, Ag/AgCl/KCl_{doy}' e karşı.

Çizelge 5.3'de, 300 μM FA'nin pH=7 PBS tamponundaki çeşitli tarama hızlarındaki LSV voltamogramlarından elde edilen pik akımı değerleri verilmiştir

Çizelge 5.3. 300 300 μM FA'nin pH=7 PBS tamponundaki çeşitli tarama hızlarındaki LSV voltamogramlarından elde edilen anodik pik akımı değerleri.

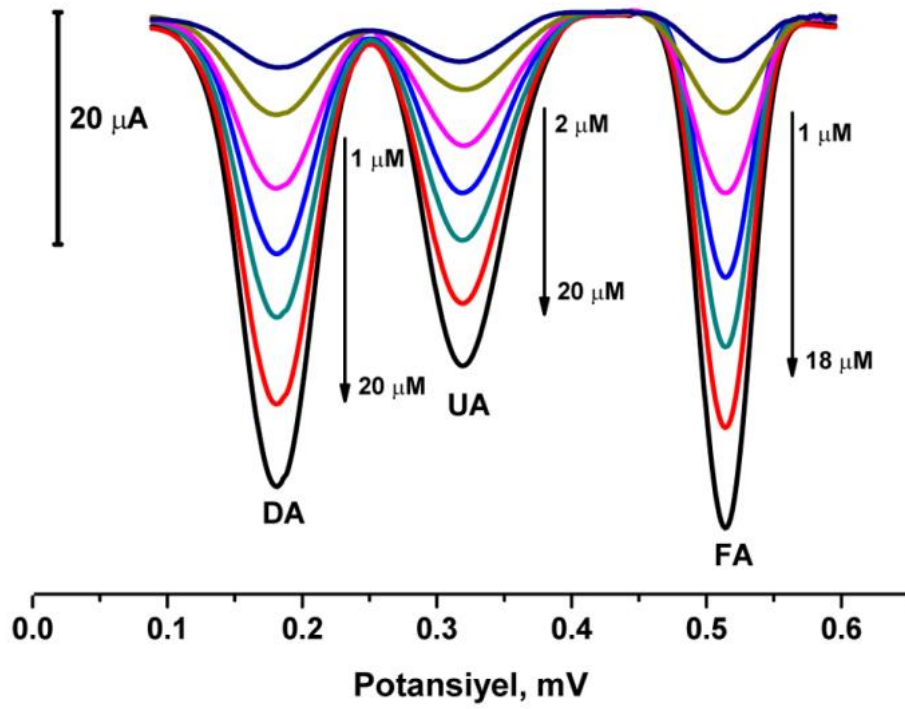
Tarama Hızı (v)	$v^{1/2}$	Pik Akımı, μA
10	3,16228	1,63142
20	4,47214	5,2
40	6,32456	9,50734
60	7,74597	13,30176
80	8,94427	16,16006
130	11,40175	22,48825
180	13,41641	27,64317
220	14,8324	31,51248
280	16,7332	36,1931



Şekil 5.26. 300 μ M FA'ın PE/CTP-CT2 üzerinde doğrusal voltametri voltamogramında elde edilen anodik pik akımına karşılık tarama hızının karekökü ($v^{1/2}$) grafiği.

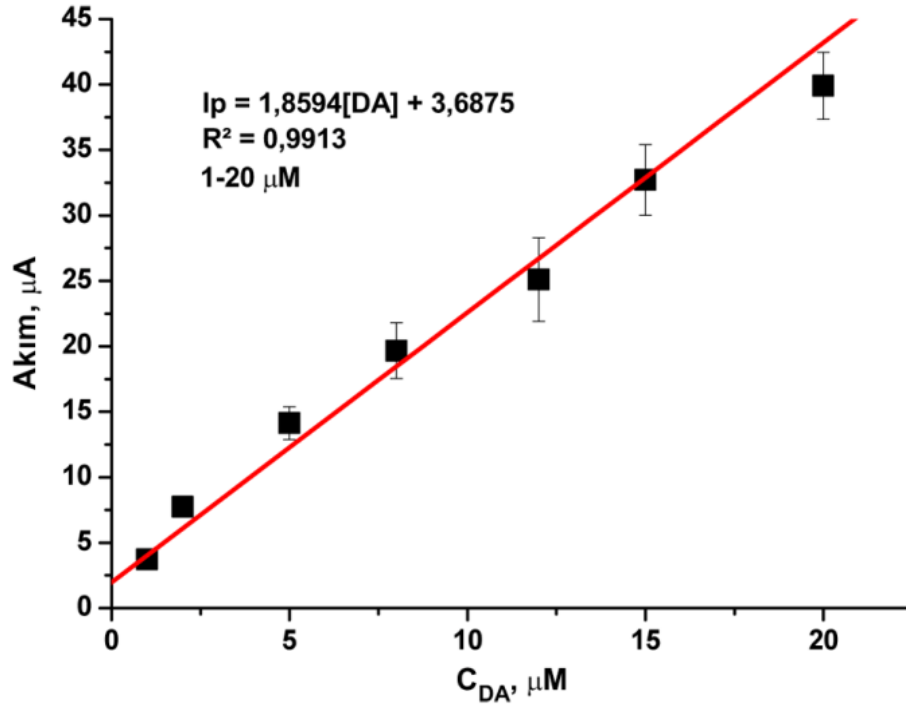
5.2. Kalibrasyon Çalışması ve Analizler

Performansı en yüksek olan GC/CTP-CT2 elektrot ile DA, UA ve FA'ın bir arada sulu çözeltilerde kalibrasyon çalışması yapılmıştır. pH=7 olan PBS tamponunda 1-20 μ M konsantrasyon aralığında DA, 2-20 μ M konsantrasyon aralığında UA ve 1-18 μ M konsantrasyon aralığında FA'ın DPV kalibrasyon voltamogramları Şekil 5.27'de verilmiştir. DA, UA ve FA için pik akım değerleri sırasıyla 181 mV, 319 mV ve 513 mV olarak tespit edilmiştir.

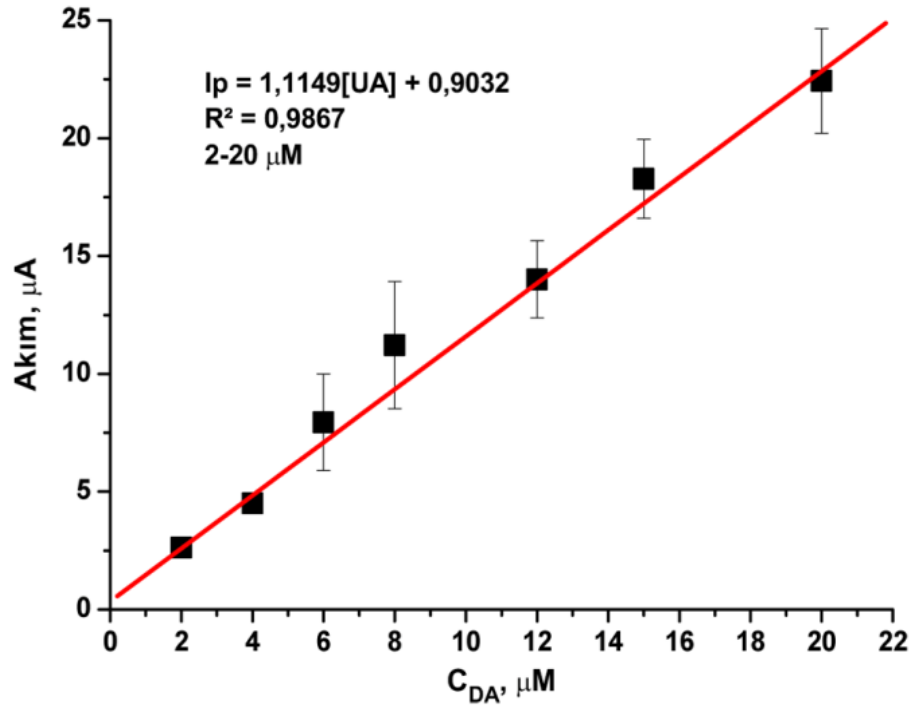


Şekil 5.27. 0,5-200 μM DA, 1-100 μM UA ve 10-180 μM FA karışım çözeltisinin diferansiyel puls voltamogramları (pH=7, PBS tamponunda, $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{doy}}$ ’ e karşı).

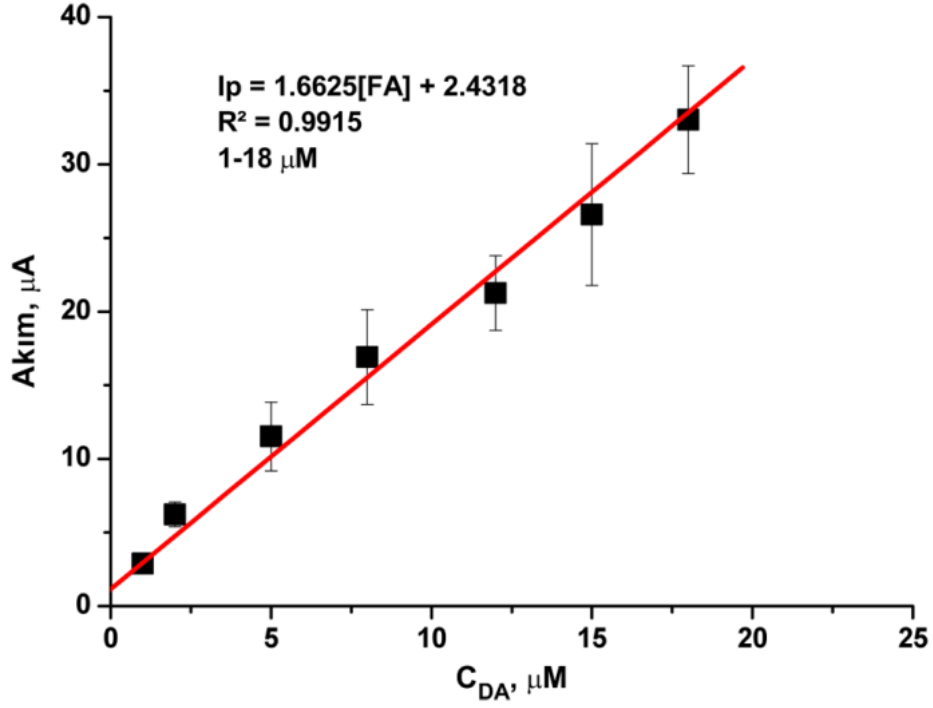
Şekil 5.27’deki konsantrasyonlara ait DPV voltamogramlarından elde edilen kalibrasyon grafikleri; dopamin için Şekil 5.28’de, ürik asit için Şekil 5.29’da ve folik asit için Şekil 5.30’da verilmiştir.



Şekil 5.28. 1-20 μM konstrasyon aralığında DA için kalibrasyon grafiği.



Şekil 5.29. 2-20 μM konstrasyon aralığında UA için kalibrasyon grafiği.



Şekil 5.30. 1-18 μM konstrasyon aralığında FA için kalibrasyon grafiği.

Şekil 5.28, Şekil 5.29 ve Şekil 5.30'dan elde edilen sonuçlara göre geliştirilen analiz yöntemine ait sonuçlar Çizelge 5.4'de verilmiştir. Literatürdeki bazı DA, UA ve FA'ın bir arada tayini için geliştirilen yöntemlerle mevcut yöntemin karşılaştırılması Çizelge 5.5'de verilmiştir. Literatürdeki DA, UA ve FA'ın bir arada tayin edildiği yöntemler ile geliştirilen mevcut yöntem karşılaştırıldığında, mevcut yöntemin alt tayin sınırının (LOD) oldukça düşük olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 5.4. Geliştirilen analiz yöntemine ait analitik sonuçlar

Analitik Değerler	DA	UA	FA
Regrasyon denklemi	$I_p = 1,8594[DA] + 3,6875$	$I_p = 1,1149[UA] + 0.9032$	$I_p = 1,6625[FA] + 2,4318$
Eğimin standart hatası	0,0779	0,0578	0,0688
R^2	0,9913	0.9867	0,9915
Lineer konsantrasyon aralığı, μM	1-20	2-20	1-18
Alt Tayin Sınırı – LOD, μM	0,01	0,04	0,02

Çizelge 5.5. Literatürde DA, UA ve FA'ın bir arada tayini için geliştirilen yöntemler ile mevcut çalışmada geliştirilen yöntemin kıyaslanması

Elektrot*	Kalibrasyon aralığı (μM)			Alt Tayin sınırı (μM)			Referans
	DA	UA	FA	DA	UA	FA	
AuNCs/AGR/MWCNT/GCE	1,0-210	5,0-100	10-170	0,08	0,10	0,09	Abdelwahab ve Shim, 2015
BQTMCPPE	1,0-900	200-1500	200-2700	0,3	12	32	M.-Ardakani vd. 2011
BNDCNPE	5,0-600	6,5-752	9,5-1128	0,49	4,28	7,69	M.-Mazloun vd. 2013
P/C-CPE	-	75-1500	100-2000	-	12,8	24	M.-Ardakani vd. 2013
PE/CTP-CT2	1-20	2-20	1-18	0,01	0,04	0,02	Bu çalışmada

* AuNCs/AGR/MWCNT/GCE: Aktiflenmiş grafen/çok duvarlı karbon nanotüp nanokompozit yüklenmiş altın nanokümeler modifiye edilmiş GC elektrot, BQTMCPPE: TiO_2 nanopartikül modifiye edilmiş karbon elektrot, BNDCNPE: [1, 1'-binaftalin] -4, 4'-diol modifiye edilmiş karbon nanotüp macun elektrot, P/C-CPE: Karbon nanotüp üzerinde elektro kimyasal sensör

Çizelge 4.7.'den görüldüğü üzere geliştirilen yöntemin gün içi ve on ardışık günler arası (beş seri) kesinlik değerleri % -1,50 ile % 1,02 arasında değişmektedir. % Doğruluk değerleri ise, %-1,50 ile %0,50 arasında değişmektedir. Yöntemin doğruluk ve kesinlik yönünden uygun olduğu anlaşılmıştır.

Çizelge 4.8.'deki PE/CTP-CT2 elektrot üzerinde, gerçek numune analizinde kullanılan idrar numunelerinin standart ekleme sonuçları incelendiğinde, geri kazanım değerlerinin oldukça uygun olduğu görülmüştür. DA için geri kazanım değerleri %97,5 ile % 101,2 arasında değişmektedir. UA için bu değer %98,4 ile %104,5 arasındadır. FA için ise %99,0 ile %100,5 arasındadır.

1'er μM DA, UA ve FA'e; 1000'er μM 'lık Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Cl^- , D-glikoz, L-alanin, askorbik asit ve aspartik asitin girişim etkisi DPV tekniğiyle incelendiğinde Çizelge 4.9.'daki sonuçlar elde edilmiştir. Bu moleküllerin girişim etkilerinin %4,06 ile %-3,37 arasında olduğu anlaşılmıştır.

5.3. Sonuç

Bu tez çalışmasında, PE elektrot yüzeyine çeşitli miktarlarda CTP ve CT karışımı eklenerek 1000 °C'de inert ortamda piroliz edilmiş ve çeşitli modifiye elektrotlar geliştirilmiştir. Aşağıda çalışmanın sonuçları maddeler halinde verilmiştir.

1. Gün ışığında ve etüvde vakum altında 50 °C'de kurutulan CT numunesinden kütlece %1, %3, %5 ve %10 olacak şekilde CTP ile 10'ar gramlık karışımlar hazırlanmıştır. Her bir karışımdan PE elektrot yüzeyinin 1,5 cm'lik kısmına 40'ar mg bu karışımlardan yüklenmiş ve elektrotlar 1000 °C'de inert ortamda piroliz edilmiştir. Bu elektrotlara sırası ile PE/CTP-CT1, PE/CTP-CT2, PE/CTP-CT3 ve PE/CTP-CT4 olarak isimlendirilmiştir. Bu elektrotlarla karşılaştırma amacıyla PE üzerine sadece 30 mg CTP eklenerek piroliz edilen ürün ise PE/CTP olarak adlandırılmıştır.
2. Potasyum ferrisiyanür/potasyum ferrosiyanür redoks probunun CV ölçümleri her bir elektrot ile alınmış olup, bu redoks probun elektron aktarımını en fazla katalizeleyen elektrodun PE/CTP-CT2 olduğu görülmüştür. PE elektrot yüzeyine eklenecek optimum CTP-CT2 miktarının belirlenmesi için, PE'nin 1,5 cm'lik kısmı üzerine sırasıyla 20 mg, 30 mg, 40 mg ve 50'şer mg'lık CT-CTP2 eklenerek yukarıdaki şartlarda fırında piroliz işlemi yapıldıktan sonra CV tekniği kullanılarak potasyum ferrisiyanür/potasyum ferrosiyanür redoks problemlerinin elektron aktarımları karşılaştırılmıştır. En iyi performansı 40 mg olarak tespit edilmiştir.

3. PE/CT-CTP2 elektrodunun açık hava ortamındaki kararlılığı, bu elektrot 14 gün saklanarak potasyum ferrisiyanür/potasyum ferrosiyanür redoks probu ile CV ölçümleri alınarak belirlenmiştir. 14. gün sonunda, ilk gün olduğu gibi redoks proba aynı sonucu verdiği anlaşılmıştır. Pik akımı değişmemiştir.
4. EIS tekniğiyle, her bir elektrot üzerinde potasyum ferrisiyanür/potasyum ferrosiyanür redoks probun yük aktarım direncine bakılarak elektrotların performansları karşılaştırılmıştır. Ölçümler sonucu sistem, difüzyon etkili CPE elektriksel devresi olarak modellenmiştir. Redoks probun yük aktarım direnci en düşük olan elektrot PE/CT-CTP2 olarak bulunmuştur. Bu sonuç CV ölçümleri ile uyumludur.
5. PE, PE/CTP-CT1, PE/CTP-CT2, PE/CTP-CT3 ve PE/CTP-CT4 elektrotların SEM ile karakterizasyonu yapılarak PE yüzeyinde modifiye filmlerin oluştuğu anlaşılmıştır. Bu filmler genellikle homojen dağılımlıdır.
6. PE/CTP ve PE/CTP-CT2 modifiye elektrotlarının IR karakterizasyonlarında, karbonize malzemeye yönelik bulgular elde edilmiştir.
7. PE/CTP ve PE/CTP-CT2 modifiye elektrotlarının XPS ile karakterizasyonunda C1s bağlanma enerjileri incelendiğinde PE/CTP'nin 284,5 eV ve 286,0 eV'da $\underline{\text{C}}\text{-C}$ ve $\underline{\text{C}}\text{=O}/\underline{\text{C}}\text{-O}$ spektrumları görülmüştür. PE/CTP-CT2'nin XPS spektrumunda ise bu bağlanma enerjileri 284,6 eV ve 286,6 eV'da gözlenmiştir. Her iki elektrot için aynı şartlarda alınan bu ölçümlere göre bitki esaslı (selüloz) PE/CTP-CT2 için 286,6 eV'daki $\underline{\text{C}}\text{=O}/\underline{\text{C}}\text{-O}$ pikinin daha geniş bir alana yayıldığı gözlenmiştir. Oksidasyon ürünlerinin PE/CTP-CT2 elektrot üzerinde daha fazla olduğu anlaşılmıştır.
8. PE/CTP ve PE/CTP-CT2 elektrotlarının XRD ile karakterizasyonları yapılmış olup her iki elektrot için $26,5^\circ$ 'de şiddetli XRD desenleri elde edilmiştir. Bunlar karbon için özellikle (002) dizilimine işaretir. Bu desen yapısında direk bitkisel kaynaklı selüloz karbonları içermeyen PE/CTP elektrodunda daha şiddetli olduğu görülmüştür. PE/CTP'ye ait kristal yapının daha düzgün olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca her iki elektrot için $42,5^\circ$ 'de zayıf (100) karbon atomu kristalli XRD deseni görülmektedir.
9. DA, UA ve FA için çeşitli tarama hızlarında CV ölçümleri alınmış, pik akımın tarama hızı ile doğrusal arttığı görülmüştür. Sonuç olarak bu moleküllerde difüzyon kontrollü elektron aktarımı olduğu anlaşılmıştır.
10. PE/CTP/CT2 elektrot ile, çeşitli konsantrasyon aralığındaki DA, UA ve FA için DPV tekniği kullanılarak kantitatif analiz yöntemi geliştirilmiştir. Her bir molekül için doğru denklemleri, R^2 ve LOD değerleri belirlenmiştir. Elde edilen LOD değerleri, literatürde

bu üç molekülün aynı anda analiz edildiği LOD değerleri ile kıyaslanmış olup, tez çalışmasında oldukça iyi sonuçlar elde edildiği anlaşılmıştır.

11. Geliştirilen yöntemin doğruluğu ve hassasiyeti gün içi ve on ardışık günler arası (beş seri) olarak belirlenmiştir. Kesinlik değerleri % -1,50 ile % 1,02 arasında ve doğruluk değerleri ise, %-1,50 ile %0,50 arasında değişmektedir. Yöntemin doğruluk ve kesinlik yönünden gayet uygun olduğu anlaşılmıştır.
12. Geliştirilen yöntemin gerçek numunelere uygulanabilirliği, idrar numunesi üzerinde test edilmiştir. İdrar numunesi üzerine standart ekleme sonuçları incelendiğinde, DA, UA ve FA için geri kazanım değerlerinin uygun olduğu görülmüştür. DA için geri kazanım değerleri %97,5 ile % 101,2 arasında, UA için %98,4 ile %104,5 arasında ve FA için ise %99,0 ile %100,5 arasında değişmektedir.
13. Geliştirilen yöntemdeki DA, UA ve FA üzerine çeşitli iyonların ve moleküllerin girişim etkisi araştırılmıştır. Bunun için, 1'er μM DA, UA ve FA'e; 1000'er μM 'lık Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Cl^- , D-glikoz, L-alanin, askorbik asit ve aspartik asitin girişim etkisi DPV tekniğiyle incelendiğinde bu moleküllerin girişim etkilerinin %5'in altında kabul edilebilir sınır içerisinde olduğu anlaşılmıştır.

Sonuç olarak, özellikle doğal malzeme esaslı ucuz ve kolay elde edilebilen karbonize malzemelerin etkin bir elektrot olarak kullanılabileceği, piyasada bulunan ve elektrot olarak kullanılan PE'lardan oldukça üstün olduğu, analizlerde etkili sonuçlara ulaşabileceği anlaşılmıştır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

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

Champe P. C., Harvey R. A., Ferrier D. R., (2007), *Biyokimya* (çev: Ulukaya E.), Nobel Tıp Kitapevleri, Ankara.

Das K., Kundu S., (2015), Adsorption and conformation variation of BSA protein with the size variation of the metallic nanoparticles in LB film, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 468, s.56-61.

Deletioğlu D., Hasdemir E., Solak A.O., Üstündağ Z., (2010), Preparation and characterization of poly(indole-3-carboxaldehyde) film at the glassy carbon surface, *Thin Solid Films*, 519, s.784-789.

Demirel G., Çağlayan M.O., Garipcan B., Pişkin E., (2008), A novel DNA biosensor based on ellipsometry, *Surface Science*, 602, s.952-959.

Deveci P., Taner B., Üstündağ Z., Kılıç Z., Solak A.O., Özcan E., (2012), Synthesis of Some Azacrown Derivatives and Fabrication of Their Nanofilms on the Glassy Carbon Surface, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16, s.985-992.

Deveci P., Taner B., Üstündağ Z., Özcan E., Solak A.O., Kılıç Z., (2010), Synthesis, Enhanced Spectroscopic Characterization and Electrochemical Grafting of N-(4-aminophenyl)aza-18-crown-6: Application of DEPT, HETCOR, HMBC-NMR and X-ray Photoelectron Spectroscopy, *Journal of Molecular Structure*, 982, s.162-168.

Ensafi A. A., Karimi-Maleh H., (2010), Modified multiwall carbon nanotubes paste electrode as a sensor for simultaneous determination of 6-thioguanine and folic acid using ferrocenedicarboxylic acid as a mediator, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 640, s.75-83.

Erkal A., Aşık I., Yavuz S., Kariper A. and Üstündağ Z., (2016), Biosensor Application of Carbonaceous Nanocoil Material: Preparation, Characterization, and Determination of Dopamine and Uric Acid in the Presence of Ascorbic Acid, *Journal of The Electrochemical Society*, 163, s.269-277.

Erkal A., Erdoğan M.S., Aşık İ., Ekşi H., Jeon S., Solak A.O., Z. Üstündağ Z., (2014), Electrografting and Surface Properties of Some Substituted Nitrophenols on Glassy Carbon Electrode and Simultaneous Pb²⁺ - Cd²⁺ Analysis via Assist of Graphene Oxide Terminated Surface, *J. Electrochem. Soc.* 161, s.696-704.

Erkal A., Üstündağ I., Yavuz S. and Üstündağ Z., (2015), An Electrochemical Application of MnO₂ Decorated Graphene Supported Glassy Carbon Ultrasensitive Electrode: Pb²⁺ and Cd²⁺ Analysis of Seawater Samples, *Journal of The Electrochemical Society*, 162, s.213-219.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Erkal A., Üstündağ İ., Yavuz S., Üstündağ Z., (2015), An Electrochemical Application of MnO₂ Decorated Graphene Supported Glassy Carbon Ultrasensitive Electrode: Pb²⁺ and Cd²⁺ Analysis of Seawater Samples J. Electrochem. Soc. 162, s.213-219.

Fu, P., Hu, S., Xiang, J., Sun, L., Yang, T., Zhang, A., Zhang, J., (2009), Mechanism study of rice straw pyrolysis by fourier transform in-frared technique”, Chin.J.Chem.Eng., 17, 522-529.

Geim A. K. and Novoselov K. S., (2007), The rise of graphene, Nature Materials, 6, s.183 – 191.

Gemayel M. E., Narita A., Dössel L. F., Sundaram R. S., Kiersnowski A., Pisula W., Hansen M. R., Ferrari A. C., Orgiu E., Feng X., Müllen K., Samori P., (2014), Graphene nanoribbon blends with P3HT for organic electronics, Nanoscale, 6, s.6301-6314.

Gujeska E., Kunciewicz A., (2005), Determination of folate in some cereals and commercial cereal-grain products consumed in Poland using trienzyme extraction and high-performance liquid chromatography methods. European Food Research and Technology, 221, s.208–213.

Gürdöl F. ve Ademoğlu E., (2006), Biyokimya, Nobel Tıp Kitapevleri, İstanbul.

Güzel R., Ekşi H., Üstündağ Z., Solak A.O., (2013) Synthesis, characterization, and application of silver nanoparticle-thiophenol nanocomposite film on the glassy carbon surface, Surface and Interface Analysis, 45, s.1821-1829.

Güzel R., Üstündağ Z., Ekşi H., Keskin S., Taner B., Durgun Z.G., I.-Turan A.A., Solak A.O., (2010), Effect of Au and Au@Ag core-shell nanoparticles on the SERS of bridging organic molecules, Journal of Colloid and Interface Science, 351, s.35-42.

Han H. S., Lee H. K., You J.-M., Jeong H., Jeon S., (2014), Electrochemical biosensor for simultaneous determination of dopamine and serotonin based on electrochemically reduced GO-porphyrin, Sensors and Actuators B: Chemical, 190, s.886-895.

<http://multiyasam.com/dopamin-nedir-dopamin-dogal-yollar-nasil-artirilir/>

Hummers Jr., William S., Offeman R. E., (1958), Preparation of Graphitic Oxide. Journal of the American Chemical Society, 80, s.1339.

Huo J., Shangguan E., Li Q., (2013), A pre-anodized inlaying ultrathin carbon paste electrode for simultaneous determination of uric acid and folic acid, Electrochimica Acta, 89, s.600-606.

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

İ.-Turan A.A., Kılıç E., Üstündağ Z., Ekşi H., Solak A.O., Zorer B., (2012), Syntheses and modifications of bisdiazonium salts of 3,8-benzo[c]cinnoline and 3,8-benzo[c]cinnoline 5-oxide onto glassy carbon electrode, and the characterization of the modified surfaces, J Solid State Electrochem, 16, s.235–245.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

İ.-Turan A.A., Üstündağ Z., Ekşi H., Güzel R., Solak A.O, (2011), Spectroscopic and Electrochemical Characterization of Benzoylglycine Modified Glassy Carbon Electrode: Electrocatalytic Effect towards Dioxygen Reduction in Aqueous Media, *Spectroscopy Letters*, 44, s.158–167.

İsbir A.A., Solak A.O., Üstündağ Z., Bilge S., Kılıç Z., (2006), Preparation and characterization of diethylene glycol bis(2-aminophenyl)ether modified glassy carbon electrode, *Analytica Chimica Acta*, 573–574, s.26–33.

İsbir A.A., Solak A.O., Üstündağ Z., Bilge S., Nadsagdorj A., Kılıç E., Kılıç Z., (2005), The Electrochemical Behavior of Some Podands at a Benzo[c]cinnoline Modified Glassy Carbon Electrode, *Analytica Chimica Acta*, 547, s.59-63.

Ji G., Shi Z., Zhang W., Zhao G., (2014), Tribological properties of titania nanofilms coated on glass surface by the sol–gel method, *Ceramics International*, 40, s.4655–4662.

Kaur B., Srivastava R., (2015), Simultaneous determination of epinephrine, paracetamol, and folic acid using transition metal ion-exchanged polyaniline–zeolite organic–inorganic hybrid materials, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 211, s.476-488.

Koralay T., Kadioğlu Y.K., (2008) Reasons of different colors in the ignimbrite lithology: Micro-XRF and confocal Raman spectrometry method, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 69, s.947–955.

Kosynkin D.V., Higginbotham A.L., Sinitskii A., Lomeda, J.R., Dimiev A., Price B. K., Tour J. M., (2009), Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons, *Nature*, 458, s.872–876.

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

Kun Z., Ling Z., Yi H., Ying C., Dongmei T., Shuliang Z., Yuyang Z., (2012), Electrochemical behavior of folic acid in neutral solution on the modified glassy carbon electrode: Platinum nanoparticles doped multi-walled carbon nanotubes with Nafion as adhesive, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 677-680, s.105-112.

Laffont L., Hezard T., Gros P., Heimbürger L.-E., Sonke J. E., Behra P., Evrard D., (2015), Mercury(II) trace detection by a gold nanoparticle-modified glassy carbon electrode using square-wave anodic stripping voltammetry including a chloride desorption step, *Talanta*, 141, s.26-32.

Lavanya N., Fazio E., Neri F., Bonavita A., Leonardi S.G., Neri G., Sekar C., (2015), Simultaneous electrochemical determination of epinephrine and uric acid in the presence of ascorbic acid using SnO₂/graphene nanocomposite modified glassy carbon electrode, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 221, s.1412-1422.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

M.-Ardakani M., N.-Sadrabadi A., S-Mohseni M.A., Benvidi A., Naeimi H, Karshenas A., (2013), An electrochemical sensor based on carbon nanotubes and a new Schiff base for selective determination of dopamine in the presence of uric acid, folic acid, and acetaminophen, *Ionics*, 19, s.1663-1671.

M.-Ardakani M., S-Mohseni M.A., Beitollahi H., Benvidi A., Naeimi H., (2011), Simultaneous determination of dopamine, uric acid, and folic acid by a modified TiO₂ nanoparticles carbon paste electrode, *Turkish Journal of Chemistry*, 35, s.573-585.

M.-Mazloum M.-A., H.-Amid A.S., Z.-Safaei M., T.-Abar H.K., Bibifatemeh M., (2013), Electrochemical behavior of dopamine at a [1,1'-binaphthalene]-4, 4'-diol-modified carbon nanotube paste electrode and the simultaneous determination of dopamine, folic acid and uric acid, *Analytical Methods*, 5, s.6982-6989.

Murray R.K., Granner D.K., Mayes P.A., Rodwell V.W., (1996), Harper'ın Biyokimyası (çev: Dikmen N., Özgünen T.), Barış Kitapevi, İstanbul.

Onat T., Emerk K., Sözmen E.Y., (2006), İnsan Biyokimyası, Palme Yayıncılık, Ankara.

Öztekin Y., Yazıcıgil Z., Solak A.O., Ustundag Z., Okumus A., Kilic Z., Ramanaviciene A., Ramanavicius A., (2012), Phenanthroline Derivatives Electrochemically Grafted to Glassy Carbon for Cu(II) ion Detection, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 166-167, s.117-127.

Pamuk F., (2000), Biyokimya, Gazi Kitapevi, Ankara.

Peng S., Li L., Y.-Lee J. K., Tian L., Srinivasan M., Adams S., Ramakrishna S., (2016), Electrospun carbon nanofibers and their hybrid composites as advanced materials for energy conversion and storage, *Nano Energy*, 22, s.361-395.

Prasad B. B., Tiwari M. P., Madhuri R., Sharma P. S., (2010), Development of a highly sensitive and selective hyphenated technique (molecularly imprinted micro-solid phase extraction fiber-molecularly imprinted polymer fiber sensor) for ultratrace analysis of folic acid, *Analytica Chimica Acta*, 662, s.14-22.

Punrat E., Chuanuwatanakul S., Kaneta T., Motomizu S., Chailapakul O., (2013), Method development for the determination of arsenic by sequential injection/anodic stripping voltammetry using long-lasting gold-modified screen-printed carbon electrode, *Talanta*, 116, s.1018-1025.

Riquelme M.A., Lucero M.A., Villagrán M., Arévalo M.C., Hernández-Creus A., Velez J.H., Aguirre M.J., Arceand R., Ramírez G., (2012), Glassy Carbon Modified Electrode: Polymer and Supramolecular Assembly of Co(II)-[Tetra(O-Aminophenyl)Porphyrin] New Material for Electrocatalytic Assays, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7, s.9738-9747.

Shahrokhian S., Khafaji M., (2010), Application of pyrolytic graphite modified with nano-diamond/graphite film for simultaneous voltammetric determination of epinephrine and uric acid in the presence of ascorbic acid, *55*, s.9090-9096.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Solak A. S., Çekirdek P., (2005), Square Wave Voltammetric Determination of Nitrate at a Freshly Copper Plated Glassy Carbon Electrode, *Analytical Letters*, 38, s.303-312.

T.-Çelebi S., Solak A.O., Üstündağ Z., Demirci S., (2012), Determination of pKa of benzoic acid and p-aminobenzoic acid modified platinum surfaces by electrochemical and contact angle measurements, *Chemical Papers*, 66, s.1146–1156.

Taner B., Özcan E., Üstündağ Z., Keskin S., Solak A.O., Ekşi H., (2010), Fabrication of calix[4]pyrrole nanofilms at the glassy carbon surface and their characterization by spectroscopic, optic and electrochemical methods, *Thin Solid Films*, 519, s.289–295.

Turdeana G. L., Szabo G., (2015), Nitrite detection in meat products samples by square-wave voltammetry at a new single walled carbon nanotubes – myoglobin modified electrode, *Food Chemistry*, 179, 325-330.

Tüzün C., (2005), *Biyokimya*, Palme Yayıncılık, Ankara.

Uluok S., Erdoğan M.S., Erkal A., Aşık İ., Kuzu G., Ekşi H., Üstündağ Z., (2015), Nanocharacterization of the Graphene Oxide Terminated Platform on Polycrystalline Gold Surface, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 12, s.1-8.

Üstündağ Z., İ-Turan A.A., Solak A.O., Kılıç E., Avseven A., (2009), Analysis of 2-benzo[c]cinnoline nanofilm at the gold surface, *Instrumentation Science and Technology*, 37, s.284-302.

Vinoth V., Wu J. J., Asiri A. M., Anandan S., (2015), Simultaneous detection of dopamine and ascorbic acid using silicate network interlinked gold nanoparticles and multi-walled carbon nanotubes, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 210, s.731-741.

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

Wang Y., Xiao Y., (2012), Glassy carbon electrode modified with poly(dibromofluorescein) for the selective determination of dopamine and uric acid in the presence of ascorbic acid, *Microchimica Acta*, 178, s.123-130.

Wang Z., Han Q., Xia J., Xia L., Bi S., Shi G., Zhang F., Xia Y., Li Y., Xia L., (2014), A novel phosphomolybdic acid–polypyrrole/graphene composite modified electrode for sensitive determination of folic acid, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 726, s.107-111.

Woo K.S., Chook P., Lolin Y.I., Sanderson J.E., Metreweli C., Celermajer D.S., (1999), Folic Acid Improves Arterial Endothelial Function in Adults With Hyperhomocystinemia, *Journal of the American College of Cardiology*, 34, s.2002-2006.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Xiao F., Ruan C., Liu L., Yan R., Zhao F., Zeng B., (2008), Single-walled carbon nanotube-ionic liquid paste electrode for the sensitive voltammetric determination of folic acid, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 134, s.895-901.

Yap W.T., Durst R. A., Blubaugh E.A, Blubaugh D.D., (1983), Chronoamperometry of polymer-modified electrodes: Charge transport by diffusion and migration, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 144, s.69-75.

Yavuz S, Erkal A., Kariper İ. A., Solak A. O., Jeon S., Mülazımoğlu İ. E., Üstündağ Z., (2016), Carbonaceous Materials-12: a Novel Highly Sensitive Graphene Oxide-Based Carbon Electrode: Preparation, Characterization, and Heavy Metal Analysis in Food Samples, *Food Analytical Methods*, 9, s.322-331.

Yavuz S., Erkal A., Kariper I.A., Solak A.O., Jeon S., Mülazımoğlu I.E., Üstündağ Z., (2016), Carbonaceous Materials - 12: A novel highly sensitive graphene oxide based carbon electrode: Preparation, characterization and heavy metal analysis in food samples, *Food Analytical Methods*, 9, s.322-331.