



T.C.
OSMANİYE KORKUT ATA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Atilla OMAĞ

**PALADYUM ESASLI YÜZEY TASARIMI
VE ELEKTROKİMYASAL SENSÖR
UYGULAMALARI**

KİMYA ANABİLİM DALI

OSMANİYE – 2024

TC
OSMANİYE KORKUT ATA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

PALADYUM ESASLI YÜZEY TASARIMI VE
ELEKTROKİMYASAL SENSÖR
UYGULAMALARI

Atila OMAĞ

KİMYA
ANABİLİM DALI

OSMANİYE
ŞUBAT-2024

TEZ ONAYI

PALADYUM ESASLI YÜZEY TASARIMI VE ELEKTROKİMYASAL SENSÖR UYGULAMALARI

Atilla OMAĞ tarafından Doç. Dr. Hülya KELEŞ danışmanlığında Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü **Kimya** Anabilim Dalı'nda hazırlanan bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği/çokluğu ile **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç.Dr.Hülya KELEŞ
Kimya Anabilim Dalı, OKÜ

.....

Üye: Prof. Dr. Muzaffer ÖZCAN
Fen Bilgisi Eğitimi Anabilim Dalı, ÇÜ

.....

Üye: Doç.Dr. Mustafa Kemal YILMAZ
Kimya Anabilim Dalı, MEÜ

.....

Yukarıdaki jüri kararı Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve /..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Eyyup TEL
Enstitü Müdürü, **Lisansüstü Eğitim Enstitüsü**

.....

Bu Çalışma OKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.

Proje No: OKÜBAP-2022-PT2-044

Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, bu çalışma sonucunda elde edilmeyen her türlü bilgi ve ifade için ilgili kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını ve bu tezin Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlandığını bildiririm.

Atila OMAĞ



ÖZET

PALADYUM ESASLI YÜZEY TASARIMI VE ELEKTROKİMYASAL SENSÖR UYGULAMALARI

Atilla OMAĞ

Yüksek Lisans, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Hülya KELEŞ

Şubat 2024, 61 sayfa

Bu tez çalışmasında, paladyum nanopartikülleri camısı karbon (GC) üzerine dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile sentezlenerek dopaminin elektrokimyasal tayini için modifiye elektrot tasarlanmıştır. Yüzey modifikasyonu 2,5 mM PdCl₂ içeren 0,1 M HClO₄ çözeltide gerçekleştirilmiş ve elde edilen GC/Pd NP yüzeyinin karakterizasyonu taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) yöntemleriyle yapılmıştır. Pd nanopartiküllerinin boyutunun 0,1 µm (100 nm) olduğu belirlenmiştir. GC/Pd NP modifiye yüzeyinin dopaminin (DA) elektrokimyasal tayininde kullanılabilecek optimum koşullar belirlenmiş ve yüzeyin analitik performansı ortaya konmuştur. Modifiye yüzeyin yalın GC elektrota göre, DA'nın seçimli olarak tayini için daha elektrokatalitik özelliğe sahip olduğu belirlenmiştir. GC/Pd NP yüzeyinin DA tayini için LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 1,209 x10⁻⁶ M ve 4,029x10⁻⁶ M olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Dopamin, Elektrokimyasal Sensör, Paladyum Nanopartikül, Camısı Karbon Elektrot

ABSTRACT

PALLADIUM BASED SURFACE DESIGN AND ELECTROCHEMICAL SENSOR APPLICATIONS

Atila OMAĞ

M. Sc., Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Hülya KELEŞ

February 2024, 61 pages

In this thesis study, a modified electrode for the electrochemical determination of dopamine was designed by synthesizing palladium nanoparticles on glassy carbon (GC) using the cyclic voltammetry (CV) technique. The surface modification was carried out in 0.1 M HClO₄ solution containing 2.5 mM PdCl₂, and the characterization of the GC/Pd NP surface was carried out by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) methods. The size of Pd nanoparticles was found to be 0.1 µm (100 nm). The optimum conditions that can be used for the electrochemical determination of dopamine (DA) of the GC/Pd NP modified surface have been determined and the analytical performance of the surface has been demonstrated. The modified surface was found to have more electrocatalytic properties for the selective determination of DA compared to the GC electrode. The LOD and LOQ values for the determination of the DA on the GC/Pd NP surface were found to be 1.209 x10⁻⁶ M and 4.029 x10⁻⁶ M, respectively.

Key Words: Dopamine, Electrochemical Sensor, Palladium Nanoparticle, Glassy Carbon Electrode



Çok Kıymetli Aileme

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez çalışmam sırasında bilgi, tecrübe ve ilgisiyle beni destekleyen, değerli katkılarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Doç. Dr. Hülya KELEŞ'e, teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek lisans çalışmalarım sırasında bana yardımını ve ilgisini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Mustafa KELEŞ'e, bana gösterdiği hoşgörü ve desteklerinden dolayı şube müdürüm Murat KILIÇ'a, beni bu yola teşvik ettiklerinden dolayı sevgili meslektaşlarım Ercan ÇİFÇİ ve Ahmet GÜNEŞ'e,

Beni yetiştiren, her konuda destekleyen ve hiçbir şeylerini esirgemeyen çok değerli anneme, babama ve biricik ablam Dilek DEMİRCİ'ye,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAYI.....	iii
TEZ BİLDİRİMİ.....	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Yüzey Modifikasyonu	2
1.1.1. Yüzey Modifikasyonunda Kullanılan Malzemeler:	3
1.2. Biyosensörler ve Bileşenleri	3
1.2.1. Sensörlerde İstenen Özellikler	5
1.2.2. Biyosensörlerin Uygulama Alanları.....	6
1.2.3. Biyosensör Teknolojisinin Avantaj ve Dezavantajları	8
1.3. Nanoteknoloji.....	9
1.3.1. Nanomalzeme Nedir?	9
1.3.2. Metal Nanoparçacıklar ve Kullanım Alanları.....	11
1.4. Paladyum Nanoparçacıklarının Kullanım Alanları	14
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	15
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	31
3.1. Malzeme	31
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	31
3.1.2. Kullanılan Elektrotlar	32
3.1.3. Kullanılan Cihazlar	32
3.2. Yöntem	32
3.2.1. Çözeltilerin Hazırlanması	32
3.2.2. Çalışma Elektrodunun Modifikasyonu ve Ölçümler.....	33
3.2.3. Kullanılan Elektrokimyasal Teknikler	34
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	35
4.1. Camsı Karbon Elektrotun Elektrokimyasal Yöntemle Pd İle Modifikasyonu (GC/Pd).....	35

4.2.	GC/Pd Yüzeyinin Morfolojik Karakterizasyonuna Ait Bulgular	36
4.2.1.	SEM Görüntüleri	36
4.2.2.	EDX Analizleri	38
4.3.	Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) Bulguları	39
4.4.	Pd Nanopartiküllerin Sentezi İçin En Uygun Döngü Sayısının Belirlenmesi	41
4.5.	Uygun pH nın Belirlenmesi	43
4.6.	Modifiye Yüzey ile Yalın GC Yüzeyin Dopamin Sinyalinin Karşılaştırılması	45
4.7.	Doğrusal Tayin Aralığının Belirlenmesi	46
4.8.	Girişim Etkisi	48
4.9.	Tekrar Üretilirlik (Reproducibility)	49
4.10.	Tekrar Edilebilirlik	49
4.11.	Kararlılık Testleri (Stability)	49
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	50
	KAYNAKLAR	52

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 4.1 Farklı döngü sayılarındaki GC/Pd NP yüzeylerinin pH 7’de 1 mM DA’nın SWV tekniği ile pozitif yönde taranarak ölçülen pik akımları.....	43
Tablo 4.2 8 döngü ile sentezlenmiş GC/Pd NP yüzeyinin farklı pH’lardaki 1 mM DA’ya ait yükseltgenme pik akımları (SWV tekniği)	44
Tablo 4.3 Kalibrasyon eğrisinin çizilmesi için farklı DA derişimlerde ölçülen pik akımları	47



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Bir Biyosensörün Yapısı ve Bileşenleri	4
Şekil 1.2 (a) Nanomalzemelerin boyutlarına göre sınıflandırılması (b) Nanometre skalasında büyüklük kıyaslaması	10
Şekil 1.3 Nanoparçacıkların Kullanım Alanları	11
Şekil 1.4 Artan QD boyutuyla emisyon dalga boyundaki artışı gösteren QD'lerin boyutu ayarlanabilir optik özelliklerinin şematik gösterimi	12
Şekil 1.5 İçerisine kuantum noktalar enjekte edilmiş bir hücre	13
Şekil 1.6 (a) Modifiye edilmiş Au NP'nin kanserli hücreye uygulanması. Au NP'nin hücre içi uygulama öncesi (b) ve sonrasına ait (c) Raman görüntüleri . .	14
Şekil 2.1 Pt/PMT(BE)/Pd(CV) yüzeyinin hazırlanma aşamalarını gösteren şema	16
Şekil 2.2 (a) Platin nanopartikül/indirgenmiş grafen oksit (PtNP/rGO) nanokompozit elektrotun (PtNP/rGO-GCE) elektrokimyasal hazırlanışını ve (b) 7 kimyasal türün eşzamanlı tespitinde kullanımının şematik olarak gösterimi.....	18
Şekil 2.3 ITO yüzeyinde PdNP'lerin üretilmesi sırasında izlenen adımlar.	20
Şekil 2.4 AuNCs/AGR/MWCNT nanokompozit sensörünün sentez aşamaları	22
Şekil 2.5 DA, AC ve MT'nin eşzamanlı tespitinde kullanılan PdNP@Al ₂ O ₃ /CPE sensörünün üretim aşamalarının şematik gösterimi.....	24
Şekil 2.6 AA, DA ve UA'nın rGO/Pd@PPy/GCE yüzeyindeki elektrokimyasal oksidasyon sürecinin şematik diyagramı.	26
Şekil 2.7 a) PPy NTs b) Pd NCs nanokompozitlerinin sentezinin şematik gösterimi.	27
Şekil 2.8 Pd@Ni-MOF nanokompozitinin sentez basamakları	28
Şekil 2.9 PdNPs/rGO/GCE yüzeyinin oluşturulmasındaki işlem basamakları	30
Şekil 3.1 Dopamin hidroklorür'ün molekül şekli	31
Şekil 4.1 0,1 M HClO ₄ + 2,5 mM PdCl ₂ içeren çözeltide GC elektrot yüzeyi üzerinde CV tekniği ile Pd'nin sentezlenmesi (v=50 mV/s , 16 döngü)	35
Şekil 4.2 (a) İşlem görmemiş ve (b)(c) Pd NP ile modifiye edilmiş GC elektrotun farklı büyütme oranlarında elde edilmiş SEM görüntüleri.....	37
Şekil 4.3 GC/Pd NP yüzeyine ait elementel analiz sonuçları.....	38
Şekil 4.4 GC/Pd NP yüzeyinin elementel haritalaması	39

Şekil 4.5 5 mM Fe(CN) ₆ ^{-3/-4} ile 0,1 M KCl içeren çözeltide yalın GC elektrot ile GC/Pd yüzeylerine ait impedans spektrumları	40
Şekil 4.6 a) Yalın GC b) GC/Pd NP modifiye yüzeylerine ait Nyquist eğrilerinin değerlendirilmesinde kullanılan eşdeğer devre modelleri	41
Şekil 4.7 Farklı döngü sayılarında sentezlenen GC/Pd NP yüzeyinin 1 mM DA içeren çözeltilerde elde edilen a) dönüşümlü (v=100 mV/s) b) kare dalga voltamogramları.	42
Şekil 4.8 GC/Pd NP yüzeyinin farklı pH'larda 1 mM DA içeren çözeltilerde elde edilen a) dönüşümlü (v=100 mV/s) b) kare dalga voltamogramları.....	44
Şekil 4.9 GC ve GC/Pd NP yüzeylerinin pH 7,3'te 1mM DA çözeltisine ait a) dönüşümlü (v=100 mV/s) b) kare dalga voltamogramları.....	45
Şekil 4.10 GC/Pd NP yüzeyinin pH 7,3 tamponunda 1x10 ⁻⁴ - 3x10 ⁻⁶ M DA içeren çözeltilerde elde edilen kare dalga voltamogramları	46
Şekil 4.11 GC/Pd NP yüzeyinin pH 7,3 tamponunda 1,0 x 10 ⁻⁴ – 3,0 x 10 ⁻⁶ M DA ..	47
Şekil 4.12 GC ve GC/Pd NP yüzeyi ile pH 7,3 tamponunda girişim yapan türler (100 µM AA ve 400 µM UA) varlığında 100 µM DA tayinine ait SWV ölçümleri	48

SİMGELER VE KISALTMALAR

GC	Camsı Karbon
CV	Dönüşümlü Voltametri
SWV	Kare Dalga Voltametrisi
EIS	Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
EDX	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
I	Akım
Z	İmpedans
R	Direnç
GC/Pd NP	Pd nanopartikül çöktürülmüş camsı karbon elektrot
HClO ₄	Perklorik Asit
K ₃ [Fe(CN) ₆]	Potasyum Ferri Siyanür
K ₄ [Fe(CN) ₆]	Potasyum Ferro Siyanür
DA	Dopamin
UA	Ürik Asit
AA	Askorbik Asit
mM	Milimolar
I _p	Pik akımı
A	Amper
mV	Milivolt
t	Zaman
E	Potansiyel
v	Tarama hızı
R _{ct}	Yük transfer direnci
W	Warburg direnci
CPE	Sabit faz elementi

1. GİRİŞ

Nörotransmitterler beyinde bulunan kimyasallardan biri olup; vücudun üretmiş olduğu hormonlardır. Dopamin (DA) memelilerin merkezi sinir sisteminde yaygın olarak bulunan ve iletimi sağlayan önemli bir katekolamin nörotransmitteridir. Hareket, dikkat, hafıza ve öğrenme gibi birçok biyokimyasal reaksiyona katılarak insan metabolizmasında da önemli bir rol oynar. Vücutta normal seviyenin dışında bulunması halinde Alzheimer, Şizofreni ve Parkinson gibi hastalıklara yol açmaktadır. Sağlıklı bir insanın kanında dopamin ile genellikle askorbik asit (AA) ve ürik asit (UA) bir arada bulunur [1]. C vitamini olarak bilinen AA antioksidan özelliğinden dolayı gıda işleme ve farmasötiklerde yaygın olarak kullanılmaktadır. AA'nın vücuttaki yaraların iyileştirilmesini, hücre yenilenmesini sağladığı; eksikliğinde katarakt, iskorbüt, gibi hastalıklara neden olduğu bilinmektedir. UA'nın ise pürin metabolizmasının birincil son ürünü olduğu; gut ve hiperürisemi gibi çeşitli hastalıklarla ilişkili olduğu bildirilmiştir. Bu fonksiyonel biyomoleküller, fizyolojik sıvılarda farklı konsantrasyon seviyelerinde bir arada bulunur ve normal DA, AA ve UA konsantrasyonları ise sırasıyla 0.01–1 μM , ~100 μM ve 200–430 μM olarak rapor edilmiştir [2].

Sağlık, biyolojik analiz, klinik teşhis ve patolojik araştırmalar dahil olmak üzere çeşitli alanlarda bu önemli biyomoleküller için hassas, seçici ve eş zamanlı tespit yöntemlerinin geliştirilmesi çok önemlidir. DA'nın farmasötik formlarda veya biyolojik sıvılarda analizi için sıvı kromatografisi (HPLC), florimetrik, spektrofotometrik, kapiler elektroforez ve kemilüminesans metodu dahil olmak üzere çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Ancak, bu tekniklerin zaman alıcı türevlendirme adımı gerektirmesi, pahalı olmaları ve ayrıca bazı durumlarda düşük duyarlılık ve seçicilikleri nedeniyle rutin bir analiz için dezavantajlı hale getirmektedir. Öte yandan, elektrokimyasal yöntemler basitlik, yüksek hassasiyet, iyi stabilite ve düşük maliyet gibi avantajlar sunması oldukça dikkat çekmiş ve bu konuda çalışmalar hız kazanmıştır [3].

DA, AA ve UA'nın elektroaktif olmaları elektrokimyasal yöntemlerle tayin edilebilmesine imkân sağlamaktadır; ancak bu biyomoleküllerin geleneksel elektrotlarda (Au, Pt veya camı karbon elektrot) ayrı ayrı belirlenemeyecek kadar birbirine yakın potansiyellerde redoks davranışı göstermesi karşılaşılan en önemli

sorunlardan biridir. Ayrıca oksidasyon ürünlerinin adsorpsiyonunun neden olduğu elektrot kirlenmesi de zayıf seçiciliğe, tekrarlanabilirliğin azalmasına ve eşzamanlı tayinlerde sorunlar yaşanmasına yol açar. Bu tür problemlerin üstesinden gelmenin en önemli yöntemi, türlerin elektrot kinetiklerini değiştirmeyi amaçlayan kimyasal olarak modifiye edilmiş bir elektrot üretmek için elektrotları modifiye etmektir [4].

1.1. Yüzey Modifikasyonu

Elektrot materyallerinin sayı ve türlerinin karbon, cıva, platin, paladyum ve diğer birkaç soy metalle sınırlı olması nedeniyle yaygın olarak kullanılan elektrotların yüzeylerinin çeşitli yöntemlerle modifiye edilmesi ve yeni elektrotların elde edilmesi son yıllarda çalışılan konular arasında önemli bir yere sahiptir. Yaygın olarak kullanılan elektrotların yüzeylerinin çeşitli yöntemlerle değiştirilmesi veya kimyasal maddelerin tutturulmasıyla modifiye elektrotlar elde edilir.

Kimyasal olarak modifiye edilmesi ile elektrot yüzeyleri daha kararlı, seçici ve duyarlı hale getirilmesi mümkün olmaktadır. İletken taban malzeme yüzeyi, modifikasyon işlemi ile özel amaca uygun olarak farklı özelliğe sahip bir yüzeye dönüştürülür. Bu sırada, hazırlanacak modifiye yüzeyin kullanım amacına göre yüzeye tutturulacak olan malzeme ve modifikasyon yöntemi seçilmelidir

Elektron transfer reaksiyonlarının hızlandırılması, seçimli biriktirme çalışmalarının yapılabilmesi ve seçici membranların hazırlanması modifiye elektrotlar sayesinde mümkün olmuştur. Farklı birçok yöntemle hazırlanabilen modifiye elektrotlar sayesinde farklı sensör tasarımları ve yeni analitik uygulamalar mümkün hale gelmiştir. Yüzey modifikasyonu ile elde edilen yeni yüzey tasarımlarının kullanım alanları arasında; elektrokromik rol oynayan aygıtlar, kontrollü ilaç salınım sistemleri, elektrosentezler ve korozyondan korunma sayılabilir.

Modifiye edilmiş yüzeylerin klasik elektrotlara göre avantajları şu şekilde sıralanabilir:

- ✓ Klasik elektrotların sayıları sınırlı olmasına karşın, modifiye edilerek kullanılacak elektrot sayısı sınırsızdır.
- ✓ Elektrot yüzeyinin elektron aktarım hızı modifikasyon işlemi ile uygun bir kaplama yapılarak değiştirilebilir.

- ✓ Belirli türlere karşı elektrodun duyarlılığını artırmak için, elektrokatalitik özelliği yüksek olan yüzeyler oluşturulabilir.
- ✓ Modifikasyon işlemi sayesinde malzeme yüzeyi aşınmaya karşı daha dirençli hale getirilmiş olur.
- ✓ Yüzeye uygulanan modifikasyon işlemi, elektron aktarım mekanizmasının açıklanmasını kolaylaştırabilir.
- ✓ Biyosensör yapımı, modifiye elektrot yüzeyine enzimlerin tutturulması veya polimer içine hapsedilmesi (immobilizasyon) ile kolaylaştırılabilir.
- ✓ Modifikasyon işlemi ile elektrot yüzey çeşitliliği artırılabilir [5].

1.1.1. Yüzey Modifikasyonunda Kullanılan Malzemeler:

Modifiye elektrotlarda aranan özellikler arasında; iletkenlik, dirençli olma, reaksiyona girmeme ve kararlılık bulunur. Taban malzeme olarak modifikasyonda metallerin yanında (Pt, Au), karbon türevleri (camsı karbon, pirolitik grafit), ve yarı iletkenler (SiO_2) kullanılabilir. Modifikasyon işlemlerinde kullanılan camsı karbon elektrot sağladığı potansiyel çalışma aralığı, yüzey özelliği ve çabuk yanıt veren bir malzeme olması nedeniyle sıkça tercih edilmektedir [5].

Modifikasyon işlemlerinde son on yıl içerisinde kullanılan malzemeler arasında çeşitli polimerler (Pani, PPy, PEDOT, Çitosan), magnetik nanopartiküller (Fe_2O_3), metal oksitler (CuO, NiO, ZrO_2), metal nanopartikülleri (Au NPs, Ag NPs, Pd NPs), biyolojik materyaller (enzimler, nükleik asitler, mikroorganizmalar, antijenler), nanokompozitler (Pd/MWCNTs, TiO_2/CNT), kuantum noktalar (karbon esaslı kuantum noktalar, CQDs, grafen kuantum noktalar, GQDs, CQD@ZrO_2 , GO@MoS_2), metalik olmayan nanomateryaller (karbon ve grafen nanotüpler) ve elektroaktif merkezli organik maddeler sayılabilir [6].

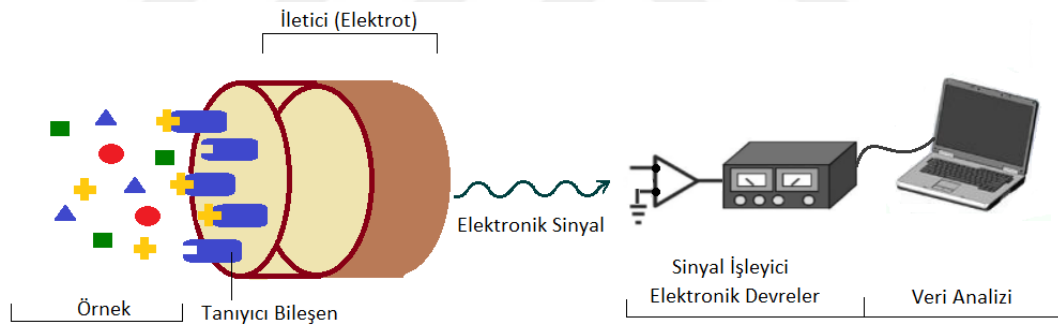
1.2. Biyosensörler ve Bileşenleri

Sensör genel olarak hedef moleküllerin derişimini elektrik sinyallerine dönüştürerek bilgi sağlayan mekanik duyu organı veya bir örnek içerisinde analitin doğrudan ölçülmesi için kullanılan küçük bir dedektör olarak da tanımlanabilir.

Sensör, incelenen örneği etkilemeden analit ile ilgili olarak sürekli ve tersinir yanıtlar alabilme yeteneğinde olmalıdır. Tipik olarak, bir biyosensör üç ana bileşenden oluşur:

- 1) Analit ile spesifik etkileşimden sorumlu bir biyolojik tanıma bileşenleri (algılayıcı),
- 2) Biyolojik etkileşimi ölçülebilir elektrik sinyaline çeviren dönüştürücü (transduser),
- 3) Sinyali okunabilir bir forma dönüştüren işleme sistemi (elektronik kısım).

Biyosensörler ise genel olarak, biyolojik molekülleri algılayan ya da algılayıcı kısmı biyomoleküler yapı içeren sensörlerdir. Buna göre biyosensör, biyolojik veya kimyasal bir bilgiyi ölçülebilir sonrasında da işlenebilir elektrik sinyaline dönüştürebilen, kimyasal veya fiziksel bir dönüştürücü ile birleştirilmiş biyolojik algılama materyali içeren bir cihazdır (Şekil 1.1). Tanıma bileşeni olarak enzim, doku, nükleik asit veya mikroorganizmalar gibi biyolojik bileşenlerinin kullanıldığı biyosensörler olduğu gibi; seçici olarak tutunan ve analiti tanıyan yapay alıcıların kullanıldığı sensörler de bulunmaktadır [4].



Şekil 1.1 Bir Biyosensörün Yapısı ve Bileşenleri

Tanıma bileşeni ile analit arasındaki etkileşimi ölçülebilir bir sinyale dönüştüren çevirici bileşeni; elektrokimyasal (voltametri, amperometrik, potansiyometrik, impedans ölçümü), optik (emilim, kimyasal ışıltama (kemilüminesans)), biyolojik ışıltama (biyolüminesans), floresans, piezoelektrik (kuartz kristal mikrobals; yüzeyinde bir madde emildiği veya biriktiğinde piezoelektrik kristalin rezonans frekansındaki değişimin ölçülmesi), kalorimetrik, manyetik ve diğerleri olabilir. Tanıyıcı bileşen dönüştürücüye tespit edilebilir sinyal gönderir ve dönüştürücüye doğrudan bağlı olabilir. Sensörlere örnek verilebilecek

uygulamalardan ve bilinenlerinden biri turnusol kağıdı ve bununla yapılan asit ve baz testidir. Bilindiği gibi, asit veya bazlığa göre oluşan bir reaksiyon sonucu meydana gelen renk değişimi pH hakkında kalitatif olarak bilgi vermektedir.

Elektrokimyasal sensörler, günümüzde geliştirilen sensör tipleri içerisinde en gelişmiş biyosensörlerdendir. Bu biyosensörlerdeki elektrokimyasal çeviricilerin rolü analit ile biyolojik tanı materyali arasındaki elektron aktarımının ölçülebilir bir akım haline dönüştürmektir. Elektrokimyasal sensörlerin geliştirilmesi üzerine yapılan son çalışmalar; yüzeyin küçültülmesi, elektron transferinin daha etkin hale getirilmesi, yüzeye uygulanan modifikasyon işlemlerinin daha iyi tutturulması ve yüzey alanının artırılması üzerine yoğunlaştığı görülmektedir [7].

1.2.1. Sensörlerde İstenen Özellikler

Bir sensör oluşturulması sırasında ve sonrasında bazı özelliklere dikkat edilmesi hatta aranması gerekmektedir. Meydana getirilecek sensör analit ile çok iyi etkileşmesinin yani algılamasının dışında kullanımı kolaylaştıracak ve üretiminin katma değere dönüşmesini sağlayacak bazı özelliklere sahip olması istenmektedir. Bu özellikler şu şekilde sıralanabilir;

- **Yüksek seçicilik:** Bir sensörün analiz edilecek madde (analit) için özgünlük göstermesi ve başka türlere ilgi göstermemesi istenir; çünkü bu durum girişimlere yol açabilmekte ve hatalı sonuçların ortaya çıkmasına neden olmaktadır.
- **Yüksek duyarlılık:** Sensörün analitteki miktar değişimine bire bir cevap vermesi olarak tanımlanan duyarlılık, nicel analiz açısından oldukça önemlidir. Ayrıca bu yanıtların düşük derişimlerde olması ise çalışma elektrotlarından istenen en önemli özelliklerden birisidir.
- **Tekrarlanabilirlik:** İdeal bir sensörde, aynı koşullar altında arka arkaya yapılan ölçümlerde hemen hemen aynı sonuçların gözlenmesi tekrarlanabilirlik açısından iyi olduğunu gösteren bir parametredir. Tekrarlanabilirliğin yüksek olması uygulama açısından iyi olduğuna işaret eder ve sensörün cevabının güvenilirliğinin bir ölçüsüdür.
- **Tekrar üretilebilirlik:** Aynı yöntemle hazırlanan sensör veya modifiye yüzeylerin verdiği cevaplar arasında farkların olmaması veya çok az olması yapılan analizin doğruluğu ve güvenilirliği açısından önemlidir.

- **Kararlılık:** Bir sensörün analitik performansını uzun süre koruması kararlılık olarak adlandırılır ve ideal bir sensörde aranan bir özelliktir. Kararlılığın korunmasında saklama koşullarının da önemi büyüktür. Kararlılığın yüksek olması kullanım süresini artıracak için üretim ve analiz maliyetlerinin azalmasını sağlar [8].
- **Cevap süresinin hızlı olması:** Sensörün hedef türün ortama eklendiği an ile algılanabildiğine dair akımın gözlenmesine kadar geçen süreye “cevap süresi” denir. İdeal bir sensörde bu sürenin çok düşük olması aranır.
- **Kullanım ömrü:** Bir sensörün hedef analite olan ilgisi veya duyarlılığının zaman içinde azalması kullanım ömrünü belirler. İdeal bir sensörden beklenen de sensörün duyarlılığını koruması ve bu sürenin uzun olmasıdır [8]. Bu durum biyosensörlerde de çeviricinin biyolojik aktivitesi ile ilgilidir.
- **Düşük gözlenebilme sınırı:** Bir sensörün analite karşı akım cevapları analit derişimine karşı grafiğe geçirildiğinde bir kalibrasyon eğrisi elde edilir. Bu eğrinin doğrusal olan kısmına “doğrusal derişim aralığı”; bu doğrusal aralığın başladığı en düşük değere de “gözlenebilme sınırı” denir. Doğrusal derişim aralığının geniş olmasının yanında, gözlenebilme sınırının düşük olması sensörlerde aranan önemli özelliklerdir.
- **Küçültülebilirlik:** Modifiye edilmiş elektrotlarının boyutlarının küçültülmesi ve tasarımı, sensör kullanımını kolaylaştırması açısından önemlidir.
- **Basit ve ucuzluk:** Sensörün tasarımındaki basitlik, düşük maliyet ve kullanımın kolay olması sensörlerde aranan diğer özelliklerdendir. Üretilen sensörün yukarıda bahsedilen özelliklerin yanında; karmaşıklık ve maliyetin azaltılması çalışmaları da önemli yer tutmaktadır [9, 10].

1.2.2. Biyosensörlerin Uygulama Alanları

Biyosensörlerin uygulama ya da kullanım alanlarını şu şekilde genel başlıklar altında sıralamak mümkündür;

- Gıda üretim ve analizi
- Çevre koruma ve kirlilik kontrolü
- Tarımsal analizler ve hayvancılık uygulamaları
- Tıbbi analizler ve hastalık taraması, ilaç iyileştirme
- Endüstriyel analizler ve izleme

- Askeri ve sivil savunma, suç tespiti.

Sensörler, başta gıda endüstrisinde glukoz başta olmak üzere monosakkaritler, disakkaritler, amino asitler, organik asitler (laktik asit), üre ve alkol gibi reaktif veya ürünlerin eşzamanlı olarak izlemesinin yanında sıcaklık ve pH ölçümlerinde de kullanılmaktadır. Sensörler gıda üretimi sırasında pestisit, toksinler ve yabancı hormonlar gibi zararlı olabilecek maddeleri tespit etmenin yanında, aroma ve tazelik gibi özelliklerin de incelenmesinde kullanılırlar. Proses kontrolündeki bu uygulamalar çok sayıda verinin izlenmesini ve kontrolünü sağladığından ürünlerdeki kalitenin ve verimliliğin artmasına yol açmaktadır.

Hava, su, toprak gibi çevre analizlerde sensörler geniş bir uygulama alanına sahiptir. Su örneklerinde yapılan biyokimyasal oksijen ihtiyacı, asitlik, tuzluluk, nitrat, fosfat, kalsiyum ve flor analizleri gibi çok sayıda analiz sensörlerle yapılabilmektedir. Ayrıca hem endüstriyel hem de içme sularında zirai mücadele ilaçlarının ve suni gübrelerin kullanımı ile toprağın çok sıkı bir şekilde kontrol edilmesi gerekmektedir. Sensörler topraktaki bazı maddelerin sürekli (eşzamanlı) veya herhangi bir anda izlenmesi için uygun analiz yöntemi olarak karşımıza çıkmaktadır [11].

Bahçecilik, hayvancılık ve madencilikte belli kirlenici maddelerin tespit edilmesinde de sensörlerin kullanımına rastlanmaktadır. Ekim zamanı, gübre uygulaması, mahsul yetiştirme konularında eş zamanlı bilgi sağlayarak çiftçilere rehberlik yapılmasında sensörler kullanılmaktadır. Hayvancılıkta sürekli takip ihtiyacı gerektiren biyolojik unsurlar arasında; hayvanların sağlık durumları ve canlılıkları, vücut ve yaşam ortamlarındaki hastalık yapıcı maddelerin miktarı, süt ve yumurta gibi ürünlerin kalite değerleri yer alır. Sütteki antibiyotik kalıntısı, su ve çevresel ortamdan pestisit ve metal birikimi, kan ve vücut sıvısından belirli işaretçi molekül miktarları en sık kullanılan uygulamalarıdır [12].

Biyosensör ve kimyasal sensörlerin temel uygulamaları tıbbi teşhis ile ilgili alanlarda oldukça geniş yer bulmaktadır. Özellikle yoğun bakım ünitesindeki hastaların kan ve idrar gibi vücut sıvılarındaki bileşenlerin ve metabolitlerin durumları hakkında önemli bilgilere ulaşılmasını sağlamaktadır. Bahsedilen analizler tıbbi teşhis laboratuvarlarında kan ve idrardan ayrıştırılarak tayini uzun zaman almaktadır. Sensörlerin kullanımı, söz konusu analizlerin doğrudan ve yerinde, dakika veya saniyeler içinde yapılabilmesi büyük avantaj sağlamaktadır. Vücuda implant

edilebilen biyosensörlerin geliştirilmesiyle biyolojik sıvılar vücut dışına alınmadan ve tüketilmeden analiz edilebilmektedir. Bunun yanında özellikle ameliyat esnasında analiz bilgilerinin kesintisiz sağlanması, ilaçların vücuttaki düzeylerinin ayarlanması ve kontrolünde kullanılmaktadır. Sensörlerin daha ileri düzeye götürülerek yakın gelecekte yapay pankreas üretimi çalışmalarına öncülük edeceği düşünülmektedir [13].

Endüstriyel üretim aşamalarında ulaşılması zor alanlarda, fiziksel ve kimyasal olayların izlenmesinde, gaz kaçağının endüstride çevresel değişimlerin tespit edilmesinde sensörler kullanılmaktadır. Ayrıca endüstriyel seri üretim sırasında gıda ürünlerinde toksik ve mikrobiyal kirleticilerin daha hızlı tayinlerine olanak sağlamaktadır [7].

Günümüzde uyuşturucu ile mücadelede sensörlerin kullanımı artmaktadır. Adli vakalarda şüpheli tozlardaki yasa dışı ilaç ve uyuşturucu maddelerin tespiti, geliştirilen eldiven tabanlı sensör sayesinde hızlı ve kolay hale gelmiştir. Bu eldiveni giyen analizci, şüpheli toza işaret parmağı ile dokunup başparmağındaki jel ile ovalayarak analizi gerçekleştirir. Burada analiz, elektronik devrenin kurulması ve jel sayesinde elektrokimyasal sinyallerin alınmasıyla yapılmış olur [14]. Askeri alanda kullanılan biyolojik silahlardaki virüs, bakteri ve toksik maddeler biyosensörler aracılığıyla algılanmaktadır. Örneğin, kimyasal savaş maddelerinde bulunan organofosfor bileşiklerinin tespiti kolinesteraz enzim sensörleri ile kolayca yapılabilmektedir [13].

1.2.3. Biyosensör Teknolojisinin Avantaj ve Dezavantajları

Biyosensörler yapımı ve kullanımı kolay, hassas ve genellikle ön işlem gerektirmemesinin yanında; sürekli ölçüm olanağı sağlaması, duyarlılık, minyatürleşmeye uygunluk, ucuzluk, hedef türler için seçicilik, düşük analit derişimlerini tayin etme, düşük numune hacmi, hızlı cevap süresi ve türüne göre kullanılıp atılabilir olması gibi avantajlara sahiptir. Biyosensörler diğer cihazlarda ölçülemeyen birçok molekülleri tespit edebilmekte, biyoalgılayıcı bileşenlerden dolayı yüksek seçicilikte aynı anda birden fazla analiti ölçme, renkli ve bulanık çözeltilerde doğrudan ölçüm gibi avantajları da sayılabilir [13].

Üstün özelliklerinin yanında, biyosensörlerde kullanılan biyomateriyaller bazı dezavantajlara da sahiptir. Bunlar arasında; biyolojik materyalin (enzim, hücre, antikor, doku vb.) saflaştırılmasının maliyetli ve zaman alıcı olması, kararlılığın ortam

şartlarından (pH, sıcaklık, iyonlar gibi) etkilenmesi; mesela enzimler belirli pH (2-8) ve sıcaklıklar dışında (44 °C'nin üstünde) inaktiftirler. Biyomateryallerin denatürasyonundan dolayı ısı ile sterilizasyonun mümkün olmaması, immobilizasyon sırasında enzimlerin üç boyutlu konformasyonlarının bozulması, biyosensörlerin susuz ortamda düşük performans göstermeleri, biyosensör yüzeyine difüzlenebilen diğer moleküllerin biyomateryali zehirleyebilmeleri ve biyosensörün saklanması sırasında sorunlar yaşanması gibi dezavantajlar sayılabilir [15].

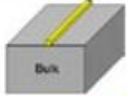
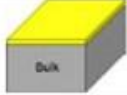
Son yıllarda biyoteknoloji alanında yapılan çalışmalarda ise nanobiyosensör ürünlerin ön plana çıktığı görülmektedir. Böylece sayılan özelliklere ölçüm sürecinde stabilitenin korunması yani biyolojik ortamın etkilerine karşı yüksek seçicilik, fizyolojik ortam ile uyumluluk, biyolojik işlevlerde minimum bozulma gibi özelliklerin iyileştirilmesi için nanobiyosensörler geliştirilmektedir [7].

1.3. Nanoteknoloji

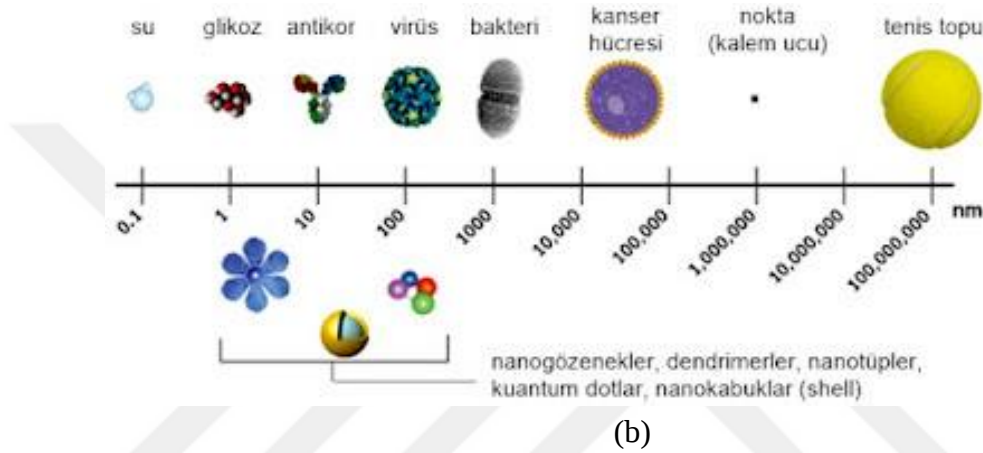
Nanoteknoloji, herhangi bir boyutu 1-100 nm arasında olan yapıların sentezlenip geliştirildiği, sonrasında bu nanoyapılara yönelik teknoloji ve uygulama alanlarının üzerine çalışmaların yoğunlaştırıldığı bir bilim dalıdır. Bu alanda temel amaç, oluşturulan nanoyapıların sahip oldukları üstün fiziksel ve kimyasal özelliklerinin kullanılmasıdır. İstenilen ölçü ve şekillerde sentezlenen ve geliştirilen nanoyapılar, boyutlarına bağlı olarak sıra dışı optik, elektronik ve manyetik özelliklerinden dolayı bilgisayar, fizik, kimya, tıp, tekstil, çevre ve elektronik gibi birçok alanda yoğun ilgi görmektedirler [16].

1.3.1. Nanomalzeme Nedir?

Nanomalzemeler en az bir boyutu nanometre düzeyinde ölçülebilen maddelerdir (Şekil 1.2).

Nanomalzeme Boyutu	Nanomalzeme Tipi	Örnek
Üç boyutu da < 100 nm 1D	nanopartiküller, kuantum <u>dotlar</u> , <u>nanokabuklar</u> , <u>nanohalkalar</u> , <u>mikro-</u> <u>kapsüller</u>	
İki boyutu < 100 nm 2D	nanotüpler, fiberler, <u>nanoteller</u>	
Bir boyutu < 100 nm 3D	ince filmler, tabakalar ve kaplamalar	

(a)



(b)

Şekil 1.2 (a) Nanomalzemelerin boyutlarına göre sınıflandırılması (b) Nanometre skalasında büyüklük kıyaslaması

Bu maddeler iki tipe ayrılır:

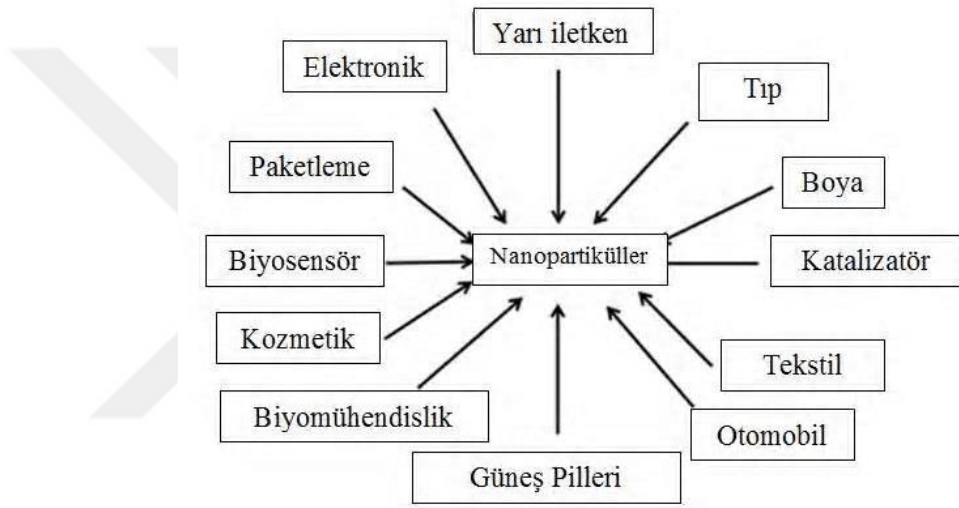
- Doğada kendiliğinden bulunan proteinler, viral yapılar, volkanik nanopartiküller veya araçlardan çıkan yakıt kalıntıları gibi parçacıklar “istemsiz yapılan nanomalzemeler” olarak tanımlanır.
- Fabrikasyon üretim süreçlerine tabi tutularak özel amaçlarla hazırlanan parçacıklar ise “istemli yapılan nanomalzemeler” dir.

Nanoteknolojiye gereksinim özellikle malzeme ve mühendislik ile ilişkili bilimlere yönelik araştırma ve geliştirme çalışmalarında ön plana çıkmaktadır. Nano boyutlarında maddenin enerji özellikleri değişime uğraması kuantum etkisiyle açıklanmaktadır. Nano ölçekte bir malzemenin elektrik iletkenliği, renk, kuvvet ve ağırlığı değişir; böylece aynı malzemenin bulk haldeki özellikleri ile nano-boyutlu formunun özellikleri oldukça farklılık gösterebilmektedir. Örneğin, bulk formundaki gümüş zehirli değilken, gümüş nanopartikülleri teması halinde virüsleri öldürebilme

özelliğine sahiptir. Aynı metalin nano ölçekte yarıiletken veya yalıtkan (izolatör) olma özellikleri de değişebilmektedir [17].

1.3.2. Metal Nanoparçacıklar ve Kullanım Alanları

Nanoparçacıklar, yüzey alanının büyük olması sebebiyle yüksek yüzey enerjisine sahip olduğu bilinen ve bunun yanında atom benzeri davranışlar gösteren parçacıklardır. Son yıllarda metal nanoparçacıkların sahip olduğu optik, kimyasal ve elektronik özelliklerin katalizör, sensör, nano-elektronik, kozmetik ve tıp gibi çok endüstride geniş uygulama alanları bulmaktadır (Şekil 1.3.).



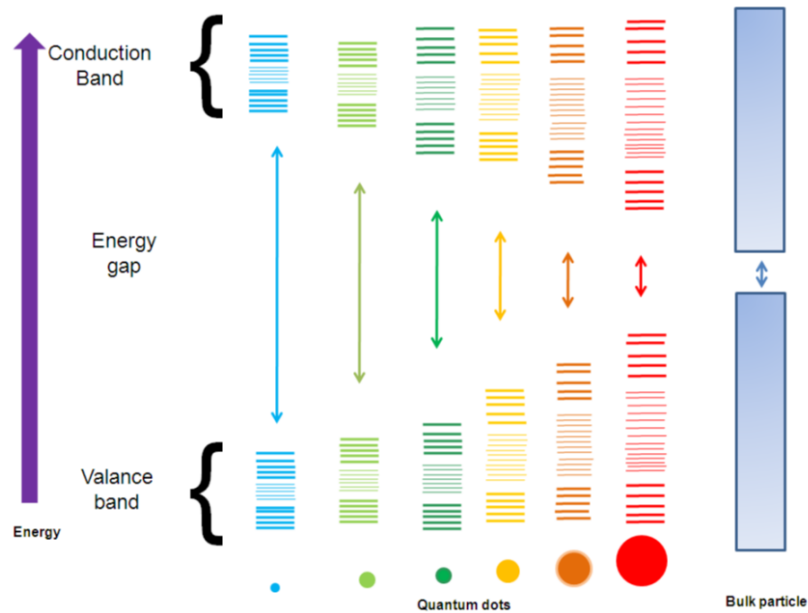
Şekil 1.3 Nanoparçacıkların Kullanım Alanları

Bu uygulamalarda kullanılan metal ve metal oksit nanopartiküllerinin antimikrobiyal, manyetik, elektronik ve katalitik aktivite göstermelerinin yanında nanomalzemenin boyutu, şekli, içeriği, morfolojisi ve kristal yapısı da kullanım alanlarını belirleyici olmaktadır [18].

Bu yapıların kullanımının arttığı en önemli alanlardan biri de biyosensör teknolojisidir. Nanomateryaller, biyosensör uygulamalarında genellikle nanotüp, nanofiber, nano çubuk, ince film ve nanopartikül olarak kullanılmaktadır [19]. Biyosensörlerde kullanılan bu nanoyapılar dışında; yüksek spesifik yüzey alanı sağlaması, kararlı olması ve biyouyumluluk gibi artı özelliklerinden dolayı altın, demir, platin, bakır, titanyum oksit, zirkonyum oksit, iridyum oksit, demir oksit gibi metal oksitlerin kullanımının da yaygınlaştığı görülmektedir. Metal nanopartiküllerin,

özellikle de soy metallerle modifiye edilmiş elektrotların, genellikle çıplak elektrotlarda yavaş gerçekleşen redoks reaksiyonlarına sahip bileşiklere karşı yüksek elektrokatalitik aktivite sergiledikleri bilinmektedir. Biyosensörlerde önemli bir basamak olan elektron transferinin hızlı ve kolay olması için, karmaşık ve büyük yapıya sahip biyomoleküller yerine (bazen birlikte) nanopartiküllerin kullanımının elektron transferini kolaylaştırdığı görülmektedir [20]. Nanopartiküller, sahip oldukları geniş yüzey alanı ve düşük serbest yüzey enerjisi ile tersinir elektron transferini kolaylaştırarak hızlı ölçümler alınmasını sağlar ve bu sayede duyarlılığı da artırmış olurlar.

Metallerin nano boyuta küçültülmeleri ile farklı özellikler göstermeleri nedeniyle tercih edilirler. Yüksek yüzey alanlarının yanında seçici, aktif ve kararlı olmaları sebebiyle geçiş metal nanopartiküllerinin katalizör olarak kullanımının uygunluğu; özellikle katalitik ömrü ve katalitik aktivitesini arttığı için daha kullanışlı olduğu bildirilmektedir [21]. Metal nanoparçacıkları katalizör olarak kullanıldığı gibi, ışık emisyonu yapan kuantum noktalar (Quantum dots, QDs) olarak da kullanılmaktadır (Şekil 1.4) [22]. Sentezlenen kuantum parçacıklarının boyutları küçüldükçe emisyonun maviye doğru kaydığı bilimsel çalışmalarla ortaya konmuştur.



Şekil 1.4 Artan QD boyutuyla emisyon dalgı boyundaki artışı gösteren QD'lerin boyutu ayarlanabilir optik özelliklerinin şematik gösterimi [22].

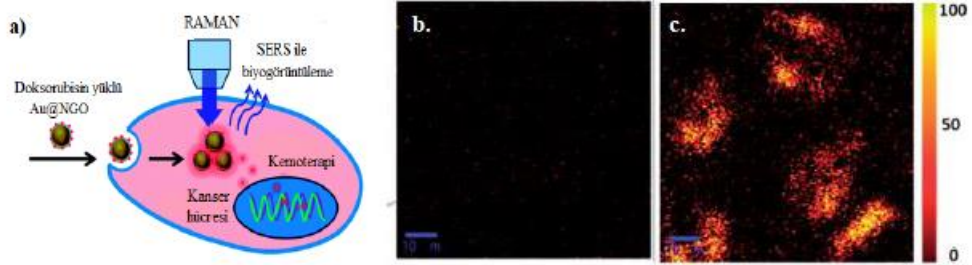
Kuantum noktaların günümüzde pek çok nanoteknolojik cihazın yapısında yer aldığı görülmektedir. Örneğin televizyon ekranlarında kullanılan QLED teknolojisinin temelinde kuantum noktalardan yararlanılmaktadır. Bunun yanında biyokimya ve tıp alanında da kuantum noktalarından faydalanılmaktadır. Biyomoleküllere yerleştirilen kuantum noktalar sayesinde, hücre ve organların haritasını çıkarmak mümkün olabilmekte veya kanserli bir hücrenin takibinde kuantum noktaların yaptığı emisyon kullanılabilir [23].



Şekil 1.5 İçerisine kuantum noktalar enjekte edilmiş bir hücre [23]

Nanoparçacıklar (NP) yarı iletken teknolojisinden yüzey kaplamalara, nano boyutta boyamalara, tekstil ürünlerinden fotovoltaiik pillere, mikro cerrahiden çevre kirliliği ile mücadeleye kadar birçok alanda kullanım alanı bulmaktadır. Mesela; CuO NP'leri biyosensör üretimi, inorganik kirleticilerin arıtımı, güneş enerjisi dönüşüm sistemleri gibi farklı alanlarda kullanılırken; ZnO NP'ler güneş pilleri, fotoğrafçılık, ilaç ve kozmetik sanayi, kaplama gibi endüstriyel alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. TiO₂ NP fotokatalitik ve biyomedikal uygulamalarda önemli bir yere sahiptir [24]. Yine gümüş nanopartiküllerin (Ag NP) de antimikrobiyal özelliklerinin olduğu ve tıbbi uygulamalarda kullanıldığı bildirilmiştir [25]. Altın nanopartikülleri (Au NP'ler) de gösterdikleri optik ve fiziksel özellikler nedeniyle kanser tedavisinde görüntüleme, teşhis, tedavi, tümör hedefleme ve ilaç taşıyıcı sistem olarak kullanılmasına dair pek çok çalışma bulunmaktadır. Au NP'lerin yüzeyleri uygun şekilde modifiye edilerek kanserli hücreler uygulanması sonrasında, görünür alan ve yakın IR bölgesinde ışık absorpsiyonu yaparak gelişmiş hücresel görüntüleme sağlamaktadır [26]. Toprak ve yeraltı sularının ıslahı (remediasyon); pestisit, petrol türevleri, ağır metal ve radyoaktif atıklar gibi kirleticilerin giderilmesinde

yükseltgenme basamağı 0 olan demir nanopartikülleri (Fe NP) kullanılmaktadır [27]. Bunun yanında, demir oksit nanopartiküllerinin (Fe_3O_4 NP) de arsenik, civa gibi tehlikeli ağır metallerin içme suyundan uzaklaştırılmasında kullanıldığı görülmektedir [28].



Şekil 1.6 (a) Modifiye edilmiş Au NP'nin kanserli hücreye uygulanması. Au NP'nin hücre içi uygulama öncesi (b) ve sonrasına ait (c) Raman görüntüleri [29].

1.4. Paladyum Nanoparçacıklarının Kullanım Alanları

Çevreye duyarlı nanoparçacık üretimi, zehirli olmayan kimyasalların kullanılmasıyla giderek yaygınlaşmaktadır. Paladyum da bu nanoparçacıklardan biridir. Pd NP'leri kataliz, sensör ve otomobil endüstrisinde kullanılmaktadır [30]. Paladyumun katalizör yapısı ve hidrojene karşı afinite göstermesi sebebiyle, hidrojen sensörleri ve hidrojen depolama malzemelerinde kullanıldığından paladyum nanoparçacık üretimine artan bir ilgi mevcuttur. Günümüzde paladyum nanoparçacık özellikle yakıt hücrelerinin üretiminde kullanımı bulunmaktadır [31]. Otomobil kirliliklerinin düşük sıcaklıkta indirgenmesini sağlamak ve benzinin parçalanması için yaygın bir şekilde katalizör olarak da kullanılmaktadır. Paladyum nanopartiküller, gazların, biyomoleküllerin ve tehlikeli toksik maddelerin katalitik uygulamalarında kullanıldığı gibi sensör uygulamaları da yaygındır. Pd nanopartikül esaslı modifiye yüzeyler çeşitli analitlere karşı yüksek elektrokatalitik aktivite sergiler. Ayrıca diğer soy metallere göre paladyumun kolay bulunurluğu, onu çeşitli elektrokimyasal sensörlerin tasarımı için daha ucuz bir malzeme haline getirmiştir [7].

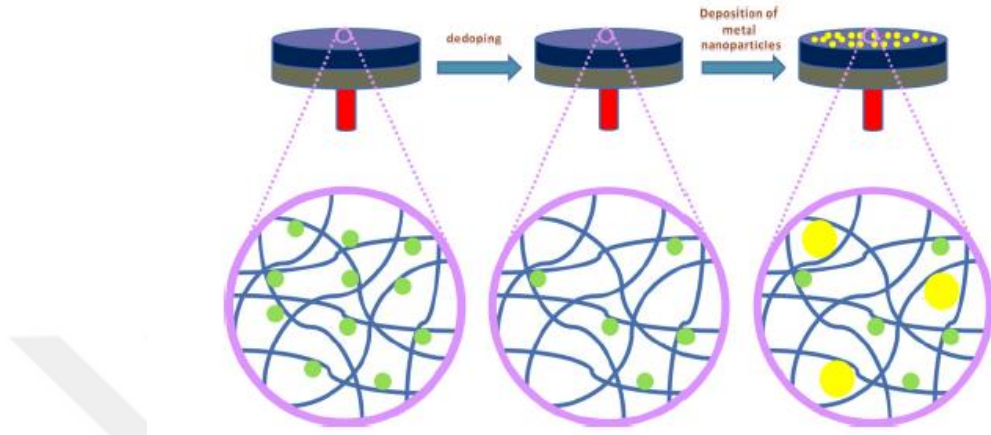
Bu tez çalışmasında, camı karbon elektrot üzerine paladyum nanopartiküllerinin elektrokimyasal yöntemle sentezi ve dopaminin askorbik asit ve ürik asit varlığında elektrokimyasal tayini amaçlanmıştır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Atta ve vd. (2009), tarafından yapılan bir çalışmada polifuran filmi ile modifiye edilmiş platin elektrot üzerine paladyum (nanocluster) nanoyapılarını elektrokimyasal olarak çöktürmüşlerdir. Elde edilen biyosensör dopamin (DA), epinefrin, nöroepinefrin, askorbik asit (AA), parasetamol (Acetaminophen, ACOP) gibi katekolaminlerin tayinlerinde kullanmışlardır. Pt elektrot üzerine polifuran bulk elektroliz (BE) yöntemi ile polimerleştirildikten sonra bu yüzeye Pd çöktürülmesi hem BE hem de CV yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen modifiye yüzeyler Pt/PF(BE)/Pd(BE) ve Pt/PF(BE)/Pd(CV) olarak adlandırılarak DA ve ACOP tayininde kullanımı kıyaslanmıştır. Elde edilen sonuçlardan CV yöntemi ile çöktürülen Pd yüzeyinin DA ve ACOP tayininde daha etkin olduğu gözlenmiştir. Pt/PF(BE)/Pd(CV) modifiye yüzeyinin Pt/PF(BE) yüzeyine kıyasla DA tayininde 21 kat daha etkin olduğu belirtilmiştir. Pt/PF(BE)/Pd(CV) yüzeyi kullanılarak pH 2-11 aralığında 5 mM DA içeren tampon çözeltilerinde yapılan deneylerde etkin pH'nın 7 olduğu bulunmuştur. 0,05-1 mM AA ve 0,5 -100 μ M ACOP kullanılarak yapılan girişim testlerinde 0,5 -100 μ M aralığında DA'nın hassas bir şekilde tayininin yapılabildiği bildirilmiştir. Çizilen kalibrasyon eğrilerinden LoD (Limit of Dedection) değerleri AA için $7,13 \times 10^{-6}$, DA için $4,82 \times 10^{-8}$ ve ACOP için $7,64 \times 10^{-8}$ olduğu bulunmuştur [32].

Atta ve vd. (2010), Pt elektrot üzerine poli(3-metiltiyofen) (PMT) filmleri sentezleyerek yine bu film üzerine Pd ve Pt nanopartiküllerini elektrokimyasal olarak çöktürmüş ve askorbik asit (AA) ile dopamin (DA) tayininde kullanılmışlardır. PMT polimeri 0,05 M 3-metiltiyofen (MT) içeren asetonitril çözeltisinde bulk elektroliz (BE) yöntemi ile +1,8 V sabit potansiyelde ve CV yöntemi ile -0,1-1,8 V aralığında iki farklı şekilde sentezlenmiştir. Pd ve Pt parçacıklarının PMT polimerinin katalitik özelliklerini artırdığını göstermiştir. Bulk elektroliz yöntemi ile sentezlenen PMT filmleri üzerine, hem CV tekniği hem de BE ile farklı miktarlarda Pd ve Pt metalleri çöktürülmüş ve kıyaslanmıştır. Hem Pd hem de Pt için optimum metal miktarının bulk elektrolizde 5 dakikada, dönüşümlü voltametri ile 25 döngü ile sentezlenmesinin uygun olduğu bildirilmiştir. Kinon/hidrokinon (Q/HQ) redoks çifti kullanılarak optimum metal miktarının hangi yöntemle sentezinin daha iyi sonuç verdiği

araştırılmış ve dönüşümlü voltametri tekniği ile hazırlanan Pt/PMT(BE)/Pd(CV) yüzeyinin en etkin yüzey olduğu rapor edilmiştir. Burada Pd nano parçacığı ile Pt nanoparçacıkları karşılaştırıldığında Pd'un elektron transfer reaksiyonunu daha fazla katalizlediği görülmüştür.



Şekil 2.1 Pt/PMT(BE)/Pd(CV) yüzeyinin hazırlanma aşamalarını gösteren şema
Pt/PMT(BE)/Pd(CV) yüzeyi kullanılarak farklı pH'larda yapılan çalışmalarda

pH ile ilgili önemli bir değişim görülmemiştir. Bu nedenle çalışmalar fizyolojik pH'da (pH=7,4) yapılmıştır. 1 μ M DA +100 μ M AA + 1 μ M UA içeren çözeltilerde yapılan girişim deneylerinde diferansiyel puls voltametrisi (DPV) alınan ölçümlerde gözlenmek istenen üç maddenin de eşzamanlı olarak tayin edilebildiği bildirilmiştir. Pt/PMT(BE)/Pd(CV) yüzeyi CV ölçümü ile pH 10 tamponunda temizlenmesi sonrası açık havada bekletilmiş ve 1 hafta sonra ölçülen akımın ilk ölçüme göre %95 oranında korunduğu bildirilmiştir [33].

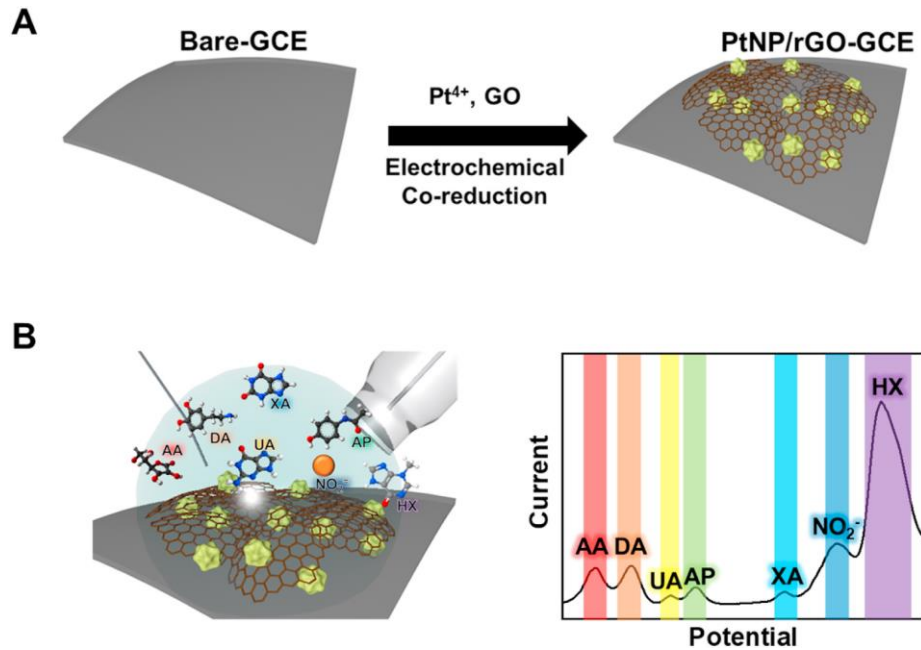
Huang ve vd. (2008), Paladyum (Pd) nanopartikül ile doplanmış karbon nanofiber (CNF) ile karbon pasta elektrot (CPE) modifiye edilerek (Pd/CNF-CPE) dopamin (DA), ürik asit (UA) ve askorbik asitin (AA) eşzamanlı tayininde kullanılmıştır. Kütlece %8 lik poliakrilonitril (PAN) ve %4,8 lik paladyum asetat'ın (Pd(Ac)₂) dimetilformamit içerisinde çözülmesiyle hazırlanmış olan PAN/Pd(Ac)₂ kompozit nanolifinin karbonizasyonu elektrospinning (elektroeğirme) yöntemiyle yapılarak Pd/CNF nanokompoziti hazırlanmıştır. Grafit tozu ile mineral yağının kütlece 70:30 oranında karıştırılmasıyla hazırlanan CPE üzerine, 1 mg/mL Pd/CNF

içerecek şekilde hazırlanmış olan süspansiyondan 10 µL damlatılmış ve kurutulmuştur.

2 mM AA, 2 mM DA ve 2 mM UA içeren çözelti içinde pH 7,0'de dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile Pd/CNF-CPE ve CPE kullanılarak ölçümler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlarda, modifiye edilmemiş CPE yüzeyinin UA ve AA ait katodik pikler gözlenememiş; yükseltgenme piklerinin ise oldukça yayvan olduğu DA'ya ait indirgenme/yükseltgenme pik potansiyelleri arasındaki farkın (ΔE_p) ise 285 mV olarak gözlemlendiği bildirilmiştir. Bu durum, CPE yüzeyinde UA ve AA'nın elektrokimyasal reaksiyonlarının geri dönüşümsüz, DA'nın elektron transfer kinetiğinin ise yavaş olduğunu şeklinde açıklanmıştır. Buna karşılık aynı çözeltide Pd/CNF-CPE yüzeyi ile yapılan ölçümlerde DA'nın pik potansiyel farkı 67 mV olarak ölçülmüş, AA'ya ait oksidasyon pik potansiyeli 600 mV negatif tarafa kaydığı ve ayrıca üç elektroaktif türe ait piklerin daha keskin olduğu gözlenmiştir. Bu sonuçlardan Pd/CNF-CPE yüzeyinin katalitik aktivitesinin Pd parçacıklarından kaynaklandığı; CPE yüzeyinin adsorbe olan oksidasyon ürünleriyle kirlendiği ve bu sebeple reaksiyonların yavaş gerçekleşmesine ve daha pozitif potansiyellerde piklerin gözlenmesine yol açtığı şeklinde yorumu yapılmıştır.

Pd/CNF-CPE yüzeyi ile pH= 3-9 aralığında yapılan ölçümlerde DA, AA ve UA'nın pik akımlarının en yüksek pH=4,5'te olduğu; dolayısıyla üçünün birarada eşzamanlı tayininin pH=4,5'ta yapılabileceği bildirilmiştir. pH=4,5 ta 2mM AA, 50 µM DA ve 100 µM UA içeren çözeltide CPE, Pd/CPE ve Pd/CNF-CPE yüzeyleri ile yapılan diferansiyel puls voltametrisi (DPV) ölçümleri sonucu en iyi sonucun Pd/CNF-CPE yüzeyi ile alındığı ve tüm türlere ait piklerin ayrı ayrı gözlemlendiği bildirilmiştir. Pd/CNF-CPE yüzeyi tekrarlanabilirlik açısından incelendiğinde, 50 µM DA, 50 µM UA ve 1 mM AA çözeltisinde ardışık alınan 20 ölçüm sonrasında bağıl standart sapmasının (BSS) sırasıyla DA, UA ve AA için %2,37, %3,24 ve %3,51 olduğu; tekrar üretilebilirlik açısından ise, 8 farklı yüzeyden elde edilen pik akımlarının BSS değerlerinin DA, UA ve AA için sırasıyla %3,94, %3,78 ve %4,05 olduğu bildirilmiştir. Bu sonuçlara göre Pd/CNF-CPE yüzeyinin tekrar üretilebilirlik ve kararlılık açısından oldukça iyi olduğu ve analitik uygulamalarda kullanılabileceği sonucuna varılmıştır [34].

Oh ve vd. (2022), platin nanopartikülleri (PtNP) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) ile tek basamakta oluşturulan nanokompozit malzeme, camı karbon elektrot (GCE) üzerine tutturulmuş ve 7 farklı elektroaktif biyokimyasal türün eşzamanlı ve tek başına tayininde kullanılmıştır. Askorbik asit (AA), dopamin (DA), ürik asit (UA), asetaminofen (AP), ksantin (XA), nitrit (NO_2^-) ve hipoksantin (HX)'in voltametrik tayininin hedeflendiği çalışmada PtNP/rGO nanokompozitinin GCE üzerine çöktürülmesi için yine dönüşümlü voltametri tekniği kullanılmıştır. pH=7,4 fosfat tamponu içinde 0,4 mg/mL H_2PtCl_6 ve 0,2 mg/mL GO olacak şekilde hazırlanan 10 mL çözeltiye daldırılan GC elektrota -1,5 ile +0,8 V aralığında 10 mV/s hızla (5 döngü) taranarak PtNP/rGO'nun GCE üzerine çöktürme işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen PtNP/rGO-GCE modifiye yüzeyinin 7 farklı biyokimyasal türün eşzamanlı tayini için yapılan çalışmada; sonuçlar ayrıca Pt, GCE, rGO-GCE, PtNP-GCE yüzeyleri kullanılarak da kıyaslanmıştır. PtNP/rGO-GCE modifiye yüzeyinin geniş yüzey alanı ve mükemmel katalitik aktivite sağlayarak, incelenen biyokimyasal türleri çok iyi voltametrik ayırıcılıkla elektrokimyasal yolla tespitinin yapıldığı bildirilmiştir. pH'nın AA, UA, DA, AP, XA, NO_2^- ve HX'in oksidasyonu üzerine etkisini incelemek üzere pH=4 ile 10 arasında diferansiyel puls voltametrisi (DPV) ile alınan ölçümlerde



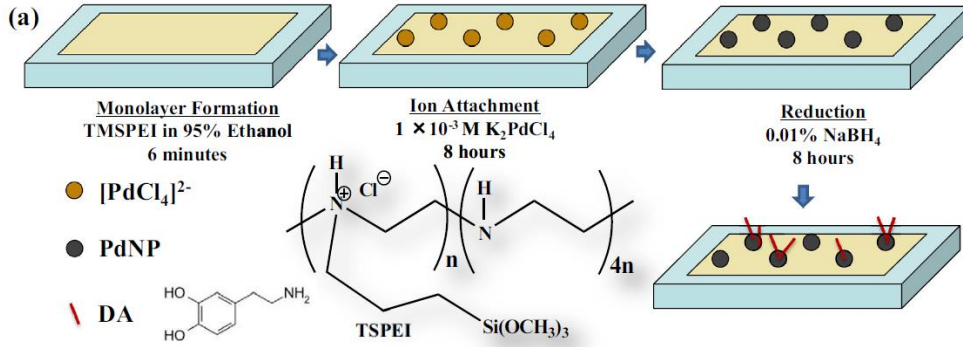
Şekil 2.2 (a) Platin nanopartikül/indirgenmiş grafen oksit (PtNP/rGO) nanokompozit elektrotun (PtNP/rGO-GCE) elektrokimyasal hazırlanışını ve (b) 7 kimyasal türün eşzamanlı tespitinde kullanımının şematik olarak gösterimi.

pH'nın 4'ten 10'a artmasıyla anodik pik potansiyelinin (E_{pa}) NO_2^- hariç, daha düşük pozitif değerlere kaydığı bulunmuştur. pH ile E_{pa} arasındaki ilişki kullanılarak NO_2^- dışındaki biyokimyasal türlerin oksidasyon reaksiyonunda 1 tane protonun (H^+) yanında 1 tane elektronun (e^-) eşlik ettiği ve bu sonuçların literatürle uyumlu olduğu bildirilmiştir. Bununla birlikte, E_{pa} ile pH arasında herhangi bir doğrusal ilişki bulunmaması nedeniyle NO_2^- nin oksidasyon reaksiyonunda H^+ 'nın yer almadığı bir mekanizma da önerilmiştir. Ayrıca pik potansiyel farklarının en iyi olarak gözlemlendiği pH'nın fizyolojik pH olan 7,4 olduğu ve 7 farklı biyokimyasal türün tayini için en uygun pH olduğu da rapor edilmiştir.

PtNP/rGO-GCE modifiye yüzeyin analitik performansı ile ilgili olarak LoD değerlerinin AA, DA, UA, AP, XA, NO_2^- ve HX için sırasıyla 18,53, 1,41, 0,74, 2,98, 0,78, 9,08 ve 1,45 μM olduğu bulunmuştur. 5 farklı yüzeyle yapılan tekrar üretilebilirlik deneylerine ait ölçümlerde anodik pik akımlarının bağıl standart sapmasının (RSD) sırasıyla %6,91, %2,64, %4,26, %2,62, %1,92, %2,25 ve %4,08; aynı yüzeyle 20 ardışık ölçüm yapılarak tekrarlanabilirlik açısından test edilmiş ve anodik pik akımın RSD değerleri sırasıyla %3,36, %4,29, %5,51, %5,40, %4,44, , %2,66 ve %3,20 olarak bulunduğu rapor edilmiştir. Bu sonuçlara göre, PtNP/rGO-GCE modifiye yüzeyinin AA, DA, UA, AP, XA, NO_2^- ve HX'nin elektrokimyasal tayini için tatmin edici ve klinik örneklerde kullanılabilir kararlılıkta, tekrar üretilebilir olduğu bildirilmiştir [35].

Alexander ve vd. (2017), polietilenimin silan ile fonksiyonelleştirilmiş ITO (İndiyum kalay oksit) elektrot üzerine paladyum nanopartiküllerinin (PdNPs) oluşturulmasıyla iki boyutlu modifiye yüzey elde edilerek ve dopamin (DA) tayininde kullanıldığı çalışmada diferansiyel puls voltametri (DPV) tekniği kullanılmıştır. ITO yüzeyi temizlendikten sonra etanol içinde çözölmüş hacimce %2'lik trimethoxysilylpropyl-polyethylenimine (TSPEI) çözeltisinde 6 dakika bekletilerek silikon kaplı ITO yüzeyi edilmiştir. Silikon kaplı ITO yüzeyi 1 mM K_2PdCl_4 çözeltisinde 8 saat bekletilerek $[PdCl_4]^{2-}$ iyonlarının bu yüzeye adsorplanması ve sonrasında %0,01 lik $NaBH_4$ çözeltisinde bekletilerek $[PdCl_4]^{2-}$ iyonlarının indirgenmesi ile PdNPs lerin oluşması sağlanmıştır. Modifiye yüzey üzerinde zeta potansiyel ölçümleri yapılarak PdNPs lerin oluşturulması sırasında yüzey yükünün değişimleri izlenmiştir. Yüzeyin TSPEI ile fonksiyonelleştirilmesi sonrasında yapı

içerisinde bulunan protonlanmış amin gruplarından dolayı yüzey yükünün pozitif hale geldiği ve bu sebeple negatif yüklü PdCl_4^- iyonlarını yüzeye çektiği belirtilmiştir. Yüzeydeki PdCl_4^- iyonlarının NaBH_4 indirgenmesiyle PdNPs elde edildiği zeta potansiyelinin sıfıra yakın (+0,214 mV) bir değerde ölçülmesiyle de doğrulanmıştır.



Şekil 2.3 ITO yüzeyinde PdNP'lerin üretilmesi sırasında izlenen adımlar.

DA'ya ait oksidasyon pik akımları DPV ile 2,5–130 mM aralığında pH=7 de izlenmiş ve pik akımı ile derişim arasında bulunan doğrusal ilişkidenden LOD değerinin 0,025 μM olduğu bildirilmiştir. DA'nın 5-100 μM derişim aralığında hazırlanmış çözeltilerine 100 μM UA ve 100 μM AA eklenmesiyle de DA'nın seçici bir şekilde tayin edilebildiği rapor edilmiştir. Bunun yanında, modifiye yüzeyin tekrarlanabilirlik testi 20 μM DA içinde 100 μM UA veya AA içeren çözeltilerde 25 ardışık ölçümle yapılmış ve DA'nın pik akımlarının bağıl standart sapmasının (RSD) sırasıyla %2,35 ve %2,54 olduğu bildirilmiştir. Bu sonuçlara göre, yüzeyin kararlılığı ve seçiciliğinin biyoanalitik uygulamalarda kullanılabilecek yeterlilikte olduğu ifade edilmiştir [36].

Palanisamy ve vd. (2013), dopaminin (DA) elektrokimyasal tayininde kullanmak amacıyla, elektrokimyasal olarak indirgenmiş grafen oksit (RGO) ve Pd nanopartikülleri (NPs) içeren nanokompozit malzeme ile camı karbon elektrot (GCE) modifiye edilmiştir. 0,5 mg/mL GO içeren 1 mL çözeltiye 0,05 mM PdCl_2 karıştırılarak 20 dakika boyunca sonikasyona tabi tutulmuş ve Pd^{+2} iyonlarının GO üzerine tutunması sağlanmıştır. GO üzerine tutunmayan Pd^{+2} iyonlarını ayırmak için çözelti 2000 rpm hızda santrifüj edilerek sıvı faz uzaklaştırılmıştır. GO/ Pd^{+2}

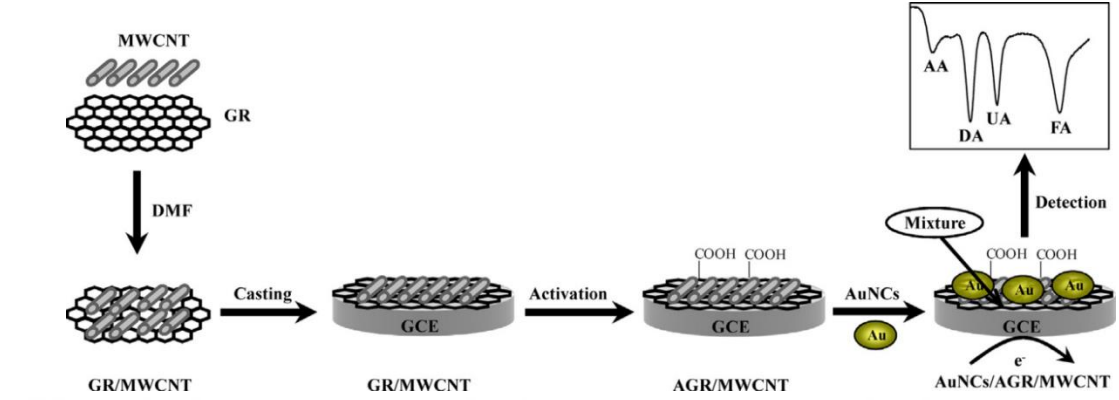
kalıntısından alınan 8 µL (optimum hacim) GCE yüzey üzerine damlatılarak havalı fırında kurutulmuştur. GO/Pd⁺² damlatılmış GCE, pH'sı 3 olan çözelti içeren elektrokimyasal hücreye daldırılmış ve 300 saniye boyunca -1,1 V sabit potansiyel uygulanarak RGO-Pd-NPs modifiye elektrotuna dönüştürülmüştür. Çalışmada kontrol amaçlı sadece RGO ve Pd-NPs ile modifiye edilmiş GCE de kullanılmıştır.

RGO ve Pd-NPs'in karakterizasyonunda kullanılan SEM görüntülerinden Pd-NP nin ortalama çapının 100-200 nM olduğu ve RGO tabakaları üzerine tutunduğu gözlenmiştir. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) tekniği ile RGO, NPs ve RGO-Pd-NPs ile modifiye edilmiş yüzeylerin yük transfer dirençleri pH=7 de 5 mM Fe⁺²/Fe⁺³ iyonları içeren çözeltide ölçülerek elektrokatalitik etkinlikleri kıyaslanmıştır. Elde edilen sonuçlar, yalın GCE elektrotun en küçük yüzey alanına sahip olması sebebiyle en yüksek yük transfer direncine sahip olduğu; yüzeyin RGO ve Pd-NPs ile modifiye edilmesiyle etkin yüzey alanının arttığı ve böylece yük transfer direncinin azaldığını göstermiştir. Bunun sonucu olarak, RGO-Pd-NPs yüzeyi ile DA'ya ait oksidasyon pik akımının, RGO ve Pd ile modifiye edilen GCE elektrotlarına kıyasla 2-3 kat yüksek ve daha negatif potansiyellerde gözlemlendiğini bildirmişlerdir.

RGO-Pd-NPs yüzeyinin analitik performansını incelemek üzere 1 µM ile 150 µM arasında çizilen doğrusal grafikten LOD değerinin 0,233 µM, tekrarlanabilirlik açısından değerlendirildiğinde 10 ardışık ölçüm sonrasında okunan pik akımlarının RSD değerinin %4,22; 5 farklı yüzeyle yapılan üretilebilirlik testinde ise RSD değerinin %3,73 olduğu bildirilmiştir. RGO-Pd-NPs modifiye yüzeyinin kararlılığının belirlenmesi için yapılan 2 haftalık ölçümlerde, okunan ilk ölçüm değerini %84,9 oranında koruduğu yani raf ömrünün iyi olduğu rapor edilmiştir[37].

Abdelwahab ve vd. (2015) yaptığı çalışmada altın nanokümleri (AuNCs) aktive edilmiş grafen ile çok duvarlı karbon nanotüp kullanılarak (AGR)/MWCNT bir nanokompozit yapı oluşturulmuş ve fizyolojik sıvılarda bir arada bulunan dopamin (DA), askorbik asit (AA), ürik asit (UA) ve folik asitin (FA) eş zamanlı olarak tayininde kullanmayı amaçlamışlardır. Modifiye yüzey elde edilmesinde kullanılacak nanokompozitin hazırlanması için GR ve MWCNT uygun miktarlarda DMF içinde karıştırılıp 30 dakika boyunca sonike edilmiş; sonra camsı karbon elektrot (GCE) üzerine 10 µL GR/MWCNT damlatılıp havada kurutulmuştur. GR/MWCNT filmi pH 7 tamponunda +0,6- (-0,8 V) aralığında 10 döngü ile aktive edilmiş (AGR/MWCNT),

daha sonra AGR/MWCNT üzerine AuNCs'larının çöktürülmesi işlemi 0,25 mM HAuCl₄ içeren 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde 0,2-(-1,0) V potansiyel aralığında 15 döngü ile taranarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.4 AuNCs/AGR/MWCNT nanokompozit sensörünün sentez aşamaları

AuNCs/AGR/MWCNT modifiye yüzeyinin karakterizasyonunda X-ray fotoelektron spektroskopisi (XPS), morfolojisinin incelenmesinde taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve elektrokatalitik etkinliğinin sonucu olan iletkenliğin ölçümünde elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) yöntemleri kullanılmıştır. Yüzeyin karakterize edilebilmesi için ayrıca GR/GC ve GR/MWCNT/GC yüzeyleri de sentezlenerek sonuçlar kıyaslanmıştır. SEM görüntülerinde GR/GC yüzeyi düzgün bir yapı gösterirken, AuNCs/AGR/MWCNT yüzeyinde AGR ve MWCNT'nin homojen nanokompozit yapısı gözlemlendiği ve üzerindeki AuNC'lerin ortalama çapının 50 nm olduğu bildirilmiştir. XPS sonuçlarında AuNCs/AGR/MWCNT modifiye yüzeyinde C ve O'ne ait piklerin, GR/GC ve GR/MWCNT/GC yüzeylerine oranla daha az şiddette olduğu; Au'na ait piklerin ise diğer yüzeylerde gözlenmemesi ile karakterize edildiği rapor edilmiştir. EIS sonuçlarında ise, AuNCs/AGR/MWCNT yüzeyinin yük transfer direncinin GR/GC ve GR/MWCNT/GC yüzeylerine kıyasla çok daha düşük olduğu bulunmuş ve bu sonuç AuNPs/AGR/MWCNT nanokompozit tabakasının yük aktarım sürecini kolaylaştırarak modifiye elektrotun iletkenliğini iyileştirdiği şeklinde yorumlanmıştır.

Ayrı olarak hazırlanmış 1 mM AA, 100 μ M DA, 100 μ M UA, 100 μ M FA çözeltiğinde dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile alınan ölçümler alındığında; AuNCs/AGR/MWCNT/GCE yüzeyinde gözlenen anodik pik potansiyellerinin yalın

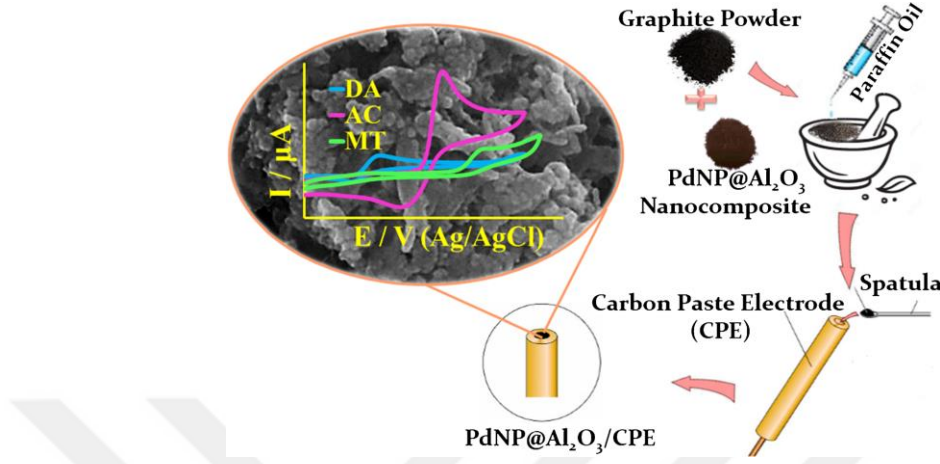
yüzeye göre daha negatife kaydığı ve pik akımlarında ise önemli bir artış olduğu görülmüştür. Tespit edilmeye çalışılan dört analitin bir arada bulunduğu çözeltide ise anodik piklerin AuNCs/AGR/MWCNT/GCE yüzeyinde yalın yüzeye göre çok daha belirgin ve ayrık biçimde elde edildiği rapor edilmiştir. AuNCs/AGR/MWCNT yüzeyide edilen sonuçların daha hassas ve seçici olmasının, yüzey alanının daha fazla olması sebebiyle elektron transferini kolaylaştırmasından kaynaklandığı bildirilmiştir.

AuNCs/AGR/MWCNT yüzeyinin analitik performansı incelendiğinde, AA, DA, UA ve FA için dedeksiyon limitinin (LOD) sırasıyla 0,27 μM , 0,08 μM , 0,10 μM , 0,09 μM olarak bulundu; bir ay süresince alınan ölçümlerde AA, DA, UA ve FA'nın pik akımlarının ilk ölçüme göre sırasıyla, %4,5, %3,7, %3,9 ve %5,2 oranında azalma göstererek kararlılık açısından da oldukça iyi olduğu ve uzun süre kullanılabileceği rapor edilmiştir. AuNCs/AGR/MWCNT yüzeyi AA, DA, UA ve FA'nın yanında glukoz, sistein, glutamik asit, alanin ve glisin gibi girişim yapan türler varlığında da test edilmiş ve tayinde sorun yaşanmadığı bildirilmiştir. Gerçek örneklerde yapılan testlerde de dört türün tayininin başarılı olduğu ve pratik uygulamalarda kullanılabileceği rapor edilmiştir [38].

Soltani ve vd. (2019) Paladyum (II) nitrat ve Al_2O_3 'ün uygun hacimde THF içinde çözülüp bazı işlemler sonrasında ve 550 °C de kalsine edilmesi ile Al_2O_3 destekli Pd nanopartikülleri ($\text{PdNP}@ \text{Al}_2\text{O}_3$) sentezlenerek melatonin (MT) , dopamin (DA) ve acetaminofenin (AC) voltametrik tayininde kullanılmıştır. Sentezlenen $\text{PdNP}@ \text{Al}_2\text{O}_3$ karbon pasta elektrot (CPE) grafit tozu ile karıştırılarak modifiye elektrot $\text{PdNP}@ \text{Al}_2\text{O}_3/\text{CPE}$ yapılmış ve yüzey alanı yalın CPE elektrot ile kıyaslandığında 1,77 kat daha fazla olduğu rapor edilmiştir. Hem CPE hem de $\text{PdNP}@ \text{Al}_2\text{O}_3/\text{CPE}$ yüzeyinin elektron transfer kinetiği 1 mM ferro/ferrisiyanür çözeltisinde elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ile incelenmiş; CPE ve $\text{PdNP}@ \text{Al}_2\text{O}_3/\text{CPE}$ yüzeylerinin yük transfer dirençleri sırasıyla 1,47 kohm ve 5,73 kohm olarak bulunmuştur. Modifiye yüzeydeki yük transfer direncinin düşüşü, artan yüzey alanının yanında $\text{PdNP}@ \text{Al}_2\text{O}_3$ nanokompozitinin mükemmel iletkenliği ve katalitik yeteneğine atfedilmiştir.

MT, DA, AC'nin voltametrik cevaplarını incelemek amacıyla, pH=7 de 50 μM 'lık çözeltileri hazırlanarak dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile -0,2 -(+0,8) V aralığında ölçümler alınmıştır. $\text{PdNP}@ \text{Al}_2\text{O}_3/\text{CPE}$ yüzeyinde ölçülen MT, DA, AC'ya

ait oksidasyon potansiyellerinin yalın CPE yüzeyine göre sırasıyla 40 mV, 125 mV ve 200 mV daha negatif potansiyele kaydığı gözlenmiştir. Bu durum PdNP@Al₂O₃/CPE yüzeyinin elektrokatalitik etkinliğinin daha fazla olduğu şeklinde yorumlanmıştır.



Şekil 2.5 DA, AC ve MT'nin eşzamanlı tespitinde kullanılan PdNP@Al₂O₃/CPE sensörünün üretim aşamalarının şematik gösterimi

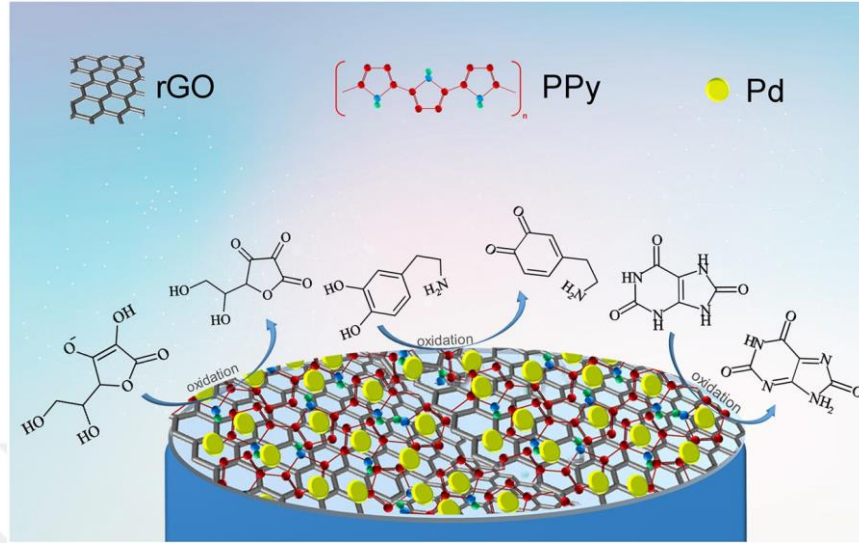
MT, DA ve AC'nin eşzamanlı tayininde PdNP@Al₂O₃/CPE yüzeyinin sensör olarak analitik karakteristiklerini ortaya koymak amacıyla, pH=7 de 50 μM lık analit içeren karışımlarda CV ölçümleri alınmış ve her bir analite ait pikler bir voltamogramda ayrı ayrı gözlenmiştir. Her bir analit için doğrusal tayin aralığı belirlenerek MT, DA ve AC için dedeksiyon limiti (LOD) sırasıyla 21,0, 3,6 ve 21,0 nM olarak bulunduğu bildirilmiştir. Modifiye yüzey tekrarlanabilirlik açısından değerlendirildiğinde 10 ardışık ölçüm sonrasında ölçümlerin bağıl standart sapmasının (RSD) DA, AC ve MT için sırasıyla %1,02, %1,99 ve %1,07 olduğu; yeniden üretilebilirlik açısından ise 6 PdNP@Al₂O₃/CPE yüzeyiyle alınan ölçümlerde RSD değerinin sırasıyla %2,02, %2,99 ve %2,07 olduğu bulunmuştur. Gerçek ilaç örnekleri ile kan serumu ve idrar örneklerinde yapılan geri kazanım deneylerinde sonuçların RSD değerleri, her üç tür için %1,2 ile %2,1 arasında değişiklik göstermiştir. Belirli derişimde DA, MT ve AC içeren karma çözeltiye; analit derişimlerinden 100, 200 ve 400 kat daha derişik sukroz, glukoz, sistein, glisin, okzalit, sitrik asit, kodein, folik asit, ürik asit, askorbik asit, tirozin, triptamin, levodopa, triptofan, tiramin, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, Cl⁻, NO₃⁻, Br⁻ gibi girişim yapabilecek türler eklenerek ölçüm yapılmış ve her üç analitin de ayrı ayrı tespit edildiği rapor edilmiştir. Bu sonuçlar ışığında

PdNP@Al₂O₃/CPE yüzeyinin farmasotik ürünler ve gerçek örneklerde DA, AC ve MT tayini için uygun olduğu bildirilmiştir [39].

Demirkan ve vd. (2020) Polipirol (PPy) ile indirgenmiş grafen oksit (rGO) içeren nanokompozitin camı karbon elektrot (GCE) üzerine damlatılarak paladyum nanopartikülleri (Pd NPs) ile desteklenerek modifiye yüzey elde edildiği çalışmada askorbik asit (AA), dopamin (DA) ve ürik asitin (UA) eş zamanlı tayininde kullanılması amaçlanmıştır. PPy'nin sentezi amonyum persülfat, GO'nun indirgenmesi ise hidrazin hidrat kullanılarak kimyasal yolla gerçekleştirilmiş ve 20 mg rGO/PPy tozu etilen glikol içinde çözülerek, 7 mg/mL PdCl₂ içeren çözelti ile ultrasonik banyoda 1 saat karıştırılmıştır. Bu şekilde rGO/Pd@PPy nanokompoziti ve sonrasında GCE üzerine 8 µL olacak şekilde damlatılarak rGO/Pd@PPy/GCE modifiye yüzeyi elde edilmiştir. Sentezlenen rGO/Pd@PPy nanoparçacıklarının karakterizasyonu; geçirimli elektron mikroskopisi (TEM), X-ışını difraktometresi (XRD), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) yöntemleri kullanılarak yapılmıştır. TEM analizinden parçacıkların boyutlarının 3-4 nm civarında olduğu, XRD sonuçlarından Pd'nin yüzey merkezli kübik yapısına ait piklerin gözlemlendiği bildirilmiş ve bu şekilde yüzeyde Pd'nin olduğu ispatlanmıştır. XPS analizinden elde edilen sonuçlarda ise, rGO/Pd@PPy nanoparçacığının yapısındaki paladyumun Pd(II)'den çok Pd(0) formunda olduğu bulunmuştur. Elektron transfer kinetiğinin incelenmesinde kullanılan EIS tekniği sonuçlarına göre; rGO/Pd@PPy/GCE yüzeyinin yük transfer direnci (98 ohm.cm²) yalın GCE'ye (640,7 kohm.cm²) göre oldukça düşük bulunmuştur.

Hazırlanan modifiye yüzey kullanılarak, farklı pH'larda (3,0; 5,0; 7,0 ve 9,0) hazırlanmış 5 mM'lık AA, DA, UA çözeltilerinde dönüşümlü voltametri ölçümleri (CV) -0,2 ile 0,8 V aralığında alınmış; DA'ya ait katodik ve anodik pik akımlarını pH'nın artmasıyla azaldığı gözlemlenmiştir. pH ile gözlenen pik potansiyelleri arasında çizilen doğrunun eğminin 60 mV/pH olarak bulunması sonucu transfer edilen elektron sayısı ile reaksiyona giren proton sayısının 1:1 oranında ve en uygun pH'nın ise 3 olduğu bulunmuştur. rGO/Pd@PPy/GCE modifiye yüzeyi rGO/GCE, PPy/GCE ve yalın GCE ile kıyaslamak amacıyla; pH=3'te 3 mM AA, DA ve içeren çözelti

kullanılarak CV ölçümleri alınmış, üç analite ait piklerin eş zamanlı olarak en iyi rGO/Pd@PPy/GCE yüzeyinde gözlemlendiği bildirilmiştir.

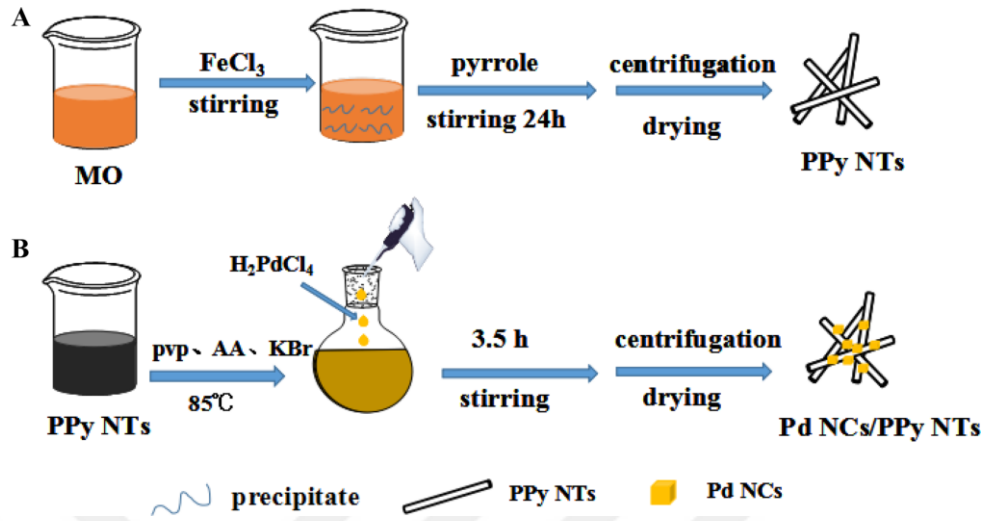


Şekil 2.6 AA, DA ve UA'nın rGO/Pd@PPy/GCE yüzeyindeki elektrokimyasal oksidasyon sürecinin şematik diyagramı.

rGO/Pd@PPy/GCE yüzeyinin analitik performansının incelenmesi için yapılan deneylerde; tayin limiti (LOD) AA, DA ve UA için sırasıyla 0,049 μM , 0,056 μM ve 0,047 μM olarak tespit edilmiştir. rGO/Pd@PPy nanopartiküllerinin kararlılığını test etmek amacıyla; rGO/Pd@PPy 3 ay boyunca oda koşullarında saklanmış ve her 10 günde bir AA, DA ve UA'nın serum içerisinde CV ölçümleri alınarak sonuçlar kıyaslanmıştır. Anodik pik akımlarından elde edilen sonuçlara göre; AA, DA ve UA'nın pik akımlarının bağıl standart sapması (RSD) %4,2 , %3,3 ve %2,7 olarak hesaplanmış ve yüzeyin tekrar üretilebilirliğinin (reproducibility) çok iyi, geri kazanım (recovery) değerlerinin de %94,4 ile %101 arasında olduğu rapor edilmiştir. Bu sonuçlardan rGO/Pd@PPy/GCE'nin gerçek serum örneklerinde kullanılabilecek etkili bir materyal olduğu sonucuna varılmıştır [40].

Zhang ve vd. (2019) Polipirrol nanotüp (PPy NTs) ve paladyum nanoküplerden (Pd NCs) oluşan nanokompozit bir malzeme sentezlenerek dopamin (DA) tayininde kullanılmıştır. PPy nanotüpleri üzerine Pd nanoküplerinin sentezi kimyasal yöntemle gerçekleştirilmiş ve taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını

spektroskopisi (EDX) ve geçirimli elektron mikroskopisi (TEM) teknikleri ile karakterize edilmiştir.



Şekil 2.7 a) PPy NTs b) Pd NCs nanokompozitlerinin sentezinin şematik gösterimi.

TEM görüntülerinden PPy NT'lerin çapının 180 nm ve hepsinin aynı boyutta ve bu nanotüplerin üzerine dağınık bir şekilde tutturulan Pd NC'lerin boyutlarının ise ortalama 12,5 nm olduğu görülmüştür. EDX sonuçlarından da nanokompozitin bileşiminin C, N ve Pd'dan ibaret olduğu bulunmuştur. XRD sonuçları ise Pd NC'lerin birim hücre yapılarının en çok (111) yüzey merkezli kübik şeklinde olduğunu göstermiştir.

1,0 mg Pd NCs/PPy NTs nanokompoziti 1 mL %0,5 lik çitosan çözeltisi içinde çözülüp, 30 dk boyunca ultrasonik banyoda bekletildikten sonra camsı karbon elektrot yüzeyine 5 μL olacak şekilde damlatılarak oda sıcaklığında kurutulmuş ve Pd NCs/PPy NTs/GCE modifiye yüzeyi elde edilmiştir. Pd NCs/PPy NTs/GCE modifiye yüzeyin optimizasyon çalışmaları sonucunda DA tayini için en uygun pH'nın 7,2, doğrusal tayin aralığının 1,0-3000 μM ve dedeksiyon limitinin (LOD) 0,33 μM olduğu bulunmuştur. Pd NCs/PPy NTs/GCE yüzeyinin 0,2 V sabit potansiyelde H_2O_2 , glukoz, glisin, AA ve UA gibi girişim yapan türler varlığında yapılan amperometrik ölçümlerinde DA'ya ait piklerin net bir şekilde gözlendiği bildirilmiştir. Tekrarlanabilirlik ve kararlılık açısından incelendiğinde modifiye yüzey 5 hafta boyunca takip edilmiş ve DA'nın pik akımının ilk gün ölçümüne göre sadece %90 oranında azaldığı ve tekrarlanabilir sonuçların bağıl standart sapmasının (BSS) %3

olduğu rapor edilmiştir. Gerçek örneklerde yapılan geri kazanım deneylerinde %97,5 ile % 98,9 oranında sonuçların elde edildiği ve BSS değerinin %1,2 - %2,3 olduğu bildirilmiştir [41].

Kavya ve vd. (2022) dopamin tayininde elektrokimyasal sensör olarak kullanılmak üzere paladyum nanoparçacıkları içeren nikel esaslı metal organik kafes (Pd@Ni-MOF, Pd decorated nickel based metal framework) sentezlemişlerdir.



Şekil 2.8 Pd@Ni-MOF nanokompozitinin sentez basamakları

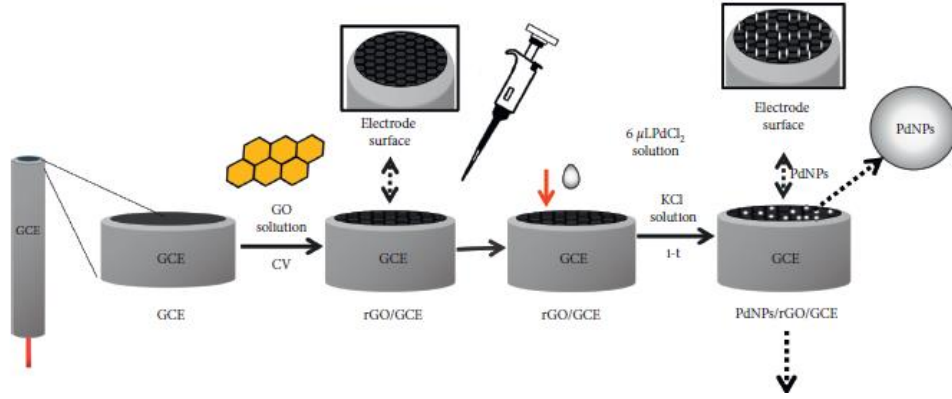
Pd@Ni- MOF nanokompoziti XRD (X-ışını difraktometresi) ile yapılan analizinde Ni-MOF'in monoklinik kübik yapıda; Pd'nin ise (111) ve (200) birim hücrede yüzey merkezli kübik yapıda olduğunu göstermiştir. Pd@Ni- MOF nanokompozitinin TEM (geçirimli elektron mikroskobu) ve HRTEM (yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu) ile yapılan analizlerinden, Pd parçacıklarının Ni-MOF üzerine dağıldığını ve Pd@Ni-MOF'nin ortalama yarıçapının 20 nm'den az olduğu görülmüştür.

Pd@Ni-MOF/GCE yüzeyinin DA tayinin için hangi pH'da etkin olduğunu bulmak için pH 3 ile 9 arasında dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile yapılan ölçümlerde en etkin pH'nın 3 olduğu bildirilmiştir. Pd@Ni-MOF/GCE yüzeyinin kantitatif performansını ortaya koymak amacıyla, diferansiyel puls voltametrisi (DPV)

tekniki ile 1 nM ile 100 µM aralığında DA içeren çözeltilerde anodik pik akımlarına göre çizilen doğrusal grafikten LOD değerinin 0,01 µM olduğu; 10 µM derişimde glukoz, askorbik asit, ürik asit, Na⁺ ve üre gibi girişim yapan türlerin varlığında DA'nın tayinin (üre dışında) başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği rapor edilmiştir. Girişim yapan türlerden üre dışında hiçbir DA'nın oksidasyon pik akımında en fazla %2 değişime sebep olduğu ve Pd@Ni-MOF/GCE yüzeyinin DA için seçici olduğu bildirilmiştir. 5 farklı Pd@Ni-MOF/GCE yüzeyi ile 1 µM DA çözeltisinde yapılan ölçümlerin BSS değeri %3,02 olarak; 3 farklı gerçek idrar örneğinde 200 µM DA eklenmesi yapılan geri kazanım testlerinde BSS değerleri % 101 ile %103 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar ışığında, Pd@Ni-MOF/GCE yüzeyinin gerçek örneklerde DA tayini için oldukça hassas ve seçici olduğu bildirilmiştir [42].

Wei ve vd. (2020) Camısı karbon elektrot (GCE) üzerine önce grafen oksitin (GO) sonra da paladyumun (Pd) elektrokimyasal yolla indirgenmesiyle PdNPs/rGO/GCE yüzeyinin elde edildiği çalışmada askorbik asit (AA), ürik asit (UA) ve dopamin (DA) tayini yapılmıştır. GO'in indirgenmesi dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile +1,0 ile -1,5 V aralığında 50 mV/s tarama hızında 19 döngü ile gerçekleştirilmiştir. Sonrasında 1 mM lık PdCl₂ çözeltisinden 6 µL rGO/GCE yüzeyine damlatılıp kurutulmuş ve 0,1 M KCl çözeltisine daldırılarak 1800 saniye boyunca -0,7 V potansiyel uygulanarak Pd indirgenerek PdNPs/rGO/GCE modifiye yüzeyi elde edilmiştir.

Yüksek çözünürlüklü geçirgenlikli elektron mikroskobu (HRTEM) görüntülerinden PdNP'lerin çapının 50 nm nin altında olduğu ve rGO üzerine uniform olarak dağılmış olduğunu bildirmişlerdir. PdNPs/rGO/GCE yüzeyinin elektrokatalitik aktivitesini rGO/GCE ve yalın GCE ile kıyaslamak amacıyla elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ile ölçümler alınmıştır. Bu ölçümler 20 mM K₃Fe(CN)₆ içeren 0,1 M KCl çözeltisinde alınmış ve yük transfer dirençleri PdNPs/rGO/GCE, rGO/GCE ve GCE için sırasıyla 200 ohm, 400 ohm ve 3000 ohm olarak bulunmuştur. Bu sonuçlardan rGO ve PdNPs/rGO nanokompozitlerinin elektron transfer reaksiyonunu kolaylaştırdığını söylemişlerdir. PdNPs/rGO/GCE yüzeyinin AA, UA ve DA türlerine karşı hangi pH'da etkin olduğunu tespit etmek amacıyla pH 6,4 ile 7,6 arasında diferansiyel puls voltametrisi (DPV) tekniği ile ölçümler alınarak; AA ve UA için en etkin pH'nın 7,2, DA için ise 6,8 olduğu bildirilmiştir.



Şekil 2.9 PdNPs/rGO/GCE yüzeyinin oluşturulmasındaki işlem basamakları

Modifiye yüzey kullanılarak pH=7,2 de yapılan ölçümlerde AA, DA ve UA için sırasıyla 0,3 -20 mM, 3-170 μ M ve 0,05-4,5 mM aralıklarında çizilen doğrusal tayin grafiklerinden dedeksiyon limiti (LOD) sırasıyla 0,1 mM , 1 μ M ve 16,67 μ M olduğu tespit edilmiştir. Aynı şekilde üretilen 6 tane PdNPs/rGO/GCE modifiye yüzey 1 mM AA, 10 μ M DA ve 2,5 mM UA çözeltilerinde tekrar üretilebilirlik açısından incelenmiş ve DPV ölçümlerinde elde edilen sonuçların bağıl standart sapması (BSS) AA, DA ve UA için sırasıyla %0,98, %2,08 ve %0,6 olarak bulunmuştur. Na^+ , Cl^- , Mg^{+2} , SO_4^{-2} ve glikoz gibi girişim yapan türlerin derişiminin 1 mM AA, 50 μ M DA ve 0,1 mM UA'nın 100 kat fazla olduğu çözeltilerde alınan kronoamperometrik ölçümlerde PdNPs/rGO/GCE yüzeyinin cevap süresinin sırasıyla 5, 5 ve 3 saniye olduğu ve herhangi bir girişimin söz konusu olmadığı bildirilmiştir. İnsan serumu örneklerinde standart ekleme yöntemiyle AA, DA ve UA eklemeleri yapılmış ve geri kazanım değerleri %96,6 ile %108,6 arasında bulunmuştur[43].

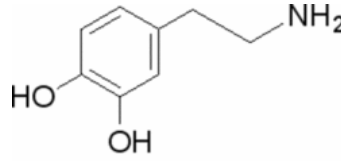
3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Malzeme

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

PdCl₂: Camsı karbon elektrot yüzeyine Pd nanopartiküllerinin çöktürülmesinde (Merck marka) kullanılmıştır.

Dopamin (DA): Deneylerde kullanılan standart dopamin çözeltilerinin (Alfa Aesar marka %99 saflıkta) hazırlanmasında kullanılmıştır.



HCl

Şekil 3.1 Dopamin hidroklorür'ün molekül şekli

Ürik asit (UA): Dopaminin tayininde girişim yapan türlerden biri olarak seçilmiş ve standart ürik asit çözeltisinin hazırlanmasında kullanılmıştır (Alfa Aesar marka %98 saflıkta).

Askorbik Asit (AA): Dopaminin tayininde girişim yapan türlerden biri olarak seçilmiş ve standart askorbik asit çözeltisinin hazırlanmasında kullanılmıştır (Alfa Aesar %98> saflıkta).

HClO₄: Paladyum nanopartiküllerin (Pd NP) sentezinde kullanılmıştır.

KCl: Sulu ortam referans elektrotunda (Ag/AgCl (1 M KCl)) elektrolit çözelti hazırlanmasında ve destek elektrolit (Merck marka) olarak kullanılmıştır.

AgNO₃: Susuz ortam referans elektrotunun (Ag/Ag⁺) elektrolit çözeltisinin hazırlanmasında kullanılmıştır (Carlo Erba marka analitik saflıkta).

Al₂O₃ Süspansiyonu ve Parlatma Çuhası: Çalışma elektrotlarının yüzeylerinin temizleme işlemi parlatma çuhası üzerine damlatılan 1,0, 0,3 ve 0,05 µm çaplı alümina tozu kullanılarak yapılmıştır.

K₂HPO₄: Farklı pH'larda fosfat tamponu hazırlanmasında kullanılmıştır (Merck marka %99,9 saflıkta).

KH₂PO₄ : Farklı pH’larda fosfat tamponu hazırlanmasında kullanılmıştır (Merck marka %99,9 saflıkta).

K₃[Fe(CN)₆]: Çalışma elektrotu yüzeyinde gerçekleştirilen modifikasyon işlemlerinin karakterizasyonunda kullanılmıştır.

K₄[Fe(CN)₆]: Çalışma elektrotu yüzeyinde gerçekleştirilen modifikasyon işlemlerinin karakterizasyonunda kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan Elektrotlar

Elektrokimyasal ölçümler üç elektrot tekniği kullanılarak yapılmıştır.

Çalışma elektrodu: Peek (Polietereeterketon) kaplı, 7 cm uzunluğunda ve 3 mm çaplı camsı karbon elektrot (GCE) çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır.

Referans elektrot: Sulu çözeltilerde gerçekleştirilen ölçümlerde Ag/AgCl (1 M KCl), referans elektrodu kullanılmıştır.

Karşı elektrot: 0,5 mm çaplı, 6 cm uzunluğunda (%99,9 saflıkta) platin tel kullanılmıştır.

3.1.3. Kullanılan Cihazlar

Elektrokimyasal Analizör: Camsı karbon elektrot yüzeyinde paladyum nanopartiküllerin sentezinde, elektrokimyasal karakterizasyonunda ve dopaminin elektrokimyasal yöntemle tayininde CHI 6094D marka elektrokimyasal analizör kullanılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM): Camsı karbon elektrot üzerine çöktürülen paladyum nanopartiküllerinin incelenmesinde Zeiss Evo 50 marka cihaz kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Çözeltilerin Hazırlanması

PdCl₂ çözeltisinin hazırlanması: 0,1 M HClO₄ çözeltisinde 2,5 mM PdCl₂ olacak şekilde katı PdCl₂ çözülerek hazırlanmıştır.

Fosfat tamponunun hazırlanması: Değişik pH'lara sahip tampon çözeltilerinin hazırlanmasında K_2HPO_4 ve KH_2PO_4 tuzları kullanılmıştır. Handerson-Hasselbalch eşitliği kullanılarak tampon çözeltilerine eklenecek tuz ve asit miktarları hesaplanmıştır. Asit olarak seçilen türün (KH_2PO_4) derişimi 0,1 M olarak kabul edilerek tuzun (K_2HPO_4) derişimi farklı pH'lar için hesaplanmış ve buna göre tartımlar yapılmıştır.

Dopamin (DA) çözeltisi hazırlanması: 0,1 M KCl destek elektrolit içinde 1 mM DA içerecek şekilde tampon çözelti kullanılarak hazırlanmıştır. Daha düşük derişimlerdeki çözeltiler yine aynı tampon çözelti sistemi ile seyreltilerek hazırlanmıştır.

Ürik Asit (UA) hazırlanması: 0,1 M KCl destek elektroliti içinde 1 mM UA içerecek şekilde tampon çözelti kullanılarak hazırlanmıştır. Daha düşük derişimlerdeki çözeltiler yine aynı tampon çözelti sistemi ile seyreltilerek hazırlanmıştır.

Askorbik Asit (AA) hazırlanması: 0,1 M KCl destek elektroliti içinde 1 mM AA içerecek şekilde tampon çözelti kullanılarak hazırlanmıştır. Daha düşük derişimlerdeki çözeltiler yine aynı tampon çözelti sistemi ile seyreltilerek hazırlanmıştır.

5 mM $Fe(CN)_6^{-3/-4}$ çözeltisinin hazırlanması: 0,1 M KCl destek elektroliti içinde 5 mM $Fe(CN)_6^{-3}$ ve 5 mM $Fe(CN)_6^{-4}$ olacak şekilde hazırlanmıştır.

3.2.2. Çalışma Elektrodunun Modifikasyonu ve Ölçümler

Elektrot yüzeyinin temizlenmesi: Camsı karbon elektrot yüzeyi öncelikle 1 μm lik sonra 0,3 ve 0,05 μm lik Al_2O_3 tozu kullanılarak parlatma çuhası üzerinde parlatılmıştır. Hacimce %50 su:izopropil alkol (İPA) karışımında 5-10 dakika sonikatörde bekletilerek yüzey temizliği tamamlanmıştır.

Pd nanoapartiküllerin sentezi: 2,5 mM $PdCl_2$ içeren $HClO_4$ çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak -0,25 – (+0,65) V aralığında 50 mV/s tarama hızı ile sentezlenmiştir.

Hazırlanan Pd NP modifiyeli yüzeylerin (GC/Pd) farklı pH larda (6; 6,5; 7; 7,1; 7,2; 7,3; 7,4; 7,5) fosfat tamponu (PBS) ile hazırlanmış DA içeren çözeltilerde (-0,2) - (+0,5) V aralığında ölçümleri alınmıştır.

3.2.3. Kullanılan Elektrokimyasal Teknikler

Dönüşümlü Voltametri Tekniği (CV): Yalın GC elektrot üzerine Pd nanopartiküllerin çöktürülmesinde kullanılmıştır.

Kare Dalga Voltametri Tekniği (SWV): Hem yalın, hem de modifiye edilmiş GC elektrot üzerinde DA tayininin yapılmasında kullanılmıştır. Kare dalga voltametrisi ile alınan ölçümlerde gerilim artış basamağı 4 mV, frekans 15 Hz ve genlik ise 50 mV olarak uygulanmıştır.

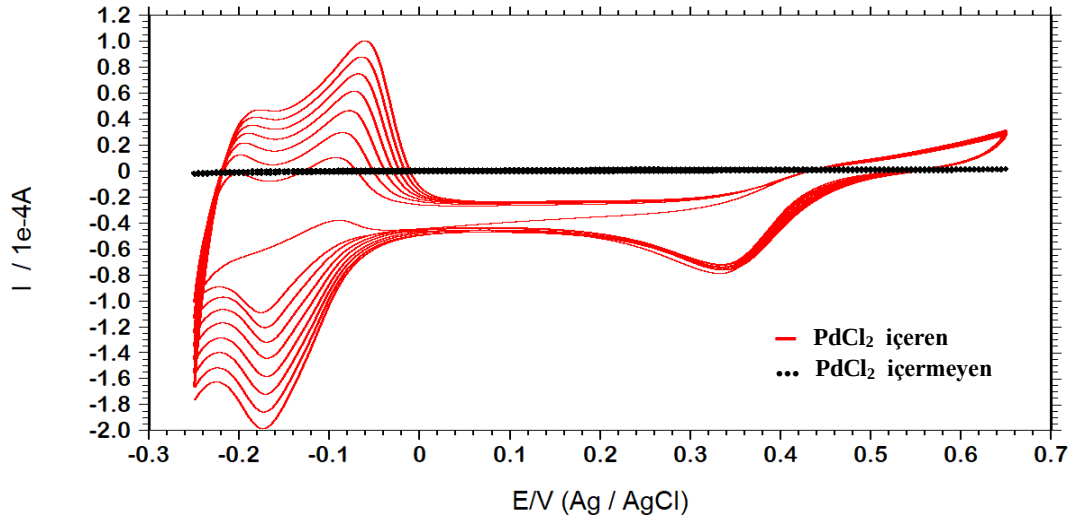
Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS): Yalın GC ile GC/Pd NP yüzeylerin yük transfer dirençlerinin kıyaslanmasında kullanılmıştır. Ölçümler denge potansiyelinde, 10^5 - 10^{-2} Hz aralığında ve 5 mV sinüzoidal voltaj uygulanarak yapılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Camsı karbon elektrotun Pd nanopartikülleri ile modifiye edilmesi asidik ortamda Dönüşümlü Voltametri (CV) yöntemi ile yapılmıştır. Modifiye yüzeyin karakterizasyonunda hem optik (SEM) hem de elektrokimyasal (EIS) yöntemlerden yararlanılmıştır. Elde edilen GC/Pd NP modifiye yüzeyi, dopamin (DA) tayini için optimize edilmeye çalışılmıştır.

4.1. Camsı Karbon Elektrotun Elektrokimyasal Yöntemle Pd İle Modifikasyonu (GC/Pd)

Pd'nin GC elektrot üzerine tutturulması için, camsı karbon elektrot 0,1 M HClO₄ içinde 2,5 mM PdCl₂ içeren çözeltiye daldırılmış 50 mV/s tarama hızı ile -0,25 ile 0,65 V aralığında farklı döngü sayılarında tarama yapılmıştır. Şekil 4.1. de PdCl₂ içeren ve içermeyen HClO₄ çözeltisine daldırılmış GC elektrota ait voltamogramlar verilmiştir.



Şekil 4.1 0,1 M HClO₄ + 2,5 mM PdCl₂ içeren çözeltide GC elektrot yüzeyi üzerinde CV tekniği ile Pd'nin sentezlenmesi (v=50 mV/s, 16 döngü)

Potansiyelin negatif yöne doğru taranması ile Pd parçacıkları (4.1) reaksiyonu ile elektrot yüzeyine çöktürülmüştür.



+0,36 V'daki gözlenen piki karşılayan reaksiyon PdCl_2^{-4} kompleksinin Pd^{0} 'a indirgenmesidir [44]. Voltamogramda -0,18 V ve -0,08 V'da gözlenen pikler ise sırasıyla hidrojen adsorpsiyon (4.2) ve desorpsiyon (4.3) reaksiyonlarına karşılık gelmektedir.



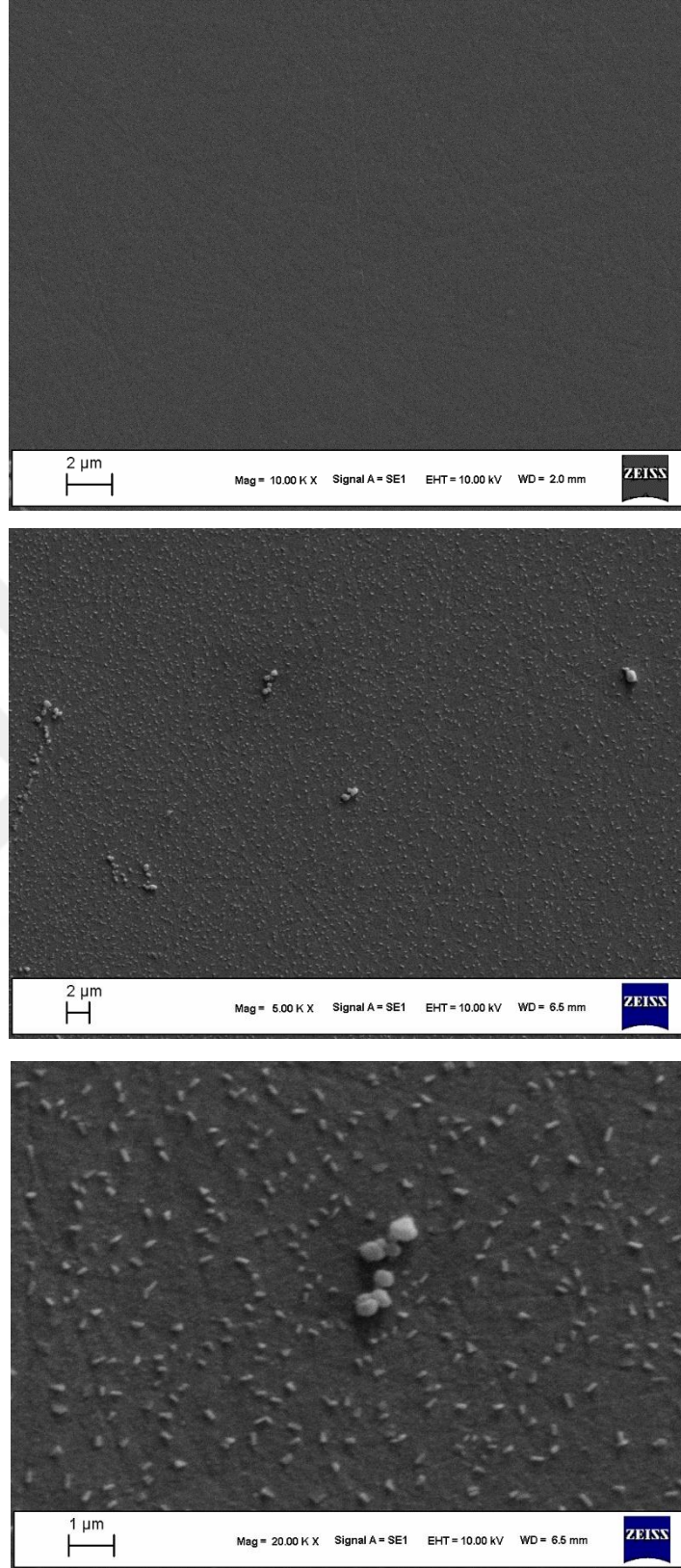
Burada H^+ bir protondur, e^- katalitik yüzey üzerinde bulunan elektron ve H_{ads} ise katalitik yüzey üzerinde adsorbe edilmiş bir hidrojen atomudur. (4.2) ve (4.3) reaksiyonlarının her ikisi de elektron transfer reaksiyonları iken, (4.4) ile gösterilen birleşme reaksiyonu kimyasal bir reaksiyondur ve herhangi bir elektron transferi içermemektedir [45]. Hem ileri hem de geri yönlü taramada bu piklerdeki akımların sürekli artıyor olması, yüzeyde Pd partiküllerinin çöktürülmesi işleminin devam ettiğini göstermektedir.

Pozitif yönlü taramada voltamogramın +0,6 ile +0,8 V aralığında gözlenen akım artışı ise Pd'un Pd^{+2} ye yükseltgenmesi ve Pd oksit oluşumuna aittir. Negatif yöndeki (Ters taramada) gözlenen pik Pd oksitlerinin tekrar Pd'a indirgenmesine işaret eden karakteristik piktir [46].

4.2. GC/Pd Yüzeyinin Morfolojik Karakterizasyonuna Ait Bulgular

4.2.1. SEM Görüntüleri

Camsı karbon elektrot yüzeyine çöktürülen Pd partikülleri ve yüzeyin yapısı Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Farklı büyütme oranlarında verilmiş olan görüntüler Şekil 4.2. de verilmiştir. SEM görüntüleri yüzeydeki partiküllerin boyutları hakkında bilgi edinmemizi sağlamakla birlikte yüzeyin homojenliği hakkında da bilgi edinmemizi sağlamaktadır. Şekil 4.2.'deki görüntüler incelendiğinde sentezlenen Pd NP'lerin boyutlarının 0,1 μm civarında olduğu ve Pd nanopartiküllerinin GC elektrot yüzeyine homojen bir şekilde sentezlenmiş olduğu görülmektedir.

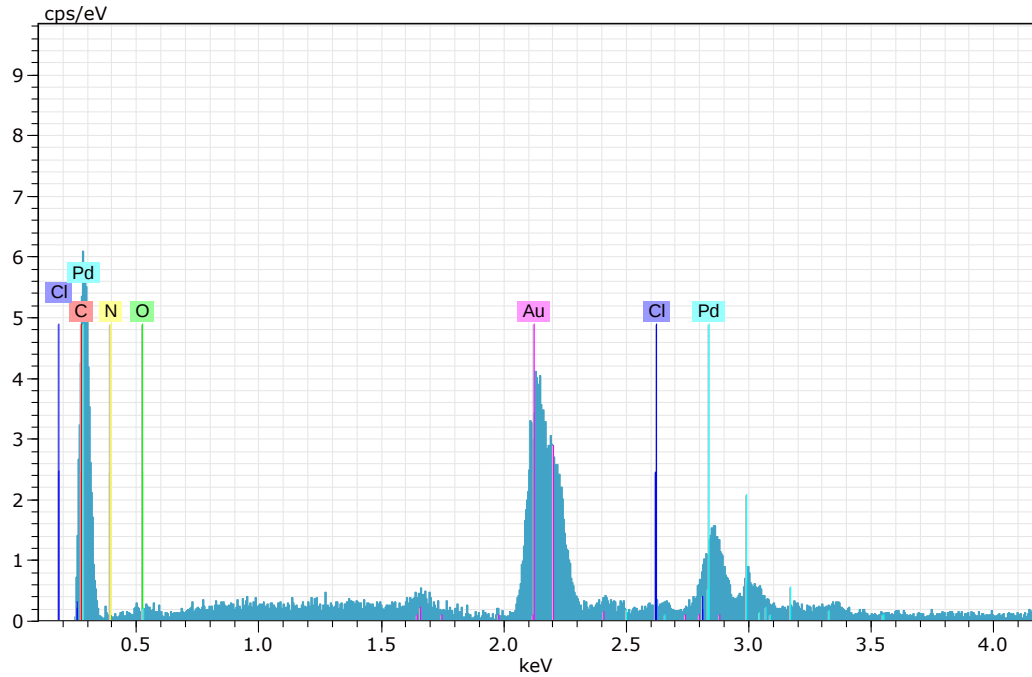


Şekil 4.2 (a) İşlem görmemiş ve (b)(c) Pd NP ile modifiye edilmiş GC elektrotun farklı büyütme oranlarında elde edilmiş SEM görüntüleri

4.2.2. EDX Analizleri

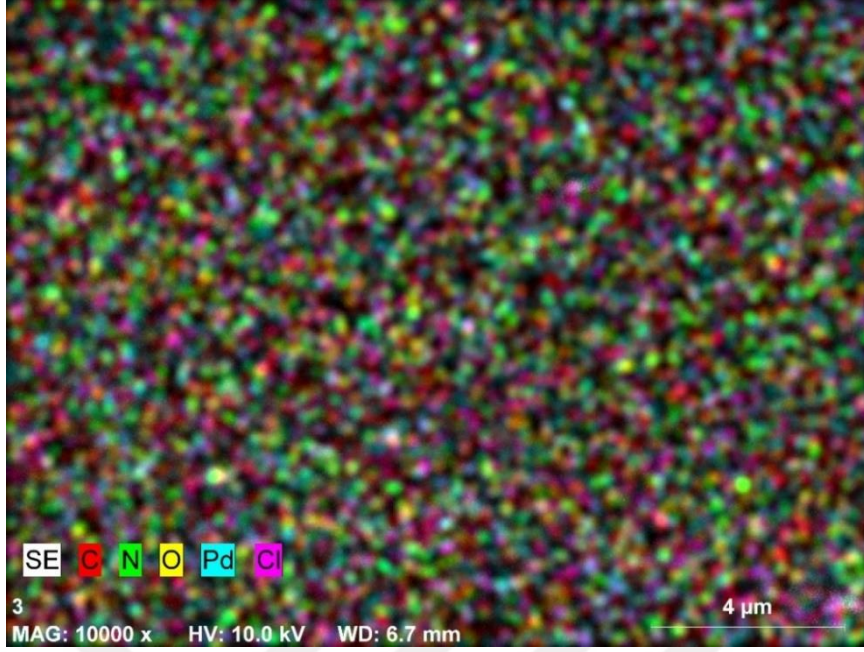
Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX), yüzeydeki partiküllerin temel bileşimlerini belirlemek ve kalitatif olarak analiz etmek için kullanılan bir tekniktir. Elektronların yüzeyde bulunan partiküllerle çarpışması ile X-ışınları açığa çıkar, elektrona maruz kalan her elementin yaydığı X-ışını spektrumu o elemente özgüdür ve atomik yapısının karakterize edilmesinde kullanılır [47].

GC/Pd yüzeyinin EDX yöntemi ile elde edilen nicel elementel analiz sonuçları Şekil 4.3.'te ve aynı yüzey için kaydedilen elementel haritalama ise Şekil 4.4.'te görülmektedir. Elde edilen haritalama sistemi incelendiğinde Pd'a ait dağılımların homojen yapıda olduğu saptanmıştır. Bu durum SEM görüntülerinden elde edilen sonuçları destekler niteliktedir.



Element	Series	un. C norm. C Atom. C Error			
		[wt.-%]	[wt.-%]	[at.-%]	[%]
Carbon	K-series	1.74	1.43	13.28	3.0
Chlorine	K-series	1.20	0.98	3.10	0.2
Palladium	L-series	45.60	37.48	39.34	3.2
Gold	M-series	71.45	58.73	33.31	2.8
Nitrogen	K-series	1.68	1.38	10.98	1.0
Oxygen	K-series	0.00	0.00	0.00	0.0
Total:		121.66	100.00	100.00	

Şekil 4.3 GC/Pd NP yüzeyine ait elementel analiz sonuçları



Şekil 4.4 GC/Pd NP yüzeyinin elementel haritalaması

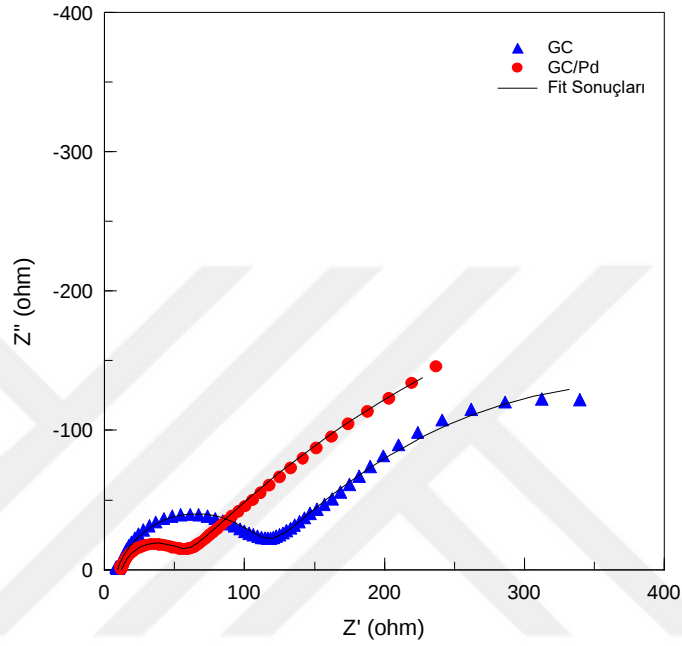
4.3. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) Bulguları

Bir yüzeyin yapısı ve yüzeyde meydana gelen reaksiyonlar hakkında bilgi edinmek amacıyla Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) tekniğinden faydalanılmaktadır [48]. Bu teknikle, özellikle elektrokimyasal bir sistemin ara yüzeyinde meydana gelen yük transferinin nicel değeri, ara yüzeyin dielektrik sabiti, adsorpsiyon olaylarındaki dinamik değişimler hakkında bilgiler edinilmektedir.

EIS yönteminin diğer elektrokimyasal ölçüm yöntemlerinden en önemli farklılığı ve avantajı, elektrokimyasal sisteme denge potansiyelinde sabit bir doğru akım uygulanırken, düşük genlikli (5 veya 10 mV) alternatif akım sinyali verilmesi ile arayüzeyin zarar görmeden davranışının ölçülebilmesidir.

Potansiyel uygulanan bir sistemden akımın geçmesine karşı ortaya çıkan yavaşlatıcı etki dirençtir (R) ve Ohm yasasına göre $R = V / i$ olarak gösterilir [5]. İmpedans (Z) ise alternatif akım uygulanan koşullarda okunan dirençtir. İmpedans, frekansın bir fonksiyonu olarak gerçek (Z_{Re}) ve sanal (Z_{Im}) bileşenlerinin sırasıyla x ve y eksenlerine yerleştirildiği karmaşık bir düzlemde gösterilir ve Nyquist eğrileri adını alır [49].

Modifikasyon işleminin GC yüzeyini nasıl etkilediği ve yalın GC üzerindeki değişimin gerçekleştiğini doğrulamak amacıyla; 0,1 M KCl çözeltisi içinde $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks çifti içeren ortamda EIS yöntemiyle impedans ölçümleri alınmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.5.'te yalın GC ve Pd ile modifiye edilmiş GC elektrota ait EIS sonuçları Nyquist diyagramları olarak verilmiştir.

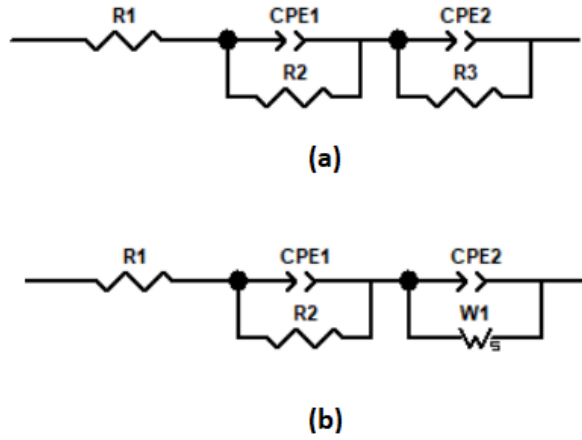


Şekil 4.5 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ ile 0,1 M KCl içeren çözeltide yalın GC elektrot ile GC/Pd yüzeylerine ait impedans spektrumları

Nyquist eğrisinde eğrinin sağ tarafı düşük frekans bölgelerini ve sol tarafı yüksek frekans bölgelerini gösterir. Yüksek frekans bölgesinde görülen basık eğrilerin çapı; yük transfer direncinin büyüklüğü hakkında bilgi verir [50]. Hem yalın GC hem de GC/Pd yüzeylerine ait ölçüm sonuçlarının ZView fitting programında eşdeğer devre modelleri kullanılarak değerlendirilmesi sonucunda yalın GC elektrotun yük transfer direnci $R_{ct}=102,1$ ohm olarak bulunmuştur. Yine aynı programla ve uygun eşdeğer devre kullanılarak GC/Pd yüzeyine ait yük transfer direnci ise $R_{ct}=39,1$ ohm olarak bulunmuştur. EIS verilerinin değerlendirilmesinde kullanılan elektronik eşdeğer devre modelleri Şekil 4.6.'da verilmiştir.

Yalın GC yüzeyin Pd NP ile modifikasyonu sonrasında yük transfer direncinin oldukça azaldığı Nyquist eğrilerinden açıkça görülmektedir. Bu sonuçlar GC yüzeyin

değiştirildiğini ve elektrokatalitik etkinliğinin arttırıldığını da doğrulamaktadır. Literatürde benzer sonuçlar bulunduğu çalışmalar bildirilmektedir. [38,51, 52].

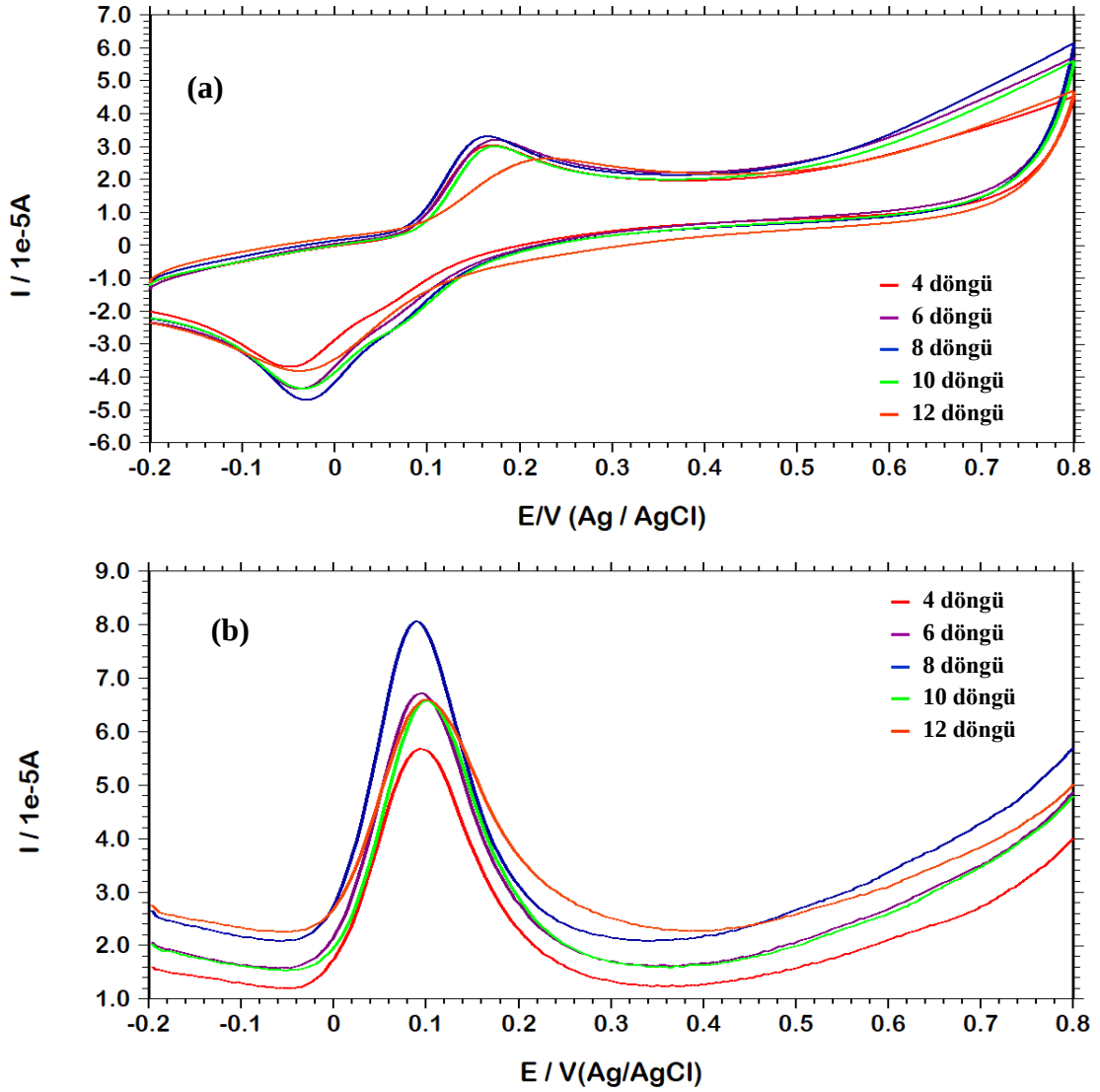


Şekil 4.6 a)Yalın GC b) GC/Pd NP modifiye yüzeylerine ait Nyquist eğrilerinin değerlendirilmesinde kullanılan eşdeğer devre modelleri

4.4. Pd Nanopartiküllerin Sentezi İçin En Uygun Döngü Sayısının Belirlenmesi

Pd nanopartiküllerinin GC elektrot üzerinde sentezi ve karakterizasyonunun tamamlanması sonrasında dopamin tayini için kullanılabilecek en uygun Pd miktarının belirlenmesi CV tekniği ile sentez sırasında döngü sayıları kontrollü biçimde değiştirilerek yapılmıştır. GCE yüzeyinin optimizasyonu sırasında farklı döngü sayılarında Pd NP sentezlenerek elde edilen modifiye yüzeylerin 1 mM DA içeren pH 7 tamponunda pik akımları kıyaslanmıştır. Yapılan sentezlerde döngü sayıları 4 ile 12 arasında değiştirilmiş ve pik akımları hem CV hem de kare dalga voltametri (SWV) teknikleri ile ölçülmüştür. Dönüşümlü voltametri tekniği ile 1 mM DA tayini sırasında gözlenen pik akımları Şekil 4.7’de verilmiştir. Döngü sayısı 4’ten 12’ye artırılarak elde edilen yüzeylerde DA’nın hem yükseltgenme hem de indirgenme pik akımları takip edildiğinde maximum pik akımı 8 döngü ile elde edilen GC/Pd yüzeyinde gözlenmiştir. Bundan sonra döngü sayısının 10 ve 12’ye arttırılması ile pik akımlarında azalma gözlenmiştir. Aynı sonuçlar SWV tekniği ile de elde edilmiş (Şekil 4.7.(b)) ve bu yöntemle ölçülen anodik pik akım değerleri Tablo 4.1. de verilmektedir. Bu tablodaki değerlere bakıldığında en yüksek akım değerinin $5,965 \times 10^{-5}$ A ile 8

döngü ile modifiye edilen GC/Pd yüzeyinde ölçülmüş; bu nedenle GC/Pd NP yüzeyinin sentezi için en uygun döngü sayısı 8 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.7 Farklı döngü sayılarında sentezlenen GC/Pd NP yüzeyinin 1 mM DA içeren çözeltilerde elde edilen a) dönüşümlü ($v=100$ mV/s) b) kare dalga voltamogramları.

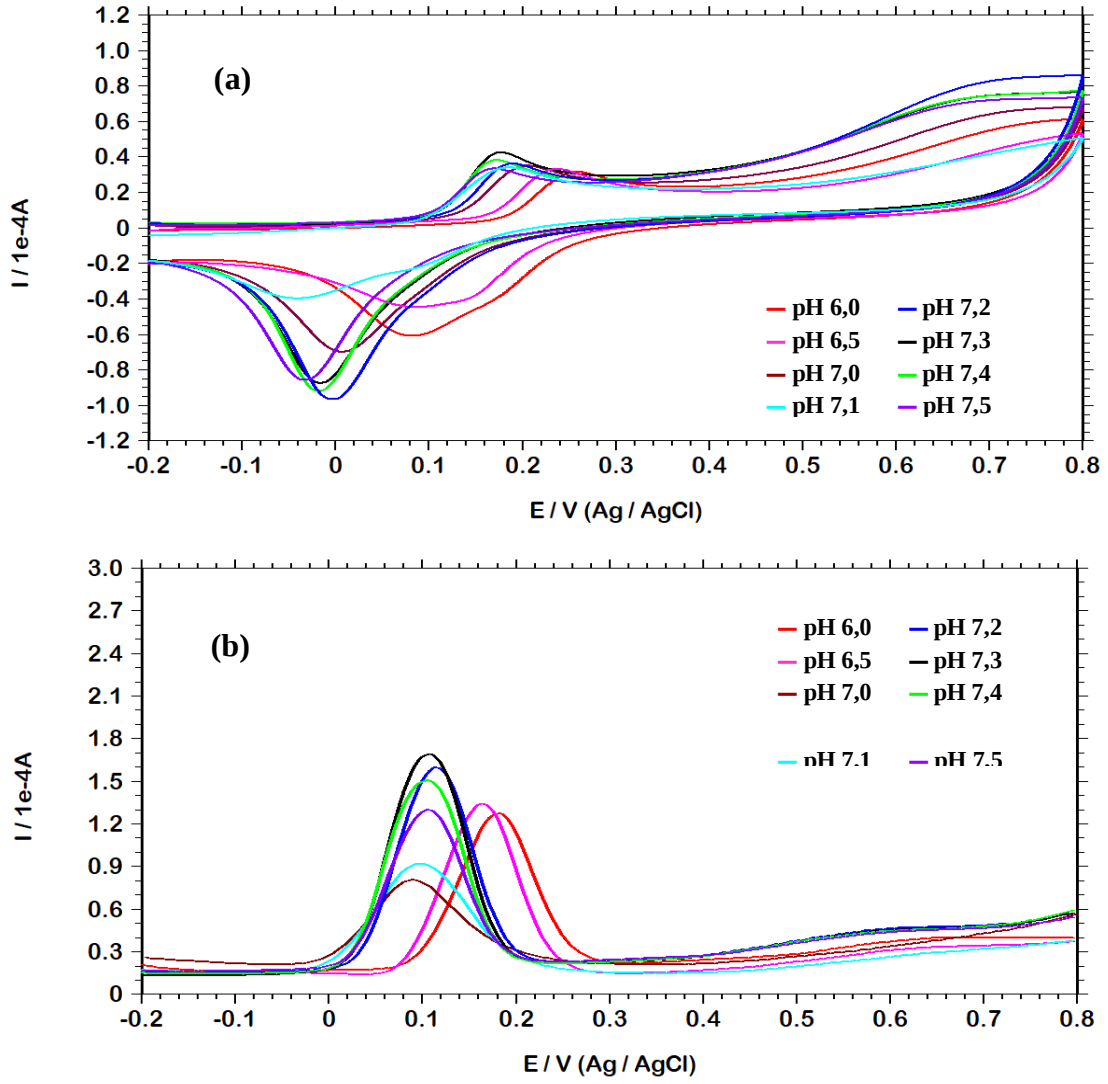
Tablo 4.1 Farklı döngü sayılarındaki GC/Pd NP yüzeylerinin pH 7’de 1 mM DA’nın SWV tekniği ile pozitif yönde taranarak ölçülen pik akımları

Döngü Sayısı	Pik Akımı, I_p (A)
4	$4,453 \times 10^{-5}$
6	$5,123 \times 10^{-5}$
8	$5,965 \times 10^{-5}$
10	$5,016 \times 10^{-5}$
12	$4,292 \times 10^{-5}$

4.5. Uygun pH nın Belirlenmesi

GC/Pd NP yüzeyinin elektrokimyasal olarak sentezi için en uygun döngü sayısının belirlenmesinden sonra DA tayini için kullanılabilecek uygun pH’nın bulunması için farklı pH’larda deneyler yapılmıştır. Bu amaçla pH 6,0; 6,5; 7,0; 7,1; 7,2; 7,3; 7,4 ve 7,5’ye tamponlanmış çözeltilerde içinde 1 mM DA hazırlanmış ve 8 döngü ile hazırlanmış GC/Pd NP yüzeyi ile DA’ya ait pik akımları ölçülerek kıyaslanmıştır. Dönüşümlü ve kare dalga voltametrisi teknikleri ile elde edilmiş voltamogramlar Şekil 4.8. de verilmiştir.

pH 6,0 ile 7,5 aralığında 1 mM DA’ya ait dönüşümlü voltamogramlara bakıldığında yükseltgenme pik akımının pH=7,3’te maksimum olduğu görülmektedir. Daha hassas bir yöntem olan kare dalga voltametrisi tekniği ile alınmış eğrilerde de DA’ya ait yükseltgenme pik akımının pH 7,3’te en yüksek değerde olduğu açıkça görülmektedir. SWV tekniği ile DA’nın yükseltgenmesine ait pik akımları Tablo 4.2.’de verilmiştir. pH 7,3’ün daha altında ve üzerindeki pH’larda DA’ya ait yükseltgenme pik akımlarının daha düşük olması sebebiyle; GC/Pd NP yüzeyi için en uygun pH’nın 7,3 olduğuna karar verilmiştir. Çalışmanın bundan sonraki kısımlarında yapılan deneyler pH=7,3’te yapılmıştır.



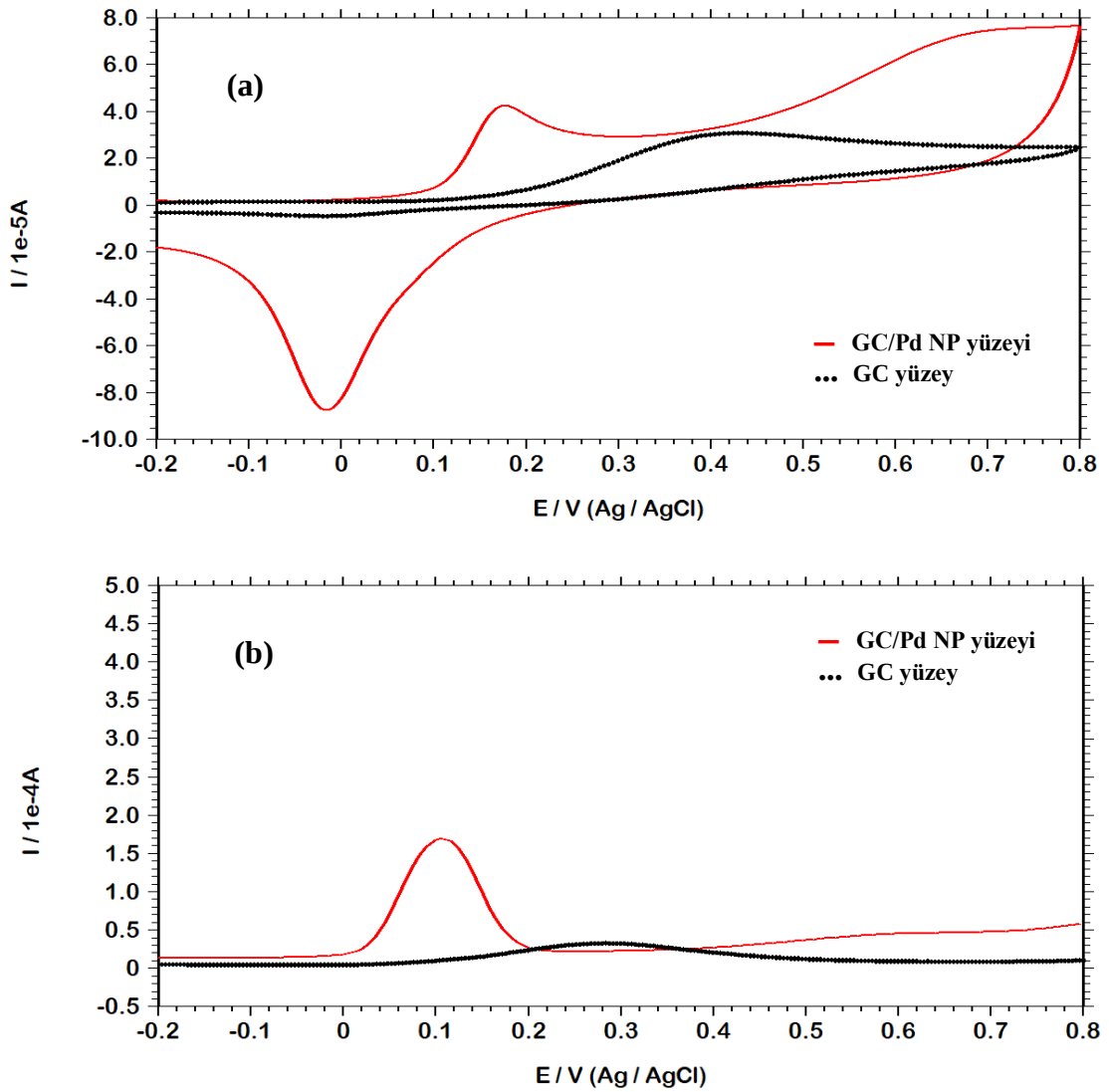
Şekil 4.8 GC/Pd NP yüzeyinin farklı pH’larda 1 mM DA içeren çözeltilerde elde edilen a) dönüşümlü ($v=100$ mV/s) b) kare dalga voltamogramları

Tablo 4.2 8 döngü ile sentezlenmiş GC/Pd NP yüzeyinin farklı pH’lardaki 1 mM DA’ya ait yükseltgenme pik akımları (SWV tekniği)

pH	Pik Akımı, I_p (A)
6,0	$1,075 \times 10^{-4}$
6,5	$1,196 \times 10^{-4}$
7,0	$5,965 \times 10^{-5}$
7,1	$7,662 \times 10^{-5}$
7,2	$1,400 \times 10^{-4}$
7,3	$1,506 \times 10^{-4}$
7,4	$1,318 \times 10^{-4}$
7,5	$1,091 \times 10^{-4}$

4.6. Modifiye Yüzey ile Yalın GC Yüzeyin Dopamin Sinyalinin Karşılaştırılması

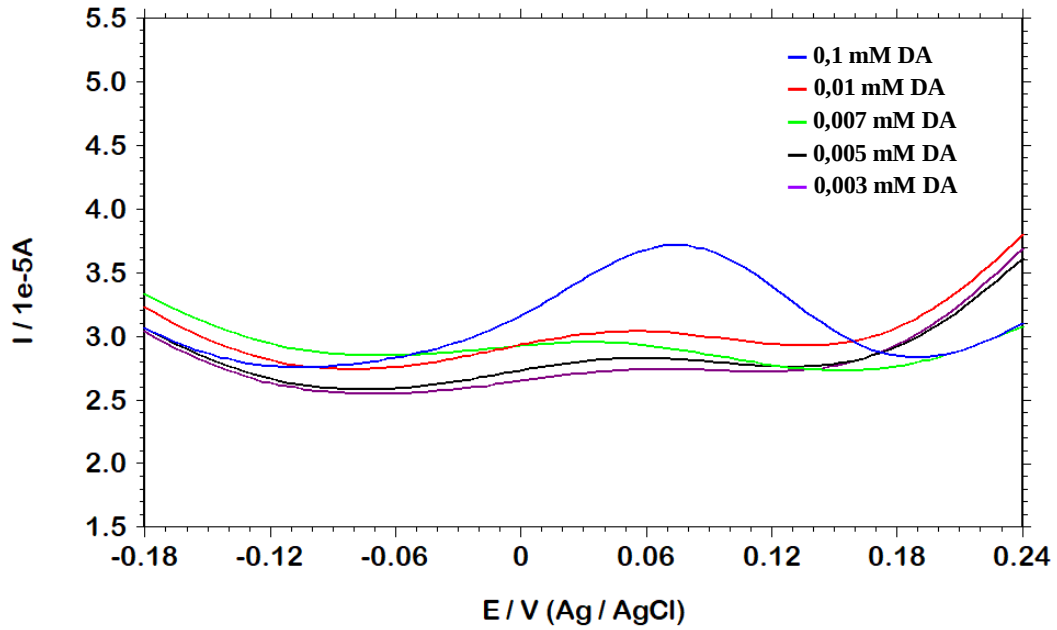
GC/Pd NP'nin DA tayini için optimum döngü sayısı ve pH'da 1 mM DA çözeltisinde elde edilen sonuçlar işlem görmemiş yalın GC ile kıyaslanmış ve Şekil 4.9. da sunulmuştur. Hem CV hem de SWV sonuçları incelendiğinde DA'ya ait pik akımlarının GC/Pd NP yüzeyinde, yalın GC yüzeyine göre belirgin bir şekilde arttığı görülmektedir. Bu sonuçlardan camı karbon elektrot yüzeyine yapılan modifikasyonun DA tayini için katalitik etki yaptığı söylenebilir.



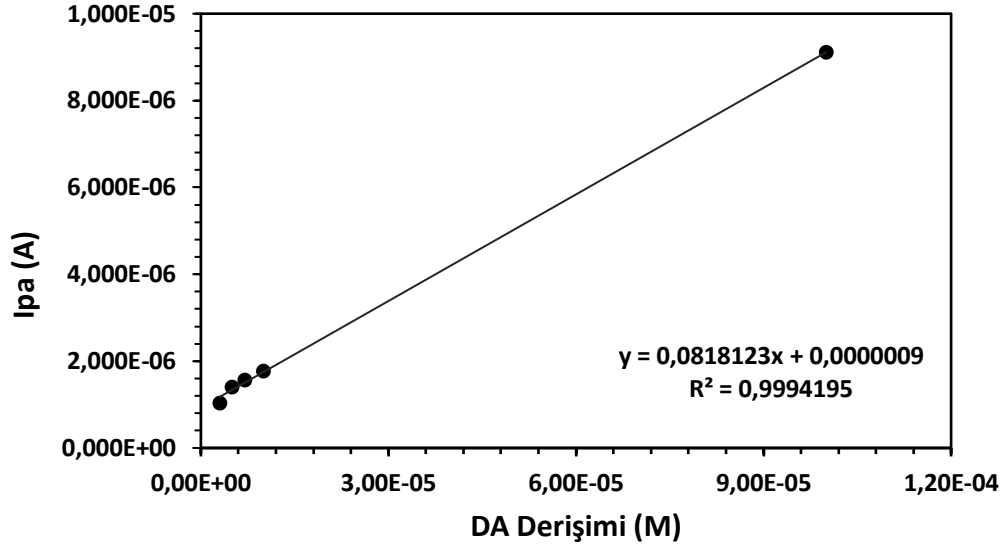
Şekil 4.9 GC ve GC/Pd NP yüzeylerinin pH 7,3'te 1mM DA çözeltisine ait a) dönüşümlü ($v=100$ mV/s) b) kare dalga voltamogramları

4.7. Doğrusal Tayin Aralığının Belirlenmesi

DA tayini için optimum koşulları belirlenmiş olan GC/Pd NP yüzeyinin analitik performansını ortaya koymak amacıyla 1×10^{-4} – 3×10^{-6} M derişim aralığında DA'nın yükseltgenme pik akımları kare dalga voltametrisi ile ölçülmüştür. GC/Pd NP yüzeyi ile 1×10^{-4} , 1×10^{-5} , 7×10^{-6} , 5×10^{-6} ve 3×10^{-6} M DA derişimlerinde elde edilen kare dalga voltamogramları Şekil 4.10.'da verilmiştir ve burada DA'nın yükseltgenme pik akımının konsantrasyonla orantılı olarak değiştiği görülmektedir. DA'nın derişim-pik akım ilişkisine ait kalibrasyon grafiği Şekil 4.11'de verilmiştir. Kalibrasyon grafiğinin çizilmesi için pH 7,3'te farklı derişimlerde DA için ölçülen pik akımları Tablo 4.3'te görülmektedir. Kalibrasyon doğrusunun denklemi $y = 0,0818123x + 0,0000009$ olarak bulunmuştur.



Şekil 4.10 GC/Pd NP yüzeyinin pH 7,3 tamponunda 1×10^{-4} - 3×10^{-6} M DA içeren çözeltilerde elde edilen kare dalga voltamogramları



Şekil 4.11 GC/Pd NP yüzeyinin pH 7,3 tamponunda $1,0 \times 10^{-4}$ – $3,0 \times 10^{-6}$ M DA aralığında çizilen kalibrasyon eğrisi

Tablo 4.3 Kalibrasyon eğrisinin çizilmesi için farklı DA derişimlerde ölçülen pik akımları

Derişim (M)	Pik Akımı, I_p (A)
$1,0 \times 10^{-4}$	$9,105 \times 10^{-6}$
$1,0 \times 10^{-5}$	$1,772 \times 10^{-6}$
$7,0 \times 10^{-6}$	$1,563 \times 10^{-6}$
$5,0 \times 10^{-6}$	$1,398 \times 10^{-6}$
$3,0 \times 10^{-6}$	$1,035 \times 10^{-6}$

$1,0 \times 10^{-4}$ ve $3,0 \times 10^{-6}$ M derişim aralığında çizilen kalibrasyon eğrisinin korelasyon katsayısı, $R^2 = 0,9994195$ olarak bulunmuştur. Aynı potansiyel aralığında 5×10^{-6} M DA çözeltisinde 7 tekrar yapılan oksidasyon pik akımı ölçümlerinin standart sapması ise $S = 3,2963 \times 10^{-8}$ olarak hesaplanmıştır. Bulunan değerler (4.5) ve (4.6) eşitliklerinde kullanılarak “Gözlenebilme Sınırı” (Limit of Detection, LOD) ve “Kantitatif Tayin Alt Sınırı” (Limit of Quantification, LOQ) değerleri hesaplanmıştır. Gözlenebilme sınırının hesaplanmasında kullanılan eşitlik:

$$LOD = 3S/m \quad (4.5)$$

Tayin sınırının hesaplanmasında kullanılan eşitlik ise:

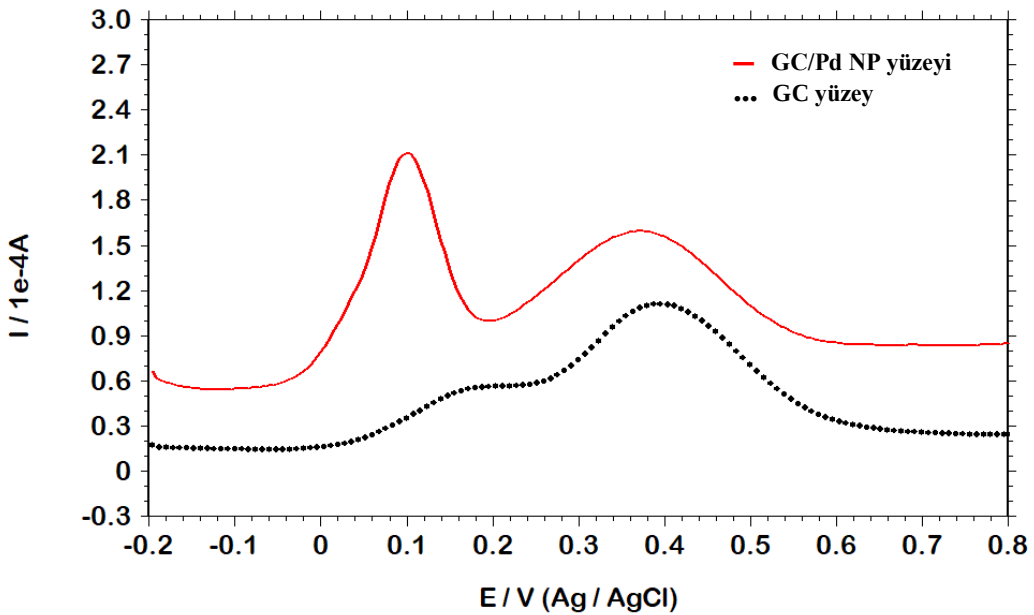
$$LOQ = 10S/m \quad (4.6)$$

dir. Burada S, tekrar ölçümlerinin standart sapması ve m ise kalibrasyon grafiğinin eğimidir. Gözlenebilme sınırı için Sinyal/Gürültü oranı 3, tayin alt sınırı için

sinyal/gürültü oranı 10 olarak alınmış ve bulunan değerler %98 güven aralığında sunulmuştur [53]. Yapılan hesaplamalardan GC/Pd NP yüzeyi için gözlenebilir sınırlar $1,209 \times 10^{-6}$ M ve tayin alt sınırı $4,029 \times 10^{-6}$ M olarak bulunmuştur.

4.8. Girişim Etkisi

Vücutta bulunan DA, AA ve UA'nın elektrokimyasal yöntemlerle tayini oksidasyon potansiyellerinin birbirlerine oldukça yakın olmaları sebebiyle oldukça zordur. Söz konusu moleküllerin yükseltgenme potansiyellerinin birbirine yakın olması piklerin üst üste çakışmasına sebep olarak tayin edilmelerini güçleştirmektedir. Bu nedenle girişim yapan türler varlığında DA'nın seçimli olarak tayini için GC/Pd NP yüzeyin performansı da incelenmiştir. Bu amaçla $100 \mu\text{M}$ DA'nın yanında $100 \mu\text{M}$ AA ve $400 \mu\text{M}$ UA içeren çözelti hazırlanarak hem yalın GC yüzey hem de GC/Pd NP yüzeyi ile ölçümler alınmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.12 de verilmiştir.



Şekil 4.12 GC ve GC/Pd NP yüzeyi ile pH 7,3 tamponunda girişim yapan türler ($100 \mu\text{M}$ AA ve $400 \mu\text{M}$ UA) varlığında $100 \mu\text{M}$ DA tayinine ait SWV ölçümleri

Şekil 4.12'deki SWV'ler incelendiğinde GC/Pd NP yüzeyinde 0,1 V civarında gözlenen keskin pik DA'ya aittir. Şekil 4.12'den görüldüğü gibi $100 \mu\text{M}$ AA + $400 \mu\text{M}$ UA + $100 \mu\text{M}$ DA içeren çözeltide DA'ya ait olan yükseltgenme piki GC/Pd NP yüzeyinde yalın GC'ye göre çok daha iyi gözlenmiştir. Her iki yüzeyde 0,4 V civarında UA'ya ait olan pik aynı şekilde gözlenmesine rağmen, AA'ya ait olan pikler tespit

edilememiştir. Buradan GC/Pd NP modifiye yüzeyinin girişim yapan türlerden etkilenmediği ve 100 µM DA'nın seçimli olarak tayini için kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

4.9. Tekrar Üretilirlik (Reproducibility)

GC/Pd NP modifiye yüzeyini tekrar üretilebilirlik açısından incelemek amacıyla farklı GC elektrotlar üzerinde Pd NP yüzeyler tekrar sentezlenerek aynı DA çözeltisi içinde ölçüm alınmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. SWV tekniği ile alınan ölçümlerde DA'ya ait oksidasyon pik akımlarının standart sapması (S) ve ortalama (X_{ort}) değerleri bulunmuş ve tekrar üretilebilirlik bağıl standart sapma (BSS) ile ifade edilmiştir. BSS değeri (4.7) ile verilen formül ile hesaplanmıştır [54].

$$BSS = (S/X_{ort}) \times 100 \quad (4.7)$$

3 farklı GC/Pd NP yüzeyi ile 1 mM DA çözeltisinde yapılan ölçümlerin pik akımlarının ortalaması (X_{ort}) $1,740 \times 10^{-4}$, standart sapması (S) ise $3,432 \times 10^{-6}$ olarak bulunmuştur. 3 ölçümün BSS değeri ise %1,97 olarak hesaplanmıştır.

4.10. Tekrar Edilebilirlik

GC/Pd NP yüzeyinin tutarlılığı yani modifiye yüzeyin aynı çözeltideki ölçüm sonucunu tekrar etmesi, analitik performansını belirleyen önemli bir parametredir. Belirli derişimde DA'nın ölçülen akım değerinin aynı yüzeyle tekrar ölçümünde aynı sonucu vermesi gereklidir. Bu amaçla DA çözeltisinin aynı yüzeyle 7 tekrar ölçümü yapılmış ve (4.7) eşitliği kullanılarak ölçümlerin BSS değeri hesaplanmıştır.

0,002 mM DA çözeltisi kullanılarak aynı yüzeyle yapılan ardışık 7 ölçüm sonucunun ortalaması $6,406 \times 10^{-6}$ standart sapması $1,883 \times 10^{-7}$ olarak bulunmuştur. 7 ölçüm sonucuna ait BSS değeri %2,90 olarak hesaplanmıştır.

4.11. Kararlılık Testleri (Stability)

GC/Pd NP yüzeyinin raf ömrünün belirlenmesi için sentezlenen yüzey açık havada bekletilmiş ve farklı günlerde 1 mM DA çözeltisinde ölçümler alınmıştır. Ancak GC/Pd NP yüzeyinin 1 gün sonrasında katalitik özelliğini kaybettiği görülmüştür.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, yalın GC yüzeyinin 0,1 M perklorik asit (HClO_4) içerisinde çözünmüş paladyum(II) klorür tuzunun uygun potansiyel aralığında modifiye edilmesi ile dopaminin elektrokimyasal tayininde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Camsı karbon elektrot yüzeyi üzerinde oluşturulan Pd nanopartiküllerinin (NP) karakterizasyonu için mikroskopik, spektroskopik ve elektrokimyasal yöntemler kullanılmıştır. Bu çalışmada GC/Pd NP yüzeyinin DA tayinine yönelik analitik performansını gösteren sonuçlar ortaya konmuştur. Elde edilen sonuçlar şu şekilde sıralanabilir:

- Pd nanopartikülleri GC elektrot üzerinde dönüşümlü voltametri tekniği ile 2,5 mM PdCl_2 içeren 0,1 M HClO_4 çözeltisinde sentezlenmiş ve GC/Pd NP modifiye yüzeyi elde edilmiştir.
- GC/Pd NP yüzeyi Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) teknikleri ile incelendiğinde; Pd nanopartiküllerinin GC elektrot yüzeyi üzerinde homojen bir şekilde dağılmış olduğu ve Pd NP'lerin boyutlarının 0,1 μm (100 nm) civarında olduğu görülmüştür.
- Yalın GC yüzeyinin Pd NP ile modifikasyonu sonrasında yük transfer direncinin azaldığı elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ile ortaya konmuştur. Bu sonuç GC yüzeyinin modifiye edildiğini ve elektrokatalitik etkinliğinin arttırıldığını doğrulamaktadır.
- DA'nın elektrokimyasal olarak tayininde kullanılabilecek GC/Pd NP yüzeyinin CV yöntemi ile sentezi için en uygun döngü sayısının 8 olduğu bulunmuştur.
- GC/Pd NP yüzeyinin DA tayininde kullanılması için en uygun pH'nın 7,3 olduğu bulunmuştur.
- $1,0 \times 10^{-4}$ ve $3,0 \times 10^{-6}$ M DA derişim aralığında çizilen kalibrasyon eğrisinden GC/Pd NP yüzeyinin LOD ve LOQ değerleri sırasıyla $1,209 \times 10^{-6}$ M ve $4,029 \times 10^{-6}$ M olarak bulunmuştur.
- DA tayini girişim yapan türler varlığında (100 μM AA ve 400 μM UA) yapıldığında; GC/Pd NP yüzeyinin girişim yapan türlerden etkilenmediği ve yalın GC ile kıyaslandığında GC/Pd NP yüzeyinin pik potansiyel ayırımının

daha iyi olduğu gözlenmiştir. Bu sonuçlara göre GC/Pd NP yüzeyi 100 µM DA'nın seçimli olarak tayini için kullanılabilir.

- GC/Pd NP yüzeyi tekrar üretilebilirlik açısından değerlendirildiğinde 3 farklı yüzeyin DA tayinindeki pik akımlarının BSS değeri % 1,97 olarak bulunmuştur.
- GC/Pd NP yüzeyi tutarlılık açısından incelenmiş ve DA tayininde 7 ardışık ölçüm sonucunun BSS değeri % 2,90 olarak bulunmuştur.
- GC/Pd NP yüzeyinin raf ömrünün belirlenmesi için açık havada bekletilmiş ancak yüzeyin 1 gün sonrasında katalitik özelliğini kaybettiği gözlenmiştir.

Elde edilen sonuçlardan; GC/Pd NP yüzeyinin yalın GC yüzeyine göre daha katalitik özellikte olduğu, DA'nın elektrokimyasal tayininin daha hassas ve seçimli olarak yapılabilmesi için kullanılabileceği söylenebilir. Sonuç olarak DA'nın kantitatif tayini için duyarlı yeni bir modifiye elektrot geliştirilmiştir.

GC/Pd NP yüzeyinin raf ömrünün uzatılması için desikatörde bekletilmesi ve GC/Pd NP yüzeyine farklı işlemler uygulanarak genişletilmesiyle performansının daha da artırılması önerilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Huang, J., Liu, Y., Hou, H., You, T., Simultaneous electrochemical determination of dopamine, uric acid and ascorbic acid using palladium nanoparticle-loaded carbon nanofibers modified electrode, *Biosensors and Bioelectronics*, 24, 632-637, 2008.
- [2] Zhang, X., Ma, L.X., Zhang, Y.C., Electrodeposition of platinum nanosheets on C60 decorated glassy carbon electrode as a stable electrochemical biosensor for simultaneous detection of ascorbic acid, dopamine and uric acid, *Electrochimica Acta*, 177, 118-127, 2015.
- [3] Iranmanesh, T., Foroughi, M.M., Jahani, S., Zandi, M.S., Nadiki, H.H., Green and facile microwave solvent-free synthesis of CeO₂ nanoparticle decorated CNTs as a quadruplet electrochemical platform for ultrasensitive and simultaneous detection of ascorbic acid, dopamine, uric acid and acetaminophen, *Talanta*, 207, 120318, 2020.
- [4] Kutluay, A., Aslanoglu, M., An electrochemical sensor prepared by sonochemical one-pot synthesis of multi-walled carbon nanotube-supported cobalt nanoparticles for the simultaneous determination of paracetamol and dopamine, *Analytica Chimica Acta*, 839, 59-66, 2014.
- [5] Deletioğlu D., Bazı Polimerik Schiff Bazlarının Elektroanalitik Amaçlarla Kullanımı, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara, 2009.
- [6] Aliyari, M., Ghanbari, Kh., Highly Sensitive and Selective Electrochemical Determination of Uric Acid in the Presence of Ascorbic Acid and Dopamine Using a Copper Nanoparticle-Tartrazine Nanocomposite Modified Glassy Carbon Electrode by Differential Pulse Voltammetry, *Analytical Letters*, 56, (7), 1081-1101, 2022.
- [7] Tüylek Z., Biyolojik Sistemlerde Gelecekteki Nano / Biyosensör Ürünlerine Hazırlık, *Biyosistem Mühendisliği Dergisi*, 2, (1), 17-39, 2021.
- [8] Erdem C., Glukoz Tayini İçin Nikel Oksit Modifiye Karbon Pasta Elektrotların Hazırlanması, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 2012.

- [9] Revathi, C. ve Rajendra Kumar, R.T.. Enzymatic and Nonenzymatic Electrochemical Biosensors, Rout, C., Late, D. ve Morgan, H. (eds), In: Fundamentals and Sensing Applications of 2D Materials. Woodhead Publishing, Chennai, 259-300, 2019.
- [10] Cantopçu, M., Nanomalzemelerle Modifiye Edilmiş Tek Kullanımlık Sensörlerle Dopaminin Elektrokimyasal Tayini, Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Aydın, 2014.
- [11] Efe, E., TiO₂ Modifiye Elektrotların Elektrokimyasal ve Foto-Elektrokimyasal Sensör Olarak Kullanımı, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Afyon, 2014.
- [12] <https://www.nehirbt.com.tr/blog-hayvanc%C4%B1%C4%B1k-biyosensorleri.html>.
- [13] Çolak, Ö., Sakkaroz Tayini İçin Biyosensör Hazırlanması, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara, 2014.
- [14] <https://inovatifkimyadergisi.com/parmak-uclariniz-ile-uyusturucu-tespiti>
- [15] Prakash, S., Chakrabarty, T., Singh, A.K., Shahi, V.K., Polymer thin films embedded with metal nanoparticles for electrochemical biosensors applications, Biosensors and Bioelectronics, 41, 43-53, 2013.
- [16] Karataş, E., Nanopartiküller İle Modifiye Edilmiş Karbon Elektrotlarla Elektrokimyasal Tanı, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 2015.
- [17] <http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/nanobilimve-nanoteknoloji-nanoteknoloji.html>
- [18] Katırcıoğlu, Z., Kolay Ve Tek Seferde Sulu Ortamda Çevreci Altın, Gümüş Ve Paladyum Nano-Parçacıklarının Sentezlenmesi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Konya, 2012.
- [19] Jianrong, C., Yuqing, M., Nongyue, H., Xiaohua, W., Sijiao, L., Nanotechnology and biosensors, Biotechnology Advances, 22, 505-518, 2004.
- [20] Salimi, A., Sharifi E., Noorbakhsh A., Soltanian, S., Immobilization of glucose oxidase on electrodeposited nickel oxide nanoparticles: Direct electron transfer and electrocatalytic activity, Biosensors and Bioelectronics, 22, 3146-3153, 2007.

- [21] Kırlak S., Poli(Tiyonin) Destekli Paladyum Nanopartikülleri İle H₂O₂ Tayini, Ordu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ordu, 2018.
- [22] Reshma, V.G., Mohanan P.V., Quantum dots: Applications and safety consequences, Journal of Luminescence, 205, 287-298, 2019.
- [23] <https://bilimgenc.tubitak.gov.tr/makale/nobel-kimya-odulunu-kuantum-noktalarini-gelistirenler-kazandi>
- [24] Koca, F.D., CuO, ZnO ve TiO₂ Nanopartiküllerinin *Mentha Aquatica* L., Bitkisinin Yaprak Ekstraktı Kullanılarak Biyosentezi, Karakterizasyonu ve Genotoksik Etkileri, Kayseri Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Kayseri, 2017.
- [25] Beyth, N., Haddad, YH., Domb, A., Khan, W., Hazan, R., Alternative antimicrobial approach: nano-antimicrobial materials, Evidence-based Complementary and Alternative Medicine. 1-16, 2015.
- [26] Demirtaş, H., Şengel Türk, C.T., Altın Nanopartiküller ve Kanserde Kullanımları, Ankara Eczacılık Fakültesi Dergisi, 45, 70-95, 2021.
- [27] Esmeray, E., Özata, O., Nanopartiküllerin Çevre Mühendisliği Alanında Kullanımı ve Temel Laboratuvar Malzemeleri ile Gümüş Nanopartikül (AgNPs) Sentezi. Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi, 16, 521-527, 2019.
- [28] Prathna, T.C., Sharma, S.K., Kennedy, M., Nanoparticles in household level water treatment: An overview. Separation and Purification Technology, 199, 260-270, 2018.
- [29] Ma, X., Qu, Q., Zhao, Y., Luo, Z., Zhao, Y., Ng, K. W., Zhao, Y., Graphene oxide wrapped gold nanoparticles for intracellular Raman imaging and drug delivery. Journal of Materials Chemistry B, 1(47), 6495-6500, 2013.
- [30] Baran, A., Keskin, C., Baran, F.M., Metalik Nanopartiküllerin Çevre Dostu Sentezi Ve Karakterizasyonu, (Editörler: Keskin, C., Baran, F.M.) , Nanomalzeme Sentezi ve Güncel Kullanım Alanları, İksad, Ankara, 47-70, 2020.
- [31] Katırcıoğlu, Z., Kolay ve Tek Seferde Sulu Ortamda Çevreci Altın, Gümüş Ve Paladyum Nano-Parçacıklarının Sentezlenmesi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Konya, 2012.

- [32] Atta, N.F., El-Kady, F.M., Galal, A., Palladium nanoclusters-coated polyfuran as a novel sensor for catecholamine neurotransmitters and paracetamol, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 141, 566–574, 2009.
- [33] Atta, N. F., El-Kady, M. F., Novel poly(3-methylthiophene)/Pd, Pt Nanoparticle Sensor: Synthesis, Characterization And Its Application to The Simultaneous Analysis of Dopamine And Ascorbic Acid In Biological Fluids, *Sensors and Actuators B*, 145, 299-310, 2010.
- [34] Huang, J., Liu, Y., Hou, H., You, T., Simultaneous electrochemical determination of dopamine, uric acid and ascorbic acid using palladium nanoparticle-loaded carbon nanofibers modified electrode, *Biosensors and Bioelectronics*, 24, 632–637, 2008.
- [35] Oh, D.E., Lee, C.S., Kim, T.H., Simultaneous and individual determination of seven biochemical species using a glassy carbon electrode modified with a nanocomposite of Pt nanoparticle and graphene by a one-step electrochemical process, *Talanta*, 247, 123590, 2022.
- [36] Alexander, C., Bandyopadhyay, K., Two dimensional palladium nanoparticle assemblies as electrochemical dopamine sensors, *Inorganica Chimica Acta*, 468, 171-176, 2017.
- [37] Palanisamy, S., Ku, S., Chen, S.M., Dopamine sensor based on a glassy carbon electrode modified with a reduced graphene oxide and Palladium nanoparticles composite, *Microchimica Acta*, 180, 1037-1042, 2013.
- [38] Abdelwahab, A.A., Shimb, Y. B., Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, uric acid and folic acid based on activated graphene/MWCNT nanocomposite loaded Au nanoclusters, *Sensors and Actuators B*, 221, 659–665, 2015.
- [39] Soltani, N., Tavakkoli, N., Shahdost-fard, F., Salavati, H., Abdoli, M., A carbon paste electrode modified with Al₂O₃-supported Palladium nanoparticles for simultaneous voltammetric determination of melatonin, dopamine, and acetaminophen, *Microchimica Acta*, 186, 540-553, 2019.
- [40] Demirkan, B., Bozkurt, S., Cellat, K., Arıkan, K., Yılmaz, M., Şavk, A., Çalimli, M.H., Nas, M.S., Atalar, M.N., Alma, M.H., Sen, F., Palladium supported on

- polypyrrole/reduced graphene oxide nanoparticles for simultaneous biosensing application of ascorbic acid, dopamine, and uric acid, *Scientific Reports*, 10, 2946-2956, 2020.
- [41] Zhang, X., Sheng, Q., Zheng, J., Synthesis of palladium nanocubes decorated polypyrrole nanotubes and its application for electrochemical sensing, *Journal of the Iranian Chemical Society*, 16, 1061-1069, 2019.
- [42] Kavya, K.V., Muthu, D., Pattappan, D., Vargheese, S., Gokila, N., Sivaramkumar, M.S., Kumar, R.T.R., Haldorai, Y., Palladium nanoparticles decorated Ni-MOF nanocomposite as an electrochemical platform for the selective detection of dopamine, *Materials Letters*, 306, 130926, 2022.
- [43] Wei, Y., Liu, Y., Xu, Z., Wang, S., Chen, B., Zhang, D., Fang, Y., Simultaneous Detection of Ascorbic Acid, Dopamine, and Uric Acid Using a Novel Electrochemical Sensor Based on Palladium Nanoparticles/Reduced Graphene Oxide Nanocomposite, *International Journal of Analytical Chemistry*, vol 2020, ID 8812443, 2020.
- [44] Thiagarajan, S., Yang, R.F., Chen, S.M., Palladium nanoparticles modified electrode for the selective detection of catecholamine neurotransmitters in presence of ascorbic acid, *Bioelectrochemistry*, 75, 163-169, 2009.
- [45] Ekspong, J., Espino, E.G., Wagberg, T., Hydrogen Evolution Reaction Activity of Heterogeneous Materials: A Theoretical Model, *The Journal of Physical Chemistry*, 124, 20911-20921, 2020.
- [46] Grden, N., Lukaszewski, M., Jerkiewicz, G., Czerwinski, A., Electrochemical behaviour of palladium electrode: Oxidation, electrodisolution and ionic adsorption, *Electrochimica Acta*, 53, 7583-7598, 2008.
- [47] Alkan, M., Nanoparçacıkların Elde Edilmesi, Karakterizasyonu ve Nanoteknolojinin Çevre ve Sağlık Üzerine Etkilerinin Araştırılması, Akdeniz Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Antalya, 2021.
- [48] Zhang, F., Gu, S., Ding, Y., Zhang, Z., Li, L., A novel sensor based on electropolymerization of β -cyclodextrin and l-arginine on carbon paste electrode for determination of fluoroquinolones, *Analytica Chimica Acta*, 770, 53-61, 2013.

- [49] Özcan, M., Dehri, İ., Erbil, M., On the Extraction of Double-Layer Capacitances for Nonideal Capacitive Behaviors, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51, 14061-14064, 2012.
- [50] Deng, Q., Ding, N.N., Wei, X.L., Cai, L., He, X.P., Long, Y.T., Chen, G.R., Chen, K., Identification of diverse 1,2,3-triazole-connected benzyl glycoside-serine/threonine conjugates as potent corrosion inhibitors for mild steel in HCl, *Corrosion Science*, 64, 64-73, 2012.
- [51] Zheng, X., Zhou, X., Ji, Lin, X., R., Lin, W., Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid using poly(4-aminobutyric acid) modified glassy carbon electrode, *Sensors and Actuators B*, 178, 359- 365, 2013.
- [52] Zhang, X., Wei, Y., Ding, Y., Electrocatalytic oxidation and voltammetric determination of ciprofloxacin employing poly(alizarin red)/graphene composite film in the presence of ascorbic acid, uric acid and dopamine, *Analytica Chimica Acta*, 835, 29-36, 2014.
- [53] Gündüz, T., *Kimyacılar İçin İstatistik*, Gazi Kitabevi, Ankara, 2010.
- [54] Skoog, D., Holler, F., West, H., *Analitik Kimya Temel İlkeler*, Çeviri Editörleri: Esma Kılıç, Hamza Kılıç, Pınar Esra Erden, Bilim Yayınevi, 2022.

ÖZGEÇMİŞ

1. Adı Soyadı: Atilla OMAĞ

2. Doğum Tarihi:

3. Unvanı: Kimyager

4. Öğrenim Durumu:

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Bitirme Yılı
Lisans	Kimya	Çukurova	2011

5. İş Tecrübesi:

Görev Unvanı	Görev Yeri	Yıl
Kimya Öğretmen	Nizip H. Hüseyin Akdoğan MTAL	2017
İş Güvenliği Uzmanı	Nizip İlçe Milli Eğitim Müdürlüğü	2023



T.C.
OSMANİYE KORKUT ATA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
TEZ ÇALIŞMASI BENZERLİK RAPORU FORMU
(SAVUNMA SONRASI)

FORM
TEZLİ YL-24

ÖĞRENCİ BİLGİLERİ

Adı ve Soyadı	Atilla OMAĞ
Öğrenci Numarası	2112105101
Ana Bilim/ Ana Sanat Dalı	Kimya
Programı (Varsa)	
Danışman Unvanı, Adı-Soyadı	Doç.Dr. Hülya KELEŞ
Tez Başlığı (Türkçe)	Paladyum Esaslı Yüzey Tasarımı Ve Elektrokimyasal Sensör Uygulamaları

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE

Yukarıda başlığı belirtilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Özet ve Abstract c) Giriş, d) Ana bölümler, e) Sonuç ve f) Kaynakça kısımlarından oluşan toplam 61 sayfalık kısmına ilişkin, 07 /03 /2024 tarihinde Lisansüstü Eğitim Enstitüsü tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinalite raporuna göre, tezin benzerlik oranı % 15 'tür.

Filtreleme Tip 1 (maksimum %30) ☒

- 1- Kabul/Onay ve Bildirim sayfaları hariç,
- 2- Kaynakça hariç,
- 3- Alıntılar dâhil.

Filtreleme Tip 2 (maksimum %10) ☐

- 1- Kabul/Onay ve Bildirim sayfaları hariç,
- 2- Kaynakça hariç,
- 3- Alıntılar hariç,
- 4- 5 Kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç.

Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Çalışması Orijinalite Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Tarih ve İmza
Öğrenci

Danışman Onayı
UYGUNDUR

Unvanı, Adı Soyadı
(İmzası)

Enstitü Onayı
UYGUNDUR

Adı Soyadı
(İmzası)

AÇIKLAMALAR

- Lisansüstü tezler, savunma öncesinde intihal program raporu ile birlikte Enstitüye teslim edilir.
- İntihal raporu ile ilgili olarak etik kurallar dâhilindeki benzerlik oranları ilgili Enstitü Yönetim Kurulu tarafından belirlenir. (Enstitü Yönetim Kurulu tarafından tezin, intihal kapsamı dışında değerlendirilmesi için TURNITIN'den alınan raporda "benzerlik oranı"nın, "alıntılar dahil" en fazla %10, "alıntılar dahil" % 30'u geçmemesi şeklinde kabul edilmiştir).